



**Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών**  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ & ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης

***«Βυθομετρική και ιζηματολογική μελέτη της λεκάνης  
του Λιμένα Πειραιά».***

ΛΙΓΝΟΣ Ν Αλέξανδρος (Α.Μ. 21210)

Αθήνα, 2016



**Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών**  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ & ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

**«Βυθομετρική και ιζηματολογική μελέτη της λεκάνης  
του Λιμένα Πειραιά».**

ΛΙΓΝΟΣ Ν Αλέξανδρος (Α.Μ. 21210)

Τριμελής Επιβλέπουσα Επιτροπή:

Πούλος Σεραφείμ (Επιβλέπων), Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ.

Καψιμάλης Βασίλειος (Δρ) - Ερευνητής Β', ΕΛΚΕΘΕ.

Δασενάκης Εμμανουήλ, Καθηγητής Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ.

## **ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ**

Ονομάζομαι Λιγνός Αλέξανδρος, γεννήθηκα στο Αγρίνιο Αιτωλοακαρνανίας και μεγάλωσα στο Πειραιά. Στα 18 μου χρόνια εισήλθα στο Τ.Ε.Ι. Πειραιά στο Τμήμα Αυτοματισμού όπου ολοκλήρωσα με επιτυχία τις σπουδές μου το 2006. Το έτος 2007, εισήχθηκα στη Σχολή Υπαξιωματικών του Λιμενικού Σώματος όπου αποφοίτησα το ίδιο έτος και έκτοτε υπηρετώ στο Αρχηγείο Λιμενικού Σώματος- Ελληνικής Ακτοφυλακής, σε διάφορες θέσεις μέχρι σήμερα. Το 2007 εισήλθα με κατατακτήριες εξετάσεις στο Πανεπιστήμιο Πειραιά στο Τμήμα Ψηφιακών Συστημάτων και ολοκλήρωσα τις σπουδές μου το 2011.

**Στην οικογένεια μου.**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το Θέμα της Διπλωματικής Εργασίας αυτής είναι η βυθομετρική και ιζηματολογική μελέτη της λεκάνης του Λιμένα Πειραιά. Είναι μία εκτενής εργασία που εκπονήθηκε με στόχο την προσέγγιση των αλλαγών στην μορφολογία του Λιμένα του Πειραιά.

Το πρακτικό κομμάτι της εργασίας αποτελείται από συλλογή των βαθυμετρικών δεδομένων και των ηχογραφήματων πλευρικής σάρωσης για την αποτύπωση του πυθμένα του Λιμανιού με σαρωτή πλευρικής σάρωσης (side scan) και χρήση του μονοδεσμικού βυθομέτρου Humminbird την 26<sup>η</sup> Απριλίου 2016. Ακολούθησε η συλλογή των δειγμάτων ιζήματος σε δέκα θέσεις στον Λιμένα του Πειραιά που έγινε την 5<sup>η</sup> Μαΐου 2016 με τη βοήθεια ενός δειγματολήπτη τύπου EKMAN με τη συνδρομή του Ρ/Κ ΑΤΛΑΣ. Επίσης έγινε σύγκριση της εξέλιξης της ακτογραμμής της λιμενολεκάνης μετά από ψηφιοποίηση παλαιών (ιστορικών) και σύγχρονων χαρτών του λιμένα.

Εν συνεχεία τα δείγματα αναλύθηκαν κοκκομετρικά στο Εργαστήριο Φυσικής Γεωγραφίας του Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος και γεωχημικά στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας του Ε.Κ.Π.Α.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή του Τομέα Γεωγραφίας & Κλιματολογίας Σεραφείμ Πούλο, ο οποίος είχε τη γενική εποπτεία της εργασίας, για την ανάθεση του θέματος της **Βυθομετρικής και ιζηματολογικής μελέτης της λεκάνης του Λιμένα Πειραιά** και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου. Η συνεχής καθοδήγηση και οι πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφερε υπήρξαν καθοριστικές καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης του θέματος.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ Καψιμάλη Βασίλειο και κ Εμμανουήλ Δασενάκη για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφεραν καθώς την Δρ Αικατερίνη Καρδιτσά και τον υποψήφιο διδάκτορα Στυλιανό Πετράκη, όπως και τα μέλη του Ειδικού και Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού του Εργαστήριο Φυσικής Γεωγραφίας– Αίθουσα Ιζηματολογικών Αναλύσεων και την Δρ. Παρασκευοπούλου Βασιλική Χημικό Ωκεανογράφο ΕΔΙΠ στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας, για τη συνεργασία τους και προθυμία τους στην επίλυση τεχνικών ζητημάτων.

Επίσης ευχαριστώ τον Διευθυντή της Διεύθυνσης Έργων Ο.Λ.Π. Α.Ε. κο Κων/νο Παππά (Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π.), από το Τμήμα Τοπογραφίας του Οργανισμού Λιμένα Πειραιώς και τον κ. Ρουσσάκη Χρήστο (Αγρ.-Τοπογρ. Μηχ. Ε.Μ.Π.) καθώς και από το Τμήμα Περιβάλλοντος του Οργανισμού Λιμένα Πειραιώς την κ. Κοντογιώργη Χρυσάνθη για την συνεργασία και για τις πληροφορίες και στοιχεία που μου παρεχώρησαν. Τους φίλους μου Νικόλαο Γούτο από την εταιρεία TECNODIVE, Δημήτριο Κουμέντο για την διάθεση του σκάφους του ώστε να γίνει εφικτή η αποτύπωση του πυθμένα του Λιμανιού, τον Δημήτριο Λυμπουσάκη για την διάθεση του Ρ/Κ Άτλας της εταιρείας ΛΥΜΠΟΥΣΑΚΗΣ ΡΥΜΟΥΛΚΑ-ΝΑΥΑΓΟΣΩΣΤΙΚΑ, για την λήψη ιζημάτων από το Λιμάνι του Πειραιά, τον κυβερνήτη του Ρ/Κ Άτλας κύριο Μπεγνή και τον Ηλιόπουλο Παναγιώτη για την βοήθεια του κατά την εργαστηριακή ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη υποστήριξη και την υπομονή της σε όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία ασχολείται με την Βυθομετρική και ιζηματολογική μελέτη της λεκάνης του Λιμένα Πειραιά. Είναι μία εκτενής εργασία που εκπονήθηκε με στόχο την προσέγγιση των αλλαγών στην μορφολογία του Λιμένα του Πειραιά, όπως και οι τυχόν περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Την 26<sup>η</sup> Απριλίου 2016 έγινε η συλλογή των βαθυμετρικών δεδομένων και των ηχογραφήματων πλευρικής σάρωσης για την αποτύπωση του πυθμένα του Λιμανιού με σαρωτή πλευρικής σάρωσης (sidescan) και χρήση του μονοδεσμικού βυθομέτρου Humminbird. Ακολούθησε η συλλογή των δειγμάτων ιζήματος (5 Μαΐου 2016) σε δέκα θέσεις στον Λιμένα του Πειραιά με τη βοήθεια ενός δειγματολήπτη τύπου EKMAN και με τη συνδρομή του Ρ/Κ ΑΤΛΑΣ. Εν συνεχεία τα δείγματα αναλύθηκαν κοκκομετρικά στο Εργαστήριο Φυσικής Γεωγραφίας του Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος και γεωχημικά στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας. Τέλος, μελετήθηκαν οι αλλαγές της ακτογραμμής του λιμανιού του Πειραιά με βάση ιστορικούς χάρτες ενώ διερευνήθηκαν και οι αλλαγές του βάθους μέσω της σύγκρισης παλαιότερων χαρτών με το υφιστάμενο υπόβαθρο του Κεντρικού Λιμένα Πειραιά.

Από την ψηφιοποίηση της ακτογραμμής του λιμένα του Πειραιά από παλαιούς χάρτες των ετών 1913, 1953 και μετά από σύγκριση με τη σημερινή του μορφή διακρίνεται η σταδιακή εξέλιξη του λιμένα με προσχώσεις και επιμηκύνσεις των προβλητών παραβολής και πρόσδεσης πλοίων. Έτσι, από το χάρτη του 1953 μέχρι σήμερα το λιμάνι έχει επεκταθεί κατά περίπου 8.000 m<sup>2</sup>.

Κοκκομετρικά το μεγαλύτερο μέρος του λιμανιού καλύπτεται από άμμο και χάλικες, ενώ η ακουστική αποτύπωση του πυθμένα του Κεντρικού Λιμένα έδειξε ότι δεν παρουσιάζει ουσιαστικές αλλαγές (κάποια ποικιλομορφία) ως προς την ανακλαστικότητα του πυθμένα. Σε όλη την περιοχή εμφανίζονται ιζήματα (σε ορισμένες θέσεις ίσως και το ομαλό στερεό υπόβαθρο) χωρίς βλάστηση ενώ ανά διαστήματα εμφανίζονται ανθρωπογενείς παρεμβάσεις όπως απολεσθέντα ναύδετα, ρόδες κ.α.

Η περιβαλλοντική έρευνα έδειξε ότι το πλήθος των δραστηριοτήτων που λαμβάνουν χώρα στην ευρύτερη περιοχή του λιμανιού έχουν το αποτύπωμα τους στο πυθμένα του λιμένα. Σε γενικές γραμμές η εικόνα που παρουσιάζει το κεντρικό λιμάνι του Πειραιά είναι ικανοποιητική. Οι περιοχές όπου εμφανίζονται επίπεδα υψηλών ποσοστών επιβάρυνσης σε ανθρωπογενή μέταλλα είναι η περιοχή των μόνιμων δεξαμενών επί της Ακτής Βασιλειάδη και η περιοχή του μώλου της Τρούμπας. Οι περιεκτικότητες οργανικού άνθρακα στα ιζήματα εμφάνισαν σημαντική διακύμανση μεταξύ των σημείων (24,5%), ενώ οι τιμές τους είναι υψηλότερες σε σχέση με ανοικτές θαλάσσιες περιοχές (Λεκάνη Ρόδου, Βόρεια Κρήτη, Κρητικό πέλαγος, ΒΔ Σαρωνικός) αλλά παρόμοιες με τιμές από ιζήματα της Ελευσίνας και της Ψυτάλλειας του 2005 και από κλειστούς κόλπους και εκβολές ποταμών.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Ολοκληρωμένη Θαλάσσια Πολιτική (ΟΘΠ), Θαλάσσια Ιζήματα, βαρέα μέταλλα, κινητικότητα μετάλλων, Λιμένας Πειραιά.

## ABSTRACT

This work deals with the bathymetric and sedimentological study of the basin of the Port of Piraeus aiming to identify changes in the morphology of the Piraeus Port, as well as any environmental impact.

The fieldwork carried out on the 26<sup>th</sup> of April 2016, included the collection of bathymetric data with the use of single beam sonar Humminbird and side scan records with side scan (Humminbird 998C SI Combo). This work followed by the collection of sediment samples with an EKMAN type of grabber in 10 locations within the Port of Piraeus; this work took place on the 5<sup>th</sup> of May 2016 with the use of the vessel P/K ATLAS. The samples were then analyzed granulometrically in the Laboratory of Physical Geography of and geochemically in the Laboratory of Environmental Chemistry. For the evolution of the Port of Piraeus historical maps were gathered and compared after digitizing.

The port of Piraeus from the old maps of the years 1913 and 1953 shows a remarkable evolution that was continued till 1982, when it obtained its present shape with additional piers and ship moorings. Thus, the port from 1953 to 2016 was extended by approximately 8.000 m<sup>2</sup>.

Granulometrically, most of the port is covered by sand and gravel, while acoustic surveying the bottom of the Main Port showed no significant changes (variation) in bottom reflectivity, whilst in some places seems to be present its basement. Throughout the whole area there is any vegetation while periodically appear anthropogenic interference as lost buoys, wheels etc.

Environmental research showed that the various activities taking place in the area of the port have their imprint in bottom sediments although the overall picture of the port could be regarded as satisfactory. High rated levels of anthropogenic metals appeared is the area close by the permanent tanks on Vassiliadis Coast and at the area of the mole of Troumpa. The organic carbon concentrations in sediments showed significant variation (from 24.5% -30.0 %), with their values to be higher than those in open Aegean sea, but similar to those observed in Eleusis and Psitalia broader area in 2005 and in some semi-enclosed bays.

**Key words:** Integrated Maritime Policy (IMP), Marine Sediments, Heavy Metals, Metal Mobility, Piraeus Port.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>10</b>
<b>2. ΘΕΩΡΙΑ.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1. Παράκτιος χώρος (φυσιογραφικά χαρακτηριστικά).....</b>	<b>11</b>
<b>2.2. Θαλάσσια Ιζήματα .....</b>	<b>13</b>
<b>2.3.Βαρεα Μέταλλα – οδοί διείσδυσης στο θαλάσσιο περιβάλλον .....</b>	<b>15</b>
2.3.1. Φυσικές πηγές βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον .....	16
2.3.2. Ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον .....	16
2.3.3. Λειτουργία λιμένων.....	17
2.3.4. Κατανομή των βαρέων μετάλλων στην θάλασσα .....	18
<b>2.4. Κριτήρια περιβαλλοντικής ποιότητας ιζημάτων .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5. Τρόποι Διείσδυσης για τα μελετούμενα μέταλλα και οργανισμούς στο θαλάσσιο περιβάλλον .....</b>	<b>23</b>
2.5.1. Αργίλιο .....	23
2.5.2. Χαλκός.....	24
2.5.3. Σίδηρος.....	25
2.5.4. Μαγγάνιο .....	26
2.5.5. Μόλυβδος .....	26
2.5.6. Ψευδάργυρος.....	27
2.5.7. Κάδμιο.....	28
2.5.8. Νικέλιο .....	29
<b>2.6. Τα βαρέα μέταλλα στα ιζήματα .....</b>	<b>29</b>
2.6.1. Σύσταση και μορφολογία ιζημάτων.....	30
2.6.2. Παράγοντες εμπλουτισμού.....	33
2.6.3. Κριτήρια Ποιότητας .....	35



<b>3. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ “ΤΟ ΛΙΜΑΝΙ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΙΑ”</b> .....	<b>36</b>
<b>3.1. Η ανάπτυξη των λιμενικών υποδομών του Πειραιά</b> .....	<b>36</b>
<b>3.2 Η σημερινή εικόνα του Λιμανιού</b> .....	<b>41</b>
<b>3.3. Περιβαλλοντική κατάσταση</b> .....	<b>42</b>
3.3.1. Σύστημα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης .....	42
3.3.2. Παρακολούθηση Ποιότητας Περιβάλλοντος.....	43
3.3.3 Διαχείριση αποβλήτων εγκαταστάσεων ΟΛΠ ΑΕ –Ανακύκλωση .....	50
<b>3.4 Διαχείριση Αποβλήτων Πλοίων</b> .....	<b>52</b>
<b>3.5. Αντιμετώπιση Εκτάκτων Περιστατικών θαλάσσιας &amp; Χερσαίας Ρύπανσης</b> .....	<b>53</b>
<b>3.6 . Λοιπές Περιβαλλοντικές Δράσεις</b> .....	<b>53</b>
3.6.1. Φωτοβολταϊκός Σταθμός.....	53
3.6.2. Ενίσχυση φυτοτεχνικών διαμορφώσεων .....	54
<b>3.7. Εταιρική Κοινωνική Ευθύνη</b> .....	<b>55</b>
<b>3.8 Ακτοπλοΐα</b> .....	<b>55</b>
<b>3.9 Επέκταση υποδομών</b> .....	<b>56</b>
<b>3.10 Η ρύπανση από Λιμενικές Δραστηριότητες</b> .....	<b>57</b>
<b>4. ΣΥΛΛΟΓΗ &amp; ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ</b> .....	<b>58</b>
<b>4.1 Εξοπλισμός πεδίου</b> .....	<b>58</b>
<b>4.2 Κοκκομετρικός προσδιορισμός</b> .....	<b>62</b>
4.2.1 Προσδιορισμός περιεχόμενης υγρασίας.....	62
4.2.2 Κοκκομετρική ανάλυση .....	62
<b>4.3 Προσδιορισμός Συγκεντρώσεων Ολικών Μετάλλων.....</b>	<b>63</b>
<b>4.4. Ανθρακικά</b> .....	<b>64</b>

4.5. Αναλυτικοί προσδιορισμοί μετάλλων- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα και φούρνο γραφίτη.....	65
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	67
5.1 Κοκκομετρική ανάλυση.....	67
5.2. Μορφολογία πυθμένα.....	69
5.2.1. Βυθομετρία .....	69
5.2.2. Ακουστική αποτύπωση του πυθμένα.....	71
5.3.Αλλαγές της ακτογραμμής (ορίουπροβλήτας) λιμένα Πειραιά .....	78
5.4. Εργαστηριακές αναλύσεις - Χημική Ανάλυση .....	81
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	94
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	96

## 1. Εισαγωγή

Το περιβάλλον και η προστασία του, συνιστούν μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η παρουσίαση των περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως αυτά προκύπτουν από τη λειτουργία των λιμενικών δραστηριοτήτων στην περιοχή του λιμανιού του Πειραιά μέσω του προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε επιφανειακά ιζήματα που ελήφθησαν από τη περιοχή του κεντρικού λιμένα Πειραιά.

Είναι γεγονός, πως τα σύγχρονα λιμάνια προσφέρουν ένα ευρύ φάσμα λιμενικών υπηρεσιών μέσα σε ένα ολοένα αυξανόμενο ανταγωνιστικό περιβάλλον. Αυτό σημαίνει, πως η παροχή των λιμενικών εκείνων υπηρεσιών, που θα εξασφαλίζουν συνεχή άνοδο στους δείκτες της εμπορικής και επιχειρηματικής δραστηριότητας των λιμένων, οδηγεί σε μεθόδους και λειτουργίες, οι οποίες επιδρούν αρνητικά στο περιβάλλον, προκαλώντας την αργή, αλλά σταθερή υποβάθμισή του.

Το λιμάνι του Πειραιά αποτελεί το πιο σημαντικό λιμάνι της Ελλάδας και ένα από τα σημαντικότερα της Μεσογείου. Πλήθος δραστηριοτήτων λαμβάνουν χώρα στην ευρύτερη περιοχή του λιμανιού, δραστηριότητες που επιβαρύνουν σημαντικά το λιμάνι με βαρέα μέταλλα.

Πράγματι, η γεωγραφική εγγύτητα του λιμανιού του Πειραιά με το χερσαίο και θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς και η χωροταξική, οικονομική και κοινωνική τους αλληλεξάρτηση, χρήζει το λιμάνι υπεύθυνο διαχειριστή του χερσαίου και θαλάσσιου περιβάλλοντος. Ως εκ τούτου, η ανάγκη για τη θέσπιση λειτουργικών κανόνων και η ακόλουθη αποτελεσματική εφαρμογή τους, τίθενται στο κέντρο των εκπονούμενων λιμενικών στρατηγικών.

Στην εργασία που ακολουθεί εξετάζεται η **Βυθομετρική και ιζηματολογική μελέτη της λεκάνης του Λιμένα Πειραιά**. Επίσης αναλύεται ο ρόλος της επιστημονικής προσέγγισης και η σημασία των περιβαλλοντικών επιστημών στη χάραξη θαλάσσιας πολιτικής. Πιο αναλυτικά, βασικός στόχος του θεωρητικού μέρους είναι η εξέλιξη του λιμένα του Πειραιά κατά τον 20ο Αιώνα και η προσέγγιση και σημασία των περιβαλλοντικών επιστημών στη χάραξη μιας ολοκληρωμένης θαλάσσιας λιμενικής πολιτικής.

Στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή των εργασιών πεδίου και γίνεται μια εκτενής αναφορά στην μεθοδολογία των χημικών αναλύσεων που εφαρμόστηκαν. Στα δείγματα που συλλέχτηκαν έγιναν κοκκομετρικές αναλύσεις, προσδιορισμός οργανικού άνθρακα και προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων.

Στο τελευταίο κεφάλαιο αναλύονται τα αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων τα οποία έδειξαν την αρκετά σημαντική επιβάρυνση του λιμανιού σε βαρέα μέταλλα και προσδιόρισαν την κινητικότητα συγκεκριμένων μετάλλων.

## 2. ΘΕΩΡΙΑ

### 2.1. Παράκτιος χώρος (φυσιογραφικά χαρακτηριστικά)

Με τον όρο παράκτιο χώρο εννοούμε αφενός την χερσαίο παρά-την-ακτή χώρο που δέχεται την επιρροή της παρακείμενης θάλασσας (δηλαδή την ακτή) και αφετέρου τον θαλάσσιο και υποθαλάσσιο χώρο που περιβάλλει την παρακείμενη χέρσο της οποία δέχεται την επιρροή. Η δημιουργία και η εξέλιξη του παράκτιου χώρου στο σύνολό του αποτυπώνεται πρώτιστα στην ιζηματολογία και σχετίζεται με τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο χερσαίο, θαλάσσιο και ατμοσφαιρικό περιβάλλον λόγω των εξωγενών και ενδογενών διεργασιών. Φυσιογραφικά διακρίνεται σε τέσσερις ενότητες:

- α) το παράκτιο σύστημα,
- β) την παράκτια ζώνη,
- γ) την παράλια ή παραλιακή ζώνη και
- δ) την ακτογραμμή (Πούλος, 2001).

Πιο αναλυτικά:

α) Σαν παράκτιο σύστημα (coastal system) θεωρούμε όλη την γεωγραφική ενότητα που επηρεάζει και επηρεάζεται από τις χερσαίες, εναέριες και θαλάσσιες (ωκεάνιες) διεργασίες. Από την πλευρά της χέρσου περιλαμβάνει την ενδοχώρα, που ορίζεται από τον ευρύτερο υδροκρίτη της παράκτιας ζώνης (π.χ. λεκάνες απορροής ποταμών και χειμάρρων), προς την ανοικτή θάλασσα περιλαμβάνει και την ηπειρωτική κατωφέρεια έως την βαθιά θαλάσσια (ωκεάνια) λεκάνη (Πούλος, 2001).

β) Η παράκτια ζώνη (coastal zone) αποτελείται από το χερσαίο τμήμα από τις σχετικά επίπεδες παράκτιες γεωμορφολογικές ενότητες με δυναμική ιζηματολογική εξέλιξη (π.χ. ποτάμια δέλτα, αλλουβιακές πεδιάδες, τενάγη, νησιωτικά φράγματα, αμμοθίνες, κρημνοί κτλ.) και από το υποθαλάσσιο τμήμα από την ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα (continental shelf). Η υφαλοκρηπίδα μπορεί να διαιρεθεί από ιζηματολογικής σκοπιάς σε ενεργό (ή εσωτερικό, ευρισκόμενο προς την ακτή) και ως ανενεργό (ή εξωτερικό). Ως μεταξύ τους όριο θεωρούμε εκείνο το βάθος ( $d$ ) του πυθμένα όπου η κυματική ενέργεια δεν τον επηρεάζει και ισούται με το μισό του μέγιστου μήκους κύματος ( $L$ ) των μεγαλύτερων κυμάτων που κινούνται προς την ακτή ( $d \geq 1/2 L_{max}$ ) (τα κύματα διαδίδονται χωρίς τα φυσικά χαρακτηριστικά τους – ύψος, ταχύτητα κλπ – να αλληλοεπηρεάζονται από την παρουσία του πυθμένα αλλά ούτε και να αλληλεπιδρούν με την ιζηματολογική και βενθική του σύσταση) (Πούλος, 2001).

γ) Ως παράλια ή παραλιακή ζώνη (shore zone) ορίζουμε μια ζώνη ομαλού ανάγλυφου εξαρτώμενη πρωτίστως από τις επικρατούσες υδροδυναμικές συνθήκες – κύματα, ρεύματα, παλίρροια – που συνίσταται από ασύνδετα υλικά, κυρίως χαλαρά ιζήματα, όπως, άμμοι, κροκάλες, λατύπες, και που χωρικά τοποθετείται προς μεν τη θάλασσα πέραν της περιοχής που σπάνε τα κύματα (ζώνη θραύσης κυμάτων – breaker zone), έως το

βάθος όπου είναι δυνατή η μετακίνηση των ιζημάτων του πυθμένα από υδροδυναμικά αίτια και ορίζεται δυναμικά και κατά περίπτωση από το βάθος κινητικότητας του ιζήματος (closure depth), προς δε τη χέρσο μέχρι κάποιο χαρακτηριστικό φυσιογραφικό σημείο όπως ένα πεδίο παράκτιων θινών ή μια ζώνη έντονης βλάστησης. Πέραν της παράλιας ζώνης βρίσκεται η ζώνη μακράν της ακτής offshore zone) που χωρικά ανήκει στην παράκτια ζώνη και αποτελεί μέρος της εσωτερικής υφαλοκρηπίδας.

Με βάση τη θαλάσσια στάθμη διακρίνεται σε τρεις επιμέρους ζώνες (Εικόνα 1.1):

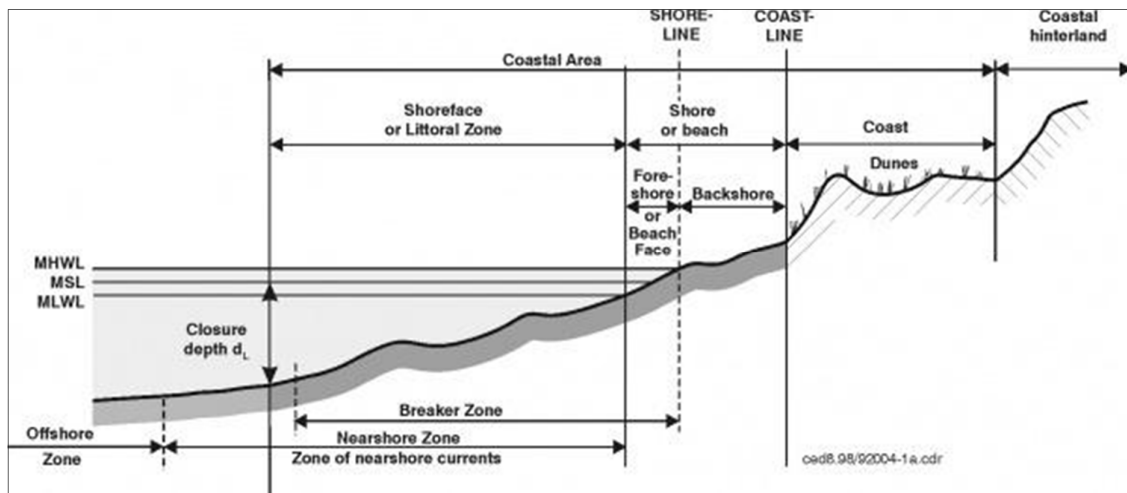
1. Το χερσαίο-εναέριο τμήμα (backshore) της παραλίας, που εκτείνεται προς τη στεριά από το ανώτατο σημείο της θαλάσσιας στάθμης μέχρι εκείνου του βάθους που αλλάζει σημαντικά η μορφολογία της χέρσου.
2. Το θαλάσσιο τμήμα που βρίσκεται μεταξύ της υψηλότερης και κατώτερης θαλάσσιας στάθμης (foreshore) το οποίο ουσιαστικά αντιπροσωπεύει την ενδοπαλιρροιακή περιοχή (intertidal zone) και συμπεριλαμβάνει το μέτωπο της παραλίας (beach- face)
3. Το υποθαλάσσιο τμήμα της (inshorezone) που αρχίζοντας από την κατώτερη θαλάσσια στάθμη εκτείνεται προς την ανοιχτή θάλασσα συμπεριλαμβάνοντας και το βαθύτερο ευρισκόμενο αμμώδες ύβωμα κυματικής προέλευσης (longshore bar) τις περιοχές της ανοικτής θάλασσας (offshore), που είναι η σχετικά ομαλή και αρχίζει από τη ζώνη όπου “σπάνε” τα κύματα (breaking zone) και εκτείνεται προς τα ανοικτά μέχρι το άκρο της υφαλοκρηπίδας και την περιοχή κοντά στην ακτή (nearshore zone) που εκτείνεται από την ακτογραμμή προς την ανοικτή θάλασσα μέχρι και την ζώνη “θραύσης” (Πούλος, 2001).

