



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

“ΧΗΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ
ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ
ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΒΑΣΕΙ ΔΕΙΚΤΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ”



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΒΑΣΙΛΑΚΗ ΓΕΩΡΓΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
Δρ. ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
Δρ. ΒΕΝΙΕΡΗ ΔΑΝΑΗ
Δρ. ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΧΑΝΙΑ 2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της ρύπανσης των θαλάσσιων ιζημάτων στην περιοχή της Ελευσίνας, η οποία περιβάλλεται από πληθώρα βιομηχανικών εγκαταστάσεων.

Στην αρχή γίνεται μια εισαγωγή για τα βαρέα μέταλλα και το ρόλο τους στα θαλάσσια ιζήματα. Ακολουθεί μία βιβλιογραφική ανασκόπηση που σχετίζεται με την παρουσία των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς και κάποια γενικά στοιχεία για την περιοχή της Ελευσίνας.

Στη συνέχεια περιγράφονται οι εργασίες πεδίου που πραγματοποιήθηκαν στην υπό εξέταση περιοχή και γίνεται εκτενής αναφορά στη μεθοδολογία των χημικών αναλύσεων που εφαρμόστηκαν. Στα δείγματα των ιζημάτων που συλλέχθηκαν προσδιορίστηκαν το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η κατιοεναλλακτική ικανότητα (CEC), το σημείο μηδενικού φορτίου (Zero point of Charge, ZPC), η υγρασία, το ειδικό βάρος και το οργανικό περιεχόμενο. Επίσης στα ιζήματα έγιναν κοκκομετρικές αναλύσεις ώστε να προσδιοριστεί η ορυκτολογική σύστασή τους. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων, ώστε να καθοριστούν οι χημικές μορφές των μετάλλων στα ιζήματα και να προσδιοριστεί η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων σε αυτά.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων σε συνδυασμό με τον υπολογισμό του δείκτη γεωαπορρόφησης (I_{geo}) και των δεικτών ERM/ERL, TEL/PEL έδειξαν την αρκετά σημαντική επιβάρυνση στην περιοχή της Ελευσίνας σε βαρέα μέταλλα και οργανικούς ρύπους.

Λέξεις κλειδιά: Κόλπος Ελευσίνας, θαλάσσια ιζήματα, βαρέα μέταλλα, διαδοχική εκχύλιση, κινητικότητα μετάλλων

Abstract

The purpose of this thesis is to study the pollution of sea sediments in the area of Eleusis, which is surrounded by a variety of industrial facilities.

At the beginning of the thesis there is an introduction of heavy metals and their role in marine sediments. A bibliographical review follows, which is relevant to the presence of heavy metals in the marine environment as well as some data about the examination area.

Then, follows a description of the field works that were applied on the examination area and a detailed report of the methodology that used for chemical analysis. In the samples of marine sediments, the parameters determined were pH, redox, cation-exchange capacity (CEC), zero point of charge (ZPC), humidity, organic matter, specific weight and electrical conductivity. In addition in the samples applied grain size distribution in order to determine their mineralogical composition. 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.

The results and the determination of the geoaccumulation index (I_{geo}) and SQG's showed the enormous encumberment of Eleusis bay by heavy metals.

Key words: Eleusis Bay, marine sediments, heavy metals, sequential extraction procedure, metals mobility

ΠΡΟΛΟΓΟΣ- ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στα πλαίσια των προπτυχιακών σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος μου ανατέθηκε από τον καθηγητή κ. Γιδάρικο Ευάγγελο, η εκπόνηση πτυχιακής εργασίας με θέμα: “Χημικός και ορυκτολογικός χαρακτηρισμός θαλάσσιων ιζημάτων της περιοχής Ελευσίνας και εκτίμηση του επιπέδου ρύπανσης βάση δεικτών ποιότητας”, το εκπαιδευτικό έτος 2011-2012.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω την απέραντη ευγνωμοσύνη και ευχαριστία μου πρωταρχικά στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γιδάρικο Ευάγγελο, για την εμπιστοσύνη που έδειξε προς το πρόσωπό μου με την ανάθεση μιας τέτοιας εργασίας, καθώς και για την υποστήριξη και καθοδήγηση που μου παρείχε καθ’ όλη τη διάρκεια της βιβλιογραφικής έρευνας και των πειραμάτων στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων.

Ιδιαίτερη ευχαριστία θα ήθελα να εκφράσω και στον διδακτορικό φοιτητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Ι. Χαχλαδάκη, που χωρίς την ουσιαστική και ανιδιοτελή βοήθειά του, θα ήταν αδύνατη η διεκπεραίωση των πειραμάτων.

Θεωρώ χρέος μου επίσης να ευχαριστήσω τους λέκτορες του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ.κ. Δ. Πεντάρη και Μ. Στειακάκη για τη βοήθειά τους στη διεξαγωγή των εργαστηριακών μετρήσεων, καθώς και τους Δ. Βαβαδάκη και Α. Στρατάκη για την πολύτιμη βοήθειά τους στον προσδιορισμό της κοκκομετρίας των ιζημάτων και του XRD, αντίστοιχα.

Στο τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την οικογένειά μου για τη δυνατότητα που μου προσέφεραν να σπουδάσω την επιστήμη της επιλογής μου, ακόμα και αν έτσι ήμουν μακριά τους, καθώς και τους φίλους μου για όλες τις υπέροχες στιγμές που περάσαμε μαζί και ιδιαίτερα τη συνάδελφο Ε. Σμαραγδάκη για τη συμπαράσταση και υπομονή της καθ’ όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
1.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	12
1.1.1 Βιοχημικός ρόλος των βαρέων μετάλλων	12
1.1.2 Τοξικότητα.....	13
1.1.3 Στοιχεία βαρέων μετάλλων	14
1.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	21
1.2.1 Πηγές βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον	21
1.2.2 Κατανομή των βαρέων μετάλλων στη θάλασσα	22
1.2.3 Θαλάσσια ιζήματα.....	24
1.2.4 Μορφές βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα.....	25
1.2.5 Διαδοχικές εκχυλίσσεις.....	29
1.3 ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ	30
1.3.1 Σύντομο ιστορικό	30
1.3.2 Πηγές ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή της Ελευσίνας.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	35
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	35
2.2. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ	37
2.3. ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ- ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΙΖΗΜΑΤΟΣ	38
2.3.1. Δειγματοληψία- Προετοιμασία.....	39
2.3.2. pH- Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)	41
2.3.3. Υγρασία.....	41
2.3.4. Οργανικό περιεχόμενο	42
2.3.5. Ειδικό βάρος	43
2.3.6. Κατιονεναλλακτική ικανότητα (CEC)	44
2.3.7. Σημείο μηδενικού φορτίου (ZPC)	47
2.3.8. Χώνευση και προσδιορισμός Βαρέων μετάλλων	48
2.4. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ	49
2.4.1. Υπολογισμός ορυκτολογικών συστατικών ιζήματος (XRD)	49
2.4.2. Υπολογισμός ποσοστών άμμου, ιλύος, αργίλου και πηλού	51

2.5. ΔΙΑΔΟΧΙΚΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ ΚΑΤΑ TESSIER.....	52
2.6. ΔΕΙΚΤΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ.....	54
2.6.1. Δείκτης γεωαπορρόφησης (Geoaccumulation Index)	54
2.6.2. Δείκτες ποιότητας ιζημάτων - Μεταλλικοί και οργανικοί ρίποι στα ιζήματα	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	58
3.1. Χημικά χαρακτηριστικά- παράμετροι ιζήματος.....	58
3.1.1. Εισαγωγή	58
3.1.2. pH	58
3.1.3. Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)	59
3.1.4. Υγρασία.....	60
3.1.5. Ειδικό βάρος	61
3.1.6. Οργανικό περιεχόμενο	62
3.1.7. Κατιονεναλλακτική ικανότητα (CEC)	63
3.1.8. Σημείο μηδενικού φορτίου (PZC)	64
3.1.9. Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων.....	65
3.2. Ορυκτολογική σύσταση και κατηγοριοποίηση ιζήματος.....	68
3.2.1. Υπολογισμός ορυκτολογικών συστατικών ιζήματος (XRD)	68
3.2.2. Υπολογισμός ποσοστών άμμου, ιλύος, αργίλου και χαλικιού.....	70
3.3. Διαδοχικές εκχυλίσσεις κατά Tessier	72
3.4. Δείκτης γεωαπορρόφησης I_{geo}	80
3.5. Δείκτες ποιότητας ιζημάτων.....	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	86
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.....	90
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2.....	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3.....	96
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Οينوπνευματοποιεία Κρόνος (1922)	32
Εικόνα 2: Βιομηχανίες στην Ελευσίνα [Πηγή: www.greekscapes.gr/]	33
Εικόνα 3: Σαρωνικός: Μορφολογία & βαθυμετρία	38
Εικόνα 4: Σημεία Δειγματοληψίας από εικόνα δορυφόρου	39
Εικόνα 5: Δειγματολήπτης Peterson grab	40
Εικόνα 6: Συλλογή ιζήματος σε πλαστικούς σωλήνες, στον κόλπο της Ελευσίνας ..	40
Εικόνα 7: pH-meter τύπου Crison pH 25	41
Εικόνα 8: Λήκυθος	43
Εικόνα 9: Συσκευή ατομικής απορρόφησης	46
Εικόνα 10: Σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτινών τύπου D-500 της εταιρείας Siemens	49

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Τιμές pH	59
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα τιμών δυναμικού οξειδοαναγωγής	60
Διάγραμμα 3: Ποσοστά υγρασίας ιζημάτων	61
Διάγραμμα 4: Ειδικό βάρος ιζημάτων	62
Διάγραμμα 5: Οργανικό περιεχόμενο ιζημάτων	63
Διάγραμμα 6: Κατιονεναλλακτική ικανότητα ιζημάτων	64
Διάγραμμα 7: Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου	65
Διάγραμμα 8: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο ίζημα E1	66
Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο ίζημα E2	66
Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο ίζημα E3	67
Διάγραμμα 11: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο ίζημα E4	67
Διάγραμμα 12 : Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα ιζήματα	68
Διάγραμμα 13: XRD ιζήματος E1	69
Διάγραμμα 14: Κοκκομετρία ιζήματος E1	71
Διάγραμμα 15: Ποσοστά μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές στο ίζημα E1	74
Διάγραμμα 16: Ποσοστά μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές στο ίζημα E2	77
Διάγραμμα 17: Ποσοστά μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές στο ίζημα E3	78
Διάγραμμα 18: Ποσοστά μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές στο ίζημα E4	79
Διάγραμμα 19: Δείκτες ποιότητας ιζημάτων ERL/ERM για βαρέα μέταλλα	81
Διάγραμμα 20: Δείκτες ποιότητας ιζημάτων TEL/PEL για βαρέα μέταλλα	83
Διάγραμμα 21: : Δείκτες ποιότητας ιζημάτων ERL/ERM για οργανικούς ρύπους	84
Διάγραμμα 22: Δείκτες ποιότητας ιζημάτων TEL/PEL για οργανικούς ρύπους	85

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Κατάσταση μόλυνσης με βάση τον δείκτη I_{geo}	55
Πίνακας 2: Προδιαγραφές Ποιότητας Ιζημάτων (mg/kg ξηρού βάρους).....	57
Πίνακας 3: Όρια δεικτών ERL / ERM για οργανικές ουσίες.....	57
Πίνακας 4: Τιμές pH.....	58
Πίνακας 5: Τιμές δυναμικού οξειδωαναγωγής	59
Πίνακας 6: Υπολογισμός υγρασίας ιζημάτων	60
Πίνακας 7: Τιμές ειδικού βάρους ιζημάτων	61
Πίνακας 8: Προσδιορισμός οργανικού περιεχομένου ιζημάτων	62
Πίνακας 9: Τιμές κατιονεναλλακτικής ικανότητας ιζημάτων	63
Πίνακας 10: Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου- Αρχικές και τελικές τιμές pH.....	64
Πίνακας 11: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα δείγματα	66
Πίνακας 12: Ορυκτολογική σύσταση εδάφους	69
Πίνακας 13: Διερχόμενο ποσοστό κόκκων ιζήματος E1	70
Πίνακας 14: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα E1	73
Πίνακας 15: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα E2	76
Πίνακας 16: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα E3	77
Πίνακας 17: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα E4	78
Πίνακας 18: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών δείκτη I_{geo} στα ιζήματα	80
Πίνακας 19: Κατάταξη ιζημάτων με βάση τον Δείκτη Γεωαπορρόφησης (I_{geo}).....	80
Πίνακας 20: Threshold effect sediment quality guidelines for metals (mg/kg)	90
Πίνακας 21: Midrange effect sediment quality guidelines for metals (ng/kg)	91
Πίνακας 22: Extreme effect sediment quality guidelines for metals (mg/kg)	91
Πίνακας 23: Threshold effect sediment quality guidelines for organics (ng/kg)	92
Πίνακας 24: Median effect sediment quality guidelines for organics (ng/kg).....	93
Πίνακας 25: Extreme effect sediment quality guidelines for organics (ng/kg)	94
Πίνακας 26: Συγκέντρωση PAH's στα ιζήματα.....	95
Πίνακας 27: Σύγκριση των τιμών των συγκεντρώσεων κατά τις τρεις φάσεις δειγματοληψιών με τα όρια (κριτήρια) ασφαλείας που θέτει η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US EPA, 2009). ^[57]	96
Πίνακας 28: Συγκεντρώσεις Hg, Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Fe, Mn σε βενθικά ιζήματα από περιοχές του Αιγαίου Πελάγους (σε mg/kg ξηρού βάρους).	97
Πίνακας 29: Συγκεντρώσεις Hg, Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Fe, Mn στη θαλάσσια στήλη διαφόρων περιοχών (μg/l).	98

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση των θαλασσών είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα που επηρεάζεται όμως από τοπικές και χρονικές δράσεις. Η ανθρωπότητα από την αρχή της ύπαρξής της χρησιμοποίησε τα θαλάσσια συστήματα για την διατήρηση και ανάπτυξη των κοινωνιών της. Εμπορικοί και τουριστικοί δρόμοι ανοίχτηκαν, λαοί και πολιτισμοί ήρθαν σε επαφή και εμπορική συναλλαγή, τροφή και πρώτες ύλες εξήχθησαν από τα αχανή αυτά συστήματα, θαλάσσιες πολεμικές επιχειρήσεις έγιναν και θα συνεχίσουν να γίνονται, απόρριψη όλων των ειδών των αποβλήτων, εγκαταστάσεις και θέρετρα αναψυχής και πολλά άλλα. Οι χρήσεις των συστημάτων στις περισσότερες των περιπτώσεων ήταν αλόγιστες και βασισμένες στη θεώρηση ότι τέτοια αχανή συστήματα δεν μπορούν εύκολα να επηρεαστούν ενώ ακόμα και σε μία τέτοια περίπτωση η αποκατάσταση θα ήταν γρήγορη και εύκολη και προπαντός θα γινόταν από την ίδια τη φύση. Αν και αυτό θα μπορούσε να είχε μία λογική όσον αφορά ουσίες που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον και μπορούν να αποδομηθούν εύκολα χωρίς επιπτώσεις στους οργανισμούς, εν τούτοις η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας και η χρήση αλλά και σύνθεση ολοένα και περισσότερων ουσιών «εφοδίασε» τις θάλασσες με τεράστιες ποσότητες μη ή δύσκολα αποδομήσιμων χημικών ουσιών οι οποίες μεταφέρονται μέσω της τροφικής αλυσίδας από οργανισμό σε οργανισμό και από γενιά σε γενιά.

Η θάλασσα αποτελεί σημαντική πηγή πρωτεΐνης τόσο για τους οργανισμούς της όσο και για τους οργανισμούς που ζουν στο χερσαίο περιβάλλον. Η ρύπανσή της επηρεάζει λοιπόν όλους τους οργανισμούς και τα οικοσυστήματα της γης και ως τέτοιο φαινόμενο έχει παγκόσμια διάσταση. Σε αντίθεση όμως με τη ρύπανση του εδάφους για την οποία μπορούν δυνητικά να ληφθούν μέτρα από τις κυβερνήσεις των κρατών που αντιμετωπίζουν το πρόβλημα, στη θάλασσα η κατάσταση αντιμετωπίζεται πολύ πιο δύσκολα ή καθόλου εξαιτίας της αχανούς εκτάσεώς της αλλά και επειδή στο μεγαλύτερο μέρος της δεν ανήκει σε κανένα κράτος. Ενώ λοιπόν οι δραστηριότητες από όλες τις ηπείρους επιβαρύνουν το θαλάσσιο περιβάλλον, κανένα κράτος δεν είναι τυπικά υπεύθυνο για την αποκατάσταση των προβλημάτων. Δράσεις λαμβάνονται κυρίως στις παράκτιες περιοχές όπου εντοπίζεται και η μεγαλύτερη αλιευτική δραστηριότητα. Υπολογίζεται ότι το 90% της παγκόσμιας παραγωγής ψαριών λαμβάνει χώρα στις παράκτιες περιοχές με το υπόλοιπο 10% να προέρχεται από τους ωκεανούς, οι οποίοι χαρακτηρίζονται και ως βιολογική έρημος.

Οι επιπτώσεις της ρύπανσης μπορεί να είναι άμεσες ή έμμεσες. Οι άμεσες επιπτώσεις ακολουθούν συνήθως μεγάλα επεισόδια ρύπανσης κατά τα οποία ρυπογόνες ουσίες εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον (κυρίως σε κλειστούς κόλπους) σε μεγάλες συγκεντρώσεις, συνήθως μετά από ατυχήματα, και προκαλούν αποτελέσματα σε μικρό χρονικό διάστημα και σε μεγάλο αριθμό μελών μιας βιοκοινωνίας (θάνατος ψαριών). Τα συστήματα βέβαια μπορεί να παραμείνουν νεκρά ή έντονα επηρεασμένα για μεγάλο χρονικό διάστημα ή να μην μπορούν να ανακάμψουν αν δεν ληφθούν τα κατάλληλα διορθωτικά μέτρα. Τα έμμεσα αποτελέσματα της ρύπανσης είναι ίσως πιο επικίνδυνα και πιο εκτεταμένα από τα άμεσα διότι επιδρούν στις θαλάσσιες βιοκοινωνίες και οικοσυστήματα επί μακρόν, επηρεάζοντας όλα τα τροφικά επίπεδα και τις αλληλεξαρτήσεις των οργανισμών. Έτσι, ενώ δεν έχουμε άμεση εξόντωση θαλάσσιων οργανισμών, έχουμε επιδράσεις στις διαδικασίες αναπαραγωγής, στην αντοχή των οργανισμών σε ασθένειες, στη διάρκεια ζωής τους, πολλοί δε από τους οποίους δεν κατορθώνουν να φθάσουν ούτε ως την πρώτη αναπαραγωγή, μείωση της αφθονίας και των αποθεμάτων, βιοσυσσώρευση τοξικών μετάλλων και οργανικών ουσιών, κλπ.

Ανάμεσα στις επιβλαβείς ουσίες των αποβλήτων, τα βαρέα μέταλλα συνιστούν μια ομάδα με σοβαρές επιπτώσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς, αφού αποτελούν αθροιστικούς ρύπους στα φυσικά συστήματα και παρεμβαίνουν στην τροφική αλυσίδα των οργανισμών, διαταράσσοντας την πάντα ευαίσθητη οικολογική ισορροπία. Οξεία τοξικά φαινόμενα ή χρόνιες επιδράσεις είναι δυνατόν να επηρεάσουν την υγεία, ανάπτυξη και αναπαραγωγική ικανότητα των θαλασσιών ειδών και να βλάψουν όχι μόνο τις βιοκοινωνίες τους, αλλά και τον τελικό καταναλωτή, τον άνθρωπο. Η τελική κατάληξη των βαρέων μετάλλων είναι η απόθεσή τους στα ιζήματα του πυθμένα της θάλασσας. Η διαρκής συσσώρευση ρύπων μπορεί να μετατρέψει το ίζημα σε δευτερογενή πηγή ρύπανσης, ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες που διαμορφώνονται στα θαλάσσια μάζα. Έτσι, το ίζημα του πυθμένα αποτελεί μια καθοριστική φάση για το θαλάσσιο σύστημα και η μελέτη του αποδεικνύεται ουσιαστική για την κατανόηση των μηχανισμών που ρυθμίζουν την πορεία των βαρέων μετάλλων μέσα σ' αυτό.

Στη Μεσόγειο και κατ' επέκταση στις ελληνικές θάλασσες, οι επιπτώσεις της ανθρώπινης δραστηριότητας φαίνεται ότι εντοπίζονται κοντά στην ακτή, στην άμεση γειτονία των σημείων διάθεσής τους. Η κατανόηση των μηχανισμών της ρύπανσης είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη διαμόρφωση διαχειριστικών τακτικών για την

αντιμετώπισή της, ανάγκη που απορρέει όχι μόνο από την οικονομική της σημασία αλλά και από τη σπουδαιότητα της προστασίας και διατήρησης της φυσικής θαλάσσιας οικολογίας της περιοχής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Τα βαρέα μέταλλα αν και συνιστούν μία από τις κύριες ομάδες ρύπων στο περιβάλλον, αποτελούν φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης. Σαν βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0 \text{ gr/cm}^3$ ή κατά άλλους τα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου.

Από πλευράς φυσικής αφθονίας, τα βαρέα μέταλλα καλύπτουν μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Κάποια από αυτά, όπως το αργίλιο και ο σίδηρος, είναι τα αφθονότερα στοιχεία της λιθόσφαιρας, ενώ τα περισσότερα και πλέον τοξικά απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα και χαρακτηρίζονται σαν ιχνοστοιχεία.^[1]

1.1.1 Βιοχημικός ρόλος των βαρέων μετάλλων

Παρά τις ιδιαίτερα χαμηλές τους συγκεντρώσεις, τα βαρέα μέταλλα έχουν πολύ μεγάλη σημασία για τη ζωή των οργανισμών, στους οποίους επιδρούν θετικά ή αρνητικά. Παρεμβαίνουν στις βιοχημικές τους λειτουργίες με ποικίλους τρόπους, συμμετέχοντας έτσι στις μεταβολικές διαδικασίες και επηρεάζοντας τη φυσιολογία των οργανισμών.

Ανάλογα με τη σημασία τους για την ανθρώπινη ζωή τα βαρέα μέταλλα διακρίνονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα. Απαραίτητα θεωρούνται τα βαρέα μέταλλα όταν ανιχνεύονται σε σταθερές συγκεντρώσεις στους υγιείς ιστούς. Σε περίπτωση στέρησής τους προκαλούνται διαταραχές, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένη βιοχημική διαδικασία και εξαφανίζονται μετά από επαναχορήγηση.^[32]

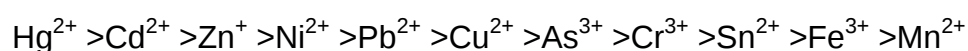
Τα βαρέα μέταλλα για τα οποία δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα κάποια θετική επίδραση στη ζωή θεωρούνται μη απαραίτητα.

Τα ιχνοστοιχεία στις διάφορες λειτουργίες του ανθρώπινου σώματος δρουν ως συμπράγοντες σε βασικά ένζυμα, σταθεροποιητές, δομικά στοιχεία και στοιχεία συνδεδεμένα με ορμονικές λειτουργίες.

1.1.2 Τοξικότητα

Τοξικές ενώσεις είναι οι ενώσεις που πάνω από ορισμένες συγκεντρώσεις και συγκεκριμένες φυσικοχημικές συνθήκες μπορούν να προκαλέσουν είτε μόνιμη καταστολή φυσιολογικών βιολογικών λειτουργιών είτε παρέκκλιση από τη φυσιολογική βιολογική λειτουργία με τρόπο, με τρόπο ώστε να επέλθει μη αναστρέψιμη βλάβη.

Τα μέταλλα σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις, **δεν βιοαποικοδομούνται** και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τελικά ένα μέρος αυτών καταλήγει μέσω της βιολογικής τροφικής αλυσίδας στον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες. Η σειρά τοξικότητας για τα διάφορα μέταλλα δίδεται ως εξής:



Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, το είδος του μετάλλου, την ύπαρξη και τη συνεργιστική δράση άλλων μετάλλων και το είδος του οργανισμού.^[39] Η τοξικότητα των μετάλλων εμπίπτει γενικά σε 3 κατηγορίες:

- Σε εκείνα που παρεμποδίζουν τις ουσιώδεις βιολογικές λειτουργικές των βιομορίων
- Σε εκείνα που εκτοπίζουν τα ιόντα μετάλλων στα βιομόρια
- Σε εκείνα που τροποποιούν τη στερεοδομή των βιομορίων (δηλαδή τη διαμόρφωσή τους στο χώρο), η οποία είναι πολύ σημαντική για τη λειτουργία τους.

Από τα παραπάνω ο πιο σημαντικός μηχανισμός που καθορίζει την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων είναι η ικανότητά τους να αδρανοποιούν τα ένζυμα. Η ανταλλαγή των δισθενών μετάλλων είναι αποτελεσματική σε αυτή την ικανότητα. Αντιδρούν εύκολα με αμινο- και σουλφυδρυλικές ομάδες πρωτεϊνών. Μερικά βαρέα μέταλλα ανταγωνίζονται και αντικαθιστούν τον ψευδάργυρο σε ορισμένα μέταλλο-ένζυμα. Τα μέταλλα μπορούν να επηρεάσουν επίσης τη διαπερατότητα της κυτταρικής

μεμβράνης και να έχουν τρομερή επίπτωση στη μεταφορά μάζας. Μπορούν ακόμη να επηρεάσουν τα γονίδια και να προκαλέσουν καρκινογένεση.^[28] Έχουν την ικανότητα να εισέρχονται στο σώμα μέσω της αναπνοής, της κατάποσης και της επαφής μέσω του δέρματος. Μόλις απορροφηθούν τα μέταλλα διανέμονται στο σώμα από το κυκλοφορικό σύστημα. Πολλά μέταλλα υποβάλλονται σε χημικό μετασχηματισμό στο σώμα, που μπορεί μερικές φορές να τα καταστήσει λιγότερο τοξικά, αλλά σε άλλες περιπτώσεις μπορούν να αυξήσουν την επιβλαβή δυνατότητά τους. Η συσσώρευση μπορεί να συνεχιστεί σ' όλη τη ζωή του οργανισμού και είναι η σημαντικότερη αιτία χρόνιας τοξικότητας.^[19,29]

1.1.3 Στοιχεία βαρέων μετάλλων

Παρακάτω παρατίθενται βασικά στοιχεία και χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν και προσδιορίστηκαν στο εργαστήριο.

Νικέλιο

Το Ni είναι ένα στοιχείο μεταπτώσεως και ανήκει στην ομάδα VIII του Περιοδικού Συστήματος. Απαντάται σχεδόν παντού πάνω στη Γη, καταλαμβάνοντας περίπου το 0,008% κατά βάρος του φλοιού της και κατατάσσεται 24^ο στη συχνότητα εμφάνισης των στοιχείων στη φύση.^[9]

Τα εδάφη συνήθως περιέχουν ολικό Ni σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 5-5000 mg·kg⁻¹. Η περιεκτικότητα του Ni στο έδαφος εξαρτάται πολύ από τη φύση του μητρικού υλικού. εδάφη που περιέχουν σερπεντίνη είναι δυνατόν να περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις Ni και αυτό να έχει ως αποτέλεσμα τη μη ικανοποιητική ανάπτυξη των φυτών. Έχει διαπιστωθεί ότι τα βαριά, αμμώδη και τυρφώδη εδάφη περιέχουν μικρή ποσότητα Ni, ενώ τα πλούσια σε άργιλο εδάφη περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα από το μέταλλο.

Η μεγαλύτερη ανθρωπογενής πηγή του Ni είναι η καύση των καυσίμων και των υπολειμμάτων πετρελαίων. Οι συγκεντρώσεις νικελίου από την καύση πετρελαίου κυμαίνονται από 500 μέχρι 10000 mg/L. Το πετρέλαιο περιέχει περισσότερο νικέλιο από άνθρακα.

Οι μεγαλύτερες φυσικές πηγές του Ni στην ατμόσφαιρα είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα, οι δασικές πυρκαγιές, η μετεωρική σκόνη και τα μόρια της θάλασσας. Οι φυσικές πηγές είναι σημαντικές για το νικέλιο, αλλά περισσότερο από το 80% των εκπομπών του Ni είναι ανθρωπογενούς προέλευσης.^[11]

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. 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.^[55]

Μόλυβδος

Ο μόλυβδος δεν είναι πολύ διαδεδομένος στη φύση και συγκεντρώνεται κυρίως στα ορυκτά αποθέματα. Είναι ένα στοιχείο που έχει δημιουργήσει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα επειδή από τη μία μεριά είναι πολύ τοξικός και από την άλλη έχει πάρα πολλές εφαρμογές τόσο στην παλιά όσο και στη σύγχρονη τεχνολογία. Ο ρυθμός εξαγωγής του μολύβδου από το έδαφος είναι δέκα φορές μεγαλύτερος από το ρυθμό φυσικής αποσάθρωσης του εδάφους.

Η παραγωγή του μολύβδου αυξάνει συνεχώς. Η βασική του χρήση είναι για την παραγωγή μπαταριών αυτοκινήτων καθώς και τετρααιθυλιούχου και τετραμεθυλιούχου μολύβδου που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στη βενζίνη. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή χρωμάτων, στην υαλουργία, σε κράματα μετάλλων, στην παραγωγή σωληνώσεων, ως μονωτικό δεξαμενών κ.α.

Η βιομηχανική απελευθέρωση του μολύβδου περιλαμβάνει εκπομπές από χυτήρια και μεταλλουργικές μονάδες και από την καύση του άνθρακα, άλλες πηγές εκπομπών αποτελούν οι εν αχρηστία μπαταρίες που περιέχουν μόλυβδο, οι μολύβδινοι σωλήνες κλπ. Και οι καιρικές επιδράσεις πάνω σε βαφές και χρώματα που περιέχουν μόλυβδο. Όμως η σημαντικότερη πηγή ρύπανσης από μόλυβδο, που οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι τα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα, αφού η βενζίνη τους περιέχει ενώσεις του μολύβδου που προστίθενται για να βελτιωθεί η ποιότητά της. Αυτές οι ενώσεις ως επί το πλείστον καταστρέφονται κατά τη διάρκεια της καύσης και ο μόλυβδος μετατρέπεται κυρίως σε $PbBr_2$, $PbCl_2$, Pb , PbO και $PbSO_4$. Η χρήση των προσθετικών της βενζίνης είναι υπεύθυνη για σχεδόν το 80% της ολικής εισόδου του μολύβδου στο περιβάλλον. Σχεδόν όλος ο μόλυβδος εκλύεται στην

ατμόσφαιρα με τη μορφή λεπτά διαμερισμένου σωματιδιακού υλικού στα αέρια των εξατμίσεων των βενζινοκίνητων αυτοκινήτων και διασπείρεται από τον αέρα πριν τελικά αποτεθεί στο έδαφος και στα νερά.

Έχει διαπιστωθεί ότι ο περιεχόμενος μόλυβδος στην ατμόσφαιρα συνδέεται με τις περιοχές τεχνολογικής δραστηριότητας και ότι η ατμόσφαιρα δεν είναι μόνο κύριος δέκτης του απελευθερωμένου μολύβδου από βιομηχανικές περιοχές αλλά και η αιτία για τη διασπορά του μολύβδου που ρυπαίνει έτσι όλη τη βιόσφαιρα. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στα διάφορα είδη τροφών είναι αυξημένες σε σχέση με τα άλλα μέταλλα όπως π.χ. χαλκό, νικέλιο, χρώμιο κλπ. Τα οποία, αν και τεχνολογικά χρησιμοποιούνται περισσότερο από το μόλυβδο, δεν ελευθερώνεται σε μεγάλη κλίμακα στην ατμόσφαιρα.

Ο μόλυβδος μεταφέρεται στον άνθρωπο με την αναπνοή, το νερό και την τροφή. Ο μόλυβδος που εισέρχεται στον οργανισμό με την αναπνοή κατακρατείται κατά 15-40% με το νερό κατά 30-50% και με τις τροφές κατά 2-15%. Η κατακράτηση στα παιδιά είναι σχετικά μεγαλύτερη. Ο απορροφούμενος μόλυβδος εισέρχεται στο αίμα όπου το 90% δεσμεύεται από τα ερυθρά αιμοσφαίρια με μέσο χρόνο παραμονής ενός μηνός. Από το αίμα το 15-50% του μολύβδου μεταφέρεται στους ιστούς, το 15% στα οστά και το υπόλοιπο αποβάλλεται. Ο χρόνος παραμονής του μολύβδου στους ιστούς είναι περίπου ένας μήνας με το μεγαλύτερο μέρος να αποβάλλεται στα μαλλιά και με τον ιδρώτα. Ο μόλυβδος στα οστά παραμένει από 40-90 χρόνια και έτσι τα οστά αποτελούν τις βασικές αποθήκες μολύβδου του σώματος.

