



**ΣΧΟΛΗ  
ΕΦΑΡΜΟΜΕΝΩΝ  
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ  
ΚΑΙ ΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ  
ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΖΩΧΙΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΟΥ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ**

**ΑΘΗΝΑ 2011**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΣΕ ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΤΗ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΥ  
ΕΘΝΙΚΟΥ ΜΕΤΣΟΒΙΟΥ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ**

**ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ: ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ**

**ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ  
ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗ  
ΤΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ**

**Εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΖΩΧΙΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΟΥ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ**

**ΑΘΗΝΑ – 2011**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της ρύπανσης των θαλάσσιων ιζημάτων και των επιφανειακών υδάτων στη θαλάσσια περιοχή της Ελευσίνας η οποία περιβάλλεται από πληθώρα βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες στην υπό εξέταση περιοχή.

Στα δείγματα του θαλασσινού νερού προσδιορίστηκαν η θερμοκρασία, το pH, το διαλυμένο οξυγόνο, το χρώμα, τα αιωρούμενα, διαλυμένα και ολικά στερεά, το υπολειματικό χλώριο, τα φωσφορικά, οι φαινόλες, το ολικό άζωτο, το βιοχημικά και χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος, το νικέλιο και το χρώμιο.

Στα θαλάσσια ιζήματα προσδιορίστηκαν το pH, ο ολικός οργανικός άνθρακας, τα αμμωνιακά, τα νιτρικά, το ολικό άζωτο, τα φωσφορικά, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το χρώμιο.

Επίσης πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκχυλίσσεις ώστε να καθοριστούν οι χημικές μορφές των μετάλλων στα ιζήματα και να προσδιοριστεί η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στην υπο εξέταση περιοχή.

Τέλος, έγινε σύγκριση των παραμέτρων που προσδιορίστηκαν με άλλες περιοχές τόσο στα δείγματα θαλάσσιου νερού όσο και στα δείγματα ιζημάτων.

Από τη μελέτη αυτή προκύπτει ότι τα επιφανειακά ύδατα στη θαλάσσια περιοχή της Ελευσίνας δεν είναι επιβαρυμένα εκτός από κάποια σημεία πλησίον των βιομηχανικών εγκαταστάσεων.

Όσον αφορά τα θαλάσσια ιζήματα η περιοχή της Ελευσίνας είναι επιβαρυμένη, ιδιαίτερα στα σημεία πλησίον των ακτών.

Λέξεις κλειδιά: Επιφανειακά ύδατα, θαλάσσια ιζήματα, διαδοχικές εκχυλίσσεις, Βαρέα μέταλλα, Κόλπος Ελευσίνας

## **Abstract**

The purpose of this thesis is to study the pollution of sea sediments and surface waters in the sea area of Elefsis, which is surrounded by a plethora of industrial facilities. For this purpose samples were collected from the examination region.

In the samples of seawater, the parameters determined were: temperature, pH, dissolved oxygen, color, suspended, dissolved and total solids, residual chlorine, phosphates, phenols, total nitrogen, biochemical and chemical oxygen demand, lead, copper, zinc, tin, nickel and chromium.

In marine sediments, the parameters determined were: pH, total organic carbon, ammonium, nitrates, total nitrogen, phosphates, lead, copper, zinc, nickel and chromium.

Also a series of sequential extractions were performed to determine the chemical forms of metals in sediments and the mobility of heavy metals in the examination area.

Finally, the parameters determined in the examination area in the samples of sea water and in sediment samples were compared with other areas.

This study shows that the surface waters in the sea area of Elefsis are not burdened except at some points near the industrial facilities.

As far as marine sediments are concerned, the area of Elefsis is burdened, especially near the shores.

**Keywords:** Surface waters, sea sediments, sequential extractions, heavy metals, Elefsis Bay

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

### Ευχαριστίες

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αν. Καθηγήτρια Αικ. Χαραλάμπους για την ανάθεση της διπλωματικής καθώς και για την καθοδήγηση και την βοήθειά της καθόλη την διάρκεια περαίωσης της διπλωματικής εργασίας.

Τις ευχαρηστίες μου εκφράζω και στον Αν. Καθηγητή Αλ. Παπαγιάννη και Καθηγήτρια Μ. Λοϊζίδου που δέχτηκαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα μέλη του εργαστήριου περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου της Σχολής Χημικών Μηχανικών την Δρ. Χημικό κ.Τατιάνα Κοσάνοβιτς και την Κατερίνα Σούμα για την συνεχή στήριξη και πολύτιμη βοήθειά τους στο εργαστηριακό μέρος που χωρίς την συνδρομή τους αυτή η εργασία δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί.

Θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου για την απόλυτη στήριξή τους καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τους φίλους και συνάδελφους για τα όμορφα χρόνια που περάσαμε μαζί.

Βασίλης Ζωχιός,

Αθήνα 13/3/2011

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| ➤ <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ - ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....                               | 10 |
| 1.1 Ο κύκλος του νερού.....                                                   | 12 |
| 1.2 Συστατικά του θαλάσσιου νερού.....                                        | 13 |
| 1.3 Πηγές ρύπανσης και οδοί διείσδυσης ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον.....     | 15 |
| 1.3.1 Γενικά.....                                                             | 15 |
| 1.3.2 Πηγές ρύπανσης των θαλασσών.....                                        | 16 |
| 1.3.3 Ρύποι του θαλάσσιου περιβάλλοντος.....                                  | 17 |
| 1.3.4 Ευτροφισμός.....                                                        | 17 |
| <b>1.4 Ρύπανσης της θάλασσας από βαρέα μέταλλα</b> .....                      | 20 |
| 1.4.1 Γενικά.....                                                             | 20 |
| 1.4.2 Πηγές εισόδου βαρέων μετάλλων στις θάλασσες.....                        | 21 |
| 1.4.3 Τύχη των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο νερό.....                         | 23 |
| 1.4.4 Θαλάσσια ιζήματα.....                                                   | 23 |
| 1.4.5 Μορφές βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα και στα θαλάσσια ύδατα..... | 25 |
| 1.4.6 Διαδοχικές εκχυλίσσεις.....                                             | 28 |
| 1.4.7 Στοιχεία Βαρέων Μετάλλων.....                                           | 32 |
| 1.4.8 Μέταλλα και θαλάσσιοι οργανισμοί.....                                   | 36 |
| 1.4.9 Μηχανισμοί της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων.....                  | 38 |
| <b>1.5 Περιοχή Ελευσίνας</b> .....                                            | 40 |
| 1.5.1 Σύντομο Ιστορικό.....                                                   | 40 |
| 1.5.2 Πηγές ρύπανσης στην Ευρύτερη περιοχή της Ελευσίνας.....                 | 43 |
| <b>1.6 Παράμετροι ελέγχου ρύπανσης</b> .....                                  | 47 |
| 1.6.1 Θερμοκρασία.....                                                        | 47 |
| 1.6.2 pH.....                                                                 | 49 |
| 1.6.3 Διαλυμένο οξυγόνο DO (Disolved Oxygen).....                             | 49 |

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 1.6.4 Χρώμα.....                                                 | 49 |
| 1.6.5 BOD (Biochemical Oxygen Demand).....                       | 50 |
| 1.6.6 COD (Chemical Oxygen Demand) .....                         | 51 |
| 1.6.7 Αιωρούμενα στερεά TSS (Total Suspended Solids).....        | 51 |
| 1.6.8 Ολικά και πτητικά στερεά - TS (Total solids).....          | 52 |
| 1.6.9 Ολικά διαλυμένα στερεά - TDS (Total dissolved solids)..... | 52 |
| 1.6.10 Υπολειμματικό Χλώριο.....                                 | 53 |
| 1.6.11 Φαινόλες.....                                             | 53 |
| 1.6.12 Φώσφορος και οι ενώσεις του.....                          | 53 |
| 1.6.13 Άζωτο και οι ενώσεις του.....                             | 55 |

## ➤ ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ:ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Περιοχές έρευνας Ελευσίνας.....                                                | 58 |
| 2.2 Μεθοδολογία μετρήσεων επιφανειακών υδάτων.....                                 | 66 |
| 2.2.1 Προετοιμασία, συντήρηση και μεθοδολογία αναλύσεων για το θαλάσσιο νερό ..... | 66 |
| 2.2.2 Θερμοκρασία.....                                                             | 71 |
| 2.2.3 pH.....                                                                      | 71 |
| 2.2.4 Διαλυμένο οξυγόνο (DO).....                                                  | 72 |
| 2.2.5 Χρώμα.....                                                                   | 73 |
| 2.2.6 BOD.....                                                                     | 74 |
| 2.2.7 COD.....                                                                     | 79 |
| 2.2.8 Ολικά αιωρούμενα στερεά - TSS (Total suspended solids).....                  | 81 |
| 2.2.9 Ολικά και πτητικά στερεά - TS (Total solids).....                            | 81 |
| 2.2.10 Ολικά διαλυμένα στερεά - TDS (Total dissolved solids).....                  | 82 |

|                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.11 Υπολειμματικό Χλώριο $Cl_2$ .....                                              | 82        |
| 2.2.12 Φαινόλες.....                                                                  | 82        |
| 2.2.13 Φωσφορικά $P - PO_4$ .....                                                     | 82        |
| 2.2.14 TN (Total Nitrogen)-Ολικό άζωτο.....                                           | 82        |
| 2.2.15 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων: Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr.....               | 84        |
| <b>2.3 Μέθοδοι ανάλυσης και επεξεργασίας θαλάσσιων ιζημάτων.....</b>                  | <b>88</b> |
| 2.3.1 Εισαγωγή.....                                                                   | 88        |
| 2.3.2 Προετοιμασία, συντήρηση και μεθοδολογία αναλύσεων για τα θαλάσσια ιζήματα.....  | 89        |
| 2.3.3 pH.....                                                                         | 90        |
| 2.3.4 TOC (Total Organic Carbon)-Ολικός οργανικός άνθρακας.....                       | 90        |
| 2.3.5 Προσδιορισμός Αζωτούχων ενώσεων.....                                            | 93        |
| 2.3.5.α Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN).....                                          | 93        |
| 2.3.5.β Ολικό άζωτο – ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TN) με νιτρικά άλατα.....            | 96        |
| 2.3.5.γ Ιοντοεναλλάξιμα αμμωνιακά (N-NH <sub>4</sub> ).....                           | 96        |
| 2.3.6 Φωσφορικά $P - PO_4$ .....                                                      | 97        |
| 2.3.7 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Μετάλλων: Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr.....                | 97        |
| 2.3.8 Εκπλυσιμότητα μετάλλων από τα ιζήματα: Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Fe, Mn.....          | 98        |
| 2.3.9 Χημικές μορφές μετάλλων (metal speciation) - Διαδοχικές Εκχυλίσσεις.....        | 101       |
| 2.3.10 Δείκτες για τον προσδιορισμό της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης των ιζημάτων..... | 102       |
| 2.3.10α Συντελεστής επιβάρυνσης E.....                                                | 102       |
| 2.3.10β Δείκτης γεωσυσσώρευσης (Igeo) (Index of Geoaccumulation).....                 | 102       |
| 2.3.10γ Δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI) (Pollution Load Index).....                    | 104       |

➤ **ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ:ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

|                                                                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>3.1 Αποτελέσματα αναλύσεων του επιφανειακού ύδατος.....</b>                                                                            | <b>105</b> |
| 3.1.1 Θερμοκρασία (T).....                                                                                                                | 105        |
| 3.1.2 pH.....                                                                                                                             | 106        |
| 3.1.3 Διαλυμένο οξυγόνο (D.O).....                                                                                                        | 109        |
| 3.1.4 Χρώμα.....                                                                                                                          | 111        |
| 3.1.5 BOD.....                                                                                                                            | 113        |
| 3.1.6 COD.....                                                                                                                            | 116        |
| 3.1.7 TSS.....                                                                                                                            | 118        |
| 3.1.8 TS.....                                                                                                                             | 120        |
| 3.1.9 TDS.....                                                                                                                            | 122        |
| 3.1.10 Υπολειματικό χλώριο $Cl_2$ .....                                                                                                   | 123        |
| 3.1.11 Φαινόλες.....                                                                                                                      | 124        |
| 3.1.12 Φωσφορικά $P - PO_4$ .....                                                                                                         | 124        |
| 3.1.13 TN (Total Nitrogen)-Ολικό Άζωτο.....                                                                                               | 126        |
| 3.1.14 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα θαλάσσια ύδατα.....                                                                                     | 127        |
| <b>3.2 Αποτελέσματα αναλύσεων των θαλάσσιων ιζημάτων.....</b>                                                                             | <b>143</b> |
| 3.2.1 pH.....                                                                                                                             | 143        |
| 3.2.2 TOC (Total Organic Carbon)-Ολικός οργανικός άνθρακας.....                                                                           | 144        |
| 3.2.3 Ολικό άζωτο by Keldahl $TN$ .....                                                                                                   | 147        |
| 3.2.4 Νιτρικό άζωτο by Keldahl $N - NO_3$ .....                                                                                           | 148        |
| 3.2.5 Ιοντοεναλλάξιμα αμμωνιακά by Keldahl $N - NH_4$ .....                                                                               | 150        |
| 3.2.6 Φωσφορικά $P - PO_4$ .....                                                                                                          | 152        |
| 3.2.7 Μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα:Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr.....                                                                            | 155        |
| 3.2.7.1 Γενικές παρατηρήσεις για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα-Συντελεστής επιβάρυνσης, Δείκτης γεωσυσσώρευσης..... | 173        |

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.8 Εκχυλίσσεις μετάλλων από τα ιζήματα:Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr.....                                                                                                                                                                                                   | 175 |
| 3.2.9 Χημικές μορφές μετάλλων (metal speciation)-Διαδοχικές εκχυλίσσεις.....                                                                                                                                                                                            | 179 |
| ➤ -Γενικά συμπεράσματα.....                                                                                                                                                                                                                                             | 185 |
| ➤ -Παραρτήματα συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων.....                                                                                                                                                                                                                        | 190 |
| Παράρτημα 1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα επιφανειακών υδάτων.....                                                                                                                                                                                                        | 190 |
| Παράρτημα 2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα θαλάσσιων ιζημάτων.....                                                                                                                                                                                                         | 197 |
| Παράρτημα 3: Συμπληρωματικά παραρτήματα.....                                                                                                                                                                                                                            | 200 |
| Παράρτημα 4: Μέσοι όροι συγκεντρώσεων μετάλλων στα ιζήματα, συντελεστές επιβάρυνσης και δείκτες γεωσυσσώρευσης.....                                                                                                                                                     | 204 |
| Παράρτημα 5: Αποτελέσματα εκχυλίσεων με νερό και οξικό οξύ των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων.....                                                                                                                                                                        | 209 |
| Παράρτημα 6: Χημικές μορφές των μετάλλων στα ιζήματα στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 και από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 στον Κόλπο της Ελευσίνας..... | 212 |
| ➤ -Βιβλιογραφία.....                                                                                                                                                                                                                                                    | 218 |

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ - ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη της ρύπανσης των θαλασσών είναι ένα νέο σχετικά, ερευνητικό πεδίο. Έρευνες για την θαλάσσια ρύπανση άρχισαν πριν από 50 περίπου χρόνια, με μελέτη ραδιενεργών αποβλήτων που θάβονταν στην θάλασσα. Το πρώτο διεθνές συνέδριο με θέμα τη θαλάσσια ρύπανση έγινε το 1959. Αλλά το πρόβλημα δεν μπορούσε να γίνει αντιληπτό την εποχή εκείνη. Μόνο τα τελευταία 15 χρόνια δόθηκε προτεραιότητα σε μελέτες με θέμα την θαλάσσια ρύπανση.

Η Μεσόγειος είναι η μεγαλύτερη ευρωπαϊκή θάλασσα και φιλοξενεί πάνω από 400 εκατομμύρια κατοίκους κατανεμημένους σε 22 χώρες, από τους οποίους τα 143 εκατομμύρια διαβίουν στα παράλια, ενώ άλλα 175 εκατομμύρια την επισκέπτονται κάθε χρόνο. Η ευημερία όλου αυτού του πληθυσμού εξαρτάται από την υγιή κατάστασή της η οποία συνεχίζει να υποβαθμίζεται. Η περιβαλλοντική επιβάρυνση έχει μεγάλο κόστος σε πολλές χώρες από ιχθυοπαραγωγή και τουρισμό.

Περισσότερο από το ήμισυ των αστικών περιοχών της Μεσογείου με πληθυσμό άνω των 100.000 κατοίκων δεν διαθέτει σταθμούς καθαρισμού λυμάτων, ενώ το 60% των λυμάτων που παράγονται στις περιοχές αυτές απορρίπτεται απευθείας στη θάλασσα. Στις χώρες της νότιας και ανατολικής Μεσογείου πάνω από 80% του χώρου εναπόθεσης απορριμμάτων δεν ελέγχεται. Το θαλάσσιο περιβάλλον της Μεσογείου εκτίθεται ιδιαίτερα σε γεωργικά απόβλητα, αερόφερτα σωματίδια, και απορροές ποταμών, μέσω των οποίων μεταφέρονται στη θάλασσα παθογόνοι μικροοργανισμοί, βαρέα μέταλλα, οργανικοί ρύποι, έλαια και ραδιενεργές ουσίες.

Καμία χώρα δεν είναι από μόνη της υπεύθυνη για την υποβάθμιση της Μεσογείου καθώς οι φυσικοί πόροι όπως τα ύδατα, αέρας, εδάφη και η βιολογική ποικιλότητα αλληλοσυναρτώνται σε σύνθετα οικοσυστήματα. Έτσι κάθε χώρα έχει χαμηλή πολιτική προτεραιότητα για πόρους προς το περιβάλλον. Η πολλαπλή αυτή αλληλεπίδραση επιβάλλει μια ολοκληρωμένη και συντονισμένη δράση. Η Ευρωπαϊκή Ένωση θα διαδραματίσει σημαντικό ρόλο ώστε με τους περιορισμένους πόρους να γίνει στρατηγική διαχείριση και συντονισμένη δράση.

Για το σκοπό αυτό διαμορφώθηκε το Νοέμβριο του 2005, στην 10<sup>η</sup> επέτειο της Ευρωμεσογειακής Διάσκεψης Κορυφής, το πλαίσιο της πρωτοβουλίας «Ορίζοντας 2020» δεσμεύοντας τα τρέχοντα και δυνητικά κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης να εντείνουν τις προσπάθειές τους ώστε να μειώσουν σημαντικά τη ρύπανση στη Μεσόγειο Θάλασσα μέχρι το 2020 καθώς και στα κράτη εταίρους, που ανήκουν στην ομάδα που καλύπτεται από την Ευρωπαϊκή Πολιτική Γειτονίας (ΕΠΓ), να αναδιατάξουν της δραστηριότητές τους μέσω της κοινής θέσπισης πενταετούς προγράμματος με στόχο την αντιμετώπιση των προκλήσεων κατά την επόμενη πενταετία. Η οδηγία πλαίσιο 2008/56/ΕΚ για τη θαλάσσια στρατηγική, καλεί τα κράτη μέλη να λάβουν τα απαραίτητα μέτρα ώστε να επιτύχουν ή να διατηρήσουν την καλή περιβαλλοντική κατάσταση των θαλάσσιων υδάτων της Ευρωπαϊκής Ένωσης έως το 2020.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση υποστηρίζει την ανάπτυξη και δραστηριοποίηση των μη κυβερνητικών οργανώσεων (ΜΚΟ/NGO) οι οποίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη και εφαρμογή περιβαλλοντικής πολιτικής όπου οι κυβερνήσεις δεν είναι πρόθυμες ή ανίκανες να παρέμβουν.

Οι κυριότεροι μηχανισμοί του συντονισμού της προσπάθειας της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι: Η σύμβαση της Βαρκελώνης για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος και των παράκτιων ζωνών στη Μεσόγειο, το κοινό Σχέδιο δράσης για τη Μεσόγειο (Mediterranean Action Plan – MAP), η πρωτοβουλία Ορίζοντας 2020 καθώς και η συνέχιση της συνεργασίας με τη Παγκόσμια Τράπεζα και την Ευρωπαϊκή Τράπεζα Επενδύσεων στο πλαίσιο του προγράμματος Τεχνικής Βοήθειας για το Περιβάλλον Μεσογείου (ΜΠΤΒΠ/ΜΕΤΑΡ). [43]

## 1.1 Ο κύκλος του νερού

Όπως είναι γνωστό τα 3 / 4 της επιφάνειας της γής καλύπτονται με νερό. Το σύνολο όλων των υδάτινων αποθεμάτων που υπάρχουν στην γη χαρακτηρίζεται ως υδρόσφαιρα.

Οι ποσότητες του νερού στην υδρόσφαιρα (συνολική ποσότητα  $\approx 1,4 \times 10^{18} m^3$ ) κατατάσσονται σε τρεις χώρους ανάλογα με το μέγεθος τους.

1.Θάλασσες

2.Νερό των ηπείρων

3.Νερό της ατμόσφαιρας

Το μεγαλύτερο μέρος του νερού της υδρόσφαιρας (περίπου 97,3%) κατανέμεται στους ωκεανούς και τις θάλασσες. Το υπόλοιπο 2.7% κατανέμεται στις ηπείρους, όπου το μεγαλύτερο μέρος βρίσκεται στους παγετώνες των οροσειρών και στην Ανταρκτική. Η ποσότητα του νερού που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα ισούται με το ένα εκατοστό του χιλιοστού της συνολικής ποσότητας της υδρόσφαιρας. Η επίδραση του όμως στις κλιματολογικές συνθήκες των διαφόρων περιοχών είναι αποφασιστικής σημασίας.

Οι θάλασσες οι ήπειροι και η ατμόσφαιρα, όπου αποθηκεύονται μεγάλες ποσότητες νερού, δεν αποτελούν ξεχωριστούς χώρους, άλλα βρίσκονται σε μια συνεχή αλληλεπίδραση. Η σχέση αυτή παρίσταται με τον κύκλο τού νερού στη φύση. [3 ]



|Εικόνα 1:Ο κύκλος του νερού|

Πηγή: el.wikipedia.org

## 1.2 Συστατικά του θαλάσσιου νερού

Το θαλάσσιο νερό περιέχει διάφορα άλατα, ιχνοστοιχεία και αέρια. Η σύσταση της θάλασσας μπορεί να μεταβάλλεται βραχυπρόθεσμα λόγω βιολογικών διεργασιών (π.χ. επίδραση της θερμοκρασίας), αλλά κυρίως λόγω της εισροής αποβλήτων και τοξικών ουσιών. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνεται η συγκέντρωση των στοιχείων σε mg/L που περιέχονται στο θαλάσσιο νερό και οι ενώσεις με τις οποίες κυρίως εμφανίζονται. Το μεγαλύτερο μέρος των στοιχείων είναι διαλυμένο στο θαλάσσιο νερό με τη μορφή αλάτων, ενώ ένα μικρό μέρος βρίσκεται με τη μορφή διαλυμένων αερίων. Τα πιο σημαντικά διαλυμένα αέρια είναι το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα, τα περισσότερα στοιχεία βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις και για το λόγο αυτό, παρά τα τεράστια αποθέματα, η ανάκτηση τους δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα.

Πίνακας 1: Συγκεντρώσεις, κυριότερες ενώσεις που εμφανίζονται και χρόνος παραμονής στοιχείων του θαλάσσιου νερού

| Στοιχείο | Συγκέντρωση mg/L | Κυριότερες ενώσεις με τις οποίες εμφανίζονται                    | Χρόνος παραμονής σε έτη |
|----------|------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| C        | 28               | $HCO_3^-$ , $H_2CO_3$ , $CO_3^{2-}$ ,<br>οργανικές ενώσεις       | -                       |
| N        | 0.5              | $NO_3^-$ , $NO_2^-$ , $NH_4^+$ , $N_2(g)$ ,<br>οργανικές ενώσεις | -                       |
| O        | 857,000          | $H_2O$ , $O_2(g)$ , $SO_4^-$ και άλλα<br>ανιόντα                 | -                       |
| F        | 1.3              | $F^-$                                                            | -                       |
| Ne       | 0.0001           | $Ne(g)$                                                          | -                       |
| Na       | 10,500           | $Na^+$                                                           | $2.6 \times 10^8$       |
| Mg       | 1350             | $Mg^{2+}$ , $MgSO_4$                                             | $4.5 \times 10^7$       |
| Al       | 0.01             | -                                                                | $1 \times 10^2$         |
| Si       | 3                | $Si(OH)_4$ , $Si(OH)_3O^-$                                       | $8 \times 10^3$         |
| P        | 0.07             | $HPO_4^{2-}$ , $H_2PO_4^-$ , $PO_4^{3-}$ , $H_3PO_4$             | -                       |
| S        | 885              | $SO_4^{2-}$                                                      | -                       |
| Cl       | 19,000           | $Cl^-$                                                           | -                       |
| K        | 380              | $K^+$                                                            | $1.1 \times 10^7$       |
| Ca       | 400              | $Ca^{2+}$ , $CaSO_4$                                             | $8 \times 10^6$         |
| V        | 0.002            | $VO_2(OH)_3^{2-}$                                                | $1.0 \times 10^4$       |
| Cr       | 0.00005          | -                                                                | $3.5 \times 10^2$       |

| Στοιχείο | Συγκέντρωση mg/L | Κυριότερες ενώσεις με τις οποίες εμφανίζονται | Χρόνος παραμονής σε έτη |
|----------|------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|
| Mn       | 0.002            | $Mn^{2+}$ , $MnSO_4$                          | $1.4 \times 10^3$       |
| Fe       | 0.01             | $Fe(OH)_3(s)$                                 | $1.4 \times 10^2$       |
| Co       | 0.0005           | $Co^{2+}$ , $CoSO_4$                          | $1.8 \times 10^4$       |
| Ni       | 0.002            | $Ni^{2+}$ , $NiSO_4$                          | $1.8 \times 10^4$       |
| Cu       | 0.003            | $Cu^{2+}$ , $CuSO_4$                          | $5.0 \times 10^4$       |
| Zn       | 0.01             | $Zn^{2+}$ , $ZnSO_4$                          | $1.8 \times 10^5$       |
| As       | 0.003            | $HAsO_4^{2-}$ , $H_2AsO_4^-$ , $H_3AsO_3$     | -                       |
| Br       | 65               | $Br^-$                                        | -                       |
| Rb       | 0.12             | $Rb^+$                                        | $2.7 \times 10^5$       |
| Sr       | 8                | $Sr^{2+}$ , $SrSO_4$                          | $1.9 \times 10^7$       |
| Ag       | 0.00004          | $AgCl_2^-$ , $AgCl_3^{2-}$                    | $2.1 \times 10^6$       |
| Cd       | 0.00011          | $Cd^{2+}$ , $CdCl^+$                          | $5.0 \times 10^5$       |
| Sn       | 0.0008           | -                                             | $1.0 \times 10^5$       |
| Ba       | 0.03             | $Ba^{2+}$ , $BaSO_4$                          | $8.4 \times 10^4$       |
| Au       | 0.000004         | $AuCl_4^-$                                    | $5.6 \times 10^5$       |
| Hg       | 0.00003          | $HgCl_3^-$ , $HgCl_4^{2-}$                    | $4.2 \times 10^4$       |
| Pb       | 0.00003          | $Pb^{2+}$ , $PbSO_4$                          | $1.0 \times 10^3$       |

Το κυριότερο χαρακτηριστικό του θαλάσσιου νερού είναι το χλώριο που βρίσκεται διαλυμένο σ' αυτό, με τη μορφή του ανιόντος  $Cl^-$  (19gr/kg). Άλλα στοιχεία είναι το νάτριο  $Na^+$  (11gr/kg), το μαγνήσιο, σαν  $Mg^{++}$  (1,3gr/kg) και το θείο με τη μορφή θεικών  $SO_4^{2-}$  (0,9gr/kg).

Τα στοιχεία ασβέστιο Ca, κάλιο K, τα όξινα ανθρακικά ιόντα  $HCO_3^-$  και τα βρωμιούχα  $Br^-$  βρίσκονται σε συγκεντρώσεις  $> 0,001\%$ , ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και πολλά από αυτά κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Η προσθήκη διάφορων ουσιών στη θάλασσα γίνεται με πολύπλοκες διεργασίες όπως:

-Μεταφορά από την ατμόσφαιρα.

-Προέλευση από οργανισμούς (ψάρια, πλαγκτόν, φύκη).

-Προέλευση από την διάβρωση της γης και ιδιαίτερα των ακτών, από τη δράση των κυμάτων, παλιρροιών και ρευμάτων.

-Εισδοχή από τους ποταμούς και τα νερά της γης. Με τη διεργασία αυτή σημαντικές ποσότητες διαλυμένων συστατικών μεταφέρονται στις θάλασσες.

-Μεταφορά από ηφαίστεια και εκρήξεις, μέσω της ατμόσφαιρας ή και υποβρυχίως.

Εκτός από τις διεργασίες αυτές υπάρχουν και άλλες μικρότερες, όπως η διάλυση και η καταβύθιση.

[3 ]

### 1.3 Πηγές ρύπανσης και οδοί διεξόδου ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον

#### 1.3.1 Γενικά

Απο την UNESCO ορίζεται ως <<ρύπανση>> της θάλασσας, κάθε άμεση ή έμμεση, ανθρωπογενούς προέλευσης, εισαγωγή ουσιών ή ενέργειας στο θαλάσσιο χώρο (συμπεριλαμβανομένων και των εκβολών των ποταμών), η οποία έχει μια βλαβερή επίδραση στους ζώντες οργανισμούς ή είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία ή παρεμποδίζει την χρησιμοποίηση της θάλασσας (συμπεριλαμβανομένης της αλιείας) ή αλλοιώνει την ποιότητα του θαλάσσιου νερού ή υποβιβάζει της δυνατότητες χρησιμοποίησης του για ψυχαγωγικούς σκοπούς. [3 ]



Εικόνα 2:Απορίμματα σε υδάτινο περιβάλλον

Πηγή: [www.fws.gov](http://www.fws.gov)

### 1.3.2 Πηγές Ρύπανσης των θαλασσών

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης των θαλασσών είναι οι εξής:

α)Θαλάσσιες μεταφορές.

β)Βιομηχανία.

γ)Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

δ)Αστικά λύματα και βιομηχανική απόβλητα.

ε)Γεωργικές καλλιέργειες.

στ)Άλλες πηγές όπως υφαλοχρώματα, απορίμματα κλπ[3]



[Εικόνα 3: Πηγές ρύπανσης και επιπτώσεις]

Πηγή: [www.ars.usda.gov/is](http://www.ars.usda.gov/is) , [www.fws.gov](http://www.fws.gov)

### 1.3.3 Ρύποι του θαλάσσιου περιβάλλοντος

Οι πιο σημαντικές κατηγορίες ρύπων που καταλήγουν στη θάλασσα είναι: τα μέταλλα, οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου, οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και τα παρασιτοκτόνα, οι συνθετικές οργανικές ενώσεις, τα απορρίματα, τα απορρυπαντικά, οι μικροοργανισμοί και η ραδιενέργεια.

Όσον αφορά τα απορίμματα, πρόκειται για μια μεγάλη ποικιλία από πλαστικά, ελαστικά και μεταλλικά αντικείμενα που συγκεντρώνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, προκαλώντας αισθητική ενόχληση, αλλά και προβλήματα στους ζωντανούς οργανισμούς.

Οι ρυπαντές στο θαλάσσιο περιβάλλον καταλήγουν, είτε με απευθείας απόθεση, είτε μέσω των υπονόμων και από καταπίπτοντα από την ατμόσφαιρα. Πολλά από τα αντικείμενα αυτά είναι ανθεκτικά για μακρά χρονικά διαστήματα και παραμένουν στα ιζήματα ή την υδάτινη στήλη.

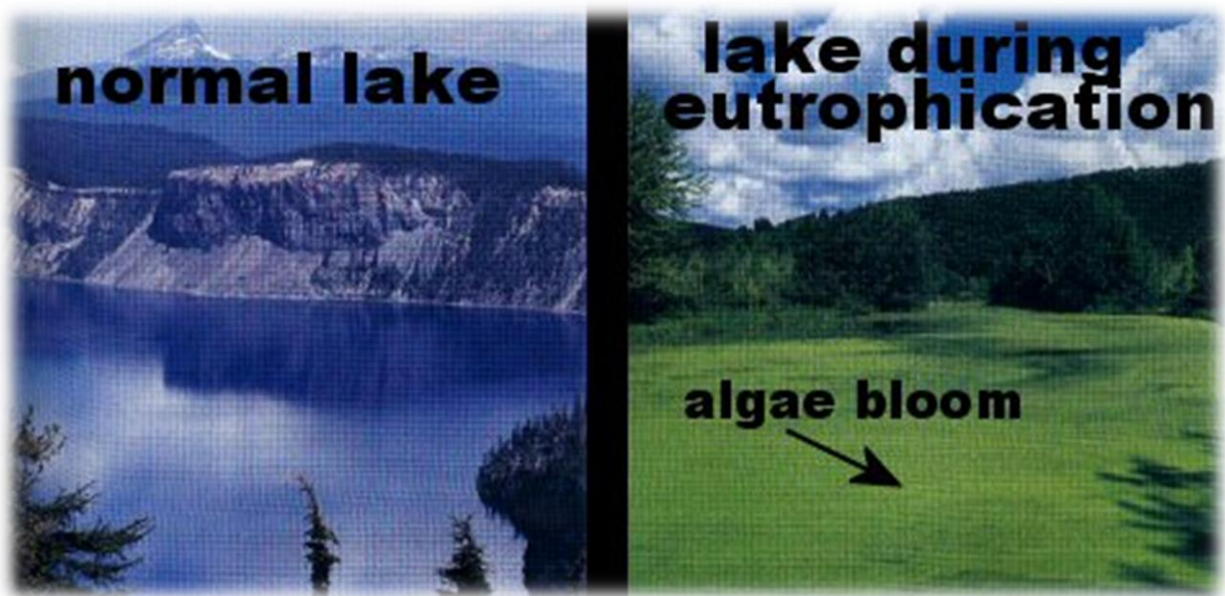
Όσον αφορά τους παθογόνους μικροοργανισμούς, πρόκειται για οργανισμούς που μπορούν να προκαλέσουν ασθένειες ή βιολογικές διαταραχές σε φυτά ή ζώα που βρίσκονται στις θάλασσες ή στον άνθρωπο που έρχεται σε επαφή με το θαλάσσιο νερό ή τρέφεται με τους θαλάσσιους οργανισμούς. Οι μικροοργανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν μια ευρεία ποικιλία από βακτηρίδια, πρωτόζωα, ιούς ή μύκητες. Οι πιο κοινοί από αυτούς συνήθως περιέχονται στα αστικά λύματα.

Τέλος τα απόβλητα που απαιτούν οξυγόνο είναι κυρίως οργανικές ενώσεις που καταναλώνουν οξυγόνο για την αποικοδόμησή τους. Οι ουσίες αυτές βιοαποικοδομούνται από τους μικροοργανισμούς παρουσία  $O_2$ , με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του στο θαλάσσιο νερό να ελαττώνεται σημαντικά. Τέτοια απόβλητα είναι κυρίως τα αστικά λύματα, τα απόβλητα βιομηχανιών κατεργασίας τροφίμων, σφαγείων, βυρσοδεψείων κ.α.

Ο βαθμός της οργανικής ρύπανσης εκφράζεται με τις παραμέτρους BOD, COD και οργανικό άνθρακα. [3]

### 1.3.4 Ευτροφισμός

Ο εμπλουτισμός των υδάτων με θρεπτικά συστατικά οδηγεί στο φαινόμενο του ευτροφισμού (eutrophication) όπου η περίσσεια των απαραίτητων για τη θρέψη υλικών προκαλεί υπέρμετρη ανάπτυξη των φυτικών κυρίως οργανισμών με διατάραξη της υπάρχουσας ισορροπίας.



Εικόνα 4: Το φαινόμενο του ευτροφισμού σε λίμνη

Πηγή : [library.thinkquest.org](http://library.thinkquest.org)

Κανονικά ο ευτροφισμός δεν πρέπει να θεωρείται ότι προέρχεται μόνο από χημική ρύπανση των υδάτων, αλλά σαν βραδύ φυσικό φαινόμενο. Είναι όμως αποτέλεσμα ρύπανσης όταν η αύξηση των θρεπτικών συστατικών προέρχεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα.

Στη θάλασσα, μια συνηθισμένη ένδειξη για τη ρύπανση από λύματα στις ακτές είναι η ανάπτυξη των πράσινων αλγών *Enteromorpha* και *Ulva*, αλλά μέχρι πρόσφατα, ο ευτροφισμός στις θάλασσες δεν διαπιστώθηκε σαν ένα ιδιαίτερα σοβαρό πρόβλημα εκτός από ορισμένες περιοχές, όπου παρατηρείται μια περιορισμένη εναλλαγή του θαλάσσιου νερού.

Τέτοιες περιπτώσεις υπάρχουν πολλές (κυρίως σε λίμνες) και προέρχονται από τη χρήση των λιπασμάτων στα χωράφια (νιτρικά, φωσφορικά άλατα) και από τα απορρυπαντικά (φωσφορικά άλατα) οπότε παρατηρείται απότομη αύξηση των φυτικών οργανισμών σε ένα υδάτινο σύστημα με μια όπως καλείται <<άνθηση>> (bloom) του άλγους. Ο όρος άνθηση χρησιμοποιείται όταν διαπιστωθεί η παρουσία πλέον των 500 μικροοργανισμών ανά κ.εκ. νερού.

Όταν παρατηρηθεί αυτή η άνθηση, τότε δημιουργούνται πολλά προβλήματα στο υδάτινο σύστημα. Η υπέρμετρη αύξηση ορισμένων ανθεκτικών φυτών καταστρέφει άλλα πιο ευαίσθητα, ο χώρος του νερού πληρούται με πράσινο, τρόπο τινά επίπαγο και δεν μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί για ψυχαγωγικούς σκοπούς (κολύμβηση). Η ανάπτυξη αυτή προκαλεί και υπέρμετρη κατανάλωση του οξυγόνου οπότε παρατηρούνται αναερόβιες δράσεις με αποτέλεσμα να αναδίδονται δυσάρεστες οσμές και το νερό αποκτά επίσης δυσάρευστη γεύση και δεν είναι πλέον κατάλληλο για πόση.

Η ικανότητα μιας μάζας νερού να παράγει ζώντες οργανισμούς καλείται <<παραγωγικότητα>> (productivity). Η παραγωγικότητα μιας μάζας νερού είναι αποτέλεσμα συνδυασμού φυσικών και χημικών παραγόντων. Νερά με χαμηλή παραγωγικότητα είναι επιθυμητά για υδρεύσεις και για ψυχαγωγικούς σκοπούς (κολύμβηση). Σχετικά υψηλή παραγωγικότητα έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη ανώτερων κυρίως ζωικών οργανισμών όπως τα ψάρια. Πολλή υψηλή παραγωγικότητα έχει σαν αποτέλεσμα την υπέρμετρη ανάπτυξη ανθεκτικών φυτών και έκλυση δυσάρεστης οσμής. Αναπτύσσονται π.χ. τα άλγη υπέρμετρα οπότε τα νεκρά μέλη τους αποσυντιθέμενα μέσα στο νερό μειώνουν τη συγκέντρωση του οξυγόνου, οπότε αρχίζουν και επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Άρα φτάνουμε πάλι στην κατάσταση του ευτροφισμού. [ 4]

## 1.4 Ρύπανση της θάλασσας απο βαρέα μέταλλα



Εικόνα 5: Διυλιστήρια πετρελαίου

Πηγή : [empire.pk/oil\\_refinery\\_info.html](http://empire.pk/oil_refinery_info.html)

### 1.4.1 Γενικά

Βαρέα μέταλλα είναι εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του σιδήρου. Μερικά από αυτά, σε ελάχιστες ποσότητες είναι απαραίτητα στους ζώντες οργανισμούς (π.χ. σίδηρος, χαλκός, ψευδάργυρος, κοβάλτιο, μαγγάνιο, χρώμιο, μολυβδένιο, νικέλιο κ.λπ.) αφού λειτουργούν σε συνδυασμό με οργανικά μόρια (κυρίως πρωτεΐνες) και είναι απαραίτητα για τις ενζυμικές λειτουργίες. Παρά το γεγονός αυτό, σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τις φυσικές για κάθε αποδέκτη, παρεμποδίζουν τη δράση των ενζύμων. [2]

Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τις περισσότερες οργανικές βλαβερές ουσίες, δεν αποικοδομούνται με φυσικές διεργασίες στα νερά, και έτσι παραμένουν στο περιβάλλον για αρκετό χρονικό διάστημα. Τελικά, ένα μέρος αυτών καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα μέχρι τον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σημαντική πηγή ρύπανσης, αφενός μεν διότι σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από μια συγκεκριμένη τιμή σχεδόν πάντα είναι τοξικά αφετέρου δε, διότι παραμένουν

στον πυθμένα της θάλασσας για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά την απομάκρυνση της αιτίας της ρύπανσης. Τα μέταλλα όπως και άλλοι ρύποι όταν εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, μεταφέρονται με τα ρεύματα και απομακρύνονται με φυσικές, χημικές ή βιολογικές διεργασίες. Παρά το ότι τα πρότυπα κυκλοφορίας μπορεί να μεταβάλλονται εποχιακά, τα θαλάσσια ιζήματα συσσωρεύονται συνεχώς στον πυθμένα και για αυτό καταγράφουν την μακροχρόνια επιβάρυνση και τις διεργασίες διασκορπισμού και καθίζησης ρύπων από τα υπερκείμενα ύδατα (αποτελούν τη «μνήμη της ρύπανσης»). Τα θαλάσσια ιζήματα είναι σημαντικοί φορείς ιχνοστοιχείων στον υδρολογικό κύκλο, γιατί συγκεντρώνουν ή ελευθερώνουν τα ιχνοστοιχεία στο υπερκείμενο. Για το λόγο αυτό, η ανάλυση των θαλασσίων ιζημάτων είναι σημαντική στα πλαίσια περιβαλλοντικών ερευνών. [ 4]

#### 1.4.2 Πηγές εισόδου βαρέων μετάλλων στις θάλασσες

Οι πηγές εισόδου βαρέων μετάλλων στις θάλασσες διακρίνονται σε φυσικές και τεχνητές.

α) Φυσικές πηγές: Οι φυσικές πηγές εισόδου των βαρέων μετάλλων στους ωκεανούς είναι, η διάβρωση των ακτών από τα ποτάμια και τις θάλασσες, τα ιζήματα που απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα με χημικές διεργασίες καθώς και η σκόνη που μεταφέρεται με τον άνεμο από τις ακτές και που περιέχει τα βαρέα μέταλλα σε σωματιδιακή μορφή.

β) Ανθρωπογενείς πηγές: Εκτός από τις φυσικές πηγές εισόδου βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, η έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα αποτελεί σημαντική αιτία εισόδου μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων στη θάλασσα.

Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους χρησιμοποιούνται, κυρίως από τη βιομηχανία, κατά πολλούς τρόπους (διυλιστήρια πετρελαίου, χαλυβουργία, πετροχημικά εργοστάσια, παραγωγή λιπασμάτων κ.ά.) και καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον, ή με τα υγρά απόβλητα, ή με τα αερόλυμα με τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, εγκαταστάσεις οικιακής θέρμανσης, καύσης απορριμάτων κ.ά. Τα αστικά απόβλητα (κατεργασμένα ή ακατέργαστα) αποτελούν μια πολύ σημαντική πηγή εισόδου βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον κοντά στα αστικά κέντρα. Επίσης η ύπαρξη απορρυπαντικών στα αστικά λύματα, προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων από αυτά που βρίσκονται στα ένζυμα που περιέχουν τα απορρυπαντικά.

[4] Επίσης πηγές ρύπανσης προκύπτουν από την παροχή λιμενικών εργασιών: ρύπανση από κίνηση και τον ελλιμενισμό των πλοίων, υπολείμματα των δεξαμενών φορτίου, πετρελαϊκά απόβλητα (από φιλτράρισμα, σετίνες) και απορρίμματα καθημερινής χρήσης. Άλλες πηγές είναι διαρροές καυσίμου ή φορτίου, τα υφαλοχρώματα και η σκουριά. Στα υφαλοχρώματα έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως ο κασσίτερος, αλλά και ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος και ο χαλκός. Η λειτουργία των κινητήρων

των πλοίων έχει βρεθεί ότι επιβαρύνει με μέταλλα (Ni, Pb, Zn) το περιβάλλον. Ο χάλυβας του πλοίου οξειδώνεται διαρκώς παρά την οποιαδήποτε προστατευτική επεξεργασία έχει υποστεί. Το θαλάσσιο περιβάλλον επιταχύνει τη διαδικασία οξείδωσης, η οποία είναι και αυτοκαταλυόμενη και έτσι κάθε πλοίο μπορεί να θεωρηθεί σαν μια πηγή ρύπανσης λόγω διάβρωσης. Επίσης, ρύπανση από βαρέα μέταλλα μπορούμε να έχουμε από εργασίες ναυπήγησης (υπολείμματα από υδροβολές και αμμοβολές - ρινίσματα μολύβδου και χαλκού, σκουριά από λαμαρίνες, υπολείμματα, και άλλα κατάλοιπα μηχανουργικής και ηλεκτρολογικής κατεργασίας), εργασίες τακτικής συντήρησης και επισκευών, και εργασίες διάλυσης πλοίων (αυξημένη ρύπανση από σκουριές και ρινίσματα χάλυβα, τα νερά πλύσης πλοίων). Πέραν τούτου, οι περιφερειακές βιομηχανίες και βιοτεχνίες που έχουν τη φυσική τάση να μαζεύονται γύρω από ένα λιμάνι έχουν μεγάλη συμμετοχή στην ρύπανση. Κυρίως πρόκειται για μηχανουργεία, βαφεία, ηλεκτρολογεία και αντιπροσωπείες – αποθήκες που εξυπηρετούν αρχικά τη λιμενική ζώνη, αλλά και την ευρύτερη περιοχή. [16]



|Εικόνα 6: Μεταφορά σωματιδίων μέσω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης|

Πηγή : [www.vfej.vn/en/](http://www.vfej.vn/en/)

Με τα νερά έκπλυσης των δρόμων από τις βροχές, στις μεγαλουπόλεις, καταλήγουν στη θάλασσα μεγάλες ποσότητες μετάλλων και κυρίως Pb λόγω της υψηλής κυκλοφοριακής πυκνότητας.

### 1.4.3 Τύχη των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο νερό

Από τη στιγμή που τα βαρέα μέταλλα απορριφθούν στη θάλασσα, η μετέπειτα πορεία τους εξαρτάται από μια σειρά φυσικών και φυσικοχημικών διεργασιών οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια:

Διάλυση και διασπορά: Τα βαρέα μέταλλα, με την είσοδο τους στο θαλάσσιο νερό, αρχικά διαλύονται σε αυτό, ενώ ταυτόχρονα, λόγω των ρευμάτων και των φαινομένων διάχυσης μεταφέρονται μακριά από το σημείο απόρριψής τους.

Καθίζηση: Η καθίζηση του κάθε μετάλλου λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση του στο θαλάσσιο νερό είναι μεγαλύτερη από τη διαλυτότητα της λιγότερο διαλυτής ένωσης που μπορεί να σχηματισθεί από το συγκεκριμένο στοιχείο και τα ανιόντα που βρίσκονται στο θαλάσσιο νερό (ανθρακικά, υδροξυλιόντα και χλωριόντα). Γενικά, τα βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο νερό βρίσκονται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις από αυτές που αντιστοιχούν στο γινόμενο διαλυτότητάς τους. Επιπλέον, η διαλυτότητά τους μπορεί να αυξηθεί όταν στο θαλάσσιο περιβάλλον βρίσκονται διαλυμένοι οργανικοί συμπλοκοποιητικοί παράγοντες.

Προσρόφηση: Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των οργανισμών που αποτελούν το φυτοπλαγκτόν όπως και από ενώσεις που βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή όπως ένυδρο οξείδιο του σιδήρου και του μαγγανίου και αργιλούχα ορυκτά.

### 1.4.4 Θαλάσσια ιζήματα

Τα ιζήματα είναι διαφόρων μεγεθών ανόργανοι και οργανικοί κόκκοι, οι οποίοι καθιζάνουν διά μέσου της υδάτινης στήλης και αποτίθενται στον πυθμένα, όπου σχηματίζουν με το πέρασμα του χρόνου ένα κάλυμμα. Τα ιζήματα παραμένουν ασύνδετα και χαλαρά (δεν στερεοποιούνται, ώστε να σχηματίσουν πέτρωμα).

Οι κόκκοι των ιζημάτων προέρχονται από την αποσάθρωση και διάβρωση των χερσαίων πετρωμάτων, τη βιολογική δραστηριότητα των θαλάσσιων οργανισμών, τις ηφαιστειακές εκρήξεις, τις διάφορες θαλάσσιες χημικές διεργασίες και από το διάστημα. Το πάχος των ιζημάτων ποικίλλει από μερικά cm έως 15-20km. Χαρακτηρίζονται επίσης από ευρύ φάσμα μεγέθους κόκκων (κροκάλες έως άργιλο) και ποικιλία χρωμάτων [1].

Η ταξινόμηση των θαλάσσιων ιζημάτων μπορεί να γίνει με βάση το μέγεθος των κόκκων τους, ή το κυρίαρχο υλικό της σύστασής τους, ή τέλος τα περιβάλλοντα απόθεσής τους.

Ανάλογα το μέγεθος των κόκκων, τα ιζήματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: Τα λεπτόκοκκα ιζήματα με διάμετρο σωματιδίων  $< 50 \mu\text{m}$  που υποδιαιρούνται σε ίλυ και άργιλο και τα χονδρόκοκκα με διάμετρο σωματιδίων  $> 50 \mu\text{m}$  που υποδιαιρούνται σε άμμο και χαλίκια.[9]

Ανάλογα το κυρίαρχο υλικό της σύστασης τους τα ιζήματα διακρίνονται σε χερσογενή (λιθογενή) και προέρχονται από την ξηρά, βιογενή που προέρχονται από τα σκελετικά υπολείμματα μικροσκοπικών θαλάσσιων οργανισμών και διακρίνονται σε ασβεστολιθική και πυριτική ιλύ. Υδρογενή που κατακρημνίζονται από το θαλάσσιο νερό (λόγω καθίζησης των διαλυμένων συστατικών του θαλάσσιου νερού) και κοσμογενή που προέρχονται από το διάστημα.[1]

Σύμφωνα με το περιβάλλον απόθεσης τα θαλάσσια ιζήματα διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα νηριτικά και τα πελαγικά. Τα νηριτικά ιζήματα αποτίθενται στην παράκτια ζώνη και αποτελούνται κυρίως απο χερσογενή προϊόντα διάβρωσης, είναι κυρίως χονδρόκοκκα και μπορούν να δημιουργήσουν αποθέσεις μεγάλου βάθους. Τα πελαγικά συναντώνται σε βαθύτερα νερά και σε μεγάλες αποστάσεις από την ακτή. Είναι εν γένει λεπτόκοκκα και προέρχονται από αυθιγενείς ανόργανες ή βιολογικές διαδικασίες [9]. Συνολικά, περίπου το 14% όλων των ωκεάνιων ιζημάτων μεγάλου βάθους είναι πυριτική ιλύς, 48% είναι ασβεστολιθική ιλύς και το υπόλοιπο 38% είναι αβυσσικές άργιλοι και χερσογενή ιζήματα.[1]

Τα ιζήματα είναι ο χαρακτηριστικός δείκτης του βαθμού ρύπανσης μιας θαλάσσιας περιοχής λόγω του γεγονότος ότι αποτελούν το τελικό αποδέκτη του εισερχόμενου ρυπαντικού φορτίου και δείχνουν συσσωρευτικά το επίπεδο ρύπανσης που έχει επέλθει με την πάροδο του χρόνου (αποτελούν τη «μνήμη της ρύπανσης»)[2]. Τα επιφανειακά δείγματα ιζήματος δίνουν πληροφορίες για τα στρώματα που έχουν εναποτεθεί πρόσφατα. Μπορούν να πραγματοποιηθούν δειγματοληψίες όπου συλλέγονται καρότα ιζημάτων (sediment cores) και η κάθετη κατανομή των βαρέων μετάλλων επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων για την προέλευση της συσσώρευσης των μετάλλων (φυσικός εμπλουτισμός ή αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων).

Ο κυριότερος τρόπος με τον οποίο τα βαρέα μέταλλα φθάνουν στα ιζήματα είναι:

1. Εντός ή επί των σωματιδίων που κατακάθονται στον πυθμένα.
2. Εντός ή επί των σωματιδίων που μεταφέρονται κατά μήκος του πυθμένα.
3. Με ρόφηση των διαλυμένων μετάλλων του νερού κατά την επαφή με το ίζημα.

Τα σωματίδια που εναποθέτονται στον πυθμένα, αρχικά επικάθονται χαλαρά στο ίζημα. Οι νέες ποσότητες που προστίθενται καλύπτουν τα προηγούμενα στρώματα που ενσωματώνονται με τον τρόπο αυτό σε πιο μόνιμη βάση στην κύρια μάζα του ιζήματος.[9]

Στο χρονικό διάστημα που παρεμβάλλεται μεταξύ της καθίζησης και του ενταφιασμού τα σωματίδια λαμβάνουν μέρος σε μια σειρά από διεργασίες όπως: ανάμιξη ή επαναιώρηση από τα

θαλάσσια ρεύματα και τους βενθικούς οργανισμούς, μερική αποδόμηση των ενώσεων στις οποίες περιέχονται από τη δράση μικροοργανισμών, πρόσληψη και αποδέσμευση από τους βενθικούς οργανισμούς κατά την ανάπτυξη του κύκλου ζωής τους και τέλος, διάλυση και επανακαθίζηση, λόγω διαφοροποίησης των φυσικοχημικών συνθηκών του περιβάλλοντος τους. [2]

Έτσι τα μέταλλα δεν βρίσκονται μόνιμα δεσμευμένα στα ιζήματα αλλά μπορούν να ανακυκλωθούν, μέσω βιολογικών και χημικών παραγόντων και να επανέλθουν στην υδάτινη στήλη. Επομένως η περιβαλλοντική σημασία των ιζημάτων πλούσια σε βαρέα μέταλλα είναι το πως αυτά κατανέμονται στα συστατικά του ιζήματος, πόσο εύκολα απελευθερώνονται στην υδάτινη στήλη και πόσο διαθέσιμα είναι στους φυτικούς και ζωϊκούς οργανισμούς [9].

#### 1.4.5 Μορφές βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα και στα θαλάσσια ύδατα

Από βιολογική και οικολογική άποψη, η γνώση του ολικού περιεχομένου των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα, σπάνια προεξοφλεί τις επιπτώσεις τους, καθώς δεν παρέχει καμία πληροφορία για την διαθεσιμότητά τους, δηλαδή τον ειδικό χαρακτήρα που έχει το είδος αυτό της ρύπανσης. Αντίθετα μεγάλη σημασία αποκτούν οι διαφορετικές μορφές δεσμών των μετάλλων στο ίζημα και η επίδραση των συγκεκριμένων αντιδράσεων στους δεσμούς αυτούς που γίνονται σε φυσικό περιβάλλον. Ωστόσο οι τιμές περιεκτικότητας ενός ιζήματος σε βαρέα μέταλλα έχουν ενδεικτική αξία. Με σκοπό να ληφθούν πιο ακριβείς πληροφορίες για τις πηγές εισόδου και τον βιογεωχημικό κύκλο των βαρέων μετάλλων, αποκτά σημαντικό ενδιαφέρον η χημική μορφή στο στερεό ίζημα:

##### **α. Προσροφημένα (ιονταλλάξιμα)**

Τα προσροφημένα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνουν αφενός μεν τα συνδεδεμένα με απλή ιονταλλαγή στην επιφάνεια λεπτόκοκκων ή κολλοειδών υλικών με μεγάλη ειδική επιφάνεια (αργιλικά ορυκτά, οργανική ύλη και οξείδια σιδήρου και μαγγανίου), αφετέρου δε τα συνδεδεμένα με χημική προσρόφηση, σε ειδικές θέσεις χαμηλής προσροφητικής ενέργειας διαφόρων στερεών συστατικών.

Γενικά, το φαινόμενο της προσρόφησης εξαρτάται σημαντικά από το pH, με τρόπο ώστε μείωση του pH να οδηγεί σε εκρόφηση των προσροφημένων κατιόντων. Έτσι οξίνιση των φυσικών νερών οδηγεί εν γένει σε αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυτών μετάλλων. Παρ' όλα αυτά, αναφέρονται περιπτώσεις όπου μείωση του pH οδηγεί σε απομάκρυνση μετάλλων από τη διαλυτή φάση. Η μείωση αυτή αποδίδεται στην προσρόφηση μετάλλων σε χουμικά οξέα, τα οποία καθιζάνουν σε χαμηλές τιμές pH. Κροκίδωση της οργανικής ύλης συμβαίνει και με αύξηση της ιοντικής ισχύος, σε ζώνες ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού. Και οι δύο αυτές διεργασίες οδηγούν σε αποτέλεσμα αντίθετα από τα προβλεπόμενα με βάση το μηχανισμό της απλής προσρόφησης. Το θαλασσινό νερό έχει σχετικά σταθερό pH (περίπου 8.2) και επομένως μεταβολές της ενεργού οξύτητας μπορούν να συμβούν μόνο σε περιοχές ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού (εκβολές ποταμών, αγωγών κλπ)

ή σε περιοχές όπου το φυσικοχημικό περιβάλλον επιτρέπει τη δημιουργία ανοξικών συνθηκών (περιοχές με προβλήματα ευτροφισμού, ιζήματα θαλασσών μεγάλου βάθους κλπ).

Αποτελέσματα από μια μεγάλη ποικιλία ιζημάτων δείχνουν ότι αυτό το πιο δραστικό και βιολογικό διαθέσιμο κλάσμα αποτελεί γενικά πολύ μικρό ποσοστό του συνολικού περιεχομένου σε βαρέα μέταλλα.

### **β. Ενωμένα με ανθρακικά**

Τα ανθρακικά άλατα απαντούν στα ιζήματα ως προϊόντα χημικής ή βιοχημικής καθίζησης, καθώς και ως μεταφερμένα θραύσματα ασβεστόλιθου. Τα κυριότερα ανθρακικά ορυκτά είναι οι μορφές του ανθρακικού ασβεστίου ασβεστίτης και αραγονίτης καθώς και ο δολομίτης ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Τα βαρέα μέταλλα ενώνονται με ανθρακικά ιόντα είτε με τη διαδικασία της χημικής καθίζησης προς σχηματισμό αδιάλυτων ανθρακικών αλάτων – σπάνια και συνήθως σε τοπική κλίμακα – είτε, σε περίπτωση που οι συγκεντρώσεις δεν είναι αρκετά υψηλές ώστε να ικανοποιείται το γινόμενο διαλυτότητας των ανθρακικών αλάτων, υποκαθιστώντας το ασβέστιο ή το μαγνήσιο στην επιφάνεια ή στο κρυσταλλικό πλέγμα των ανθρακικών ορυκτών.

Αναλύσεις πλούσιων σε ανθρακικά θαλάσσιων ιζημάτων υποδεικνύουν ότι αν και τα ανθρακικά άλατα περιέχουν ποσότητες βαρέων μετάλλων, οι συγκεντρώσεις αυτές είναι γενικά χαμηλότερες σε σχέση με το μη ανθρακικό κλάσμα, με αποτέλεσμα να θεωρείται ότι «αραιώνουν» τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα περισσότερα γηγενή ιζήματα.

### **γ. Ενωμένα με οξειδία σιδήρου και μαγγανίου**

Η προέλευση των οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου στα ιζήματα αποδίδεται (i) σε ανθεκτικά πρωτογενή ορυκτά όπως ο μαγνητίτης, (ii) σε σωματίδια και επιστρώσεις οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου που σχηματίστηκαν κατά τη διάβρωση, (iii) σε καθίζηση, κυρίως κοντά στη μεσεπιφάνεια ιζήματος/ νερού σε περιοχές όπου γλυκά νερά ή νερό των πόρων συναντούν πιο οξικές συνθήκες, και (iv) σε επιστρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων της στήλης του νερού. Η τελευταία διαδικασία διευκολύνεται σε ζώνες ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού, λόγω κροκίδωσης των κολλοειδών υδροξειδίων σιδήρου και μαγγανίου εξαιτίας της αυξημένης ιονικής ισχύος.

Αν και τα οξειδία σιδήρου και μαγγανίου σπανίως ξεπερνούν μερικές ποσοστιαίες μονάδες του συνολικού βάρους ενός γηγενούς ιζήματος, πειραματικά δεδομένα τεκμηριώνουν την ικανότητα τους να δεσμεύουν περίπου 10 – 50 % του συνολικού περιεχομένου βαρέων μετάλλων ενός ιζήματος, συνιστώντας έτσι ένα από τα σημαντικότερα υποστρώματα ενσωμάτωσης βαρέων μετάλλων στα ιζήματα. Παρ' όλα αυτά, δεν έχουν βρεθεί σαφείς τάσεις προτίμησης για την κατανομή των διάφορων μετάλλων στα οξειδία σιδήρου και μαγγανίου, τόσο σε σχέση με τα άλλα υποστρώματα όσο και μεταξύ οξειδίων διαφορετικού σταδίου ωρίμανσης και, επομένως, διαφορετικού βαθμού

κρυσταλλικότητας. Η έλλειψη τέτοιων τάσεων αντανακλά τις διαφορές στην προέλευση των οξειδίων αλλά και στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των διαφόρων υδατικών συστημάτων

#### **δ. Ενωμένα με οργανική ύλη**

Η οργανική ύλη στα ιζήματα συνίσταται σε ένα σύνθετο μίγμα φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων, σε διάφορα στάδια αποδόμησης, και σε μεγέθη που κυμαίνονται από κολλοειδή έως μεγάλα κομμάτια ή απαντώνται με τη μορφή επιστρώσεων ή προσροφημένη σε άλλα υποστρώματα. [18]

Πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η οργανική ύλη συγκεντρώνει το 5 – 20 % ή και περισσότερο του συνολικού περιεχομένου ενός γηγενούς ιζήματος. Η σημασία της οργανικής ύλης σαν γεωχημικό υπόστρωμα δέσμευσης μετάλλων σε ένα ίζημα εξαρτάται από την αφθονία της σε σχέση με τις άλλες φάσεις.

Ανθρωπογενείς εισροές οργανικής ύλης στα ιζήματα περιλαμβάνουν τη διάθεση μη επεξεργασμένων σημαντικά τόσο το συνολικό ποσό όσο και τη χημική κατανομή των βαρέων μετάλλων στα παράκτια κυρίως ιζήματα. [19]

#### **ε. Σουλφίδια**

Τα σουλφίδια βρίσκονται στα ιζήματα ως υπολειμματικά σωματίδια και σαν προϊόντα διαγένεσης<sup>1</sup>. Και στις δύο περιπτώσεις ο πυρίτης ( $FeS_2$ ) είναι η πιο άφθονη μορφή. Άλλα πιθανά υπολειμματικά σουλφίδια είναι ο σφαλερίτης, ο αρσеноπυρίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο κιννάβαρις κλπ, αλλά οι ενώσεις αυτές απουσιάζουν ή συναντώνται σε πολύ μικρές ποσότητες μακριά από τις περιοχές με αποθέσεις θειούχων ορυκτών και έντονη διάβρωση.

Στα θαλάσσια ιζήματα ο διαγενετικός πυρίτης δημιουργείται μερικά εκατοστά κάτω από την μεσεπιφάνεια ιζήματος / νερού, όπου υπάρχει αρκετή οργανική ύλη για να τροφοδοτεί την βακτηριακή αναγωγή των διαλυτών θειικών. Στα ιζήματα του γλυκού νερού σχηματίζεται σε μικρότερο βαθμό λόγω της περιορισμένης συγκέντρωσης θειικών (Bermer 1984). Μόνο λίγα στοιχεία είναι διαθέσιμα για το περιεχόμενο του πυρίτη σε βαρέα μέταλλα, λόγω πρακτικής αδυναμίας των πειραματικών μεθόδων να απομονώσουν αυτό το υπόστρωμα, αναφέρονται δε κυρίως σε ανοξικά περιβάλλοντα.

#### **στ. Ενωμένα με πυρίτιο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ορυκτών**

Στα γηγενή ιζήματα τουλάχιστον 25 – 50 % του συνολικού περιεχομένου σε βαρέα μέταλλα είναι ενωμένα με πυριτικά και μικρότερες ποσότητες άλλων ανθεκτικών ορυκτών. Η σύνδεση αυτή συνίσταται κυρίως σε υποκατάσταση από βαρέα μέταλλα ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος είτε

<sup>1</sup> Διαγένεση είναι το σύνολο των διαδικασιών που μεταβάλλουν ένα ίζημα, μετά την απόθεση του από το ρευστό που το μεταφέρει (Bermer 1980).

πρωτογενών ορυκτών που επιβίωσαν κατά τη διάβρωση είτε δευτερογενών πυριτικών που σχηματίστηκαν κατά την διάβρωση και τη διαγένεση. Είναι όμως δυνατό να πρόκειται και για φυσικό εγκλεισμό μιας άλλης φάσης μέσα στην πυριτική ή ενσωμάτωση σε βιογενές πυρίτιο προερχόμενο από σκελετικό υλικό φυτοπλαγκτονικών ειδών, όπως ραδιολάρια ή διάτομα. Από πλευράς κοκκομετρίας, τα ανθεκτικά πρωτογενή ορυκτά (χαλαζία, αλκαλικοί άστριοι κλπ) συναντώνται στα κλάσματα της άμμου και της ιλύος, ενώ τα δευτερογενή αργιλοπυριτικά ορυκτά κυριαρχούν σε λεπτότερα κλάσματα.

Οι ιονικές μορφές των περισσότερων μετάλλων, πιθανόν μαζί με τις πιο ασταθείς συμπλοκοποιημένες μορφές, είναι οι πλέον διαθέσιμες στους οργανισμούς που τρέφονται μέσω της διαλυτής φάσης[20].

Τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα με τα πιο ασταθή γεωχημικά υποστρώματα, εκτός του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών, είναι πιο ευκίνητα και διαθέσιμα στους βενθικούς οργανισμούς που τρέφονται μέσω της σωματιδιακής φάσης. Αυτά τα ασθενώς δεσμευμένα μέταλλα, μαζί με τα διαλυτά μεταλλικά ιόντα του νερού των πόρων, διαμορφώνουν το βιοδιαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων στους υδατικούς οργανισμούς.

Οι μορφές με τις οποίες τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στα θαλάσσια ύδατα είναι οι εξής:

- ❖ Διαλυμένα ως ιόντα ή ιονικά ζεύγη
- ❖ Διαλυμένα ως ανόργανα σύμπλοκα.
- ❖ Διαλυμένα ως σύμπλοκα οργανικών ενώσεων.
- ❖ Μέσα σε βιολογικά υλικά.
- ❖ Ενσωματωμένα σε ιστούς ζωντανών οργανισμών
- ❖ Προσροφημένα σε αιωρούμενα σωματίδια [2]

#### 1.4.6 Διαδοχικές εκχυλίσσεις

Για την μελέτη της διαθεσιμότητας και της επικινδυνότητας των μετάλλων στα ρυπασμένα ιζήματα εφαρμόζονται μέθοδοι εκχύλισης με χρήση κατάλληλων διαλυτών, ώστε να διαχωριστούν οι ευδιάλυτες/διαθέσιμες μορφές των μεταλλικών ρύπων από τις σταθερές/αδρανείς μορφές. Το ποσοστό του μετάλλου που διαλύεται στο εκχυλιστικό διάλυμα σε κάθε στάδιο εκχύλισης ονομάζεται κλάσμα. [17]

#### Σημασία διαδοχικών εκχυλίσεων

Για να διαπιστωθεί η μορφή στην οποία βρίσκονται τα μέταλλα στο ιζημα, έγιναν διαδοχικές εκχυλίσσεις. Αυτές οι διαδοχικές εκχυλίσσεις έδωσαν τα ποσοστά των μετάλλων που είναι

ιοντοεναλλάξιμα (exchangeable), προσδεδεμένα σε ανθρακικές ενώσεις (carbonates), σε οξείδια Fe - Mn (reducible), σε οργανική μορφή (organics) και υπολλειματική (residual).

Αλλαγές σε περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν να μεταβάλουν τις πιο πάνω μορφές των μετάλλων, με αποτέλεσμα να ελευθερωθούν μέταλλα και να είναι σε διαλυτή μορφή τα οποία εύκολα μπορούν να προσληφθούν από τους θαλάσσιους οργανισμούς και να περάσουν στην τροφική αλυσίδα. Επομένως είναι σημαντική η γνώση του ποσοστού της κάθε χημικής μορφής ενός μετάλλου στο ίζημα και πως αυτή επηρεάζεται από τις διάφορες αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες:

Η ιοντοεναλλάξιμη μορφή των μετάλλων επηρεάζεται από αλλαγές στην ιοντική σύνθεση του νερού, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η ρόφηση – εκρόφηση του συστήματος.

Τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα με τις ανθρακικές ομάδες των ιζημάτων επηρεάζονται σημαντικά από τις αλλαγές στο pH. Τα οξείδια του σιδήρου, μαγγανίου δρουν σαν “scavengers” για τα μέταλλα. Όμως αυτά τα οξείδια είναι θερμοδυναμικά ασταθή σε περιπτώσεις που επικρατούν ανοξικές συνθήκες στο οικοσύστημα.

Τα ιχνοστοιχεία μπορούν να βρίσκονται σε διάφορες μορφές οργανικής ουσίας. Κάτω από οξικές και ανοξικές συνθήκες, η οργανική ουσία μπορεί να διασπαστεί με αποτέλεσμα να ελευθερωθούν μέταλλα σε διαλυτή μορφή.

Τα υπολλειμματικά μέταλλα είναι τα μέταλλα που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των φυσικών πετρωμάτων και δεν ελευθερώνονται εύκολα στο περιβάλλον, όπως οι τέσσερις προηγούμενες μορφές.

#### Μεθόδοι διαδοχικών εκχυλίσεων (Sequential Extraction Procedures)

Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται διάφορες μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων για τον προσδιορισμό των χημικών μορφών των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα και οι χημικές μορφές που διαχωρίζουν:

#### **Μέθοδος του Tessier et al. (Anal Chem 51:844-851,1979)**

Πρόκειται για τη θεμελιώδη αναλυτική διαδικασία διαδοχικών εκχυλίσεων. Η μέθοδος διαχωρίζει τα μέταλλα σε πέντε διαφορετικές μορφές (φάσεις), χρησιμοποιώντας τους αντίστοιχους διαλύτες:

1. Ιοντοεναλλάξιμη Μορφή με διαλύτη NaOAc, pH=8.2 ή  $MgCl_2$ , pH=7.0
2. Ανθρακική μορφή με διαλύτη NaOAc, pH=5.0
3. Συνδεδεμένα με οξείδια Fe – Mn με διαλύτες  $NH_2 OH \cdot HCl$  σε 25%v/v HoAc

4. Οργανική Μορφή με  $H_2O_2$  και μετά εκχύλιση με διαλύτη  $NH_4OAc$
5. Υπολειμματική Μορφή με χώνευση με  $HF-HClO_4$  [50]

#### **Τροποποιημένη μέθοδος Tessier του Rauret et al. (1989)**

Πρόκειται για την ίδια διαδικασία με τους ίδιους διαλύτες μόνο που αυξάνονται οι ποσότητες των διαλυτών που χρησιμοποιούνται. Με τρόπο αυτό εκχυλίζεται η μέγιστη ποσότητα μετάλλου χωρίς κορεσμό του διαλύματος. Χρησιμοποιείται για ιζήματα που χαρακτηρίζονται ήπια και αρκετά επιβαρυμένα. [28]

#### **Μέθοδος Campanella (1995)**

Η μέθοδος αποτελεί τροποποίηση της μεθόδου Tessier με στόχο να διακριθεί η οργανική από τη θεική μορφή. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε το 2004 από Pignatelli et al για να παρατηρήσουν την κινητικότητα των ρυπαντών (σουλφίδια).

1. Ιοντοεναλλάξιμη και Ανθρακική Μορφή με διαλύτη  $NaOAc$ ,  $pH=5$
2. Συνδεδεμένα με οξείδια  $Fe - Mn$  με διαλύτες  $NH_2OH \cdot HCl$  και 25%v/v  $HOAc$
3. Ελαφρώς συνδεδεμένα με οργανικές ενώσεις με διαλύτη  $HCl$ ,  $pH=1$
4. Ισχυρά συνδεδεμένα με οργανικές ενώσεις με διαλύτη  $NaOH$  και στη συνέχεια με  $HNO_3$  και  $HF$ , για να αποφευχθεί η απώλεια μετάλλου λόγω προσρόφησης στην  $silica$ -επιφάνεια.
5. Συνδεδεμένα με σουλφίδια με χώνευση με  $HNO_3$

#### **Μέθοδος Bodog (1996)**

Είναι μια διαδικασία πέντε βημάτων διαδοχικών εκχυλίσεων που προτάθηκε για προσδιορισμό υπτάμενης τέφρας προερχόμενη από αποτέφρωση απορριμάτων.

1. Ιοντοεναλλάξιμη Μορφή με διαλύτη  $NaOAc$ ,  $pH=6.5$
2. Ανθρακική Μορφή με διαλύτη  $HOAc$ ,  $pH=2.7$
3. Συνδεδεμένα με Οξείδια  $Fe - Mn$  με διαλύτη  $NH_2OH \cdot HCl$ ,  $pH=2$  με  $HNO_3$

4. Συνδεδεμένα με ενώσεις σουλφιδίων με διαλύτες  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{pH}=2-3$  με  $\text{HNO}_3$  και  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{pH}=2$  με  $\text{HNO}_3$
5. Υπολειμματική Μορφή με χώνευση με  $\text{HNO}_3$  -  $\text{HClO}_4$

#### **Μέθοδος BCR (Community Bureau of Reference procedure) (2000)**

Αυτή η διαδικασία είναι παρόμοια με την μέθοδο Tessier με τη διαφορά ότι αντί να διαχωρίσει την ιοντοεναλλάξιμη και την ανθρακική μορφή ξεχωριστά, τις διαχωρίζει και τις δύο μαζί στο πρώτο κλάσμα.

1. Ιοντοεναλλάξιμη και Ανθρακική Μορφή με διαλύτη  $\text{HOAc}$ ,  $\text{pH}=2.85$
2. Συνδεδεμένα με Οξείδια  $\text{Fe} - \text{Mn}$  με διαλύτη  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{pH}=2$
3. Οργανική Μορφή με διαλύτες  $\text{H}_2\text{O}_2$  και  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{pH}=2$
4. Υπολειμματική μορφή με χώνευση με  $\text{HCl}$  και  $\text{HNO}_3$  [50]

#### **Μέθοδος Galán et al. (1999)**

Αυτή η μέθοδος είναι παρόμοια σε δομή με του Tessier και του BCR. Εφαρμόστηκε σε ιζήματα ιδιαίτερα επιβαρυμένα από όξινη απορροή μεταλλείων (acid mine drainage) στην Ισπανία. Η αρχική χρήση της Galán et al. Μεθόδου εξήγαγε πιο υψηλή ακρίβεια στην εκχύλιση μετάλλων στα ιζήματα απ' ότι η μέθοδος του Tessier και του BCR.

1. Ιοντοεναλλάξιμη μορφή με διαλύτη  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{pH}=5$
2. Ανθρακική μορφή και συνδεδεμένα με οξείδια του  $\text{Fe} - \text{Mn}$  με διαλύτη  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  με  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25% v/v
3. Οργανική μορφή με διαλύτη  $\text{HNO}_3$  και 30%v/v  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{pH}=2$
4. Υπολειμματική μορφή με χώνευση  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  και  $\text{HCl}$

#### **Μέθοδος GCS (Geological Society of Canada Procedure) (1996)**

Εκχυλιστική διαδικασία που διαχωρίζει τα οξείδια του  $\text{Fe}$  και  $\text{Mn}$  σε άμορφα οξυδροξείδια και κρυσταλλικά οξείδια αυξάνοντας τα εκχυλιστικά κλάσματα από πέντε σε έξι:

1. Ιοντοεναλλάξιμη με διαλύτη  $\text{NaOAc}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $\text{HOAc}$
2. Ανθρακική Μορφή με διαλύτη  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$
3. Άμορφα οξυδροξείδια  $\text{Fe} - \text{Mn}$  με διαλύτη  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$
4. Κρυσταλλικά οξείδια  $\text{Fe} - \text{Mn}$  με διαλύτη  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  με  $\text{HOAc}$  25%v/v

5. Οργανική μορφή με διαλύτη  $\text{KClO}_3$  με  $\text{HCl}$  και  $\text{HNO}_3$
6. Υπολειμματική μορφή με χώνευση  $\text{HCl}$  και  $\text{HNO}_3$

Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση που έγινε, οι μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων εμφανίζουν αδυναμίες και συγκεκριμένα χρειάζεται περισσότερη μελέτη για τη βελτίωση της εκλεκτικότητας των εκχυλιστικών μέσων, τα οποία μπορεί να μεταβάλλουν τα χημικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας των υπο εξέτασης ιζημάτων. Θεωρείται ότι υπάρχει περίπτωση τα μέταλλα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας των διαδοχικών εκχυλίσεων να ανακατανέμονται στα κλάσματα που απομένουν.