Με βάση το κυματικό καθεστώς, υπεύθυνο για τις αλλαγές στην μορφολογία, το θαλάσσιο τμήμα της παράλιας ζώνης (nearshore zone) διακρίνεται σε τρεις περιοχές- ζώνες, που με κατεύθυνση από την ανοιχτή θάλασσα προς την ακτογραμμή είναι οι εξής (Σχήμα 1.1):

1. Η ζώνη θραύσης των κυμάτων (breaking zone) που δημιουργείται στην περιοχή όπου η ταχύτητα κορυφής των κυμάτων πλησιάζοντας την ακτογραμμή, ξεπερνάει την ομαδική ταχύτητα (C) του κυματισμού. Στη ζώνη θραύσης των κυμάτων, έγκειται η δημιουργία ενός ή περισσότερων υποθαλάσσιων ανυψώσεων (longshore bar), παράλληλων στην ακτογραμμή, που συνοδεύονται από μία επίσης παράλληλη στην ακτογραμμή αύλακα (trough).
2. Η ζώνη κυματαγωγής (surfzone), η οποία εκτείνεται μέχρι την μέση θαλάσσια στάθμη σε κατάσταση ηρεμίας όπου τα κύματα αφού έχουν σπάσει ταξιδεύουν προς την ακτή έχοντας μικρότερο ύψος και ενίοτε πιο απότομο μέτωπο (bores).
3. Η ζώνη διαβροχής (swash zone) που εκτείνεται ανάντη της μέσης θαλάσσιας στάθμης, φτάνοντας μέχρι την κατώτερη παράλια αναβαθμίδα (berms). Τέλος, τμήμα της παράλιας ζώνης είναι η παραλία (shore – beach) που αποτελείται από το

χερσαίο χώρο της παράλιας ζώνης (backshore) και που φτάνει μέχρι την χαμηλότερη στάθμη της θάλασσας κατά την κατώτατη στάθμη της αμπώτιδας σε παλιρροιακό περιβάλλον (μέτωπο παραλίας).

δ) Ως ακτή (coast) εννοούμε την περιοχή όπου η χέρσος έρχεται σε επαφή με την θάλασσα χωρίς να υπάρχει απαραίτητως παραλία. Η ακτογραμμή (coastline ή shoreline) αντιπροσωπεύει την γραμμή επαφής στεριάς – θάλασσας εξ' ορισμού η θέση της μεταβάλλεται εξαρτώμενη από τη συχνότητα, την ένταση και τη διάρκεια των διαπλεκόμενων διεργασιών (Πούλος, 2001).



Σχήμα 1.1.: Εικόνα σχηματικής παράστασης των επιμέρους ενοτήτων της παράλιας ζώνης με βάση τη θαλάσσια στάθμη αλλά και το κυματικό καθεστώς (πηγή εικόνας: Shore Protection Manual, 1984).

## 2.2. Θαλάσσια Ιζήματα

Τα ιζήματα είναι διαφόρων μεγεθών ανόργανοι και οργανικοί κόκκοι, οι οποίοι καθιζάνουν διαμέσου της υδάτινης στήλης και αποτίθενται στον ωκεάνιο πυθμένα, σχηματίζοντας στο πέρασμα του γεωλογικού χρόνου ένα κάλυμμα. Με τον όρο ιζήμα (sediment) εννοούμε τόσο τον μοναδικό κόκκο που βρίσκεται σε μεταφορά και καθίζηση μέσα στην υδάτινη στήλη όσο και την απόθεση που σχηματίζεται από την συσσώρευση πολλών και η οποία συμπεριφέρεται ως ενιαία μάζα (Πλανήτης Γη – Υδροσφαιρα, 2002).

Οι θαλάσσιες αποθέσεις είναι πολύπλοκα μίγματα ιζημάτων κάθε πιθανής προέλευσης: λιθογενή συστατικά - υπολείμματα από διεργασίες διάβρωσης και αποσάθρωσης αποσάθρωσης (π.χ. χαλαζίες, σχιστόλιθοι, αργιλικά και ανθρακικά ορυκτά) κελύφη και οργανική ύλη από τις βιογενείς δραστηριότητες των θαλάσσιων οργανισμών

σωματίδια ηφαιστειακής και κοσμικής προέλευσης χημικές διεργασίες που αναπτύσσονται στο ωκεάνιο περιβάλλον με την λιθογενή και την βιογενή φάση να κυριαρχούν και τις υπόλοιπες να απαντώνται σε μόνο σε συγκεκριμένες θαλάσσιες περιοχές. Οι φάσεις διαφέρουν μεταξύ τους τόσο ως προς τη χημική τους σύσταση και το χρώμα όσο και ως προς τα μεγέθη τα οποία κυμαίνονται από 2μm (άργιλοι) μέχρι 0,2cm (Salomons and Förstner,1984 - Parathanasiou & Zenetos, 2005 - Pickering, 1986).

Μέρος των συστατικών υποβάλλεται σε μερική διάλυση αλλάζοντας χημική μορφή. Τα διαλυμένα συστατικά μπορούν να υδρολύονται ή να αλληλεπιδρούν και να σχηματίζουν νέες μορφές ή να προσροφώνται στις επιφάνειες άλλων στερεών σωματιδίων. Τα ιόντα των μετάλλων μπορεί να προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς, να κατακρατούνται στην αποσυντιθέμενη βλάστηση ή να προσροφούνται σε αργίλους (Pickering 1986).

Ανάλογα με το περιβάλλον απόθεσης, τα θαλάσσια ιζήματα διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα νηριτικά και τα πελαγικά. Τα νηριτικά ιζήματα αποτίθενται στην παράκτια ζώνη, είναι κατά βάση χερσογενούς προέλευσης και μπορούν να δημιουργήσουν αποθέσεις μεγάλου πάχους. Τα πελαγικά ιζήματα συναντώνται σε βαθύτερα νερά και σε μεγάλες αποστάσεις από την ακτή. Είναι εν γένει λεπτόκοκκα και προέρχονται από αυθιγενείς ανόργανες ή βιολογικές διεργασίες. Οι ανόργανες διεργασίες περιλαμβάνουν την κροκίδωση κολλοειδών ενυδατωμένων αργιλοπυριτικών ορυκτών, που λόγω λεπτού διαμερισμού, παραμένουν εν αιώρηση για μεγάλα χρονικά διαστήματα και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από την ακτή, ενώ οι βιολογικές διεργασίες περιλαμβάνουν τη συσσώρευση σκελετικών υπολειμμάτων πλαγκτονικών οργανισμών (Riley & Chester, 1971).

Επιπλέον, ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά των ιζημάτων είναι το ανθρακικό ασβέστιο, που προέρχεται τόσο από το κύριο τμήμα των σκελετικών υπολειμμάτων θαλάσσιων φυτών και ζώων όσο και από την διάβρωση των πετρωμάτων (Parathanasiou & Zenetos, 2005).

Βάσει μεγέθους κόκκων, τα ιζήματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- ✓ τα λεπτόκοκκα ιζήματα, με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη των 63 μm που υποδιαιρούνται σε ιλύ και άργιλο και
- ✓ τα χονδρόκοκκα ιζήματα, με διάμετρο σωματιδίων μεγαλύτερη των 63 μm που υποδιαιρούνται σε άμμο και χαλίκια (Salomons and Förstner, 1984)

Οι δύο αυτές κατηγορίες διαφέρουν ως προς τις ορυκτολογικές, μορφολογικές, φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Τα λεπτόκοκκα ιζήματα αποτελούνται κυρίως από αργιλικά ορυκτά, οργανική ύλη και σωματίδια από χαλαζία, ανθρακικά άλατα και αστρίους, ενώ τα χονδρόκοκκα αποτελούνται κυρίως από μίγμα χαλαζία με αστρίους.

Το κλάσμα με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη των 2 μm, είναι εμπλουτισμένο σε σίδηρο, είτε ως ορυκτό του σιδήρου, είτε ως σίδηρος δεσμευμένος με τα αργιλικά και την



οργανική ύλη. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια περιέχουν και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων (Αρβανίτης, 2006).

Τα ιζήματα του πυθμένα αποτελούν χαρακτηριστικό δείκτη του βαθμού ρύπανσης μιας θαλάσσιας περιοχής λόγω του γεγονότος ότι αποτελούν τον τελικό αποδέκτη του εισερχόμενου ρυπαντικού φορτίου και αντικατοπτρίζουν την κατάσταση από πλευράς ρύπανσης ενός υδάτινου συστήματος στην οποία έχει επέλθει με την πάροδο του χρόνου. Συγκριτικές μελέτες των ολικών συγκεντρώσεων και των καθέτων προφίλ (sedimentcores) δίνουν πληροφορίες για τα φυσικά επίπεδα των ρύπων και για αυτά που συσσωρεύονται προερχόμενα από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Τα ιζήματα είναι σημαντικοί φορείς των ιχνοστοιχείων στον υδρολογικό κύκλο. Τα μέταλλα δεν είναι μόνιμα δεσμευμένα στα ιζήματα αλλά πιθανώς μετακινούνται με την βοήθεια βιολογικών και χημικών διεργασιών. Ο επιφανειακός εμπλουτισμός των ιζημάτων με μέταλλα, άσχετα με την προέλευση τους, είναι πιθανόν να επηρεάζεται από τις φυσικές ιδιότητες των ιζημάτων (μέγεθος κόκκων, διαπερατότητα κ.α.) (Skei & Paus, 1979).

### 2.3. Βαρέα Μέταλλα – Οδοί διείσδυσης στο θαλάσσιο περιβάλλον

Τα μέταλλα αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι του έμβιου και αβιοτικού περιβάλλοντος. Στο αβιοτικό περιβάλλον απαντώνται ως θεμελιώδη ή δευτερεύοντα συστατικά των πετρωμάτων, ενώ στο έμβιο περιβάλλον ως ουσιώδη ή μη στοιχεία και ιχνοστοιχεία των ζώντων οργανισμών.

Μία κατηγορία των μετάλλων είναι τα βαρέα μέταλλα (heavy metals) ως βαρέα ορίζονται τα μέταλλα εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από του σιδήρου (μόλυβδος, χρώμιο, κάδμιο, υδράργυρος, χαλκός κ.α.), είναι η ομάδα στοιχείων στον περιοδικό πίνακα μεταξύ του χαλκού και του υδραργύρου με ατομικές μάζες ανάμεσα στις τιμές 60.546 και 200.590 amu και ειδικό βάρος μεγαλύτερο του  $4.0 \text{ g/cm}^3$ . Από τον συνήθη ορισμό των βαρέων μετάλλων εξαιρούνται οι αλκαλικές γαίες, τα αλκάλια, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Με βάση την πυκνότητα μπορούν να ορισθούν ως αυτά τα οποία έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα άλλα στοιχεία, πέντε φορές μεγαλύτερη από την πυκνότητα του νερού και είναι λιγότερο συνηθισμένα από τα ελαφρά μέταλλα στο φλοιό της γης.

Η μεγάλη περιβαλλοντική σημασία των μετάλλων έγκειται στο γεγονός ότι ενώ είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των οργανισμών σε συγκεκριμένες ποσότητες (συμμετέχουν στην παραγωγή και τη δράση ενζύμων), η αύξηση στη συγκέντρωσή τους όχι μόνο αποτελεί τροχοπέδη για την ανάπτυξή τους, αλλά όταν υπερβαίνουν τις ενδεδειγμένες κανονικές τιμές προκαλούν δυσλειτουργίες ή επιφέρουν ακόμη και το θάνατο των οργανισμών (Fortsner & Wittman, 1983). Αντίθετα, για βαρέα μέταλλα όπως Hg, Cd, Pb, Al, Be κ.α. δεν έχει διαπιστωθεί κάποια συμμετοχή στη βιολογική δράση και



θεωρείται πως μόνο παρεμποδίζουν τη δράση των ενζύμων. Στη ρύπανση του θαλασσίου περιβάλλοντος συμβάλλουν και οι δύο κατηγορίες.

Βιοχημικά ο μηχανισμός της τοξικότητάς τους προκύπτει από την ισχυρή συγγένεια που δείχνουν τα μεταλλικά κατιόντα προς το θείο. Οι σουλφυδρυλο-ομάδες, -SH, που υπάρχουν στα ένζυμα και που ελέγχουν κρίσιμες αντιδράσεις μεταβολισμού στο ανθρώπινο σώμα, απενεργοποιούνται λόγω αντίδρασης με τα μεταλλικά κατιόντα. Η τοξικότητα των περισσότερων βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τη χημική δομή του στοιχείου οργανομεταλλικές ενώσεις, όπως του υδραργύρου, θεωρούνται οι πιο τοξικές και έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στους λιπαρούς ιστούς και μπορούν να περάσουν μέσα από τις κυτταρικές μεμβράνες. Αντιθέτως δομές που είναι αδιάλυτες περνούν από το σώμα χωρίς να προκαλούν βλάβες (Γκαραγκούνη, 2005).

### 2.3.1. Φυσικές πηγές βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον

Όπως για πολλούς ρύπους, έτσι και για τα βαρέα μέταλλα, η υδάτινη στήλη και ειδικότερα ο θαλάσσιος πυθμένας, αποτελεί τον τελικό αποδέκτη.

Οι φυσικές διεργασίες μεταφοράς βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο σύστημα είναι λόγω: Εξωγενών διεργασιών όπως αποσάθρωση και διάβρωση της χέρσου μέσω των ποταμών, των παγετώνων και των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων, η διάβρωση της παράκτιας ζώνης από τα κύματα και τους παγετώνες και η κατ' επέκταση κατάληξη του αποσπασμένου υλικού στο θαλάσσιο σύστημα Ενδογενών διεργασιών όπως είναι η υπέργεια και η υποθαλάσσια ηφαιστειακή δράση που είχαν και έχουν σαν αποτέλεσμα την άμεση μεταφορά βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον [η εισαγωγή τους, δε, στο θαλάσσιο σύστημα ως ατμοσφαιρικών ρύπων γίνεται με εναπόθεση των αιωρούμενων σωματιδίων στη θαλάσσια επιφάνεια (ξηρή απόθεση) ή απομακρυνόμενοι από την αέρια στήλη λόγω συμπύκνωσης μέσα στα σύννεφα (υγρή απόθεση)]. Οι φυσικές διεργασίες διαμορφώνουν τη βασική συγκέντρωση ή συγκέντρωση υποβάθρου (baseline / background concentration) σε κάθε περιοχή (Förstner & Wittman, 1983). Όπως είναι επόμενο, περιοχές που χαρακτηρίζονται από την παρουσία μεταλλοφόρων σχηματισμών ή ζώνες με ορυκτά οικονομικού ενδιαφέροντος, αυξάνουν το επίπεδο των συγκεντρώσεων υποβάθρου των αντίστοιχων μετάλλων (Αρβανίτης, 2006).

### 2.3.2. Ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον

Εκτός από τις φυσικές πηγές εισόδου, τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον και από ανθρωπογενείς πηγές, στις οποίες, οφείλεται κυρίως η ρύπανση του περιβάλλοντος. Στις ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνονται (Αρβανίτης, 2006) :

(α) Τα μεταλλευτικά – μεταλλουργικά απόβλητα: επιβαρύνουν το περιβάλλον είτε μέσω φυσικών διεργασιών (δηλαδή, επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και της υγρασίας

σε σωματιδιακής μορφής θειούχα ορυκτά με αποτέλεσμα την απόπλυση των βαρέων μετάλλων), είτε από την απόρριψη αποβλήτων που προκύπτουν κατά την επεξεργασία των μεταλλευμάτων, τα οποία όμως περιέχουν βαρέα μέταλλα.

(β) *Τα βιομηχανικά απόβλητα:* Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία με πολλούς τρόπους (χαλυβουργεία, πετροχημικά εργοστάσια, παραγωγή λιπασμάτων, υφασματοβιομηχανία, βυρσοδεψία, εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, διυλιστήρια πετρελαίου κ.α.) με αποτέλεσμα οι βιομηχανικές δραστηριότητες και εγκαταστάσεις να αποτελούν σημαντική πηγή εισόδου των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον κοντά στα αστικά κέντρα.

(γ) *Τα αστικά λύματα & η αποστράγγιση βρόχινου νερού:* Οι παράκτιες αστικές περιοχές αποτελούν πηγή εισόδου βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον είτε μέσω των αστικών λυμάτων τα οποία εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον από σημειακές πηγές (αγωγούς), είτε μέσω της αποστράγγισης βρόχινων νερών (μη σημειακές πηγές), πχ. τα νερά έκπλυσης των δρόμων από τις βροχές καταλήγουν στην θάλασσα με μεγάλες ποσότητες μετάλλων και κυρίως Pb.

### 2.3.3. Λειτουργία λιμένων

Η λειτουργία των λιμανιών και των συναφών δραστηριοτήτων μέσω της ρύπανσης από (Μιχαηλίδου, 1999):

- ✓ την κίνηση και τον ελλιμενισμό των πλοίων, από τη συντήρηση, την επισκευή (σκουριά, μπογιές, χημικά κτλ) και τον ανεφοδιασμό των πλοίων με καύσιμα.
- ✓ τον χειρισμό και την αποθήκευση φορτίων, όπως τα χύδην ξηρά (κάρβουνο, σιδηρομεταλλεύματα κτλ) και υγρά χύδην φορτία (πετρέλαιο κτλ).
- ✓ την συντήρηση και ανάπτυξη του λιμανιού όπως η συντήρηση βυθοκόρησης, η συντήρηση της ανωδομής (βάψιμο και καθάρισμα γεφυρών), η ρύπανση από βελτιώσεις της υποδομής στο λιμάνι.

Οι κυριότερες οδούς διείσδυσης των βαρέων μετάλλων, στο θαλάσσιο περιβάλλον βάσει των μελετών των Δασενάκης (1997) και Ταπεινός (2005) είναι:

- Pb(μόλυβδος): Καύσιμα σκαφών (μολυβδούχος βενζίνη) κατά τον ανεφοδιασμό, βιομηχανικές εγκαταστάσεις, απόπλυση από τα νερά της βροχής, είσοδος από την ατμόσφαιρα
- Zn (ψευδάργυρος): Απόβλητα που καταλήγουν στη θάλασσα, μηχανικά μέρη των σκαφών, πυκνοκατοίκηση στην περιοχή
- Cd (κάδμιο): Βιομηχανίες (μεταλλουργία, μηχανολογικός εξοπλισμός, μπαταρίες), απόπλυση από τα νερά της βροχής

- Cu (χαλκός): Υφαλοχρώματα, απόβλητα βιομηχανιών (ηλεκτρική βιομηχανία, μεταλλουργία, συντηρητικά ξυλείας), αστικά λύματα
- Ni (νικέλιο): Καύσιμα που περιέχουν Ni ( πετρέλαια), βιομηχανικά απόβλητα (μεταλλουργία, καταλύτες)
- Fe (σίδηρος): Φυσικές πηγές διάβρωσης πετρωμάτων, βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου/χάλυβα, χυτοσιδήρου, σιδηροκραμάτων (απόρριψη ερυθράς λύος, όξινων αποβλήτων σιδήρου)
- Mn (μαγγάνιο): Φυσικές πηγές (ηφαιστειακή δραστηριότητα, διάβρωση πετρωμάτων), αστικά και βιομηχανικά λύματα

#### 2.3.4. Κατανομή των βαρέων μετάλλων στην θάλασσα

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

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

Η κατανομή των βαρέων μετάλλων στις διάφορες φάσεις των θαλασσίων αποδεκτών ρυθμίζεται από:

- ✓ φυσικές διεργασίες, όπως η αραίωση και η διασπορά,
- ✓ χημικές όπως η καθίζηση, η προσρόφηση, η συγκαταβύθιση και η κροκίδωση, και
- ✓ βιολογικές που περιλαμβάνουν την πρόσληψη και το μεταβολισμό των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς.

Η ποικιλία των διεργασιών αυτών συνεπάγεται τη συμμετοχή μεγάλου αριθμού παραγόντων στη ρύθμιση της λειτουργίας τους σε κάθε σύστημα. Συνεπώς οι υδροδυναμικές συνθήκες (κίνηση θαλασσίων μαζών, ύπαρξη πυκνοκλινούς) και οι φυσικοχημικές (θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς- που στη θάλασσα εκφράζεται με την αλατότητα, δυναμικό οξειδαναγωγής, συγκέντρωση και σύσταση οργανικής ύλης, παρουσία ανόργανων υποκαταστατών) διαφοροποιούν τα θαλάσσια περιβάλλοντα αλλά και την τύχη των βαρέων μετάλλων μέσα σ' αυτά. Ιδιαίτερα σε περιοχές όπου

διαμορφώνονται έντονες βαθμίδες (gradients) των προηγούμενων συνθηκών, οι διεργασίες κατανομής επηρεάζονται σημαντικά, με αποτέλεσμα τη δραστική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τη θαλάσσια μάζα (Förstner&Wittman 1983). Τέτοιες περιοχές είναι οι ζώνες ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού, όπως οι εκβολές ποταμών, αγωγών λυμάτων ή όμβριων νερών.

Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται δεσμευμένα στις εξής φάσεις (γεωχημικά υποστρώματα) των ιζημάτων: (Förstner&Wittman 1983, Horowitz 1991, Cambelletal 1988, Cambell&Tessier 1991):

- Ενωμένα με πυρίτιο εντός του κρυσταλλικού πλέγματος των κόκκων των ιζημάτων ως χημικό συστατικό του μητρικού πετρώματος.
- Προσοφημένα: απλή ιονταλλαγή στην επιφάνεια λεπτόκοκκων ή κολλοειδών υλικών με μεγάλη ειδική επιφάνεια (αργιλικά ορυκτά, οργανική ύλη και οξειδία σιδήρου και μαγγανίου) ή συνδεδεμένα με διαφόρων στερεών συστατικών.
- Ενωμένα με ανθρακικά άλατα οποία απαντώνται στα ιζήματα ως προϊόντα χημικής ή βιοχημικής καθίζησης, καθώς και σαν ασβεστολιθικά θραύσματα από μεταφορά και θεωρείται ότι «αραιώνουν» τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα περισσότερα γηγενή ιζήματα (Förstner&Stoffers 1981, Horowitz 1991).
- Ενωμένα με οξειδία σιδήρου και μαγγανίου. Τα σωματίδια και οι επιστρώσεις οξειδίων Fe και Mn προέρχονται απόανθεκτικά στη διάβρωση πρωτογενή ορυκτά, όπως ο μαγνητίτης και εντοπίζονται σε καθίζηση, κυρίως κοντά στην διεπιφάνεια ιζήματος – νερού σε περιοχές όπου γλυκά νερά ή νερό των πόρων συναντούν πιο οξικές συνθήκες και σε επιστρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων της στήλης του νερού.
- Ενωμένα με οργανική ύλη. Η οργανική ύλη στα ιζήματα συνίσταται σε ένα σύνθετο μίγμα φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων, σε διάφορα στάδια αποδόμησης, και σε μεγέθη που κυμαίνονται από κολλοειδή έως μεγάλα κομμάτια ή απαντώνται με τη μορφή επιστρώσεων ή προσροφημένη σε άλλα υποστρώματα (Tipping 1981).

Σουλφίδια. Τα σουλφίδια βρίσκονται στα ιζήματα είτε σαν υπολειμματικά σωματίδια είτε σαν προϊόντα διαγένεσης όπου και στις δύο περιπτώσεις ο πυρίτης (FeS<sub>2</sub>) είναι η πιο άφθονη μορφή.

## 2.4. Κριτήρια περιβαλλοντικής ποιότητας ιζημάτων

Τα παραγόμενα αποτελέσματα για τις περιεκτικότητες μετάλλων στα ιζήματα από διάφορες περιοχές μελέτης είναι αναρίθμητα, αλλά χωρίς την αξιολόγησή τους ως προς αριθμητικά κριτήρια ποιότητας δεν είναι δυνατό να βγει συμπέρασμα για πιθανές τοξικολογικές επιπτώσεις τους σε υδρόβιους βενθικούς και επιβενθικούς οργανισμούς.

Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν άτυπα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines), δηλαδή δεν έχουν νομοθετική ισχύ και χρησιμοποιούνται για την

ερμηνεία των χημικών δεδομένων από ανάλυση ιζημάτων (NOAA 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment 2001).

Καταρτίστηκε μια βάση δεδομένων (Biological Effects Database of Sediments - BEDS) από μελέτες επιπτώσεων σε βενθικούς και επιβενθικούς οργανισμούς στη Βόρεια Αμερική (ΗΠΑ και Καναδάς). Διερευνήθηκαν 350 μελέτες που περιείχαν δεδομένα από μοντέλα κατανομής χημικών ουσιών σε μορφές, βιοδοκιμές με προσθήκες χημικών ουσιών στο εργαστήριο, μελέτες πεδίου για τοξικότητα ιζημάτων και ταυτόχρονη εξέταση της σύστασης των βενθικών βιοκοινωνιών. Για τα κριτήρια ERL και ERM, που προέκυψαν, εξαιρέθηκαν μελέτες όπου δεν δινόταν το ολικό περιεχόμενο των ουσιών ενδιαφέροντος στο ίζημα, πχ. στα βαρέα μέταλλα δεν συνυπολογίστηκαν οι μελέτες που δεν είχαν προσδιορίσει την ολική περιεκτικότητα μετάλλων με ισχυρά οξέα. Τα αποτελέσματα για τα ιζήματα ήταν επί ξηρού. Τελικά από τις 350 μελέτες χρησιμοποιήθηκαν 89. Τα δεδομένα κατατάχθηκαν με σειρά αυξανόμενων συγκεντρώσεων. Το κριτήριο ERL (effectsrange-low) είναι το 10ο ποσοστημόριο (10 thpercentile) και το ERM (effectsrange-median) το 50ο ποσοστημόριο (50 thpercentile) ή διάμεση τιμή. Τα δύο κριτήρια χωρίζουν το εύρος των συγκεντρώσεων για κάθε χημική ουσία σε τρεις περιοχές. Οι συγκεντρώσεις κάτω από το ERL αντιπροσωπεύουν ένα εύρος όπου παρατηρούνται σπάνια βιολογικές επιπτώσεις. Συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από το ERL και μικρότερες από το ERM αντιπροσωπεύουν ένα εύρος στο οποίο περιστασιακά προκαλούνται βιολογικές επιπτώσεις. Τέλος σε συγκεντρώσεις πάνω από το ERM παρατηρούνται συχνά βιολογικές επιπτώσεις. Υπολογίστηκαν επιπλέον και ποσοστά εμφάνισης βιολογικών επιπτώσεων (Long, 1995).