Ο μόλυβδος αντιδρά έντονα με μεγάλο αριθμό μορίων, όπως αμινοξέα, αιμοσφαιρίνη, πολλά ένζυμα, RNA και DNA. Με αυτό τον τρόπο διαταράσσει πολλές μεταβολικές λειτουργίες του οργανισμού. Οι τοξικές επιπτώσεις του μολύβδου είναι ευρύτατες και περιλαμβάνουν την παρεμπόδιση της δημιουργίας αίματος, την υπέρταση και βλάβες στον εγκέφαλο και στα νεφρά. Η επίδραση είναι περισσότερο σοβαρή στον εγκέφαλο των εμβρύων, αφού ο μόλυβδος συσσωρεύεται στον ιππόκαμπο, που επηρεάζει τις ικανότητες εκμάθησης του ανθρώπου. Τα κυριότερα συμπτώματα της χρόνιας δηλητηρίασης είναι πονοκέφαλοι, απώλεια όρεξης, ναυτία, αναιμία κλπ. Η οξεία δηλητηρίαση προκαλεί αναισθησία, κώμα και ενδεχομένως θάνατο.^[14]

Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα πιο κοινά στοιχεία στο φλοιό της γης. Βρίσκεται στο χώμα, στα ιζήματα, στο νερό και στον αέρα όπου απελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσω της βροχής και του χιονιού από τα σωματίδια σκόνης που ήταν ενωμένο. Στους ωκεανούς, θάλασσες και γενικά στο υγρό στοιχείο συνήθως βρίσκεται διαλυμένος σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των mg/l. Οι εισαγωγές όμως στο περιβάλλον που προέρχονται αποκλειστικά από τις ανθρώπινες δραστηριότητες είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από τις φυσικές σε αναλογία 20 προς 1 αντίστοιχα. ^[7]

Ο ψευδάργυρος συνήθως βρίσκεται στη φύση υπό μορφή θειούχων ορυκτών, ενώ αποτελεί απαραίτητο συστατικό πολλών μεταλλοενζύμων, πρωτεϊνών και της κυτταρικής δομής. Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα νερά σχετίζονται με την πυκνοκατοίκηση και τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον με βιομηχανικά απόβλητα κυρίως χαλυβουργείων, 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, όπου σχηματίζεται αδιάλυτος θειούχος ψευδάργυρος (ZnS).

Μια μικρή αλλά συνεχής επαναδιάλυση προκαλείται λόγω συμπλοκοποίησής 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 φυτοπλαγκτόν. Η τροφική αλυσίδα είναι η κύρια πηγή εισόδου ψευδαργύρου στους ιστούς των θαλάσσιων οργανισμών.

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις σε συγκεντρώσεις 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.

Αποτέλεσμα 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

Η πιο συνηθισμένη μορφή με την οποία βρίσκεται το χρώμιο στη φύση είναι το τρισθενές κατιόν, Cr^{3+} . Στο θαλασσινό νερό βρίσκεται κυρίως με τη σταθερή μορφή του εξασθενούς ιόντος και έχει παρατηρηθεί ένα μεγάλο εύρος τοξικών δράσεων στους θαλάσσιους οργανισμούς όπου και συσσωρεύεται. Μεγάλες ποσότητες χρωμίου καταλήγουν στο περιβάλλον από την καύση ορυκτών καυσίμων, από τα βυρσοδεψία, τα εργοστάσια κλωστοϋφαντουργίας, επιμεταλλώσεων, τις μεταλλουργικές βιομηχανίες κτλ.

Τα φυσικά επίπεδα συγκέντρωσης του Cr στο έδαφος, είναι γενικά υψηλά, λόγω όμως της δυσδιαλυτότητας των ενώσεών του, πολύ μικρές ποσότητες ελευθερώνονται από το έδαφος με έκπλυση με τα νερά της βροχής και καταλήγουν στη θάλασσα, όπου εναποτίθενται στα ιζήματα. Η συγκέντρωση του Cr στο θαλασσινό νερό κυμαίνεται μεταξύ 0-0,36 ppb.

Από τα ιζήματα το χρώμιο δεν επαναδιαλύεται εύκολα, με αποτέλεσμα να μην προσλαμβάνεται από τους θαλάσσιους οργανισμούς σε μεγάλο βαθμό, η αύξηση της αλατότητας προκαλεί και αύξηση της διαλυτοποίησης του χρωμίου από τα ιζήματα.

Σε συγκέντρωση 5,0 mg Cr^{6+}/L , το χρώμιο προκαλεί ελάττωση της φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτού κατά 50%. Τα ψάρια παρουσιάζουν σχετική ανθεκτικότητα στο Cr, ενώ μερικά ασπόνδυλα είναι σχετικά ευαίσθητα.^[14]

Χαλκός

Ο χαλκός ανευρίσκεται αυτοφυής στην Φύση, ωστόσο σήμερα τα κοιτάσματα αυτοφυούς χαλκού είναι είτε περιορισμένα είτε μη οικονομικά εκμεταλλεύσιμα. Είναι μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι επίσης μαλακός (σκληρότητα 2.5-3 στην Κλίμακα Mohs δύστηκτος (σ.τήξεως 1084,6° C, σημείο βρασμού 2562° C), ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος, πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Λόγω της ιδιότητάς του όταν είναι τηγμένος να απορροφά ατμοσφαιρικό αέρα, τον οποίο αποβάλλει όταν ψύχεται, δεν μπορούν να κατασκευασθούν χυτά αντικείμενα από χαλκό. Δεν εμφανίζει σχιστότητα,

ενώ έχει ανώμαλη θραύση. Είναι τελείως αδιαφανής, ακόμη και σε λεπτά ελάσματα. Δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες. Σε επαφή με άλλα μέταλλα εμφανίζει διαφορά δυναμικού (φαινόμενο Galvani).

Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο, τόσο στα ζώα όσο και στα φυτά. Ανευρίσκεται σε ποικιλία ενζύμων, όπως την υπεροξειδάση του Κυτοχρώματος C και την υπεροξειδισμούτάση. Ορισμένα μαλάκια και αρθρόποδα έχουν ως μεταφορική ουσία των αναπνευστικών αερίων την αιμοκυανίνη (αντί της αιμοσφαιρίνης), η οποία περιέχει χαλκό.

Στα ανώτερα ζώα έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία χαλκού διευκολύνει την απορρόφηση σιδήρου από τον οργανισμό. Η υπερβολική απόθεση χαλκού στους ιστούς προκαλεί την Νόσο του Wilson, ενώ χρόνια έλλειψη χαλκού προκαλεί δυσλειτουργία στην σύνθεση δοπαμίνης, με συνέπεια την εμφάνιση κατάθλιψης, στην σύνθεση μελανίνης από τα δερματικά κύτταρα καθώς και δυσλειτουργίες στον μεταβολισμό των λιπών και των τριγλυκεριδίων.

Ο χαλκός είναι βιοστατικό στοιχείο, έχει, δηλ., την ιδιότητα να παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά του. Λόγω αυτής της ιδιότητας χρησιμοποιείται για την κατασκευή βιοστατικών ινών, για πόμολα θυρών και φίλτρων σε κλιματιστικά, ιδιαίτερα σε νοσοκομειακές εγκαταστάσεις. Παλαιότερα είχε χρησιμοποιηθεί και στην ναυπηγική, επειδή δεν επέτρεπε την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών στα ύφαλα των πλοίων.

Παλαιότερα, αλλά και σήμερα κάποιες φορές για λόγους αισθητικής προτίμησης, κατασκευάζονταν σφυρήλατα και άλλα μαγειρικά σκεύη από χαλκό. Η χρήση τους έχει εγκαταλειφθεί λόγω του ότι προκαλούσαν δηλητηριάσεις από το οξείδιο που δημιουργείται κατά το μαγείρεμα. Τα (σχετικά σπάνια σήμερα) χάλκινα μαγειρικά σκεύη επικασσιτερώνονται ή επικαλύπτονται με ανοξείδωτο χάλυβα για να αποφεύγονται οι δηλητηριάσεις. Ο χαλκός αν έρθει σε επαφή με όξινα υλικά με pH κάτω από 6.5, που μπορεί να χρησιμοποιούνται στο μαγείρεμα, και ιδιαίτερα σε ψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να διαβρωθεί και να μολύνει τις μαγειρεμένες τροφές με τοξικά οξείδια. Αντίθετα δεν υπάρχει κίνδυνος διάβρωσης όταν ο χαλκός έρχεται σε επαφή μόνο με υγρά ουδέτερου ή βασικού pH όπως το νερό του δικτύου υδροδότησης (pH 7.2 ως 7.8). Για αυτό το λόγο η χρήση του χαλκού για μαγειρικά σκεύη είναι σπάνια, αλλά χρησιμοποιείται εκτεταμένα και άφοβα, υπό μορφή κράματος, για την κατασκευή των

σωληνώσεων, στροφίγγων, βρυσών κτλ στα δίκτυα υδροδότησης πόσιμου νερού. Στην κατασκευή κτιρίων χρησιμοποιείται για στέγες και σωληνώσεις. Στις εφαρμογές του σε σωληνώσεις στα κτίρια περιλαμβάνονται εκτός από αυτές μεταφοράς θερμού ή ψυχρού νερού οικιακής χρήσης υπό πίεση, επίσης οι σωληνώσεις κεντρικής θέρμανσης με θερμαντικά σώματα με ακτινοβολία, οι σωληνώσεις θέρμανσης δαπέδων καθώς και οι σωληνώσεις φυσικού αερίου ή φωταερίου. Είναι βασικό συστατικό στην κατασκευή νομισμάτων (κερμάτων).

Αρσενικό

Το Αρσενικό εξαιτίας της τοξικότητάς του έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα. Γενικά οι συγκεντρώσεις του Αρσενικού σπανίως ξεπερνούν τα 10 ppb στα γλυκά επιφανειακά και υπόγεια νερά και τα 20 ppb στα θαλάσσια.^[13]

Υπολογίζεται πως η περιεκτικότητα του Αρσενικού στο φλοιό της Γης φθάνει περίπου τα 5 γραμμάρια ανά τόνο ενώ η περιεκτικότητά του γενικά στη φύση φθάνει τα 4 άτομα ανά 1 εκατομμύριο ατόμων Πυριτίου. Πολύ μικρό ποσοστό του βρίσκεται σε καθαρή φυσική κατάσταση (αυτοφυές). Το μεγαλύτερο μέρος του είναι ενωμένο με διάφορα ορυκτά (πάνω από 150) κυρίως θειούχα, αρσενικούχα, ή προσμίξεις και των δύο προηγούμενων, και τα λεγόμενα αρσενικά. Το αρσενικό παράγεται κυρίως από τον αρσеноπυρίτη που όταν θερμανθεί περίπου στους 670° C, σε απουσία αέρα σχηματίζει το μεταλλικό αρσενικό. Γενικά, το αρσενικό τόσο στον αρσеноπυρίτη όσο και σε προσμίξεις του με άλλα ορυκτά, όταν θερμανθούν στον αέρα, ενώνεται εύκολα με το οξυγόνο δημιουργώντας το οξείδιο As_4O_6 γνωστό και ως "λευκό αρσενικό".

Λόγω των ιδιοτήτων του χρησιμοποιείται σε κράμα 1% στη παραγωγή μολύβδινων σφαιρών, 3% σε μολύβδινους τριβείς καθώς και σε μπαταρίες και περικαλύμματα καλωδίων, ενώ σε υψηλότερη καθαρότητα χρησιμοποιείται μαζί με το πυρίτιο και το γερμάνιο σε κατασκευές ημιαγωγών, καθώς και σε μορφή αρσενικούχου γαλλίου σε διόδους για λείζερ, και σε κρυσταλλοτρίοδους (τρανζίστορς). Χιλιάδες τόνοι πλείστων χημικών ενώσεων του Αρσενικού καταναλώνονται ετησίως ιδίως στη γεωργία, ως εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, ξηραντικά αλλά και απολυμαντικά προϊόντα. Επίσης, κάποια εξ' αυτών χρησιμοποιούνται και ως κύρια ύλη βεγγαλικών καθώς και στην υαλουργία για κατασκευή φακών και γι' αποχρωματισμό γυαλιών.

Το αρσενικό στην ελεύθερη κατάσταση είναι γκρίζο (χαλυβδόφαιο) στερεό, εύθραυστο με χαμηλή θερμική και χημική αγωγιμότητα. Εξαχνώνεται στους 613 °C. Ο ατμός του αποτελείται από μόρια As_4 που διατηρούνται μέχρι τους 800 °C πέραν των οποίων αποσυντίθενται σε As_2 , η δε αποσύνθεσή του ολοκληρώνεται στους 1700 °C.

1.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.2.1 Πηγές βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον

Όπως για πολλούς ρύπους, έτσι και για τα βαρέα μέταλλα, η θάλασσα, και ειδικότερα ο θαλάσσιος πυθμένας, αποτελεί τον τελικό αποδέκτη. Μια σειρά από φυσικές διεργασίες όπως η διάβρωση της παράκτιας ζώνης, η υποθαλάσσια ηφαιστειακή δράση και η ατμοσφαιρική κατακρήμνιση, είχαν και έχουν σαν αποτέλεσμα τη μεταφορά βαρέων μετάλλων στα θαλάσσιο σύστημα.

Η είσοδός τους στο θαλάσσιο περιβάλλον οφείλεται σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, εκ των οποίων οι τελευταίες είναι αυτές που προκαλούν και τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Στις φυσικές πηγές ανήκει η γεωλογική αποσάθρωση και η μέσω της σκόνης μεταφορά με τον άνεμο από τις ακτές βαρέων μετάλλων σε σωματιδιακή μορφή, ενώ στις ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνονται τα βιομηχανικά κα μεταλλευτικά απόβλητα, οι χρήσεις μετάλλων, η έκπλυση και απελευθέρωση μετάλλων από τα στερεά απόβλητα και οι εκκρίσεις ανθρώπων και ζώων, οι οποίες περιέχουν βαρέα μέταλλα.

Οι πηγές των μετάλλων μπορεί αν είναι σημειακές (π.χ. αγωγοί) ή και μη σημειακές (π.χ. αγροτικές περιοχές).

- Η γεωλογική αποσάθρωση καθορίζει τις συγκεντρώσεις υποβάθρου των μετάλλων, επομένως περιοχές που χαρακτηρίζονται από την παρουσία μεταλλοφόρων σχηματισμών ή ζώνες με ορυκτά οικονομικού ενδιαφέροντος, αυξάνουν το επίπεδο των συγκεντρώσεων υποβάθρου των αντίστοιχων μετάλλων.

- Η είσοδος μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον από την ατμόσφαιρα είναι μια σημαντική οδός, η οποία είναι όμως πολύ δύσκολο να εκτιμηθεί. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι υπάρχουν είτε ως αέρια ή ως αεροζόλ. Αποτίθεται στη θαλάσσια επιφάνεια ή στα αιωρούμενα σωματίδια ή απομακρύνονται από την αέρια στήλη λόγω συμπύκνωσης μέσα στα σύννεφα.
- Μεταλλουργικά- Μεταλλευτικά απόβλητα επιβαρύνουν το περιβάλλον είτε μέσω φυσικών διεργασιών είτε από την απόρριψη στείων αποβλήτων, που προκύπτουν κατά την επεξεργασία των μεταλλευμάτων, τα οποία όμως περιέχουν βαρέα μέταλλα.
- Βιομηχανικά απόβλητα σε μεγάλο αριθμό πηγών εισόδου τέτοιων αποβλήτων στο θαλάσσιο περιβάλλον, οι οποίες οδηγούν σε εμπλουτισμό των βαρέων μετάλλων. Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους χρησιμοποιούνται κυρίως από τη βιομηχανία, κατά πολλούς τρόπους (διυλιστήρια πετρελαίου, χαλυβουργεία, πετροχημικά εργοστάσια, παραγωγή λιπασμάτων, υφασματοβιομηχανία, βυρσοδεψία κ.α.) αποτελούν μια σημαντική πηγή εισόδου των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον κοντά στα αστικά κέντρα.
- Αστικά λύματα- αποστράγγιση βρόχινου νερού. Οι παράκτιες περιοχές αποτελούν τέλος, πηγή εισόδου βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον είτε μέσω των αστικών λυμάτων τα οποία εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον από σημειακές πηγές, είτε μέσω της αποστράγγισης βρόχινων νερών. Με τα νερά έκπλυσης των δρόμων από τις βροχές, για παράδειγμα, καταλήγουν στη θάλασσα μεγάλες ποσότητες μετάλλων και κυρίως Pb.

1.2.2 Κατανομή των βαρέων μετάλλων στη θάλασσα

Μετά την είσοδο τους στην θάλασσα και ανεξάρτητα από την πηγή τους τα βαρέα μέταλλα κατανέμονται ανάμεσα σε τρεις φάσεις τη διαλυτή, την κολλοειδή και την σωματιδιακή. Η διαλυτή φάση περιλαμβάνει τα πραγματικά διαλυτά χημικά είδη και τα μικρά κολλοειδή μεγέθους μικρότερου από τα 0,45μm ενώ η σωματιδιακή φάση ή αιωρούμενο ίζημα περιλαμβάνει σωματίδια και κολλοειδή μεγαλύτερα των 0,45μm.

Η ακριβής γνώση της χημικής κατανομής των μετάλλων έχει αποδειχθεί απαραίτητη προϋπόθεση για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής τους συμπεριφοράς και της διαθεσιμότητας τους στους διάφορους οργανισμούς, αφού η περιβαλλοντική

επίδραση ενός συγκεκριμένου χημικού είδους μπορεί να είναι πιο σημαντική από την ολική συγκέντρωσή του.

Τα μέταλλα στην διαλυτή φάση μπορεί να βρίσκονται στη μορφή ελεύθερων ενυδατωμένων ιόντων, ιοντικών ριζών, ανόργανων ιοντικών ζευγών και συμπλόκων, οργανικών συμπλόκων και χημικών ενώσεων, μικρών κολλοειδών, ενωμένα με οργανικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους ή τέλος προσροφημένα σε διαλυτά κολλοειδή.^[55] Η τελική κατάληξη των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η καταβύθιση με αποτέλεσμα των σχηματισμό ιζήματος στον πυθμένα.

Η κατανομή των βαρέων μετάλλων στις διάφορες φάσεις των θαλασσίων αποδεκτών ρυθμίζεται από διεργασίες φυσικές, όπως η αραίωση και η διασπορά, χημικές όπως η καθίζηση, η προσρόφηση, η συγκαταβύθιση και η κροκίδωση, και οι βιολογικές που περιλαμβάνουν την πρόσληψη και το μεταβολισμό των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς. Η ποικιλία των διεργασιών αυτών συνεπάγεται τη συμμετοχή μεγάλου αριθμού παραγόντων στη ρύθμιση της λειτουργίας τους σε κάθε σύστημα. Επομένως οι υδροδυναμικές συνθήκες (κίνηση θαλασσίων μαζών, ύπαρξη πυκνοκλινούς) και οι φυσικοχημικές (θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς- που στη θάλασσα εκφράζεται με την αλατότητα, δυναμικό οξειδαναγωγής, συγκέντρωση και σύσταση οργανικής ύλης, παρουσία ανόργανων υποκαταστατών) διαφοροποιούν τα θαλάσσια περιβάλλοντα αλλά και τη τύχη των βαρέων μετάλλων μέσα σ' αυτά. Ιδιαίτερα σε περιοχές όπου διαμορφώνονται έντονες βαθμίδες (gradients) των προηγούμενων συνθηκών, οι διεργασίες κατανομής επηρεάζονται σημαντικά, με αποτέλεσμα τη δραστική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τη θάλασσα μάζα.^[13] Τέτοιες περιοχές είναι οι ζώνες ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού, όπως οι εκβολές ποταμών, αγωγών λυμάτων ή όμβριων νερών.

Το αποτέλεσμα των προηγούμενων μηχανισμών είναι η συσσώρευση των ιχνοστοιχείων στη σωματιδιακή φάση και επομένως η απομάκρυνσή τους από την θαλάσσια μάζα, μέσω της διαρκούς καταβύθισης των σωματιδίων. Έτσι οι συγκεντρώσεις τους διαμορφώνονται και διατηρούνται δια μέσου των αιώνων σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από τα υπολογιζόμενα με βάση το γινόμενο διαλυτότητας των λιγότερο διαλυτών ενώσεων που μπορούν να σχηματίσουν στο θαλάσσιο φυσικοχημικό σύστημα.^[61] Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 παρατίθενται προς σύγκριση τιμές συγκεντρώσεων στη θάλασσια στήλη και σε θαλάσσια ιζήματα για διάφορα μέταλλα, για διάφορα μέρη του κόσμου, σε διαφορετικά περιβάλλοντα, καθώς και οριακές τιμές των βαρέων μετάλλων στο νερό σύμφωνα με των ΕΡΑ.

1.2.3 Θαλάσσια ιζήματα

Τα ιζήματα αποτελούνται από τα αδιάλυτα προϊόντα της διάβρωσης των εδαφών και της βιολογικής δραστηριότητας, μαζί με όλα τα διαλυτά είδη που συνδέονται με τις στερεές φάσεις μέσω διεργασιών που εξελίσσονται στη θαλάσσια μάζα κατά την καταβύθιση των αιωρούμενων σωματιδίων. Η σύσταση των ιζημάτων εξαρτάται από την προέλευση, τον τρόπο μεταφοράς και το περιβάλλον απόθεσης. Τα αδιάλυτα προϊόντα της διάβρωσης περιλαμβάνουν τα σταθερά μη διασπώμενα πρωτογενή ορυκτά και τα ορυκτά που σχηματίζονται στο περιβάλλον διάβρωσης – κυρίως αργίλους και οξειδία σιδήρου και αργιλίου καθώς και τα άμορφα πρόδρομά τους. Η βιολογική δραστηριότητα συνεισφέρει χουμικά και άλλα αδιάλυτα οργανικά υλικά, αλλά και ανόργανες ενώσεις, όπως ανθρακικά, πυριτικά και φωσφορικά άλατα, σαν συστατικά των σκελετικών δομών. Μετά την απόθεση και τη συσσώρευση του ιζήματος, διαγενετικές διεργασίες, που συνεπάγονται από τις φυσικές και χημικές βαθμίδες κάτω από τη μεσεπιφάνεια ιζήματος/νερού, τροποποιούν περαιτέρω την ορυκτολογία και τη χημεία του ιζήματος.^[8]

Έτσι, ανάλογα με το περιβάλλον απόθεσης, τα θαλάσσια ιζήματα διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα νηριτικά και πελαγικά. Τα νηριτικά ιζήματα αποτίθενται στην παράκτια ζώνη και αποτελούνται κυρίως από χερσογενή προϊόντα διάβρωσης, είναι κυρίως χονδρόκοκκα και μπορούν να δημιουργήσουν αποθέσεις μεγάλους βάθους.

Τα πελαγικά ιζήματα συναντώνται σε βαθύτερα νερά και σε μεγάλες αποστάσεις από την ακτή. Είναι εν γένει λεπτόκοκκα και προέρχονται από αυθιγενείς ανόργανες ή βιολογικές διεργασίες. Οι ανόργανες διεργασίες περιλαμβάνουν την κροκίδωση κολλοειδών ενυδατωμένων αργιλλοπυριτικών ορυκτών, που λόγω λεπτού διαμερισμού, παραμένουν εν αιώρηση για μεγάλα χρονικά διαστήματα και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από την ακτή, ενώ οι βιολογικές διεργασίες περιλαμβάνουν τη συσσώρευση σκελετικών υπολειμμάτων πλαγκτονικών οργανισμών.

Τα ιζήματα που προέρχονται από την αποσάθρωση και διάβρωση των πετρωμάτων ανήκουν συνήθως στην κοκκομετρική κλάση των ιλύων και μεταφέρονται στο θαλάσσιο περιβάλλον κυρίως με τα νερά των ποταμών αλλά και με τον αέρα. Οι κόκκοι μεταφέρονται σε αιώρηση και η καθίζησή τους αρχίζει σχετικά αμέσως με την

είσοδό τους στη θάλασσα. Τα μεγαλύτερα σωματίδια καθιζάνουν σε θέσεις κοντά στην έξοδο του ποταμού ενώ τα μικρότερα μπορεί να αιωρούνται και να κινούνται για χρόνια πριν την τελική καθίζησή τους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν βασικά οι άργιλοι, οι οποίοι είναι και τα κύρια συστατικά των ιζημάτων στα πελαγικά ιζήματα μια και μπορούν, εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους τους, να ταξιδεύσουν χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από τον τόπο δημιουργίας τους. Υπολογίζεται ότι στους ωκεανούς, το 50-70% των ιζημάτων έχει διάμετρο κόκκων $<2\mu\text{m}$, ενώ σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των $5\mu\text{m}$ μπορεί να μείνουν σε αιώρηση για εκατοντάδες χρόνια πριν καταβυθιστούν, διαδικασία που επιταχύνεται με τη συσσωμάτωση με άλλα σωματίδια ή την ενσωμάτωσή τους σε πελαγικούς οργανισμούς.

Στις αργίλους που αποτίθενται στα ιζήματα ανήκουν πυριτικά ορυκτά διαφόρων μορφών, ιδιοτήτων και σταθερότητας, με διάμετρο συνήθως μικρότερη των $4\mu\text{m}$. Χαρακτηρίζονται από την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα και να δεσμεύουν νερό. Για το λόγο αυτό, τα νέα ή αλλιώς φρέσκα ιζήματα περιέχουν περισσότερο νερό και έχουν πηκτωματώδη μορφή ενώ με το πέρασμα του χρόνου και κάτω από την επίδραση της πίεσης τα υλικά χάνουν το νερό που περιέχουν και εμφανίζουν πλαστικές ιδιότητες. Σε μεγάλες πιέσεις μετατρέπονται σε πετρώματα (ιζηματογενή).

1.2.4 Μορφές βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα

α. Προσροφημένα

Τα προσροφημένα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνουν αφενός μεν τα συνδεδεμένα με απλή ιοντοανταλλαγή στην επιφάνεια λεπτόκοκκων ή κολλοειδών υλικών με μεγάλη ειδική επιφάνεια (αργιλικά ορυκτά, οργανική ύλη και οξειδία 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 δυο 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 σαν προϊόντα χημικής ή βιοχημικής καθίζησης, καθώς και σαν 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.^[38]

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.^[40]

ε. Σουλφίδια

Τα σουλφίδια βρίσκονται στα ιζήματα σαν υπολειμματικά σωματίδια και σαν προϊόντα διαγένεσης. 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. 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 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 (χαλαζίας, 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.^[48]

Τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα με τα πιο ασταθή γεωχημικά υποστρώματα, δηλ 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.

1.2.5 Διαδοχικές εκχυλίσσεις

Η γνώση της κατανομής των μετάλλων μεταξύ των εδαφικών συστατικών είναι σημαντική για την εκτίμηση της δυνατότητας των εδαφών να παρέχουν επαρκή ποσά μικροθρεπτικών στοιχείων για την ανάπτυξη των φυτών και να συγκρατούν τις τοξικές ποσότητες των βαρέων μετάλλων. Η κατανομή των μετάλλων στα διάφορα εδαφικά συστατικά εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών, ειδικά το pH, την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ), την υπάρχουσα κατάσταση των θρεπτικών στοιχείων και τη δομή.

Για την εκτίμηση της κινητικότητας και βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, έχουν χρησιμοποιηθεί μέθοδοι απλών και διαδοχικών εκχυλίσεων. Μια από τις πρώτες μεθόδους διαδοχικών εκχύλισεων είναι αυτή που προτάθηκε από τους Tessier et al το 1979, η οποία υπήρξε βάση για την ανάπτυξη και άλλων παρόμοιων μεθόδων.^[16] Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή η συνολική συγκέντρωση των μετάλλων ταξινομείται στα επόμενα πέντε καθορισμένα κλάσματα: εναλλαγής, ανθρακικό, εξειδωμένο (δεσμευμένο σε οξείδια σιδήρου και μαγγανίου), αναγώγιμο και υπόλειμμα. Τα κλάσματα ιοντοεναλλαγής και ανθρακικό αντιπροσωπεύουν το ποσοστό των μετάλλων που κινητοποιείται εύκολα σε ουδέτερα (εναλλαγής) και ελαφρά όξινα (ανθρακικό) νερά και θεωρείται ότι παρέχουν έμμεσες πληροφορίες σχετικά με το βιοδιαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων στο έδαφος. Το αναγώγιμο και το οξειδωσιμο κλάσμα περιγράφουν την πιθανή κινητοποίηση των μετάλλων κάτω από αναγωγικές ή

οξειδωτικές συνθήκες. Τέλος, το κλάσμα που εκφράζει το υπόλειμμα αντιπροσωπεύει τις αδρανείς μορφές των μετάλλων, οι οποίες δεν αναμένεται να απελευθερωθούν κάτω από συνθήκες που συνήθως επικρατούν στη φύση.

Οι διάφορες 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 υπό εξέταση 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 διαθέσιμα κλάσματα και γι' αυτό το λόγο είναι ιδιαίτερα χρήσιμη.^[65]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε η τροποποιημένη μέθοδος Tessier διότι εστιάζει σε ήπια επιβαρυμένα και αρκετά επιβαρυμένα ιζήματα. Επίσης η μέθοδος έχει δημιουργηθεί για να εκχυλίζει τα μέταλλα Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Cr, Fe και Mn, τα οποία προέρχονται από μια πληθώρα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.^[23]

1.3 ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ

1.3.1 Σύντομο ιστορικό

Η Ελευσίνα, μια πόλη με πληθυσμό 30.000 κατοίκων και σε απόσταση 20χλμ 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 μια μικρή πόλη 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

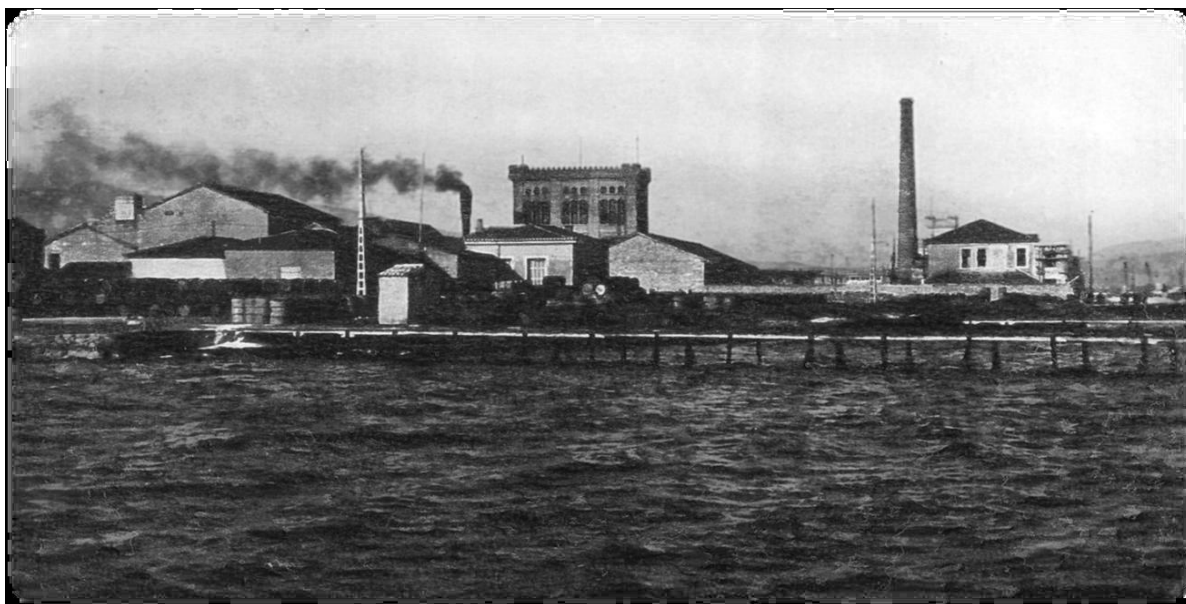
εμπόρων. Την αργόσυρτη πορεία της επιτάχυναν η κατασκευή της σιδηροδρομικής γραμμής (1884) και η τομή του Ισθμού της Κορίνθου. Καθοριστική είναι η δεκαετία του 1880, όπου αρχίζει η βιομηχανική ανάπτυξη. Το 1875 ιδρύεται το Σαπωνοποιείο Χαριλάου, το 1902 η βιομηχανία τσιμέντου Τιτάν, το 1906 και 1922 τα οينوπνευματοποιεία Βότρυς και Κρόνος αντίστοιχα.