Έτσι βρέθηκε ότι κάποιου τύπου αναλυτική τεχνική όπως το XRD (X-Ray diffraction) πρέπει να εφαρμόζεται μαζί με τις διαδοχικές εκχυλίσεις ώστε να προσδιορίζονται τα συστατικά του στερεού. Παρόλα αυτά η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων επιτρέπει την κατανόηση της συμπεριφοράς των μετάλλων στα διάφορα βιολογικά διαθέσιμα κλάσματα και γι' αυτό το λόγο είναι ιδιαίτερα χρήσιμη.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε η τροποποιημένη μέθοδος Tessier διότι εστιάζει σε ήπια επιβαρυμένα και αρκετά επιβαρυμένα ιζήματα. Επίσης η μέθοδος είχε δημιουργηθεί για να εκχυλίζει τα μέταλλα Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe και Mn τα οποία προέρχονται από μια πληθώρα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

[28]

#### 1.4.7 Στοιχεία Βαρέων Μετάλλων

##### Μόλυβδος

Ο μόλυβδος εισέρχεται στα υδάτινα σώματα με κατακρήμνιση από την ατμόσφαιρα, με τη διάβρωση εδαφών, έκπλυση δρόμων και μέσω της απόρριψης βιομηχανικών, κυρίως, υγρών αποβλήτων. Ο μόλυβδος είναι το μόνο βαρύ μέταλλο που η συγκέντρωσή του στον ανοικτό ωκεανό έχει αυξηθεί σοβαρά εξαιτίας των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι βλάβες που προκαλεί στον άνθρωπο εκδηλώνονται στον εγκέφαλο, στο νευρομυϊκό, κυκλοφοριακό και πεπτικό σύστημα, με συμπτώματα όπως απώλεια όρεξης, αδυναμία και απάθεια.

Λόγω της πολύ μικρής διαλυτότητας των περισσότερων ενώσεων του μολύβδου στο νερό, η μεγαλύτερη ποσότητά του που καταλήγει στο θαλάσσιο περιβάλλον, απομακρύνεται με την ιζηματοποίηση. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα και τη διάλυσή του στο θαλάσσιο νερό είναι το pH, ο βαθμός διαλυτότητας των ενώσεων στις οποίες περιέχεται και οι συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται και οι οποίες ευνοούν την προσρόφηση, συγκαταβύθιση, κολλοειδή διασπορά και συμπλοκοποίησή του. [2]

##### Χαλκός

Η φυσική εισροή του χαλκού στο θαλάσσιο περιβάλλον πραγματοποιείται από τη διάβρωση των πετρωμάτων. Οι εισροές από ανθρώπινες δραστηριότητες προέρχονται από μεταφορά του χαλκού στο περιβάλλον με την χρήση διαφόρων προϊόντων του όπως ηλεκτρικός εξοπλισμός, κράματα, χημικούς καταλύτες, μυκητοκτόνα, χρώματα για καρίνες πλοίων, καταπολέμηση των αλγών και συντηρητικό ξυλείας. Τα αστικά λύματα περιέχουν ένα σημαντικό ποσό χαλκού και αυτό αντανakλάται στις αυξημένες συγκεντρώσεις στα ιζήματα στις περιοχές απόρριψης υλίων. Ο διαλυτός χαλκός στη θάλασσα είναι στη μορφή  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{CuOH}^+$  αλλά ο χαλκός είναι ένα από τα μέταλλα που απομακρύνονται εύκολα απ'το διάλυμα λόγω προσρόφησης σε σωματίδια και εκτιμάται ότι 83% του χαλκού στη θάλασσα είναι σ'αυτή τη μορφή.

Ο χαλκός είναι σημαντικό στοιχείο για τα ζώα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στα δεκάποδα αρθρόποδα, στα γαστρόποδα και στα κεφαλόποδα στα οποία η αναπνευστική χρωστική αιμοκυανίνη περιέχει χαλκό. Περίσσεια χαλκού αποθηκεύεται συνήθως στο ήπαρ του χταποδιού και 2000ppm στο πάγκρεας ενός αστακού. Τα στρείδια που δεν έχουν αιμοκυανίνη, μπορεί να αποκτήσουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού, που αποθηκεύεται κυρίως στα λευκοκύτταρα και αυτά τα κύτταρα μπορεί να περιέχουν 20000ppm χαλκού και 60000ppm Zn.

Αν και το πλαγκτόν, τα ψάρια και τα θαλασσινά από περιοχές ρυπασμένες περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού από αυτά σε μη ρυπασμένες περιοχές ο χαλκός γενικά δεν συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα. [4]

### Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος συνήθως βρίσκεται στη φύση υπό μορφή θειούχων ορυκτών, ενώ αποτελεί απαραίτητο συστατικό πολλών μεταλλοενζύμων, πρωτεϊνών και της κυτταρικής δομής.

Οι συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου στα νερά σχετίζονται με την πυκνοκατοίκηση και τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον με βιομηχανικά απόβλητα κυρίων χαλυβουργιών, εργοστάσιων επιμεταλλώσεων, παραγωγής συνθετικών ινών, παραγωγής χάρτου κ.τ.λ.

Στο θαλασσινό νερό ο ψευδάργυρος υπάρχει σε διάφορες σταθερές και μη, μορφές. Στο μεγαλύτερο μέρος του βρίσκεται υπό διαλυτή μορφή, ανάλογα με τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και το pH. Η ιζηματοποίηση δεν είναι σημαντική, εκτός από τις περιπτώσεις που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες, οπότε σχηματίζεται αδιάλυτος θειούχος ψευδάργυρος ( $\text{ZnS}$ ).

Μια μικρή αλλά συνεχής επαναδιάλυση προκαλείται λόγω συμπλοκοποίησης του και λόγω μικροβιολογικών διεργασιών. Η πρόσληψη του ψευδάργυρου από το φυτοπλαγκτόν είναι μεγάλη. Επίσης εναποτίθεται στην επιφάνεια μακρόφυτων, ενώ η συγκέντρωση του στα ασπόνδυλα και τα ψάρια είναι μικρότερη από αυτή του φυτοπλαγκτον.

Η τροφική αλυσίδα είναι η κύρια πηγή εισόδου ψευδαργύρου στους ιστούς των θαλάσσιων οργανισμών.

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου, που εξαρτώνται από το είδος και την προέλευση τους, ενώ σε ορισμένους οργανισμούς έχει παρατηρηθεί συνεργιστική δράση του ψευδαργύρου, με τη θερμοκρασία και την αλατότητα. Συγκεντρωμένα παρατηρήθηκε αυξημένη θνησιμότητα, με αύξηση της θερμοκρασίας και ελάττωση της αλατότητας.

Απότέλεσμα της οξείας δράσης του ψευδαργύρου είναι η καταστροφή των κυττάρων στα βράγχια, ενώ η χρόνια τοξικότητά του, εκδηλώνεται με ιστολογικές αλλοιώσεις πολλών οργάνων καθώς και με επιβράδυνση του ρυθμού ανάπτυξης των οργανισμών.

### Χρώμιο

Το χρώμιο απαντάται στο θαλάσσιο περιβάλλον, με τη μορφή τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου. Λόγω της μεγάλης δυσδιαλυτότητας που παρουσιάζει, εναποτίθεται κυρίως στα θαλάσσια ιζήματα από όπου δύσκολα επαναδιαλύεται. Βασική παράμετρος για να εμφανισθούν φαινόμενα επαναδιάλυσής του είναι η αύξηση της αλατότητας του νερού. Σε μορφή τρισθενούς χρωμίου είναι λιγότερο επιβλαβές από ότι σε μορφή εξασθενούς χρωμίου.

Τόσο ο μόλυβδος όσο και το χρώμιο είναι τοξικά και προκαλούν το θάνατο των ψαριών και των άλλων θαλάσσιων οργανισμών όταν η περιεκτικότητά τους στο θαλάσσιο περιβάλλον ξεπερνά τα επίπεδα που επιτρέπουν την επιβίωσή τους. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 0,4 – 1,7  $\mu\text{g/l}$ , όπου η συγκέντρωση  $>50\mu\text{g/l}$  θεωρείται επικίνδυνη. [2]

### Κασσίτερος

Ο κασσίτερος ως μέταλλο και τα οργανικά του παράγωγα έχουν μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Τα τελευταία 30 χρόνια οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου έχουν εφαρμοστεί σε σημαντικά βιομηχανικά αγαθά. Οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου (οργανοκασσιτερικές ενώσεις - organotin) είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, εκτός από τις μεθελιωμένες μορφές (methyltins), οι οποίες μπορεί να παράγονται με βιομεθυλίωση στο περιβάλλον. Η παραγωγή τους ήταν τουλάχιστον 35.000 τόνοι το 1985, ποσό που αποτελούσε το 7% της ετήσιας παγκόσμιας κατανάλωσης κασσιτέρου. Σήμερα θεωρούνται οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες οργανομεταλλικές ενώσεις με ετήσια παγκόσμια παραγωγή που φτάνει τους 50.000 τόνους.

Οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου παρουσιάζουν ποικίλες εφαρμογές στην βιομηχανία και στην γεωργία, οι οποίες οδηγούν σε ρύπανση των υγρών αστικών λυμάτων και στην επεξεργασμένη λάσπη.

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσιτέρου παρουσιάζουν ιδιαίτερη εφαρμογή ως σταθεροποιητές κατά την κατασκευή σωλήνων PVC για την μεταφορά ποσίμου νερού και αποβλήτων (περίπου το 70% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής) και ως καταλύτες σε βιομηχανικές

διεργασίες. Περίπου το 23% της παγκόσμιας παραγωγής organotins χρησιμοποιούνται ως αγροχημικά και βιοκτόνα για την προστασία ξύλων, χρωμάτων και σε μια ποικιλία άλλων υλικών (όπως PVC) για την προστασία τους από μικροβιακή επίθεση.

Ιδιαίτερα υψηλή τοξικότητα για το περιβάλλον έχουν τα παράγωγα των tributyl-, triphenyl-, και tricyclohexyltin, τα οποία έχουν υψηλή δράση έναντι των μυκήτων, βακτηρίων, φυκιών και ψειρών. Η χρήση tributyltin (TBT) ως βιοκτόνο σε χρώματα για βαφές πλοίων, που γνώρισε ιδιαίτερη εφαρμογή τη δεκαετία 70-80, έχει περιοριστεί σημαντικά σήμερα εξαιτίας των τοξικών επιδράσεων του στο υδατικό οικοσύστημα. Ο triphenyltin (TPPhT) χρησιμοποιείται ως συν-τοξικό με τον TBT σε ορισμένες βαφές, αλλά η κύρια χρήση του είναι ως μυκητοκτόνο στη γεωργία. Οι ενώσεις αυτές τελικά καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες από τις βαφές των πλοίων, καθώς επίσης και από τις απορροές των γεωργικών εκτάσεων.

Η τοξικότητα των οργανικών ενώσεων του κασσιτέρου στους ανθρώπους, στους χερσαίους οργανισμούς και στο φυτοπλαγκτόν έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό και είναι πολύ πιο τοξικές από τις ανόργανες ενώσεις του κασσίτερου. [47]

### Νικέλιο

Το νικέλιο χρησιμοποιείται κυρίως στην μεταλλουργία στα κράμματα, σε καταλύτες, χρώματα, τζάμια, ορυκτέλαια, προσθετικά ελαίου [3]. Το νικέλιο που χρησιμοποιείται στην επιμετάλλωση και το ξέπλυμα με νερό από τις πράξεις αυτές αποτελεί τη μεγαλύτερη οδό με την οποία τα άλατα από τα μέταλλα αυτά αποκτούν πρόσβαση στο υδάτινο περιβάλλον. [45] Το αιωρούμενο νικέλιο στην ατμόσφαιρα προέρχεται από την καύση του άνθρακα και άλλων πετρελαιοειδών. Επειδή είναι αρκετά ανθεκτικό στη διάβρωση, το νικέλιο χρησιμοποιείται συχνά σε επιμετάλλωση πιο ενεργών μετάλλων. Το νικέλιο και το χρώμιο είναι τα κύρια πρόσθετα του σιδήρου στην κατασκευή του ανοξείδωτου ατσαλιού. Επίσης, το νικέλιο σε συνδυασμό με το χαλκό, παράγει ένα σκληρό, ανθεκτικό στη διάβρωση κράμα που ονομάζεται monel. Επειδή τα σκάφη δραστηριοποιούνται στο διαβρωτικό περιβάλλον του θαλασσινού νερού, το monel χρησιμοποιείται για την κατασκευή αξόνων προπέλας στα καράβια.

Το νικέλιο και οι ενώσεις του έχουν γενικά μικρή τοξικότητα στον άνθρωπο. Οι πιο συνηθισμένες αντιδράσεις στις ενώσεις του νικελίου είναι φαγούρα ή δερματίτιδα λόγω επαφής, ειδικά στις γυναίκες, από τη χρήση νικελίου στα φτηνά κοσμήματα, ιδιαίτερα στα σκουλαρίκια. Χρόνια έκθεση στο νικέλιο μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στο αναπνευστικό σύστημα ή τους πνεύμονες. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις έχουν βρεθεί στον εγκέφαλο, στο ήπαρ και τα νεφρά. [46]

#### 1.4.8 Μέταλλα και θαλάσσιοι οργανισμοί.

Τα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον, σε συγκεντρώσεις πάνω από ένα όριο, μπορούν να θεωρηθούν ως ρύποι. Τα μέταλλα με βιολογικό ενδιαφέρον μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- ❖ Ελαφρά μέταλλα όπως Na, K, Ca τα οποία μεταφέρονται κυρίως ως ελεύθερα κατιόντα σε υδατικά διαλύματα.
- ❖ Μέταλλα όπως Fe, Cu, Co, Mg, Zn, τα οποία είναι απαραίτητα στους οργανισμούς σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά μπορεί να είναι τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις.
- ❖ Μέταλλα όπως Hg, Cd, Pb, Se, As, τα οποία δεν απαιτούνται για το μεταβολισμό και είναι τοξικά για τα κύτταρα ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Γενικά, η απορρόφηση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα εξαρτάται από ενεργά συστήματα μεταφοράς σε μερικούς οργανισμούς αλλά γενικά σε φυτά και σε ζώα η μεταφορά γίνεται βαθμιδωτά με παθητική διάλυση, λόγω της απορρόφησης από την επιφάνεια και τη σύνδεση των μετάλλων με δομικά στοιχεία των επιφανειακών κυττάρων. Μια άλλη μορφή εισόδου των μετάλλων στους ζωντανούς οργανισμούς είναι μέσω της πρόσληψης τροφής και στον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιείται. Οι σχετικές διεργασίες ανήκουν στη λεγόμενη «βιοσυγκέντρωση» που διακρίνεται σε βιοσυσώρευση και βιομεγέθυνση.

Ως βιοσυσώρευση ορίζεται η διαδικασία σύμφωνα με την οποία ένας ρύπος συσσωρεύεται στους ιστούς ενός συγκεκριμένου οργανισμού σε υψηλότερη συγκέντρωση από ότι βρίσκεται στο περιβάλλον ή στην τροφή. Ως βιομεγέθυνση ορίζεται η συσώρευση υψηλών συγκεντρώσεων σε έναν οργανισμό διαμέσου της τροφικής αλυσίδας δηλαδή μέσω της κατακράτησης του ρύπου ο οποίος βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο νερό και στην τροφή.

Γενικά τα ψάρια διαθέτουν μηχανισμούς καλής ρύθμισης των βασικών μετάλλων (όπως Cu και Zn) για το μεταβολισμό τους αλλά άλλα για μέταλλα (όπως Cd και Hg) δεν είναι εύκολη η ρύθμιση. Τα περισσότερα ψάρια μπορούν να ρυθμίζουν το ποσό του μετάλλου που περιέχεται στους ιστούς τους μόνο όταν αυτό κυμαίνεται μεταξύ κάποιων ορίων. Το ποσό του μετάλλου που δεν μπορεί να εκκριθεί παραμένει στο σώμα και συνεχώς αυξάνεται η συγκέντρωσή του κατά τη διάρκεια της ζωής του οργανισμού (διεργασία βιοσυσώρευσης).

Οι οργανισμοί που τρέφονται με άλλους οργανισμούς έχουν διατροφή που είναι πλούσια σε στοιχεία που προσυγκεντρώνονται σε παραγωγούς και καταναλωτές κατώτερης τάξης και αν, όπως

συνήθως συμβαίνει, δεν έχουν την ικανότητα να τα αποβάλλουν σε ποσοστό ανάλογο προς τη μεταβολή της βιομάζας τους συγκεντρώνουν σταδιακά μεγαλύτερο φορτίο μετάλλων στον οργανισμό τους. Είναι σημαντικό ότι οι ανώτεροι θηρευτές, όπως και ο άνθρωπος, μπορούν να εκτεθούν σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες από τέτοιες ουσίες μέσω της τροφής του, διότι βρίσκονται στα ανώτατα επίπεδα της τροφικής πυραμίδας (διεργασία βιομεγέθυνσης). [2]

#### Μηχανισμοί πρόσληψης και αποβολής των μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον σε διαλυμένη ή σωματιδιακή μορφή εισέρχονται στους οργανισμούς κυρίως με τους εξής τρόπους :

- ❖ Με την αναπνοή και με τη διαβροχή μέσω των βραγχίων από το νερό.
- ❖ Με την κατάποση μέσω της πρόσληψης τροφής και νερού.
- ❖ Με τη διάλυση και διάχυση μέσω του δέρματος, ιδιαίτερα όταν τα μέταλλα είναι συνδεδεμένα σε σύμπλοκα με μεγάλους οργανικούς υποκαταστάτες. [2]



|Εικόνα 7: Νεκρά ψάρια λόγω ρύπανσης της θάλασσας|

Πηγή : [blog.silive.com/sinotebook/2007/08/whats\\_killing\\_the\\_most\\_importa.html](http://blog.silive.com/sinotebook/2007/08/whats_killing_the_most_importa.html)

#### 1.4.9 Μηχανισμοί της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων

Η τοξικότητα των μετάλλων συχνά έγκειται στην δημιουργία ισχυρών δεσμών και συμπλόκων με κρίσιμες οργανικές ομάδες των ενζύμων π.χ. όπως είναι οι σουλφιδριλομάδες (-SH), οι καρβοξυ (  $-CO_2H$  ) οι αμινομάδες (  $-NH_2$  ) των πρωτεϊνών κ.λπ. Αρκετά μεταλλικά ιόντα όπως του καδμίου, χαλκού, μολύβδου και υδραργύρου προκαλούν παρεμπόδιση διέλευσης των αναγκαίων συστατικών από βιολογικές μεμβράνες και τα τοιχώματα των κυττάρων κ.λπ. [22]

Γενικά, το επίπεδο τοξικότητας και βιοσυσσώρευσης βαρέων μετάλλων ακολουθεί κατά προσέγγιση την ακόλουθη σειρά, με φθίνουσα κατάταξη :



Ανεξάρτητα από το είδος του μετάλλου, οι βασικότεροι μηχανισμοί με τους οποίους τα μέταλλα μπορούν να επηρεάσουν έναν οργανισμό είναι οι εξής:

- ❖ Τροποποιείται η διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών: είτε μειώνεται λόγω συμπίεσης των μεμβρανών εξαιτίας της εισόδου μεταλλικών ιόντων είτε αυξάνεται οπότε και καταστρέφεται η συνέχεια της δομής της μεμβράνης.
- ❖ Αναστέλλεται η δράση και η λειτουργία κάποιων ενζυμικών συστημάτων λόγω συμμετοχής κάποιου άλλου, μη απαραίτητου μετάλλου, στη βασική λειτουργία του ενζύμου με αποτέλεσμα την αδρανοποίηση ή αλλοίωση της δράσης του
- ❖ Λόγω της σημαντικής επίδρασης στα ένζυμα και στη λειτουργία των ορμονών είναι δυνατόν να προκληθούν γενετικές μεταλλάξεις. [2]

#### Παράγοντες που επιδρούν στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων

Οι φυσικοχημικοί (αβιοτικοί) και οι βιολογικοί (βιοτικοί) παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων είναι οι εξής:

##### -Αβιοτικοί παράγοντες

- η αλατότητα
- η θερμοκρασία : Η θερμοκρασία επηρεάζει το μεταβολισμό και την τοξικότητα των ξενοβιοτικών ουσιών και ιδιαίτερα των μετάλλων. Αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την τοξικότητα μετάλλων σε υδρόβια ασπόνδυλα, αλλά τα αποτελέσματα διαφέρουν ανάλογα με το είδος του οργανισμού και του μετάλλου.
- το διαλυμένο οξυγόνο

- το pH: το pH είναι σημαντικός αβιοτικός παράγοντας που προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό την πρόσληψη μετάλλων από τα φυτά σε σχέση με το έδαφος, επηρεάζει τη μετακίνηση των μεταλλικών αλάτων σε εδαφικά στρώματα και στα ιζήματα.
- το φως: Το φως είναι επίσης ένας άλλος παράγοντας, γιατί ορισμένα ένζυμα που επιδρούν κατασταλτικά στην τοξικότητα των μετάλλων επιδεικνύουν αυξομειώσεις μεταξύ των φάσεων φωτός-σκότους στους οργανισμούς. Η μεγαλύτερη δραστηριότητα του μικροσωμικού κυτοχρώματος P450, που είναι το κυριότερο ένζυμο που συμμετέχει σε μηχανισμούς καταστολής της τοξικότητας ξενοβιοτικών, ξεκινά στην σκοτεινή φάση του κύκλου των έμβιων όντων.
- η διαλυτότητα του μετάλλου
- η συγκέντρωση του μετάλλου
- η υψηλή ή χαμηλή οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου: Οι όξινες εναποθέσεις επιταχύνουν την τοξική δράση των μετάλλων στα νερά και ορισμένες φορές μετατρέπουν τα μέταλλα και ενώσεις τους σε περισσότερο τοξικές δομές.

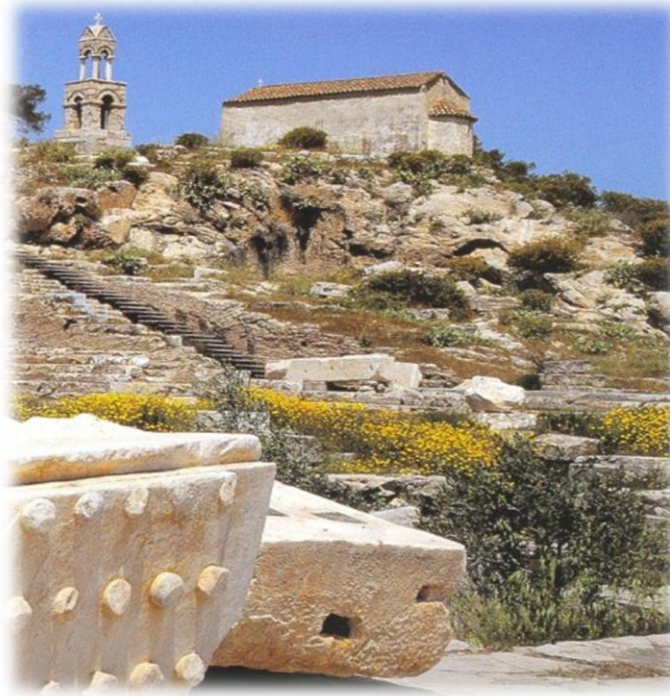
Όλοι αυτοί οι παράγοντες καθώς και η συνύπαρξη άλλων μετάλλων που μπορούν να δρουν «συνεργικά» ή «ανταγωνιστικά» μπορούν να επιδράσουν στη μορφή και στον τρόπο σύμπλεξης των μεταλλικών ιόντων. Στον τρόπο σύμπλεξης επιδρούν βεβαίως και οι διαθέσιμοι ανόργανοι ή οργανικοί υποκαταστάτες. [2]

#### -Βιοτικοί παράγοντες

- Το είδος του οργανισμού.
- Η φυσιολογική κατάσταση και η διατροφή του οργανισμού.
- Η φάση του βιολογικού κύκλου.
- Η ηλικία και το φύλο.
- Το μέγεθος του οργανισμού.
- Ο εθισμός και οι γενετικές μεταβολές που αυξάνουν την αντοχή ορισμένων οργανισμών.
- Το είδος του ιστού που δέχεται την επίδραση και το είδος του μετάλλου.
- Η ποιότητα και η ποσότητα της τροφής.

Ο μεταβολικός ρυθμός των ατόμων (συχνά επηρεαζόμενος από την εξωτερική θερμοκρασία). [2]

## 1.5 Περιοχή ελευσίνας



Εικόνα 8: Λόφος Αρχαιοτήτων

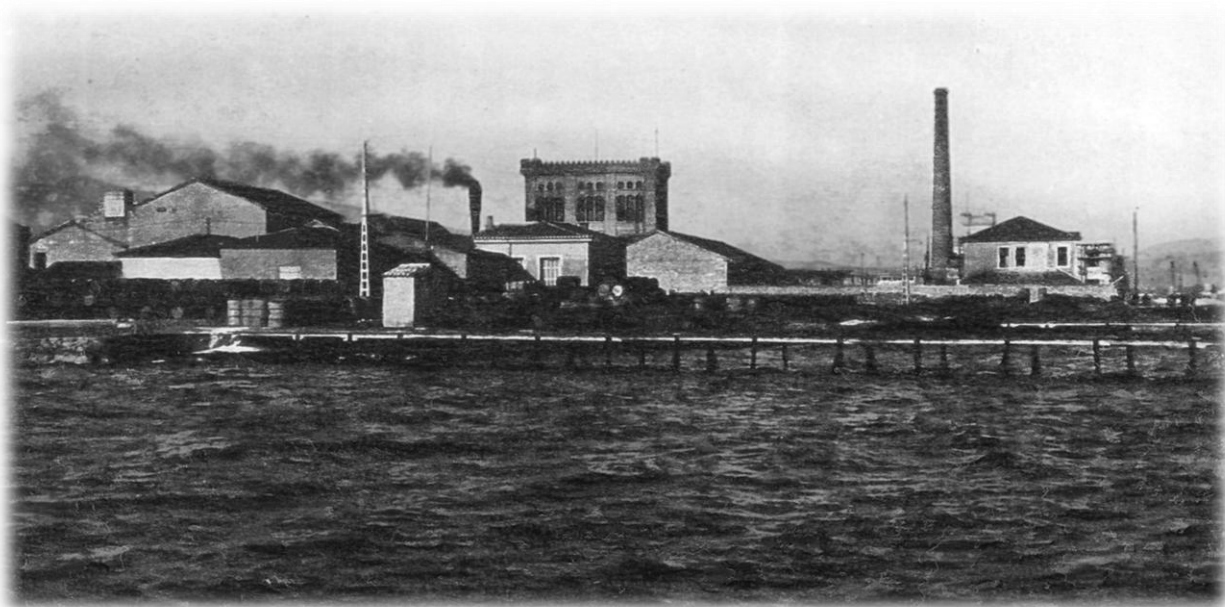
Πηγή : [www.elefsina.gr](http://www.elefsina.gr)

### 1.5.1 Σύντομο Ιστορικό

Η Ελευσίνα, μια πόλη με πληθυσμό 30.000 κατοίκων και σε απόσταση 20 χλμ από την Αθήνα, είναι γνωστή για την αρχαία αλλά και τη σύγχρονη βιομηχανική της ιστορία.

Στην αρχαιότητα υπήρξε για 2000 χρόνια (1600 πχ - 400 μχ) μια από τις πέντε ιερές πόλεις με τα Ελευσίνια Μυστήρια να προσελκύουν προσκυνητές από όλο τον τότε γνωστό κόσμο. Το όνομα της πόλης γίνεται τρανότερο χάρη στον μεγάλο τραγικό ποιητή Αισχύλο. Ακολούθησαν 14 αιώνες στη διάρκεια των οποίων η Ελευσίνα περιέπεσε σε αφάνεια.

Το 1827 μετά την απελευθέρωση από την Τουρκική κατοχή και τη δημιουργία του πρώτου Ελληνικού κράτους, η Ελευσίνα ήταν μία μικρή πόλη των 250 κατοίκων, αρβανίτικης καταγωγής. Τη δεκαετία του 1860 η Ελευσίνα άρχισε να αλλάζει όψη με την ανέγερση νέων κατοικιών και με την εγκατάσταση σ' αυτή περιστασιακών εμπορών. Την αργόσυρτη πορεία της επιτάχυναν η κατασκευή της σιδηροδρομικής γραμμής (1884) και η τομή του Ισθμού της Κορίνθου. Καθοριστική είναι η δεκαετία του 1880, όπου αρχίζει η βιομηχανική ανάπτυξη. Το 1875 Ιδρύεται το Σαπωνοποιείο Χαριλάου, το 1902 η βιομηχανία τσιμέντου Τιτάν, το 1906 και 1922 τα οινόπνευματοποιεία Βότρυς και Κρόνος αντίστοιχα.



Εικόνα 9: Οινοπνευματοποιεία Κρόνος (1922)



Εικόνα 10: Εργοστάσιο Τιτάν από θάλασσα (1902)

Πηγή : [www.elefsina.gr](http://www.elefsina.gr)

Το 1877 πραγματοποιείται η έγκριση του "διαγράμματος ρυμοτομίας της κωμοπόλεως Ελευσίνας" και το 1914 ιδρύεται το Λιμενικό Ταμείο. Το 1922, 2000 πρόσφυγες από την Μικρά Ασία φθάνουν καταδιωγμένοι στην Ελευσίνα, διπλασιάζοντας τον πληθυσμό της. Το 1923 γίνεται η πρώτη συζήτηση στο Κοινοτικό Συμβούλιο για την εγκατάσταση ηλεκτρικών λαμπτήρων φωτισμού σε δρόμους και πλατείες ενώ το 1924 τοποθετείται το ρολόι στο λόφο των Αρχαιοτήτων. Το 1936 δημιουργείται το στρατιωτικό αεροδρόμιο και το 1943 η Κοινότητα της Ελευσίνας γίνεται Δήμος. Τον Απρίλιο του 1941 αρχίζει η Γερμανική κατοχή. Το αεροδρόμιο καταλαμβάνεται από τους Γερμανούς. Στην πόλη περιπολούν Ιταλοί στρατιώτες. Από τον Οκτώβριο του 1941 αρχίζουν οι θάνατοι από την "νόσο της πείνης".

Στη διάρκεια της γερμανικής κατοχής (1941-1945) αναπτύχθηκε ισχυρή αντίσταση μέσα στην πόλη, στα εργοστάσια και το στρατιωτικό αεροδρόμιο. Η οργάνωση του Ε. Α. Μ. με προμήθεια ιματισμού, υπόδησης, τροφίμων αλλά και με πληροφορίες για τις κινήσεις του εχθρού, προσέφερε πολύτιμη βοήθεια στο λαό αλλά και στα ένοπλα αντάρτικα τμήματα. Μετά τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο ήρθαν στην πόλη εργαζόμενοι από όλα τα μέρη της Ελλάδας για να εργαστούν στις βιομηχανίες της περιοχής.

Η βιομηχανική δραστηριότητα όμως αναπτύχθηκε άναρχα πάνω στις αρχαιότητες και δίπλα στην περιοχή κατοικίας. Η ρύπανση του περιβάλλοντος πήρε μεγάλες διαστάσεις.

Στον 21ο αιώνα, την εποχή της βιώσιμης ανάπτυξης, η αρχαιολογική ιστορία και η πρόσφατη βιομηχανική διαμορφώνουν την εικόνα της σύγχρονης Ελευσίνας. Η ρύπανση χάρη και στους αγώνες των πολιτών έχει μειωθεί. Ο Δήμος αγωνίζεται να ανακτήσει τις ανενεργά εργοστάσια, όπου θα στεγαστεί η σύγχρονη βιομηχανική και τεχνολογική ιστορία.

Η Ελευσίνα πλέον έχει βραβευθεί για τις πολεοδομικές αναπλάσεις και τις επιδόσεις της στην οικολογία και την ανακύκλωση.



Εικόνα 11: Η Πόλη της Ελευσίνας

Πηγή : [www.greekscapes.gr](http://www.greekscapes.gr)

Τα Αισχύλεια, προς τιμή του Αισχύλου, από το 1975 είναι η κορυφαία πολιτιστική εκδήλωση της Ελευσίνας και πραγματοποιείται τον Σεπτέμβριο, την ίδια περίοδο που κατά την Αρχαιότητα πραγματοποιούνταν τα Ελευσίνια Μυστήρια. [11]

### **1.5.2 Πηγές ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή της Ελευσίνας**

Σύμφωνα με τεχνική έκθεση του ΠΕΡΠΑ (1989) το Θριάσιο Πεδίο παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές (α) βιομηχανικής συγκέντρωσης , (β) κατανάλωσης καυσίμου , και (γ) ρύπανσης που οφείλεται στην παραγωγική διαδικασία. Στην ίδια έκθεση αναφέρεται ότι : (α) από τις 80 βιομηχανίες της Αττικής με κατανάλωση καυσίμου πάνω από 1000 τόνους μαζούτ το χρόνο , οι 20 βρίσκονται στο Θ.Π. και η κατανάλωση είναι το 52,3 % του συνόλου στην Αττική (συγκεκριμένα στο Θ.Π. η κατανάλωση μαζούτ είναι 376.350 τόνοι ετησίως και σε όλη την Αττική 719.080 τόνοι) και (β) στο Θριάσιο Πεδίο

λειτουργούν 46 βιομηχανίες, που ρυπαίνουν με την παραγωγική τους διαδικασία (από το σύνολο των 670 μονάδων) .

Στο Θριάσιο Πεδίο λειτουργούν μερικές από τις μεγαλύτερες βιομηχανίες της χώρας , όπως :

-2 διυλιστήρια πετρελαίου (ΕΛ.Δ.Α. , ΠΕΤΡΟΛΑ)

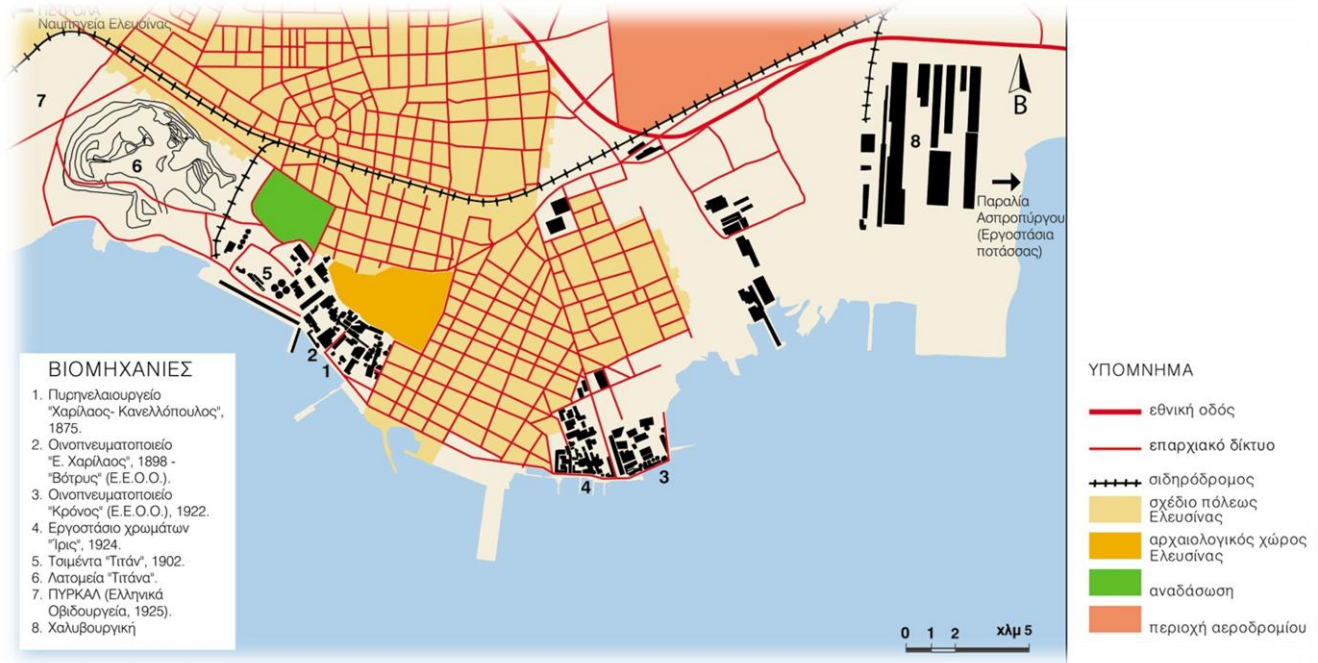
-2 χαλυβουργεία (ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑ , ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗ)

-2 τσιμεντοβιομηχανίες (ΤΙΤΑΝ , ΧΑΛΥΨ)

-1 βιομηχανία πυρομαχικών (ΠΥΡΚΑΛ)

Επίσης υπάρχουν εγκαταστάσεις αποθήκευσης και διακίνησης προϊόντων πετρελαίου, 3 μονάδες αναγέννησης ορυκτελαίων, μία χαρτοβιομηχανία, πολλές χημικές βιομηχανίες, βιομηχανίες και βιοτεχνίες πλαστικών-ελαστικών , λατομεία και πολλές μικρότερες μονάδες.

Σύμφωνα με μελέτη του Αναπτυξιακού Συνδέσμου (στοιχεία 2001) στο Θριάσιο Πεδίο λειτουργούν περί τις **2200** επαγγελματικές εγκαταστάσεις (συμπεριλαμβάνονται βιομηχανίες και βιοτεχνίες). [12]Τεράστια ζημιά προκλήθηκε στον Κόλπο Ελευσίνας την 20/ετία 1960-1980 με τη διοχέτευση στη θάλασσα ακατέργαστων τοξικών αποβλήτων της Χαλυβουργικής (αμμωνιακό υγρό κωκερίας με φαινόλες και κυάνιο), οργανικού φορτίου (βυνάσας) 2 οιοπνευματοποιείων (Κρόνος , Βότρυς) και λαδιών των 2 Διυλιστηρίων%. Μεγάλη συμβολή είχε επίσης και ο Κεντρικός Αποχετευτικός Αγωγός (Κ.Α.Α.) μιας και είχε υπολογιστεί ότι το 20% των λυμάτων και αποβλήτων απ' αυτόν έφταναν στον κόλπο Ελευσίνας. Ο Κ.Α.Α. από το Νοέμβριο του 1994 δεν εκβάλλει στο Κερασίι αλλά με άλλο αγωγό τα υγρά στέλνονται στην Ψυττάλεια για πρωτοβάθμιο καθαρισμό (μείωση ρυπαντικού φορτίου κατά 35%) και δευτεροβάθμιο - βιολογικό καθαρισμό από το καλοκαίρι του 2004 (συνολική μείωση ρυπαντικού φορτίου κατά 93%).



Εικόνα 12: Βιομηχανίες στην πόλη της Ελευσίνας

Πηγή : [www.greekscapes.gr/](http://www.greekscapes.gr/)

### **Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του Κόλπου Ελευσίνας σήμερα είναι:**

- Οι διάφορες βιομηχανίες του Θριασίου Πεδίου , που διαθέτουν τα απόβλητά τους στη θάλασσα.
- Ρέμα Αγίου Γεωργίου (Βυρσοδεψεία , Βιοχαρτική , Βιασφάλτ)
- Ναυπηγεία , διαλυτήρια πλοίων , παροπλισμένα πλοία , κινούμενα πλοία (τα τελευταία χρόνια έχουν αυξηθεί κατακόρυφα τα διακινούμενα φορτία στο λιμάνι Ελευσίνας)
- Αιωρούμενα σωματίδια (ατμοσφαιρικά).
- Χωματερή Άνω Λιοσίων (στραγγίσματα). [12]

Η βιομηχανία ρυπαίνει το έδαφος και υπέδαφος με βαριά και τοξικά μέταλλα , με οργανικές τοξικές ουσίες και με πετρελαιοειδή.Συγκεκριμένα :

Διάφορες μεταλλουργικές μονάδες καθώς και μονάδες ανάκτησης μολύβδου από μπαταρίες με τις αποθέσεις τους έχουν ρυπάνει το έδαφος με αποτέλεσμα αυτό να παρουσιάζει συγκεντρώσεις Pb, Cd και Zn κατά 2-20 φορές μεγαλύτερες από αυτές που παρατηρούνται σε μη ρυπασμένες περιοχές.

Το διυλιστήριο ΠΕΤΡΟΛΑ έχει ρυπάνει το έδαφος σε βάθος 1,5m και κατά μήκος ενός άξονα 6Km από την ακτή είναι σοβαρά ρυπασμένο με υδρογονάνθρακες. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις υπερβαίνουν κατά 100 φορές τις συγκεντρώσεις υποβάθρου της περιοχής.

Το διυλιστήριο ΕΛΔΑ έχει ρυπάνει με τρεις (3) κηλίδες πετρελαίου το υπέδαφος. Η πρώτη με έκταση 427 στρέμ. περιέχει κηροζίνη και ντίζελ και προκαλεί αναβλύσεις στη Λίμνη Κουμουνδούρου. Η δεύτερη και η τρίτη κηλίδα 5,9 και 1,9 στρεμ. Αντίστοιχα περιέχουν κυρίως κηροζίνη και μαζούτ. Το υπέδαφος των ΕΛΔΑ έχει ρυπανθεί σε βάθος μέχρι και 11m. *(Πάντως σε ημερίδα των ΕΛ.Δ.Α. το Φεβρουάριο του 2000 ανακοινώθηκε ότι οι μεγαλύτερες ποσότητες πετρελαιοειδών έχουν ήδη αντληθεί και εφαρμόζεται πρόγραμμα ελέγχου των διαρροών).*

Η αποθήκευση από τη ΔΕΗ σημαντικών ποσοτήτων κλοφέν (PCB's) στον Ασπρόπυργο και στη Μάνδρα κατά τρόπο που δεν εξασφαλίζει προστασία μάλλον έχει οδηγήσει σε σχετική ρύπανση του εδάφους. [12]

Η χωματερή Άνω Λιοσίων απέχει 6Km από τη θάλασσα, 4,5Km από το κέντρο του Ασπροπύργου και 1Km από τα Νεόκτιστα Ασπροπύργου. Στη χωματερή διατίθενται σήμερα περισσότερα από 1 εκατ. τόνοι αστικών απορριμμάτων το χρόνο. Διατίθενται επίσης 23.000 τόνοι στερεά βιομηχανικά απόβλητα το χρόνο εκ των οποίων οι 4.500 τόνοι είναι τοξικά , οι 8.500 τόνοι πετρελαιοειδή και οι υπόλοιποι 10.000 τόνοι μη τοξικά. Συνέπειες της λειτουργίας της χωματερής είναι οι παρακάτω:

Έχει ρυπανθεί σε απόσταση 1Km νοτιοδυτικά της χωματερής ο υδροφόρος ορίζοντας (αμμωνιακά και νιτρικά ιόντα, οργανικές ουσίες, ασβέστιο, μαγνήσιο, κάδμιο, χρώμιο, χαλκός, μόλυβδος, ψευδάργυρος, νικέλιο). Ένα μέρος των στραγγισμάτων (που παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις BOD, COD και βαρέων μετάλλων - μετρήσεις Σ.ΕΛΕ.Ρ.) με βροχές καταλήγουν στο ρέμα Αγ. Γεωργίου και από κει στη θάλασσα. Επίσης εκλύονται έντονες οσμές και υπάρχουν συχνά αυταναφλέξεις, ενώ η περιοχή πλήττεται από τη μεγάλη κυκλοφορία απορριμματοφόρων και συνεπώς ατμοσφαιρικών ρύπων. [12]

## 1.6 Παράμετροι ελέγχου ρύπανσης



Εικόνα 13: Εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας του ΕΜΠ

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε ένας αριθμός παραμέτρων προκειμένου να βγουν κάποια συμπεράσματα για τα επίπεδα ρύπανσης της θαλάσσιας περιοχής της Ελευσίνας. Ακολουθούν τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των παραμέτρων αυτών:

### 1.6.1 Θερμοκρασία

Η παράμετρος αυτή λαμβάνεται υπόψη τόσο στη διαχείριση υγρών αποβλήτων όσο και σε περιβαλλοντικές μελέτες διότι έχει καθοριστικό ρόλο σε όλες τις αντιδράσεις και στα διάφορα φυσικά φαινόμενα.

Όπως και στην ηπειρωτική χώρα και τα φυσικά νερά, έτσι και στους ωκεανούς εμφανίζονται εποχιακές διακυμάνσεις θερμοκρασίας που είναι όμως πολύ μικρότερες. Αυτό οφείλεται στη συνεχή κυκλοφορία του νερού στους ωκεανούς και στην υψηλή θερμοχωρητικότητα του θαλάσσιου νερού.

Η θερμοκρασία στους ωκεανούς κατανέμεται σε διάφορα στρώματα ανάλογα με το βάθος, όπως ακριβώς συμβαίνει και στην ατμόσφαιρα.

Η επιφανειακή στιβάδα του νερού των ωκεανών είναι σχετικά θερμή, ενώ ένα μεγάλο στρώμα κάτω από αυτήν είναι σχετικά ψυχρό. Ανάμεσα στα δύο αυτά στρώματα που έχουν μια σταθερή θερμοκρασία υπάρχει ένα ενδιάμεσο που ονομάζεται <<θερμοκλινές>>. Έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από 3 στρώματα. [3]

Η θερμοκρασία των επιφανειακών νερών μπορεί να παρουσιάζει φυσική ημερήσια και εποχιακή διακύμανση λόγω των καιρικών συνθηκών, που όμως δεν επηρεάζουν την ποιότητα του νερού και της υδρόβιας ζωής. Μεγάλες και απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας παρατηρούνται:

- ❖ Από τη διάθεση θερμών βιομηχανικών αποβλήτων.
- ❖ Από μεγάλους όγκους θερμών νερών ψύξης που προέρχονται από θερμικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Στις περιπτώσεις που εισάγονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μεγάλες ποσότητες αποβλήτων υψηλής θερμοκρασίας, τότε ενδέχεται να εμφανισθεί το φαινόμενο της θερμικής ρύπανσης του θαλάσσιου νερού.

Για τη μελέτη της επίδρασης των θερμών αποβλήτων απαιτείται παράλληλα η γνώση των μετεωρολογικών, υδροδυναμικών και υδροχημικών χαρακτηριστικών του θαλάσσιου αποδέκτη, αφού οι παράμετροι αυτές επηρεάζουν τόσο την έκταση της περιοχής όσο και το χρόνο επίδρασης.

Γενικά, οι περισσότερες χημικές και βιοχημικές δράσεις έχουν ενέργεια ενεργοποίησης μέχρι 100 KJ/mol. Συνεπώς μία αύξηση της θερμοκρασίας του θαλάσσιου ύδατος κατά 5 °C, επιταχύνει τις αντιδράσεις αυτές κατά δύο ή περισσότερες φορές. Ένα ακόμη αποτέλεσμα της θερμικής ρύπανσης είναι η μείωση της διαλυτότητας των αερίων στο θαλάσσιο νερό, γεγονός που επηρεάζει τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου σε αυτό. Πιο συγκεκριμένα, το επιφανειακό θερμότερο στρώμα που δημιουργείται, παραμένει στην επιφάνεια ως ελαφρύτερο), με αποτέλεσμα να έχει μικρότερη ικανότητα διάλυσης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και επιπλέον, εμποδίζεται η μεταφορά διαλυμένου οξυγόνου στα κατώτερα στρώματα θαλάσσιου νερού. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες του νερού οδηγούν σε υπερβολική αύξηση θερμοφίλων βακτηρίων τα οποία καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες διαλυμένου οξυγόνου, συνεισφέροντας έτσι στην περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου. [2]

### 1.6.2 pH (Ενεργός οξύτης)

Οι φυσιολογικές τιμές pH στο θαλάσσιο νερό κυμαίνονται σε ένα μικρό εύρος τιμών από 7 έως 8.5 ενώ το pH στα γλυκά νερά εμφανίζει μεγάλο εύρος μεταβολής και κυμαίνεται από 4-11. Η σταθερότητα αυτή βοηθά στο να εξασφαλιστεί ένα σταθερό περιβάλλον για την ανάπτυξη της θαλάσσιας ζωής.

Το pH παίζει σπουδαίο ρόλο στο θαλάσσιο οικοσύστημα γιατί καθορίζει τη διαλυτότητα και τη χημική μορφή των περισσοτέρων ουσιών που βρίσκονται σ' αυτό. Η μείωση ή η αύξηση του pH είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη φωτοσύνθεση και την αναπνοή των οργανισμών του θαλάσσιου οικοσυστήματος και επομένως σχετίζεται με την παραγωγικότητα της βιομάζας. Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι φυσιολογικές τιμές pH για το θαλάσσιο νερό κυμαίνονται από 7 - 8.5, ενώ στο επιφανειακό στρώμα οι τιμές κυμαίνονται από 8 - 8,3. Η τιμή pH εξαρτάται από τη μερική πίεση του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, τη θερμοκρασία και την αλατότητα του νερού. [2]

### 1.6.3 Διαλυμένο οξυγόνο

Το διαλυμένο οξυγόνο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στους ωκεανούς και κυρίως στις βιολογικές δραστηριότητες, όπως η φωτοσύνθεση και η αναπνοή των περισσότερων ζώντων οργανισμών. Η παραγωγή και ανάπτυξη φυτών με τη φωτοσύνθεση, στις θάλασσες, είναι τεράστιας σημασίας όχι μόνο γιατί συμβάλλει στη διατήρηση της θαλάσσιας τροφικής αλυσίδας, αλλά και επειδή παράγει ισοδύναμες ποσότητες οξυγόνου που μπορούν να μεταφερθούν στην ατμόσφαιρα, συμβάλλοντας έτσι στην διατήρηση της ζωής στις ηπείρους.

Στην μεταβολή της κατανομής του διαλυμένου οξυγόνου συντελούν επίσης και πολυάριθμες ανθρωπογενείς δραστηριότητες στις θάλασσες, όπως αλλαγές στη δομή των παράκτιων περιοχών, στην ποσότητα και ποιότητα των νερών που καταλήγουν με τους ποταμούς στις θάλασσες, καθώς και η εισαγωγή ξένων και συχνά επικίνδυνων ενώσεων από τους ποταμούς και την ατμόσφαιρα, ή απευθείας από την ξηρά ή τα πλοία.

Γενικά τα επιφανειακά νερά περιέχουν περισσότερο οξυγόνο απ' ότι τα βαθιά, λόγω της εναλλαγής με τον αέρα. [3]

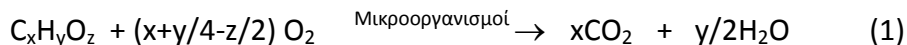
### 1.6.4 Χρώμα

Το φυσικό χρώμα κάθε υδάτινου αποδέκτη οφείλεται σε κολλοειδή συστατικά και διαλυμένες ουσίες φυσικής προέλευσης που περιέχονται στα ύδατα. Στις περιπτώσεις απόρριψης αποβλήτων με έντονο χρωματισμό ενδέχεται να επέλθει αλλοίωση του φυσικού χρώματος των υδάτων, της οποίας η έκταση και ο χρόνος διατήρησης εξαρτάται από τις ποσότητες και το ρυπαντικό φορτίο των απορριπτόμενων αποβλήτων. Η εμφάνιση του έντονου χρωματισμού στα θαλάσσια ύδατα είναι έμμεσος δείκτης ρύπανσης. Μονάδα μέτρησης του χρώματος το Hazen Unit (HU ή HZ). [2]

### 1.6.5 BOD (Biochemical Oxygen Demand)

Η διοχέτευση λυμάτων ή γενικότερα αποβλήτων με οργανικό φορτίο σε έναν υδάτινο αποδέκτη έχει σαν επίπτωση την κατανάλωση του οξυγόνου το οποίο βρίσκεται διαλυμένο στα νερά του αποδέκτη λόγω βιοαποδόμησης των οργανικών ουσιών των αποβλήτων από τους μικροοργανισμούς, (APHA-AWWA-WEF, 1998, 5210 B).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



(απλές οργανικές ενώσεις) και επιπλέον :



(αζωτούχες οργανικές ενώσεις)

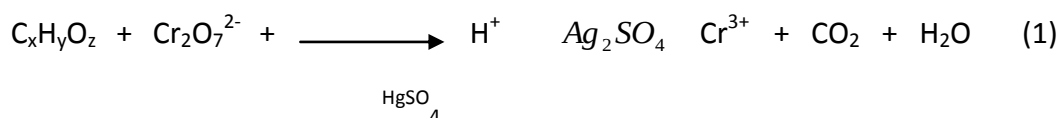
Μέτρο εκτίμησης του βιοαποδομήσιμου οργανικού φορτίου είναι το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand - BOD). Ως BOD ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται από μικροοργανισμούς για την αποδόμηση μέσω βιο-οξείδωσης, των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα ή στο νερό απουσία φωτός και σε θερμοκρασία 20°C. Η βιοχημική οξείδωση είναι βραδεία και σε χρόνο 20 ημερών έχει οξειδωθεί το 95-99% της οργανικής ύλης των λυμάτων. Δεδομένου ότι ο χρόνος αυτός είναι πολύ μεγάλος, συνήθως μετράται το BOD των πρώτων 5 ημερών ( BOD<sub>5</sub> ) όπου έχει διασπαστεί το 70-80% των οργανικών ενώσεων που περιέχουν μόνο C, H, O (αντίδραση 1), ενώ δεν έχει αρχίσει ακόμη η νιτροποίηση των αζωτούχων οργανικών ενώσεων (αντίδραση 2).

Το BOD είναι από τους συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους δείκτες ποιότητας των υδάτων και των αποβλήτων. Η τιμή του επηρεάζεται από το είδος των οργανικών συστατικών των λυμάτων γιατί κατά κανόνα κάποιο μεγαλύτερο ή μικρότερο κλάσμα τους δεν είναι βιοαποδομήσιμο. Η σημασία του BOD έγκειται στο ότι αποτελεί μέτρο της κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση της οργανικής ύλης που είναι το κυριότερο ρυπαντικό αποτέλεσμα των αποβλήτων στους αποδέκτες. Είναι όμως προσδιορισμός ιδιαίτερα ευαίσθητος. Η παρουσία τοξικών ουσιών ( π.χ. βαρέων μετάλλων ) καταστρέφει το σύνολο ή μέρος των μικροοργανισμών και παρεμποδίζει τον παραπάνω προσδιορισμό. Στο καθαρό νερό η τιμή του BOD<sub>5</sub> είναι 1ppm. Όταν η τιμή του BOD<sub>5</sub> προσεγγίζει τα 5ppm, το νερό έχει ρυπανθεί. Τα

ακατέργαστα λύματα μιας πόλης έχουν συνήθως τιμές BOD<sub>5</sub> 100 - 400mg/l . Στα βιομηχανικά απόβλητα οι τιμές του BOD<sub>5</sub> μπορεί και να ξεπερνούν τα 10.000mg/l.

#### 1.6.6 COD (Chemical Oxygen Demand)

Ως COD ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση όλων των οργανικών ενώσεων που περιέχονται σ' ένα δείγμα με προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου (συνήθως K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) σε ισχυρά όξινο περιβάλλον το οποίο επιτυγχάνεται με προθήκη θειικού οξέος (APHA-AWWA-WEF, 1998 - 5220 C).



Το COD αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενο μέτρο του οργανικού φορτίου των λυμάτων. Έχει το πλεονέκτημα της ταχύτητας και επιπλέον, προσδιορίζει τόσο τη βιοαποδομήσιμη όσο και τη μη βιοαποδομήσιμη οργανική ύλη. Έχει ιδιαίτερη αξία για τα απόβλητα που περιέχουν τοξικές ουσίες οι οποίες θανατώνουν τους μικροοργανισμούς και παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό του BOD. Στην περίπτωση αυτή, πρέπει να ελέγχεται η συγκέντρωση ανόργανων ενώσεων που επίσης μπορεί να οξειδωθούν, ώστε να εξαγονται ορθά αποτελέσματα. Περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται στην ανάλυση της μεθόδου στη συνέχεια.

#### 1.6.7 Αιωρούμενα στερεά TSS (Total Suspended Solids)

Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από οργανικές και ανόργανες ενώσεις, έχουν μικρό μέγεθος ( $\geq 10^{-3}$  mm), δεν καθιζάνουν και έχουν την ιδιότητα να ροφούν στην επιφάνεια τους διαλυτές ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Η παρουσία τους στα ύδατα οδηγεί στη δημιουργία θολότητας η οποία εκτρέπει ή απορροφά το ηλιακό φως. Συνέπεια του γεγονότος αυτού, πέρα από την αισθητική υποβάθμιση του νερού, είναι η παρεμπόδιση της διέλευσης του ηλιακού φωτός και ο περιορισμός της διεργασίας της φωτοσύνθεσης και ανάπτυξης του φυτοπλαγκτόν (αυτότροφων φυτών). Επιπλέον, τα αιωρούμενα σωματίδια ενδέχεται να επηρεάσουν τη μεταφορά αερίων όπως του οξυγόνου, από την ατμόσφαιρα στο νερό, με αποτέλεσμα τη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Ακόμη, έχουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά άλλων ρύπων οι οποίοι μπορεί να βρίσκονται συνδεδεμένοι σε αυτά όπως μέταλλα.

Η θολερότητα προκαλείται είτε από φυσικά αίτια (διάβρωση πετρωμάτων και εδαφών, αποσύνθεση νεκρών οργανισμών κ.λπ.) είτε από τα κolloειδή και λεπτόκοκκα αιωρούμενα στερεά που περιέχονται σε απόβλητα που καταλήγουν στη θάλασσα. Η μεγάλη θολερότητα αποβάλλει από το οικοσύστημα τα είδη που έχουν αυξημένες ανάγκες φωτός. Ο βαθμός θολερότητας των νερών συνήθως λαμβάνεται ως ενδεικτικό μέτρο εκτίμησης του βαθμού της ρύπανσης με τρεις όμως επιφυλάξεις:

- ❖ Είναι δυνατόν η θολερότητα να προέρχεται από τη μικρή παρουσία κάποιου αδρανούς υλικού, το οποίο όμως μπορεί να είναι αβλαβές για το θαλάσσιο οικοσύστημα.
- ❖ Η έλλειψη θολερότητας δεν σημαίνει αποκλειστικά έλλειψη ρύπανσης, γιατί και το διαυγέστερο νερό μπορεί να είναι ρυπασμένο από ουσίες, που δεν προκαλούν θολερότητα.
- ❖ Έντονος κυματισμός μπορεί να αυξήσει την θολερότητα ιδιαίτερα σε παράκτια ύδατα μικρού βάθους διότι ευνοεί την απομάκρυνση ελαφρών καθιζανόντων στερεών από τον πυθμένα και την επαναιώρησή τους στην υπερκείμενη μάζα θαλάσσιου νερού. [2]

#### 1.6.8 Ολικά και πτητικά στερεά - TS (Total solids)

Η παράμετρος αυτή αναφέρεται στο σύνολο των στερεών ουσιών που υπάρχουν σ'ένα δείγμα νερού. Για το σκοπό αυτό ορισμένος όγκος του δείγματος, όπως έχει, εξατμίζεται σε προζυγισμένη κάψα λευκόχρυσου σε θερμοκρασία 102-105 °C. Η εξάτμιση γίνεται συνήθως σε ατμόλουτρο. Η διαφορά βάρους της κάψας, μετά την ξήρανση, αντιστοιχεί στο σύνολο των στερεών ουσιών. Ο προσδιορισμός των ολικών στερεών επηρεάζεται από την παρουσία υγροσκοπικών αλάτων, για το λόγο αυτό λαμβάνονται προφυλάξεις για την ξήρανση και τη ζύγιση. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/l δείγματος.

Αν πυρώσουμε την κάψα στους 550 ± 50 °C για 1 ώρα διαχωρίζουμε τα ολικά σε πτητικά και ανόργανα. Η διαδικασία αυτή παρουσιάζει ενδιαφέρον στον έλεγχο των βιομηχανικών αποβλήτων [5]. Η μέτρηση των ολικών στερεών παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το επίπεδο επιβάρυνσης που έχει υποστεί ο υδατικός αποδέκτης [30]

#### 1.6.9 Ολικά διαλυμένα στερεά - TDS (Total dissolved solids)

Τα διαλυμένα στερεά οφείλονται στην παρουσία κυρίως ευδιάλυτων ανόργανων αλάτων όπως των αλκαλίων, τα χλωριούχα, θειικά, νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνιακά κ.λπ. [30] Ο προσδιορισμός των διαλυμένων στερεών (TDS) γίνεται σε δείγμα το οποίο έχει διηθηθεί σε φίλτρο 0.45 μm, έτσι ώστε να απομακρυνθούν όλα τα αδιάλυτα στερεά υλικά. Το διήθημα εξατμίζεται σε προζυγισμένη κάψα λευκόχρυσου σε θερμοκρασία 102-205 °C. Η εξάτμιση γίνεται σε ατμόλουτρο. Η διαφορά βάρους της κάψας μετά και την ξήρανση στους 180 °C αντιστοιχεί στο σύνολο των διαλυμένων στερεών. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/l δείγματος.

Η παράμετρος χρησιμοποιείται, κυρίως, στην αξιολόγηση της ποιότητας του πόσιμου νερού με ανώτατη επιτρεπτή τιμή 1500mg/l. Συνήθως, όμως, οι τιμές του ποσίμου νερού κυμαίνονται στα 300-400mg/l. [5]

#### 1.6.10 Υπολειμματικό Χλώριο

Τιμές υπολειμματικού χλωρίου που ξεπερνούν το ανώτατο όριο (0,7 mg/L για υγρά απόβλητα στον Σαρωνικό κόλπο) υποδηλώνουν ότι τα ύδατα είναι επιβαρυμένα από το χλωριωμένο νερό ψύξης που χρησιμοποιούν τα διυλιστήρια.

#### 1.6.11 Φαινόλες

Οι φαινόλες και οι φαινολικές ουσίες είναι αρωματικές υδροξυ - ενώσεις που ταξινομούνται ως μονοϋδρικές (π.χ., φαινόλη, κρεσόλες [methylphenols], ξυλενόλες [dimethylphenols]), διυδρικές (π.χ., [odihydroxybenzenes], ριζορσινόλες [μ -μ-dihydroxybenzenes]) ή πολυυδρικές (με τρεις ή περισσότερες υδροξύ ομάδες), ανάλογα με τον αριθμό ομάδων υδροξυλίου που συνδέονται με το αρωματικό βενζολικό δακτύλιο.

Λόγω του γεγονότος ότι η φαινόλη αντιδρά εύκολα με το χλώριο, στα ύδατα συνυπάρχουν τόσο φαινόλες όσο και χλωροφαινόλες. Εστιάζοντας στην απορρόφηση και τη διανομή φαινολών μέσω του πόσιμου νερού, η απορρόφηση φαινολών και η διανομή στον οργανισμό είναι γρήγορη και πλήρης και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στους ιστούς, στο ήπαρ και τους νεφρούς. Επίσης, μπορεί να προκαλέσει βλάβες του νευρικού συστήματος. Η φαινόλη δεν έχει ταξινομηθεί ως καρκινογόνος, εντούτοις έχει αποδειχθεί ως γενετοξική σε υψηλές δόσεις.

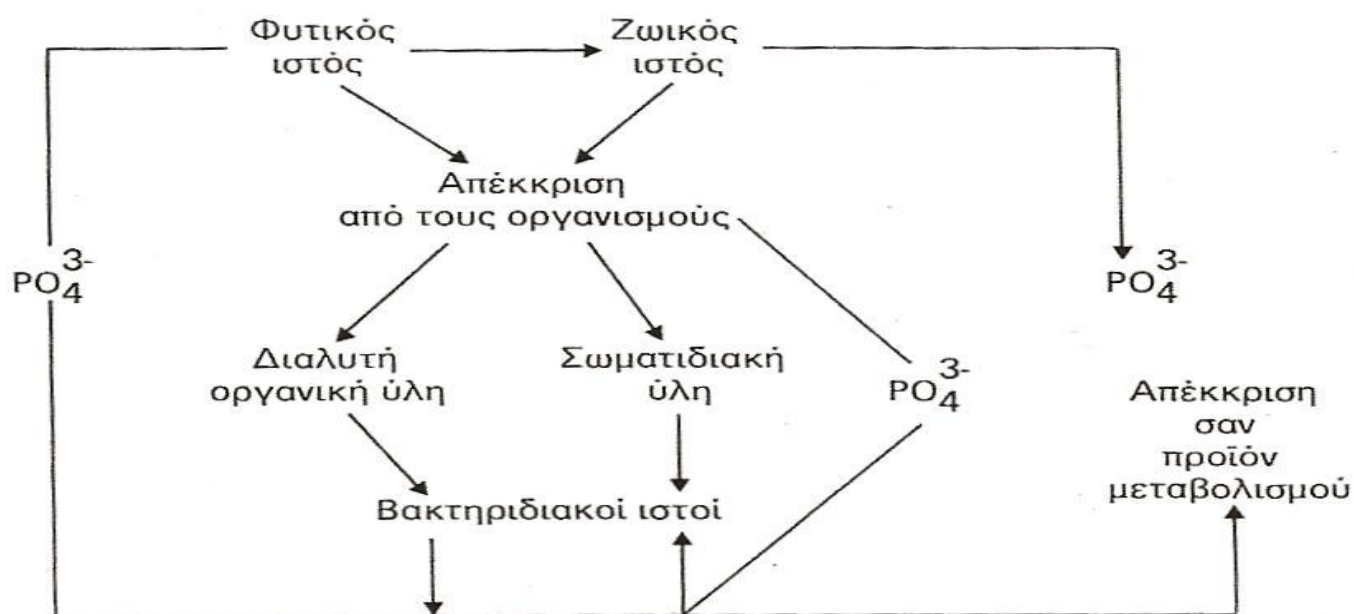
Οι σημαντικότερες πηγές φαινολών είναι τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα και τα αστικά λύματα. Τα επιφανειακά ύδατα ρυπαίνονται επίσης και από φαινόλες που προκύπτουν από την αποσύνθεση της υδρόβιας βλάστησης. Είναι σχετικά υδροδιαλυτές χαμηλής πτητικότητας. Η μέση ημιζωή των φαινολών στο νερό είναι 55 ώρες. Η τοξικότητα των φαινολικών ενώσεων ποικίλλει ευρέως και εξαρτάται από τον οργανισμό που εκτίθεται, το διαλυμένο οξυγόνο, και τη θερμοκρασία του ύδατος.

Οι φαινόλες, στο θαλάσσιο οικοσύστημα παρουσιάζονται τοξικές για τα βακτήρια και τους μικροοργανισμούς, όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα 64 mg/l νερού. [2]

#### 1.6.12 Φώσφορος και οι ενώσεις του

Ο φώσφορος δεν βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στα θαλάσσια οικοσυστήματα και οι τιμές συγκέντρωσής του κυμαίνονται από 0,01 έως 0,07 mg/l. Υψηλότερες τιμές προσδιορίζονται μόνο σε ρυπασμένα νερά. Η αναλογία των διαφορετικών μορφών εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του νερού, την εποχή του χρόνου και το βάθος. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των φωσφορικών είναι

συνέπεια της κατάχρησης και διάθεσης των απορρυπαντικών και των λιπασμάτων. Οι ανίχνευσή τους αποτελεί δείκτη ρύπανσης από ανθρώπινες δραστηριότητες. Η κύρια διεργασία απομάκρυνσης του φωσφόρου από το θαλάσσιο νερό είναι η δέσμευσή του από το φυτοπλαγκτόν, αφού αποτελεί απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τους θαλάσσιους μικροοργανισμούς, ενώ η αποσάθρωση νεκρών μικροοργανισμών οδηγεί στην απελευθέρωση φωσφορικών στο θαλάσσιο περιβάλλον. Τα ανόργανα φωσφορικά αναγεννώνται με μικροβιακή δράση από το πλαγκτόν. Στο Διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται ο κύκλος του φωσφόρου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Παρατηρείται ότι ο φυσικός αυτός κύκλος δεν είναι αυστηρά κλειστός π.χ. υπάρχει ανταλλαγή του στοιχείου από το θαλάσσιο νερό με τα αποθέματα του πυθμένα. Το συνολικό αποτέλεσμα είναι μια σταδιακή κίνηση των ενώσεων του φωσφόρου προς τα κάτω.



|Εικόνα 14: Η πορεία του φωσφόρου στο θαλάσσιο περιβάλλον|

Πηγή : Χρηστίδης Αναστάσιος Κόλπος Ελευσίνας 2007

Ο φώσφορος αποτελεί πρωταρχικό θρεπτικό στοιχείο για το φυτοπλαγκτόν το οποίο παρέχει με τη σειρά του τροφή στο ζωοπλαγκτόν. Η διεργασία της φωτοσύνθεσης από το φυτοπλαγκτόν χρησιμοποιεί τα φωσφορικά και απελευθερώνει οξυγόνο, με αποτέλεσμα τα δύο αυτά συστατικά να συσχετίζονται με αντίστροφη αναλογία συγκεντρώσεων στο θαλάσσιο νερό. Επίσης, επειδή το φυτοπλαγκτόν χρησιμοποιεί ταυτόχρονα συγκεκριμένες ποσότητες άνθρακα, αζώτου και φωσφόρου, για το λόγο αυτό τα θρεπτικά αυτά συστατικά πρέπει να είναι διαθέσιμα σε συγκεκριμένη αναλογία. Μία ενδεικτική στοιχειακή αναλογία C:N:P η οποία είναι επαρκής για την ομαλή ανάπτυξη του

φυτοπλαγκτόν στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι 105:15:1. Σύμφωνα με άλλες περιπτώσεις, η αναλογία N:P μπορεί να κυμαίνεται από 5:1 έως 15:1. Η αναλογία του αζώτου με τον φώσφορο είναι άμεσα συνδεδεμένη με την επιβίωση πολλών θαλάσσιων οργανισμών. Εάν N:P=10:1 τότε είναι καλή για ολιγοτροφικά νερά, όπως χαρακτηρίζονται τα νερά της Μεσογείου.

Τέλος, τονίζεται ότι ο φώσφορος όπως και το άζωτο αποτελούν θρεπτικά συστατικά τα οποία υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις μπορούν να οδηγήσουν στην εμφάνιση ανεπιθύμητων φαινομένων στο θαλάσσιο αποδέκτη, όπως το φαινόμενο του ευτροφισμού. Για να συμβεί αυτό, πρέπει:

- ❖ οι ποσότητες των δύο θρεπτικών συστατικών που εισέρχονται στο θαλάσσιο νερό να είναι υψηλές
- ❖ το θαλάσσιο οικοσύστημα να είναι κλειστό, ευνοώντας έτσι μεγάλους χρόνους παραμονής των συστατικών στο συγκεκριμένο χώρο[2]

#### 1.6.13 Άζωτο και οι ενώσεις του

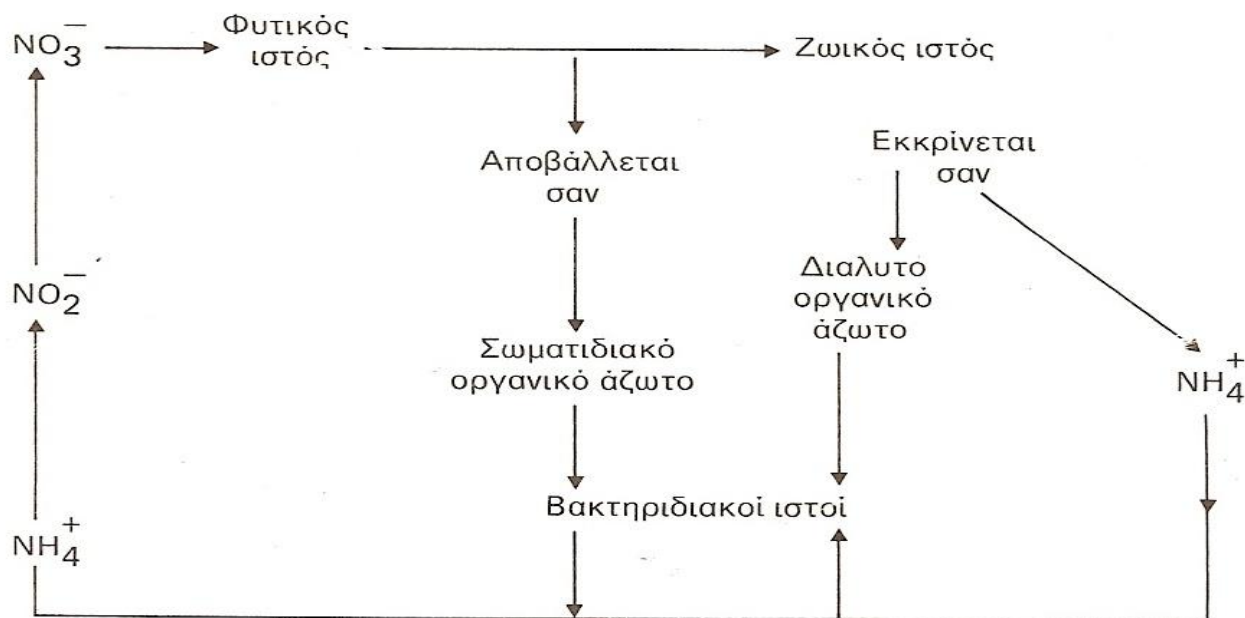
Η πιο συνηθισμένη μορφή του αζώτου στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι το στοιχειακό άζωτο. Επίσης το άζωτο εμφανίζεται σε ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Οι ανόργανες ενώσεις του αζώτου αφορούν σε νιτρικά, νιτρώδη και αμμωνιακά. Οι ανόργανες μορφές αζώτου αποτελούν το 5% του ολικού αζώτου που είναι διαλυμένο στο θαλάσσιο νερό και οι συνήθεις συγκεντρώσεις είναι για το άζωτο νιτρικών από 0,001 – 0,5 mg/l, για το άζωτο νιτρωδών από 0,001 – 0,05 mg/l, και για το άζωτο αμμωνιακών επίσης από 0,001 – 0,05 mg/l.

Το άζωτο με τη μορφή νιτρικών είναι θερμοδυναμικά σταθερό και βρίσκεται σε θαλάσσια ύδατα με μεγάλο βαθμό οξυγόνωσης. Τα νιτρώδη είναι η μορφή με την οποία το άζωτο βρίσκεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο θαλάσσιο νερό. Αποτελεί την ενδιάμεση βαθμίδα οξείδωσης μεταξύ του αζώτου των νιτρικών και του αζώτου των αμμωνιακών και για το λόγο αυτό αποτελεί το μεταβατικό στάδιο της οξείδωσης των αμμωνιακών και της αναγωγής των νιτρικών. Το άζωτο των αμμωνιακών βρίσκεται στο θαλάσσιο νερό ως ενυδατωμένη αμμωνία (ποσοστό περίπου 10%) και κυρίως ως αμμωνιοκατιόντα (ποσοστό 90%). Το άζωτο των αμμωνιακών μπορεί να οξειδωθεί φωτοχημικά.

Το οργανικό άζωτο βρίσκεται στο θαλάσσιο νερό κυρίως με τη μορφή πεπτιδίων αλλά και ως συστατικό οργανικών προϊόντων αποσάθρωσης νεκρών οργανισμών που υπάρχουν στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Τέλος, οι ιστοί των μικροοργανισμών μαζί με την ύλη που προέρχεται από διεργασίες αποσάθρωσης αλγών και βακτηρίων, αποτελούν το σωματιδιακό άζωτο το οποίο μπορεί να είναι αιωρούμενο ή διαλυμένο στο θαλάσσιο νερό.