Από τις μελέτες που αναφέρθηκαν παραπάνω, που είχαν ταυτόχρονα δεδομένα για βιολογικές επιπτώσεις και επίπεδα συγκεντρώσεων, υπολογίστηκαν για τον Καναδά και τα κριτήρια TEL (threshold effect level) και PEL (probable effect level). Τα κριτήρια αυτά αναφέρονται σε ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων (δηλαδή σε χωνεύσεις με νιτρικό και υδροχλωρικό οξύ και όχι ολικές περιεκτικότητες). Σε συγκεντρώσεις μικρότερες του TEL το ποσοστό εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων είναι μικρότερο από 25%. Σε συγκεντρώσεις ανάμεσα στα δύο κριτήρια είναι πιθανό να συμβούν βιολογικές επιπτώσεις και σε συγκεντρώσεις πάνω από το PEL βιολογικές επιπτώσεις παρατηρούνται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50%. Το TEL αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως κριτήριο ποιότητας για τον Καναδά, ενώ το PEL προτείνεται σαν ένα εργαλείο εκτίμησης της ποιότητας των ιζημάτων και εκτίμησης της πιθανότητας να συμβούν αρνητικές βιολογικές επιπτώσεις. Εκτός από την προσέγγιση αυτή για τον Καναδά χρησιμοποιήθηκαν ξεχωριστά και περιπτώσεις όπου η πληροφορία προερχόταν από πειράματα τοξικότητας με προσθήκες ουσιών σε ιζήματα στο εργαστήριο και τη μελέτη των επιπτώσεων στους οργανισμούς. Επειδή τα δεδομένα που είναι διαθέσιμα με αυτή την προσέγγιση είναι λιγότερα για τον Καναδά το κριτήριο ποιότητας μετονομάστηκε σε ISQCs (Interim Sediment Quality Guidelines) και είναι η χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης που προτείνεται από τις 2 προσεγγίσεις (Canadian Council of Ministers of the Environment 2001). Παρακάτω δίνονται οι πίνακες με τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ως προς τα μέταλλα για θαλάσσια

ιζημάτα και χαρακτηρισμός των ιζημάτων ως προς τη ρύπανση από μέταλλα κατά US Environmental Protection Agency (USEPA,1992).

Με βάση τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι δυνατό να ταυτοποιηθούν σημεία αναφοράς και σημεία έντονης ρύπανσης “hotspots”. Ως σημεία αναφοράς θεωρούνται εκείνα που οι συγκεντρώσεις όλων των ουσιών για τις οποίες υπάρχουν κριτήρια είναι μικρότερες από τα κριτήρια ERM και PEL, η μέση τιμή των λόγων (μετρηθείσα συγκέντρωση)/ERM για όλες τις χημικές ουσίες είναι μικρή (έχει βρεθεί ότι για μέση τιμή  $<0,3$  η πιθανότητα εμφάνισης τοξικών επιπτώσεων είναι  $<25\%$  ενώ για μέση τιμή  $>1$  η πιθανότητα είναι  $75\%$ ). Επιπλέον σε σημεία αναφοράς θα πρέπει η αφθονία των βενθικών οργανισμών να είναι καλή, να υπάρχουν αμφίποδα και άλλα καρκινοειδή και να μην υπάρχουν είδη που είναι αρνητικοί δείκτες. Τέλος, σε πειράματα με βενθικούς οργανισμούς στο εργαστήριο με ίζημα από το σημείο αναφοράς θα πρέπει η επιβίωση των αμφίποδων να είναι παρόμοια με αμφίποδα σε ίζημα ελέγχου και μεγαλύτερη από  $80\%$ . Σημεία στα οποία πρέπει να δίνεται προσοχή και να γίνεται στενότερη παρακολούθηση είναι εκείνα όπου μια ή περισσότερες ουσίες υπερβαίνουν τα κριτήρια ERM ή PEL και επίσης ο μέσος λόγος (συγκέντρωση)/ERM είναι μεγαλύτερος από 1. Σε αυτά τα σημεία επιπλέον κριτήρια θα είναι η επιβίωση αμφίποδων σε ίζημα από το σημείο στο εργαστήριο ιδίως όταν βρεθεί μικρότερη από  $80\%$ , η μικρή αφθονία ειδών και η σπάνια παρουσία ή πλήρης απουσία αμφίποδων και καρκινοειδών και τέλος ο βαθμός βιοσυσσώρευσης των χημικών ουσιών που μελετώνται σε ψάρια και/ή μαλάκια της περιοχής (Long 1997). Επιπλέον, αναλυτικές πληροφορίες περί των SQGs δίνονται στην εργασία της Παρασκευοπούλου(2009).



Πίνακας 2.1: Χαρακτηρισμός ιζημάτων ως προς τη ρύπανση από μέταλλα με βάση τις συγκεντρώσεις τους (mg/kg)(Nichols et al, 1991)

Μέταλλο	USEPA		
	Μη ρυπασμένο	Μέτρια ρύπανση	Υψηλή ρύπανση
Hg	<1,0	-	>1,0
Cd	-	-	>6
Cr	<25	25-75	>75
Cu	<25	25-50	>50
Ni	<20	20-50	>50
Pb	<40	40-60	>60
Zn	<90	90-200	>200

Πίνακας 1.2: Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL και ERM (σε mg/kg) και ποσοστά εμφάνισης αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων

Στοιχείο	ERL	ERM	Ποσοστά εμφάνισης επιπτώσεων		
			<ERL	ERL-ERM	>ERM
As	8,2	70	5,0	11,1	63,0
Cd	1,2	9,6	6,6	36,6	65,7
Cr	81	370	2,9	21,1	95,0
Cu	34	270	9,4	29,1	83,7
Pb	46,7	218	8,0	35,8	90,2
Hg	0,15	0,71	8,3	23,5	42,3
Ni	20,9	51,6	1,9	16,7	16,9
Zn	150	410	6,1	47,0	69,8

Πίνακας 2.3: Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ISQG και PEL (σε mg/kg) και ποσοστά εμφάνισης αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων στις διάφορες συγκεντρώσεις

Στοιχείο	ISQG	PEL	% = ISQG	ISQG<%<PEL	% = PEL
As	7,24	41,6	3	13	47
Cd	0,7	4,2	6	20	71
Cr	52,3	160	4	15	53
Cu	18,7	108	9	22	56
Pb	30,2	112	6	26	58
Hg	0,13	0,70	8	24	37
Zn	124	271	4	27	65

## 2.5. Τρόποι Διείσδυσης για τα μελετούμενα μέταλλα και οργανισμούς στο θαλάσσιο περιβάλλον

### 2.5.1. Αργίλιο

Είναι το μεταλλικό στοιχείο με τη μεγαλύτερη αφθονία στο στερεό φλοιό (8,2%). Είναι πολύ ηλεκτροθετικό και λιθόφιλο και συναντάται αποκλειστικά ως  $Al^{3+}$  σε συνδυασμό με οξυγόνο. Οι αργιλοπυριτιικοί σχιστόλιθοι (πλαγιόκλαστα) είναι τα πιο άφθονα ορυκτά στο φλοιό. Στην επιφάνεια της γης οι διεργασίες αποσάθρωσης τα διασπούν και έτσι σχηματίζονται τα αργιλικά ορυκτά (καολινίτης και μοντμοριλονίτης). Περαιτέρω αποσάθρωση οδηγεί στο σχηματισμό οξειδίου και υδροξειδίων του Al για εκμετάλλευση.

Χρησιμοποιείται αντί του χάλυβα σε κάποιες εφαρμογές(ελαφριά κράματα για χρήση σε αεροσκάφη και αλλού) και αντί του χαλκού σε αγωγούς ηλεκτρισμού και θερμότητας(σκεύη μαγειρικής), επίσης στο αλουμινόχαρτο και στα κουτάκια αναψυκτικών. Το υδροξείδιο του αργιλίου και το θειικό αργίλιο χρησιμοποιούνται στην κατεργασία νερού. Το θειικό αργίλιο προστίθεται προκειμένου να υποβοηθήσει τη συσσωμάτωση και καταβύθιση του σωματιδιακού υλικού. Επειδή καταβυθίζεται ως  $Al(OH)_3$  η ποσότητα του αργιλίου στο νερό παραμένει ελάχιστη.

Τα υδροξείδια του αργιλίου είναι πολύ δυσδιάλυτα στο νερό σε ουδέτερο pH αλλά η διαλυτότητά τους εξαρτάται πολύ από το pH και με μείωσή του αυξάνονται οι συγκεντρώσεις διαλυτού Al σε ποτάμια και ρυάκια. Μια σημαντική επίπτωση της αύξησης του διαλυτού Al είναι ότι άμεσα μειώνει τη συγκέντρωση φωσφορικών γιατί καταβυθίζεται πολύ δυσδιάλυτο φωσφορικό αργίλιο. Η μείωση της διαθεσιμότητας φωσφορικών μπορεί να διαταράσσει την οικολογική ισορροπία σε ένα υδάτινο σύστημα.

Το Al δε θεωρείται απαραίτητο για τους οργανισμούς και μάλλον είναι τοξικό. Από τη διατροφή προσλαμβάνονται 3-5 mgAl ημερησίως και από αυτά απορροφούνται μόνο τα 10 μg. Πρόσληψη Al μπορεί να γίνεται και μέσω της εισπνοής σκόνης. Από αδιάλυτες μορφές το Al μεταφέρεται στα κύτταρα με την τρανσφερρίνη που μεταφέρει και αδιάλυτες μορφές Fe. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις Al στους οργανισμούς μπορεί να παρεμποδίσουν το μεταβολισμό του φωσφόρου λόγω της μεγάλης δυσδιαλυτότητας του φωσφορικού αργιλίου και επίσης μπορεί να αντικατασταθεί ο σίδηρος σε κάποιες βιοχημικές αντιδράσεις. Τα συμπτώματα τοξικότητας από αργίλιο είναι αναιμία, ασθένειες των οστών και εγκεφαλική δυσλειτουργία.



### 2.5.2. Χαλκός

Ο χαλκός αποτελεί στοιχείο της πρώτης δευτερεύουσας ομάδας του Περιοδικού Συστήματος. Εμφανίζει αριθμούς οξειδωσης +1 και +2, ενώ αποτελεί στοιχείο μετάπτωσης. Στο φυσικό περιβάλλον απαντάται και ως αυτοφυής, αλλά κυρίως ενσωματωμένος σε ορυκτά. Είναι σιδηρόφιλο στοιχείο και εμφανίζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στον πυρήνα της γης. Στο φλοιό εμφανίζει μέση αφθονία και συνδέεται κυρίως με το θείο σε ορυκτά όπως ο χαλκοπυρίτης  $\text{CuFeS}_2$ . Η επιφανειακή οξείδωση των θειούχων ορυκτών οδηγεί στην απελευθέρωση  $\text{Cu}^{2+}$ . Ο χαλκός συναντάται επίσης σε πολύπλοκα ανθρακικά και άλλα οξείδια. Ένα ποσοστό του χαλκού στο φλοιό βρίσκεται με τη μορφή μεταλλικού χαλκού.

Η ρύπανση από χαλκό οφείλεται σε δραστηριότητες εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευμάτων, παραγωγή μπρούντζου, επιμεταλλώσεις και από την εκτεταμένη χρήση γεωργικών φαρμάκων. Επίσης από χαλκό κατασκευάζονται οι σωληνώσεις ύδρευσης, αλλά σε φυσιολογικές τιμές pH(6,5-8,5) δεν υπάρχει κίνδυνος αύξησης της συγκέντρωσης χαλκού στο πόσιμο νερό.

Είναι μικροθρεπτικό στοιχείο και η απουσία του μπορεί πχ. να οδηγήσει σε απώλεια σοδειάς σε δημητριακά. Ταυτόχρονα μπορεί να προκαλέσει προβλήματα τοξικότητας από την κατανάλωση χλόης και φυτών που έχουν αναπτυχθεί σε ρυπασμένα εδάφη. Τα πρόβατα και τα βοοειδή είναι ευαίσθητα τόσο στην τοξική δράση του χαλκού όσο και στην έλλειψή του. Η βόσκηση τροφής με περιεκτικότητα χαλκού μικρότερη από 5 mg/kg σε χαλκό μπορεί να προκαλέσει διαταραχές ενώ στα πρόβατα σίτιση με τροφή περιεκτικότητας μεγαλύτερης από 10mg/kg σε χαλκό μπορεί να προκαλέσει τοξικές επιδράσεις.

Ο χαλκός είναι συστατικό πολλών μεταλλοενζύμων και άλλων πρωτεϊνών. Στις περισσότερες από αυτές τις ενώσεις ο χαλκός συνδέεται με το άζωτο από μονάδες ιστιδίνης των πρωτεϊνικών αλυσίδων. Στα αρθρόποδα η αιμοκυανίνη που περιέχει χαλκό μεταφέρει οξυγόνο και άρα ο χαλκός έχει τον ίδιο ρόλο που έχει ο σίδηρος στην ανθρώπινη αιμογλοβίνη. Άλλες ομοιότητες με τον σίδηρο είναι ότι πολλά ένζυμα χαλκού καταλύουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και επίσης ο χαλκός, όπως και ο σίδηρος, χρησιμοποιείται κυρίως έξω από τα κύτταρα. Πιθανολογείται ότι αυτοί οι ρόλοι του χαλκού είναι εξελικτικά πρόσφατοι και σχετίζονται με την αύξηση της περιεκτικότητας οξυγόνου στην ατμόσφαιρα. Οι αντιδράσεις που επιτελούνται από ένζυμα χαλκού είναι σημαντικές για την ανάπτυξη συνδετικού ιστού, όπως το κολλαγόνο. Στους ανθρώπους είναι σπάνια η έλλειψη χαλκού, ενώ εμφανίζεται συχνότερα σε ζώα, που λόγω των αναερόβιων συνθηκών στα εντόσθια προκαλείται καταβύθιση αδιάλυτων θειούχων μορφών χαλκού. Στα πρόβατα συχνά δίνονται συμπληρώματα χαλκού προκειμένου να μειωθεί το σύμπτωμα που είναι η μείωση της μυελίνης(υλικό που περιβάλλει τις νευρικές ίνες). Στους ανθρώπους μια ασθένεια που σχετίζεται με απώλεια συνδετικού ιστού είναι οι ρευματισμοί και ένας πρακτικός τρόπος αντιμετώπισης είναι τα βραχιόλια από χαλκό. Ο

χαλκός είναι τοξικός για πολλούς μικροοργανισμούς και ο θειικός χαλκός χρησιμοποιείται για ψεκασμό αμπελιών και την καταπολέμηση μυκήτων. Η μεταλλοθειονίνη, που περιέχει πολλές ομάδες  $-SH$  συνδέει χαλκό ισχυρά και αποτελεί μηχανισμό αντιμετώπισης υψηλών συγκεντρώσεων (Kiratli & Ergin, 1996 – Χαραλαμπίδης & Λουκάς 2005).

### 2.5.3. Σίδηρος

Είναι το στοιχείο με τη μεγαλύτερη αφθονία στη γη και αποτελεί το 30% της συνολικής της μάζας. Αποτελεί το 80% του πυρήνα και είναι το τέταρτο σε αφθονία στοιχείο στο φλοιό. Εμφανίζει ενδιάμεσες ιδιότητες λιθοφιλικές και χαλκοφιλικές και έτσι συναντάται και σε θειούχα ορυκτά και σε οξειδία(σχεδόν όλα τα πυριτικά ορυκτά περιέχουν σημαντικά ποσά σιδήρου). Στον φλοιό ο σίδηρος υφίσταται κυρίως ως  $Fe^{2+}$ , αλλά στην επιφάνεια της γης οξειδώνεται γρήγορα προς  $Fe^{3+}$  σε αυτή τη μορφή είναι πολύ δυσδιάλυτος στο νερό. Η απελευθέρωση  $Fe^{2+}$  από την αποσάθρωση των εκρηξιγενών πετρωμάτων και η επακόλουθη οξείδωσή του σε  $Fe^{3+}$  ήταν μια διεργασία πολύ σημαντική για τη χημική εξέλιξη της γήινης επιφάνειας. Στο πρωτόγονο περιβάλλον υπήρχε ελάχιστο οξυγόνο στην ατμόσφαιρα και σχηματίστηκαν ιζηματογενή πετρώματα που περιείχαν  $Fe^{2+}$ . Με την ανάπτυξη της φωτοσύνθεσης, μεγάλο ποσοστό του  $Fe^{2+}$  οξειδώθηκε και έτσι όλο το οξυγόνο που απελευθερώθηκε από τα φυτά παρέμεινε σε αυτή τη μορφή και δε δεσμευόταν πια από τον σίδηρο. Τα οξείδια που περιέχουν  $Fe^{2+}$  είναι έγχρωμα και τα χρώματα ποικίλλουν από κίτρινα σε καφέ και κόκκινα, ενώ τα μίγματα  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$  δίνουν σκούρα εμφάνιση.

Λόγω της δυσδιαλυτότητας των οξειδίων του  $Fe^{3+}$  οι συγκεντρώσεις σιδήρου στα φυσικά ύδατα είναι πολύ χαμηλές. Έχει πολύ μικρό χρόνο παραμονής στον ωκεανό, 100 χρόνια, και οι χαμηλές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά νερά δείχνουν ότι προσλαμβάνεται ικανοποιητικά από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Στα παράκτια νερά ο σίδηρος μπορεί να προέρχεται από ιζήματα αλλά στον ανοιχτό ωκεανό από την αερομεταφερόμενη σκόνη. Το μεγαλύτερο ποσοστό του σιδήρου στα θαλάσσια ιζήματα είναι συνδεδεμένο με πλαστικό υλικό, κυρίως αργιλοπυριτικά ορυκτά χερσογενούς προέλευσης, με αποτέλεσμα οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του μετάλλου να συναντώνται στο παράκτιο περιβάλλον. Στην οξική ζώνη της στήλης του ιζήματος ο σίδηρος συναντάται υπό μορφή ένυδρων οξειδίων, ενώ στην ανοξική ζώνη απαντώνται τα σουλφίδια του σιδήρου και συγκεκριμένα ο πυρίτης  $FeS_2$ . Είναι πιθανό η παροχή σιδήρου στο νερό να είναι ο περιοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη της θαλάσσιας ζωής.

Ο σίδηρος είναι ένα από τα πιο σημαντικά ιχνοστοιχεία στα βιολογικά συστήματα. Ο μέσος άνθρωπος έχει περίπου 4 g σίδηρο συνδεδεμένο σε διάφορες πρωτεΐνες. Οι πρωτεΐνες αυτές είναι σημαντικές στη μεταφορά οξυγόνου και σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που παράγουν μεταβολική ενέργεια για το σώμα. Μια κανονική δίαιτα αποδίδει αρκετά mg σιδήρου ανά ημέρα και η έλλειψη σιδήρου προκαλεί αναιμία με σύμπτωμα τη γενικότερη αδυναμία και σε σοβαρές περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο (Cheggour et al., 2005 – Χαραλαμπίδης & Λουκάς, 2005).

#### 2.5.4. Μαγγάνιο

Είναι σχετικά κοινό στοιχείο και παρά το γεγονός ότι δεν απαντάται ως αυτοφυές μέταλλο, το μαγγάνιο αποτελεί συστατικό των περισσότερων πυριτικών πετρωμάτων. Απόρροια της αποσάθρωσης αυτών, είναι είτε η απελευθέρωση  $Mn^{2+}$  και η δέσμευσή του υπό μορφή ανθρακικών ορυκτών ( $MnCO_3$ ), είτε η οξειδωσή του προς  $Mn^{3+}$  και  $Mn^{4+}$ . Αυτά κατακρημνίζονται υπό μορφή οξειδίων, όπως ο μαγγανίτης ( $MnO(OH)$ ) και ο πυρολουσίτης ( $MnO_2$ ). Αυτές οι δύο ενώσεις είναι σημαντικά συστατικά των εδαφών και προσροφούν και άλλα μέταλλα.

Στο θαλάσσιο νερό η συγκέντρωση του μαγγανίου κυμαίνεται από 0,1 έως 5  $\mu g/l$  και η μέση συγκέντρωσή του στον ωκεανό είναι ίση με 0,4  $\mu g/l$ . Εξαιτίας της παραγωγής  $Mn^{2+}$ , ο εμπλουτισμός των φυσικών υδάτων σε μαγγάνιο πραγματοποιείται κάτω από αναγωγικές συνθήκες, ενώ οι συνηθέστερες μορφές του μετάλλου στο θαλάσσιο νερό είναι τα υδροξείδια ( $Mn(OH)_3$ ), τα οξείδια ( $MnO_2$ ), τα ενυδατωμένα ιόντα ( $(Mn^{2+})_aq$ ) και τα σύμπλοκα με ασθενείς υποκαταστάτες, όπως τα θειικά, φωσφορικά και καρβονυλικά ιόντα. Απουσία ανθρωπογενών επιδράσεων, η παρουσία του μαγγανίου στο θαλάσσιο περιβάλλον οφείλεται στη βαθμιαία αποσάθρωση και διάβρωση πετρωμάτων της χέρσου, στη διάσπαση ορυκτών του υποθαλάσσιου πυθμένα και στη χερσαία ή υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα.

Σε σχέση με άλλα μέταλλα, οι αποθέσεις του υποθαλάσσιου πυθμένα είναι εμπλουτισμένες σε μαγγάνιο, με αποτέλεσμα τα ιζήματα της βαθιάς θάλασσας να περιέχουν περίπου 1000  $mg/kg$  μαγγανίου. Οι κόνδυλοι μαγγανίου ή σιδηρομαγγανίου αποτελούν σημαντικές υποθαλάσσιες αποθέσεις, καθώς αυτοί σχηματίζονται κατά την κατακρήμνιση ένυδρων οξειδίων μαγγανίου και σιδήρου και τη διαδοχική απόθεσή τους υπό μορφή στρωμάτων γύρω από έναν πυρήνα.

Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες ως συστατικό σε χάλυβες. Είναι απαραίτητο στοιχείο και κυρίως γνωστό για το ρόλο του στη φωτοσύνθεση ως συστατικό ενζύμου. Είναι συστατικό πολλών μεταλλο-ενζύμων, όπου συνεισφέρει στην αλλαγή των οξειδωτικών καταστάσεων του οξυγόνου (αποσύνθεση υπερ-υπεροξειδίων  $O_2^-$  και υπεροξειδίων  $O_2^{2-}$ ) (Cheggour et al., 2005 – Χαραλαμπίδης & Λουκάς, 2005).

#### 2.5.5. Μόλυβδος

Είναι το πιο κοινό από τα τοξικά στοιχεία. Είναι χαλκόφιλο και απαντάται κυρίως σε θειούχα ορυκτά. Σχηματίζει το κοινό ορυκτό  $PbS$  το οποίο περιέχει κι άλλα χαλκόφιλα στοιχεία ( $Ag$ ,  $As$ ,  $Hg$ ). Η οξειδωση των θειούχων ορυκτών δίνει  $Pb^{2+}$  που έχει κάποιος ομοιότητες με το  $Ca^{2+}$  και σχηματίζει αδιάλυτα ορυκτά, θειικά και ανθρακικά.

Οι κύριες πηγές μόλυβδου στο περιβάλλον ήταν παλιότερα οι μολυβδωμένες βενζίνες, ενώ στις μέρες μας, οι μπαταρίες, υπολείμματα από παλαιού τύπου χρώματα,

σωληνώσεις, ζιζανιοκτόνα, οι σφαίρες μόλυβδου που χρησιμοποιούνται σε κάποια όπλα και τέλος οι διεργασίες εξόρυξης και επεξεργασίας για την παραγωγή του.

Τα φυσικά επίπεδα μόλυβδου θα έπρεπε να είναι πολύ χαμηλά, αλλά τα αερολύματα που περιέχουν μόλυβδο από τις δραστηριότητες επεξεργασίας μετάλλων, από την αποτέφρωση αποβλήτων και από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, έχουν προκαλέσει εμπλουτισμό σε μόλυβδο και σε περιοχές πολύ απομακρυσμένες από τις ρυπαντικές δραστηριότητες.

Οι οδοί έκθεσης σε μόλυβδο είναι ο αέρας, η τροφή, το νερό, το κάπνισμα και η σκόνη. Έχει βρεθεί ότι τα παιδιά απορροφούν περισσότερο μόλυβδο από ότι οι ενήλικες. Συγκριτικά με άλλα μέταλλα ο μόλυβδος είναι λιγότερο τοξικός και λιγότερο βιοδιαθέσιμος, αλλά απαντάται συχνότερα και συσσωρεύεται στα θηλαστικά. Τα τοξικά συμπτώματα περιλαμβάνουν αναιμία, κοιλιακούς πόνους, βλάβες στα νεφρά, καθώς και νευρολογικά ευρήματα όπως ευερέθιστη συμπεριφορά, αλλαγές στη διάθεση και έλλειψη συντονισμού. Η οξεία έκθεση μπορεί να προκαλέσει εγκεφαλικό οίδημα. Υπάρχουν ισχυρά στοιχεία ότι η χρόνια έκθεση παιδιών σε μόλυβδο μπορεί να προκαλέσει διαταραχές και μαθησιακή δυσκολία. Στο σώμα έχει μεγάλο χρόνο παραμονής γιατί συσσωρεύεται στα οστά όπου αντικαθιστά το Ca όπως και τα άλλα τοξικά χαλκόφιλα (Cd, Hg) αντιδρά με ομάδες -SH σε πρωτεΐνες και ανταγωνίζεται απαραίτητα μέταλλα, όπως το ασβέστιο, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός. Διαταράσσει την παραγωγή αίμης και συνακολούθως τον αναπνευστικό μεταβολισμό. Η οξεία δηλητηρίαση από μόλυβδο αντιμετωπίζεται με χορήγηση χημικών ουσιών, όπως EDTA, που βοηθούν στην απέκκρισή του. Λόγω της εκτεταμένης χρήσης μόλυβδου σε σωληνώσεις και σε χρώματα για κεραμικά και προϊόντα μακιγιάζ στους Ελισαβετιανούς χρόνους πιστεύεται ότι η δηλητηρίαση από μόλυβδο ήταν πολύ συχνή σε όλη την ανθρώπινη ιστορία και θεωρείται ότι συντέλεσε στην πτώση της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας. Οι αναλογίες των ισοτόπων του Pb(204Pb, 206Pb, 207Pb, 208Pb) χρησιμοποιούνται για τη χρονολόγηση των πετρωμάτων (Cheggour et al., 2005 – Χαραλαμπίδης & Λουκάς, 2005).