Το 1877 πραγματοποιείται η έγκριση του “διαγράμματος ρυμοτομίας της κωμοπόλεως Ελευσίνας” και το 1914 ιδρύεται το Λιμενικό Ταμείο. Το 1922, 2000 πρόσφυγες από τη 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 στο 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 τη “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 ανταρτικά τμήματα. Μετά τον 2^ο 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 21^ο 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.^[68]



Εικόνα 1: Οينوπνευματοποιεία Κρόνος (1922)
[Πηγή: www.elefsina.gr]

1.3.2 Πηγές ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή της Ελευσίνας

Είναι σε όλους γνωστό ότι στον Κόλπο της Ελευσίνας προκλήθηκε τεράστια ζημιά την 20/ετία 1960-1980 με τη διοχέτευση στη θάλασσα ακατέργαστων τοξικών αποβλήτων της Χαλυβουργικής (αμμωνιακό υγρό κωκερίας με φαινόλες και κυάνιο), οργανικού φορτίου (βυνάσσας), δύο οينوπνευματοποιείων (Κρόνος, Βότρυς) και πετρελαιοειδών των δύο διυλιστηρίων. Μεγάλη συμβολή είχε επίσης και ο Κεντρικός Αποχετευτικός Αγωγός (Κ.Α.Α.), που κατέληγε στο Κερατσίνι. Είχε υπολογιστεί ότι το 20% των λυμάτων και αποβλήτων απ' αυτόν έφταναν στο Κόλπο της Ελευσίνας.

Σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη (Μάρτιος 2009) του Αναπτυξιακού Συνδέσμου Θριασίου Πεδίου ο Κόλπος ρυπαίνεται από:

- Τα βιομηχανικά απόβλητα γενικώς
- Τα βιομηχανικά απόβλητα που αποχετεύονται στο Ρέμα Αγίου Γεωργίου (Βιοχαρτική, Βυρσοδεψεία, Βιασφάλτ)
- Τα ναυπηγεία, διαλυτήρια πλοίων, παροπλισμένα πλοία, κινούμενα πλοία, ναυτικά ατυχήματα
- Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια
- Τα στραγγίσματα της Χωματερής Άνω Λιοσίων (κυρίως χειμώνα)



Εικόνα 2: Βιομηχανίες στην Ελευσίνα [Πηγή: www.greekspaces.gr/]

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αργή μεν αλλά αισθητή βελτίωση στον Κόλπο της Ελευσίνας. Μειώθηκαν τα φωσφορικά, το ανόργανο άζωτο, το BOD₅ και το COD στο νερό. Μειώθηκαν ο φωσφόρος και το άζωτο καθώς και τα μέταλλα χρώμιο, μαγγάνιο, μόλυβδος, ψευδάργυρος στα ιζήματα. Επίσης αυξήθηκε η διαφάνεια (στις εκβολές του Ρέματος Αγίου Γεωργίου η μικρότερη αύξηση) και το διαλυμένο οξυγόνο.

Ακόμα από το 1993 δεν έχει παρατηρηθεί και αναφερθεί κανένα περιστατικό ομαδικού θανάτων ψαριών. Ο ευτροφισμός, που εκδηλωνόταν ιδιαίτερα στις περιοχές Ασπροπύργου και Νέας Περάμου, τα τελευταία χρόνια έχει υποχωρήσει. Από το 2003 παρατηρείται θεαματική μείωση των φυκιών και κατά συνέπεια απουσία δυσοσμίας στις παραλίες. Εντυπωσιακή είναι η βελτίωση στην περιοχή της Νέας Περάμου εξαιτίας της θετικής επίδρασης της λειτουργίας του Κ.Ε.Λ. Ψυτάλειας.

Η μικροβιολογική ποιότητα των νερών στις παραλίες του Κόλπου Ελευσίνας είναι ικανοποιητική. Τα τελευταία χρόνια ικανοποιούνται και το επιτρεπτό αλλά και το επιθυμητό όριο της νομοθεσίας.

Ενδεικτικό της γενικότερης βελτίωσης της θάλασσας είναι ότι από το 2003, σύμφωνα με τις σχετικές αποφάσεις του Υπουργείου Υγείας, επιτρέπεται η κολύμβηση

στην πλαζ της Ελευσίνας. Επίσης επιτρέπεται η κολύμβηση στην ευρύτερη περιοχή της Νέας Περάμου, όπου επιτρέπονται και οστρακοκαλλιέργειες.

Η βελτίωση οφείλεται στους εξής παράγοντες:

- Μειώθηκε από το 1980 και μετά ο όγκος των βιομηχανικών αποβλήτων (1980: 460000 m³ ανεπεξέργαστα απόβλητα ημερησίως – 2000: 25000 m³ επεξεργασμένα απόβλητα) με ανάλογη μείωση του ρυπαντικού φορτίου (έκλεισαν ιδιαίτερα ρυπογόνες βιομηχανίες, όπως Βότρυς και Κρόος και η Χαλυβουργική άλλαξε μέθοδο παραγωγής σιδήρου)
- Αρκετές βιομηχανίες εγκατέστησαν συστήματα καθαρισμού των αποβλήτων τους (π.χ. ΕΛ.ΠΕ Β.Ε.Α. πρώην ΕΛ.ΔΑ, ΕΛ.ΠΕ Β.Ε.Ε. πρώην ΠΕΤΡΟΛΑ, ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗ, ΒΙΟΧΑΡΤΙΚΗ)
- Μειώθηκε σημαντικά ο αριθμός των παροπλισμένων πλοίων από 435 το 1982 σε 8 το 2006
- Ο Κ.Α.Α. από το Νοέμβριο του 1994 δεν εκβάλλει στο Κερατσίνι αλλά με άλλο αγωγό τα υγρά στέλνονται στην Ψυττάλεια για πρωτοβάθμιο καθαρισμό (μείωση ρυπαντικού φορτίου κατά 35%) και από το 2004 και για δευτεροβάθμιο καθαρισμό (μείωση ρυπαντικού φορτίου κατά 93%)
- Ο Κόλπος της Ελευσίνας έχει χαρακτηριστεί ευαίσθητη περιοχή, με αυστηρότερες προδιαγραφές για τα υγρά απόβλητα, μετά από καταγγελίες του νυν δημάρχου Ελευσίνας στην Ε.Ε.

Βέβαια ο κόλπος της Ελευσίνας εξακολουθεί να είναι ρυπασμένος και ιδιαίτερα στα ιζήματα του βυθού. Τους καλοκαιρινούς μήνες παρουσιάζεται η στρωμάτωση των νερών και το διαλυμένο οξυγόνο κάτω από τα 20 m μειώνεται σημαντικά, οπότε γίνονται δύσκολες οι συνθήκες σε τέτοια βάθη για τη ζωή των ψαριών.

Το πρόβλημα εξακολουθεί να υπάρχει έντονο στο βυθό, όπου η βελτίωση είναι δύσκολη. Τα ιζήματα του βυθού παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις σε οργανικό άνθρακα, βαρέα μέταλλα και πετρελαιοειδή. Εν τούτοις τα ιζήματα δεν είναι τοξικά. Από τη χωρική κατανομή των βαρέων μετάλλων και των πετρελαιοειδών είναι σαφές ότι αυτά προέρχονται από χερσαίες (βιομηχανικές) πηγές.

Για τα επόμενα χρόνια αναμένεται συνέχιση της βελτίωσης με την προϋπόθεση ότι θα λειτουργεί το κέντρο επεξεργασίας λυμάτων στην Ψυττάλεια και θα ελέγχονται οι βιομηχανίες του Θριασίου Πεδίου για την ποιότητα των αποβλήτων τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την τελευταία δεκαετία η έρευνα στα ρυπασμένα από μέταλλα υδατικά συστήματα έχει διευρυνθεί από τους αρχικούς στόχους, που περιορίζονταν στην απλή καταγραφή των πηγών και των οδών μεταφοράς. Βασικός στόχος της είναι η λεπτομερής διερεύνηση των μηχανισμών που ελέγχουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των διαφόρων μεταλλικών μορφών. Η γενική εμπειρία ότι η περιβαλλοντική συμπεριφορά και τοξικότητα ενός στοιχείου μπορεί να γίνει κατανοητή μόνο με την ακριβή γνώση της πραγματικής χημικής μορφής οδήγησε στην εισαγωγή του όρου «χημική κατανομή». Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται τόσο για την πειραματική διαδικασία που επιτρέπει τον προσδιορισμό των τυπικών μεταλλικών ειδών στα δείγματα, όσο και για την περιγραφή της κατανομής και των μηχανισμών αυτών των ειδών σε διάφορα υποστρώματα.

Τα προβλήματα της χημικής κατανομής είναι ιδιαίτερα σύνθετα σε ετερογενή συστήματα όπως τα ιζήματα. Για την αντιμετώπισή τους έχουν υιοθετηθεί δύο προσεγγίσεις. Η μία στηρίζεται σε θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, με τη χρήση μαθηματικών μοντέλων, και η άλλη στην εφαρμογή χημικών πειραματικών μεθοδολογιών.

Η ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων και ο έλεγχος της δυνατότητάς τους να παράγουν αξιόπιστα αποτελέσματα βοηθούν στη διατύπωση γενικευμένων κανόνων που αφορούν την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων κάτω από φυσικές συνθήκες. Η δυνατότητα πρόβλεψης, άλλωστε, αποτελεί απαραίτητη βασική προϋπόθεση για την καθιέρωση κριτηρίων σε σχέση με της διαχείριση της ρύπανσης από μέταλλα στο περιβάλλον.^[25] Μοντέλα που είναι βασισμένα στην ανταγωνιστική προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στα διάφορα

γεωχημικά υποστρώματα της αιωρούμενης ύλης και των σωματιδίων του ιζήματος, έχουν προταθεί από αρκετούς ερευνητές, παρουσιάζουν όμως τόσο σοβαρές αδυναμίες ώστε το εγχείρημα να αποδεικνύεται πρόωρο.

Προς το παρόν, λοιπόν, η πειραματική προσέγγιση για τη διερεύνηση των σύνθετων φυσικών συστημάτων φαίνεται να αποδίδει περισσότερα ^[13] αν και υπόκειται με τη σειρά της σε μια σειρά από περιορισμούς, που διαμορφώνονται αφενός με από τη χημική πολυπλοκότητα των περιβαλλοντικών δειγμάτων αφετέρου δε από τις ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων μετάλλων σ' αυτά.

Η μελέτη των ιζημάτων αποτελεί σχεδόν πάντοτε το πρώτο βήμα για τη γεωχημική μελέτη και την καταγραφή επιπέδων ρύπανσης μιας περιοχής, για πολλούς λόγους.^[41]

1. Στα περισσότερα υδατικά συστήματα, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο ανώτερο στρώμα, βάθους μερικών εκατοστών, των ιζημάτων του πυθμένα είναι κατά πολύ ψηλότερες (αρκετές τάξεις μεγέθους) από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στη διαλυτή φάση της στήλης του νερού. Έτσι η ανάλυση των ιζημάτων δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα και παρουσιάζει μικρότερες πιθανότητες επιμόλυνσης από τα δείγματα νερού.
2. Τα ιζήματα του πυθμένα αποτελούν τους τελικούς αποδέκτες για πολλά ιχνοστοιχεία. Ένα αδιατάρακτο ίζημα εμπεριέχει μια ιστορική καταγραφή των χημικών σταθερών και επιτρέπει έτσι την εκτίμηση των χημικών αλλαγών με την πάροδο του χρόνου και πιθανώς, την εύρεση των φυσικών επιπέδων σε μια περιοχή, με τα οποία μπορούν να συγκριθούν οι μελετώμενες συνθήκες.
3. Μια μεταβολή στις περιβαλλοντικές ή φυσικοχημικές παραμέτρους μπορεί να απελευθερώσει στην υδάτινη στήλη ιχνοστοιχεία που ήταν δεσμευμένα στο ίζημα, τα οποία εισερχόμενα στην τροφική αλυσίδα μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα.
4. Αρκετά σχετικά αδρανή ή περιβαλλοντικά αβλαβή ανόργανα υλικά είναι δυνατόν να υποστούν μεταβολές μέσα στη μάζα του ιζήματος και να οδηγήσουν στο σχηματισμό περισσότερο τοξικών μορφών (π.χ. η μετατροπή του στοιχειακού υδραργύρου σε μέθυλο-υδράργυρο).

5. Τα ιζήματα του πυθμένα πρέπει να θεωρούνται ως κύρια πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητα να μελετούνται όταν πρόκειται να διερευνούνται φαινόμενα μεταφοράς. Μετά από αλλαγή στις υδρολογικές συνθήκες, που μπορεί να οφείλονται σε μια ισχυρή καταιγίδα ή σε επιφανειακή απορροή, ένα εντοπισμένο πρόβλημα ρύπανσης μπορεί ξαφνικά να εξαπλωθεί και να έχει σοβαρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.
6. Η δειγματοληψία και ανάλυση δειγμάτων από τα ιζήματα του πυθμένα παρέχει τη βασική γεωχημική πληροφορία για μια περιοχή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση περιβαλλοντικών φαινομένων που οφείλονται σε σημειακές ή μη- σημειακές πηγές ρύπανσης.

Για όλους τους προηγούμενους λόγους, καθώς και για το γεγονός ότι τα ιζήματα επιδεικνύουν πολύ περιορισμένες χωρικές και χρονικές τυχαίες διακυμάνσεις σε σχέση με τα συστατικά της υδάτινης στήλης, τα ιζήματα αποτελούν δείγματα που περιέχουν πολύ σημαντικές πληροφορίες για τη μελέτη ενός θαλάσσιου συστήματος.

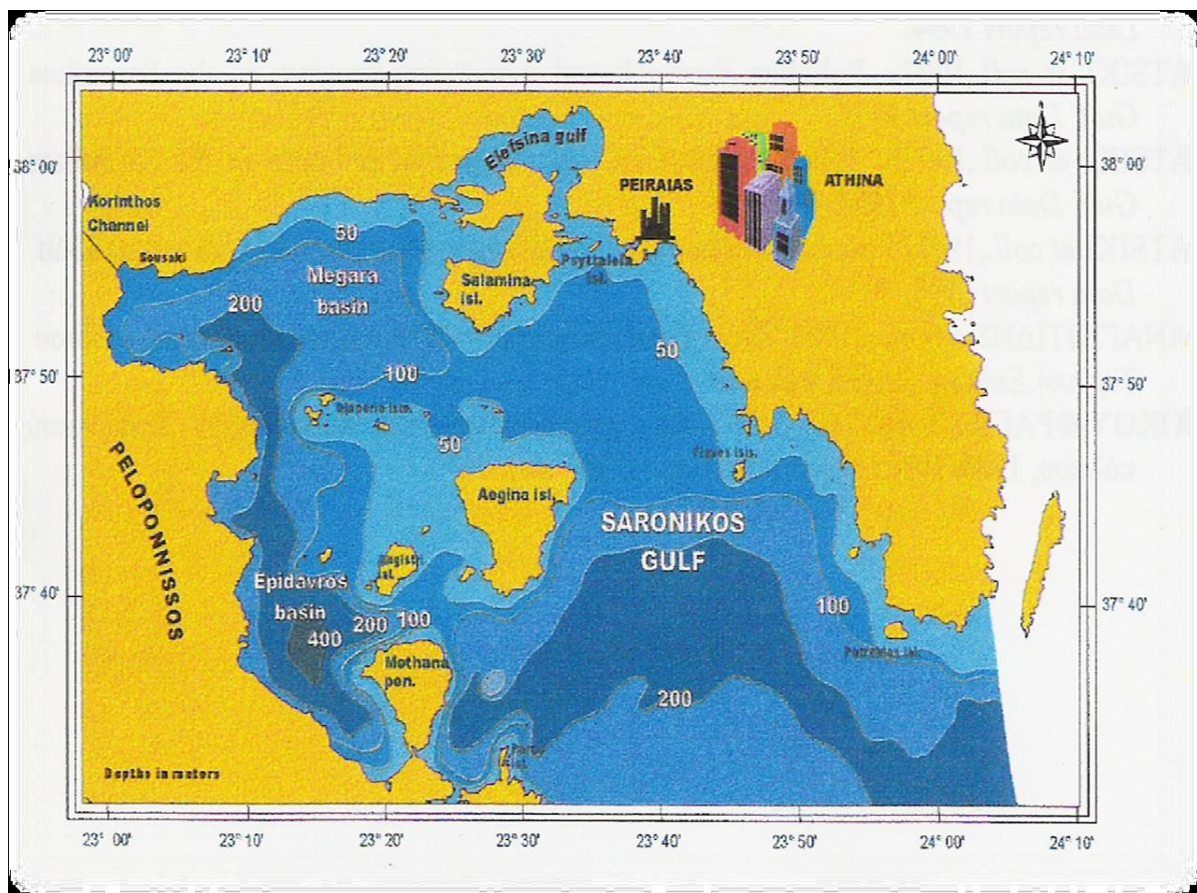
2.2. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ

Ο κόλπος της Ελευσίνας είναι εσωτερικός κόλπος του ευρύτερου Σαρωνικού, στο βόρειο μυχό του. Αποτελεί την ημίκλειστη θαλάσσια λεκάνη που απλώνεται κατά τη διεύθυνση Α-Δ, σε μήκος περίπου 16,7 km, όπου και ορίζεται από τις νότιες ακτές της Αττικής και συγκεκριμένα από τον όρμο Σκαρμαγκά (ανατολικά), μέχρι το Μεγάλο Πεύκο (δυτικά) και από τις βόρειες ακτές της Σαλαμίνας (νότια). Η έκταση του υπολογίζεται σε 67 km² με μέγιστο βάθος 33 m περικλείοντας περίπου 1,2 km³ νερού.^[67] 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 τα επικρατούντα ρεύματα έχουν μέσες ταχύτητες μικρότερες των 10,5 cm/sec. 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. [66]

Όσο αναφορά στην οριζόντια κατανομή θερμοκρασίας στην επιφάνεια του Σαρωνικού κόλπου ισχύει πως το χειμώνα παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας από τους 15 °C στον εξωτερικό Σαρωνικό στους 13-14 °C στον κόλπο της Ελευσίνας. Το καλοκαίρι παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας από 25 °C στον εξωτερικό Σαρωνικό στους 26-27 °C προς τον δυτικό Σαρωνικό και τον κόλπο της Ελευσίνας. [66]

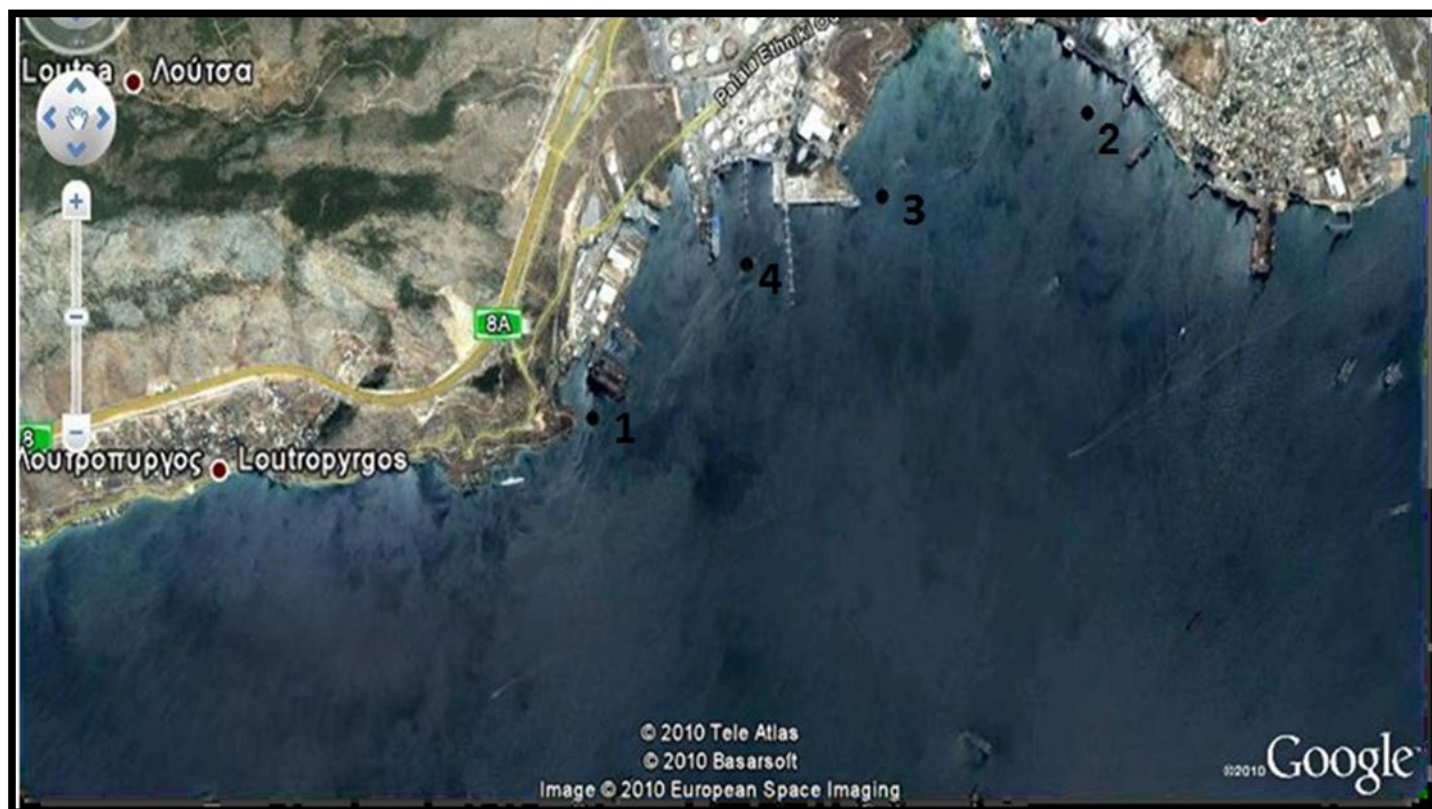


Εικόνα 3: Σαρωνικός: Μορφολογία & βαθυμετρία
[Πηγή : Χρηστίδης Αναστάσιος Κόλπος Ελευσίνας 1997]

2.3. ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ- ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

2.3.1. Δειγματοληψία- Προετοιμασία

Προκειμένου να μελετηθεί η ρύπανση της θαλάσσιας περιοχής της Ελευσίνας επιλέχθηκαν τα σημεία 1, 2, 3 και 4 (Εικόνα 3) προκειμένου να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα της διακύμανσης των μετρούμενων παραμέτρων, τα οποία βρίσκονται κοντά στα ναυπηγεία της Ελευσίνας και στα Ελληνικά πετρέλαια (ΕΛ. ΠΕ) σε απόσταση περίπου 150 m από την ακτή.



Εικόνα 4: Σημεία Δειγματοληψίας από εικόνα δορυφόρου
[Πηγή: maps.Google.com/]

Για τις δειγματοληπτικές εργασίες χρησιμοποιήθηκε αρπάγη τύπου Peterson grab (Εικόνα 4). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε αδιαφανείς πλαστικούς σωλήνες, οι οποίοι μετά σφραγίστηκαν και διατηρήθηκαν κατακόρυφοι (Εικόνα 5). Στο ανώτερο κενό τμήμα του πλαστικού σωλήνα διατηρήθηκε το θαλάσσιο νερό έτσι ώστε να αποφευχθεί απώλεια υγρασίας των ιζημάτων.



Εικόνα 5: Δειγματολήπτης Peterson grab
[Πηγή: <http://www.wildco.com>]



Εικόνα 6: Συλλογή ιζήματος σε πλαστικούς σωλήνες, στον κόλπο της Ελευσίνας

Μετά από τη δειγματοληψία και αφού τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο, επαρκής ποσότητα ιζήματος τοποθετήθηκε σε ποτήρια ύαλου σε φούρνο στους 40- 50 °C για 48 ώρες να ξηραίνεται. Στη συνέχεια τα δείγματα λειοτριβήθηκαν και τα λεπτόκοκκα σωματίδια ιζήματος μετατράπηκαν σε μορφή σκόνης.

2.3.2. pH- Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)

Ο προσδιορισμός του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φορητού pH-meter τύπου Crison pH 25. Πριν από κάθε ανάλυση πραγματοποιούνταν βαθμονόμηση του συγκεκριμένου οργάνου.



Εικόνα 7: pH-meter τύπου Crison pH 25

Ο υπολογισμός του pH έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο D4972 της American Society for Testing and Materials (ASTM), κατά την οποία 10 gr ξηρού δείγματος εδάφους αναμιγνύονται με 10 mL νερού και αναδεύονται για περίπου μισή ώρα. Μετά την καθίζηση του δείγματος, μετράται το pH στο διάλυμα.

2.3.3. Υγρασία

Οι μετρήσεις της υγρασίας πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο D2974 της ASTM. Για τον υπολογισμό της υγρασίας το δείγμα υπέστη ξήρανση στους 105 °C για μια ημέρα. Η περιεχόμενη υγρασία ορίζεται ως το ποσοστό του υγρού που εξατμίζεται προς τη μάζα του ξηρού δείγματος. Δηλαδή:

$$\text{Υγρασία}\% = \left[\frac{W - B}{W} \right] \cdot 100$$

Όπου W : μικτό βάρος δείγματος

B : ξηρό βάρος δείγματος

Στη συνέχεια το ξηρό δείγμα τοποθετήθηκε σε κλίβανο στους 550 °C για τον υπολογισμό του οργανικού περιεχόμενου.

2.3.4. Οργανικό περιεχόμενο

Η μέτρηση του οργανικού περιεχομένου γίνεται όπως και στην υγρασία με τη μέθοδο D2974 της ASTM. Συγκεκριμένη ποσότητα ξηρού δείγματος τοποθετείται σε φούρνο στους 400 °C για μια ημέρα. Το οργανικό περιεχόμενο ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του οργανικού περιεχόμενου προς τη μάζα του αρχικού ξηρού δείγματος, εκφρασμένο σε ποσοστό. Δηλαδή τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα εξής:

i. Προσδιορισμός μάζας ξηρού δείγματος

$$M_D = M_{PDS} - M_P$$

Όπου, M_D : μάζα ξηρού δείγματος

M_{PDS} : μάζα δοχείου μαζί με δείγμα

M_P : μάζα δοχείου

ii. Προσδιορισμός μάζας δείγματος μετά την καύση

$$M_A = M_{PA} - M_P$$

Όπου, M_A : μάζα δείγματος μετά την καύση

iii. Προσδιορισμός μάζας οργανικού υλικού

$$M_O = M_D - M_A$$

Όπου, M_O : μάζα οργανικού υλικού

iv. Προσδιορισμός οργανικού περιεχομένου

$$OM = \frac{M_o}{M_D} \cdot 100$$

2.3.5. Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος του εδάφους είναι ο λόγος του βάρους ορισμένου όγκου κόκκων προς το βάρος ίσου όγκου απιονισμένου νερού θερμοκρασίας 20 °C. Η μέτρηση του ειδικού βάρους πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο D854-92 της ASTM, με τη χρήση λήκυθου.



Εικόνα 8: Λήκυθος

Πειραματική διαδικασία:

Αρχικά ζυγίζεται η λήκυθος με το θερμόμετρο τοποθετημένο και καταγράφεται η τιμή του βάρους της. Στη συνέχεια τοποθετείται απιονισμένο νερό μέσα στη λήκυθο μέχρι να υπερχειλίσει και ζυγίζεται και πάλι το βάρος της. Έπειτα προστίθεται στη

λήκυθο μικρή ποσότητα ξηραμένου και λειοτριβιμένου εδάφους- της τάξης του 1 gr- και ζυγίζεται για ακόμα μια φορά η λήκυθος μαζί με το δείγμα και το νερό.

Από τη διαφορά βάρους της μικτής ποσότητας (ληκύθου + νερού)-(ληκύθου) υπολογίζεται η μάζα του νερού. Δεδομένου ότι η πυκνότητα του νερού είναι 1 kg/m^3 ο όγκος του νερού είναι ίσος με τη μάζα και άρα υπολογίζεται ο όγκος του νερού.

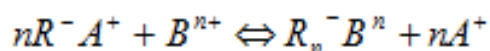
Αλλά ο όγκος του νερού δίνεται και από τη διαφορά μικτού βάρους
(λήκυθος+ νερό +έδαφος)- (βάρος ληκύθου)- (ποσότητα ξηρού εδάφους)

Επομένως ο όγκος του στερεού θα είναι : $V_{\text{στερεού}} = V_{\text{νερού}} - V_{\text{νερού-στερεό}}$

Και το ειδικό βάρος θα είναι: $\varepsilon = \frac{V_{\text{νερού}}}{V_{\text{στερεού}}} = \frac{1}{V_{\text{στερεού}}}$

2.3.6. Κατιονεναλλακτική ικανότητα (CEC)

Η ιονανταλλαγή θεωρείται ένα ειδικό είδος προσρόφησης που προκαλείται από το εκάστοτε προσροφητικό υλικό (π.χ. έδαφος) και οφείλεται στη συγγένεια που μπορεί να παρουσιάζει με τον υφιστάμενο ρύπο. Σύμφωνα με τη διεργασία της ιονανταλλαγής πραγματοποιείται ανταλλαγή πολυσθενών κατιόντων B^{n+} με μονοσθενή κατιόντα A^+ πάνω σε μια επιφάνεια R^- :



Βασικές παράμετροι της διεργασίας της ιονανταλλαγής είναι ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων που δεσμεύονται από τις εδαφικές επιφάνειες και ο βαθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η όλη διαδικασία. Ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων εξαρτάται άμεσα από το εύρος της υπάρχουσας επιφάνειας ιονανταλλαγής, που εκφράζεται γενικότερα μέσω του όρου " δυναμικό ιονανταλλαγής" (Cation Exchange Capacity, CEC) με μονάδες μέτρησης μιλι-ισοδύναμων ανταλλασσόμενων κατιόντων ανά 100gr εδάφους (meq/100 gr).^[2]

Ο προσδιορισμός της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων ή κατιονεναλλακτικής ικανότητας έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 9080 με κορεσμό του εδαφικού δείγματος με διάλυμα οξικού αμμωνίου 1 N, που στοχεύει στην αντικατάσταση των κατιόντων του εδάφους από ιόντα αμμωνίου (NH_4^+).

Πειραματική διαδικασία:

Αρχικά κατασκευάζονται τα αντιδραστήρια που θα χρειαστούν για το πείραμα:

Οξικό νάτριο (NaOAc), 1.0 N : 136 gr από $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε νερό και αραιώνονται σε ογκομετρική φιάλη των 1000mL. Το pH του διαλύματος πρέπει να είναι 8.2, οπότε εάν χρειαστεί προστίθενται μερικές σταγόνες οξικού οξέος ή NaOH , ώστε το pH να φτάσει στο επιθυμητό.

Οξικό αμμώνιο (NH_4OAc), 1 N : 114 mL από πυκνό οξικό οξύ (99,5%) αραιώνονται σε νερό όγκου περίπου 1 L. Στη συνέχεια προστίθενται 138 mL υδροξείδιο του αμμωνίου (NH_4OH) και συμπληρώνεται με νερό μέχρι περίπου τα 1.980 mL. Ελέγχεται το pH του διαλύματος ώστε να είναι περίπου 7, και εάν χρειαστεί προστίθεται περισσότερο NH_4OH . Τέλος το διάλυμα αραιώνεται με νερό μέχρι τα 2 L.