Εκτιμάται ότι περίπου το 95% του ολικού αζώτου είναι διαλυμένο αέριο άζωτο και από το υπόλοιπο 5%, το 65% του είναι νιτρικά ή νιτρώδη. Η συγκέντρωση των νιτρικών αυξάνει με το βάθος και είναι πολύ χαμηλό στα επιφανειακά νερά το καλοκαίρι, όταν καταναλώνεται από το φυτοπλαγκτόν. Τα επίπεδα της αμμωνιακών αλάτων στα επιφανειακά νερά διαφέρουν πολύ ανάλογα με την εποχή και τα επίπεδα του πλαγκτόν. Τα νιτρικά ιόντα σχηματίζουν άλατα που είναι πιο ευδιάλυτα απ' όλα τα άλλα άλατα. Σε περίπτωση αναγωγής τους σε νιτρώδη προκαλούνται σοβαρές επιπτώσεις όχι μόνο στην παραγωγικότητα του θαλάσσιου οικοσυστήματος, αλλά και στην ποιότητα του περιβάλλοντος και στην ανθρώπινη υγεία.

Στο Διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται συνοπτικά ο κύκλος του αζώτου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Τα αμμωνιακά οξειδώνονται αρχικά σε νιτρώδη και στη συνέχεια σε νιτρικά. Η οξείδωση ενεργοποιείται από βακτήρια και λαμβάνει χώρα με ταχείς ρυθμούς κάτω από τη φωτοσυνθετική ζώνη. Επίσης μπορεί να πραγματοποιηθεί και στα ανώτερα στρώματα του νερού, μέσω διεργασιών φωτοχημικής οξείδωσης. Τα βακτήρια παίζουν σημαντικό ρόλο στον κύκλο του αζώτου και λόγω του γεγονότος ότι έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύουν το ατμοσφαιρικό άζωτο και να ανάγουν τα νιτρικά και νιτρώδη σε αμμωνιακά ή ακόμη και σε στοιχειακό άζωτο.



|Εικόνα 15: Η πορεία του αζώτου στο θαλάσσιο περιβάλλον|

Πηγή : Χρηστίδης Αναστάσιος Κόλπος Ελευσίνας 2007

Κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης, το ανόργανο άζωτο μετατρέπεται σε αμίνες και αμινοξέα τα οποία αποτελούν δομικά συστατικά των νουκλεϊκών οξέων και των πρωτεϊνών των θαλάσσιων οργανισμών που φωτοσυνθέτουν. Με την ολοκλήρωση του κύκλου ζωής των οργανισμών αυτών και

την ανάπτυξη διεργασιών αποσάθρωσής τους, το άζωτο απελευθερώνεται με τη μορφή διαλυτών, κολλοειδών και αδιάλυτων οργανικών ενώσεων.

Με βάση τα παραπάνω επισημαίνονται τα εξής:

- ❖ το θαλάσσιο νερό, από τη φύση του περιέχει ποσότητες ενώσεων του αζώτου σε όλες τις μορφές του, οι οποίες συμμετέχουν στον φυσικό κύκλο για την ανάπτυξη και διατήρηση της θαλάσσιας ζωής
- ❖ οι ενώσεις αζώτου είναι απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των φυτικών θαλάσσιων οργανισμών
- ❖ η ύπαρξη αερόβιων συνθηκών (επαρκής ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου) ευνοεί την απρόσκοπτη ανάπτυξη του φυσικού αυτού κύκλου. Σε αντίθετη περίπτωση, ευνοείται η υπέρμετρη αύξηση των συγκεντρώσεων αμμωνιακών
- ❖ προβλήματα ενδέχεται να δημιουργηθούν μόνο στις περιπτώσεις που υφίσταται απόρριψη μεγάλων ποσοτήτων αζωτούχων ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον οι οποίες θα διαταράξουν τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. [2]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ:ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Περιοχές έρευνας Ελευσίνας

Ο κόλπος της Ελευσίνας περιβάλλεται από τη νησί της Σαλαμίνας και τον Σαρωνικό Κόλπο. Ο κόλπος της Ελευσίνας έχει μήκος 16,7 χλμ και μέσο πλάτος 3,7 χλμ. Ο κόλπος επικοινωνεί με το Σαρωνικό, μέσω του δυτικού διαύλου, του οποίου το εσωτερικό στόμιο έχει πλάτος 600μ και ελάχιστο βάθος 7,5μ και μέσω του ανατολικού διαύλου, του οποίου το εσωτερικό στόμιο ορίζεται από τις νησίδες Λέρος και Κυρά και έχει πλάτος 1,2χλμ και μέγιστο βάθος 25μ.

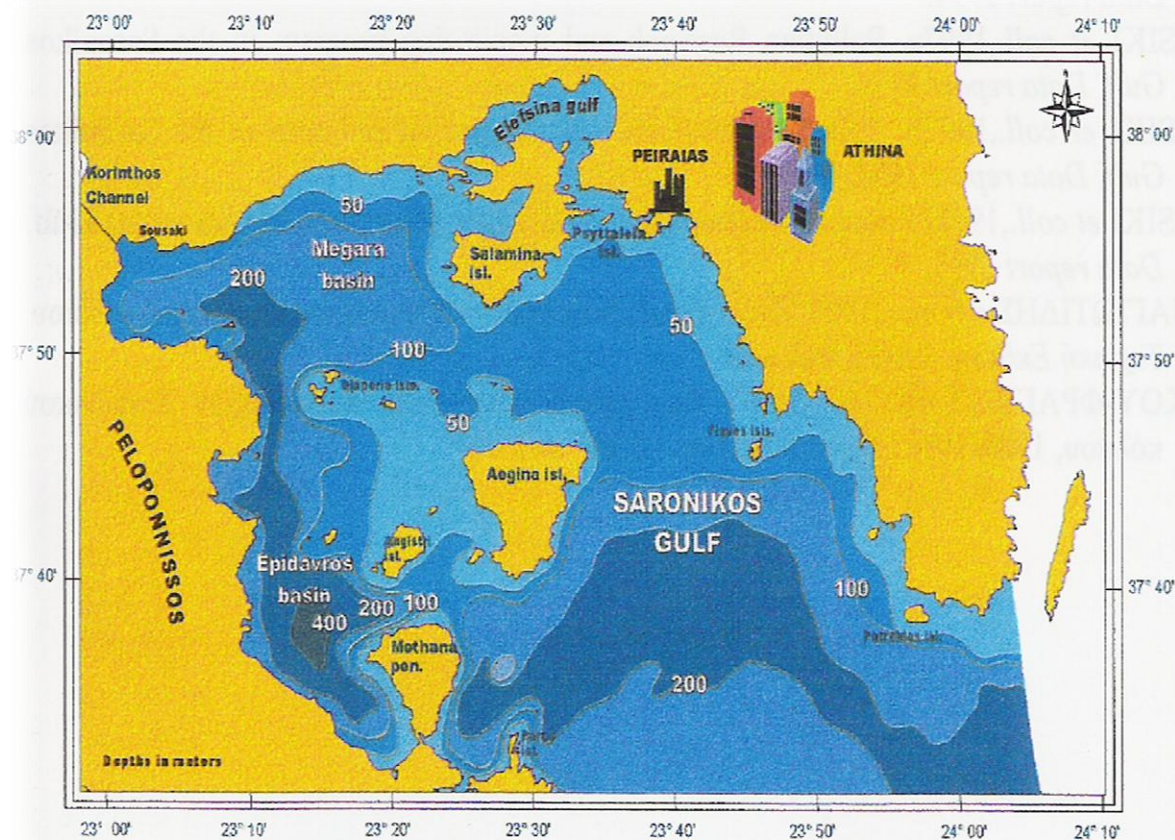
Ο κόλπος της Ελευσίνας είναι σχετικά μία μικρή και αβαθής λεκάνη, με έκταση 68 τ.χλμ και μέγιστο βάθος 37μ. Το μέγιστο εύρος των παλιρροιών, μετρημένο στη Σαλαμίνα, είναι 0,4, ενώ το ελάχιστο 0,01. και οι κυματισμοί είναι μικροί.

Από μετρήσεις που έχουν γίνει από αρμόδιους φορείς προκύπτει ότι τα επικρατούντα ρεύματα έχουν μέσες ταχύτητες μικρότερες των 10,5cm/s. Με βόρειους ανέμους η κυκλοφορία στον κόλπο είναι από τα δυτικά προς τα ανατολικά.

Η κυκλοφορία αυτή δεν παρατηρείται σε όλη τη διάρκεια του έτους, αλλά κυρίως στη διάρκεια του χειμώνα. Στη διάρκεια του καλοκαιριού η κυκλοφορία αντιστρέφεται και τα επικρατούντα ρεύματα είναι από τα ανατολικά προς τα δυτικά. Η κυκλοφορία των νερών οφείλεται στις διαφορές αλατότητας και θερμοκρασίας των θαλασσινών μαζών. Είναι, δηλαδή, θερμόαλος κυκλοφορία, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών των νερών στη διάρκεια του χειμώνα και των μεγάλων αλατοτήτων στη διάρκεια του καλοκαιριού.

Η οριζόντια κατανομή θερμοκρασίας στην επιφάνεια του Σαρωνικού κόλπου είναι:

- Το χειμώνα : μείωση της θερμοκρασίας από τους 15 βαθμούς Κελσίου στον εξωτερικό Σαρωνικό στους 13-14 βαθμούς Κελσίου στον κόλπο Ελευσίνας.
- Το καλοκαίρι: αύξηση της θερμοκρασίας από 25 βαθμούς Κελσίου τον εξωτερικό Σαρωνικό, στους 26-27 βαθμούς Κελσίου προς τον δυτικό Σαρωνικό και τον κόλπο Ελευσίνας. [2]



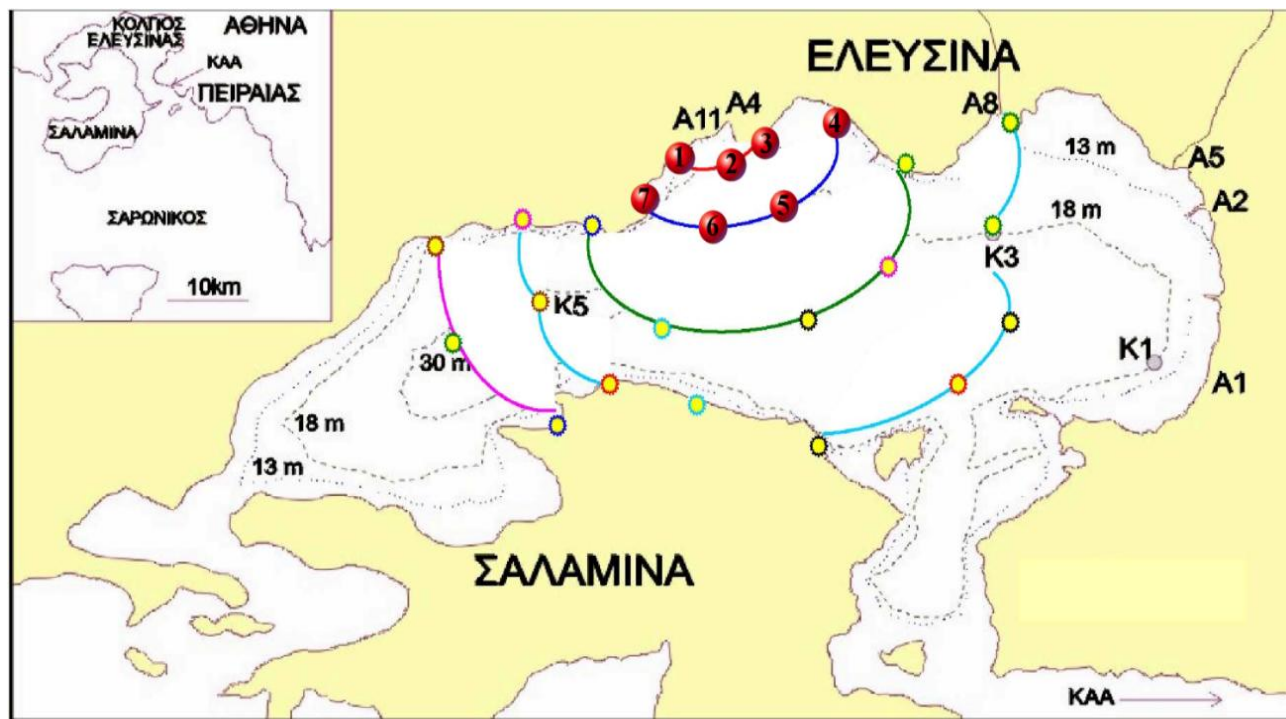
| Εικόνα 16: Σαρωνικός: Μορφολογία & βαθυμετρία |

Πηγή : Χρηστίδης Αναστάσιος Κόλπος Ελευσίνας 1997

Προκειμένου να μελετηθεί η ρύπανση της θαλάσσιας περιοχής της Ελευσίνας επιλέχθηκαν τα σημεία 1, 2, 3, 4, 5, 6 και 7 (Εικόνες 17 , 18) προκειμένου να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα της διακύμανσης των μετρούμενων παραμέτρων από τις ακτές προς τα βαθύτερα σημεία. Στην θαλάσσια περιοχή της Ελευσίνας πραγματοποιήθηκαν 7 δειγματοληψίες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στις 27 Μαΐου 2010. Στο σημείο 4 ο βυθός είναι πετρώδης και δεν ήταν δυνατή η συλλογή ιζήματος με το δειγματολήπτη.

Τα σημεία 1, 2, 3 βρίσκονται περιμετρικά των ναυπηγείων της Ελευσίνας και των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛ.ΠΕ) (Εικόνα 17, 18) σε απόσταση 100, 200 και 300μ αντίστοιχα από την ακτή. Το σημείο 4 απέχει περίπου 100 μέτρα από το λιμένα της Ελευσίνας ενώ τα σημεία δειγματοληψίας 5 και 6 περίπου 1000μ από την ακτή (Εικόνες 18, 19). Το σημείο 7 απέχει κατα προσέγγιση 100μ από ένα βυθισμένο πλοίο.

Τα σημεία A11, A4, A1, A2, A8, K1, K3 και K5 αποτελούν προεπιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας του Γραφείου Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) το οποίο διενεργεί δειγματοληψίες και μετρήσεις θαλασσίου ύδατος και ιζημάτων στον Κόλπου της Ελευσίνας στα σημεία αυτά.



|Εικόνα 17: Σημεία Δειγματοληψίας|

Σημεία δειγματοληψίας (απόσταση από το A4 σε μέτρα κατά προσέγγιση)

A11 : Ναυπηγεία Ελευσίνας

A4 : Ελληνικά Πετρέλαια (ΕΛ.ΠΕ)

Σημείο δειγματοληψίας 1 : 900 μ.

Σημείο δειγματοληψίας 2 : 250 μ.

Σημείο δειγματοληψίας 3 : 350 μ.

Σημείο δειγματοληψίας 4 : 1.650 μ.

Σημείο δειγματοληψίας 5 : 1.000 μ.

Σημείο δειγματοληψίας 6 : 1.100 μ.

Σημείο δειγματοληψίας 7 : 1.600 μ.

A8:Διαλυτήρια Μπακόπουλου

K5:1500μ από ευταξία

K3:1500μ από Κρόνο και Χαλυβουργική

A5:Ρέμα αγίου Γεωργίου

A2:Διυλιστήρια Ασπρόπυργου

K1:500μ από Ναυπηγεία Σκαραμαγκά

A1:Ναυπηγεία Σκαραμαγκά



|Εικόνα 18: Σημεία Δειγματοληψίας από εικόνα δορυφόρου|

Πηγή : [maps.google.com/](https://maps.google.com/)

Ακολουθούν φωτογραφίες από τα σημεία δειγματοληψίας:



Σημείο 1 - 100μ από την ακτή



Σημείο 2 - 200μ από την ακτή



Σημείο 3 - 300 μέτρα από την ακτή



Σημείο 4 - 100μ από τον λιμένα της Ελευσίνας



Σημείο 5 - 1000μ από την ακτή



Σημείο 6 - 1000μ από την ακτή



Σημείο 7 - 100μ από το βυθισμένο πλοίο

Εικόνα 19: Φωτογραφίες από τα σημεία δειγματοληψίας

## **2.2 Μεθοδολογία μετρήσεων επιφανειακών υδάτων**

### **➤ 2.2.1 Προετοιμασία, συντήρηση και μεθοδολογία αναλύσεων για το θαλάσσιο νερό**

Για την προετοιμασία και την συντήρηση των υγρών δειγμάτων ακολουθήθηκε ο πίνακας 2 όπου αναφέρεται ο τύπος του δοχείου συλλογής, ο ελάχιστος όγκος δείγματος και οι συνθήκες διατήρησης των δειγμάτων νερού:

Πίνακας 1: Προετοιμασία και συντήρηση δειγμάτων θαλάσσιου νερού

| <b>Ρυπαντική<br/>Παράμετρος</b> | <b>Είδος<br/>δοχείου<br/>συλλογής<br/>*</b> | <b>Ελάχιστος<br/>όγκος<br/>δείγματος<br/>(ml)</b> | <b>Συντήρηση</b>                                                | <b>Μέγιστος<br/>χρόνος<br/>αποθήκευσης</b> |
|---------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>Θερμοκρασία</b>              | Π, Γ                                        |                                                   | Άμεση μέτρηση                                                   |                                            |
| <b>pH</b>                       | Π, Γ                                        | 50                                                | Άμεση μέτρηση                                                   |                                            |
| <b>Χρώμα</b>                    | Π, Γ                                        | 500                                               | Ψύξη στους 4°C                                                  | 48 ώρες                                    |
| <b>BOD</b>                      | Π, Γ                                        | 1000                                              | Ψύξη στους 4°C                                                  | 48 ώρες                                    |
| <b>COD</b>                      | Π, Γ                                        | 100                                               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> σε pH<2<br>Ψύξη στους 4<br>°C    | 28 ημέρες                                  |
| <b>DO</b>                       | Γ                                           | 300                                               | Άμεση μέτρηση                                                   |                                            |
| <b>Στερεά</b>                   | Π, Γ                                        | 200                                               | Ψύξη στους 4°C                                                  | 7 ημέρες                                   |
| <b>Μέταλλα</b>                  | Π, Γ                                        | 1.000                                             | Για τα διαλυτά<br>άμεση<br>διήθηση,<br>HNO <sub>3</sub> σε pH<2 |                                            |

| Ρυπαντική Παράμετρος | Είδος δοχείου συλλογής * | Ελάχιστος όγκος δείγματος (ml) | Συντήρηση                                                | Μέγιστος χρόνος αποθήκευσης |
|----------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Χρώμιο VI            | Π, Γ                     | 1.000                          | Ψύξη στους 4°C                                           | 48 ώρες                     |
| Χαλκός               | Π, Γ                     | 1.000                          | Ψύξη στους 4°C                                           | 48 ώρες                     |
| Φωσφορικά            | Γ                        | 100                            | Για τα διαλυτά άμεση διήθηση, ψύξη στους 4°C             | 48 ώρες                     |
| Υπολειμματικό χλώριο | Π, Γ                     | 50                             | -                                                        | 28 ημέρες                   |
| Φαινόλες             | Π, Γ, PTFE lined cap     | 500                            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> σε pH<2<br>Ψύξη στους 4°C | 28 ημέρες                   |

Σημείωση: Π: Πλαστικό δοχείο, Γ: γυάλινο δοχείο

(i) η ψύξη γίνεται σε θερμοκρασία 4°C ± 2°C σε σκοτεινό μέρος και εφαρμόζεται αμέσως μετά την δειγματοληψία και κατά τη μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο για ανάλυση

(ii) η άμεση μέτρηση πρέπει να λαμβάνει χώρα σε διάστημα 15min από το χρόνο δειγματοληψίας

Η μεθοδολογία των αναλύσεων για τα δείγματα των θαλάσσιων υδάτων διενεργήθηκε με βάση τα δεδομένα του πίνακα 3 όπου αναφέρεται για κάθε παράμετρο η μέθοδος, το χρησιμοποιούμενο όργανο μέτρησης και το όριο ανίχνευσης του οργάνου/μεθόδου:

Πίνακας 2: Μεθοδολογία αναλύσεων για το θαλάσσιο νερό

| α/α | Παράμετροι  | Μέθοδος                                                                                                                                       | Χρησιμοποιούμενο<br>όργανο μέτρησης              | Όριο ανίχνευσης<br>οργάνου/μεθόδου |
|-----|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1   | Θερμοκρασία |                                                                                                                                               | YSI ProODO/ Ψηφιακό<br>Θερμόμετρο SERIE<br>P400  |                                    |
| 2   | pH          | APHA-AWWA-WEF<br>Standard Methods for<br>the Examination of<br>water and<br>wastewater, 20 <sup>th</sup><br>Edition,<br>1998: part 4500, 2510 | Mettler Toledo MCC<br>227                        | -                                  |
| 3   | DO          |                                                                                                                                               | YSI ProODO                                       |                                    |
| 4   | Χρώμα       | Χρώμα Hazen: (Pt - Co<br>Standard method)                                                                                                     | Φασματοφωτόμετρο<br>Merck<br>Spectroquant NOVA60 | 0 Pt-Co                            |
| 6   | BOD         | APHA-AWWA-WEF<br>Standard Methods for<br>the Examination of<br>water and<br>wastewater, 20 <sup>th</sup><br>Edition,<br>1998: part 5210       | YSI ProODO                                       | -                                  |
| 7   | COD         | APHA-AWWA-WEF<br>Standard Methods for<br>the Examination of<br>water and<br>wastewater, 20 <sup>th</sup><br>Edition,<br>1998: part 5220C      |                                                  | -                                  |
|     |             |                                                                                                                                               |                                                  |                                    |

| α/α | Παράμετροι        | Μέθοδος                                                                                                                                  | Χρησιμοποιούμενο<br>όργανο μέτρησης              | Όριο ανίχνευσης<br>οργάνου/μεθόδου |
|-----|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------|
| 8   | TDS               | APHA-AWWA-WEF<br>Standard Methods for<br>the Examination of<br>water and<br>wastewater, 20 <sup>th</sup><br>Edition,<br>1998: part 2540C | Ζυγός Mettler Toledo<br>PB 303-S                 | 0,0200 mg/l                        |
| 9   | TSS               | APHA-AWWA-WEF<br>Standard Methods for<br>the Examination of<br>water and<br>wastewater, 20 <sup>th</sup><br>Edition,<br>1998: part 2540D |                                                  | 0,0200 mg/l                        |
| 10  | TS                | APHA-AWWA-WEF<br>Standard Methods for<br>the Examination of<br>water and<br>wastewater, 20 <sup>th</sup><br>Edition,<br>1998: part 2540B |                                                  | 0,0200 mg/l                        |
| 11  | <sup>208</sup> Pb | APHA-AWWA-WEF<br>Standard Methods for<br>the Examination of<br>water and<br>wastewater, 20 <sup>th</sup><br>Edition, 1998: part<br>3125B | Agilent 7700X Series<br><br>ICP-MS               | 0,005 µg/l                         |
| 12  | <sup>63</sup> Cu  |                                                                                                                                          |                                                  | 0,003 µg/l                         |
| 13  | <sup>66</sup> Zn  |                                                                                                                                          |                                                  | 0,017 µg/l                         |
| 14  | <sup>53</sup> Cr  |                                                                                                                                          |                                                  | 0,03 µg/l                          |
| 15  | <sup>60</sup> Ni  |                                                                                                                                          |                                                  | 0,004 µg/l                         |
| 16  | <sup>118</sup> Sn |                                                                                                                                          |                                                  | 0,04 µg/l                          |
| 17  | Cl <sub>2</sub>   | EPA 330.5, Standard<br>Methods 4500, ISO 7393<br>Chlorine Cell Test Kit<br>(Merck No 100597)                                             | Φασματοφωτόμετρο<br>Merck Spectroquant<br>NOVA60 | 0,03 mg/l                          |

| α/α | Παράμετροι          | Μέθοδος                                                                                                              | Χρησιμοποιούμενο<br>όργανο μέτρησης              | Όριο ανίχνευσης<br>οργάνου/μεθόδου |
|-----|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------|
| 18  | PO <sub>4</sub> – P | EPA 365.2+3 , US<br>Standard methods<br>4500-PE, ISO<br>6878/1and EN 1189<br>Phosphate Test Kit<br>(Merck No 114848) | Φασματοφωτόμετρο<br>Merck Spectroquant<br>NOVA60 | 0,0100 mg/l                        |
| 19  | Φαινόλες            | EPA 420,1 US<br>Standard Methods<br>5530 and ISO 6439<br>Phenols Test Kit<br>(Merck No 100856)                       | Φασματοφωτόμετρο<br>Merck Spectroquant<br>NOVA60 | 0,025 mg/l                         |
| 20  | TN                  | Total Organic Analyzer<br>(TOC- V <sub>CSH</sub> )<br>Total Nitrogen<br>Measurement Unit                             | TOC-V <sub>CSH</sub> Shimadzu<br>TNM-1           | 1 µg/l                             |

### ➤ 2.2.2 θερμοκρασία

Η θερμοκρασία μετρήθηκε την στιγμή της δειγματοληψίας με το ProODO (Professional Optical Dissolved Oxygen) της εταιρίας YSI. Το ProODO λειτουργεί με μπαταρίες και είναι φορητό. Το όργανο συνδέεται μέσω καλωδίου με το αδιάβροχο ασθητήρα. Καταγράφει το διαλυμένο οξυγόνο και την θερμοκρασία στην περιοχή -5 έως 70°C με ακρίβεια  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ . [8]



|Εικόνα 20: Χρήση οργάνου ProODO την χρονική στιγμή της δειγματοληψίας|

### ➤ 2.2.3 pH

Το pH μετρήθηκε με το πεχάμετρο της Mettler Toledo, MPC227. Έχει αυτόματη προσαρμογή της θερμοκρασίας από -5.0 έως 105.0 °C και μετράει το pH στην περιοχή 0.00 έως 14.00 με ακρίβεια  $\pm 0.01$ .

#### Αρχή λειτουργίας:

Το πεχάμετρο μετρά το pH καθώς τα κατιόντα υδρογόνου  $H^+$  περιβάλλουν τα τοιχώματα του λεπτού γυάλινου λυχνία στην άκρη του αισθητήρα. Ο αισθητήρας παράγει μια μικρή τάση (περίπου 0,06 βολτ ανά μονάδα pH) που μετράται και εμφανίζεται ως μονάδες pH στο όργανο. [49], [10]



|Εικόνα 21: MPC227 της Mettler Toledo|

➤ 2.2.4 Διαλυμένο οξυγόνο (DO)

Το διαλυμένο οξυγόνο μετρήθηκε την στιγμή της δειγματοληψίας με το ProODO (Professional Optical Dissolved Oxygen) της εταιρίας YSI. Καταγράφει το διαλυμένο οξυγόνο στην περιοχή  $0-50 \frac{mg}{L}$ , με ακρίβεια  $\pm 0.1 \frac{mg}{L}$  στην περιοχή  $0-20 \frac{mg}{L}$  και ακρίβεια  $\pm 0.15 \frac{mg}{L}$  στην περιοχή  $20-50 \frac{mg}{L}$

Αρχή λειτουργίας:

Μια χημική μεμβράνη είναι κολλημένη στην άκρη του οπτικού καλωδίου και οι ιδιότητες φθορισμού αυτής της μεμβράνης εξαρτώνται από την συγκέντρωση οξυγόνου. Ο φθορισμός είναι στο ανώτατο όριο, όταν δεν υπάρχει οξυγόνο. Όταν ένα μόριο  $O_2$  προσκολλά στη μεμβράνη, περιορίζει την ακτινοβολία φθορισμού. Σε μια δεδομένη συγκέντρωση οξυγόνου θα υπάρξει ένας συγκεκριμένος αριθμός μορίων  $O_2$  προσκολλημένα στην μεμβράνη, και οι ιδιότητες φθορισμού θα είναι σταθερές. Αυτή η διαφορά προκαλεί μια τάση ή μια διαφορά στην αντίσταση που μετρείται στο όργανο. [7], [8]

➤ 2.2.5 Χρώμα

Το χρώμα μετρήθηκε στο φωτόμετρο της εταιρίας MERCK, Nova 60. Συμπληρώθηκε το διάφανο ορθογώνιο δοχείο του οργάνου με την ενδεικτική ποσότητα δείγματος, στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην υποδοχή του φωτομέτρου και καταγράφηκε η μέτρηση.



|Εικόνα 22: Φωτόμετρο Nova 60|

#### Αρχή λειτουργίας Φωτομέτρου:

Μία λάμπα βολφραμίου-αλογόνου εκπέμπει σε μήκη κύματος από 340nm έως 820nm μέσω φίλτρων. Το προς ανάλυση συστατικό του δείγματος δημιουργεί με την προσθήκη αντιδραστηρίων μέσω μιας χρωματικής αντίδρασης μια έγχρωμη ουσία. Ένα μέρος του φωτός που εκπέμπεται απορροφάται από το διάλυμα. Ανάλογα την ουσία που μετράται η απορρόφηση γίνεται σε ορισμένο μήκος κύματος.

Τα φωτομετρικά κιτ για κάθε ουσία δίνουν πολύ απλές οδηγίες για τη μέτρηση η οποία πραγματοποιείται , με προσθήκη αντιδραστηρίων, σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.

Τα αντιδραστήρια είτε το μείγμα αντιδραστηρίων εκτός του ειδικού για τον προσδιορισμό της παραμέτρου αντιδραστηρίου περιλαμβάνουν ακόμη μια σειρά βοηθητικών ουσιών, οι οποίες είναι ουσιώδης για την πορεία της αντίδρασης. Αυτές είναι π.χ. ρυθμιστικές ουσίες για τη ρύθμιση της ιδανικής για την αντίδραση τιμής του pH και μέσα επικάλυψης, που συμπιέζουν ή ελαχιστοποιούν την επιρροή των ιόντων που παρεμποδίζουν την αντίδραση. Οι χρωματικές αντιδράσεις έχουν ως βάση τις περισσότερες φορές τροποποιημένες κλασσικές και συχνά σύμφωνα με τις νόρμες μεθόδους ανάλυσης. Υποδείξεις για τις εκάστοτε μεθόδους αναφοράς δίδονται στις συνοδευτικές οδηγίες ή στις σύντομες αναφορές των τεστ. [6]

#### ➤ 2.2.6 BOD

##### Αρχή της μεθόδου

Είναι ένας εμπειρικός προσδιορισμός στον οποίο ακολουθούνται πρότυπες εργαστηριακές διαδικασίες. Γίνεται με μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) πριν και μετά την πενθήμερη επώαση του δείγματος. Η μέτρηση του DO μετά τις κατάλληλες αρχικές αραιώσεις που θα εξασφαλίζουν αρκετό οξυγόνο για όλη τη διάρκεια της επώασης γίνεται με την τροποποιημένη μέθοδο Winkler, όπως αυτή περιγράφεται στη συνέχεια.

##### Δειγματοληψία - Συντήρηση δειγμάτων

Τα δείγματα συλλέγονται σε γυάλινες φιάλες με εσφυρισμένο πώμα, που γεμίζονται μέχρι υπερχειλίσσης και πωματίζονται με προσοχή ώστε να μην κρατήσουν φυσαλίδες αέρα. Μεταφέρονται με προσοχή, ώστε να μην είναι εκτεθειμένα στο φως και τη θερμότητα. Αν η ανάλυση δεν γίνει εντός δύο ωρών, τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C για 24 ώρες.

##### Απαιτούμενος εξοπλισμός

1. Φιάλες επώασης, γυάλινες , με εσφυρισμένο πώμα, γνωστού όγκου (περίπου 300ml), κατάλληλες για προσδιορισμό BOD. Κάθε φιάλη και το πώμα της θα πρέπει να έχουν τον ίδιο αριθμό αναγνώρισης.
2. Επωαστικός κλίβανος, σταθερής θερμοκρασίας  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , σκοτεινός, ώστε να αποκλείεται η πιθανότητα παραγωγής DO με το μηχανισμό της φωτοσύνθεσης.

##### Αντιδραστήρια

1. Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων (pH = 7.2) (α.1)

Ζυγίζονται - 8.5g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

- 21.75g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ή 28,499g  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- 17.7g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

ή 33.4g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

ή 20.7g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- 1.7g  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Διαλύονται σε απιονισμένο νερό και στη συνέχεια αραιώνονται στο 1L.

2. Διάλυμα θειικού μαγνησίου  $\text{Mg SO}_4$  (α.2)

Ζυγίζονται 22.5g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στο 1L.

3. Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου  $\text{CaCl}_2$  (α.3)

Ζυγίζονται 27.5g  $\text{CaCl}_2$ , διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στο 1L.

4. Διάλυμα χλωριούχου σιδήρου  $\text{FeCl}_3$  (α.4)

Ζυγίζονται 0.25g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στο 1L.

5. Διάλυμα Θειουρίας (α.5)

Ζυγίζονται 2g θειουρίας και διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στο 1L.

6. Διάλυμα αραίωσης (α.6)

1ml από καθένα από τα πέντε παραπάνω διαλύματα (α.1 – α.5), συνολικά 5ml, διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1L.

#### 7. Διάλυμα μικροοργανισμών (α.7)

1ml φρέσκιας λάσπης διαλύεται σε απιονισμένο νερό και αραιώνεται στα 50ml.

#### Πορεία προσδιορισμού

1. Το διαλυμένο οξυγόνο του διαλύματος αραιώσης πρέπει να είναι 7-9 mg/l ( $DO_{\text{αραιωτ.}} = 7 - 9$  mg/l). Για το λόγο αυτό οξυγονώνουμε το διάλυμα αραιώσης (α.6) με φυσητήρα για 15-20 min.

#### 2. Παρασκευή τυφλού δείγματος

Σε φιάλη επώασης BOD εισάγουμε 300ml διαλύματος αραιώσης (α.6), και μετράμε το διαλυμένο οξυγόνο ( $DO_{\text{Ταρχ.}}$ )

#### 3. Παρασκευή τυφλού δείγματος με μικροοργανισμούς.

Σε φιάλη επώασης BOD τοποθετούνται 300ml αραιωτικού δ/τος (α.6) και 1,5ml δ/τος μικροοργανισμών (α.7)

#### 4. Ανάλογα με το δείγμα πραγματοποιούμε τις απαιτούμενες αραιώσεις:

Πίνακας 4: Αραίωση % σχετικά με την τιμή BOD

| Αναμενόμενη περιοχή BOD | Αραίωση % |
|-------------------------|-----------|
| 2000-7000               | 1000      |
| 1000-3500               | 500       |
| 600-2000                | 300       |
| 200-700                 | 100       |
| 100-350                 | 50        |
| 70-130                  | 20        |
| 25-70                   | 10        |
| 10-35                   | 5         |
| 6-12                    | 2         |
| 0-6                     | -         |

5. Σε φιάλες επώασης BOD εισάγουμε 300ml από την κάθε αραίωση που χρειαζόμαστε και 1,5ml μικροοργανισμών και μετράμε το διαλυμένο οξυγόνο ( $DO_{αρχ.}$ ).

6. Τοποθετούμε τις φιάλες επώασης σε σκοτεινό επωαστικό κλίβανο, σταθερής θερμοκρασίας  $20 \pm 1^{\circ}C$ , για διάρκεια 5 ημερών.

7. Μετά την πάροδο των 5 ημερών βγάζουμε από τον κλίβανο τις φιάλες επώασης με τα δείγματα και το τυφλό και μετράμε εκ νέου το διαλυμένο οξυγόνο για τα δείγματα ( $DO_{τελ.}$ ) και το τυφλό ( $DO_{Ττελ.}$ ).

### Υπολογισμοί

Το BOD<sub>5</sub> των δειγμάτων υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$BOD_5 = ((DO_{\alpha\rho\chi.} - DO_{\tau\epsilon\lambda.})_{\delta\epsilon\acute{\iota}\gamma\mu\alpha} - (DO_{\tau\alpha\rho\chi.} - DO_{\tau\tau\epsilon\lambda.})_{\tau\upsilon\phi\lambda\acute{o}}) * \text{Αραίωση}$$

### Έλεγχος μεθόδου

#### Έλεγχος νερού αραίωσης

Στο δείγμα του τυφλού χωρίς μικροοργανισμούς δεν πρέπει να παρατηρείται μείωση του DO < 0,5, ενώ στο τυφλό δείγμα με μικροοργανισμούς η μείωση του DO πρέπει να είναι < 1,6 mg/l.

### Έλεγχος Δειγμάτων

Στα δείγματα που μετρώνται η διαφορά αρχικού – τελικού DO πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 2 mg/l και η τελική τιμή του DO πρέπει να είναι μικρότερη από 1 mg/l.

### Έλεγχος pH

Είναι αναγκαίος ο έλεγχος του pH του δείγματος, το οποίο πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή 6.5-8.5 η οποία είναι κατάλληλη για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Αν η τιμή του pH είναι μικρότερη από 6.5 ή μεγαλύτερη από 8.5 προστίθεται 0.1N NaOH ή 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> αντίστοιχα.

### Πιθανές παρεμποδίσεις/ αλληλεπιδράσεις

Στα δείγματα από δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης όπου μπορεί να υπάρχει ικανός αριθμός νιτροποιητικών μικροοργανισμών και άρα κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου ικανή να επηρεάσει τις μετρήσεις του BOD, συνιστάται η προσθήκη ανασχετικού της νιτροποίησης (δηλαδή θειουρίας).

#### ➤ 2.2.7 COD

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το COD προσδιορίζει τόσο τη βιοαποδομήσιμη όσο και τη μη βιοαποδομήσιμη οργανική ύλη.

#### Αρχή της μεθόδου:

Η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων προσδιορίζεται με οξείδωσή τους από το  $K_2Cr_2O_7$  σε ισχυρά όξινο περιβάλλον. Με τη μέθοδο αυτή οξειδώνεται περισσότερο από 95% των οργανικών ενώσεων. Το δείγμα ζέεται με μίγμα γνωστής ποσότητας  $K_2Cr_2O_7$  και  $H_2SO_4$ . Η περίσσεια του  $K_2Cr_2O_7$  προσδιορίζεται ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα  $Fe^{2+}$ . Η ποσότητα  $K_2Cr_2O_7$  που καταναλώθηκε είναι ανάλογη με την υπάρχουσα ποσότητα οργανικών ενώσεων.

#### Προετοιμασία αντιδραστηρίων

Διάλυμα 1: Διάλυμα διχρωμικού καλίου

$0.9806 \text{ g } K_2Cr_2O_7 + 33.4 \text{ ml } H_2SO_4 / 100 \text{ ml } H_2O$

Διάλυμα 2: Διάλυμα θειικού οξέος

$1,1 \text{ g } Ag_2SO_4 / 100 \text{ ml } H_2SO_4$

Διάλυμα 3: FAS

$7.84 \text{ g } Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 4 \text{ ml } H_2SO_4 / 200 \text{ ml } H_2O$

Διάλυμα 4: Δείκτης Ferroin

$1,10\text{-phenanthroline monohydrate} + 695 \text{ mg } FeSO_4 \cdot 7 H_2O / 100 \text{ ml } H_2O$

#### Ανάλυση

1) Σε φιαλίδιο πέψης προσθέτουμε 2.5 ml **αδιήθητο** δείγμα (για θαλάσσιο νερό γίνεται αραιώση 1/5).

Για θαλάσσιο νερό: Προσθέτουμε  $HgSO_4$  μέχρι να σταματήσει να διαλύεται.

2) Στην συνέχεια προσθέτουμε 1.5 ml δ/μα  $K_2Cr_2O_7$  και τέλος 3.5 ml δ/μα  $H_2SO_4$

3) Τα φιαλίδια τοποθετούνται για χώνευση στους  $150^\circ C$  για 2hr.

4) Μετά την χώνευση τα φιαλίδια αφήνονται να κρυώσουν. Το εσωτερικό των φιαλιδίων μεταφέρεται σε κωνική φιάλη.

5) Μετρούμε την κανονικότητα (κάθε φορά) του δ/τος FAS: σε κωνική φιάλη 10 ml H<sub>2</sub>O + 5 ml δ/μα K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 2-3 σταγόνες δείκτη Ferroin

6) Ακολουθεί τιτλοδότηση με δ/μα FAS αφού προσθέσουμε 2-3 σταγόνες δείκτη Ferroin.

Υπολογισμοί:

$$FAS = \frac{5ml, K_2Cr_2O_7}{Κατανάλωση, FAS}$$

Κανονικότητα:

$$COD\left(\frac{mg}{l}\right) = \frac{(Τυφλό - Κατανάλωση, FAS) * 8000 * Κανονικότητα, FAS}{ml, δείγματος}$$

Πιθανές παρεμποδίσεις/ αλληλεπιδράσεις

1. Το δείγμα δεν πρέπει να περιέχει περισσότερο από 2 gr/L χλωριούχων ιόντων γιατί αυτά παρουσία K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> οξειδώνονται προς στοιχειακό χλώριο. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις η προσθήκη HgSO<sub>4</sub> δεσμεύει τα χλωριούχα με σχηματισμό ευδιάλυτων χλωριοσυμπλόκων του τύπου HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>.
2. Δεν οξειδώνονται πλήρως οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και οξέα με ευθεία αλυσίδα. Γι' αυτό προστίθεται Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ο οποίος δρα καταλυτικά στις παραπάνω αντιδράσεις. Η προσθήκη όμως αυτή οδηγεί στον σχηματισμό ιζημάτων παρουσία ιόντων χλωρίου, βρωμίου και ιωδίου.
3. Δεν οξειδώνονται πλήρως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και η πυριδίνη.
4. Τα νιτρώδη ιόντα αντιδρούν με το K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> και δίνουν τιμή COD ίση με 1.4 mg ανά mg N-NO<sub>2</sub>. Αν η επίδραση αυτή είναι σημαντική, γίνεται προσθήκη σουλφαμικού οξέος (NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H) σε ποσότητα 10 mg για κάθε mg N-NO<sub>2</sub>.

➤ 2.2.8 Ολικά αιωρούμενα στερεά - TSS (Total suspended solids)

Η παράμετρος αυτή αναφέρεται στα στερεά υλικά που αιωρούνται στο νερό, επειδή βρίσκονται σε πολύ λεπτό διαμερισμό. Αποτελούνται από υλικά ανόργανης και οργανικής προέλευσης. Ο διαχωρισμός γίνεται μέσα από κατάλληλη διήθηση. Έχει επικρατήσει διεθνώς, η διήθηση αυτή να γίνεται με τα φίλτρα μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.45μm. Η διήθηση γίνεται με τη βοήθεια κενού. [5]

### Ανάλυση

Φίλτρο μεμβράνης 0,45μm ψήνεται σε πιάτο υαλού για 20 λεπτά στους 550°C και τοποθετείται σε ξηραντήρα για 15 λεπτά. Το φίλτρο ζυγίζεται A(gr). Έπειτα γίνεται διήθηση με τη βοήθεια κενού 30ml δείγματος με το φίλτρο. Το διηθούμενο υγρό συγκρατείται αν πρόκειται μετέπειτα να γίνει μέτρηση των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS). Στη συνέχεια το φίλτρο ψήνεται στους 103-105°C για 1 ώρα, τοποθετείται πάλι στον ξηραντήρα για 15 λεπτά και ζυγίζεται B(gr). Η τιμή των ολικών αιωρούμενων στερεών δίνεται από τον τύπο :

$$TSS(\frac{mg}{l}) = \frac{(B - A) \cdot 10^6}{V(ml), \text{δείγματος}}$$

#### ➤ 2.2.9 Ολικά και πτητικά στερεά - TS (Total solids)

Η παράμετρος αυτή αναφέρεται στο σύνολο των στερεών ουσιών που υπάρχουν σ' ένα δείγμα νερού. Έτσι ορισμένος όγκος διαλύματος εξατμίζεται σε θερμοκρασία 102-105 °C σε κάψα λευκόχρυσου. Η διαφορά βάρους της κάψας, μετά την ξήρανση, αντιστοιχεί στο σύνολο των στερεών ουσιών.

### Ανάλυση

Κάψα λευκόχρυσου ψήνεται στους 105 °C για 20 λεπτά, έπειτα τοποθετείται σε ξηραντήρα για 15 λεπτά και ζυγίζεται M<sub>1</sub> (gr). Στη συνέχεια τοποθετούνται 30ml αδιήθητου δείγματος στην κάψα και ψήνεται στους 105 °C για 1 ώρα. Τέλος τοποθετείται και πάλι στον ξηραντήρα και μετά ζυγίζεται M<sub>2</sub> (gr). Η τιμή των ολικών στερεών δίνεται από τον τύπο :

$$TS(\frac{mg}{l}) = \frac{(M_2 - M_1) \cdot 10^6}{V(ml), \text{δείγματος}}$$

#### ➤ 2.2.10 Ολικά διαλυμένα στερεά - TDS (Total dissolved solids)

Ο προσδιορισμός των διαλυμένων στερεών γίνεται με μέτρηση του βάρους της κάψας αφού έχουν αφαιρεθεί τα αδιάλυτα στερεά υλικά με διήθηση, με ατμόλουτρο στους 180 °C .

### Ανάλυση

Κάψα λευκόχρυσου ψήνεται στους 180 ° C για 1 ώρα, έπειτα τοποθετείται σε ξηραντήρα για 15 λεπτά και ζυγίζεται  $M_1$  (gr). Εάν δεν έχουμε συγκρατήσει το διηθούμενο υγρό στον υπολογισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών, φίλτρο μεμβράνης 0,45μm ψήνεται σε πιάτο υαλού για 20 λεπτά στους 550 °C και τοποθετείται σε ξηραντήρα για 15 λεπτά. Έπειτα γίνεται διήθηση με τη βοήθεια κενού 30ml δείγματος με το φίλτρο. Το διηθούμενο υγρό τοποθετείται στην κάψα και ψήνεται στους 180 °C μέχρι πλήρη εξάτμιση. Η κάψα στη συνέχεια τοποθετείται σε ξηραντήρα για 15 λεπτά και ζυγίζεται  $M_2$  (gr). Η τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών δίνεται από τον τύπο :

$$TDS\left(\frac{mg}{l}\right) = \frac{(M_2 - M_1) \cdot 10^6}{V(ml), \text{δείγματος}}$$

➤ 2.2.11 Υπολειμματικό Χλώριο  $Cl_2$

Το υπολειμματικό χλώριο μετρήθηκε στο φωτόμετρο της εταιρίας MERCK, Nova 60. Υποδείξεις για την μέθοδο αναφέρονται στις συνοδευτικές οδηγίες.

➤ 2.2.12 Φαινόλες

Οι φαινόλες μετρήθηκαν στο φωτόμετρο της εταιρίας MERCK, Nova 60. Υποδείξεις για την μέθοδο αναφέρονται στις συνοδευτικές οδηγίες.

➤ 2.2.13 Φωσφορικά  $P - PO_4$

Τα Φωσφορικά  $P - PO_4$  μετρήθηκαν στο φωτόμετρο της εταιρίας MERCK, Nova 60. Υποδείξεις για την μέθοδο αναφέρονται στις συνοδευτικές οδηγίες.

➤ 2.2.14 TN (Total Nitrogen)-Ολικό άζωτο

Το Ολικό άζωτο μετρήθηκε με χρήση του Total Organic Analyzer TOC-V της Shimadzu. Το όργανο είναι ενσωματωμένο με την μονάδα στερεών δειγμάτων (SSM-5000A). Το TOC-V μπορεί να μετρήσει τον οργανικό άνθρακα σε υδάτινα και στερεά δείγματα, COD και ολικό άζωτο TN (Total Nitrogen) σε υδατικά δείγματα με τη μονάδα TNM-1.

Αρχή λειτουργίας:

Η μέθοδος TNM-1, σύμφωνα με την διαδικασία American Society for Test Method's (ASTM) D5176, βασίζεται στην ανάφλεξη-οξείδωση (combustion oxidation) και ανίχνευση με χημειοφωταύγεια (chemiluminescence). Τα δείγματα που περιέχουν άζωτο εισάγονται στο πλούσιο με οξυγόνο, αναφλεγόμενο σωλήνα με καταλύτη πλατίνας (Pt) στους 720 °C. Το δεσμευμένο άζωτο μετατρέπεται σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) το οποίο επιπλέον οξειδώνεται σε διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>) με παρουσία όζοντος και εκ υστέρων ανιχνεύεται στον ανιχνευτή χημειοφωταύγειας.



|Εικόνα 23: TOC-V|

#### **Χειρισμός δείγματος: Υγρό**

Δεν απαιτείται ιδιαίτερος χειρισμός. Το δείγμα διηθείται με μεμβράνη 0.45μm.

#### **Πίνακας 5: Προετοιμασία πρότυπων καμπύλων**

| Πρότυπο διάλυμα | Αντιδραστήριο                                     | Διαδικασία παρασκευής                        | Συγκέντρωση |
|-----------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------|
| TN              | Potassium nitrate<br>(dried at 105-110° C for 3h) | 7.219 g KNO <sub>3</sub><br>διαλύονται σε 1L | 1000 ppm N  |

|  |                           |                   |  |
|--|---------------------------|-------------------|--|
|  | and cooled in desiccator) | υπερκαθαρού νερού |  |
|--|---------------------------|-------------------|--|

**Έλεγχος μεθόδου:** χρησιμοποιούμε τα πρότυπα διαλύματα TN (10 – 1000 ppm) ως δείγματα. Αποδέκτες τιμές CV % είναι 3%. [44]

➤ 2.2.15 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Μετάλλων: Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιούνται η μέθοδος ολικής διάσπασης και η μέθοδος Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS).



|Εικόνα 24: Agilent 7700x ICP-MS |

Τρόπος λειτουργίας:

Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) βασίζεται στην διέγερση του διαλυμένου δείγματος με πλάσμα αργού (ICP) και τον διαχωρισμό και ανίχνευση των ιόντων που σχηματίζονται από το δείγμα με φασματόμετρο μάζας, με βάση το λόγο μάζας  $m$  προς το

φορτίο τους  $z$  ( $m/z$ ). Σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (περισσότερων από 75 στοιχείων) μπορούν να προσδιορίσουν σε περιοχές συγκεντρώσεων ιχνών, με όρια ανίχνευσης 0.01 - 0.1 ppb.

Το προς ανάλυση δείγμα εισάγεται σε μορφή διαλύματος σ' ένα πλάσμα αργού. Το σύστημα εισαγωγής δειγμάτων αποτελείται από μία περισταλτική αντλία (peristaltic pump), έναν εκνεφωτή (nebulizer) και έναν θάλαμο αερολυμάτων (spray chamber). Η περισταλτική αντλία χρησιμοποιείται για την επίτευξη σταθερού ρυθμού ροής του υγρού δείγματος, από τη φιάλη αποθήκευσης στον εκνεφωτή. Ο ρόλος του εκνεφωτή είναι η μετατροπή του υγρού δείγματος σε ένα λεπτομερώς διαχωρισμένο αερόλυμα (aerosol). Το δείγμα εισέρχεται στον εκνεφωτή μέσω τριχοειδούς σωλήνα, αλληλεπιδρά με το αέριο αργό και σχηματίζεται το αερόλυμα. Η εκνέφωση παράγει σταγόνες αερολύματος διαφόρων μεγεθών, οι οποίες μεταβαίνουν στο θάλαμο αερολυμάτων (spray chamber). Εκεί πραγματοποιείται διαχωρισμός των σταγονιδίων και οι μεγαλύτερες από αυτές αποστραγγίζονται. Ένα ποσοστό μικρών σταγόνων, που αποτελούν μόλις το 1% του συνόλου, μεταφέρονται από τη ροή αερίου του εκνεφωτή μέσα στον πυρσό του ICP.

Το πλάσμα σχηματίζεται με τη δίοδο υψηλής καθαρότητας αργού μεταξύ του μεσαίου και εσωτερικού σωλήνα ενός συστήματος τριών ομόκεντρων σωλήνων από χαλαζία και έχει θερμοκρασία περίπου 6000K. Σε αυτές συνθήκες ιονίζονται τα περισσότερα άτομα των στοιχείων και δημιουργούνται ιόντα, ως επί το πλείστον απλού φορτίου τα οποία κατευθύνονται μέσω ενός μεταλλικού κώνου από καθαρό νικέλιο (Sampler, κώνος δειγματοληψίας  $\delta=1\text{mm}$ ) στο σύστημα διασύνδεσης (Interface). Αυτό αποτελεί το πιο δύσκολο σημείο του συστήματος, καθώς θα πρέπει να δημιουργηθούν σταδιακά οι κατάλληλες συνθήκες ψύξης και κενού για το φασματόμετρο μάζας που ακολουθεί. Το σύστημα διασύνδεσης διαθέτει και έναν δεύτερο μεταλλικό κώνο, ο οποίος ονομάζεται αποκορυφωτής (Skimmer,  $\delta=0.4 - 0.5\text{mm}$ ) και μεταξύ των δύο αυτών κώνων που ψύχονται με νερό δημιουργείται με μια μηχανική αντλία κενό 1 Torr ενώ το θερμό πλάσμα ψύχεται σε κανονικές συνθήκες. Μέσω του δεύτερου κώνου γίνεται η μεταφορά ενός μόνον κλάσματος αερίου της περιοχής αυτής προς το σύστημα υψηλού κενού. Εδώ επιτυγχάνεται περαιτέρω μείωση της πίεσης στα  $10^{-5}$  Torr με αντλίες διάχυσης. Με τη βοήθεια Ηλίου (He) ψύχεται το ειδικό αυτό σύστημα κενού, οπότε τα άτομα που δεν έχουν ιονισθεί στο πλάσμα, ψύχονται απότομα στους 4K, υγροποιούνται και απομακρύνονται (He mode – Collision cell - Octopole). Τα ιόντα δεν υγροποιούνται και οδεύουν προς το τετραπολικό φίλτρο μάζας (Quadrupole, QP) όπου και διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο.

Η ανίχνευση των ιόντων επιτυγχάνεται μ' έναν ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (CEM, channel electron multiplier), όπου μόλις πέσει ένα ιόν στον CEM προκαλεί ένα πλήθος ηλεκτρονίων (cascade) που δημιουργούν ηλεκτρικούς παλμούς κάθε 20ns οι οποίοι μετρούνται μέσω του H/Y του συστήματος. Με την τεχνική του ICP-MS, το σύνολο της μάζας που κυμαίνεται από 5 έως 270 μονάδες ατομικής μάζας (atomic mass unit, amu) μπορεί να ανιχνευτεί σε χιλιοστά του δευτερολέπτου.

### Ανάλυση

Εξοπλισμός:

- α) Σύστημα διήθησης υπό κενό
- β) Θερμαντική πλάκα
- γ) Ποτήρια ζέσεως των 100-200 ml
- δ) Ογκομετρικές φιάλες των 5-100 ml
- ε) Υαλοι ωρολογίου

Αντιδραστήρια:

Πυκνό  $\text{HNO}_3$

Πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### **Υδατικά δείγματα**

Τα δείγματα θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικά. Στη συνέχεια διηθούνται με φίλτρα μεμβρανών με πόρους διαμέτρου 0.45  $\mu\text{m}$  και συντηρούνται οξινίζοντας με πυκνό  $\text{HNO}_3$  υψηλής καθαριότητας (Suprapur, Ultrapur). Μετά την οξίνιση (Συνήθως προσθήκη 1,5 ml 65% κ.β.  $\text{HNO}_3$  στα 100 ml δείγματος -1%) τα δείγματα συντηρούνται στο ψυγείο στους 4°C προς αποφυγή αλλαγής του όγκου εξαιτίας της εξάτμισης. Με αυτές τις προϋποθέσεις τα δείγματα παραμένουν σταθερά για περισσότερο από 6 μήνες (εκτός του Hg για τον οποίο το όριο συντήρησης είναι 5 εβδομάδες).

Προσοχή: το δείγμα δεν πρέπει να περιέχει διαλυμένα στερεά (TDS) περισσότερα του 0.1% κ.β. Στην περίπτωση θαλάσσιου νερού τα δείγματα πρέπει να τα αραιώσουμε με αναλογία 1:10 με υπερκάρθαρο νερό ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ).

### **Υδατικά δείγματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά (και οργανικά)**

Το οξινισμένο και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δείγμα αναδεύεται και όγκος 100 ml μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως. Σε απαγωγό τοποθετείται ποτήρι ζέσεως στο οποίο προστίθενται 5 ml πυκνού  $\text{HNO}_3$  και κόκκοι βρασμού ενώ το ποτήρι σκεπάζεται με ύαλο ωρολογίου. Στη συνέχεια τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα και αφήνεται υπό ήπιο βρασμό μέχρι όγκου 10 - 20 ml περίπου. Προστίθενται πάλι 5 ml π.  $\text{HNO}_3$  και αφήνεται να βράσει μέχρις ότου γίνει διαυγές. Ενδέχεται να

χρειαστεί εκ νέου προσθήκη π.  $\text{HNO}_3$  για να επιτευχθεί η διαύγεια. Προσοχή: Δεν πρέπει το δείγμα να εξατμιστεί μέχρι ξηρού κατά την χώνευση του.

Το υπόλειμμα παραλαμβάνεται ποσοτικά με υπερκάθαρο νερό ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ) και διηθείται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml μαζί με τα νερά έκπλυσης του ποτηριού. Τέλος, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αραιώνεται στα 100 ml και αναδεύεται καλά.

Για να υπολογιστεί η περιεκτικότητα του δείγματος σε μέταλλο ( $C_1$ ) γίνεται χρήση του τύπου:

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2$$

$C_1$  - συγκέντρωση μετάλλου στο δείγμα (σε ppm)

$V_1$  - ο αρχικός όγκος δείγματος (σε ml)

$C_2$  - συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα μετά την χώνευση (σε ppm)

$V_2$  - τελικός όγκος διηθήματος (σε ml) [23]

## 2.3 Μέθοδοι ανάλυσης και επεξεργασίας θαλάσσιων ιζημάτων

### 2.3.1 Εισαγωγή

Στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας το ίζημα συλλέχθηκε από το πλεούμενο με δειγματολήπτη Peterson grab:



|Εικόνα 25: Δειγματολήπτης Peterson grab|



|Εικόνα 26: Συλλογή Ιζήματος στον κόλπο της Ελευσίνας|



Δείγμα 1



Δείγμα 2



Δείγμα 3



Δείγμα 5



Δείγμα 6



Δείγμα 7

/Εικόνα 27: Δείγματα του Θαλάσσιου ιζήματος από Κόλπο Ελευσίνας

(Δειγματοληψία: 27 Μαΐου 2010)/

### ➤ 2.3.2 Προετοιμασία, συντήρηση και μεθοδολογία αναλύσεων για τα θαλάσσια ιζήματα

Αμέσως μετά τη δειγματοληψία, επαρκής ποσότητα ιζήματος μεταφέρθηκε σε ποτήρι υαλού σε φούρνο στους 40 - 50°C για 48 ώρες να ξηραίνεται. Στη συνέχεια το δείγμα λειοτριβείται και τα λεπτόκοκκα σωματίδια ιζήματος μετατρέπονται σε μορφή σκόνης.

Πίνακας 6: Πρότυπες μέθοδοι μετρήσεων ρυπαντικών παραμέτρων

| Παράμετρος                        | Μέθοδος Προσδιορισμού                                                                                      | Πρότυπο                                                                                |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| pH                                | Ηλεκτρομετρικός προσδιορισμός του pH                                                                       | K.H. Tan, Soil sampling, preparation and analysis, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996 |
| TOC (mg/kg)                       | Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) σε ιλύες και ιζήματα                                          | Standard methods 5310B                                                                 |
| Φώσφορος (mg/kg)                  | Προσδιορισμός φωσφόρου                                                                                     | EPA 365.2+3<br>ISO 6878<br>US Standard methods 4500-P E                                |
| Ολικό Άζωτο (%)                   | Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά KJELDAHL                                                                  | DIN 19684<br>US Standard methods 4500-N <sub>org</sub>                                 |
| Αμμωνιακό Άζωτο (%)               | Προσδιορισμός ιοντοεναλλάξιμου αμμωνιακού αζώτου                                                           | K.H. Tan, Soil sampling, preparation and analysis, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996 |
| Νιτρικό Άζωτο (%)                 | Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά KJELDAHL                                                                  | DIN 19684<br>US Standard methods 4500-N <sub>org</sub>                                 |
| Cr, Ni, Cu, Zn, Pb και Sn (mg/kg) | Προσδιορισμός Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr και Pb με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα | US Standard methods 3125B                                                              |
| Cr, Ni, Cu, Zn, Pb και Sn (mg/kg) | Προσδιορισμός Cr, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr και Pb με ICP-MS                                                      | US Standard methods 3111                                                               |

### ➤ 2.3.3 pH

Το pH των ιζημάτων μετρήθηκε με διάλυμα ιζήματος 10gr /50ml  $H_2O$  ,το οποίο αναδεύθηκε για 30min, στο πεχάμετρο της Mettler Toledo, MPC227

### ➤ 2.3.4 TOC (Total Organic Carbon)-Ολικός οργανικός άνθρακας

Μετρήθηκε με χρήση του Total Organic Analyzer TOC-V της Shimadzu με την ενσωματωμένη μονάδα στερεών δειγμάτων (SSM-5000A).

Ο ολικός οργανικός άνθρακας προσδιορίζεται με τη **μέθοδο TC-IC**

**TOC = TC – IC (ή TIC) ,**

[Total Organic Carbon] = [Total Carbon] – [(Total)Inorganic Carbon]

[Ολικός Οργανικός Άνθρακας] = [Ολικός Άνθρακας] – [Ολικός Ανόργανος Άνθρακας]

Στη μέθοδο αυτή ο TOC υπολογίζεται ως η διαφορά του TC από τον IC, οι οποίοι προσδιορίζονται ξεχωριστά.

### **Προετοιμασία δείγματος**

Τα στερεά δείγματα ομογενοποιούνται (pulverizing) και ζυγίζονται (όπως είναι μετά από την δειγματοληψία ή μετά την ξήρανσή τους) με ακρίβεια στα σκαφίδια. Για τη ελαχιστοποίηση της επίδρασης εξωτερικών παραμέτρων στις μετρήσεις των δειγμάτων συνίσταται να επιλέγεται μάζα δείγματος ίση με το ανώτατο όριο του οργάνου. (περίπου 30 mg C). Σε περίπτωση πτητικών ή υγρών δειγμάτων τα σκαφίδια επικαλύπτονται με κεραμικές ίνες. Για την ανάλυση IC χρειάζεται επιπλέον όξυνση με φωσφορικό οξύ (πυκνό ή αραιωμένο 1:2). Επιπλέον, σε δείγματα πλούσια σε αλκαλικές ουσίες προστίθεται οξείδιο του βολφραμίου ή οξείδιο του βαναδίου για την επιτάχυνση της καύσης και θερμικής διάσπασης.

**Προετοιμασία σκαφιδιών στερεών δειγμάτων για την ανάλυση TC:** τα σκαφίδια θερμαίνονται στον φούρνο στους 900° C για 20 λεπτά ώστε να οξειδωθεί όλη η πιθανή ανθρακική ουσία και ύστερα φυλάσσονται σε καθαρό και κλειστό δοχείο.

**Προετοιμασία σκαφιδιών στερεών δειγμάτων για την IC ανάλυση:** τα σκαφίδια εμβαπτίζονται σε διάλυμα 2-3 M HCl για 10 λεπτά, ξεπλένονται καλά με υπερκαθαρό νερό και στεγνώνονται στον φούρνο.

**Προετοιμασία κεραμικών ινών (ceramic fiber):** θερμαίνονται στον φούρνο στους 900° C για 20 λεπτά ώστε να οξειδωθεί όλη η πιθανή ανθρακική ουσία και ύστερα φυλάσσονται σε καθαρό και κλειστό δοχείο.

**Προετοιμασία φίλτρου γυαλο-χαλαζία (glass-quartz filter paper):** θερμαίνονται στον φούρνο στους 600° C για 20 λεπτά για να οξειδωθεί όλη η πιθανή ανθρακική ουσία και ύστερα φυλάσσονται σε καθαρό και κλειστό δοχείο.

**Καθαρισμός των σκαφιδιών για την επαναχρησιμοποίηση:** τα σκαφίδια εμβαπτίζονται σε διάλυμα 2 M HCl ή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για 10 λεπτά, ξεπλένονται καλά με τρεχούμενο νερό για μερικά λεπτά και ύστερα με απιονισμένο νερό, στεγνώνονται και θερμαίνονται στον φούρνο στους 900° C για 20 λεπτά.

#### α) Αρχή προσδιορισμού Ολικού Άνθρακα (TC)

Το σκαφίδιο με προετοιμαζόμενο στερεό δείγμα εισάγεται στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο συνολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (καίγεται στους 900°C) στον σωλήνα καύσης και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα.

#### β) Αρχή προσδιορισμού Ανόργανου (IC) Άνθρακα

Ο ανόργανος άνθρακας αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα και στα όποια ανθρακικά άλατα εμπεριέχονται στο δείγμα. Το δείγμα οξινίζεται με φωσφορικό οξύ (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) και εισάγεται στον φούρνο στους 200°C. Τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα το οποίο ανιχνεύεται όπως και στην περίπτωση των υγρών δειγμάτων.

**Πίνακας 7: Προετοιμασία Πρότυπων Καμπυλών**

| Πρότυπο | Αντιδραστήριο                                                                                        |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TC      | Γλυκόζη                                                                                              |
| IC      | Ανθρακικό Νατρίο ή<br>Ανθρακικό Κάλιο (Ξήρανση στους 280-290°<br>C για 1h και παραμονή σε ξηραντήρα) |

Για την παρασκευή των πρότυπων καμπύλων αναφοράς ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα γλυκόζης για TC και ανθρακικού νατρίου για IC. Η αντιστοιχία μεταξύ μάζας γλυκόζης και ολικού άνθρακα, καθώς και μεταξύ ανόργανου άνθρακα και ανθρακικού νατρίου δίνεται στον ακόλουθο Πίνακα.

Πίνακας 8

| TC (g) | Γλυκόζη (g) |
|--------|-------------|
| 0,005  | 0,0125      |
| 0,010  | 0,0250      |
| 0,020  | 0,0500      |
| IC (g) | Γλυκόζη (g) |
| 0,005  | 0,0442      |
| 0,010  | 0,0883      |
| 0,020  | 0,1767      |

**Έλεγχος μεθόδου:** χρησιμοποιούμε τις πρότυπες ουσίες TC και IC ως δείγματα. Μέγιστη αποδεκτή απόκλιση είναι 2 %. [44]

➤ 2.3.5 Προσδιορισμός Αζωτούχων ενώσεων

➤ 2.3.5.α Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN)

Η μέθοδος αποτελείται από τη θέρμανση μιας ουσίας με θειικό οξύ όποιο αποσυνθέτει το οργανικό άζωτο (1) και μετατρέπει τα αμμωνιακά (2) σε παρόν θειικό άλας αμμωνίου. Κατάλληλη ποσότητα δείγματος θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία με περίσσεια πυκνού θειικού οξέος παρουσία καταλύτη, θειικού άλατος καλίου προκειμένου να αυξηθεί σημείο βρασμού (από 337 έως 373 °C). Η χημική αποσύνθεση του δείγματος είναι πλήρης όταν το μέσο γίνει σαφές και άχρωμο (αρχικά πολύ σκοτεινό). Έπειτα, από το όξινο θειικό αμμώνιο που σχηματίζεται ελευθερώνεται αμμωνία σε αλκαλικό περιβάλλον (3), η οποία αποστάζει και δεσμεύεται σε περίσσεια διαλύματος βορικού οξέος (4), όπου και προσδιορίζεται εμμέσως. Το ποσό παρούσας αμμωνίας (ως εκ τούτου το ποσό παρόντος αζώτου στο δείγμα) καθορίζεται με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέως παρουσία καταλλήλου δείκτη.

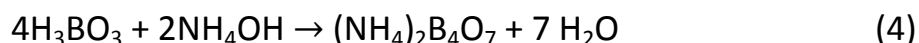
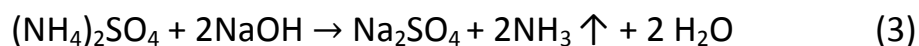
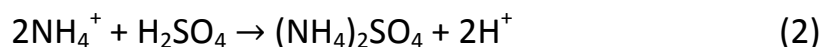
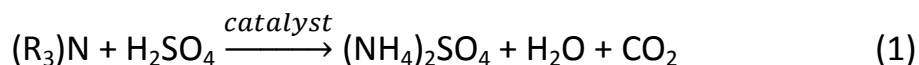


Εικόνα 28: Χώνευση Gerhard Kjeldaltherm KB / KBL



Εικόνα 29: Απόσταξη Gerhard Vapodest 30s

Από τη συγκέντρωσή της υπολογίζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικώς δεσμευμένο και αμμωνιακό άζωτο.



Πειραματική διαδικασία: Σε ειδικό σωλήνα καύσης μεταφέρεται ποσοτικά η ζυγισμένη με ακρίβεια 0.001 g, 5 g θαλάσσιου ιζήματος, και στη συνέχεια 2 Kjeltabs (θειικό κάλιο + θειικός χαλκός) και 20 ml πυκνού θειικού οξέος (95-98%). Ο σωλήνας τοποθετείτε στην ειδική συσκευή καύσης Gerhard Kjeldaltherm KB / KBL, όπου θερμαίνεται αρχικώς ήπια έως ότου αρχίσει ο αφρισμός, ακολούθως σε συνθήκες ήπιου βρασμού μέχρι ότου διαυγάσει το περιεχόμενό του (5min/100°C, 10min/200°C, 10min/300°C), και τελικώς σε συνθήκες έντονου βρασμού για 1 ώρα στους 400°C. Ο σωλήνας αφήνεται να ψυχθεί (10min/300°C, 10min/200°C) και στη συνέχεια προσαρμόζεται στην ειδική συσκευή απόσταξης Gerhard Varodest, αυτόματα προστίθενται 80 ml διαλύματος καυστικού νατρίου 33% w/w και 100 ml απιονισμένου νερού και αμέσως ξεκινάει η απόσταξη για τη δέσμευση της αμμωνίας, που ελευθερώνεται στο αλκαλικό περιβάλλον, από 50 ml διαλύματος βορικού οξέος 2% w/v που περιείχε και διαλύματος δείκτη (σε κωνική φιάλη). Ως δείκτης χρησιμοποιήθηκε μίγμα αιθανολικών διαλυμάτων ερυθρού του μεθυλίου 0.2% w/v και πράσινου της βρωμοκρεσόλης 0.2% w/v σε αναλογία όγκου 1:5 (ή έτοιμος δείκτης MI5 της Merck). Μετά τη συλλογή 200 ml αποστάγματος στον υποδοχέα, ογκομετρούνται τα ελευθερωθέντα βορικά ανιόντα με διάλυμα θειικού οξέος 0.1N (ή υδροχλωρικού). Παράλληλα εκτελείτε και λευκός προσδιορισμός. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικό και αμμωνιακό άζωτο ή ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN%) υπολογίζετε από τη σχέση:

$$TKN\% = 1.4007 \times (V_1 - V_2) \times N / \beta$$

$V_1$  και  $V_2$  – η καταναλωθέντες όγκοι του προτύπου διαλύματος θειικού οξέος κατά τον

κυρίως και τον λευκό προσδιορισμό αντίστοιχα

$N$  – η κανονικότητα του προτύπου διαλύματος θειικού οξέος

$\beta$  – το βάρος του δείγματος.

Ο προσδιορισμός γίνεται εις διπλούν για κάθε δείγμα και το αποτέλεσμα, που δίνεται με ακρίβεια πρώτου δεκαδικού ψηφίου, αποτελεί τον μέσο όρο των τιμών των δύο μετρήσεων.

➤ 2.3.5.β Ολικό άζωτο – ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TN) με νιτρικά άλατα

Η μέθοδος βασίζεται στην αναγωγή των νιτρικών αλάτων του αζώτου σε αμμωνιακά, με κατάλληλο καταλύτη (0.3 g Dewarda Alloy / 5 g ιζήματος) με θέρμανση της ουσίας με θειικό οξύ, το οποίο αποσυνθέτει το οργανικό άζωτο σε θειικό άλας αμμωνίου. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι ίδια όπως στην προηγούμενη παράγραφο. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό άζωτο (TN%) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$TN\% = 1.4007 \times (V_1 - V_2) \times N / \beta$$

$V_1$  και  $V_2$  – η καταναλωθέντες όγκοι του προτύπου διαλύματος θειικού οξέος κατά τον

κυρίως και τον λευκό προσδιορισμό αντίστοιχα

$N$  – η κανονικότητα του προτύπου διαλύματος θειικού οξέος

$\beta$  – το βάρος του δείγματος.

Το νιτρικό άζωτο ( $N-NO_3\%$ ) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$N-NO_3\% = TN\% - TKN\%$$

➤ 2.3.5.γ Ιοντοεναλλάξιμα αμμωνιακά ( $N-NH_4$ )

Τα ιοντοεναλλάξιμα αμμωνιακά στα ιζήματα προσδιορίζονται με την μέθοδο εκχύλισης [25] με κατάλληλο διαλύτη και στην συνέχεια η αμμώνια αποστάζεται και τιτλοδοτείται με το πρότυπο διάλυμα οξέως όπως περιγράφεται στο παράγραφο 2.5.5.α.

Συγκεκριμένα, 5 g ιζήματος αναδεύονται με 50 ml διαλύματος KCl 2M για μια ώρα και μετά γίνεται φυγοκέντρηση και διήθηση του μίγματος. Το υγρό μεταφέρεται στην φιάλη Kjeldahl, προσθέτονται 6 ml αιωρήματος MgO (17 g MgO προηγούμενος ξηραμένου στους 800°C/2h ανά 100 ml απιονισμένου νερού) και 1 σταγόνα διαλύματος οκτανοδιόλης (octan-2-ol). Το απόσταγμα συλλέγεται σε κωνική φιάλη με 50ml βορικού οξέως και τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα οξέος, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.5.5.α. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ιοντοεναλλάξιμα αμμωνιακά ( $N-NH_4\%$ ) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$N-NH_4\% = 1.4007 \times (V_1 - V_2) \times N / \beta$$

$V_1$  και  $V_2$  – η καταναλωθέντες όγκοι του προτύπου διαλύματος θειικού οξέος κατά τον

κυρίως και τον λευκό προσδιορισμό αντίστοιχα

$N$  – η κανονικότητα του προτύπου διαλύματος θειικού οξέος

$\beta$  – το βάρος του δείγματος.

Ακόλουθος το οργανικό ολικό άζωτο ( $TN_{org.}\%$ ) υπολογίζετε από τη σχέση:

$$TN_{org.}\% = TKN\% - (N-NH_4\%)$$

➤ 2.3.6 Φωσφορικά  $PO_4$

**Ανάλυση**

1) Ζυγίζουμε 1 gr στερεού λειοτριβημένο, σε ποτήρι ζέσεως.

2) Προσθέτουμε 10 ml  $HNO_3$  + 2 ml  $H_2SO_4$  και θερμαίνουμε ήπια ( $60-70^\circ C$ ) σχεδόν μέχρι ξηρού.

3) Αφήνουμε το δείγμα να κρυώσει και προσθέτουμε άλλα 5 ml  $HNO_3$  μέχρι την πλήρη πέψη, μέχρι δηλαδή το στερεό να διαλυθεί και το δ/μα να γίνει διαυγές, (ανοιχτόχρωμο υπόλειμμα).

4) Αφήνουμε το δείγμα να κρυώσει και αραιώνουμε περίπου στα 50 ml. Αν το δ/μα δεν είναι διαυγές προσθέτουμε άλλα 5 ml  $HNO_3$  μέχρι να γίνει.

5) Αφήνουμε το δείγμα να κρυώσει και αραιώνουμε περίπου στα 80 ml.

6) Στην συνέχεια διηθούμε με μεμβράνη 0.45 mm και αραιώνουμε στα 100 ml.

Απ' αυτό το δ/μα μεταφέρουμε 5-20 ml σε ογκομετρική των 100 ml με  $H_2O$ .

7) Τέλος φωτομετρούμε στο NOVA60 της Merck με No 1.14848.0001 ή 1.14848.0002 σύμφωνα με την αντίστοιχη οδηγία των φωσφορικών ιόντων που βασίζεται στους προτύπους μεθόδους EPA 365.2+3, US standard method 4500-P E και ISO 6878

8) Η περιεκτικότητα του δείγματος σε φωσφορικά υπολογίζετε από τη σχέση:

$$P-PO_4 \text{ (mg/kg)} = C_{\text{φωτόμετρου}} \text{ (mg/l)} \times 250$$

➤ 2.3.7 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων: Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων στα ιζήματα, πραγματοποιήθηκε πρώτα προετοιμασία των δειγμάτων και στη συνέχεια οδηγήθηκαν στο ICP-MS 7700x της Agilent.

**ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ :**

1. Από το δειγματολήπτη μεταφέρουμε επαρκή ποσότητα ( $\approx 1\text{Kg}$ ) σε πλαστικό ποτήρι.

2. Στο εργαστήριο κάνουμε απλό υγρό κοσκίνισμα και μεταφέρουμε 15-20 gr του λεπτόκοκκου ιζήματος σε τρυβλίο Petri.
3. Ξηραίνουμε το ίζημα στους 40 -50 °C επί μία ημέρα περίπου.

### Προετοιμασία

1. Θέτουμε βάρος ιζήματος =1,000g , λειοτριβημένο, σε microkjeldahl.
2. Προσθέτουμε 10 ml HNO<sub>3</sub> conc. + 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. θερμαίνουμε ήπια σχεδόν μέχρι ξηρού.
3. Διακόπτουμε τη θέρμανση και όταν ψυχθεί η φιάλη προσθέτουμε άλλα 5ml HNO<sub>3</sub> conc και θερμαίνουμε μέχρι την πλήρη πέψη (ανοιχτόχρωμο υπόλειμμα).
4. Διακόπτουμε τη θέρμανση και όταν ψυχθεί η φιάλη αραιώνουμε στα 50 ml περίπου. Αν το διάλυμα δεν είναι διαυγές, προσθέτουμε άλλα 5 ml HNO<sub>3</sub> conc, και συνεχίζουμε την πέψη μέχρι διαυγούς.
5. Μετά την πέψη ψύχουμε , αραιώνουμε στα 80ml περίπου , διηθούμε με 0,45 μm (ή glass-fiber) και αραιώνουμε στα 100ml (1g sample/100ml).
6. Στη συνέχεια τα μέταλλα μετρούνται στο ICP-MS 7700x της Agilent.

Για να υπολογιστεί η περιεκτικότητα του δείγματος σε μέταλλο (mg/kg) γίνεται χρήση του τύπου:

$$\text{Περιεκτικότητα σε μέταλλο (mg/kg)} = C_{ICP-MS} \times \frac{V_{\chi\omega\nu}}{1000} \times \frac{1000}{1} = C_{ICP-MS}$$

### Προετοιμασία πρότυπων καμπυλών

Χρησιμοποιείται πρότυπο διάλυμα Multi Element Standard Solution IV Certipur (100ppm). Χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα των 0, 5, 20, 50, 100ppb. [23]

#### ➤ 2.3.8 Εκπλυσιμότητα μετάλλων από τα ιζήματα: Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr

Ένας τρόπος ελευθέρωσης των μετάλλων από τα ιζήματα στο διάλυμα περιλαμβάνει την εκχύλιση σε ουδέτερο περιβάλλον με απιονισμένο νερό υπό ήπια ανάδευση μετά από 24 ώρες.

Μετά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων στα ιζήματα του πυθμένα, μελετήθηκε η δυνατότητα ανάκτησης τους με εκχύλιση χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό σύμφωνα με την

οδηγία 2003/33/EK και με οξικό οξύ (για προσομοίωση όξινων βροχών) σύμφωνα με την μέθοδο 1311 της EPA (Toxicity Characteristic Leaching Procedure-TCLP).

A) 10g ιζήματος τα οποία έχουν προηγουμένως ξηρανθεί και λειοτριβηθεί τοποθετούνται σε ποτήρια ζέσεως. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η εκχύλιση με απιονισμένο νερό 100 ml με ήπια ανάδευση. Από κάθε ποτήρι λαμβάνεται το εκχύλισμα μετά από 24 ώρες, διηθείται από φίλτρο 0.45μm, και πραγματοποιούνται μετρήσεις των μετάλλων Cu, Cr, Pb, Zn, Ni, στο φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης Varian 240FS.

B) 10g ιζήματος τα οποία έχουν προηγουμένως ξηρανθεί και λειοτριβηθεί τοποθετούνται σε ποτήρια ζέσεως. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η εκχύλιση με διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COOH}$  συγκέντρωσης 0.1 M,  $\text{pH}=2.88\pm0.05$  και συγκεκριμένα με 200 ml με ήπια ανάδευση ( $30\pm2$  rpm). Από κάθε ποτήρι λαμβάνεται το εκχύλισμα μετά από 18 ώρες, διηθείται από φίλτρο 0.45μm, και πραγματοποιούνται μετρήσεις των μετάλλων Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr στη συσκευή ατομικής απορρόφησης Varian 240FS.

#### Ατομική Φασματοσκοπία απορρόφησης (AAS-Atomic absorption spectrometry)

Οι μετρήσεις έγιναν στο AA240FS της εταιρίας Varian. Μετράει 10 στοιχεία: Na, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Pb με σφάλμα 2%



| Εικόνα 30: Συσκευή ατομικής απορρόφησης Varian AA240FS |

### Αρχή λειτουργίας:

Η τεχνική χρησιμοποιεί φασματομετρία απορρόφησης για να εκτιμηθεί η συγκέντρωση μιας αναλυτέας ουσίας σε ένα δείγμα. Με φλόγα ακετυλενίου πραγματοποιείται ατομοποίηση. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων μπορούν να διεγερθούν σε ανώτερα τροχιακά για ένα σύντομο χρονικό διάστημα απορροφώντας ενέργεια (κατάλληλη για κάθε στοιχείο) από ακτινοβολία που προέρχεται από 4 πολυστοιχειακές λυχνίες Na/K/Al, Ca/Mg, Ag/Pb/Zn/Cd και Co/Mn/Fe/Cu/Cr/Ni. Ένας μονοχρωμάτορας ή φίλτρο χρησιμοποιείται για την απομόνωση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας για κάθε στοιχείο. Η διαφορά στην ένταση της δέσμης όταν παρεμβάλεται δείγμα και όταν δεν παρεμβάλεται μετριέται στον ανιχνευτή και υπολογίζεται η συγκέντρωση του στοιχείου. [26]

Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ρυθμίστηκε για κάθε στοιχείο:

Πίνακας 9

|                        |         |
|------------------------|---------|
| $\lambda(\text{Cu}) =$ | 324,8nm |
| $\lambda(\text{Cr}) =$ | 357,9nm |
| $\lambda(\text{Mn}) =$ | 279,5nm |
| $\lambda(\text{Fe}) =$ | 248,3nm |
| $\lambda(\text{Ni}) =$ | 232,0nm |
| $\lambda(\text{Cd}) =$ | 228,8nm |
| $\lambda(\text{Pb}) =$ | 217,0nm |
| $\lambda(\text{Zn}) =$ | 213,9nm |

### **Προετοιμασία Πρότυπων καμπυλών**

Για την μέτρηση κάθε στοιχείου χρησιμοποιήθηκαν 3 πρότυπα διαλύματα:

Πίνακας 10

| Στοιχείο | ppm<br>πρότυπου<br>διαλύματος(1ppm=1mg/L) |     |      |
|----------|-------------------------------------------|-----|------|
| Cd       | 0.25                                      | 0.5 | 1.0  |
| Cr       | 1.25                                      | 2.5 | 5.0  |
| Cu       | 1.0                                       | 2.0 | 4.0  |
| Fe       | 1.25                                      | 2.5 | 5.0  |
| Mn       | 0.5                                       | 1.0 | 2.0  |
| Ni       | 1.5                                       | 3.0 | 6.0  |
| Pb       | 2.5                                       | 5.0 | 10.0 |
| Zn       | 0.2                                       | 0.4 | 0.8  |

### 2.3.9 Χημικές μορφές μετάλλων (metal speciation)-Διαδοχικές Εκχυλίσσεις

Για να μελετηθεί η μορφή στην οποία βρίσκονται τα μέταλλα στα ιζήματα, έγινε μια σειρά από διαδοχικές εκχυλίσσεις, έτσι ώστε να διαχωριστούν σε διάφορα κλάσματα, τα οποία είναι:

- i. Μέταλλα σε ιοντοεναλλάξιμη μορφή (Exchangeable)
- ii. Μέταλλα συνδεδεμένα με ανθρακικά (Carbonates)
- iii. Μέταλλα συνδεδεμένα με οξείδια μαγγανίου-σιδήρου (Fe-Mn oxides)
- iv. Μέταλλα συνδεδεμένα με οργανική ύλη (Organics)
- v. Υπολειμματικά μέταλλα (Residuals)

Για κάθε εκλεκτική εκχύλιση χρησιμοποιήθηκε το κατάλληλο αντιδραστήριο, σύμφωνα με τη μέθοδο Tessier[27].

Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις πραγματοποιούνται σε φυγοκεντρικούς σωλήνες και μεταξύ κάθε εκχύλισης πραγματοποιείται διαχωρισμός με φυγοκέντρωση. Το υπερκείμενο διάλυμα λαμβάνεται και αναλύεται για ίχνη μετάλλων, ενώ το υπόλειμμα εκπλένεται με αποσταγμένο νερό και χρησιμοποιείται στην ακόλουθη εκχύλιση.

- i. Το ίζημα (5 g ξηρού δείγματος) εκχυλίζεται σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα με 40 ml διαλύματος 1M οξικού νατρίου pH=8.2 υπό συνεχή ανάδευση. Με φυγοκέντρωση χωρίζεται το ίζημα από το υπερκείμενο υγρό το οποίο αραιώνεται μέχρι 50 ml με διάλυμα 1M NaOAc (pH=8.2).
- ii. Το υπόλειμμα από το προηγούμενο στάδιο εκχυλίζεται σε θερμοκρασία δωματίου για 5 ώρες με 40 ml διαλύματος 1M οξικού νατρίου σε pH 5.0 (ρυθμισμένο με οξικό οξύ) υπό συνεχή ανάδευση. Με φυγοκέντρωση χωρίζεται το ίζημα από το υπερκείμενο υγρό το οποίο αραιώνεται μέχρι 50 ml με διάλυμα 1M NaOAc (pH=5) και φυλάσσεται σε θερμοκρασία 4°C μέχρι αναλύσεως.
- iii. Το υπόλειμμα που προκύπτει από το στάδιο 2 εκχυλίζεται σε θερμοκρασία  $96 \pm 3$  °C για 6 ώρες με 100 ml διαλύματος 0.04M  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  σε 25% (v/v) οξικού οξέος με περιστασιακή ανάδευση. Με φυγοκέντρωση χωρίζεται το ίζημα από το υπερκείμενο υγρό το οποίο φυλάσσεται σε θερμοκρασία 4°C μέχρι αναλύσεως.
- iv. Στο υπόλειμμα που προκύπτει από το στάδιο 3 προσθέτονται 15 ml διαλύματος 0.02M νιτρικού οξέος και 25 ml διαλύματος 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε pH 2.0 ρυθμισμένο με  $\text{HNO}_3$ . Το μίγμα θερμαίνεται στους  $85 \pm 2$  °C για 2 ώρες με περιοδική ανάδευση. Προσθέτονται 15 ml

διαλύματος 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH 2.0 με  $\text{HNO}_3$ ) και το μίγμα θερμαίνεται ξανά στους  $85 \pm 2^\circ\text{C}$  για 3 ώρες με ασυνεχή ανάδευση. Έπειτα ψύχεται και προστίθενται 25 ml διαλύματος 3.2M οξικής αμμωνίας σε 20% (v/v)  $\text{HNO}_3$  και το μίγμα αραιώνεται στα 100 ml και αναδεύεται στην συνέχεια για 30 λεπτά. Το υπερκείμενο υγρό χωρίζεται από το ίζημα με φυγοκέντρωση και φυλάσσεται σε θερμοκρασία  $4^\circ\text{C}$  μέχρι αναλύσεως.

- ν. Στο υπόλειμμα από το προηγούμενο στάδιο προστίθενται 25 ml διαλύματος 40% (w/v) HF και 15 ml πυκνό  $\text{HNO}_3$ . Ακολουθεί φυγοκέντρωση και το υπερκείμενο αραιώνεται με 10 ml 0.2M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (ρυθμιστικό διάλυμα).

Οι εκλεκτικές εκχύλισης πραγματοποιούνται με φυγοκεντρικούς σωλήνες (50 ml) για να μειωθούν οι απώλειες σε στερεό υλικό. Μεταξύ κάθε διαδοχικής εκχύλισης πραγματοποιείται διαχωρισμός με φυγοκέντρωση (5000 rpm, 15 min). Το υπερκείμενο φυγοκέντρωσης φυλάσσεται σε θερμοκρασία  $4^\circ\text{C}$  μέχρι αναλύσεως. Το υπόλειμμα εκπλένεται με 40 ml απιονισμένο νερό, έπειτα φυγοκεντρίζεται και το υπερκείμενο της νέας φυγοκέντρωσης απορρίπτεται.

Έπειτα ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων γίνεται με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS).

#### 2.3.10 Δείκτες για τον προσδιορισμό της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης των ιζημάτων

##### 2.3.10α Συντελεστής επιβάρυνσης E

Για τον υπολογισμό του γενικού ανθρωπογενούς φορτίου μπορεί να συγκριθούν τα λαμβανόμενα στοιχεία συγκέντρωσης των ρυπασμένων ιζημάτων με στοιχεία από άλλα ιζήματα απομονωμένων ή μη βιομηχανικών περιοχών με παρόμοια χημική και γεωλογική σύνθεση και μέγεθος κόκκων. Ένας πρόσφορος παράγοντας σύγκρισης αποτελεί ο **συντελεστής επιβάρυνσης E** [51]:

$$E = \frac{C_m}{B_m}$$

$C_m$  – η συγκέντρωση μετάλλου στο ίζημα

$B_m$  – η φυσική συγκέντρωση του μετάλλου.

##### 2.3.10β Δείκτης γεωσυσσώρευσης (Igeo) (Index of Geoaccumulation)

Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος μέτρησης του βαθμού ρύπανσης των ιζημάτων από βαρέα μέταλλα είναι ο **δείκτης γεωσυσσώρευσης** (Index of Geoaccumulation) [29]. Ο δείκτης γεωσυσσώρευσης προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_m}{1.5 \times B_m}$$

$C_m$  – η συγκέντρωση μετάλλου “m” στο πηλινικό κλάσμα (<2μm) των ιζημάτων

$B_m$  – η συγκέντρωση υποβάθρου του ίδιου μετάλλου (m) στους τυπικούς σχιστόλιθους ή σε αντίστοιχων περιβαλλόντων ιζήματα

1.5 – σταθερός όρος που χρησιμοποιείται για ελαχιστοποίηση των λιθολογικών επιδράσεων.

Με βάση τις τιμές του δείκτη γεωσυσσώρευσης για κάθε δείγμα, οι οποίες εντάσσονται στην αντίστοιχη τάξη μπορούν να χαρακτηριστούν τα ιζήματα ως προς την επιβάρυνσή τους για το κάθε μέταλλο. Ο δείκτης γεωσυσσώρευσης ταξινομείται σε 7 τάξεις μεγέθους, η υψηλότερη των οποίων αντιπροσωπεύει 96 φορές εμπλουτισμό του συγκεκριμένου μετάλλου έναντι της συγκέντρωσης υποβάθρου (Πινάκας 11).

Πίνακας 11: Τάξεις δείκτη γεωσυσσώρευσης και αντίστοιχος βαθμός επιβάρυνσης

| Βαθμός επιβάρυνσης                    | $I_{geo}$ | $I_{geo}$ Τάξη | $C_m/B_m$ |
|---------------------------------------|-----------|----------------|-----------|
| Ρυπασμένη περιοχή                     | >5        | 6              | 96        |
| Έντονα επιβαρημένη έως ρυπασμένη      | >4–5      | 5              | 48        |
| Έντονα επιβαρημένη                    | >3–4      | 4              | 24        |
| Ελαφρά έως έντονα επιβαρημένη         | >2–3      | 3              | 12        |
| Ελαφρά επιβαρημένη                    | >1–2      | 2              | 6         |
| Μη επιβαρημένη έως ελαφρά επιβαρημένη | >0–1      | 1              | 3         |
| Μη επιβαρημένη                        | <0        | 0              | 1.5       |

### 2.3.10γ Δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI) (Pollution Load Index)

Οι Tomlinson et al. [48], πρότειναν ένα δείκτη φορτίου ρύπανσης (PLI), κυρίως για τον καθορισμό του επιπέδου ρύπανσης από βαρέα μέταλλα σε περιβάλλοντα εστούρας. Ο υπολογισμός του δείκτη ακολουθεί τα πιο κάτω στάδια:

Υπολογισμός του παράγοντα (CF) (Contamination Factor) για κάθε μέταλλο και σε κάθε θέση δειγματοληψίας από τη σχέση:

$$CF = \frac{\Sigma M}{\Sigma M \text{ υποβ.}}$$

$\Sigma M$  – συγκέντρωση μετάλλου στα υπό μελέτη ιζήματα

$\Sigma M \text{ υποβ.}$  – συγκέντρωση υποβάθρου του αντίστοιχου μετάλλου

Υπολογισμός για κάθε θέση δειγματοληψίας, της συνολικής επιβάρυνσης από όλα τα βαρέα μέταλλα από τη σχέση:

$$PLI\text{-θέσης δειγματοληψίας} = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_k)^{1/k}$$

$CF_k$  – ο παράγοντας ρύπανσης του κ-οστού μετάλλου στη συγκεκριμένη θέση δειγματοληψίας

$k$  – ο αριθμός των μετάλλων, των οποίων οι συγκεντρώσεις έχουν μετρηθεί στη συγκεκριμένη θέση δειγματοληψίας

Οι θέσεις δειγματοληψίας που παρουσιάζουν παρόμοιο PLI-θέσης, ομαδοποιούνται σε ζώνες και υπολογίζεται ο δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI) για κάθε ζώνη από τη σχέση:

$$PLI\text{-ζώνης} = (PLI_1 \times PLI_2 \times \dots \times PLI_m)^{1/m}$$

$PLI_m$  – ο παράγοντας ρύπανσης της  $m$ -οστής θέσης δειγματοληψίας

$m$  – ο αριθμός των θέσεων δειγμ/ψίας που συγκροτούν τη συγκεκριμένη ζώνη

Υπολογισμός του γενικού δείκτη φορτίου ρύπανσης για τον υπό μελέτη θαλάσσιο κόλπο, ή λίμνη, ή εστούρα, σύμφωνα με τους επί μέρους δείκτες των ζωνών με βάση τη σχέση:

$$PLI\text{-περιβάλλοντος} = (PLI_1 \times PLI_2 \times \dots \times PLI_n)^{1/n}$$

$PLI_n$  – ο παράγοντας ρύπανσης της  $n$ -οστής ζώνης

$n$  – ο αριθμός των ζωνών που συγκροτούν το συγκεκριμένο περιβάλλον

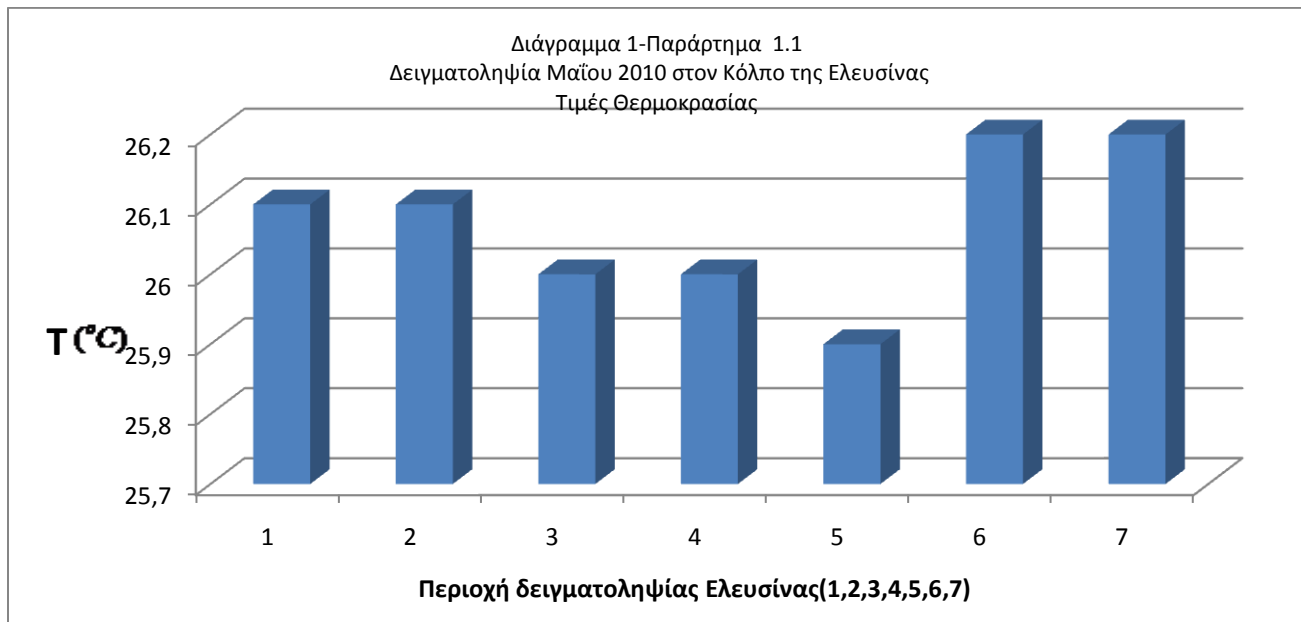
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ:ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 3.1-Αποτελέσματα αναλύσεων του επιφανειακού ύδατος

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων στα δείγματα των θαλάσσιων υδάτων. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται με συγκρίσεις στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας μεταξύ: της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε στον Κόλπο της Ελευσίνας τον Μάιο του 2010 (παράρτημα 1.1, σελ.190), των δειγματοληψιών στα ίδια σημεία δειγματοληψίας με τα ίδια όργανα του εργαστηρίου περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας του ΕΜΠ στον Κόλπο της Ελευσίνας τον Νοέμβριο του 2009,Φεβρουάριο και Αύγουστο του 2010 (παράρτηματα 1.2.α, 1.2.β, 1.2.γ, σελ.191-193) καθώς και από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή του Κόλπου της Ελευσίνας από το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) στο σημείο A4 (Εικόνα 17, σελ.60 – Παράρτημα 1.3.α, σελ.194,1.3.β, σελ.196) που βρίσκεται πλησίον των ακτών τα έτη 2003-2006.

#### 3.1.1 Θερμοκρασία (Τ)

Οι μετρήσεις θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκαν επι τόπου στις επιλεγμένες θέσεις δειγματοληψίας και φαίνεται ότι δεν υπάρχει έντονη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας. Η θερμοκρασία του επιφανειακού ύδατος στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκε από 25,9 – 26,2 °C με μέση τιμή 26,07 °C (παράρτημα 1.1, σελ.190). Στο διάγραμμα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές θερμοκρασίας τον Μάιο του 2010:



Στην περίπτωση του κόλπου της Ελευσίνας, λόγω του γεγονότος ότι πρόκειται για αβαθή λεκάνη, οι θερμοκρασία του νερού ανέρχεται μέχρι τους 26 °C κατά τους θερινούς μήνες και γενικά

παρουσιάζει σχετικά αυξημένες τιμές καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, συγκριτικά με άλλες θαλάσσιες περιοχές. Οι φυσικές αυτές θερμοκρασιακές τιμές σε συνδυασμό με τη μεγάλη θερμοχωρητικότητα που έχει το νερό οδηγούν στο συμπέρασμα ότι δεν αναμένεται πρόβλημα θερμικής ρύπανσης του θαλάσσιου αποδέκτη από την απόρριψη των επεξεργασμένων αποβλήτων στη θερμοκρασία των 30°C.

Οι τιμές αυτές της θερμοκρασίας θεωρούνται λογικές για την εποχή που αντιστοιχούν και δεν επηρεάζουν την διαλυτότητα του διαλυμένου οξυγόνου στην επιφάνεια των υδάτων.

Το ανώτατο όριο απόρριψης υγρών αποβλήτων για τον Σαρωνικό Κόλπο είναι 35 °C (Παράρτημα 3.1, σελ.200).

### 3.1.2 pH

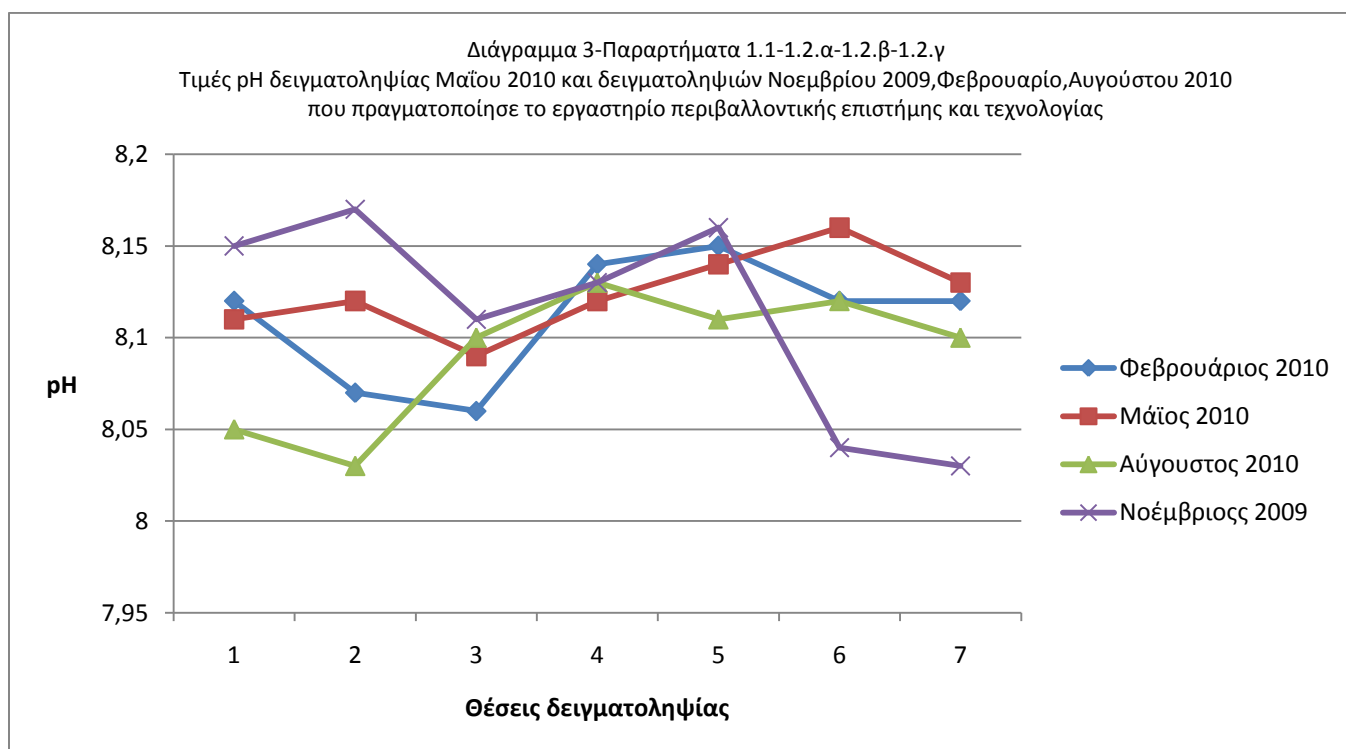
Όπως έχουμε ήδη αναφερθεί το pH παίζει σπουδαίο ρόλο στο θαλάσσιο οικοσύστημα γιατί καθορίζει τη διαλυτότητα και τη χημική μορφή των περισσοτέρων ουσιών που βρίσκονται σ' αυτό. Η μείωση ή η αύξηση του pH είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη φωτοσύνθεση και την αναπνοή των οργανισμών του θαλάσσιου οικοσυστήματος.

Οι φυσιολογικές τιμές για το pH του θαλασσινού νερού είναι 7 - 8.5. Εάν η τιμή του μειωθεί κάτω από το 5, τότε είναι πιθανό να επέλθει θάνατος σε ζώντες οργανισμούς και φυτά, ενώ σε περιβάλλον με pH 6.5 κινδυνεύουν τα ευαίσθητα είδη και το πλαγκτόν.

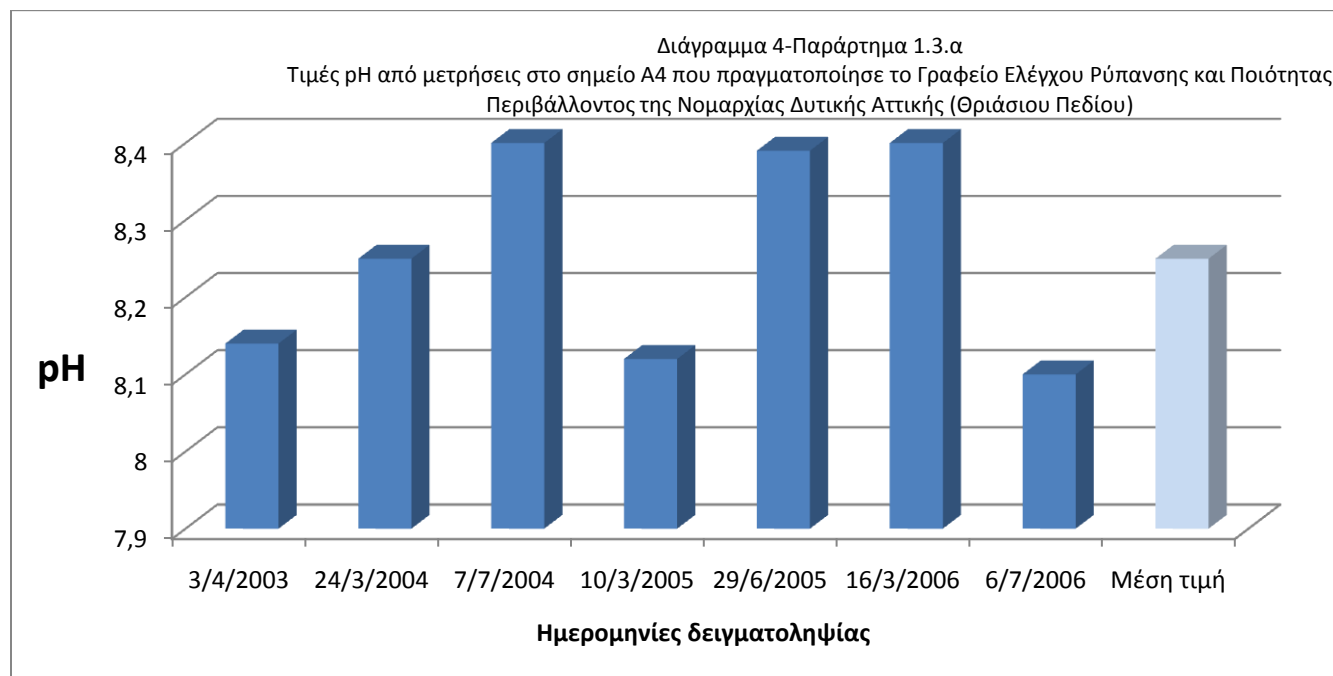
Στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας η τιμή του pH στα θαλάσσια ύδατα κυμάνθηκε από 8,09 έως 8,16 με μέση τιμή 8,12 (Παράρτημα 1.1, σελ.190). Στο διάγραμμα 2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές του pH από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας:



Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 η τιμή του pH κυμάνθηκε από 8,03 έως 8,17 με μέση τιμή 8,10 (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Στο διάγραμμα 3 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.



Οι τιμές του pH στο σημείο A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 8,1 έως 8,4 με μέση τιμή 8,25 (Παράρτημα 1.3.α, σελ.194). Στο διάγραμμα 4 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



Οι τιμές pH από τον Νοέμβρη του 2009 μέχρι τον Αύγουστο του 2010 είναι παραπλήσιες με τις τιμές pH στο σημείο A4 τα έτη 2003-2006, με μέση τιμή pH 8,1 .

Οι τιμές αυτές είναι μέσα σε φυσιολογικά όρια για τα θαλάσσια επιφανειακά νερά και δεν δημιουργούν πρόβλημα στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Επίσης παρατηρείται μια κανονικότητα ως προς τις τιμές του pH, γεγονός που σχετίζεται άμεσα με την εποχή του έτους κατά την οποία έχει πραγματοποιηθεί η δειγματοληψία.

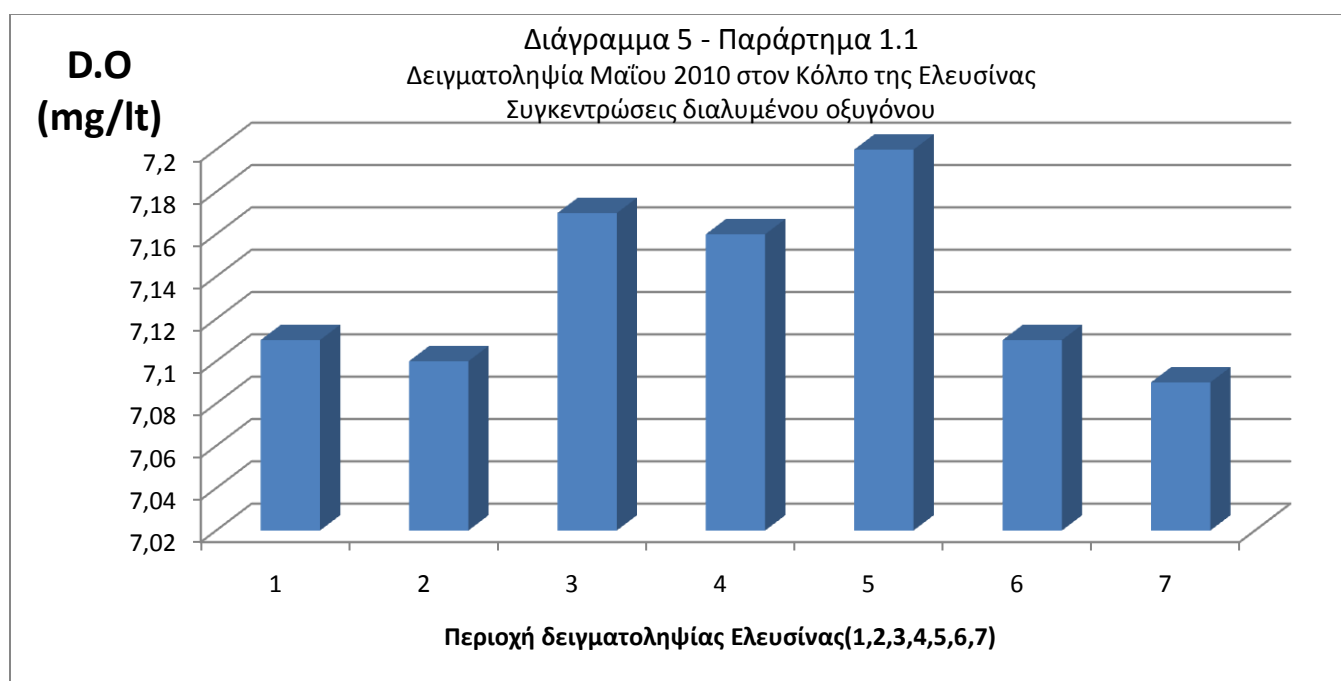
### 3.1.3 Διαλυμένο οξυγόνο (D.O)

Οι διάφορες μη τοξικές οργανικές ουσίες που εισέρχονται στα νερά, αποτελούν τροφή για τους μικροοργανισμούς. Η βιοαποδόμησή τους αποτελεί μια οξειδωτική δράση η οποία απαιτεί οξυγόνο.

Επίσης ένα περιβάλλον πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά οδηγεί σε υψηλούς ρυθμούς κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου.

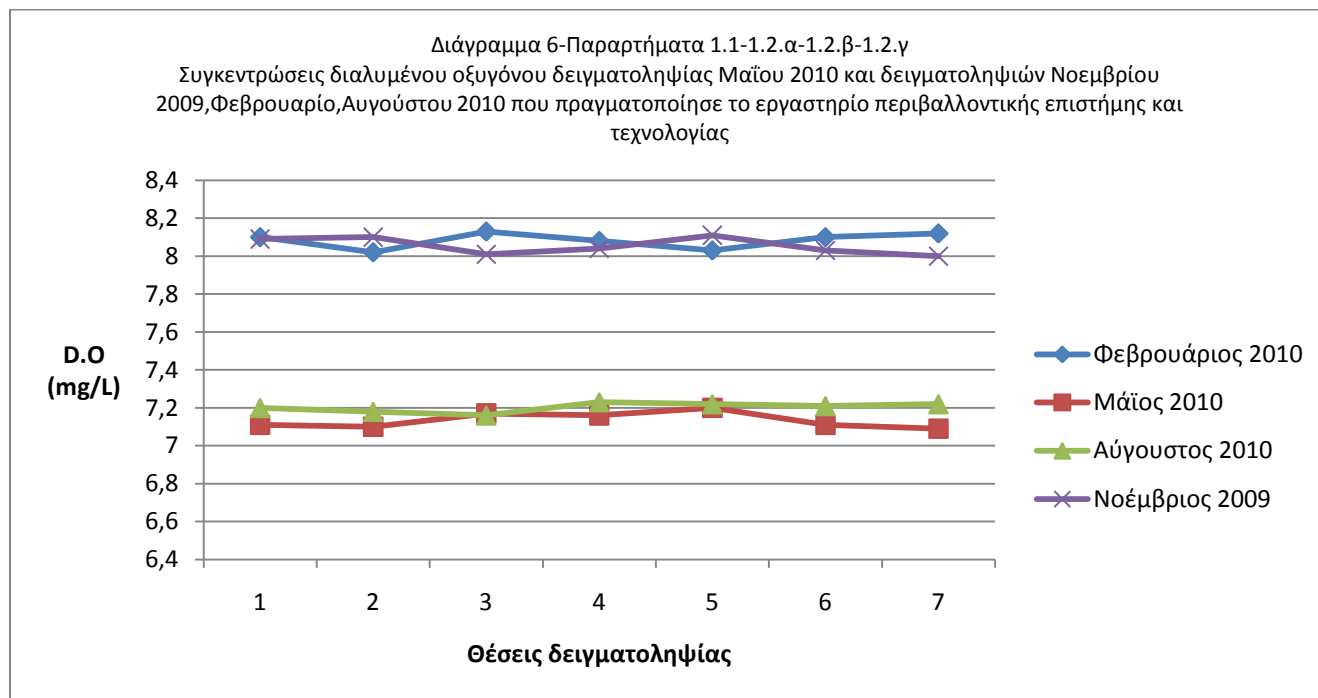
Αν το διαλυμένο οξυγόνο μειωθεί κάτω από το όριο των 4,5mg/L αναστέλλονται οι αερόβιες διεργασίες και αναπτύσσονται οι αναερόβιες, ενώ παράλληλα παρουσιάζεται έλλειψη οξυγόνου στους ανώτερους οργανισμούς.

Κατά την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στην περιοχή της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου στα θαλάσσια ύδατα κυμάνθηκαν από 7,09 έως 7,17 mg/L με μέση τιμή συγκέντρωσης 7,13 mg/L (Παράρτημα 1.1, σελ.190). Οι συγκεντρώσεις αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5 που ακολουθεί:



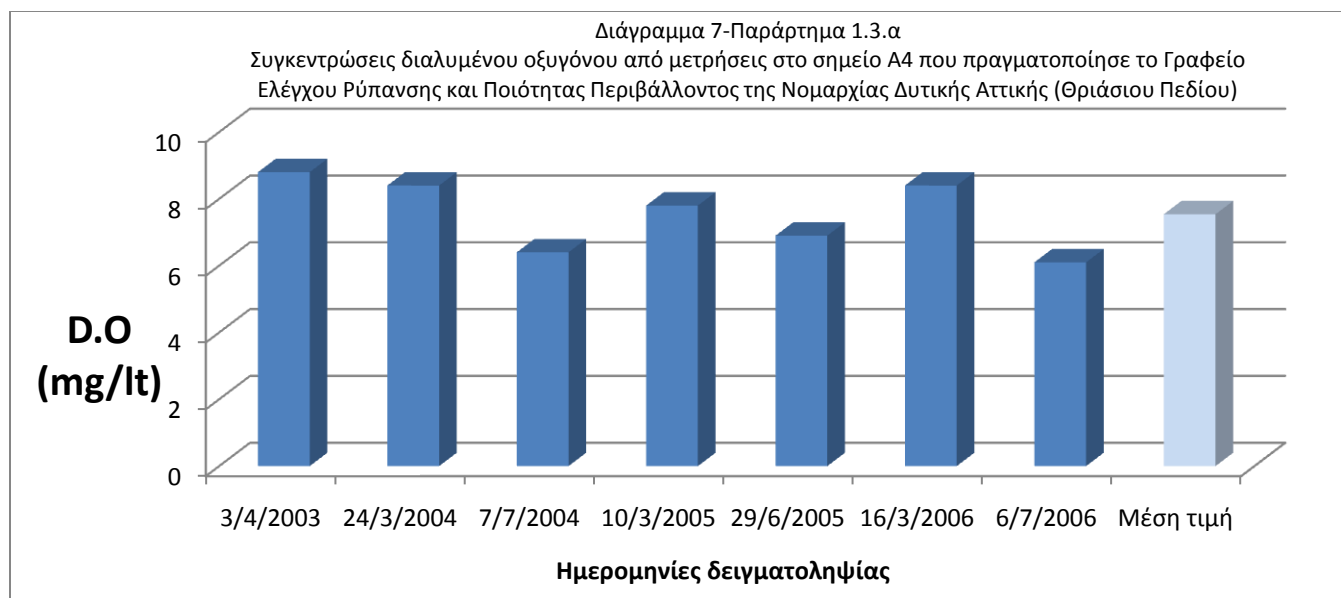
Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου κυμάνθηκαν από

7,09 έως 8,13 mg/L με μέση τιμή 7,62 mg/L (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 6 που ακολουθεί.



Φαίνεται όπως είναι αναμενόμενο ότι η διαλυτότητα του οξυγόνου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού. Επομένως οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου είναι υψηλότερες τους μήνες Νοέμβριο και Φεβρουάριο από τους μήνες Μάιο και Αύγουστο.

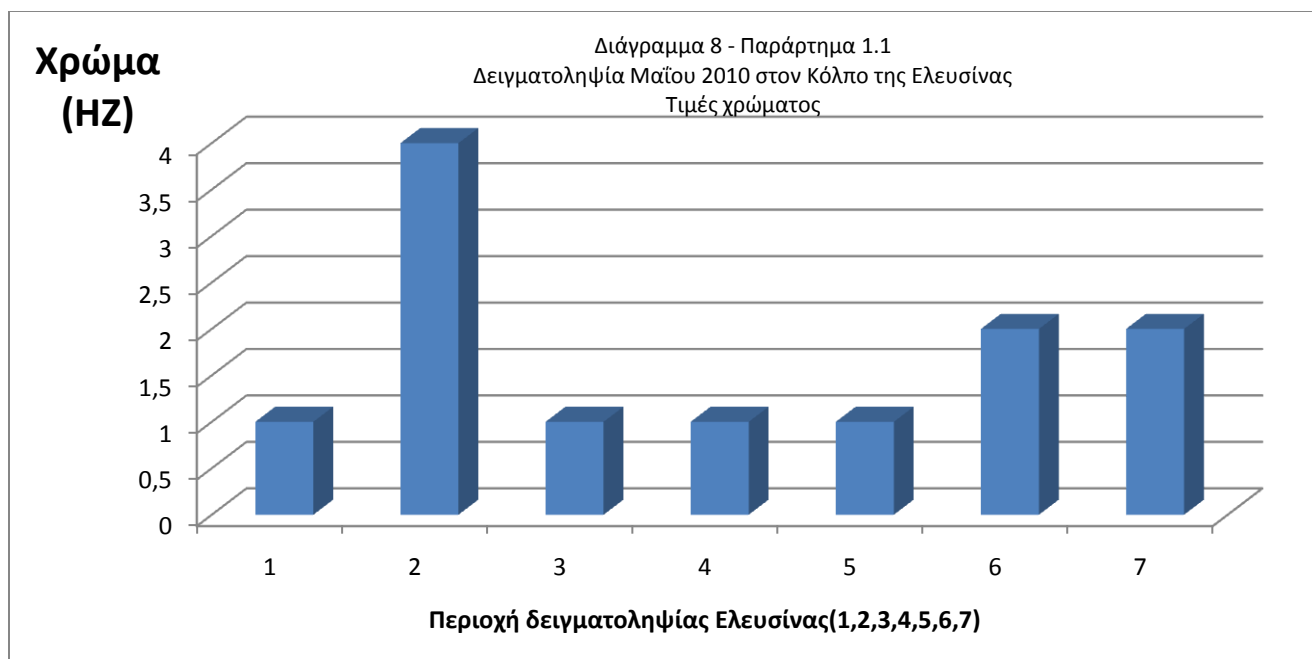
Οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 6,1 έως 8,8 mg/L με μέση τιμή 7,54 mg/L (Παράρτημα 1.3.α, σελ.194). Στο διάγραμμα 7 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



Παρόμοιες τιμές μετρήθηκαν από τον Νοέμβρη του 2009 μέχρι τον Αύγουστο του 2010 με μέση τιμή 7,62 mg/L. Οι συγκεντρώσεις αυτές του διαλυμένου οξυγόνου είναι ικανοποιητικές.

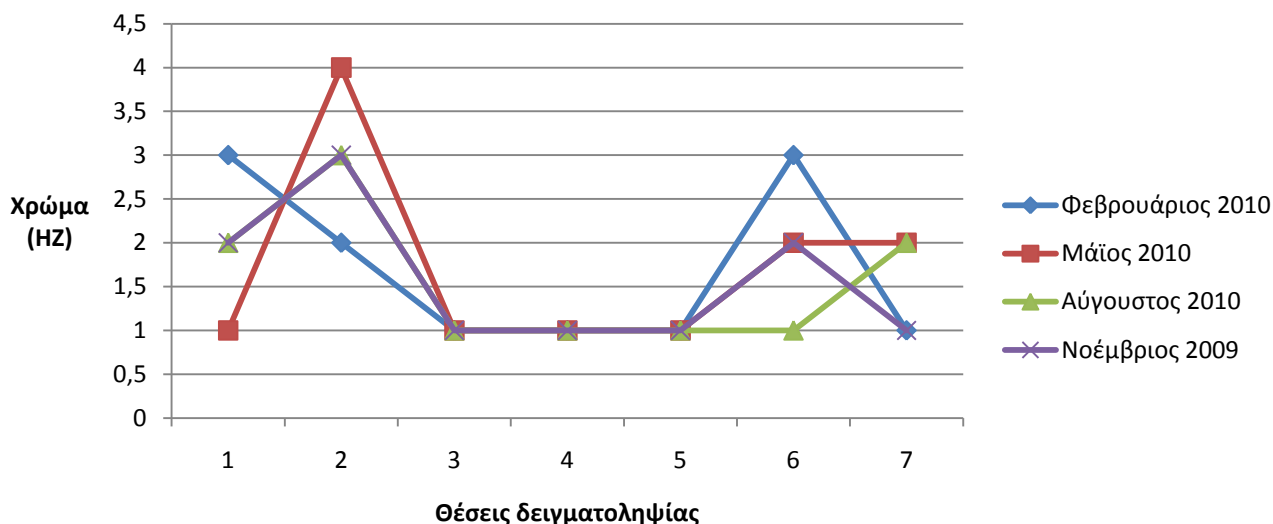
#### 3.1.4 Χρώμα

Οι τιμές του χρώματος στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο στον Κόλπο της Ελευσίνας κυμαίνονται από μηδέν / μη ανιχνεύσιμο έως 4HZ. Οι τιμές χρώματος που μετρήθηκαν κατά την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στον Κόλπο της Ελευσίνας τον Μάϊο του 2010 παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5 που ακολουθεί:



Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οι τιμές χρώματος κυμάνθηκαν από 1 έως 4 HZ με μέση τιμή 1,8 HZ (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 9 που ακολουθεί.

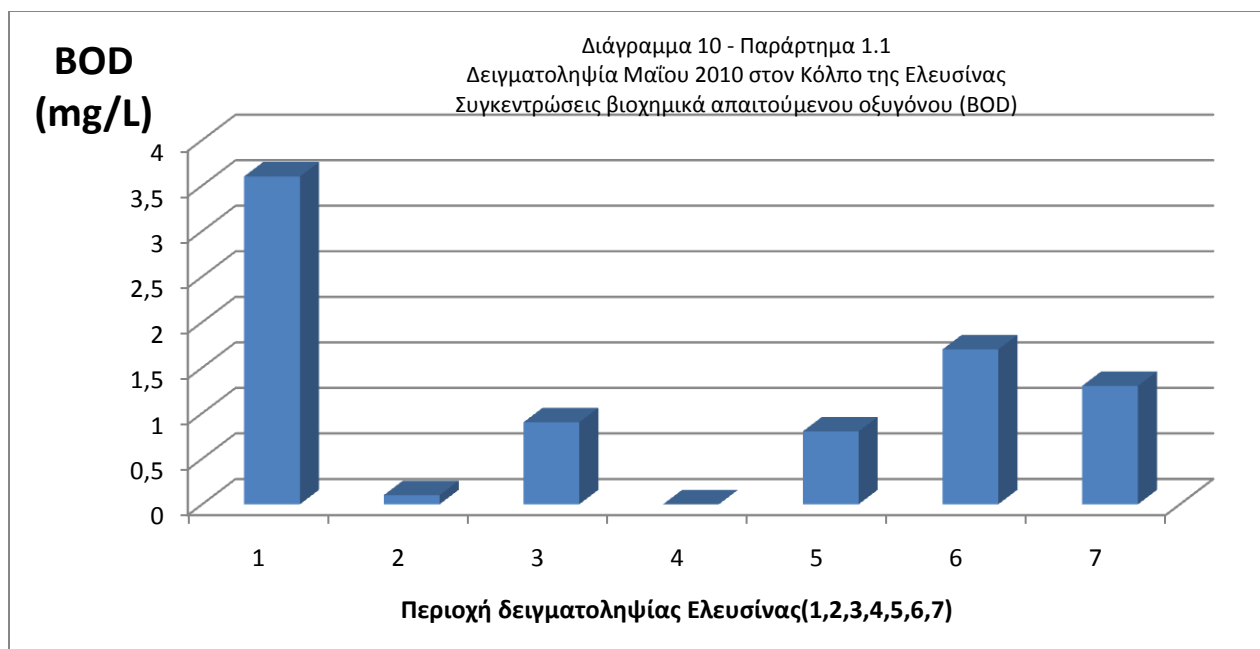
Διάγραμμα 9-Παραρτήματα 1.1-1.2.α-1.2.β-1.2.γ  
Τιμές χρώματος δειγματοληψίας Μαΐου 2010 και δειγματοληψιών Νοεμβρίου 2009, Φεβρουαρίου, Αυγούστου 2010 που πραγματοποιήσε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας



Το φυσικό χρώμα του υδάτινου αποδέκτη φαίνεται ότι δεν έχει επηρεαστεί από κολλοειδή συστατικά και διαλυμένες ουσίες φυσικής προέλευσης που περιέχονται στα ύδατα. Επίσης από τις χαμηλές τιμές χρώματος συμπεραίνουμε ότι τα υγρά απόβλητα που απορρίπτονται δεν έχουν έντονο χρωματισμό ώστε να επέλθει αλλοίωση του φυσικού χρώματος των υδάτων.

### 3.1.5 BOD

Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στον κόλπο της Ελευσίνας τον Μάϊο του 2010 κυμάνθηκε από 0 έως 3,6 mg/L με μέση τιμή συγκέντρωσης 1,0 mg/L (Παράρτημα 1.1, σελ.190). Στο διάγραμμα 10 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας.



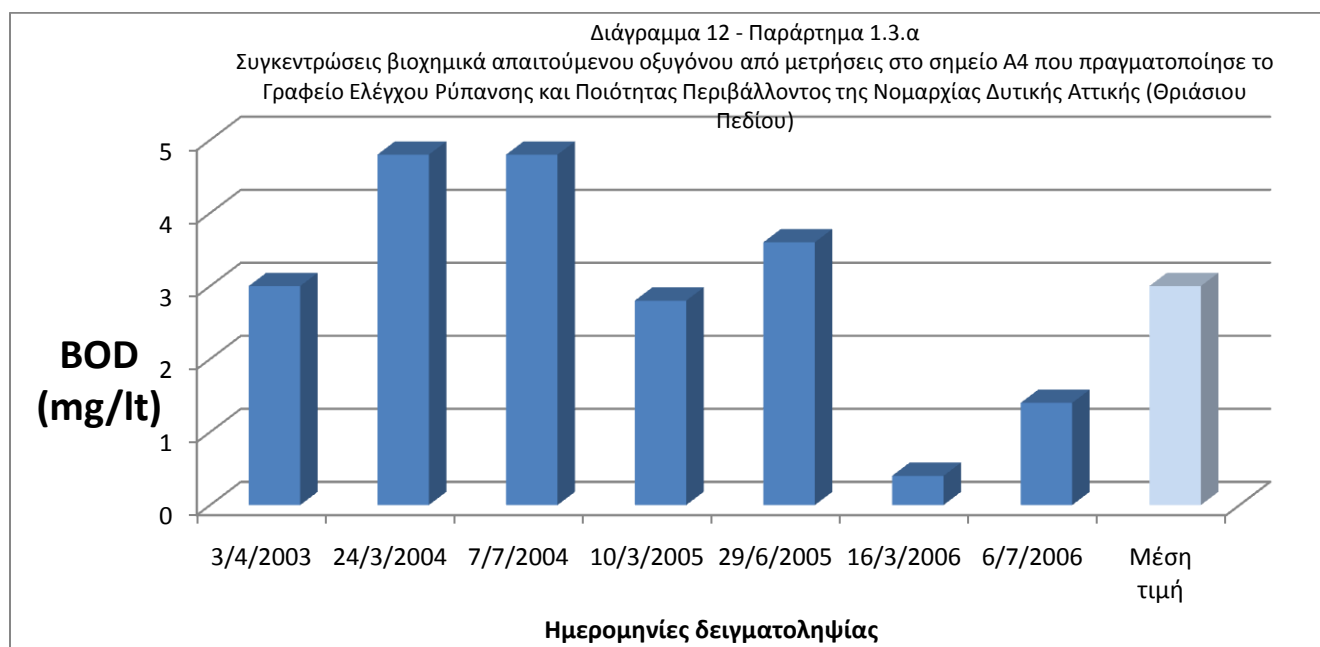
Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οι συγκεντρώσεις του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) κυμάνθηκαν από 0 έως 3,6 mg/L με μέση τιμή 1 mg/L (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 11 που ακολουθεί.



Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 11 υπάρχει μια κανονικότητα στις συγκεντρώσεις του BOD στις θέσεις δειγματοληψίας για τους διάφορους μήνες.

Στο σημείο δειγματοληψίας 1 παρατηρούνται λίγο υψηλότερες συγκεντρώσεις BOD, που σημαίνει ότι το σημείο αυτό είναι περισσότερο ρυπασμένο από τα υπόλοιπα. Το σημείο 1 είναι το σημείο που είναι πλησιέστερο στις ακτές οπότε είναι αναμενόμενο η περιοχή εκείνη να είναι πιο επιβαρυνμένη.

Οι συγκεντρώσεις του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 0,4 έως 4,8 mg/L με μέση τιμή 3 mg/L (Παράρτημα 1.3.α, σελ.194). Στο διάγραμμα 12 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι μετρήσεις.



Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι παρόμοιες με τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν από τον Νοέμβριο του 2009 μέχρι τον Αύγουστο του 2010 με μέση τιμή συγκέντρωσης 1 mg/L.

Οι τιμές του BOD εμφανίζονται υψηλότερες στα σημεία που βρίσκονται πλησιέστερα στις ακτές.

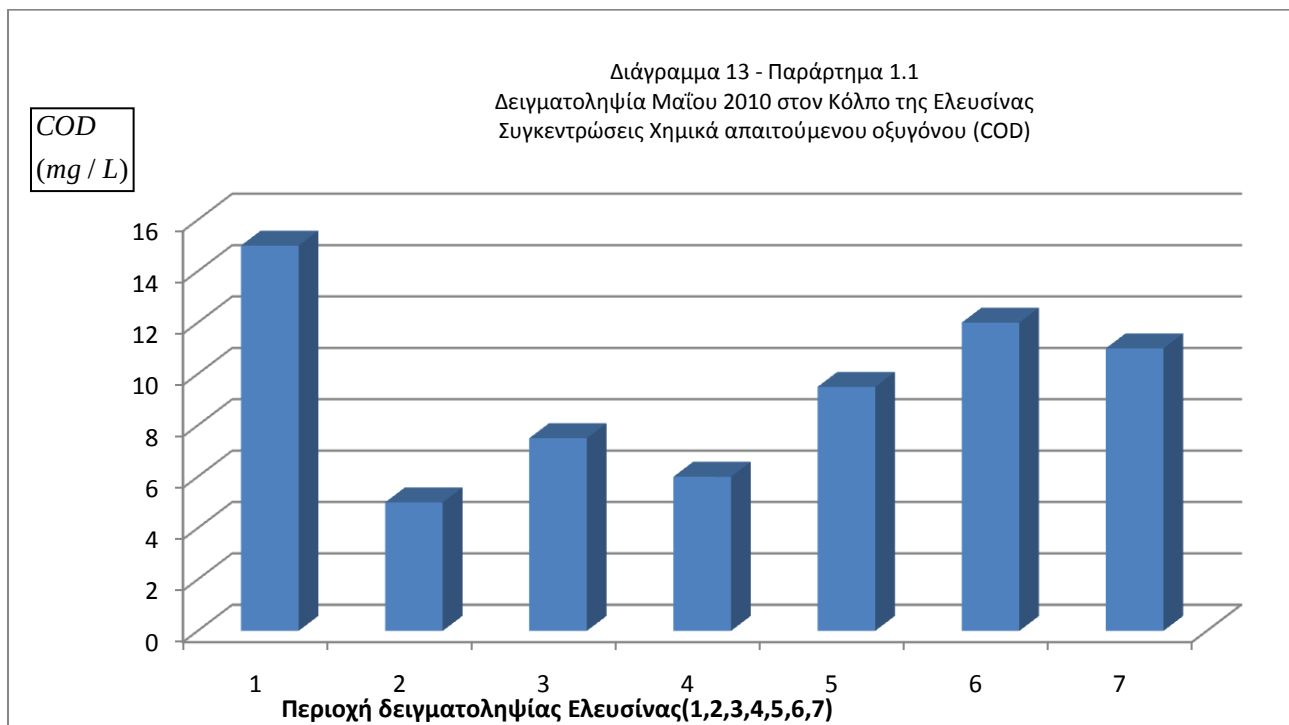
Οι τιμές BOD για νερά ποταμών χωρίς ρύπανση είναι μικρότερες του 1 mg/L, για νερά ποταμών που έχουν ρυπανθεί μεγαλύτερες από 10mg/L και για νερά αποβλήτων μετά την κατεργασία οι τιμές κυμαίνονται από 10 μέχρι 20 mg/L. [5]

Το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο απόρριψης υγρών αποβλήτων για τον Σαρωνικό Κόλπο για το BOD είναι τα 40 mg/L (Παράρτημα 3.1, σελ.200).

### 3.1.6 COD

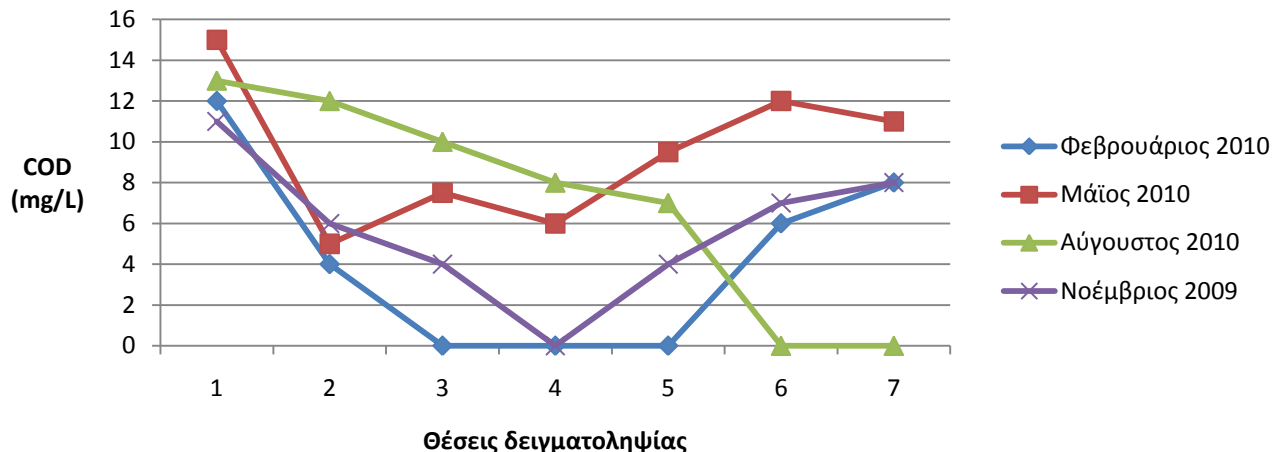
Όπως έχει αναφερθεί το COD αποτελεί μέτρο του οργανικού φορτίου ενός δείγματος.

Το Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στον κόλπο της Ελευσίνας τον Μάιο του 2010 κυμάνθηκε από 5 έως 15 mg/L με μέση τιμή συγκέντρωσης 9,4 mg/L (Παράρτημα 1.1, σελ.190). Στο διάγραμμα 10 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του Χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας.



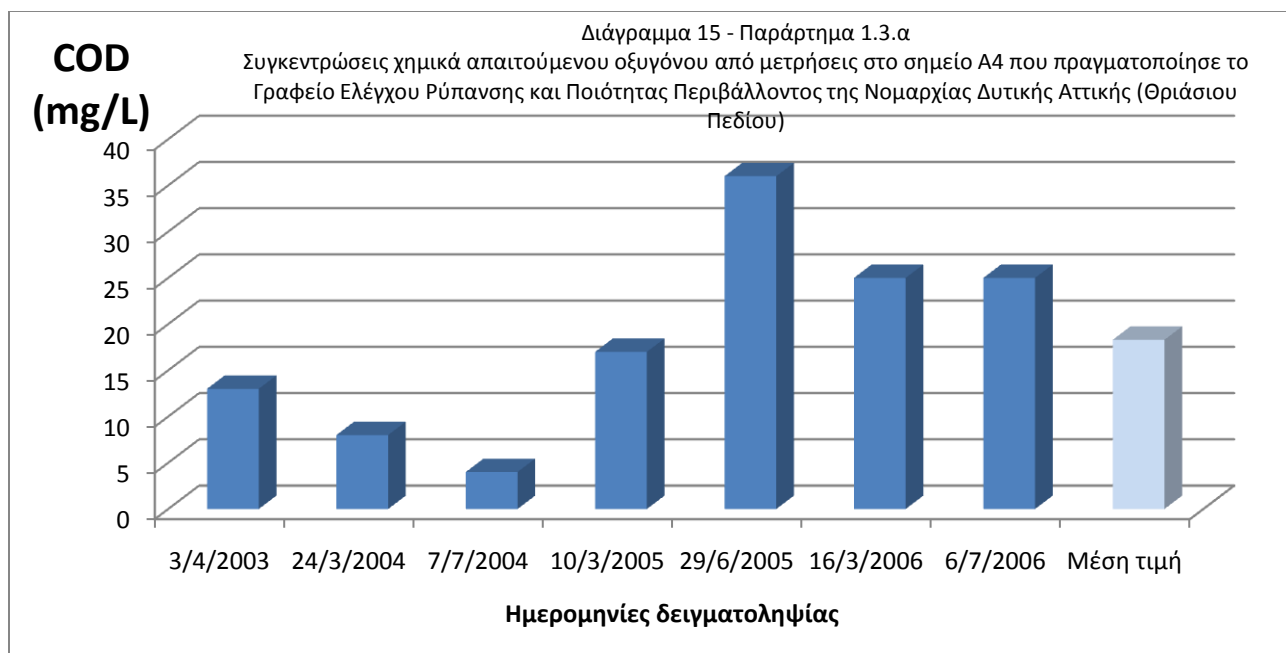
Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οι συγκεντρώσεις του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) κυμάνθηκαν από 4 έως 15 mg/L με μέση τιμή 8,5 mg/L (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 14 που ακολουθεί.

Διάγραμμα 14-Παραρτήματα 1.1 - 1.2.α - 1.2.β - 1.2.γ  
Συγκεντρώσεις χημικά απαιτούμενου οξυγόνου δειγματοληψίας Μαΐου 2010 και δειγματοληψιών Νοεμβρίου 2009, Φεβρουαρίου, Αυγούστου 2010 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας



Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 14 υπάρχει μια κανονικότητα στις συγκεντρώσεις του COD για τις θέσεις δειγματοληψίας για τους διάφορους μήνες.

Οι συγκεντρώσεις του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 4 έως 36 mg/L με μέση τιμή 18,3 mg/L (Παράρτημα 1.3.α, σελ.194). Στο διάγραμμα 15 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι μετρήσεις.

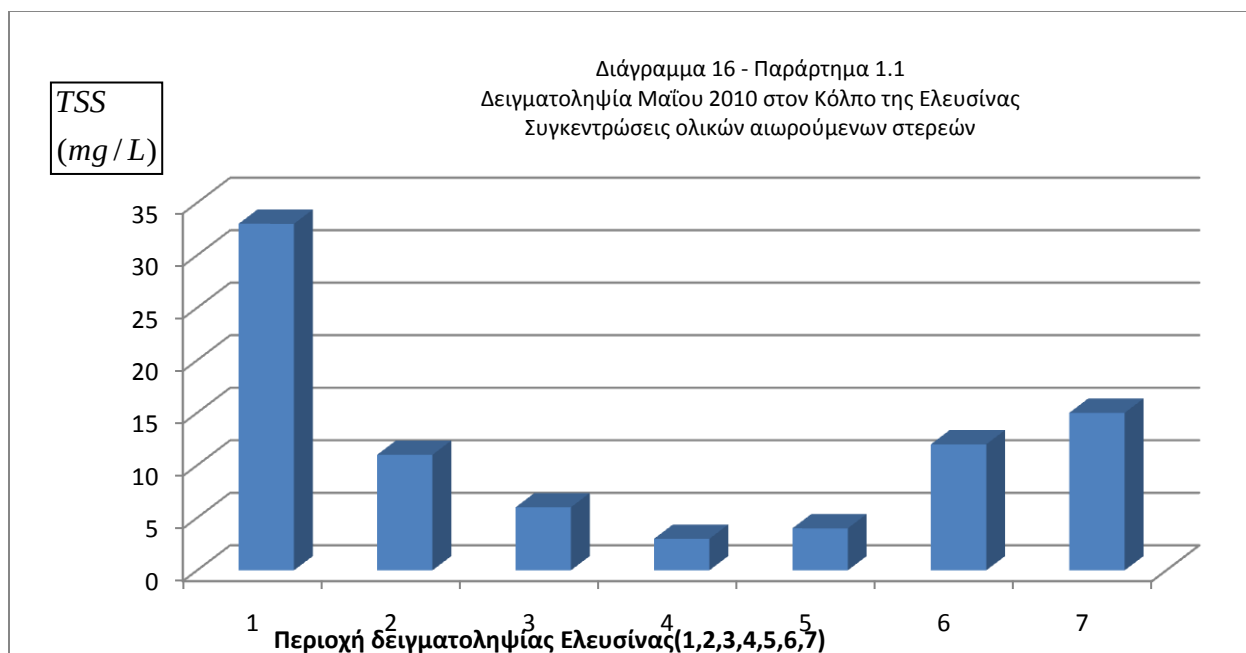


Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν από τον Νοέμβρη του 2009 μέχρι τον Αύγουστο του 2010 με μέση τιμή συγκέντρωσης 8,5 mg/L.

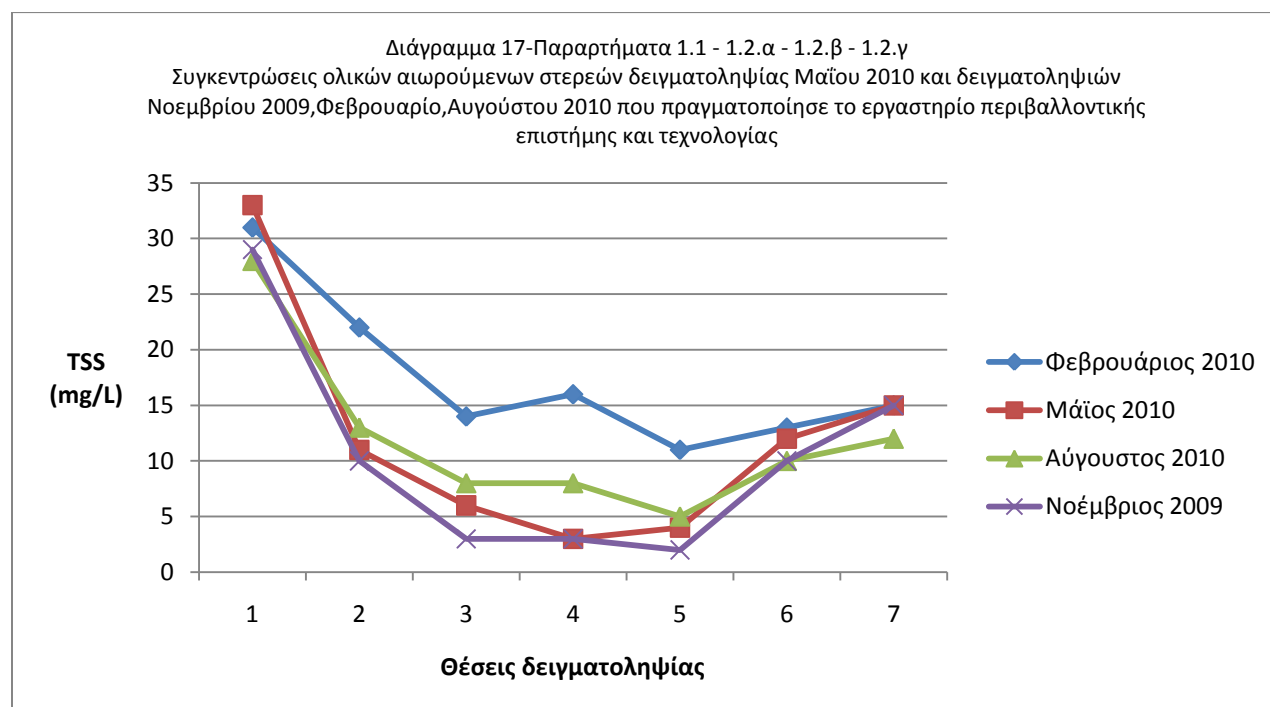
Το ανώτατο όριο απόρριψης υγρών αποβλήτων για τον Σαρωνικό Κόλπο για το COD είναι τα 150 mg/L (Παράρτημα 3.1, σελ.200) .

### 3.1.7 TSS

Στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι τιμές των ολικών αιωρούμενων στερεών στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 3 έως 33 mg/L με μέση τιμή 12 mg/L (Παράρτημα 1.1, σελ.190). Στο διάγραμμα 16 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.



Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οι συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών κυμάνθηκαν από 2 έως 33 mg/L με μέση τιμή 12 mg/L (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 17 που ακολουθεί.



Στο σημείο 1 που βρίσκεται πλησίον στις ακτές, οι συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών είναι υψηλότερες από τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας.

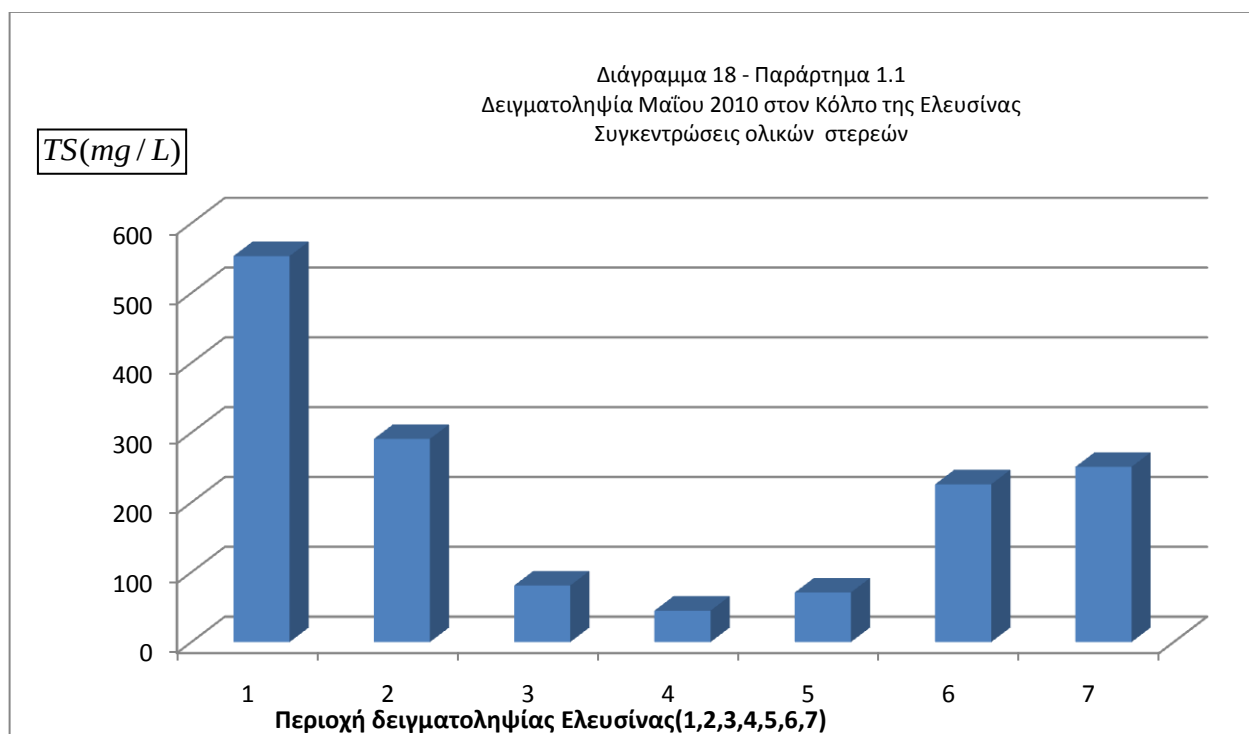
Αυξημένες συγκεντρώσεις ολικών αιωρούμενων στερεών μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία θολότητας ώστε το ηλιακό φως να εκτρέπεται και πιθανώς να έχουμε αισθητική υποβάθμιση του νερού, παρεμπόδιση της διέλευσης του ηλιακού φωτός ώστε η διεργασία της φωτοσύνθεσης και ανάπτυξης του φυτοπλαγκτόν να περιορίζεται. Τέλος, υπάρχει περίπτωση μεταφοράς άλλων ρύπων οι οποίοι μπορεί να βρίσκονται συνδεδεμένοι σε αυτά όπως μέταλλα.

Το ανώτατο όριο ολικών αιωρούμενων στερεών για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 40mg/L.