#### 2.5.6. Ψευδάργυρος

Παρουσιάζει μέτρια αφθονία στο φλοιό, είναι χαλκόφιλο κι βρίσκεται σε θειούχα ορυκτά. Η επιφανειακή οξείδωση απελευθερώνει  $Zn^{2+}$  που μπορεί να σχηματίζει κάποια ανθρακικά και πυριτικά ορυκτά. Τα ορυκτά Zn αποτελούν επίσης πηγή καδμίου.

Χρησιμοποιείται σε αντιδιαβρωτικά επιστρώματα, στις σκεπές, σε μπαταρίες και σε κάποια εξειδικευμένα κράματα. Η φυσική συγκέντρωση στα νερά είναι χαμηλή. Το μέγιστο επιτρεπτό όριο ψευδαργύρου σε χώμα όπου έχει αποτεθεί ιλύς βιολογικού καθαρισμού είναι 300 mg/kg. Στην ιλύ καταλήγουν μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου γιατί χρησιμοποιείται πολύ σε προϊόντα οικιακής χρήσης(κρέμες, σαμπουάν).

Είναι απαραίτητο στοιχείο και σε έναν ενήλικα περιέχονται περίπου 2,5 g Zn κυρίως σε εξειδικευμένα ένζυμα και πρωτεΐνες. Δεν παρουσιάζει οξειδοαναγωγική δράση, αφού έχει μόνο μια οξειδωτική κατάσταση. Στις πρωτεΐνες συνδέεται με ομάδες που περιέχουν άζωτο ή θείο και υποβοηθά αντιδράσεις οξέων-βάσεων. Συμμετέχει επίσης σε αντιδράσεις σύνθεσης DNA-RNA και στην υδρόλυση πολυμερών κατά τη διάρκεια της χώνευσης.

Βρίσκεται σε όλα τα τρόφιμα σε ικανοποιητικά ποσά, αλλά σε κάποια δημητριακά είναι σε αδιάλυτη μορφή που δεν απορροφάται από τον οργανισμό. Σε κάποιες χώρες η έλλειψη ψευδαργύρου έχει συσχετισθεί με το νανισμό. Περίσσεια πρόσληψης ψευδαργύρου μπορεί να έχει τοξικές επιδράσεις αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό από τα άλλα μέταλλα.

Η τροφική αλυσίδα αποτελεί κύρια πηγή εισόδου του ψευδαργύρου στους θαλάσσιους οργανισμούς. Αποτέλεσμα της οξείας τοξικής του δράσης είναι η καταστροφή των κυττάρων στα βράγχια, ενώ η χρόνια τοξικότητα του εκδηλώνεται με ιστολογικές αλλοιώσεις πολλών οργάνων καθώς και με επιβράδυνση του ρυθμού ανάπτυξης των οργανισμών. Τα θαλασσινά αποτελούν την κύρια πηγή ψευδαργύρου για τον άνθρωπο, και σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν προκαλούν προβλήματα, αλλά σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλεί ερεθισμούς, μυϊκή δυσκαμψία, απώλεια όρεξης, ναυτία και προβλήματα στο συκώτι (Cheggour et al., 2005 – Χαραλαμπίδης & Λουκάς, 2005).

#### 2.5.7. Κάδμιο

Είναι ένα σπάνιο στοιχείο στο περιβάλλον, χαλκόφιλο και βρίσκεται κυρίως σε συνδυασμό με το θείο. Το κάδμιο απαντάται κυρίως σε ορυκτά Zn από τα οποία παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν. Χρησιμοποιείται σε μπαταρίες, σαν αντιδιαβρωτικό επίστρωμα σε άλλα μέταλλα αλλά στο περιβάλλον καταλήγει κυρίως από την επεξεργασία των ορυκτών για την παραλαβή Zn και άλλων χαλκόφιλων μετάλλων. Άλλες πηγές καδμίου είναι τα φωσφορικά λιπάσματα και οι εκπομπές από τη βιομηχανία και σε μικρότερο βαθμό η διάθεση ιλύος σε εδάφη. Δεν είναι απαραίτητο για τους οργανισμούς και είναι πολύ τοξικό. Προσλαμβάνεται πολύ ισχυρά από τους θαλάσσιους οργανισμούς και αυτός είναι ο λόγος που οι συγκεντρώσεις του στα επιφανειακά νερά είναι μεγαλύτερες από ότι στα βαθιά λόγω της αυξημένης παρουσίας έμβιας ύλης. Υψηλές συγκεντρώσεις Cd μπορεί να εντοπιστούν σε ποτάμια και εκβολές κοντά σε δραστηριότητες εξορύξεων. Το κάδμιο στους ανθρώπους προσλαμβάνεται κυρίως μέσω της διατροφής (περίπου 35μg την ημέρα από τα οποία απορροφώνται τα 2μg). Ο καπνός επίσης περιέχει υψηλές ποσότητες Cd και οι καπνιστές λαμβάνουν επιπλέον και ποσότητα ίση με αυτή από τη διατροφή. Η πρόσληψη Cd ενεργοποιεί το σχηματισμό μεταλλοθειονίνης στο συκώτι. Το ένζυμο αυτό περιέχει υψηλή αναλογία μονάδων κυστεΐνης που περιέχουν S και που συνδέουν ισχυρά το Cd<sup>2+</sup> (σχηματίζεται σύμπλοκο που μπορεί να έχει μέχρι και 7 άτομα Cd ανά μόριο). Το σύμπλοκομεταλλοθειονίνης-Cd μεταφέρεται στα νεφρά. Αυτή η διεργασία είναι ένας

αμυντικός μηχανισμός του οργανισμού για το Cd και άλλα τοξικά μέταλλα και συμπτώματα τοξικότητας εμφανίζονται όταν η πρόσληψη στις μεταλλοθειονίνες δεν είναι ικανοποιητική σε περιπτώσεις έκθεσης σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις. Το Cd ανταγωνίζεται σημαντικά απαραίτητα μέταλλα (Ca, Zn, Cu) και παρεμβαίνει στο μεταβολισμό τους. Συμπτώματα δηλητηρίασης από Cd είναι βλάβη στους πνεύμονες και τα νεφρά και πόνοι στις αρθρώσεις που οφείλονται σε μείωση της σκληρότητας των οστών (Cheggour et al., 2005 – Χαραλαμπίδης & Λουκάς, 2005).

#### 2.5.8. Νικέλιο

Είναι το έβδομο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη (αποτελεί 10% του πυρήνα). Είναι σιδηρόφιλο και λιγότερο άφθονο στο φλοιό. Απαντάται σε οξείδια και θειούχα ορυκτά. Η αποσάθρωση των νικελιούχων ορυκτών ελευθερώνει  $Ni^{2+}$  που έχει παρόμοιο μέγεθος με το  $Mg^{2+}$  και το αντικαθιστά σε πυριτικά ορυκτά. Είναι σημαντικό σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα κράματα και επίσης χρησιμοποιείται για επιμεταλλώσεις. Οι φυσικές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις είναι γενικά χαμηλά αλλά μεγάλες περιεκτικότητες υπάρχουν σε σερπεντινωμένα εδάφη και γύρω από περιοχές εξορύξεων και επεξεργασίας. Είναι απαραίτητο στοιχείο, αλλά στα θηλαστικά συμμετέχει μόνο σε ένα ένζυμο την ουρεάση που καταλύει την αποσύνθεση της ουρίας σε αμμωνία. Είναι πιο σημαντικό στα αναερόβια βακτήρια που λαμβάνουν ενέργεια από το μεταβολισμό  $H_2$  και  $CH_4$ . Στο συνένζυμο F-430 περιέχει Ni σε δακτύλιο παρόμοιο με αυτό του Fe στην αίμη και καταλύει την αντίδραση σχηματισμού μεθανίου από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Συχνά υψηλές περιεκτικότητες Ni μπορεί να βρεθούν στο πετρέλαιο η προέλευση θεωρείται ότι είναι το συνένζυμο F-430 από τα μεθανογενή βακτήρια.

Το Ni είναι αρκετά τοξικό, η έκθεση σε σκόνες με Ni έχει αναγνωριστεί ως πιθανή αιτία καρκίνου του πνεύμονα. Επίσης μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα (χρήση σε κοσμήματα) και κάποιοι άνθρωποι είναι περισσότερο ευαίσθητοι από άλλους η γίνονται πιο ευαίσθητοι μετά από παρατεταμένη επαφή με Ni (Cheggour et al., 2005 - Kiratli I and Ergin, 1996 - Long & Wilson, 1997).

## **2.6. Τα βαρέα μέταλλα στα ιζήματα**

Η σύσταση των ιζημάτων σε ένα υδάτινο σύστημα αποτελεί ένδειξη για την παρούσα ποιότητά του αλλά και παρέχει αποδείξεις για την ιστορική εξέλιξη υδρολογικών και χημικών παραμέτρων, άρα και των μετάλλων. Από χρονολογημένους πυρήνες ιζημάτων προκύπτει ιστορικό αρχείο των φυσικών επιπέδων υποβάθρου των μετάλλων και των ανθρωπογενών επιδράσεων. Η ανάλυση μετάλλων στα ιζήματα είναι ιδιαίτερα σημαντική ιδίως όταν η ρύπανση, είτε είναι βραχυπρόθεσμη, είτε έχει συμβεί στο παρελθόν και άρα



δεν μπορεί να ανιχνευτεί από την ανάλυση του νερού. Ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες τα ιζήματα δρουν είτε σαν πηγές είτε σαν αποθήκες μετάλλων. Οι μεταβολές στις περιβαλλοντικές συνθήκες στα ιζήματα μπορεί να προκαλέσουν επανακινητοποίηση των συσσωρευμένων μετάλλων (Salomons & Förstner, 1984).

### 2.6.1. Σύσταση και μορφολογία ιζημάτων

Οι θαλάσσιες αποθέσεις είναι πολύπλοκα μίγματα που αποτελούνται από: λιθογενή συστατικά - υπολείμματα από διεργασίες αποσάθρωσης (χαλαζίες, σχιστόλιθοι, αργιλικά και ανθρακικά ορυκτά), από κελύφη και οργανική ύλη από τις βιογενείς διεργασίες, και τέλος από σωματίδια ηφαιστειακής και κοσμικής προέλευσης. Διαφέρουν μεταξύ τους τόσο ως προς τη χημική σύσταση όσο και ως προς τα μεγέθη τα οποία κυμαίνονται από 2μm (άργιλοι) μέχρι 0,2cm (Salomons & Förstner, 1984 – Parathanasiou & Zenetos, 2005β - Pickering, 1986).

Τα λιθογενή συστατικά προέρχονται από τα πετρώματα που με την επίδραση του αέρα, του νερού και ακραίων θερμοκρασιακών μεταβολών αποσυντίθενται μηχανικά και μεταβάλλονται χημικά (αποσάθρωση). Στις λίμνες και θαλάσσιες λεκάνες η απόθεση ιζημάτων είναι μια συνεχής διαδικασία που αυξάνει το πάχος του ιζήματος με ρυθμό τάξης μεγέθους mm/yr ανάλογα με τις εισροές σωματιδιακού υλικού. Κάποια από τα σωματίδια των αρχικών πετρωμάτων μεταφέρονται την αρχική περίπου μορφή τους. Άλλα συστατικά υποβάλλονται σε μερική διάλυση και αλλάζουν χημική μορφή. Τα διαλυμένα συστατικά μπορούν να υδρολύονται ή να αλληλεπιδρούν και να σχηματίζουν νέες μορφές ή να προσροφώνται στις επιφάνειες άλλων στερεών σωματιδίων). Τα ιόντα των μετάλλων μπορεί να προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς, να κατακρατώνται στην αποσυντιθέμενη βλάστηση ή να προσροφούνται σε αργίλους. Τα εδάφη σχηματίζονται από την αποσάθρωση των αρχικών πετρωμάτων και σε λίγες περιπτώσεις έχουν προέλθει από ανύψωση ιζηματογενών λεκανών (Pickering, 1986).

Η σύσταση των ιζημάτων ελέγχεται από τη σύσταση του παρεχόμενου υλικού. Τα ιζήματα στην υφαλοκρηπίδα και την ηπειρωτική κατωφέρεια αποτελούνται κυρίως από υλικά αποσάθρωσης της ξηράς. Τα πελαγικά ιζήματα αποτελούνται από υπολείμματα σκελετών μικροοργανισμών, ενώ οι καφέ-κόκκινες άργιλοι είτε προέρχονται από την ξηρά είτε από τοπικές εισροές ηφαιστειακού υλικού (Salomons & Förstner 1984).

Οι πρώτες δύο φάσεις των ιζημάτων (λιθογενή και βιογενή συστατικά) είναι οι κυριότερες κατηγορίες, ενώ οι υπόλοιπες απαντώνται μόνο σε συγκεκριμένες θαλάσσιες περιοχές. Επιπλέον ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά των ιζημάτων είναι το ανθρακικό ασβέστιο, που αποτελεί κύριο τμήμα των σκελετικών υπολειμμάτων φυτών και ζώων. Στα ιζήματα όμως εκτός από τους σκελετούς οργανισμών το ανθρακικό ασβέστιο προέρχεται και από την διάβρωση των πετρωμάτων (Parathanasiou & Zenetos, 2005β).

Τα ιζήματα διαχωρίζονται σε λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα. Τα λεπτόκοκκα έχουν μέγεθος κόκκων μικρότερο από 50 μm και διαφοροποιούνται σε δύο επιπλέον υποκατηγορίες την ιλύ και την άργιλο. Αποτελούνται από αργιλικά ορυκτά οργανική ύλη, λεπτόκοκκους χαλαζίες, σωματίδια ανθρακικών ορυκτών και σχιστολίθων. Τα χονδρόκοκκα ιζήματα έχουν μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 50μm και διαφοροποιούνται σε άμμο και χαλίκια. Είναι λιγότερο πολύπλοκα ορυκτολογικά και αποτελούνται από χαλαζίες και σχιστόλιθους. Τα χονδρόκοκκα ιζήματα αποτελούνται κυρίως από στρογγυλοποιημένα σωματίδια (Salomons & Förstner, 1984).

Στον Πίνακα 2.4. που ακολουθεί δίνονται οι κατηγορίες ιζημάτων και πετρωμάτων με βάση το μέγεθος των κόκκων.

Πίνακας 2.4.: Κατηγορίες ιζημάτων με βάση το μέγεθος των κόκκων (ΕΜΠ 2009, Σημειώσεις Μαθήματος Πετρολογίας, Τμήμα Μεταλλειολόγων Μηχανικών, διαθέσιμες στο Internet).

Διάμετρος κόκκων σε mm	Χαλαρά ιζήματα	Συμπαγή πετρώματα
> 200	Μπλοκ	
200 - 20	Χάλικες μεγάλου μεγέθους	Λατυποπαγή
20 - 2	Χάλικες μικρού μεγέθους	Κροκαλοπαγή
2 – 0,2	Χονδρόκοκκη άμμος	Χαλαζιακός ψαμμίτης
0,2 – 0,063	Λεπτόκοκκη άμμος	Ασβεστολιθικός ψαμμίτης κ.λ.π.
0,063 – 0,004	Ιλύς / Μάργα	Ιλυόλιθος/ Σχιστώδης μάργα
< 0,004	Άργιλος	Σχιστή άργιλος Αργιλικός σχιστόλιθος

Το σχήμα και το μέγεθος των λεπτόκοκκων σωματιδίων ποικίλλει. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι φορτισμένα και το φορτίο εξαρτάται από την ιονική ισχύ και τα επιφανειακά επιστρώματα. Τα επιφανειακά φορτία είναι επίσης υπεύθυνα για τα χαρακτηριστικά συσσωμάτωσης των λεπτόκοκκων ιζημάτων. Τα σωματίδια στο νερό βυθίζονται με τη βαρύτητα και η ταχύτητα καθίζησης εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα τους, την παρουσία φυσικών επιστρωμάτων στην επιφάνειά τους, την παρουσία ηλεκτρολυτών και οργανικών ενώσεων στο νερό.

Τα αργιλικά σωματίδια σε διάλυμα ηλεκτρολυτών σχηματίζουν συσσωματώματα το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από τον τύπο του ορυκτού, την ιονική ισχύ του διαλύματος και τις υδραυλικές συνθήκες. Επίσης τα πολύ λεπτά σωματίδια σχηματίζουν κολλοειδή που καθιζάνουν με πολύ χαμηλή ταχύτητα. Κατά την βύθιση στην υδάτινη στήλη τα μεγαλύτερα σωματίδια συλλέγουν μικρότερα. Στα χονδρόκοκκα ιζήματα τα



σωματίδια είναι απλά σωρευμένα το ένα πάνω στο άλλο. Στα λεπτόκοκκα ιζήματα υπάρχει μια πιο συνεκτική αλλά ανοιχτή δομή (Salomons & Förstner, 1984)

Οι διαδικασίες μεταφοράς των ιζημάτων περιλαμβάνουν τη διάβρωσή τους από μια κοίτη ή έναν πυθμένα ή ένα χερσαίο τμήμα, οριζόντια μεταφορά με τη ροή, κάθετη μεταφορά μέσα στην υδάτινη στήλη, απόθεση στον θαλάσσιο πυθμένα και συμπίεση των αποθέσεων. Όλες αυτές οι διεργασίες αλληλεπιδρούν και εναλλάσσονται στο χώρο και στο χρόνο. Ο μέσος ρυθμός διάβρωσης των ηπείρων είναι 60mm/1000yr και οι μέσοι ρυθμοί ιζηματογένεσης είναι 100mm/1000yr στις ηπειρωτικές κατωφέρειες και 1-20mm/1000yr στη βαθιά θάλασσα.

Η κίνηση των ιζημάτων εξαρτάται από τις υδραυλικές συνθήκες και ανάλογα με αυτές γίνεται και ο διαδοχικός διαχωρισμός τους με τη σύσταση και το μέγεθος. Τα χονδρόκοκκα ιζήματα βρίσκονται σε περισσότερο ενεργές περιοχές (απότομα ποτάμια, ισχυρά παλιρροιακά ρεύματα, εκτεθειμένες ακτές). Τα λεπτόκοκκα ιζήματα συσσωρεύονται σε πιο ήσυχια νερά. Σε αυτούς τους δύο κανόνες εμφανίζονται εξαιρέσεις όταν δεν υπάρχει παροχή του ενός ή του άλλου υλικού. Αμέσως μετά την απόθεση το ιζημα έχει 40-80% νερό. Η συμπίεση με το βάρος διώχνει το νερό των πόρων. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια σχηματίζουν σχετικά άκαμπτη δομή αμέσως μετά την απόθεση. Τα λεπτά σωματίδια σχηματίζουν χαλαρή δομή με υψηλό πορώδες και χαμηλή διεισδυσιμότητα, η συμπύκνωση είναι σχετικά αργή αλλά τελικά οδηγεί σε μείωση του όγκου κατά 50%. Με την συμπίεση αναπτύσσονται επαφές ανάμεσα στα σωματίδια, αυξάνεται η μηχανική αντοχή και το υλικό που δημιουργείται αντιστέκεται περισσότερο στη διάβρωση. Η φύση και η ποσότητα των ιζημάτων εξαρτάται από τις καταιγίδες στα ρέματα, τις εποχές στα ποτάμια, τις λεκάνες απορροής και τη φέρουσα ικανότητα της ροής νερού που τις διαβρώνει καθώς και από την κίνηση των κυμάτων στις ακτές και τις ρηχές θάλασσες (Salomons & Förstner, 1984)

Τα μέταλλα δεν κατανέμονται ομοιόμορφα στα διάφορα μεγέθη των κόκκων. Τα λεπτά σωματίδια που περιέχουν κυρίως αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλα. Στην ιλύ και την άμμο μειώνονται οι συγκεντρώσεις γιατί υπερισχύει ο χαλαζίας. Στα πολύ χονδρόκοκκα ιζήματα παρατηρείται νέα αύξηση των μετάλλων (Salomons & Förstner, 1984).

Άρα η μελέτη και περιγραφή των ιζημάτων ξεκινά από τον προσδιορισμό της κοκκομετρίας και της περιεκτικότητας ανθρακικών (Parathanasiou & Zenetos, 2005β). Επίσης μελετάται η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε οργανική ύλη λόγω της σημασίας της στη σύνδεση και μεταφορά των μετάλλων και τις διαγενετικές διεργασίες. Τα μέταλλα αλληλεπιδρούν με την οργανική ύλη με διάφορους τρόπους. Συγκεκριμένα μπορεί να συμπλέκονται από την οργανική ύλη και να καταβυθίζονται, να σχηματίζουν οργανικά σύμπλοκα τα οποία προσροφώνται σε οργανικά ή ανόργανα σωματίδια, να προσροφώνται από οργανικά σωματίδια, να ενσωματώνονται στην έμβια οργανική ύλη. Επίσης είναι δυνατό η διαλυτή οργανική ύλη να διαλυτοποιεί μέταλλα από ευκίνητες θέσεις στα ιζήματα λόγω ισχυρότερης τάσης συμπλοκοποίησης. Τα θετικά φορτισμένα

μεταλλικά ιόντα προσροφώνται στα οργανικά σωματίδια ή σε οργανικά επιστρώματα λόγω της παρουσίας αρνητικά φορτισμένων επιφανειακών θέσεων (Förstner and Whitman 1979). Καθώς τα ιζήματα καλύπτονται από νεότερα το επιφανειακό στρώμα στο οποίο υπάρχει οξυγόνο θάβεται και σταδιακά γίνεται υποξικό λόγω της κατανάλωσης του οξυγόνου για την αποσύνθεση της οργανικής ύλης. Τελικά η αποσύνθεση συνεχίζεται από βακτήρια που ανάγουν τα θειικά σε θειούχα και παράγεται H<sub>2</sub>S. Το H<sub>2</sub>S διαχέεται προς τα πάνω όπου διαλυτοποιεί μέταλλα από λιγότερο σταθερά ανθρακικά, οξειδία και υδροξειδία τους. Επιπλέον η αποσύνθεση της οργανικής ύλης παράγει οργανικές ενώσεις που μπορεί να συμπλέκουν τα διαλυτοποιημένα μέταλλα πολύ ισχυρά και άρα να διευκολύνουν τη διαφυγή τους από τη ζώνη του H<sub>2</sub>S παρεμποδίζοντας την καταβύθισή τους ως θειούχα ορυκτά. (Salomons & Förstner, 1984)

Στην περαιτέρω ανάλυση των ιζημάτων συνήθως αναλύεται το κλάσμα των 63 μm γιατί σε αυτό (ιλύς και άργιλος) βρίσκονται οι υψηλότερες περιεκτικότητες μετάλλων. Αυτό το κλάσμα είναι ισοδύναμο με το υλικό που μεταφέρεται σε αιώρηση. Επιπλέον οι περισσότερες μελέτες μετάλλων στα ιζήματα έχουν γίνει σε αυτό το κλάσμα για λόγους συγκρισιμότητας. (Salomons & Förstner, 1984)

Πίνακας 2.5: Τυπικές περιεκτικότητες βαρέων μετάλλων σε πετρώματα (σε mg/kg) (Salomons F Förstner, 1984 - Alloway & Ayres, 1997)

	Al	Fe	Mn	V	Cr	Ni	Zn	Cu	Co	Pb	Cd
	%		mg/kg								
Μέσος φλοιός	8,2	4,1	950	160	100	80	75	50	20	14	0,11
Μέσο ιζήμα	7,2	4,1	770	105	72	52	95	33	14	19	0,17
Μέσος σχιστόλιθος	8,0	4,7	850	130	90	68	95	45	19	20	0,22
Άργιλος βαθιών νερών	8,4	6,5	6700	120	90	250	165	250	74	80	0,42
Ίζημα ρηχών νερών	8,4	6,5	850	145	60	35	92	56	13	22	-
Ψαμμίτης	4,3	2,9	440	20	35	9	30	30	0,3	10	0,05
Ασβεστόλιθος	0,7	1,7	700	45	11	7	20	5,1	0,1	5,7	0,03
Έδαφος	6,7	3,2	800	108	84	34	60	26	12	29	0,6
Υπερβασικά			1040	40	2980	2000	58	42		14	0,12
Βασικά			1500	250	200	150	100	90		3	0,13
Γρανίτες			400	72	4	0,5	52	13		24	0,09

### 2.6.2. Παράγοντες εμπλουτισμού

Προκειμένου να εκτιμηθεί η ανθρωπογενής επίδραση στα ιζήματα αναλύεται το ευκίνητο κλάσμα των μετάλλων στα ιζήματα (προσροφημένα μέταλλα, συγκαταβυθισμένα στα ανθρακικά και τα ένυδρα οξειδία σιδήρου και μαγγανίου και οργανικά συμπλεγμένα με αραιά οξέα και εκλεκτικές εκχυλίσσεις (Salomons & Förstner, 1984).

Για να προσδιοριστούν οι ανθρωπογενείς επιδράσεις από την μελέτη ιζημάτων είναι απαραίτητο να ορίζεται το φυσικό επίπεδο των μετάλλων, η περιεκτικότητα υποβάθρου. Για τον ορισμό των τιμών υποβάθρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν η παγκόσμια μέση σύσταση του σχιστόλιθου, απολιθωματικά υδάτινα ιζήματα, πρόσφατες αποθέσεις σε μη ρυπασμένες περιοχές καθώς και μικροί χρονολογημένοι πυρήνες από την συγκεκριμένη περιοχή μελέτης που παρέχουν ιστορικό αρχείο.

Ο **Παράγοντας Εμπλουτισμού Ιζημάτων** (Sediment Enrichment Factor) ορίζεται ως εξής:

$$SEF = \frac{\frac{Me_{sed}}{Al_{sed}}}{\frac{Me_{back}}{Al_{back}}}$$

Όπου,  $Me_{sed}$  είναι η Συγκέντρωση μετάλλου στο ίζημα υπό μελέτη,  $Al_{sed}$  Συγκέντρωση Al στο ίζημα υπό μελέτη και  $Me_{back}$  η Συγκέντρωση μετάλλου στο υπόβαθρο,  $Al_{back}$  η Συγκέντρωση Al στο υπόβαθρο (Salomons & Förstner, 1984).

Οι συντελεστές εμπλουτισμού EF που υπολογίζονται ως προς τις περιεκτικότητες μετάλλων στο φλοιό της γης έχουν κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Αυτό γιατί οι περιεκτικότητες σε μέταλλα στα πραγματικά πετρώματα μιας περιοχής μπορεί να είναι πολύ διαφορετικές από τις μέσες υπολογιζόμενες για το σύνολο του στερεού φλοιού. Επιπλέον τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται ως αναφοράς (Al, Zr, Ti, Sc) επίσης μεταβάλλονται από περιοχή σε περιοχή. Με χρήση περιεκτικότητας αναφοράς από υποεπιφανειακό στερεό δείγμα (βαθύτερο στρώμα πυρήνα ιζήματος) από κάθε συγκεκριμένη περιοχή αυτή η πηγή σφαλμάτων μπορεί να μειωθεί. Μια πηγή σύγχυσης ως προς τη χρήση των EF είναι και η ερμηνεία τους. Διάφοροι ερευνητές χρησιμοποιούν διαφορετικά όρια πάνω από τα οποία θεωρούν ότι ο παράγοντας εμπλουτισμού δείχνει επιβάρυνση. Αρχικά η ερμηνεία ήταν ότι συντελεστές εμπλουτισμού μεγαλύτεροι από 1 δείχνουν επιβάρυνση. Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και άλλες τιμές όπως 3, 5, 10, 20.