Ισοπροπυλική αλκοόλη : 99%

Τα βήματα που ακολουθούνται για την εκτέλεση του πειράματος είναι:

- i. Ζυγίζονται 4 gr λειοτριβμένου ιζήματος και μεταφέρονται σε ειδικό σωλήνα φυγοκέντρωσης των 50 mL.
- ii. Προστίθενται 33 mL από το διάλυμα NaOAc , και αφού ο σωλήνας κλειστεί καλά με το πώμα, τοποθετείται σε μηχανικό αναδευτήρα για 5 min και στη συνέχεια φυγοκεντρείται μέχρι το υπερκείμενο υγρό να είναι καθαρό (περίπου 10 min).
- iii. Μεταγγίζεται το υγρό και επαναλαμβάνεται το βήμα (ii) για τρεις επιπλέον φορές.
- iv. Στη συνέχεια προστίθενται 33 mL ισοπροπυλικής αλκοόλης και αφού ο σωλήνας κλειστεί καλά με το πώμα, τοποθετείται στο μηχανικό αναδευτήρα για 5 min και στη συνέχεια φυγοκεντρείται μέχρι το υπερκείμενο υγρό να είναι καθαρό (περίπου 10 min).
- v. Επαναλαμβάνεται το βήμα (iv) για 2 επιπλέον φορές.
- vi. Έπειτα προστίθενται 33 mL διαλύματος NH_4OAc και αφού ο σωλήνας κλειστεί καλά με το πώμα, τοποθετείται στο μηχανικό αναδευτήρα για 5 min και στη συνέχεια φυγοκεντρείται μέχρι το υπερκείμενο υγρό να είναι καθαρό (περίπου 10 min). Το υγρό μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL.
- vii. Επαναλαμβάνεται το βήμα (vi) για 2 επιπλέον φορές.

viii. Τέλος το έκπλυμα που έχει συλλεχθεί από τα βήματα (vi) και (vii) αραιώνεται μέχρι τα 100 mL με διάλυμα οξικού αμμωνίου και προσδιορίζεται η συγκέντρωση του Na με ατομική απορρόφηση.

Οι μετρήσεις έγιναν σε μηχάνημα της εταιρίας Varian, το οποίο μετράει 10 στοιχεία: Na, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Pb με σφάλμα 2%.



Εικόνα 9: Συσσκευή ατομικής απορρόφησης

Αρχή λειτουργίας

Η τεχνική χρησιμοποιεί φασματομετρία απορρόφησης για να εκτιμηθεί η συγκέντρωση μιας ουσίας σε ένα δείγμα. Με φλόγα ακετυλενίου πραγματοποιείται ατμοποίηση. 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 παρεμβάλλεται δείγμα και όταν δεν παρεμβάλλεται μετρίεται στον ανιχνευτή και υπολογίζεται η συγκέντρωση του στοιχείου.

2.3.7. Σημείο μηδενικού φορτίου (ZPC)

Το pH του αιωρήματος ενός στερεού, στο οποίο οι επιφανειακές συγκεντρώσεις θετικού και αρνητικού φορτίου εξισώνονται καλείται σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, ZPC) του στερεού. Στις τιμές pH μεγαλύτερες από την τιμή που αντιστοιχεί στο ZPC, στην επιφάνεια του στερεού υπάρχει περίσσεια αρνητικού φορτίου, ενώ όταν το pH είναι μικρότερο από την τιμή που αντιστοιχεί στο ZPC, στην επιφάνεια του στερεού υπάρχει περίσσεια θετικού φορτίου.^[10]

Ο προσδιορισμός του Σημείου Μηδενικού φορτίου αποτελεί μια drift μέθοδο και όχι μια από τις επίσημες μεθόδους, η οποία συνηθίζεται να χρησιμοποιείται εξαιτίας της απλότητάς της. Ανάμεσα στις επίσημες μεθόδους προσδιορισμού του PZC συγκαταλέγονται η μέθοδος ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων, η μέθοδος προσθήκης, οι τιτλοδοτήσεις μάζας, οι ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας και οι διαφορικές ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις.^[17]

Πειραματική διαδικασία

Διάλυμα Χλωριούχου ασβεστίου (CaCl_2 0.005 M), θερμαίνεται μέχρι βρασμού προκειμένου να απομακρυνθεί το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και έπειτα αφήνεται να κρυώσει μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια γίνεται ρύθμιση του pH σε τιμές μεταξύ 2-10 φτιάχνοντας 5 πρότυπα διαλύματα, χρησιμοποιώντας ανάλογα διαλύματα 0.5 M HCl ή 0.5 M NaOH για μείωση ή αύξηση του pH και καταγράφονται οι τιμές των αρχικών αυτών διαλυμάτων. Έπειτα ποσότητα 0.06 gr του δείγματος προστίθεται σε 20 ml του προηγούμενου, ρυθμισμένου σε pH διαλύματος, σε κατάλληλα vials τα οποία αφήνονται να αναδευτούν για 24 ώρες. Μετράται ξανά το pH τους (τελικές τιμές) και κατασκευάζεται διάγραμμα με τις αρχικές

και τις τελικές τιμές pH. Το σημείο μηδενικού φορτίου καθορίζεται από το σημείο που η ευθεία $y=x$ τέμνει τις καμπύλες που έχουν σχηματιστεί από τα σημεία του pH, αρχικών και τελικών τιμών, πριν και μετά την ανάδευση.

2.3.8. Χώνευση και προσδιορισμός Βαρέων μετάλλων

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame Absorption Spectrometry, F-AAS). Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ατμό ατόμων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Περίληπτικά αναφέρεται ότι στα δείγματα του ιζήματος ακολουθείται η πρότυπη μέθοδος U.S.EPA 3051 όξινης χώνευσης των δειγμάτων υποβοηθούμενη από φούρνο μικροκυμάτων. Η διαδικασία της χώνευσης επιτρέπει τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων καδμίου (Cd), μολύβδου (Pb), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni) και ψευδαργύρου (Zn). Για το σκοπό αυτό, περίπου 0,5 g αντιπροσωπευτικού δείγματος τοποθετούνται μέσα σε ειδικά δοχεία (fluorocarbon, PFA) και προστίθενται 10 ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3). Τα δοχεία στη συνέχεια τοποθετούνται σε φούρνο Multiwave 3000 (Anton Paar) και υφίστανται χώνευση στους 180°C , ενώ η πίεση ανέρχεται στα 20 bar. Μετά την ψύξη των δειγμάτων και την έξοδό τους από το φούρνο, τα δείγματα διηθούνται με φίλτρα μεμβράνης 0,45 μm και το διήθημα μεταφέρεται σε φιαλίδια falcon, όπου αραιώνεται μέχρι τα 50 mL με απιονισμένο νερό. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο έδαφος έγινε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Perkin- Elmer 100A) σύμφωνα με τις μεθόδους της U.S.EPA. Η τιμή των συγκεντρώσεων προέκυψε από το μέσο όρο δύο επαναλήψεων.

2.4. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

2.4.1. Υπολογισμός ορυκτολογικών συστατικών ιζήματος (XRD)

Με τον όρο ορυκτολογική ανάλυση, εννοείται ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του εδάφους. Στην παρούσα εργασία, η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (X-Ray Diffraction) στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτινών Χ τύπου D-500 της εταιρείας Siemens. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτινών Χ, που προσπίπτουν σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.



Εικόνα 10: Σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτινών τύπου D-500 της εταιρείας Siemens

Οι βασικές μονάδες ενός περιθλασίμετρου ακτινών Χ είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία των ακτινών Χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή για καθοδήγηση του συστήματος και αξιολόγηση των καταγραφών.

Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε ως εξής: μικρή ποσότητα εδάφους λειοτριβήθηκε σε αχάτη και τοποθετήθηκε στη κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα επιφάνειας μερικών cm^2 , δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια.

Στη συνέχεια, ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση, ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτινών Χ και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.

Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$, και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min . Με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση απαριθμητή και δείγματος, ο απαριθμητής σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτινών Χ της λυχνίας. Έτσι, είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτινών – Χ που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε να πληρούνται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl η εξίσωση του BRAGG, η οποία εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Για κάθε ακέραιο αριθμό n , προκύπτει κατά την ανάκλαση των ακτίνων Χ θετική συμβολή αυτών. Έτσι, όταν το μήκος κύματος των ακτινών αυτών είναι σταθερό, (μονοχρωματική ακτινοβολία) η γωνία θ εξαρτάται μόνο από την απόσταση d , πράγμα που επιτρέπει, μετρώντας τη γωνία θ στην οποία εμφανίζεται η θετική συμβολή, να προσδιορισθεί η απόσταση που χαρακτηρίζει τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιείται η ανάκλαση.

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς προσδιορίζονται τα ορυκτά που αποτελούν τις κρυσταλλικές φάσεις του εδάφους. Για τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης στα δείγματα τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασίμετρου ήταν :

- Τάση 35kV
- Ένταση 40mA
- Λυχνία ακτινών X Cu ($K\alpha_{1+2}$)
- Ταχύτητα γωνιομέτρου $1^\circ/\text{sec}$

2.4.2. Υπολογισμός ποσοστών άμμου, ιλύος, αργίλου και πηλού

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος D422-63 της ASTM. Επειδή, πάνω από το 5 % του βάρους των κόκκων του δείγματος διήλθε από κόσκινο διαμέτρου οπής πλέγματος 0.075 mm (200 mesh), τότε αυτό το κλάσμα του δείγματος εξετάστηκε με τη μέθοδο της καθίζησης (υδρόμετρο). Για το διαχωρισμό με κόσκινα, το αρχικό δείγμα υπέστη προεπεξεργασία που περιελάμβανε αφενός διαχωρισμό στους φυσικούς του κόκκους, απομάκρυνση ξύλων και ριζών και διάλυση τυχόν συσσωματωμάτων σε γουδί, χωρίς να σπάσουν τα διάφορα ορυκτά, και αφετέρου ξήρανση του δείγματος για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Κατά τη δοκιμή αυτή χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά πρότυπα κόσκινα με τετραγωνικές οπές. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικά κόσκινα με διάμετρο οπών πλέγματος 0,075mm, 0,25mm, 0,425mm, 0,85mm. Τα κόσκινα τοποθετούνται το ένα επί του άλλου με μειούμενη τη διάμετρο των οπών του πλέγματος προς τα κάτω αφού πρώτα μετρηθεί το βάρος κάθε κόσκινου ξεχωριστά.

Στη συνέχεια τοποθετούνται σε μηχανικό αναδευτήρα για 15 min και ζυγίζεται το περιεχόμενο σε κάθε ένα από τα κόσκινα και αφαιρείται το βάρος του κόσκινου ώστε να υπολογιστεί το καθαρό βάρος του ιζήματος που απέμεινε στο κόσκινο.

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κόκκων με τη μέθοδο της καθίζησης, το δείγμα τοποθετήθηκε σε αντικροκιδωτικό διάλυμα (Calgon) μέσα σε αναμίκτη και αναταράχτηκε για ένα περίπου λεπτό ώστε να διαλυθούν πιθανά συσσωματώματα μεταξύ των κόκκων της αργίλου. Για τη μέτρηση του βάρους των κόκκων που

βρίσκονται σε αιώρηση συναρτήσει του χρόνου, χρησιμοποιήθηκε υδρόμετρο Eizelkamp. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της καθίζησης έγινε με το νόμο του Stokes. Από τη λογαριθμική καμπύλη προκύπτουν τα ποσοστά άμμου, ιλύος και αργίλου, και σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο ASTM D2487 προκύπτει ο χαρακτηρισμός του δείγματος εδάφους.

2.5. ΔΙΑΔΟΧΙΚΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ ΚΑΤΑ TESSIER

Για να μελετηθεί η μορφή στην οποία βρίσκονται τα μέταλλα στο ίζημα, έγινε μια σειρά από διαδοχικές εκχυλίσσεις, έτσι ώστε να προσδιοριστούν 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.^[20]

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

Πειραματική Διαδικασία:

Για την εύρεση των βαρέων μετάλλων σε κάθε ένα από τα παραπάνω κλάσματα ακολουθούνται οι παρακάτω εκχυλίσσεις:

- i. Το ίζημα (1 gr ξηρού δείγματος) τοποθετείται σε δοχείο φυγόκεντρου και προστίθενται 8 mL διαλύματος 1 M οξικού νατρίου και αναδεύονται για 1 h.

- ii. Στο παραπάνω υπόλειμμα προστίθενται 8 mL διαλύματος 1 M οξικού νατρίου, και το pH ρυθμίζεται στο 5 με οξικό οξύ. Στη συνέχεια αναταράσσεται για 1 h.
- iii. Στο παραπάνω υπόλειμμα προστίθενται 20 mL διαλύματος 0,04 M υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) σε 25% (v/v) οξικό οξύ και το διάλυμα θερμαίνεται στους 96 °C με περιοδική ανάδευση για 6h.
- iv. Στο παραπάνω υπόλειμμα προστίθενται 3 mL διαλύματος 0,02 M νιτρικό οξύ (HNO_3) και 5 mL διαλύματος 30% υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και στη συνέχεια, αφού πρώτα ρυθμιστεί το pH του διαλύματος στο 2 με νιτρικό οξύ, θερμαίνεται στους 85 °C για 2 h με περιοδική ανάδευση. Έπειτα, προστίθενται 3 mL διαλύματος 30% H_2O_2 , αφού πάλι ρυθμιστεί το pH στο 2 με νιτρικό οξύ, και αναδεύονται για 3 h. Το μίγμα κρυώνει, και προστίθενται 5 mL διαλύματος 3,2 M οξικού αμμωνίου (NH_4OAc) σε 20% (v/v) HNO_3 . Τελικά πραγματοποιείται αραίωση σε 20 mL και συνεχόμενη ανάδευση για 30 min.
- v. Ποσότητα 250 mg υπολείμματος μεταφέρονται σε ποτήρι τεφλόν. Προστίθενται 20 mL πυκνό HNO_3 και 60 mL πυκνό HF, και θερμαίνεται στους 96 °C για να εξατμιστεί μέχρι ξηρού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και προστίθενται 5 mL πυκνό HNO_3 και 5 mL πυκνό HCl, και θερμαίνεται μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια προστίθενται άλλα 5 mL πυκνό HNO_3 και 5 mL πυκνό HCl και ακολουθεί αραίωση μέχρι περίπου 50 mL. Το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι τα 35 mL και στη συνέχεια μεταφέρεται για προσδιορισμό των μετάλλων.

Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις πραγματοποιούνται με φυγοκεντρικούς σωλήνες για να μειωθούν οι απώλειες σε στερεό υλικό. Μεταξύ κάθε διαδοχικής εκχύλισης πραγματοποιείται διαχωρισμός με φυγοκέντρωση για 5 min στις 3600 στροφές. Το υπερκείμενο φυγοκέντρωσης φυλάσσεται στο ψυγείο, αφού πρώτα προστεθεί νιτρικό οξύ για οξίνιση, μέχρι αναλύσεως.

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

Ο υπολογισμός των ποσοστών των βαρέων μετάλλων σε κάθε κλάσμα πραγματοποιείται με την εφαρμογή των παρακάτω βημάτων :

i. Μετατροπή της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων από $\mu g/l$ σε μg μετάλλου

στο χώμα: $W_1 = \frac{C_i \cdot B_i}{1000}$, όπου C_i , η συγκέντρωση του μετάλλου στο κάθε κλάσμα και B_i , το βάρος του δείγματος στο αντίστοιχο κλάσμα.

ii. Μετατροπή του βάρους από μg σε ppb στο χώμα: $W_2 = \frac{W_1 \cdot 1000}{B_0}$, όπου B_0 , το αρχικό βάρος του δείγματος

iii. Μετατροπή από ppb σε ppm στο χώμα: $W_3 = \frac{W_2}{1000}$

iv. Υπολογισμός ποσοστού του μετάλλου σε κάθε κλάσμα: $\text{Ποσοστό} = \frac{W_3 \cdot 100}{C_0}$,
όπου C_0 , η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο δείγμα

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται για όλα τα κλάσματα και για όλα τα βαρέα μέταλλα που έχουν προσδιοριστεί. Στη συνέχεια κατασκευάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα.

2.6. ΔΕΙΚΤΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

2.6.1. Δείκτης γεωαπορρόφησης (Geoaccumulation Index)

Προκειμένου να χαρακτηρίσουμε το επίπεδο μόλυνσης σε κάθε σημείο επιλογής του δείγματος χρησιμοποιείται ο δείκτης I_{geo} ο οποίος προτάθηκε από τους Αναγνώστου, Καμπέρη^[24] και δίνεται από τη σχέση:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 * B_n} \right)$$

όπου C_n : η μετρούμενη συγκέντρωση του στοιχείου

B_n : η γεωχημική συγκέντρωση του στοιχείου από τη βιβλιοθήκη επιφανειακών πηγών ανά την υφήλιο.

Ο αριθμός 1.5 εισάγεται προκειμένου να συμπεριλάβει πιθανές διακυμάνσεις από τις τιμές της βιβλιογραφίας για τις επιφανειακές πηγές εξ' αιτίας λιθογενικών επιπτώσεων.

Η ποιότητα του ιζήματος βασισμένη στις τιμές του δείκτη I_{geo} φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Κατάσταση μόλυνσης με βάση τον δείκτη I_{geo}

I_{geo}	Pollution status (Κατάσταση μόλυνσης)
>5	<i>Extremely polluted</i> (εξαιρετικά μολυσμένο)
4–5	<i>Strongly to extremely strongly polluted</i> (αρκετά ως εξαιρετικά μολυσμένο)
3–4	<i>Strongly polluted</i> (αρκετά μολυσμένο)
2–3	<i>Moderately to strongly polluted</i> (μέτρια ως αρκετά μολυσμένο)
1–2	<i>Moderately polluted</i> (μέτρια μολυσμένο)
0–1	<i>Unpolluted to moderately polluted</i> (ελαφρώς ως μέτρια μολυσμένο)
<0	<i>Unpolluted</i> (μη μολυσμένο)

Αυτή η κατάταξη είναι μια μεθοδολογική προσέγγιση βασισμένη στα γεωχημικά στοιχεία που διευκολύνει την κατηγοριοποίηση της μόλυνσης και τη διαχωρίζει σε υποκατηγορίες αναλόγως το βαθμό. Επιπλέον, μπορούμε να επιτύχουμε και σύγκριση μόλυνσης μεταξύ διαφορετικών περιοχών όσον αφορά βέβαια τα βαρέα μέταλλα.

Τέλος, η χρήση των «Δεικτών Ποιότητας Ιζημάτων» είναι μια συνήθης πρακτική που χρησιμεύει στην αξιολόγηση των ιζημάτων μιας περιοχής υφιστάμενης ή όχι ρύπανση, και έχει χρησιμοποιηθεί πολλάκις και στην περίπτωση θαλασσίων περιοχών του Αιγαίου Πελάγους όπως π.χ. τον Θερμαϊκό κόλπο ή και αλλού.^[45]

2.6.2. Δείκτες ποιότητας ιζημάτων - Μεταλλικοί και οργανικοί ρίποι στα ιζήματα

Εν γένει, τα μέταλλα (στις συγκεντρώσεις που απαντώνται στα περισσότερα υδάτινα ιζήματα) δεν είναι επικίνδυνα για τους ζώντες οργανισμούς. Μερικά δε, όπως ο ψευδάργυρος, είναι απαραίτητα για τη διαδικασία του μεταβολισμού αλλά τοξικά πάνω από ένα κρίσιμο κατώφλι. Προκειμένου να εξετάσουμε τη μόλυνση ιζημάτων χρησιμοποιούμε τη γραμμή που έχει δοθεί από τους Long et al (1995). Οι ερευνητές αυτοί, αφού εξέτασαν το ήδη υπάρχον επιστημονικό και εργαστηριακό υπόβαθρο, κατέληξαν σε εννέα μέταλλα τα οποία παρουσιάζουν βιολογική ή οικολογική επίδραση στους οργανισμούς. Όρισαν το δείκτη **ERL** (effects range-low) σαν τη μικρότερη συγκέντρωση μετάλλου που δημιουργούσε εχθρικά-επιβλαβή αποτελέσματα σε ποσοστό 10% των παρελθόντων μελετών. Ομοίως, δημιούργησαν το δείκτη **ERM** (effects range-medium) σύμφωνα με τον οποίο οι μισές από τις μελέτες ανέφεραν επικίνδυνα αποτελέσματα. Κατέληξαν έτσι στο συμπέρασμα ότι τιμές κάτω από το δείκτη ERM είναι μάλλον απίθανο να δημιουργήσουν προβλήματα ενώ πάνω από το δείκτη ERM δηλώνουν έντονη τοξικότητα. Τέλος, τιμές πάνω από το δείκτη ERL αλλά κάτω από τον ERM είναι μια ένδειξη για πιθανή εμφάνιση τοξικών αποτελεσμάτων.

Εκτός από την προσέγγιση του εύρους επιδράσεων των ρύπων βάσει των δεικτών ERL/ERM, προτάθηκαν επίσης δείκτες για το επίπεδο επίδρασης των ρύπων, καθώς και για το κατώφλι φαινομενικών επιδράσεων.^[53] Εν γένει, οι προσεγγίσεις αυτές ορίζουν 2 επίπεδα κατωφλίων, το πρώτο κάτω από το οποίο αρνητικές επιδράσεις σπάνια θα εμφανιστούν, με δείκτες μέτρησης LEL (lowest effect level), TEL (threshold effect level), ERL (effects range low), MET (minimal effect threshold) και TEC (threshold effect concentration) και το δεύτερο πάνω από το οποίο αρνητικές επιδράσεις είναι πολύ πιθανόν να συμβούν, με δείκτες μέτρησης SEL (severe effect level), PEL (probable effects level), ERM (effects range medium), TET (toxic effect threshold) και PEC (probable effect concentration).

Όπως προαναφέρθηκε, οι δείκτες ERL/ERM χρησιμοποιούν ποσοστά 10% και 50% αντίστοιχα συγκεντρώσεων στοιχείων από παρελθόντες μελέτες που δεν είχαν επιβλαβείς επιπτώσεις σε βενθικούς οργανισμούς. Οι δείκτες TEL και PEL χρησιμοποιούν γεωμετρικούς μέσους ποσοστών από επιδράσεις ή μη, για ελαφρώς διαφορετικά επίπεδα κατωφλίων. Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει ενδεικτικά τα όρια τιμών των δεικτών ERL/ERM, TEL/PEL για ιζήματα, σε 8 ιχνοστοιχεία.

Πίνακας 2: Προδιαγραφές Ποιότητας Ιζημάτων (mg/kg ξηρού βάρους).

Στοιχείο	ERL (mg/kg dw)	ERM (mg/kg dw)	TEL (mg/kg dw)	PEL (mg/kg dw)
Pb	46,7	218	30,2	112
Cd	1,2	9,6	0,68	4,21
Cr	81	370	52,3	160
Ni	20,9	51,6	15,9	42,8
Hg	0,15	0,71	0,13	0,7
Zn	150	410	124	271
Cu	34	270	18,7	108

Επίσης ο πίνακας 3 περιέχει όρια δεικτών ERL/ERM για οργανικές ουσίες.

**Πίνακας 3: Όρια δεικτών ERL / ERM για οργανικές ουσίες
(* οι μονάδες είναι σε ng / g, ισοδύναμες με ppb)**

Organic Contaminants in Sediments		
Analyte	ERL*	ERM*
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)		
Acenaphthene	16	500
Acenaphthylene	44	640
Anthracene	85	1100
Fluorene	19	540
2-Methyl Napthalene	70	670
Napthalene	160	2100
Phenanthrene	240	1500
Benz(a)anthracene	261	1600
Benzo(a)pyrene	430	1600
Chrysene	384	2800
Dibenzo(a,h)anthracene	63	260
Fluoranthene	600	5100
Pyrene	670	2600
Low MW PAH	550	3160
High MW PAH	1700	9600
Total PAH	4000	45000
Pesticides and PCBs		
4,4'-DDE	2.2	27
Total DDT	1.6	46
Total PCBs	23	180

Πιο ολοκληρωμένες προσεγγίσεις όλων των δεικτών ποιότητας ιζημάτων συμπεριλαμβανομένων και των ERL/ERM, TEL/PEL για όλα τα βαρέα μέταλλα και τους οργανικούς ρύπους που εΐθισται να εξετάζονται περιέχονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.

Με βάση τις αρχικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και τους οργανικούς ρύπους που μετρήθηκαν στα δείγματα προσδιορίστηκαν οι δείκτες ERL/ERM και TEL/PEL και κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.1. Χημικά χαρακτηριστικά- παράμετροι ιζήματος

3.1.1. Εισαγωγή

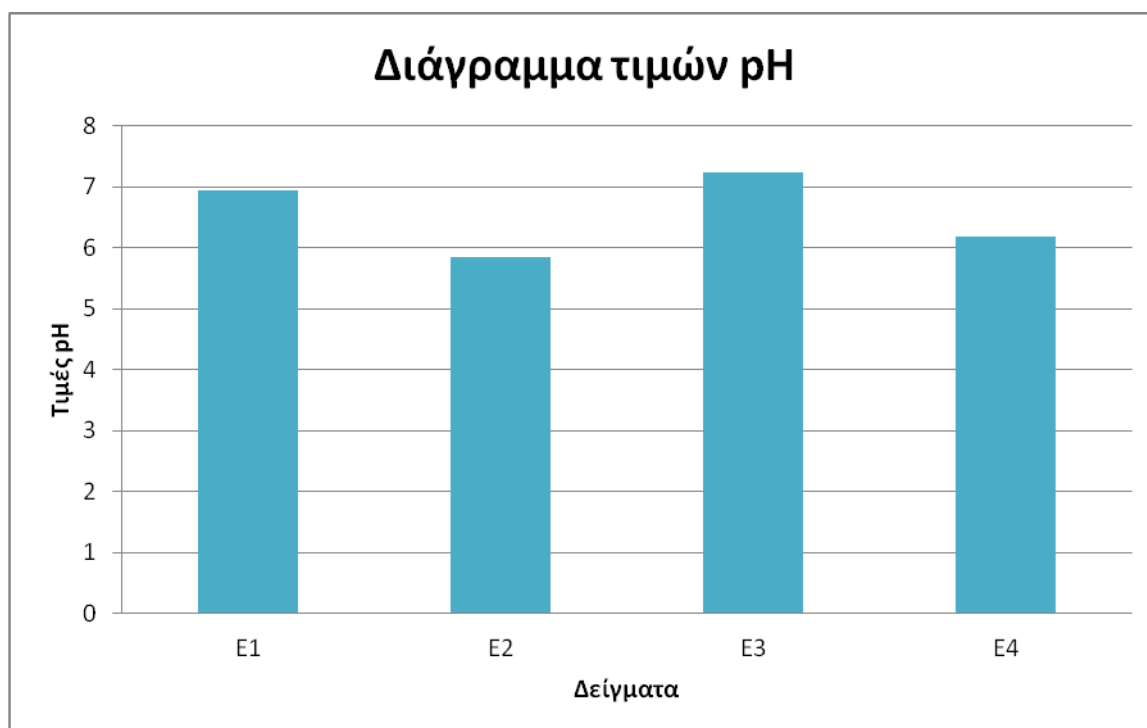
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων στα δείγματα των θαλάσσιων ιζημάτων. Η αξιολόγηση πραγματοποιείται με συγκρίσεις στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας.

3.1.2. pH

Οι τιμές των pH των δειγμάτων των θαλάσσιων ιζημάτων κυμάνθηκαν από 5,84 έως 7,23 με μέση τιμή 6,55. Παρακάτω δίνεται ο πίνακας με τις τιμές του pH και για τα 4 δείγματα, καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα.

Πίνακας 4: Τιμές pH

Δείγμα	Τιμή
E1	6,95
E2	5,84
E3	7,23
E4	6,18



Διάγραμμα 1: Τιμές pH

Παρατηρούμε ότι δεν έχουμε μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές του pH στα σημεία δειγματοληψίας. Το pH για τα E1, E2 και E4 θεωρείται ελαφρώς όξινο, ενώ το E3 μπορεί να θεωρηθεί ουδέτερο.

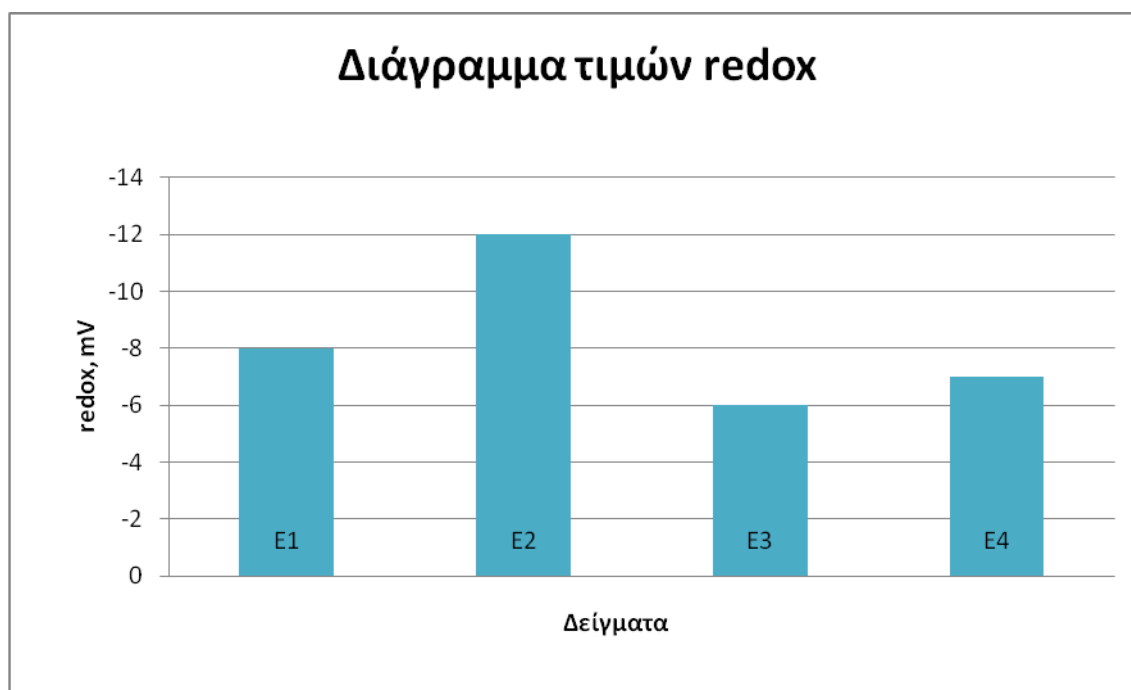
3.1.3. Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής κυμαίνονται από -6 mV έως -12mV με μέση τιμή -8,25mV.

Πίνακας 5: Τιμές δυναμικού οξειδωαναγωγής

Δείγμα	Τιμή (mV)
E1	-8
E2	-12
E3	-6
E4	-7

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρατηρούμε ότι μεταξύ των δειγμάτων E1, E3 και E4 δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στο δυναμικό οξειδοαναγωγής, ενώ η τιμή για το E2 είναι αρκετά υψηλότερη από τα υπόλοιπα.



Διάγραμμα 2: Διάγραμμα τιμών δυναμικού οξειδοαναγωγής

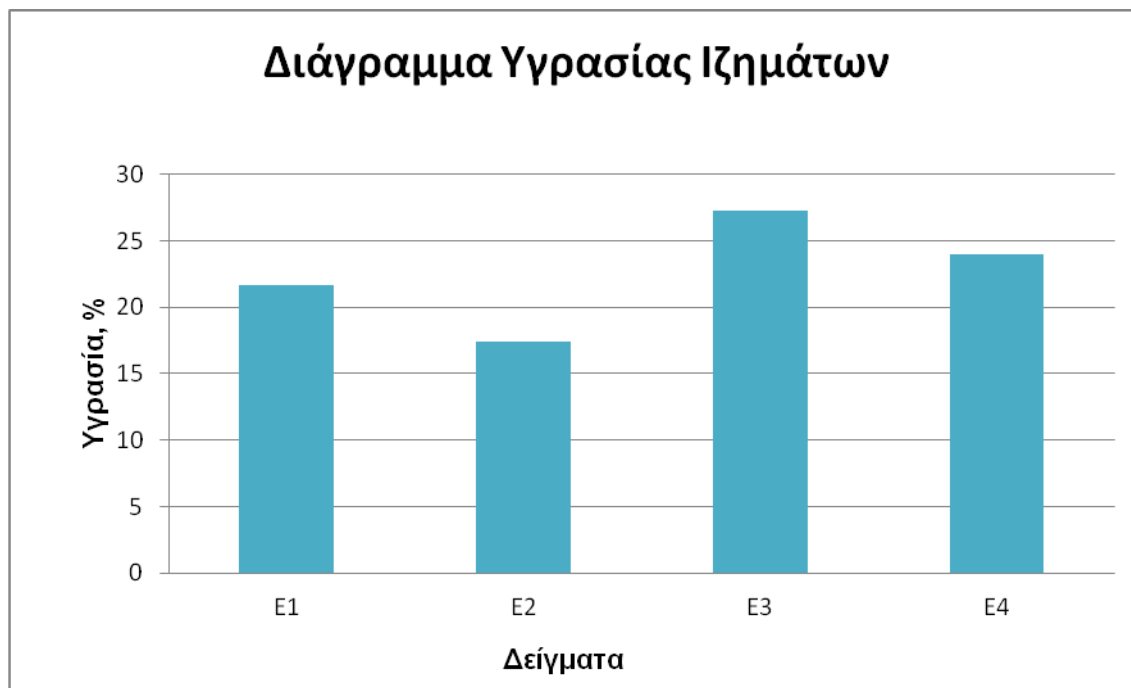
3.1.4. Υγρασία

Σύμφωνα με την εξίσωση που δίνεται στο Κεφάλαιο 2 στην πειραματική διαδικασία υπολογίζουμε το ποσοστό της υγρασίας που περιέχεται στα δείγματα ιζημάτων. Οι τιμές κυμαίνονται από 17,7 % έως 27,22% με μέση τιμή 22,56%.