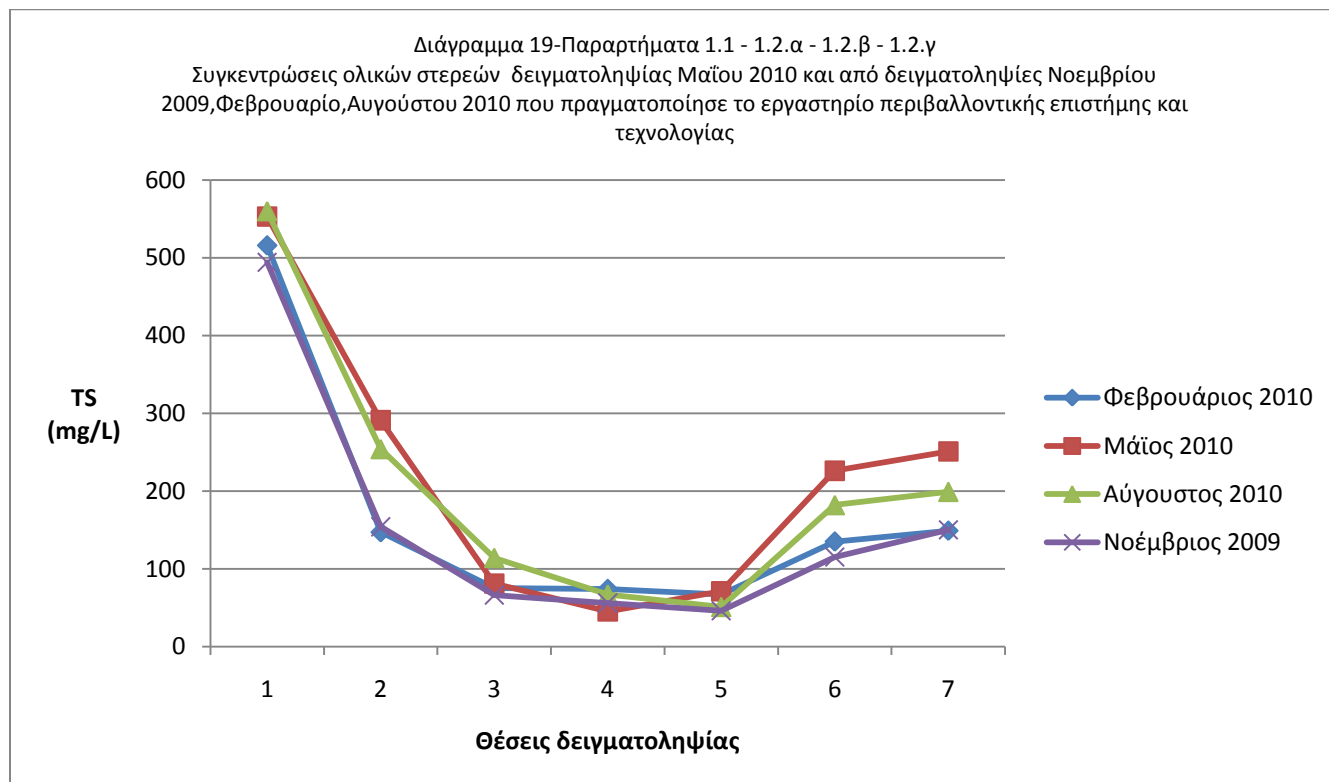
Γενικά οι συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών είναι χαμηλές.

### 3.1.8 TS

Στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι τιμές των ολικών στερεών στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 45 έως 553 mg/L με μέση τιμή 217 mg/L (Παράρτημα 1.1, σελ.190). Στο διάγραμμα 18 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.



Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οι συγκεντρώσεις των ολικών στερεών κυμάνθηκαν από 45 έως 560 mg/L με μέση τιμή 185 mg/L (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 19 που ακολουθεί.



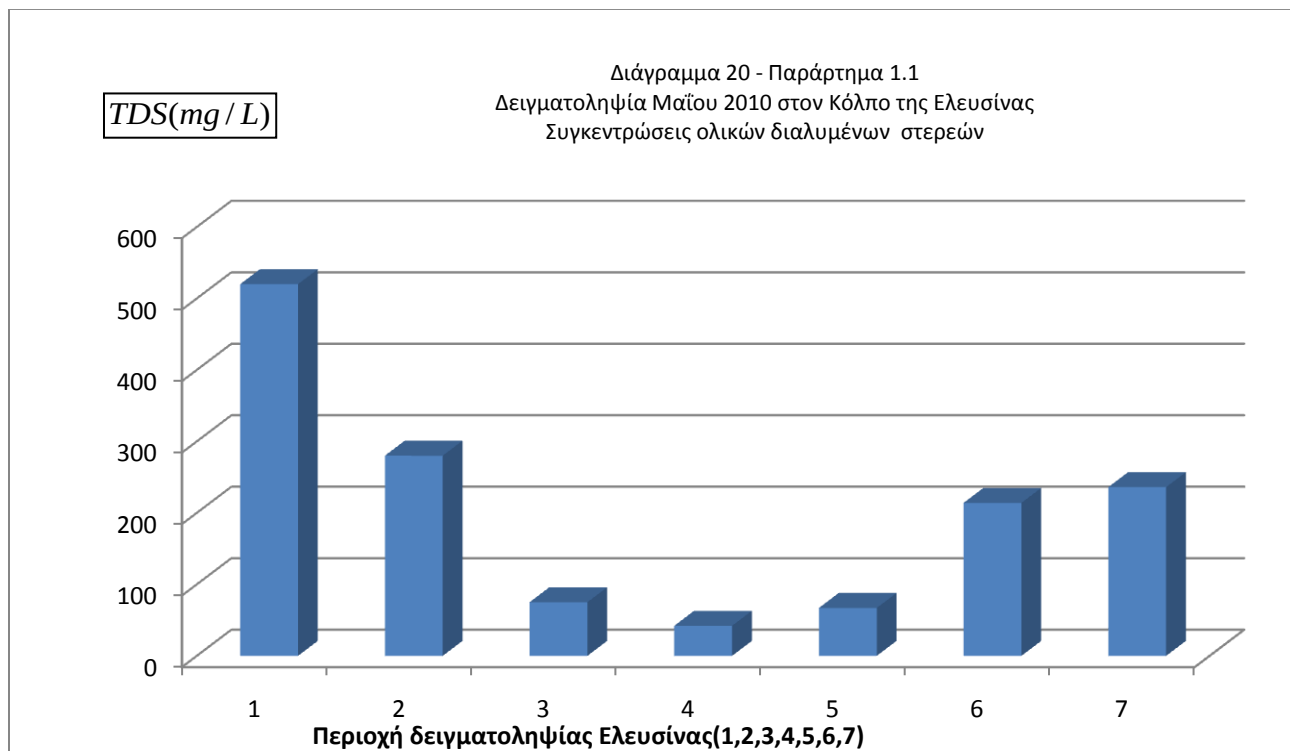
Στο σημείο 1 που είναι πλησίον στις ακτές παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ολικών στερεών από τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας.

Το ανώτατο όριο για τα ολικά στερεά για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 1540 mg/L.

Οι συγκεντρώσεις των ολικών στερεών είναι γενικά χαμηλές.

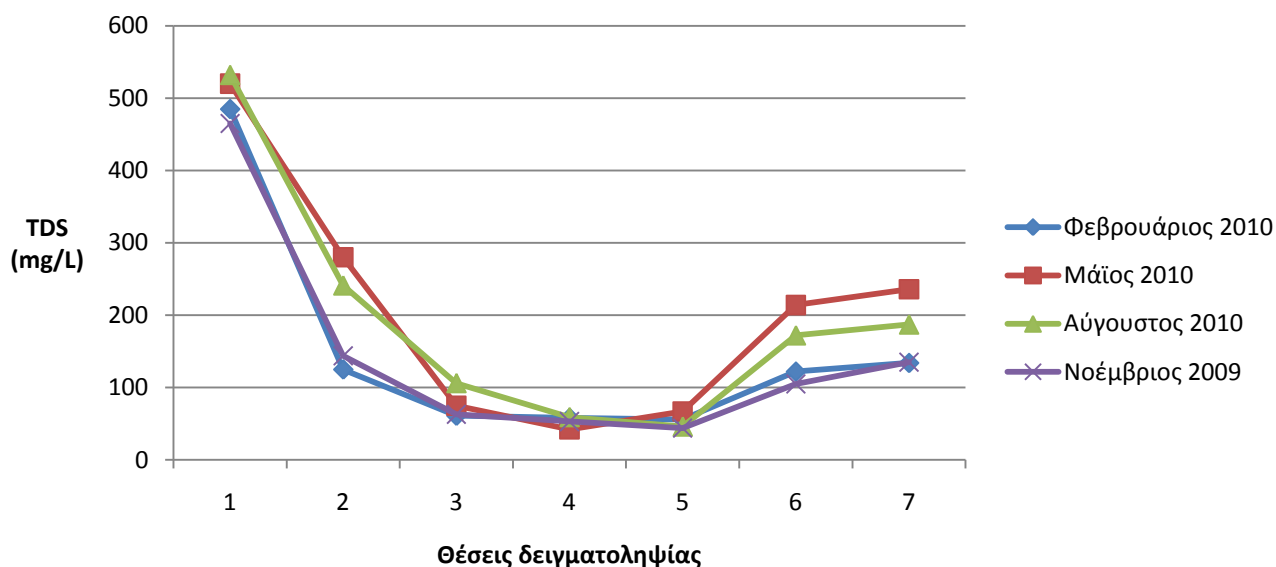
### 3.1.9 TDS

Στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι τιμές των ολικών διαλυμένων στερεών στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 42 έως 520 mg/L με μέση τιμή 205 mg/L (Παράρτημα 1.1, σελ.190). Στο διάγραμμα 20 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.



Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 οι συγκεντρώσεις των ολικών διαλυμένων στερεών κυμάνθηκαν από 42 έως 532 mg/L με μέση τιμή 172 mg/L (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 21 που ακολουθεί.

Διάγραμμα 21-Παραρτήματα 1.1 - 1.2.α - 1.2.β - 1.2.γ  
Συγκεντρώσεις ολικών διαλυμένων στερεών δειγματοληψίας Μαΐου 2010 και δειγματοληψιών Νοεμβρίου 2009, Φεβρουαρίου, Αυγούστου 2010 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας



Οι συγκεντρώσεις των ολικών διαλυμένων στερεών είναι υψηλότερες στο σημείο 1 που βρίσκεται πλησίον στις ακτές σε σχέση με τα άλλα σημεία δειγματοληψίας

Το ανώτατο όριο για τα ολικά διαλυμένα στερεά για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 1500 mg/L (παραρτήμα 3.1, σελ.200).

Οι συγκεντρώσεις των ολικών διαλυμένων στερεών είναι γενικά χαμηλές.

### 3.1.10 Υπολειμματικό χλώριο

Στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας το υπολειμματικό χλώριο μετρήθηκε στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων από μη ανιχνεύσιμο (<0,03 mg/L) έως 0,03 mg/L (Παράρτημα 1.1, σελ.190).

Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 οι συγκεντρώσεις του υπολειμματικού χλωρίου κυμάνθηκαν για όλα τα σημεία δειγματοληψίας από μη ανιχνεύσιμο (<0,03 mg/L) έως 0,03 mg/L (Παραρτήματα 1.1, 1.2.α, 1.2.β, 1.2.γ, σελ.190-193).

Το ανώτατο όριο για το υπολειμματικό χλώριο για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 0,7 mg/L (Παράρτημα 3.1, σελ.200).

Οι συγκεντρώσεις του υπολειμματικού χλωρίου είναι χαμηλές.

#### **3.1.11 Φαινόλες**

Οι φαινόλες προέρχονται κυρίως από υγρά βιομηχανικά απόβλητα και αστικά λύματα. Τα επιφανειακά ύδατα ρυπαίνονται επίσης και από φαινόλες που προκύπτουν από την αποσύνθεση της υδρόβιας βλάστησης.

Στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις των φαινολών στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων βρέθηκαν μη ανιχνεύσιμες για όλα τα σημεία δειγματοληψίας (Παράρτημα 1.1, σελ.190).

Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 οι συγκεντρώσεις των φαινολών ήταν επίσης μη-ανιχνεύσιμες (Παραρτήματα 1.2.α, 1.2.β, 1.2.γ, σελ.191-193)

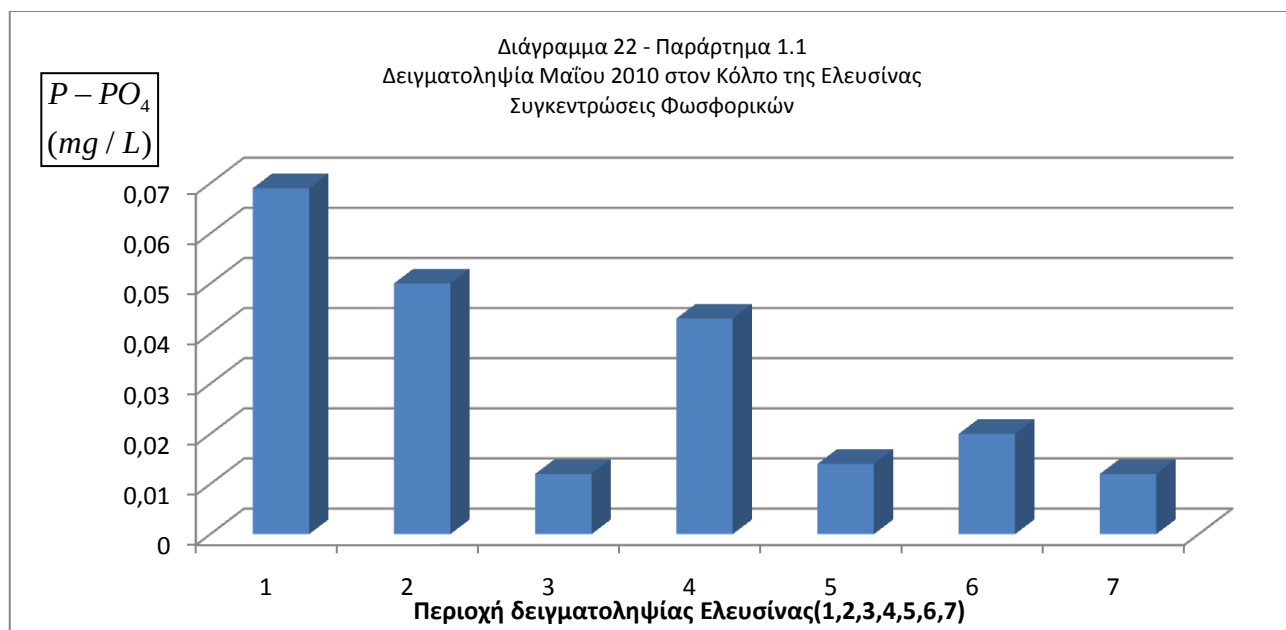
Οι συγκεντρώσεις των φαινολών, όταν υπερβούν τα 64 mg/L νερού είναι τοξικές για τα βακτήρια και τους μικροοργανισμούς.

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για τη συγκέντρωση των φαινολών για την απόρριψη των υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό κόλπο είναι τα 0,5 mg/L (παράρτημα 3.1, σελ.200).

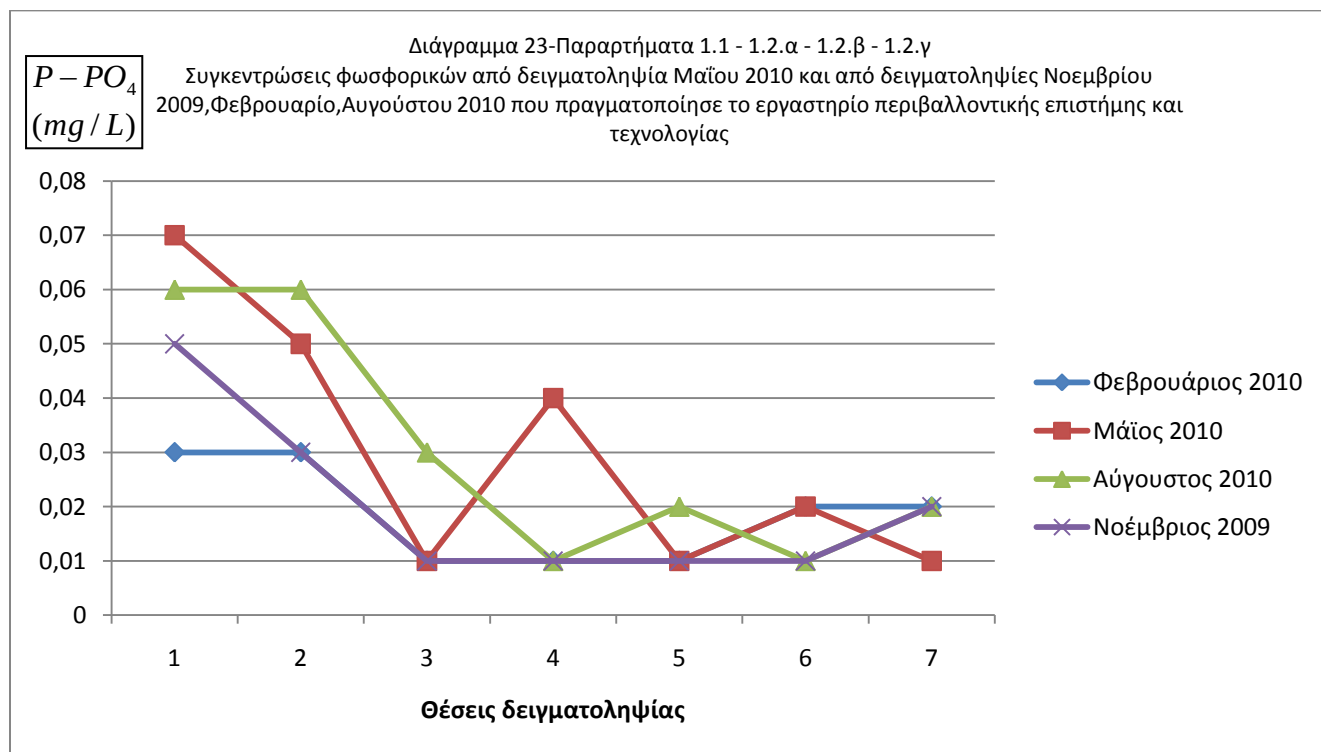
#### **3.1.12 Φωσφορικά $P - PO_4$**

Στα θαλάσσια οικοσυστήματα οι τιμές συγκέντρωσης κυμαίνονται από 0,01 έως 0,07 mg/l. Υψηλότερες τιμές προσδιορίζονται μόνο σε ρυπασμένα νερά. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των φωσφορικών είναι συνέπεια της κατάχρησης και διάθεσης των απορρυπαντικών και των λιπασμάτων.

Στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 0,01 έως 0,07 mg/L με μέση τιμή 0,03 mg/L (Παράρτημα 1.1, σελ.190). Στο διάγραμμα 22 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.



Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών κυμάνθηκαν από 0,01 έως 0,07 mg/L με μέση τιμή 0,025 mg/L (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 23 που ακολουθεί.



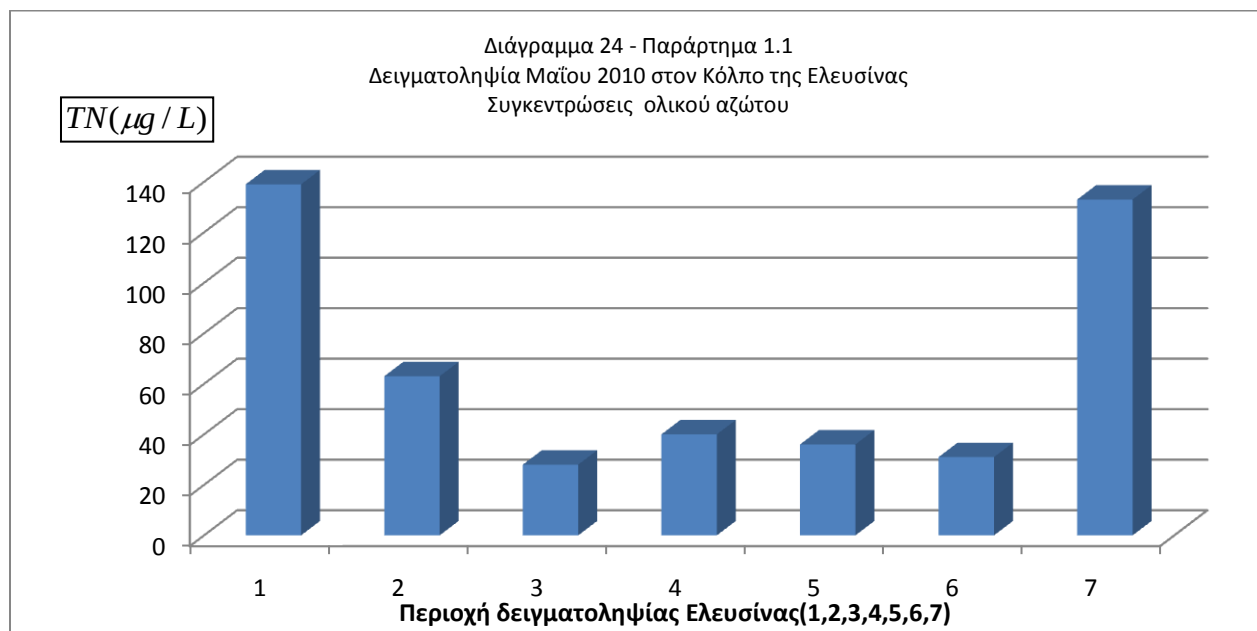
Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών στη θέση Α4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από μη ανιχνεύσιμες έως 0,0206 mg/L (Παράρτημα 1.3.α, σελ.194).

Το ανώτατο όριο για τις συγκεντρώσεις των φωσφορικών για την απόρριψη υγρών αποβλήτων για τον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 0,25mg/L.

Οι τιμές των φωσφορικών βρίσκονται στις φυσιολογικές συγκεντρώσεις των θαλάσσιων οικοσυστημάτων.

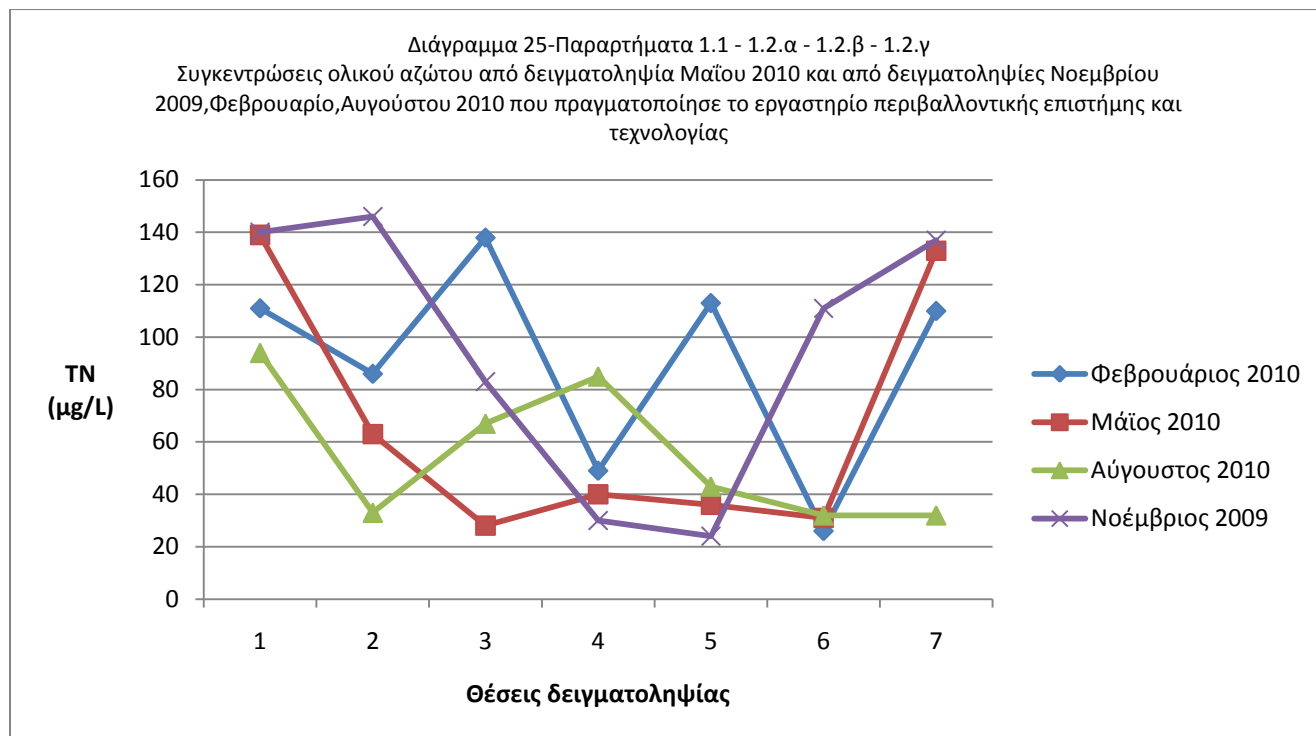
### 3.1.13 TN (Total Nitrogen)-Ολικό Άζωτο

Στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 28 έως 139 μg/L με μέση τιμή 67 μg/L (Παράρτημα 1.1, σελ.190). Στο διάγραμμα 24 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.



Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 οι συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου κυμάνθηκαν από 24 έως

146  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 77  $\mu\text{g/L}$  (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 25 που ακολουθεί.



Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας στον Κόλπο της Ελευσίνας παρουσιάζουν μια διασπορά.

Το ανώτατο όριο για τις συγκεντρώσεις ολικού αζώτου για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 2500  $\mu\text{g/L}$ .

Οι συγκεντρώσεις που βρήκαμε για το ολικό άζωτο θεωρούνται χαμηλές.

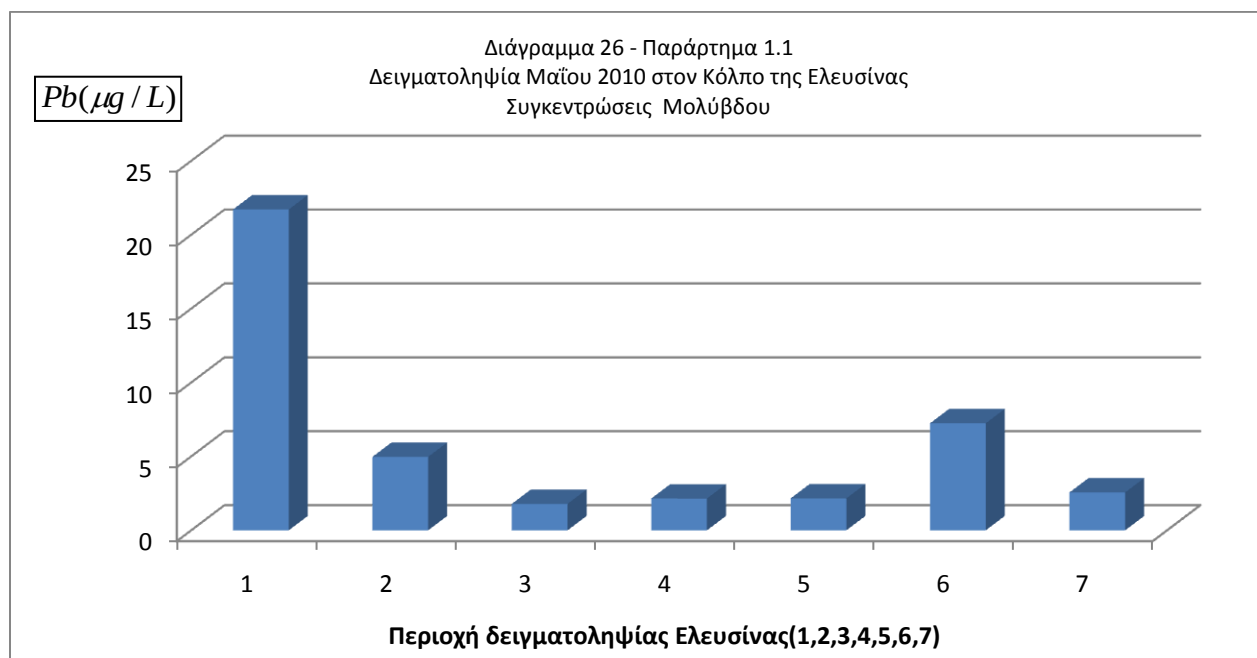
### 3.1.14 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα θαλάσσια ύδατα

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των εξής βαρέων μετάλλων : Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr που προσδιορίστηκαν στα θαλάσσια ύδατα. Πραγματοποιούνται συγκρίσεις μεταξύ της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας (Παράρτημα 1.1, σελ.190), των δειγματοληψιών που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβρη του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 (Παραρτήματα 1.2.α, 1.2.β, 1.2.γ, σελ.192-193) καθώς και από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή του Κόλπου της Ελευσίνας από το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής

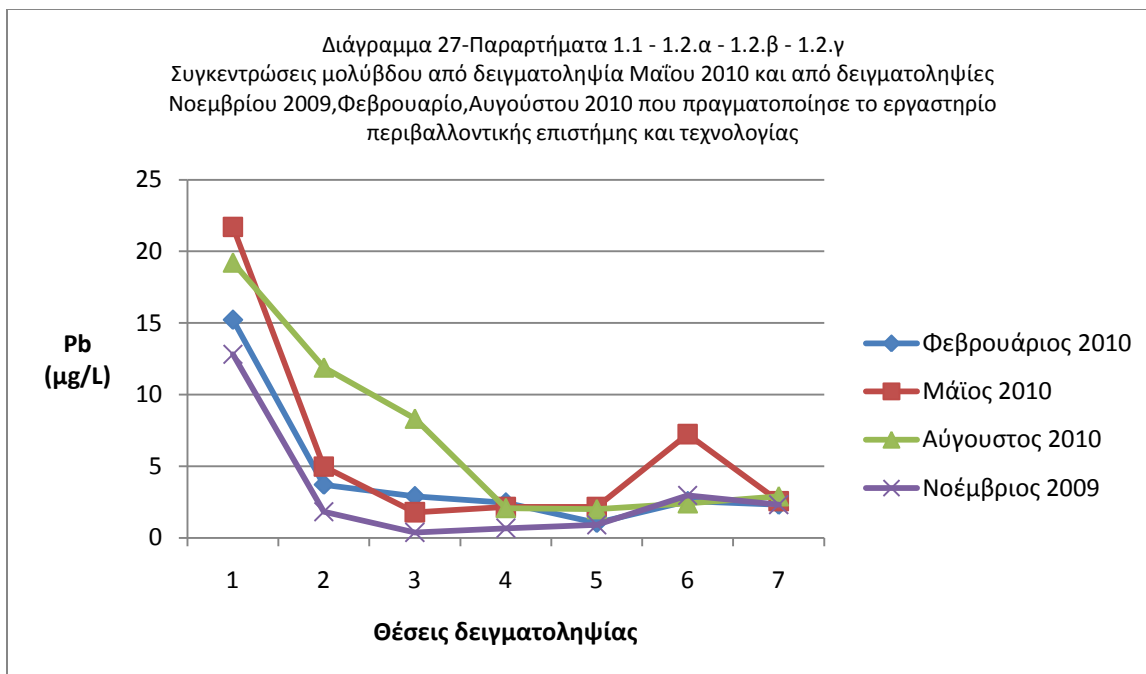
Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) στο σημείο Α4 (Εικόνα 17, σελ.60 – Παράρτημα 1.3.β) που βρίσκεται πλησίον των ακτών τα έτη 2003 – 2006. Επίσης συγκρίνονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων με τις συγκεντρώσεις CMC, CCC της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (ΕΡΑ) (Παράρτημα 3.3, σελ.202 [13]).

➤ **Μόλυβδος:**

Κατά την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 1,79 έως 21,71  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 6,08  $\mu\text{g/L}$ . Οι συγκεντρώσεις αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 26 που ακολουθεί.



Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οι συγκεντρώσεις του μολύβδου κυμάνθηκαν από 0,38  $\mu\text{g/L}$  έως 21,71  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 5,12  $\mu\text{g/L}$  (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 27 που ακολουθεί.



Το σημείο 1 παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μολύβδου από τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας για όλους τους μήνες, ενώ οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μηνών ακολουθούν την ίδια κανονικότητα.

Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 9 έως 25,4 μg/L με μέση τιμή 17,29 μg/L (Παράρτημα 1.3.β, σελ.196). Στο διάγραμμα 28 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



-Οι τιμές συγκέντρωσης μολύβδου (με μέση τιμή 21,71  $\mu\text{g/L}$ ) από τον Νοέμβριο του 2009 έως τον Αύγουστο του 2010 είναι παραπλήσιες με τις τιμές στο σημείο A4 που βρίσκεται πλησίον των ακτών.

-Η τιμή συγκέντρωσης βιολογικού κινδύνου για τον μόλυβδο είναι τα 50 $\mu\text{g/L}$  (Παράρτημα 3.2, σελ.201).

-Το ανώτερο όριο συγκέντρωσης μολύβδου για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 100  $\mu\text{g/L}$  (Παράρτημα 3.1, σελ.200).

-Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος Ηνωμένων Πολιτειών (United States Environmental Protection Agency – EPA) δίνει δύο παραμέτρους για διάφορα στοιχεία στα επιφανειακά ύδατα: Κατ'εκτίμηση μέγιστες συγκεντρώσεις μετάλλων σε επιφανειακά θαλάσσια ύδατα στις οποίες μια υδρόβια κοινότητα μπορεί να εκτεθεί για σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς να έχουμε ανεπιθύμητα αποτελέσματα (Criteria Maximum Concentration – CMC) και κατ'εκτίμηση μέγιστες συγκεντρώσεις μετάλλων σε επιφανειακά θαλάσσια ύδατα στις οποίες μια υδρόβια κοινότητα μπορεί να εκτεθεί επ'άοριστα χωρίς να δημιουργηθούν ανεπιθύμητα αποτελέσματα (Criterion Continuous Concetration – CCC) (παράρτημα 3.3, σελ.202). Στον πίνακα 12 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές συγκέντρωσης CMC και CCC για τον μόλυβδο:

Πίνακας 12 (παράρτημα 3.3, σελ.202)

| Μέταλλο | CMC ( $\mu\text{g/L}$ ) | CCC ( $\mu\text{g/L}$ ) |
|---------|-------------------------|-------------------------|
| Pb      | 210                     | 8,1                     |

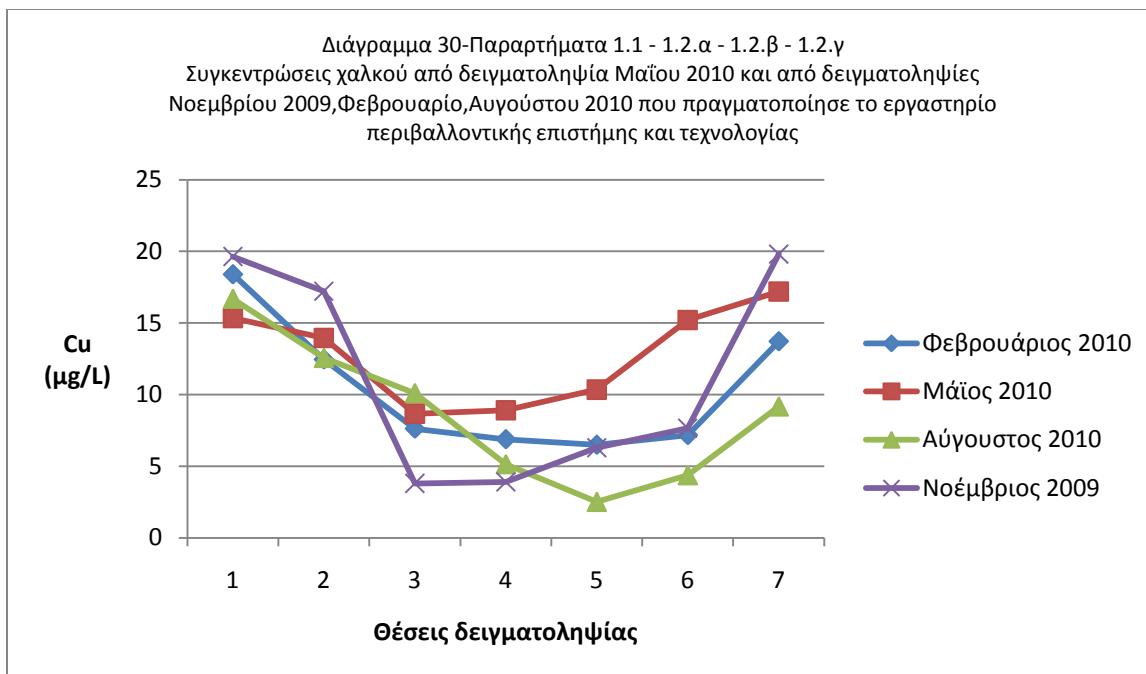
Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου (Διάγραμμα 27) στο σημείο δειγματοληψίας 1 τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Μάιο και Αύγουστο του 2010 είναι υψηλότερες την τιμή CCC. Ενώ στα σημεία δειγματοληψίας 2, 3 η συγκέντρωση του μολύβδου τον Αύγουστο 2010 ξεπερνάει την τιμή CCC.

➤ **Χαλκός:**

Κατά την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις του χαλκού στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 8,67 έως 17,2  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 12,8  $\mu\text{g/L}$ . Οι συγκεντρώσεις αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 29 που ακολουθεί.

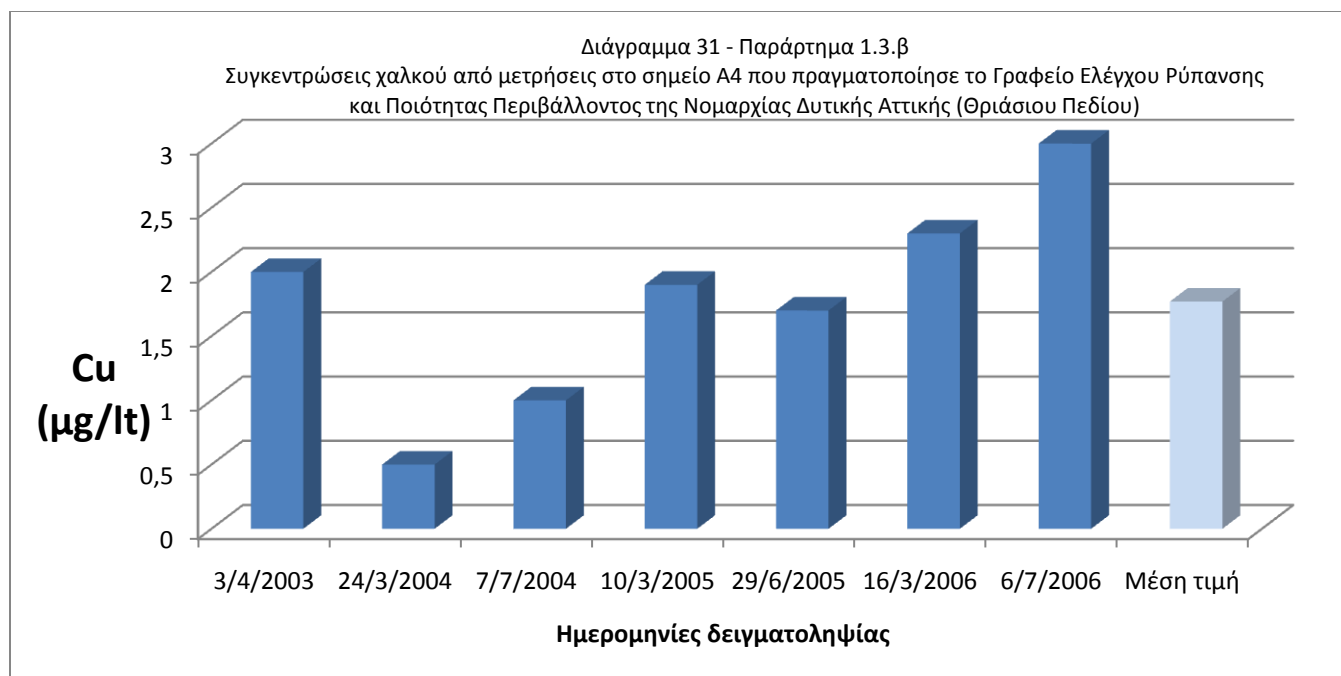


Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οι συγκεντρώσεις του χαλκού κυμάνθηκαν από 2,51  $\mu\text{g/L}$  έως 19,81  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 10,76  $\mu\text{g/L}$  (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 30 που ακολουθεί.



Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού βρέθηκαν στα σημεία δειγματοληψίας 1, 2, 6 και 7 από τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας για όλους τους μήνες, ενώ οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μηνών ακολουθούν την ίδια κανονικότητα.

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 0,5 έως 3 µg/L με μέση τιμή 1,77 µg/L (Παράρτημα 1.3.β, σελ.196). Στο διάγραμμα 31 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



-Οι τιμές συγκέντρωσης χαλκού (με μέση τιμή 10,76 µg/L) από τον Νοέμβριο του 2009 έως τον Αύγουστο του 2010 είναι αρκετά υψηλότερες σε σχέση με τις τιμές στο σημείο A4 που βρίσκεται πλησίον των ακτών.

-Η τιμή συγκέντρωσης βιολογικού κινδύνου για τον χαλκό είναι τα 50µg/L (Παράρτημα 3.2, σελ.201).

-Το ανώτερο όριο συγκέντρωσης χαλκού για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 1500 µg/L (Παράρτημα 3.1, σελ.200).

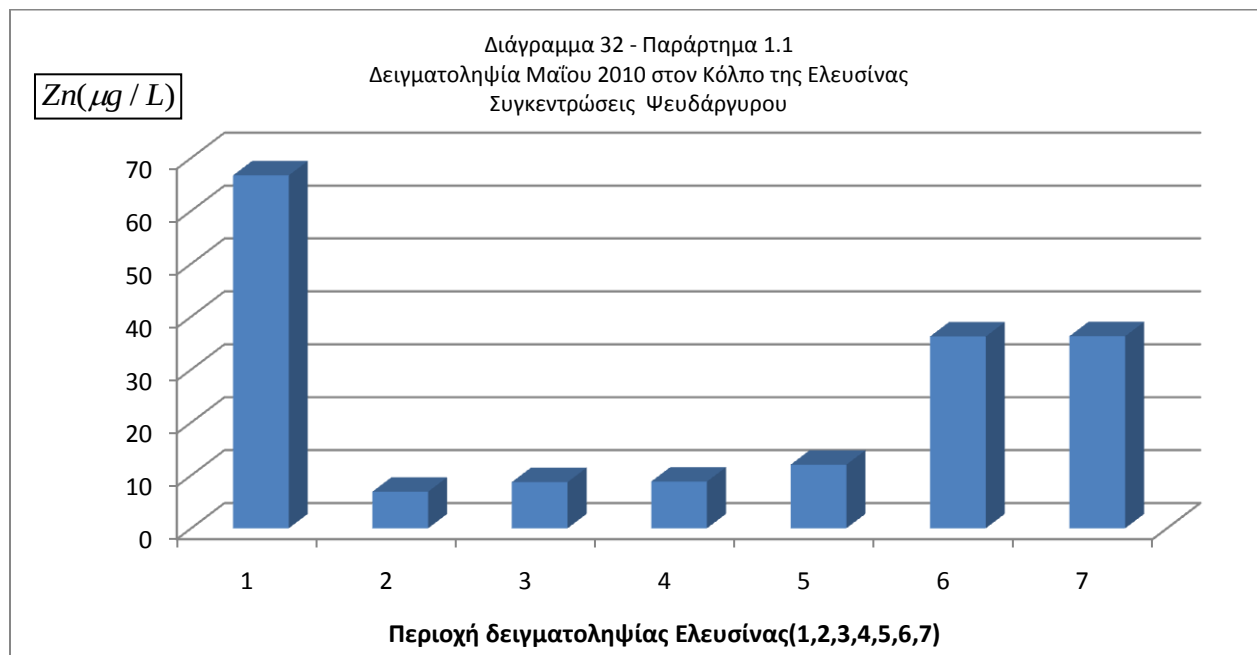
-Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στα περισσότερα σημεία δειγματοληψίας (διάγραμμα 30) ξεπερνούν την συγκέντρωση CMC και CCC του EPA για τον χαλκό. Οι τιμές συγκεντρώσεων CMC και CCC που του EPA παρουσιάζονται στον πίνακα 13 που ακολουθεί:

Πίνακας 13 (παράρτημα 3.3, σελ.202)

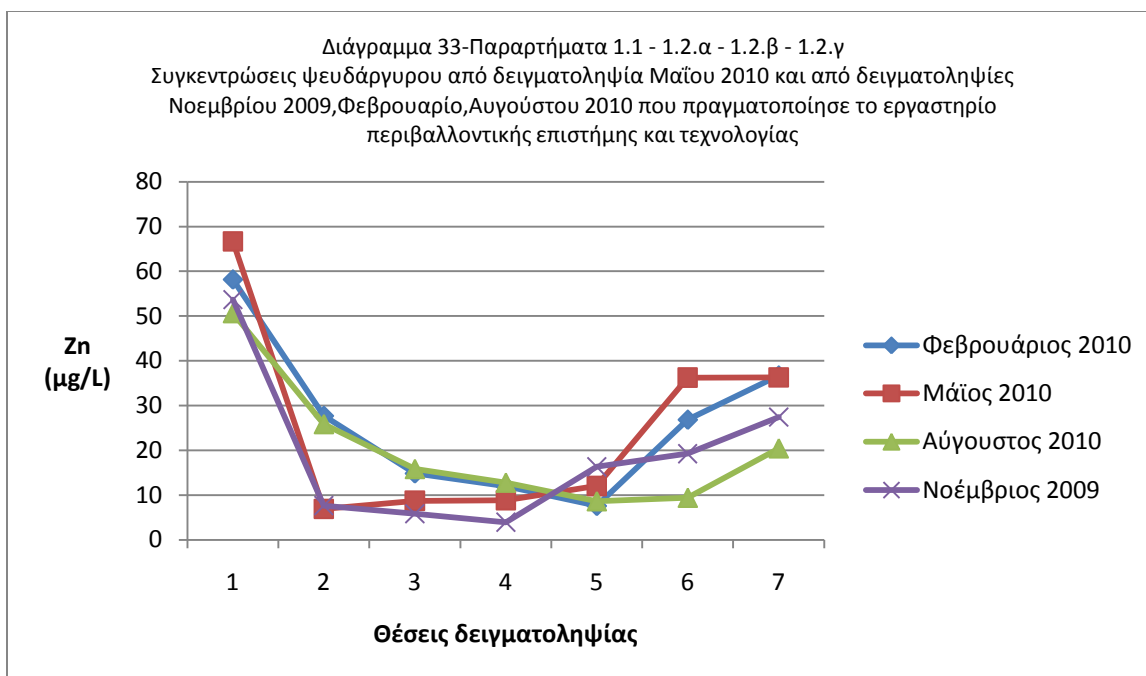
| Μέταλλο | CMC (µg/L) | CCC (µg/L) |
|---------|------------|------------|
| Cu      | 4,8        | 3,1        |

➤ **Ψευδάργυρος:**

Κατά την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 6,92 έως 66,7  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 25,1  $\mu\text{g/L}$ . Οι συγκεντρώσεις αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 32 που ακολουθεί.

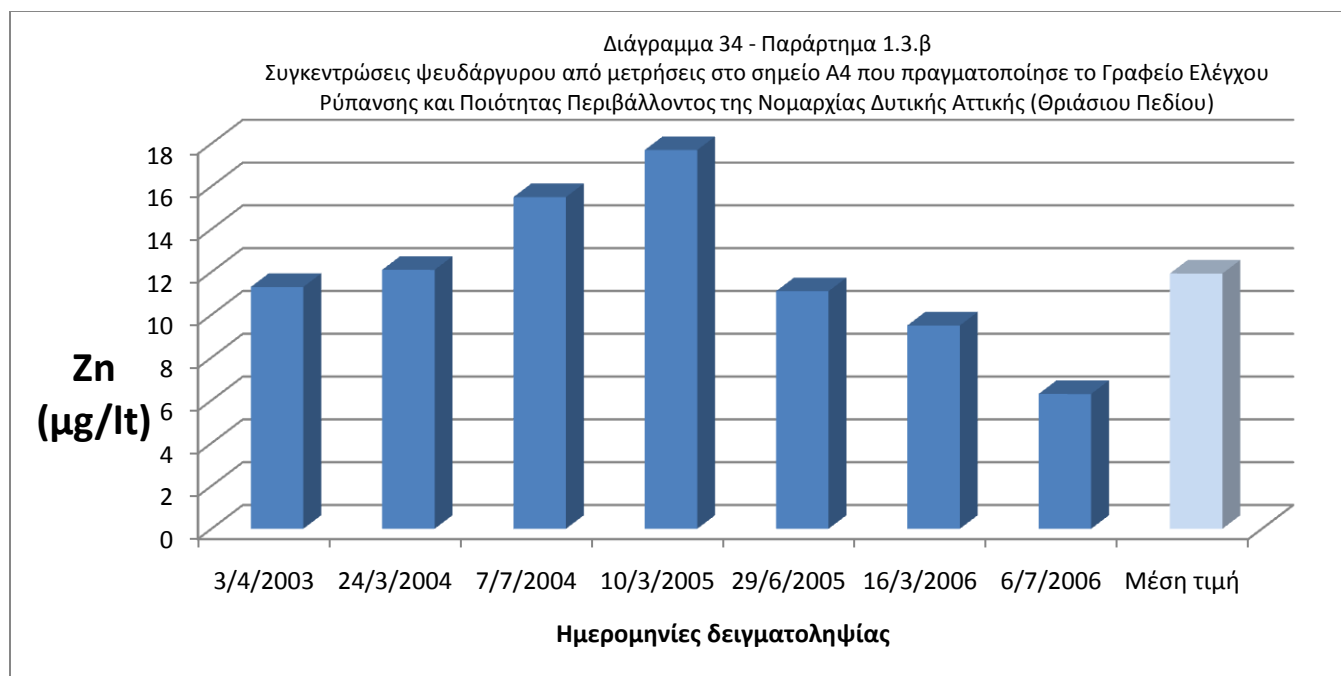


Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 οι συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου κυμάνθηκαν από 3,93 έως 66,7  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 22,76  $\mu\text{g/L}$  (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 33 που ακολουθεί.



Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ψευδάργυρου βρέθηκαν στο σημείο δειγματοληψίας 1 και λίγο χαμηλότερες στα σημεία 6 και 7. Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μηνών ακολουθούν την ίδια κανονικότητα.

Οι συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 6,3 έως 17,7 µg/L με μέση τιμή 11,93 µg/L (Παράρτημα 1.3.β, σελ.196). Στο διάγραμμα 34 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



-Οι τιμές συγκέντρωσης ψευδάργυρου (με μέση τιμή 22,76 µg/L) από τον Νοέμβριο του 2009 έως τον Αύγουστο του 2010 είναι παραπλήσιες στα σημεία δειγματοληψίας 2 έως 5 με τις τιμές στο σημείο A4 που βρίσκεται πλησίον των ακτών ενώ στα σημεία δειγματοληψίας 1, 6 και 7 είναι αρκετά υψηλότερες.

-Η τιμή συγκέντρωσης βιολογικού κινδύνου για τον ψευδάργυρο είναι τα 100µg/L (Παράρτημα 3.2, σελ.201).

-Το ανώτερο όριο συγκέντρωσης ψευδαργύρου για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 500 µg/L (Παράρτημα 3.1, σελ.200).

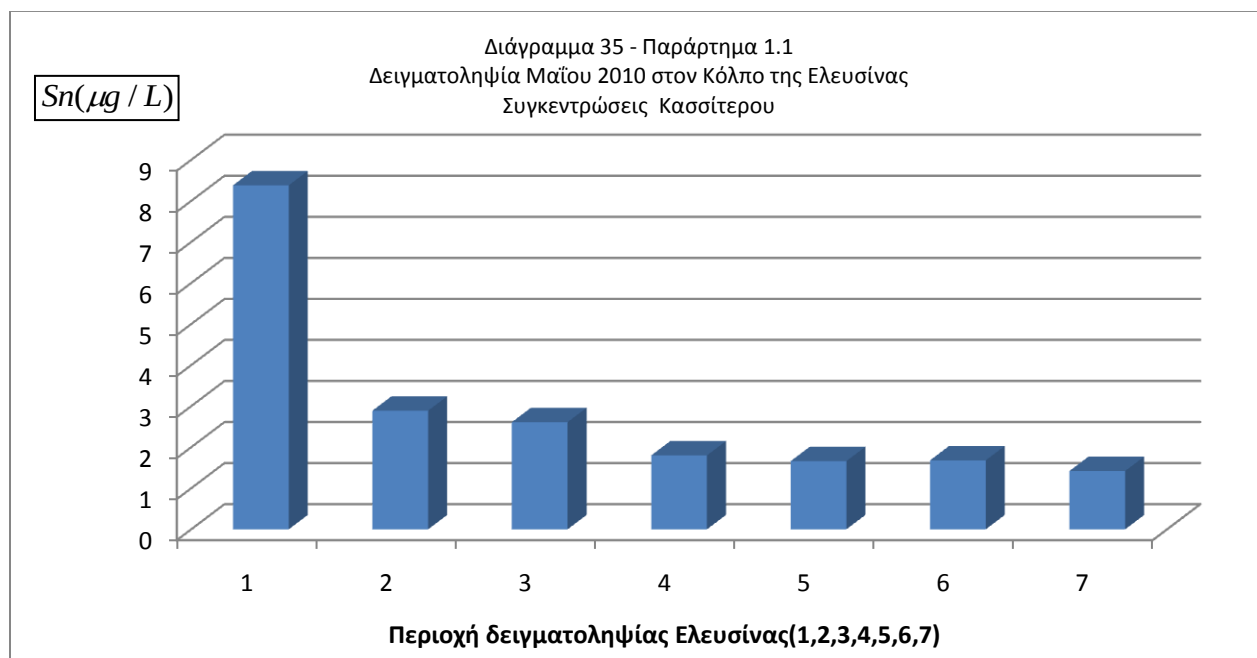
-Οι συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας (διάγραμμα 33) δεν ξεπερνούν την συγκέντρωση CMC και CCC του EPA για τον ψευδάργυρο. Οι τιμές συγκεντρώσεων CMC και CCC που του EPA παρουσιάζονται στον πίνακα 14 που ακολουθεί:

Πίνακας 14 (παράρτημα 3.3, σελ.202)

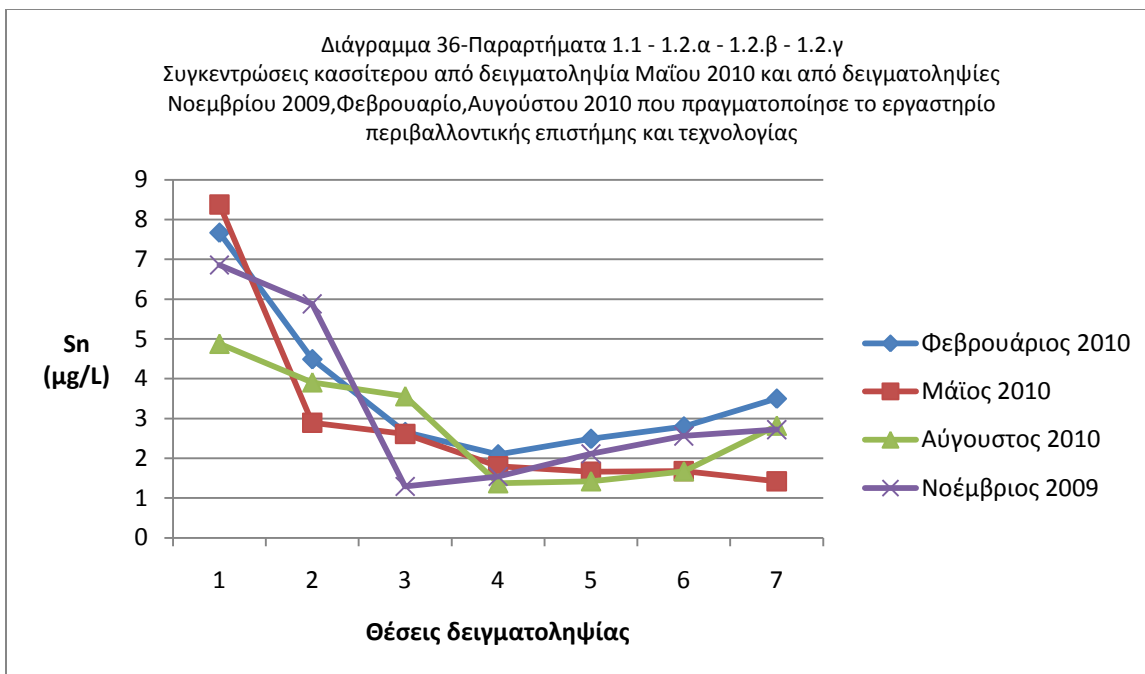
| Μέταλλο | CMC (µg/L) | CCC (µg/L) |
|---------|------------|------------|
| Zn      | 90         | 81         |

➤ **Κασσίτερος:**

Κατά την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις του Κασσίτερου στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 1,8 έως 8,38  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 2,92  $\mu\text{g/L}$ . Οι συγκεντρώσεις αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 35 που ακολουθεί.



Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 οι συγκεντρώσεις του κασσίτερου κυμάνθηκαν από 1,29 έως 8,38  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 3,17  $\mu\text{g/L}$  (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 36 που ακολουθεί.



Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις κασσίτερου βρέθηκαν στο σημείο δειγματοληψίας 1 και λίγο χαμηλότερες στο σημείο 2. Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μηνών ακολουθούν την ίδια κανονικότητα.

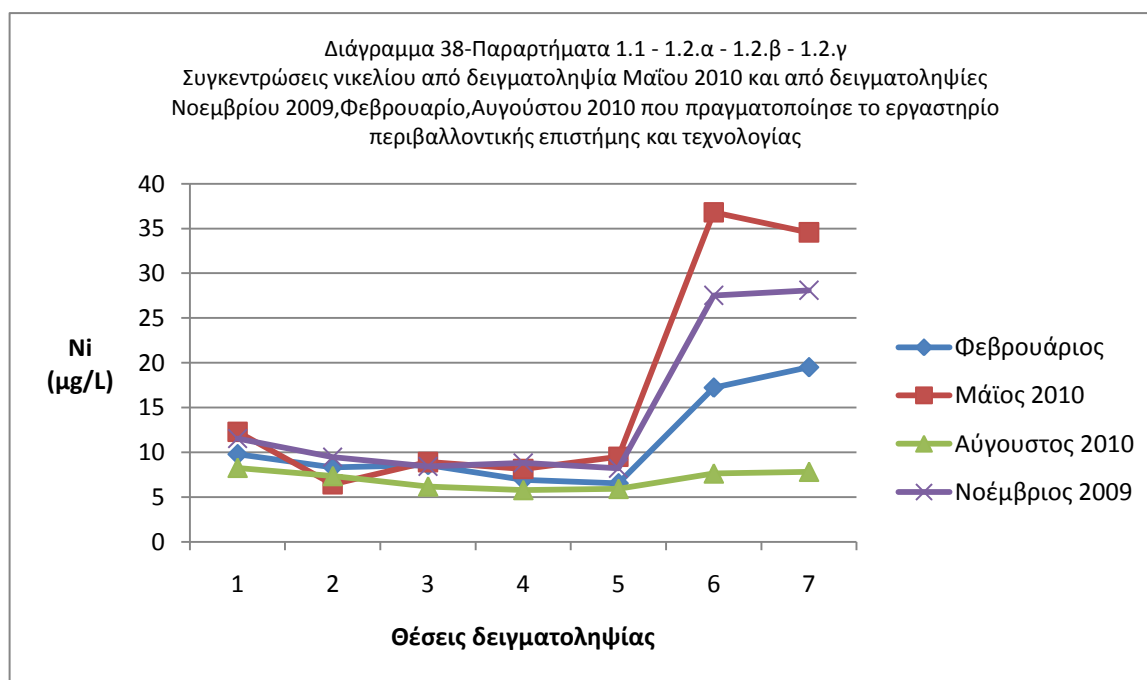
-Το ανώτερο όριο συγκέντρωσης κασσίτερου για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 1000 μg/L (Παράρτημα 3.1, σελ.200).

#### ➤ **Νικέλιο:**

Κατά την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις του νικελίου στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 6,42 έως 36,81 μg/L με μέση τιμή 16,66 μg/L. Οι συγκεντρώσεις αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 37 που ακολουθεί.

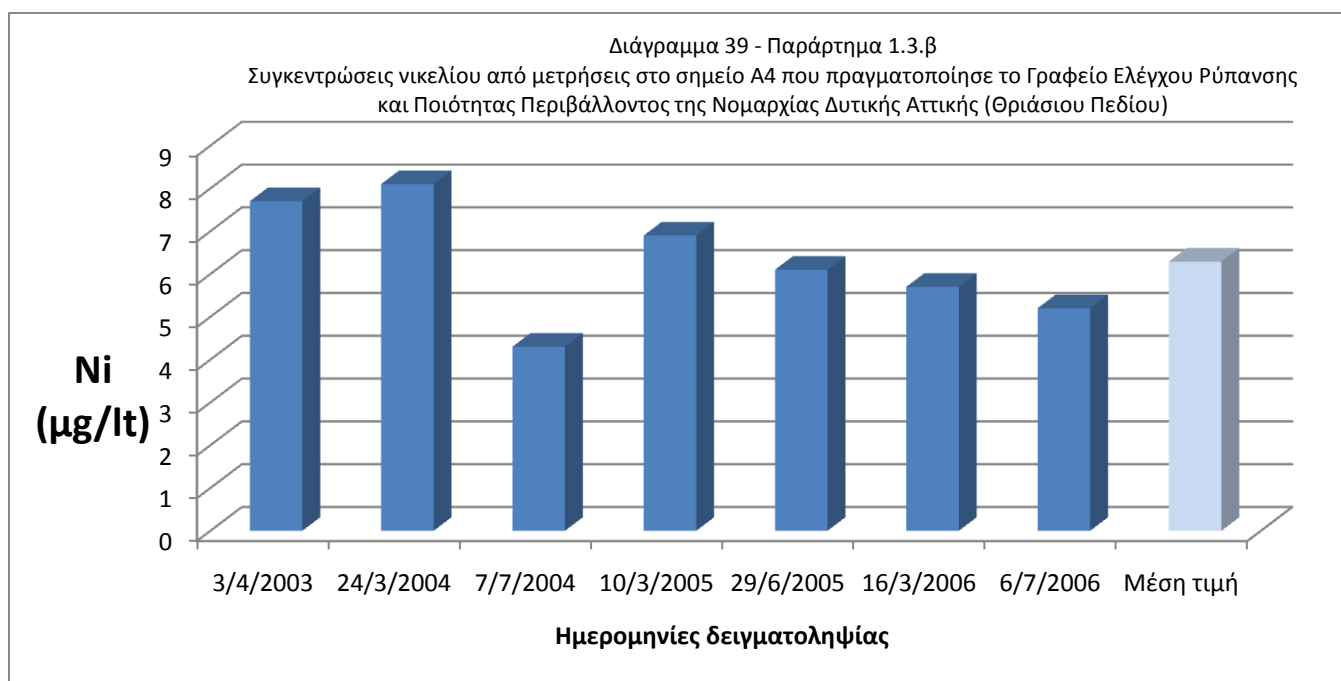


Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οι συγκεντρώσεις του νικελίου κυμάνθηκαν από 5,78 έως 36,81 µg/L με μέση τιμή 12,3 µg/L (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 38 που ακολουθεί.



Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις νικελίου βρέθηκαν στα σημεία δειγματοληψίας 6 και 7, αρκετά υψηλότερες από τα άλλα σημεία δειγματοληψίας. Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μηνών στα σημεία δειγματοληψίας 6 και 7 παρουσιάζουν μια διασπορά για κάθε δειγματοληψία.

Οι συγκεντρώσεις του νικελίου στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 4,3 έως 8,1  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 6,29  $\mu\text{g/L}$  (Παράρτημα 1.3.β, σελ.196). Στο διάγραμμα 39 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



-Οι τιμές συγκέντρωσης νικελίου (με μέση τιμή 12,3  $\mu\text{g/L}$ ) από τον Νοέμβριο του 2009 έως τον Αύγουστο του 2010 είναι παραπλήσιες στα σημεία δειγματοληψίας 1 έως 5 με τις τιμές στο σημείο A4 που βρίσκεται πλησίον των ακτών ενώ στα σημεία δειγματοληψίας 6 και 7 είναι αρκετά υψηλότερες εκτός από την δειγματοληψία του Αυγούστου 2010.

-Η τιμή συγκέντρωσης βιολογικού κινδύνου για τον νικέλιο είναι τα 100 $\mu\text{g/L}$  (Παράρτημα 3.2, σελ.201).

-Το ανώτερο όριο συγκέντρωσης νικελίου για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 2000  $\mu\text{g/L}$  (Παράρτημα 3.1, σελ.200).

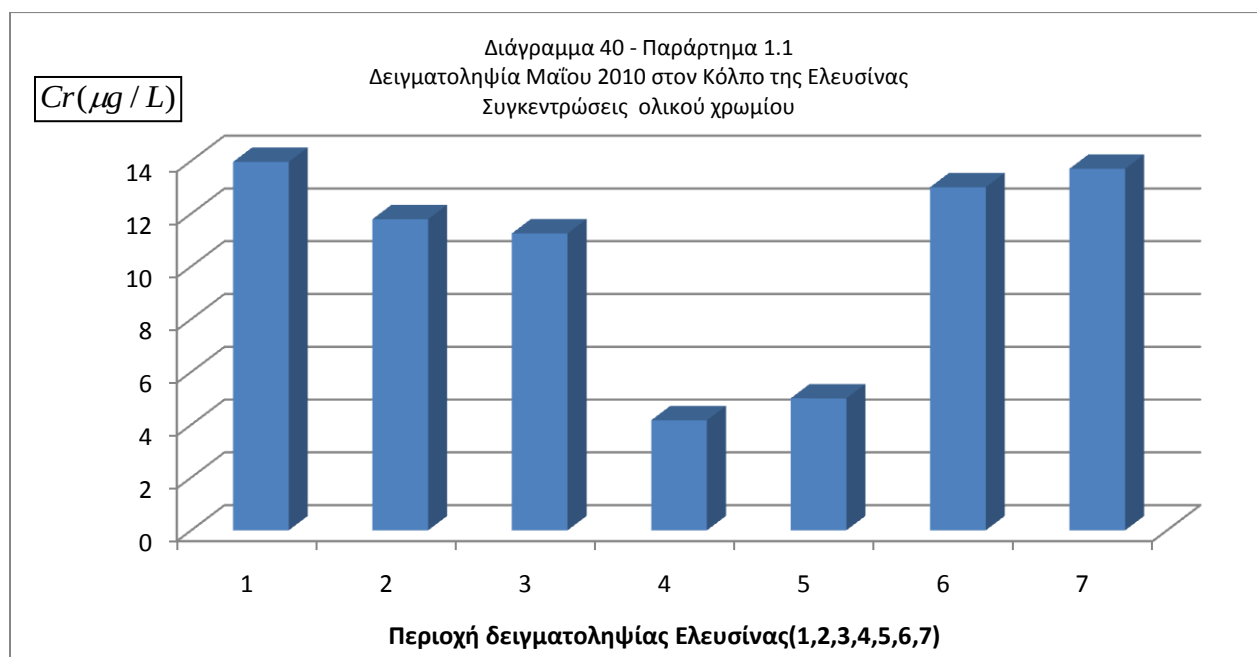
-Οι συγκεντρώσεις του νικελίου σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας (διάγραμμα 38) δεν ξεπερνούν την συγκέντρωση CMC, ενώ στα περισσότερα σημεία δειγματοληψίας οι συγκεντρώσεις του νικελίου είναι παρόμοιες με την συγκέντρωση CCC του EPA για τον Νικέλιο. Οι τιμές συγκεντρώσεων CMC και CCC που του EPA παρουσιάζονται στον πίνακα 15 που ακολουθεί.:

Πίνακας 15 (παράρτημα 3.3, σελ.202)

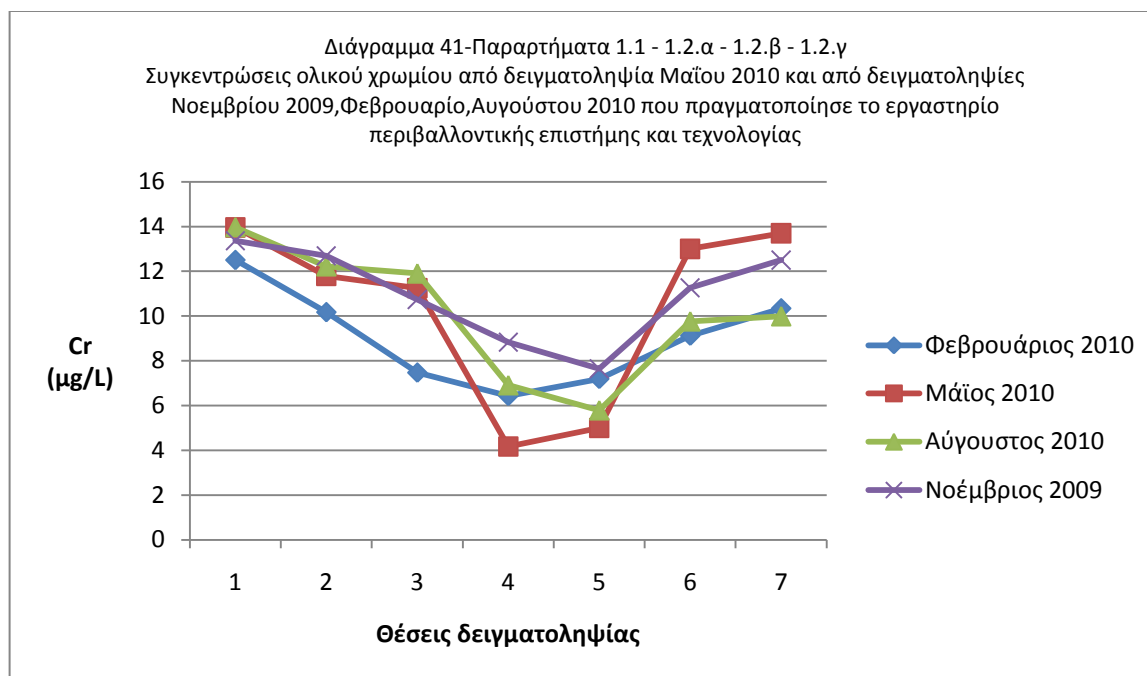
| Μέταλλο | CMC (μg/L) | CCC (μg/L) |
|---------|------------|------------|
| Ni      | 74         | 8,2        |

### ➤ Ολικό Χρώμιο:

Κατά την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις του ολικού χρωμίου στα δείγματα θαλάσσιων υδάτων κυμάνθηκαν από 4,17 έως 13,96 μg/L με μέση τιμή 10,41 μg/L. Οι συγκεντρώσεις αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 40 που ακολουθεί.



Από τις δειγματοληψίες που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009, Φεβρουάριο, Αύγουστο του 2010 και την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 οι συγκεντρώσεις του ολικού χρωμίου κυμάνθηκαν από 4,17 έως 13,97 μg/L με μέση τιμή 10,13 μg/L (Παράρτημα 1.2.δ, σελ.194). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 41 που ακολουθεί.



Γενικά οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου είναι παραπλήσιες για τα διάφορα σημεία δειγματοληψίας, με εξαίρεση τα σημεία 4, 5 που έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μηνών στα σημεία δειγματοληψίας παρουσιάζουν μια κανονικότητα.

-Η τιμή συγκέντρωσης βιολογικού κινδύνου για τον ολικό χρώμιο είναι τα 100μg/L (Παράρτημα 3.2, σελ.201).

-Το ανώτερο όριο συγκέντρωσης ολικού χρωμίου για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο είναι τα 200 μg/L (Παράρτημα 3.1, σελ.200).

-Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας (διάγραμμα 41) δεν ξεπερνούν την συγκέντρωση CMC και CCC του EPA για το χρώμιο. Οι τιμές συγκεντρώσεων CMC και CCC που του EPA παρουσιάζονται στον πίνακα 16 που ακολουθεί:

Πίνακας 16 (παράρτημα 3.3, σελ.202)

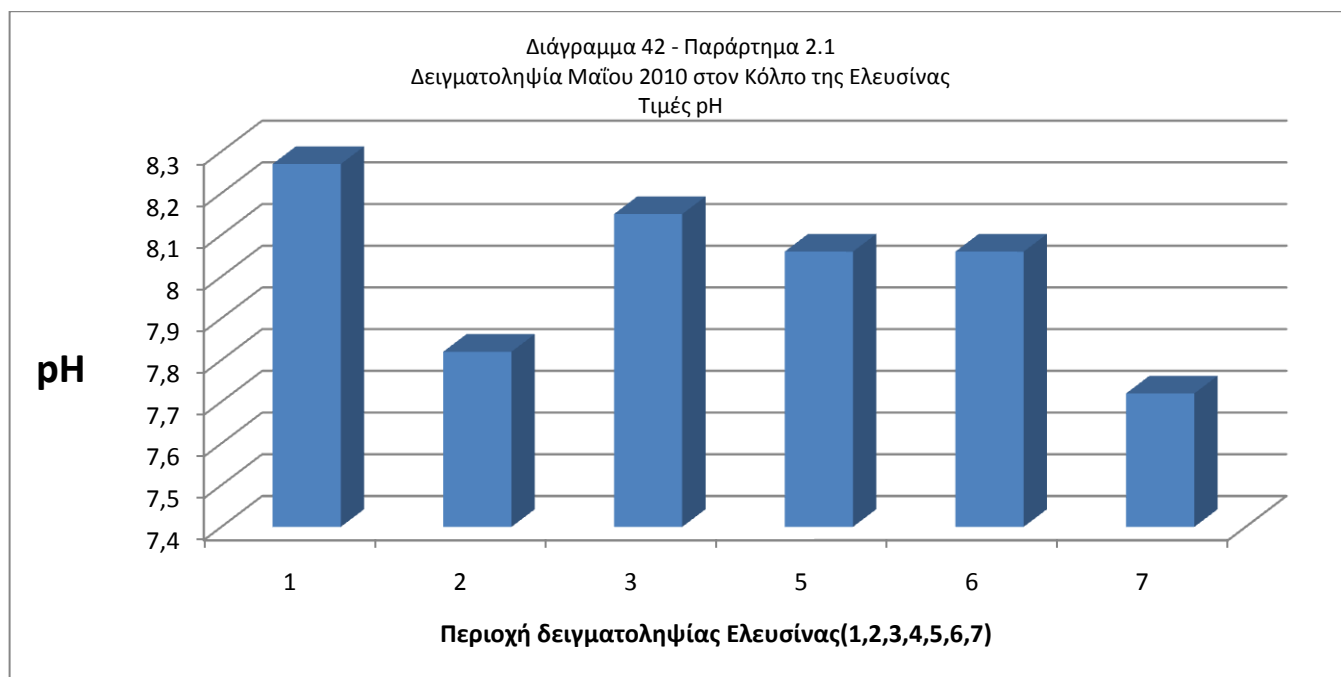
| Μέταλλο | CMC (μg/L) | CCC (μg/L) |
|---------|------------|------------|
| Cr      | 1100       | 50         |

### 3.2 - Αποτελέσματα αναλύσεων των θαλάσσιων ιζημάτων

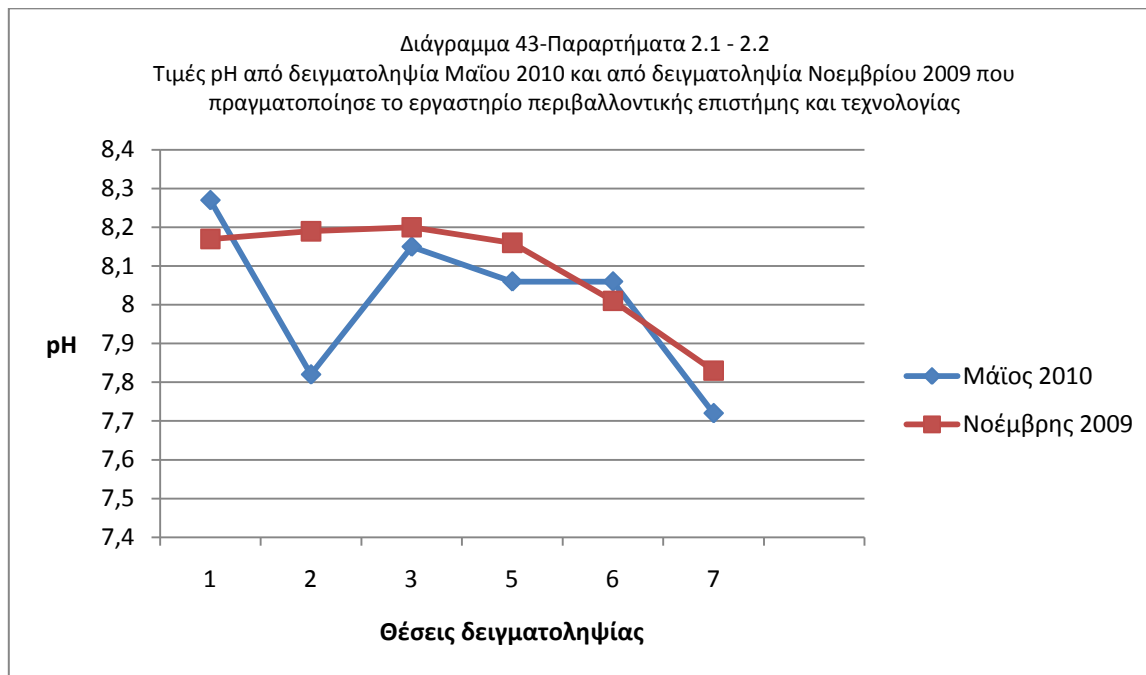
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων στα δείγματα των θαλάσσιων ιζημάτων. Όλες οι θέσεις δειγματοληψίας 1 έως 7 των θαλάσσιων ιζημάτων είναι οι ίδιες με τις θέσεις δειγματοληψίας των δειγμάτων θαλασσίων υδάτων. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται με συγκρίσεις στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας μεταξύ: της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε στον Κόλπο της Ελευσίνας τον Μάϊο του 2010 (παράρτημα 2.1, σελ.197), της δειγματοληψίας στα ίδια σημεία δειγματοληψίας με τα ίδια όργανα του εργαστηρίου περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας του ΕΜΠ στον Κόλπο της Ελευσίνας τον Νοέμβριο του 2009 (Παράρτημα 2.2, σελ.198) καθώς και από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή του Κόλπου της Ελευσίνας από το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) στο σημείο Α4 (Εικόνα 17, σελ.60 – Παράρτημα 2.3.α, σελ.198, 2.3.β, σελ.199) που βρίσκεται πλησίον των ακτών τα έτη 2003-2006.

