

ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ Μ. ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ

Χημικός Μηχανικός M.Sc.

**ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΚΤΙΑ
ΖΩΝΗ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΕΙΡΑΙΑ ΕΩΣ ΤΟ ΠΕΡΑΜΑ**

**Διδακτορική διατριβή που υποβλήθηκε στο Τμήμα Ναυτιλιακών
Σπουδών του Πανεπιστημίου Πειραιά**

ΠΕΙΡΑΙΑΣ 2005

Στη μητέρα μου και στη σύζυγό μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το θέμα της διδακτορικής διατριβής μου ανατέθηκε από τον Αν.Καθηγητή του Τμήματος Ναυτιλιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Πειραιά κ. Β.Σ.Τσελέντη, ο οποίος είχε και την επίβλεψη της και τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την πολύπλευρη καθοδήγησή του, τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις του και τη στήριξή του σε όλα τα στάδια της εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κα.Μ.Λοϊζίδου, μέλος της Συμβουλευτικής Επιτροπής για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις της, τη συμπαράστασή της σε όλα τα στάδια εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά τον Αν.Καθηγητή του Τμήματος Ναυτιλιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Πειραιά κ. Ε.Τζαννάτο για τις συμβουλές του καθώς και για την συμπαράστασή του.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή και Πρόεδρο του Τμήματος Ναυτιλιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Πειραιά κ. Ε.Θαλασσινό για την συμπαράστασή του και τις πολύτιμες συμβουλές του, οι οποίες ήταν ιδιαίτερα χρήσιμες για το τελικό στάδιο της διδακτορικής διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζω στον φίλο και συνάδελφο Χημικό Μηχανικό κ.Στ.Λογοθέτη που από την πρώτη στιγμή που του ανακοίνωσα το θέμα της διδακτορικής μου διατριβής στάθηκε αρωγός σε όλες τις φάσεις εκπόνησής της, ιδιαίτερα της περιόδου της δειγματοληψίας, που ως Πρόεδρος του Συνδέσμου Δήμων Περιοχής Πειραιά και Δ.Αττικής με βοήθησε με την διάθεση προσωπικού, του εργαστηρίου και των αναλωσίμων του φορέα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ εκφράζω στον φίλο και συνάδελφο Χημικό Μηχανικό κ.

Χρ.Μαλλιαρό για την διάθεσή του να βοηθήσει ανά πάσα στιγμή στην εξεύρεση πληροφοριών, για την διάθεση της μελέτης διαχείρισης τοξικών αποβλήτων και ιλύων.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζω στον Δήμαρχο Περάματος κ.Ι.Λαγουδάκο για τις πολύ χρήσιμες πληροφορίες που μου έδωσε καθώς και για την συμπαράστασή του ως πολιτικού μου προϊσταμένου στον Δήμο Περάματος.

Ευχαριστώ θερμά τον Προϊστάμενο της Διεύθυνσης Βιομηχανίας και Ορυκτού Πλούτου της Νομαρχίας Πειραιά κ. Π.Λειβαδάρο για τις πολύτιμες πληροφορίες που μου παρείχε και για την βοήθειά του σε στοιχεία σχετικά με τον Πειραιά.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τους Μ.Τάτση και Μ.Κοματά, Τεχνικούς ελέγχου ρύπανσης και συνεργάτες μου στο Σύνδεσμο Δήμων Περιοχής Πειραιά και Δ.Αττικής (για το περιβάλλον).

Επίσης ευχαριστώ θερμά τον Η.Παπανικολάου Τεχνικό Η/Υ που ήταν δίπλα μου σε κάθε πρόβλημα του υπολογιστή μου και τον Δ.Μανό Τεχνικό Δικτύων και Η/Υ που αφενός ήταν δίπλα μου σε κάθε τεχνικό πρόβλημα που εμφανιζόταν και αφετέρου για την επεξεργασία των δορυφορικών εικόνων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στον Ζερβό Θεόδωρο για την βοήθειά του κατά την εκτύπωση της διατριβής.

Δεν υπάρχουν λόγια να ευχαριστήσω την σύζυγό μου Θεοδώρα Κρητικού, Φυσικό, η οποία μου συμπαραστάθηκε αφάνταστα και με ανέχθηκε στωικά σε όλη την διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.Χωρίς την δική της συμπαράσταση δεν ξέρω αν θα ήμουν σε θέση να ολοκληρώσω το πόνημα αυτό.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	17
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	25
ΠΑΡΑΚΤΙΑ ΖΩΝΗ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΕΥΜΑΤΑ.....	28
Παράκτια ζώνη.....	28
Θαλάσσια ρεύματα.....	34
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	35
Διαλυμένο Οξυγόνο.....	37
Διοξείδιο του Άνθρακα	39
Άλλα συστατικά του θαλασσινού νερού	39
Αζωτο	39
Φώσφορος.....	40
Οργανικές ενώσεις στο θαλασσινό νερό	41
Η ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	42
Μεταφορά ουσιών από το νερό στον αέρα	43
Διατηρησιμότητα και αποσύνθεση χημικών ενώσεων.....	46
Μετασχηματισμοί χημικών ενώσεων.....	47
Αβιοτικοί μετασχηματισμοί	47

Βιοτικοί μετασχηματισμοί	49
ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	52
Μηχανισμός δράσης των βαρέων μετάλλων	55
Επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό	59
Μόλυβδος	59
Νικέλιο	61
Χαλκός	62
Χρώμιο	64
Ψευδάργυρος	65
Υδράργυρος	66
Σίδηρος	68
Κάδμιο	69
Συσχετίσεις βαρέων μετάλλων με την παραγωγική διαδικασία	71
Όρια συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων	72
Όρια που προκύπτουν από τις διανομαρχιακές αποφάσεις για την διάθεση των αποβλήτων στην περιοχή της Αθήνας, το Σαρωνικό και Ευβοϊκό κόλπο (1979), με προβλεπόμενη κατά περίπτωση χρήση των θαλάσσιων περιοχών για κολύμβηση και αλιεία (ΦΕΚ/Β'/582/2.7.79, 1132/21.12.79 και 1136/27.12.79)	73
Όρια του νόμου διαχείρισης Αποβλήτων-Γερμανία	74
Οδηγία εμμέσου διάθεσης αποβλήτων σε Κέντρα Επεξεργασίας (VGS-HE,SH,SA,BW,RP,NS) (Verordnung fuer das Einleiten von Abwasser in oeffentlichen Abwasseranlagen-Indirekteinleitenverordnung) 1986-1987	74
Όρια της Οδηγίας 76/160/ΕΟΚ	75

ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΕΙΣΠΝΕΥΣΙΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	76
Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΩΝ	79
Η κατάσταση της Βόρειας Θάλασσας.....	81
Η κατάσταση της Μεσογείου.....	82
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΠΟΛΗΣ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΣΑΡΩΝΙΚΟΥ ΚΟΛΠΟΥ	86
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	99
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	100
Δειγματοληψία θαλασσίων δειγμάτων	100
Δειγματοληψία αιωρούμενων σωματιδίων.....	101
ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΚΑΙ ΣΤΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.....	108
ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ	108
ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD).....	111
ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD).....	115
ΝΙΤΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ	120
ΔΕΙΚΤΗΣ ΟΛΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΛΩΝ	122
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ.....	124
Δειγματολήπτης High Volume τύπου SAUV-16H με κεφαλή PM10 της εταιρείας Graseby Αμερικής.....	125
Δειγματολήπτης High Volume τύπου SAUV-10H με κεφαλή PM10 της εταιρείας Graseby Αμερικής.....	126
Δειγματολήπτης τύπου HVS 1500 Strohleln Γερμανίας	127

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	129
Φασματομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS)	129
Συνήθης μέθοδος	132
Μέθοδος Υψηλής Απορρόφησης	133
Μέθοδος Χαμηλής Απορρόφησης.....	133
Μέθοδος Υψηλής Ακρίβειας	133
Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης	135
Μέθοδοι ατομοποίησης	138
Όρια ανίχνευσης μετάλλων με διαφορετικές μεθόδους ανίχνευσης	139
Ατομοποίηση με φλόγα.....	140
Ηλεκτροθερμική ατομοποίηση.....	144
Πηγές ακτινοβολίας.....	151
Κοίλες καθοδικές λυχνίες.....	151
Λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια	152
Βαθμονόμηση.....	154
Ευθύγραμμη βαθμονόμηση	154
Βαθμονόμηση δύο σημείων – Κυρτή καμπύλη αναφοράς.....	155
Βαθμονόμηση τριών σημείων.....	157
Αυτόματη βαθμονόμηση.....	158
Τεχνική σταθερής προσθήκης.....	160
Τεχνική προσθετικής βαθμονόμησης.....	162
Διόρθωση της καμπύλης αναφοράς (Reslope-Function)	162
Παρεμποδίσεις	164
Φασματικές παρεμποδίσεις.....	164
Παρεμποδίσεις ιονισμού.....	164
Χημικές παρεμποδίσεις	165

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	167
ΒΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ	168
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΦΟΥΡΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ...	170
Χρώμιο	173
Χαλκός	177
Σίδηρος	181
Νικέλιο.....	186
Μόλυβδος.....	190
Ψευδάργυρος	192
Τελικά συμπεράσματα ανάπτυξης μεθόδου προσδιορισμού μετάλλων σε θαλάσσιο δείγμα με χρήση της Ατομικής Απορρόφησης και του Φούρνου Γραφίτη.....	194
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΦΟΥΡΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ	200
Χειρισμός των φίλτρων.....	201
Ομογενοποίηση φίλτρων.....	202
Αποτελέσματα ζυγίσεων τυφλών δειγμάτων	204
Διασφάλιση ποιότητας προσδιορισμών των PM 10	206
Χημική ανάλυση δειγμάτων	210
Χρώμιο.....	211
Χαλκός.....	213
Σίδηρος.....	214

Νικέλιο	215
Μόλυβδος	216
Ψευδάργυρος.....	217
Διασφάλιση ποιότητας χημικών προσδιορισμών	218
Συμπεράσματα από τις διασφαλίσεις ποιοτικών προσδιορισμών στα Αιωρούμενα Σωματίδια PM10.....	228
Τελικά συμπεράσματα ανάπτυξης μεθόδου προσδιορισμού μετάλλων σε δείγματα PM10 με χρήση της Ατομικής Απορρόφησης και του Φούρνου Γραφίτη	229
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	230
ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	231
Σημεία Θαλάσσιας Δειγματοληψίας και Δειγματοληψίας στον Κηφισό	231
Σημεία δειγματοληψίας ατμοσφαιρικών ρύπων.....	236
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΗΦΙΣΟΥ	238
Διακύμανση τιμών για κάθε θέση δειγματοληψίας	238
Διαχρονικές διακυμάνσεις	270
Συμπεράσματα από τις διαχρονικές δειγματοληψίες	279
Υπερβάσεις θεσμοθετημένων ορίων	281
Υπερβάσεις θεσμοθετημένων ορίων ανά θέση δειγματοληψίας.....	287
Αξιολόγηση υπερβάσεων των ορίων ανά θέση δειγματοληψίας	299
Υπερβάσεις θεσμοθετημένων ορίων ανά μέταλλο.....	301
Συμπεράσματα από την εκτίμηση των υπερβάσεων των ορίων.....	303

Περιοχές Πλαζ.....	322
Πλαζ Βοτσαλάκια.....	323
Συσχετίσεις Ολικού- Διαλυμένου Μέρους των Συγκεντρώσεων του Μετάλλου .	330
Συμπεράσματα των προσδιορισμών για την πλαζ Βοτσαλάκια	334
Εκτίμηση των συνολικών προσδιορισμών.....	337
Συσχετίσεις των μετάλλων	337
Πλαζ Φρεαττύδα	340
Συσχετίσεις Ολικού- Διαλυμένου Μέρους των Συγκεντρώσεων του Μετάλλου .	348
Συμπεράσματα των προσδιορισμών για την πλαζ Φρεαττύδα.....	352
Εκτίμηση των συνολικών προσδιορισμών.....	355
Συσχετίσεις των μετάλλων	355
Πλαζ Σκαφάκι.....	358
Συσχετίσεις Ολικού- Διαλυμένου Μέρους των Συγκεντρώσεων του Μετάλλου .	361
Συμπεράσματα των προσδιορισμών για την πλαζ Σκαφάκι.....	365
Εκτίμηση των συνολικών προσδιορισμών.....	368
Συσχετίσεις των μετάλλων	368
Πλαζ Περάματος	371
Συσχετίσεις Ολικού- Διαλυμένου Μέρους των Συγκεντρώσεων του Μετάλλου .	374
Συμπεράσματα των προσδιορισμών για την πλαζ Περάματος.....	378
Εκτίμηση των συνολικών προσδιορισμών.....	382
Συσχετίσεις των μετάλλων	382
Συσχετίσεις των μετάλλων στις πλαζ της περιοχής μελέτης- Ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου	385
Μόλυβδος.....	386
Χρόμιο.....	387
Χαλκός.....	389
Νικέλιο.....	390
Ψευδάργυρος.....	392
Σίδηρος	393
Συμπεράσματα συσχετίσεων-ανάπτυξης μοντέλων	395

Συγκεντρωτική εκτίμηση των αποτελεσμάτων	397
Λιμάνι Πειραιά	401
Μόλυβδος	404
Χαλκός	406
Χρώμιο	408
Νικέλιο	411
Ψευδάργυρος	412
Σίδηρος	413
COD	415
BOD	416
Ανάπτυξη μοντέλου για τον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά	418
Μόλυβδος	419
Χρώμιο	422
Χαλκός	424
Νικέλιο	426
Ψευδάργυρος	429
Σίδηρος	432
Εκτιμήσεις από τους προσδιορισμούς ρύπανσης στο Λιμάνι του Πειραιά	434
Η Ναυπηγοεπισκευαστική-Βιομηχανική Ζώνη Πειραιά	438
Μόλυβδος	440
Χρώμιο	442
Χαλκός	444
Νικέλιο	446

Ψευδάργυρος.....	448
Σίδηρος.....	449
BOD	451
COD	453
Δείκτης ολικών φαινολών	455
Αξιολόγηση αποτελεσμάτων προσδιορισμών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά.....	457
Συσχετίσεις σε όλη την θαλάσσια περιοχή μελέτης- Ανάπτυξη μοντέλων	460
Μόλυβδος	460
Χαλκός.....	465
Χρώμιο.....	470
Νικέλιο	474
Σίδηρος.....	478
Ψευδάργυρος.....	483
COD	487
BOD	492
Εκτίμηση Αποτελεσμάτων των συσχετίσεων των μετάλλων για την θαλάσσια περιοχή μελέτης.....	497
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	501
Ποσοτικοί Προσδιορισμοί Αιωρούμενων Σωματιδίων	501
Συμπεράσματα από τους ποσοτικούς προσδιορισμούς PM10	510
Συσχετίσεις PM 10 προς τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια	517

Αξιολόγηση συσχετίσεων PM10/Ολικά Σωματίδια.....	530
Προσδιορισμοί κοκκομετρικών κλασμάτων των PM 10	532
Εκτιμήσεις από τους προσδιορισμούς της κοκκομετρικής ανάλυσης	549
Εκτιμήσεις από τα ποσοστά των κλασμάτων της κοκκομετρίας	549
Εκτιμήσεις από την σχέση PM3/PM10	551
Προσδιορισμοί εξεταζόμενων μετάλλων στα δείγματα των PM 10	552
Προσδιορισμοί εξεταζόμενων μετάλλων στα δείγματα των PM 10 θέση "Δημαρχείο"	553
Εκτίμηση Αποτελεσμάτων	558
Προσδιορισμοί εξεταζόμενων μετάλλων στα δείγματα των PM 10 θέση "Φιλαρμονική"	559
Εκτίμηση Αποτελεσμάτων	564
Συγκεντρωτική εκτίμηση των αποτελεσμάτων των χημικών προσδιορισμών στα δείγματα PM 10.....	565
<i>Προσδιορισμοί εξεταζόμενων μετάλλων στα δείγματα των κοκκομετρικών κλασμάτων των PM10.....</i>	<i>570</i>
1° Κοκκομετρικό κλάσμα.....	571
2° Κοκκομετρικό κλάσμα.....	574
3° Κοκκομετρικό κλάσμα.....	577
4° Κοκκομετρικό κλάσμα.....	580
5° Κοκκομετρικό κλάσμα.....	583
6° Κοκκομετρικό κλάσμα.....	586
Συγκεντρωτική εκτίμηση των αποτελεσμάτων των χημικών προσδιορισμών στα δείγματα κοκκομετρικών κλασμάτων	588
Ανάπτυξη μοντέλων επίδρασης των μετάλλων των PM 10 στο θαλάσσιο	

περιβάλλον.....	593
Μόλυβδος.....	595
Χαλκός.....	596
Χρώμιο.....	597
Νικέλιο.....	598
Σίδηρος.....	599
Ψευδάργυρος.....	600
Τελικά Συμπεράσματα από τους προσδιορισμούς των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Περάματος.....	601
ΠΟΣΟΣΤΩΣΕΙΣ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΑΡΑΚΤΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	607
Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης για κάθε μέταλλο	613
Μόλυβδος	613
Χρώμιο.....	615
Χαλκός.....	617
Νικέλιο	619
Σίδηρος.....	621
Ψευδάργυρος.....	623
Συγκεντρωτικές ποσοτώσεις –Συμπεράσματα	625
Συνολικές ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης.....	625
Συνολικές ποσοτώσεις βιομηχανικών αποβλήτων	627
Συνολικές ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά.....	629
ΤΕΛΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	631
Ανάπτυξη μεθοδολογίας.....	633

Ανάπτυξη μεθοδολογίας προσδιορισμού μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα	633
Ανάπτυξη μεθοδολογίας προσδιορισμών αιωρούμενων σωματιδίων.....	635
Διαχρονικοί προσδιορισμοί.....	636
Υπερβάσεις ορίων	639
Εκτίμηση της περιοχής.....	641
Εκτιμήσεις ρύπανσης στις πλαζ	642
Εκτιμήσεις ρύπανσης στον κεντρικό λιμένα Πειραιά.....	645
Εκτιμήσεις ρύπανσης στην βιομηχανική-ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή	648
Εκτιμήσεις των προσδιορισμών των θωρακικών σωματιδίων.....	651
Εκτιμήσεις των ποσοτικών προσδιορισμών των θωρακικών σωματιδίων	651
Εκτιμήσεις των ποιοτικών προσδιορισμών των θωρακικών σωματιδίων	652
Ανάπτυξη μοντέλων για την συνολική περιοχή μελέτης.....	654
Ποσοτώσεις των πηγών ρύπανσης	654
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	656
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	659

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Μεσόγειος Θάλασσα είναι μία ημίκλειστη θάλασσα, με μέγιστο βάθος 5120 m, μέσο βάθος 1538 m και συνολικό όγκο υδάτων $3,75 \times 10^6 \text{ km}^3$. Επικοινωνεί με τον Ατλαντικό Ωκεανό μέσω των στενών του Γιβραλτάρ, από τα οποία γίνεται και η ανανέωση των υδάτων της.

Ο μέσος χρόνος ανανέωσης των υδάτων της Μεσογείου κυμαίνεται στα 80-90 χρόνια.

Η ποιότητα των υδάτων της επηρεάζεται σοβαρά από τους πνέοντες ανέμους, τα ποτάμια ύδατα και την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Όλα αυτά σε συνδυασμό με τον μεγάλο χρόνο ανανέωσης των υδάτων σε βάθος 150 m, τη μη παρουσία θερμοκλινών καθέτων ρευμάτων, ικανών να μεταβάλλουν την οξυγόνωση των υδάτων και τη μόνιμη απορροή βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων, συντελούν στην διατήρηση και συσσώρευση της ρύπανσης για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η περιβαλλοντική ισορροπία της Μεσογείου για όλους αυτούς τους λόγους χαρακτηρίστηκε από την Σύμβαση της Βαρκελώνης ιδιαίτερα ευάλωτη.

Το θαλάσσιο περιβάλλον της Μεσογείου βρίσκεται συνεχώς απειλούμενο από την καταχρηστική ερμηνεία των ανθρωπίνων αναγκών, που αναδεικνύονται σε επίκεντρο των τεχνολογικών εξελίξεων, ιδιαίτερα μετά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο, με την βιομηχανική ανάπτυξη και την αστυφιλία, την αναπτυσσόμενη μόνο κάτω από το πρίσμα του γρήγορου και εύκολου κέρδους τουριστικής βιομηχανίας, την αλόγιστη χρήση φυτοφαρμάκων, την εισαγωγή νέων ενώσεων στην παραγωγική διαδικασία και στην κατανάλωση, την χωρίς για αρκετά χρόνια κανονιστικές διατάξεις ναυτιλιακή κυκλοφορία, την έλλειψη περιβαλλοντικής πολιτικής στις χερσαίες και θαλάσσιες πηγές ρύπανσης, την έλλειψη περιβαλλοντικής στρατηγικής από τα παρακείμενα κράτη σε συνδυασμό με την διαμόρφωση επιχειρημάτων από τις επίσημες πολιτείες για την στήριξη πολιτικών με σκοπό τον ιδιωτικό πλουτισμό χωρίς την παρέμβαση στις αναφερόμενες αιτίες επιβάρυνσης του

φυσικού περιβάλλοντος και την αδιαφορία ανάδειξης περιβαλλοντικής συνείδησης στον απλό πολίτη από την τοπική κοινωνία και τα ενδιαφερόμενα κράτη ή ενώσεις κρατών.

Σήμερα από διεθνείς μελέτες προκύπτει:

Το 85 % των αστικών λυμάτων αποχύνονται στη Μεσόγειο χωρίς προηγούμενο καθαρισμό, με αποτέλεσμα στο 25 % των ακτών της να μην επιτρέπεται η κολύμβηση.

Αποχύνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον της Μεσογείου επικίνδυνες και τοξικές ενώσεις, όπως βαρέα μέταλλα, οργανοχλωριωμένες ενώσεις κ.α.

Από ανθρωπογενείς πηγές αποχύνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον σε ετήσια βάση στην περιοχή της Μεσογείου 120.000 τόνοι ορυκτελαίων, 12.000 τόνοι φαινολών, 60.000 τόνοι απορρυπαντικών, 100 τόνοι υδραργύρου, 3.800 τόνοι μολύβδου, 2.400 τόνοι χρωμίου, 21.000 τόνοι ψευδαργύρου, 320.000 τόνοι φωσφόρου και 800.000 τόνοι αζώτου.

Στον Σαρωνικό ειδικότερα σε ετήσια βάση χύνονται: 20.000 tn αιωρούμενα στερεά, 10.000 tn Zn, 8.500 tn Fe, 1.300 tn Cr από τους οποίους οι 44 tn προέρχονται από τα βυρσοδεψεία, 875 tn λάσπης που προέρχονται από απόβλητα βυρσοδεψείων, 760 tn λάσπης από απόβλητα 76 επιμεταλλωτηρίων, 600 tn Cu, 30 tn Ni, 210 tn Φωσφορικά άλατα από απορρυπαντικά. Σε καθημερινή βάση χύνονται 150.000 m³ βιομηχανικά απόβλητα.

Υπολογίζεται σύμφωνα με μελέτες της IMO¹, ότι από πλοία διαπλέοντα την Μεσόγειο αποβάλλονται ετησίως 300.000 tn πετρελαιοειδή.

Ασθενή παράκτια ρεύματα σε συνδυασμό με γενική έλλειψη παλιρροιών, περιορίζουν την διασπορά των ρύπων που εισέρχονται στα παράκτια νερά.

Έτσι εμφανίζονται φαινόμενα συσσώρευσης των ρυπαντών, με αποτέλεσμα την χειροτέρευση της ποιότητας των υδάτων, ιδίως των παρακτίων περιοχών και μάλιστα εκείνων που προορίζονται ως χώροι αναψυχής.

Ως θαλάσσια ρύπανση ορίσθηκε από την Ομάδα Ειδικών Επιστημόνων σε θέματα θαλάσσιας ρύπανσης (GESAMP) και από την Διακρατική Ωκεανογραφική Επιτροπή της UNESCO η άμεση και έμμεση εισαγωγή από τον άνθρωπο ουσιών ή ενέργειας στο θαλάσσιο περιβάλλον (που περιλαμβάνει και τον χώρο εκβολής ποταμών) που προκαλούν επιβλαβείς συνέπειες στους θαλάσσιους οργανισμούς, αναστέλλουν τις διάφορες φυσικές λειτουργίες της θάλασσας, υποβαθμίζουν την ποιότητα των θαλασσίων υδάτων, νοθεύουν την φύση και διασπούν την ενότητα των διεπόντων μία συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή γεωνομικών κανόνων.

Οι λόγοι της εξέτασης της υφιστάμενης ρύπανσης του Σαρωνικού Κόλπου από την περιοχή του Πειραιά έως και το Πέραμα, περιοχής με συνυπάρχουσες θέσεις κολύμβησης, του μεγαλύτερου λιμανιού της χώρας και ναυπηγοεπισκευαστικής δραστηριότητας, των υφιστάμενων μαρινών και των σημείων αναμονής των προς επισκευή πλοίων, σε συνδυασμό με το Κέντρο Επεξεργασίας των Λυμάτων στην Ψυτάλλεια, το οποίο ξεκίνησε την λειτουργία του ως πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων το 1994, αλλά και την περίπτωση του Κηφισού ποταμού, ο οποίος εμφανίζει μόνιμη αλλά σταθερή ροή υδάτων τους καλοκαιρινούς μήνες και τις πιθανές επιπτώσεις που προκαλούνται από τις πιθανολογούμενες ή εξακριβωμένες συνδέσεις βιοτεχνικών και βιομηχανικών απορροών, αλλά και της προϋπάρχουσας ρύπανσης τόσο από τα αστικά λύματα όσο και από τα βιομηχανικά απόβλητα αποτέλεσαν την αφορμή της μελέτης αυτής, με σκοπό την :

1. εξέταση της υφιστάμενης κατάστασης
2. την εκτίμηση των επιβαρύνσεων από τις χερσαίες πηγές και από πηγές σχετιζόμενες με τη ναυτιλία.
3. την ανάπτυξη μεθολογίας για τους θαλάσσιους ρυπαντές και ειδικότερα τα βαρέα μέταλλα, ώστε να επιτευχθεί η χρονική και οικονομική μείωση του κόστους των προσδιορισμών.
4. την ανάπτυξη μεθοδολογίας ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης των αιωρούμενων σωματιδίων που προκαλούνται από εργασίες της ναυπηγοεπισκευής

5. την συσχέτιση των προσδιοριζόμενων ρυπαντών μεταξύ τους

6. την ποσοτικοποίηση των πηγών, ώστε να εκτιμηθεί η συνολική επιβάρυνση της περιοχής

Έτσι στην υπό μελέτη περιοχή χωροθετήθηκαν 16 σημεία θαλάσσιας δειγματοληψίας 2 σημεία δειγματοληψίας στον Κηφισό και 2 σημεία δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων.

Η χωροθέτησή τους έγινε με γνώμονα τις δραστηριότητες που αναπτύσσονται στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά – αθλητικές, ψυχαγωγικές, εμπορικές, τουριστικές, επισκευαστικές.

Επιλέγηκαν επίσης σημεία μέσα στον επιβατηγό και εμπορικό λιμένα του Πειραιά τέτοια, ώστε να γίνει εφικτή μία σαφή στατιστική επεξεργασία της υπάρχουσας και νέας ρύπανσης, να εκτιμηθεί όλη η περιοχή στο σύνολό της και να προσδιορισθούν τα πιθανά σημεία νέων εκβολών βιομηχανικών αποβλήτων.

Παράλληλα επιλέγησαν σημεία δειγματοληψίας και στον Κηφισό ποταμό, ώστε να γίνει δυνατή πιθανή συσχέτιση των συγκεντρώσεων κάποιων ρυπαντών σε δείγματα του ποταμού, με αυτές που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η επιλογή των σημείων του Κηφισού έγινε κατά την πορεία εκπόνησης της διατριβής και ύστερα από την πρώτη επεξεργασία των στοιχείων.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν:

- 534 πυκνές (χρονικά και γεωγραφικά) για το διάστημα 1997-2003 και 64 δειγματοληψίες για το 2005 θαλάσσιες δειγματοληψίες σε όλη την περιοχή μελέτης δειγματοληψίες και αναλύθηκαν ως προς τα Cr, Ni, Pb, Cu, Zn, Fe, δείκτης ολικών Φαινολών, BOD, COD, pH, Αγωγιμότητα, Διαλυμένο οξυγόνο.
- 22 δειγματοληψίες στον Κηφισό ποταμό για το διάστημα 1997-2003 και 4 δειγματοληψίες για το έτος 2005, οι οποίες αναλύθηκαν ως προς τις ίδιες παραμέτρους με τη θαλάσσια δειγματοληψία

- Ετήσιας διάρκειας δειγματοληψίες για τα αιωρούμενα εισπνεύσιμα σωματίδια PM 10 με τρεις διαφορετικούς δειγματολήπτες, καθώς και ολικών σωματιδίων σε δύο θέσεις δειγματοληψίας στο Πέραμα και ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των συλλεγόμενων δειγμάτων

Στόχος της όλης αυτής δειγματοληψίας ήταν η εξαγωγή συγκρίσιμων αποτελεσμάτων για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον με όσο το δυνατόν μικρότερο χρονικό και οικονομικό κόστος και η όσο το δυνατόν στατιστικά ορθή εκτίμηση της υφιστάμενης κατάστασης.

Διάφορες προϋπάρχουσες μελέτες θεωρούμε ότι απλά καταδεικνύουν μία τάση και δεν πιστοποιούν ένα διαχρονικό αποτέλεσμα, λόγω της χρήσης μικρής χωροταξικά ή/και χρονικά δειγματοληψίας. Η ύπαρξη πληθώρας διαχρονικών προσδιορισμών εκτιμούμε ότι ανταποκρίνεται σε καλύτερο στατιστικό αποτέλεσμα και παρουσιάζει καλύτερα την υπάρχουσα κατάσταση. Η διακρίβωση εξάλλου της αναπτυσσόμενης μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο και στο ατμοσφαιρικό δείγμα, ώστε να επιτευχθεί σημαντική μείωση του χρόνου και του κόστους των αναλύσεων, κρίναμε, ότι δεν ήταν δυνατόν να επιτευχθεί με μικρό αριθμό δειγμάτων.

Στην περιοχή υπάρχουν μονάδες ναυπηγοεπισκευής, στις οποίες πραγματοποιούνται τόσο εργασίες κατασκευής, όσο και εργασίες επισκευής πλοίων. Πλήθος των εργασιών αυτών πραγματοποιείται με χρήση αμμοβολών και υδροβολών. Αποτέλεσμα αυτών των μεθόδων είναι η παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων, τα οποία εμπεριέχουν και βαρέα μέταλλα λόγω της αρχικής τους ύπαρξης στις βαφές ή και στις καρίνες των πλοίων.

Η ύπαρξη των αιωρούμενων σωματιδίων είναι μία μορφή επιβάρυνσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος, εξαιτίας της πιθανής ατμοσφαιρικής ξηρής και υγρής κατακρήμνισής τους στην περιοχή μελέτης και της πιθανής διάλυσης ή αιώρησής τους στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Τα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν διάμετρο μικρότερη των 10 μm ονομάζονται και θωρακικά ή εισπνεύσιμα λόγω των φυσικών τους ιδιοτήτων να εισέρχονται στο αναπνευστικό σύστημα. Πέραν όμως των ιδιοτήτων τους αυτών και λόγω της μικρής διαμέτρου τους και κατά συνέπεια του βάρους τους έχουν την ικανότητα αιώρησης στην ατμόσφαιρα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, από τα υπόλοιπα TSP.

Αυτές οι ικανότητες των εισπνεύσιμων αιωρούμενων σε συνδυασμό με την υφιστάμενη μορφολογία του εδάφους και τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή του Περάματος, περιοχή στην οποία πραγματοποιούνται οι αμμοβολές και οι υδροβολές της ναυπηγοεπισκευαστικής δραστηριότητας, μας οδήγησαν στον έλεγχο των συγκεντρώσεων των σωματιδίων αυτών και της χημικής τους ανάλυσης ως προς τα εξεταζόμενα βαρέα μέταλλα. Η μορφολογία της περιοχής και οι μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν σε αυτήν αποτελούν αιτίες πιθανής συγκέντρωσης των ρύπων αυτών στην περιοχή μελέτης.

Στόχος των προσδιορισμών αυτών είναι να ερευνηθούν οι πιθανές επιπτώσεις τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, να εξεταστούν πιθανές επιδράσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων στην συνολική επιβάρυνση της παράκτιας ζώνης και να ποσοτικοποιηθούν οι πηγές πρόκλησης της θαλάσσιας παράκτιας ρύπανσης, ειδικά σε περιοχές με έντονη βιομηχανική, βιοτεχνική, εμπορική και ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα.

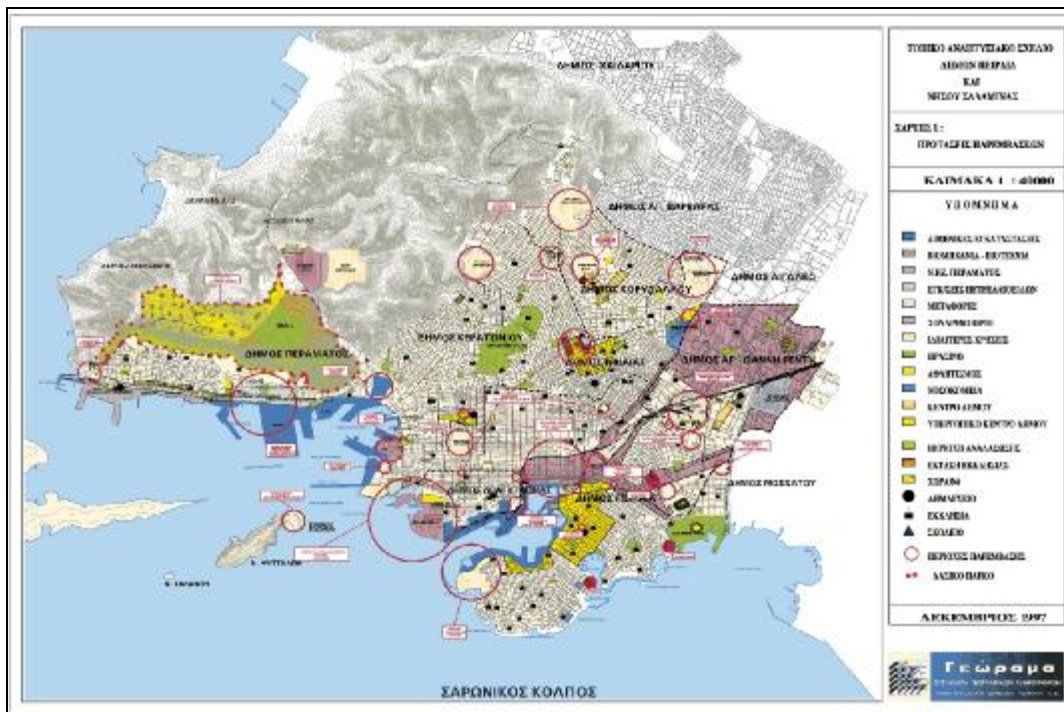
Έτσι τοποθετήθηκαν δειγματολήπτες αιωρούμενων ολικών και εισπνεύσιμων σωματιδίων σε κοντινή απόσταση από τις εργασίες ναυπηγοεπισκευής, τέτοια όπως περιγράφεται στις αντίστοιχες οδηγίες της EPA και της ΟΔΓ, ώστε να γίνουν εφικτοί οι αναφερόμενοι προσδιορισμοί. Την περίοδο της δειγματοληψίας δεν είχε δημοσιευθεί οδηγία της ΕΕ, η οποία όπως ισχύει σήμερα σχετικά με τους αντίστοιχους προσδιορισμούς δεν διαφέρει από τις χρησιμοποιούμενες μεθοδολογίες. Υπήρχαν μόνο οι αντίστοιχες νομοθεσίες χωρών μελών της ΕΕ και της Αμερικής, οι οποίες αξιολογήθηκαν. Η συγγραφή αντίστοιχης οδηγίας από την ΕΕ που σήμερα υπάρχει, αξιοποιήθηκε στην συγκριτική αξιολόγηση των ευρημάτων των προσδιορισμών.

Υπάρχει τέλος διαχρονικότητα στους προσδιορισμούς θαλάσσιων δειγμάτων και δειγμάτων του Κηφισού, η οποία συμπεριλαμβάνει την λειτουργία της πρωτοβάθμιας μόνο καταρχήν αλλά και της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αποβλήτων στην Ψυτάλλεια στη συνέχεια.

Σκοπός των προσδιορισμών αυτών είναι η εξέταση των πιθανών επιπτώσεων από την λειτουργία του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια. Κάτι τέτοιο βέβαια θα ήταν εφικτό μόνο στην περίπτωση που τα υπόλοιπα δεδομένα δεν είχαν κάποια μεταβολή. Μόνο όμως από στοιχεία του Συλλόγου Βυρσοδεψιών προκύπτει ότι κατά την τετραετία 2001-2005 υφίσταται μείωση κατά 60 % στις υφιστάμενες του 2000 μονάδες και κατά 70% περίπου μείωση της παραγωγικής δραστηριότητας του κλάδου² σε σχέση με την αντίστοιχη του 2000.

Η μείωση της λειτουργίας και κατ'επέκταση των απορροών των βιοτεχνικών μονάδων των βυρσοδεψείων που λειτουργούν στην περιοχή πρέπει να έχει εν δυνάμει τελικό αποτέλεσμα και τη μείωση των ευρισκόμενων περιεκτικότητων τουλάχιστον στα μέταλλα που συνδέονται με τις μονάδες αυτές.

Αυτός ήταν και ο στόχος της δειγματοληψίας του 2005, ο οποίος συνδυαζόμενος και με τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων στην ιλύ του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια οδηγεί σε αναμονή μικρότερων συγκεντρώσεων από αυτές της δειγματοληψίας της προηγούμενης περιόδου, εκτός και αν αποδειχθεί ότι πέραν της αποβιομηχάνισης της περιοχής υπεισέρχονται και άλλοι παράγοντες, όπως συνδέσεις σε δίκτυα ομβρίων, συνδέσεις σε παρακηφίσιους αγωγούς κλπ, οι οποίοι θα δημιουργήσουν πρόσθετη επιβάρυνση.



Εικόνα 1 Η περιοχή μελέτης με τις σχεδιαζόμενες κατά Δήμο παρεμβάσεις (Πηγή ΑΝΔΗΠ)³

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι

- η εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης στην παράκτια ζώνη της ευρύτερης περιοχής του Πειραιά, περιοχής με ιδιαίτερα έντονα τα φαινόμενα της από παλαιότερων χρόνων απόρριψης και διοχέτευσης των βιομηχανικών αποβλήτων μέσω του δικτύου των ομβρίων, της σύνδεσης των αποχετευτικών δικτύων των περιοχών στον ΚΑΑ τα τελευταία χρόνια και κατά συνέπεια της μόνιμης απόρριψης βιομηχανικών και άλλων αποβλήτων μέσω του δικτύου αυτού, της εκβολής του Κηφισού ποταμού στο Φαληρικό Δέλτα, ενός ποταμού που είναι ανέλεγκτος ως προς τις πιθανές απορρίψεις πάσης φύσεως αποβλήτων τόσο βυτιοφόρων, όσο και παρανόμων συνδέσεων σε παρακηφίσιους αγωγούς, της ύπαρξης της ναυπηγοεπισκευής στο Πέραμα, της λειτουργίας του επιβατηγού και του εμπορικού λιμένα, της λειτουργίας του ΚΕΛΨ και της γεινίασης με την περιοχή του Θριάσιου Πεδίου,
- η ανάπτυξη μεθοδολογίας προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων σε θαλάσσιο περιβάλλον, τέτοια που να δίνει την δυνατότητα εξαγωγής επαναλήψιμων αποτελεσμάτων με ταυτόχρονη μείωση του χρόνου και του κόστους προσδιορισμού τους,
- η ανάπτυξη συντελεστών συσχέτισης των μετάλλων του θαλασσίου περιβάλλοντος μεταξύ τους, ώστε να γίνει κατορθωτή η μειωμένη δειγματοληψία για την συνολική εκτίμηση της επιβάρυνσης,
- η ανάπτυξη μοντέλων για την επιβάρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων στο θαλάσσιο περιβάλλον της βιομηχανικής περιοχής του Πειραιά,
- η εκτίμηση της επιβάρυνσης της ναυπηγοεπισκευαστικής δραστηριότητας στην θαλάσσια ρύπανση της περιοχής, καθώς και των προϊόντων της δραστηριότητας αυτής,

- η εκτίμηση των επιβαρύνσεων που δέχεται η περιοχή εξαιτίας απορρίψεων στο δίκτυο των ομβρίων,
- η ποσοτικοποίηση των πηγών σε συνάρτηση με τις επιβαρύνσεις του φυσικού αποδέκτη θάλασσα

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν οι συγκεντρώσεις δεικτών ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος κύρια από χερσαίες πηγές.

Ως δείκτες ρύπανσης εξετάστηκαν τα βαρέα μέταλλα (Pb, Ni,Cu, Cr, Zn, Fe), ο δείκτης ολικών φαινολών καθώς και οι παράμετροι BOD-COD και ο κορεσμός του Διαλυμένου Οξυγόνου στην παράκτια ζώνη της ευρύτερης περιοχής του Πειραιά.

Η περιοχή επιλέχθηκε λόγω της υφιστάμενης συγκέντρωσης μικρών και μεγάλων βιομηχανικών και βιοτεχνικών μονάδων στην χερσαία περιοχή του Πειραιά και λόγω της ποικιλότητας που παρουσιάζουν ως προς την παραγωγική διαδικασία.

Στην περιοχή υπάρχει ιστορικό προγενέστερης ρύπανσης εξαιτίας της εκβολής του Κεντρικού Αποχετευτικού Αγωγού στον Ακροκέραμο Κερατσινίου για περίπου 35 χρόνια, της λειτουργίας μεγάλων βιομηχανικών μονάδων και της μη ύπαρξης έως την δεκαετία του 90 δικτύου αποχέτευσης για τις περιοχές της μελέτης.

Σήμερα η περιοχή επιβαρύνεται από την ύπαρξη και την λειτουργία του επιβατηγού και εμπορικού λιμένα Πειραιά από την λειτουργία της Ναυπηγοεπισκευαστικής Ζώνης Περάματος, αλλά και της βιομηχανικής περιοχής του Πειραιά καθώς και από την λειτουργία των βιομηχανικών-βιοτεχνικών μονάδων εκ των οποίων ελάχιστες από αυτές εφαρμόζουν σύστημα επεξεργασίας των αποβλήτων στην πηγή. Παράλληλα ως σημαντική επιβάρυνση θα πρέπει να εξετασθεί και να αξιολογηθεί και η υποθαλάσσια εκβολή των επεξεργασμένων κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων στην εγγύτητα της περιοχής.

Οι προσδιορισμοί που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διατριβής αυτής αφορούν στο θαλασσινό νερό, στα νερά του Κηφισού και στους ατμοσφαιρικούς ρύπους που εν δυνάμει μπορούν να παίξουν τον ρόλο του μεταφορέα των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων και λόγω της ξηρής ή υγρής κατακρήμνισης τους να επιβαρύνουν τελικά τον φυσικό αποδέκτη της θαλάσσιας περιοχής του Σαρωνικού, ειδικά στην παράκτια ζώνη της βιομηχανικής περιοχής του Πειραιά, όπου και είναι ο βασικός τόπος παραγωγής τους από τη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα.

Τα σημεία δειγματοληψίας επιλέχθηκαν έτσι, ώστε να ανταποκρίνονται αφενός στην χρήση της θάλασσας για ψυχαγωγικούς σκοπούς και αφετέρου για την εξαγωγή συμπερασμάτων συσχέτισεων της επιβάρυνσης του θαλασσίου παράκτιου περιβάλλοντος από την απορροή βιομηχανικών και βιοτεχνικών αποβλήτων και την επίδραση των σχετιζόμενων με τη ναυτιλία χερσαίων και παράκτιων πηγών.

Απώτερος στόχος της διατριβής αυτής είναι να συμβάλλει στη μελέτη του Σαρωνικού Κόλπου, ιδιαίτερα στις παράκτιες περιοχές του Πειραιά, μελετώντας μία περιοχή που τουλάχιστον βιβλιογραφικά δεν έχει εξετασθεί ως προς την βιομηχανική ρύπανση, ενώ παράλληλα δέχεται σημαντικές πιέσεις χερσαίων πηγών ρύπανσης και πηγών που προέρχονται από την ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα.

ΠΑΡΑΚΤΙΑ ΖΩΝΗ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΕΥΜΑΤΑ

Παράκτια ζώνη

Ως θαλάσσια ρύπανση ορίζεται η εισροή ουσιών και ενέργειας άμεσα ή έμμεσα από ανθρώπινες δραστηριότητες που έχουν δυσμενείς και επικίνδυνες επιπτώσεις στους ζώντες οργανισμούς, παρεμποδίζουν ψυχαγωγικές και άλλες δραστηριότητες, αλλοιώνουν την ποιότητα του θαλασσινού νερού για διάφορες χρήσεις και υποβιβάζουν τις δραστηριότητες χρησιμοποίησής του για ψυχαγωγικούς λόγους.⁴

Πηγές εισόδου της ρύπανσης των θαλασσών είναι τα πάσης φύσεως απόβλητα χερσαίων πηγών^{5,6,7,8}, τα απόβλητα της ναυσιπλοΐας^{9,10,11,12,13}, οι απορροές ψυκτικών πύργων βιομηχανικών μονάδων^{14,15} οι κατακρημνίσεις υγρές ή ξηρές^{16,17} των ρύπων της ατμόσφαιρας^{18,19}, αλλά και οι απορροές μέσω των ποταμών. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί θεωρούν ότι η ρύπανση που προέρχεται από τις απορροές μέσω των ποταμών είναι αμελητέα λόγω της διάλυσης των ρυπαντών στο επιφανειακό νερό με συνέπεια τη μείωση των τελικών συγκεντρώσεων.^{20, 21} Σήμερα θεωρείται ως ρύπανση των θαλασσών και η απορροή των επεξεργασμένων καθαρών νερών μονάδων βιολογικών καθαρισμών στο θαλάσσιο περιβάλλον, γιατί αλλοιώνει τη συγκέντρωση βασικών παραμέτρων της θάλασσας.^{22, 23, 24}

Από εκτιμήσεις διεθνών οργανισμών UNEP^{25,26,27,28,29,30,31}, Ε.Ε³² το 85 % των αποβλήτων που χύνονται μόνο στη Μεσόγειο θάλασσα είναι ανεπεξέργαστα.

Το πρόβλημα της μη επεξεργασίας των αποβλήτων, σε συνδυασμό με τις απορροές διασταλλαγμάτων ανοργάνωτων χώρων εναπόθεσης απορριμμάτων που υπάρχουν σε πολλές περιοχές της Μεσογείου έχει δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα στη χρήση του θαλάσσιου ύδατος για πολλαπλούς σκοπούς³³.

Ειδική μνεία πρέπει να γίνει στους λιμένες και στις μαρίνες που υπάρχουν στην περιοχή, σημεία που το καθένα ξεχωριστά αποτελεί ισχυρό δυναμικό σύστημα με ειδική μορφολογία και ρύπανση.

Η επιβάρυνση από της ρύπανσης από την λειτουργία των λιμανιών παρουσιάζεται στον πίνακα με τα στατιστικά στοιχεία τους:

Πηγή Ρύπανσης	Αριθμός Λιμανιών	Ποσοστό Λιμανιών
Σκόνη	161	57,3
Κατάλοιπα από διεργασίες εκβάθυνσης	140	49,8
Εργασίες ανάπτυξης του λιμανιού στην στεριά	129	45,9
Εκβάθυνση	127	45,2
Απορρίμματα	121	43,1
Εργασίες ανάπτυξης του λιμανιού στην θάλασσα	119	42,3
Θόρυβος	115	40,9
Λιμενική Κίνηση	104	37,0
Μεταφορά Επικίνδυνων Φορτίων	101	35,9

Πίνακας 1 Επιβαρύνσεις ρύπανσης από λιμένες³⁴

Ειδικότερα για την λεκάνη της Μεσογείου η παράκτια ζώνη συγκεντρώνει όλες εκείνες τις προϋποθέσεις για την δυναμική ανάπτυξη (μόνιμη ή εποχιακή) των τουριστικών δραστηριοτήτων, της ναυτιλίας, των μεταφορών και της βιομηχανικής ανάπτυξης, παράγοντες που εξασκούν ο καθένας ξεχωριστά αλλά και όλοι μαζί πιέσεις στο θαλάσσιο σύστημα.

Η μη λειτουργία μονάδων βιολογικού καθαρισμού σε πόλεις, η ανεξέλεγκτη χρήση λιπασμάτων στην γεωργία και η εκβολή ποταμών στην ευρύτερη λεκάνη της Μεσογείου δημιουργεί πρόσθετο πρόβλημα θρεπτικών αλάτων. Η ύπαρξη των θρεπτικών αλάτων συνοδεύεται από την υπερβολική ανάπτυξη των αλγών (algal blooms) προκαλώντας μείωση του διαλυμένου οξυγόνου και θανάτωση του ζωικού βασιλείου της θάλασσας. Τα κυανοφύκη που αναπτύσσονται είναι ακατάλληλα για την τροφή του ζωοπλαγκτού και παράλληλα καταπνίγουν την ανάπτυξη άλλων οργανισμών, με αποτέλεσμα την επίδραση στην εύθραυστη οικολογική ισορροπία του θαλασσιού οικοσυστήματος. Από την ρύπανση αυτή δημιουργείται και η αισθητική υποβάθμιση των παραλίων.

Ο ευτροφισμός θεωρήθηκε παλαιότερα ως τοπικό φαινόμενο. Η άποψη αυτή της αντιμετώπισης του ευτροφισμού πλέον σήμερα έχει αναθεωρηθεί από την επιστημονική κοινότητα. Θάλασσες, όπως η Βόρεια Θάλασσα, το εσωτερικό τμήμα της Αδριατικής, παράκτιοι όρμοι της Ιαπωνίας, βιομηχανικές περιοχές σε πολλά σημεία του κόσμου, Κόλποι της Ελληνικής Επικράτειας έχουν παρουσιάσει ευτροφισμό. Κάθε πυκνοκατοικημένη περιοχή με μικρή ανανέωση των υδάτων έχει δυνητικά το πρόβλημα του ευτροφισμού^{35, 36, 37}.

Ειδικά στον Σαρωνικό Κόλπο η ύπαρξη των ολικών φωσφορικών ενώσεων έχει μετρηθεί έως και δέκα φορές μεγαλύτερη από τα επιτρεπόμενα όρια, με σταθερή σχέση καθ'όλη την διάρκεια του χρόνου $PO_4^{3-}-P : P \text{ total}$. Μάλιστα θεωρήθηκε από τις μελέτες ότι ο οργανικός φώσφορος είναι από τους πλέον οικολογικούς ρυπαντές του Σαρωνικού^{38,39,40}. Βέβαια από την εποχή των μελετών μέχρι σήμερα η κατάσταση έχει πραγματικά αλλάξει με την σύνδεση όλου του αποχετευτικού δικτύου στον ΚΑΑΚ αλλά και με την λειτουργία του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια (ΚΕΛΨ). Παρόλα αυτά όμως η ύπαρξη προγενέστερης ρύπανσης σε συνδυασμό και με το μικρό ποσοστό καθαρισμού από την πρωτοβάθμια επεξεργασία του ΚΕΛΨ, αλλά και των μικρών θαλάσσιων ρευμάτων στην περιοχή εκβολής του ΚΕΛΨ δείχνει την εν δυνάμει τάση ανάπτυξης ευτροφικών συνθηκών σε έναν κόλπο με μικρό ρυθμό ανανέωσης των υδάτων⁴¹.

Η ύπαρξη οργανομεταλλικών^{42,43,44} ενώσεων που χρησιμοποιούνται σήμερα ως υφαλοχρώματα στα κάθε είδους πλοία ή που δημιουργούνται ως τελικά προϊόντα ενζυμικής δραστηριότητας μεταβολισμού των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, έχει ως αποτέλεσμα την θανάτωση του ζωικού βασιλείου της θάλασσας.

Η ανεπεξέργαστη απορροή στο θαλάσσιο περιβάλλον αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων ενέχει τον κίνδυνο της μόλυνσης του και της απειλής της δημόσιας υγείας⁴⁵.

Οι χημικές ενώσεις που απορρίπτονται στο θαλάσσιο περιβάλλον αποτελούν μία από τις σημαντικότερες πηγές ρύπανσης. Καταλήγουν στα παράκτια ύδατα μέσω των ποταμών, ή με την απευθείας απορροή μέσω νόμιμων ή παράνομων συνδέσεων. Λόγω της μικρής ανανέωσης των υδάτων της Μεσογείου η προσπέπτουσα ρύπανση παραμένει για σημαντικά μεγάλο χρονικό διάστημα στο θαλάσσιο περιβάλλον της λεκάνης⁴⁶.

Η εκβολή των βιομηχανικών αποβλήτων ιδιαίτερα στη χώρα μας έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια. Πρώτες εργασίες που εκπονούνται^{47,48} καταδεικνύουν την ύπαρξη προβλήματος αυξημένων συγκεντρώσεων μετάλλων σε θαλάσσιους οργανισμούς στην παράκτια ζώνη του Σαρωνικού και του Ελευσινιακού Κόλπου. Χημικές ενώσεις ανιχνεύονται στο νερό⁴⁹, τα ιζήματα και στους θαλάσσιους οργανισμούς⁵⁰.

Το πρόβλημα της χημικής ρύπανσης στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι ιδιαίτερας σημασίας λόγω της βιοσυσσώρευσης των ουσιών στους ιστούς ή σε άλλα μέρη του σώματος του ζωικού βασιλείου. Σε ορισμένες περιοχές έχει απαγορευθεί η αλιεία λόγω αυξημένων συγκεντρώσεων τοξικών ουσιών σε βρώσιμα είδη.

Από μελέτες προκύπτει ότι τα απορριπτόμενα βιομηχανικά απόβλητα στον Σαρωνικό Κόλπο αντιστοιχούν σε λύματα 1.000.000 ατόμων⁵¹.

Ήδη από το 1984 ανατίθεται μελέτη διαχείρισης τοξικών αποβλήτων στο Νομό Αττικής και εκπονείται μελέτη για την ύπαρξη ή μη παράνομων συνδέσεων στον Κεντρικό αποχετευτικό αγωγό

από τον Κηφισό προς την Νίκαια. Στη μελέτη αυτή, που έχει παραληφθεί από το ΥΠΕΧΩΔΕ, αναφέρονται χαρακτηριστικά σημεία του ΚΑΑ στα 14 πρώτα φρεάτια από τον Κηφισό προς την Νίκαιας. Στα εξεταζόμενα φρεάτια φαίνεται η ύπαρξη 10 παράνομων συνδέσεων στον ΚΑΑ, στις οποίες υπάρχουν εκβολές βιομηχανικών αποβλήτων. Μάλιστα η κατάσταση εμφανίζεται τέτοια που έχει ως αποτέλεσμα ακόμα και την έμφραξη πολλών σημείων του ΚΑΑ από τα απορριπτόμενα υλικά.

Σημαντικό πρόβλημα στη θαλάσσια ρύπανση αποτελεί και η απόρριψη ή η διαρροή πετρελαίου από χερσαίες πηγές και από τα πλοία.

Σοβαρά ατυχήματα που έχουν γίνει σε όλο τον κόσμο δείχνουν ότι η προκαλούμενη καταστροφή είναι τεράστιας οικολογικής σημασίας. Τα πισσώδη κατάλοιπα των πετρελαιοκηλίδων (tar balls) είναι ανθεκτικά και μεταφέρονται με τον αέρα και τα θαλάσσια ρεύματα σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο της ρύπανσης⁵².

Σύγχρονο πρόβλημα της θαλάσσιας ρύπανσης είναι η απόρριψη των πλαστικών που αν και είναι χημικώς αδρανή έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον και προκαλούν καταρχήν την αισθητική υποβάθμιση των ακτών.

Οι παράκτιες ανθρώπινες δραστηριότητες που βρίσκουν ραγδαία ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια αποτελούν μία σημαντική επιπρόσθετη πηγή ρύπανσης της παράκτιας ζώνης και ενέχουν σαφώς κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και την καταστροφή του φυσικού περιβάλλοντος.

Η κατασκευή λιμενικών έργων, η τσιμεντοποίηση των παράκτιων ζωνών και οι προσχώσεις ειδικά σε περιοχές που αναπτύσσονται σήμερα τουριστικά αλλοιώνει την φυσική ακτογραμμή.

Η κατασκευή ξενοδοχειακών και τουριστικών μονάδων χωρίς την παράλληλα εγκατάσταση μονάδων επεξεργασίας των αποβλήτων τους εγκυμονεί σοβαρότατους κινδύνους για την μόλυνση και την ρύπανση του θαλάσσιου χώρου με ανεπανόρθωτες καταστροφικές συνέπειες και για την ανθρώπινη υγεία.

Το 45 % των Ευρωπαϊκών παραλίων της Μεσογείου έχει παραδοθεί σήμερα σε τουριστικές δραστηριότητες, από τις οποίες ένα ποσοστό της τάξης του 25 % διαθέτει ή λειτουργεί συστήματα επεξεργασίας των αποβλήτων.

Η διαχείριση των υδρογεωλογικών κύκλων με την ανέλεγκτη υπεράντληση των γεωτρήσεων, την κατασκευή φραγμάτων και αρδευτικών εγκαταστάσεων τροποποιεί το υδρογραφικό καθεστώς αυξάνοντας την αλατότητα των φυσιολογικά γλυκών νερών και μειώνοντας την είσοδο ιζημάτων.

Η αποψίλωση των δασών δημιουργεί διάβρωση του εδάφους και την επακόλουθη πρόσχωση του θαλασσίου φυσικού περιβάλλοντος με την παράλληλη είσοδο καθαρού νερού και την μείωση της αλατότητας σε πολλές περιοχές.⁵³

Η παράκτια ζώνη χαρακτηρίζεται γενικότερα από την έλλειψη στροβιλισμού της υδάτινης στήλης, την μεγάλη εξάτμιση των νερών, το διαφορετικό θερμοκρασιακό προφίλ που παρουσιάζει έναντι των ανοικτών ωκεανών, την άμεση συσχέτισή της με την στεριά και κατά συνέπεια την εναλλαγή των στοιχείων μεταξύ υγρού-στερεού και από τις ανεμολογικές συνθήκες που δημιουργεί.

Θαλάσσια ρεύματα

Η κίνηση προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση όγκων νερού ονομάζεται θαλάσσιο ρεύμα. Τα θαλάσσια ρεύματα προκαλούνται από την κίνηση των ανέμων, διαφορές πυκνότητας της θαλάσσιας υδάτινης στήλης και από τις διαφορές θερμοκρασίας ανάμεσα στον αέρα και στο νερό⁵⁴. Ο καθορισμός της κατεύθυνσης των ρευμάτων γίνεται από την περιστροφή της γης, τη μορφή των ηπείρων, τους υποθαλάσσιους γεωλογικούς σχηματισμούς και των παλιρροιών κάθε περιοχής.⁵⁵

Τα θαλάσσια ρεύματα διακρίνονται σε δύο βασικούς τύπους : τα επιφανειακά και τα βαθιά.

Σπουδαιότερα επιφανειακά θαλάσσια ρεύματα σχηματίζονται στη ζώνη του Ισημερινού, ανάμεσα στο Βόρειο και στο Νότιο τροπικό.

Σε όλους τους ωκεανούς το σχήμα των επιφανειακών ρευμάτων είναι το ίδιο. Τα επιφανειακά ρεύματα που ρέουν από τον Ισημερινό με κατεύθυνση τους πόλους ψύχονται καθοδόν, το ειδικό βάρος των υδάτινων μαζών αυξάνει με αποτέλεσμα την βύθιση σε μεγαλύτερα βάθη και την επιστροφή των μετακινούμενων υδάτινων μαζών ως ψυχρά ρεύματα στον Ισημερινό, δημιουργώντας έτσι τα βαθιά ρεύματα.

Συγκλίνουσες είναι οι περιοχές συνάντησης των επιφανειακών και των βαθιών ρευμάτων. Η ανταλλαγή των υδάτινων μαζών είναι αποτέλεσμα της επίδρασης των ρευμάτων.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΝΕΡΟΥ

Το θαλασσινό νερό περιέχει διάφορα άλατα, ιχνοστοιχεία και αέρια. Η σύστασή του μεταβάλλεται βραχυπρόθεσμα λόγω βιολογικών ή φυσικών διεργασιών. Το μεγαλύτερο μέρος των συστατικών του θαλασσινού νερού βρίσκονται σε διαλυμένη μορφή και ένα μικρό μέρος βρίσκεται σε σωματιδιακή ή αέρια μορφή⁵⁶.

Το κυριότερο συστατικό του είναι το χλώριο με τη μορφή ανιόντος (Cl^-) σε περιεκτικότητες της τάξης των 19.000 ppm.

Άλλα στοιχεία είναι το Νάτριο (Na) σε περιεκτικότητες της τάξης των 11.000 ppm και είναι το αφθονότερο από όλα τα κατιόντα στο θαλασσινό νερό, το Μαγνήσιο (Mg) σε περιεκτικότητα 1.300 ppm, το οποίο λόγω της μη συμμετοχής του στις βιολογικές διεργασίες διατηρεί σταθερή τη συγκέντρωσή του χωρίς τη μεταβολή του pH και το θείο σε μορφή θειικών (SO_4^{2-}) σε περιεκτικότητα 900 ppm. Η συγκέντρωση του Μαγνησίου μεταβάλλεται στο βυθό των ωκεανών λόγω της συμμετοχής των ιόντων του στοιχείου σε διαδικασίες ιοντοεναλλαγής και σε φυσικοχημικές αντιδράσεις.

Άλλα ιόντα, όπως του ασβεστίου (Ca^{2+}), του καλίου (K^+), τα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) και τα βρωμιούχα (Br^-) βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 100 ppm.

Ειδικά το K είναι από τα πλέον δραστικότερα ιόντα του θαλασσινού νερού. Ως συνέπεια αυτής του της δραστικότητας εμφανίζει διακυμάνσεις στη συγκέντρωσή του. Ο λόγος πάντως K^+/Cl^- εμφανίζεται σχεδόν σταθερός. Το K συγκεντρώνεται σε πολλά φυτά των οποίων το ποσοστό περιεκτικότητάς τους στο ιόν επί ξηρού βάρους αγγίζει το 15 %. Συχνά τα ιόντα K προσροφώνται πάνω στην υπάρχουσα σωματιδιακή ύλη κυρίως στα αργιλικά σωματίδια και καταβυθίζονται με τη μορφή του ορυκτού γλαυκωνίτη.⁵⁷

Το ασβέστιο παρουσιάζει και αυτό σταθερό λόγο Ca^{2+}/Cl^{-} και είναι στοιχείο με ιδιαίτερη σημασία για την δημιουργία των σκελετών και των κυττάρων των οργανισμών. Γενικά η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή σε όλες τις θάλασσες και μεταβάλλεται μόνο στις περιοχές εκβολών των ποταμών.

Από τα βαρέα μέταλλα ο Μόλυβδος (Pb) βρίσκεται σε συγκεντρώσεις της τάξης των 0,00003 ppm, το Μαγγάνιο (Mn) 0,002 ppm, ο σίδηρος (Fe) 0,01 ppm, το χρώμιο (Cr) 0,00005 ppm, το νικέλιο (Ni) 0,002 ppm, ο ψευδάργυρος (Zn) 0,01 ppm και ο χαλκός (Cu) 0,003 ppm.

Οι συγκεντρώσεις αυτές ποικίλουν από περιοχή σε περιοχή με βασική αιτία την απόρριψη αστικών λυμάτων και βιομηχανιών αποβλήτων.

Οι αναφερόμενες συγκεντρώσεις αφορούν το πρότυπο θαλασσίου νερού, όπως έχουν αναλυθεί από την EPA των ΗΠΑ στον Ατλαντικό Ωκεανό και σε σημείο βάθους άνω των 50.000 m.⁵⁸

Οι διακυμάνσεις του Cu είναι μεγάλες, ιδιαίτερα σε περιοχές εκβολών ποταμών ή περιοχές απόρριψης αποβλήτων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Ο Σίδηρος εμφανίζει διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις του στο θαλάσσιο περιβάλλον, ιδιαίτερα σε παράλιες περιοχές και παρουσιάζει εποχιακή διακύμανση.

Τα πιο σημαντικά διαλυμένα αέρια είναι το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα.

Διαλυμένο Οξυγόνο

Το Διαλυμένο Οξυγόνο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις βιολογικές διεργασίες (φωτοσύνθεση και αναπνοή ζώντων οργανισμών). Επηρεάζεται από την θερμοκρασία, από την εναλλαγή με τον αέρα, τις βιολογικές διεργασίες και τις βιομηχανικές ή γενικά παραγωγικές-μεταφορικές δραστηριότητες.

Ελάττωση του οξυγόνου προκαλείται από τις αυξημένες απαιτήσεις των σαπρόβριων μικροοργανισμών που αποικοδομούν την περίσσεια της οργανικής ύλης, η οποία αποβάλλεται στη θάλασσα με τα πάσης φύσεως λύματα ή απόβλητα⁵⁹.

Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο θαλασσινό νερό κυμαίνεται από 0-8,5 mg/l.

Με τον πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών, που οφείλεται στην διοχέτευση στο θαλάσσιο περιβάλλον κύρια αστικών λυμάτων και κατά συνέπεια την αύξηση των θρεπτικών συστατικών και υποστρωμάτων που υποβοηθούν στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών, αυξάνεται η κατανάλωση του οξυγόνου. Με την οξείδωση της οργανικής ύλης ελαττώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου στην υδάτινη στήλη. Όταν αυτή η συγκέντρωση γίνει μικρότερη αυτής του κορεσμού, τότε προσλαμβάνεται οξυγόνο από την ατμόσφαιρα.

Η ταχύτητα πρόσληψης του οξυγόνου από την ατμόσφαιρα είναι μικρότερη αυτής της κατανάλωσης.^{60,61,62}

Παράλληλα η διοχετευόμενη οργανική ύλη οδηγεί στον εμπλουτισμό των υδάτων και την αύξηση του φυτοπλαγκτού, το οποίο μέσω της φωτοσύνθεσης παρέχει πρόσθετη πηγή οξυγόνου, η οποία έχει άμεση συνάρτηση και κατ'επέκταση διακύμανση με την ημερήσια ένταση του φωτός.

Πιθανή διοχετευόμενη ποσότητα βιομηχανικών αποβλήτων περιπλέκει την δραστηριότητα των μικροοργανισμών, οι οποίοι έχουν ως μοναδικό μέσο μεταβολισμού της προσλαμβανόμενης ποσότητας το καταναλισκόμενο από αυτούς οξυγόνο.

Έτσι δίνεται η δυνατότητα έναρξης οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, οι οποίες βέβαια δεν έχουν ως τελική κατάληξη την καταστροφή των αποβλήτων, αλλά μόνο του μετασχηματισμού μέρους τους. Οι έτσι μολυσμένοι από βιομηχανικά απόβλητα μικροοργανισμοί φθάνουν σε σημείο υπερκορεσμού σε οξυγόνο, με την πρόθεση του ολοκληρωτικού μεταβολισμού της απορροφούμενης ύλης. Ο υπερκορεσμός αυτός ειδικά στις παράκτιες περιοχές, οδηγεί στην θανάτωση των μικροοργανισμών και τον προσδιορισμό μεγαλύτερων ποσοστών κορεσμού από τα αναμενόμενα.⁶³

Διοξείδιο του Άνθρακα

Το ευρισκόμενο στη θάλασσα διοξείδιο του άνθρακα είναι περίπου 30 φορές περισσότερο από αυτό της ατμόσφαιρας. Βρίσκεται είτε διαλυμένο είτε σε μορφή ευδιάλυτων όξινων ανθρακικών αλάτων.

Διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοσύνθεση των υδροχαρών φυτών, καθορίζοντας τις χημικές και βιολογικές διαδικασίες του θαλασσίου περιβάλλοντος.

Η περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε διοξείδιο του άνθρακα αυξάνει αυξανόμενου του βάθους, με την εμφάνιση της έντονης αύξησης της περιεκτικότητας στα πρώτα 500 m της υδάτινης στήλης.

Η διαλυτότητα του CO₂ εξαρτάται από την τιμή του pH, τη θερμοκρασία και από την χημική του αντίδραση με τα ιόντα Ασβεστίου και Μαγνησίου.

Άλλα συστατικά του θαλασσινού νερού

Η αλατότητα που κυμαίνεται σε ποσοστά 32-37,5 ‰, θρεπτικά άλατα (άλατα N, P).

Αζωτο

Το άζωτο βρίσκεται σε μορφή NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ N₂(g)⁶⁴ και ενωμένο σε οργανική ένωση ή σωματιδιακή μορφή.

Οι τυπικές συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου είναι της τάξης των 0,5 mg/l.

Στοιχειακό άζωτο

Το στοιχειακό άζωτο απομακρύνεται και παράγεται από τη βιολογική δραστηριότητα. Η ανταλλαγή με την ατμόσφαιρα διατηρεί τις συγκεντρώσεις του κοντά στις τιμές κορεσμού.

Νιτρικά Ιόντα

Η μορφή των νιτρικών ιόντων είναι θερμοδυναμικά σταθερή και παρουσιάζεται σε καλά οξυγονωμένα νερά. Σε μικρές συγκεντρώσεις αποτελούν χρήσιμα συστατικά των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οδηγούν στον ευτροφισμό.

Νιτρώδη Ιόντα

Τα νιτρώδη ιόντα αποτελούν την ενδιάμεση βαθμίδα οξειδωσης μεταξύ των αμμωνιακών και των νιτρικών ιόντων. Η ύπαρξή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον οδηγεί στο συμπέρασμα της ρύπανσης του οικοσυστήματος από πρόσφατες απορρίψεις αστικών λυμάτων.

Αμμωνιακά Ιόντα

Η ύπαρξη των αμμωνιακών ιόντων αποτελεί ένδειξη ατελούς οξυγόνωσης ή αποικοδόμησης ζωικών και φυτικών ουσιών πλούσιων σε πρωτεΐνες. Η παρουσία των ιόντων αυτών στο θαλάσσιο περιβάλλον και μάλιστα στο παράκτια θαλάσσιο περιβάλλον αποτελεί ένδειξη σύγχρονης απορροής αστικών λυμάτων στη περιοχή, αν δεν συντρέχουν λόγοι απόπλυσης εδαφών πλούσιων σε αμμωνιακά λιπάσματα.

Φώσφορος

Ο φώσφορος βρίσκεται σε μορφή HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , PO_4^{3-} , H_3PO_4 και οι τυπικές του συγκεντρώσεις είναι της τάξης των 0,07 mg/l.

Ο φώσφορος θεωρείται σαν πρωταρχικό θρεπτικό στοιχείο για το φυτοπλαγκτόν. Η διεργασία φωτοσύνθεσης χρησιμοποιεί τα φωσφορικά ιόντα και απελευθερώνει οξυγόνο.

Κύρια πηγή εισόδου του στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι η χρήση απορρυπαντικών και ανόργανων λιπασμάτων.

Οργανικές ενώσεις στο θαλασσινό νερό

Βασική ομάδα των φυσικών οργανικών ενώσεων που απαντάται στο θαλασσινό νερό είναι οι χουμικές ενώσεις.

Στα αστικά λύματα υπάρχει πλήθος φυσικών και συνθετικών οργανικών ενώσεων με συχνότερες τις μορφές των αλειφατικών, των αρωματικών, των φαινολών, πολυκυκλικών υδρογονανθράκων, οργανοαλογονωμένων αλειφατικών και αρωματικών, οργανοφωσφορικών, οργανομεταλλικών κλπ.

Οι οργανικές ενώσεις αποτελούν την βασική αιτία έλλειψης διαλυμένου οξυγόνου και των υψηλών απαιτήσεων σε οξυγόνο που χρειάζεται για την αποικοδόμηση τους από βακτηρίδια.

Η ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Στο θαλάσσιο περιβάλλον οι ουσίες που αποχύνονται σε αυτό υδρολύονται, ιζηματοποιούνται, αναπτύσσουν συσσωματώματα, μεταλλάσσονται, μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα ανάλογα με την πτητικότητα τους, μεταβολίζονται από τους θαλάσσιους μικροοργανισμούς ή παραμένουν σταθερές.

Κάθε συστατικό φυσικών ή ανθρωπογενών προελεύσεων μπορεί να συμμετέχει σε περισσότερες από μία μεταβολές ανάλογα με τις φυσικές, χημικές και βιοχημικές ιδιότητές του.

Εξαρτάται κατά πολύ η τύχη των ενώσεων ειδικά αυτών των ανθρωπογενής προέλευσης από την απορριπτόμενη στο θαλάσσιο περιβάλλον θερμοκρασία, από την πιθανή ιοντοεναλλαγή με συστατικά του θαλασσίου περιβάλλοντος, από την απορρόφησή τους μέσω των λιπαρών ιστών των θαλασσίων οργανισμών, ή από τις μεταβολές που μπορεί να έχουν υποστεί από την στιγμή εκβολής από την χερσαία πηγή έως την στιγμή εισόδου τους.

Μεταφορά ουσιών από το νερό στον αέρα

Η μετακίνηση μίας ουσίας από ένα υδατικό διάλυμα στην ατμόσφαιρα ονομάζεται πτητικότητα, ενώ η αντίστροφη κατάσταση ξηρή κατακρήμνιση.

Ως πυκνότητα πτητικότητας ονομάζεται η πυκνότητα ροής μάζης μίας ουσίας στην διεπιφάνεια Νερό-Αέρας και εκφράζεται σε μονάδες μάζας προς μονάδα χρόνου και επιφάνεια. Είναι ανάλογη της διαφοράς των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων χημικών ουσιών μεταξύ των δύο φάσεων

Η πυκνότητα πτητικότητας περιγράφεται με την παρακάτω εξίσωση⁶⁵:

$$F = K \cdot \Delta c \quad (1)$$

Ο συντελεστής K ονομάζεται συντελεστής Συνολικής Διαμεταφοράς και έχει μονάδες μάζας / μονάδα χρόνου.

Αν θεωρηθεί η αρχική συγκέντρωση μιας ένωσης στο υδατικό περιβάλλον c_0 και η αρχική συγκέντρωση της ίδιας ένωσης στον αέρα ίση με μηδέν, όπως συμβαίνει σε περιπτώσεις μίας μοναδικής ρύπανσης του θαλασσίου περιβάλλοντος, τότε η αρχική συγκέντρωση c_0 μειώνεται λογαριθμητικά με τον χρόνο σύμφωνα με την εξίσωση 2, υπακούοντας στους κανόνες χημικής ταχύτητας 1ης τάξεως.

$$c = c_0 \cdot e^{-\frac{K}{L} \cdot t} \quad (2)$$

όπου L το βάθος νερού και

t ο χρόνος

Προϋπόθεση ισχύος της εξίσωσης 2 είναι η συγκέντρωση της εξεταζόμενης ουσίας στην αέρια φάση να παραμένει πάρα πολύ μικρή σε σύγκριση με την συγκέντρωση της ίδιας ουσίας στην υδατινή φάση, το οποίο συμβαίνει πρακτικά πάντα σε ανοιχτά συστήματα στο περιβάλλον.^{66,67}

Το αντίστροφο του συντελεστή K ονομάζεται συνολική αντίσταση μεταφοράς και συμβολίζεται με R και συμβολίζει το σύνολο των αντιστάσεων που εμφανίζονται κατά την μεταφορά των χημικών ενώσεων μέσω της διεπιφάνειας υγρού και αέρα. Η αντίσταση των αερίων φάσεων r_g προκύπτει από την σχέση 3.

$$r_g = \frac{R \cdot T}{k_g \cdot H} \quad (3)$$

όπου

R Σταθερά αερίων

T Απόλυτη θερμοκρασία

k_g Η σταθερά ταχύτητας διαμεταφοράς αερίων φάσεων

H Σταθερά Henry

Η συνολική σταθερά ταχύτητας διαμεταφοράς των χημικών ενώσεων προκύπτει τελικά από την εξίσωση 4.

$$K = \left[\frac{1}{k_1} + \frac{R \cdot T}{k_g \cdot H} \right]^{-1} \quad (4)$$

Η σταθερά Henry παίζει για την πτητικότητα των χημικών ουσιών από υδατικά διαλύματα σημαντικό ρόλο.

Εξ'ορισμού η σταθερά Henry είναι η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης μίας ένωσης στην αέρια φάση και της συγκέντρωσης της ίδιας ένωσης στο διάλυμα σε συνθήκες χημικής ισορροπίας.

Στην βιβλιογραφία πολλές φορές έχει χρησιμοποιηθεί ως προσεγγιστική σταθερά Henry το πηλίκο της μερικής πίεσης κορεσμένων ατμών προς τη μέγιστη διαλυτότητα της ένωσης σε υδατικά διαλύματα. Ο

λόγος της χρήσης των δύο αυτών ιδιοτήτων των ενώσεων έχει χρησιμοποιηθεί λόγω της ευκολίας πειραματικού προσδιορισμού τους.

Το ίδιο ισχύει και για τις εξισώσεις 3 και 4. Αυτή η προσέγγιση ισχύει μόνο για περιορισμένες διαλυτότητες σε υδατικά διαλύματα και για καταστάσεις ιδανικών συνθηκών που διέπονται από τους κανόνες των ιδανικών αερίων- δηλαδή για μεγάλες αραιώσεις.

Υπερβαίνει η προσεγγιστική σταθερά Henry τον αριθμό $500 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, κάτι που ισχύει για χημικές ενώσεις με μεγάλες τάσεις ατμών και /ή μικρές υδατοδιαλυτότητες, τότε το δεξιό τμήμα της εξίσωσης 4 γίνεται άνευ σημασίας έναντι του αριστερού τμήματος της ίδιας εξίσωσης και η k_1 είναι η σταθερά που προσδιορίζει την πτητικότητα της ένωσης. Αυτή η περίπτωση ισχύει για τις εύκολα πτητικές ενώσεις.

Επειδή η k_1 εξαρτάται κύρια από τις συνθήκες περιβάλλοντος και ελάχιστα από τις ιδιότητες των ενώσεων δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στην πτητικότητα των ελεγχόμενων μέσω των υγρών φάσεων ενώσεων στις ίδιες συνθήκες περιβάλλοντος ακόμα και αν οι τάσεις των ατμών τους διαφέρουν κατά το δεκαπλάσιο.

Στις περιπτώσεις που προσεγγιστική σταθερά Henry είναι μικρότερη από τον αριθμό $0,5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, κάτι το οποίο ισχύει στις μη πτητικές ενώσεις, τότε το δεξιό τμήμα της εξίσωσης 4 υπερισχύει του αριστερού και εξαρτάται κατά πολύ από την σταθερά Henry, δηλαδή εξαρτάται από την τάση ατμών και την υδατοδιαλυτότητα των ενώσεων.

Οι σταθερές k_1 και k_g εξαρτώνται από τις συνθήκες περιβάλλοντος, ιδιαίτερα από την ταχύτητα του ανέμου και τον στροβιλισμό της υδάτινης στήλης.. Η σταθερά k_1 εξαρτάται και από την θερμοκρασία. Η ποσοτική εξάρτηση των σταθερών k_1 και k_g από τις συνθήκες περιβάλλοντος προσδιορίζεται με την χρήση μαθηματικών μοντέλων.

Διατηρησιμότητα και αποσύνθεση χημικών ενώσεων

Ο όρος της διατηρησιμότητας στις χημικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από την FAO/WHO για την εξήγηση των διάφορων υπολειπόμενων όρων των επιπτώσεων των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα.

Ως διατηρησιμότητα ορίσθηκε κατόπιν η σταθερότητα των οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον.

Σήμερα η Ε.Ε χαρακτηρίζει ως διατηρήσιμα όλα εκείνα τα χημικά προϊόντα, τα οποία δεν αποσυντίθενται με τα προτεινόμενα τεστ της γρήγορης αποσύνθεσης.¹⁰⁶

Η διατηρησιμότητα των χημικών ουσιών διακρίνεται σε επιθυμητή και ανεπιθύμητη.

Η επιθυμητή διατηρησιμότητα μιας ουσίας αποτελεί προϋπόθεση για την τεχνολογική της αξιοποίηση. Επιμηκύνεται πολλές φορές με την χρήση σταθεροποιητών. Είναι πρωταρχικό στοιχείο της μη μεταβολής της αρχικής σύνθεσης του χημικού προϊόντος λόγω των επιδράσεων του περιβάλλοντος.

Η ανεπιθύμητη διατηρησιμότητα των χημικών προσδιορίσθηκε από την IUPAC ως "Μία ένωση είναι ανεπιθύμητα διατηρήσιμη, όταν κάποιο μετρούμενο μέγεθός της μπορεί να προσδιορισθεί σε οποιοδήποτε χημική μορφή της αρχικής ένωσης. Μία ιδανική χημική ένωση θα είχε μόνον τέτοια διατηρησιμότητα, ώστε να εκτελέσει τις εργασίες για τις οποίες έχει παραχθεί και να μην αφήσει μετά υπολείμματα."⁶⁸

Επειδή δεν έχει ορισθεί κανένα απόλυτο μέτρο για την διατηρησιμότητα εξετάζονται όλες οι χημικές ουσίες μόνο συγκριτικά.

Έτσι όλες οι ανόργανες χημικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από την απόλυτη σταθερότητα των στοιχείων από τα οποία αποτελούνται και κατά συνέπεια εμπεριέχουν απόλυτη ανεπιθύμητη διατηρησιμότητα.

Η διατηρησιμότητα και η αποσύνθεση των ενώσεων είναι στενά δεμένη με τον μετασχηματισμό που υφίστανται αυτές βιοτικό ή αβιοτικό.

Μετασχηματισμοί χημικών ενώσεων

Ο μετασχηματισμός μίας χημικής ένωσης είναι η αλλαγή της χημικής της μορφής κάτω από την επίδραση περιβαλλοντικών παραμέτρων.

Ο μετασχηματισμός διακρίνεται σε δύο μορφές : τον αβιοτικό, όπου συμμετέχουν στον μετασχηματισμό το οξυγόνο, το φως κλπ, και στον βιοτικό, όπου η αλλαγή της χημικής μορφής γίνεται με την επίδραση της δράσης των μικροοργανισμών π.χ. ενζυμική δραστηριότητα. Ο βιοτικός μετασχηματισμός ονομάζεται και μεταβολισμός.

Αβιοτικοί μετασχηματισμοί

Διεργασίες οξειδωσης

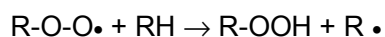
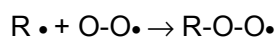
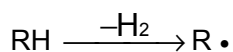
Αβιοτικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν οι ανθρωπογενείς κύρια χημικές ενώσεις είναι αντιδράσεις οξειδωσης με μοριακό οξυγόνο (αυτοοξειδωτικές αντιδράσεις) και αντιδράσεις με "ενεργές ρίζες" οξυγόνου, οι οποίες πολλές φορές προκαλούνται είτε μέσω της ενζυμικής δραστηριότητας είτε κάτω από φωτοχημικούς παράγοντες.

Αντιδράσεις αυτοοξειδωσης

Οι αντιδράσεις αυτοοξειδωσης βρίσκουν εφαρμογή στις οργανικές ενώσεις κύρια.

Το μόριο του οξυγόνου αντιδρά με τον οργανικό δεσμό όταν εκπληρώνονται οι φυσικοχημικές προϋποθέσεις.

Οι αντιδράσεις αυτοοξειδωσης πραγματοποιούνται σε ήπιες συνθήκες με την ταυτόχρονη παραγωγή ενεργών ριζών (radicals).



Ως αντίδραση τερματισμού είναι στην πλειονότητα η αντίδραση μεταξύ $\text{R} \cdot$ και $\text{R-O-O} \cdot$ και ο σχηματισμός ROOR .

Τα μέταλλα μπορούν να παίξουν τον ρόλο του καταλύτη στις αντιδράσεις αυτοοξειδωσης.

Αντιδράσεις αναγωγής

Αβιοτικές αναγωγές λαβαίνουν χώρα κυρίως σε αναερόβιες συνθήκες και ειδικότερα στο θαλάσσιο περιβάλλον στα ιζήματα. Στις αντιδράσεις αναγωγής σε αναερόβιο περιβάλλον μεταφέρονται ηλεκτρόνια που προέρχονται από ένα αναγωγικό (κατά βάση οργανική ένωση) μέσο.

Τέτοιες αναγωγικές αντιδράσεις είναι αυτές που συμβαίνουν στο αναγωγικό σύστημα Fe(II)-Fe(III) , όπως και σε άλλα μέταλλα.⁶⁹

Βιοτικοί μετασχηματισμοί

Οι ενζυματικοί καταλυτικοί μετασχηματισμοί προσδιορίζουν ποιο θα είναι το τελικό προϊόν της μεταβολής των χημικών ρυπαντών.⁷⁰

Οι αντιδράσεις κάτω από το πρίσμα των περιβαλλοντικών επιπτώσεων χωρίζονται σε επιθυμητές και ανεπιθύμητες.

Επιθυμητή αντίδραση είναι η Αποτοξίνωση που ειδικά στις οργανικές ενώσεις έχει ως τελικό προϊόν τον πλήρη αποδόμηση της αρχικής ένωσης.

Ανεπιθύμητη αντίδραση είναι αυτή στην οποία παράγονται ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα με μεγαλύτερη ενεργητικότητα των αναρχικών ενώσεων στο περιβάλλον και στον άνθρωπο (αντιδράσεις ενεργοποίησης).

Ειδικά στα βαρέα μέταλλα οι ενζυμικές αντιδράσεις ενεργοποίησης οδηγούν στην παραγωγή οργανομεταλλικών ενώσεων με τελικό τοξικολογικό αποτέλεσμα μεγαλύτερο αυτού των αρχικών ανόργανων ενώσεων.

Βασική οργανομεταλλική ομάδα ενώσεων που δημιουργείται με την ενζυμική δραστηριότητα είναι αυτή των μεθυλιωμένων και φαινυλικών μεταλλικών ενώσεων.

Ενζυμικές αντιδράσεις ενεργοποίησης

Η φύση χρησιμοποιεί οργανομεταλλικές ενώσεις συχνά. Όλα τα συστήματα ενζυμικών αντιδράσεων βασίζονται στο Συνένζυμο B12. Τα μέταλλα αντιδρούν είτε στον δεσμό R-C, είτε στον δεσμό R-H.^{71,72}

Περισσότερα από τα μισά υπάρχοντα ένζυμα έχουν μεταλλοϊόντα στην δομική τους σύσταση. Αυτά τα ένζυμα ονομάζονται μεταλλοένζυμα.⁷³

Πολλοί από τους μικροοργανισμούς έχουν ως κεντρικό άτομο ένα ιχνοστοιχείο, το οποίο είναι απαραίτητο για την ανάπτυξή τους.

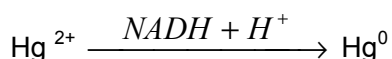
Από τα ανόργανα στοιχεία βασικά για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών ιχνοστοιχεία είναι τα μέταλλα: Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, B, Si, Se.^{74,75,76} Περίσσεια των μετάλλων αυτών στην δομή των ενζυμικών συστημάτων οδηγεί στην δημιουργία αλυσιδωτών αντιδράσεων κύρια με την δημιουργία ενεργών ριζών από τον δεσμό Co-C, με απώτερο σκοπό την απαλλαγή της πλεονάζουσας ληφθείσας συγκέντρωσης του μετάλλου, ή στον δηλητηριασμό του ενζυμικού συστήματος.⁷⁷

Αν μία πρωτεΐνη αναγνωρισθεί και συνδεθεί με το μέταλλο για την δημιουργία αντίδρασης, αυτή η αντίδραση θα γίνει καταλυτικά. Η επιτάχυνση (κατάλυση) της αντίδρασης θα πραγματοποιηθεί, ώστε να επιτευχθεί γρήγορα το τελικό αποτέλεσμα της απορρόφησης των μετάλλων στα μεταλλοένζυμα.

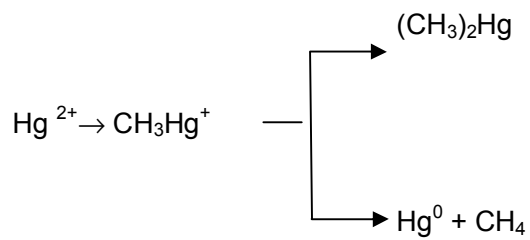
Οι ενζυμικές αντιδράσεις ενεργοποίησης θα εξετασθούν στο παράδειγμα του Υδραργύρου.

Αντίστοιχες αντιδράσεις συμβαίνουν με τα μέταλλα Ψευδάργυρος, Μόλυβδος, Κοβάλτιο, Σίδηρος, Χρώμιο κ.α

Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται με δύο τρόπους :



NADH : Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid,



Η μεθυλίωση και η διμεθυλίωση των μετάλλων γίνεται σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, ακόμα και στον άνθρωπο.

Διφαινυλικές οργανομεταλλικές ενώσεις μπορούν να παραχθούν σε ποικίλα υποστρώματα ή με την δράση ποικίλων μικροοργανισμών από φαινυλικές οργανομεταλλικές ενώσεις. Το αντίστροφο ακριβώς μπορεί να συμβεί με τη λειτουργία διαφόρων ειδών ψευδομονάδων που με την δράση τους ανάγουν το ιόν του μετάλλου σε άτομο παράγοντας ταυτόχρονα μεθάνιο ή άλλους υδρογονάνθρακες.

Η μεθυλίωση των μετάλλων οδηγεί σε αύξηση της τοξικότητάς των ειδικά στα ανώτερα είδη της τροφικής αλυσίδας.

ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα, που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0 \text{ g/cm}^3$ ⁷⁸ ή κατ' άλλους αυτά που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $6,0 \text{ g/cm}^3$ ⁷⁹, από άλλους αυτά που έχουν Ατομική Μάζα μεγαλύτερη του 20 (Ατομική Μάζα του Ασβεστίου)⁸⁰ ή από άλλους και μέταλλα που είναι ελαφρύτερα όπως το Li και Al συμπεριλαμβανομένων και των μεταλλοειδών As, Se, Sb^{81,82}.

Πολλά από τα βαρέα μέταλλα συναντώνται σε αφθονία στην λιθόσφαιρα, πολλά μάλιστα από αυτά σε υψηλές συγκεντρώσεις εκφραζόμενες σε % κατά βάρος, ενώ άλλα που είναι και τα πλέον τοξικά απαντώνται σε μικρότερες συγκεντρώσεις και χαρακτηρίζονται ως ιχνοστοιχεία.

Ως ορισμοί για τα ιχνοστοιχεία στο θαλασσινό νερό έχουν προταθεί διάφοροι με επικρατέστερους αυτόν που θεωρεί την ευρισκόμενη συγκέντρωση μικρότερη του 1 ppm ^{83, 84, 85} ως όριο για τον χαρακτηρισμό τους ή αυτόν που θεωρεί ιχνοστοιχεία αυτά των οποίων οι συγκεντρώσεις βρίσκονται στην περιοχή των $0,05\text{-}50 \text{ nM}$ ⁸⁶ στο θαλασσινό νερό. Από άλλους έχει προταθεί, χωρίς όμως να έχει γίνει ευρέως αποδεκτό, να θεωρούνται ως ιχνοστοιχεία όλα τα βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον⁸⁷.

Σε ίχνη πολλά από αυτά είναι απαραίτητα για την ζωή. Σε μεγαλύτερες ποσότητες ή όταν βρίσκονται σε σχετικά αυξημένες ποσότητες αποτελούν όχι απλά ανασταλτικούς παράγοντες της ανάπτυξης των ζώντων οργανισμών, αλλά έχουν επιβλαβείς και επικίνδυνες επιδράσεις τόσο στην χλωρίδα, όσο και στην πανίδα και τον άνθρωπο.

Θεωρούνται ως από τους πλέον επικίνδυνους παράγοντες για τον άνθρωπο, γιατί όχι μόνο δεν αποικοδομούνται, τουναντίον σχεδόν η πλειοψηφία⁸⁸ τους δρα συσσωρευτικά σε μέρη του ανθρώπινου σώματος ή των ζώντων οργανισμών και οι δράσεις τους είναι οξείες και χρόνιες.

Παράλληλα δεν εμφανίζουν ιδιότητες αποικοδόμησης με φυσικές ή μη εξαναγκασμένες χημικές διεργασίες με αποτέλεσμα τη μακροχρόνια παραμονή τους στο φυσικό περιβάλλον.

Αποτέλεσμα της μακροχρόνιας παραμονής τους στο περιβάλλον είναι η συμμετοχή τους στον κύκλο της βιολογικής τροφικής αλυσίδας⁸⁹, και τελικά η αθροιστική παρέμβασή τους στα φυσικά οικοσυστήματα.

Πολλοί θεωρούν ότι η τελική κατάληξη των βαρέων μετάλλων είναι η απόθεσή τους στο ίζημα του πυθμένα της θάλασσας.

Κάτι τέτοιο όμως αφορά μόνο σε ιδεατές συνθήκες και όχι σε δυναμικά συστήματα χαοτικών μοντέλων, όπως αυτά του θαλασσίου περιβάλλοντος στο οποίο υπεισέρχονται διάφοροι παράγοντες που ποικίλουν από θέση σε θέση, όπως η χημική σύσταση του πυθμένα, η κινητική της ιζηματογένεσης για κάθε περιοχή ξεχωριστά, η θερμική μεταβολή λόγω των καιρικών συνθηκών αλλά και των πιθανών χειραίων απορροών στον φυσικό αποδέκτη, η ύπαρξη ή μη θερμοκλινών στην υδάτινη στήλη, η χημική αντίδραση των ενώσεων ή των μεταλλοϊόντων μεταξύ τους, η ύπαρξη ή μη ικανών ως θερμοδυναμικών καταλυτών ή επιβραδυντών φορέων μεταφοράς βιολογικής ή χημικής προέλευσης. Όλοι αυτοί και πολλοί περισσότεροι, όπως η σεισμική μετακίνηση μαζών, ο στροβιλισμός ή μη των θαλάσσιων μαζών σε κατακόρυφη στήλη, η μεταφορά από και προς τις αέριες μάζες και άλλοι υποδηλώνουν ισχυρά δυναμικά μεταβαλλόμενα συστήματα στα οποία δεν είναι εύκολη η διαμόρφωση γενικής αντίληψης ιζηματοποίησης ή απόθεσης στον πυθμένα των βαρέων μετάλλων, τα οποία την ώρα της εισόδου τους στο θαλάσσιο περιβάλλον βρίσκονται σε κατά βάση ιοντική και όχι σωματιδιακή μορφή, ποτέ μόνα τους ως ρυπαντές αλλά σε συνδυασμό με πλήθος άλλων μεταλλοϊόντων ή και ενώσεων οργανικών ή ανόργανων, με παρουσία συγκεκριμένου pH, σε αντίθεση με το μεταβαλλόμενο περιβάλλον της θάλασσας.

Η οποιαδήποτε χρήση μοντέλων ιζηματοποίησης ή και επαναδιάλυσης που έχει προταθεί από πολλούς στην βιβλιογραφία, κατά την γνώμη μας δεν μπορεί παρά μόνο να αποδίδει στιγμιαία χρονικά και χωροταξικά σημεία της θαλάσσιας έκτασης και όχι συνολικά το θαλάσσιο σύστημα.

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων καθώς και οι σταθερές μορφές που αυτά εμφανίζονται στο θαλάσσιο περιβάλλον δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Metal	Area	Concentration ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Main species in seawater	
			35‰ salinity	15‰ salinity
Silver	Ag	0.0003-0.0025	AgCl	
Aluminium	Al	0.162-0.85	Al(OH) $_3$, Al $_2$ (OH) $_6$	
Antimony	Sb	0.218-0.678		
Arsenic	As	1.77-2.11	AsO $_4^{3-}$	
Barium	Ba	0.013-0.118	BaCl $_2$, BaCl $_2$, BaCl	BaCO $_3$, BaCl $_2$
		0.0002-0.033		
		0.015-0.075		
Cobalt	Co	0.0014-0.049	CoCO $_3$, Co $^{2+}$	Co $^{2+}$, CaCO $_3$
Chromium	Cr	0.067-0.234	CrO $_4^{2-}$, Na $_2$ CrO $_4$	CrO $_4^{2-}$
Copper	Cu	0.121-0.146	CuCO $_3$, Cu-sulfate	Cu-sulfate, Cu(OH) $_2$
		0.075-0.100		
Iron	Fe	0.0076-0.023	Fe(OH) $_3$, Fe(OH) $_2$	
Mercury	Hg	0.001-0.004	HgCl $_2$, HgCl $_4$	Hg-Lumic, HgCl $_2$
Manganese	Mn	0.027-0.065	Mn $^{2+}$, MnCl $^{2+}$	Mn $^{2+}$
		0.055-0.170		
Sodium	Na	0.005-0.021	NaCO $_3$, Na $^{+}$	Na $^{+}$, NaCO $_3$
		0.135-0.204		
Lead	Pb	1.131-0.018	PbCO $_3$, PbOH $^{+}$	
		3.005-0.055		
Antimony	Sb	0.039-0.141	Sb(OH) $_3$	Sb(OH) $_3$
Selenium	Se	0.044-0.173	SeO $_4^{2-}$, SeO $_3^{2-}$	
Tin	Sn	0.0003-0.00008	Sn(OH) $_4$	
Vanadium	V	0.83-1.57	HVO $_4^{3-}$, H $_2$ VO $_4^{2-}$	
Zinc	Zn	0.143-0.664	Zn $^{2+}$, ZnCl $^{+}$	Zn $^{2+}$
		0.064-0.099		
		0.056-0.225		

Πίνακας 2 Συγκεντρώσεις και μορφές εμφάνισης βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον⁹⁰

Μηχανισμός δράσης των βαρέων μετάλλων

Ο κυριότερος μηχανισμός της δράσης τους είναι η δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων⁹¹ και τον σχηματισμό χειλικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις ενεργές ομάδες των μορίων των ενζύμων, αναστέλλοντας την δράση τους⁹².

Παράλληλα μπορούν να δράσουν και ως αντιμεταβολίτες παίρνοντας την θέση των φωσφορικών και νιτρικών ιόντων. Αντιδρούν με τις μεμβράνες των κυττάρων παρεμποδίζοντας ή διακόπτοντας την αντλία Na/K⁹³.

Ως πλέον τοξική ομάδα ενώσεων των μεταλλοϊόντων θεωρούνται τα μεθυλιωμένα παράγωγα τους, που σχηματίζονται με πολύπλοκες βιοχημικές αντιδράσεις. Στις περισσότερες από αυτές παρατηρείται συμμετοχή της μεθυλοκαβολαμίνης (μεθυλιούχο παράγωγο της βιταμίνης B 12).

Σε ζώντες οργανισμούς η χορήγηση περισσότερων του ενός τοξικών ενώσεων βαρέων μετάλλων δρα συσσωρευτικά με πολλαπλάσια δράση αυτής των μεμονωμένων ενώσεων.

Σε σχηματισμούς Ni+Zn, Cu+Zn, Cu+Cd έχει παρατηρηθεί ως και πενταπλάσια δράση των μεμονωμένων ενώσεων.

Σε βιβλιογραφία έχει αναφερθεί η αποτοξικοποίηση των βαρέων μετάλλων με τρεις διαδικασίες, την πρόσδεσή τους σε μόρια που περιέχουν θειούχες ομάδες όπως η γλουταθειόνη⁹⁴ και οι μεταλλοθειονίνες⁹⁵, την απομόνωσή τους σε λυσοσώματα⁹⁶ και την συσσωμάτωσή τους σε αδιάλυτα κοκκία φωσφορικού ασβεστίου (granulates)⁹⁷, τα οποία έχουν βρεθεί σε νεφρικά κύτταρα ορισμένων ειδών μυδίων⁹⁸

Τα βαρέα μέταλλα συμμετέχουν ενεργά στην δημιουργία ριζών "ενεργού οξυγόνου" με την μερική αναγωγή του μοριακού οξυγόνου⁹⁹. Οι ρίζες αυτές έχουν χαρακτηριστεί ως ανεπιθύμητα παράγωγα του μεταβολισμού αλλά η παραγωγή τους είναι δυνατόν να αυξηθεί υπό την επίδραση μεγάλης

ποικιλίας ξενοβιοτικών ουσιών και έχουν δηλητηριώδεις επιδράσεις στους ζώντες οργανισμούς με πρόκληση οξειδώσεων πρωτεϊνών, υπεροξειδωση λιπιδίων, αλλοιώσεις του DNA και συνδέονται με καρκινογένεση και άλλες χρόνιες παθολογικές καταστάσεις¹⁰⁰.

Η κινητική της **βιοσυγκέντρωσης** των χημικών ουσιών στους οργανισμούς περιγράφεται από την εξίσωση¹⁰¹:

$$\frac{dc_A}{dt} = K_1 c_W - K_2 c_A \quad (5)$$

όπου :

$$c_{At} = \frac{K_1}{K_2} c_W \left(1 - e^{-K_2 \cdot t} \right) \quad (6)$$

$$c_{As} = \frac{K_1}{K_2} c_W = BCF \cdot c_W \quad (7)$$

c_A = Συγκέντρωση των χημικών ουσιών στον οργανισμό (σε ng/g)

c_W = Συγκέντρωση των χημικών ουσιών στο υδατικό περιβάλλον (σε ng/g)

c_{At} = Συγκέντρωση των χημικών ουσιών στον οργανισμό κατά την χρονική στιγμή t (σε ng/g)

c_{As} = Συγκέντρωση των χημικών ουσιών στον οργανισμό σε συνθήκες χημικής ισορροπίας (σε ng/g)

t = Χρόνος (σε days)

K_1 = Σταθερά ταχύτητας για την πρόσληψη των χημικών ουσιών (σε days⁻¹)

K_2 = Σταθερά ταχύτητας για την αποβολή των χημικών ουσιών (σε days⁻¹)

BCF = Συντελεστής βιοσυγκέντρωσης

Οι συντελεστές βιοσυγκέντρωσης κυμαίνονται στους οργανισμούς υδατικών περιβαλλόντων μεταξύ των 5 % έως μερικά εκατομμύρια και εξαρτώνται από τις ιδιότητες των χημικών ουσιών.

Παράλληλα με την βιοσυγκέντρωση σημαντικό ρόλο παίζει η **βιοσυσσώρευση** των χημικών ουσιών στους οργανισμούς.

Ως βιοσυσσώρευση ονομάζεται η συσσώρευση χημικών ουσιών μέσω της πρόσληψης επιβαρημένης με αυτές τις χημικές ουσίες τροφής.

Γενικός κανόνας της βιοσυσσώρευσης είναι ότι αν οι οργανισμοί που βρίσκονται στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε κάποια χημική ουσία από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις της ίδιας ουσίας που εμφανίζουν οι κατώτεροι οργανισμοί, τότε σημαίνει ότι υπάρχει για κάποιο λόγο αυξημένος συντελεστής βιοσυγκέντρωσης που προκαλείται στο υδατικό περιβάλλον.

Η βιοσυσσώρευση ειδικά των ανώτερων οργανισμών προσδιορίζεται μέσω πειραμάτων μαθηματικών μοντέλων από την συγκέντρωση της συγκεκριμένης χημικής ουσίας σε παρεχόμενη τροφή και την συγκέντρωση που εμφανίζεται στον οργανισμό ή στο λίπος του και διορθώνεται με τον συντελεστή διασποράς της ουσίας ως προς την σχέση n-Οκτανόλης/νερό. Στις εξισώσεις διόρθωσης κάθε ουσίας προς την σχέση n-Οκτανόλης/νερό εμφανίζονται σημαντικές διακυμάνσεις που οφείλονται στη μεταβολή που υφίσταται κάθε ένωση από τον συγκεκριμένο οργανισμό¹⁰².

Ακόμα και για τον ανθρώπινο οργανισμό έχει αναπτυχθεί μία τέτοια συσχέτιση των σημαντικότερων χημικών ουσιών.¹⁰³

Η σχέση αυτή βρίσκεται από προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των χημικών ουσιών στις τροφές κατά την ανάλυση ολοκληρωμένων διατροφικών συνηθειών (total diet studies) και από τις ευρισκόμενες στο ανθρώπινο λίπος συγκεντρώσεις της ουσίας.^{104,105,106}

Τα μέταλλα μπορούν να έχουν σημαντικές ανταλλαγές με το υπόστρωμα πάνω στο οποίο βρίσκονται. Αυτές οι δυνάμεις μπορεί να είναι τόσο ισχυρές που με δυσκολία να απομακρύνεται το μέταλλο από το υπόστρωμα και οφείλονται στη κίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ του μετάλλου και του υποστρώματος. Οι

διαμεταγωγές αυτές των ηλεκτρονίων έχουν τελικό αποτέλεσμα την ανάπτυξη των πρώτων ενεργών συγκρυστάλλων Με-Υπ.

Το σύστημα είναι θερμοδυναμικά μη σταθερό και με την αύξηση ή την ελάττωση της θερμοκρασίας κατευθύνεται προς τη θερμοδυναμική ισορροπία, δηλαδή επιδιώκεται η μείωση της ελεύθερης ενέργειας της διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος με αποτέλεσμα την ανάπτυξη των κρυστάλλων.¹⁰⁷

Η απομάκρυνση των ατόμων από πολύ μικρά τμήματα προϋποθέτει την μέγιστη χρησιμοποίηση της ενέργειας ενεργοποίησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις η ενέργεια αυτή φθάνει τα $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Το ποσό της ενέργειας αυτής αυξάνεται σε περιβάλλοντα με αυξημένες συγκεντρώσεις οξυγόνου. Με τον τρόπο αυτό πιστεύεται ότι ιζηματοποιούνται τα μέταλλα, όταν αυτά από ιόντα γίνουν ατομικά.

Η αύξηση των σχηματιζόμενων ιζημάτων προσδιορίζεται με την χρήση μοντέλων^{108,109,110} (Smoluchowski-Model) ή με την θεωρία του Ostwald για την ανάπτυξη των κρυστάλλων^{111,112,113} ή και πειραματικά.

Επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό

Μόλυβδος

Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή του μολύβδου ανέρχεται σε $43 \cdot 10^6$ t/y. Από αυτούς οι 25.000 t/y καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον είτε μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων, είτε με την διοχέτευση μη επεξεργασμένων αποβλήτων.^{114, 115}

Ο μόλυβδος (Pb) είναι ισχυρά τοξικό μέταλλο. Σε μεγάλες δόσεις έχει αναγνωριστεί εδώ και πολλούς αιώνες σαν ένα συσσωρευτικό μεταβολικό δηλητήριο^{116,117}.

Εισαγωγή στον οργανισμό συγκεντρώσεως μεγαλύτερης από 1 mg/ ημέρα προκαλεί μολυβδίαση που συνοδεύεται από εντερικές διαταραχές^{118, 119}.

Ο μόλυβδος προκαλεί βλάβες στα νεφρά και στον εγκέφαλο, στα παιδιά δε μπορεί να προκαλέσει διανοητική καθυστέρηση.^{120, 121} Η επίδραση είναι περισσότερο σοβαρή στον εγκέφαλο των εμβρύων, αφού συσσωρεύεται στον ιππόκαμπο που επηρεάζει την ικανότητα μάθησης του ανθρώπου¹²².

Παρεμποδίζει ακόμα τον σχηματισμό της αιμογλοβίνης και οδηγεί σε συμπτώματα αναιμίας.

Δυσμενείς είναι και οι επιδράσεις του μολύβδου στο σύστημα αναπαραγωγής. Η λειτουργία της αναπαραγωγής τόσο στους άντρες, όσο και στις γυναίκες επηρεάζεται δυσμενώς σε επίπεδα μολύβδου στο αίμα της τάξης των 25-40 μg/l.

Ο μόλυβδος επηρεάζει το κεντρικό νευρικό σύστημα και αποτελεί νευροτοξίνη που προκαλεί διάφορες κλινικές ασθένειες με πιο σημαντική την θανατηφόρα εγκεφαλοπάθεια.

Έχει αναφερθεί στην ιατρική βιβλιογραφία συσχετισμός του μολύβδου με καρδιαγγειακές παθήσεις, όπως αρτηριοσκλήρωση, έμφραξη του μυοκαρδίου και εξασθένηση της ηπατικής βιομεταφοράς.¹²³

Ο μόλυβδος ευθύνεται τέλος σε σημαντικό βαθμό σε καρκινογεννήσεις και τερατογεννήσεις¹²⁴.

Παρεμποδίζει ένζυμα-καταλύτες για την βιοσύνθεση της αμίνης.

Σε υψηλές συγκεντρώσεις επιφέρει και ανεπάρκεια οξυγονώσεως των οστών.

Νικέλιο

Το νικέλιο (Ni) είναι σχετικά μη τοξικό στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό¹²⁵, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει αναφερθεί ως καρκινογόνο^{126, 127}.

Έχει την δυνατότητα αντίδρασης με το DNA¹²⁸ και σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί μεταλλαξιογέννηση.

Έχει συσχετιστεί με νεφρικά προβλήματα και επιδράσεις όπως ίλιγγος και η δύσπνοια¹²⁹.

Σημαντικός είναι ο ρόλος του νικελίου και σε δερματίτιδες, όπως το έκζεμα των χεριών στο οποίο εμφανίζονται πιο ευαίσθητες οι γυναίκες.

Το επίπεδο του Νικελίου αυξάνει απότομα στο πλάσμα ακολουθούμενο μερικές φορές από έμφραγμα του μυοκαρδίου.

Χαλκός

Ετησίως παράγονται περίπου $7,5 \times 10^6$ τόνοι Χαλκού σε πλανητικό επίπεδο για διάφορες χρήσεις : ηλεκτρισμός, κράματα, μυκητοκτόνα, χρώματα για τις καρίνες πλοίων κλπ. Από την συνολική ετήσια παραγωγή καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον 325.000 tn/y.¹³⁰

Ο χαλκός (Cu) περιέχεται σε ένζυμα, πρωτεΐνες και όργανα του ανθρώπινου οργανισμού με αποτέλεσμα να εμφανίζονται διάφορα προβλήματα από την έλλειψή του.

Παρ' όλα αυτά και η αυξημένη συσσώρευση χαλκού στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί ασθένειες¹³¹,¹³², όπως η ασθένεια Wilson η προϊούσα ηπατοφακοειδής εκφύλιση κατά την οποία προκαλείται συσσώρευση χαλκού στο συκώτι και στον εγκέφαλο. Η ασθένεια αυτή οδηγεί σε νευρικές διαταραχές και σε παθολογικές αλλοιώσεις στο συκώτι και στον εγκέφαλο, που μπορούν να αποβούν και θανατηφόρες.

Άλλη ασθένεια που προκαλεί ο χαλκός είναι η Menkens κατά την οποία εμφανίζεται επιβράδυνση στην ομαλή ανάπτυξη με βαθμιαίες νευρολογικές διαταραχές κάποια ωχρότητα στο δέρμα καθώς και αλλαγές στο τρίχωμα. Τα συμπτώματα της ασθένειας εμφανίζονται πριν τον τρίτο μήνα και συνήθως τερματίζουν την ζωή ενός παιδιού πριν τον 5^ο ή 6^ο χρόνο. Κύρια κλινικά χαρακτηριστικά της ασθένειας αυτής είναι οι ατέλειες στο αγγειακό σύστημα και στον συνδετικό ιστό.

Άλλες ασθένειες που σχετίζονται με υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού στον ορό του αίματος των ανθρώπων είναι καρκινώματα διαφόρων τύπων, ο διαβήτης, η αναιμία, η σχιζοφρένεια και η θαλασσαιμία¹³³.

Η θανατηφόρος δόση για τον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας είναι 100 mg¹³⁴.

Η αναγνώριση του χαλκού μέσω της γεύσης γίνεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των 5.0-7.5 ppm και κατά συνέπεια ο χαλκός δεν θα πρέπει να θεωρηθεί ως τοξικό μέταλλο μέσω της τροφικής αλυσίδας.¹³⁵

Στο θαλάσσιο περιβάλλον ο χαλκός εμφανίζεται κύρια στην μορφή CuCO_3 ή στην μορφή CuOH^+ όταν η αλατότητα είναι μειωμένη.

Παράλληλα με την ένωση του με οργανικές ενώσεις εμφανίζεται δεσμευμένος σε οργανικά μόρια. Το 83 % των ιόντων του χαλκού στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι προσροφημένα σε αιωρούμενα σωματίδια και κατά συνέπεια θεωρείται ότι έχουν απομακρυνθεί από τα θαλάσσια ύδατα.¹³⁶

Τελικά μία συγκέντρωση στο θαλασσινό νερό της τάξης των 10 $\mu\text{g/l}$ θεωρείται ότι έχει σημαντικές επιπτώσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς και κατά συνέπεια για την ανθρώπινη υγεία λόγω της προσρόφησής του μέσω της τροφικής αλυσίδας.¹³⁷

Χρώμιο

Οι βλαβερές επιδράσεις του χρωμίου (Cr) στον άνθρωπο σχετίζονται με το εξασθενές χρώμιο¹³⁸.

Γενικά το χρώμιο είναι στενά συνδεδεμένο ιχνοστοιχείο με την αρτηριοσκλήρωση και τον διαβήτη¹³⁹. Η αρτηριοσκλήρωση είναι ασθένεια κατά την οποία λαμβάνει χώρα στένωση των αγγείων με αποτέλεσμα την πρόκληση εγκεφαλικών επεισοδίων.

Το χρώμιο ευθύνεται και για πλήθος καρδιολογικών παθήσεων.

Το εξασθενές χρώμιο σε μία ποσότητα 10 mg/kg βάρους σώματος προκαλεί βλάβες στο συκώτι, νεφρίτιδα ακόμη και τον θάνατο στον άνθρωπο. Μικρότερες ποσότητες προκαλούν ερεθισμούς στους γαστροεντερικούς βλεννογόνους υμένες.

Ψευδάργυρος

Γενικά ο ψευδάργυρος (Zn) δεν θεωρείται τοξικό ιχνοστοιχείο, όταν βρίσκεται σε ανόργανη ιοντική ή μοριακή μορφή¹⁴⁰.

Ωστόσο κάποια συμπτώματα που οφείλονται στην αυξημένη λήψη ψευδαργύρου από τον οργανισμό είναι οι τάσεις για εμετό, η αφυδάτωση, υπογάστριοι πόνοι, ναυτία, υπνηλία και ίλιγγοι.

Ακόμη έχει αναφερθεί οξεία νεφρική ανεπάρκεια, η οποία αποδίδεται στην παρουσία ψευδαργύρου υπό την μορφή χλωριούχου άλατος του.

Η συγκέντρωση ψευδαργύρου στο πλάσμα ή στον ορό του αίματος σχετίζεται με την έμφραξη του μυοκαρδίου καθώς και με καρδιοαγγειακές παθήσεις, όπως η αρτηριοσκλήρωση και η υπέρταση.

Υδράργυρος

Η συνολική παραγωγή υδραργύρου είναι περίπου 6.000 τόνοι ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα. Σημαντικό ποσοστό αυτής της παραγωγής έχει τελική κατάληξη τους φυσικούς αποδέκτες. Σε ετήσια βάση και σε πλανητικό επίπεδο οι εισροές στο φυσικό περιβάλλον εκτιμώνται στους 8.000 τόνους, από τους οποίους οι περίπου 3.000 τόνοι προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων.

Οι σημαντικότερες ποσότητες του μετάλλου προέρχονται από την απορροή βιομηχανικών αποβλήτων σε παράκτια, ποταμούς και επιφανειακά ύδατα.

Σε θαλάσσιο περιβάλλον συναντάται σε μορφές HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, σταθερών χειλικών ενώσεων σε διαλυμένη μορφή και στα ανώτερα στρώματα της θαλάσσιας υδάτινης στήλης, με σημαντικότερες τις ενώσεις του χλωρίου¹⁴¹.

Σε ανοξικές συνθήκες συναντάται σε μορφή Hg , HgS , HgS_2 , ο οποίος με την δράση ενζυμικών συστημάτων μετατρέπεται γρήγορα σε μεθυλιωμένο υδράργυρο, που γρήγορα αποσπάζεται από τα ιζήματα και έχει συσσωρευτικές ιδιότητες στους ζώντες οργανισμούς της θαλάσσιας πανίδας.

Ο μεθυλιωμένος υδράργυρος σε μορφή $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, CH_3Hg^+ συσσωρεύεται στο λίπος των ψαριών. Ο μηχανισμός συσώρευσής του δεν είναι τελείως γνωστός.

Οι οργανικές ενώσεις του υδραργύρου είναι περισσότερο τοξικές από τις ανόργανες.¹⁴² Πιστεύεται ότι η βιωσυσώρευσή του οφείλεται στην ιδιότητά του να διαπερνά τις βιολογικές μεμβράνες. Η τοξική του δράση οφείλεται στο γεγονός ότι αντιδρά με πολλά ένζυμα, με αποτέλεσμα την κατάλυση βασικών μεταβολικών αντιδράσεων.¹⁴³

Σημαντικές είναι οι επιπτώσεις του υδραργύρου στον άνθρωπο. Στον αιώνα μας είναι ίσως ο μόνος ρύπος που θεωρείται υπεύθυνος για ανθρώπινα θύματα μέσω του θαλασσίου περιβάλλοντος. Έγινε γνωστή η επίδρασή του από την ασθένεια του Κόλπου της Minamata το 1956, όπου αναγνωρίστηκαν περίπου 2.000 κρούσματα της νόσου.^{144,145}

Η ασθένεια προήλθε από την αυξημένη ρύπανση λόγω απορροών παρακείμενης βιομηχανίας παραγωγής βινυλοχλωριδίου και ακεταλδεύδης. Από την διερεύνηση των αιτίων βρέθηκε ότι υπεύθυνος για την μεταλλική δηλητηρίαση ήταν ο μεθυλιούχος υδράργυρος.

Ο υδράργυρος σε αυτήν την μορφή είναι πιο τοξικός από τον μεταλλικό, γιατί δεν μπορεί να αποβληθεί, βιοσυσσωρεύεται στον εγκέφαλο, στα νεφρά και στο κεντρικό νευρικό σύστημα διαπερνώντας τα αιμοφόρα αγγεία.¹⁴⁶

Η ανίχνευσή του στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται με εξέταση δείγματος ούρων και τριχών της κεφαλής, όπου εμφανίζεται και η μεγαλύτερη βιοσυσσώρευσή του.

Σίδηρος

Ο Σίδηρος γενικά δεν θεωρούνταν μέχρι πρόσφατα ως ένας σημαντικός ρύπος του θαλασσίου περιβάλλοντος.

Συνολικά ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα παράγονται $9,5 \times 10^6$ τόνοι, από τους οποίους περίπου 7×10^6 τόνοι απορρίπτονται στη θάλασσα. Στην Ευρώπη η ετήσια παραγωγή ανέρχεται σε $7,5 \times 10^6$ τόνοι, από τους οποίους $5,6 \times 10^6$ τόνοι καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον με άμεσες ή έμμεσες απορρίψεις.

Σε δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν στα Γερμανικά παράλια της Βόρειας θάλασσας βρέθηκαν πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις σιδήρου στο θαλάσσιο περιβάλλον, οι οποίες θεωρήθηκαν και ως υπαίτιες για την ανάπτυξη δερματικών καρκινωμάτων σε ψάρια.¹³⁶

Τα άλατα του σιδήρου κατά άλλους καθιζάνουν ως ένυδρα οξειδία με μορφή λεπτών σωματιδίων¹⁴⁷ και κατά άλλους μπορούν να παραμένουν σε διάλυση λόγω του ασθενούς βασικού pH του θαλασσίου περιβάλλοντος σχηματίζοντας σύμπλοκα ιόντα της μορφής $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ και της μορφής $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ ^{148,149}. Σε περίπτωση αποδοχής της πρώτης εκδοχής, της ύπαρξης των ένυδρων οξειδίων αυτά προσκολλώνται στα αβγά των ψαριών και των καμπιών και μπορούν να φράξουν ευαίσθητες δομές τροφοδοσίας.

Κάδμιο

Το Κάδμιο Cd είναι ιδιαίτερα συνυφασμένο με τον Zn. Κύριες πηγές ανθρωπογενούς προέλευσής του είναι οι μπαταρίες-συσσωρευτές, οι επιμεταλώσεις, η παραγωγική διαδικασία πλαστικών όπου χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής, η παραγωγή χρωμάτων κλπ.

Από την ετήσια παραγωγή καδμίου περίπου ένα 10% ανακυκλώνεται, ενώ το υπόλοιπο διαφεύγει στο φυσικό περιβάλλον. Πρόσφατες μελέτες καταδεικνύουν, ότι ειδικά για την χώρα μας σε περίπτωση ανακύκλωσης των διάφορων τύπων των κυκλοφορούντων μπαταριών θα ήταν δυνατή η συλλογή του 80% περίπου των συνολικά χρησιμοποιούμενου καδμίου.

Σε παγκόσμιο επίπεδο η συνολική ετήσια εισροή στο θαλάσσιο περιβάλλον εκτιμάται στους 8.000 τόνους. Εκτιμάται μάλιστα ότι επειδή το θαλάσσιο ισοζύγιο δεν εξισορροπείται, η συγκέντρωση του Cd συνεχώς αυξάνει.

Το Κάδμιο δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για οποιονδήποτε οργανισμό. Συσσωρεύεται σε μεγάλη ποικιλία θαλασσίων οργανισμών ζωικών και φυτικών. Η πρόσληψη του Cd πιστεύεται ότι γίνεται από τα βράγχια και μέσω της τροφικής αλυσίδας. Ο συντελεστής βιοσυσσώρευσής του φθάνει σε μερικά είδη τα 2.260.000. Η συσσώρευσή του γίνεται στο ήπαρ και στα νεφρά. Σημαντική βιοσυσσώρευση εμφανίζουν τα στρείδια και τα μαλάκια ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις περιβάλλοντος.

Θεωρείται νεφροτοξικό στοιχείο. Ενώνεται με τις πρωτεΐνες του πλάσματος και ο βιολογικός χρόνος ημιζωής του κυμαίνεται στα 20 χρόνια.¹⁵⁰ Τα πρώτα συμπτώματα της μόλυνσης από κάδμιο εμφανίζονται με στομαχικές διαταραχές που αφορούν κυρίως μικρές δόσεις του μετάλλου, ενώ σε μεγαλύτερες εμφανίζονται πόνοι στα κόκαλα, προκαλεί σαρκώματα και τερατώματα και μπορεί να επέλθει και ο θάνατος.

Εργαζόμενοι σε βιομηχανίες παραγωγής συσσωρευτών Cd/Ni εμφανίζουν πρωτεϊνουρία, σύμπτωμα που καταδεικνύει την μη σωστή λειτουργία του γεννητικού συστήματος.^{151,152} Τα συμπτώματα αυτά

εμφανίζονται μετά το 50ο έτος της ηλικίας. Σε πρόσφατες μελέτες το Cd θεωρείται ως μεταλλαξιογόνο του DNA και ως καρκινογόνο^{153,154,155,156}

Το Cd θεωρήθηκε υπεύθυνο για την ασθένεια Itai-Itai σε περιοχή της Ιαπωνίας κοντά στον ποταμό Jintsu. Η νόσος αυτή εμφάνισε συμπτώματα ισχυρών πόνων στα κόκαλα και στις αρθρώσεις και προκάλεσε τον θάνατο 100 ανθρώπων. Από μελέτες που έγιναν στην περιοχή αποδόθηκαν τα αίτια της ασθένειας στην ρύπανση του ρυζιού με Cd που προήλθε από παρακείμενο χυτήριο Zn.

Ο μηχανισμός της τοξικής του δράσης οφείλεται¹⁵⁷:

Αντιμεταθέτει τον Zn από περίπου 200 ένζυμα, στα οποία ο ψευδάργυρος είναι συνδεδεμένος και κατά συνέπεια αυτά δεν μπορούν πλέον να παίζουν τον ρόλο τους ως καταλύτες

Αντιδρά με τις –SH ομάδες των πρωτεϊνών και παρεμποδίζει τα ένζυμα στην καταλυτική τους αντίδραση με αυτές.

Συσχετίσεις βαρέων μετάλλων με την παραγωγική διαδικασία

Τα βαρέα μέταλλα παράγονται σε πολλές βιομηχανικές διαδικασίες. Ενώσεις βαρέων μετάλλων αποτελούν πρώτη ύλη βιομηχανικών και βιοτεχνικών παραγωγικών διαδικασιών.

Από την παραγωγική διαδικασία εξέρχονται ως απόβλητα- υγρά ή αέρια- ανάλογα με την παραγωγή.

Οι κυριότερες πηγές εκπομπής των βαρέων μετάλλων εμφανίζονται στον επόμενο πίνακα.

Ο πίνακας αυτός δεν αποτελεί βέβαια τις μοναδικές πηγές παραγωγής των ενώσεων ή των στοιχειακών εκπομπών των βαρέων μετάλλων.¹⁵⁸ Στον πίνακα έχουν εμφανισθεί οι κυριότερες πηγές εκπομπών των βαρέων μετάλλων.

<u>Μέταλλο</u>	<u>Πηγή Παραγωγής</u>	<u>Μέταλλο</u>	<u>Πηγή Παραγωγής</u>
<u>Χρώμιο</u>	Βυρσοδεψεία, Μεταλλουργία Συντηρητικά ξυλείας	<u>Μόλυβδος</u>	Παραγωγή συσσωρευτών, Χρωμάτων, Επικαλλωδιώσεων
<u>Χαλκός</u>	Παραγωγή κραμάτων, υφαλοχρωμάτων, αντισηπτικών χρωμάτων	<u>Ψευδάργυρος</u>	Παραγωγές κραμάτων- ορείχαλκου, χρωμάτων και για χρήση σε γαλβανώσεις-ναυτιλία
<u>Σίδηρος</u>	Σιδηρουργεία και Χαλυβουργεία	<u>Υδράργυρος</u>	Παραγωγή χρωμάτων, φαρμάκων και χρήση σε ηλεκτρολύσεις

Πίνακας 3: Συσχετίσεις βαρέων μετάλλων με τις πηγές παραγωγής τους

Όρια συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η ισχύουσα ελληνική και κοινοτική νομοθεσία, αλλά και ο νόμος διαχείρισης των αποβλήτων της Γερμανίας.

Στην ελληνική και κοινοτική νομοθεσία δεν έχουν θεσμοθετηθεί τα όρια για τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε θαλάσσια δείγματα. Ο λόγος αυτός μας οδήγησε να αξιολογήσουμε τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τον νόμο διαχείρισης των αποβλήτων που ισχύει στην Γερμανία¹⁵⁹, καθώς και με τις διανομαρχιακές αποφάσεις για την διάθεση των αποβλήτων στην περιοχή της Αθήνας, το Σαρωνικό και Ευβοϊκό κόλπο (1979), με προβλεπόμενη κατά περίπτωση χρήση των θαλάσσιων περιοχών για κολύμβηση και αλιεία (ΦΕΚ/Β'582/2.7.79, 1132/21.12.79 και 1136/27.12.79) από τις οποίες προκύπτουν τα επιτρεπτά όρια διαθέσεως ρύπων με υγρά απόβλητα, σε υπονόμους, ρέματα και θάλασσα.

Θεωρήσαμε για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων, ότι όλα τα αναγραφόμενα όρια αποτελούν όρια στα σημεία εκβολής των αποβλήτων και οι συγκεντρώσεις των ρυπαντών τόσο στη θαλάσσια περιοχή, όσο και στον Κηφισό θα έπρεπε να ήταν κατά πολύ μικρότερες λόγω της υφιστάμενης αραιώσης των αποβλήτων, μετά από την διοχέτευσή τους στους φυσικούς αποδέκτες.

Η επιλογή των νόμων της Γερμανίας έγινε με το σκεπτικό ότι η χώρα αυτή αποτελεί μία εκ των πρωτοπόρων σε περιβαλλοντικά θέματα και κατά συνέπεια η νομοθεσία της σε αντίστοιχα θέματα, όσο μας είναι δυνατόν να γνωρίζουμε, είναι και η αυστηρότερη σε Ευρωπαϊκό Επίπεδο τουλάχιστον.

Ο αναφερόμενος νόμος εκτιμήθηκε με το σκεπτικό, ότι αφορά στην άμεση ή έμμεση διάθεση των αποβλήτων σε Κέντρα Επεξεργασία Λυμάτων, στα οποία επιτυγχάνεται μέσω της επεξεργασίας μείωση των συγκεντρώσεων.

Όρια που προκύπτουν από τις διανομαρχιακές αποφάσεις για την διάθεση των αποβλήτων στην περιοχή της Αθήνας, το Σαρωνικό και Ευβοϊκό κόλπο (1979), με προβλεπόμενη κατά περίπτωση χρήση των θαλάσσιων περιοχών για κολύμβηση και αλιεία (ΦΕΚ/Β'582/2.7.79, 1132/21.12.79 και 1136/27.12.79)

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα ισχύοντα για τις εκβολές αποβλήτων όρια των διανομαρχιακών αποφάσεων σε Υπνόμους, Ρέματα και στη Θάλασσα για κάθε μία από τις ενδιαφέρουσες παραμέτρους.

Οι διανομαρχιακές αποφάσεις έχουν δημοσιευθεί το 1979 και παραμένουν από τότε μέχρι και σήμερα σε ισχύ.

<u>Παράμετρος</u>	<u>Μονάδα</u>	<u>Υπόνομοι</u>	<u>Ρέμα</u>	<u>Θάλασσα</u>
BOD	mg/l	500	40	40
COD	mg/l	1000	120	150
Μόλυβδος	μg/l	5.000	500	100
Νικέλιο	μg/l	10.000	500	2.000
Σίδηρος	μg/l	15.000	2.000	2.000
Φαινόλες	μg/l	5.000	500	500
Χαλκός	μg/l	1.000	200	1.500
Χρώμιο III	μg/l	2.000	1.000	2.000
Χρώμιο VI	μg/l	500	200	200
Ψευδάργυρος	μg/l	20.000	500	1.000

Πίνακας 4: Όρια διανομαρχιακών αποφάσεων παραμέτρων εκβολής αποβλήτων

Όρια του νόμου διαχείρισης Αποβλήτων-Γερμανία

Οδηγία εμμέσου διάθεσης αποβλήτων σε Κέντρα Επεξεργασίας(VGS-HE,SH,SA,BW,RP,NS) (Verordnung fuer das Einleiten von Abwasser in oeffentlichen Abwasseranlagen-Indirekteinleitenverordnung) 1986-1987

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αντίστοιχα όρια εκβολής των βιομηχανικών αποβλήτων στη Γερμανία, όταν αυτά τα απόβλητα διοχετεύονται έμμεσα σε περαιτέρω επεξεργασία από Κέντρα Επεξεργασίας αποβλήτων ή λυμάτων.

Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο, ότι η Γερμανία με τον Νόμο αυτόν κατόρθωσε να επαναφέρει τον ποταμό Ρήνο σε μία οικολογική ισορροπία μετά από τη μόνιμη καταστροφή που γίνονταν σε αυτόν από τις συνεχείς απευθείας απορρίψεις των παραποτάμιων εγκατεστημένων μεγάλων βιομηχανικών μονάδων της λεγόμενης βαριάς βιομηχανίας.

<u>Μέταλλο</u>	<u>μg/l</u>	<u>Μέταλλο</u>	<u>μg/l</u>
Μόλυβδος- Ενώσεις μολύβδου	200	Χαλκός-Ενώσεις χαλκού	300
Χρώμιο-Ενώσεις χρωμίου	20	Νικέλιο-Ενώσεις νικελίου	200
Σίδηρος-Ενώσεις σιδήρου	—	Ψευδάργυρος- Ενώσεις ψευδαργύρου	500

Πίνακας 5 Όρια εκβολής βιομηχανικών αποβλήτων για την έμμεση διοχέτευσή τους σε ΚΕΛ

Όρια της Οδηγίας 76/160/ΕΟΚ

Η οδηγία της Ε.Ε. που αφορά στην ποιότητα των υδάτων για κολύμβηση είναι σε ισχύ σήμερα προβλέπει όρια για όλες τις παραμέτρους ποιότητας των νερών κολύμβησης πλην των βαρέων μετάλλων, για τα οποία η περιεκτικότητα πρέπει να εξακριβωθεί από τις αρμόδιες αρχές

<u>Παράμετρος Ρύπανσης</u>	<u>Κατευθυντήρια τιμή</u>	<u>Υποχρεωτική Τιμή</u>
<i>pH</i>	—	6-9
Φαινόλες (δείκτης φαινολών)	≤ 5 µg/l	≤ 50 µg/l
Διαλυμένο Οξυγόνο % κορεσμός	80-120	—
Βαρέα μέταλλα όπως <i>Αρσενικό, Κάδμιο, Μόλυβδος, Υδράργυρος Χρώμιο VI</i>	—	Περιεκτικότητα που πρέπει να εξακριβωθεί από τις αρμόδιες αρχές όταν η έρευνα που πραγματοποιείται στην περιοχή κολύμβησης αποδεικνύει πιθανή παρουσία της ουσίας ή χειροτέρευση της ποιότητας των υδάτων

Πίνακας 6 Όρια ποιότητας νερών κολύμβησης βάσει της οδηγίας 76/160/ΕΟΚ

ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΕΙΣΠΝΕΥΣΙΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Τα PM 10 και τα PM 2,5 θεωρούνται σήμερα από τους βασικότερους ατμοσφαιρικούς ρύπους^{160,161,162}, λόγω της άμεσης^{163,164,165,166,167} συσχέτισής τους με την ανθρώπινη υγεία^{168,169,170}.

Ως όριο από την EPA¹⁷¹ έχουν τεθεί τα 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα ολικά PM 10, ενώ για τα PM 2,5 τα 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε ημερήσια βάση αντίστοιχα, ενώ ο ετήσιος μέσος για τα PM 10 στην Αμερική είναι τα 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και για τα PM 2,5 τα 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Το όριο στην Ευρωπαϊκή Ένωση για τα PM10 έχει θεσπισθεί στα 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και για τα PM2,5 στα 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Επιδημιολογικές μελέτες που έχουν γίνει τόσο στην Αμερική όσο και στην Αγγλία¹⁷² καταδεικνύουν την σημαντική επιβάρυνση της δημόσιας υγείας από την ύπαρξη ακόμα και σχετικά μικρών αλλά μονίμων συγκεντρώσεων των PM 10 στην ατμόσφαιρα.

Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην Αγγλία αναφέρεται η συσχέτιση 10.000 ετήσιων θανάτων του πληθυσμού με την ύπαρξη αυξημένων συγκεντρώσεων PM10¹⁷³.

Αμερικανοί επιστήμονες συσχετίζουν άμεσα τα PM10 με θανάτους από αναπνευστικά^{174, 175} και καρδιακά προβλήματα^{176,177}.

Επιδημιολογική μελέτη του Βρετανικού Υπουργείου Περιβάλλοντος¹⁷⁸ αναφέρει ότι για κάθε 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ εμφανίζεται αύξηση των εισαγωγών στα νοσοκομεία κατά 0,8 %, υπάρχει αύξηση κατά 1 % των επισκέψεων στα εξωτερικά ιατρεία, αυξάνεται κατά 9,5% το ποσοστό των ανθρώπων που δεν αποδίδουν στις καθημερινές τους εργασίες, εμφανίζεται αύξηση 4,1% των μαθητών που απουσιάζουν δικαιολογημένα από το σχολείο. Ως όριο για την εμφάνιση των πρώτων συμπτωμάτων, τα οποία οδηγούν τους ασθενείς στα νοσοκομεία και στα ιατρεία θεωρεί το Υπουργείο Περιβάλλοντος της Αγγλίας τα 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην Αμερική θεωρείται ότι 5,5 εκατομμύρια άνθρωποι έχουν ήδη εμφανίσει συμπτώματα υγείας που σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια¹⁷⁹.

Η EPA¹⁸⁰ πιστεύει ότι υπάρχει συσχέτιση των αιωρούμενων σωματιδίων με 15.000 θανάτους τον χρόνο, με 250.000 περιπτώσεις συμπτωμάτων υγείας που εμφανίζονται στα παιδιά, με 1.000.000 αναπνευστικών προβλημάτων και με 350.000 δυναμικών ασθμάτων σε ετήσια βάση.

Ο D. Dockery παρουσιάζει την πρώτη σχέση μεταξύ των PM10 και των θανάτων σε επιδημιολογική μελέτη που εκπόνησε σε δείγμα 8.000 ενηλίκων σε 6 Πολιτείες της ΗΠΑ για το διάστημα 1970-1989. Ήδη έχουν εκπονηθεί με την υποστήριξη του EPA πάνω από 27 επιδημιολογικές μελέτες στην Αμερική.

Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας θεωρεί ότι η επιβάρυνση της ανθρώπινης υγείας ξεκινά από ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις των PM 2,5 της τάξης των 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Η συσχέτιση των αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων με την θαλάσσια επιβάρυνση δεν έχει μελετηθεί επαρκώς.

Ειδικά στην χώρα μας τα επίπεδα των εισπνεύσιμων σωματιδίων προσδιορίζονται εδώ και περίπου μία τριετία χωρίς όμως να έχουν προσδιορισθεί οι επιδράσεις τους στον φυσικό αποδέκτη θάλασσα.

Ο προσδιορισμός των σωματιδίων αυτών ειδικά από εγκαταστάσεις ναυπηγοεπισκευής αποτελεί αντικείμενο μελέτης με προσδιορισμό των θέσεων δειγματοληψίας τους στο εγγύτερο περιβάλλον της ναυπηγοεπισκευής λαμβάνοντας υπόψη και τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή μελέτης.

Η περιοχή του Περάματος- περιοχή που εντάσσεται στην παρούσα διατριβή ως περιοχή με 2 θέσεις δειγματοληψίας για ατμοσφαιρικούς ρύπου- είναι μία περιοχή με έντονη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα, η οποία πραγματοποιείται είτε στην ακτογραμμή του Δήμου Περάματος, είτε στο δίαυλο Σαλαμίνας-Περάματος στον οποίον η μέγιστη απόσταση δεν υπερβαίνει το 1 ναυτικό μίλι, είτε

στην περιοχή της Κυνόσουρας Σαλαμίνας, της οποίας η απόσταση από την στεριά εντάσσεται μέσα στα πλαίσια μικρών σχετικά αποστάσεων.

Παράλληλα η μορφολογία της περιοχής σε συνδυασμό με τα μετεωρολογικά δεδομένα της έχουν ως πιθανά αναμενόμενο αποτέλεσμα την συσσώρευση των ρυπαντών, οι οποίοι λόγω του βάρους τους κατακρημνίζονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, συνεισφέροντας θετικά στην ρύπανση της θαλάσσιας περιοχής.

Το στενό Σαλαμίνας-Περάματος δημιουργεί λόγω της ύπαρξης σημαντικών ορεινών όγκων σε εγγύτητα με τις διαδικασίες παραγωγής των ρύπων φράγμα διασποράς τους σε μεγαλύτερη κλίμακα με συνέπεια την ανάπτυξη συνθηκών συσσώρευσης των ρυπαντών στην περιοχή.

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να δώσει σημαντικά στοιχεία για την επιβάρυνση της θαλάσσιας περιοχής.

Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΩΝ

Η κατάσταση των θαλασσών έχει εξετασθεί σε πολλές συνεδριάσεις της GESAMP (Κοινή Ομάδα Ειδικών πάνω στις Επιστημονικές Απόψεις της Θαλάσσιας Ρύπανσης), αλλά και σε συνεδριάσεις του ECEPA (Ευρωπαϊκός Σύνδεσμος Υπηρεσιών περιβάλλοντος των Οργανισμών των Λιμανιών).

Από τις μέχρι σήμερα μελέτες της UNEP προκύπτει ότι ο ανοικτός ωκεανός πρέπει να θεωρηθεί καθαρός από κάθε μορφής ρύπανση^{181,182}.

Σε αντίθεση με αυτή την διαπίστωση που αφορά στους ωκεανούς το παράκτιο περιβάλλον έχει επηρεασθεί σημαντικά και μάλιστα σε τέτοιο σημείο που πλέον θεωρείται ότι η καταστροφή που έχει επέλθει είναι ανεπανόρθωτη¹⁸³.

Η εστίαση της καταστροφής του παράκτιου περιβάλλοντος σε χερσαία αίτια βασίσθηκε στην κοινή αντίληψη της ρύπανσης και όχι τόσο σε επιστημονικά τεκμηριωμένες προτάσεις.

Μία πρώτη επιστημονική προσέγγιση για όλες τις μορφές ρύπανσης του θαλασσίου περιβάλλοντος έγινε μέσω των ομάδων εργασίας του ECEPA¹⁸⁴. Στις εργασίες των ομάδων αναπτύχθηκαν θεματολογίες όλων των μορφών της ρύπανσης από χερσαίες πηγές, από τη ναυσιπλοΐα και από ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις.

Οι ομάδες εργασίας κατέληξαν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η πλειοψηφία των ρύπων που προέρχονται από χερσαίες πηγές κατανέμονται στο παράκτιο περιβάλλον, προσροφούνται ή μεταβάλλονται χημικά και τελικά ανακυκλώνονται.
- Πρέπει να αναληφθούν πρωτοβουλίες, ώστε οι παραγόμενοι ρύποι να περιορισθούν στην πηγή παραγωγής τους. Αυτές οι πρωτοβουλίες αφορούν τόσο τους υγρούς, αλλά και τους αέριους και στερεούς ρύπους.
- Οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις επιβαρύνουν το πρόβλημα ειδικά σε περιοχές που γειτνιάζουν με τόπους αυξημένης βιομηχανικής δραστηριότητας.

- Υπάρχει σημαντική επιβάρυνση του παράκτιου περιβάλλοντος από τις απορροές ανεπεξεργαστων αστικών λυμάτων ειδικά σε περιοχές της Λατινικής Αμερικής, της Αφρικής και της Μεσογείου.
- Σε περιοχές της βορείου θάλασσας υπάρχει σημαντικό πρόβλημα με τη μη χωριστή επεξεργασία των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και κατά συνέπεια η θαλάσσια αυτή περιοχή επιβαρύνεται συνεχώς από αντίστοιχες απορροές αυξημένων συγκεντρώσεων χημικών ενώσεων. Το πρόβλημα στην ευρύτερη αυτή περιοχή θεωρείται οξύ λόγω της αυξημένης βιομηχανικής δραστηριότητας της περιοχής.
- Υπάρχει σημαντική επιβάρυνση του θαλάσσιου παράκτιου και λιμένιου βυθού από τη ρύπανση παλαιότερων χρόνων. Αυτό το πρόβλημα εντοπίζεται ειδικά στην Ευρώπη στα λιμάνια του Ρότερνταμ, του Μάντσεστερ και του Πειραιά.
- Η προϋπάρχουσα ρύπανση ανακυκλώνεται συνεχώς και καταδεικνύει την ανάγκη επανεξέτασης της θαλάσσιας συμπεριφοράς των χημικών ενώσεων.
- Οι ρύποι που φθάνουν στην ανοιχτή θάλασσα είτε παράγονται εκεί ως αποτέλεσμα των θαλασσιών δραστηριοτήτων, είτε μεταφέρονται από τον άνθρωπο μέσω απελευθερώσεων, είτε προέρχονται από ατυχήματα, είτε μεταφέρονται από την ατμόσφαιρα.^{185,186}
- Βασική ρύπανση των ανοιχτών θαλασσών αποτελεί η παλαιότερη εναπόθεση πυρηνικών αποβλήτων και εν γένει ραδιονουκλεοδίων. Από τον εγκλωβισμό των αποβλήτων αυτών σε μολύβδινες κατασκευές και την βύθισή τους σε μεγάλα βάθη έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις μολύβδου και ραδιενέργειας κοντά στα όρια ανίχνευσης των μηχανημάτων στους ωκεανούς.^{187,188}

Η κατάσταση της Βόρειας Θάλασσας

Η Βόρεια Θάλασσα έχει συνολική έκταση 575.000 km². Το βαθύτερο τμήμα της κυμαίνεται στα 120-145 m και βρίσκεται στην βόρεια πλευρά της. Το νότιο τμήμα είναι ρηχότερο με μέσο βάθος περίπου 50 m.

Στην ευρύτερη περιοχή έχει αναπτυχθεί αυξημένη βιομηχανική, εμπορική και αλιευτική δραστηριότητα.

Η θάλασσα δέχεται τα βιομηχανικά απόβλητα όλης της περιοχής¹⁸⁹ καθώς και τα αστικά λύματα των πόλεων και των τουριστικών μονάδων που είναι εγκατεστημένα τόσο κοντά στην παράκτια ζώνη, όσο και στην ενδοχώρα. Η μεταφορά αυτών των λυμάτων γίνεται μέσω των ποταμών που εκβάλλονται σε αυτήν.

Το σημαντικότερο πρόβλημα εντοπίζεται σε νότιες περιοχές, λόγω της μικρής σχετικά διασποράς που υφίστανται οι ρύποι που μεταφέρονται στο τμήμα αυτό αλλά και λόγω της επιφόρτισης της νότιας παράκτιας ζώνης από τις απορροές του βορείου τμήματος και λόγω της μεταφοράς τους από τις περιοχές παραγωγής στο νότιο τμήμα μέσω των επικρατούντων θαλασσίων ρευμάτων. Έτσι το σημαντικότερο πρόβλημα εντοπίζεται στα Γερμανικά, Ολλανδικά, Δανέζικα και Γαλλικά παράκτια παρά στα Βρετανικά¹⁹⁰ ή τα Σουηδικά¹⁹¹.

Στις περισσότερες περιοχές οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου σε μπακαλιάρο και το ψάρι γλώσσα είναι της τάξης του 0,1 ppm, του ψευδαργύρου 5,2 ppm, του χαλκού 0,15 ppm και του καδμίου 0,7 ppm. Υψηλότερες τιμές παρατηρούνται σε αλιεύματα της βόρειας Γαλλίας, του Βελγίου, της Ολλανδίας και σε αυτά που βρίσκονται κοντά στις εκβολές του ποταμού Τάμεση, ένδειξη για την ύπαρξη βιομηχανικών αποβλήτων.^{192,193,194}

Η κατάσταση της Μεσογείου

Η Μεσόγειος Θάλασσα είναι μία ημίκλειστη θάλασσα, με μέγιστο βάθος 5120 m, μέσο βάθος 1538 m και συνολικό όγκο υδάτων $3,75 \times 10^6 \text{ km}^3$. Επικοινωνεί με τον Ατλαντικό Ωκεανό μέσω των στενών του Γιβραλτάρ, από τα οποία γίνεται και η ανανέωση των υδάτων της.

Ο μέσος χρόνος ανανέωσης των υδάτων της Μεσογείου κυμαίνεται στα 80-90 χρόνια.¹⁹⁵

Η ποιότητα των υδάτων της επηρεάζεται σοβαρά από τους πνέοντες ανέμους, τα ποτάμια ύδατα και την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Όλα αυτά σε συνδυασμό με τον μεγάλο χρόνο ανανέωσης των υδάτων σε βάθος 150 m, τη μη παρουσία θερμοκλινών καθέτων ρευμάτων, ικανών να μεταβάλλουν την οξυγόνωση των υδάτων και τη μόνιμη απορροή βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων, συντελούν στην διατήρηση και συσσώρευση της ρύπανσης για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η κάθετη ανάμειξη των υδάτων της Μεσογείου τους περισσότερους μήνες του χρόνου είναι περίπου 200 m, με μέγιστο την ανάμειξη των 600 m που έχει παρατηρηθεί για ορισμένους μήνες και σε ορισμένες περιοχές.¹⁹⁶

Η περιβαλλοντική ισορροπία της Μεσογείου για όλους αυτούς τους λόγους χαρακτηρίστηκε από την Σύμβαση της Βαρκελώνης ιδιαίτερα ευάλωτη.

Το θαλάσσιο περιβάλλον της Μεσογείου βρίσκεται συνεχώς απειλούμενο από την καταχρηστική ερμηνεία των ανθρωπίνων αναγκών, που αναδεικνύονται σε επίκεντρο των τεχνολογικών εξελίξεων, ιδιαίτερα μετά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο, με την βιομηχανική ανάπτυξη και την αστυφιλία, την αναπτυσσόμενη μόνο κάτω από το πρίσμα του γρήγορου και εύκολου κέρδους τουριστικής βιομηχανίας, την αλόγιστη χρήση φυτοφαρμάκων, την χωρίς για αρκετά χρόνια κανονιστικές διατάξεις

ναυτιλιακή κυκλοφορία, την έλλειψη περιβαλλοντικής πολιτικής στις χερσαίες πηγές ρύπανσης και την αδιαφορία ανάδειξης περιβαλλοντικής συνείδησης στον απλό πολίτη.

Σήμερα από διεθνείς μελέτες προκύπτει:

Το 85 % των αστικών λυμάτων αποχύνονται στη Μεσόγειο χωρίς προηγούμενο καθαρισμό, με αποτέλεσμα στο 25 % των ακτών της να μην επιτρέπεται η κολύμβηση.

Αποχύνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον της Μεσογείου επικίνδυνες και τοξικές ενώσεις, όπως βαρέα μέταλλα, οργανοχλωριωμένες ενώσεις κ.α.

Από ανθρωπογενείς πηγές αποχύνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον σε ετήσια βάση στην περιοχή της Μεσογείου 120.000 τόνοι ορυκτελαίων, 12.000 τόνοι φαινολών, 60.000 τόνοι απορρυπαντικών, 100 τόνοι υδραργύρου, 3.800 τόνοι μολύβδου, 2.400 τόνοι χρωμίου, 21.000 τόνοι ψευδαργύρου, 320.000 τόνοι φωσφόρου και 800.000 τόνοι αζώτου.

Στον Σαρωνικό ειδικότερα σε ετήσια βάση χύνονται: 20.000 tn αιωρούμενα στερεά, 10.000 tn Zn, 8.500 tn Fe, 1.300 tn Cr από τους οποίους οι 44 tn προέρχονται από τα βυρσοδεψεία, 875 tn λάσπης που προέρχονται από απόβλητα βυρσοδεψείων, 760 tn λάσπης από απόβλητα 76 επιμεταλλωτηρίων, 600 tn Cu, 30 tn Ni, 210 tn Φωσφορικά άλατα από απορρυπαντικά. Σε καθημερινή βάση χύνονται 150.000 m³ βιομηχανικά απόβλητα.

Υπολογίζεται σύμφωνα με μελέτες της IMO, ότι από πλοία διαπλέοντα την Μεσόγειο αποβάλλονται ετησίως 300.000 tn πετρελαιοειδή.

Ασθενή παράκτια ρεύματα σε συνδυασμό με γενική έλλειψη παλιρροιών, περιορίζουν την διασπορά των ρύπων που εισέρχονται στα παράκτια νερά.

Έτσι εμφανίζονται φαινόμενα συσσώρευσης των ρυπαντών, με αποτέλεσμα την χειροτέρευση της ποιότητας των υδάτων, ιδίως των παρακτίων περιοχών και μάλιστα εκείνων που προορίζονται ως χώροι αναψυχής.

Αποτελέσματα από διεθνείς έρευνες που έγιναν στην ανοιχτή θάλασσα της Μεσογείου έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων βρίσκονται σε υψηλότερα σχετικά επίπεδα από αυτά του Ατλαντικού ωκεανού¹⁹⁷.

Όσον αφορά στις παράκτιες περιοχές η ρύπανση από βαρέα μέταλλα έχει φθάσει σε κρίσιμα επίπεδα σε ορισμένες περιοχές της Μεσογείου. Τα ιζήματα παρουσιάζουν αντίστοιχα αυξημένες συγκεντρώσεις ειδικά αυτά που βρίσκονται στα παράκτια της Μεσογείου.^{198, 199}

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο νερό για την ανοιχτή θάλασσα της Μεσογείου κυμαίνονται για τον Cu 0,04 – 5,8 µg/l, τον Zn 0,02 – 10 µg/l, το Cd 0,02 - 0,7 µg/l, τον Hg 5 - 80 µg/l.

Η ετήσια επιβάρυνση της Μεσογείου από βαρέα μέταλλα δίνεται στον επόμενο πίνακα.

Μέταλλο	Επιβάρυνση από παράκτιες περιοχές		Επιβάρυνση από ποταμούς που εκβάλλουν στη Μεσόγειο	
	Αστικά λύματα	Βιομηχανικά απόβλητα	Ρυπασμένων περιοχών	Φυσικές Συγκεντρώσεις
Υδράργυρος	0,8	7	90	30
Μόλυβδος	200	1.400	2.200	1.000
Χρώμιο	250	950	1.200	400
Ψευδάργυρος	1.900	5.000	14.000	4.000

Πίνακας 7 Ετήσια επιβάρυνση της Μεσογείου από βαρέα μέταλλα (tn/year) από χερσαίες πηγές (Πηγή Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος²⁰⁰)

Η επικρατούσα εκτίμηση είναι ότι^{201, 202} :

- Οι συγκεντρώσεις του Ψευδαργύρου βρίσκονται στην Μεσόγειο στα ίδια επίπεδα με αυτά άλλων θαλασσών. Ο ψευδάργυρος δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή των συγκεντρώσεων του μεταξύ παράκτιων περιοχών και ανοικτών θαλασσών, εκτός από τις περιπτώσεις εκείνες που λόγω ανθρωπογενών αιτιών εμφανίζονται μεγάλες συγκεντρώσεις σε παράκτια δείγματα.
- Ο μόλυβδος παρουσιάζει διακύμανση στις συγκεντρώσεις μεταξύ παράκτιων περιοχών και ανοικτής θάλασσας ιδιαίτερα εκεί όπου εκβάλλουν ποταμοί ή γίνεται απορροή βιομηχανικών αποβλήτων.
- Το χρώμιο εμφανίζει σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ παράκτιας ζώνης και ανοικτής θάλασσας. Οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του είναι μεγαλύτερες ιδιαίτερα σε εκβολές ποταμών και στις εκβολές βιομηχανικών αποβλήτων.
- Ιδιαίτερη ρύπανση παρουσιάζει η Μεσόγειος στον υδράργυρο, οι συγκεντρώσεις του οποίου βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα έναντι του ανοικτού ωκεανού και οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα.
- Δεν είναι εφικτή η εκτίμηση των συνεπειών της ρύπανσης της Μεσογείου στην ανθρώπινη υγεία και μάλιστα εκείνων των χαρακτηριστικών που μπορεί να προέλθουν από την κατανάλωση τροφής μέσω της τροφικής αλυσίδας.
- Το βορειοδυτικό τμήμα της Μεσογείου (μεταξύ Ισπανίας και Ιταλίας) εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές σε BOD, λόγω της απόρριψης ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων κύρια από τουριστικές μονάδες και από την αστική ανάπτυξη των περιοχών.

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΠΟΛΗΣ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΣΑΡΩΝΙΚΟΥ ΚΟΛΠΟΥ

Στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά λειτουργούν συνολικά από στοιχεία της Διεύθυνσης Βιομηχανίας της Νομαρχίας Πειραιά²⁰³ περίπου 2.500 μικρές ή μεσαίες βιοτεχνικές και βιομηχανικές μονάδες που εν δυνάμει είναι ρυπογόνες για το θαλάσσιο περιβάλλον, λόγω της έλλειψης στις περισσότερες από αυτές μονάδων επεξεργασίας των αποβλήτων ή της ελλιπούς λειτουργίας υπάρχουσών μονάδων σε άλλες.

Στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής σύμφωνα με μελέτες που έχουν εκπονηθεί^{204,205,206,207} λειτουργούν ως σημαντικοί ρυπαντές του θαλάσσιου και εν γένει του υγρού περιβάλλοντος

- 132 Βαφεία – φινιριστήρια
- 122 Βυρσοδεψεία
- 150 Επιμεταλλωτήρια
- 140 Μονάδες παραγωγής χρωμάτων
- 1 μονάδα Τεχνητής μετάξης
- 31 μονάδες παραγωγής συσσωρευτών – πλην εκείνων που έχουν άδεια λειτουργίας ως μεταπράτες

Από την λειτουργία αυτών των μονάδων παράγονται σε ετήσια βάση περίπου 20×10^6 tn υγρών αποβλήτων.

Πιο συγκεκριμένα :

1. Τα Βαφεία-Φινιριστήρια διαθέτουν σε ποσοστό 25 % βιολογικό καθαρισμό και διαθέτουν υδραυλικό φορτίο $14-17 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$.

2. Τα βυρσοδεψεία παράγουν συνολικά απόβλητα $0,75-1,2 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$ με δύο μόνο μεγάλες επιχειρήσεις να διαθέτουν επεξεργασία αποβλήτων και από τις μικρές που κατά βάση αποτελούν οικογενειακές επιχειρήσεις και βρίσκονται στην περιοχή των Δήμων Αγ.Ι.Ρέντη και Πειραιά καμία επιχείρηση δεν διαθέτει σύστημα συλλογής και επεξεργασίας των αποβλήτων της.
3. Τα Επιμεταλλωτήρια παράγουν συνολικά απόβλητα $0,75-0,9 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$, ενώ καμία από τις επιχειρήσεις δεν διαθέτει επεξεργασία αποβλήτων

Στις μονάδες αυτές θα πρέπει να προστεθεί και η δραστηριότητα της Ναυπηγοεπισκευαστικής Ζώνης του Περάματος, η λειτουργία του εργοστασίου ΑΗΣ Αγ.Γεωργίου της ΔΕΗ, η λειτουργία των δεξαμενών πετρελαιοειδών στο Πέραμα, η λειτουργία του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια και η λειτουργία του Ναυστάθμου Σαλαμίνας.

Πολλές από τις μονάδες αυτές δεν έχουν υποβάλει Μελέτη Περιβαλλοντολογικών Επιπτώσεων, ή η αντίστοιχη μελέτη δεν είναι εφικτό να επανεξετασθεί με τα σημερινά δεδομένα λόγω της δυσκολίας εντοπισμού πιθανών νέων διεργασιών σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις.

Στις πιθανές μεταβολές που έχουν προκληθεί στο θαλάσσιο περιβάλλον θα πρέπει να προστεθεί και η επί χρόνια λειτουργία του εργοστασίου των λιπασμάτων στην περιοχή της Δραπετσώνας, η οποία πέραν των απορρίψεων σε μέταλλα (κύρια ασβέστιο και μόλυβδο) έχει επιβαρύνει τοπικά την περιοχή με θρεπτικά άλατα και με μεταβολή του pH καθώς και με αύξηση της φυσικής ραδιενέργειας λόγω της χρήσης πρώτων υλών από περιοχές με αυξημένη συγκέντρωση σε ραδιενεργά στοιχεία.

Σημαντικό μέρος στην επιβάρυνση του θαλάσσιου περιβάλλοντος παίζει και η ύπαρξη της ναυπηγοεπισκευαστικής περιοχής του Περάματος, η οποία με την παραγωγή ρύπων συμβάλλει στην επιβάρυνση τόσο του ατμοσφαιρικού, όσο και του θαλασσιού περιβάλλοντος. Οι μονάδες που είναι εγκατεστημένες στην περιοχή του Περάματος και ασχολούνται με τη ναυπηγοεπισκευή δεν είναι καταγεγραμμένες συγκεντρωτικά σε κάποια υπηρεσία και δεν υπάρχει αντίστοιχο μητρώο. Πολλές από αυτές νοικιάζουν χώρους μέσα στη ναυπηγοεπισκευή ανάλογα με τις απαιτήσεις εκτέλεσης εργασιών,

περιοδικά και όχι μόνιμα. Άλλες δρουν ως υπερεργολάβοι με ανάθεση εργασιών σε μικρότερες επιχειρήσεις, οι οποίες μπορεί όλη την υπόλοιπη διάρκεια να ασχολούνται με άλλο αντικείμενο.

Έτσι υπάρχει εν γένει μία σημαντική δυσκολία για την εκ των προτέρων γνώση όλων αυτών των μονάδων, ώστε να εκτιμηθεί αρχικά η κατάσταση της περιοχής. Απαιτείται η διενέργεια της καταγραφής των πιθανών πηγών στην βιομηχανική-βιοτεχνική ζώνη Περάματος.

Η καταγραφή των πηγών στην βιομηχανική-βιοτεχνική ζώνη του Περάματος έγινε με την μέθοδο της επιτόπιας επίσκεψης και συμπλήρωσης αντίστοιχου ερωτηματολογίου.

Το ερωτηματολόγιο αφορούσε στην συλλογή πληροφοριών σχετικά με:

- το είδος των εκτελούμενων εργασιών από τις μονάδες της ζώνης.
- το είδος των χρησιμοποιούμενων χρωμάτων.
- το πλήθος των εργαζομένων που απασχολείται από κάθε επιχείρηση
- την κατανάλωση του ηλεκτρικού ρεύματος από τους λογαριασμούς της ΔΕΗ σε τετράμηνη βάση.

Τα στοιχεία που συλλέχθηκαν επεξεργάστηκαν στατιστικά και παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

Από την επεξεργασία των στοιχείων προκύπτει ότι, στην βιομηχανική-βιοτεχνική ζώνη του Δήμου Περάματος λειτουργούν συνολικά 38 ναυπηγοεπισκευαστικές μονάδες και 5 μονάδες αποθήκευσης πετρελαιοειδών. Βέβαια στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί η λειτουργία και άλλων μονάδων στην περιοχή, οι οποίες δεν έχουν μόνιμη επαγγελματική στέγη στη βιομηχανική-βιοτεχνική ζώνη Περάματος, αλλά στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά και ενοικιάζουν από τον ΟΛΠ σημεία της ζώνης για όσο χρονικό διάστημα διαρκεί η σύμβασή τους με την εφοπλιστική εταιρεία.

Πλέον όλων αυτών των μονάδων, που με εκτιμήσεις του Δήμου Περάματος ανέρχονται σε περίπου 350 θα πρέπει να προστεθούν και οι επιχειρήσεις-συνεργεία που εκτελούν καθαρά εργασίες επί των πλοίων και δεν έχουν επαγγελματική στέγη.

Η χρήση των κριτηρίων που ετέθησαν στο ερωτηματολόγιο αποσκοπούσε στην συλλογή όσο των δυνατόν περισσότερων δεδομένων χωρίς την δημιουργία επιφυλακτικών εντυπώσεων στις αντίστοιχες εταιρείες.

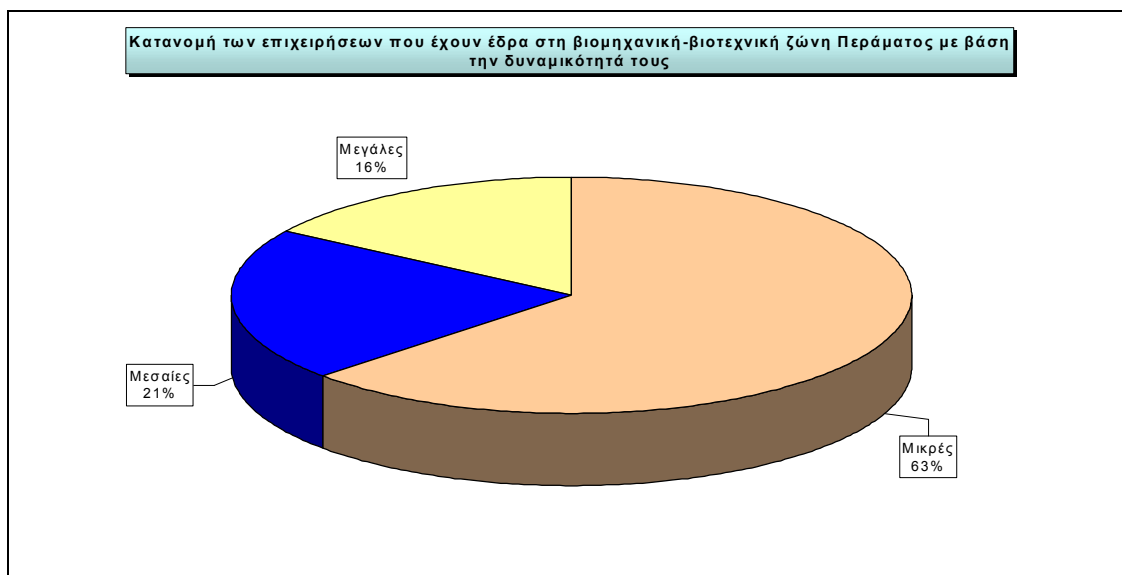
Από την σύσταση των χρωμάτων μειώθηκε σημαντικά ο χρόνος προετοιμασίας του εργαστηρίου μας, εφόσον ήδη είχαν εντοπιστεί τα πλέον χρησιμοποιούμενα άλατα ή οξείδια συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων.

Το σκεπτικό, το οποίο αναπτύξαμε, αφορά στον εντοπισμό της πιθανής σύστασης αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων, τα οποία κατά κύριο λόγο προέρχονται από την χρήση των αμμοβολών στις εργασίες των πλοίων.

Έτσι από την ανάλυση της σύστασης των χρωμάτων προκύπτει ότι αυτά περιέχουν τα παρακάτω μέταλλα σε μορφή κύρια οξειδίων ή οργανομεταλλικών ενώσεων:

Σίδηρος-Μόλυβδος-Κασσίτερος-Ψευδάργυρος-Κοβάλτιο-Αρσενικό-Υδράργυρος

Στο επόμενο σχεδιάγραμμα εμφανίζονται όλες οι επιχειρήσεις που λειτουργούν στην βιομηχανική-βιοτεχνική ζώνη Περάματος με βάση την δυναμικότητά τους:



Σχεδιάγραμμα 1 Κατανομή των επιχειρήσεων της περιοχής του Δήμου Περάματος με βάση την δυναμικότητά τους

Οι ναυπηγοεπισκευαστικές μονάδες ταξινομήθηκαν με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

1. Εκτέλεση ή όχι βαφών πλοίων και εξαρτημάτων τους
2. Εκτέλεση ή όχι κοπής λαμαρινών
3. Με βάση το μέγιστο απασχολούμενο προσωπικό
4. Με βάση την κατανάλωση ηλεκτρικού ρεύματος

Τα κριτήρια της ταξινόμησης θεσπίστηκαν με το σκεπτικό της εξεύρεσης πιθανών ρυπαντών. Ετσι από το πρώτο κριτήριο είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων σε σχέση με την ποιότητα των αιωρούμενων σωματιδίων που προέρχονται από την αμμοβολή, από το δεύτερο κριτήριο εξάγονται συμπεράσματα ως προς την ύπαρξη σωματιδίων που έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό την αυξημένη συγκέντρωση σε σωματίδια σιδήρου ή μετάλλων που χρησιμοποιούνται στην Ναυπηγοεπισκευή. Το τρίτο κριτήριο, σε συνδυασμό με το τέταρτο, έδωσαν σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά την χρονική διακύμανση της παραγωγής, τα οποία επιβεβαιώθηκαν και από τις μετρήσεις των

συγκεντρώσεων των αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων, αλλά και από την χημική τους σύσταση.

Με βάση το κριτήριο 1 από τις 38 συνολικά ναυπηγοεπισκευαστικές μονάδες οι 17 ασχολούνται με την βαφή πλοίων και εξαρτημάτων τους.

Σύμφωνα με το κριτήριο 2 από τις 38 μονάδες οι 18 ασχολούνται με την κοπή λαμαρινών.Ως κοπή λαμαρίνας θεωρήθηκε κάθε δυνατή εργασία η οποία μπορεί να παράγει αιωρούμενα σωματίδια (λείανση, κοπή κλπ).

Η κατανομή σύμφωνα με το κριτήριο 3 έγινε με το σκεπτικό της κατάταξης των επιχειρήσεων με βάση την δυναμικότητά τους.

Είμαστε βέβαια γνώστες,ότι μία τέτοια κατηγοριοποίηση δεν δίνει τα αληθή στοιχεία δυναμικότητας μίας επιχείρησης,αλλά θα πρέπει να εξεταστούν οι οικονομικοί δείκτες και τα επενδυτικά σχέδια κάθε μίας από αυτές.Κάτι τέτοιο δεν ήταν δυνατόν να υλοποιηθεί στα πλαίσια της εργασίας αυτής, αλλά και όταν επιχειρήθηκε δειγματοληπτικά δεν απέδωσε αποτέλεσμα.

Οι επιχειρήσεις,επειδή στην πλειοψηφία τους λειτουργούν ως προσωπικές εταιρείες δεν έχουν τουλάχιστον τον απαιτούμενο διαθέσιμο χρόνο για την παρουσίαση όλων των αναφερομένων δεικτών. Παράλληλα βλέπουν με μεγάλο σκεπτικισμό την οποιαδήποτε ερώτηση σχετικά με τους οικονομικούς δείκτες.

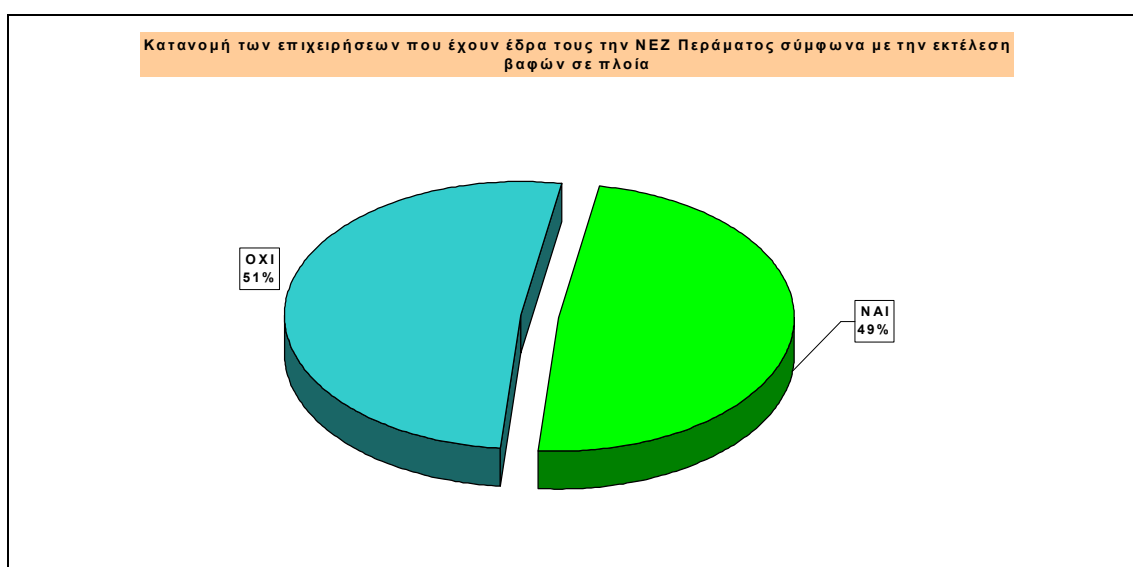
Για όλους αυτούς τους λόγους και επειδή δεν είναι αυτοσκοπός της παρούσας ο εντοπισμός της οικονομικής ευρωστίας της ναυπηγοεπισκευής κρίθηκε απαραίτητο το τέταρτο κριτήριο,το οποίο σε συνδυασμό με το τρίτο θα έδειχναν ουσιαστικά τον βαθμό λειτουργίας της ζώνης και θα εντόπιζαν τις πιθανές χερσαίες ή επί του πλοίου εργασίες.

Έτσι από το τέταρτο κριτήριο,της κατανάλωσης της ηλεκτρικής ενέργειας σε συνδυασμό με το απασχολούμενο προσωπικό κρίνουμε τα παρακάτω

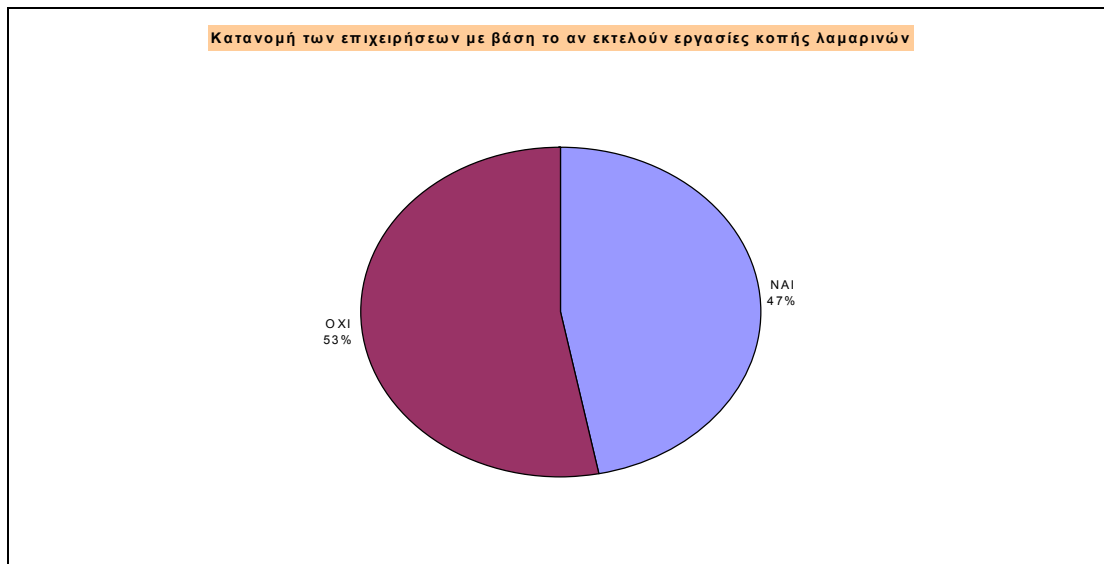
1. Υπάρχει διακυμαινόμενη λειτουργία των επιχειρήσεων στην ζώνη του Περάματος.
2. Η πλειοψηφία των εργασιών γίνεται επί των σκαφών

Από τις δύο αυτές παρατηρήσεις προκύπτει ότι η μετρούμενη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων θα είναι κυμαινόμενη και θα εξαρτάται τόσο χρονικά, όσο και από τις κατευθύνσεις των ανέμων.

Η κατάταξη των επιχειρήσεων εμφανίζεται στα επόμενα γραφήματα:



Σχεδιάγραμμα 2 Κατανομή των επιχειρήσεων της περιοχής του Δήμου Περάματος που εκτελούν βαφές



Σχεδιάγραμμα 3 Κατανομή των επιχειρήσεων της περιοχής του Δήμου Περάματος με βάση αν εκτελούν εργασίες κοπής λαμαρινών

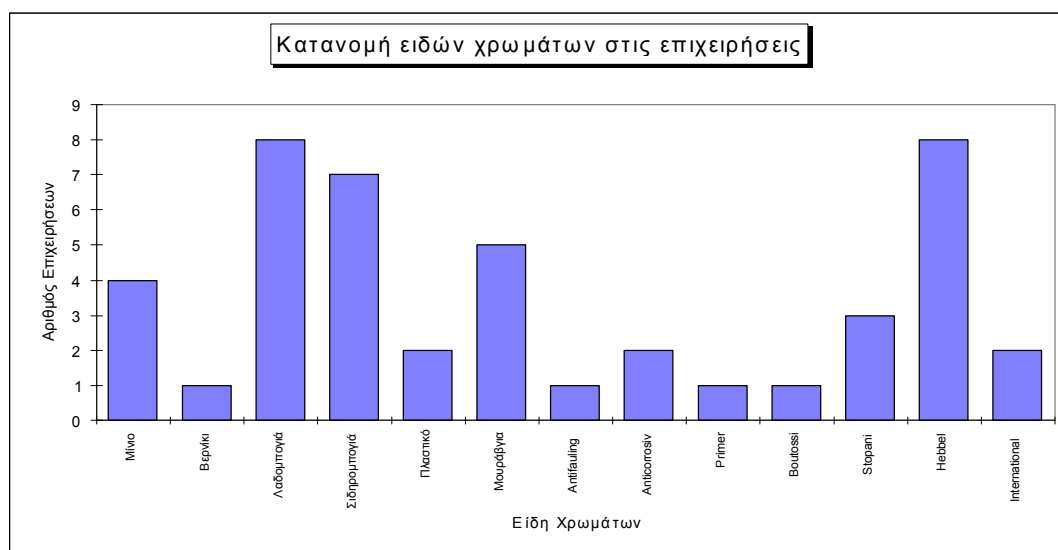
Από την επεξεργασία του ερωτηματολογίου φαίνεται ότι οι περισσότερες επιχειρήσεις που έχουν την έδρα τους στο Πέραμα εμφανίζονται ως μικρές προσωπικές επιχειρήσεις, με κατανάλωση ενέργειας η οποία κυμαίνεται εποχιακά- οι μεγαλύτερες καταναλώσεις γίνονται κύρια τους καλοκαιρινούς μήνες.

Εκτίμησή μας είναι ότι η εικόνα των μικρών επιχειρήσεων μάλλον δεν πρέπει να ανταποκρίνεται πλήρως στην πραγματικότητα. Πιθανά πολλές επιχειρήσεις που εμφανίζονται ως προσωπικές ή με πολύ μικρό αριθμό εργαζομένων, στην ουσία να απασχολούν εποχιακό προσωπικό, το οποίο είτε να μην εμφανίζεται στο μόνιμο προσωπικό (μισθολογικές καταστάσεις), είτε να μην εμφανίζεται καθόλου σε καταστάσεις ασφαλιστικών ταμείων (αλλοδαποί), είτε να συνάπτονται συμβάσεις εργασίας εποχιακού ή και μόνιμου χαρακτήρα με την μορφή της εργολαβίας (τιμολόγιο ή δελτίο παροχής υπηρεσιών).

Επιχειρήσεις που μας είχαν αναφέρει κατά την διενέργεια του ερωτηματολογίου ότι απασχολούν 2-3 άτομα, είχαν τους καλοκαιρινούς μήνες σημαντικό αριθμό εργαζομένων.

Σχεδόν οι μισές επιχειρήσεις ασχολούνται με εργασίες βαφής, ενώ υπάρχουν και 3 επιχειρήσεις που εκτελούν εργασίες επιχρωμίωσης ή επιμετάλλωσης μερών των πλοίων ή και εργαλείων που απαιτούνται στην ναυπηγοεπισκευή.

Τα χρώματα που κύρια χρησιμοποιούνται στην Ναυπηγοεπισκευή κατανέμονται με βάση το πλήθος των επιχειρήσεων που απάντησαν θετικά στο ερώτημα της βαφής όπως περιγράφονται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα:



Σχεδιάγραμμα 4 Είδη χρωμάτων και χρήση τους από τις εταιρείες που ασχολούνται με τη Ναυπηγοεπισκευή

Στο Φαληρικό Δέλτα το πρόβλημα εντοπίζεται στην εκβολή του Κηφισού. Το Φαληρικό Δέλτα είναι μία παράκτια περιοχή στην οποία οι ανθρώπινες επεμβάσεις έχουν διαφοροποιήσει σε πολύ μεγάλο βαθμό τις φυσικές διεργασίες. Οι κλίσεις του πυθμένα στον Όρμο του Φαλήρου είναι ομαλές. Προς τα ανατολικά τα ιζήματα διαφοροποιούνται προς αμμώδη ιλύ, ενώ στα δυτικά υπάρχει εκτεταμένη περιοχή ιλυαργίλλου.²⁰⁸ Το πρόβλημα στην περιοχή εντοπίζεται από την μη ύπαρξη συστήματος ελέγχου της κοίτης του ποταμού και κατά συνέπεια των παρανόμων απορρίψεων του περιεχομένου

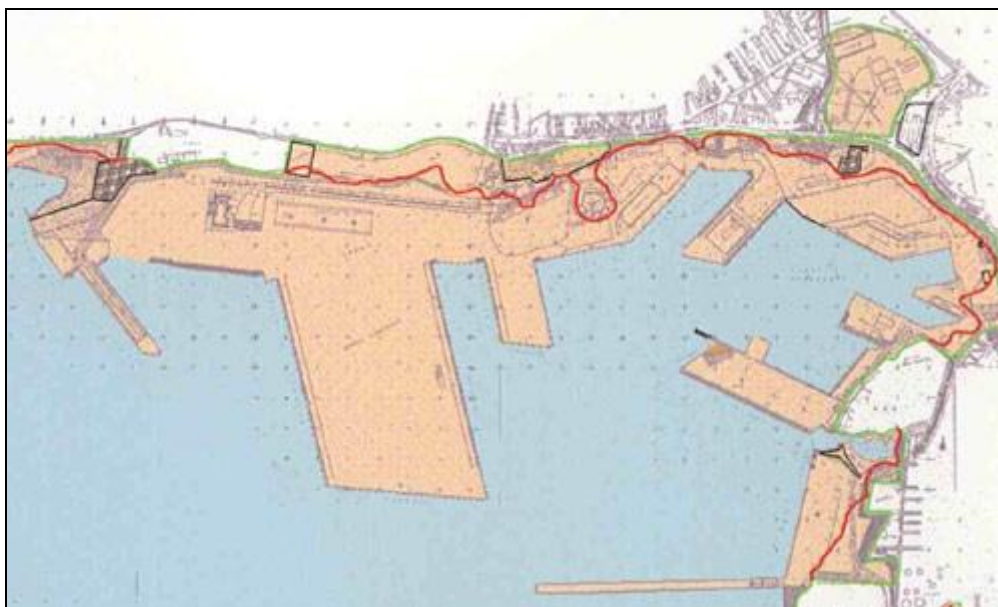
των βυτιοφόρων ή των συνδέσεων που έχουν εκτελεστεί από υφιστάμενες παραγωγικές μονάδες της περιοχής.

Σημαντική δραστηριότητα στην περιοχή είναι και η ύπαρξη σημείων σχετιζόμενων άμεσα με δραστηριότητες της ναυτιλίας.

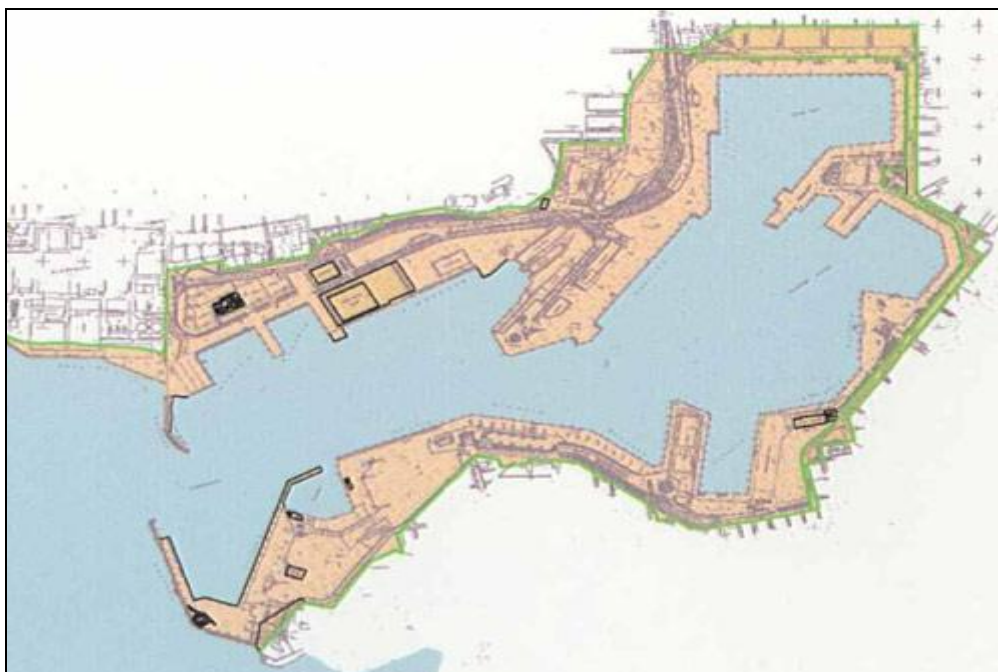
Τέτοια σημεία είναι:

- Το επιβατηγό λιμάνι του Πειραιά, που είναι το μεγαλύτερο λιμάνι της χώρας και το τρίτο σε ευρωπαϊκό επίπεδο επιβατικής κίνησης
- Το εμπορικό λιμάνι του Πειραιά
- Τα σημεία αναμονής των προς επισκευή πλοίων που βρίσκονται σε όλο το εύρος μεταξύ των περιοχών Αίγινας- Σαλαμίνας-Φυττάλειας-Ακτογραμμής
- Οι μαρίνες Ζέας, Μικρολίμανο, Πασαλιμάνι, Περάματος

Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία της διακίνησης εμπορευμάτων και επιβατών από το λιμάνι του Πειραιά²⁰⁹, από τα οποία προκύπτει ότι μόνο από το λιμάνι του Πειραιά το 2004 διακινήθηκαν περίπου 1,5 εκατομμύρια εμπορευματοκιβώτια, περίπου 4,5 εκατομμύρια τόνοι συμβατικού φορτίου, 300.000 τόνοι χύδην φορτίου και 20.255.000 επιβάτες.



Σχεδιάγραμμα 5 Επιβατηγός Λιμένας Πειραιά (Πηγή ΥΕΝ)



Σχεδιάγραμμα 6 Εμπορικός Λιμένας Πειραιά (πηγή ΥΕΝ)²¹⁰

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΚΙΝΗΣΗΣ ΕΜΠΟΡΕΥΜΑΤΟΚΙΒΩΤΙΩΝ (CONTAINERS)

(ΣΕΤΕΥΣ)	2002	ΕΤΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗ (%)	2003	ΕΤΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗ(%)	2004
Εισαγωγή και Εξαγωγή	393.695	419.348	6,5%	464.019	10,6%
Μεταφόρτωση	762.433	909.220	19,3%	790.727	-13%
Κενά	248.811	276.567	11,2%	286.817	3,7%
ΣΥΝΟΛΟ	1.404.939	1.605.135	14,2%	1.541.563	-3,9%

Πίνακας 8 Διακίνηση εμπορευμάτων από λιμάνι Πειραιά (πηγή ΟΛΠ www.olp.gr)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΚΙΝΗΣΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ					
(ΣΕ ΜΕΤΡΙΚΟΥΣ ΤΟΝΟΥΣ ¹)	2002	2003	ΕΤΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗ (%)	2004	ΕΤΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗ (%)
Α.ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ					
Εκφόρτωση γενικού φορτίου	173.094	195.233	12,8%	261.793	34%
Φόρτωση γενικού φορτίου	10.774	12.854	19,3%	7.315	-43%
ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ ΣΥΝΟΛΟ	183.868	208.087	13,2%	269.108	29,3%
Β.ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ					
Εκφόρτωση γενικού φορτίου	1.457.013	1.777.413	22,0%	1.911.760	7,5%
Φόρτωση γενικού φορτίου	1.800.650	2.191.147	21,7%	2.371.790	8,2%
ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΣΥΝΟΛΟ	3.257.663	3.968.560	21,8%	4.283.550	7,9%
ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ (ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ- ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ)	3.441.531	4.176.647	21,4%	4.552.658	9%

*Σημ.: Τα στοιχεία δεν περιλαμβάνουν την κίνηση εμπορευμάτων μέσω Ro-Ro 1
Μετρικός τόνος = 1.000 κιλά*

Πίνακας 9 Διακίνηση συμβατικού φορτίου από τον λιμένα Πειραιώς (Πηγή ΟΛΠ www.olp.gr)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΚΙΝΗΣΗΣ ΧΥΔΗΝ ΦΟΡΤΙΟΥ					
(ΣΕ ΜΕΤΡΙΚΟΥΣ ΤΟΝΟΥΣ ¹)	2002	2003	ΕΤΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛ Η	2004	ΕΤΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗ (%)
Α. ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ					
1. Εκφόρτωση					
Ξηρό φορτίο	374.483	418.217	11,7%	245.449	-41,3%
Υγρό φορτίο	31.483	27.604	-12,3%	29.155	5,6%
Σύνολο	405.966	445.821	9,8%	274.604	-38,4%
2. Φόρτωση					
Ξηρό φορτίο	6.850	0		0	
Υγρό φορτίο	986	0		778	
Σύνολο	7.836	0		778	
ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ ΣΥΝΟΛΟ	413.802	445.821	7,8%	275.382	-38,2%
Β. ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ					
1. Εκφόρτωση					
Ξηρό φορτίο	623.658	680.156	9,1%	224.118	-67%
Υγρό φορτίο	0	0		0	
Σύνολο	623.658	680.156	9,1%	224.118	-67%
2. Φόρτωση					
Ξηρό φορτίο	138.102	121.094	-12,3%	79.631	-34,2%
Υγρό φορτίο	0	0		0	
Σύνολο	138.102	121.094	-12,3%	79.631	-34,2%
ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΣΥΝΟΛΟ	761.760	801.250	5,2%	303.749	-62%

Πίνακας 10 Πίνακας Διακίνησης χύδην φορτίου από το λιμάνι Πειραιά. Πηγή ΟΛΠ, www.olp.gr

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΠΙΒΑΤΙΚΗΣ ΚΙΝΗΣΗΣ					
ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΠΙΒΑΤΩΝ	2003	ΕΤΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗ (%)	2004	ΕΤΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗ (%)	
ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ					
ΑΚΤΟΠΛΟΪΑΣ	7.593.359	8.008.139	5,5%	7.554.200	-5,7%
ΑΡΓΟΣΑΡ? ΝΙΚΟΥ	3.532.414	3.705.130	4,9%	3.605.074	-2,7%
ΣΥΝΟΛΟ Εσωτερικού (Α)	11.125.773	11.713.269	5,3%	11.159.274	-4,7%
ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ					
ΓΡΑΜΜΗΣ	50.122	46.104	-8,0%	95.195	106,5%
ΚΡΟΥΑΖΙΕΡΑΣ	152.433	127.777	-16,2%	153.089	19,8%
?ΙΕΡΧΟΜΕΝΟΙ	469.528	649.458	38,3%	509.268	-21,6%
ΣΥΝΟΛΟ Εξωτερικού (Β)	672.083	823.339	22,5%	757.552	-8,0%
ΣΥΝΟΛΟ (Α)+(Β)	11.797.856	12.536.608	6,3%	11.916.826	-4,9%
ΚΙΝΗΣΗ ΠΟΡΘΜΕΙΟΥ (Γ)	8.168.496	8.397.292	2,80%	8.339.053	-0,69%
ΣΥΝΟΛΟ ΕΠΙΒΑΤΙΚΗΣ ΚΙΝΗΣΗΣ (Α)+(Β)+(Γ)	19.966.352	20.933.900	4,85%	20.255.879	-3,24%

Πίνακας 11 Πίνακας διακίνησης επιβατών (Πηγή ΟΛΠ, www.olp.gr)

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Δειγματοληψία θαλασσίων δειγμάτων

Η λήψη όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater σε πλαστικά και γυάλινα δοχεία.

Το δείγμα μεταφέρονταν μέσα σε φορητό ψυγείο από το σημείο δειγματοληψίας στο εργαστήριο.

Σε όλα τα δείγματα διατηρήθηκε περίπου σταθερός ο χρόνος μεταφοράς τους από το σημείο δειγματοληψίας στο εργαστήριο.

Ο προσδιορισμός όλων των παραμέτρων γίνονταν άμεσα, ώστε να επιτευχθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Παράμετροι, όπως η θερμοκρασία, η οξύτητα, το διαλυμένο οξυγόνο, η θολερότητα και η αγωγιμότητα προσδιορίζονταν στο πεδίο με πολύμετρο τύπου HORIBA U7.

Η δειγματοληψία των θαλασσίων δειγμάτων αποσκοπεί αφενός στην ανάπτυξη μεθοδολογίας, ώστε να γίνει κατορθωτή η μείωση του χρόνου ανάλυσης αλλά και των προσδιοριζόμενων παραμέτρων και αφετέρου να εκτιμηθεί η ρύπανση της υπό μελέτης περιοχής και να ποσοτικοποιηθούν οι επιδράσεις των χερσαίων πηγών στο θαλάσσιο περιβάλλον. Επιλέχθηκε η λήψη πυκνών χρονικά και χωροταξικά δειγμάτων ώστε να επιτευχθούν και οι δύο βασικοί στόχοι της δειγματοληψίας.

Δειγματοληψία αιωρούμενων σωματιδίων

Κρίθηκε ως απαραίτητο να εκτιμηθεί η περιοχή ως προς την ποιότητα της ατμόσφαιρας την προηγούμενη οκταετία.

Έτσι συλλέχθηκαν και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα των μετρήσεων του σταθμού του Πειραιά της Δ/σης ΕΑΡΘ-Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας και τα αντίστοιχα αποτελέσματα του σταθμού του Συνδέσμου Δήμων Περιοχής Πειραιά (για το περιβάλλον), ώστε να εξαχθούν αρχικά συμπεράσματα όσον αφορά την ποιότητα της ατμόσφαιρας για την υπό εξέταση περιοχή.

Αξιολογήθηκε ύστερα από την εξέταση των μετρητικών αποτελεσμάτων που προμηθευτήκαμε από την Διεύθυνση ΕΑΡΘ του ΥΠΕΧΩΔΕ, ότι ο σταθμός του Πειραιά του ΥΠΕΧΩΔΕ ανταποκρίνεται περισσότερο στην υπό εξέταση περιοχή²¹¹.

Αξιολογήθηκαν ακόμη τα μετεωρολογικά δεδομένα της ευρύτερης περιοχής, ώστε να εξαχθούν αρχικά συμπεράσματα για την διεύθυνση και ταχύτητα των ανέμων, ώστε να χωροθετηθούν οι νέοι δειγματολήπτες σε τέτοια σημεία που να ανταποκρίνονται όσο το δυνατόν καλύτερα στην περιοχή ερεύνης και να αντικατοπτρίζουν πραγματικά στην επικρατούσα κατάσταση.

Τα μετεωρολογικά δεδομένα συλλέχθηκαν από τις παρακάτω πηγές:

- Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία
- Αστεροσκοπείο Αθηνών
- Δ/ση ΕΑΡΘ-Τμήμα Ποιότητα της Ατμόσφαιρας
- Σύνδεσμος Δήμων Περιοχής Πειραιά και Δ.Αττικής

Τα στοιχεία που συλλέχθηκαν αφορούν στην προηγούμενη πενταετία,πλην των δεδομένων που μας παρέιχε η ΕΜΥ (από το 1936) και του ΥΠΕΧΩΔΕ (10 ετία). Εκτιμήθηκε η επικρατέστερη διακύμανση της διεύθυνσης των ανέμων σε μηνιαία και σε εποχιακή βάση.

Από τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας προκύπτει ότι η επικράτηση των ανέμων έχει ως εξής:

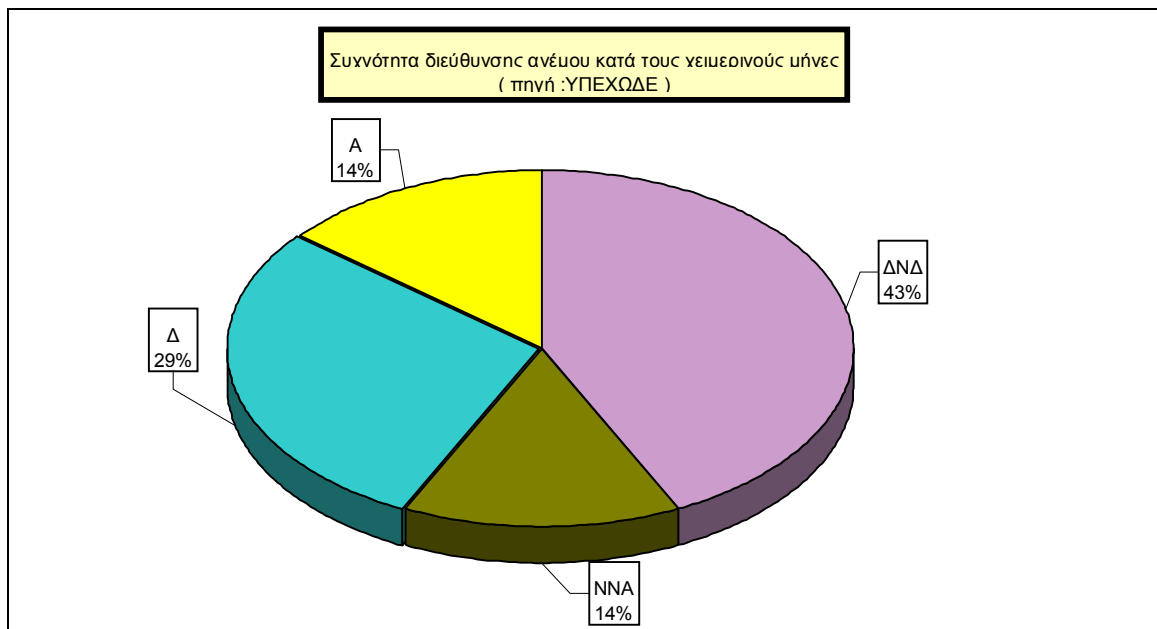
- Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες ΝΑ,ΑΝΑ,ΝΒΔ
- Κατά τους φθινοπωρινούς μήνες ΒΒΑ,Α
- Κατά τους χειμερινούς μήνες ΔΝΔ,ΝΝΑ,Δ
- Κατά τους ανοιξιιάτικους μήνες ΝΑ,ΝΝΑ,Δ

Από την αξιολόγηση των στοιχείων αυτών,τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικότερα στους επισυναπτόμενους πίνακες και γραφήματα, εκτιμήθηκε η χωροθέτηση των δειγματοληπτικών ΡΜ10.

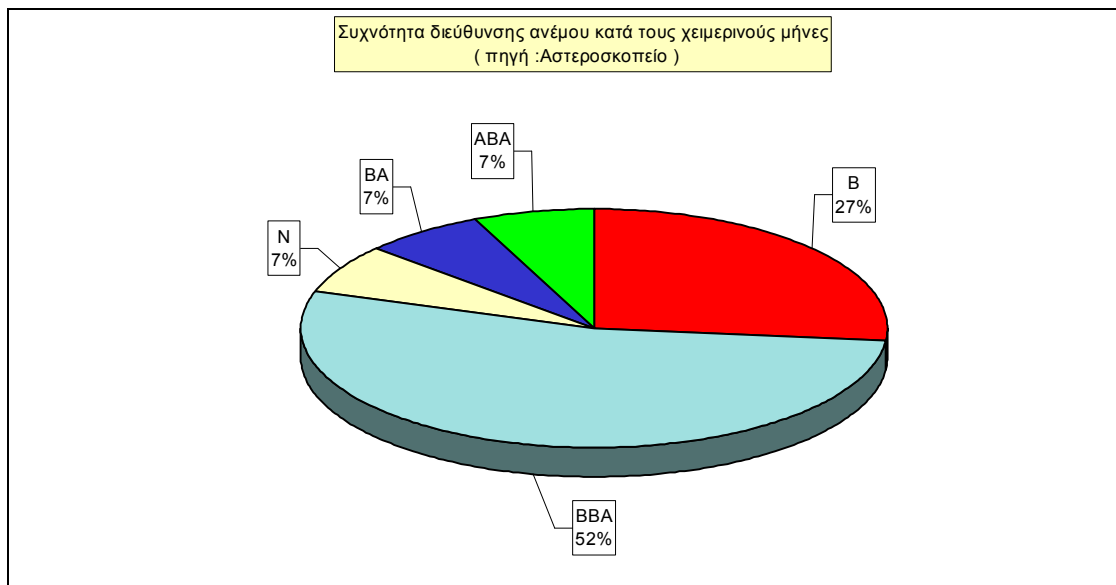
Στα επόμενα σχεδιαγράμματα και πίνακες δίνονται οι κατανομές των ανεμολογικών δεδομένων για την ευρύτερη περιοχή, οι οποίες ελήφθησαν αρχικά υπόψη κατά την χωροθέτηση των μηχανημάτων.

Επικρατούντες διευθύνσεις ανέμου ανά μήνα κατά την περίοδο 1956-1993											
Πηγή : Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία											
Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος
ΒΑ	ΒΑ	ΒΑ	Ν	Ν	Ν	Β	Β	ΒΑ	ΒΑ	ΒΑ	ΒΑ

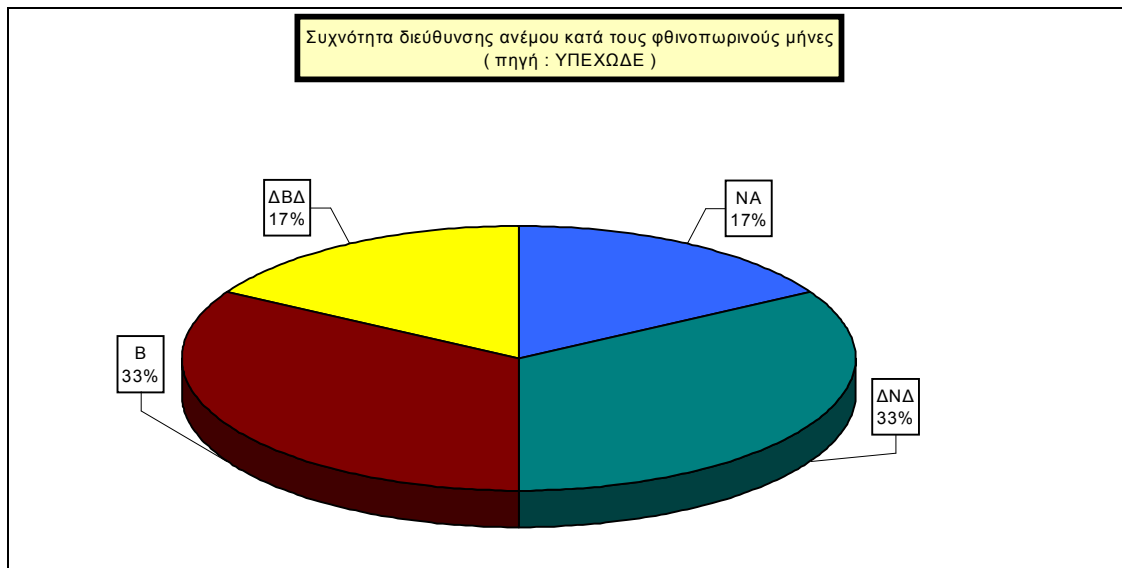
Πίνακας 12 Επικρατούσες Διευθύνσεις Ανέμων στην περιοχή του Περάματος (ΕΜΥ)



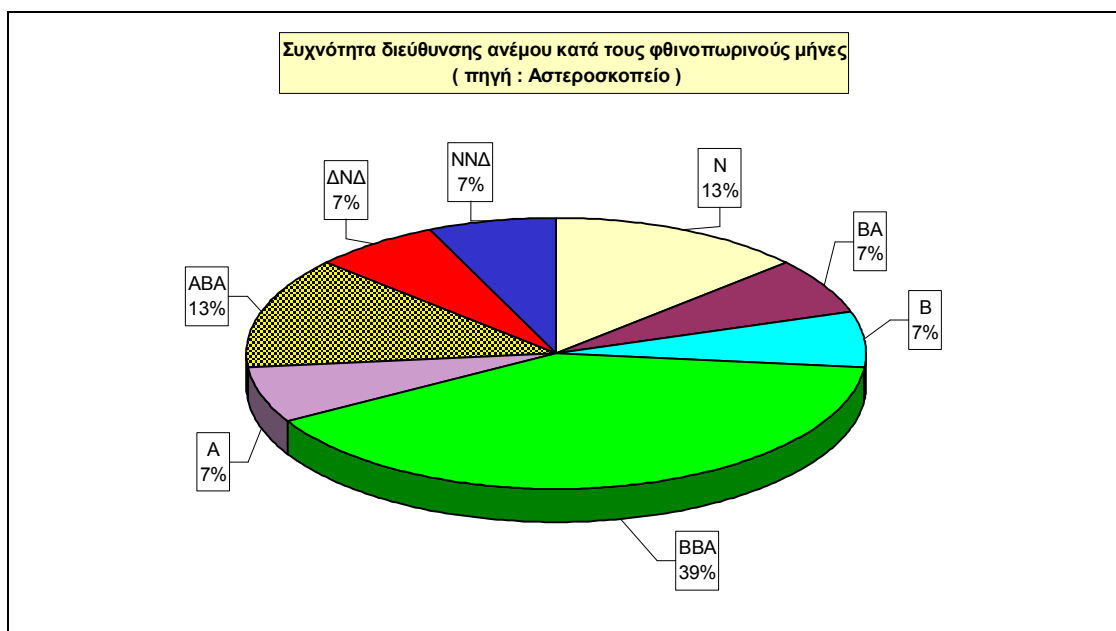
Σχεδιάγραμμα 7 Επικρατούντες άνεμοι κατά τους χειμερινούς μήνες (ΥΠΕΧΩΔΕ)



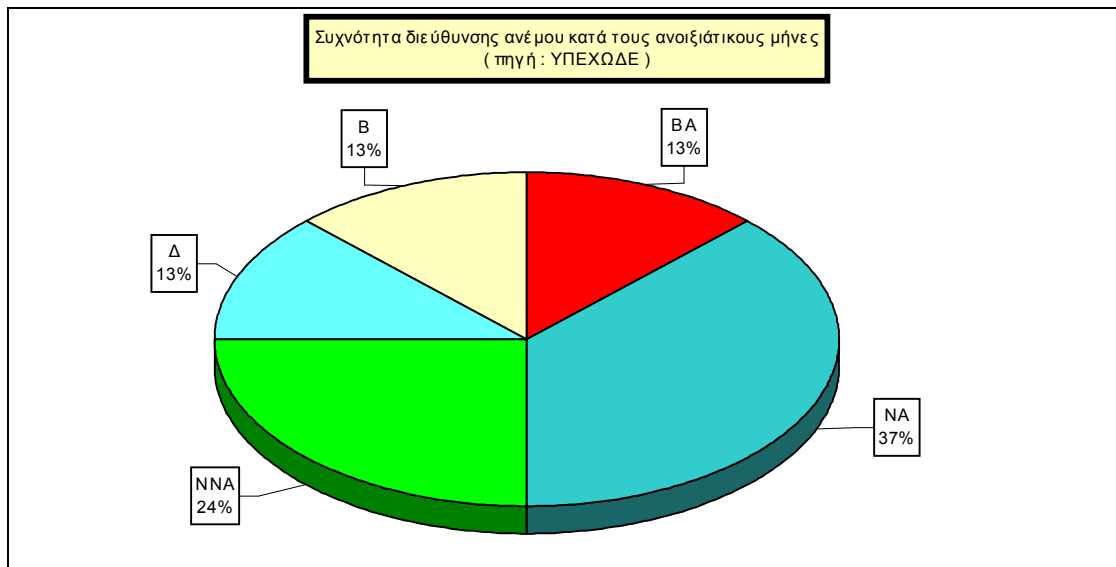
Σχεδιάγραμμα 8 Επικρατούντες άνεμοι κατά τους χειμερινούς μήνες (Αστεροσκοπείο)



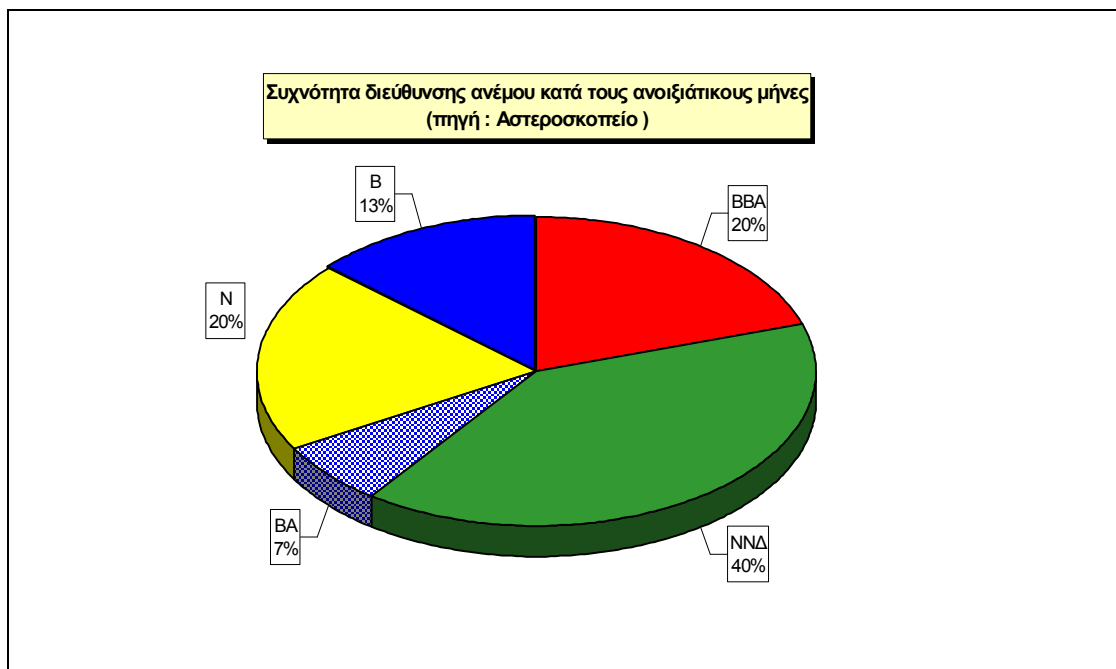
Σχεδιάγραμμα 9 Επικρατούντες άνεμοι κατά τους φθινοπωρινούς μήνες (ΥΠΕΧΩΔΕ)



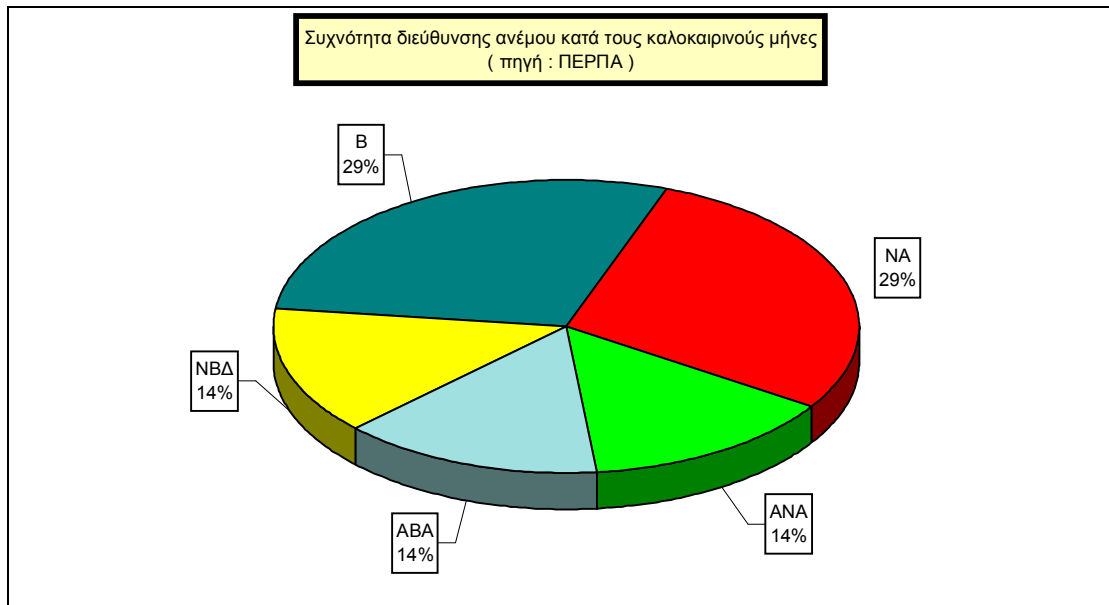
Σχεδιάγραμμα 10 Επικρατούντες άνεμοι κατά τους φθινοπωρινούς μήνες (Αστεροσκοπείο)



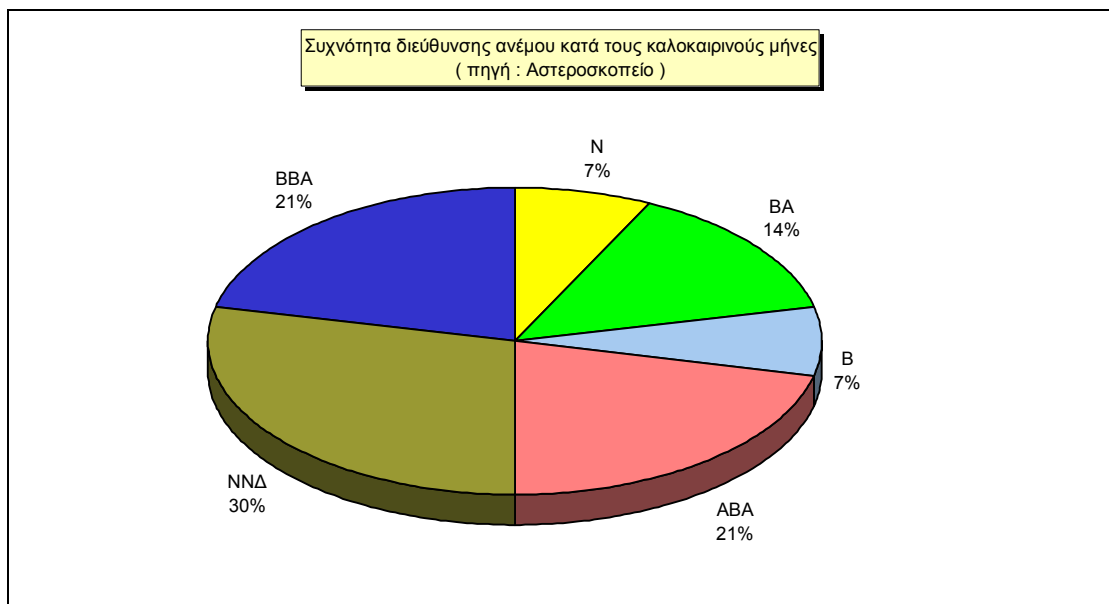
Σχεδιάγραμμα 11 Επικρατούντες άνεμοι κατά τους μήνες της άνοιξης (ΥΠΕΧΩΔΕ)



Σχεδιάγραμμα 12 Επικρατούντες άνεμοι κατά τους ανοιξιάτικους μήνες (Αστεροσκοπείο)



Σχεδιάγραμμα 13 Επικρατούντες άνεμοι κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (ΥΠΕΧΩΔΕ)



Σχεδιάγραμμα 14 Επικρατούντες άνεμοι κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (Αστεροσκοπείο)

Έχοντας ως παραμέτρους χωροθέτησης:

1. την κατεύθυνση των ανέμων όπως προκύπτει από τα μετεωρολογικά δεδομένα για την ευρύτερη περιοχή
2. δεδομένα της μορφολογίας του εδάφους της περιοχής μελέτης
3. την αναγκαιότητα οι δειγματολήπτες να μην βρίσκονται εκτεθειμένοι σε χώρους χωρίς την ελάχιστη διασφάλιση της απρόσκοπτης λειτουργίας τους
4. τις μονάδες ναυπηγοεπισκευής όπως παρουσιάστηκαν προηγούμενα

εκτιμήθηκε η χωροθέτηση των δειγματοληπτών σε δύο περιοχές του Δήμου Περάματος.

Η μία ήταν η ταράτσα του Δημαρχιακού Μεγάρου και η άλλη η ταράτσα της Φιλαρμονικής του Δήμου Περάματος.

Οι δύο χώροι αυτοί γειτνιάζουν με την περιοχή μελέτης, έχουν ορατή επαφή με ναυπηγεία της περιοχής και με την ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Περάματος και βρίσκονται σε ικανό ύψος τέτοιο, ώστε να είναι εφικτή η συλλογή των σωματιδίων.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΚΑΙ ΣΤΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ

ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ

Το διαλυμένο οξυγόνο προσδιορίσθηκε στο εργαστήριο με ηλεκτρόδιο μεμβράνης (οξυγονόμετρο).

Η άνοδος του είναι Ag ενώ η κάθοδος είναι δακτύλιος στη βάση του σωλήνα από Au. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KCl. Η εκλεκτική μεμβράνη είναι από Teflon, ώστε να εμποδίζεται η είσοδος των αιωρούμενων σωματιδίων.

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός, ότι όταν ένα αέριο περάσει τη μεμβράνη αντιδρά με το ένα ηλεκτρόδιο και δημιουργεί ασθενές ρεύμα, το οποίο ενισχύεται κατάλληλα και μετατρέπεται σε ένδειξη της συγκέντρωσης του DO.

Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε στο μηδενικό του σημείο (σημείο zero) με διάλυμα Na_2SO_3 και ίχνη CoCl_2 , καθώς και με προσδιορισμό της συγκέντρωσης του DO σε πρότυπο θαλασσινό νερό σε σχέση με τη επικρατούσα θερμοκρασία, σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα.²¹²

Θερμοκρασία °C	Αλατότητα 36,5 ‰	Θερμοκρασία °C	Αλατότητα 36,5 ‰
0,0	11,355	26	6,615
1	11,066	27	6,506
2	10,790	28	6,400
3	10,526	29	6,297
4	10,273	30	6,197
5	10,031	31	6,100
6	9,799	32	6,005
7	9,576	33	5,912
8	9,362	34	5,822
9	9,156	35	5,734
10	8,959	36	5,648
11	8,769	37	5,564
12	8,586	38	5,481
13	8,411	39	5,400
14	8,242	40	5,321
15	8,079	41	5,243
16	7,922	42	5,167
17	7,770	43	5,091
18	7,624	44	5,017
19	7,483	45	4,944
20	7,346	46	4,872
21	7,214	47	4,801
22	7,087	48	4,730
23	6,963	49	4,660
24	6,844	50	4,591
25	6,728		

Πίνακας 13 Διαλυτότητα DO σε mg/l σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και την αλατότητα²¹³

Η διόρθωση του οργάνου γίνεται με τον τύπο

Πραγματική τιμή O_2 = Τιμή οργάνου $\times C_1/C_2$, όπου

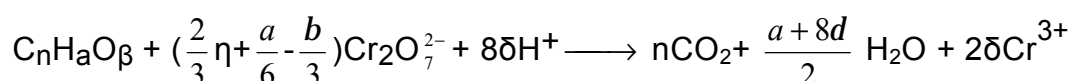
C_1 = η διαλυτότητα του οξυγόνου στη θερμοκρασία μέτρησης

C_2 = η διαλυτότητα του οξυγόνου στη θερμοκρασία βαθμονόμησης.

ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD)

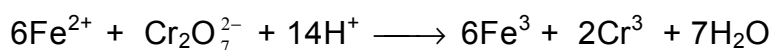
Αρχή της μεθόδου

Το διχρωμικό κάλιο σε υψηλή θερμοκρασία και παρουσία πυκνού θειικού οξέος οξειδώνει τις περισσότερες οργανικές ύλες σε CO₂ και H₂O σύμφωνα με την εξίσωση :

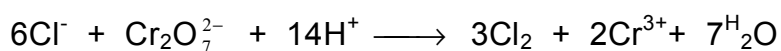


$$\left(\delta = \frac{2}{3}\eta + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}\right)$$

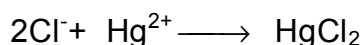
Η περίσσεια του διχρωμικού καλίου προσδιορίζεται με διάλυμα εναμμόνιου θειικού σιδήρου II.



Η ύπαρξη χλωροϊόντων στο δείγμα δίνει λάθος αποτέλεσμα γιατί τα Cl⁻ αντιδρούν με το διχρωμικό.



Η προσθήκη θειικού υδραργύρου (HgSO₄) δεσμεύει τα χλωροϊόντα.



Αντιδραστήρια

1) Πρότυπο διάλυμα διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇) 0,25N

Διαλύονται 12,259 g K₂Cr₂O₇ (αποξηραμένου στους 103 °C για 2h) σε απεσταγμένο νερό και αραιώνονται σε 1000 ml (1L).

2) Καταλύτης θειικός άργυρος (Ag₂SO₄)

Προστίθενται 5,5 g Ag_2SO_4 σε 1 Kg πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4) και αφήνεται 1 ή 2 ημέρες για να διαλυθεί ο Ag_2SO_4 .

3) Θειικός υδράργυρος (HgSO_4)

4) Πυκνό θειικό οξύ

5) Διάλυμα δείκτη Ferroin

Διαλύονται 1,485g 1,10-phenanthroline monohydrate και 0,695 g θειικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) σε απεσταγμένο νερό και αραιώνονται σε 100 ml.

6) Πρότυπο διάλυμα εναμμώνιου θειικού σιδήρου ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) περίπου 0,25 N

Διαλύονται 98 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FAS) σε απεσταγμένο νερό. Προστίθενται 20 ml π. H_2SO_4 , το διάλυμα ψύχεται και αραιώνεται στα 1000 ml (1L).

Διαδικασία

Σε μια σφαιρική φιάλη 500 ml τοποθετούμε 10 ml δείγματος και 10 ml απεσταγμένο νερό. Προσθέτουμε γυάλινα σφαιρίδια για τον βρασμό και περίπου 0,4 g (ή περισσότερα) HgSO_4 . Κατόπιν προστίθενται 10 ml καταλύτη Ag_2SO_4 πολύ αργά και με ταυτόχρονη ανάδευση για να διαλυθεί HgSO_4 . Αν παραμείνει ίζημα αυτό δεν επηρεάζει την ανάλυση.

Στο παραπάνω μίγμα προστίθενται 10 ml προτύπου διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25N και 20 ml καταλύτη AgSO_4 . Η ανάμιξη πρέπει να γίνει με καλή ανάδευση για να αποφευχθεί η δημιουργία τοπικής υπερθέρμανσης στον πυθμένα της φιάλης.

Συνδέουμε την σφαιρική φιάλη με τον κάθετο ψυκτήρα. Το μίγμα αφήνεται για βρασμό επί 2 ώρες. Μετά το πέρας του βρασμού ξεπλένεται ο ψυκτήρας με απεσταγμένο νερό 80 ml, αποσυνδέεται η φιάλη και ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν ογκομετρείται η περίσσεια του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (η ποσότητα που δεν αντέδρασε με τις οργανικές ύλες του δείγματος) με πρότυπο διάλυμα FAS

χρησιμοποιώντας 2-3 σταγόνες δείκτη Ferroin. Το τέλος της ογκομέτρησης είναι η πρώτη απότομη αλλαγή του χρώματος από μπλε-πράσινο σε κοκκινωπό-καστανό. Πιθανόν το μπλε-πράσινο χρώμα να ξαναεμφανιστεί.

Σε κάθε σειρά δειγμάτων που θα μετρήσουμε COD βράζουμε και ογκομετρούμε κατά τον ίδιο τρόπο ένα τυφλό δείγμα αποτελούμενο από 20 ml απεσταγμένο νερό ή για τα δείγματα θάλασσας πρότυπου θαλασσινού νερού που περιέχει όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τα δείγματα.

Υπολογισμός

Η τιμή του COD δίνεται από τον τύπο :

$$\text{mg COD/l} = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{V} \quad (8)$$

όπου :

A = όγκος σε ml δείγματος FAS για το τυφλό

B = όγκος σε ml δείγματος FAS για το δείγμα

N = κανονικότητα του διαλύματος FAS

V = ml δείγματος

Σημ :Το διάλυμα FAS είναι ασταθές, γι'αυτό πιπλοδοτείται καθημερινά με το πρότυπο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$.

Η πιπλοδότηση γίνεται ως εξής :

- 10 ml προτύπου διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ αραιώνονται με 100 ml απεσταγμένο νερό. Προσθέτουμε 10 ml π. H_2SO_4 . Η ογκομέτρηση γίνεται με διάλυμα FAS χρησιμοποιώντας 2-3 σταγόνες δείκτη Ferroin.

Υπολογισμός της κανονικότητας

Από τον τύπο $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$ (9)

έχουμε $N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1}$ (10)

όπου

N_1 : κανονικότητα διαλύματος FAS

N_2 : κανονικότητα διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 0,25

V_1 : ml διαλύματος FAS που καταναλώθηκαν για την ογκομέτρηση

V_2 : ml διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ (10 ml) .

ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

Αρχή της μεθόδου

Ο προσδιορισμός του BOD χρησιμοποιείται ως μέτρο εκτίμησης του ρυπαντικού φορτίου που διαθέτουν τα λύματα, τα απόβλητα και τα ρέοντα, στάσιμα ή θαλάσσια ύδατα. Κατά την δοκιμασία αυτή προσδιορίζεται η ποσότητα O_2 που καταναλώνουν τα αερόβια μεσόφιλα βακτήρια για την αποικοδόμηση των οργανικών ουσιών, την οξειδωση ανόργανων χημικών ενώσεων όπως τα θειούχα και για την οξειδωση των ανηγμένων αζωτούχων ενώσεων που περιέχονται στο εξεταζόμενο δείγμα.