Πίνακας 6: Υπολογισμός υγρασίας ιζημάτων

	E1	E2	E3	E4
Βάρος άδειου δοχείου (gr)	30,828	35,562	32,551	28,367
Βάρος δοχείου + υγρό δείγμα (gr)	89,858	134,281	102,963	75,109
Βάρος δοχείου + στερεό δείγμα (gr)	70,356	110,963	74,932	57,087
Υγρασία (%)	21,70	17,36	27,22	23,99

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ποσοστά υγρασίας των τεσσάρων ιζημάτων, στο οποίο παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές.



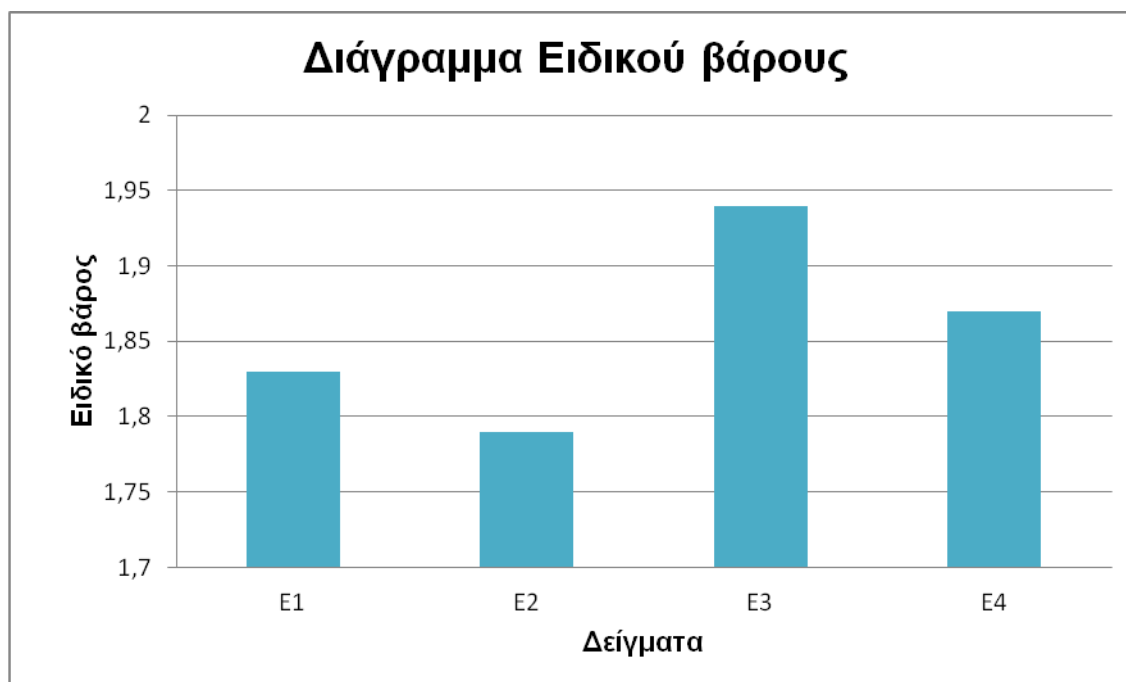
Διάγραμμα 3: Ποσοστά υγρασίας ιζημάτων

3.1.5. Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος προσδιορίζεται με τη μέθοδο της ληκύθου και υπολογίζεται με βάση τους τύπους που δίνονται στην πειραματική διαδικασία στο Κεφάλαιο 2. Οι τιμές που προκύπτουν κυμαίνονται από 1,79 έως 1,94 με μέση τιμή 1,85.

Πίνακας 7: Τιμές ειδικού βάρους ιζημάτων

Δείγμα	Τιμή
E1	1,83
E2	1,79
E3	1,94
E4	1,87



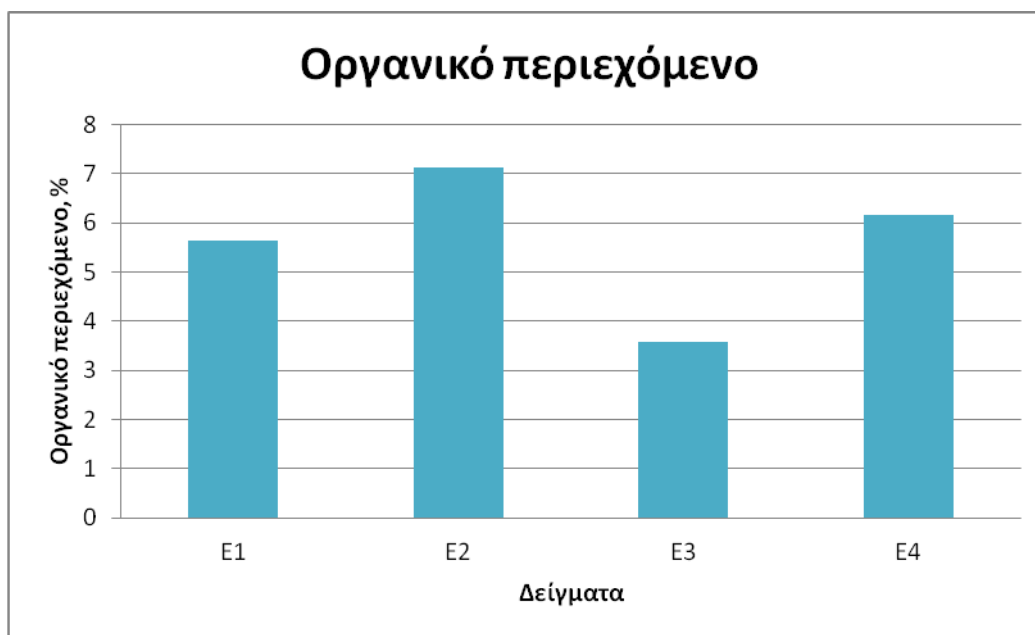
Διάγραμμα 4: Ειδικό βάρος ιζημάτων

3.1.6. Οργανικό περιεχόμενο

Ο προσδιορισμός του οργανικού περιεχομένου πραγματοποιείται όπως περιγράφεται στο πειραματικό μέρος. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Οι τιμές κυμαίνονται από 3,58 % έως 7,13% με μέσο όρο 5,63%.

Πίνακας 8: Προσδιορισμός οργανικού περιεχομένου ιζημάτων

	E1	E2	E3	E4
Βάρος άδειου δοχείου (gr)	12,959	13,092	12,897	13,103
Βάρος δοχείου + υγρό δείγμα (gr)	17,973	18,096	17,901	18,107
Βάρος δοχείου + στερεό δείγμα (gr)	17,690	17,739	17,722	17,798
Οργανικό περιεχόμενο (%)	5,64	7,13	3,58	6,17



Διάγραμμα 5: Οργανικό περιεχόμενο ιζημάτων

3.1.7. Κατιονεναλλακτική ικανότητα (CEC)

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των εδαφών είναι η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων, γιατί επηρεάζει την πλαστικότητα των αργίλων και συνεπώς τις φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες, τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών, ενώ σε συνδυασμό με το pH επηρεάζουν την κινητικότητα των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα.

Γενικά παρατηρείται ότι τα δείγματα που έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε αργιλικό κλάσμα έχουν τη μεγαλύτερη Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων. Αντίθετα, όσο αυξάνεται το κοκκομετρικό μέγεθος τόσο μειώνεται η CEC.^[18]

Η κατιονεναλλακτική ικανότητα των ιζημάτων κυμαίνεται από 1,087 meq/100 gr εδάφους έως 1,383 meq/100 gr εδάφους, με μέση τιμή 1,229 meq/100 gr εδάφους.

Πίνακας 9: Τιμές κατιονεναλλακτικής ικανότητας ιζημάτων

Δείγμα	Συγκέντρωση Na (meq/100 gr δείγματος)
E1	1,186
E2	1,383
E3	1,259
E4	1,087



Διάγραμμα 6: Κατιονεναλλακτική ικανότητα ιζημάτων

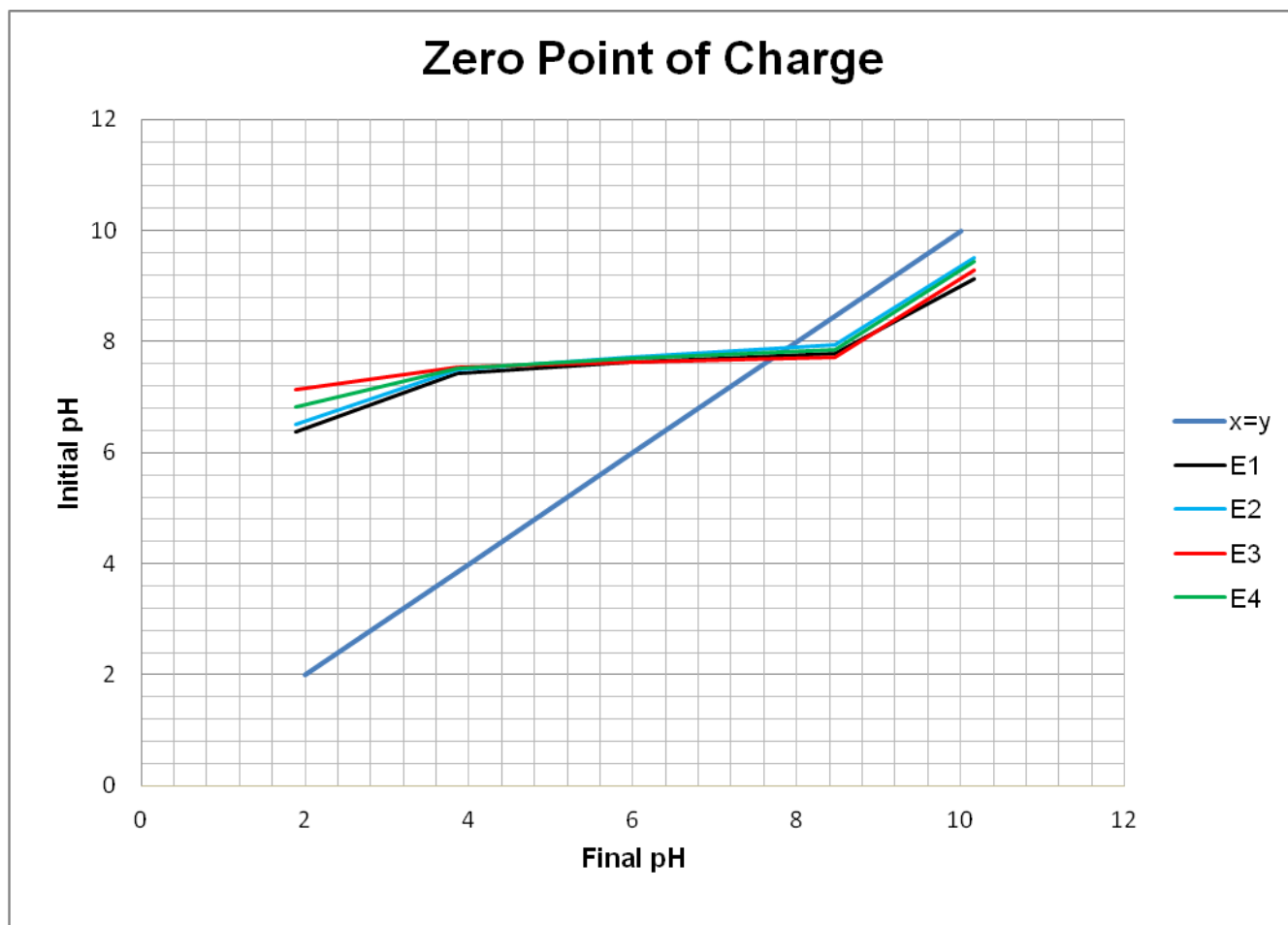
Οι τιμές της κατιονεναλλακτικής ικανότητας των ιζημάτων, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, είναι πολύ κοντινές μεταξύ τους και μπορούν να θεωρηθούν πολύ μικρές. Αυτό το μικρό ποσοστό ήταν αναμενόμενο, λόγω του μηδενικού ποσοστού αργίλου στο έδαφος, καθώς επίσης και του μεγάλου ποσοστού ασβεστίτη στα ιζήματα. Είναι γεγονός πως σε εδάφη με μεγάλα ποσοστά ασβεστίτη και χαλαζία παρατηρείται έως και μηδενικής τάξης τιμές CEC.^[26] Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων προσδιορίζεται αναλυτικά στην ενότητα 3.2 .

3.1.8. Σημείο μηδενικού φορτίου (PZC)

Οι τιμές του pH που μετρήθηκαν πριν και μετά την ανάδευση παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Παρατηρούμε ότι οι τιμές και για τα 4 δείγματα είναι πολύ κοντινές μεταξύ τους.

Πίνακας 10: Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου- Αρχικές και τελικές τιμές pH

		E1	E2	E3	E4
x=y	Initial pH	Final pH	Final pH	Final pH	Final pH
2	1,88	6,38	6,52	7,14	6,83
4	3,86	7,43	7,49	7,55	7,52
6	5,95	7,64	7,71	7,63	7,69
8	8,47	7,79	7,94	7,71	7,85
10	10,17	9,12	9,51	9,29	9,45



Διάγραμμα 7: Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου

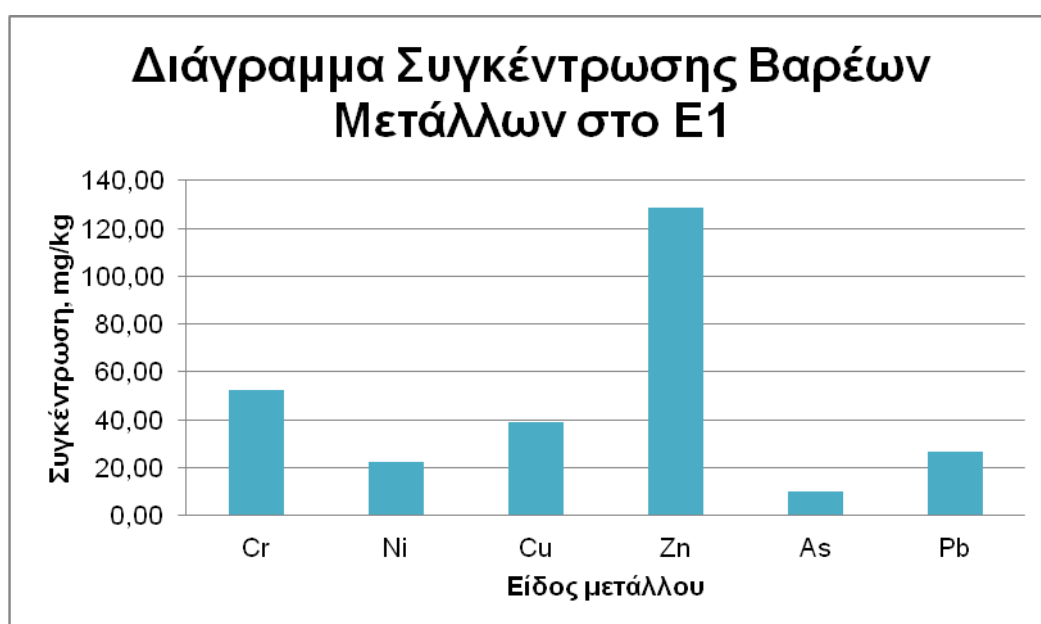
Το Σημείο Μηδενικού Φορτίου είναι εκείνο το σημείο που οι καμπύλες που σχηματίζονται από τις τιμές των E1, E2, E3 και E4 τέμνουν την ευθεία $x=y$, δηλαδή, όπως φαίνεται από το διάγραμμα στο σημείο που το pH είναι περίπου ίσο με 7,64, που ισχύει και για τα 4 δείγματα. Αυτό δηλαδή σημαίνει ότι πάνω από την τιμή 7,64 θα έχουμε περίσσεια αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του στερεού, ενώ κάτω από την τιμή θα έχουμε περίσσεια θετικού φορτίου.

3.1.9. Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων

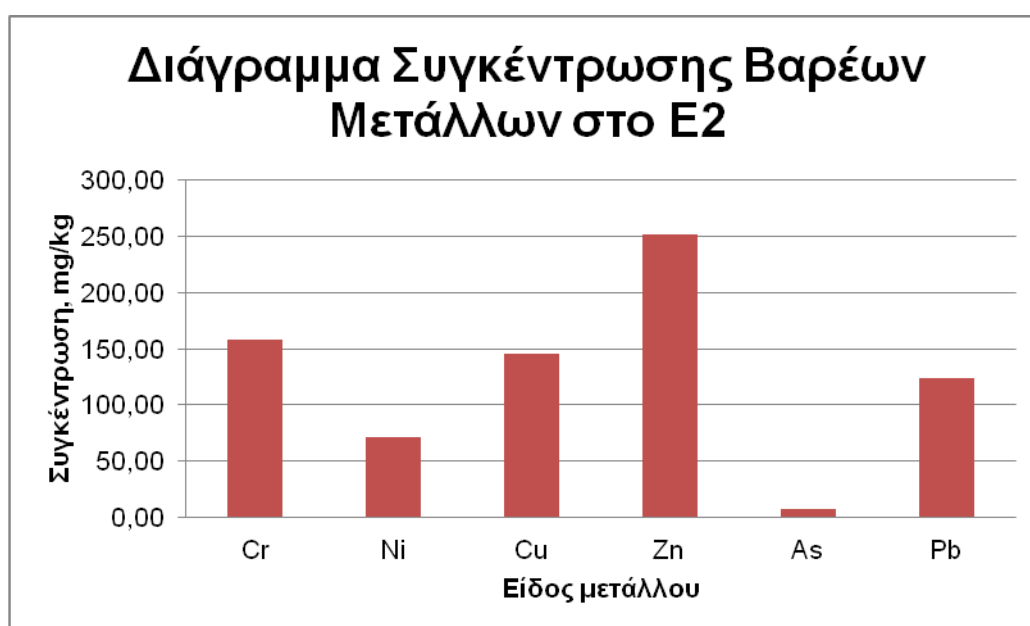
Στην συνέχεια ακολουθεί πίνακας, καθώς και διαγράμματα με τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν στα δείγματα ιζήματος. Τα ιχνοστοιχεία που εντοπίστηκαν ήταν τα Ni, Cu, Cr, Zn, Pb και As σε mg/kg.

Πίνακας 11: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα δείγματα

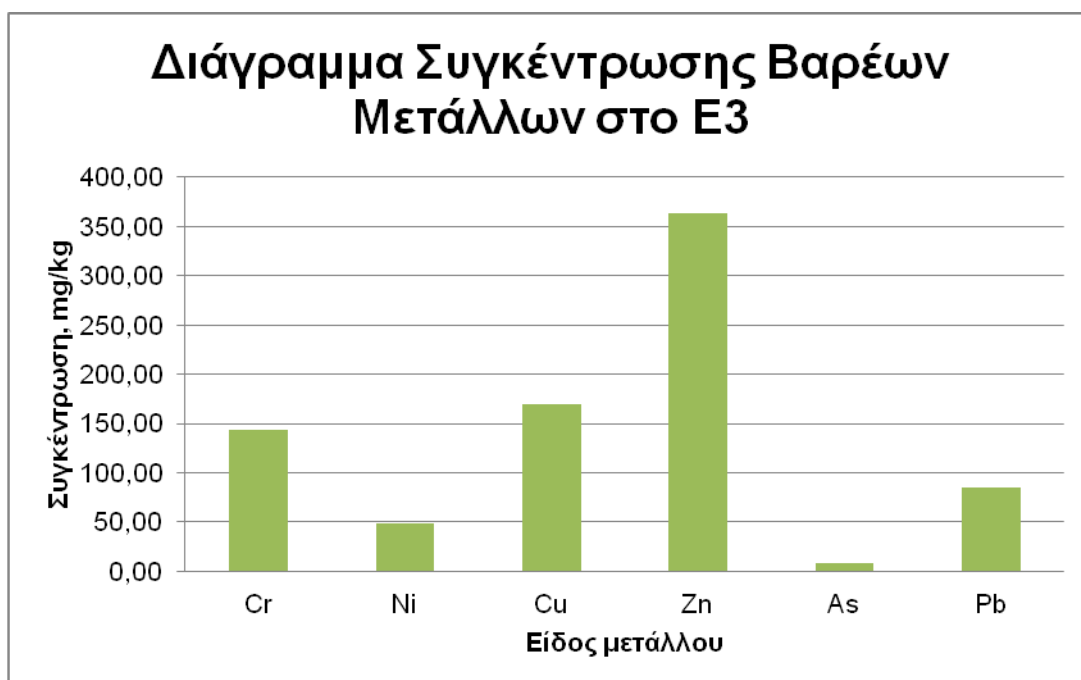
	E1	E2	E3	E4
Είδος μετάλλου	Συγκέντρωση mg/kg			
Cr	52,49	158,46	143,12	64,17
Ni	22,41	71,23	48,49	34,13
Cu	38,76	145,36	169,32	49,56
Zn	128,52	251,78	363,78	159,78
As	9,92	6,90	7,65	8,98
Pb	26,72	123,57	85,45	32,13



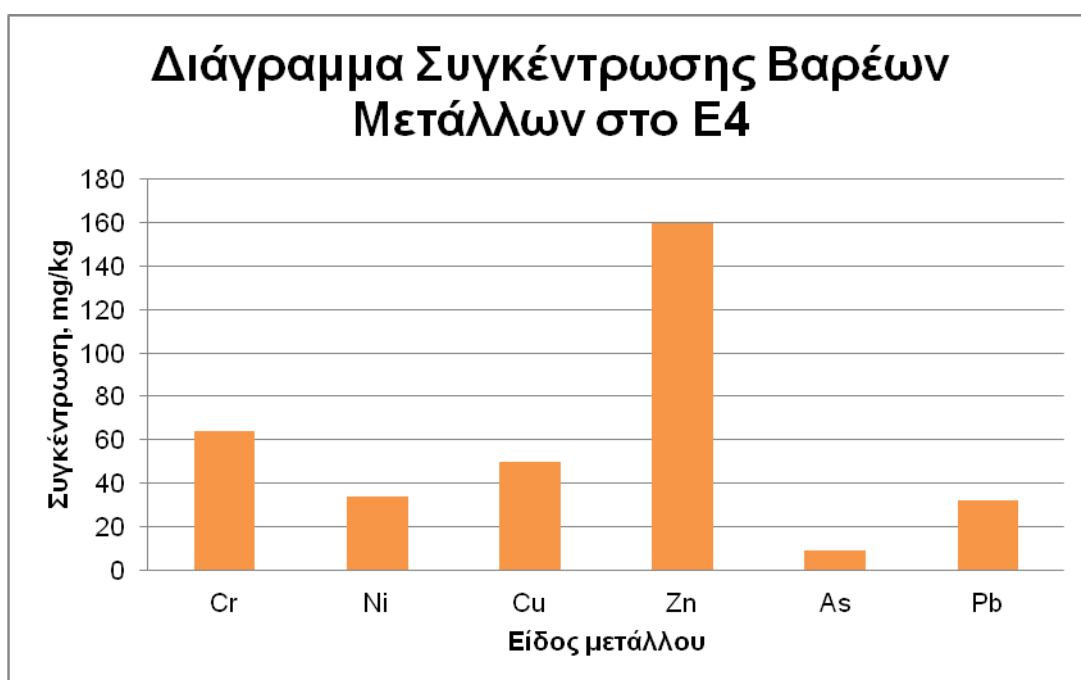
Διάγραμμα 8: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο ίζημα E1



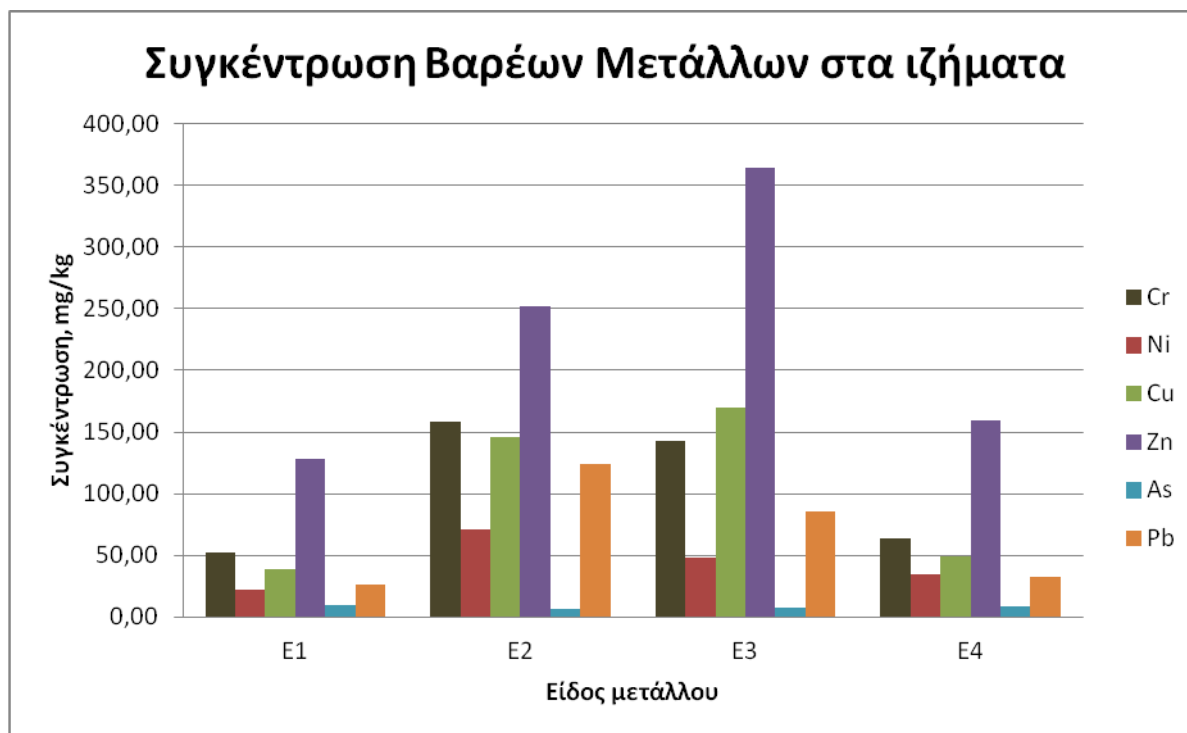
Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο ίζημα E2



Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο ίζημα Ε3



Διάγραμμα 11: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο ίζημα Ε4



Διάγραμμα 12 : Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα ιζήματα

Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε αμέσως από τα διαγράμματα είναι η αυξημένη συγκέντρωση του Zn και στα τέσσερα δείγματα ιζήματος. Ιδιαίτερα αυξημένες τιμές για τον ψευδάργυρο παρατηρούνται στα δείγματα E2 και E3. Αντίθετα το As παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές σε όλα τα δείγματα, που συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις των άλλων βαρέων μετάλλων μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες.

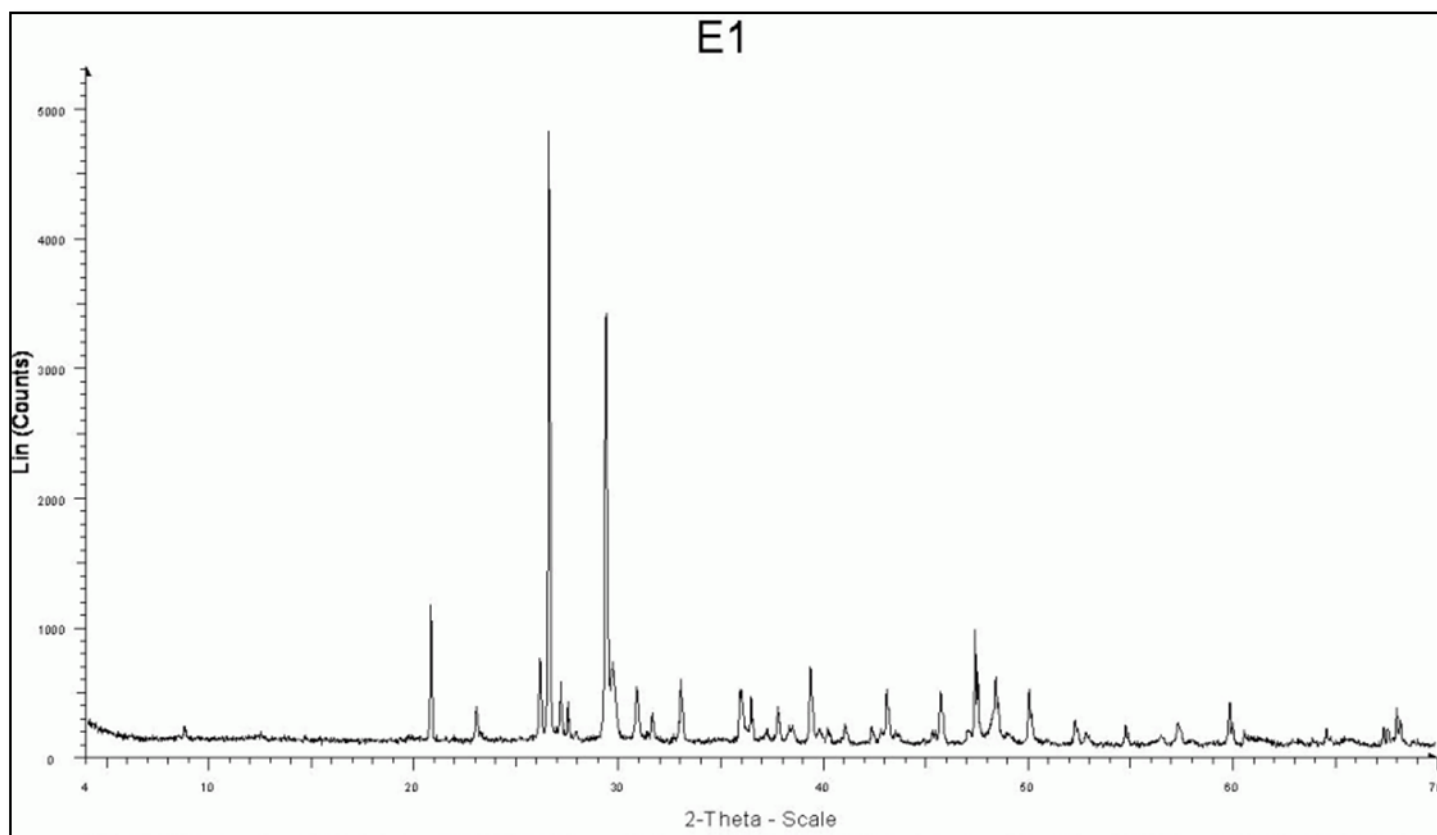
Επίσης, σχετικά αυξημένες τιμές παρατηρούμε και για Cr, Cu και Pb στα δείγματα E2 και E3 συγκριτικά με τα E1 και E4 που παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα. Γενικά αυτή η “ομοιομορφία” μεταξύ των δειγμάτων E1, E4 και E2, E3 μπορεί να θεωρηθεί αναμενόμενη, καθώς τα αντίστοιχα σημεία δειγματοληψίας είναι πολύ κοντινά μεταξύ τους.