Το στοιχείο που επιλέγεται ως αναφοράς πρέπει να επηρεάζεται ελάχιστα από τις διεργασίες αποσάθρωσης, να μην κατανέμεται σε άλλες μορφές στο ίζημα ή το έδαφος παρά μόνο εντός πλέγματος. Τέλος έχει αναφερθεί ότι πρέπει το στοιχείο αναφοράς να μην παρουσιάζει το ίδιο υψηλή μεταβλητότητα παρόμοια με τη μεταβλητότητα των μετάλλων για τα οποία υπολογίζονται οι παράγοντες εμπλουτισμού. Μπορεί κάποιες φορές αντί για λιθογενή στοιχεία να χρησιμοποιηθεί ως στοιχείο αναφοράς ένα βιογενές, π.χ. το Mn (Reinmann, 2005).

### 2.6.3. Κριτήρια Ποιότητας

Πίνακας 2.6.: Τυπικές συγκεντρώσεις μετάλλων σε στερεά περιβαλλοντικά μέσα και κριτήρια ποιότητας (Long et al., 1997 – Alloway and Ayres, 1997)

mg/kg	Ni	Zn	Cu	Pb	Cd
<b>Βασικά</b>	150	100	90	3	0,13
<b>ERL*</b>	20,9	150	34	46,7	1,2
<b>ERM*</b>	51,6	410	270	218	9,6
<b>USEPA Μη ρυπασμένο</b>	<20	<90	<25	<40	-
<b>USEPA Μέτρια ρύπανση</b>	20-50	90-200	25-50	40-60	-
<b>USEPA Υψηλή ρύπανση</b>	>50	>200	>50	>60	>6

\*ERL=κάτω από το ERL οι επιπτώσεις στους οργανισμούς είναι απίθανες, μεταξύ ERLκαι ERM είναι πιθανές επιπτώσεις και πάνω από το ERM είναι βέβαιο ότι effects συμβαίνουν επιπτώσεις σε οργανισμούς (Long E.R., Wilson C.J., 1997).

### 3. Περιοχή Μελέτης “Το λιμάνι του Πειραιά”.

#### 3.1. Η ανάπτυξη των λιμενικών υποδομών του Πειραιά

Οι ιστορικές περίοδοι ακμής του Λιμανιού του Πειραιά δύναται να χωριστούν σε δυο φάσεις ανάπτυξης. Η πρώτη αφορά την σκέψη του Θεμιστοκλή να μεταφέρει το επίνειο της Αθήνας από το Φάληρο στο Πειραιά, δημιουργώντας ένα ισχυρό λιμάνι το οποίο εν συνεχεία κατά την περίοδο του Περικλή διαμορφώθηκε σε κέντρο ναυτιλίας και πολιτισμού.



Σχήμα 3.1.: Εικόνα αναπαράστασης του Αρχαίου Πειραιά με τις οχυρωματικές, τις λιμενικές και τις αστικές κατασκευές από Παρουσίαση ΕΛΙΝΤ 2-10-12

Η δεύτερη φάση ξεκινάει λίγο μετά την Ανεξαρτησία της τότε Ελλάδας από τους Τούρκους κατά την οποία αναπτύσσεται το λιμάνι του Πειραιά διαδραματίζοντας τον κύριο μοχλό ανάπτυξης της πόλης.

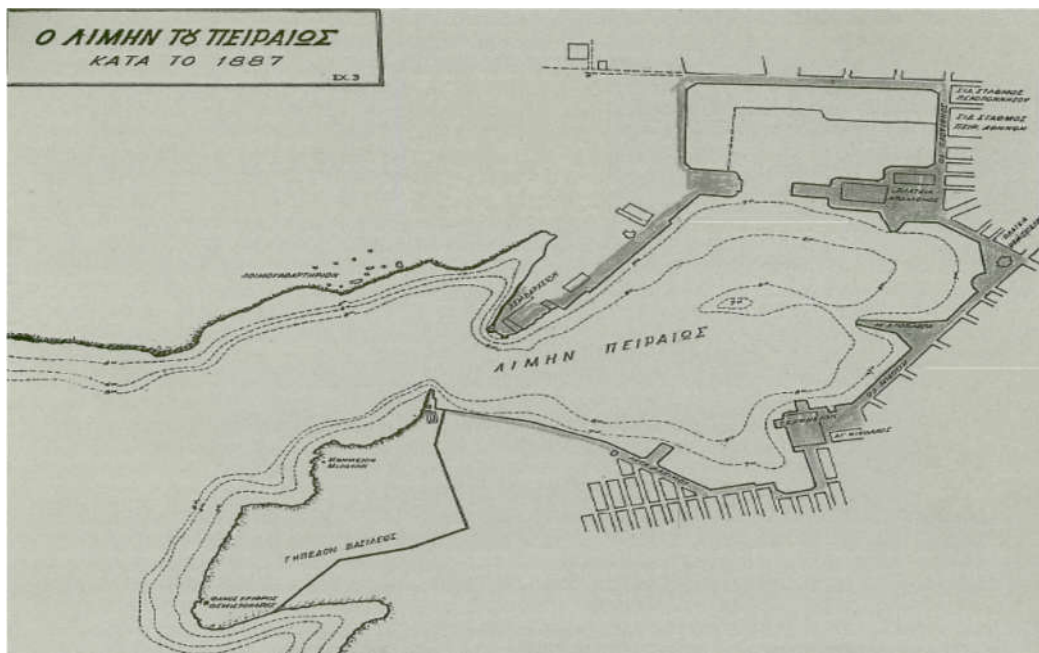
Όλες οι λιμενικές δραστηριότητες γίνονται στην περιοχή του Τζελέπη μέχρι και τον Άγιο Διονύσιο. Η πρώτη άτυπη κατανομή λιμενικών δραστηριοτήτων γίνεται περί το 1869. Οι πρώτες επεκτάσεις έγιναν χάρη στις ναυπηγικές και βοιμηχανικές δραστηριότητες στον προλιμένα από τον ομογενή από την Κωσταντινούπολη Γ. Βασιλειάδη, ενώ περί το τέλος του αιώνα άρχισαν να χτίζονται και ο δυο μόνιμες πέτρινες δεξαμενές.





Σχήμα 3.2.: Εικόνα χάρτου των CURTIUS E.– KAUPERT J. A., 1881

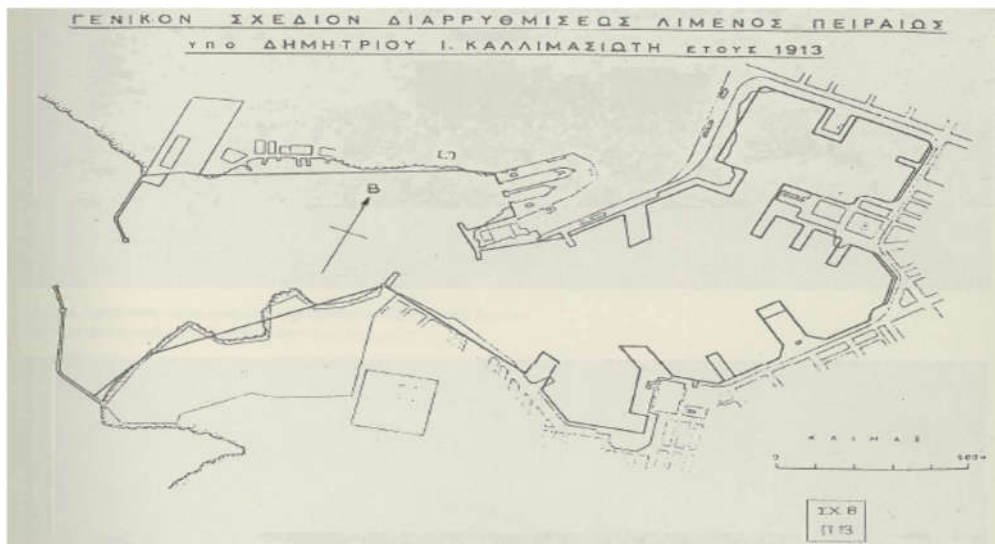
Το λιμάνι του Πειραιά, από τη δεκαετία του 1890 απέκτησε τον κεντρικό ρόλο τον οποίο διατηρεί μέχρι σήμερα. Η νέα αστική γεωγραφία της χώρας, με την Αθήνα βασικό αστικό πόλο της χώρας συνέβαλαν σε αυτό.



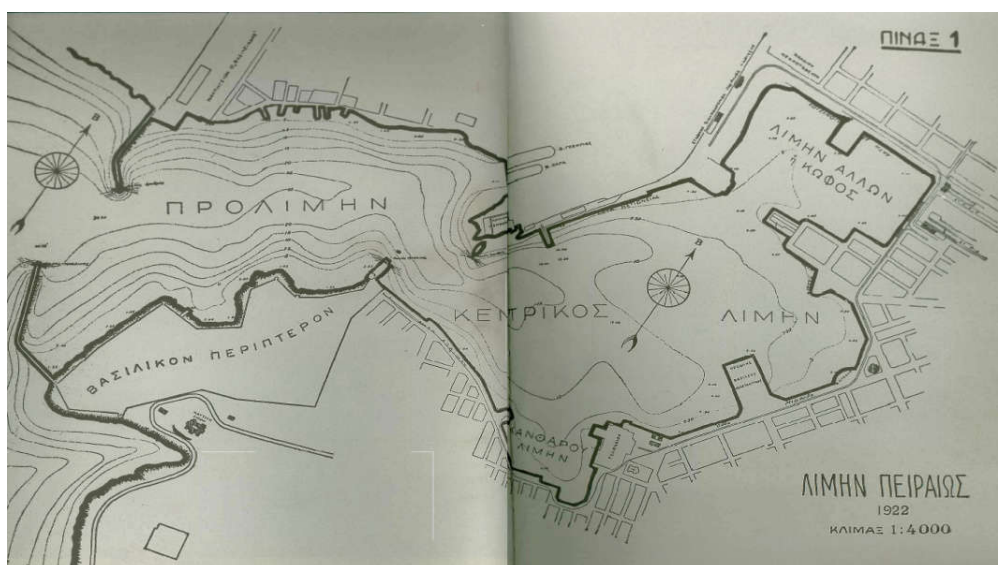
Σχήμα 3.3.: Εικόνα σχεδίου του Λιμένα Πειραιά κατά το 1887 από ιστορικό αρχείο Ο.Λ.Π.

Από εκείνη ακριβώς την περίοδο επιχειρείται στον Πειραιά για πρώτη φορά η μεγάλης κλίμακας αναδιαρρύθμιση του λιμανιού. Μία σειρά νέων λιμενικών έργων όπως η κατασκευή των μόνιμων κτιστών ναυπηγοεπισκευαστικών δεξαμενών, η εκβάθυνση και

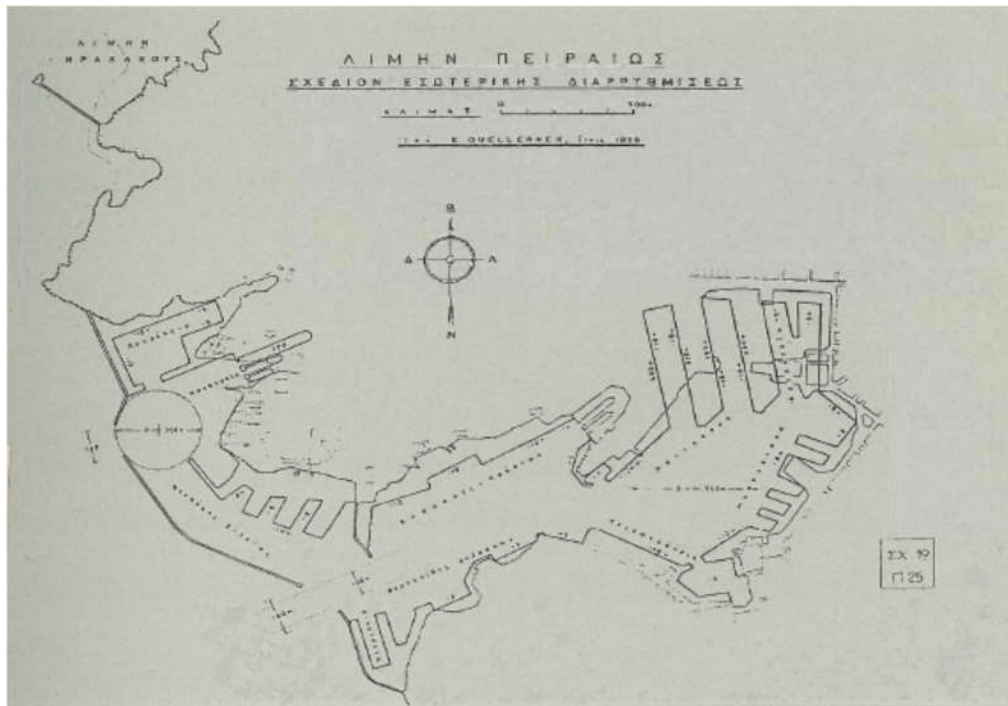
ο αύλακας εισόδου, ο διπλασιασμός της λιμενολεκάνης με τη διαμόρφωση του προλιμένα και την κατασκευή των νέων εξωτερικών λιμενοβραχιόνων, η αξιοποίηση της ακτής του Αγίου Διονυσίου με την απομάκρυνση των ναυπηγείων, η κατασκευή των νέων αποθηκευτικών υποδομών και υποδομών φόρτωσης στην ακτή της Δραπετσώνας έδωσαν στο λιμάνι του Πειραιά τη σύγχρονη του μορφή. Το σύνολο αυτό δεν στηρίχθηκε σε ένα ενιαίο πρόγραμμα. Η μελέτη των σεναρίων διαρρύθμισης και επέκτασης είχε αρχίσει από το 1882 αλλά η υλοποίηση των επιμέρους μεγάλων έργων ξεκίνησε το 1899. Τα έργα συνεχίστηκαν αδιάλειπτα μέχρι το 1936, μέσω διαφορετικών προγραμμάτων.



Σχήμα 3.4.: Εικόνα σχεδίου του Λιμένα Πειραιά κατά το 1920 (σχ. Α Γκίνη) από ιστορικό αρχείο Ο.Λ.Π.



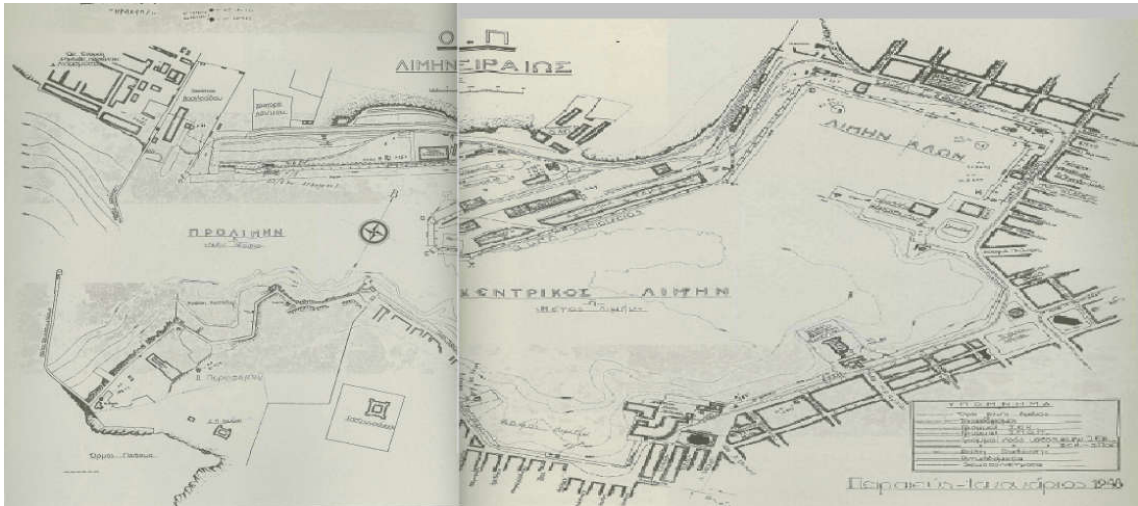
Σχήμα 3.5.: Εικόνα σχεδίου του Λιμένα Πειραιά (σχέδιο του 1922) από ιστορικό αρχείο Ο.Λ.Π.



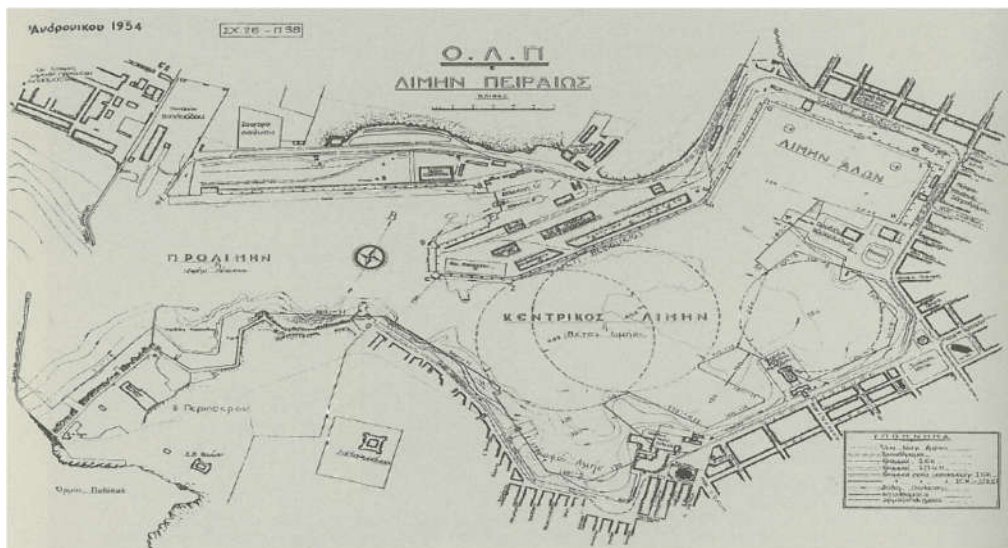
Σχήμα 3.6.: Εικόνα σχεδίου εσωτερικής διαρρύθμισης του λιμένα Πειραιά εν έτη 1926 από ιστορικό αρχείο Ο.Λ.Π.

Ελάχιστα χρόνια μετά την ολοκλήρωσή τους, το λιμάνι του Πειραιά δέχθηκε τους βομβαρδισμούς του 1941, του 1944 και την ανατίναξη των υποδομών του την ίδια χρονιά. Το αποτέλεσμα ήταν η σχεδόν πλήρης ακρήστευσή του. Η ανάσυρση των ναυαγίων, η επισκευή των κτιρίων, των δεξαμενών, του μηχανολογικού εξοπλισμού και των κρηπιδωμάτων άρχισε αμέσως μετά τον πόλεμο. Το μεγαλύτερο τμήμα του έργου ολοκληρώθηκε το 1949.





Σχήμα 3.7.: Εικόνα σχεδίου λιμένα Πειραιά το 1948 από ιστορικό αρχείο Ο.Λ.Π.



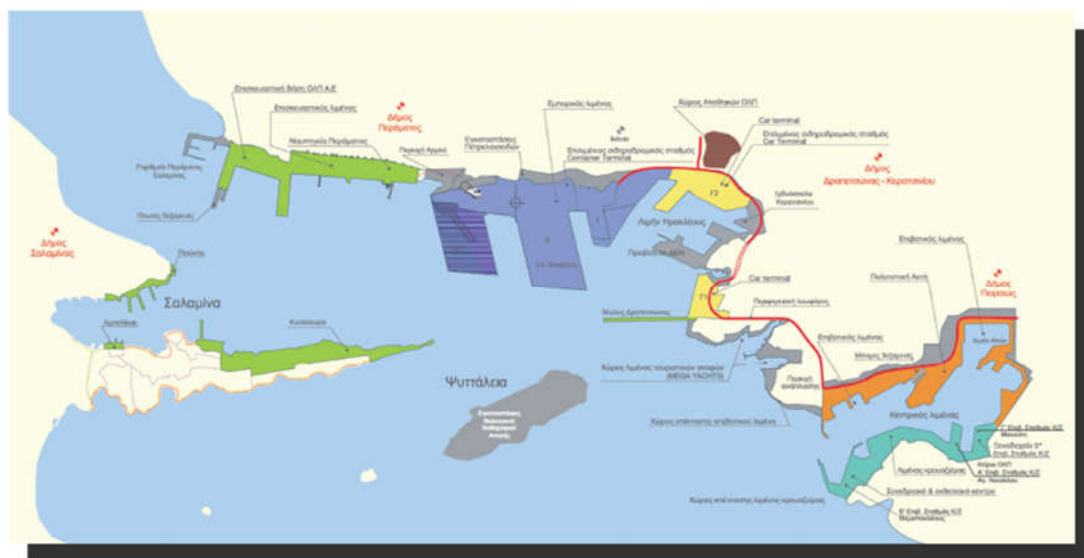
Σχήμα 3.8.: Εικόνα σχεδίου λιμένα Πειραιά (Ανδρόνικος 1954) από ιστορικό αρχείο Ο.Λ.Π.

Με τα μεταπολεμικά έργα το λιμάνι του Πειραιά επανήλθε στη μορφή του 1936. Αυτή η μορφή με ελάχιστες αλλαγές, διατηρήθηκε μέχρι το τέλος του 20ού αιώνα οπότε ο Κεντρικός Λιμένας μετατράπηκε σε αμιγώς επιβατικό. Τότε υλοποιήθηκε το τελευταίο σκέλος των μεσοπολεμικών σχεδιασμών, η μεγάλη δηλαδή επέκταση του εμπορικού λιμανιού προς τα δυτικά. Η διαδικασία αυτή, αποτελεί εντέλει ένα ενιαίο και συνεχές λιμενικό έργο, το μεγαλύτερο που έχει υλοποιηθεί στην Ελλάδα. Διήρκεσε μισόν αιώνα και καθόρισε τη μορφή του Πειραιά.

### 3.2. Η σημερινή εικόνα του Λιμανιού

Το λιμάνι σήμερα αποτελεί ένα λιμάνι πολλαπλών υπηρεσιών στην περιοχή του οποίου υπάρχουν Σταθμοί Εμπορευματοκιβωτίων (ΣΕΜΠΟ), Σταθμοί διακίνησης Αυτοκινήτων (CarTerminals), Σταθμοί Κρουαζιέρας, Σταθμοί Ακτοπλοΐας, Ναυπηγοεπισκευαστικές Εγκαταστάσεις, Υπηρεσίες Logistics, Συνδυασμένες Μεταφορές, Συμβουλευτικές Υπηρεσίες και Ολοκληρωμένα Δίκτυα Πληροφοριών.

Πρόκειται για ένα λιμάνι μεγάλης έκτασης, οι λιμενικές δραστηριότητες του οποίου εκτείνονται σε 4 Δήμους (Πειραιάς – Κερατσίνι /Δραπετσώνα – Πέραμα – Σαλαμίνα) ενώ περιστοιχίζεται από 22.000 μέτρα κρηπιδοτοιχων που εξυπνήτησαν 50.000 αφιξοαναχωρήσεις πλοίων το 2011, περισσότερους από 20 εκατομμύρια επιβάτες ετησίως, πάνω από 2,5 εκατομμύρια επιβάτες κρουαζιέρας, περίπου 500 χιλ. αυτοκίνητα εκ των οποίων πάνω από 70% προορίζονται για άλλες χώρες τις Μεσογείου καθώς αποτελεί σταθμό διαμετακόμισης και περίπου 1.6 εκατομμύρια containers TEU ετησίως και στους δυο προβλήτες του ενώ με την έναρξη λειτουργίας της προβλήτας Νο3 Ελευθέριος Βενιζέλος αναμένεται να διπλασιαστεί ο αριθμός των containers ετησίως.



Σχήμα 3.9.: Εικόνα του υφιστάμενου λιμανιού του Πειραιά - Παναγιώτης Πετρουλής Αναπληρωτής Διευθύνων Σύμβουλος ΟΛΠ ΑΕ Παρουσίαση (ΕΛΙΝΤ)

Συγχρόνως είναι ένα λιμάνι οικολογικό, πρόκειται για το μοναδικό μεγάλο οικολογικό λιμάνι της Μεσογείου και ένα από τα 9 μεγάλα ECOPORTS της Ευρώπης. Το 2011 ο ΟΛΠ ΑΕ αναγνωρίσθηκε από την Ένωση Λιμένων Ευρώπης (ESPO) με πιστοποίηση των Lloyd’s ως ECOPORT.

### 3.3.Περιβαλλοντική κατάσταση

#### 3.3.1. Σύστημα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης

Ο ΟΛΠ Α.Ε. εφαρμόζει πιστοποιημένο Σύστημα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης PERS (Port Environmental Review System) του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Λιμένων ESPO (European SeaPorts Organisation), ενώ παράλληλα είναι μέλος του Ευρωπαϊκού δικτύου λιμένων ECOPORTS, η συμμετοχή στο οποίο γίνεται με κριτήριο την περιβαλλοντική επίδοση των λιμένων.

Στα πλαίσια εφαρμογής του συστήματος περιβαλλοντικής διαχείρισης PERS, ο ΟΛΠ Α.Ε. έχει αναπτύξει και εφαρμόζει συγκεκριμένη περιβαλλοντική πολιτική και βρίσκεται σε μία διαρκή καταγραφή των περιβαλλοντικών παραμέτρων που συσχετίζονται με τις δραστηριότητες του, ενώ παράλληλα αποσκοπεί στην συνεχή βελτίωση της περιβαλλοντικής του απόδοσης, ακολουθώντας τα Ευρωπαϊκά και διεθνή πρότυπα και στοχεύοντας στην προστασία του περιβάλλοντος και τη διατήρηση των φυσικών πόρων για τις επόμενες γενιές.

Ο ΟΛΠ Α.Ε. εφαρμόζει το συγκεκριμένο σύστημα περιβαλλοντικής διαχείρισης (Σχήμα 3.10) από το 2004 και μέχρι σήμερα έχει πραγματοποιήσει 3 αναθεωρήσεις (2008, 2011 και 2014).



Σχήμα 3.10: Εικόνα Πιστοποιητικού Περιβαλλοντικής Διαχείρισης PERS (έκδοση 2014).

### 3.3.2. Παρακολούθηση Ποιότητας Περιβάλλοντος

#### (α) Ατμοσφαιρικό Περιβάλλον

Ο ΟΛΠ Α.Ε. εφαρμόζει Πρόγραμμα Παρακολούθησης της Ποιότητας του Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος έχοντας εγκαταστήσει Σταθμό Παρακολούθησης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης εντός της λιμενικής περιοχής, σε συνεργασία με το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Ο Σταθμός, ο οποίος ανήκει στο Εθνικό Δίκτυο Σταθμών Μέτρησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης, λειτουργεί 24 ώρες το 24ωρο και καταγράφει τις συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων στην ευρύτερη περιοχή. Καθώς η μεταφορά των αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα είναι σύνθετη και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ αυτών και από τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες, ο Σταθμός καταγράφει τους αέριους ρύπους, οι οποίοι αφορούν τόσο την άμεση και έμμεση λειτουργία του λιμένα Πειραιά όσο και τις λοιπές δραστηριότητες στο άμεσα γειτνιάζοντα οικιστικό ιστό.