Στην ανάλυση του BOD γίνεται στο εργαστήριο η βιοχημική οξειδωση που γίνεται και στη φύση. Χρησιμοποιείται σπάνια το BOD_{20} δηλαδή η βιοχημική οξειδωση σε 20 ημέρες που αντιπροσωπεύει περίπου το 95% του ολικού BOD. Συνηθέστερος και πλέον καθιερωμένος είναι ο προσδιορισμός του BOD_5 δηλαδή της βιοχημικής οξειδωσης που συντελείται σε διάστημα 5 ημερών και που αντιπροσωπεύει το 70-80% περίπου του ολικού BOD.

Η μέτρηση του BOD γίνεται με τρεις τρόπους:

- Μανομετρικά, με ειδική συσκευή
- Ηλεκτροχημικά με οξυγονόμετρο
- Χημικά με ιωδομετρική μέθοδο ή την τροποποιημένη μέθοδο Wikler

Στο εργαστήριο επιλέχθηκε η ηλεκτροχημική μέθοδος με οξυγονόμετρο Horiba. Δεν επιλέχθηκε η μανομετρική μέθοδος λόγω της μικρής ακρίβειας που έχει και επειδή δεν προτείνεται από τον ΕΛΟΤ ή τους διεθνείς οργανισμούς ASTM, APHA.

Η αρχή της ηλεκτροχημικής μεθόδου για τον προσδιορισμό του BOD βασίζεται στην μείωση της τιμής του Διαλυμένου Οξυγόνου κατά την διάρκεια των 5 ημερών επώασης προς τον συντελεστή αραιώσεως.

Το δείγμα που θα μετρηθεί αραιώνεται με νερό αραιώσεως, κορεσμένο σε οξυγόνο και επωάζεται για 5 ημέρες σε σκοτεινό θάλαμο σε θερμοκρασία $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Αυτό το νερό περιλαμβάνει κατάλληλες ποσότητες τροφής για τους μικροοργανισμούς (N,P), ποσότητες αλάτων (Ca, Mg, Fe) ρυθμιστικό διάλυμα για διατήρηση του pH ποσότητα μικροοργανισμών (αν δεν έχει το δείγμα, προστίθεται ποσότητα "ζύμης").

Η διάλυση του δείγματος με νερό αραιώσεως είναι αναγκαία για να υπάρχει επαρκές οξυγόνο για την οξειδωση των οργανικών ουσιών, επειδή τόσο στα λύματα, όσο και στα απόβλητα δεν υπάρχει επαρκές οξυγόνο.

Ειδικά στο θαλασσινό νερό προϋπόθεση εφαρμογής της μεθόδου είναι η αποχλωρίωσή του με διάλυμα Na_2SO_3 και ο προσδιορισμός του μηδενικού με πρότυπο θαλασσινό νερό.²¹⁵

Ο προσδιορισμός του BOD πραγματοποιείται με την μέτρηση της αρχικής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου στο δείγμα και την συγκέντρωση μετά από επώαση 5 ημερών στους 20°C (σ' αυτό το διάστημα οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν οξυγόνο).

Η διαφορά των δύο συγκεντρώσεων του διαλυμένου οξυγόνου του δείγματος πριν την επώαση και μετά την επώαση προς τον συντελεστή αραιώσεως είναι το BOD_5 και δίνεται από την σχέση

$$\text{BOD}_5 \text{ mg/l} = \frac{D_1 - D_2}{P} \quad (11)$$

όπου :

D_1 = αρχική τιμή του DO πριν την επώαση

D_2 = τελική τιμή του DO μετά την επώαση

P = συντελεστής αραιώσεως του δείγματος

Αντιδραστήρια

α) Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (phosphate buffer solution)

Σε 500 mL απεσταγμένο νερό διαλύονται :

- 8,5 g KH_2PO_4 (δισόξινο φωσφορικό κάλιο)

- 21,75 g K_2HPO_4 (όξινο φωσφορικό κάλιο)

- 44,6 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (όξινο φωσφορικό νάτριο) ή

33,4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ και 1,7 g NH_4Cl (χλωριούχο αμμώνιο)

Το συνολικό διάλυμα αραιώνεται σε 1000 mL (1L). Το pH του διαλύματος είναι 7,2 .

β) Διάλυμα θειικού ασβεστίου ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

22,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε απεσταγμένο νερό και αραιώνονται στο 1 L

γ) Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου (CaCl_2)

27,5 g CaCl_2 διαλύονται σε απεσταγμένο νερό και αραιώνονται στο 1L.

δ) Διάλυμα χλωριούχου σιδήρου ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

0,25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε απεσταγμένο νερό και αραιώνονται στο 1L .

ε) Διάλυμα γλυκόζης - γλουταμινικού οξέος

Η γλυκόζη και το γλουταμινικό οξύ ξηραίνονται στους 103°C για 1 h. Ζυγίζονται 0,150 g γλυκόζης και 0,150 g γλουταμινικού οξέος και διαλύονται σε 1 L .

Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του προσδιορισμού BOD και έχει μια σταθερή τιμή BOD 200 mg/L. Παρασκευάζεται πριν τη χρησιμοποίησή του γιατί πρέπει να είναι πρόσφατο.

Διαδικασία

α) Προετοιμασία του νερού αραιώσεως

Τοποθετούμε τον επιθυμητό όγκο απεσταγμένου νερού σε μια κατάλληλη φιάλη και προσθέτουμε 1mL ανά lt νερού από το καθένα από τα διαλύματα: buffer , $MgSO_4$, $CaCl_2$ και $FeCl_3$. Το νερό αραιώσεως αναδεύεται 1-2 h για να κορεσθεί σε διαλυμένο οξυγόνο. Φυλάσσεται στον κλίβανο επώασης μέχρι να χρησιμοποιηθεί . Η θερμοκρασία του κατά την χρησιμοποίηση πρέπει να είναι 20 °C.

Ο έλεγχος του νερού αραιώσεως γίνεται ως εξής : γεμίζουμε δύο φιάλες BOD με νερό αραιώσεως και μετράμε διαλυμένο οξυγόνο στην αρχή και μετά 5 ημέρες. Η διαφορά δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0,2 mg DO/L και κατά προτίμηση όχι περισσότερο από 0,1 mg DO/L .Σε ορισμένες περιπτώσεις προστίθεται στο νερό και ζύμη (seed) .

β) Έλεγχος με γλυκόζη - γλουταμινικό οξύ

Το BOD είναι μια βιοανάλυση, η οποία επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Γι 'αυτό περιοδικά γίνεται έλεγχος της μεθόδου με διάλυμα γλυκόζης-γλουταμινικού οξέος, το οποίο έχει μια σταθερή και γνωστή τιμή BOD_5 (200 mg/L) .

Για την μέτρηση χρησιμοποιούμε μια αραιώση 2% του πρότυπου διαλύματος γλυκόζης-γλουταμινικού οξέος. Γεμίζουμε δύο φιάλες BOD και μετράμε διαλυμένο οξυγόνο αμέσως και μετά 5 ημέρες. Υπολογίζουμε την τιμή του BOD, η οποία πρέπει να είναι 200 ± 37 mg/L .

γ) Προετοιμασία του δείγματος

Δείγματα όξινα ή αλκαλικά φέρονται σε pH = 6,5 - 7,5 με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) ή θειικού οξέος (H_2SO_4) αντίστοιχα.Για να γίνει ο προσδιορισμός του BOD τα δείγματα αραιώνονται κατάλληλα ανάλογα με την περιεκτικότητά τους. Σαν μέτρο των αραιώσεων λαμβάνεται η τιμή του COD. Η συνήθης σχέση BOD : COD στα απόβλητα είναι 1 : 2 ή 1 : 3. Η αραιώση γίνεται σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα :

% Διάλυμα	Περιοχή BOD
0,01	20.000-70.000
0,02	10.000-35.000
0,05	4.000-14.000
0,1	2.000-7.000
0,2	1.000-3.500
0,5	400-1.400
1	200-700
2	100-350
5	40-140
10	20-70
20	10-35
50	4-14
100	0-7

Πίνακας 14 :Αραιώσεις δείγματος ανά περιοχή BOD

Η αραιώση γίνεται σε ογκομετρικό κύλινδρο 1000 ml ως εξής : βάζουμε στον κύλινδρο 300 ml νερό αραιώσεως, προσθέτουμε την κατάλληλη ποσότητα δείγματος (το οποίο έχει αναδευτεί πολύ καλά) και συμπληρώνουμε στα 700 ml με νερό αραιώσεως. Αναμειγνύουμε καλά και γεμίζουμε δύο φιάλες BOD. Στη μια μετράμε διαλυμένο οξυγόνο (DO) αμέσως και τη δεύτερη την αφήνουμε στον κλίβανο επώασης για 5 ημέρες στους 20°C. Στο τέλος των πέντε ημερών πραγματοποιείται η μέτρηση του DO και στη δεύτερη φιάλη. Η διαφορά των δύο μετρήσεων δίνει την τιμή του BOD₅ .

Υπολογισμός

Ο υπολογισμός του BOD₅, όταν δεν χρησιμοποιείται ζύμη στο νερό αραιώσεως δίνεται από τον τύπο:

$$\text{BOD}_5 \text{ mg/l} = \frac{D_1 - D_2}{P} \quad (12)$$

όπου : D₁ = DO του αραιωμένου δείγματος αμέσως, D₂ = DO του αραιωμένου δείγματος μετά 5 ημέρες, P = κλάσμα του χρησιμοποιηθέντος δείγματος

ΝΙΤΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

ΜΕΘΟΔΟΣ ΦΑΙΝΟΛΟΔΙΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟ ΟΞΥ

Αρχή μεθόδου

Μετά από αντίδραση τα νιτρικά ιόντα που υπάρχουν στο υπόλειμμα του δείγματος, ύστερα από εξάτμιση, με φαινολοδισουλφονικό οξύ παρουσία πυκνής αμμωνίας, δίνουν ένα σταθερό κίτρινο χρώμα. Η μέτρηση της έντασης του χρώματος αυτού γίνεται φασματοφωτομετρικά, σε μήκος κύματος 410nm.

Δειγματοληψία και διατήρηση δείγματος

Αμέσως μετά τη δειγματοληψία, τα δείγματα θαλάσσης διηθούνται μετά από επίδραση με Ag_2SO_4 . Τα δείγματα αφήνονται για ηρεμία 12h.

Εργαστηριακός εξοπλισμός

- Φασματοφωτόμετρο (μήκος κύματος 410nm)
- Υδατόλουτρο
- Ογκομετρικές φιάλες
- Κάψες πορσελάνης

Αντιδραστήρια

Φαινολοδισουλφονικό οξύ

Ζυγίζονται 2,5g PhOH σε 15ml πυκνό H_2SO_4 . Πρόσθεση 7,5ml ατμίζοντος $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ με συνεχή ανάδευση και θέρμανση για 2h σε θερμό υδρόλουτρο.

Διάλυμα Ag_2SO_4

Ζυγίζονται 4,4g Ag_2SO_4 σε 1L H_2O (1ml διαλύματος περιέχει 1mg Cl).

Διάλυμα EDTA

Ζυγίζονται 5g EDTA σε 60ml H₂O και αραιώση στα 100ml.

Πρότυπο διάλυμα NO₃

Ζυγίζονται 72,18 mg KNO₃ σε 100ml H₂O (1ml διαλύματος περιέχει 100μg N).

Διάλυμα πυκνού NH₄OH

Διαδικασία

Προσθέτουμε Al(OH)₃, εφόσον το δείγμα δεν είναι διαυγές. Για να ελαχιστοποιήσουμε τα προβλήματα, που δημιουργούνται από την παρουσία παρεμποδιστικών ουσιών, το pH του δείγματος ρυθμίζεται σε σταθερή τιμή (pH =7). Προσθέτουμε Ag₂SO₄ για τη δέσμευση των ιόντων Cl⁻, Br⁻, S²⁻ και CN⁻, διηθούμε το δείγμα και αφήνεται για ημερία 12h. Λαμβάνουμε μέρος 100 ml κατεργασμένου δείγματος με pH 7 σε κάψα πορσελάνης, το οποίο εξατμίζεται μέχρι ξηρού σε υδατόλουτρο. Στο ξηρό υπόλειμμα προστίθενται 2ml φαινολοδισουλφονικού οξέος, μέχρι διαλύσεως. Υπό συνεχή ανάδευση προστίθενται 20 ml H₂O και 6-7ml πυκνής NH₃, έως την ανάπτυξη εντονότερου κίτρινου χρώματος.

Σε περίπτωση δημιουργίας θολώματος προστίθενται σταγόνες διαλύματος EDTA με ανάδευση. Το δείγμα μεταφέρεται σε φιάλη των 100ml και προστίθεται H₂O.

Υπολογισμός

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των NO₃⁻ πραγματοποιείται στο φασματοφωτόμετρο στα 410nm. Προετοιμασία τυφλού (με απιονισμένο H₂O) και προτύπου διαλύματος, όπως το δείγμα.

ΔΕΙΚΤΗΣ ΟΛΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΛΩΝ

Ο δείκτης ολικών φαινολών προσδιορίζει το άθροισμα των m- και o- υδροξυβενζολίων. Ο προσδιορισμός του έγινε φασματοφωτομετρικά στα 460nm με φασματοφωτόμετρο UV-VIS HITACHI U-1100 και σύμφωνα με την standard method 5530 C και D216. Η μέθοδος βασίζεται στην αλλαγή χρώματος της 4-Αμίνoαντιπυρίνης σε $\text{pH} = 7,9 \pm 0,1$ παρουσία σιδηρο(III)εξακυανιούχου καλίου. Το παραγόμενο προϊόν εκχυλίζεται με χλωροφόρμιο. Η μέθοδος έχει καλή εφαρμογή για συγκεντρώσεις ολικών φαινολών της τάξης 1,0μg/l έως 250 μg/l με ευαισθησία 1 μg/l. Προϋπόθεση εφαρμογής της μεθόδου είναι η χάραξη καμπύλης αναφοράς.

Πρότυπο διάλυμα

1 g PhOH στα 100 mL . Απ' αυτό το διάλυμα λαμβάνονται 10 mL και αραιώνονται στα 1000 mL. 1 mL τελικού διαλύματος περιέχει $\cong 10 \mu\text{g}$ PhOH. Το τελικό διάλυμα παρασκευάζεται καθημερινά. Για την χάραξη της καμπύλης αναφοράς γίνονται πολλαπλές αραιώσεις τελικού.

Αντιδραστήρια

Διάλυμα $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: 8 g στα 100 ml H_2O . Αν σχηματιστεί ίζημα, τότε το διάλυμα διηθείται. Διατηρείται για 3-4 ημέρες.

Διάλυμα $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Διαλύονται 10 g στα 100 ml με H_2O .

Διάλυμα H_3PO_4 : Αραίωση 10 ml π. H_3PO_4 στα 100 ml με H_2O

Ρυθμιστικό διάλυμα : Σε φιάλη 1000 ml προστίθενται 350 mL NH_4OH 25% + 45g NH_4Cl και συμπληρώνεται ο υπολειπόμενος όγκος με H_2O .

Διάλυμα 4-ΑΑΠ : 2 g 4-ΑΑΠ διαλύονται σε 100 ml H_2O .

Εκτέλεση

250 ml δείγματος μεταφέρονται σε χοάνη 500 ml. Στο δείγμα προστίθενται 40 ml ρυθμιστικό διάλυμα και 2 ml διαλύματος 4-ΑΑΠ με συνεχή ανάδευση. Μετά από 2 min προστίθενται 5 ml $K_3[Fe(CN)_6]$. Στο προκύπτον διάλυμα προστίθενται 30 ml $CHCl_3$. Το τελικό διάλυμα αναταράσσεται για $t=2$ min. Αφήνεται ήρεμο για 15-30 min, ώσπου να γίνει διαχωρισμός. Μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο σε $\lambda=460nm$

Μέτρηση Φαινόλης

Για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολών απαιτείται ο αρχικός προσδιορισμός ενός τυφλού που κατά βάση είναι απιονισμένο νερό και ενός standard. Στις αναλύσεις θαλασσίου δείγματος για το τυφλό χρησιμοποιείται πρότυπο διάλυμα θαλασσινού νερού. Το standard είναι πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 50 μg PhOH. Η προετοιμασία τυφλού και standard γίνεται όπως τα δείγματα.

Μέτρηση με την απορρόφηση

Εξαγωγή καμπύλης αναφοράς : Η καμπύλη αναφοράς εξάγεται από τους προσδιορισμούς των απορροφήσεων του τυφλού και του standard. Από την ευθεία αναφοράς γίνεται η εξαγωγή του συντελεστή κύρτωσης α της καμπύλης, από την σχέση $y = ax \Rightarrow \alpha = \frac{y}{x}$, όπου y η απορρόφηση για 50 μg και $x = 50 \mu g$ PhOH.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Για την διαδικασία προσδιορισμού της συγκέντρωσης των αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων ακολουθήθηκαν οι οδηγίες της EPA^{217, 218, 219, 220} και VDI²²¹ της Γερμανίας.

Βάσει αυτών των οδηγιών η συγκέντρωση προκύπτει από το πηλίκο της μάζας του φορτίου του φίλτρου, το οποίο προηγουμένως έχει ξηρανθεί στους 105 °C για 1 ώρα, ώστε να γίνει εφικτή η αποτροπή θετικού σφάλματος, δια του υπολογισμένου όγκου αντλούμενου αέρα.

Ως υπολογισμένος αντλούμενος όγκος αέρα είναι η παροχή που έχει αναρροφηθεί υπολογισμένη σε συνθήκες 25 °C. Η όλη δειγματοληψία είναι απαραίτητο να διαρκεί 24h. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Δειγματολήπτης High Volume τύπου SAUV-16H με κεφαλή PM10 της εταιρείας Graseby Αμερικής

Ο αναλυτής αυτός λειτουργεί με βάση τις Reference Methods RFPS-1287-065, RFPS-1287-064, καθώς και την διαμορφωμένη από Dr. McFarland μέθοδο, η οποία έχει γίνει αποδεκτή από την USA EPA με τον αριθμό RFPS-1287-063.

Ο αναλυτής αυτός είναι εφοδιασμένος με αυτόματο σύστημα ρύθμισης της ροής και με ένα σύστημα διαχωρισμού των σωματιδίων με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο.

Η συλλογή των αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων γίνεται σε φίλτρο υαλονήματος. Σε αυτό συλλέγονται όλα τα σωματίδια με $\Phi < 10 \mu\text{m}$.

Η βαθμονόμηση του αναλυτή πραγματοποιείται περιοδικά μία φορά κάθε μήνα με χρήση ροόμετρων στην αντλία και στο καταγραφικό.

Τα αποτελέσματα των αντλούμενων ροών ανάγονται στις συνθήκες που περιγράφονται από την EPA, δηλαδή σε 25°C και 101,3 kPa. Η τελική βαθμονόμηση του μηχανήματος γίνεται σύμφωνα με πίνακα υπολογισμών που έχει διατεθεί μαζί με το εγχειρίδιο του μηχανήματος. Ως αντλούμενη ποσότητα είναι το γινόμενο του χρόνου λειτουργίας του αναλυτή επί της ροής σε m^3/h , η οποία σύμφωνα με τις οδηγίες EPA και VDI έχει ρυθμιστεί στα $1,13 \text{ m}^3/\text{min}$. Ο αναλυτής λειτουργεί σε 24ωρη βάση και δεν χρειάζεται μόνιμη παρακολούθηση, λόγω του ενσωματωμένου timer που έχει.

Έτσι το προζυγισμένο φίλτρο συλλέγεται και μετά την ξήρασή του ζυγίζεται.

Από την διαφορά μάζας προκύπτει η φόρτιση του φίλτρου, η οποία διαιρείται με τον συνολικό υπολογισμένο σε συνθήκες EPA όγκο αναρροφούμενου αέρα.

Από το πηλίκο της διαίρεσης προκύπτουν οι συγκεντρώσεις των PM10 σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Δειγματολήπτης High Volume τύπου SAUV-10H με κεφαλή PM10 της εταιρείας Graseby Αμερικής

Ο δειγματολήπτης αυτός διαφέρει από τον προηγούμενο μόνο όσον αφορά το ηλεκτρονικό σύστημα αναρρόφησης.

Ο δειγματολήπτης αυτός έχει χειροκίνητο χειρισμό και δεν μπορεί να διορθώνει αυτόματα τον αναρροφούμενο όγκο αέρα κατά την δειγματοληψία.

Ο προσδιορισμός του αναρροφούμενου όγκου αέρα γίνεται ύστερα από την βαθμονόμηση τόσο της αντλίας του όσο και του καταγραφικού του κάθε εβδομάδα.

Η βαθμονόμηση γίνεται με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω και από την σύγκριση των δύο εμφανιζόμενων τιμών ουσιαστικά βαθμονομείται το καταγραφικό μέτρησης της ροής.

Από την εμφανιζόμενη ροή στο καταγραφικό κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας και με πολλαπλασιασμό της χρονικής διάρκειας εξάγεται ο αναρροφούμενος όγκος.

Στον δειγματολήπτη αυτόν δεν έχουμε την δυνατότητα επέμβασης και διόρθωσης της ροής. Έτσι η ροή του είναι προκαθορισμένη από τον κατασκευαστή στα 1,3 m³/min. Η ταχύτητα αυτή της ροής δεν έχει ποσοστό σφάλματος κατά την φόρτιση του φίλτρου και κατά συνέπεια δεν απαιτείται η εξαγωγή του μέσου όρου με νέο και με φορτισμένο φίλτρο. Παράλληλα λόγω και της βαθμονόμησης του καταγραφικού με εξωτερικό ροόμετρο και όπως έχει περιγραφεί παραπάνω μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για ομαλή ή μη ροή αναρρόφησης.

Οι δύο δειγματολήπτες χρησιμοποιούν τα ίδια φίλτρα υαλονημάτων.

Αποφασίστηκε κατά την διαδικασία των αναλύσεων να προτιμηθούν φίλτρα χαμηλής περιεκτικότητας σε τέφρα.

Δειγματολήπτης τύπου HVS 1500 Strohleim Γερμανίας

Ο δειγματολήπτης αυτός ακολουθεί τις οδηγίες VDI 2066 part 1,2 και 7 της Γερμανίας.

Οι διαφορές του από τους προηγούμενους είναι οι εξής:

- Έχει κεφαλή κοκκομετρίας,
- Διαθέτει λογισμικό, από το οποίο μπορούν να καθοριστούν όλες οι παράμετροι λειτουργίας του
- Έχει την δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας της κεφαλής δειγματοληψίας, μέσω του λογισμικού και έτσι δεν χρειάζεται αναγωγή σε θερμοκρασίες των 25° C η ποσότητα του αναρροφούμενου αέρα.
- Έχει σύστημα αυτόματης ρύθμισης της αντλούμενης ποσότητας, μέσω των παραμέτρων PID της αντλίας.
- Δεν χρειάζεται υπολογισμούς για την εύρεση της αντλούμενης ποσότητας, επειδή μέσω του λογισμικού του είναι άμεσα ευανάγνωστη.
- Δίνει πληροφορίες για τις περιπτώσεις διάρκειας διακοπής ρεύματος ή σημαντικών πτώσεων τάσης.
- Δίνει μέσω του λογισμικού του τον πραγματικό αναρροφούμενο όγκο.
- Έχει την δυνατότητα προγραμματισμού του για ευρύ χρονικό διάστημα.
- Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται σε πολλαπλό σύστημα διαχωρισμού των σωματιδίων ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο και την συλλογή του αντίστοιχου κλάσματος πάνω σε κάθε φίλτρο δειγματοληψίας²²².

Τα φίλτρα για όλες τις κατηγορίες πλην της τελικής είναι τα ίδια, ενώ για την τελική κατηγορία Backup υπάρχει ειδικό φίλτρο.

Η κεφαλή του δειγματολήπτη έχει την δυνατότητα συλλογής 6 διαφορετικών κατηγοριών αιωρούμενων σωματιδίων:

- Κατηγορία 1 : $10 \mu\text{m} \leq \Phi \leq 7,2 \mu\text{m}$
- Κατηγορία 2 : $7,2 \mu\text{m} < \Phi \leq 3,0 \mu\text{m}$
- Κατηγορία 3 : $3,0 \mu\text{m} < \Phi \leq 1,5 \mu\text{m}$
- Κατηγορία 4 : $1,5 \mu\text{m} < \Phi \leq 0,95 \mu\text{m}$
- Κατηγορία 5 : $0,95 \mu\text{m} < \Phi \leq 0,49 \mu\text{m}$
- Κατηγορία 6 : $0,49 \mu\text{m} < \Phi$

Φ = η αεροδυναμική διάμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων.

Τα φίλτρα αριθμούνται πριν την τοποθέτησή τους αφού ξηρανθούν στους 105°C ζυγίζονται, μεταφέρονται σε ειδικές θήκες και τοποθετούνται στην αντίστοιχη κλασματική κατηγορία πάνω στην κεφαλή.

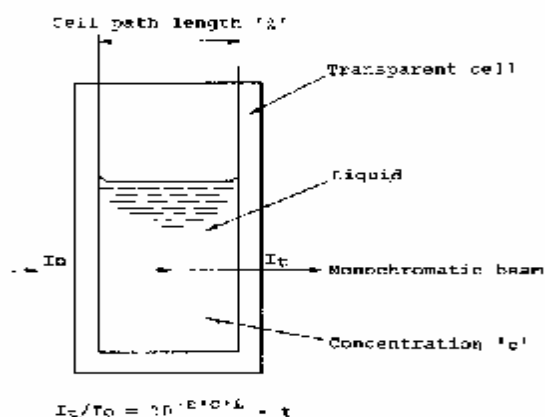
Η αντίστροφη διαδικασία ακολουθείται για τα φορτισμένα φίλτρα κάθε κλασματικής κατηγορίας. Από την διαφορά ζύγισης προκύπτει η ημερήσια φόρτιση κάθε κλασματικής κατηγορίας, η οποία ακολουθεί τον δρόμο της στατιστικής επεξεργασίας.

Όλα τα φίλτρα και αυτού του δειγματολήπτη είναι υαλόνημα.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Φασματομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS)

Όταν μία δέσμη φωτός απορροφάται από ένα δείγμα, η ένταση της ελαττώνεται με αποτέλεσμα να ελαττώνεται και η ισχύς της αρχικής δέσμης φωτός (P_0). Η σχέση της απορροφούμενης προς την προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι ευθέως ανάλογη προς την συγκέντρωση της ένωσης μέσα από την οποία περνά η φωτεινή δέσμη σύμφωνα με τον νόμο του Lambert-Beer.

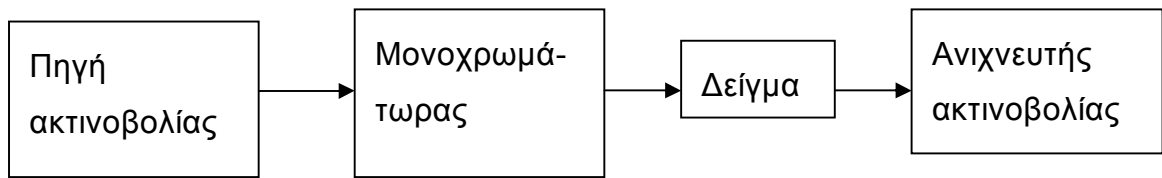


Σχεδιάγραμμα 15 Σχηματική διάταξη κανόνα Lambert-Beer

Οι προσδιορισμοί γίνονται με φασματοφωτόμετρο.

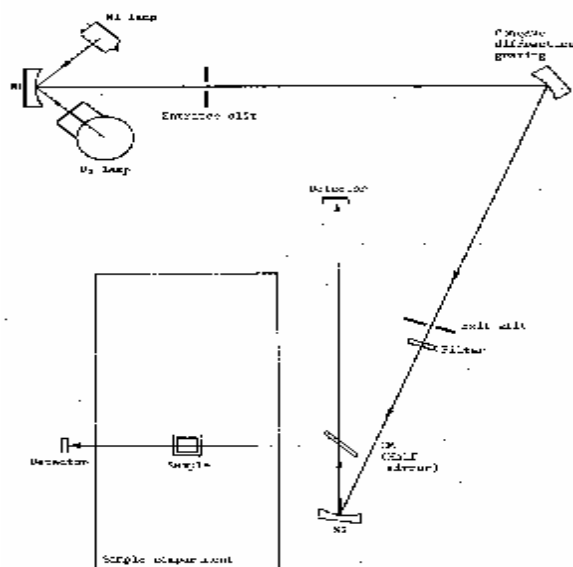
Τα φασματοφωτόμετρα διακρίνονται στα απλής και διπλής δέσμης.

Η διάταξη στα φασματοφωτόμετρα απλής δέσμης εμφανίζεται στο επόμενο σχήμα



Σχεδιάγραμμα 16 Σχηματικό διάγραμμα απλής φασματομετρικής διάταξης

Η όλη διαδικασία της απλής φασματοφωτομετρικής διάταξης δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχεδιάγραμμα 17 Σχηματική διάταξη απλής φασματοφωτομετρίας με ενσωματωμένο σύστημα ελέγχου²²³

Στο φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης η φωτεινή δέσμη μετά από τον μονοχρωμάτορα, περνά μέσα από το δείγμα, όπου απορροφάται μέρος της αρχικής έντασης και καταλήγει στον φωτοανιχνευτή, ο οποίος συνδέεται με ενισχυτή σήματος και καταλήγει στο σύστημα ανάγνωσης και καταγραφής των αποτελεσμάτων. Ο μονοχρωμάτορας μπορεί να είναι πρίσμα, διάφραγμα ή φίλτρο και σκοπός του είναι η απόκτηση του βέλτιστου μήκους κύματος. Το δείγμα βρίσκεται μέσα σε κυψελίδα συγκεκριμένου μήκους b και πλάτους λ .

Τα φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης αποτελούνται από :



Σχεδιάγραμμα 18 Διάγραμμα φασματοφωτομέτρων διπλής δέσμης

Στα φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης το φως περνά διαδοχικά από το δείγμα και από την κυψελίδα αναφοράς, με την βοήθεια ενός περιστρεφόμενου κατόπτρου. Η εναλλαγή αυτή πραγματοποιείται αρκετές φορές ανά sec και το σύστημα ανίχνευσης συγκρίνει αυτόματα τις εντάσεις των φωτεινών δεσμών και με χρήση του κανόνα του Lambert-Beer υπολογίζεται η συγκέντρωση του αγνώστου δείγματος.

Βασική προϋπόθεση της εφαρμογής της φασματοφωτομετρίας UV-VIS είναι η λήψη των αρχικών απορροφήσεων του διαλύτη και του διαλύματος αναφοράς. Η απορρόφηση που εμφανίζει ο καθαρός διαλύτης αφαιρείται από την απορρόφηση του δείγματος, ενώ η απορρόφηση του διαλύματος αναφοράς χρειάζεται για την εκτίμηση της καμπύλης αναφοράς με την οποία υπολογίζεται η συγκέντρωση του αγνώστου δείγματος.

Το ελάχιστο σφάλμα κατά την μέτρηση της απορρόφησης επιτυγχάνεται στην περιοχή διαπερατότητας $A = 0,2- 0,8$.

Αν η μετρούμενη διαφορά της έντασης του φωτός είναι μικρή τότε η απορρόφηση είναι δύσκολο να μετρηθεί.

Αν η μετρούμενη διαφορά είναι μεγάλη τότε υπεισέρχονται σφάλματα που είναι δύσκολο να υπολογισθούν ή να προσδιορισθούν και επιφέρουν αλλοίωση του αποτελέσματος²²⁴.

Για την αποφυγή αυτών των σφαλμάτων απαιτείται η ρύθμιση της συγκέντρωσης του δείγματος να είναι τέτοια που η διαπερατότητα A να κυμαίνεται στα επιθυμητά όρια, καθώς και η εφαρμογή διάφορων τύπων φασματοφωτομετρικών μετρήσεων.

Οι τύποι των φασματοφωτομετρικών μετρήσεων είναι τέσσερις και ταξινομούνται σύμφωνα την χρήση προτύπων για την ρύθμιση 0 και 100 της διαπερατότητας:

Συνήθης	Χαμηλής απορρόφησης
Υψηλής Απορρόφησης	Υψηλής Ακρίβειας

Συνήθης μέθοδος

Με την μέθοδο αυτή είναι εφικτός ο προσδιορισμός των απορροφήσεων διαλυμάτων μετρίας απορρόφησης ή μετρίας συγκέντρωσης.

Χρησιμοποιούνται δύο κυψελίδες, η μία περιέχει το διάλυμα και η άλλη τον καθαρό διαλύτη.

Το όργανο ρυθμίζεται με τον καθαρό διαλύτη στο 100%T.

Η διαφορά που προκύπτει από την αφαίρεση της διαπερατότητας που μετρείται στην κυψελίδα του διαλύματος και της αυτής του καθαρού διαλύτη οφείλεται στην απορρόφηση της μετρούμενης ένωσης.

Από την καμπύλη αναφοράς που έχει σχηματισθεί με δύο ή τρία πρότυπα διαλύματα της ένωσης εξάγεται η συγκέντρωση της στο άγνωστο διάλυμα.

Σήμερα τα σύγχρονα όργανα που κυκλοφορούν έχουν την δυνατότητα αποθήκευσης της καμπύλης αναφοράς με την χρήση ενός, δύο ή τριών σημείων και την αποθήκευση της απορρόφησης του διαλύτη.

Έτσι επιτυγχάνεται ο άμεσος προσδιορισμός της συγκέντρωσης της μετρούμενης ένωσης στο άγνωστο δείγμα και μειώνεται σημαντικά ο χρόνος των αναλύσεων.

Μέθοδος Υψηλής Απορρόφησης

Η μέθοδος αυτή αφορά τους προσδιορισμούς διαλυμάτων υψηλής συγκέντρωσης με σημαντικά μεγάλη ακρίβεια.

Η επίτευξη μετρήσεων ακριβείας σε διαλύματα υψηλής απορρόφησης (ή υψηλής συγκέντρωσης) πραγματοποιείται με την χρήση γνωστού διαλύματος της προς μέτρηση ένωσης με το οποίο ρυθμίζεται το όργανο στο 100 % T και δεν ρυθμίζεται με καθαρό διαλύτη.

Έτσι επιτυγχάνεται μία αύξηση της κλίμακας της διαπερατότητας με μεγαλύτερη ακρίβεια, οπότε ο προσδιορισμός της αντίστοιχης απορρόφησης γίνεται ακριβέστερα.²²⁵

Μέθοδος Χαμηλής Απορρόφησης

Στη μέθοδο αυτή που είναι ακριβώς το αντίθετο από την προηγούμενη η ρύθμιση της διαπερατότητας στο 100% T ρυθμίζεται με απεσταγμένο νερό και το 0% T ρυθμίζεται με γνωστό διάλυμα της ένωσης, του οποίου η συγκέντρωση είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή του αγνώστου διαλύματος.

Στην προκειμένη περίπτωση η καμπύλη αναφοράς κατασκευάζεται με τη λογαρίθμηση του % T προς τη συγκέντρωση²²⁵.

Μέθοδος Υψηλής Ακρίβειας

Η μέθοδος αυτή είναι συνδυαστική των δύο προηγούμενων μεθόδων.

Το 0% T ρυθμίζεται με πρότυπο διάλυμα με συγκέντρωση λίγο μεγαλύτερη από αυτή του αγνώστου διαλύματος και το 100% T ρυθμίζεται με πρότυπο διάλυμα με συγκέντρωση λίγο μικρότερη από αυτή του αγνώστου διαλύματος.

Στη μέθοδο αυτή υπεισέρχεται συντελεστής διόρθωσης β, λόγω της μη γραμμικότητάς της.

Ο συντελεστής διόρθωσης υπολογίζεται από την χρήση δύο κυψελίδων που περιέχουν το ίδιο διάλυμα ιόντων Cr (III) συγκέντρωσης 0,03M, όπου η μία κυψελίδα ορίζεται ως κυψελίδα δείγματος s και η άλλη ως κυψελίδα αναφοράς r^{226,227}.

Έστω ότι η απορρόφηση A_s του δείγματος δεν είναι ίση με την A_r ($A_s \neq A_r$) του αντίστοιχου δείγματος και παρόλο ότι ισχύει $c_r = c_s$ επειδή το διάλυμα είναι ίδιο και $\epsilon_r = \epsilon_s$ θεωρώντας ότι και οι δύο κυψελίδες είναι ίδιες.

Τότε ο συντελεστής διόρθωσης δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{A_r}{A_s} = \frac{\epsilon_r b_r c_r}{\epsilon_s b_s c_s} = \frac{b_r}{b_s} = b \quad (13)$$

οπότε η πραγματική τιμή A_s' της απορρόφησης αγνώστου δείγματος διορθώνεται με τον συντελεστή β και προκύπτει η διορθωμένη τιμή A_s^* από τη σχέση :

$$A_s^* = A_s' \beta \quad (14)$$

Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Η αρχή λειτουργίας των μεθόδων ανάλυσης ατομικής απορρόφησης στηρίζεται στο γεγονός ότι τα φάσματα των ατόμων σε αντίθεση με αυτά των μορίων έχουν μορφή οξείας γραμμής εύρους μικρότερου του 1 nm. Το κάθε στοιχείο έχει το δικό χαρακτηριστικό φάσμα.

Η μέθοδος περιλαμβάνει την ατομοποίηση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων με μέτρηση της απορρόφησης, της εκπομπής ή του φθορισμού σε χαρακτηριστικό μήκος κύματος του στοιχείου.

Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός των μετάλλων σε επίπεδα ppm και ppb.

Τα βήματα που ακολουθούνται στην ατομική απορρόφηση είναι:

- Το δείγμα μετατρέπεται σε ατομικό νέφος
- Το ατομικό νέφος ακτινοβολείται σε ένα μήκος κύματος, χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο
- Μέσω συστήματος οπτικών συνδεσμολογιών προσδιορίζεται η απορρόφηση του φωτός και μέσω λογισμικού ύστερα από διαδικασία βαθμονόμησης προσδιορίζεται η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου στο δείγμα.

Ο βαθμός απορρόφησης $d\nu$ ακολουθεί την σχέση:

$$\sum K\nu \cdot d\nu = (\pi e^2 / mc) Nf \quad (15)$$

όπου

K = σταθερά απορρόφησης στη συχνότητα ν

e = το φορτίου του ηλεκτρονίου

m = η μάζα του ηλεκτρονίου

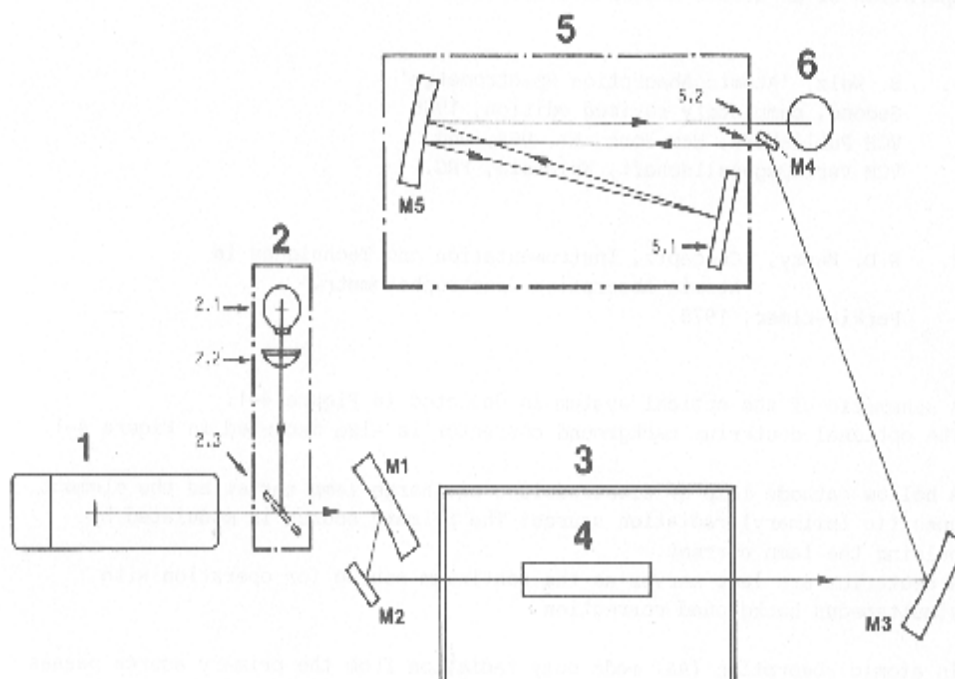
c = η ταχύτητα του φωτός

N = αριθμός ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση

f = δύναμη ταλαντωτού της απορροφητικής γραμμής

Τα K, e, m, c και f είναι σταθερές για κάθε συγκεκριμένο στοιχείο. Η μόνη μεταβλητή είναι το N . Έτσι η ένταση της γραμμής εκπομπής είναι ανάλογη με τον αριθμό των διεγερμένων ατόμων, ο οποίος είναι συνάρτηση του μήκους κύματος και της θερμοκρασίας του συστήματος. Το πλεονέκτημα της ατομικής απορρόφησης είναι ότι υπάρχουν πολύ περισσότερα άτομα στην θεμελιώδη κατάσταση από ότι στη διεγερμένη.

Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η οπτική διάταξη της ατομικής απορρόφησης.



- 1 Primary Radiation Source (HCL or EDL)
- 2 Deuterium Background Corrector (Option)
 - 2.1 Deuterium Lamp
 - 2.2 Lens
 - 2.3 Beam Combiner
- 3 Atomizer Compartment
- 4 Atomizer (Flame, HGA Graphite Furnace, or MHS Cell)
- 5 Monochromator
 - 5.1 Grating
 - 5.2 Slits
- 6 Detector (Photomultiplier)

Σχεδιάγραμμα 19 Σχηματική Διάταξη Ατομικής Απορρόφησης (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)

Τα πλεονεκτήματα της Ατομικής Απορρόφησης είναι:

- Ένας μεγάλος αριθμός ατόμων διατίθενται για απορρόφηση επειδή το μεγαλύτερο μέρος των ατόμων βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση
- Παρεμβολές από μεταβολές θερμοκρασίας και μήκους κύματος είναι ελάχιστες
- Η σχέση τυχαίου και εκπεμπόμενου φωτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέτρηση της απορρόφησης.

Μέθοδοι ατομοποίησης

Η ατομοποίηση των στοιχείων μπορεί να γίνει με :

- Φλόγα
- Ηλεκτροθερμικά
- Χημικά

Όρια ανίχνευσης μετάλλων με διαφορετικές μεθόδους ανίχνευσης

Οι διάφορες μέθοδοι ανίχνευσης των μετάλλων με τα αυτόματα μηχανήματα της Ατομικής Απορρόφησης, Ατομικής Εκπομπής με Φλόγα και Ηλεκτροθερμικά ή της Ατομικής Εκπομπής Συζευγμένου Πλάσματος δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Στοιχείο	AAS- Flame	AAS- Electrothermal	Emission-Flame	Emission-ICP
Al	30	0.005	5	2
As	100	0.02	0.0005	40
Ca	1	0.02	0.1	0.02
Cd	1	0.0001	800	2
Cr	3	0.01	4	0.3
Cu	2	0.002	10	0.1
Fe	5	0.005	30	0.3
Hg	500	0.1	0.0004	1
Mg	0.1	0.00002	5	0.05
Mn	2	0.0002	5	0.06
Mo	30	0.005	100	0.2
Na	2	0.0002	0.1	0.2
Ni	5	0.02	20	0.4
Pb	10	0.002	100	2
Sn	20	0.1	300	30
V	20	0.1	10	0.2
Zn	2	0.00005	0.0005	2

Όλες οι τιμές είναι σε ng/ml = 10⁻³ µg/ml

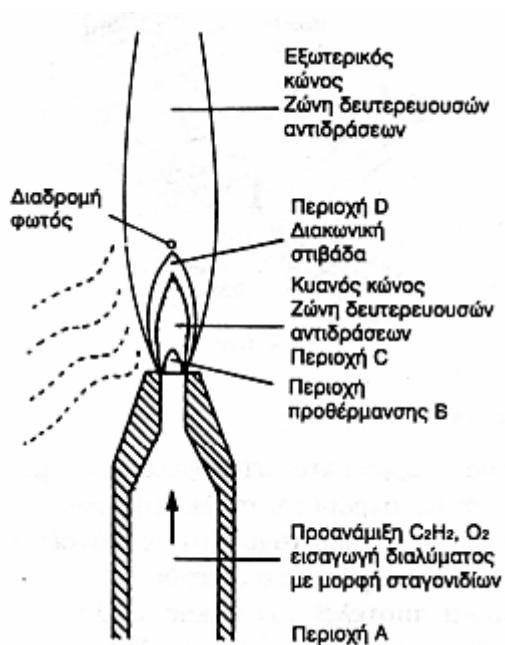
Πίνακας 15 Όρια ανίχνευσης μετάλλων με χρήση αυτόματων μεθόδων προσδιορισμού²²⁸

Ατομοποίηση με φλόγα

Η ατομοποίηση των στοιχείων στη μέθοδο αυτή εκτελείται μέσω του λύχνου προανάμειξης, στον οποίο το δείγμα, το οξειδωτικό και το καύσιμο αέριο αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα.

Το αέριο εισέρχεται στην προθερμασμένη περιοχή της κεφαλής του λύχνου, θερμαίνεται με επαγωγή και ακτινοβολία από την πρωταρχική ζώνη. Η καύση ολοκληρώνεται στον εξωτερικό κώνο, όπου αντλείται αέρας από το περιβάλλον μέσα στη φλόγα.

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η διάταξη της φλόγας.



Σχεδιάγραμμα 20 Σχηματική διάταξη φλόγας

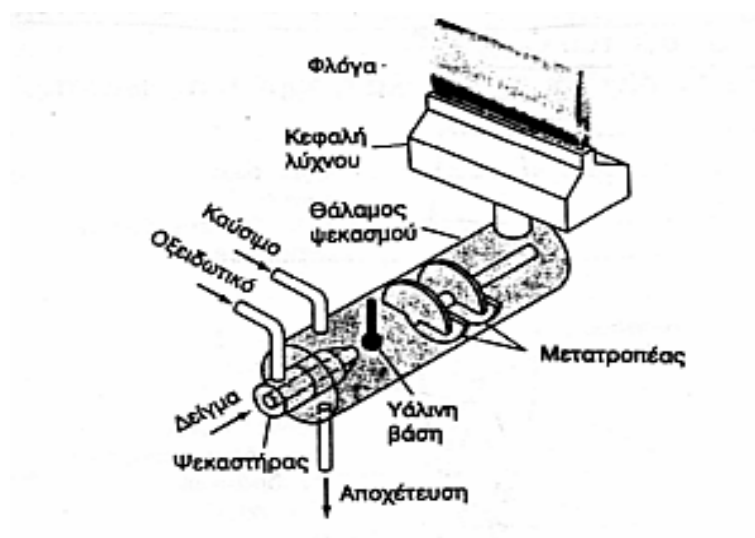
Το δείγμα σε μορφή διαλύματος αναρροφάται σε ψεκάστήρα με γρήγορη ροή του οξειδωτικού μέσου, κύρια αέρα ελεύθερου λαδιού και μετατρέπεται σε νέφος λεπτών σταγονιδίων.

Το νέφος κατευθύνεται με μεγάλη ταχύτητα σε διάταξη, όπου μέσω ενός νεφελοποιητή διασπάζεται σε μικρότερα σταγονίδια.

Το τελικώς σχηματιζόμενο νέφος αναμειγνύεται τάχιστα με το καύσιμο αέριο μέσω μίας διάταξης εμποδίων που έχουν ως σκοπό την πλήρη ανάμειξη και την απομάκρυνση των μεγάλων σταγονιδίων, τα οποία διοχετεύονται στην αποχέτευση του συστήματος.

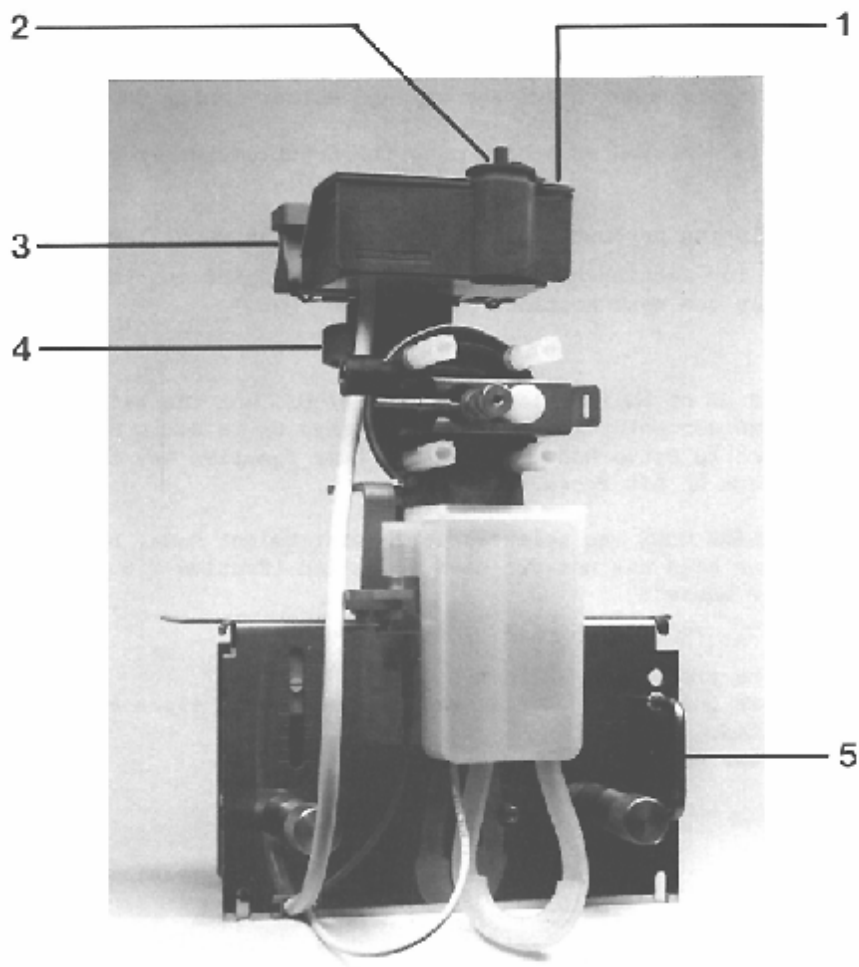
Το νέφος που φθάνει τελικά στην φλόγα περιέχει τελικά περίπου 10% του αρχικού δείγματος.

Η τομή ενός λύχνου ατομοποίησης δίνεται στην επόμενη εικόνα.



Σχεδιάγραμμα 21 Τομή λύχνου ατομοποίησης

Η όλη διάταξη καυστήρα, νεφελοποιητή και αποχέτευσης υπολειμμάτων δίνεται στην επόμενη εικόνα.



- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1 Flame Igniter Tube | 4 Locking Ring |
| 2 Flame Igniter Assembly | 5 Burner Interlock Handle |
| 3 Burner Head | |

Εικόνα 2 Διάταξη καυστήρα, νεφελοποιητή και αποχέτευσης σε μονέλο 1100 B Perkin Elmer²²⁹ (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)

Τα καύσιμα αέρια που χρησιμοποιούνται και οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται στην φλόγα δίνονται στον επόμενο πίνακα.

Αέριο Καύσης	Οξειδωτικό αέριο	Θερμοκρασία
C ₂ H ₂	Αέρας	≈ 2300
C ₂ H ₂	N ₂ O	2900-3100
C ₂ H ₂	O ₂	3300-3400
H ₂	Αέρας	≈ 2000
H ₂	O ₂	2800-3000
H ₂	Ar	300-800
Κυάνιο	O ₂	4800

Πίνακας 16 Αέρια και Επιτυγχανόμενες Θερμοκρασίες στην AAS

Το πλέον διαδεδομένο μίγμα που χρησιμοποιείται είναι αυτό του ακετυλενίου-αέρα.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι:

- Εξάτμιση διαλύτη
- Εξάχνωση δείγματος
- Ατομοποίηση δείγματος
- Θερμική διέγερση ατόμων λόγω συγκρούσεων ή ιονισμού

Ηλεκτροθερμική ατομοποίηση

Στην ηλεκτροθερμική μέθοδο χρησιμοποιούνται φούρνοι γραφίτη 28mm X 8 mm, τοποθετημένα οριζόντια κατά μήκος της διαδρομής της δέσμης φωτός. Το εσωτερικό είναι επιστρωμένο με πυρολυτικό γραφίτη.

Η κεφαλή εισάγεται στο φασματοφωτόμετρο και ευθυγραμμίζεται με την δέσμη φωτός.

Η μονάδα παρέχει ρεύμα ισχύος σε κατάλληλη τάση και αυτόματο έλεγχο του προγράμματος θέρμανσης. Η τάση που παράγεται από δύο ηλεκτρόδια τοποθετημένα στα δύο άκρα του φούρνου μπορεί να φθάσει τα 3,6 KW.

Ο φούρνος γραφίτη βρίσκεται σε ατμόσφαιρα ευγενούς αερίου, ώστε να αποφεύγεται η είσοδος ατμοσφαιρικού αέρα και να καταστέλλεται έτσι η αποτέφρωση του γραφίτη.

Το μεταλλικό περίβλημα γύρω από τον γραφίτη βρίσκεται συνεχώς υπό ψύξη με νερό, ώστε να επιτυγχάνεται η επαναφορά της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά από κάθε ατομοποίηση.

Από άλλη οπή εισέρχεται εσωτερικά αδρανές αέριο, ώστε να εξασφαλίζεται η απομάκρυνση των συστατικών του υποστρώματος που εξαχνώνονται κατά την αφύγρανση και θερμική διάσπαση του δείγματος. Η ροή αυτή εισάγεται από άκρο του γραφίτη και εξάγεται από την οπή εισαγωγής του δείγματος.

Το εξερχόμενο αέριο είναι απαραίτητο να απάγεται, επειδή είναι δυνατόν μαζί με αυτό να συμπαράσφρονται εν δυνάμει τοξικές και διαβρωτικές ενώσεις που έχουν προκύψει από τα συστατικά του δείγματος.

Ως ευγενή αέρια χρησιμοποιούνται Ar και N₂, με προτίμηση στη χρήση του Ar επειδή το N₂ δημιουργεί νιτρίδια και κυανιούχες ενώσεις με πολλά στοιχεία σε υψηλές θερμοκρασίες²³⁰.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ο σχηματισμός (CN)₂ κατά την αντίδραση του N₂ με τον γραφίτη σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 2300°C.²³¹

Η ροή των αερίων κυμαίνεται σε 1,5 l/min και η καθαρότητά τους είναι της τάξης 99,996%.

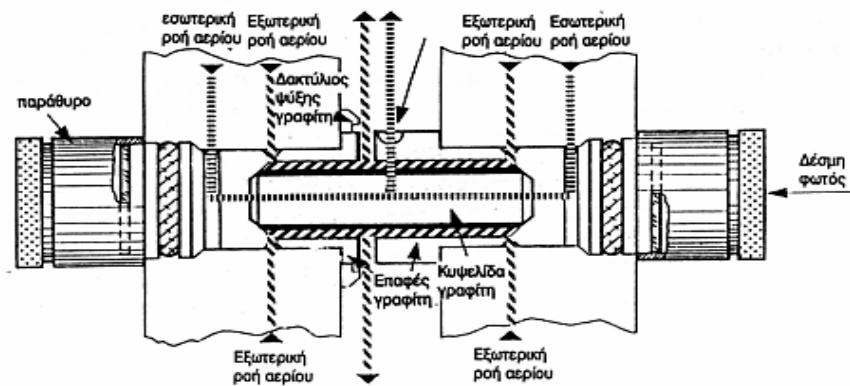
Η ροή του νερού ψύξης κυμαίνεται μεταξύ 1,5 και 2,5 l/min για θερμοκρασίες 10-40 °C.

Το χρησιμοποιούμενο νερό ψύξης δεν πρέπει να έχει μεγάλο βαθμό σκληρότητας, ώστε να αποφεύγονται επικαθίσεις στο μεταλλικό περίβλημα του φούρνου.

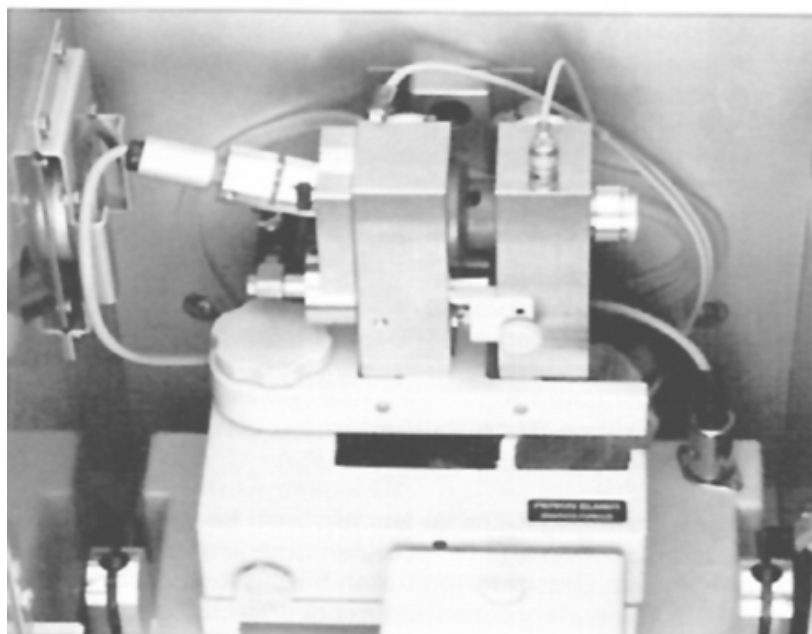
Το νερό ψύξης μπορεί να προέρχεται από την κτιριακή παροχή ή από συστήματα επανακυκλοφορίας νερού που παρέχονται μαζί με τα μηχανήματα της Ατομικής Απορρόφησης.

Η θέρμανση του φούρνου μπορεί να γίνεται παράλληλα ή κάθετα (εγκάρσια) με προτεινόμενη την παράλληλη διάταξη για την πιο ομοιόμορφη θέρμανση. Η θερμοκρασία βαθμονομείται σε πολλά συστήματα αυτόματα με οπτικό πομπό και με ενσωματωμένο σύστημα μικροϋπολογιστών.

Η τομή ενός φούρνου γραφίτη δίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχεδιάγραμμα 22 Τομή φούρνου γραφίτη Perkin Elmer (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)

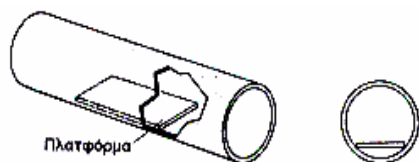


Εικόνα 3 Παρουσίαση φούρνου γραφίτη Perkin Elmer²³² (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)

Πέραν των απλών γραφίτων σήμερα χρησιμοποιούνται γραφίτες πυρολυτικοί με ή χωρίς πλατφόρμα L'νον^{233,234} και γραφίτες με επικάλυψη Zr.

Με τον γραφίτη του L'νον η πλατφόρμα θερμαίνεται αρχικά με ακτινοβολία από τα τοιχώματα του θερμού γραφίτη, οπότε επιτυγχάνεται υψηλότερη και σταθερότερη επιφανειακή θερμοκρασία σε αυτή και περιορίζονται οι φυσικές και χημικές παρεμποδίσεις του υποστρώματος του δείγματος.^{235,236,237}

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η διάταξη της πλατφόρμας L'νον.



Σχεδιάγραμμα 23 Σχηματική διάταξη πλατφόρμας L'νον²³⁸

Στην ηλεκτροθερμική ατομοποίηση χρειάζεται μικρή εισαγωγή δείγματος 1-100μl και η ατομοποίηση γίνεται σε τέσσερα ή περισσότερα θερμοκρασιακά προγραμματιζόμενα στάδια.

Βασική προϋπόθεση της χρησιμοποίησης φούρνου γραφίτη πυρολυτικού ή με πλατφόρμα L'νον είναι η αρχική του σταθεροποίηση, ώστε να απομακρυνθούν πιθανές επιμολύνσεις των πρώτων υλών, οι οποίες αν δεν απομακρυνθούν θα οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα των αναλύσεων. Έτσι επιτυγχάνεται καλύτερη σταθεροποίηση του σήματος.

Η σταθεροποίηση γίνεται με την εκτέλεση θερμοκρασιακού προγράμματος χωρίς την προσθήκη δείγματος και με παροχή της μέγιστης δυνατής ποσότητας αερίου (300ml/min). Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθείται είναι:

ΒΗΜΑ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΦΟΥΡΝΟΥ °C	ΧΡΟΝΟΣ σε sec	
		Ramp time	Hold time
1	2650	60	2
2	20	1	20
3	2650	10	10
4	20	1	20
5	2650	10	10
6	20	1	20
7	2650	10	10

Πίνακας 17 Πρόγραμμα σταθεροποίησης νέων φούρνων γραφίτη²³⁹ (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)

Τα στάδια της ατομοποίησης στην ηλεκτροθερμική μέθοδο είναι:

1. Ξήρανση του δείγματος
2. Απανθράκωση του υποστρώματος
3. Ατομοποίηση
4. Καθαρισμός του γραφίτη

Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται θέρμανση του φούρνου στους 110-120°C για 20-30 sec, ώστε να εξατμισθεί ο διαλύτης και να απομακρυνθούν πιθανές πτητικές ενώσεις που εμπεριέχονται στο δείγμα.

Στο δεύτερο στάδιο εξατμίζονται συστατικά με μεγαλύτερο σημείο ζέσεως και πυρολύονται τα συστατικά του υποστρώματος. Σε αυτό το στάδιο γίνεται η μετατροπή σε διαφορετική χημική κατάσταση των συστατικών του δείγματος.

Οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι που εφαρμόζονται σε αυτό το στάδιο εξαρτώνται από το προς ανάλυση μέταλλο και από το υπόστρωμα του δείγματος.

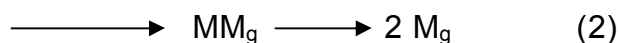
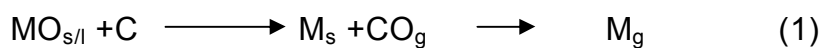
Ως γενική αρχή, η οποία όμως δεν τεκμηριώνεται επιστημονικά αλλά προκύπτει από εμπειρικές αναλυτικές προσεγγίσεις, λόγω της ποικιλομορφίας των δειγμάτων, ισχύει, ότι στο στάδιο αυτό η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία πρέπει να είναι λίγο μικρότερη από το ήμισυ της θερμοκρασίας ατομοποίησης.

Από την εμπειρία του αναλυτή εξαρτάται η θερμοκρασία και ο χρόνος που θα εφαρμοσθούν στο στάδιο αυτό. Μάλιστα σε ποικίλες αναλύσεις είναι απαραίτητη η χρήση δύο ή τριών ανυψώσεων θερμοκρασίας με διαφορετικές ταχύτητες ανύψωσης και διαφορετικούς χρόνους παραμονής του φούρνου στην επιθυμητή θερμοκρασία.

Στο τρίτο στάδιο εφαρμόζεται η μέγιστη ισχύς για την αύξηση της θερμοκρασίας στην θερμοκρασία ατομοποίησης. Στο στάδιο αυτό παίζει σημαντικό ρόλο ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ο οποίος πρέπει να είναι τέτοιος, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή ατομοποίηση από το σύνολο των εμπειροχόμενων στο δείγμα. Είθισται ο χρόνος ανύψωσης της θερμοκρασίας να είναι ακαριαίος. Στο στάδιο αυτό διακόπτεται και η παροχή του ευγενούς αερίου για την αποφυγή απωλειών από την ατομοποίηση του δείγματος.

Στο τέταρτο στάδιο απομακρύνονται τα συστατικά του υποστρώματος. Το στάδιο αυτό πραγματοποιείται σε μεγαλύτερη από το προηγούμενο στάδιο θερμοκρασία, η οποία πολλές φορές αγγίζει και την θερμοκρασία αντοχής του γραφίτη.

Η θεωρία της ατομοποίησης στον φούρνο γραφίτη έχει μελετηθεί αρκετά στη βιβλιογραφία. Ο Sturgeon^{240,241} προτείνει την χρήση των παρακάτω αντιδράσεων κατά την ατομοποίηση σε φούρνο γραφίτη.



Ο L'von και Ryabschuk ανέπτυξαν μία θεωρία ατομοποίησης σε φούρνο γραφίτη.²⁴²

Σύμφωνα με την θεωρία αυτή υπάρχουν τρεις μηχανισμοί ατομοποίησης:

1. Ατομοποίηση από μεταλλικά ιόντα
2. Θερμική διάσπαση των σχηματιζόμενων οξειδίων των μετάλλων
3. Θερμική διάσπαση των καρβιδίων των μετάλλων

Ο μηχανισμός της ατομοποίησης από τα μεταλλικά ισχύει για τα στοιχεία Ag, Au, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sn, Pt.

Ο μηχανισμός της θερμικής διάσπασης των οξειδίων ισχύει για τα μέταλλα Al, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Mg, Mn, Sr, Zn και ο μηχανισμός της θερμικής διάσπασης των καρβιδίων ισχύει για τα στοιχεία Mo, V, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Th.

Πηγές ακτινοβολίας

Ως πηγές ακτινοβολίας για την παραγωγή φασματικών γραμμών χρησιμοποιούνται οι κοίλες καθοδικές λυχνίες (HCL) και οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (EDL).

Κοίλες καθοδικές λυχνίες

Οι λυχνίες αυτές αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κυλινδρική κάθοδο, που βρίσκονται μέσα σε γυάλινο περίβλημα με παράθυρο χαλαζία στο ένα τους άκρο. Μέσα στο γυάλινο δοχείο υπάρχει καθαρό μονοατομικό αέριο (για την αποφυγή μοριακών συνεχών φασμάτων) κύρια Ne ή Ar, με πίεση 130-700 Pa (1-5 Torr). Η κάθοδος είναι από το προς προσδιορισμό μέταλλο, ή από πλειάδα μετάλλων για τις πολυμεταλλικές λάμπες.

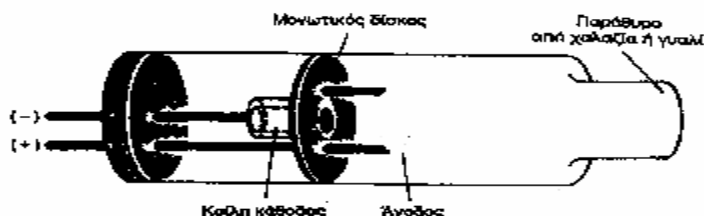
Όταν εφαρμοσθεί ανάμεσα στα ηλεκτρόδια υψηλή διαφορά δυναμικού, της τάξης άνω των 300 V, το αέριο πλήρωσης ιονίζεται (με παραγόμενο ρεύμα της τάξης των 5-15mA) και τα θετικά φορτισμένα ιόντα επιταχύνονται προς την κάθοδο.

Κατά την σύγκρουση των ιόντων στην κάθοδο αποσπώνται από αυτήν άτομα του μετάλλου, τα οποία λόγω της υψηλής ενέργειας πρόσκρουσης των θετικών ιόντων μεταφέρονται σε ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση.

Κατά την μετάπτωση αυτών των ιόντων στην ενεργειακά σταθερή κατάσταση εκπέμπονται φωτόνια, με ακτινοβολία ίδιας συχνότητας με αυτή που απορροφούν τα άτομα του προσδιοριζόμενου συστατικού.

Τα περισσότερα άτομα συμπυκνώνονται στη συνέχεια στην επιφάνεια της καθόδου, ενώ ένα μικρό τους ποσοστό εναποτίθεται στα γυάλινα τοιχώματα.

Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η διάταξη της κοίλης καθοδικής λυχνίας



Σχεδιάγραμμα 24 Σχηματική διάταξη κοίλης καθοδικής λυχνίας²⁴³

Λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια

Οι λυχνίες αυτές έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία από τις αντίστοιχες HCL, λόγω της μεγαλύτερης εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, η οποία φθάνει και στο 10πλάσιο των αντίστοιχων κοίλων καθοδικών λυχνιών.²⁴⁴

Αποτελούνται από χαλαζιακό σωλήνα που περιέχει μικρή ποσότητα του στοιχείου ή αλογονούχου άλατός του.

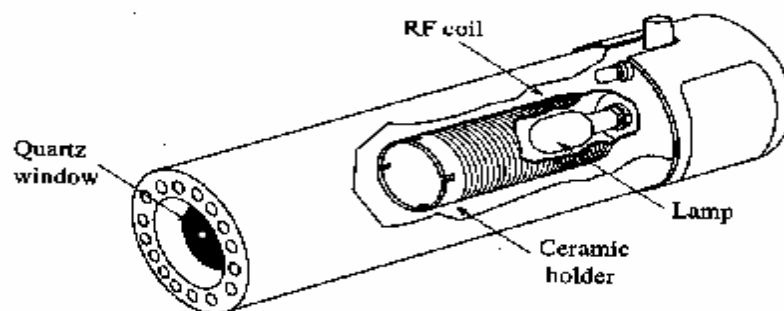
Η λυχνία δεν περιέχει ηλεκτρόδια και η ενεργοποίησή της γίνεται με ραδιοκύματα ή μικροκύματα συχνότητας 2450-2700 Hz.

Μέσα στον σωλήνα υπάρχει αδρανές αέριο Ar σε πίεση 0.1-5 Torr. Οι τάσεις ατμών των στοιχείων είναι αρκετά υψηλές, ώστε να σχηματίζονται άτομα σε αέρια κατάσταση στο χαμηλής πίεσης περιβάλλον της λυχνίας.

Με την εφαρμογή πεδίου ραδιο- ή μικροκυμάτων προκαλείται διέγερση των αερίων ατόμων, τα οποία καθώς επανέρχονται στη βασική τους κατάσταση εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία.

Η εκκένωση πραγματοποιείται λόγω της επιτάχυνσης των ιόντων και των ηλεκτρονίων από το εναλλασσόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, γι'αυτό δεν απαιτούνται ηλεκτρόδια.

Στο επόμενο σχήμα δίνεται η διάταξη της λυχνίας εκκένωσης.



Σχεδιάγραμμα 25 Σχηματική διάταξη λυχνίας εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)

Βαθμονόμηση

Για την βαθμονόμηση του οργάνου υπάρχουν 6 διαφορετικοί τρόποι.

Όλοι οι τρόποι βασίζονται στην εξίσωση:

$$b = \frac{K_1 \cdot A + K_3 \cdot A^2}{K_2 \cdot A - 1} \quad (16) \text{ (Perkin Elmer-US Patent 4.238.830)}$$

όπου

β = η συγκέντρωση του προς μέτρηση μετάλλου

A = η Απορρόφηση

K_1, K_2, K_3 = Συντελεστές, οι οποίοι προσδιορίζονται από την λύση τριών εξισώσεων με τρεις αγνώστους και με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων

Ευθύγραμμη βαθμονόμηση

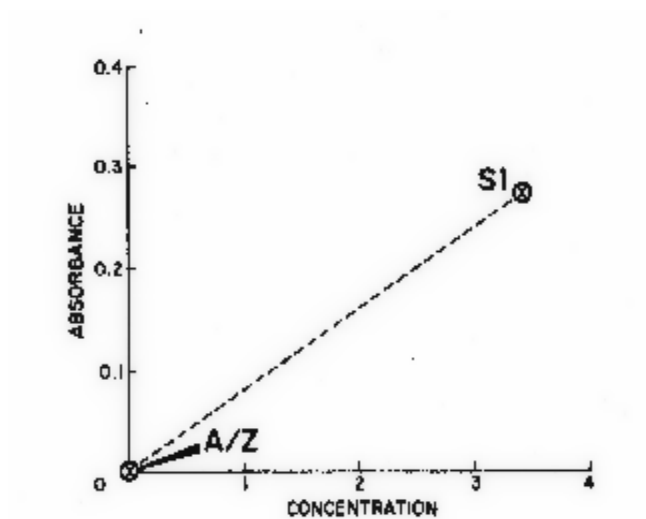
Η ευθύγραμμη καμπύλη αναφοράς επιλέγεται μόνον τότε, όταν η βαθμονόμηση μπορεί να εκπονηθεί με πραγματική ευθεία αναφοράς. Η επιλογή της μειώνει τους συντελεστές της εξίσωσης που αναφέρεται παραπάνω σε έναν K_1 και έτσι η εξίσωση γίνεται

$$\beta = K_1 \cdot A \quad (17)$$

Η αξιοποίηση της ευθύγραμμης καμπύλης αναφοράς προϋποθέτει την βαθμονόμηση του οργάνου σε δύο σημεία με την χρήση ενός προτύπου διαλύματος του προς μέτρηση μετάλλου και το μηδενικό και την εύρεση της συγκέντρωσης του αγνώστου δείγματος στο ευθύγραμμο τμήμα. Σε περίπτωση που χρησιμοποιηθούν περισσότερα πρότυπα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, το σύστημα

μικροϋπολογιστών στα σύγχρονα όργανα υπολογίζει την ευθύγραμμη καμπύλη αναφοράς με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ευθύγραμμη βαθμονόμηση.



Σχεδιάγραμμα 26 Καμπύλη ευθύγραμμης βαθμονόμησης (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)

Βαθμονόμηση δύο σημείων – Κυρτή καμπύλη αναφοράς

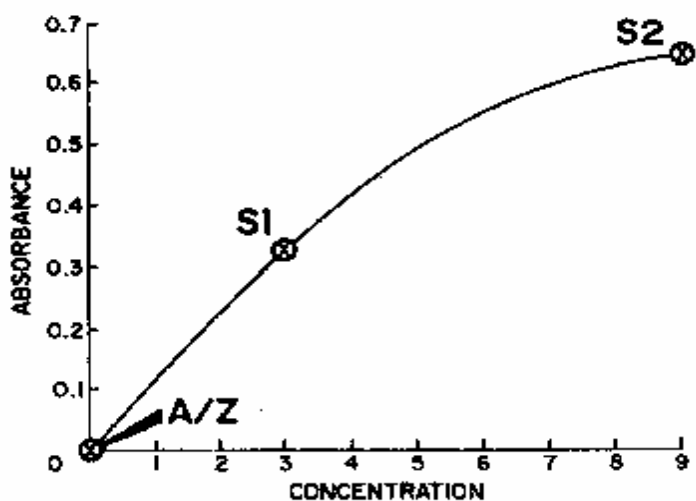
Η βαθμονόμηση αυτή επιλέγεται όταν η καμπύλη αναφοράς έχει ελαφρά κύρτωση.

Η επιλογή δύο σημείων βαθμονόμησης και ενός μηδενικού μειώνει τους συντελεστές της εξίσωσης 16 σε δύο. Έτσι η εξίσωση γίνεται

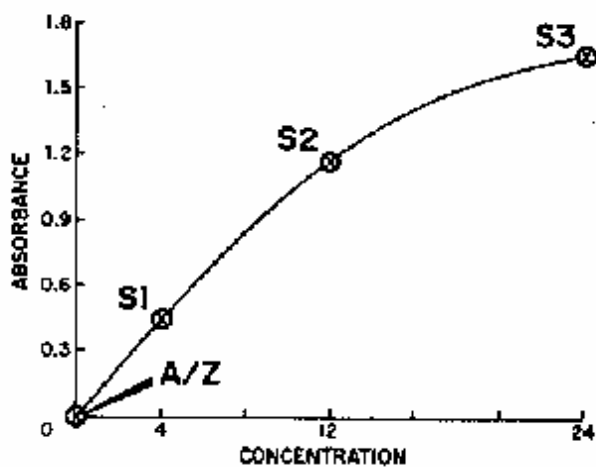
$$b = \frac{K_1 \cdot A}{K_2 \cdot A - 1} \quad (18)$$

Η αξιοποίηση της ελαφρώς κυρτής καμπύλης αναφοράς προϋποθέτει την χρήση δύο προτύπων διαλυμάτων και ενός μηδενικού. Σε περίπτωση χρήσης περισσότερων από δύο προτύπων διαλυμάτων υπολογίζονται οι συντελεστές K_1 , K_2 με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Στα επόμενα σχήματα φαίνεται η βαθμονόμηση δύο σημείων με δύο ή περισσότερα πρότυπα δείγματα.



Σχεδιάγραμμα 27 Βαθμονόμηση δύο σημείων με χρήση 2 πρότυπων διαλυμάτων (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)



Σχεδιάγραμμα 28 Βαθμονόμηση δύο σημείων με χρήση 3 πρότυπων διαλυμάτων (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)

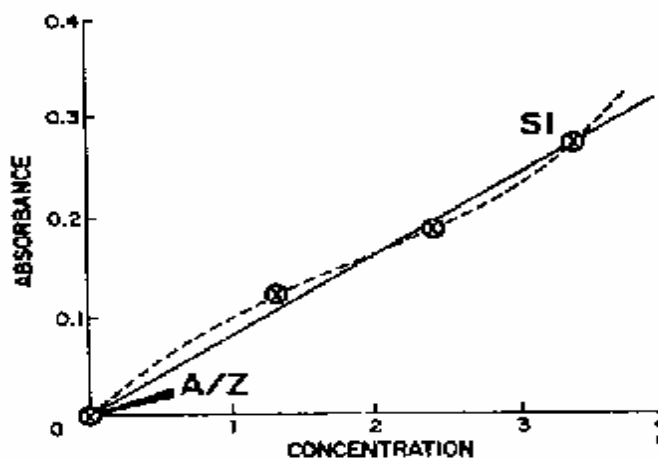
Βαθμονόμηση τριών σημείων

Η βαθμονόμηση των τριών σημείων χρησιμοποιείται όταν η κύρτωση της καμπύλης αναφοράς είναι μεγάλη. Με αυτή την καμπύλη αναφοράς, στην οποία αξιοποιείται η εξίσωση 16, επιτρέπεται η βαθμονόμηση του οργάνου σε περιοχές ελαφράς και ισχυρής κύρτωσης της.

Σε σύγχρονα όργανα το σύστημα μικροϋπολογιστών μεταβάλλει πιθανή S- διαδρομή μίας τριών σημείων καμπύλης αναφοράς από τριών σημείων βαθμονόμηση σε δύο σημείων βαθμονόμηση.

Για τον υπολογισμό της καμπύλης χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις προτύπου δείγματος και ένα μηδενικό.

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης τριών σημείων.



Σχεδιάγραμμα 29 Βαθμονόμηση τριών σημείων (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)

Αυτόματη βαθμονόμηση

Στην αυτόματη βαθμονόμηση, η οποία εμπεριέχεται σε όλα τα υπολογιστικά συστήματα των σύγχρονων οργάνων, το όργανο επιλέγει αυτόματα την καμπύλη αναφοράς, ανάλογα με την χρήση των προτύπων διαλυμάτων.

Έτσι σε περίπτωση χρήσης ενός μόνο προτύπου δίνεται η ευθύγραμμη βαθμονόμηση, δύο προτύπων επιλέγεται η βαθμονόμηση δύο σημείων και με την χρήση τριών προτύπων διαλυμάτων η βαθμονόμηση τριών σημείων.

Αν η μέτρηση του προτύπου διαλύματος με την μικρότερη συγκέντρωση βρίσκεται μέσα στο ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης αναφοράς τότε το σύστημα επιλέγει την ευθύγραμμη βαθμονόμηση και υπολογίζει με προβολή την διαδρομή της ευθείας μέχρι την μέγιστη γνωστή συγκέντρωση.

Αν η μέτρηση της μεγαλύτερης συγκέντρωσης προτύπου διαλύματος βρίσκεται σε μέρος της καμπύλης αναφοράς το οποίο απέχει λιγότερο από 15 % του υπολογιζόμενου με προβολή μέγιστου σημείου, τότε επιλέγεται η δύο σημείων βαθμονόμηση και υπολογίζονται οι δύο συντελεστές της εξίσωσης 16 με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Αν η μέτρηση της μεγαλύτερης συγκέντρωσης προτύπου διαλύματος βρίσκεται εκτός του +15% του μέγιστου προβολικού σημείου αναφοράς, τότε επιλέγεται η βαθμονόμηση τριών σημείων και υπολογίζονται οι συντελεστές με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι εφαρμογές των καμπυλών αναφοράς ανάλογα με την διαδρομή τους, τον αριθμό των προτύπων διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και την εξίσωση που θα χρησιμοποιηθεί από το όργανο για την αυτόματη βαθμονόμηση του.

Μέθοδος βαθμονόμησης	Πλήθος προτύπων διαλυμάτων	Διαδρομή καμπύλης αναφοράς	Χρησιμοποιούμενη εξίσωση
Ευθύγραμμη	1	Ευθεία	17
	2-8	Ευθεία	17/MET
2- σημείων	2	Ελαφρά κύρτωση	18
	3-8	Ελαφρά κύρτωση	18/MET
3-σημείων	3	Ισχυρή κύρτωση	16
	4-8	Ισχυρή κύρτωση	16/MET
Αυτόματη	1	Ευθεία	17
	2	Ελαφρά κύρτωση	18
	3-8	Ελαφρά κύρτωση	18/MET
	3-8	S	18/MET
	3	Ισχυρή κύρτωση	16
	4-8	Ισχυρή κύρτωση	16/MET

Πίνακας 18 Χρησιμοποίηση μεθόδων βαθμονόμησης MET = Μέθοδος Ελαχίστων τετραγώνων.

Τεχνική σταθερής προσθήκης

Στην τεχνική αυτή, η οποία χρησιμοποιείται όταν το υπόστρωμα επηρεάζει την κλίση της ευθείας (δηλαδή την ευαισθησία του μηχανήματος), προστίθεται σε κάθε άγνωστο δείγμα γνωστή συγκέντρωση του προς ανάλυση μετάλλου (πρότυπο διάλυμα).

Έτσι αν c_x η συγκέντρωση του μετάλλου στο άγνωστο δείγμα c_s η συγκέντρωση του ίδιου μετάλλου στο πρότυπο διάλυμα τότε ισχύει:

$$\frac{c_x}{c_x + c_s} = \frac{A_x}{A_{x+s}} \quad (19), \text{ όπου}$$

A_x η Απορρόφηση του αγνώστου

A_{x+s} η Απορρόφηση του αγνώστου μαζί με το πρότυπο.

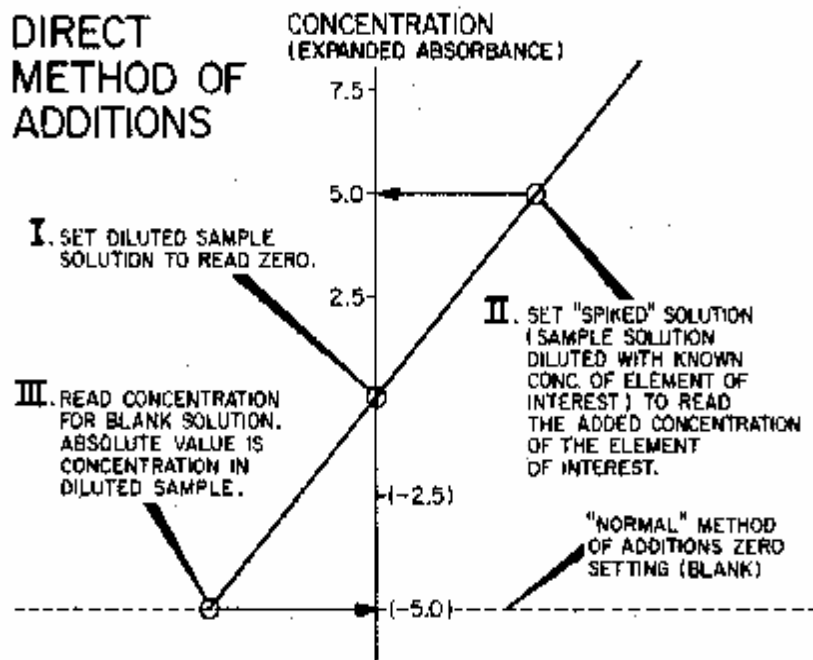
Η εξίσωση 19 εφαρμόζεται μόνο στην περίπτωση που η απορρόφηση εξαρτάται γραμμικά από την συγκέντρωση.

Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις εφαρμόζεται βαθμονόμηση του μηχανήματος με την μέθοδο της προσθήκης και υπολογίζεται η συγκέντρωση από την καμπύλη αναφοράς.

Στη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η απορρόφηση του μηδενικού διαλύματος και των υπολοίπων διαλυμάτων μετά από αραιώση 1: 1 με πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης.

Από τους προσδιορισμούς αυτούς προκύπτει η κλίση της ευθείας με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Από την κλίση της ευθείας και από τον προσδιορισμό του μηδενικού διαλύματος αραιωμένου με πρότυπο διάλυμα 1 : 1 προσδιορίζεται η συγκέντρωση χ του ενδιαφερόμενου μετάλλου με την προοπτική της ευθείας στον άξονα X, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχεδιάγραμμα 30 Καμπύλης βαθμονόμησης με την μέθοδο της σταθεράς προσθήκης (με την ευγενική άδεια της PERKIN ELMER)

Η μέθοδος της σταθεράς προσθήκης βασίζεται στην εξής φιλοσοφία:

Έστω ότι πρόκειται να προσδιορισθεί μέταλλο άγνωστης συγκέντρωσης c_x σε πραγματικό δείγμα. Λαμβάνεται συγκεκριμένος όγκος του δείγματος V_x και μεταφέρεται σε φιάλη όγκου V_t . Στην φιάλη προστίθεται όγκος V_s προτύπου διαλύματος με συγκέντρωση στο προσδιοριζόμενο μέταλλο c_s .²⁴⁵ Η προσδιοριζόμενη παράμετρος του οργάνου έστω ότι ορίζεται ως S .

Τότε ισχύει:

$$S = \frac{k(V_s C_s + V_x C_x)}{V_t} \quad (20)$$

$$S = mV_s + b \quad (21)$$

$$b = \frac{kV_x c_x}{V_t} \quad (22)$$

Από τις σχέσεις 20-22 προκύπτει

$$\frac{b}{m} = \frac{kV_x c_x / V_t}{k c_s / V_t} = \frac{V_x c_x}{c_s} \Leftrightarrow c_x = \frac{b c_s}{m V_x} \quad (23)$$

Τεχνική προσθετικής βαθμονόμησης

Η χρήση της τεχνικής αυτής προϋποθέτει τον αρχικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης του δείγματος με την μέθοδο της σταθερής προσθήκης. Η προσδιοριζόμενη έτσι κλίση της ευθείας παραμένει αποθηκευμένη στο υπολογιστικό σύστημα του μηχανήματος.

Μετέπειτα είναι δυνατός ο προσδιορισμός αντίστοιχων δειγμάτων με παρεμφερή συγκέντρωση του προς προσδιορισμού μετάλλου και με το ίδιο υπόστρωμα, ώστε να μην αλλάζει η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης.

Τα δείγματα πρέπει πάντα να αραιώνονται σε σχέση 1 : 1 V/V με το μηδενικό διάλυμα.

Διόρθωση της καμπύλης αναφοράς (Reslope-Function)

Με την διόρθωση της καμπύλης αναφοράς γίνεται η επανεξέταση της κλίσης της ευθείας χωρίς να απαιτείται η εκ νέου επαναβαθμονόμηση του μηχανήματος.

Κατά την βαθμονόμηση το σύστημα λειτουργεί με την βασική εξίσωση $c = f(A)$, όπου c η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου μετάλλου και A η Απορρόφηση. Η εξίσωση $f(A)$ εξαρτάται από την μέθοδο βαθμονόμησης.

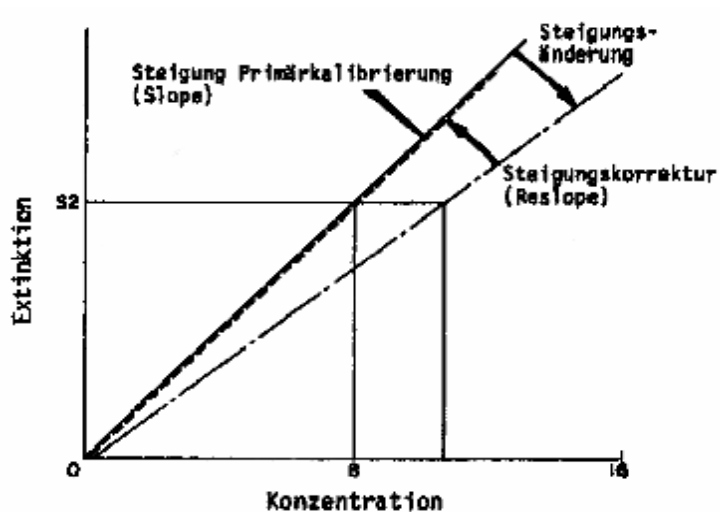
Κατά την διόρθωση της καμπύλης αναφοράς χρησιμοποιείται η σχέση:

$$C = K_f \cdot f(A) \quad (24)$$

όπου K_f = συντελεστής διόρθωσης της κλίσης της αρχικής βαθμονόμησης.

Η διόρθωση της καμπύλης αναφοράς γίνεται όπως παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα και εφαρμόζεται μόνο σε μικρές αποκλίσεις. Σε μεγαλύτερες αποκλίσεις είναι απαραίτητη η επαναβαθμονόμηση του συστήματος.

Η διόρθωση της καμπύλης μπορεί να γίνει οποτεδήποτε, ακόμα και ενδιάμεσα στους προσδιορισμούς.



Σχεδιάγραμμα 31 Διόρθωση κλίσης καμπύλης αναφοράς²⁴⁶

Παρεμποδίσεις

Τα κυριότερα είδη παρεμποδίσεων είναι:

- Φασματικές παρεμποδίσεις
- Παρεμποδίσεις ιονισμού
- Χημικές παρεμποδίσεις

Φασματικές παρεμποδίσεις

Οι φασματικές παρεμποδίσεις οφείλονται στην αλληλοεπικάλυψη του σήματος του προσδιοριζόμενου στοιχείου από σήματα άλλων στοιχείων ή μορίων που εμπεριέχονται στο δείγμα.

Οι φασματικές παρεμποδίσεις διορθώνονται με την επιλογή άλλου μήκους κύματος για το προς μέτρηση στοιχείο ή με επιλογή μεθόδου διόρθωσης υποβάθρου.

Παρεμποδίσεις ιονισμού

Οι παρεμποδίσεις αυτές οφείλονται στον ιονισμό των ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου με παράλληλη ελάττωση της συγκέντρωσης των ουδέτερων ατόμων που βρίσκονται στη διεγερμένη ή βασική κατάσταση.

Οι παρεμποδίσεις αυτές εμφανίζονται κυρίως στην ανάλυση αλκαλιμετάλλων²⁴⁷ και διορθώνονται με την προσθήκη περίσσειας στοιχείου που ιονίζεται εύκολα, ώστε να περιορισθεί ο ιονισμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου.

Χημικές παρεμποδίσεις

Οι παρεμποδίσεις αυτές μπορούν να προκληθούν από οποιοδήποτε στοιχείο ή συστατικό του δείγματος, το οποίο ελαττώνει το ποσοστό ατομοποίησης του προσδιοριζόμενου συστατικού με χημική αντίδραση^{248, 249, 250}.

Πιθανές χημικές παρεμποδίσεις είναι ο σχηματισμός μη πτητικών αλάτων ή η χημική αντίδραση του προσδιοριζόμενου στοιχείου με συστατικά του δείγματος και ο σχηματισμός ενώσεων ευκολότερα πτητικών^{251, 252}.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται και ως χημική παρεμπόδιση η χημειοαπορρόφηση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στο σώμα του φούρνου γραφίτη σε θερμοκρασίες περίπου 500 °C και η μη συνολική εκρόφησή του σε θερμοκρασία περίπου 950 °C, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του O₂ σε θερμοκρασίες ατομοποίησης ορισμένων μετάλλων και κατά συνέπεια τον σχηματισμό σταθερών οξειδίων^{253,254}. Το O₂ αντιδρά με τον C του ενεργού τμήματος του φούρνου και τον απενεργοποιεί σχηματίζοντας CO, CO₂ με αποτέλεσμα την καταστροφή του κεντρικού τμήματος του φούρνου γραφίτη και την μη ολοκλήρωση των αντιδράσεων ατομοποίησης.²⁵⁵

Οι παρεμποδίσεις αυτές διορθώνονται με τροποποιητές υποστρώματος^{256,257} (matrix modifier), οι οποίοι καθυστερούν την εξάτμιση του προσδιοριζόμενου στοιχείου μέχρι την αποτέφρωση των συστατικών του δείγματος. Με τους matrix modifier's ελατώνεται η πτητικότητα του προσδιοριζόμενου στοιχείου και αυξάνει η πτητικότητα των υπολοίπων συστατικών του δείγματος.

Στον επόμενο πίνακα δίνονται οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι τροποποιητές υποστρώματος για κάθε στοιχείο, καθώς και οι θερμοκρασίες προκατεργασίας των δειγμάτων με τροποποιητή.

Στοιχείο	Τροπο- ποιητής	Θερμοκρασία Προκα- τεργασίας °C	Στοιχείο	Τροπο- ποιητής	Θερμοκρασία Προκα- τεργασίας °C
Al	Mg(NO ₃) ₂	1700	Ni	Mg(NO ₃) ₂	1400
As	Ni	1300	Pb	NH ₄ H ₂ PO ₄	950
Be	Mg(NO ₃) ₂	1500	Sb	Ni	1000
Cd	NH ₄ H ₂ PO ₄	750	Se	Cu/ Mg(NO ₃) ₂	1100
Co	Mg(NO ₃) ₂	1400	Sn	HNO ₃ +NH ₄ OH	1000
Cr	Mg(NO ₃) ₂	1650	Tl	H ₂ SO ₄	750
Fe	Mg(NO ₃) ₂	1450	Zn	H ₃ PO ₄	900
Hg	K ₂ Cr ₂ O ₇	250		ή Mg(NO ₃) ₂	600
Mn	Mg(NO ₃) ₂	1400			

Πίνακας 19 Τροποποιητές υποστρώματος.²⁵⁸

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

ΒΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

Ενας από τους στόχους της διατριβής αυτής είναι η ανάπτυξη μεθοδολογιών προσδιορισμού των παραμέτρων της θαλάσσιας ρύπανσης, ώστε να μειωθεί δραστικά το κόστος σε χρόνο ανάλυσης του προσδιοριζόμενου ρυπαντή.

Πέραν όμως και από την αρχική αυτή απαίτηση, στην πορεία δημιουργήθηκε η ανάγκη ανάπτυξης μεθοδολογιών για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των αιωρούμενων σωματιδίων.

Οι μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν έπρεπε να διακριβωθούν. Για την διακρίβωσή τους χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι:

1. Για την θαλάσσια δειγματοληψία

- Ανάπτυξη μεθοδολογίας
- Διακρίβωση του συστήματος AAS ως προς την καλή λειτουργία του με πρότυπα δείγματα από την κατασκευάστρια εταιρεία σε τακτικά χρονικά διαστήματα και για διαφορετικά βαρέα μέταλλα.
- Εσωτερική (intralaboratory) διακρίβωση της μεθόδου με στατιστικές συγκρίσεις των αποτελεσμάτων της μεθόδου και των αποτελεσμάτων που προέκυπταν από την εφαρμογή γνωστών μεθόδων.

2. Για την δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων

- Διασφάλιση του στατιστικού λάθους κατά τον χειρισμό των φίλτρων
- Παράλληλη λειτουργία των δειγματοληπτών για την διακρίβωση των ποσοτικών προσδιορισμών της αντλούμενης συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων

- Βαθμονόμηση των δειγματοληπτών και διακρίβωση της εύρυθμης λειτουργίας τους από τις κατασκευάστριες εταιρείες.
- Ανάπτυξη μεθοδολογίας προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων σε δείγματα υαλονημάτων με φόρτιση PM 10
- Διακρίβωση των μετρούμενων ποσοτήτων των βαρέων μετάλλων από εξωτερικό (inter laboratory) πιστοποιημένο εργαστήριο.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν γίνεται η αναλυτική παρουσίαση των ανεπτυγμένων μεθόδων τόσο για τα θαλάσσια δείγματα, όσο και για τα δείγματα των αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων.

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΦΟΥΡΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης μοντέλο PERKIN ELMER 1100B. Στο φασματοφωτόμετρο έχει προσαρτηθεί φούρνος γραφίτη HGS 700A και αυτόματος δειγματολήπτης (autosampler) AS70.

Ο προσδιορισμός όλων των μετάλλων έγινε ύστερα από ομογενοποίηση των δειγμάτων του θαλασσίου περιβάλλοντος σε Digester ανοικτού συστήματος και εστιασμένου μικροκύματος της εταιρείας Prolabo, συνδυασμένο με την αντλία παροχής των αντιδραστηρίων.

Η ομογενοποίηση πραγματοποιήθηκε για χρόνους 10 min και αρχικό όγκο δείγματος 10 ml σε δύο κύκλους.

Το εγχειρίδιο λειτουργίας του μηχανήματος, αλλά και δημοσιεύσεις της εταιρείας προτείνουν^{259,260,261,262} η ομογενοποίηση να γίνει ένα στάδιο με την εξαρχής προσθήκη των απαιτούμενων αντιδραστηρίων.

Κάτι τέτοιο όμως δεν έδωσε ομογενοποιημένο αποτέλεσμα και για τον λόγο αυτό αναπτύχθηκε ύστερα από πειραματισμούς μέθοδος δύο κύκλων. Ο πρώτος κύκλος με διάρκεια 3 min και απόδοση της έντασης των μικροκυμάτων στο 60 % της P_{max} , ενώ ο δεύτερος κύκλος με απόδοση 95 % P_{max} για χρόνους 7 min. Στο δείγμα προστέθηκαν 2 ml HNO_3 εκ των οποίων το 1 ml μαζί με το δείγμα πριν την έναρξη της ομογενοποίησης και το υπόλοιπο 1 ml μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου ομογενοποίησης.

Αντίστοιχα με τα προς ανάλυση δείγματα ομογενοποιήθηκαν και τα τυφλά δείγματα αλλά και το υπερκαθαρό νερό, που αποτέλεσε βασικό υλικό αραίωσης όλων των δειγμάτων.

Η παραγωγή του υπερκαθαρού νερού πραγματοποιήθηκε με αντίστοιχο σύστημα της εταιρείας BARNSTED THERMOLINE και είναι σύμφωνο με τις προδιαγραφές ASTM, NCCLS, CAP TYPE 1. Το σύστημα αυτό επιτυγχάνει αγωγιμότητα μικρότερη των 18 ΜΩ/cm και TOC < 10,00 ppb.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων πραγματοποιήθηκε με εσωτερική βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρου με χρήση προσθετικής μεθόδου, κατά την οποία προστέθηκαν συγκεκριμένες συγκεντρώσεις standard μετάλλων στο δείγμα.

Προσπάθειες παραγωγής πρότυπου θαλασσινού νερού σύμφωνα με τις προδιαγραφές των Standard method's δεν έδωσαν επαναλήψιμα αποτελέσματα στον προσδιορισμό των μετάλλων. Πιθανολογούμε, ότι λόγω της επιβάρυνσης των θαλασσίων δειγμάτων με τις υφιστάμενες συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα, αλλά και λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης βιολογικών παραμέτρων εξαιτίας της μη λειτουργίας του βιολογικού καθαρισμού στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια εμφανίστηκαν θετικές ή αρνητικές παρεμποδίσεις με αποτέλεσμα τη μη επίτευξη της επαναληψιμότητας των μετρήσεων.

Έτσι αποφασίστηκε να εφαρμοστεί η μέθοδος της σταθερής προσθήκης, μέθοδος που εφαρμόζεται κατά βάση εφαρμόζεται στις αντίστοιχες αναλύσεις βιολογικών υλικών (αίμα, ορός αίματος, βιοψίες κλπ).

Η μέθοδος σταθερής προσθήκης σε όλα τα μέταλλα που προσδιορίστηκαν στο θαλασσινό νερό έδωσε επαναλήψιμα αποτελέσματα²⁶³.

Παράλληλα με την εφαρμογή της μεθόδου πραγματοποιήθηκε εσωτερική επαλήθευση δειγματοληπτικών προσδιορισμών με προσδιορισμούς των μετάλλων με Flame AAS με τη μέθοδο της MIBK ύστερα από τον διαχωρισμό των φάσεων.

Επειδή η μέθοδος που αναπτύχθηκε πρέπει να διασφαλίζει και την διακρίβωση των μηχανημάτων επιλέχθηκε η μόνιμη συνεργασία με την αντιπροσωπεία της PERKIN ELMER στην Ελλάδα.

Το όλο σύστημα υπόκειντο σε εξαμηνιαία διακρίβωση λειτουργίας με πρότυπο δείγμα από την κατασκευάστρια εταιρεία.

Ο προσδιορισμός των μετάλλων με την AAS έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες της PERKIN ELMER²⁶⁴ και μετά από διακρίβωση ανά εξάμηνο από την κατασκευάστρια εταιρεία της σωστής λειτουργίας του συστήματος με πρότυπο δείγμα της ίδιας της κατασκευάστριας εταιρείας και την βαθμονόμηση του συστήματος από αυτήν.

Σε όλους τους προσδιορισμούς των μετάλλων το τελικό στάδιο καθαρισμού του φούρνου γραφίτη από πιθανές επιμολύνσεις λόγω υποστρώματος πραγματοποιήθηκε στους 2650 °C.

Επιλογή μικρότερων θερμοκρασιών, ακόμα και αν η θερμοκρασία ατομοποίησης του μετάλλου ήταν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, έδειξαν επιμολύνσεις λόγω υποστρώματος στα δείγματα που ακολουθούσαν με αποτέλεσμα την μη επαναλήψιμη τιμή^{265,266}.

Πέραν του τελικού σταδίου καθαρισμού σε αυξημένη θερμοκρασία, μετά από τον προσδιορισμό του μετάλλου σε κάθε δείγμα είχε προγραμματισθεί μέσω του αυτόματου δειγματολήπτη να γίνεται ενδιάμεσα στα δείγματα πλύση με υπερκαθαρό νερό και να εφαρμόζεται σε αυτό το πλήρες θερμοκρασιακό πρόγραμμα που εφαρμόζονταν για το συγκεκριμένο μέταλλο.

Σε κύκλο 10 δειγμάτων εφαρμόζονταν εσωτερική βαθμονόμηση του οργάνου με χρήση της τεχνικής διόρθωσης καμπύλης αναφοράς (reslope), μετά από καθαρισμό του όλου συστήματος με αέριο N₂, ενώ στο τέλος κάθε ημερήσιου κύκλου αναλύσεων πραγματοποιούνταν έλεγχος της βαθμονόμησης με επαναπροσδιορισμό του πρώτου αναλυθέντος δείγματος.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε μέταλλο ξεχωριστά παρουσιάζονται παρακάτω.

Χρώμιο

Ο προσδιορισμός του Χρωμίου έγινε σε μήκος κύματος 357,9nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'νον, με χρήση modifier 2 μl (1:3 αραιωμένου με υπερκαθαρό νερό) HNO₃ + 1 μl διαλύματος 0,05 mg/5μl EDTA. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ως τροποποιητής δείγματος μόνο το Mg(NO₃)₂. Η προσθήκη αυτού του τροποποιητή όμως δεν απέφερε επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Cr είναι 2500°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1650 °C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα:

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
240	15	5	OFF
1200	10	15	OFF
1650	5	20	OFF
2500	2	4	ON
2650	2	2	OFF

Πίνακας 20 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα AAS για τον προσδιορισμό Cr

Στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα του Χρωμίου επιλέχθηκε η σχετικά γρήγορη μετάβαση μεταξύ των δύο σταδίων του προκαθαρισμού και της ατομοποίησης.

Η επιλογή έγινε γιατί στην βιβλιογραφία αναφέρεται, ότι το Cr δημιουργεί στους 1850 °C σταθερό έως τους 1930 °C καρβίδιο με τον φούρνο γραφίτη²⁶⁷.

Η αποφυγή του σχηματισμού αυτού του καρβιδίου και κατά συνέπεια η εισαγωγή αρνητικού στατιστικού λάθους μας οδήγησε στην επιλογή των σύντομων χρόνων μετάβασης από το ένα στάδιο στο άλλο. Χωρίς την προσθήκη αυτών των σύντομων χρόνων, αλλά με χρόνους Ramp 10 sec Hold 10 sec, εμφανίστηκαν πράγματι μειωμένες τιμές με χαρακτηριστικό όμως την μη επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Επίσης προστέθηκε το στάδιο των 1200 °C με το οποίο μειώθηκε σημαντικά η επίδραση του υποστρώματος²⁶⁸.

Παράλληλα ο χρόνος μετάβασης από το στάδιο αυτό στο στάδιο της προκατεργασίας μειώθηκε σημαντικά επειδή στους 1400 °C διαφεύγει σύμφωνα με την βιβλιογραφία το 50 % της περιεκτικότητας του χρωμίου²⁶⁹. Έτσι αποφασίστηκε να μην χρησιμοποιηθούν οι προτεινόμενοι για υδάτινα διαλύματα χρόνοι ramp / hold.

Η διακρίβωση των αποτελεσμάτων στο συγκεκριμένο μέταλλο με σύγκριση αφενός της μεθόδου που αναπτύχθηκε και αφετέρου με χρήση της μεθόδου του MIBK έδωσε σε σύνολο 38 δειγμάτων αποκλίσεις της τάξης -6,94% έως + 6,4 %, όπως παρουσιάζεται και στον επισυναπτόμενο πίνακα.

Cr σε ppb			Cr σε ppb		
Φούρνος	MIBK	% Απόκλιση	Φούρνος	MIBK	% Απόκλιση
230	238	-3,478	342	343	-0,292
250	242	3,200	351	358	-1,994
192	193	-0,521	308	312	-1,299
355	360	-1,408	299	300	-0,334
173	185	-6,936	349	345	1,146
195	192	1,538	328	333	-1,524
236	221	6,356	388	384	1,031
240	228	5,000	390	399	-2,308
189	196	-3,704	324	331	-2,160
317	320	-0,946	287	293	-2,091
350	342	2,286	319	302	5,329
357	352	1,401	337	329	2,374
321	319	0,623	274	280	-2,190
356	349	1,966	187	193	-3,209
299	293	2,007	204	199	2,451
287	292	-1,742	188	185	1,596
305	308	-0,984	294	289	1,701
318	311	2,201	306	298	2,614
342	343	-0,292	311	302	2,894
351	358	-1,994	299	303	-1,338

Πίνακας 21 Αποκλίσεις μεθόδου με MIBK για το χρώμιο

Οι στατιστικές συσχετίσεις της μεθόδου που αναπτύχθηκε σε σχέση με την MIBK για το χρώμιο δίνονται στους παρακάτω στατιστικούς πίνακες.

Έλεγχος t του μέσου δύο δειγμάτων συσχετισμένων ζευγών

	Φούρνος	MIBK
Μέσος	290,921	289,974
Διακύμανση	3718,777	3678,134
Μέγεθος δείγματος	38,000	38,000
Συσχέτιση Pearson	0,993	
Υποτιθέμενη διαφορά μέσω	0,000	
βαθμοί ελευθερίας	37,000	
t	0,816	
P(T<=t) μονόπλευρη	0,210	
t κρίσιμο, μονόπλευρο	1,687	
P(T<=t) δίπλευρη	0,420	
t κρίσιμο, δίπλευρο	2,026	

Πίνακας 22 Έλεγχος t του μέσου των δύο δειγματοσειρών

<i>Συσχετίσεις</i>	<i>Φούρνος</i>	<i>MIBK</i>
Φούρνος	1	
MIBK	0,993087722	1

Πίνακας 23 Συσχέτιση των μεθόδων για το Χρώμιο

Από τον προηγούμενο πίνακα προκύπτει ότι οι δύο μέθοδοι συσχετίζονται πολύ καλά μεταξύ τους. Ο συντελεστής συσχέτισης είναι της τάξης του 99,31 %. Η απόκλιση του 0,69 % εμπίπτει μέσα στο στατιστικό σφάλμα και μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Ο συντελεστής t είναι της τάξης του 0,816.

Οι δύο αυτοί συντελεστές θεωρήθηκαν πολύ καλοί για τις δειγματοσειρές με το σκεπτικό ότι και στην μέθοδο MIBK υπεισέρχεται και το υποκειμενικό σφάλμα του αναλυτή.

Ο έλεγχος F των διακυμάνσεων των δύο δειγματοσειρών έδωσε ως αποτέλεσμα $f = 1,01105$, συντελεστής που θεωρήθηκε ως πλήρης.

Με την σύγκριση αυτή των δειγματοσειρών θεωρήσαμε ότι η μέθοδος που αναπτύχθηκε δίνει πολύ καλά αποτελέσματα και μάλιστα σε πολύ μικρότερο χρόνο λόγω της μη απαίτησης διαχωρισμού φάσεων.

Ο χρόνος που απαιτήθηκε για την ομογενοποίηση των δειγμάτων είναι συγκριτικά μικρός έναντι του χρόνου που απαιτείται για την εφαρμογή μεθόδου MIBK και βεβαίως συνοδεύεται και από οφέλη κόστους από την εξάλειψη των αντιδραστηρίων.

Οι ποσότητες των χρησιμοποιούμενων για την ομογενοποίηση αντιδραστηρίων είναι πολύ μικρές. Πέραν των προηγούμενων με την χρήση της μεθόδου που αναπτύχθηκε δημιουργείται η δυνατότητα ποσοτικών προσδιορισμών αρκετών δειγμάτων ταυτόχρονα με την χρήση του αυτόματου δειγματολήπτη (autosampler).

Χαλκός

Ο προσδιορισμός του Χαλκού έγινε σε μήκος κύματος 324,8nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη, με χρήση modifier 1 μl (0.2 % αραιωμένου με υπερκαθαρό νερό) HNO_3 + 1 μl διαλύματος 0,05 mg/5μl EDTA. Στο εγχειρίδιο της εταιρείας αλλά και στην βιβλιογραφία προτείνεται ως τροποποιητής δείγματος ειδικά για μηχανήματα με διόρθωση Zeeman 0,015mg Pd +0,01mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Για συστήματα χωρίς την διόρθωση Zeeman δεν προτείνεται τροποποιητής δείγματος.

Σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο χωρίς modifier η απορρόφηση δεν εμφάνισε σαφείς κορυφές.

Με την προσθήκη modifier 0.015mg Pd +0.01 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ που αναφέρεται για τις περιπτώσεις συστημάτων με Zeeman διόρθωση οι κορυφές της απορρόφησης εμφάνισαν μεν μία οξύτητα, δεν ήταν όμως εφικτή η λήψη σαφούς και ευκρινούς κορυφής.

Στην δοκιμή με τον προτεινόμενο τροποποιητή υποστρώματος έγινε δυνατή η λήψη οξείας κορυφής του φάσματος της απορρόφησης και το σύστημα έδωσε πολύ καλά επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Η επιλογή αυτού του τροποποιητή υποστρώματος έγινε ύστερα από την σκέψη, ότι ο προσδιορισμός των μετάλλων γίνεται σε διάλυμα HNO_3 και το Νιτρικό οξύ έχει κοινό ιόν με τον προτεινόμενο για εφαρμογές με Zeeman τροποποιητή $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Cu είναι 2300°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1200 °C. Το προτεινόμενο στην βιβλιογραφία θερμοκρασιακό πρόγραμμα δεν συμπεριλαμβάνει το ενδιάμεσο θερμοκρασιακό βήμα των 850 °C.

Στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα του χαλκού έχει προστεθεί βήμα των 850oC και έχει μειωθεί ο χρόνος ramp από το βήμα του καθαρισμού του υποστρώματος στην ατομοποίηση του μετάλλου.

Σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν χωρίς το ενδιάμεσο βήμα των 850°C και χωρίς τη μείωση του χρόνου μετάβασης στην ατομοποίηση δεν έγινε κατορθωτή η εξαγωγή ενός γραμμικού υψώματος (peak) στην ατομική απορρόφηση.

Στην βιβλιογραφία δεν αναφέρονται σημαντικές επιδράσεις των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών στον προσδιορισμό του χαλκού²⁷⁰. Έτσι με την είσοδο του βήματος αυτού δεν θεωρήσαμε ότι θα δυσχεράνουμε τον προσδιορισμό του μετάλλου.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα :

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
240	15	5	OFF
850	15	10	OFF
1200	15	25	OFF
2300	1	4	ON
2650	2	3	OFF

Πίνακας 24 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα AAS για τον προσδιορισμό Cu

Η διακρίβωση των αποτελεσμάτων στο συγκεκριμένο μέταλλο με σύγκριση αφενός της μεθόδου που αναπτύχθηκε και αφετέρου με χρήση της μεθόδου του MIBK έδωσε σε σύνολο 38 δειγμάτων αποκλίσεις της τάξης -10,11% έως + 9,82 %, όπως παρουσιάζεται και στον επισυναπτόμενο πίνακα.

Cu σε ppb			Cu σε ppb		
Φούρνος	MIBK	Απόκλιση %	Φούρνος	MIBK	Απόκλιση %
69	73	-5,80	115	111	3,48
76	74	2,63	112	109	2,68
77	82	-6,49	109	118	-8,26
62	65	-4,84	85	89	-4,71
62	67	-8,06	89	92	-3,37
63	59	6,35	88	93	-5,68
74	71	4,05	104	100	3,85
76	70	7,89	91	98	-7,69
85	81	4,71	94	91	3,19
90	83	7,78	87	79	9,20
104	112	-7,69	92	93	-1,09
89	98	-10,11	89	94	-5,62
89	93	-4,49	82	86	-4,88
108	109	-0,93	67	65	2,99
112	101	9,82	71	75	-5,63
68	64	5,88	88	81	7,95
74	75	-1,35	92	91	1,09
72	79	-9,72	101	103	-1,98
69	73	-5,80	95	89	6,32

Πίνακας 25 Αποκλίσεις μεθόδου με MIBK για τον χαλκό

Η συσχέτιση των δύο μεθόδων εμφανίζεται στον παρακάτω πίνακα.

Συσχετίσεις	Φούρνος	MIBK
Φούρνος	1	
MIBK	0,938038713	1

Πίνακας 26 Συσχετίσεις των μεθόδων για τον Χαλκό

Οι δύο μέθοδοι εμφανίζουν μεταξύ τους συσχέτιση με συντελεστή 93,80%, που θεωρείται ικανοποιητικός. Επίσης ικανοποιητικός κρίνεται και ο συντελεστής t των δύο δειγματοσειρών, όπως παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα.

Έλεγχος t του μέσου δύο δειγμάτων συσχετισμένων ζευγών		
	<i>Φούρνος</i>	<i>MIBK</i>
Μέσος	86,05263	86,52632
Διακύμανση	225,24040	232,52632
Μέγεθος δείγματος	38,00000	38,00000
Συσχέτιση Pearson	0,93804	
Υποτιθέμενη διαφορά μέσων	0,00000	
βαθμοί ελευθερίας	37,00000	
t	-0,54775	
P(T<=t) μονόπλευρη	0,29358	
t κρίσιμο, μονόπλευρο	1,68709	
P(T<=t) δίπλευρη	0,58715	
t κρίσιμο, δίπλευρο	2,02619	

Πίνακας 27 Έλεγχος t για τις δύο μεθόδους για τον Χαλκό

Ο συντελεστής t έχει την τιμή -0,55, τιμή η οποία από μόνη της δεν είναι και τόσο ικανοποιητική, ενώ ο συντελεστής f της διακύμανσης των δύο δειγματοσειρών δίνει τιμή 0,9687.

Η συνολική στατιστική αξιολόγηση της μεθόδου για τον χαλκό οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η μέθοδος της ομογενειοποίησης και του μετέπειτα ποσοτικού προσδιορισμού μέσω της ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη, με την μέθοδο έτσι όπως αυτή έχει αναπτυχθεί δίνει τελικά ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Στην στατιστική επεξεργασία αν συμπεριληφθεί και το υποκειμενικό σφάλμα που υπεισέρχεται στη μέθοδο του MIBK, και αν όλα αυτά συνδυαστούν με την οικονομικότητα της μεθόδου και τον απαιτούμενο μικρό χρόνο ανάλυσης, τότε η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί.

Σίδηρος

Ο προσδιορισμός του Σιδήρου έγινε σε μήκος κύματος 248,3nm με Slit 0.3 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'νον, με χρήση modifier 2 μl (0.2 % αραιωμένου με υπερκαθαρό νερό) HNO₃ + 4 μl διαλύματος 0,05 mg/5μl NH₄NO₃. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται μέθοδος με χρήση τροποποιητή δείγματος τα 0,05mg Mg(NO₃)₂ διαλυμένα σε 0,2 % HNO₃.

Ο προτεινόμενος στην βιβλιογραφία τροποποιητής δεν έδωσε ευκρινείς κορυφές ποσοτικού προσδιορισμού.

Μετά από αρκετούς πειραματισμούς και έχοντας υπόψη την δημιουργία σταθερών ιόντων Fe(OH₄)⁻, τα οποία, όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία δημιουργούν σταθερά οξειδία του σιδήρου έως θερμοκρασίες των 1600 °C, θεωρήθηκε σκόπιμη η δημιουργία βασικού περιβάλλοντος για τον προσδιορισμό του Σιδήρου με φούρνο γραφίτη, ώστε να διατηρήσουμε σταθερή την υφιστάμενη συγκέντρωση μέχρι την θερμοκρασία ατομοποίησης.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Fe είναι 2400°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1400 °C.

Στον Σίδηρο διατηρήθηκε, όπως και στον χαλκό το ενδιάμεσο βήμα των 850°C με αύξηση των χρόνων μετάβασης και κράτησης στην θερμοκρασία αυτή σε 25 και 20 sec αντίστοιχα, ενώ παράλληλα η μετάβαση στην θερμοκρασία ατομοποίησης των 2400 °C πραγματοποιήθηκε άμεσα (spontan) χωρίς την παρέλευση χρόνου μετάβασης από την προκατεργασία.

Χωρίς την αύξηση χρόνων μετάβασης και διατήρησης στην θερμοκρασία των 850°C δεν εμφανίστηκαν σαφής κορυφές των ποσοτικών προσδιορισμών, πιθανώς λόγω των θετικών παρεμποδίσεων υποστρώματος.

Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με επιλογή χρόνου ramp από το 5^ο στο 6^ο στάδιο διάφορο του μηδενός δεν ήταν εφικτός ο προσδιορισμός συγκέντρωσης σιδήρου, ακόμα και με προσθήκη επιπλέον μεγαλύτερου πρότυπου διαλύματος από αυτό που ενσωματώνονταν στην προσθετική μέθοδο.

Πειραματισμοί με προσθήκη διπλάσιας συγκέντρωσης προτύπου διαλύματος σιδήρου σε πρώτο στη σειρά του αυτόματου δειγματολήπτη δείγμα με το οποίο το όργανο εξάγει και την καμπύλη της προσθετικής βαθμονόμησης αυτόματα, ώστε να γίνει αντιληπτό από το σύστημα και να προσδιορισθεί ως υπάρχουσα συγκέντρωση με χρήση ramp time $\neq 0$ δεν απέφεραν κανένα αποτέλεσμα.

Τα υπολογιστικά συστήματα του οργάνου δεν κατόρθωναν να προσδιορίσουν επακριβώς την συγκέντρωση του δείγματος, ενώ με χρήση της άμεσης μετάβασης από το στάδιο της προκατεργασίας στο στάδιο της ατομοποίησης τα αποτελέσματα ακολουθούσαν το αναμενόμενο.

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι σε θερμοκρασίες 1600 °C υπάρχει ελεύθερος Fe και $\text{Fe}_2\text{O}_3^{271}$ και πιθανά η αιτία του μη επακριβούς προσδιορισμού των συγκεντρώσεων του μετάλλου σε περιπτώσεις χρόνου μετάβασης στο στάδιο της ατομοποίησης να οφείλεται σε αυτόν τον σχηματισμό.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα :

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
240	15	10	OFF
850	25	20	OFF
1400	15	15	OFF
2400	0	4	ON
2650	2	3	OFF

Πίνακας 28 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα AAS για τον προσδιορισμό Fe

Η διακρίβωση των αποτελεσμάτων στο συγκεκριμένο μέταλλο με σύγκριση αφενός της μεθόδου που αναπτύχθηκε και αφετέρου με χρήση της μεθόδου του MIBK έδωσε σε σύνολο 38 δειγμάτων αποκλίσεις της τάξης -4,5 % έως + 3,38 %, απόκλιση που θεωρείται ως άκρως ικανοποιητική.

Τα αποτελέσματα των συγκριτικών δοκιμών παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Fe σε ppb			Fe σε ppb		
Φούρνος	MIBK	% Απόκλιση	Φούρνος	MIBK	% Απόκλιση
409	411	-0,49	389	378	2,83
334	329	1,50	518	519	-0,19
295	296	-0,34	488	483	1,02
348	353	-1,44	502	508	-1,20
409	412	-0,73	287	293	-2,09
344	350	-1,74	407	409	-0,49
464	458	1,29	511	500	2,15
285	290	-1,75	485	494	-1,86
544	538	1,10	496	501	-1,01
335	333	0,60	530	542	-2,26
400	406	-1,50	489	511	-4,50
372	382	-2,69	468	476	-1,71
385	372	3,38	389	384	1,29
452	461	-1,99	247	245	0,81
487	492	-1,03	251	256	-1,99
541	551	-1,85	477	483	-1,26
399	411	-3,01	412	405	1,70
405	408	-0,74	392	395	-0,77
521	528	-1,34	401	407	-1,50

Πίνακας 29 Αποκλίσεις μεθόδου από MIBK για τον Σίδηρο

Οι δύο δειγματοσειρές συσχετίζονται πολύ καλά μεταξύ τους. Ο συντελεστής συσχέτισης είναι της τάξης του 99,63 %, όπως φαίνεται και από τον πίνακα συσχετίσεων τους.

Συσχετίσεις	Φούρνος	MIBK
Φούρνος	1	
MIBK	0,996297468	1

Πίνακας 30 Συσχετίσεις μεθόδου με MIBK για τον Σίδηρο

Πολύ καλή τιμή έδωσε και ο συντελεστής $f = 0,9689$

Έλεγχος F των διακυμάνσεων δύο δειγμάτων		
	Φούρνος	MIBK
Μέσος	417,5789474	420,2631579
Διακύμανση	6833,493599	7052,847795
Μέγεθος δείγματος	38	38
βαθμοί ελευθερίας	37	37
F	0,968898493	

Πίνακας 31 Έλεγχος διακυμάνσεων των δύο δειγματοσειρών

Σύμφωνα με τα παραπάνω κρίθηκε ότι η αναπτυσσόμενη μέθοδος προσδιορισμού του Σιδήρου με χρήση Φούρνου Γραφίτη στην Ατομική Απορρόφηση είναι ικανοποιητική μειώνοντας το χρονικό προσδιορισμό των αναλύσεων με την προσθήκη του αυτόματου δειγματολήπτη και μειώνοντας αισθητά το κόστος της ανάλυσης, λόγω της χρήσης πολύ μικρών ποσοτήτων αντιδραστηρίων.

Σημαντικό επίσης είναι ότι με την προτεινόμενη μέθοδο, η οποία δεν χρησιμοποιεί ακριβά συστήματα AAS, αλλά παλαιότερα μοντέλα της Ατομικής Απορρόφησης μηδενίζεται το υποκειμενικό σφάλμα του αναλυτή στην προσθήκη αντιδραστηρίων και υπάρχει μόνο το σφάλμα του μηχανήματος.

Νικέλιο

Ο προσδιορισμός του Νικελίου έγινε σε μήκος κύματος 232,0nm με Slit 0.2 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα Λ'νον, με χρήση modifier 3 μl (1:3 αραιωμένου με υπερκαθαρό νερό) HNO₃ + 2 μl διαλύματος 0,05 mg/5μl EDTA. Στην βιβλιογραφία δεν αναφέρεται η προσθήκη τροποποιητή υποστρώματος.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Ni είναι 2500°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1400 °C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα:

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
240	15	15	OFF
850	10	10	OFF
1400	25	25	OFF
1750	10	10	OFF
2500	1	4	ON
2650	2	3	OFF

Πίνακας 32 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα AAS για τον προσδιορισμό Ni

Στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τον προσδιορισμό του Νικελίου διατηρήθηκε το ενδιάμεσο στάδιο των 850 °C. Απουσία αυτού του σταδίου δεν έγινε κατορθωτή η ευθύγραμμη διόρθωση του υποστρώματος και μετέπειτα προσδιορισμοί δεν είχαν επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Η επιλογή του προτεινόμενου από το βιβλίο οδηγιών τροποποιητή υποστρώματος $Mg(NO_3)_2$ δεν έδωσε αξιόλογα αποτελέσματα.

Ο Sedykh προσδιόρισε παρεμποδίσεις στον προσδιορισμό του νικελίου από την παρουσία χλωριούχων αλάτων K, Na, Mg^{272} και έτσι θεωρήθηκε ότι η χρήση ως modifier του $Mg(NO_3)_2$ ήταν η αιτία της μη εξαγωγής σαφών και οξέων κορυφών στον προσδιορισμό του Νικελίου.

Τα ιόντα K, Na, Mg δημιουργούν και αυτά σύμπλοκα με το EDTA.

Λαμβάνοντας υπόψη τις θερμοκρασίες ατομοποίησής τους που είναι για το K και το Na οι 1500 °C και για το Mg οι 1700 °C προτιμήσαμε την χρήση ως τροποποιητή υποστρώματος το EDTA ώστε να δεσμευθούν τα ιόντα παρεμποδίσεων στο σύμπλοκο και την αύξηση των σταδίων του θερμοκρασιακού προγράμματος έτσι, ώστε να γίνει δυνατή η ατομοποίηση των παρεμποδιστικών ιόντων και κατά συνέπεια η απομάκρυνσή τους πριν από την ατομοποίηση του προς προσδιορισμού μετάλλου.

Παράλληλα εισήχθη στάδιο των 1750 °C, για το οποίο ο χρόνος μετάβασης από το προηγούμενο στάδιο κρίθηκε ικανοποιητικός με 10 sec και ο χρόνος παραμονής στο στάδιο αυτό πάλι με 10 sec, ώστε να έχουν πλέον ατομικοποιηθεί και κατά συνέπεια εξαχθεί από το σύστημα όλα τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες, οι οποίες εν δυνάμει θα μπορούσαν να παρεμποδίσουν θετικά την εξέλιξη των προσδιορισμών.

Η μετάβαση στο επόμενο στάδιο της ατομοποίησης του Νικελίου έγινε σε πολύ μικρούς χρόνους της τάξης του 1 sec, με το σκεπτικό, ότι μία αργή μετάβαση με όλη την προηγούμενη κατεργασία θα έδινε τελικά μειωμένα του πραγματικού αποτελέσματα. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώθηκε με την χρήση προσθήκης

προτύπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης σε δείγματα, στα οποία η μετρούμενη συγκέντρωση από το σύστημα της AAS ήταν μικρότερη και από αυτή του προτύπου.

Πειραματισμοί και με πρότυπο θαλασσινό νερό έδωσαν τελικά τον χρόνο μετάβασης και τον χρόνο διατήρησης για το στάδιο της ατομοποίησης του νικελίου.

Η διακρίβωση των αποτελεσμάτων στο συγκεκριμένο μέταλλο με σύγκριση αφενός της μεθόδου που αναπτύχθηκε και αφετέρου με χρήση της μεθόδου του MIBK έδωσε σε σύνολο 38 δειγμάτων αποκλίσεις της τάξης -4,92 % έως + 3,05 %, απόκλιση που θεωρείται ως άκρως ικανοποιητική.

Τα αποτελέσματα των συγκριτικών δοκιμών παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Ni σε ppb			Ni σε ppb		
Φούρνος	MIBK	% Απόκλιση	Φούρνος	MIBK	% Απόκλιση
302	304	-0,66	488	490	-0,41
325	341	-4,92	405	406	-0,25
353	348	1,42	389	396	-1,80
349	340	2,58	471	482	-2,34
440	431	2,05	499	503	-0,80
467	475	-1,71	482	499	-3,53
487	492	-1,03	497	483	2,82
380	388	-2,11	470	478	-1,70
405	412	-1,73	491	490	0,20
390	403	-3,33	469	481	-2,56
407	399	1,97	480	473	1,46
409	411	-0,49	426	428	-0,47
421	417	0,95	387	388	-0,26
299	303	-1,34	356	367	-3,09
328	318	3,05	328	335	-2,13
412	421	-2,18	462	478	-3,46
385	402	-4,42	458	480	-4,80
409	411	-0,49	490	499	-1,84
356	351	1,40	437	428	2,06

Πίνακας 33 Αποκλίσεις μεθόδου και MIBK για το Νικέλιο

Οι δύο δειγματοσειρές συσχετίζονται πολύ καλά μεταξύ τους. Ο συντελεστής συσχέτισης είναι της τάξης του 98,94 %, όπως φαίνεται και από τον πίνακα συσχετίσεων τους.

<i>Συσχετίσεις</i>	<i>Φούρνος</i>	<i>MIBK</i>
Φούρνος	1	
MIBK	0,989401	1

Πίνακας 34 Συσχετίσεις μεθόδου με MIBK για το Νικέλιο

Πολύ καλή τιμή έδωσε και ο συντελεστής $f = 0,9567$

Έλεγχος F των διακυμάνσεων δύο δειγμάτων		
	<i>Φούρνος</i>	<i>MIBK</i>
Μέσος	416,0263158	419,7631579
Διακύμανση	3531,161451	3691,266714
Μέγεθος δείγματος	38	38
βαθμοί ελευθερίας	37	37
F	0,956625929	

Πίνακας 35 Έλεγχος διακυμάνσεων των δειγματοσειρών

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω κρίθηκε ότι η μέθοδος που αναπτύχθηκε για το νικέλιο δίνει πολύ καλά αποτελέσματα, τα οποία είναι συγκρίσιμα με τις μέχρι σήμερα γνωστές μεθόδους και έχουν όλα τα πλεονεκτήματα που έχουν αναφερθεί και στα προηγούμενα μέταλλα.

Μόλυβδος

Ο προσδιορισμός του Μολύβδου έγινε σε μήκος κύματος 283,3nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα Λ'νον, με χρήση modifier 2 μl διαλύματος 0,2 mg/5μl NH₄H₂PO₄.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Pb είναι 1800°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 850 °C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα:

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
240	15	5	OFF
850	15	20	OFF
1800	1	4	ON
2650	1	3	OFF

Πίνακας 36 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα AAS για τον προσδιορισμό Pb

Ο μόλυβδος γενικά δεν παρουσίασε πρόβλημα κατά την διάρκεια εκτέλεσης του θερμοκρασιακού προγράμματος.

Το μόνο πρόβλημα που εντοπίστηκε κατά την εκτέλεση του τελευταίου σταδίου σε μικρότερες θερμοκρασίες ήταν ο μη σωστός καθαρισμός του φούρνου από πιθανά υπολείμματα του

υποστρώματος και την εμφάνιση μη επαναλήψιμων μετρήσεων. Με την επιλογή της θερμοκρασίας στους 2650°C οι μετρήσεις εμφάνισαν πάρα πολύ καλή επαναληψιμότητα.

Ο μόλυβδος είναι το μόνο μέταλλο στο οποίο οι αναφερόμενες μεθοδολογίες έδωσαν επαναλήψιμα αποτελέσματα. Για το μέταλλο αυτό, όπως και για όλα τα υπόλοιπα μέταλλα αναπτύχθηκε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα.

Με την προσθήκη αυτή μπορεί να θεωρηθεί, ότι αναπτύχθηκε μεθοδολογία, εφόσον το στάδιο αυτό δεν περιγράφεται πλήρως στην βιβλιογραφία.

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται η θερμοκρασία προκατεργασίας και η θερμοκρασία ατομοποίησης για κάθε μέταλλο, καθώς και η προσθήκη του βήματος των 130°C, ώστε να εξατμισθεί το νερό του διαλύματος.

Ψευδάργυρος

Ο προσδιορισμός του Ψευδαργύρου έγινε σε μήκος κύματος 213,9 nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'νον, με χρήση modifier 3 μl διαλύματος 0,006 mg/5μl Mg(NO₃)₂.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Zn είναι 1800°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 700 °C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
240	15	15	OFF
700	15	20	OFF
1200	10	10	OFF
1800	0	2	ON
2650	1	3	OFF

Πίνακας 37 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα AAS για τον προσδιορισμό Zn

Στον Ψευδάργυρο απαιτήθηκε η εισαγωγή ενός ενδιάμεσου σταδίου μεταξύ της θερμοκρασίας προκατεργασίας του υποστρώματος και της θερμοκρασίας ατομοποίησης. Η έλλειψη του ενδιάμεσου αυτού σταδίου δεν έδωσε επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης απαιτήθηκε να εκτελεστεί άμεσα, σε χρόνο 0 sec, ώστε η ατομοποίηση του μετάλλου να γίνει χωρίς τη μεσολάβηση σχηματισμού οξειδίου του.273

Έτσι και στον Ψευδάργυρο δεν αναπτύχθηκε νέος τροποποιητής υποστρώματος, αλλά διορθώθηκε το υφιστάμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα με την προσθήκη του σταδίου των 1200 οC.

Τελικά συμπεράσματα ανάπτυξης μεθόδου προσδιορισμού μετάλλων σε θαλάσσιο δείγμα με χρήση της Ατομικής Απορρόφησης και του Φούρνου Γραφίτη

Ο προσδιορισμός των μετάλλων με φούρνο γραφίτη στην Ατομική Απορρόφηση είναι μέθοδος που μειώνει δραστικά τον χρόνο ανάλυσης, ειδικά με την προσθήκη αυτόματου δειγματολήπτη σε σύστημα AAS, παράλληλα δε μειώνει και το κόστος των προσδιορισμών λόγω της μικρής χρήσης αντιδραστηρίων.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται σε κάθε προς προσδιορισμό δείγμα είναι της τάξης των 10μl.

Η προσθήκη των αντιδραστηρίων γίνεται αυτόματα από το σύστημα χωρίς την επέμβαση του χειριστή. Η αυτόματη άντληση τόσο των αντιδραστηρίων, όσο και του δείγματος μηδενίζουν το υποκειμενικό σφάλμα των προσδιορισμών.

Έγινε προσπάθεια να αναπτυχθούν μεθοδολογίες για σύστημα AAS χωρίς την ύπαρξη Zeeman Correction, με φούρνο πυρολυτικό ή L'νον και με απευθείας τοποθέτηση του θαλάσσιου δείγματος στον αναλυτή, ώστε να μηδενιστεί ο χρόνος προετοιμασίας του δείγματος και κατά συνέπεια να μειωθεί δραστικά ο συνολικός χρόνος των προσδιορισμών.

Επειδή δεν υπήρχε η δυνατότητα συγκρίσεων των αποτελεσμάτων με άλλη μέθοδο, αξιοποιήθηκε το υπάρχον σύστημα Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα και οι γνωστές μεθοδολογίες με εκχύλιση των θαλάσσιων δειγμάτων σε MIBK και διαχωρισμό των φάσεων της εκχύλισης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν σε συνολικά 38 δείγματα που προσδιορίστηκαν και με τις δύο μεθόδους έδωσαν πολύ καλά αποτελέσματα.

Προσπάθειες που έγιναν στο εργαστήριο για την χρήση πρότυπου θαλασσινού νερού σε όλη την ανάλυση των δειγμάτων δεν απέφεραν επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Πιθανολογούμε ότι ως αιτίες για την μη επαναληψιμότητα της χρήσης του πρότυπου θαλασσινού νερού, όπως περιγράφεται η παρασκευή του στις standard methods είναι:

1. Η ύπαρξη σημαντικού οργανικού φορτίου λόγω της μη λειτουργίας του βιολογικού καθαρισμού στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια
2. Η ύπαρξη σημαντικών επιφορτίσεων της θαλάσσιας περιοχής μελέτης από προγενέστερη και σύγχρονη ρύπανση βιομηχανικών ή βιοτεχνικών αποβλήτων.
3. Η λειτουργία της πόλης και οι επιπτώσεις από εργασίες ναυπηγοεπισκευής.

Αξιολογήθηκαν οι προτεινόμενες από την βιβλιογραφία μέθοδοι με την προσθήκη τροποποιητών υποστρώματος, ώστε να εφαρμοστούν αυτές ως έχουν στους προσδιορισμούς.

Οι ήδη γνωστές μέθοδοι έδωσαν επαναλήψιμα αποτελέσματα μόνο στους προσδιορισμούς του Μολύβδου και του Ψευδαργύρου. Σε όλα τα υπόλοιπα προς προσδιορισμό μέταλλα τα ευρισκόμενα αποτελέσματα δεν είχαν ικανοποιητική επαναληψιμότητα.

Επιλέχθηκε λοιπόν η εξέλιξη μεθοδολογίας για κάθε μέταλλο ξεχωριστά λαμβάνοντας υπόψη τα ευρήματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για κάθε ένα από αυτά σε συνδυασμό με την μέθοδο που ακολουθείται για τους αντίστοιχους προσδιορισμούς σε βιολογικά υλικά.

Σε όλα ανεξαιρέτως τα προς προσδιορισμό μέταλλα χρησιμοποιήθηκε προσθετική μέθοδος, με προσθήκη συγκεκριμένου πρότυπου διαλύματος που είχε παρασκευαστεί με χρήση πρότυπου θαλασσινού νερού.

Αναπτύχθηκε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα για κάθε ένα προς εξέταση μέταλλο ξεχωριστά, επειδή στην βιβλιογραφία αναφέρονται οι θερμοκρασίες προκατεργασίας και ατομοποίησης του κάθε μετάλλου χωρίς τον ενδιάμεσο βηματισμό για την εξάλειψη όλων των παραμέτρων του υποστρώματος που εν δυνάμει θα παρεμποδίσουν θετικά ή αρνητικά την εξέλιξη του κάθε προσδιορισμού²⁷⁴.

Ακόμα σε όλους τους προσδιορισμούς προστέθηκε βήμα 2650°C ως τελικό στάδιο του θερμοκρασιακού προγράμματος.

Η προσθήκη αυτού του σταδίου μειώνει τον χρόνο ζωής του φούρνου γραφίτη κατά περίπου 10 % σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρεία, αλλά η έλλειψη ενός τέτοιου σταδίου δημιουργεί συνθήκες συγκέντρωσης υποστρώματος, το οποίο παρεμβαίνει παρεμποδιστικά στις μετέπειτα αναλύσεις και ταυτόχρονα δημιουργεί προβλήματα συσσώρευσης στα αντλητικά συστήματα του μηχανήματος, θέμα το οποίο ως κόστος υπεισέρχεται στο κόστος των αναλύσεων λόγω της υποχρέωσης τακτικής συντήρησης.

Πέραν του τελικού σταδίου καθαρισμού σε αυξημένη θερμοκρασία, μετά από τον προσδιορισμό του μετάλλου σε κάθε δείγμα είχε προγραμματισθεί μέσω του αυτόματου δειγματολήπτη να γίνεται ενδιάμεσα στα δείγματα πλύση με υπερκαθαρό νερό και να εφαρμόζεται σε αυτό το πλήρες θερμοκρασιακό πρόγραμμα που εφαρμόζονταν για το συγκεκριμένο μέταλλο, ώστε να εκμηδενιστούν πιθανά υπολείμματα υποστρώματος.

Σε κύκλο 10 δειγμάτων εφαρμόζονταν εσωτερική βαθμονόμηση του οργάνου με χρήση της τεχνικής διόρθωσης καμπύλης αναφοράς (reslope), μετά από καθαρισμό του όλου συστήματος με αέριο N₂, ενώ στο τέλος κάθε ημερήσιου κύκλου αναλύσεων πραγματοποιούνταν έλεγχος της βαθμονόμησης με επαναπροσδιορισμό του πρώτου αναλυθέντος δείγματος.

Σκοπός της εσωτερικής βαθμονόμησης ήταν η αυτόματη διόρθωση της καμπύλης βαθμονόμησης, ώστε να μην υπάρξουν στην πορεία των προσδιορισμών θετικές ή αρνητικές παρεμποδίσεις λόγω της πιθανής τροποποίησης της καμπύλης αναφοράς.

Ο μετά τον καθαρισμό του συστήματος με αέριο N₂ επαναπροσδιορισμός του πρώτου αναλυθέντος δείγματος κάθε κύκλου μετάλλου επιλέχθηκε ως ημερήσια μέθοδος ελέγχου του συστήματος και της μεθόδου.

Αναλυτικότερα συμπερασματικά για τα μέταλλα που αναπτύχθηκε μεθοδολογία είναι:

Χρώμιο:

Ο προσδιορισμός του Χρωμίου έγινε σε μήκος κύματος 357,9nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'νον, με χρήση modifier 2 μl (1:3 αραιωμένου με υπερκαθαρό νερό) HNO₃ + 1 μl διαλύματος 0,05 mg/5μl EDTA έναντι του αναφερόμενου Mg(NO₃)₂ στην βιβλιογραφία ως τροποποιητή δείγματος.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Cr είναι 2500°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1650 °C, σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναφέρεται στο μέταλλο.

Χαλκός:

Ο προσδιορισμός του Χαλκού έγινε σε μήκος κύματος 324,8nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη, με χρήση modifier 1 μl (0.2 % αραιωμένου με υπερκαθαρό νερό) HNO₃ + 1 μl διαλύματος 0,05 mg/5μl EDTA, έναντι του αναφερόμενου στην βιβλιογραφία τροποποιητή δείγματος ειδικά για μηχανήματα με διόρθωση Zeeman 0,015mg Pd +0,01mg Mg(NO₃)₂, ενώ για συστήματα χωρίς την διόρθωση Zeeman δεν προτείνεται στην βιβλιογραφία η προσθήκη τροποποιητή δείγματος.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Cu είναι 2300oC και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1200 oC, σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναφέρεται στο μέταλλο.

Σίδηρος:

Ο προσδιορισμός του Σιδήρου έγινε σε μήκος κύματος 248,3nm με Slit 0.3 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'νον, με χρήση modifier 2 μl (0.2 % αραιωμένου με υπερκαθαρό νερό) HNO₃ + 4 μl διαλύματος 0,05 mg/5μl NH₄NO₃, έναντι του αναφερόμενου 0,05mg Mg(NO₃)₂ διαλυμένα σε 0,2 % HNO₃ στην βιβλιογραφία τροποποιητή δείγματος.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Fe είναι 2400°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1400 °C, σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναφέρεται στο μέταλλο.

Νικέλιο:

Ο προσδιορισμός του Νικελίου έγινε σε μήκος κύματος 232,0nm με Slit 0.2 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'νον, με χρήση modifier 3 μl (1:3 αραιωμένου με υπερκαθαρό νερό) HNO₃ + 2 μl διαλύματος 0,05 mg/5μl EDTA. Στην βιβλιογραφία δεν αναφέρεται η προσθήκη τροποποιητή υποστρώματος.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Ni είναι 2500°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1400 °C, σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναφέρεται στο μέταλλο.

Μόλυβδος:

Ο προσδιορισμός του Μολύβδου έγινε σε μήκος κύματος 283,3nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα Λ'νον, με χρήση modifier 2 μl διαλύματος 0,2 mg/5μl $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Ο τροποποιητής αυτός περιγράφεται στην βιβλιογραφία.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Pb είναι 1800°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 850 °C, σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναφέρεται στο μέταλλο.

Ψευδάργυρος:

Ο προσδιορισμός του Ψευδαργύρου έγινε σε μήκος κύματος 213,9 nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα Λ'νον, με χρήση modifier 3 μl διαλύματος 0,006 mg/5μl $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Ο τροποποιητής αυτός περιγράφεται στην βιβλιογραφία.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Zn είναι 1800°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 700 °C, σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναφέρεται στο μέταλλο.

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΦΟΥΡΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

Οι δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν στην συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 10 μm, καθώς και στον ποιοτικό τους χαρακτηρισμό.

Επειδή όλες οι μετρήσεις αφορούσαν σε περιοχή με έντονη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα, αποφασίστηκε να προσδιορισθούν μέταλλα που θα είχαν σχέση με την δραστηριότητα αυτή. Τέτοια μέταλλα είναι Pb, Cu, Zn, Ni, Fe, Cr, τα οποία είτε προέρχονται από τις διενεργούμενες αμμοβολές ή υδροβολές ως αποξέσεις των ήδη υπαρχόντων βαφών των πλοίων, είτε είναι βασικό συστατικό της καρίνας των πλοίων.

Στη μέχρι την περίοδο των προσδιορισμών δεν υπήρχε σχετική ελληνική εμπειρία στους προσδιορισμούς των PM10. Για τον λόγο αυτόν εκτιμήθηκε η εφαρμοζόμενη για τα ολικά σωματίδια μέθοδος προσδιορισμού των μετάλλων.

Εκτιμήθηκε ο τρόπος ποσοτικών προσδιορισμών και διασφαλίστηκε η ποιότητα τους.

Ειδικά για τους προσδιορισμούς των μετάλλων αναπτύχθηκε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα για χρήση στην Ατομική Απορρόφηση με φούρνο γραφίτη.

Χειρισμός των φίλτρων

Τα φίλτρα για τους αναλυτές προζυγίζονται αφού πρώτα έχουν ξηρανθεί στους 105°C στον αποξηραντήρα τύπου Selecta.

Σε πλήθος φίλτρων έχουν πραγματοποιηθεί προσδιορισμοί τυφλών, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση των υποκειμενικών λαθών στην στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Το φίλτρο μεταφέρεται σε προστατευτική θήκη στον δειγματολήπτη σωματιδίων και τοποθετείται με ειδική λαβίδα. Έτσι περιορίζεται η πιθανότητα θετικού λάθους κατά την ζύγιση του όταν αυτό πλέον με τον αντίστροφο τρόπο έρθει στο εργαστήριο προς ζύγιση για τον προσδιορισμό του φορτίου του.

Όλα τα μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενα φίλτρα και για τους τέσσερις αναλυτές είναι φίλτρα υαλονημάτων.

Ομογενοποίηση φίλτρων

Τα φορτισμένα φίλτρα ομογενοποιούνται με έναν ομογενοποιητή εστιασμένου μικροκύματος της PROLABO.

Η διαδικασία που ακολουθείται στον ομογενοποιητή έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της κλασικής μεθόδου ομογενοποίησης που έχει περιγραφεί στα Standard Methods και στο εγχειρίδιο μεθοδολογιών της PERKIN ELMER.

Σύμφωνα με αυτή το φίλτρο αφού κοπεί σε μικρά κομμάτια και ζυγισθεί, τίθεται σε δοχείο βρασμού και προστίθεται ποσότητα 10 ml μίγματος οξέων (4 ml πυκνού HCl και 6 ml πυκνού HNO₃²⁷⁵). Η προσθήκη των οξέων γίνεται με αυτόματο αντλητικό σύστημα του ομογενοποιητή. Με την προσθήκη του μίγματος δίνεται παροχή εστιασμένου μικροκύματος P= 70 %Pmax για χρόνο 5 min και στην συνέχεια P= 95 %Pmax για χρόνο 10 min. Το εξερχόμενο διάλυμα διαλύεται με υπερκαθαρό νερό έως του όγκου των 50 ml και επανατοποθετείται στον ομογενοποιητή για χρονικό διάστημα περίπου 15 min με P=95 %Pmax. Με την πάροδο της χρονικής διάρκειας παραμένει ένα τελικό προϊόν όγκου περίπου 5 ml, στο οποίο προστίθεται υπερκαθαρό νερό έως τελικού όγκου 100ml. Το τελικό διάλυμα είναι αυτό στο οποίο θα γίνουν οι επόμενοι προσδιορισμοί.

Η περιγραφόμενη στην βιβλιογραφία μέθοδος έχει κοινό σημείο με την αναπτυσσόμενη την ζύγιση και την διάλυση των φίλτρων με παρόμοιο μίγμα οξέων. Το προκύπτον μίγμα βράζεται τρεις φορές σε χαμηλή θερμοκρασία μέχρι ξηρού και κατόπιν μετά από πρόσθεση των οξέων στις αρχικές ποσότητες και θέρμανση μέχρι υπολοίπου περίπου 20ml αφού διαχωριστεί η εναπομείνασα στερεά φάση από την υγρή, προστίθεται H₂O μέχρι συμπλήρωσης στα 50ml.

Οι διαφορές της προτεινόμενης μεθόδου με την αναφερόμενη στις standard methods είναι:

1. Η όλη διαδικασία με την μέθοδο που αναπτύχθηκε διαρκεί περίπου 20 Min έναντι των 50 Min που διαρκεί η προτεινόμενη από την βιβλιογραφία μέθοδος.
2. Έχουν μειωθεί οι επεμβάσεις του χειριστή από 7 σε 3, με αποτέλεσμα να μειώνονται τα στατιστικά λάθη της μεθόδου.
3. Μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλαπλά δείγματα ταυτόχρονα με την ύπαρξη αυτόματου δειγματολήπτη ως πρόσθετου στο μηχάνημα του ομογενοποιητή εστιασμένου μικροκύματος.
4. Η ομογενοποίηση γίνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος έναντι άλλων ομογενοποιητών στις οποίες απαιτείται δημιουργία κενού, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι κίνδυνοι για την υγιεινή και ασφάλεια του προσωπικού και του μηχανολογικού και κτιριακού εξοπλισμού εργαστηρίου. Λόγω της ύπαρξης ατμών των προστιθέμενων οξέων απαιτείται η όλη διαδικασία να γίνει σε εργαστηριακούς απαγωγούς.

Αποτελέσματα ζυγίσεων τυφλών δειγμάτων

Τα αποτελέσματα των προσδιορισμών παρουσιάζονται στους επόμενους πίνακες και διαγράμματα.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι κατά την διαδικασία ζύγισης σε 20 διαφορετικά δείγματα, ο μέσος όρος των αποκλίσεων κυμάνθηκε στο 0,02 %, ποσοστό που θεωρήθηκε πάρα πολύ ικανοποιητικό. Από το ποσοστό αυτό κρίθηκε, ότι δεν απαιτείται περαιτέρω διαδικασία τυφλών ζυγίσεων για όλη την διάρκεια που ο επιστήμονας χειριστής των μηχανημάτων θα πραγματοποιεί την διαδικασία.

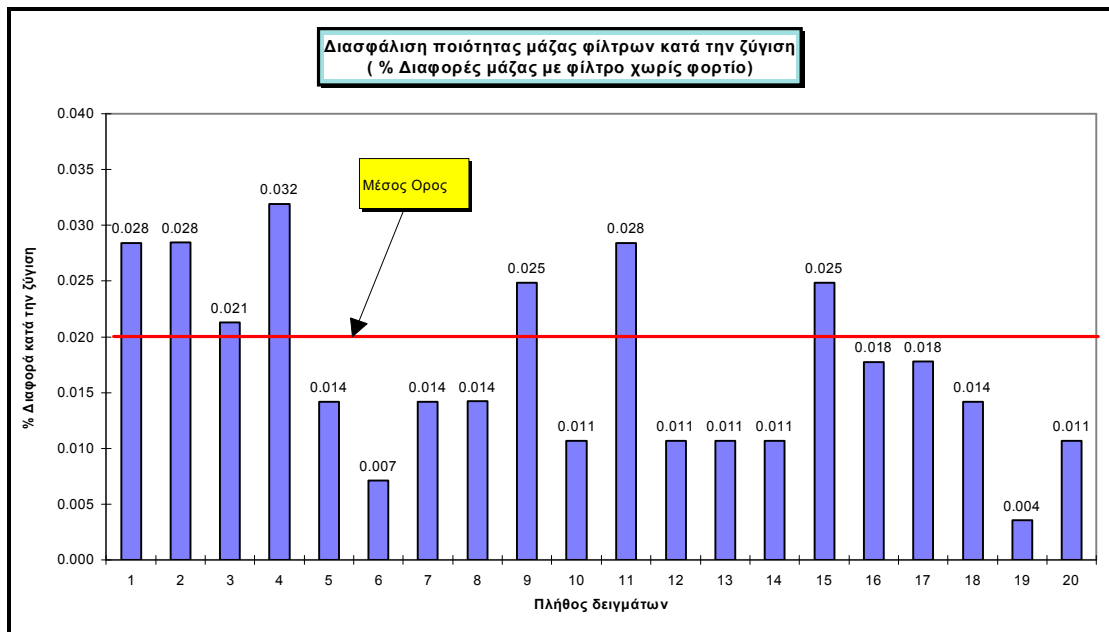
Στο πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές κατά την αρχική ζύγιση και κατά την δεύτερη ζύγιση, κατά την οποία το δείγμα είχε υποστεί σε ανάλογη διαδικασία με την πραγματική. Στην τρίτη στήλη παρουσιάζεται η διαφορά μάζης που έχει προκύψει ενώ στην τέταρτη η ποσοτικοποίηση της διαφοράς αυτής από την αρχική μάζα.

Οι μάζες των φίλτρων, καθώς και οι διαφορές μάζης είναι εκφρασμένες σε g.

Στο σχεδιάγραμμα που ακολουθεί δίνεται παραστατικά η διασφάλιση ποιότητας των ζυγίσεων των φίλτρων.

Δ Ο Κ Ι Μ Α Σ Τ Ι Κ Α Φ Ι Λ Τ Ρ Α			
m 1	m 2	δ ι α φ ο ρ ά	% Δ ι α φ ο ρ ά
2 . 8 1 5	2 . 8 1 5 8	0 . 0 0 0 8	0 . 0 3
2 . 8 1 3 5	2 . 8 1 4 3	0 . 0 0 0 8	0 . 0 3
2 . 8 1 7 7	2 . 8 1 8 3	0 . 0 0 0 6	0 . 0 2
2 . 8 2 1 9	2 . 8 2 2 8	0 . 0 0 0 9	0 . 0 3
2 . 8 1 7 5	2 . 8 1 7 9	0 . 0 0 0 4	0 . 0 1
2 . 8 1 7 7	2 . 8 1 7 9	0 . 0 0 0 2	0 . 0 1
2 . 8 1 6 5	2 . 8 1 6 9	0 . 0 0 0 4	0 . 0 1
2 . 8 1 4 1	2 . 8 1 4 5	0 . 0 0 0 4	0 . 0 1
2 . 8 1 5 6	2 . 8 1 6 3	0 . 0 0 0 7	0 . 0 2
2 . 8 1 6 2	2 . 8 1 6 5	0 . 0 0 0 3	0 . 0 1
2 . 8 1 5 6	2 . 8 1 6 4	0 . 0 0 0 8	0 . 0 3
2 . 8 1 5 9	2 . 8 1 6 2	0 . 0 0 0 3	0 . 0 1
2 . 8 1 6 3	2 . 8 1 6 6	0 . 0 0 0 3	0 . 0 1
2 . 8 1 5 8	2 . 8 1 6 1	0 . 0 0 0 3	0 . 0 1
2 . 8 1 6 1	2 . 8 1 6 8	0 . 0 0 0 7	0 . 0 2
2 . 8 1 7 2	2 . 8 1 7 7	0 . 0 0 0 5	0 . 0 2
2 . 8 1 2 1	2 . 8 1 2 6	0 . 0 0 0 5	0 . 0 2
2 . 8 1 7 5	2 . 8 1 7 9	0 . 0 0 0 4	0 . 0 1
2 . 8 1 7 4	2 . 8 1 7 5	0 . 0 0 0 1	0 . 0 0
2 . 8 1 5 8	2 . 8 1 6 1	0 . 0 0 0 3	0 . 0 1
Μ έ σ ο ς Ο ρ ο ς =			0 . 0 2

Πίνακας 38 Αποτελέσματα ζυγίσεων τυφλών δειγμάτων φίλτρων PM10



Σχεδιάγραμμα 32 Διασφάλιση ποιότητας τυφλών δειγμάτων φίλτρων

Διασφάλιση ποιότητας προσδιορισμών των PM 10

Επειδή η όλη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε περιόδους που δεν υπάρχει αναπτυγμένη αντίστοιχη ελληνική πρακτική θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνουν διασφαλίσεις των ποσοτικών προσδιορισμών.

Για χρονικό διάστημα ενός μήνα τοποθετήθηκαν όλοι οι δειγματολήπτες παράλληλα στην ίδια θέση δειγματοληψίας²⁷⁶, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις διακυμάνσεις στις παροχές και στις μετρούμενες συγκεντρώσεις.

Όλοι οι δειγματολήπτες αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων βαθμονομήθηκαν την ίδια χρονική στιγμή, ώστε να διασφαλισθεί η ταυτόχρονη εύρυθμη λειτουργία τους. Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε εκ μέρους των προμηθευτριών εταιριών με εξωτερικό σύστημα βαθμονόμησης της αντλούμενης παροχής.

Όλοι οι δειγματολήπτες τέθηκαν την ίδια χρονική στιγμή σε έναρξη και παύση σε ημερήσια βάση για όλο το διάστημα των διασφαλίσεων των προσδιορισμών.

Τα αποτελέσματα και των τριών αναλυτών συγκρίθηκαν ως προς την συγκέντρωση ανά m³.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης/m³ έγινε μετά από ταυτόχρονη συλλογή και χειρισμό των φίλτρων, παράλληλη ξήρανση των φίλτρων και ζιγισή τους σε αναλυτικό ζυγό. Η μάζα που προέκυπτε για κάθε φίλτρο ξεχωριστά διαιρέθηκε δια του αντλούμενου όγκου αέρα, όπως αυτός καταγράφηκε από το καταγραφικό του κάθε μηχανήματος.

Θεωρήσαμε, ότι δεν ήταν δυνατή οποιαδήποτε άλλη σύγκριση για τους παρακάτω λόγους^{277,278} :

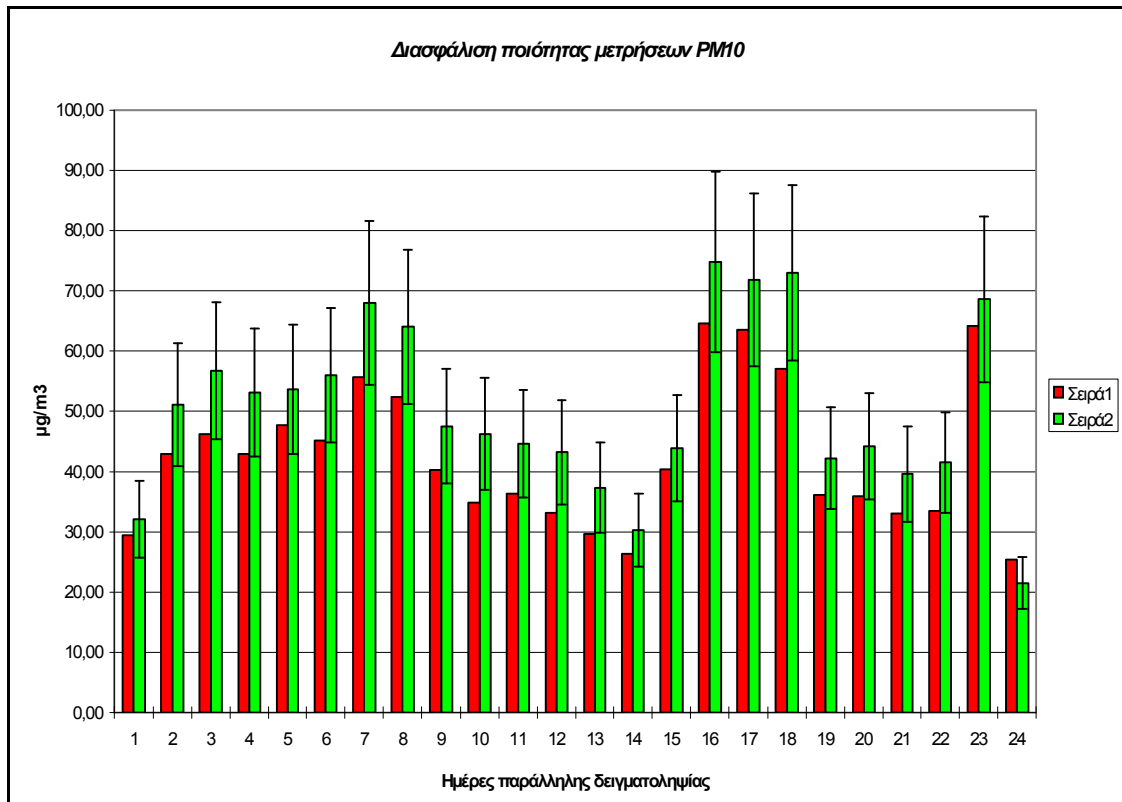
1. Τα φίλτρα δεν έχουν την ίδια μάζα, ακόμα και για τους δειγματολήπτες της ίδιας εταιρείας.
2. Οι αναλυτές δεν έχουν την ίδια παροχή στην αντλία (βλ.περιγραφή των αναλυτών)

3. Η εκτίμηση με βάση την μάζα θα έπρεπε να δεχθεί τουλάχιστον την ίδια τοποθέτηση των φίλτρων από τον χειριστή
4. Τα φίλτρα δεν έχουν τις ίδιες διατομές, ειδικά αυτά της κοκκομετρίας με αυτά των ολικών PM 10.
5. Η συλλογή για την κοκκομετρία φαίνεται να είναι ελεύθερη από πιθανά λάθη κατά την διακύμανση των ροών και τον υπολογισμό των παροχών, επειδή διατηρεί σταθερές τις συνθήκες άντλησης (θερμοκρασία και ροή)
6. Τα φίλτρα της κοκκομετρίας δεν έχουν την ίδια επιφάνεια με αυτά των ολικών σωματιδίων.
7. Μόνο ο συνολικός χρόνος άντλησης μπορεί να παραμείνει σταθερός.
8. Παράλληλα υπεισέρχονται μετεωρολογικοί παράμετροι, οι οποίοι δεν είναι εύκολο να εκμηδενιστούν.

Με τη μέθοδο αυτή θα είχαμε την δυνατότητα διόρθωσης των στατιστικών σφαλμάτων που θα προέκυπταν από τις παροχές καθενός εκ των τριών χρησιμοποιηθέντων δειγματοληπτών.

Κρίθηκε, ότι μόνο έτσι θα ήταν δυνατή η διασφάλιση της ποιότητας, διότι μπορούν να εξαχθούν συγκριτικά αποτελέσματα.

Στο επόμενο διαγράμματα εμφανίζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PM 10 για τις χρονικές περιόδους της διασφάλισης της ποιότητας των προσδιορισμών.



Σχεδιάγραμμα 33 Διασφάλιση ποιότητας μετρήσεων PM 10 με παράλληλη δειγματοληψία

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι τιμές της διασφάλισης των αντλούμενων ποσοτήτων καθώς και η απόκλιση από τις μέσες τιμές.

<i>Ημερ/νία</i>	Θ 1 <i>μgr/m 3</i>	Θ 2 <i>μgr/m 3</i>	<i>Απόκλιση ως προς τον Μ.Ο.</i>	<i>Απόκλιση Θ 1 ως προς Θ 2</i>
15/1/98	115,29	121,38	2,57%	-5,02%
16/1/98	98,94	73,91	14,48%	33,86%
19/1/98	63,71	66,91	2,45%	-4,79%
20/1/98	64,70	67,04	1,77%	-3,48%
21/1/98	64,91	62,72	1,72%	3,49%
22/1/98	37,84	38,71	1,14%	-2,26%
23/1/98	33,15	35,83	3,88%	-7,47%
26/1/98	22,80	26,38	7,29%	-13,58%
27/1/98	37,71	37,56	0,19%	0,38%
28/1/98	53,96	56,93	2,68%	-5,22%
29/1/98	49,84	49,19	0,66%	1,32%
30/1/98	46,64	46,39	0,27%	0,54%
2/2/98	62,29	70,73	6,35%	-11,93%
3/2/98	62,38	65,08	2,12%	-4,16%
4/2/98	49,78	54,61	4,62%	-8,84%
5/2/98	34,70	29,79	7,60%	16,46%
6/2/98	53,34	50,84	2,40%	4,92%
9/2/98	51,32	48,61	2,71%	5,57%
10/2/98	48,73	46,37	2,48%	5,10%
11/2/98	36,07	34,19	2,68%	5,51%
12/2/98	70,74	67,99	1,98%	4,03%
13/2/98	72,84	74,30	0,99%	-1,97%
16/2/98	46,15	48,16	2,13%	-4,16%
17/2/98	44,37	43,07	1,48%	3,01%
18/28/98	42,40	44,30	2,19%	-4,29%
19/2/98	44,86	41,57	3,81%	7,93%
20/2/98	46,03	45,59	0,48%	0,97%
23/2/98	46,40	47,66	1,34%	-2,64%
24/2/98	53,34	54,47	1,05%	-2,07%
25/2/98	49,84	53,19	3,25%	-6,29%
26/2/98	46,34	47,15	0,87%	-1,73%

Πίνακας 39 Τιμές διασφάλισης ποιότητας αντλούμενων συγκεντρώσεων PM10

Από τις τιμές των αποκλίσεων των δύο δειγματοσειρών προκύπτει ότι οι δειγματολήπτες λειτούργησαν ικανοποιητικά. Η μεγάλη απόκλιση που οφείλεται σε διακοπή της ηλεκτρικής παροχής του μηχανήματος Θ2 και αποκλείστηκε από την επεξεργασία. Όλες οι τιμές βρίσκονται στο εύρος στατιστικού λάθους, όπως αυτό έχει προσδιορισθεί από τις κατασκευάστριες εταιρείες για τα αντλητικά συστήματα των δειγματοληπτών.

Χημική ανάλυση δειγμάτων

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε χωνευμένα δείγματα φίλτρων στην Ατομική Απορρόφηση Perkin Elmer 1100 B με φούρνο γραφίτη και αυτόματο δειγματολήπτη.

Η Ατομική Απορρόφηση βαθμονομήθηκε με αρχικό πρότυπο διάλυμα αμπούλας σε επίπεδα ppm της τάξης των 500, 1000, 2000, 2500 και 5000.

Για κάθε προσδιορισμό, ακόμα και στο ίδιο στοιχείο, μετά την ανάλυση διοχετεύονταν υπερκαθαρό νερό ώστε να καθαριστεί το σύστημα αναρρόφησης δείγματος.

Η ατομική απορρόφηση επαναβαθμονομείται κάθε μήνα.

Κατά την διάρκεια των προσδιορισμών κάθε 5 δείγματα πραγματοποιείται εσωτερική βαθμονόμηση του συστήματος με χρήση ενός από τα πρότυπα ως απλά δείγματα και προσδιορισμό της τιμής μέτρησης. Αν η εμφανιζόμενη τιμή ήταν $x \pm 5\%$ (όπου x η τιμή του standard) τότε το μηχάνημα επαναβαθμονομείται.

Κατά την διάρκεια των προσδιορισμών δεν προέκυψε πάντως τέτοια περίπτωση.

Για τον προσδιορισμό του μηδενικού διαλύθηκαν 4 φίλτρα χωρίς φορτίο και αναμίχθηκαν. Τα φίλτρα αυτά, τα οποία είχαν ακολουθήσει την ίδια διαδικασία ζύγισης και χώνευσης όπως αυτή περιγράφεται παραπάνω αναλύθηκαν ως προς τα μετρούμενα στοιχεία τα οποία και παρουσιάζονται στον πίνακα των προσδιορισμών.

Οι τιμές των μετάλλων που προέκυψαν ανήχθησαν σε ποσοστό μέσου όρου μάζης φίλτρου και αφαιρούνται από κάθε μετρούμενη ποσότητα ανάλογα με την μάζα του μη φορτισμένου φίλτρου. Η διαφορά που προκύπτει από την διαδικασία προσδιορισμού οφείλεται στο φορτίο του κάθε φίλτρου. Το αποτέλεσμα δίνεται σε µg στην μάζα φορτίου.

Χρώμιο

Ο προσδιορισμός του Χρωμίου έγινε σε μήκος κύματος 357,9nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'νον, με χρήση modifier 2 μl Mg(NO₃)₂, όπως αυτός αναφέρεται στα υδατικά διαλύματα.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Cr είναι 2500°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1650 °C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα:

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
1650	5	10	OFF
2500	0	4	ON
2650	2	2	OFF

Πίνακας 40 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τον προσδιορισμό Cr σε δείγματα PM 10

Στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα του Χρωμίου σε δείγματα PM 10 ακολουθήθηκε η πρακτική των υδατικών διαλυμάτων.

Στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα του Χρωμίου επιλέχθηκε η άμεση (spontan) μετάβαση μεταξύ των δύο σταδίων του προκαθαρισμού και της ατομοποίησης, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός του καρβιδίου που αναφέρεται στην βιβλιογραφία, το οποίο δημιουργείται μέσω της αντίδρασης του μετάλλου με τον C του φούρνου γραφίτη στους 1850 °C και παραμένει σταθερό έως τους 1930 °C.

Επειδή, όπως αναφέρθηκε και στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τα θαλάσσια δείγματα στους 1400 °C διαφεύγει σύμφωνα με την βιβλιογραφία το 50 % της περιεκτικότητας του χρωμίου, αποφασίστηκε η γρήγορη μετάβαση από το στάδιο της ξήρανσης στο στάδιο προκατεργασίας.

Ο χρόνος μετάβασης από το ένα στάδιο στο άλλο μετά από πειραματισμούς κρίθηκε ως ικανοποιητικός στα 5 sec με χρόνο παραμονής στο στάδιο αυτό τα 10 sec.

Χαλκός

Ο προσδιορισμός του Χαλκού έγινε σε μήκος κύματος 324,8nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη, χωρίς την χρήση modifier.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Cu είναι 2300°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1200 °C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα :

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
1200	10	10	OFF
2300	4	4	ON
2650	2	2	OFF

Πίνακας 41 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για προσδιορισμούς Cu σε δείγματα PM 10

Στον Χαλκό επιλέχθηκε η σχετικά αργή μετάβαση από το στάδιο της προκατεργασίας στο στάδιο της ατομοποίησης. Τα αποτελέσματα αυτών των μεταβάσεων κρίθηκαν ικανοποιητικά και έτσι δεν ήταν απαραίτητο να εκβιαστεί το σύστημα της Ατομικής Απορρόφησης. Ειδικά στον Χαλκό πραγματοποιήθηκαν διακριβώσεις λειτουργίας του συστήματος και από την κατασκευάστρια εταιρεία.

Σίδηρος

Ο προσδιορισμός του Σιδήρου έγινε σε μήκος κύματος 248,3nm με Slit 0.3 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'von, με χρήση modifier 2 μl 0,05mg Mg(NO₃)₂ διαλυμένα σε 0,2 % HNO₃, όπως προτείνεται στην βιβλιογραφία.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Fe είναι 2400°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1400 °C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα :

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
1400	10	15	OFF
2400	1	4	ON
2650	2	3	OFF

Πίνακας 42 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για προσδιορισμούς Fe σε δείγματα PM 10

Στον σίδηρο επιλέχθηκε η σχετικά γρήγορη μετάβαση από το στάδιο της προκατεργασίας στο στάδιο της ατομοποίησης και η παραμονή του συστήματος για 4 sec στο τελικό στάδιο. Μεγαλύτεροι χρόνοι μετάβασης δεν έδωσαν ευκρινείς κορυφές στους ποσοτικούς προσδιορισμούς του μετάλλου.

Νικέλιο

Ο προσδιορισμός του Νικελίου έγινε σε μήκος κύματος 232,0nm με Slit 0.2 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'von, χωρίς την χρήση modifier, όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Ni είναι 2500°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 1400 °C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα:

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
1400	15	10	OFF
2500	1	4	ON
2650	2	3	OFF

Πίνακας 43 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για προσδιορισμούς Fe σε δείγματα PM 10

Στο Νικέλιο οι χρόνοι μετάβασης μεταξύ του σταδίου της προκατεργασίας και του σταδίου ατομοποίησης βρέθηκαν μετά από πειραματισμούς, ότι αποδίδουν τις ευκρινέστερες κορυφές όταν υπάρχει μία σχετικά αργή μετάβαση από την ξήρανση στην προκατεργασία και σχετικά γρήγορη μετάβαση στο τελικό στάδιο.

Μόλυβδος

Ο προσδιορισμός του Μολύβδου έγινε σε μήκος κύματος 283,3nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'νον, με χρήση modifier 2 μl διαλύματος 0,2 mg/5ml NH₄H₂PO₄.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Pb είναι 1800°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 850 °C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα:

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
850	20	20	OFF
1800	4	4	ON
2650	1	3	OFF

Πίνακας 44 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για προσδιορισμούς Pb σε δείγματα PM 10

Ο μόλυβδος γενικά δεν παρουσίασε πρόβλημα κατά την διάρκεια εκτέλεσης του θερμοκρασιακού προγράμματος. Έδωσε την δυνατότητα σταδιακής μετάβασης από το ένα στάδιο στο άλλο, με αποτέλεσμα την μη καταπόνηση του συστήματος.

Ψευδάργυρος

Ο προσδιορισμός του Ψευδαργύρου έγινε σε μήκος κύματος 213,9 nm με Slit 0.7 με διόρθωση υποστρώματος (background correction) σε πυρολυτικό φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα L'νον, με χρήση modifier 3 μl διαλύματος 0,006 mg/5μl Mg(NO₃)₂.

Η θερμοκρασία ατομοποίησης του Zn είναι 1800°C και η θερμοκρασία προκατεργασίας του υποστρώματος (Pretreatment) είναι οι 700 °C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα

Θερμοκρασία σε °C	Ramp time (sec)	Hold time (sec)	Read
90	5	10	OFF
130	20	20	OFF
700	15	20	OFF
1800	0	2	ON
2650	1	3	OFF

Πίνακας 45 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για προσδιορισμούς Zn σε δείγματα PM 10

Η θερμοκρασία ατομοποίησης απαιτήθηκε να εκτελεστεί άμεσα, σε χρόνο 0 sec, ώστε η ατομοποίηση του μετάλλου να γίνει χωρίς τη μεσολάβηση σχηματισμού οξειδίου του, όπως αναφέρθηκε και στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τους προσδιορισμούς σε θαλάσσια δείγματα.

Διασφάλιση ποιότητας χημικών προσδιορισμών

Η διασφάλιση της ποιότητας των χημικών προσδιορισμών έγινε σε συνεργασία με εξωτερικό εργαστήριο το οποίο είναι κάτοχος ISO 9002. Οι προσδιορισμοί των συγκεντρώσεων των μετάλλων έγιναν από το εργαστήριο αυτό με σύστημα ICP.

Εγινε διασφάλιση ποιότητας σε πλήθος 30 δυάδων, δηλαδή σε συνολικά 60 δείγματα.

Εκτιμήθηκε, ότι είναι από στατιστικής άποψης καλύτερο, να αναλυθούν κατ'αρχήν δείγματα των δύο δειγματοληπτών ολικών PM₁₀, ώστε να εκτιμηθεί η επιστημονική μέθοδος που ακολουθήθηκε. Η αρχική μας αυτή σκέψη, της ανάλυσης δηλαδή των ολικών PM₁₀ και από το δεύτερο εργαστήριο, έρχεται σε συνδυασμό με την ποσότητα της μάζας του φορτίου που έχουν αυτά τα φίλτρα.

Οι αποκλίσεις κυμαίνονται εντός των στατιστικά επιτρεπομένων πεδίων των δικών μας αποτελεσμάτων σε όλη την δειγματοληψία και παρουσιάζονται παρακάτω.

Η μεθοδολογία για την διασφάλιση της ποιότητας των χημικών προσδιορισμών που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Το φίλτρο συλλέχθηκε και χωνεύτηκε την διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω.

Από το τελικό διάλυμα των 100 ml που προέκυψε, τα 50 ml στάλθηκαν στο εξωτερικό εργαστήριο και τα υπόλοιπα 50 ml αναλύθηκαν από τη μέθοδο που αναπτύσσονταν.

Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν χωρίς να υπολογιστούν οι ξηρές μάζες φορτίου.

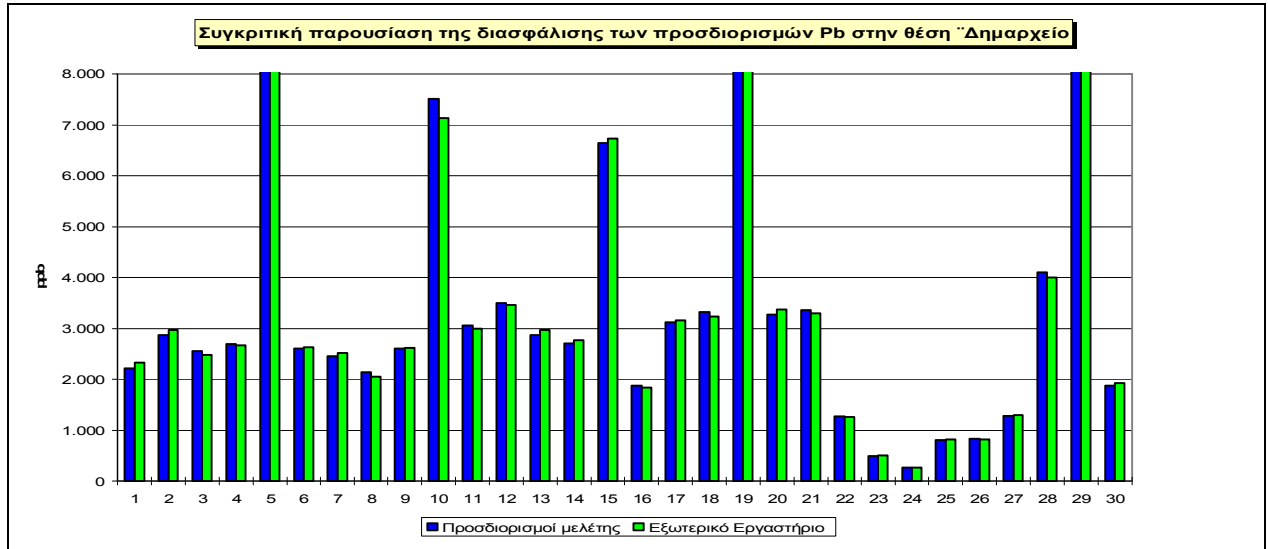
Οι τιμές διασφάλισης έχουν μάλιστα και το φαινόμενο της μη αφαίρεσης των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εμπεριέχονται στο μηδενικό φίλτρο. Είναι δηλαδή οι τιμές έτσι όπως έχουν προκύψει

από την μέτρηση στα μηχανήματα και κατά συνέπεια δεν είναι οι ίδιες με τις πραγματικές τιμές στις οποίες έχει αφαιρεθεί το μηδενικό φορτίο σε κάθε μέταλλο.

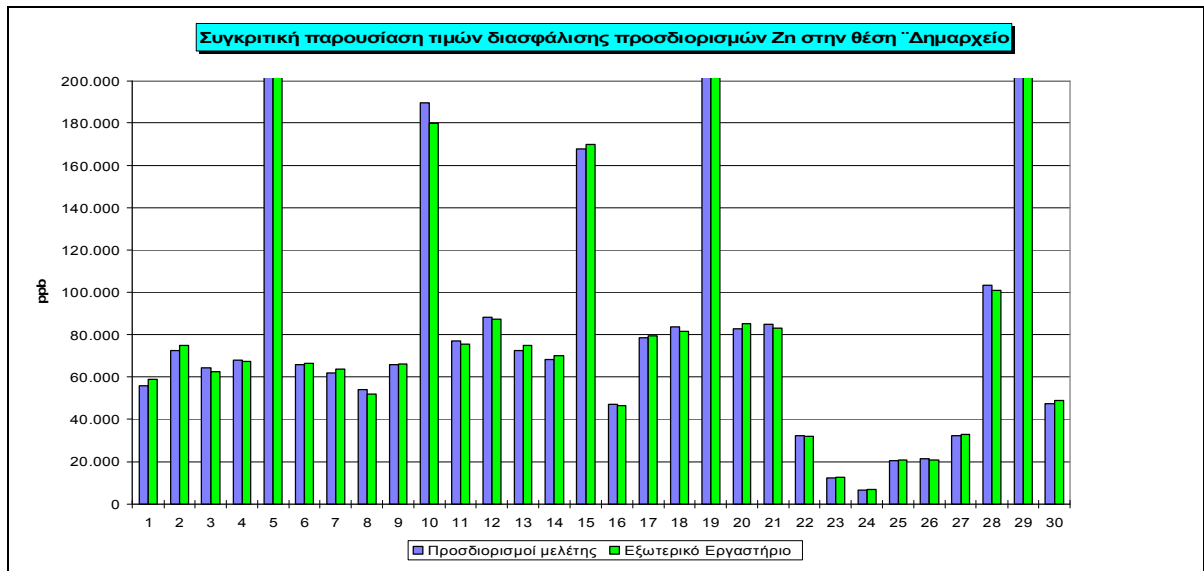
Στις σελίδες που έπονται παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσδιορισμών και από δύο εργαστήρια.

Συγκρίσεις διασφάλισης Θέση "Δημαρχείο"												
Αριθμός δείγματος	Pb		Zn		Cu		Ni		Fe		Cr	
	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο
1	2.217	2.328	55.936	58.733	1.045	1.097	311	326	21.156	22.214	283	298
2	2.877	2.975	72.582	75.050	1.356	1.402	403	417	27.452	28.385	368	380
3	2.553	2.477	64.414	62.482	1.204	1.168	358	347	24.363	23.632	326	317
4	2.697	2.670	68.033	67.353	1.271	1.259	378	374	25.731	25.474	345	341
5	8.128	8.412	205.030	212.206	3.831	3.965	1.138	1.178	77.546	80.260	1.039	1.075
6	2.607	2.638	65.758	66.548	1.229	1.243	365	370	24.871	25.170	333	337
7	2.455	2.526	61.933	63.729	1.157	1.191	344	354	23.424	24.104	314	323
8	2.144	2.058	54.075	51.912	1.010	970	300	288	20.452	19.634	274	263
9	2.603	2.616	65.655	65.983	1.227	1.233	365	366	24.832	24.956	333	334
10	7.509	7.133	189.417	179.947	3.539	3.362	1.052	999	71.641	68.059	960	912
11	3.058	2.996	77.132	75.589	1.441	1.412	428	420	29.173	28.589	391	383
12	3.496	3.461	88.195	87.313	1.648	1.631	490	485	33.357	33.023	447	442
13	2.877	2.966	72.582	74.833	1.356	1.398	403	416	27.452	28.303	368	379
14	2.709	2.777	68.343	70.052	1.277	1.309	379	389	25.849	26.495	346	355
15	6.652	6.732	167.808	169.822	3.136	3.173	932	943	63.468	64.230	850	861
16	1.873	1.836	47.251	46.306	883	865	262	257	17.871	17.514	239	235
17	3.115	3.156	78.579	79.601	1.468	1.487	436	442	29.720	30.107	398	403
18	3.320	3.237	83.749	81.655	1.565	1.526	465	453	31.676	30.884	424	414
19	56.685	55.948	1.429.936	1.411.347	26.719	26.372	7.940	7.836	540.830	533.799	7.247	7.152
20	3.275	3.373	82.612	85.090	1.544	1.590	459	472	31.245	32.183	419	431
21	3.361	3.294	84.783	83.087	1.584	1.553	471	461	32.067	31.425	430	421
22	1.279	1.266	32.259	31.936	603	597	179	177	12.201	12.079	163	162
23	488	503	12.304	12.685	230	237	68	70	4.654	4.798	62	64
24	262	269	6.617	6.783	124	127	37	38	2.503	2.565	34	34
25	816	825	20.575	20.822	384	389	114	116	7.782	7.875	104	106
26	840	823	21.196	20.772	396	388	118	115	8.017	7.856	107	105
27	1.283	1.300	32.362	32.783	605	613	180	182	12.240	12.399	164	166
28	4.103	4.000	103.497	100.910	1.934	1.886	575	560	39.145	38.166	525	511
29	9.550	9.426	240.908	237.776	4.501	4.443	1.338	1.320	91.116	89.931	1.221	1.205
30	1.877	1.934	47.354	48.775	885	911	263	271	17.910	18.448	240	247

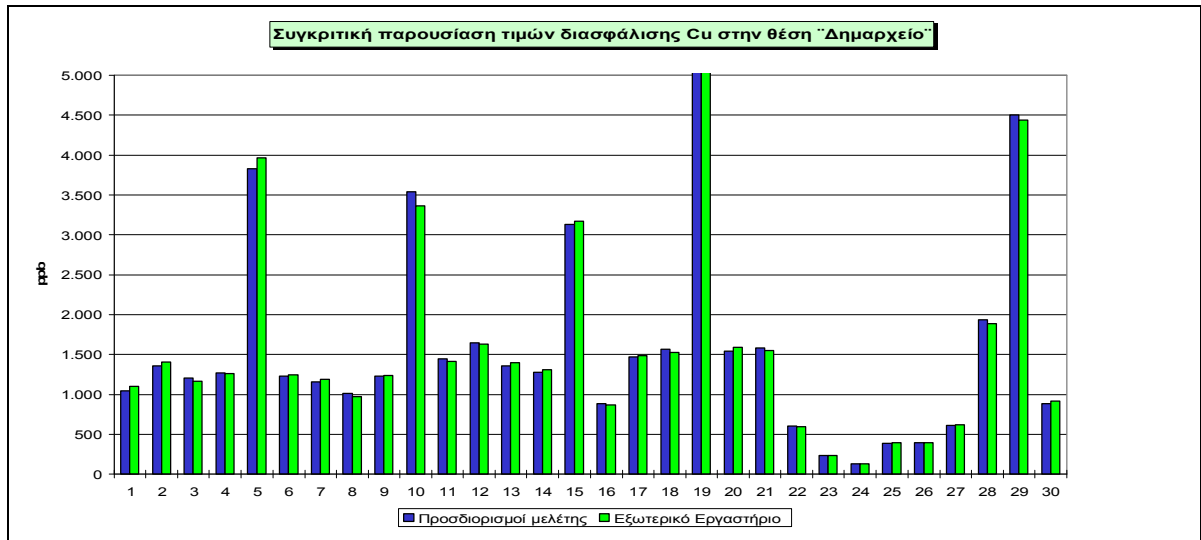
Πίνακας 46 Διασφαλίσεις ποιότητας χημικών αναλύσεων σε δειγματοσειρές PM 10 για την θέση δειγματοληψίας "Δημαρχείο"



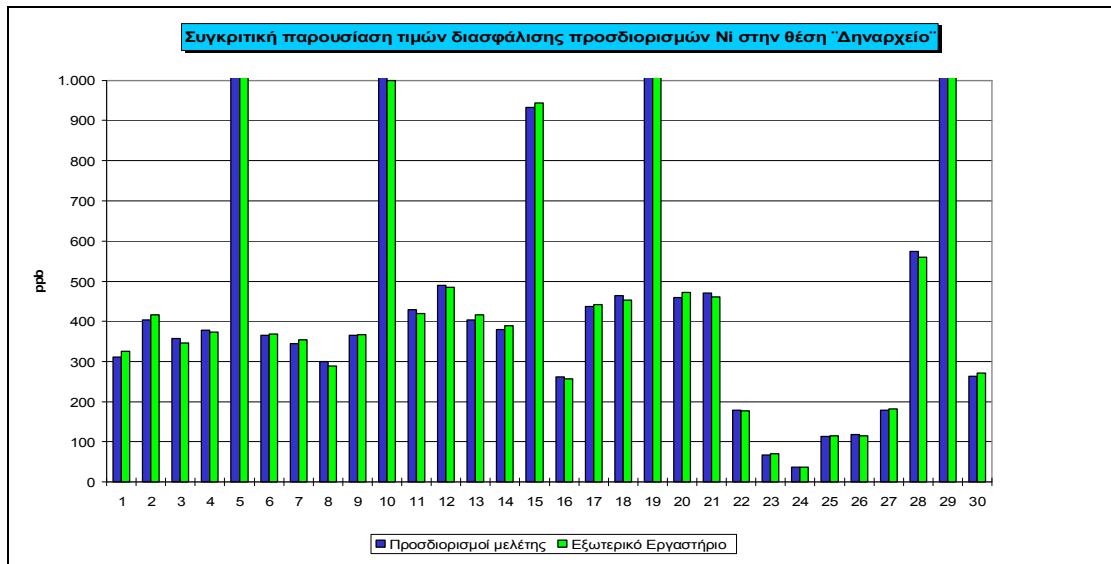
Σχεδιάγραμμα 34 Συγκριτική παρουσίαση διασφαλίσεων προσδιορισμών Pb στη θέση δειγματοληψίας "Δημαρχείο"



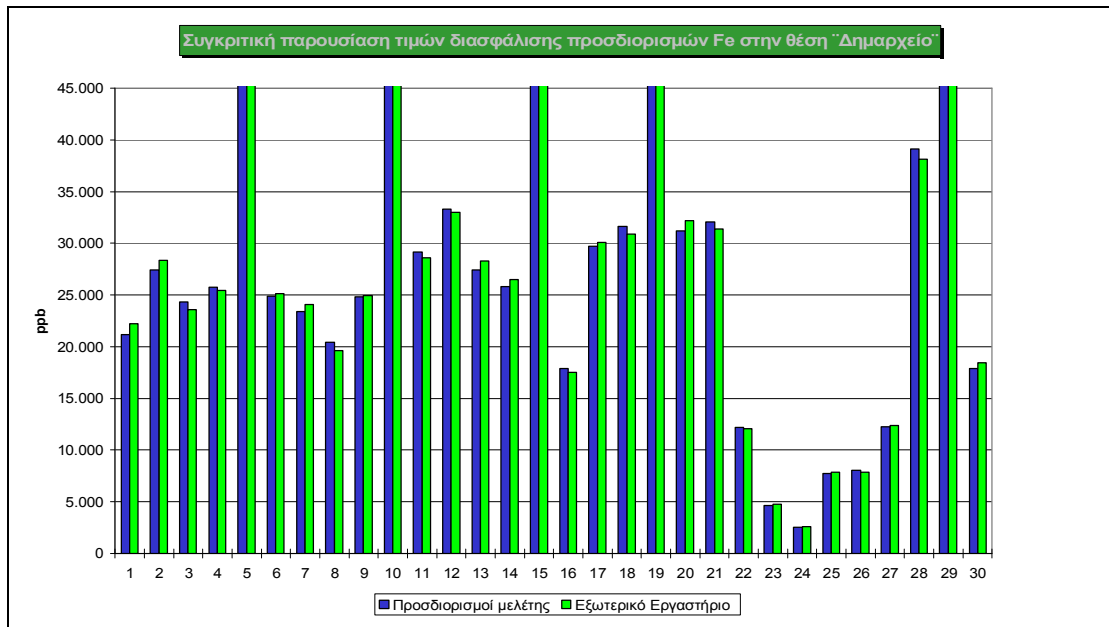
Σχεδιάγραμμα 35 Συγκριτική παρουσίαση διασφαλίσεων προσδιορισμών Zn στη θέση "Δημαρχείο"



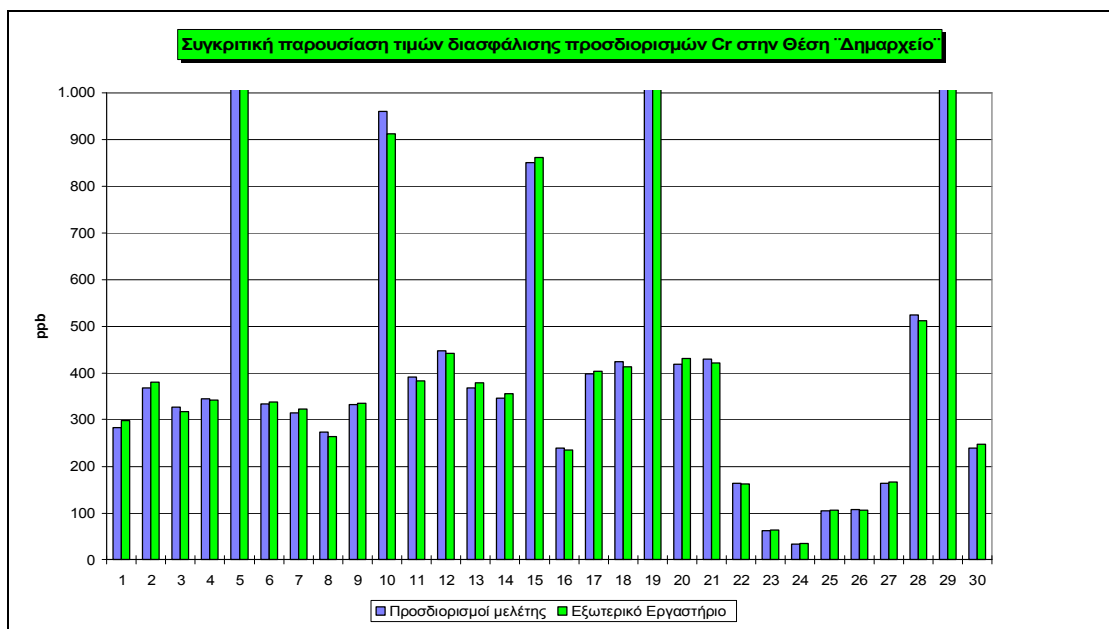
Σχεδιάγραμμα 36 Συγκριτική παρουσίαση διασφάλισης προσδιορισμών Cu στη θέση "Δημαρχείο"



Σχεδιάγραμμα 37 Συγκριτική παρουσίαση διασφάλισης προσδιορισμών Ni στη θέση "Δημαρχείο"



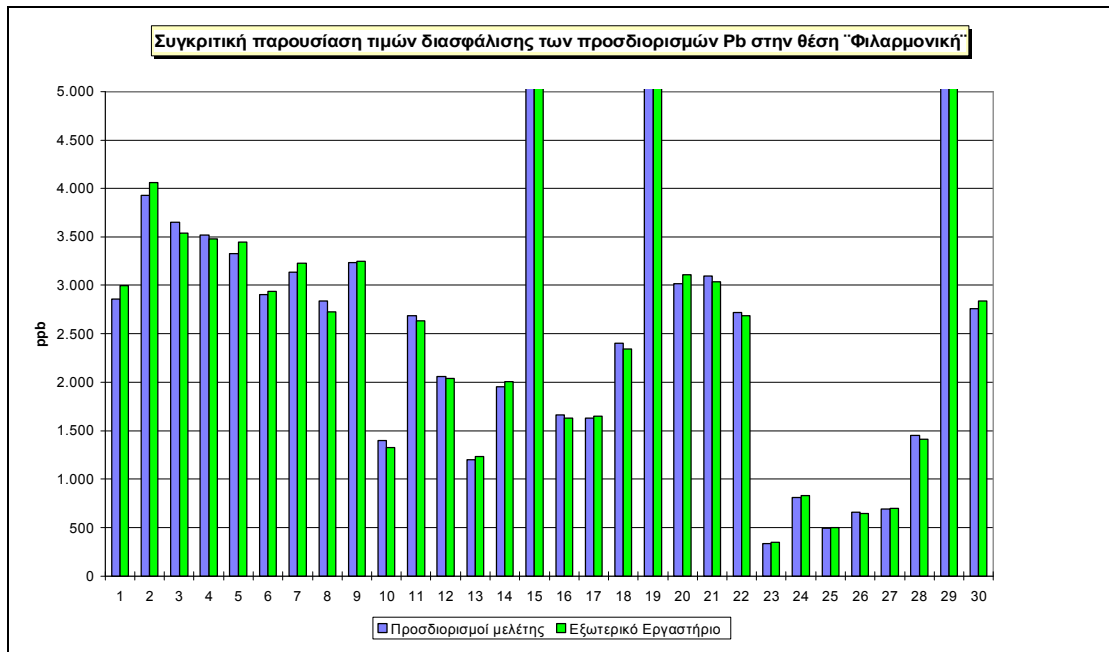
Σχεδιάγραμμα 38 Συγκριτική παρουσίαση διασφάλισης προσδιορισμών Fe στη θέση "Δημαρχείο"



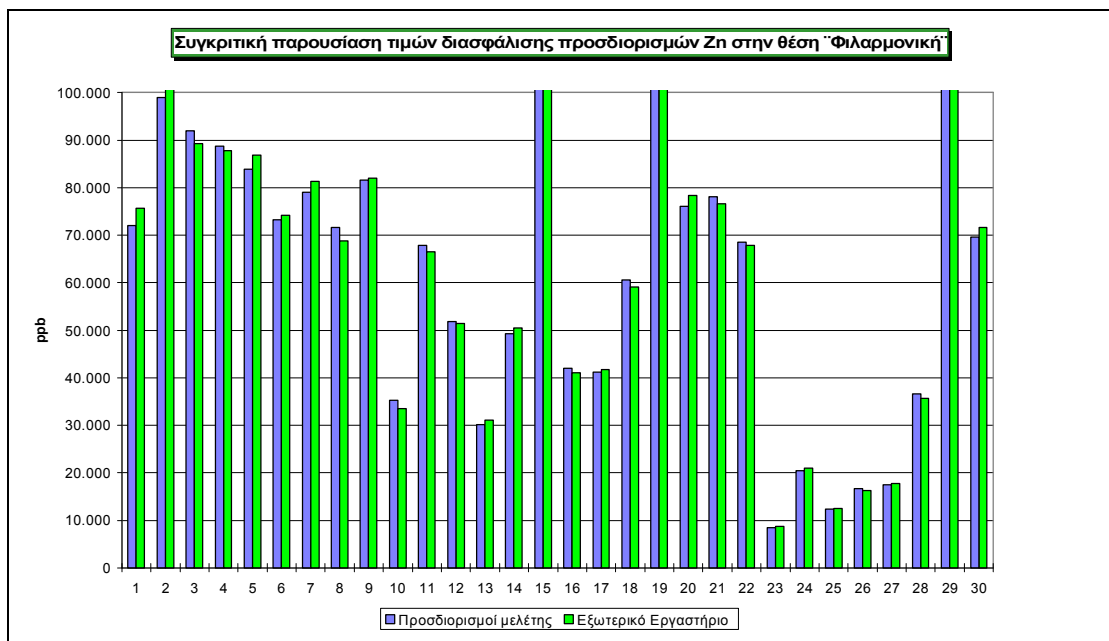
Σχεδιάγραμμα 39 Συγκριτική παρουσίαση διασφάλισης προσδιορισμών Cr στη θέση "Δημαρχείο"

Συγκρίσεις διασφάλισης Θέση "Φιλαρμονική"												
Αριθμός δείγματος	Pb		Zn		Cu		Ni		Fe		Cr	
	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο	Προσδιορισμοί μελέτης	Εξωτερικό Εργαστήριο
1	2.857	3.000	72.065	75.669	1.347	1.414	400	420	27.257	28.619	365	383
2	3.927	4.060	99.051	102.419	1.851	1.914	550	569	37.463	38.737	502	519
3	3.648	3.538	92.020	89.260	1.719	1.668	511	496	34.804	33.760	466	452
4	3.517	3.482	88.712	87.825	1.658	1.641	493	488	33.553	33.217	450	445
5	3.328	3.445	83.956	86.894	1.569	1.624	466	482	31.754	32.865	425	440
6	2.906	2.941	73.306	74.186	1.370	1.386	407	412	27.726	28.059	372	376
7	3.136	3.226	79.096	81.390	1.478	1.521	439	452	29.916	30.783	401	412
8	2.840	2.727	71.652	68.786	1.339	1.285	398	382	27.100	26.016	363	349
9	3.234	3.250	81.578	81.986	1.524	1.532	453	455	30.854	31.009	413	415
10	1.398	1.328	35.257	33.494	659	626	196	186	13.335	12.668	179	170
11	2.689	2.635	67.826	66.470	1.267	1.242	377	369	25.653	25.140	344	337
12	2.058	2.037	51.904	51.385	970	960	288	285	19.631	19.435	263	260
13	1.197	1.234	30.191	31.127	564	582	168	173	11.419	11.773	153	158
14	1.955	2.004	49.319	50.552	922	945	274	281	18.653	19.120	250	256
15	5.574	5.641	140.616	142.303	2.627	2.659	781	790	53.184	53.822	713	721
16	1.664	1.631	41.978	41.138	784	769	233	228	15.877	15.559	213	208
17	1.631	1.652	41.151	41.686	769	779	228	231	15.564	15.766	209	211
18	2.402	2.342	60.589	59.074	1.132	1.104	336	328	22.916	22.343	307	299
19	24.584	24.264	620.156	612.094	11.588	11.437	3.443	3.399	234.555	231.506	3.143	3.102
20	3.017	3.107	76.098	78.381	1.422	1.465	423	435	28.782	29.645	386	397
21	3.099	3.037	78.166	76.602	1.461	1.431	434	425	29.564	28.973	396	388
22	2.717	2.690	68.550	67.865	1.281	1.268	381	377	25.927	25.668	347	344
23	336	347	8.478	8.741	158	163	47	49	3.207	3.306	43	44
24	812	832	20.472	20.984	383	392	114	117	7.743	7.936	104	106
25	492	498	12.407	12.556	232	235	69	70	4.693	4.749	63	64
26	660	647	16.646	16.313	311	305	92	91	6.296	6.170	84	83
27	693	702	17.474	17.701	327	331	97	98	6.609	6.695	89	90
28	1.451	1.415	36.601	35.686	684	667	203	198	13.843	13.497	185	181
29	7.747	7.646	195.414	192.874	3.651	3.604	1.085	1.071	73.910	72.949	990	977
30	2.758	2.841	69.584	71.672	1.300	1.339	386	398	26.318	27.108	353	363

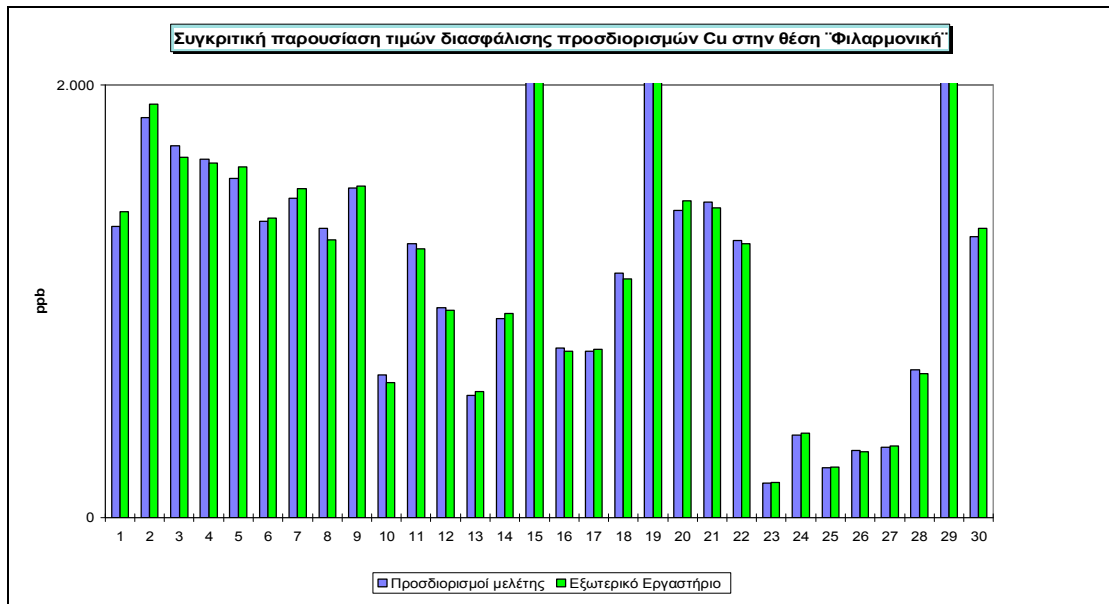
Πίνακας 47 Συγκρίσεις διασφάλισης ποιότητας χημικών αναλύσεων PM10 στην θέση "Φιλαρμονική"



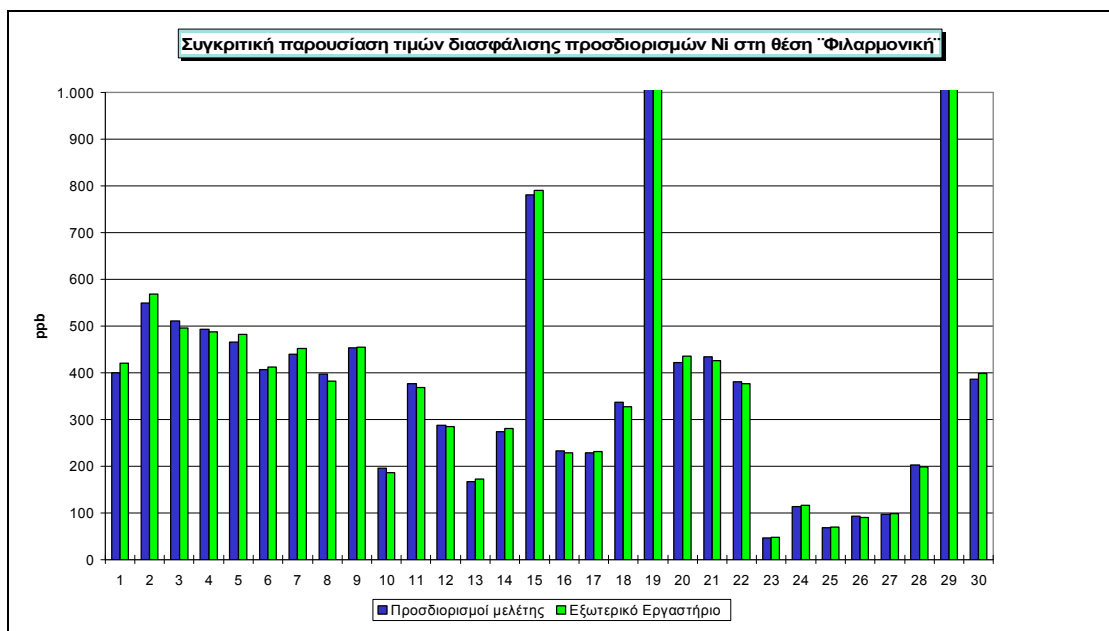
Σχεδιάγραμμα 40 Συγκριτική παρουσίαση διασφάλισης προσδιορισμών Pb στη θέση " Φιλαρμονική"



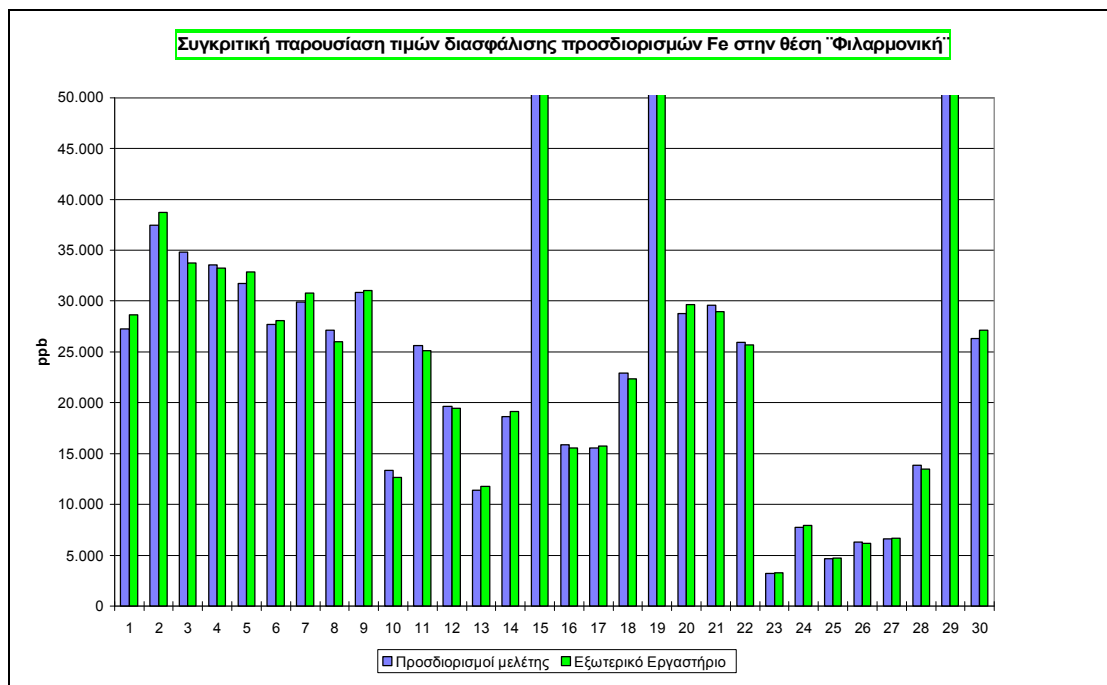
Σχεδιάγραμμα 41 Συγκριτική παρουσίαση διασφάλισης προσδιορισμών Zn στη θέση "Φιλαρμονική"



Σχεδιάγραμμα 42 Συγκριτική παρουσίαση διασφάλισης προσδιορισμών Cu στη θέση "Φιλαρμονική"



Σχεδιάγραμμα 43 Συγκριτική παρουσίαση διασφάλισης προσδιορισμών Ni στη θέση "Φιλαρμονική"



Σχεδιάγραμμα 44 Συγκριτική παρουσίαση διασφάλισης προσδιορισμών Fe στη θέση "Φιλαρμονική"

Συμπεράσματα από τις διασφαλίσεις ποιοτικών προσδιορισμών στα Αιωρούμενα Σωματίδια PM10

Από τους προηγούμενους πίνακες και διαγράμματα προκύπτει ότι:

1. Και στις δύο θέσεις δειγματοληψίας και για τις δύο δειγματοσειρές δεν υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις από τις ευρισκόμενες τιμές με αυτές που προσδιορίσθηκαν από το εξωτερικό εργαστήριο.
2. Οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν όσον αφορά στους προσδιορισμούς των υπό εξέταση μετάλλων με χρήση AAS μπορούν να εφαρμοστούν. Οι συγκρίσεις με τις ευρισκόμενες τιμές από το εξωτερικό εργαστήριο, στο οποίο οι προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν μέσω συστήματος ICP, το οποίο έχει την δυνατότητα μικρότερου σημείου ανίχνευσης και κατά συνέπεια στις προσδιοριζόμενες τιμές εμφανίζει καλύτερη της Ατομικής Απορρόφησης ακρίβεια, δίνουν αμελητέες αποκλίσεις από αυτές που έχουν προσδιορισθεί με τις μεθόδους της AAS.

Τελικά συμπεράσματα ανάπτυξης μεθόδου προσδιορισμού μετάλλων σε δείγματα PM10 με χρήση της Ατομικής Απορρόφησης και του Φούρνου Γραφίτη

Όλα τα μέταλλα προσδιορίστηκαν με χρήση του συστήματος AAS-Φούρνος Γραφίτη. Σε όλους τους προσδιορισμούς δεν απαιτήθηκε η διαφοροποίηση των τροποποιητών υποστρώματος, επειδή το δείγμα είχε ήδη ομογενοποιηθεί και όλες οι υφιστάμενες συγκεντρώσεις είχαν μεταφερθεί σε υδατινή φάση.

Επειδή κατά την περίοδο των προσδιορισμών δεν υπήρχε ανεπτυγμένη ολοκληρωμένη μέθοδος προσδιορισμού των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εμπεριέχονται σε δείγματα PM10, αναπτύχθηκε μέθοδος ομογενοποίησης των δειγμάτων, προσδιορισμού του μέσου όρου των τυφλών δειγμάτων σε κάθε παρτίδα φίλτρου υαλονήματος και αναπτύχθηκε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τους προσδιορισμούς αυτούς.

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε μειώνει δραστικά τον χρόνο ανάλυσης, το στατιστικό λάθος και τις επιπτώσεις στην υγιεινή και ασφάλεια του προσωπικού και του εργαστηρίου.

Η όλη μέθοδος διακριβώθηκε τόσο ενδοεργαστηριακά, όσο και με εξωτερικό πιστοποιημένο εργαστήριο.

Οι διακριβώσεις των αποτελεσμάτων έδωσαν πολύ καλό αποτέλεσμα, με συνέπεια να χρησιμοποιηθεί η όλη διαδικασία για τους περαιτέρω χειρισμούς.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Σημεία Θαλάσσιας Δειγματοληψίας και Δειγματοληψίας στον Κηφισό

Συνολικά διενεργήθηκαν δειγματοληψίες σε 16 σημεία δειγματοληψίας της παράκτιας ζώνης του Σαρωνικού από το Φαληρικό Δέλτα έως και το Πέραμα καθώς και σε 2 σημεία του Κηφισού, ώστε να γίνει εφικτός ο προσδιορισμός της πιθανής βιομηχανικής ρύπανσης σε όλη την έκταση της περιοχής μελέτης και να εξαχθούν συμπεράσματα για πιθανές διοχετεύσεις των αποβλήτων μέσω τόσο του δικτύου της ΕΥΔΑΠ, του δικτύου των ομβρίων αλλά και των φυσικών αποδεκτών.

Η επιλογή των σημείων δειγματοληψίας έγινε με βάση τα κριτήρια:

- 1. να εξεταστεί η χημική ρύπανση της θαλάσσιας περιοχής σε όλο το μήκος του ενδιαφερομένου πεδίου.*
- 2. να εκτιμηθεί η επιβάρυνση από την χημική ρύπανση περιοχών που χρησιμοποιούνται από τους λούμενους*
- 3. να εκτιμηθεί η επικρατούσα ρύπανση στο λιμάνι*
- 4. να εξαχθούν συμπεράσματα για την επιμόλυνση της θάλασσας από την απορροή αποβλήτων στην κοίτη του Κηφισού*
- 5. να προσδιοριστεί το μέγεθος της ρύπανσης του Κηφισού*

Σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν προσδιορισμοί των μετάλλων Pb, Cu, Ni, Zn, Fe με την μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης.

Ειδικότερα στα δείγματα του Κηφισού προσδιορίστηκε επιπλέον το BOD και COD. Η επιλογή των βαρέων μετάλλων και των υπολοίπων δεικτών ρύπανσης έγινε κάτω από το πρίσμα του εντοπισμού των πηγών ρύπανσης, αλλά και των επιπτώσεων τους στον ανθρώπινο οργανισμό.

Στο σκεπτικό της επιλογής έπαιξαν σημαντικό ρόλο οι πρωταρχικές αναλύσεις που διενεργήθηκαν μέσα στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής σε όλο το μήκος της θαλάσσιας δειγματοληψίας στην παράκτια ζώνη μελέτης.

Παράλληλα και επειδή τα πρώτα αποτελέσματα μας καθοδηγούσαν σε ύπαρξη αυξημένων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων εξετάστηκε το ενδεχόμενο αυτά πέραν των πιθανών διοχετεύσεων τους στο δίκτυο των ομβρίων να διοχετεύονται ή να αποχύνονται απευθείας στον Κηφισό.

Έτσι επιλέχθηκαν τρία σημεία δειγματοληψίας των νερών του Κηφισού και σε αυτά πραγματοποιήθηκε όλο το πλήθος των πιθανών υπαρκτών μετάλλων. Οι αναλύσεις αυτές διενεργήθηκαν ύστερα και από την παρατήρηση του περιοδικού έντονου και με διάρκεια χρωματισμού των υδάτων που αποχετεύονται στον ποταμό.

Ειδικά κατά την δειγματοληψία στην περιοχή της γέφυρας Αγ.Αννης στον Δήμο του Αγ.Ι.Ρέντη παρατηρήθηκαν δύο σημεία εκβολών, ανατολικά και δυτικά του ποταμού, με διαφορετικές αποχρώσεις νερών. Το θέμα αυτό μας δημιούργησε το ενδιαφέρον της πλήρους εξέτασης του ποταμού, ώστε να εντοπίζαμε την παραγωγική διαδικασία από την οποία προέρχονταν οι εκβολές αυτές.

Παράλληλα με αντίστοιχες αρχικές δειγματοληψίες και αναλύσεις που διενεργήσαμε στις ακτές του Πειραιά και στην περιοχή της Δραπετσώνας και σε συνδυασμό με την ύπαρξη παραγωγικών κλάδων σε όλη την επικράτεια των εγγυτέρων Δήμων ήταν δυνατόν να καταλήξουμε στους πιθανούς ρυπαντές του θαλασσίου περιβάλλοντος.

Όλες οι δειγματοληψίες αφορούν δείγματα για την περίοδο 1997-2003 σε κάθε θέση δειγματοληψίας και 4 δείγματα για κάθε θέση τον Μάιο 2005.

Συνολικά εκπονήθηκαν 624 δείγματα σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας, εκ των οποίων 556 αφορούν στην περίοδο 1997-2003 και 68 στην περίοδο 2005. Από το πλήθος των δειγμάτων 412 αφορούν στις πλαζ του Πειραιά και του Περάματος, 26 στον Κηφισό και τα υπόλοιπα στις άλλες θέσεις δειγματοληψίας. Η αυξημένη αυτή δειγματοληψία στις πλαζ κρίθηκε απαραίτητη λόγω των άμεσων επιπτώσεων που έχει η ρύπανση στην υγεία των λουομένων.

Ο συνολικός όγκος αυτών των δειγμάτων κρίθηκε απαραίτητο για την ανάπτυξη των μεθοδολογιών των προσδιορισμών και για τον εκμηδενισμό του στατιστικού σφάλματος των αναλύσεων.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα σημεία δειγματοληψίας κατανεμημένα ανά Δήμο της περιοχής μελέτης. Στον πίνακα αυτόν η θέση δειγματοληψίας Φαληρικό Δέλτα που αναφέρεται στον Κηφισό αποτελεί σημείο θαλάσσιας δειγματοληψίας στην εκβολή του ποταμού στο θαλάσσιο περιβάλλον.

ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας	ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας
A. Πειραιά		B. Δραπετσώνας	
A.1 Πλαζ	Βοτσαλάκια Φρεατύδα Σκαφάκι	Γ. Κερασινίου	Νέος μώλος (Λιμάνι) Ιχθυόσκαλα ΙΚόνιο
A.2. Λιμάνι	Εκθεσιακό Κέντρο ΟΛΠ Τελωνείο- Περίπτερο ΟΤΕ Αγ.Τριάδα Πλ.Καραϊσκάκη ΗΣΑΠ	Δ. Περάματος	Γερμανική Σκάλα Λιμάνι Πλαζ
A.3 Κηφισός	Φαληρικό Δέλτα Ν.Φάληρο (γέφυρα πεζών)	Ε. Αγ.Ι.Ρέντη	Κηφισός-Γέφυρα Αγ.Αννης

Πίνακας 48: Σημεία δειγματοληψίας



Εικόνα 4 Παρουσίαση των σημείων θαλάσσιας δειγματοληψίας (πηγή δορυφορικής εικόνας Google Earth 2005)²⁷⁹

Σημεία δειγματοληψίας ατμοσφαιρικών ρύπων

Σύμφωνα με τις αρχικές εκτιμήσεις που πραγματοποιήθηκαν, ο πλέον ανταποκρινόμενη διεύθυνση των επικρατούντων ανέμων στην περιοχή του Περάματος είναι αυτές του σταθμού του Συνδέσμου Δήμων Περιοχής Πειραιά και Δ.Αττικής, ο οποίος ήταν τοποθετημένος στα δυτικά της θέσης Δημαρχείο Περάματος και κατά συνέπεια οι μετρήσεις του ανταποκρίνονταν στα μετεωρολογικά δεδομένα της περιοχής.

Έχοντας ως παραμέτρους χωροθέτησης:

1. την κατεύθυνση των ανέμων όπως προκύπτει από τα μετεωρολογικά δεδομένα για την ευρύτερη περιοχή
2. δεδομένα της μορφολογίας του εδάφους της περιοχής μελέτης
3. την αναγκαιότητα οι δειγματολήπτες να μην βρίσκονται εκτεθειμένοι σε χώρους χωρίς την ελάχιστη διασφάλιση της απρόσκοπτης λειτουργίας τους
4. τις μονάδες ναυπηγοεπισκευής όπως παρουσιάστηκαν προηγούμενα

εκτιμήθηκε η χωροθέτηση των δειγματοληπτών σε δύο περιοχές του Δήμου Περάματος.

Έτσι επιλέχθηκαν οι θέσεις τοποθέτησης των δειγματοληπτών

Οι θέσεις αυτές είναι:

1. η ταράτσα του Δημαρχείου Περάματος
2. η ταράτσα του Πνευματικού Κέντρου- Φιλαρμονική.

Τα δύο αυτά σημεία επιλέχθηκαν με το σκεπτικό, ότι θα πρέπει να μην επηρεάζονται οι μετρήσεις από τον οικιστικό ιστό ή από άλλα εμπόδια και κατά συνέπεια να μην υπάρχει πιθανή συσσώρευση σε συγκεκριμένο σημείο, να έχουν άμεση και ορατή επαφή με τις λειτουργίες της Ναυπηγοεπισκευαστικής ζώνης και να μην υπάρχει πρόβλημα στην χρήση ηλεκτρικού ρεύματος.

Οι δύο χώροι αυτοί γεινιάζουν με την περιοχή μελέτης, έχουν ορατή επαφή με ναυπηγεία της περιοχής και με την ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Περάματος και βρίσκονται σε ικανό ύψος τέτοιο, ώστε να είναι εφικτή η συλλογή των σωματιδίων

Στην θέση «Δημαρχείο» έχουν τοποθετηθεί οι δειγματολήπτες :

- High Volume SAUV-16H
- High Volume HVS 1500
- High Volume TSP

Στην θέση « Φιλαρμονική» έχει τοποθετηθεί ο δειγματολήπτης High Volume SAUV-10H.

Όλες οι μετρήσεις αφορούν συνεχή και μη διακοπτόμενη εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων λόγω αντικειμενικών προβλημάτων δειγματοληψία έτους. Στις δειγματοληψίες έχουν αφαιρεθεί ημέρες αργίας επειδή δεν ήταν δυνατή η πρόσβαση στους δειγματολήπτες.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΗΦΙΣΟΥ

Διακύμανση τιμών για κάθε θέση δειγματοληψίας

Επειδή κατά την διάρκεια της διατριβής υπάρχουν δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους – μία με την λειτουργία της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια και μία μετά από την ολοκλήρωση των έργων των Ολυμπιακών Αγώνων του 2004 και την ολοκλήρωση και λειτουργία της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων στο ΚΕΛΨ- αποφασίστηκε η πραγματοποίηση δειγματοληψίας και κατά τους μήνες Μάιο και Ιούνιο 2005, ώστε να γίνουν εφικτές οι συγκρίσεις με τις ευρισκόμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων κατά την προηγούμενη περίοδο δειγματοληψίας 1997-2003.

Για την καλύτερη εκτίμηση των αποτελεσμάτων αυτά ταξινομήθηκαν με βάση τον δήμο ευθύνης για κάθε περιοχή, στον άξονα Ανατολή-Δύση για όλο το μήκος της δειγματοληψίας.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ως ευρισκόμενες μέγιστες και ελάχιστες τιμές και οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Όλες οι τιμές προέκυψαν ύστερα από βαθμονόμηση και διακρίβωση των οργάνων μέτρησης.

ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας		pH	Αγωγ.	DO mg/l	%κορ DO	BOD mg/l	COD mg/l	Pb μg/l	Cr μg/l	Cu μg/l	Ni μg/l	Zn μg/l	Fe μg/l	PhOH μg/l
1.Πειραιά 1.1 Λυμάι	<u>Αν. Διονύσιος</u>	Min	7,4	41,6	7,2	90,0	100,0	45,0	187,0	59,0	25,0	220,0	12,0	321,0	25,0
		Max	8,8	46,8	9,2	120,0	500,0	87,0	370,0	198,0	79,0	336,0	280,0	376,0	100,0
		MO	8,4	43,6	8,2	103,0	350,0	62,0	267,0	88,0	55,0	282,0	79,0	341,0	50,0
	<u>Αν. Τριάδα</u>	Min	8,1	44,2	8,0	110,0	81,0	70,0	81,0	70,0	63,0	297,0	51,0	312,0	22,2
		Max	9,0	46,9	10,7	139,0	233,0	98,0	233,0	98,0	69,0	392,0	245,0	341,0	54,0
		MO	8,4	45,1	9,3	125,0	194,0	85,0	187,0	82,0	65,0	336,0	84,0	324,0	45,3
	<u>ΗΣΑΠ</u>	Min	7,3	32,7	7,9	101,0	200,0	75,0	54,0	20,0	22,0	120,0	30,0	254,0	45,0
		Max	8,8	48,9	9,9	121,0	400,0	98,0	299,0	87,0	98,0	350,0	80,0	302,0	94,0
		MO	8,3	41,8	8,5	110,0	283,0	86,5	202,0	65,0	54,0	251,0	61,0	289,0	37,0
	<u>ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο</u>	Min	7,5	41,3	8,4	104,0	156,0	68,0	74,0	65,0	28,0	248,0	28,0	343,0	16,0
		Max	9,3	45,4	12,3	167,0	195,0	89,0	365,0	96,0	65,0	338,0	52,0	368,0	138,0
		MO	8,4	43,2	9,7	126,0	179,0	77,0	216,0	79,0	52,0	296,0	42,0	352,0	65,0
	<u>Πλ.Καράϊσκάκη</u>	Min	7,6	35,9	8,4	115,0	305,0	65,0	69,0	44,0	41,0	105,0	33,0	289,0	24,0
		Max	9,0	47,2	11,0	147,0	420,0	78,0	363,0	106,0	90,0	408,0	68,0	325,0	84,0
		MO	8,4	40,9	9,5	127,0	364,0	71,5	234,0	79,4	61,8	268,0	46,2	312,0	49,8
	<u>ΟΤΕ</u>	Min	7,7	43,5	8,2	117,0	141,0	42,0	83,0	72,0	60,0	185,0	43,0	320,0	4,2
		Max	9,0	46,5	10,8	138,0	238,0	85,0	450,0	83,0	66,0	279,0	55,0	346,0	51,0
		MO	8,5	46,5	9,3	125,0	184,0	74,0	228,0	76,0	63,0	262,0	47,0	336,0	22,7
1.2 Εκβολή Κηφισού	<u>Δέλτα Φαλήρου</u>	Min	8,1	44,2	8,1	119,0	458,0	874,0	445,0	49,0	52,0	286,0	44,0	324,0	51,8
		Max	9,2	45,6	9,1	126,0	847,0	1120,0	462,0	81,0	53,0	354,0	52,0	362,0	55,2
		MO	8,5	44,7	8,6	122,0	689,0	992,0	452,0	65,7	52,0	315,0	47,0	346,0	53,2
1.3 Πλαζ	<u>Φρεατίδα</u>	Min	7,7	38,4	8,4	113,0	35,0	42,0	40,0	62,0	30,0	246,0	27,0	315,0	48,2
		Max	9,2	46,9	11,1	143,0	50,0	51,0	361,0	100,0	62,0	441,0	40,0	361,0	210,0
		MO	8,6	43,1	9,6	126,0	42,0	46,0	225,0	86,0	49,0	329,0	32,0	322,0	121,0
	<u>Σκαφάκι</u>	Min	8,0	40,7	9,0	112,5	15,0	12,0	116,0	61,0	26,0	254,0	16,0	281,0	2,1
		Max	9,1	46,1	11,6	145,0	35,0	26,0	332,0	89,0	59,0	310,0	193,0	332,0	103,7
		MO	8,6	43,6	10,1	131,0	28,0	19,0	231,0	74,0	46,0	279,0	83,0	317,0	35,3
	<u>Βοτσαλάκια</u>	Min	7,9	44,9	9,1	121,0	48,0	25,0	209,0	80,0	55,0	243,0	30,0	297,0	32,0
		Max	9,3	47,6	10,7	141,0	74,0	57,0	429,0	94,0	63,0	421,0	48,0	349,0	58,1
		MO	8,7	45,9	9,9	133,6	57,8	40,6	303,0	84,4	61,0	323,0	36,0	323,0	51,1

ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας		pH	Αγωγ.	DO mg/l	%κορ DO	BOD mg/l	COD mg/l	Pb μg/l	Cr μg/l	Cu μg/l	Ni μg/l	Zn μg/l	Fe μg/l	PhOH μg/l
<u>2.Δραπετσώνα</u>	<i><u>Ν.Μώλος Δραπετσώνας</u></i>	Min	8,0	41,3	7,9	105,0	20,0	55,0	83,0	62,0	24,0	154,0	34,0	320,0	14,0
		Max	9,1	48,2	9,9	134,0	35,0	86,0	368,0	118,0	60,0	415,0	72,0	368,0	49,0
		MO	8,6	45,1	9,2	122,0	32,0	74,0	257,0	82,0	47,0	303,0	51,0	341,0	32,0
<u>3.Πέραμα</u>	<i><u>Γερμανική Σκάλα</u></i>	Min	7,8	41,7	9,0	111,0	25,0	96,0	55,0	49,0	30,0	205,0	32,0	257,0	5,0
		Max	9,0	47,5	10,5	142,0	75,0	100,0	437,0	102,0	64,0	386,0	182,0	296,0	250,0
		MO	8,5	44,5	9,8	127,3	51,0	99,0	265,0	76,5	48,0	305,0	63,0	282,0	49,5
	<i><u>Λιμάνι Περάματος</u></i>	Min	7,8	41,4	8,5	112,5	107,0	79,0	110,0	61,0	45,0	239,0	26,0	261,0	7,0
		Max	9,0	46,8	13,6	165,0	232,0	92,0	287,0	101,0	73,0	408,0	68,0	322,0	84,0
		MO	8,6	43,8	10,0	126,4	202,0	85,0	211,0	77,0	56,0	303,0	45,0	289,0	39,8
	<i><u>Πλαζ Περάματος</u></i>	Min	8,1	41,9	9,4	114,0	110,0	78,0	70,0	53,0	32,0	220,0	11,0	276,0	48,0
		Max	9,1	46,7	12,7	155,0	220,0	98,0	446,0	103,0	69,0	378,0	652,0	368,0	200,0
		MO	8,7	44,2	11,2	143,0	160,0	88,0	282,0	73,0	53,0	292,0	113,0	322,0	81,4
<u>4.Αν.Ι.Ρέντη-Κηφισός</u>	<i><u>Γέφυρα Αγ.Αννης</u></i>	Min	8,2	0,3	8,4	120,0	200,0	48,0	8,0	12,0	0,0	0,0	19,0	87,0	29,0
		Max	9,5	2,2	10,7	144,0	250,0	1000,0	1710,0	350,0	180,0	262,0	890,0	1226,0	6250,0
		MO	9,0	1,5	10,0	131,0	242,0	407,0	244,5	80,0	53,4	44,0	273,0	592,0	1840,0
<u>5.Πειραιά-Κηφισός</u>	<i><u>Ν.Φάληρο</u></i>	Min	7,5	0,7	8,6	117,0	90,0	40,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,0	24,0	6,0
		Max	9,4	13,3	10,5	139,0	480,0	60,0	102,0	56,0	39,0	59,0	28,0	1552,0	794,0
		MO	8,5	6,4	9,9	131,0	234,0	55,0	38,0	32,0	16,0	25,0	24,0	464,0	188,1
<u>6.Κερατσίνι</u>	<i><u>Ιχθυόσκαλα</u></i>	Max	9,1	47,6	10,1	132,0	152,0	87,0	417,0	91,0	56,0	419,0	69,0	335,0	49,4
		MO	8,8	37,7	9,1	122,2	127,4	86,0	185,0	72,0	44,0	319,0	43,0	257,0	46,4
	<i><u>Ικόνιο</u></i>	Min	7,8	42,4	8,7	95,0	70,0	52,0	337,0	39,0	18,0	143,0	7,0	214,0	13,0
		Max	9,1	46,8	10,6	127,0	500,0	100,0	2170,0	111,0	64,0	233,0	43,0	207,0	48,0
		MO	8,5	43,9	9,8	110,0	285,0	53,0	241,0	76,5	44,0	302,0	31,0	305,0	36,8

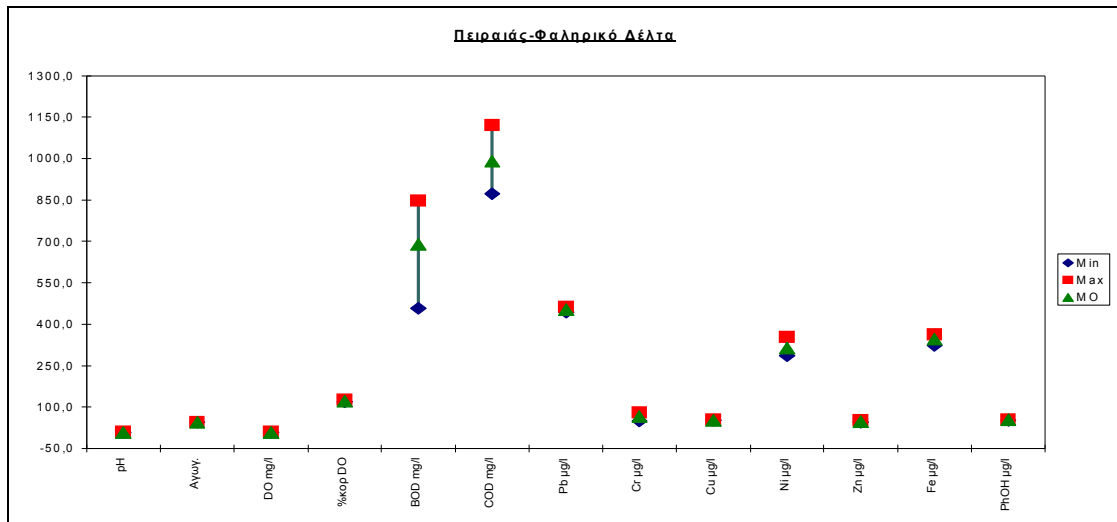
Πίνακας 49 : Τιμές παραμέτρων ρύπανσης σε όλο το φάσμα της δειγματοληψίας 1997-2003

ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας		Pb μg/l	Cr μg/l	Cu μg/l	Ni μg/l	Zn μg/l	Fe μg/l
<u>1.Πειραιά</u> <u>1.1 Λιμάνι</u>	<u>Αγ.Διονύσιος</u>	Min	183,3	53,1	26,2	169,8	13,1	331,9
		Max	348,2	138,6	74,3	248,3	276,8	382,1
		MO	254,1	65,1	51,8	199,8	83,4	349,5
	<u>Αγ.Τριάδα</u>	Min	82,1	63,0	62,8	201,8	51,4	311,8
		Max	241,1	68,6	65,4	289,6	231,2	328,9
		MO	192,1	60,7	61,4	249,3	81,0	319,4
	<u>ΗΣΑΠ</u>	Min	53,4	18,2	23,1	92,8	28,3	249,6
		Max	294,3	70,5	91,7	240,9	87,2	301,3
		MO	205,4	51,4	51,3	185,9	60,4	278,9
	<u>ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο</u>	Min	72,3	51,4	29,1	196,4	26,8	342,9
		Max	359,8	84,5	64,9	251,2	51,3	371,3
		MO	221,3	65,6	51,3	219,7	44,1	349,3
	<u>Πλ.Καραϊσκάκη</u>	Min	67,4	30,8	42,1	82,4	31,2	269,9
		Max	359,8	88,0	88,5	300,2	67,8	332,1
		MO	238,1	54,8	63,7	211,7	43,9	309,8
<u>ΟΤΕ</u>	Min	81,2	54,7	61,2	121,3	40,9	318,7	
	Max	453,8	68,9	65,8	201,8	51,3	344,1	
	MO	226,2	59,3	64,1	199,4	46,8	329,8	
<u>1.2 Εκβολή Κηφισσού</u>	<u>Δέλτα Φαλήρου</u>	Min	449,3	58,8	51,9	227,5	42,9	322,2
		Max	470,4	72,9	54,1	298,4	55,1	379,9
		MO	458,3	72,3	51,9	219,0	44,3	344,8
<u>1.3 Πλαζ</u>	<u>Φρεατιύδα</u>	Min	39,7	55,8	31,2	183,8	26,7	315,5
		Max	363,5	89,0	61,8	352,2	41,2	370,8
		MO	229,4	80,0	47,6	249,6	33,1	319,2
	<u>Σκαφάκι</u>	Min	109,5	51,2	24,3	186,3	14,9	274,8
		Max	329,8	67,0	54,6	204,9	186,3	319,9
		MO	228,6	52,5	43,9	201,2	88,2	308,2
	<u>Βοτσαλάκια</u>	Min	213,4	60,5	57,6	174,5	31,1	301,2
		Max	432,8	69,7	61,4	319,8	49,4	347,2
		MO	299,5	61,9	59,8	244,5	35,4	312,9

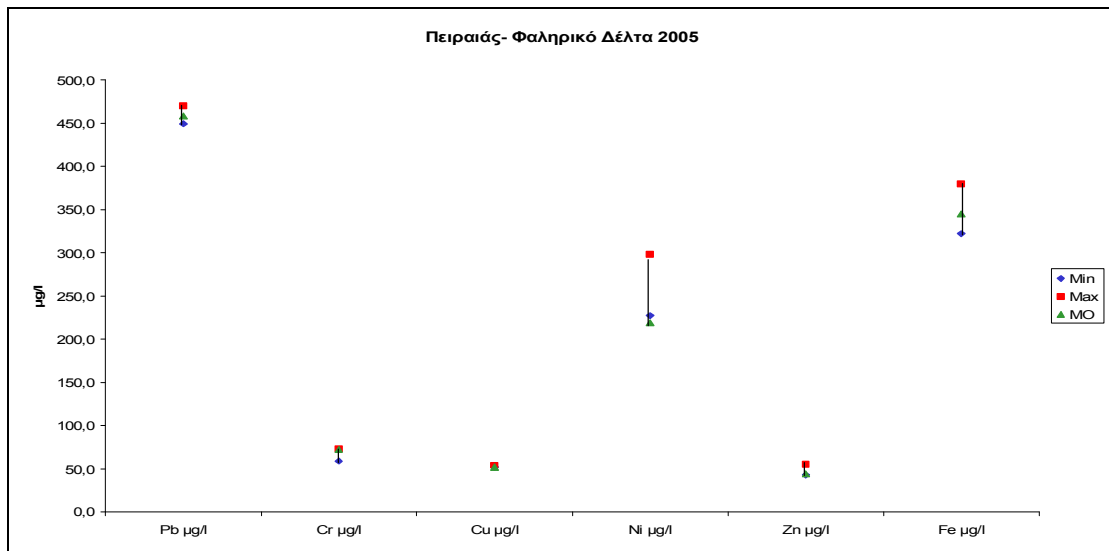
ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας		Pb μg/l	Cr μg/l	Cu μg/l	Ni μg/l	Zn μg/l	Fe μg/l
<u>2.Δραπετσώνα</u>	<u>Ν.Μώλος Δραπετσώνας</u>	Min	88,1	50,2	23,2	132,2	31,2	319,7
		Max	371,2	102,7	64,2	335,7	70,8	377,5
		MO	259,4	64,7	41,3	219,3	51,0	316,5
<u>3.Πέραμα</u>	<u>Γερμανική Σκάλα</u>	Min	56,2	60,3	31,2	189,4	31,2	262,3
		Max	440,1	145,7	67,2	342,7	169,9	301,1
		MO	271,2	110,2	49,5	289,7	61,3	285,1
	<u>Λιμάνι Περάματος</u>	Min	108,9	61,8	49,2	201,7	21,8	274,2
		Max	292,6	133,6	74,1	355,5	65,7	319,2
		MO	210,9	99,3	55,2	276,5	46,1	295,3
	<u>Πλαζ Περάματος</u>	Min	73,4	52,5	28,7	189,9	10,9	281,1
		Max	451,3	124,9	71,2	303,4	613,7	371,4
		MO	290,4	78,0	55,1	264,7	109,7	321,9
<u>4.Αγ.Ι.Ρέντη-Κηφισσός</u>	<u>Γέφυρα Αγ.Αννης</u>	Min	11,0	12,4	0,3	0,0	17,6	81,1
		Max	1800,3	455,7	187,4	199,7	811,1	1208,4
		MO	251,6	96,2	55,2	41,2	273,1	519,2
<u>5.Πειραιά-Κηφισσός</u>	<u>Ν.Φάληρο</u>	Min	0,8	0,9	0,0	0,0	11,1	21,3
		Max	109,2	57,6	42,1	54,5	32,3	1529,3
		MO	32,9	32,1	13,9	26,1	29,1	471,1
<u>6. Κερασίνη</u>	<u>Ιχθυόσκαλα</u>	Max	425,7	119,2	55,1	401,2	71,1	332,2
		MO	188,3	90,0	41,9	300,3	41,2	290,7
	<u>Ικόνιο</u>	Min	258,6	42,9	19,0	100,8	7,8	199,9
		Max	2201,4	146,6	63,1	186,8	41,1	208,8
		MO	341,1	85,9	40,8	151,4	32,1	201,2

Πίνακας 50 Αποτελέσματα προσδιορισμών κατά τον Μάιο 2005

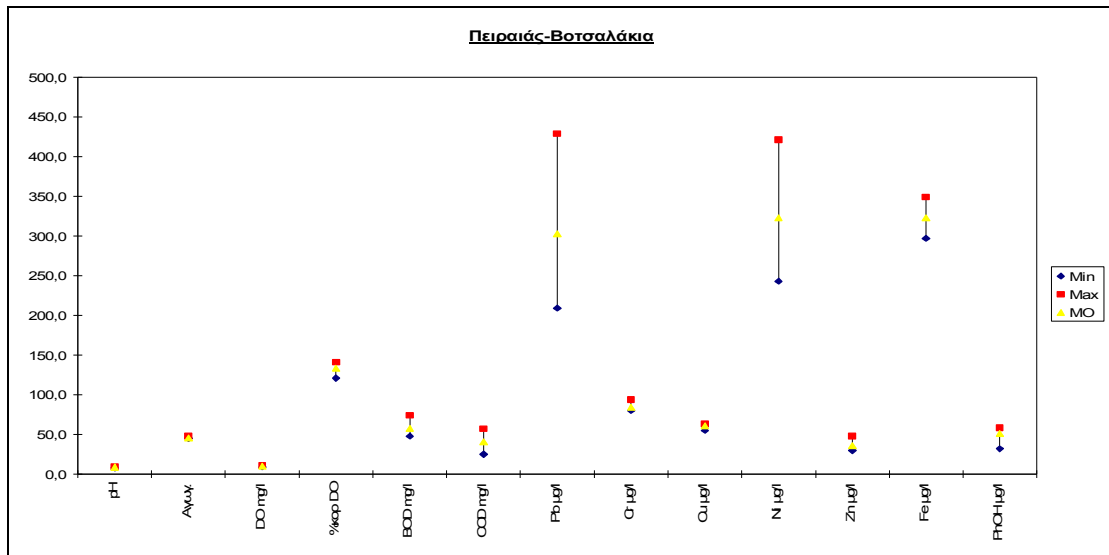
Στα επόμενα σχεδιαγράμματα παρουσιάζονται οι μετρούμενες τιμές (Minima- maxima- μέσοι όροι) των περιβαλλοντικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν σε κάθε θέση δειγματοληψίας.



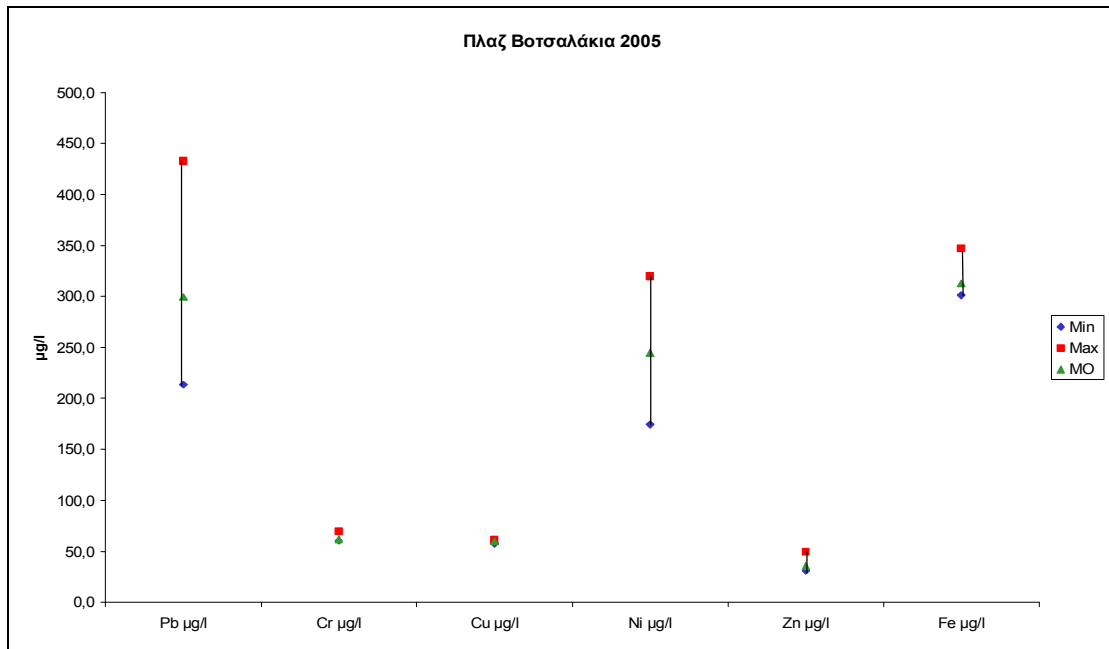
Σχεδιάγραμμα 45 Διακύμανση τιμών στην θέση Πειραιάς-Φαληρικό Δέλτα (1999-2003)



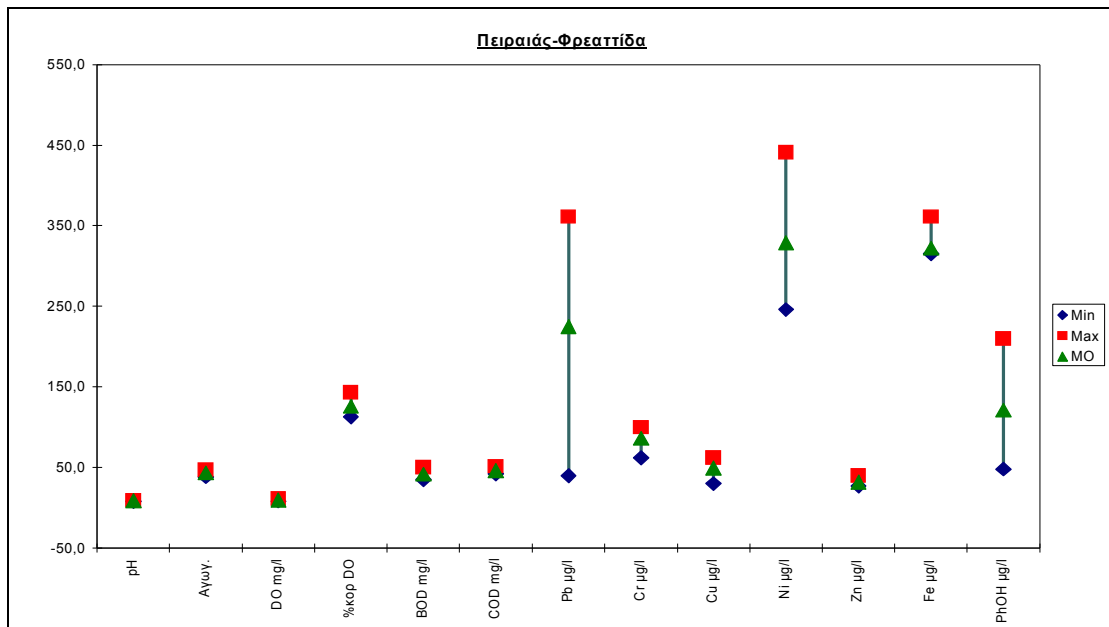
Σχεδιάγραμμα 46 Διακύμανση τιμών στην θέση Πειραιάς-Φαληρικό Δέλτα (2005)



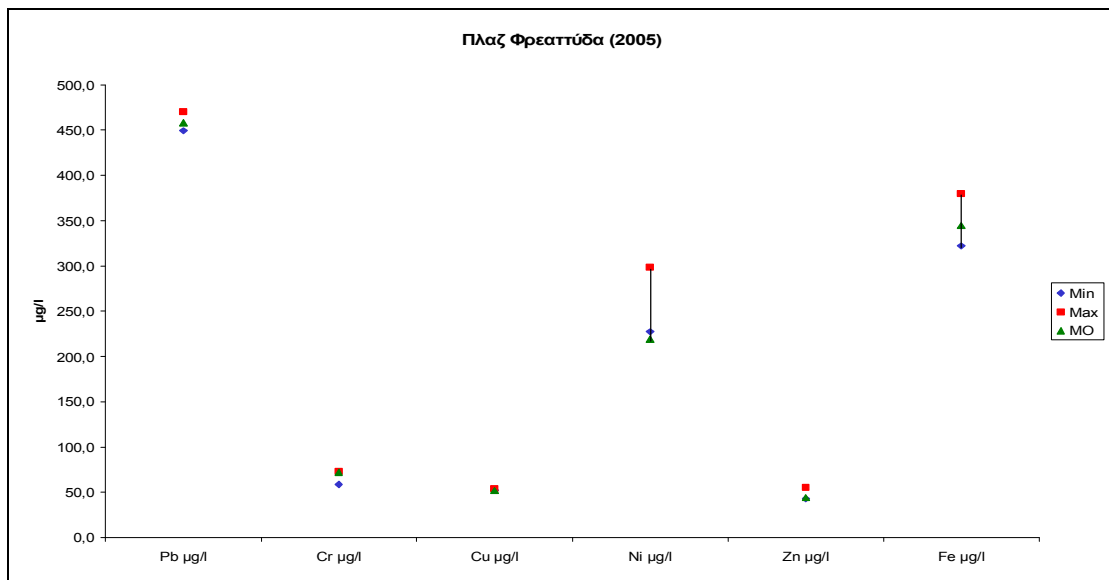
Σχεδιάγραμμα 47 Διακύμανση τιμών στην θέση Πειραιάς-Πλαζ Βοτσαλάκια (1999-2003)



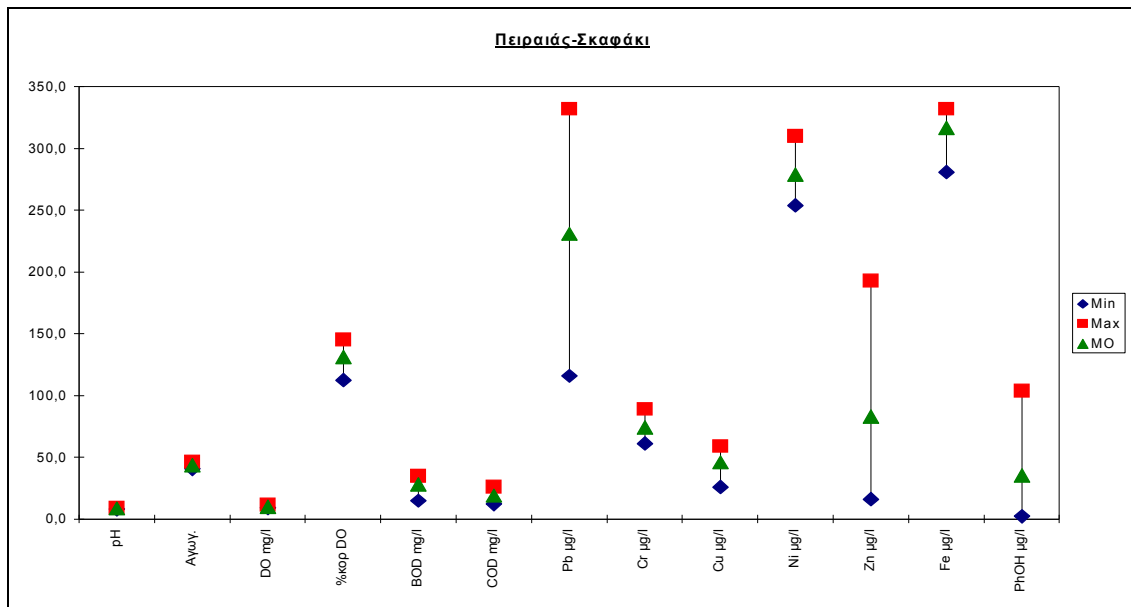
Σχεδιάγραμμα 48 Διακύμανση τιμών στην θέση Πειραιάς-Πλαζ Βοτσαλάκια (2005)



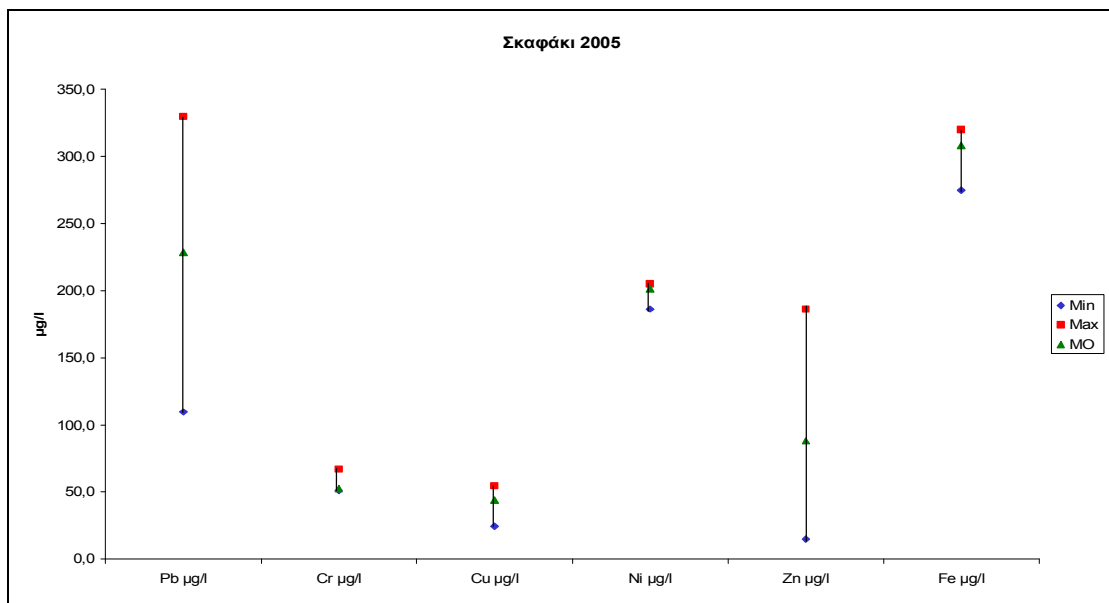
Σχεδιάγραμμα 49 Διακύμανση τιμών στην θέση Πειραιάς-Πλαζ Φρεατύδας (1999-2003)



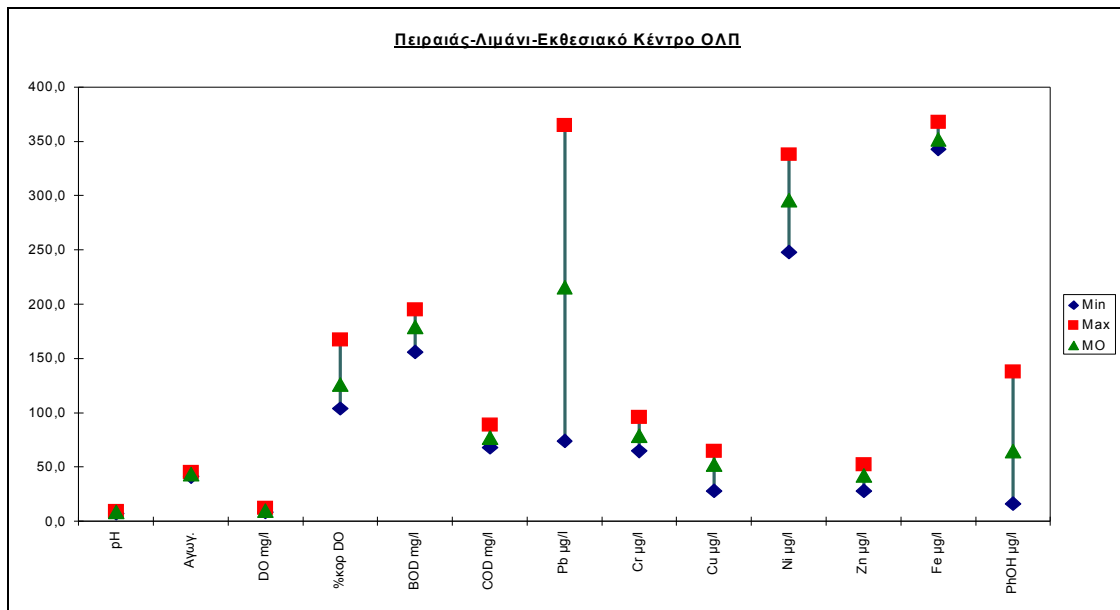
Σχεδιάγραμμα 50 Διακύμανση τιμών στην θέση Πειραιάς-Πλαζ Φρεατύδας (2005)



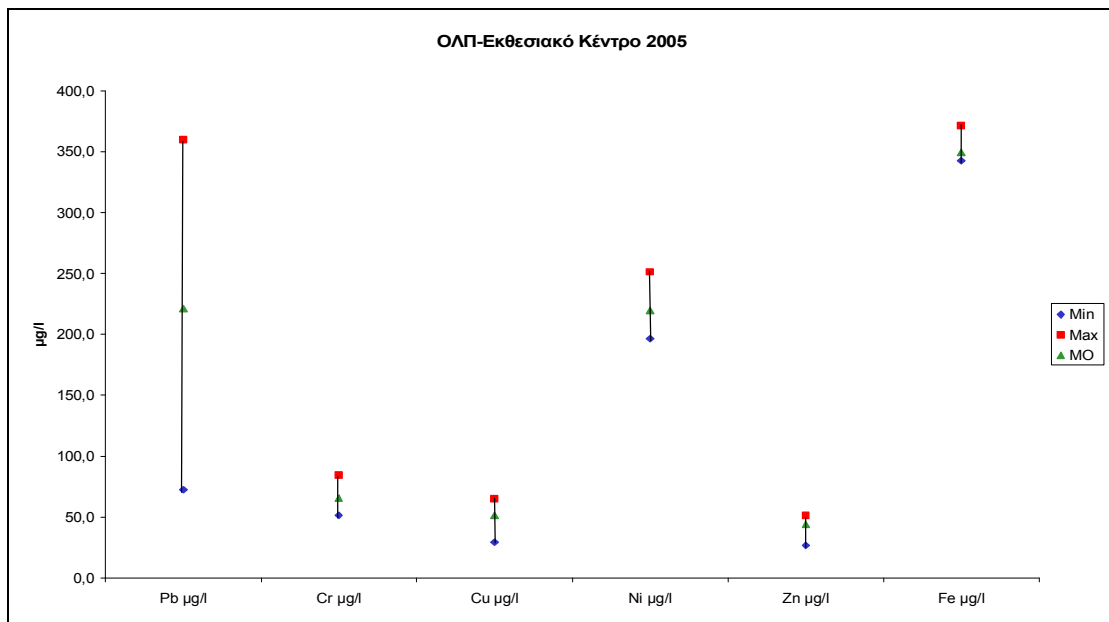
Σχεδιάγραμμα 51 Διακύμανση τιμών στην θέση Πειραιάς-Πλαζ Σκαφάκι (1999-2003)



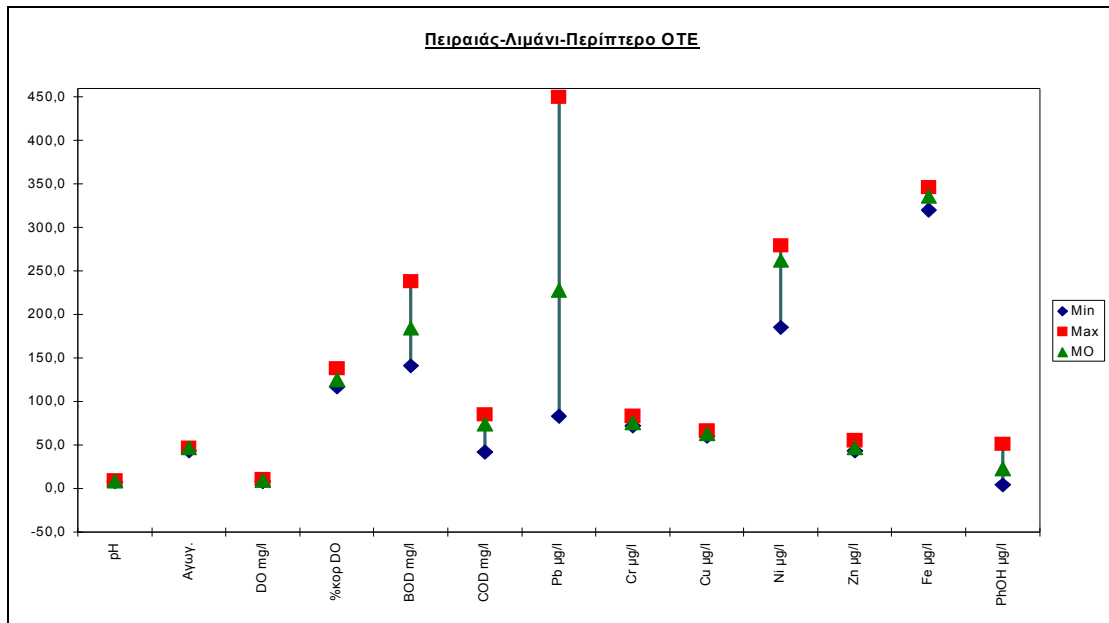
Σχεδιάγραμμα 52 Διακύμανση τιμών στην θέση Πειραιάς-Πλαζ Σκαφάκι (2005)



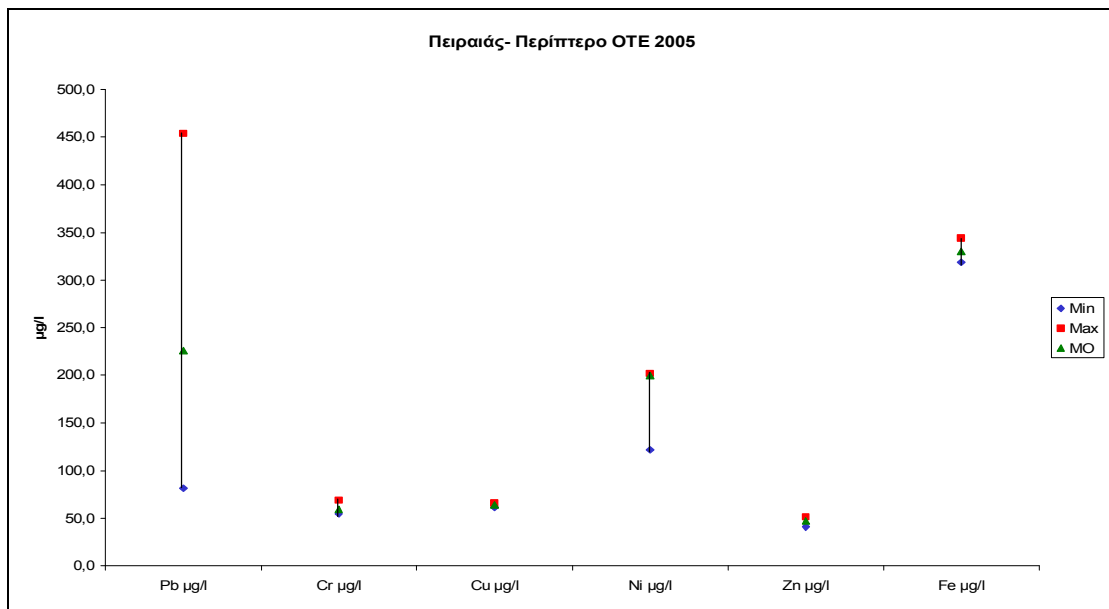
Σχεδιάγραμμα 53 Διακύμανση τιμών στην θέση Λιμάνι (Εκθεσιακό Κέντρο ΟΛΠ) Πειραιάς (1999-2003)



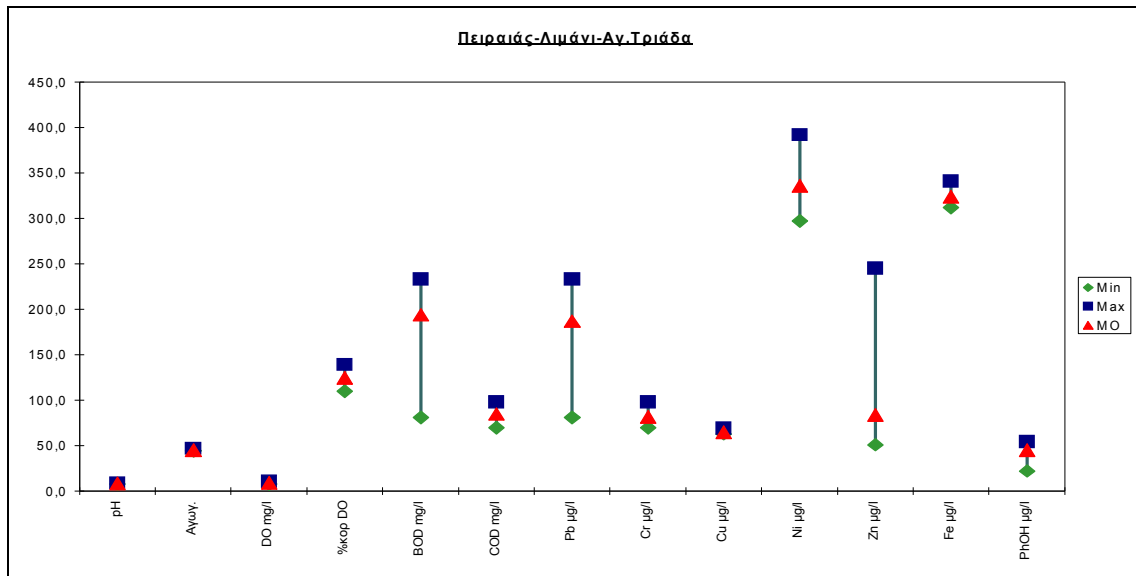
Σχεδιάγραμμα 54 Διακύμανση τιμών στην θέση Λιμάνι (Εκθεσιακό Κέντρο ΟΛΠ) Πειραιάς (2005)



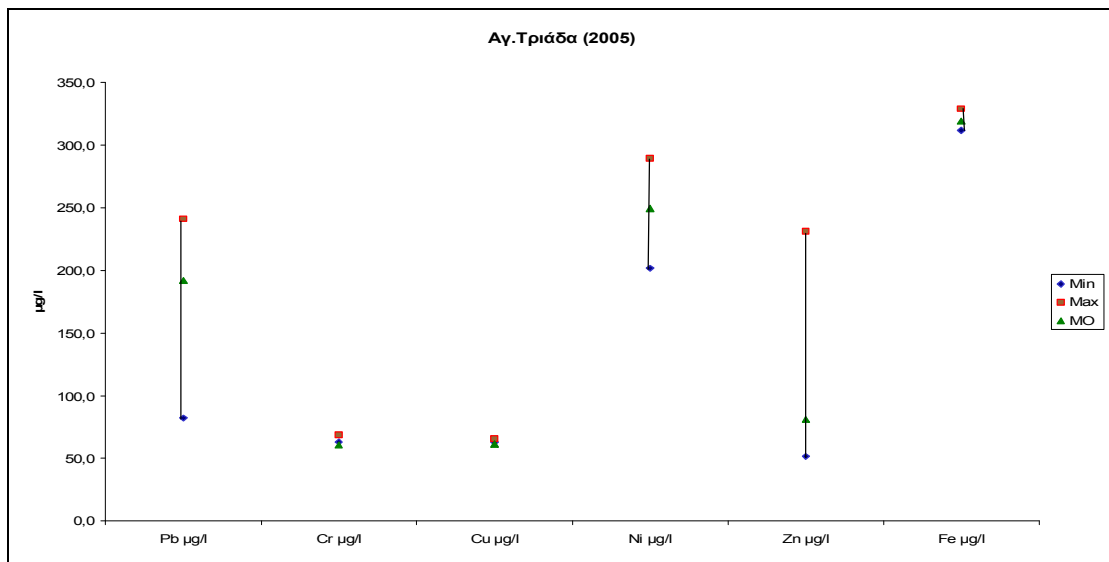
Σχεδιάγραμμα 55 Διακύμανση τιμών στην θέση Λιμάνι (Περίπτερο ΟΤΕ)Πειραιάς (1999-2003)



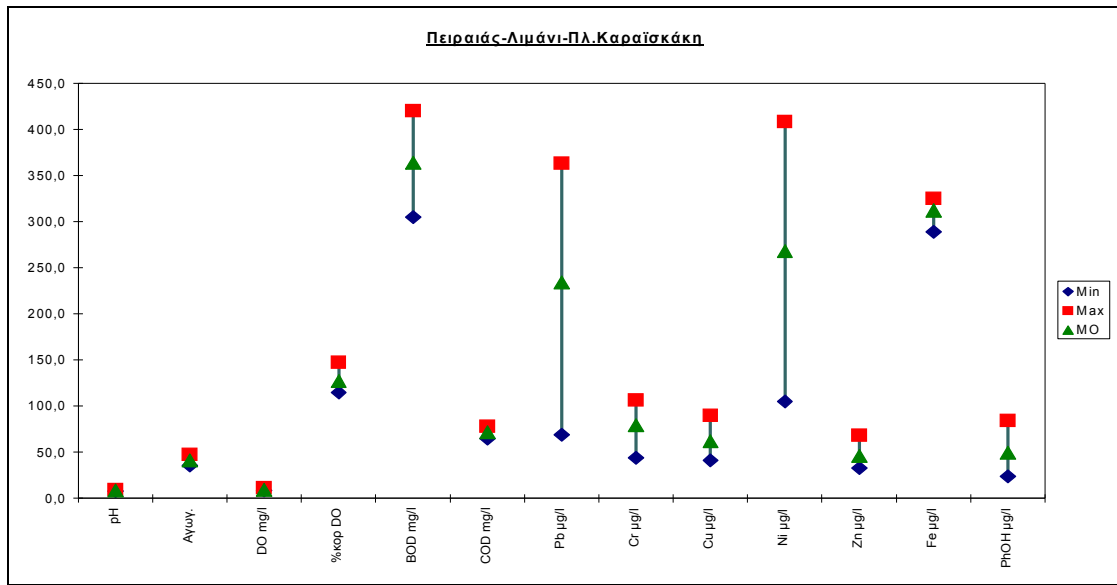
Σχεδιάγραμμα 56 Διακύμανση τιμών στην θέση Λιμάνι (Περίπτερο ΟΤΕ)Πειραιάς (2005)



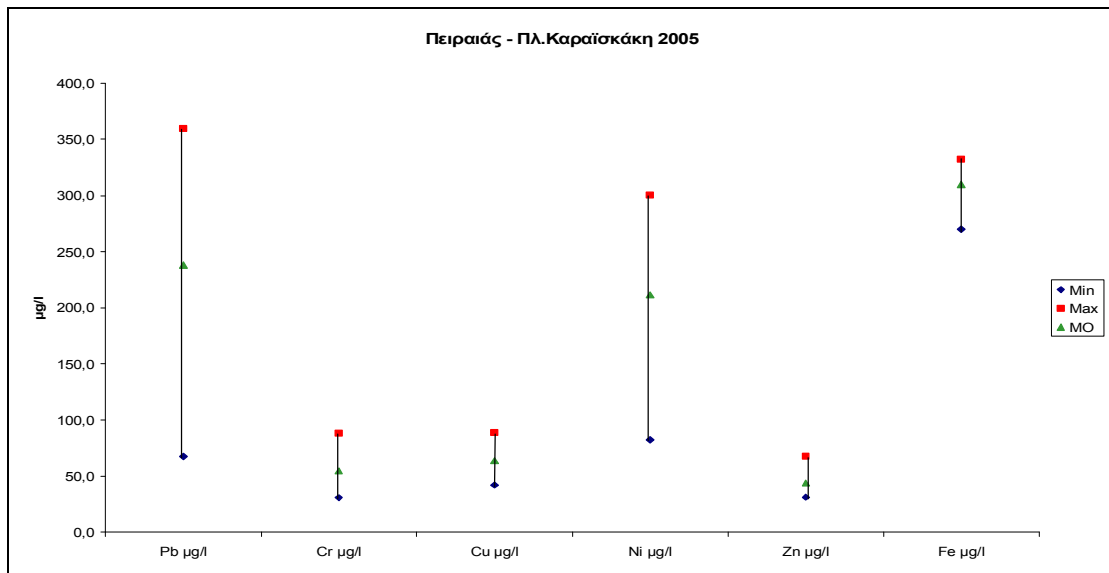
Σχεδιάγραμμα 57 Διακύμανση τιμών στην θέση Αγ.Τριάδα Πειραιάς (1999-2003)



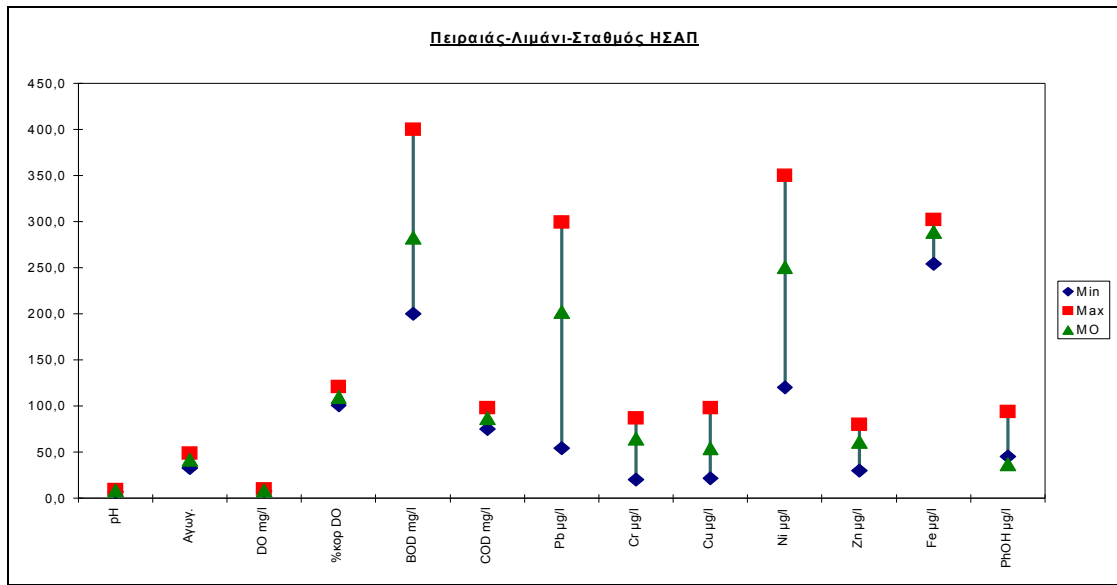
Σχεδιάγραμμα 58 Διακύμανση τιμών στην θέση Αγ.Τριάδα Πειραιάς (2005)



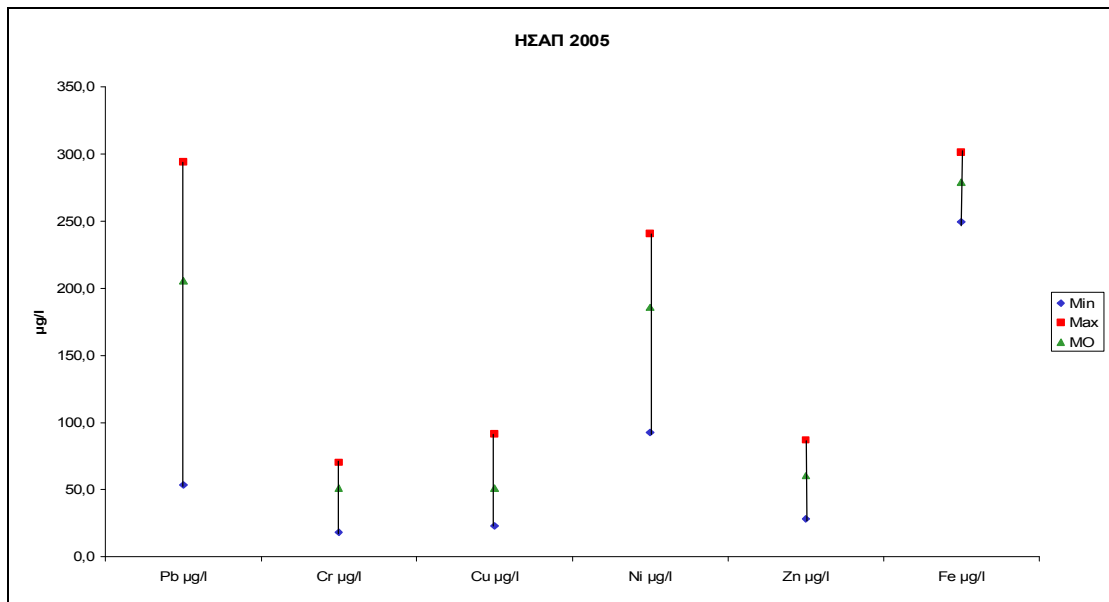
Σχεδιάγραμμα 59 Διακύμανση τιμών στην θέση Λιμάνι (Π.Λ.Καραϊσκάκη)Πειραιάς (1999-2003)



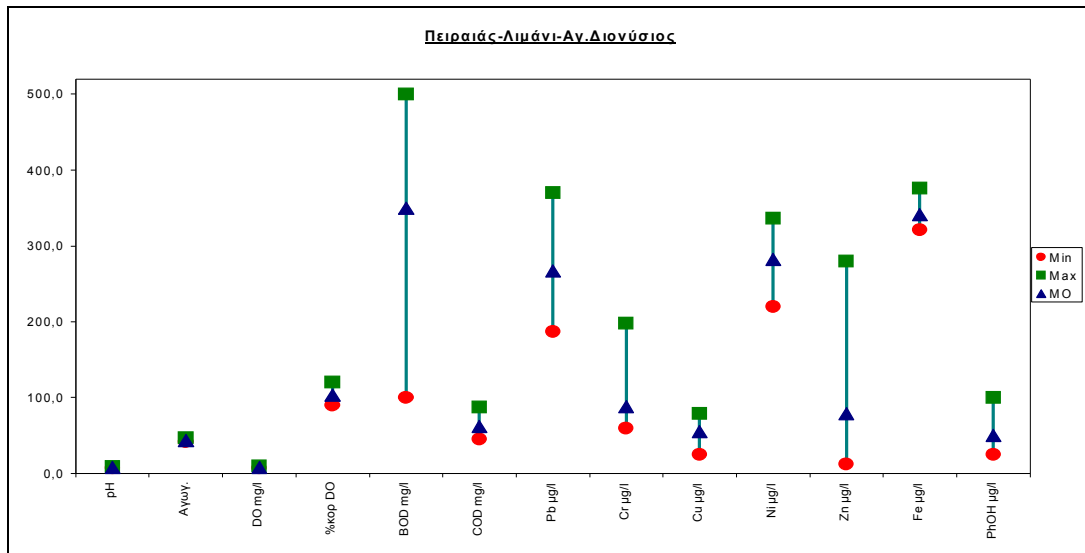
Σχεδιάγραμμα 60 Διακύμανση τιμών στην θέση Λιμάνι (Π.Λ.Καραϊσκάκη)Πειραιάς (2005)



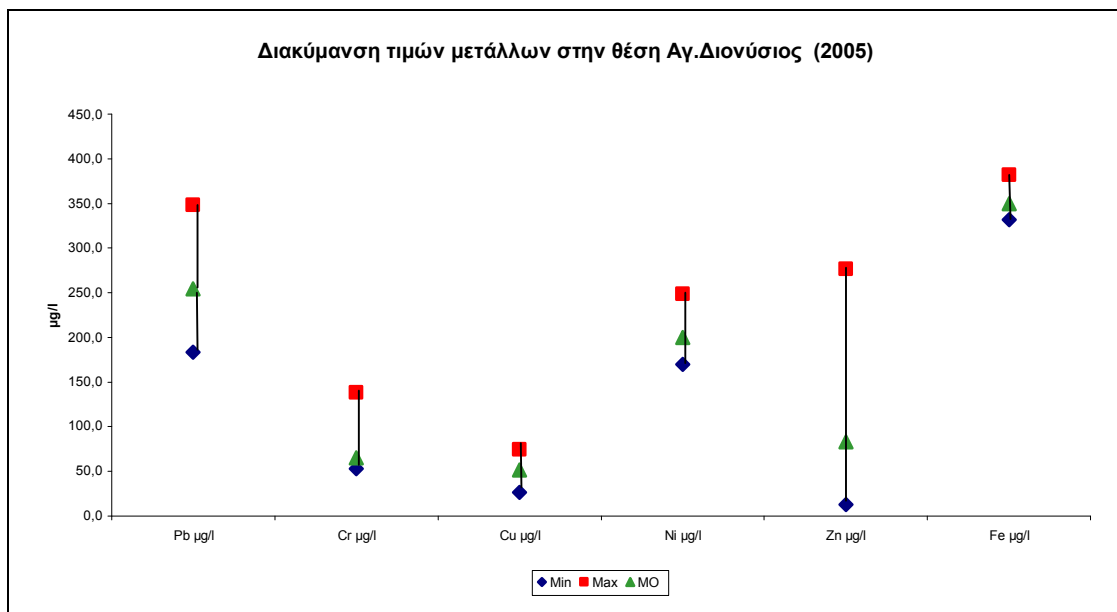
Σχεδιάγραμμα 61 Διακύμανση τιμών στην θέση Λιμάνι (ΗΣΑΠ) Πειραιάς (1999-2003)



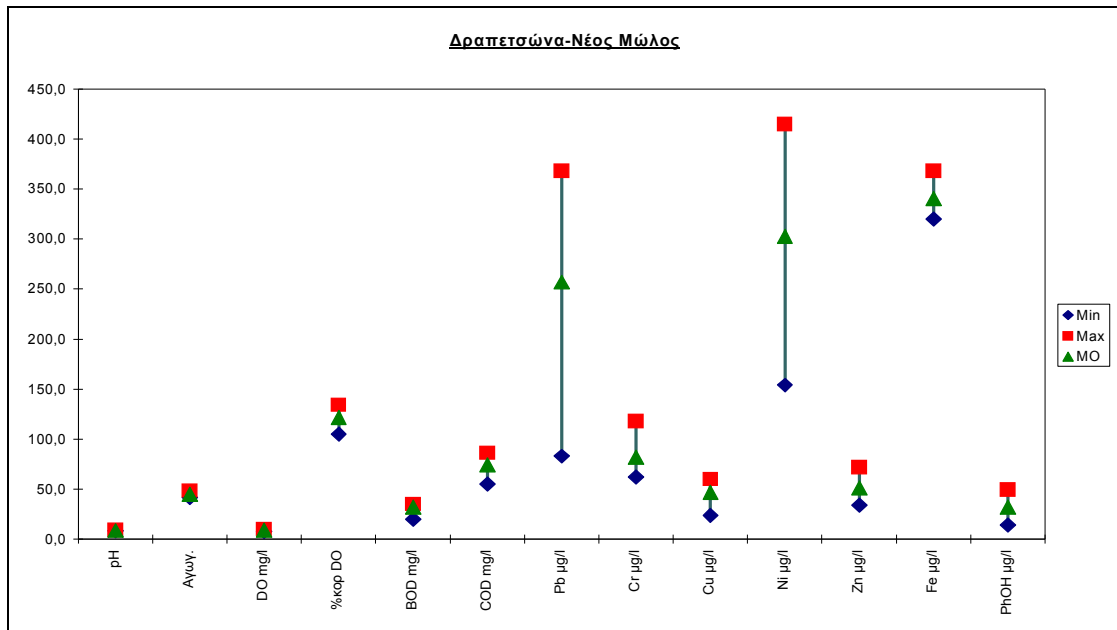
Σχεδιάγραμμα 62 Διακύμανση τιμών στην θέση Λιμάνι (ΗΣΑΠ) Πειραιάς (2005)



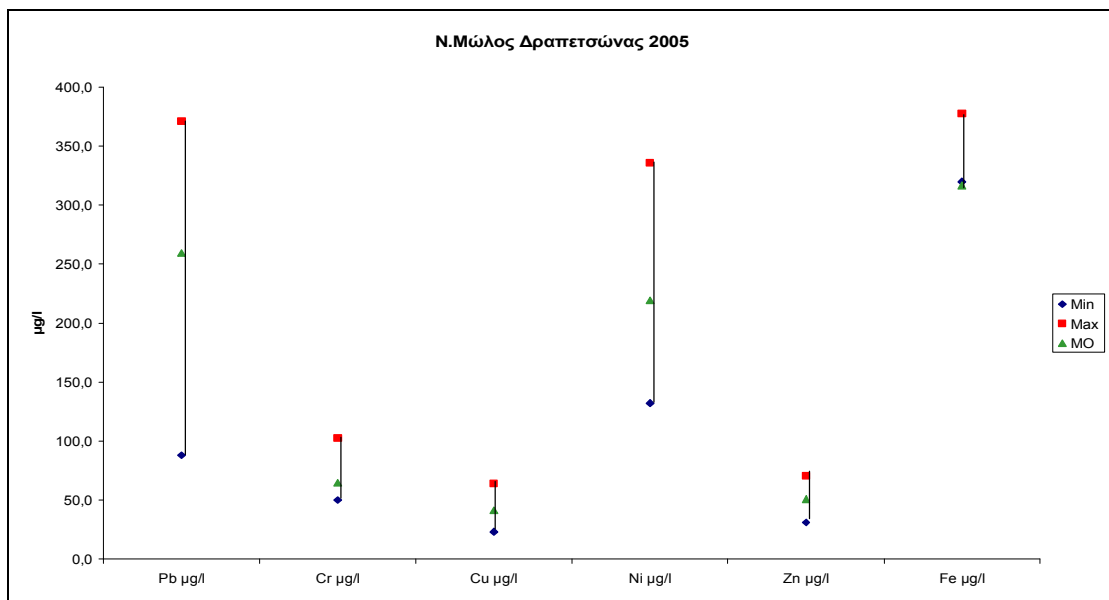
Σχεδιάγραμμα 63 Διακύμανση τιμών στην θέση Αγ.Διονύσιος Πειραιάς (1999-2003)



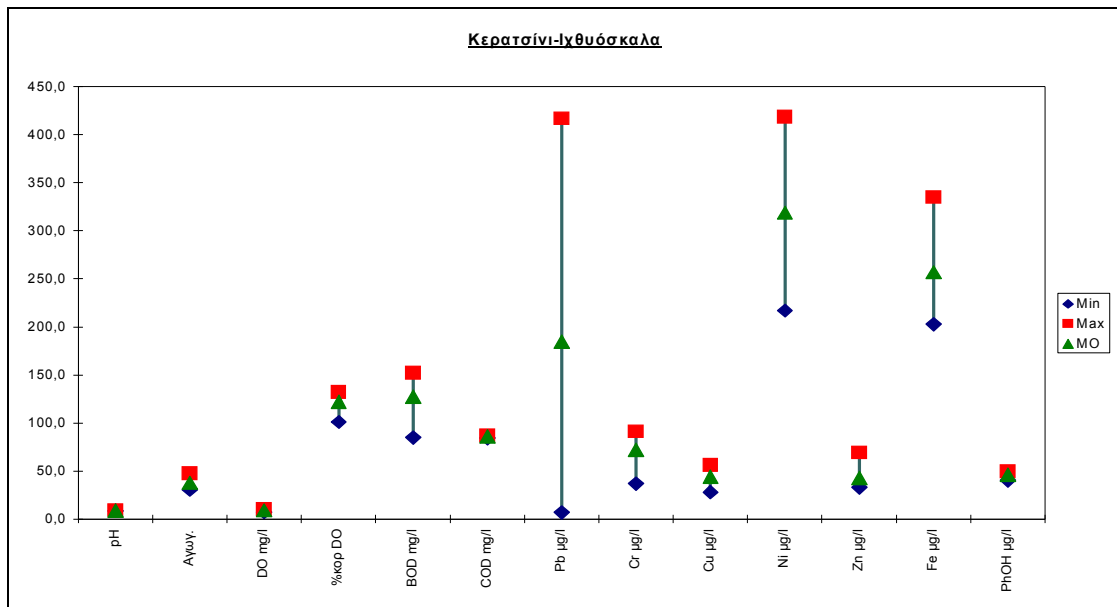
Σχεδιάγραμμα 64 Διακύμανση τιμών στην θέση Αγ.Διονύσιος Πειραιάς (2005)



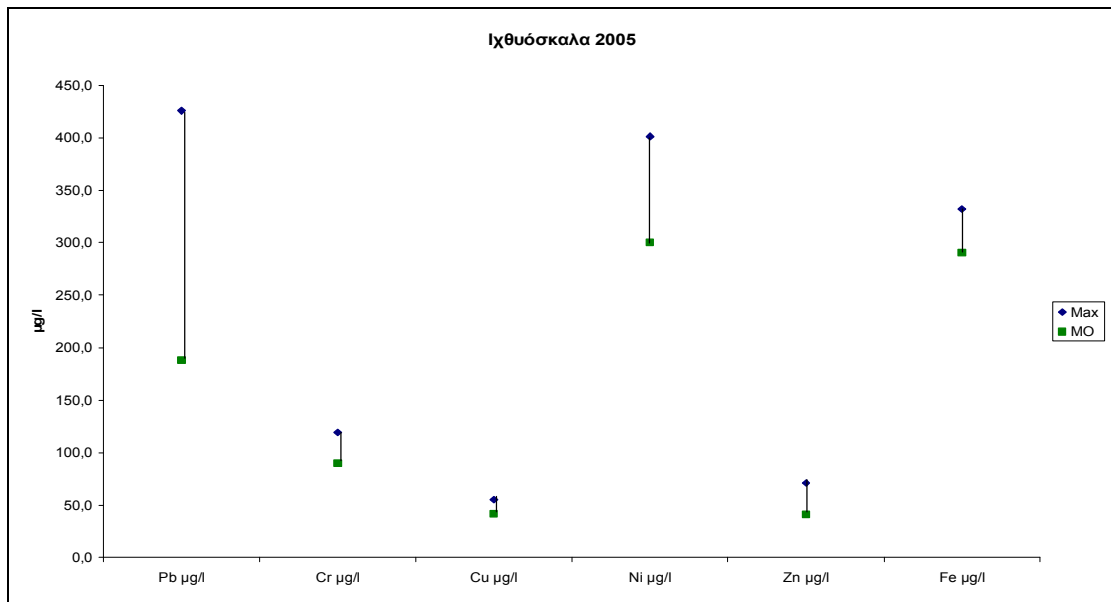
Σχεδιάγραμμα 65 Διακύμανση τιμών στην θέση Δραπετσώνα-Ν.Μώλος (1999-2003)



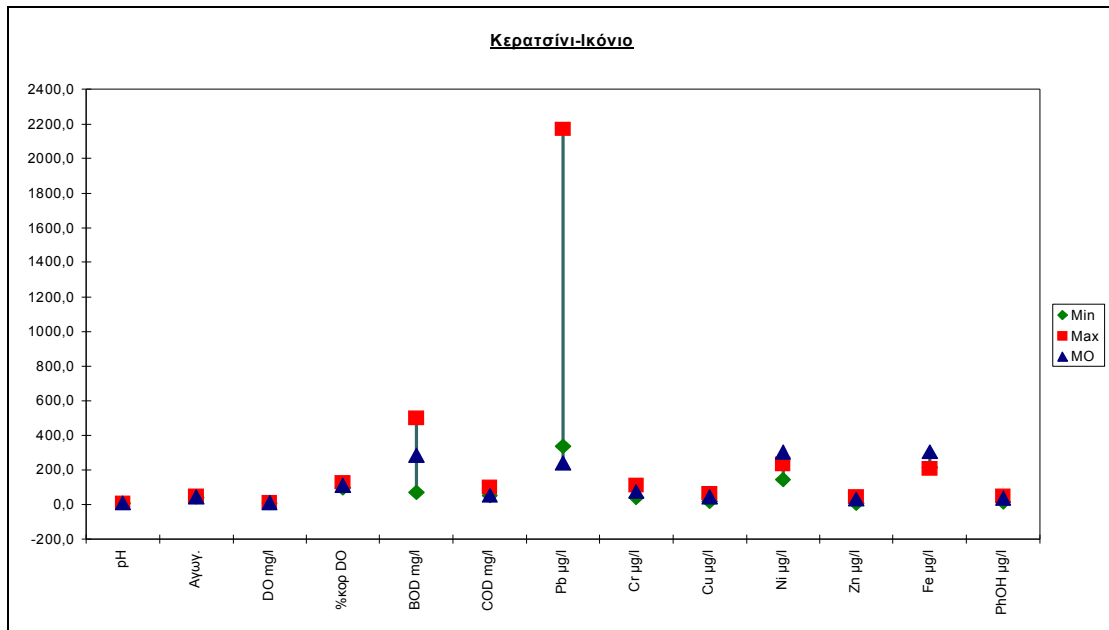
Σχεδιάγραμμα 66 Διακύμανση τιμών στην θέση Δραπετσώνα-Ν.Μώλος (2005)



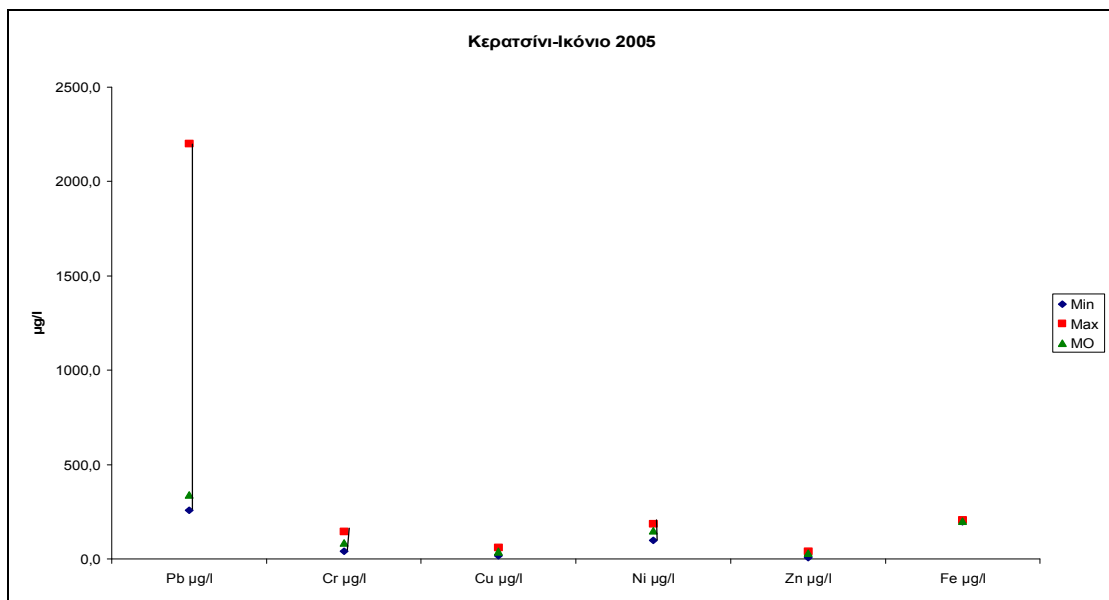
Σχεδιάγραμμα 67 Διακύμανση τιμών στην θέση Κερατσίνι-Ιχθυόσκαλα(1999-2003)



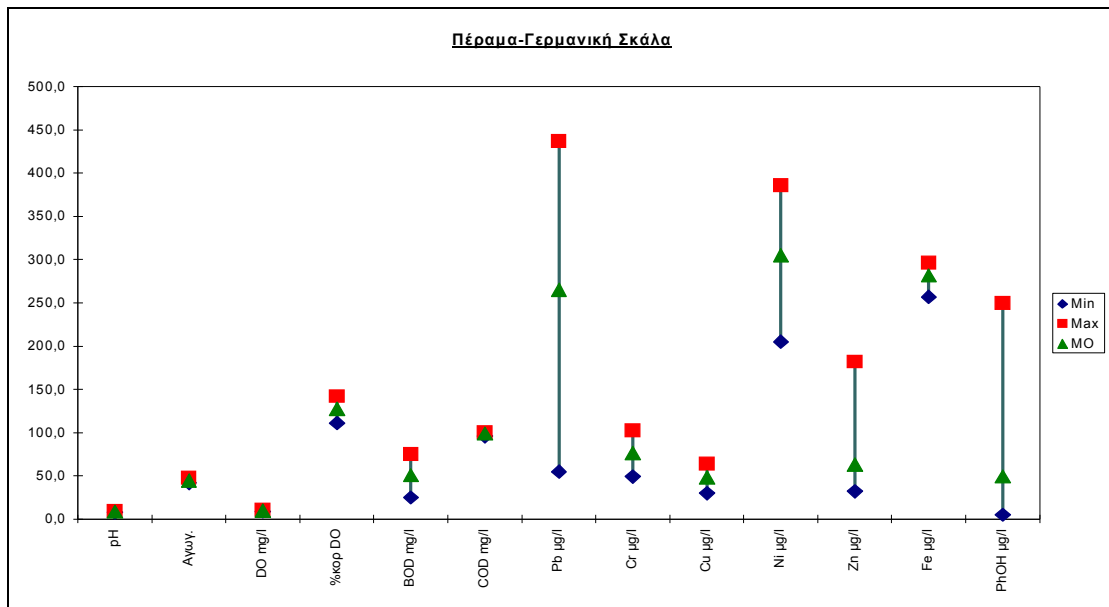
Σχεδιάγραμμα 68 Διακύμανση τιμών στην θέση Κερατσίνι-Ιχθυόσκαλα(2005)



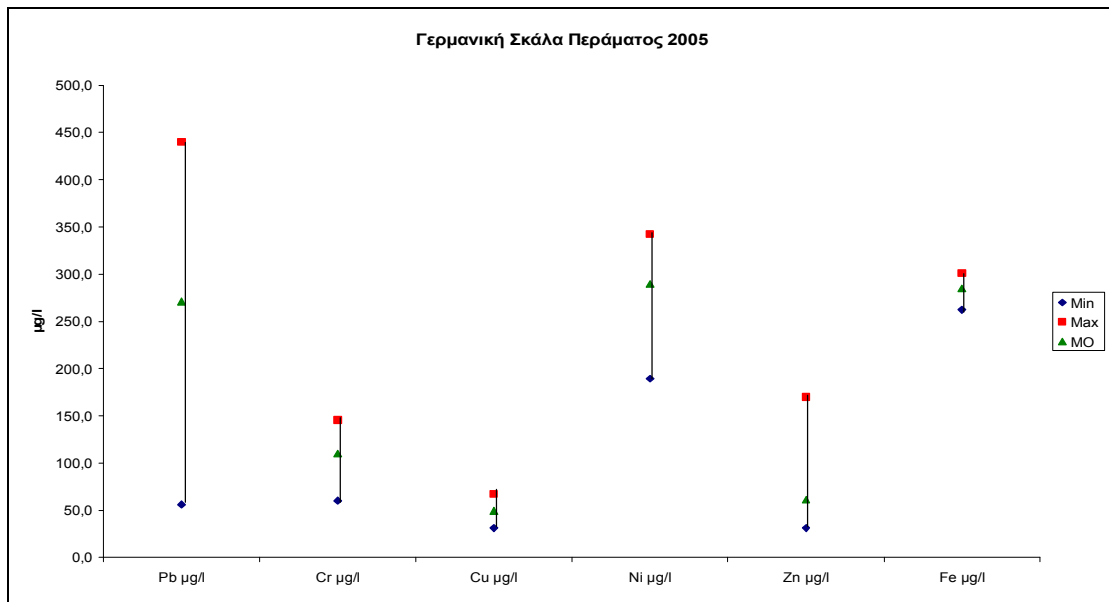
Σχεδιάγραμμα 69 Διακύμανση τιμών στην θέση Κερατσίνι-Ικόνιο (1999-2003)



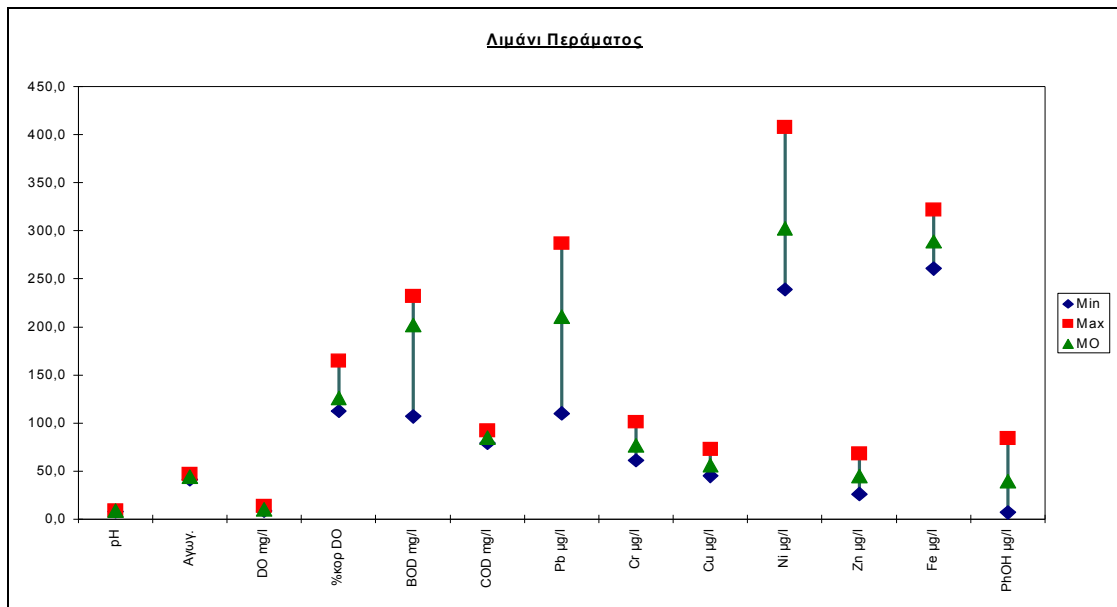
Σχεδιάγραμμα 70 Διακύμανση τιμών στην θέση Κερατσίνι-Ικόνιο (2005)



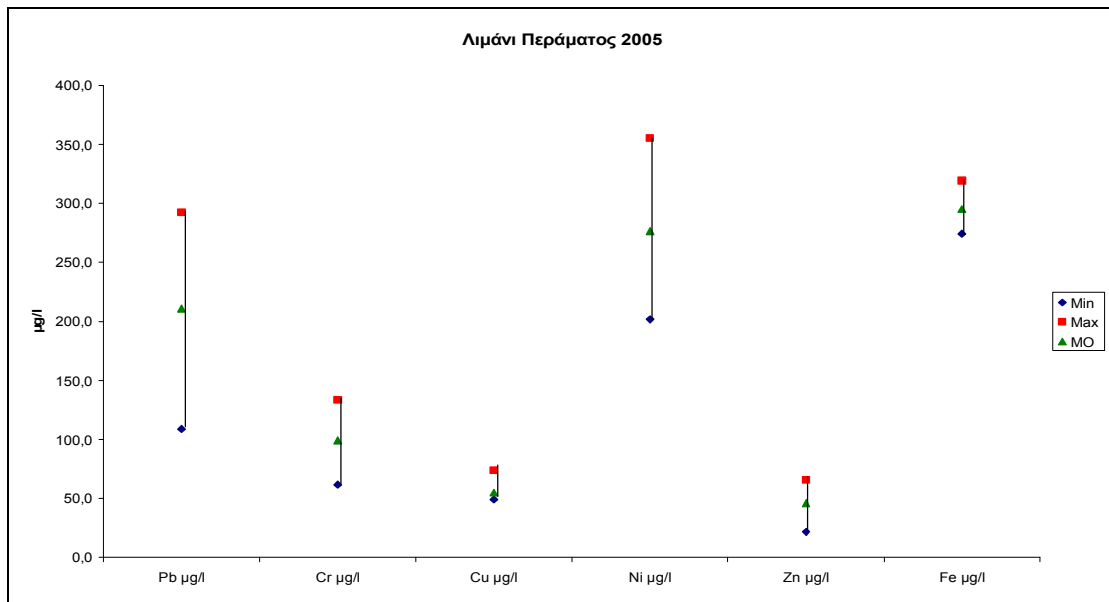
Σχεδιάγραμμα 71 Διακύμανση τιμών στην θέση Πέραμα-Γερμανική Σκάλα (1999-2003)



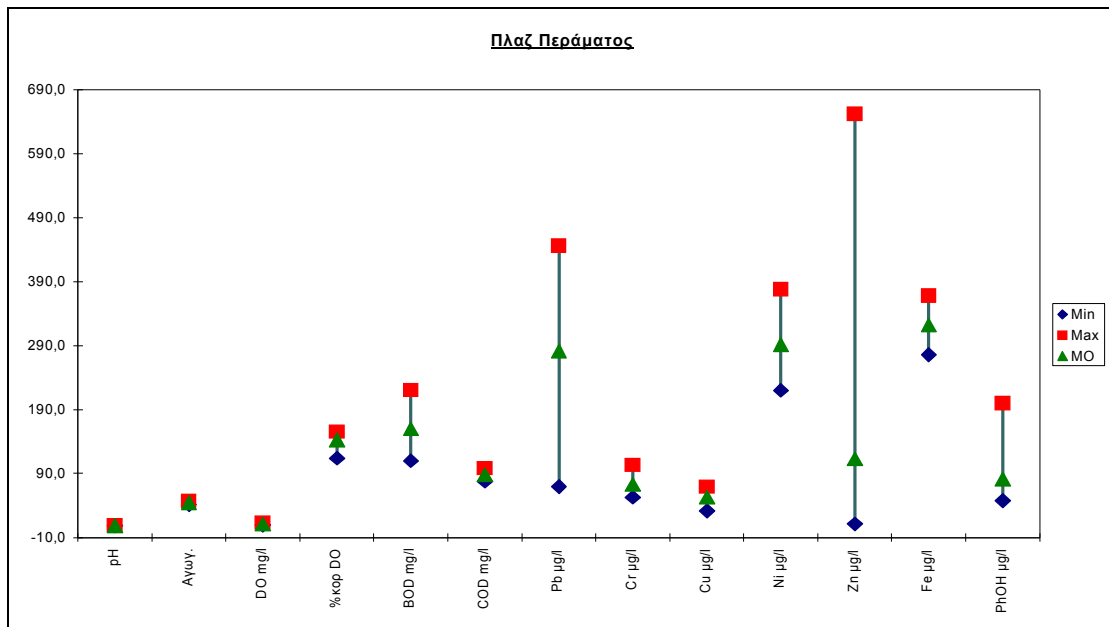
Σχεδιάγραμμα 72 Διακύμανση τιμών στην θέση Πέραμα-Γερμανική Σκάλα (2005)



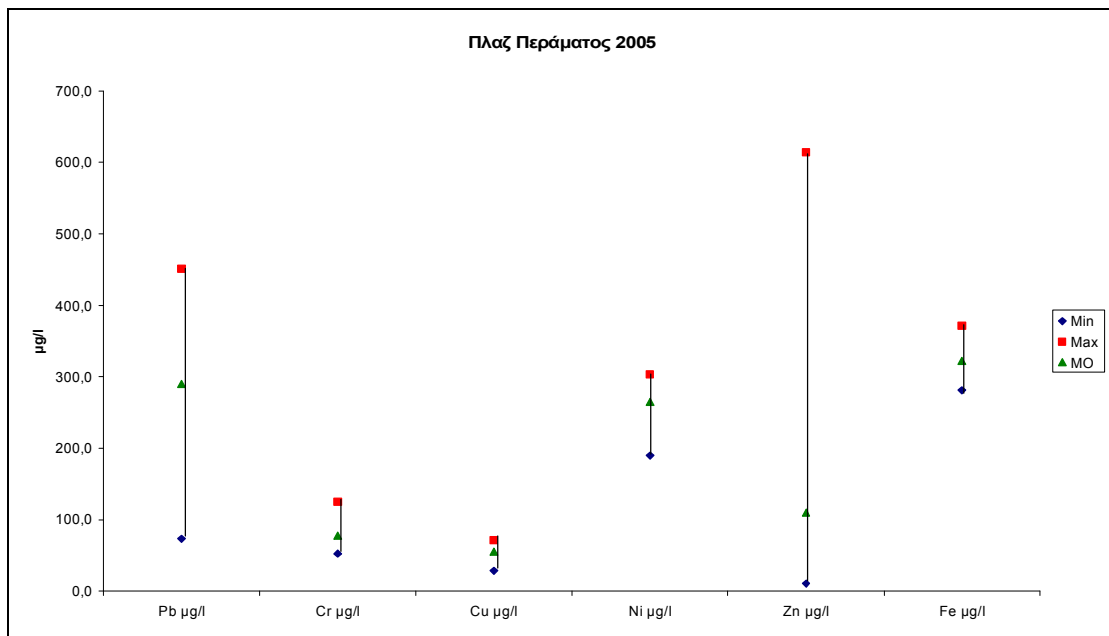
Σχεδιάγραμμα 73 Διακύμανση τιμών στην θέση Πέραμα-Λιμάνι (1999-2003)



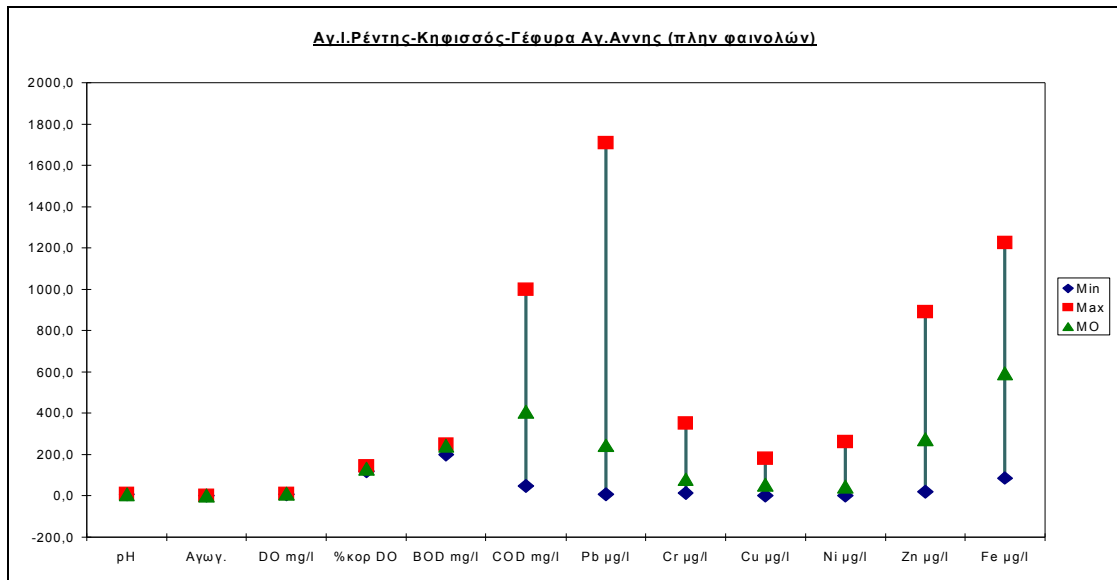
Σχεδιάγραμμα 74 Διακύμανση τιμών στην θέση Πέραμα-Λιμάνι (2005)



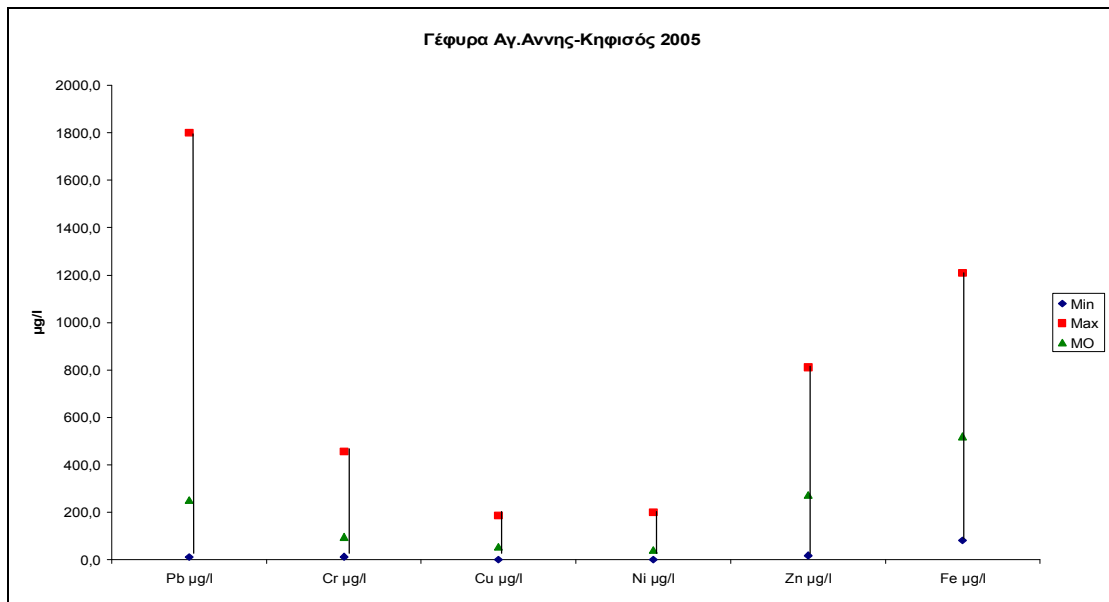
Σχεδιάγραμμα 75 Διακύμανση τιμών στην θέση Πέραμα-Πλαζ (1999-2003)



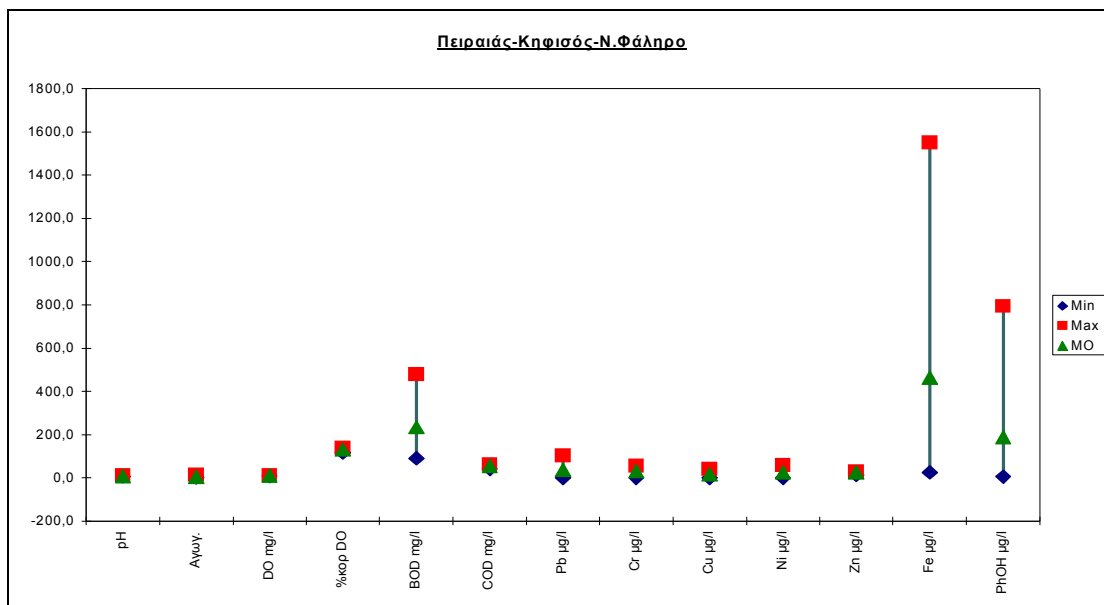
Σχεδιάγραμμα 76 Διακύμανση τιμών στην θέση Πέραμα-Πλαζ (2005)



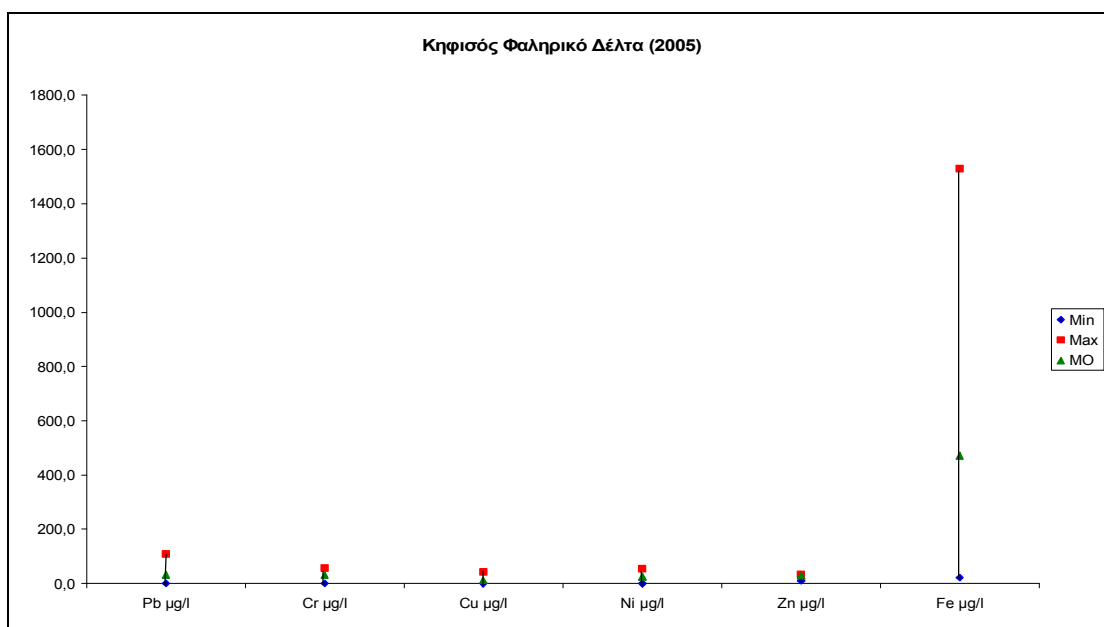
Σχεδιάγραμμα 77 Διακύμανση τιμών στην θέση Κηφισσός-Αγ.Ι.Ρέντη-Αγ.Αννης (1999-2003)



Σχεδιάγραμμα 78 Διακύμανση τιμών στην θέση Κηφισσός-Αγ.Ι.Ρέντη-Αγ.Αννης (2005)

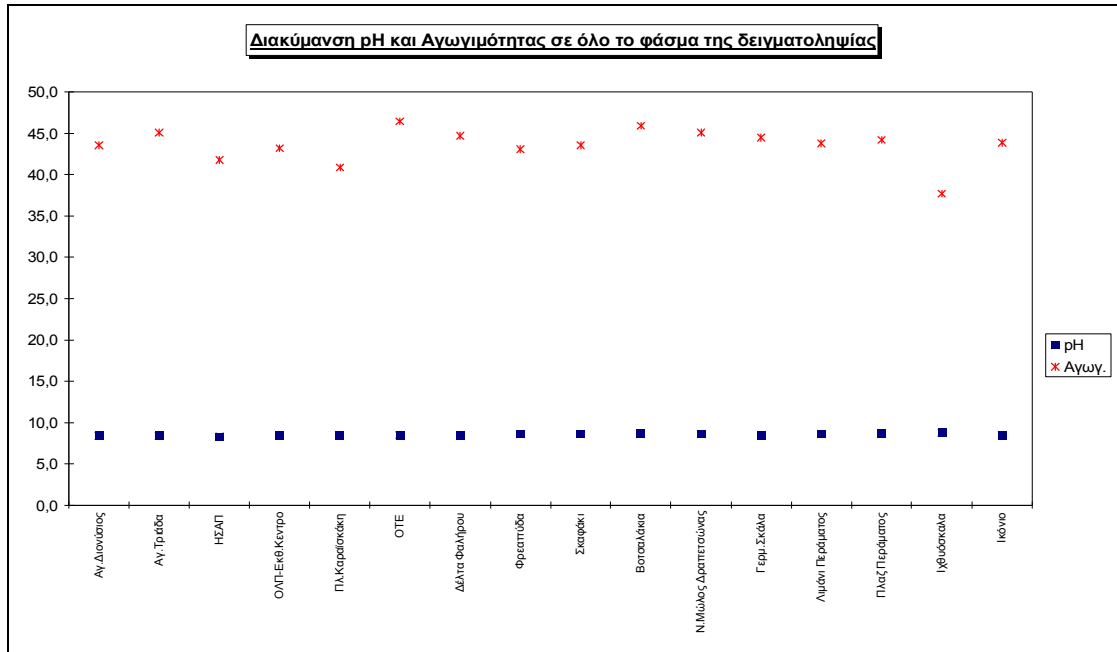


Σχεδιάγραμμα 79 Διακύμανση τιμών στην θέση Κηφισός-Φαληρικό Δέλτα (1999-2003)

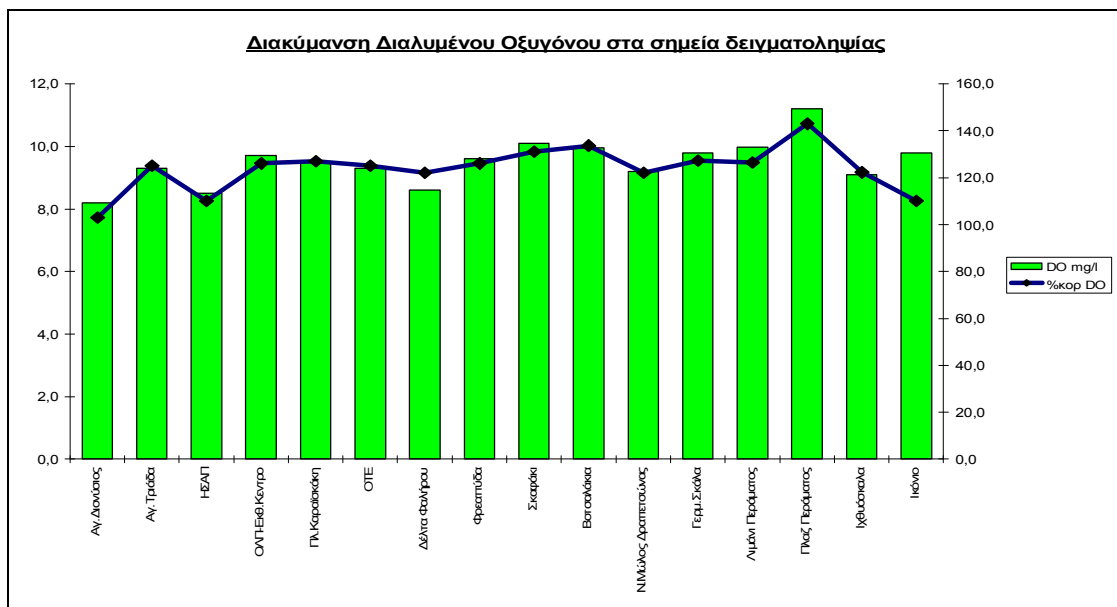


Σχεδιάγραμμα 80 Διακύμανση τιμών στην θέση Κηφισός-Φαληρικό Δέλτα (2005)

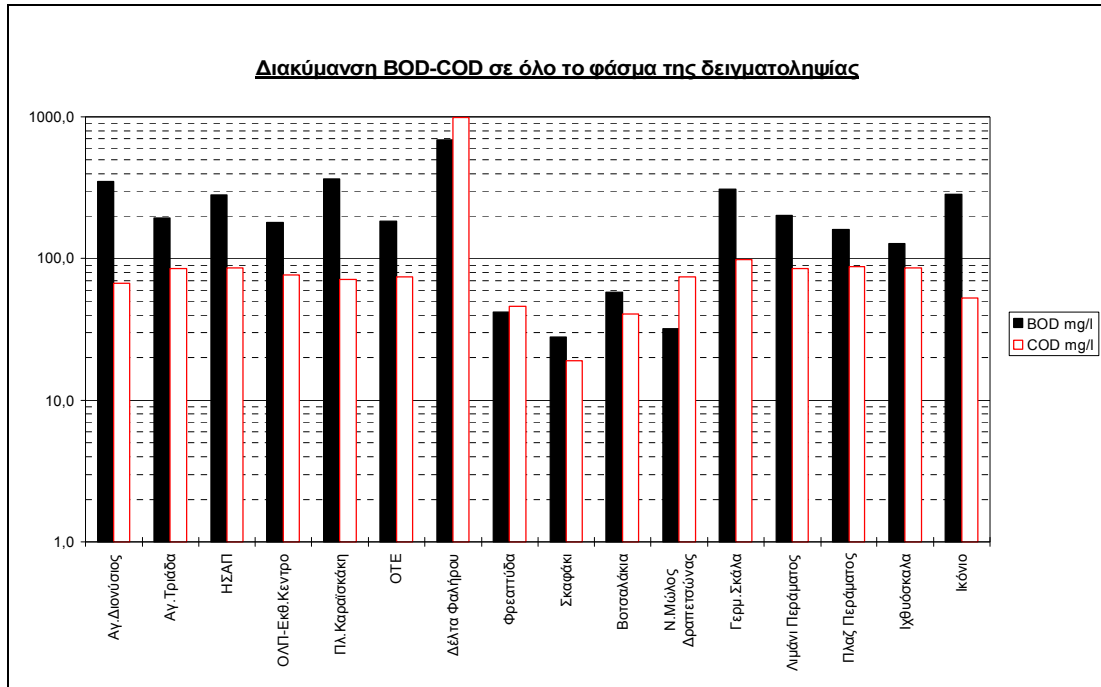
Η διακύμανση των τιμών των παραμέτρων που έχουν προσδιορισθεί για όλες τις θέσεις δειγματοληψίας παρουσιάζεται στα επόμενα σχεδιαγράμματα.



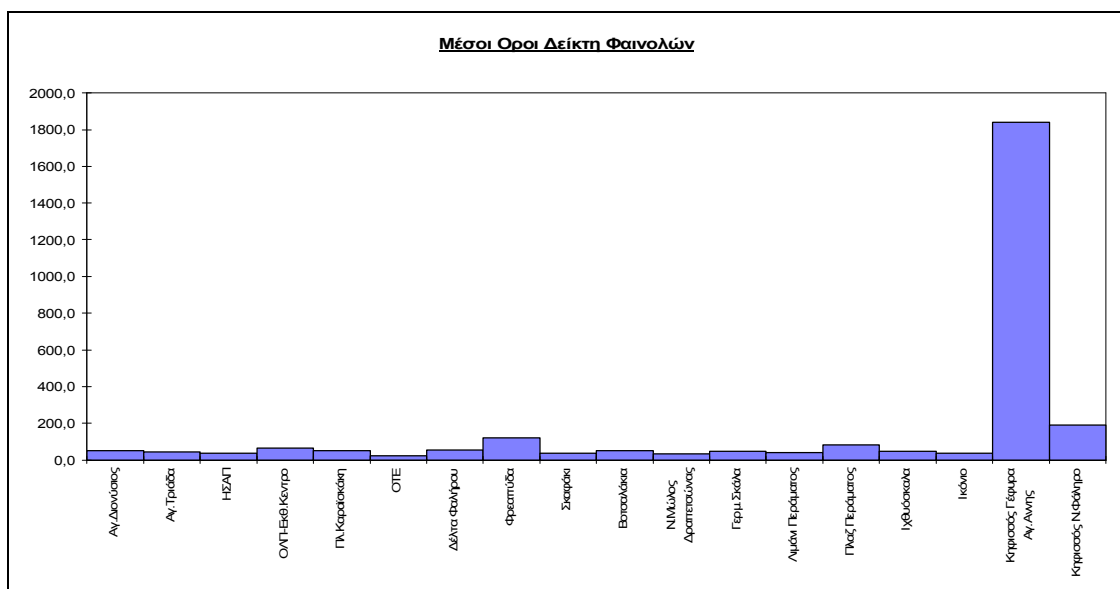
Σχεδιάγραμμα 81 Διακύμανση Μέσων Όρων pH και Αγωγιμότητας στην περιοχή μελέτης



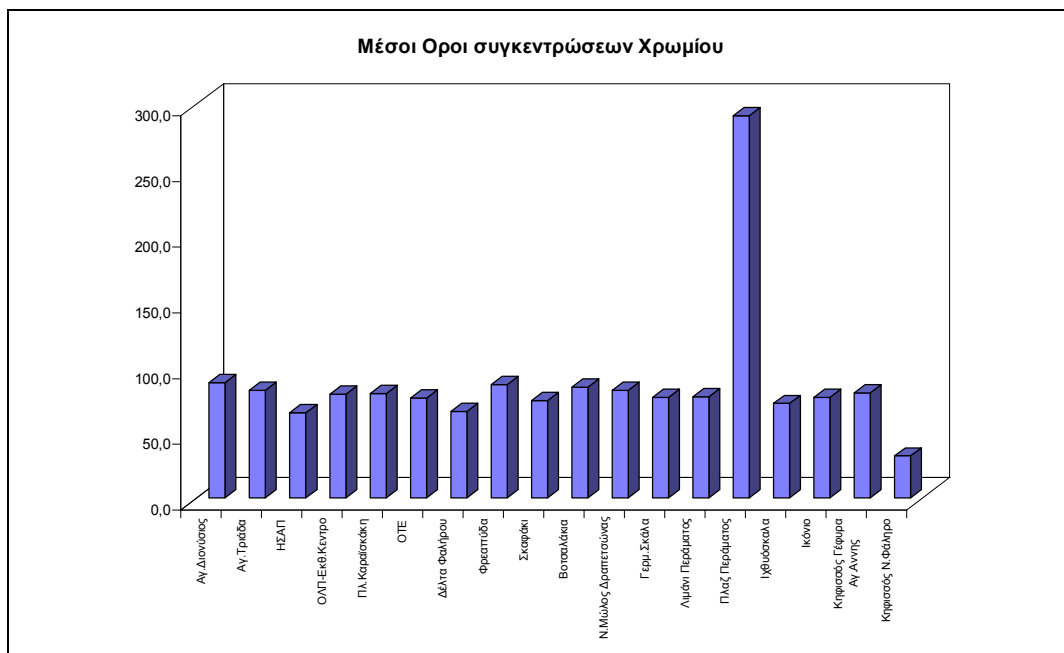
Σχεδιάγραμμα 82 Διακύμανση Μέσων Όρων Διαλυμένου Οξυγόνου στην περιοχή μελέτης



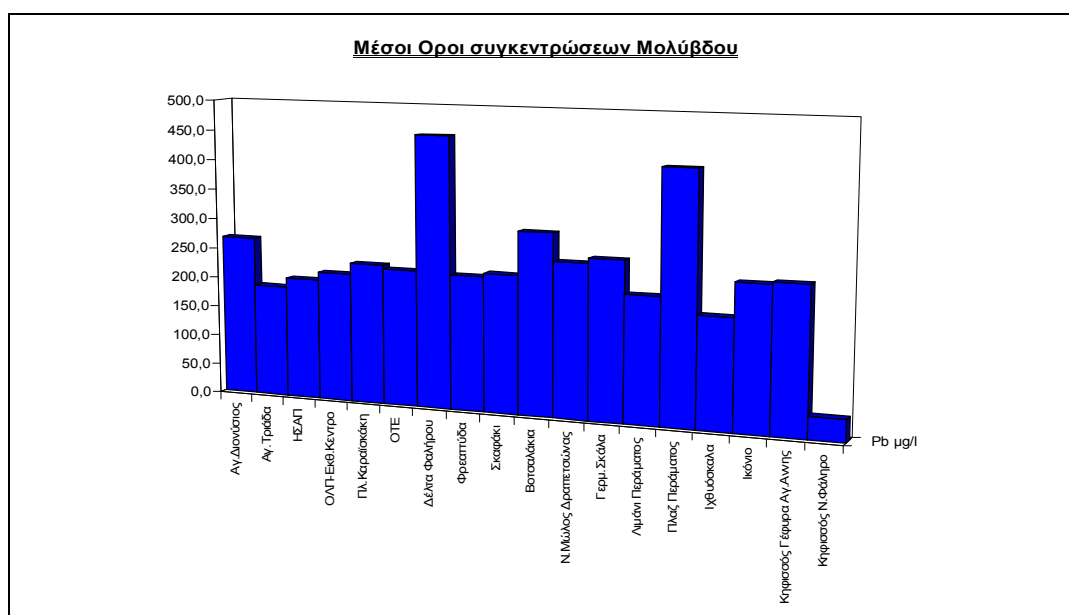
Σχεδιάγραμμα 83 Διακύμανση Μέσων Όρων BOD-COD στην περιοχή μελέτης



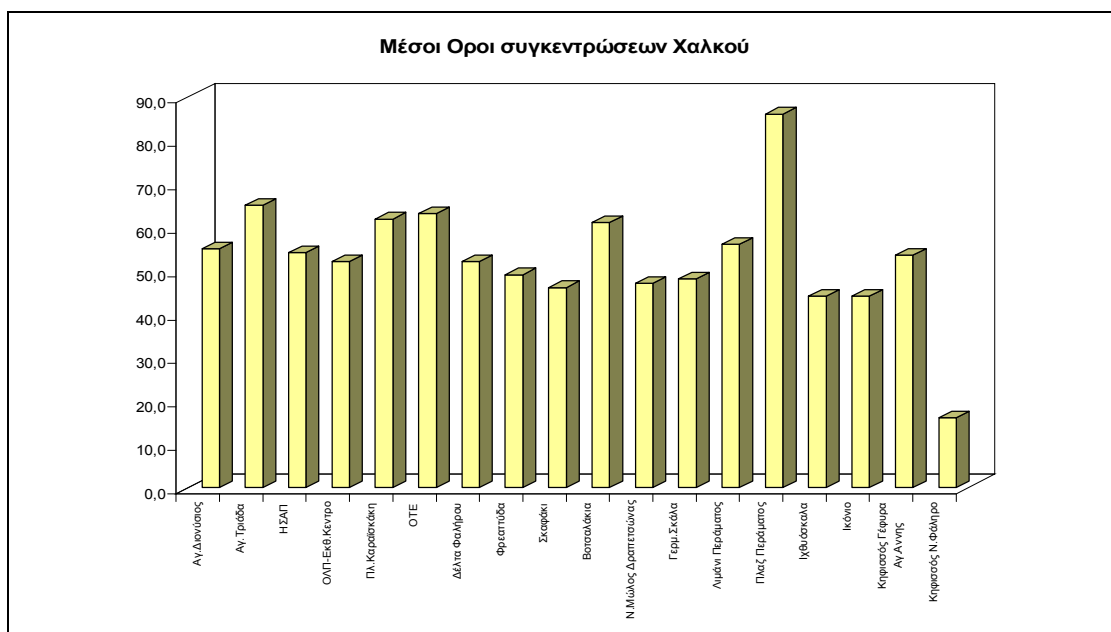
Σχεδιάγραμμα 84 Διακύμανση Μέσων Όρων Δείκτη Ολικών Φαινολών στην περιοχή μελέτης



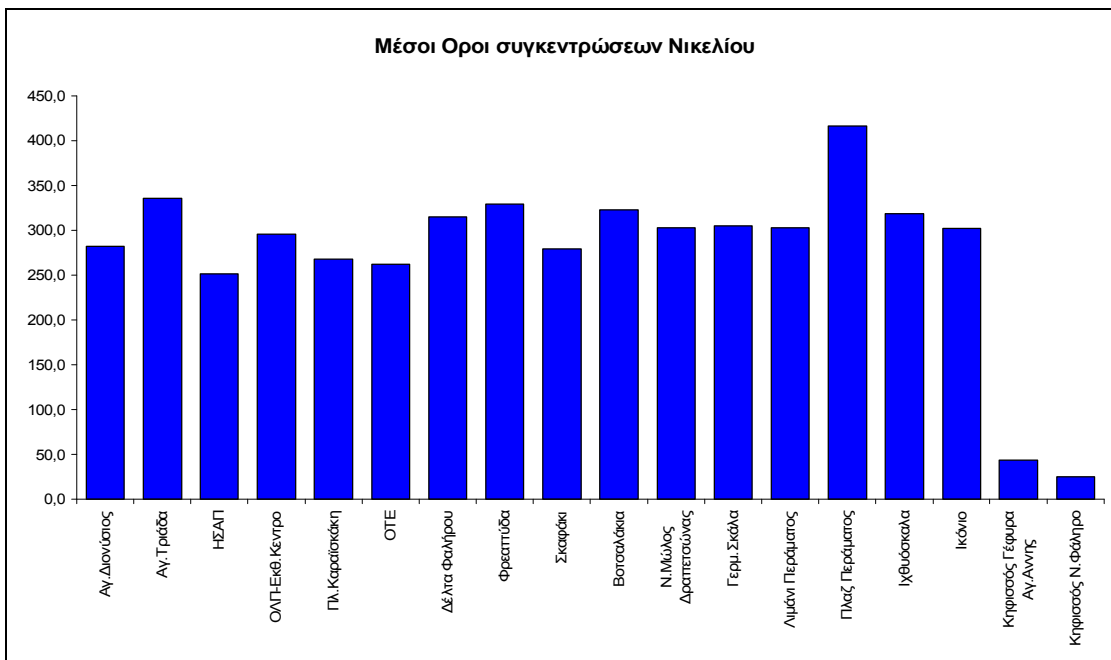
Σχεδιάγραμμα 85 Διακύμανση μέσωσν όρων Χρωμίου σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας



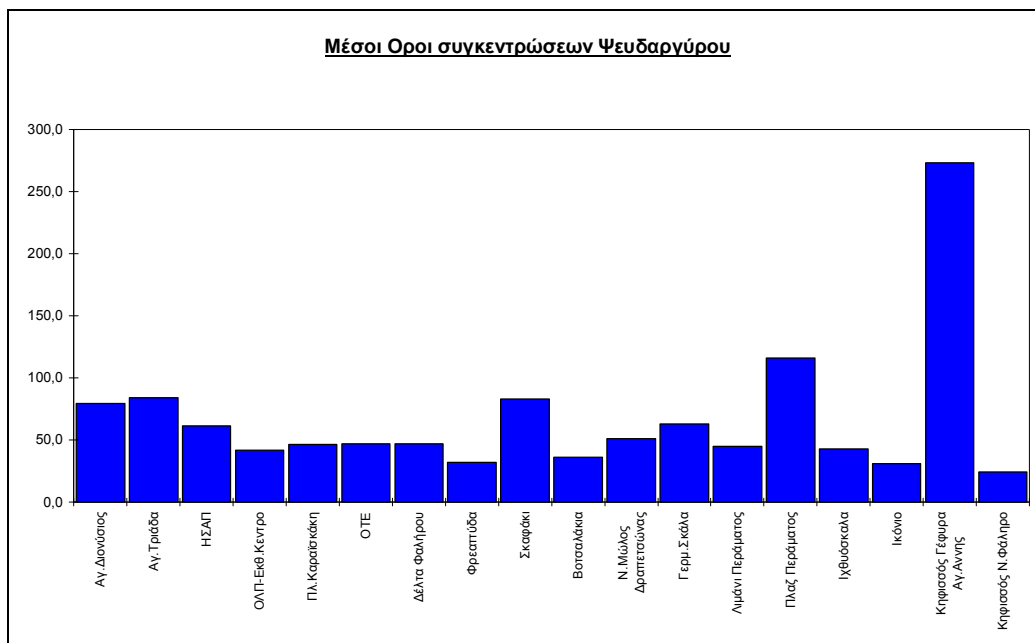
Σχεδιάγραμμα 86 Διακύμανση μέσωσν όρων Μολύβδου σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας



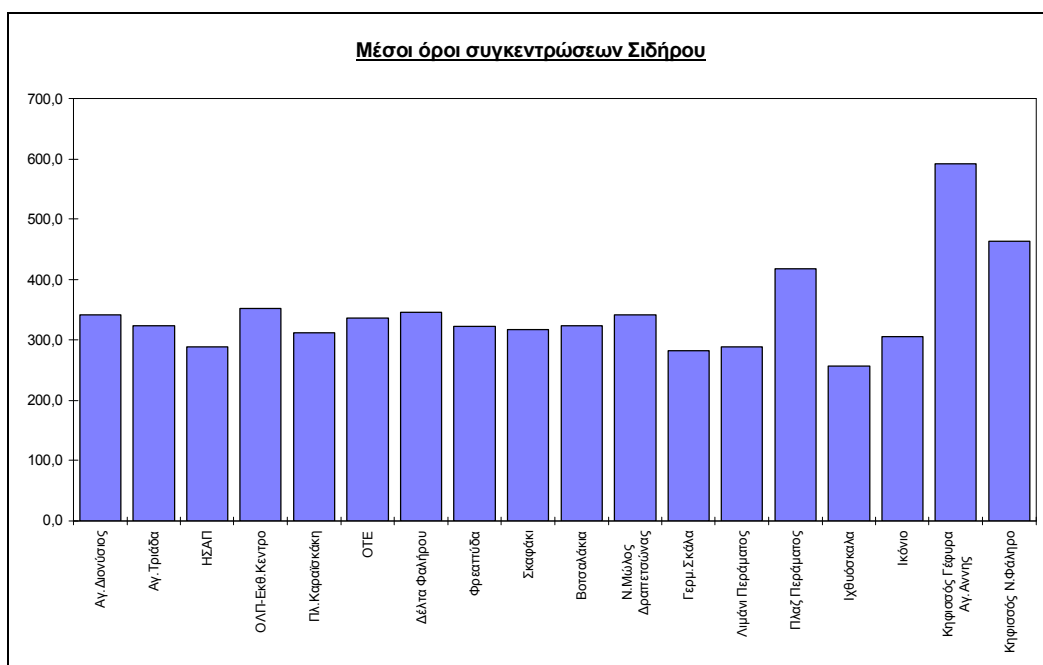
Σχεδιάγραμμα 87 Διακύμανση μέσωσν όρων Χαλκού σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας



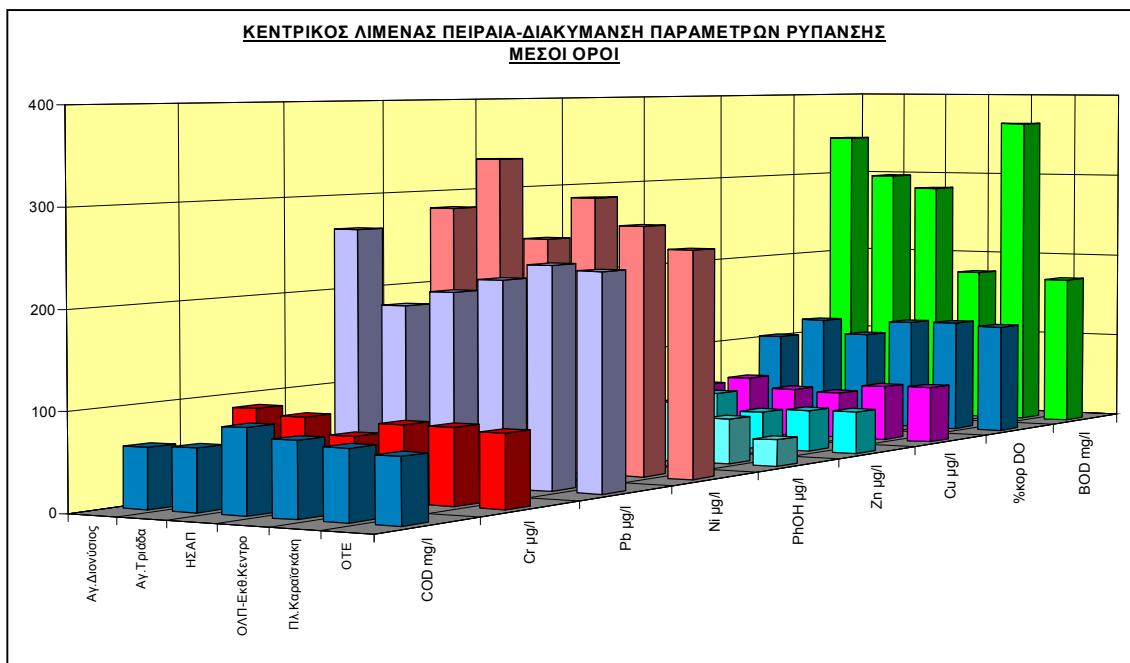
Σχεδιάγραμμα 88 Διακύμανση μέσωσν όρων Νικελίου σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας



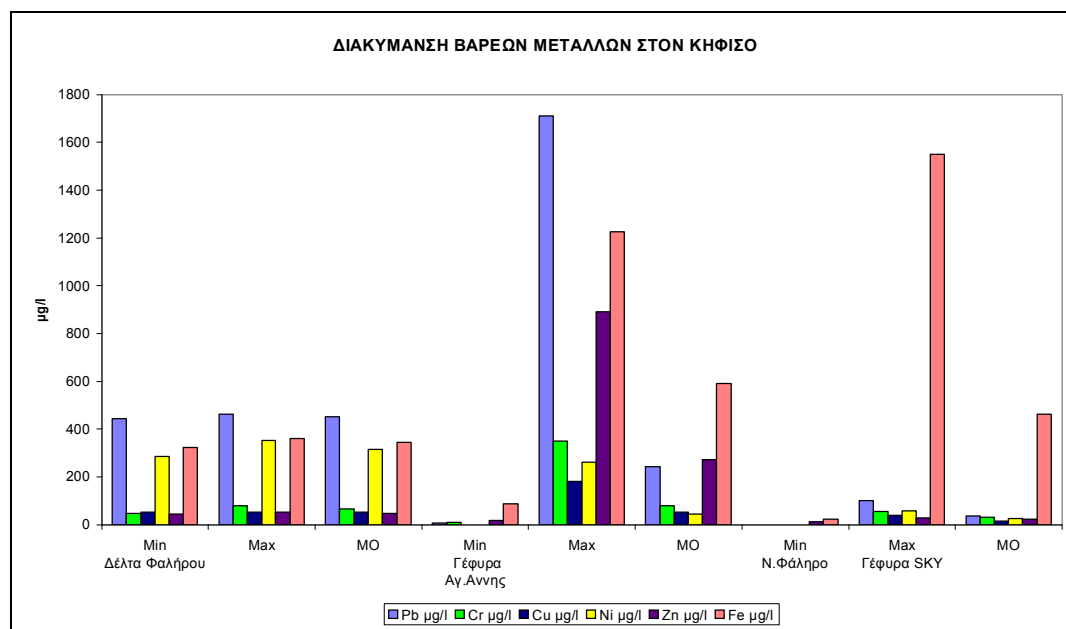
Σχεδιάγραμμα 89 Διακύμανση μέσωσν όρων Ψευδαργύρου σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας



Σχεδιάγραμμα 90 Διακύμανση μέσωσν όρων Σιδήρου σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας



Σχεδιάγραμμα 91 Διακύμανση βαρέων μετάλλων στον Κηφισό



Σχεδιάγραμμα 92 Διακύμανση παραμέτρων ρύπανσης στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά

Αρχική εκτίμηση αποτελεσμάτων

Από τους πίνακες και τα διαγράμματα διακυμάνσεων σε κάθε θέση δειγματοληψίας η αρχική εκτίμηση των αποτελεσμάτων, η οποία θα αποτελέσει και την βάση της περαιτέρω εκτίμησης είναι η εξής:

1. Όλα τα αποτελέσματα κυμαίνονται γενικά σε υψηλές τιμές για όλα τα μέταλλα που προσδιορίστηκαν κατά την εκπόνηση της μελέτης
2. Η περιοχή εμφανίζει διαφορετικότητα στα επίπεδα ρύπανσης, τα οποία προέρχονται και από τα διαφορετικά αίτια που την προκαλούν, αλλά και από την τοποθεσία της κάθε θέσης δειγματοληψίας. Για την καλύτερη εκτίμηση η περιοχή θα χωρισθεί αρχικά σε 4 τμήματα, ένα τις πλαζ οι οποίες μπορεί να μην γειτνιάζουν μεταξύ τους έχουν όμως κοινό ενδιαφέρον, ένα τμήμα το κεντρικό λιμάνι, ένα τμήμα την βιομηχανική περιοχή του Πειραιά και ένα τμήμα ο Κηφισός, ο οποίος αποτελεί και ένα αυτόνομο σύστημα.
3. Η αρχική εκτίμηση των τιμών της δειγματοληψίας του 2005 δείχνει ότι υπάρχει καταρχήν μία μείωση στις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων μετάλλων, όπως του χρωμίου και του νικελίου, που μάλλον οφείλεται στην αποβιομηχάνιση της περιοχής, τη μη λειτουργία πολλών βιοτεχνικών μονάδων ειδικά βυρσοδεψείων και επιμεταλλωτηρίων, τα οποία δεν έχουν την από δεκαετίες δυνατότητα ένταξης σε αναπτυξιακά προγράμματα λόγω της παρέλευσης της άδειας λειτουργίας τους εξαιτίας της πιθανολογούμενης μετεγκατάστασής τους. Η αρχική σκέψη μας για εκτέλεση μόνο δύο δειγματοληψιών σε κάθε θέση δειγματοληψίας δεν μας έδωσε στατιστικώς ικανοποιητικά αποτελέσματα και έτσι κρίθηκε αναγκαία η εκπόνηση και άλλων δύο δειγμάτων σε κάθε θέση δειγματοληψίας, ώστε να αξιολογηθεί καλύτερα η κατάσταση.
4. Από τους προσδιορισμούς προκύπτει σχετικά μεγάλο εύρος τιμών, το οποίο εξαρτάται μάλλον από περιοδικότητα στην εκπομπή.

5. Στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά οι περιεκτικότητες των μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα δείχνουν σημαντική ανοδική πορεία. Ως αίτιο πιθανολογείται η ένταση για την ολοκλήρωση των εργασιών στη ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή με συνέπεια την πιθανή προσέλκυση πελατών. Στη ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή με τους χαλεπούς καιρούς που διέρχεται είναι λογικό και εξαιτίας του ανταγωνισμού που υπάρχει από άλλες βαλκανικές και αφρικανικές χώρες να γίνονται προσπάθειες προσέλκυσης πελατών-πλοίων προς επισκευή με τη μείωση του χρόνου. Άλλη αιτία για την αύξηση των περιεκτικότητων των μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα εν δυνάμει είναι και η απορροή των πρωταρχικώς επεξεργασμένων λυμάτων από το Κέντρο Επεξεργασίας στην Ψυτάλλεια, τα οποία εκβάλλονται με υποθαλάσσιο σύστημα διαχυτήρων 4 ναυτικά μίλια από τις ακτές της νήσου. Θαλάσσια ρεύματα σε συνδυασμό με τις παραγόμενες ποσότητες των περίπου 700.000m³ ημερησίως είναι πιθανή αιτία πιέσεων στην περιοχή.
6. Ο Κηφισός δείχνει σημαντική αυξητική πορεία περιεκτικότητας σε μόλυβδο και χρώμιο στην περιοχή της Αγ.Αννης, ενώ στη νότια δειγματοληψία του στο Ν.Φάληρο οι τιμές είναι περίπου σταθερές. Το σκέπασμα του ποταμού και η έλλειψη περιβαλλοντικής στρατηγικής για την απορρύπανσή του μάλλον θα πρέπει να θεωρηθούν τα αίτια της αύξησης των συγκεντρώσεων αυτών. Ειδικά στην βόρεια δειγματοληψία, αυτή στο τμήμα του ποταμού που διοχετεύεται στον κεντρικό αποχετευτικό αγωγό, το πρόβλημα φαίνεται να οφείλεται στις ίδιες ακριβώς αιτίες με αυτές των προγενέστερων προσδιορισμών. Οι αιτίες αυτές εντοπίζονται στις παρακηφίσιες εκβολές βιομηχανικών αποβλήτων στο σημείο αυτό, τα οποία λόγω της σύστασης των οφείλονται σε βυρσοδεψεία και πιθανά βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων και πιγμέντων. Εκ του αρχικού αποτελέσματος κρίνεται ότι η κάλυψη του Κηφισού για την διαμόρφωση της Εθνικής Οδού Αθηνών-Λαμίας σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες καλύψεις στις νότιες περιοχές για την ολοκλήρωση των συνοδευτικών έργων για τους Ολυμπιακούς Αγώνες του 2004 έδωσε άλλα από τα προσδοκώμενα αποτελέσματα. Παράλληλα η μη λήψη μέτρων και η διαμορφωθήσα άποψη από το αρμόδιο υπουργείο, ότι ο Κηφισός δεν αποτελεί πλέον ποτάμι-

άποψη που έχει αποσταλεί με επίσημο έγγραφο στην ΕΕ- βοήθησε στην μεγιστοποίηση της ασυδοσίας μεγάλων βιομηχανικών μονάδων που βρίσκονται ανάντη της θέσεως αυτής και οι οποίες παρόλο που είναι υποχρεωμένες στον καθαρισμό των αποβλήτων τους πριν την εκβολή ακόμα και σε ρέματα μάλλον δεν προχώρησαν στην εγκατάσταση τέτοιων μονάδων. Το ίδιο πιθανά συμβαίνει και στη νότια δειγματοληψία του ποταμού, η οποία φαίνεται ότι ασκεί πιέσεις στην παρακείμενη πλαζ του Δήμου Πειραιά, τα Βοτσαλάκια.

7. Το κεντρικό λιμάνι του Πειραιά παρουσιάζει ελαφρά πτωτική πορεία στις περιεκτικότητες των μετάλλων, χωρίς όμως ουσιαστικό στατιστικό ενδιαφέρον.

Διαχρονικές διακυμάνσεις

Η περιοχή του Πειραιά έχει υποστεί σημαντικές οικονομικές και χωροταξικές μεταβολές τα τελευταία χρόνια. Εκπονήθηκαν τα έργα υποδομής για τους Ολυμπιακούς Αγώνες, υπάρχει έντονο το φαινόμενο της αποβιομηχάνισης της περιοχής και της μετατροπής της σε κατά πλειοψηφία τριτογενή τομέα, ολοκληρώθηκαν τα έργα του δευτεροβάθμιου καθαρισμού στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια, εκτελέστηκαν οι εργασίες κατασκευής της επέκτασης της Εθνικής Οδού και εκπονήθηκαν αντιπλημμυρικά έργα στον Κηφισό.

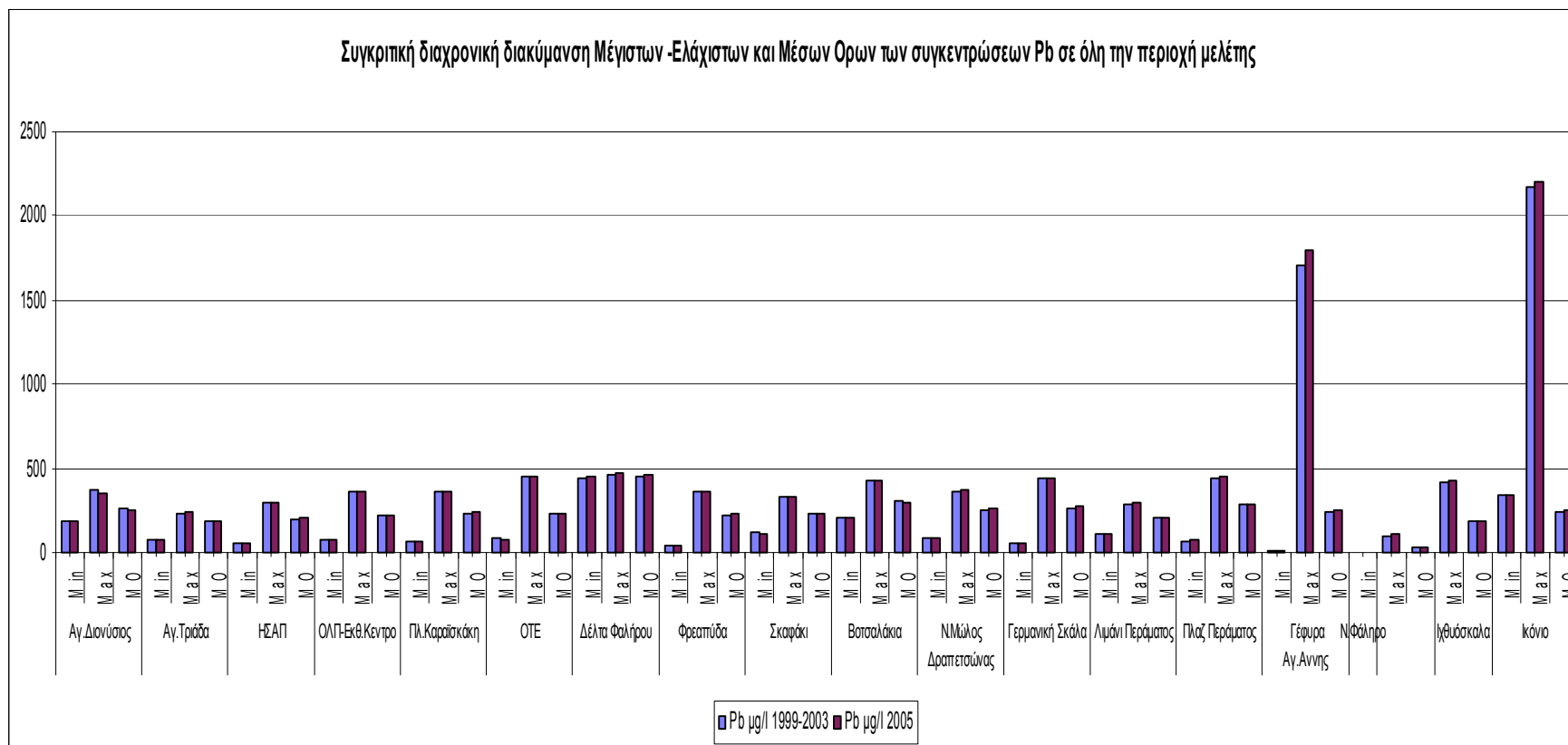
Όλα αυτά μας οδήγησαν στην απαίτηση της εκτίμησης της σύγχρονης κατάστασης και της συσχέτισής της με τις παλαιότερες των προηγούμενων έργων ευρισκόμενες τιμές των συγκεντρώσεων. Σκοπός αυτής της σύγκρισης είναι η εξερεύνηση των πιθανών θετικών σταθερών ή αρνητικών επιπτώσεων αυτών των μεταβολών στην θαλάσσια ρύπανση της περιοχής μελέτης.

Τα αποτελέσματα των προσδιορισμών παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα, όπου εμφανίζονται και οι αποκλίσεις των δειγματοληψιών του έτους 2005 έναντι της προηγούμενης δειγματοληψίας.

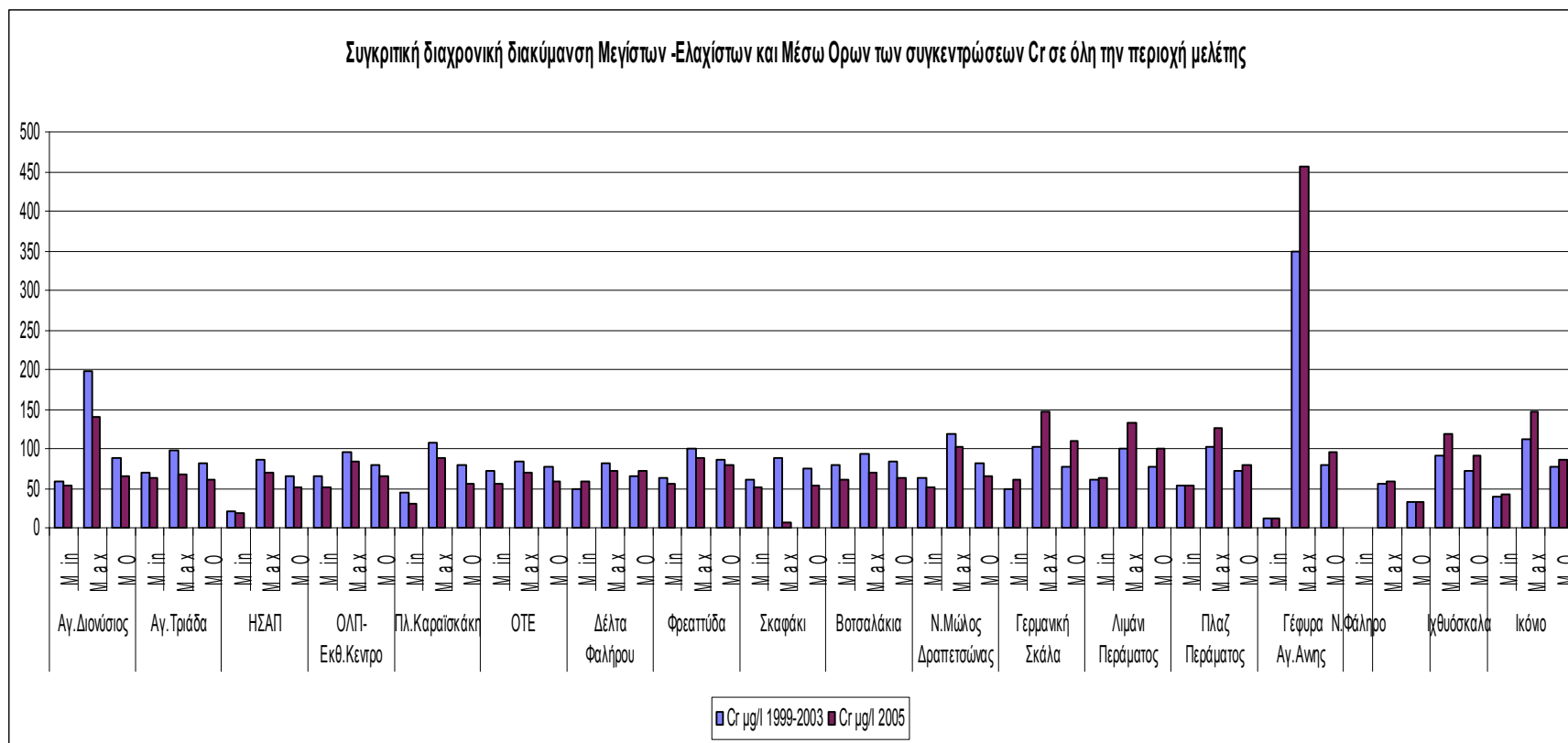
ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας		Pb % Απόκλιση	Cr % Απόκλιση	Cu % Απόκλιση	Ni % Απόκλιση	Zn % Απόκλιση	Fe % Απόκλιση
1.Πειραιά 1.1 Λιμάνι	Αγ.Διονύσιος	Min	-2,0	-10,0	4,8	-22,8	9,2	3,4
		Max	-5,9	-30,0	-5,9	-26,1	-1,1	1,6
		MO	-4,8	-26,0	-5,8	-29,1	5,6	2,5
	Αγ.Τριάδα	Min	1,4	-10,0	-0,3	-32,1	0,8	-0,1
		Max	3,5	-30,0	-5,2	-26,1	-5,6	-3,5
		MO	2,7	-26,0	-5,5	-25,8	-3,6	-1,4
	ΗΣΑΠ	Min	-1,1	-9,0	5,0	-22,7	-5,7	-1,7
		Max	-1,6	-19,0	-6,4	-31,2	9,0	-0,2
		MO	1,7	-21,0	-5,0	-25,9	-1,0	-3,5
	ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο	Min	-2,3	-21,0	3,9	-20,8	-4,3	0,0
		Max	-1,4	-12,0	-0,2	-25,7	-1,3	0,9
		MO	2,5	-17,0	-1,3	-25,8	5,0	-0,8
	Πλ.Καραϊσκάκη	Min	-2,3	-30,0	2,7	-21,5	-5,5	-6,6
		Max	-0,9	-17,0	-1,7	-26,4	-0,3	2,2
		MO	1,8	-31,0	3,1	-21,0	-5,0	-0,7
	ΟΤΕ	Min	-2,2	-24,0	2,0	-34,4	-4,9	-0,4
		Max	0,8	-17,0	-0,3	-27,7	-6,7	-0,5
		MO	-0,8	-22,0	1,7	-23,9	-0,4	-1,8
1.2 Εκβολή Κηφισσού	Δέλτα Φαλήρου	Min	1,0	20,0	-0,2	-20,5	-2,5	-0,6
		Max	1,8	-10,0	2,1	-15,7	6,0	4,9
		MO	1,4	10,0	-0,4	-30,5	-5,7	-0,3
1.3 Πλαζ	Φρεατύδα	Min	-0,7	-10,0	4,0	-25,3	-1,1	0,2
		Max	0,7	-11,0	-0,3	-20,1	3,0	2,7
		MO	2,0	-7,0	-2,9	-24,1	3,4	-0,9
	Σκαφάκι	Min	-5,6	-16,0	-6,5	-26,7	-6,9	-2,2
		Max	-0,7	-92,5	-7,5	-33,9	-3,5	-3,6
		MO	-1,0	-29,0	-4,6	-27,9	6,3	-2,8
	Βοτσαλάκια	Min	2,1	-24,4	4,7	-28,2	3,7	1,4
		Max	0,9	-25,8	-2,5	-24,0	2,9	-0,5
		MO	-1,2	-26,7	-2,0	-24,3	-1,7	-3,1

ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας		Pb % Απόκλιση	Cr % Απόκλιση	Cu % Απόκλιση	Ni % Απόκλιση	Zn % Απόκλιση	Fe % Απόκλιση
2.Δραπετσώνα	N.Μώλος Δραπετσώνας	Min	2,2	23,0	4,0	-7,6	-2,5	2,1
		Max	0,7	42,8	5,0	-11,2	-6,6	1,7
		MO	2,3	44,0	3,1	-5,0	-2,7	1,1
3.Πέραμα	Γερμανική Σκάλα	Min	-1,0	1,3	9,3	-15,6	-16,2	5,1
		Max	2,0	32,3	1,5	-12,9	-3,4	-0,9
		MO	0,0	28,9	-1,4	-8,7	2,4	2,2
	Λιμάνι Περάματος	Min	4,9	-1,0	-10,3	-13,7	-0,9	1,8
		Max	1,2	21,3	3,2	-19,7	-5,9	0,9
		MO	3,0	6,9	4,0	-9,3	-2,9	0,0
	Πλαζ Περάματος	Min	37,5	3,0	3,0	0,0	-7,4	-6,8
		Max	5,3	30,2	4,1	-23,8	-8,9	-1,4
	4.Αγ.Ι.Ρέντη-Κηφισσός	Γέφυρα Αγ.Αννης	MO	2,9	20,3	3,4	-6,4	0,0
Min			8,0	9,0	3,0	0,0	-14,6	-11,3
Max			7,1	2,8	7,9	-7,6	15,4	-1,5
5.Πειραιά-Κηφισσός	N.Φάληρο	Min	8,0	9,0	0,0	0,0	3,0	-0,8
		Max	1,8	25,0	-4,8	-5,9	-4,2	13,1
		MO	1,4	10,0	5,6	-29,5	11,4	-6,6
Κερασίни	Ικόνιο	Min	1,4	32,1	-1,4	-19,8	-4,4	0,9
		Max	7,3	12,3	-7,3	-16,8	3,5	-0,6
		MO	7,3	12,3	-7,3	-16,8	3,5	-0,6

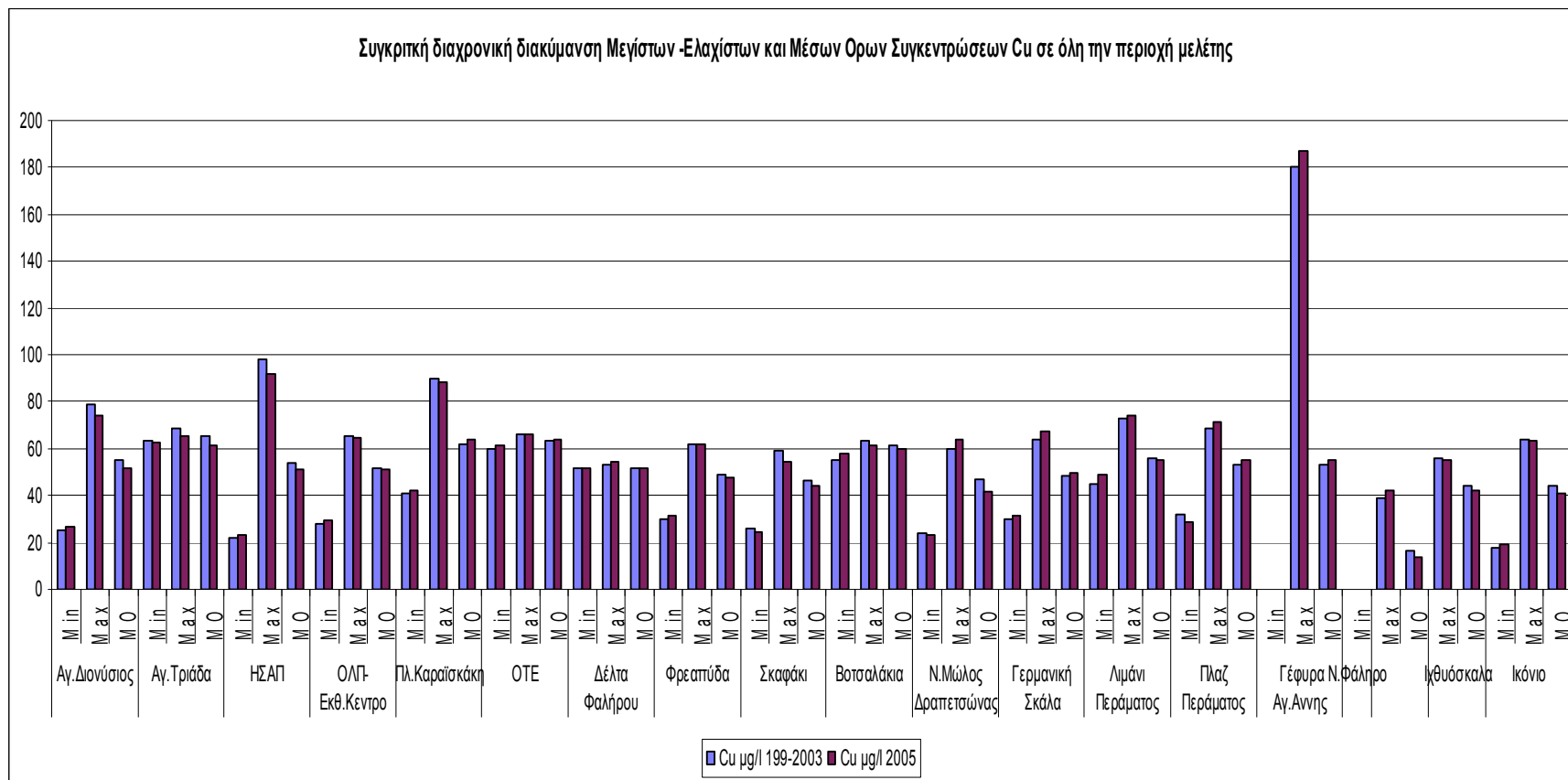
Πίνακας 51 Διαχρονική απόκλιση (2005 έναντι προηγούμενης δειγματοληψίας) των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας



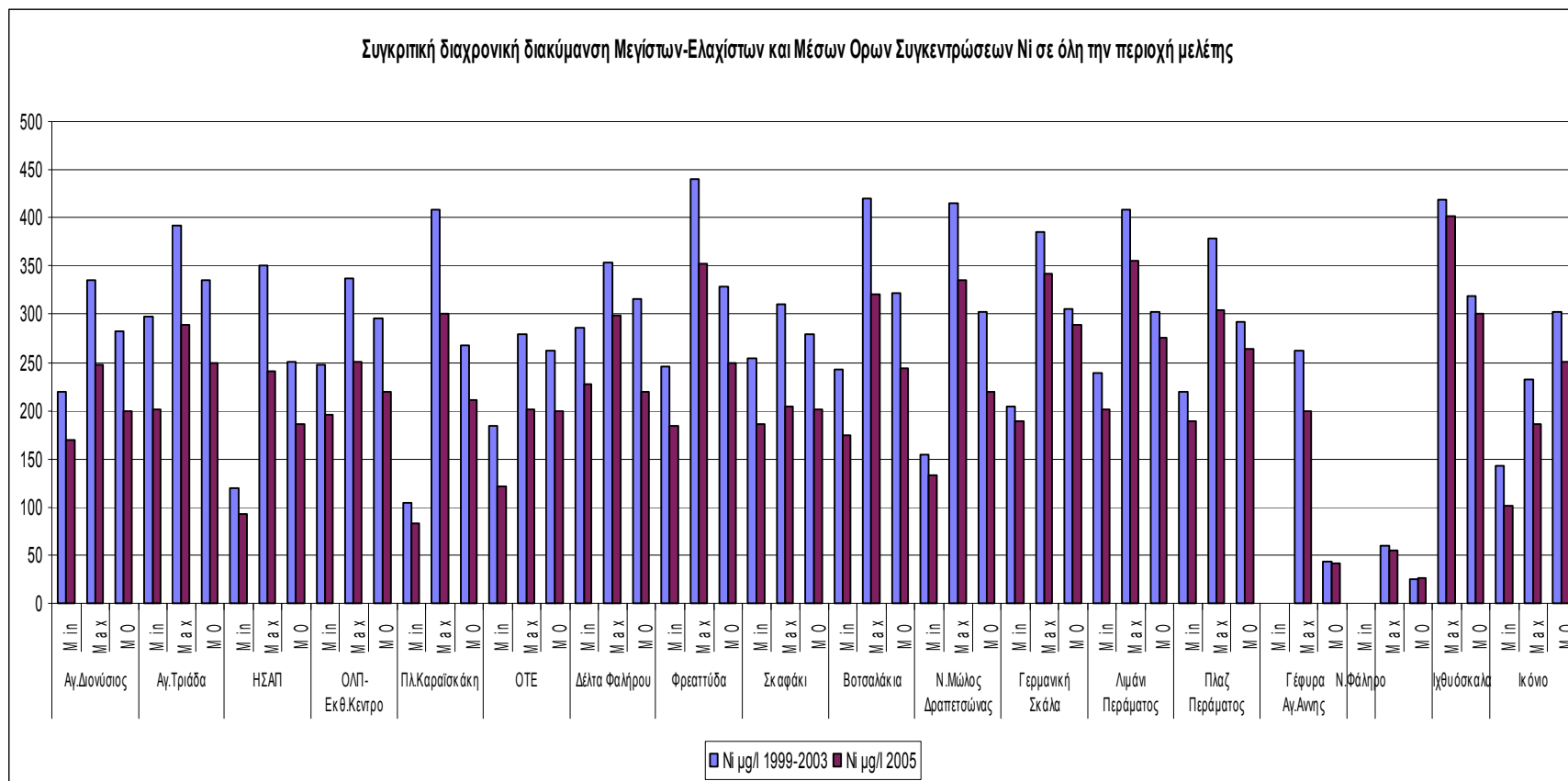
Σχεδιάγραμμα 93 Συγκριτική διαχρονική διακύμανση ΜΟ-Μεγίστων και Ελαχίστων συγκεντρώσεων Pb σε όλη την περιοχή μελέτης



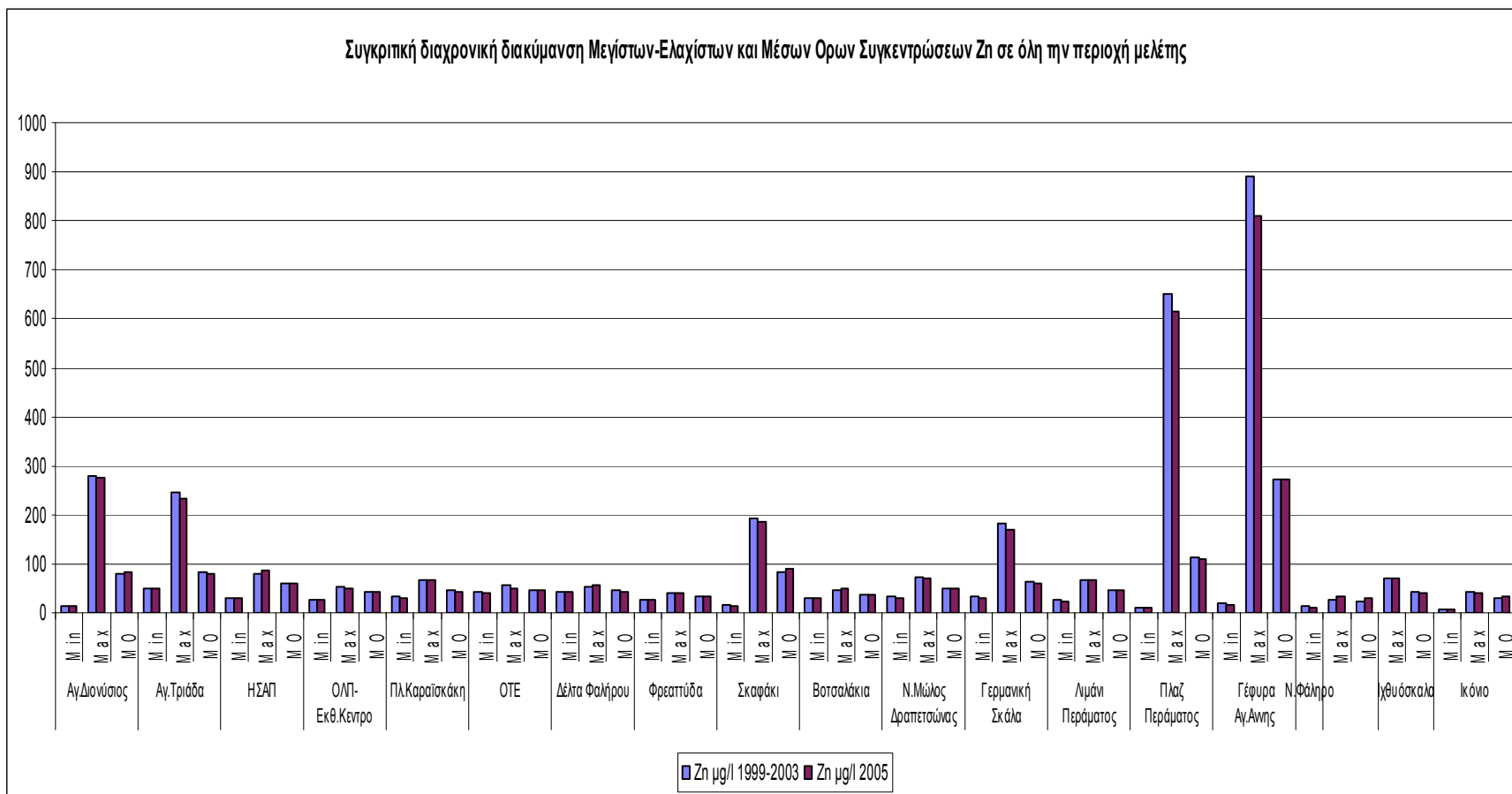
Σχεδιάγραμμα 94 Συγκριτική διαχρονική διακύμανση ΜΟ-Μεγίστων και Ελαχίστων Συγκεντρώσεων Cr σε όλη την περιοχή μελέτης



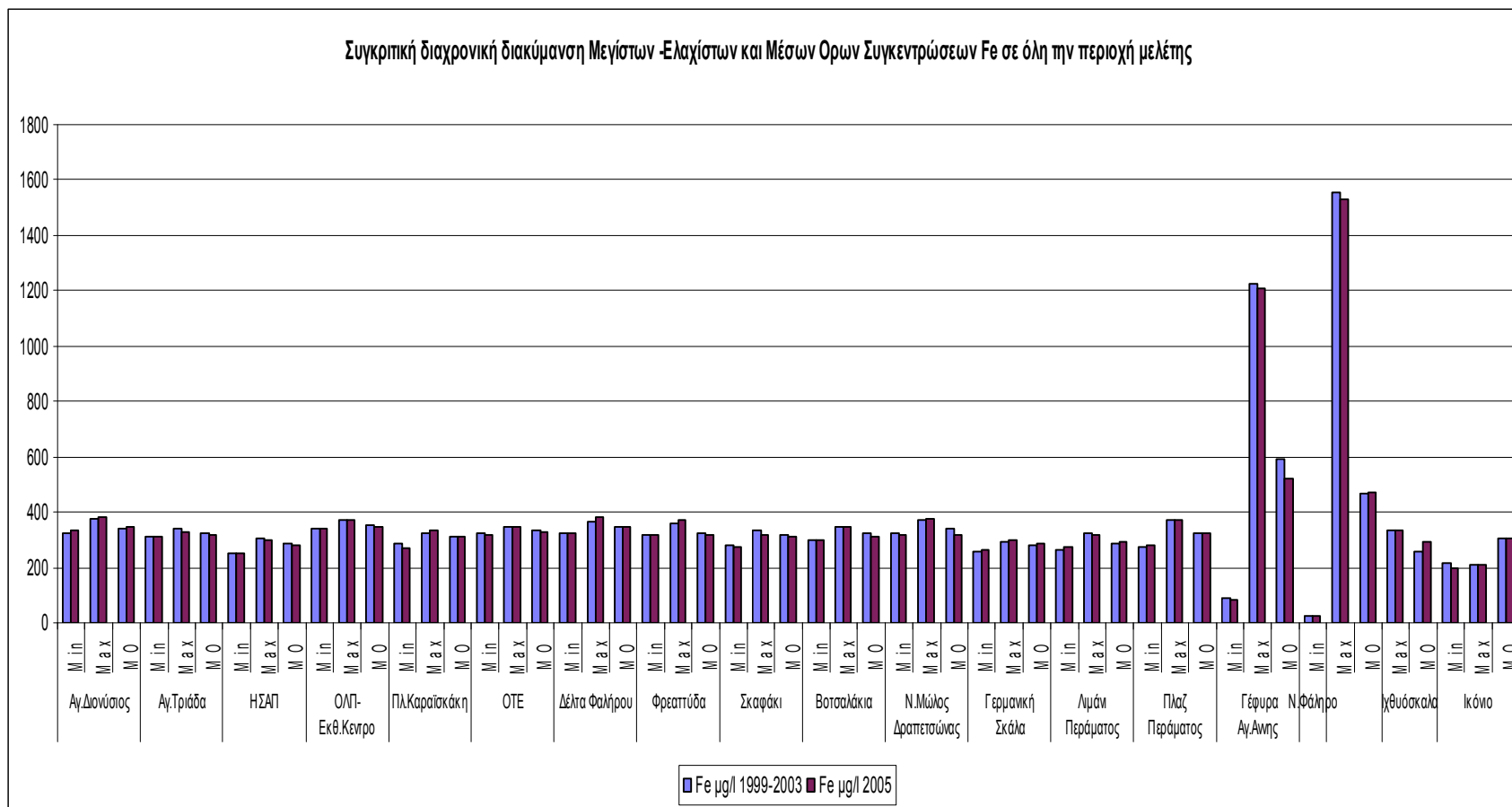
Σχεδιάγραμμα 95 Συγκριτική διαχρονική διακύμανση MO-Μεγίστων και Ελαχίστων Συγκεντρώσεων Cu σε όλη την περιοχή μελέτης



Σχεδιάγραμμα 96 Συγκριτική διαχρονική διακύμανση ΜΟ-Μεγίστων και Ελαχίστων Συγκεντρώσεων Ni σε όλη την περιοχή μελέτης



Σχεδιάγραμμα 97 Συγκριτική διαχρονική διακύμανση ΜΟ-Μεγίστων και Ελαχίστων Συγκεντρώσεων Ζη σε όλη την περιοχή μελέτης



Σχεδιάγραμμα 98 Συγκριτική διαχρονική διακύμανση MO-Μεγίστων και Ελαχίστων Συγκεντρώσεων Fe σε όλη την περιοχή μελέτης

Συμπεράσματα από τις διαχρονικές δειγματοληψίες

Από τα προηγούμενα διαγράμματα διαχρονικών συγκρίσεων των μεγίστων, ελαχίστων και των μέσων όρων των συγκεντρώσεων κάθε μετάλλου για όλες τις θέσεις δειγματοληψίας συνάγονται τα ακόλουθα:

1. Ο Μόλυβδος παραμένει περίπου σταθερός με διακυμάνσεις τόσο ως προς τις μέγιστες, όσο και ως προς τις ελάχιστες τιμές και τους μέσους όρους των περιεκτικοτήτων του στο θαλάσσιο δείγμα διαχρονικά.
2. Όσον αφορά στο Χρώμιο ήταν αναμενόμενη πτώση των συγκεντρώσεων του λόγω της αποβιομηχάνισης της περιοχής. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται από την δειγματοληψία του 2005 για ορισμένες περιοχές. Ο Κηφισός, ειδικά το σημείο παροχέτευσης των υδάτων του στο κεντρικό αποχετευτικό σύστημα εμφανίζει αυξήσεις της τάξης του 30% το 2005 έναντι των αντίστοιχων μεγίστων τιμών και της τάξης του 20 % των μέσων όρων. Γενικά στην θαλάσσια δειγματοληψία πλην της περιοχής του Περάματος το Χρώμιο εμφανίζει πραγματικά πτωτική τάση.
3. Ο Χαλκός εμφανίζει εν γένει μία σταθερή πορεία στην διαχρονική δειγματοληψία στην δειγματοληψία στην περιοχή του Δήμου Πειραιά. Αυξήσεις εμφανίζονται σε περιοχές παρατεταμένου ελλιμενισμού των πλοίων, όπως στην περιοχή έναντι του περιπτέρου του ΟΤΕ στο λιμάνι του Πειραιά, στην πλατεία Καραϊσκάκη και σε περιοχές με ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα. Αυξητική πορεία εμφανίζεται και στο μέταλλο αυτό στην γέφυρα Αγ.Αννης του Κηφισού, σημείο στο οποίο υπάρχει αγωγός διοχέτευσης των υδάτων στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια.

4. Το Νικέλιο εμφανίζει σε όλα τα σημεία πτωτική τάση. Στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά και ειδικότερα στη ναυπηγοεπισκευή αυτή η πτωτική τάση δεν είναι ευδιάκριτη.
5. Ο Ψευδάργυρος εμφανίζεται με περίπου σταθερή τάση σε όλη την δειγματοληψία, το ίδιο και ο Σίδηρος, μέταλλα που κατά βάση προέρχονται από εργασίες συνοδευτικές προς τη ναυτιλία.

Υπερβάσεις θεσμοθετημένων ορίων

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η ισχύουσα ελληνική και κοινοτική νομοθεσία, αλλά και ο νόμος διαχείρισης των αποβλήτων της Γερμανίας.

Στην ελληνική και ευρωπαϊκή νομοθεσία δεν έχουν θεσμοθετηθεί τα όρια για τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε θαλάσσια δείγματα. Ο λόγος αυτός μας οδήγησε να αξιολογήσουμε τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τον νόμο διαχείρισης των αποβλήτων που ισχύει στην Γερμανία (AbG), καθώς και με τις διανομαρχιακές αποφάσεις για την διάθεση των αποβλήτων στην περιοχή της Αθήνας, το Σαρωνικό και Ευβοϊκό κόλπο (1979), με προβλεπόμενη κατά περίπτωση χρήση των θαλάσσιων περιοχών για κολύμβηση και αλιεία (ΦΕΚ/Β' /582/2.7.79, 1132/21.12.79 και 1136/27.12.79) από τις οποίες προκύπτουν τα επιτρεπτά όρια διαθέσεως ρύπων με υγρά απόβλητα, σε υπονόμους, ρέματα και θάλασσα.

Θεωρήσαμε για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων, ότι όλα τα αναγραφόμενα όρια αποτελούν όρια στα σημεία εκβολής των αποβλήτων και οι συγκεντρώσεις των ρυπαντών τόσο στη θαλάσσια περιοχή, όσο και στον Κηφισό θα έπρεπε να ήταν κατά πολύ μικρότερες λόγω της υφιστάμενης αραιώσης των αποβλήτων.

Η επιλογή των νόμων της Γερμανίας έγινε με το σκεπτικό ότι η χώρα αυτή αποτελεί μία εκ των πρωτοπόρων σε περιβαλλοντικά θέματα και κατά συνέπεια η νομοθεσία της σε αντίστοιχα θέματα, όσο μας είναι δυνατόν να γνωρίζουμε, είναι και η αυστηρότερη σε Ευρωπαϊκό επίπεδο. Με την θεσμοθέτηση των συγκεκριμένων ορίων για την διοχέτευση των αποβλήτων σε κέντρα επεξεργασίας και όχι στον φυσικό αποδέκτη θάλασσα η ΟΔΓ κατόρθωσε να επαναφέρει την βιοποικιλότητα στην περιοχή του Ρήνου, ενός ποταμού που στα γερμανικά εδάφη αποτελούσε σημείο αναφοράς για τις επιδράσεις της ρύπανσης σε φυσικούς αποδέκτες.

Ο αναφερόμενος νόμος εκτιμήθηκε με το σκεπτικό, ότι αφορά στην άμεση ή έμμεση διάθεση των αποβλήτων σε Κέντρα Επεξεργασία Λυμάτων, στα οποία επιτυγχάνεται μέσω της επεξεργασίας περαιτέρω μείωση των συγκεντρώσεων.

Στους πίνακες που ακολουθούν γίνεται η σύγκριση των ευρισκόμενων τιμών των βαρέων μετάλλων ως προς τα ισχύοντα όρια της Γερμανίας και των Διανομαρχιακών Αποφάσεων Αττικής-Ευβοίας για την δειγματοληψία 1997-2003 και το αντίστοιχο για την δειγματοληψία του Μαΐου 2005.

ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας		Pb Ορια Διανομαρχικών Αποφάσεων	Pb Ορια AbG	Cr Ορια Διανομαρχικών Αποφάσεων	Cr Ορια AbG	Cu Ορια Διανομαρχικών Αποφάσεων	Cu Ορια AbG	Ni Ορια Διανομαρχικών Αποφάσεων	Ni Ορια AbG	Zn Ορια Διανομαρχικών Αποφάσεων	Zn Ορια AbG	Fe Ορια Διανομαρχικών Αποφάσεων	Fe Ορια AbG
1.Πειραιά 1.1 Λιμάνι	<u>Αγ.Διονύσιος</u>	Min	87,0	-6,5	-97,3	195,0	-98,3	-91,7	-89,0	10,0	-98,8	-97,6	-84,0	-
		Max	270,0	85,0	-91,0	890,0	-94,7	-73,7	-83,2	68,0	-72,0	-44,0	-81,2	-
		MO	167,0	33,5	-96,0	340,0	-96,3	-81,7	-85,9	41,0	-92,1	-84,2	-83,0	-
	<u>Αγ.Τριάδα</u>	Min	-19,0	-59,5	-96,8	250,0	-95,8	-79,0	-85,2	48,5	-94,9	-89,8	-84,4	-
		Max	133,0	16,5	-95,5	390,0	-95,4	-77,0	-80,4	96,0	-75,5	-51,0	-83,0	-
		MO	87,0	-6,5	-96,3	310,0	-95,7	-78,3	-83,2	68,0	-91,6	-83,2	-83,8	-
	<u>ΗΣΑΠ</u>	Min	-46,0	-73,0	-99,1	0,0	-98,5	-92,7	-94,0	-40,0	-97,0	-94,0	-87,3	-
		Max	199,0	49,5	-96,0	335,0	-93,5	-67,3	-82,5	75,0	-92,0	-84,0	-84,9	-
		MO	102,0	1,0	-97,0	225,0	-96,4	-82,0	-87,5	25,5	-93,9	-87,8	-85,6	-
	<u>ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο</u>	Min	-26,0	-63,0	-97,0	225,0	-98,1	-90,7	-87,6	24,0	-97,2	-94,4	-82,9	-
		Max	265,0	82,5	-95,6	380,0	-95,7	-78,3	-83,1	69,0	-94,8	-89,6	-81,6	-
		MO	116,0	8,0	-96,4	295,0	-96,5	-82,7	-85,2	48,0	-95,8	-91,6	-82,4	-
	<u>Πλ.Καραϊσκάκη</u>	Min	-31,0	-65,5	-98,0	120,0	-97,3	-86,3	-94,8	-47,5	-96,7	-93,4	-85,6	-
		Max	263,0	81,5	-95,2	430,0	-94,0	-70,0	-79,6	104,0	-93,2	-86,4	-83,8	-
		MO	134,0	17,0	-96,4	297,0	-95,9	-79,4	-86,6	34,0	-95,4	-90,8	-84,4	-
	<u>ΟΤΕ</u>	Min	-17,0	-58,5	-96,7	260,0	-96,0	-80,0	-90,8	-7,5	-95,7	-91,4	-84,0	-
		Max	350,0	125,0	-96,2	315,0	-95,6	-78,0	-86,1	39,5	-94,5	-89,0	-82,7	-
		MO	128,0	14,0	-96,5	280,0	-95,8	-79,0	-86,9	31,0	-95,3	-90,6	-83,2	-
1.2 Εκβολή Κηφισού	<u>Δέλτα Φαλήρου</u>	Min	345,0	122,5	-97,8	145,0	-96,5	-82,7	-85,7	43,0	-95,6	-91,2	-83,8	-
		Max	362,0	131,0	-96,3	305,0	-96,5	-82,3	-82,3	77,0	-94,8	-89,6	-81,9	-
		MO	352,0	126,0	-97,0	228,5	-96,5	-82,7	-84,3	57,5	-95,3	-90,6	-82,7	-
1.3 Πλαζ	<u>Φρεατύδα</u>	Min	-60,0	-80,0	-97,2	210,0	-98,0	-90,0	-87,7	23,0	-97,3	-94,6	-84,3	-
		Max	261,0	80,5	-95,5	400,0	-95,9	-79,3	-78,0	120,5	-96,0	-92,0	-82,0	-
		MO	125,0	12,5	-96,1	330,0	-96,7	-83,7	-83,6	64,5	-96,8	-93,6	-83,9	-
	<u>Σκαφάκι</u>	Min	16,0	-42,0	-97,2	205,0	-98,3	-91,3	-87,3	27,0	-98,4	-96,8	-86,0	-
		Max	232,0	66,0	-96,0	345,0	-96,1	-80,3	-84,5	55,0	-80,7	-61,4	-83,4	-
		MO	131,0	15,5	-96,6	270,0	-96,9	-84,7	-86,1	39,5	-91,7	-83,4	-84,2	-
	<u>Βορσαλάκια</u>	Min	109,0	4,5	-96,4	300,0	-96,3	-81,7	-87,9	21,5	-97,0	-94,0	-85,2	-
		Max	329,0	114,5	-95,7	370,0	-95,8	-79,0	-79,0	110,5	-95,2	-90,4	-82,6	-
		MO	203,0	51,5	-96,2	322,0	-95,9	-79,7	-83,9	61,5	-96,4	-92,8	-83,9	-

ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας		Pb Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Pb Ορια AbG	Cr Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Cr Ορια AbG	Cu Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Cu Ορια AbG	Ni Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Ni Ορια AbG	Zn Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Zn Ορια AbG	Fe Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Fe Ορια AbG	
<u>2. Δραπετσώνα</u>	<u>N. Μώλος Δραπετσώνας</u>	Min	-17,0	-58,5	-97,2	210,0	-98,4	-92,0	-92,3	-23,0	-96,6	-93,2	-84,0	-	
		Max	268,0	84,0	-94,6	490,0	-96,0	-80,0	-79,3	107,5	-92,8	-85,6	-81,6	-	
		MO	157,0	28,5	-96,3	310,0	-96,9	-84,3	-84,9	51,5	-94,9	-89,8	-83,0	-	
<u>3. Πέραμα</u>	<u>Γερμανική Σκάλα</u>	Min	-45,0	-72,5	-97,8	145,0	-98,0	-90,0	-89,8	2,5	-96,8	-93,6	-87,2	-	
		Max	337,0	118,5	-95,4	410,0	-95,7	-78,7	-80,7	93,0	-81,8	-63,6	-85,2	-	
		MO	165,0	32,5	-96,5	282,5	-96,8	-84,0	-84,8	52,5	-93,7	-87,4	-85,9	-	
	<u>Λιμάνι Περάματος</u>	Min	10,0	-45,0	-97,2	205,0	-97,0	-85,0	-88,1	19,5	-97,4	-94,8	-87,0	-	
		Max	187,0	43,5	-95,4	405,0	-95,1	-75,7	-79,6	104,0	-93,2	-86,4	-83,9	-	
		MO	111,0	5,5	-96,5	285,0	-96,3	-81,3	-84,9	51,5	-95,5	-91,0	-85,6	-	
	<u>Πλαζ Περάματος</u>	Min	-30,0	-65,0	-97,6	165,0	-97,9	-89,3	-89,0	10,0	-98,9	-97,8	-86,2	-	
		Max	346,0	123,0	-95,3	415,0	-95,4	-77,0	-81,1	89,0	-34,8	30,4	-81,6	-	
		MO	182,0	41,0	-96,7	265,0	-96,5	-82,3	-85,4	46,0	-88,7	-77,4	-83,9	-	
	<u>4. Αγ.Ι.Ρέντη-Κηφισός</u>	<u>Γέφυρα Αγ.Αννης</u>	Min	-92,0	-96,0	-99,5	-40,0	-100,0	-100,0	-100,0	-100,0	-98,1	-96,2	-95,7	-
			Max	1610,0	755,0	-84,1	1650,0	-88,0	-40,0	-86,9	31,0	-11,0	78,0	-38,7	-
			MO	144,5	22,3	-96,4	300,0	-96,4	-82,2	-97,8	-78,0	-72,7	-45,4	-70,4	-
<u>5. Πειραιά-Κηφισός</u>	<u>N. Φάληρο</u>	Min	-100,0	-100,0	-100,0	-100,0	-100,0	-100,0	-100,0	-100,0	-98,7	-97,4	-98,8	-	
		Max	2,0	-49,0	-97,5	180,0	-97,4	-87,0	-97,1	-70,5	-97,2	-94,4	-22,4	-	
		MO	-62,0	-81,0	-98,5	60,0	-98,9	-94,7	-98,8	-87,5	-97,6	-95,2	-76,8	-	
<u>6. Κερασίνη</u>	<u>Ιχθυόσκαλα</u>	Max	317,0	108,5	-95,9	355,0	-96,3	-81,3	-79,1	109,5	-93,1	-86,2	-83,3	-	
		MO	85,0	-7,5	-96,7	260,0	-97,1	-85,3	-84,1	59,5	-95,7	-91,4	-87,2	-	
	<u>Ικόνιο</u>	Min	237,0	68,5	-98,2	95,0	-98,8	-94,0	-92,9	-28,5	-99,3	-98,6	-89,3	-	
		Max	2070,0	985,0	-95,0	455,0	-95,7	-78,7	-88,4	16,5	-95,7	-91,4	-89,7	-	
MO	141,0	20,5	-96,5	282,5	-97,1	-85,3	-84,9	51,0	-96,9	-93,8	-84,8	-			

Πίνακας 52 Εκατοστιαίες Υπερβάσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων κατά την δειγματοληψία 1997-2003

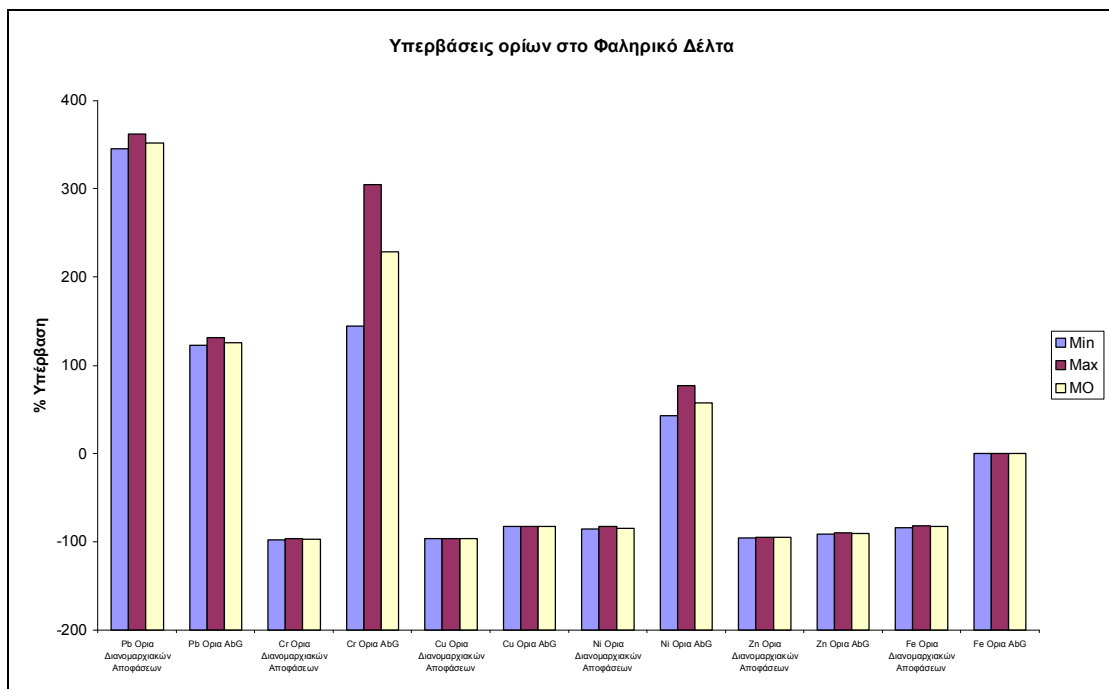
ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας		Θ	Pb μg/l	Pb Ορια AbG	Cr Ορια Διανομητικών Αποφάσεων	Cr Ορια AbG	Cu Ορια Διανομητικών Αποφάσεων	Cu Ορια AbG	Ni Ορια Διανομητικών Αποφάσεων	Ni Ορια AbG	Zn Ορια Διανομητικών Αποφάσεων	Zn Ορια AbG	Fe Ορια Διανομητικών Αποφάσεων	Fe Ορια AbG	
1.Πειραιά	<u>Αγ.Διονύσιος</u>	Min	12,1	83,3	-8,4	-97,6	165,5	-4,9	-91,3	-43,4	-15,1	-98,7	-97,4	-83,4	-	
		Max	18,2	248,2	74,1	-93,7	593,0	-1,7	-75,2	-17,2	24,2	-72,3	-44,6	-80,9	-	
		MO	15,3	154,1	27,1	-97,0	225,6	-3,2	-82,7	-33,4	-0,1	-91,7	-83,3	-82,5	-	
	<u>Αγ.Τριάδα</u>	Min	14,4	-17,9	-59,0	-97,1	215,0	-2,5	-79,1	-32,7	0,9	-94,9	-89,7	-84,4	-	
		Max	18,3	141,1	20,6	-96,9	243,0	-2,3	-78,2	-3,5	44,8	-76,9	-53,8	-83,6	-	
		MO	16,7	92,1	-4,0	-97,2	203,4	-2,6	-79,5	-16,9	24,7	-91,9	-83,8	-84,0	-	
	<u>ΗΣΑΠ</u>	Min	12,1	-46,6	-73,3	-99,2	-9,0	-5,1	-92,3	-69,1	-53,6	-97,2	-94,3	-87,5	-	
		Max	19,0	194,3	47,2	-96,8	252,4	-0,6	-69,4	-19,7	20,5	-91,3	-82,6	-84,9	-	
		MO	14,9	105,4	2,7	-97,7	156,8	-3,2	-82,9	-38,0	-7,1	-94,0	-87,9	-86,1	-	
	<u>ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο</u>	Min	11,8	-27,7	-63,9	-97,7	156,8	-4,7	-90,3	-34,5	-1,8	-97,3	-94,6	-82,9	-	
		Max	18,8	259,8	79,9	-96,2	322,4	-2,3	-78,4	-16,3	25,6	-94,9	-89,7	-81,4	-	
		MO	14,5	121,3	10,7	-97,0	227,9	-3,2	-82,9	-26,8	9,8	-95,6	-91,2	-82,5	-	
	<u>Πλ.Καραϊσκάκη</u>	Min	12,5	-32,6	-66,3	-98,6	54,0	-3,9	-86,0	-72,5	-58,8	-96,9	-93,8	-86,5	-	
		Max	18,7	259,8	79,9	-96,0	339,9	-0,8	-70,5	0,1	50,1	-93,2	-86,4	-83,4	-	
		MO	16,1	138,1	19,1	-97,5	173,9	-2,4	-78,8	-29,4	5,8	-95,6	-91,2	-84,5	-	
	<u>ΟΤΕ</u>	Min	13,9	-18,8	-59,4	-97,5	173,6	-2,6	-79,6	-59,6	-39,4	-95,9	-91,8	-84,1	-	
		Max	20,5	353,8	126,9	-96,9	244,5	-2,3	-78,1	-32,7	0,9	-94,9	-89,7	-82,8	-	
		MO	16,6	126,2	13,1	-97,3	196,4	-2,4	-78,6	-33,5	-0,3	-95,3	-90,6	-83,5	-	
	1.2 Εκβολή Κηφισού	<u>Δέλτα Φαλήρου</u>	Min	15,2	349,3	124,7	-97,3	194,0	-3,2	-82,7	-24,2	13,8	-95,7	-91,4	-83,9	-
			Max	21,6	370,4	135,2	-96,7	264,5	-3,1	-82,0	-0,5	49,2	-94,5	-89,0	-81,0	-
			MO	18,1	358,3	129,2	-96,7	261,4	-3,2	-82,7	-27,0	9,5	-95,6	-91,1	-82,8	-
1.3 Πλαζ	<u>Φρεατώδα</u>	Min	11,9	-60,3	-80,2	-97,5	179,0	-4,6	-89,6	-38,7	-8,1	-97,3	-94,7	-84,2	-	
		Max	20,5	263,5	81,8	-96,0	345,0	-2,5	-79,4	17,4	76,1	-95,9	-91,8	-81,5	-	
		MO	15,3	129,4	14,7	-96,4	299,9	-3,5	-84,1	-16,8	24,8	-96,7	-93,4	-84,0	-	
	<u>Σκαράκι</u>	Min	11,9	9,5	-45,3	-97,7	156,2	-5,0	-91,9	-37,9	-6,8	-98,5	-97,0	-86,3	-	
		Max	17,2	229,8	64,9	-97,0	235,0	-3,0	-81,8	-31,7	2,5	-81,4	-62,7	-84,0	-	
		MO	14,4	128,6	14,3	-97,6	162,7	-3,7	-85,4	-32,9	0,6	-91,2	-82,4	-84,6	-	
	<u>Βοτσαλάκια</u>	Min	13,7	113,4	6,7	-97,3	202,4	-2,8	-80,8	-41,8	-12,8	-96,9	-93,8	-84,9	-	
		Max	18,7	332,8	116,4	-96,8	248,7	-2,6	-79,5	6,6	59,9	-95,1	-90,1	-82,6	-	
		MO	16,2	199,5	49,8	-97,2	209,3	-2,7	-80,1	-18,5	22,3	-96,5	-92,9	-84,4	-	

ΔΗΜΟΣ	Σημείο Δειγματοληψίας		Θ	Pb μg/l	Pb Ορια AbG	Cr Ορια Διανομηχικών Αποφάσεων	Cr Ορια AbG	Cu Ορια Διανομηχικών Αποφάσεων	Cu Ορια AbG	Ni Ορια Διανομηχικών Αποφάσεων	Ni Ορια AbG	Zn Ορια Διανομηχικών Αποφάσεων	Zn Ορια AbG	Fe Ορια Διανομηχικών Αποφάσεων	Fe Ορια AbG
2. Δραπετσώνα	<u>Ν.Μώλος Δραπετσώνας</u>	Min	13,6	-11,9	-56,0	-97,7	151,1	-5,1	-92,3	-55,9	-33,9	-96,9	-93,8	-84,0	-
		Max	18,1	271,2	85,6	-95,3	413,3	-2,4	-78,6	11,9	67,9	-92,9	-85,8	-81,1	-
		MO	15,9	159,4	29,7	-97,1	223,5	-3,9	-86,2	-26,9	9,7	-94,9	-89,8	-84,2	-
3. Πέραμα	<u>Γερμανική Σκάλα</u>	Min	12,1	-43,8	-71,9	-97,3	201,4	-4,6	-89,6	-36,9	-5,3	-96,9	-93,8	-86,9	-
		Max	17,0	340,1	120,1	-93,4	628,3	-2,2	-77,6	14,2	71,4	-83,0	-66,0	-84,9	-
		MO	14,4	171,2	35,6	-95,0	450,8	-3,4	-83,5	-3,4	44,9	-93,9	-87,7	-85,7	-
	<u>Λιμάνι Περάματος</u>	Min	11,5	8,9	-45,6	-97,2	209,0	-3,4	-83,6	-32,8	0,8	-97,8	-95,6	-86,3	-
		Max	18,5	192,6	46,3	-93,9	568,1	-1,7	-75,3	18,5	77,8	-93,4	-86,9	-84,0	-
		MO	14,1	110,9	5,5	-95,5	396,3	-3,0	-81,6	-7,8	38,3	-95,4	-90,8	-85,2	-
	<u>Πλαζ Περάματος</u>	Min	11,8	-26,6	-63,3	-97,6	162,4	-4,8	-90,4	-36,7	-5,1	-98,9	-97,8	-85,9	-
		Max	17,1	351,3	125,7	-94,3	524,7	-1,9	-76,3	1,1	51,7	-38,6	22,7	-81,4	-
		MO	14,3	190,4	45,2	-96,5	290,2	-3,0	-81,6	-11,8	32,4	-89,0	-78,1	-83,9	-
4. Αγ.Ι.Ρέντη-Κηφισός	<u>Γέφυρα Αγ.Αννης</u>	Min	11,7	-89,0	-94,5	-99,4	-38,2	-6,6	-99,9	-100,0	-100,0	-98,2	-96,5	-95,9	-
		Max	20,0	1700,3	800,1	-79,3	2178,7	5,8	-37,5	-33,4	-0,2	-18,9	62,2	-39,6	-
		MO	15,3	151,6	25,8	-95,6	381,2	-3,0	-81,6	-86,3	-79,4	-72,7	-45,4	-74,0	-
5. Πειραιά-Κηφισός	<u>Ν. Φάληρο</u>	Min	12,0	-99,2	-99,6	-100,0	-95,5	-6,7	-100,0	-100,0	-100,0	-98,9	-97,8	-98,9	-
		Max	19,7	9,2	-45,4	-97,4	187,8	-3,9	-86,0	-81,8	-72,8	-96,8	-93,5	-23,5	-
		MO	15,6	-67,1	-83,6	-98,5	60,5	-5,7	-95,4	-91,3	-87,0	-97,1	-94,2	-76,4	-
6. Κερασίνη	<u>Ιχθυόσκαλα</u>	Max	18,3	325,7	112,9	-94,6	496,1	-3,0	-81,6	33,7	100,6	-92,9	-85,8	-83,4	-
		MO	16,2	88,3	-5,8	-95,9	350,0	-3,9	-86,0	0,1	50,2	-95,9	-91,8	-85,5	-
	<u>Ικόνιο</u>	Min	12,5	158,6	29,3	-98,1	114,5	-5,4	-93,7	-66,4	-49,6	-99,2	-98,4	-90,0	-
		Max	17,5	2101,4	1000,7	-93,3	633,2	-2,5	-79,0	-37,7	-6,6	-95,9	-91,8	-89,6	-
		MO	14,9	241,1	70,6	-96,1	329,5	-3,9	-86,4	-49,5	-24,3	-96,8	-93,6	-89,9	-

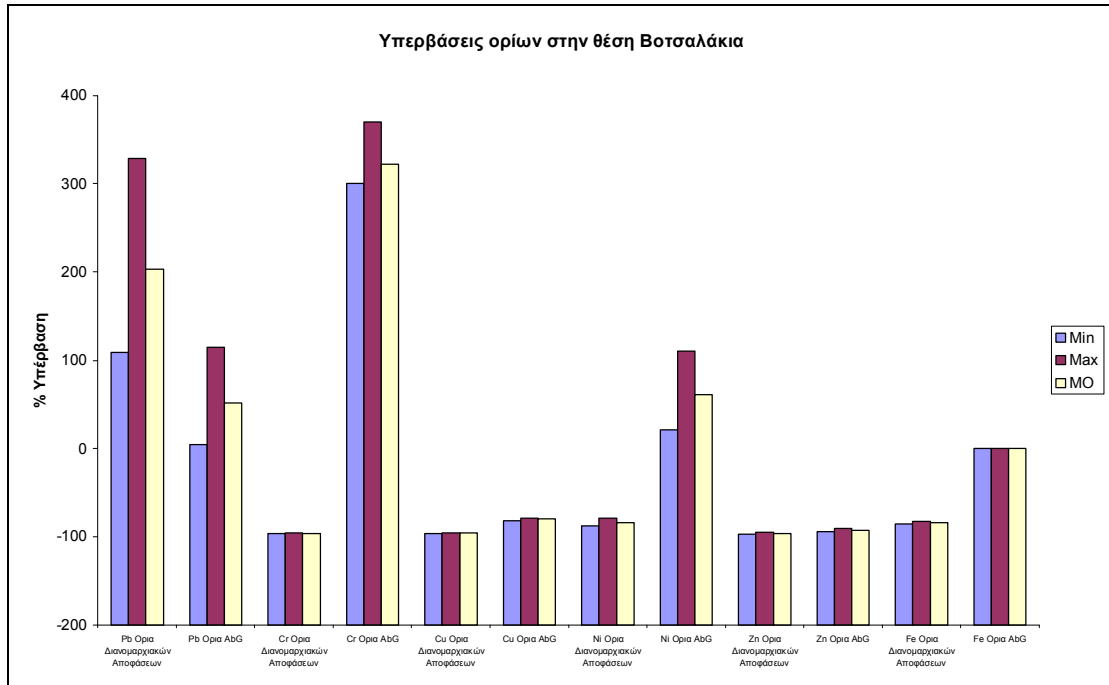
Πίνακας 53 Εκατοστιαίες Υπερβάσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων κατά την δειγματοληψία 2005

Υπερβάσεις θεσμοθετημένων ορίων ανά θέση δειγματοληψίας

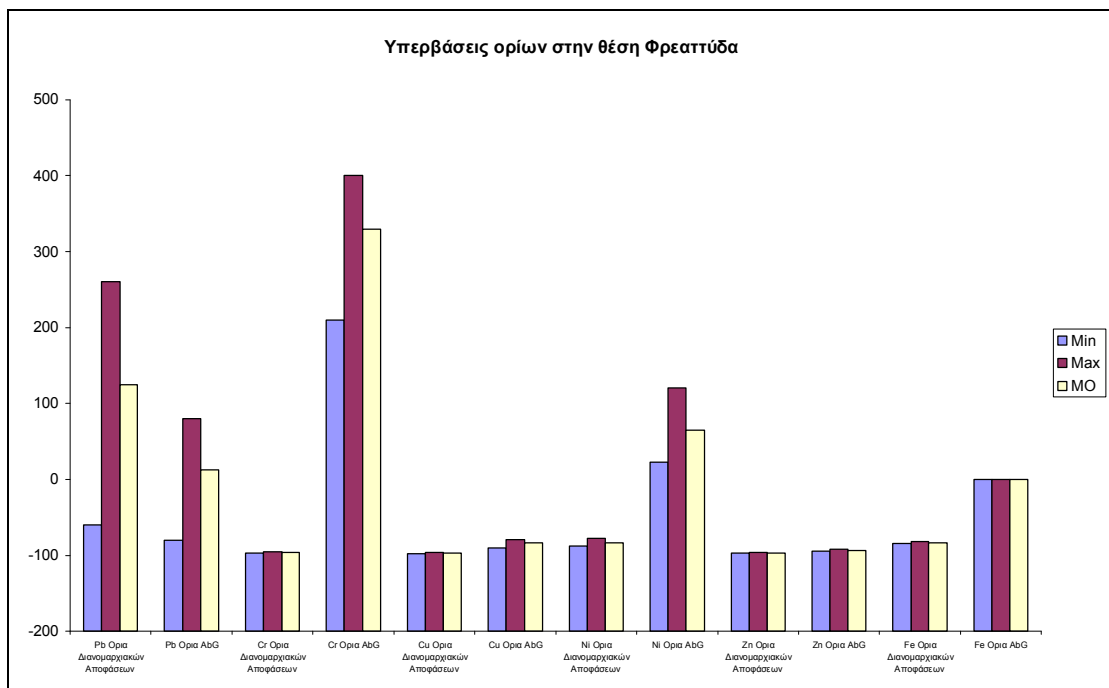
Οι υπερβάσεις των ορίων που προσδιορίστηκαν σε κάθε θέση δειγματοληψίας παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα, ώστε να γίνει εκτίμηση των αποτελεσμάτων για κάθε σημείο ξεχωριστά.



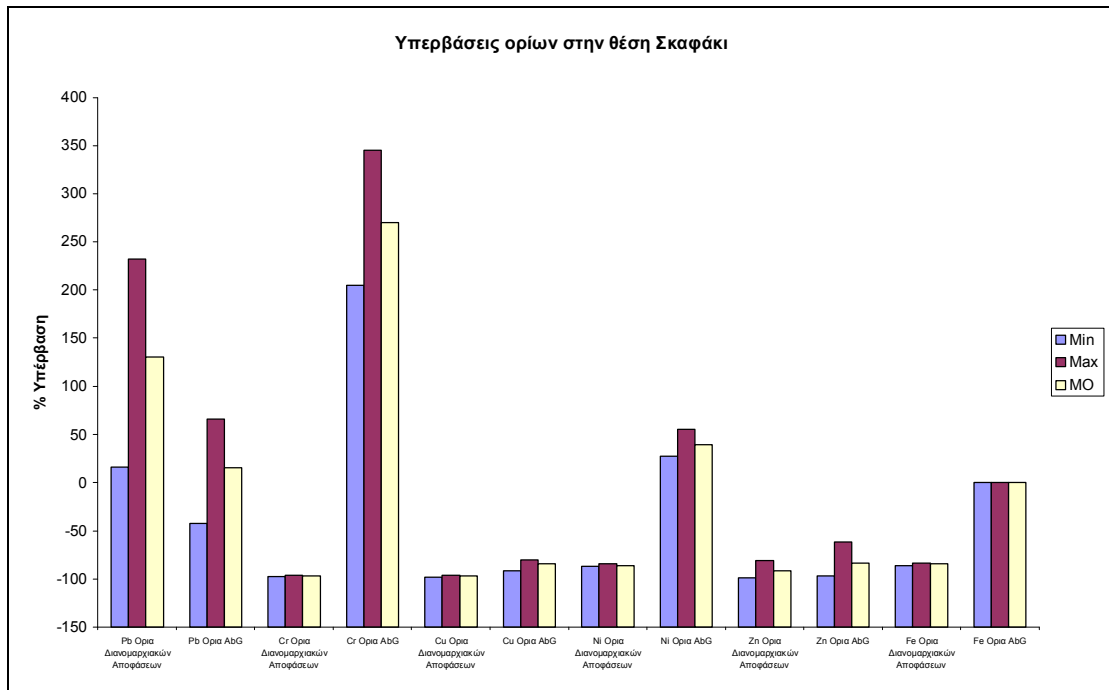
Σχεδιάγραμμα 99 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Φαληρικό Δέλτα



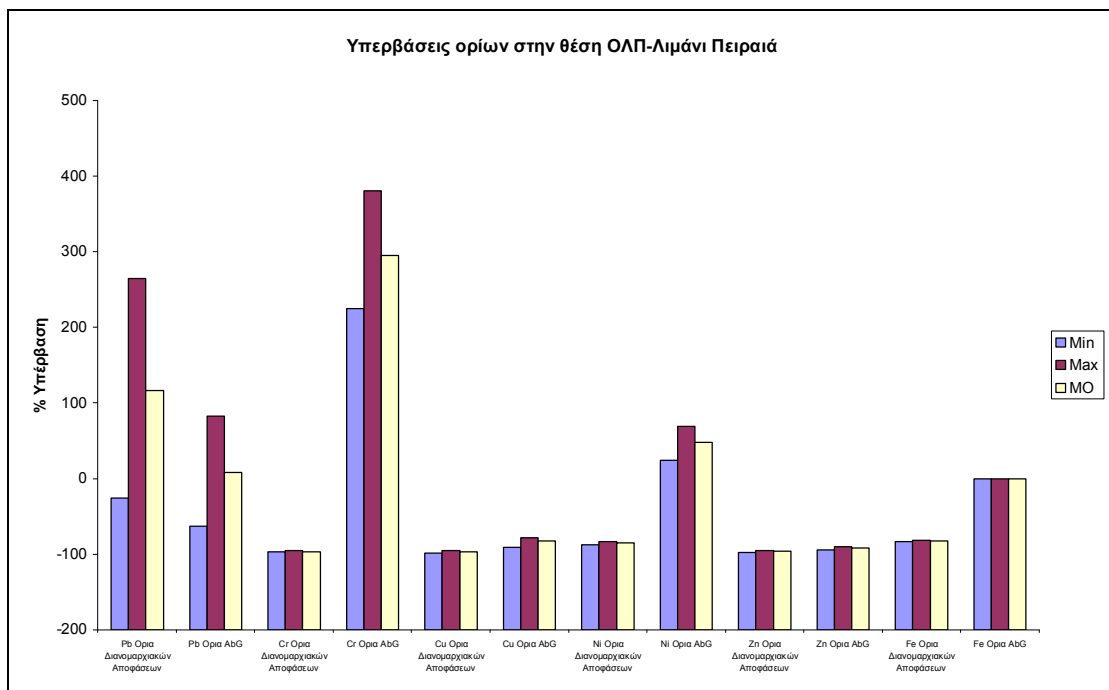
Σχεδιάγραμμα 100 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Βοτσαλάκια



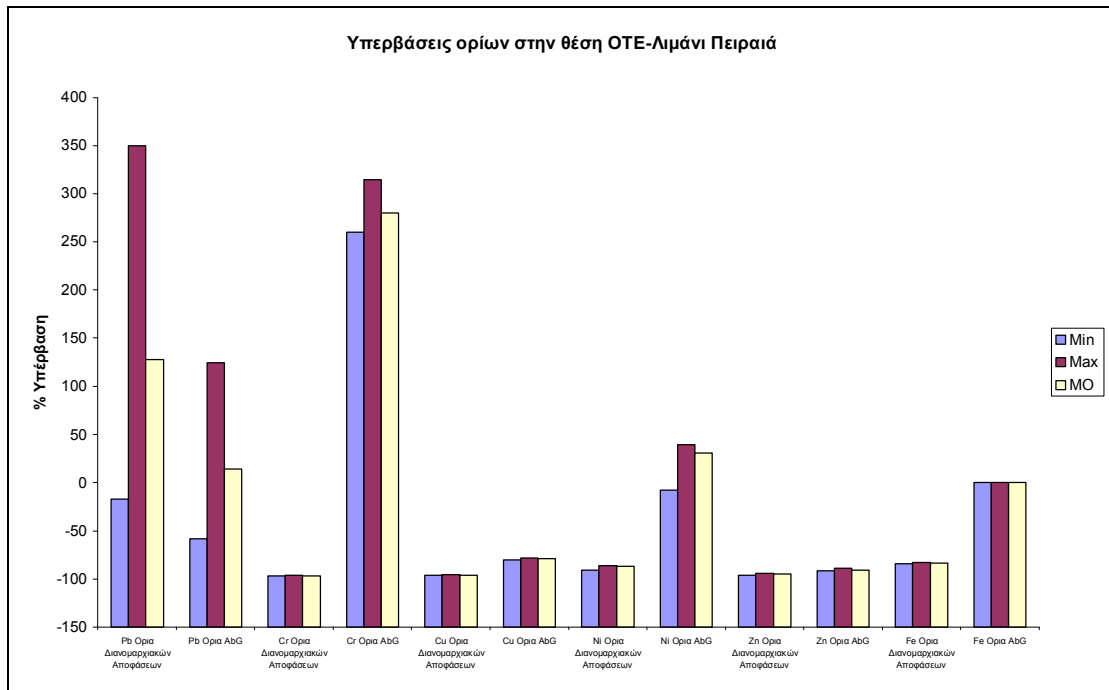
Σχεδιάγραμμα 101 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Φρεατύδα



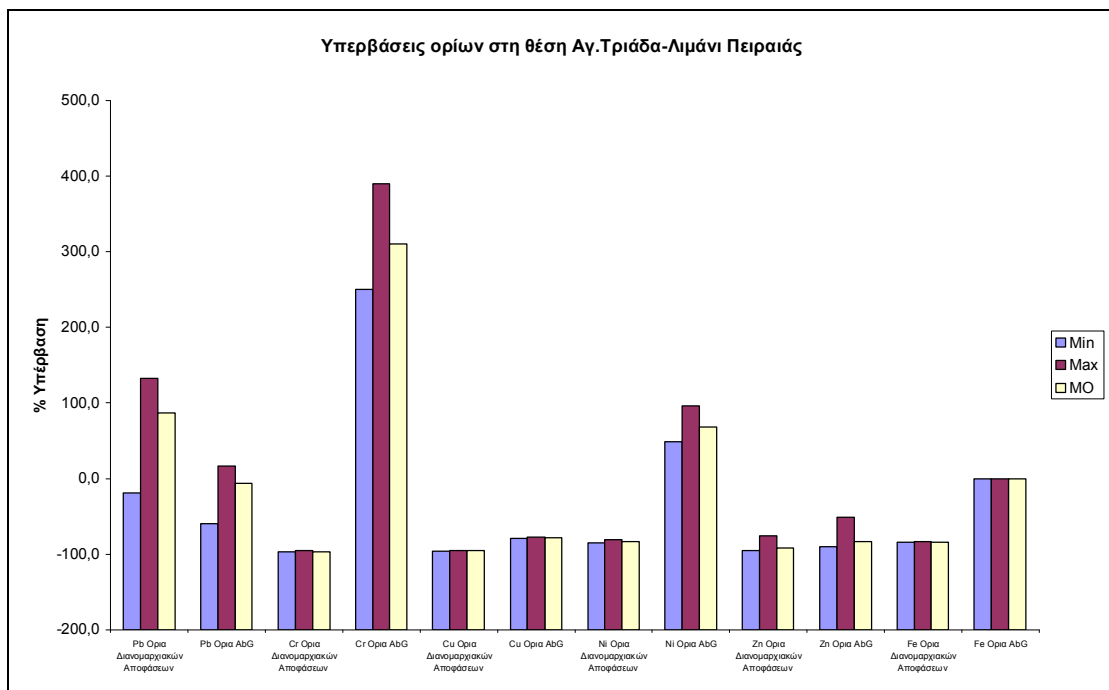
Σχεδιάγραμμα 102 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Σκαφάκι



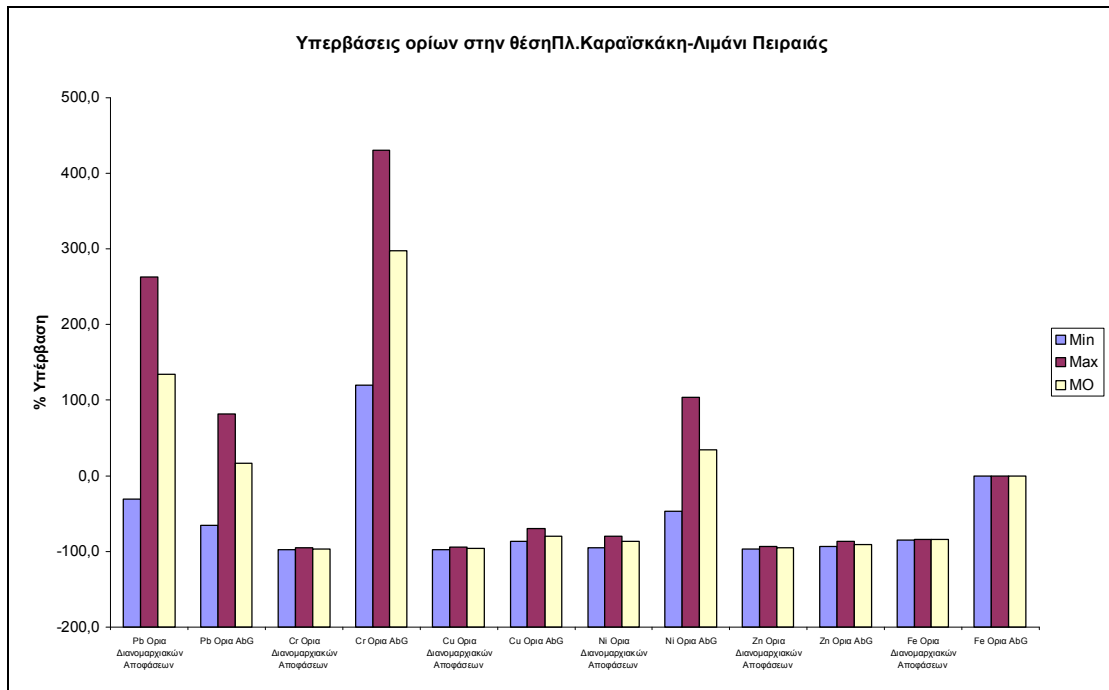
Σχεδιάγραμμα 103 Υπερβάσεις ορίων στη θέση ΟΛΠ-Λιμάνι Πειραιά



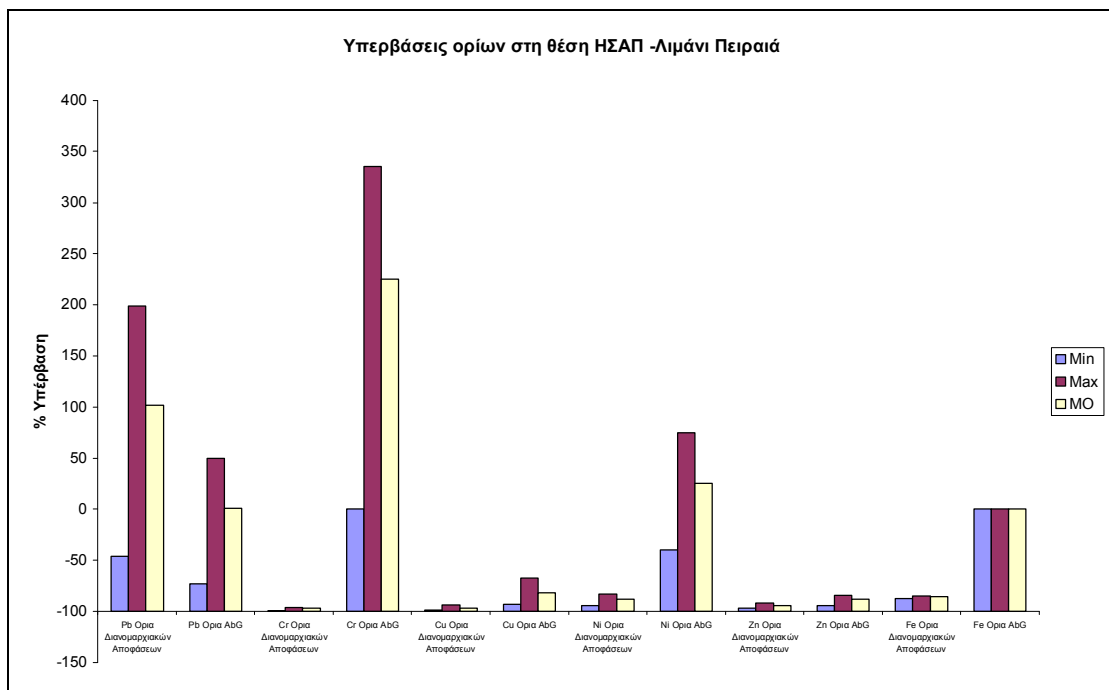
Σχεδιάγραμμα 104 Υπερβάσεις ορίων στη θέση ΟΤΕ-Λιμάνι Πειραιά



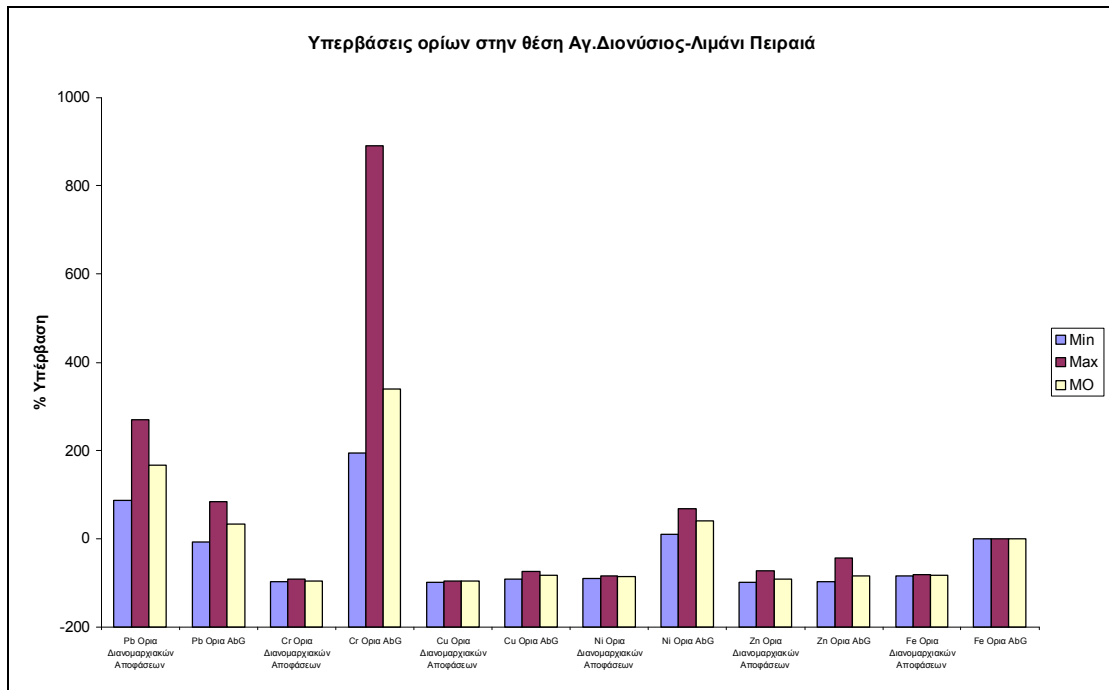
Σχεδιάγραμμα 105 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Αγ.Τριάδα-Λιμάνι Πειραιά



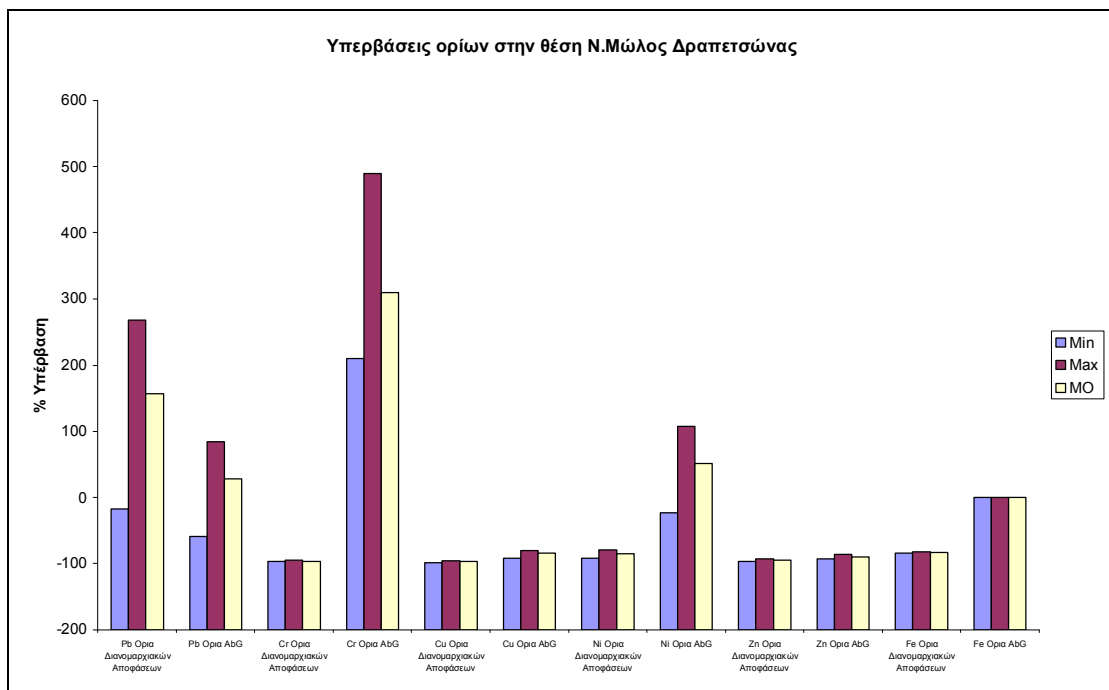
Σχεδιάγραμμα 106 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Πλ.Καραϊσκάκη



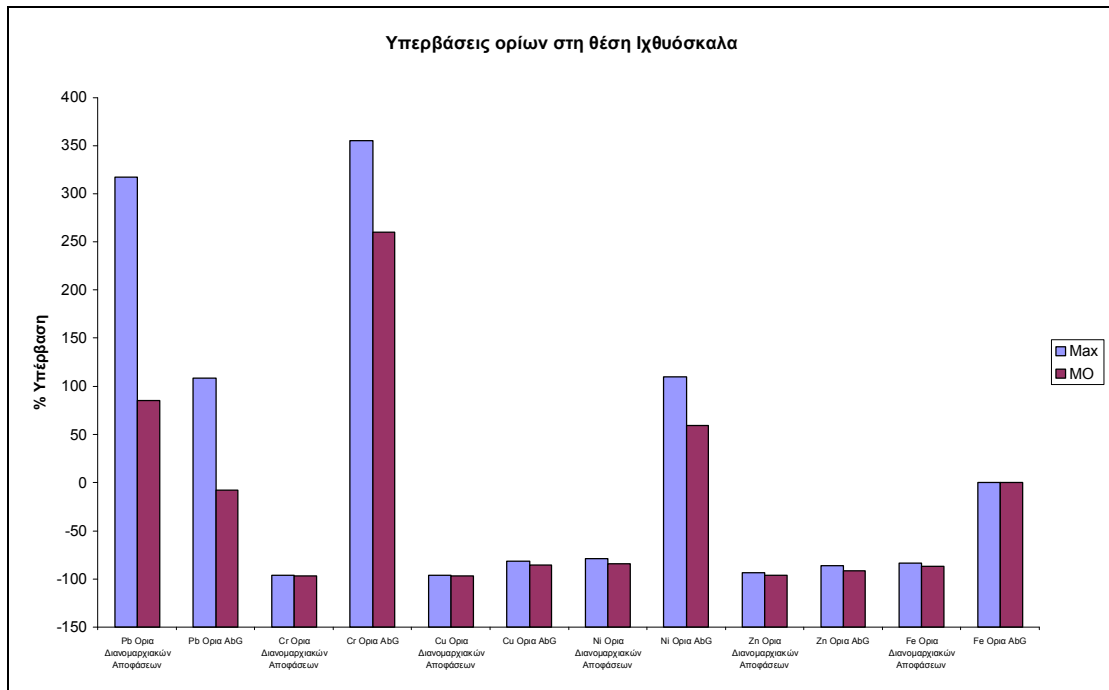
Σχεδιάγραμμα 107 Υπερβάσεις ορίων στη θέση ΗΣΑΠ-Λιμάνι Πειραιά



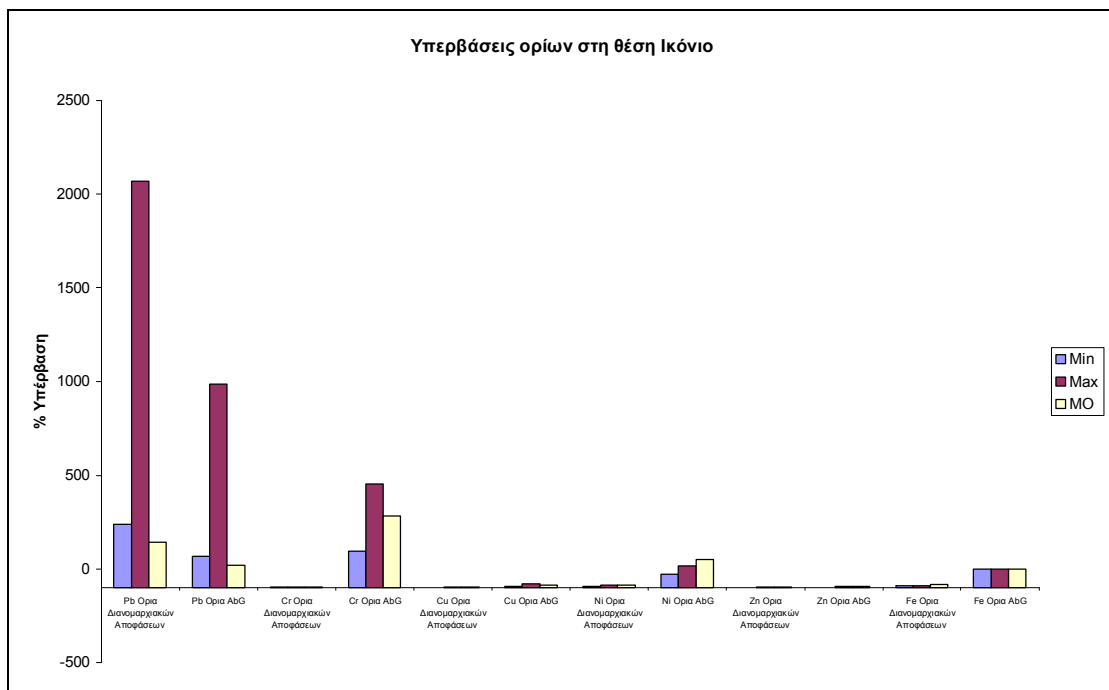
Σχεδιάγραμμα 108 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Αγ.Διονύσιος



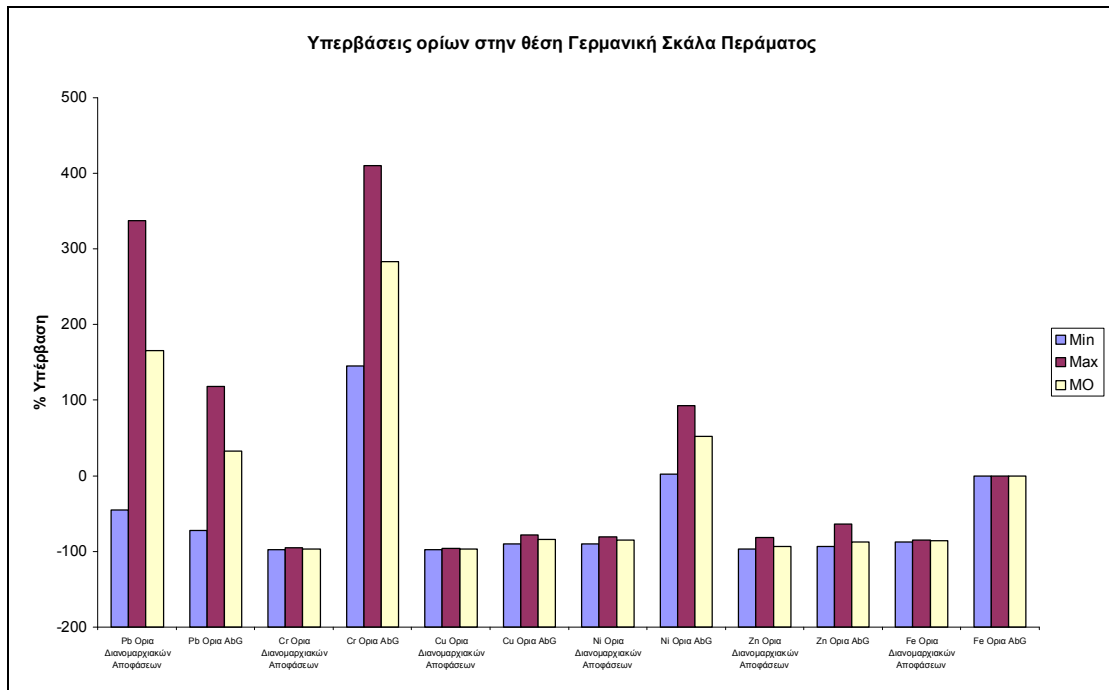
Σχεδιάγραμμα 109 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Ν.Μώλος Δραπετσώνας



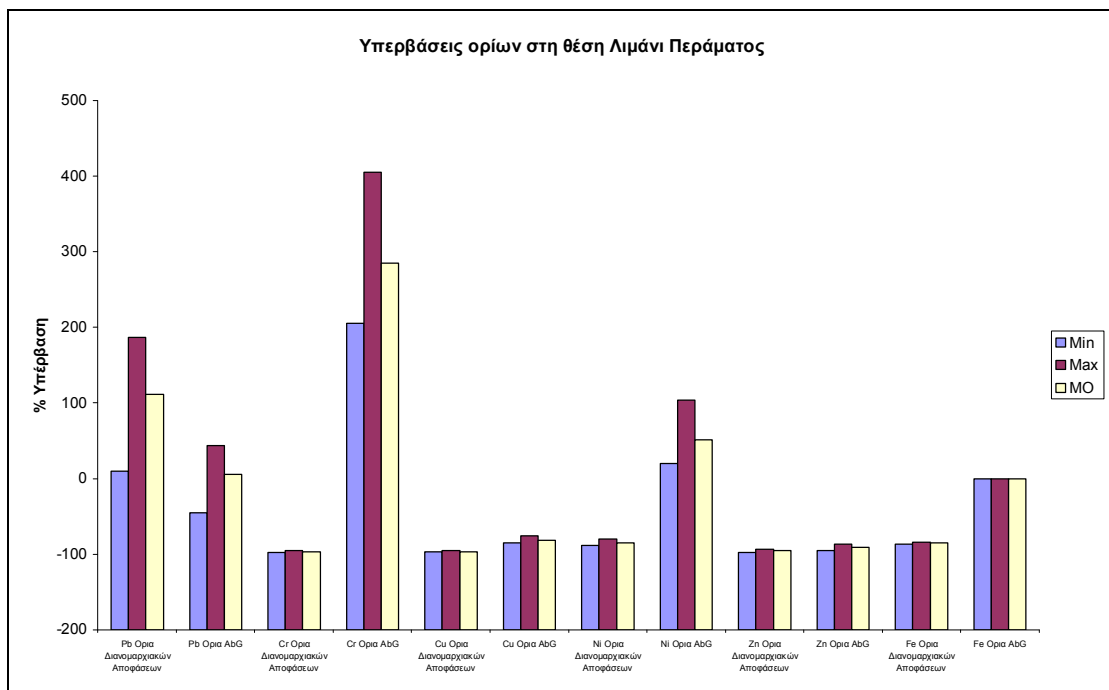
Σχεδιάγραμμα 110 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Ιχθυόσκαλα Κερατινίου



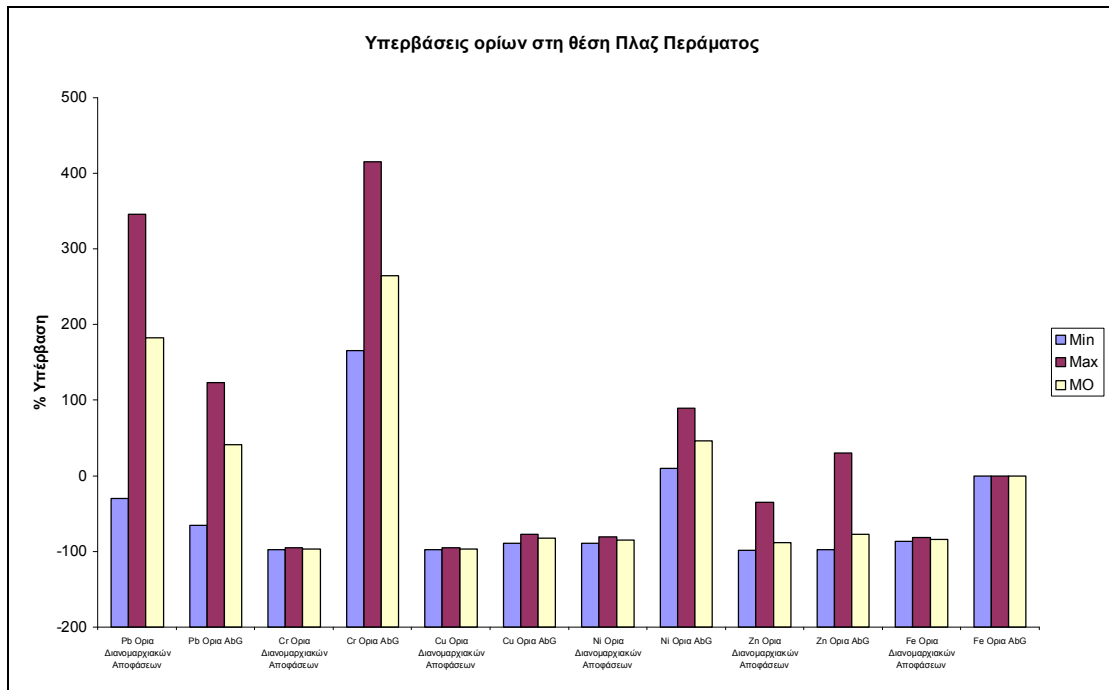
Σχεδιάγραμμα 111 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Ικόνιο



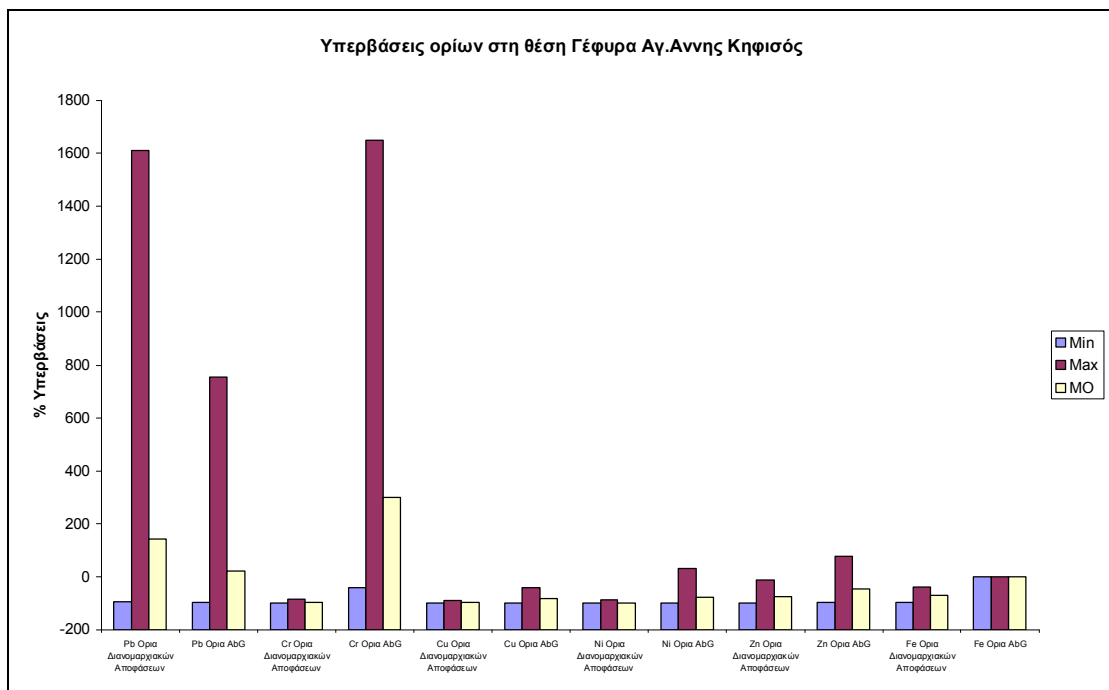
Σχεδιάγραμμα 112 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Γερμανική Σκάλα



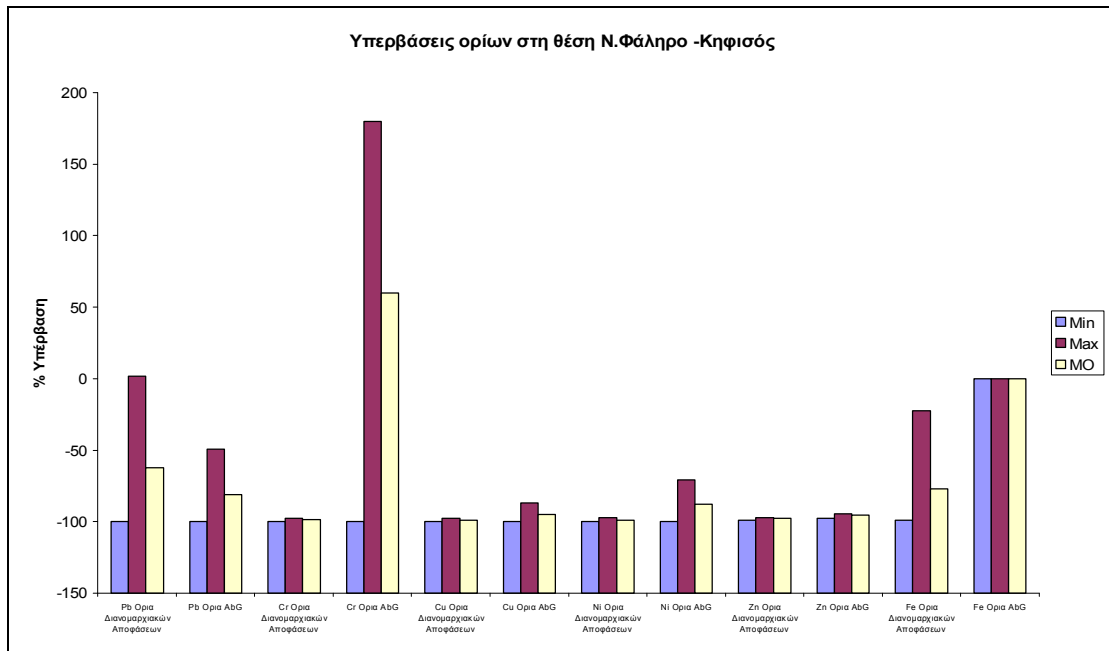
Σχεδιάγραμμα 113 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Λιμάνι Περάματος



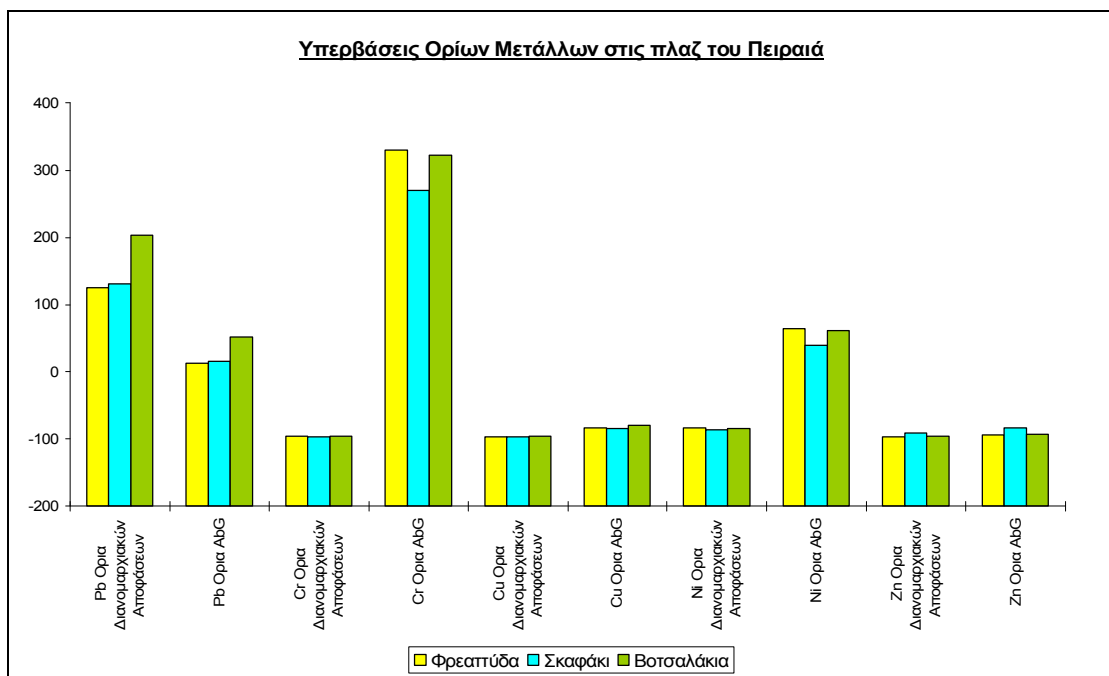
Σχεδιάγραμμα 114 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Πλαζ Περάματος



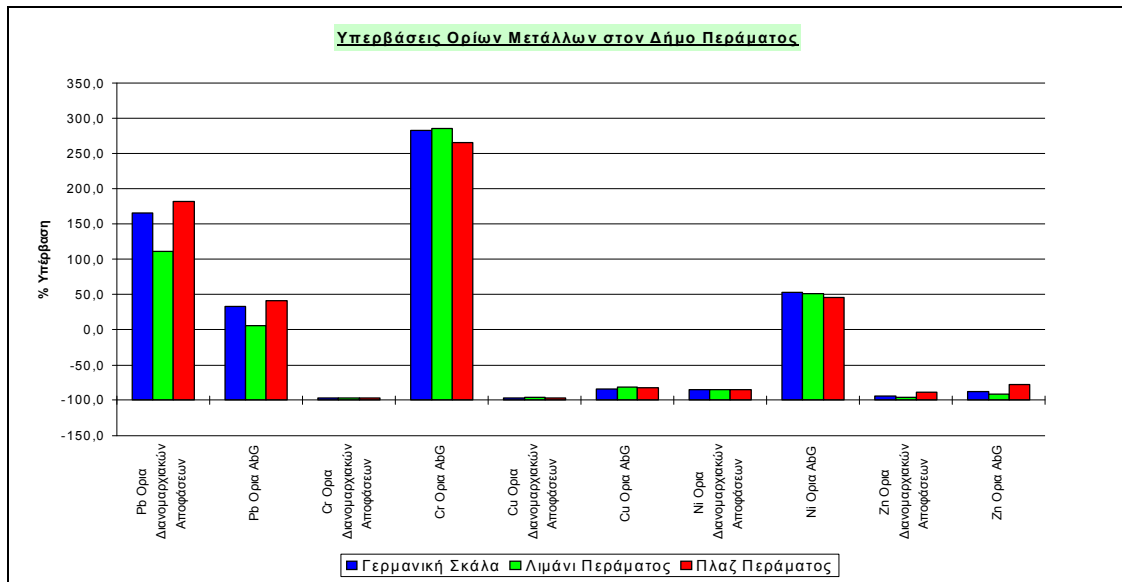
Σχεδιάγραμμα 115 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Αγ.Αννα- Κηφισός



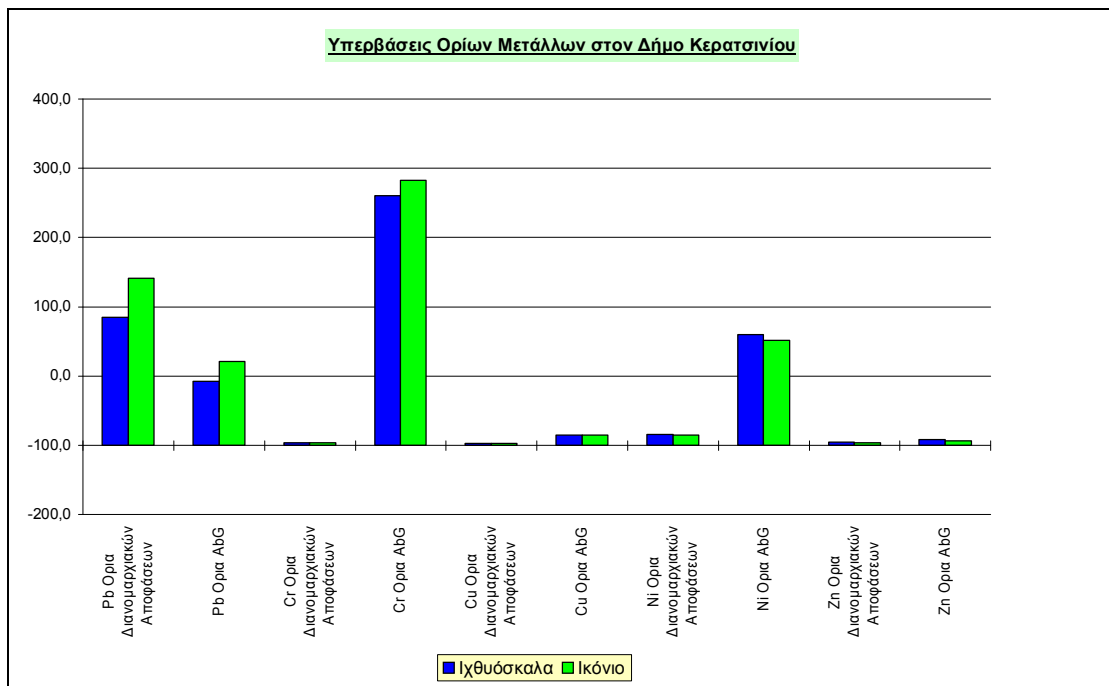
Σχεδιάγραμμα 116 Υπερβάσεις ορίων στη θέση Ν.Φάληρο-Κηφισός



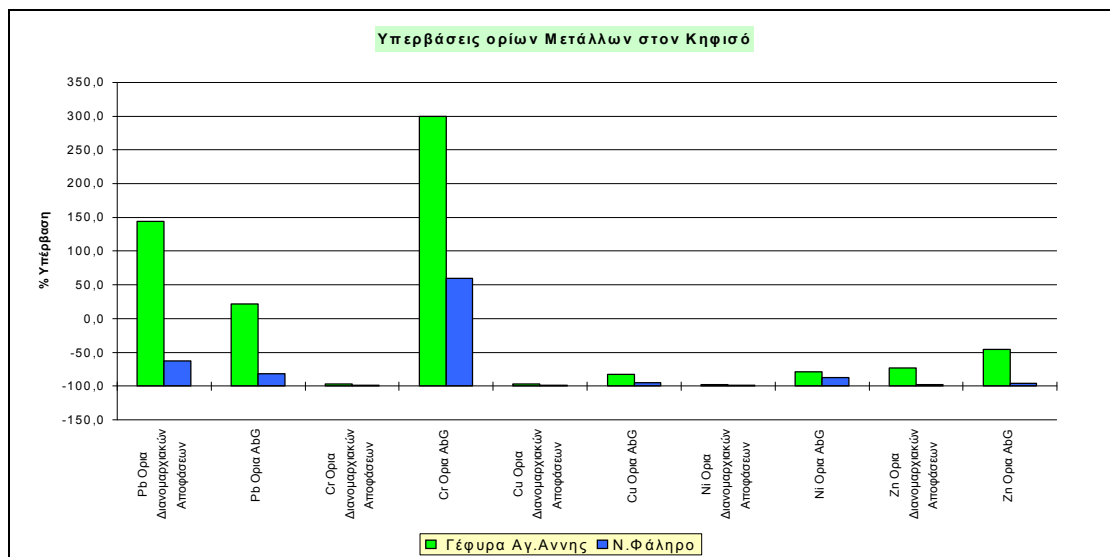
Σχεδιάγραμμα 117 Υπερβάσεις ορίων στις πλαζ του Πειραιά (συγκεντρωτικά)



Σχεδιάγραμμα 118 Υπερβάσεις ορίων στον Δήμο Περάματος



Σχεδιάγραμμα 119 Υπερβάσεις ορίων στον Δήμο Κερασινίου (συγκεντρωτικά)



Σχεδιάγραμμα 120 Υπερβάσεις ορίων στον Κηφισό (συγκεντρωτικά)

Αξιολόγηση υπερβάσεων των ορίων ανά θέση δειγματοληψίας

Από τους πίνακες και τα διαγράμματα των υπερβάσεων των θεσμοθετημένων ορίων προκύπτουν τα παρακάτω:

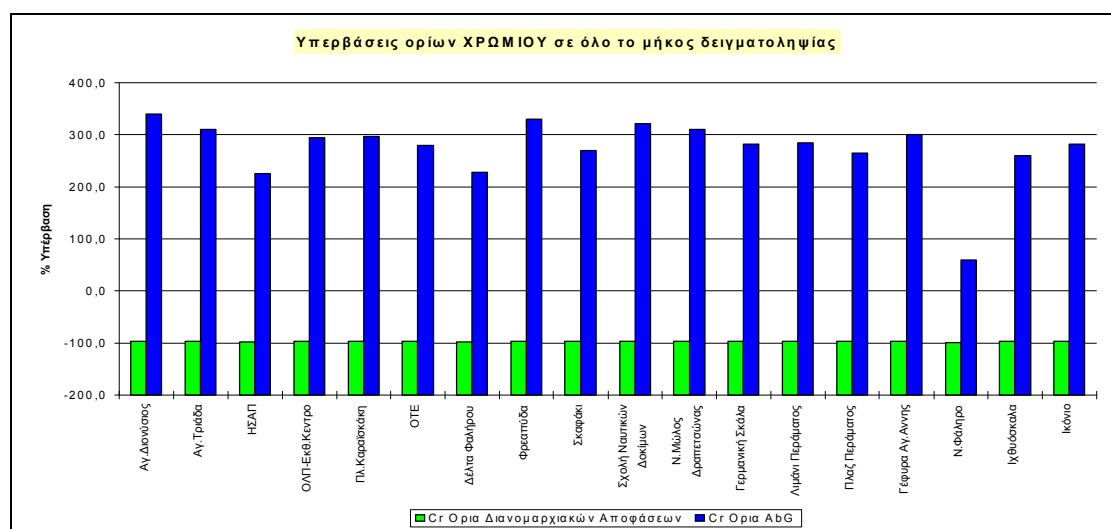
1. Όπως εκτιμήθηκε και προηγούμενα η περιοχή δέχεται σημαντικές πιέσεις εξαιτίας εκβολών στο Φαληρικό Δέλτα και μάλιστα μετά την περιοχή του Κηφισού στο σύνορο Ν.Φάληρο-Μοσχάτου, όπου διενεργήθηκε η ποτάμια δειγματοληψία.
2. Ο μόλυβδος εμφανίζει σταθερή διαχρονικότητα σχεδόν σε όλη την θαλάσσια δειγματοληψία και ελαφρά πτωτική πορεία στην ποτάμια δειγματοληψία. Οι περιεκτικότητες του μολύβδου κυμαίνονται πάνω από τα θεσμοθετημένα όρια.
3. Το χρώμιο εμφανίζει πτωτική τάση σε όλη την θαλάσσια δειγματοληψία πλην εκείνης της περιοχής της ναυπηγοεπισκευής, προφανώς για τους λόγους της εντατικοποίησης κάποιων εργασιών εξαιτίας του ανταγωνισμού. Οι περιεκτικότητές του κυμαίνονται σε αρνητικό πρόσημο σε σχέση με την ελληνική νομοθεσία ενώ βρίσκονται υπερβάσεις σε όλα τα δείγματα σε σχέση με την γερμανική νομοθεσία.
4. Ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος κυμαίνονται κάτω των ορίων τόσο της ελληνικής όσο και της γερμανικής νομοθεσίας και φαίνεται να μην αποτελούν πρόβλημα όσον αφορά στο θαλάσσιο περιβάλλον.
5. Το νικέλιο εμφανίζεται ως προς τις συγκεντρώσεις του στο θαλάσσιο ποτάμιο περιβάλλον κάτω των ελληνικών ορίων, ενώ οι αντίστοιχες συσχετίσεις του στη θαλάσσια δειγματοληψία με τα γερμανικά όρια εμφανίζουν υπερβάσεις των ορίων με περιεκτικότητες σχεδόν διπλάσιες από τις θεσμοθετημένες.
6. Επειδή η ελληνική νομοθεσία είναι σχετικά παλαιά και επειδή με τα αντίστοιχα όρια η ΟΔΓ πέτυχε την απορρύπανση σημαντικά βιομηχανικώς ρυπασμένων υδάτων του ποταμού Ρήνου,

αλλά και της Βόρειας Θάλασσας, θεωρούμε ότι είναι άμεση ανάγκη η θεσμοθέτηση σύγχρονων ορίων για όλα τα μέταλλα από την Πολιτεία.