3.2. Ορυκτολογική σύσταση και κατηγοριοποίηση ιζήματος

3.2.1. Υπολογισμός ορυκτολογικών συστατικών ιζήματος (XRD)

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν μόνο για το ίζημα E1 , καθώς και τα άλλα τρία δείγματα προέρχονται από την ίδια περιοχή και μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το εδαφικό υπόβαθρο δεν παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις στη

σύστασή του. Από την ανάλυση του ιζήματος με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτινών Χ προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 13: XRD ιζήματος E1

Στη συνέχεια με βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς προσδιορίστηκαν τα ορυκτά που αποτελούν τις κρυσταλλικές φάσεις του ιζήματος. Τα αντίστοιχα ποσοστά φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 12: Ορυκτολογική σύσταση εδάφους

Είδος ορυκτού	Περιεκτικότητα ιζήματος %
Χαλαζίας	29
Ασβεστίτης	53
Δολομίτης	6
Μαρμαρυγίας	3
Χλωρίτης	2
Άστριοι	5
Καολινίτης	1
Αιματίτης	1

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του ιζήματος αποτελείται από Ασβεστίτη με 53% και από Χαλαζία με 29%. Αρκετά μικρότερα ποσοστά καταλαμβάνονται από δολομίτη, μαρμαρυγίας, χλωρίτη, άστριοι, καολινίτη και αιματίτη. Η σειρά που ακολουθείται είναι η εξής:

Ασβεστίτης >Χαλαζίας >Δολομίτης >Άστριοι >Μαρμαρυγίας >Χλωρίτης
>Καολινίτης=Αιματίτης

3.2.2. Υπολογισμός ποσοστών άμμου, ιλύος, αργίλου και χαλικιού

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ διαμέτρου των κόκκων του ιζήματος και του διερχόμενου ποσοστού από κόσκινα συγκεκριμένης διαμέτρου.

Πίνακας 13: Διερχόμενο ποσοστό κόκκων ιζήματος Ε1

Κόσκινα	Διάμετρος (mm)	Διερχόμενο ποσοστό (%)
Mesh20	0,850	90,12
Mesh40	0,425	68,55
Mesh60	0,250	43,94
Mesh200	0,075	7,94
υδρόμετρο	0,043	5,22
υδρόμετρο	0,032	3,09
υδρόμετρο	0,024	1,55
υδρόμετρο	0,017	0,59



Διάγραμμα 14: Κοκκομετρία ιζήματος Ε1

Σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM για τον χαρακτηρισμό των κόκκων του εδάφους ισχύουν τα όρια: άργιλος για διάμετρο κόκκων μικρότερη των 0,005mm, ιλύς για διάμετρο κόκκων μικρότερη των 0,075mm, άμμος για διάμετρο κόκκων μικρότερη των 0,425mm και χαλίκι για διάμετρο κόκκων μικρότερη των 2mm. Οπότε σύμφωνα με αυτή την κατηγοριοποίηση και με παρατήρηση του διαγράμματος προκύπτει η ταξινόμηση που φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Είδος	Ποσοστό %
Άργιλος	0
Ιλύς	8
Λεπτή Άμμος	62
Μεσαία Άμμος	30
Χαλίκι	0

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο μέρος του ιζήματος αποτελείται από λεπτή και μεσαία άμμο καταλαμβάνοντας το 92 % του συνολικού ιζήματος με 62 % και 3 % αντίστοιχα. Το υπόλοιπο 8% αποτελείται από ιλύ, ενώ οι ποσότητες αργίλου και χαλικιού είναι μηδενικές.

3.3. Διαδοχικές εκχυλίσσεις κατά Tessier

Για να διαπιστωθεί η μορφή στην οποία βρίσκονται τα μέταλλα στα ιζήματα, έγιναν διαδοχικές εκχυλίσσεις με τη μέθοδο Tessier. Αυτές οι διαδοχικές εκχυλίσσεις έδωσαν τα ποσοστά των μετάλλων που είναι ιοντοεναλλάξιμα, προσδεδεμένα σε ανθρακικές ενώσεις, σε οξείδια Fe-Mn, σε οργανική μορφή και υπόλειμμα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, αλλαγές σε περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν να μεταβάλλουν 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. 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.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σχετικοί πίνακες με τα ποσοστά της κάθε χημικής μορφής και για τα τέσσερα ιζήματα, καθώς και τα σχετικά διαγράμματα.

Πίνακας 14: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα Ε1

Χημική μορφή	Μέταλλο %					
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Ιοντοεναλλάξιμη μορφή	0,0456	0	0,4762	0	0,3833	0
Ανθρακική μορφή	1,2687	1,2547	1,0017	8,5619	0,6856	3,5223
Οξείδια του Fe και Mn	19,6755	12,8429	0,4894	36,8023	23,249	11,3865
Οργανική μορφή	6,2531	10,7731	71,8108	23,0261	28,5890	23,3836
Υπολειμματική μορφή	72,7570	75,1293	26,2219	31,6098	47,0920	61,7075

Συγκεκριμένα στον πίνακα παρατηρούμε ότι για το **χρώμιο**, Cr και το **νικέλιο**, Ni, επικρατεί η μορφή του υπολείμματος με 72% και 75%, αντίστοιχα. Η φθίνουσα σειρά, αναλόγως των ποσοστών επικράτησης των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές, είναι η ακόλουθη:

Υπολειμματική > Οξείδια του Fe και Mn > Οργανική > Ανθρακική > Ιοντοεναλλάξιμη

Για το **χαλκό**, Cu, τα ποσοστά είναι διαφορετικά, με επικρατέστερη μορφή την οργανική με 71%. Η φθίνουσα σειρά που ακολουθείται είναι:

Οργανική > Υπολειμματική > Ανθρακική > Οξείδια του Fe και Mn > Ιοντοεναλλάξιμη

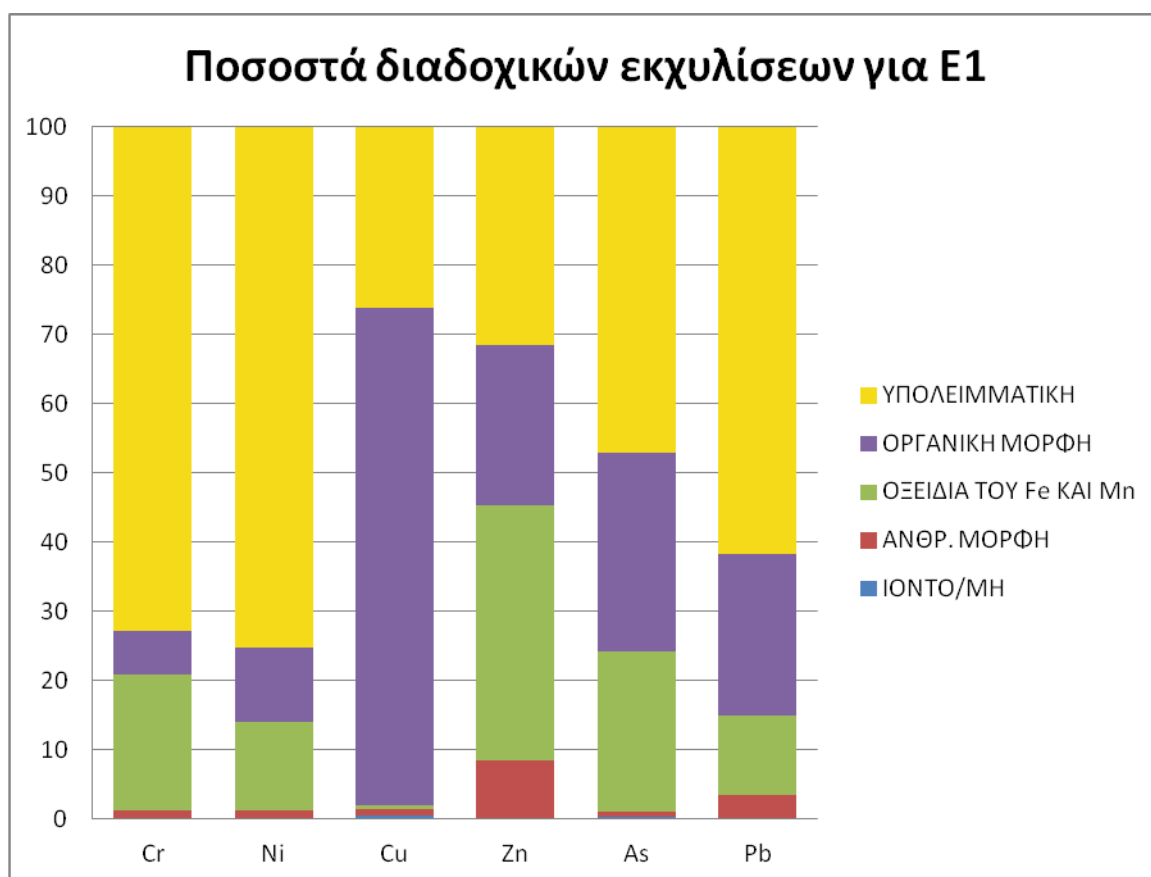
Ο **ψευδάργυρος**, Zn, παρατηρούμε ότι επικρατεί κυρίως στην οργανική μορφή, στην υπολειμματική μορφή και στα οξείδια του Fe και Mn παρουσιάζοντας πολύ κοντινά μεταξύ τους ποσοστά, ενώ δεν εμφανίζεται καθόλου στην ιοντοεναλλάξιμη μορφή.

Οξείδια του Fe και Mn > Υπολειμματική > Οργανική > Ανθρακική > Ιοντοεναλλάξιμη

Τέλος ,το **αρσενικό**, As, και ο **μόλυβδος**, Pb, παρουσιάζουν ίδια κατανομή στις διάφορες χημικές μορφές με επικρατέστερη την υπολειμματική. Η φθίνουσα σειρά που ακολουθείται είναι :

Υπολειμματική > Οργανική > Οξείδια του Fe και Mn > Ανθρακική > Ιοντοεναλλάξιμη

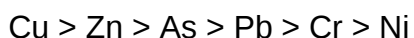
Συγκεντρωτικά τα ποσοστά των μετάλλων στα δείγματα ιζημάτων στις διάφορες μορφές φαίνονται στο διάγραμμα που ακολουθεί:



Διάγραμμα 15: Ποσοστά μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές στο ίζημα E1

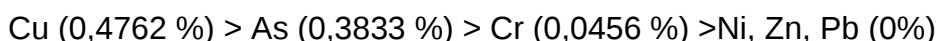
Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η υπολειμματική μορφή επικρατεί στην πλειοψηφία των μετάλλων, γεγονός που καθορίζει την κινητικότητα των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του μετάλλου στην υπολειμματική φάση τόσο πιο δύσκολα αποδεσμεύεται από το κρυσταλλικό πλέγμα των φυσικών πετρωμάτων και κατ' επέκταση αυξάνεται και η δυσκολία επέμβασης από τον άνθρωπο. Αντίθετα όσο πιο μικρή είναι η ποσότητα στην υπολειμματική φάση τόσο πιο ευκίνητο θεωρείται το μέταλλο, δηλαδή αποδεσμεύεται εύκολα, και είναι

διαθέσιμο στους βενθικούς οργανισμούς. Έτσι για το ίζημα E1 η σειρά κινητικότητας των μετάλλων (mobility order) από το πιο ευκίνητο στο πιο δύσκολα αποδεσμεύσιμο είναι η εξής:

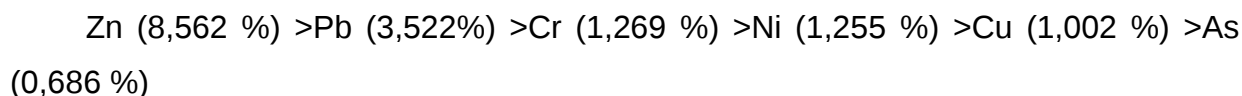


Με τα στοιχεία που αναλύθηκαν πιο πάνω και με τη βοήθεια του πίνακα 13, μπορούν να δοθούν οι σειρές εκλεκτικότητας των μετάλλων για τις διάφορες μορφές που μπορούν να έχουν στα ιζήματα που μελετήθηκαν.

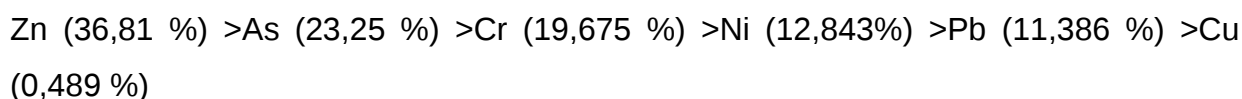
Σε ιοντοεναλλάξιμη μορφή τα ποσά των μετάλλων αντιπροσωπεύουν πολύ μικρό ποσοστό της συνολικής ποσότητας με τα Ni, Zn και Pb να έχουν μηδενικά ποσοστά. Οπότε η ιοντοεναλλάξιμη μορφή αντιπροσωπεύεται μόνο από τα Cr, Cu, As, τα οποία ακολουθούν την εξής σειρά:



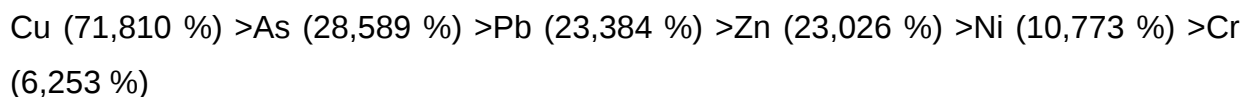
Στο **ανθρακικό** κλάσμα τα ποσοστά είναι αρκετά χαμηλά, ενώ είναι σημαντική η παρουσία του Zn. Η σειρά που ακολουθείται είναι:



Για τα μέταλλα που βρίσκονται σε **οξείδια Fe-Mn**, παρατηρούνται χαμηλά ποσοστά για μόλυβδο, νικέλιο και χαλκό, ενώ αρκετά αυξημένες τιμές παρατηρούνται για Cr, As και Zn, το οποίο καταλαμβάνει και το μεγαλύτερο ποσοστό. Η σειρά που ακολουθείται είναι :



Στην **οργανική μορφή**, παρατηρούμε γενικά επικρατούν χαμηλές τιμές για τα μέταλλα Cr, Ni, Zn, As, Pb με το χρώμιο και το νικέλιο να έχουν τα μικρότερα ποσοστά, ενώ ο χαλκός υπερисχύει κατά πολύ φτάνοντας στο 71,81%. Η σειρά που ακολουθείται είναι:



Τέλος, το **υπολειμματικό** κλάσμα αντιπροσωπεύει σημαντικά ποσοστά των μετάλλων, εκτός του χαλκού και του ψευδαργύρου, που έχουν σχετικά μικρά ποσοστά συγκριτικά με τα άλλα μέταλλα. Η σειρά που ακολουθείται είναι:

Ni (75,129 %) > Cr (72,757 %) > Pb (61,71 %) > As (47,092 %) > Zn (31,61 %) > Cu (26,222 %)

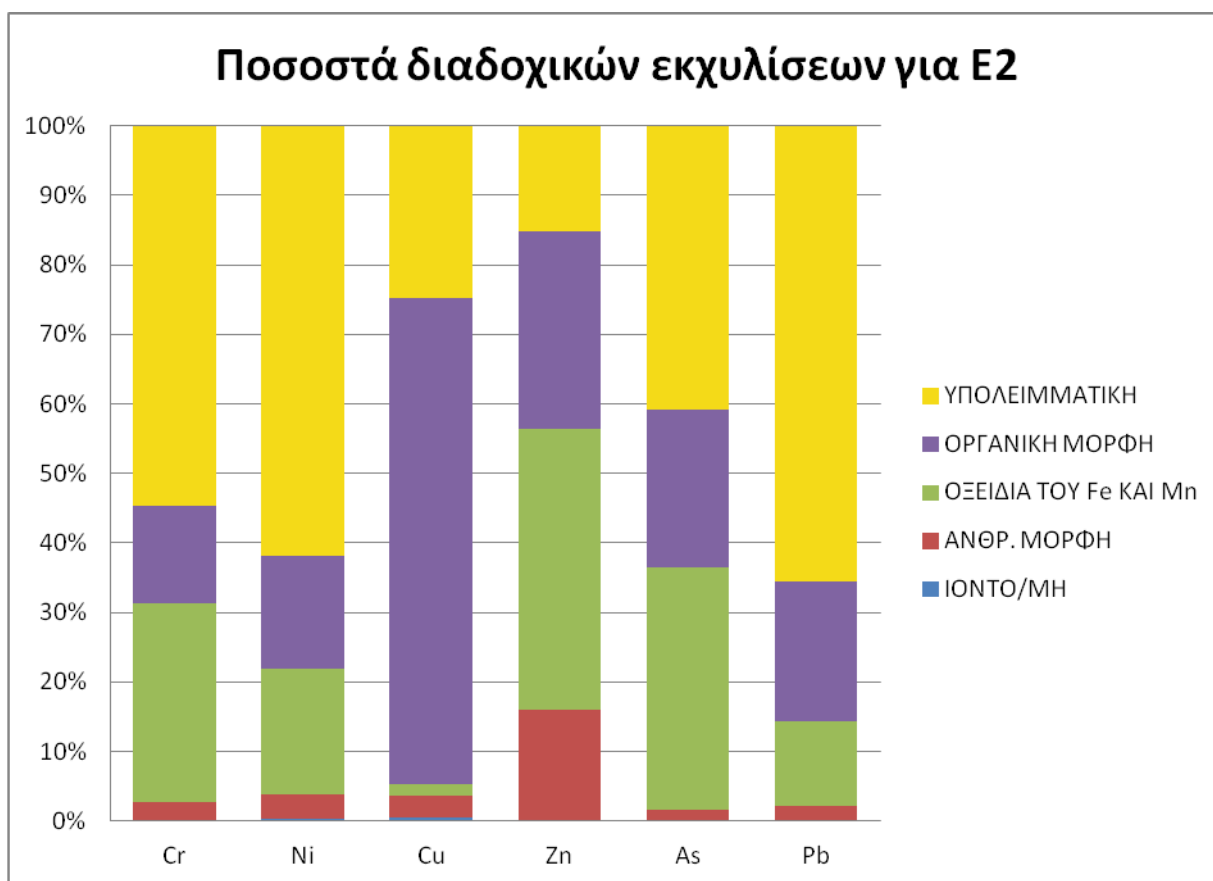
Στη συνέχεια παραθέτονται οι πίνακες και τα διαγράμματα με τα αποτελέσματα για τα ποσοστά των μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές για τα ιζήματα E2, E3, E4.

Πίνακας 15: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα E2

Χημική μορφή	Μέταλλο %					
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Ιοντοεναλλάξιμη μορφή	0,169	0,297	0,558	0,086	0,225	0,023
Ανθρακική μορφή	2,658	3,448	3,112	15,882	1,323	2,136
Οξείδια του Fe και Mn	28,745	18,079	1,563	40,367	34,911	12,128
Οργανική μορφή	14,188	16,339	69,951	28,441	22,767	20,136
Υπολειμματική μορφή	55,24	61,837	24,786	15,224	40,774	65,577

Η σειρά κινητικότητας των μετάλλων για το ίζημα E2 όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί είναι :

Zn > Cu > As > Cr > Ni > Pb



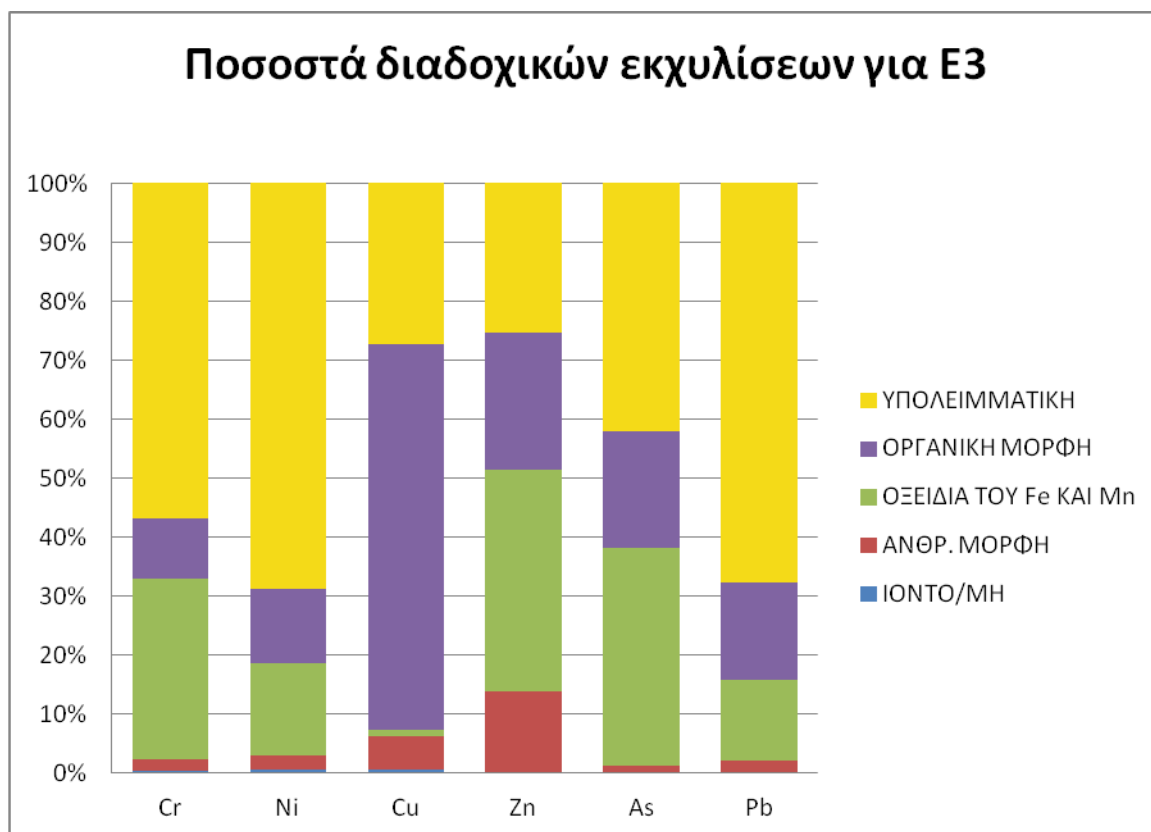
Διάγραμμα 16: Ποσοστά μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές στο ίζημα Ε2

Πίνακας 16: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα Ε3

Χημική μορφή	Μέταλλο %					
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Ιοντοεναλλάξιμη μορφή	0,286	0,449	0,465	0,136	0,196	0,049
Ανθρακική μορφή	2,108	2,398	5,843	13,658	0,904	1,985
Οξείδια του Fe και Mn	30,594	15,645	1,068	37,591	37,129	13,659
Οργανική μορφή	10,229	12,737	65,418	23,316	19,653	16,672
Υπολειμματική μορφή	56,783	68,771	27,206	25,299	42,118	67,635

Η σειρά κινητικότητας για το ίζημα Ε3 είναι :

$Zn > Cu > As > Cr > Pb > Ni$



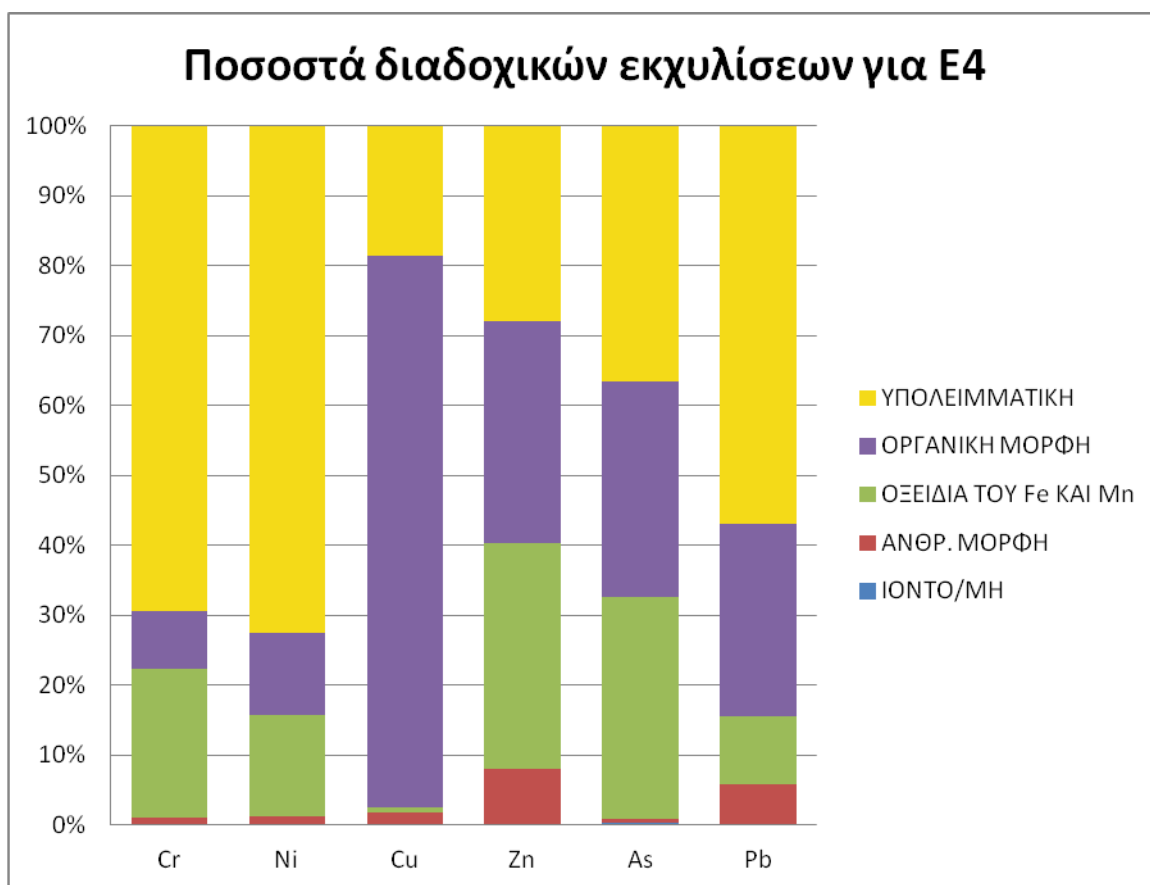
Διάγραμμα 17: Ποσοστά μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές στο ίζημα Ε3

Πίνακας 17: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα Ε4

Χημική μορφή	Μέταλλο %					
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Ιοντοεναλλάξιμη μορφή	0,06391	0	0,2322	0	0,4113	0
Ανθρακική μορφή	0,954	1,17	1,543	7,994	0,394	5,766
Οξείδια του Fe και Mn	21,38	14,651	0,734	32,271	31,787	9,876
Οργανική μορφή	8,194	11,682	78,921	31,787	30,888	27,368
Υπολειμματική μορφή	69,41	72,497	18,57	27,948	36,5197	56,99

Η σειρά κινητικότητας για το ίζημα Ε4 είναι :

$Cu > Zn > As > Pb > Cr > Ni$



Διάγραμμα 18: Ποσοστά μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές στο ιζήμα Ε4

Γενικά αυτό που παρατηρείται για τα ιζήματα Ε2, Ε3 και Ε4 είναι πως τα μέταλλα ακολουθούν ακριβώς την ίδια σειρά όπως και στο Ε1 με μικρές διαφορές στα αντίστοιχα ποσοστά. Το γεγονός μπορεί να θεωρηθεί φυσιολογικό, καθώς τα σημεία δειγματοληψίας βρίσκονται σε αρκετά κοντινές αποστάσεις, οπότε και οι διακυμάνσεις δεν αναμένονταν πολύ μεγάλες.

Επίσης, παρατηρούμε πως και στα τέσσερα ιζήματα ο χαλκός και ο ψευδάργυρος αποτελούν τα μέταλλα με τη μεγαλύτερη ευκινησία, ενώ το χρώμιο, το νικέλιο και ο μόλυβδος δεν ελευθερώνονται εύκολα στο περιβάλλον.

Έτσι λοιπόν, φαίνεται η μορφή που απαντούν τα μέταλλα στα ιζήματα και η δυνατότητα ελευθέρωσής τους, κάτω από μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες. Θα πρέπει όμως να επισημανθεί πως η συνολική συγκέντρωση των μετάλλων στα ιζήματα δε παρέχει απαραίτητες πληροφορίες για την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά. Είναι πιθανό να υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στα ιζήματα αλλά να βρίσκονται σε μορφή που δεν ελευθερώνονται εύκολα στο οικοσύστημα. Αντίθετα, πολύ μικρές συγκεντρώσεις μετάλλων στα ιζήματα μπορούν

να βρίσκονται σε χημικές μορφές που κινητοποιούνται εύκολα και συνεπώς ελευθερώνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον.

3.4. Δείκτης γεωαπορρόφησης I_{geo}

Για τον υπολογισμό του δείκτη I_{geo} χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση που δίνεται στην πειραματική διαδικασία στο Κεφάλαιο 2. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο πίνακας των αποτελεσμάτων για το δείκτη γεωαπορρόφησης και για τα 4 ιζήματα.

Πίνακας 18: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών δείκτη I_{geo} στα ιζήματα

Στοιχείο	Δείκτης I_{geo}			
	E1	E2	E3	E4
Cr	2,04154535	3,63555	3,488656	2,331402
Ni	-1,622453713	0,045889	-0,50891	-1,01556
Cu	0,562251148	2,469241	2,689363	0,916859
Zn	1,420886575	2,391057	2,92196	1,734981
As	2,140415119	1,616671	1,765535	1,99679
Pb	-1,430076899	0,77926	0,247084	-1,16408

Για να εκτιμήσουμε το επίπεδο ρύπανσης στην υπό εξέταση περιοχή υπολογίζουμε το μέσο όρο των τιμών του I_{geo} για τα 4 ιζήματα. Οπότε:

Πίνακας 19: Κατάταξη ιζημάτων με βάση τον Δείκτη Γεωαπορρόφησης (I_{geo})

Στοιχείο	Mean I_{geo}	Κατάταξη
Cr	2,874288	μέτρια ως αρκετά μολυσμένο
Ni	-0,77526	μη μολυσμένο
Cu	1,659428	μέτρια μολυσμένο
Zn	2,117221	μέτρια ως αρκετά μολυσμένο
As	1,879853	μέτρια μολυσμένο
Pb	-0,39195	μη μολυσμένο

Η κατάταξη έγινε με βάση τον Πίνακα 1 (ενότητα 2.6.1) . Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι με βάση τις μέσες τιμές του I_{geo} η επιβάρυνση των ιζημάτων

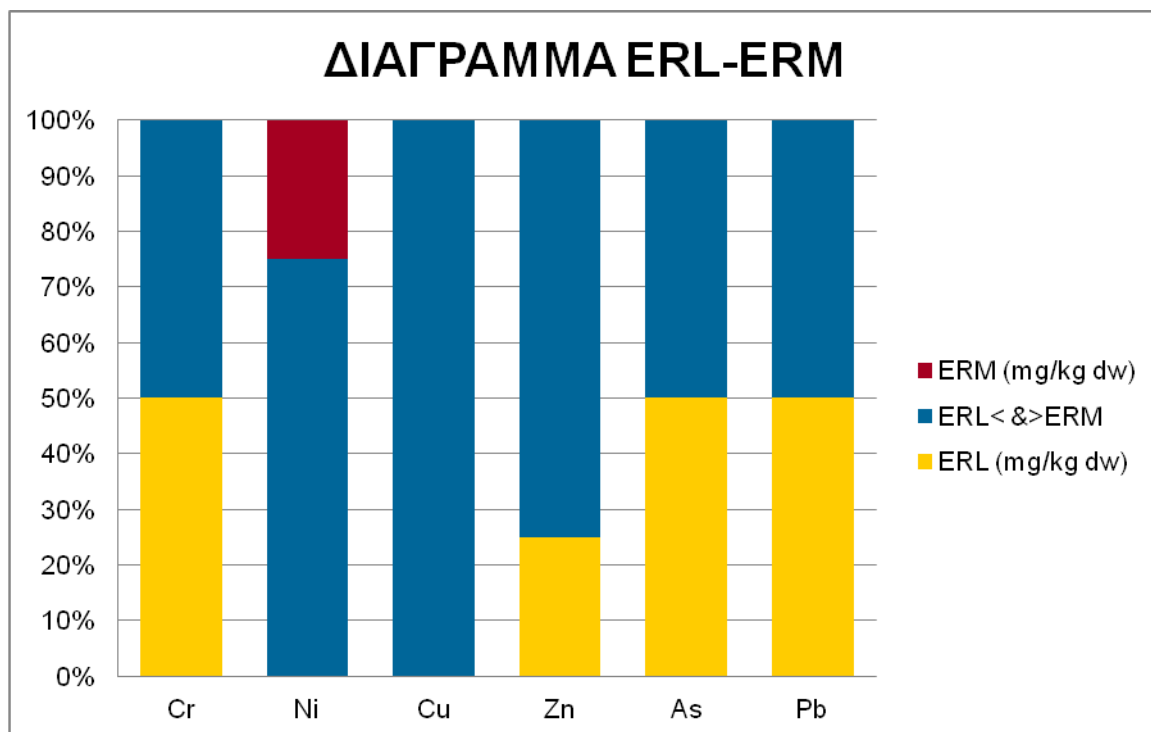
στον Κόλπο της Ελευσίνας δεν χαρακτηρίζεται από ακραίες τιμές, αλλά μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρια. Μόνο ο ψευδάργυρος και το χρώμιο βρίσκονται σε τέτοιες ποσότητες ώστε να χαρακτηρίζονται τα ιζήματα μέτρια έως αρκετά μολυσμένα. Η φθίνουσα σειρά που ακολουθείται είναι:

$$\text{Cr} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$$

3.5. Δείκτες ποιότητας ιζημάτων

Στη συνέχεια παρουσιάζονται διαγράμματα που κατασκευάστηκαν με βάση τις αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα και τους δείκτες ERL/ERM και TEL/PEL. Τα όρια για τους προαναφερθέντες δείκτες παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1. Για το σχεδιασμό των διαγραμμάτων προσδιορίστηκαν τα ποσοστά των μετάλλων που είναι μικρότερα από το ERL, μεγαλύτερα από το ERM και ανάμεσα στα ERL, ERM. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για το διάγραμμα TEL/PEL.