#### 3.2.1 pH

Οι τιμές pH των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκαν από 7,72 έως 8,27 με μέση τιμή 8,01 (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 42 που ακολουθεί:



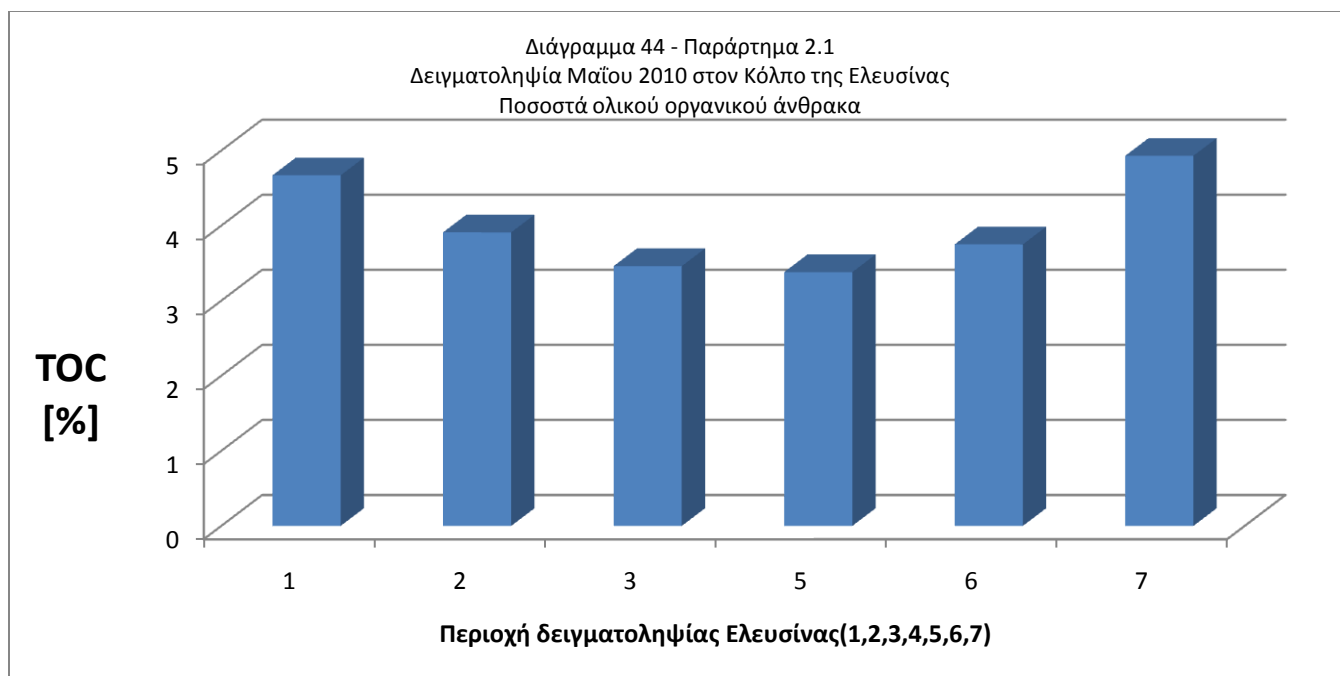
Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 το pH κυμάνθηκε από 7,83 έως 8,20 με μέση τιμή 8,09 (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Το pH και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζεται στο διάγραμμα 43 που ακολουθεί.



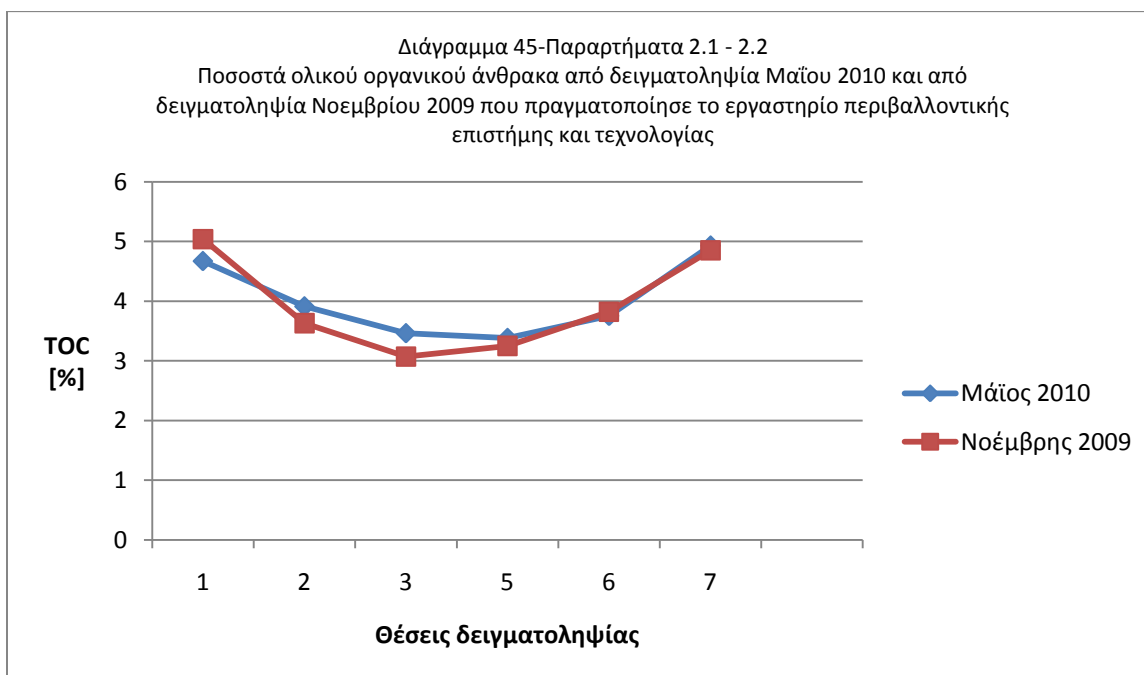
Οι τιμές pH ακολουθούν μια κανονικότητα για τους δύο μήνες δειγματοληψίας με το σημείο δειγματοληψίας 2 τον Μάιο του 2010 να εμφανίζει μια απόκλιση.

### 3.2.2 TOC (Total Organic Carbon) - Ολικός οργανικός άνθρακας

Το ποσοστό του ολικού οργανικού άνθρακα των δειγμάτων θαλασσιών ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκε από 3,46 έως 4,93% με μέση τιμή 4,02% (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 44 που ακολουθεί:

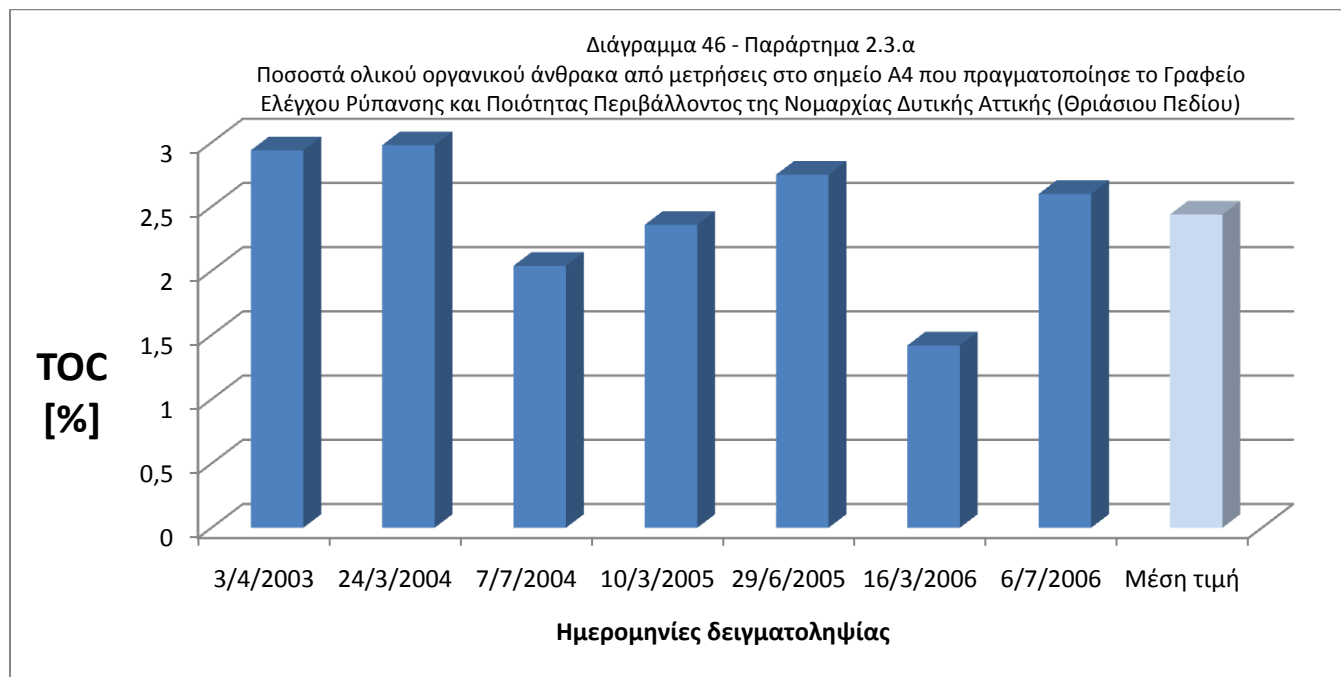


Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 το ποσοστό του ολικού οργανικού άνθρακα κυμάνθηκε από 3,07 έως 5,04% με μέση τιμή 3,94% (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Το ποσοστό του ολικού οργανικού άνθρακα και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζεται στο διάγραμμα 45 που ακολουθεί.



Τα ποσοστά του ολικού οργανικού άνθρακα είναι παρόμοια και ακολουθούν την ίδια κανονικότητα.

Τα ποσοστά του ολικού οργανικού άνθρακα στη θέση Α4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 1,42 έως 2,98% με μέση τιμή 2,44% (Παράρτημα 2.3.α, σελ.198). Στο διάγραμμα 46 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



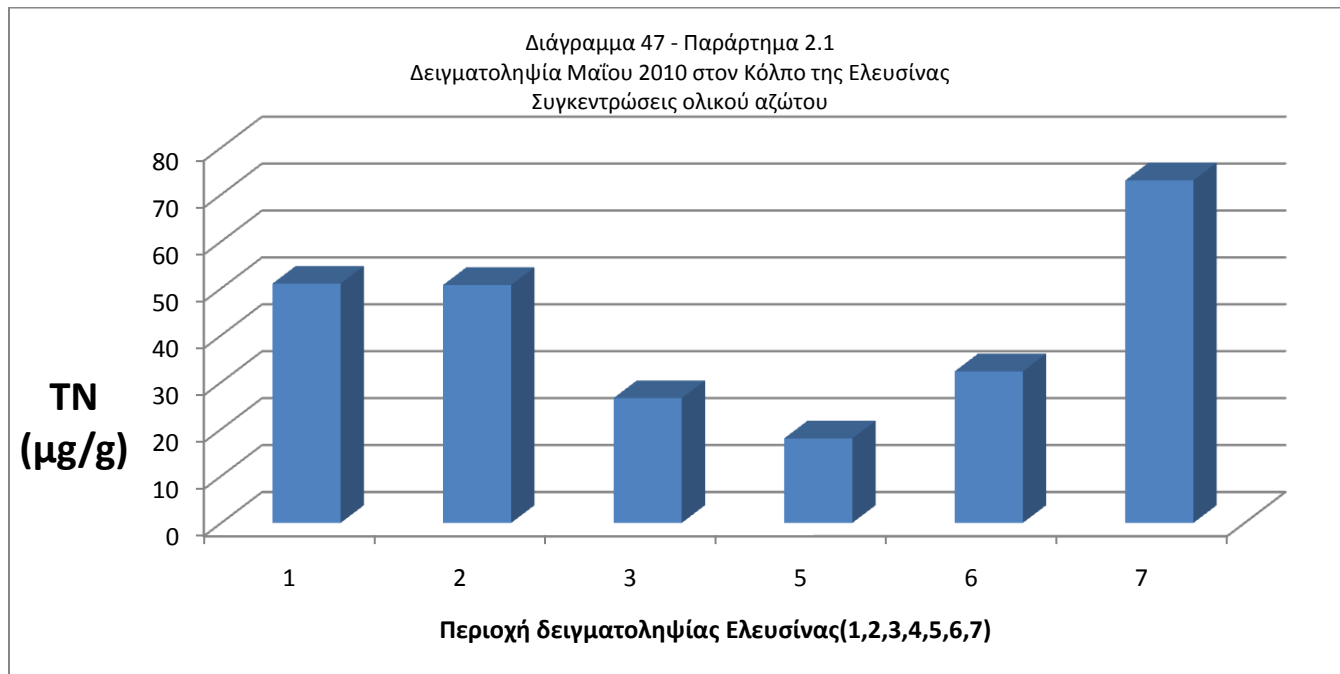
Τα ποσοστά του ολικού οργανικού άνθρακα στις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 είναι υψηλότερα από το σημείο Α4 (τα έτη 2003-2006) που βρίσκεται πλησίον των ακτών.

Επίσης τα ποσοστά του ολικού οργανικού άνθρακα των δειγμάτων του Νοεμβρίου είναι λίγο υψηλότερες από τα ποσοστά των δειγμάτων του Μαΐου 2010, αλλά δεν υπάρχει σοβαρή διαφοροποίηση μεταξύ των δύο δειγματοληψιών. Και στις δύο δειγματοληψίες, τα δείγματα 1 και 7, ήταν αυτά που είχαν το μαύρο χρώμα (Εικόνα 27), χαρακτηριστικό χρώμα ιλύος, πλούσιο σε οργανικό υλικό. Αναμενόμενο είναι τα ποσοστά ολικού οργανικού άνθρακα για τα δείγματα αυτά, να είναι υψηλότερες σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα (2 έως 6) που δεν είχαν το έντονο χρώμα της ιλύος.

Παρόλα αυτά, τα ποσοστά του ολικού οργανικού άνθρακα, είναι χαμηλότερα από τα ποσοστά άλλων ρυπασμένων περιοχών. Για παράδειγμα, στο Κερατσίνι [2] το ποσοστό του οργανικού άνθρακα στα ιζήματα ξεπερνά τα 10%.

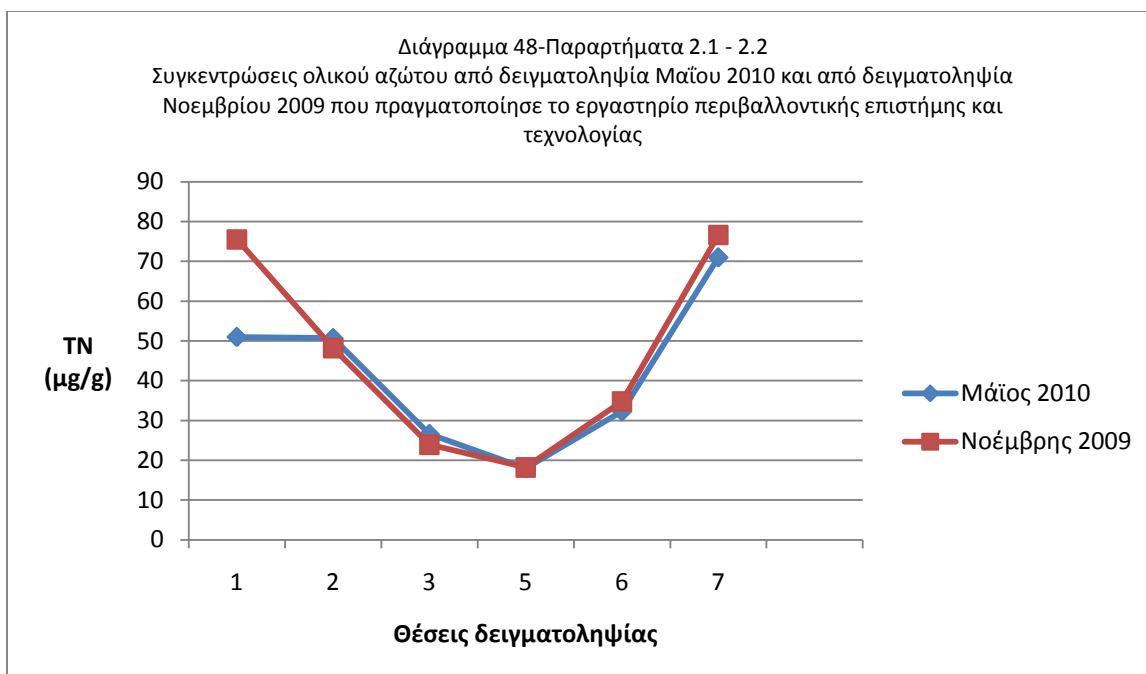
### 3.2.3 Ολικό άζωτο by Keldahl TN

Οι συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκε από 18 έως 73  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 41,9  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 47 που ακολουθεί:



Οι συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου στα δείγματα ιζημάτων των σημείων δειγματοληψίας 1, 2 και 7 έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας.

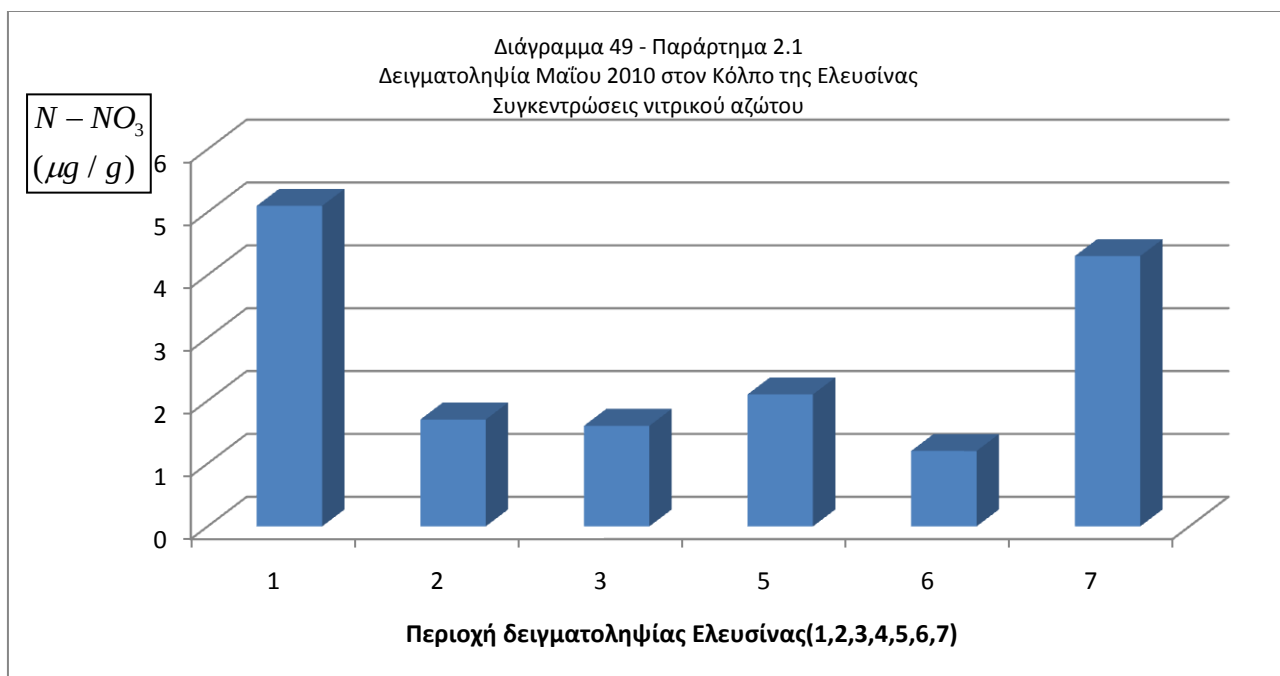
Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 οι συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου κυμάνθηκαν από 18,2 έως 76,6  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 46,2  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Οι συγκεντρώσεις ολικού αζώτου και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζεται στο διάγραμμα 48 που ακολουθεί.



Οι συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου των δειγμάτων ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας είναι παραπλήσιες και ακολουθούν την ίδια κανονικότητα με το δείγμα στο σημείο 1 του Μαΐου 2010 να έχει μια απόκλιση.

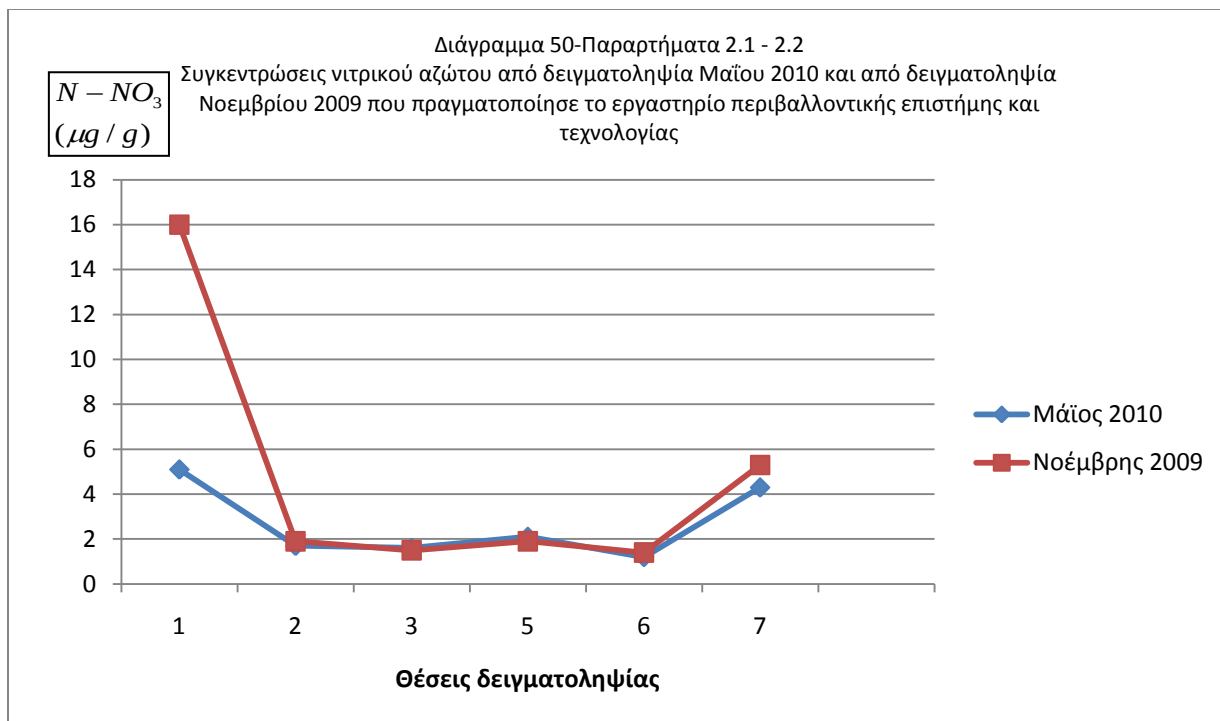
### 3.2.4 Νιτρικό άζωτο by Keldahl N-NO<sub>3</sub>

Οι συγκεντρώσεις του νιτρικού αζώτου των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκε από 1,2 έως 5,1 μg/g με μέση τιμή 2,66 μg/g (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 49 που ακολουθεί:



Οι συγκεντρώσεις του νιτρικού αζώτου στα δείγματα ιζημάτων των σημείων δειγματοληψίας 1 και 7 είναι μεγαλύτερες από τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας.

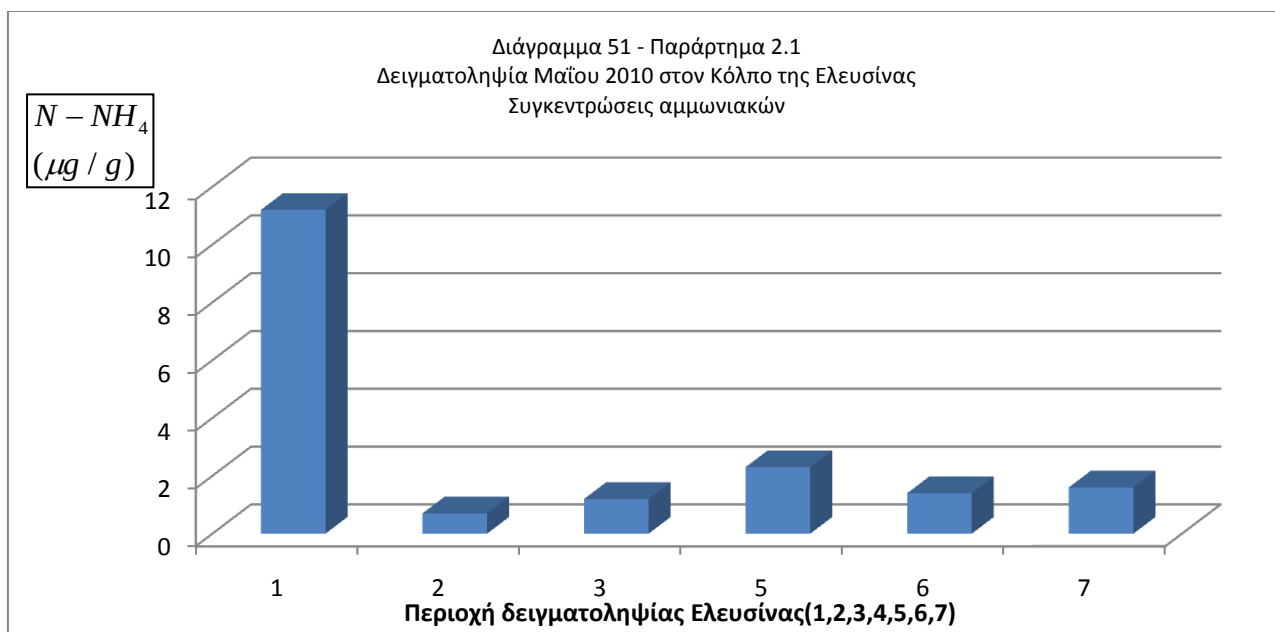
Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 οι συγκεντρώσεις του νιτρικού αζώτου κυμάνθηκαν από 1,4 έως 16 µg/g με μέση τιμή 4,66 µg/g (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Οι συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζεται στο διάγραμμα 50 που ακολουθεί.



Οι συγκεντρώσεις του νιτρικού αζώτου των δειγμάτων ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας είναι παραπλήσιες και ακολουθούν την ίδια κανονικότητα με το δείγμα στο σημείο 1 της δειγματοληψίας του Μαΐου 2010 να έχει μεγάλη απόκλιση.

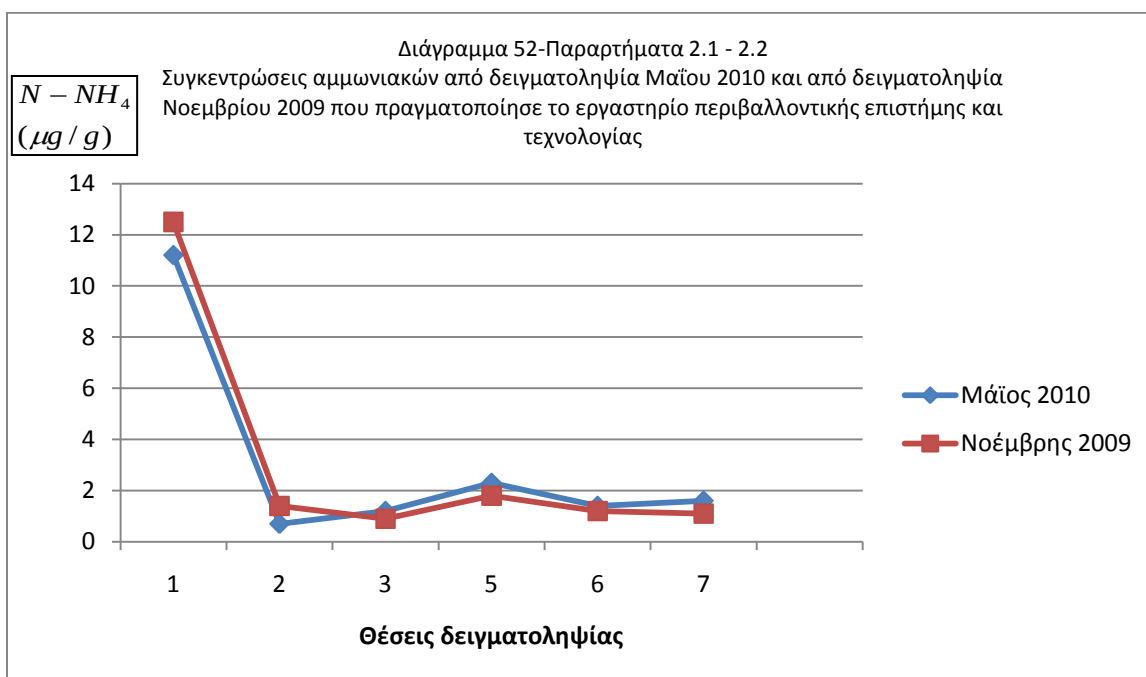
### 3.2.5 Ιοντοεναλλάξιμα αμμωνιακά by Keldahl $N - NH_4$

Οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκε από 0,7 έως 11,2 μg/g με μέση τιμή 3,06 μg/g (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 51 που ακολουθεί:



Η συγκέντρωση των αμμωνιακών στο δείγμα ιζήματος στο σημείο δειγματοληψίας 1 είναι αρκετά υψηλότερη από τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας.

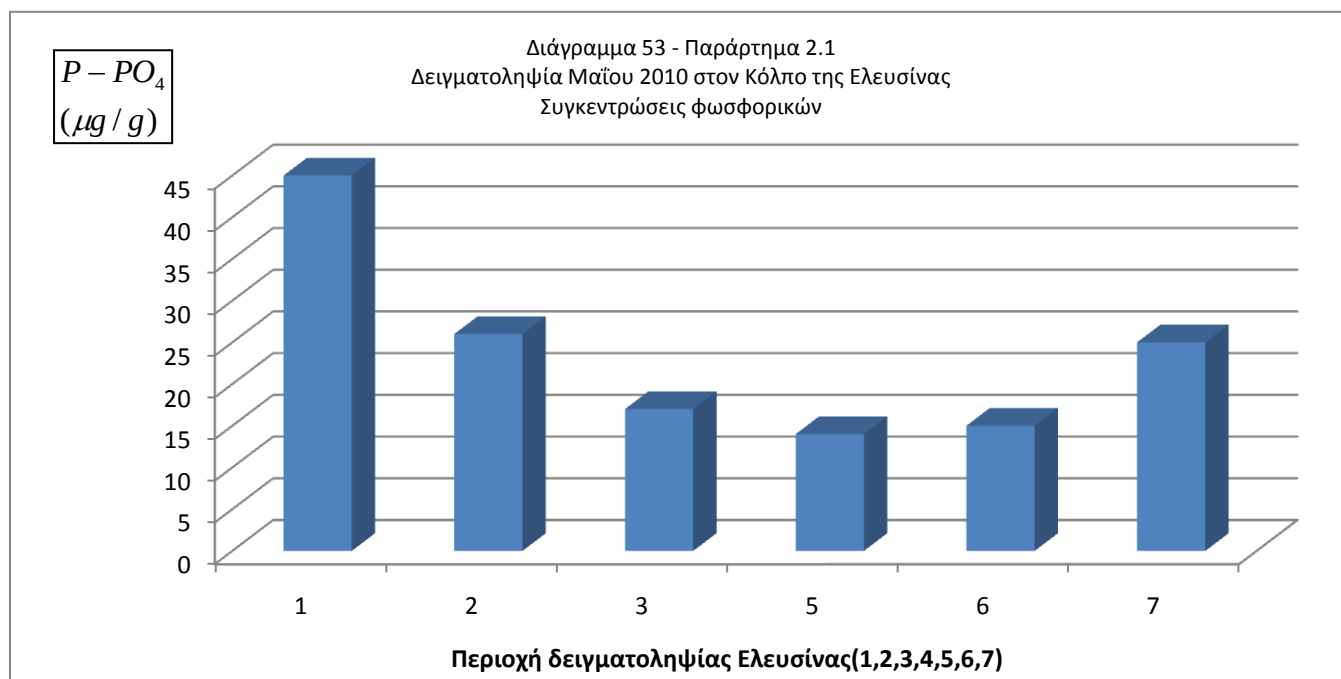
Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών κυμάνθηκαν από 0,9 έως 12,5  $\mu g / g$  με μέση τιμή 3,15  $\mu g / g$  (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζεται στο διάγραμμα 52 που ακολουθεί.



Οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών των δειγμάτων ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας είναι παραπλήσιες και ακολουθούν την ίδια κανονικότητα με τα δείγματα στο σημείο 1 των δειγματοληψιών να έχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

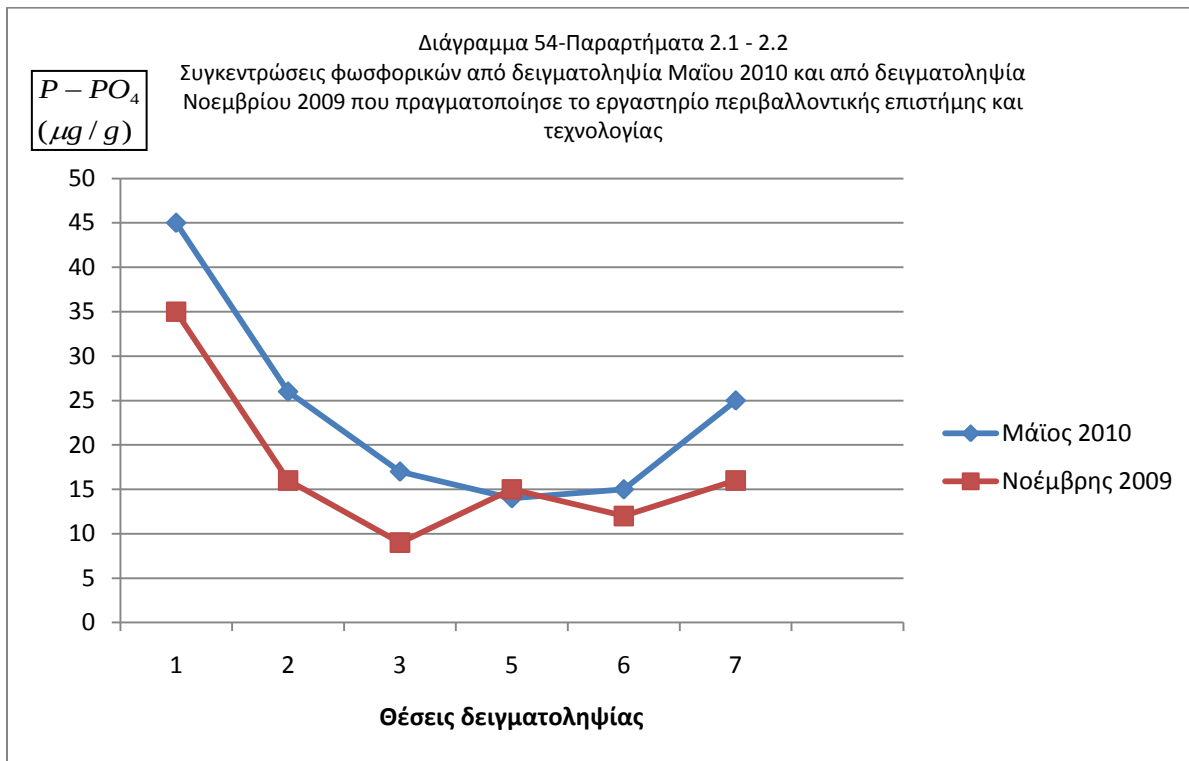
### 3.2.6 Φωσφορικά $P - PO_4$

Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκαν από 14 έως 45  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 23,66  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 53 που ακολουθεί:



Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο δείγμα ιζήματος στο σημείο δειγματοληψίας 1 είναι υψηλότερη από τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας.

Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών κυμάνθηκαν από 9 έως 35  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 17,16  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζεται στο διάγραμμα 54 που ακολουθεί.



Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών των δειγμάτων ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας της δειγματοληψίας του Μαΐου 2010 είναι υψηλότερες από την δειγματοληψία του Νοεμβρίου 2009 και ακολουθούν την ίδια κανονικότητα με τα δείγματα στο σημείο 1 των δειγματοληψιών να έχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 0,6 έως 125,9  $\mu g / g$  με μέση τιμή 38,1 $\mu g / g$  (Παράρτημα 2.3.α, σελ.198). Στο διάγραμμα 55 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



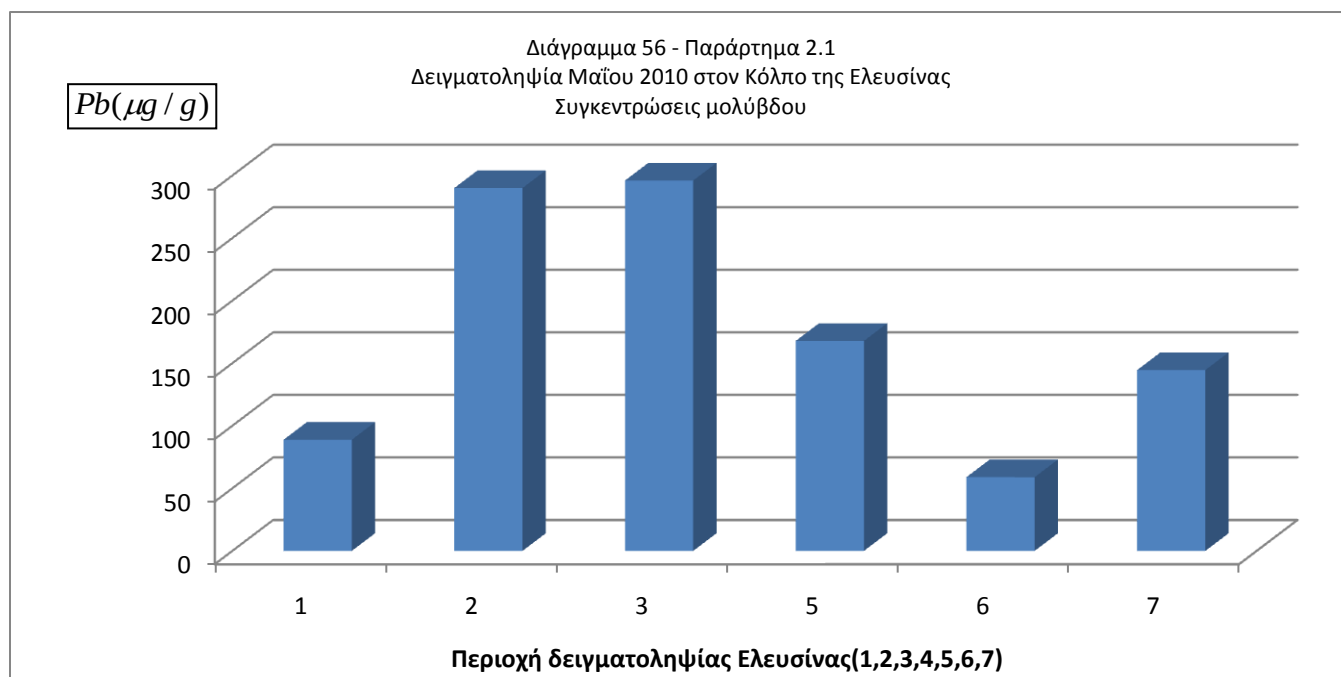
Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών στα δείγματα ιζημάτων από τις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 είναι παραπλήσιες με τις συγκεντρώσεις στο σημείο A4, τα έτη 2003-2006, που βρίσκεται πλησίον των ακτών με την συγκέντρωση στο σημείο A4 στις 10/3/2005 να έχει μεγάλη απόκλιση από τις υπόλοιπες τιμές.

### 3.2.7 Μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα:Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των εξής βαρέων μετάλλων : Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr που προσδιορίστηκαν στα θαλάσσια ιζήματα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας 1, 2, 3, 5, 6, 7 (Στο σημείο 4 δεν ήταν δυνατή η συλλογή ιζήματος). Πραγματοποιούνται συγκρίσεις μεταξύ της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας (Παράρτημα 2.1, σελ.197), της δειγματοληψίας που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβρη του 2009 (Παράρτημα 2.2, σελ.198) καθώς και από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή του Κόλπου της Ελευσίνας από το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) στο σημείο A4 (Εικόνα 17, σελ.60 – Παράρτημα 2.3.β, σελ.199) που βρίσκεται πλησίον των ακτών τα έτη 2003 – 2006. Επίσης πραγματοποιούνται συγκρίσεις με τις ενδεικτικές τιμές και τιμές παρέμβασης για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων που παρουσίασε η Ολλανδική εφημερίδα της κυβερνήσεων το 2000 (Παράρτημα 3.5, σελ.203 [15]). Τέλος, συγκρίνονται τα δείγματα ιζημάτων των σημείων δειγματοληψίας ως προς το γενικό ανθρωπογενές φορτίο με τον συντελεστή επιβάρυνσης (βλ. Παράγραφο 2.3.10α) και χαρακτηρίζονται τα ιζήματα ως προς την επιβάρυνσή τους από το κάθε μέταλλο με βάση το δείκτη γεωσυσσώρευσης (βλ. παράγραφο 2.3.10β).

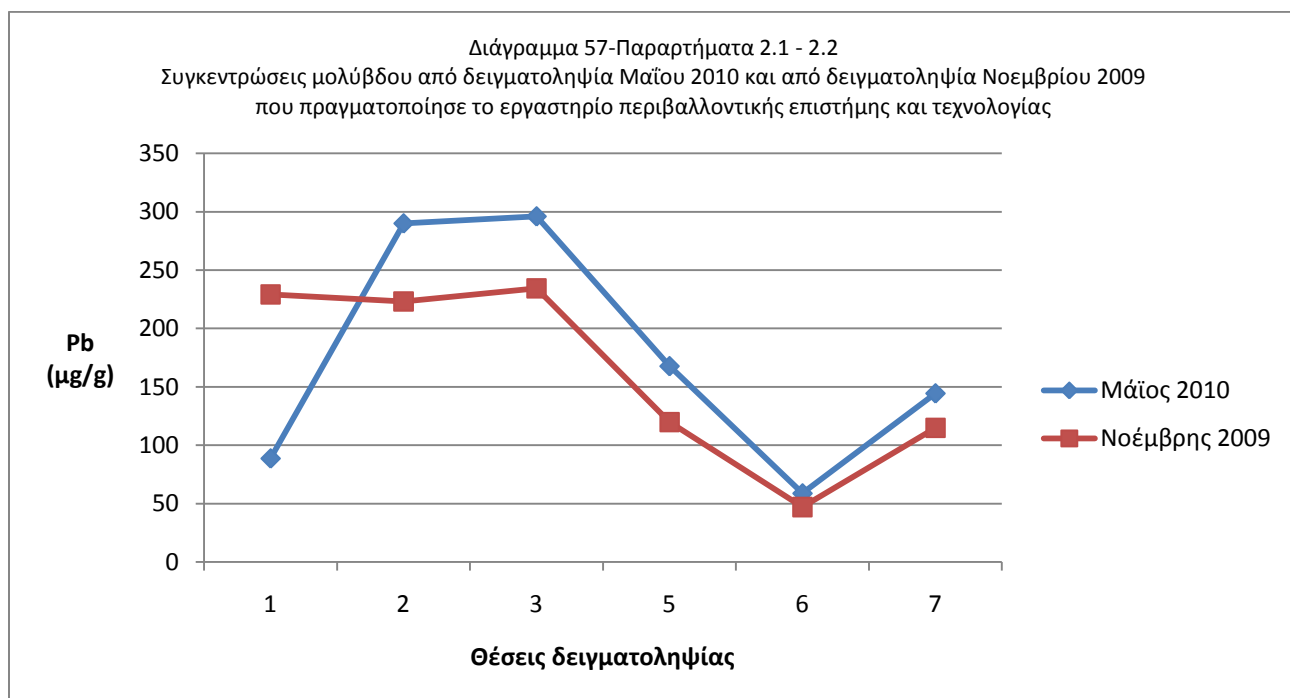
#### ➤ Μόλυβδος:

Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου των δειγμάτων θαλασσιών ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκαν από 58,9 έως 296  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 174,3  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 56 που ακολουθεί:



Στα σημεία δειγματοληψίας 2 και 3 οι συγκεντρώσεις του μολύβδου είναι αρκετά μεγαλύτερες από τα υπόλοιπα σημεία.

Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 οι συγκεντρώσεις του μολύβδου κυμάνθηκαν από 47,1 έως 234,3  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 161,4  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Οι συγκεντρώσεις μολύβδου και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζονται στο διάγραμμα 57 που ακολουθεί.



Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου ακολουθούν γενικά μια κανονικότητα με την συγκέντρωση στο σημείο δειγματοληψίας 1 τον Μάιο του 2010 να έχει μια απόκλιση σε σχέση με του Νοεμβρίου 2009. Οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης παρατηρούνται στα σημεία δειγματοληψίας 1, 2 και 3.

Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 161,6 έως 259,8  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 193,63  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.3.β, σελ.199). Στο διάγραμμα 58 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου από τις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 είναι γενικά παραπλήσιες με αυτές στο σημείο A4, τα έτη 2003-2006, που βρίσκεται πλησίον στις ακτές.

Σε σχέση με άλλες περιοχές όπως Κόλπος Αργοστολίου, Κόλπος Ιθάκης, Αμβρακικός, Πατραϊκός, Μαρίνες Ζέας, Αλίμου, Βουλιαγμένης κ.α οι τιμές συγκέντρωσης του μολύβδου στα σημεία δειγματοληψίας στον Κόλπο της Ελευσίνας είναι αρκετά υψηλότερες και περίπου στα ίδια επίπεδα με επιβαρυμένες περιοχές όπως Κερασί-ψιτάλια, Θερμαϊκός Κόλπος (Παράρτημα 3.4, σελ.202).

-Η Ολλανδική εφημερίδα της κυβερνήσεως το 2000 παρουσίασε ενδεικτικές τιμές και τιμές παρέμβασης για ιζήματα. Ενδεικτική τιμή είναι η βασική τιμή συγκέντρωσης κάτω από την οποία οι ενώσεις/στοιχεία είναι γνωστό ότι δεν επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του ιζήματος. Τιμή παρέμβασης είναι η μέγιστη ανεκτή συγκέντρωση πάνω από την οποία απαιτείται παρέμβαση[13].

Η ενδεικτική τιμή για τον μόλυβδο είναι τα 85 µg/g και η τιμή παρέμβασης τα 530 µg/g (παράρτημα 3.5, σελ.203). Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 δεν ξεπερνούν την τιμή παρέμβασης όμως σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας εκτός του σημείου 6 η ενδεικτική τιμή ξεπερνιέται.

Έχει ήδη αναφερθεί ότι για τον υπολογισμό του γενικού ανθρωπογενούς φορτίου μπορεί να συγκριθούν τα λαμβανόμενα στοιχεία συγκέντρωσης των ρυπασμένων ιζημάτων με στοιχεία από άλλα ιζήματα απομονωμένων ή μη βιομηχανικών περιοχών με παρόμοια χημική και γεωλογική σύνθεση και μέγεθος κόκκων. Ένας πρόσφορος παράγοντας σύγκρισης αποτελεί ο συντελεστής

επιβάρυνσης E. Για τον μόλυβδο ο συντελεστής επιβάρυνσης  $E_m$ , όπου m το σημείο δειγματοληψίας, για κάθε σημείο δειγματοληψίας ακολουθεί την ακόλουθη σειρά (Παράρτημα 4.1, σελ.204):

$$E_3(5,52) > E_2(5,34) > E_1(3,31) > E_5(3,00) > E_6(2,55) > E_7(1,81)$$

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, με βάση τις τιμές του δείκτη γεωσυσσώρευσης για κάθε δείγμα, οι τιμές εντάσσονται στην αντίστοιχη τάξη με βάση τον πίνακα 11, χαρακτηρίζοντας τα ιζήματα ως προς την επιβάρυνσή τους από το κάθε μέταλλο.

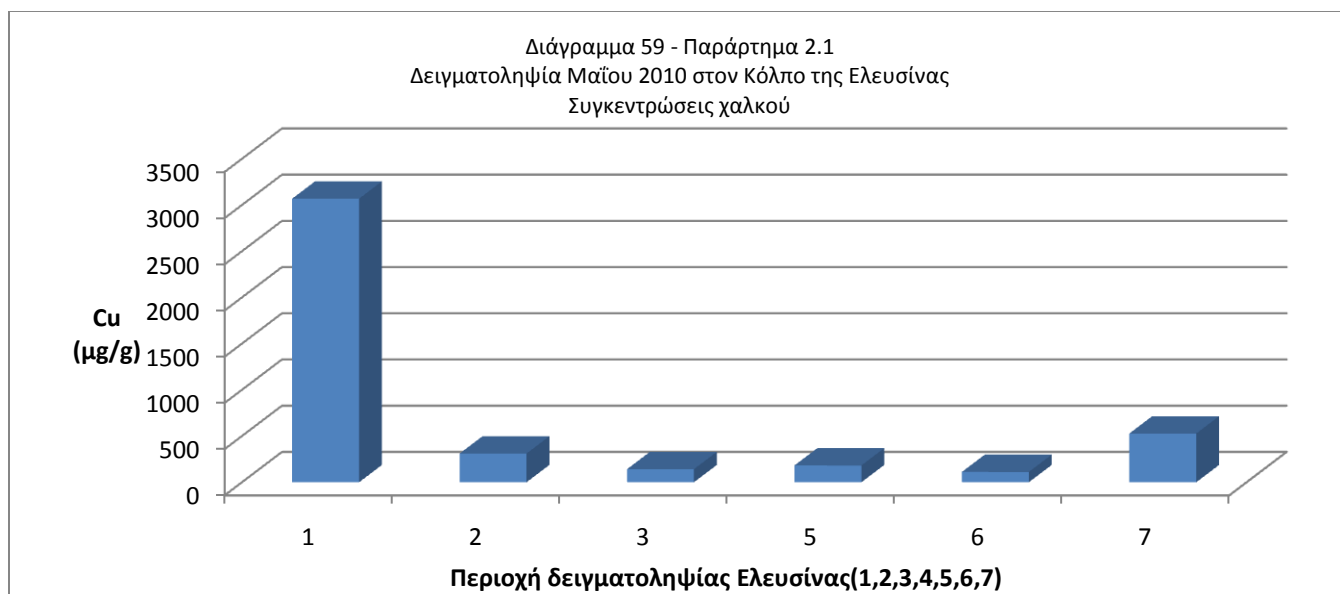
Πίνακας 11: Τάξεις δείκτη γεωσυσσώρευσης και αντίστοιχος βαθμός επιβάρυνσης

| Βαθμός επιβάρυνσης                    | $I_{geo}$ | $I_{geo}$ Τάξη | $C_m/B_m$ |
|---------------------------------------|-----------|----------------|-----------|
| Ρυπασμένη περιοχή                     | >5        | 6              | 96        |
| Έντονα επιβαρημένη έως ρυπασμένη      | >4–5      | 5              | 48        |
| Έντονα επιβαρημένη                    | >3–4      | 4              | 24        |
| Ελαφρά έως έντονα επιβαρημένη         | >2–3      | 3              | 12        |
| Ελαφρά επιβαρημένη                    | >1–2      | 2              | 6         |
| Μη επιβαρημένη έως ελαφρά επιβαρημένη | >0–1      | 1              | 3         |
| Μη επιβαρημένη                        | <0        | 0              | 1.5       |

Για τον μόλυβδο η διακύμανση του δείκτη  $I_{geo}$  (Παράρτημα 4.1, σελ.204) είναι μεταξύ 0,19 και 1,87 και οι αντίστοιχες τάξεις  $I_{geo}$  είναι από 1 έως 2. Επομένως για τον μόλυβδο, τα ιζήματα του Κόλπου της Ελευσίνας στα σημεία δειγματοληψίας χαρακτηρίζονται από μη επιβαρυμένα έως ελαφρά επιβαρυμένα.

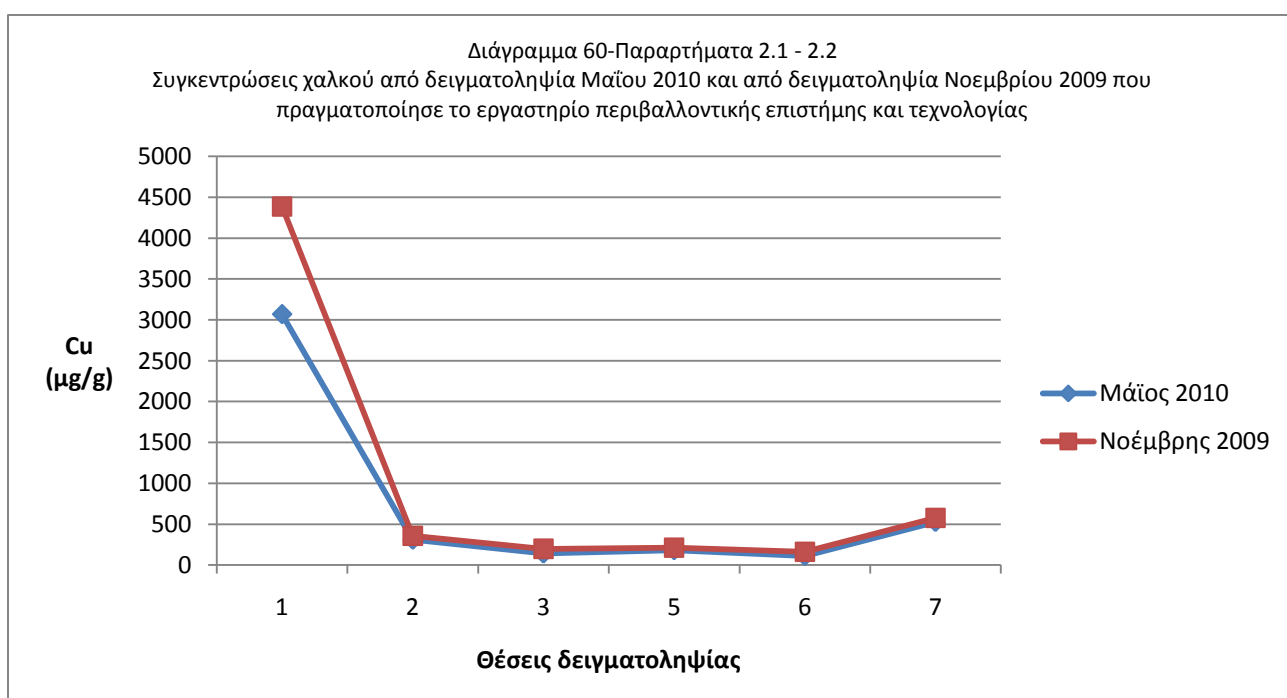
#### ➤ Χαλκός:

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκαν από 111,2 έως 3068,3  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 723,3  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 59 που ακολουθεί:



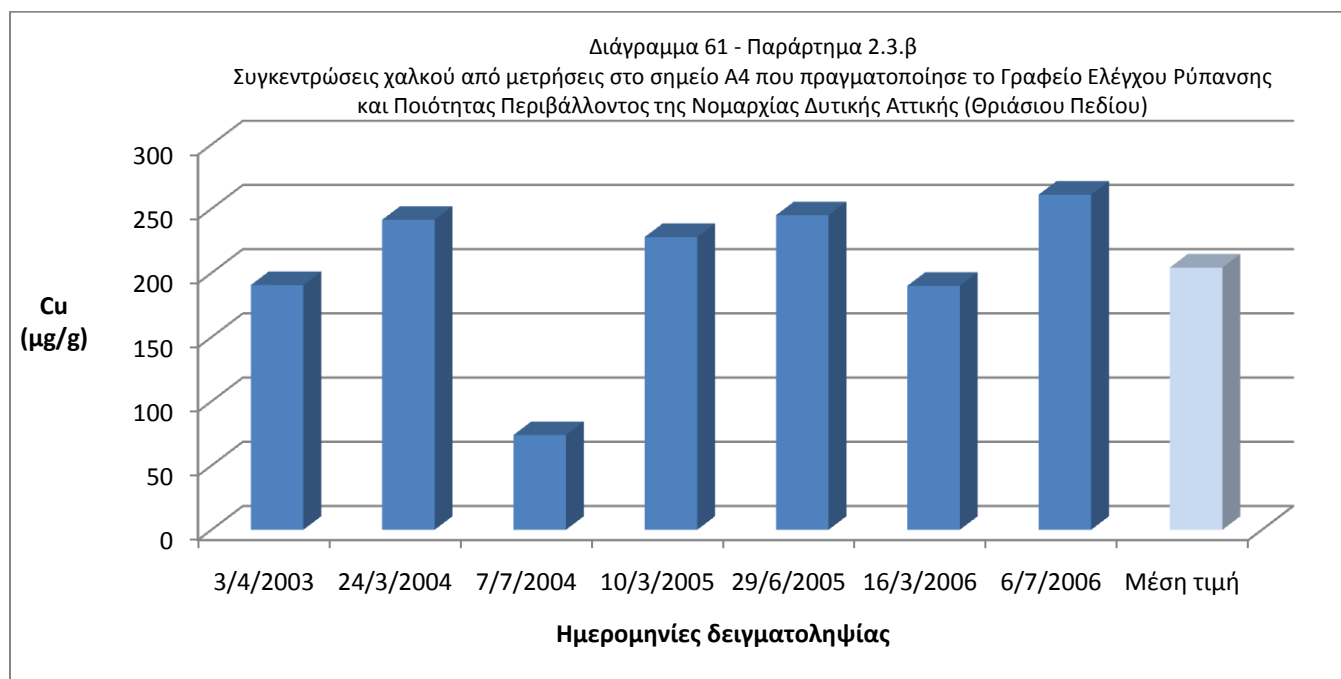
Η συγκέντρωση στο δείγμα ιζήματος στη θέση δειγματοληψίας 1 είναι πολύ υψηλότερη από τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας.

Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 οι συγκεντρώσεις του χαλκού κυμάνθηκαν από 161,2 έως 4387,1 µg/g με μέση τιμή 982 µg/g (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Οι συγκεντρώσεις χαλκού και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζονται στο διάγραμμα 60 που ακολουθεί.



Οι τιμές συγκεντρώσεων του χαλκού των 2 δειγματοληψιών ακολουθούν την ίδια κανονικότητα με την συγκέντρωση χαλκού στο δείγμα ιζημάτων στο σημείο δειγματοληψίας 1 να έχει αρκετή απόκλιση στην δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 από αυτή του Μαΐου 2010.

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 73,8 έως 261  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 204  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.3.β, σελ.199). Στο διάγραμμα 61 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στα δείγματα ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας 2, 3, 5, 6 από τις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 είναι παραπλήσιες με τις συγκεντρώσεις χαλκού στο σημείο A4, τα έτη 2003-2006, που βρίσκεται πλησίον των ακτών. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στα δείγματα ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας 1 και 7 είναι αρκετά υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις στο σημείο A4.

Σε σχέση με άλλες περιοχές όπως Κόλπος Αργοστολίου, Κόλπος Ιθάκης, Αμβρακικός, Πατραϊκός, Θερμαϊκός, Μαρίνες Ζέας, Βουλιαγμένης, κ.α οι τιμές συγκέντρωσης του χαλκού στα σημεία δειγματοληψίας στον Κόλπο της Ελευσίνας είναι πολύ υψηλότερες, και περίπου στα ίδια επίπεδα με επιβαρυμένες περιοχές όπως Κερατσίνι-ψιτάλια, Μαρίνα Αλίου (Παράρτημα 3.4, σελ.202) με τις συγκεντρώσεις του χαλκού στο σημείο δειγματοληψίας 1 να είναι υψηλότερες από το Κερατσίνι-ψιτάλια.

Η ενδεικτική τιμή της Ολλανδικής εφημερίδας της κυβερνήσεως για τον χαλκό για τα ιζήματα, είναι 36  $\mu\text{g/g}$  και η τιμή παρέμβασης τα 190  $\mu\text{g/g}$  (παράρτημα 3.5, σελ.203). Οι τιμές συγκέντρωσης του χαλκού στα δείγματα ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας 2, 3, 5 είναι παρόμοιες με την τιμή παρέμβασης, με τις συγκεντρώσεις στο σημείο δειγματοληψίας 6 να βρίσκεται χαμηλότερα. Τα σημεία δειγματοληψίας 1 και 7 έχουν τιμές συγκεντρώσεις αρκετά υψηλότερες από την τιμή παρέμβασης. Για όλα τα δείγματα ιζημάτων σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 οι συγκεντρώσεις του χαλκού είναι υψηλότερες από την ενδεικτική τιμή.

Για τον χαλκό ο συντελεστής επιβάρυνσης  $E_m$ , όπου m το σημείο δειγματοληψίας, για κάθε σημείο δειγματοληψίας ακολουθεί την ακόλουθη σειρά (Παράρτημα 4.2, σελ.204):

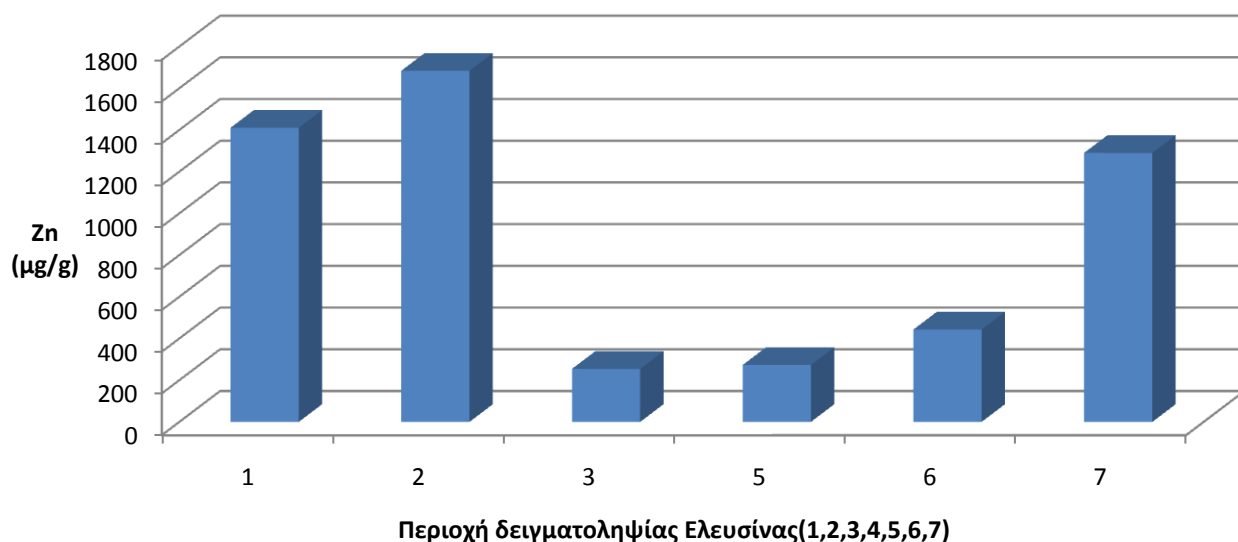
$$E_1(207,09) > E_7(30,68) > E_2(18,51) > E_5(10,93) > E_3(9,43) > E_6(7,57)$$

Για τον χαλκό η διακύμανση του δείκτη  $I_{geo}$  (Παράρτημα 4.2, σελ.204) είναι μεταξύ 2,31 και 7,09 και οι αντίστοιχες τάξεις  $I_{geo}$  βάση του πίνακα 11 είναι από 3 έως 6. Επομένως για τον χαλκό, τα ιζήματα του Κόλπου της Ελευσίνας στα σημεία δειγματοληψίας χαρακτηρίζονται από έντονα επιβαρυμένα έως ρυπασμένα.

#### ➤ Ψευδάργυρος:

Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκαν από 254,1 έως 1683,8  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 892,4  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 62 που ακολουθεί:

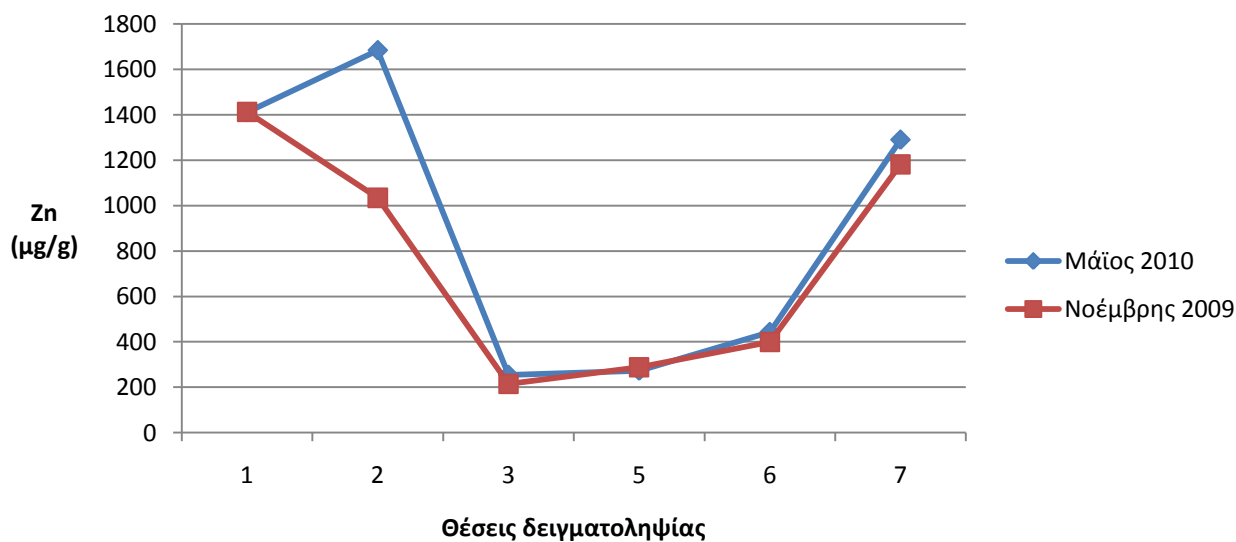
Διάγραμμα 62 - Παράρτημα 2.1  
Δειγματοληψία Μαΐου 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας  
Συγκεντρώσεις ψευδάργυρου



Στα δείγματα ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας Μαΐου 2010 οι συγκεντρώσεις στα σημεία δειγματοληψίας 1, 2 και 7 είναι αρκετά υψηλότερες από τα υπόλοιπα σημεία.

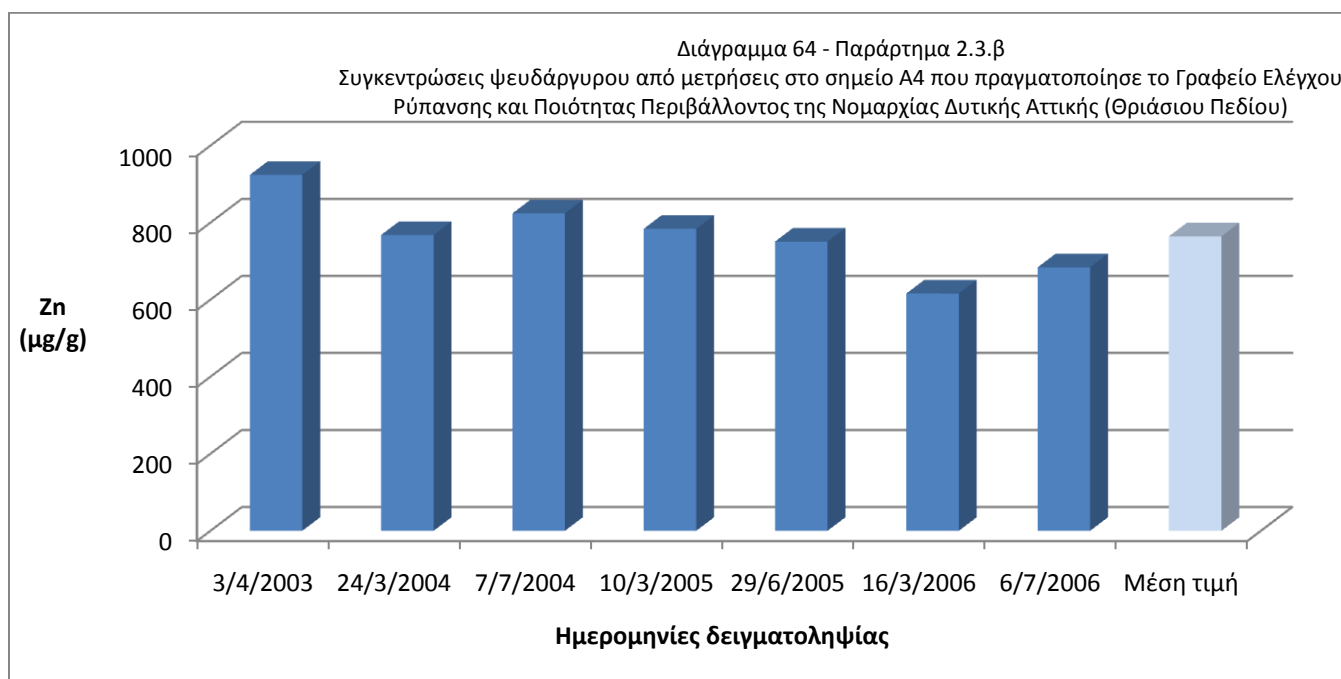
Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου κυμάνθηκαν από 214,9 έως 1412,9 μg/g με μέση τιμή 755,1 μg/g (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζονται στο διάγραμμα 63 που ακολουθεί.

Διάγραμμα 63-Παράρτηματα 2.1 - 2.2  
Συγκεντρώσεις ψευδάργυρου από δειγματοληψία Μαΐου 2010 και από δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας



Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 ακολουθούν την ίδια κανονικότητα με την τιμή συγκέντρωσης στο σημείο δειγματοληψίας 2 τον Μάιο 2010 να εμφανίζει μια απόκλιση από την αντίστοιχη συγκέντρωση της δειγματοληψίας Νοεμβρίου 2009.

Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στη θέση Α4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 616 έως 924  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 764  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.3.β, σελ.199). Στο διάγραμμα 64 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα δείγματα ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας 3, 5 και 6 από τις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 είναι χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στο σημείο Α4, τα έτη 2003-2006, που βρίσκεται πλησίον των ακτών, ενώ οι συγκεντρώσεις στα σημεία δειγματοληψίας 1, 2 και 7 είναι υψηλότερες.

Σε σχέση με άλλες περιοχές όπως Κόλπος Αργοστολίου, Αμβρακικός και Μαρίνα Βουλιαγμένης, οι τιμές συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στα σημεία δειγματοληψίας 3, 5, 6 στον Κόλπο της Ελευσίνας είναι υψηλότερες, ενώ είναι περίπου στα ίδια επίπεδα με περιοχές όπως ο Κόλπος Ιθάκης, Πατραϊκός, Θερμαϊκός, Μαρίνα Ζέας, Αλίμου και τέλος στα σημεία δειγματοληψίας 1,2 και 7 οι συγκεντρώσεις είναι παρόμοιες με επιβαρυμένες περιοχές όπως το Κερατσίνι-ψιτάλια (Παράρτημα 3.4, σελ.202).

Η ενδεικτική τιμή της Ολλανδικής εφημερίδας της κυβερνήσεως για τον ψευδάργυρο για τα ιζήματα, είναι 140  $\mu\text{g/g}$  και η τιμή παρέμβασης τα 720  $\mu\text{g/g}$  (παράρτημα 3.5, σελ.203). Οι τιμές συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στα δείγματα ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας 3, 5, 6 είναι χαμηλότερες από την τιμή παρέμβασης αλλά υψηλότερες από την ενδεικτική τιμή. Τα δείγματα ιζημάτων από τα σημεία δειγματοληψίας 1,2 και 7 έχουν τιμές συγκέντρωσης αρκετά υψηλότερες και από την τιμή παρέμβασης και από την ενδεικτική τιμή.

Για τον ψευδάργυρο ο συντελεστής επιβάρυνσης  $E_m$ , όπου m το σημείο δειγματοληψίας, για κάθε σημείο δειγματοληψίας ακολουθεί την ακόλουθη σειρά (Παράρτημα 4.3, σελ.205):

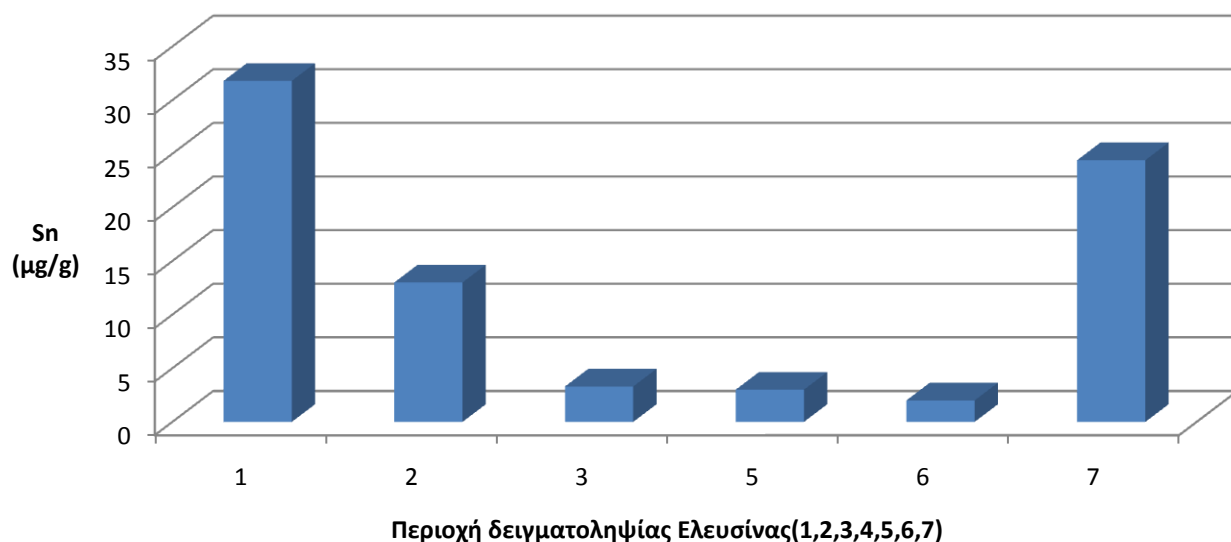
$$E_1(44,12) > E_2(42,47) > E_7(38,61) > E_6(13,15) > E_5(8,77) > E_3(7,33)$$

Για τον ψευδάργυρο η διακύμανση του δείκτη  $I_{geo}$  (Παράρτημα 4.3, σελ.205) είναι μεταξύ 2,28 και 4,88 και οι αντίστοιχες τάξεις  $I_{geo}$  βάση του πίνακα 11 είναι από 3 έως 5. Επομένως για τον ψευδάργυρο, τα ιζήματα του Κόλπου της Ελευσίνας στα σημεία δειγματοληψίας χαρακτηρίζονται από έντονα επιβαρυμένα έως ρυπασμένα.