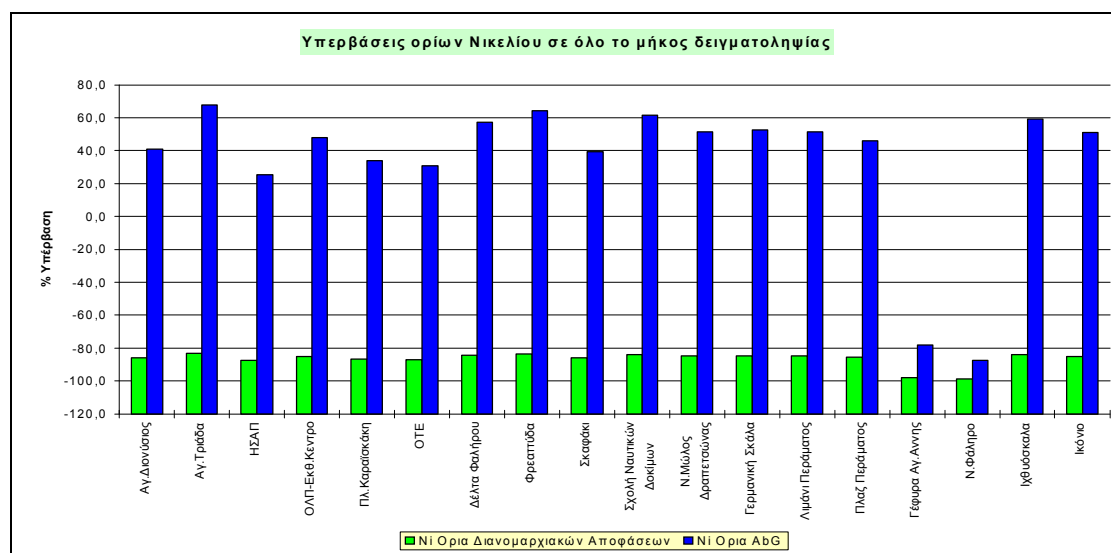
7. Η μη ύπαρξη ευρωπαϊκών ορίων που μπορεί να οφείλεται και σε άλλους πολιτικούς ή οικονομικούς λόγους, δυσχεραίνει την βελτίωση της υφιστάμενης κατάστασης και αφήνει στην ουσία ανεξέλεγκτο τον φυσικό αποδέκτη θάλασσα. Πιθανή οριοθέτηση τιμών τουλάχιστον σε ευρωπαϊκό επίπεδο θα δημιουργούσε την απαίτηση λήψης μέτρων στην πηγή παραγωγής των ρυπαντών, οι οποίες πηγές είναι εύκολα εντοπίσιμες από τα χαρακτηριστικά των θαλασσιών δειγμάτων με αντίστροφη δειγματοληψία.

Υπερβάσεις θεσμοθετημένων ορίων ανά μέταλλο

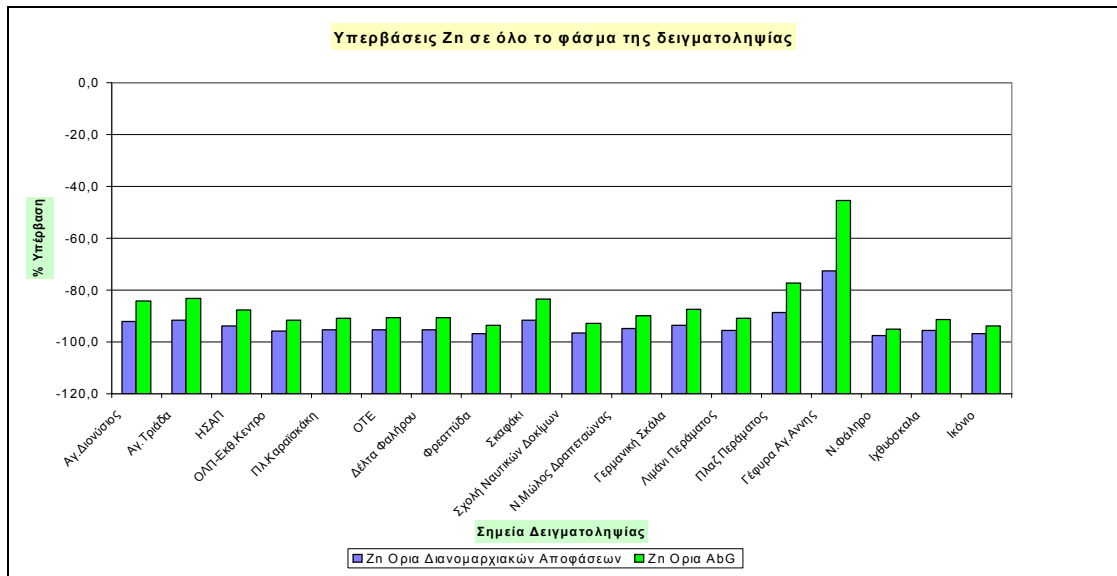
Αναλυτικότερα για κάθε προσδιοριζόμενο μέταλλο οι υπερβάσεις των ορίων που εμφανίστηκαν σε όλα τα φάσμα της δειγματοληψίας είναι



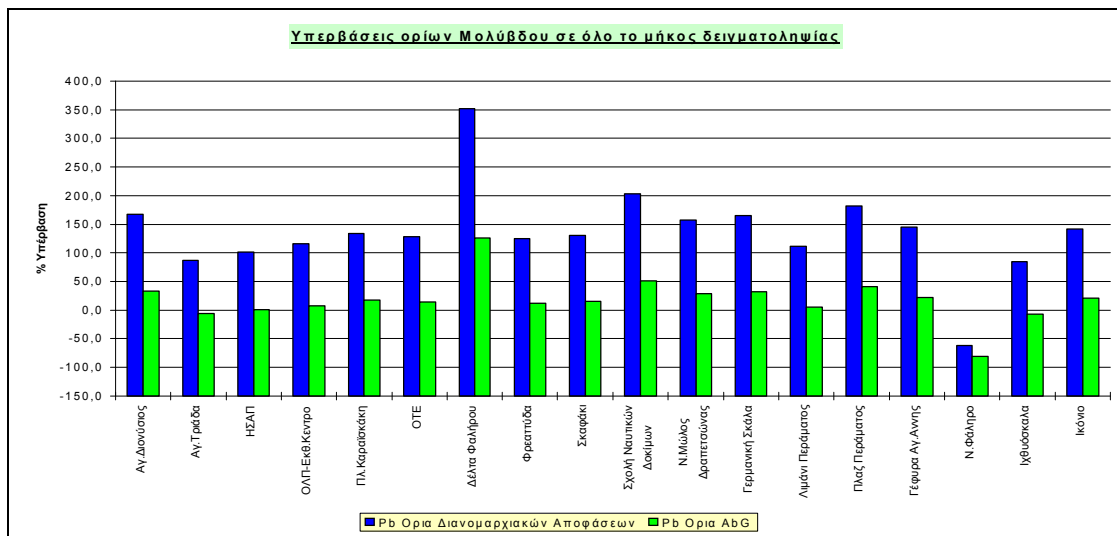
Σχεδιάγραμμα 121 Υπερβάσεις Χρωμίου σε όλο το φάσμα της δειγματοληψίας



Σχεδιάγραμμα 122 Υπερβάσεις Νικελίου σε όλο το φάσμα της δειγματοληψίας



Σχεδιάγραμμα 123 Υπερβάσεις Ψευδαργύρου σε όλο το φάσμα της δειγματοληψίας



Σχεδιάγραμμα 124 Υπερβάσεις Μολύβδου σε όλο το φάσμα της δειγματοληψίας

Συμπεράσματα από την εκτίμηση των υπερβάσεων των ορίων

Από την εκτίμηση του πίνακα των μέσων όρων των υπερβάσεων καθώς και από την εκτίμηση του πίνακα των υπερβάσεων σε μέγιστες και ελάχιστες τιμές προκύπτει ότι:

- Ο μόλυβδος και το χρώμιο βρίσκονται σε αρκετά αυξημένες τιμές.

Μάλιστα αν θεωρηθούν τα όρια της Γερμανίας ως αυστηρότερα σε πολλά σημεία των ορίων των διανομαρχιακών αποφάσεων και με το σκεπτικό ότι ο γερμανικός νόμος προβλέπει την περαιτέρω επεξεργασία των αποβλήτων θεωρώντας ότι οι αναφερόμενες τιμές ορίων αποτελούν τις ανώτερα επιτρεπόμενες τιμές εισόδου για μονάδες επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων, τότε το όλο πρόβλημα θα πρέπει να θεωρηθεί ως αρκετά οξυμένο.

- Οι υπερβάσεις των ορίων καταδεικνύουν τη μόνιμη και συνεχή απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων είτε απευθείας στον ρου του Κηφισού, είτε μέσω παράνομων συνδέσεων, είτε ακόμα και μέσω του δικτύου των όμβριων.

Θεωρώντας, ότι σύμφωνα με την οδηγία 76/160 το πηλίκο των Ευρισκομένων τιμών προς τις Υποχρεωτικές τιμές πρέπει να είναι ≤ 3 και με το σκεπτικό που αναπτύχθηκε παραπάνω, ότι δηλαδή θεωρήθηκαν ως όρια τα όρια των διανομαρχιακών αποφάσεων και του νόμου διάθεσης αποβλήτων της Γερμανίας, εκτιμήθηκε για τα προσδιοριζόμενα μέταλλα το πηλίκο αυτό. Η εκτίμηση έγινε τόσο με τον γερμανικό νόμο, όσο και με τις ισχύουσες αποφάσεις της χώρας μας και παρουσιάζεται στους επόμενους πίνακες και διαγράμματα.

Έγινε καταρχήν μία κατηγοριοποίηση. Στον πρώτο πίνακα εμφανίζονται οι υπερβάσεις της ανισότητας της τοξικότητας στην περιοχή του Πειραιά. Σκεπτικό της ξεχωριστής αυτής αντιμετώπισης είναι ότι ο Πειραιάς έχει τον Κεντρικό Λιμένα καθώς και τρεις περιοχές που χρησιμοποιούνται από τους λουόμενους, είτε ως οργανωμένες πλαζ, είτε απλά ως περιοχές κολύμβησης.

Υ/Ε ΠΕΙΡΑΙΑΣ												
Σημείο Δειγματοληψίας	Pb Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Pb Ορια AbG	Cr Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Cr Ορια AbG	Cu Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Cu Ορια AbG	Ni Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Ni Ορια AbG	Zn Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Zn Ορια AbG	Αθροισμα με ελληνική νομοθεσία	Αθροισμα με κοινοτική νομοθεσία
Αγ.Διονύσιος	2,6700	1,3350	0,0400	4,4000	0,0367	0,1833	0,1410	1,4100	0,7900	0,1580	3,7	7,5
Αγ.Τριάδα	0,8100	0,4050	0,0318	3,5000	0,0420	0,2100	0,1485	1,4850	0,5100	0,1020	1,5	5,7
ΗΣΑΠ	2,3300	1,1650	0,0445	4,9000	0,0460	0,2300	0,1960	1,9600	2,4500	0,4900	5,1	8,7
ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο	1,8700	0,9350	0,0373	4,1000	0,0433	0,2167	0,1680	1,6800	0,8400	0,1680	3,0	7,1
Πλ.Καραϊσκάκη	0,5400	0,2700	0,0091	1,0000	0,0147	0,0733	0,0600	0,6000	0,3000	0,0600	0,9	2,0
ΟΤΕ	2,9900	1,4950	0,0395	4,3500	0,0653	0,3267	0,1750	1,7500	0,8000	0,1600	4,1	8,1
Δέλτα Φαλήρου	2,0200	1,0100	0,0295	3,2500	0,0360	0,1800	0,1255	1,2550	0,6100	0,1220	2,8	5,8
Φρεατώδα	0,7400	0,3700	0,0295	3,2500	0,0187	0,0933	0,1240	1,2400	0,2800	0,0560	1,2	5,0
Σκαφάκι	3,6500	1,8250	0,0436	4,8000	0,0433	0,2167	0,1690	1,6900	0,5200	0,1040	4,4	8,6
Σχολή Ναυτικών Δοκίμων	2,1600	1,0800	0,0359	3,9500	0,0347	0,1733	0,1480	1,4800	0,4200	0,0840	2,8	6,8
Μ.Ο	2,0	1,0	0,0	3,8	0,0	0,2	0,1	1,5	0,8	0,2	2,9	6,5

Πίνακας 54 Σύγκριση τιμών σε σχέση με την ανισότητα τοξικότητας στην περιοχή του Πειραιά για την περίοδο 1997-2003

Υ/Ε ΠΕΙΡΑΙΑΣ 2005												
Σημείο Δειγματοληψίας	Pb Ορια Διανομαρχι ακών Αποφάσεω ν	Pb Ορια AbG	Cr Ορια Διανομαρχι ακών Αποφάσεω ν	Cr Ορια AbG	Cu Ορια Διανομαρχι ακών Αποφάσεω ν	Cu Ορια AbG	Ni Ορια Διανομαρχι ακών Αποφάσεω ν	Ni Ορια AbG	Zn Ορια Διανομαρχι ακών Αποφάσεω ν	Zn Ορια AbG	Αθροισμα με ελληνική νομοθεσία	Αθροισμα με κοινοτική νομοθεσία
Αγ.Διονύσιος	2,5410	1,2705	0,0296	3,2560	0,0345	0,1727	0,0999	0,9990	0,8340	0,1668	3,5	5,9
Αγ.Τριάδα	1,9210	0,9605	0,0276	3,0340	0,0409	0,2047	0,1247	1,2465	0,8100	0,1620	2,9	5,6
ΗΣΑΠ	2,0540	1,0270	0,0233	2,5675	0,0342	0,1710	0,0930	0,9295	0,6040	0,1208	2,8	4,8
ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο	2,2130	1,1065	0,0298	3,2785	0,0342	0,1710	0,1099	1,0985	0,4410	0,0882	2,8	5,7
Πλ.Καραϊσκάκη	2,3810	1,1905	0,0249	2,7393	0,0425	0,2123	0,1059	1,0585	0,4390	0,0878	3,0	5,3
ΟΤΕ	2,2620	1,1310	0,0269	2,9640	0,0427	0,2137	0,0997	0,9970	0,4680	0,0936	2,9	5,4
Δέλτα Φαλήρου	2,0540	1,0270	0,0329	3,6135	0,0345	0,1727	0,1095	1,0950	0,4430	0,0886	2,7	6,0
Φρεατύδα	2,2940	1,1470	0,0364	3,9990	0,0317	0,1587	0,1248	1,2480	0,3310	0,0662	2,8	6,6
Σκαφάκι	2,2860	1,1430	0,0281	3,0933	0,0293	0,1463	0,1006	1,0060	0,8820	0,1764	3,3	5,6
Σχολή Ναυτικών Δοκίμων	2,9950	1,4975	0,0294	3,2349	0,0399	0,1993	0,1223	1,2225	0,3540	0,0708	3,5	6,2
Μ.Ο	2,3	1,2	0,0	3,2	0,0	0,2	0,1	1,1	0,6	0,1	3,0	5,7

Πίνακας 55 Σύγκριση τιμών σε σχέση με την ανισότητα τοξικότητας στην περιοχή του Πειραιά για την περίοδο 2005

Υ/Ε												
Σημείο Δειγματοληψίας	Pb Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Pb Ορια AbG	Cr Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Cr Ορια AbG	Cu Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Cu Ορια AbG	Ni Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Ni Ορια AbG	Zn Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Zn Ορια AbG	Αθροισμα με βάση την ελληνική νομοθεσία	Αθροισμα με βάση την κοινοτική νομοθεσία
Δέλτα Φαλήρου	2,0200	1,0100	0,0295	3,2500	0,0360	0,1800	0,1255	1,2550	0,6100	0,1220	2,8	5,8
N.Φάληρο	2,2800	1,1400	0,0345	3,8000	0,0420	0,2100	0,1310	1,3100	0,4700	0,0940	3,0	6,6
Φρεατύδα	0,7400	0,3700	0,0295	3,2500	0,0187	0,0933	0,1240	1,2400	0,2800	0,0560	1,2	5,0
Σκαφάκι	3,6500	1,8250	0,0436	4,8000	0,0433	0,2167	0,1690	1,6900	0,5200	0,1040	4,4	8,6
Σχολή Ναυτικών Δοκίμων	0,3800	0,1900	0,0145	1,6000	0,0107	0,0533	0,0125	0,1250	0,2400	0,0480	0,7	2,0
ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο	1,8700	0,9350	0,0373	4,1000	0,0433	0,2167	0,1680	1,6800	0,8400	0,1680	3,0	7,1
ΟΤΕ	2,9900	1,4950	0,0395	4,3500	0,0653	0,3267	0,1750	1,7500	0,8000	0,1600	4,1	8,1
Αγ.Τριάδα	0,8100	0,4050	0,0318	3,5000	0,0420	0,2100	0,1485	1,4850	0,5100	0,1020	1,5	5,7
Πλ.Καραϊσκάκη	0,5400	0,2700	0,0091	1,0000	0,0147	0,0733	0,0600	0,6000	0,3000	0,0600	0,9	2,0
ΗΣΑΠ	2,3300	1,1650	0,0445	4,9000	0,0460	0,2300	0,1960	1,9600	2,4500	0,4900	5,1	8,7
Αγ.Διονύσιος	2,6700	1,3350	0,0400	4,4000	0,0367	0,1833	0,1410	1,4100	0,7900	0,1580	3,7	7,5
N.Μύλος Δραπετσώνας	0,6900	0,3450	0,0200	2,2000	0,0273	0,1367	0,0525	0,5250	0,3300	0,0660	1,1	3,3
Ιχθυόσκαλα	4,4500	2,2250	0,0223	2,4500	0,0347	0,1733	0,1430	1,4300	0,4400	0,0880	5,1	6,4
Ικόνιο	4,6200	2,3100	0,0368	4,0500	0,0353	0,1767	0,1770	1,7700	0,5200	0,1040	5,4	8,4
Γερμανική Σκάλα	3,6300	1,8150	0,0482	5,3000	0,0600	0,3000	0,2040	2,0400	0,6800	0,1360	4,6	9,6
Λιμάνι Περάματος	2,3400	1,1700	0,0361	3,9700	0,0412	0,2060	0,1340	1,3400	0,4620	0,0924	3,0	6,8
Πλαζ Περάματος	0,8300	0,4150	0,0327	3,6000	0,0400	0,2000	0,0925	0,9250	0,4300	0,0860	1,4	5,2
Μέσος Ορος θαλασσίων δειγμάτων	2,17	1,08	0,03	3,56	0,04	0,19	0,13	1,33	0,63	0,13	3,00	6,28

Πίνακας 56 Σύγκριση τιμών σε σχέση με την ανισότητα τοξικότητας στη θαλάσσια δειγματοληψία για την περίοδο 1997-2003

Υ/Ε 2005												
Σημείο Δειγματοληψίας	Pb Ορια Διανομαρχι ακών Αποφάσεω ν	Pb Ορια AbG	Cr Ορια Διανομαρχι ακών Αποφάσεω ν	Cr Ορια AbG	Cu Ορια Διανομαρχι ακών Αποφάσεω ν	Cu Ορια AbG	Ni Ορια Διανομαρχι ακών Αποφάσεω ν	Ni Ορια AbG	Zn Ορια Διανομαρχι ακών Αποφάσεω ν	Zn Ορια AbG	Αθροισμα με βάση την ελληνική νομοθεσία	Αθροισμα με βάση την κοινοτική νομοθεσία
Δέλτα Φαλήρου	2,0540	1,0270	0,0329	3,6135	0,0345	0,1727	0,1095	1,0950	0,4430	0,0886	2,7	6,0
N. Φάληρο	1,8830	0,9415	0,0409	4,5000	0,0279	0,1397	0,0131	0,1305	0,2910	0,0582	2,3	5,8
Φρεαττύδα	2,2940	1,1470	0,0364	3,9990	0,0317	0,1587	0,1248	1,2480	0,3310	0,0662	2,8	6,6
Σκαφάκι	2,2860	1,1430	0,0281	3,0933	0,0293	0,1463	0,1006	1,0060	0,8820	0,1764	3,3	5,6
Σχολή Ναυτικών Δοκίμων	2,9950	1,4975	0,0294	3,2349	0,0399	0,1993	0,1223	1,2225	0,3540	0,0708	3,5	6,2
ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο	2,2130	1,1065	0,0298	3,2785	0,0342	0,1710	0,1099	1,0985	0,4410	0,0882	2,8	5,7
ΟΤΕ	2,2620	1,1310	0,0269	2,9640	0,0427	0,2137	0,0997	0,9970	0,4680	0,0936	2,9	5,4
Αγ. Τριάδα	1,9210	0,9605	0,0276	3,0340	0,0409	0,2047	0,1247	1,2465	0,8100	0,1620	2,9	5,6
Πλ.Καραϊσκάκη	2,3810	1,1905	0,0249	2,7393	0,0425	0,2123	0,1059	1,0585	0,4390	0,0878	3,0	5,3
ΗΣΑΠ	2,0540	1,0270	0,0233	2,5675	0,0342	0,1710	0,0930	0,9295	0,6040	0,1208	2,8	4,8
Αγ. Διονύσιος	2,5410	1,2705	0,0296	3,2560	0,0345	0,1727	0,0999	0,9990	0,8340	0,1668	3,5	5,9
N. Μώλος Δραπετσώνας	2,5940	1,2970	0,0501	5,5080	0,0275	0,1377	0,1097	1,0965	0,5103	0,1021	3,3	8,1
Ιχθυόσκαλα	4,4930	2,2465	0,0542	5,9605	0,0367	0,1837	0,1502	1,5015	0,4120	0,0824	5,1	10,0
Ικόνιο	2,5860	1,2930	0,0390	4,2955	0,0272	0,1360	0,1257	1,2570	0,3210	0,0642	3,1	7,0
Γερμανική Σκάλα	2,7120	1,3560	0,0451	4,9627	0,0330	0,1650	0,1449	1,4485	0,6130	0,1226	3,5	8,1
Λιμάνι Περάματος	2,1090	1,0545	0,0451	4,9627	0,0368	0,1840	0,1383	1,3825	0,4610	0,0922	2,8	7,7
Πλαζ Περάματος	2,9040	1,4520	0,0355	3,9019	0,0367	0,1837	0,1324	1,3235	1,0970	0,2194	4,2	7,1
Μέσος Ορος θαλασσίων δειγμάτων	2,49	1,24	0,04	3,87	0,03	0,17	0,11	1,12	0,55	0,11	3,22	6,52

Πίνακας 57 Σύγκριση τιμών σε σχέση με την ανισότητα τοξικότητας στη θαλάσσια δειγματοληψία για την περίοδο 2005

Η διαχρονική διακύμανση των τιμών των πηλίκων της ανισότητας τοξικότητας φαίνεται στους παρακάτω πίνακες.

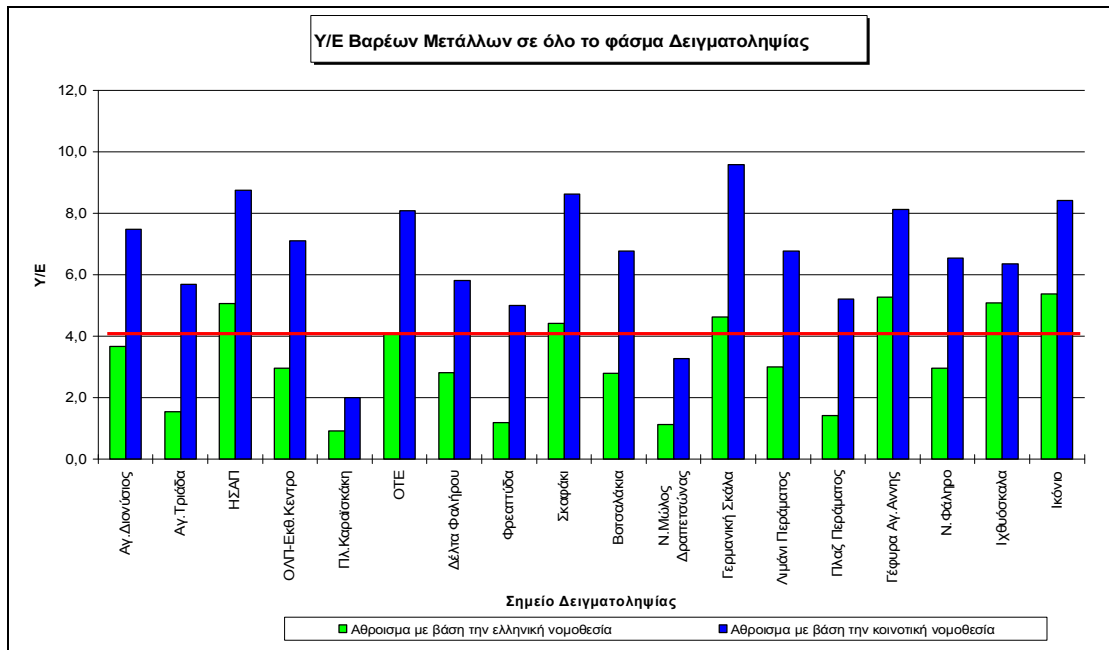
Στον πρώτο πίνακα έχει επιλεγεί η σύγκριση των τιμών της ανισότητας για την θαλάσσια δειγματοληψία στην περιοχή του Πειραιά, επειδή ο Πειραιάς είναι ο μεγαλύτερος Δήμος της περιοχής μελέτης και το μεγαλύτερο λιμάνι της Ελλάδας, ενώ στον δεύτερο πίνακα εμφανίζονται οι συγκρίσεις για όλο το φάσμα της θαλάσσιας δειγματοληψίας.

Υ/Ε ΠΕΙΡΑΙΑΣ												
Σημείο Δειγματοληψίας	Pb Ορια Διανομορχιακών Αποφάσεων	Pb Ορια AbG	Cr Ορια Διανομορχιακών Αποφάσεων	Cr Ορια AbG	Cu Ορια Διανομορχιακών Αποφάσεων	Cu Ορια AbG	Ni Ορια Διανομορχιακών Αποφάσεων	Ni Ορια AbG	Zn Ορια Διανομορχιακών Αποφάσεων	Zn Ορια AbG	Αθροισμα με ελληνική νομοθεσία	Αθροισμα με κοινοτική νομοθεσία
Αγ.Διονύσιος	2,6700	1,3350	0,0400	4,4000	0,0367	0,1833	0,1410	1,4100	0,7900	0,1580	3,7	7,5
Αγ.Τριάδα	0,8100	0,4050	0,0318	3,5000	0,0420	0,2100	0,1485	1,4850	0,5100	0,1020	1,5	5,7
ΗΣΑΠ	2,3300	1,1650	0,0445	4,9000	0,0460	0,2300	0,1960	1,9600	2,4500	0,4900	5,1	8,7
ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο	1,8700	0,9350	0,0373	4,1000	0,0433	0,2167	0,1680	1,6800	0,8400	0,1680	3,0	7,1
Πλ.Καραϊσκάκη	0,5400	0,2700	0,0091	1,0000	0,0147	0,0733	0,0600	0,6000	0,3000	0,0600	0,9	2,0
ΟΤΕ	2,9900	1,4950	0,0395	4,3500	0,0653	0,3267	0,1750	1,7500	0,8000	0,1600	4,1	8,1
Δέλτα Φαλήρου	2,0200	1,0100	0,0295	3,2500	0,0360	0,1800	0,1255	1,2550	0,6100	0,1220	2,8	5,8
Φρεατούδα	0,7400	0,3700	0,0295	3,2500	0,0187	0,0933	0,1240	1,2400	0,2800	0,0560	1,2	5,0
Σκαφάκι	3,6500	1,8250	0,0436	4,8000	0,0433	0,2167	0,1690	1,6900	0,5200	0,1040	4,4	8,6
Βοτσαλάκια	2,1600	1,0800	0,0359	3,9500	0,0347	0,1733	0,1480	1,4800	0,4200	0,0840	2,8	6,8
M.O	2,0	1,0	0,0	3,8	0,0	0,2	0,1	1,5	0,8	0,2	2,9	6,5

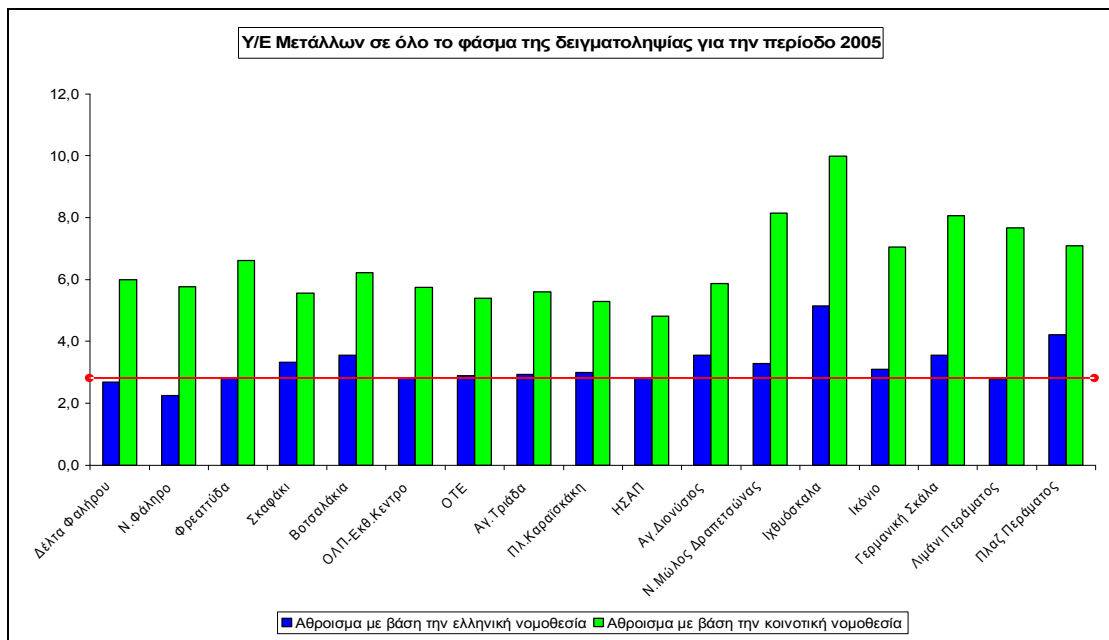
Πίνακας 58 Διαχρονικές συγκρίσεις Υ/Ε για τη θαλάσσια δειγματοληψία στον Πειραιά

Υ/Ε												
Σημείο Δειγματοληψίας	Pb Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Pb Ορια AbG	Cr Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Cr Ορια AbG	Cu Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Cu Ορια AbG	Ni Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Ni Ορια AbG	Zn Ορια Διανομαρχιακών Αποφάσεων	Zn Ορια AbG	Αθροισμα με βάση την ελληνική νομοθεσία	Αθροισμα με βάση την κοινοτική νομοθεσία
Αγ.Διονύσιος	2,6700	1,3350	0,0400	4,4000	0,0367	0,1833	0,1410	1,4100	0,7900	0,1580	3,7	7,5
Αγ.Τριάδα	0,8100	0,4050	0,0318	3,5000	0,0420	0,2100	0,1485	1,4850	0,5100	0,1020	1,5	5,7
ΗΣΑΠ	2,3300	1,1650	0,0445	4,9000	0,0460	0,2300	0,1960	1,9600	2,4500	0,4900	5,1	8,7
ΟΛΠ-Εκθ.Κεντρο	1,8700	0,9350	0,0373	4,1000	0,0433	0,2167	0,1680	1,6800	0,8400	0,1680	3,0	7,1
Πλ.Καράϊσκάκη	0,5400	0,2700	0,0091	1,0000	0,0147	0,0733	0,0600	0,6000	0,3000	0,0600	0,9	2,0
ΟΤΕ	2,9900	1,4950	0,0395	4,3500	0,0653	0,3267	0,1750	1,7500	0,8000	0,1600	4,1	8,1
Δέλτα Φαλήρου	2,0200	1,0100	0,0295	3,2500	0,0360	0,1800	0,1255	1,2550	0,6100	0,1220	2,8	5,8
Φρεαπύδα	0,7400	0,3700	0,0295	3,2500	0,0187	0,0933	0,1240	1,2400	0,2800	0,0560	1,2	5,0
Σκαφάκι	3,6500	1,8250	0,0436	4,8000	0,0433	0,2167	0,1690	1,6900	0,5200	0,1040	4,4	8,6
Βοτσαλάκια	2,1600	1,0800	0,0359	3,9500	0,0347	0,1733	0,1480	1,4800	0,4200	0,0840	2,8	6,8
Ν.Μώλος Δραπετσώνας	0,6900	0,3450	0,0200	2,2000	0,0273	0,1367	0,0525	0,5250	0,3300	0,0660	1,1	3,3
Γερμανική Σκάλα	3,6300	1,8150	0,0482	5,3000	0,0600	0,3000	0,2040	2,0400	0,6800	0,1360	4,6	9,6
Λιμάνι Περάματος	2,3400	1,1700	0,0361	3,9700	0,0412	0,2060	0,1340	1,3400	0,4620	0,0924	3,0	6,8
Πλαζ Περάματος	0,8300	0,4150	0,0327	3,6000	0,0400	0,2000	0,0925	0,9250	0,4300	0,0860	1,4	5,2
Γέφυρα Αγ.Αννης	4,5000	2,2500	0,0377	4,1500	0,0440	0,2200	0,1395	1,3950	0,5500	0,1100	5,3	8,1
Ν. Φάληρο	2,2800	1,1400	0,0345	3,8000	0,0420	0,2100	0,1310	1,3100	0,4700	0,0940	3,0	6,6
Ιχθυόσκαλα	4,4500	2,2250	0,0223	2,4500	0,0347	0,1733	0,1430	1,4300	0,4400	0,0880	5,1	6,4
Ικόνιο	4,6200	2,3100	0,0368	4,0500	0,0353	0,1767	0,1770	1,7700	0,5200	0,1040	5,4	8,4
Μ.Ο	2,4	1,2	0,0	3,7	0,0	0,2	0,1	1,4	0,6	0,1	3,2	6,6

Πίνακας 59 Διαχρονικές Συγκρίσεις Υ/Ε για όλο το φάσμα της θαλάσσιας δειγματοληψίας

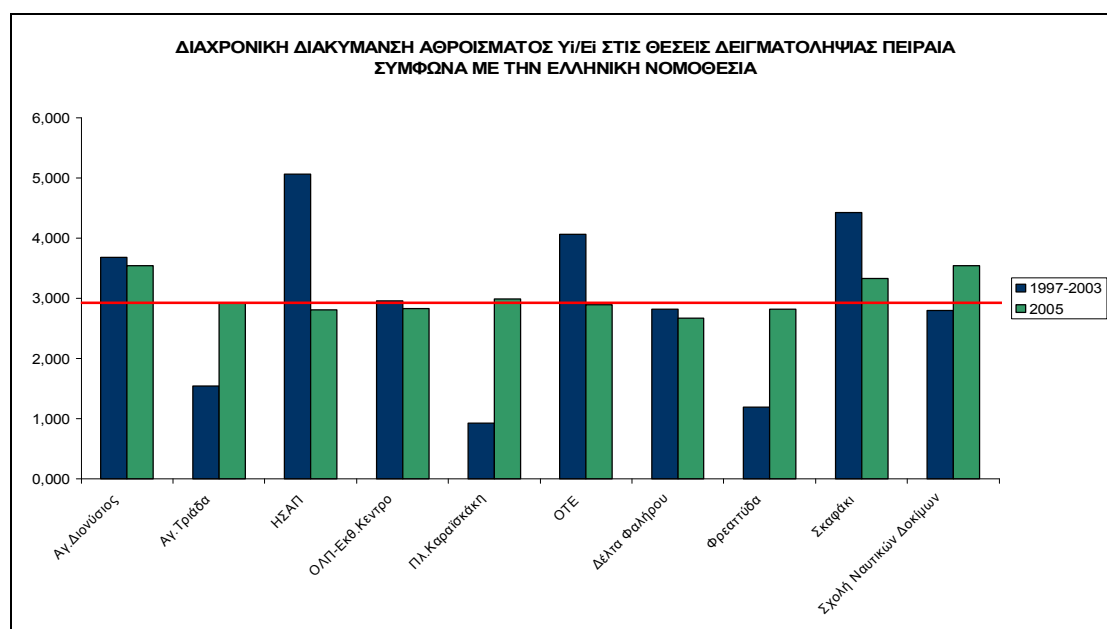


Σχεδιάγραμμα 125 Σχηματική διάταξη Υ/Ε για όλο το φάσμα της δειγματοληψίας για την περίοδο 1997-2003

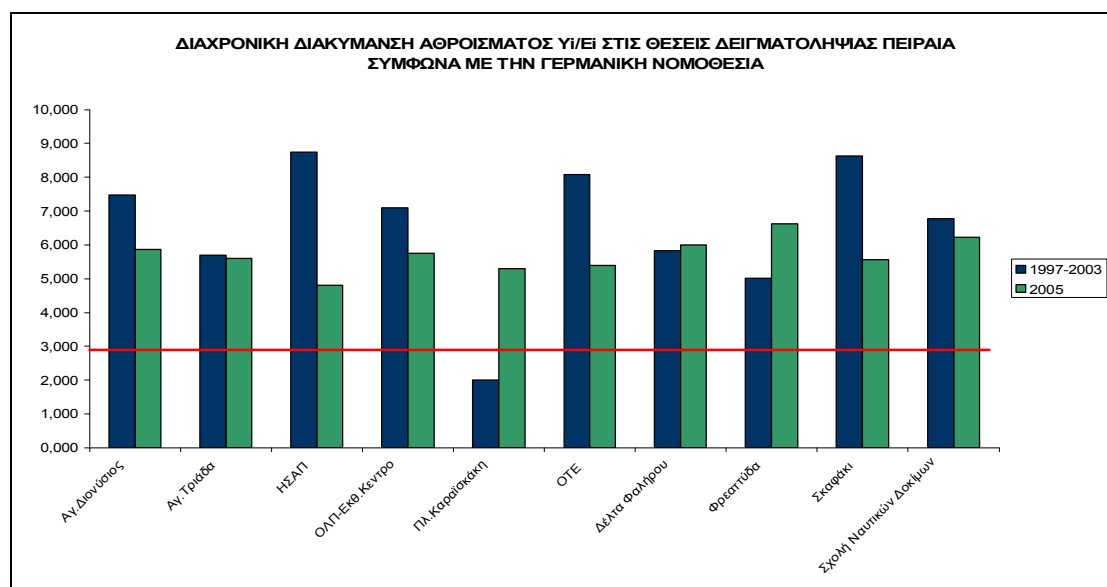


Σχεδιάγραμμα 126 Σχηματική διάταξη Υ/Ε για όλο το φάσμα της δειγματοληψίας την περίοδο 2005.

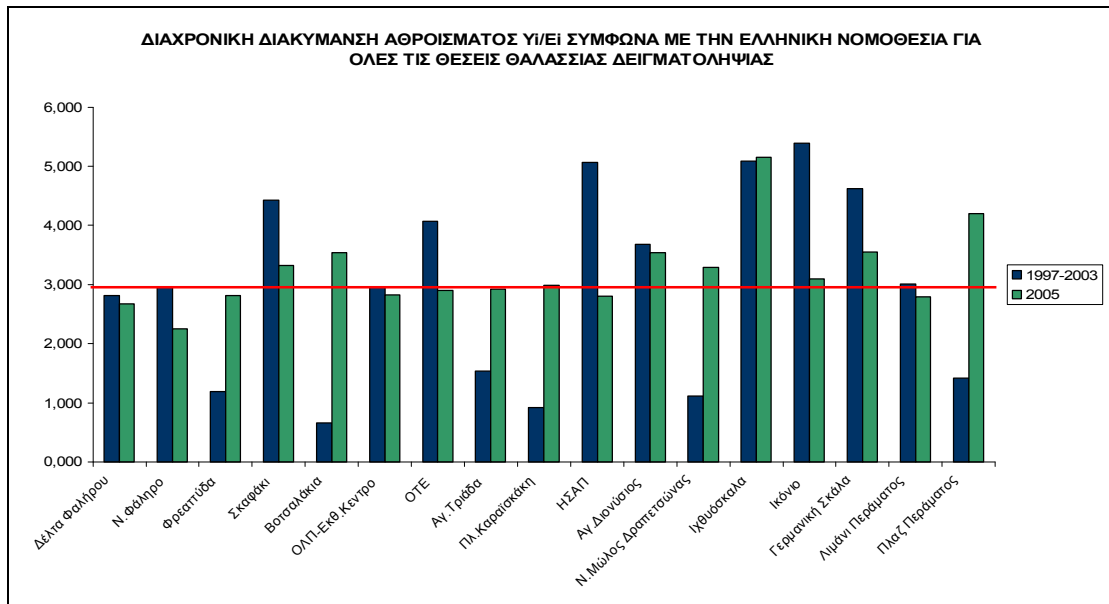
Από τις συγκρίσεις των τιμών των συγκεντρώσεων των μετάλλων για τις δύο χρονικές περιόδους μελέτης προκύπτουν τα παρακάτω σχεδιαγράμματα.



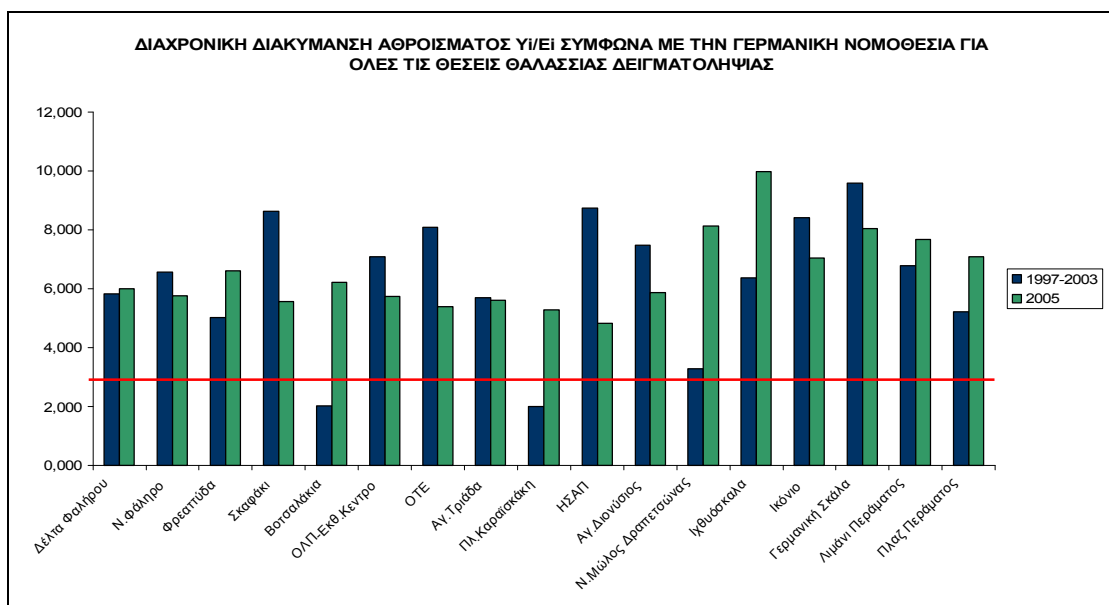
Σχεδιάγραμμα 127 Διαχρονική διακύμανση αθροίσματος Υ/Ε για τις θέσεις δειγματοληψίας στον Πειραιά σύμφωνα με την Ελληνική Νομοθεσία.



Σχεδιάγραμμα 128 Διαχρονική διακύμανση αθροίσματος Υ/Ε στις θέσεις δειγματοληψίας του Πειραιά σύμφωνα με την Κοινοτική Νομοθεσία



Σχεδιάγραμμα 129 Διαχρονική Διακύμανση αθροίσματος Υ/Ε για όλες τις θέσεις θαλάσσιας δειγματοληψίας σύμφωνα με την Ελληνική Νομοθεσία



Σχεδιάγραμμα 130 Διαχρονική διακύμανση αθροίσματος Υ/Ε για όλες τις θέσεις θαλάσσιας δειγματοληψίας σύμφωνα με την κοινοτική νομοθεσία

Από τα προηγούμενα διαγράμματα προκύπτει ότι συγκριτικά τα αθροίσματα Y_i/E_i τόσο για την δειγματοληψία στον Πειραιά όσο και για την δειγματοληψία στη θαλάσσια περιοχή εμφανίζουν διαχρονική ελαφριά πτωτική πορεία, εξαιρουμένων των σημείων δειγματοληψίας στα Βοτσαλάκια,στη Φρεατύδα, στο Νέο Μώλο Δραπετσώνας, και στην πλαζ του Περάματος.

Οι συγκρίσεις που έγιναν σε σχέση με την ελληνική και την κοινοτική κείμενη νομοθεσία δείχνουν ότι οι μεγαλύτερες αυξήσεις των συγκεντρώσεων και κατ'επέκταση των υπερβάσεων των αθροισμάτων των πηλίκων των συγκεντρώσεων προς τις υποχρεωτικές τιμές, έτσι όπως αυτές έχουν διαμορφωθεί για την απόρριψη σε φυσικό αποδέκτη, δεν είναι φαινόμενο που αφορά σε όλη την δειγματοληψία. Θα περίμενε κανείς συνολικά πτωτικές τάσεις λόγω και της αποβιομηχάνισης της περιοχής. Κάτι τέτοιο όμως δεν προκύπτει από τα ευρισκόμενα αποτελέσματα. Η κάθε μία θέση που παρουσιάζει αύξηση των συγκεντρώσεων θα πρέπει να εκτιμηθεί ξεχωριστά και δεν είναι δυνατή η συσχέτισή της με τα υπόλοιπα δείγματα.

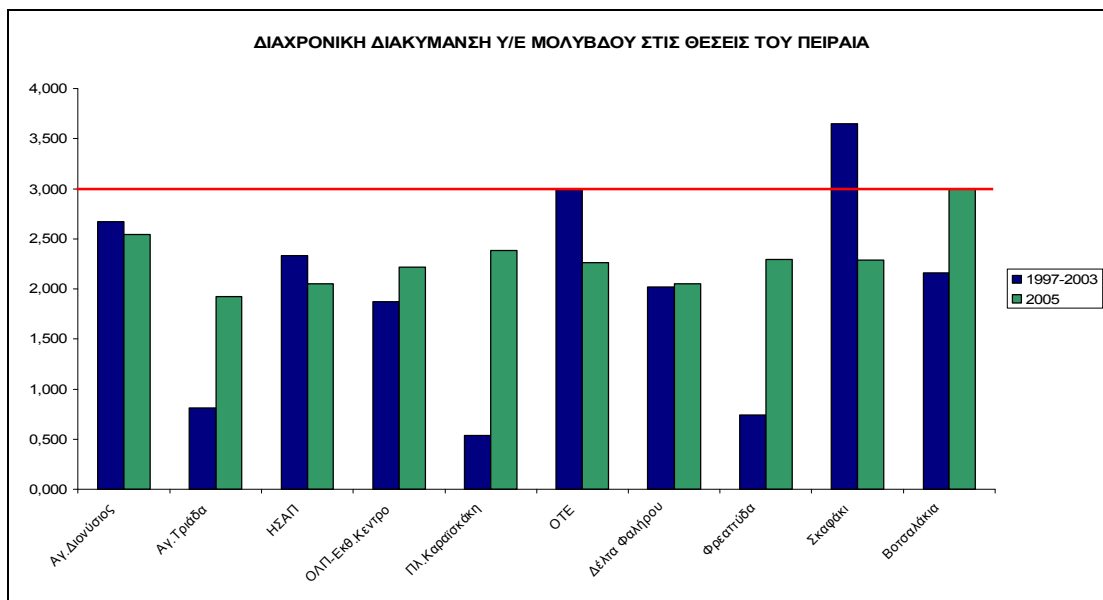
Από την αξιολόγηση των αθροισμάτων για κάθε μέταλλο ξεχωριστά οδηγούμαστε στις παρακάτω εκτιμήσεις:

1. Η αύξηση των συγκεντρώσεων στην δειγματοληψία της Φρεατύδας είναι δυνατόν να οφείλεται σε πιθανές εργασίες που έχουν γίνει για την εκτέλεση των έργων των Ολυμπιακών Αγώνων του 2004 στην γειτνιάζουσα περιοχή. Οι εργασίες αυτές είναι πιθανόν είτε να έχουν δημιουργήσει ανάδευση του βυθού της περιοχής και κατά συνέπεια επαναδιάλυση ή επαναιώρηση στοιχείων προγενέστερης ρύπανσης, είτε να έχουν προστεθεί στοιχεία από τις εργασίες προσχώσεων και άλλων απορρίψεων. Οι εκτιμήσεις αυτές δεν είναι δυνατόν να επιβεβαιωθούν στην παρούσα μελέτη. Η αύξηση των ευρισκόμενων συγκεντρώσεων σχεδόν όλων ανεξαιρέτως των μετάλλων οδηγεί στο πιο πιθανό συμπέρασμα της απόρριψης επιπρόσθετων απορροών μέσω του δικτύου των όμβριων κάτι που θα πρέπει να εκτιμηθεί μέσω αντίστροφης δειγματοληψίας που δεν είναι δυνατή στην παρούσα μελέτη. Ως τελική

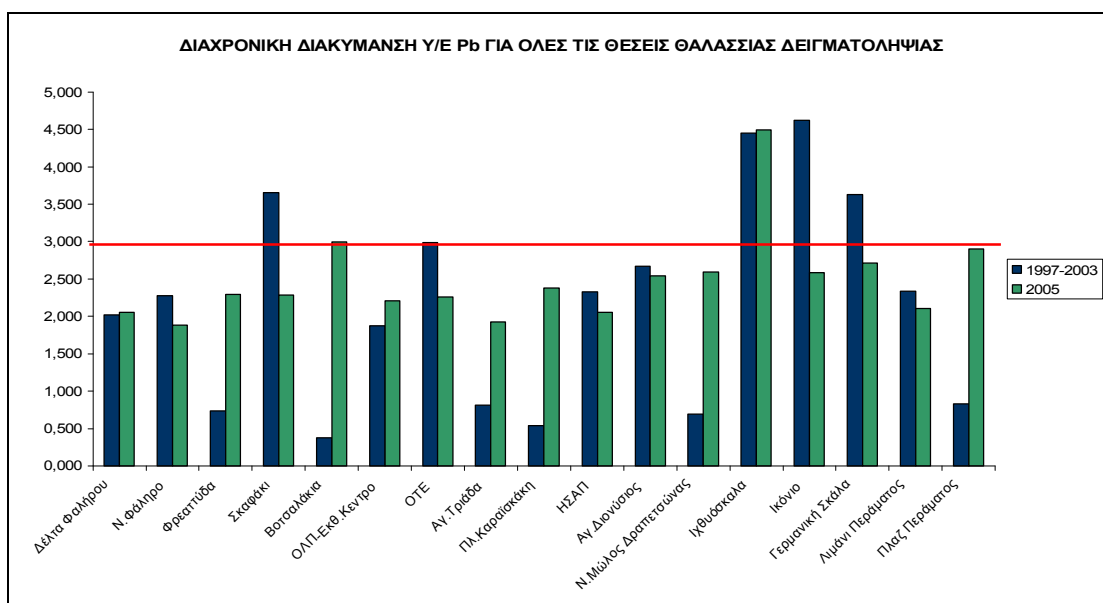
εκτίμηση καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι στην περιοχή γίνονται απορρίψεις από χερσαίες πηγές και οι οποίες λόγω του κλειστού κόλπου της περιοχής δεν είναι δυνατόν να μεταφερθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις οπότε και δημιουργείται φαινόμενο εγκλωβισμού της ρύπανσης.

2. Για την περιοχή της δειγματοληψίας στη θέση Βοτσαλάκια και μάλιστα με την δραματική αύξηση των συγκεντρώσεων θα καταλήγαμε στο μοναδικό συμπέρασμα ότι υπάρχει στο δίκτυο των όμβριων παράνομη σύνδεση χερσαίας ή χερσαίων πηγών που απορρίπτει σε μία μόνιμη απορροή τα απόβλητά της. Η φυσιογνωμία της περιοχής δεν μας οδηγεί σε κανένα άλλο συμπέρασμα πλην αυτού.
3. Για την θέση Νέος Μώλος Δραπετσώνας είναι μάλλον αναμενόμενη η αύξηση των συγκεντρώσεων λόγω και των εργασιών ολοκληρωτικής διάλυσης του τέως εργοστασίου λιπασμάτων Δραπετσώνας αλλά και της ουσιαστικής εγκατάλειψης του παρακείμενου εργοστασίου τσιμέντων Τιταν.
4. Οι πολύ μεγάλες αυξήσεις των τιμών στην πλαζ του Περάματος καταδεικνύουν ως κύριο ρυπαντή την Ναυπηγοεπισκευαστική Ζώνη που βρίσκεται στην περιοχή καθώς και πιθανή επιβάρυνση από το Θριάσιο Πεδίο και τον Ασπρόπυργο, χωρίς να εξαιρούνται επιβαρύνσεις του Ναυστάθμου Σαλαμίνας, που μάλλον είναι περιοδικές από τις επισκευές και εργασίες που πραγματοποιούνται πιθανά σε αυτόν. Η σύγκριση με το γειτνιαζόμενο δείγμα του λιμανιού του Περάματος, στο οποίο εμφανίζεται αναμενόμενη πτωτική τάση ενισχύει την άποψη αυτή.

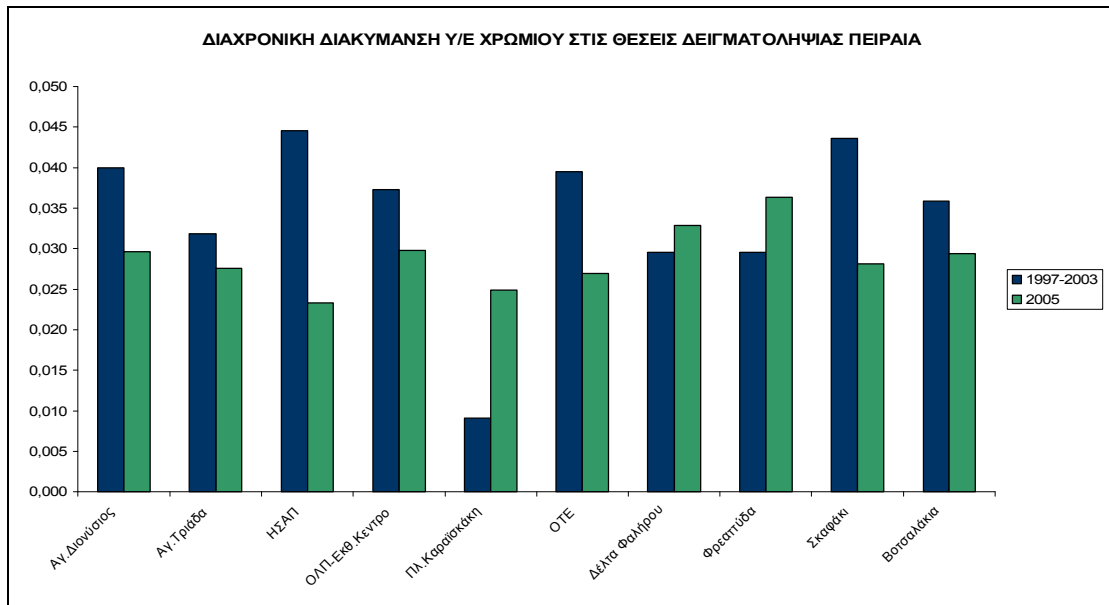
Αναλυτικά για κάθε μέταλλο και για όλο το φάσμα της δειγματοληψίας προέκυψαν τα επόμενα σχεδιαγράμματα.



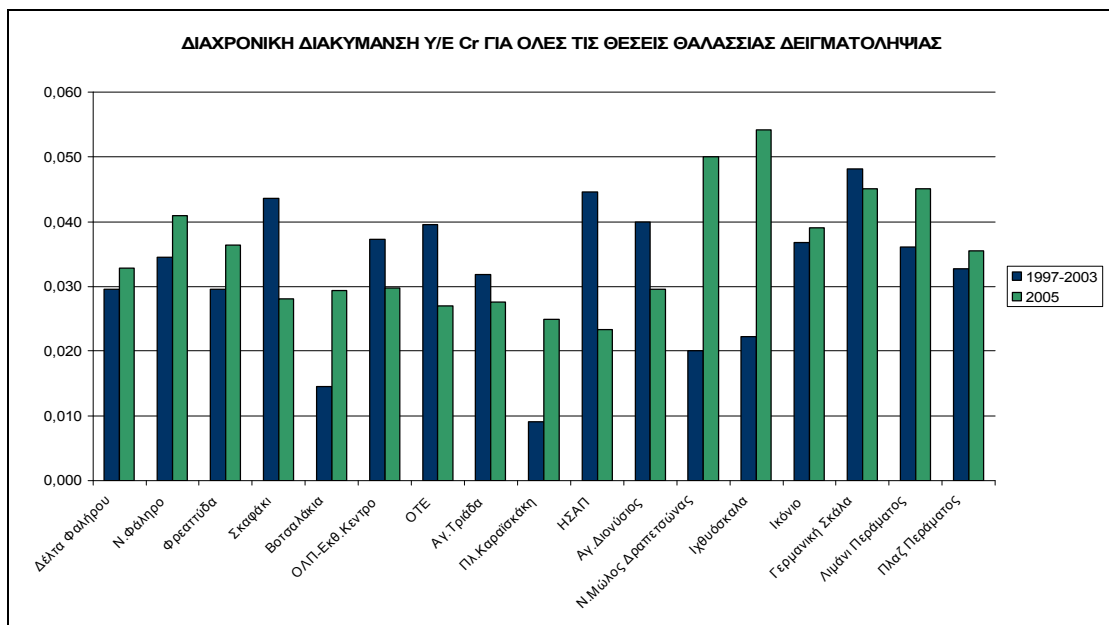
Σχεδιάγραμμα 131 Διαχρονική διακύμανση Υ/Ε Pb στις θέσεις δειγματοληψίας του Πειραιά



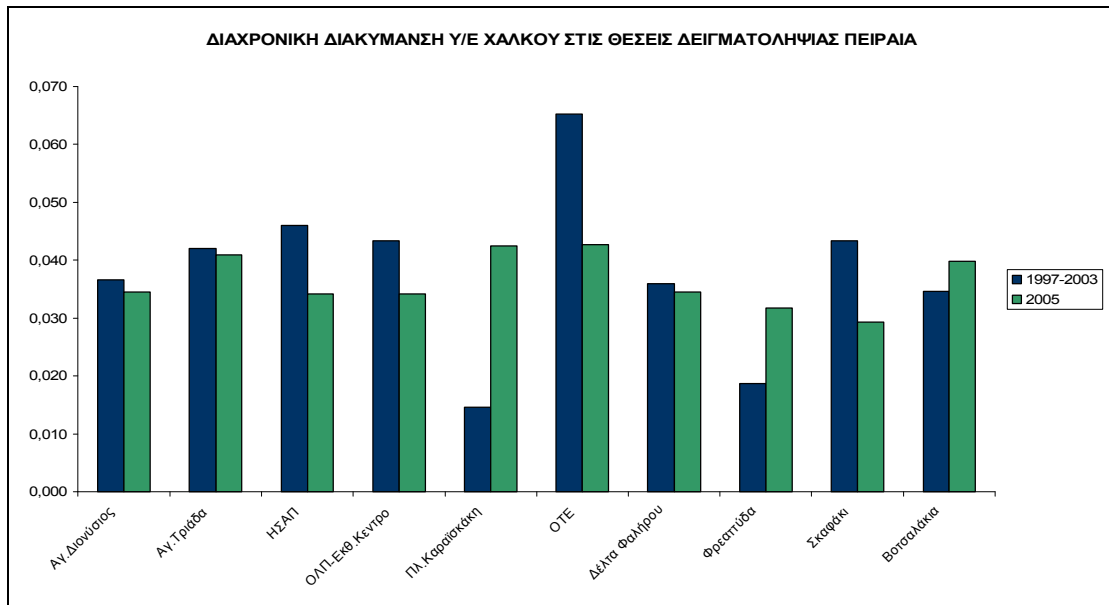
Σχεδιάγραμμα 132 Διαχρονική διακύμανση Υ/Ε Pb για όλες τις θέσεις θαλάσσιας δειγματοληψίας



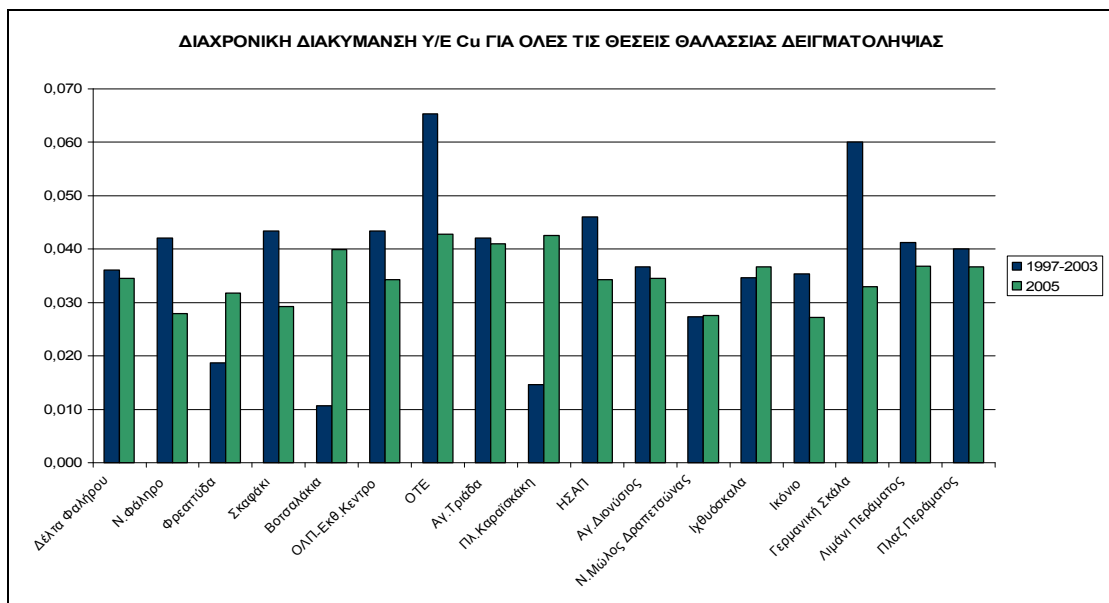
Σχεδιάγραμμα 133 Διαχρονική διακύμανση Υ/Ε Cr στις θέσεις δειγματοληψίας στον Πειραιά



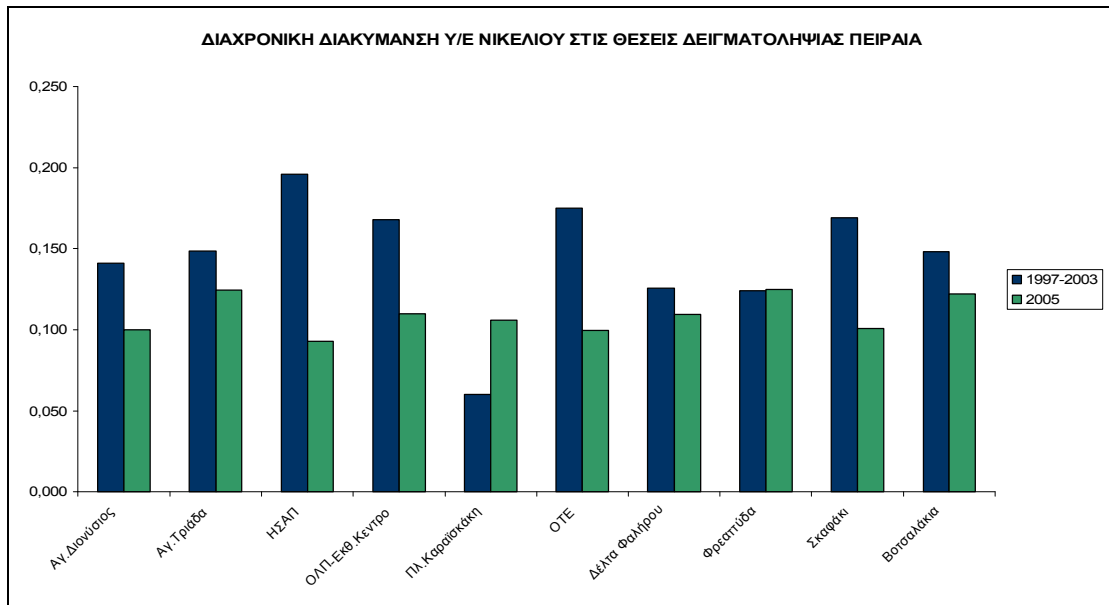
Σχεδιάγραμμα 134 Διαχρονική διακύμανση Υ/Ε Cr για όλες τις θέσεις θαλάσσιας δειγματοληψίας



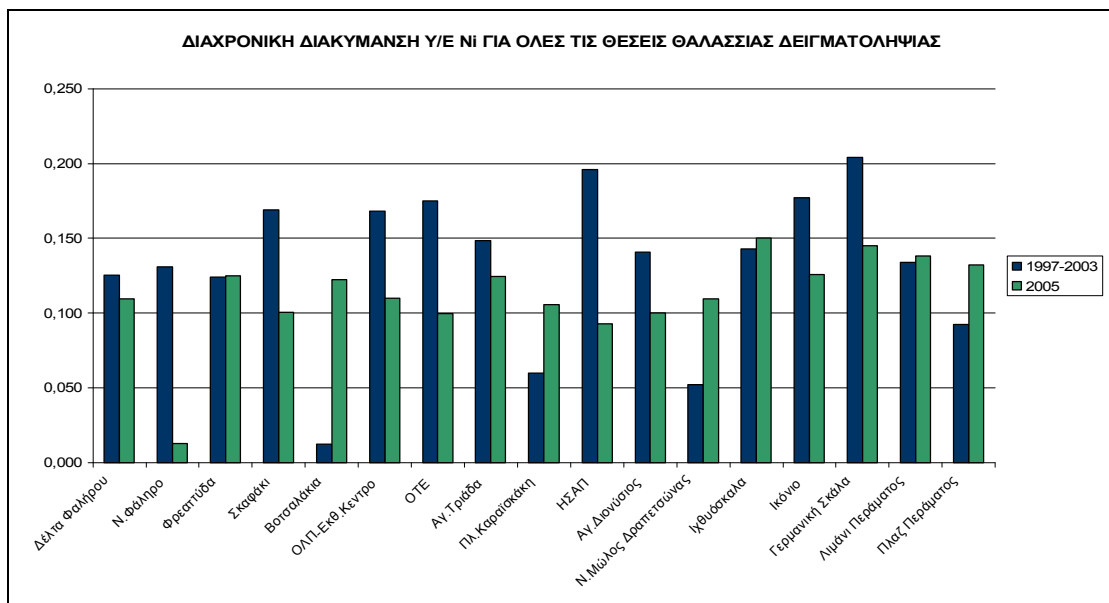
Σχεδιάγραμμα 135 Διαχρονική διακύμανση Cu στις θέσεις δειγματοληψίας στον Πειραιά



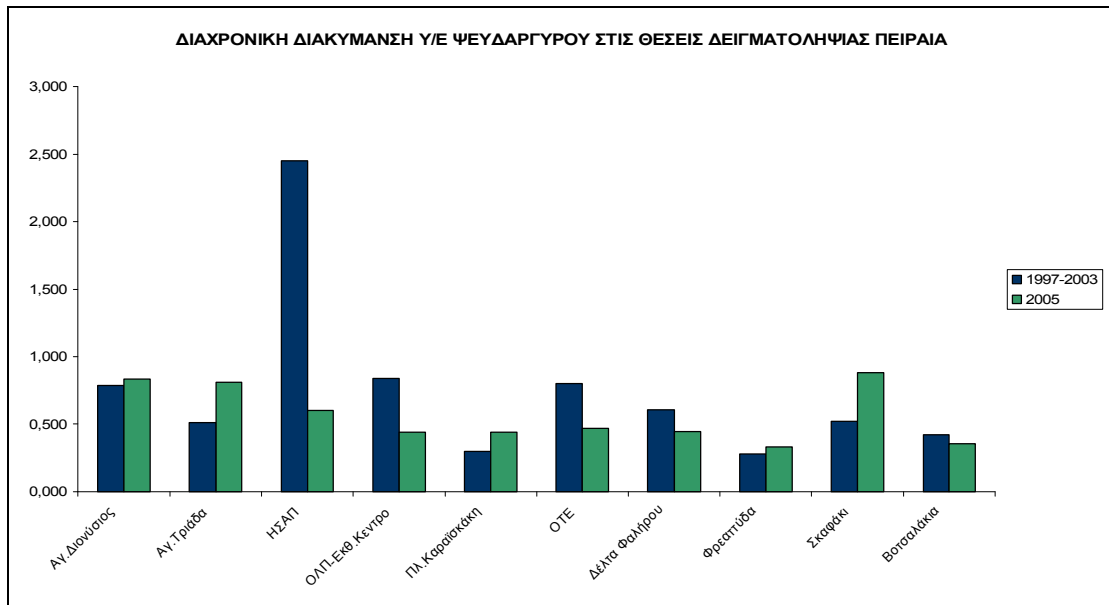
Σχεδιάγραμμα 136 Διαχρονική διακύμανση Υ/Ε Cu για όλες τις θέσεις θαλάσσιας δειγματοληψίας



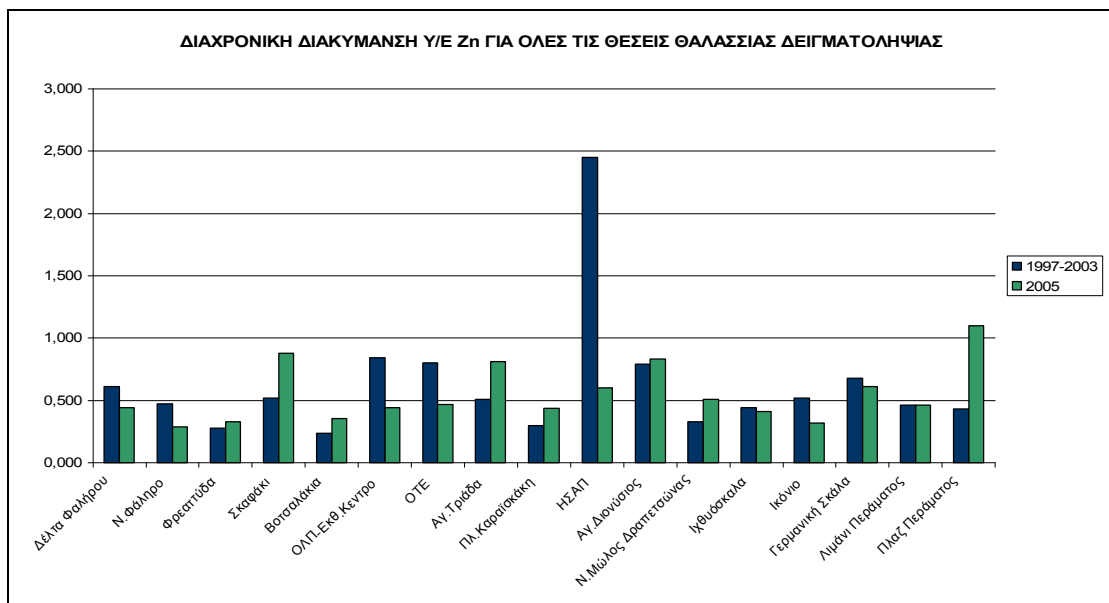
Σχεδιάγραμμα 137 Διαχρονική διακύμανση Υ/Ε Ni στις θέσεις δειγματοληψίας στον Πειραιά



Σχεδιάγραμμα 138 Διαχρονική διακύμανση Υ/Ε Ni για όλες τις θέσεις θαλάσσιας δειγματοληψίας



Σχεδιάγραμμα 139 Διαχρονική διακύμανση Υ/Ε Ζη στις θέσεις δειγματοληψίας στον Πειραιά



Σχεδιάγραμμα 140 Διαχρονική διακύμανση Υ/Ε Ζη για όλες τις θέσεις θαλάσσιας δειγματοληψίας

Από τα προηγούμενα σχήματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Το άθροισμα των πηλίκων Ευρισκομένης προς Υποχρεωτικής Τιμής για το πλήθος των προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν σε όλο το φάσμα της δειγματοληψίας πλην των σημείων Αγ.Τριάδα, Πλατεία Καραϊσκάκη, Δέλτα Φαλήρου, Ν.Μώλος Δραπετσώνας και Πλαζ Περάματος, βρίσκεται άνω του ορίου της επιθυμητής τιμής 3.
- Το άθροισμα των πηλίκων Υ/Ε για κάθε θέση δειγματοληψίας και για όλες τις παραμέτρους που μετρήθηκαν σύμφωνα με την γερμανική νομοθεσία περί διάθεσης των αποβλήτων υπερβαίνουν την επιθυμητή τιμή 3.
- Σε όλο το φάσμα της δειγματοληψίας και για τις παραμέτρους που προσδιορίστηκαν το άθροισμα των πηλίκων Υ/Ε σύμφωνα και με την κείμενη ελληνική αλλά και με την γερμανική νομοθεσία υπερβαίνει το 3. Σε ορισμένες μάλιστα περιπτώσεις αρκεί η συσχέτιση της ευρισκομένης συγκεντρώσεως μόνο ενός μετάλλου ως προς την υποχρεωτική τιμή για την υπέρβαση της ανισότητας της τοξικότητας των ρυπαντών στη θάλασσα.

Περιοχές Πλαζ

Ειδικά στις περιοχές που υπάρχει έντονο το ενδιαφέρον των πολιτών της περιοχής για κολύμβηση εκτιμήθηκε η σχέση των συγκεντρώσεων των ολικών και διαλυμένων μετάλλων, ώστε να εκτιμηθεί η πιθανή άμεση επίπτωση στην υγεία των λουόμενων, επειδή αναφέρεται από κάποιους ερευνητές στην βιβλιογραφία ότι τα διαλυμένα μέταλλα είναι αυτά που εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό με τις όποιες επιπτώσεις μπορεί να έχει η είσοδος αυτή.

Σε κάθε πλαζ έγινε εκτίμηση αυτής της σχέσης, χωρίς βεβαίως να ενστερνιζόμαστε πλήρως αυτήν την άποψη, με το σκεπτικό ότι ως διαλυμένα μέταλλα έχουν θεωρηθεί αυτά που παραμένουν στο διάλυμα, μετά από την διέλευση του δείγματος από φίλτρο κυτταρίνης 0,45μm.

Τα δείγματα από αυτά τα σημεία αφού αναλύθηκαν ως προς την ολική συγκέντρωση των μετάλλων διηθηθήκαν και επανεξετάστηκαν ως προς τις συγκεντρώσεις των ίδιων στοιχείων.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα στοιχεία των προσδιορισμών αυτών.

Πλαζ Βοτσαλάκια

Η πλαζ Βοτσαλάκια βρίσκεται στο ανατολικότερο τμήμα της περιοχής δειγματοληψίας. Γειτνιάζει με το Μικρολίμανο και βρίσκεται σε πολύ κοντινή απόσταση από το Φαληρικό Δέλτα. Η πλαζ χρησιμοποιείται για όλη την κολυμβητική περίοδο από τους πολίτες.



Εικόνα 5 Πλαζ Βοτσαλάκια (Πειραιάς) πηγή Google Earth, www.google.com

Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων ολικών και διαλυμένων μετάλλων για την συγκεκριμένη τοποθεσία.

α/α Δείγματος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%
1	468	6	1,28%	201	16	7,96%	80	4	5,00%	262	4	1,53%	101	11	10,89%	265	0	0,00%
2	712	11	1,54%	278	19	6,83%	75	5	6,67%	255	2	0,78%	249	21	8,43%	282	2	0,71%
3	762	13	1,71%	49	2	4,08%	88	3	3,41%	201	1	0,50%	31	2	6,45%	512	1	0,20%
4	308	3	0,97%	85	8	9,41%	90	3	3,33%	213	2	0,94%	40	5	12,50%	256	0	0,00%
5	1065	20	1,88%	306	12	3,92%	65	3	4,62%	198	2	1,01%	55	6	10,91%	265	1	0,38%
6	309	3	0,97%	88	10	11,36%	67	2	2,99%	233	5	2,15%	36	4	11,11%	261	0	0,00%
7	298	1	0,34%	59	5	8,47%	71	4	5,63%	263	4	1,52%	39	5	12,82%	322	3	0,93%
8	310	1	0,32%	199	21	10,55%	69	4	5,80%	254	3	1,18%	42	8	19,05%	284	1	0,35%
9	436	2	0,46%	212	20	9,43%	88	3	3,41%	301	4	1,33%	48	6	12,50%	314	0	0,00%
10	390	5	1,28%	209	24	11,48%	69	5	7,25%	251	3	1,20%	35	7	20,00%	322	3	0,93%
11	371	4	1,08%	179	12	6,70%	73	12	16,44%	302	5	1,66%	68	5	7,35%	301	4	1,33%
12	349	4	1,15%	202	15	7,43%	76	10	13,16%	316	4	1,27%	43	4	9,30%	334	2	0,60%
13	342	3	0,88%	248	32	12,90%	88	6	6,82%	245	0	0,00%	62	4	6,45%	352	0	0,00%
14	489	11	2,25%	203	9	4,43%	84	8	9,52%	208	5	2,40%	55	8	14,55%	285	1	0,35%
15	365	7	1,92%	189	22	11,64%	79	9	11,39%	238	5	2,10%	89	9	10,11%	267	1	0,37%
16	319	2	0,63%	178	19	10,67%	55	5	9,09%	301	3	1,00%	63	5	7,94%	316	2	0,63%
17	545	12	2,20%	192	21	10,94%	75	6	8,00%	241	9	3,73%	74	2	2,70%	320	2	0,63%
18	321	4	1,25%	202	19	9,41%	70	3	4,29%	209	1	0,48%	48	4	8,33%	338	1	0,30%
19	578	12	2,08%	326	21	6,44%	79	4	5,06%	308	2	0,65%	63	6	9,52%	301	0	0,00%
20	402	8	1,99%	201	18	8,96%	74	4	5,41%	314	0	0,00%	81	5	6,17%	356	1	0,28%
21	751	18	2,40%	195	18	9,23%	89	6	6,74%	292	5	1,71%	56	5	8,93%	342	3	0,88%
22	425	8	1,88%	275	31	11,27%	63	11	17,46%	288	6	2,08%	60	5	8,33%	422	5	1,18%
23	732	12	1,64%	184	16	8,70%	77	8	10,39%	296	5	1,69%	90	9	10,00%	351	5	1,42%
24	875	5	0,57%	210	19	9,05%	58	5	8,62%	369	3	0,81%	91	7	7,69%	326	2	0,61%
25	748	11	1,47%	241	34	14,11%	55	3	5,45%	308	6	1,95%	49	5	10,20%	351	1	0,28%

α/α Δείγματος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%
26	329	6	1,82%	218	26	11,93%	70	9	12,86%	302	8	2,65%	88	9	10,23%	358	5	1,40%
27	245	4	1,63%	234	24	10,26%	79	7	8,86%	199	5	2,51%	81	6	7,41%	362	3	0,83%
28	261	3	1,15%	146	18	12,33%	85	12	14,12%	306	4	1,31%	104	11	10,58%	289	0	0,00%
29	265	5	1,89%	228	19	8,33%	89	11	12,36%	341	4	1,17%	51	4	7,84%	292	2	0,68%
30	321	2	0,62%	232	24	10,34%	89	9	10,11%	316	5	1,58%	79	2	2,53%	312	1	0,32%
31	308	3	0,97%	203	20	9,85%	92	6	6,52%	298	11	3,69%	68	6	8,82%	301	3	1,00%
32	309	3	0,97%	169	19	11,24%	96	19	19,79%	286	4	1,40%	60	5	8,33%	338	3	0,89%
33	220	4	1,82%	206	18	8,74%	84	5	5,95%	255	2	0,78%	81	7	8,64%	292	1	0,34%
34	312	5	1,60%	199	19	9,55%	101	16	15,84%	249	5	2,01%	106	8	7,55%	298	2	0,67%
35	319	6	1,88%	205	19	9,27%	75	7	9,33%	251	5	1,99%	55	1	1,82%	254	0	0,00%
36	336	4	1,19%	188	15	7,98%	59	6	10,17%	369	6	1,63%	67	6	8,96%	378	5	1,32%
37	293	3	1,02%	298	35	11,74%	81	11	13,58%	314	4	1,27%	53	5	9,43%	406	6	1,48%
38	278	4	1,44%	236	20	8,47%	62	0	0,00%	359	3	0,84%	92	9	9,78%	319	4	1,25%
39	346	4	1,16%	209	23	11,00%	74	4	5,41%	194	0	0,00%	89	9	10,11%	288	6	2,08%
40	300	4	1,33%	255	22	8,63%	99	19	19,19%	278	3	1,08%	63	5	7,94%	292	5	1,71%
41	381	7	1,84%	265	38	14,34%	103	18	17,48%	286	4	1,40%	67	6	8,96%	362	5	1,38%
42	355	10	2,82%	184	26	14,13%	89	20	22,47%	302	6	1,99%	49	4	8,16%	364	3	0,82%
43	349	9	2,58%	256	39	15,23%	93	16	17,20%	242	5	2,07%	81	8	9,88%	311	1	0,32%
44	360	9	2,50%	264	36	13,64%	91	18	19,78%	254	8	3,15%	101	9	8,91%	365	5	1,37%
45	355	10	2,82%	258	29	11,24%	89	17	19,10%	268	6	2,24%	98	9	9,18%	378	6	1,59%
46	320	9	2,81%	280	35	12,50%	98	20	20,41%	271	7	2,58%	96	8	8,33%	405	6	1,48%
47	384	9	2,34%	261	38	14,56%	84	18	21,43%	266	7	2,63%	105	8	7,62%	396	5	1,26%
48	377	8	2,12%	239	32	13,39%	92	18	19,57%	280	8	2,86%	99	8	8,08%	391	6	1,53%
49	360	7	1,94%	288	29	10,07%	90	19	21,11%	273	6	2,20%	96	7	7,29%	330	4	1,21%
50	348	7	2,01%	241	24	9,96%	86	14	16,28%	210	5	2,38%	91	6	6,59%	314	4	1,27%
51	256	4	1,56%	153	18	11,76%	66	12	18,18%	198	4	2,02%	72	4	5,56%	258	3	1,16%
52	220	3	1,36%	147	15	10,20%	62	10	16,13%	171	4	2,34%	69	4	5,80%	212	1	0,47%

α/α Δείγματος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%
53	325	8	2,46%	201	29	14,43%	77	11	14,29%	201	5	2,49%	88	8	9,09%	386	7	1,81%
54	315	9	2,86%	194	32	16,49%	69	14	20,29%	189	8	4,23%	87	8	9,20%	369	5	1,36%
55	296	7	2,36%	188	25	13,30%	84	21	25,00%	281	7	2,49%	94	7	7,45%	408	5	1,23%
56	308	7	2,27%	254	31	12,20%	90	18	20,00%	247	7	2,83%	92	9	9,78%	411	6	1,46%
57	452	5	1,11%	210	18	8,57%	81	3	3,70%	258	3	1,16%	90	9	10,00%	278	0	0,00%
58	738	14	1,90%	285	22	7,72%	72	5	6,94%	247	1	0,40%	262	12	4,58%	274	2	0,73%
59	755	11	1,46%	65	3	4,62%	84	3	3,57%	211	2	0,95%	33	3	9,09%	532	0	0,00%
60	298	2	0,67%	80	7	8,75%	80	3	3,75%	209	1	0,48%	42	3	7,14%	248	1	0,40%
61	1020	17	1,67%	298	14	4,70%	63	2	3,17%	201	2	1,00%	58	4	6,90%	262	0	0,00%
62	312	2	0,64%	84	8	9,52%	61	2	3,28%	246	4	1,63%	35	4	11,43%	259	0	0,00%
63	295	1	0,34%	61	5	8,20%	74	3	4,05%	249	3	1,20%	34	6	17,65%	308	2	0,65%
64	318	2	0,63%	188	20	10,64%	77	2	2,60%	287	4	1,39%	51	7	13,73%	298	0	0,00%
65	429	1	0,23%	248	23	9,27%	86	4	4,65%	285	4	1,40%	42	5	11,90%	326	1	0,31%
66	388	4	1,03%	198	25	12,63%	63	5	7,94%	238	3	1,26%	33	5	15,15%	318	2	0,63%
67	362	5	1,38%	185	14	7,57%	71	11	15,49%	319	4	1,25%	67	7	10,45%	315	3	0,95%
68	355	5	1,41%	220	19	8,64%	69	12	17,39%	305	5	1,64%	41	5	12,20%	340	2	0,59%
69	333	2	0,60%	265	36	13,58%	79	7	8,86%	248	1	0,40%	59	3	5,08%	341	1	0,29%
70	492	11	2,24%	216	12	5,56%	85	9	10,59%	198	3	1,52%	58	5	8,62%	300	0	0,00%
71	351	6	1,71%	148	21	14,19%	77	9	11,69%	249	4	1,61%	81	6	7,41%	249	1	0,40%
72	322	4	1,24%	196	23	11,73%	49	4	8,16%	289	4	1,38%	58	4	6,90%	331	2	0,60%
73	549	12	2,19%	188	20	10,64%	72	7	9,72%	250	7	2,80%	71	5	7,04%	322	2	0,62%

α/α Δείγματος	Pb σε ppb		Cr σε ppb				Cu σε ppb				Fe σε ppb				Zn σε ppb				Ni σε ppb			
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%				
74	310	3	0,97%	239	22	9,21%	71	3	4,23%	210	3	1,43%	44	3	6,82%	324	0	0,00%				
75	571	13	2,28%	320	27	8,44%	72	4	5,56%	318	3	0,94%	62	3	4,84%	289	2	0,69%				
76	392	7	1,79%	195	20	10,26%	77	3	3,90%	322	0	0,00%	85	7	8,24%	348	0	0,00%				
77	759	19	2,50%	179	19	10,61%	85	4	4,71%	309	3	0,97%	49	5	10,20%	336	4	1,19%				
78	439	8	1,82%	261	26	9,96%	59	8	13,56%	294	5	1,70%	61	4	6,56%	416	5	1,20%				
79	725	13	1,79%	178	19	10,67%	72	6	8,33%	272	4	1,47%	93	8	8,60%	345	6	1,74%				
80	869	4	0,46%	185	16	8,65%	55	3	5,45%	352	3	0,85%	79	7	8,86%	320	1	0,31%				
81	756	14	1,85%	253	35	13,83%	54	2	3,70%	321	5	1,56%	44	4	9,09%	353	0	0,00%				
82	341	6	1,76%	209	27	12,92%	74	11	14,86%	289	7	2,42%	85	8	9,41%	346	4	1,16%				
83	237	5	2,11%	198	18	9,09%	89	8	8,99%	215	6	2,79%	79	7	8,86%	351	4	1,14%				
84	250	2	0,80%	175	18	10,29%	79	10	12,66%	299	4	1,34%	111	10	9,01%	301	2	0,66%				
85	273	6	2,20%	189	14	7,41%	85	13	15,29%	329	3	0,91%	55	2	3,64%	279	0	0,00%				
86	319	1	0,31%	215	21	9,77%	88	10	11,36%	302	5	1,66%	72	3	4,17%	305	0	0,00%				
87	298	2	0,67%	212	21	9,91%	78	8	10,26%	270	9	3,33%	59	3	5,08%	314	2	0,64%				
88	303	3	0,99%	199	21	10,55%	84	21	25,00%	322	5	1,55%	63	4	6,35%	340	4	1,18%				
89	199	3	1,51%	201	17	8,46%	78	4	5,13%	240	1	0,42%	69	7	10,14%	288	2	0,69%				
90	318	6	1,89%	194	19	9,79%	88	18	20,45%	244	6	2,46%	95	9	9,47%	292	1	0,34%				
91	320	6	1,88%	175	14	8,00%	67	9	13,43%	236	4	1,69%	50	2	4,00%	255	1	0,39%				
92	352	5	1,42%	196	18	9,18%	70	8	11,43%	360	5	1,39%	61	7	11,48%	386	5	1,30%				
93	302	4	1,32%	260	32	12,31%	86	13	15,12%	322	4	1,24%	60	5	8,33%	399	5	1,25%				
94	308	4	1,30%	205	21	10,24%	59	2	3,39%	378	5	1,32%	88	8	9,09%	306	4	1,31%				
95	339	5	1,47%	221	23	10,41%	71	5	7,04%	208	1	0,48%	83	10	12,05%	309	6	1,94%				
96	294	5	1,70%	241	20	8,30%	88	23	26,14%	285	3	1,05%	55	4	7,27%	312	4	1,28%				
97	358	6	1,68%	278	32	11,51%	79	20	25,32%	296	2	0,68%	59	4	6,78%	358	5	1,40%				
98	375	9	2,40%	208	28	13,46%	85	21	24,71%	308	4	1,30%	44	3	6,82%	375	4	1,07%				
99	362	11	3,04%	262	38	14,50%	79	20	25,32%	234	5	2,14%	89	9	10,11%	306	2	0,65%				
100	377	12	3,18%	272	32	11,76%	82	20	24,39%	241	5	2,07%	91	10	10,99%	312	3	0,96%				
101	382	12	3,14%	275	36	13,09%	87	21	24,14%	248	7	2,82%	99	9	9,09%	327	4	1,22%				
102	398	12	3,02%	284	38	13,38%	90	21	23,33%	266	6	2,26%	101	11	10,89%	315	4	1,27%				
103	380	13	3,42%	290	38	13,10%	91	21	23,08%	278	6	2,16%	105	9	8,57%	336	5	1,49%				
104	387	11	2,84%	296	35	11,82%	87	23	26,44%	283	7	2,47%	99	9	9,09%	320	6	1,88%				

α/α Δείγματος	Pb σε ppb		Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb			
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%
105	345	12	3,48%	310	32	10,32%	90	20	22,22%	295	5	1,69%	84	7	8,33%	307	6	1,95%
106	361	9	2,49%	262	26	9,92%	86	18	20,93%	283	3	1,06%	78	6	7,69%	301	6	1,99%
107	241	8	3,32%	224	20	8,93%	58	11	18,97%	213	2	0,94%	52	4	7,69%	281	3	1,07%
108	218	6	2,75%	206	18	8,74%	61	14	22,95%	204	2	0,98%	50	4	8,00%	279	2	0,72%
109	220	9	4,09%	278	19	6,83%	84	5	5,95%	291	5	1,72%	87	9	10,34%	288	2	0,69%
110	224	9	4,02%	271	21	7,75%	88	6	6,82%	277	5	1,81%	91	10	10,99%	301	6	1,99%
111	338	11	3,25%	301	22	7,31%	92	13	14,13%	263	4	1,52%	78	8	10,26%	306	5	1,63%
112	344	14	4,07%	311	23	7,40%	94	12	12,77%	254	4	1,57%	89	10	11,24%	354	8	2,26%
113	447	4	0,89%	247	21	8,50%	79	1	1,27%	251	3	1,20%	95	9	9,47%	281	0	0,00%
114	758	12	1,58%	293	26	8,87%	71	5	7,04%	240	0	0,00%	285	19	6,67%	270	1	0,37%
115	762	13	1,71%	66	3	4,55%	81	2	2,47%	205	1	0,49%	34	3	8,82%	526	0	0,00%
116	261	1	0,38%	74	9	12,16%	85	3	3,53%	212	2	0,94%	38	2	5,26%	256	1	0,39%
117	962	15	1,56%	289	16	5,54%	60	1	1,67%	204	1	0,49%	50	6	12,00%	255	0	0,00%
118	363	0	0,00%	87	11	12,64%	67	2	2,99%	241	5	2,07%	27	5	18,52%	253	0	0,00%
119	263	1	0,38%	67	8	11,94%	71	2	2,82%	254	1	0,39%	33	5	15,15%	312	1	0,32%
120	304	0	0,00%	196	25	12,76%	76	2	2,63%	291	4	1,37%	54	9	16,67%	303	1	0,33%
121	421	1	0,24%	276	28	10,14%	82	3	3,66%	283	3	1,06%	38	4	10,53%	321	2	0,62%
122	379	5	1,32%	210	29	13,81%	58	4	6,90%	236	2	0,85%	31	5	16,13%	320	2	0,63%
123	334	5	1,50%	199	19	9,55%	74	11	14,86%	312	4	1,28%	65	8	12,31%	307	2	0,65%
124	340	4	1,18%	227	22	9,69%	70	14	20,00%	300	4	1,33%	49	4	8,16%	332	2	0,60%
125	326	1	0,31%	254	34	13,39%	82	8	9,76%	243	0	0,00%	63	2	3,17%	346	2	0,58%
126	485	14	2,89%	212	12	5,66%	80	7	8,75%	212	5	2,36%	54	6	11,11%	307	1	0,33%
127	338	5	1,48%	140	19	13,57%	76	8	10,53%	265	4	1,51%	86	5	5,81%	260	0	0,00%
128	316	4	1,27%	187	21	11,23%	51	5	9,80%	274	3	1,09%	58	3	5,17%	326	2	0,61%
129	587	13	2,21%	185	20	10,81%	73	9	12,33%	241	6	2,49%	69	4	5,80%	324	1	0,31%
130	324	3	0,93%	239	21	8,79%	70	2	2,86%	201	2	1,00%	45	3	6,67%	330	1	0,30%
131	542	11	2,03%	312	26	8,33%	72	4	5,56%	321	2	0,62%	65	2	3,08%	286	2	0,70%
132	384	5	1,30%	182	19	10,44%	75	1	1,33%	319	0	0,00%	81	8	9,88%	356	1	0,28%
133	741	21	2,83%	186	19	10,22%	82	5	6,10%	305	3	0,98%	44	4	9,09%	327	5	1,53%
134	448	10	2,23%	249	22	8,84%	54	7	12,96%	298	4	1,34%	60	5	8,33%	421	4	0,95%
135	723	11	1,52%	181	15	8,29%	68	6	8,82%	267	4	1,50%	89	9	10,11%	358	6	1,68%
136	885	5	0,56%	196	16	8,16%	52	2	3,85%	355	2	0,56%	84	8	9,52%	325	0	0,00%
137	748	14	1,87%	241	31	12,86%	59	2	3,39%	329	5	1,52%	47	4	8,51%	363	4	1,10%
138	348	8	2,30%	212	28	13,21%	75	10	13,33%	285	8	2,81%	83	7	8,43%	341	4	1,17%
139	253	7	2,77%	195	19	9,74%	81	9	11,11%	220	5	2,27%	81	7	8,64%	328	2	0,61%
140	238	2	0,84%	171	16	9,36%	74	12	16,22%	301	4	1,33%	101	11	10,89%	289	0	0,00%
141	269	4	1,49%	195	17	8,72%	79	18	22,78%	326	4	1,23%	54	1	1,85%	294	1	0,34%
142	321	2	0,62%	216	21	9,72%	84	15	17,86%	296	6	2,03%	69	3	4,35%	316	1	0,32%
143	295	3	1,02%	209	20	9,57%	81	11	13,58%	263	9	3,42%	58	3	5,17%	324	2	0,62%

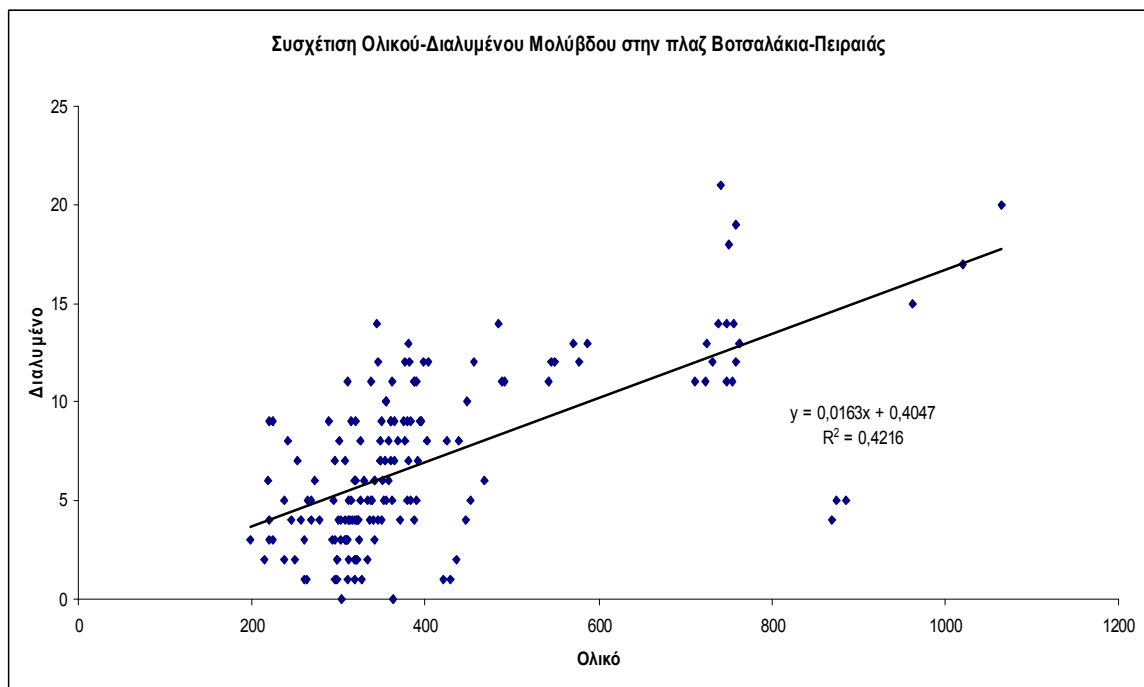
α/α Δείγματος	Pb σε ppb		Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb			
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%
144	312	4	1,28%	202	20	9,90%	80	23	28,75%	327	4	1,22%	56	3	5,36%	338	5	1,48%
145	215	2	0,93%	189	18	9,52%	79	5	6,33%	241	0	0,00%	64	5	7,81%	296	2	0,68%
146	325	5	1,54%	194	18	9,28%	86	19	22,09%	248	5	2,02%	92	7	7,61%	287	2	0,70%
147	313	4	1,28%	178	15	8,43%	64	9	14,06%	229	3	1,31%	49	1	2,04%	269	0	0,00%
148	341	6	1,76%	181	20	11,05%	73	7	9,59%	351	7	1,99%	67	5	7,46%	401	8	2,00%
149	322	4	1,24%	245	31	12,65%	83	18	21,69%	323	4	1,24%	61	5	8,20%	387	4	1,03%
150	315	5	1,59%	213	24	11,27%	54	2	3,70%	361	2	0,55%	83	8	9,64%	297	4	1,35%
151	348	7	2,01%	226	25	11,06%	67	4	5,97%	210	0	0,00%	75	7	9,33%	301	4	1,33%
152	318	4	1,26%	248	25	10,08%	81	21	25,93%	288	2	0,69%	59	3	5,08%	325	5	1,54%
153	353	7	1,98%	261	36	13,79%	78	22	28,21%	306	2	0,65%	62	3	4,84%	365	5	1,37%
154	368	8	2,17%	219	32	14,61%	82	20	24,39%	300	3	1,00%	46	2	4,35%	362	5	1,38%
155	358	8	2,23%	254	35	13,78%	81	23	28,40%	224	8	3,57%	88	9	10,23%	299	2	0,67%
156	364	9	2,47%	268	33	12,31%	84	25	29,76%	234	8	3,42%	91	9	9,89%	325	5	1,54%
157	379	9	2,37%	286	37	12,94%	89	23	25,84%	289	9	3,11%	98	8	8,16%	338	5	1,48%
158	395	9	2,28%	301	39	12,96%	90	20	22,22%	294	9	3,06%	100	8	8,00%	356	5	1,40%
159	390	11	2,82%	311	30	9,65%	84	19	22,62%	302	8	2,65%	94	7	7,45%	376	7	1,86%
160	403	12	2,98%	287	28	9,76%	79	19	24,05%	322	7	2,17%	96	8	8,33%	398	7	1,76%
161	456	12	2,63%	268	24	8,96%	71	17	23,94%	368	6	1,63%	85	6	7,06%	401	6	1,50%
162	394	9	2,28%	224	29	12,95%	62	15	24,19%	304	6	1,97%	62	6	9,68%	351	5	1,42%
163	268	5	1,87%	155	19	12,26%	59	15	25,42%	261	4	1,53%	48	4	8,33%	287	3	1,05%
164	224	3	1,34%	148	15	10,14%	53	11	20,75%	231	2	0,87%	43	2	4,65%	260	2	0,77%
165	301	8	2,66%	245	28	11,43%	65	16	24,62%	315	4	1,27%	84	8	9,52%	277	5	1,81%
166	289	9	3,11%	219	22	10,05%	81	18	22,22%	342	4	1,17%	88	8	9,09%	321	5	1,56%
167	311	11	3,54%	264	30	11,36%	77	14	18,18%	378	8	2,12%	74	7	9,46%	348	5	1,44%
168	387	11	2,84%	249	25	10,04%	90	21	23,33%	359	7	1,95%	90	8	8,89%	388	5	1,29%

Πίνακας 60 Παρουσίαση αποτελεσμάτων προσδιορισμών ολικών και διαλυμένου συγκεντρώσεων μετάλλων στην πλαζ Βοτσαλάκια-Πειραιάς

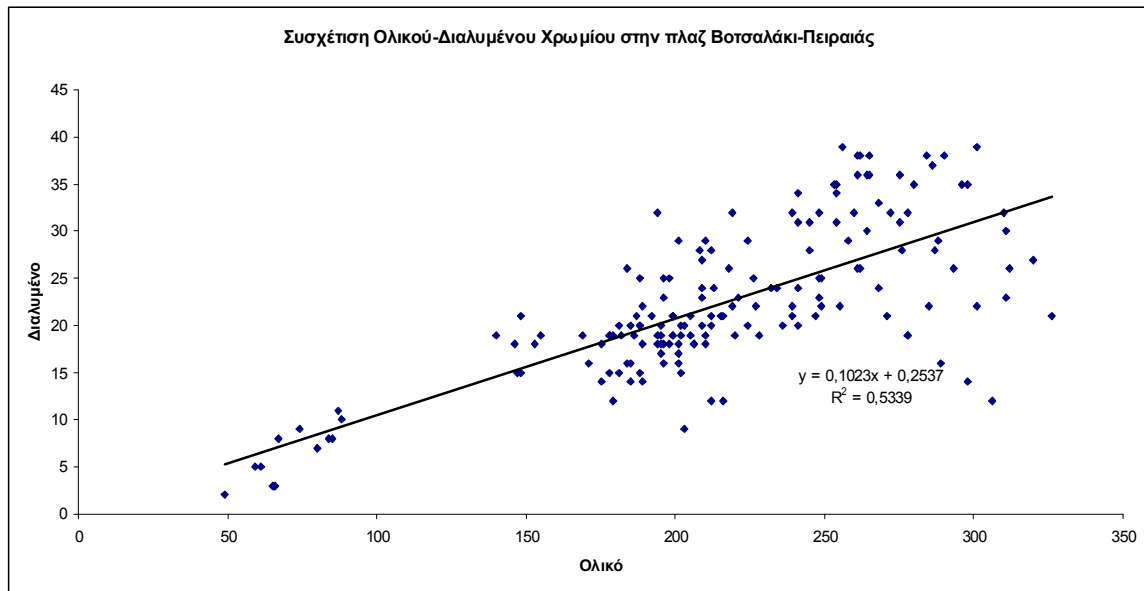
Συσχετίσεις Ολικού- Διαλυμένου Μέρους των Συγκεντρώσεων του Μετάλλου

Οι συσχετίσεις για τις συγκεντρώσεις κάθε μετάλλου πραγματοποιήθηκαν με το σκεπτικό, ότι αυξημένες τιμές στο διαλυμένο τμήμα αποτελούν εν δυνάμει πρόσφατη ρύπανση, με το σκεπτικό που έχει διατυπωθεί στην βιβλιογραφία (Χαραλαμπίδης –Διδακτορική διατριβή) ότι τα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον δημιουργούν αποθέσεις στον πυθμένα λόγω της καθίζησής τους.

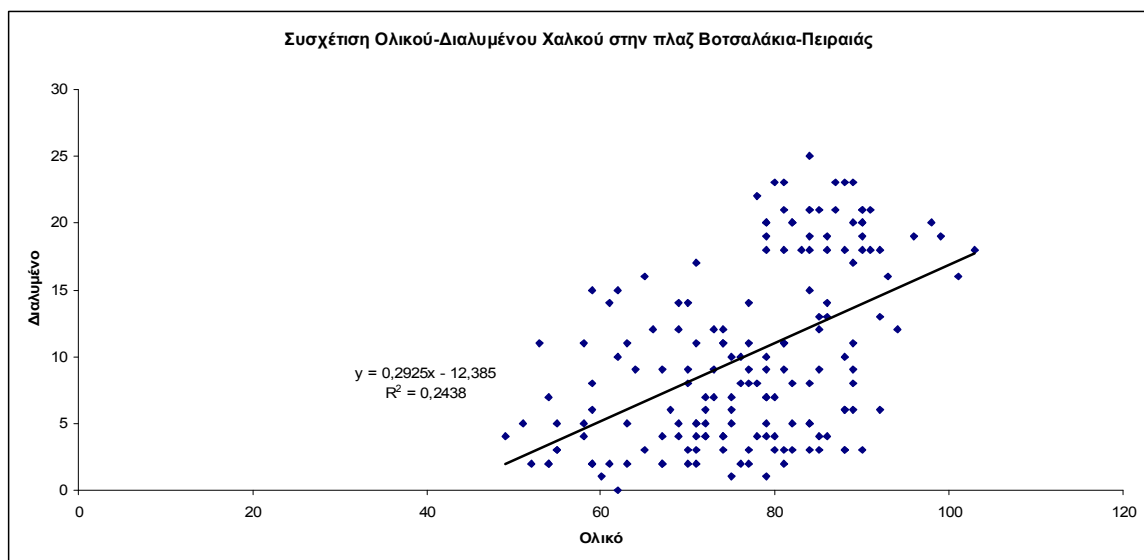
Έτσι πραγματοποιήθηκαν οι συσχετίσεις για κάθε μέταλλο ξεχωριστά, ώστε να εκτιμηθεί η υφιστάμενη κατάσταση κάτω από το πρίσμα της πρόσφατης ή μη θετικής επιβάρυνσης από χερσαίες πηγές.



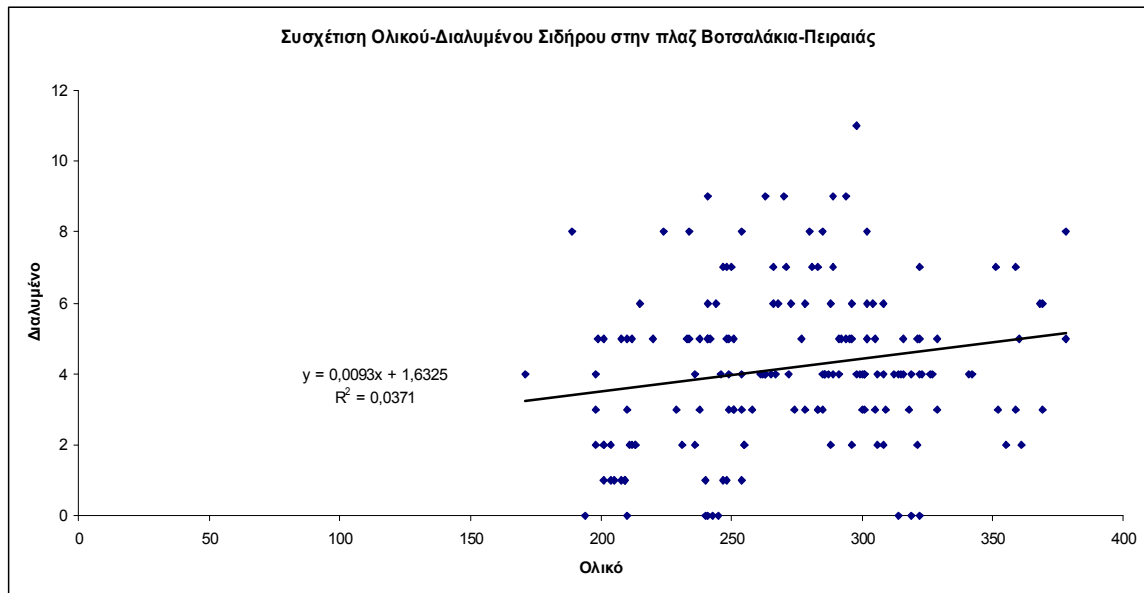
Σχεδιάγραμμα 141 Συσχέτιση ολικού και διαλυμένου Μολύβδου στην πλαζ Βοτσαλάκια-Πειραιάς



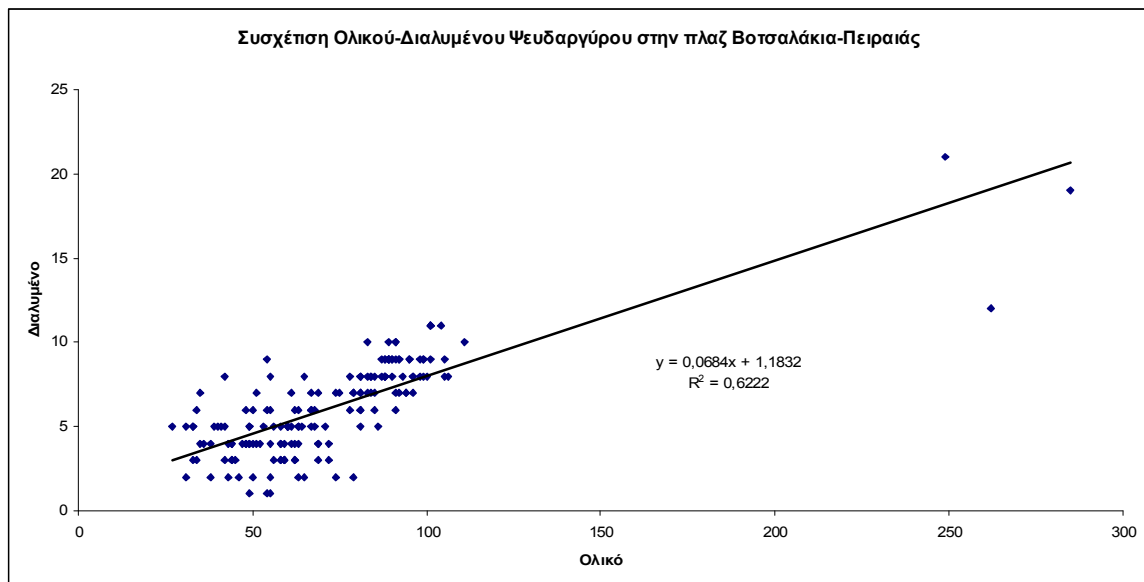
Σχεδιάγραμμα 142 Συσχέτιση ολικού και διαλυμένου Χρωμίου στην πλαζ Βοτσαλάκια-Πειραιάς



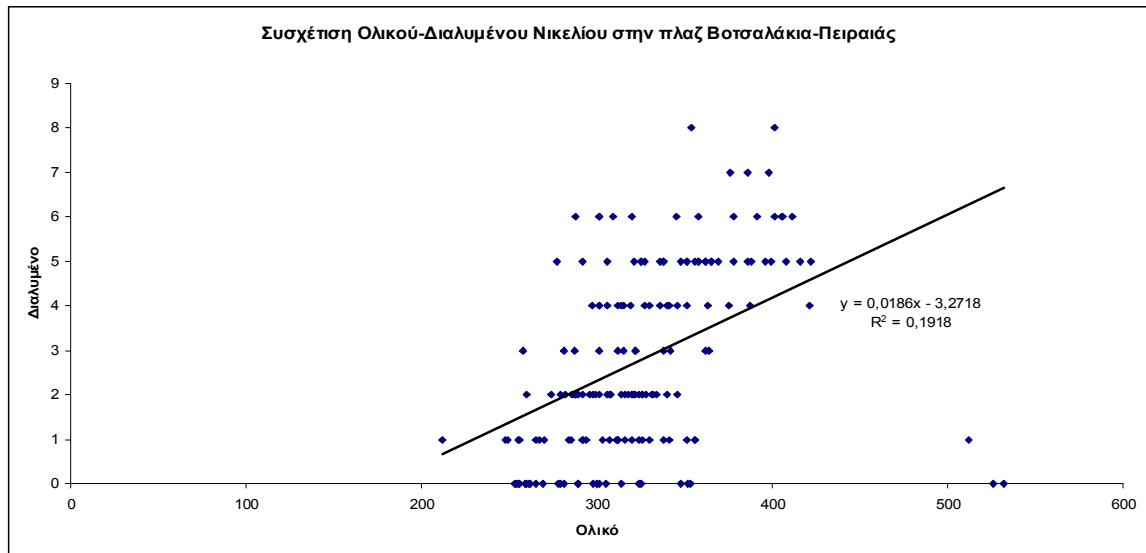
Σχεδιάγραμμα 143 Συσχέτιση ολικού και διαλυμένου Χαλκού στην πλαζ Βοτσαλάκια - Πειραιάς



Σχεδιάγραμμα 144 Συσχέτιση ολικού και διαλυμένου Σιδήρου στη θέση Βοτσαλάκια-Πειραιάς



Σχεδιάγραμμα 145 Συσχέτιση Ολικού -διαλυμένου Ψευδαργύρου στη θέση Βοτσαλάκια-Πειραιάς



Σχεδιάγραμμα 146 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Νικελίου στη θέση Βοτσαλάκια-Πειραιάς

Συμπεράσματα των προσδιορισμών για την πλαζ Βοτσαλάκια

Από τους προσδιορισμούς των συγκεντρώσεων του ολικού και του διαλυμένου μέρους προκύπτουν τα παρακάτω:

Μόλυβδος

Για τον μόλυβδο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 4,09 % με μέσο όρο το 1,73 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0163x + 0,4047$ με $r^2 = 0,4216$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι υπάρχει σχετική προς μέση συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου.

Η εκτίμηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα της ύπαρξης πιθανών επιβαρύνσεων από πηγές στις οποίες τα απορριπτόμενα απόβλητα έχουν αντιδράσει χημικά μεταξύ τους στην μέχρι του σημείου απορροής πορείας τους ή/και έχουν μετασχηματιστεί κατά την διάρκεια της παραμονής τους στην θάλασσα από τα οργανικά συστατικά της. Η γεινίαση της περιοχής με το Φαληρικό Δέλτα οδηγεί σε πιθανό συμπέρασμα της επιβάρυνσης της περιοχής από απορρίψεις που γίνονται στο νότιο τμήμα του Κηφισού και οι οποίες απαιτούν προσδιορισμό των πηγών με χρήση αντίστροφης δειγματοληψίας.

Χρώμιο

Για το χρώμιο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 3,92% έως 16,49 % με μέσο όρο το 10,29%.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,1023x + 0,2537$ με $r^2 = 0,5339$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι υπάρχει μερική έως καλή συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου, στοιχείο το οποίο επιβεβαιώνει θετικά την προηγούμενη εκτίμηση, της ύπαρξης δηλαδή θετικών επιβαρύνσεων από τις εκβολές του Κηφισού.

Χαλκός

Για τον χαλκό οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 29,76 % με μέσο όρο το 12,75 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,295x - 12,385$ με $r^2 = 0,2438$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται καταρχήν ότι εν δυνάμει θα υπήρχε συσχέτιση μεταξύ των ολικών και των διαλυμένων συγκεντρώσεων του μετάλλου. Οι τιμές των διαλυμένων συγκεντρώσεων κυμαίνονται στα αναμενόμενα επίπεδα. Η γραμμική συσχέτιση των δύο δειγματοσειρών όμως δεν δίνει καλή απόκριση και κατά συνέπεια ως τελικό συμπέρασμα προκύπτει ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου.

Σίδηρος

Για τον σίδηρο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 4,23 % με μέσο όρο το 1,55 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0093x + 1,6325$ με $r^2 = 0,0371$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου.

Ψευδάργυρος

Για τον ψευδάργυρο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 1,82% έως 20,00% με μέσο όρο το 8,76 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0684x + 1,1832$ με $r^2 = 0,6222$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου. Οι τιμές r^2 επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα της θετικής επιβάρυνσης της περιοχής με μόνιμη απορροή βιομηχανικών αποβλήτων μέσω του Κηφισού. Από τις παραγωγικές διαδικασίες που λειτουργούν στην περιοχή μεταξύ του Πειραιά και του Δήμου Αγ.Ι.Ρέντη μετά το σημείο διοχέτευσης των υδάτινων όγκων του Κηφισού μέσω των αγωγών στην γέφυρα της Αγ.Αννης, προκύπτει ότι είναι αναμενόμενες οι τιμές σε Pb, Cr, Zn.

Νικέλιο

Για το νικέλιο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 2,26% με μέσο όρο το 0,84 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0186x - 3,2718$ με $r^2 = 0,1918$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου.

Εκτίμηση των συνολικών προσδιορισμών

Από τις ευρισκόμενες τιμές των συσχετίσεων των διαλυμένων προς τις ολικές συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων μετάλλων εκτιμάται ότι η περιοχή της πλαζ Βοτσαλάκια δέχεται μόνιμες πιέσεις με βιομηχανικά φορτία, τα οποία καταλήγουν σε αυτήν από τον Κηφισό. Λόγω του κλειστού κόλπου εκτιμούμε, ότι υπάρχει συσσώρευση των ρύπων και μη διασπορά τους σε ευρύτερες περιοχές με αποτέλεσμα την εμφάνιση σημαντικών επιπέδων ρύπανσης σε αυτήν. Η τελική εκτίμηση είναι ότι η πλαζ αυτή θα πρέπει να μην χρησιμοποιείται από τους λουόμενους ως τόπος κολύμβησης.

Συσχετίσεις των μετάλλων

Οι προσδιοριζόμενες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων συσχετίστηκαν μεταξύ τους, ώστε να εξαχθούν οι συντελεστές των σχέσεων αυτών.

Στόχος των συσχετίσεων αυτών ήταν να εκτιμηθεί η υφιστάμενη κατάσταση καθώς και η πιθανή μείωση των αναλύσεων με επιλογή λιγότερων μετρούμενων στοιχείων και μαθηματικό προσδιορισμό των υπολοίπων.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων σε ολικά και σε διαλυμένα μέρη των μετάλλων.

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>
<i>Pb</i>	1					
<i>Cr</i>	0,113344	1				
<i>Cu</i>	-0,23142	0,184872	1			
<i>Fe</i>	0,015848	0,210948	-0,0646	1		
<i>Zn</i>	0,142695	0,381454	0,149202	0,032853	1	
<i>Ni</i>	0,158239	0,05782	0,157814	0,227874	-0,09262	1

Πίνακας 61 Συσχετίσεις ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων στην πλαζ Βοτσαλάκια – Πειραιάς

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>
Pb	1					
Cr	0,185173	1				
Cu	0,127318	0,543681	1			
Fe	0,143902	0,364393	0,478904	1		
Zn	0,208512	0,214698	0,083475	0,122322	1	
Ni	0,265305	0,482705	0,531528	0,388967	0,224317	1

Πίνακας 62 Συσχετίσεις συγκεντρώσεων διαλυμένου μέρους των μετάλλων στην πλαζ Βοτσαλάκια-Πειραιάς

Από τους προηγούμενους πίνακες προκύπτει:

1. Ο Μόλυβδος δεν συσχετίζεται με κανένα άλλο μέταλλο στις προσδιοριζόμενες ολικές συγκεντρώσεις, ενώ όσον αφορά στις αντίστοιχες του διαλυμένου μέρους εμφανίζει σχετική συσχέτιση με όλα τα υπόλοιπα μέταλλα.
2. Το Χρώμιο συσχετίζεται μερικώς ως προς τις συγκεντρώσεις του ολικού μέρους με τον Χαλκό, τον Σίδηρο και τον Ψευδάργυρο ενώ με η συσχέτισή του ως προς το διαλυμένο μέρος είναι σχετικά καλή με τον Χαλκό και το Νικέλιο . Οι συσχετίσεις αυτές επιβεβαιώνουν το επιχείρημα της απορροής των βιομηχανικών αποβλήτων μέσω του νότιου τμήματος του Κηφισού. Η ύπαρξη στην περιοχή μονάδων επιμεταλλώσεων και βυρσοδεψείων τεκμηριώνει τις συσχετίσεις αυτές καταρχήν. Ο επακριβής εντοπισμός των πηγών χρήζει αντίστροφης δειγματοληψίας και λήψη ενεργειών από τις αρμόδιες υπηρεσίες.
3. Ο Χαλκός συσχετίζεται μερικώς καλά με τον Σίδηρο και το Νικέλιο μόνο ως προς τις ευρισκόμενες συγκεντρώσεις του διαλυμένου μέρους. Η συσχέτιση αυτή αποτελεί επιβεβαίωση του προηγούμενου συμπεράσματος.

4. Ο Σίδηρος συσχετίζεται μερικώς καλά με το Νικέλιο τόσο ως προς τις ολικές όσο και ως προς τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου μέρους, στοιχείο που επιβεβαιώνει τα προηγούμενα διατυπωμένα συμπεράσματα.
5. Ο Ψευδάργυρος συσχετίζεται μερικώς με το Νικέλιο ως προς τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου μέρους.

Από τις συσχετίσεις των μετάλλων μεταξύ τους, αλλά και από τις συσχετίσεις ολικών και διαλυμένων μερών προκύπτει ότι η οποιαδήποτε επιβάρυνση στην περιοχή προέρχεται κατά βάση από απορροές βιομηχανικών και βιοτεχνικών παραγωγικών διαδικασιών, οι οποίες είναι συνεχείς μέσω του Κηφισού. Θεωρούμε ότι υπάρχει πρόβλημα για την χρήση της περιοχής ως περιοχής κολύμβησης και απαιτείται άμεσα ο εντοπισμός των πηγών, ώστε να απαγορευτεί η απορροή των αποβλήτων τους μέσω συνδέσεων στο υδάτινο περιβάλλον του Κηφισού και κατ'επέκταση στο θαλάσσιο περιβάλλον της περιοχής.

Πλαζ Φρεατύδα

Η πλαζ Φρεατύδα βρίσκεται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής δειγματοληψίας. Γειτνιάζει με τη μαρίνα Ζέας και χρησιμοποιείται για όλη την κολυμβητική περίοδο από τους πολίτες.



Εικόνα 6 Πλαζ Φρεατύδα- Πηγή Google Earth, www.google.com

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσδιορισμών, ενώ στα επόμενα σχεδιαγράμματα γίνεται η συσχέτιση των ολικών και των διαλυμένων συγκεντρώσεων των υπό εξέταση μετάλλων, ώστε να εκτιμηθεί συνολικά η περιοχή ως χώρος κολύμβησης.

α/α Δείγματ ος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%
1	305	8	2,62%	320	19	5,94%	75	6	8,00%	272	1	0,37%	92	10	10,87%	569	3	0,53%
2	284	6	2,11%	302	18	5,96%	82	4	4,88%	589	4	0,68%	99	18	18,18%	645	3	0,47%
3	292	3	1,03%	289	11	3,81%	80	5	6,25%	312	3	0,96%	48	4	8,33%	621	3	0,48%
4	314	6	1,91%	312	48	15,38%	77	3	3,90%	325	2	0,62%	35	5	14,29%	512	3	0,59%
5	224	3	1,34%	247	50	20,24%	61	2	3,28%	692	9	1,30%	51	7	13,73%	509	2	0,39%
6	279	5	1,79%	99	12	12,12%	78	4	5,13%	348	5	1,44%	60	8	13,33%	301	1	0,33%
7	254	5	1,97%	45	7	15,56%	92	5	5,43%	324	2	0,62%	48	7	14,58%	292	0	0,00%
8	219	3	1,37%	312	3	0,96%	62	6	9,68%	412	4	0,97%	59	5	8,47%	526	3	0,57%
9	351	3	0,85%	99	11	11,11%	83	7	8,43%	488	5	1,02%	32	4	12,50%	263	1	0,38%
10	412	7	1,70%	68	9	13,24%	72	7	9,72%	276	1	0,36%	59	4	6,78%	312	2	0,64%
11	362	5	1,38%	167	15	8,98%	60	5	8,33%	369	5	1,36%	64	4	6,25%	401	3	0,75%
12	387	6	1,55%	91	9	9,89%	89	9	10,11%	301	6	1,99%	72	5	6,94%	318	3	0,94%
13	354	5	1,41%	192	5	2,60%	59	3	5,08%	415	7	1,69%	91	10	10,99%	280	2	0,71%
14	401	8	2,00%	285	54	18,95%	91	11	12,09%	222	2	0,90%	118	16	13,56%	301	4	1,33%
15	416	8	1,92%	193	37	19,17%	85	8	9,41%	247	2	0,81%	158	20	12,66%	400	4	1,00%
16	299	7	2,34%	197	32	16,24%	74	8	10,81%	268	3	1,12%	69	6	8,70%	328	3	0,91%
17	398	5	1,26%	208	47	22,60%	70	7	10,00%	406	6	1,48%	72	7	9,72%	204	1	0,49%
18	345	5	1,45%	224	48	21,43%	68	6	8,82%	401	5	1,25%	64	7	10,94%	389	5	1,29%
19	294	4	1,36%	232	35	15,09%	89	9	10,11%	289	2	0,69%	77	9	11,69%	372	4	1,08%
20	403	6	1,49%	279	71	25,45%	72	8	11,11%	268	2	0,75%	85	9	10,59%	325	4	1,23%
21	366	7	1,91%	288	61	21,18%	75	5	6,67%	272	3	1,10%	60	5	8,33%	301	3	1,00%
22	238	5	2,10%	196	42	21,43%	61	6	9,84%	336	4	1,19%	101	10	9,90%	274	1	0,36%
23	358	6	1,68%	247	14	5,67%	59	8	13,56%	299	3	1,00%	99	17	17,17%	299	5	1,67%
24	344	7	2,03%	155	8	5,16%	70	9	12,86%	325	3	0,92%	126	16	12,70%	376	5	1,33%
25	302	7	2,32%	221	38	17,19%	96	9	9,38%	310	4	1,29%	79	10	12,66%	301	5	1,66%

α/α Δείγματ ος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%
26	318	7	2,20%	206	31	15,05%	75	10	13,33%	321	3	0,93%	92	9	9,78%	309	5	1,62%
27	322	5	1,55%	258	55	21,32%	69	10	14,49%	281	2	0,71%	70	9	12,86%	286	2	0,70%
28	290	2	0,69%	277	21	7,58%	88	9	10,23%	243	6	2,47%	98	10	10,20%	292	0	0,00%
29	1020	19	1,86%	203	12	5,91%	62	7	11,29%	289	5	1,73%	106	11	10,38%	399	5	1,25%
30	1102	23	2,09%	212	19	8,96%	99	14	14,14%	352	6	1,70%	97	13	13,40%	433	6	1,39%
31	830	16	1,93%	241	23	9,54%	84	8	9,52%	287	3	1,05%	94	7	7,45%	461	7	1,52%
32	471	8	1,70%	262	47	17,94%	80	9	11,25%	325	5	1,54%	101	11	10,89%	399	4	1,00%
33	319	5	1,57%	179	15	8,38%	87	8	9,20%	263	4	1,52%	62	4	6,45%	320	4	1,25%
34	307	5	1,63%	286	29	10,14%	70	10	14,29%	261	2	0,77%	85	15	17,65%	398	6	1,51%
35	333	5	1,50%	305	41	13,44%	69	10	14,49%	479	4	0,84%	83	5	6,02%	321	5	1,56%
36	455	8	1,76%	208	38	18,27%	85	9	10,59%	455	5	1,10%	79	7	8,86%	357	6	1,68%
37	387	8	2,07%	217	59	27,19%	98	8	8,16%	406	5	1,23%	100	8	8,00%	463	7	1,51%
38	326	8	2,45%	213	19	8,92%	77	8	10,39%	397	5	1,26%	94	10	10,64%	438	5	1,14%
39	400	9	2,25%	209	59	28,23%	70	6	8,57%	409	6	1,47%	98	10	10,20%	408	7	1,72%
40	349	5	1,43%	164	39	23,78%	84	13	15,48%	290	4	1,38%	88	9	10,23%	385	5	1,30%
41	298	7	2,35%	237	51	21,52%	88	5	5,68%	279	6	2,15%	73	8	10,96%	392	5	1,28%
42	276	8	2,90%	281	22	7,83%	96	10	10,42%	388	5	1,29%	58	6	10,34%	377	6	1,59%
43	315	8	2,54%	389	24	6,17%	94	10	10,64%	295	5	1,69%	104	11	10,58%	425	7	1,65%
44	322	9	2,80%	403	28	6,95%	100	11	11,00%	329	6	1,82%	108	11	10,19%	431	8	1,86%
45	358	11	3,07%	426	32	7,51%	112	12	10,71%	356	6	1,69%	100	12	12,00%	455	7	1,54%
46	394	11	2,79%	458	47	10,26%	105	12	11,43%	402	6	1,49%	103	12	11,65%	497	7	1,41%
47	401	12	2,99%	469	56	11,94%	100	13	13,00%	397	7	1,76%	115	11	9,57%	448	7	1,56%
48	438	14	3,20%	480	58	12,08%	95	13	13,68%	412	8	1,94%	117	14	11,97%	456	6	1,32%
49	473	14	2,96%	398	43	10,80%	89	11	12,36%	435	8	1,84%	84	12	14,29%	397	6	1,51%
50	369	10	2,71%	365	38	10,41%	76	9	11,84%	367	6	1,63%	71	12	16,90%	368	3	0,82%

α/α Δείγματ ος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%
51	255	9	3,53%	179	25	13,97%	68	7	10,29%	271	4	1,48%	69	6	8,70%	288	3	1,04%
52	276	8	2,90%	158	17	10,76%	71	5	7,04%	265	3	1,13%	62	5	8,06%	268	2	0,75%
53	312	11	3,53%	328	36	10,98%	84	9	10,71%	313	4	1,28%	85	11	12,94%	322	4	1,24%
54	341	12	3,52%	401	41	10,22%	88	11	12,50%	338	4	1,18%	77	8	10,39%	374	5	1,34%
55	284	10	3,52%	378	44	11,64%	101	13	12,87%	362	8	2,21%	68	8	11,76%	411	5	1,22%
56	269	10	3,72%	298	29	9,73%	99	13	13,13%	344	6	1,74%	91	12	13,19%	403	7	1,74%
57	298	3	1,01%	230	14	6,09%	77	8	10,39%	230	1	0,43%	69	8	11,59%	582	4	0,69%
58	265	2	0,75%	189	11	5,82%	64	5	7,81%	284	1	0,35%	49	15	30,61%	638	4	0,63%
59	271	3	1,11%	167	13	7,78%	56	4	7,14%	352	2	0,57%	63	5	7,94%	601	4	0,67%
60	299	5	1,67%	241	18	7,47%	70	3	4,29%	319	2	0,63%	101	8	7,92%	523	4	0,76%
61	220	2	0,91%	212	41	19,34%	65	2	3,08%	654	11	1,68%	58	9	15,52%	500	4	0,80%
62	285	3	1,05%	101	9	8,91%	74	5	6,76%	352	6	1,70%	67	7	10,45%	289	0	0,00%
63	241	0	0,00%	38	3	7,89%	101	5	4,95%	333	5	1,50%	51	6	11,76%	305	1	0,33%
64	256	2	0,78%	287	0	0,00%	68	5	7,35%	402	4	1,00%	54	5	9,26%	511	4	0,78%
65	278	2	0,72%	75	12	16,00%	79	6	7,59%	457	5	1,09%	29	3	10,34%	278	2	0,72%
66	301	3	1,00%	51	10	19,61%	76	5	6,58%	277	1	0,36%	55	4	7,27%	309	3	0,97%
67	305	3	0,98%	162	9	5,56%	62	7	11,29%	351	4	1,14%	74	5	6,76%	416	3	0,72%
68	344	5	1,45%	98	4	4,08%	98	8	8,16%	296	2	0,68%	89	7	7,87%	325	2	0,62%
69	331	5	1,51%	201	7	3,48%	61	0	0,00%	412	6	1,46%	87	11	12,64%	292	0	0,00%
70	366	5	1,37%	245	39	15,92%	84	8	9,52%	209	0	0,00%	122	12	9,84%	298	0	0,00%
71	391	6	1,53%	186	25	13,44%	89	9	10,11%	256	2	0,78%	142	17	11,97%	421	3	0,71%
72	285	3	1,05%	191	22	11,52%	71	8	11,27%	282	2	0,71%	71	7	9,86%	325	2	0,62%
73	351	4	1,14%	197	39	19,80%	62	7	11,29%	412	5	1,21%	77	7	9,09%	215	0	0,00%
74	327	2	0,61%	201	37	18,41%	69	7	10,14%	389	6	1,54%	60	6	10,00%	403	6	1,49%
75	286	4	1,40%	176	42	23,86%	103	7	6,80%	301	3	1,00%	71	7	9,86%	388	4	1,03%

α/α Δείγματ ος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%
76	379	5	1,32%	255	59	23,14%	68	9	13,24%	265	2	0,75%	89	9	10,11%	341	4	1,17%
77	348	4	1,15%	232	48	20,69%	82	4	4,88%	288	4	1,39%	91	11	12,09%	288	2	0,69%
78	245	5	2,04%	206	40	19,42%	76	3	3,95%	329	4	1,22%	122	8	6,56%	290	2	0,69%
79	362	5	1,38%	218	10	4,59%	67	8	11,94%	311	4	1,29%	138	15	10,87%	305	4	1,31%
80	329	6	1,82%	133	6	4,51%	64	7	10,94%	329	4	1,22%	114	18	15,79%	383	6	1,57%
81	281	4	1,42%	219	34	15,53%	100	11	11,00%	342	5	1,46%	77	12	15,58%	320	5	1,56%
82	303	6	1,98%	204	29	14,22%	77	8	10,39%	331	4	1,21%	99	8	8,08%	299	5	1,67%
83	300	3	1,00%	267	53	19,85%	73	8	10,96%	274	1	0,36%	81	8	9,88%	309	5	1,62%
84	286	2	0,70%	244	17	6,97%	81	8	9,88%	260	2	0,77%	101	8	7,92%	315	5	1,59%
85	859	11	1,28%	199	9	4,52%	69	8	11,59%	296	3	1,01%	94	13	13,83%	420	7	1,67%
86	912	9	0,99%	227	13	5,73%	90	16	17,78%	349	3	0,86%	88	11	12,50%	451	8	1,77%
87	732	9	1,23%	239	17	7,11%	88	11	12,50%	262	2	0,76%	86	11	12,79%	458	8	1,75%
88	429	5	1,17%	209	39	18,66%	89	12	13,48%	309	5	1,62%	93	10	10,75%	411	7	1,70%
89	302	4	1,32%	183	15	8,20%	98	10	10,20%	278	3	1,08%	71	6	8,45%	308	3	0,97%
90	314	3	0,96%	292	24	8,22%	76	9	11,84%	269	2	0,74%	89	13	14,61%	375	4	1,07%
91	335	3	0,90%	297	48	16,16%	65	9	13,85%	501	8	1,60%	90	7	7,78%	333	3	0,90%
92	432	5	1,16%	194	32	16,49%	87	9	10,34%	488	8	1,64%	91	7	7,69%	346	3	0,87%
93	321	5	1,56%	202	41	20,30%	94	10	10,64%	421	6	1,43%	111	8	7,21%	481	8	1,66%
94	316	3	0,95%	200	9	4,50%	73	7	9,59%	395	7	1,77%	79	7	8,86%	446	5	1,12%
95	398	4	1,01%	177	44	24,86%	69	8	11,59%	436	6	1,38%	101	9	8,91%	419	6	1,43%
96	352	6	1,70%	155	42	27,10%	84	11	13,10%	303	5	1,65%	100	8	8,00%	362	4	1,10%
97	290	2	0,69%	218	58	26,61%	95	6	6,32%	299	5	1,67%	81	7	8,64%	345	4	1,16%
98	268	3	1,12%	249	17	6,83%	102	11	10,78%	400	6	1,50%	62	5	8,06%	401	5	1,25%
99	301	1	0,33%	401	14	3,49%	108	10	9,26%	277	2	0,72%	113	11	9,73%	414	5	1,21%
100	395	3	0,76%	421	16	3,80%	113	11	9,73%	290	4	1,38%	119	12	10,08%	425	6	1,41%

α/α Δείγματ ος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%
101	402	3	0,75%	435	28	6,44%	121	12	9,92%	312	5	1,60%	123	12	9,76%	436	6	1,38%
102	446	2	0,45%	413	35	8,47%	101	13	12,87%	347	5	1,44%	112	13	11,61%	488	6	1,23%
103	462	3	0,65%	448	44	9,82%	99	11	11,11%	386	6	1,55%	100	14	14,00%	459	5	1,09%
104	458	5	1,09%	472	51	10,81%	87	11	12,64%	412	6	1,46%	98	13	13,27%	432	6	1,39%
105	412	5	1,21%	436	55	12,61%	90	11	12,22%	409	6	1,47%	95	12	12,63%	398	6	1,51%
106	428	3	0,70%	338	26	7,69%	83	9	10,84%	388	3	0,77%	86	11	12,79%	365	4	1,10%
107	297	2	0,67%	254	21	8,27%	77	8	10,39%	212	2	0,94%	60	8	13,33%	256	2	0,78%
108	226	1	0,44%	231	13	5,63%	72	6	8,33%	205	2	0,98%	62	7	11,29%	221	2	0,90%
109	301	9	2,99%	311	33	10,61%	81	8	9,88%	299	4	1,34%	87	10	11,49%	331	5	1,51%
110	328	9	2,74%	384	34	8,85%	83	9	10,84%	342	5	1,46%	81	8	9,88%	385	5	1,30%
111	299	10	3,34%	381	38	9,97%	94	11	11,70%	371	8	2,16%	75	8	10,67%	399	5	1,25%
112	278	11	3,96%	305	30	9,84%	91	11	12,09%	341	8	2,35%	89	11	12,36%	412	8	1,94%
113	267	2	0,75%	357	18	5,04%	80	1	1,25%	266	1	0,38%	90	11	12,22%	587	2	0,34%
114	273	3	1,10%	278	22	7,91%	77	4	5,19%	601	5	0,83%	101	19	18,81%	660	2	0,30%
115	265	1	0,38%	292	34	11,64%	73	4	5,48%	322	2	0,62%	42	5	11,90%	603	2	0,33%
116	286	4	1,40%	295	51	17,29%	74	5	6,76%	330	3	0,91%	34	5	14,71%	526	2	0,38%
117	221	2	0,90%	283	46	16,25%	58	1	1,72%	687	8	1,16%	58	8	13,79%	525	2	0,38%
118	289	2	0,69%	83	4	4,82%	76	1	1,32%	355	4	1,13%	55	7	12,73%	289	0	0,00%
119	221	1	0,45%	51	6	11,76%	99	3	3,03%	308	1	0,32%	47	7	14,89%	279	0	0,00%
120	246	1	0,41%	324	0	0,00%	67	2	2,99%	421	3	0,71%	62	6	9,68%	543	2	0,37%
121	272	2	0,74%	91	13	14,29%	87	3	3,45%	472	5	1,06%	29	3	10,34%	255	0	0,00%
122	297	0	0,00%	76	6	7,89%	64	2	3,13%	288	0	0,00%	49	5	10,20%	309	0	0,00%
123	312	4	1,28%	185	19	10,27%	68	3	4,41%	352	6	1,70%	51	5	9,80%	412	2	0,49%
124	354	3	0,85%	99	8	8,08%	83	9	10,84%	322	5	1,55%	68	4	5,88%	309	2	0,65%
125	321	3	0,93%	197	3	1,52%	70	4	5,71%	431	7	1,62%	99	11	11,11%	288	2	0,69%

α/α Δείγματ ος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%
126	373	2	0,54%	296	68	22,97%	80	4	5,00%	219	2	0,91%	106	13	12,26%	320	3	0,94%
127	372	4	1,08%	195	41	21,03%	78	7	8,97%	254	3	1,18%	165	18	10,91%	415	4	0,96%
128	276	3	1,09%	189	26	13,76%	71	7	9,86%	263	3	1,14%	76	7	9,21%	297	0	0,00%
129	344	3	0,87%	220	50	22,73%	73	8	10,96%	412	5	1,21%	77	7	9,09%	222	0	0,00%
130	343	1	0,29%	230	53	23,04%	71	6	8,45%	387	3	0,78%	58	8	13,79%	372	1	0,27%
131	279	3	1,08%	220	37	16,82%	84	9	10,71%	274	2	0,73%	74	9	12,16%	361	3	0,83%
132	371	3	0,81%	296	78	26,35%	78	7	8,97%	261	2	0,77%	79	8	10,13%	330	3	0,91%
133	327	3	0,92%	295	70	23,73%	72	6	8,33%	280	4	1,43%	52	6	11,54%	285	2	0,70%
134	228	4	1,75%	181	52	28,73%	68	5	7,35%	351	5	1,42%	93	12	12,90%	293	2	0,68%
135	346	5	1,45%	255	18	7,06%	54	9	16,67%	312	4	1,28%	104	19	18,27%	325	4	1,23%
136	344	4	1,16%	134	9	6,72%	63	8	12,70%	333	3	0,90%	118	14	11,86%	358	4	1,12%
137	258	3	1,16%	230	46	20,00%	89	10	11,24%	301	5	1,66%	85	9	10,59%	317	3	0,95%
138	291	5	1,72%	197	26	13,20%	70	8	11,43%	295	2	0,68%	89	9	10,11%	307	3	0,98%
139	307	4	1,30%	243	59	24,28%	71	8	11,27%	267	4	1,50%	75	11	14,67%	272	0	0,00%
140	279	0	0,00%	286	19	6,64%	85	11	12,94%	271	6	2,21%	93	13	13,98%	289	0	0,00%
141	874	7	0,80%	210	25	11,90%	57	7	12,28%	306	5	1,63%	99	10	10,10%	412	5	1,21%
142	899	8	0,89%	208	12	5,77%	91	16	17,58%	344	5	1,45%	94	11	11,70%	449	5	1,11%
143	754	5	0,66%	255	22	8,63%	76	6	7,89%	297	4	1,35%	87	9	10,34%	425	5	1,18%
144	451	5	1,11%	248	63	25,40%	69	9	13,04%	301	6	1,99%	96	12	12,50%	387	4	1,03%
145	287	1	0,35%	206	9	4,37%	92	7	7,61%	255	3	1,18%	59	5	8,47%	303	3	0,99%
146	332	0	0,00%	301	26	8,64%	73	11	15,07%	239	3	1,26%	100	13	13,00%	411	5	1,22%
147	328	4	1,22%	288	48	16,67%	77	8	10,39%	501	6	1,20%	68	7	10,29%	299	5	1,67%
148	412	3	0,73%	198	30	15,15%	83	8	9,64%	432	7	1,62%	88	9	10,23%	388	5	1,29%
149	318	3	0,94%	222	64	28,83%	89	9	10,11%	399	5	1,25%	97	11	11,34%	452	6	1,33%
150	316	2	0,63%	203	17	8,37%	68	7	10,29%	416	6	1,44%	105	11	10,48%	423	7	1,65%

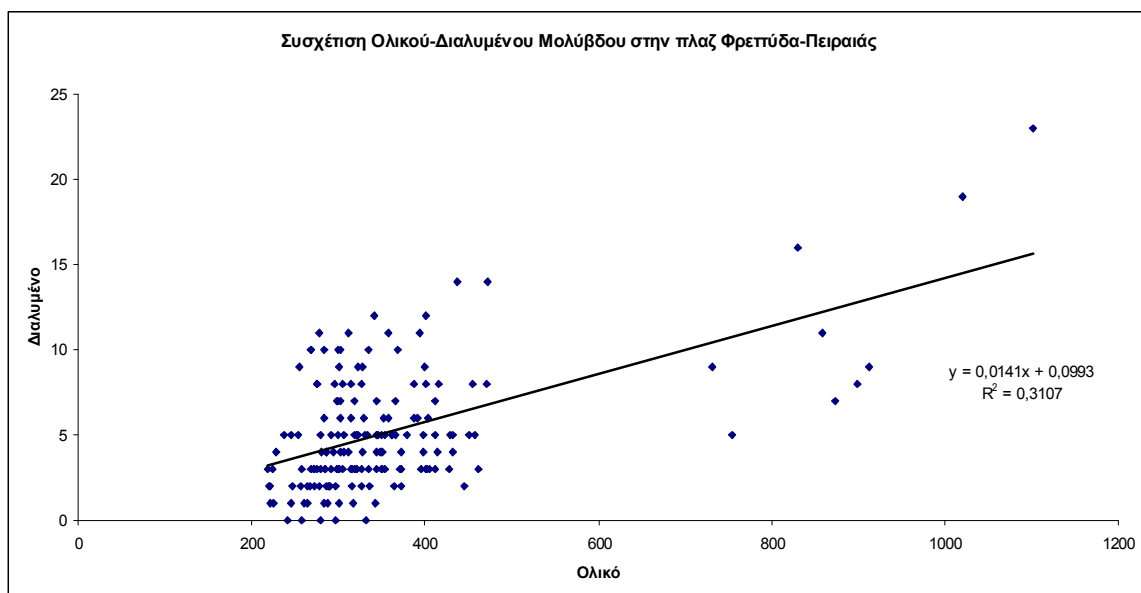
α/α Δείγματ ος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμέ νο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυ μένο	%	Ολικό	Διαλυμ ένο	%
151	401	3	0,75%	224	58	25,89%	72	7	9,72%	430	7	1,63%	82	8	9,76%	387	7	1,81%
152	321	3	0,93%	186	46	24,73%	92	16	17,39%	273	4	1,47%	81	9	11,11%	362	5	1,38%
153	258	0	0,00%	247	48	19,43%	86	4	4,65%	309	5	1,62%	78	9	11,54%	374	4	1,07%
154	247	2	0,81%	263	27	10,27%	81	11	13,58%	401	7	1,75%	60	8	13,33%	402	7	1,74%
155	317	1	0,32%	305	19	6,23%	71	11	15,49%	263	5	1,90%	99	10	10,10%	401	7	1,75%
156	336	2	0,60%	325	33	10,15%	83	12	14,46%	270	6	2,22%	102	11	10,78%	425	8	1,88%
157	349	3	0,86%	312	41	13,14%	87	15	17,24%	298	6	2,01%	112	11	9,82%	436	7	1,61%
158	372	3	0,81%	348	48	13,79%	94	15	15,96%	310	7	1,00%	118	12	10,17%	470	7	1,49%
159	432	4	0,93%	341	63	18,48%	92	16	17,39%	399	9	2,26%	96	13	13,54%	448	7	1,56%
160	415	4	0,96%	350	57	16,29%	89	16	17,98%	501	9	1,80%	90	11	12,22%	421	6	1,43%
161	405	3	0,74%	321	40	12,46%	78	9	11,54%	443	7	1,58%	88	10	11,36%	374	6	1,60%
162	365	2	0,55%	267	35	13,11%	70	11	15,71%	370	6	1,62%	72	10	13,89%	328	5	1,52%
163	284	1	0,35%	194	22	11,34%	65	9	13,85%	278	3	1,08%	68	9	13,24%	254	3	1,18%
164	261	1	0,38%	180	17	9,44%	63	7	11,11%	235	2	0,85%	60	8	13,33%	235	2	0,85%
165	295	8	2,71%	309	31	10,03%	84	8	9,52%	284	4	1,41%	85	9	10,59%	312	4	1,28%
166	335	10	2,99%	392	35	8,93%	88	9	10,23%	349	5	1,43%	88	9	10,23%	378	5	1,32%
167	303	10	3,30%	378	38	10,05%	97	12	12,37%	388	9	2,32%	77	8	10,39%	411	6	1,46%
168	269	10	3,72%	298	30	10,07%	90	10	11,11%	353	9	2,55%	91	12	13,19%	401	8	2,00%

Πίνακας 63 Παρουσίαση προσδιορισμών ολικών και διαλυμένων συγκεντρώσεων μετάλλων στην πλαζ Φρεαττύδα-Πειραιάς

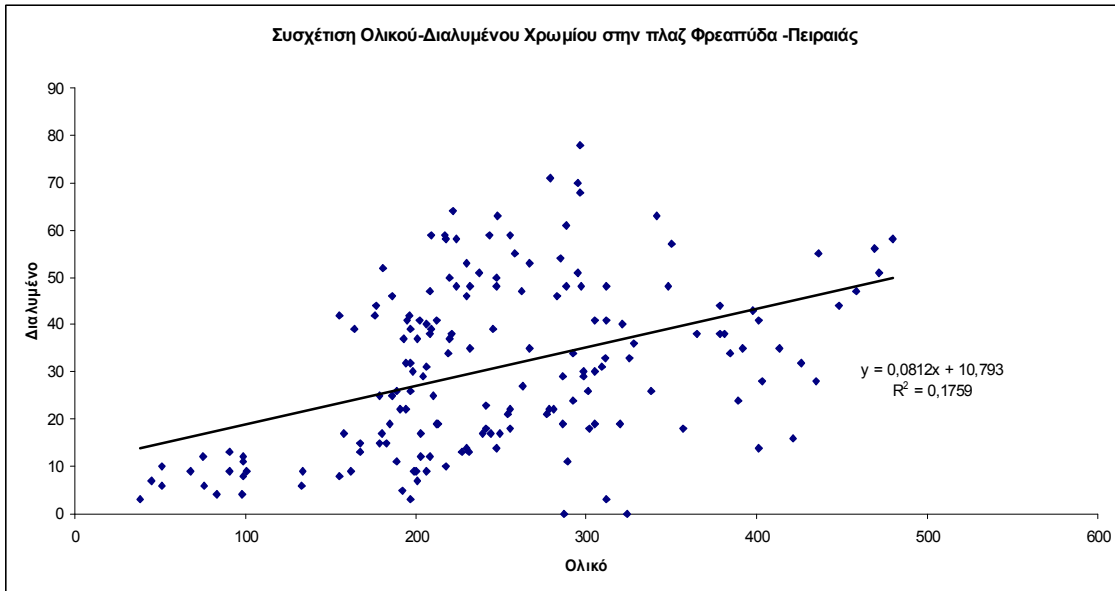
Συσχετίσεις Ολικού- Διαλυμένου Μέρους των Συγκεντρώσεων του Μετάλλου

Οι συσχετίσεις για τις συγκεντρώσεις κάθε μετάλλου πραγματοποιήθηκαν με το ίδιο σκεπτικό που περιγράφεται και στο αντίστοιχο κεφάλαιο για την πλαζ Βοτσαλάκια, ότι δηλαδή αυξημένες τιμές στο διαλυμένο τμήμα αποτελούν εν δυνάμει πρόσφατη ρύπανση.

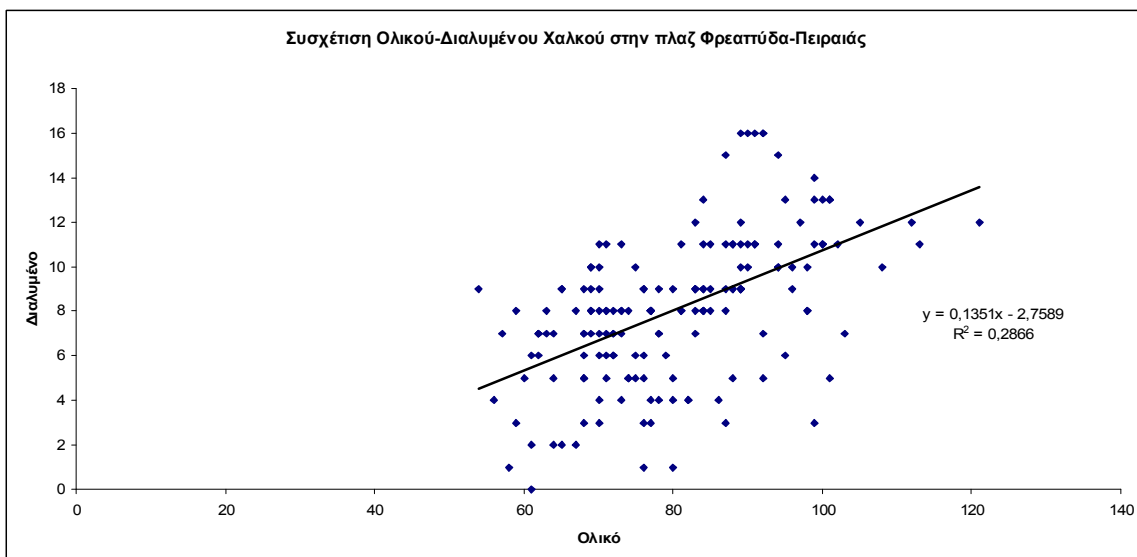
Έτσι πραγματοποιήθηκαν οι συσχετίσεις για κάθε μέταλλο ξεχωριστά, ώστε να εκτιμηθεί η υφιστάμενη κατάσταση κάτω από το πρίσμα της πρόσφατης ή μη θετικής επιβάρυνσης από χερσαίες πηγές.



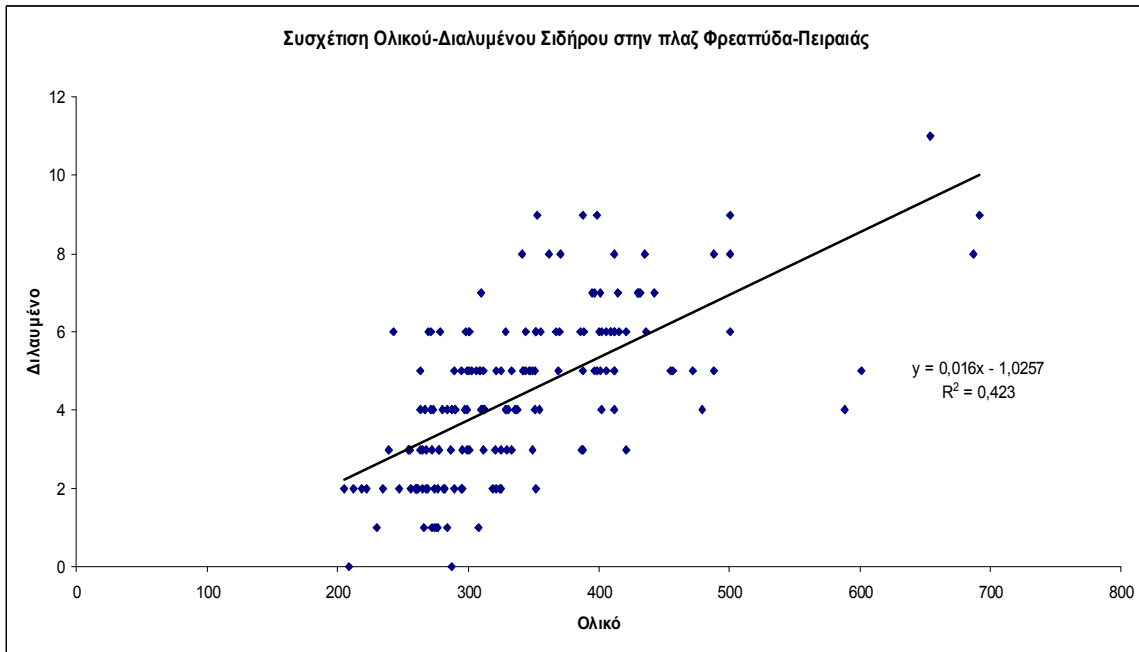
Σχεδιάγραμμα 147 Συσχέτιση Ολικού Διαλυμένου Μολύβδου στη θέση Φρεατύδα-Πειραιάς



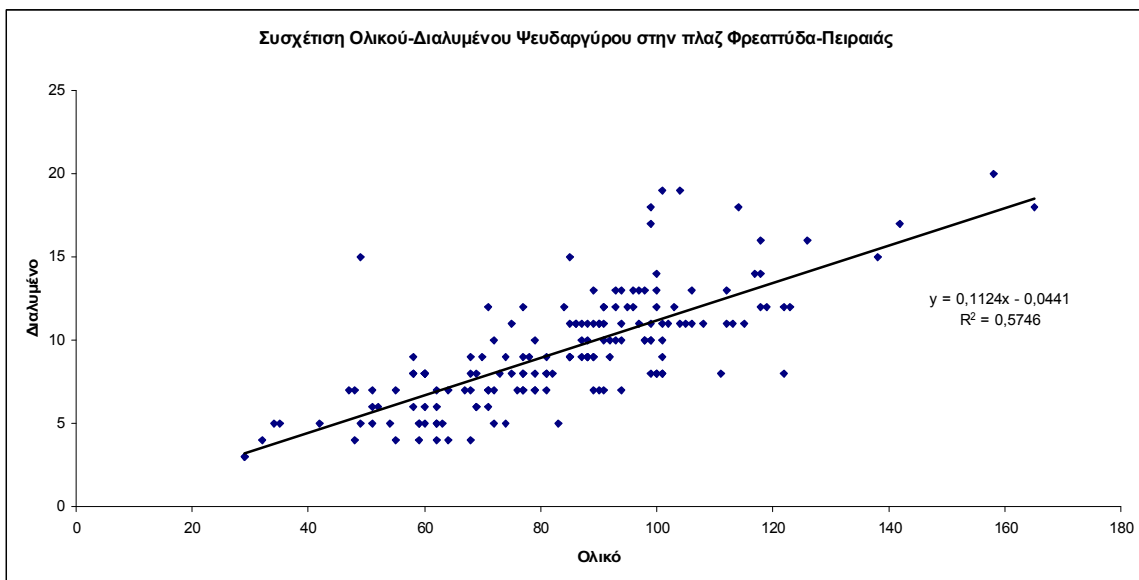
Σχεδιάγραμμα 148 Συσχέτιση Διαλυμένου-Ολικού Χρωμίου στη θέση Φρεατύδα-Πειραιάς



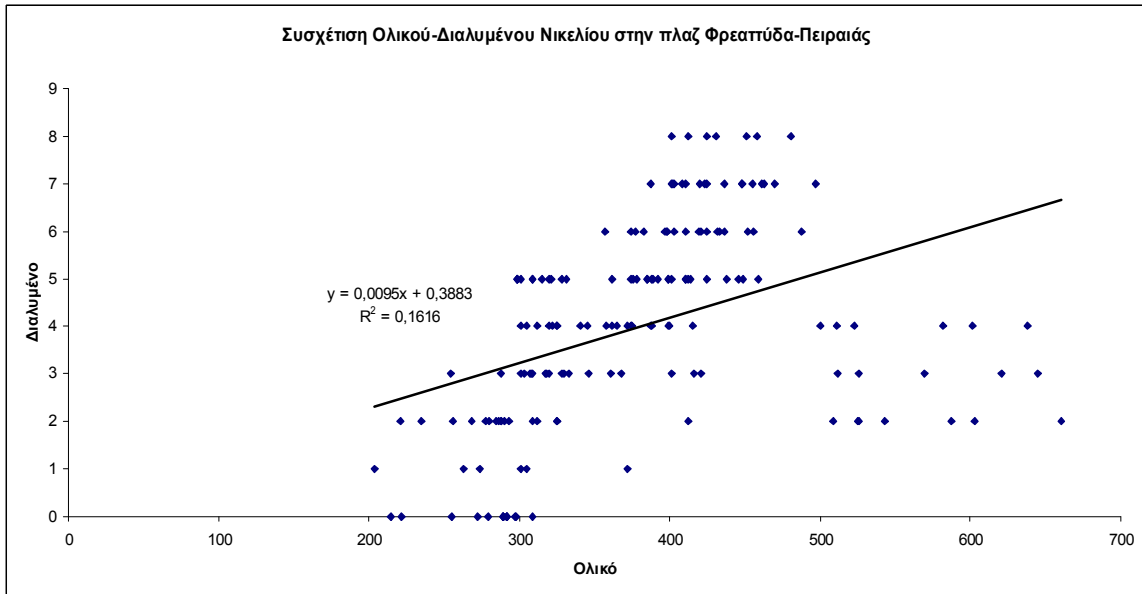
Σχεδιάγραμμα 149 Συσχέτιση Διαλυμένου-Ολικού Χαλκού στη θέση Φρεατύδα-Πειραιάς



Σχεδιάγραμμα 150 Συσχέτιση διαλυμένου-ολικού Σιδήρου στη θέση Φρεατύδα-Πειραιάς



Σχεδιάγραμμα 151 Συσχέτιση διαλυμένου-ολικού Ψευδαργύρου στη θέση Φρεατύδα-Πειραιάς



Σχεδιάγραμμα 152 Συσχέτιση διαλυμένου-ολικού Νικελίου Φρεατύδα-Πειραιάς

Συμπεράσματα των προσδιορισμών για την πλαζ Φρεατύδα

Από τους προσδιορισμούς των συγκεντρώσεων του ολικού και του διαλυμένου μέρους προκύπτουν τα παρακάτω:

Μόλυβδος

Για τον μόλυβδο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 3,96 % με μέσο όρο το 1,41 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0141x + 0,0993$ με $r^2 = 0,0993$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου.

Χρώμιο

Για το χρώμιο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 28,83 % με μέσο όρο το 12,91%.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0812x + 10,793$ με $r^2 = 0,1759$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι υπάρχει ελαφριά συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου. Πιθανολογούμε, ότι η ευρισκόμενη σχέση απλά αποτελεί απόρροια μειωμένης επιβάρυνσης λόγω της γειτνίασης με το Φαληρικό Δέλτα. Παρόλα αυτά η επιβάρυνση που δέχεται η περιοχή από τις απορροές στον Κηφισό μάλλον θα πρέπει να θεωρηθεί ως περιορισμένη, πιθανά λόγω της μη ύπαρξης ευνοϊκών θαλάσσιων ρευμάτων.

Χαλκός

Για τον χαλκό οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 17,98 % με μέσο όρο το 9,93 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,1351x - 2,7589$ με $r^2 = 0,2866$. Οι συσχετίσεις μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα της μειωμένης επιβάρυνσης από το Φαληρικό Δέλτα λόγω της μη ύπαρξης ευνοϊκών θαλάσσιων ρευμάτων.

Σίδηρος

Για τον σίδηρο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 2,55 % με μέσο όρο το 1,28 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,016x - 1,0257$ με $r^2 = 0,423$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι υπάρχει σχετική συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου, η οποία μάλλον στην δυνατότητα του σιδήρου να παραμένει ως ιόν στην θαλάσσια περιοχή και έτσι μπορεί να εντοπισθεί στην παράκτια ζώνη της περιοχής ως θετική επίπτωση από τις απορροές στο Φαληρικό Δέλτα.

Ψευδάργυρος

Για τον ψευδάργυρο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 5,88% έως 30,61% με μέσο όρο το 11,15%.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,1124x - 0,0441$ με $r^2 = 0,5746$. Η σχετικά καλή συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου σε συμφωνία με τα χημικά του χαρακτηριστικά επιβεβαιώνει την διατήρησή του ως ιόν για μεγαλύτερο χρόνο έναντι άλλων μετάλλων, με αποτέλεσμα την μερική διατήρησή του σε διαλυμένη μορφή από τις απορροές στο Φαληρικό Δέλτα.

Νικέλιο

Για το νικέλιο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 2,00% με μέσο όρο το 1,04 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0095x + 0,3883$ με $r^2 = 0,1616$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου.

Εκτίμηση των συνολικών προσδιορισμών

Η μη συσχέτιση των διαλυμένων προς τις ολικές συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων μετάλλων πλην αυτές του Σιδήρου και του Ψευδαργύρου καταδεικνύουν την μερική επιβάρυνση της περιοχής από τις απορροές που γίνονται μέσω του Κηφισού και καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η συνολική εκτίμηση για την περιοχή είναι ότι χρήζει μόνιμης παρακολούθησης και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί από τους λουόμενους ως χώρος κολύμβησης.

Συσχετίσεις των μετάλλων

Οι προσδιοριζόμενες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων συσχετίστηκαν μεταξύ τους, ώστε να εξαχθούν οι συντελεστές των σχέσεων αυτών.

Στόχος των συσχετίσεων αυτών ήταν να εκτιμηθεί η υφιστάμενη κατάσταση καθώς και η πιθανή μείωση των αναλύσεων με επιλογή λιγότερων μετρούμενων στοιχείων και μαθηματικό προσδιορισμό των υπολοίπων.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων σε ολικά και σε διαλυμένα μέρη των μετάλλων.

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>
Pb	1					
Cr	0,05731	1				
Cu	0,072094	0,353367	1			
Fe	-0,069	0,092563	-0,1031	1		
Zn	0,28559	0,317871	0,197946	-0,17021	1	
Ni	0,118321	0,388001	0,095331	0,282865	0,098944	1

Πίνακας 64 Συσχετίσεις ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων για την πλαζ Φρεατύδα-Πειραιάς

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>
Pb	1					
Cr	0,09482	1				
Cu	0,328567	0,23712	1			
Fe	0,188209	0,241148	0,256349	1		
Zn	0,212272	0,112384	0,307967	0,039608	1	
Ni	0,408649	0,208987	0,624311	0,326527	0,31631	1

Πίνακας 65 Συσχετίσεις διαλυμένου μέρους μετάλλων στην πλαζ Φρεαττύδα-Πειραιάς

Από τους προηγούμενους πίνακες προκύπτει:

1. Ο Μόλυβδος δεν συσχετίζεται με κανένα άλλο μέταλλο στις προσδιοριζόμενες ολικές συγκεντρώσεις, ενώ όσον αφορά στις αντίστοιχες του διαλυμένου μέρους εμφανίζει σχετική συσχέτιση με τον Χαλκό και το Νικέλιο.
2. Το Χρώμιο συσχετίζεται μερικώς ως προς τις συγκεντρώσεις του ολικού μέρους με τον Χαλκό, τον Ψευδάργυρο και το Νικέλιο ενώ με η συσχέτισή του ως προς το διαλυμένο μέρος είναι δεν είναι καλή με κανένα μέταλλο . Η ύπαρξη στην περιοχή μονάδων επιμεταλλώσεων και βυρσοδεψείων τεκμηριώνει τις συσχετίσεις αυτές καταρχήν. Ο επακριβής εντοπισμός των πηγών χρήζει αντίστροφης δειγματοληψίας και λήψη ενεργειών από τις αρμόδιες υπηρεσίες.
3. Ο Χαλκός συσχετίζεται μερικώς καλά ως προς τις ευρισκόμενες συγκεντρώσεις του διαλυμένου μέρους με τον Σίδηρο και το Ψευδάργυρο ενώ με το νικέλιο έχει σχετική συσχέτισης. Η συσχέτιση αυτή αποτελεί επιβεβαίωση του προηγούμενου συμπεράσματος, της απορροής δηλαδή στην περιοχή βιοτεχνικών και βιομηχανικών απορροών επιμεταλλωτηρίων και παραγωγής χρωμάτων .

4. Ο Σίδηρος συσχετίζεται μερικώς καλά με το Νικέλιο τόσο ως προς τις ολικές όσο και ως προς τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου μέρους, στοιχείο που επιβεβαιώνει τα προηγούμενα διατυπωμένα συμπεράσματα.
5. Ο Ψευδάργυρος συσχετίζεται μερικώς με το Νικέλιο ως προς τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου μέρους

Πλαζ Σκαφάκι

Η πλαζ αυτή δεν αποτελεί οργανωμένη παραλία. Είναι όρμος κάτω ακριβώς από το τοιχίο της Σχολής Ναυτικών Δοκίμων και χρησιμοποιείται από ερασιτέχνες ψαράδες και πολίτες της περιοχής.



Εικόνα 7 Πλαζ Σκαφάκι - Πειραιάς, Πηγή Google Earth-www.google.com

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσδιορισμών, ενώ στα επόμενα σχεδιαγράμματα γίνεται η συσχέτιση των ολικών και των διαλυμένων συγκεντρώσεων των υπό εξέταση μετάλλων, ώστε να εκτιμηθεί συνολικά η περιοχή ως χώρος κολύμβησης.

α/α Δείγματος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%
1	287	0	0,00%	243	1	0,41%	75	4	5,33%	340	1	0,29%	57	19	33,33%	507	5	0,99%
2	218	2	0,92%	244	2	0,82%	70	2	2,86%	208	1	0,48%	49	9	18,37%	559	5	0,89%
3	211	0	0,00%	293	0	0,00%	80	2	2,50%	175	0	0,00%	148	11	7,43%	216	2	0,93%
4	242	1	0,41%	52	15	28,85%	65	2	3,08%	245	1	0,41%	62	9	14,52%	274	2	0,73%
5	262	2	0,76%	77	3	3,90%	74	2	2,70%	253	2	0,79%	100	5	5,00%	429	3	0,70%
6	195	1	0,51%	275	4	1,45%	65	2	3,08%	227	1	0,44%	50	4	8,00%	281	1	0,36%
7	344	1	0,29%	87	6	6,90%	76	4	5,26%	252	2	0,79%	50	4	8,00%	284	0	0,00%
8	352	2	0,57%	55	35	63,64%	81	5	6,17%	270	2	0,74%	54	12	22,22%	405	2	0,49%
9	348	3	0,86%	322	46	14,29%	61	3	4,92%	247	1	0,40%	54	4	7,41%	318	3	0,94%
10	349	2	0,57%	181	28	15,47%	72	6	8,33%	332	3	0,90%	74	2	2,70%	419	3	0,72%
11	289	2	0,69%	192	43	22,40%	70	23	32,86%	265	2	0,75%	37	5	13,51%	283	2	0,71%
12	341	1	0,29%	221	46	20,81%	72	14	19,44%	323	3	0,93%	101	8	7,92%	296	3	1,01%
13	332	2	0,60%	216	38	17,59%	85	4	4,71%	279	2	0,72%	65	13	20,00%	320	3	0,94%
14	318	3	0,94%	214	79	36,92%	81	7	8,64%	173	0	0,00%	45	5	11,11%	280	2	0,71%
15	276	3	1,09%	269	75	27,88%	67	5	7,46%	254	2	0,79%	66	6	9,09%	401	5	1,25%
16	305	3	0,98%	129	48	37,21%	68	5	7,35%	444	3	0,68%	110	18	16,36%	266	5	1,88%
17	195	5	2,56%	132	46	34,85%	70	6	8,57%	309	3	0,97%	111	21	18,92%	338	2	0,59%
18	390	2	0,51%	220	40	18,18%	42	3	7,14%	312	3	0,96%	55	4	7,27%	337	4	1,19%
19	302	1	0,33%	249	17	6,83%	63	7	11,11%	255	2	0,78%	32	2	6,25%	341	2	0,59%

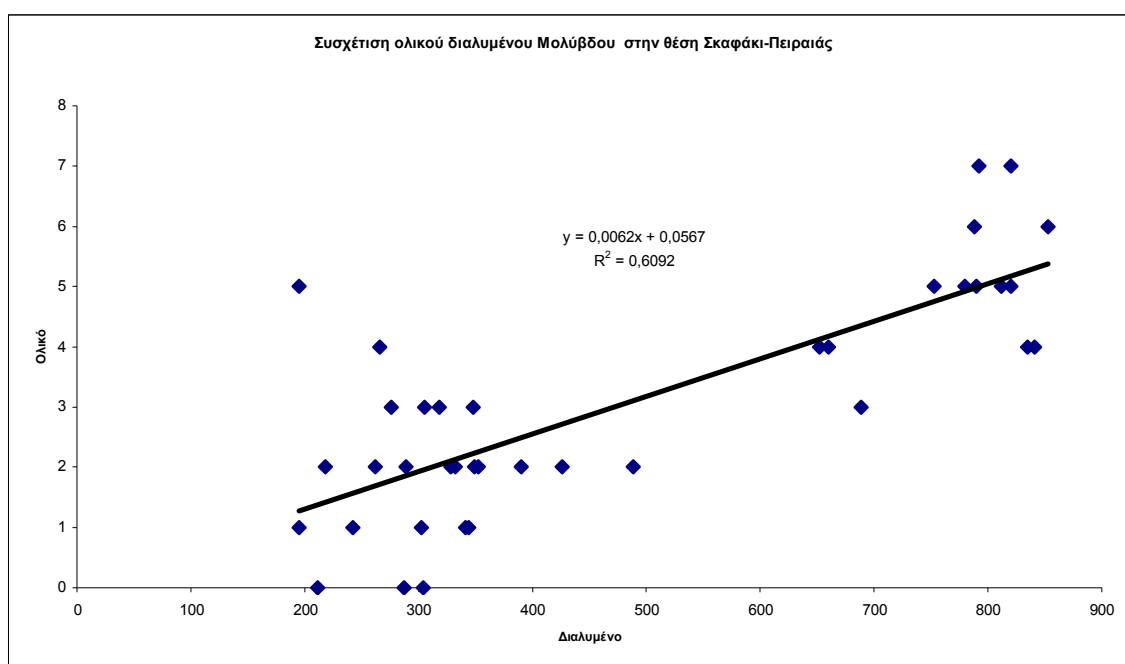
α/α Δείγματος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%
20	328	2	0,61%	205	21	10,24%	91	7	7,69%	321	3	0,93%	38	2	5,26%	335	5	1,49%
21	266	4	1,50%	205	8	3,90%	65	7	10,77%	233	2	0,86%	61	5	8,20%	338	3	0,89%
22	304	0	0,00%	216	18	8,33%	62	7	11,29%	222	2	0,90%	50	4	8,00%	412	4	0,97%
23	652	4	0,61%	208	8	3,85%	68	7	10,29%	189	0	0,00%	32	2	6,25%	434	5	1,15%
24	835	4	0,48%	217	19	8,76%	54	5	9,26%	178	0	0,00%	29	1	3,45%	366	5	1,37%
25	780	5	0,64%	143	9	6,29%	51	4	7,84%	212	1	0,47%	21	1	4,76%	302	2	0,66%
26	788	6	0,76%	154	22	14,29%	79	8	10,13%	224	2	0,89%	23	2	8,70%	320	3	0,94%
27	790	5	0,63%	163	28	17,18%	82	10	12,20%	231	3	1,30%	29	2	6,90%	334	4	1,20%
28	820	5	0,61%	170	34	20,00%	89	12	13,48%	239	3	1,26%	36	3	8,33%	412	4	0,97%
29	853	6	0,70%	198	37	18,69%	90	12	13,33%	228	3	1,32%	30	4	13,33%	426	5	1,17%
30	820	7	0,85%	201	39	19,40%	93	15	16,13%	265	2	0,75%	54	5	9,26%	432	5	1,16%
31	792	7	0,88%	206	33	16,02%	79	12	15,19%	278	2	0,72%	48	4	8,33%	480	3	0,63%
32	660	4	0,61%	215	29	13,49%	80	9	11,25%	211	2	0,95%	32	3	9,38%	389	2	0,51%
33	489	2	0,41%	224	15	6,70%	48	7	14,58%	152	1	0,66%	20	1	5,00%	311	2	0,64%
34	426	2	0,47%	231	12	5,19%	51	5	9,80%	120	0	0,00%	18	1	5,56%	302	1	0,33%
35	689	3	0,44%	254	30	11,81%	84	11	13,10%	311	2	0,64%	47	4	8,51%	401	2	0,50%
36	753	5	0,66%	189	32	16,93%	67	10	14,93%	362	3	0,83%	82	9	10,98%	421	2	0,48%
37	812	5	0,62%	196	34	17,35%	78	9	11,54%	287	1	0,35%	38	5	13,16%	379	1	0,26%
38	841	4	0,48%	203	33	16,26%	91	13	14,29%	296	2	0,68%	55	6	10,91%	411	2	0,49%

Πίνακας 66 Παρουσίαση προσδιορισμών ολικών και διαλυμένων συγκεντρώσεων μετάλλων στην θέση Σκαφάκι – Πειραιάς.

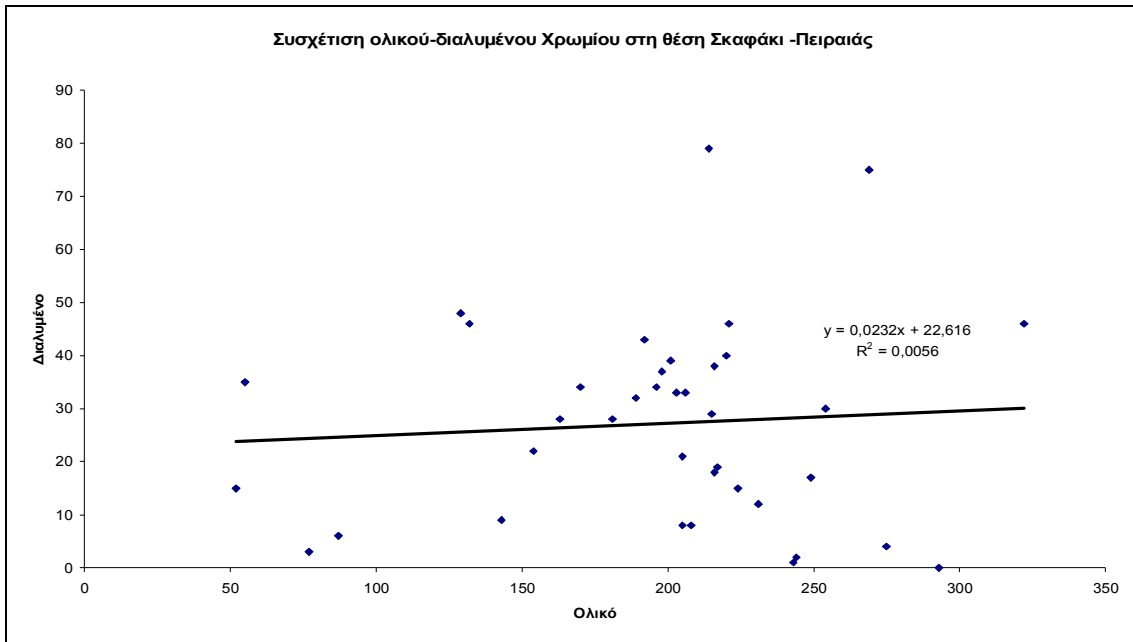
Συσχετίσεις Ολικού- Διαλυμένου Μέρους των Συγκεντρώσεων του Μετάλλου

Οι συσχετίσεις για τις συγκεντρώσεις κάθε μετάλλου πραγματοποιήθηκαν με το ίδιο σκεπτικό που περιγράφεται και στο αντίστοιχο κεφάλαιο για την πλαζ Βοτσαλάκια, ότι δηλαδή αυξημένες τιμές στο διαλυμένο τμήμα αποτελούν εν δυνάμει πρόσφατη ρύπανση.

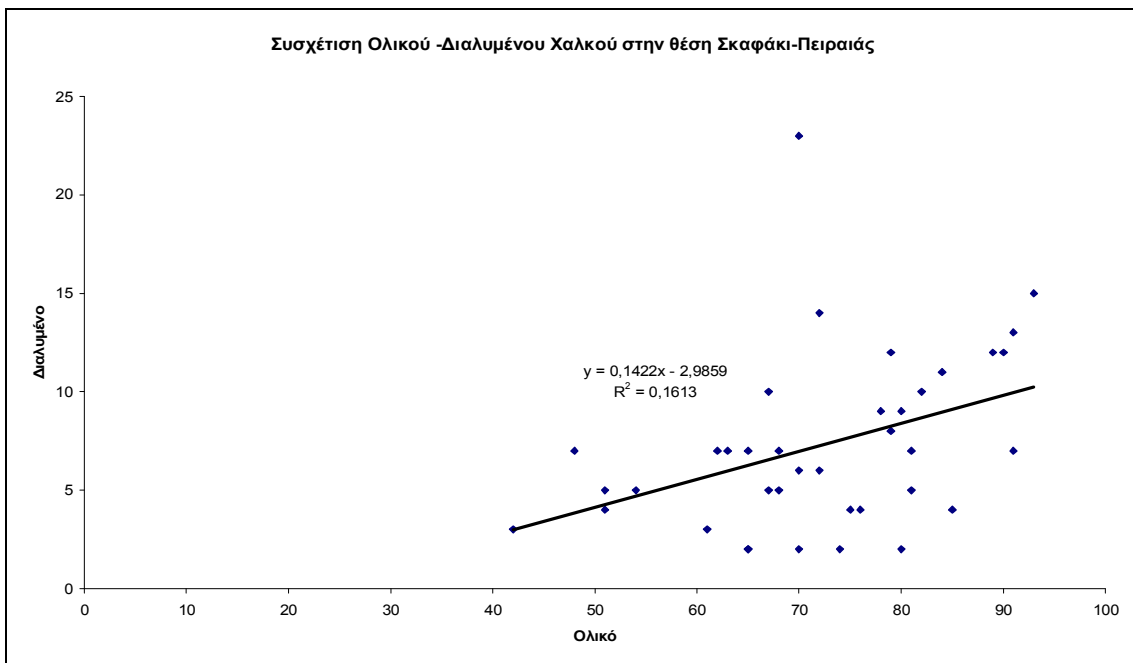
Έτσι πραγματοποιήθηκαν οι συσχετίσεις για κάθε μέταλλο ξεχωριστά, ώστε να εκτιμηθεί η υφιστάμενη κατάσταση κάτω από το πρίσμα της πρόσφατης ή μη θετικής επιβάρυνσης από χερσαίες πηγές.



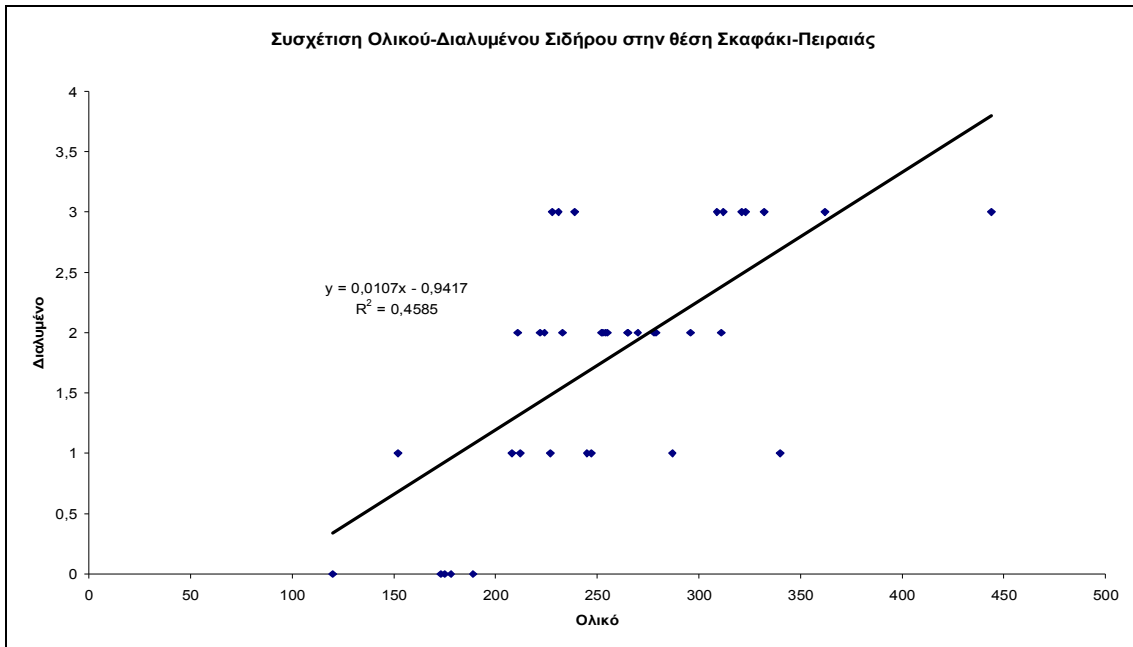
Σχεδιάγραμμα 153 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Μολύβδου στην πλαζ Σκαφάκι-Πειραιάς



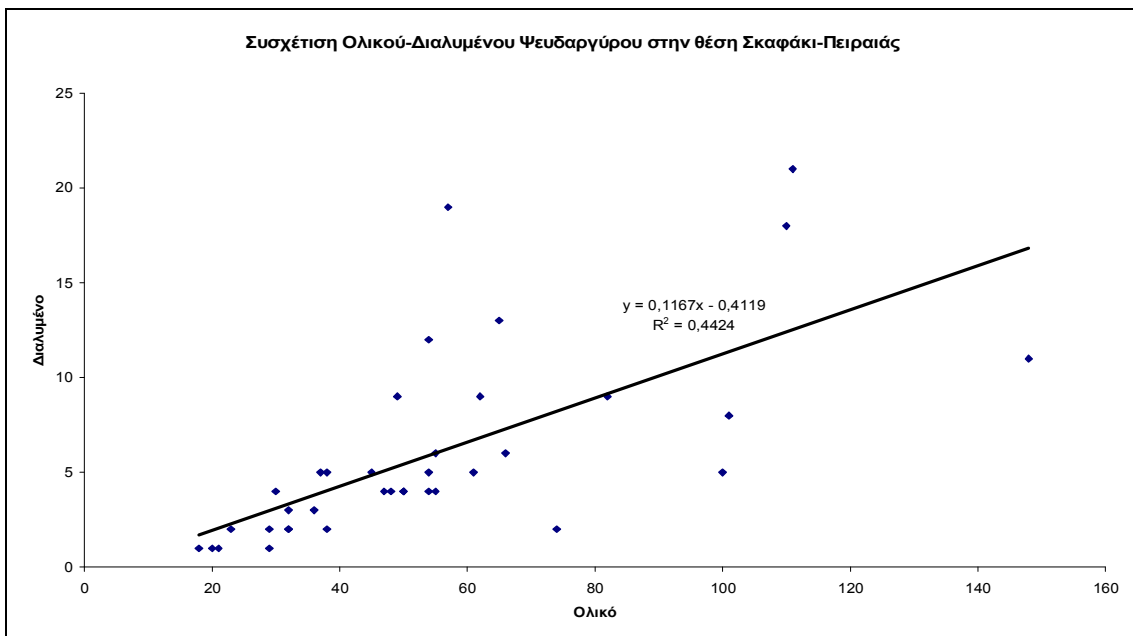
Σχεδιάγραμμα 154 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Χρωμίου στην πλαζ Σκαφάκι-Πειραιάς



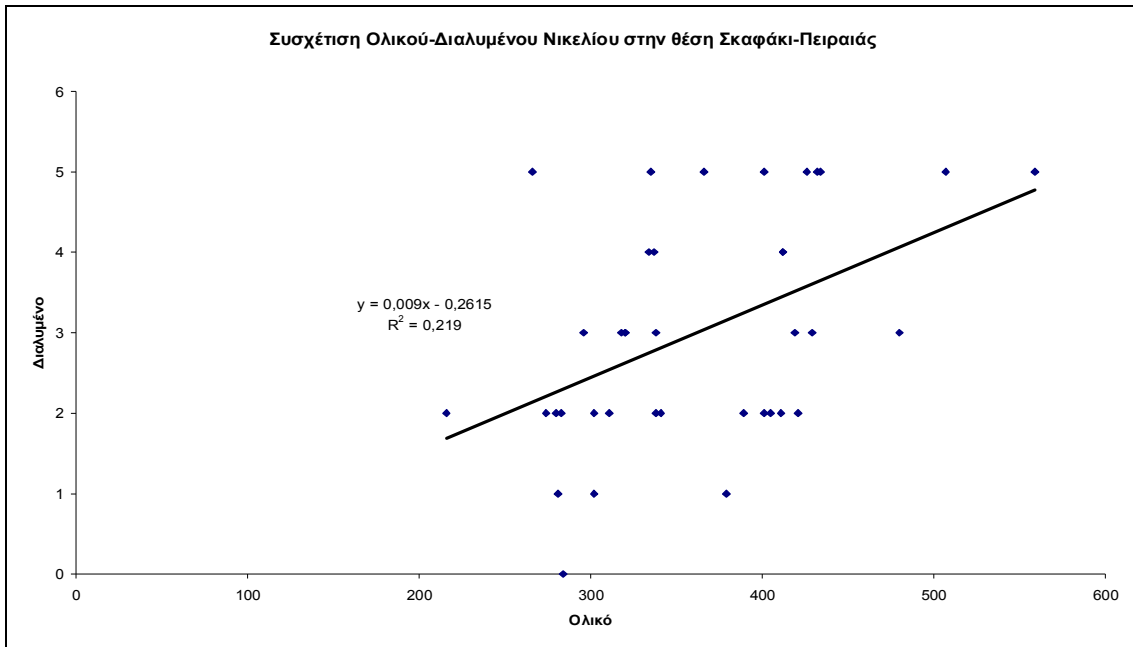
Σχεδιάγραμμα 155 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Χαλκού στην πλαζ Σκαφάκι-Πειραιάς



Σχεδιάγραμμα 156 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Σιδήρου στην πλαζ Σκαφάκι-Πειραιάς



Σχεδιάγραμμα 157 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Ψευδαργύρου στην πλαζ Σκαφάκι-Πειραιάς



Σχεδιάγραμμα 158 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Νικελίου στην πλαζ Σκαφάκι-Πειραιάς

Συμπεράσματα των προσδιορισμών για την πλαζ Σκαφάκι

Από τους προσδιορισμούς των συγκεντρώσεων του ολικού και του διαλυμένου μέρους προκύπτουν τα παρακάτω:

Μόλυβδος

Για τον μόλυβδο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 2,56 % με μέσο όρο το 0,65 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0062x + 0,0567$ με $r^2 = 0,6092$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι υπάρχει μία σχετικά καλή συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου, που καταδεικνύει την σύγχρονη επιβάρυνση της περιοχής, που πιθανά οφείλεται στην χρήση ενώσεων μολύβδου (μίνιο κλπ) για την επισκευή των ελλιμενισμένων πλοιαρίων στην περιοχή σε συνδυασμό με την μορφολογία της (κλειστός κόλπος).

Χρώμιο

Για το χρώμιο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 63,64 % με μέσο όρο το 15,61%.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0232x + 22,616$ με $r^2 = 0,0056$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου.

Χαλκός

Για τον χαλκό οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 2,50% έως 32,86 % με μέσο όρο το 9,96 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,1422x - 2,9859$ με $r^2 = 0,1613$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου.

Σίδηρος

Για τον σίδηρο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 1,32 % με μέσο όρο το 0,67 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0107x - 0,9417$ με $r^2 = 0,4585$. Η συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου είναι μεσαίου μεγέθους. Η συσχέτιση αυτή πιθανολογούμε ότι προέρχεται είτε από την επαναδιάλυση του πυθμένα της θάλασσας, είτε από την διάλυση των σκελετών των πλοιοαροίων που λιμενίζονται στην περιοχή. Η παράλληλη ύπαρξη αυτών των συγκεντρώσεων

Ψευδάργυρος

Για τον ψευδάργυρο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 2,70% έως 10,31% με μέσο όρο το 33,33%.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,1167x - 0,4119$ με $r^2 = 0,4424$. Η σχετικά περιορισμένη συσχέτιση των ολικών και των διαλυμένων συγκεντρώσεων του μετάλλου

επιβεβαιώνει το προηγούμενο διατυπωθέν επιχείρημα της επιβάρυνσης του κλειστού κόλπου από επισκευές στα πλοιάρια των ερασιτεχνών ψαράδων.

Νικέλιο

Για το νικέλιο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 1,88% με μέσο όρο το 0,83 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,009x - 0,2615$ με $r^2 = 0,219$. Από την γραμμική σχέση προκύπτει ότι δεν υφίσταται συσχέτιση μεταξύ των ολικών και των διαλυμένων συγκεντρώσεων του μετάλλου.

Εκτίμηση των συνολικών προσδιορισμών

Η μη συσχέτιση των διαλυμένων προς τις ολικές συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων μετάλλων καταδεικνύει είτε την ύπαρξη παλαιότερης ρύπανσης στην περιοχή είτε και της επαναδιάλυσης στο θαλάσσιο περιβάλλον συστατικών του πυθμένα. Η επισκευή πλοιαρίων των ερασιτεχνών ψαράδων εμφανίζει θετικές επιδράσεις στην ρύπανση της περιοχής και χρήζει προσοχής. Επειδή η περιοχή χρησιμοποιείται από λουόμενος της περιοχής θα πρέπει να επισταθεί η προσοχή στους ερασιτέχνες ψαράδες για την χρήση των υλικών βαφής και επισκευής. Θεωρούμε ότι η περιοχή δεν έχει κάποιο σημαντικό πρόβλημα πέραν αυτό της χρήσης των υλικών βαφής, χρειάζεται όμως διασφάλιση για την απόρριψη ή μη υλικών συσσωρευτών από παρακείμενα συνεργεία αυτοκινήτων.

Συσχετίσεις των μετάλλων

Οι προσδιοριζόμενες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων συσχετίστηκαν μεταξύ τους, ώστε να εξαχθούν οι συντελεστές των σχέσεων αυτών.

Στόχος των συσχετίσεων αυτών ήταν να εκτιμηθεί η υφιστάμενη κατάσταση καθώς και η πιθανή μείωση των αναλύσεων με επιλογή λιγότερων μετρούμενων στοιχείων και μαθηματικό προσδιορισμό των υπολοίπων.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων σε ολικά και σε διαλυμένα μέρη των μετάλλων.

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>
<i>Pb</i>	1					
<i>Cr</i>	-0,04116	1				
<i>Cu</i>	0,275464	-0,12228	1			
<i>Fe</i>	-0,08176	-0,19936	0,227972	1		
<i>Zn</i>	-0,47994	-0,0641	0,108837	0,447088	1	
<i>Ni</i>	0,29037	0,053536	0,247844	0,138169	-0,17711	1

Πίνακας 67 Συντελεστές συσχέτισης των ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων στην πλαζ Σκαφάκι

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>
Pb	1					
Cr	0,303261	1				
Cu	0,42855	0,367606	1			
Fe	0,219515	0,313169	0,355562	1		
Zn	-0,19357	0,138247	-0,19002	0,154301	1	
Ni	0,179496	0,121161	0,025721	0,192902	0,091448	1

Πίνακας 68 Συντελεστές συσχέτισης των διαλυμένων συγκεντρώσεων μετάλλων στην πλαζ Σκαφάκι

Από τους προηγούμενους πίνακες προκύπτει:

1. Ο Μόλυβδος δεν συσχετίζεται με κανένα άλλο μέταλλο τόσο στις προσδιοριζόμενες ολικές συγκεντρώσεις, όσο και στις αντίστοιχες του διαλυμένου μέρους του πλην από την σχετική συσχέτιση που έχει με τον Χαλκό ως προς τις διαλυμένες συγκεντρώσεις των μετάλλων.
2. Το Χρώμιο συσχετίζεται μερικώς καλά ως προς τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου μέρους με τον Χαλκό και τον Σίδηρο. Η μερικώς καλή αυτή συσχέτιση επιβεβαιώνει το στο προηγούμενο κεφάλαιο διατυπωμένο συμπέρασμα, της επιβάρυνσης της περιοχής με φορτία που προέρχονται από επισκευές πλοίων.
3. Ο Χαλκός συσχετίζεται μερικώς καλά με τον Σίδηρο. Η συσχέτιση αυτή αποτελεί επιβεβαίωση του προηγούμενου συμπεράσματος.
4. Ο Σίδηρος συσχετίζεται μερικώς καλά με τον Ψευδάργυρο ενώ δεν υπάρχει συσχέτιση με το Νικέλιο.
5. Ο Ψευδάργυρος δεν συσχετίζεται με το Νικέλιο

Από τις συσχετίσεις των μετάλλων μεταξύ τους, αλλά και από τις συσχετίσεις ολικών και διαλυμένων μερών προκύπτει ότι η οποιαδήποτε επιβάρυνση στην περιοχή προέρχεται κατά βάση από εργασίες επισκευών που πραγματοποιούνται στον κολπίσκο Σκαφάκι από τους ερασιτέχνες ψαράδες. Αν οι εργασίες αυτές προσεχθούν, τόσο ως προς την μέθοδο όσο και ως προς τα χρησιμοποιούμενα υλικά δεν θεωρούμε ότι θα υπάρχει πρόβλημα για την χρήση της περιοχής ως περιοχής κολύμβησης.

Πλαζ Περάματος

Η πλαζ του Περάματος βρίσκεται στο δυτικότερο άκρο της περιοχής μελέτης. Δεν αποτελεί οργανωμένη πλαζ, χρησιμοποιείται όμως από τους πολίτες, κύρια τους κατοίκους του Περάματος, για κολύμβηση. Η χωροθέτησή της βρίσκεται ακριβώς στο στενό Σαλαμίνας-Περάματος με πολύ κοντινή γειννίαση με τον Ναύσταθμο Σαλαμίνας, το Λιμάνι και τη Ναυπηγοεπισκευαστική Ζώνη Περάματος και τον Κόλπο του Ασπροπύργου.



Εικόνα 8 Πλαζ Περάματος- Πηγή Google Earth-www.google.gr

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσδιορισμών, ενώ στα επόμενα σχεδιαγράμματα γίνεται η συσχέτιση των ολικών και των διαλυμένων συγκεντρώσεων των υπό εξέταση μετάλλων, ώστε να εκτιμηθεί συνολικά η περιοχή ως χώρος κολύμβησης.

α/α Δείγματος	Pb σε ppb			Cr σε ppb			Cu σε ppb			Fe σε ppb			Zn σε ppb			Ni σε ppb		
	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%
1	1030	12	1,17%	230	82	35,65%	69	8	11,59%	409	2	0,49%	101	12	11,88%	302	4	1,32%
2	766	7	0,91%	250	63	25,20%	76	9	11,84%	334	2	0,60%	85	8	9,41%	325	4	1,23%
3	748	7	0,94%	192	48	25,00%	77	5	6,49%	295	1	0,34%	74	5	6,76%	353	4	1,13%
4	784	8	1,02%	355	89	25,07%	62	2	3,23%	348	2	0,57%	141	13	9,22%	349	2	0,57%
5	741	8	1,08%	173	44	25,43%	62	2	3,23%	409	2	0,49%	100	12	12,00%	440	8	1,82%
6	241	1	0,41%	195	42	21,54%	63	3	4,76%	344	1	0,29%	92	7	7,61%	467	8	1,71%
7	451	6	1,33%	236	51	21,61%	74	9	12,16%	464	2	0,43%	96	8	8,33%	487	8	1,64%
8	681	9	1,32%	240	80	33,33%	76	8	10,53%	285	0	0,00%	102	11	10,78%	380	6	1,58%
9	546	9	1,65%	189	39	20,63%	85	8	9,41%	544	5	0,92%	149	15	10,07%	405	8	1,98%
10	463	9	1,94%	317	84	26,50%	90	9	10,00%	335	3	0,90%	139	15	10,79%	390	8	2,05%
11	512	7	1,37%	350	89	25,43%	104	12	11,54%	400	4	1,00%	126	12	9,52%	407	8	1,97%
12	625	9	1,44%	357	85	23,81%	89	10	11,24%	372	2	0,54%	121	12	9,92%	409	8	1,96%
13	647	9	1,39%	321	87	27,10%	89	8	8,99%	385	2	0,52%	128	12	9,38%	421	8	1,90%
14	589	9	1,53%	356	89	25,00%	108	8	7,41%	452	8	1,77%	134	14	10,45%	299	0	0,00%
15	299	4	1,34%	299	79	26,42%	112	9	8,04%	487	8	1,64%	145	15	10,34%	328	4	1,22%
16	385	5	1,30%	287	82	28,57%	68	6	8,82%	541	9	1,66%	98	8	8,16%	412	4	0,97%
17	503	11	2,19%	305	69	22,62%	74	5	6,76%	399	8	2,01%	152	18	11,84%	385	4	1,04%
18	487	12	2,46%	318	75	23,58%	72	9	12,50%	405	8	1,98%	139	14	10,07%	409	5	1,22%
19	333	9	2,70%	342	86	25,15%	69	9	13,04%	521	8	1,54%	99	11	11,11%	356	3	0,84%

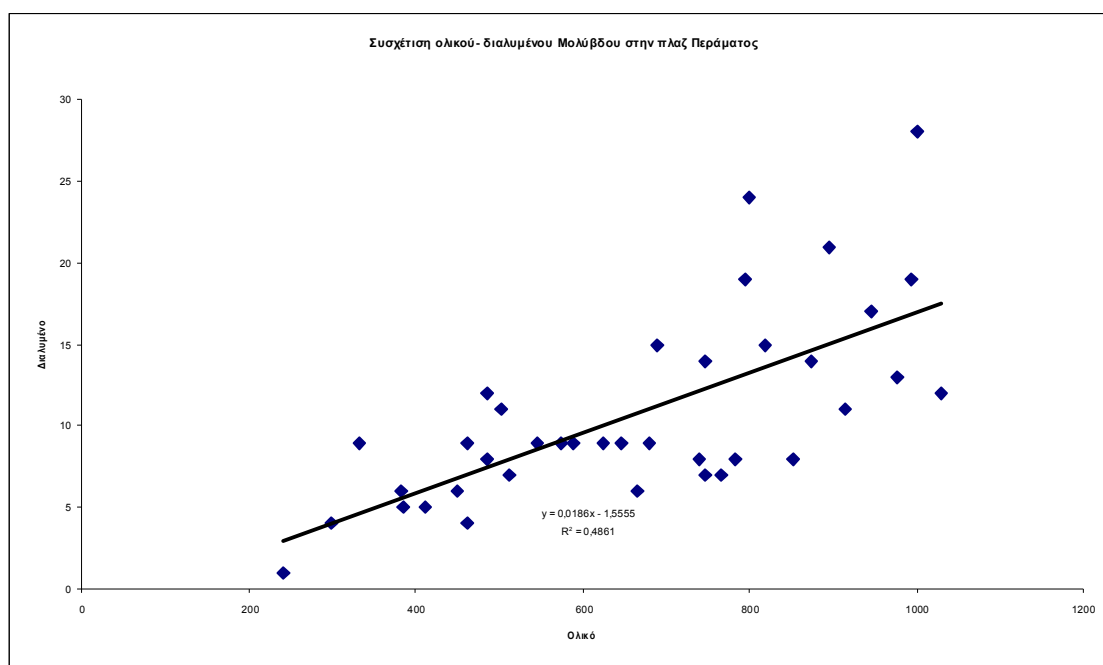
α/α Δείγματος	Pb σε ppm			Cr σε ppm			Cu σε ppm			Fe σε ppm			Zn σε ppm			Ni σε ppm		
	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%	Ολικό	Διαλυμένο	%
20	575	9	1,57%	351	77	21,94%	115	14	12,17%	389	7	1,80%	108	10	9,26%	488	7	1,43%
21	748	14	1,87%	308	75	24,35%	112	14	12,50%	518	9	1,74%	119	12	10,08%	405	6	1,48%
22	796	19	2,39%	299	79	26,42%	109	11	10,09%	488	8	1,64%	127	13	10,24%	389	7	1,80%
23	689	15	2,18%	349	78	22,35%	85	8	9,41%	502	8	1,59%	96	8	8,33%	471	8	1,70%
24	1002	28	2,79%	328	81	24,70%	89	9	10,11%	287	0	0,00%	108	11	10,19%	499	9	1,80%
25	896	21	2,34%	388	96	24,74%	88	9	10,23%	407	9	2,21%	133	14	10,53%	482	9	1,87%
26	799	24	3,00%	390	84	21,54%	104	10	9,62%	511	9	1,76%	135	15	11,11%	497	9	1,81%
27	820	15	1,83%	324	91	28,09%	91	11	12,09%	485	8	1,65%	128	17	13,28%	470	9	1,91%
28	995	19	1,91%	287	87	30,31%	94	9	9,57%	496	9	1,81%	123	13	10,57%	491	9	1,83%
29	914	11	1,20%	319	51	15,99%	87	7	8,05%	530	9	1,70%	138	12	8,70%	469	8	1,71%
30	852	8	0,94%	337	72	21,36%	92	10	10,87%	489	7	1,43%	119	14	11,76%	480	7	1,46%
31	667	6	0,90%	274	63	22,99%	89	9	10,11%	468	8	1,71%	105	9	8,57%	426	8	1,88%
32	463	4	0,86%	187	51	27,27%	82	8	9,76%	389	5	1,29%	102	11	10,78%	387	8	2,07%
33	486	8	1,65%	204	49	24,02%	67	5	7,46%	247	4	1,62%	91	8	8,79%	356	7	1,97%
34	384	6	1,56%	188	46	24,47%	71	5	7,04%	251	5	1,99%	87	7	8,05%	328	5	1,52%
35	945	17	1,80%	294	51	17,35%	88	8	9,09%	477	6	1,26%	121	14	11,57%	462	8	1,73%
36	978	13	1,33%	306	84	27,45%	92	11	11,96%	412	5	1,21%	129	14	10,85%	458	8	1,75%
37	412	5	1,21%	311	88	28,30%	101	13	12,87%	392	5	1,28%	104	13	12,50%	490	9	1,84%
38	874	14	1,60%	299	62	20,74%	95	8	8,42%	401	7	1,75%	117	14	11,97%	437	8	1,83%

Πίνακας 69 Παρουσίαση προσδιορισμών ολικών και διαλυμένων συγκεντρώσεων μετάλλων στην πλαζ Περάματος

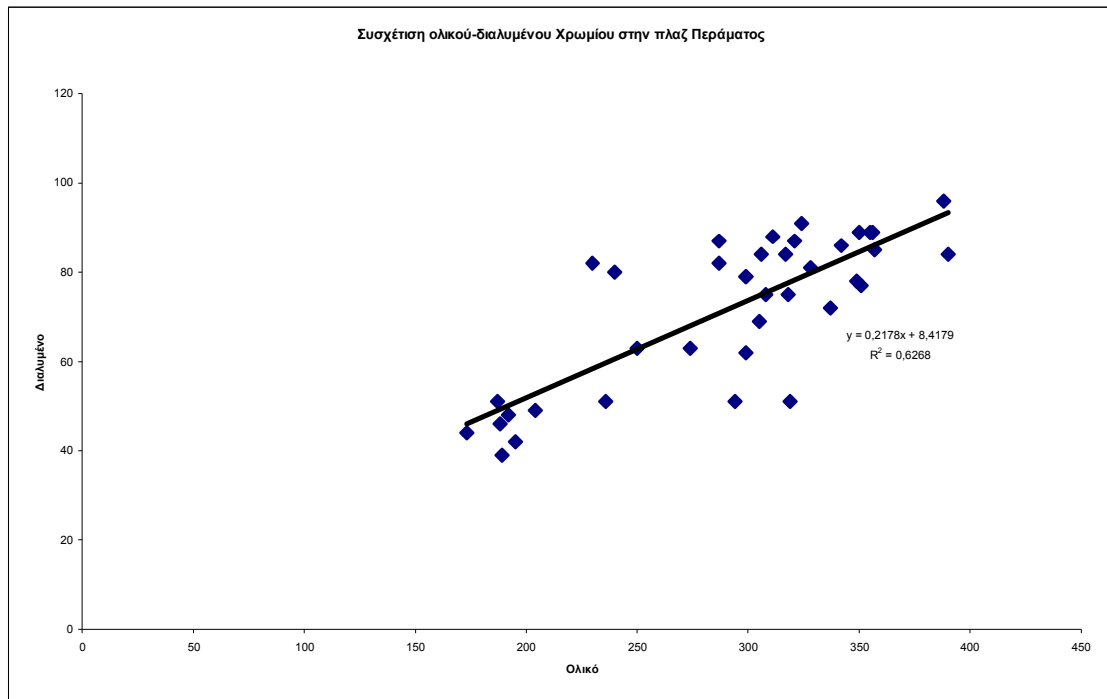
Συσχετίσεις Ολικού- Διαλυμένου Μέρους των Συγκεντρώσεων του Μετάλλου

Οι συσχετίσεις για τις συγκεντρώσεις κάθε μετάλλου πραγματοποιήθηκαν με το ίδιο σκεπτικό που περιγράφεται και στο αντίστοιχο κεφάλαιο για την πλαζ Βοτσαλάκια, ότι δηλαδή αυξημένες τιμές στο διαλυμένο τμήμα αποτελούν εν δυνάμει πρόσφατη ρύπανση. Παρόλο που στην πλαζ Περάματος δεν επιτρέπεται η κολύμβηση σύμφωνα με τις αντίστοιχες αποφάσεις του ΥΠΕΧΩΔΕ, το συγκεκριμένο σημείο εκτιμήθηκε ως πλαζ, λόγω της μεγάλης προσέλευσης λουομένων.