Οι δείκτες ERL/ERM αναφέρονται στο εύρος των επιπτώσεων που αναμένεται να υπάρχουν στην περιοχή και έτσι δημιουργείται η κλίμακα που συνδέει επιπτώσεις οξείας τοξικότητας και συγκέντρωση του ρύπου.



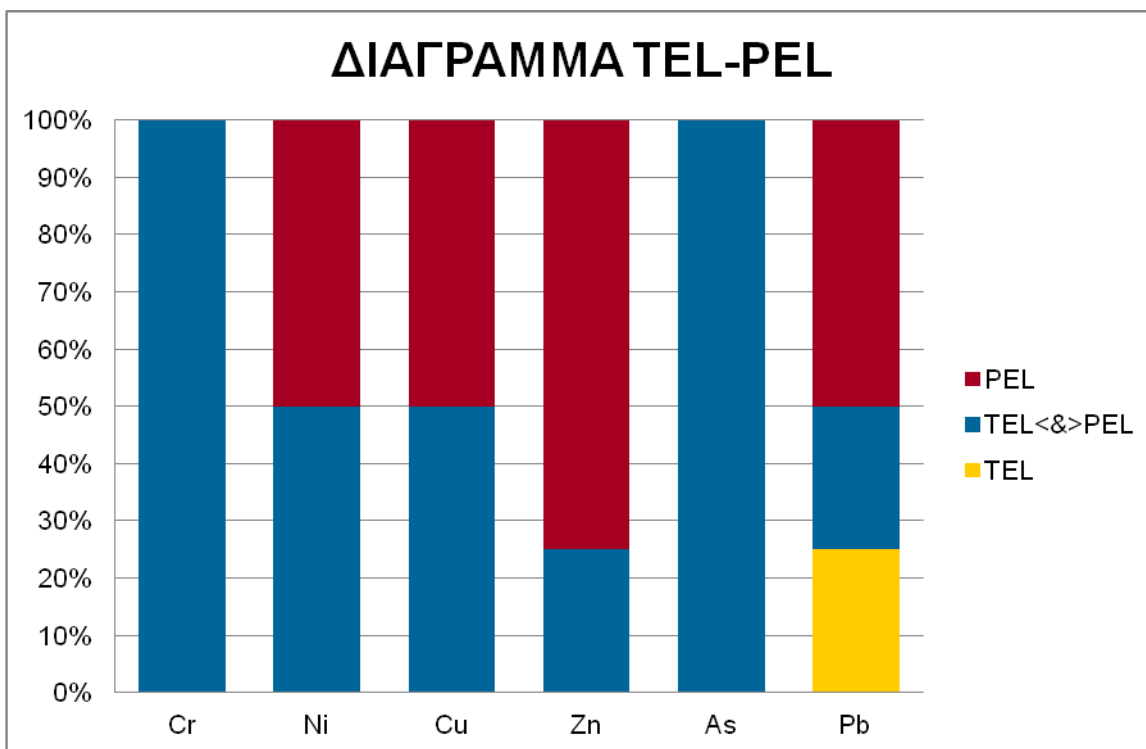
Διάγραμμα 19: Δείκτες ποιότητας ιζημάτων ERL/ERM για βαρέα μέταλλα

Σύμφωνα με το διάγραμμα παρατηρούμε γενικά πως όλα τα μέταλλα είναι πιθανόν να εμφανίσουν τοξικές επιπτώσεις στην περιοχή, καθώς τουλάχιστον το 50% των συγκεντρώσεων των δειγμάτων βρίσκεται μεταξύ των δεικτών TEL και PEL.

Πιο συγκεκριμένα το 75% των δειγμάτων παρουσίασε συγκεντρώσεις νικελίου και ψευδαργύρου μεταξύ των δεικτών TEL και PEL, ενώ και τα τέσσερα δείγματα ιζήματος είχαν συγκέντρωση χαλκού εντός των δεικτών. Τα υπόλοιπα μέταλλα, δηλαδή, το χρώμιο, το αρσενικό και ο μόλυβδος, παρουσίασαν συγκεντρώσεις εντός των TEL και PEL, μόνο στα δύο ιζήματα από τα τέσσερα, ενώ τα άλλα δύο είχαν συγκεντρώσεις μικρότερες του δείκτη ERL, δηλαδή είναι σπάνιο να παρατηρηθούν επιπτώσεις από την ύπαρξή τους. Επίσης, πρέπει να επισημανθεί πως σε ένα από τα δείγματα ιζήματος, δηλαδή το 25 % των δειγμάτων, παρουσίασε συγκέντρωση νικελίου μεγαλύτερη του δείκτη ERM, γεγονός που δηλώνει την έντονη τοξικότητα στο σημείο δειγματοληψίας του ιζήματος.

Εξίσου σημαντικοί δείκτες είναι και οι TEL, PEL, που δείχνουν το επίπεδο επίδρασης των ρύπων. Έτσι σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί είναι φανερό πως εξαιτίας της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου υπάρχει σοβαρό ενδεχόμενο να προκληθούν δυσμενείς επιδράσεις σε έμβιους οργανισμούς, καθώς το 75% των δειγμάτων έδειξε συγκέντρωση μεγαλύτερη του δείκτη PEL, ενώ το 25 % βρίσκεται μεταξύ των ορίων TEL, PEL, δηλαδή είναι πιθανόν να υπάρξουν αρνητικές επιπτώσεις. Σημαντικές επίσης είναι και οι συγκεντρώσεις των νικελίου, χαλκού και μολύβδου, αφού το 50 % των δειγμάτων έδειξαν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του δείκτη PEL.

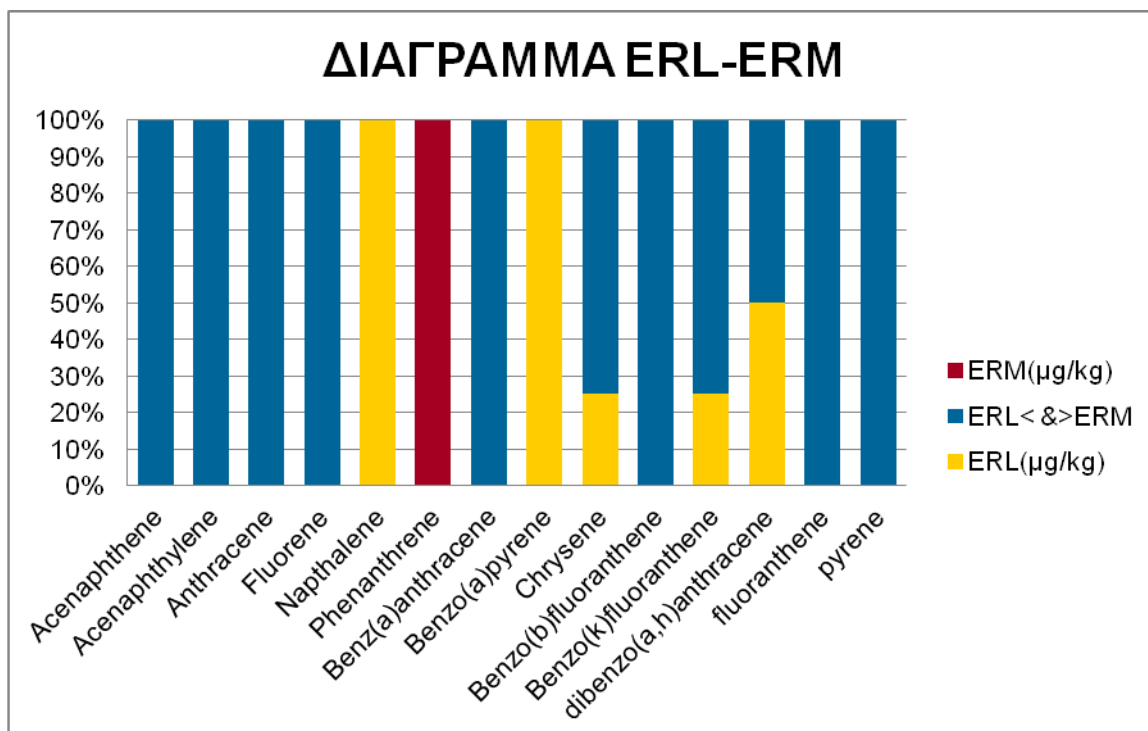
Όσο αναφορά τα μέταλλα χρώμιο και αρσενικό οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν και στα τέσσερα ιζήματα έδωσαν τιμές εντός των ορίων TEL, PEL, δηλαδή υπάρχει πιθανότητα να εμφανιστούν αρνητικές επιδράσεις στην περιοχή. Αντίθετα ο μόλυβδος σε ένα από τα δείγματα είχε συγκέντρωση μικρότερη του δείκτη TEL, υποδεικνύοντας πως είναι σπάνιο να εμφανιστούν αρνητικές επιδράσεις στη συγκεκριμένη περιοχή.



Διάγραμμα 20: Δείκτες ποιότητας ιζημάτων TEL/PEL για βαρέα μέταλλα

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για PAH's πολυαρωματικούς και αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, που αποτελούν πετρελαϊκά κατάλοιπα και ουσίες που παράγονται από την καύση. Η συγκέντρωσή τους και για τα τέσσερα ιζήματα παρουσιάζεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2.

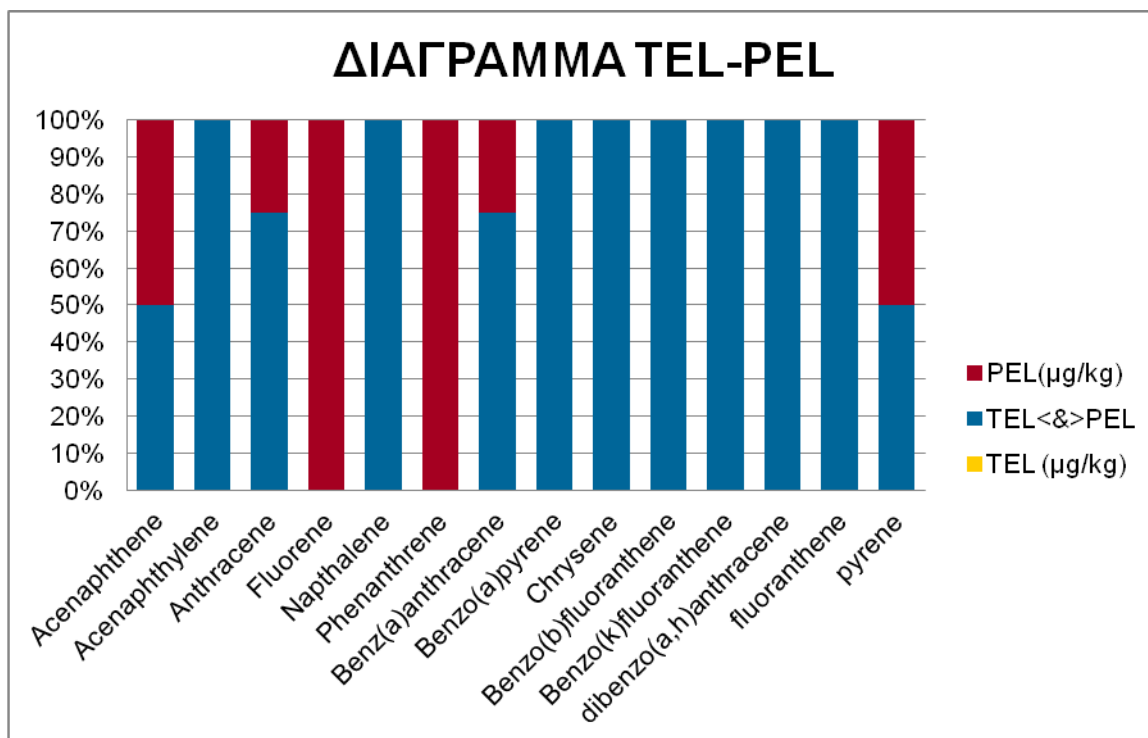
Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρατηρούμε ότι γενικά σχεδόν για όλες τις χημικές ενώσεις οι συγκεντρώσεις βρίσκονται μεταξύ των ορίων ERL,ERM,τουλάχιστον στο 75% των δειγμάτων, δηλαδή η παρουσία τους είναι πιθανό να εμφανίσει τοξικά αποτελέσματα στο θαλάσσιο περιβάλλον. Σε δύο χημικές ενώσεις, Naphthale και Benzo(a)pyrene οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλότερες του δείκτη ERL στο 100% των ιζημάτων, οπότε είναι σχεδόν απίθανο να εμφανιστούν τοξικές επιπτώσεις, ενώ για την ένωση Phenanthrene η συγκέντρωση και στα τέσσερα ιζήματα έδειξε πως υπάρχει έντονη τοξικότητα, καθώς ξεπερνάει το ERM.



Διάγραμμα 21: : Δείκτες ποιότητας ιζημάτων ERL/ERM για οργανικούς ρύπους

Όσο αναφορά τους δείκτες TEL, PEL που παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι όπως και για το διάγραμμα ERM, ERL η πλειοψηφία των χημικών ενώσεων έχουν συγκέντρωση μεταξύ των δεικτών TEL, PEL στο 75% τουλάχιστον, των δειγμάτων, οπότε υπάρχει πιθανότητα να δημιουργηθούν αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον. Αξίζει να σημειωθεί ότι καμία χημική ένωση δεν είναι μικρότερη του TEL.

Επίσης, οι ενώσεις Fluorene και Phenanthrene και στα τέσσερα ιζήματα έχουν συγκέντρωση μεγαλύτερη του δείκτη PEL με αποτέλεσμα να είναι μεγάλη η πιθανότητα για εμφάνιση αρνητικών επιδράσεων στην περιοχή. Τέλος, υψηλότερη συγκέντρωση από το δείκτη PEL εμφανίζουν και οι ενώσεις Acenaphthene και Pyrene στα δύο από τα τέσσερα δείγματα ιζήματος, ενώ οι ενώσεις Anthracene και Benzo(a)anthracene εμφανίστηκαν μόνο σε ένα δείγμα μεγαλύτερες του PEL.



Διάγραμμα 22: Δείκτες ποιότητας ιζημάτων TEL/PEL για οργανικούς ρύπους

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη συλλέχθηκαν τέσσερες σειρές ιζημάτων από τον Κόλπο της Ελευσίνας με σκοπό να προσδιοριστούν τα χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τους και κατ' επέκταση να εκτιμηθεί, με βάση τον υπολογισμό δεικτών ρύπανσης, αν και κατά πόσο η περιοχή είναι ρυπασμένη.

Τα ιζήματα αποτελούν χαρακτηριστικό δείκτη του βαθμού ρύπανσης μιας θαλάσσιας περιοχής, καθώς αποτελούν τον τελικό αποδέκτη του εισερχόμενου ρυπαντικού φορτίου και δείχνουν συσσωρευτικά το επίπεδο ρύπανσης που έχει επέλθει με την πάροδο του χρόνου. Από τις αναλύσεις που έγιναν στο εργαστήριο προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

- Οι τιμές του pH των θαλάσσιων ιζημάτων κυμαίνονται από 5,84 έως 7,23, τιμές που τα χαρακτηρίζουν ελαφρώς όξινα, παρεκκλίνοντας από τη φυσιολογική τιμή για θαλάσσιο περιβάλλον που είναι περίπου στο 8. Η χαμηλή αυτή τιμή του pH υποβοηθά την κινητοποίηση των υπαρχόντων βαρέων μετάλλων κάνοντας τα αρκετά βιοδιαθέσιμα.
- Το οργανικό περιεχόμενο κυμαίνεται από 3,58% έως 7,13%, ενώ το δυναμικό οξειδωαναγωγής εμφάνισε τιμές από -6 mV έως -12mV.
- Το σημείο μηδενικού φορτίου (ZPC) προσδιορίζεται για $pH=7,64$ υποδηλώνοντας πως για τιμές κάτω από αυτό παρουσιάζεται περίσσεια θετικού φορτίου στην επιφάνεια του στερεού.
- Η κατιονεναλλακτική ικανότητα προσδιορίζεται στο 1,229 meq/100gr εδάφους με εύρος τιμών από 1,087 meq/100gr εδάφους έως 1,383 meq/100gr εδάφους. Οι τιμές αυτές μπορούν να θεωρηθούν πολύ μικρές.
- Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι τα ιζήματα είναι πλούσια σε ασβεστίτη (53%) και χαλαζία (29%), ενώ σε μικρές ποσότητες υπάρχουν τα ορυκτά δολομίτης, μαρμαρυγίας, χλωρίτης, άστριοι, καολινίτης και αιματίτης. Όσο αναφορά στο μέγεθος των κόκκων το ίζημα μπορεί να θεωρηθεί ως χονδρόκοκκο, καθώς το 92% αποτελείται από άμμο με το 62% να είναι λεπτή και το 30% μεσαία, ενώ το υπόλοιπο 8% αποτελείται από ιλύ.

- Η ορυκτολογική σύσταση, ο προσδιορισμός του μεγέθους των κόκκων και η κατιονεναλλακτική ικανότητα καθορίζουν τη διαθέσιμη επιφάνεια για προσρόφηση. Έτσι οι χαμηλές τιμές του CEC και τα χαμηλά ποσοστά λεπτόκοκκου υλικού που προσδιορίστηκαν προσδίδουν χαμηλή ικανότητα επιφανειακής προσρόφησης βαρέων μετάλλων στα ιζήματα.

Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα αναφέρεται ότι τα μέταλλα που προσδιορίστηκαν ήταν ο Ψευδάργυρος (Zn), το Αρσενικό (As), το Χρώμιο (Cr), ο Μόλυβδος (Pb), ο Χαλκός (Cu) και το Νικέλιο (Ni). Τη μεγαλύτερη συγκέντρωση παρουσίασε ο Ψευδάργυρος σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας, ενώ το αρσενικό και το νικέλιο είχαν τα χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης. Πιο συγκεκριμένα οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων στα ιζήματα έχουν ως εξής:

Ψευδάργυρος = 128,52 – 363,78 mg/kg ξηρού εδάφους

Αρσενικό= 6,9- 9,92 mg/kg ξηρού εδάφους

Νικέλιο= 22,41 -71,23 mg/kg ξηρού εδάφους

Χαλκός = 38,76 -169,32 mg/kg ξηρού εδάφους

Χρώμιο = 52,49 -158,46 mg/kg ξηρού εδάφους

Μόλυβδος = 26,72 -123,57 mg/kg ξηρού εδάφους

Στη συνέχεια διεξάχθηκαν διαδοχικές εκχυλίσσεις για να προσδιοριστούν τα ποσοστά των μετάλλων στις διάφορες χημικές μορφές. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των μετάλλων, εκτός χαλκού και ψευδαργύρου, βρίσκεται στην υπολειμματική φάση, γεγονός που υποδηλώνει τη δυσκολία των μετάλλων να διαλυθούν και να μετακινηθούν στην υπερκείμενη υδάτινη μάζα. Κατ' επέκταση όμως υποδηλώνεται και η δυσκολία για την εξαγωγή και χρήση των μετάλλων από τον άνθρωπο.

Επίσης, το ανθρακικό κλάσμα και το ιοντοεναλλάξιμο, τα οποία θεωρούνται βιοδιαθέσιμα, δηλαδή άμεσα ή έμμεσα προσλήψιμα από τα έμβια όντα, αντιπροσωπεύουν ένα πάρα πολύ μικρό ποσοστό της κατανομής των μετάλλων, με τον ψευδάργυρο να έχει λίγο αυξημένες συγκεντρώσεις στην ανθρακική φάση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι παρ' όλο που το pH είναι ελαφρώς όξινο και διευκολύνει την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων, δηλαδή ευνοεί την αύξηση των συγκεντρώσεων

στην ιοντοεναλλάξιμη και ανθρακική φάση, τα ποσοστά παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα και σε ορισμένες περιπτώσεις μετάλλων, όπως το αρσενικό, μηδενικά.

Άξιο προσοχής είναι η συγκέντρωση του χαλκού, η οποία στο μεγαλύτερο ποσοστό της και στα τέσσερα ιζήματα βρίσκεται στην οργανική φάση, καθώς και οι συγκεντρώσεις των χρωμίου, ψευδαργύρου και αρσενικού που είναι αρκετά ανεβασμένες στη φάση που συνδέονται με τα οξείδια Fe- Mn.

Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι πιθανές μεταβολές στις περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν να οδηγήσουν σε μεταβολές στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων. Έτσι με τη 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 ελευθερωθεί σε διαλυτή μορφή στο νερό.

Τέλος, η χρήση δεικτών μόλυνσης ιζημάτων για την επιπλέον αξιολόγηση των αποτελεσμάτων κατέληξε σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα.

1) Αρχικά σύμφωνα με το δείκτη I_{geo} συμπεραίνουμε πως ιδιαίτερη σημασία θα πρέπει να δοθεί στις συγκεντρώσεις του Χρωμίου και του Ψευδαργύρου καθώς καθιστούν την περιοχή μέτρια έως αρκετά μολυσμένη. Οι τιμές του Νικελίου και του Μολύβδου από την άλλη μεριά ήταν υπό του μηδενός, δηλαδή η περιοχή δεν είναι μολυσμένη εξαιτίας της ύπαρξής τους, ενώ οι τιμές για Χαλκό και Αρσενικό έδειξαν πως η περιοχή είναι μέτρια μολυσμένη. Γενικά, ο δείκτης γεωσυσσώρευσης δεν αποτελεί αξιόπιστο εργαλείο για τον προσδιορισμό της μόλυνσης στα θαλάσσια ιζήματα και αυτό εξαιτίας της αυθαίρετης εισαγωγής της τιμής 1.5 στον παρανομαστή της εξίσωσης αλλά και εξαιτίας των ποικίλων τιμών υποβάθρου που μπορεί να υπάρχουν ακόμα και στην ίδια περιοχή. Παρ' όλα αυτά ο δείκτης I_{geo} μας δείχνει την τάση της μόλυνσης για την περιοχή.

2) Όσο αναφορά στου δείκτες ERL/ERM και TEL/PEL για τα βαρέα μέταλλα θεωρείται ανησυχητικό το γεγονός ότι για το Νικέλιο, τον Χαλκό, τον Ψευδάργυρο και τον Μόλυβδο τουλάχιστον το 50 % των δειγμάτων έδειξε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του PEL ,δηλαδή αυτά τα βαρέα μέταλλα μπορούν να συνδεθούν με συχνές τοξικές επιδράσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς. Για το Νικέλιο έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση και στον δείκτη ERM υποδηλώνοντας τις πολύ πιθανές αρνητικές επιδράσεις. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημάνουμε ότι τα αποτελέσματα των

ERL/ERM, TEL/PEL για τα βαρέα μέταλλα συνάδουν με αυτά του δείκτη γεωσυσσώρευσης I_{geo} και επιβεβαιώνουν τα επίπεδα μόλυνσης.

3) Ακόμα ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί και στις συγκεντρώσεις των οργανικών ρύπων, καθώς αρκετοί ξεπερνούν τις τιμές του δείκτη TEL, δημιουργώντας συχνά τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς, ενώ οι περισσότερες βρίσκονται μεταξύ των ERM/ERL, γεγονός που δείχνει την πιθανή εκδήλωση αρνητικών επιδράσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Οι οργανικές ενώσεις που χρήζουν μεγαλύτερης προσοχής είναι οι Phenanthrene, Fluorene, Pyrene και Acenaphthene.

Ο κόλπος της Ελευσίνας αποτελεί ίσως την πιο υποβαθμισμένη θαλάσσια περιοχή της Ελλάδας. Η επιδείνωση της επικρατούσας επιβαρημένης περιβαλλοντικής κατάστασης υποβοηθείται από τη δυσμενή μορφολογία του (αβαθής, ημίκλειστος κόλπος, με ασθενή επίδραση από τα νερά του υπόλοιπου Σαρωνικού) ευνοώντας την αθροιστική συγκέντρωση των ρύπων, η οποία υποδεικνύει την ανεξέλεγκτη βιομηχανική ανάπτυξη στην περιοχή και τη χρήση του ως αποδέκτη λυμάτων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Πίνακας 20: Threshold effect sediment quality guidelines for metals (mg/kg)

SQG	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn	Reference
TEL ¹	5.9	0.6	37.3	35.7	35	0.17	18	123	a
ERL	33	5	80	70	35	0.15	30	120	a
LEL ²	6	0.6	26	16	31	0.2	16	120	a
MET ³	7	0.9	55	28	42	0.2	35	150	a
CB TEC	9.79	0.99	43.4	31.6	35.8	0.18	22.7	121	a
EC-TEL ⁴	7.24	0.68	52.3	18.7	30.2	0.13	15.9	124	b
NOAA ERL ⁵	8.2	1.2	81	34	46.7	0.15	20.9	150	c
ANZECC ERL ⁵	20	1.2	81	34	47	0.15	21	200	d
ANZECC ISQG-low ⁵	20	1.5	80	65	50	0.15	21	200	d
SQAV TEL-HA28 ⁶	11	0.58	36	28	37	–	20	98	e
SQO Netherlands Target	2.9	0.8	–	36	85	0.3	–	140	d
Hong Kong ISQG-low ⁷	8.2	1.5	80	65	75	0.15	40	200	d
Hong Kong ISQV-low ⁷	8.2	1.5	80	65	75	0.28	40	200	f
Flanders RV X ⁸	28	1	43	20	0.1	35	28	168	g
EQS Human Health Items (Lake Biwa)	0.01	0.01	0.05	–	0.01	0.0005	–	–	h
Slightly Elevated Stream Sediments ⁹	8	0.5	16	38	28	0.07	–	80	i

SQG, Sediment quality guideline; TEL, threshold effect level; ERL, effects range low; LEL, lowest effect level; MET, minimal effect threshold; CB, Consensus Based; TEC, threshold effect concentration; EC, Environment Canada; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council; ISQG, Interim Sediment Quality Guidelines; SQAV, Sediment Quality Advisory Value; SQO, Sediment Quality Objective; ISQV, Interim Sediment Quality Value; RV, Reference Value; EQS, Environmental Quality Standard; MEL, Median Effect Level; FEDP, Florida Department of Environmental Protection

¹ Same as Canadian Freshwater Sediment Guidelines^d

² Same as Ontario Ministry of Environment Screening Level Guidelines^d

³ Same as MEL in SQAVs^a

⁴ Same for FEDP Guidelines^d and Canadian Marine Sediment Quality Guidelines^d

⁵ Some values in NOAA and ANZECC are the same

⁶ All other SQAVs are the same as SQGs^a

⁷ ISQG and ISQV are the same for all metals except Hg

⁸ Reference values and class limits for rivers in Flanders; X class 1, Y class 2, Z class 4, Z class 5

⁹ Classification of Illinois Stream Sediments

^a MacDonald et al. 2000b

^b Smith et al. 1996

^c NOAA 1999

^d ANZECC 1997

^e Swartz 1999

^f Chapman et al. 1999

^g De Cooman et al. 1999

^h Shiga Prefecture 2001

ⁱ Classification of Illinois Stream Sediment

Πίνακας 21: Midrange effect sediment quality guidelines for metals (ng/kg)

SQG	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn	Reference
PEL ¹	17	3.53	90	197	91.3	0.486	36	315	a
ERM	85	9	145	390	110	1.3	50	270	a
EC-PEL ²	41.6	4.21	160	108	112	0.7	42.8	271	b
NOAA ERM ³	70	9.6	370	270	218	0.71	51.6	410	c
SQAV PEL-HA28 ⁴	48	3.2	120	100	82	–	33	540	d
SQO Netherlands Limit	55	2	–	36	530	0.5	–	480	e
Hong Kong ISQV-high ⁵	70	9.6	370	270	218	1	–	410	f
Norwegian Moderate	80	1	300	150	120	0.6	130	700	g
Flanders RV Y ⁶	69	2	107	50	0.3	88	69	422	h
Elevated Stream Sediments ⁷	11	1	23	60	38	0.1	–	100	i
Highly Elevated Stream sediments ⁷	17	2	38	100	60	0.17	–	170	i

SQG, Sediment quality guideline; PEL, probable effects level; ERM, effect range median; EC, Environment Canada; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration; SQAV, Sediment Quality Advisory Value; SQO, Sediment Quality Objective; ISQV, Interim Sediment Quality Value; RV, Reference Value; FDEP, Florida Department of Environmental Protection; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council; ISQG, Interim Sediment Quality Guidelines

¹ Same as Canadian Freshwater Sediment Guidelines^a

² Same as FDEP Guidelines^a and Canadian Marine Sediment Quality Guidelines^a

³ Same as ANZECC ERM^a, ANZECC ISQG-high^a, ERM^a, and ERM/PEL^a

⁴ All other SQAVs are the same as SQGs^a

⁵ Same as Hong Kong ISQG-high values^a

⁶ Reference values and class limits for rivers in Flanders; X class 1, Y class 2, Z class 4, Z class 5

⁷ Classification of Illinois Stream Sediments

^a MacDonald et al. 2000b

^b Smith et al. 1996

^c NOAA 1999

^d Swartz 1999

^e ANZECC 1997

^f Chapman et al. 1999

^g Helland et al. 1996

^h De Cooman et al. 1999

ⁱ Classification of Illinois Stream Sediments

^j Hyland et al. 1999

Πίνακας 22: Extreme effect sediment quality guidelines for metals (mg/kg)

SQG	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn	Reference
TET	17	3	100	86	170	1	61	540	a
SEL ¹	33	10	110	110	250	2	75	820	a
CB PEC	33	4.98	111	149	128	1.06	48.6	459	a
SQO Netherlands Intervention	55	12	–	190	530	10	–	720	b
Flanders RV Z ²	174	6	267	126	0.8	221	174	1057	c
Extreme Elevated Stream Sediments ³	28	20	60	200	100	0.3	–	300	d

SQG, Sediment quality guideline; TET, toxic effect threshold; SEL, severe effect level; CB, Consensus Based; PEC, probable effect concentration; SQO, Sediment Quality Objective; RV, Reference Value; SQAL, Sediment Quality Advisory Level; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council

¹ Same as Ontario Ministry of Environment Screening Level Guidelines^b

² Reference values and class limits for rivers in Flanders; X class 1, Y class 2, Z class 4, Z class 5

³ Classification of Illinois Stream Sediments

^a MacDonald et al. 2000b

^b ANZECC 1997

^c De Cooman et al. 1999

^d Classification of Illinois Stream Sediments

^e Swartz 1999

Πίνακας 23: Threshold effect sediment quality guidelines for organics (ng/kg)

Substance	SLC	TEL ¹	ERL	LEL	MET	CB TEC 95% CI	Ontario Minimum Environmental Screening Level-low	NOAA freshwater TEL ²	NOAA TEL marine ³	NOAA ERL ¹
Acenaphthene	60	10	20						6.71	16
Acenaphthylene	50	10	40						5.87	44
Anthracene	160	50	90						46.85	85.3
Fluorene	100	20	20						21.17	19
Naphthalene	410	30	160						34.57	160
Phenanthrene	270	90	240					41.9	86.68	240
LMW PAHs									311.7	552
B(a)Anthracene	260	70	260					31.7	74.83	261
Benzo(b)fluor	320	70	320							
Benzo(k)fluor	280	60	280							
Benzo(a)pyrene	400	90	430					31.9	88.81	430
Dibenzo(a,h)anthracene									6.22	63.4
Chrysene	380	110	380					57.1	107.77	384
Fluoranthene	640	110	600					111	112.82	600
Pyrene	660	150	660					53	152.66	665
HMW PAHs									655.34	1700
Total PAHs	4090	870	3500			2900 1190-4610	2000		1684.06	4022
p,p'-DDD		3.54	2	8	10	4.88		3.54	1.22	2
p,p'-DDE		1.42	2	5	7	3.16		1.42	2.07	2.2
p,p'-DDT			1	8	9	4.16			1.19	1
Total DDT		7	3	7	9	5.28	7	6.98	3.89	1.58
Chlordane		4.5	0.5	7	7	3.24	7	4.5	2.26	0.5
Dieldrin		2.85	0.02	2	2	1.9	2	2.85	0.715	0.02
Endrin		2.67	0.02	3	8	2.22	3	2.67		0.02
Heptachlor epoxide		0.06		5	5	2.47	5	0.6		
Lindane		0.09		3	3	2.37	3	0.94	0.32	0.32
Total PCBs	3	34	50	70	200	35	70	34.1	21.55	22.7
Reference	A	a	a	a	a	a	b	c	c	b,c