#### ➤ **Κασσίτερος:**

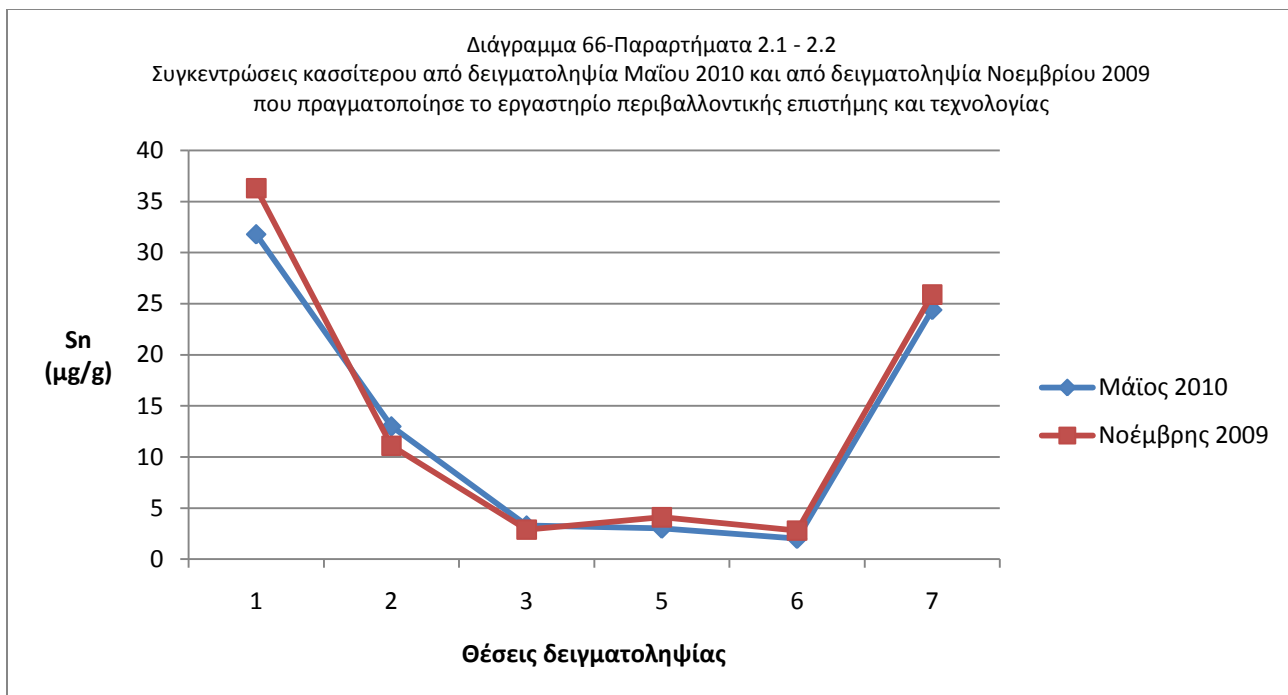
Οι συγκεντρώσεις του κασσίτερου των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκαν από 2 έως 31,8  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 12,9  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 65 που ακολουθεί:

Διάγραμμα 65 - Παράρτημα 2.1  
Δειγματοληψία Μαΐου 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας  
Συγκεντρώσεις κασσίτερου



Οι συγκεντρώσεις του κασσίτερου είναι υψηλότερες στα σημεία δειγματοληψίας 1, 2 και 7 σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 οι συγκεντρώσεις του κασσίτερου κυμάνθηκαν από 2,8 έως 36,3 μg/g με μέση τιμή 13,9 μg/g (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Οι συγκεντρώσεις κασσίτερου και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζονται στο διάγραμμα 66 που ακολουθεί.



Οι συγκεντρώσεις του κασσίτερου στις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 ακολουθούν την ίδια κανονικότητα χωρίς μεγάλες διαφοροποιήσεις.

Για τον κασσίτερο ο συντελεστής επιβάρυνσης  $E_m$ , όπου  $m$  το σημείο δειγματοληψίας, για κάθε σημείο δειγματοληψίας ακολουθεί την ακόλουθη σειρά (Παράρτημα 4.4, σελ.205):

$$E_1(6,81) > E_7(5,03) > E_2(2,41) > E_5(0,71) > E_3(0,62) > E_6(0,48)$$

Για τον κασσίτερο η διακύμανση του δείκτη  $I_{geo}$  (Παράρτημα 4.4, σελ.205) είναι μεταξύ (-1,66) και 2,18 και οι αντίστοιχες τάξεις  $I_{geo}$  βάση του πίνακα 11 είναι από 0 έως 3. Επομένως για τον κασσίτερο, τα ιζήματα του Κόλπου της Ελευσίνας στα σημεία δειγματοληψίας χαρακτηρίζονται από μη επιβαρυμένα μέχρι ελαφρά έως έντονα επιβαρημένα.

#### ➤ Νικέλιο:

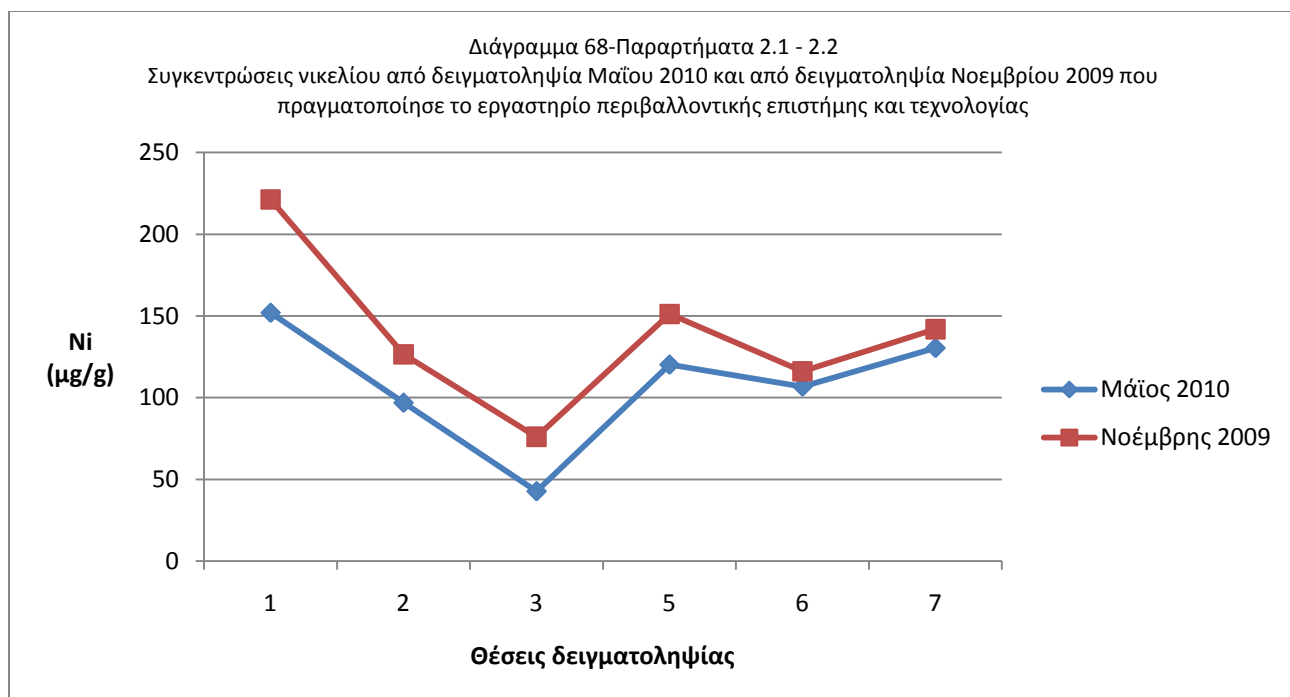
Οι συγκεντρώσεις του νικελίου των δειγμάτων θαλασσιών ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκαν από 96,9 έως 151,9 μg/g με μέση τιμή 108,2 μg/g (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 67 που ακολουθεί:

Διάγραμμα 67 - Παράρτημα 2.1  
Δειγματοληψία Μαΐου 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας  
Συγκεντρώσεις νικελίου



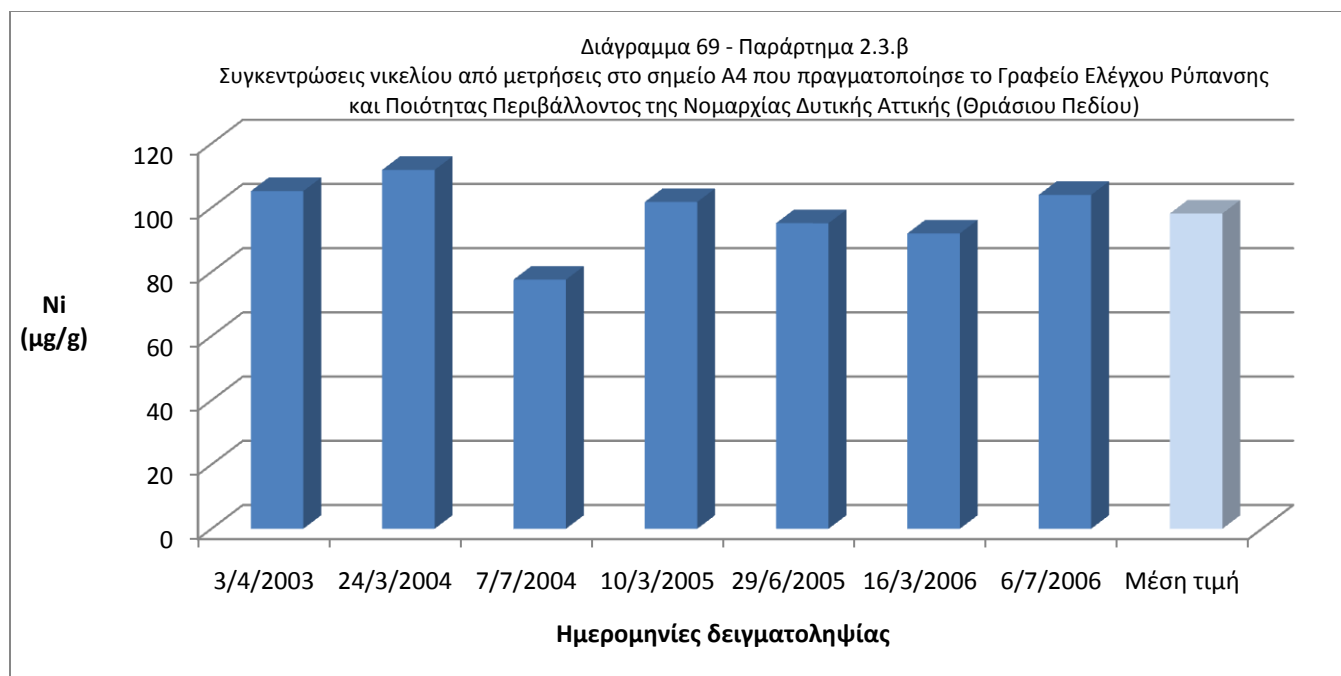
Οι συγκεντρώσεις του νικελίου στα δείγματα θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία Μαΐου 2010 είναι γενικά παραπλήσιες με υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης στο σημείο δειγματοληψίας 1 και χαμηλότερη στο σημείο 3.

Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 οι συγκεντρώσεις του νικελίου κυμάνθηκαν από 76,1 έως 221,3 μg/g με μέση τιμή 138,9 μg/g (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Οι συγκεντρώσεις νικελίου και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζονται στο διάγραμμα 68 που ακολουθεί.



Οι συγκεντρώσεις του νικελίου στα δείγματα θαλασσίων ιζημάτων από τις δύο δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 ακολουθούν την ίδια κανονικότητα με τις συγκεντρώσεις της δειγματοληψίας Νοεμβρίου 2009 να παρουσιάζουν σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Οι συγκεντρώσεις του νικελίου στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 77,6 έως 111,8 μg/g με μέση τιμή 98,23 μg/g (Παράρτημα 2.3.β, σελ.199). Στο διάγραμμα 69 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



Οι συγκεντρώσεις νικελίου των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων από τις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 είναι γενικά υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις νικελίου στο σημείο A4, τα έτη 2003-2006, που βρίσκεται πλησίον των ακτών.

Σε σχέση με άλλες περιοχές όπως Κόλπος Αργοστολίου, Αμβρακικός, Ιθάκης, Πατραϊκός, Θερμαϊκός και Μαρίνα Βουλιαγμένης, Ζέας, Αλίμου και πιο επιβαρυμένες όπως το Κερατσίνι-ψιτάλια (Παράρτημα 3.4, σελ.202), οι τιμές συγκέντρωσης του νικελίου σε όλα σημεία δειγματοληψίας στον Κόλπο της Ελευσίνας βρίσκονται περίπου στα ίδια επίπεδα.

Η ενδεικτική τιμή της Ολλανδικής εφημερίδας της κυβερνήσεως για το νικέλιο για τα ιζήματα είναι 35 µg/g και η τιμή παρέμβασης τα 210 µg/g (παράρτημα 3.5, σελ.203). Στο δείγμα θαλασσίου ιζήματος στο σημείο δειγματοληψίας 1 από την δειγματοληψία Μαΐου 2010 η τιμή συγκέντρωσης του νικελίου είναι υψηλότερη και από την τιμή παρέμβασης και από την ενδεικτική τιμή. Σε όλα τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας από τις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 οι συγκεντρώσεις του νικελίου είναι χαμηλότερες από την τιμή παρέμβασης και την ενδεικτική τιμή.

Για το νικέλιο ο συντελεστής επιβάρυνσης  $E_m$ , όπου m το σημείο δειγματοληψίας, για κάθε σημείο δειγματοληψίας ακολουθεί την ακόλουθη σειρά (Παράρτημα 4.5, σελ.206):

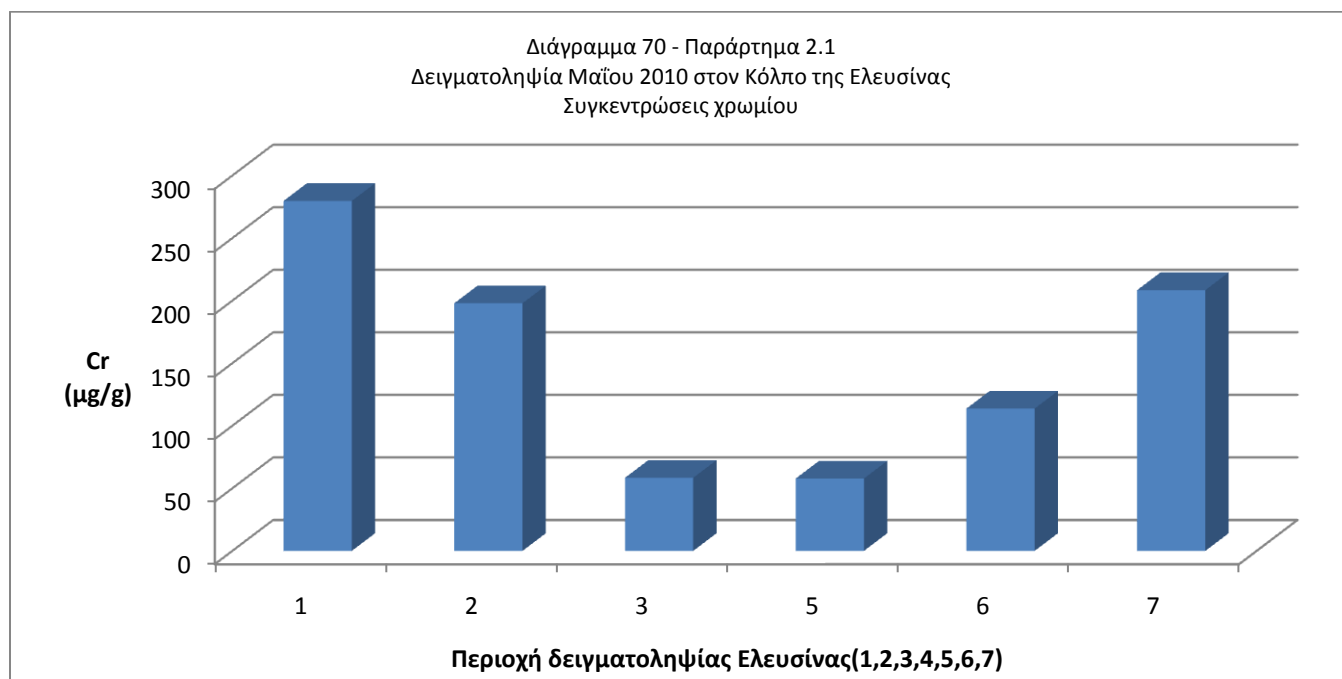
$$E_1(4,06) > E_7(2,96) > E_5(2,95) > E_2(2,43) > E_6(2,42) > E_3(1,29)$$

Για το νικέλιο η διακύμανση του δείκτη  $I_{geo}$  (Παράρτημα 4.5, σελ.206) είναι μεταξύ (-0,27) και 1,41 και οι αντίστοιχες τάξεις  $I_{geo}$  βάση του πίνακα 11 είναι από 0 έως 2. Επομένως για το νικέλιο, τα

ιζήματα του Κόλπου της Ελευσίνας στα σημεία δειγματοληψίας χαρακτηρίζονται από μη επιβαρυμένα έως ελαφρά επιβαρυμένα.

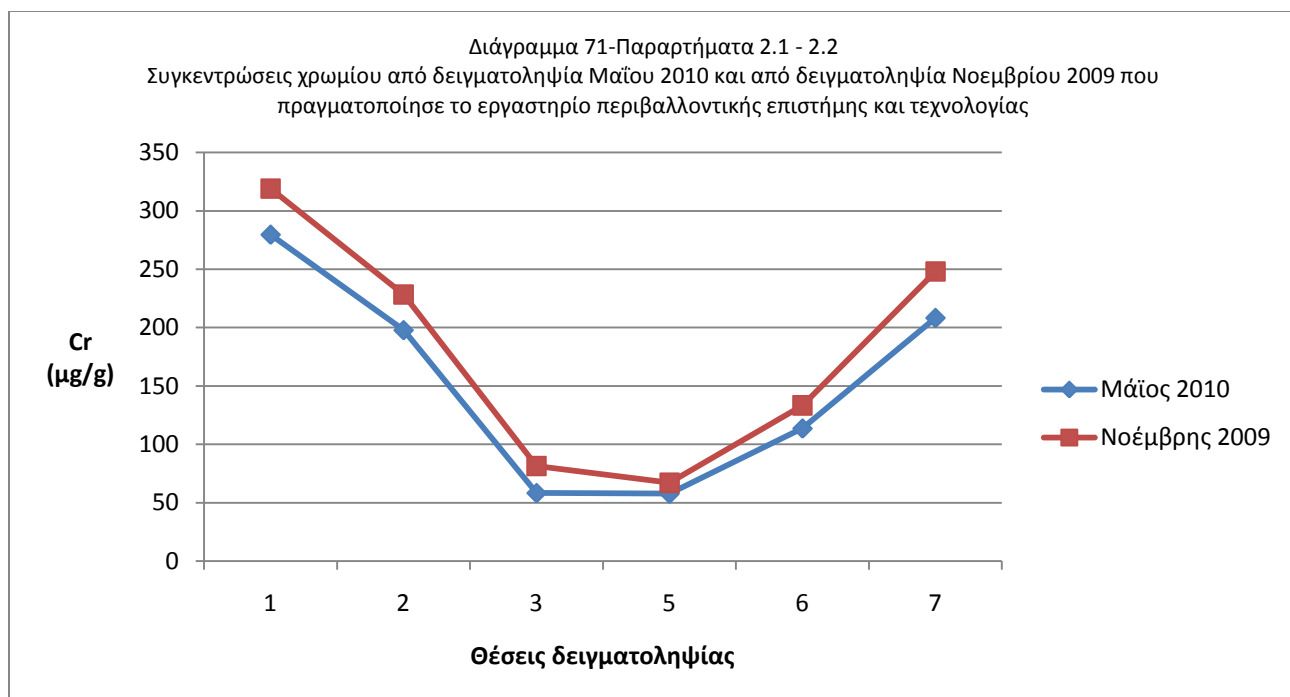
➤ **Χρώμιο:**

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον κόλπο της Ελευσίνας κυμάνθηκαν από 57,8 έως 279,7  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 152,7  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.1, σελ.197). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 70 που ακολουθεί:



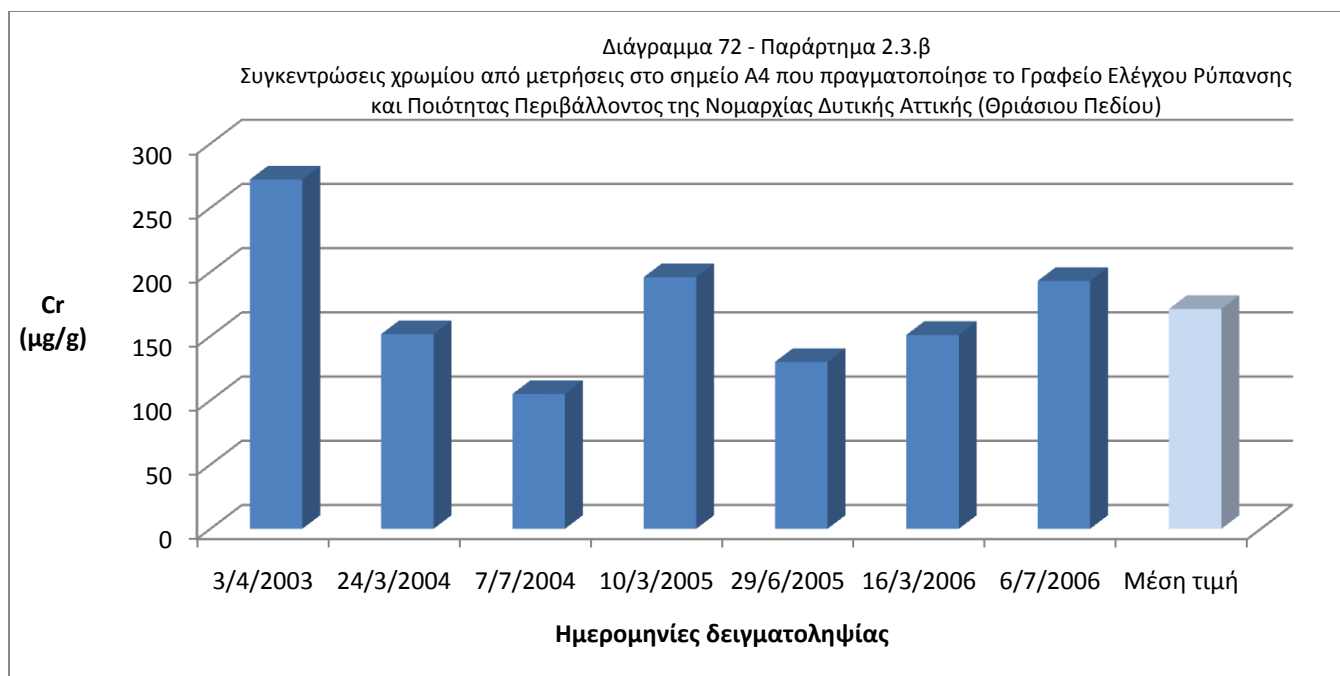
Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του χρωμίου στα δείγματα θαλασσίων ιζημάτων στην δειγματοληψία Μαΐου 2010 είναι αυτές στα σημεία δειγματοληψίας 1, 2 και 7.

Από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμάνθηκαν από 67,1 έως 319,1  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 179,6  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.2, σελ.198). Οι συγκεντρώσεις χρωμίου και για τις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζονται στο διάγραμμα 71 που ακολουθεί.



Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στα δείγματα θαλάσσιων ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας στις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 παρουσιάζουν μια κανονικότητα με τις συγκεντρώσεις της δειγματοληψίας Νοεμβρίου 2009 να είναι υψηλότερες από αυτές του Μαΐου 2010.

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στη θέση A4 (Εικόνα 17, σελ.60), τα έτη 2003-2006, από μετρήσεις που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) κυμάνθηκαν από 105 έως 272  $\mu\text{g/g}$  με μέση τιμή 171,2  $\mu\text{g/g}$  (Παράρτημα 2.3.β, σελ.199). Στο διάγραμμα 72 που ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι συγκεντρώσεις.



Οι συγκεντρώσεις χρωμίου των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων από τις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 στα σημεία δειγματοληψίας 3, 5, 6 είναι γενικά παραπλήσιες με τις συγκεντρώσεις νικελίου στο σημείο A4, τα έτη 2003-2006, που βρίσκεται πλησίον των ακτών, ενώ στα σημεία δειγματοληψίας 1, 2 και 7 οι συγκεντρώσεις του χρωμίου είναι υψηλότερες.

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου από τα δείγματα θαλασσίων ιζημάτων από τις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 στα σημεία δειγματοληψίας 3, 5, 6 είναι παρόμοιες με τις συγκεντρώσεις από το Κερατσίνι-Ψυτάλλια, Μαρίνα Αλίμου και Ζέας (Παράρτημα 3.4, σελ.202), ενώ στα σημεία δειγματοληψίας 1,2 και 7 οι συγκεντρώσεις του χρωμίου είναι αρκετά υψηλότερες.

Η ενδεικτική τιμή της Ολλανδικής εφημερίδας της κυβερνήσεως για το χρώμιο για τα ιζήματα είναι 100 μg/g και η τιμή παρέμβασης τα 380 μg/g (Παράρτημα 3.5, σελ.203). Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου των δειγμάτων των θαλάσσιων ιζημάτων από τις δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009 δεν ξεπερνούν την τιμή παρέμβασης. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου είναι χαμηλότερες από την ενδεικτική τιμή στα δείγματα στα σημεία δειγματοληψίας 3 και 5 ενώ στα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας οι συγκεντρώσεις του χρωμίου ήταν υψηλότερες.

Για το χρώμιο ο συντελεστής επιβάρυνσης  $E_m$ , όπου m το σημείο δειγματοληψίας, για κάθε σημείο δειγματοληψίας ακολουθεί την ακόλουθη σειρά (Παράρτημα 4.6, σελ.206):

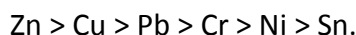
$$E_1(33,27) > E_7(25,36) > E_2(23,68) > E_6(13,73) > E_3(7,77) > E_5(6,94)$$

Για το χρώμιο η διακύμανση του δείκτη  $I_{geo}$  (Παράρτημα 4.6, σελ.206) είναι μεταξύ 2,21 και 4,47 και οι αντίστοιχες τάξεις  $I_{geo}$  βάση του πίνακα 11 είναι από 3 έως 5. Επομένως για το χρώμιο, τα

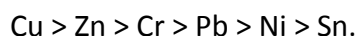
ιζήματα του Κόλπου της Ελευσίνας στα σημεία δειγματοληψίας χαρακτηρίζονται από ελαφρά επιβαρυμένα έως έντονα επιβαρημένα.

### **3.2.7.1 Γενικές παρατηρήσεις για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα-Συντελεστής επιβάρυνσης, Δείκτης γεωσυσσώρευσης**

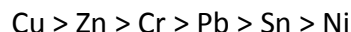
Συνοψίζοντας, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο Ελευσίνας, μπορούν να παρουσιαστούν με την παρακάτω φθίνουσα σειρά συγκεντρώσεων (Παράρτημα 4.7, σελ.207):



Όμως, έχοντας υπόψη την ανθρωπογενή προέλευση των μετάλλων, η οποία εκφράζεται με τον συντελεστή επιβάρυνσης (Παράρτημα 4.7, σελ.207, παράγραφος 2.3.10α ), η επάνω σειρά τροποποιείτε σε:



Η επιβάρυνση των ιζημάτων από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στον Κόλπο της Ελευσίνας για τα μέταλλα με βάση τις μέσες τιμές του  $I_{geo}$  (Παράρτημα 4.7, σελ.207, παράγραφος 2.3.10β) ακολουθεί την εξής σειρά:



Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας με αυτά άλλων περιοχών της Ελλάδας διαπιστώνουμε ότι τα ιζήματα του κόλπου Ελευσίνας έχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων σε σχέση με μη ρυπασμένες περιοχές αλλά είναι συγκρίσιμες με αυτές που προσδιορίστηκαν σε ρυπασμένες περιοχές (Παράρτημα 3.4, σελ.202).

Με βάση τις μέσες τιμές συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα (παράρτημα 4.7, σελ.207) από την δειγματοληψία Μαΐου 2010 μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την περιοχή ως εξής:

Zn : Έντονα επιβαρημένη έως ρυπασμένη

Cu : Έντονα επιβαρημένη έως ρυπασμένη

Pb : Ελαφρά επιβαρημένη

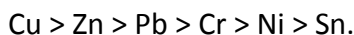
Ni : Μη επιβαρημένη έως ελαφρά επιβαρημένη

Sn : Μη επιβαρημένη έως ελαφρά επιβαρημένη

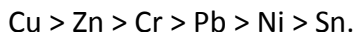
Cr : Έντονα επιβαρημένη

Λαμβάνοντας υπόψιν την δειγματοληψία Μαΐου 2010 και την δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009

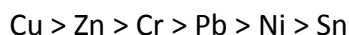
που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα του Κόλπου Ελευσίνας παρουσιάζονται με την παρακάτω φθίνουσα σειρά συγκεντρώσεων (Παράρτημα 4.9, σελ.208):



Έχοντας υπόψη την ανθρωπογενή προέλευση των μετάλλων, η οποία εκφράζεται με τον συντελεστή επιβάρυνσης (Παράρτημα 4.9, σελ.208, παράγραφος 2.3.10α ), η επάνω σειρά τροποποιείτε σε:



Η επιβάρυνση των ιζημάτων στον Κόλπο της Ελευσίνας για τα μέταλλα με βάση τις μέσες τιμές του  $I_{geo}$  (Παράρτημα 4.9, σελ.208, παράγραφος 2.3.10β) ακολουθεί την εξής σειρά:



Με βάση τις μέσες τιμές συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα (παράρτημα 4.9, σελ.208) από την δειγματοληψία Μαΐου 2010 και από την δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την περιοχή ως εξής:

Zn : Έντονα επιβαρημένη έως ρυπασμένη

Cu : Έντονα επιβαρημένη έως ρυπασμένη

Pb : Ελαφρά επιβαρημένη

Ni : Μη επιβαρημένη έως ελαφρά επιβαρημένη

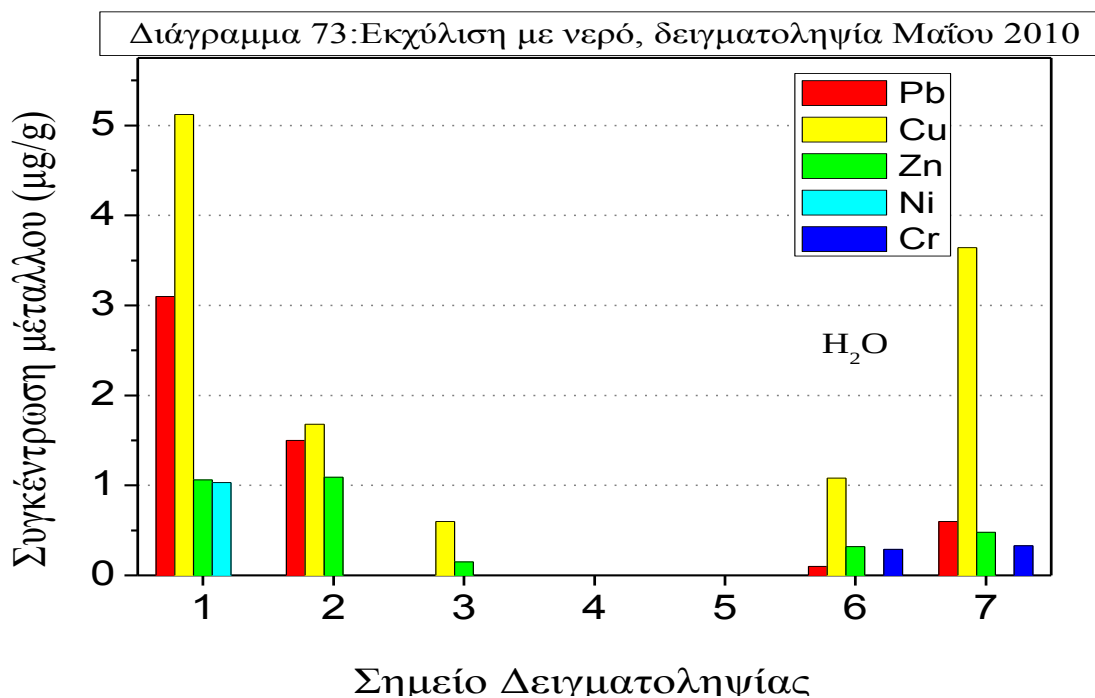
Sn : Μη επιβαρημένη έως ελαφρά επιβαρημένη

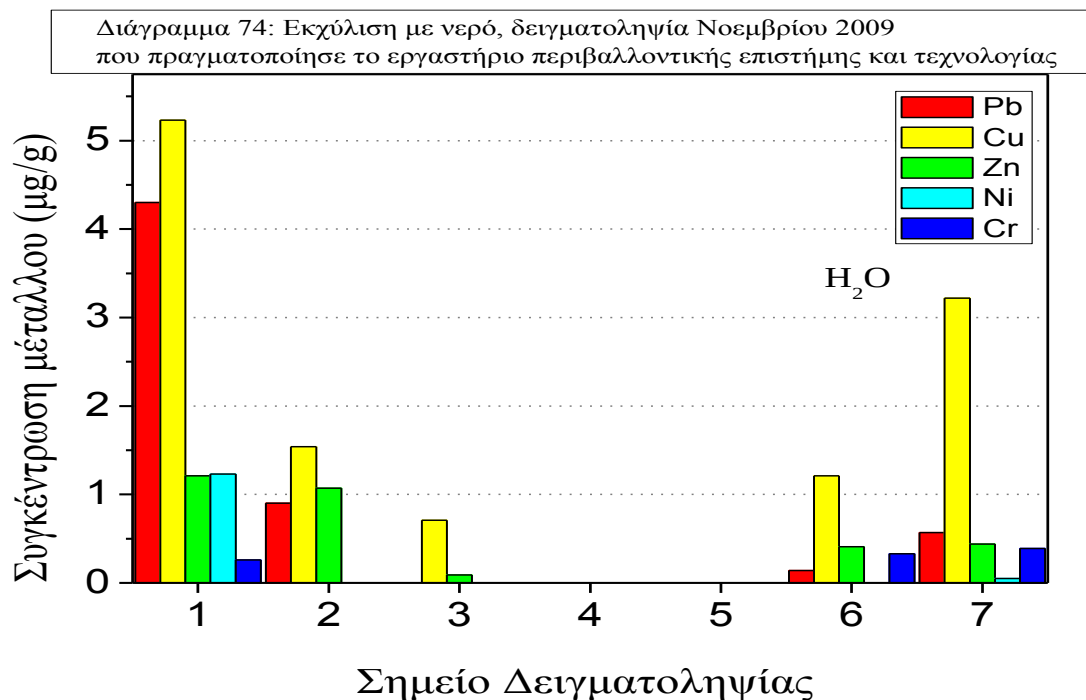
Cr : Έντονα επιβαρημένη

### 3.2.8 Εκχυλίσεις μετάλλων από τα ιζήματα: Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Cr

#### Συμπεριφορά των μετάλλων κατά την εκχύλιση με απιονισμένο νερό

Ένας τρόπος ελευθέρωσης των μετάλλων από τα ιζήματα στο διάλυμα περιλαμβάνει την εκχύλιση σε ουδέτερο περιβάλλον με απιονισμένο νερό υπό ήπια ανάδευση μετά από 24 ώρες. Τα αποτελέσματα από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 και από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 παρουσιάζονται στο διάγραμμα 73 και 74 αντίστοιχα που ακολουθούν. Στα παραρτήματα 5.1 και 5.2 (σελ.209-210) παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων.





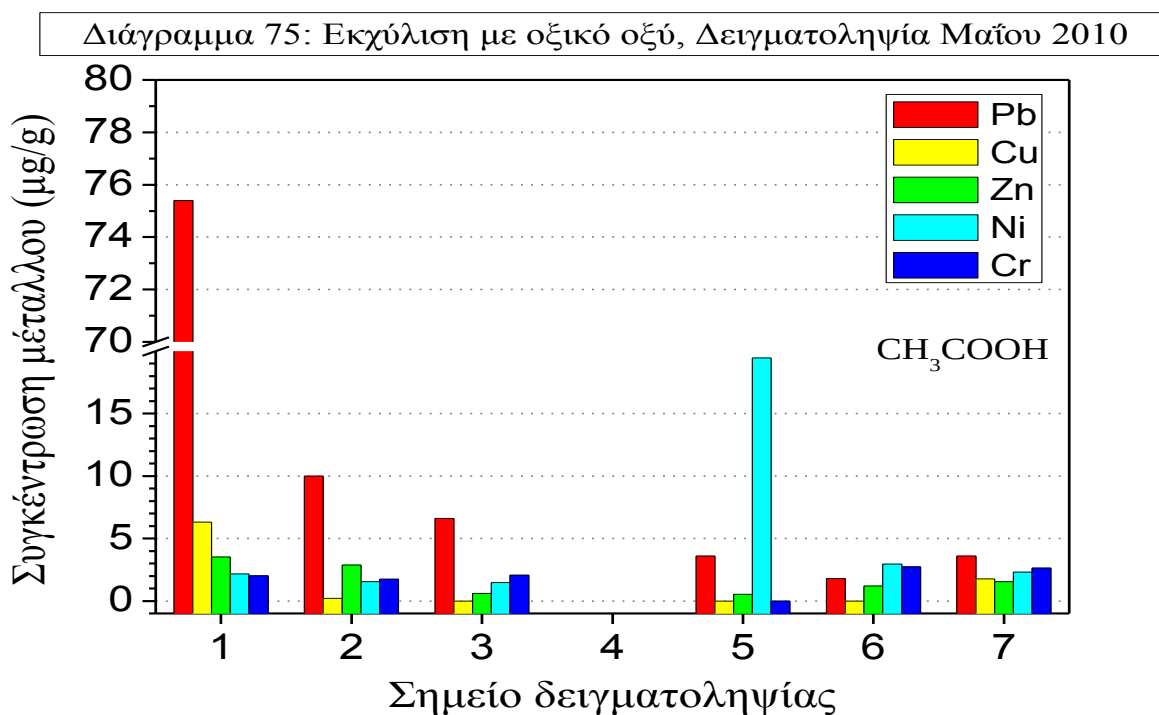
Από τα διαγράμματα 73 και 74 παρατηρούνται για το μόλυβδο και το χαλκό μεγαλύτερα ποσοστά εκχύλισης σε όλα δείγματα σε σχέση με τα άλλα μέταλλα (Zn, Ni, Cr), ενώ ο κασσίτερος φαίνεται ότι δεν εκχυλίζεται σε ουδέτερο περιβάλλον. Επίσης, στο εκχύλισμα του δείγματος στο σημείο 5 δεν ανιχνεύτηκε κανένα από τα μέταλλα υπό μελέτη.

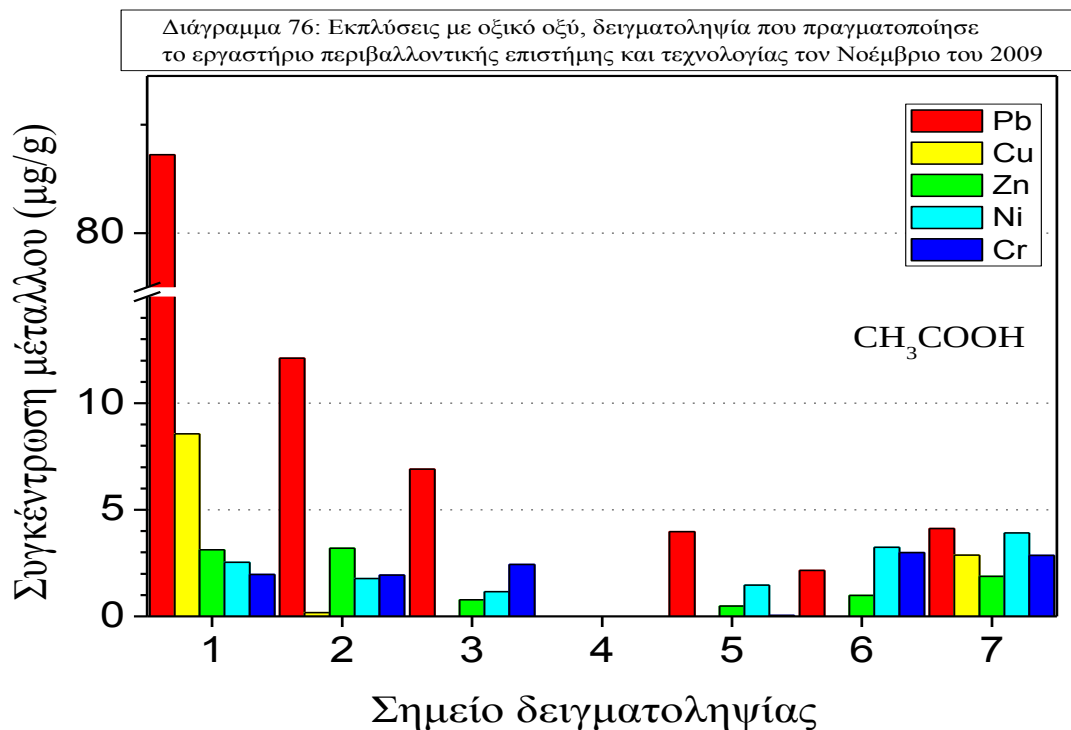
Ταυτόχρονα πραγματοποιείται σύγκριση των συγκεντρώσεων εκχυλισμένων μετάλλων με τις οριακές τιμές εκχύλισης (σε ουδέτερο περιβάλλον) για απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με την Απόφαση του Συμβουλίου 2003/33/ΕΚ(Παράρτημα 5.1, σελ.209, 5.2, σελ.210), η οποία οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα:

Τα θαλασσιά ιζήματα από όλα τα σημεία δειγματοληψίας είναι σε κατηγορία αδρανών όσο αναφορά τα μέταλλα ψευδάργυρο και χρώμιο. Τα δείγματα ιζημάτων στα σημεία 2 έως 6 χαρακτηρίζονται ως αδρανή συγκρίνοντας τα με τα όρια για το χαλκό και μόλυβδο και τα δείγματα στα σημεία 2 έως 7 για το νικέλιο. Στην κατηγορία ακίνδυνων είναι τα δείγματα στα σημεία 1 και 7 όσον αφορά τα αποδεκτά όρια του μόλυβδου και χαλκού, και το δείγμα στο σημείο 1 για το νικέλιο.

### Συμπεριφορά των μετάλλων κατά την εκχύλιση με οξικό οξύ

Εκτός του τεστ εκχύλισης σε ουδέτερο περιβάλλον πραγματοποιήθηκε και το τεστ εκχύλισης σε όξινο περιβάλλον (προσομοίωση συνθηκών όξινης βροχής). Σημειώνεται ότι σε αναερόβιες συνθήκες που μπορούν να αναπτυχθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον το pH γίνεται όξινο. Τα αποτελέσματα από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 και από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 παρουσιάζονται στο διάγραμμα 75 και 76 αντίστοιχα που ακολουθούν. Στα παραρτήματα 5.3 και 5.4 (σελ.211) παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων.

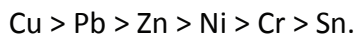




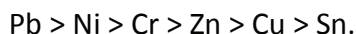
Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρατηρείται η μεγαλύτερη κίνηση όλων των μετάλλων στο εκχύλισμα. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι αυξημένες σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων που ανιχνεύονται κατόπιν εκχύλισης σε ουδέτερο περιβάλλον.

Για το μόλυβδο παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό εκχύλισης ειδικά στα δείγματα στα σημεία 1, 2, 6 και 7 σε σχέση με τα άλλα μέταλλα, για το νικέλιο στα δείγματα στα σημεία 3, 6 και 7, ενώ ο κασσίτερος φαίνεται ότι δεν εκχυλίζεται ούτε σε όξινο περιβάλλον (τιμές κάτω από το όριο ανιχνεύσης οργάνου).

Συνοψίζοντας, η φθίνουσα σειρά διαλυτότητας των μετάλλων σε περίπτωση ουδέτερου εκχυλισματικού διαλύματος είναι ακόλουθη (Παράρτημα 5.5, σελ.212):



Χρησιμοποιώντας το οξικό οξύ σαν εκχυλισματικό μέσο, η φθίνουσα σειρά εκχυλισματικής ικανότητας διαφοροποιείται ακόλουθα:



Συγκρίνοντας τα ποσοστά μετάλλων ανάμεσα στα εκχυλίσματα στο ουδέτερο και όξινο περιβάλλον, μπορούν να λάβουν ακόλουθα συμπεράσματα: εκχύλιση του μόλυβδου εξαρτάται ισχυρά από το pH εκχυλισματικού διαλύματος, συγκεκριμένα, η διαλυτότητα του σε όξινο περιβάλλον αυξάνεται περίπου 10 φορές σε σχέση με ουδέτερο περιβάλλον. Οι διαλυτότητα των Ni και Cr

αυξάνεται αλλά όχι σημαντικά, ενώ η διαλυτότητα του Cu και Zn μειώνεται με όξινο εκχυλισματικό μέσο.

### 3.2.9 Χημικές μορφές μετάλλων (metal speciation)-Διαδοχικές εκχυλίσσεις

Για να διαπιστωθεί η μορφή στην οποία βρίσκονται τα μέταλλα στο ίζημα, έγιναν διαδοχικές εκχυλίσσεις με την μέθοδο Tessier. Αυτές οι διαδοχικές εκχυλίσσεις έδωσαν τα ποσοστά των μετάλλων που είναι ιοντοεναλλάξιμα (exchangeable), προσδεδεμένα σε ανθρακικές ενώσεις (carbonates), σε οξείδια Fe-Mn (reducible), σε οργανική μορφή (organics) και υπόλειμμα (residual).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, αλλαγές σε περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν να μεταβάλουν τις πιο πάνω μορφές των μετάλλων, με αποτέλεσμα να ελευθερωθούν μέταλλα και να είναι σε διαλυτή μορφή τα οποία εύκολα μπορούν να προσληφθούν από τους θαλάσσιους οργανισμούς και να περάσουν στην τροφική αλυσίδα. Επομένως είναι σημαντική η γνώση του ποσοστού της κάθε χημικής μορφής ενός μετάλλου στο ίζημα και πως αυτή επηρεάζεται από τις διάφορες αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες:

Η ιοντοεναλλάξιμη μορφή των μετάλλων επηρεάζεται από αλλαγές στην ιοντική σύνθεση του νερού, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η ρόφηση – εκρόφηση του συστήματος.

Τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα με τις ανθρακικές ομάδες των ιζημάτων επηρεάζονται σημαντικά από τις αλλαγές στο pH. Τα οξείδια του σιδήρου, μαγγανίου δρουν σαν “scavengers” για τα μέταλλα. Όμως αυτά τα οξείδια είναι θερμοδυναμικά ασταθή σε περιπτώσεις που επικρατούν ανοξικές συνθήκες στο οικοσύστημα.

Τα ιχνοστοιχεία μπορούν να βρίσκονται σε διάφορες μορφές οργανικής ουσίας. Κάτω από οξικές και ανοξικές συνθήκες, η οργανική ουσία μπορεί να διασπαστεί με αποτέλεσμα να ελευθερωθούν μέταλλα σε διαλυτή μορφή.

Τα υπολειμματικά μέταλλα είναι τα μέταλλα που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των φυσικών πετρωμάτων και δεν ελευθερώνονται εύκολα στο περιβάλλον, όπως οι τέσσερις προηγούμενες μορφές.

Τα πειραματικά αποτελέσματα, από διαδοχικές εκχυλίσσεις στα δείγματα θαλάσσιων ιζημάτων της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 και από τη δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας στην περιοχή του Κόλπου της Ελευσίνας, δίνονται αναλυτικά στα παραρτήματα 6.1 έως 6.5 (σελ.213-217). Στο κάθε παράρτημα δίνεται η μορφή του μετάλλου και το ποσοστό του σε αυτή, για κάθε δείγμα του ιζήματος.

Στους πίνακες 17 και 18 που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των ποσοστών της κάθε χημικής μορφής από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 και από την

δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας.

Πίνακας 17: Ποσοστά μετάλλων στα ιζήματα σε διάφορες μορφές τον Μάιο 2010.

| ΜΟΡΦΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ       | ΜΕΤΑΛΛΟ (%) |       |       |       |       |
|-----------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
|                       | Cu          | Ni    | Pb    | Zn    | Cr    |
| Ιοντοεναλλάξιμη μορφή | 0.40        | 2.15  | 0.27  | 0.16  | 0.00  |
| Ανθρακική μορφή       | 2.08        | 3.51  | 4.55  | 31.88 | 0.85  |
| Οξείδια του Fe και Mg | 4.92        | 41.97 | 52.81 | 7.22  | 29.99 |
| Οργανική μορφή        | 21.37       | 31.29 | 0.11  | 4.85  | 36.35 |
| Υπολειμματική μορφή   | 71.06       | 21.58 | 42.25 | 55.92 | 32.82 |

Πίνακας 18: Ποσοστά μετάλλων στα ιζήματα σε διάφορες μορφές τον Νοέμβριο 2009.

| ΜΟΡΦΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ       | ΜΕΤΑΛΛΟ (%) |       |       |       |       |
|-----------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
|                       | Cu          | Ni    | Pb    | Zn    | Cr    |
| Ιοντοεναλλάξιμη μορφή | 0.43        | 2.56  | 0.96  | 0.83  | 0.19  |
| Ανθρακική μορφή       | 2.08        | 4.10  | 4.61  | 22.15 | 1.34  |
| Οξείδια του Fe και Mg | 3.49        | 40.47 | 54.64 | 15.59 | 37.44 |
| Οργανική μορφή        | 27.08       | 31.58 | 0.78  | 9.69  | 30.07 |
| Υπολειμματική μορφή   | 66.92       | 21.30 | 39.02 | 51.75 | 30.96 |

Συγκεκριμένα, στους Πίνακες 17, 18 και στο παράρτημα 6.1, σελ.213, φαίνονται οι διάφορες μορφές του **χαλκού** και ακολουθούν φθίνουσα σειρά:

Υπολειμματική > Οργανική > Μορφή οξειδίου > Ανθρακική > Ιοντοεναλλάξιμη  
(68.99) (24.22) (4.21) (2.08) (0.42)

Για το **νικέλιο**, στους Πίνακες 17, 18 και στο παράρτημα 6.2, σελ.214, επικρατεί η μορφή των οξειδίων, του οργανικού και του υπολείμματος. Η φθίνουσα σειρά της μορφής που ακολουθείται

είναι:

Μορφή οξειδίων > Οργανική > Υπολειμματική > Ανθρακική > Ιοντοεναλάξιμη  
(41.22) (31.44) (21.44) (3.80) (2.35)

Για το **μόλυβδο**, τα ποσοστά είναι διαφορετικά, με επικρατέστερες μορφές των οξειδίων και του υπολείμματος, όπως φαίνεται στους Πίνακες 17, 18 και παράρτημα 6.3, σελ.215.

Μορφή οξειδίου > Υπολειμματική > Ανθρακική > Ιοντοεναλάξιμη > Οργανική  
(53.72) (40.64) (4.58) (0.61) (0.45)

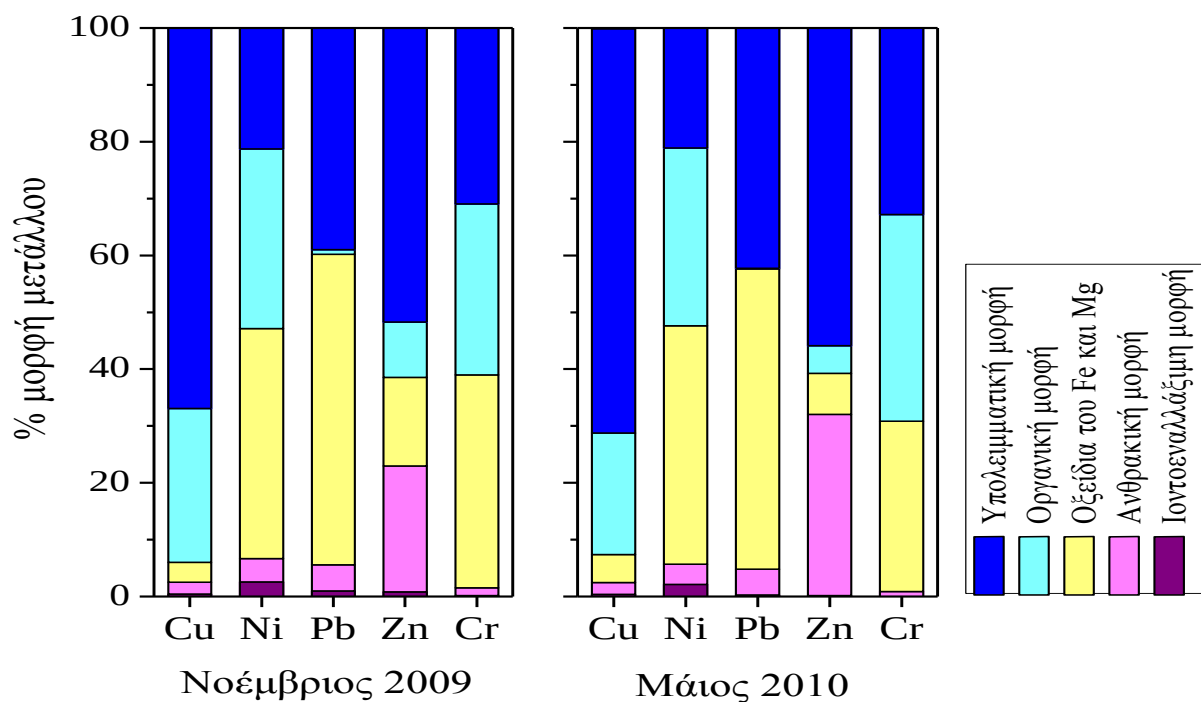
Ο **ψευδάργυρος** έχει εμφανή προτίμηση για τη υπολειμματική μορφή αλλά επίσης και με το ανθρακικό κλάσμα, όπως παρουσιάζεται στους Πίνακες 17, 18 και παράρτημα 6.4, σελ.216. Η σειρά που ακολουθείται είναι:

Υπολειμματική > Ανθρακική > Μορφή οξειδίων > Οργανική > Ιοντοεναλάξιμη  
(53.83) (27.01) (11.40) (7.27) (0.49)

Το **χρώμιο**, όπως φαίνεται στους Πίνακες 17, 18 και στο παράρτημα 6.5, σελ.217, συνδέεται με τα οξείδια μαγγανίου και σιδήρου, οργανικό και υπολειμματικό κλάσμα. Η σειρά που ακολουθείται είναι:

Μορφή οξειδίων > Οργανική > Υπολειμματική > Ανθρακική > Ιοντοεναλλάξιμη  
(33.89) (33.21) (31.89) (1.09) (0.09)

Συγκεντρωτικά τα ποσοστά των μετάλλων στα δείγματα ιζημάτων στις διάφορες μορφές στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 και στην δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας φαίνονται στο διάγραμμα 77 που ακολουθεί:



Διάγραμμα 77: Ποσοστά μετάλλων στα ιζήματα σε διάφορες μορφές

Με τα στοιχεία που αναλύθηκαν πιο πάνω και με τη βοήθεια των πινάκων 17 και 18, μπορούν να δοθούν οι σειρές εκλεκτικότητας των μετάλλων για τις διάφορες μορφές που μπορούν να έχουν στα ιζήματα που μελετήθηκαν.

Σε **ιοντοεναλλάξιμη μορφή** τα ποσά των μετάλλων Cu, Cr, Pb, Ni και Zn, αντιπροσωπεύουν μικρό ποσοστό της συνολικής ποσότητας.

Για την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 (πίνακας 17) η σειρά που ακολουθείται είναι:

$$\text{Ni}(2,15\%) > \text{Cu}(0,4\%) > \text{Pb}(0,27\%) > \text{Zn}(0,16\%) > \text{Cr}(0\%)$$

Για την δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 (πίνακας 18) που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας η σειρά που ακολουθείται διαφοροποιείται:

$$\text{Ni}(2,56\%) > \text{Pb}(0,96\%) > \text{Zn}(0,83\%) > \text{Cu}(0,43\%) > \text{Cr}(0,19\%)$$

Στο **ανθρακικό** κλάσμα είναι χαμηλά τα ποσοστά Cu, Pb, Ni, Cr, ενώ είναι σημαντική η παρουσία του Zn (~27%).

Για την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 (πίνακας 17) η σειρά που ακολουθείται είναι:

$Zn(31,88\%) \gg Pb(4,55\%) > Ni(3,51\%) > Cu(2,08\%) > Cr(0,85\%)$

Για την δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 (πίνακας 18) που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας η σειρά που ακολουθείται είναι ίδια:

$Zn(22,15\%) \gg Pb(4,61\%) > Ni(4,1\%) > Cu(2,08\%) > Cr(1,34\%)$

Για τα μέταλλα που βρίσκονται σε **οξείδια Fe-Mn**, παρατηρούνται χαμηλά ποσοστά (μέσοι όροι από δειγματοληψία Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009) για Cu (~4%) και Zn (~11%) και υψηλά ποσοστά στα υπόλοιπα μέταλλα (33-54%), με το μόλυβδο να έχει την πρώτη θέση (54%).

Για την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 (πίνακας 17) η σειρά που ακολουθείται είναι:

$Pb(52,81\%) > Ni(41,97\%) > Cr(29,99\%) > Zn(7,22\%) > Cu(4,92\%)$

Για την δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 (πίνακας 18) που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας η σειρά παραμένει είναι ίδια:

$Pb(54,64\%) > Ni(40,47\%) > Cr(37,44\%) > Zn(15,59\%) > Cu(3,49\%)$

Στην **οργανική ύλη**, ο μόλυβδος βρίσκεται σε ελάχιστο ποσοστό (0.5%) και ο ψευδάργυρος σε χαμηλό (~7%) ποσοστό. Υψηλά ποσοστά έχουν τα μέταλλα Cu, Ni και Cr. Το χρώμιο έχει τα μεγαλύτερα ποσοστά (~33%) (μέσοι όροι από δειγματοληψία Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009).

Για την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 (πίνακας 17) η σειρά που ακολουθείται είναι:

$Cr(36,35\%) > Ni(31,29\%) > Cu(21,37\%) \gg Zn(4,85\%) > Pb(0,11\%)$

Για την δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 (πίνακας 18) που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας η σειρά διαφοροποιείται:

$Ni(31,58\%) > Cr(30,07\%) > Cu(27,08\%) \gg Zn(9,69\%) > Pb(0,78\%)$

Το **υπολειμματικό κλάσμα** αντιπροσωπεύει σημαντικά ποσοστά των μετάλλων.

Για την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 (πίνακας 17) η σειρά που ακολουθείται είναι:

$\text{Cr}(71,06\%) > \text{Ni}(55,92\%) > \text{Cu}(42,25\%) > \text{Zn}(32,82\%) > \text{Pb}(21,58\%)$

Για την δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 (πίνακας 18) που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας η σειρά διαφοροποιείται:

$\text{Cu}(66,92\%) > \text{Zn}(51,75\%) > \text{Pb}(39,02\%) > \text{Cr}(30,96\%) > \text{Ni}(21,3\%)$

Έτσι, λοιπόν, φαίνεται η μορφή που απαντούν τα μέταλλα στα ιζήματα και η δυνατότητα ελευθέρωσης τους, κάτω από εναλλασσόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Τονίζεται ότι η συνολική συγκέντρωση των μετάλλων στα ιζήματα δεν δίνει απαραίτητες πληροφορίες για την περιβαλλοντική συμπεριφορά τους. Είναι πιθανό, να υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στα ιζήματα αλλά να βρίσκονται σε μορφή που δεν ελευθερώνονται εύκολα στο οικοσύστημα. Αντίθετα πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων στα ιζήματα μπορούν να βρίσκονται σε χημικές μορφές που κινητοποιούνται εύκολα και συνεπώς ελευθερώνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον.

## Γενικά συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της ρύπανσης των θαλάσσιων ιζημάτων και των επιφανειακών υδάτων στη θαλάσσια περιοχή της Ελευσίνας η οποία περιβάλλεται από πληθώρα βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε μια δειγματοληψία τον Μάιο του 2010 στα 7 προεπιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στο εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας του ΕΜΠ και από τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να ληχθούν τα εξής:

### ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΥΔΑΤΑ

Η θερμοκρασία κυμαίνεται σε φυσιολογικά επίπεδα τιμών τον Μάιο του 2010 με τιμές από 25,9 έως 26,2 °C. Οι θερμοκρασίες στα διαφορετικά σημεία δειγματοληψιών δεν παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις.

Το pH κυμαίνεται σε φυσιολογικά επίπεδα για το θαλάσσιο οικοσύστημα με τιμές 8,09 έως 8,16.

Το διαλυμένο οξυγόνο, που αποτελεί βασική παράμετρο για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας των θαλάσσιων υδάτων, είναι ικανοποιητικό, με τιμές από 7,09 έως 7,17 mg/L. Λόγω εποχιακών διακυμάνσεων οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου κατά τους θερινούς μήνες είναι χαμηλότερες σε σχέση με τους χειμερινούς.

Οι τιμές του χρώματος κυμαίνονται από μηδέν / μη ανιχνεύσιμο έως 4HZ, επομένως το φυσικό χρώμα του υδάτινου αποδέκτη φαίνεται ότι δεν έχει επηρεαστεί από κολλοειδή συστατικά και διαλυμένες ουσίες φυσικής προέλευσης που περιέχονται στα ύδατα.

Το οργανικό φορτίο (BOD<sub>5</sub> και COD) δίνει ικανοποιητικές συγκεντρώσεις στα διάφορα σημεία δειγματοληψιών. Η μέγιστη συγκέντρωση BOD<sub>5</sub> που μετρήθηκε στο θαλάσσιο νερό στην δειγματοληψία είναι 3,6 mg/l, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση COD είναι 15 mg/l. Οι συγκεντρώσεις αυτές, είναι χαμηλές και προσομοιάζουν με συγκεντρώσεις COD που έχουν μετρηθεί σε άλλες θαλάσσιες περιοχές της Ελλάδας.

Οι συγκεντρώσεις των φαινολών βρέθηκαν μη ανιχνεύσιμες για όλα τα σημεία δειγματοληψίας. Το υπολειμματικό χλώριο μετρήθηκε από μη ανιχνεύσιμο (<0,03 mg/L) έως 0,03 mg/L.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά TSS που μπορούν να προκαλέσουν επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον παρουσιάζουν συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 3 έως 33 mg/l. Τα ολικά στερεά TS κυμάνθηκαν από 45 έως 553 mg/L, ενώ τα ολικά διαλυμένα στερεά TDS κυμάνθηκαν από 42 έως 520 mg/L.

Όσον αφορά στα φωσφορικά που είναι ενώσεις που συμβάλλουν στον ευτροφισμό ανιχνεύονται σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις. Οι τιμές φωσφορικών κυμαίνονται από 0,01 έως 0,07mg/L, με υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται στα σημεία πλησίον των ακτών.

Το ολικό άζωτο που συμβάλλει επίσης στον ευτροφισμό εμφανίζεται με συγκεντρώσεις από 28 έως 139  $\mu\text{g/l}$ . Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται κυρίως στα δείγματα που ήταν στα σημεία δειγματοληψίας πλησίον των ακτών.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων διαφοροποιούνται ανάμεσα στα σημεία δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, ο μόλυβδος εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση σε σημείο πλησίον των ακτών. Οι συγκεντρώσεις μολύβδου στην δειγματοληψία κυμαίνονται από 1,79 έως 21,71  $\mu\text{g/l}$ , συγκεντρώσεις χαμηλότερες από την συγκέντρωση του βιολογικού κινδύνου για τον μόλυβδο που είναι τα 50  $\mu\text{g/l}$ .

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού κυμαίνονται από 8,67 έως 17,2  $\mu\text{g/l}$ , συγκεντρώσεις κάτω από το όριο του βιολογικού κινδύνου για τον χαλκό που είναι τα 50  $\mu\text{g/l}$ .

Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου, κυμαίνονται από 6,92 έως 66,7  $\mu\text{g/l}$ , που είναι κάτω από το όριο του βιολογικού κινδύνου για τον ψευδάργυρο που είναι τα 100  $\mu\text{g/l}$ . Η υψηλότερη συγκέντρωση ψευδαργύρου εμφανίζεται και πάλι στο ίδιο σημείο όπως και στην περίπτωση του μολύβδου, με υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων στα σημεία δειγματοληψιών πλησίον των ακτών.

Οι συγκεντρώσεις του κασσίτερου κυμαίνονται από 1,8 έως 8,38  $\mu\text{g/l}$  με υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης στο ίδιο σημείο δειγματοληψίας με τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο.

Οι συγκεντρώσεις του νικελίου κυμαίνονται από 6,42 έως 36,81  $\mu\text{g/l}$ , που είναι κάτω από το όριο του βιολογικού κινδύνου για το νικέλιο που είναι τα 100  $\mu\text{g/l}$ .

Τέλος, το ολικό χρώμιο κυμάνθηκε από 4,17 έως 13,96  $\mu\text{g/l}$ , και δεν υπερβαίνει το όριο του βιολογικού κινδύνου για το ολικό χρώμιο που είναι 100  $\mu\text{g/l}$ .

#### **ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ**

Τα ιζήματα είναι ο χαρακτηριστικός δείκτης του βαθμού ρύπανσης μιας θαλάσσιας περιοχής λόγω του γεγονότος ότι αποτελούν το τελικό αποδέκτη του εισερχόμενου ρυπαντικού φορτίου και δείχνουν συσσωρευτικά το επίπεδο ρύπανσης που έχει επέλθει με την πάροδο του χρόνου.

Οι τιμές του pH των θαλάσσιων ιζημάτων από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 στα 7 προεπιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας στον Κόλπο της Ελευσίνας κυμαίνονται από 7.72-8.27. Οι τιμές αυτές του pH δεν παρουσιάζουν παρεκκλίσεις από τις φυσιολογικές τιμές.

Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα στα ιζήματα κυμαίνεται από 3.46% - 4,93%.

Οι αζωτούχες ενώσεις, βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου κυμαίνονται από 0.7 έως 11,2  $\mu\text{g/g}$ , νιτρικού αζώτου από 1.2 έως 5,1  $\mu\text{g/g}$  και οι τιμές ολικού αζώτου από 18 έως 73  $\mu\text{g/g}$ .

Τα ολικά φωσφορικά που μετρήθηκαν στα ιζήματα στα σημεία δειγματοληψίας του κόλπου της Ελευσίνας παρουσιάζουν τιμές από 14  $\mu\text{g/g}$  – 45  $\mu\text{g/g}$ . Οι τιμές των ολικών φωσφορικών είναι υψηλότερες στα δείγματα από τα σημεία δειγματοληψίας πλησίον των ακτών.

Όσον αφορά στα πειραματικά αποτελέσματα και τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010, συνοπτικά αναφέρονται τα εξής:

Η συγκέντρωση του χαλκού κυμαίνεται από 111.2 - 3068.3  $\mu\text{g/g}$  .

Η συγκέντρωση του μόλυβδου κυμαίνεται από 58.9 – 296.0  $\mu\text{g/g}$  .

Η συγκέντρωση του ψευδάργυρου κυμαίνεται από 254.1 – 1410.6  $\mu\text{g/g}$ .

Η συγκέντρωση του κασσίτερου κυμαίνεται από 2.0 – 31.8  $\mu\text{g/g}$  .

Η συγκέντρωση του νικελίου κυμαίνεται από 42.8 – 151.9  $\mu\text{g/g}$ .

Η συγκέντρωση του χρωμίου κυμαίνεται από 57.8 – 279.7  $\mu\text{g/g}$

Οι τιμές συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα για τα διάφορα σημεία δειγματοληψίας παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση.

Τονίζεται ότι **οι διαφορετικές μορφές** που βρίσκονται τα μέταλλα στο ιζημα είναι καθοριστικής σημασίας, διότι υπάρχει η πιθανότητα επαναδιάλυσης των μετάλλων ανάλογα με τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες. Για παράδειγμα η ιοντοεναλλάξιμη μορφή των μετάλλων επηρεάζεται από αλλαγές στην ιοντική σύνθεση του νερού, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η ρόφηση-εκρόφηση του συστήματος.

Τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα με τις ανθρακικές ομάδες των ιζημάτων επηρεάζονται σημαντικά από αλλαγές στο pH. Τα οξείδια του σιδήρου, μαγγανίου δρουν σαν "scavengers" για τα μέταλλα. Όμως αυτά τα οξείδια είναι θερμοδυναμικά ασταθή σε περιπτώσεις που επικρατούν ανοξικές συνθήκες στο οικοσύστημα.

Τα ιχνοστοιχεία μπορούν να βρίσκονται σε διάφορες μορφές οργανικής ουσίας. Κάτω από οξικές και ανοξικές συνθήκες, η οργανική ουσία μπορεί να διασπαστεί με αποτέλεσμα να ελευθερωθούν μέταλλα σε διαλυτή μορφή.

Τα υπολειμματικά μέταλλα είναι τα μέταλλα που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των φυσικών πετρωμάτων ιζημάτων και δεν ελευθερώνονται εύκολα στο περιβάλλον, όπως οι τέσσερις προηγούμενες μορφές.

Για να διαπιστωθεί η μορφή στην οποία βρίσκονται τα μέταλλα στο ιζημα, έγιναν διαδοχικές εκχυλίσσεις. Αυτές οι διαδοχικές εκχυλίσσεις έδωσαν τα ποσοστά των μετάλλων που είναι ιοντοεναλλάξιμα (exchangeable), προσδεδεμένα σε ανθρακικές ενώσεις (carbonates), σε οξείδια Fe-Mn (reducible), σε οργανική μορφή (organics) και υπολλειμματική (residual).

Από τα πειραματικά αποτελέσματα της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010, από τις διαδοχικές εκχυλίσσεις στα ιζήματα των σημείων δειγματοληψίας της περιοχής του Κόλπου Ελευσίνας, φαίνεται ότι ένα σημαντικό ποσοστό των μετάλλων από τα ιζήματα μπορεί να επανακινητοποιηθεί με μεταβολές στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Έτσι με την στρωμάτωση του νερού, τη δημιουργία ανοξικών συνθηκών στον πυθμένα, την αύξηση της αλατότητας ή τη μείωση του pH, ένα σημαντικό ποσοστό των μετάλλων μπορεί να ελευθερώνεται σε διαλυτή μορφή στο νερό.

Συνοπτικά παρατηρείται ότι στην ιοντοεναλλάξιμη, υδατοδιαλυτή φάση όλα τα μέταλλα εμφανίζουν ελάχιστη κατανομή. Στην ανθρακική φάση, υψηλό ποσοστό εμφανίζει ο Zn ενώ τα άλλα μέταλλα και κυρίως το Cr και ο Cu εμφανίζουν μικρό ποσοστό. Ο Pb συνδέεται κυρίως με οξείδια Fe-Mn και με σημαντικό ποσοστό στην υπολλειμματική φάση. Επίσης το Ni συνδέεται με οξείδια Fe-Mn, την οργανική φάση, και την υπολλειμματική φάση.

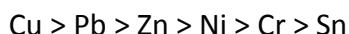
Το ποσοστό των μετάλλων που συνδέεται με την οργανική φάση, είναι ιδιαίτερα αυξημένο για το Ni, Cu και Cr, ενώ μικρότερη συμμετοχή εμφανίζει ο Pb και ο Zn. Ο Cu συνδέεται κυρίως με την υπολλειμματική φάση το δε μεγαλύτερο ποσοστό στο υπόλειμμα εμφανίζουν ο Cu και ο Zn. Το Cr συνδέεται με οξείδια Fe-Mn και οργανική ύλη με σημαντικό ποσοστό στο υπόλειμμα.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι επικρατέστερες μορφές μετάλλων στα ιζήματα είναι η υπολλειμματική και η φάση οξειδίων Fe-Mn, όπως και η οργανική.

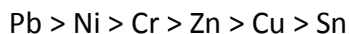
Ένας τρόπος μελέτης της μετακίνησης των μετάλλων από τα ιζήματα στο διάλυμα περιλαμβάνει την **εκχύλιση σε ουδέτερο περιβάλλον με απιονισμένο νερό**. Τα πειραματικά αποτελέσματα από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 οδηγούν στα ακόλουθα συμπεράσματα: Για το μόλυβδο και το χαλκό παρατηρούνται μεγαλύτερα ποσοστά εκχύλισης σε όλα τα δείγματα σε σχέση με τα άλλα μέταλλα (Zn, Ni, Cr), ενώ ο κασσίτερος φαίνεται ότι δεν εκχυλίζεται σε ουδέτερο περιβάλλον. Επίσης, πραγματοποιήθηκε η σύγκριση των συγκεντρώσεων εκχυλιζόμενων μετάλλων με τις οριακές τιμές εκχύλισης (σε ουδέτερο περιβάλλον) για στερεά που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με την Απόφαση του Συμβουλίου 2003/33/EK. Τα θαλάσσια ιζήματα από όλα τα σημεία δειγματοληψίας είναι σε κατηγορία αδρανών όσον αφορά στα μέταλλα ψευδάργυρο και χρώμιο. Τα δείγματα ιζημάτων από σημεία σε απόσταση από τις ακτές χαρακτηρίζονται ως αδρανή και όσον αφορά στα μέταλλα χαλκό, μόλυβδο και νικέλιο. Στην κατηγορία ακίνδυνων είναι τα δείγματα ιζημάτων από τα σημεία δειγματοληψίας πλησίον των ακτών όσον αφορά τα αποδεκτά όρια του μόλυβδου και του χαλκού.

Εκτός του ελέγχου εκπλύσεων σε ουδέτερο περιβάλλον πραγματοποιήθηκε και **ο έλεγχος εκπλύσεων σε όξινο περιβάλλον**. Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάϊο του 2010 παρατηρείται μεγαλύτερη εμφάνιση όλων των μετάλλων στο εκχύλισμα. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εκχυλίζονται σε όξινο περιβάλλον είναι αυξημένες σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις αυτών που εκχυλίζονται σε ουδέτερο περιβάλλον. Για το μόλυβδο παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό εκχύλισης.

Συνοψίζοντας, η φθίνουσα σειρά διαλυτότητας των μετάλλων σε περίπτωση ουδέτερου εκχυλιστικού διαλύματος είναι η ακόλουθη:



Χρησιμοποιώντας το οξικό οξύ σαν εκχυλιστικό μέσο, η φθίνουσα σειρά εκχυλιστικής ικανότητας διαφοροποιείται ως ακολούθως :



Συγκρίνοντας τα ποσοστά μετάλλων ανάμεσα στα εκχυλίσματα στο ουδέτερο και όξινο περιβάλλον, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα: η εκχύλιση του μόλυβδου Pb εξαρτάται από το pH του εκχυλιστικού διαλύματος, συγκεκριμένα, η διαλυτότητα του σε όξινο περιβάλλον είναι μεγαλύτερη σε σχέση με ουδέτερο περιβάλλον, όπως και του ψευδάργυρου Zn. Οι διαλυτότητα των μετάλλων Ni και Cr αυξάνεται αλλά όχι σημαντικά, ενώ η διαλυτότητα του Cu μειώνεται σε όξινο εκχυλιστικό μέσο.

Από τη μελέτη αυτή προκύπτει ότι τα επιφανειακά ύδατα στη θαλάσσια περιοχή της Ελευσίνας δεν είναι επιβαρυμένα εκτός από κάποια σημεία πλησίον των βιομηχανικών εγκαταστάσεων.

Όσον αφορά τα θαλάσσια ιζήματα η περιοχή της Ελευσίνας είναι επιβαρυμένη, ιδιαίτερα στα σημεία πλησίον των ακτών.