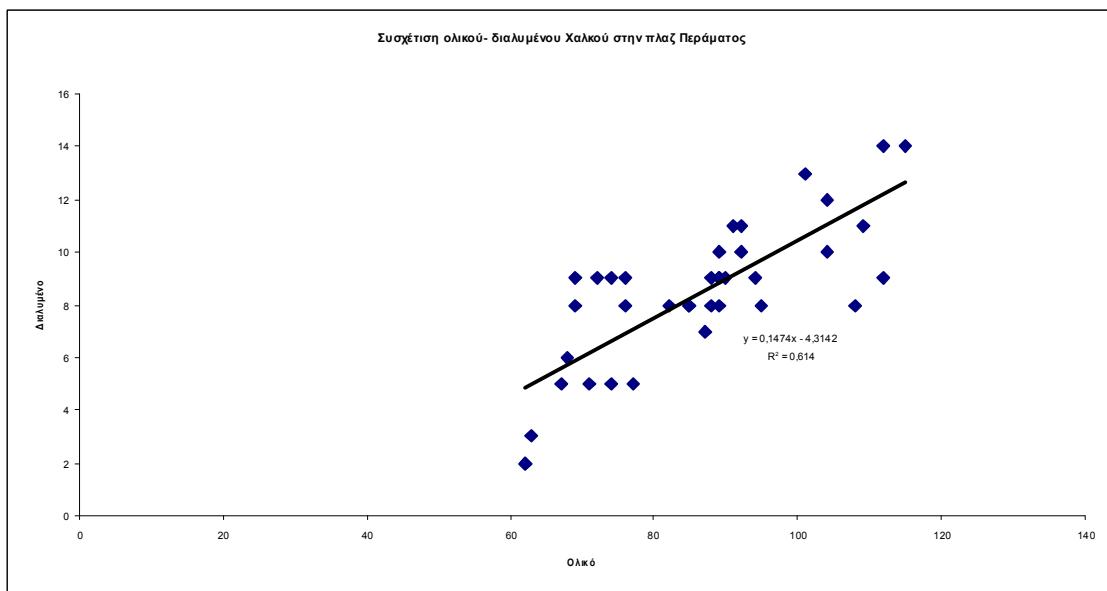
Έτσι πραγματοποιήθηκαν οι συσχετίσεις για κάθε μέταλλο ξεχωριστά, ώστε να εκτιμηθεί η υφιστάμενη κατάσταση κάτω από το πρίσμα της πρόσφατης ή μη θετικής επιβάρυνσης από χερσαίες πηγές.



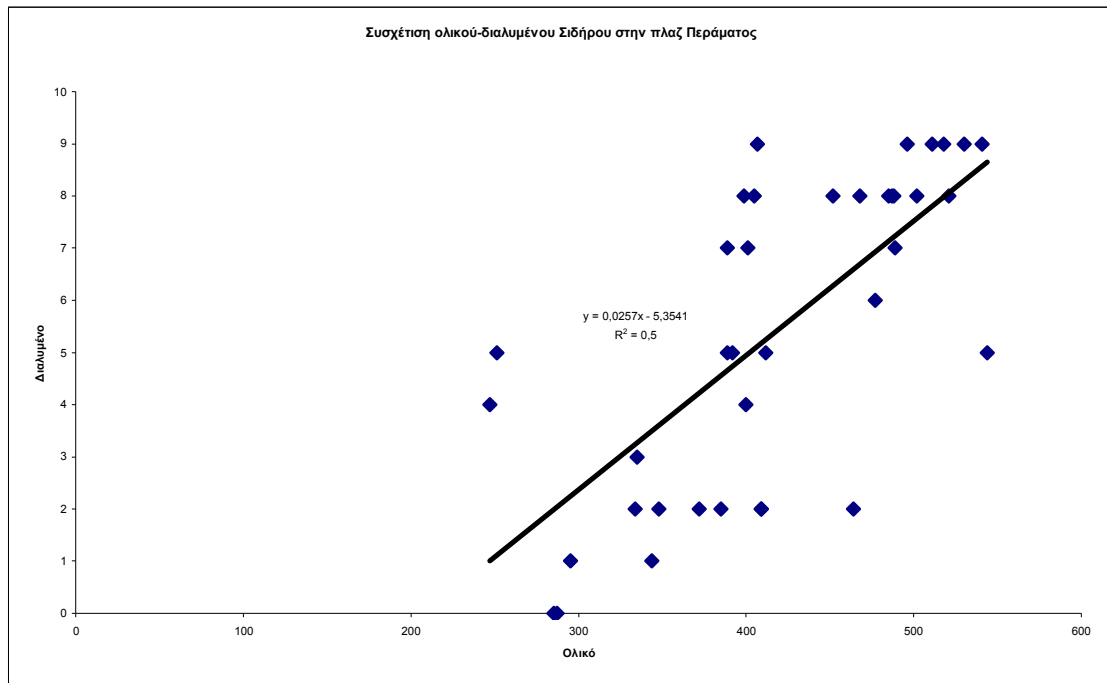
Σχεδιάγραμμα 159 Συσχέτιση ολικού διαλυμένου Μολύβδου στην θέση Πλαζ Περάματος



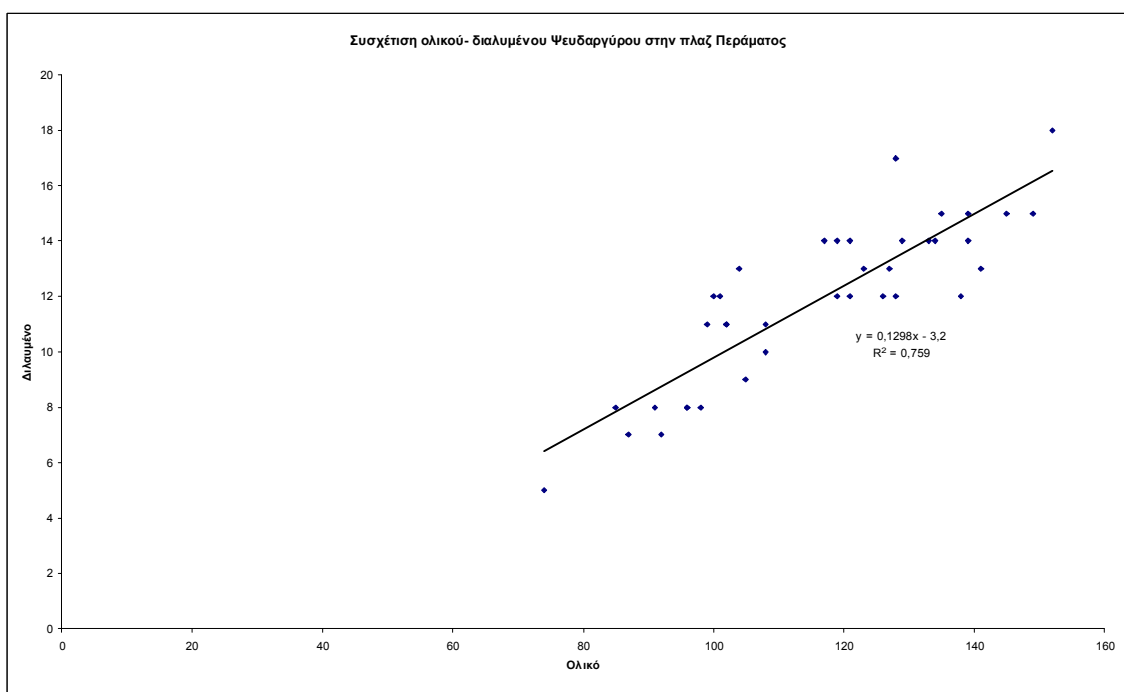
Σχεδιάγραμμα 160 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Χρωμίου στην θέση Πλαζ Περάματος



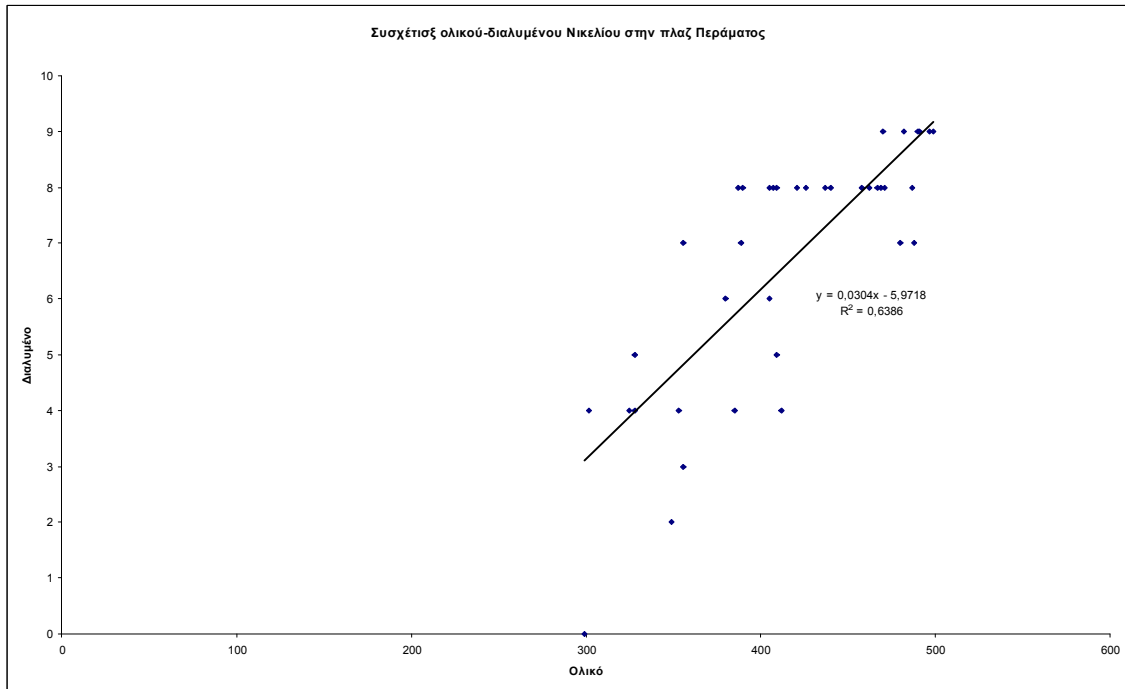
Σχεδιάγραμμα 161 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Χαλκού στην θέση πλαζ Περάματος



Σχεδιάγραμμα 162 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Σιδήρου στην θέση πλαζ Περάματος



Σχεδιάγραμμα 163 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Ψευδαργύρου στην θέση πλαζ Περάματος



Σχεδιάγραμμα 164 Συσχέτιση ολικού-διαλυμένου Νικελίου στη θέση πλαζ Περάματος

Συμπεράσματα των προσδιορισμών για την πλαζ Περάματος

Από τους προσδιορισμούς των συγκεντρώσεων του ολικού και του διαλυμένου μέρους προκύπτουν τα παρακάτω:

Μόλυβδος

Για τον μόλυβδο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,41% έως 3,00 % με μέσο όρο το 1,59 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0186x - 1,5555$ με $r^2 = 0,4861$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι υπάρχει μία μέση συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου, που καταδεικνύει την σύγχρονη επιβάρυνση της περιοχής, που πιθανά οφείλεται τόσο στην λειτουργία της ναυπηγοεπισκευαστικής ζώνης, όσο στην λειτουργία του ναυστάθμου αλλά και στην επιβάρυνση από τον Κόλπο Ασπροπύργου.

Χρώμιο

Για το χρώμιο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 15,99% έως 35,65 % με μέσο όρο το 24,79%.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,2178x + 8,4179$ με $r^2 = 0,6268$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου.

Η ύπαρξη καλής συσχέτισης των διαλυμένων μερών προς τα ολικά μέρη του χρωμίου για την περιοχή της πλαζ του Περάματος δείχνει την μόνιμη επιβάρυνση της περιοχής από λειτουργίες ναυπηγοεπισκευής. Στο συμπέρασμα αυτό καταλήγουμε επειδή στην ευρύτερη περιοχή του Περάματος έχουν βρεθεί, όπως περιγράφεται και στο αντίστοιχο κεφάλαιο της λειτουργίας της πόλης, δύο μονάδες επιχρωμιώσεων, οι οποίες πιθανολογούμε ότι εκβάλλουν τα απόβλητά τους χωρίς την ιδιαίτερη επεξεργασία που απαιτείται. Κάτι τέτοιο δεν ήταν δυνατόν να πιστοποιηθεί στα πλαίσια της μελέτης αυτής. Αποτελεί πάντως θέμα προς διερεύνηση από τις αρμόδιες υπηρεσίες.

Χαλκός

Για τον χαλκό οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 3,23% έως 13,04 % με μέσο όρο το 9,55 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,1474x - 4,3142$ με $r^2 = 0,614$. Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου. Οι ευρισκόμενες τιμές της γραμμικής συσχέτισης επιβεβαιώνουν το επιχείρημα που διατυπώθηκε προηγουμένα στο χρώμιο, της επιβάρυνσης δηλαδή της περιοχής με σύγχρονη και μόνιμη ρύπανση από εργασίες ναυπηγοεπισκευής. Ο χαλκός χρησιμοποιείται ως υφαλόχρωμα και κατά συνέπεια οι τιμές των συγκεντρώσεων προέρχονται κατά βάση από τις εργασίες πλοίων ή από τον λιμενισμό τους στο παρακείμενο λιμάνι και την μαρίνα του Περάματος καθώς και από αντίστοιχες εργασίες που πιθανά εκτελούνται στον Ναύσταθμο.

Σίδηρος

Για τον σίδηρο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 2,21 % με μέσο όρο το 1,24 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0257x - 5,3541$ με $r^2 = 0,5$. Η συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου είναι μεσαίου μεγέθους και συνηγορεί στο επιχείρημα της επιβάρυνσης της πλαζ από εργασίες πλοίων.

Ψευδάργυρος

Για τον ψευδάργυρο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 6,76% έως 13,28% με μέσο όρο το 10,13%.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,1298x - 3,2$ με $r^2 = 0,759$. Η πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου, επιβεβαιώνει τελικά το συμπέρασμα στο οποίο καταλήγουν οι συσχετίσεις των προηγούμενων μετάλλων, της επιβάρυνσης δηλαδή από εργασίες στα πλοία.

Νικέλιο

Για το νικέλιο οι διακυμάνσεις των συσχετίσεων του διαλυμένου προς το ολικό μέρος των συγκεντρώσεων του κυμαίνονται μεταξύ 0,00% έως 2,07% με μέσο όρο το 1,57 %.

Η γραμμική συσχέτιση δίνει την εξίσωση $y = 0,0304x - 5,9718$ με $r^2 = 0,6386$. Η πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των διαλυμένων και των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου επιβεβαιώνει τελικά το συμπέρασμα της μόνιμης επιβάρυνσης της πλαζ από εργασίες επισκευής πλοίων.

Εκτίμηση των συνολικών προσδιορισμών

Η καλή συσχέτιση των διαλυμένων προς τις ολικές συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων μετάλλων καταδεικνύει αφενός μεν την ύπαρξη παλαιότερης ρύπανσης στην περιοχή και αφετέρου την συνεχιζόμενη επιβάρυνση από τις παρακείμενες δραστηριότητες.

Η συνολική εκτίμηση για την περιοχή είναι ότι η πλαζ του Περάματος λόγω της αυξημένης ρύπανσης που εντοπίζεται σε αυτήν, ρύπανσης η οποία είναι συνεχής, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τους λουόμενους ως χώρος κολύμβησης. Η απόδοση της συγκεκριμένης τοποθεσίας για χρήση της ως περιοχής λουομένων απαιτεί εφαρμογή ολοκληρωμένων σχεδίων ανάπτυξης της ζώνης του Περάματος και απορρύπανσης της περιοχής.

Συσχετίσεις των μετάλλων

Οι προσδιοριζόμενες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων συσχετίστηκαν μεταξύ τους, ώστε να εξαχθούν οι συντελεστές των σχέσεων αυτών.

Στόχος των συσχετίσεων αυτών ήταν να εκτιμηθεί η υφιστάμενη κατάσταση καθώς και η πιθανή μείωση των αναλύσεων με επιλογή λιγότερων μετρούμενων στοιχείων και μαθηματικό προσδιορισμό των υπολοίπων.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων σε ολικά και σε διαλυμένα μέρη των μετάλλων.

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>
Pb	1					
Cr	0,230978	1				
Cu	0,165845	0,523526	1			
Fe	0,106198	0,330136	0,349534	1		
Zn	0,139195	0,531566	0,401927	0,393074	1	
Ni	0,277985	0,302203	0,234621	0,286787	0,088992	1

Πίνακας 70 Συσχετίσεις ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων στην πλαζ Περάματος

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>
Pb	1					
Cr	0,361968	1				
Cu	0,276746	0,48671	1			
Fe	0,260049	0,240419	0,341927	1		
Zn	0,375216	0,423245	0,271123	0,382124	1	
Ni	0,342305	-0,09257	0,308715	-0,01539	0,102264	1

Πίνακας 71 Συσχετίσεις συγκεντρώσεων διαλυμένων μετάλλων στην πλαζ Περάματος

Από τους προηγούμενους πίνακες προκύπτει:

1. Ο Μόλυβδος δεν συσχετίζεται ικανοποιητικά με κανένα άλλο μέταλλο τόσο στις προσδιοριζόμενες ολικές συγκεντρώσεις, όσο και στις αντίστοιχες του διαλυμένου μέρους του. Ως εκτίμηση προκύπτει ότι όλοι οι συντελεστές συσχέτισης που αφορούν στο διαλυμένο μέρος είναι περίπου διπλάσιοι των αντίστοιχων του ολικού. Αυτό και σε συνδυασμό με τις εκτιμήσεις του προηγούμενου κεφαλαίου καταδεικνύει την ύπαρξη μόνιμης επιβάρυνσης της περιοχής.

2. Το Χρώμιο συσχετίζεται σχετικά καλά με τον Χαλκό και τον Ψευδάργυρο, οι δε συντελεστές αυτών των συσχετίσεων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους τόσο στην ανάλυση των διαλυμένων όσο και των ολικών συγκεντρώσεων. Η σχετικά καλή αυτή συσχέτιση επιβεβαιώνει το στο προηγούμενο κεφάλαιο διατυπωμένο συμπέρασμα, της επιβάρυνσης της περιοχής με φορτία που προέρχονται από επισκευές πλοίων.
3. Ο Χαλκός συσχετίζεται μερικώς καλά με τον Σίδηρο και τον Ψευδάργυρο και οι συντελεστές είναι της ίδιας τάξης μεγέθους τόσο στο ολικό όσο και στο διαλυμένο κλάσμα. Η συσχέτιση αυτή αποτελεί επιβεβαίωση του προηγούμενου συμπεράσματος.
4. Ο Σίδηρος συσχετίζεται μερικώς καλά με τον Ψευδάργυρο ενώ δεν υπάρχει συσχέτιση με το Νικέλιο.
5. Ο Ψευδάργυρος δεν συσχετίζεται με το Νικέλιο

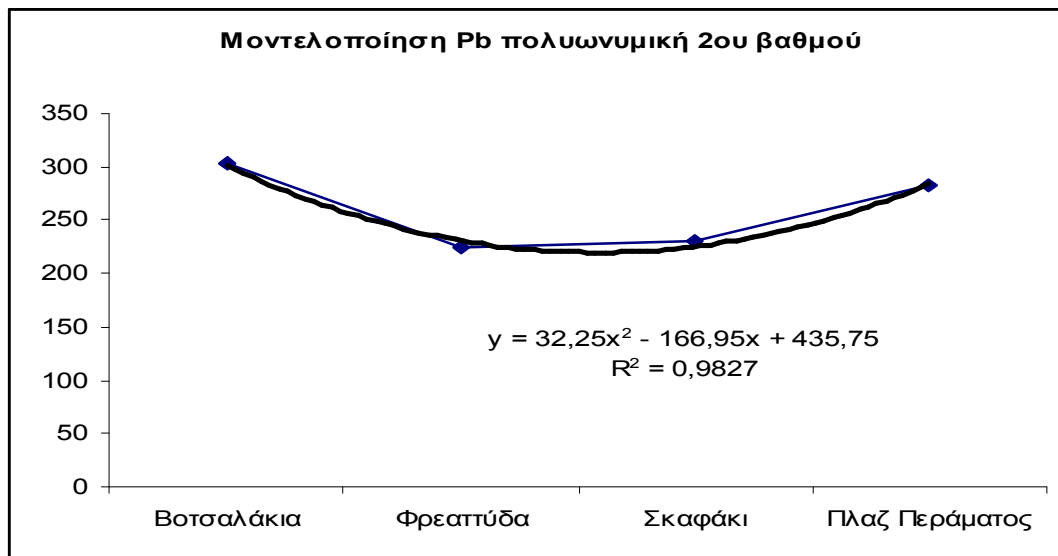
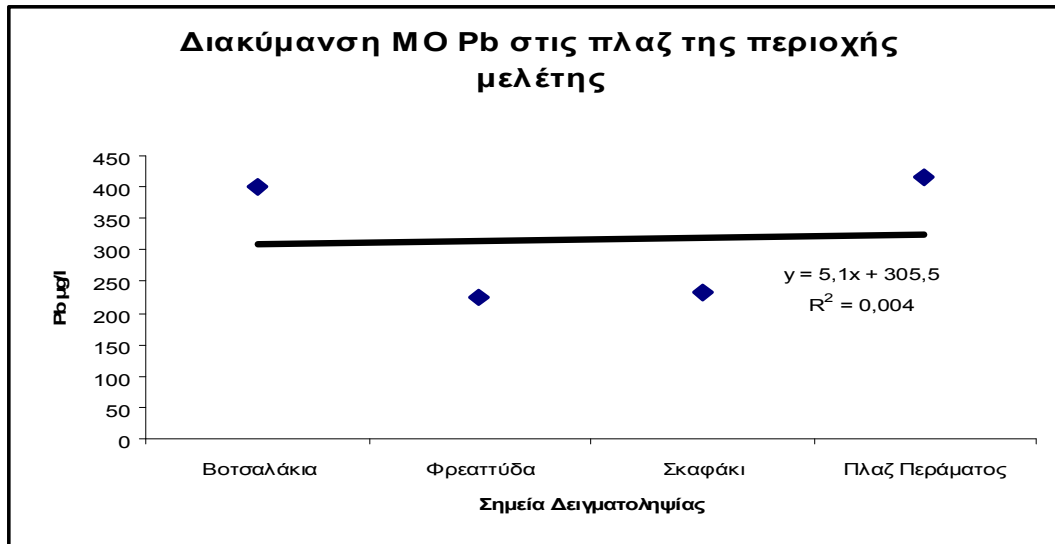
Τελικώς και από τις συσχετίσεις των μετάλλων μεταξύ τους επιβεβαιώνεται η άποψη της μόνιμης και συνεχούς επιβάρυνσης της περιοχής από φορτία που προέρχονται από εργασίες πλοίων.

Συσχετίσεις των μετάλλων στις πλαζ της περιοχής μελέτης- Ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου

Εξετάστηκε η δυνατότητα της γραμμικής συσχέτισης των πλαζ της περιοχής μελέτης και αναπτύχθηκαν τα μαθηματικά μοντέλα για την συσχέτιση των θέσεων μεταξύ τους. Η εξέταση αυτή έγινε επειδή καταρχήν οι πλαζ του Πειραιά βρίσκονται σε σχετικά κοντινή απόσταση μεταξύ τους με εξαίρεση την πλαζ Περάματος και είναι δυνατόν να προκύψουν στοιχεία πιθανής επιμόλυνσης της μίας τοποθεσίας από την άλλη ή και να βρεθεί το εύρος διασποράς των θετικών πιέσεων που προκαλούνται από τις εκροές στο Φαληρικό Δέλτα.

Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι συσχετίσεις των πλαζ μεταξύ τους.

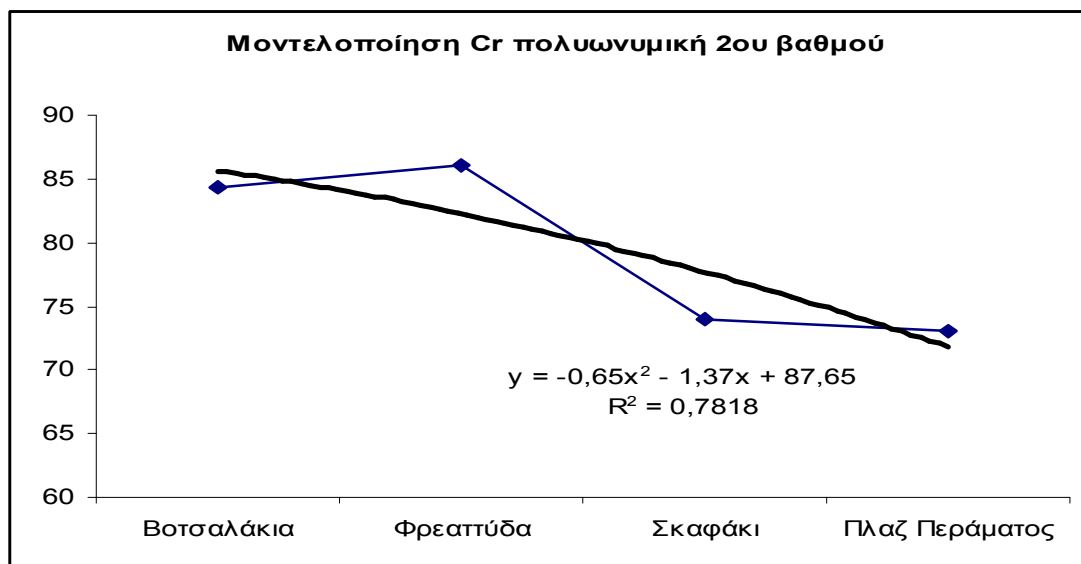
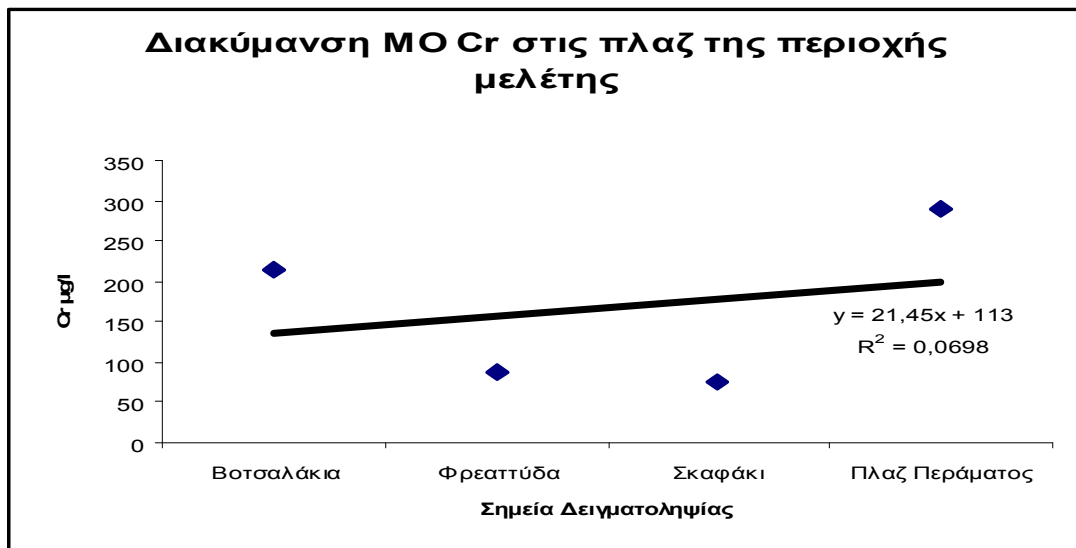
Μόλυβδος

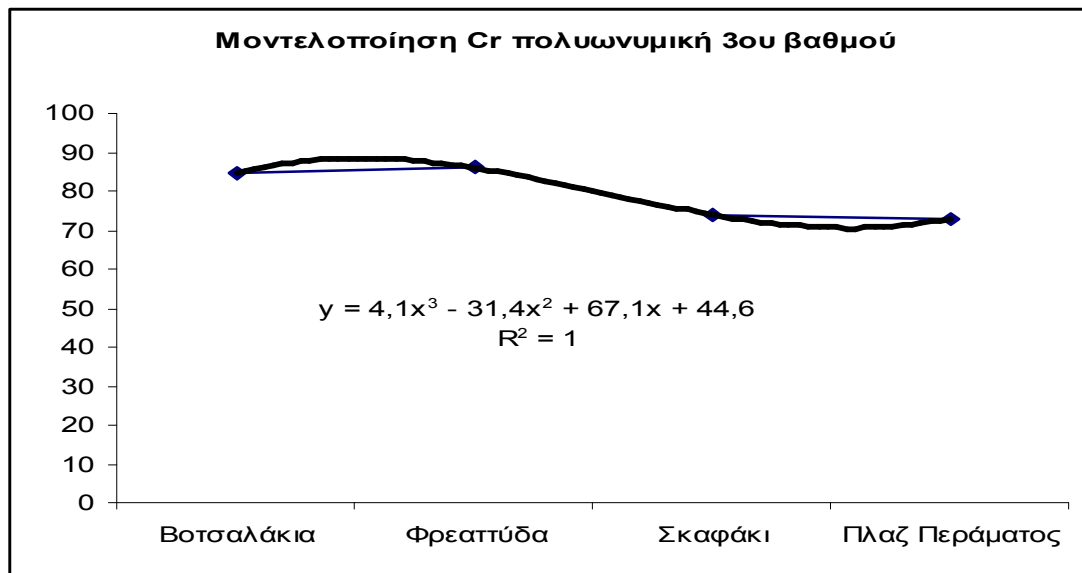


Σχεδιάγραμμα 165 Διακύμανση Pb στις πλαζ της περιοχής μελέτης

Ο μόλυβδος μοντελοποιείται με πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού της μορφής $y=32,52x^2-166,95x+437,75$

Χρώμιο

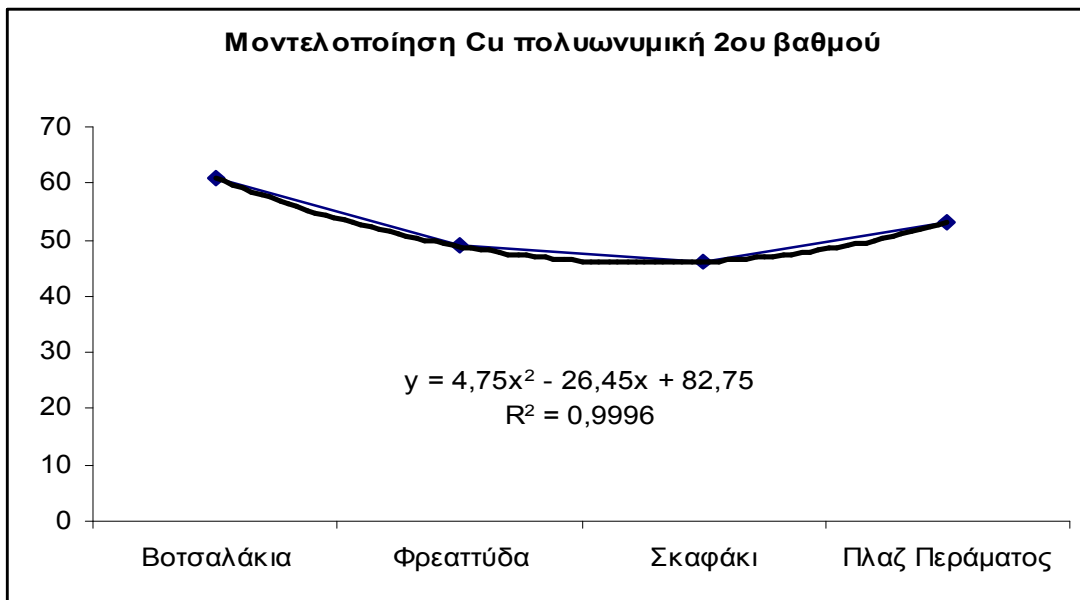
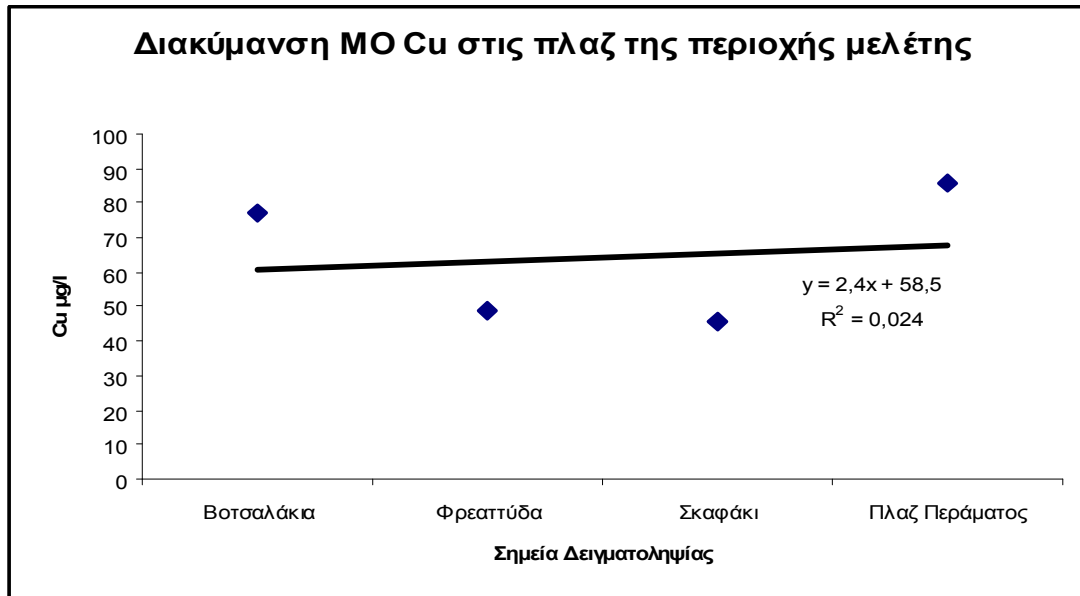




Σχεδιάγραμμα 166 Διακύμανση Cr στις πλαζ της περιοχής μελέτης

Το χρώμιο μοντελοποιείται με πολυώνυμο 3^{ου} βαθμού της μορφής $y=4,1x^3-31,4x^2+67,1x+44,6$

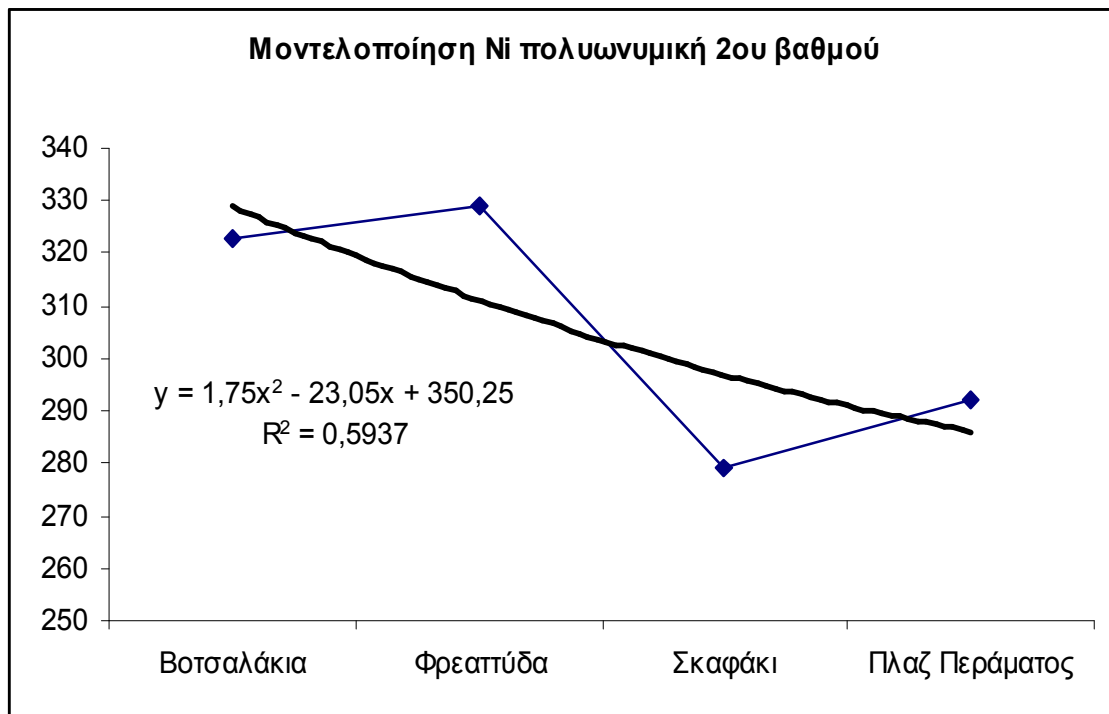
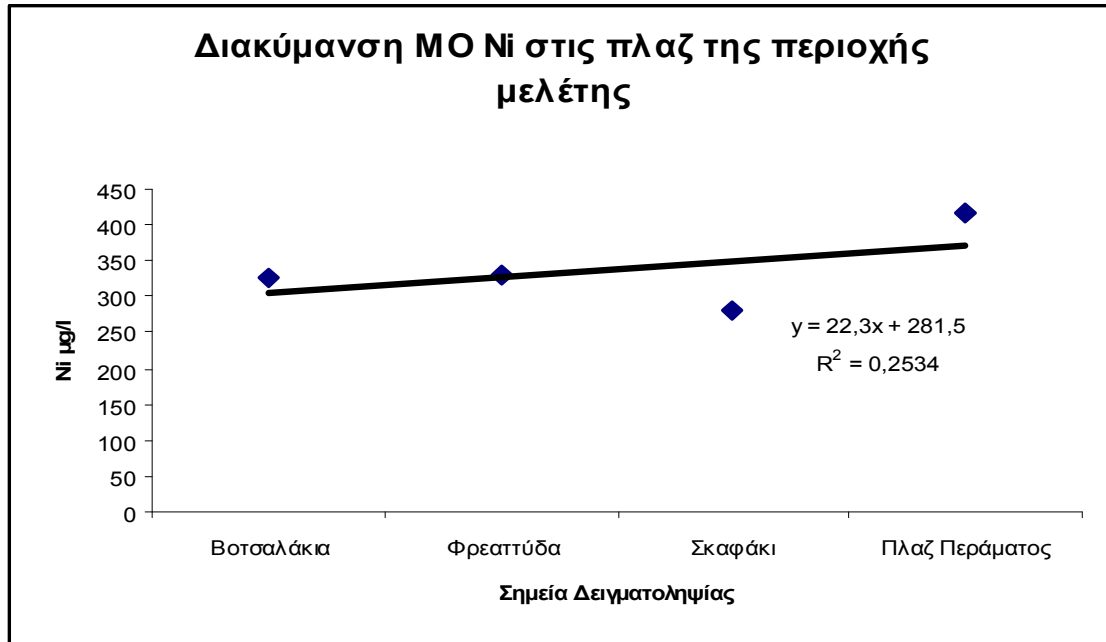
Χαλκός

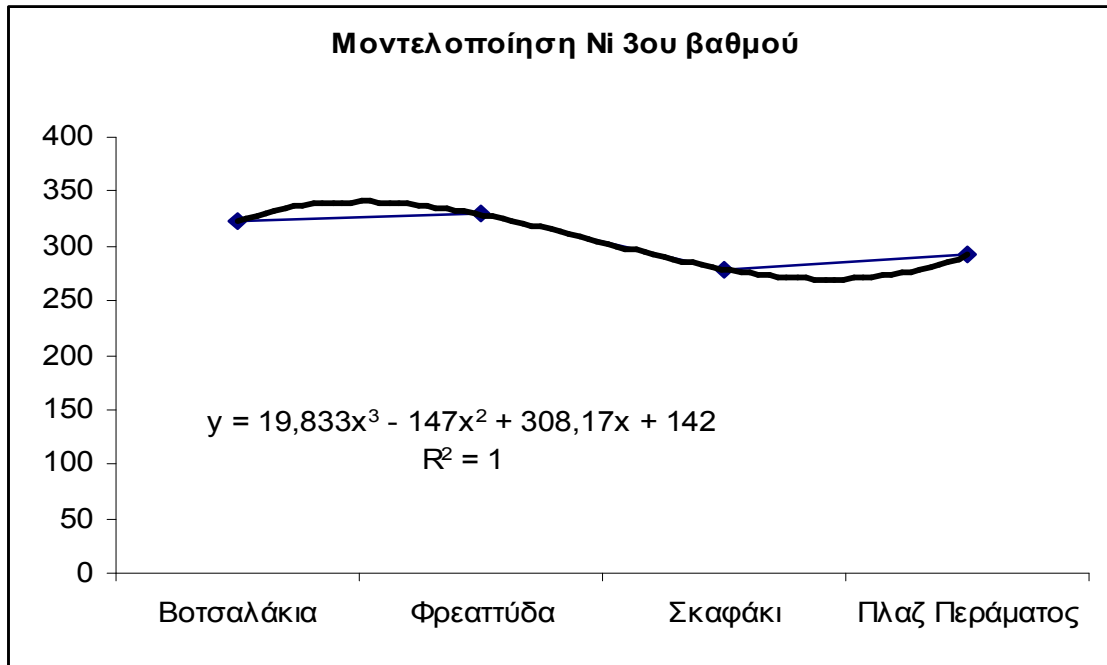


Σχεδιάγραμμα 167 Διακύμανση Cu στις πλαζ της περιοχής μελέτης

Ο χαλκός μοντελοποιείται με πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού της μορφής $y=4,75x^2-26,45x+82,75$

Νικέλιο



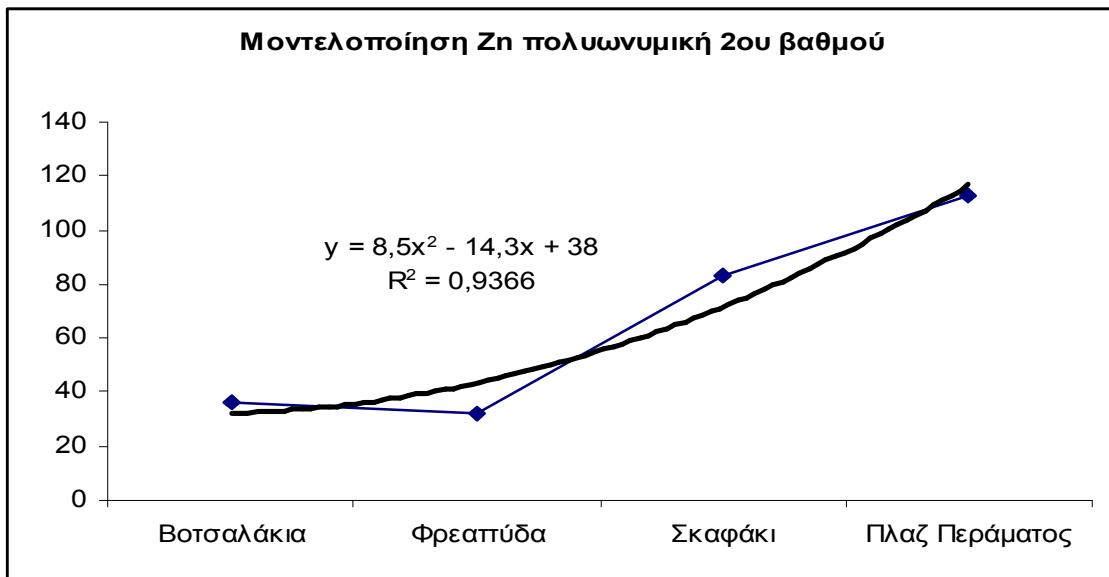
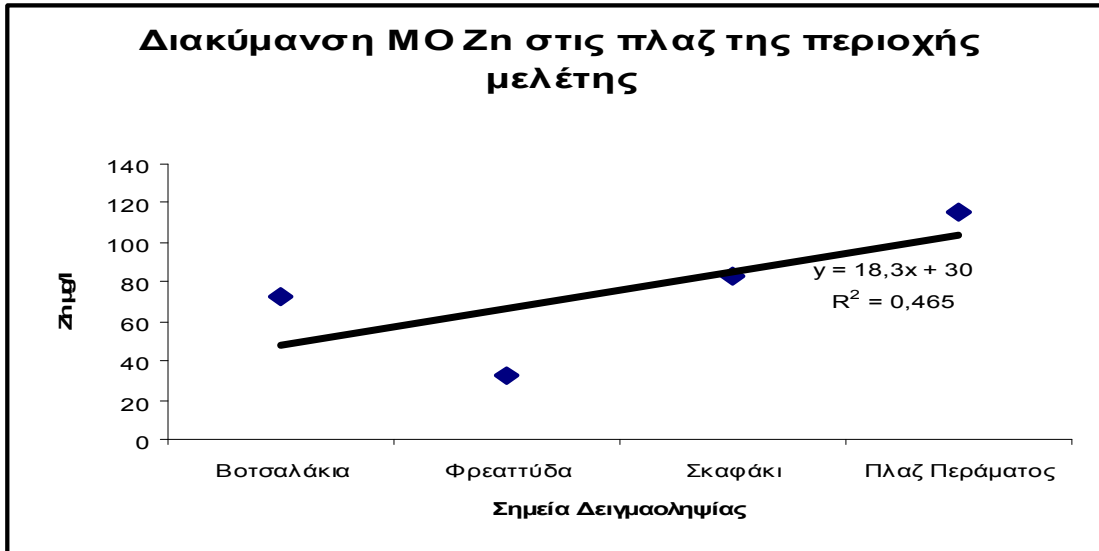


Σχεδιάγραμμα 168 Διακύμανση Ni στις πλαζ της περιοχής μελέτης

Το νικέλιο μοντελοποιείται με πολυώνυμο 3^{ου} βαθμού της μορφής

$$y=19,833x^3-147x^2+308,17x+142.$$

Ψευδάργυρος

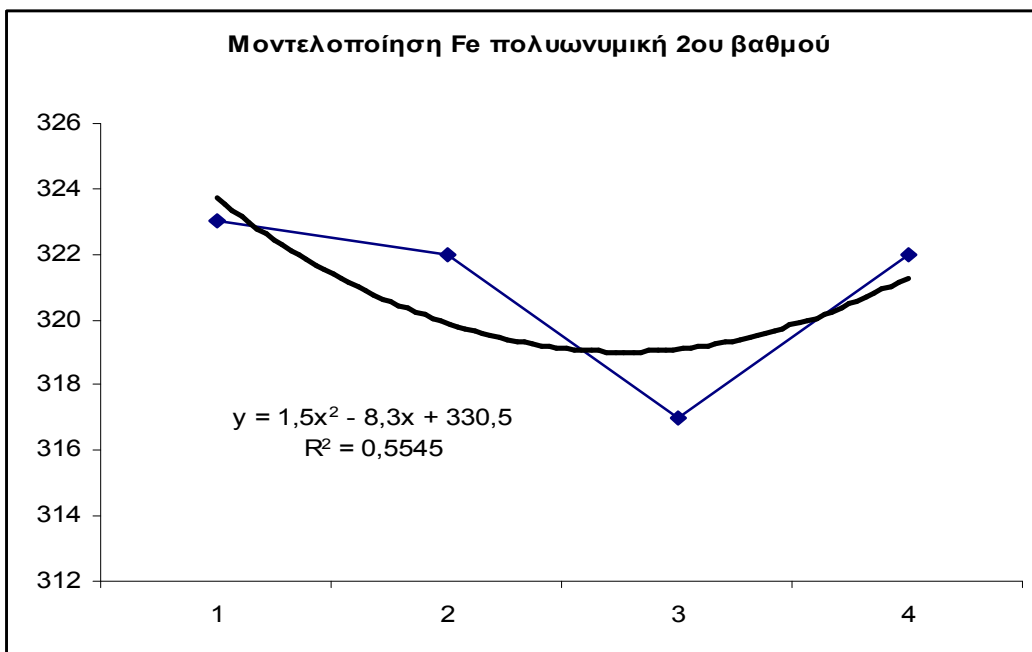
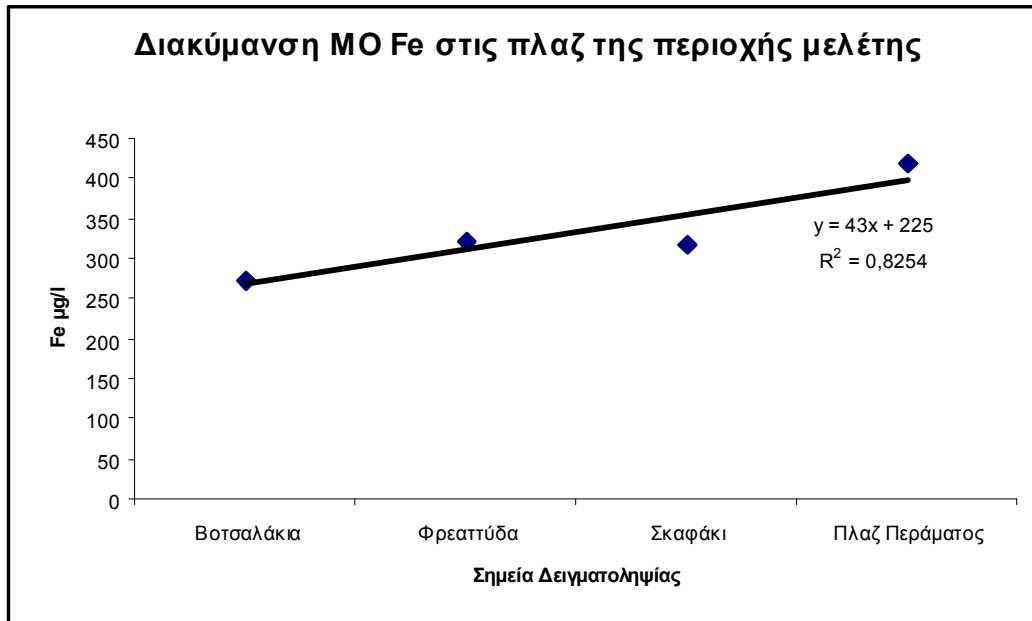


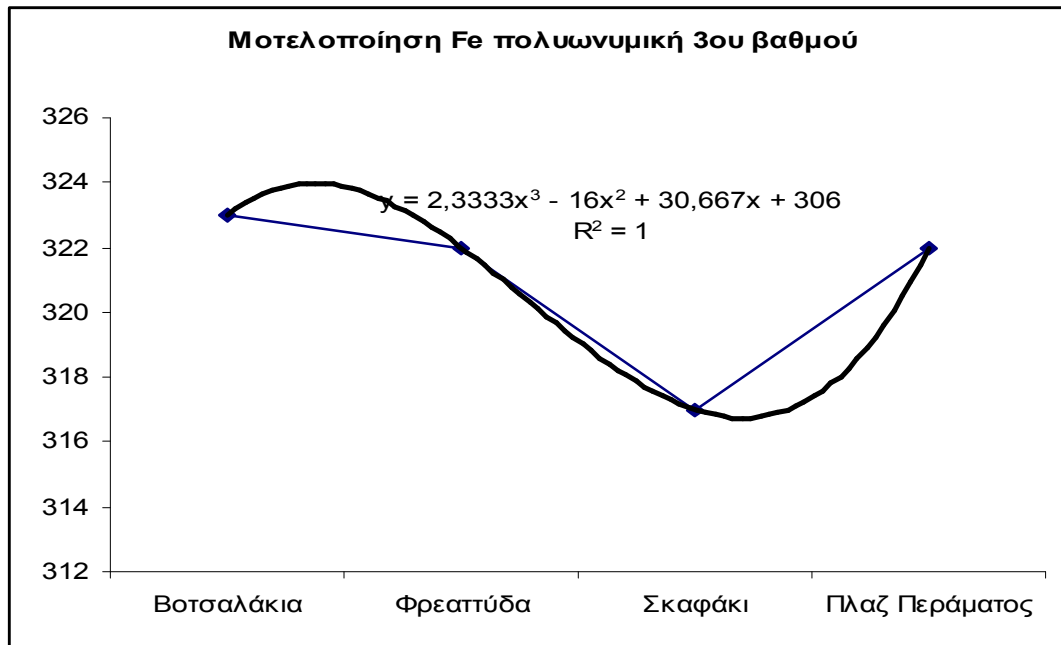
Σχεδιάγραμμα 169 Διακύμανση Ζη στις πλαζ της περιοχής μελέτης

Ο ψευδάργυρος μοντελοποιείται με πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού της μορφής

$$y=8,5x^2-14,3x+38.$$

Σίδηρος





Σχεδιάγραμμα 170 Διακύμανση Fe στις πλαζ της περιοχής μελέτης

Ο σίδηρος μοντελοποιείται με πολυώνυμο 3^{ου} βαθμού της μορφής

$$y=2,3333x^3-16x^2+30,667x+306.$$

Συμπεράσματα συσχετίσεων-ανάπτυξης μοντέλων

Από τα σχεδιαγράμματα των συσχετίσεων κάθε μετάλλου για όλες τις πλαζ της περιοχής μελέτης προκύπτουν τα παρακάτω:

1. Ως προς όλα τα μέταλλα πλην του Σιδήρου οι πλαζ δεν έχουν καμία συσχέτιση, κάτι που ήταν αναμενόμενο και από τις επιμέρους εκτιμήσεις κάθε πλαζ ξεχωριστά. Οι πλαζ Βοτσαλάκια και Πέραμα παρουσιάζουν μία σχετικά καλή συσχέτιση μεταξύ τους, παρόλο που χωροταξικά κάτι τέτοιο δεν είναι αναμενόμενο. Η συσχέτιση αυτή οφείλεται στην ύπαρξη θετικών επιβαρύνσεων από πηγές με φορτία βαρέων μετάλλων που είτε εκρέουν είτε παράγονται στην κάθε περιοχή. Οι πλαζ Φρεατύδα και Σκαφάκι παρουσιάζουν μεταξύ τους μία ελαφριά συσχέτιση με μικρότερες τις τιμές για την πλαζ Σκαφάκι σε όλα τα μέταλλα πλην του Μολύβδου.
2. Ο Σίδηρος εμφανίζει έξαρση στην περιοχή του Περάματος, κάτι που είναι αναμενόμενο και από την παραγωγική διαδικασία που παρατηρείται στην περιοχή, όπου ο σίδηρος αποτελεί και το κατά βάση συστατικό της καρίνας των πλοίων. Οι υπόλοιπες περιοχές παρουσιάζουν μία σχετική συσχέτιση στις συγκεντρώσεις του σιδήρου, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι τιμές αυτές μπορούν να θεωρηθούν και ως τιμές υποβάθρου, συμπέρασμα στο οποίο καταλήγει και αντίστοιχη μελέτη του Χαραλαμπίδη (Χαραλαμπίδης Διδακτορική διατριβή, Παν.Πειραιώς, 2005)
3. Επιβεβαιώνονται οι εκτιμήσεις που έγιναν στις επιμέρους πλαζ ξεχωριστά, όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, οι οποίες καταλήγουν ότι οι πλαζ Βοτσαλάκια και Περάματος δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ως τόποι κολύμβησης, ενώ οι άλλες δύο Σκαφάκι

και Φρεατύδα μπορούν με την προϋπόθεση της μόνιμης παρακολούθησης των συγκεντρώσεων των μετάλλων από τις αρμόδιες υπηρεσίες.

4. Η κατάταξη των πλαζ με βάση την επιβάρυνσή τους κατά φθίνουσα σειρά είναι :

Πέραμα- Βοτσαλάκια- Φρεατύδα-Σκαφάκι.

Συγκεντρωτική εκτίμηση των αποτελεσμάτων

Από το σύνολο των προσδιορισμών και των αναλύσεων που έγιναν προηγούμενα προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Για τις πλαζ της περιοχής του Πειραιά :

Οι περιεκτικότητες των ολικών μετάλλων σε όλα τα θαλάσσια δείγματα είναι αυξημένες. Τα ποσοστά των μετάλλων που είναι σε διαλυμένη μορφή κυμαίνονται από 0,32-21,43 % ανάλογα με το μέταλλο στο σύνολο των ευρισκόμενων συγκεντρώσεων.

Οι σχέσεις αυτές, σε συνδυασμό με τις αυξημένες συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων δείχνουν ότι:

1. Υπάρχει μία προγενέστερη ρύπανση από βιομηχανικές-βιοτεχνικές πηγές στο θαλάσσιο περιβάλλον, η οποία όμως έχει εγκλωβιστεί στις πλαζ Βοτσαλάκια-Φρεατύδα και Σκαφάκι.
2. Στην περιοχή απορρίπτονται μέσω του δικτύου των όμβριων ή του παντοροϊκού δικτύου της ΕΥΔΑΠ και του Κηφισού φορτία παραγωγικών διαδικασιών, τα οποία επιβαρύνουν την ήδη βεβαρημένη υφιστάμενη κατάσταση.
3. Οι συγκρίσεις των τιμών στην περιοχή του Φαληρικού Δέλτα και στην πλαζ Σκαφάκι σε συνδυασμό με τις ευρισκόμενες τιμές στην περιοχή του Κηφισού μετά την διοχέτευση των υδάτων του στον Κεντρικό Αποχετευτικό Αγωγό, καταδεικνύουν την ύπαρξη απορροών μέσω του νότιου τμήματος του Κηφισού

Όσον αφορά στην πλαζ του Δήμου Περάματος

Η πλαζ αυτή εμφανίζει σε σχέση με τις άλλες περιοχές δειγματοληψίας μεγαλύτερα ποσοστά διαλελυμένου μετάλλου, θέμα που κατά την γνώμη μας οφείλεται σε συνεχιζόμενη και πιθανώς μόνιμη απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, επεξεργασμένων ή μη στην ευρύτερη περιοχή.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται σε τέσσερις κύρια παράγοντες:

- Υγρή ή ξηρή κατακρήμνιση των ατμοσφαιρικών ρύπων, που λόγω των πραγματοποιούμενων αμμοβολών στην περιοχή, εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις των προς μέτρηση μετάλλων.
- Απορροή από την περιοχή του Θριάσιου Πεδίου, ή την περιοχή του Ασπροπύργου και μεταφορά της ρύπανσης από εκείνη την περιοχή στην υπό εξέταση πλαζ. Κάτι τέτοιο είναι εφικτό λόγω και του εγκλωβισμού των υδάτων στο στενό Σαλαμίνα-Πέραμα.
- Μεταφορά του ρυπαντικού φορτίου της απορροής της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων στην Ψυτάλλεια.
- Πιθανές απορροές από τον Ναύσταθμο Σαλαμίνας (αν αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από την λειτουργία του).
- Επιπτώσεις της διάβρωσης των πλοίων τόσο στις θέσεις αναμονής προς επισκευή, όσο και κατά την διάρκεια του λιμενισμού τους στην περιοχή.

Στα συμπεράσματα αυτά, των οποίων η σειρά αναφοράς δεν υποδηλώνει σε καμία περίπτωση σειρά σπουδαιότητας, καταλήγουμε από την γνώση της περιοχής, στην οποία δεν υπάρχουν άλλες πηγές ρύπανσης.

Συγκεντρωτικά θα καταλήγαμε στα παρακάτω:

Ειδικά στις περιοχές των τεσσάρων πλαζ της υπό μελέτης περιοχής έγιναν εκτιμήσεις του διαλυμένου και του ολικού μετάλλου, λόγω της θεώρησης ότι μόνο το διαλυμένο μέταλλο είναι αυτό που ενδιαφέρει για τις επιδημιολογικές επιπτώσεις των λουομένων και λόγω της από ορισμένους ερευνητές διατυπωμένης θεωρίας, ότι τα μέταλλα με την πάροδο του χρόνου καθιζάνουν στον πυθμένα της θάλασσας και κατά συνέπεια μόνο το διαλυμένο μέρος είναι αυτό που ανταποκρίνεται στις πρόσφατες απορρίψεις στον φυσικό αποδέκτη.

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου φορτίου έγινε σε δείγματα που λήφθηκαν σε 1,5 m από την ακτή και 30 cm κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας και σε περιόδους με την υψηλότερη πυκνότητα λουομένων (Μάιος έως Σεπτέμβριος για τα έτη 1998 έως και 2005) σύμφωνα και με τις οδηγίες της ΕΕ²⁸⁰.

Οι σχέσεις διαλυμένου προς ολικού μετάλλου που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη είναι αντίστοιχες με εκείνες που προκύπτουν από την βιβλιογραφία που αφορά στον Σαρωνικό Κόλπο^{281,282}.

Καταλήγουμε τελικά στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Στην πλαζ του Δήμου Περάματος και στην πλαζ Βοτσαλάκια του Δήμου Πειραιά θα πρέπει να απαγορευθεί η κολύμβηση και να εξετασθεί η περιοχή με βάση τις ρευματομετρήσεις και τις απορρίψεις ως προς την πηγή της ρύπανσης, ώστε να παρθούν τα αναγκαία μέτρα.
- Στις υπόλοιπες πλαζ πιστεύουμε ότι οι συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων είναι αυξημένες. Επειδή οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων μετάλλων όμως είναι σχετικά μικρές και δεν έχει εξετασθεί η χημική ισορροπία μεταξύ τους, προτείνεται η εκπόνηση επιδημιολογικής μελέτης καθώς και η μόνιμη και συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεων από τις αρμόδιες υπηρεσίες για την τελική απόδοση ή όχι των ακτών αυτών ελεύθερων για κολύμβηση.

Η τελική κατάταξη με φθίνουσα σειρά ρύπανσης για τις πλαζ της περιοχής μελέτης είναι:

Πλαζ Περάματος-Βοτσαλάκια-Φρεαττύδα-Σκαφάκι.

Λιμάνι Πειραιά

Επειδή το Λιμάνι του Πειραιά είναι το μεγαλύτερο λιμάνι της χώρας και επειδή κάθε λιμάνι αποτελεί ένα ιδιαίτερο σύστημα, αποφασίστηκε να εκτιμηθεί η ρύπανση του λιμανιού ως προς τις μετρούμενες παραμέτρους.

Επιπρόσθετος λόγος αυτής της απόφασης αποτέλεσε και η ίδια η λειτουργία του λιμανιού. Στα ανατολικά του λιμανιού λιμενίζονται πλοία του εξωτερικού, στο κέντρο πλοία του Αργωσαρωνικού και πλοία δρομολογίων των Κυκλάδων, ενώ στο δυτικό τμήμα βρίσκεται ο τόπος λιμενισμού των κρητικών δρομολογίων.

Σε περιοχές με μεγάλους χρόνους ελλιμενισμού πλοίων έχουν βρεθεί αυξημένες συγκεντρώσεις σιδήρου, λόγω της οξειδωσης της καρίνας των πλοίων στο θαλάσσιο περιβάλλον.²⁸³ Σημαντικός επιβαρυντικός παράγοντας στην ρύπανση του λιμανιού θα πρέπει επίσης να θεωρηθεί και ο αγωγός όμβριων που καταλήγει στον κεντρικό λιμένα.

Παρά την αποβιομηχάνιση της περιοχής την τελευταία δεκαετία, σημαντική θα πρέπει να θεωρηθεί η προϋπάρχουσα ρύπανση, τόσο από την προγενέστερη έλλειψη δικτύου αποχέτευσης, όσο και από την λειτουργία μεγάλων βιομηχανικών μονάδων στην περιοχή, όπως αυτή των λιπασμάτων της Δραπετσώνας, του εργοστασίου της ΔΕΗ στο Κερατσίνι και του εργοστασίου TITAN στην Δραπετσώνα.

Παράλληλα από τις γενικότερες εκτιμήσεις έχει προκύψει το γεγονός της θετικής πίεσης με ρύπανσης χερσαίων πηγών ειδικά στην περιοχή του Αγ.Διονυσίου, καθώς και η μη εκβάθυνση του πυθμένα για αρκετά χρόνια.

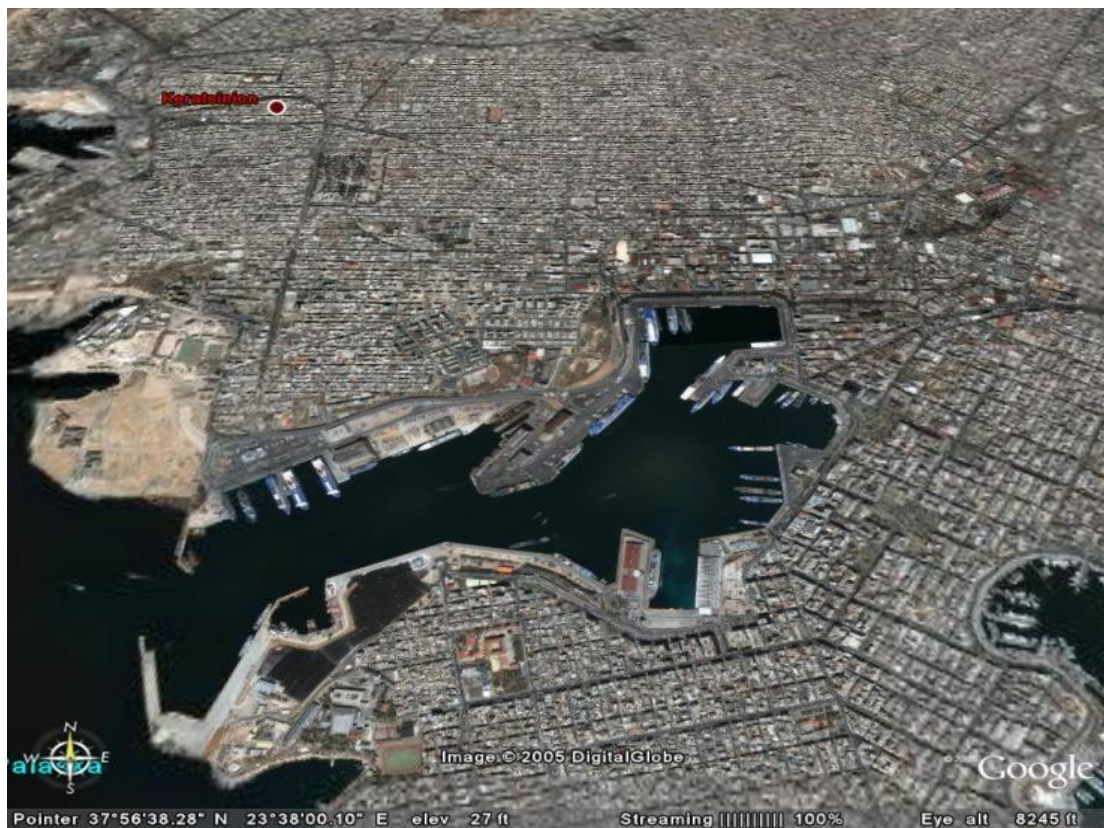
Οι τιμές των μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα θα είναι αυξημένες, αν γίνουν αποδεκτές οι ευρισκόμενες στο ίζημα τιμές των αντίστοιχων μετάλλων, όπως αναφέρονται στην αντίστοιχη μελέτη του Χαραλμπίδη(Διδακτορική Διατριβή , Πανεπιστήμιο Πειραιά, 2005), όπου οι συγκεντρώσεις στο ίζημα

είναι της τάξης μερικών δεκάδων έως και χιλιάδων ppm με φθίνουσα διακύμανση έως το μηδενικό αποτέλεσμα. Θεωρώντας ότι κάτι τέτοιο, εύρεση δηλαδή μηδενικού αποτελέσματος σε δείγματα ιζημάτων, όταν μάλιστα υποστηρίζεται από πολλούς ότι ύπαρξη διαλυμένων βαρέων μετάλλων εκφράζει πρόσφατη ρύπανση με τελικό θερμοδυναμικό σημείο την ιζηματογένεση, αποτελεί μάλλον στατιστικό σφάλμα των προσδιορισμών, εκτιμήσαμε τις ευρισκόμενες στην αναφερόμενη μελέτη ως τιμές προσροφημένων και διαλυμένων ιόντων των προς εξέταση μετάλλων.

Σε καμία περίπτωση όμως δεν θα συμφωνήσουμε με την άποψη που έχει διατυπωθεί στην αναφερόμενη μελέτη- διατριβή του Χαραλαμπίδη ότι οι ευρισκόμενες τιμές του μολύβδου μπορεί και να προέρχονται από κατακρημνίσεις των εκπομπών των αυτοκινήτων που κινούνται στην περιοχή, επειδή κάτι τέτοιο δεν είναι δυνατόν να συμβαίνει αφενός λόγω της δραστηρικής μείωσης των οχημάτων που κινούνται με συμβατική βενζίνη, αφετέρου λόγω της ύπαρξης των αντίστοιχων αυξημένων συγκεντρώσεων και κατά την δειγματοληψία μας το 2005 που ουσιαστικά έχει παρέλθει και ο χρόνος πιθανής αιώρησης των φορτισμένων με μόλυβδο σωματιδίων εξαιτίας της αλλαγής των χρησιμοποιούμενων αντικροτικών ενώσεων στις συμβατικές βενζίνες από το 2001 και εντεύθεν. Η άποψη αυτή αποτελεί παλαιότερη στοχοθεσία κύρια περιβαλλοντικών οργανώσεων, οι οποίες χωρίς την αντίστοιχη δειγματοληψία και επεξεργασία των αποτελεσμάτων ενοχοποιούσαν την χρήση του αυτοκινήτου για όλες τις πιθανές επιβαρύνσεις τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η σημερινή λειτουργία της πόλης, με τις απορροές μέσω του δικτύου των όμβριων, την επιλογή επιβολής χαμηλών προστίμων σε παρανομούσες μονάδες και τη μη ύπαρξη συστημάτων συλλογής και επεξεργασίας των αποβλήτων, σε συνδυασμό με τις προγενέστερες εκπομπές που διοχετεύονταν μέσω του αποχετευτικού συστήματος, μάλλον αποτελούν τις αιτίες αυξημένης ρύπανσης για όλη την περιοχή και ειδικότερα στο λιμάνι του Πειραιά, όπου υπάρχει η επιπρόσθετη επιβάρυνση από την διάλυση υφαλοχρωμάτων, στοιχείων από τις καρίνες των πλοίων και έρμα μηχανών.

Η συνολική ρύπανση του λιμανιού εκτιμήθηκε για κάθε μία παράμετρο ξεχωριστά.



Εικόνα 9 Δορυφορική Εικόνα Λιμένος Πειραιά (Πηγή Google Earth, www.google.com)

Μόλυβδος

Ο μόλυβδος βρίσκεται σε επίπεδα των 200- 250 ppb στη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στο λιμάνι του Πειραιά.

Από την διαχρονική εξέλιξη των τιμών από το 1997 έως και το 2005 προκύπτει ότι η συγκέντρωση του μολύβδου δεν έχει μεταβληθεί παρά την αποβιομηχάνιση της περιοχής.

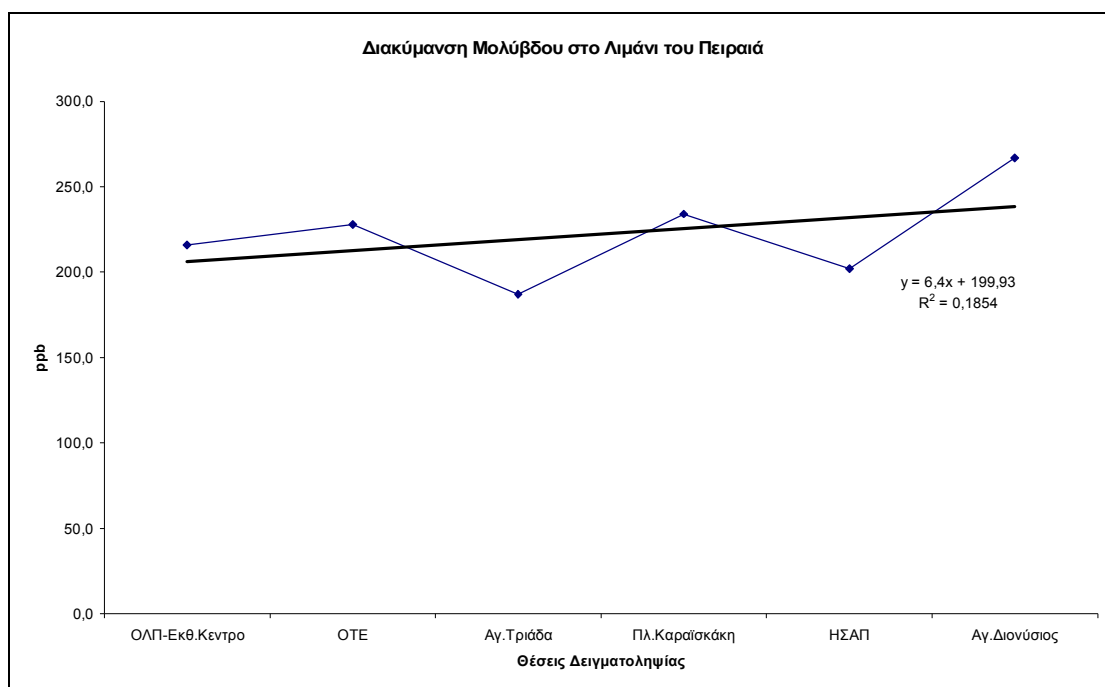
Οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με δειγματοληψία του 1998 και του 2005.

Οι ευρισκόμενοι μέσοι όροι των τιμών του μολύβδου δείχνουν σχετική συσχέτιση σε γραμμική παλινδρόμηση εξαιρουμένης της δειγματοληψίας στην περιοχή του Αγ.Διονυσίου στο λιμάνι του Πειραιά. Οι μικρότερες τιμές στον κεντρικό λιμένα Πειραιά είναι δυνατόν να οφείλονται στην ανάδευση που γίνεται από τα καταφθάνοντα ή αποπλέοντα πλοία και τον αερισμό, ο οποίος πιθανά συνδράμει στην ιζηματογέννηση του μολύβδου με την δημιουργία σταθερών υδροξειδίων.

Συμπεριλαμβανομένης της δειγματοληψίας στον Αγ.Διονύσιο η γραμμική συσχέτιση δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι $y = 6,4x + 199,93$ με $r^2 = 0,1854$. Από την εξίσωση γραμμικότητας για το συγκεκριμένο μέταλλο δεν προκύπτει ότι οι θέσεις δειγματοληψίας στο λιμάνι του Πειραιά συσχετίζονται μεταξύ τους, τουλάχιστον όσον αφορά στα ευρήματα του θαλασσίου δείγματος.

Οι αυξημένες τιμές του μολύβδου στην θέση δειγματοληψίας "Αγ.Διονύσιος" οφείλονται στην εκβολή στην περιοχή αγωγού όμβριων της ΕΥΔΑΠ στον οποίον πιθανά έχουν συνδεθεί βιοτεχνικές μονάδες αναγέννησης συσσωρευτών αυτοκινήτων που λειτουργούν στην περιοχή. Η διακρίβωση των πηγών απαιτεί αντίστροφη δειγματοληψία στην οποία δεν ήταν δυνατόν να προβούμε στα πλαίσια της εργασίας αυτής. Η άποψή μας πάντως συζητήθηκε με τους τοπικούς άρχοντες του Δήμου Δραπετσώνας²⁸⁴, οι οποίοι επιβεβαίωσαν την ύπαρξη αντίστοιχων συνδέσεων.



Σχεδιάγραμμα 171 Διακύμανση Pb στο Λιμάνι Πειραιά

Χαλκός

Οι τιμές των προσδιορισμών του χαλκού στις θέσεις δειγματοληψίας μέσα στο Κεντρικό Λιμένα Πειραιά κυμαίνονται από 52,1 έως 64,8 ppb.

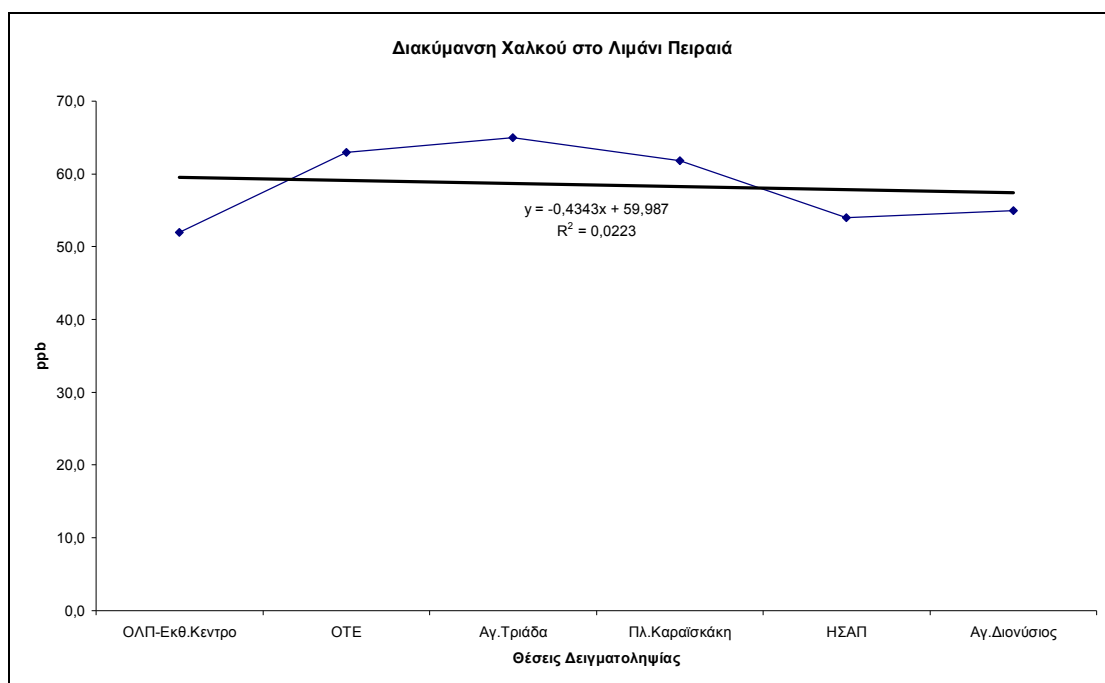
Οι πλέον αυξημένες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν σε όλη την χρονική διάρκεια των προσδιορισμών στις θέσεις δειγματοληψίας ΟΤΕ, Αγ.Τριάδα, Πλ.Καραϊσκάκη, ενώ σχετικά μικρότερες συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν στις περιοχές του ΟΛΠ (όπου λιμενίζονται τα πλοία του εξωτερικού), στην θέση ΗΣΑΠ (θέση λιμενισμού κατά βάση σύγχρονων πλοίων) και στην θέση Αγ.Διονύσιος (λιμενισμός κατά βάση πλοίων των Κρητικών γραμμών).

Η γραμμική παλινδρόμηση των αποτελεσμάτων των μέσων όρων της δειγματοληψίας σε όλες της θέσεις του λιμανιού του Πειραιά δείχνει ένα γενικό μέσον όρο της τάξης των 60 ppb.

Οι διακυμάνσεις στις αναλύσεις οφείλονται κατά την άποψή μας στη χρήση των υφαλοχρωμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί για κάθε τύπο πλοίου. Στα σημεία εκείνα, όπου γίνεται λιμενισμός μικρότερων πλοίων ή πλοίων μεγαλύτερης ηλικίας προσδιορίζονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χαλκού από τις άλλες περιοχές.

Από την σύγκριση των αντίστοιχων τιμών και με το Λιμάνι του Περάματος, όπου και εκεί επικρατούν αντίστοιχες συνθήκες με την κίνηση αντίστοιχων τύπων πλοίων με αυτά των περιοχών όπου εντοπίζονται οι αυξημένες συγκεντρώσεις του χαλκού, προκύπτει ότι και σε αυτήν την θέση δειγματοληψίας υπάρχει ανοδική τάση των συγκεντρώσεων του χαλκού. Επειδή το γεγονός δεν είναι στιγμιαίο, αλλά διαχρονικό και εντοπίζεται σε αντίστοιχες συνθήκες τόσο στον Κεντρικό Λιμένα, όσο και στον Λιμένα του Περάματος, το συμπέρασμα που μπορεί να εξαγεί κανείς, σε συνδυασμό μάλιστα και με τις συγκεντρώσεις του χαλκού που έχουν προσδιορισθεί στα αιωρούμενα εισπνεύσιμα σωματίδια στην περιοχή μελέτης είναι ότι στην ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Περάματος πιθανά

χρησιμοποιούνται υφαλοχρώματα με οργανική ένωση χαλκού, τα οποία τείνουν ή ήδη έχουν αποσυρθεί από την αγορά.



Σχεδιάγραμμα 172 Διακύμανση μέσωσν όρων Cu στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά

Χρώμιο

Οι τιμές των προσδιορισμών του χαλκού στις θέσεις δειγματοληψίας μέσα στο Κεντρικό Λιμένα Πειραιά κυμαίνονται από 65,0 έως 88,0 ppb, με γενικό μέσο όρο στο Λιμάνι του Πειραιά τα 78,2 ppb.

Η γραμμική παλινδρόμηση εκφράζεται από την εξίσωση $y=0.2686x +77.293$ με $r^2=0.0043$.

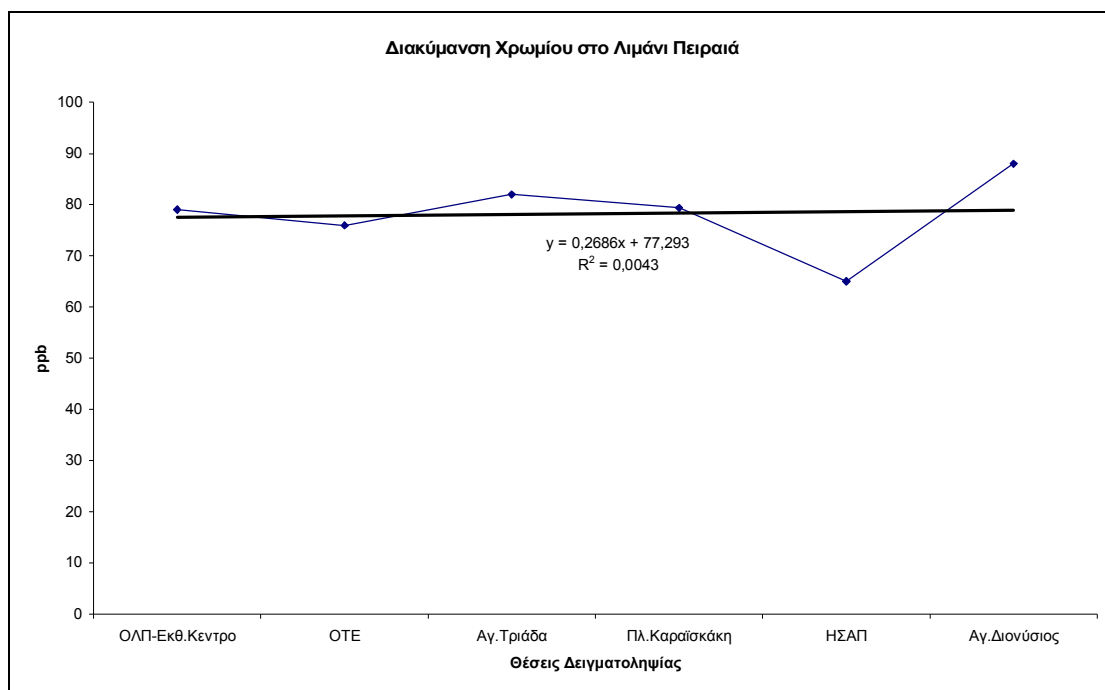
Από την σχέση αυτή δεν προκύπτει καμία συσχέτιση των θέσεων του λιμανιού μεταξύ τους. Αυτό είναι δυνατόν να οφείλεται στα εξής χαρακτηριστικά:

1. Στην θέση Εκθεσιακό Κέντρο ΟΛΠ λιμενίζονται πλοία του εξωτερικού και κρουαζιερόπλοια. Λόγω του μικρού πλήθους των λιμενιζόμενων πλοίων αλλά και των πιθανών ρευμάτων που υπάρχουν στην περιοχή, ρεύματα με κατεύθυνση από τον κεντρικό λιμένα προς τον προλιμένα, οι ευρισκόμενες συγκεντρώσεις του μετάλλου είναι σχετικά μικρές.
2. Το ίδιο ακριβώς ισχύει (μικρός αριθμός λιμενιζόμενων πλοίων) και στην περιοχή του περιπτέρου του ΟΤΕ, όπου και αυτό το σημείο βρίσκεται σε θέση ευνοϊκή προς το θαλάσσιο ρεύμα που υπάρχει στον κεντρικό λιμένα.
3. Στην θέση δειγματοληψίας Αγ.Τριάδα είναι ο λιμενισμός πλοίων του Αργωσαρωικού ανοικτού και κλειστού τύπου καθώς και των ταχύπλων (dolphins) που εκτελούν την ίδια γραμμή. Ο χρόνος λιμενισμού ατών των πλοίων είναι σχετικά μεγάλος και επιμηκύνεται ανάλογα με τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες. Πιθανά ο χρόνος αυτός είναι αρκετός για την διαλυτοποίηση του χρωμίου.
4. Στην θέση Πλ.Καραϊσκάκη καθώς και στην θέση ΗΣΑΠ ο χρόνος λιμενισμού των πλοίων είναι σχετικά βραχύς. Τα σημεία αυτά αποτελούν σημεία αναχώρησης δρομολογίων για τις Κυκλάδες. Οι μικρότερες σχετικά τιμές που εντοπίζονται στην θέση ΗΣΑΠ μάλλον αποτελούν απόρροια της μεγάλης ανάδευσης που προκαλείται στο θαλάσσιο περιβάλλον της περιοχής

από τον κατάπλου και απόπλου των σύγχρονων ταχύπλων. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε αντίθεση με την υποστηριζόμενη από τον Χαραλαμπίδη (Διδακτορική Διατριβή, Παν.Πειραιώς 2005) άποψη, ότι λόγω της κίνησης των πλοίων δημιουργείται επανασειώρηση του ιζήματος από τον πυθμένα με αποτέλεσμα την εύρεση αυξημένων συγκεντρώσεων. Αν αυτό συνέβαινε τότε θα ήταν αναμενόμενη η εύρεση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων στην περιοχή λόγω της μεγαλύτερης ανάδευσης από τις τουρμπίνες των ταχύπλων. Από τις μετρήσεις όμως στα πλαίσια της διατριβής αυτής, οι οποίες είναι συγκριτικά αρκετές ώστε να εκμηδενίσουν το πιθανό στατιστικό σφάλμα για όλη την χρονική περίοδο των βασικών προσδιορισμών (1997-2003) , αλλά και οι τιμές της δειγματοληψίας 2005, οι οποίες δεν εμφανίζουν διαφορά στην τάση, προκύπτει ακριβώς το αντίθετο.

Σχετικά μεγάλη ύπαρξη τιμών Χρωμίου εντοπίζονται στην περιοχή του Αγ.Διονυσίου, περιοχή λιμενισμού των κρητικών δρομολογίων. Εκτιμούμε, ότι οι ευρισκόμενες αυτές τιμές απορρέουν από:

1. Την εκβολή αγωγού όμβριων στην περιοχή, όπου πιθανά έχουν συνδεθεί μικρές βιοτεχνικές μονάδες επιχρωμιώσεων που υπάρχουν στην εγγύτητα του σημείου δειγματοληψίας.
2. Την πιθανή συσσώρευση των συγκεντρώσεων του χρωμίου λόγω ρευμάτων
3. Τον αυξημένο χρόνο παραμονής των πλοίων που εκτελούν τα κρητικά δρομολόγια στην προβλήτα, με αποτέλεσμα την διάλυση στο θαλάσσιο περιβάλλον χρωμίου από τις προπέλες τους.



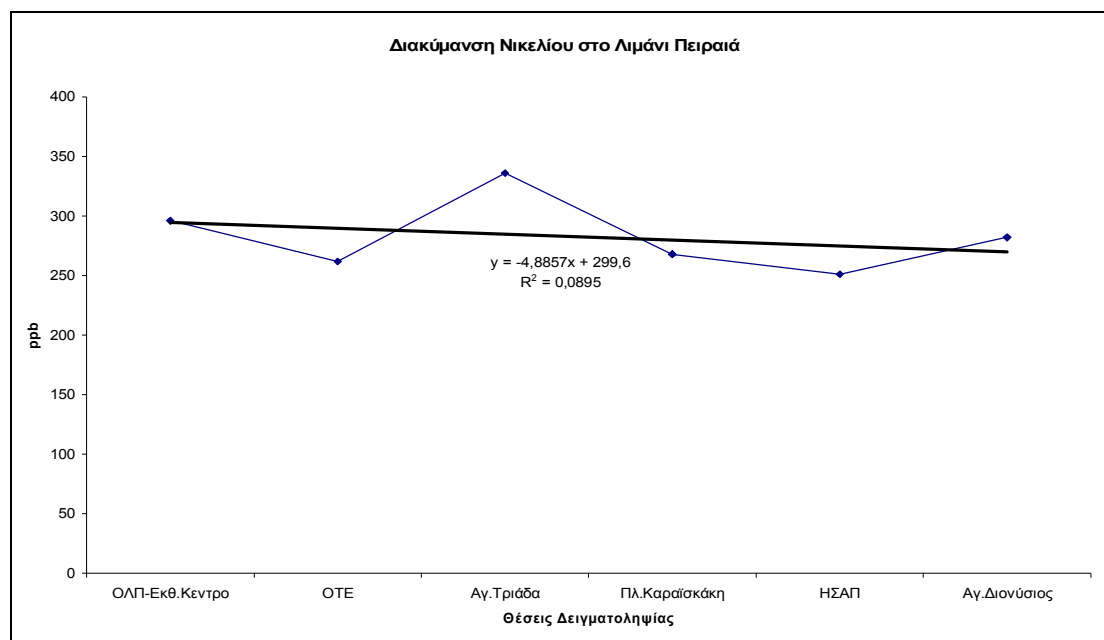
Σχεδιάγραμμα 173 Διακύμανση μέσωσν όρων Cr στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά.

Νικέλιο

Οι τιμές των προσδιορισμών του νικελίου στις θέσεις δειγματοληψίας μέσα στο Κεντρικό Λιμένα Πειραιά κυμαίνονται από 251 έως 336 ppb, με γενικό μέσο όρο στο Λιμάνι του Πειραιά τα 282,5.

Η γραμμική παλινδρόμηση εκφράζεται από την εξίσωση $y = -4,8857x + 299,6$ με $r^2 = 0,0895$.

Οι διακυμάνσεις του νικελίου ακολουθούν την ίδια διακύμανση των υπολοίπων μετάλλων και οφείλονται στους ίδιους ακριβώς λόγους που οφείλεται και η διακύμανση του χρωμίου. Η συνδιακύμανση των δύο μετάλλων επιβεβαιώνει την διαμορφωθείσα άποψη της διαλυτοποίησης μερών των πλοίων στο θαλάσσιο περιβάλλον, λόγω του χρόνου παραμονής τους.

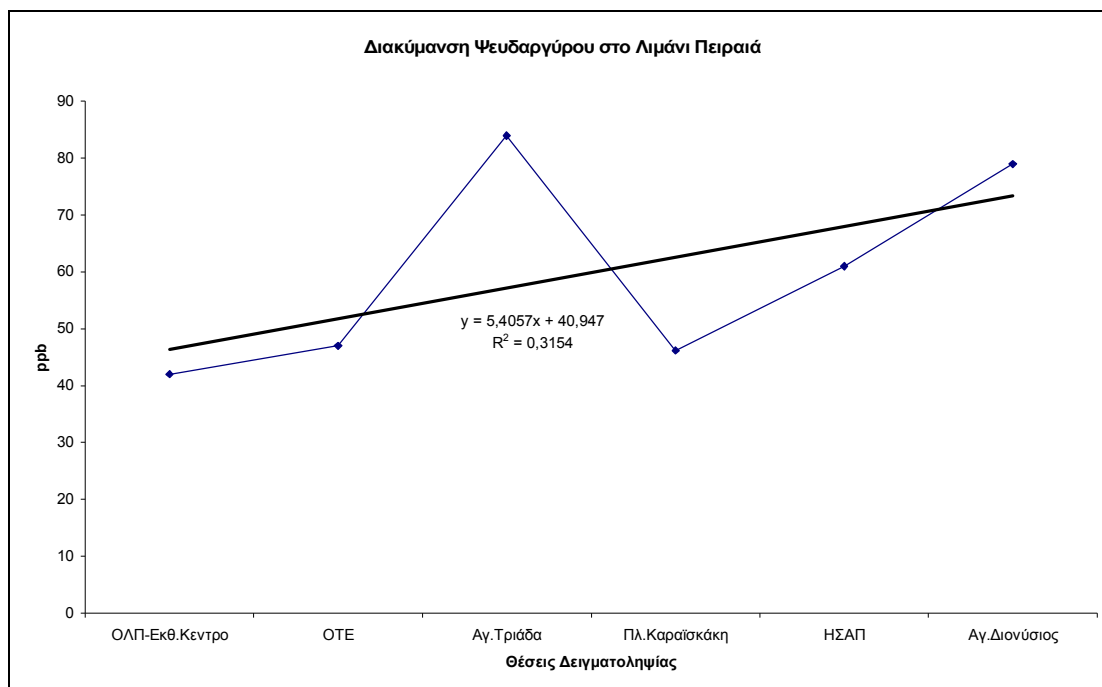


Σχεδιάγραμμα 174 Διακύμανση μέσωσν όρων Ni στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά.

Ψευδάργυρος

Ο Ψευδάργυρος παρουσιάζει τιμές οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 42 ppb και 84ppb και μέσο όρο 59,9 ppb. Οι τιμές αυτές με μικρότερη αυτή της θέσης ΟΛΠ-Εκθεσιακό Κέντρο και τη μεγαλύτερη στην θέση Αγ.Τριάδα που έχουν σχέση 1:2 επιβεβαιώνουν προηγούμενα συμπεράσματα σχετικά με την ύπαρξη θαλάσσιου ρεύματος από τον Κεντρικό Λιμένα προς τον Προλιμένα, καθώς και την διάλυση από τα μέρη των πλοίων και ειδικά στην περίπτωση του μετάλλου αυτού από τα υφαλοχρώματα και τις επιψευδαργυρώσεις των υφάλων.

Η γραμμική παλινδρόμηση εκφράζεται από την εξίσωση $y = -5,4057x + 40,947$ με $r^2 = 0,3154$.



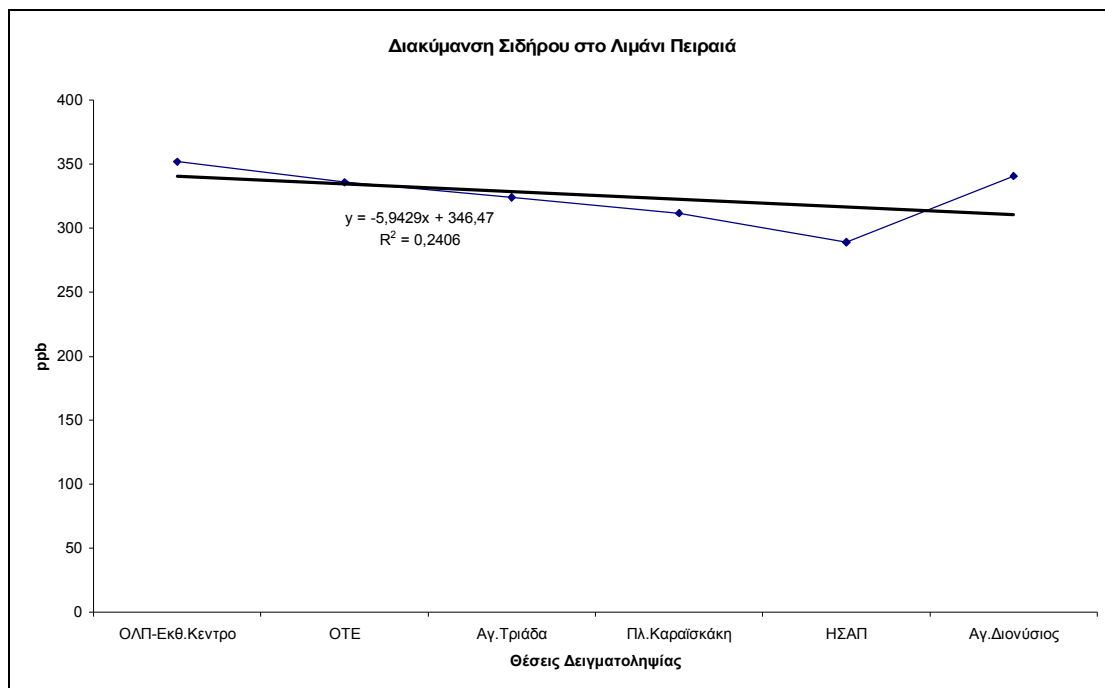
Σχεδιάγραμμα 175 Διακύμανση μέσω των όρων Zn στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά.

Σίδηρος

Ο σίδηρος με εξαίρεση την θέση δειγματοληψίας ΟΛΠ παρουσιάζει την ίδια τάση με αυτήν των άλλων μετάλλων. Οι σχετικά μη αναμενόμενες αυξημένες τιμές του σιδήρου στην θέση αυτή οφείλονται κατά την γνώμη μας στην διάβρωση σιδερένιων κατασκευών και γερανών που υπήρχαν από την λειτουργία του ΟΛΠ και έχουν εγκαταλειφθεί στην συγκεκριμένη περιοχή.

Η διακύμανση του σιδήρου είναι μεταξύ 289 ppb έως 352 ppb με μέσο όρο 325,7ppb. Η μικρότερη τιμή εμφανίζεται στην θέση ΗΣΑΠ με τη μεγαλύτερη στη θέση Αγ.Διονύσιος. Η διακύμανση αυτή του μετάλλου, με την εξαίρεση της θέσης δειγματοληψίας ΟΛΠ, επιβεβαιώνει τα προηγούμενα συμπεράσματα της θετικής επιβάρυνσης της περιοχής από την διάλυση συστατικών της καρίνας των πλοίων σε συνδυασμό με την θετική επιφόρτιση που έχει δεχθεί η περιοχή λόγω της εκβολής προγενέστερων φορτίων.

Η εξίσωση γραμμικής συσχέτισης του μετάλλου είναι $y = -5,9429x + 346,47$ με $r^2 = 0,2406$. Σε περίπτωση που εξαιρεθούν τα δύο άκρα του λιμανιού – οι θέσεις ΟΛΠ και Αγ.Διονύσιος η γραμμική σχέση των υπολοίπων δίνεται από την εξίσωση $y = -15,3x + 353,5$ με $r^2 = 0,9699$, σχέση που επιβεβαιώνει την άποψη της διάλυσης συστατικών της καρίνας των πλοίων σε σχέση με τον χρόνο λιμενισμού τους.



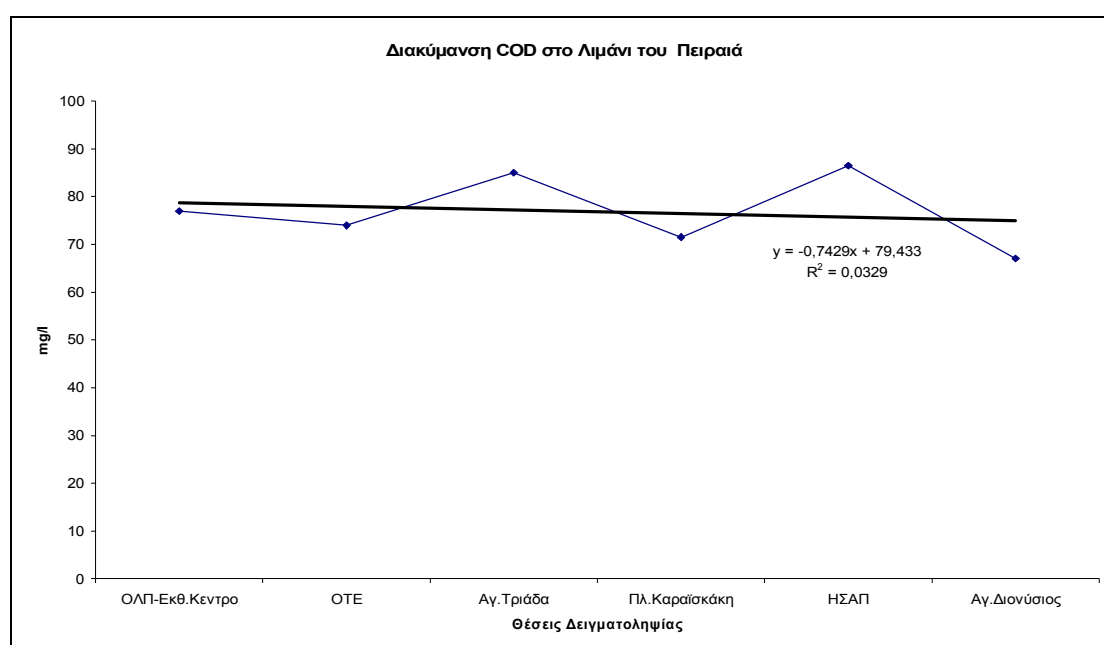
Σχεδιάγραμμα 176 Διακύμανση μέσωσν όρων Fe στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά.

COD

Το COD έχει την ίδια τάση στην γραμμική συσχέτιση των θέσεων δειγματοληψίας με αυτήν που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων.

Η διακύμανση των μέσων όρων βρίσκεται μεταξύ 67 mg/l έως 86,5mg/l με μέσο όρον τα 76,8 mg/l.

Η εξίσωση της γραμμικής συσχέτισης δίνεται από την σχέση $y = -0,7429x + 79,433$ με $r^2 = 0,00329$.



Σχεδιάγραμμα 177 Διακύμανση μέσων όρων COD στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά.

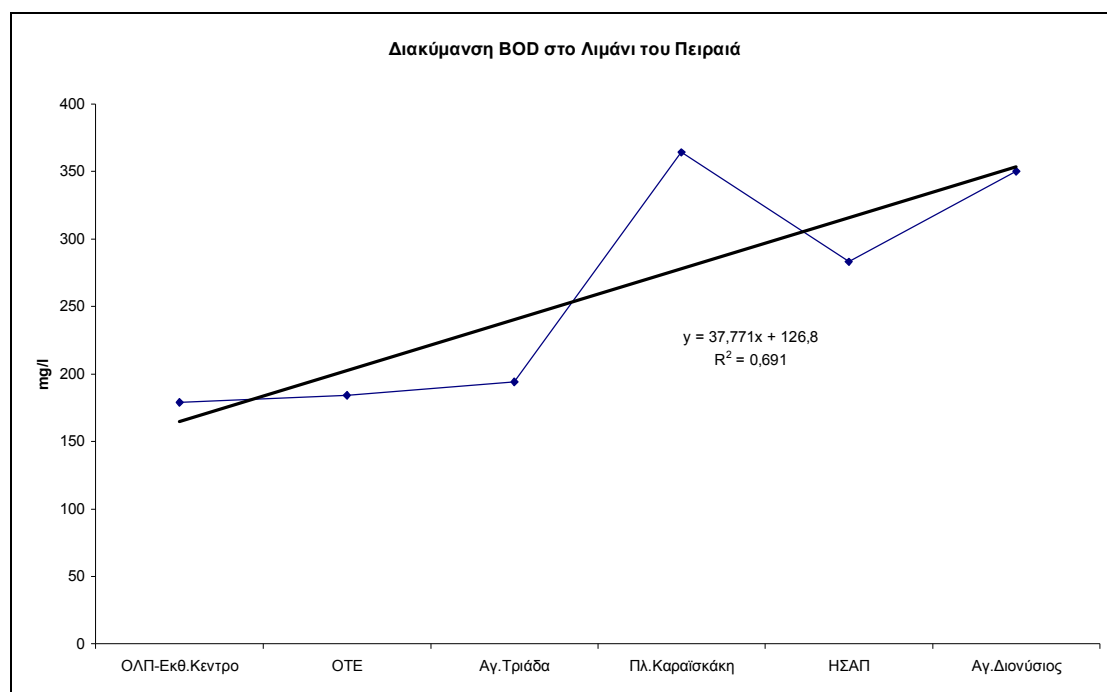
Από την διακύμανση των τιμών του COD επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα ότι μεγάλη παραμονή των πλοίων στο λιμάνι δημιουργεί επιπρόσθετα προβλήματα ρύπανσης.

Η ιδιομορφία της διακύμανσης του δείκτη αυτού επίσης δείχνει ότι τα δύο άκρα του λιμανιού που βρίσκονται πολύ κοντά στην έξοδο δεν εμφανίζουν αυξημένες τιμές πιθανά λόγω της ύπαρξης των θαλασσιών ρευμάτων και την αραιώσή τους με υδάτινους όγκους του ανοικτού κόλπου. Οι αυξημένες τιμές του COD οφείλονται κατά κύριο λόγο στις απορροές των νερών της μηχανής.

BOD

Το BOD εμφανίζει διαφορετική τάση από τις υπόλοιπες παραμέτρους που προσδιορίστηκαν. Η τάση του είναι καθαρά αυξητική από το ανατολικό προς το δυτικό άκρο του λιμανιού.

Η διακύμανση των μέσων όρων των τιμών κυμαίνεται από 179 mg/l έως 364 mg/l με μέσο όρο για όλο το λιμάνι τα 259 mg/l. Είναι ο μόνος δείκτης που παρουσιάζει σχετικά καλή συσχέτιση των σημείων δειγματοληψίας εφόσον η εξίσωση της γραμμικής παλινδρόμησης δίνεται από τον τύπο $y=37,771x+126,8$ με $r^2=0,691$



Σχεδιάγραμμα 178 Διακύμανση μέσων όρων BOD στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά.

Η διακύμανση του BOD εξηγείται από την κίνηση των επιβατών σε κάθε σημείο δειγματοληψίας. Η χρήση των αποδευτηρίων του κάθε πλοίου κατά την διάρκεια του λιμενισμού τους θα πρέπει να ελέγχεται από τις αρμόδιες υπηρεσίες, ώστε να διασφαλίζεται η μικροβιακή επιβάρυνση του λιμανιού.

Οι μεγάλες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται στα δύο σημεία μεγάλου όγκου επιβατών (Πλ.Καραϊσκάκη, ΗΣΑΠ και Αγ.Διονύσιος) καταδεικνύουν ως ουσιαστικό ένοχο για την επιβάρυνση αυτή την χρήση τουαλέτας των πλοίων σε όλη την διάρκεια φόρτωσης.Αποψη μας είναι ότι θα πρέπει όλα τα σημεία παραγωγής βιολογικού φορτίου (αφοδευτήρια, κουζίνα, κυλικεία) να παραμένουν κλειστά έως την έξοδο του πλοίου από τον Λιμένα του Πειραιά.

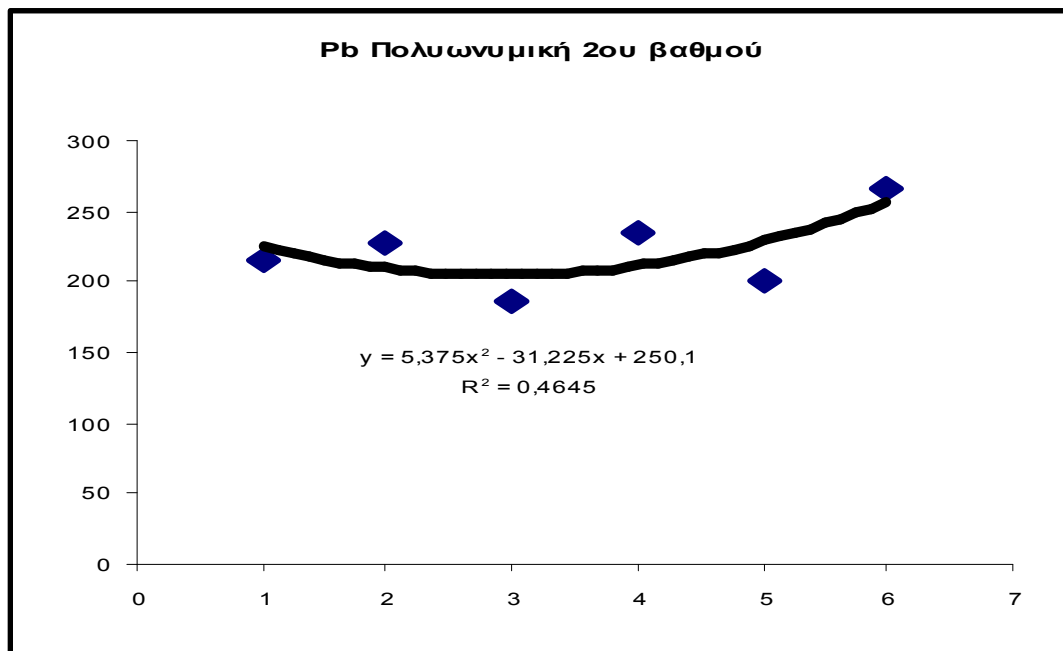
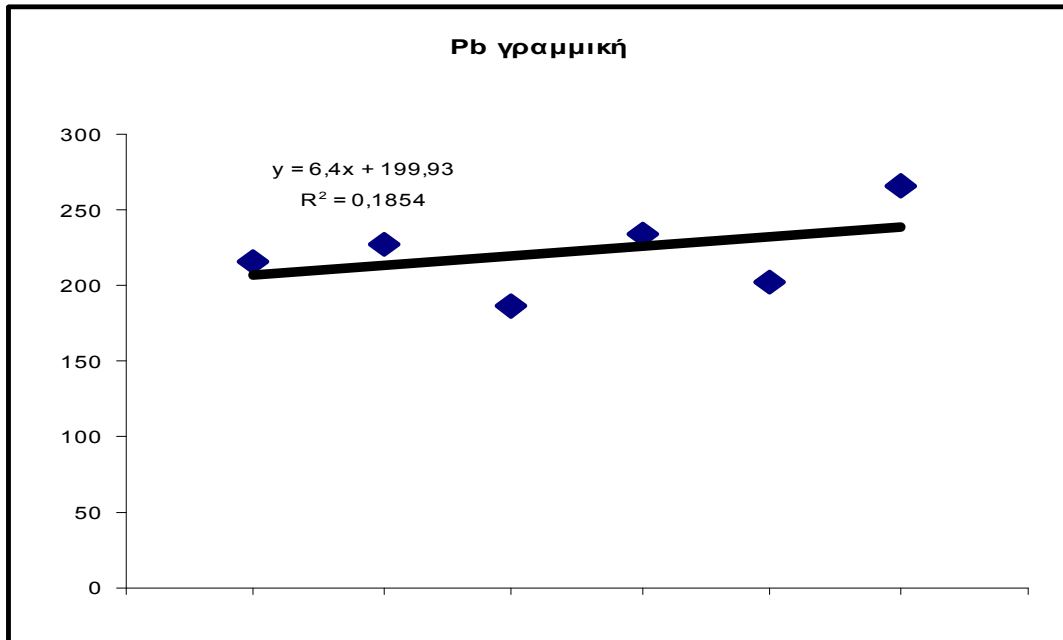
Ανάπτυξη μοντέλου για τον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά

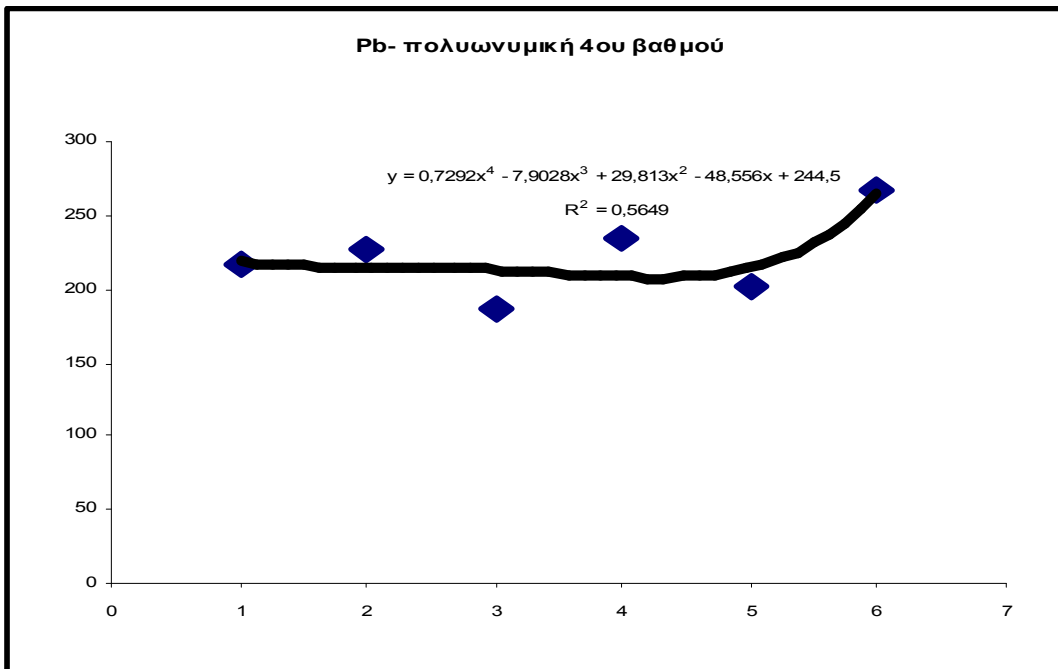
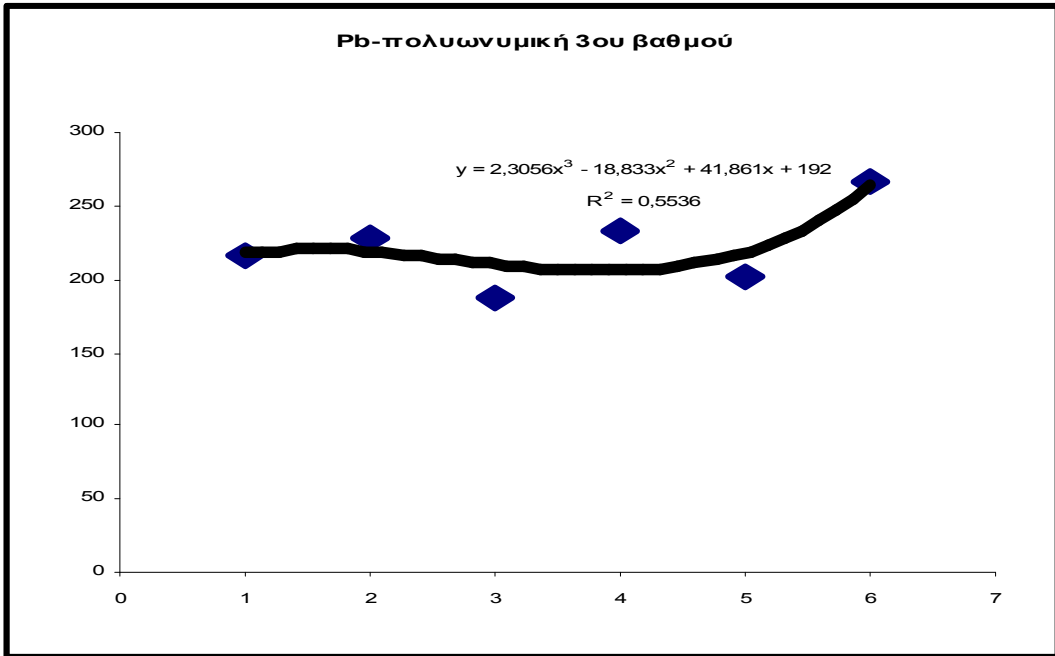
Η εξίσωση του μικρότερου δυνατού βαθμού δείχνει την τάση σε κάθε κατεύθυνση. Η καλύτερη δυνατή συσχέτιση προκύπτει από την γραμμική εξίσωση. Η πολυωνυμική σχέση που περνάει από κάθε $n+1$ σημεία είναι και η εξίσωση που συνδέει όλα τα σημεία δειγματοληψίας μεταξύ τους σε μία συσχέτιση²⁸⁵.

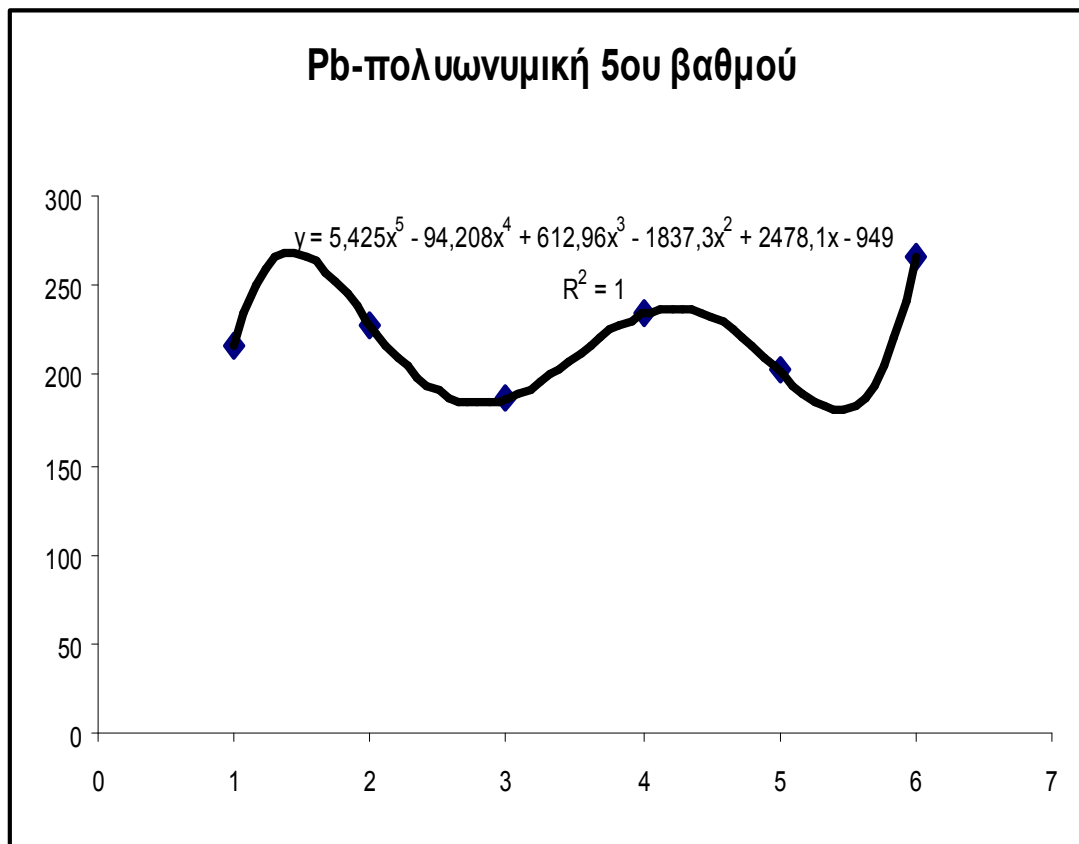
Αξιοποιήθηκε και σε αυτό το τμήμα της δειγματοληψίας η δυνατότητα που δίνει το πρόγραμμα MS Excel της Microsoft, παρά τις αντιρρήσεις που εκφράζονται, της απλότητας ανάπτυξης μοντέλων για κάθε μέταλλο.

Στα σχεδιαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι γραμμικές και πολυωνυμικές εξισώσεις της συσχέτισης όλων των θέσεων μεταξύ τους στον άξονα Ανατολή-Δύση.

Μόλυβδος





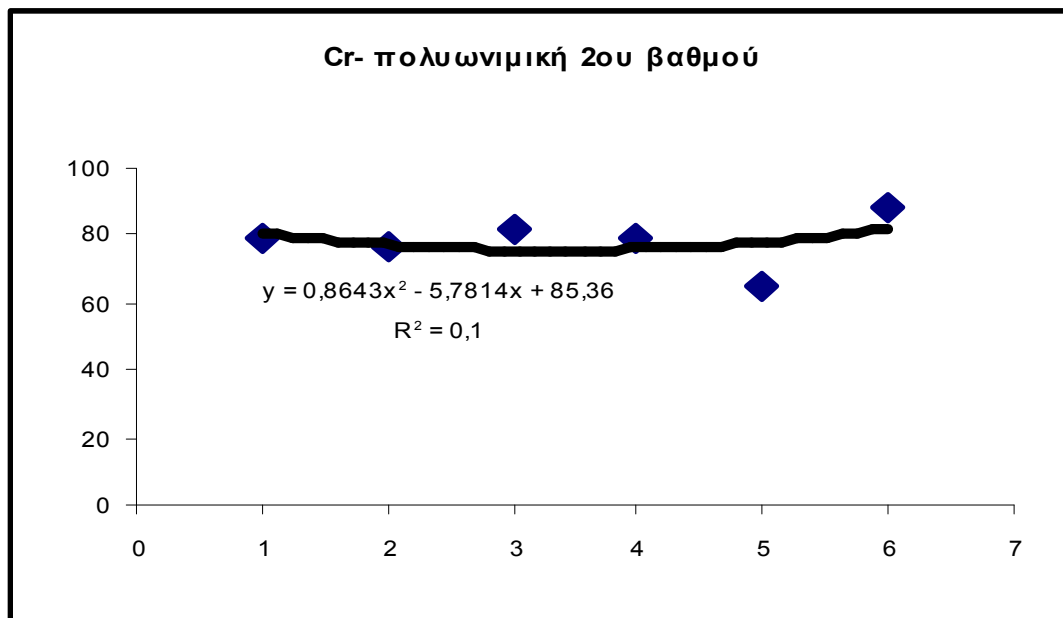
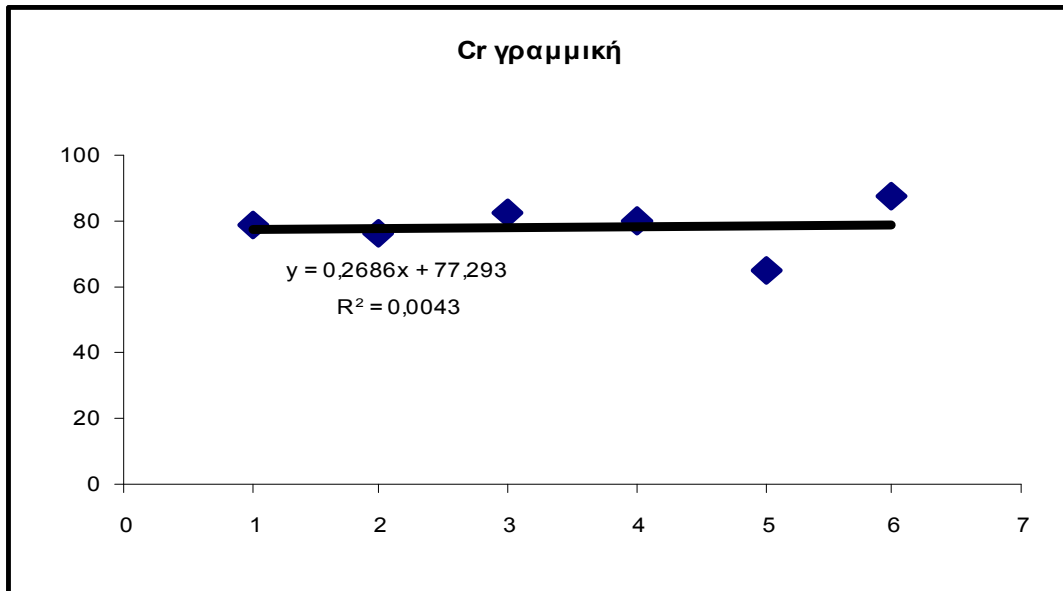


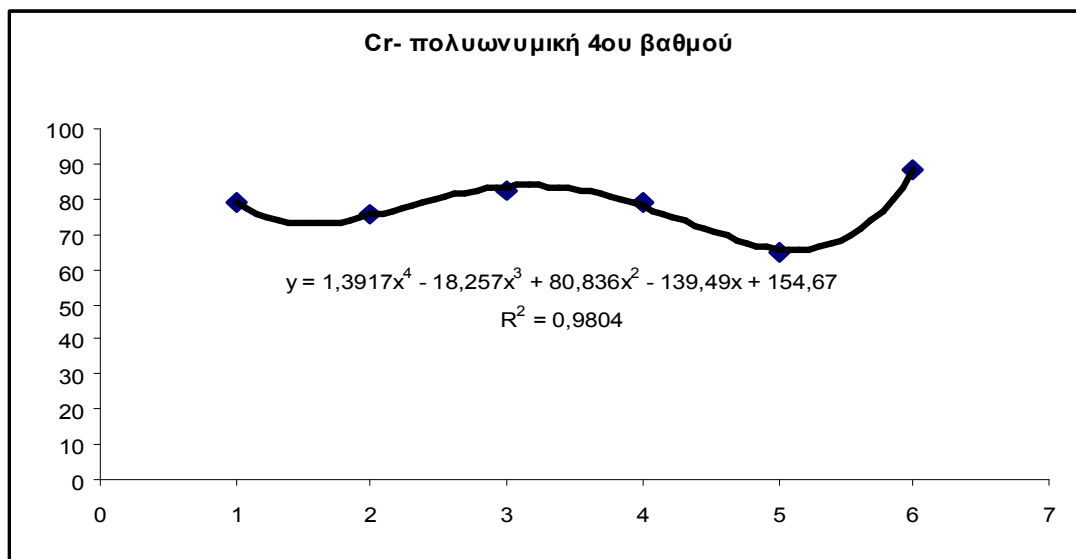
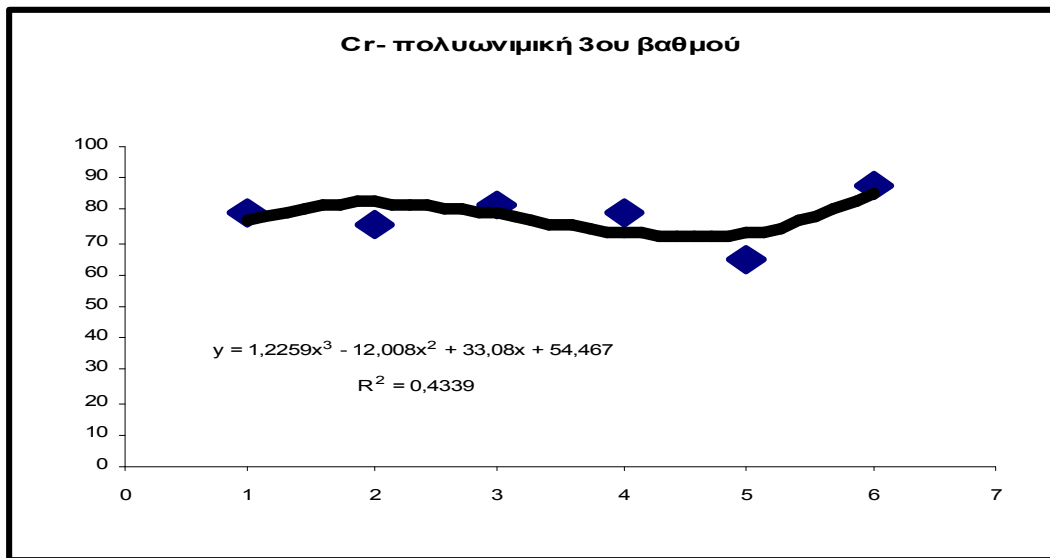
Σχεδιάγραμμα 179 Γραμμική και πολυωνυμική μοντελοποίηση Μολύβδου στο Λιμάνι Πειραιά

Η πολυωνυμική σχέση που εκφράζει καλύτερα τον μόλυβδο για το κεντρικό λιμάνι του Πειραιά είναι 5^{ου} βαθμού με εξίσωση

$$y = 5,425 x^5 - 94,208 x^4 + 612,96 x^3 - 1837,3 x^2 + 2478,1 x - 949$$

Χρώμιο



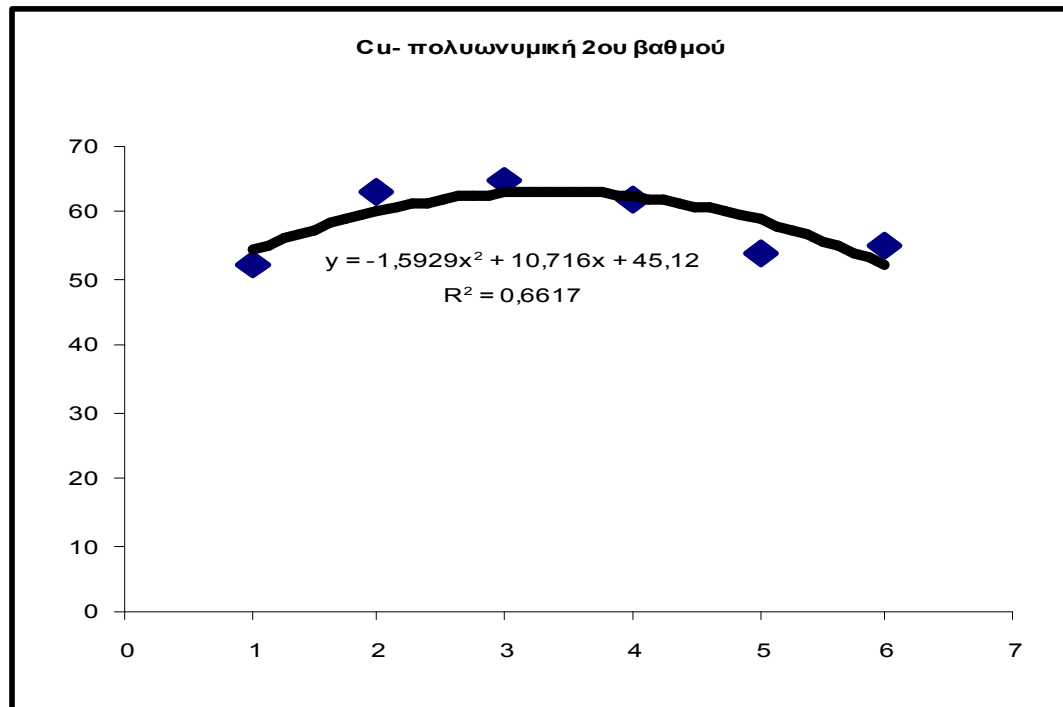
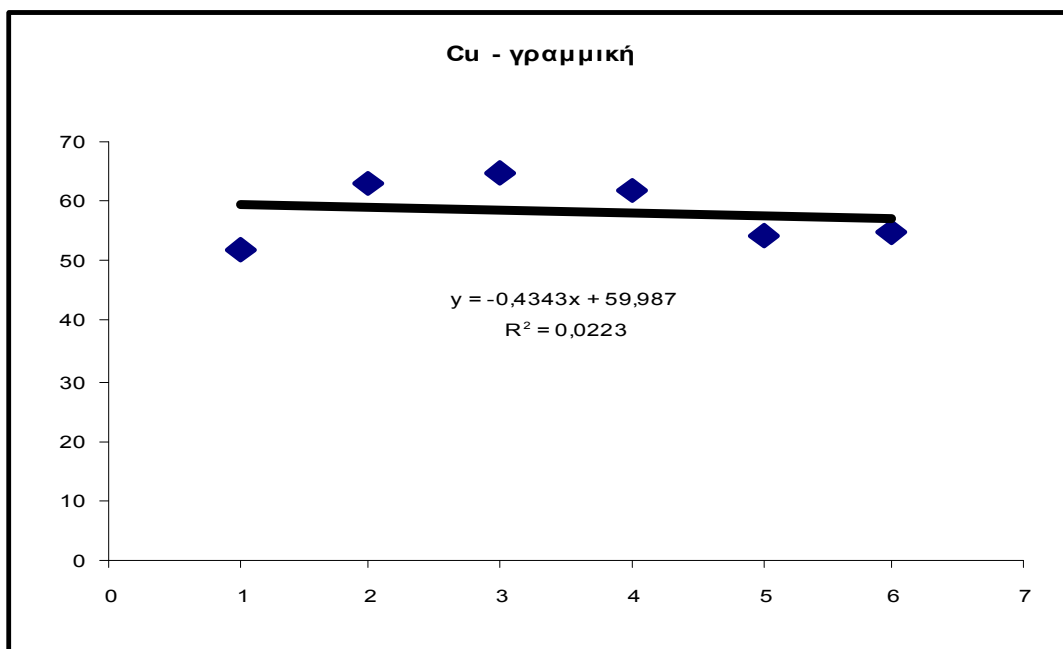


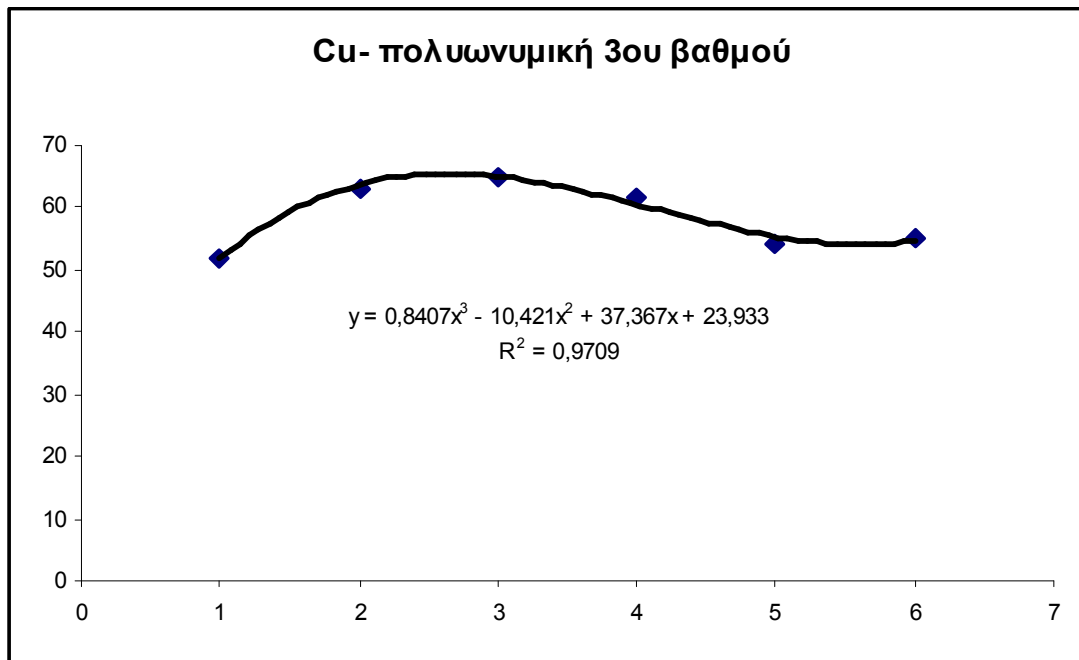
Σχεδιάγραμμα 180 Γραμμική και πολυωνυμική μοντελοποίηση Χρωμίου στο Λιμάνι Πειραιά

Η πολυωνυμική σχέση που εκφράζει καλύτερα το χρώμιο για το κεντρικό λιμάνι του Πειραιά είναι 4^{ου} βαθμού με εξίσωση

$$y = 1,3917 x^4 - 18,257 x^3 + 80,836 x^2 - 139,49 x + 154,67$$

Χαλκός



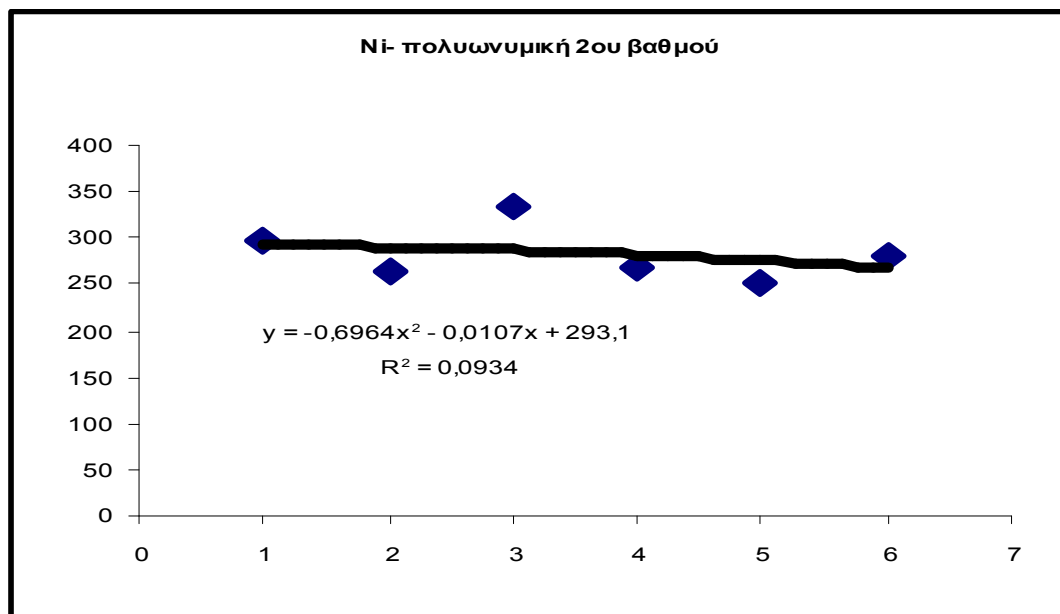
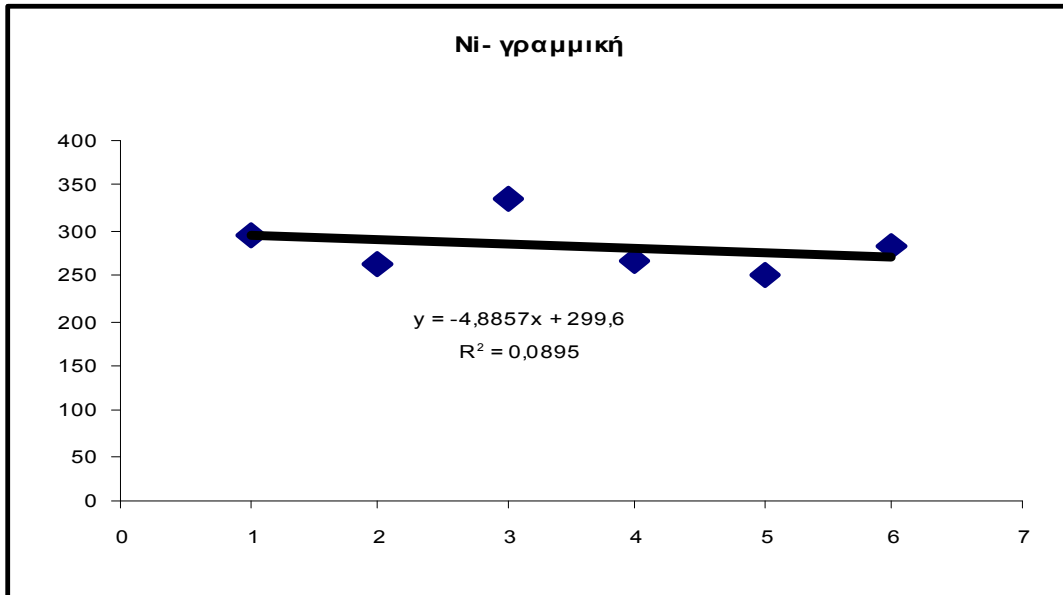


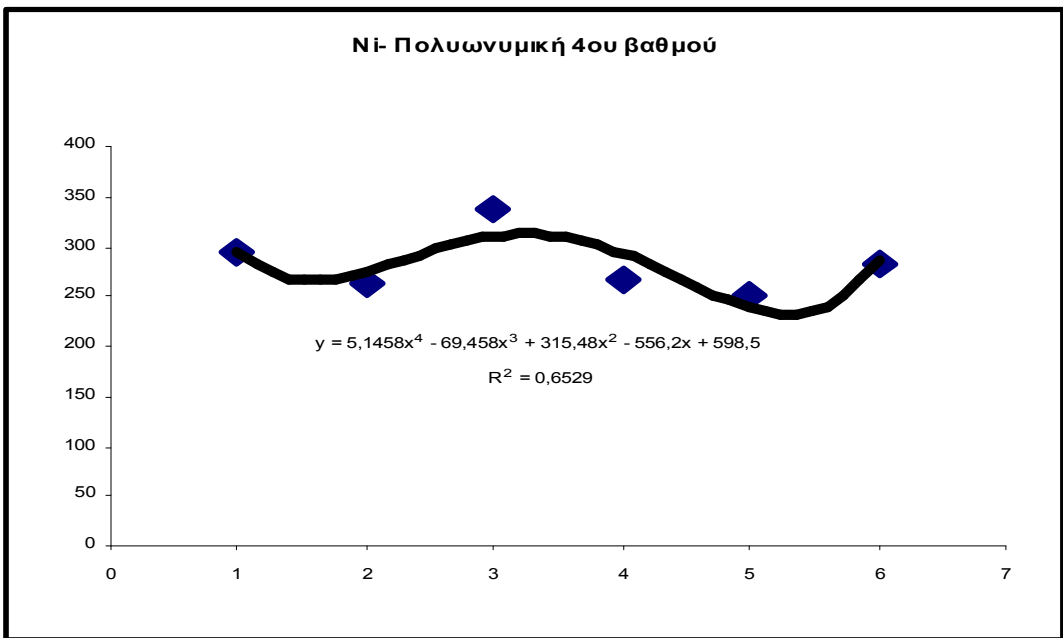
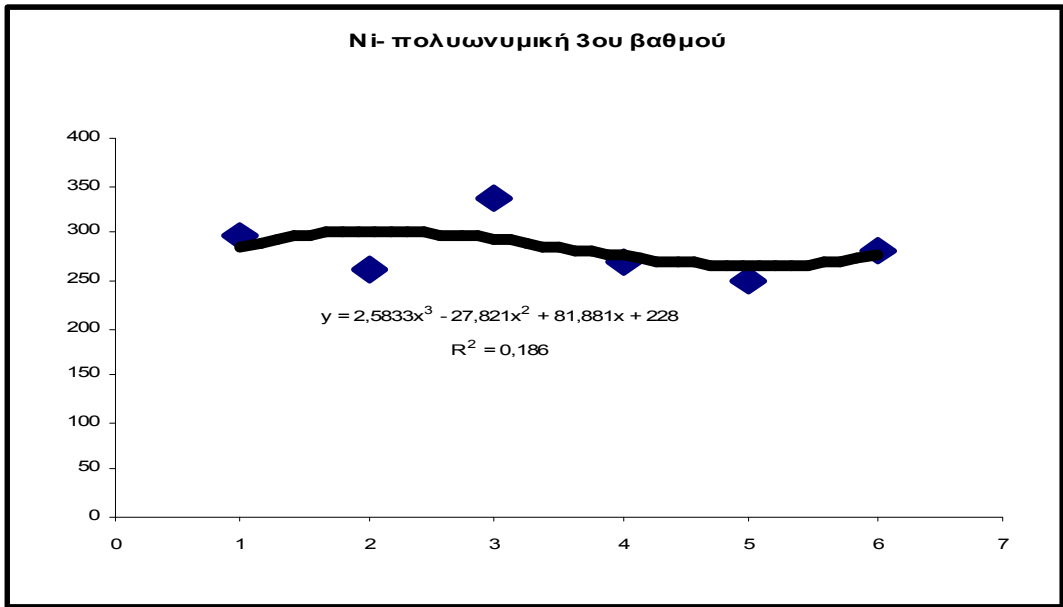
Σχεδιάγραμμα 181 Γραμμική και πολυωνυμική μοντελοποίηση Χαλκού στο Λιμάνι Πειραιά

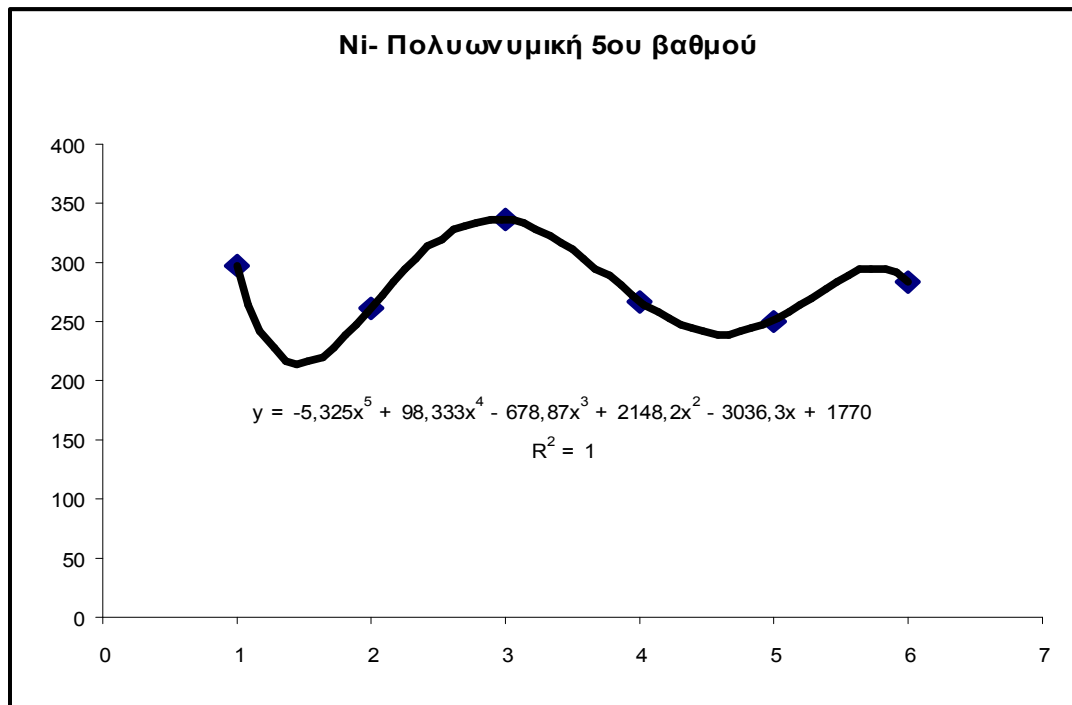
Η πολυωνυμική σχέση που εκφράζει καλύτερα τον χαλκό για το κεντρικό λιμάνι του Πειραιά είναι 3^{ου} βαθμού με εξίσωση

$$y = 0,8407 x^3 - 10,421 x^2 + 37,367 x + 23,933$$

Νικέλιο





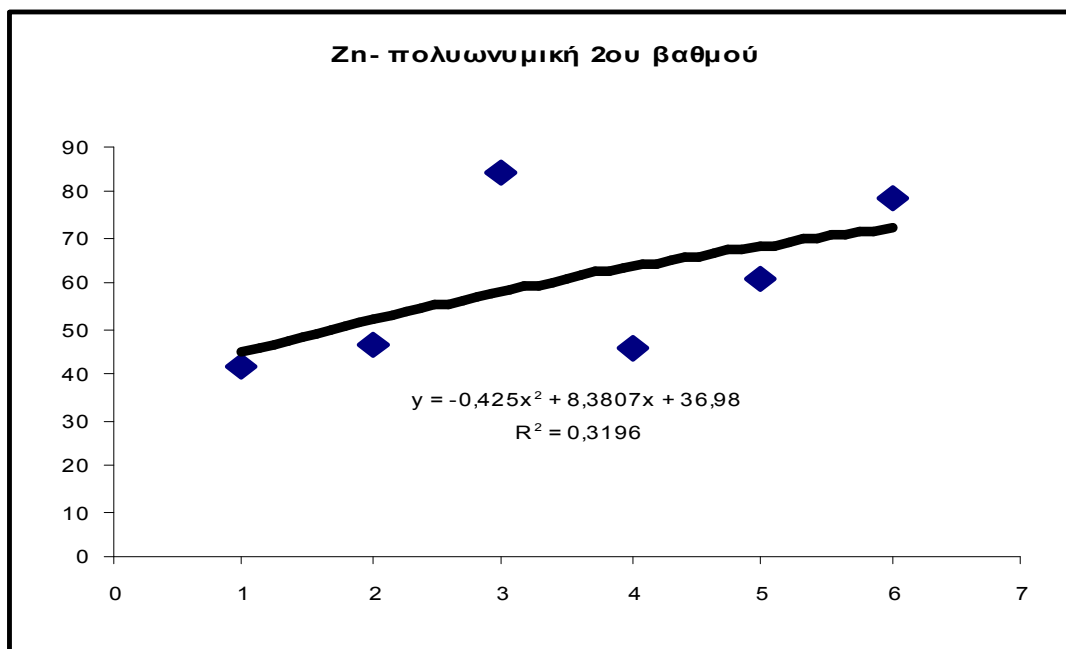
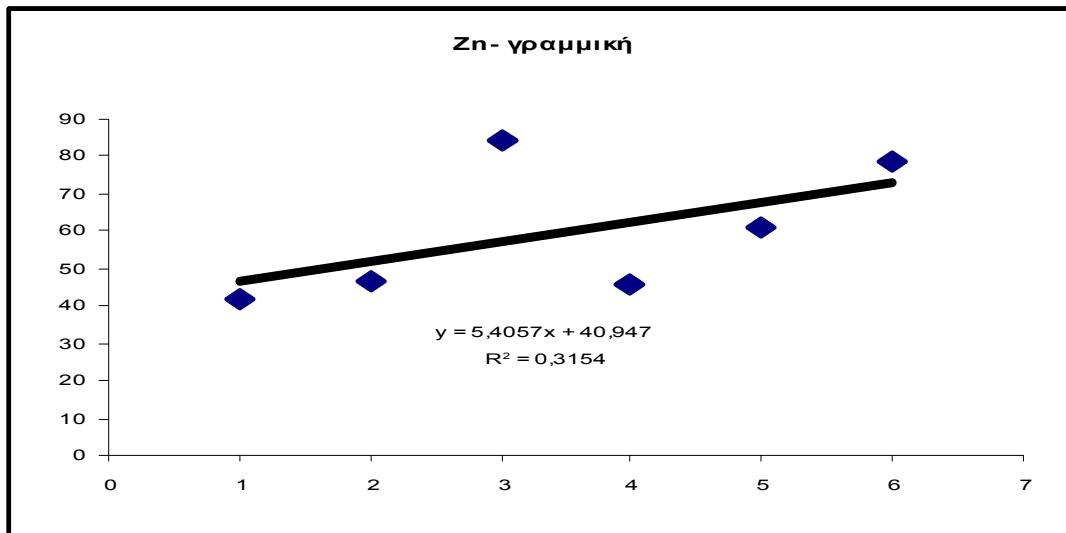


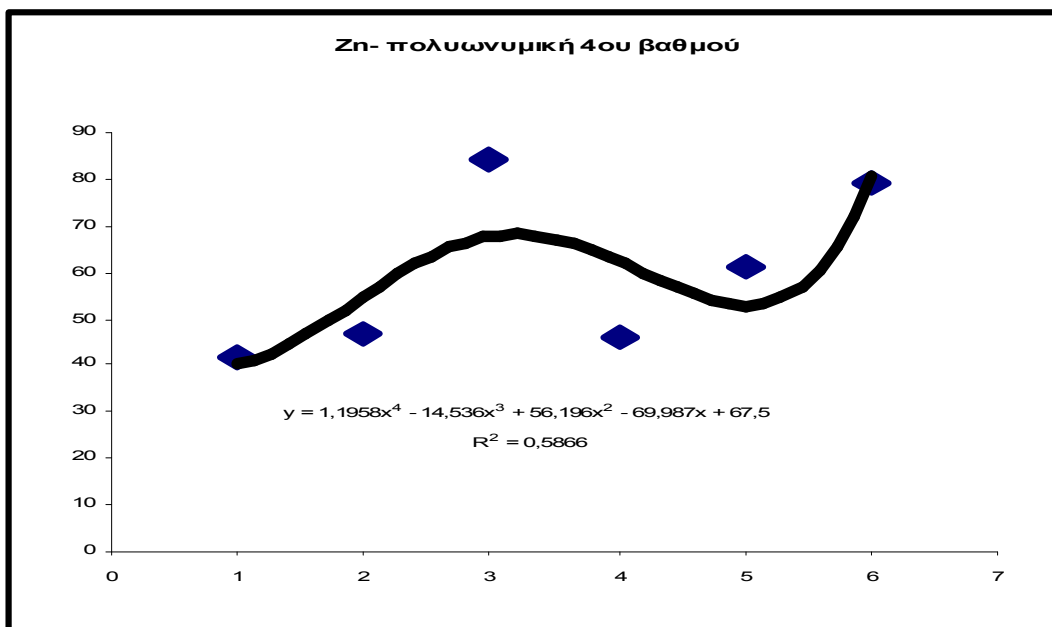
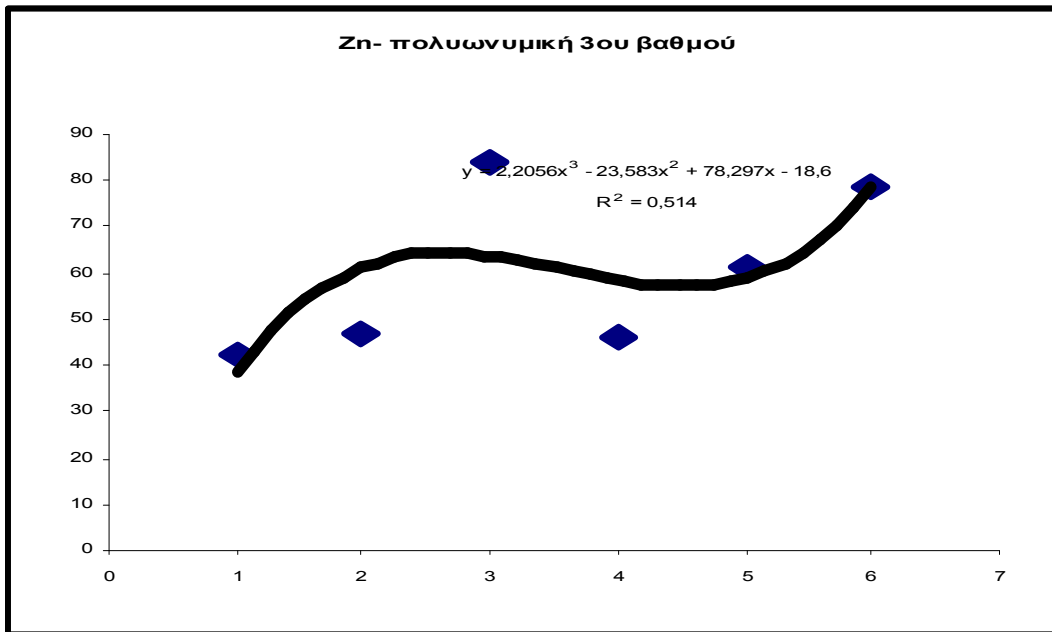
Σχεδιάγραμμα 182 Γραμμική και πολυωνυμική μοντελοποίηση Νικελίου στο Λιμάνι Πειραιά

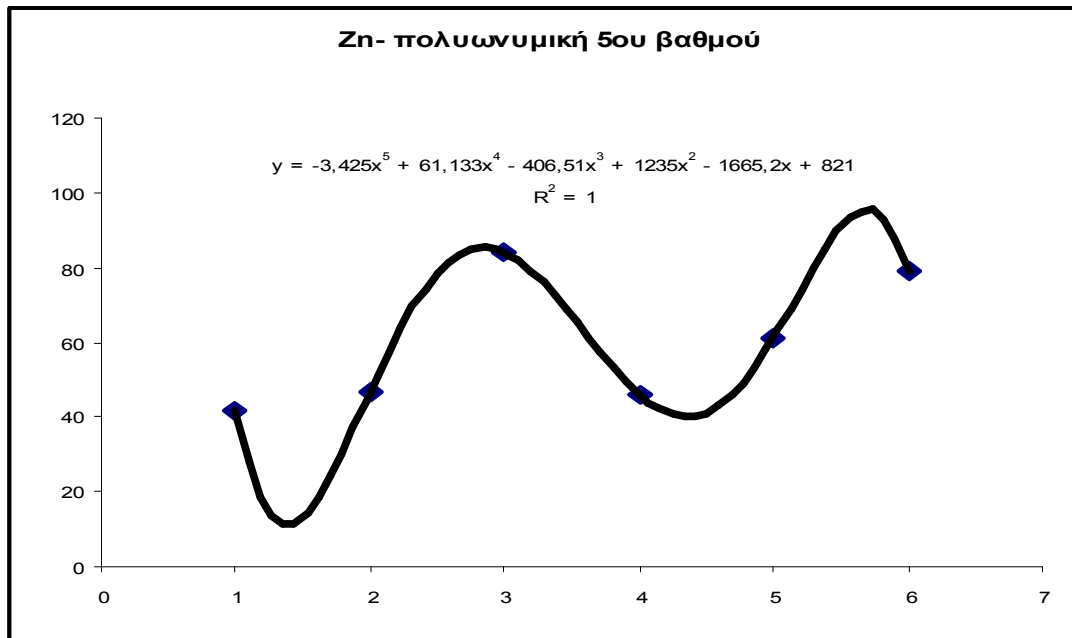
Η πολυωνυμική σχέση που εκφράζει καλύτερα το νικέλιο για το κεντρικό λιμάνι του Πειραιά είναι 5^{ου} βαθμού με εξίσωση

$$y = -5,325 x^5 + 98,333 x^4 - 678,87 x^3 + 2148,2 x^2 - 3036,3 x + 1770$$

Ψευδάργυρος





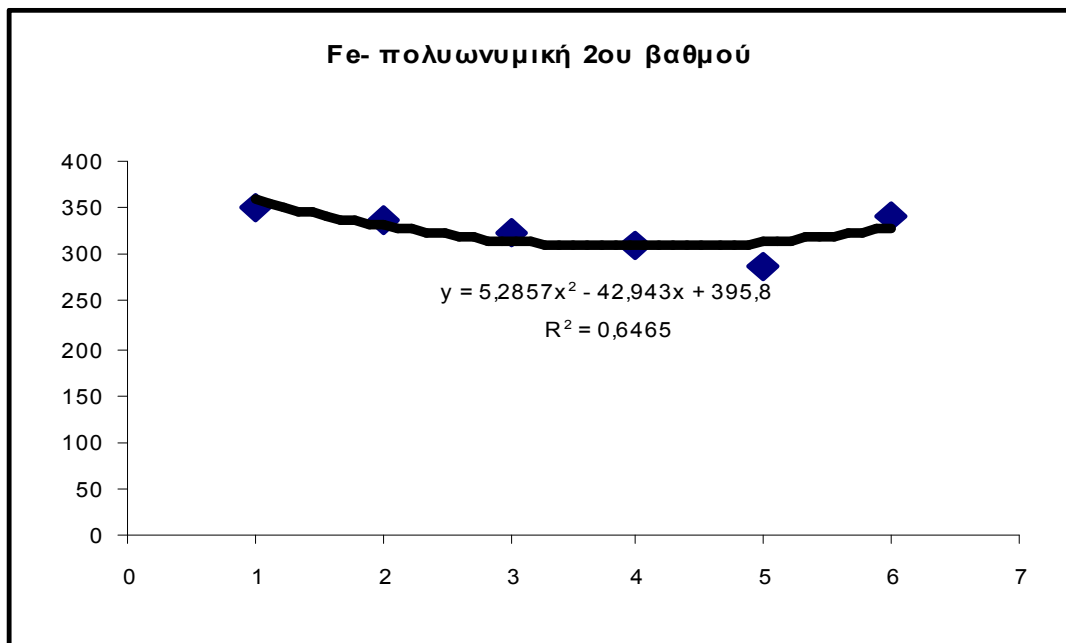
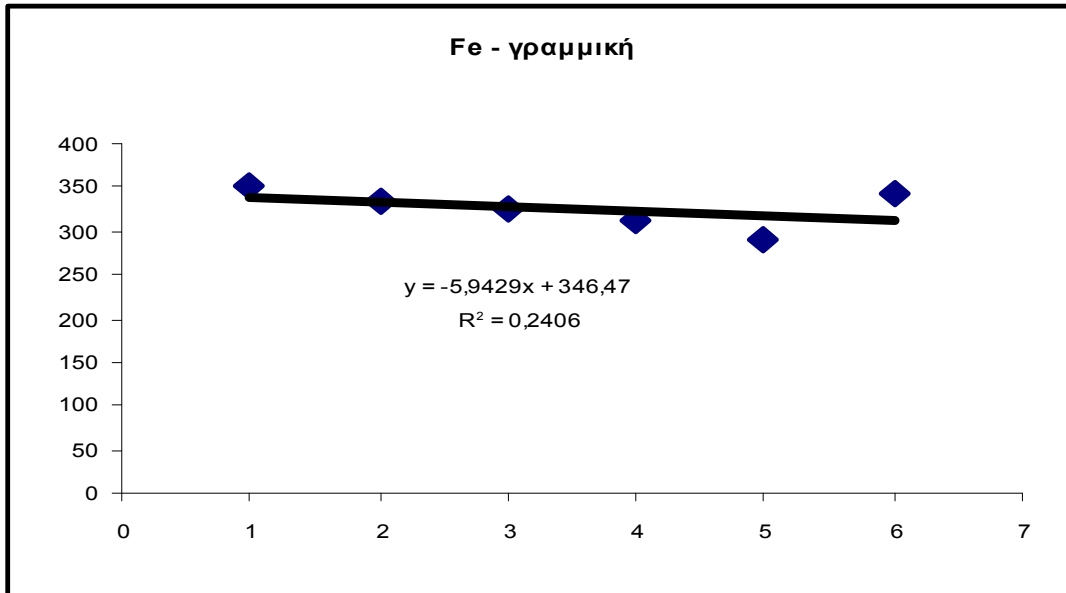


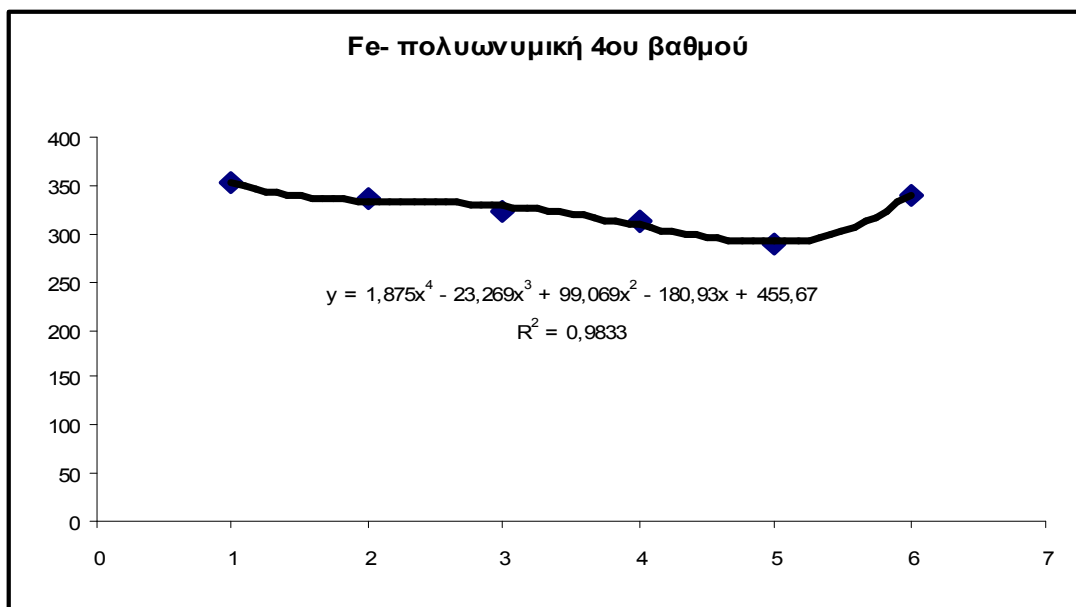
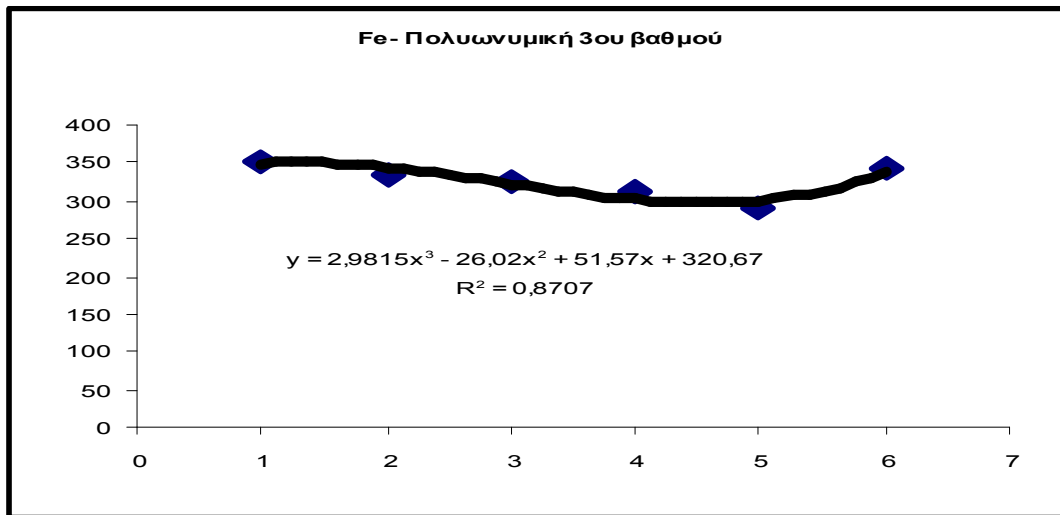
Σχεδιάγραμμα 183 Γραμμική και πολυωνυμική μοντελοποίηση Ψευδαργύρου στο Λιμάνι Πειραιά

Η πολυωνυμική σχέση που εκφράζει καλύτερα τον ψευδάργυρο για το κεντρικό λιμάνι του Πειραιά είναι 5^{ου} βαθμού με εξίσωση

$$y = -3,425 x^5 + 61,133 x^4 - 406,51 x^3 + 1235 x^2 - 1665,2 x + 821$$

Σίδηρος





Σχεδιάγραμμα 184 Γραμμική και πολυωνυμική μοντελοποίηση Σιδήρου στο Λιμάνι Πειραιά

Η πολυωνυμική σχέση που εκφράζει καλύτερα τον σίδηρο για το κεντρικό λιμάνι του Πειραιά είναι 4^{ου} βαθμού με εξίσωση

$$y = 1,875 x^4 - 23,269 x^3 + 99,069 x^2 - 180,93 x + 455,67$$

Εκτιμήσεις από τους προσδιορισμούς ρύπανσης στο Λιμάνι του Πειραιά

Όλες οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν συσχετίστηκαν μεταξύ τους, ώστε να βρεθεί πιθανή συνδιακύμανση των τιμών τους για όλο το λιμάνι του Πειραιά.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι συσχετίσεις αυτές

	<i>BOD</i> <i>mg/l</i>	<i>COD</i> <i>mg/l</i>	<i>Pb</i> <i>μg/l</i>	<i>Cr</i> <i>μg/l</i>	<i>Cu</i> <i>μg/l</i>	<i>Ni</i> <i>μg/l</i>	<i>Zn</i> <i>μg/l</i>	<i>Fe</i> <i>μg/l</i>
<i>BOD</i> <i>mg/l</i>	1,0							
<i>COD</i> <i>mg/l</i>	-0,5	1,0						
<i>Pb</i> <i>μg/l</i>	0,6	-0,9	1,0					
<i>Cr</i> <i>μg/l</i>	0,2	-0,7	0,5	1,0				
<i>Cu</i> <i>μg/l</i>	-0,1	0,1	-0,3	0,2	1,0			
<i>Ni</i> <i>μg/l</i>	-0,4	0,2	-0,4	0,6	0,3	1,0		
<i>Zn</i> <i>μg/l</i>	0,2	0,2	-0,1	0,4	0,2	0,5	1,0	
<i>Fe</i> <i>μg/l</i>	-0,4	-0,5	0,4	0,7	-0,1	0,4	-0,1	1,0

Πίνακας 72 Συσχετίσεις των παραμέτρων ρύπανσης στον Λιμένα Πειραιά

Από τον πίνακα προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Ο Μόλυβδος συσχετίζεται σχετικά καλά με το BOD και με το COD. Ειδικά η συσχέτισή του με το COD δείχνει την προέλευση της ρύπανσης. Η ρύπανση που προκαλείται είναι κύρια ανθρωπογενούς μορφής και προέρχεται κατά βάση από την οξείδωση του μετάλλου στο θαλάσσιο περιβάλλον.
2. Ο Μόλυβδος συσχετίζεται σχετικά με το Χρώμιο. Η συσχέτιση αυτή επιβεβαιώνει το συμπέρασμα που έχει διατυπωθεί παραπάνω και συμφωνεί με τα ευρήματα του Χαραλαμπίδη (Διδακτορική Διατριβή) που αφορά στις συσχετίσεις των μετάλλων στο ίζημα του λιμένα Πειραιά. Η σχετική αυτή συσχέτιση σε συνδυασμό με την αντίστοιχη Pb-Fe οφείλεται στην οξείδωση των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

3. Η πολύ καλή συσχέτιση Χρωμίου-Σιδήρου για όλες τις θέσεις δειγματοληψίας στο Λιμάνι του Πειραιά επαυξάνει την άποψη της διαλυτοποίησης στοιχείων καρίνας των πλοίων λόγω του χρόνου παραμονής τους στην προβλήτα. Το Χρώμιο και ο Σίδηρος αποτελούν βασικά στοιχεία της καρίνας και της προπέλας των πλοίων.
4. Από τα ευρήματα των προσδιορισμών δεν προκύπτει παράλληλη σχέση ή κάποια συσχέτιση μεταξύ του Ψευδαργύρου και του Μολύβδου, όπως θα ήταν αναμενόμενο από την βιβλιογραφία.²⁸⁶ Η βιβλιογραφία βέβαια αναφέρεται στην σχέση των μετάλλων στο ίζημα και όχι στο διαλυμένο τμήμα τους στο θαλάσσιο νερό. Ήταν όμως αναμενόμενο αφού στο ίζημα υπάρχει μία καλή συσχέτιση και επειδή, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένα το ίζημα αντικατοπτρίζει σύμφωνα με κάποιους ερευνητές την διαλυμένη σχέση σε μεταγενέστερο χρόνο, η συσχέτιση των δύο μετάλλων να είναι καλή και στο θαλάσσιο δείγμα.
5. Από τις συσχετίσεις όλων των μετάλλων μεταξύ τους προκύπτει ότι δεν ανταποκρίνεται πλήρως ή και καθόλου στο θαλάσσιο νερό η σχέση που έχουν αυτά στο ίζημα του πυθμένα. Αυτό μπορεί να είναι επακόλουθο τόσο της χημικής σύστασης του πυθμένα, όσο και της μη τελικής ιζηματογέννησης των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι σχέσεις που αναφέρονται στην διατριβή του Χαραλαμπίδη, η οποία είναι και η πιο πρόσφατη μελέτη γεωχημικής εκτίμησης του Λιμένα του Πειραιά δεν επιβεβαιώνονται στο υγρό δείγμα της θάλασσας.
6. Τα ευρήματα της αντίστοιχης μελέτης του Χαραλαμπίδη όσον αφορά στην μεγάλη περιεκτικότητα του οργανικού άνθρακα με πιθανή πηγή το οργανικό φορτίο, κάτι που αποτελεί επιβεβαίωση της αντίστοιχης μελέτης της Κατσίκη, συμφωνούν με τις τιμές του BOD και τα αντίστοιχα ευρήματα αυτής της εργασίας.²⁸⁷
7. Η άποψη που έχει διατυπωθεί από άλλους ερευνητές²⁸⁸ ότι η περιοχή του Πειραιά, αλλά και του ευρύτερου Σαρωνικού με τις υψηλές περιεκτικότητες σε σίδηρο, μόλυβδο, ψευδάργυρο, χαλκό

και κάδμιο θα μπορούσε εν δυνάμει να αποτελέσει πιθανή πηγή επαναδιάλυσης των μετάλλων αυτών και κατά συνέπεια πηγή ρύπανσης, μας βρίσκει εν μέρει σύμφωνους. Εν δυνάμει υπάρχει η πιθανότητα αυτή. Από τους προσδιορισμούς όμως προκύπτει ότι ειδικά το λιμάνι του Πειραιά αποτελεί ένα αυτόνομο σύστημα με επιρροή από το εσωτερικό προς το εξωτερικό και όχι αντίστροφα, με προϋπάρχουσα και νέα ρύπανση που προέρχεται τόσο από τον λιμενισμό των πλοίων στις προβλήτες του λιμανιού, όσο και από τις εκβολές αγωγών όμβριων, στους οποίους με ευθύνη της ΕΥΔΑΠ θα πρέπει να διασφαλισθεί η μη διοχέτευση βιοτεχνικών αποβλήτων από παραγωγικές μονάδες της περιοχής.

8. Το λιμάνι του Πειραιά, όπως και όλα τα λιμάνια, αποτελεί ένα αυτοδύναμο δυναμικό σύστημα, δύσκολο περιγράψιμο. Η ρύπανση που μετρείται στο Λιμάνι του Πειραιά στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης συνηγορεί στο συμπέρασμα της μελέτης των γεωχημικών χαρακτηριστικών που βρέθηκαν από τον Χαραλαμπίδη (Διδακτορική διατριβή). Η ύπαρξη αυτής της ρύπανσης προϋποθέτει ανάπτυξη σχεδίου αντιμετώπισης της και σχέδιο απορρύπανσης της περιοχής. Δεν θα συμφωνούσαμε με την άποψη που έχει διατυπωθεί από την αναφερόμενη στα γεωχημικά χαρακτηριστικά άποψη, της χρήσης των υλικών εκβάθυνσης ως επικαλύψεις χωματερών ή χρήση ως πρώτης ύλης για την παραγωγή δομικών στοιχείων (τούβλα). Οι τιμές των μετάλλων που έχουν προσδιορισθεί δεν αφήνουν περιθώρια τέτοιων ενεργειών. Αποψή μας είναι ότι το σχέδιο θα πρέπει να περιλαμβάνει :

- Εκβάθυνση του λιμανιού και χρήση του υλικού ως υποστρωματική στοιβάδα μετά από διασφάλιση των διαφυγών με μεμβράνες, για κάλυψη των παλιών λατομείων της περιοχής.
- Λόγω του αυξημένου οργανικού φορτίου θα μπορούσε να εξεταστεί η δυνατότητα χρήσης του υλικού εκβάθυνσης στην κομποστοποίηση των ιλύων των Κέντρων Επεξεργασίας Λυμάτων

- Απαγόρευση με παράλληλα αστυνόμευση της χρήσης των σημείων παραγωγής οργανικού φορτίου στα πλοία από την είσοδο του πλοίου στο λιμάνι μέχρι και την απομάκρυνσή του από τον κεντρικό λιμενοβραχίονα.
- Διενέργεια αντίστροφης δειγματοληψίας σε όλους τους αγωγούς όμβριων που καταλήγουν στο λιμάνι και ταυτόχρονη σφράγιση των παράνομων συνδέσεων στο δίκτυο αυτό.
- Ανάπτυξη μοντέλων διασποράς των ρύπων για το λιμάνι του Πειραιά. Μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την ανοικτή θάλασσα κατά την άποψη κάποιων θα μπορούσαν να εφαρμοστούν και σε παράκτιες περιοχές. Αυτά όμως τα μοντέλα δεν ανταποκρίνονται στα λιμάνια²⁸⁹, εφόσον αφενός το κάθε λιμάνι αποτελεί το δικό του σύστημα και αφετέρου αυτό το σύστημα είναι συνεχώς μεταβαλλόμενο και δυναμικό.

Η Ναυπηγοεπισκευαστική-Βιομηχανική Ζώνη Πειραιά

Η Ναυπηγοεπισκευαστική – Βιομηχανική Ζώνη του Πειραιά βρίσκεται στο δυτικό άκρο της περιοχής μελέτης. Σε αυτήν λειτουργούσαν ως και τα μέσα της δεκαετίας του 90 το εργοστάσιο Λιπασμάτων Δραπετσώνας, ο TITAN στη Δραπετσώνα, ενώ ξεκίνησε πάλι την λειτουργία του, αλλά με χρήση φυσικού αερίου, από τα μέσα της δεκαετίας του 90 το εργοστάσιο της ΔΕΗ στο Κερασίφι καθώς και η Προεπεξεργασία και Πρωτοβάθμια Επεξεργασία των λυμάτων του Λεκανοπεδίου στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στη Ψυτάλλεια, ενώ λειτουργεί εδώ και δεκαετίες η Ιχθυόσκαλα Κερασινίου και στην θέση αυτή υπάρχει το “νεκροταφείο παλαιών πλοίων και πλοιαρίων”, όπου έχουν παροπλισθεί παλαιά σκάφη κάθε μεγέθους.

Η περιοχή έχει δεχθεί σημαντικό ρυπαντικό φορτίο από την για τέσσερις δεκαετίες εκβολή χωρίς επεξεργασία των λυμάτων του Λεκανοπεδίου στην θέση Ακροκέραμος Κερασινίου, καθώς και πιθανές επιφορτίσεις μέσω των διαρροών στον υδροφορέα ή μέσω της απόπλυσης των επιφανειακών απορροών των διασταλλαγμάτων από την χωματερή του Σχιστού.

Στην περιοχή από καταγραφές ερωτηματολογίου που έγιναν στα πλαίσια της μελέτης λειτουργούν συνολικά 38 ναυπηγοεπισκευαστικές μονάδες και 5 μονάδες αποθήκευσης πετρελαιοειδών, ενώ με εκτιμήσεις του Δήμου Περάματος συνολικά λειτουργούν στη ναυπηγοεπισκευαστική βιομηχανία περίπου 350 επιχειρήσεις που εκτελούν εργολαβίες εργασιών στα πλοία²⁹⁰.



Εικόνα 10 Η Βιομηχανική περιοχή του Πειραιά. Πηγή Google Earth, www.google.com



Εικόνα 11 Η Ναυπηγοεπισκευαστική Ζώνη Περάματος. Πηγή Google Earth-
www.google.com

Μόλυβδος

Ο Μόλυβδος στη Ναυπηγοεπισκευαστική-Βιομηχανική Ζώνη του Πειραιά δείχνει σημαντική διακύμανση. Στο Ν.Μώλο Δραπετσώνας παρουσιάζει αυξημένες τιμές, οι οποίες έχουν ανοδική πορεία στην περιοχή της ναυπηγοεπισκευής με χαμηλότερο σημείο την περιοχή της Ιχθυόσκαλας του Δήμου Κερατσινίου.

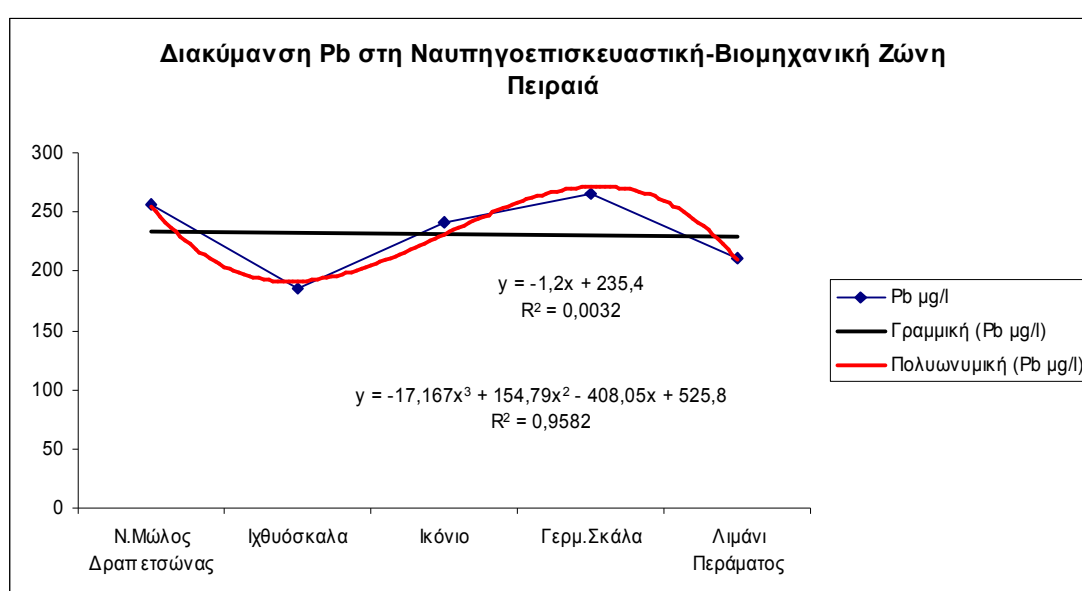
Η γραμμική εξίσωση μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας στον άξονα Ανατολή-Δύση δεν δίνει καλή συσχέτιση, ενώ πολύ καλή σχέση αποδίδεται με πολυωνυμική εξίσωση 3^{ου} βαθμού. Η εξίσωση της εκφράζεται από τον τύπο:

$$y = -17,167 x^3 + 154,79 x^2 - 408,05 x + 525,8$$

Η μη καλή γραμμική συσχέτιση των σημείων δειγματοληψίας οφείλεται στους εξής λόγους κατά την γνώμη μας:

- Στο Ν.Μώλο Δραπετσώνας υπάρχει σημαντική επιρροή από τις εργασίες αποσυναρμολόγησης και καταστροφής του εργοστασίου των λιπασμάτων καθώς και υφιστάμενη προγενέστερη ρύπανση από την λειτουργία των δύο εργοστασίων της περιοχής (Λιπάσματα και TITAN). Ο Ν.Μώλος Δραπετσώνας είναι ένας πολύ κλειστός κόλπος χωρίς ουσιαστική ανανέωση των υδάτων του και με σημερινή λειτουργία ως λιμάνι ερασιτεχνών αλιέων.
- Στην περιοχή της Ιχθυόσκαλας λόγω της κίνησης αλιευτικών πλοιαρίων είναι αναμενόμενες τιμές οργανικού φορτίου καθώς και αυξημένες τιμές σε μέταλλα που έχουν άμεση σχέση με τα υφαλοχρώματα ή τα χρώματα και τις επιμεταλλώσεις μερών αυτών των πλοιαρίων και όχι τόσο ρυπαντικού φορτίου από τον μόλυβδο.

- Είναι αναμενόμενη η αύξηση των τιμών στην αμιγώς ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή, λόγω της εκτέλεσης εργασιών αμμοβολής και υδροβολής στα δομικά μέρη των μεγαλύτερων πλοίων, καθώς και στη ναυπήγηση μικρότερων. Οι τιμές του μολύβδου στο θαλάσσιο περιβάλλον συνδυάζονται πολύ καλά με τις ευρισκόμενες αντίστοιχες τιμές του μετάλλου στα δείγματα των αιωρούμενων σωματιδίων που προέρχονται από τις προαναφερθείσες εργασίες που εκτελούνται στην περιοχή και τα οποία αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο.



Σχεδιάγραμμα 185 Διακύμανση Μολύβδου στη Ναυπηγοεπισκευαστική-Βιομηχανική Περιοχή του Πειραιά.

Χρώμιο

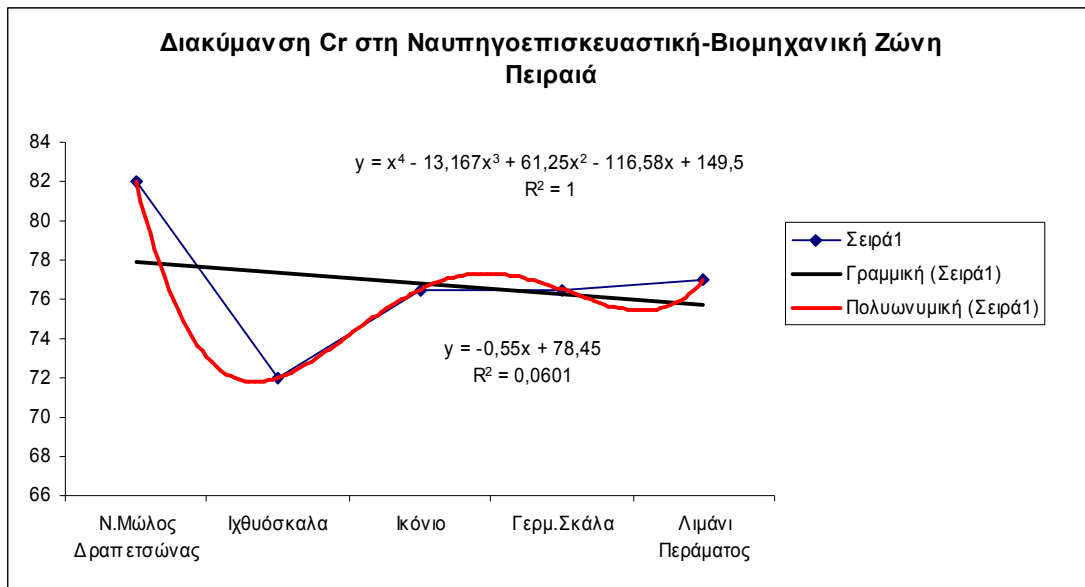
Το Χρώμιο δεν εμφανίζει γραμμική συσχέτιση για όλη την περιοχή. Πολύ γραμμική συσχέτιση παρουσιάζεται μόνο στην αμιγώς ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή, όπου και οι περιεκτικότητές του στο θαλάσσιο δείγμα είναι περίπου ίδιες. Η συσχέτιση του χρωμίου στη ναυπηγοεπισκευή είναι αναμενόμενη λόγω της χρήσης του μετάλλου αυτού σε διάφορες μορφές είτε ως ένωσή του στα υφαλοχρώματα, είτε ως αυτούσιο μέταλλο σε χρωμιωμένα, χαλύβδινα ή επιχρωμιωμένα μέρη των πλοίων.

Πολύ καλή συσχέτιση δίνουν όλες οι θέσεις της περιοχής για τον άξονα Ανατολή-Δύση με πολυωνυμική εξίσωση 4^{ου} βαθμού. Η εξίσωση της εκφράζεται από τον τύπο:

$$y = x^4 - 13,167 x^3 + 61,25 x^2 - 116,58 x + 149,5$$

Οι αυξημένες τιμές στην περιοχή του Ν.Μώλου Δραπετσώνας οφείλονται κατά την γνώμη μας αφενός στις εργασίες αποσυναρμολόγησης του εργοστασίου λιπασμάτων και την μερική απόρριψή τους ή κατακρήμνιση των παραγόμενων σωματιδίων στην περιοχή και αφετέρου σε προγενέστερες ρυπάνσεις της περιοχής κατά την λειτουργία των εργοστασίων. Κάτι τέτοιο είχε εμφανισθεί και σε αντίστοιχη μελέτη του Συνδέσμου Δήμων Περιοχής Πειραιά και Δ.Αττικής που αφορούσε σε δειγματοληψία μέσα στο εργοστάσιο λιπασμάτων κατά την περίοδο λειτουργίας του για λογαριασμό του Δήμου Δραπετσώνας²⁹¹.

Οι αντίστοιχες περιεκτικότητες του μετάλλου στην περιοχή της Ιχθυόσκαλας παρόλο που είναι αυξημένες είναι σαφώς μικρότερες από αυτές των υπολοίπων θέσεων. Η οξειδωση του μετάλλου όσον αφορά στα πλοίαρια που έχουν αποσυρθεί έχει ήδη ολοκληρωθεί ή βρίσκεται σε φάση ολοκλήρωσης λόγω του παρατεταμένου χρόνου παραμονής τους και στην ιχθυόσκαλα ο λιμενισμός των αλιευτικών πλοιαρίων είναι μικρός.



Σχεδιάγραμμα 186 Διακύμανση Χρωμίου στη Ναυπηγοεπισκευαστική-Βιομηχανική Περιοχή του Πειραιά.

Χαλκός

Ο Χαλκός συμπεριφέρεται σχεδόν με αυξητική γραμμική συσχέτιση στον άξονα Ανατολή-Δύση στις θέσεις δειγματοληψίας κάτι που είναι και αναμενόμενο.

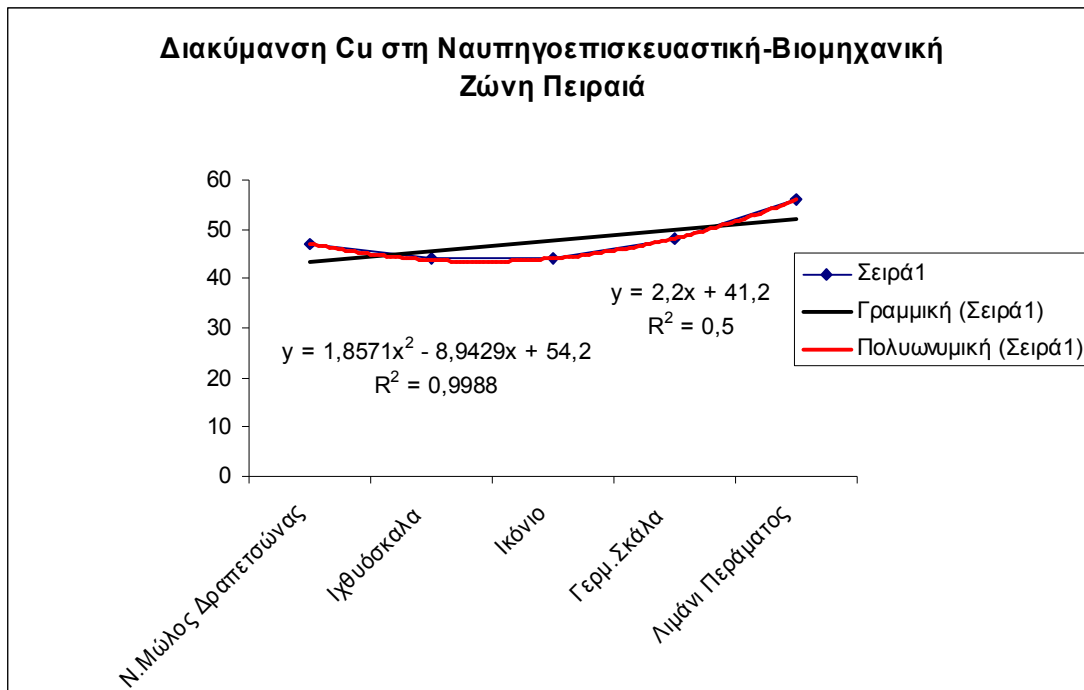
Πολύ καλή συσχέτιση δίνουν όλες οι θέσεις της περιοχής για τον άξονα Ανατολή-Δύση με πολυωνυμική εξίσωση 2^{ου} βαθμού. Η εξίσωση της εκφράζεται από τον τύπο:

$$y = 1,8571 x^2 - 8,9429 x + 54,2$$

Το ελάχιστο που εμφανίζεται στην περιοχή του Ικονίου πιθανώς να οφείλεται στη μικρή παραμονή των εμπορικών πλοίων μεταφοράς αυτοκινήτων.

Ίδιο ελάχιστο εμφανίζει και στην Ιχθυόσκαλα αλλά για άλλους λόγους, που οφείλονται όπως και στο χρώμιο στη μεγάλη παραμονή των παροπλισμένων πλοιαρίων και την πιθανή οξείδωση των υφαλοχρωμάτων τους.

Στην αμιγώς ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή οι τιμές του μετάλλου στο θαλάσσιο δείγμα είναι σαφώς αυξημένες έναντι των υπολοίπων. Το μέταλλο είναι βασικό συστατικό των υφαλοχρωμάτων και κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο, τόσο από τον λιμενισμό των πλοίων όσο και από τις εργασίες αφαίρεσης των χρωμάτων και επανακάλυψης των υφάλων των πλοίων.



Σχεδιάγραμμα 187 Διακύμανση Χαλκού στη Ναυπηγοεπισκευαστική-Βιομηχανική Περιοχή του Πειραιά.

Νικέλιο

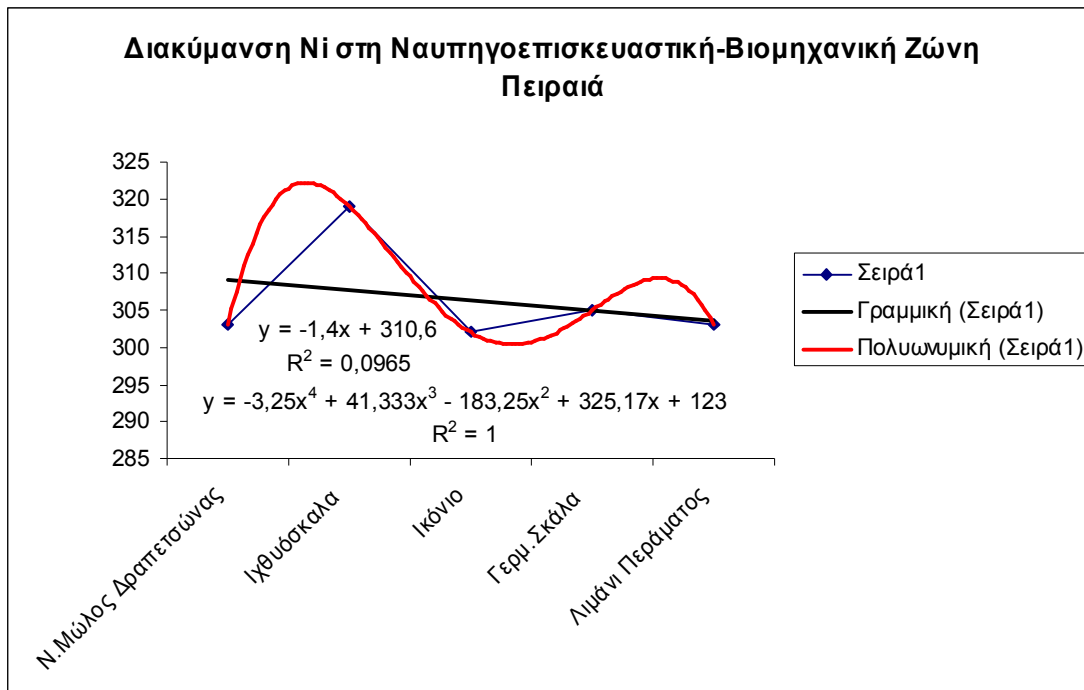
Το Νικέλιο εμφανίζει μία ιδιόμορφη πορεία στον άξονα Ανατολή-Δύση για την βιομηχανική περιοχή του Πειραιά. Συνολικά η συσχέτιση των θέσεων δειγματοληψίας εκφράζεται από πολυωνυμική σχέση 4^{ου} βαθμού, ενώ η γραμμική εξίσωση δεν αποδίδει καμία συσχέτιση. Η πολυωνυμική εξίσωση εκφράζεται από τον τύπο:

$$y = 3,25 x^4 + 41,333 x^3 - 183,2 x^2 + 325,71 x + 123$$

Το μέγιστο που εμφανίζει στην περιοχή της Ιχθυόσκαλας μάλλον θα πρέπει να αποδοθεί σε εργασίες που γίνονται στην περιοχή και σε κάποια μικρά πλοία που δεν θέλουν να προσεγγίσουν την ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη και εκτελούν εργασίες επινικέλωσης με χρώματα παρά σε κάποιο άλλο λόγο. Βέβαια οι περιεκτικότητες του μετάλλου σε αυτήν την περιοχή είναι κατά 16 μg/l μεγαλύτερες στο μέσο όρο από τις υπόλοιπες θέσεις και δεν θα μπορούσαν να αποτελέσουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην όλη δειγματοληψία.

Με αφαίρεση των τιμών της θέσης αυτής υπάρχει γραμμική σχέση με πολύ καλή συσχέτιση των υπολοίπων, κάτι που θα ήταν και αναμενόμενο.

Η ύπαρξη της γραμμικής αυτής σχέσης των μέσων όρων για το μέταλλο στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά αποδίδεται κύρια στα υλικά που χρησιμοποιούνται στη ναυτιλία.



Σχεδιάγραμμα 188 Διακύμανση Νικελίου στη Ναυπηγοεπισκευαστική-Βιομηχανική Περιοχή του Πειραιά.

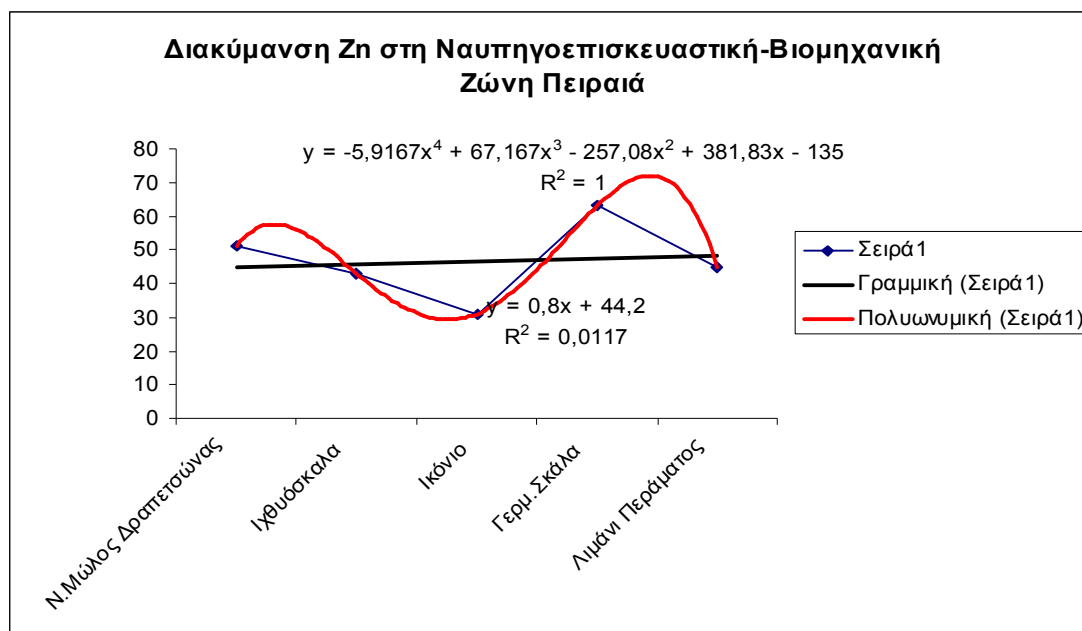
Ψευδάργυρος

Η διακύμανση του Ψευδαργύρου μπορεί αφενός να μην παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση των θέσεων δειγματοληψίας μεταξύ τους είναι όμως αναμενόμενη. Στην περιοχή εκτελούνται παροδικές επιψευδαργυρώσεις και τέτοιες εργασίες γίνονται κύρια στην θέση "Γερμανική Σκάλα" στο Πέραμα.

Αυξημένες συγκεντρώσεις στην περιοχή του Ν.Μώλου Δραπετσώνας εμφανίζονται λόγω συσσωρευμένης προγενέστερης ρύπανσης.

Η εξίσωση της γραμμικής συσχέτισης δεν περιγράφει την πορεία της ρύπανσης στον άξονα Ανατολή – Δύση, παρά μόνο πολυωνυμική εξίσωση 4^{ου} βαθμού του τύπου

$$y = -5,9167x^4 + 67,167x^3 - 257,08x^2 + 381,83x - 135$$



Σχεδιάγραμμα 189 Διακύμανση Ψευδαργύρου στη Ναυπηγοεπισκευαστική - Βιομηχανική Περιοχή του Πειραιά.

Σίδηρος

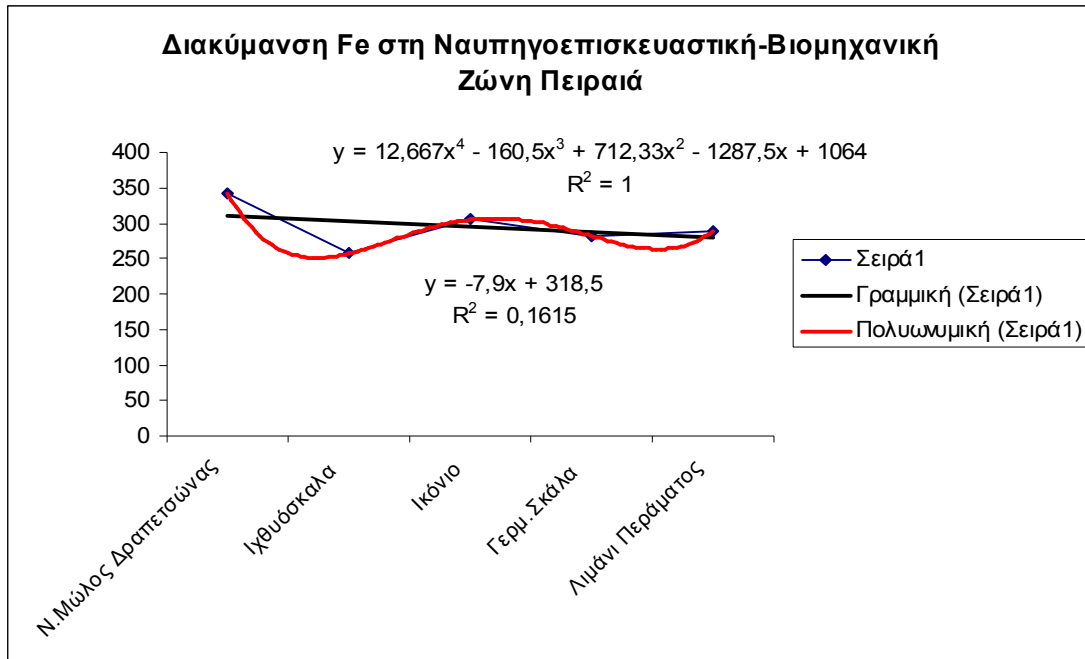
Ο σίδηρος σε όλες τις περιοχές δειγματοληψίας δεν παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση. Αφαίρεση των δύο εκτός ναυπηγοεπισκευής περιοχών, του Ν.Μώλου Δραπετσώνας και της Ιχθυόσκαλας Κερασινίου δίνει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση, αποτέλεσμα που είναι και αναμενόμενο, λόγω των εργασιών που εκτελούνται στην περιοχή με βασικό προϊόν ρύπανσης τα σωματίδια που προέρχονται από τις αμμο-, υδροβολές στα πλοία και από την οξειδωση του μετάλλου στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται στην περιοχή του Ν.Μώλου Δραπετσώνας αφενός αποτελούν προγενέστερη ρύπανση από την χρήση των σιδηρομεταλλευμάτων στο εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου και αφετέρου από τις εναποθέσεις μέσα στο θαλάσσιο περιβάλλον ή και στην οριογραμμή στεριά-θάλασσα παλαιών κατασκευών από τις αποσυναρμολογήσεις των δύο εργοστασίων.

Η συσχέτιση των θέσεων μεταξύ τους πραγματοποιείται μόνο με την χρήση πολυωνυμικής εξίσωσης 4^{ου} βαθμού για όλες τις περιοχές και για τον άξονα Ανατολή Δύση, εν αντιθέσει με τις τρεις θέσεις στην περιοχή της ναυπηγοεπισκευής που η συσχέτισή τους είναι γραμμική.

Η πολυωνυμική εξίσωση είναι της μορφής:

$$y = 12,667 x^4 - 160,5 x^3 + 712,33 x^2 - 1287,5 x + 1064$$



Σχεδιάγραμμα 190 Διακύμανση Σιδήρου στη Ναυπηγοεπισκευαστική - Βιομηχανική Περιοχή του Πειραιά.

BOD

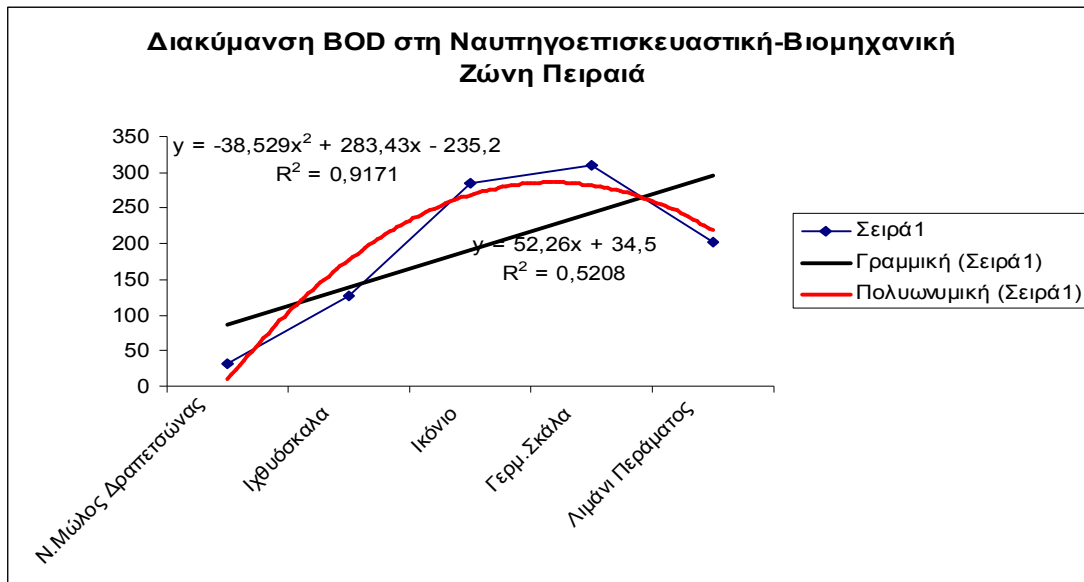
Το BOD ως δείκτης ρύπανσης εμφανίζει περίπου αναμενόμενες τιμές και συσχέτιση για όλες τις θέσεις δειγματοληψίας στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά.

Η αύξηση που αρχίζει να παρατηρείται στην περιοχή της Ιχθυόσκαλας έχει ως αιτία την ίδια την λειτουργία της ιχθυόσκαλας και μάλλον δεν μπορεί να συνδυαστεί με τα υπόλοιπα ευρήματα. Προέρχεται κατά βάση από οργανικό φορτίο που δημιουργείται από τις απορρίψεις κατά τον καθαρισμό των δικτύων των αλιέων καθώς και από πλύσεις που γίνονται στη μονάδα. Η χρήση του θαλασσινού νερού για πλύση σε συνδυασμό με τον πολύ κλειστό κολπίσκο, στον οποίον δεν γίνεται ανανέωση των υδάτων είναι οι πιθανές αιτίες για την εμφάνιση αυξημένων συγκεντρώσεων του BOD.

Η κύρτωση προς τα κάτω που εμφανίζεται στην περιοχή του Λιμανιού του Περάματος μάλλον οφείλεται στην οξυγόνωση που δημιουργείται από τα πλοία του πορθμείου.

Το καλύτερο πολυώνυμο για την μοντελοποίηση του δείκτη για όλη την βιομηχανική περιοχή του Πειραιά είναι 2^{ου} βαθμού και εκφράζεται από την σχέση:

$$y = -38,529 x^2 + 283,43 x - 235,2$$



Σχεδιάγραμμα 191 Διακύμανση BOD στη Ναυπηγοεπισκευαστική - Βιομηχανική Περιοχή του Πειραιά.

COD

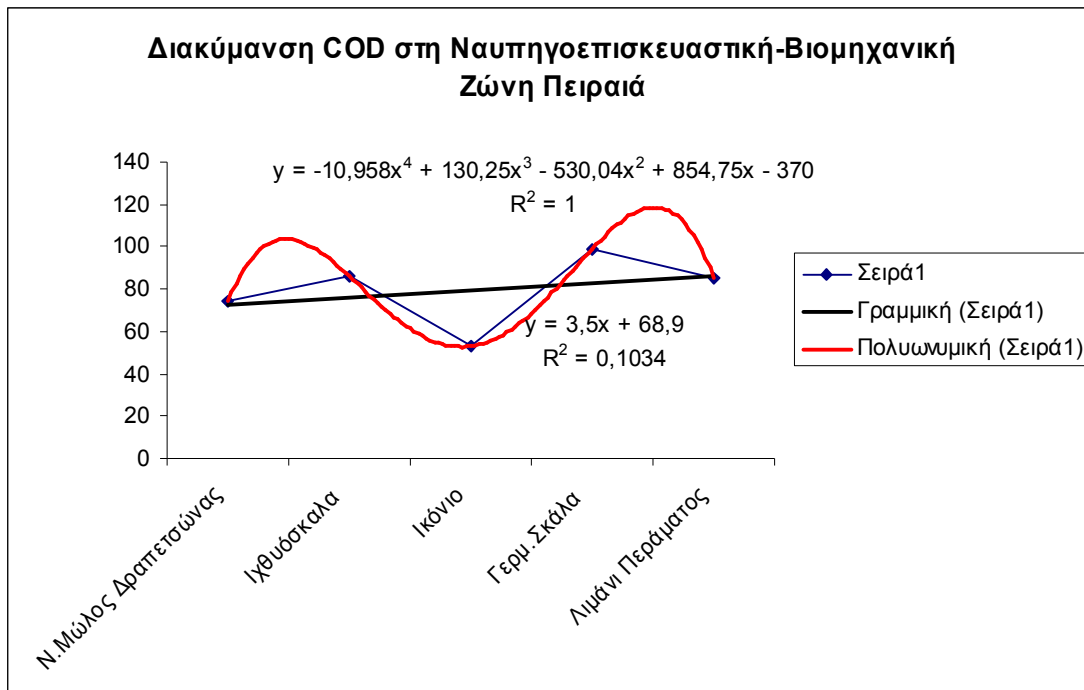
Το COD ακολουθεί την ίδια περίπου πορεία με το BOD με εξαίρεση την θέση δειγματοληψίας στο Ικόνιο.

Η εξαίρεση αυτής της θέσης δίνει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση με αυξητική τάση στον άξονα Ανατολή-Δύση, κάτι που ήταν και αναμενόμενο.

Η κύρτωση προς τα κάτω που εμφανίζεται στην θέση Λιμάνι Περάματος οφείλεται στους ίδιους λόγους που εμφανίζεται και η αντίστοιχη κύρτωση στο BOD, στην λειτουργία δηλαδή του πορθμείου και στην οξυγόνωση που προκαλείται στο θαλάσσιο περιβάλλον λόγω της συχνής κυκλοφορίας των πλοίων του δρομολογίου Πέραμα-Παλούκια Σαλαμίνας.

Συνολικά το COD για όλη την βιομηχανική περιοχή του Πειραιά εκφράζεται από πολυωνυμική σχέση 4^{ου} βαθμού και της οποίας ο τύπος είναι :

$$y = -10,958 x^4 + 130,25 x^3 - 530,04 x^2 + 854,75 x - 370$$



Σχεδιάγραμμα 192 Διακύμανση COD στη Ναυπηγοεπισκευαστική - Βιομηχανική Περιοχή του Πειραιά.

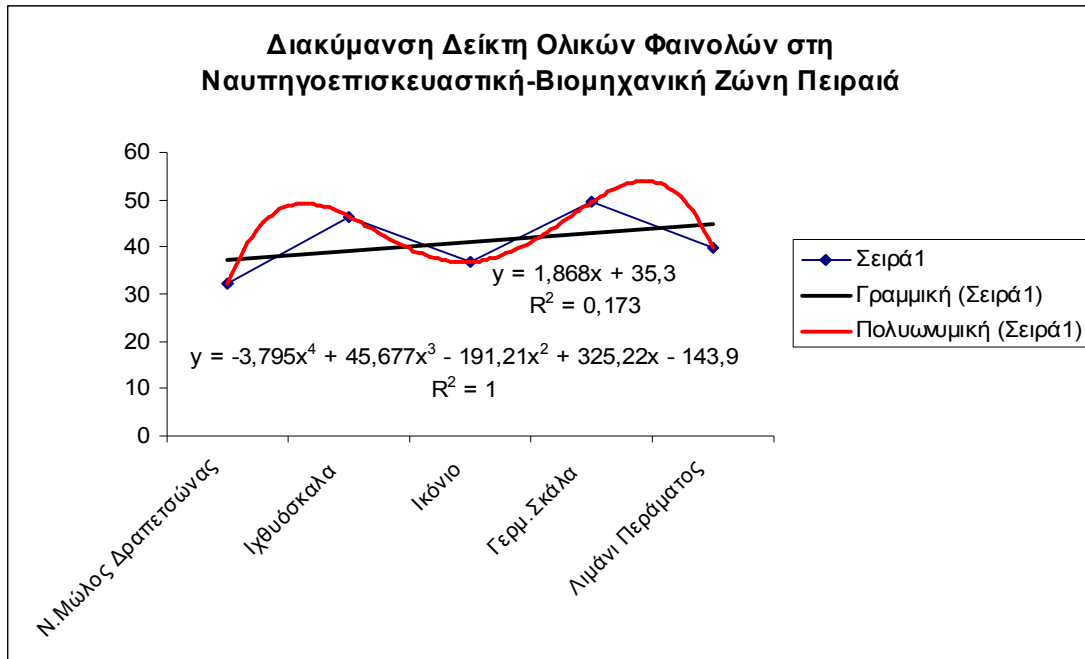
Δείκτης ολικών φαινολών

Ειδικά για την βιομηχανική περιοχή του Πειραιά εκτιμήθηκε ότι ήταν αναγκαίος ο προσδιορισμός του δείκτη ολικών φαινολών, ώστε να εξαχθούν επιπρόσθετα συμπεράσματα για τα επίπεδα της ρύπανσης που προκαλείται από τις επισκευές των πλοίων αλλά και από την αναμονή προς επισκευή ή προς εκφόρτωση τους.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η συσχέτιση των μέσων όρων των αποτελεσμάτων του δείκτη ολικών φαινολών.

Στην γραμμική συσχέτιση δεν εμφανίζεται θετικό αποτέλεσμα μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας, ενώ κάτι τέτοιο είναι επιτευκτό από πολυωνυμική εξίσωση 4^{ου} βαθμού, με πολυώνυμο του τύπου $y = -3,795x^4 + 45,677x^3 - 191,21x^2 + 325,22x - 143,9$.

Η πορεία πάντως του δείκτη ολικών φαινολών είναι αντίστοιχη με αυτή του COD, κάτι που είναι αναμενόμενο εφόσον ο δείκτης αυτός προσδιορίζει ολική φόρτιση πετρελαϊκής προέλευσης και είναι λογικό να συνοδεύει το COD ως πιθανό απόβλητο από νερά μηχανής (σεντίνες).



Σχεδιάγραμμα 193 Διακύμανση δείκτη ολικών φαινολών στη Ναυπηγοεπισκευαστική - Βιομηχανική Περιοχή του Πειραιά.

Αξιολόγηση αποτελεσμάτων προσδιορισμών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων πραγματοποιήθηκαν δύο συσχετίσεις των μετάλλων. Μία για όλη την βιομηχανική-ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή του Πειραιά και μία μόνο για την περιοχή του Περάματος, όπου κατά βάση πραγματοποιούνται εργασίες ναυπηγοεπισκευής.

Οι πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζουν τους συντελεστές συσχέτισης των μετάλλων μεταξύ τους.

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>
Pb	1,00					
Cr	0,72	1,00				
Cu	-0,06	0,24	1,00			
Ni	-0,73	-0,76	-0,40	1,00		
Zn	0,46	0,24	0,26	-0,03	1,00	
Fe	0,66	0,96	0,03	-0,72	-0,01	1,00

Πίνακας 73 Συσχετίσεις μετάλλων σε όλη την βιομηχανική περιοχή του Πειραιά

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>
Pb	1,00					
Cr	-0,90	1,00				
Cu	-0,70	0,94	1,00			
Ni	0,60	-0,19	0,14	1,00		
Zn	0,51	-0,07	0,26	0,99	1,00	
Fe	-0,24	-0,22	-0,53	-0,92	-0,96	1,00

Πίνακας 74 Συσχετίσεις μετάλλων στη ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Πειραιά

Από τους πίνακες των συσχετίσεων αλλά και από τις γραμμικές συσχετίσεις του κάθε μετάλλου για τις θέσεις δειγματοληψίας στην βιομηχανική – ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή του Πειραιά εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Όσον αφορά συγκεντρωτικά για την βιομηχανική περιοχή τα μέταλλα εμφανίζουν συσχετίσεις της μορφής Χρώμιο-Μόλυβδος, Νικέλιο-Μόλυβδος, Μόλυβδος- Ψευδάργυρος, Μόλυβδος-Σίδηρος, Νικέλιο-Χρώμιο, Χρώμιο-Σίδηρος και Σίδηρος –Ψευδάργυρος.Οι συσχετίσεις τους είναι σχετικά καλές.
2. Όσον αφορά στην αμιγώς ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή του Περάματος οι συσχετίσεις των μετάλλων μεταξύ τους είναι πολύ καλές. Αυτοί οι συντελεστές προσδιορίζουν το πρόβλημα της ρύπανσης στην περιοχή κατά βάση από τις εργασίες που εκτελούνται σε αυτήν και είναι ανθρωπογενούς προέλευσης.
3. Οι συσχετίσεις των μετάλλων στην περιοχή του επισκευαστικού λιμανιού της περιοχής συμφωνούν με τα ευρήματα των γεωχημικών προσδιορισμών που αναφέρει ο Χαραλαμπίδης στην αντίστοιχη διατριβή του. (Διδακτορική Διατριβή, Παν.Πειραιώς).
4. Το συνολικό πρόβλημα στην περιοχή εντοπίζεται στις εργασίες ναυπηγοεπισκευής. Η ύπαρξη αυτού του ζωτικού τομέα για την περιοχή του Περάματος δεν σημαίνει ότι πρέπει να μειωθεί για να αντιμετωπιστεί η υφιστάμενη κατάσταση.Ευρωπαϊκές χώρες, όπως η Ολλανδία και η Μ.Βρετανία έχουν περιορίσει σημαντικά την προκαλούμενη επιβάρυνση με χρήση σύγχρονων πρακτικών.Κάποιες από αυτές τις πρακτικές, όπως η δημιουργία κλειστών δεξαμενών για την διενέργεια των αμμοβολών και των υδοβολών με σύστημα καθαρισμού των παραγόμενων υδάτων και την συλλογή των στερών (υγρά και αέρια) που εφαρμόζονται στο λιμάνι του Ρότερνταμ θα ήταν καλές πρακτικές για την περιοχή. Η χρήση ζεολίθων ως υλικών αμμοβολής που λόγω της πλαστικότητάς τους δεν δημιουργούν μικρά αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία όπως προκύπτει από τις αντίστοιχες μετρήσεις των PM10 για την περιοχή την επιβαρύνουν και ως προς τις περιεκτικότητες των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, σε συνδυασμό με την χρήση κλειστών δεξαμενών και συλλογή και επαχρησιμοποίηση του αέριου ή και υγρού

αποβλήτου, θα βελτίωνε σε σημαντικό βαθμό την επίδραση της ναυπηγοεπισκευαστικής δραστηριότητας στην θαλάσσια ρύπανση.

5. Όσον αφορά στην περιοχή που γειτνιάζει των παλαιών εργοστασίων, του Ν.Μώλου Δραπετσώνας, η υφιστάμενη ρύπανση είναι σημαντική. Στην τοποθεσία αυτή απαιτείται εκβάθυνση του πυθμένα του λιμανιού και χρήση του υλικού μετά από ξήρανση ως υλικού επικάλυψης των παλαιών λατομείων, ή ως συνοδευτικού υλικού στην κομποστοποίηση των ίλυων των κέντρων επεξεργασίας λυμάτων.
6. Η περιοχή της Ιχθυόσκαλας Κερατσινίου φαίνεται να συμπεριφέρεται ως αυτόνομο σύστημα με ιδιομορφίες τόσο ρύπανσης σε μέταλλα που έχουν σχέση με τη ναυτιλία, όσο και σε επιπρόσθετο βιολογικό φορτίο. Η ύπαρξη στην θέση αυτή δειγματοληψίας τόσο της μονάδας εμπορίας αλιευμάτων, όσο και του χώρου εναπόθεσης παροπλισμένων πλοίων δημιουργεί σημαντικότερα προβλήματα για την περιοχή, τα οποία επιβαρύνονται και από την μορφολογία της ως κλειστού κολπίσκου. Η μετεγκατάσταση αφενός της ιχθυόσκαλας, η απομάκρυνση και διάλυση των πλοίων από την άλλη σε συνδυασμό με την απομάκρυνση του δημιουργηθέντος με την πάροδο των χρόνων ιζήματος θα βοηθούσε σημαντικά στην μείωση της ρύπανσης στην συγκεκριμένη περιοχή. Μάλιστα και λόγω της μορφολογίας της περιοχής θεωρούμε ότι η επιβάρυνση του θαλασσίου περιβάλλοντος από την υπόλοιπη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα δεν θα ήταν σημαντική.
7. Συνολικά όλη η βιομηχανική-ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή κρίνεται ως επιβαρημένη περιβαλλοντικά τόσο από προγενέστερη ρύπανση, όσο και από νέες φορτίσεις που προκαλούνται από τις δραστηριότητες της περιοχής. Τα ευρήματα του Χαραλαμπίδη(Διδακτορική Διατριβή, Παν.Πειραιά) στο ίζημα δειγμάτων στην περιοχή συνηγορούν στην ύπαρξη προγενέστερης ρύπανσης.

Συσχετίσεις σε όλη την θαλάσσια περιοχή μελέτης- Ανάπτυξη μοντέλων

Μόλυβδος

Από την γραμμική παλινδρόμηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων σε όλο το φάσμα της δειγματοληψίας προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις του συγκεκριμένου μετάλλου δεν έχουν καλή συσχέτιση στην θαλάσσια δειγματοληψία.

Οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων εξαιρουμένων των δειγμάτων στο Φαληρικό Δέλτα κυμαίνονται από 180 ppb έως 305 ppb. Οι τιμές των δειγμάτων στο Φαληρικό Δέλτα βρίσκονται σε επίπεδα της τάξης των 450 ppb, τιμές που προδηλώνουν τη μόνιμη απορροή βιομηχανικών αποβλήτων στον Κηφισό ποταμό σε θέσεις που πιθανολογούμε ότι βρίσκονται νότια της γέφυρας της Αγ.Αννης στην περιοχή του Δήμου Αγ.Ι.Ρέντη.Σημαντική επιβάρυνση στο μέταλλο εξαιτίας των εκβολών αυτών των αποβλήτων στο θαλάσσιο περιβάλλον στο Φαληρικό δέλτα δέχεται η πλαζ Βοτσαλάκια του Δήμου Πειραιά.

Από την καμπύλη διακύμανσης των μέσων όρων των συγκεντρώσεων του μετάλλου προκύπτει ότι η περιοχή του Δήμου Περάματος δέχεται περισσότερη επιβάρυνση στο μέταλλο με μεγαλύτερη επιβάρυνση στην πλαζ Περάματος- θέμα που είναι αναμενόμενο λόγω της παραγόμενης στην περιοχή ρύπανση αλλά και της πιθανής επίδρασης της περιοχής αυτής και από το Θριάσιο Πεδίο ή την περιοχή του Ασπρόπυργου.

Οι πολύ αυξημένες τιμές στην πλαζ του Περάματος έναντι της κοντινής δειγματοληψίας στα υπόλοιπα σημεία του Δήμου Περάματος αποδεικνύει το επιχείρημα αυτό. Πιθανολογούμε ότι στην πλαζ η υπερσυγκέντρωση του ρυπαντή οφείλεται τόσο στην συσσώρευση και κατακρήμνιση ρυπαντών που παράγονται από τις εργασίες ναυπηγοεπισκευής, όσο και στην θαλάσσια συσσώρευσή τους λόγω των μικρών ρευμάτων. Ειδικά για το στενό Σαλαμίνα-Πέραμα ο χρόνος ανανέωσης των υδάτων είναι

μεγάλος σύμφωνα με τις ρευματομετρήσεις στην περιοχή και φθάνει τα 150 χρόνια, σε σχέση με τον υπόλοιπο Σαρωνικό που ο μέσος χρόνος ανανέωσης των υδάτων είναι 90 χρόνια.