SLC, screening level contamination; TEL, threshold effect level; ERL, effects range low; LEL, lowest effect level; MET, minimal effect threshold; CB, Consensus Based; TEC, threshold effect concentration; CI, confidence interval; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration; LMW, low-molecular-weight; PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons; HMW, high-molecular-weight; DDD, dichlorodiphenyldichloroethane; DDE, dichlorodiphenyldichloroethylene; DDT, dichlorodiphenyltrichloroethane; PCBs, polychlorinated biphenyls; ISQG, Interim Sediment Quality Guidelines; ISQV, Interim Sediment Quality Value; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council; FDEP, Florida Department of Environmental Protection

¹ Same as Hong Kong ISQG-low^b, does not include DDT, DDE, DDT, chlordane, dieldrin, endrin, heptachlor epoxide, and lindane

Same as Hong Kong ISQV-low^d, does not include DDT, DDE, DDT, chlordane, dieldrin, endrin, heptachlor epoxide, and lindane

Same as ANZECC ISQG-low^b, does not include heptachlor epoxide

Same as ANZECC guidelines for sediments sea disposal^f, screening level effects range low, except Chlordane and Dieldrin

² Same as Canadian sediment quality criteria^a

Same as FDEP Guidelines^b

Same as Canadian Marine Sediment Quality Guidelines^b

³ Same as Canadian Freshwater Sediment Quality Guidelines^b Swartz 1999

^b ANZECC 1997

^c NOAA 1999

^d Chapman et al. 1999a

^e Smith et al. 1996

Πίνακας 24: Median effect sediment quality guidelines for organics (ng/kg)

Substance	NEC	PEL	ERM	CB MEC 95% CI	NOAA PEL freshwater ¹	NOAA PEL marine ²	NOAA ERM ³	Ontario Minimum Environmental Screening Level-severe
Acenaphthene		90	500			88.9	500	
Acenaphthylene		130	640			127.87	640	
Anthracene		240	1 100			245	1 100	
Fluorene		140	540			144.35	540	
Naphthalene		390	2 100			390.64	2 100	
Phenanthrene		540	1 500		515	543.53	1 500	
LMW PAHs						1 442	3 160	
B(a)Anthracene		690	1 600		385	692.53	1 600	
Benzo(b)fluor		710	1 880					
Benzo(k)fluor		610	1 620					
Benzo(a)pyrene		760	1 600		782	763.22	1 600	
Dibenzo(a,h)anthracene						134.61	260	
Chrysene		850	2 800		682	845.98	2 800	
Fluoranthene		1 490	5 100		2 355	1 493.54	5 100	
Pyrene		1 400	2 600		875	1 397.6	2 600	
HMW PAHs						6 676.14	9 600	
Total PAHs		8 040	23 580	18 000 6 820-28 540		16 770.4	44 792	110 000
p,p'-DDD		8.51	20		8.51	7.81	20	
p,p'-DDE		6.8	15		6.75	374.17	27	
p,p'-DDT			7			4.77	7	
Total DDT		4500	350		4450	51.7	46.1	120
Chlordane		8.9	6		8.9	4.79	6	60
Dieldrin		6.67	8		6.67	4.3	8	910
Endrin		62.4	45		62.4		8	1 300
Heptachlor epoxide		2.7			2.74			50
Lindane		1.38			1.38	0.99	1	10
Total PCBs	190	277	400	340	277	188.79	180	5 300
Reference	A	a	a	a	b	b	b,c	c

NEC, no effect concentration; PEL, probable effects level; ERM, effect range median; CB, Consensus Based;
 MEC, midrange effect concentration; CI confidence interval; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration;
 LMW, low-molecular-weight; PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons; HMW, high-molecular-weight;
 DDD, dichlorodiphenyldichloroethane; DDE, dichlorodiphenyldichloro-ethylene; DDT, dichlorodiphenyltrichloroethane;
 PCBs, polychlorinated biphenyls; FDEP, Florida Department of Environmental Protection; ISQV, Interim Sediment Quality Value;
 ISQG, Interim Sediment Quality Guidelines; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council
¹ Same as Canadian Freshwater Sediment Quality Guidelines⁴
² Same as Canadian sediment quality criteria⁴
 Same as FDEP Guidelines⁴
 Same as Canadian Marine Sediment Quality Guidelines⁴
³ Same as Hong Kong ISQV-high⁴, not including DDT, DDE, DDT, chlordane, dieldrin, endrin, hepta epoxide, lindane Same as Hong Kong ISQV-high⁴,
 not including PCB, DDT, DDE, DDT, chlordane, dieldrin, endrin, hepta epoxide, lindane Same as ANZECC sediment quality guidelines⁴, does not include heptachlor epoxide
 Same as ANZECC guideline for sediments sea disposal⁴, screen level-low, not acenaphthylene, DDT, chlordane, dieldrin
 Same as combined ERM/PEL⁴ Swartz 1999
⁴ NOAA 1999
⁴ ANZECC 1997
⁴ Smith et al. 1996
⁴ Hyland et al. 1999

Πίνακας 25: Extreme effect sediment quality guidelines for organics (ng/kg)

Substance	TET	SEL	CB MEC 95% CI	NOAA freshwater UET7 ¹	NOAA marine AET ²
Acenaphthene				290 M	130 E
Acenaphthylene				160 M	71 E
Anthracene				260 M	280 E
Fluorene				300 M	120 E
Naphthalene				600 I	230 E
Phenanthrene				800 I	660 E
LMW PAHs				5 300 M	1 200 E
B(a)Anthracene				500 I	960 E
Benzo(b)fluor					
Benzo(k)fluor					
Benzo(a)pyrene				700 I	1 100 E
Dibenzo(a,h)anthracene				100 M	230 OM
Chrysene				800 I	950 E
Fluoranthene				1 500 M	1 300 E
Pyrene				1 000 I	2 400 E
HMW PAHs				6 500 M	7 900 E
Total PAHs			100 000	12 000 M	
p,p'-DDD	60	60		60 I	16 I
p,p'-DDE	50	190		50 I	9 I
p,p'-DDT	50	710		50 I	12 E
Total DDT		120		50 I	11 B
Chlordane	30	60		30 I	2.8 A
Dieldrin	300	910		300 I	1.9 E
Endrin	500	1 300		500 I	
Heptachlor epoxide	30	50		30 I	
Lindane	9	10		9 I	4.8 N
Total PCBs	1 000	5 300	1 600	26 M	130 M
Reference	a	a	a	b	b

TET, Toxic effect threshold; SEL, severe effect level; CB, Consensus Based; MEC, midrange effect concentration; CI, confidence interval; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration; AET, apparent effect threshold; LMW, low-molecular-weight; PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons; HMW, high-molecular-weight; DDD, dichlorodiphenyldichloroethane; DDE, dichlorodiphenyldichloroethylene; DDT, dichlorodiphenyltrichloroethane; PCBs, polychlorinated biphenyls; TOC, total organic carbon

¹ Entry is lowest reliable among AET tests, on 1% TOC basis: I-Infaunal community impacts, M-Microtox bioassay

² Lowest value among AET tests: A-Amphipod, B-Bivalve, M-Microtox, O-Oyster larvae, E-Echinoderm larvae, N-*Neanthes* bioassay

³ Swartz 1999

⁴ NOAA 1999

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Συγκέντρωση PAH's πολυαρωματικών και αλειφατικών υδρογονανθράκων στα ιζήματα.

Πίνακας 26: Συγκέντρωση PAH's στα ιζήματα

Χημική ένωση	Συγκέντρωση σε µg/kg			
	E1	E2	E3	E4
Acenaphthene	90	120	70,00	100,00
Acenaphthylene	80	90	60,00	120,00
Anthracene	240	210	260,00	190,00
Fluorene	270	190	230,00	180,00
Napthalene	70	80	90,00	80,00
Phenanthrene	1800	1700	2000,00	1600,00
Benz(a)anthracene	480	760	520,00	630,00
Benzo(a)pyrene	370	350	280,00	190,00
Chrysene	630	690	540,00	200,00
Benzo(b)fluoranthene	680	510	620,00	430,00
Benzo(k)fluoranthene	320	360	400,00	220,00
Dibenzo(a,h)anthracene	60	70	70,00	60,00
Fluoranthene	1200	1050	1300	1100
pyrene	1500	1350	1600	1200

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

Πίνακας 27: Σύγκριση των τιμών των συγκεντρώσεων κατά τις τρεις φάσεις δειγματοληψιών με τα όρια (κριτήρια) ασφαλείας που θέτει η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US EPA, 2009).^[57]

Στοιχείο	Κριτήριο μέγιστης συκέντρωσης (CMC*, µg/l)	Κριτήριο συνεχούς συκέντρωσης (CCC**, µg/l)
Κάδμιο (Cd)	40.0	8.8
Χαλκός (Cu)	4.8	3.1
Μόλυβδος (Pb)	210.0	8.1
Νικέλιο (Ni)	74.0	8.2
Χρώμιο (Cr(VI))	1,100.0	50.0
Ψευδάργυρος (Zn)	90.0	81.0
Υδράργυρος (Hg)	1.8	0.94

* CMC: Κριτήριο Μέγιστης Συγκέντρωσης (Criterion Maximum Concentration). Εκτίμηση της μέγιστης συγκέντρωσης μιας ουσίας στο νερό, στην οποία δύναται να εκτεθεί ένα υδάτινο σύστημα για σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς την εκδήλωση «απαράδεκτων» επιδράσεων σε αυτό (οξεία τοξικότητα).

** CCC: Κριτήριο Συνεχούς Συγκέντρωσης (Criterion Constant Concentration). Εκτίμηση της μέγιστης συγκέντρωσης μιας ουσίας στο νερό, στην οποία δύναται να εκτεθεί ένα υδάτινο σύστημα επ' άπειρον χωρίς την εκδήλωση «απαράδεκτων» επιδράσεων σε αυτό (χρόνια τοξικότητα).

Πίνακας 28: Συγκεντρώσεις Hg, Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Fe, Mn σε βενθικά ιζήματα από περιοχές του Αιγαίου Πελάγους (σε mg/kg ξηρού βάρους).
[59-64],[3],[15],[21,22],[25],[27],[30],[33],[36,37],[44],[47],[49],[51,52],[54]

Συγκέντρωση (mg/kg ξηρού βάρους)										
Hg	Cd	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Fe	Mn	Σχόλιο	Αναφορά
	0,19	23,5	38,3	11					ανοιχτά της Ρόδου	<i>Voutsinou-Taliadouri & Satsmadjis, 1982</i>
0,08-0,03	0,003-0,08	49,8-91,1	100-226	110,5-178		32-77	2.033-8.700	146-204	Λιμένας Ρόδου	<i>Angelidis & Aloupi, 1995</i>
		43-88	43-88	11-20	60-132		16.500-32.200	750-2.610	Πατραϊκός Κόλπος	<i>Voutsinou-Taliadouri & Satsmadjis, 1983</i>
	0,22-0,73	30-128	55,2-343	19-128	56-140	180-230			Λιμένας Πάτρας	<i>Papaefthymiou et al, 2010</i>
	0,44	37	261	29	18	145			Πατραϊκός Κόλπος	<i>Leonitsidis et al., 2008</i>
		32	74	34					Παγασητικός Κόλπος	<i>Voutsinou-Taliadouri, 1984</i>
		31	80	21	188				Αμβρακικός Κόλπος	<i>Voutsinou-Taliadouri, 1998</i>
	190-1763	195-518	409-6725	521-1263		264-860			Λιμένας Κερασινίου	<i>Galanopoulou et al, 2009</i>
	0,6-54,7	144-3618	130-4420	193-2094		46-2740		54-878	Λιμένας Πειραιά	<i>Bobotti et al, 1985</i>
		28,4-80,4	77-377	27,5-110				351-676	Πορθμός του Ευρίπου	<i>Dassenakis et al., 1996</i>
	0,09-0,65	11-43	40-129	7,28-36,7		246-404		330-552	N. Ευβοϊκός Κόλπος	<i>Angelidis & Aloupi, 2000</i>
		75,4	452,9	695,5	70,6				Κόλπος Ιερισσού	<i>Stamatis et al., 2002</i>
		27,1	111,2	92,1	53,9				Στρυμονικός Κόλπος	<i>Stamatis et al., 2002</i>
	0,13-6,3	2-119	28-1014	0,64-86	17-42	2,8-148		81-239	Θερμαϊκός Κόλπος	<i>Zabetoglou et al., 2002</i>
2,95-5,25	0,62-1,14	0,7-1,7	10,4-15,9	2,95-5,25	4,1-7,8			40,6-47	Κόλπος Καβάλας	<i>Fytianos & Vasilikiotis, 1983</i>
2,9-8,88	0,87-1,08	0,6-2,3	12,1-28,2	20,9-27,8	6,8-9,1			52-64,8	Θερμαϊκός Κόλπος	<i>Fytianos & Vasilikiotis, 1983</i>
		19-165	74-358	10-218		7-172			Θερμαϊκός Κόλπος	<i>Christophoridis et al., 2009</i>
	0,3-8,4	32-130	84-537	38-190	63-130	21-470		590-890	Θερμαϊκός Κόλπος	<i>Violintzis et al., 2009</i>
	0,05-0,29	7,4-39,3	38-113	20,5-42,9		113-164	14.200-21.500	232-365	Ανατολική ακτή Λέσβου	<i>Aloupi et al, 2007</i>
	0,17-0,50	43,1-86,2	112-230	52-93		108-154	21.900-28.100	242-266	Λιμένας Μυτιλήνης	<i>Aloupi & Angelidis, 2001</i>
	0,08-1,47	13,6-70,3	29,6-125,3	10,4-63,0					Λιμένας Ηρακλείου	<i>Poulos et al., 2007</i>
	0,92-17,61	9,6-69,9	55,8-171,6	13,5-107,1					Λιμνήν Αλεξανδρούπολης	<i>Poulos et al., 2007</i>
		11	29	15	29	45	9.100	170	Πάρος	<i>Smith & Cronan, 1975</i>
		11	28	19	14	30	9.700	167	Νάξος	<i>Smith & Cronan, 1975</i>
0,037		30	87	23	14	24	42.000	1.600	Καλντέρα	<i>Smith & Cronan, 1978; Smith, 1979</i>
					6	6,5		1.600	Καλντέρα	<i>Vinci, 1984</i>
		25	79	58	15		40.600	1.752	Καλντέρα	<i>Cronan et al., 1995</i>
		26	69	34	17	20			Σαντορίνη (Καλντέρα)	<i>Ελ.Κε.Θ.Ε., 2008, Tsangaris et al., 2010</i>
<0,05	0,2-17	12-84	28-95	4-100	4,3-37	4-8	17.000-27.000	230-520	Σαντορίνη (Καλντέρα)	<i>Παρούσα Μελέτη</i>

Πίνακας 29: Συγκεντρώσεις Hg, Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Fe, Mn στη θαλάσσια στήλη διαφόρων περιοχών (µg/l).

[3] [30,31] [35,36] [52] [60] [4-6],[31],[43],[46],[69],[50],[56],[58]

Συγκέντρωση (µg/l)									
Hg	Cd	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Fe	Mn	Σχόλιο
0,001-0,004	0,015-0,118								Β. Ατλαντικός
	0,015-0,025	0,12-0,146	0,06-0,225		0,13-0,33		0,67-0,553		Αρκτική
0,002									ανοιχτή θάλασσα
0,0005-0,0025				0,03-0,15					Μεσόγειος
0,21-0,37	0,33-0,52	0,7-1,24	18,8-23	5,5-20,5	0,5-1,5			6,5-7,3	Κόλπος Καβάλας
0,24-0,52	0,16-0,47	1,18-2,08	13,4-17,2	3,5-20	0,5-1,2			4,9-7,0	Θερµαϊκός
	0,005-0,026								καθαρές θάλασσες
	0,022-0,08	0,19-0,22		0,407-0,74	0,26-0,32	0,045-0,093		0,14-0,42	ΝΔ Αιγαίο
	0,018-0,092	0,17-0,27		0,25-0,68	0,22-0,47	0,038-0,087		0,19-0,31	Κρητικό Πέλαγος
	0,02-0,042	0,14-0,27		0,37-0,797	0,19-0,41	0,040-0,061		0,22-0,43	ΝΑ Αιγαίο
	0,001-0,1			0,002-0,2					ανοιχτή θάλασσα
		0,05-0,35							καθαρά ωκεάνια ύδατα
		1,51	18						Κόλπος Ελευσίνας
		1,90	13						Ν. Ευβοϊκός κόλπος
		0,7-2,10	13-23						Ιόνιο Πέλαγος
			18						Σαρωνικός κόλπος
			0,7-2,4						Κρητικό Πέλαγος
	0,04-0,38 (0,13)	0,45-20,7 (4,5)	2,5-120 (19,4)	0,14-2,7 (1,6)	0,3-6,9 (1,8)			0,34-3,1 (1,56)	Πορθμός Ευρίπου
	0,008-1,2 (0,11)	0,1-10,7 (1,25)		0,03-12 (0,94)	0,2-22 (3,07)			0,1-2,2 (1,01)	Σαρωνικός
	0,014-2,3 (0,16)	0,3-9,5 (1,52)		0,05-11 (1,08)	0,4-42 (4,7)			0,12-13 (2,64)	Κόλπος Ελευσίνας
	0,002-0,16 (0,02)	0,03-16,2 (0,95)	0,02-2,9 (0,34)	0,04-4,3 (0,48)	0,06-2,0 (0,6)			0,18-2,41 (0,9)	Κόλπος Γέρας
	0,01-0,59	0,54-10,3	0,61-8,60	0,37-6,51	0,27-6,76			0,05-2,49	Κόλπος Αναβύσσου
	0,012-0,050	0,06-0,72	1,6-5,4	0,05-0,34	0,51-1,4			0,19-1,20	Κόλπος Ελευσίνας
		0,8-5,5 (3,2)	16,5-75,9 (40)	12,3-24,4 (17,5)		0,4-5,4 (2,1)			Θερµαϊκός
		0,2-1,8	<0,1-88				2-13.700	2-1.400	εσωτ. ζώνη υδροθ. πηγών
		<0,1-0,9	<0,1-0,8				<1-3	<1-5	διάυλος Π. & Ν. Καµένης
			15				10.100		υδροθ. πηγές Π. Καµένη
		6,4	19				13.476		υδροθ. πηγές Ν. Καµένη
		1,3	1,0				5	2	Καλντέρα Σαντορίνης
	0,00168- 0,0316 (0,0059)	0,059-0,603 (0,193)	1,12-5,70 (2,96)	0,023-0,93 (0,23)	0,14-0,578 (0,275)		(1,556)	0,14-0,578 (0,275)	Καλντέρα Σαντορίνης
									ΕΛ.Κε.Θ.Ε., 2008, 2009, 2010α, 2010β

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αρβανίτης Λεωνίδα, Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς, επιβλέπων: Γεώργιος Παπαθεοδώρου, Πάτρα 2006.
2. Γιδαράκος Ευάγγελος, Αϊβαλιώτη Μαρία, Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Θεσσαλονίκη 2005
3. Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (2008) «Μελέτη των επιπτώσεων της ρύπανσης που προκλήθηκε από το ατύχημα του κρουαζιερόπλοιου Sea Diamond στον όρμο Αθηνιάς της νήσου Θήρας, Τελική έκθεση 1^{ου} έτους (Περίοδος μετρήσεων Μάιος-Σεπτέμβριος-Νοέμβριος 2007)», Ανάβυσσος
4. Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (2009) «Μελέτη των επιπτώσεων της ρύπανσης που προκλήθηκε από το ατύχημα του κρουαζιερόπλοιου Sea Diamond στον όρμο Αθηνιάς της νήσου Θήρας, Τελική έκθεση 2^{ου} έτους (Περίοδος μετρήσεων Μάιος-Νοέμβριος 2008), Ανάβυσσος, Φεβρουάριος 2009
5. Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (2010α) «Μελέτη των επιπτώσεων της ρύπανσης που προκλήθηκε από το ατύχημα του κρουαζιερόπλοιου Sea Diamond στον όρμο Αθηνιάς της νήσου Θήρας, Αποτελέσματα μετρήσεων Οκτωβρίου 2009», Ανάβυσσος, Ιανουάριος 2010
6. Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (2010β) «Μελέτη των επιπτώσεων της ρύπανσης που προκλήθηκε από το ατύχημα του κρουαζιερόπλοιου Sea Diamond στον όρμο Αθηνιάς της νήσου Θήρας, Αποτελέσματα μετρήσεων Ιανουαρίου 2010», Ανάβυσσος, Απρίλιος 2010
7. Ζαφειρόπουλος Δ. Ο γαλάζιος πλανήτης- Εισαγωγή στην Ωκεανογραφία, Ά έκδοση, Εκδόσεις: Leader Books AE. Αθήνα 2001
8. Θεοδώρου Αθανάσιος, Ωκεανογραφία- Εισαγωγή στο θαλάσσιο περιβάλλον, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα 2004.
9. Θέος Νικόλαος, Περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις σε έδαφος και νερό περιοχής Μεγάρων, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2010

- 10.** Κωβαίος Ηλίας Δ., Αλληλεπίδραση υποκατεστημένων τριαζινών στη διεπιφάνεια εδάφους- ύδατος, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα 2007
- 11.** Μιχόπουλος Αντώνιος, Ισόθερμες προσρόφησης του Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Cd(II) από καολινίτη καθώς και από τα δύο εδάφη της τάξεως των Alfisols, Επιβλέπουσα: Χ. Καλλιάνου, Αθήνα 2010.
- 12.** Μπαλωμένου Χ. Γεωργία, Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων στα νερά , στο έδαφος και στα λαχανικά στις αγροτικές περιοχές του νομού Αιτωλοακαρνανίας και χρήση ειδικών αδραντοποιητών στα υποστρώματα καλλιέργειας για ελαχιστοποιημένη περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, Διδακτορική Διατριβή, Αγρίνιο 2009.
- 13.** Ντούλα Μαρία, Μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα. Πηγές προέλευσης, διασπορά και τύχη των μετάλλων. Εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης, Ινστιτούτο Εδαφολογίας Αθηνών, Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας
- 14.** Οικονομόπουλος Αλέξανδρος, Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών, Πολυτεχνείο Κρήτης 2005
- 15.** Πολυτεχνείο Κρήτης (2010Α) «Ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός επικινδύνων και τοξικών ουσιών από το ναυάγιο του Sea Diamond, 1^ο παραδοτέο της μελέτης του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων Ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός επικινδύνων και τοξικών ουσιών από το ναυάγιο του Sea Diamond-Περιβαλλοντικές επιπτώσεις (παρούσες και μελλοντικές)» Χανιά, Φεβρουάριος 2010
- 16.** Σαμουργιαννίδης Γεώργιος, Συγκριτική δοκιμή δύο μεθόδων διαδοχικής εκχύλισης των Cu, Zn, Fe, Mn, Pb και Cd σε όξινα εδάφη, Μεταπτυχιακή διατριβή, Επιβλέπουσα: Θεοδώρα Μάτση, Θεσσαλονίκη 2010.
- 17.** Σταυρόπουλος Ιωάννης, Μελέτη της ρόφησης υδατικών συμπλόκων Νικελίου στην επιφάνεια του οξειδίου του τιτανίου, Διδακτορική διατριβή, Πάτρα 2011
- 18.** Χατζηαποστόλου Αδαμαντία, Γεωλογικές- εδαφολογικές παράμετροι της αποξηραμένης Λίμνης Μουριάς ως παράγοντες για τον καθορισμό κριτηρίων εφαρμογής αποκατάστασης και αειφορικής διαχείρισης υγροτόπων, Διδακτορική διατριβή, Πάτρα 2009

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 19.** Aboulrous S.A., Holah, Babawy S.H.Q Influence of prolonged use of sewage effluent in irrigation on heavy metal accumulation in soils and plants, *Z. Pflanzenernahr, Bodenk*, 1988.
- 20.** A.F. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry* 51 (1979).
- 21.** Aloupi M., Angelidis M.O. (2001) "Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea", *Environmental Pollution* 211-219.
- 22.** Aloupi M., Angelidis M.O., Gabriel A., Karantanelli M., Koulousaris M., Nikolaou A., Petsas A., Tsirtsis G., Vagi M., Vlatsiotou F. (2007) "Marine monitoring along the Eastern coastal area of the island Lesbos, Greece, during 2004 in the framework of MEDPOL III", *Global NEST Journal* 83-97.
- 23.** 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.
- 24.** Anagnostou C., H. Kaberi, A. Karageorgis, Environmental impact on the surface sediments of the bay and the gulf of Thessaloniki (Greece) according to the geoaccumulation index classification, in: International Conference on Water Pollution, 1997
- 25.** Angelidis M.O., Aloupi M. (1995), "Metals in sediments of Rhodes Harbour, Greece", *Marine Pollution Bulletin*, 273-276.
- 26.** Appelo C.A.J., Postma D., Geochemistry, groundwater and pollution, 1993
- 27.** Boboti A., Stoffers P. and Muller G. (1985) "Heavy metal pollution in the harbour area of Piraeus, Greece", *Heavy Metals in the Environment*, Athens, 407-410.
- 28.** Bakere A.J.M., Reeves R.D., Hajar A.S.M.: Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte thalassic, 1994.
- 29.** Beer E.: Minerals and Toxic Elements, Science Pirman Ltd, UK, 1984.
- 30.** Christophoridis C., Dedepsidis D., Fytianos K. (2009) "Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators" *Journal of Hazardous Materials* 1082-1091
- 31.** Clark R.B. (2002) Marine Pollution, Fifth Edition, Oxford University Press, New York.

- 32.** Cotton F A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed. J Wiley & Sons, New York, 1980.
- 33.** Dassenakis M.I., Kloukiniotou M.A., Pavlidou A.S. (1996) The influence of long existing pollution on trace metal levels in a small tidal Mediterranean bay, *Marine Pollution Bulletin*, 275-282
- 34.** Förstner U., Salomons W., Trace elements speciation in surface waters: interactions with particulate matter. Leppard G. (ed). National Water Research institute, Burlingron, Canada.
- 35.** Fowler S. (1990) "Critical Review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment" Marine Environmental Research, 1-64.
- 36.** Fytianos K. and Vasilakiotis G.S. (1983), "Concentration of heavy metals in seawater and sediments from the Northern Aegean Sea, Greece", *Chemosphere*, 83-91.
- 37.** Galanopoulou S., A. Vgenopoulos, N. Conispoliatis, (2009) "Anthropogenic heavy metal pollution in the surficial sediments of the Keratsini harbor, Saronikos Gulf, Greece," *Water Air Soil Pollut.* 121–130
- 38.** 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
- 39.** G.Miller Jr.: Περιβάλλον Ι: Αρχές Περιβαλλοντικών Επιστημών, Εκδόσεις ΙΩΝ, 1999.
- 40.** G P. Bickford, The effects of sewage organic matter on biochemical processes within Mid-shelf sediments offshore, Sydney, Australia, *Mar. Poll. Bull.* 33 (1996) 168-181
- 41.** Horowitz A J., Primer on sediment-trace element chemistry 2nd ed., Lewis Publishers, Michigan, 1991
- 42.** Krauskopf K B., Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water, *Geochim. Cosmochim Acta*, 9: 1-32B, 1956.
- 43.** Ladakis M., Dassenakis M., Scoullou M., Belias C. (2007) "The chemical behaviour of trace metals in a small, enclosed and shallow bay on the coast of Attica, Greece" *Desalination* 29-37

44. Leotsinidis M., E. Sazakli, (2008) "Evaluating contamination of dredges and disposal criteria in Greek coastal areas" *Chemosphere* 811–818.
45. Leonitsidis & Sazakli, 2008, Violintzis et al, 2009, Christophoridis et al, 2009, Kapsimalis et al, 2010
46. Neff J. M., Bioaccumulation in marine organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water, Elsevier, 2002.
47. Papaefthymiou H., Papatheodorou G., Christodoulou D., Geraga M., Moustakli A., Kapolos J. (2010), "Elemental Concentrations in sediments of the Patras Harbour, Greece, using INAA, ICP-MS and AAS", *Microchemical Journal* (96), 269-276.
48. 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.
49. Poulos S., Alexandrakis G., Karditsa A., Drakopoulos P. (2007) "Heavy metal investigation as pollutant indicators in bottom sediments in the harbours Heraklion and Alexandroupolis (Aegean Sea, Greece)" *Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science & Technology*, Kos Island, Greece, 5-7 September 2007, pp. B634-B641
50. Scoullos M., Sakellari A., Giannopoulou K., Paraskevopoulou V., Dassenakis M. (2007) "Dissolved and particulate trace metals in the Saronikos gulf, Greece in 2004. The influence of the primary wastewater treatment plant of Psittalia" *Desalination*, 98-109
51. Smith P.A., Cronan D.S. (1975) "Chemical composition of Aegean Sea Sediments" *Marine Geology* (18) M7-M11
52. Smith P.A. and Cronan, D.S. (1983), "The geochemistry of metalliferous sediments and waters associated with shallow submarine hydrothermal activity, Santorini, Aegean Sea", *Chem. Geol.*, 241–262
53. Smith SL, MacDonald DD, Keenleyside KA, Ingersoll CG, Field J (1996) A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J Great Lakes Res* 22:624– 638
54. Stamatis N., Ioannidou D. et al. (2002), "Sediment pollution by heavy metals in the Strymonikos and Ierissos gulfs, North Aegean Sea, Greece ", *Environmental Monitoring and Assessment* , 33-49.

55. Stumm W., Morgan J., Aquatic Chemistry, Wiley, New York pp. 323,613, 636, 1981
56. United Nations Environment Programme, Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by Zinc, Copper and their compounds, Mediterranean Action Plan, Technical Report Series No.105, Athens, 1996.
57. USA Environmental Protection Agency, National Recommended Water Quality Criteria, Office of Water, Office of Science and Technology,1992&2009.
58. Varnavas S.P., Cronan D.S. (2005), "Submarine hydrothermal activity of Santorini and Milos in the Central Hellenic Volcanic Arc: A synthesis" Chemical Geology, 40–54.
59. Violintzis C., Arditoglou A., Voutsas D. (2009) "Elemental composition of suspended particulate matter and sediments in the coastal environment of Thermaikos Bay, Greece: Delineating the impact of inland waters and wastewaters" *Journal of Hazardous Materials* 1250-1260.
60. Voutsinou-Taliadouri F. and Satsmadjis J. (1982), "Concentrations of some metals in east Aegean sediments", *Rev. Int. Oceanogr. Med.* (LXVII), 71-76
61. Voutsinou-Taliadouri F. and Satsmadjis J. (1983), "Distributions of heavy metals in sediments of the Patraikos Gulf (Greece)", *Marine Pollution Bulletin*,33-35
62. Voutsinou-Taliadouri F. (1984), "Survey of metal pollution in Greek sediments", *J. Etudes Pollut.*, 251-259.
63. Voutsinou-Taliadouri F. (1998), "Geochemical features of surface sediments along the Ionian coasts", *Rapport Commission International pour L'Exploration Scientifique de la Mer Mediterranee*, 302-303.
64. Zabetoglou K., Voutsas D. and Samara C. (2002), "Toxicity and heavy metal contamination of surficial sediments from the Bay of Thessaloniki (Northwestern Aegean Sea) Greece", *Chemosphere*, 17-26.

INTERNET

65. <http://postgra.hydro.ntua.gr/>, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Α.Ξενίδης, σημειώσεις Σταθεροποίηση/ Στερεοποίηση, 2009
66. <http://www.thriasiopedio.gr/>, Αναπτυξιακός Σύνδεσμος Θριάσιου Πεδίου
67. <http://el.wikipedia.org/wiki/> Κόλπος της Ελευσίνας

68. http://www.eleusina.gr/history/syntomo_istoriko.aspx?sflang=el Σύντομο ιστορικό Ελευσίνας
69. OSPAR, “Quality Status Report 2000”, <http://www.ospar.org>.