## Παράρτημα 1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα επιφανειακών υδάτων

Παράρτημα 1.1 : Αποτελέσματα αναλύσεων δειγματοληψίας επιφανειακών υδάτων Κόλπου Ελευσίνας τον Μάιο του 2010.

| ΜΑΙΟΣ 2010                 |      |      |            |                                                                       |                         |                         |                |                         |                 |                             |                             |                          |                |
|----------------------------|------|------|------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------|
| Δ<br>Ε<br>Ι<br>Γ<br>Μ<br>Α | T°C  | pH   | DO<br>mg/l | Χ<br>ρ<br>ώ<br>μ<br>α<br><br>1<br>/<br>1<br><br>P<br>t<br>-<br>C<br>o | BO<br>D<br><br>mg/<br>l | CO<br>D<br><br>mg/<br>l | TS<br><br>mg/l | TS<br>S<br><br>mg<br>/l | TDS<br><br>mg/l | Cl <sub>2</sub><br><br>mg/l | PO <sub>4</sub><br><br>mg/l | Φαινό<br>λες<br><br>mg/l | TN<br><br>μg/l |
| 1                          | 26,1 | 8,11 | 7,11       | 1                                                                     | 3,6                     | 15                      | 553            | 33                      | 520             | 0,03                        | 0,07                        | <0,025                   | 139            |
| 2                          | 26,1 | 8,12 | 7,10       | 4                                                                     | 0,1                     | 5                       | 291            | 11                      | 280             | <0,03                       | 0,05                        | <0,025                   | 63             |
| 3                          | 26   | 8,09 | 7,17       | 1                                                                     | 0,9                     | 7,5                     | 81             | 6                       | 75              | <0,03                       | 0,01                        | <0,025                   | 28             |
| 4                          | 26   | 8,12 | 7,16       | 1                                                                     | 0                       | 6                       | 45             | 3                       | 42              | <0,03                       | 0,04                        | <0,025                   | 40             |
| 5                          | 25,9 | 8,14 | 7,2        | 1                                                                     | 0,8                     | 9,5                     | 71             | 4                       | 67              | <0,03                       | 0,01                        | <0,025                   | 36             |
| 6                          | 26,2 | 8,16 | 7,11       | 2                                                                     | 1,7                     | 12                      | 226            | 12                      | 214             | 0,03                        | 0,02                        | <0,025                   | 31             |
| 7                          | 26,2 | 8,13 | 7,09       | 2                                                                     | 1,3                     | 11                      | 251            | 15                      | 236             | <0,03                       | 0,01                        | <0,025                   | 133            |

|   | Pb<br>μg/l | Cu<br>μg/l | Zn<br>μg/l | Sn<br>μg/l | Ni<br>μg/l | Ολικό<br>Cr |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 1 | 21,71      | 15,34      | 66,7       | 8,38       | 12,29      | 13,96       |
| 2 | 4,97       | 13,95      | 6,92       | 2,89       | 6,42       | 11,79       |
| 3 | 1,79       | 8,67       | 8,72       | 2,61       | 8,91       | 11,25       |
| 4 | 2,15       | 8,91       | 8,83       | 1,8        | 8,14       | 4,17        |
| 5 | 2,16       | 10,35      | 12,02      | 1,66       | 9,49       | 5           |
| 6 | 7,24       | 15,2       | 36,25      | 1,68       | 36,81      | 13          |
| 7 | 2,56       | 17,2       | 36,3       | 1,42       | 34,57      | 13,7        |

Παράρτημα 1.2.α: Αποτελέσματα αναλύσεων δειγματοληψίας επιφανειακών υδάτων τον Νοέμβριο 2009 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας.

| ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2009             |      |      |            |                                                   |                     |                         |            |                     |             |                         |                         |                      |            |
|----------------------------|------|------|------------|---------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|------------|---------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------|
| Δ<br>Ε<br>Ι<br>Γ<br>Μ<br>Α | T°C  | pH   | DO<br>mg/l | Χ<br>ρ<br>ώ<br>μ<br>α<br><br>1/<br>1<br>Pt-<br>Co | BO<br>D<br>mg/<br>l | C<br>O<br>D<br>mg<br>/l | TS<br>mg/l | TS<br>S<br>mg<br>/l | TDS<br>mg/l | Cl <sub>2</sub><br>mg/l | PO <sub>4</sub><br>mg/l | Φαινό<br>λες<br>mg/l | TN<br>μg/l |
| 1                          | 15,8 | 8,15 | 8,09       | 2                                                 | 2,1                 | 11                      | 494        | 29                  | 465         | <0,03                   | 0,05                    | <0,025               | 140        |
| 2                          | 15,2 | 8,17 | 8,10       | 3                                                 | 0,8                 | 6                       | 154        | 10                  | 144         | <0,03                   | 0,03                    | <0,025               | 146        |
| 3                          | 15   | 8,11 | 8,01       | <1                                                | 0,3                 | 4                       | 66         | 3                   | 63          | <0,03                   | 0,01                    | <0,025               | 83         |
| 4                          | 14,9 | 8,13 | 8,04       | <1                                                | 0,1                 | <4                      | 56         | 3                   | 53          | <0,03                   | 0,01                    | <0,025               | 30         |
| 5                          | 15,3 | 8,16 | 8,11       | <1                                                | 0,5                 | 4                       | 46         | 2                   | 44          | <0,03                   | 0,01                    | <0,025               | 24         |
| 6                          | 15,5 | 8,04 | 8,03       | 2                                                 | 1,2                 | 7                       | 115        | 10                  | 105         | <0,03                   | 0,01                    | <0,025               | 111        |
| 7                          | 15,7 | 8,03 | 8,00       | 1                                                 | 1,1                 | 8                       | 150        | 15                  | 135         | <0,03                   | 0,01                    | <0,025               | 137        |

|   | Pb<br>μg/l | Cu<br>μg/l | Zn<br>μg/l | Sn<br>μg/l | Ni<br>μg/l | Ολικό<br>Cr |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 1 | 12,81      | 19,64      | 53,66      | 6,86       | 11,53      | 13,36       |
| 2 | 1,83       | 17,22      | 7,65       | 5,88       | 9,47       | 12,69       |
| 3 | 0,38       | 3,8        | 5,83       | 1,29       | 8,43       | 10,74       |
| 4 | 0,67       | 3,9        | 3,93       | 1,54       | 8,81       | 8,83        |
| 5 | 0,91       | 6,29       | 16,32      | 2,11       | 8,22       | 7,64        |
| 6 | 2,97       | 7,66       | 19,25      | 2,56       | 27,53      | 11,26       |
| 7 | 2,31       | 19,81      | 27,45      | 2,72       | 28,1       | 12,5        |

Παράρτημα 1.2.β : Αποτελέσματα αναλύσεων δειγματοληψίας επιφανειακών υδάτων τον Φεβρουάριο του 2010 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας.

| ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2010           |      |      |            |                                                               |                         |                         |            |                     |             |                         |                         |                      |            |
|----------------------------|------|------|------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|---------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------|
| Δ<br>Ε<br>Ι<br>Γ<br>Μ<br>Α | T°C  | pH   | DO<br>mg/l | Χ<br>ρ<br>ώ<br>μ<br>α<br><br>1<br>/<br>1<br>p<br>t-<br>c<br>o | Β<br>Ο<br>D<br>mg/<br>l | C<br>Ο<br>D<br>mg<br>/l | TS<br>mg/l | TS<br>S<br>mg<br>/l | TDS<br>mg/l | Cl <sub>2</sub><br>mg/l | PO <sub>4</sub><br>mg/l | Φαινό<br>λες<br>mg/l | TN<br>μg/l |
| 1                          | 15,1 | 8,12 | 8,10       | 3                                                             | 2                       | 12                      | 516        | 31                  | 485         | 0,03                    | 0,03                    | <0,025               | 111        |
| 2                          | 14,9 | 8,07 | 8,02       | 2                                                             | 0,3                     | 4                       | 147        | 22                  | 125         | <0,03                   | 0,03                    | <0,025               | 86         |
| 3                          | 14,9 | 8,06 | 8,13       | 1                                                             | 0,2                     | <4                      | 75         | 14                  | 61          | <0,03                   | 0,01                    | <0,025               | 138        |
| 4                          | 14,9 | 8,14 | 8,08       | 1                                                             | 0,2                     | <4                      | 74         | 16                  | 58          | <0,03                   | 0,01                    | <0,025               | 49         |
| 5                          | 14,9 | 8,15 | 8,03       | 1                                                             | 0,2                     | <4                      | 67         | 11                  | 56          | <0,03                   | 0,01                    | <0,025               | 113        |
| 6                          | 15   | 8,12 | 8,10       | 3                                                             | 0,9                     | 6                       | 135        | 13                  | 122         | <0,03                   | 0,02                    | <0,025               | 26         |
| 7                          | 15   | 8,12 | 8,12       | 1                                                             | 1                       | 8                       | 149        | 15                  | 134         | <0,03                   | 0,02                    | <0,025               | 110        |

|   | Pb<br>μg/l | Cu<br>μg/l | Zn<br>μg/l | Sn<br>μg/l | Ni<br>μg/l | Ολικό<br>Cr |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 1 | 15,22      | 18,4       | 58,19      | 7,67       | 9,77       | 12,5        |
| 2 | 3,71       | 12,46      | 27,71      | 4,49       | 8,32       | 10,17       |
| 3 | 2,9        | 7,62       | 14,86      | 2,66       | 8,56       | 7,47        |
| 4 | 2,46       | 6,88       | 11,95      | 2,1        | 6,93       | 6,43        |
| 5 | 1,04       | 6,49       | 7,59       | 2,49       | 6,52       | 7,19        |
| 6 | 2,55       | 7,17       | 26,86      | 2,8        | 17,21      | 9,12        |
| 7 | 2,31       | 13,72      | 36,73      | 3,5        | 19,49      | 10,34       |

Παράρτημα 1.2.γ : Αποτελέσματα αναλύσεων δειγματοληψίας επιφανειακών υδάτων τον Αύγουστο του 2010 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας.

| ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ 2010             |      |      |            |                                                       |                         |                             |                |                    |                 |                             |                             |                      |                |
|----------------------------|------|------|------------|-------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------|--------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|----------------|
| Δ<br>Ε<br>Ι<br>Γ<br>Μ<br>Α | T°C  | pH   | DO<br>mg/l | Χ<br>ρ<br>ώ<br>μ<br>α<br><br>1/<br>1<br><br>Pt-<br>Co | BO<br>D<br><br>mg/<br>l | C<br>O<br>D<br><br>mg<br>/l | TS<br><br>mg/l | TS<br><br>mg<br>/l | TDS<br><br>mg/l | Cl <sub>2</sub><br><br>mg/l | PO <sub>4</sub><br><br>mg/l | Φαινό<br>λες<br>mg/l | TN<br><br>μg/l |
| 1                          | 26,9 | 8,05 | 7,20       | 2                                                     | 3,1                     | 13                          | 560            | 28                 | 532             | <0,03                       | 0,06                        | <0,025               | 94             |
| 2                          | 26,9 | 8,03 | 7,18       | 3                                                     | 2,8                     | 12                          | 254            | 13                 | 241             | <0,03                       | 0,06                        | <0,025               | 33             |
| 3                          | 26,3 | 8,1  | 7,16       | 1                                                     | 0,9                     | 10                          | 114            | 8                  | 106             | <0,03                       | 0,03                        | <0,025               | 67             |
| 4                          | 26,4 | 8,13 | 7,23       | <1                                                    | 0,6                     | 8                           | 67             | 8                  | 59              | <0,03                       | 0,01                        | <0,025               | 85             |
| 5                          | 26,2 | 8,11 | 7,22       | <1                                                    | 0,4                     | 7                           | 51             | 5                  | 46              | <0,03                       | 0,02                        | <0,025               | 43             |
| 6                          | 26,8 | 8,12 | 7,21       | 1                                                     | 0,1                     | <4                          | 182            | 10                 | 172             | <0,03                       | 0,01                        | <0,025               | 32             |
| 7                          | 26,9 | 8,1  | 7,22       | 2                                                     | 0,1                     | <4                          | 199            | 12                 | 187             | <0,03                       | 0,02                        | <0,025               | 32             |

|   | Pb<br>μg/l | Cu<br>μg/l | Zn<br>μg/l | Sn<br>μg/l | Ni<br>μg/l | Ολικό<br>Cr |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 1 | 19,22      | 16,69      | 50,68      | 4,88       | 8,26       | 13,97       |
| 2 | 11,89      | 12,56      | 25,86      | 3,91       | 7,34       | 12,22       |
| 3 | 8,32       | 10,1       | 15,82      | 3,56       | 6,18       | 11,9        |
| 4 | 2,08       | 5,14       | 12,77      | 1,37       | 5,78       | 6,91        |
| 5 | 2          | 2,51       | 8,61       | 1,42       | 5,91       | 5,79        |
| 6 | 2,41       | 4,37       | 9,39       | 1,67       | 7,63       | 9,76        |
| 7 | 2,9        | 9,17       | 20,44      | 2,82       | 7,82       | 9,99        |

Παράρτημα 1.2.δ: Πίνακας μέσων όρων, ελάχιστων και μέγιστων τιμών, ανά παράμετρο για το θαλάσσιο νερό για τον Νοέμβριο του 2009 και τους μήνες Φεβρουάριο,Μάιο και Αύγουστο του έτους 2010.

|                | T °C  | pH   | DO<br>mg/l | Χρώμα<br>1/1<br>Pt-Co | BOD<br>mg/l | CO<br>D<br>mg/l | TS<br>mg/l | TSS<br>mg/l | TDS<br>mg/l | Cl <sub>2</sub><br>mg/l | PO <sub>4</sub><br>mg/l | Φαινό<br>λες<br>mg/l | TN<br>μg/l |
|----------------|-------|------|------------|-----------------------|-------------|-----------------|------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------|
| <b>AVERAGE</b> | 20,75 | 8,1  | 7,62       | 1,8                   | 1,0         | 8,5             | 185,3      | 12,9        | 172,4       | 0,03                    | 0,025                   | -                    | 77         |
| <b>MIN</b>     | 14,9  | 8,03 | 7,09       | 1                     | 0           | 4               | 45         | 2           | 42          | 0,03                    | 0,01                    | <0,025               | 24         |
| <b>MAX</b>     | 26,9  | 8,   | 8,13       | 4                     | 3,6         | 15              | 560        | 33          | 532         | 0,03                    | 0,077                   | -                    | 146        |

|                | Pb<br>μg/l | Cu<br>μg/l | Zn<br>μg/l | Sn<br>μg/l | Ni<br>μg/l | Ολικό Cr<br>μg/l |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------|
| <b>AVERAGE</b> | 5,12       | 10,76      | 22,76      | 3,17       | 12,30      | 10,13            |
| <b>MIN</b>     | 0,38       | 2,51       | 3,93       | 1,29       | 5,78       | 4,17             |
| <b>MAX</b>     | 21,71      | 19,81      | 66,7       | 8,38       | 36,81      | 13,97            |

Παράρτημα 1.3.α : Ποιότητα θαλάσσιου ύδατος στο σημείο A4 (Εικόνα 17, σελ.60) τα έτη 2003-2006 που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) στην περιοχή του Κόλπου της Ελευσίνας. [52]

| Ημερομηνία<br>Δειγματοληψίας | 03/04/03 | 24/03/04 | 07/07/04 | 10/03/05 | 29/06/05 | 16/03/06 | 06/07/06 |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Θερμοκρασία (°C)             | 12,5     | 14,7     | 25,8     | 12,8     | 25,2     | 12,8     | 23,8     |
| pH                           | 8,14     | 8,25     | 8,40     | 8,12     | 8,39     | 8,4      | 8,1      |
| D.O (mg/L)                   | 8,8      | 8,4      | 6,4      | 7,8      | 6,9      | 8,4      | 6,1      |
| Διαφάνεια (m)                | 4,5      | 0,5      | 5,5      | 6,0      | 6,0      | 5,0      | 6,5      |

|                                                                     |          |          |          |          |          |          |          |
|---------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ημερομηνία<br>Δειγματοληψίας                                        | 03/04/03 | 24/03/04 | 07/07/04 | 10/03/05 | 29/06/05 | 16/03/06 | 06/07/06 |
| Αλατότητα (%)                                                       | 36,96    | 36,18    | 38,29    | 36,33    | 38,17    | 36,7     | 36,7     |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)                                | 1,1      | 1,5      | 1,3      | 1,1      | 1,2      | 1,6      | 1,6      |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - N (mg/L)                             | 0,0044   | 0,0085   | 0,0024   | 0,0019   | 0,0079   | 0,0012   | 0,0024   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N (mg/L)                             | 0,0458   | 0,0438   | 0,0127   | 0,0272   | 0,0082   | 0,0261   | 0,0235   |
| NH <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N (mg/L)                             | 0,0      | 0,461    | 0,359    | 0,0525   | 0,0315   | 0,023    | 0,0      |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> - P (μg/L)                            | <3       | 20,6     | <3       | <3       | <3       | <3       | <3       |
| S <sub>i</sub> O <sub>4</sub> <sup>4-</sup> - S <sub>i</sub> (μg/L) | 106,2    | 150,0    | 89,3     | 173,0    | 146,0    | -        | -        |
| BOD <sub>5</sub> (mg/L)                                             | 3,0      | 4,8      | 4,8      | 2,8      | 3,6      | 0,4      | 1,4      |
| COD (mg/L)                                                          | 13,0     | 8        | 4        | 17,0     | 36       | 25,0     | 25,0     |
| TSS(mg/L)                                                           | 11,3     |          |          |          |          |          |          |

Παράρτημα 1.3.β : Συγκέντρωση μετάλλων στο θαλασσινό νερό στο σημείο Α4 (Εικόνα 17, σελ.60) τα έτη 2003-2006 που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) στην περιοχή του Κόλπου της Ελευσίνας. [52]

| Ημερομηνία<br>Δειγματοληψίας | 03/04/03 | 24/03/04 | 07/07/04 | 10/03/05 | 29/06/05 | 16/03/06 | 06/07/06 |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cu (μg / L)                  | 2,0      | 0,5      | 1,0      | 1,9      | 1,7      | 2,3      | 3,0      |
| Cd (μg / L)                  | 2,4      | 2,1      | 1,9      | 2,4      | 1,7      | 2,1      | 2,4      |
| Fe (μg / L)                  | 6,8      | 11,1     | 6,5      | 24,0     | 8,0      | 6,0      | 8,4      |
| Mn (μg / L)                  | 4,5      | 6,5      | 2,5      | 3,7      | 2,9      | 2,1      | 4,2      |
| Pb (μg / L)                  | 18,0     | 25,4     | 15,4     | 18,8     | 9,0      | 14,5     | 19,9     |
| Zn (μg / L)                  | 11,3     | 12,1     | 15,5     | 17,7     | 11,1     | 9,5      | 6,3      |
| Ni (μg / L)                  | 7,7      | 8,1      | 4,3      | 6,9      | 6,1      | 5,7      | 5,2      |

## **Παράρτημα 2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα θαλάσσιων ιζημάτων**

Παράρτημα 2.1 :Αποτελέσματα αναλύσεων δειγματοληψίας

Θαλάσσιων ιζημάτων στον κόλπο της Ελευσίνας τον Μάιο του 2010

| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ                    | ΔΕΙΓΜΑ |        |        |        |        |        |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                               | 1      | 2      | 3      | 5      | 6      | 7      |
| pH                            | 8.27   | 7.82   | 8.15   | 8.06   | 8.06   | 7.72   |
| TOC [%]                       | 4.67   | 3.91   | 3.46   | 3.38   | 3.75   | 4.93   |
| Έλαια [g/kg]                  | 20.7   | 8.2    | 2.0    | 1.8    | 6.7    | 14.2   |
| NH <sub>4</sub> [μg/g]        | 11.2   | 0.7    | 1.2    | 2.3    | 1.4    | 1.6    |
| NO <sub>3</sub> [μg/g]        | 5.1    | 1,7    | 1.6    | 2.1    | 1.2    | 4.3    |
| TN <sub>kjeldahl</sub> [μg/g] | 45.9   | 49     | 25     | 15.9   | 31.1   | 68.7   |
| TN [μg/g]                     | 51     | 50.7   | 26.6   | 18     | 32.3   | 73     |
| Φαινόλες [mg/kg]              | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| CN [mg/kg]                    | <0.08  | <0.08  | <0.08  | <0.08  | <0.08  | <0.08  |
| Total P [g/kg]                | 0.45   | 0.26   | 0.17   | 0.14   | 0.15   | 0.25   |
| Pb [mg/kg]                    | 88.8   | 290.0  | 296.0  | 167.8  | 58.9   | 144.5  |
| Cu [mg/kg]                    | 3068.3 | 310.1  | 141.2  | 181.5  | 111.2  | 527.2  |
| Zn [mg/kg]                    | 1410.6 | 1683.8 | 254.1  | 272.9  | 442.8  | 1289.9 |
| Sn [mg/kg]                    | 31.8   | 13.0   | 3.3    | 3.0    | 2.0    | 24.4   |
| Ni [mg/kg]                    | 151.9  | 96.9   | 42.8   | 120.2  | 106.8  | 130.4  |
| Cr [mg/kg]                    | 279.7  | 197.9  | 58.4   | 57.8   | 113.7  | 208.4  |

Παράρτημα 2.2: Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων δειγμάτων θαλάσσιων ιζημάτων τον Νοέμβριο του 2009 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας.

| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ                    | ΔΕΙΓΜΑ |        |        |        |        |        |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                               | 1      | 2      | 3      | 5      | 6      | 7      |
| pH                            | 8.17   | 8.19   | 8.20   | 8.16   | 8.01   | 7.83   |
| TOC [%]                       | 5.04   | 3.63   | 3.07   | 3.25   | 3.82   | 4.85   |
| Έλαια [g/kg]                  | 23.5   | 9.0    | 2.3    | 2.2    | 6.9    | 10.6   |
| NH <sub>4</sub> [μg/g]        | 12.5   | 1.4    | 00.9   | 1.8    | 1.2    | 1.1    |
| NO <sub>3</sub> [μg/g]        | 16     | 1.9    | 1.5    | 1.9    | 1.4    | 5.3    |
| TN <sub>Kjeldahl</sub> [μg/g] | 59.5   | 46.3   | 22.4   | 16.3   | 33.4   | 71.3   |
| TN [μg/g]                     | 75.5   | 48.2   | 23.9   | 18.2   | 34.8   | 76.6   |
| Φαινόλες [mg/kg]              | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| CN [mg/kg]                    | <0.08  | <0.08  | <0.08  | <0.08  | <0.08  | <0.08  |
| Total P [g/kg]                | 0.35   | 0.16   | 0.09   | 0.15   | 0.12   | 0.16   |
| Pb [mg/kg]                    | 229.1  | 223.1  | 234.3  | 119.8  | 47.1   | 114.9  |
| Cu [mg/kg]                    | 4387.1 | 356.1  | 198.4  | 211.9  | 161.2  | 577.3  |
| Zn [mg/kg]                    | 1412.9 | 1034.4 | 214.9  | 288.3  | 398.9  | 1181.1 |
| Sn [mg/kg]                    | 36.3   | 11.1   | 2.9    | 4.1    | 2.8    | 25.9   |
| Ni [mg/kg]                    | 221.3  | 126.5  | 76.1   | 151.2  | 116.2  | 141.9  |
| Cr [mg/kg]                    | 319.1  | 228.4  | 81.5   | 67.1   | 133.4  | 248.1  |

Παράρτημα 2.3.α : Ποιότητα θαλάσσιων ιζημάτων στο θαλασσινό νερό στο σημείο A4 (Εικόνα 17, σελ.60)τα έτη 2003-2006 που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) στην περιοχή του Κόλπου της Ελευσίνας. [52]

|                              |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ημερομηνία<br>Δειγματοληψίας | 03/04/03 | 24/03/04 | 07/07/04 | 10/03/05 | 29/06/05 | 16/03/06 | 06/07/06 |
| Ολικός φώσφορος (μg/g)       | 0,6      | 5,4      | 32,9     | 125,9    | 48       | 30,7     | 23,1     |

| Ημερομηνία<br>Δειγματοληψίας     | 03/04/03 | 24/03/04 | 07/07/04 | 10/03/05 | 29/06/05 | 16/03/06 | 06/07/06 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ολικό άζωτο (μg / g)             | 275      | 111      | 190      | 228      | 120      | 152      | 218      |
| Ολικός οργανικός άνθρακας<br>(%) | 2,94     | 2,98     | 2,04     | 2,36     | 2,75     | 1,42     | 2,6      |

Παράρτημα 2.3.β : Συγκέντρωση μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα στο σημείο A4 (Εικόνα 17,σελ.60) τα έτη 2003-2006 που πραγματοποίησε το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης και Ποιότητας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής (Θριάσιου Πεδίου) στην περιοχή του Κόλπου της Ελευσίνας.[52]

| Ημερομηνία<br>Δειγματοληψίας | 03/04/03 | 24/03/04 | 07/07/04 | 10/03/05 | 29/06/05 | 16/03/06 | 06/07/06 |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cu (μg/g)                    | 190,6    | 241,4    | 73,8     | 228      | 245      | 190      | 261      |
| Cr ολικό (μg/g)              | 272      | 151,6    | 105      | 196      | 130      | 151      | 193      |
| Pb (μg/g)                    | 195,2    | 259,8    | 179,0    | 161,6    | 164,8    | 237      | 179      |
| Zn (μg/g)                    | 924      | 768,0    | 824,0    | 784      | 750,8    | 616      | 684      |
| Ni (μg/g)                    | 105,2    | 111,8    | 77,6     | 101,8    | 95,2     | 92       | 104      |

### Παράρτημα 3: Συμπληρωματικά παραρτήματα

Παράρτημα 3.1 : Ανώτατα όρια για τα υγρά απόβλητα στο Σαρωνικό Κόλπο

#### ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ                 | Ανώτατα επιτρεπόμενα όρια για τα υγρά απόβλητα στον Σαρωνικό κόλπο σύμφωνα με τη Νομαρχιακή απόφαση Α3/6533/81 (Φ.Ε.Κ. 477/Β/81). |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Θερμοκρασία(°C)            | 35                                                                                                                                |
| pH                         | 6.00-9.00                                                                                                                         |
| DO[mg/l]                   |                                                                                                                                   |
| Χρώμα [HZ]                 | Όχι ορατό σε διάλυση 1:10 και σε στοιβάδα πάχους 10cm                                                                             |
| BOD [mg/l]                 | 40                                                                                                                                |
| COD [mg/l]                 | 150                                                                                                                               |
| Έλαια [mg/l]               | 10                                                                                                                                |
| TDS [mg/l]                 | 1500                                                                                                                              |
| TSS [mg/l]                 | 40                                                                                                                                |
| TS[mg/l]                   | 1540                                                                                                                              |
| Cl <sub>2</sub> [mg/l]     | 0.7                                                                                                                               |
| PO <sub>4</sub> - P [mg/l] | 0.25                                                                                                                              |
| Φαινόλες [mg/l]            | 0.50                                                                                                                              |
| TN [mg/l]                  | 25                                                                                                                                |
| Pb[μg/l]                   | 100                                                                                                                               |
| Cu [μg/l]                  | 1500                                                                                                                              |

| <b>ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ</b> | <b>Ανώτατα επιτρεπόμενα όρια για τα υγρά απόβλητα στον Σαρωνικό κόλπο σύμφωνα με τη Νομαρχιακή απόφαση Α3/6533/81 (Φ.Ε.Κ. 477/Β/81).</b> |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Zn [μg/l]</i>  | <b>500</b>                                                                                                                               |
| <i>Sn [μg/l]</i>  | <b>1000</b>                                                                                                                              |
| <i>Ni [μg/l]</i>  | <b>2000</b>                                                                                                                              |
| <i>Cr [μg/l]</i>  | <b>200</b>                                                                                                                               |

Παράρτημα 3.2 : Συγκεντρώσεις βιολογικού κινδύνου μετάλλων στα θαλάσσια ύδατα

| <b>ΜΕΤΑΛΛΑ</b>  | <b>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΙΝΔΥΝΟΥ</b> |
|-----------------|------------------------------------------|
| <b>Pb</b>       | 50 μg/l                                  |
| <b>Cu</b>       | 50 μg/l                                  |
| <b>Zn</b>       | 100 μg/l                                 |
| <b>Sn</b>       | -                                        |
| <b>Ni</b>       | 100 μg/l                                 |
| <b>Ολικό Cr</b> | 100 μg/l                                 |

Παράρτημα 3.3 : Κατ'εκτίμηση μέγιστες συγκεντρώσεις μετάλλων της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος Ηνωμένων Πολιτειών (EPA) σε επιφανειακά θαλάσσια ύδατα στις οποίες μια υδρόβια κοινότητα μπορεί να εκτεθεί για σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς να έχουμε ανεπιθύμητα αποτελέσματα (Criteria Maximum Concentration – CMC) και κατ'εκτίμηση μέγιστες συγκεντρώσεις μετάλλων σε επιφανειακά θαλάσσια ύδατα στις οποίες μια υδρόβια κοινότητα μπορεί να εκτεθεί επ'αόριστα χωρίς να δημιουργηθούν ανεπιθύμητα αποτελέσματα (Criterion Continuous Concentration – CCC) [13]

| Μέταλλο | CMC (µg/L) | CCC (µg/L) |
|---------|------------|------------|
| Pb      | 210        | 8,1        |
| Cu      | 4,8        | 3,1        |
| Zn      | 90         | 81         |
| Sn      | -          | -          |
| Ni      | 74         | 8,2        |
| Cr      | 1100       | 50         |

Παράρτημα 3.4 : Συγκριτικός πίνακας συγκεντρώσεων στοιχείων θαλασσίων ιζημάτων από Σαρωνικό Κόλπο και άλλες περιοχές της Ελλάδας από άλλους ερευνητές

| Περιοχή                                  |              | Pb (ppm) | Ni (ppm) | Cu (ppm) | Zn (ppm) | Cr (ppm) |
|------------------------------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Κόλπος Αργοστολίου [31]                  | Mean         | 26       | 47       | 18       | 45       |          |
|                                          | min-max      | 2-206    | 6-106    | 4-46     | 5-132    |          |
| Κόλπος Ιθάκης[31]                        | Mean         | 54       | 128      | 41       | 328      |          |
|                                          | min-max      | 22-106   | 102-150  | 11-55    | 184-359  |          |
| Αμβρακικός Κόλπος [32]                   | Mean         | 13       | 152      | 24       | 67       |          |
|                                          | min-max      | 11-21    | 80-188   | 12-31    | 20-80    |          |
| Ιζήματα Ασωπού [33]                      | Mean         |          | 402.1    | 24.1     | 63.1     |          |
|                                          | min-max      |          | 234-807  | 9-70     | 30-154   |          |
| Πατραϊκός Κόλπος [34]                    | Mean         | 13       | 119      | 47       | 289      |          |
|                                          | min-max      | 0-40     | 69-168   | 23-101   | 104-430  |          |
| Ευβοϊκός Κόλπος [35]                     | Mean         |          | 439      |          | 98       |          |
|                                          | min-max      |          | 246-698  |          | 40-129   |          |
| Κόλπος Αντικύρων [36]                    | Mean         | 7        | 89       | 8        | 31       |          |
|                                          | min-max      | 3-15     | 33-200   | 4-10     | 19-55    |          |
| Κερατσίνι-Ψυτάλλια[2], [37]              | mean [37]    | 323      | 84       | 199      | 1123     |          |
|                                          | min-max[2]   | 63-656   | 13-142   | 8-413    | 19-1519  |          |
|                                          | mean [2]     | 210      | 150      | 850      | 1480     | 175      |
|                                          | min-max[37]  | 90-320   | 100-290  | 630-1420 | 900-2000 | 100-260  |
| Θερμαϊκός Κόλπος [38]                    | max          | 228      | 160      | 37       | 299      |          |
| Κόλπος Ελευσίνας <sup>2</sup>            | Mean         | 168      | 124      | 853      | 824      | 166      |
|                                          | min-max      | 47-296   | 43-221   | 111-4387 | 215-1683 | 58-319   |
| Σαρωνικός Κόλπος – ευρύτερη περιοχή[39], | min-max [39] |          |          |          | 45-1800  | 35-100   |

<sup>2</sup> Παρούσα Διπλωματική εργασία

|                         |                 |                 |                 |                 |                 |                |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| [41]                    | max [40]        |                 |                 |                 | 1800            | 1100           |
|                         | Max[41]         |                 |                 | 58              | 630             |                |
| <b>Περιοχή</b>          | <b>Pb (ppm)</b> | <b>Ni (ppm)</b> | <b>Cu (ppm)</b> | <b>Zn (ppm)</b> | <b>Cr (ppm)</b> | <b>Περιοχή</b> |
| Μαρίνα Αλίμου[42]       | Mean            | 35              | 116.8           | 253.6           | 286             | 103.2          |
|                         | min-max         | 24-52           | 14-216          | 110-702         | 192-356         | 74-122         |
| Μαρίνα Βουλιαγμένης[42] | Mean            | 41.2            | 26.8            | 16.2            | 125             | 29             |
|                         | min-max         | 14-74           | 18.6-39         | 12-20           | 100-147         | 19-36.4        |
| Μαρίνα Ζέας [42]        | Mean            | 21.2            | 147.2           | 133.2           | 398.5           | 118.4          |
|                         | min-max         | 6-38            | 104-182         | 82-170          | 208-880         | 100-136        |

Παράρτημα 3.5:Ενδεικτικές τιμές και τιμές παρέμβασης για ιζήματα όπως παρουσιάστηκαν στην εφημερίδα της Ολλανδικής Κυβερνήσεως στις 24 Φεβρουαρίου του 2000. Ενδεικτική τιμή είναι η βασική τιμή συγκέντρωσης κάτω από την οποία οι ενώσεις/στοιχεία είναι γνωστό ότι δεν επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του ιζήματος. Τιμή παρέμβασης είναι η μέγιστη ανεκτή συγκέντρωση πάνω από την οποία απαιτείται παρέμβαση. [15]

|         | Ιζήματα (µg/g)                 |                                      |
|---------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Μέταλλα | Ενδεικτική τιμή (target value) | Τιμή παρέμβασης (intervention value) |
| Pb      | 85                             | 530                                  |
| Cu      | 36                             | 190                                  |
| Ni      | 35                             | 210                                  |
| Zn      | 140                            | 720                                  |
| Cr      | 100                            | 380                                  |

#### Παράρτημα 4: Μέσοι όροι συγκεντρώσεων μετάλλων στα ιζήματα, συντελεστές επιβάρυνσης και δείκτες γεωσυσσώρευσης

Παράρτημα 4.1: Μέσος ορός των συγκεντρώσεων μολύβδου στα δείγματα ιζημάτων, συντελεστής επιβάρυνσης και δείκτης γεωσυσσώρευσης.

| Δείγμα | Συγκέντρωση Pb<br>[μg/g] | Συντελεστής<br>επιβάρυνσης | Δείκτης<br>γεωσυσσώρευσης | Συγκεντρώσεις<br>αναφοράς<br>[μg/g] <sup>3</sup> |
|--------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------|
| 1      | 159.0                    | 3.31                       | 0.99                      | 48                                               |
| 2      | 256.6                    | 5.34                       | 1.82                      | 17.5                                             |
| 3      | 265.2                    | 5.52                       | 1.87                      | 32                                               |
| 5      | 143.8                    | 3.00                       | 0.98                      | 5                                                |
| 6      | 122.5                    | 2.55                       | 0.42                      | 46                                               |
| 7      | 86.7                     | 1.81                       | 0.19                      | 8.5                                              |

Παράρτημα 4.2: Μέσος ορός των συγκεντρώσεων χαλκού στα δείγματα ιζημάτων, ο συντελεστής επιβάρυνσης και ο δείκτης γεωσυσσώρευσης.

| Δείγμα | Συγκέντρωση Cu<br>[μg/g] | Συντελεστής<br>επιβάρυνσης | Δείκτης<br>γεωσυσσώρευσης | Συγκεντρώσεις<br>αναφοράς<br>[μg/g] |
|--------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 1      | 3727.7                   | 207.09                     | 7.09                      | 48                                  |
| 2      | 333.1                    | 18.51                      | 3.62                      | 17.5                                |
| 3      | 169.8                    | 9.43                       | 2.63                      | 32                                  |
| 5      | 196.7                    | 10.93                      | 2.86                      | 5                                   |
| 6      | 136.2                    | 7.57                       | 2.31                      | 46                                  |
| 7      | 552.3                    | 30.68                      | 4.35                      | 8.5                                 |

<sup>3</sup> Οι συγκεντρώσεις αναφοράς προέκυψαν από το μέσο όρο των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στις θεωρητικά καθαρές παράλιες της Βόρειας Ελλάδας (τουλάχιστον όσον αναφορά το μεταλλικό φορτίο), για τα ιζήματα και το νερό αντίστοιχα: [42]

Παράρτημα 4.3: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου στα δείγματα ιζημάτων, ο συντελεστής επιβάρυνσης και ο δείκτης γεωσυσσώρευσης.

| Δείγμα | Συγκέντρωση Zn [μg/g] | Συντελεστής επιβάρυνσης | Δείκτης γεωσυσσώρευσης | Συγκεντρώσεις αναφοράς [μg/g] <sup>4</sup> |
|--------|-----------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------------------|
| 1      | 1411.8                | 44.12                   | 4.88                   | 48                                         |
| 2      | 1359.1                | 42.47                   | 4.78                   | 17.5                                       |
| 3      | 234.5                 | 7.33                    | 2.28                   | 32                                         |
| 5      | 280.6                 | 8.77                    | 2.55                   | 5                                          |
| 6      | 420.9                 | 13.15                   | 3.13                   | 46                                         |
| 7      | 1235.5                | 38.61                   | 4.68                   | 8.5                                        |

Παράρτημα 4.4: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων κασσιτέρου στα δείγματα ιζημάτων, ο συντελεστής επιβάρυνσης και ο δείκτης γεωσυσσώρευσης.

| Δείγμα | Συγκέντρωση Sn [μg/g] | Συντελεστής επιβάρυνσης | Δείκτης γεωσυσσώρευσης | Συγκεντρώσεις αναφοράς [μg/g] |
|--------|-----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 1      | 34.1                  | 6.81                    | 2.18                   | 48                            |
| 2      | 12.1                  | 2.41                    | 0.68                   | 17.5                          |
| 3      | 3.1                   | 0.62                    | -1.28                  | 32                            |
| 5      | 3.6                   | 0.71                    | -1.10                  | 5                             |
| 6      | 2.4                   | 0.48                    | -1.66                  | 46                            |
| 7      | 25.2                  | 5.03                    | 1.74                   | 8.5                           |

<sup>4</sup> Οι συγκεντρώσεις αναφοράς προέκυψαν από το μέσο όρο των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στις θεωρητικά καθαρές παράλιες της Βόρειας Ελλάδας (τουλάχιστον όσον αναφορά το μεταλλικό φορτίο), για τα ιζήματα και το νερό αντίστοιχα: [42]

Παράρτημα 4.5: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων νικελίου στα δείγματα ιζημάτων, ο συντελεστής επιβάρυνσης και ο δείκτης γεωσυσσώρευσης.

| Δείγμα | Συγκέντρωση Ni<br>[μg/g] | Συντελεστής<br>επιβάρυνσης | Δείκτης<br>γεωσυσσώρευσης | Συγκεντρώσεις<br>αναφοράς<br>[μg/g] <sup>5</sup> |
|--------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------|
| 1      | 186.6                    | 4.06                       | 1.41                      | 48                                               |
| 2      | 111.7                    | 2.43                       | 0.68                      | 17.5                                             |
| 3      | 59.5                     | 1.29                       | -0.27                     | 32                                               |
| 5      | 135.7                    | 2.95                       | 0.97                      | 5                                                |
| 6      | 111.5                    | 2.42                       | 0.69                      | 46                                               |
| 7      | 136.2                    | 2.96                       | 0.98                      | 8.5                                              |

Παράρτημα 4,6: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων χρωμίου στα δείγματα ιζημάτων, ο συντελεστής επιβάρυνσης και ο δείκτης γεωσυσσώρευσης.

| Δείγμα | Συγκέντρωση Cr<br>[μg/g] | Συντελεστής<br>επιβάρυνσης | Δείκτης<br>γεωσυσσώρευσης | Συγκεντρώσεις<br>αναφοράς<br>[μg/g] |
|--------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 1      | 299.4                    | 33.27                      | 4.47                      | 48                                  |
| 2      | 213.2                    | 23.68                      | 3.98                      | 17.5                                |
| 3      | 70.0                     | 7.77                       | 2.35                      | 32                                  |
| 5      | 62.5                     | 6.94                       | 2.21                      | 5                                   |
| 6      | 123.6                    | 13.73                      | 3.19                      | 46                                  |
| 7      | 228.3                    | 25.36                      | 4.07                      | 8.5                                 |

<sup>5</sup> Οι συγκεντρώσεις αναφοράς προέκυψαν από το μέσο όρο των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στις θεωρητικά καθαρές παράλιες της Βόρειας Ελλάδας (τουλάχιστον όσον αφορά το μεταλλικό φορτίο), για τα ιζήματα και το νερό αντίστοιχα: [42]

Παράρτημα 4.7: Μέσος όρος συγκεντρώσεων μετάλλων στα ιζήματα τον Μάιο 2010, συγκεντρώσεις αναφοράς, συντελεστής επιβάρυνσης και δείκτης γεωσυσσώρευσης.

| Μέταλλα | Διακύμανση<br>συγκεντρώσεων<br>[μg/g] | Μ.Ο.<br>[μg/g] | Συγκεντρώσεις<br>αναφοράς<br>[μg/g] <sup>2</sup> | Συντελεστής<br>επιβάρυνσης | I <sub>geo</sub> |
|---------|---------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------|----------------------------|------------------|
| Pb      | 58.9 – 296                            | 174.3          | 48                                               | 3.63                       | 1.28/2           |
| Cu      | 111.2 – 3068.3                        | 723.3          | 17.5                                             | 40.18                      | 4.74/5           |
| Zn      | 254.1 – 1683.8                        | 892.4          | 32                                               | 27.89                      | 4.22/5           |
| Sn      | 2 – 31.8                              | 12.9           | 5                                                | 1.72                       | 0.78/1           |
| Ni      | 42.8 – 151.9                          | 108.2          | 46                                               | 2.35                       | 0.65/1           |
| Cr      | 57.8 – 279.7                          | 152.7          | 8.5                                              | 16.96                      | 3.50/4           |

Παράρτημα 4.8: Μέσος όρος συγκεντρώσεων μετάλλων στα ιζήματα τον Νοέμβριο 2009, συγκεντρώσεις αναφοράς, συντελεστής επιβάρυνσης και δείκτης γεωσυσσώρευσης.

| Μέταλλα | Διακύμανση<br>συγκεντρώσεων<br>[μg/g] | Μ.Ο.<br>[μg/g] | Συγκεντρώσεις<br>αναφοράς<br>[μg/g] <sup>6</sup> | Συντελεστής<br>επιβάρυνσης | I <sub>geo</sub> |
|---------|---------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------|----------------------------|------------------|
| Pb      | 47.1 – 234.3                          | 161.4          | 48                                               | 3.36                       | 1.16/2           |
| Cu      | 161.2 – 4387.1                        | 982            | 17.5                                             | 54.56                      | 5.18/6           |
| Zn      | 214.9 – 1412.9                        | 755.1          | 32                                               | 23.60                      | 3.98/4           |
| Sn      | 2.8 – 36.3                            | 13.9           | 5                                                | 1.85                       | 0.88/1           |
| Ni      | 76.1 – 221.3                          | 138.9          | 46                                               | 3.02                       | 1.01/1           |
| Cr      | 67.1 – 319.1                          | 179.6          | 8.5                                              | 19.96                      | 3.73/3           |

<sup>6</sup> Οι συγκεντρώσεις αναφοράς προέκυψαν από το μέσο όρο των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στις θεωρητικά καθαρές παράλιες της Βόρειας Ελλάδας (τουλάχιστον όσον αναφορά το μεταλλικό φορτίο), για τα ιζήματα και το νερό αντίστοιχα: [42]

Παράρτημα 4.9: Μέσος όρος συγκεντρώσεων μετάλλων στα ιζήματα από δειγματοληψίες Μαΐου 2010 και Νοεμβρίου 2009, συγκεντρώσεις αναφοράς, συντελεστής επιβάρυνσης και δείκτης γεωσυσσώρευσης.

| Μέταλλα   | Διακύμανση<br>συγκεντρώσεων<br>[μg/g] | M.O.<br>[μg/g] | Συγκεντρώσεις<br>αναφοράς<br>[μg/g] <sup>7</sup> | Συντελεστής<br>επιβάρυνσης | I <sub>geo</sub> |
|-----------|---------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------|----------------------------|------------------|
| <b>Pb</b> | 47.1 – 296                            | 167.9          | 48                                               | 3.5                        | 1.16/2           |
| <b>Cu</b> | 101.2 – 4387.1                        | 852.7          | 17.5                                             | 47.4                       | 5.18/6           |
| <b>Zn</b> | 214.9 – 1683.8                        | 823.75         | 32                                               | 25.7                       | 3.98/4           |
| <b>Sn</b> | 2 – 36.3                              | 13.4           | 5                                                | 1.8                        | 0.88/1           |
| <b>Ni</b> | 42.8 – 221.3                          | 123.6          | 46                                               | 2.7                        | 1.01/1           |
| <b>Cr</b> | 57.8 – 319.1                          | 166,2          | 8.5                                              | 18.5                       | 3.73/3           |

<sup>7</sup> Οι συγκεντρώσεις αναφοράς προέκυψαν από το μέσο όρο των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στις θεωρητικά καθαρές παράλιες της Βόρειας Ελλάδας (τουλάχιστον όσον αναφορά το μεταλλικό φορτίο), για τα ιζήματα και το νερό αντίστοιχα: [42]

## Παράρτημα 5: Αποτελέσματα εκχυλίσεων με νερό και οξικό οξύ των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων

Παράρτημα 5.1: Αποτελέσματα του έλεγχου εκχύλισης με νερό των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο 2010 και οριακές τιμές έκπλυσης σύμφωνα με την Οδηγία 2003/33/ΕΚ , υπολογισμένες ως λόγος υγρής προς στερεά φάση L/S = 10 l/kg.

| ΜΕΤΑΛΛΟ          | ΔΕΙΓΜΑ |      |      |      |      |      | Οριακές τιμές<br>εκχύλισης <sup>3</sup> |          |
|------------------|--------|------|------|------|------|------|-----------------------------------------|----------|
|                  | 1      | 2    | 3    | 5    | 6    | 7    | Αδρανή                                  | Ακίνδυνα |
| <b>Pb [μg/g]</b> | 3.10   | 1.50 | n.d. | n.d. | 0.10 | 0.60 | 0.5                                     | 10       |
| <b>[%]</b>       | 3.49   | 0.52 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.42 |                                         |          |
| <b>Cu [μg/g]</b> | 5.12   | 1.68 | 0.6  | n.d. | 1.08 | 3.64 | 2                                       | 50       |
| <b>[%]</b>       | 0.17   | 0.54 | 0.42 | 0.00 | 0.97 | 0.69 |                                         |          |
| <b>Zn [μg/g]</b> | 1.06   | 1.09 | 0.15 | n.d. | 0.32 | 0.48 | 4                                       | 50       |
| <b>[%]</b>       | 0.08   | 0.06 | 0.06 | 0.00 | 0.07 | 0.04 |                                         |          |
| <b>Sn [μg/g]</b> | n.d.   | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | -                                       | -        |
| <b>[%]</b>       | 0      | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |                                         |          |
| <b>Ni [μg/g]</b> | 1.03   | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0.4                                     | 10       |
| <b>[%]</b>       | 0.68   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |                                         |          |
| <b>Cr [μg/g]</b> | n.d.   | n.d. | n.d. | n.d. | 0.29 | 0.33 | 0.5                                     | 10       |
| <b>[%]</b>       | 0      | 0    | 0    | 0    | 0.26 | 0.16 |                                         |          |

Παράρτημα 5.2: Αποτελέσματα του έλεγχου εκχύλισης με νερό των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων από δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο 2009 και οριακές τιμές έκλυσης σύμφωνα με την Οδηγία 2003/33/ΕΚ, υπολογισμένες ως λόγος υγρής προς στερεά φάση L/S = 10 l/kg.

| ΜΕΤΑΛΛΟ          | ΔΕΙΓΜΑ |      |                   |      |      |      | Οριακές τιμές εκχύλισης <sup>8</sup> |          |
|------------------|--------|------|-------------------|------|------|------|--------------------------------------|----------|
|                  | 1      | 2    | 3                 | 5    | 6    | 7    | Αδρανή                               | Ακίνδυνα |
| <b>Pb [μg/g]</b> | 4.30   | 0.90 | n.d. <sup>9</sup> | n.d. | 0.14 | 0.57 | 0.5                                  | 10       |
| <b>[%]</b>       | 1.88   | 0.40 | 0                 | 0    | 0.30 | 0.50 |                                      |          |
| <b>Cu [μg/g]</b> | 5.23   | 1.54 | 0.71              | n.d. | 1.21 | 3.22 | 2                                    | 50       |
| <b>[%]</b>       | 0.12   | 0.43 | 0.36              | 0    | 0.75 | 0.56 |                                      |          |
| <b>Zn [μg/g]</b> | 1.21   | 1.07 | 0.09              | n.d. | 0.41 | 0.44 | 4                                    | 50       |
| <b>[%]</b>       | 0.09   | 0.10 | 0.04              | 0    | 0.10 | 0.04 |                                      |          |
| <b>Sn [μg/g]</b> | n.d.   | n.d. | n.d.              | n.d. | n.d. | n.d. | -                                    | -        |
| <b>[%]</b>       | 0      | 0    | 0                 | 0    | 0    | 0    |                                      |          |
| <b>Ni [μg/g]</b> | 1.23   | n.d. | n.d.              | n.d. | n.d. | 0.05 | 0.4                                  | 10       |
| <b>[%]</b>       | 0.56   | 0    | 0                 | 0    | 0    | 0.04 |                                      |          |
| <b>Cr [μg/g]</b> | 0.26   | n.d. | n.d.              | n.d. | 0.33 | 0.39 | 0.5                                  | 10       |
| <b>[%]</b>       | 0.08   | 0    | 0                 | 0    | 0.25 | 0.16 |                                      |          |

<sup>8</sup> Οδηγία 2003/33/ΕΚ, L/S = 10 l/kg

<sup>9</sup> n.d. – not detected, κάτω από το όριο ανιχνεύσεις μεθόδου/ οργάνου

Παράρτημα 5.3: Αποτελέσματα του έλεγχου εκχύλισης με το οξικό οξύ των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο 2010.

| ΜΕΤΑΛΛΟ          | ΔΕΙΓΜΑ |       |      |      |      |      |
|------------------|--------|-------|------|------|------|------|
|                  | 1      | 2     | 3    | 5    | 6    | 7    |
| <b>Pb [μg/g]</b> | 75.40  | 10.00 | 6.60 | 3.60 | 1.80 | 3.60 |
| <b>[%]</b>       | 84.91  | 3.45  | 2.23 | 2.15 | 3.06 | 2.49 |
| <b>Cu [μg/g]</b> | 6.32   | 0.22  | n.d. | n.d. | n.d. | 1.76 |
| <b>[%]</b>       | 0.21   | 0.07  | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.33 |
| <b>Zn [μg/g]</b> | 3.53   | 2.89  | 0.60 | 0.53 | 1.21 | 1.55 |
| <b>[%]</b>       | 0.25   | 0.17  | 0.24 | 0.19 | 0.27 | 0.12 |
| <b>Sn [μg/g]</b> | n.d.   | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| <b>[%]</b>       | 0      | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    |
| <b>Ni [μg/g]</b> | 2.16   | 1.54  | 1.46 | 1.94 | 2.96 | 2.3  |
| <b>[%]</b>       | 1.42   | 1.59  | 3.41 | 1.61 | 2.77 | 1.76 |
| <b>Cr [μg/g]</b> | 2.02   | 1.74  | 2.06 | n.d. | 2.74 | 2.62 |
| <b>[%]</b>       | 0.72   | 0.88  | 3.53 | 0.00 | 2.41 | 1.26 |

Παράρτημα 5.4: Αποτελέσματα του έλεγχου εκχύλισης με το οξικό οξύ των δειγμάτων θαλασσίων ιζημάτων από την δειγματοληψία Νοεμβρίου 2009 που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας.

| ΜΕΤΑΛΛΟ          | ΔΕΙΓΜΑ |       |      |      |      |      |
|------------------|--------|-------|------|------|------|------|
|                  | 1      | 2     | 3    | 5    | 6    | 7    |
| <b>Pb [μg/g]</b> | 87.23  | 12.11 | 6.90 | 3.98 | 2.16 | 4.12 |
| <b>[%]</b>       | 38.08  | 5.43  | 2.94 | 3.32 | 4.59 | 3.59 |
| <b>Cu [μg/g]</b> | 8.56   | 0.18  | n.d. | n.d. | n.d. | 2.87 |
| <b>[%]</b>       | 0.20   | 0.05  | 0    | 0    | 0.00 | 0.50 |
| <b>Zn [μg/g]</b> | 3.13   | 3.19  | 0.78 | 0.49 | 0.98 | 1.87 |
| <b>[%]</b>       | 0.22   | 0.31  | 0.36 | 0.17 | 0.25 | 0.16 |
| <b>Sn [μg/g]</b> | n.d.   | n.d.  | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| <b>[%]</b>       | 0      | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    |
| <b>Ni [μg/g]</b> | 2.54   | 1.77  | 1.16 | 1.46 | 3.24 | 3.92 |
| <b>[%]</b>       | 1.15   | 1.40  | 1.52 | 0.97 | 2.79 | 2.76 |
| <b>Cr [μg/g]</b> | 1.97   | 1.94  | 2.44 | 0.04 | 2.99 | 2.86 |
| <b>[%]</b>       | 0.62   | 0.85  | 2.99 | 0.06 | 2.24 | 1.15 |

Παράρτημα 5.5: Μέσος ορός ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα, συγκεντρώσεις στα εκχυλίσματα και τα ποσοστά εκχύλισης μετάλλων σε ουδέτερο και όξινο περιβάλλον.

| Μέταλλο   | Ολική<br>συγκέντρωση | Συγκέντρωση<br>στο<br>ουδέτερο<br>εκχύλισμα | %<br>μέταλλου<br>στο<br>ουδέτερο<br>εκχύλισμα | Συγκέντρωση<br>στο όξινο<br>εκχύλισμα | %<br>μέταλλου<br>στο όξινο<br>εκχύλισμα |
|-----------|----------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
|           | Μ.Ο. [μg/g]          | Μ.Ο.<br>[μg/g]                              | Μ.Ο.<br>[%]                                   | Μ.Ο.<br>[μg/g]                        | Μ.Ο.<br>[%]                             |
| <b>Pb</b> | 167.86               | 0.93                                        | 0.56                                          | 18.13                                 | 10.84                                   |
| <b>Cu</b> | 852.63               | 2.00                                        | 0.24                                          | 1.66                                  | 0.19                                    |
| <b>Zn</b> | 823.72               | 0.53                                        | 0.06                                          | 1.73                                  | 0.21                                    |
| <b>Ni</b> | 123.52               | 0.19                                        | 0.16                                          | 2.20                                  | 1.80                                    |
| <b>Cr</b> | 166.13               | 0.13                                        | 0.08                                          | 1.95                                  | 1.18                                    |

Παράρτημα 6: Χημικές μορφές των μετάλλων στα ιζήματα στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2010 και από την δειγματοληψία που πραγματοποίησε το εργαστήριο περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας τον Νοέμβριο του 2009 στον Κόλπο της Ελευσίνας

Παράρτημα 6.1: Μορφές χαλκού στα ιζήματα

| Δείγμα | ΜΟΡΦΕΣ ΧΑΛΚΟΥ         | Νοέμβριος 2009 |       | Μάιος 2010 |       |
|--------|-----------------------|----------------|-------|------------|-------|
|        |                       | mg/kg          | %     | mg/kg      | %     |
| 1      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 14.92          | 0.34  | 1.16       | 0.04  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 4.83           | 0.11  | 1.4        | 0.05  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 2.19           | 0.05  | 0.9        | 0.03  |
|        | Οργανική μορφή        | 486.97         | 11.1  | 90.6       | 2.95  |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 3878.2         | 88.4  | 2974.1     | 96.93 |
| 2      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 1.18           | 0.33  | 1.32       | 0.43  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 3.28           | 0.92  | 2.73       | 0.88  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 4.81           | 1.35  | 0.6        | 0.19  |
|        | Οργανική μορφή        | 111.82         | 31.4  | 80.9       | 25.09 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 235.03         | 66    | 225.15     | 72.42 |
| 3      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 1.09           | 0.55  | 1.19       | 0.84  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 2.18           | 1.1   | 3.87       | 2.74  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 12.92          | 6.51  | 6.88       | 4.87  |
|        | Οργανική μορφή        | 76.98          | 38.8  | 47.46      | 33.61 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 105.23         | 53.04 | 81.8       | 57.9  |
| 5      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.19           | 0.09  | 0.75       | 0.41  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 5.47           | 2.58  | 3.90       | 2.15  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 0.04           | 0.02  | 0          | 0     |
|        | Οργανική μορφή        | 49.92          | 23.56 | 28.28      | 15.58 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 156.28         | 73.75 | 148.57     | 81.86 |
| 6      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 1.52           | 0.94  | 0.6        | 0.54  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 5.59           | 3.47  | 3.30       | 2.97  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 12.72          | 7.89  | 22.6       | 20.32 |
|        | Οργανική μορφή        | 62.77          | 38.94 | 37.82      | 34.01 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 78.60          | 48.76 | 46.88      | 42.15 |
| 7      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 1.96           | 0.34  | 0.86       | 0.16  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 24.82          | 4.3   | 19.51      | 3.7   |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 29.56          | 5.12  | 21.66      | 4.11  |
|        | Οργανική μορφή        | 107.78         | 18.67 | 89.4       | 16.96 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 413.17         | 71.57 | 395.77     | 75.07 |

Παράρτημα 6.2: Μορφές νικελίου στα ιζήματα

| Δείγμα | ΜΟΡΦΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ       | Νοέμβριος 2009 |       | Μάιος 2010 |       |
|--------|-----------------------|----------------|-------|------------|-------|
|        |                       | mg/kg          | %     | mg/kg      | %     |
| 1      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 8.81           | 3.98  | 2.58       | 1.70  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 7.10           | 3.21  | 2.51       | 1.65  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 125.48         | 56.70 | 100.1      | 68.90 |
|        | Οργανική μορφή        | 52.38          | 23.67 | 46.32      | 30.49 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 27.53          | 12.44 | 0.39       | 0.26  |
| 2      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 4.39           | 3.47  | 2.39       | 2.47  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 8.96           | 7.08  | 5.97       | 6.16  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 23.48          | 18.56 | 19.64      | 20.27 |
|        | Οργανική μορφή        | 71.64          | 56.63 | 38.44      | 39.67 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 10.85          | 14.26 | 30.46      | 31.43 |
| 3      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 2.12           | 2.78  | 1.55       | 3.62  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 4.31           | 5.67  | 1.78       | 4.16  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 34.49          | 45.32 | 14.18      | 33.13 |
|        | Οργανική μορφή        | 8.23           | 10.81 | 3.438      | 8.03  |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 26.95          | 35.42 | 21.85      | 51.06 |
| 5      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 2.01           | 1.33  | 1.74       | 1.45  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 4.52           | 2.99  | 5.01       | 4.17  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 53.27          | 35.23 | 38.3       | 31.86 |
|        | Οργανική μορφή        | 48.57          | 32.12 | 42.82      | 35.62 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 42.83          | 28.33 | 32.33      | 26.90 |
| 6      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 2.72           | 2.34  | 2.05       | 1.92  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 1.05           | 0.90  | 1.92       | 1.80  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 54.20          | 46.64 | 55.72      | 52.17 |
|        | Οργανική μορφή        | 43.39          | 37.34 | 44.18      | 41.37 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 14.85          | 12.78 | 2.93       | 2.74  |
| 7      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 2.06           | 1.45  | 2.25       | 1.73  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 6.70           | 4.72  | 4.04       | 3.1   |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 57.24          | 40.34 | 59.32      | 45.49 |
|        | Οργανική μορφή        | 41.02          | 28.91 | 42.48      | 32.58 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 34.88          | 24.58 | 22.3       | 17.11 |

Παράρτημα 6.3: Μορφές μολύβδου στα ιζήματα

| Δείγμα | ΜΟΡΦΕΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ       | Νοέμβριος 2009 |       | Μάιος 2010 |       |
|--------|-----------------------|----------------|-------|------------|-------|
|        |                       | mg/kg          | %     | mg/kg      | %     |
| 1      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.46           | 0.20  | n.d.       | 0     |
|        | Ανθρακική μορφή       | 0.00           | 0.00  | n.d.       | 0     |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 186.05         | 81.21 | 83.2       | 93.69 |
|        | Οργανική μορφή        | 2.06           | 0.90  | 0.6        | 0.68  |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 40.53          | 17.69 | 5.0        | 5.63  |
| 2      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 3.37           | 1.51  | 2.4        | 0.83  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 14.37          | 6.44  | 19.92      | 6.87  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 159.34         | 71.42 | 220        | 75.86 |
|        | Οργανική μορφή        | 0.45           | 0.20  | n.d.       | 0     |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 45.67          | 20.47 | 47.68      | 16.44 |
| 3      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.70           | 0.30  | n.d.       | 0     |
|        | Ανθρακική μορφή       | 9.35           | 3.99  | 15.10      | 5.1   |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 75.26          | 32.12 | 50.4       | 17.03 |
|        | Οργανική μορφή        | 1.17           | 0.50  | n.d.       | 0     |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 147.82         | 63.09 | 130.5      | 77.87 |
| 5      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 1.47           | 1.23  | n.d.       | 0     |
|        | Ανθρακική μορφή       | 5.49           | 4.58  | 8.22       | 4.9   |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 14.75          | 12.31 | 2.4        | 1.43  |
|        | Οργανική μορφή        | 0.41           | 0.34  | n.d.       | 0     |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 97.68          | 81.54 | 157.18     | 93.67 |
| 6      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.86           | 1.82  | 0.48       | 0.81  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 2.93           | 6.22  | 3.08       | 5.23  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 32.71          | 69.44 | 41.4       | 70.29 |
|        | Οργανική μορφή        | 0.72           | 1.52  | n.d.       | 0     |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 9.89           | 21.00 | 13.94      | 23.67 |
| 7      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.77           | 0.67  | n.d.       | 0     |
|        | Ανθρακική μορφή       | 7.39           | 6.43  | 7.53       | 5.21  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 70.47          | 61.33 | 84.6       | 58.55 |
|        | Οργανική μορφή        | 1.41           | 1.23  | n.d.       | 0     |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 34.86          | 30.34 | 52.37      | 36.24 |

Παράρτημα 6.4: Μορφές ψευδαργύρου στα ιζήματα

| Δείγμα | ΜΟΡΦΕΣ<br>ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ | Νοέμβριος<br>2009 |       | Μάιος 2010 |       |
|--------|-----------------------|-------------------|-------|------------|-------|
|        |                       | mg/kg             | %     | mg/kg      | %     |
| 1      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 17.66             | 1.25  | 1.47       | 0.10  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 13.00             | 0.92  | 0.05       | 0.004 |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 57.93             | 4.10  | 39.29      | 2.79  |
|        | Οργανική μορφή        | 45.50             | 3.22  | 36.90      | 2.61  |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 1278.8            | 90.51 | 1332.9     | 94.49 |
| 2      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 13.03             | 1.26  | 6.0        | 0.36  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 18.21             | 1.76  | 15.62      | 0.93  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 59.58             | 5.76  | 39.45      | 2.34  |
|        | Οργανική μορφή        | 70.03             | 6.77  | 35.86      | 2.13  |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 873.55            | 84.45 | 1586.9     | 94.24 |
| 3      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 1.98              | 0.92  | 0.16       | 0.06  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 65.20             | 30.34 | 98.08      | 38.6  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 63.95             | 29.76 | 38.11      | 15.00 |
|        | Οργανική μορφή        | 24.15             | 11.24 | 23.75      | 9.35  |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 59.61             | 27.74 | 94.00      | 36.99 |
| 5      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 1.61              | 0.56  | 0.19       | 0.07  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 89.26             | 30.96 | 202.5      | 74.22 |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 114.69            | 39.78 | 30.86      | 11.31 |
|        | Οργανική μορφή        | 23.41             | 8.12  | 16.54      | 6.06  |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 59.33             | 20.58 | 22.76      | 8.34  |
| 6      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 1.83              | 0.46  | 0.58       | 0.13  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 148.95            | 37.34 | 180.2      | 40.7  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 36.34             | 9.11  | 38.90      | 8.79  |
|        | Οργανική μορφή        | 53.61             | 13.44 | 26.78      | 6.05  |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 158.20            | 39.66 | 196.34     | 44.34 |
| 7      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 6.26              | 0.53  | 2.83       | 0.22  |
|        | Ανθρακική μορφή       | 372.64            | 31.55 | 474.68     | 36.8  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 59.41             | 5.03  | 39.54      | 3.07  |
|        | Οργανική μορφή        | 181.06            | 15.33 | 36.16      | 2.87  |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 561.73            | 47.56 | 736.68     | 57.11 |

Παράρτημα 6.5: Μορφές χρωμίου στα ιζήματα

| Δείγμα | ΜΟΡΦΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ        | Νοέμβριος 2009 |       | Μάιος 2010 |       |
|--------|-----------------------|----------------|-------|------------|-------|
|        |                       | mg/kg          | %     | mg/kg      | %     |
| 1      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.38           | 0.12  | n.d.       | 0     |
|        | Ανθρακική μορφή       | 1.72           | 0.54  | 0.89       | 0.32  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 173.37         | 54.33 | 136.78     | 48.9  |
|        | Οργανική μορφή        | 52.14          | 16.34 | 50.46      | 18.04 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 91.29          | 28.61 | 91.5       | 32.74 |
| 2      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.46           | 0.20  | n.d.       | 0     |
|        | Ανθρακική μορφή       | 1.37           | 0.60  | n.d.       | 0     |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 78.91          | 34.55 | 58.8       | 21.02 |
|        | Οργανική μορφή        | 42.87          | 18.77 | 37.94      | 13.56 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 104.79         | 45.88 | 182.96     | 65.41 |
| 3      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.16           | 0.20  | n.d.       | 0     |
|        | Ανθρακική μορφή       | 1.87           | 2.30  | 0.99       | 1.7   |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 27.08          | 33.23 | 11.34      | 19.42 |
|        | Οργανική μορφή        | 35.22          | 43.22 | 34.46      | 59.01 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 17.17          | 21.07 | 11.61      | 19.88 |
| 5      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.13           | 0.20  | n.d.       | 0     |
|        | Ανθρακική μορφή       | 0.62           | 0.93  | 0.47       | 0.81  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 0.37           | 0.55  | n.d.       | 0     |
|        | Οργανική μορφή        | 29.22          | 43.55 | 36.88      | 63.81 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 36.75          | 54.77 | 20.45      | 35.38 |
| 6      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.00           | 0.00  | n.d.       | 0     |
|        | Ανθρακική μορφή       | 2.80           | 2.10  | 1.25       | 1.1   |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 46.68          | 34.99 | 35.94      | 31.61 |
|        | Οργανική μορφή        | 53.80          | 40.33 | 45.26      | 39.81 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 30.12          | 22.58 | 31.25      | 27.48 |
| 7      | Ιοντοεναλλάξιμη       | 0.99           | 0.40  | n.d.       | 0     |
|        | Ανθρακική μορφή       | 3.85           | 1.55  | 2.40       | 1.15  |
|        | Οξείδια του Fe και Mg | 166.18         | 66.98 | 122.9      | 58.97 |
|        | Οργανική μορφή        | 45.23          | 18.23 | 49.74      | 23.87 |
|        | Υπολειμματική μορφή   | 31.86          | 12.84 | 33.36      | 16.00 |

### **Βιβλιογραφία**

1. Αθανάσιος Θεοδώρου, Ωκεανογραφία - Εισαγωγή στο Θαλάσσιο Περιβάλλον, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα, 2004
2. Σακελλαρίδη Π.Ο., Λοϊζίδου Μ., Χαραλάμπους Α., Μαλλιού Ε., Μελέτη της ρύπανσης στην περιοχή εκβολής του κεντρικού αποχετευτικού αγωγού, Ακαδημία Αθηνών, 1992.
3. Κ.Κ Φυτιανού-Β.Φ Σαμανίδου, Η ρύπανση των θαλασσών, University Studio Press,Θεσσαλονίκη, 1988
4. Κώστα Φυτιανού, Η ρύπανση των θαλασσών, University Studio Press , Β' Έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1996
5. Θ.Κουϊμτζής, Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ. Φυτιανός, Δ. Βουτσά, Έλεγχος ρύπανσης περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, 2004
6. Merck Photometry-Manual Nova 60 gr
7. <http://www.ysi.com/media/pdfs/626279-YSI-ProODO-User-Manual-RevC.pdf>
8. <http://www.ysi.com/media/pdfs/YSI-ProODO-W3-04-0510-ss-web.pdf>
9. Λεωνίδας Αρβανίτης, Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς, Διατριβή ειδίκευσης, Πάτρα, 2006
- 10.[http://us.mt.com/global/en/home/supportive\\_content/product\\_documentation/operating\\_instructions/Operating\\_Instruction\\_MPC227.rxHgAwXLlLnPBMDSzq--MediaFileComponent.html/Operating\\_Instruction\\_mpc227.pdf](http://us.mt.com/global/en/home/supportive_content/product_documentation/operating_instructions/Operating_Instruction_MPC227.rxHgAwXLlLnPBMDSzq--MediaFileComponent.html/Operating_Instruction_mpc227.pdf)
11. [www.elefsina.gr](http://www.elefsina.gr)
12. <http://www.thrasiopedio.gr/>
13. [www.epa.gov/ost/criteria/wqctable](http://www.epa.gov/ost/criteria/wqctable), United States Environmental Protection Agency (EPA), National Recommended Water Quality Criteria

14. M.Pantazidou , S.Kapniaris, A.Katsiri , A.Christidis , Pollutant trends and hazard ranking in Elefsis Bay, Greece – [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
15. Circular on target values and intervention values for soil remediation as published in the Netherlands Government Gaette of the 24<sup>th</sup> February 2000, no.39.
- Translated circular-[http://www.clarrc.ed.ac.uk/index.php?option=com\\_docman&task=down&bid=21](http://www.clarrc.ed.ac.uk/index.php?option=com_docman&task=down&bid=21)
16. Ε.Χ.Λ. Χαραλαμπίδης, Γεωχημικές μελέτες στα λιμάνια του Πειραιά, του Λαυρίου και της Ραφήνας και στον κόλπο της Ελευσίνας, Διδακτορική Διατριβή, Πειραιάς, 2005.
17. Μαργαριτίνη Χρυσούλα, Εκτίμηση μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων για τον προσδιορισμό της χημικής μορφής των μετάλλων σε εδάφη και μεταλλευτικά απορρίματα, Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Ηλιάνα Χαλικιά, Διπλωματική εργασία, Αθήνα, 2001
18. Geochim. Cosomchim, E. Tipping, The absorption of aquatic humic substances by iron oxides, Acta 45 (1981) 191-200. A.P. Davis, P. De Cumou, L.E. Eary, Discriminating between sources of arsenic in the sediments of tidal waterway Tacoma, Washington Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 1985-1991.
19. G P. Bickford, The effects of sewage organic matter on biochemical processes within Mid-shelf sediments offshore, Sydney, Australlia, Mar. Poll. Bull. 33 (1996) 168-181
20. P.G.C. Campbell, A.G. Lewis, P.M. Chapman, A.A. Crowder, W.K. Flether, B. Imber, S.N. Luoma, P.M. Stokes, M. Winfrey, Biologically Available Metals in Sediments National Research Council of Canada, Publ., No NRCC 27694, Ottawa, 1988.
- M.R. Burgess, K.J. Scott, The significance of in-place contaminated marine sediments on the water column: processes and effects, Chap. 7, in : Sediment Toxicity Assessement, G.A. Burton (Ed), Lewis Publishers Inc, Michigan, 1992.
21. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> Ed., 1998, Method 5520 B.
22. Μιχαήλ Σκούλλος, Παναγιώτης Σίσκος, Χημεία Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Συμμετρία, δεύτερη έκδοση, Αθήνα, 2010
23. Agilent 7700x ICP-MS manual
24. US Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> Ed., 1998, Method 5520E
25. K.H. Tan, Soil sampling, preparation and analysis, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
26. Varian AA240FS manual
27. A.F. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry* 51 (1979) 844-850.

28. Amanda Jo Zimmerman and David C. Weindorf, Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by sequential Extraction: A review of Procedures, Review Article 2010
29. R. Baudo, J. Giesy, H. Muntau, "Sediments: Chemistry and toxicity of in-place pollutants", Lewis Publishers Inc., USA, 1990.
- G. Muller, Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins Veränderungen seit (1971): Umschau. 79, pp. 778-789.
- 30.. Υδατικό περιβάλλον, Αικατερίνη Χαραλάμπους, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Αθήνα, 2006
31. Π.Σ. Αλεξανδροπούλου: Γεωχημεία Παράκτιων Ιζημάτων, περιοχές Ιθάκης-Κεφαλληνίας-Αστακού, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Παν/μιο Πατρών, 1991.
32. F. Voutsinou-Taliadouri, Th.E. Balopoulos: Geochemical and Physical Oceanographic Aspects of the Amvrakikos Gulf (Ionian Sea, Greece), *Toxicological and Environmental Chemistry* 31-32 (1991) 177-185.
33. N. Κονισπολιάτης, J. McArthur: Γεωχημική Μελέτη των Ιζημάτων των Εκβολών του Ποταμού Ασωπού της Βοιωτίας. *Πρακτικά 4ου Πανελληνίου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Ρόδος*, (1993) 264-267.
34. P.S. Varnavas, G. Ferentinos: Heavy Metal Distribution in the Surface Sediments of Patraikos Bay, Greece. *Vies Journees 'Etude. Pollutions, Cannes, C.I.E.S.M.* (1982) 405-409.
35. M.O. Angelidis, M. Aloupi: Geochemical Study of Coastal Sediments Influenced by River-Transported Pollution: Southern Evoikos Gulf, Greece, *Marine Pollution Bulletin* 40 (2000) 77-82.
36. G. Papatheodorou, E. Lyberis, G. Ferentinos: Use of Factor Analysis to Study the Distribution of Metalliferous Bauxitic Tailings in the Seabed of the Gulf of Corinth Greece, *Natural Resources Research* 8 (1999) 277- 286.
37. Α. Γκαραγκούνη: Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων και φυσικών ραδιενεργών νουκλιδίων στα ιζήματα του στενού Ψυττάλειας-Κερατσινίου, Σαρωνικός Κόλπος, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Βιολογίας, Παν/μιο Πατρών, 2005.
38. R. Chester, G.F. Voutsinou: The Initial Assessment of Trace Metal Pollution in Coastal Sediments, *Marine Pollution Bulletin* 12 (1981) 84-91.
39. G. Papakostidis, P.A. Grimanis, D. Zafiroopoulos: Heavy Metals in Sediments from the Athens Sewage Outfall Area, *Marine Pollution Bulletin* 6 (1975) 136-139.

40. P.A. Grimanis, M. Vassilaki-Grimani, B.G. Griggs: Pollution Studies of Trace Elements in Sediments from the Upper Saronikos Gulf, Greece, *Journal of Radioanalytical Chemistry* 37 (1977) 761-773.
41. F. Voutsinou-Taliadouri: Metal Pollution in the Saronikos Gulf, *Marine Pollution Bulletin* 5(1981)163-168
42. K. Kokovides, M. Loizidou, K.J. Haralambous, T. Moropoulou, Environmental study of the marinas – Part I. A study on the pollution in the Marinas area, *Environmental Technology* 13 (1992) 239-244.
43. <http://europa.eu>
44. Total Organic Analyzer TOC-V Shimadzu manual
45. Sawyer, McCarty, Parkin, Chemistry for Environmental Engineering and Science, McGraw – Hill, Fifth edition 2003
46. Maria Csuros – Csaba Csurow, Environmental Sampling and Analysis for Metals, Lewis publishers 2002
47. Αθανασάκη Καλομοίρα, Μελέτη της τοξικής συμπεριφοράς του diuron και του μεταβολίτη του 3,4-dichloroaniline στους φυτοπλαγκτικούς οργανισμούς *Dunaliella tertiolecta* και *Navicula forcipata*, Υπεύθυνος καθηγητής: Θεμιστοκλής Δ.Λέκκας, Πτυχιακή εργασία, 2004
48. D.L. Tomlinson, J.G. Wilson, C.R. Harris, D.W. Jeffrey, Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuarines and the formation of a pollution index. *Helgol Meeresunters* 33 (1980) 566-575
49. [http://www.skafte.se/products/mettler/product\\_mpc227.htm](http://www.skafte.se/products/mettler/product_mpc227.htm)
50. Νικόλας Μ.Δασκαλάκης, Προσδιορισμός των μεταλλικών μορφών και απομάκρυνση των μετάλλων από την ιλύ του πιλοτικού συστήματος βιοαντιδραστήρα μεμβράνης, Διπλωματική εργασία, Επιβλέπουσα καθηγήτρια : Αικατερίνη Χαραλάμπους, Αθήνα 2009
51. H. Howa, D.Arbouille, D. Span, J.P. Vemmet, Three surveys of heavy metals contamination in lake Geneva, Heavy metals in environment, 1989
52. Μ. Λοϊζίδου, Μελέτη ποιότητας των θαλάσσιων υδάτων στην περιοχή των εγκαταστάσεων των ΕΛΠΕ-BEE, Αθήνα 2008