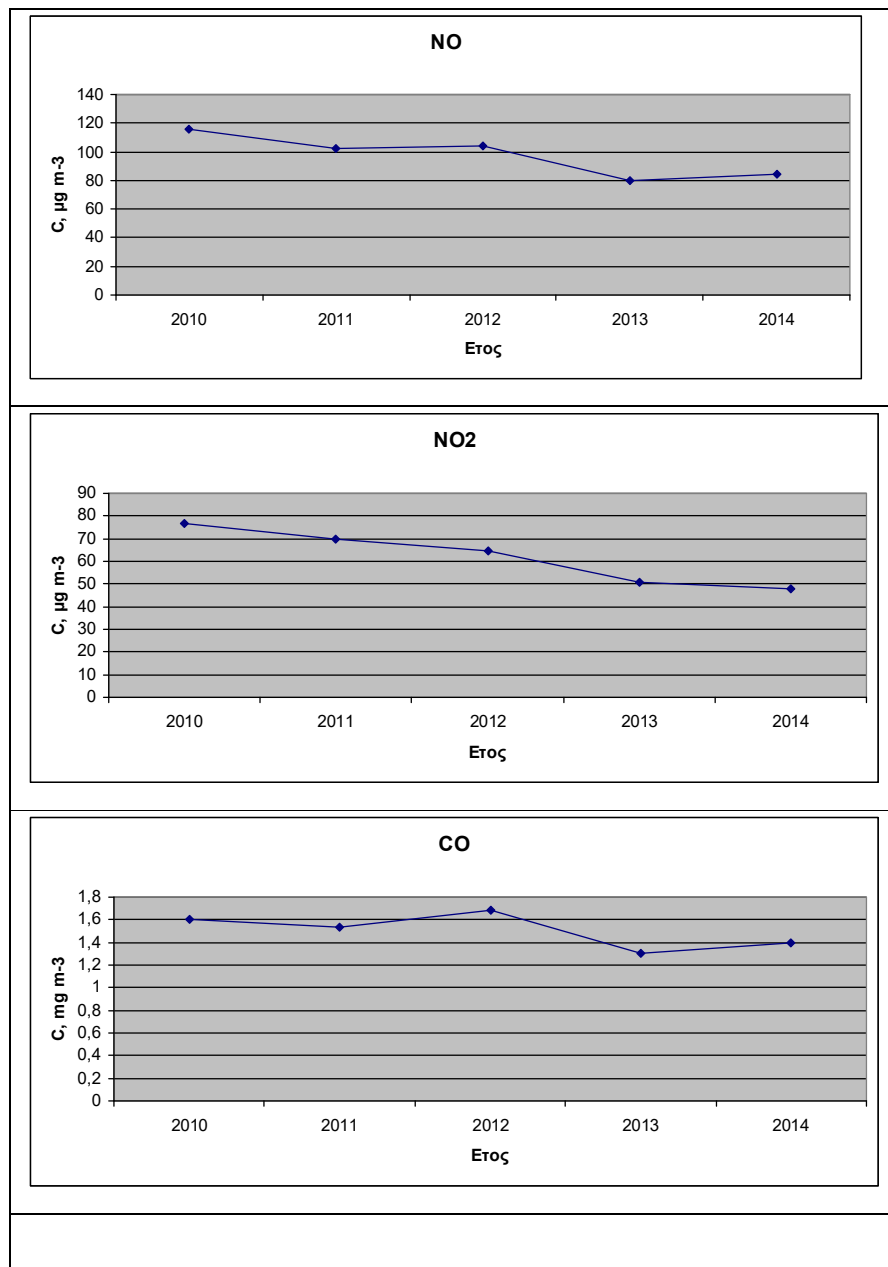
Σκοπός της λειτουργίας του Σταθμού είναι η καταγραφή των αερίων ρύπων που επικρατούν στην ευρύτερη περιοχή, η αξιολόγηση τους για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για τα επίπεδα επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας και τις κύριες πηγές προέλευσης των ρύπων αυτών.



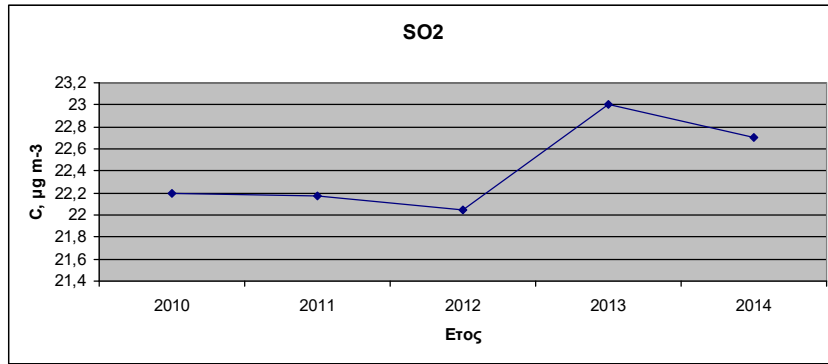
Σταθμός  
Παρακολούθησης  
Ατμοσφαιρικής  
Ρύπανσης ΟΛΠ ΑΕ

Σχήμα 3.11.: Εικόνα Θέσης Σταθμού Παρακολούθησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης ΟΛΠ ΑΕ.

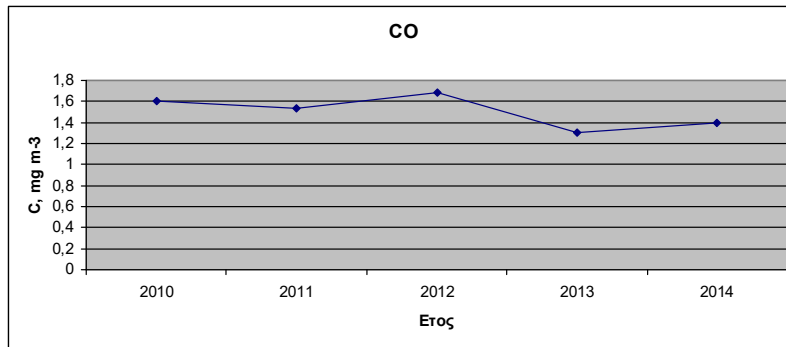
Στο σχήμα 3.12. που ακολουθεί δίνονται οι ετήσιες διακυμάνσεις των No, NO<sub>2</sub> και CO ατμόσφαιρας του λιμένα του Πειραιά για το διάστημα 2010-2014.



Σχήμα 3.12.: Διαγράμματα ετήσιων διακυμάνσεων των No, NO<sub>2</sub> και CO ατμόσφαιρας του λιμένα του Πειραιά για το διάστημα 2010-2014.

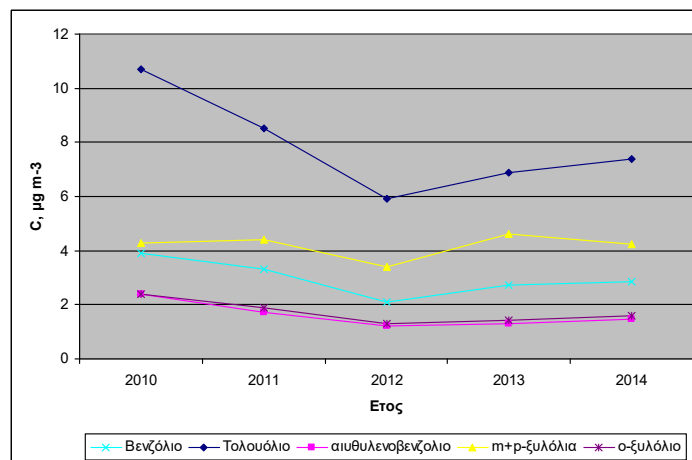


Σχήμα 3.13.: Διάγραμμα διακύμανσης της συγκέντρωσης του διοξειδίου του θείου SO<sub>2</sub>



Σχήμα 3.14: Διάγραμμα διακύμανσης συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα.

Στο σχήμα 3.15. δίνεται η συγκέντρωση ανά έτος των κυριότερων αερίων ρύπων (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλενο-βενζόλιο, m+p-ξυλόλια και ο-ξυλόλιο



Σχήμα 3.15: Διάγραμμα διακύμανσης συγκέντρωσης των κυριότερων αερίων ρύπων (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλενο-βενζόλιο, m+p-ξυλόλια και ο-ξυλόλιο

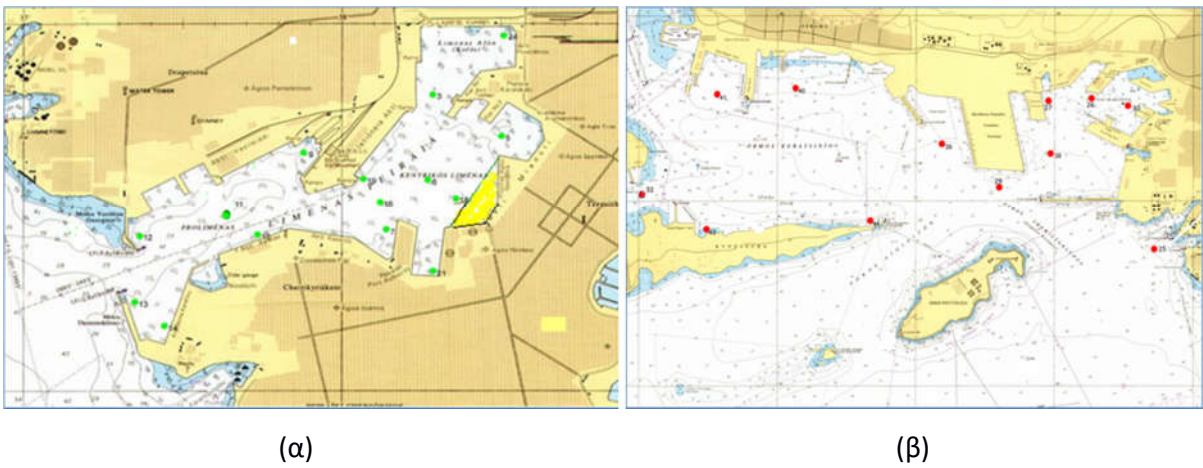


Η ετήσια διακύμανση εξακολούθησε να δείχνει την ίδια τάση σταθεροποίησης των μέσωων ετήσιων τιμών με στατιστικά μη αξιολογήσιμες μεταβολές ενώ οι μετρήσεις βρίσκονται εντός των ορίων που τίθενται στην σχετική νομοθεσία.

*(β) Θαλάσσιο Περιβάλλον*

Σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο Πειραιά, ο ΟΛΠ Α.Ε. εφαρμόζει Πρόγραμμα Παρακολούθησης Ποιότητας του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος σε ετήσια βάση. Με συχνότητα δύο φορές ετησίως, λαμβάνονται δείγματα νερού από όλη την λιμενική περιοχή αρμοδιότητας ΟΛΠ Α.Ε. και εξετάζονται ως προς μικροβιολογικούς, φυσικούς και χημικούς παράγοντες.

Τα σημεία Δειγματοληψιών στο Επιβατικό Λιμάνι του Πειραιά εμφανίζονται στο σχήμα 3.16. (α) και τα σημεία Δειγματοληψιών στο Εμπορικό Λιμάνι του Πειραιά εμφανίζονται στο σχήμα 3.16. (β).



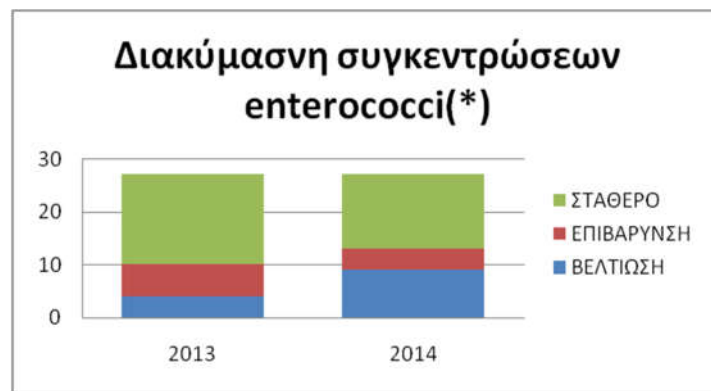
Σχήμα 3.16. Εικόνα με σημεία Δειγματοληψιών στο (α) Επιβατικό λιμάνι Πειραιά και στο (β) Εμπορικό Λιμάνι Πειραιά

Οι παράμετροι που παρακολουθούνται παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. που ακολουθεί:

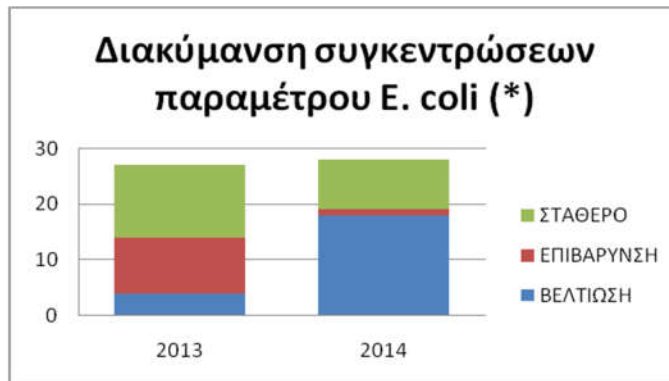


**Πίνακας 3.1.: Πίνακας μετρούμενων παραμέτρων**

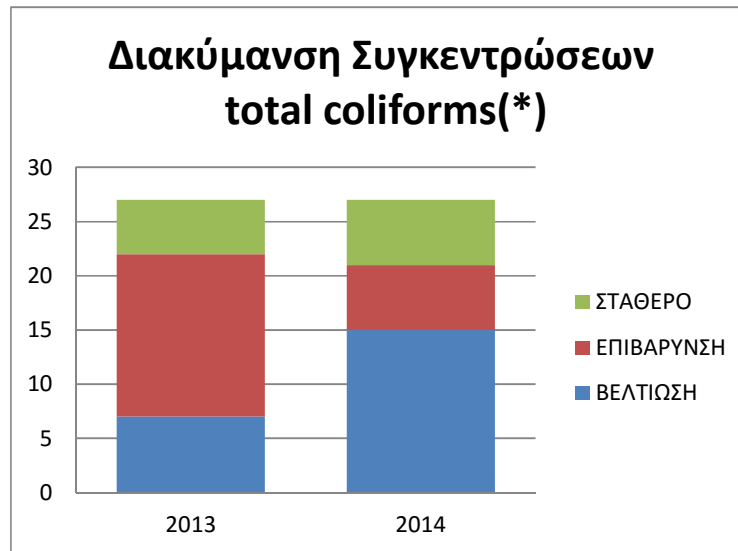
Παράμετρος	Σημεία	Ετήσια συχνότητα
Μικροβιολογικό φορτίο	26	2
Co, pH, διαύγεια, TDS, αγωγιμότητα, αλατότητα	26	2
Διαλυμένο οξυγόνο (DO)	26	2
Θρεπτικά συστατικά NH4+, NO2-, NO32-, PO43	26	1
Βαρέα μέταλλα στην υδάτινη στήλη	5	1
Πετρελαιοειδή	5	1



Σχήμα 3.17. : Διάγραμμα διακύμανσης συγκεντρώσεων εντερόκοκκου τα έτη 2013-2014.  
(\* ) Δειγματοληψίες Εαρινής Περιόδου.



Σχήμα 3.18. : Διάγραμμα Διακύμανσης συγκεντρώσεων E.coli τα έτη 2013-2014. (\* )  
Δειγματοληψίες Εαρινής Περιόδου



Σχήμα 3.19.: Διάγραμμα Συνολικής Διακύμανσης συγκεντρώσεων coli τα έτη 2013-2014.  
(\*) Δειγματοληψίες Εαρινής Περιόδου

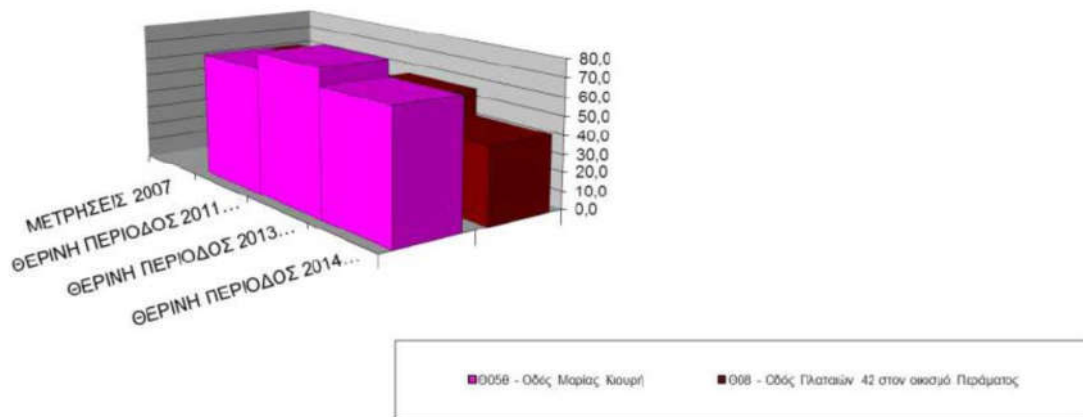
Το 2014 ο ΟΛΠ ΑΕ συνεργάστηκε με το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο –Σχολή Πολιτικών Μηχανικών για την ποιοτική αξιολόγηση των ιζημάτων του θαλάσσιου πυθμένα στη λιμενική περιοχή.

#### (γ) Ακουστικό Περιβάλλον

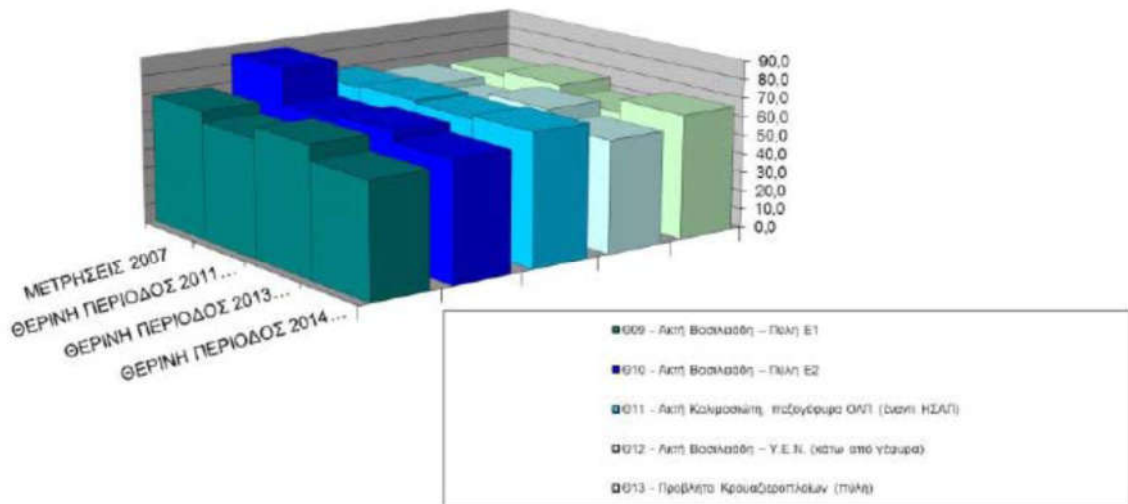
Ο ΟΛΠ Α.Ε. εφαρμόζει Πρόγραμμα Παρακολούθησης Ακουστικού περιβάλλοντος για το σύνολο της λιμενικής περιοχής. Στα πλαίσια του Ακουστικού Προγράμματος έχει διαμορφωθεί ένας “καμβάς” θέσεων μέτρησης κατά μήκος του συνόλου της λιμενικής περιοχής, ώστε από τα αποτελέσματα των μετρήσεων να λαμβάνεται αντιπροσωπευτική εικόνα για τα επίπεδα ακουστικής όχλησης που οφείλεται στις λιμενικές δραστηριότητες. Παράλληλα, στις αντίστοιχες θέσεις παρακολουθείται και ο κυκλοφοριακός φόρτος των παρακείμενων οδών δεδομένου ότι σε πολλά σημεία αποτελεί κύρια πηγή θορύβου. Ο ΟΛΠ ΑΕ προσπαθώντας για συνεχή βελτίωση και λήψη μέτρων που θα έχουν ουσιαστικό αποτέλεσμα, έχει πραγματοποιηθεί ειδική τεχνική μελέτη χαρτογράφησης θορύβου για την περιοχή των Σταθμών Εμπορευματοκιβωτίων, με σκοπό κυρίως τον προσδιορισμό της συμβολής της λιμενικής δραστηριότητας στην ακουστική επιβάρυνση της γειτνιάζουσας αστικής περιοχής. Σε συνέχεια της αξιολόγησης των μετρήσεων και των μελετών που γίνονται, λαμβάνονται, όπου απαιτείται και είναι τεχνικά εφικτό, διορθωτικά μέτρα.

Το 2014 υλοποιήθηκαν και βρίσκονται σε εξέλιξη δράσεις που εστιάζονται κυρίως στο ακουστικό περιβάλλον της περιοχής δραστηριότητας των εμπορευματοκιβωτίων, με κυριότερες:

- έργα βελτίωσης του οδοστρώματος στην εσωτερική οδό της λιμενικής περιοχής των Σταθμών Εμπορευματοκιβωτίων
- ενώ πρόγραμμα αντικατάστασης συμβατικών σειρήνων μηχανημάτων με αυτορυθμιζόμενης έντασης
- ερευνητικό πρόγραμμα μελέτης φυτοτεχνικών διαμορφώσεων στην περιοχή του Προβλήτα Ι – ΣΕΜΠΟ του ΟΛΠ ΑΕ με στόχο την αναβάθμιση του περιβάλλοντος



Σχήμα 3.20.: Εικόνα καμβά ακουστικής όχλησης επί της οδού Μαρίας Κουρή και επί της οδού Πλαταιών στον οικισμό Περάματος.



Σχήμα 3.21.: Εικόνα καμβά ακουστικής όχλησης στην περιοχή της Πύλης E1, E2, Ακτής Κολοκοτρώνη, Ακτής Βασιλειάδη και του προβλήτα κρουαζιέρας.

### 3.3.3 Διαχείριση αποβλήτων εγκαταστάσεων ΟΛΠ ΑΕ –Ανακύκλωση

Ο ΟΛΠ ΑΕ συνεχίζει την ολοκληρωμένη διαχείριση των αποβλήτων που παράγονται στις χερσαίες εγκαταστάσεις του και εργάζεται συνεχώς για την ενίσχυση της ανακύκλωσης και τη μείωση των ποσοτήτων που καταλήγουν προς τελική διάθεση στους χώρους υγειονομικής ταφής. Δεδομένου των πολλών λιμενικών δραστηριοτήτων εντός της χερσαίας λιμενικής περιοχής ΟΛΠ ΑΕ και της λειτουργίας τόσο κτιρίων γραφείων όσο και συνεργείων, τα παραγόμενα απόβλητα παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση ως προς το είδος και την προέλευσή τους. Ο ΟΛΠ ΑΕ μεριμνά για την ορθή περιβαλλοντικά διαχείρισή τους και συνεργάζεται με κατάλληλα αδειοδοτημένους συλλέκτες και εγκαταστάσεις τελικής διαχείρισης σύμφωνα με τη σχετική νομοθεσία.

Η οργάνωση και η διαχείριση των αποβλήτων εγκαταστάσεων ΟΛΠ ΑΕ γίνεται σύμφωνα με τους όρους και τις διαδικασίες που περιγράφονται στο Εγχειρίδιο Εναλλακτικής Διαχείρισης Αποβλήτων του ΟΛΠ Α.Ε.

Στο πλαίσιο αυτό εφαρμογής των παραπάνω έχουν ορισθεί, ανά τομέα δραστηριότητας, σημεία συλλογής και εργαζόμενοι ως υπεύθυνοι για κάθε ρεύμα αποβλήτου. Τα σημεία συλλογής φέρουν κατάλληλη σήμανση προς διευκόλυνση της απόρριψης των αποβλήτων.

Τα απόβλητα χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

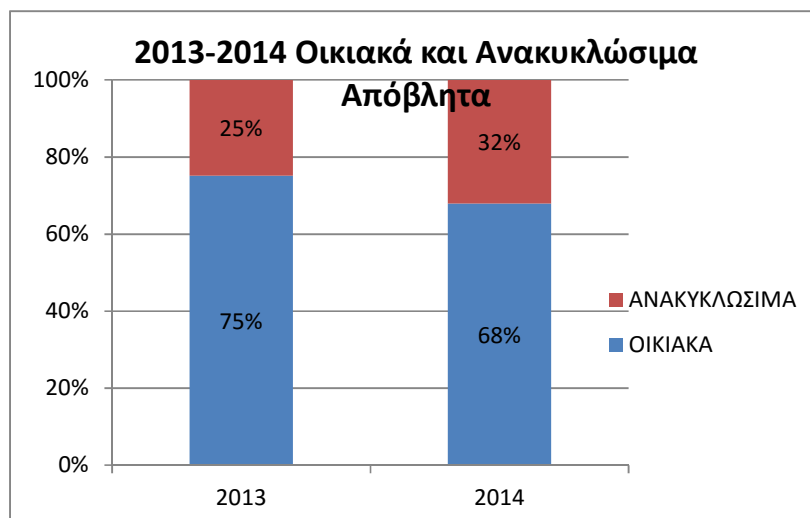
(α) Απόβλητα που παράγονται σε χώρους γραφείων και λοιπούς χερσαίους χώρους:

Οικιακού τύπου απόβλητα, χαρτί και χάρτινες συσκευασίες, πλαστικές συσκευασίες, γυάλινες συσκευασίες, μεταλλικές συσκευασίες, κενά μελανοδοχεία & toners, χρησιμοποιημένες φορητές μπαταρίες και συσσωρευτές, απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ).

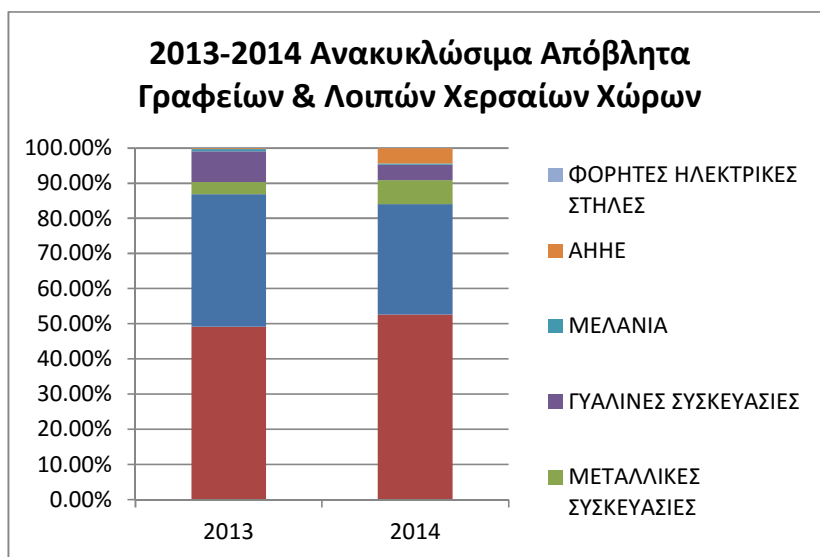
(β) Απόβλητα που παράγονται σε χώρους συνεργείων:

Απόβλητα λιπαντικών ελαίων (ΑΛΕ), χρησιμοποιημένοι συσσωρευτές, απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), χρησιμοποιημένα ελαστικά, απόβλητα ξυλείας, υγρά και στερεά λειτουργικά απόβλητα συνεργείων.