Οι ευρισκόμενες συγκεντρώσεις στον Μόλυβδο αλλά και οι ευρισκόμενες τιμές στην εκβολή του Κηφισού αποτελούν απόρροια της μόνιμης και συνεχούς απορροής βιομηχανικών αποβλήτων στον φυσικό αποδέκτη θάλασσα μέσω παράνομων ή μη συνδέσεων, τις οποίες δεν είναι δυνατόν να εντοπίσουμε, αλλά και δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσης. Απαιτείται πάντως η εκπόνηση αντίστροφης δειγματοληψίας για τον εντοπισμό των συνδέσεων αυτών από την αρμόδια υπηρεσία της ΕΥΔΑΠ και η λήψη άμεσων μέτρων συμπεριλαμβανομένου και του σφραγίσματος των συνδέσεων.

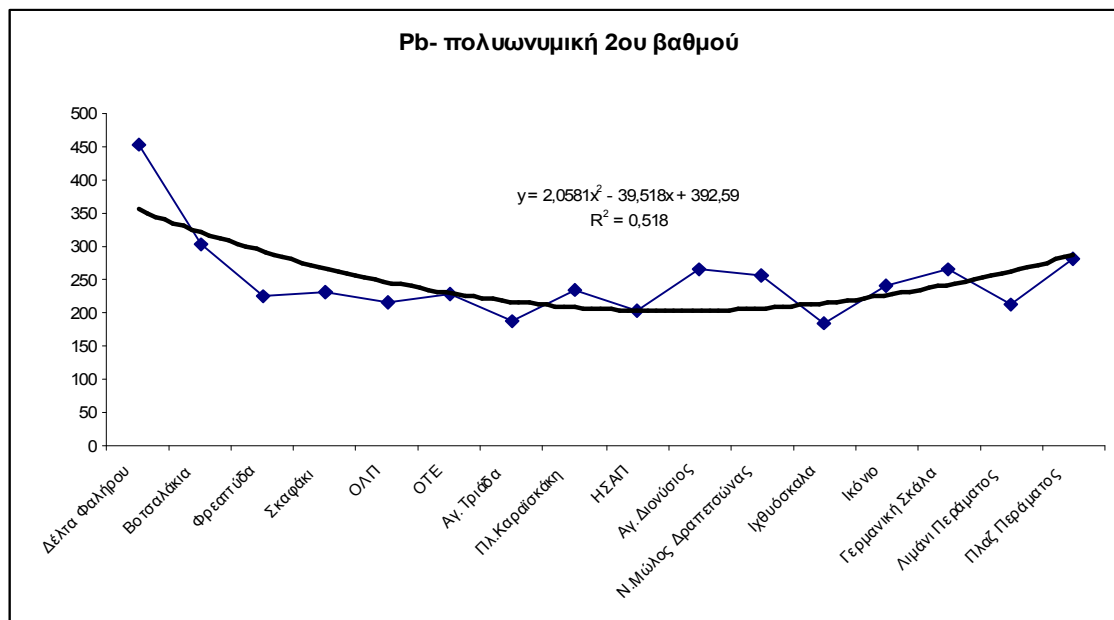
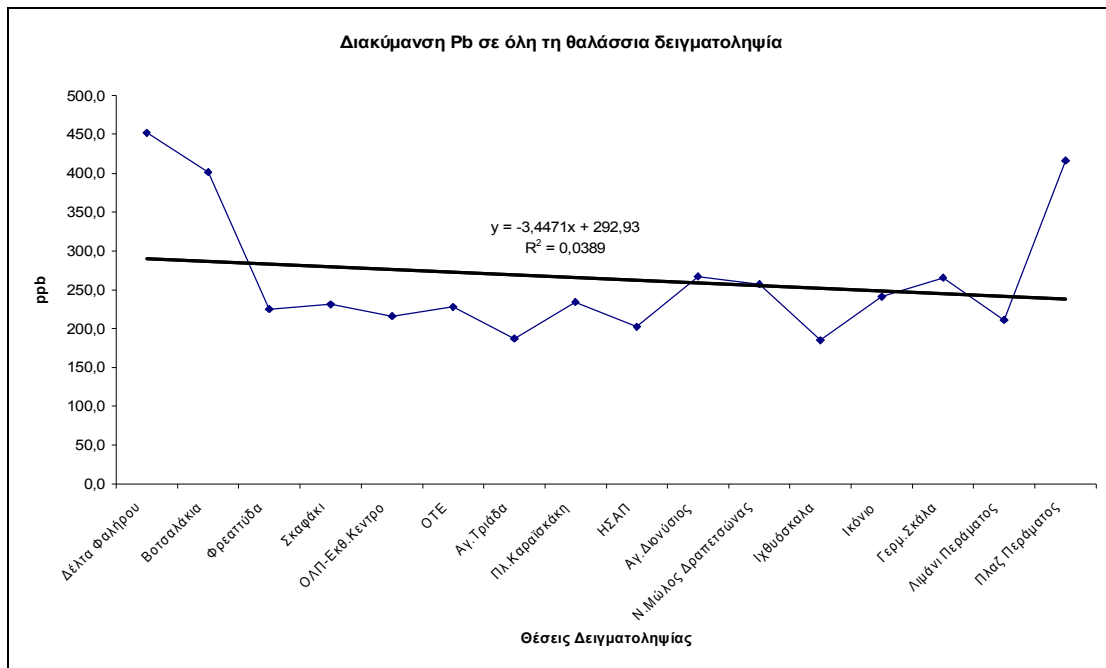
Παράλληλα καταδεικνύεται η επιβάρυνση της θαλάσσιας περιοχής του Περάματος από εργασίες ναυπηγοεπισκευής.

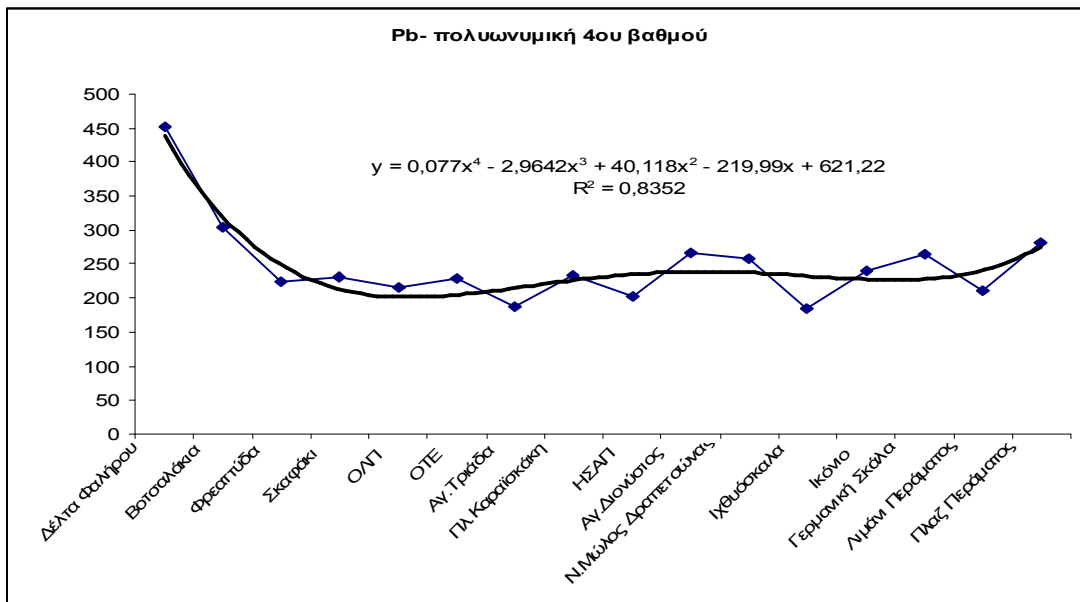
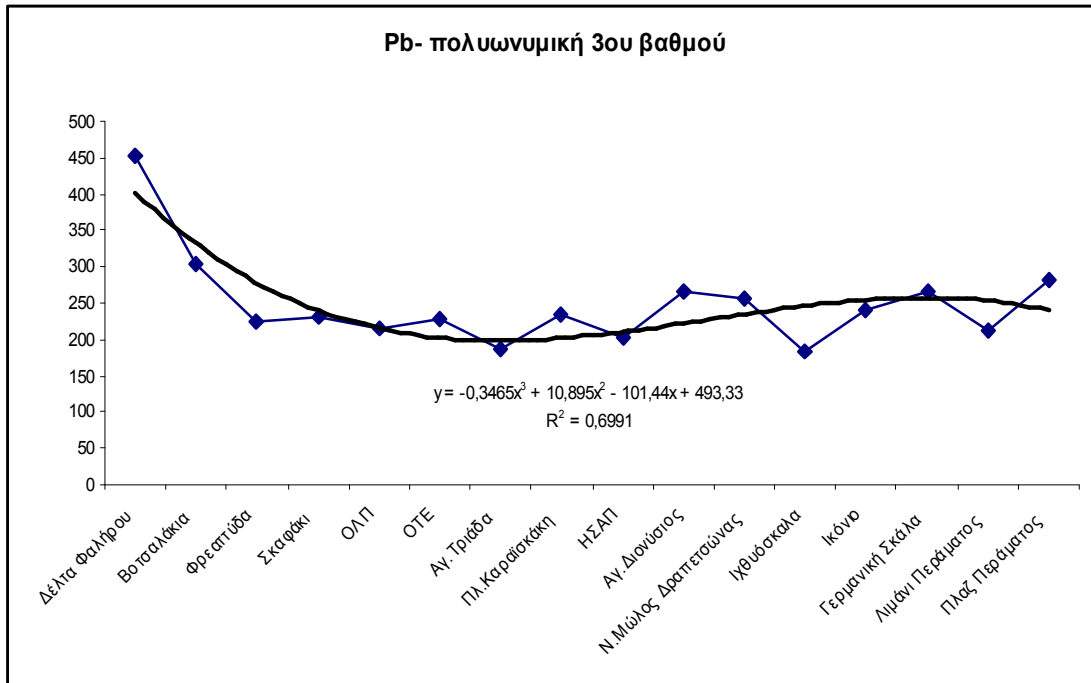
Οι αυξημένες περιεκτικότητες στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά που παρατηρούνται οφείλονται κατά κύριο λόγο στη μεγάλη παραμονή των πλοίων στις προβλήτες, αλλά και σε εκβολή πιθανών βιοτεχνικών αποβλήτων μέσω των δικτύων όμβριων που εκβάλλουν στην περιοχή.

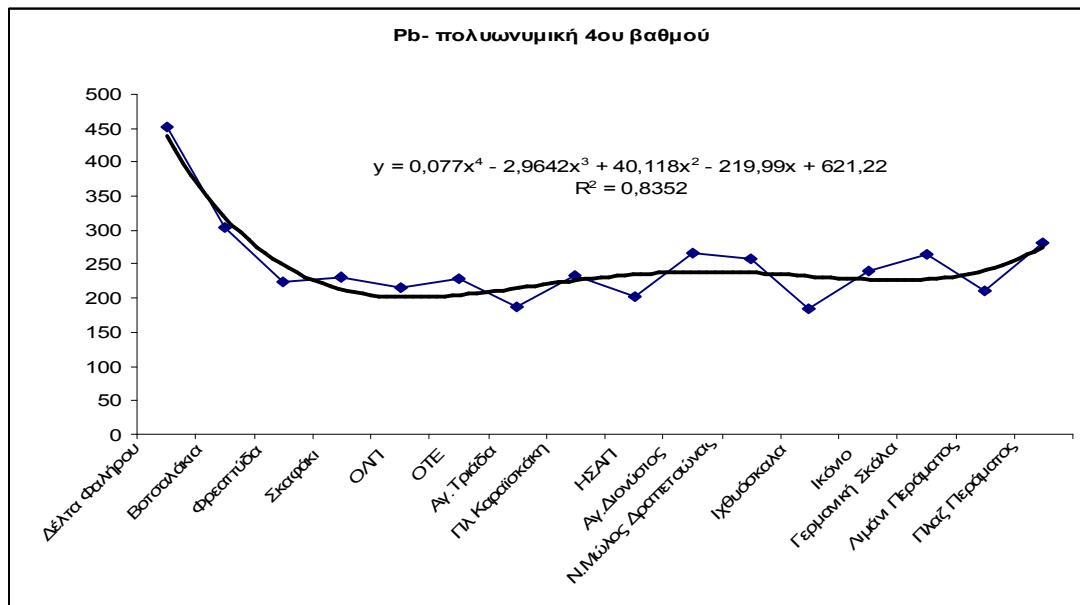
Η γραμμική παλινδρόμηση για όλη την θαλάσσια δειγματοληψία στον άξονα Ανατολή-Δύση δίνεται από την εξίσωση $y = -3,4471x + 292,93$ ενώ το $r^2 = 0,0389$. Θεωρούμε ότι το μοντέλο που εκφράζει καλύτερα τον μόλυβδο στον άξονα Ανατολή-Δύση είναι πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού, όπως φαίνεται και από τη μοντελοποίηση του μετάλλου για όλες τις θέσεις δειγματοληψίας. Το πολυώνυμο 5^{ου} βαθμού δεν προσθέτει κάποια ιδιαίτερη διαφορά στην συσχέτιση των θέσεων θαλάσσιας δειγματοληψίας όσον αφορά στον μόλυβδο.

Η εξίσωση μοντέλου για τον μόλυβδο για όλη την θαλάσσια δειγματοληψία είναι:

$$y = 0,077x^4 - 2,9642x^3 + 40,118x^2 - 219,99x + 621,22$$







Σχεδιάγραμμα 194 Διακύμανση Pb σε όλο το φάσμα της θαλάσσιας δειγματοληψίας

Χαλκός

Η διακύμανση του χαλκού σε όλο το φάσμα της θαλάσσιας δειγματοληψίας και για τον άξονα Ανατολή-Δύση διέπεται από σχέση γραμμικής παλινδρόμησης του τύπου $y=0,0503x+55,81$ με $r^2= 0,0004$.

Το μαθηματικό μοντέλο για την θαλάσσια δειγματοληψία για το μέταλλο είναι 6^{ου} βαθμού και δίνεται από την σχέση

$$y = -0,0008 x^6 + 0,0392 x^5 - 0,7227 x^4 + 6,1915 x^3 - 24,89 x^2 + 42,07 x + 30,856$$

Οι τιμές του χαλκού παρουσιάζουν εξάρσεις στα σημεία δειγματοληψίας του λιμανιού, ενώ στα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας παρουσιάζουν σχετικά μικρότερες τιμές. Επειδή ο χαλκός χρησιμοποιείται ως υφαλόχρωμα (antifouling) είναι λογικές οι τιμές και τα ύψη που παρουσιάζονται στο επόμενο διάγραμμα.

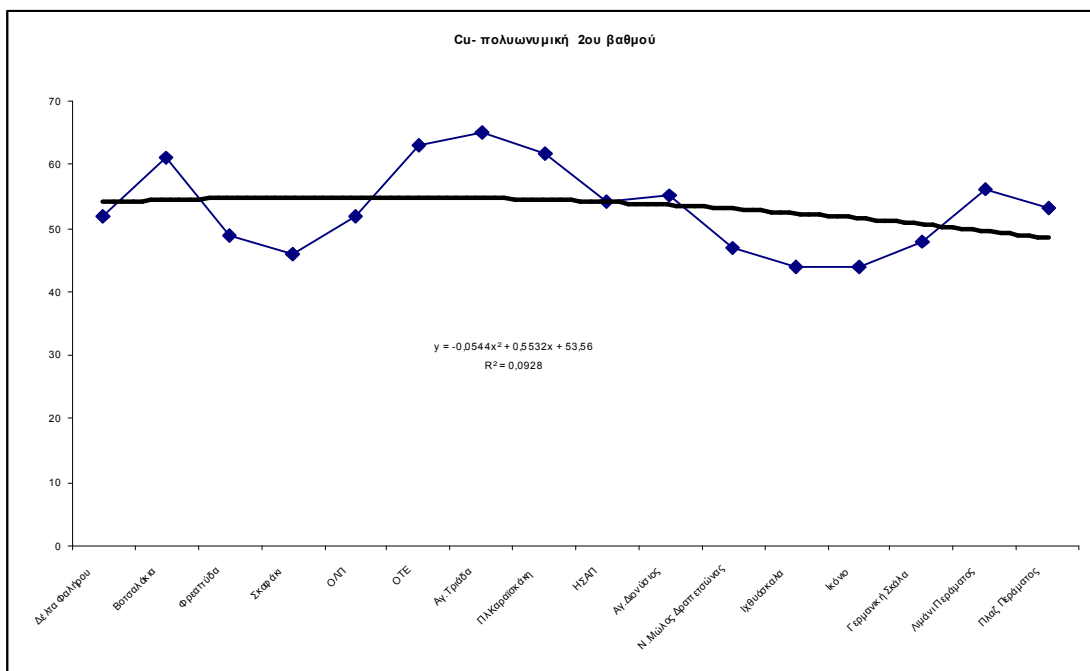
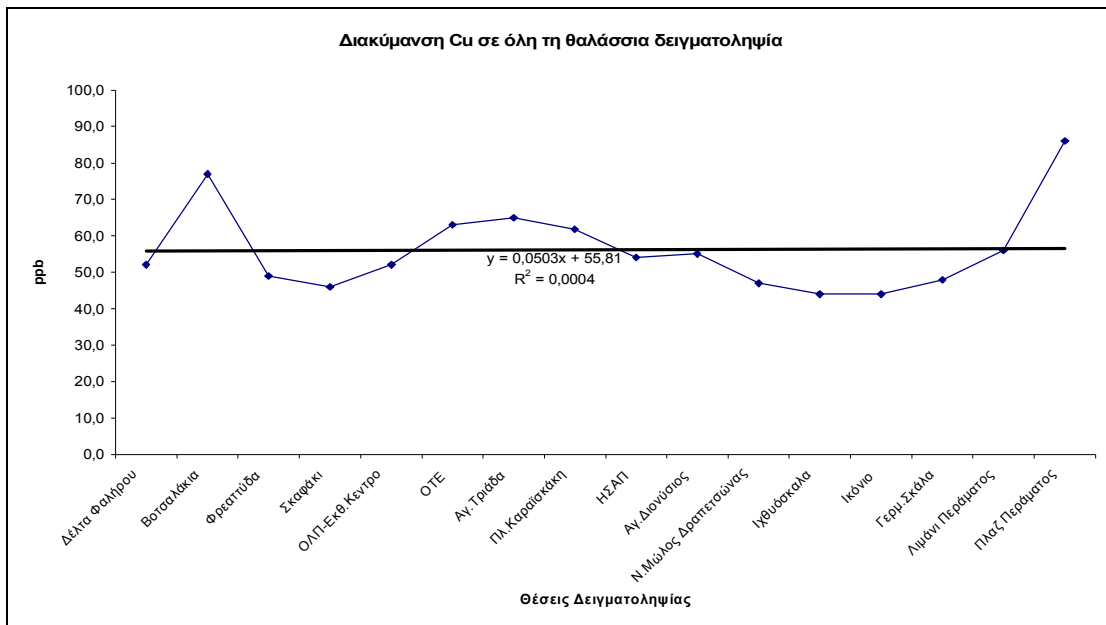
Σε περίπτωση εξαίρεσης των μετρήσεων στις περιοχές λιμανιού οι συγκεντρώσεις του χαλκού δείχνουν μία περίπου σταθερή γραμμική συσχέτιση.

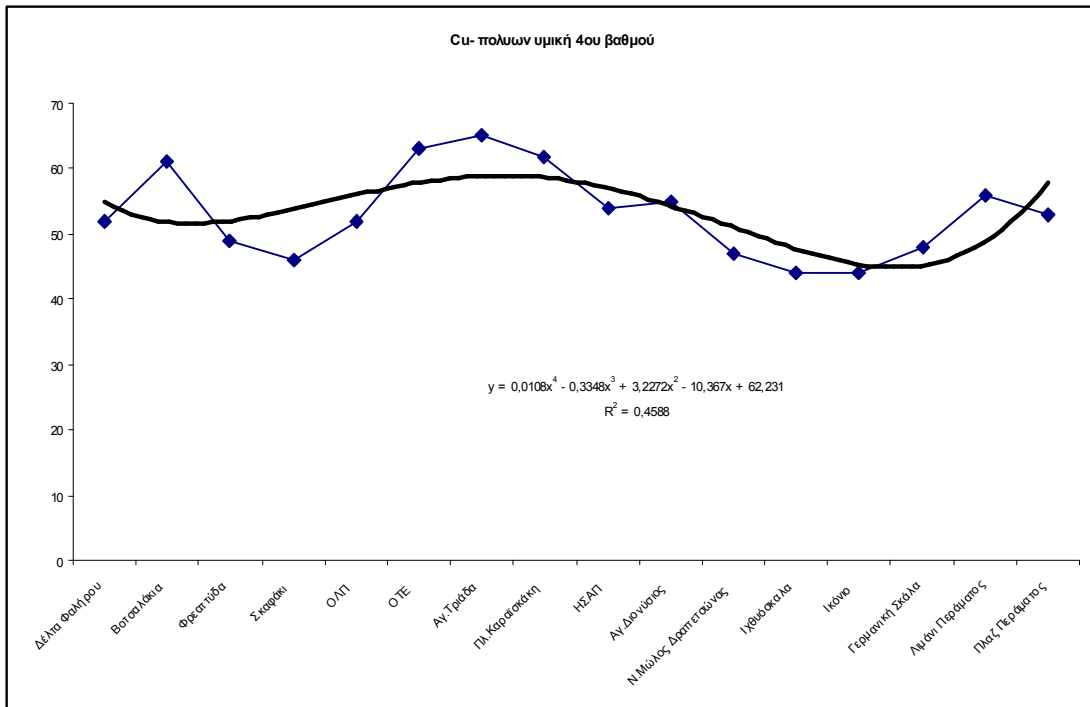
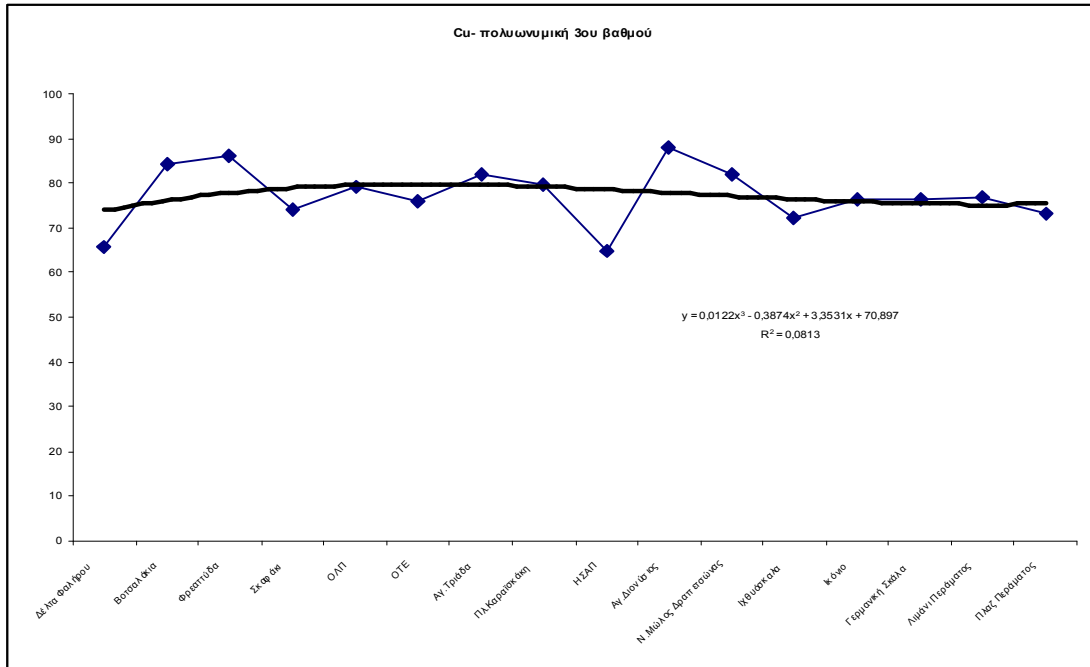
Η αυξημένη συγκέντρωση που παρατηρείται στην περιοχή "Βοτσαλάκια" μάλλον οφείλεται σε υπερσυγκέντρωση στην περιοχή από τις εκροές των βιομηχανικών αποβλήτων στο Φαληρικό Δέλτα.

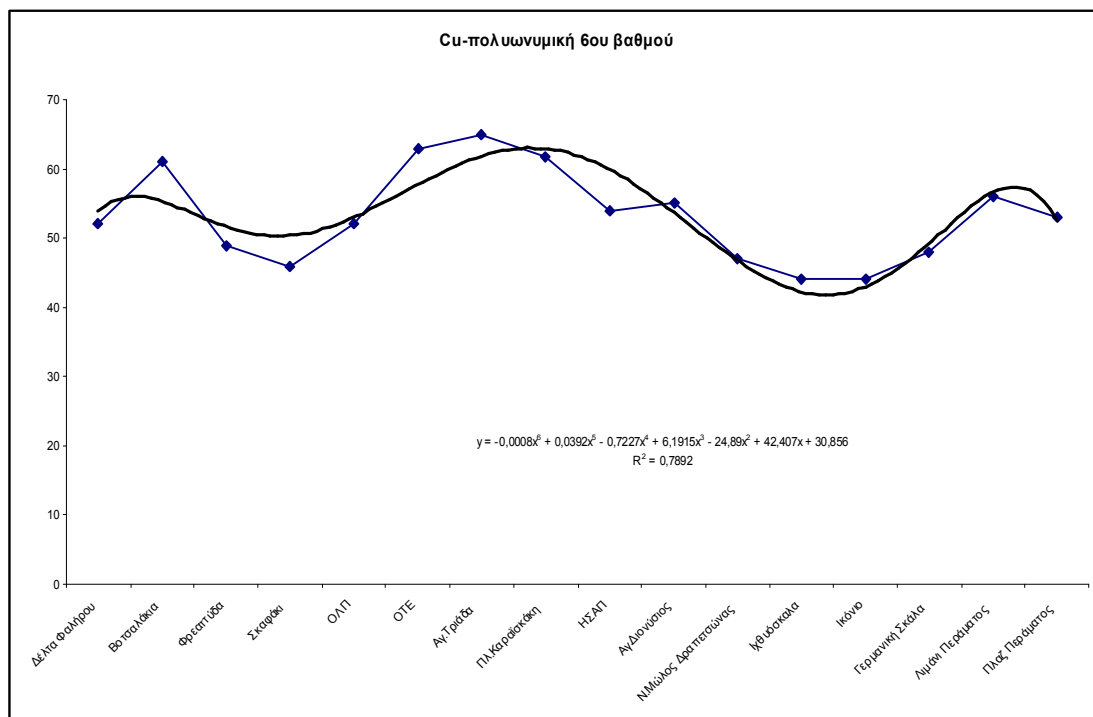
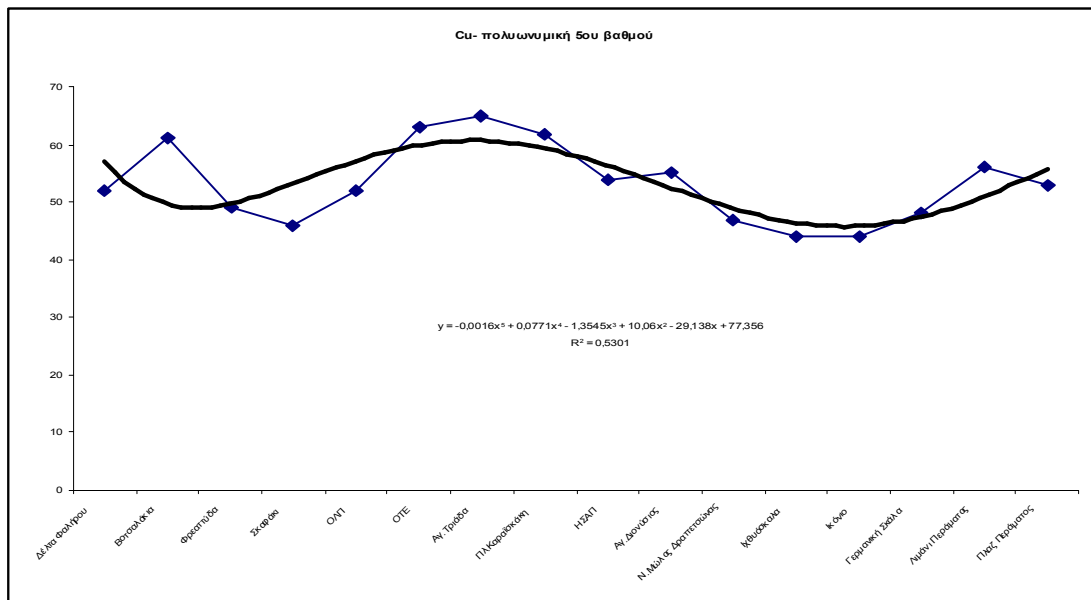
Η πολύ αυξημένη συγκέντρωση στο μέταλλο στην πλαζ Περάματος, μέταλλο που κατά βάση ως ένωση χρησιμοποιείται στη ναυτιλία, επιβεβαιώνει το επιχείρημα που έχει διαμορφωθεί και στην περίπτωση του μολύβδου, ότι η συγκεκριμένη θέση δειγματοληψίας δέχεται λόγω μορφολογίας της περιοχής, αλλά και λόγω πιθανών ρευμάτων στην κατεύθυνση από την Σαλαμίνα προς το Πέραμα σημαντικές πιέσεις από την παραγόμενη στην περιοχή ρύπανση. Το μέταλλο παράγεται στην περιοχή κύρια από την χρήση των αμμοβολών και των υδροβολών, αποτελεί συστατικό των υφαλοχρωμάτων. Παράλληλα ο κολπίσκος της πλαζ του Περάματος βρίσκεται στην ουσία προστατευμένος από τις καιρικές συνθήκες. Στα βόρεια του υπάρχει ορεινός όγκος, στα νότια ο λιμενοβραχίονας του πορθμείου

στα δυτικά του σε πολύ κοντινή απόσταση οι ορεινοί όγκοι της Σαλαμίνας και στα ανατολικά οι ορεινοί όγκοι του Περάματος. Κατά την γνώμη μας η μορφολογία της περιοχής συντελεί στην ανάπτυξη ιδανικών συνθηκών συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών ρύπων, οι οποίοι κατακρημνίζονται ξηρά ή υγρά στο θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς και υπερσυγκέντρωση των ρυπαντών στην ίδια την θαλάσσια περιοχή λόγω μη ύπαρξης οδού διαφυγής. Στο βορειοδυτικό τμήμα της περιοχής υπάρχει το άνοιγμα προς την πλευρά του Ασπροπύργου, από τον οποίο επίσης ασκούνται περιβαλλοντικές πιέσεις στην περιοχή.

Από το σύνολο της δειγματοληψίας προκύπτει, ότι εν γένει γίνεται χρήση των υφαλοχρωμάτων χαλκού πιθανά λόγω του κόστους τους.







Σχεδιάγραμμα 195 Διακύμανση χαλκού σε όλη την θάλασσα δειγματοληψία

Χρώμιο

Το Χρώμιο, στοιχείο κύρια ανθρωπογενούς προέλευσης και κατά βάση στοιχείο που χρησιμοποιείται στη ναυτιλία, παρουσιάζει μία πολύ γραμμική συσχέτιση σε όλη την περιοχή μελέτης με εξαίρεση τις ίδιες προβληματικές και με τις περιεκτικότητες του χαλκού περιπτώσεις, της πλαζ Βοτσαλάκια και της πλαζ του Δήμου Περάματος.

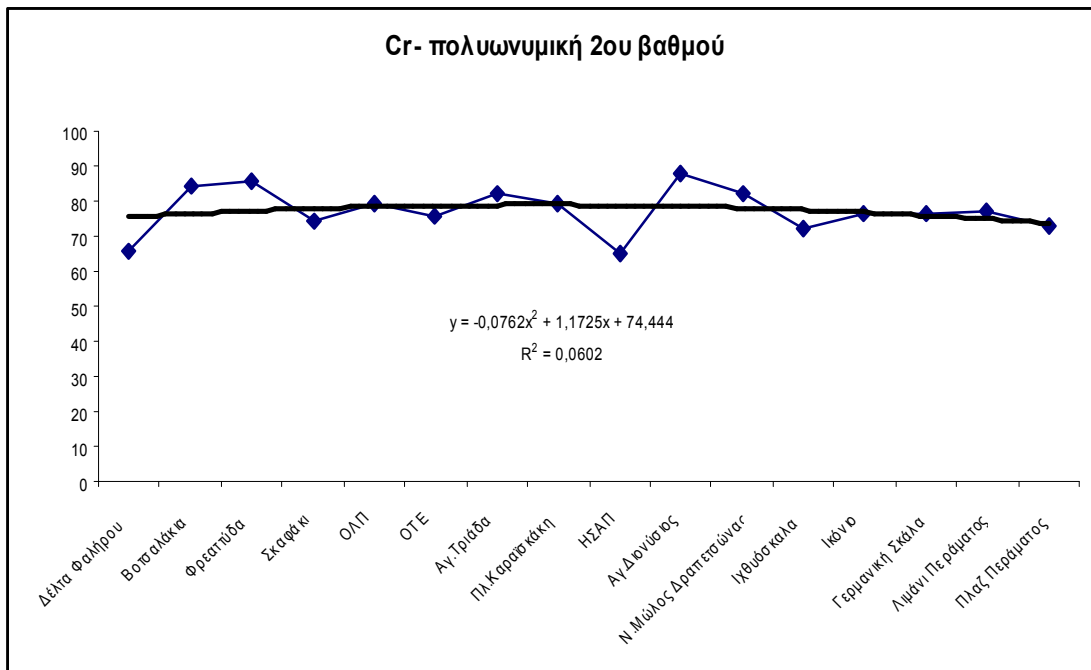
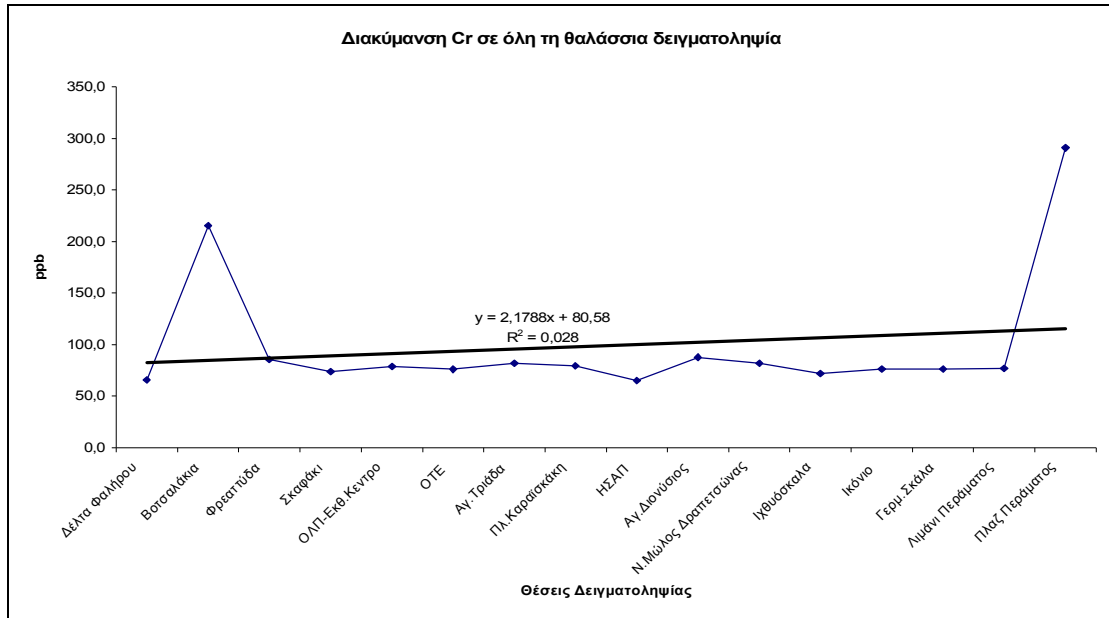
Η γραμμική του συσχέτιση για όλη την θαλάσσια δειγματοληψία εκφράζεται από την εξίσωση

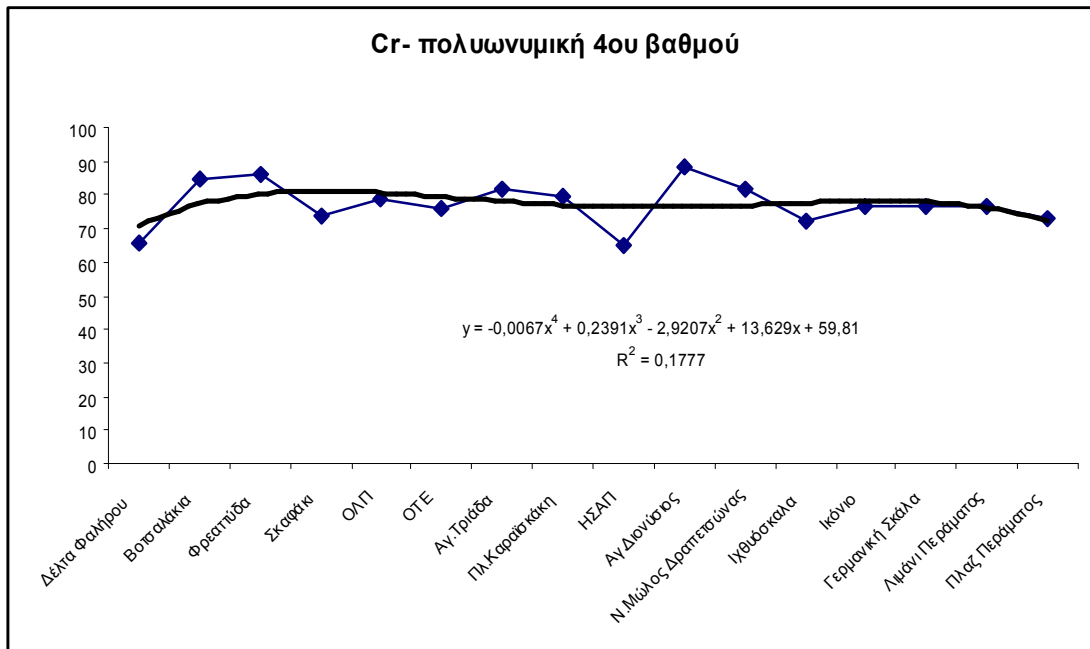
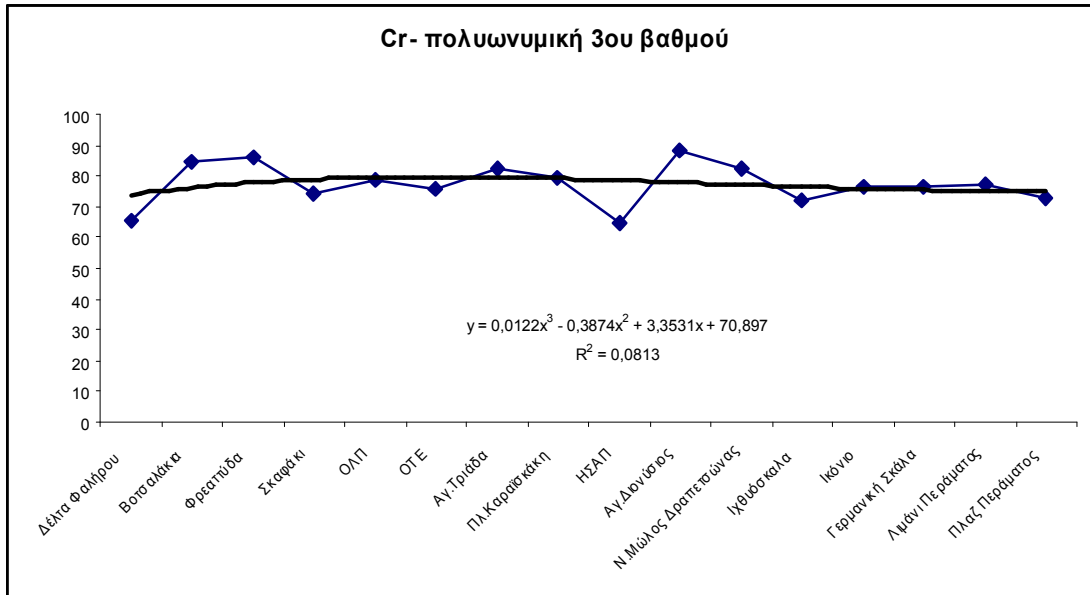
$$y = 2,1788x + 80,58 \quad r^2 = 0,028.$$

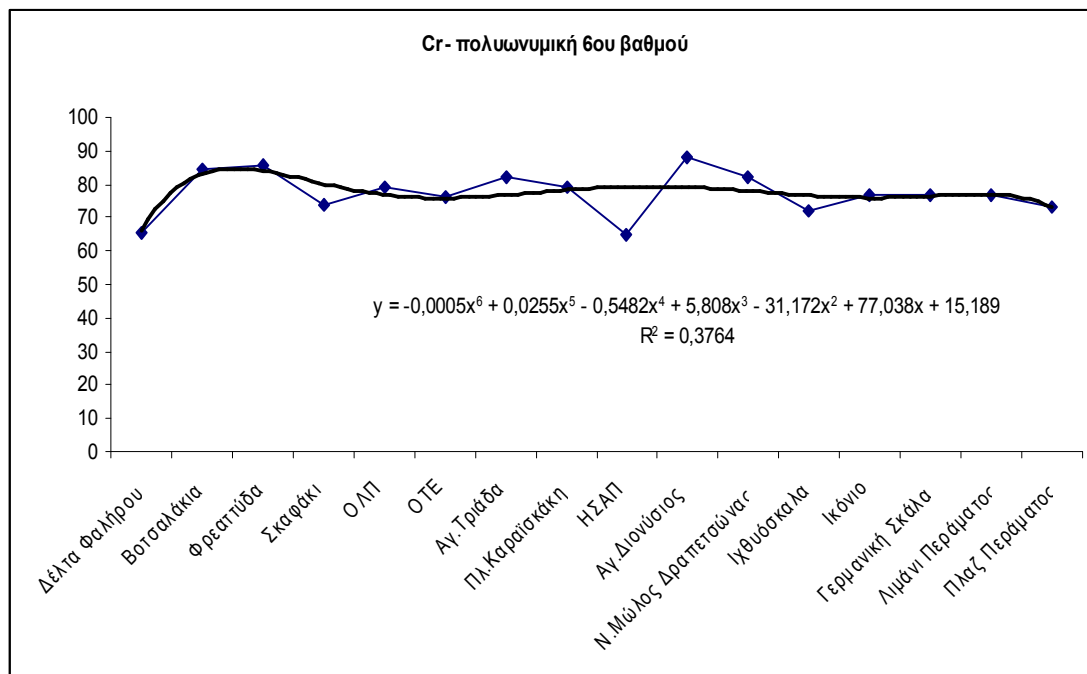
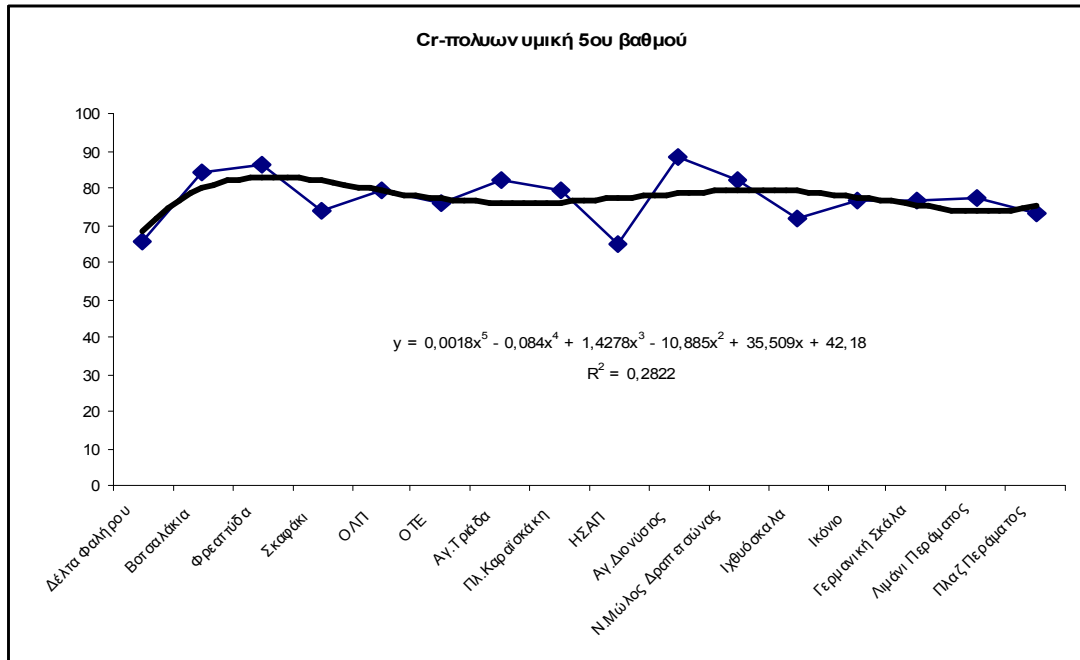
Από την ανάπτυξη μοντέλου προκύπτει, ότι ούτε το πολυώνυμο 6^{ου} βαθμού παρουσιάζει καλό συντελεστή.

Η αυξημένη διακύμανση των συγκεντρώσεων του μετάλλου σε όλη την περιοχή δειγματοληψίας, πιθανά μοντελοποιείται από πολυώνυμο μόνο 15^{ου} βαθμού, το οποίο θα διέρχεται από όλα τα σημεία δειγματοληψίας.

Επειδή και το χρώμιο είναι μέταλλο που παράγεται σε ανθρωπογενώς θεωρούμε ότι οι ευρισκόμενες περιεκτικότητες επιβεβαιώνουν τα αντίστοιχα ευρήματα του χαλκού.







Σχεδιάγραμμα 196 Διακύμανση χρωμίου σε όλη την θαλάσσια δειγματοληψία

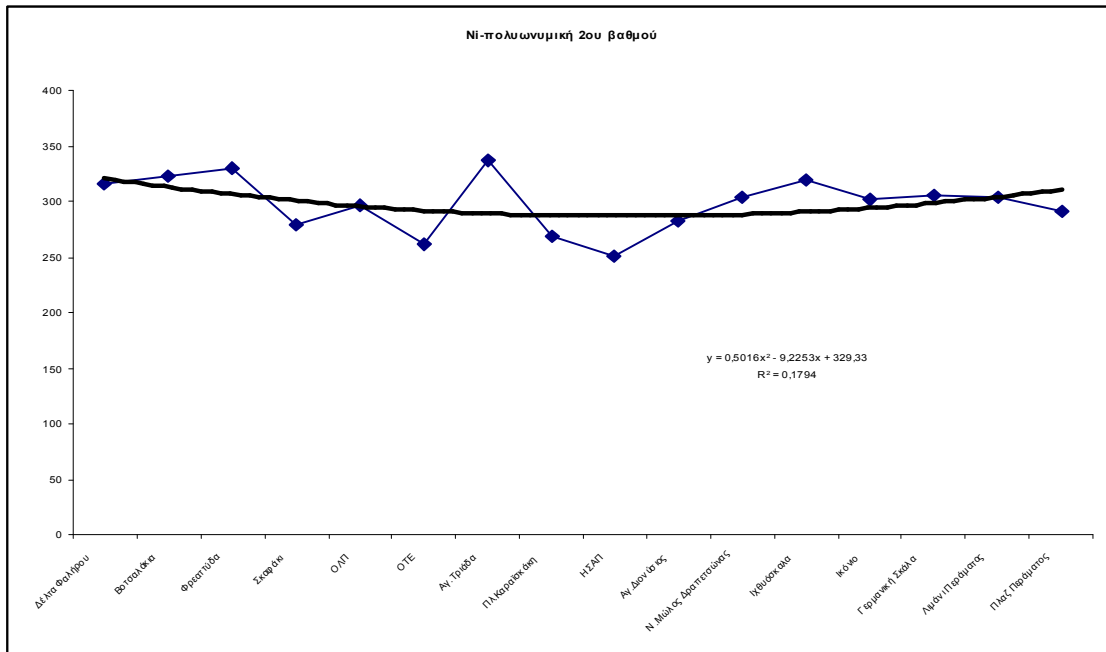
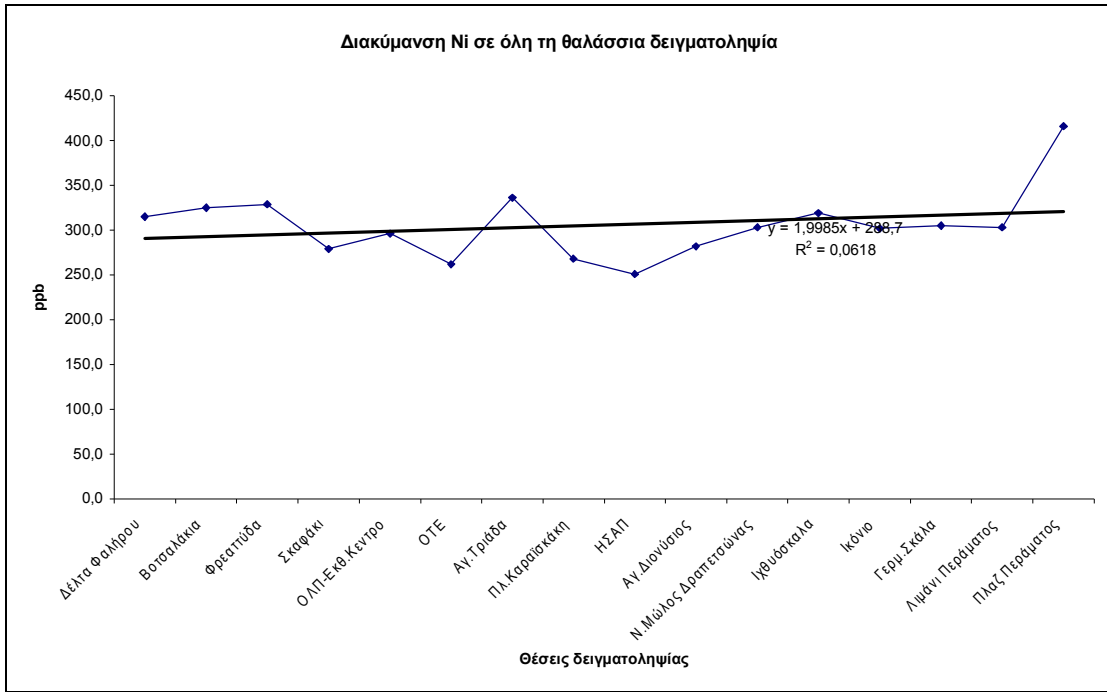
Νικέλιο

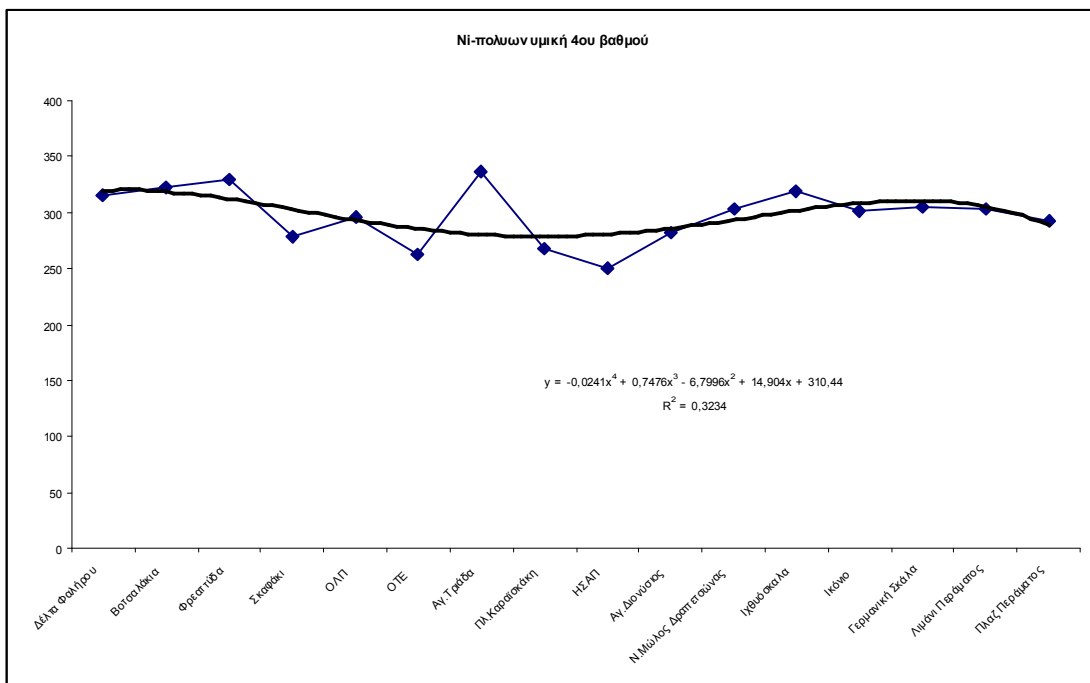
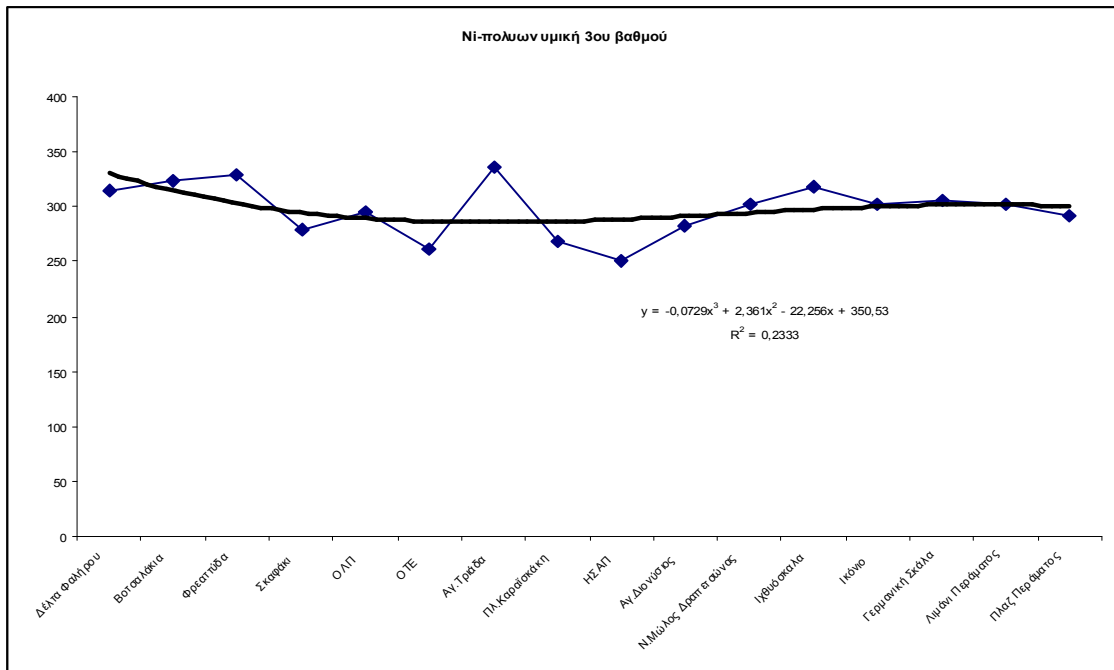
Το Νικέλιο δεν εμφανίζει συσχέτιση των περιεκτικότητων του σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας.

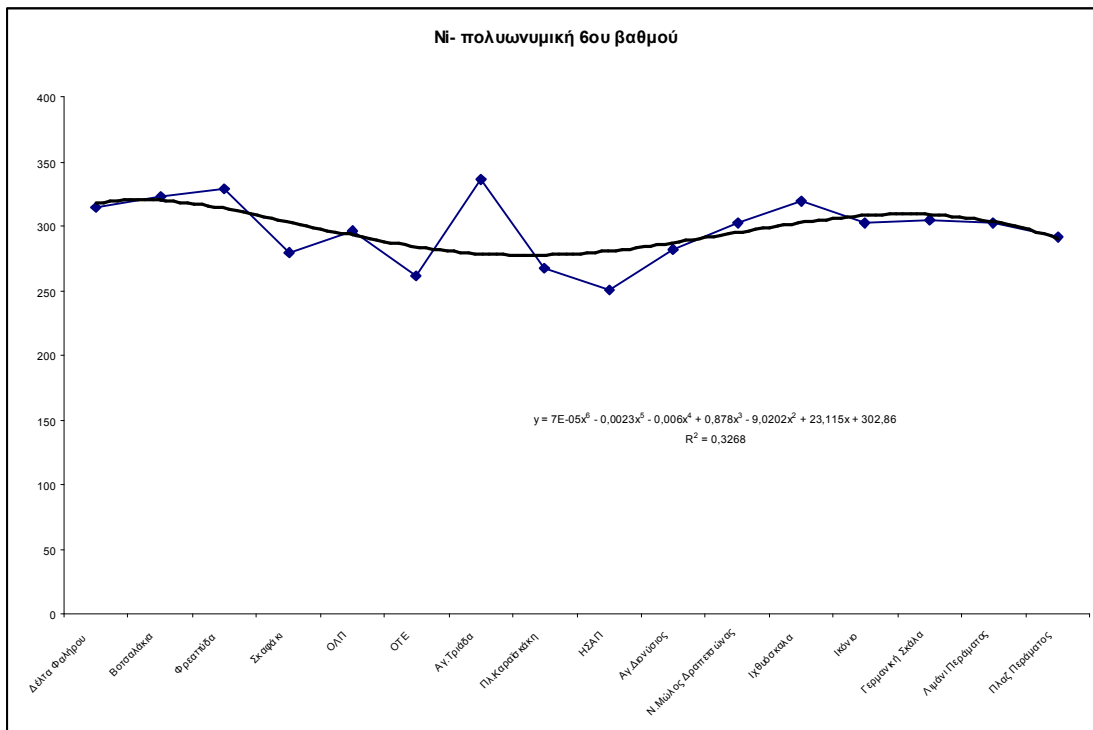
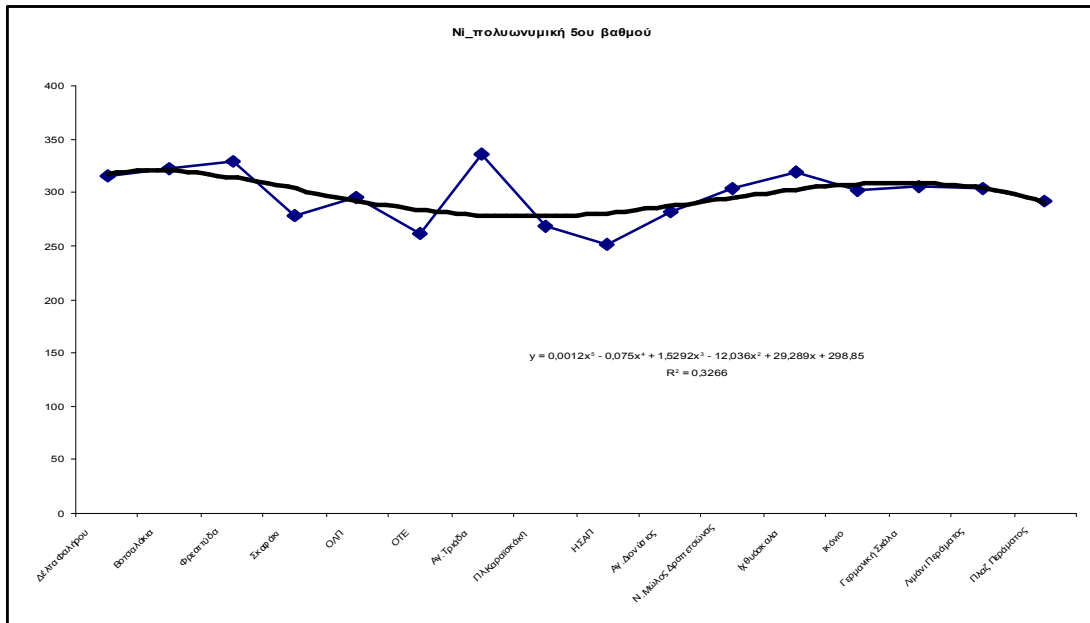
Η γραμμική εξίσωση είναι της μορφής $y=1,9985 x+288,7$ με $r^2=0,0618$. Το νικέλιο δεν είναι δυνατόν να εκφρασθεί με μαθηματικό μοντέλο έως και 6^{ου} βαθμού.

Από τους προσδιορισμούς του μετάλλου στις αντίστοιχες θέσεις προκύπτει:

1. Η περιοχή του Φαληρικού Δέλτα δέχεται ρυπαντικό φορτίο, το οποίο επηρεάζει τις κοντινές περιοχές της πλαζ Βοτσαλάκια και Φρεατύδα.
2. Η περιοχή του Κεντρικού Λιμένα Πειραιά δέχεται φορτία από την οξείδωση του μετάλλου κατά τον κατάπλου, απόπλου και από τον παραμονή των πλοίων στο λιμάνι.
3. Η βιομηχανική περιοχή του Πειραιά έχει δεχθεί προγενέστερα φορτία από την λειτουργία των δύο εργοστασίων της περιοχής.Απο τους προσδιορισμούς και την διακύμανσή τους προκύπτει ότι η περιοχή δέχεται και σύγχρονες πιέσεις από τις απορρίψεις υλικών κατά την αποσυναρμολόγηση του εργοστασίου λιπασμάτων και από το παλαιό εργοστάσιο τσιμέντου.
4. Η ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Περάματος παράγει δικό της φορτίο στο μέταλλο από τις εργασίες που εκτελούνται σε αυτήν, το οποίο μάλιστα φορτίο όπως και στα υπόλοιπα μέταλλα φαίνεται ότι συγκεντρώνεται στην περιοχή της πλαζ του περάματος, δημιουργώντας πρόσθετα προβλήματα για την τοποθεσία αυτή.







Σχεδιάγραμμα 197 Διακύμανση νικελίου σε όλη την θαλάσσια δειγματοληψία

Σίδηρος

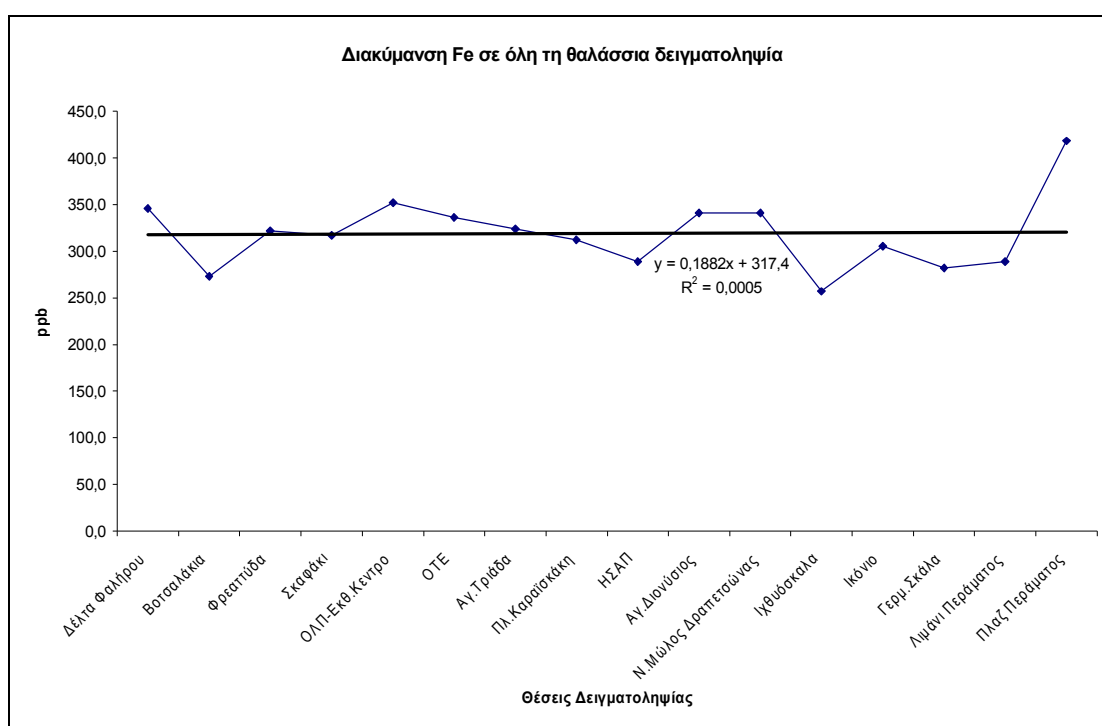
Ο σίδηρος δεν παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας για όλη την περιοχή μελέτης. Εμφανίζει συσχετίσεις σε κάποια σημεία του κεντρικού λιμένα Πειραιά και στη ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη Περάματος. Συσχετίσεις που είναι αναμενόμενες λόγω της οξειδωσης του υλικού στο θαλάσσιο περιβάλλον και λόγω της απόξεσής του από τους σκελετούς των πλοίων με την αμμοβολή και την υδροβολή.

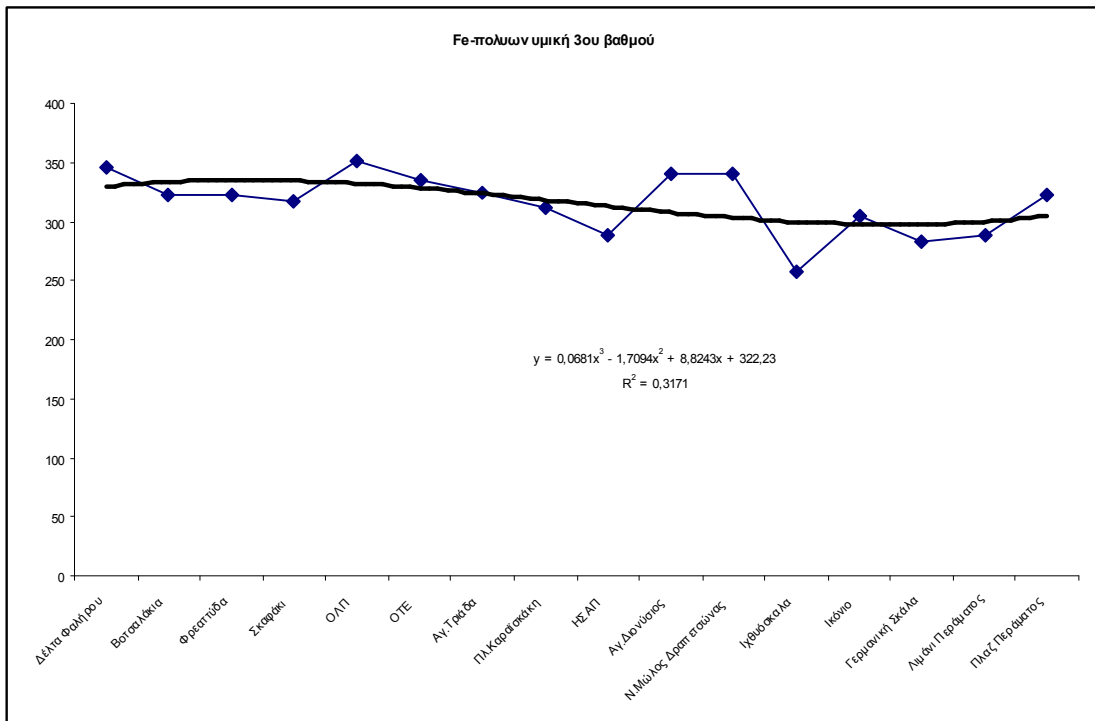
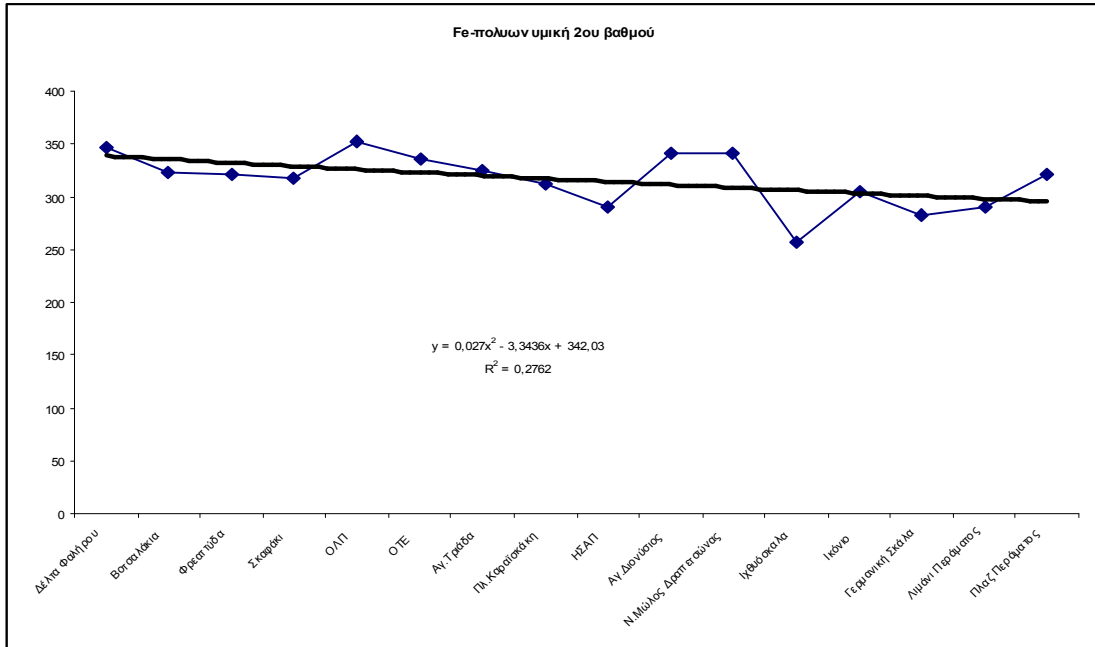
Η γραμμική του εξίσωση δίνεται από την σχέση $y=0,1882x+317,4$ με $r^2=0,0005$. Λόγω της αυξημένης διακύμασής του ο σίδηρος δεν ανταποκρίνεται καλά με χρήση πολυωνύμου μέχρι και 6^{ου} βαθμού στον άξονα Ανατολή-Δύση. Ο συντελεστής r^2 κυμαίνεται περίπου στο 0,5 σε αυτό το μοντέλο. Πιθανολογείται ότι μοντέλο 13^{ου} έως το τελικό 15^{ου} βαθμού θα δίνουν καλή συσχέτιση του μετάλλου σε όλο το φάσμα δειγματοληψίας στο θαλάσσιο περιβάλλον.

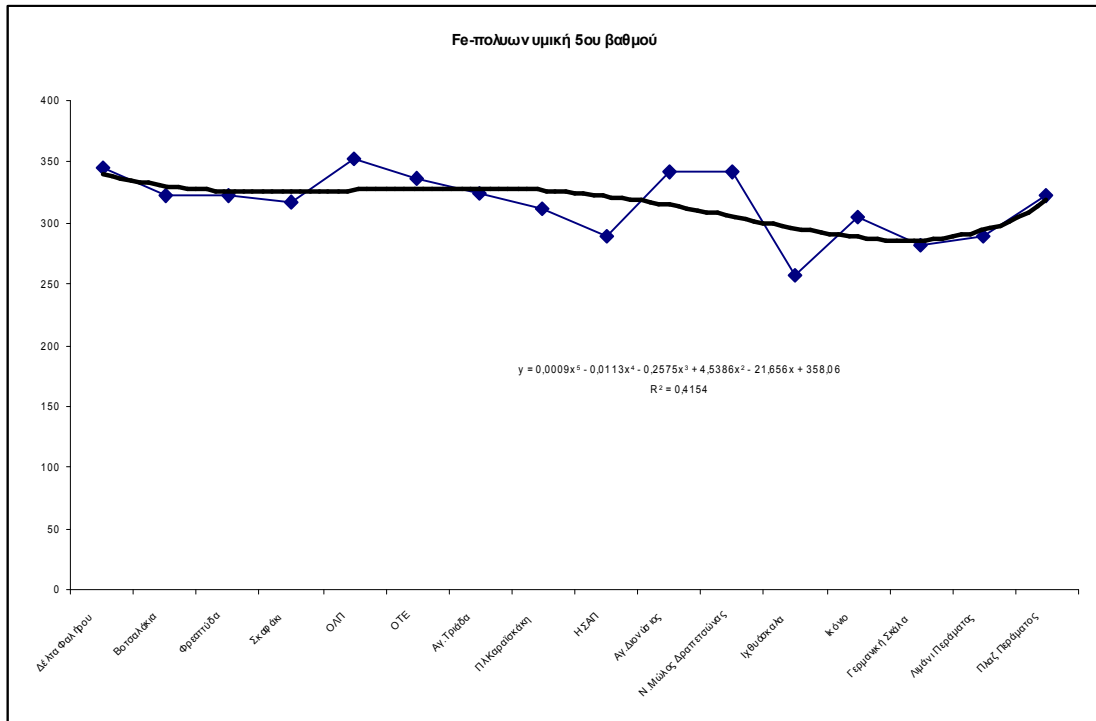
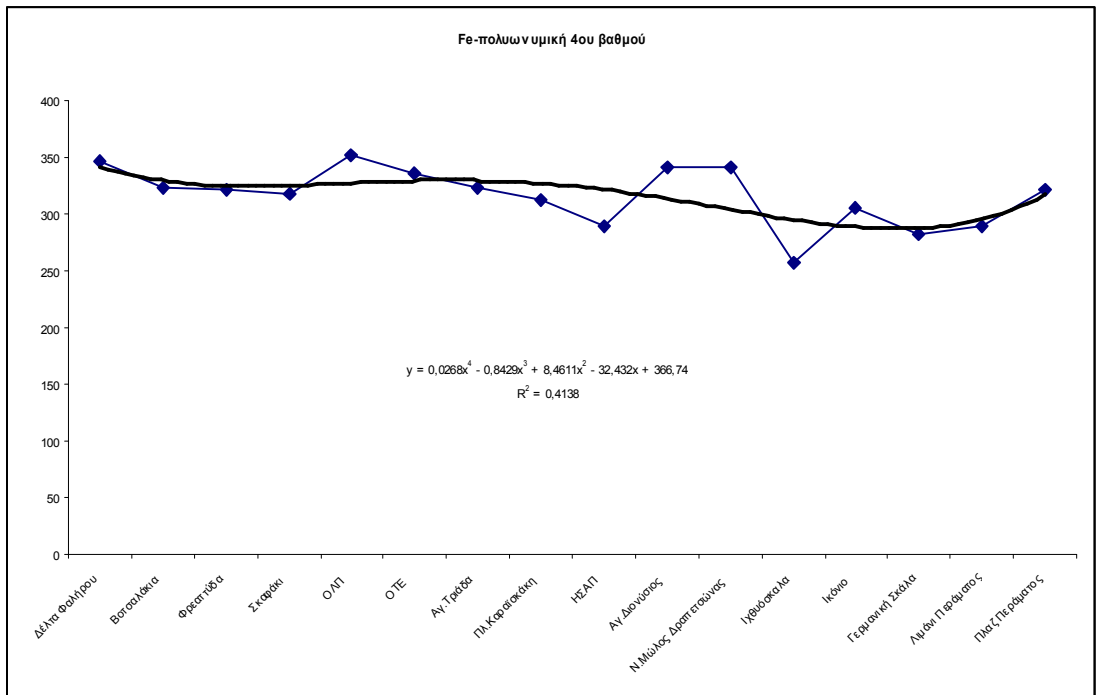
Από τους προσδιορισμούς προκύπτουν τα παρακάτω:

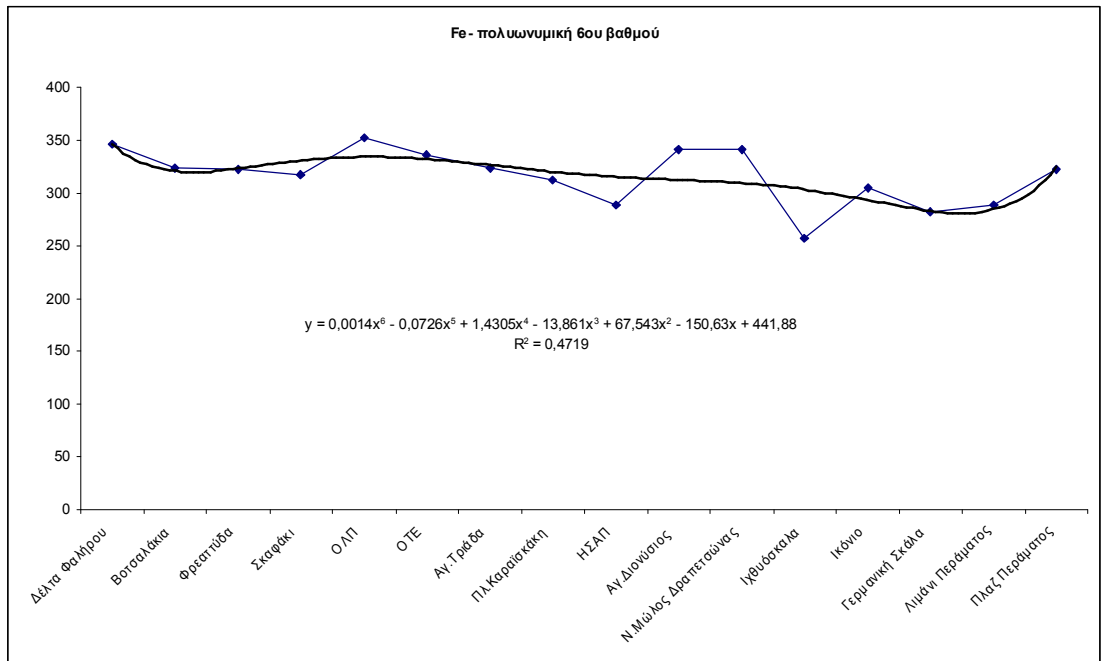
1. Η περιοχή δέχεται φορτία στην εκβολή του Κηφισού στο Φαληρικό Δέλτα. Τα φορτία αυτά, επειδή δεν είναι γνωστή η ένωση στην οποία βρίσκεται το μέταλλο πιθανολογούμε ότι οξειδώνονται και δίνουν σταθερά ιόντα σιδήρου, τα οποία μάλλον επηρεάζουν τοπικά το σημείο εκβολής. Η γειτονική θέση δειγματοληψίας, τα Βοτσαλάκια, δείχνει να μην δέχεται το επηρεασμό από τα φορτία του σιδήρου σε σημαντικό βαθμό. Το ίδιο περίπου δείχνουν και οι συγκεντρώσεις της Φρεατύδας και στο Σκαφάκι, που η κάθε μία ξεχωριστά και για καθαρά διαφορετικούς λόγους εμφανίζουν αύξηση των περιεκτικοτήτων του θαλάσσιου δείγματος στο μέταλλο.
2. Η περιοχή του Λιμανιού φαίνεται ότι δέχεται φορτία από την οξειδωση του σκελετού των πλοίων, τα φορτία αυτά όμως με την οξυγόνωση που πραγματοποιείται λόγω του κατάπλου και του λιμενισμού των ταχύπλων ειδικά στην περιοχή του ΗΣΑΠ μάλλον οξειδώνονται

γρήγορα σε σταθερά οξειδία και καθιζάνουν στον πυθμένα. Το ότι το Λιμάνι του Πειραιά δέχεται ως επιβάρυνση οξειδώσεις του μετάλλου από τους σκελετούς των πλοίων φαίνεται και από την σύγκριση των περιεκτικοτήτων του θαλασσιού δείγματος μεταξύ των θέσεων λιμενισμού μεγάλων караβιών –θέσεις ΟΛΠ και Αγ.Διονύσιος- που παρουσιάζουν κοντινές τιμές και των θέσεων λιμενισμού μικρότερων караβιών –θέση Αγ.Τριάδας- ή θέσεων με μικρότερους χρόνους λιμενισμού- θέση Πλ.Καραϊσκάκη και ΗΣΑΠ.









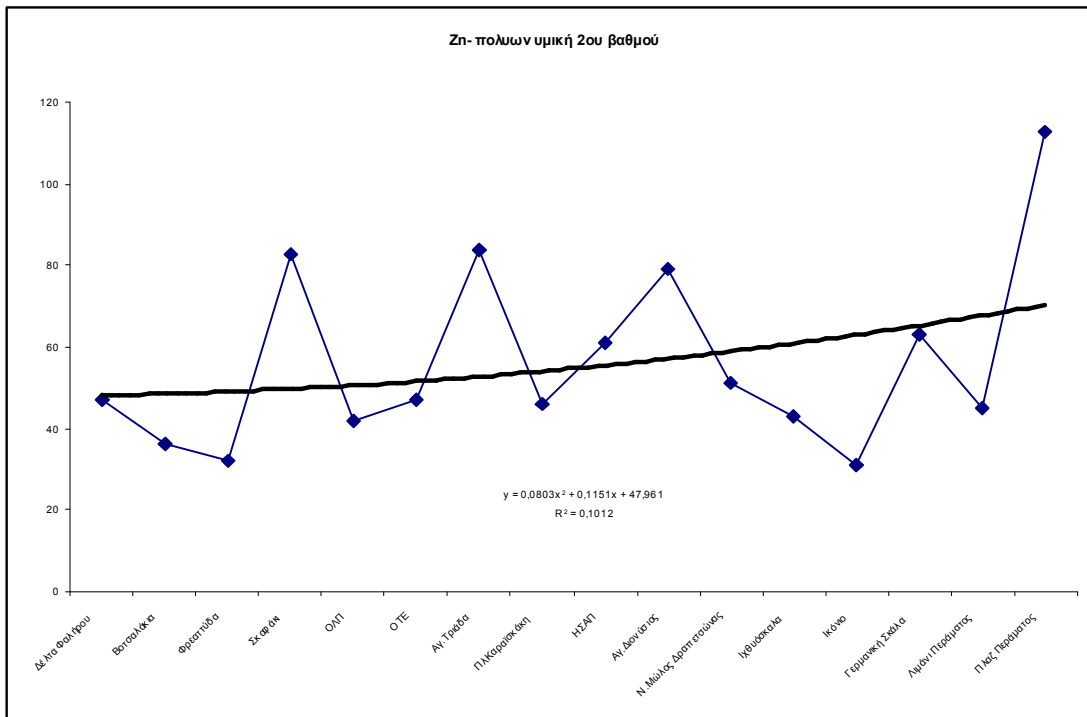
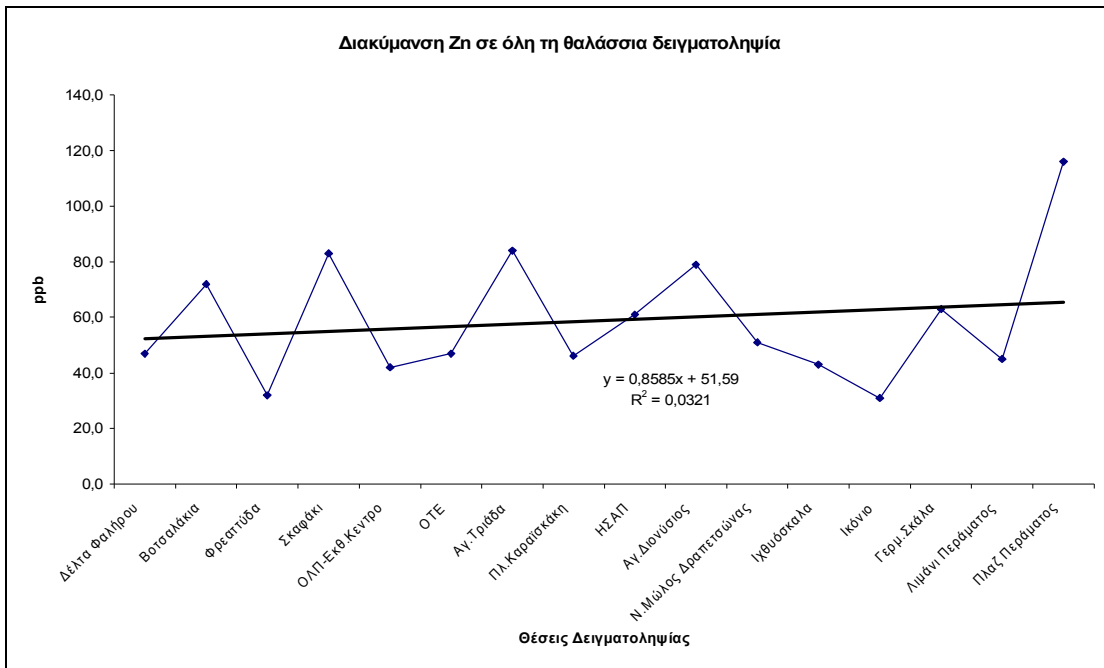
Σχεδιάγραμμα 198 Διακύμανση σιδήρου σε όλη την θαλάσσια δειγματοληψία

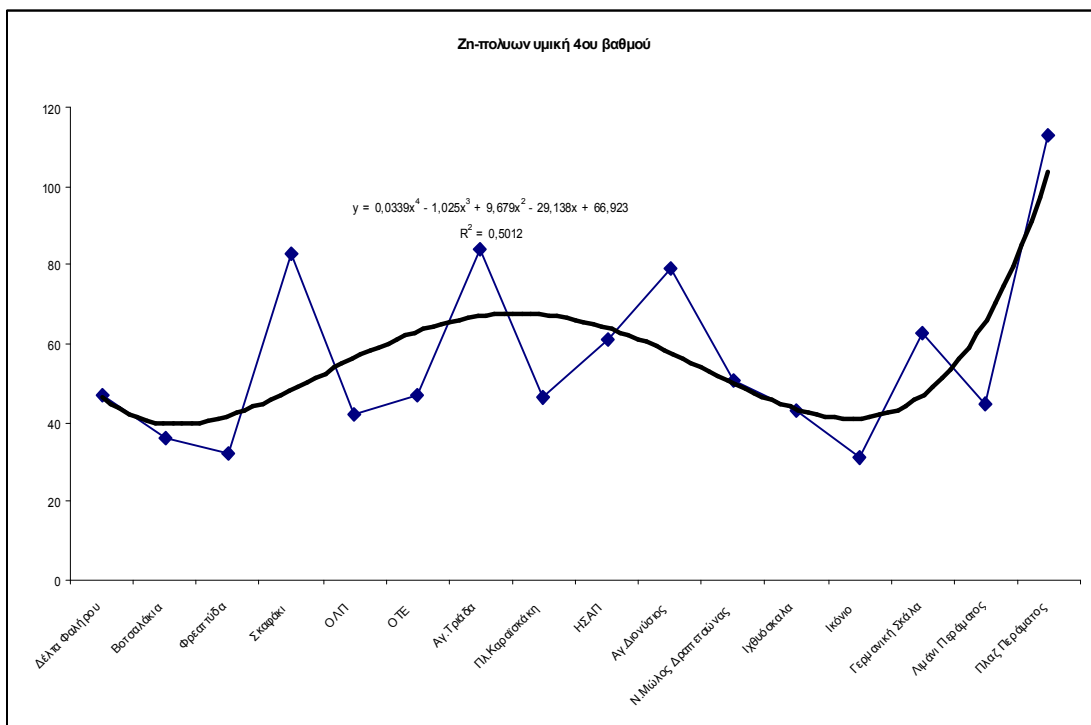
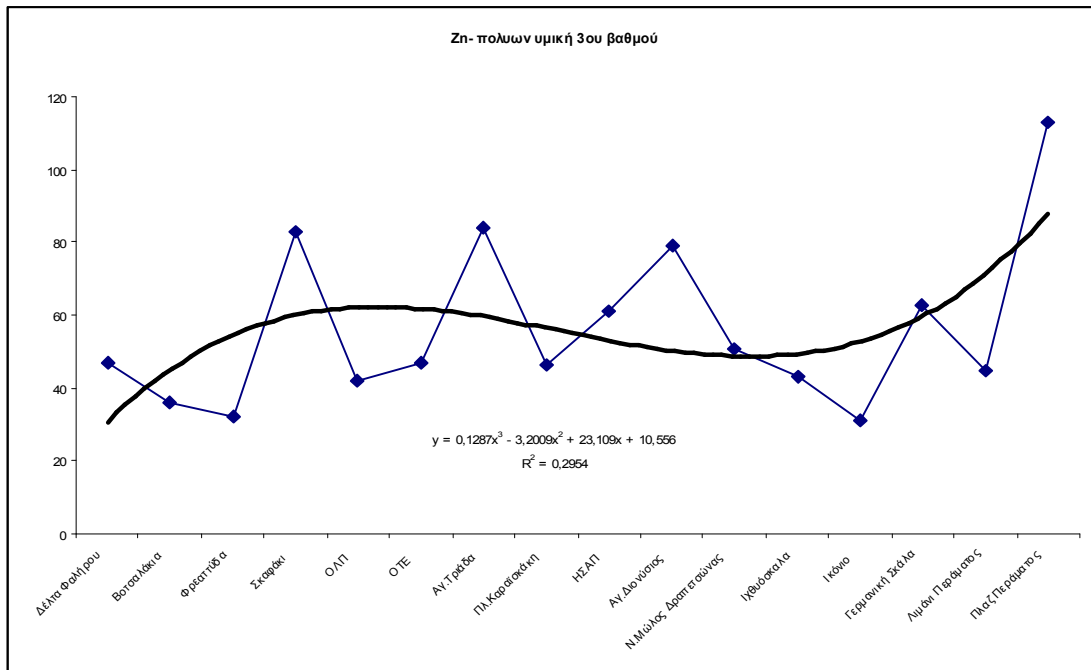
Ψευδάργυρος

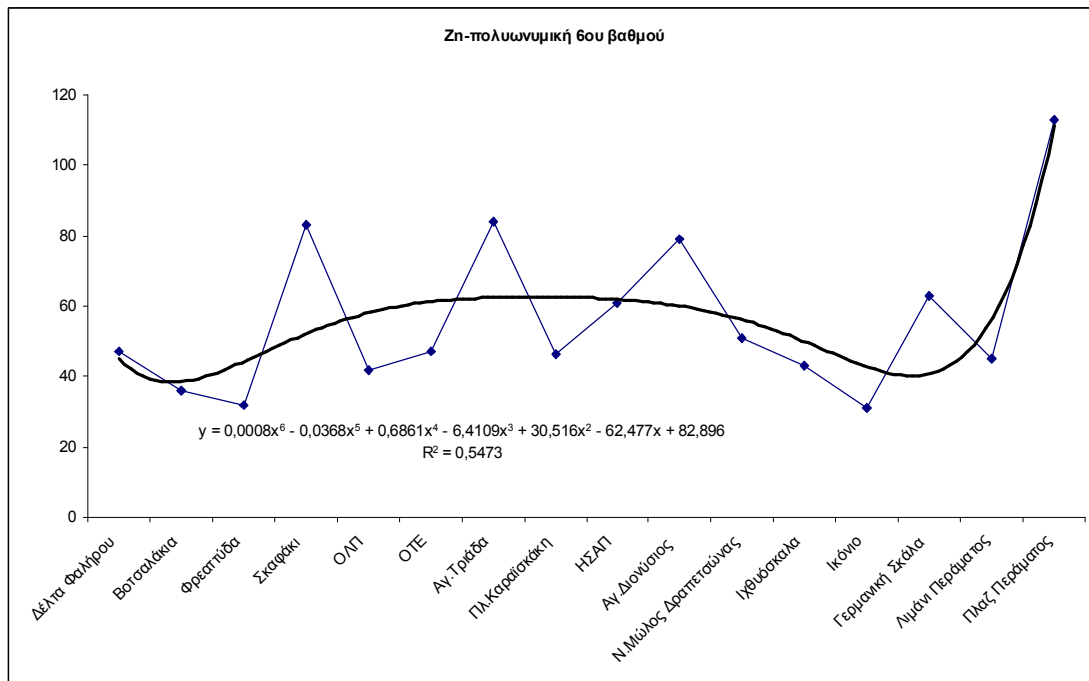
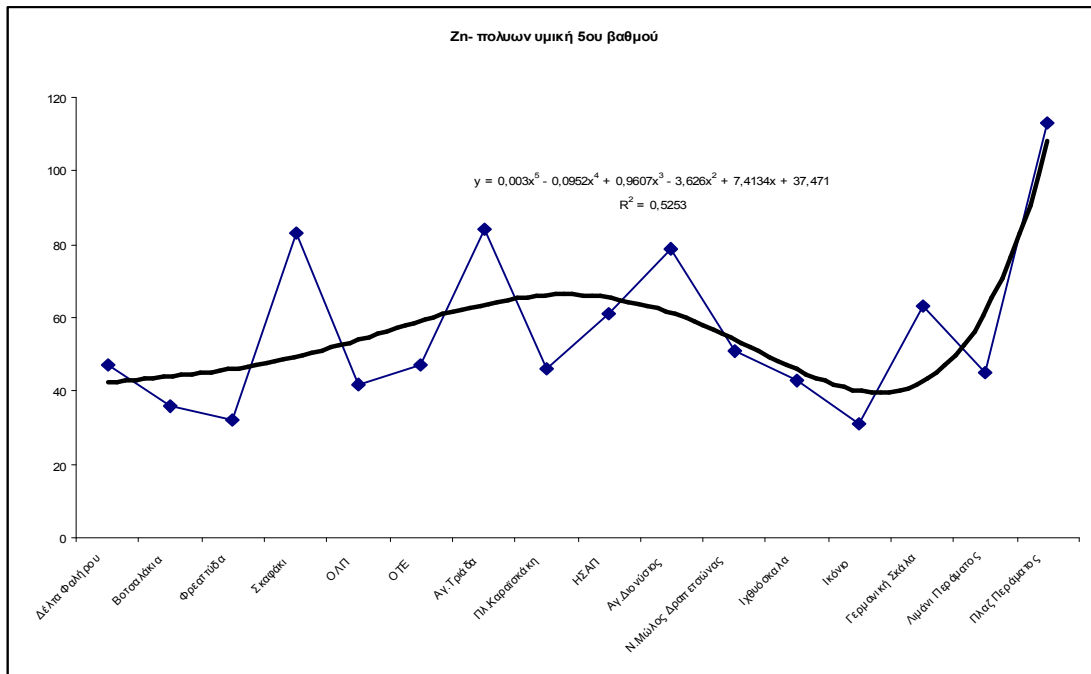
Ο Ψευδάργυρος παρουσιάζει ιδιαίτερη ιδιομορφία στην συνολική του εικόνα. Οι τιμές του κινούνται με αναπηδήσεις και δεν παρουσιάζουν καμία περιοδικότητα. Οι τιμές του μετάλλου σε όλη την δειγματοληψία κυμάνθηκαν μεταξύ του μηδενικού και του μεγίστου σε κάθε θέση. Αυτή η μη περιοδική εμφάνιση μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν διαφορετικοί είσοδοι των φορτίων στο θαλάσσιο περιβάλλον και οι οποίοι είναι :

1. Είσοδος μέσω της εκβολής του Κηφισού
2. Επιψευδαργυρώσεις που γίνονται με χρώματα ψευδαργύρου, ειδικά σε περιοχές λιμενισμού μικρών ερασιτεχνικών πλοιαρίων
3. Οξειδώσεις του μετάλλου από τα χρώματα των πλοίων και από τα ψευδαργυρικά τους μέρη
4. Παραγωγή νέων ρυπαντών από τις αποξέσεις του φλοιού των σκελετών των πλοίων. Οι συσχετίσεις μεταξύ των θέσεων Ικόνιο-Γερμανική Σκάλα και Λιμάνι Περάματος επιβεβαιώνουν αυτό το συμπέρασμα.
5. Η μεγάλη διακύμανση των τιμών του ψευδαργύρου οφείλεται κατά βάση στην περιοδικότητα των εργασιών που εκτελούνται.

Η γραμμική σχέση των θέσεων δειγματοληψίας δίνεται από την εξίσωση $y=0,8585x+51,59$ με $r^2=0,0321$ για τον άξονα Ανατολή-Δύση.





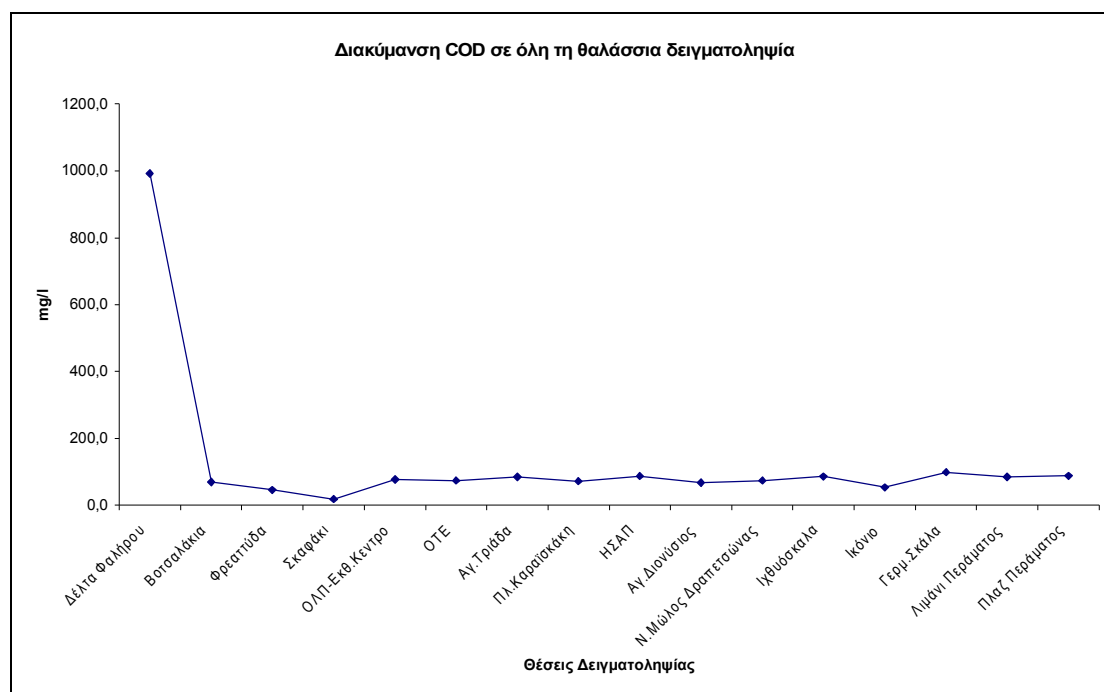


Σχεδιάγραμμα 199 Διακύμανση ψευδαργύρου σε όλη την θαλάσσια δειγματοληψία.

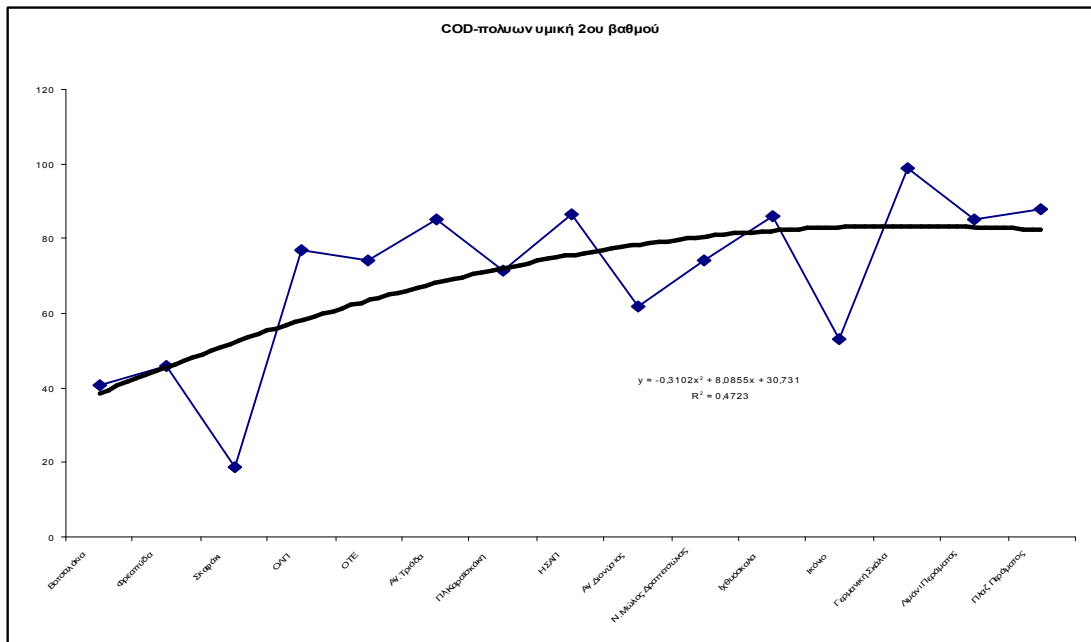
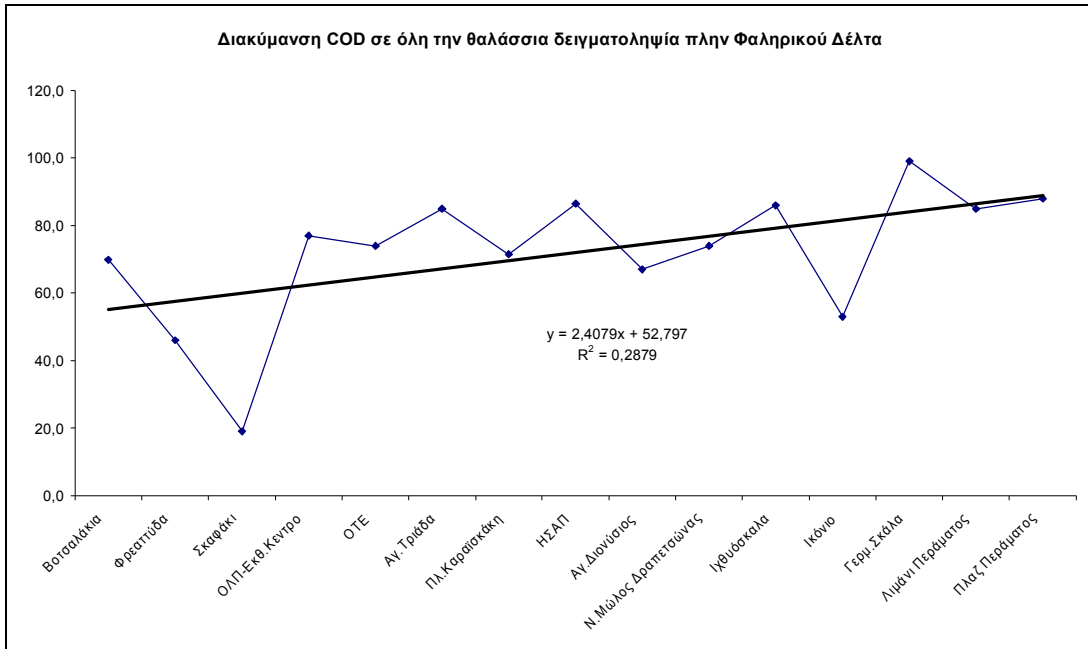
COD

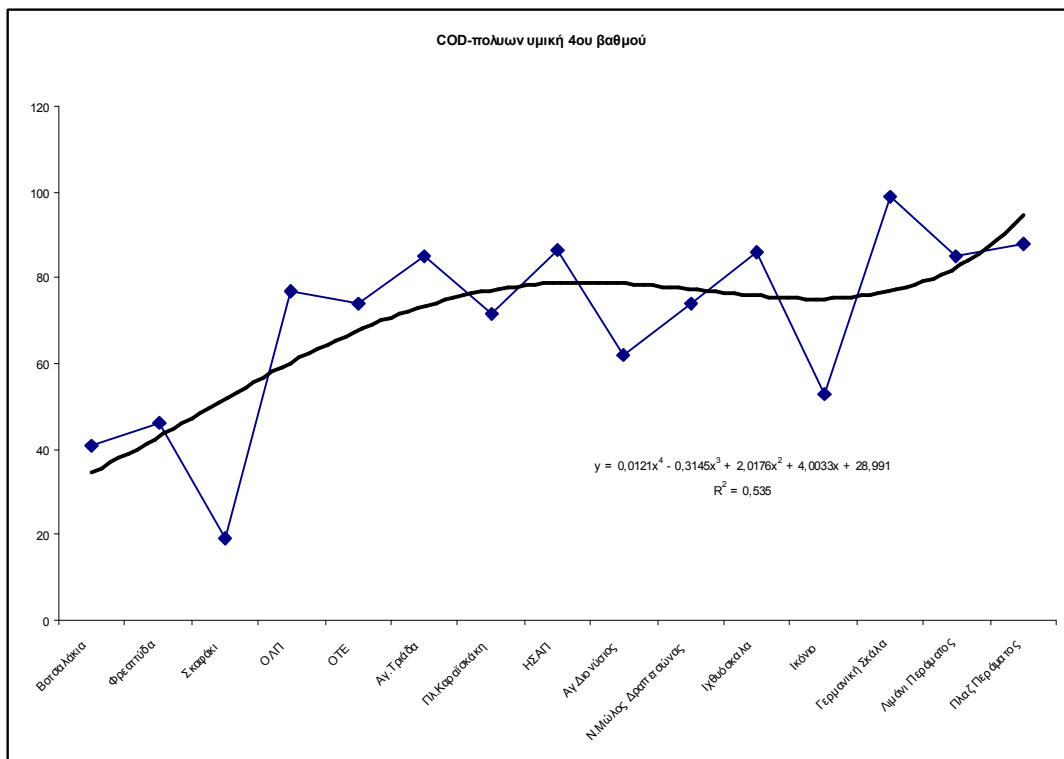
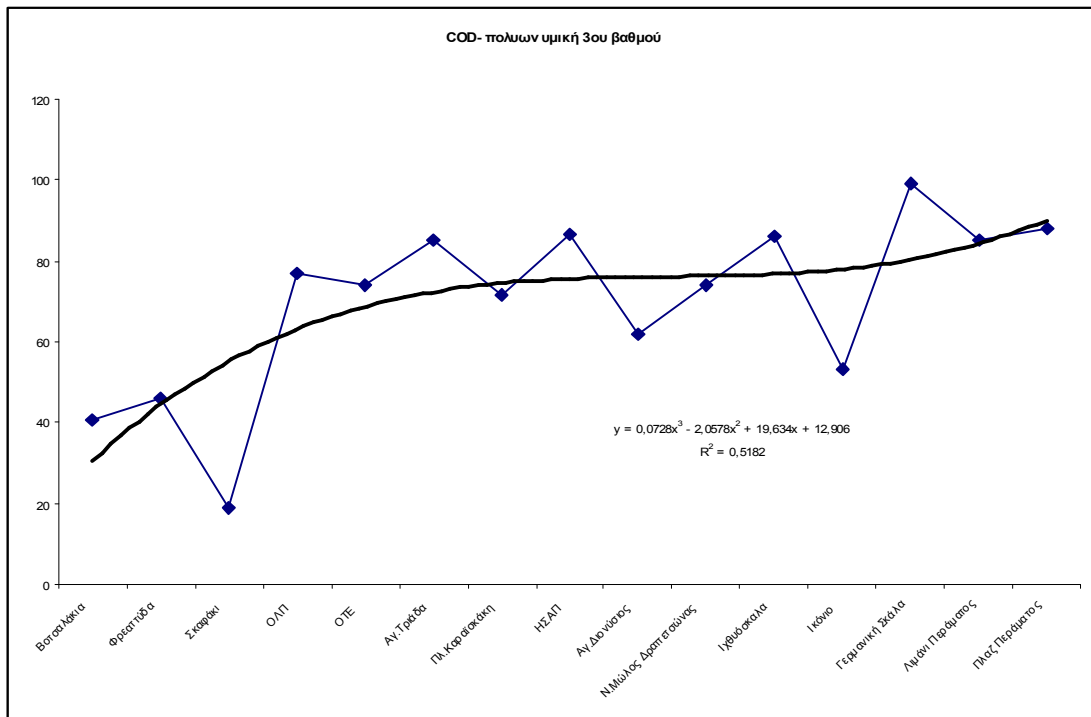
Το COD επιβεβαιώνει την εκτίμηση που έχει διαμορφωθεί, ότι η περιοχή δέχεται σημαντικές πιέσεις από τα νερά του Κηφισού, ειδικά στο Φαληρικό Δέλτα. Το δείγμα του Φαληρικού Δέλτα είναι περίπου 10 πλάσιο των αντίστοιχων ευρημάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον και μάλιστα των ευρημάτων στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά και ειδικότερα της Γερμανικής Σκάλας που είναι σαφώς μία περιοχή με έντονη την ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα.

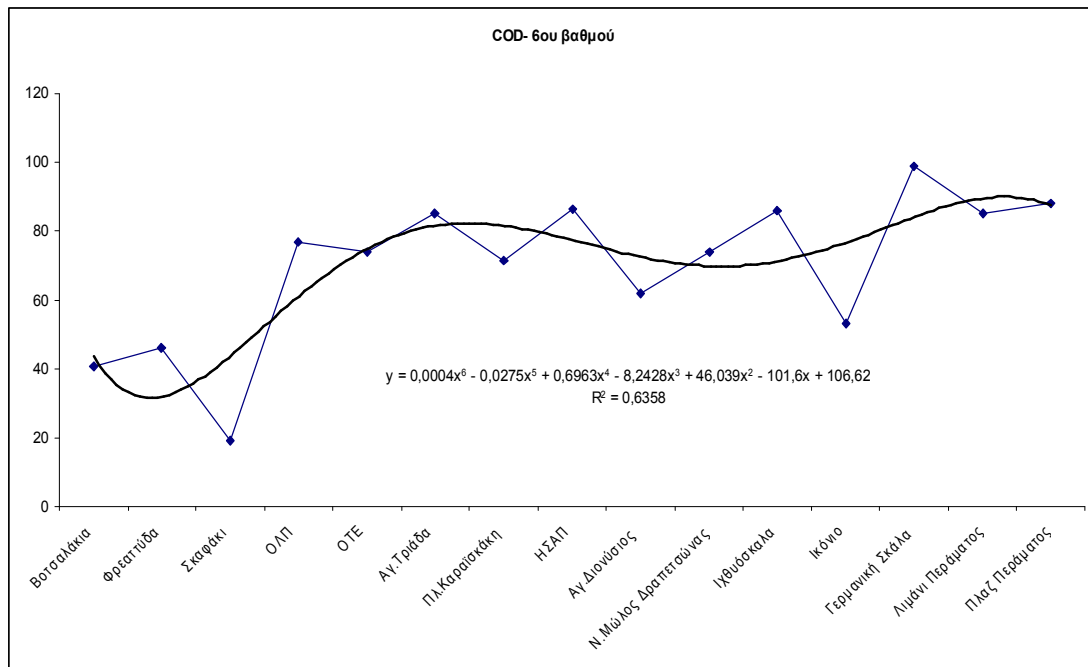
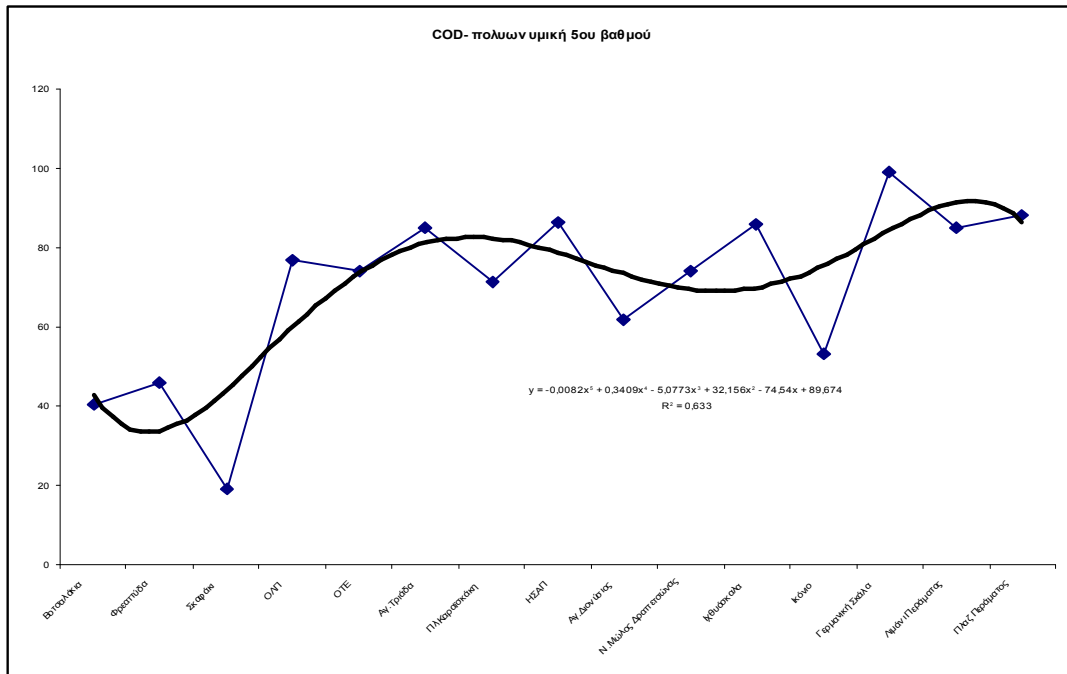
Επειδή στο επόμενο διάγραμμα πιθανά θα προέκυπτε, ότι η αφαίρεση των τιμών στο Φαληρικό Δέλτα θα έδινε μία γραμμική συσχέτιση, εκτιμήθηκε η συσχέτιση των υπολοίπων τιμών σε δεύτερο διάγραμμα.



Σχεδιάγραμμα 200 Διακύμανση COD σε όλη την θαλάσσια δειγματοληψία.







Σχεδιάγραμμα 201 Διακύμανση COD σε όλη την θαλάσσια δειγματοληψία πλην εκείνης του Φαληρικού Δέλτα.

Από το προηγούμενο διάγραμμα δεν προκύπτει καμία συσχέτιση μεταξύ των τιμών του COD σε όλη την θαλάσσια δειγματοληψία ακόμα και με πολυώνυμου έως και 6^{ου} βαθμού.

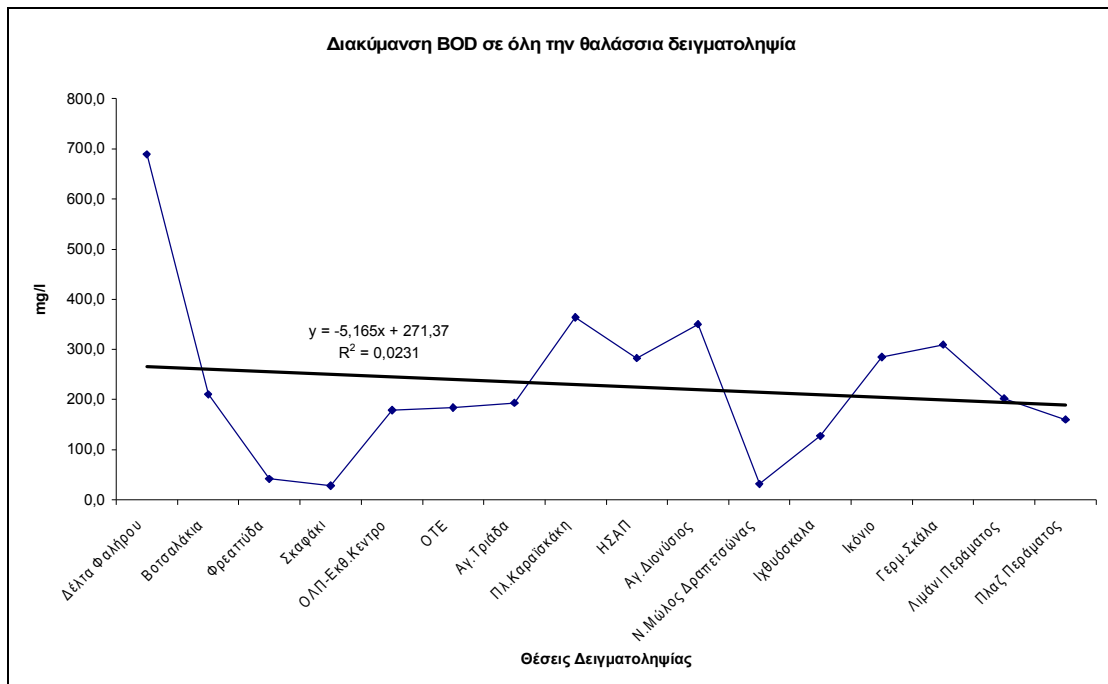
Τα συμπεράσματα που εξάγονται από το διάγραμμα συσχετίσεων είναι:

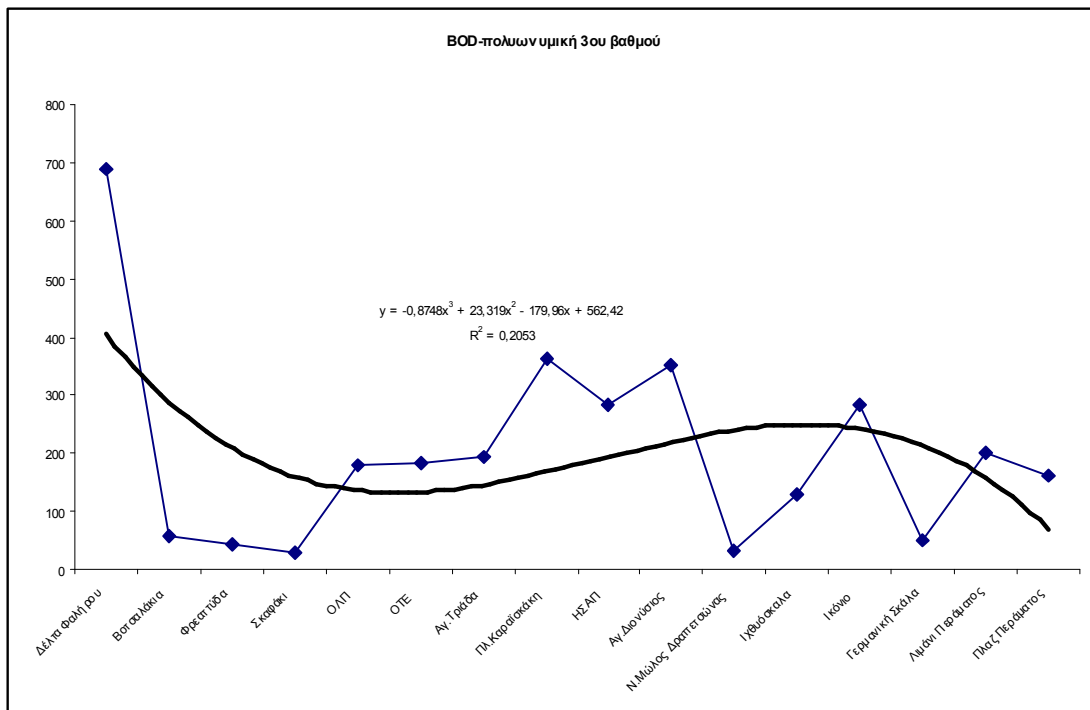
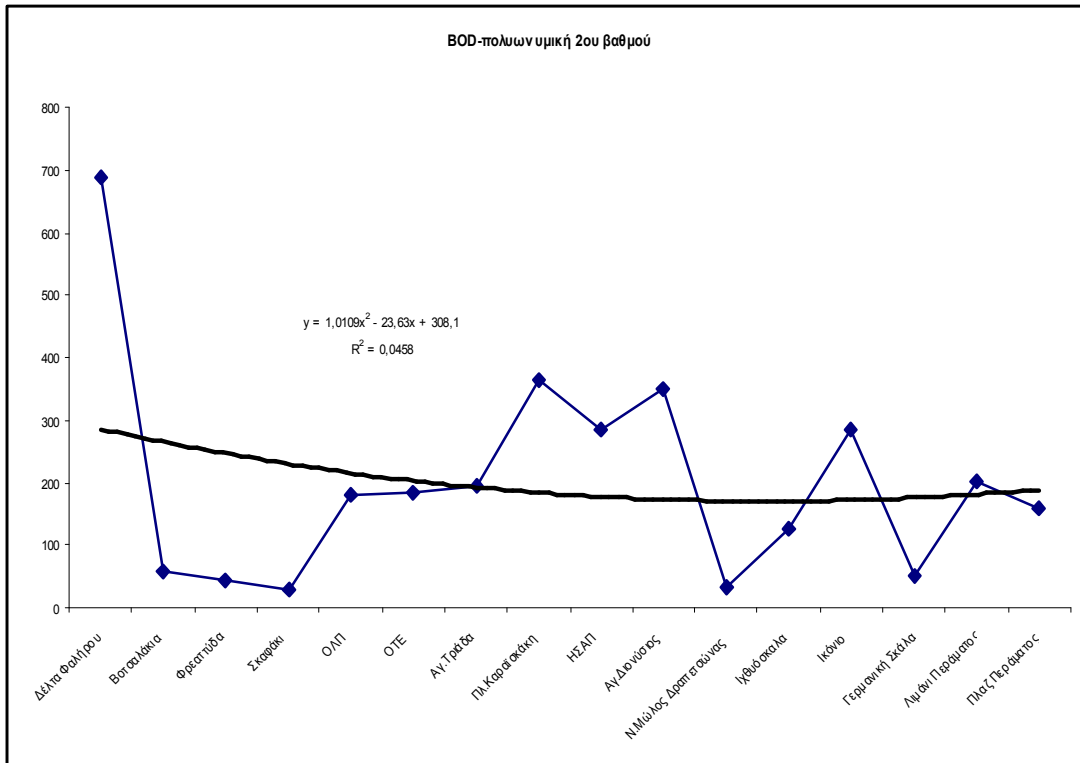
1. Η θέση Βοτσαλάκια δέχεται σημαντική επιρροή από τις πιέσεις του Φαληρικού Δέλτα.
2. Η θέση Σκαφάκι παρουσιάζει τους μικρότερους μέσους όρους σε όλη την δειγματοληψία. Εκτιμούμε, ότι αυτές οι μικρότερες τιμές οφείλονται τόσο στην ίδια την τοποθεσία, η οποία επικοινωνεί με τον ανοικτό Σαρωνικό, όσο και ότι στην περιοχή δεν υφίστανται βιοτεχνικές-βιομηχανικές μονάδες. Η περιοχή είναι περιοχή αμιγούς κατοικίας. Από την εκτίμηση αυτή κρίνεται ότι οι περιεκτικότητες στη θέση Σκαφάκι των υπολοίπων στοιχείων που προσδιορίστηκαν θα μπορούσαν να αποτελέσουν τιμές υποστρώματος.
3. Στην υπόλοιπη δειγματοληψία υπάρχουν αυξημένες τιμές COD με έξαρση στην Γερμανική Σκάλα Περάματος, κάτι που είναι αναμενόμενο λόγω των εργασιών που λαμβάνουν χώρα στην τοποθεσία αυτή.
4. Οι τιμές στις πλαζ Φρεατύδα και Σκαφάκι του Δήμου Πειραιά είναι αποδεκτές ενώ για τις υπόλοιπες δύο Βοτσαλάκια και πλαζ Περάματος οι τιμές είναι αυξημένες.

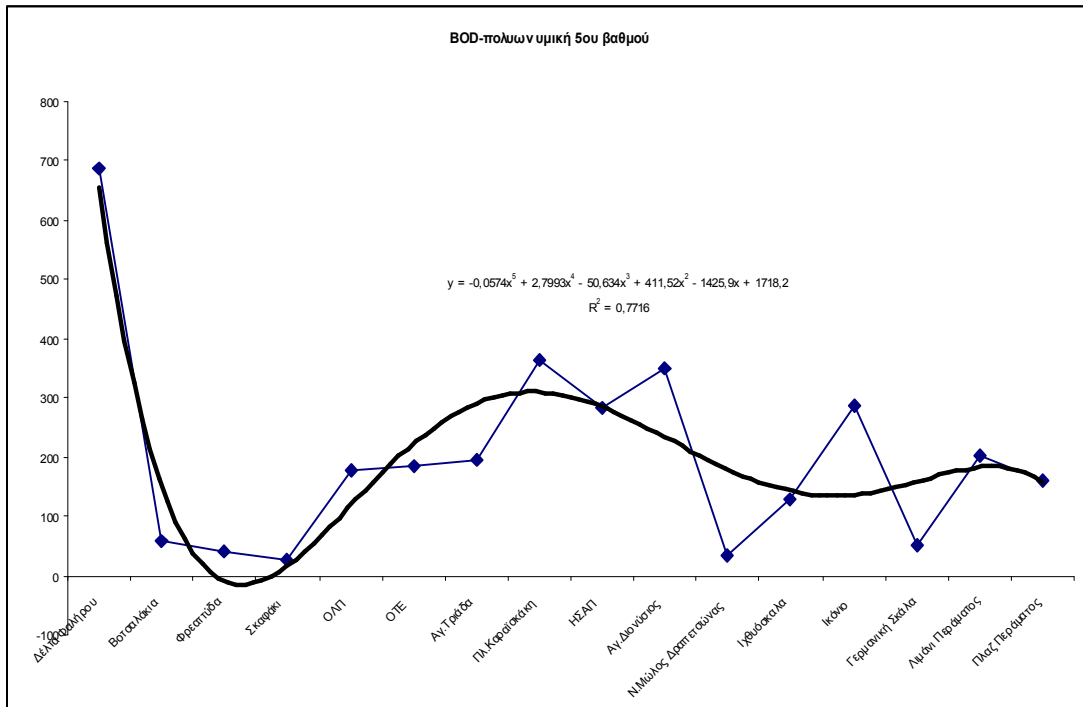
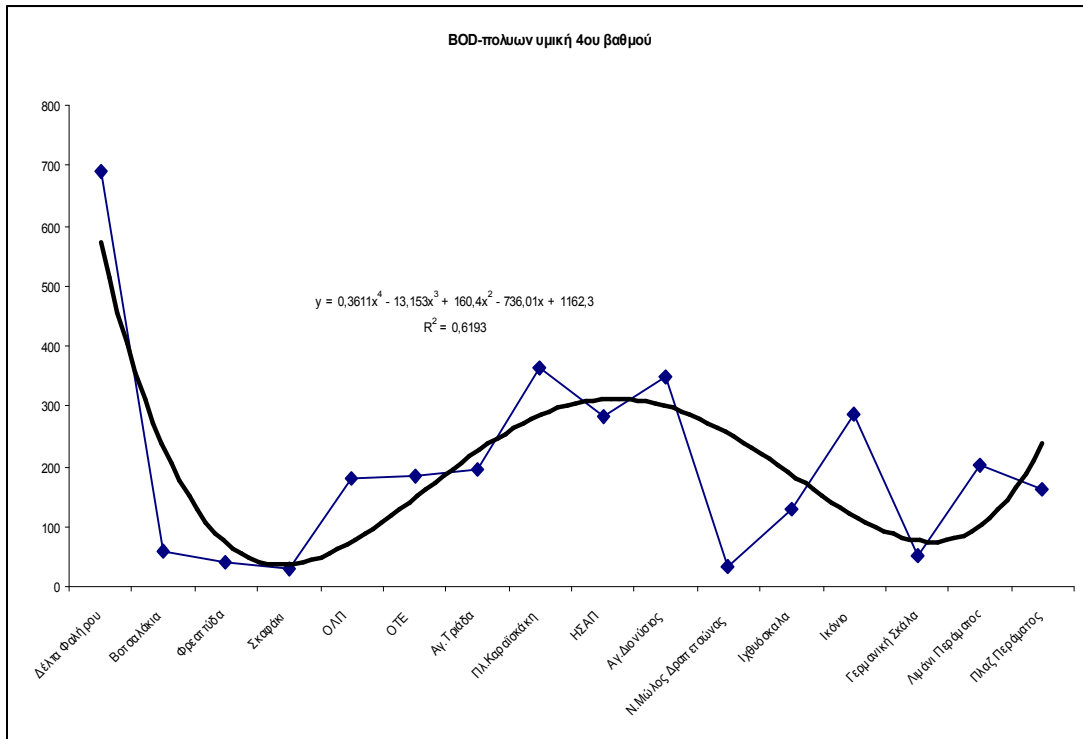
BOD

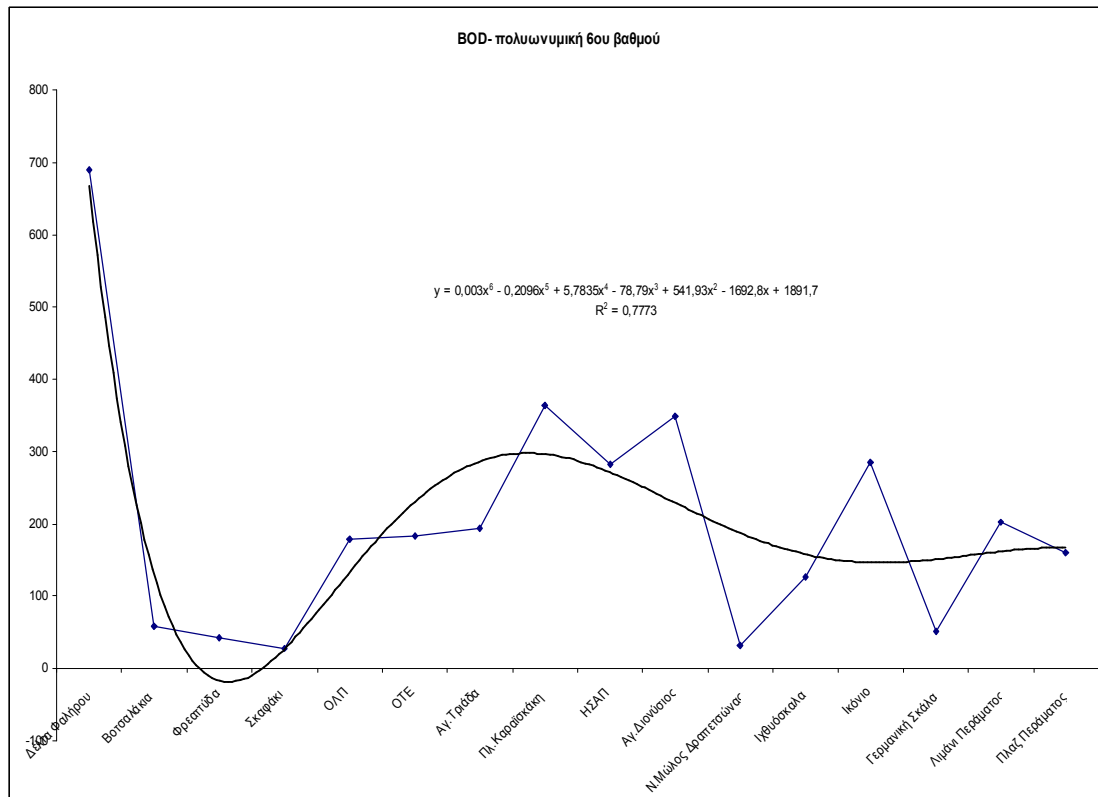
Το BOD ακολουθεί περίπου την ίδια πορεία με το COD ένδειξη της επιβάρυνσης της περιοχής από φορτία ανθρωπογενούς προέλευσης.

Σημαντικό φορτίο BOD εκβάλεται στο Φαληρικό Δέλτα με τιμές που η σχέση τους έναντι των υπολοίπων φθάνει και στο 1:20.









Σχεδιάγραμμα 202 Διακύμανση BOD σε όλη την θαλάσσια δειγματοληψία.

Από το σχεδιάγραμμα των συσχετίσεων προκύπτουν:

1. Η περιοχή της πλαζ Σκαφάκι λόγω των μικρότερων συγκεντρώσεων στον δείκτη μπορεί να θεωρηθεί ως περιοχή με τιμές υποστρώματος.
2. Η πλαζ Βοτσαλάκια δέχεται επιρροές λόγω της εγγύτητάς της με το Φαληρικό Δέλτα από την εκβολή του Κηφισού.
3. Οι τιμές μέσα στο λιμάνι αποτελούν ένδειξη της επιβάρυνσης με βιολογικό φορτίο από τον λιμενισμό των πλοίων.
4. Οι μικρές τιμές στο Ν.Μώλο Δραπετσίωνας μπορεί να οφείλονται σε οξειδώσεις του βιολογικού φορτίου από τις υφιστάμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων και λόγω του κλειστού του κόλπου

σε συνδυασμό με την απόρριψη άλλων βιολογικής προέλευσης αποβλήτων. Παρά την εγγύτητα του κολπίσκου αυτού με τον κεντρικό αποχετευτικό αγωγό του Κερατσινίου και την προεπεξεργασία των λυμάτων που πραγματοποιείται στην περιοχή του Ακροκεράμου φαίνεται ότι δεν επηρεάζεται από πιθανές διαρροές ή άλλες πλύσεις που γίνονται στην περιοχή.

5. Η περιοχή του Περάματος εμφανίζει μεγάλες τιμές του δείκτη. Είναι τιμές που είναι αναμενόμενες για ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή που δεν έχει όλα τα σύγχρονα συστήματα διαχείρισης και φαίνεται να επηρεάζεται από τη μεταφορά των φορτίων που εκβάλλονται υποθαλάσσια από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια. Παράλληλα όλη η περιοχή πρόσφατα συνδέθηκε με το κεντρικό αποχετευτικό δίκτυο πόλης και είναι φυσικό να υπάρχουν διαρροές από τους απορροφητικούς βόθρους της περιοχής.

Το πολυώνυμο που ανταποκρίνεται καλύτερα στη μαθηματική μοντελοποίηση του BOD είναι 6^{ου} βαθμού και δίνεται από την εξίσωση:

$$y = 0,003 x^6 - 0,2096 x^5 + 5,7835 x^4 - 78,79 x^3 + 541,93 x^2 - 1692,8 x + 1891,7$$

Εκτίμηση Αποτελεσμάτων των συσχετίσεων των μετάλλων για την θαλάσσια περιοχή μελέτης

Για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων κρίθηκε σκόπιμη η συσχέτιση των μετάλλων μεταξύ τους για όλο το φάσμα της θαλάσσιας δειγματοληψίας.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης των μετάλλων μεταξύ τους.

	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>
<i>Pb</i>	1,00					
<i>Cr</i>	0,47	1,00				
<i>Cu</i>	0,50	0,77	1,00			
<i>Ni</i>	0,48	0,61	0,53	1,00		
<i>Zn</i>	0,11	0,19	0,18	-0,50	1,00	
<i>Fe</i>	-0,17	-0,26	-0,27	-0,86	0,71	1,00

Πίνακας 75 Συσχετίσεις μετάλλων για όλο το φάσμα της θαλάσσιας δειγματοληψίας

Από τον προηγούμενο πίνακα, αλλά και από τις εκτιμήσεις των θέσεων δειγματοληψίας σε κάθε μέταλλο ξεχωριστά θα καταλήγαμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Η περιοχή δειγματοληψίας θα μπορούσε να χωρισθεί σε 5 διαφορετικά τμήματα. Το ένα τμήμα αφορά το Φαληρικό Δέλτα και την εγγύτερη περιοχή των θέσεων Βοτσαλάκια και Φρεατύδα, το δεύτερο τμήμα αφορά μόνο την θέση Σκαφάκι, το τρίτο τμήμα τον επιβατηγό Λιμένα Πειραιά, το τέταρτο τμήμα την βιομηχανική ζώνη και πέμπτο τμήμα την πλαζ του Περάματος. Για την ολοκληρωμένη όμως εκτίμηση η περιοχή χωρίσθηκε σε τρία τμήματα, αυτό των πλαζ, αυτό του λιμανιού και αυτό της βιομηχανικής ζώνης, επειδή αυτά τα τμήματα μπορεί να μην παρουσιάζουν σε όλες τις δειγματοληψίες συγκρίσιμες χωροταξικές περιοχές, έχουν όμως κοινά χαρακτηριστικά ως προς την χρήση τους. Οι επιπτώσεις του Φαληρικού Δέλτα συμπεριλήφθησαν στις πλαζ επειδή εκεί φαίνεται ότι ασκούνται οι πιέσεις της εκβολής του Κηφισού. Η πλαζ Περάματος εκτιμήθηκε τόσο ως προς την ιδιότητά της ως πλαζ, όσο και από την χωροταξική της θέση στην εγγύτητα της βιομηχανικής ζώνης.
2. Κάθε ένα από τα τρία τμήμα έχει την δική του ιδιομορφία, δέχεται ξεχωριστές πιέσεις, όλες όμως ανθρωπογενούς προέλευσης.
3. Το φορτίο που δέχεται συνολικά η περιοχή είναι αυξημένο.

4. Τις μεγαλύτερες πιέσεις δέχεται η περιοχή στο σημείο εκβολής του Κηφισού ποταμού, ο οποίος και μετά το σκέπασμά του με τα έργα υποδομής για τους Ολυμπιακούς Αγώνες, αλλά και με την επέκταση της Εθνικής Οδού Αθηνών-Λαμίας δέχεται απορρίψεις στο νότιο τμήμα του. Απορρίψεις που είναι μεν παράνομες και βεβαίως δεν ελέγχονται. Δε συνηγορούμε στην άποψη που έχει διαμορφωθεί σε έγγραφο του ΥΠΕΧΩΔΕ προς την ΕΕ, ότι ο Κηφισός δεν είναι πλέον ποτάμι αλλά ρέμα και μάλιστα ρέμα αποβλήτων. Αυτή η άποψη δεν αποτελεί επιστημονική τεκμηρίωση και κατά συνέπεια δεν είναι δυνατόν να γίνει αποδεκτή. Ακόμα και έτσι να ήταν αυτό δεν δημιουργεί το ελεύθερο σε βιοτεχνικές και βιομηχανικές μονάδες της περιοχής να εκβάλλουν τα απόβλητά τους ουσιαστικά ανεπεξέργαστα στον Κηφισό²⁹². Η εφαρμογή συστημάτων καθαρισμών των αποβλήτων στην πηγή σε συνδυασμό με την εγκατάσταση μονάδας επεξεργασίας των τελικών αποβλήτων θα ήταν η μόνη λύση για την απορρύπανση της περιοχής, σε συνδυασμό με τον καθαρισμό του πυθμένα ειδικά στην εκβολή του Κηφισού.
5. Η περιοχή της πλαζ Σκαφάκι παρουσιάζει εν γένει τις μικρότερες συγκεντρώσεις στους μετρούμενους ρυπαντές κατά την διάρκεια της μελέτης. Οι περιεκτικότητες των ρυπαντών για την θέση αυτή κρίνονται ως περιεκτικότητες υποβάθρου για την περαιτέρω επεξεργασία.
6. Ο Κεντρικός λιμένας του Πειραιά δέχεται φορτία από τις οξειδώσεις των μετάλλων των πλοίων που λιμενίζονται σε αυτόν. Σημαντικό επίσης φορτίο το λιμάνι του Πειραιά δέχεται και από την εκβολή στην περιοχή αγωγών όμβριων στους οποίους μένει να ελεγχθεί η ύπαρξη ή μη παράνομων συνέσεων από τις παραγωγικές μονάδες της περιοχής, κάτι το οποίο είναι αποκλειστική αρμοδιότητα της ΕΥΔΑΠ και δεν αποτέλεσε στόχο της παρούσης μελέτης. Ο Κεντρικός Λιμένας Πειραιά αποτελεί ένα αυτόνομο δυναμικό σύστημα και χρήζει ιδιαίτερης μοντελοποίησης.

7. Η βιομηχανική περιοχή του Πειραιά και αυτή χωρίζεται σε δύο υποτμήματα, αυτό της βιομηχανικής ζώνης και αυτό της ναυπηγοεπισκευής. Στο τμήμα της βιομηχανικής ζώνης τα φορτία προέρχονται αφενός από προγενέστερες ρυπάνσεις και αφετέρου από την απόρριψη υλικών κατεδαφίσεων και αποσυναρμολόγησης των παλαιών εργοστασίων στην περιοχή του Ν.Μώλου Δραπετσώνας ή από την ίδια την λειτουργία της ιχθυόσκαλας του Κερατσινίου. Ειδικά για την περιοχή του Κερατσινίου η ύπαρξη παροπλισμένων πλοίων δημιουργεί μία επιπρόσθετη πηγή ρύπανσης για την θέση δειγματοληψίας. Στο τμήμα της Ναυπηγοεπισκευής τα φορτία παράγονται από την ίδια την λειτουργία της. Η εκτέλεση εργασιών υδροβολής και αμμοβολής επιβαρύνει σημαντικά την περιοχή. Το τμήμα αυτό φαίνεται να δέχεται πιέσεις και από την εκβολή των πρωτοβαθμίως επεξεργασμένων λυμάτων από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια, τα οποία πιθανά μεταφέρονται μέσω των θαλάσσιων ρευμάτων στην περιοχή²⁹³. Τα ευρήματα στον δείκτη BOD επιβεβαιώνουν την βιβλιογραφία.
8. Η πλαζ του Περάματος αποτελεί ένα ανεξάρτητο σύστημα. Χωρίς να υπάρχει στην ίδια μονάδα ρύπανσης, παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε όλα τα μέταλλα και στο COD. Η πλαζ δέχεται τις ρυπάνσεις που προκαλούνται από την λειτουργία της ναυπηγοεπισκευής, οι οποίες συσσωρεύονται τόσο ως ατμοσφαιρικοί ρύποι, όσο και ως συγκεντρώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η συσσώρευση των ατμοσφαιρικών ρύπων και ουσιαστικά ο εγκλωβισμός τους πάνω από την περιοχή της πλαζ γίνεται εξαιτίας της μορφολογίας του εδάφους – πολύ κοντινή γεινίαση με ορεινούς όγκους- σε συνδυασμό με τα καθοδικά ρεύματα που δημιουργούνται σε αυτούς, την θαλάσσια αύρα και τους επικρατούντες ανέμους στην περιοχή. Η ύπαρξη του λιμενοβραχίονα για το πορθμείο Σαλαμίνα-Πέραμα σε συνδυασμό με τα αβαθή της περιοχής και τα θαλάσσια ρεύματα που υπάρχουν φαίνεται ότι εγκλωβίζει τους ρυπαντές που βρίσκονται ήδη στο θαλάσσιο περιβάλλον. Επιρροές η πλαζ φαίνεται να δέχεται και από την εγγύτητά της με τον Ναύσταθμο Σαλαμίνας και την Ψυτάλλεια. Οι επιρροές αυτές όμως κατά την γνώμη μας δεν πρέπει να είναι πολύ σημαντικές στην εξέλιξη της ρύπανσης.

Σημαντικότερη είναι η επίδραση της ναυπηγοεπισκευής για την περιοχή της πλαζ. Αυτό εξάλλου συνάγεται και από τους προσδιορισμούς των μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα της περιοχής που έδωσαν αυξημένες συγκεντρώσεις. Αυτές οι συγκεντρώσεις των μετάλλων δεν είναι δυνατόν να προέρχονται από την επίδραση άλλων πλην της επισκευής πλοίων πηγών. Ειδικά για την περιοχή αυτή θα πρέπει να απαγορευθεί η κολύμβησης και να καθαριστεί ο πυθμένας της περιοχής. Παράλληλα από τις συσχετίσεις όλων των θέσεων σε συνδυασμό με τις ευρισκόμενες τιμές είναι απαραίτητη η εφαρμογή σύγχρονων τεχνικών για τις αποξέσεις των παλιών χρωμάτων από τα πλοία. Τεχνικών που είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν σε κλειστές δεξαμενές με καθαρισμό των παραγόμενων αερίων και υδάτων και επαναχρησιμοποίηση των υλικών.

9. Όλα τα μέταλλα, όπως παρουσιάζεται και στον πίνακα των συσχετίσεών τους έχουν καλούς συντελεστές συσχέτισης για όλη την θαλάσσια δειγματοληψία. Σε αυτό το συμπέρασμα καταλήγει και η αντίστοιχη μελέτη των γεωχημικών χαρακτηριστικών του Χαραλαμπίδη (Διδακτορική διατριβή, Παν.Πειραιά, 2005), με τις επιφυλάξεις που έχουν όμως εκφρασθεί στα αντίστοιχα συμπεράσματα που αφορούν στον κεντρικό λιμένα Πειραιά και τα οποία δεν συμφωνούν με τα ευρήματα της αντίστοιχης γεωχημικής μελέτης.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Ποσοτικοί Προσδιορισμοί Αιωρούμενων Σωματιδίων

Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί των αιωρούμενων σωματιδίων αφορούν τόσο τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια, όσο τα εισπνεύσιμα σωματίδια καθώς και την κοκκομετρική ανάλυση των τελευταίων.

Οι προσδιορισμοί των σωματιδίων πραγματοποιήθηκαν για διάρκεια ενός έτους.

Η διακύμανση των ημερήσιων τιμών για όλες τις ημέρες δειγματοληψίας και για τις δύο θέσεις συγκεντρωτικά δίνονται στον επόμενο πίνακα ποσοτικών προσδιορισμών ανά μήνα. Τα κενά που εμφανίζονται στον πίνακα αποτελούν είτε ημέρες αργίας είτε ημέρες με κάποιο πρόβλημα στην παροχή του μηχανήματος (πτώση τάσης, διακοπή ρεύματος).

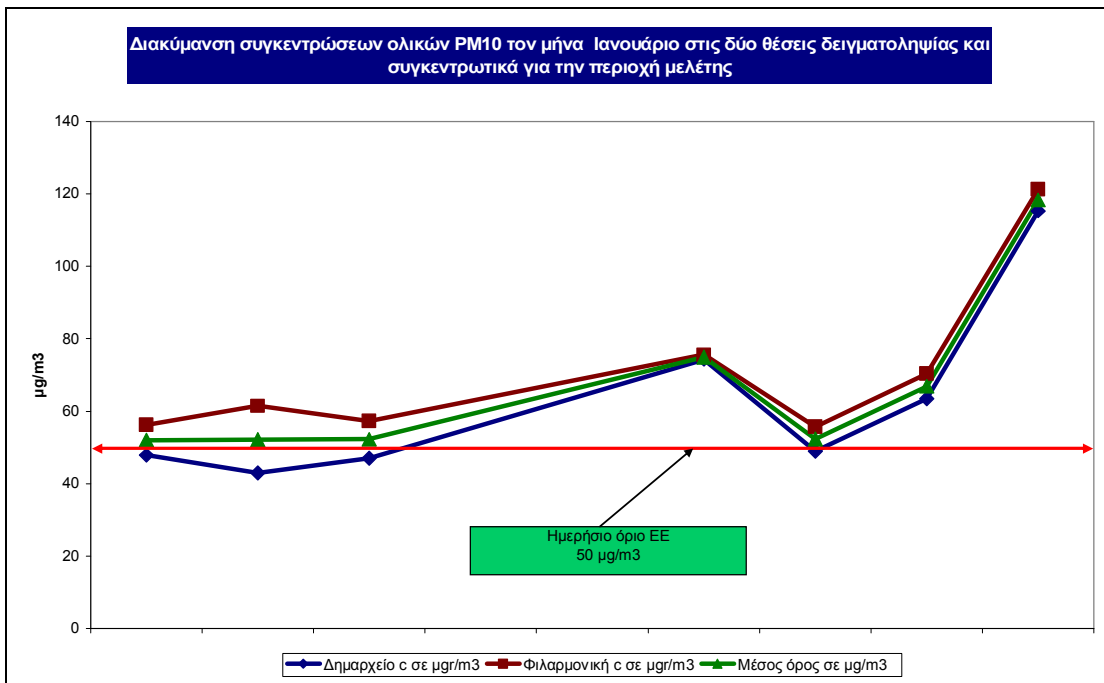
Τα κόκκινα γράμματα αποτελούν τις ημερήσιες υπερβάσεις των θεσμοθετημένων ορίων.

Ειδικά για τον μήνα Φεβρουάριο δεν εμφανίζονται τιμές στην θέση Φιλαρμονική, αλλά μόνο στην θέση Δημαρχείο, επειδή το μηχάνημα είχε τοποθετηθεί παράλληλα μαζί το αντίστοιχο της θέσης δειγματοληψίας στο Δημαρχείο, ώστε να γίνει τελική διασφάλιση των αντλούμενων συγκεντρώσεων.

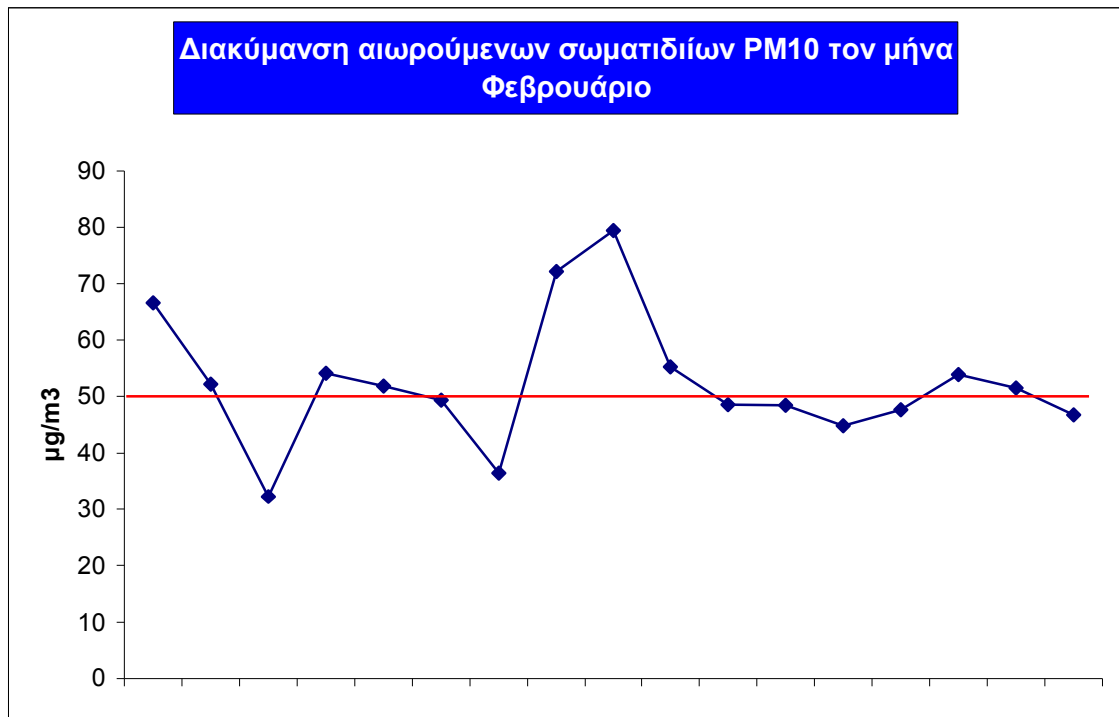
Δημηρχείο c σε µgr/m3	Φιλαρμονική c σε µgr/m3	Δημηρχείο c σε µgr/m3	Φιλαρμονική c σε µgr/m3	Δημηρχείο c σε µgr/m3	Φιλαρμονική c σε µgr/m3	Δημηρχείο c σε µgr/m3	Φιλαρμονική c σε µgr/m3	Δημηρχείο c σε µgr/m3	Φιλαρμονική c σε µgr/m3	Δημηρχείο c σε µgr/m3	Φιλαρμονική c σε µgr/m3
ΜΑΡΤΙΟΣ		ΑΠΡΙΛΙΟΣ		ΜΑΪΟΣ		ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ		ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ		ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ	
35	36	62	79	45	41	24	58	42	42	48	56
45	50	24	69	56	40	36	73	53	74	43	61
40	47	9	9	52	33	35	60	70	68	47	57
43	45	9	6	40	48	44	81	78	69	74	76
41	37	9	8			34	96	79	67	49	56
39	40	14	9	36	45	58	103	81	68	63	70
34	36	38	19	33	43	80	87	120	116	115	121
41	41	29	35	30	31	60	67	86	89	ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ	
48	34	28	29	26	27	52	64	27	65	66,51	
55	26	37	27			62	86	99	57	52,19	
45	61	43	27	65	67	60	62	25	56	32,24	
49	54			64	66	58	57	39	55	54,11	
30	21	22	25	36	35	63	64	63	40	51,89	
49	21			33	28	37	35	44	41	49,40	
52	31	29	32	33	27	44	40	69	26	36,49	
60	77	43	37	64	47	35	37	31	27	72,07	
						51	53	44	30	79,49	
ΙΟΥΝΙΟΣ		43	43	ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ		ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ		44	46	55,22	
46	32	48	47	33	105	57	90	72	74	48,51	
52	34	ΙΟΥΛΙΟΣ		70	96	71	109	66	50	48,49	
33	37	41	58	43	204	72	118	ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ		44,87	
49	37	26	46	25	164	48	122	13	35	47,62	
		25	22	21	197	74	105	36	49	47,03	
42	31			28	151	51	83	28	30	53,91	
45	36	20		28	38	122	89	36	37	51,51	
42	31	22		25	104	47	119	55	54	46,75	
37	35	22	71	28	58	34	101	18	35		
		43	53	104	55	23	95	32	26		
47	37	25	38	30	53	26	35	42	49		
38	33	57	70	32	50	31	27	81	70		
44	47			21	49	45	83	49	47		
40	75	27	201	25	55	64	37	38	42		
		33	99	87	49	40	37	35	41		
33	42	36	72	48	122	44	37	33	31		
40	43	28	82	32	36	39	39	29	30		
		30	77	42	74	23	27	32	35		
40	49	26	98	36	54	24	30				
		29	201	29	60	29	20				

Πίνακας 76 Πίνακας ημερήσιων ποσοτικών συγκεντρώσεων των PM 10

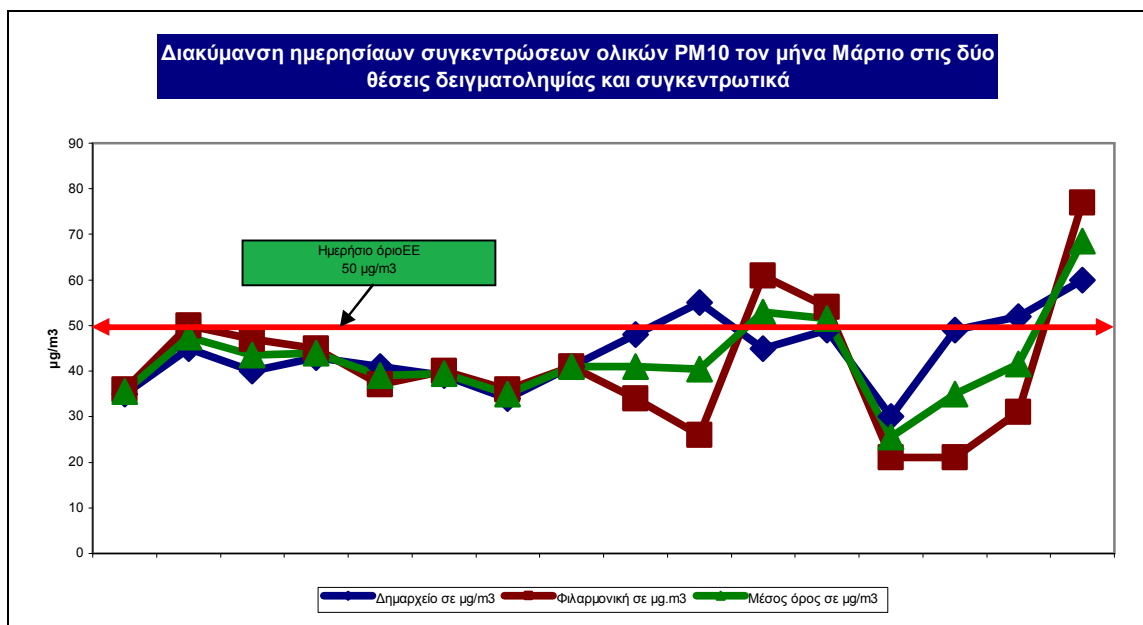
Στα επόμενα σχεδιαγράμματα παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων των εισπνεύσιμων σωματιδίων (PM 10) συνολικά και ανά μήνα. Ειδικά για τον Φεβρουάριο, λόγω παράλληλης τοποθέτησης των μηχανημάτων, ώστε να διασφαλισθεί η μέτρηση με τρόπο συγκριτικό και από τους δύο δειγματολήπτες, υπάρχουν στοιχεία μόνο για μία θέση δειγματοληψίας.



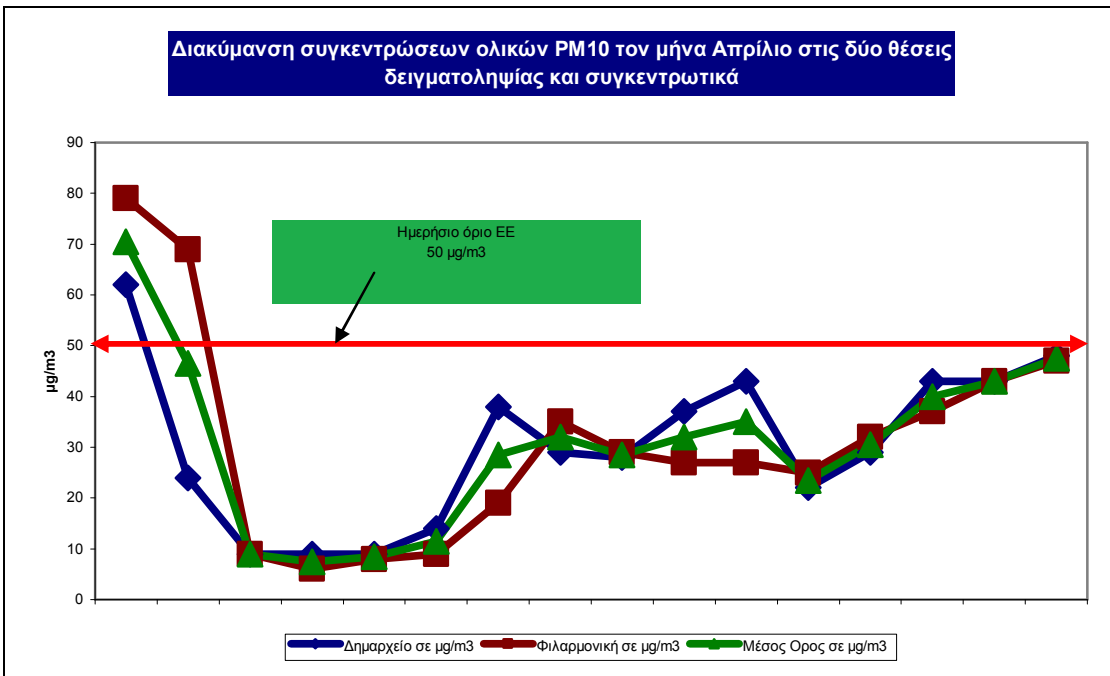
Σχεδιάγραμμα 203 Διακύμανση PM10 τον μήνα Ιανουάριο



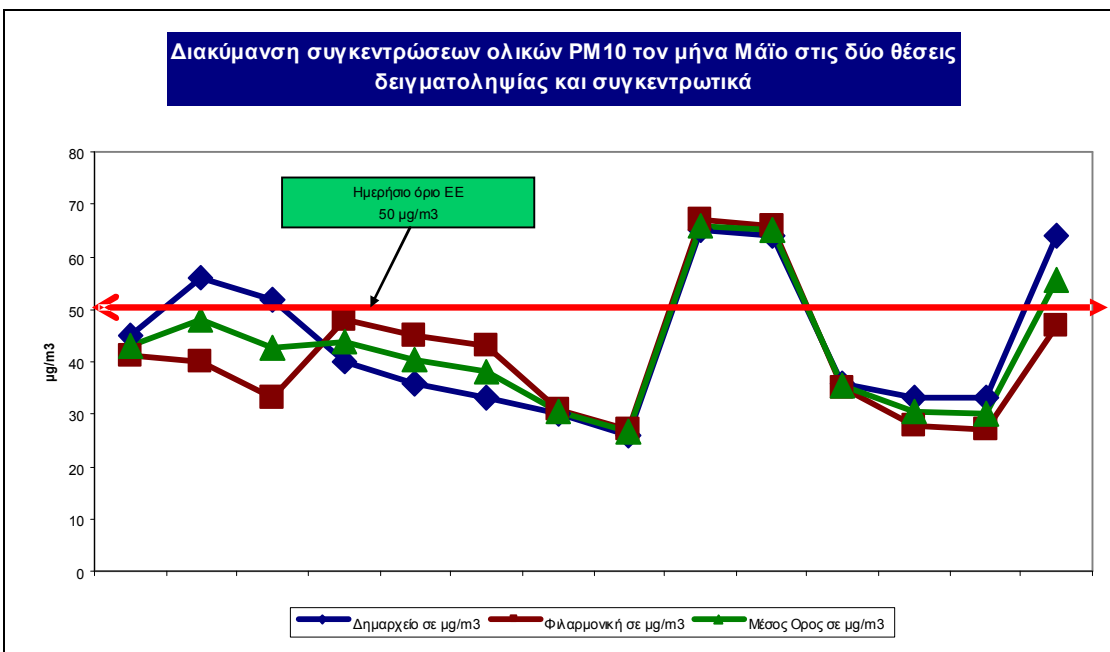
Σχεδιάγραμμα 204 Διακύμανση PM 10 τον μήνα Φεβρουάριο



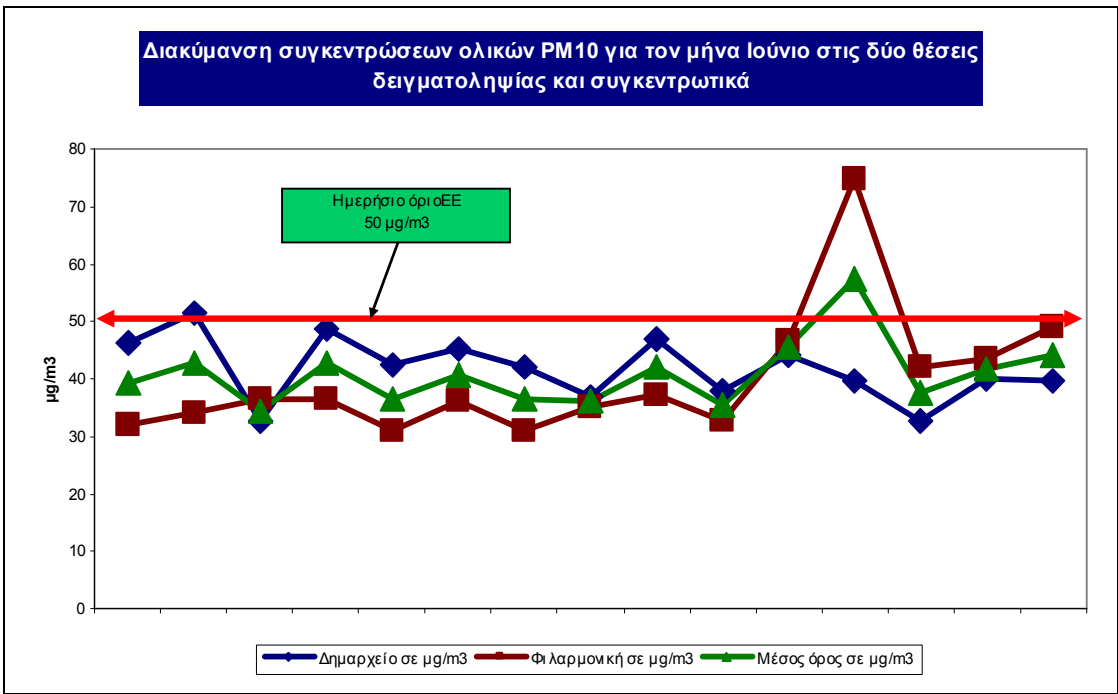
Σχεδιάγραμμα 205 Διακύμανση PM 10 τον μήνα Μάρτιο



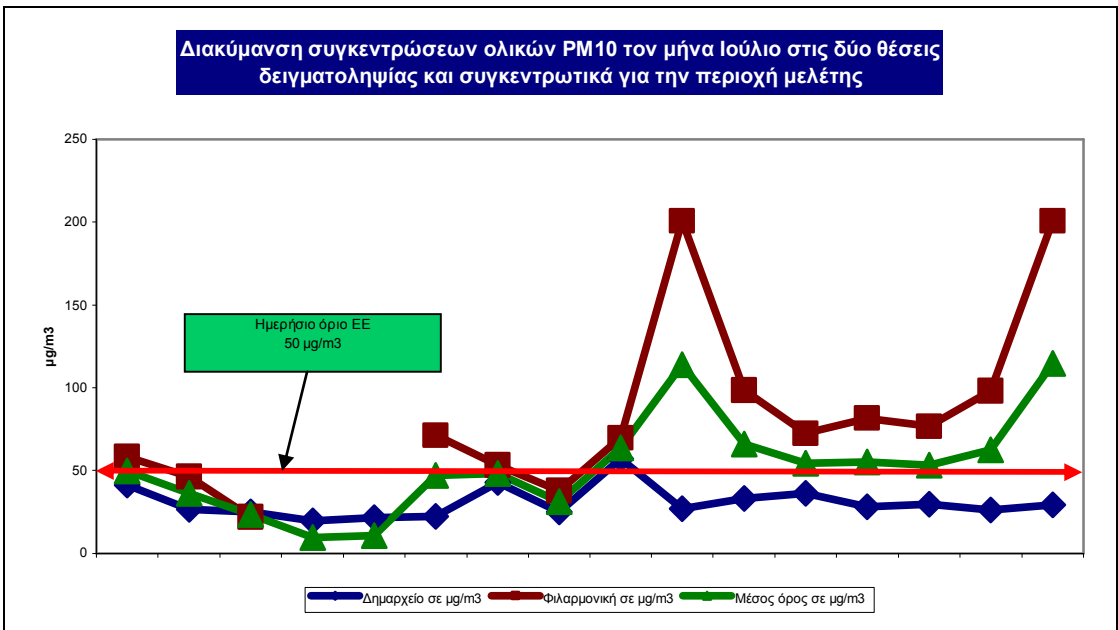
Σχεδιάγραμμα 206 Διακύμανση PM10 τον μήνα Απρίλιο



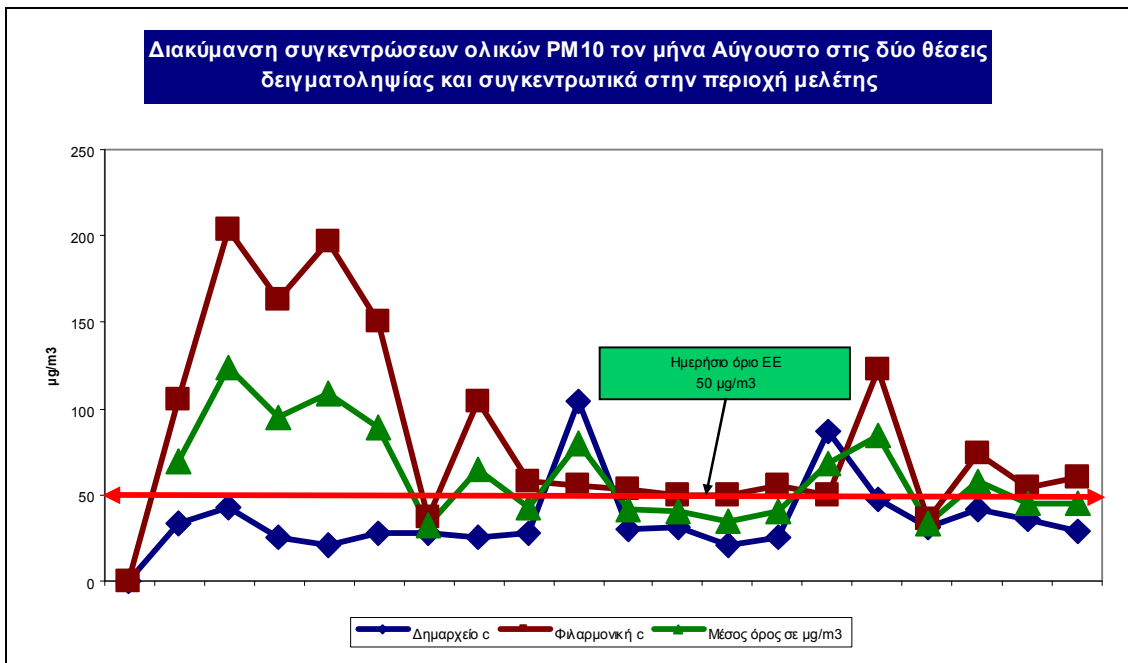
Σχεδιάγραμμα 207 Διακύμανση PM 10 τον μήνα Μάιο



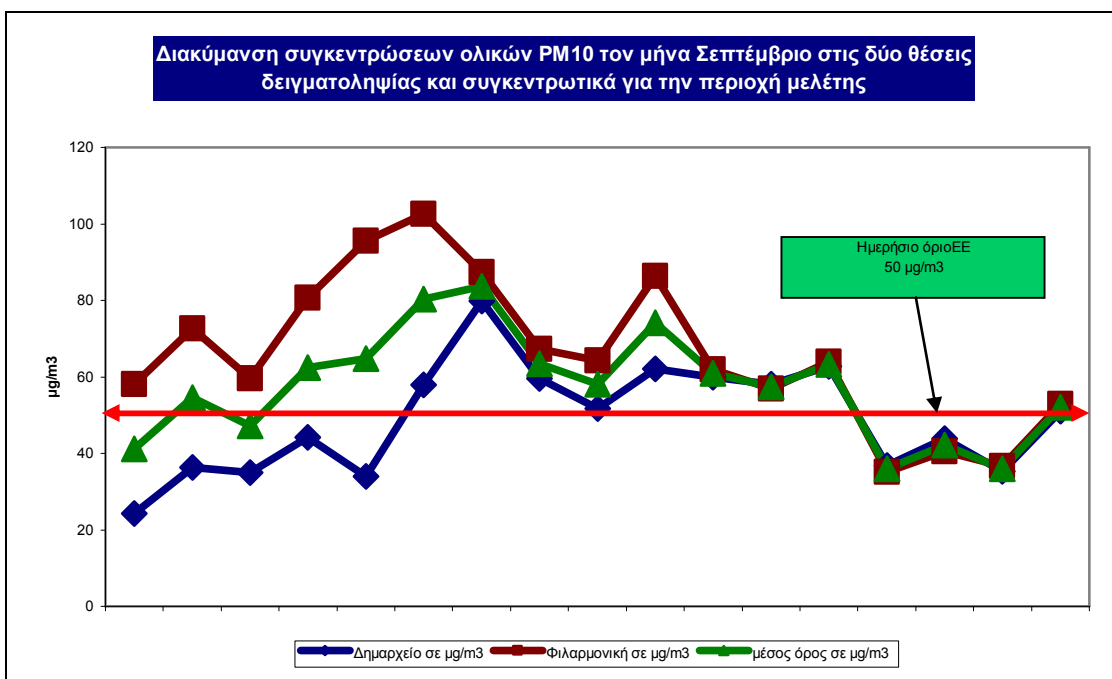
Σχεδιάγραμμα 208 Διακύμανση PM 10 τον μήνα Ιούνιο



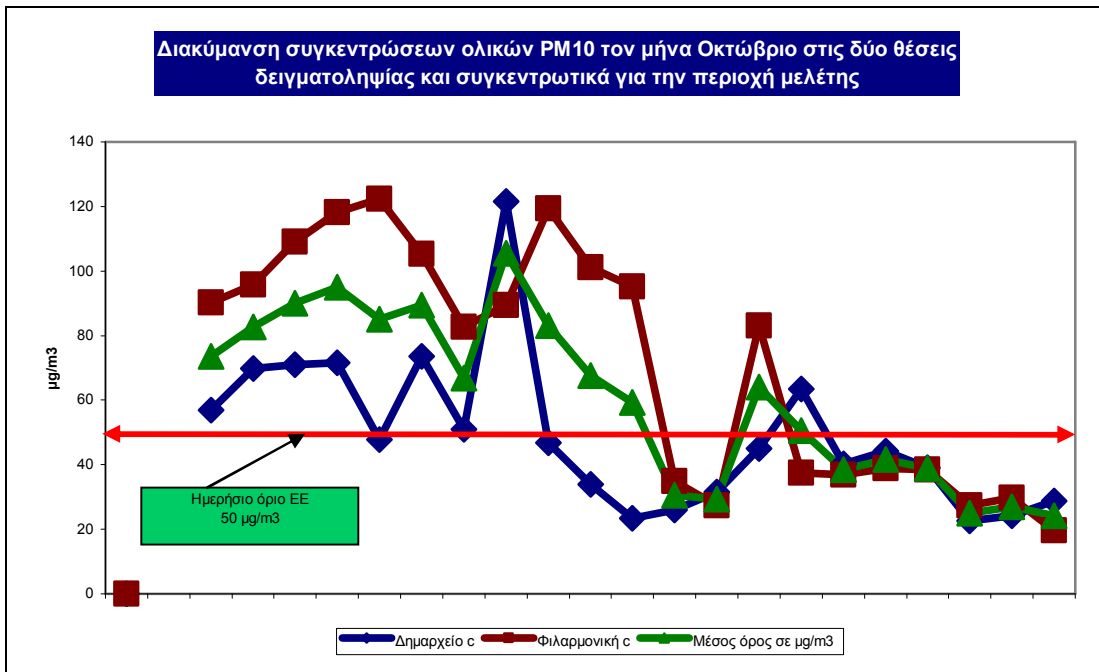
Σχεδιάγραμμα 209 Διακύμανση PM 10 τον μήνα Ιούλιο



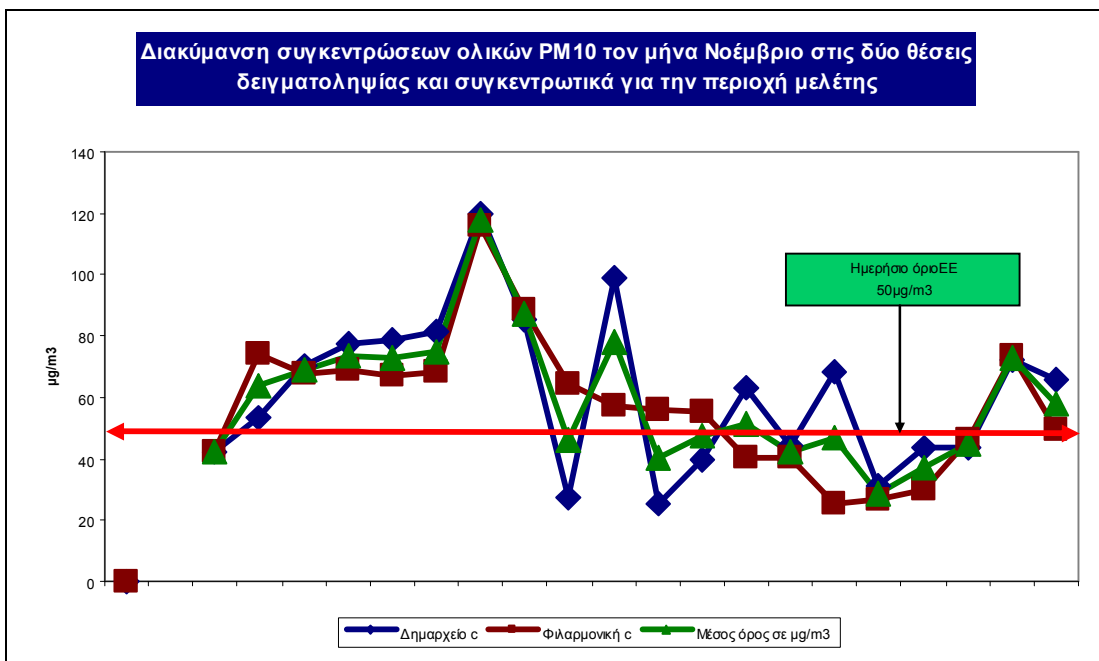
Σχεδιάγραμμα 210 Διακύμανση PM 10 τον μήνα Αύγουστο



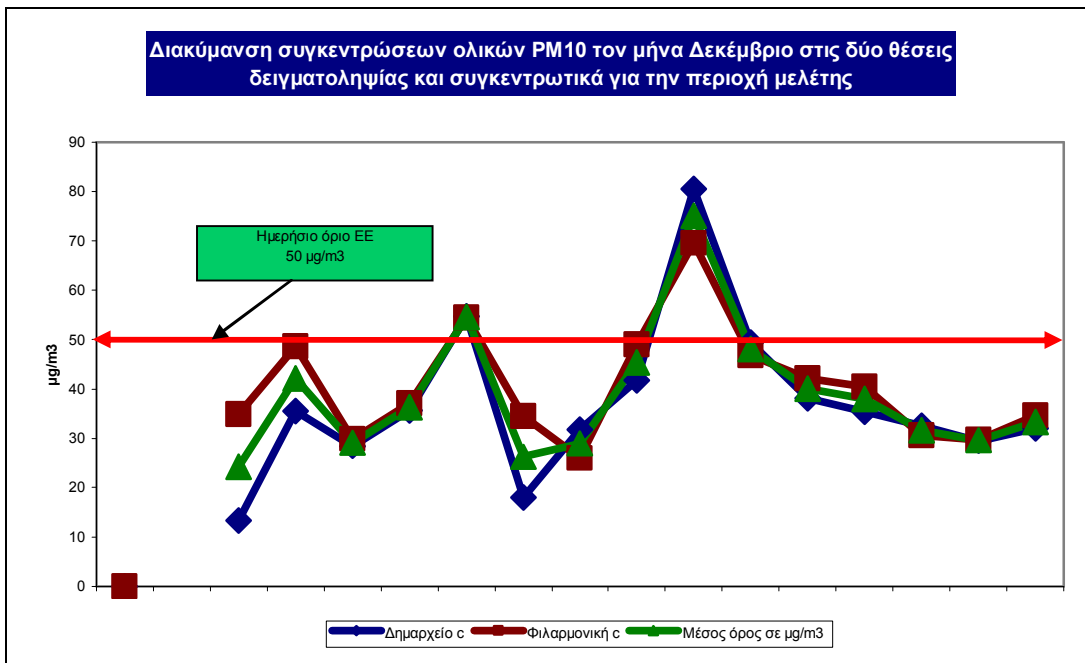
Σχεδιάγραμμα 211 Διακύμανση PM10 τον μήνα Σεπτέμβριο



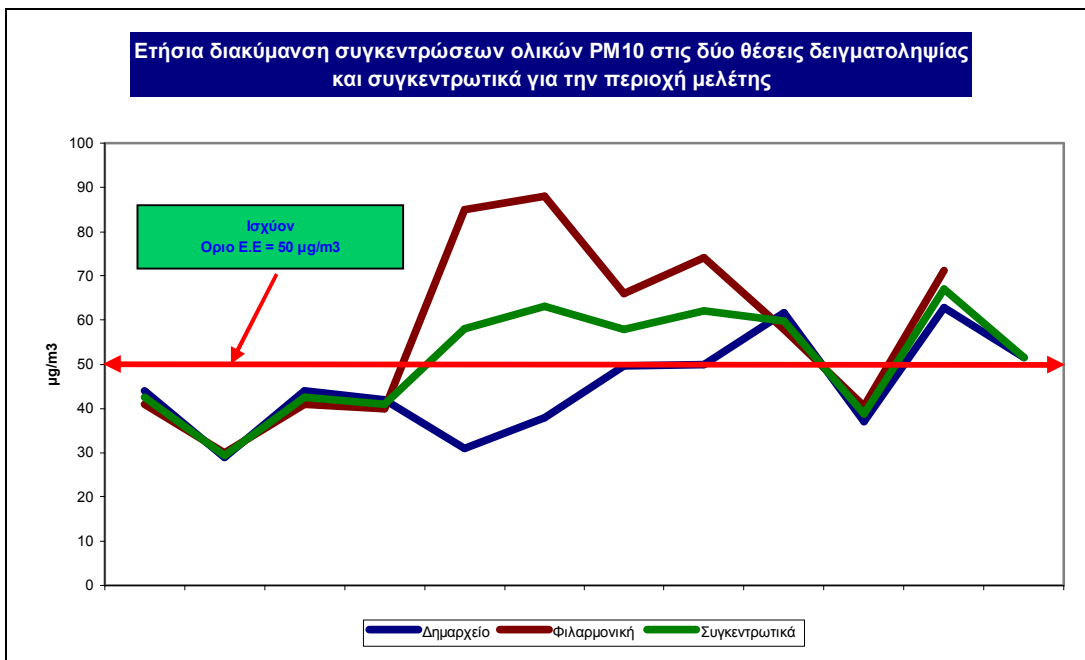
Σχεδιάγραμμα 212 Διακύμανση PM 10 τον μήνα Οκτώβριο



Σχεδιάγραμμα 213 Διακύμανση PM 10 τον μήνα Νοέμβριο



Σχεδιάγραμμα 214 Διακύμανση PM 10 τον μήνα Δεκέμβριο



Σχεδιάγραμμα 215 Ετήσια Διακύμανση PM 10 στην περιοχή μελέτης

Συμπεράσματα από τους ποσοτικούς προσδιορισμούς PM10

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι συγκεντρωτικά για την θέση "Δημαρχείο" σε σύνολο 171 μετρήσεων εμφανίζονται υπερβάσεις των Ευρωπαϊκών Ορίων σε 60 μετρήσεις (ποσοστό 35,09 %) και για την θέση της "Φιλαρμονικής" σε σύνολο 176 μετρήσεων οι 80 τιμές βρίσκονται πάνω από το ευρωπαϊκό όριο (ποσοστό 45,45%), ενώ στο σύνολο των μετρήσεων στην ίδια θέση δειγματοληψίας 6 τιμές κυμαίνονται σε υψηλότερες των κατά ΕΡΑ ορίων (ποσοστό 3,4%).

Από τις αντίστοιχες Οδηγίες της ΕΕ θεωρείται επιτρεπτή η ημερήσια υπέρβαση των ορίων για συνολικά 30 ημέρες ανά έτος.

Το πλήθος των υπερβάσεων που προσδιορίστηκαν στην περιοχή μελέτης προκύπτει από την σταθμισμένη ανάλυση του πλήθους κάθε θέσης ξεχωριστά η τιμή των 73 υπερβάσεων σε διάρκεια ενός έτους για την περιοχή του Δήμου Περάματος.

Συνολικά για όλη την περιοχή μελέτης ο μέσος όρος των υπερβάσεων των ευρωπαϊκών ορίων βρίσκεται σε ποσοστό 40,34 %, ενώ οι υπερβάσεις των ορίων ΕΡΑ είναι της τάξης του 1,73 %.

Από τον επόμενο πίνακα προκύπτει, ότι συγκεντρωτικά για όλη την περιοχή ερεύνης οι τιμές των ολικών PM10 κυμάνθηκαν πάνω από το όριο του ετησίου μέσου που έχει θεσμοθετηθεί από την ΕΡΑ, δηλαδή τα 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ο μέσος ετήσιος όρος των μετρήσεων συγκεντρωτικά για την υπό μελέτη περιοχή είναι 51,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Οι μέσες ετήσιες τιμές για κάθε θέση δειγματοληψίας είναι 44,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για την θέση δειγματοληψίας "Δημαρχείο" και 57,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για την θέση δειγματοληψίας "Φιλαρμονική".

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις στην θέση δειγματοληψίας "Φιλαρμονική" σε συνδυασμό με την χωροταξία της περιοχής και το ότι το Δημαρχείο του Δήμου Περάματος βρίσκεται σε ανοικτό χώρο, χωρίς υψηλά κτίσματα στην γύρω περιοχή και πολύ κοντά στη θάλασσα, οδηγούν στο συμπέρασμα της μεγαλύτερης ταύτισης αυτών των μετρήσεων με την πραγματικότητα και της ύπαρξης ισχυρών φαινομένων αραίωσης του δείγματος στην θέση "Δημαρχείο".

Οι μέσες μηνιαίες τιμές, όπως φαίνεται και από τον πίνακα που ακολουθεί, κυμαίνονται στην πλειοψηφία τους πάνω από το ετήσιο μέσο και όσες βρίσκονται κάτω από τα όρια προσεγγίζουν πολύ τον ετήσιο μέσο.

Η μη συνδιακύμανση των μηνιαίων μέσων τιμών και στις δύο θέσεις δειγματοληψίας ειδικά τον Ιούλιο, τον Αύγουστο και τον Σεπτέμβριο θα πρέπει να απασχολήσει τις αρμόδιες ελεγκτικές αρχές για την ύπαρξη παρανόμων αμμοβολών στην περιοχή ή αμμοβολών που διενεργούνται στο στενό μεταξύ Σαλαμίνας-Περάματος.

Από την διακύμανση των μέσων μηνιαίων τιμών προκύπτει ότι οι μέσες μηνιαίες τιμές δεν υπερβαίνουν το μέσο ετήσιο όριο της ΕΡΑ κατά την περίοδο Μάρτιος - Ιούνιος και τον Δεκέμβριο.

Όλους τους υπόλοιπους μήνες εμφανίζεται υπέρβαση του ορίου αυτού. Αν μάλιστα λάβουμε υπόψη την ύπαρξη των ορίων της Μ.Βρετανίας, για την οποία ισχύει ως μέση ημερήσια τιμή ο αντίστοιχος της ΕΡΑ ετήσιος μέσος, τότε οι διαπιστώσεις αυτές εντείνουν την υπάρχουσα κατάσταση.

Μέσοι Όροι συγκεντρώσεων ολικών PM10 σε µg/m ³			
Χρονική Περίοδος	Δημαρχείο	Φιλαρμονική	Συγκεντρωτικά
Μάρτιος	44	41	42,5
Απρίλιος	29	30	29,5
Μάιος	44	41	42,5
Ιούνιος	42	40	41,0
Ιούλιος	31	85	58,0
Αύγουστος	38	88	63,0
Σεπτέμβριος	49,6	66	57,8
Οκτώβριος	50	74	62,0
Νοέμβριος	61,6	57,9	59,8
Δεκέμβριος	37,1	40,6	38,9
1-15 Ιανουαρίου	62,8	71,2	67,0
16-31 Ιανουαρίου	51,6		51,6
Μ.Ο Ιανουάριος	57,2		57,2
Φεβρουάριος	51,5		51,5
Ετήσιος μέσος για κάθε θέση δειγματοληψίας	44,6	57,7	
Ετήσιος μέσος συνολικά για την περιοχή			51,1

Πίνακας 77 Μέσοι όροι συγκεντρώσεων ολικών PM 10

Από τις δειγματοληψίες που διενεργήθηκαν σε όλη την διάρκεια της χρονικής περιόδου της μελέτης, η οποία στην ουσία αφορά την χρονική περίοδο ενός έτους, εξάγονται σε συνδυασμό με τους παραπάνω πίνακες και διαγράμματα τα παρακάτω αποτελέσματα:

- Η θέση δειγματοληψίας της Φιλαρμονικής εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές έναντι της δειγματοληψίας στην θέση "Δημαρχείο". Αυτό οφείλεται και στο γεγονός, ότι η Φιλαρμονική του Δήμου Περάματος, στην οποία έχει τοποθετηθεί ο δειγματολήπτης βρίσκεται αφενός πιο κοντά στις εργασίες διαμόρφωσης του λιμανιού από τον ΟΛΠ και αφετέρου σε τέτοιο σημείο, όπου θα ήταν δυνατή η παρατήρηση αυξημένης συγκέντρωσης των ολικών PM 10 με Ν-ΝΔ ανέμους. Αξίζει να σημειωθεί, ότι όπως προκύπτει και από τον τοπογραφικό χάρτη της περιοχής, η

Φιλαρμονική βρίσκεται σε ανατολικότερη θέση χωροταξικά από την θέση δειγματοληψίας στο Δημαρχείο του Περάματος, το οποίο μάλλον θα πρέπει να εντοπίζει τις συγκεντρώσεις όταν οι διευθύνσεις των ανέμων είναι N-NA και όταν επικρατεί άπνοια. Οι αμμοβολές που πραγματοποιούνται στην Κυνόσουρα χωροταξικά βρίσκονται ενδιάμεσα των δύο θέσεων δειγματοληψίας. Εκτιμήσαμε την περιοχή ερεύνης ξανά ως προς την ύπαρξη πιθανής άλλης πηγής παραγωγής των αιωρούμενων σωματιδίων. Καταλήξαμε στο συμπέρασμα της μη ύπαρξης άλλης πηγής εκτός από την καμινάδα της ΔΕΗ, η οποία για κάποιο διάστημα της εξεταζόμενης περιόδου λειτουργούσε δοκιμαστικά. Η ΔΕΗ όμως μάλλον θα πρέπει να μην αξιολογηθεί θετικά ως προς την συνδρομή της στην αύξηση των συγκεντρώσεων των θωρακικών σωματιδίων, γιατί αυξημένες τιμές εμφανίστηκαν και κατά την υπόλοιπη πέραν των δοκιμαστικών εργασιών δειγματοληψία, αλλά και γιατί στην περιοχή κατά την διάρκεια της εξεταζόμενης περιόδου έπνεαν τέτοιοι άνεμοι που δεν θα είχαν αντικειμενικά την δυνατότητα μεταφοράς πιθανής επιβάρυνσης από την ΔΕΗ του Κερατσινίου στο Πέραμα. Έτσι απορρίφθηκε η ΔΕΗ ως πηγή προσθετικής επιβάρυνσης με σωματιδιακή ύλη για την εξεταζόμενη περιοχή. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί, ότι στην περιοχή νότια του σημείου δειγματοληψίας της Φιλαρμονικής υπάρχουν ναυπηγοεπισκευαστικές μονάδες, οι οποίες διενεργούν και παράνομες αμμοβολές την διάρκεια της νύχτας.

- Το Δημαρχείο του Δήμου Περάματος βρίσκεται χωροταξικά σε τέτοια θέση, η οποία ευνοεί την πιθανή αραίωση των ρύπων και κατά συνέπεια το συνολικότερο πρόβλημα της περιοχής, ειδικότερα δε του νοτίου τμήματος του Δήμου, προσεγγίζεται καλύτερα από τις μετρήσεις στην θέση δειγματοληψίας "Φιλαρμονική".
- Αποτελεί θέμα προς εξέταση από τις αρμόδιες Υπηρεσίες του Υπ. Ανάπτυξης και του Υπ. Εμπορικής Ναυτιλίας η ύπαρξη παρανόμων αμμοβολών κατά τις βραδινές ώρες στην περιοχή του Περάματος. Στο συμπέρασμα αυτό καταλήγουμε από την εξέταση των φορτίων

συγκεκριμένων φίλτρων δειγματοληψίας, τα οποία συλλέχθηκαν κατά τις πρωινές και κατά τις βραδινές ώρες. Αντικειμενικά θα περίμενε κανείς να υπάρχει μείωση των φορτίων κατά τις βραδινές ώρες, λόγω της μη εκπόνησης εργασιών στην Ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Περάματος.

- Οι συγκεντρώσεις των PM10 για την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τους καλοκαιρινούς μήνες του προγράμματος είναι αυξημένες έναντι της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε την Άνοιξη ή τον Χειμώνα. Κατά τους φθινοπωρινούς μήνες εμφανίζονται αυξημένες συγκεντρώσεις των αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων, οι οποίες είναι μικρότερες της δειγματοληψίας κατά το καλοκαίρι. Η μείωση αυτή των συγκεντρώσεων το φθινόπωρο μάλλον οφείλεται στην επικράτηση ισχυρότερων ανέμων έναντι της καλοκαιρινής περιόδου. Η αύξηση αυτή στις συγκεντρώσεις των PM 10 το καλοκαίρι μπορεί να οφείλεται στους παρακάτω κύρια λόγους:

1. Στην επικράτηση ευνοϊκών μετεωρολογικών συνθηκών, οι οποίες συγκράτησαν τα εισπνεύσιμα σωματίδια στην περιοχή. Οι επικρατούντες άνεμοι στην περιοχή ήταν κύρια N-NΔ με μικρή ένταση. Κατά συνέπεια εμφανίζεται συσσώρευση των σωματιδίων στην περιοχή, λόγω της μη διάχυσης και της διασποράς τους. Το Πέραμα βρίσκεται σε επικλινές επίπεδο, στους πρόποδες του όρους Αιγάλεω και η επικράτηση των νοτίων ασθενών ανέμων ή άπνοιας μάλλον συσσωρεύει τους ρύπους πάνω από την περιοχή, μεταφέροντας ουσιαστικά τα σωματίδια προς το μέρος του βουνού και κατά συνέπεια δεν έχουν αυτά την δυνατότητα διασποράς και διάχυσης.
2. Η εκπόνηση αυξημένων εργασιών στη Ναυπηγοεπισκευή, σε συνδυασμό με την διενέργεια παράνομων αμμοβολών στην περιοχή ειδικά τις βραδινές ώρες.

3. Στην εκτέλεση εργασιών ναυπηγοεπισκευής κύρια τους καλοκαιρινούς και φθινοπωρινούς μήνες από μικρές μονάδες που έχουν την έδρα τους στην ζώνη Περάματος.

- Η εμφάνιση αυξημένων συγκεντρώσεων των ολικών PM10 κατά το Φθινόπωρο οφείλεται στην συνέχιση της παραγωγικής δραστηριότητας της Ναυπηγοεπισκευής κύρια σε μεγάλα πλοία και συνδυάζεται με την επικράτηση ευνοϊκών μετεωρολογικών δεδομένων. Τους φθινοπωρινούς μήνες μπορεί οι συγκεντρώσεις των PM10 να κυμαίνονται σε μικρότερα επίπεδα από τις αντίστοιχες των καλοκαιρινών μηνών, οι υπερβάσεις όμως των Ευρωπαϊκών Ορίων είναι εντονότερες. Ειδικά στην θέση δειγματοληψίας "Φιλαρμονική" εμφανίζονται υπερβάσεις αυτών των ορίων σε ποσοστά της τάξης του 57,80 %. Τα ποσοστά αυτά δικαιολογούνται από την χρονική κατανομή των εργασιών στα πλοία. Η μόνιμη εμφάνιση εντόνων φαινομένων στην θέση αυτή της δειγματοληψίας οδηγεί στο συμπέρασμα του θετικού επηρεασμού της θέσης αυτής από τις εργασίες στην περιοχή της Κυνόσουρας.
- Οι αυξημένες τιμές τον Ιανουάριο και στις δύο θέσεις δειγματοληψίας οφείλονται στην διενέργεια εργασιών ναυπήγησης και ναυπηγοεπισκευής τόσο στην Ζώνη του Περάματος, όσο και στην Κυνόσουρα και συνδυάζονται με την επικράτηση ευνοϊκών μετεωρολογικών συνθηκών.
- Τα πράσινα χρωματισμένα στοιχεία των αναλύσεων, που εμφανίζονται στους προηγούμενους πίνακες, αποτελούν υπερβάσεις των ορίων των 150 µg/m³, τα κόκκινα είναι οι υπερβάσεις των 50 µg/m³ και τα μαύρα είναι οι τιμές που βρίσκονται κάτω από τα όρια.
- **Στην περιοχή ερεύνης υπάρχει για κάθε εποχή υπέρβαση των Ευρωπαϊκών Ορίων συνολικά και για τις δύο θέσεις δειγματοληψίας.**

ΕΠΟΧΗ	Ποσοστό Υπερβάσεων 50 μg/m³
Ανοιξη	18,5
Καλοκαίρι	30,0
Φθινόπωρο	57,8
Χειμώνας	34,8

Πίνακας 78: Εποχιακή Κατανομή Υπερβάσεων ορίων 50 μg/m³

- ♦ Ο ετήσιος μέσος όρος των συγκεντρώσεων συγκεντρωτικά για την περιοχή είναι 51,1 μg/m³ έναντι του ετήσιου ορίου κατά EPA δηλαδή των 50 μg/m³.

Συσχετίσεις PM 10 προς τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια

Η συσχέτιση των ολικών PM 10 με τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια πραγματοποιήθηκε, ώστε αν εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την διακύμανση των εισπνεύσιμων σωματιδίων σε σχέση με τα ολικά σωματίδια της περιοχής.

Το μηχάνημα των TSP είναι τοποθετημένο στην θέση "Δημαρχείο".

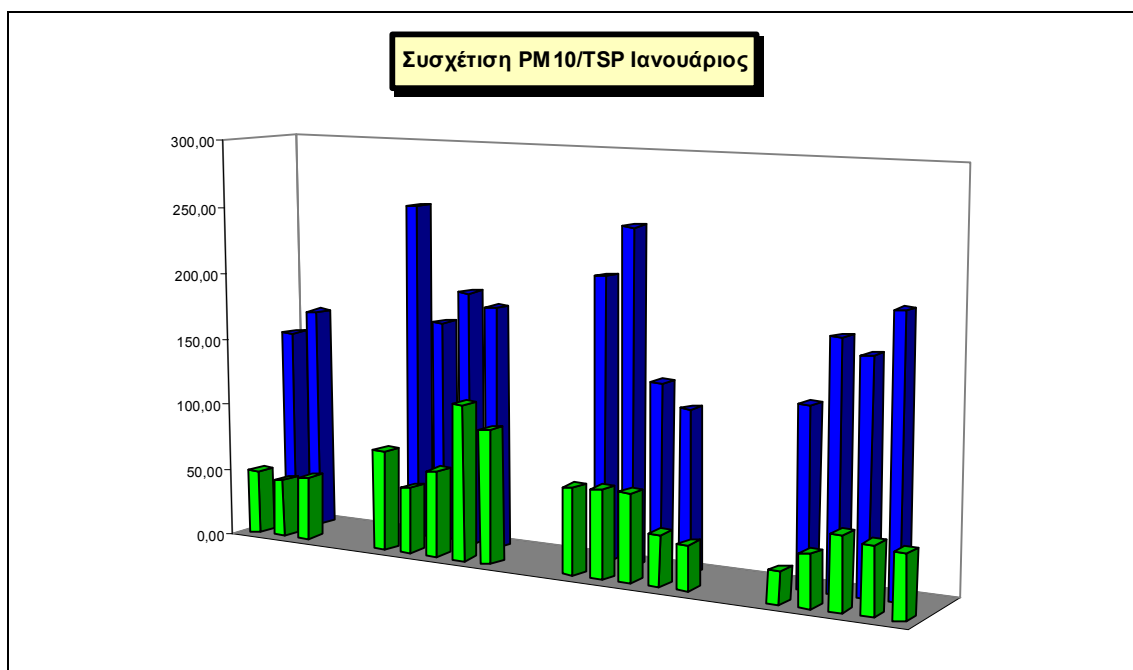
Οι συσχετίσεις αφορούν ουσιαστικά τα TSP και ολικά PM 10 αυτής της θέσης δειγματοληψίας και όχι το σύνολο των PM10, επειδή δεν είναι εφικτή η συσχέτιση των PM10 στην θέση "Φιλαρμονική" με τα ολικά λόγω της μεγάλης απόστασης που υπάρχει μεταξύ των δύο θέσεων, αλλά και λόγω της ιδιομορφίας της περιοχής του Δημαρχείου, που είναι ανοικτός χώρος, ελεύθερος από μεγάλα οικιστικά φράγματα, έναντι της θέσης "Φιλαρμονική" που έχει άλλα μορφολογικά χαρακτηριστικά και γειτνιάζει περισσότερο στις μικρότερες επιχειρήσεις της ναυπηγοεπισκευαστικής ζώνης στις οποίες όπως προέκυψε και από το προηγούμενο κεφάλαιο γίνονται εργασίες αμμοβολής με αποτέλεσμα την άμεση θετική επιφόρτιση της περιοχής με τα σωματίδια αυτά. Πέραν αυτού ο μετεωρολογικός σταθμός ήταν τοποθετημένος στην θέση Δημαρχείο και θεωρήθηκε έτσι, ότι απέδιδε η θέση αυτή τις καλύτερες συσχετίσεις.

Στους επόμενους πίνακες και διαγράμματα παρουσιάζονται οι τιμές των εισπνεύσιμων σωματιδίων και των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων. Οι πίνακες εμφανίζουν και τα μετεωρολογικά δεδομένα που επικρατούσαν κατά την περίοδο των συσχετισμών.

Τα κενά που εμφανίζονται στους πίνακες και τα σχεδιαγράμματα προκύπτουν λόγω της πιθανής βλάβης των μηχανημάτων ή της ύπαρξης ημερών αργίας, οπότε και δεν ήταν δυνατή η εκτέλεση των δειγματοληψιών.

TSP(μgr/m3)	Θ1(μgr/m3)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
148,42	47,87	ΑΠΝΟΙΑ	32%
166,25	42,90	ΑΠΝΟΙΑ	26%
	47,01	ΑΠΝΟΙΑ	
252,33	74,34	ΑΠΝΟΙΑ	29%
165,67	48,93	ΑΠΝΟΙΑ	30%
189,67	63,49	ΑΠΝΟΙΑ	33%
180,25	115,29	ΑΠΝΟΙΑ	64%
	98,94	ΑΠΝΟΙΑ	
209,33	63,71	ΑΠΝΟΙΑ	30%
246,17	64,70	ΑΠΝΟΙΑ	26%
136,5	64,91	ΑΠΝΟΙΑ	48%
119,08	37,84	ΑΠΝΟΙΑ	32%
	33,15	ΑΠΝΟΙΑ	
130,33	22,80	Β-ΒΑ	17%
179,42	37,71	Β-ΒΑ	21%
168,42	53,96	ΑΠΝΟΙΑ	32%
201,25	49,84	ΑΠΝΟΙΑ	25%
	46,64	ΑΠΝΟΙΑ	

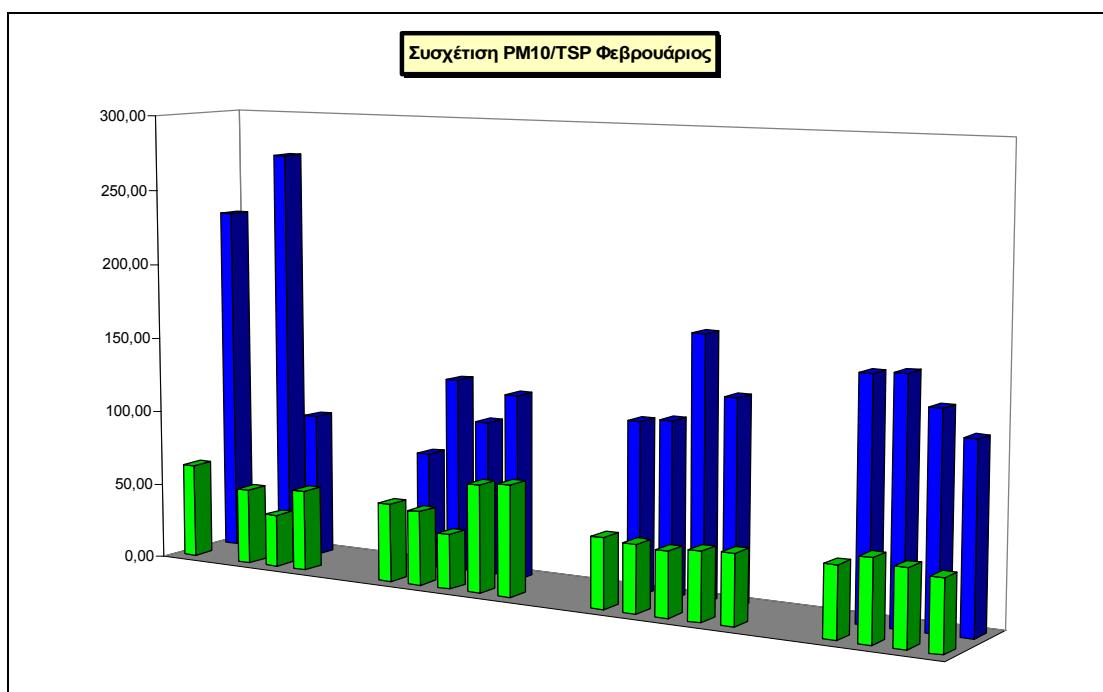
Πίνακας 79 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Ιανουάριο



Σχεδιάγραμμα 216 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Ιανουάριο

TSP(μgr/m3)	Θ1(μgr/m3)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
230,58	62,29	Β-ΒΑ	27%
272,08	49,78	Β-ΒΑ	18%
95,33	34,70	Β-ΒΑ	36%
	53,34	Β-ΒΑ	
77,67	51,32	ΑΠΝΟΙΑ	66%
129,08	48,73	Ν-ΝΔ	38%
102,67	36,07	Ν-ΝΔ	35%
122,42	70,74	Ν-ΝΔ	58%
	72,84	Ν	
113,08	46,15	Ν-ΝΔ	41%
115,5	44,37	ΑΠΝΟΙΑ	38%
172,42	42,40	ΑΠΝΟΙΑ	25%
133,75	44,86	ΑΠΝΟΙΑ	34%
	46,03	Β-ΒΑ	
156,17	46,40	Β-ΒΑ	30%
157,92	53,34	Β-ΒΑ	34%
138,5	49,84	Β-ΒΑ	36%
121,75	46,34	Β-ΒΑ	38%

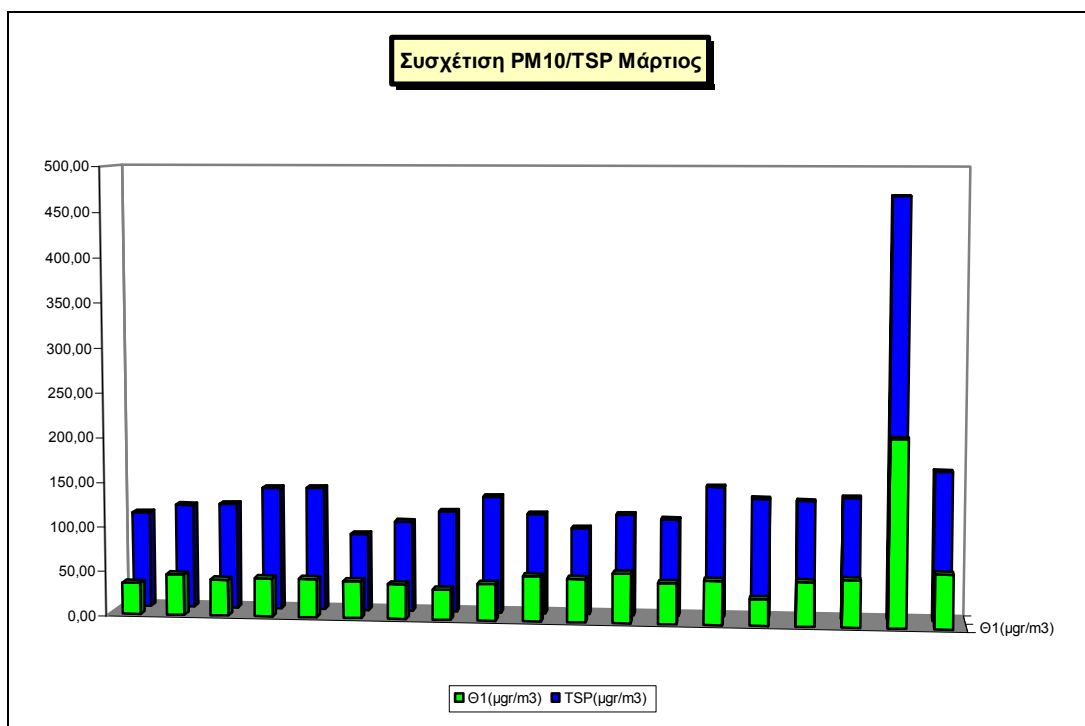
Πίνακας 80 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Φεβρουάριο



Σχεδιάγραμμα 217 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Φεβρουάριο

TSP(μgr/m3)	Θ1(μgr/m3)		PM10/TSP
107,33	35,00	B-BA	33%
116,5	45,41	B-BA	39%
118,33	40,30	ΑΠΝΟΙΑ	34%
138	42,57	ΑΠΝΟΙΑ	31%
138,78	42,76	ΑΠΝΟΙΑ	31%
86,33	41,14	B-BA	48%
101,08	38,75	B-BA	38%
113,5	33,83	B-BA	30%
131,67	41,08	B-BA	31%
112,11	50,39	ΑΠΝΟΙΑ	45%
96,92	48,26	ΝΔ-Ν	50%
112,75	55,18	B-BA	49%
108,17	45,41	ΝΑ-Ν	42%
146,17	48,87		33%
133,58	29,56	ΑΠΝΟΙΑ	22%
131,25	49,16	ΑΠΝΟΙΑ	37%
136	52,40	B-BA	39%
469,14	208,13		44%
166,39	60,31		36%

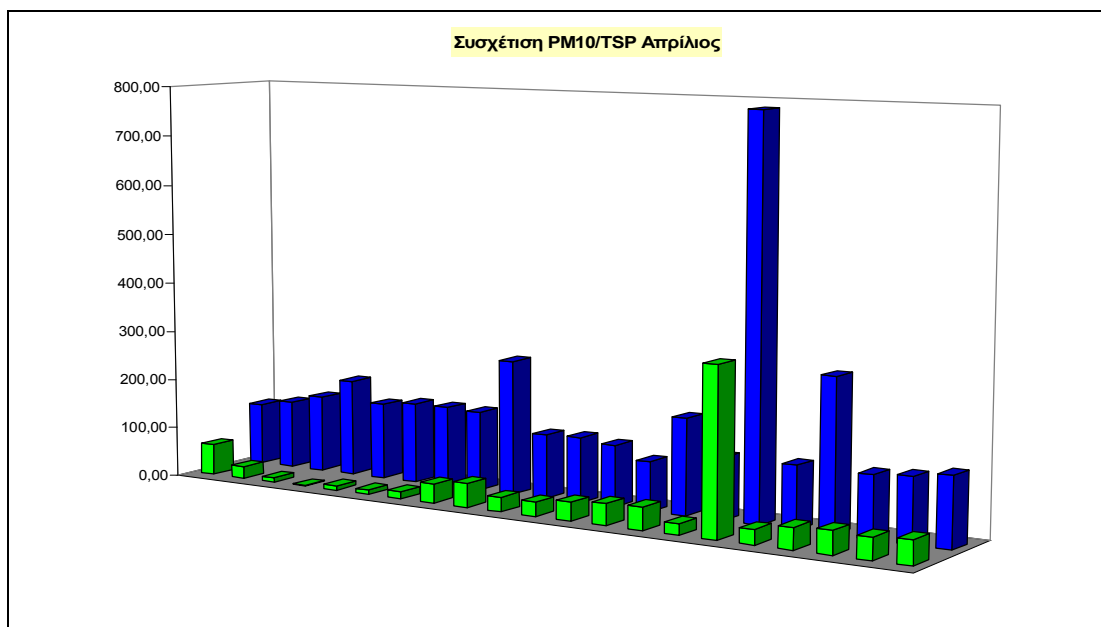
Πίνακας 81 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Μάρτιο



Σχεδιάγραμμα 218 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Μάρτιο

TSP(μgr/m3)	Θ1(μgr/m3)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
124,17	61,90		50%
135,83	23,55		17%
153,42	8,98		6%
194,17	1,61		1%
153,33	8,98	B-BA	6%
160,92	9,26		6%
161	14,13	B-BA	9%
158,25	38,34	NA-N	24%
267,75	47,73		18%
127,25	28,75	B-BA	23%
129,42	28,15	ΑΠΝΟΙΑ	22%
121,92	36,69	ΝΔ-N	30%
98,17	42,71	ΑΠΝΟΙΑ	44%
190,61	44,66		23%
121,67	21,79	ΑΠΝΟΙΑ	18%
784,5	328,05	ΑΠΝΟΙΑ	42%
123,75	29,50		24%
298,67	42,92	B-BA	14%
122,29	46,28		38%
127,5	42,90	ΑΠΝΟΙΑ	34%
137,5	47,69	ΑΠΝΟΙΑ	35%

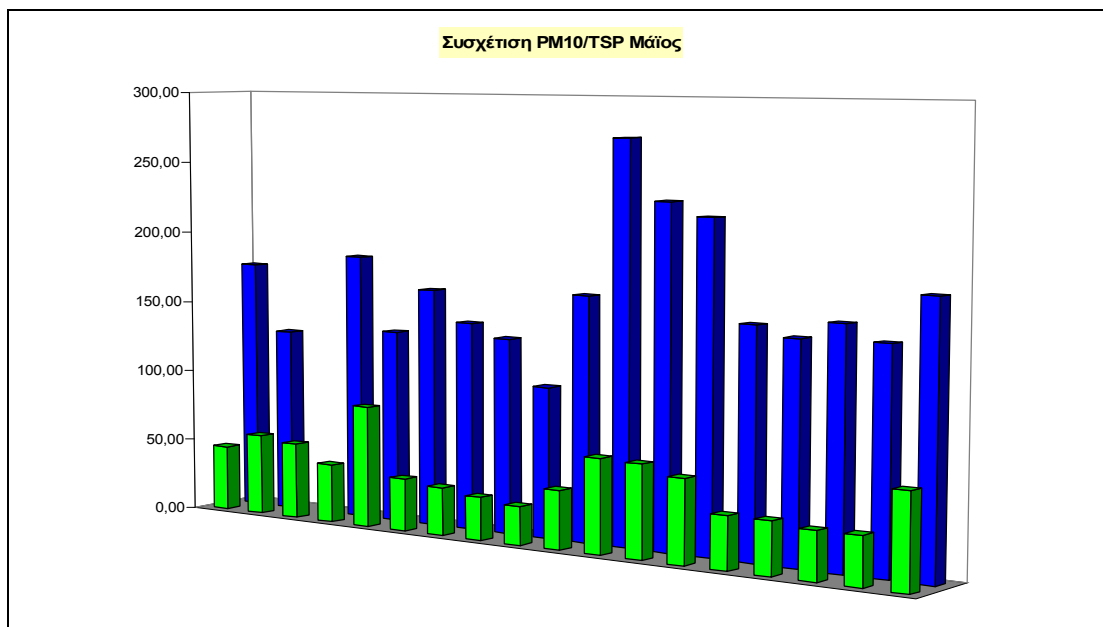
Πίνακας 82 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Απρίλιο



Σχεδιάγραμμα 219 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Απρίλιο

TSP(μgr/m3)	Θ1(μgr/m3)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
174,92	45,11	ΑΠΝΟΙΑ	26%
127,83	55,66	ΑΠΝΟΙΑ	44%
	52,36	Α-ΝΑ	
184,75	40,25	ΝΑ-Ν	22%
133,39	83,63	ΝΔ-Ν	63%
164,25	36,26	Β-ΒΑ	22%
143,25	33,15	ΒΑ-Α	23%
134,33	29,62	Β-ΒΑ	22%
103,25	26,36	Β-ΒΑ	26%
167,29	40,35	ΑΠΝΟΙΑ	24%
273,08	64,56	ΑΠΝΟΙΑ	24%
232,17	63,54	ΑΠΝΟΙΑ	27%
223,21	57,09	ΑΠΝΟΙΑ	26%
155,39	36,09	ΑΠΝΟΙΑ	23%
148,50	35,95	ΑΠΝΟΙΑ	24%
160,00	33,06	ΑΠΝΟΙΑ	21%
149,42	33,48	ΝΑ-Ν	22%
180,75	64,16	ΑΠΝΟΙΑ	35%

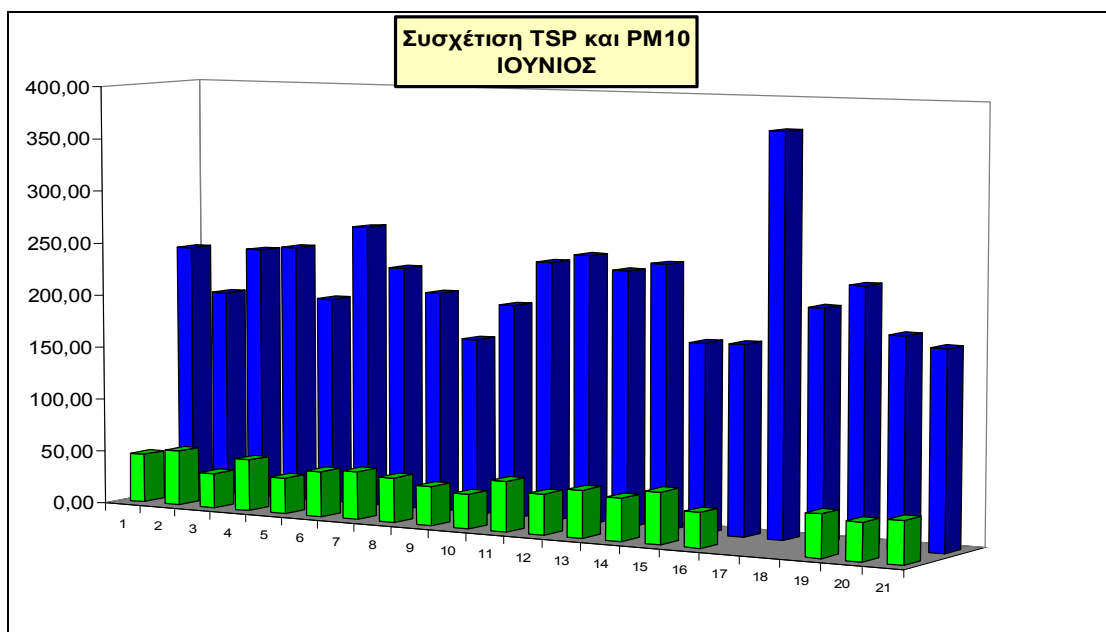
Πίνακας 83 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Μάιο



Σχεδιάγραμμα 220 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Μάιο

TSP(μgr/m ³)	Θ1(μgr/m ³)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
239,75	46,28	ΝΑ-Ν	19%
197,42	51,62	ΝΑ-Ν	26%
240,92	32,57	ΝΑ-Ν	14%
244,67	48,55	ΝΑ-Ν	20%
196,94	33,60	ΝΑ-Ν	17%
267,50	42,40	ΝΑ-Ν	16%
230,42	45,17	Β-ΒΑ	20%
208,25	41,97	ΑΠΝΟΙΑ	20%
166,42	36,81	ΑΠΝΟΙΑ	22%
200,86	32,22	ΑΠΝΟΙΑ	16%
242,50	47,01	ΑΠΝΟΙΑ	19%
250,83	38,04	ΑΠΝΟΙΑ	15%
238,33	44,25	ΑΠΝΟΙΑ	19%
246,42	39,82	ΑΠΝΟΙΑ	16%
175,89	48,22	ΑΠΝΟΙΑ	27%
177,00	32,69	ΑΠΝΟΙΑ	18%
371,75		ΝΔ-Δ	
214,17		ΝΔ-Δ	
235,83	40,01	ΑΠΝΟΙΑ	17%
193,06	35,48	ΑΠΝΟΙΑ	18%
183,75	39,76	Β-ΒΑ	22%

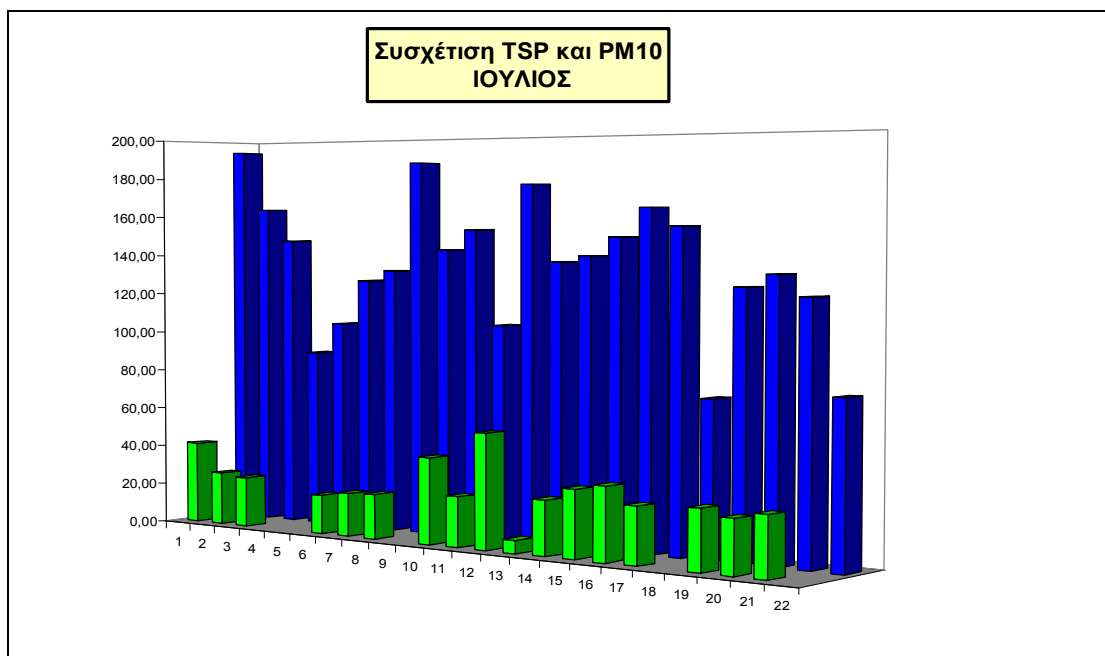
Πίνακας 84 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Ιούνιο



Σχεδιάγραμμα 221 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Ιούνιο

TSP($\mu\text{gr}/\text{m}^3$)	O_1 ($\mu\text{gr}/\text{m}^3$)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
194,25	41,11	ΝΔ-Δ	21%
163,92	26,49	Β-ΒΑ	16%
147,42	25,07	Β-ΒΑ	17%
89,00		ΑΠΝΟΙΑ	
104,83		ΝΔ-Δ	
127,42	19,6	ΝΔ-Δ	15%
132,83	21,63	ΝΔ-Δ	16%
187,58	22,3	ΑΠΝΟΙΑ	12%
143,75		ΑΠΝΟΙΑ	
153,92	42,79	ΑΠΝΟΙΑ	28%
106,75	24,94	Β-ΒΑ	23%
176,67	56,88	ΑΠΝΟΙΑ	32%
138,69	6,46	ΑΠΝΟΙΑ	5%
141,75	26,93	ΑΠΝΟΙΑ	19%
151,00	33,3	ΝΔ-Δ	22%
165,25	36,03	ΑΠΝΟΙΑ	22%
156,42	28	ΑΠΝΟΙΑ	18%
76,00		ΑΠΝΟΙΑ	
128,33	29,5	ΑΠΝΟΙΑ	23%
134,50	26,26	Β-ΒΑ	20%
124,5	29,3	Β-ΒΑ	24%
79,875		ΑΠΝΟΙΑ	

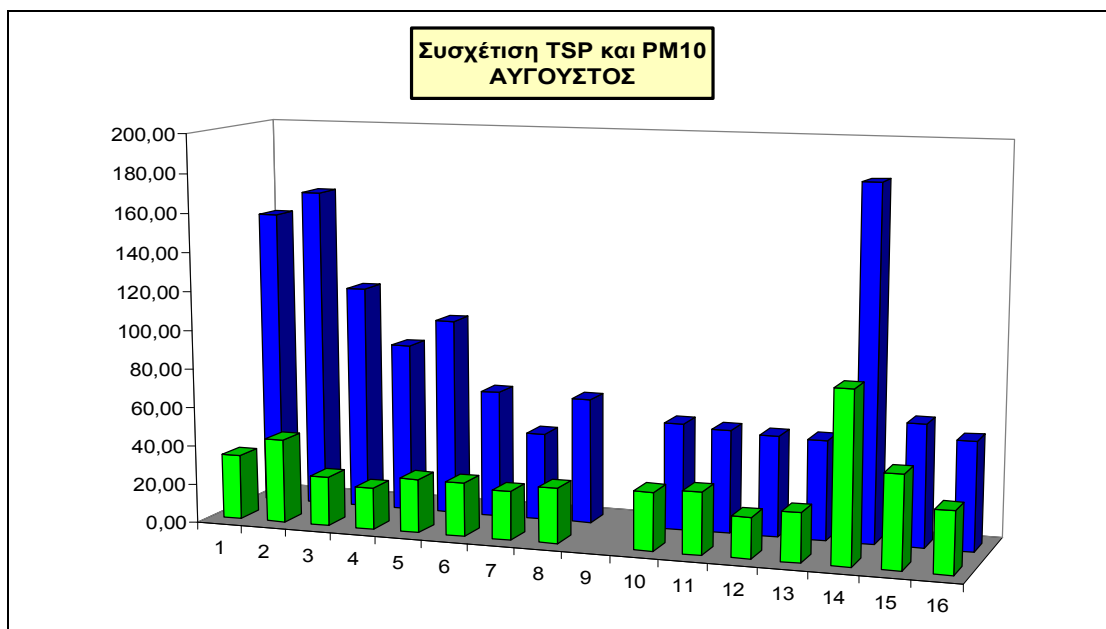
Πίνακας 85 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Ιούλιο



Σχεδιάγραμμα 222 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Ιούλιο

TSP(μgr/m3)	Θ1(μgr/m3)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
153,00	33,45	ΑΠΝΟΙΑ	22%
165,38	42,96	Β-ΒΑ	26%
115,79	25,36	Β-ΒΑ	22%
87,00	21,20	Β-ΒΑ	24%
101,21	27,53	Β-ΒΑ	27%
65,33	27,53	Β-ΒΑ	42%
44,71	24,95	Β-ΒΑ	56%
64,42	28,27	Β-ΒΑ	44%
	104,11	Β-ΒΑ	
55,00	29,87	ΑΠΝΟΙΑ	54%
53,13	31,79	ΑΠΝΟΙΑ	60%
51,67	20,97	ΑΠΝΟΙΑ	41%
51,21	25,07	ΝΔ-Δ	49%
180,46	87,14	Ν	48%
62,50	47,57	Ν	76%
55,54	31,59	ΑΠΝΟΙΑ	57%
	41,67		
	36,01		
	28,80		

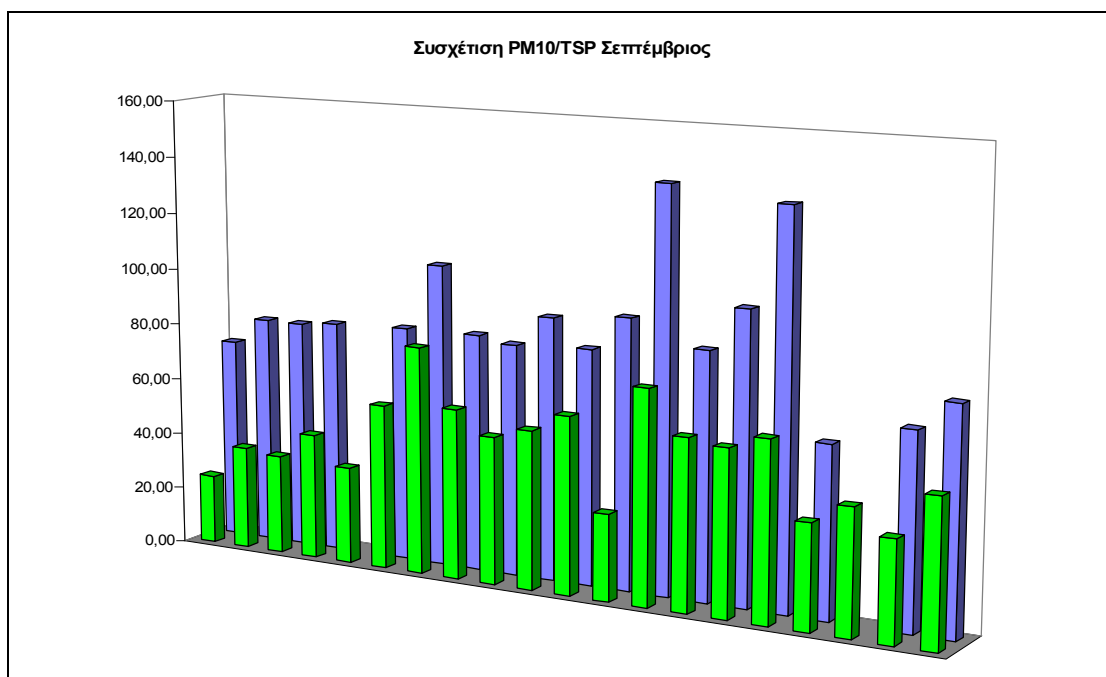
Πίνακας 86 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Αύγουστο



Σχεδιάγραμμα 223 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Αύγουστο

TSP(μgr/m3)	Θ1(μgr/m3)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
71,17	24,21	ΑΠΝΟΙΑ	34%
80,58	36,26	ΑΠΝΟΙΑ	45%
80,5	34,91	Β-ΒΑ	43%
81,83	44,25	Β-ΒΑ	54%
	34,05	Β-ΒΑ	
82,83	57,89	Β-ΒΑ	70%
106,25	79,83	ΑΠΝΟΙΑ	75%
83,17	59,61	ΑΠΝΟΙΑ	72%
81,08	51,75	ΑΠΝΟΙΑ	64%
91,94	55,56	ΑΠΝΟΙΑ	60%
82,42	62,07	ΑΠΝΟΙΑ	75%
94,5	30,31	Β-ΒΑ	32%
140,67	74,64		53%
86,33	59,86	Β-ΒΑ	69%
101,5	58,01	Β-ΒΑ	57%
136,75	62,68	ΑΠΝΟΙΑ	46%
59,67	36,75	ΑΠΝΟΙΑ	62%
	43,88	Β-ΒΑ	
67,67	35,28	ΝΑ-Ν	52%
77,83	51,01	ΑΠΝΟΙΑ	66%

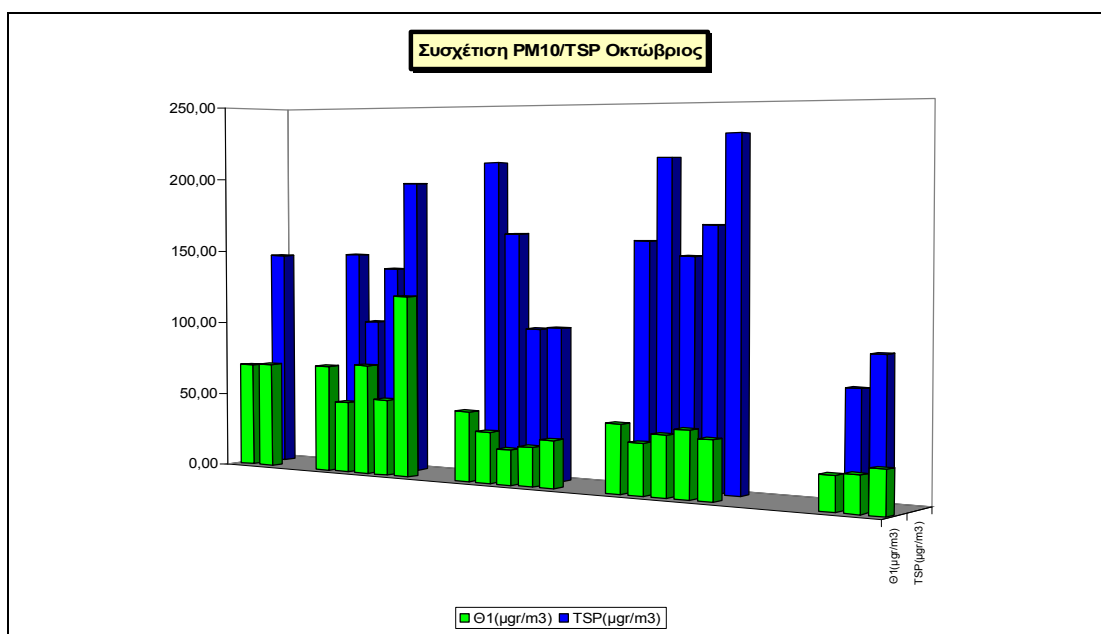
Πίνακας 87 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Σεπτέμβριο



Σχεδιάγραμμα 224 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Σεπτέμβριο

TSP(μgr/m3)	Θ1(μgr/m3)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
146	69,81	ΑΠΝΟΙΑ	48%
	70,92	ΑΠΝΟΙΑ	
147,83	71,66	ΝΑ-Ν	48%
101,25	47,81	ΑΠΝΟΙΑ	47%
138,58	73,62	ΑΠΝΟΙΑ	53%
197,58	51,01	ΑΠΝΟΙΑ	26%
	121,56	ΑΠΝΟΙΑ	
211,75	46,72	Ν-ΝΔ	22%
164	33,92	ΑΠΝΟΙΑ	21%
101	23,35	ΑΠΝΟΙΑ	23%
102,33	26,06	ΑΠΝΟΙΑ	25%
	31,47	Β-ΒΑ	
161	45,11		28%
214,75	33,95	ΑΠΝΟΙΑ	16%
151,75	40,20	ΑΠΝΟΙΑ	26%
171,92	44,25		26%
230,17	39,15		17%
72,67	22,64	Β-ΒΑ	31%
94,58	24,12	Β-ΒΑ	25%
	28,66	Β-ΒΑ	

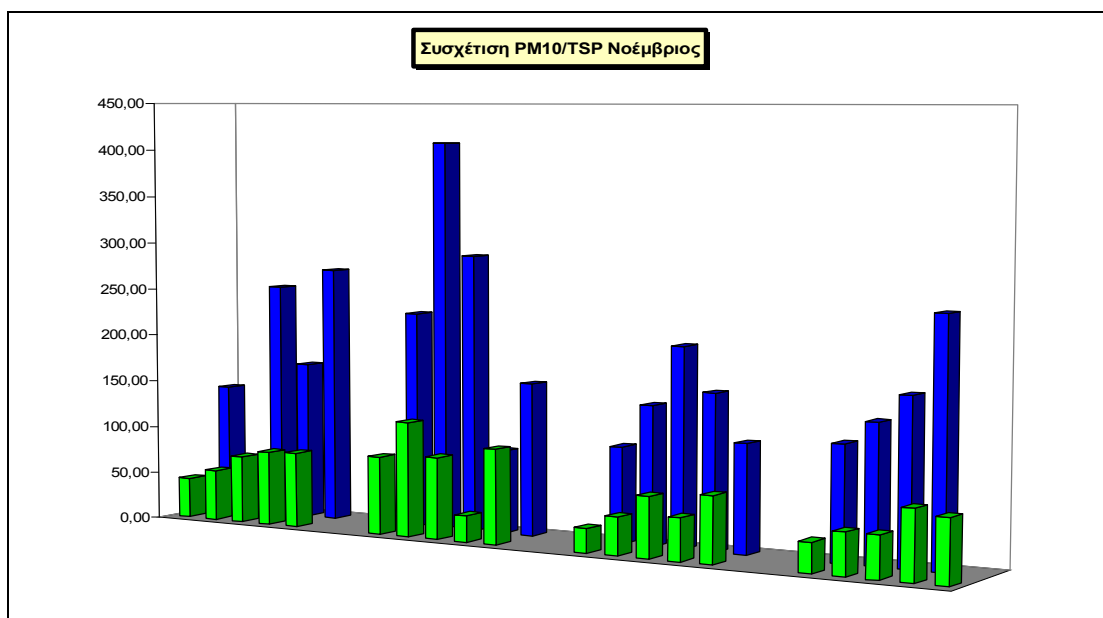
Πίνακας 88 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Οκτώβριο



Σχεδιάγραμμα 225 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Οκτώβριο

TSP(μgr/m3)	Θ1(μgr/m3)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
136,17	42,14	ΑΠΝΟΙΑ	31%
	53,10	ΑΠΝΟΙΑ	
249,75	70,49	ΑΠΝΟΙΑ	28%
166,5	77,74	ΑΠΝΟΙΑ	47%
270,17	78,72	ΑΠΝΟΙΑ	29%
227,33	81,24	ΑΠΝΟΙΑ	36%
408,58	120,10	ΑΠΝΟΙΑ	29%
290,83	85,51	ΑΠΝΟΙΑ	29%
87,33	27,40	ΝΑ-Ν	31%
159,83	98,80	ΑΠΝΟΙΑ	62%
100,33	25,20	ΑΠΝΟΙΑ	25%
144,92	39,45	ΑΠΝΟΙΑ	27%
207	62,86	ΑΠΝΟΙΑ	30%
161,42	44,00	ΝΑ-Ν	27%
112,75	68,61	ΑΠΝΟΙΑ	61%
119	31,14	Β-ΒΑ	26%
142,67	43,78	ΑΠΝΟΙΑ	31%
170,42	43,78	ΑΠΝΟΙΑ	26%
251,42	72,04	ΑΠΝΟΙΑ	29%
	65,84	ΑΠΝΟΙΑ	

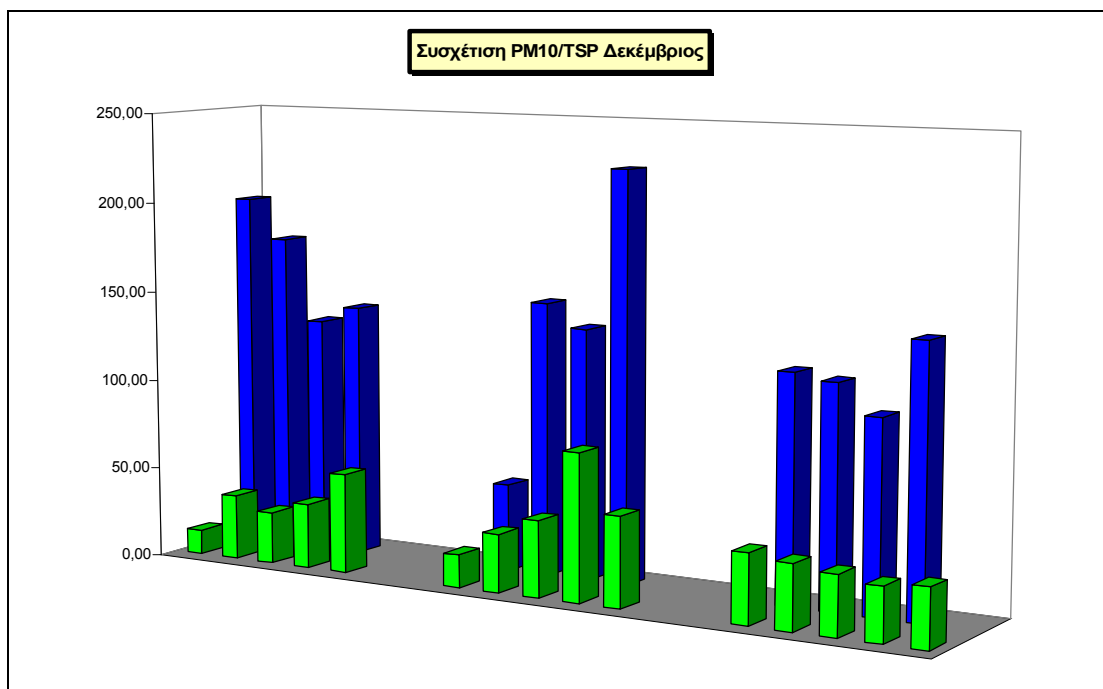
Πίνακας 89 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Νοέμβριο



Σχεδιάγραμμα 226 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Νοέμβριο

TSP($\mu\text{gr}/\text{m}^3$)	O_1 ($\mu\text{gr}/\text{m}^3$)	Κατεύθυνση ανέμου	PM10/TSP
197,92	13,32	ΝΑ-Ν	7%
176,08	35,58	ΑΠΝΟΙΑ	20%
130,58	28,45	ΑΠΝΟΙΑ	22%
139,75	35,65	ΑΠΝΟΙΑ	26%
	54,76	ΑΠΝΟΙΑ	
48,08	17,96	Β-ΒΑ	37%
150,42	31,79	ΑΠΝΟΙΑ	21%
137,83	41,73	ΑΠΝΟΙΑ	30%
225	80,54	ΑΠΝΟΙΑ	36%
	49,41	ΑΠΝΟΙΑ	
124,08	38,10	Β-ΒΑ	31%
120,67	35,46	ΑΠΝΟΙΑ	29%
104,67	32,63	Β-ΒΑ	31%
146	29,50	ΑΠΝΟΙΑ	20%
	32,02	ΑΠΝΟΙΑ	

Πίνακας 90 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα για τον μήνα Δεκέμβριο



Σχεδιάγραμμα 227 Παρουσίαση συγκεντρώσεων TSP/PM10 για τον μήνα Δεκέμβριο

Αξιολόγηση συσχετίσεων PM10/Ολικά Σωματίδια

Από τη συσχέτιση των ολικών αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων PM10 προς τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια προκύπτει ότι τα πρώτα κυμαίνονται κατά πλειοψηφία σε ποσοστά της τάξης του 25-30 %. Σε όλες τις δειγματοσειρές έχουν εμφανισθεί και εξάρσεις του ποσοστού των PM 10 στα ολικά σωματίδια της τάξης του 76 %. Επειδή το φαινόμενο αυτό δεν ήταν συνεχές, ούτε και την επόμενη ημέρα των δειγματοληψιών, αξιολογήθηκε ως προς την βαρύτητά του, ότι δηλαδή εκείνες τις ημέρες πραγματοποιούνταν εντεταμένες εργασίες αμμοβολών στα προς επισκευή πλοία και οι καιρικές συνθήκες ήταν τέτοιες, που να δημιουργήσουν μία ημερήσια υπερσυγκέντρωση των PM10 στην περιοχή.

Ο μέσος ετήσιος όρος της συσχέτισης αυτής είναι της τάξης του 30 %. Τα ποσοστά αυτά βρίσκονται σε αρμονία με τα αντίστοιχα της διεθνούς βιβλιογραφίας.

Στα αποτελέσματα των προσδιορισμών έγινε συσχέτιση των τιμών τους με τους επικρατούντες ανέμους του 24 ώρου.

Εκ προοιμίου πρέπει να αναφερθεί, ότι δεν είναι δυνατόν να εξαχθούν στατιστικά αποτελέσματα για την κάθε μέτρηση των συγκεντρώσεων των θωρακικών σωματιδίων σε σχέση με τα μετεωρολογικά δεδομένα, λόγω της μη ύπαρξης της δυνατότητας λήψης των συγκεντρώσεων PM10 σε πολύ μικρά χρονικά διαστήματα, όπως ακριβώς γίνεται με τα δεδομένα μετεωρολογίας.

Ως επικρατούντες άνεμοι θεωρήθηκαν αυτοί που είχαν μεγαλύτερο ποσοστό εμφάνισης κατά την διάρκεια του 24ώρου. Οι συσχετίσεις κατά συνέπεια είναι ενδεικτικές και δείχνουν απλά την τάση, η οποία είναι και αναμενόμενη λόγω της θέσης των δειγματοληπτών έναντι της κύριας πηγής παραγωγής PM 10 που είναι οι αμμοβολές που πραγματοποιούνται στην Κυνόσουρα της νήσου Σαλαμίνας.

Από τους πίνακες που παρουσιάσθηκαν προηγούμενα προκύπτει ότι με τους N-NA,N-NΔ ανέμους και με Άπνοια η συγκέντρωση των PM10 είναι μεγαλύτερη έναντι των υπολοίπων διευθύνσεων, όπως ήταν και αναμενόμενο.

Μετεωρολογικά δεδομένα από την ΕΜΥ και το Αστεροσκοπείο Αθηνών δεν κρίθηκε σκόπιμο να εξετασθούν, επειδή τα αποτελέσματα αυτά δεν θα αντικατόπτριζαν πλήρως την περιοχή μελέτης, λόγω της μη ύπαρξης μετεωρολογικού κλωβού σε αυτήν.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί, ότι δεν συσχέτισαμε την δειγματοληψία στην θέση "Φιλαρμονική" με τα μετεωρολογικά δεδομένα, επειδή ο σταθμός του Συνδέσμου Δήμων Περιοχής Πειραιά από τον οποίον συλλέχθηκαν τα μετεωρολογικά δεδομένα βρίσκονταν την περίοδο των δειγματοληψιών και των εκτιμήσεων ακριβώς δίπλα από το Δημαρχείο του Περάματος. Κατά συνέπεια θεωρήσαμε, ότι μόνον οι τιμές της δειγματοληψίας στο Δημαρχείο του Περάματος έχουν μία κάποια συσχέτιση με αυτές των μετεωρολογικών δεδομένων.

Προσδιορισμοί κοκκομετρικών κλασμάτων των PM 10

Με τον δειγματολήπτη HVS 1500 Strohlein Γερμανίας, παρέχεται η δυνατότητα κοκκομετρικής ανάλυσης 6 αεροδυναμικών διαμέτρων των PM 10 στα κλάσματα που ήδη έχουν αναφερθεί.

Αξιοποιώντας την δυνατότητα αυτή χωροθετήσαμε τον δειγματολήπτη στην θέση "Δημαρχείο", ώστε να έχουμε άμεση ανταπόκριση τουλάχιστον με έναν από τους υπόλοιπους δύο δειγματολήπτες ολικών PM 10.

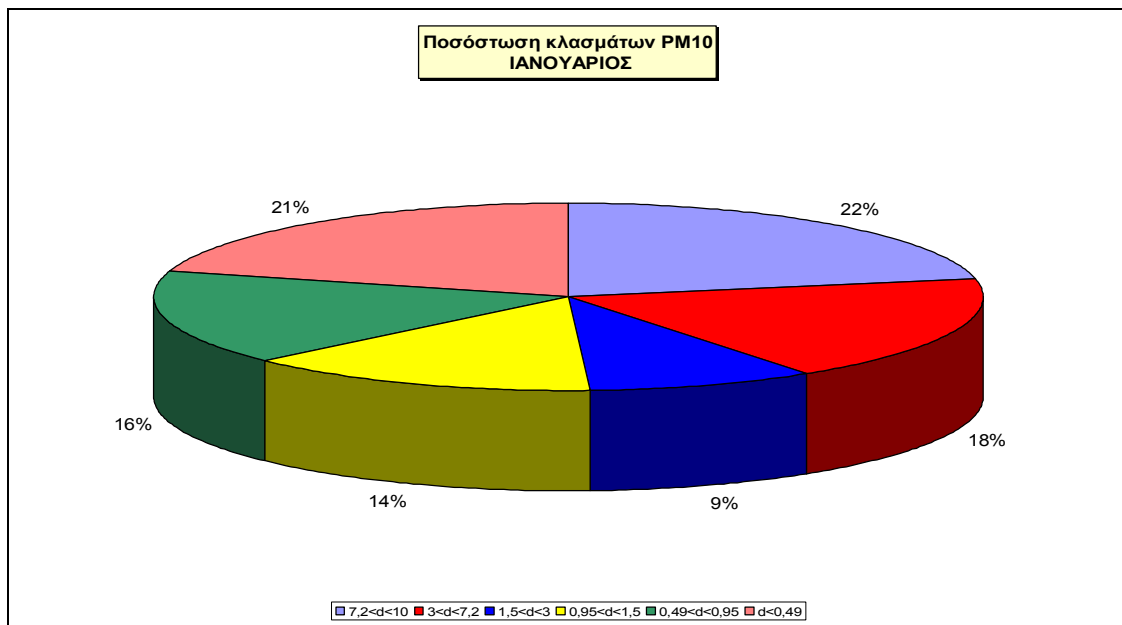
Η απόσταση του δειγματολήπτη αυτού από αυτόν των ολικών PM 10 είναι 4 m σύμφωνα με τις οδηγίες EPA και VDI.

Θεωρήθηκε σκόπιμο, σύμφωνα με τις οδηγίες της EPA, να προσδιορίσουμε τις συγκεντρώσεις των κλασμάτων με $\Phi < 3\mu\text{m}$ συγκεντρωτικά, ώστε να γίνει εκτίμηση των αποτελεσμάτων αυτών και πιθανά να επιτευχθεί η διαμόρφωση πρότασης με βάση τα νέα όρια που έχουν θεσπιστεί, αλλά και να εκτιμηθεί η συσχέτισή τους με τις συγκεντρώσεις των ολικών PM 10.

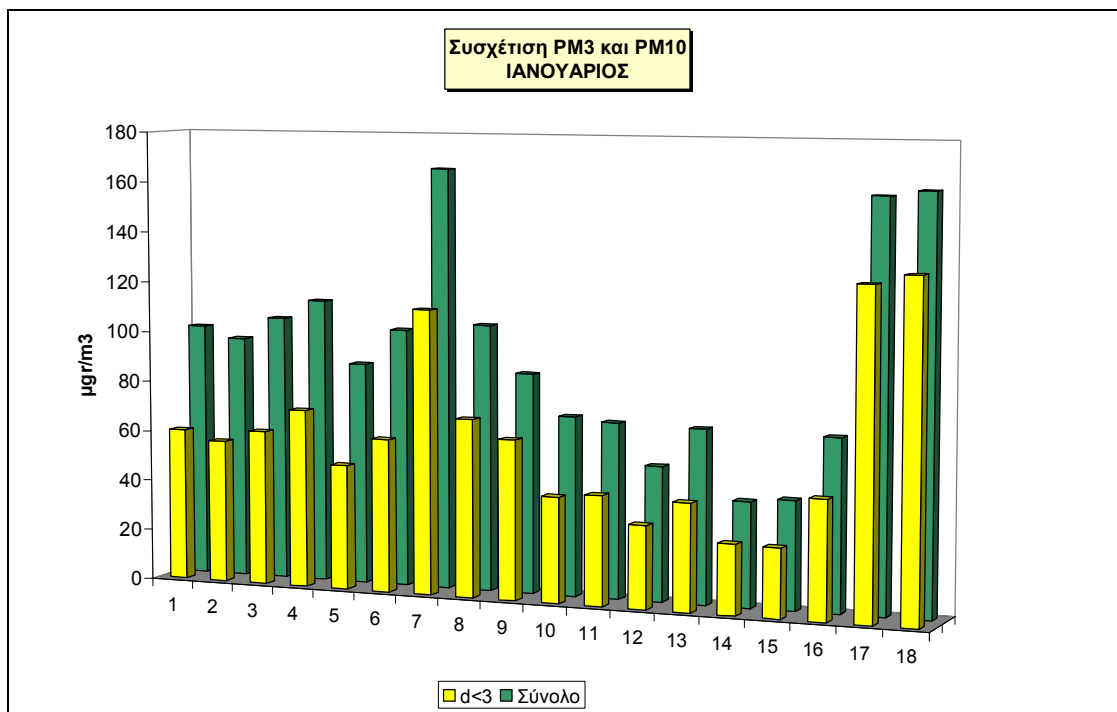
Στους πίνακες και στα σχεδιαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσδιορισμών για τους μήνες των αναλύσεων για κάθε κοκκομετρικό κλάσμα και πραγματοποιείται εκτίμηση της ποσόστωσης PM3/PM10. Για τους μήνες Μάρτιο και Απρίλιο δεν υπάρχουν αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης λόγω βλάβης του μηχανήματος. Εκτιμήθηκε, ότι παρά την έλλειψη αυτή των μηνών δεν προκαλείται καμία ουσιαστική μεταβολή στο γενικότερο συνολικό αποτέλεσμα.

$\mu\text{gr}/\text{m}^3$								
7,2<d<10	3<d<7,2	1,5<d<3	0,95<d<1,5	0,49<d<0,95	d<0,49	Σύνολο	d<3	Ποσοστωση PM3/ PM10
22,08	18,39	9,23	13,96	16,30	20,85	100,81	60,34	60%
21,29	18,45	11,81	13,71	15,86	15,10	96,22	56,48	59%
23,34	20,66	10,85	15,88	17,98	16,41	105,11	61,12	58%
22,94	19,25	9,84	12,67	22,33	25,65	112,68	70,49	63%
20,32	18,16	7,91	9,51	14,27	17,67	87,83	49,35	56%
22,09	19,55	11,24	10,98	17,58	20,72	102,17	60,53	59%
28,72	25,39	13,16	22,17	32,74	44,16	166,34	112,23	67%
19,31	15,81	8,00	13,22	21,71	27,18	105,23	70,12	67%
11,81	12,00	7,58	12,70	18,19	24,51	86,80	62,99	73%
13,41	15,81	7,18	6,99	10,26	17,19	70,84	41,62	59%
14,18	11,77	12,42	11,50	8,43	10,85	69,16	43,21	62%
11,06	9,44	4,38	2,65	7,37	18,20	53,10	32,60	61%
13,79	12,40	8,50	7,62	9,89	16,31	68,51	42,31	62%
5,90	7,81	6,89	6,77	7,75	6,21	41,33	27,62	67%
6,74	8,88	4,72	7,49	7,37	7,62	42,82	27,20	64%
11,05	9,98	7,31	7,13	11,41	20,86	67,74	46,70	69%
15,50	16,18	8,73	11,75	22,08	85,13	159,37	127,69	80%
14,18	15,75	9,09	8,56	21,44	92,50	161,52	131,59	81%

Πίνακας 91 Κοκκομετρική προσδιορισμοί PM10 για τον μήνα Ιανουάριο



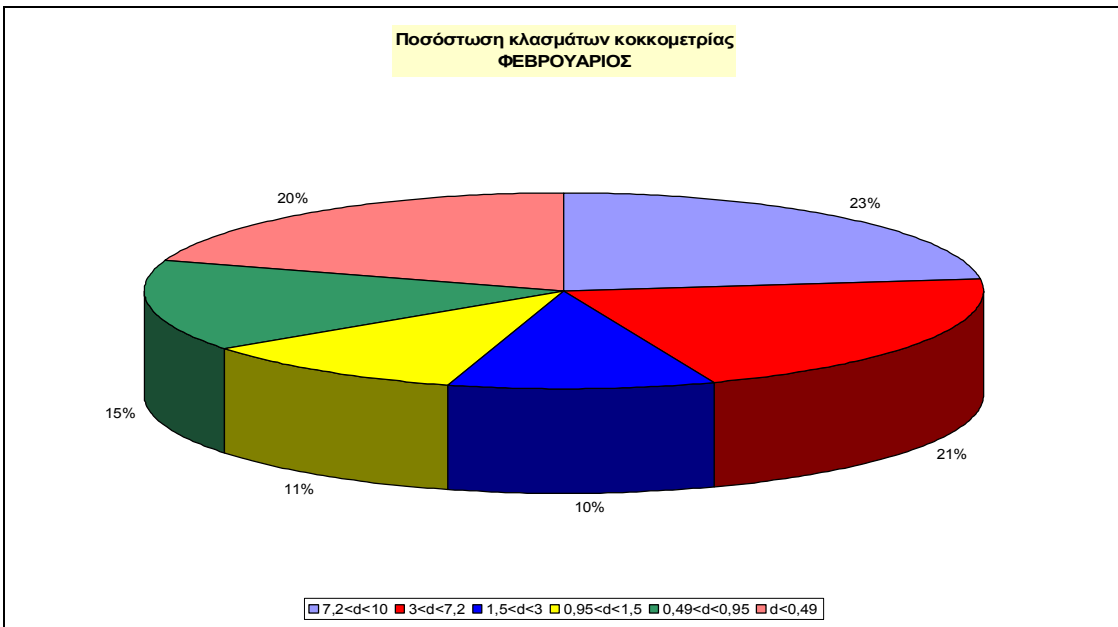
Σχεδιάγραμμα 228 Ποσοτώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για τον μήνα Ιανουάριο



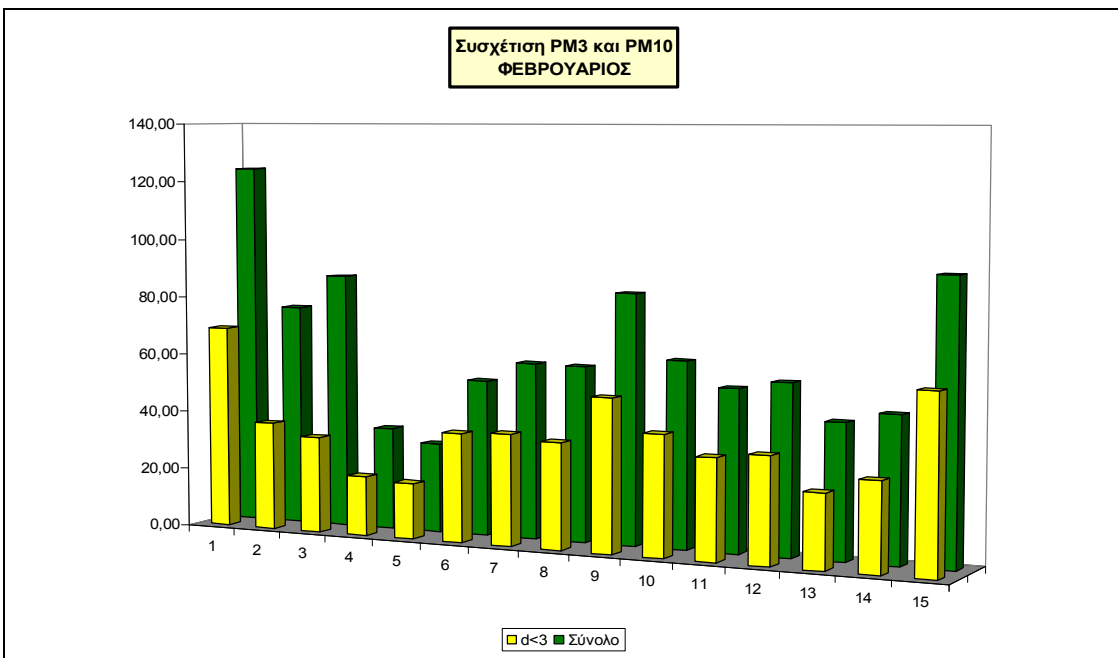
Σχεδιάγραμμα 229 Συσχετίσεις PM3/PM10 για τον μήνα Ιανουάριο

µgr/m³								
7,2<d<10	3<d<7,2	1,5<d<3	0,95<d<1,5	0,49<d<0,95	d<0,49	Σύνολο	d<3	Ποσοστωση PM3/ PM10
28,57	26,44	12,63	13,25	18,56	24,75	124,20	69,20	56%
17,56	21,53	2,90	5,67	10,64	17,50	75,79	36,70	48%
29,22	25,28	6,95	6,27	7,38	12,06	87,16	32,66	37%
6,34	8,18	4,49	2,28	3,81	9,66	34,75	20,24	58%
6,21	5,23	2,64	1,97	4,43	9,90	30,39	18,94	62%
8,56	7,39	4,06	5,79	11,26	15,88	52,93	36,99	70%
7,88	14,09	4,74	6,59	10,65	15,70	59,64	37,67	63%
9,17	14,22	4,86	6,77	9,66	14,65	59,33	35,95	61%
17,25	15,48	6,51	7,58	14,85	22,68	84,34	51,61	61%
10,33	11,87	4,55	5,54	9,60	20,91	62,80	40,60	65%
9,66	10,89	3,08	5,04	8,80	17,10	54,56	34,01	62%
10,27	11,19	4,24	4,31	9,35	17,84	57,20	35,74	62%
12,18	8,18	4,37	3,57	3,75	13,22	45,27	24,91	55%
10,89	7,87	3,20	2,40	7,20	17,16	48,71	29,95	61%
18,64	15,99	6,83	8,43	14,21	29,40	93,49	58,86	63%

Πίνακας 92 Κοκκομετρική προσδιορισμοί PM10 για τον μήνα Φεβρουάριο



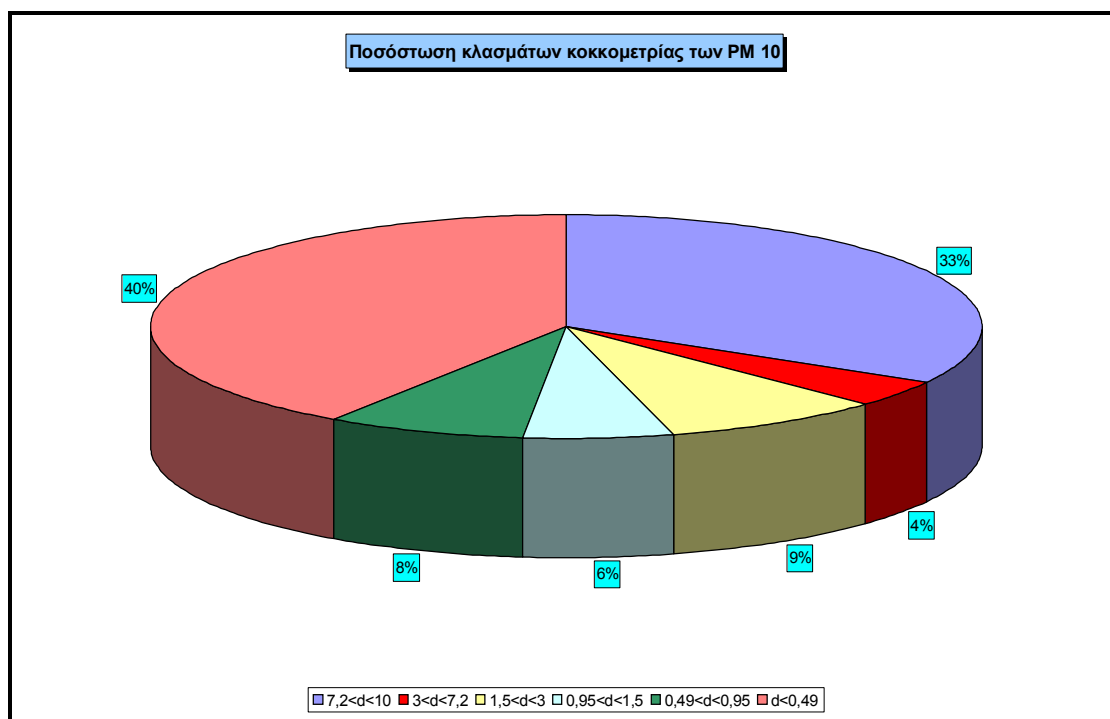
Σχεδιάγραμμα 230 Ποσοτώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για τον μήνα Φεβρουάριο



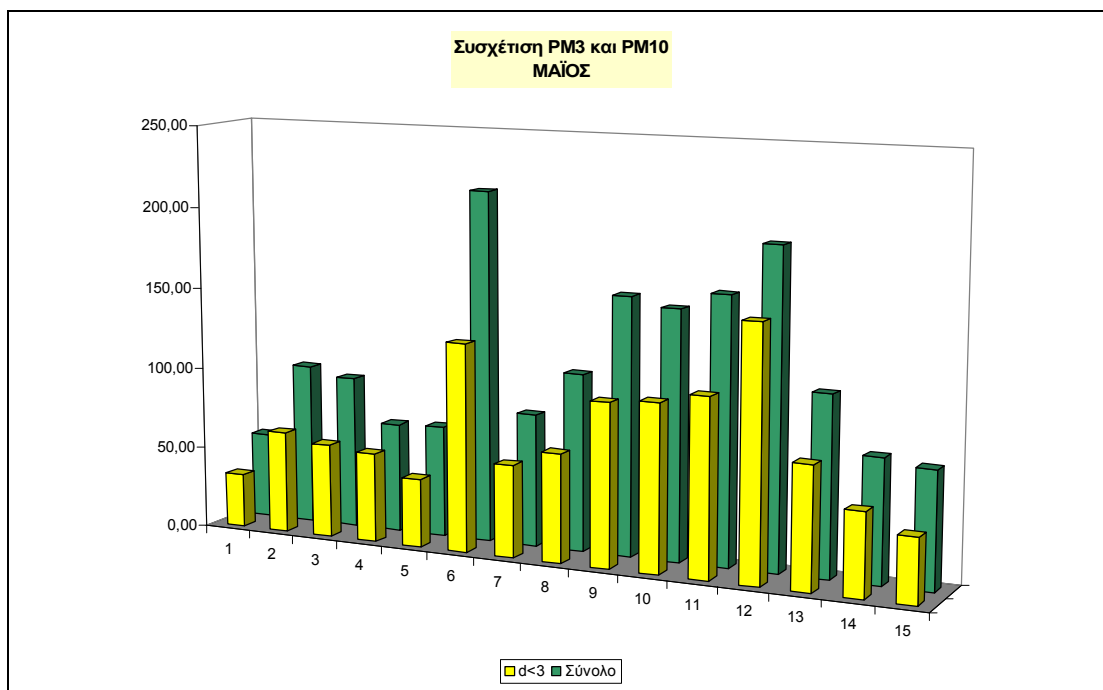
Σχεδιάγραμμα 231 Συσχετίσεις PM3/PM10 για τον μήνα Φεβρουάριο

$\mu\text{gr}/\text{m}^3$								
$7,2 < d < 10$	$3 < d < 7,2$	$1,5 < d < 3$	$0,95 < d < 1,5$	$0,49 < d < 0,95$	$d < 0,49$	Σύνολο	$d < 3$	Ποσοστωση PM3/ PM10
17	2	5	3	4	21	52,09	32,77	63%
30	6	8	5	4	45	98,35	62,00	63%
24	11	7	6	5	39	93,06	57,14	61%
8	4	17	13	1	24	66,74	54,50	82%
21	5	4	3	1	34	67,92	41,70	61%
49	39	12	15	16	85	214,32	126,99	59%
16	9	4	6	10	36	80,81	56,15	69%
21	21	7	8	10	41	108,03	66,08	61%
31	27	33	7	7	52	156,92	99,41	63%
29	21	30	8	8	55	151,69	101,84	67%
29	25	32	9	12	56	162,15	108,24	67%
18	21	9	7	93	45	192,88	153,38	80%
17	18	2	6	10	56	109,16	74,57	68%
16	9	2	0	5	44	75,19	50,72	67%
18	14	3	2	7	28	71,22	39,43	55%

Πίνακας 93 Κοκκομετρική προσδιορισμοί PM10 για τον μήνα Μάιο



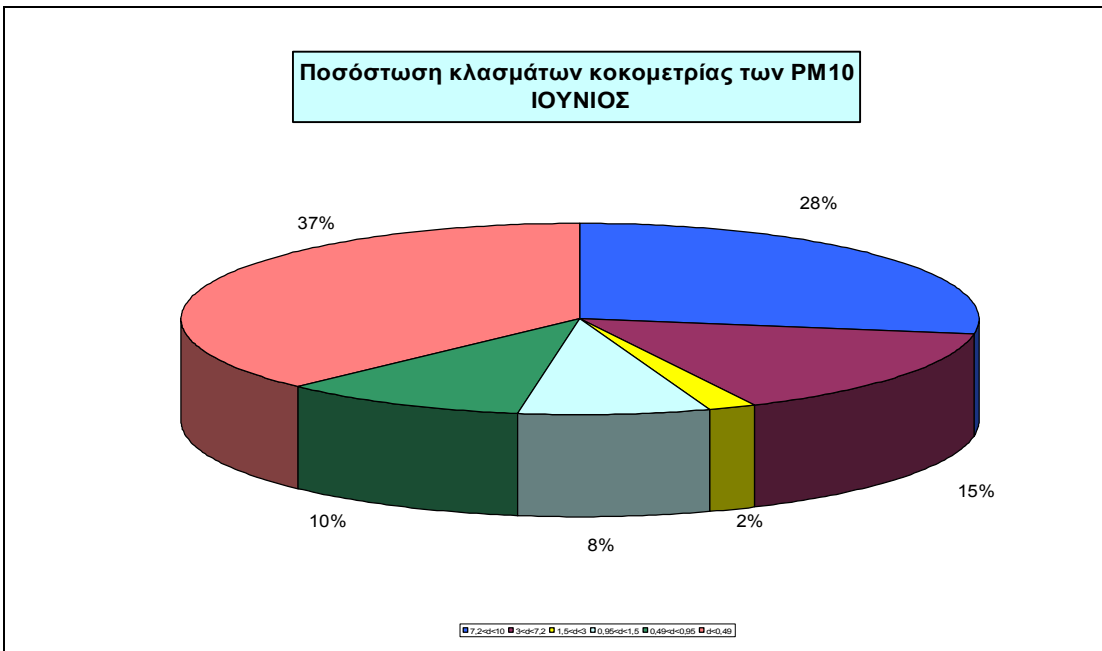
Σχεδιάγραμμα 232 Ποσοτώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για τον μήνα Μάιο



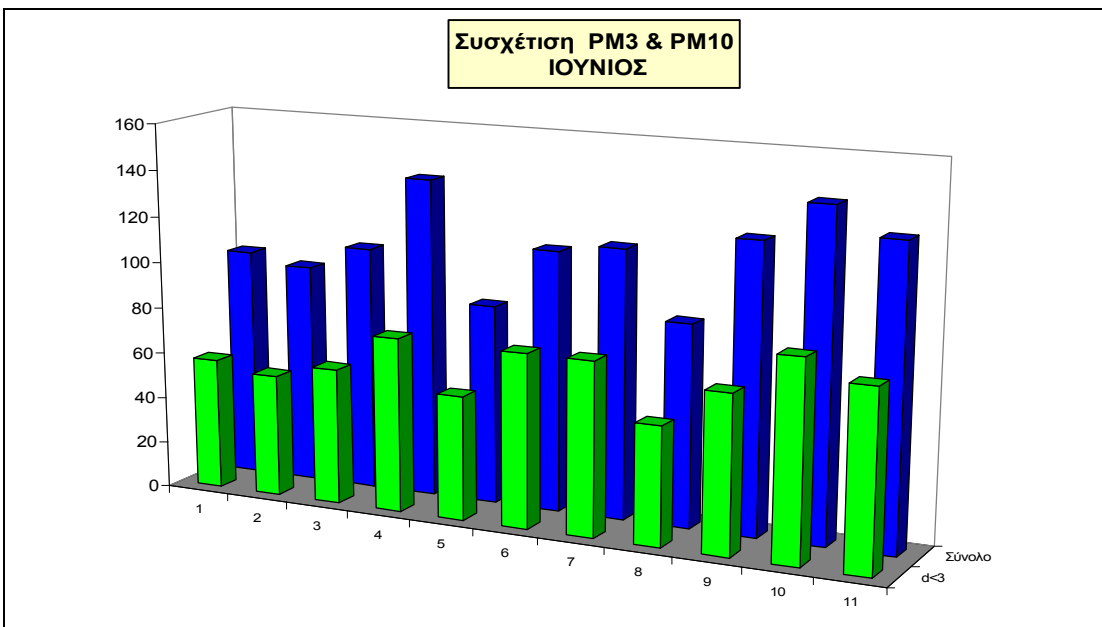
Σχεδιάγραμμα 233 Συσχετίσεις PM3/PM10 για τον μήνα Μάιο

μgr/m³								
7,2<d<10	3<d<7,2	1,5<d<3	0,95<d<1,5	0,49<d<0,95	d<0,49	Σύνολο	d<3	Ποσότητα PM3/ PM10
27,43	15,16	2,03	7,58	9,93	37,36	99,49	56,90	57%
19,43	22,84	5,55	8,97	10,67	27,75	95,22	52,95	56%
28,50	18,47	7,58	8,65	9,61	33,09	105,89	58,92	56%
32,47	30,13	11,19	14,14	9,35	40,83	138,11	75,51	55%
17,53	15,13	7,93	4,92	5,41	35,37	86,30	53,64	62%
21,92	15,31	7,77	8,23	11,37	47,78	112,39	75,16	67%
18,57	22,20	13,98	4,80	6,08	50,38	116,03	75,26	65%
23,38	12,49	5,98	4,70	8,11	32,66	87,32	51,45	59%
29,78	26,37	10,35	12,81	8,75	36,40	124,47	68,32	55%
29,78	25,41	12,17	7,79	8,65	57,43	141,23	86,04	61%
32,99	18,90	6,60	9,50	12,19	49,20	129,37	77,49	60%

Πίνακας 94 Κοκκομετρική προσδιορισμοί PM10 για τον μήνα Ιούνιο



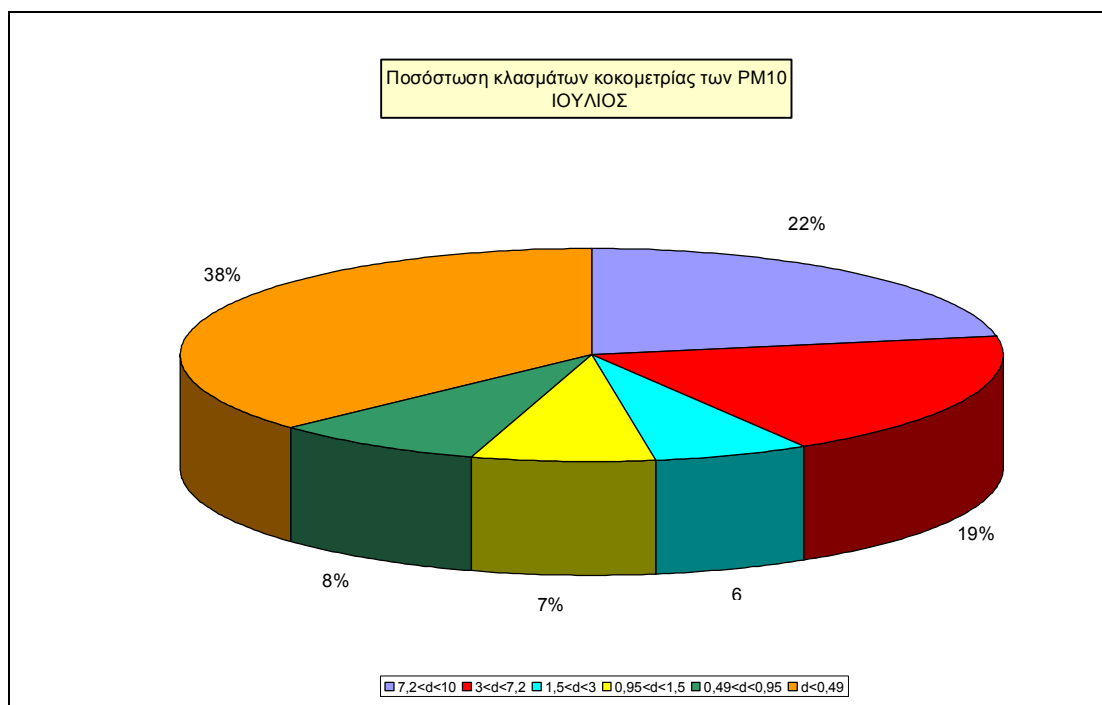
Σχεδιάγραμμα 234 Ποσοτώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για τον μήνα Ιούνιο



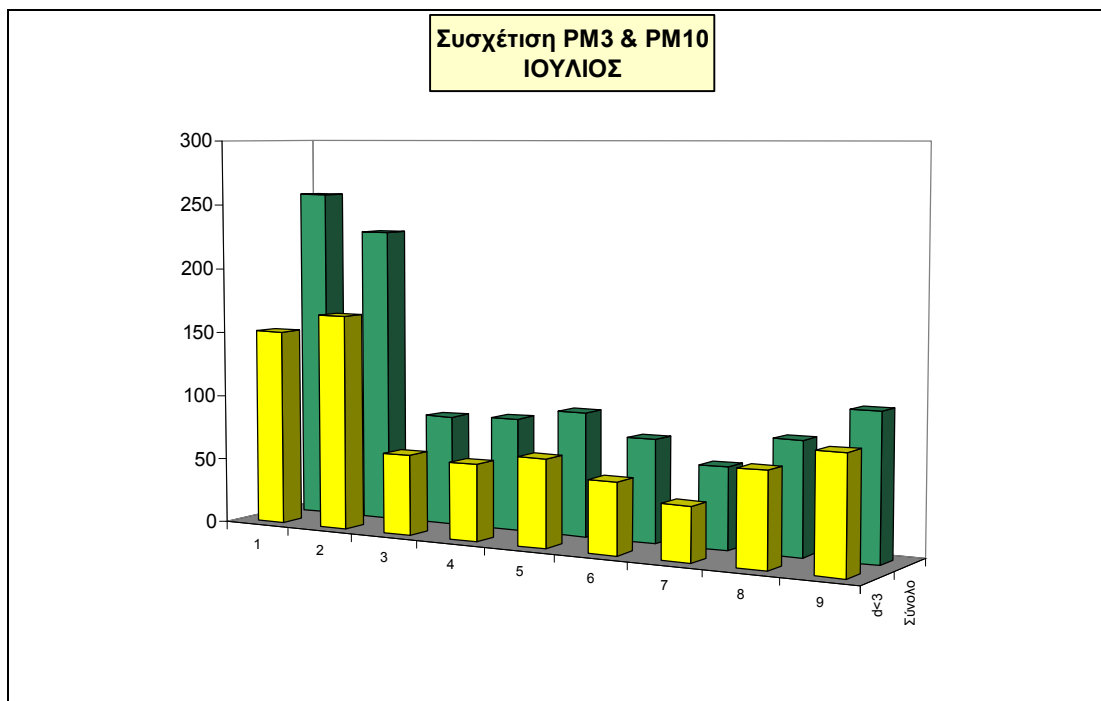
Σχεδιάγραμμα 235 Συσχετίσεις PM3/PM10 για τον μήνα Ιούνιο

$\mu\text{gr}/\text{m}^3$								
$7,2 < d < 10$	$3 < d < 7,2$	$1,5 < d < 3$	$0,95 < d < 1,5$	$0,49 < d < 0,95$	$d < 0,49$	Σύνολο	$d < 3$	Ποσοστωση PM3/ PM10
57,25	48,87	15,65	18,67	21,80	94,60	256,85	150,73	59%
36,23	26,28	14,09	42,71	17,78	90,69	227,78	165,27	73%
12,68	10,31	7,16	7,70	6,73	39,92	84,51	61,52	73%
22,70	5,14	11,07	5,37	8,83	33,43	86,55	58,71	68%
22,25	5,81	10,73	3,91	9,28	42,94	94,93	66,87	70%
20,24	4,03	8,95	2,80	7,83	34,66	78,50	54,23	69%
16,10	4,58	8,05	2,46	0,56	30,19	61,95	41,26	67%
5,14	9,06	11,41	8,95	9,50	41,48	85,54	71,34	83%
1,60	20,75	23,01	10,91	12,24	41,64	110,15	87,80	80%

Πίνακας 95 Κοκκομετρική προσδιορισμοί PM10 για τον μήνα Ιούλιο



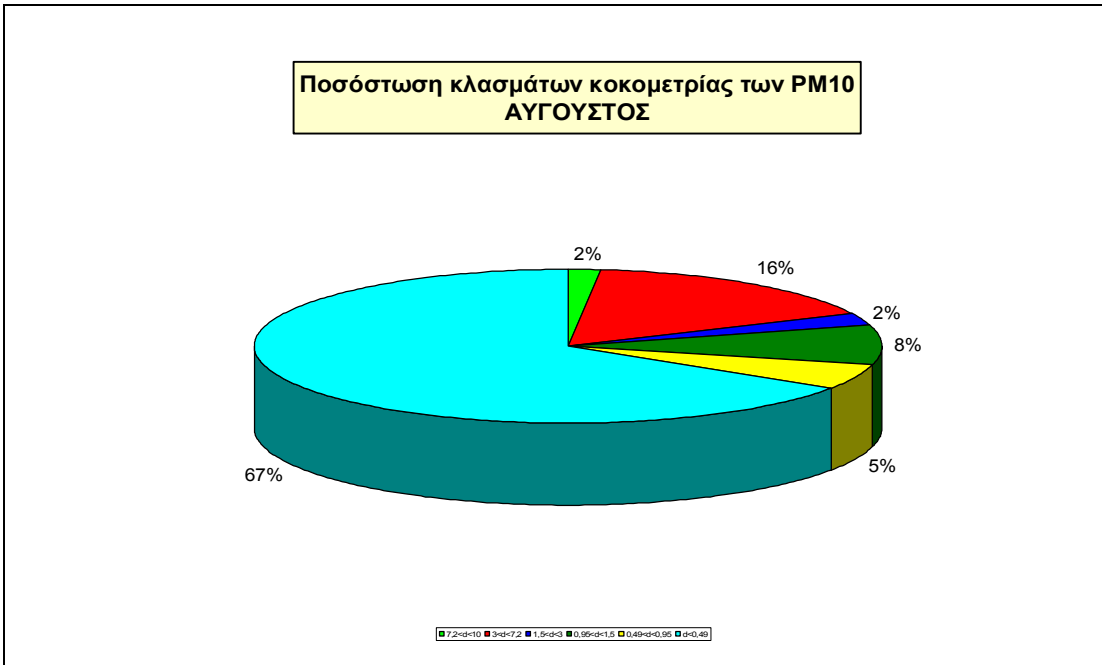
Σχεδιάγραμμα 236 Ποσοστώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για τον μήνα Ιούλιο



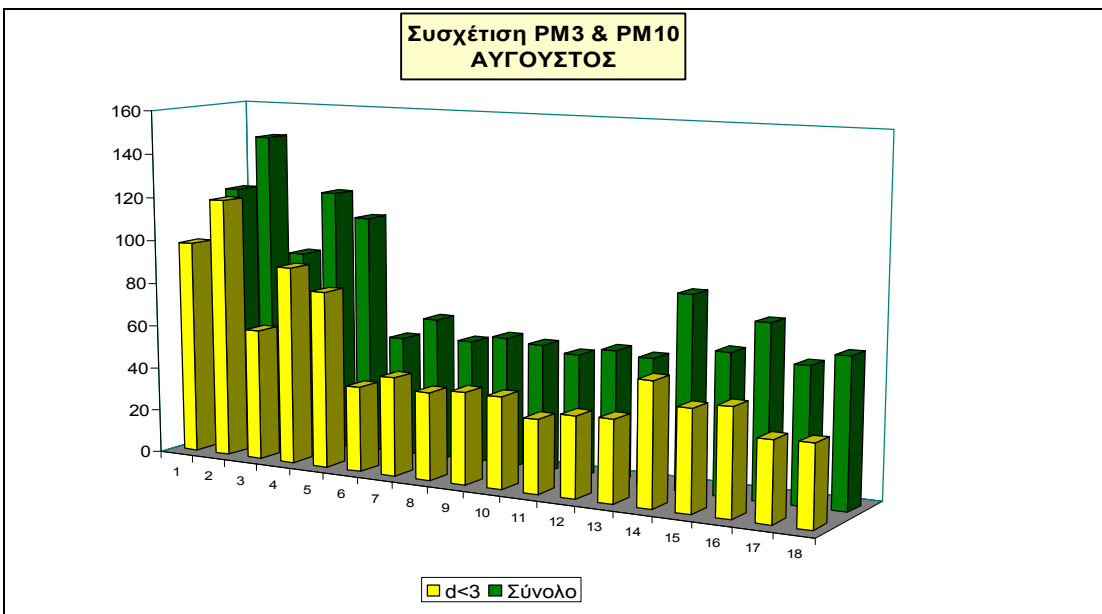
Σχεδιάγραμμα 237 Συσχετίσεις PM3/PM10 για τον μήνα Ιούλιο

$\mu\text{gr}/\text{m}^3$								
$7,2 < d < 10$	$3 < d < 7,2$	$1,5 < d < 3$	$0,95 < d < 1,5$	$0,49 < d < 0,95$	$d < 0,49$	Σύνολο	d<3	Ποσοστωση PM3/ PM10
2,16	19,57	2,88	9,96	6,60	78,99	120,17	98,44	82%
3,12	23,05	4,80	9,72	10,92	93,88	145,50	119,33	82%
3,57	27,91	5,08	8,11	13,74	33,21	91,63	60,15	66%
7,44	23,17	5,88	10,44	12,73	61,58	121,25	90,64	75%
7,32	22,33	4,56	5,64	13,21	57,50	110,56	80,91	73%
2,87	13,97	2,03	6,33	8,36	22,21	55,76	38,93	70%
0,84	20,26	0,12	7,07	6,35	31,41	66,06	44,96	68%
0,75	16,78	1,49	5,72	7,33	25,35	57,41	39,89	69%
1,35	17,47	1,47	6,88	8,45	25,03	60,65	41,82	69%
1,37	15,96	1,37	6,16	7,53	26,68	59,06	41,73	71%
2,37	20,32	2,60	3,72	1,81	25,40	56,21	33,52	60%
1,47	21,44	2,14	5,87	6,32	22,57	59,82	36,91	62%
3,34	17,32	2,71	0,63	7,51	26,51	58,02	37,36	64%
5,19	26,64	1,69	9,71	14,45	30,02	87,70	55,87	64%
1,36	16,86	1,58	7,13	9,50	27,49	63,93	45,71	72%
7,08	22,82	1,91	8,99	12,48	24,96	78,26	48,35	62%
3,72	21,40	1,63	6,51	7,56	20,58	61,40	36,28	59%
15,87	14,59	7,30	6,02	4,86	18,53	67,18	36,72	55%

Πίνακας 96 Κοκκομετρική προσδιορισμοί PM10 για τον μήνα Αύγουστο



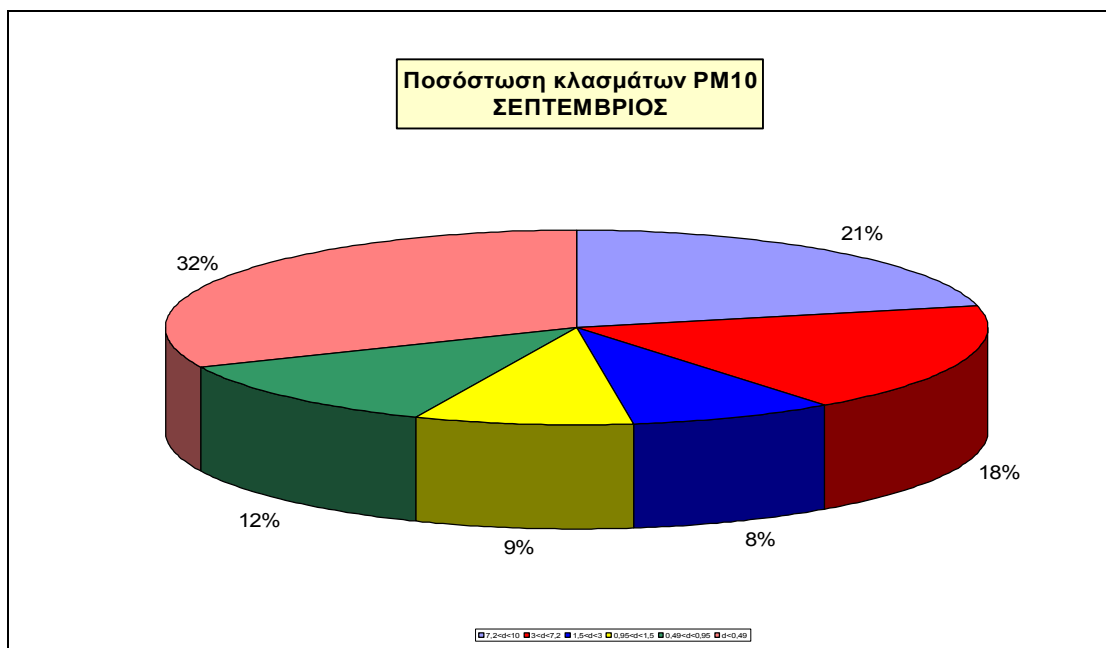
Σχεδιάγραμμα 238 Ποσοτώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για τον μήνα Αύγουστο



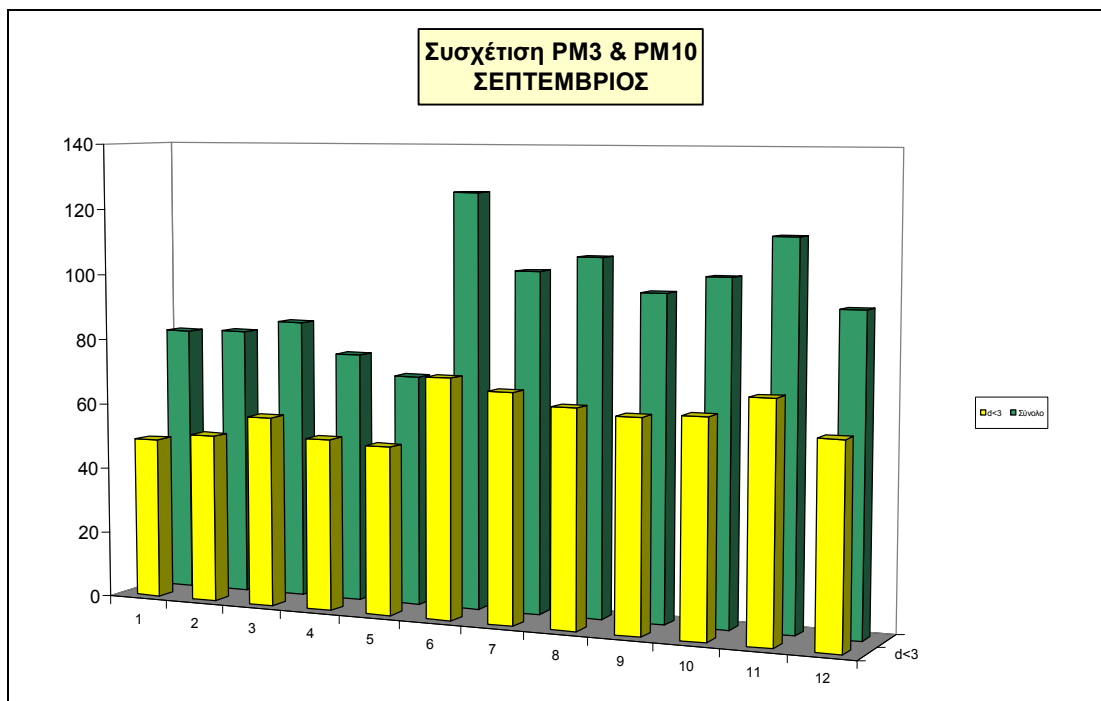
Σχεδιάγραμμα 239 Συσχετίσεις PM3/PM10 για τον μήνα Αύγουστο

$\mu\text{gr}/\text{m}^3$								
7,2<d<10	3<d<7,2	1,5<d<3	0,95<d<1,5	0,49<d<0,95	d<0,49	Σύνολο	d<3	Ποσοστωση PM3/ PM10
17,28	15,00	6,52	6,98	9,62	25,76	81,16	48,88	60%
15,24	15,35	6,53	6,53	7,95	30,04	81,63	51,04	63%
13,29	14,17	6,32	5,78	6,10	39,45	85,10	57,64	68%
12,11	11,78	6,82	4,84	7,04	33,24	75,83	51,95	69%
11,81	7,24	6,58	5,24	9,14	29,87	69,88	50,82	73%
30,60	23,11	8,58	10,46	15,85	37,42	126,02	72,31	57%
19,25	14,82	7,08	11,28	17,59	32,96	102,98	68,91	67%
22,75	19,59	7,95	9,47	13,06	34,83	107,64	65,30	61%
20,03	14,09	7,04	10,68	12,66	33,24	97,73	63,61	65%
20,58	17,50	6,71	10,79	14,53	32,69	102,80	64,71	63%
22,34	21,57	7,70	9,02	19,48	34,67	114,79	70,88	62%
20,80	13,54	5,83	6,82	15,85	31,81	94,65	60,31	64%

Πίνακας 97 Κοκκομετρική προσδιορισμοί PM10 για τον μήνα Σεπτέμβριο



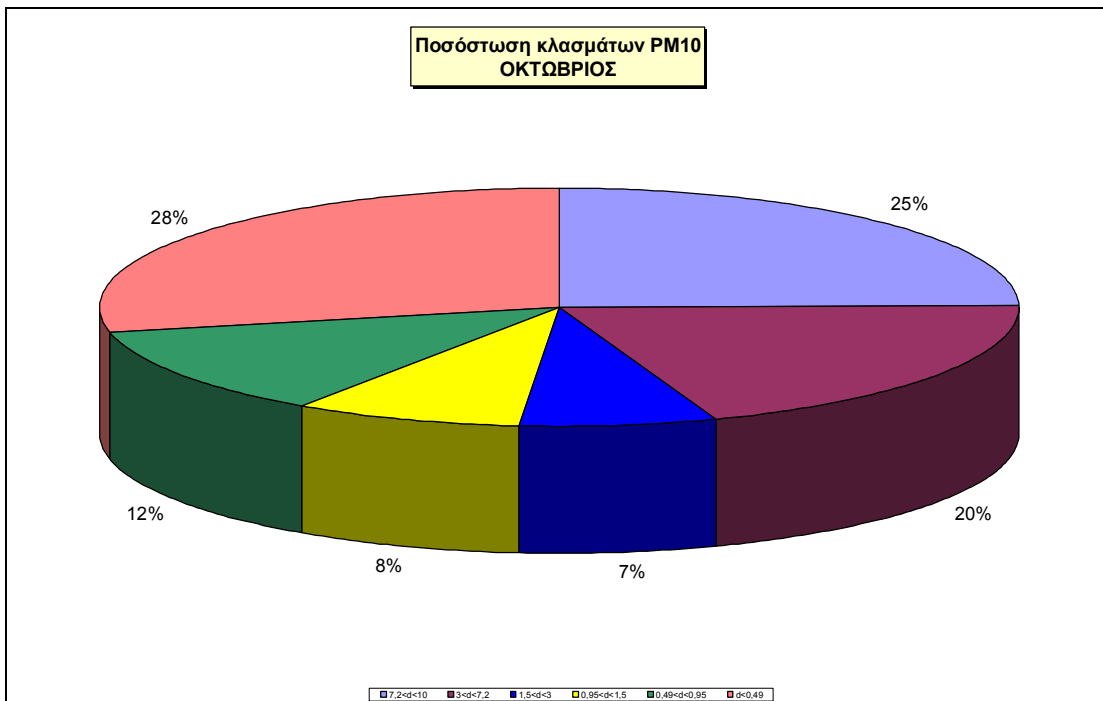
Σχεδιάγραμμα 240 Ποσοτώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για τον μήνα Σεπτέμβριο



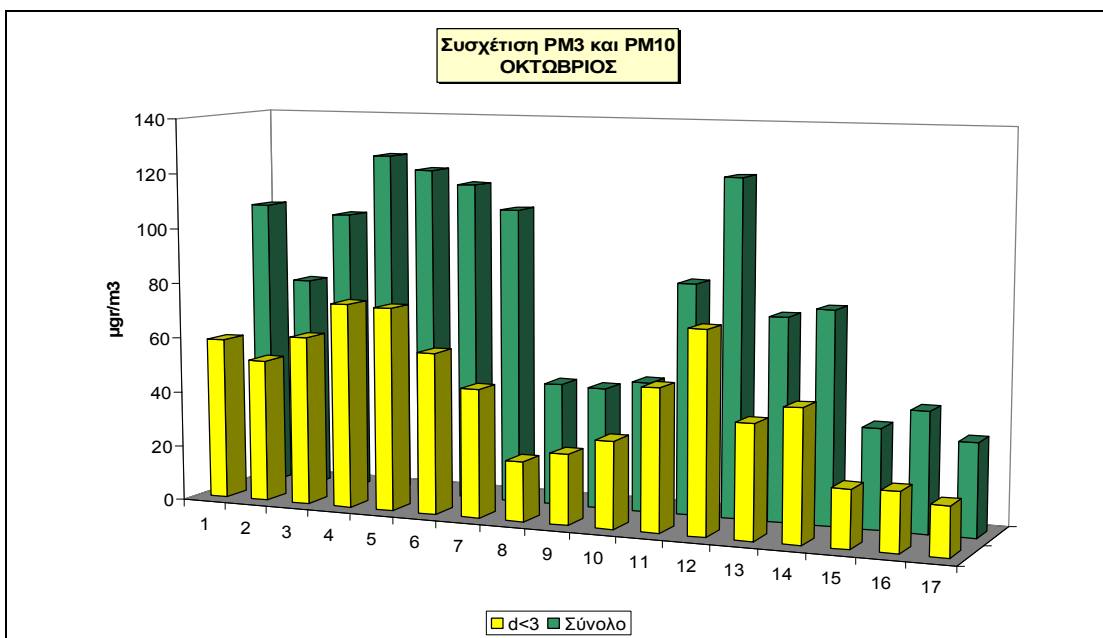
Σχεδιάγραμμα 241 Συσχετίσεις PM3/PM10 για τον μήνα Σεπτέμβριο

$\mu\text{g}/\text{m}^3$								
$7,2 < d < 10$	$3 < d < 7,2$	$1,5 < d < 3$	$0,95 < d < 1,5$	$0,49 < d < 0,95$	$d < 0,49$	Σύνολο	d<3	Ποσοστωση PM3/ PM10
26,19	20,74	7,26	8,60	13,00	29,82	105,60	58,68	56%
14,91	10,99	6,12	8,70	13,76	23,13	77,60	51,70	67%
22,56	19,26	8,69	10,35	14,09	28,07	103,02	61,19	59%
25,64	25,53	8,91	11,78	19,81	33,68	125,36	74,18	59%
26,49	20,55	2,51	13,47	23,98	33,57	120,56	73,52	61%
31,55	26,05	10,67	7,86	11,12	28,52	115,76	58,16	50%
32,03	28,80	9,77	7,80	7,59	21,11	107,10	46,27	43%
12,71	10,17	3,11	3,24	3,88	11,25	44,35	21,48	48%
10,03	8,37	2,34	2,89	5,05	15,14	43,82	25,42	58%
8,68	6,96	3,82	3,94	7,21	16,32	46,93	31,29	67%
15,40	16,95	12,03	7,67	11,84	19,51	83,40	51,05	61%
26,51	22,74	8,92	11,43	25,94	25,94	121,48	72,24	59%
18,31	14,00	4,56	7,19	13,36	15,74	73,16	40,85	56%
16,86	12,37	4,06	8,74	16,31	18,22	76,57	47,33	62%
8,05	7,27	2,60	2,34	9,74	6,10	36,10	20,78	58%
12,99	8,93	2,94	3,62	6,87	7,93	43,29	21,36	49%
8,87	6,90	1,97	2,96	5,73	7,08	33,51	17,74	53%

Πίνακας 98 Κοκκομετρική προσδιορισμοί PM10 για τον μήνα Οκτώβριο



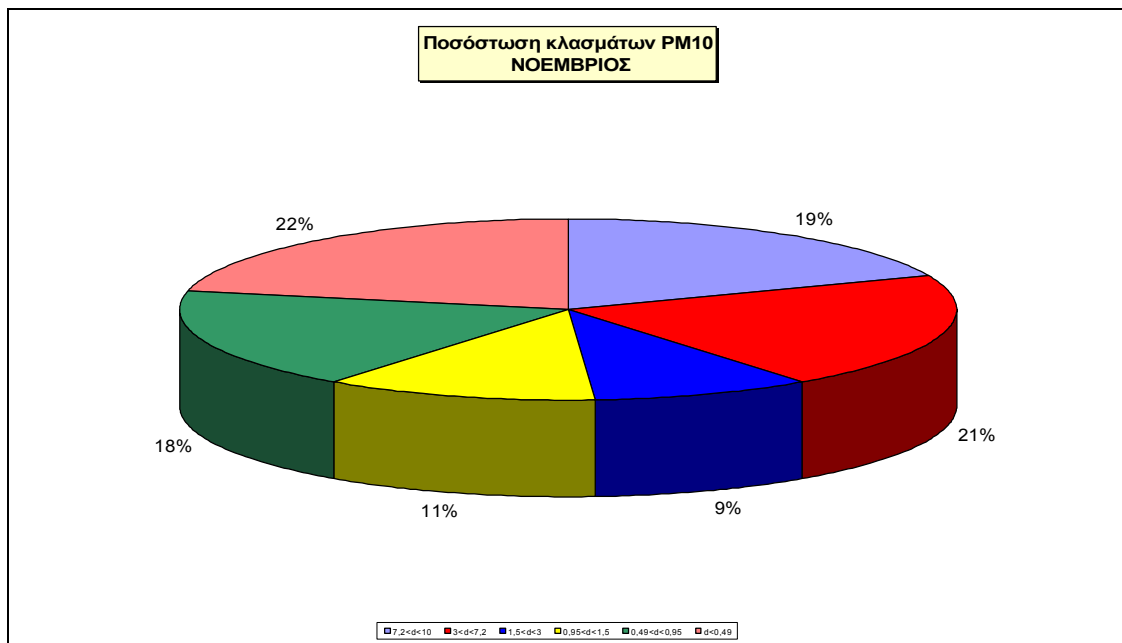
Σχεδιάγραμμα 242 Ποσοστώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για τον μήνα Οκτώβριο



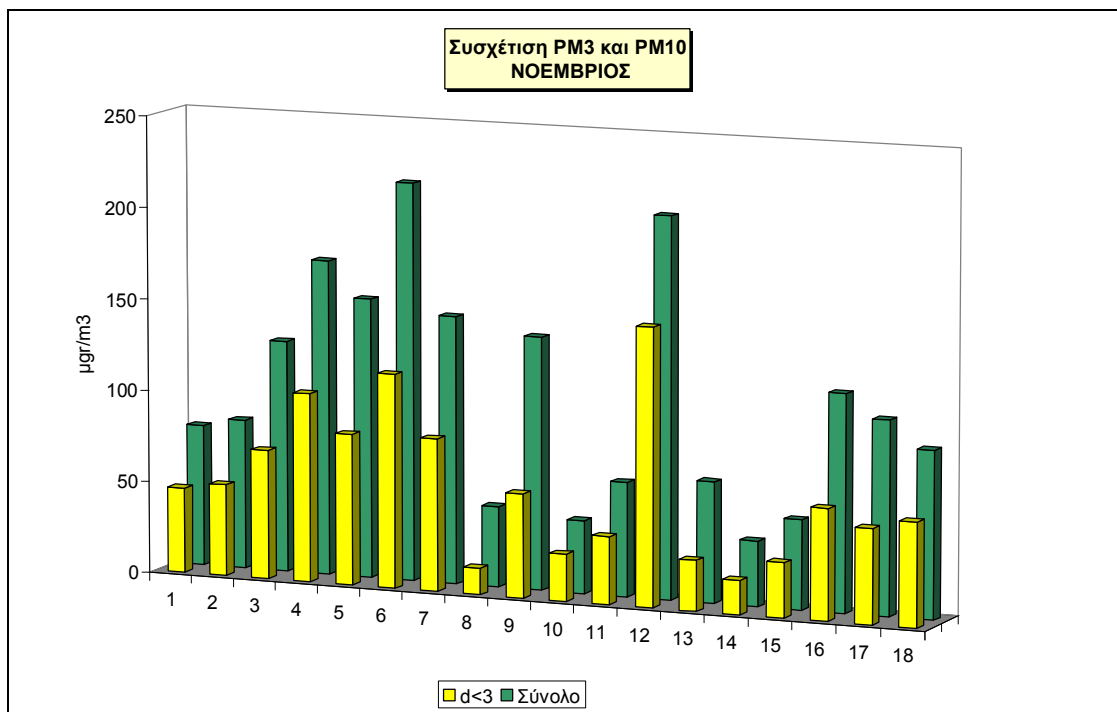
Σχεδιάγραμμα 243 Συσχετίσεις PM3/PM10 για τον μήνα Οκτώβριο

$\mu\text{gr}/\text{m}^3$								
7,2<d<10	3<d<7,2	1,5<d<3	0,95<d<1,5	0,49<d<0,95	d<0,49	Σύνολο	d<3	Ποσοστωση PM3/ PM10
14,55	16,02	6,96	8,81	13,72	16,72	76,77	46,20	60%
19,14	12,49	6,77	9,79	15,20	18,03	81,43	49,79	61%
32,50	23,45	10,46	13,17	20,19	26,47	126,24	70,29	56%
38,90	30,04	12,93	33,79	32,25	23,82	171,72	102,79	60%
37,76	32,34	14,17	20,45	24,15	23,59	152,45	82,35	54%
54,94	45,47	16,44	20,80	38,99	40,24	216,88	116,47	54%
33,30	29,30	13,11	20,50	26,47	23,02	145,69	83,09	57%
15,08	14,53	2,65	1,54	2,52	7,69	44,01	14,40	33%
46,04	34,96	13,17	11,08	15,26	17,05	137,56	56,56	41%
7,39	6,83	3,02	4,68	8,06	9,79	39,76	25,54	64%
12,68	12,56	6,46	7,14	10,83	12,43	62,10	36,87	59%
33,33	22,86	105,44	9,59	12,93	23,27	207,41	151,22	73%
20,85	17,46	6,41	4,81	5,86	10,49	65,87	27,57	42%
9,11	7,94	3,26	2,40	2,65	10,22	35,58	18,53	52%
8,62	10,28	4,80	5,72	8,25	11,08	48,75	29,85	61%
34,32	23,19	9,53	12,98	18,27	19,87	118,16	60,65	51%
35,43	18,52	5,66	13,36	17,96	14,67	105,60	51,65	49%
17,59	16,61	8,73	13,59	16,42	18,14	91,09	56,90	62%

Πίνακας 99 Κοκκομετρική προσδιορισμοί PM10 για τον μήνα Νοέμβριο



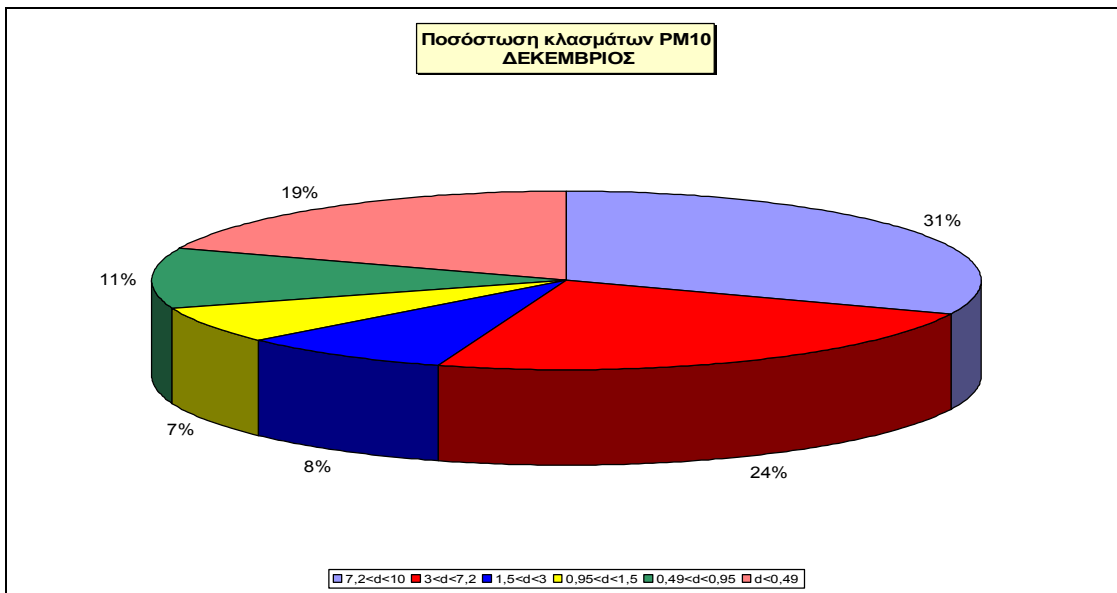
Σχεδιάγραμμα 244 Ποσοστώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για τον μήνα Νοέμβριο



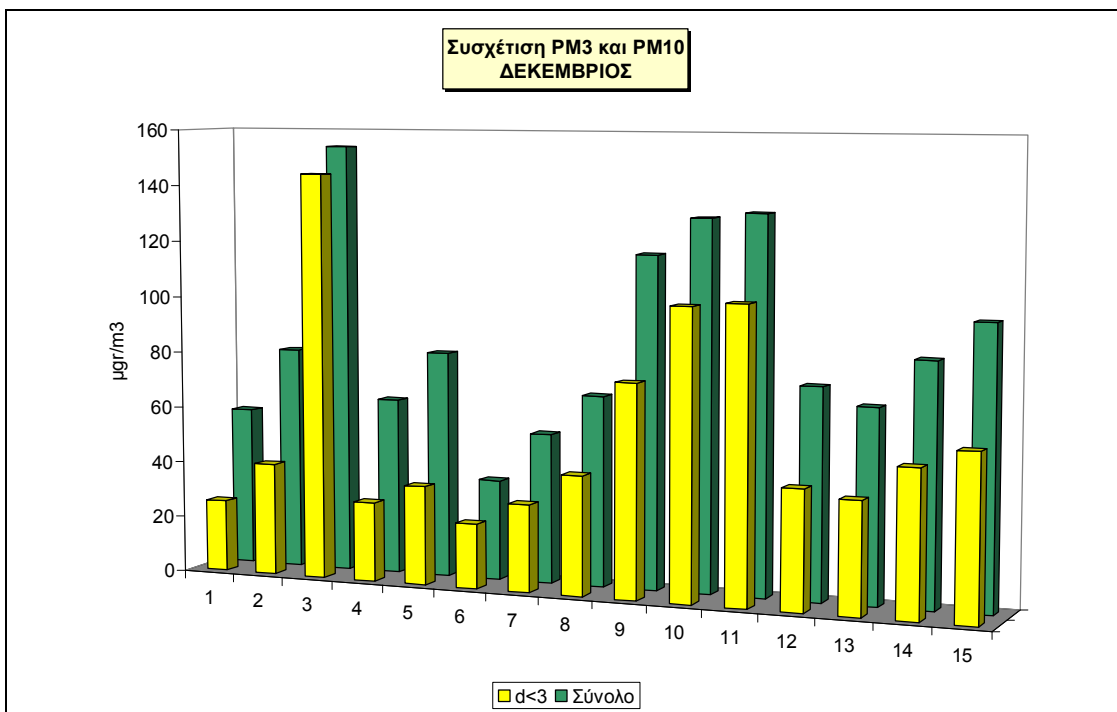
Σχεδιάγραμμα 245 Συσχετίσεις PM3/PM10 για τον μήνα Νοέμβριο

$\mu\text{gr}/\text{m}^3$								
7,2<d<10	3<d<7,2	1,5<d<3	0,95<d<1,5	0,49<d<0,95	d<0,49	Σύνολο	d<3	Ποσοστωση PM3/ PM10
17,60	13,48	4,68	3,82	6,09	10,89	56,56	25,48	45%
22,41	17,30	6,76	6,76	9,79	16,54	79,55	39,84	50%
3,08	6,15	3,08	12,31	18,46	110,77	153,85	144,62	94%
18,18	16,53	5,53	4,39	5,53	12,65	62,80	28,09	45%
22,64	22,77	7,98	6,62	9,53	11,01	80,54	35,14	44%
6,71	5,91	4,37	4,80	6,46	7,32	35,58	22,96	65%
11,75	10,48	5,11	7,14	9,22	9,47	53,17	30,94	58%
13,44	11,90	5,67	9,12	12,95	14,55	67,63	42,29	63%
23,99	18,49	14,65	13,39	21,41	25,85	117,77	75,29	64%
16,12	12,67	5,29	6,77	13,59	76,45	130,89	102,10	78%
15,95	13,47	5,91	62,93	12,01	22,69	132,97	103,54	78%
18,01	14,17	5,96	8,48	9,93	17,88	74,44	42,25	57%
15,71	13,06	4,77	12,53	8,95	13,25	68,26	39,50	58%
17,71	15,81	5,47	14,21	17,10	14,70	85,00	51,48	61%
21,97	18,40	5,17	16,93	19,08	16,80	98,36	57,98	59%

Πίνακας 100 Κοκκομετρική προσδιορισμοί PM10 για τον μήνα Δεκέμβριο

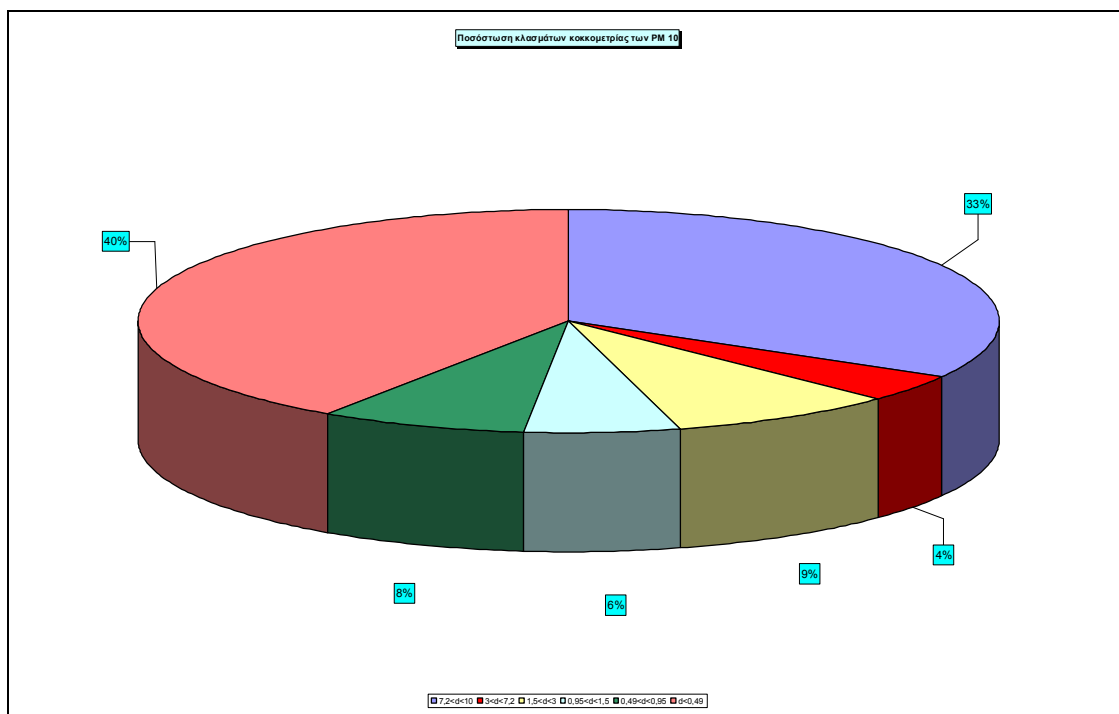


Σχεδιάγραμμα 246 Ποσοτώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για τον μήνα Δεκέμβριο



Σχεδιάγραμμα 247 Συσχετίσεις PM3/PM10 για τον μήνα Δεκέμβριο

Η συγκεντρωτική ποσόστωση των κλασμάτων της κοκκομετρίας για όλους τους μήνες μελέτης παρουσιάζεται στο επόμενο σχεδιάγραμμα.



Σχεδιάγραμμα 248 Ποσοτώσεις κλασμάτων κοκκομετρίας για όλους τους μήνες μελέτης

Εκτιμήσεις από τους προσδιορισμούς της κοκκομετρικής ανάλυσης

Εκτιμήσεις από τα ποσοστά των κλασμάτων της κοκκομετρίας

Από τα σχεδιαγράμματα των ποσοστύσεων των κλασμάτων κοκκομετρίας προκύπτει ότι

1. Το κλάσμα με $\Phi < 0,49$ μm κατέχει υψηλά ποσοστά σε όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας. Ιδιαίτερα την άνοιξη και το καλοκαίρι το ποσοστό του κλάσματος αυτού βρίσκεται σε σημαντικά υψηλότερο βαθμό έναντι των υπολοίπων. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στην επικράτηση κύρια ασθενών ανέμων και άπνοιας που έχουν ως συνέπεια τον μεγαλύτερο χρόνο αιώρησης των σωματιδίων με αυτήν την αεροδυναμική διάμετρο. Τους μήνες του φθινοπώρου και του χειμώνα εμφανίζει σταθερότητα στα ποσοστά του και κυμαίνεται σε τιμές της τάξης του 20 %. Το κλάσμα αυτό κατέχει ένα ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ του 18-40 % με εξαίρεση τον Αύγουστο, όπου κατέχει ποσοστό 67% του συνόλου της δειγματοληψίας. Αυτό το μεγάλο έναντι της υπολοίπου δειγματοληψίας ποσοστό, σε συνδυασμό με την αύξηση των συγκεντρώσεων κατά τον μήνα αυτό και στα ολικά PM 10 μάλλον θα πρέπει να αποδοθεί στην αύξηση του κύκλου εργασιών στη ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη, αλλά και στην επικράτηση ευνοϊκών μετεωρολογικών συνθηκών που βοηθούν στην χρονικά μεγάλη αιώρηση των PM_{0,49}. Η παρατήρησή μας αυτή υποστηρίζεται από την λογική, ότι με την αύξηση των εργασιών ναυπηγοεπισκευής στην περιοχή μελέτης πιθανολογούμε ότι πραγματοποιούνται αμμοβολές και στην περιοχή του Περάματος. Οι αμμοβολές αυτές και η απαίτηση μικρών επιδιορθώσεων σε σκάφη αναψυχής πρέπει να πραγματοποιούνται σε τάχιστο χρόνο, με αποτέλεσμα την χρήση αντίστοιχων μέσων αμμοβολής. Η ύπαρξη πάραυτα του μικρότερου κλάσματος της αεροδυναμικής διαμέτρου σε ποσοστά της τάξης του 20-40 % δημιουργεί επιπρόσθετες αγωνίες για την δυνατότητα επιμήκυνσης του χρόνου αιώρησής τους και για την διεισδυτικότητα που έχουν αυτά, λόγω και

της μικρής τους διαμέτρου, στις κυψελίδες των πνευμόνων των κατοίκων της περιοχής και των εργαζομένων στη ναυπηγοεπισκευή.

2. Το κλάσμα με $7,2 < \Phi < 10$ παραμένει το δεύτερο μεγαλύτερο κλάσμα σε όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας-πλην βεβαίως του μήνα Αυγούστου, θέμα το οποίο επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό που αναπτύχθηκε στην προηγούμενη παράγραφο και το οποίο άριστα θα μπορούσε να συνδυαστεί με την ταυτόχρονη ύπαρξη των υπολοίπων κοκκομετρικών κλασμάτων σε ποσοστά υψηλότερα του κλάσματος αυτού. Τα υπόλοιπα κλάσματα της κοκκομετρίας βρίσκονται εν γένει σε χαμηλότερα ποσοστά από αυτά του μεγαλύτερου κλάσματος. Η ύπαρξή τους σε υψηλότερα ποσοστά κατά τον μήνα Αύγουστο έναντι των υπολοίπων μηνών της μελέτης μάλλον αποτελεί ένδειξη της ανάγκης επιτάχυνσης εργασιών συντήρησης μικρών και μεσαίων σκαφών, οι οποίες συνδυαζόμενες με τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες οδηγούν σε καταβόθρα λόγω βαρύτητας του κλάσματος αυτού, ειδικά για τους ανοιξιάτικους και καλοκαιρινούς μήνες.
3. Το κλάσμα με $3 < \Phi < 7,2$ μm κυμαίνεται και αυτό σε αντίστοιχα με το $7,2 < \Phi < 10$ κλάσμα ποσοστά.
4. Η ύπαρξη των μικρών κλασμάτων της κοκκομετρικής ανάλυσης των PM10 σε ποσοστά της τάξης του 60 % καθόλη την διάρκεια της δειγματοληψίας δημιουργεί εντονότερες ανησυχίες για τις επιπτώσεις που έχουν αυτά στην υγεία των ανθρώπων.
5. Οι συγκεντρώσεις της κοκκομετρικής ανάλυσης καταδεικνύουν την πιθανή ύπαρξη αυξημένου συντελεστή επιδημιολογικής επιβάρυνσης λόγω της υπάρχουσας κατάστασης στην ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Περάματος. Προτείνεται η άμεση εκπόνηση επιδημιολογικής μελέτης από τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή.

Εκτιμήσεις από την σχέση PM3/PM10

Από τα αντίστοιχα σχεδιαγράμματα, αλλά και από τους συγκεντρωτικούς πίνακες της κοκκομετρικής κλασμάτωσης των PM10 προκύπτει ως εκτίμηση, η οποία ίσως θα πρέπει να επιβεβαιωθεί με αντίστοιχη PM 2,5 δειγματοληψία, επειδή η υφιστάμενη κλασματική ποσόστωση είχε την δυνατότητα προσδιορισμού έως PM3 και όχι έως PM 2,5 όπως προβλέπεται από τις οδηγίες της ΕΕ και της αντίστοιχης βιβλιογραφίας, ότι:

1. Οι συγκεντρώσεις των PM3 κυμαίνονται σε ποσοστά της τάξης του 60-70% κατά μέσο όρο. Από ενημέρωση που έχουμε από την κατασκευάστρια εταιρεία και από τις οδηγίες VDI με τις οποίες έχει κατασκευαστεί ο δειγματολήπτης της κοκκομετρικής ανάλυσης, δεν υφίσταται ζήτημα μη εναρμόνισης των αθροισμάτων των συγκεντρώσεων των κοκκομετρικών κλασμάτων με πιθανή συνολική PM2,5 δειγματοληψία. Κατά συνέπεια ο αθροιστικός υπολογισμός των PM3 δίνει σημαντικά αποτελέσματα στην σχέση PM3/PM10.
2. **Οι συγκεντρώσεις των PM 2,5 κυμαίνονται στην πλειοψηφία των δειγματοληψιών πάνω από τα καθορισμένα από την ΕΡΑ και από τις αντίστοιχες οδηγίες της ΕΕ ημερήσια όρια των 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και ο μέσος ετήσιος όρος στο σύνολο της δειγματοληψίας βρίσκεται σε υπέρβαση του μέσου ετήσιου ορίου που έχει θεσμοθετηθεί από την ΕΡΑ και είναι τα 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ο ετήσιος μέσος όρος των συγκεντρώσεων των PM2,5 για την περιοχή είναι 58,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Αν αυτό επιβεβαιωθεί και από πιθανή ολική PM2,5 δειγματοληψία, τότε εγείρεται μείζον περιβαλλοντικό και επιδημιολογικό ζήτημα για την περιοχή ερεύνης.**

Προσδιορισμοί εξεταζόμενων μετάλλων στα δείγματα των PM 10

Στόχος των προσδιορισμών των είναι αφενός να εξετασθεί η χημική σύσταση των αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων και αφετέρου να εκτιμηθεί η πιθανή επιβάρυνση της θαλάσσιας ρύπανσης της περιοχής από τα σωματίδια αυτά.

Ακολουθήθηκε για τους προσδιορισμούς αυτούς η μέθοδος που αναπτύχθηκε και διασφαλίσθηκε, όπως αναφέρεται σε κάθε μέταλλο ξεχωριστά στο αντίστοιχο κεφάλαιο της ανάπτυξης μεθοδολογίας.

Οι προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν τόσο σε δείγματα της θέσης "Δημαρχείο" όσο και σε δείγματα της θέσης "Φιλαρμονική" στην περιοχή του Δήμου Περάματος, ώστε να γίνει εκτίμηση των δύο θέσεων και να προσδιορισθούν πιθανές πηγές της υφιστάμενης ατμοσφαιρικής επιβάρυνσης από τις εργασίες και τις διαδικασίες που ακολουθούνται στην ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη Περάματος.

Για την περίοδο των προσδιορισμών υπήρχε μόνο το όριο ως προς την συγκέντρωση του Μολύβδου που ήταν τα $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αέρα, το σημερινό όριο είναι το $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αέρα, ενώ για τα υπόλοιπα μέταλλα δεν έχει καθορισθεί όριο.

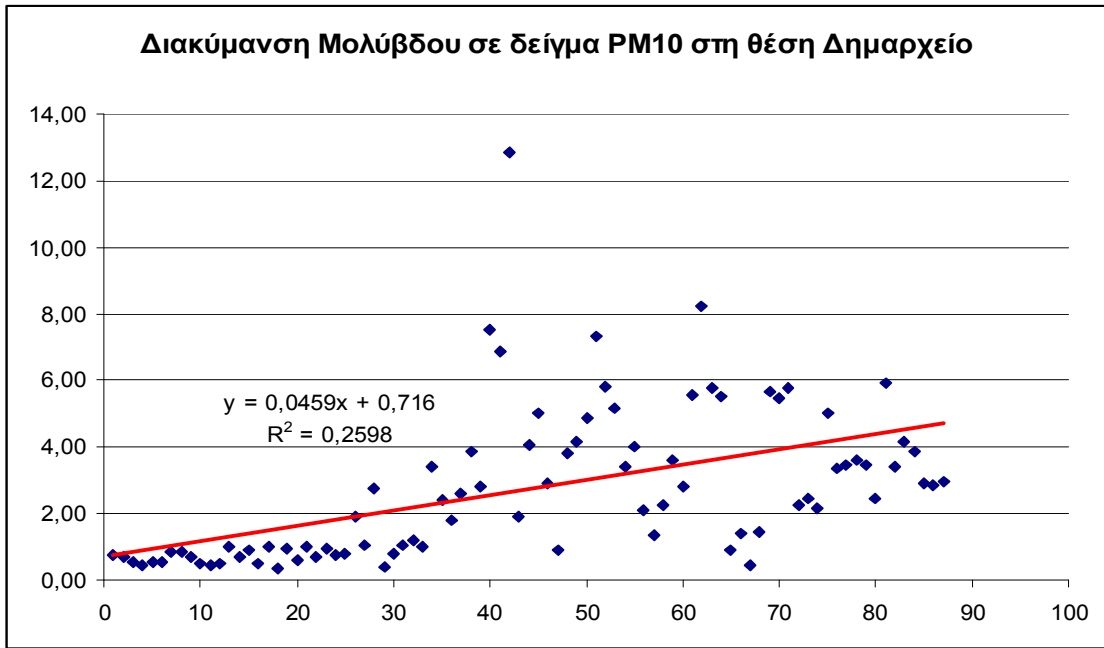
Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα ευρήματα των ποσοτικών προσδιορισμών των μετάλλων για κάθε μία θέση ξεχωριστά, ενώ στα ακολουθούμενα σχεδιαγράμματα παρουσιάζονται γραφικά τα ευρήματα με την γραμμική τάση των τιμών.

Προσδιορισμοί εξεταζόμενων μετάλλων στα δείγματα των PM 10 θέση "Δημαρχείο"

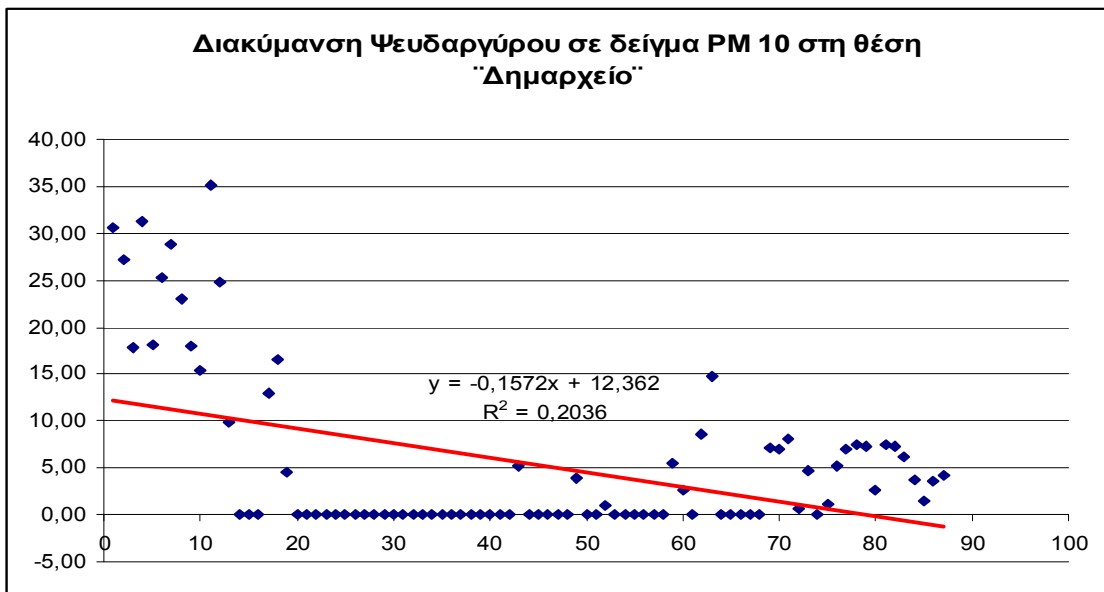
α/α Δείγματος	Φόρτιση φίλτρων	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	Άθροισμα μάζας υπολογιζόμενων μετάλλων	Διαφορά Φόρτιση- Μέταλλα
<i>μg/m³</i>									
1	46,28	0,76	30,68	0,73	0,31	8,05	0,10	40,63	5,64
2	51,62	0,69	27,15	0,92	0,36	16,40	0,19	45,72	5,91
3	32,57	0,54	17,83	1,24	0,20	4,71	0,00	24,51	8,06
4	48,55	0,45	31,31	1,09	0,34	12,90	0,09	46,18	2,37
5	33,60	0,54	18,22	0,30	0,20	9,32	0,13	28,71	4,89
6	42,40	0,54	25,29	1,20	0,31	7,42	0,11	34,87	7,54
7	45,17	0,84	28,82	0,85	0,37	9,45	0,14	40,47	4,70
8	41,97	0,87	23,08	0,90	0,35	8,75	0,11	34,06	7,91
9	36,81	0,72	17,92	1,00	0,26	10,47	0,09	30,47	6,35
10	32,22	0,52	15,44	0,64	0,28	6,74	0,22	23,84	8,39
11	47,01	0,45	35,21	1,15	0,40	9,41	0,07	46,70	0,31
12	38,04	0,52	24,78	1,02	0,30	6,96	0,12	33,69	4,35
13	44,25	1,00	9,87	1,18	0,40	10,15	0,04	22,64	21,61
14	39,82	0,70	0,00	1,03	0,47	11,93	0,00	14,13	25,69
15	48,22	0,89	0,00	0,63	0,17	20,31	0,01	22,01	26,21
16	32,69	0,52	0,00	2,85	0,34	18,51	0,26	22,48	10,21
17	40,01	1,00	12,97	1,04	0,32	24,03	0,33	39,69	0,31
18	35,48	0,33	16,56	0,59	0,23	10,98	0,18	28,86	6,62
19	39,76	0,96	4,53	0,84	0,27	23,10	0,20	29,89	9,87
20	41,11	0,62	0,00	0,69	1,44	31,16	1,54	35,45	5,67
21	26,49	1,01	0,00	1,04	2,05	13,14	2,01	19,24	7,25
22	25,07	0,68	0,00	0,77	0,33	18,57	0,00	20,36	4,71
23	19,60	0,96	0,00	0,57	0,09	15,70	0,35	17,67	1,94
24	21,63	0,77	0,00	0,80	0,74	16,42	1,24	19,97	1,66
25	22,30	0,81	0,00	0,75	0,86	16,98	1,08	20,48	1,82
26	42,79	1,88	0,00	1,04	1,51	35,90	2,07	42,40	0,39
27	24,94	1,05	0,00	0,88	1,96	17,76	1,13	22,78	2,15
28	56,88	2,76	0,00	1,29	0,44	47,72	0,37	52,58	4,30
29	6,46	0,40	0,00	0,64	0,36	3,70	0,44	5,53	0,93
30	26,93	0,80	0,00	0,78	0,27	19,89	1,62	23,37	3,56
31	33,30	1,05	0,00	0,69	0,03	18,72	1,88	22,36	10,94
32	36,03	1,22	0,00	0,53	1,98	29,10	2,18	35,02	1,01
33	28,00	1,02	0,00	0,90	1,10	16,88	1,67	21,56	6,44
34	29,50	3,39	0,00	1,70	1,46	16,72	2,82	26,09	3,41
35	26,26	2,40	0,00	0,15	0,29	16,30	0,01	19,16	7,11
36	29,30	1,80	0,00	0,06	0,51	15,15	1,40	18,92	10,38
37	33,45	2,63	0,00	0,33	0,29	13,05	0,05	16,36	17,09
38	42,96	3,84	0,00	0,42	0,29	22,25	0,08	26,87	16,08
39	25,36	2,83	0,00	0,49	0,31	7,01	0,07	10,71	14,65
40	21,20	7,51	0,00	0,42	0,29	12,21	0,00	20,43	0,77
41	27,53	6,88	0,00	0,91	0,56	15,98	0,00	24,33	3,20
42	27,53	12,86	0,00	0,11	0,09	8,42	0,00	21,48	6,05
43	24,95	1,90	5,27	0,36	0,12	10,97	0,07	18,69	6,26
44	28,27	4,05	0,00	0,19	0,09	19,01	0,00	23,34	4,93

<i>α/α</i> <i>Δείγματος</i>	<i>Φόρτιση</i> <i>φίλτρων</i>	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	Άθροισμα μάζας υπολογιζόμενων μετάλλων	Διαφορά Φόρτιση- Μέταλλα
<i>μg/m³</i>									
45	104,11	5,04	0,00	0,59	0,67	36,23	0,00	42,53	61,58
46	29,87	2,89	0,00	0,13	0,00	10,15	0,00	13,16	16,70
47	31,79	0,91	0,00	0,00	0,00	8,26	0,00	9,17	22,62
48	20,97	3,80	0,00	0,56	3,60	7,33	3,90	19,19	1,77
49	25,07	4,18	3,90	0,67	0,74	7,81	0,31	17,62	7,46
50	87,14	4,85	0,00	0,56	0,12	56,20	0,16	61,89	25,25
51	47,57	7,32	0,00	2,15	0,97	18,93	0,09	29,46	18,11
52	31,59	5,82	0,97	0,83	0,71	16,24	5,99	30,57	1,02
53	41,67	5,19	0,00	1,35	0,75	28,48	0,01	35,78	5,88
54	36,01	3,42	0,00	0,68	0,97	29,85	0,00	34,92	1,09
55	28,80	4,03	0,00	1,21	0,41	12,89	0,04	18,59	10,21
56	24,21	2,10	0,00	0,37	0,14	19,08	0,01	21,71	2,50
57	36,26	1,33	0,00	2,48	0,08	30,16	0,11	34,16	2,10
58	34,91	2,24	0,00	0,37	0,66	25,36	0,00	28,64	6,27
59	44,25	3,60	5,45	1,24	3,17	25,44	1,39	40,29	3,96
60	34,05	2,82	2,62	0,69	2,73	22,67	2,39	33,93	0,12
61	57,89	5,59	0,00	0,85	4,24	39,89	2,68	53,25	4,64
62	79,83	8,23	8,66	2,84	0,98	50,29	0,21	71,21	8,62
63	59,61	5,75	14,81	1,49	0,82	35,91	0,16	58,95	0,66
64	51,75	5,53	0,00	1,50	1,20	41,65	1,17	51,06	0,69
65	55,56	0,89	0,00	0,61	0,26	19,43	0,15	21,33	34,22
66	62,07	1,41	0,00	0,84	0,30	55,75	0,06	58,35	3,72
67	30,31	0,44	0,00	0,09	0,27	9,02	0,38	10,19	20,12
68	74,64	1,46	0,00	0,54	0,13	20,90	0,05	23,08	51,56
69	59,86	5,66	7,17	1,06	0,57	41,00	0,06	55,53	4,33
70	58,01	5,46	6,93	1,55	0,56	40,66	0,00	55,17	2,85
71	62,68	5,76	8,08	1,86	0,57	41,67	0,10	58,04	4,65
72	36,75	2,27	0,69	0,77	0,03	27,09	0,00	30,85	5,90
73	43,88	2,45	4,78	1,99	0,07	28,84	0,00	38,14	5,74
74	35,28	2,18	0,00	0,71	0,11	24,59	0,00	27,60	7,68
75	51,01	5,03	1,14	1,46	0,60	30,87	0,11	39,21	11,80
76	56,91	3,35	5,23	1,14	0,79	32,26	0,41	43,17	13,73
77	69,81	3,48	7,01	1,71	0,80	34,90	0,51	48,41	21,41
78	70,92	3,60	7,49	1,45	0,83	41,79	0,58	55,74	15,18
79	71,66	3,44	7,30	1,59	0,72	41,97	0,53	55,54	16,11
80	47,81	2,43	2,59	0,96	0,65	29,04	0,29	35,96	11,85
81	73,62	5,91	7,52	1,70	0,78	42,09	0,52	58,50	15,12
82	51,01	3,41	7,34	1,50	0,88	26,99	0,37	40,50	10,51
83	121,56	4,17	6,11	2,74	1,24	51,68	1,17	67,11	54,45
84	33,92	3,87	3,75	0,72	0,12	20,91	0,27	29,64	4,28
85	23,35	2,89	1,41	0,46	0,34	16,60	1,36	23,07	0,29
86	26,06	2,85	3,59	0,40	0,36	12,91	0,37	20,48	5,58
87	31,47	2,96	4,28	0,83	0,57	18,95	0,24	27,83	3,63

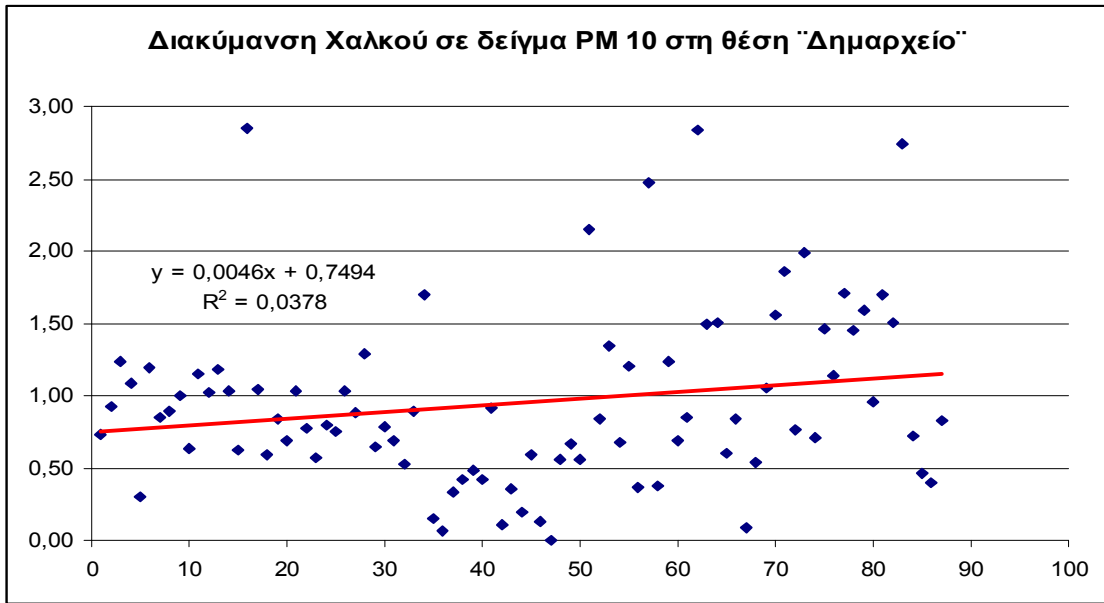
Πίνακας 101 Προσδιορισμοί μετάλλων σε δείγματα ολικών PM 10 στη θέση Δημαρχείο



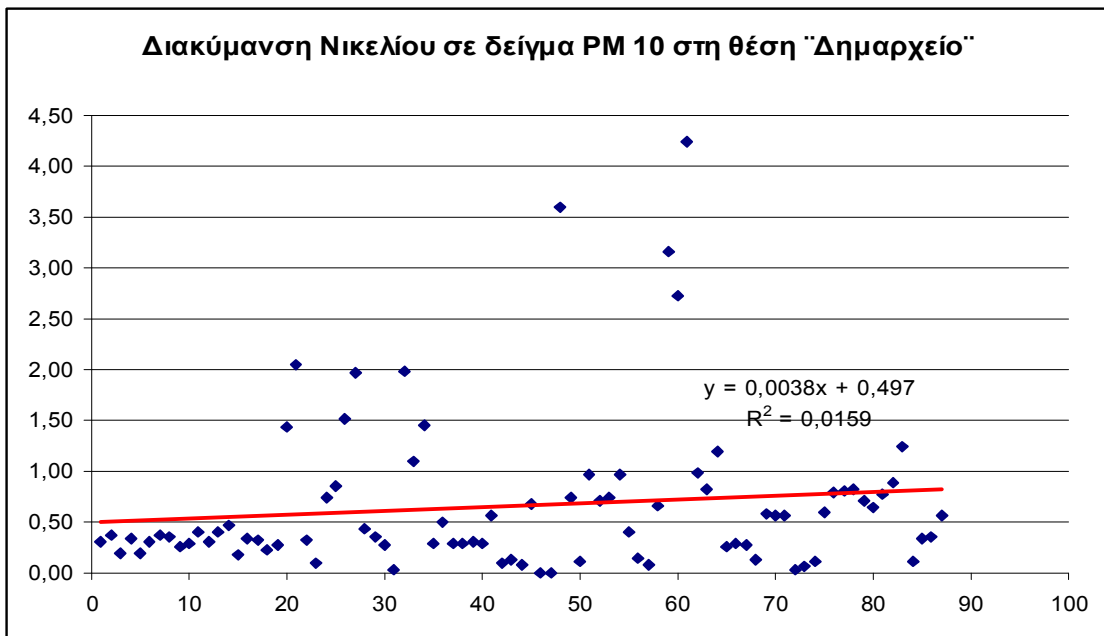
Σχεδιάγραμμα 249 Διακύμανση Μολύβδου σε δείγμα PM 10 στην θέση Δημαρχείο



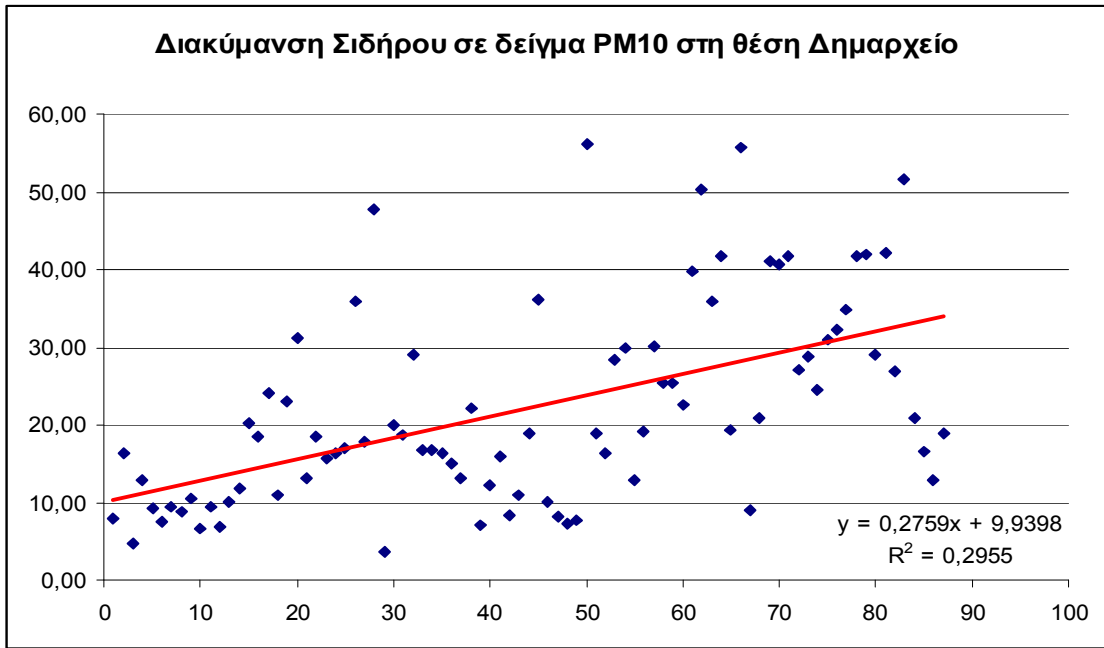
Σχεδιάγραμμα 250 Διακύμανση Ψευδαργύρου σε δείγμα PM 10 στη θέση "Δημαρχείο"



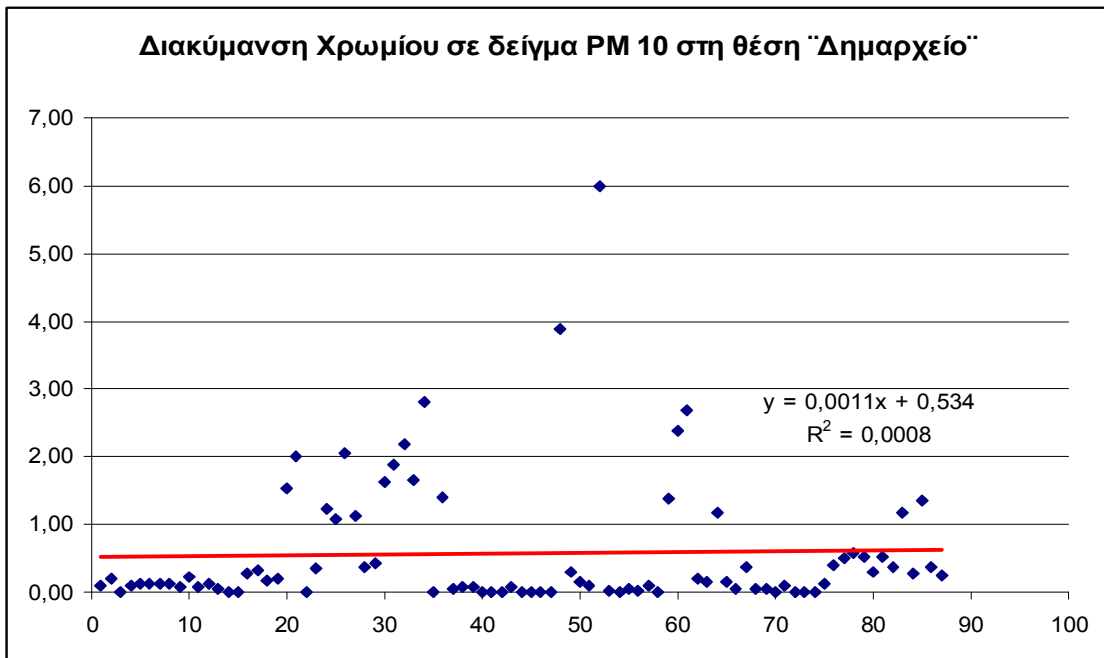
Σχεδιάγραμμα 251 Διακύμανση Χαλκού σε δείγμα PM 10 στη θέση "Δημαρχείο"



Σχεδιάγραμμα 252 Διακύμανση Νικελίου σε δείγμα PM 10 στη θέση "Δημαρχείο"



Σχεδιάγραμμα 253 Διακύμανση Σιδήρου σε δείγμα PM 10 στη θέση "Δημαρχείο"



Σχεδιάγραμμα 254 Διακύμανση Χρωμίου σε δείγμα PM 10 στη θέση "Δημαρχείο"

Εκτίμηση Αποτελεσμάτων

Από τον πίνακα των χημικών προσδιορισμών και από τα σχεδιαγράμματα των διακυμάνσεων κάθε μετάλλου προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

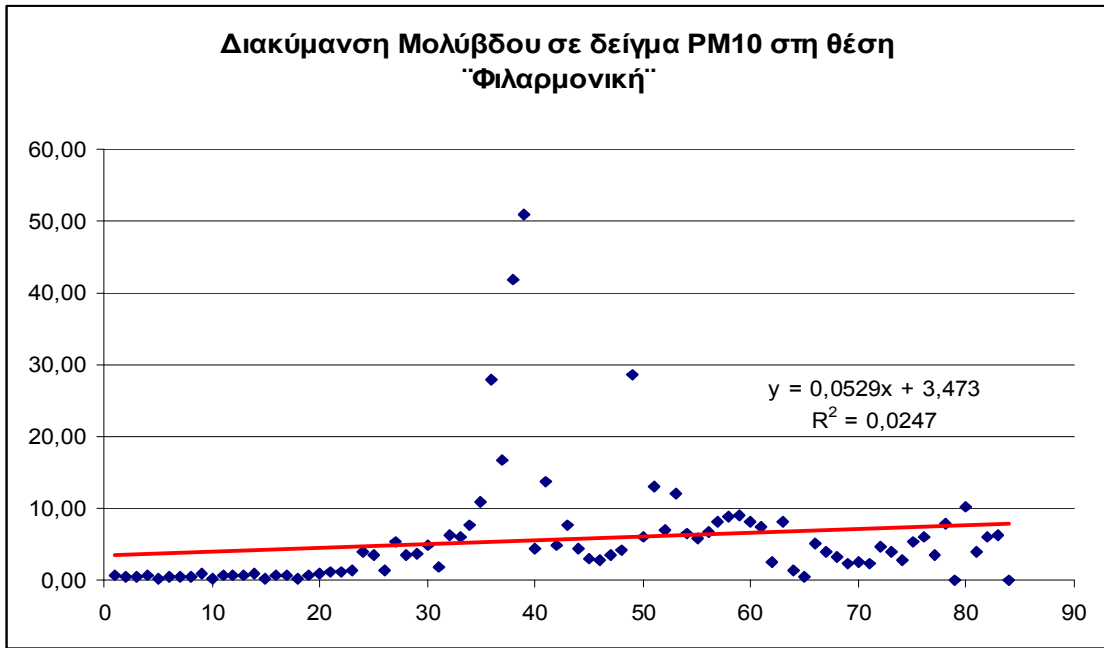
1. Τα δείγματα των PM έχουν σημαντική φόρτιση στα εξεταζόμενα μέταλλα, φόρτιση η οποία φθάνει και το 99,64 % της συνολικά αντλούμενης μάζας δείγματος PM10. Οι διακυμάνσεις στις φορτίσεις προέρχονται από την παροδικότητα των εργασιών που πραγματοποιούνται στην ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Περάματος.
2. Όλα τα μέταλλα δεν εμφανίζουν γραμμική συσχέτιση όσον αφορά στις συγκεντρώσεις τους. Η μη γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεών τους επιβεβαιώνει την παροδικότητα των εργασιών.
3. Ο Ψευδάργυρος και το Χρώμιο εμφανίζουν το φαινόμενο σε αρκετά δείγματα να έχουν μηδενικές συγκεντρώσεις, ενώ σε άλλα να υπάρχει μετρούμενη ποσότητα. Η ύπαρξη αυτού του φαινομένου αποδεικνύει τόσο την παροδικότητα των εργασιών που διενεργούνται στα πλοία, όσο και την διαφορετικότητα των εργασιών. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων μετάλλων οφείλονται σε εργασίες που γίνονται είτε στις προπέλες, είτε στα ύφαλα των πλοίων και αποτελούν πιθανές αποξέσεις των υφαλοχρωμάτων ή των χρωμάτων βαφής.
4. Ο συνδυασμός των ευρισκόμενων συγκεντρώσεων PM 10, όπως έχουν περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο με τις ευρισκόμενες αυξημένες συγκεντρώσεις των μετάλλων επαυξάνει τον επιδημιολογικό κίνδυνο των πολιτών και των εργαζομένων της περιοχής μελέτης.

Προσδιορισμοί εξεταζόμενων μετάλλων στα δείγματα των PM 10 θέση "Φιλαρμονική"

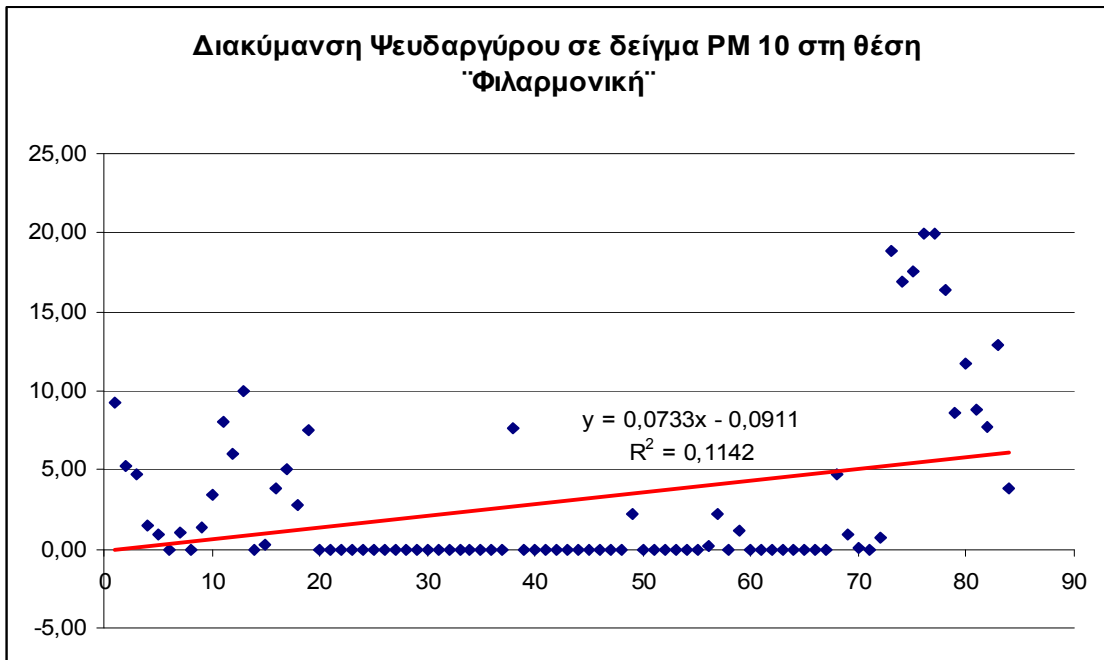
α/α Δείγματος	Φόρτιση φίλτρων	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	Άθροισμα μάζας υπολογιζόμενων μετάλλων	Διαφορά Φόρτιση- Μέταλλα
<i>μgr/m³</i>									
1	32,02	0,62	9,23	0,54	0,28	6,21	0,05	16,93	15,09
2	34,16	0,46	5,27	0,54	0,29	6,46	0,05	13,07	21,09
3	36,57	0,47	4,75	0,66	0,17	6,86	0,05	12,96	23,60
4	36,67	0,61	1,44	0,68	0,18	7,47	0,03	10,42	26,25
5	15,25	0,25	0,98	0,25	0,10	2,59	0,02	4,18	11,07
6	30,81	0,44	0,00	0,49	0,12	4,38	0,01	5,44	25,37
7	36,10	0,56	0,99	0,67	0,16	5,40	0,03	7,80	28,29
8	30,81	0,46	0,00	0,55	0,13	3,77	0,00	4,90	25,91
9	35,21	0,82	1,39	0,49	0,16	4,50	0,09	7,46	27,75
10	17,38	0,26	3,46	0,25	0,04	2,78	0,04	6,84	10,54
11	37,25	0,78	8,03	0,63	0,15	6,25	0,07	15,90	21,35
12	32,70	0,78	5,98	0,57	0,17	4,62	0,06	12,18	20,52
13	46,56	0,77	10,00	0,60	0,19	12,58	0,09	24,22	22,34
14	74,71	0,93	0,00	0,69	0,18	14,47	0,00	16,27	58,44
15	34,45	0,26	0,29	0,15	0,00	5,81	0,01	6,52	27,93
16	42,16	0,64	3,80	0,47	0,02	10,89	0,00	15,83	26,33
17	43,45	0,67	5,03	0,47	0,10	12,22	0,03	18,51	24,94
18	17,22	0,24	2,72	0,17	0,05	5,15	0,04	8,36	8,86
19	48,90	0,79	7,52	0,56	0,11	14,93	0,04	23,96	24,94
20	58,14	1,03	0,00	0,97	0,42	32,94	0,57	35,93	22,21
21	46,12	1,23	0,00	1,58	0,39	21,49	0,66	25,35	20,77
22	21,80	1,14	0,00	1,04	0,10	14,14	0,25	16,68	5,13
23	32,81	1,44	0,00	0,96	0,40	21,12	6,37	30,29	2,52
24	71,40	4,04	0,00	1,61	1,21	60,60	1,31	68,77	2,63
25	53,30	3,48	0,00	2,46	2,19	43,43	1,66	53,22	0,08
26	37,71	1,39	0,00	0,92	0,61	30,57	4,15	37,64	0,07
27	69,88	5,31	0,00	2,35	2,50	50,27	2,88	63,32	6,57
28	5,62	3,58	0,00	0,39	0,07	1,01	0,46	5,53	0,09
29	200,87	3,80	0,00	2,56	0,91	137,74	3,12	148,13	52,74
30	98,68	4,77	0,00	4,58	1,10	81,01	3,07	94,52	4,16
31	72,34	1,84	0,00	1,37	0,08	56,41	0,00	59,71	12,64
32	76,60	6,33	0,00	2,33	2,88	56,90	2,39	70,82	5,78
33	98,38	6,08	0,00	2,37	2,45	74,56	2,48	87,94	10,44
34	220,54	7,74	0,00	2,44	0,14	184,83	0,00	195,15	25,38
35	104,78	10,87	0,00	0,49	5,79	76,41	8,43	101,99	2,78
36	204,17	27,91	0,00	5,46	20,19	122,05	13,37	188,98	15,19
37	163,74	16,75	0,00	2,19	3,51	114,31	5,54	142,30	21,44
38	196,88	41,75	7,63	4,24	1,18	139,29	0,54	194,64	2,24
39	150,58	50,97	0,00	0,44	0,36	85,19	0,00	136,96	13,62

<i>α/α</i> <i>Δείγματος</i>	<i>Φόρτιση</i> <i>φίλτρων</i>	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	Άθροισμα μάζας υπολογιζόμενων μετάλλων	Διαφορά Φόρτιση- Μέταλλα
<i>μgr/m3</i>									
40	37,51	4,30	0,00	0,58	0,56	25,36	0,52	31,33	6,18
41	103,84	13,62	0,00	2,29	1,00	58,33	0,00	75,24	28,60
42	58,10	4,91	0,00	0,13	0,00	17,90	0,00	22,93	35,17
43	55,30	7,67	0,00	0,65	0,45	24,48	0,00	33,26	22,04
44	53,22	4,50	0,00	0,97	0,00	16,34	0,00	21,81	31,41
45	49,64	3,00	0,00	0,92	0,00	17,16	0,00	21,07	28,57
46	49,36	2,79	0,00	0,28	0,00	25,54	0,00	28,61	20,76
47	55,01	3,39	0,00	1,72	1,04	34,75	0,87	41,77	13,24
48	49,37	4,08	0,00	1,40	0,56	31,13	0,29	37,47	11,90
49	122,14	28,54	2,27	3,20	3,98	71,47	0,39	109,85	12,29
50	35,68	6,10	0,00	1,59	1,90	24,27	1,65	35,51	0,16
51	74,35	12,99	0,00	4,21	1,57	44,34	0,10	63,21	11,14
52	54,19	6,95	0,00	2,41	1,13	36,43	0,18	47,11	7,08
53	60,46	12,05	0,00	6,53	0,39	40,91	0,00	59,87	0,59
54	58,01	6,45	0,00	0,94	0,35	42,00	0,24	49,99	8,02
55	72,71	5,84	0,00	1,03	0,73	43,82	0,48	51,89	20,82
56	80,61	6,69	0,20	1,39	1,16	47,17	0,16	56,77	23,84
57	95,59	8,13	2,21	1,56	1,32	54,16	0,47	67,84	27,75
58	102,67	8,74	0,00	1,46	1,38	52,27	0,47	64,32	38,34
59	87,42	9,19	1,16	1,63	1,29	49,28	0,28	62,83	24,59
60	67,27	8,04	0,00	1,52	1,74	53,10	0,72	65,12	2,15
61	64,27	7,38	0,00	1,49	1,60	52,06	0,47	62,99	1,28
62	40,71	2,62	0,00	0,58	1,36	20,10	0,93	25,59	15,12
63	86,33	8,11	0,00	1,21	1,31	40,38	0,31	51,32	35,01
64	53,92	1,39	0,00	0,62	0,00	16,89	0,04	18,93	34,99
65	47,66	0,43	0,00	0,08	0,00	8,90	0,00	9,41	38,25
66	61,96	5,10	0,00	1,00	0,31	37,87	0,46	44,74	17,22
67	56,92	3,87	0,00	0,73	0,68	27,65	0,38	33,31	23,61
68	63,86	3,29	4,74	0,67	0,70	19,51	0,89	29,80	34,06
69	35,13	2,32	0,97	0,22	0,40	10,31	0,12	14,34	20,80
70	40,44	2,50	0,08	0,29	0,46	10,68	0,19	14,19	26,25
71	36,63	2,44	0,00	0,32	0,27	8,27	0,12	11,42	25,21
72	52,97	4,65	0,75	0,50	0,56	17,44	0,25	24,16	28,81
73	90,23	4,06	18,82	6,83	0,86	56,96	1,83	89,36	0,87
74	95,73	2,78	16,91	7,51	0,80	64,05	0,94	93,00	2,73
75	109,03	5,36	17,53	6,55	0,83	64,88	1,57	96,72	12,31
76	118,28	6,15	19,93	7,92	0,89	58,10	2,45	95,45	22,84
77	122,33	3,43	19,97	8,02	1,14	65,96	1,86	100,39	21,94
78	105,27	7,90	16,40	6,11	0,71	52,14	0,80	84,05	21,21
79	82,71	0,01	8,61	4,73	0,34	42,11	0,37	56,16	26,56
80	89,36	10,23	11,74	7,40	0,79	47,91	2,23	80,30	9,06
81	119,44	3,95	8,81	2,46	0,83	71,16	1,49	88,71	30,73
82	101,22	5,94	7,73	4,75	0,80	65,98	1,08	86,29	14,93
83	95,15	6,22	12,88	5,00	0,51	52,83	0,49	77,94	17,21
84	34,99	0,10	3,89	0,61	0,46	17,18	1,20	23,44	11,55

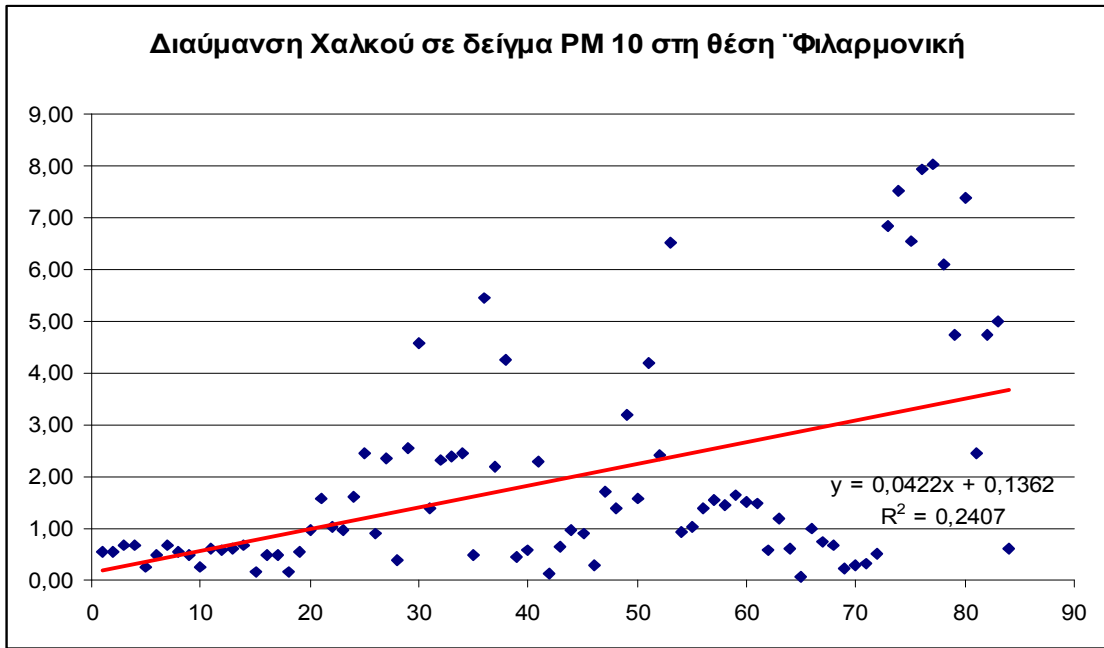
Πίνακας 102 Προσδιορισμοί μετάλλων σε δείγματα ολικών PM 10 στη θέση "Φιλαρμονική"



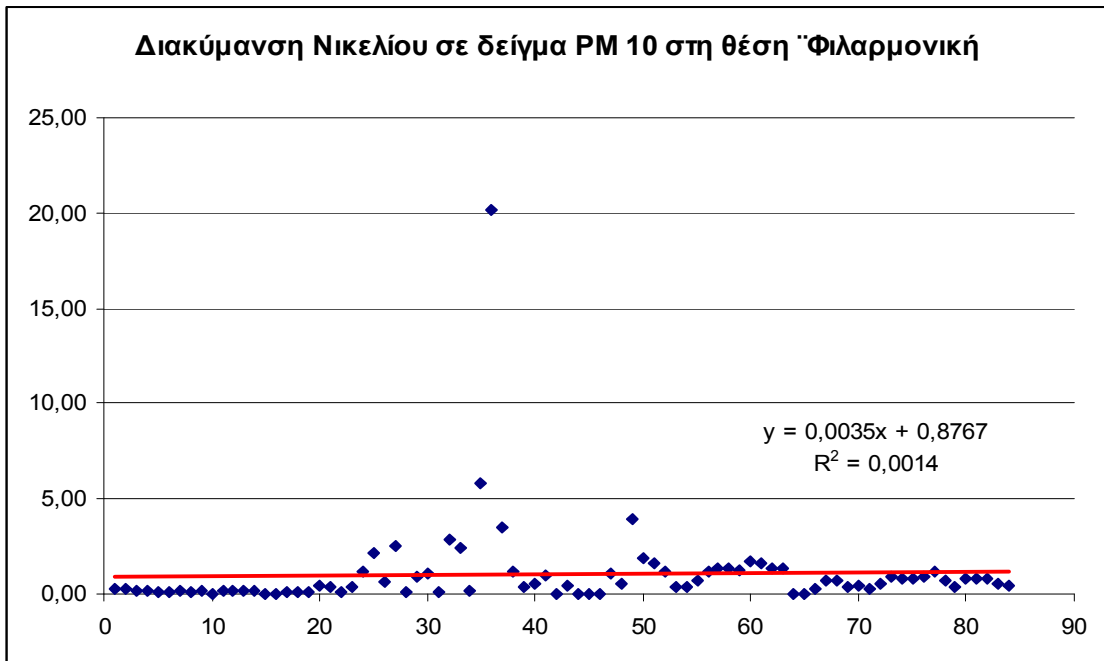
Σχεδιάγραμμα 255 Διακύμανση Μολύβδου σε δείγμα PM 10 στην θέση "Φιλαρμονική"



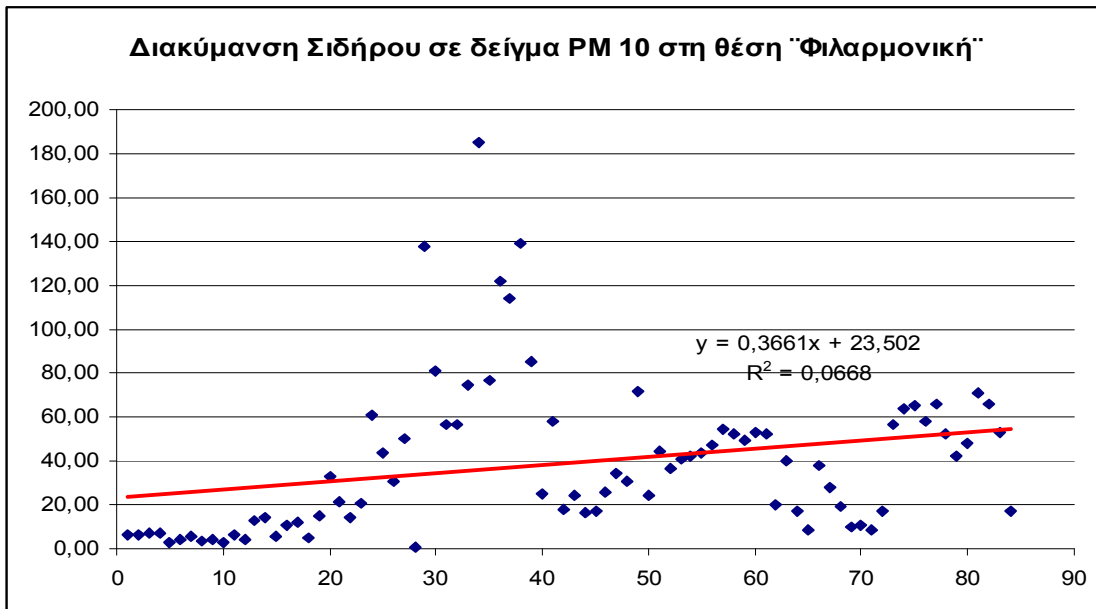
Σχεδιάγραμμα 256 Διακύμανση Ψευδαργύρου σε δείγμα PM 10 στη θέση "Φιλαρμονική"



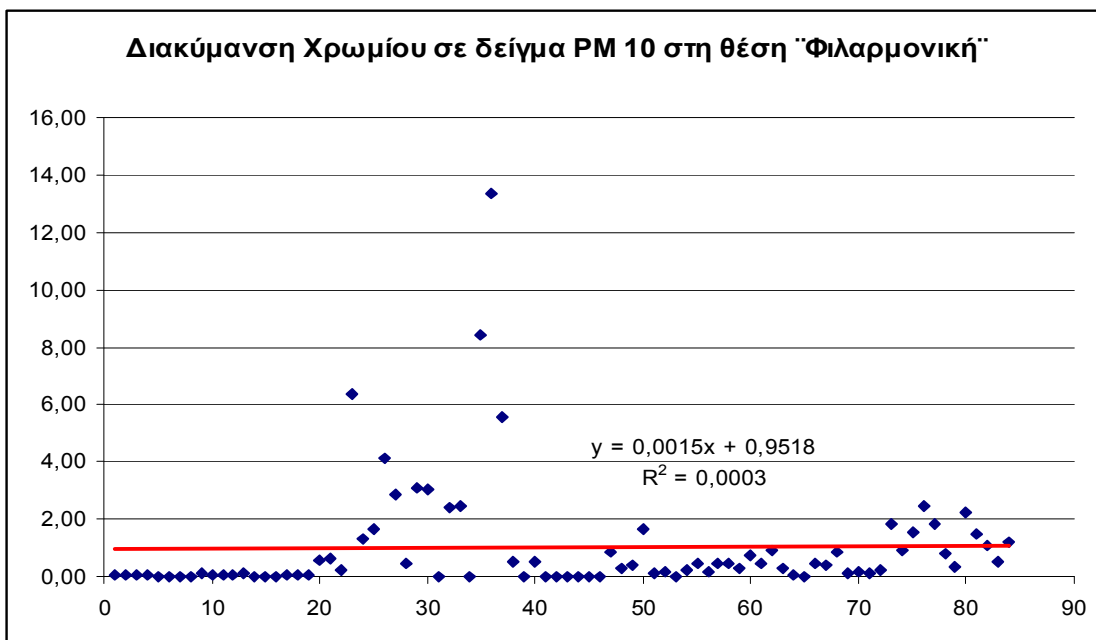
Σχεδιάγραμμα 257 Διακύμανση Χαλκού σε δείγμα PM 10 στη θέση "Φιλαρμονική"



Σχεδιάγραμμα 258 Διακύμανση Νικελίου σε δείγμα PM 10 στη θέση "Φιλαρμονική"



Σχεδιάγραμμα 259 Διακύμανση Σιδήρου σε δείγμα PM 10 στη θέση "Φιλαρμονική"



Σχεδιάγραμμα 260 Διακύμανση Χρωμίου σε δείγμα PM 10 στη θέση "Φιλαρμονική"

Εκτίμηση Αποτελεσμάτων

Από τον πίνακα των χημικών προσδιορισμών και από τα σχεδιαγράμματα των διακυμάνσεων κάθε μετάλλου προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Τα δείγματα των PM έχουν σημαντική φόρτιση στα εξεταζόμενα μέταλλα, φόρτιση η οποία φθάνει και το 99,85 % της συνολικά αντλούμενης μάζας δείγματος PM10. Οι διακυμάνσεις στις φορτίσεις προέρχονται, όπως και στην εκτίμηση που αφορά στην θέση Δημαρχείο, από την παροδικότητα των εργασιών που πραγματοποιούνται στην ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Περάματος.
2. Όλα τα μέταλλα δεν εμφανίζουν γραμμική συσχέτιση όσον αφορά στις συγκεντρώσεις τους και σε αυτήν την θέση δειγματοληψίας. Η μη γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεών τους επιβεβαιώνει την παροδικότητα των εργασιών.
3. Ο Ψευδάργυρος και το Χρώμιο εμφανίζουν το ίδιο όπως και στην θέση "Δημαρχείο" φαινόμενο σε αρκετά δείγματα να έχουν μηδενικές συγκεντρώσεις, ενώ σε άλλα να υπάρχει μετρούμενη ποσότητα. Η ύπαρξη αυτού του φαινομένου αποδεικνύει τόσο την παροδικότητα των εργασιών που διενεργούνται στα πλοία, όσο και την διαφορετικότητα των εργασιών. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων μετάλλων οφείλονται σε εργασίες που γίνονται είτε στις προπέλες, είτε στα ύφαλα των πλοίων και αποτελούν πιθανές αποξέσεις των υφαλοχρωμάτων ή των χρωμάτων βαφής.
4. Ο συνδυασμός των ευρισκόμενων συγκεντρώσεων PM 10, όπως έχουν περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο με τις ευρισκόμενες αυξημένες συγκεντρώσεις των μετάλλων και σε αυτήν την θέση δειγματοληψίας επαυξάνει τον επιδημιολογικό κίνδυνο των πολιτών και των εργαζομένων της περιοχής μελέτης.

Συγκεντρωτική εκτίμηση των αποτελεσμάτων των χημικών προσδιορισμών στα δείγματα PM 10

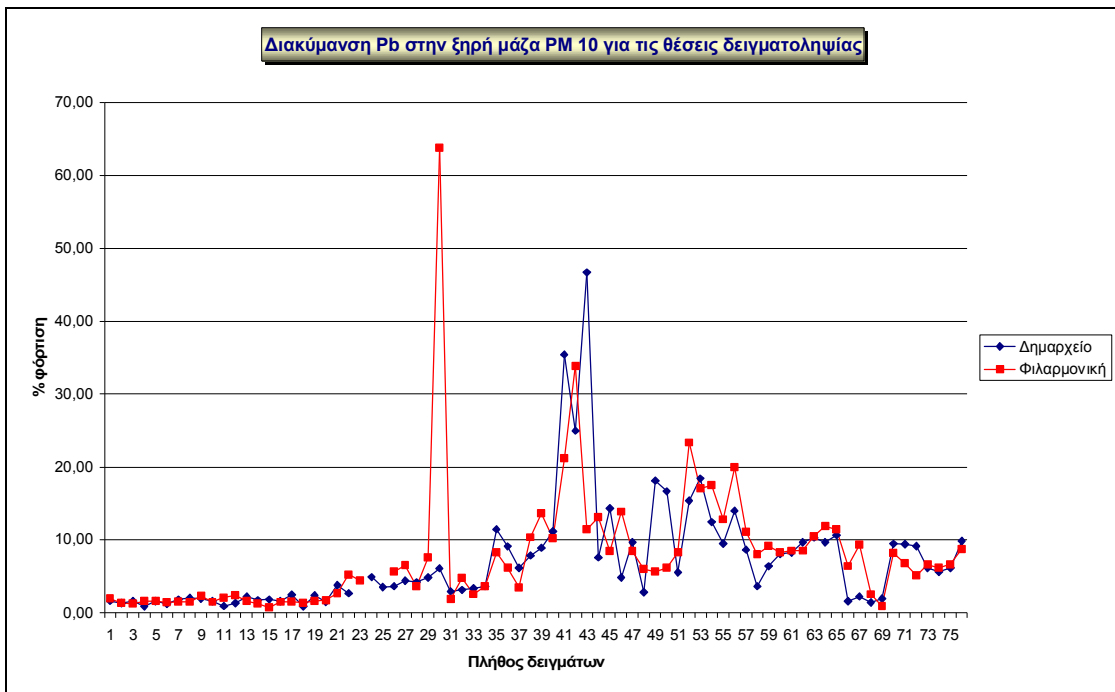
Από τις διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε όλα τα δείγματα εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Οι συγκεντρώσεις του Μολύβδου κυμάνθηκαν ως προς τους ετήσιους μέσους όρους για μεν τη θέση δειγματοληψίας "Δημαρχείο" σε $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και για την θέση "Φιλαρμονική" σε $1,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, όταν το μέσο ετήσιο όριο είναι τα $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για την Μ.Βρετανία και τα $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ το μέσο τριμηνιαίο όριο που έχει θεσπιστεί από την ΕΡΑ, ενώ το όριο στην ΕΕ κατά την περίοδο των προσδιορισμών ήταν $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ το σημερινό όριο είναι $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
2. Το ποσοστό του σιδήρου στην μάζα του φορτίου είναι πάρα πολύ υψηλό σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν. Είναι μάλιστα αναμενόμενο, λόγω της χρήσης του υλικού ως βασικό κατασκευαστικό υλικό κατασκευής στην ναυτιλία.
3. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού οφείλονται κατά κύριο λόγο στην χρήση χρωμάτων προπέλας, όπου ο χαλκός χρησιμοποιείται κύρια ως τοξικό των άλγεων και του πλαγκτόν.
4. Οι σημαντικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου οφείλονται στην περιοδικότητα των εργασιών όσον αφορά στην χρήση νέων υφαλοχρωμάτων. Κατά τις ημέρες εργασιών που περιλαμβάνουν την χρήση ή την απομάκρυνση αντίστοιχων χρωμάτων η επιβάρυνση της περιοχής σε Ψευδάργυρο είναι αρκετά σημαντική.
5. Υπάρχει σχεδόν παράλληλη διακύμανση των συγκεντρώσεων όλων των μετάλλων και στις δύο θέσεις δειγματοληψίας, με αυξημένες τιμές στην θέση "Φιλαρμονική" έναντι της θέσης "Δημαρχείο". Αυτή η παράλληλη διακύμανση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν επηρεάζονται από άλλους παράγοντες οι δύο θέσεις δειγματοληψίας και κατά συνέπεια οι αυξημένες

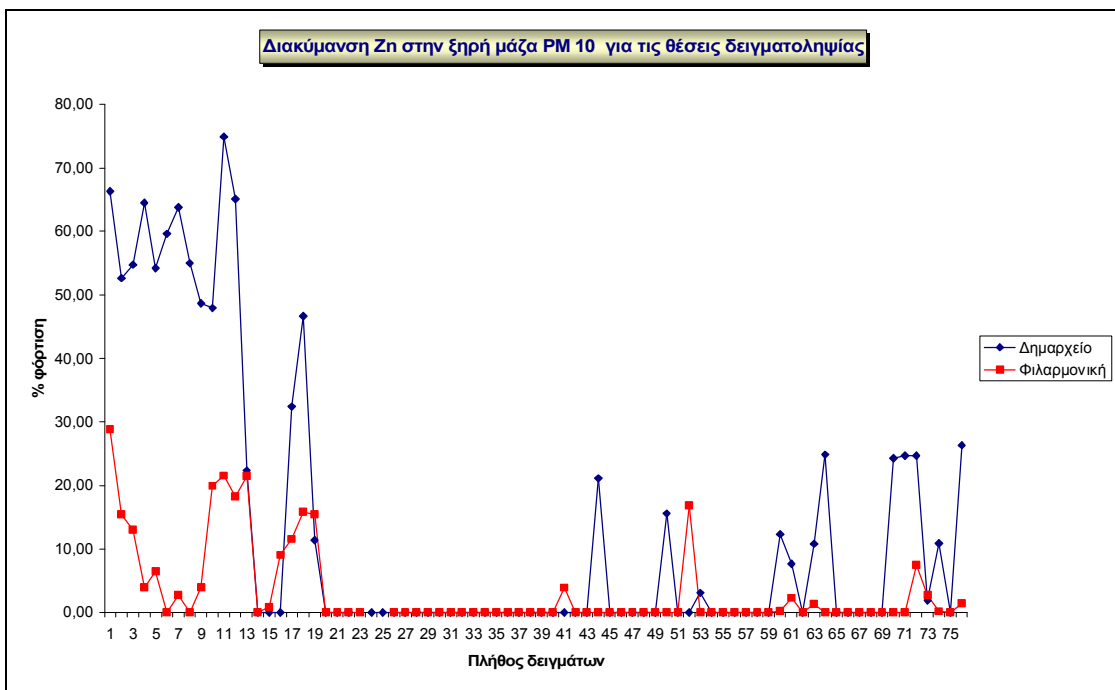
συγκεντρώσεις ολικών PM 10 στην θέση "Φιλαρμονική" οφείλονται στην διενέργεια εργασιών ναυπηγοεπισκευής και με βεβαιότητα σε διενεργούμενες παράνομες αμμοβολές που εκτελούνται μέσα στην ζώνη του Περάματος.

6. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων στα ολικά PM 10 δικαιολογούν τα αντίστοιχα ευρήματα της θαλάσσιας δειγματοληψίας για την περιοχή του Περάματος και επιβεβαιώνεται η αρχικώς διαμορφωμένη άποψη της επιβάρυνσης της θάλασσας από τις ξηρές ή υγρές κατακρημνίσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή παραγωγής τους.

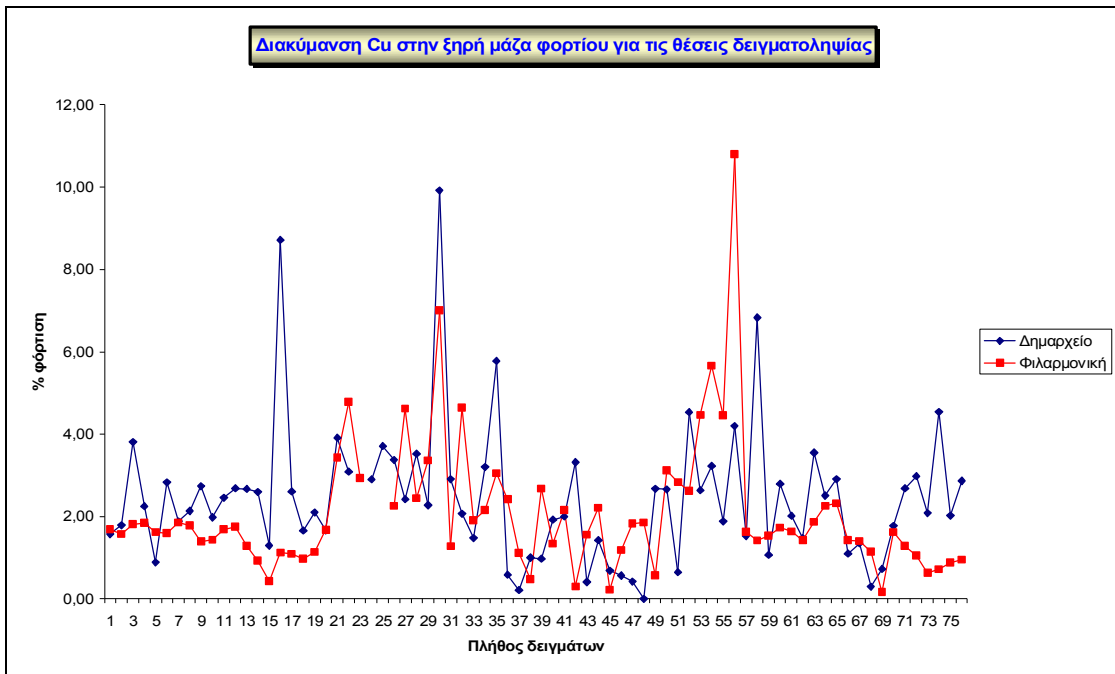
Συγκριτικά και στις δύο θέσεις δειγματοληψίας και για τις ίδιες ημέρες δειγματοληψίας οι φορτίσεις των μετάλλων στη ξηρή μάζα φίλτρου παρουσιάζονται παρακάτω:



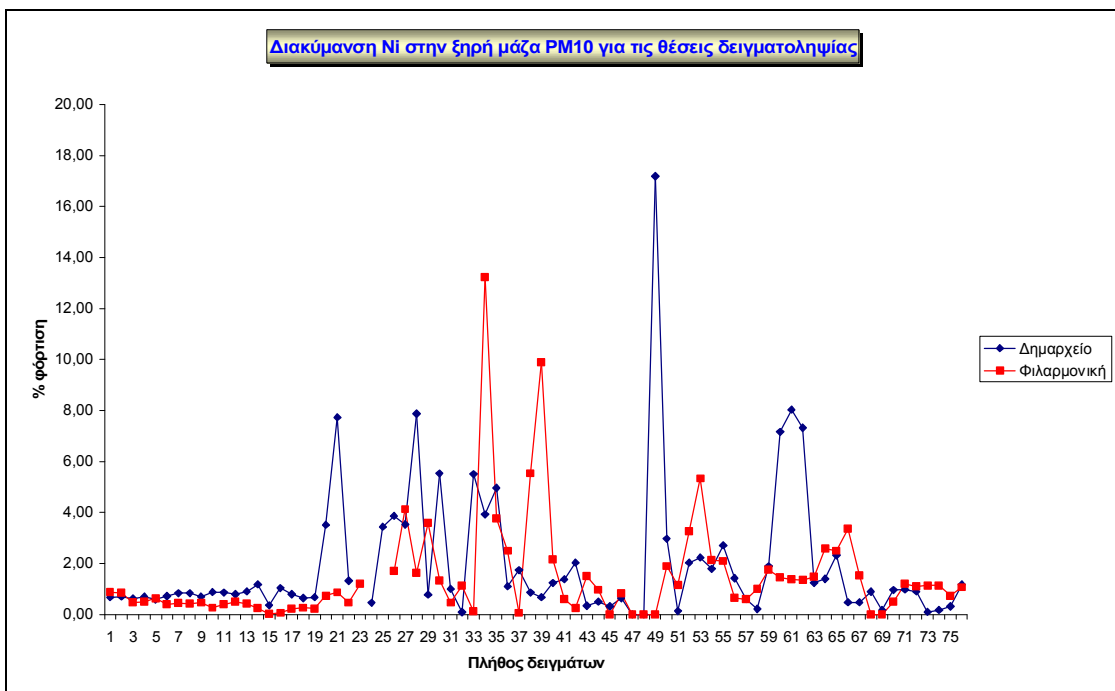
Σχεδιάγραμμα 261 Φορτίσεις PM10 σε Pb στην περιοχή μελέτης



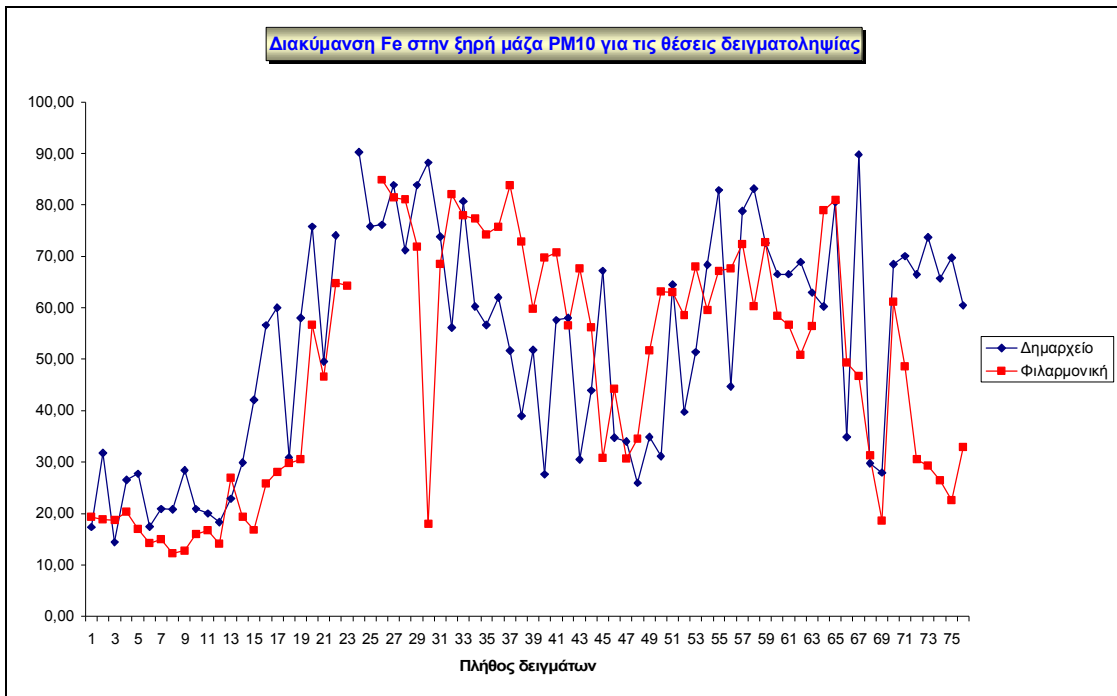
Σχεδιάγραμμα 262 Φορτίσεις PM10 σε Zn στην περιοχή μελέτης



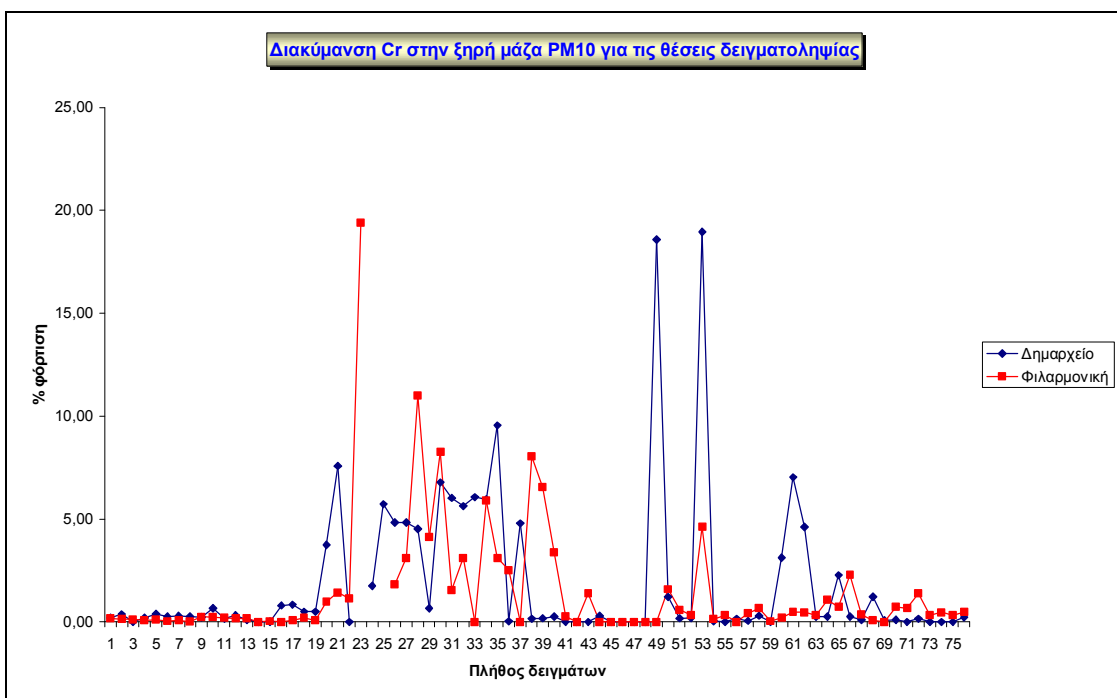
Σχεδιάγραμμα 263 Φορτίσεις PM10 σε Cu στην περιοχή μελέτης



Σχεδιάγραμμα 264 Φορτίσεις PM10 σε Ni στην περιοχή μελέτης



Σχεδιάγραμμα 265 Φορτίσεις PM10 σε Fe στην περιοχή μελέτης



Σχεδιάγραμμα 266 Φορτίσεις PM10 σε Cr στην περιοχή μελέτης

Προσδιορισμοί εξεταζόμενων μετάλλων στα δείγματα των κοκκομετρικών κλασμάτων των PM10

Σκοπός των χημικών αυτών προσδιορισμών δεν είναι να αποδειχθεί η όποια επιβάρυνση των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, κάτι τέτοιο πραγματοποιήθηκε με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ολικά PM10. Σκοπός των χημικών αυτών προσδιορισμών είναι να εκτιμηθεί ως προς την πιθανή επιδημιολογική επιβάρυνση η ποσόστωση των μετάλλων σε κάθε κλάσμα της κοκκομετρικής ανάλυσης.

Στα κοκκομετρικά κλάσματα δεν πραγματοποιήθηκαν ποιοτικοί προσδιορισμοί σε όλο το φάσμα της δειγματοληψίας, γιατί εκτιμήθηκε ότι η χημική ανάλυση ειδικά των κοκκομετρικών φίλτρων εμπεριέχει πιθανά στατιστικά σφάλματα, τα οποία οφείλονται στη μορφολογία των φίλτρων. Τα κοκκομετρικά φίλτρα δεν αποτελούν ενιαίο σύνολο, έχουν διατομές και κατά συνέπεια κατά την κοπή τους για την περαιτέρω επεξεργασία υπάρχει ο κίνδυνος της απώλειας της εκ των προτέρων μικρής μάζας φορτίου. Τα φίλτρα που αναλύθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω ως ποσοστώσεις των βαρέων μετάλλων στην ξηρή μάζα φορτίου.

Τα φίλτρα έχουν αριθμηθεί από την μεγαλύτερη προς την μικρότερη αεροδυναμική διάμετρο της κοκκομετρικής κλασμάτωσης.

Στους επόμενους πίνακες και διαγράμματα εμφανίζονται οι ποσοστώσεις των βαρέων μετάλλων σε κάθε κοκκομετρικό κλάσμα.

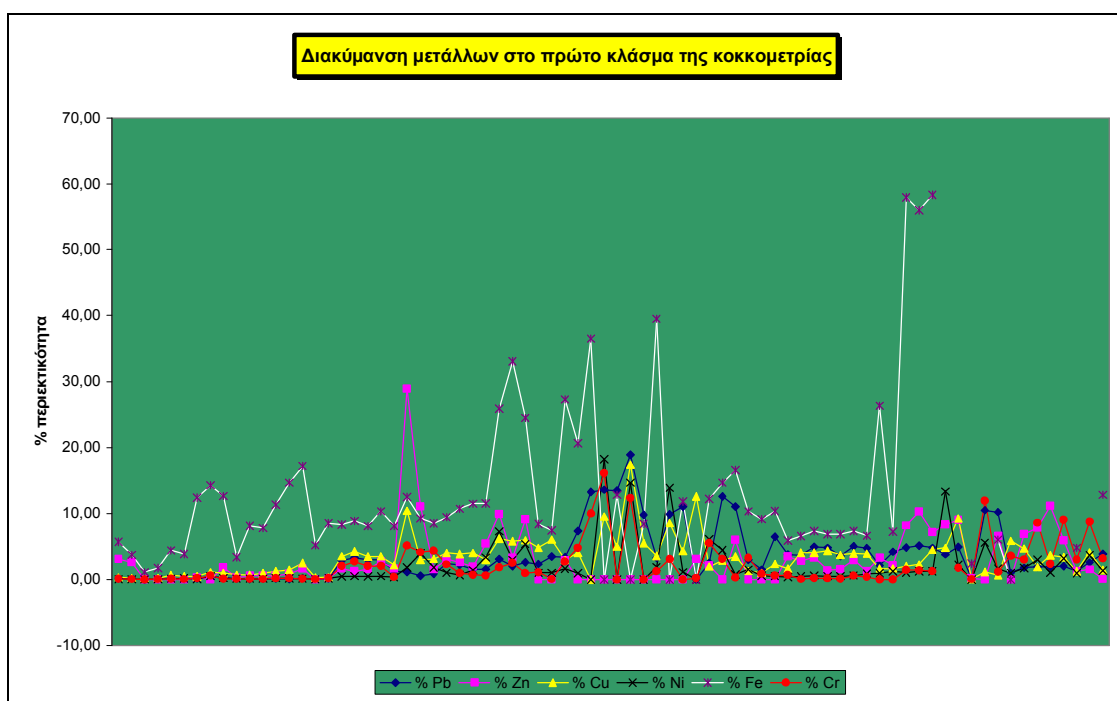
1^ο Κοκκομετρικό κλάσμα

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
1	0,15	3,04	0,32	0,06	5,68	0,10
2	0,15	2,59	0,24	0,05	3,74	0,06
3	0,02	0,00	0,13	0,02	1,09	0,01
4	0,04	0,00	0,23	0,04	1,75	0,05
5	0,08	0,02	0,65	0,11	4,42	0,10
6	0,06	0,01	0,46	0,15	3,86	0,04
7	0,17	0,29	0,45	0,07	12,38	0,20
8	0,34	0,00	1,09	0,48	14,31	0,58
9	0,33	1,84	0,93	0,20	12,68	0,13
10	0,09	0,27	0,70	0,10	3,38	0,09
11	0,07	0,57	0,66	0,13	8,16	0,11
12	0,08	0,58	0,92	0,13	7,83	0,07
13	0,11	0,57	1,22	0,22	11,31	0,13
14	0,06	0,84	1,47	0,14	14,68	0,13
15	0,19	1,59	2,48	0,10	17,18	0,11
16	0,06	0,00	0,30	0,07	5,17	0,03
17	0,11	0,15	0,34	0,14	8,51	0,22
18	2,88	1,69	3,53	0,45	8,33	2,04
19	3,28	1,29	4,26	0,48	8,87	2,73
20	2,95	1,57	3,48	0,46	8,07	2,05
21	3,01	2,65	3,51	0,49	10,33	2,06
22	1,28	1,67	2,15	0,34	8,08	0,36
23	1,12	28,92	10,45	1,85	12,51	5,12
24	0,57	11,08	3,03	3,93	9,25	4,14
25	0,83	1,48	3,12	1,81	8,53	4,33
26	2,47	3,13	3,99	1,02	9,41	2,27
27	2,18	2,64	3,87	0,66	10,71	0,97
28	1,55	1,93	4,02	1,36	11,48	0,72
29	1,54	5,40	3,02	3,36	11,55	0,59
30	3,07	9,91	6,22	7,28	25,92	1,82
31	2,00	3,30	5,77	2,97	33,10	2,50
32	2,63	9,11	5,96	5,33	24,51	0,93
33	2,36	0,00	4,79	1,01	8,41	1,11
34	3,45	0,00	6,02	0,99	7,49	0,07
35	3,41	2,97	2,94	1,58	27,30	2,67

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
36	7,38	0,00	4,01	0,94	20,67	4,82
37	13,29	0,00			36,50	9,98
38	13,61	0,00	9,56	18,27		16,13
39	13,51	0,00	4,94	0,00	12,84	0,00
40	18,92	0,00	17,40	14,69		12,32
41	9,77	0,00	5,52	0,00	8,40	0,00
42	3,25	0,00	3,58	1,90	39,51	1,21
43	9,89	0,00	8,61	13,92		3,08
44	11,02	0,00	4,31	1,12	11,83	0,00
45		3,14	12,58	0,00		0,20
46	2,53	2,10	1,96	6,09	12,22	5,49
47	12,63		2,89	4,47	14,65	3,11
48	11,03	6,01	3,48	0,78	16,59	0,27
49	3,00	0,00	1,25	1,48	10,34	3,30
50	1,47	0,00	1,01	0,55	9,14	0,84
51	6,48	0,00	2,33	0,50	10,40	0,63
52	3,79	3,53	1,61	0,41	5,90	0,67
53	3,62	2,83	4,08	0,49	6,58	0,04
54	4,91	3,34	4,08	0,63	7,34	0,22
55	4,82	1,36	4,33	0,47	6,87	0,18
56	3,59	1,54	3,75	0,51	6,84	0,13
57	5,01	2,96	3,95	0,59	7,37	0,53
58	4,76	1,20	3,91	0,88	6,63	0,37
59	2,12	3,27	1,64	0,94	26,34	0,00
60	4,18	2,16	1,68	1,24	7,26	0,00
61	4,87	8,18	1,98	0,97	57,93	1,43
62	5,13	10,28	2,30	1,22	55,97	1,40
63	4,77	7,19	4,50	1,19	58,35	1,22
64	3,79	8,31	4,82	13,35		
65	4,89	9,00	9,27	2,20		1,76
66	0,06	0,14	0,04	0,01	2,40	0,04
67	10,51	0,00	1,15	5,59		11,93
69	1,02	0,00	5,85	0,93	0,00	3,58
70	1,77	6,88	4,69	1,70		3,03
71	1,87	7,85	1,89	3,01		8,58
72	1,89	11,14	3,67	1,04		2,31

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
73	2,00	5,93	3,39	3,16		9,02
74	1,29	1,27	1,24	0,92	4,77	2,99
75	2,59	1,48	4,13	3,69		8,76
76	3,88	0,03	1,43	1,31	12,84	3,17

Πίνακας 103 Ποσοτώσεις μετάλλων στο 1ο κοκκομετρικό κλάσμα



Σχεδιάγραμμα 267 Παρουσίαση ποσοτώσεων μετάλλων στο πρώτο κλάσμα της κοκκομετρίας

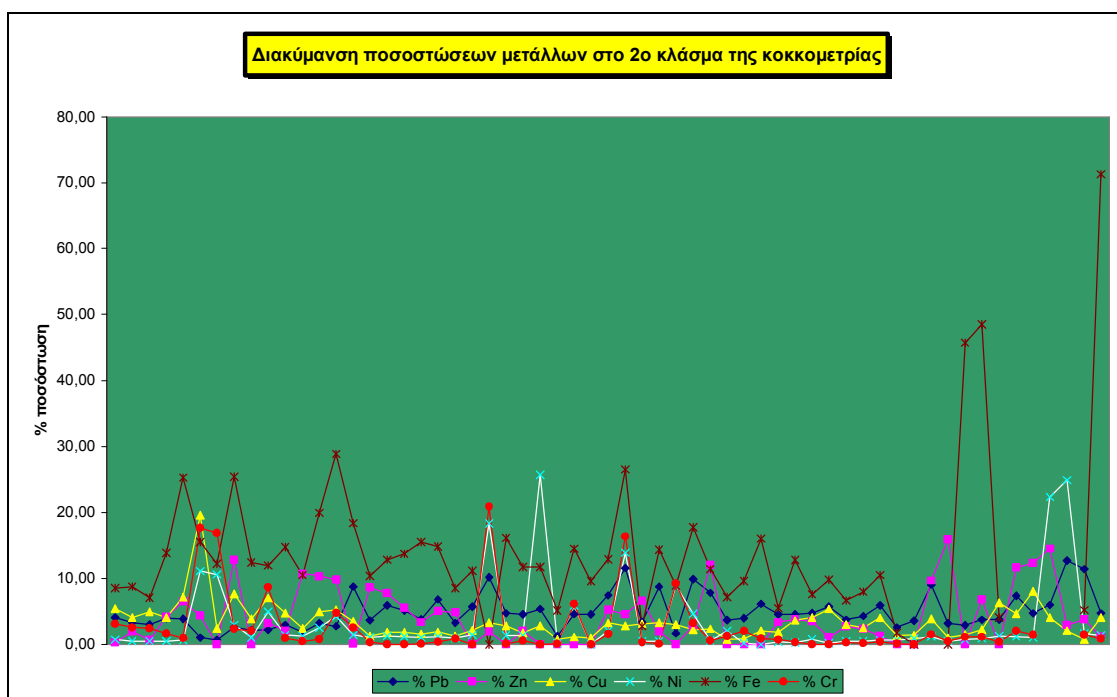
2° Κοκκομετρικό κλάσμα

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
1	0,17	8,73	0,80	0,07	9,28	0,03
2	0,22	6,50	0,79	0,13	9,90	0,08
3	0,24	17,34	1,10	0,38	12,89	0,17
4	0,13	9,64	1,04	0,10	7,42	0,08
5	0,09	0,00	0,90	0,22	8,09	0,23
6	0,39	0,00	1,65	0,06	12,53	0,12
7	0,33	0,67	0,74	0,09	19,52	0,18
8	0,27	0,00	1,32	0,07	12,89	0,05
9	0,22	0,17	0,59	0,14	7,58	0,06
10	0,10	7,37	0,48	0,10	6,44	0,06
11	0,17	8,72	1,06	0,06	6,56	0,09
12	0,12	7,56	0,99	0,13	6,40	0,09
13	0,09	1,42	0,85	0,07	11,92	0,05
14	0,11	2,28	1,36	0,19	9,04	0,10
15	0,39	5,89	4,05	0,77	26,77	0,28
16	0,09	0,52	0,21	0,47	2,14	0,02
17	0,22	0,63	0,21	0,26	5,13	0,44
18	4,05	0,30	5,44	0,70	8,55	3,05
19	3,31	1,96	4,07	0,48	8,76	2,57
20	3,01	0,66	4,94	0,52	7,09	2,42
21	3,98	4,14	4,10	0,51	13,84	1,64
22	3,84	6,45	7,12	0,60	25,27	0,95
23	0,99	4,37	19,61	11,13	15,49	17,64
24	0,69	0,00	2,39	10,61	12,24	16,87
25	2,58	12,76	7,65	2,94	25,40	2,35
26	2,10	0,00	3,87	1,00	12,39	2,06
27	2,20	3,25	7,06	4,99	11,92	8,65
28	2,97	2,05	4,76	1,38	14,74	0,93
29	1,77	10,74	2,38	1,22	10,50	0,43
30	3,17	10,31	4,91	2,50	19,94	0,76
31	2,75	9,76	5,27	4,27	28,84	4,79
32	8,76	0,13	3,43	1,40	18,38	2,57
33	3,60	8,61	1,21	1,05	10,39	0,31
34	5,91	7,79	1,83	1,27	12,86	0,00
35	5,13	5,55	1,84	1,19	13,75	0,00
36	3,77	3,33	1,57	1,00	15,54	0,08

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
37	6,79	5,03	1,87	1,19	14,83	0,37
38	3,26	4,88	1,21	0,95	8,54	0,85
39	5,70	0,00	2,11	1,41	11,18	0,00
40	10,15	1,94	3,28	18,31		20,88
41	4,70	0,00	2,77	1,35	16,14	0,07
42	4,52	2,02	1,75	1,32	11,74	0,58
43	5,39	0,00	2,77	25,67	11,70	
44	1,25	0,00	0,76	0,18	5,13	0,03
45	4,58	0,00	1,14	5,93	14,53	6,14
46	4,55	0,00	0,93	0,00	9,58	0,00
47	7,43	5,25	3,23	2,05	12,91	1,57
48	11,55	4,57	2,81	13,88	26,53	16,37
49	3,41	6,64	3,15	0,51	2,73	0,31
50	8,79	1,95	3,29	0,46	14,37	0,05
51	1,68	0,00	3,00	8,93	8,92	9,21
52	9,89	2,81	2,24	4,64	17,74	3,23
53	7,83	12,00	2,36	0,54	11,39	0,54
54	3,66	0,00	0,73	2,04	7,16	1,20
55	3,95	0,00	0,90	0,21	9,61	1,99
56	6,12	0,00	2,09	0,00	16,01	0,83
57	4,51	3,36	1,84	0,39	5,49	0,70
58	4,54	3,80	3,64	0,25	12,76	0,36
59	4,75	3,45	4,05	0,80	7,59	0,00
60	5,71	1,07	5,34	0,19	9,79	0,02
61	3,72	2,66	3,01	0,52	6,66	0,27
62	4,28	2,35	2,53	0,49	8,00	0,19
63	5,92	1,27	4,03	0,64	10,48	0,41
64	2,55	0,00	1,33	0,65	1,72	0,14
65	3,55	0,00	1,40	0,88	0,00	0,00
66	9,05	9,68	3,84	1,18		1,50
67	3,16	15,91	0,99	0,51	0,00	0,47
68	2,88	0,00	1,44	0,79	45,75	1,10
69	3,74	6,82	2,24	0,92	48,51	1,14
70	3,72	0,00	6,34	1,29	4,06	0,37
71	7,39	11,64	4,66	1,19		2,01
72	4,68	12,36	8,04	1,09		1,47
73	5,96	14,51	4,09	22,34		

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
74	12,66	2,92	2,04	24,89	5,21	1,47
75	11,41	3,78	0,78	1,65	71,28	0,81
76	4,69	1,20	4,08	1,35		

Πίνακας 104 Ποσοτώσεις μετάλλων στο 2ο κοκκομετρικό κλάσμα



Σχεδιάγραμμα 268 Παρουσίαση ποσοτώσεων μετάλλων στο δεύτερο κλάσμα της κοκκομετρίας

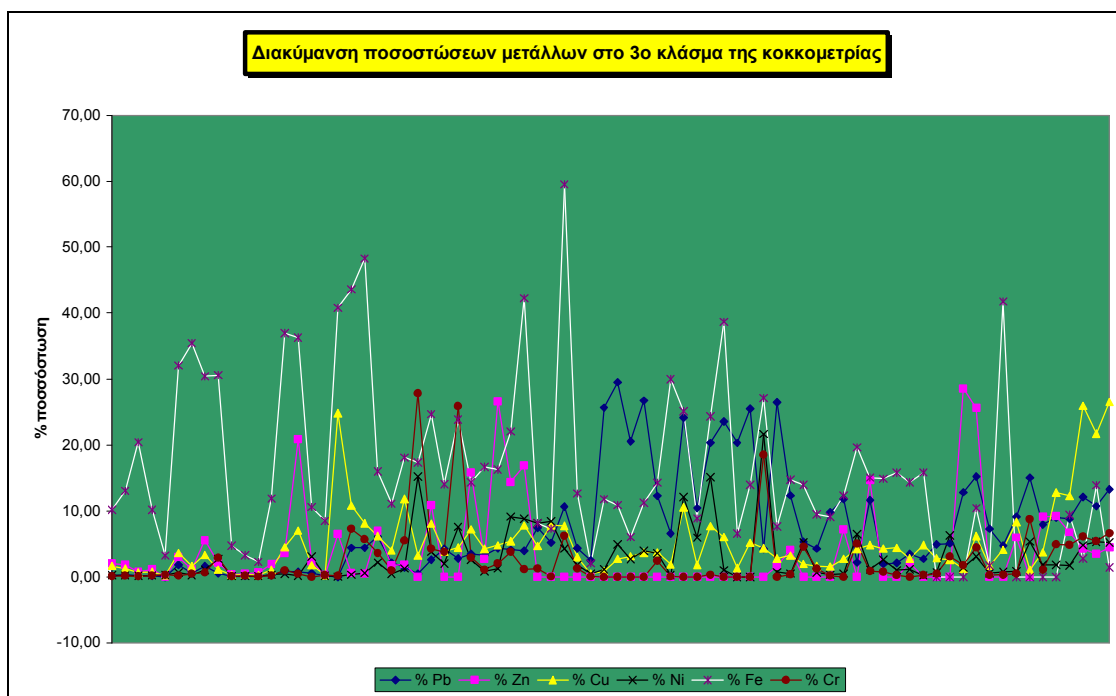
3^ο Κοκκομετρικό κλάσμα

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
1	0,19	2,07	1,69	0,27	10,13	0,11
2	0,37	1,81	1,27	0,22	13,07	0,15
3	0,16	0,78	0,67	0,16	20,42	0,13
4	0,17	1,16	0,79	0,21	10,16	0,20
5	0,00	0,00	0,21	0,30	3,21	0,31
6	1,83	3,00	3,64	0,69	32,04	0,21
7	0,58	1,17	1,60	0,28	35,44	0,42
8	1,60	5,55	3,36	1,05	30,44	0,65
9	0,56	2,14	1,12	2,71	30,59	2,90
10	0,10	0,40	0,25	0,08	4,71	0,09
11	0,12	0,50	0,31	0,11	3,28	0,14
12	0,08	0,67	0,28	0,11	2,30	0,07
13	0,27	1,96	1,06	0,33	11,87	0,23
14	0,84	3,64	4,51	0,43	36,96	0,98
15	0,80	20,85	7,01	0,15	36,27	0,45
16	0,58	2,26	1,79	3,05	10,61	0,00
17	0,17	0,25	0,29	0,15	8,47	0,27
18		6,47	24,86	0,07	40,82	0,18
19	4,43	0,56	10,82	0,34	43,60	7,32
20	4,43	0,48	8,13	0,60	48,30	5,67
21	6,14	7,02	6,19	2,15	16,01	3,63
22	2,20	1,73	4,01	0,43	11,12	0,97
23	1,42	1,92	11,81	1,26	18,07	5,54
24	0,45	0,00	3,23	15,23	17,33	27,86
25	2,62	10,87	8,11	3,80	24,69	4,30
26	4,25	0,00	3,82	2,00	14,07	3,79
27	2,77	0,00	4,48	7,56	23,84	25,91
28	3,51	15,82	7,18	2,60	14,36	2,97
29	3,27	2,73	4,26	0,84	16,67	1,10
30	4,37	26,65	4,78	1,25	16,31	2,08
31	4,13	14,38	5,41	9,18	22,05	3,79
32	3,97	16,88	7,79	8,83	42,25	1,14
33	7,48	0,00	4,67	8,17	8,12	1,27
34	5,19	0,00	7,88	8,40	7,30	0,04
35	10,66	0,00	7,73	4,27	59,53	6,27

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
36	4,35	0,00	2,98	1,82	12,68	1,29
37	2,49	0,00	0,45	0,51	2,06	0,05
38	25,68	0,00	0,86	1,19	11,78	0,00
39	29,51	0,00	2,75	4,89	10,90	0,00
40	20,51	0,00	3,12	2,68	6,00	0,00
41	26,73	0,00	3,68	3,97	11,23	0,00
42	12,28	0,00	3,75	3,55	14,31	2,44
43	6,60	0,00	1,92	0,27	29,99	0,02
44	24,14	0,00	10,55	12,09	25,12	0,00
45	10,45	0,00	1,86	5,94	8,88	0,00
46	20,33	0,00	7,68	15,11	24,33	0,35
47	23,54	0,00	6,02	0,99	38,69	0,00
48	20,33	0,00	1,33	0,00	6,61	0,00
49	25,51	0,00	5,18	0,00	13,96	0,00
50	4,24	0,00	4,33	21,64	27,12	18,53
51	26,44	1,67	2,77	0,75	7,64	0,00
52	12,32	4,14	3,24	0,48	14,74	0,39
53	5,34	0,00	1,97	5,26	13,94	4,55
54	4,30	0,00	1,62	0,65	9,46	1,21
55	9,77	0,00	1,55	0,35	9,10	0,21
56	11,81	7,19	2,75	0,48	12,32	0,00
57	2,15	0,00	4,25	6,48	19,62	5,00
58	11,61	14,65	4,86	1,11	15,05	0,90
59	1,97	0,00	4,32	2,60	14,89	0,79
60	2,11	0,00	4,42	0,97	15,80	0,27
61	3,46	2,10	2,76	1,18	14,36	0,00
62	2,71	0,00	4,86	0,22	15,87	0,28
63	4,93	0,00	2,85	0,64	0,00	0,43
64	5,10	0,00	2,60	6,30	0,00	3,07
65	12,83	28,59	1,20	1,38	0,00	1,77
66	15,25	25,63	6,19	3,05	10,41	4,48
67	7,33	0,00	1,68	0,53	1,73	0,29
68	4,75	0,00	4,10	0,77	41,74	0,35
69	9,17	5,94	8,33	0,81	0,00	0,51
70	15,06	0,00	1,03	5,36	0,00	8,75
71	7,94	9,09	3,72	1,85	0,00	1,13
72	8,98	9,19	12,75	1,82	0,00	4,92
73	8,84	6,73	12,26	1,74	9,38	4,82

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
74	12,10	4,31	25,93	4,81	2,79	6,11
75	10,73	3,45	21,69	5,30	13,89	5,42
76	13,27	4,47	26,49	5,23	1,42	6,64

Πίνακας 105 Ποσοτώσεις μετάλλων στο 3ο κοκκομετρικό κλάσμα



Σχεδιάγραμμα 269 Παρουσίαση ποσοτώσεων μετάλλων στο τρίτο κλάσμα της κοκκομετρίας

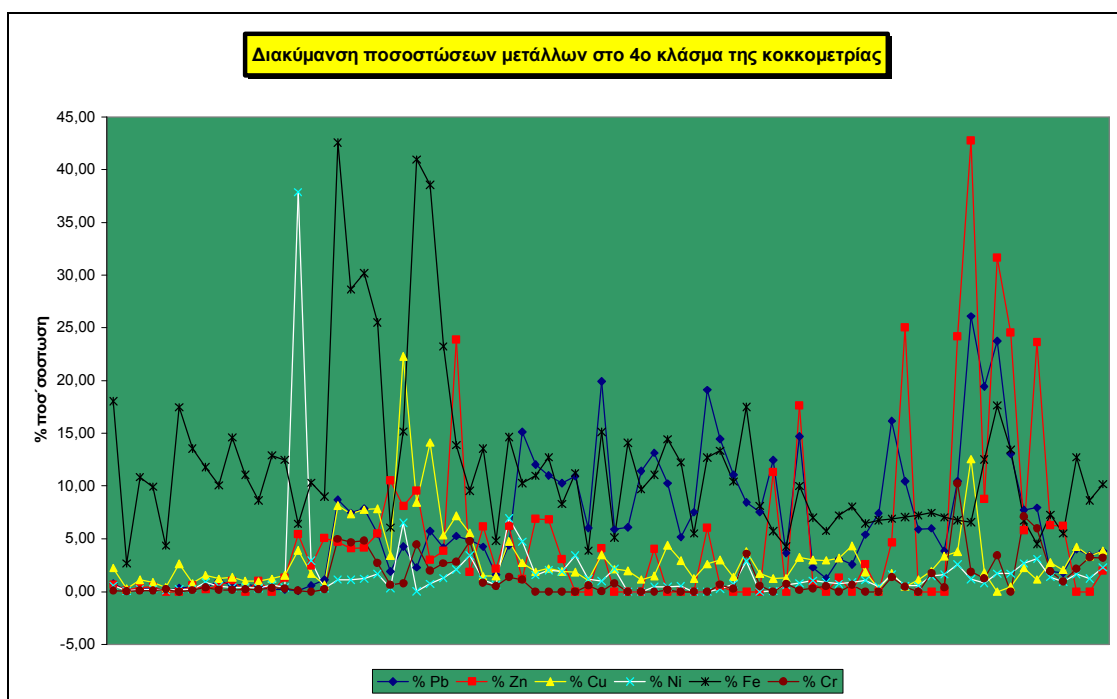
4^ο Κοκκομετρικό κλάσμα

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
1	0,74	0,65	2,23	0,56	18,03	0,09
2	0,08	0,12	0,26	0,07	2,67	0,02
3	0,27	0,37	1,12	0,25	10,84	0,08
4	0,31	0,47	0,85	0,23	9,95	0,10
5	0,07	0,00	0,39	0,15	4,33	0,22
6	0,34	0,00	2,64	0,23	17,48	0,00
7	0,47	0,59	0,80	0,22	13,56	0,12
8	0,34	0,25	1,51	0,91	11,78	0,38
9	1,02	0,58	1,20	0,51	10,08	0,17
10	0,57	1,03	1,34	0,38	14,60	0,16
11	0,69	0,00	1,01	0,38	11,05	0,19
12	0,52	1,02	0,96	0,36	8,63	0,20
13	0,25	0,00	1,21	0,63	12,90	0,35
14	0,20	1,30	1,53	0,38	12,48	0,30
15	0,08	5,45	3,90	37,86	6,40	0,10
16	0,57	2,42	1,71	2,92	10,30	0,00
17	1,09	5,06	0,61	0,30	8,99	0,23
18	8,71	4,70	8,16	1,14	42,55	4,98
19	7,46	4,08	7,36	1,10	28,63	4,67
20	7,86	4,19	7,76	1,21	30,16	4,80
21	5,47	5,51	7,84	1,66	25,48	2,71
22	1,92	10,54	3,40	0,34	6,06	0,62
23	4,27	8,12	22,30	6,51	15,18	0,79
24	2,29	9,59	8,46	0,04	40,96	4,47
25	5,72	3,02	14,11	0,74	38,55	1,97
26	4,19	3,87	5,33	1,29	23,22	2,67
27	5,25	23,85	7,19	2,09	13,88	2,81
28	4,88	1,88	5,54	3,40	9,56	4,76
29	4,26	6,18	1,46	1,15	13,58	0,82
30	1,59	2,14	1,46	0,65	4,80	0,52
31	4,39	6,21	4,76	6,94	14,66	1,38
32	15,13	1,16	2,71	4,74	10,27	1,11
33	12,04	6,85	1,86	1,55	10,98	0,00
34	11,01	6,82	2,20	2,00	12,73	0,00
35	10,29	3,04	1,91	1,90	8,29	0,00

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
36	10,95	0,00	1,85	3,46	11,21	0,00
37	6,03	0,00	1,02	1,17	3,87	0,57
38	19,92	4,10	3,48	0,99	15,13	0,02
39	5,88	0,00	2,10	2,15	5,13	0,81
40	6,10	0,00	1,96	0,00	14,08	0,00
41	11,42	0,00	1,13	0,00	9,68	0,00
42	13,14	4,02	1,49	0,46	11,04	0,00
43	10,24	0,00	4,38	0,46	14,43	0,17
44	5,16	0,00	2,93	0,50	12,23	0,00
45	7,54	0,00	1,23	0,00	5,49	0,00
46	19,10	6,04	2,62	0,00	12,71	0,00
47	14,48	0,55	2,97	0,27	13,37	0,65
48	11,06	0,00	1,40	0,67	10,44	0,27
49	8,46	0,00	3,83	2,88	17,50	3,58
50	7,54	0,00	1,71	0,00	8,10	0,56
51	12,45	11,29	1,23	0,05	5,69	0,00
52	3,65	0,00	1,28	0,63	4,29	0,73
53	14,73	17,64	3,22	0,79	9,99	0,13
54	2,29	0,74	2,97	1,04	7,01	0,31
55	1,25	0,00	2,94	0,84	5,73	0,53
56	3,10	1,31	3,16	0,71	7,21	0,00
57	2,58	0,00	4,31	0,85	8,05	0,60
58	5,41	2,58	1,84	1,06	6,44	0,00
59	7,41	0,00	0,27	0,46	6,75	0,00
60	16,18	4,66	1,74	1,64	6,88	1,33
61	10,45	25,01	0,49	0,56	7,08	0,44
62	5,88	0,00	1,10	0,55	7,23	0,00
63	6,00	0,00	1,94	1,47	7,45	1,74
64	3,85	0,00	3,38	1,64	7,04	0,36
65	10,44	24,16	3,78	2,57	6,76	10,25
66	26,08	42,73	12,54	1,16	6,60	1,87
67	19,44	8,74	1,80	0,79	12,51	1,23
68	23,75	31,65	0,00	1,70	17,66	3,39
69	13,08	24,55	0,46	1,70	13,45	0,00
70	7,73	5,77	2,22	2,67	6,73	7,12
71	7,94	23,65	1,15	3,10	4,52	5,97
72	1,89	6,26	2,73	1,37	7,28	1,89

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
73	1,77	6,24	2,05	0,93	5,49	0,97
74	3,99	0,00	4,25	1,68	12,72	2,15
75	3,42	0,00	3,38	1,23	8,66	3,23
76	3,83	1,98	3,86	2,29	10,19	3,19

Πίνακας 106 Ποσοτώσεις μετάλλων στο 4ο κοκκομετρικό κλάσμα



Σχεδιάγραμμα 270 Παρουσίαση ποσοτώσεων μετάλλων στο τέταρτο κλάσμα της κοκκομετρίας

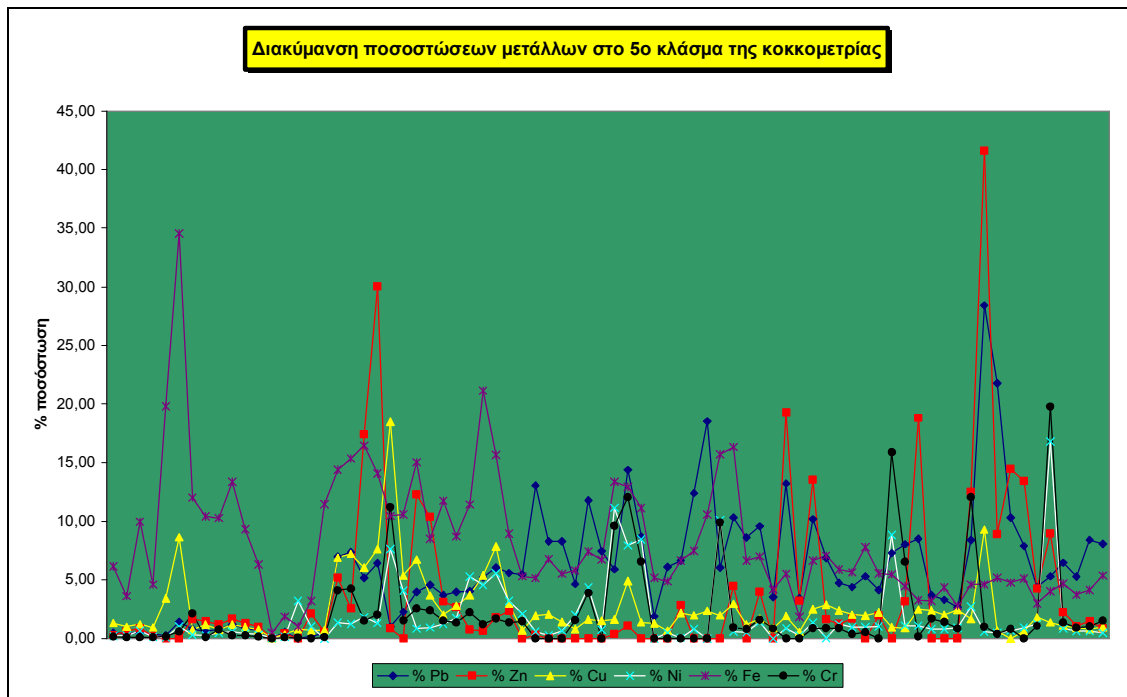
5° Κοκκομετρικό κλάσμα

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
1	0,51	0,26	1,31	0,22	6,15	0,14
2	0,44	0,63	1,02	0,28	3,61	0,11
3	0,49	0,89	1,21	0,66	9,97	0,08
4	0,38	0,21	0,95	0,17	4,61	0,11
5	0,24	0,00	3,43	0,10	19,80	0,18
6	1,40	0,00	8,62	1,04	34,54	0,60
7	0,81	1,68	0,77	0,30	12,01	2,15
8	0,58	1,48	1,20	0,29	10,41	0,11
9	0,79	1,18	0,76	0,46	10,28	0,74
10	1,19	1,69	1,18	0,61	13,38	0,25
11	0,85	1,32	0,96	0,44	9,32	0,25
12	0,73	1,00	0,76	0,34	6,32	0,16
13	0,07	0,07	0,04	0,03	0,46	0,01
14	0,54	0,43	0,34	0,17	1,87	0,09
15	0,00	0,00	0,79	3,21	1,05	0,08
16	0,17	2,12	0,69	1,03	3,22	0,01
17	0,42	0,53	0,68	0,00	11,47	0,14
18	6,97	5,19	6,91	1,35	14,40	4,12
19	7,38	2,58	7,23	1,25	15,34	4,24
20	5,17	17,38	6,06	1,83	16,45	1,51
21	6,42	30,03	7,64	1,33	14,07	2,04
22	1,00	0,89	18,49	7,62	10,44	11,20
23	2,28	0,00	5,38	4,08	10,60	1,54
24	4,00	12,27	6,73	0,86	15,06	2,54
25	4,59	10,36	3,67	0,94	8,50	2,39
26	3,71	3,13	2,03	1,22	11,75	1,50
27	3,98	2,67	2,79	1,75	8,70	1,34
28	4,07	0,76	3,70	5,28	11,43	2,23
29	5,21	0,66	5,40	4,56	21,12	1,22
30	6,06	1,80	7,84	5,55	15,67	1,70
31	5,59	2,35	2,95	3,21	8,93	1,38
32	5,46	0,00	0,69	2,10	5,32	1,48
33	13,07	0,30	1,95	0,59	5,14	0,00

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
34	8,30	0,00	2,08	0,28	6,79	0,00
35	8,29	0,00	1,41	0,65	5,53	0,00
36	4,66	0,00	0,83	2,01	5,80	1,56
37	11,79	0,00	1,64	4,37	7,41	3,88
38	7,43	0,00	1,50	0,74	6,71	0,00
39	5,91	0,38	1,63	11,16	13,37	9,62
40	14,38	1,10	4,89	7,93	12,94	12,05
41	8,71	0,00	1,37	8,45	11,11	6,57
42	1,90	0,00	1,28	0,00	5,17	0,00
43	6,10	0,00	0,65	0,46	4,86	0,00
44	6,67	2,84	2,17	0,05	6,65	0,00
45	12,41	0,00	1,99	0,81	7,47	0,00
46	18,53	0,00	2,36	0,00	10,59	0,00
47	6,06	0,00	1,97	10,09	15,70	9,90
48	10,34	4,47	2,94	0,59	16,33	0,95
49	8,62	0,00	1,20	0,52	6,66	0,80
50	9,57	4,00	1,71	1,41	7,01	1,60
51	3,56	0,00	0,87	0,00	4,18	0,83
52	13,22	19,27	1,90	0,87	5,52	0,00
53	3,45	3,20	0,58	0,29	1,86	0,00
54	10,19	13,54	2,53	1,34	6,64	0,88
55	6,88	1,64	2,90	0,03	7,06	0,88
56	4,75	1,24	2,40	1,23	5,86	0,89
57	4,40	1,69	2,04	0,99	5,64	0,38
58	5,29	0,00	1,95	0,99	7,78	0,52
59	4,13	1,95	2,24	1,03	5,56	0,00
60	7,30	0,00	0,97	8,83	5,47	15,88
61	8,03	3,17	0,87	1,11	4,45	6,54
62	8,50	18,80	2,48	1,11	3,28	0,17
63	3,70	0,00	2,38	0,83	3,19	1,69
64	3,30	0,00	2,02	0,83	4,36	1,40
65	2,63	0,00	2,44	0,93	2,81	0,84
66	8,38	12,53	1,66	2,73	4,61	12,06
67	28,41	41,60	9,31	0,61	4,63	1,01
68	21,77	8,91	0,65	0,51	5,20	0,40
69	10,29	14,46	0,00	0,65	4,78	0,82
70	7,88	13,41	0,62	0,94	5,12	0,00

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
71	4,40	4,26	1,82	1,26	2,97	1,06
72	5,32	8,94	1,38	16,81	4,01	19,78
73	6,48	2,28	1,10	0,86	4,69	1,34
74	5,28	1,07	0,90	0,62	3,75	0,92
75	8,41	1,49	0,81	0,62	4,16	1,03
76	8,07	0,89	0,97	0,46	5,37	1,51

Πίνακας 107 Ποσοτώσεις μετάλλων στο 5ο κοκκομετρικό κλάσμα



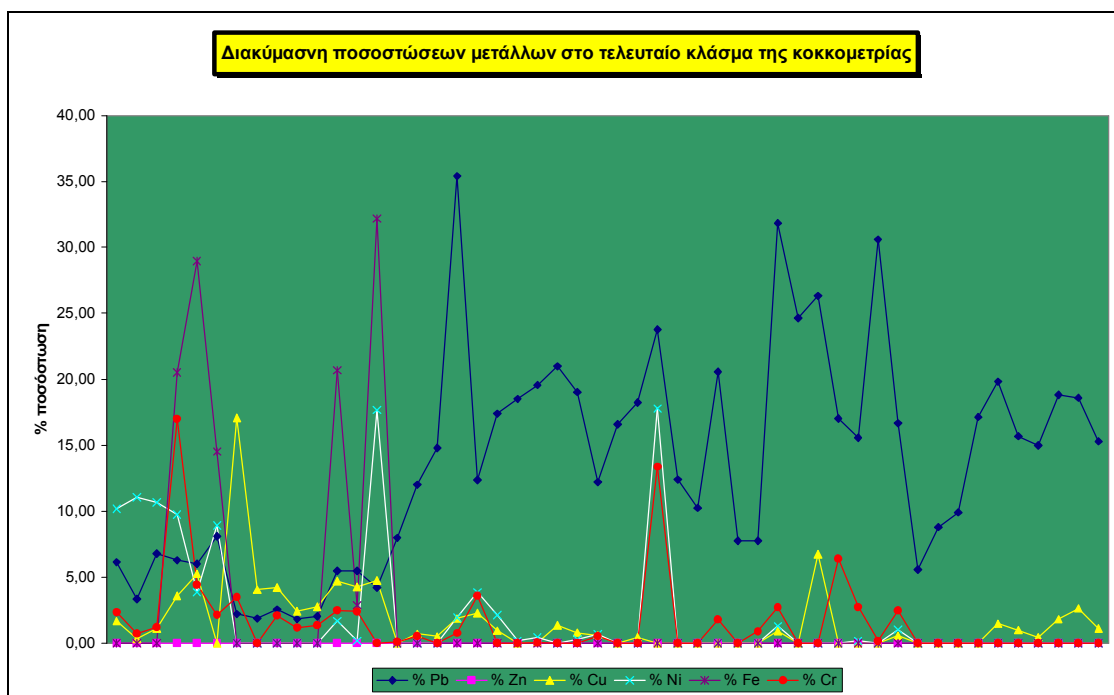
Σχεδιάγραμμα 271 Παρουσίαση ποσοτώσεων μετάλλων στο πέμπτο κλάσμα της κοκκομετρίας

6° Κοκκομετρικό κλάσμα

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
1	6,13	0,00	1,66	10,18	0,00	2,34
2	3,34	0,00	0,31	11,06	0,00	0,73
3	6,79	0,00	1,12	10,65	0,00	1,20
4	6,27	0,00	3,59	9,75	20,51	16,99
5	6,00	0,00	5,25	3,86	28,99	4,45
6	8,11	0,00	0,00	8,93	14,52	2,15
7	2,20	0,00	17,08	0,00	0,00	3,50
8	1,88	0,00	4,04	0,00	0,00	0,00
9	2,54	0,00	4,23	0,00	0,00	2,10
10	1,82	0,00	2,43	0,00	0,00	1,18
11	2,03	0,00	2,76	0,00	0,00	1,33
12	5,48	0,00	4,70	1,68	20,69	2,50
13	5,46	0,00	4,27	0,15	2,88	2,41
14	4,21	0,00	4,73	17,66	32,19	0,00
15	7,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07
16	12,01	0,00	0,71	0,00	0,00	0,53
17	14,81	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00
18	35,39	0,00	1,88	1,91	0,00	0,75
19	12,35	0,00	2,27	3,84	0,00	3,58
20	17,38	0,00	0,96	2,13	0,00	0,00
21	18,50	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00
22	19,57	0,00	0,07	0,41	0,00	0,02
23	20,99	0,00	1,35	0,00	0,00	0,00
24	19,04	0,00	0,78	0,29	0,00	0,00
25	12,20	0,00	0,58	0,67	0,00	0,52
26	16,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
27	18,23	0,00	0,44	0,00	0,00	0,00
28	23,78	0,00	0,00	17,78	0,00	13,36
29	12,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	10,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31	20,57	0,00	0,00	0,00	0,00	1,77
32	7,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
33	7,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90
34	31,85	0,00	0,93	1,29	0,00	2,72
35	24,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
36	26,32	0,00	6,73	0,00	0,00	0,00
37	17,02	0,00	0,00	0,00	0,00	6,39
38	15,57	0,00	0,00	0,18	0,00	2,72
39	30,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17
40	16,66	0,00	0,55	1,04	0,00	2,46
41	5,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
42	8,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
43	9,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

α/α Δείγματος	% Pb	% Zn	% Cu	% Ni	% Fe	% Cr
44	17,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
45	19,83	0,00	1,49	0,00	0,00	0,00
46	15,68	0,00	0,99	0,00	0,00	0,00
47	14,99	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00
48	18,82	0,00	1,81	0,00	0,00	0,00
49	18,58	0,00	2,63	0,00	0,00	0,00
50	15,29	0,00	1,12	0,00	0,00	0,00

Πίνακας 108 Ποσοτώσεις μετάλλων στο 60 κοκκομετρικό κλάσμα



Σχεδιάγραμμα 272 Παρουσίαση ποσοτώσεων μετάλλων στο έκτο κλάσμα της κοκκομετρίας

Συγκεντρωτική εκτίμηση των αποτελεσμάτων των χημικών προσδιορισμών στα δείγματα κοκκομετρικών κλασμάτων

Από την χημική ανάλυση των κλασμάτων της κοκκομετρίας συνάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η διακύμανση των μετάλλων ακολουθεί την ίδια διακύμανση των αντίστοιχων μετάλλων με αυτή των χημικών αναλύσεων των ολικών PM10.
- Ο Μόλυβδος Pb, βρίσκεται στο 1^ο κλάσμα σε ποσοστά που κυμαίνονται από 0,57 % έως 60,37 %. Στο 2^ο κλάσμα τα ποσοστά του μετάλλου κυμαίνονται μεταξύ 0,69-12,93 %, στο τρίτο κλάσμα μεταξύ 0,45-57,39%, στο 4^ο κλάσμα μεταξύ 1,59-25,33 % και στο 5^ο κλάσμα μεταξύ 1-72,59 %, με μέσους όρους των ποσοστών του μετάλλου όπως αυτοί εμφανίζονται στον επόμενο πίνακα:

<i>Κλάσμα κοκκομετρίας</i>	<i>Μ.Ο</i>
1 ^ο	9,79
2 ^ο	5,18
3 ^ο	12,21
4 ^ο	9,53
5 ^ο	9,38

Πίνακας 109 Μέσοι όροι ποσοστών Pb στα κοκκομετρικά κλάσματα

Το μεγαλύτερο ποσοστό του μετάλλου εντοπίζεται κατά τις ημέρες όπου παρατηρούνται σε όλη την δειγματοληψία αυξημένες συγκεντρώσεις PM10, πράγμα που είναι αναμενόμενο και από την εκτίμηση των αποτελεσμάτων στις προηγούμενες παραγράφους.

- Ο Ψευδάργυρος παρουσιάζει και στην κοκκομετρική ανάλυση την ίδια διακύμανση με αυτή των ολικών PM 10. Τα ποσοστά κυμαίνονται στο 1^ο κλάσμα μεταξύ 0-40,73 %, στο 2^ο κλάσμα μεταξύ των 44,52 %, στο 3^ο κλάσμα μεταξύ των 0-26,65 %, στο 4^ο μεταξύ των 0-29,86 % και στο 5^ο μεταξύ των 0-64,83 %, με μέσους όρους όπως αυτοί εμφανίζονται στον πίνακα.

<i>Κλάσμα κοκκομετρίας</i>	<i>M.O</i>
1^ο	3,87
2^ο	4,48
3^ο	2,87
4^ο	4,16
5^ο	5,95

Πίνακας 110 Μέσοι όροι ποσοστών Zn στα κοκκομετρικά κλάσματα

- Ο Χαλκός εμφανίζει την διακύμανση στα κλάσματα ως εξής: στο 1^ο κλάσμα σε ποσοστά μεταξύ των 1,01-38,37 %, στο 2^ο 0,73-21,15 %, στο 3^ο 0,45-24,86 %, στο 4^ο 1,02-22,30 % και στο 5^ο 0,58-18,49 % με μέσους όρους όπως αυτοί εμφανίζονται στον πίνακα.

Κλάσμα κοκκομετρίας	Μ.Ο
1^ο	5,85
2^ο	4,12
3^ο	5,43
4^ο	4,68
5^ο	3,70

Πίνακας 111 Μέσοι όροι ποσοστών Cu στα κοκκομετρικά κλάσματα

- Το Νικέλιο εμφανίζει την εξής διακύμανση: στο 1^ο κλάσμα μεταξύ των 0,00-20,79 %, στο 2^ο κλάσμα μεταξύ των 0,00-25,67 %, στο 3^ο κλάσμα μεταξύ των 0,07-21,64 %, στο 4^ο κλάσμα μεταξύ των 0,00-16,49 % και στο 5^ο κλάσμα μεταξύ των 0,00-19,78 % με μέσους όρους όπως αυτοί εμφανίζονται στον πίνακα.

Κλάσμα κοκκομετρίας	Μ.Ο
1^ο	3,76
2^ο	3,91
3^ο	3,97
4^ο	2,15
5^ο	2,88

Πίνακας 112 Μέσοι όροι ποσοστών Ni στα κοκκομετρικά κλάσματα

- Ο Σίδηρος εμφανίζει την εξής διακύμανση: στο 1^ο κλάσμα μεταξύ των 5,9-50,18 %, στο 2^ο μεταξύ των 2,73-97,05 %, στο 3^ο κλάσμα 2,06-59,53%, στο 4^ο μεταξύ των 4,29-57,45 % και στο 5^ο κλάσμα μεταξύ των 4,18-45,14 5 με μέσους όρους που αναγράφονται στον πίνακα.

<i>Κλάσμα κοκκομετρίας</i>	<i>Μ.Ο</i>
1^ο	16,09
2^ο	15,75
3^ο	20,29
4^ο	17,47
5^ο	11,86

Πίνακας 113 Μέσοι όροι ποσοστών Fe στα κοκκομετρικά κλάσματα

- Η διακύμανση του Χρωμίου είναι: στο 1^ο κλάσμα μεταξύ των 0,00-16,13 %, στο 2^ο μεταξύ των 0,00-20,88, στο 3^ο 0,00-27,86 5, στο 4^ο 0,00-26,48 5 και στο 5^ο 0,00-20,72 % με μέσους όρους που αναγράφονται στον πίνακα.

<i>Κλάσμα κοκκομετρίας</i>	<i>Μ.Ο</i>
1 ^ο	2,18
2 ^ο	3,94
3 ^ο	4,10
4 ^ο	2,67
5 ^ο	2,61

Πίνακας 114 Μέσοι όροι ποσοστών Cg στα κοκκομετρικά κλάσματα

Ως γενικό συμπέρασμα της χημικής ανάλυσης των κοκκομετρικών κλασμάτων θα ήταν ότι η ύπαρξη των μετάλλων αυτών σε σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο ικανή να διεισδύσει μέχρι και στις κυψελίδες των πνευμόνων αποτελεί βασικό περιβαλλοντικό και επιδημιολογικό πρόβλημα και χρήζει άμεσης εμπειριστατωμένης επιδημιολογικής μελέτης της υπό εξέταση περιοχής.

Ανάπτυξη μοντέλων επίδρασης των μετάλλων των PM 10 στο θαλάσσιο περιβάλλον

Για την ανάπτυξη των μαθηματικών μοντέλων της επίδρασης των μετάλλων που αποτελούν συστατικά των PM10 στο θαλάσσιο περιβάλλον έγιναν οι εξής παραδοχές:

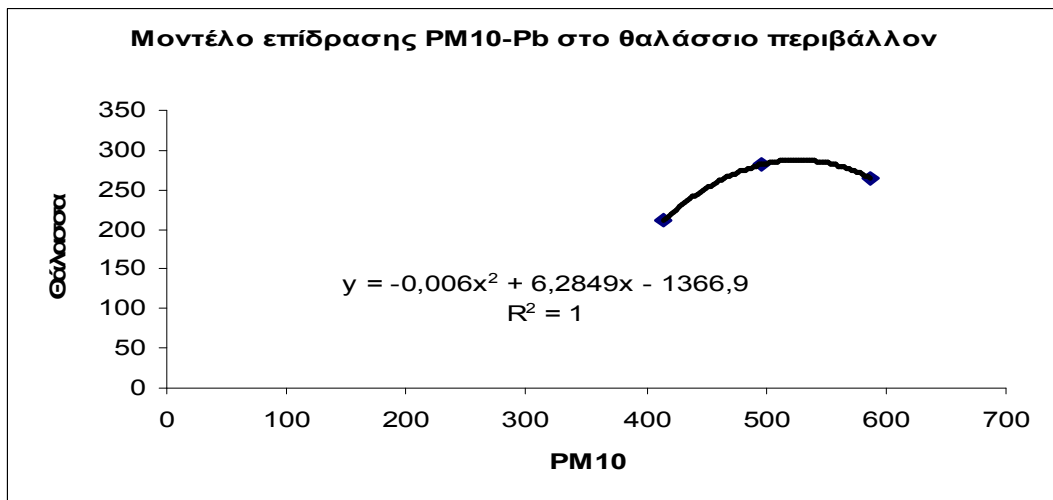
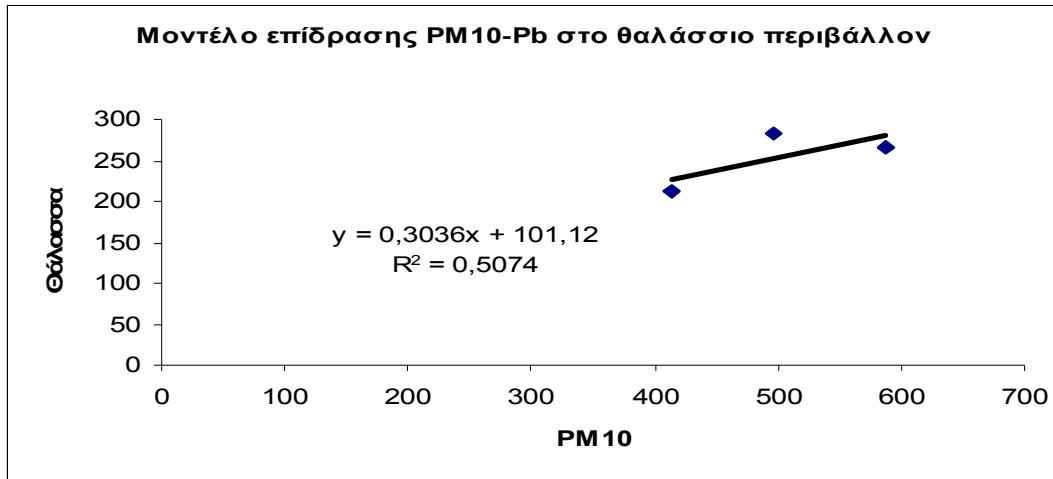
1. Για την συσχέτιση της θέσης της θαλάσσιας δειγματοληψίας στη Γερμανική Σκάλα συγκρίθηκαν οι περιεκτικότητες του κάθε μετάλλου στο θαλάσσιο δείγμα με τις υπολογιζόμενες περιεκτικότητες των αντίστοιχων μετάλλων στα PM10 στη θέση Φιλαρμονική. Οι δύο θέσεις έχουν πολύ κοντινή απόσταση και θεωρήθηκε ότι η παραγόμενη ποσότητα των PM10 επηρεάζει αυτήν την περιοχή της θάλασσας. Παράλληλα εκτιμήθηκε ότι η παραγωγή PM10 στη Γερμανική Σκάλα, στην οποία γίνονται εργασίες ναυπηγοεπισκευής, εγκλωβίζεται στην περιοχή κοντά στη θέση Φιλαρμονική, λόγω της μορφολογίας του εδάφους και της δόμησης που υπάρχει στην περιοχή. Οι δύο περιοχές βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη των 500m και σε ευθεία με τον άξονα Νότος-Βορράς.
2. Για την συσχέτιση της θέσης της θαλάσσιας δειγματοληψίας στη θέση Λιμάνι συγκρίθηκαν οι περιεκτικότητες του κάθε μετάλλου στο θαλάσσιο δείγμα με τις υπολογιζόμενες περιεκτικότητες των αντίστοιχων μετάλλων στα PM10 στη θέση Δημαρχείο. Οι δύο αυτές θέσεις δεν απέχουν πάνω από 500 m μεταξύ τους και περίπου ευθυγραμμισμένες στον άξονα Ανατολή-Δύση.
3. Για την συσχέτιση της θέσης της θαλάσσιας δειγματοληψίας στη θέση Πλαζ Περάματος συγκρίθηκαν οι περιεκτικότητες του κάθε μετάλλου στο θαλάσσιο δείγμα με τον μέσο όρο των υπολογιζόμενων περιεκτικότητων των αντίστοιχων μετάλλων στα PM10 για όλη την περιοχή μελέτης. Η περιοχή βρίσκεται περίπου ευθυγραμμισμένη με την Κυνόσουρα Σαλαμίνας- περιοχή αμιγώς ναυπηγοεπισκευαστικής δραστηριότητας- στον άξονα Νότος-Βορράς.

4. Ο υπολογισμός των περιεκτικοτήτων των μετάλλων στα PM10 έγινε με τον τύπο $P = EM \times PM \times A$, όπου EM είναι ο Ετήσιος Μέσος των συγκεντρώσεων PM10, όπως προκύπτει από τον αντίστοιχο πίνακα των μέσων όρων των συγκεντρώσεων ολικών PM10, PM είναι ο μέσος όρος των ποσοτώσεων των μετάλλων, όπως εμφανίζεται στους αντίστοιχους πίνακες των ποσοτώσεων των μετάλλων στα ολικά PM10. Ο συντελεστής A προκύπτει ως η μέση αντλητική παροχή που δίνει ο κατασκευαστής των δειγματοληπτών και είναι σύμφωνα με τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές για τον προσδιορισμό των PM10 στην ατμόσφαιρα. Οι τιμές P για κάθε μέταλλο είναι η υπολογιζόμενη μέση ημερήσια παραγωγή. Έτσι προέκυψαν οι υπολογιζόμενες τιμές που είναι:

Θέση	Π-Pb	Π-Zn	Π-Cu	Π-Ni	Π-Fe	Π-Cr
Φιλαρμονική	587,33	247,533	155,271	109,51	3610,23	110,26
Δημαρχείο	413,40	794,91	142,051	113,061	3063,09	111,90
Πλαζ Περάματος	496,89	564,99	150,132	113,263	3353,39	112,93

Πίνακας 115 Υπολογιζόμενες μέσες ημερήσιες φορτίσεις μετάλλων στα PM10.