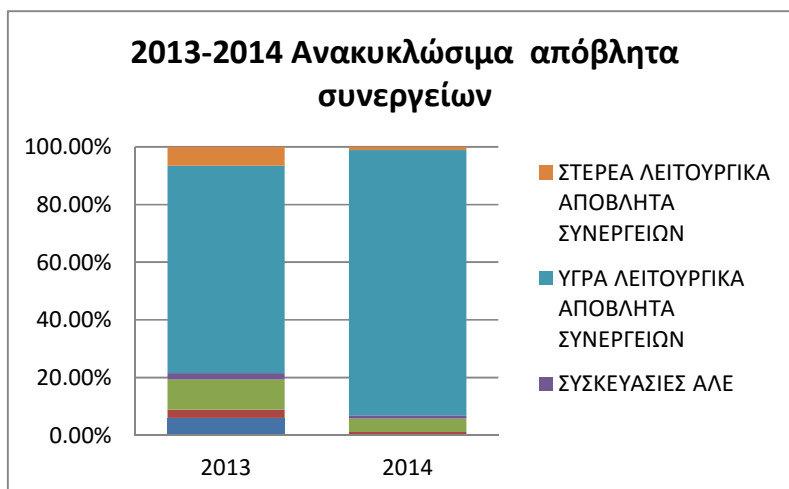
Το 2014 σημειώθηκε αύξηση του ποσοστού ανακύκλωσης κατά 7% σε σύγκριση με το 2013. Ειδικά η ποσότητα των οικιακών απόβλητων (χαρτί και χάρτινες συσκευασίες, πλαστικές, γυάλινες και μεταλλικές συσκευασίες) που ανακυκλώθηκε αυξήθηκε κατά 41% σε σχέση με το 2013 επιτυγχάνοντας τον στόχο για συνεχή ενίσχυση της ανακύκλωσης.



Σχήμα 3.22.: Διάγραμμα Σύγκρισης Οικιακών και Ανακυκλώσιμων Αποβλήτων για τα έτη 2013 και 2014



Σχήμα 3.23.: Διάγραμμα Ανάλυσης Ανακυκλώσιμων Αποβλήτων γραφείων και υπαίθριων χερσαίων χώρων 2013 και 2014.



Σχήμα 3.24. : Διάγραμμα Ανάλυσης Ανακυκλώσιμων Αποβλήτων συνεργείων για τα έτη 2013 και 2014. \*

Το 2014 δεν εμφανίζεται ποσότητα χρησιμοποιημένων ελαστικών καθώς εντός του έτους δεν συγκεντρώθηκε ικανός αριθμός ελαστικών προς εναλλακτική διαχείριση

### 3.4. Διαχείριση Αποβλήτων Πλοίων

Ο ΟΛΠ Α.Ε. παρέχει ολοκληρωμένες ευκολίες υποδοχής αποβλήτων πλοίων και εφαρμόζει Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων Πλοίων, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2000/59 σχετικά με τις λιμενικές εγκαταστάσεις παραλαβής αποβλήτων πλοίου και καταλοίπων φορτίου, όπως αυτή ενσωματώθηκε στην Ελληνική Νομοθεσία, αλλά και τα προβλεπόμενα στη Διεθνή Σύμβαση για τη Θαλάσσια Ρύπανση MARPOL 73/78.

Η οργάνωση των εν λόγω υποδομών βασίζεται στις προδιαγραφές που τίθενται στο Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων Πλοίων του ΟΛΠ. Οι παροχές προς τα πλοία, οι διαδικασίες που πρέπει να ακολουθούνται αλλά και οι υποχρεώσεις τόσο των πλοίων όσο και των υπόλοιπων εμπλεκόμενων φορέων όσον αφορά στην χρήση των ευκολιών υποδοχής αποβλήτων πλοίων περιγράφονται αναλυτικά στον Κανονισμό Περιβαλλοντικών Ευκολιών και στο Τεύχος Τελών και Τιμολογίων του ΟΛΠ ΑΕ.

Σκοπός των παρεχόμενων υπηρεσιών είναι η εξυπηρέτηση όλων των πλοίων που προσεγγίζουν την περιοχή αρμοδιότητας ΟΛΠ ΑΕ και όλων των κατηγοριών αποβλήτων που παράγουν τα πλοία αυτά.

### 3.5. Αντιμετώπιση Εκτάκτων Περιστατικών Θαλάσσιας & Χερσαίας Ρύπανσης

Ο ΟΛΠ Α.Ε., έχει καταρτίσει και εφαρμόζει, εγκεκριμένο από την οικεία Λιμενική Αρχή, Σχέδιο Αντιμετώπισης Εκτάκτων Περιστατικών Θαλάσσιας Ρύπανσης για την αντιμετώπιση περιστατικών ρύπανσης από πετρέλαιο και άλλες επιβλαβείς ουσίες, εντός της λιμενικής ζώνης του ΟΛΠ. Το Σχέδιο έχει καταρτισθεί σύμφωνα με τα προβλεπόμενα στην Εθνική Νομοθεσία Παράλληλα, στα πλαίσια των προληπτικών ενεργειών πραγματοποιεί σε καθημερινή βάση ελέγχους και καθαρισμό των επιπλεόντων αντικειμένων στο σύνολο της θαλάσσιας λιμενικής περιοχής. Αντίστοιχα ο ΟΛΠ Α.Ε. έχει καταρτίσει και εφαρμόζει σχέδιο αντιμετώπισης περιστατικών χερσαίας ρύπανσης από επικίνδυνες και επιβλαβείς ουσίες.

### 3.6 . Λοιπές Περιβαλλοντικές Δράσεις

#### 3.6.1.Φωτοβολταϊκος Σταθμός

Ένας από τους σημαντικότερους στόχους προτεραιότητας που έχει θέσει ο ΟΛΠ ΑΕ είναι η βελτιστοποίηση της ενεργειακής διαχείρισης.

Η εγκατάσταση και λειτουργία φωτοβολταϊκού σταθμού μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος 430,80 kWp στην περιοχή του Εμπορικού Λιμένα, Ν. Ικονίου, αποτελεί μία από τις σημαντικότερες δράσεις που υλοποιούνται στην παρούσα φάση.

Τα περιβαλλοντικά οφέλη από την λειτουργία του Φ/Β Σταθμού είναι πολύ σημαντικά όπως:

- Βελτίωση του ανθρακικού αποτυπώματος του ΟΛΠ ΑΕ κατά 635tnCO<sub>2</sub>

- Μείωση αέριων ρύπων

- Συνεισφορά στην επίτευξη του Εθνικού στόχου για χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έως το 2020 στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ενεργειακής Πολιτικής

Η εγκατάσταση του Φωτοβολταϊκού Σταθμού έχει ολοκληρωθεί στο μεγαλύτερο μέρος της ενώ αναμένεται να τεθεί σε λειτουργία ως το τέλος του 2015.

Το έργο έχει μελετηθεί ως προς τις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις στην ευρύτερη περιοχή, τόσο στην φάση κατασκευής όσο και κατά τη λειτουργία του, και έχει διαπιστωθεί ότι έχει μόνο θετική επίδραση στο περιβάλλον, συμβάλλοντας στο ενεργειακό ισοζύγιο της χώρας, στην ευστάθεια του ενεργειακού συστήματος καθώς και στην βελτίωση του ενεργειακού αποτυπώματος του ΟΛΠ σε βάθος τουλάχιστον 25ετίας.





Σχήμα 3.25.: Εικόνα Εγκατάστασης του Φωτοβολταϊκού Σταθμού στο χώρο της ΡCT.

### 3.6.2. Ενίσχυση φυτοτεχνικών διαμορφώσεων

Ο ΟΛΠ Α.Ε. υλοποιεί δράσεις ενίσχυσης των φυτοτεχνικών διαμορφώσεων εντός της περιοχής του λιμένα με σκοπό την αισθητική αναβάθμιση και τη βελτίωση των μικροκλιματικών συνθηκών.

Το έτος 2014 σε συνεργασία με το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών ξεκίνησε η εκπόνηση ερευνητικού προγράμματος μελέτης φυτοτεχνικών διαμορφώσεων στην περιοχή του Προβλήτα Ι –ΣΕΜΠΟ του ΟΛΠ ΑΕ με στόχο την αναβάθμιση της περιοχής του Σταθμού Εμπορευματοκιβωτίων.

Παράλληλα μελετάται η ενίσχυση των φυτοτεχνικών διαμορφώσεων κατά μήκος της περιφερειακής του λιμένα λεωφόρου Α. Παπανδρέου.

Επιπλέον των ανωτέρω η κατανομή των περιβαλλοντικών δαπανών της διοίκησης του ΟΛΠ Α.Ε. για τα έτη 2013-2014 επικεντρώνεται στους εξής τομείς:

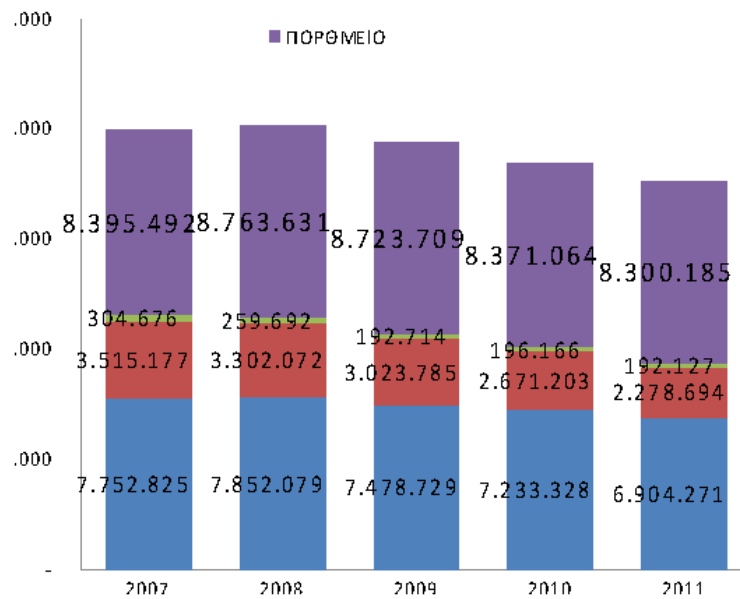
- ❖ Πρόγραμμα παρακολούθησης ακουστικού περιβάλλοντος
- ❖ Χαρτογράφηση θορύβου – ΣΕΜΠΟ 1
- ❖ Πρόγραμμα παρακολούθησης ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος
- ❖ Πρόγραμμα παρακολούθησης θαλάσσιου περιβάλλοντος
- ❖ Πιστοποίηση PERS – EcoPorts.

### 3.7. Εταιρική Κοινωνική Ευθύνη

Στόχος της Ανάπτυξης του λιμανιού του Πειραιά είναι να διασφαλιστεί ο Ανθρωποκεντρικός χαρακτήρας στις παρεχόμενες υπηρεσίες του ενώ παράλληλα να γίνει αυτό με σεβασμό στο περιβάλλον, μείωση των επιπτώσεων λιμενικών δραστηριοτήτων διατήρηση της Ιστορικής Εξέλιξης του λιμανιού.

### 3.8. Ακτοπλοΐα

Το επιβατικό λιμάνι του Πειραιά είναι το μεγαλύτερο επιβατικό λιμάνι στην Ευρώπη και η συμβολή του στην οικονομική και κοινωνική συνοχή της χώρας είναι διαρκώς αυξανόμενη καθώς αποτελεί την κύρια Πύλη διέλευσης τουριστών για τα νησιά και κύριο Κόμβο διακίνησης εσωτερικού εμπορίου από και προς τα νησιά:



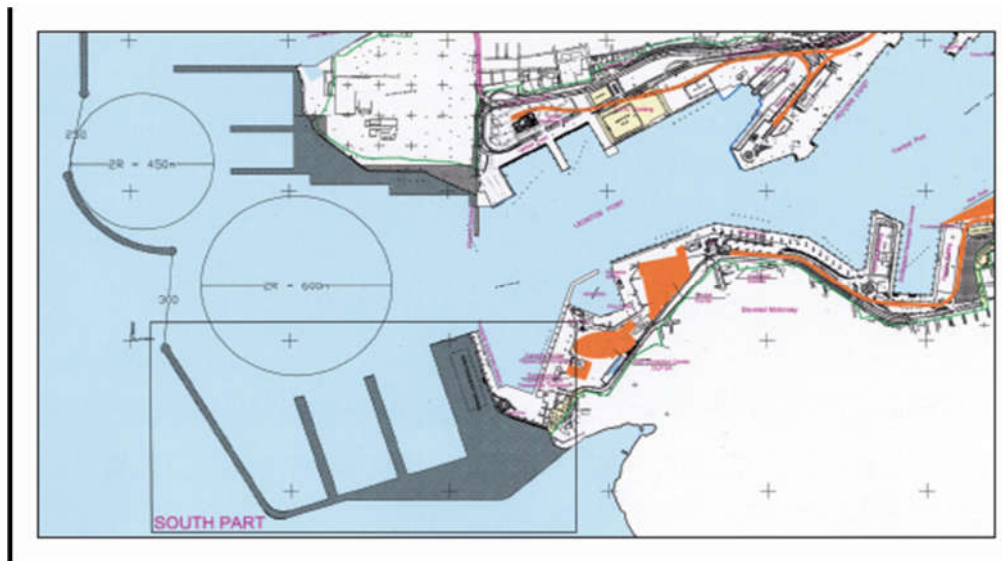
Σχήμα 3.26.: Στατιστικά στοιχεία Διακίνησης Επιβατών μέχρι και 2-10-2012

### 3.9 Επέκταση υποδομών

Ο ρόλος του Λιμανιού του Πειραιά και των υπηρεσιών που προσφέρει απαιτεί την συνεχόμενη και διαρκή εξέλιξη του. Για τον λόγο αυτό βρίσκονται διάφορα έργα σε εξέλιξη όπως:

- Νέος Προβλήτας Αγ. Νικολάου
- Νέος προβλήτας για κρουαζιερόπλοια
- 280 m στην Ακτή Μιαούλη με διαμόρφωση Σταθμού Επιβατών στην πενταγωνική αποθήκη
- Κατασκευή κρηπιδωμάτων μήκους 3000 m και κυματοθραυστών μήκους 1500μ. για την εξυπηρέτηση 6 κρουαζιερόπλοιων νέας γενιάς.
- 11 m βάθος

Στόχος είναι να σχηματισθούν 9 θέσεις παραβολής πλοίων, 3 θέσεις για πλοία νέας γενιάς 2800 μ. κρηπιδωμάτων



Σχήμα 3.27.: Εικόνα Νότιας Επέκτασης Λιμένος Κρουαζιέρας.

### 3.10. Η ρύπανση από Λιμενικές Δραστηριότητες

Η πολλαπλότητα των ρόλων που χαρακτηρίζει τα σύγχρονα λιμάνια έχει επιφέρει αλλαγές στην οικονομική, διοικητική και περιβαλλοντική πολιτική που διαμορφώνεται είτε από τις Λιμενικές αρχές είτε από τους αρμόδιους κρατικούς φορείς. Όσο περισσότερο διευρύνονται οι λιμενικές δραστηριότητες τόσο περισσότερο αυξάνονται και οι κίνδυνοι πρόκλησης ρύπανσης όχι μόνο στο θαλάσσιο και υποθαλάσσιο περιβάλλον αλλά και στην ατμόσφαιρα, δεδομένου ότι μια εστία ρύπανσης προκαλεί αλυσιδωτές αντιδράσεις σε όλο το οικοσύστημα επηρεάζοντας το σύνολο των ζώντων οργανισμών. Έρευνα που διεξήγαγε η ESPO( European Sea Ports Organisation) το 1996 σε 281 λιμάνια υπέδειξε τις ακόλουθες δραστηριότητες ως πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Πίνακας 3.2.: Πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος (από Wooldridge & McMullen 1996)

Πηγές Ρύπανσης	Αριθμός Λιμανιών	Ποσοστό Λιμανιών
Σκόνη	161	57,3
Κατάλοιπα από διεργασίες εκβάθυνσης	140	49,8
Εργασίες ανάπτυξης του λιμανιού στην Ξηρά	129	45,9
Εκβάθυνση	127	45,2
Απορρίμματα	121	43,1
Εργασίες ανάπτυξης του λιμανιού στη θάλασσα	119	42,3
Θόρυβος	115	40,9
Λιμενική κίνηση	104	37,3
Μεταφορά επικινδυνων φορτίων	101	35,3

Επιπρόσθετη σημαντική πηγή ρύπανσης αποτελεί και η ρύπανση που προκαλείται από τα υφαλοχρώματα των πλοίων.

Τα πλοία κατά τη διάρκεια της επιχειρησιακής τους ζωής αντιμετωπίζουν το πρόβλημα της προσκόλλησης στο βρεχόμενο μέρος τους διαφόρων φυκιών, οστράκων, αλγών και άλλων θαλάσσιων μικροοργανισμών που παρεμποδίζουν την ομαλή διεξαγωγή της μεταφορικής υπηρεσίας. Κι αυτό γιατί η ρύπανση στα ύφαλα του πλοίου οδηγεί σε αύξηση της τραχύτητας της γάστρας και συνεπώς σε αύξηση της τριβής στις διεπιφάνειες πλοίου – νερού με επακόλουθο την μείωση της ταχύτητας πλεύσης (σε ποσοστό μέχρι και 40% σε διάστημα ενός χρόνου) πράγμα που επιφέρει αύξηση της κατανάλωσης καυσίμων και εξόδων συντήρησης (δηλαδή, καθαρισμοί, βαφές κτλ) λόγω ανάγκης συχνών δεξαμενισμών.

## 4. ΣΥΛΛΟΓΗ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

### 4.1 Εργασίες πεδίου

Για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής πραγματοποιήθηκε ωκεανογραφική αποστολή στην περιοχή έρευνας την 26<sup>η</sup> Απριλίου του 2016 με το σκάφος «ΓΡΗΓΟΡΗΣ ΣΠ860Β» (Εικόνα 4.1.α) και η δεύτερη την 5<sup>η</sup> Μαΐου 2016 με το Ρ/Κ ΑΤΛΑΣ της εταιρείας ΛΥΜΠΟΥΣΑΚΗΣ ΡΥΜΟΥΛΚΑ-ΝΑΥΑΓΟΣΩΣΤΙΚΑ (Εικόνα 4.1.β).



(α)



(β)

Σχήμα 4.1. (α) το σκάφος «ΓΡΗΓΟΡΗΣ ΣΠ860Β» που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη βαθυμετρικών στοιχείων και ηχογραφημάτων πλευρικής σάρωσης κατά τη διάρκεια της πρώτης αποστολής (26<sup>η</sup> Απριλίου 2016), (β) το Ρ/Κ ΑΤΛΑΣ ΝΠ 10238 της ΛΥΜΠΟΥΣΑΚΗΣ ΡΥΜΟΥΛΚΑ ΝΑΥΑΓΟΣΩΣΤΙΚΑ που χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή των επιφανειακών ιζημάτων κατά τη διάρκεια της δεύτερης αποστολής (5<sup>η</sup> Μαΐου 2016).

Η συλλογή των βαθυμετρικών δεδομένων και των ηχογραφημάτων πλευρικής σάρωσης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του μονοδεσμικού βυθομέτρου Humminbird (998c SI Combo), το οποίο προσαρμόστηκε κατάλληλα πάνω στο σκάφος. Τα βαθυμετρικά δεδομένα ελήφθησαν με το μονοδεσμικό βυθόμετρο (single beam echosounder) με τη λειτουργική συχνότητα εκπομπής των 200 kHz, αφού τα βάθη έρευνας δεν ξεπερνούσαν τα 30 m, και με ρυθμό ενός ηχοβολισμού το δευτερόλεπτο. Διανύθηκαν 171,39 ναυτικά μίλια κατά μήκος των διαδρομών που εμφανίζονται στο Σχήμα 4.1.3. Τα ηχογραφήματα πλευρικής σάρωσης, για την αποτύπωση των γεωμορφών του θαλάσσιου πυθμένα, ελήφθησαν με την επιλογή του πλευρικού ηχοβοληστή (side imaging system) με λειτουργική συχνότητα 450 kHz και γωνία ηχητικού κώνου 120°. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει κεραία GPS (50 Channel GPS/ WAAS) και αποθηκεύει όλα τα γεωγραφικά δεδομένα (στίγματα, πορείες, ηχογραφήματα και τροχιές) ψηφιακά σε σκληρό δίσκο SD.

Το σύστημα συντεταγμένων που επιλέχθηκε ήταν το WGS84, ενώ το προβολικό σύστημα που εφαρμόστηκε ήταν το UTMzone 34N.



Σχήμα 4.2. : Εικόνα μονοδεσμικού βυθόμετρου Humminbird (998cSICombo) που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της πρώτης ωκεανογραφικής αποστολής (26 Απριλίου 2016).



Σχήμα 4.3.: Εικόνα Διαδρομών του σκάφους την 26<sup>η</sup> Απριλίου 2016, κατά μήκος των οποίων συλλέχθηκαν βαθυμετρικά δεδομένα και ακουστικά ηχογραφήματα πλευρικής σάρωσης.



Κατά τη διάρκεια δεύτερου ερευνητικού πλόα (5<sup>η</sup> Μαΐου 2016) συλλέχθηκαν, με τη βοήθεια ενός δειγματολήπτη τύπου EKMAN (Σχήμα 4.4.), δέκα (10) επιφανειακά δείγματα ιζημάτων από τον πυθμένα της λιμενολεκάνης.



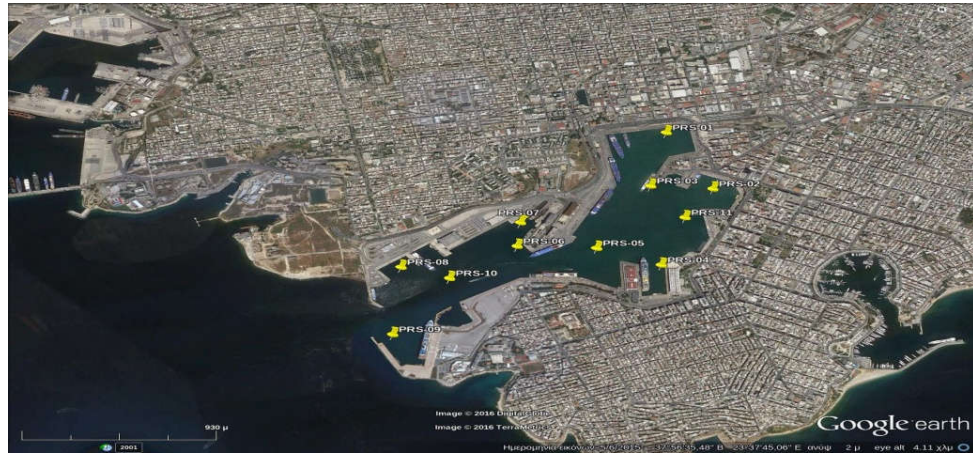
Σχήμα 4.4. : Εικόνα Δειγματολήπτη τύπου EKMAN που χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή των επιφανειακών δειγμάτων

Οι γεωγραφικές συντεταγμένες και τα βάθη νερού σε κάθε θέση δειγματοληψίας των επιφανειακών δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 και απεικονίζονται στο Σχήμα 4.5.

Πίνακας 4.1: Βάθη νερού στις θέσεις δειγματοληψίας

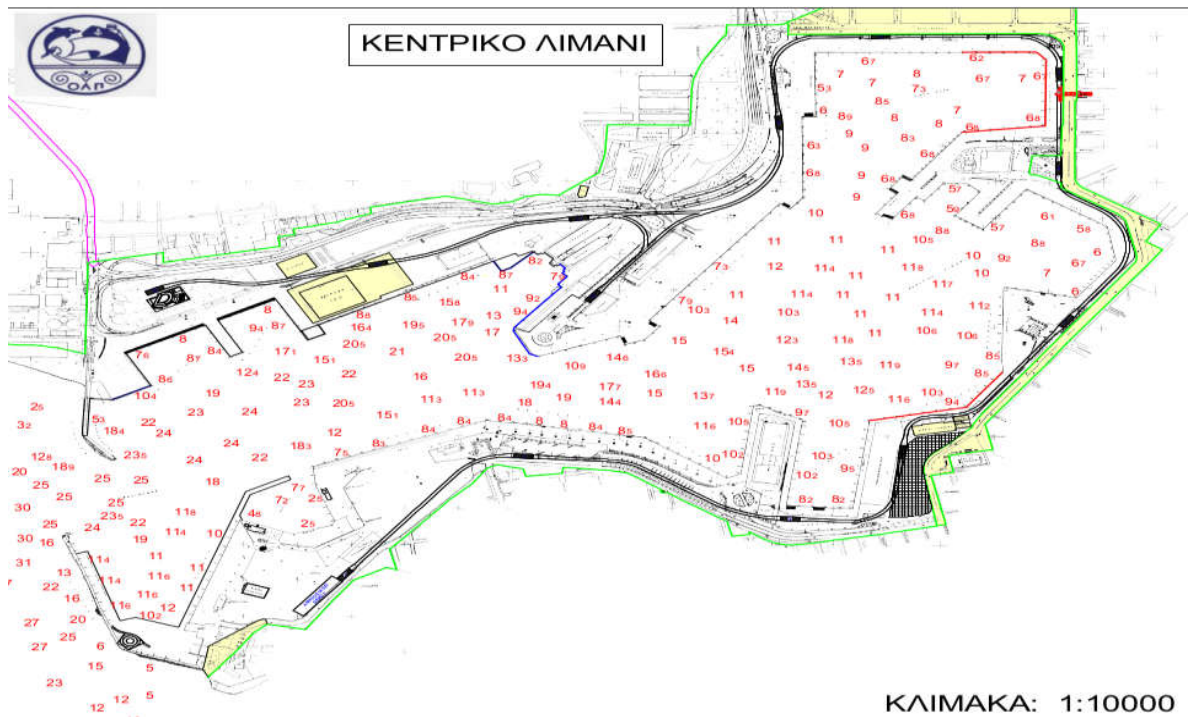
Θέση	Γεωγρ. Πλάτος	Γεωγρ. Μήκος	Βάθος (m)
ΘΕΣΗ	Γεωγρ. Πλάτος	Γεωγρ. Μήκος	Βάθος m
PRS-01	37°56'53.00"B	23°38'24.00"A	6.5
PRS-02	37°56'37.80"B	23°38'30.00"A	8.8
PRS-03	37°56'40.20"B	23°38'17.80"A	11.0
PRS-04	37°56'20.60"B	23°38'15.40"A	10.3
PRS-05	37°56'26.40"B	23°38'3.60"	13.7
PRS-06	37°56'29.00"B	23°37'48.00"A	20.5
PRS-07	37°56'34.69"B	23°37'49.93"A	11.0
PRS-08	37°56'27.00"B	23°37'24.00"A	8.6
PRS-09	37°56'11.00"B	23°37'19.00"A	24.5
PRS-10	37°56'23.00"B	23°37'33.00"A	24.0





Σχήμα 4.5.: Εικόνα Θέσεων δειγματοληψίας των επιφανειακών ιζημάτων από τον πυθμένα του Λιμένα Πειραιά.