Μόλυβδος

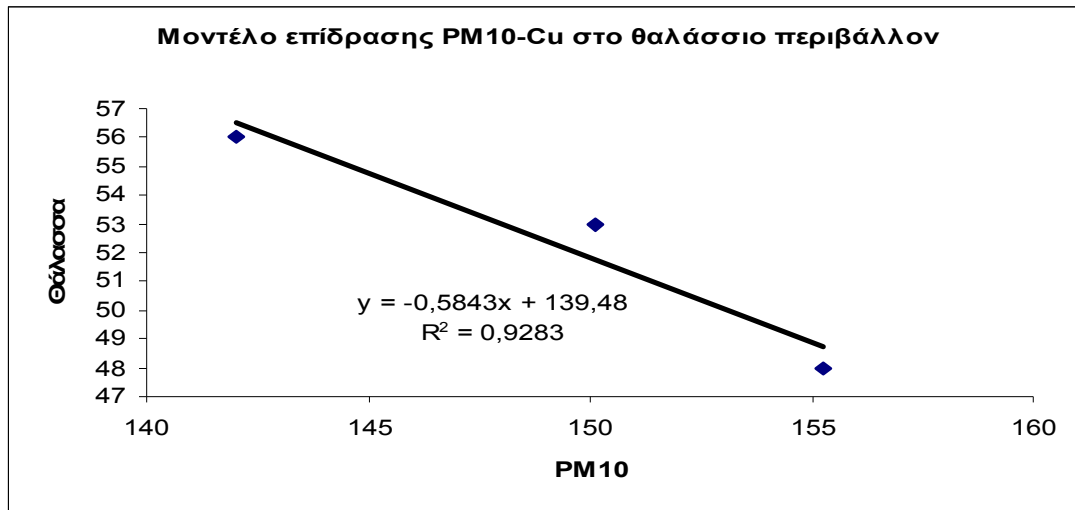


Σχεδιάγραμμα 273 Μοντελοποίηση επίδρασης PM10-Pb στο θαλάσσιο περιβάλλον

Ο μόλυβδος έχει μερική ανταπόκριση στο γραμμικό μοντέλο, ενώ η πλέον ενδεδειγμένη μαθηματική περιγραφή της επίδρασή του στο θαλάσσιο δείγμα δίνεται από την σχέση:

$$y = -0,006 x^2 + 6,2849 x - 1366,9$$

Χαλκός

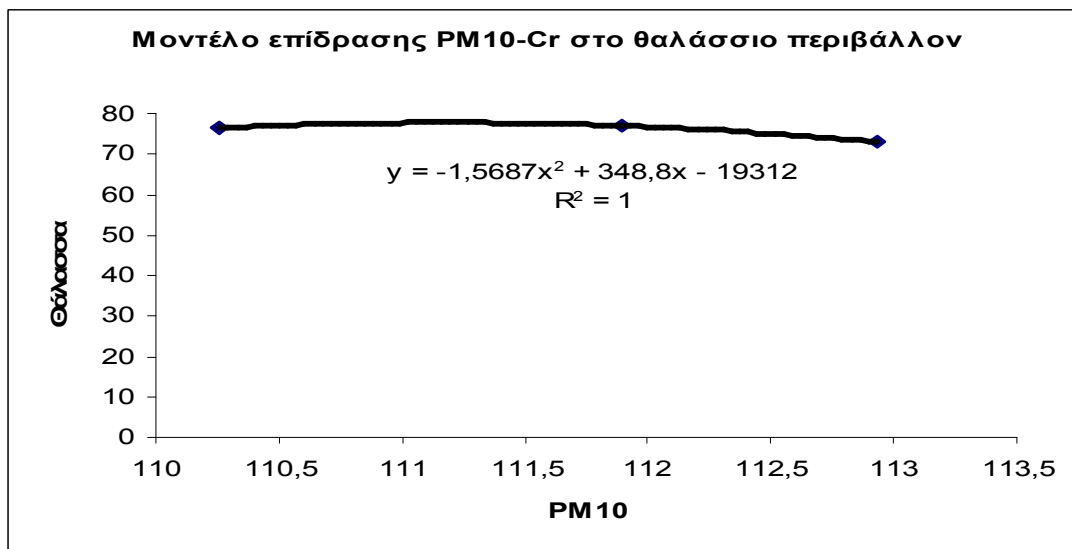
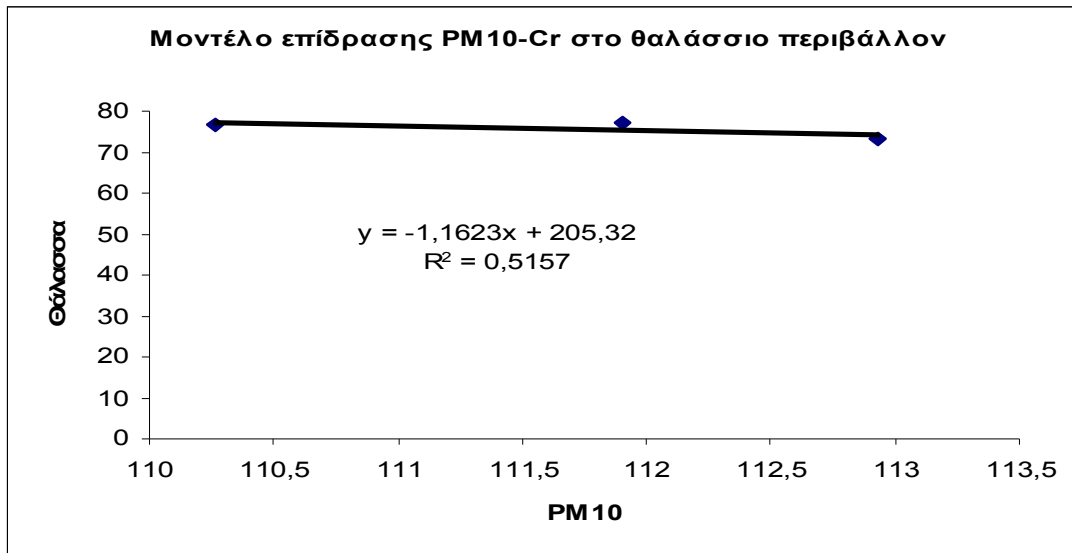


Σχεδιάγραμμα 274 Μοντελοποίηση επίδρασης PM10-Cu στο θαλάσσιο περιβάλλον

Ο χαλκός έχει πολύ καλή ανταπόκριση στο γραμμικό μοντέλο, απόδειξη της επίπτωσης της ναυπηγοεπισκευαστικής δραστηριότητας στη θαλάσσια ρύπανση με σημαντικό βαθμό.

Η μαθηματική σχέση που περιγράφει το μοντέλο είναι $y = -0.5843 x + 139.48$

Χρώμιο

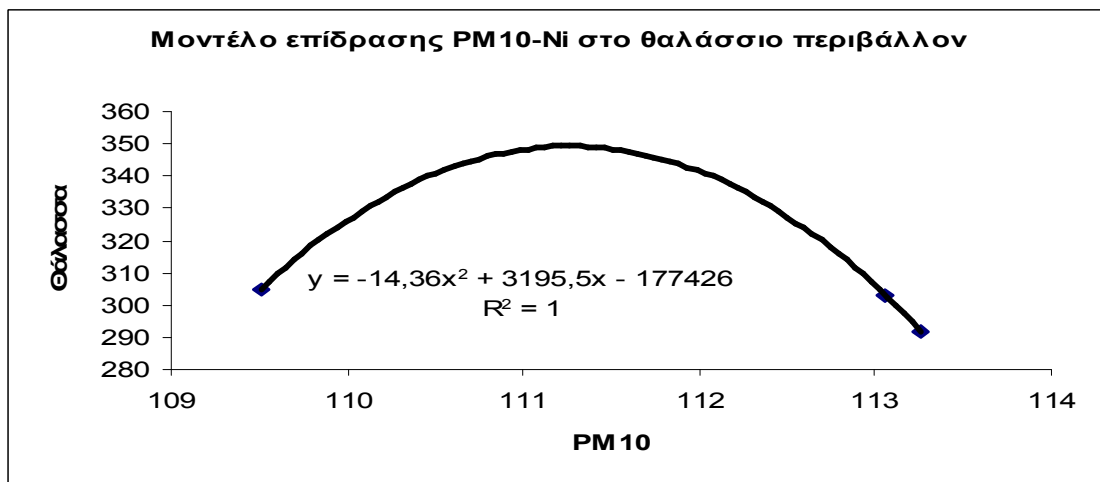
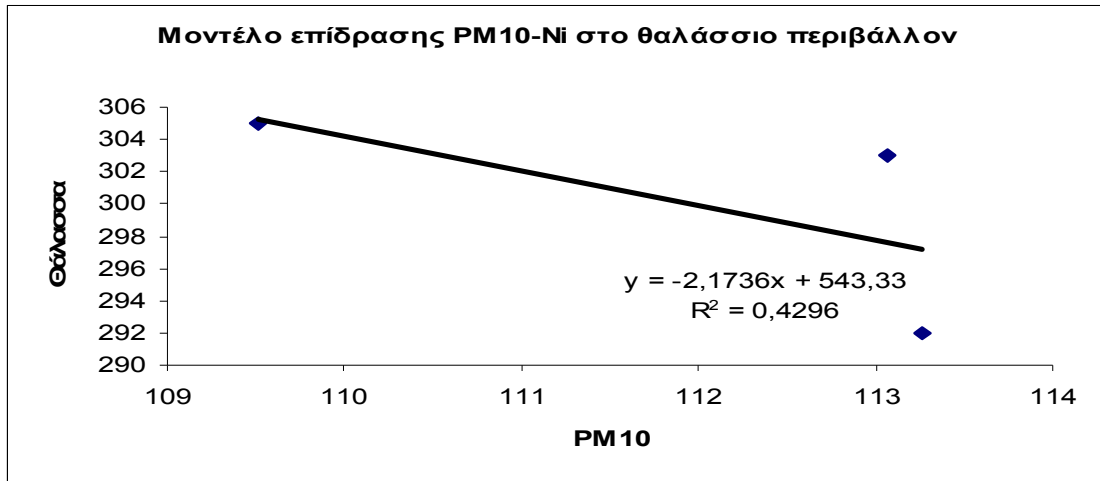


Σχεδιάγραμμα 275 Μοντελοποίηση επίδρασης PM10-Cr στο θαλάσσιο περιβάλλον

Το χρώμιο έχει μερική ανταπόκριση στο γραμμικό μοντέλο, ενώ η πλέον ενδεδειγμένη μαθηματική περιγραφή της επίδρασή του στο θαλάσσιο δείγμα δίνεται από την σχέση:

$$y = -1,5687 x^2 + 348,8 x - 19312$$

Νικέλιο

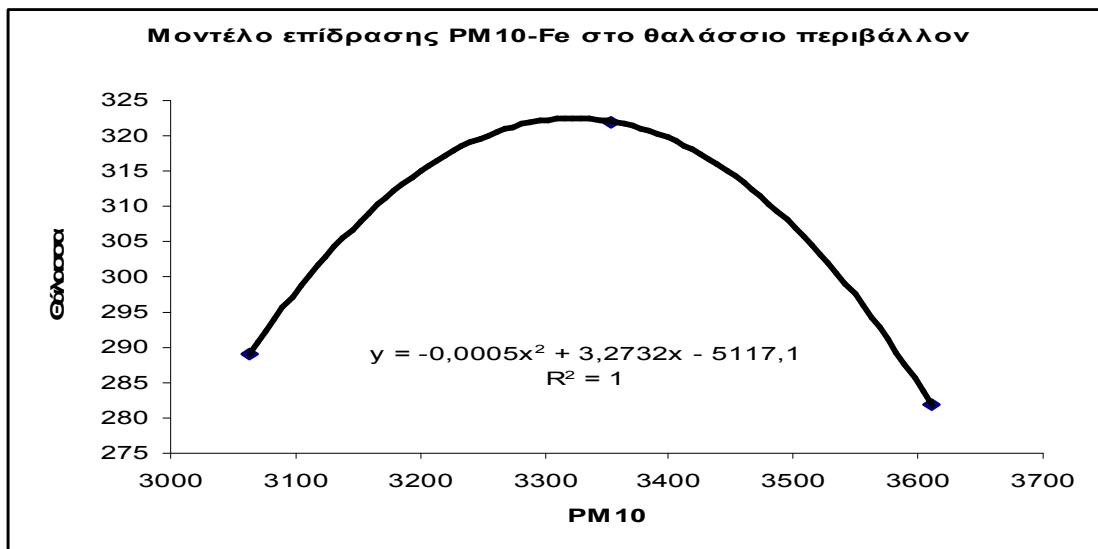
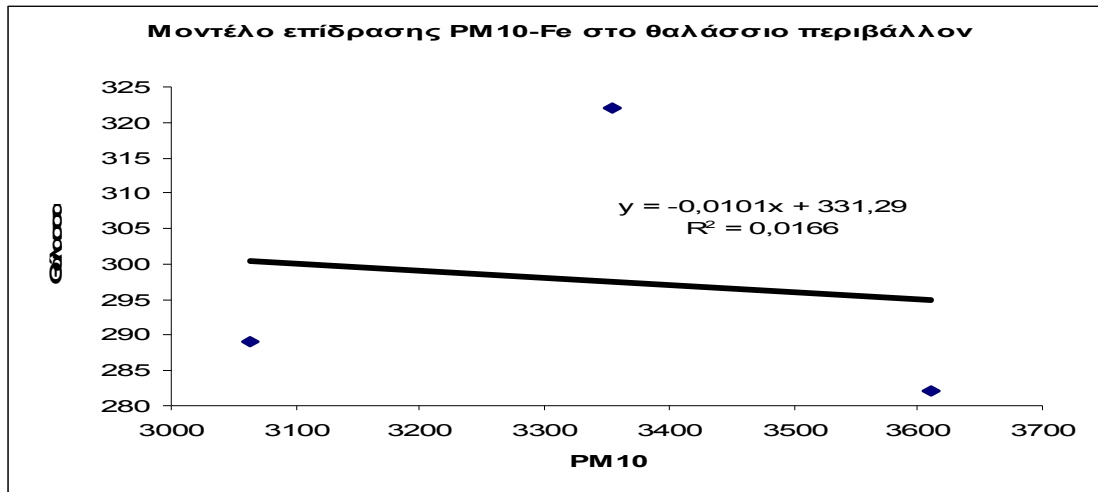


Σχεδιάγραμμα 276 Μοντελοποίηση επίδρασης PM10-Ni στο θαλάσσιο περιβάλλον

Το νικέλιο έχει μερική ανταπόκριση στο γραμμικό μοντέλο, ενώ η πλέον ενδεδειγμένη μαθηματική περιγραφή της επίδρασή του στο θαλάσσιο δείγμα δίνεται από την σχέση:

$$y = -14,36 x^2 + 3195,5 x - 177426$$

Σίδηρος

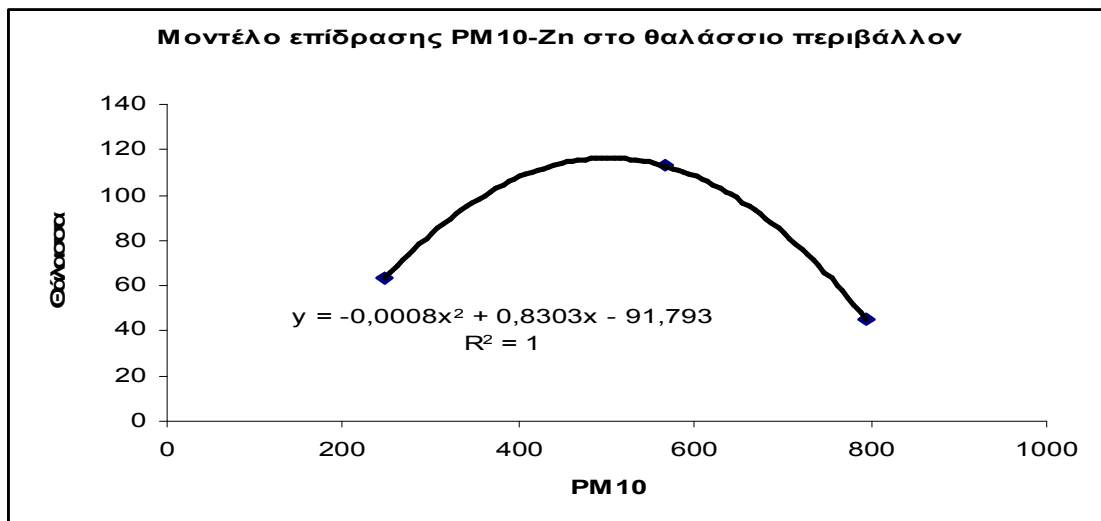
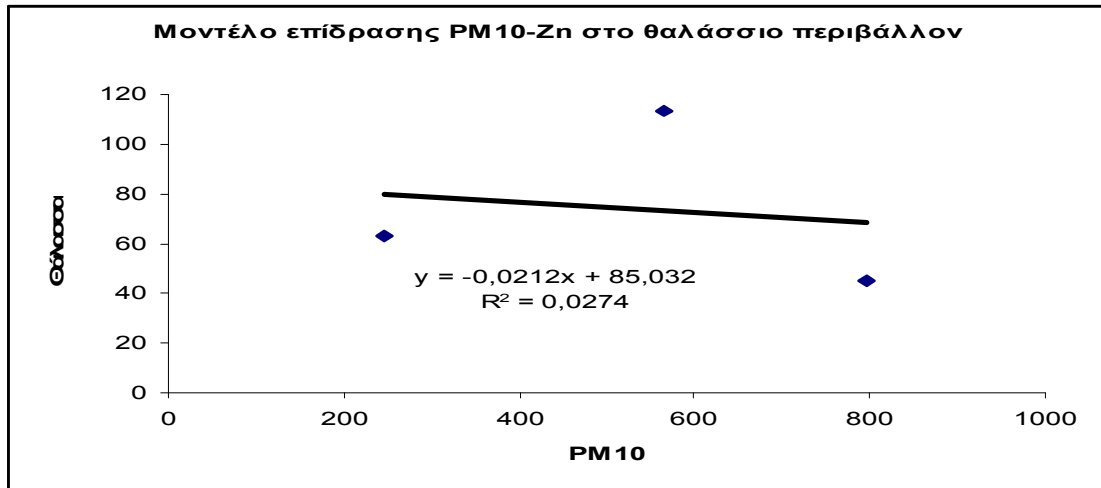


Σχεδιάγραμμα 277 Μοντελοποίηση επίδρασης PM10-Fe στο θαλάσσιο περιβάλλον

Ο σίδηρος δεν έχει ανταπόκριση στο γραμμικό μοντέλο, ενώ η πλέον ενδεδειγμένη μαθηματική περιγραφή της επίδρασή του στο θαλάσσιο δείγμα δίνεται από την σχέση:

$$y = -0,0005 x^2 + 3,2732 x - 5117,1$$

Ψευδάργυρος



Σχεδιάγραμμα 278 Μοντελοποίηση επίδρασης PM10-Zn στο θαλάσσιο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος δεν έχει ανταπόκριση στο γραμμικό μοντέλο, ενώ η πλέον ενδεδειγμένη μαθηματική περιγραφή της επίδρασή του στο θαλάσσιο δείγμα δίνεται από την σχέση:

$$y = -0,0008 x^2 + 0,8303 x - 91,793$$

Τελικά Συμπεράσματα από τους προσδιορισμούς των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Περάματος

Από το σύνολο των δειγματοληψιών και προσδιορισμών που εκπονήθηκαν στα πλαίσια του προγράμματος μπορούν πλέον με βεβαιότητα να εξαχθούν τα παρακάτω τελικά συμπεράσματα:

A. Ως προς τα θωρακικά σωματίδια PM10

Οι μέσες ετήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ολικών PM10 για κάθε θέση δειγματοληψίας είναι 44,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για την θέση δειγματοληψίας "Δημαρχείο" και 57,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για την θέση δειγματοληψίας "Φιλαρμονική".

Η μέση ετήσια τιμή συγκεντρωτικά για την περιοχή του Περάματος είναι 51,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, η οποία υπερβαίνει το ετήσιο κατά EPA και οδηγίων της ΕΕ όριο των 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων σε ημερήσια βάση προκύπτει ότι συγκεντρωτικά για την θέση "Δημαρχείο" σε σύνολο 171 μετρήσεων εμφανίζονται υπερβάσεις των Ευρωπαϊκών Ορίων (δηλαδή των 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) σε 60 μετρήσεις (ποσοστό 35,09 %) και για την θέση της "Φιλαρμονικής" σε σύνολο 176 μετρήσεων οι 80 τιμές βρίσκονται πάνω από το ευρωπαϊκό όριο (ποσοστό 45,45%), ενώ στο σύνολο των μετρήσεων στην ίδια θέση δειγματοληψίας 6 τιμές κυμαίνονται σε υψηλότερες των κατά EPA ορίων (ποσοστό 3,4%).

Η θέση δειγματοληψίας της Φιλαρμονικής εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων ολικών PM10, έναντι της δειγματοληψίας στην θέση "Δημαρχείο".

Οι συγκεντρώσεις των PM10 για την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τους καλοκαιρινούς μήνες του προγράμματος είναι αυξημένες έναντι της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε την Άνοιξη ή τον Χειμώνα. Κατά τους φθινοπωρινούς μήνες εμφανίζονται αυξημένες συγκεντρώσεις των αιωρούμενων

εισπνεύσιμων σωματιδίων, οι οποίες είναι μικρότερες της δειγματοληψίας κατά το καλοκαίρι. Η μείωση αυτή των συγκεντρώσεων το φθινόπωρο μάλλον οφείλεται στην επικράτηση ισχυρότερων ανέμων έναντι της καλοκαιρινής περιόδου.

Οι συγκεντρώσεις του Μολύβδου κυμάνθηκαν ως προς τους ετήσιους μέσους όρους για μεν τη θέση δειγματοληψίας "Δημαρχείο" σε $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και για την θέση "Φιλαρμονική" σε $1,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, όταν το μέσο ετήσιο όριο είναι τα $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για την Μ.Βρετανία και τα $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ το μέσο τριμηνιαίο όριο που έχει θεσπιστεί από την ΕΡΑ, ενώ το όριο της ΕΕ, το οποίο ισχύει και στην χώρα μας ήταν κατά την περίοδο των δειγματοληψιών τα $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με σημερινό όριο το $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Το ποσοστό του σιδήρου στην μάζα του φορτίου είναι πάρα πολύ υψηλό σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν και οφείλεται κύρια στα υλικά των πλοίων. Από τις αυξημένες συγκεντρώσεις του σιδήρου στα θωρακικά σωματίδια επιβεβαιώνεται ότι η ύπαρξη των σωματιδίων αυτών οφείλεται σε αμμοβολές που πραγματοποιούνται στην περιοχή Κυνόσουρα της Ν.Σαλαμίνας, αλλά και σε παράνομες αμμοβολές που διενεργούνται στην περιοχή της Ναυπηγοεπισκευαστικής Ζώνης του Περάματος.

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού οφείλονται κατά κύριο λόγο στην χρήση χρωμάτων προπέλας, όπου ο χαλκός χρησιμοποιείται κύρια ως τοξικό των άλγεων και του πλαγκτόν.

Οι σημαντικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου οφείλονται στην περιοδικότητα των εργασιών όσον αφορά στην χρήση νέων υφαλοχρωμάτων.

Από τη συσχέτιση των ολικών αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων PM10 προς τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια προκύπτει ότι τα πρώτα κυμαίνονται κατά πλειοψηφία σε ποσοστά της τάξης του 25-30 %. Ο μέσος ετήσιος όρος της συσχέτισης αυτής είναι της τάξης του 30 %, ενώ εμφανίζονται και αυξημένες συγκεντρώσεις των PM10 έναντι των TSP οι οποίες φτάνουν ακόμα και σε ποσοστά της τάξης του 76 %. Τα ποσοστά αυτά βρίσκονται σε αρμονία με τα αντίστοιχα της διεθνούς βιβλιογραφίας.

B. Ως προς την κοκκομετρική ανάλυση των θωρακικών σωματιδίων

Το κλάσμα με $\Phi < 0,49$ μm κατέχει υψηλά ποσοστά σε όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας. Ιδιαίτερα την άνοιξη και το καλοκαίρι το ποσοστό του κλάσματος αυτού βρίσκεται σε σημαντικά υψηλότερο βαθμό έναντι των υπολοίπων. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στην επικράτηση κύρια ασθενών ανέμων και άπνοιας που έχουν ως συνέπεια τον μεγαλύτερο χρόνο αιώρησης των σωματιδίων με αυτήν την αεροδυναμική διάμετρο. Η μέση διακύμανση του κλάσματος αυτού είναι της τάξης του 20-40 % των ολικών PM10.

Το κλάσμα με $7,2 < \Phi < 10$ παραμένει το δεύτερο μεγαλύτερο κλάσμα σε όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας και η διακύμασή του κυμαίνεται σε ποσοστά της τάξης των 20-30 % των ολικών PM10.

Τα μικρά κλάσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των ολικών PM10 είναι της τάξης του 60%. Η ύπαρξη των μικρών κλασμάτων της κοκκομετρικής ανάλυσης των PM10 δημιουργεί εντονότερες ανησυχίες για τις επιπτώσεις που έχουν αυτά στην υγεία των ανθρώπων.

Οι συγκεντρώσεις των PM3 κυμαίνονται σε ποσοστά της τάξης του 60-70% κατά μέσο όρο. Η ποσόστωση αυτή αποτελεί εκτίμηση και είναι απαραίτητο να επαληθευθεί με αντίστοιχη PM2,5 δειγματοληψία.

Ως γενικό συμπέρασμα της χημικής ανάλυσης των κοκκομετρικών κλασμάτων είναι ότι η ύπαρξη των μετάλλων σε σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο ικανή να διεισδύσει μέχρι και στις κυψελίδες των πνευμόνων αποτελεί βασικό περιβαλλοντικό και επιδημιολογικό πρόβλημα και χρήζει άμεσης εμπειριστατωμένης επιδημιολογικής μελέτης της υπό εξέταση περιοχής.

Γ. Ως προς την συνεισφορά των θωρακικών σωματιδίων στην θαλάσσια ρύπανση της περιοχής

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων στην θαλάσσια περιοχή του Περάματος είναι συγκριτικά με την υπόλοιπη δειγματοληψία αυξημένες.

Επειδή στην περιοχή υπάρχει το φαινόμενο της μικρής ύπαρξης θαλάσσιων ρευμάτων, σε συνδυασμό με την πιθανή επιβάρυνση της περιοχής από την εκβολή του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυτάλλειας, αλλά και από τους προσδιορισμούς των θωρακικών σωματιδίων στην περιοχή, θεωρούμε ότι το θαλάσσιο περιβάλλον δέχεται ισχυρές πιέσεις από την λειτουργία της ναυπηγοεπισκευαστικής ζώνης.

Τα θωρακικά σωματίδια, παρά την αναμενόμενη διασπορά τους λόγω του μικρού τους βάρους, όπως προκύπτει από τους ποσοτικούς τους προσδιορισμούς, εγκλωβίζονται στην περιοχή λόγω των επικρατούντων μετεωρολογικών δεδομένων και της μορφολογίας του Περάματος και κατακρημνίζονται και στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η συνεισφορά των αιωρούμενων σωματιδίων στην θαλάσσια ρύπανση φαίνεται να είναι σημαντική. Οι ευρισκόμενες πάντως συγκεντρώσεις τόσο του Μολύβδου, όσο του Σιδήρου καθώς και οι διακυμάνσεις των Ψευδαργύρου και Χαλκού στα θαλάσσια δείγματα ακολουθούν τις ευρισκόμενες στα αιωρούμενα σωματίδια συγκεντρώσεις των αντίστοιχων μετάλλων. Η επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι εμφανής και από την αντίστοιχη μοντελοποίηση. Η σχετική ανταπόκριση των περισσότερων μετάλλων στα γραμμικά μοντέλα είναι καλή απόδειξη του επιχειρήματος αυτού. Η μη γραμμική ανταπόκριση του σιδήρου, ενώ θα ήταν κάτι τέτοιο αναμενόμενο, μάλλον οφείλεται στο γεγονός ότι στο θαλάσσιο περιβάλλον υπάρχουν αυξημένες περιεκτικότητες από την κινητικά σχετικά γρήγορη οξειδωση του μετάλλου στο ασθενές βασικό pH του αποδέκτη και της μεγάλης χρονικά άμεσης επαφής με το θαλάσσιο νερό των σκελετών των πλοίων, λόγω του ελλιμενισμού των πλοίων στις θέσεις επισκευής ή στις θέσεις αναμονής.

Από τους προσδιορισμούς προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη επιβάρυνση εξαιτίας των αιωρούμενων θωρακικών σωματιδίων την δέχεται η πλαζ του Περάματος έναντι όλων των υπολοίπων θέσεων δειγματοληψίας στο Πέραμα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μορφολογία του εδάφους και στην ύπαρξη καθοδικών ρευμάτων από τους ορεινούς όγκους του Περάματος αλλά και της Σαλαμίνας, τα οποία πιθανά συσσωρεύουν την ποσότητα των αιωρούμενων σωματιδίων πάνω από την περιοχή.

Η περιοχή καλύπτεται στο βόρειο τμήμα της από τους ορεινούς όγκους που άπτονται της πλαζ του Περάματος και οι οποίοι συνεχίζουν μέχρι περίπου το νότιο μέρος της, στα ανατολικά της οι μικρότερες ορεινές διαμορφώσεις της περιοχής του Περάματος, οι οποίες άπτονται και αυτές της πλαζ, ουσιαστικά δεν αφήνουν περιθώριο ατμοσφαιρικής ανταλλαγής, στο δυτικό της μέρος σε πολύ κοντινή απόσταση βρίσκονται οι ορεινοί όγκοι της Σαλαμίνας, ενώ στο νότιο το άνοιγμα προς την θάλασσα φαίνεται ότι δυσχεραίνεται από τις κατασκευές που υπάρχουν σε συνδυασμό με τον λιμενισμό των πορθμιακών πλοίων που λόγω της εγγύτητάς τους με την πλαζ πιθανά βοηθούν στην υπερσυγκέντρωση των ρύπων στο σημείο αυτό. Η πολύ κοντινή απόσταση των διαδικασιών παραγωγής ρύπων με τον οικιστικό ιστό της πόλης, η οποία τα τελευταία χρόνια διέρχεται περίοδο οικοδομικής αύξησης με πολυώροφα κτίρια σε συνδυασμό με την θαλάσσια αύρα και τη μη δυνατότητα διαφυγής, είναι πιθανά ένας επιπρόσθετος παράγοντας για τον εγκλωβισμό των ρύπων.

Όπως έχει εκτιμηθεί και στο αντίστοιχο κεφάλαιο της εξέτασης των πλαζ του Πειραιά πράγματι η πλαζ του Δήμου Περάματος φαίνεται να δέχεται τις περισσότερες πιέσεις σε ρυπαντικό φορτίο, το οποίο πιθανολογούνταν καταρχήν και εξακριβώθηκε με την εκτίμηση των προσδιορισμών, ότι κατά βάση οφείλεται στην λειτουργία της ναυπηγοεπισκευαστικής βιομηχανίας. Οι τιμές των μετάλλων στα PM10 σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες στο θαλάσσιο δείγμα επιβεβαιώνουν την διαμορφωθείσα αυτή άποψη, της σημαντικής επιβάρυνσης του θαλάσσιου χώρου του Περάματος και ειδικότερα της πλαζ της περιοχής από την εκτέλεση κύρια εργασιών αμμοβολής και υδροβολής που εκτελούνται στην περιοχή.

Η ανάπτυξη σύγχρονων τεχνολογιών κλειστού περιβάλλοντος με αλλαγή του τρόπου εκτέλεσης των αμμοβολών-πιθανά και απαγόρευσή τους ακόμα και στην περιοχή της Κυνόσουρας- θα ανακούφιζε την όλη περιοχή του Περάματος και θα μείωνε τις πιέσεις που δέχεται ειδικότερα η πλαζ.

ΠΟΣΟΣΤΩΣΕΙΣ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΑΡΑΚΤΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η εκτίμηση των ποσοστώςσεων των πηγών ρύπανσης πραγματοποιήθηκε για την εξεύρεση των αιτών των επιβαρύνσεων και για την διαμόρφωση των τελικών προτάσεων.

Για την ποσόστωση των πηγών έγιναν οι παρακάτω παραδοχές:

1. Θεωρήθηκε ότι οι εφόσον οι περιεκτικότητες των μετάλλων στην πλαζ Σκαφάκι του Πειραιά είναι και οι μικρότερες αυτές θα μπορούσαν να αποτελέσουν και τις τιμές υποστρώματος. Επειδή παρόλα αυτά οι περιεκτικότητες των μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα στην συγκεκριμένη θέση δειγματοληψίας παρουσίασαν και αυτές σημαντική διακύμανση των τιμών τους κρίθηκε σκόπιμη η χρήση ως τιμών υποστρώματος των ελαχίστων της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε το 2005, με το σκεπτικό ότι σε αυτήν την δειγματοληψία παρατηρήθηκε εν γένει πτωτική πορεία των συγκεντρώσεων των περισσοτέρων μετάλλων. Παράλληλα η τοποθεσία αυτή έχει ανοικτή πρόσβαση στον Σαρωνικό, δεν συνορεύει χωροταξικά με τις υπόλοιπες θέσεις και κατά συνέπεια είναι μικρές ή ελάχιστες οι πιθανές επιμολύνσεις από τις άλλες περιοχές και δεν παρουσιάζει εμφανής πηγές ρύπανσης.
2. Οι επιβαρύνσεις των αιωρούμενων θωρακικών σωματιδίων υπολογίσθηκαν ως γινόμενο των αποτελεσμάτων που έδιναν τα γραμμικά μοντέλα επί της υπολογιζόμενης ημερήσια φόρτισης, όπως αυτή έχει περιγραφθεί στον αντίστοιχο πίνακα, επί του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης. Η επιλογή του γραμμικού και όχι του πολυωνυμικού μοντέλου έγινε επειδή η γραμμική συσχέτιση ανταποκρίνεται στην πραγματική κατάσταση. Οι έτσι υπολογιζόμενες τιμές θεωρήθηκαν ότι αποτελούν τις θεωρητικές συγκεντρώσεις του θαλασσίου δείγματος, αν σε αυτό δεν υπήρχε καμία άλλη επιβάρυνση είτε από πηγή ρύπανσης είτε από το υπόστρωμα.

3. Οι πιέσεις από τις απορροές του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια- θεωρήσαμε ότι μόνο μέσω των υποθαλάσσιων αυτών απορροών υπάρχει πιθανή επιβάρυνση της περιοχής ενώ το σωστότερο θα ήταν να συμπεριληφθούν και πηγές από τον ελλιμενισμό των πλοίων, περίπτωση όμως που δεν μπορεί εύκολα να διαμορφωθεί μαθηματικά λόγω της δυναμικότητας της περιοχής με τον συνεχή κατάπλου και απόπλου πλοίων που δεν είναι όμως σε τακτά χρονικά διαστήματα- υπολογίσθηκαν ως εξής:
 1. Εφόσον σύμφωνα με την προηγούμενη παράγραφο η χρήση του γραμμικού μοντέλου έδινε υπολογιστικά με τις αναφερόμενες διορθώσεις τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον από την κατακρήμνιση των PM10, τότε η διαφορά τους από τους μέσους όρους όλων των σημείων δειγματοληψίας της περιοχής της ναυπηγοεπισκευής για κάθε μέταλλο ξεχωριστά θα οφείλονταν σε άλλες πηγές.
 2. Οι τιμές που προέκυψαν από την προηγούμενη αφαίρεση αφαιρέθηκαν από τις τιμές υποστρώματος, ώστε να θεωρηθούν ως οι τελικές τιμές των επιβαρύνσεων άλλων πηγών πλην της κατακρήμνισης των PM10 στο παράκτιο θαλάσσιο περιβάλλον.
 3. Οι προκύπτουσες τιμές όπου εμφανίσθηκαν αρνητικές, λόγω της αφαίρεσης από πραγματικό δείγμα των υπολογιστικών τιμών, τέθηκαν ίσες με το μηδέν και συμπεριλήφθηκαν στους περαιτέρω υπολογισμούς.
4. Όλος ο Κόλπος του Περάματος θεωρήθηκε ως σημείο και οι τελικές τιμές των μετάλλων υπολογίσθηκαν ως ο μέσος όρος των περιεκτικότητων τους από όλες τις θέσεις δειγματοληψίας.
5. Ο Κεντρικός Λιμένας Πειραιά θεωρήθηκε ως σημείο και οι τελικές τιμές των μετάλλων υπολογίσθηκαν ως ο μέσος όρος των περιεκτικότητων τους από όλες τις θέσεις δειγματοληψίας.

6. Η ποσόστωση της ναυτιλίας προέκυψε από την αφαίρεση των τιμών υποστρώματος από τον μέσο όρο των περιεκτικότητων όλων των θέσεων δειγματοληψίας στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά με εξαίρεση της θέσης δειγματοληψίας του Αγ.Διονυσίου, η οποία όπως προέκυψε από την ανάλυση των προσδιορισμών δέχεται πιέσεις και χερσαίων πηγών ρύπανσης.
7. Η συνολική επίδραση της βιομηχανίας για όλη την θαλάσσια περιοχή προέκυψε από τον μέσο όρο των προηγούμενα υπολογιζόμενων τιμών της φόρτισης από Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια και των τιμών του Φαληρικού Δέλτα. Για τους υπολογισμούς των ποσοτώσεων των χερσαίων πηγών θεωρήθηκε ως αληθής η παραδοχή ότι τα βιομηχανικά απόβλητα είτε διοχετεύονται στην Ψυτάλλεια μέσω του Κεντρικού Αποχετευτικού Αγωγού απευθείας ή μέσω της διοχέτευσης των Κηφίσων υδάτων στην γέφυρα Αγ.Αννης, είτε διοχετεύονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μόνο της περιοχής του Φαληρικού Δέλτα μέσω των απορρίψεων στο νότιο Κηφισό. Βέβαια από τους προσδιορισμούς έχει προκύψει, ότι κάτι τέτοιο δεν είναι η συνολική πραγματικότητα.
8. Οι ποσοτώσεις των βιομηχανικών αποβλήτων προσδιορίστηκαν από τους μέσους όρους των υπολογιζόμενων πιέσεων από την Ψυτάλλεια και από τον αντίστοιχο για κάθε μέταλλο μέσο όρο του δείγματος στη θέση Φαληρικό Δέλτα, οι οποίες εκφράζουν τις παράνομες απορροές στον Κηφισό.
9. Οι ποσοτώσεις στην Ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή αποτελούν την σύγκριση των επιβαρύνσεων από τις κατακρημνίσεις των PM10 και των υποθαλάσσιων απορροών του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια. Θεωρήθηκε και σε αυτές τις ποσοτώσεις ότι μόνο οι δύο πηγές ρύπανσης υπάρχουν στην περιοχή, η ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα και η Ψυτάλλεια. Ο συνυπολογισμός και άλλων πηγών , δηλαδή των λιμενιζόμενων πλοίων και της πιθανής επίδρασης που ασκεί το Θριάσιο και ειδικότερα ο κόλπος του Ασπροπύργου, δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί αφενός για τα λιμενίζοντα πλοία λόγω της αναγκαιότητας

χρήσης ενός δυναμικού μοντέλου με πολλές παραμέτρους εισόδου και αφετέρου για το Θριάσιο λόγω πάλι της αναγκαιότητας χρήσης δυναμικού μοντέλου με στοιχεία εισόδου τόσο τις περιεκτικότητες θαλασσίου δείγματος σε αυτό αλλά και των ρευματομετρήσεων και των κλιματολογικών συνθηκών της περιοχής αλλά και πιθανά πρόσθετων παραμέτρων με συνυπολογισμό και του δυναμικού που εξασκεί ο λιμενοβραχίονας του πορθμείου Περάματος-Σαλαμίνας στην επίδραση αυτή. Κατά την γνώμη μας μάλλον θα πρέπει να θεωρηθεί μικρή αυτή η πίεση στην ρύπανση από τον κόλπο του Ασπροπύργου, η οποία θα πρέπει να αφορά κύρια πετρελαϊκούς δείκτες και όχι τόσο τα μέταλλα.

10. Για την συνολική εκτίμηση των ποσοτώσεων της βιομηχανίας και της ναυτιλίας στην θαλάσσια παράκτια δειγματοληψία έγινε πρόσθεση των μέσων όρων όλων των μετάλλων και αφαίρεση του αντίστοιχου αθροίσματος των τιμών υποστρώματος. Η πρόσθεση των μέσων όρων των μετάλλων για κάθε πηγή έγινε με το σκεπτικό, ότι σε κάθε δείγμα προσδιορίστηκαν όλες οι παράμετροι. Έτσι στο κάθε δείγμα που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη αυτή υπάρχουν όλες οι περιεκτικότητες των μετάλλων αθροιστικά, άρα αθροιστικά θα υπάρχουν και στους αντίστοιχους μέσους όρους.
11. Για τις ποσοτώσεις συμπεριλήφθηκαν στους υπολογισμούς μόνο τα μέταλλα που προσδιορίστηκαν και έγινε η παραδοχή ότι δεν υπάρχουν άλλοι ρυπαντές πλην των προσδιορισθέντων.

Ύστερα από όλες αυτές τις παραδοχές οι πίνακες με τις τιμές των συσχετίσεων που προκύπτουν είναι:

Μέταλλο	Επίδραση PM10 από Ναυπηγοεπισκευή	Επίδραση Ψυτάλλειας	Επίδραση Λιμανιού	Επίδραση Δέλτα Φαλήρου	Συνολική βιομηχανική επίδραση
Pb	147,11	14,96	112,833	342,5	178,73
Cr	37,49	12,27	53,9333	41,4	26,835
Cu	5,32	0	7,267	0,8	0
Ni	154,52	0	96,2	128,7	64,35
Fe	232,49	17,93	50,87	71,2	44,565
Zn	350,651	335,751	44,97	32,1	183,9255
Σύνολα	927,581	380,911	366,0733	616,7	498,4055

Πίνακας 116 Υπολογιζόμενες τιμές για τις ποσοτώσεις των πηγών ρύπανσης στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον.

Μέταλλο	Βιομηχανία	Ναυτιλία
Pb	178,73	112,833
Cr	26,835	53,9333
Cu	0	7,267
Ni	56,755	96,2
Fe	44,565	50,87
Zn	183,9255	44,97
Σύνολα	490,8105	366,0733

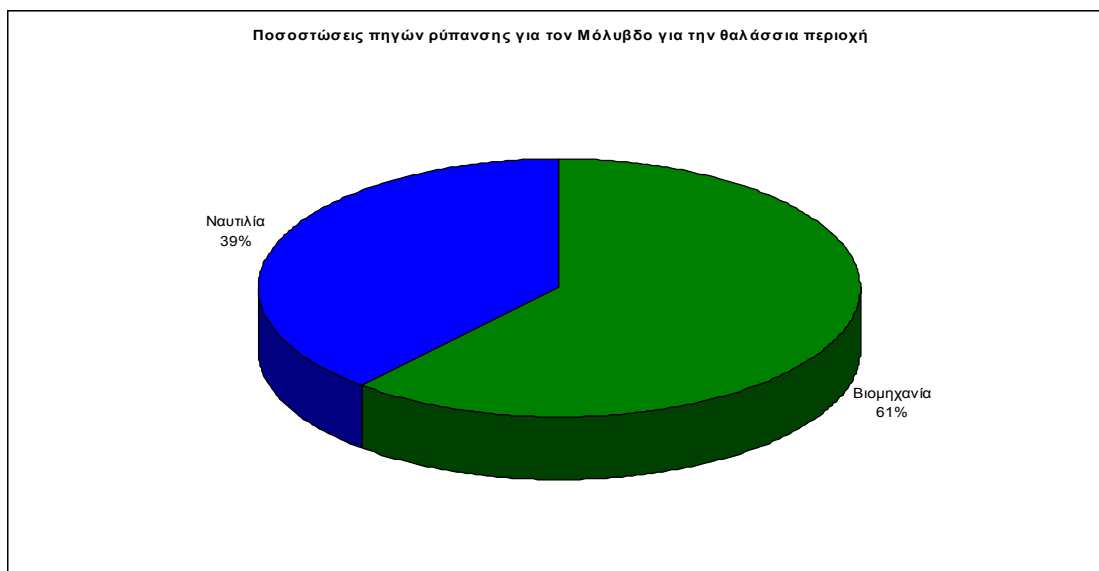
Πίνακας 117 Υπολογιζόμενες τιμές Βιομηχανίας και Ναυτιλίας για τις ποσοτώσεις στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον

Μέταλλο	Παράνομες απορρίψεις	Απορροές Ψυτάλλειας
Pb	342,5	14,96
Cr	41,4	12,27
Cu	0,8	0
Ni	128,7	0
Fe	71,2	17,93
Zn	32,1	335,751
Σύνολα	616,7	380,911

Πίνακας 118 Υπολογιζόμενες τιμές ποσοτώσεων βιομηχανικών αποβλήτων που επηρεάζουν το παράκτιο θαλάσσιο περιβάλλον

Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης για κάθε μέταλλο

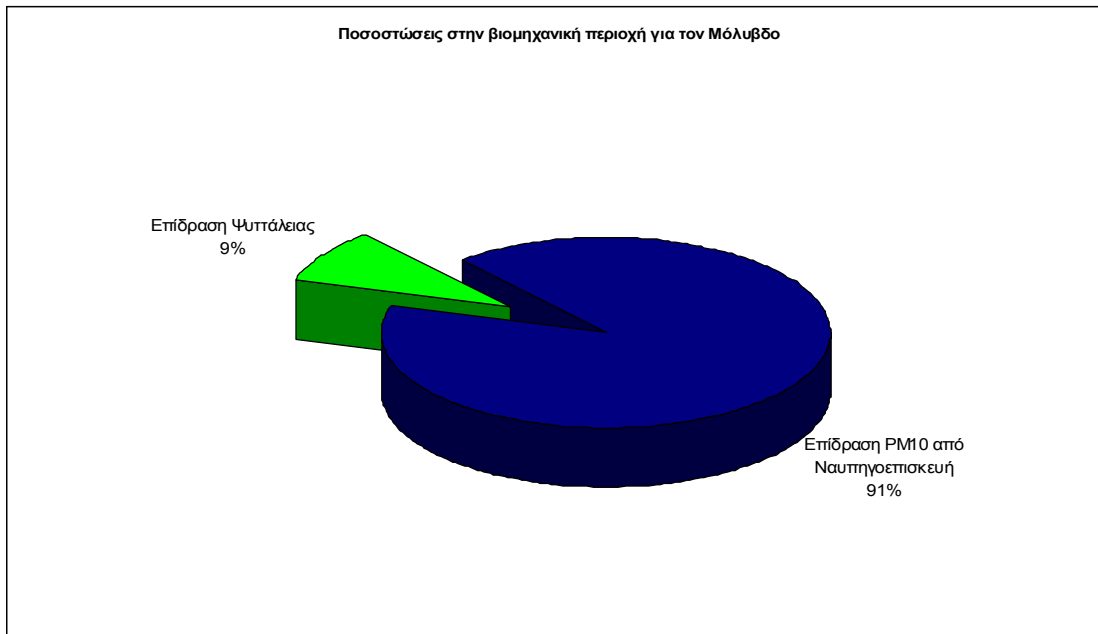
Μόλυβδος



Σχεδιάγραμμα 279 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για τον Μόλυβδο



Σχεδιάγραμμα 280 Ποσοτώσεις βιομηχανικών αποβλήτων που καταλήγουν στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για τον Μόλυβδο

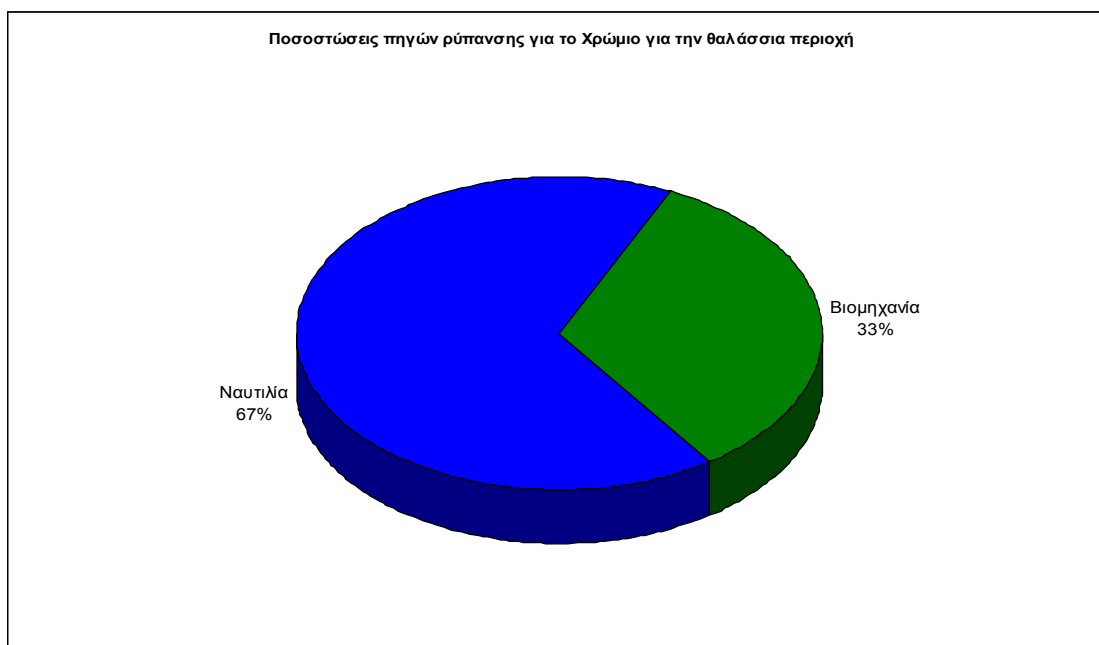


Σχεδιάγραμμα 281 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή για τον Μόλυβδο

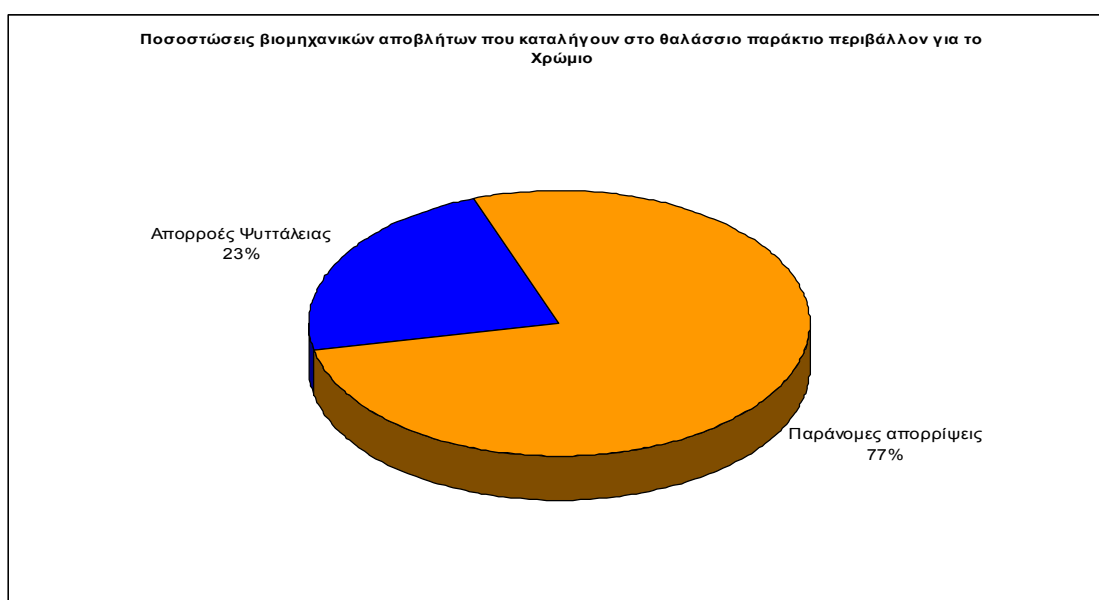
Από τα σχεδιαγράμματα προκύπτουν :

1. Οι πηγές ρύπανσης για τον μόλυβδο στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται σε 61 % σε χερσαίες μονάδες και 39% στη ναυτιλία
2. Οι βιομηχανικές απορροές που επηρεάζουν το θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται κατά 96 % σε παράνομες συνδέσεις στην περιοχή μελέτης και σε 4 % σε υποθαλάσσια απορροή των επεξεργασμένων λυμάτων στο Κέντρο Επεξεργασίας στην Ψυτάλλεια.
3. Οι πιέσεις που προκαλούνται στην βιομηχανική περιοχή (περιοχή Περάματος) όσον αφορά στον μόλυβδο οφείλονται σε ποσοστό 91 % στη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα (χρήση αμμοβολών και υδροβολών) και σε ποσοστό 9 % στην επίδραση των απορροών πρωτογενώς επεξεργασμένων λυμάτων από την Ψυτάλλεια.

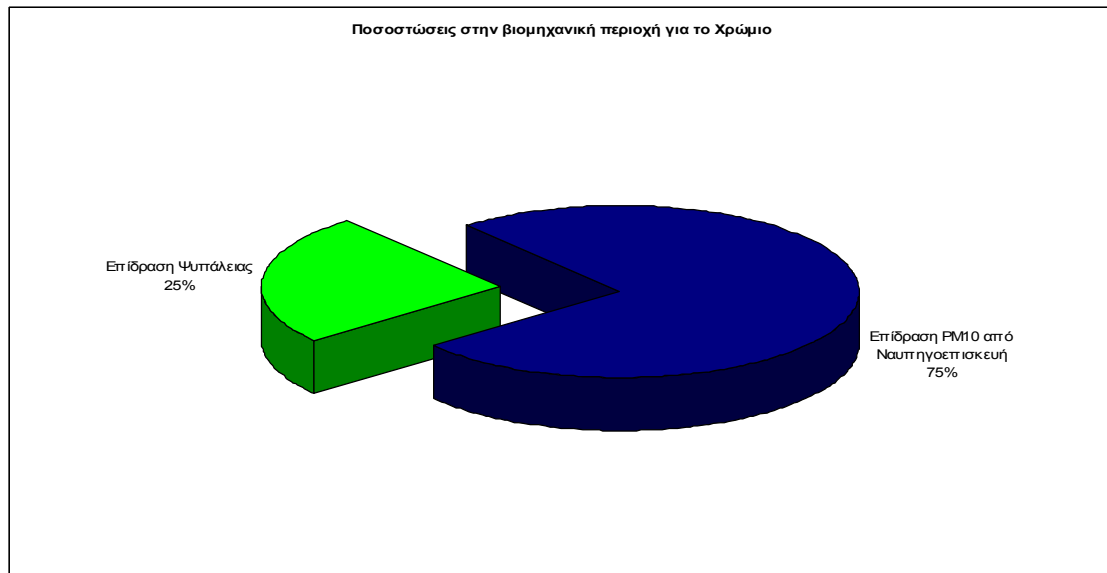
Χρώμιο



Σχεδιάγραμμα 282 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για το Χρώμιο.



Σχεδιάγραμμα 283 Ποσοτώσεις βιομηχανικών αποβλήτων που καταλήγουν στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για το Χρώμιο

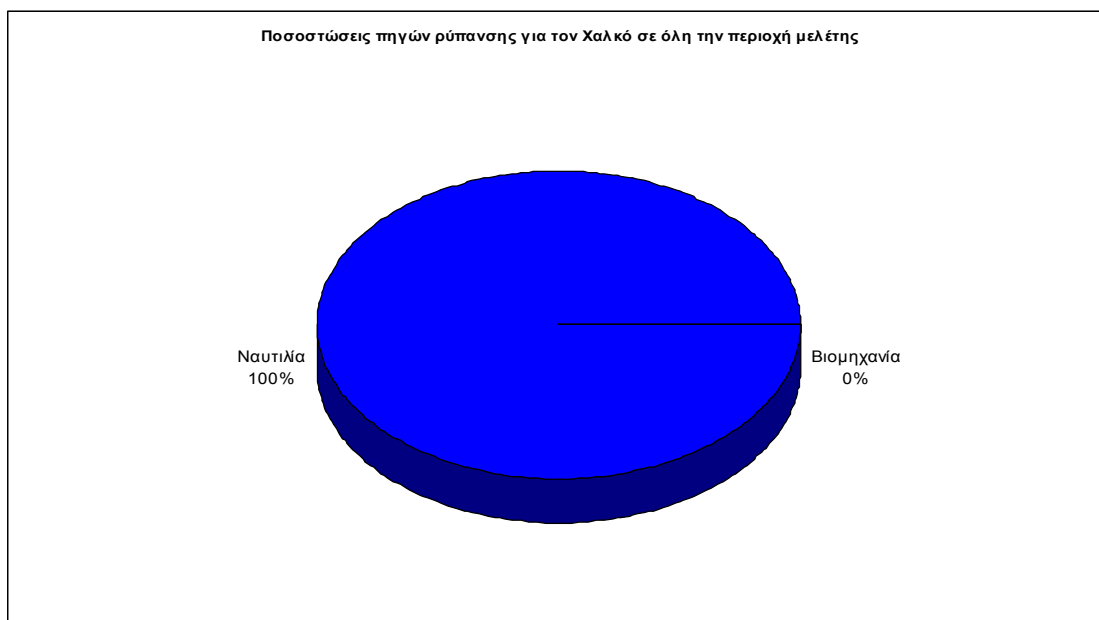


Σχεδιάγραμμα 284 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή για το Χρώμιο

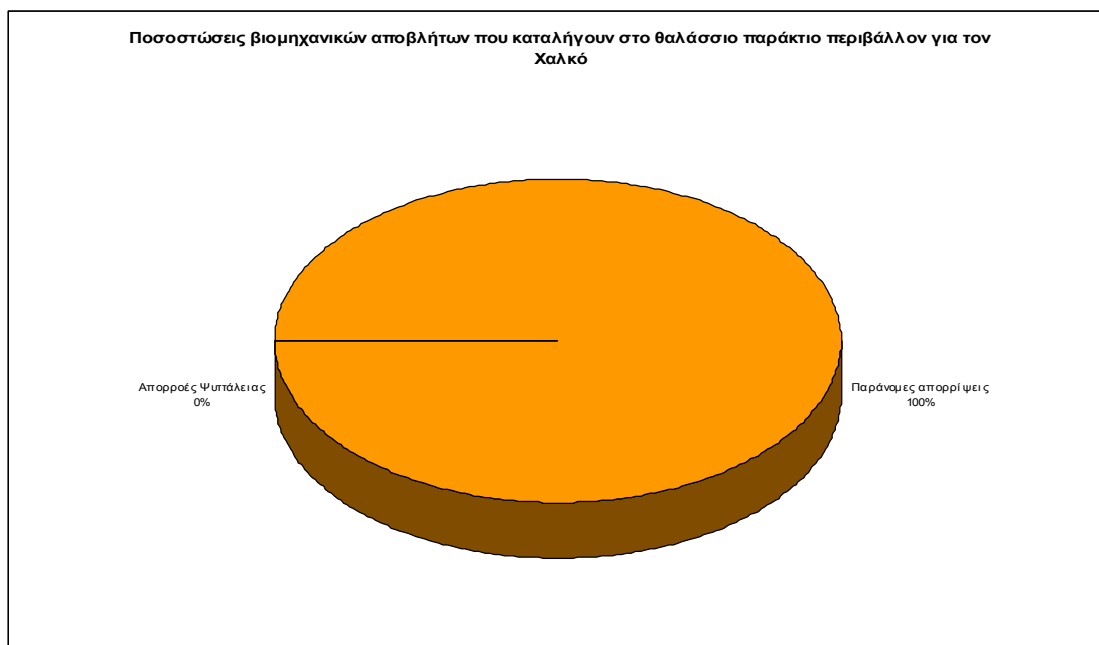
Από τα σχεδιαγράμματα προκύπτουν :

1. Οι πηγές ρύπανσης για το χρώμιο στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται σε 33 % σε χερσαίες μονάδες και 67% στη ναυτιλία
2. Οι βιομηχανικές απορροές που επηρεάζουν το θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται κατά 77 % σε παράνομες συνδέσεις στην περιοχή μελέτης και σε 23 % σε υποθαλάσσια απορροή των επεξεργασμένων λυμάτων στο Κέντρο Επεξεργασίας στην Ψυτάλλεια.
3. Οι πιέσεις που προκαλούνται στην βιομηχανική περιοχή (περιοχή Περάματος) όσον αφορά στο χρώμιο οφείλονται σε ποσοστό 75 % στη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα (χρήση αμμοβολών και υδροβολών) και σε ποσοστό 25 % στην επίδραση των απορροών πρωτογενώς επεξεργασμένων λυμάτων από την Ψυτάλλεια.

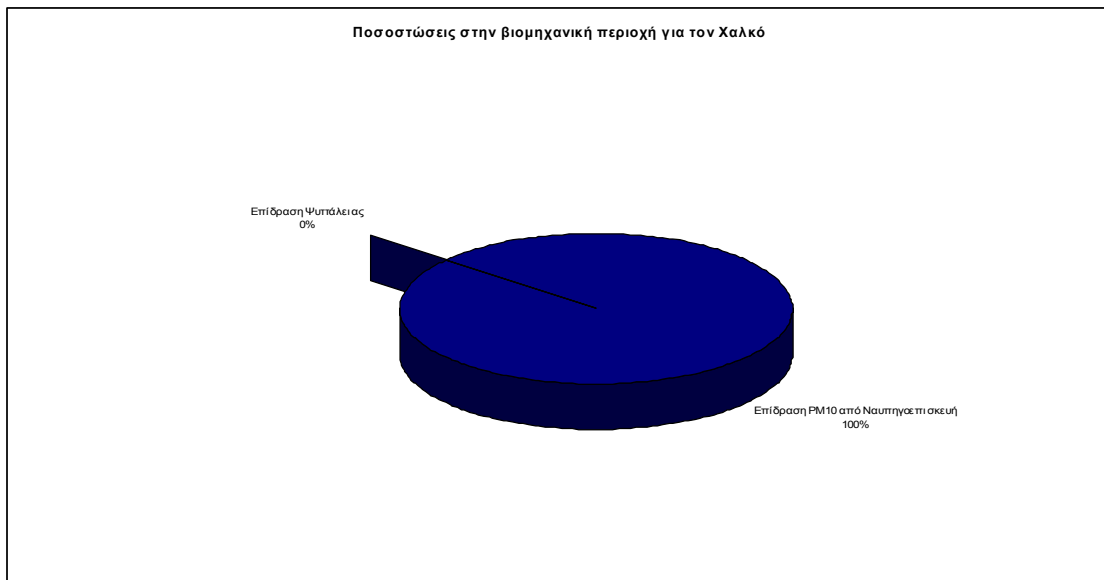
Χαλκός



Σχεδιάγραμμα 285 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για τον Χαλκό



Σχεδιάγραμμα 286 Ποσοτώσεις βιομηχανικών αποβλήτων που καταλήγουν στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για τον Χαλκό

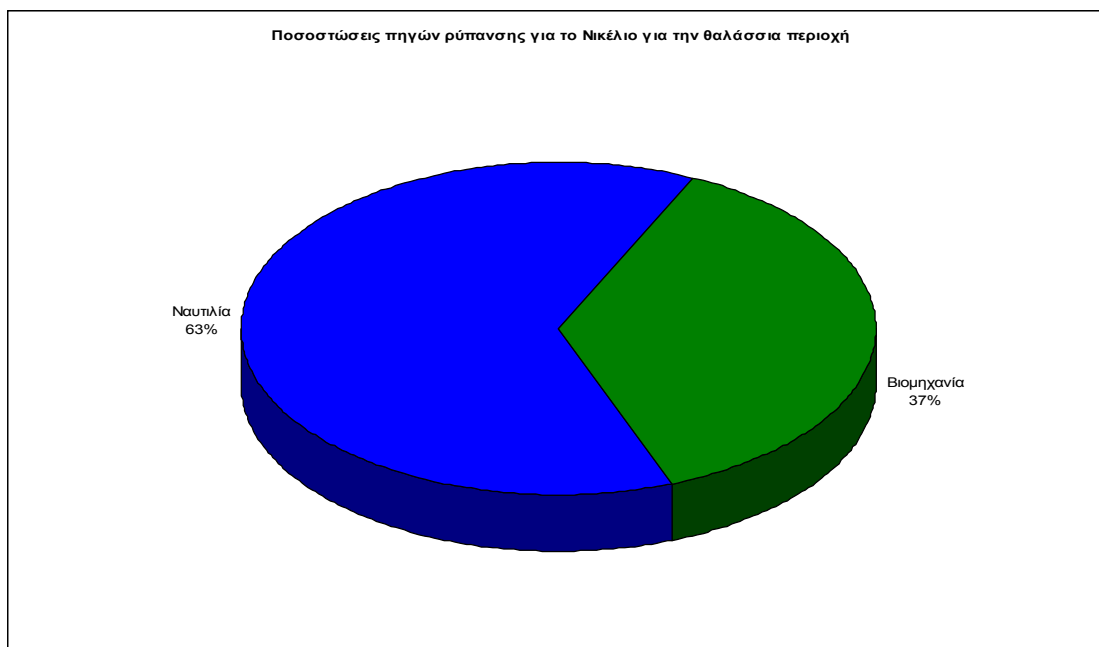


Σχεδιάγραμμα 287 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή για τον Χαλκό.

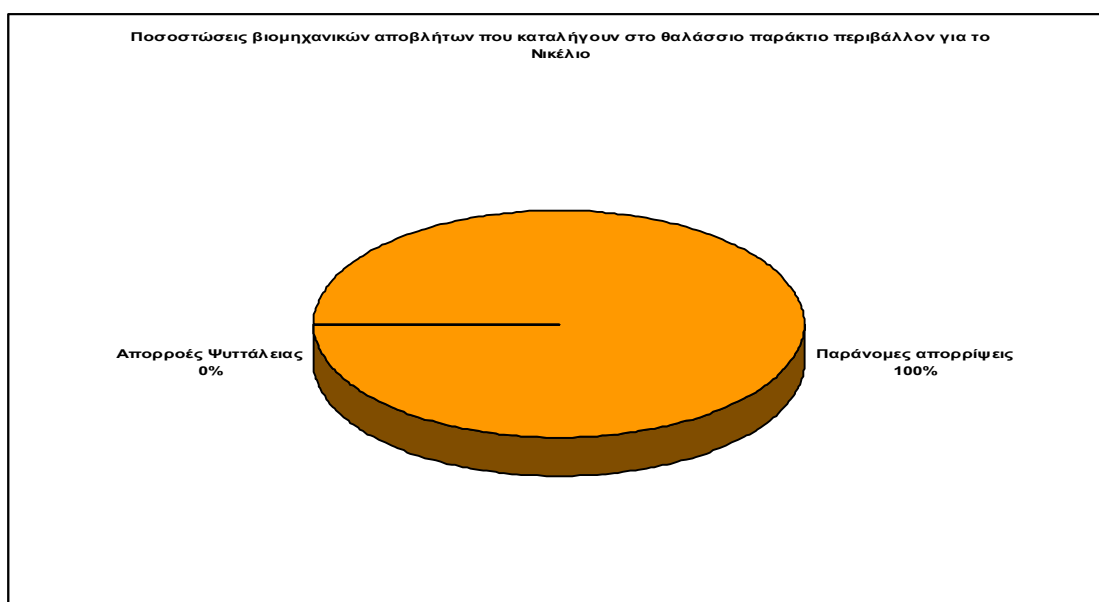
Από τα σχεδιαγράμματα προκύπτουν :

1. Οι πηγές ρύπανσης για τον χαλκό στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται μόνο στη ναυτιλία
2. Οι βιομηχανικές απορροές που επηρεάζουν το θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται μόνο σε παράνομες συνδέσεις στην περιοχή μελέτης.
3. Οι πιέσεις που προκαλούνται στην βιομηχανική περιοχή (περιοχή Περάματος) όσον αφορά στον χαλκό οφείλονται μόνο στη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα (χρήση αμμοβολών και υδροβολών).

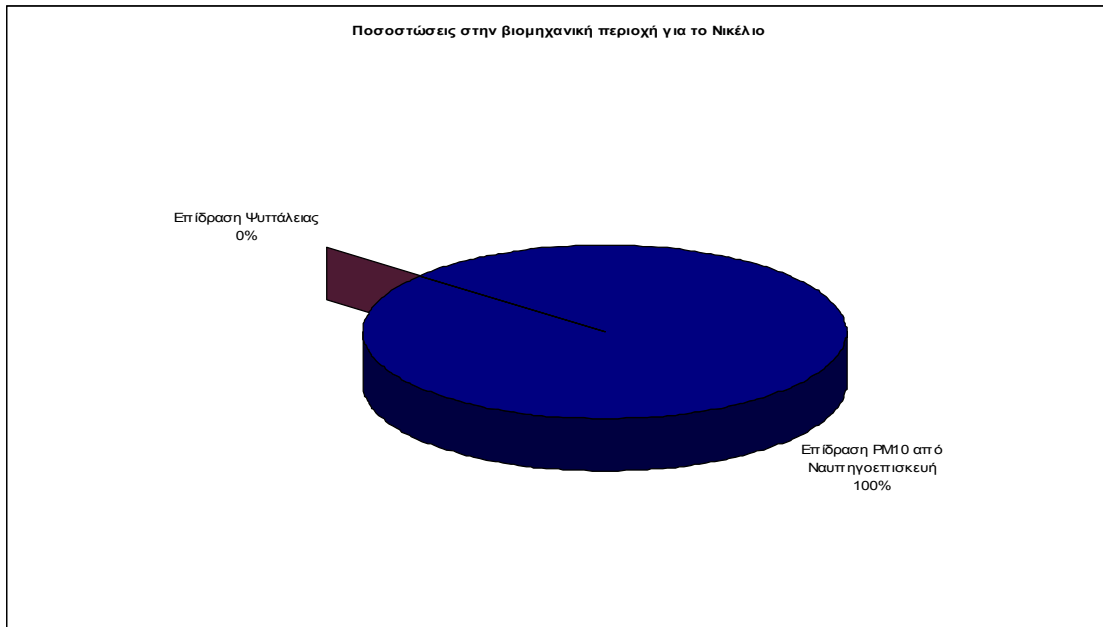
Νικέλιο



Σχεδιάγραμμα 288 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για το Νικέλιο



Σχεδιάγραμμα 289 Ποσοτώσεις βιομηχανικών αποβλήτων που καταλήγουν στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για το Νικέλιο

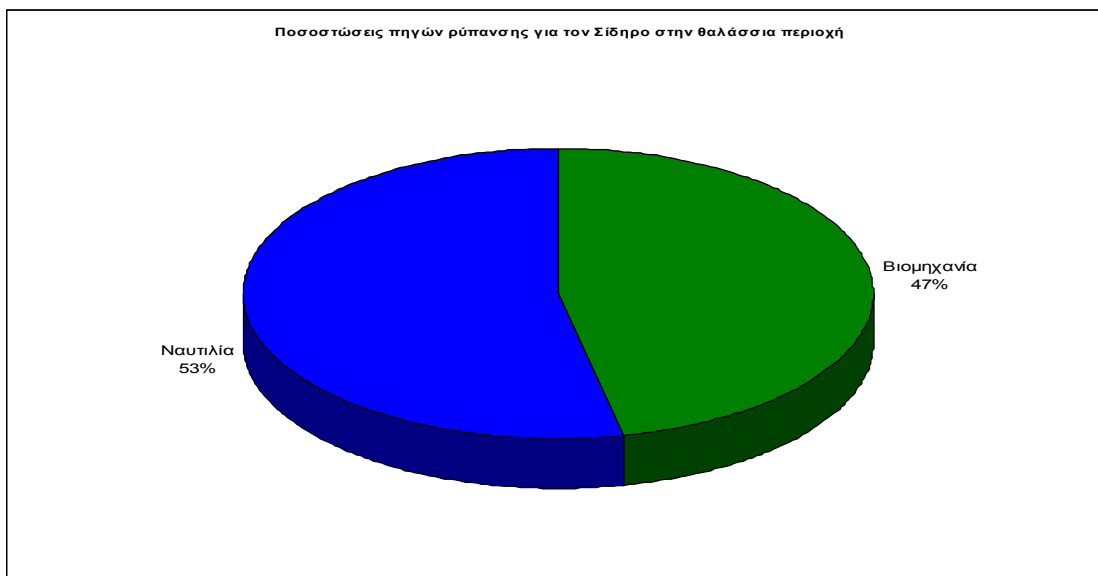


Σχεδιάγραμμα 290 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή για το Νικέλιο

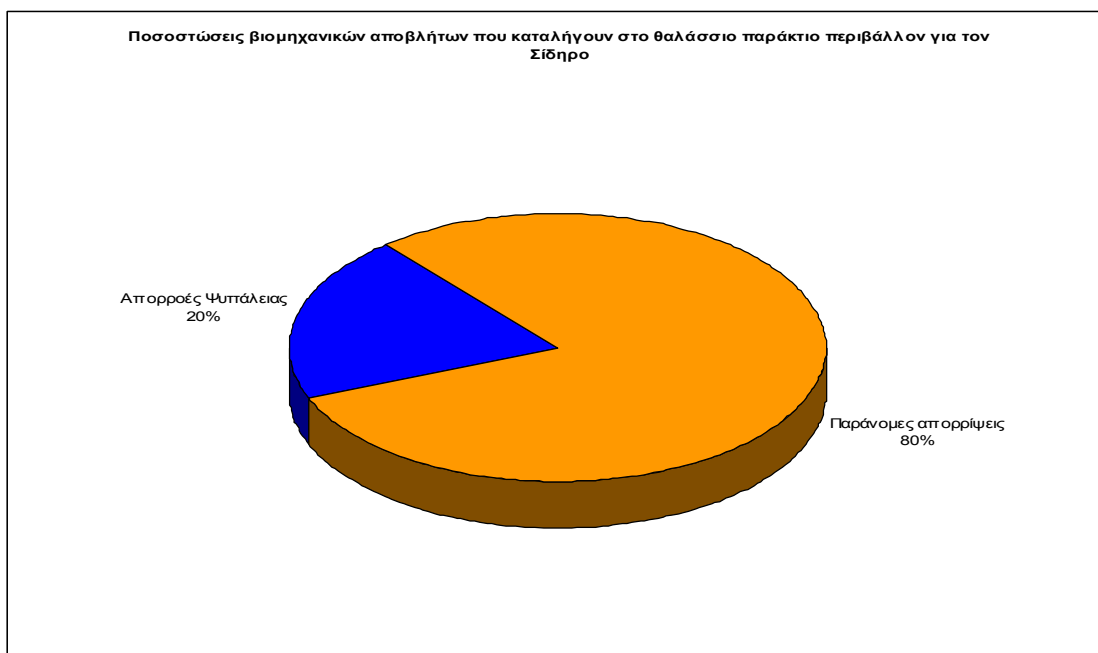
Από τα σχεδιαγράμματα προκύπτουν :

1. Οι πηγές ρύπανσης για το νικέλιο στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται σε 37 % σε χερσαίες μονάδες και 63% στη ναυτιλία
2. Οι βιομηχανικές απορροές που επηρεάζουν το θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται μόνο σε παράνομες συνδέσεις στην περιοχή μελέτης
3. Οι πιέσεις που προκαλούνται στην βιομηχανική περιοχή (περιοχή Περάματος) όσον αφορά στο νικέλιο οφείλονται αποκλειστικά στη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα (χρήση αμμοβολών και υδροβολών).

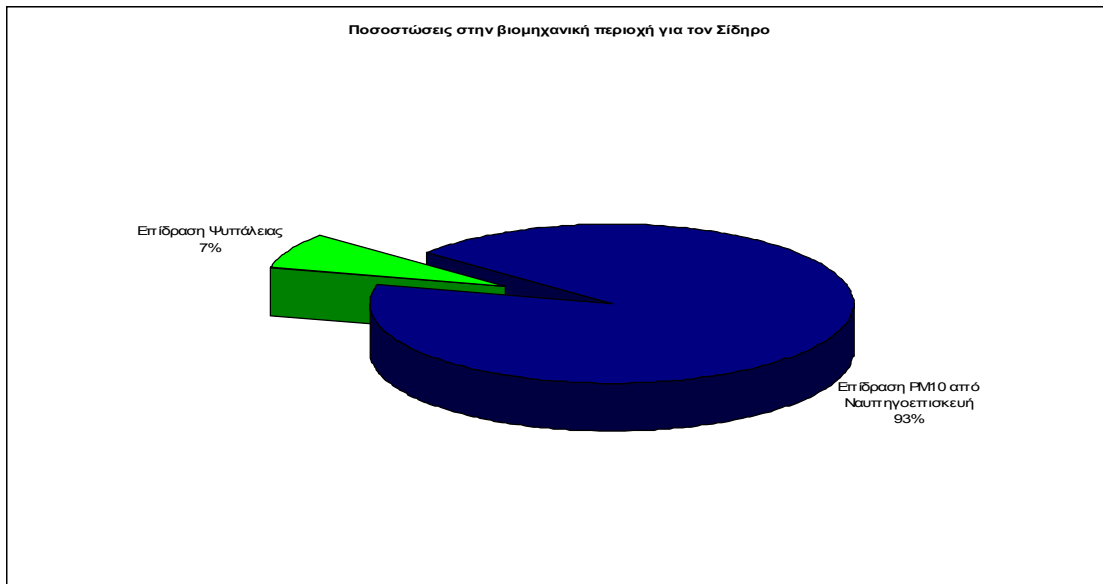
Σίδηρος



Σχεδιάγραμμα 291 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για τον Σίδηρο



Σχεδιάγραμμα 292 Ποσοτώσεις βιομηχανικών αποβλήτων που καταλήγουν στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για τον Σίδηρο

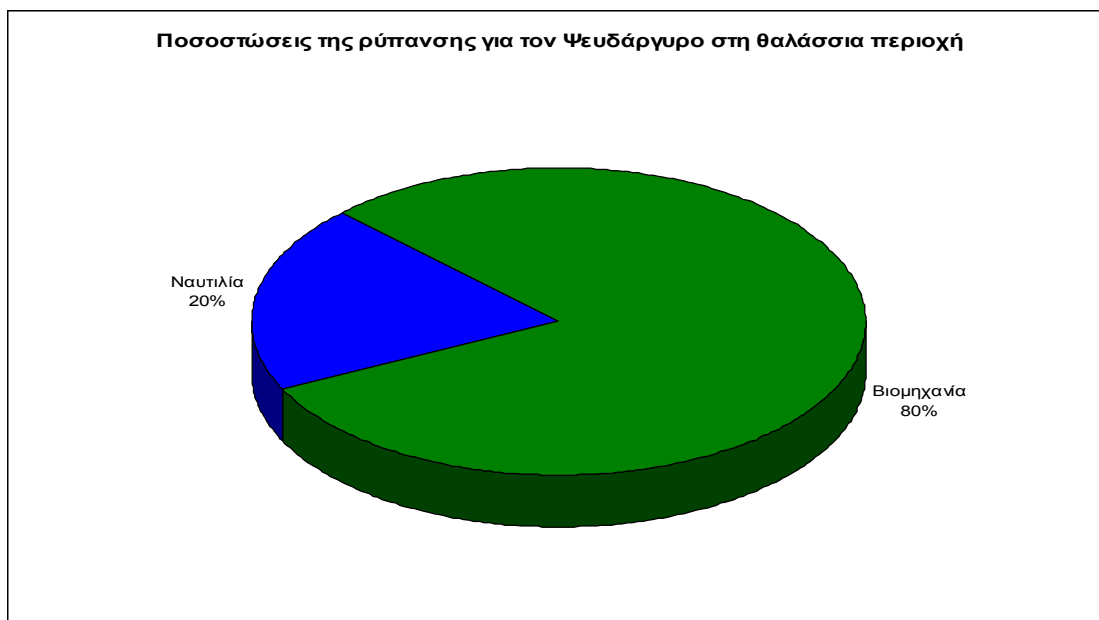


Σχεδιάγραμμα 293 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή για τον Σίδηρο

Από τα σχεδιαγράμματα προκύπτουν :

1. Οι πηγές ρύπανσης για τον σίδηρο στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται σε 47 % σε χερσαίες μονάδες και 53% στη ναυτιλία
2. Οι βιομηχανικές απορροές που επηρεάζουν το θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται κατά 80 % σε παράνομες συνδέσεις στην περιοχή μελέτης και σε 20 % σε υποθαλάσσια απορροή των επεξεργασμένων λυμάτων στο Κέντρο Επεξεργασίας στην Ψυτάλλεια.
3. Οι πιέσεις που προκαλούνται στην βιομηχανική περιοχή (περιοχή Περάματος) όσον αφορά στον σίδηρο οφείλονται σε ποσοστό 93 % στη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα (χρήση αμμοβολών και υδροβολών) και σε ποσοστό 7 % στην επίδραση των απορροών πρωτογενώς επεξεργασμένων λυμάτων από την Ψυτάλλεια.

Ψευδάργυρος



Σχεδιάγραμμα 294 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για τον Ψευδάργυρο



Σχεδιάγραμμα 295 Ποσοτώσεις βιομηχανικών αποβλήτων που καταλήγουν στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον για τον Ψευδάργυρο



Σχεδιάγραμμα 296 Ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή για τον Ψευδάργυρο

Από τα σχεδιαγράμματα προκύπτουν :

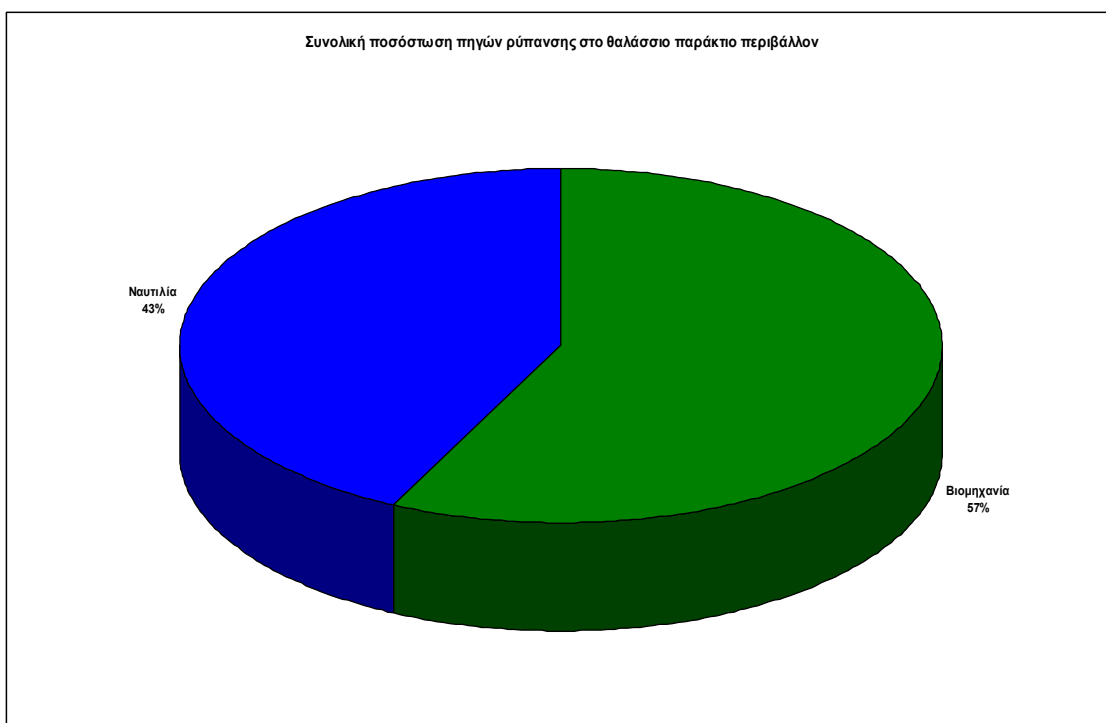
1. Οι πηγές ρύπανσης για τον ψευδάργυρο στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται σε 80% σε χερσαίες μονάδες και 20% στη ναυτιλία
2. Οι βιομηχανικές απορροές που επηρεάζουν το θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον οφείλονται κατά 91 % σε παράνομες συνδέσεις στην περιοχή μελέτης και σε 9 % σε υποθαλάσσια απορροή των επεξεργασμένων λυμάτων στο Κέντρο Επεξεργασίας στην Ψυτάλλεια.
3. Οι πιέσεις που προκαλούνται στην βιομηχανική περιοχή (περιοχή Περάματος) όσον αφορά στον ψευδάργυρο οφείλονται σε ποσοστό 51 % στη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα (χρήση αμμοβολών και υδροβολών) και σε ποσοστό 49 % στην επίδραση των απορροών πρωτογενώς επεξεργασμένων λυμάτων από την Ψυτάλλεια.

Συγκεντρωτικές ποσοτώσεις –Συμπεράσματα

Συνολικές ποσοτώσεις πηγών ρύπανσης

Η ποσόστωση των πηγών συνολικά για την παράκτια θαλάσσια περιοχή εκτιμήθηκε σύμφωνα με τις παραδοχές που έχουν αναφερθεί.

Το διάγραμμα των ποσοτώσεων για όλη την περιοχή μελέτης συμφωνεί μερικώς με το αντίστοιχο διάγραμμα για τον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά που αναφέρεται στην βιβλιογραφία²⁹⁴, το οποίο όμως αφορά στην εκτίμηση βιολογικών παραμέτρων



Σχεδιάγραμμα 297 Συνολική ποσόστωση των πηγών ρύπανσης στην περιοχή μελέτης

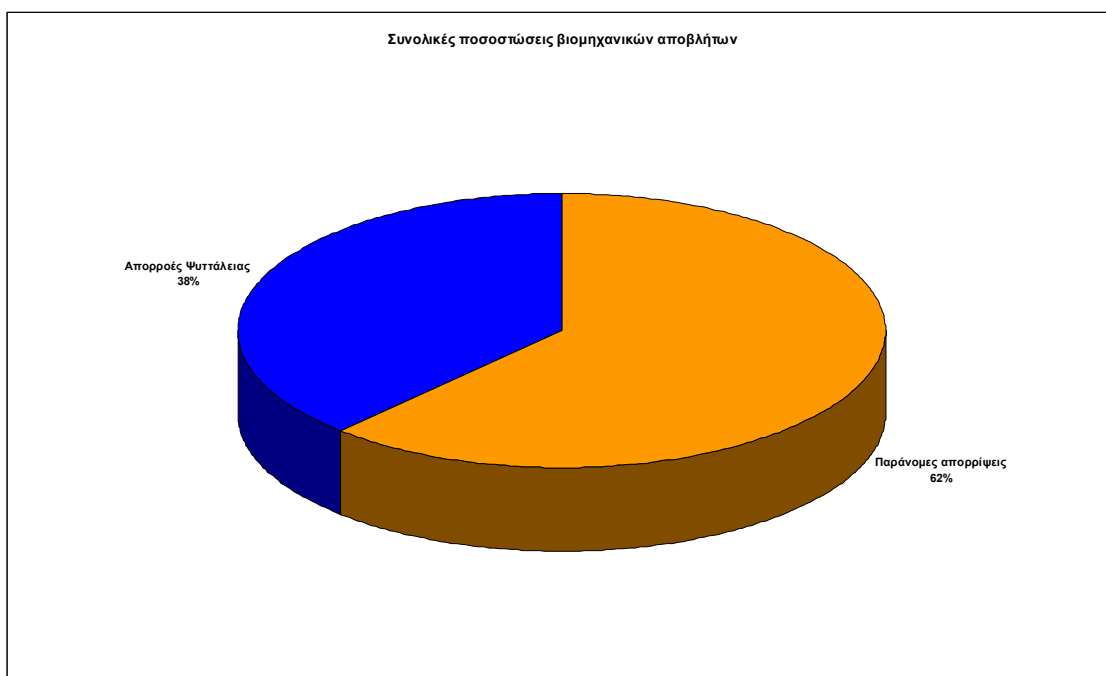
Από την συνολική ποσόστωση των πηγών ρύπανσης φαίνεται ότι οι χερσαίες πηγές ασκούν σημαντικές πιέσεις στο παράκτιο θαλάσσιο περιβάλλον και η συμμετοχή τους στην συνολική εικόνα της ρύπανσης

είναι της τάξης του 57 %, ενώ η συμμετοχή της ναυτιλίας δεν είναι και αυτή αμελητέα με ποσοστό 43 %. Ως ναυτιλία για τις ποσοστώσεις των πηγών έχει υπολογισθεί μόνον οι επιδράσεις από τις οξειδώσεις των πλοίων στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιά.

Κρίνεται ως άμεσα απαραίτητη η εφαρμογή συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στις βιομηχανικές και βιοτεχνικές μονάδες, ο συνολικός έλεγχος του δικτύου και η δημιουργία σύγχρονων συστημάτων για την κίνηση στον κεντρικό λιμένα Πειραιά, ώστε να μειώνεται ο χρόνος ελλιμενισμού των πλοίων, την πιθανή μετεγκατάσταση γραμμών σε άλλες περιοχές σε συνδυασμό με την απορρύπανση του πυθμένα του λιμανιού.

Συνολικές ποσοστώσεις βιομηχανικών αποβλήτων

Οι συνολικές ποσοστώσεις εκτιμήθηκαν σύμφωνα με τις αναφερόμενες παραδοχές. Είναι εκ προοιμίου γνωστό ότι δεν αποτελούν οι δύο πηγές τις μοναδικές απορροές στο θαλάσσιο σύστημα. Είναι όμως αδύνατος ο εντοπισμός όλων των πιθανών παράνομων συνδέσεων σε εκβολές όμβριων υδάτων για την περιοχή μελέτης. Λόγω όμως του συνολικού όγκου που απορρέουν τόσο στην εκβολή του Κηφισού από βιομηχανικές μονάδες της περιοχής του Ν.Φαλήρου και του Μοσχάτου όσο και από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια θεωρούμε ότι οι υπόλοιπες απορροές θα επηρέαζαν τοπικά το παράκτιο σύστημα και όχι συγκεντρωτικά την περιοχή.



Σχεδιάγραμμα 298 Συγκεντρωτικές ποσοστώσεις βιομηχανικών αποβλήτων που καταλήγουν στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον.

Από το σχεδιάγραμμα αυτό προκύπτει ότι αφενός η επιρροή της Ψυτάλλειας στην περιοχή είναι σχετικά υψηλή με ποσοστό 38%. Βέβαια ο ημερήσιος όγκος των απορροών της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας

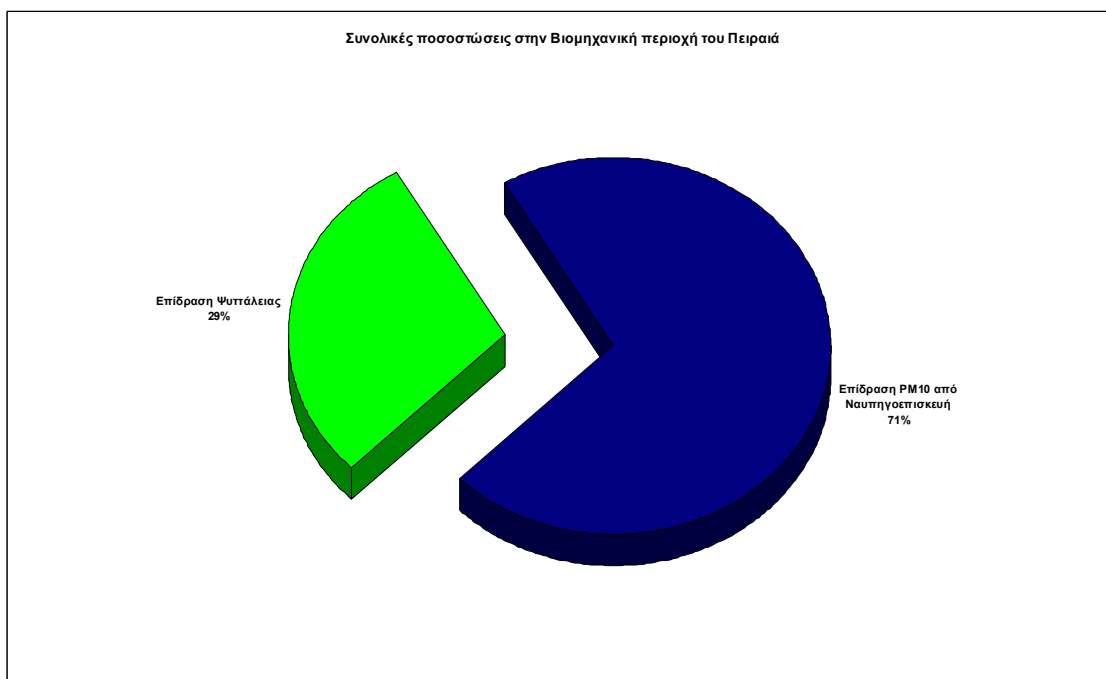
και σε λίγο χρονικό διάστημα της δευτεροβάθμιας είναι πολύ μεγάλος, κάτι που μεγεθύνει την πραγματική επίπτωση στο οικοσύστημα. Μοναδική λύση θα ήταν η επαναχρησιμοποίηση του παραγόμενου επεξεργασμένου νερού για δημοτικές χρήσεις, πλύσιμο δρόμων, ως νερό δευτερώωντος οικιακού δικτύου και βεβαίως ως στάγδην επαναφόρτιση του υδροφορέα. Οι χρήσεις αυτές εφαρμόζονται ήδη στις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες.

Σημαντικότερες πιέσεις δέχεται ο φυσικός αποδέκτης θάλασσα από τις παράνομες συνδέσεις στο νότιο τμήμα του Κηφισού. Το ποσοστό συμμετοχής τους είναι της τάξης του 62 %. Η διαμόρφωση μιας άλλης πολιτικής προστασίας του Κηφισού και κατ'επέκταση του θαλάσσιου περιβάλλοντος με παράλληλο έλεγχο-μόνιμη παρακολούθηση των παραμέτρων και επιβολή βιολογικών και χημικών καθαρισμών των αποβλήτων στις βιομηχανικές μονάδες και βεβαίως με την εγκατάσταση και λειτουργία κεντρικής για την περιοχή μονάδας επεξεργασίας των μετά την επεξεργασία στην πηγή τελικών απορροών που οι περιεκτικότητες θα ακολουθούν νέα σύγχρονα όρια, είναι η μοναδική σωτηρία για την περιοχή μελέτης.

Συνολικές ποσοστώσεις πηγών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά

Η εκτίμηση των τελικών ποσοστώσεων των πηγών ρύπανσης που ασκούν πιέσεις στο παράκτιο περιβάλλον της βιομηχανικής περιοχής του Πειραιά ακολουθεί τις αναφερόμενες παραδοχές. Είναι γνωστό, ότι στην συνολική εικόνα υπεισέρχονται και άλλοι παράγοντες που όμως θεωρούνται ήσσονος σημασίας και δεν ήταν εξάλλου δυνατόν να συμπεριληφθούν λόγω της δυναμικής του κάθε νέου συστήματος ξεχωριστά. Στην περιοχή γίνεται εμφανές από το επόμενο σχεδιάγραμμα οι πιέσεις που ασκούνται από τις εργασίες ναυπηγοεπισκευής είναι περίπου τριπλάσιες από τις αντίστοιχες πιέσεις της εκροής της Ψυτάλλειας.

Η ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα συμμετέχει με ποσοστό 71% έναντι της Ψυτάλλειας που συμμετέχει στην ποσόστωση με μέγεθος 29 %.



Σχεδιάγραμμα 299 Συγκεντρωτικές ποσοστώσεις πηγών ρύπανσης στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά.

Όσον αφορά στις ασκούμενες από την Ψυτάλλεια πιέσεις οι προτεινόμενες λύσεις έχουν αναφερθεί παραπάνω.

Όσον αφορά στις πιέσεις που δέχεται η περιοχή από την ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα και οι οποίες φαίνεται ότι χαρακτηρίζουν την περιοχή οι προτεινόμενες λύσεις για την ελάφρυνση της είναι :

- Εφαρμογή κλειστών δεξαμενών επισκευής για την εκτέλεση των εργασιών αμμοβολής και υδροβολής, με ενσωματωμένο σύστημα καθαρισμού των παραγόμενων υγρών και αέριων αποβλήτων. Τέτοιο σύστημα εφαρμόζεται σε όλα τα μεγάλα λιμάνια της Ευρώπης με χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτό του λιμανιού του Rotterdam που είναι και το μεγαλύτερο εμπορικό λιμάνι σε παγκόσμια κλίμακα.
- Ως την εγκατάσταση των κλειστών συστημάτων τροποποίηση του συστήματος απόξεσης των παλαιών χρωμάτων από τους σκελετούς των πλοίων με χρήση μόνο υδροβολής και σε μεγαλύτερη απόσταση από τις ακτές. Η εφαρμογή των άρθρων της MARPOL που επιτρέπουν την διενέργεια αμμοβολών στη νησιωτική χώρα δεν μπορεί να εφαρμοσθεί για την ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή της Κυνόσουρας Σαλαμίνας, λόγω της πολύ κοντινής της απόστασης (μικρότερης του 1 ναυτικού μιλίου) από την χερσαία περιοχή. Η υδροβολή θα μπορούσε να γίνεται στα σημεία αναμονής των πλοίων στα νότια της νήσου Σαλαμίνας και σε απόσταση ως να πρόκειται για χερσαία περιοχή.

ΤΕΛΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η Μεσόγειος Θάλασσα είναι μία ημίκλειστη θάλασσα, με μέσο χρόνο ανανέωσης των υδάτων της Μεσογείου κυμαίνεται στα 80-90 χρόνια, ενώ ο αντίστοιχος χρόνος για την περιοχή του Σαρωνικού φθάνει έως και τα 150 χρόνια ειδικά στο στενό Σαλαμίνας- Περάματος. Η ποιότητα των υδάτων της επηρεάζεται σοβαρά από τους πνέοντες ανέμους, τα ποτάμια ύδατα και την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Στον Σαρωνικό ειδικότερα σε ετήσια βάση χύνονται: 20.000 tn αιωρούμενα στερεά, 10.000 tn Zn, 8.500 tn Fe, 1.300 tn Cr από τους οποίους οι 44 tn προέρχονται από τα βυρσοδεψεία, 875 tn λάσπης που προέρχονται από απόβλητα βυρσοδεψείων, 760 tn λάσπης από απόβλητα 76 επιμεταλλωτηρίων, 600 tn Cu, 30 tn Ni, 210 tn Φωσφορικά άλατα από απορρυπαντικά. Σε καθημερινή βάση χύνονται 150.000 m³ βιομηχανικά απόβλητα.

Η ετήσια αποβολή βιομηχανικών αποβλήτων ανέρχεται σε περίπου 2.000.000 tn/y σύμφωνα με τη μελέτη περί "διαχείρισης των τοξικών αποβλήτων και ιλύων της περιοχής του λεκανοπεδίου των Αθηνών" ενώ ασθενή παράκτια ρεύματα σε συνδυασμό με γενική έλλειψη παλιρροιών, περιορίζουν την διασπορά των ρύπων που εισέρχονται στα παράκτια νερά. Έτσι εμφανίζονται φαινόμενα συσσώρευσης των ρυπαντών, με αποτέλεσμα την χειροτέρευση της ποιότητας των υδάτων, ιδίως των παρακτίων περιοχών και μάλιστα εκείνων που προορίζονται ως χώροι αναψυχής.

Ειδικά στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά (από το Φαληρικό Δέλτα έως και το Πέραμα) λειτουργούν σήμερα περίπου 2500 μεσαίες και μεγάλες βιοτεχνικές και βιομηχανικές μονάδες διαφόρων παραγωγικών δραστηριοτήτων που στην πλειοψηφία τους δεν έχουν ή δεν λειτουργούν σύστημα επεξεργασίας των αποβλήτων τους. Στις μονάδες αυτές θα πρέπει να προστεθεί και η δραστηριότητα της Ναυπηγοεπισκευαστικής Ζώνης του Περάματος, η λειτουργία του εργοστασίου ΑΗΣ Αγ.Γεωργίου της ΔΕΗ, η λειτουργία των δεξαμενών πετρελαιοειδών στο Πέραμα και η λειτουργία του Ναυστάθμου Σαλαμίνας. Πολλές από τις μονάδες αυτές δεν έχουν υποβάλλει Μελέτη Περιβαλλοντολογικών

Επιπτώσεων, ή η αντίστοιχη μελέτη δεν είναι εφικτό να επανεξετασθεί με τα σημερινά δεδομένα λόγω της δυσκολίας εντοπισμού πιθανών νέων διεργασιών σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις.

Η έλλειψη νομοθετικών και ελεγκτικών ρυθμίσεων σε πανευρωπαϊκό επίπεδο αλλά και στον ελλαδικό χώρο σε συνδυασμό με την έλλειψη κέντρου επεξεργασίας τοξικών αποβλήτων στην χώρα μας, δημιουργεί τις προϋποθέσεις για την αποβολή ανεπεξέργαστων βιομηχανικών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες είτε άμεσα όπως συμβαίνει σε περιοχές του Κηφισού ποταμού και σε περιοχές του Λιμένος Πειραιά, είτε μέσω του δικτύου αποχέτευσης και όμβριων.

Σημαντική παράμετρος θαλάσσιας ρύπανσης από χερσαίες πηγές είναι τα βαρέα μέταλλα, τα οποία στην πλειοψηφία των εγκαταστάσεων των μονάδων στις οποίες εμπλέκονται στην παραγωγική διαδικασία αποβάλλονται από αυτές σε φυσικούς αποδέκτες ανεπεξέργαστα. Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται ως από τους πλέον επικίνδυνους παράγοντες για τον άνθρωπο, γιατί όχι μόνο δεν αποικοδομούνται, τουναντίον σχεδόν η πλειοψηφία τους δρα συσσωρευτικά σε μέρη του ανθρωπίνου σώματος ή των ζώντων οργανισμών και οι δράσεις τους είναι οξείες και χρόνιες. Παράλληλα δεν εμφανίζουν ιδιότητες αποικοδόμησης με φυσικές ή μη εξαναγκασμένες χημικές διεργασίες με αποτέλεσμα τη μακροχρόνια παραμονή τους στο φυσικό περιβάλλον. Αποτέλεσμα της μακροχρόνιας παραμονής τους στο περιβάλλον είναι η συμμετοχή τους στον κύκλο της βιολογικής τροφικής αλυσίδας. Ο κυριότερος μηχανισμός της δράσης τους είναι η δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων και τον σχηματισμό χειλικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις ενεργές ομάδες των μορίων των ενζύμων, αναστέλλοντας την δράση τους.

Στα πλαίσια της διατριβής αυτής έγινε προσπάθεια συγκεντρωτικής αποτίμησης της υφιστάμενης κατάστασης του θαλάσσιου περιβάλλοντος όσον αφορά στα βαρέα μέταλλα και ειδικότερα στον Μόλυβδο, στο Χρώμιο, στον Χαλκό, στον Ψευδάργυρο, στον Σίδηρο και στο Νικέλιο, ρύπους κύρια ανθρωπογενούς προέλευσης με ταυτόχρονο προσδιορισμό και ποσοτικοποίηση των πηγών ρύπανσης στην περιοχή της παράκτιας ζώνης από τον Πειραιά έως και το Πέραμα.

Η περιοχή αυτή δέχεται σημαντικές πιέσεις στο θαλάσσιο οικοσύστημά της λόγω της ύπαρξης μικρών ή μεγαλύτερων βιομηχανικών και βιοτεχνικών μονάδων που υπάρχουν στην χερσαία ζώνη, λόγω της λειτουργίας της ναυπηγοεπισκευής που υπάρχει στην περιοχή του Περάματος, του εμπορικού και επιβατηγού λιμένα, αλλά και λόγω της λειτουργίας του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια, το οποίο εκβάλλει το επεξεργασμένο νερό υποθαλάσσια στην περιοχή αυτήν.

Παράλληλα η ευρύτερη περιοχή του Πειραιά έχει δεχθεί σημαντικές επιβαρύνσεις σε παλαιότερους χρόνους – έως τα μέσα της δεκαετίας του 90- από την προγενέστερη απορροή του κεντρικού αποχετευτικού δικτύου χωρίς επεξεργασία, την προγενέστερη λειτουργία του εργοστασίου των λιπασμάτων και του εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου.

Η στατιστικά ορθότερη πρακτική για αυτήν την συνολική αποτίμηση είναι η λήψη και η ανάλυση μεγάλου όγκου δειγμάτων χωροταξικά και διαχρονικά κατανεμημένα, ώστε να εκμηδενιστεί το πιθανό στατιστικό λάθος. Τα δείγματα αυτά θα πρέπει να καθρεφτίζουν τις πηγές προέλευσης των ρυπαντών. Έτσι εκτιμήθηκε η αναγκαιότητα λήψης σημαντικού πλήθους δειγμάτων τόσο στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον, όσο και στον Κηφισό, αλλά και στην ατμόσφαιρα της βιομηχανικής περιοχής.

Ανάπτυξη μεθοδολογίας

Ανάπτυξη μεθοδολογίας προσδιορισμού μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα

Η χημική ανάλυση μεγάλου πλήθους δειγμάτων- συνολικά πραγματοποιήθηκαν 598 θαλάσσιες λήψεις, 26 λήψεις στον Κηφισό και ετήσιας διάρκειας ποσοτικοί και ποιοτικοί προσδιορισμοί αιωρούμενων σωματιδίων- απαιτεί την χρήση μεθοδολογίας γρήγορης και χωρίς αυξημένο κόστος για τους προσδιορισμούς των βαρέων μετάλλων.

Ετσι αναπτύχθηκε μεθοδολογία για τους προσδιορισμούς των βαρέων μετάλλων με χρήση ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη και αυτόματο δειγματολήπτη για τα θαλάσσια και ατμοσφαιρικά δείγματα.

Η ανάπτυξη της μεθοδολογίας των προσδιορισμών των μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα πραγματοποιήθηκε σε συνολικά 38 δείγματα για κάθε μέταλλο ξεχωριστά με χρήση προσθετικής μεθόδου και περιελάμβανε την ανάπτυξη του θερμοκρασιακού προγράμματος καθενός ξεχωριστά μετάλλου, την εσωτερική πλύση του μηχανήματος ύστερα από κύκλο 10 δειγμάτων, την εσωτερική βαθμονόμηση του συστήματος μετά από το πέρας των ημερήσιων χημικών προσδιορισμών για κάθε μέταλλο με επανατοποθέτηση στον κύκλο το πρώτου αναλυθέντος δείγματος και τον τελικό καθαρισμό του συστήματος από συγκεντρώσεις υποβάθρου στο τέλος όλων των ημερήσιων προσδιορισμών.

Τα αποτελέσματα όλων των ποσοτικών προσδιορισμών των μετάλλων συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα ευρήματα στα ίδια δείγματα με εφαρμογή μεθόδων που περιγράφονται στα standard methods. Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκαν εξαμηνιαίες βαθμονομήσεις με πρότυπα δείγματα της κατασκευάστριας εταιρείας και από τεχνικό υπάλληλό της. Το τελικό αποτέλεσμα αυτών των συγκρίσεων ήταν πολύ καλό και έτσι η νέα μέθοδος για κάθε μέταλλο, έτσι όπως αυτή αναπτύχθηκε, χρησιμοποιήθηκε για τους επόμενους προσδιορισμούς.

Με την νέα μέθοδο επιτυγχάνεται αφενός σημαντική μείωση του χρόνου και του κόστους ανάλυσης, λόγω της χρήσης του δείγματος χωρίς προηγούμενη επεξεργασία σε συνδυασμό με την ελάχιστη χρήση αναλώσιμων υλικών που απαιτούνται σε αυτήν . Ο χρόνος ανάλυσης προσδιορίζεται μόνο στον απαιτούμενο από το μηχάνημα χρόνο για την ατομοποίηση και προσδιορισμό των μετάλλων σύμφωνα με τα αντίστοιχα θερμοκρασιακά προγράμματα. Αναφερόμενες στην βιβλιογραφία μέθοδοι χρειάζονται πρόσθετο χρόνο και υλικά λόγω της απαίτησης προκατεργασίας του δείγματος πριν από την είσοδό του στο μηχάνημα της ατομικής απορρόφησης.

Ανάπτυξη μεθοδολογίας προσδιορισμών αιωρούμενων σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια που ως κύρια πηγή τους στην περιοχή έχουν την ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα που πραγματοποιείται στο Πέραμα θεωρήθηκαν ως υπαίτιοι επιβαρυντές του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Έτσι χρειάστηκε ο ετήσιος ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός τους.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στους ποσοτικούς προσδιορισμούς αφορούσε στην ξήρανση των φίλτρων δειγματοληψίας, την εύρεση του στατιστικού σφάλματος των προσδιορισμών και την εσωτερική (intra-laboratory) διασφάλιση της ποιότητας αυτών. Τα αποτελέσματα των εσωτερικών βαθμονομήσεων ήταν μέσα στα πλαίσια του στατικά αποδεκτού εύρους.

Η ανάπτυξη μεθόδου ποιοτικών προσδιορισμών αφορά στην ανάπτυξη μεθόδου ομογενοποίησή τους χωρίς την χρήση ιδιαίτερα δραστικών χημικών και στην δημιουργία θερμοκρασιακού προγράμματος για κάθε μέταλλο ξεχωριστά με χρήση ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη και αυτόματο δειγματολήπτη. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε για την ομογενοποίηση των υαλόφιλτρων συλλογής των αιωρούμενων θωρακικών σωματιδίων γίνεται με αυτόματη προσθήκη μικρών σχετικά ποσοτήτων HCl-HNO₃ σε αναλογία 2:3 με χρήση εστιασμένου μικροκύματος ατμοσφαιρικής πίεσης. Ο συνολικός χρόνος ομογενοποίησης για κάθε φίλτρο είναι σχετικά μικρός, της τάξης των 15min και ο συνολικός χρόνος των χημικών προσδιορισμών περιορίστηκε μόνο στον χρόνο που απαιτείται από το μηχάνημα για την υλοποίηση του θερμοκρασιακού προγράμματος κάθε στοιχείου. Ομογενοποιημένα δείγματα χωρίστηκαν σε δύο τμήματα, το ένα προσδιορίστηκε στο εργαστήριο και το άλλο στάλθηκε σε εξωτερικό εργαστήριο, ώστε να επιτευχθεί η διασφάλιση της ποιότητας των αναλύσεων. Τα αποτελέσματα αυτών των προσδιορισμών βρίσκονταν μέσα στα στατιστικώς αποδεκτά όρια και έτσι χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που αναπτύχθηκε για τους περαιτέρω προσδιορισμούς.

Διαχρονικοί προσδιορισμοί

Οι διαχρονικοί προσδιορισμοί αφορούν σε δύο περιόδους, την πριν και μετά την υλοποίηση των έργων υποδομής για τους Ολυμπιακούς Αγώνες της Αθήνας το 2004 και την πριν και μετά την ολοκλήρωση των έργων της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στην Ψυτάλεια. Παράλληλα για τις δύο αυτές περιόδους στον Πειραιά συντελείται αποβιομηχάνιση της περιοχής, κλείσιμο μικρότερων επιχειρήσεων και μετεγκατάσταση άλλων στο βιοτεχνικό πάρκο.

Από τους διαχρονικούς προσδιορισμούς προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Ο Μόλυβδος παραμένει περίπου σταθερός με διακυμάνσεις τόσο ως προς τις μέγιστες, όσο και ως προς τις ελάχιστες τιμές και τους μέσους όρους των περιεκτικότητων του στο θαλάσσιο δείγμα διαχρονικά. Οι αυξήσεις στις ευρισκόμενες μέγιστες τιμές που προσδιορίστηκαν στην θέση Γέφυρα Αγ.Αννης στον Κηφισό πιθανολογούμε ότι οφείλονται σε αύξηση των απορροών παρακείμενων βιομηχανικών μονάδων μετά την ολοκλήρωση των έργων κάλυψης του ποταμού. Η σταθερότητα στις συγκεντρώσεις του συγκεκριμένου μετάλλου στην θαλάσσια δειγματοληψία πρέπει να αποδοθεί αφενός στην συγκέντρωση ρύπανσης προγενέστερων χρόνων, στην σταθερότητα στην εκπομπή αλλά και στις αυξημένες απορροές βιομηχανικών αποβλήτων στους παρακρηπίσιους αγωγούς και από κει στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλεια, από όπου τελικά διοχετεύονται στον θαλάσσιο αποδέκτη. Το συμπέρασμα αυτό δεν αναιρεί την ύπαρξη παράνομων συνδέσεων σε δίκτυο όμβριων ή σε παντοροϊκό δίκτυο. Η μη ύπαρξη τέτοιων συνδέσεων διαχρονικά θα είχε ως αναμενόμενο αποτέλεσμα την ελάττωση των συγκεντρώσεων σε περιοχές όπου είχαν εντοπισθεί με την πρώτη δειγματοληψία, ως περιοχές με συγκεκριμένες απορροές, όπως για παράδειγμα στην θέση Αγ.Διονύσιος, όπου υφίσταται μόνιμη απορροή από συνεργεία αναγέννησης συσσωρευτών της περιοχής της Δραπετσώνας. Η περιοχή αυτή ενέχεται ως αποδέκτης εκροών μικρών αλλά αρκετών μονάδων αναγέννησης συσσωρευτών μέσω του αγωγού της ΕΥΔΑΠ που εκβάλλει σε αυτή.

2. Όσον αφορά στο Χρώμιο ήταν αναμενόμενη πτώση των συγκεντρώσεων του λόγω της αποβιομηχάνισης της περιοχής. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται από την δειγματοληψία του 2005 για ορισμένες περιοχές. Ο Κηφισός, ειδικά το σημείο παροχέτευσης των υδάτων του στο κεντρικό αποχετευτικό σύστημα εμφανίζει αυξήσεις της τάξης του 30% το 2005 έναντι των αντίστοιχων μεγίστων τιμών και της τάξης του 20 % των μέσων όρων. Το σκέπασμα του Κηφισού με την επέκταση της Εθνικής Οδού φαίνεται ότι δημιούργησε νέες δυνατότητες σε όσες παραγωγικές διαδικασίες απέρριπταν τα απόβλητά τους στην περιοχή, να συνεχίσουν και εκ του αποτελέσματος προκύπτει να εντείνουν την χωρίς ουσιαστικά επεξεργασία και προφανώς χωρίς έλεγχο απόρριψη, λόγω και της δυσκολίας πρόσβασης στην περιοχή, όπως προκύπτει από τις περιεκτικότητες του μετάλλου για το ποτάμι. Οι εμφανίσεις μεγάλων διαφορών στις συγκεντρώσεις του μετάλλου το 2005 έναντι των αντίστοιχων περιεκτικότητων του για την περίοδο 1999-2003 τόσο στην γέφυρα Αγ.Αννης όσο και στο Νέο Φάληρο στον Κηφισό αποδεικνύουν το επιχείρημα αυτό. Γενικά στην θαλάσσια δειγματοληψία πλην της περιοχής του Περάματος το Χρώμιο εμφανίζει πραγματικά πτωτική τάση. Στην περιοχή του Περάματος η εμφάνιση της αύξησης πρέπει να αποδοθεί αφενός στην διοχέτευση των υδάτινων όγκων του Κηφισού – ειδικά της περιοχής της δειγματοληψίας της γέφυρας Αγ.Αννης- στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια και από εκεί στον θαλάσσιο αποδέκτη και αφετέρου στην εκπόνηση εργασιών στην περιοχή, εργασίες που λόγω της μειωμένης παραγωγικότητας που εμφανίζει τα τελευταία χρόνια,πραγματοποιούνται με χρονική πιθανά ένταση εξαιτίας ανταγωνισμού.Οι αυξήσεις των περιεκτικότητων του μετάλλου στο θαλάσσιο δείγμα της περιοχής του Ν.Μώλου Δραπετσώνας δεν είναι δυνατόν να αποδοθούν σε άλλη πηγή πλην των απορρίψεων υλικών αποδόμησης του παλαιού εργοστασίου λιπασμάτων.

3. Ο Χαλκός εμφανίζει εν γένει μία σταθερή πορεία στην διαχρονική δειγματοληψία στην δειγματοληψία στην περιοχή του Δήμου Πειραιά.Αυξήσεις εμφανίζονται σε περιοχές παρατεταμένου ελλιμενισμού των πλοίων, όπως στην περιοχή έναντι του περιπτέρου του ΟΤΕ στο λιμάνι του Πειραιά, στην πλατεία Καραϊσκάκη και σε περιοχές με ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα. Επειδή το συγκεκριμένο

μέταλλο είναι βασικό συστατικό των υφαλοχρωμάτων αλλά και των βαφών των σκελετών των πλοίων οι ευρισκόμενες συγκεντρώσεις είναι απόρροια της διάλυσης των ενώσεων ή της οξειδωσης του μετάλλου στο θαλάσσιο περιβάλλον, αλλά και της παραγωγής του μετάλλου κατά τις αποξέσεις με αμμοβολή ή υδροβολή από την καρίνα των πλοίων στη ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη. Αυξητική πορεία εμφανίζεται και στο μέταλλο αυτό στην γέφυρα Αγ.Αννης του Κηφισού, σημείο στο οποίο υπάρχει αγωγός διοχέτευσης των υδάτων στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια. Πιθανή αιτία, η οποία όμως δεν ήταν δυνατό να εντοπιστεί στα πλαίσια της μελέτης αυτής, είναι απορρίψεις αποβλήτων παραγωγικής διαδικασίας παραγωγής χρωμάτων. Το συγκεκριμένο μέταλλο δεν εντοπίσθηκε στην ανατολική πλευρά της κοίτης του ποταμού, στα σημεία εκβολής παρακηφίσιων αγωγών παρά μόνο στην δυτική πλευρά. Μένει να εξετασθεί η προέλευση των απορροών που πραγματοποιούνται στο δυτικό παρακηφίσιο αγωγό λίγο βορειότερα της γέφυρας Αγ.Αννης και οι οποίες ακόμα και δια γυμνού οφθαλμού εμφανίζουν χρωματισμούς των υδάτων.

4. Το Νικέλιο εμφανίζει σε όλα τα σημεία πτωτική τάση, που μάλλον οφείλεται στη μεταφορά σημαντικού αριθμού μονάδων στο Βιοτεχνικό Πάρκο του Σχιστού Κερατσινίου και στο κλείσιμο άλλων μικρότερων επιμεταλλωτηρίων στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά. Στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά και ειδικότερα στη ναυπηγοεπισκευή αυτή η πτωτική τάση δεν είναι ευδιάκριτη. Οι συντελούμενες μεταβολές είναι σχετικά μικρές και πιθανά δεν προκαλούν κάποιο στατιστικό ενδιαφέρον. Το ίδιο ακριβώς ισχύει και για την περιοχή του βόρειου για την περιοχή μελέτης τμήματος του Κηφισού, στη γέφυρα της Αγ.Αννης.

5. Ο Ψευδάργυρος εμφανίζεται με περίπου σταθερή τάση σε όλη την δειγματοληψία, το ίδιο και ο Σίδηρος, μέταλλα που κατά βάση προέρχονται από εργασίες συνοδευτικές προς τη ναυτιλία.

Η συνολική εκτίμηση των διαχρονικών προσδιορισμών έχει ως τελικό συμπέρασμα, ότι ενώ ουσιαστικά έχει προχωρήσει η αποβιομηχάνιση της περιοχής του Πειραιά η ρύπανση παραμένει περίπου σταθερή στα περισσότερα μέταλλα με εξαίρεση το Χρώμιο. Από τις θέσεις δειγματοληψίας στις οποίες

πραγματοποιήθηκαν οι προσδιορισμοί φαίνεται ότι η ολοκλήρωση των έργων υποδομής μάλλον έδωσε το ελεύθερο σε παραγωγικές διαδικασίες να εκβάλλουν τα απόβλητά τους με μεγαλύτερη ένταση, χωρίς την εφαρμογή συστημάτων αντιρρύπανσης στην πηγή. Οι διαχρονικοί προσδιορισμοί στον Κηφισό τόσο στο βόρειο, όσο και στο νότιο τμήμα της υπό μελέτης περιοχής του, όπου παρατηρείται σημαντική αύξηση των περιεκτικότητων των μετάλλων, αποδεικνύουν του λόγου το αληθές. Παράλληλα φαίνεται ότι η μείωση της ναυπηγοεπισκευαστικής δραστηριότητας λόγω μεταφοράς του ενδιαφέροντος των πλοιοκτητών σε βαλκανικές ή ασιατικές χώρες δεν έδρασε θετικά ως προς τη μείωση της αντίστοιχης ρύπανσης στην περιοχή, γεγονός που μάλλον οφείλεται στην μετατροπή των μεθόδων απόξεσης των παλαιών χρωμάτων με εντονότερη χρήση αμμοβολών για πιο γρήγορα αποτελέσματα, με απώτερο σκοπό την προσέλκυση πλοίων στην ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Περάματος. Τα αποτελέσματα αυτά σε συνδυασμό με τις τελικές ποσοτώσεις των πηγών ρύπανσης στην περιοχή αποδεικνύουν αυτό το συμπέρασμα.

Υπερβάσεις ορίων

Η Ελληνική νομοθεσία αξιοποιεί ως όρια αυτά τα οποία έχουν συνταχθεί από το 1976 με διανομαρχιακές αποφάσεις. Επειδή αυτά τα όρια κρίθηκαν ως σχετικά παλαιά αξιολογήθηκαν οι ευρισκόμενοι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των μετάλλων και ως προς τα αντίστοιχα όρια της γερμανικής νομοθεσίας, με την οποία η Γερμανία έχει κατορθώσει να επαναφέρει σε καλή κατάσταση έναν κατά τα προηγούμενα χρόνια πολύ ρυπασμένο ποταμό τον Ρήνο. Τα όρια αυτά αφορούν σε εκπομπή από την πηγή παραγωγής τους και δεν αφορούν στις ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές στο θαλάσσιο περιβάλλον. Θεωρητικά θα έπρεπε αν υπήρχαν τέτοιες τιμές αυτές να είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες των εκπομπών, λόγω και της αραίωσης στην οποία υπόκεινται τα υγρά απόβλητα σε κάθε φυσικό αποδέκτη. Δυστυχώς δεν υπάρχουν αντίστοιχα ευρωπαϊκά όρια, ώστε να γίνει επιτευκτική μία τέτοια σύγκριση. Εγινε όμως εκτίμηση των συγκριτικών προς τα ελληνικά και τα

γερμανικά όρια ευρισκόμενων τιμών με χρήση της ανισότητας τοξικότητας, ώστε να κατορθωθεί μία συνολικότερη εκτίμηση για την περιοχή μελέτης.

Από τις συγκρίσεις των προσδιορισμών με τα όρια εκπομπής

1. Τα Ελληνικά όρια είναι υποδιαίστερα των αντίστοιχων Γερμανικών και κάνουν αποδεκτές μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην εκπομπή των ααποβλήτων.
2. Η περιοχή μελέτης δέχεται αυξημένες πιέσεις ειδικότερα στην εκβολή του Κηφισού. Οι αυξημένες αυτές πιέσεις σε συνδυασμό και με την διαχρονική εξέλιξη των προσδιορισμών έχουν ως υπαίτιο την παράνομη απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων στον Κηφισό είτε απευθείας είτε μέσω βυτίων. Το συμπέρασμα της αρνητικής επίπτωσης των έργων υποδομής όσον αφορά στην απορροή βιομηχανικών αποβλήτων που διατυπώθηκε προηγούμενα επιβεβαιώνεται με τις συγκρίσεις αυτές.
3. Τα μέταλλα Μόλυβδος, Χρώμιο και Νικέλιο εμφανίζουν περιεκτικότητες σε όλα τα θαλάσσια δείγματα που κυμαίνονται πολύ πάνω από τα όρια του γερμανικού νόμου. Η ύπαρξη τέτοιων τιμών ακόμα και σε περιοχές που δεν θα ήταν κάτι τέτοιο αναμενόμενο θα πρέπει να αποδοθεί τόσο σε προϋπάρχουσα ρύπανση, όσο και σε σύγχρονες απορροές μέσω των δικτύων των ομβρίων υδάτων ή απευθείας στον φυσικό αποδέκτη.
4. Η σύγκριση με την ανισότητα τοξικότητας έδωσε πολύ χρήσιμα συμπεράσματα. Το πηλίκο της ανισότητας πρέπει να είναι μικρότερο ή ίσο του 3. Αυτό μεταφράζεται, ότι αν σε μία θέση δειγματοληψίας η ανισότητα των πηλίκων των ευρισκομένων προς τις υποχρεωτικές τιμές για κάποιους ρυπαντές είναι ίση ή μεγαλύτερη του 3, τότε σε αυτήν την θέση οι περιεκτικότητες πιθανών άλλων ρυπαντών θα πρέπει να είναι μηδενικές και να γίνουν κινήσεις απορρύπανσης της περιοχής σε συνδυασμό με τον εντοπισμό των πηγών, οι οποίες πρέπει να εφαρμόσουν σύστημα αντιρρύπανσης, ώστε να μειώσουν τις περιεκτικότητες των ρυπαντών, με τελικό στόχο

το πηλίκο να κυμανθεί σε τιμές μικρότερες των οριζόμενων. Εκτιμήθηκαν αυτές οι συγκρίσεις για κάθε σημείο δειγματοληψίας. Από την συνολική εκτίμηση της περιοχής μελέτης προέκυψε ότι τα αθροίσματα των πηλίκων της κάθε θέσης δειγματοληψίας σε σχέση με τα γερμανικά όρια υπερβαίνουν το επιθυμητό αποτέλεσμα, ενώ σύμφωνα με τα ελληνικά όρια μόνο περιοχές παρατεταμένου ελλιμενισμού πλοίων στο λιμάνι, περιοχές της εκβολής του Φαληρικού Δέλτα και της παρακείμενης πλαζ Βοτσαλάκια και περιοχές της βιομηχανικής ζώνης υπερβαίνουν τον αριθμό 3.

Η τελική εκτίμηση της περιοχής μελέτης σε σχέση με τα όρια εκπομπής είναι ότι όλη η περιοχή πρέπει να θεωρηθεί ότι δέχεται σημαντικότερες πιέσεις και από την αντίστοιχη συσχέτιση με βάση την ανισότητα της τοξικότητας πρέπει να κριθεί ως ρυπασμένη. Είναι επείγουσα αναγκαιότητα η λήψη μέτρων για την ανακούφιση της παράκτιας ζώνης του Πειραιά. Οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε όλο το φάσμα της δειγματοληψίας σε συνδυασμό με τις αυξημένες τιμές του BOD/COD σε πολλά σημεία, κύρια στην εκβολή του Κηφισού, αλλά και σε σημεία που επιδέχονται άμεση φόρτιση λόγω απορροών, καταδεικνύουν το σοβαρό πρόβλημα τόσο της ρύπανσης της παράκτιας ζώνης της περιοχής από το Πέραμα έως και το Φαληρικό Δέλτα, αλλά και την έλλειψη νομοθετικών και ελεγκτικών μηχανισμών για την προστασία των φυσικών αποδεκτών.

Εκτίμηση της περιοχής

Για την καλύτερη εκτίμηση συνολικά της περιοχής, αυτή χωρίσθηκε σε 3 τμήματα. Το τμήμα των πλαζ, το τμήμα του Κεντρικού Λιμένα Πειραιά και το τμήμα της βιομηχανικής ζώνης. Ο χωρισμός της περιοχής σε αυτά τα τμήματα έγινε επειδή σε κάθε ένα από αυτά υπάρχουν διαφορετικές πηγές ρύπανσης, το κάθε ένα αποτελεί και ξεχωριστό δυναμικό κομμάτι και η χρήση του είναι εντελώς διαφορετική από το

άλλο. Ξεχωριστό αντικείμενο μελέτης αποτέλεσαν δύο σημεία στον Κηφισό, ένα στο βόρειο τμήμα της περιοχής μελέτης στο οποίο υπάρχει διοχέτευση των υδάτων στον κεντρικό αποχετευτικό αγωγό και ένα στο νότιο τμήμα του ποταμού, το οποίο εκβάλλει και στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι εκτιμήσεις των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε τμήμα.

Εκτιμήσεις ρύπανσης στις πλαζ

Στις περιοχές των πλαζ πέραν του συνολικού προσδιορισμού των περιεκτικότητων του θαλασσίου δείγματος σε μέταλλα έγινε και ο αντίστοιχος προσδιορισμός στο διαλυμένο τμήμα. Ο προσδιορισμός αυτός πραγματοποιήθηκε επειδή κατά την άποψη κάποιων ερευνητών το διαλυμένο μέρος των μετάλλων δείχνει την πρόσφατη ρύπανση, η οποία τελικά καθιζάνει ως ίζημα στον πυθμένα της θάλασσας και επανέρχεται σε αιώρηση μόνο κάτω από προϋποθέσεις ανάδευσης. Αυτή η άποψη δεν μας βρίσκει απόλυτα σύμφωνους, επειδή το θαλάσσιο περιβάλλον είναι δυναμικό περιβάλλον με μεταβαλλόμενες συνεχώς συνθήκες θερμοδυναμικής και χημικής ισορροπίας, στο οποίο δεν είναι εύκολο να προσδιορισθούν εργαστηριακά αλλά και με μαθηματικά μοντέλα οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν κάθε χρονική στιγμή και δεν είναι εφικτός ο προσδιορισμός τόσο των αρχικώς εισερχομένων όσο και των τελικώς ή συνεχώς μεταβαλλόμενων μορφών και χημικών ενώσεων των μετάλλων. Στο δυναμικό αυτό σύστημα υπεισέρχονται και παράγοντες όπως το βιολογικό φορτίο και ο βιομετασχηματισμός των μετάλλων, η προσρόφηση του πάνω στο σώμα των αιωρούμενων στο θαλάσσιο περιβάλλον σωματιδίων και οι μεταβολές που προκαλούνται εξαιτίας αυτής, αλλά και άλλοι παράγοντες που δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθούν εργαστηριακά. Η δυναμικότητα αυτή του συστήματος ποικίλει από θέση σε θέση με αποτέλεσμα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί σε μία περιοχή να μην μπορούν να εφαρμοστούν σε παρακείμενη. Στην περιοχή μελέτης το φαινόμενο αυτό είναι πραγματικότητα. Η μη γραμμική συσχέτιση των θέσεων δειγματοληψίας σε όλα ανεξαιρέτως τα μέταλλα είναι απόδειξη των λεγομένων.

Τα μέταλλα ακολουθούν πολυωνυμικά μαθηματικά μοντέλα για όλες τις πλαζ συγκεντρωτικά και η γραμμική του σχέση δεν δίνει καλή ανταπόκριση. Αποτέλεσμα αυτών των μοντέλων είναι ότι η κάθε μία πλαζ αποτελεί και ένα ξεχωριστό δυναμικό σύστημα και δεν είναι δυνατόν να συσχετισθεί με κάποια άλλη. Οι συγκρίσεις των μαθηματικών μοντέλων με τις αντίστοιχες των σχέσεων των διαλυμένων μερών προς την ολική συγκέντρωση των μετάλλων αποτελεί την απόδειξη ότι κάθε πλαζ δέχεται και διαφορετικής μορφής φορτίο ανάλογα με την εγγύτητά της ή όχι σε πηγές ρύπανσης.

Η συνολική εκτίμηση των πλαζ είναι ότι :

1. Σε κάθε πλαζ υπάρχει διαφορετική σχέση διαλυμένου : ολικού μετάλλου. Μόνο στην πλαζ του Περάματος η σχέση των διαλυμένων προς τα ολικά μέταλλα είναι καλή για όλα τα προσδιορισθέντα μέταλλα. Επειδή αυτά τα μέταλλα αποτελούν για την συγκεκριμένη περιοχή προϊόντα της ναυπηγοεπισκευαστικής δραστηριότητας και παράγονται στην εγγύτητα της πλαζ την οποία προσεγγίζουν είτε μέσω του θαλάσσιου περιβάλλοντος, είτε από τις κατακρημνίσεις των ατμοσφαιρικών ρυπαντών, η σχέση αυτή των μερών των μετάλλων είναι καλή.
2. Η πλαζ Βοτσαλάκια δέχεται σημαντικές πιέσεις από την απορροή στον Κηφισό βιομηχανικών αποβλήτων με αποτέλεσμα να θεωρείται σοβαρά ρυπασμένη. Η συσχέτιση των διαλυμένων προς τις ολικές συγκεντρώσεις των Pb,Cr,Zn δείχνουν την σαφή επίδραση ανθρωπογενούς προέλευσης ρύπανσης στην περιοχή, η οποία προέρχεται από την εκβολή του ποταμού. Τα συγκεκριμένα μέταλλα έχουν εντοπισθεί και στο κηφίσιο δείγμα.
3. Η πλαζ Φρεατύδα εμφανίζει εικόνα μέτρια όσον αφορά στην θαλάσσια ρύπανση και φαίνεται ότι δέχεται και αυτή πιέσεις από το Φαληρικό Δέλτα. Οι πιέσεις αυτές όμως είναι συγκριτικά μικρότερες από τις αντίστοιχες της πλαζ Βοτσαλάκια λόγω και της απόστασης που χωρίζει τις δύο περιοχές με αποτέλεσμα το απόβλητο να προλαβαίνει να αραιωθεί σε κάποιον βαθμό στην διαδρομή του από την εκβολή του Κηφισού έως την πλαζ. Απόδειξη αυτών αποτελεί η σχετική συσχέτιση του διαλυμένου προς τις ολικές συγκεντρώσεις μέρους των μετάλλων για την περιοχή.

4. Η πλαζ Σκαφάκι, λόγω της χωροταξικής της θέσης εμφανίζει τις μικρότερες συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα από τις υπόλοιπες περιοχές και οι τιμές αυτές είναι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων οι μικρότερες της συνολικής δειγματοληψίας, με αποτέλεσμα την χρήση τους ως τιμές υποστρώματος. Η μη ύπαρξη στην περιοχή παραγωγικών μονάδων σε συνδυασμό με το ανοικτό πέλαγος στο οποίο "βλέπει" η θέση αυτή συνηγορούν στην χρήση αυτής της τοποθεσίας για κολύμβηση. Η μη καλή συσχέτιση των διαλυμένων μερών προς τις ολικές συγκεντρώσεις είναι η απόδειξη των λεχθέντων. Παρόλα αυτά στην πλαζ η χρήση χρωμάτων ναυτιλίας από τους ερασιτέχνες ψαράδες φαίνεται ότι επιβαρύνει την περιοχή και θα πρέπει να ληφθεί μέριμνα για την μη επιβάρυνσή της.

5. Η πλαζ του Περάματος φαίνεται ότι δέχεται την μεγαλύτερη ρύπανση. Οι περιεκτικότητες των μετάλλων σε αυτήν είναι μεγαλύτερες ακόμα και από τις αντίστοιχες της βιομηχανικής – ναυπηγοεπισκευαστικής ζώνης. Η πλαζ αυτή επιβαρύνεται από τις εκπομπές της ναυπηγοεπισκευής εξαιτίας της χωροταξικής της θέσης και της ύπαρξης του λιμενοβραχίονα του πορθμείου Περάματος-Σαλαμίνας. Η ύπαρξη των γειτονικών της πλαζ ορεινών όγκων δημιουργεί τοπική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή, τα οποία εξαιτίας των μετεωρολογικών δεδομένων κατακρημνίζονται επιβαρύνοντάς την. Η ύπαρξη του λιμενοβραχίονα σε συνδυασμό με τα αβαθή της περιοχής μειώνει την ανταλλαγή των θαλασσιών υδάτων εγκλωβίζοντας έτσι την υφιστάμενη ρύπανση. Σημαντικές πιέσεις δείχνει να δέχεται η πλαζ του Περάματος και από την μεταφορά των ρυπαντών από την εκβολή του κέντρου επεξεργασίας λυμάτων στην Ψυτάλλεια.

6. Η τελική κατάταξη των τεσσάρων πλαζ της περιοχής του Πειραιά με φθίνουσα σειρά ως προς τα επίπεδα ρύπανσης είναι:

Πλαζ Περάματος-Βοτσαλάκια-Φρεατύδα-Σκαφάκι

7. Η τελική εκτίμηση για χρήση τους από τους λουόμενους είναι ότι στις πλαζ Περάματος και Βοτσαλάκια πρέπει να απαγορευτεί η κολύμβηση, η πλαζ Φρεατύδα απαιτεί μόνιμη παρακολούθηση ενώ η πλαζ Σκαφάκι είναι αυτή στην οποία μπορεί να επιτραπεί χωρίς όρους η κολύμβηση.

Εκτιμήσεις ρύπανσης στον κεντρικό λιμένα Πειραιά

Ο κεντρικός λιμένας Πειραιά αποτέλεσε το δεύτερο αυτοτελές τμήμα της περιοχής μελέτης για την εκτίμηση της υφιστάμενης ρύπανσης. Όλα τα λιμάνια είναι αυτόνομα δυναμικά συστήματα. Έτσι και το επιβατηγό λιμάνι δεν θα ήταν δυνατόν να διαφοροποιείται από αυτήν την διεθνή πρακτική. Η μετακίνηση των επιβατών αλλά και των φορτίων, η μη εκβάθυνση του λιμανιού για αρκετά χρόνια, οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής των πλοίων στις προβλήτες σε συνδυασμό με την εκβολή αγωγού ομβρίων στην περιοχή αποτελούν τις βασικές πηγές ρύπανσης για το ίδιο το λιμάνι.

Στο λιμάνι αξιολογήθηκε η συγκεντρωτική του κατάσταση, λόγω και της διαφορετικότητας των θέσεων λήψης δείγματος. Στον άξονα Ανατολή-Δύση η κάθε προβλήτα του λιμανιού έχει και τα δικά της χαρακτηριστικά, ανάλογα με τα πλοία που ελλιμενίζονται σε αυτήν. Η συνολική αποτίμηση της περιοχής έγινε με την χωροθέτηση των δειγματοληψιών έτσι, ώστε να αξιολογηθεί η κάθε περιοχή του λιμανιού ξεχωριστά και μετέπειτα συγκεντρωτικά.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν συνολικά είναι:

1. το λιμάνι δέχεται φορτία τόσο από την κίνηση και τον ελλιμενισμό των πλοίων, όσο και από την παράνομη σύνδεση βιοτενικών κύρια αποβλήτων στο δίκτυο των ομβρίων που καταλήγει στην περιοχή. Η εύρεση των χερσαίων αυτών πηγών αποτελεί αντικείμενο ερεύνης, η οποία πρέπει να διεξαχθεί το συντομότερο δυνατόν, ώστε να ληφθεί μέριμνα για την αποφόρτιση του λιμανιού από αυτές.
2. οι περιοχές του λιμανιού που γεινιάζουν με την έξοδο του παρουσιάζουν τις μικρότερες περιεκτικότητες έναντι των αντίστοιχων εσωτερικών περιοχών. Η αραίωση που υφίστανται τα εσωτερικά νερά με το ανοικτό πέλαγος μάλλον είναι η αιτία αυτών των φαινομένων. Είναι όμως

απαραίτητη η ρευματομέτρηση της περιοχής, η οποία δεν μπορεί να γίνει δια γυμνού οφθαλμού.

3. Οι περιοχές με μεγάλους χρόνους παραμονής των πλοίων στην προβλήτα εμφανίζουν αποτελέσματα αντιδράσεων οξειδοαναγωγής και σοβαρό βιολογικό φορτίο, το οποίο όπως φαίνεται και από τους αντίστοιχους προσδιορισμούς του BOD έχει μόνιμο χαρακτήρα με εποχιακές διακυμάνσεις.
4. Οι θέσεις ελλιμενισμού σύγχρονων ταχύπλων εμφανίζουν σχετικά μικρότερες περιεκτικότητες των μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα παρά την χωροταξική τους θέση στον εσωτερικό λιμένα και παρά την συνεχή ύπαρξη στις θέσεις αυτές ελλιμενισμένων πλοίων. Το γεγονός αυτό είναι διαχρονικό και οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πιθανή ανάδευση που δημιουργείται από τον κατάπλου και από τον απόπλου αυτών των πλοίων επιταγχύνει τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μέσω του παρεχόμενου στο θαλάσσιο σύστημα οξυγόνου, δημιουργώντας πιθανά ως τελικά προϊόντα σταθερά οξείδια των μετάλλων, τα οποία εξαιτίας και της θερμοδυναμικής τους σταθερότητας και του βάρους τους καθιζάνουν στον πυθμένα. Η άποψη που έχει διατυπωθεί από την αντίστοιχη γεωχημική μελέτη, ότι η ανάδευση των υλικών του πυθμένα από την κίνηση των πλοίων δημιουργεί ικανές συνθήκες επανααιώρησης και επαναδιάλυσής τους στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν αποδεικνύεται από τα αντίστοιχα ευρήματα του θαλάσσιου δείγματος. Αν η επανααιώρηση δημιουργούσε σταθερά φαινόμενα επαναδιάλυσης, τότε οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα των περιοχών όπου γίνεται σημαντική ανατάραξη του πυθμένα θα ήταν αυξημένη έναντι των υπολοίπων θέσεων δειγματοληψίας, ενώ στην πραγματικότητα συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο.
5. Τα μέταλλα δεν δίνουν γραμμική συσχέτιση για όλη την περιοχή του λιμανιού, ενώ τα μαθηματικά μοντέλα για κάθε ένα από αυτά τα μοντέλα που εκφράζουν συνολικά την περιοχή είναι πολυωνυμικές συναρτήσεις 3^{ου} έως 5^{ου} βαθμού. Η ανάπτυξη των απλών αυτών

μαθηματικών μοντέλων επιβεβαιώνει την δυναμική του συστήματος λιμάνι και δημιουργεί την απαίτηση μαθηματικής μοντελοποίησης του κάτω από αυτό το πρίσμα.

6. Τα μέταλλα εμφανίζουν σχετικά καλές συσχετίσεις μεταξύ τους για όλη την περιοχή του λιμανιού, γεγονός που οφείλεται στην προέλευσή τους, αλλά και στον εγκλωβισμό τους μέσα στο λιμάνι.
7. Συγκεντρωτικά ο επιβατηγός λιμένας του Πειραιά θα πρέπει να κριθεί ως ρυπασμένος. Η απορρύπανσή του μάλλον θα πρέπει να είναι συνδυασμός τεχνικών που θα αφορούν στον πυθμένα, στα ίδια τα πλοία αλλά και στις χερσαίες πηγές. Η χρήση των υφαλοχρωμάτων και εν γένει των χρωμάτων θαλάσσης θα πρέπει να τροποποιηθεί ως προς την χημική σύστασή τους, η ανάπτυξη ενός συστήματος διακίνησης των караβιών ειδικά για τους καλοκαιρινούς μήνες, όπου ο φόρτος των επιβατών φαίνεται ότι επηρεάζει με βιολογικό φορτίο την περιοχή, κρίνεται απαραίτητη, η εκβάθυνση του πυθμένα και η χρήση των υλικών ως πιθανά πρόσθετα σε μονάδες κομποστοποίησης των ιλύων των βιολογικών καθαρισμών, σε συνδυασμό με την αστυνόμευση του δικτύου των ομβρίων είναι μερικές προτάσεις που θα ήταν δυνατόν να εφαρμοστούν. Αξιοποίηση των υλικών του πυθμένα για δομικά στοιχεία, όπως έχει προταθεί από την αντίστοιχη γεωχημική μελέτη του λιμανιού που ολοκληρώθηκε το 2005 (Χαραλαμπίδης –διδακτορική διατριβή-Παν.Πειραιώς) με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων όπως αυτές έχουν προσδιορισθεί θα δράσει μάλλον προσθετικά στο ήδη υπάρχον σύνδρομο του ασθενούς κτιρίου και πιθανά επιβαρύνει την υγεία όχι μόνο των κατοίκων αλλά και των εργατών κατά την φάση κατασκευής και πρέπει να απορριφθεί. Προτάσεις που έχουν γίνει και εμφανίζονται στην διεθνή βιβλιογραφία²⁹⁵ για καθαρισμό των υλικών με χρήση υπερήχων, που εφαρμόστηκε σε μικρή κλίμακα στο λιμάνι της Ν.Υόρκης, μάλλον θα πρέπει να θεωρηθούν ως μη εφαρμόσιμες τεχνικές για το λιμάνι του Πειραιά αφενός λόγω κόστους και αφετέρου λόγω της ανάγκης για μεταφορά σε άλλο χώρο των τελικών προϊόντων της μεθόδου για τα οποία δεν έχει μελετηθεί η διαχρονική τους μεταβολή στους τελικούς αποδέκτες. Μία πολύ καλή αντίστοιχη πρακτική, η οποία όμως θα

πρέπει να συνδυαστεί και με τις ιλύες των βιολογικών καθαρισμών, ειδικά αυτής που παράγεται στην Ψυτάλλεια, και οι οποίες εμφανίζουν αντίστοιχες περιεκτικότητες σε μέταλλα, είναι η χρήση πυρολυτικών εφαρμογών με παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το τελικώς παραγόμενο στερεό υπόλειμμα είναι ατοξικό και μικρής μάζης και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως καλυπτικό υλικό των χώρων υγειονομικής ταφής των απορριμμάτων.²⁹⁶ Η ενεργειακή απόδοση της εφαρμογής για τις ιλύες των βιολογικών καθαρισμών είναι πολύ καλή και με πιθανή πρόσθεση των υλικών καθαρισμού του πυθμένα του λιμανιού να μην μεταβληθεί σημαντικά, λόγω του αυξημένου βιολογικού φορτίου που παρουσιάζουν τα αντίστοιχα θαλάσσια δείγματα.

Εκτιμήσεις ρύπανσης στην βιομηχανική-ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή

Η Ναυπηγοεπισκευαστική – Βιομηχανική Ζώνη του Πειραιά βρίσκεται στο δυτικό άκρο της περιοχής μελέτης. Σε αυτήν λειτουργούσαν ως και τα μέσα της δεκαετίας του 90 το εργοστάσιο Λιπασμάτων Δραπετσώνας, ο TITAN στη Δραπετσώνα, ενώ ξεκίνησε πάλι την λειτουργία του, αλλά με χρήση φυσικού αερίου, από τα μέσα της δεκαετίας του 90 το εργοστάσιο της ΔΕΗ στο Κερατσίνι καθώς και η Προεπεξεργασία και Πρωτοβάθμια Επεξεργασία των λυμάτων του Λεκανοπεδίου στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στη Ψυτάλλεια, ενώ λειτουργεί εδώ και δεκαετίες η Ιχθυόσκαλα Κερατσινίου και στην θέση αυτή υπάρχει το "νεκροταφείο παλαιών πλοίων και πλοιαρίων", όπου έχουν παροπλισθεί παλαιά σκάφη κάθε μεγέθους.

Η περιοχή έχει δεχθεί σημαντικό ρυπαντικό φορτίο από την για τέσσερις δεκαετίες εκβολή χωρίς επεξεργασία των λυμάτων του Λεκανοπεδίου στην θέση Ακροκέραμος Κερατσινίου, καθώς και πιθανές επιφορτίσεις μέσω των διαρροών στον υδροφορέα ή μέσω της απόπλυσης των επιφανειακών απορροών των διασταλλαγμάτων από την χωματερή του Σχιστού.

Ολοι αυτοί οι λόγοι μας οδήγησαν να εκτιμήσουμε την περιοχή και ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα τμήματα, ως ένα αυτόνομο και δυναμικό σύστημα, με συνεχώς μεταβαλλόμενες παραμέτρους ακόμα και μέσα στην διάρκεια του ημερήσιου κύκλου.

Από τις εκτιμήσεις των προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν προκύπτει ότι:

1. Η όλη βιομηχανική περιοχή του Πειραιά για την καλύτερη μελέτη είναι απαραίτητο να χωρισθεί σε δύο υποτμήματα, αυτό της αμιγούς βιομηχανικής περιοχής και αυτό της ναυπηγοεπισκευής. Η μη καλή γραμμική μοντελοποίηση των μετάλλων στην περιοχή της ναυπηγοεπισκευής αποδίδεται στην περιοδικότητα των εργασιών, αλλά και στην κατακρήμνιση των ατμοσφαιρικών ρυπαντών στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ενώ θα ήταν αναμενόμενη η ανταπόκριση των μετάλλων σε γραμμικό μοντέλο μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας της βιομηχανικής περιοχής κάτι τέτοιο δεν αποδείχθηκε πειραματικά. Τα μέταλλα Cr, Ni, Zn, Fe ακολουθούν πολυωνυμική σχέση 4^{ου} βαθμού, ο Pb πολυωνυμική σχέση 3^{ου} βαθμού και ο Cu 2^{ου} βαθμού. Οι συσχετίσεις των μετάλλων για όλη την βιομηχανική περιοχή μελέτης δεν αποδίδουν καλούς συντελεστές, ενώ οι αντίστοιχοι στην περιοχή της ναυπηγοεπισκευής είναι πολύ καλοί.
2. Η περιοχή της ναυπηγοεπισκευής αποτελεί ένα αυτόνομο δυναμικό σύστημα που ασκεί σημαντικές τοπικές πιέσεις. Οι συσχετίσεις των περιεκτικότητων των μετάλλων στο θαλάσσιο δείγμα είναι πολύ καλές και αποτελούν την απόδειξη της επιβάρυνσης της περιοχής με σύγχρονα φορτία ρύπανσης. Τα φορτία που παράγονται ακόμα και ως ατμοσφαιρικοί ρύποι δεν έχουν την δυνατότητα σημαντικής διασποράς και εγλωβίζονται στην περιοχή παραγωγής τους, με αποτέλεσμα να δημιουργούν σημαντική θαλάσσια επιβάρυνση.
3. Η πολύ καλή ανταπόκριση του BOD στο μαθηματικό μοντέλο πολυωνύμου 2^{ου} βαθμού σε όλη την βιομηχανική περιοχή αποδίδεται σε πιθανές επιμολύνσεις από την απορροή των επεξεργασμένων αποβλήτων από την Ψυτάλλεια. Ακόμα και στο γραμμικό μοντέλο η ανταπόκριση του δείκτη είναι ικανοποιητική. Λόγω της μορφολογίας της περιοχής και επειδή

όλος ο Δήμος Κερατσινίου και η πλειονότητα της περιοχής του Δήμου Περάματος έχει συνδεθεί με τον κεντρικό αποχετευτικό αγωγό δεν είναι δυνατή η απόδοση αυτής της συσχέτισης παρά μόνον στην επίδραση της Ψυτάλλειας, σε επιμολύνσεις από τις αναμονές των πλοίων και σε διαρροές των μη συνδεδεμένων με το δίκτυο κατοικιών. Η διαχρονικότητα όμως της εμφάνισης των τιμών του δείκτη οδηγεί ως υπόδειξη της εκβολής της Ψυτάλλειας ως βασικού υπαιτίου για τα βιολογικά φορτία που παρατηρούνται στην βιομηχανική περιοχή.

4. Η βιομηχανική περιοχή χωρίζεται και αυτή σε υποτομήματα, ένα αυτό της περιοχής των τέως εργοστασίων λιπασμάτων και παραγωγής τσιμέντου που δέχεται σύγχρονα φορτία από τις αποσυναρμολογήσεις των μονάδων αυτών, ένα της περιοχής της ΔΕΗ-Ιχθυόσκαλα Κερατσινίου-Ικόνιο που εμφανίζει τοπικά αυξημένο βιολογικό φορτίο από την λειτουργία της Ιχθυόσκαλας και αυξημένο ρυπαντικό φορτίο στην παρακείμενη περιοχή των εγκαταλειμμένων και παροπλισμένων πλοίων.
5. Ολη η βιομηχανική-ναυπηγοεπισκευαστική περιοχή κρίνεται ως η πλέον ρυπασμένη από το σύνολο της μελέτης περιοχή.
6. Η συνολική απορρύπανση της περιοχής θα απαιτούσε εφαρμογή ολοκληρωμένου σχεδίου δράσης με απομάκρυνση των παροπλισμένων πλοίων, μεταφορά της Ιχθυόσκαλας σε άλλη περιοχή χωρίς πρόσθετες επιβαρύνσεις, αλλαγή του τρόπου λειτουργίας της ναυπηγοεπισκευής με χρήση πλαστικών ζεολίθων σε κλειστό σύστημα, την διασφάλιση της ποιότητας των υδάτων από απορρίψεις υλικών αποσυναρμολόγησης των μονάδων και την επαναχρησιμοποίηση των παραγόμενων υδάτων από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια.

Εκτιμήσεις των προσδιορισμών των θωρακικών σωματιδίων

Επειδή στην περιοχή μελέτης υπάρχει δραστηριότητα ναυπηγοεπισκευής, στην οποία πραγματοποιούνται πέραν της ναυπήγησης νέων μικρών πλοιαρίων, αποξέσεις των παλαιών χρωμάτων του σκελετού των караβιών με χρήση αμμοβολών και υδροβολών εκτιμήθηκε η συνεισφορά των έτσι παραγόμενων αιωρούμενων σωματιδίων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Για την εκτίμηση αυτής της συνεισφοράς κρίθηκε απαραίτητος ο ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των αιωρούμενων σωματιδίων και ειδικότερα αυτών με διάμετρο μικρότερη των 10 μm, επειδή παράλληλα με τις επιπτώσεις που αυτά εμφάνιζουν στη θάλασσα εξάγονται και σημαντικά συμπεράσματα για την ατμοσφαιρική ρύπανση της περιοχής. Παράλληλα με αυτούς τους προσδιορισμούς εκτελέστηκαν προσδιορισμοί των ολικών σωματιδίων και της κοκκομετρικής ανάλυσης των PM10, ώστε να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την ικανότητά τους να βρίσκονται αυτά τα συνολικά παραγόμενα από την ζώνη της ναυπηγοεπισκευής σωματίδια σε αιώρηση στην ατμόσφαιρα και να εξαχθούν πρώτα συμπεράσματα για τις πιθανές επιπτώσεις τους στην υγεία των κατοίκων της περιοχής.

Εκτιμήσεις των ποσοτικών προσδιορισμών των θωρακικών σωματιδίων

Οι μέσες ετήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ολικών PM10 για κάθε θέση δειγματοληψίας είναι 44,6 μg/m³ για την θέση δειγματοληψίας "Δημαρχείο" και 57,7 μg/m³ για την θέση δειγματοληψίας "Φιλαρμονική". Η μέση ετήσια τιμή συγκεντρωτικά για την περιοχή του Περάματος είναι 51,1 μg/m³, η οποία υπερβαίνει το ετήσιο κατά EPA και οδηγίων της ΕΕ όριο των 50 μg/m³ και κατά συνέπεια πρέπει να θεωρηθεί ως επιβαρυνμένη στο ατμοσφαιρικό της περιβάλλον με πιθανές σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των πολιτών.

Η θέση δειγματοληψίας της Φιλαρμονικής εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων ολικών PM10, έναντι της δειγματοληψίας στην θέση "Δημαρχείο".

Οι συγκεντρώσεις των PM10 παρουσιάζουν εποχιακή διακύμανση με αύξηση στους καλοκαιρινούς μήνες έναντι των υπολοίπων εποχών. Οι περιεκτικότητες των PM10 στα ολικά σωματίδια είναι της τάξης του 20-30 % με εξάρσεις τις περιόδους εκτέλεσης αμμοβολών που το ποσοστό τους κυμαίνεται σε τάξεις μεγέθους 70 %. Παράλληλα το μικρότερο κλάσμα των PM10, τα PM2,5 κυμαίνεται σε ποσοστά της τάξης του 60-70% της συνολικής ποσότητας των PM10. Αυτοί οι δύο συσχετισμοί δίνουν ένα καταρχήν καλό αποτέλεσμα για την ικανότητα των αιωρούμενων σωματιδίων να βρίσκονται σε αιώρηση για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Αυτή η ικανότητά τους όμως δημιουργεί συνθήκες υπερσυγκέντρωσης για την περιοχή, εξαιτίας των μορφολογικών και κλιματολογικών δεδομένων, με αποτέλεσμα την αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, την αύξηση της θαλάσσιας ρύπανσης εξαιτίας των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων και την άμεση επίπτωση στο αναπνευστικό σύστημα των πολιτών.

Εκτιμήσεις των ποιοτικών προσδιορισμών των θωρακικών σωματιδίων

Οι ποιοτικοί προσδιορισμοί αφορούσαν στα υπό μελέτη μέταλλα. Οι προσδιορισμοί αυτοί εκτελέστηκαν σε δείγματα PM10 και σε δείγματα PM2,5, ώστε να γίνει εφικτή η συσχέτιση των ευρισκόμενων τιμών στην ατμόσφαιρα με τις αντίστοιχες στο θαλάσσιο δείγμα και να αναπτυχθούν μαθηματικά μοντέλα για την επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην θαλάσσια περιοχή.

Από τους προσδιορισμούς των μετάλλων προέκυψε καταρχήν ένα πολύ βασικό συμπέρασμα, ότι οι συγκεντρώσεις του Μολύβδου κυμάνθηκαν ως προς τους ετήσιους μέσους όρους για μεν τη θέση δειγματοληψίας "Δημαρχείο" σε $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και για την θέση "Φιλαρμονική" σε $1,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, όταν το μέσο ετήσιο όριο είναι τα $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για την Μ.Βρετανία και τα $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ το μέσο τριμηνιαίο όριο που έχει θεσπιστεί από την EPA, ενώ το όριο της ΕΕ, το οποίο ισχύει και στην χώρα μας ήταν κατά την περίοδο των δειγματοληψιών τα $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με σημερινό όριο το $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Το συμπέρασμα αυτό είναι βασικό για την επιδημιολογική εκτίμηση των επιπτώσεων των σωματιδίων στον άνθρωπο. Μάλιστα αν στο εύρημα αυτό υπολογισθεί και η αναλογία των PM2,5 στα ολικά PM10, όπως αυτή έχει προσδιορισθεί, τα οποία

έχουν την ικανότητα διείσδυσης μέχρι και στις κυψελίδες των πνευμόνων, από τις οποίες δεν έχουν την δυνατότητα να απελευθερωθούν λόγω της ανάπτυξης ισχυρών για την επιφάνειά τους δυνάμεων συγκράτησης, τότε το εύρημα αυτό επαυξάνει τον κίνδυνο των επιδημιολογικών επιπτώσεων για την περιοχή.

Η συνεισφορά των αιωρούμενων σωματιδίων στην θαλάσσια ρύπανση φαίνεται να είναι σημαντική. Οι ευρισκόμενες πάντως συγκεντρώσεις τόσο του Μολύβδου, όσο του Σιδήρου καθώς και οι διακυμάνσεις των Ψευδαργύρου και Χαλκού στα θαλάσσια δείγματα ακολουθούν τις ευρισκόμενες στα αιωρούμενα σωματίδια συγκεντρώσεις των αντίστοιχων μετάλλων.

Τα περισσότερα μέταλλα πλην αυτών του Σιδήρου και του Ψευδαργύρου έχουν σχετικά καλή ανταπόκριση στα γραμμικά μοντέλα. Αυτή η γραμμική ανταπόκριση με συντελεστή συσχέτισης της τάξης του 0,5 είναι η απόδειξη της επιβάρυνσης της παραγόμενης από τη ναυπηγοεπισκευή ατμοσφαιρικής ρύπανσης στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η μη γραμμική ανταπόκριση του σιδήρου, ενώ θα ήταν κάτι τέτοιο αναμενόμενο, μάλλον οφείλεται στο γεγονός ότι στο θαλάσσιο περιβάλλον οι αυξημένες περιεκτικότητες οφείλονται στην κινητικά σχετικά γρήγορη οξείδωση του μετάλλου στο ασθενές βασικό pH του θαλάσσιου νερού και της μεγάλης χρονικά άμεσης επαφής με το θαλάσσιο νερό των σκελετών των πλοίων εξαιτίας του ελλιμενισμού των πλοίων στις θέσεις επισκευής ή στις θέσεις αναμονής. Η μη γραμμική συσχέτιση του Ψευδαργύρου πρέπει να αποδοθεί στην περιοδικότητα εκτέλεσης των εργασιών.

Ολη η περιοχή του Περάματος στο θαλάσσιο περιβάλλον της δέχεται σημαντικές πιέσεις από την ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα και την προκαλούμενη από αυτήν ατμοσφαιρική ρύπανση με σημαντικές πιέσεις να εμφανίζονται στην περιοχή της πλαζ του Περάματος εξαιτίας της μορφολογίας της και των επικρατούντων κλιματολογικών και μετεωρολογικών συνθηκών.

Ανάπτυξη μοντέλων για την συνολική περιοχή μελέτης

Εκτιμήθηκε η δυνατότητα ανάπτυξης μαθηματικών μοντέλων για όλη την περιοχή μελέτης και για κάθε μέταλλο ξεχωριστά, ώστε να αξιοποιηθεί η πιθανότητα περιορισμού των θέσεων δειγματοληψίας, αλλά και να συσχετιστούν οι θέσεις αυτές μεταξύ τους.

Από την ανάπτυξη των συγκεντρωτικών μαθηματικών μοντέλων προέκυψε ότι η περιοχή δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ενιαίο σύστημα. Ο μόλυβδος ανταποκρίνεται σε πολυωνυμική σχέση 4^{ου} βαθμού, ενώ όλα τα υπόλοιπα μέταλλα σε πολυωνυμικές σχέσεις 6^{ου} ή και μεγαλύτερου βαθμού. Η περιοχή είναι απαραίτητο να κρίνεται ως υποτμήματα, με διαχωρισμό των πλαζ του Δήμου Πειραιά, του επιβατηγού λιμανιού του Πειραιά, της αμιγώς βιομηχανικής περιοχής και του Ακροκεράμου Κερατσινίου, της περιοχής του Ικονίου, της ναυπηγοεπισκευαστικής περιοχής και της πλαζ του Περάματος. Το κάθε ένα τμήμα από αυτά αποτελεί και ξεχωριστό δυναμικό σύστημα.

Οι θέσεις δειγματοληψίας του Κηφισού δεν είναι δυνατόν να συσχετιστούν μεταξύ τους γιατί στην περιοχή της Αγ.Αννης αφενός γίνεται απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων με απευθείας απορροή σε παρακηφίσιους αγωγούς, αφετέρου υπάρχει η διοχέτευση μέρους του όγκου των υδάτων στον κεντρικό αποχετευτικό αγωγό και με αυτόν στην Ψυτάλλεια και στην περιοχή του νοτίου τμήματος του Κηφισού αυτές οι απορρίψεις δεν είναι της ίδιας προέλευσης, έχουν σημαντικό βιολογικό φορτίο και καταλήγουν ανεπεξέργαστες στον θαλάσσιο αποδέκτη επηρεάζοντας την γύρω περιοχή.

Ποσοτώσεις των πηγών ρύπανσης

Όλοι οι προσδιορισμοί σε συνδυασμό με τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν αξιολογήθηκαν ως προς την συνολική επιβάρυνση των χερσαίων πηγών και της ναυτιλίας στο παράκτιο θαλάσσιο περιβάλλον της περιοχής. Οι ποσοτώσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν για κάθε μέταλλο ξεχωριστά και συγκεντρωτικά για την ρύπανση σε όλο το μήκος της δειγματοληψίας.

Από τις συγκεντρωτικές ποσοτώσεις των πηγών ρύπανσης που έχουν άμεση επίπτωση στο παράκτιο θαλάσσιο περιβάλλον της περιοχής μελέτης προέκυψαν τα εξής:

1. Η ναυτιλία ευθύνεται σε ποσοστό 43 % , ενώ οι χερσαίες πηγές σε ποσοστό 57 %.
2. Το ποσοστό των χερσαίων πηγών επιμερίζεται σε ποσοστό 38 % εξαιτίας των υποθαλάσσιων απορροών του κέντρου επεξεργασίας λυμάτων στην Ψυτάλλεια και σε ποσοστό 62 % σε απευθείας απορρίψεις στον Κηφισό ή στο δίκτυο των ομβρίων υδάτων, οι οποίες καταλήγουν ουσιαστικά ανεπεξέργαστες στη θαλάσσια περιοχή.
3. Οι πιέσεις που ασκούνται στην βιομηχανική περιοχή του Πειραιά και ειδικότερα στην περιοχή του Περάματος οφείλονται σε ποσοστό 71 % στη ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα και σε ποσοστό 29 % στην υποθαλάσσια διοχέτευση της εξόδου του κέντρου επεξεργασίας λυμάτων στην Ψυτάλλεια στην περιοχή.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η τελική εκτίμηση για την περιοχή μελέτης είναι ότι η παράκτια ζώνη του Πειραιά δέχεται σημαντικότερες πιέσεις τόσο από την χερσαία δραστηριότητα όσο και από την ναυτιλία. Η κάλυψη του Κηφισού ποταμού απέδωσε ακριβώς τα αντίθετα αποτελέσματα από αυτά που θα ήταν αναμενόμενα από την αποβιομηχάνιση της περιοχής και την μετεγκατάσταση μικρότερων μονάδων. Παράλληλα η συνολική μείωση της παραγωγής στην ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη του Περάματος αποτελεί επιβαρυντικό παράγοντα στην θαλάσσια περιοχή, λόγω της εντατικοποίησης των εργασιών εξαιτίας και του ανταγωνισμού με χώρες της Βαλκανικής και της Ασίας, χωρίς μέριμνα για το περιβάλλον, ώστε να προσελκιστούν περισσότεροι πελάτες. Έτσι η ολοκλήρωση των εργασιών φαίνεται να γίνεται με χρήση αμμοβολών λόγω του μικρότερου απαιτούμενου χρόνου.

Η συνολική εκτίμηση για την περιοχή είναι ότι αυτή θα πρέπει να θεωρηθεί ως σημαντικά επιφορτισμένη με φορτία μετάλλων και να ληφθούν άμεσα μέτρα για την ανακούφιση της.

Τέτοια μέτρα θα μπορούσαν να είναι:

1. Η εκπόνηση και εφαρμογή σύγχρονων ανώτατων επιτρεπτών ορίων συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων για την θάλασσα.
2. Μόνιμη και συνεχής παρακολούθηση των τμημάτων της περιοχής και του Κηφισού με εγκατάσταση ολοκληρωμένου δικτύου σταθμών μέτρησης περιβαλλοντικών παραμέτρων.
3. Τροποποίηση της αντίληψης ότι ο Κηφισός είναι πλέον ρέμα και επάνοδο στον χαρακτηρισμό του ως ποτάμι, με απαγόρευση της διοχέτευσης των βιομηχανικών εκπομπών σε αυτόν και με την ταυτόχρονη αστυνόμευση της κοίτης του.
4. Υποχρέωση στην εφαρμογή συστημάτων αντιρρύπανσης στην πηγή παραγωγής των ρύπων.

5. Άμεση εφαρμογή της αντίστοιχης μελέτης για την εγκατάσταση κέντρου επεξεργασίας τοξικών αποβλήτων που θα δέχεται μόνο τις απορροές των αντιρρυπαντικών συστημάτων στην πηγή παραγωγής των ρύπων. Όπως προκύπτει και από τους προσδιορισμούς που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής οι πιέσεις που δέχεται η θάλασσα από χερσαίες πηγές είναι πολύ σημαντικές. Σύμφωνα με την μελέτη του Μαλλιάρου (Μαλλιάρος Χ.Μελέτη διαχείρισης τοξικών αποβλήτων και ιλύων στην περιοχή του λεκανοπεδίου της Αττικής και στην Βοιωτία) ο Σαρωνικός είναι αποδέκτης 20.000.000 tn βιομηχανικών αποβλήτων σε ετήσια βάση. Συγκεντρωτική επεξεργασία αυτών των διάφορων προελεύσεων αποβλήτων είναι αρκετά δύσκολη. Η πρωτογενής επεξεργασία στην πηγή θα περιόριζε σημαντικά τους όγκους και σύμφωνα με τον Μαλλιάρο Χρ. το τελικό προϊόν από την όλη εφαρμογή θα έφτανε τους 6.000 tn τοξικών αποβλήτων, τα οποία θα ήταν εύκολα στην επεξεργασία τους, άποψη που μας βρίσκει απόλυτα σύμφωνους.
6. Τροποποίηση της λειτουργίας της ναυπηγοεπισκευαστικής δραστηριότητας με χρήση κλειστών δεξαμενών επισκευής πλοίων και εφαρμογή συστημάτων καθαρισμού των παραγόμενων υδάτινων και ατμοσφαιρικών αποβλήτων. Η πολυδιάσπαση των επιχειρήσεων μπορεί να αποτελεί πηγή πλουτισμού για εργολάβους αυτής της δραστηριότητας, είναι όμως σημαντικός επιβαρυντικός παράγοντας για το ατμοσφαιρικό και το θαλάσσιο περιβάλλον της περιοχής.
7. Απαγόρευση εκτέλεσης αμμοβολών ακόμα και στην Κυνόσουρα Σαλαμίνας, λόγω της μεγάλης εγγύτητάς της με την χερσαία περιοχή και εφαρμογή των διατάξεων απόστασης εκτέλεσης αυτών των εργασιών σε αποστάσεις τέτοιες που να μην επηρεάζουν την υπόλοιπη περιοχή, ως να πραγματοποιούνταν κοντά σε χερσαίες περιοχές.
8. Εφαρμογή μεθόδων επαναχρησιμοποίησης του παραγόμενου από την λειτουργία του κέντρου επεξεργασίας λυμάτων στην Ψυτάλλεια νερού με ταυτόχρονη δημιουργία υποδομών ακόμα και για χρήση ως δευτερεύον δίκτυο στον οικιστικό ιστό των πόλεων. Οι επιβαρύνσεις από την

εκβολή των επεξεργασμένων λυμάτων δεν τελειώνουν μόνο στην παράκτια ζώνη της περιοχής μελέτης. Σε αυτές θα πρέπει να υπολογισθεί η αλλοίωση της αλατότητας της περιοχής εκβολής ακόμα και αν στην επεξεργασία δεν κατέληγαν βιομηχανικά απόβλητα.

9. Καθαρισμός του πυθμένα της περιοχής και αξιοποίηση των υλικών εκβάθυνσης σε μονάδες κομποστοποίησης ή πυρόλυσης της λάσπης του βιολογικού καθαρισμού.
10. Εφαρμογή συστήματος με μικρούς χρόνους ελλιμενισμού για τα πλοία της ακτοπλοΐας και παράλληλη απαγόρευση της χρήσης των εστιών πρόκλησης βιολογικών φορτίων σε όλη την διάρκεια ελλιμενισμού του πλοίου.
11. Τροποποίηση της χρήσης των υφαλοχρωμάτων και των χρωμάτων ναυτιλίας με σύγχρονα και όχι τόσο επιβαρυντικά για το θαλάσσιο περιβάλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 www.imo.org
- 2 Σύνδεσμος Βυρσοδεψών Αττικής (Στρατής Ν. Πρόεδρος Συνδέσμου) Προσωπική Επικοινωνία 2005
- 3 ΑΝΔΗΠ, Τοπικό Αναπτυξιακό Πρόγραμμα Δήμων Πειραιά, Πειραιάς , 1996
- 4 MC GRAW HILL : Encyclopedia of Environmental Science and Engineering, Ν Υ Εκδόσεις Mc Graw Hill 3rd Edition, 1993
- 5 MARCHETTI R., PROVINI A., CROSA G.,: Nutrient Load Carried by River Po into the Adriatic Sea, 1968-87, Marine Pollution Bulletin, Vol 20, No 4, 1987, pp 168-172
- 6 TAKANOBUI., SENICI E.: Runoff Characteristics of BOD, COD, C, N and P Loadings from Rivers to Enclosed Coastal Seas, Marine Pollution Bulletin, Vol.23, 1991, pp 11-14
- 7 ΜΑΥΡΑΚΗΣ Α., ΘΕΟΧΑΡΑΤΟΣ Γ., ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΣ Δ ΚΑΙ ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ Α.,: Η Ρύπανση από βαριά μέταλλα και λάδια στα ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας, 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Χίος 23-26 Μαΐου 2000, Πρακτικά τόμος Ι, σελ 183-188.
- 8 MAGAZZU G., ROMEO G., AZZARO F., CASUSCELLI F., CIOTTO S., DECEMBRINI F AND OLIVA F.: Chemical Pollution from Urban and Industrial sewages in Augusta Bay (Sicily), International

Symposium on Pollution of the Mediterranean Sea, 2-4 November, 1994, Nicosia, Cyprus, pp 433-444

- 9 TSELENTIS B.S., MAROULAKOU M., LASCOURREGES J.F., SZPUNAR J., SMITH V., SAKELLARIADOU F. AND DONARD O.F.X: Organotins in sediments and biological tissues from Greek coastal areas "preliminary results", Marine Pollution Bulletin, 38 (2), pp 146-152, 1999
- 10 TSELENTIS B.S., TZANNATOS E.S. : Butyltin compounds in coastal sediments of areas associated with marine facilities in Greece, Fresenius Environment Bulletin 9, pp 499-507, 2000
- 11 ΒΛΑΧΟΣ Γ.Π: Η θαλάσσια Διακίνηση των Αγαθών και η Ρύπανση του Θαλασσίου Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Σταμούλη, Πειραιάς, 1995
- 12 ΒΛΑΧΟΣ Γ.Π: Εμπορική Ναυτιλία και Θαλάσσιο Περιβάλλον, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 1999
- 13 ΒΛΑΧΟΣ Γ.Π., ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ Α.Β: Τεχνικοοικονομικές Απόψεις της Θαλάσσιας Διακίνησης των Αγαθών και της Προστασίας του Θαλασσίου Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Σταμούλη, Πειραιάς, 1995
- 14 ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΣ Δ., ΑΜΠΑΤΖΟΓΛΟΥ Γ: Χρονική και χωρική κατανομή του ρυπαντικού φορτίου στον κόλπο της Ελευσίνας, Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Μυτιλήνη 1988, δελ.355-370

-
- 15 POHL C., HENNINGS U.: HELCOM Heavy Metals in water, State of the Baltic Sea Environment, HELCOM Publications 2004.
 - 16 ΚΑΡΑΜΠΑΣ Θ.Β.,ΑΓΓΕΛΙΔΗΣ Κ.,ΚΟΥΤΙΤΑΣ Χ: Επέκταση των μοντέλων διάχυσης-διασποράς ρύπων στην παράκτια ζώνη, Πρακτικά 4^{ου} Συνεδρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, σελ 198-205, Μυτιλήνη, Σεπτέμβριος 1995
 - 17 GUSEV A., : EMEP MSC-E HELCOM Atmospheric depositions of heavy metals to the Baltic Sea, State of the Baltic Sea Environment, Indicators 2004, HELCOM Publications 2004
 - 18 GESAMP:The atmospheric input of trace species to the world ocean, Rep.Stud.No. 38,p.11,1989
 - 19 GERACI A.,ROSA L.G.,PATANIA G. AND FAGIONE G.: The use of thermal infrared imagery for the control of pollution in the Mediterranean Sea, International Symposium on Pollution of the Mediterranean Sea, 2-4 November,1994, Nicosia, Cyprus, pp.69-78
 - 20 TOULIOS M.G. AND TOULIOS L.G.: Pollution control of Pagassitikos Gulf through the drainage network of east Thessalian plain, Greece, International Symposium on Pollution of the Mediterranean Sea, 2-4 November,1994, Nicosia, Cyprus, pp 85-94
 - 21 SCOULLOS M: IASON Conference, Ilektra Palace, Θεσσαλονίκη, 28/5/2003

-
- 22 CORBITT R :Standard Handbook of Environmental Engineering,2nd Edition Mc Graw Hill, 1998.
 - 23 SALIHOGLU I.,YILMAZ A.,LATIF M.A.,YEMENICIOGLOU S.: Oceanographic investigation related to a sewerage outfall on the Northeast Levantine Coast, International Symposium on Pollution of the Mediterranean Sea, 2-4 November,1994, Nicosia, Cyprus, pp.209-219
 - 24 PATIN S.: Anthropogenic impact in the sea and marine pollution, Environmental Impact of the Offshore Oil and Gas Industry, Eco Monitoring Publishing, East Northport, NY, USA, 2003
 - 25 UNEP : State of the Marine Environment in the Mediterranean Region, MAP Technical Reports Series, No.28,p166, Athens, 1989
 - 26 UNEP/FAO: Assessment of the present state of pollution by cadmium,copper,zinc and lead in the Mediterranean Sea, Document UNEP/WG.144/11, Athens, 1986
 - 27 UNEP/FAO/WHO : Assessment of the state of Pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds,MAP Technical Reports Series, No18, Athens, 1987
 - 28 UNEP/FAO/WHO : Assessment of the state of Pollution of the Mediterranean Sea by cadmium and cadmium compounds,MAP Technical Reports Series, No34, Athens, 1989

-
- 29 UNEP/FAO/WHO : Assessment of organotin compounds as marine pollutants in the Mediterranean, MAP Technical Reports Series, No33, Athens, 1989
- 30 UNEP/FAO/WHO : Assessment of the state of Pollution of the Mediterranean Sea by organohalogen compounds,MAP Technical Reports Series, No39, Athens, 1990
- 31 UNEP/FAO/WHO : Preliminary Assessment of the state of Pollution of the Mediterranean Sea by zinc, copper and their compounds and proposed measures, Document UNEP(OCA)/MED/WG.66/Inf.3,Athens, 1993
- 32 Έκθεση της Επιτροπής στο Συμβούλιο, στο Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, στην Ευρωπαϊκή Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή και στην Επιτροπή Περιφερειών, Βρυξέλλες 23 Απριλίου 2004, COM (2004), 248 τελικό.
- 33 GABRIELIDES G.P.: Pollution of the Mediterranean Sea: International Symposium on Pollution of the Mediterranean Sea, 2-4 November 1994, Nicosia, Cyprus, pp 7-16
- 34 WOOLDRIDGE C.F, TSELENTIS B.S.,WHITEHEAD D.: Environmental management of port operations- the ports sector's response of the European Dimension, Congress Ports '98, Genova 28-30/9/11998

-
- 35 SCHRIMPF W., DRUON J-N., DOBRICIC S AND STIPS A.: Monitoring and Assessment of Eutrophication in coastal and marine waters of the Mediterranean and Black Sea, IASON Conference, Iletra Palace, Θεσσαλονίκη, 28-5-2003
- 36 EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY: EEA, 1999, State and pressures of the marine and coastal Mediterranean Environment
- 37 CLOERN J.E: The relative importance of light and nutrient limitations of phytoplacton growth: a simple index of coastal ecosystem sensitivity to nutrient enrichment, Aquatic Ecology, 1999, V. 33, pp 3-16
- 38 T.BECACOS-KONTOS, N.FRILIGOS : Nutrient narration's in the Saronic Gulf, 1973 Thalassa Jugoslavica 9 (1/2) pp 1-9, Conference Paper.
- 39 N.FRILIGOS : Enrichment by inorganic nutrients and oxygen utilization rates in Elefsis bay, Marine Pollution Bulletin Vol 12, No 12 pp 431-436, 1981
- 40 VIDAL M., DUARTE C.M., AND SANCHEZ M.C.: Coastal eutrophication research in Europe: progress and imbalances, Marine Pollution Bulletin, 1999, V. 38, pp. 851-854

-
- 41 GABRIELIDES G.P.,GOLIK, A.,LOIZIDES,L., MARINO, M.G,BINGEL, F,TORREGROSSA, M.V. :
Man-made garbage pollution on the Mediterranean coastline, Mar.Pollut.Bull.,1991, V.23, pp 473-
441
- 42 ΤΣΕΛΕΝΤΗΣ Β.Σ: Περίγραμμα Σημειώσεων για το μάθημα "Θαλάσσιο Περιβάλλον", Πειραιάς 2001
- 43 ΜΑΡΟΥΛΑΚΟΥ Μ.,LASCOURREGES J.,SPUNAR J.,ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΑΔΟΥ Φ.,DONARD
Ο.,ΤΣΕΛΕΝΤΗΣ Β.Σ.: Θαλάσσιο Περιβάλλον και Ναυτιλία"Εκτίμηση της ρύπανσης από
οργανοκασσιτερικές ενώσεις" Πρακτικά 1^{ου} Συνεδρίου "Ελληνικές Ακτές και Θάλασσες το 2000"
σελ. 181-194, Πειραιάς , 1996
- 44 ΜΑΡΟΥΛΑΚΟΥ Μ., ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΑΔΟΥ Φ., ΤΣΕΛΕΝΤΗΣ Β.Σ.: Προκαταρκτικά αποτελέσματα
συγκέντρωσης οργανοκασσιτερικών ενώσεων σε επιφανειακά ιζήματα από μαρίνες του Σαρωνικού
κόλπου, Πρακτικά 5^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, σελ
35-38, Καβάλα, Απρίλιος 1997
- 45 ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ Δ ΚΑΙ ΗΥΥΝΗ-NGOC L.,: Μελέτη των συγκεντρώσεων χαλκού, καδμίου,
μολύβδου και ψευδαργύρου στα επιφανειακά νερά του βόρειου Σαρωνικού με τη μέθοδο της
αντίστροφης βολταμετρίας, Πρακτικά 7^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, σελ 124-131, Ιωάννινα,
1982

-
- 46 ROETHER W.,MANCA B.B, KLEIN B.,GEORGOPOULOS D.,BEITZEL V., KOVACEVICH V., LUCCHETTA A : Recent changes in Eastern Mediterranean deep waters, 1996, Science, 271, pp 333-335
- 47 F.VOUTSINOY-TALLIADOURI: Trace Metals in marine organisms from the Saronikos Gulf, Ves Journees Etud.Pollution pp 275-280 Caligari, C.I.E.S.M, 1980
- 48 F.VOUTSINOY-TALLIADOURI: Metal pollution in the Saronic Gulf, Marine Pollution Bulletin, Vol.12 No 5 pp 163-168, 1981
- 49 KOKOVIDIS K.,LOIZIDOU M., HARALAMBOUS K.G.,MOROPOULOU T.: Environmental Study of the Marinas Part I A Study on the Pollution in the Marinas Area, Environ.Technology ,Vol 12, 1992, pp 239-244
- 50 FATTA D., HARALAMBOUS K.J.,PAPADOPOULOS A.,LOIZIDOU M., SPYRELLIS N.: Environmental Study on Greek Coastal Waters, International Symposium on Pollution of the Mediterranean Sea, 2-4 November,1994, Nicosia, Cyprus, pp 61-67
- 51 Περιοδικό Περιβάλλον, σελ. 62-63,1991
- 52 ΚΑΥΚΟΥΛΑΣ Α (επιμ) : Αντιμετώπιση ρύπανσης της θάλασσας, Υπουργείο Εμπορικής Ναυτιλίας, Πειραιάς 2001

-
- 53 ΓΡΗΓΟΡΙΟΥ Π.: Το νομικό σύστημα προστασίας του θαλασσίου περιβάλλοντος της Μεσογείου κατά της ρύπανσης, Εκδόσεις Παπαζήση, 1992
- 54 MALANOTTE-RIZZOLI P.B,MANC M.R.D'ALCALA,THEOXHARIS A.,BRENNER S.,BUIDILLON G AND OEZSOY E: The Eastern Mediterranean in the 80's and in the 90's, The big Transition in the Intermediate and Deep Circulations, Dyn.Atm.Oceans, 1999, V.29, pp 365-395
- 55 NIHOUL J. C.J. : Modeling of Marine Systems, Vol 10 Elsevier Oceanography Series, N.York ,1975
- 56 CHAMP M.A AND PARK P.K : Monitoring waste management: science and policy (Oceanic processes in marine pollution 3) Kreiger, Malabar FL., 1989
- 57 ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΑΔΟΥ Φ : Φυσικά συστατικά και ρύποι του θαλασσίου περιβάλλοντος, Σημειώσεις μαθήματος, Πανεπιστήμιο Πειραιά, 1997
- 58 IDOE:Baseline studies of Pollutants in the Marine Environment and Research Recommendations,Intrenat.Decade of Ocean Exploration (IDOE).Baseline Conference, May 24-26,1972
- 59 Κ.ΦΥΤΙΑΝΟΥ-Β.ΣΑΜΑΝΙΔΟΥ: Η ρύπανση των θαλασσών University Studio Press 1988
- 60 PERRY R : Perry's Chemical engineers' Handbook, Sixth Edition, McGraw HillBook Co, 1984

-
- 61 BARTRAM J., BALANCE R : Water quality monitoring, E& FN Spon, 1996
- 62 CHAPMAN D : Water quality Assessments: A Guide of the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring, 2nd Ed. Chapman & Hall, London, 1996
- 63 DESILETS L : Criteria for Basin Selection and Sampling Station Macrolocation, Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Scientific Series, No 164, Environment Canada, Ottawa, 1988
- 64 Proceedings of the International Symposium on Nutrient dynamics in Coastal and Estuarine Environments, Ophelia, 41-42, 1995
- 65 LISS P.S, SLATER P.G : Flux of Gases across the Air-Sea Interface, Nature (London), 247, pp 181-184, 1974
- 66 BRIDICKA R.: Physikalische Chemie, Akademie Verlag, Berlin, 1986
- 67 BAHADIR M, KLEIN W : Lehrbuch der ökologischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, N.York, 1987
- 68 IUPAC : Recommendation of the IUPAC – Symposium, 2nd IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry, Tel Aviv, Gordon & Breach Science Publishers, N.York, 1971

-
- 69 SCHNEUNERT I :Sediments in Appraisal of Tests to Predict the Environmental Behavior of Chemicals, Scope 25, John Wiley & Sons, N.York, Chichester, pp 137-168
- 70 ALEXANDER M : Biodegradation of Chemicals of Environmental Concern, Science 211, pp 132-138, 1981
- 71 DARNELL J,LODISH H, BALTIMORE D : Molecular Cell Biology 2nd Edition, Scientific American Books, N.York,1990
- 72 STRYER L : Biochemistry, 3rd Edition, Freeman, N.York 1988
- 73 CRABTREE R.H : The organometallic Chemistry of the Transition Metals, 2nd Edition, John Wiley & Sons Publications, N.York,1994
- 74 POOLE R.K,DOW C.S : Microbial Growth on C₁ Compounds, Academic Press, Orlando Fla, 1985
- 75 SIEGEL H : Metal ions in Biological Systems, 20 vols, Marcel Dekker, N.York, 1991
- 76 DA SILVA J.J.R.F, WILLIAMS R.J : the biological Chemistry of the Elements, Oxford Univers. Press,1991
- 77 KOVACS J.A: Advances in Inorganic biochemistry, Prentice-Hall, N.York,1993

-
- 78 FORSTNER U NAD WITTMANN G.T.W: Metal Pollution in the Aquatic Environment, 2nd Ed.Springer Verlag, Berlin 1983
- 79 DOSI A : Heavy Metals in Blubber and Skin of Mediterranean Monk,Seal,Monachus monachus from the Greek Waters, Thesis to the Master of Science Degree, University of North Wales,Bangor, School of Ocean Sciences, U.K., May 2000
- 80 MASON C.F, Biology of Freshwater Pollution, 2nd Ed.J.Wiley and Sons, N.York,1991
- 81 STEPHENSONT: Sources of heavy metals in wastewater, Chapter 2 in Heavy Metals in Wastewater and sludge Treatment Processes, Vol 1: Source, Analysis and Legislation Lester, J.N (ed), CRC Press Inc., Boca Raton,Florida, 1987
- 82 CAMPELL P.G.C,LEWIS A.G., CHAPMAN P.M.,CROWDER A.A,FLETCHER W.K,IMBER B., LUOMA S., STOKES P.M. AND WINFEY M.,: Biologically available Metals in Sediment, National Research Council of Canada, Publ.No. NRCC 27694,Ottawa,1988
- 83 RILEY J.P AND CHESTER R: Introduction to Marine Chemistry, Academic Press, London, 1971
- 84 BREWER P.G, : Minor Elements in Sea-Water , Chap. 7 in Chemical Oceanograph, Vol 1, 2nd Ed.Riley J, P and Shirrow G,Academic Press, New York, 1975

-
- 85 MILLERO F.J AND SOHN M.L: Chemical Oceanography, CPC Press, Boca Raton, AnnArbor, London, 1992
- 86 BRULAND K: Trace Elements in sea-water, Chap 45 in Chemical Oceanography, Vol 8, 2nd Ed. Riley J.P and Chester R, Academic Press, New York, 1983
- 87 ALLOWAY B.J. AND AYRES D.C.,Chemical principles of environmental pollution, Blackie Academic and Professional, 1993, pp. 291
- 88 BRITANNICA CD 99, Encyclopedia Britannica 1999
- 89 CLARK R.B.; Marine Pollution, Fourth Edition, Clarendon Press, Oxford, pp 161, 1997
- 90 JOHNSTON R: Marine Pollution, Academic Press, London , 1976
- 91 UNEP Health and Environmental Effects of Particular Matter, Fact Sheet, July, 17, 1997
- 92 BREZONIK, P.L , KING, S.O., MACH C.E., : The influence of Water chemistry on trace metal bioavailability and toxicity to aquatic organisms, Metal Ecotoxicology , Ch. 1, Concept and Applications, Newman M.C and McIntosh A.W(eds), Lewis Publishers, Michigan, 1991
- 93 SHEEHAN J.P, MILLER D.R, BUTTLER G.C,BOURDEAU P : Effects of Pollutants at the Ecosystem-Level, Scope 22, John Wiley and Sons, N.York,Chichester, 1984

-
- 94 FREEDMAN J.H, CIRIOLO M.R, PEISACH J : The role of glutathione in copper metabolism and toxicity, *J.Biol.Chem.* , 264, pp 5598-5605, 1989
- 95 ROESIJADI G : Metallothionein and its role in toxic metal regulation, *Comparative Biochemistry and Physiology C*, 113, pp 117-12, 1996
- 96 VIARENGO A, NOTT J.A : Mechanism of heavy metal action homeostasis in marine invertebrates, *Comparative Biochemistry and Physiology* , 140C, pp 355-372, 1991
- 97 TAYLOR M.G, SIMKISS K : structural and analytical studies on metal ion-containing granules. *Chemical perspectives in biomineralization* Eds S.Mann, J.Webb, R.J.P. Williams pp 427-460, 1989
- 98 GEORGE S.G, COOMBS T.L, PRIE B.J.S : Characterization of metal containing granules from kidney of the common mussel, *Mytilus edulis*, *Biochemica and Biophysica Acta*, 716, pp 61-71, 1982
- 99 LIVINGSTONE D.R: Contaminant-stimulated reactive oxygen species production and oxidative damage in aquatic organism. *Marine Pollution Bulletin*, 42, pp 656-665,2001
- 100 GATE L, PAUL J, NGUYEN BA G, TEW K.D, TAPIERO H.: Oxidative stress induced in pathologies: the role of antioxidants, *Biomed & Pharmacother* , 53, pp 169-180, 1999

-
- 101 ERNST W: Accumulation in Aquatic Organisms in Appraisal of Tests to Predict the Environmental Behavior of Chemicals, Scope 25, John Wiley & Sons, N.York, Chichester, pp 243-255
- 102 MORIATY F : Bioaccumulation in Terrestrial Food Chainw, in Appraisal of Tests to Predict the Environmental Behavior of Chemicals, Scope 25, John Wiley & Sons, N.York, Chichester, pp 257-284
- 103 FRANZKE C : Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Akademie Verlag, Berlin, 1982
- 104 GEYER H, SCHEUNERT I, KORTE F: Bioconcentration Potential of Environmental Chemicals in Humans, Regul. Toxicol.Pharmacol, 1986
- 105 MILLER D.R: Models for Total Transport, in Principles of Ecotoxicology, Scope 12, John Wiley & Sons, N.York, Chichester, pp 71-90
- 106 COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 20th Meeting Ecotoxicology Section of the Scientific Advisory Committee Toxicology and Ecotoxicology, Bruexelles 18-19.4.1985, Conference Paper.
- 107 ROMANOWSKI W : Hochdisperse Metalle, Akademie Verlag Berlin,1982
- 108 SMOLUCHOWSKI M.V : Z.phys.Chem. 92,pp 129, 1918

-
- 109 THOMAS J.M : J.Chem.Phys, 41, pp587-589, 1964
- 110 NACE R : Water of the World, US Geological Survey, 1977
- 111 RUCKENSTEIN E, PULVERMACHER B : A.I.Ch.E.Journal 19,pp 356-362, 1973
- 112 DUNNING W J : Particle Growth in Suspensions, Academic Press, London, 1973
- 113 MAAT H.J, MOSCOU L : Proc. 3rd Congr. Catal., North Holland Publ Co, Amsterdam, Congress Paper, pp 1277-1279, 1965
- 114 MCKEE J.E AND WOLF H.W : Water Quality Criteria 2nd Edit., State Water Quality Board, Publication No 3-A, Sacramento, CA, 1963
- 115 NEWELL R.C et al.: Marine Pollut.Bull, 22, pp 112-118, 1991
- 116 DAVIES P.H, GOETTL.J.P., SINKLEY J.R, SMITH N.F : Acute and chronic toxicity of lead to rainbow trout, *Salmo gairdner* : in hard and soft water, Water Res. 10, pp 199-206, 1976
- 117 HODSON P.V : Effect of growth rate and size of fish on rate of intoxication by waterborne lead, Can.J.Fish.Aqu.Sci. 39, pp 1243-1251, 1982

-
- 118 U.S. EPA : General Provisions for Effluent Guidelines and Standards, Code of Federal Regulations, Title 40, Part 401, US Government Printing Office, Washington, D.C., 1974-1977
- 119 ABDULLA M., CHMIELNICKA J., : New Aspects on the Distribution and metabolism of essential trace elements after dietary exposure to toxic metals, Biological Trace Element Research, 1990,V.23,pp 25-53
- 120 U.S EPA : Toxic Pollutant Effluent Standards, Code of Federal Regulations, Title 40, Part 129, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1977
- 121 CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION: CX/FAC 95/18. Nov. 1994: Discussion Paper on Lead, March 1995, V.22 Sess
- 122 SCHUEMANN K.: Zur Toxikologische Beurteilung der Schwermetallgehalte (Cd,Hg,Pb)in Saeuglings-Kund Kleinkindnahrung, Z.Ernaehrungswiss, 1990,V.29,pp 54-73
- 123 HEULE J.G : Toxicity of metal mining waste, Bull. Environ.Contamin. Toxicol 17 (1), pp 66-73, 1977
- 124 JONES R.R.:The Continuing Hazard of Lead in Drinking Water, Lancet 1989,V.16,pp669-670
- 125 IOCC-CAOBISCO: Heavy metals, April 1996, pp 8

-
- 126 BECKER W., KUMPLAINEN J.: Contents of essential and toxic mineral Elements in Swedish Market – Baskets diet in 1987, British Journal of Nutrition, 1991,V. 66,pp 151-160
- 127 THIMOTHY P.,LATTA D.M.,SNOW E.T.,COSTA M.: Toxicology and Carcinogenicity of Nickel Compounds, Crit Rev.in Toxicology, 1989, V. 19,pp 341-383
- 128 EWERS U.: Toxikologische Beurteilung der Schwermetallaufnahme, Off.Gesundh.-Wes., 1990,V.52,pp381-386
- 129 RUICK G: Ergebnisse eines Monitoring- Programmes zur Ermittlung der Aufnahme von Kupfer, Blei, Cadmium, Zink und Nickel in Lebensmitteln.Z.Lebensm.Unters.Forsch. 1991,V.192,pp 249-251
- 130 CARMODY D.J : Mar.Pollut.Bull.4, pp 132-135, 1986
- 131 ANDREY D.,BEUGGERT H., CESCHI M., CORVI G., DE ROSSA M.,HERRMANN A.,KLEIN B., PROBST-HENSCH N. : Monitoring programm “Schwermetalle in Lebensmitteln” IV Blei, Kupfer und Zink in Weinen auf dem Schweizer Markt, Teil B: Vorgehen, Resultate und Diskussion (1), Mitt.Gebiete Lebensm.Hyg. 1992, V.83, pp 711-736
- 132 BOSSHARD E., ZIMMERLI B.: Bedarfsgegenstaende aus Kupfer und Kupferlegierungen, ein Gesundheitsproblem?Mitt.Gebiete Lebensm,Hyg, 1994,V. 85, pp 287-311

-
- 133 PALMER S.,MOY G.:Environmental Pollution,Food Contamination and Public Health, European Journal of Clinical Nutrition, 1991,V. 45, pp 144-146
- 134 OSKARSSON A.: Health Hazard of high concentrations of Copper in Drinking Water. Var Foeda 1989,V.41,pp 257-259
- 135 BRYAN G.W AND LANGSTON W.J : Bioavailability, accumulation and effect of heavy metals in sediments with special reference to U.K. estuaries : a review, Environ.Polylt. 76,pp 89-131, 1992
- 136 CLARK R.B, FRID C, ATTRILL M : Marine Pollution, 4th Edit. Oxford University Press, N.York, 1999
- 137 MANLEY, A.R., GRUFFYDD, L.D., ALMADA-VILLELA.P.C., : the effect of Copper and Zinc on the shell growth of *Mytilus adulis* measured by a laser diffraction technique.J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 1984, 64, pp 417-427
- 138 PICKERING Q.H: Chronic toxicity of hexavalent chromium, Arch.Environ. Contamin.Toxicol. 9 (4), pp 405-413, 1980
- 139 SCHUMACHER M.,DOMINGO J.L.,LLOBERT J.M.,CORBELLA J.: Chromium, Copper and Zinc Concentrations in Edible Vegetables Grown in Tarragona Province,Spain,Bull, Environ.Contam.Toxicol. 1993,V.50,pp 514-521

-
- 140 ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ Ν.,ΓΡΗΜΑΝΗΣ Α.Π., ΒΑΣΙΛΑΚΗ ΓΡΙΜΑΝΗ Μ., ΒΥΡΑΣ Λ., ASHARI R., : Κοβάλτιο, Αντιμόνιο, και Ψευδάργυρος στον Σαρωνικό Κόλπο και στην Ατμόσφαιρα της Αθήνας, Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Σεπτέμβριος 1989, Μυτιλήνη, σ. 315-324
- 141 AMAP Report 99:8-EPA/R-00/003,NCEA-I-0769: Arctic Monitoring and Assessment Programme: Heavy Metals in the Arctic, Proceedings, international Workshop, Anchorage,Alaska November 1999.
- 142 FURNESS R.W AND RAINBOW P.S : Heavy metals in the marine environment, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990
- 143 HOLM H.W NAD COX M.F : Mercury in Aquatic Systems: Methylation, Oxidation-reduction and Bioaccumulation, EPA –660/3-7-021, 1974
- 144 FUJIKI M : The transitional condition of Minamata Bay and the neighboring sea polluted by factory waste water containing mercury, 6th International Conference on Water Pollution Research, Jerusalem, Paper No 12, 1972
- 145 SMITH W.E, SMITH A.M : Minamata, New York, Holt, Rinehart and Winston, pp 192, 1973.
- 146 PEAKALL D.B AND LINCE J.L: Methyl mercury; its effect on eggshell thickness, Bull.Environ. Contamin.Toxicol. 8(2),pp 89-90, 1972

-
- 147 K. ΦΥΤΙΑΝΟΥ : Η ρύπανση των θαλασσών, University Studio, Β Έκδοση, 1996
- 148 L. KOLDITZ : Anorganische Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1980
- 149 WESLEY W., ECKENFELDER, JR : Industrial Water Pollution Control, Mc Graw Hill, International Editions, Second Edition, 1989
- 150 POUNDS J.G : The toxic Effects of Metals in "Industrial Toxicology" Van Nostrand Reinhold Co, N.York, 1985
- 151 PORTER G.A and BENNET W.A : Toxic Nephropathies-The Kidney 2nd Edit. Vol II, W.B.Saunders Co, Philadelphia, 1981
- 152 GOODMAN D.R : Nephrotoxicity: Toxic Effects in the Kidneys in "Industrial Toxicology» Van Nostrand Reinhold Co, N.York, 1985
- 153 WILLIAMS G.M : Liver Carcinogenesis: The Role of Some Chemicals of an Epidemic Mechanism of Liver-Tumor Promotion Involving Modification of Cell Membrane, Fd. Cosmet.Toxicol, 19, pp 577, 1981
- 154 WEISBURGER J.H AND WILLIAMS G.M : Chemical Carcinogens in " Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons" 2nd Edit., Macmillan, N.York, 1980

-
- 155 AMERICAN CANCER SOCIETY : Cancer Facts and Figures , N.York, 1983
- 156 OFFICE OF TECHNOLOGY ASSESSMENT: Assessment of Technologies for Determining Cancer Risks from the Environment, Washington, D.C, OTA Publications, 1981
- 157 FRIBERG L (Ed): Toxicology of Metals, Three Volumes, Research Triangle Park (North Carolina): Health Effects Research Laboratory, Office of Research Development, US Environmental Protection Agency, 1976-1978
- 158 U.S. EPA : National Discharge Elimination System, Code of Federal Regulations, Title 40, Part 122, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1983-1995
- 159 HEIN H, SCWEDT G: Richt- und Grenzwerte Luft-Wasser-Boden-Abfall, UmweltMagazine, 1991
- 160 DEREK E.: Smog Alert, Earthscan Edd, ISBN 1-85383-192-1
- 161 ATMOSPHERIC RESEARCH AND INFORMATION CENTRE: National Air Quality Strategy, 1997
- 162 De NEVERS N.: Air Pollution Control Engineering, Mc Graw Edition, International Editions, ISBN 0-07-061397-4, 1995
- 163 KINNEY P.I, OZKAYNAK H: Associations of daily mortality and air pollution in Los Angeles country, Environ. Res., 1991, Vol. 54, pp 99-120

-
- 164 KATSOURANI K. ed, Study designs: Commission of the European Communities, Air Pollution Epidemiology Report Series, No 4, Luxemburg: Office for Official Publications of the European Communities, 1993
- 165 SUNYER J.,ANTO J.,MURILLO C.,SAEZ M: Effects of urban air pollution on emergency room admissions for chronic obstructive pulmonary disease,Am J.Epidemiol 1991,134,pp 277-286
- 166 POPE CA,SCHARTZ J.,RANSOM MR.: Daily mortality and PM10 pollution in Urah Valley, Arch Env.Health,1992,V47,pp211-217
- 167 SCHWARTZ J, DOCKERY DW: Particular air pollution and daily mortality in Streubenville, Ohio, Am J.Epidemiol. 1992, V135, pp12-19
- 168 WHO, Regional Office for Europe, Update and Revision of the Air Quality Guidelines for Europe, Meeting of the working group "Classical" Air Pollutants BiLthoven, The Netherlands, 11-14 October 1994, pp 15-18
- 169 K.KATSOURANI, J. SCHWARTZ, C.SPIX,G.TOULOUMI,D.ZMIROU,A.ZANOBETTI Short term effects of air pollution on health: a European approach using epidemiologic time series data : the APHEA Protocol, J.Epidemiol.Comm. Health, pp S 12-S18

-
- 170 PONKA A., VITRANEN M: Asthma and ambient air pollution in Helsinki, *J.Epidemiol.Community Health*, 1996, V50 (suppl 1), pp S59-S62
- 171 US EPA Air Quality Criteria for Particular Matter (EPA/600/P-95-001-April 1996)
- 172 FLECTER T., MICHAEL Mc.J.A. (ed) : *Health at the Crossroads, Transport Policy and Urban Health*, London School of Hygiene and Tropical Medicine , John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1999, pp 51-60
- 173 D.DOCKERY, *N.England Journal of Medicine*, V.329,N.24, December9,1993, pp1753-1759
- 174 SUNYER J.SAEZ M, MURILLO C, CASTELLSAGUE J., MARTINEZ F., ANTO JM.: Air pollution and emergency room admissions for chronic obstructive pulmonary disease, A 5-year study, *Am.J.Epidemiol.*, 1993. V 137, pp 701-705
- 175 THURSTONGD., ITO K., LIPPMANN M., : The role of particulate mass vs: acidity in the sulfate – respiratory hospital admissions association, Preprint 93-11.03,Present at Annu.Meet. Air Waste Manage.Assoc. 86th, 13-18 June 1993, Denver, CO
- 176 C.ARDEN POPPE III, M.J.THUM: *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, V.151, 1995, pp 669-674

-
- 177 THURSTON GD, ITO K., KINNEY PL.,and LIPPMANN M: A Mylti-year study of air pollution and respiratory hospital admissions in three New York state metropolitan areas, J.Expos.Anal.Envirion Epidemiol. , 1992, V.2, pp 429-450
- 178 BRITISH COLUMBIA MINISTRY OF ENVIRONMENT, LANDS AND PARK: Environmental Protection, June, 1995
- 179 US EPA,: Testimony of EPA Administration Carol Browner before the US Senate Committee on Environment and Public Works, February 12, 1997
- 180 US EPA Health and Environment Effects of Particular Matter, Fact Sheet, April 3, 1997
- 181 DUEDALL I L : Oceanic Processes in the Marine Pollution, Krieger Publ. Comp, 1990
- 182 FRANKEL E: Ocean Environmental Management, Prentice-Hall Publ., 1995
- 183 BOYLE E.A.: Marine Pollution under the Law of the Sea Convention,AJIL, No 2,pp347-372,1985
- 184 ECEPA, Workplan, Conference-Report, Rotterdam, 1994
- 185 PRAGER H: Global Marine Environment, University Press of America,1992
- 186 OZMIDOV R : Diffusion of Contaminants in the Ocean, L.Kluwer Academic Publ, 1990

-
- 187 GRODWOHL J : Ocean Planet, Albadale Books, 1995
- 188 KULLENBERG G : Pollutant transfer and transport in the Sea, Vol.I, II CRC Press, 1982
- 189 JERNELOV A, LANDER L and LARSSON T : Swedish perspectives on mercury pollution,J.Water Pollut.Control.Fed. 47 (4), pp 810-822, 1975
- 190 BROWN V.M, SHURBEN D.G, SHAW D : Studies on water quality and the absence of fish from some polluted English Rivers, Water Res. 4, pp 363-382, 1970
- 191 NEWMAN P : Environmental protection of the N.Sea, Heinemanna Publ., 1988
- 192 GESAMP The State of the Marine Environment, Blackwell Scientific Publ,1991
- 193 JOHNSTON R : Marine Pollution, Academic Press, 1976
- 194 GERLACH S : Marine Pollution, Spinger Verlag, N.York, 1991
- 195 BAUMGASRTNER J : Oceanic Processes in Marine Pollution, R.Krieger Publ.Co., USA, 1990
- 196 HAAS P : Saving the Mediterranean: The Politics of International Environmental Cooperation, Columbia University Press, 1992

-
- 197 ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ : Κατάσταση και πιέσεις του θαλασσίου και παράκτιου περιβάλλοντος της Μεσογείου, Οργανισμός Εκδόσεων για την Ευρωπαϊκή Ένωση, Λουξεμβούργο, 2000.
- 198 UNEP/WHO Waste discharge into the Marine Environment, Principles and guidelines for the Mediterranean Action Plan, Pergamon Press, Oxford- N.York, 1982
- 199 STORELLI M.M,STORELLI A., MACROTRIGIANO G.O: Heavy metals in the aquatic environment of the Southern Adriatic Sea , Italy: macroalgae, sediments and benthic species, Environ. Int. 2001, V7-8, pp. 505-509
- 200 ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ: www.eea.eu.int
- 201 WHO/EC/UNEP : MED POL VII : Έλεγχος της ποιότητας των παράκτιων νερών, Πρόγραμμα έρευνας και συστηματικής παρακολούθησης, Α Φάση, 1975-1980
- 202 WHO/EC/UNEP : MED POL X : Η ρύπανση της Μεσογείου από χερσαίες πηγές, Πρόγραμμα έρευνας και συστηματικής παρακολούθησης , Α Φάση, 1975-1980
- 203 Νομαρχία Πειραιά – Διεύθυνση Βιομηχανίας και Ορυκτού Πλούτου, ΛΕΙΒΑΔΑΡΟΣ Ρ.-Προσωπική Επικοινωνία

-
- 204 ΜΑΛΛΙΑΡΟΣ Χ.: Μελέτη διαχείρισης τοξικών βιομηχανικών αποβλήτων και ιλύων Ν.Αττικής, ΥΠΕΧΩΔΕ , Αθήνα. 1994
- 205 ΑΓΓΕΛΙΔΗΣ Ο.: Απογραφή επικίνδυνων ουσιών και τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων σε επίπεδο χώρας, Τόμος Β Απογραφή τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων σε επίπεδο χώρας, ΥΠΕΧΩΔΕ, Αθήνα, 1988
- 206 ΛΟΪΖΙΔΟΥ Μ :Μελέτη υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στο λεκανοπέδιο Αττικής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 1985.
- 207 ΣΚΟΡΔΙΛΗΣ Αδ :Πρόγραμμα ελέγχου βιομηχανικών αποβλήτων και λασπών με τοξικές και επικίνδυνες ουσίες στο Ν.Αττικής, 1987
- 208 Π.ΠΑΝΑΓΙΩΤΙΔΗΣ:II Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Μόλυβος, Μυτιλήνη- Πρακτικά Συνεδρίου σελ. 119-127, 1991
- 209 www.olp.gr
- 210 www.yen.gr
- 211 ΚΡΗΤΙΚΟΥ Θ., Μελέτη συσχέτισης σταθμών ατμοσφαιρικής ρύπανσης, 1991, Σύνδεσμος Δήμων Πειραιά-Πανεπιστήμιο Αθηνών

-
- 212 APHA : Standard Methods 4500-O G, 19th Edition, pp 4.102-4.104, 1995, Washington DC 20005
- 213 APHA : Standard Methods 4500-O C, pp 4.98-4.99, 19th Edition, 1995, Washington DC 20005
- 214 APHA: Standard Methods 5220 A and B, pp 5.12-5.14, 19th Edition, 1995, Washington DC 20005
- 215 APHA : Standard Methods 5210 A and B, pp 5.2-5.6, 19th Edition, 1995, Washington DC 20005
- 216 APHA : Standard Methods 5530 C and D, pp 5.37-5.39, 19th Edition, 1995, Washington DC 20005
- 217 RFPS-1287-062 US EPA
- 218 PFPS-1287-063- US EPA
- 219 PFPS-1287-064- US EPA
- 220 PFPS-1287-065- US EPA
- 221 VDI 2066 part 1,2,7
- 222 STROHLEIN: HVS 1500 Operating Instructions
- 223 HITACHI : Instruction Manual for model U-1000/U-1100 Spectrophotometer, Hitachi Ltd, Tokyo, Japan

-
- 224 DOERFFEL D and GEYER R : Analytikum, 5th Edit., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- 225 SKOOG D and WEST D : Principles of Instrumental Analysis, 2nd Edit., Saunders, Philadelphia, chaps 6 and 7, 1980
- 226 OLSEN E : Modern Optical Methods of Analysis, McGraw Hill, N.York, 1975
- 227 MARR I.L, CRESSER M.S and OTTENDORFER L.J : Analytische Chemie, Umweltanalytik, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-N.York, 1988
- 228 SKOOG D, WEST D and HOLLER F.J : Fundamentals of Analytical Chemistry, 7th Edit., Saunders College Publishing, Orlando, Florida, 1996
- 229 PERKIN ELMER : Model 1100B Atomic Absorption Spectrometer. Amendment to the Operator's Manual, Ueberlingen, Germany, 1989
- 230 L'VOV B.V and PELIEVA L.A : The Effects of Gaseous Monocyanides on the Atomization of Elements in AAS, J.Anal.Chem.(USSR),33, pp 1297-1304, 1978
- 231 L'VOV B.V and PELIEVA L.A: Thermodynamic Study of Gaseous Monocyanides by Electrothermal AAS, Prog. Anal.At.Spectosc.,3, pp65-86, 1980

-
- 232 SCHULZE H and HERKLE R: Das AAS-Labor, Einrichtung, Betriebsmittel, Sicherheitshinweise, Perkin Elmer Co GmbH, Überlingen, 1987
- 233 L'VOV B.V: Atomic Absorption Spectrochemical Analysis, Hilger, London, 1970
- 234 L'VOV B.V Electrothermal Atomization-the Way Toward Absolute Methods of AAS, Spectrochim.Acta 33B,pp 153-193,1978
- 235 SLAVIN W and MANNING D.C : The L'vov Platform for Furnace AA Analysis, Spectrochim.Acta 35B,pp 701-714, 1980
- 236 SLAVIN W and MANNING D.C : The Graphite Probe Constant Temperature Furnace, Anal.Chem. 53, pp 1504-1509, 1981
- 237 SLAVIN W, MANNING D.C and CARNRICK G.R : The Stabilized Temperature Platform Furnace, At.Spectrosc.,2, pp 137-145, 1981
- 238 SLAVIN W : Anal.Chem 54,pp 689A, 1982, Copyright : 1982 American Chemical Society
- 239 PERKIN ELMER : HGA-700, Graphite Furnace, Operator's Manual, Überlingen, Germany, 1992
- 240 STURGEON R.E and CHAKRABARTI C.L : Recent Advances in Electrothermal Atomization in Graphite Furnace AAS, Prog.Anal.At.Spectrosc.,1, pp 5-176, 1978

-
- 241 STURGEON R.E, CHAKRABARTI C.L and LANGFORD C.H : Studies on the Mechanism of Atom Formation in Graphite Furnace AAS, Anal.Chem.,48,pp 1792-1807, 1976
- 242 L'VOV B.V and RYABCHUK G.N : The Atomization Mechanism of Materials in Electrothermal AAS Based on an Analysis of Absolute Process Rate.Oxygen Containing Compounds, J.Anal.Chem.(USSR), 36,,pp 2085-2096, 1981
- 243 CAROLI S : Improved Hollow Cathode Lampe for Atomic Spectroscopy, Wiley, N.York, 1985
- 244 BARNETT B, VOLLMER J.W and DeNUZZO S.M: At.Absorption Newslett.,1976,15,pp 33.
- 245 SKOOG D.A, HOLLER F.J and NIEMAN T : Principles of Instrumental Analysis, 5th Edit., Saunders College Publishers, Harcourt Brace College Publishers,Orlando, Florida, 1998
- 246 BEATY R.D : Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin Elmer, 1978
- 247 SEKHAR K.C.,SREEDHAR N.C,TIRUMALA C.K. and APARNA V :Determination of trace metals in sea water by ICP-MS after matrix separation,Acta Chim.Slov. 2003,V 50 pp 409-418

-
- 248 SAVVIDES C., PAPADOPOULOS A., HARALAMBOUS K.J and LOIZIDOU M. : Sea sediments contaminated with heavy metals: metal speciation and removal, *Water Science and Technology*, 1995, V.35 No 9-10, pp65-73
- 249 MASSACRI P., FERRINI M. and MIGLIAVACCA E.: Simultaneous bio-sorption of heavy metals by marine sea-weeds, *J.Phys.IV France*, 2003, V.107 pp 845-846
- 250 LIANG J., WANG Q. AND HUANG B.: Concentrations of hazardous heavy metals in Environmental Samples collected in Xiamen, China as determined by Vapor Generation Non-dispersive Atomic Fluorescence Spectrometry, *Analytical Sciences*, 2004, V. 20, pp 85-88
- 251 CETAC Technologies: Analysis of Sea water by ICP-MS CETAX DSX 100, Matrix Elimination/pre-concentration system, Omaha, Nebraska, USA, 2002
- 252 ERLING P., ALSHABRAWY M.M, SHINDY M.A. and EI-SEOUD A.A: Heavy metals and hazardous organic pollutants in sediment and mussels in the Gulf of Suez, 199 to 2001, The 4th International Conference and Exhibition for Environmental Technologies Management and Funding, Cairo International Conference-Center 30/09-02/10/2003

-
- 253 SALMON S.G, DAVIS R.H and HOLCOMBE J.A : Time Shifts and Double Peaks for Pb Caused by Chemisorbed Oxygen in Electro thermally Heated Graphite Atomizers, Anal.Chem.,53, pp 324-330,1981
- 254 SALMON S.G and HOLCOMBE J.A : Alteration of Metal Release Mechanisms In Graphite Furnace Atomizers by Chemisorbed Oxygen, Anal.Chem.,54,pp 630-634,1982
- 255 MONTET G.L. Proc.Fifth Confer.on Carbon, Vol 1, Macmillan, pp 116-119,1962
- 256 EDIGER R.D : AA Analysis in the Graphite Furnace Using Matrix Modification, At.Absorpt.Newsl.14,pp 127-130,1975
- 257 EDIGER R.D, PETERSON G and KERBER J.D : Application of the Graphite Furnace to Saline Water analysis, At.Absorpt. Newsl. 13,pp 61-64, 1974
- 258 SLAVIN W : Graphite Furnace AAS-A Source Book, 2nd Ed.,Perkin Elmer, Norwalk, 1991
- 259 Prolabo: Digest Manual 301
- 260 Prolabo : International Meeting 1996: Digestion
- 261 Prolabo: International Meeting 1996: Publications

-
- 262 Prolabo : Notice Technique 1997
- 263 ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ Α: Προσδιορισμοί βαρέων μετάλλων σε δείγματα του Σαρωνικού Κόλπου και του Κηφισού ως φυσικών αποδεκτών., Αειφορία και Περιβάλλον, Επιμ. Τσάλτας Γ., Κατσιμπάρδης Κ., Εκδόσεις Ι.ΣΙΔΕΡΗΣ, Αθήνα 2004
- 264 PERKIN ELMER : Analytical techniques for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Part Number B010-0180, Perkin Elmer GmbH, Germany
- 265 ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ Α., ΚΡΙΤΙΚΟΥ ΤΗ., ΤΣΕΛΕΝΤΙΣ Β.Σ : The pollution of heavy metals in Coastal Zones, Διεθνές Συνέδριο Ναυτιλία "Τεχνολογίες και Περιβάλλον", Πανεπιστήμιο Πειραιώς 10-12/09/2001, Πρακτικά υπό έκδοση.
- 266 ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ Α.: Προσδιορισμοί ρυπαντών σε παράκτια ζώνη με έντονη βιομηχανική και βιοτεχνική δραστηριότητα, το παράδειγμα του Σαρωνικού Κόλπου, Πανελλήνιο Συνέδριο Περιβάλλοντος, Εθνικό Κέντρο Δημόσιας Διοίκησης, Δελφοί, 10-13/05/2003
- 267 WENDL AND C.MYELLER-VOGT : Spectrochim.Acta, 39 B, pp 237-242, 1984.
- 268 VEILLON C, GUTHRIE B.E, WOLF W.R: Anal.Chem, 52, pp 457-459, (1980)
- 269 VEILLON C., PATTERSON K.Y, BRYDEN N.A: Anal.Chim Acta, 136, pp233-241, 1982

-
- 270 VELFHE N, CAMPE A, CLAYES A.: At.Spectrosc.,3, pp 48-50, 1982
- 271 KRAGTEN J, REYNAERT A.P: Talanta, 21,pp618-622, 1974.
- 272 SEDYKH E.M, BELYAEV YU.I, SOROKINA E.V : J.Anal.Chem (USSR), 35,pp 2162-2169, 1980
- 273 L'VOV B.V. and G.N RABSCHUK : Spectohim.Acta, 37B, pp 673-684, 1982.
- 274 ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ Α, ΚΡΗΤΙΚΟΥ Θ., ΤΣΕΛΕΝΤΗΣ Β.Σ: Η θαλάσσια ρύπανση στην παράκτια ζώνη, 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιολογικών Επιστημών για το περιβάλλον "Η σύγχρονη Βιολογία και το Περιβάλλον", Αθήνα, Novotel, 19-21/04/2002.
- 275 ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ Α, ΚΡΗΤΙΚΟΥ Θ.: Εξέταση ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Βιομηχανική-Βιοτεχνική Ζώνη Περάματος, Τελική Εκθεση, ΥΠΕΧΩΔΕ, 1998
- 276 ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ Α: Προσδιορισμοί αιωρούμενων σωματιδίων σε περιοχές με έντονη βιομηχανική και βιοτεχνική δραστηριότητα, Πανελλήνιο Συνέδριο Περιβάλλοντος Ενωσης Ελλήνων Φυσικών, Σέρρες 2001
- 277 ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ Α. , ΚΡΗΤΙΚΟΥ Θ, ΤΣΕΛΕΝΤΗΣ Β.Σ : Εκτιμήσεις από τους προσδιορισμούς των αιωρούμενων εισπνεύσιμων σωματιδίων, Η συσχέτισή τους με την υγεία των πολιτών, 11ο Συνέδριο Ογκολογίας, Κάραβελ, Αθήνα 30/11-2/12/2001

-
- 278 T.KRITIKOU, A.MOUSTAKIS, F.RIGAS and V.TSELENTIS : Respirable Particular Matter in the air of Piraeus, Greece, Ανακοίνωση 6^ο Παγκόσμιο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης, Σάμος 30/08-02/09/1999
- 279 Πρόγραμμα Google Earth –Digital Image 2005, Google
- 280 Ανακοίνωση της Επιτροπής προς το Ευρωπαϊκό συμβούλιο και το Συμβούλιο –Μια νέα πολιτική για τα ύδατα κολύμβησης COM(2000)860 τελικό και Οδηγία 76/160/EK-Ενοποιημένο Κείμενο 05/06/2003
- 281 F.SAKELLARIADOU, M.DASENAKIS, L.MICHAILIDOU AND L.HARALAMBIDES, Fresenius Environment Bulletin, Vol 10-No 1.2001, pp 73-79
- 282 Λ.ΧΑΡΑΛΑΜΠΙΔΗΣ : Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πειραιώς, 2005
- 283 TANNER P.A, LEONG L.S., PAN S.M and YU z. : Mossbauer study of sediment cores from Victoria harbour, Hong Kong, Applied Radiation and Isotopes, V. 53, I 6, pp.1017-1021, 2000
- 284 ΧΡΟΝΟΠΟΥΛΟΣ Κ.(Δήμαρχος Δραπετσώνας), Προσωπική Επικοινωνία 2000
- 285 DOERFFEL K., MUELLER H., UHLMENN M., Prozessanalytik, VEB Deutscher Verlag fuer Grundstoff industrie, Leipzig, 1986

-
- 286 KATZ A. and KAPLAN I.R, Heavy metals behavior in coastal sediments of southern California.A critical review and synthesis, Mar.Chem.10 (4), pp 261, 1981
- 287 ΚΑΤΣΙΚΗ Β.Α., ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΥ Χ.,ΓΕΩΡΓΑΚΟΠΟΥΛΟΥ Ε.,ΖΕΝΕΤΟΥ Α.,ΚΑΜΠΕΡΗ Ε.,ΚΑΡΑΓΕΩΡΓΗΣ Α., ΛΑΔΟΠΟΥΛΟΥ Μ., ΡΕΪΖΟΠΟΥΛΟΥ Σ., ΣΑΜΑΡΑ Ν., ΣΥΜΠΟΥΡΑ Ν., ΧΑΤΖΗΑΝΕΣΤΗΣ Ι., ΣΤΡΟΓΓΥΛΟΥΔΗ Ε., ΤΑΞΙΑΡΧΗ Μ. Η ποιότητα των υλικών εκβάνθουσης περιοχής του κεντρικού λιμένα Πειραιώς (τεχνική έκθεση για λογαριασμό του ΟΛΠ), Εθνικό Κέντρο Θαλασίων Ερευνών, Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, ΑΓ.Κοσμάς-Ελληνικό, Μάϊος 1996
- 288 Scoullou, Zinc in Seawater and Sediments (of the Gulf of Elefsis, Greece), Water,Air, Soil Pollution, 16,pp187-207,1981.
- 289 PONTEE N.I,COOPER W.S.,HANNAM M.D., The modeling requirements for port developments-today and tomorrow, Dock and Harbour Authority, V. 80, I 901,pp 87-89, 2000
- 290 ΛΑΓΟΥΔΑΚΟΣ Ι., -Δήμαρχος Περάματος, Προσωπική Επικοινωνία, 2005
- 291 ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ Α., Μελέτη ρυπαντικού φορτίου σε υγρά δείγματα από την λειτουργία του εργοστασίου Λιπασμάτων στην περιοχή της Δραπετσώνας, Σύνδεσμος Δήμων Περιοχής Πειραιά και Δ.Αττικής (για το περιβάλλον) για λογαριασμό του Δήμου Δραπετσώνας, 1996

-
- 292 ΠΑΠΑΖΩΗ Ε, Η ρύπανση της θάλασσας και του Κηφισού, Ημερίδα Συνδέσμου Δήμων Περιοχής Πειραιά και Δ.Αττικής, Παν.Πειραιά, Πρακτικά Ημερίδας 1996.
- 293 ΝΑΜΑ ΑΕ, SPEED ΕΠΕ: Μελέτη επαναχρησιμοποίησης των παραγόμενων από την λειτουργία του ΚΕΛΨ νερού για λογαριασμό του Συνδέσμου Δήμων Περιοχής Πειραιά και Δ.Αττικής , 1996
- 294 ΥΕΝ, Δ/νση Προστασίας Θαλασσίου Περιβάλλοντος , Καθαρή Θάλασσα εξαρτάται από σένα, Εκδόσεις ΥΕΝ-Γραφείο Τύπου, Μάιος 2000
- 295 ΜΕΕΓΟΔ J.M and ΡΕΡΕΡΑ R.,Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments, Journal of Hazardous Materials, Vol. 85, Issues 1-2,pp 73-89, July 2001
- 296 ΛΟΓΟΘΕΤΗΣ Σ., ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ Α., Μελέτη αξιοποίησης των παραγόμενων από την επεξεργασία των λυμάτων ιλύων στην Ψυτάλλεια, Πρόταση στο πρόγραμμα ΕΠΤΑ του Συνδέσμου Δήμων Περιοχής Πειραιά και Δ.Αττικής, 1998.