Στο κάθε δείγμα δόθηκε μοναδιαίος κωδικός ονόματος, συσκευάστηκε σε υποδείγματα μέσα σε κυλινδρικό πλαστικό κουτί, πλαστική σακούλα και αλουμινόχαρτο. Σε όλες τις περιπτώσεις τα υποδείγματα μαρκαρίστηκαν και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο για περαιτέρω αναλύσεις.



Σχήμα 4.6.: Εικόνα με τα Βάθη Κεντρικού λιμένα Πειραιά (εμφανίζονται αριθμοί)

## 4.2. Κοκκομετρικός προσδιορισμός

Ο κοκκομετρικός προσδιορισμός των κοκκομετρικών κλάσεων της άμμου (υλικό με διάμετρο μεγαλύτερη από 0.063 mm) και του Πηλού (υλικό με διάμετρο μικρότερη από 0.063mm) στα συλλεχθέντα ιζήματα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού διαχωρισμού (FOLK 1980).

### 4.2.1 Προσδιορισμός περιεχόμενης υγρασίας

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε νερό (υγρασία) των συλλεχθέντων δειγμάτων ιζήματος ελήφθησαν 15-20 gr υγρού δείγματος τα οποία αφού ζυγίστηκε σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας τριών δεκαδικών καταχωρήθηκε στον Πίνακα 10,ακολούθως με το δοκιμαστικό δοχείο μπήκε σε εξαεριζόμενο φούρνο υπό σταθερή θερμοκρασία 100-105°C για 72 ώρες και θερμάνθηκαν. Έπειτα επαναζυγίστηκε το εναπομείναν υλικό και υπολογίστηκε η περιεκτικότητα σε υγρασία (W%) με βάση τον

παρακάτω τύπο (1) :

$$W\% = 100 \frac{W1 - W2}{W2} \quad (1)$$

Όπου W1 είναι το βάρος του υγρού δείγματος, και W2 είναι το βάρος του ξηρού δείγματος (βάρος μετά την θέρμανση).

### 4.2.2 Κοκκομετρική ανάλυση

Η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για τον κοκκομετρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων ιζήματος, έχει ως εξής:

Ελήφθη ποσότητα δείγματος υλικού, το οποίο μετά την αποκροκίδωση σε αραιωμένο διάλυμα Calgon, υπεβλήθη στη διαδικασία υγρής κοσκίνησης με τη χρήση κόσκινου διαμέτρου 63μm.

Το υλικό (>63μm) που έμεινε στο κόσκινο, ξηράνθηκε σε φούρνο θερμοκρασίας 50°C στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η διαδικασία της ξηρής κοσκίνησης σε κόσκινα διαμέτρου 63mm, 16mm, 8mm, 2mm, 1mm, 500μm, 63μm και <63μm (τάσι). Το δείγμα έμπαινε στα κόσκινα και δονούταν για 30 περίπου λεπτά. Μετά το τέλος της δόνησης, το ποσοστό του ιζήματος που κατακρατήθηκε στο κάθε κόσκινο ζυγίστηκε σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας 3 δεκαδικών, και έτσι εξήχθησαν πίνακες απόλυτου, επί τοις εκατό (%) και αθροιστικού επί τοις εκατό (%) βάρους του κάθε δείγματος (πίνακας 5.1). Η διαφορά του αθροιστικού βάρους του υλικού >63μm από το αρχικό βάρος του ιζήματος (μετά την αφαίρεση της περιεχόμενης υγρασίας του), δίνει το ποσοστό της ιλυοαργίλλου στο δείγμα.

### 4.3. Προσδιορισμός Συγκεντρώσεων Ολικών Μετάλλων

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των κύριων συστατικών και των ιχνοστοιχείων στα θαλάσσια ιζήματα με υγρές χημικές μεθόδους, είναι απαραίτητη αρχικά η διαλυτοποίηση του δείγματος. Η διάλυση αυτή επιτυγχάνεται με κατεργασία (χώνευση) του δείγματος με δραστικά οξέα ή μίγματα τους ( $\text{HF} - \text{HClO}_4 - \text{HNO}_3$ ) σε έντονες συνθήκες θερμοκρασίας. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται σε δοχεία Teflon (πολύ-τετράφθορο-αιθυλένιο), που είναι το πιο κατάλληλο υλικό για τις έντονες συνθήκες που απαιτούνται, αφού δεν προσβάλλεται από τα ισχυρά οξέα και δεν επιμολύνει το δείγμα με μέταλλα. Μοναδικό μειονέκτημα είναι το υψηλό τους κόστος.

Πλήρης διαλυτοποίηση του δείγματος περιλαμβάνει απαραίτητα τη συμμετοχή  $\text{HF}$  στο μίγμα των οξέων επειδή είναι ιδανικό για την πλήρη καταστροφή του πλέγματος των πυριτικών κρυστάλλων (απελευθερώνοντας τα δεσμευμένα μέταλλα, όπως είναι τα  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$  και  $\text{Li}$ ). Η χρήση  $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  συνίσταται για τις περιβαλλοντικές μελέτες, καθώς το  $\text{HNO}_3$  καταστρέφει την εύκολα οξειδούμενη οργανική ύλη, ενώ το  $\text{HClO}_4$  αποσυνθέτει την περισσότερο ανθεκτική οργανική ύλη. Η προσθήκη  $\text{HNO}_3$  για προκαταρκτική οξείδωση της οργανικής ύλης επιβάλλεται πριν τη χρήση του  $\text{HClO}_4$  προς αποφυγή έκρηξης. Αποφεύγεται η χρήση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  εξαιτίας της καταβύθισης αδιάλυτων θειικών αλάτων.

Στην πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε η εξής πορεία:

- κοσκίνισμα με κόσκινο διαμέτρου 1mm
- ζύγιση 0,2-0,3 g ξηρανθέντος ιζήματος και τοποθέτηση σε Teflon
- προσθήκη 6ml  $\text{HNO}_3$  και εξάτμιση σε θερμαντική πλάκα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από  $80^\circ\text{C}$ , μέχρι να μείνει περίπου 1ml
- προσθήκη 5ml  $\text{HF} + 1\text{ml} \text{HClO}_4$  και εξάτμιση σχεδόν μέχρι ξηρού
- προσθήκη 1ml  $\text{HNO}_3 + 5\text{ml} \text{HF} + 1\text{ml} \text{HClO}_4$  και εξάτμιση σχεδόν μέχρι ξηρού
- προσθήκη 1ml  $\text{HNO}_3 + 5\text{ml} \text{HF} + 0,5\text{ml} \text{HClO}_4$  και εξάτμιση σχεδόν μέχρι ξηρού.



Σχήμα 4.7.: Εικόνα δειγμάτων κατά την διαδικασία εξάτμισης σε εργαστηριακή συσκευή θέρμανσης.

Μετά την τελευταία εξάτμιση, το υπόλειμμα αραιώθηκε με διάλυμα  $\text{HNO}_3$  2M και παρέμεινε πάνω στην πλάκα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από  $80^\circ\text{C}$  όλο το βράδυ. Την επόμενη μέρα έγινε η παραλαβή του υγρού χώνευσης με διάλυμα  $\text{HNO}_3$  2M, αραιώση σε ογκομετρικές φιάλες των 50ml, μεταφορά σε καθαρά πλαστικά φιαλίδια των 50ml, μετά από την απαραίτητη παλαίωση και συντήρηση στο ψυγείο.

#### 4.4. Ανθρακικά

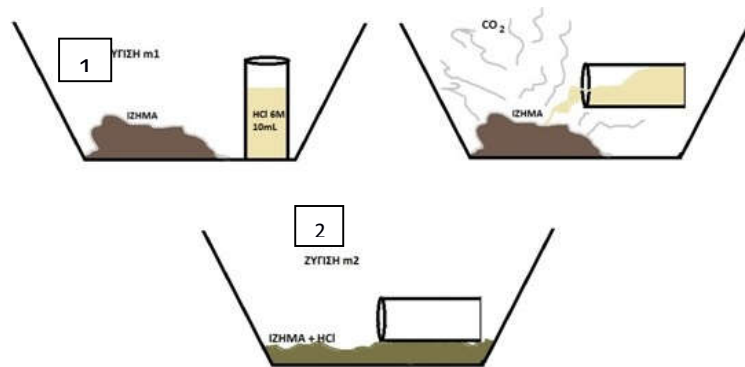
Η πορεία ανάλυσης ανθρακικών αλάτων βασίστηκε στη μέθοδο προσδιορισμού των Loring and Rantala (1992) και πραγματοποιήθηκε στο ίζημα μικρότερο από 1mm. Ζυγίστηκε 1 g ξηραμένου ιζήματος καταγράφοντας τη μάζα του και τοποθετήθηκε στο δοχείο (1). Προστέθηκαν 10 ml  $\text{HCl}$  6 M σε μικρότερο δοχείο (2) και το τοποθετήθηκε στο εσωτερικό του δοχείου (1), χωρίς όμως το  $\text{HCl}$  να έλθει σε επαφή με το ίζημα και ζυγίστηκε η μάζα του ολικού συστήματος. Το  $\text{HCl}$  του δοχείου (2) αποχύθηκε γρήγορα στο δοχείο (1) με το ίζημα και το δοχείο(2) τοποθετήθηκε ξανά στο εσωτερικό του δοχείου (1). Το σύστημα ανακινήθηκε για 1 λεπτό και ύστερα ζυγίστηκε. Η διαφορά βάρους που προκύπτει είναι η ποσότητα των ανθρακικών που διαλύθηκε και απομακρύνθηκε ως  $\text{CO}_2$ . Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανάκτησης, με προσθήκη περίπου 0,5 g ιζήματος και 0,5 g ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ), για επαλήθευση.

Υπολογισμοί:

$$\text{Διαφορά μάζας} = \text{μάζα (ιζήματος + HCl) πριν} - \text{μάζα (ιζήματος + HCl)}$$

μετά

$$\text{το \% ποσοστό ανθρακικών αλάτων} = (\text{διαφορά μάζας} / \text{μάζα ιζήματος}) \times 100$$



Σχήμα 4.8: Εικόνα Σχηματικής απεικόνισης διαδικασίας προσδιορισμού ανθρακικών

#### 4.5. Αναλυτικοί προσδιορισμοί μετάλλων- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα και φούρνο γραφίτη

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου, τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση (Chatwal and Anand 1979). Μια μονοχρωματική ακτίνα φωτός από μια πηγή (πχ. λυχνία κοίλης καθόδου) η οποία έχει ένταση ( $I_0$ ) εισέρχεται στην οπτική διαδρομή (φλόγα ή σωλήνας γραφίτη) στην οποία μπορεί να υπάρχουν άτομα του μετρούμενου στοιχείου σε αέρια μορφή. Η ακτίνα που εκπέμπεται έχει ένταση ( $I$ ) και ανιχνεύεται σε σύστημα που την μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα. Αν στην κυψελίδα υπάρχουν άτομα του μετρούμενου στοιχείου τότε η ένταση της εκπεμπόμενης ακτίνας είναι μικρότερη από την εισερχόμενη. Ο λόγος της εκπεμπόμενης προς την εισερχόμενη ακτινοβολία λέγεται Διαπερατότητα ( $T=I/I_0$ ) και η απορρόφηση ορίζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της διαπερατότητας ( $A= -\log T$ ). Η απορρόφηση  $A$  έχει γραμμική σχέση με τη συγκέντρωση του μετρούμενου η οποία περιγράφεται από το νόμο Beer-Lambert:  $A=abc$  όπου  $a$  είναι μια σταθερά με μονάδες  $L/g \cdot cm$  και  $b$  το μήκος της κυψελίδας σε  $cm$ . (Butcher and Sneddon 1998).

Υπάρχουν διάφοροι τύποι λυχνιών που παράγουν ακτινοβολίες σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος (Butcher and Sneddon 1998). Στα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης Varian που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη η ακτίνα φωτός παράγεται από λυχνίες κοίλης καθόδου.

Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα η ατομοποίηση των μετάλλων από το υγρό δείγμα γίνεται ως εξής: το υγρό δείγμα διασπάται σε σταγονίδια μέσα στον εκνεφωτή και τη φλόγα, τα οποία εξατμίζονται ή καίγονται, και το υπόλειμμά τους μετατρέπεται σε άτομα στοιχείων που περιέχονταν στο δείγμα (Chatwal and Anand 1979). Στις εφαρμογές που έγιναν για την παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε φλόγα που



παράγεται με μίγμα ακετυλενίου (καύσιμο)-αέρα (οξειδωτικό) για όλα τα μέταλλα, εκτός του Al που χρησιμοποιήθηκε μίγμα ακετυλενίου  $N_2O$ . Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν **VarianSpectrAA 200**.

Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη το δείγμα εισέρχεται μέσω αυτόματου δειγματολήπτη σε σωλήνα γραφίτη, ο οποίος τοποθετείται ανάμεσα σε ψυχόμενα με νερό ηλεκτρόδια. Στο χώρο του σωλήνα γραφίτη διαβιβάζεται συνεχώς αδρανές αέριο (συνήθως Ar) το οποίο απομακρύνει το οξυγόνο και δεν επιτρέπει αναφλέξεις. Μετά την εισαγωγή του δείγματος εφαρμόζεται τάση στα ηλεκτρόδια και αυξάνει η θερμοκρασία στο σωλήνα γραφίτη. Πρώτα γίνεται ξήρανση του δείγματος (100-150 °C), ακολουθεί η πυρόλυση που απομακρύνει οργανικά και άλλα πτητικά υλικά από το δείγμα (300-1500 °C ανάλογα με το μετρούμενο μέταλλο), στην συνέχεια γίνεται ατομοποίηση των μετάλλων του δείγματος (1600-2700 °C) όπου το αέριο διακόπτεται για να μην παρασύρει τα άτομα του μετρούμενου μετάλλου, και τέλος ακολουθεί ένα στάδιο καθαρισμού που αποκαθίσταται η ροή αερίου για να καθαριστεί ο χώρος από υπολείμματα πριν την εισαγωγή του επόμενου δείγματος (2500-2700 °C) (Butcher and Sneddon 1998)

Στις εφαρμογές της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες γραφίτη με πυρολυτική επίστρωση (pyrolyticallycoatedgraphitetubes) σε φασματόμετρο Varian GTA 100, Zeeman 640Z.

Ο ανιχνευτής είναι συνήθως φωτοπολλαπλασιαστής που περιέχει μια φωτοκάθοδο, μια σειρά ηλεκτρόδια τις "δυνόδους" (dynodes) και μια άνοδο. Καθώς ένα φωτόνιο προσπίπτει στην φωτοκάθοδο αποσπάται ένα ηλεκτρόνιο και το φωτόνιο επιταχύνεται στις δυνόδους. Από τη μια "δύνοδο" στην άλλη αυξάνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται. Άρα το ρεύμα πολλαπλασιάζεται στις "δυνόδους" και το τελικό ρεύμα που λαμβάνεται στην άνοδο μπορεί να μεταφερθεί σε ενισχυτή και τελικά στο σύστημα καταγραφής (Chatwal & Anand 1979).

## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 5.1. Κοκκομετρική ανάλυση

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων ιζηματος δίνονται στον Πίνακα 5.1. και τα Σχήματα 5.1. και 5.2. που ακολουθούν και τα οποία δείχνουν τον κοκκομετρικό χαρακτηρισμό των ιζημάτων

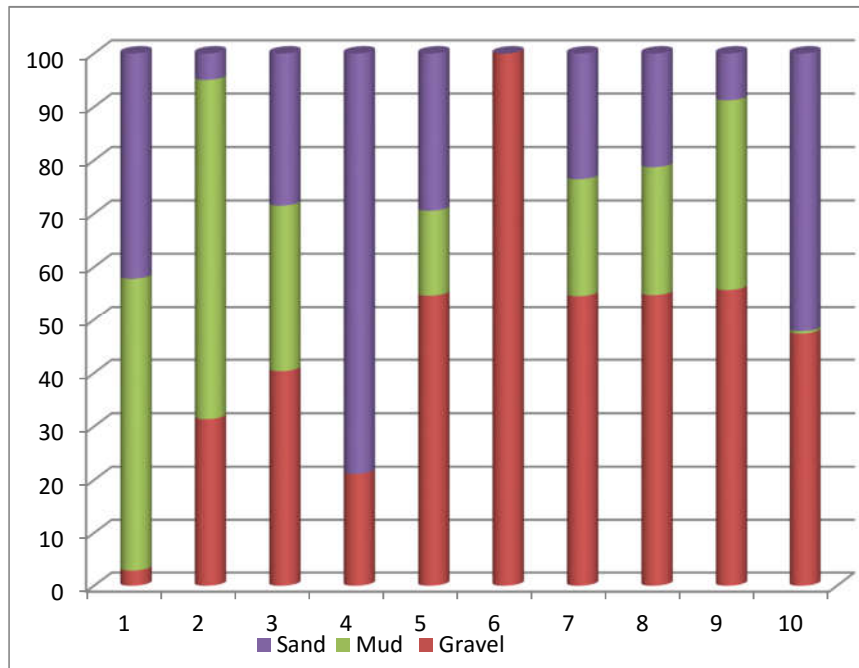
Πίνακας 5.1: Ποσοστά (%) ψηφίδων, άμμου και πηλού

α/α Δείγματος	ΨΗΦΙΔΕΣ (2-16 mm)	ΑΜΜΟΣ (2-0.063 mm)	ΠΗΛΟΣ (<0.063 mm)
1	2,88	54,95	42,17
2	31,40	63,67	4,93
3	40,37	31,15	28,48
4	21,18	0,00	78,82
5	54,66	15,90	29,44
6	142,52	0,00	42,52
7	54,57	21,91	23,52
8	54,76	23,97	21,27
9	55,71	35,53	8,75
10	47,39	0,46	52,14
11	28,47	28,86	42,67

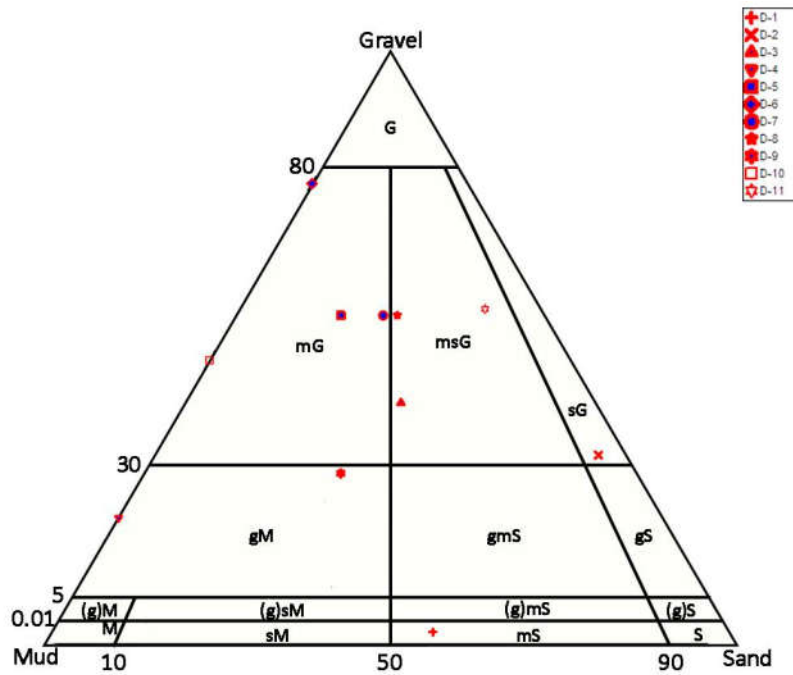
Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα δείγματα χαρακτηρίζονται γενικά ως χαλικώδη, με μικρές διαφοροποιήσεις από αμμο-χαλικώδη έως ψηφιδο-χαλικώδη.

Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα 5, 7, 10, και 6 χαρακτηρίζονται ως χαλικώδη, τα δείγματα 4 και 9 ως ελαφρώς ψηφιδο-χαλικώδη, το δείγμα 1 ως αμμώδη και τα δείγματα 2, 3, 8, και 11 ως αμμο-χαλικώδη.





Σχήμα 5.1: Ποσοστιαία (%) σύσταση των δειγμάτων σε ψηφίδα , άμμο και πηλό.



Σχήμα 5.2: Κοκκομετρικός προσδιορισμός δειγμάτων σε τριγωνικό διάγραμμα Folk (1980).

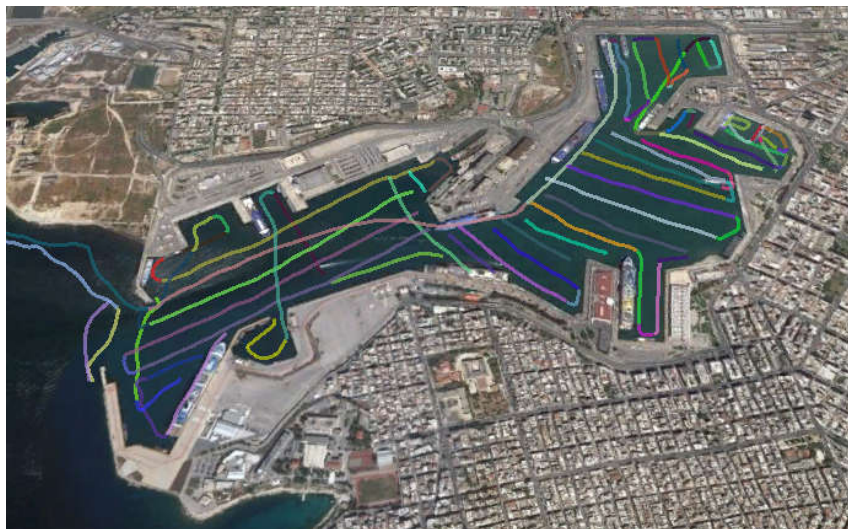
## 5.2. Μορφολογία πυθμένα

### 5.2.1. Βυθομετρία

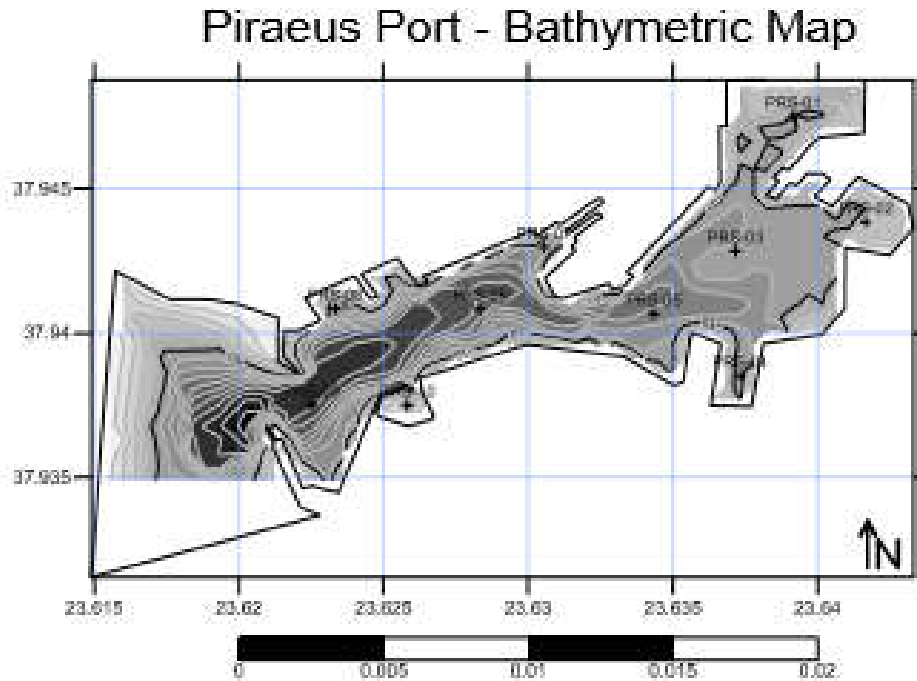
Η επεξεργασία των ηχογραφημάτων έγινε με το λογισμικό SonarTRX και δημιουργήθηκαν ακουστικά μωσαϊκά τα οποία απεικονίζουν την μορφολογία του θαλάσσιου πυθμένα, με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, όπως σκληρό υπόβαθρο, ιζηματομορφές και ανθρωπογενή αντικείμενα. Τα παραπάνω ηχογραφήματα αγκιστρώθηκαν στις δορυφορικές εικόνες που παρέχει το Google Earth για την αμεσότερη κατανόηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών του χώρου και ευκολότερη διαχείριση της γεωγραφικής πληροφορίας.

Το σύστημα συντεταγμένων που επιλέχθηκε για την απεικόνιση των χαρτών, ήταν το WGS84, ενώ το προβολικό σύστημα που εφαρμόστηκε ήταν το UTM zone 34N.

Στις δορυφορικές εικόνες του Google Earth ενσωματώθηκαν οι διαδρομές του σκάφους.



Σχήμα 5.3.: Εικόνα Διαδρομών ερευνητικών πλόων κατά την 26-04-2016



Σχήμα 5.4.: Εικόνα Βαθυμετρικού Χάρτη Λιμένα Πειραιά κατά την 26-04-2016

Καθόλη τη διάρκεια του ερευνητικού πλόα το μονοδεσμικό βυθόμετρο Humminbird (998cSICombo) κατέγραφε τα βάθη του λιμανιού του Πειραιά. Το αρχείο των βαθών αυτών μετά από κατάλληλη επεξεργασία εισήχθη στο λογισμικό Surfer2013 ενώ συγχρόνως ψηφιοποιήθηκε η ακτογραμμή του λιμανιού με στόχο την δημιουργία του Βαθυμετρικού Χάρτη του Λιμένα του Πειραιά (Σχήμα 5.4.).

Επίσης, σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική έρευνα για την περιοχή μελέτης με σκοπό τη συλλογή και μελέτη πληροφοριών από έρευνες που είχαν προηγηθεί. Όλα τα δεδομένα αρχειοθετήθηκαν, διερευνήθηκαν και συγκρίθηκαν με τα προκύπτοντα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

### 5.2.2. Ακουστική αποτύπωση του πυθμένα

Στο σχήμα 5.5. παρουσιάζεται το μωσαϊκό των ηχογραφήματων πλευρικής σάρωσης του Λιμένα Πειραιά.

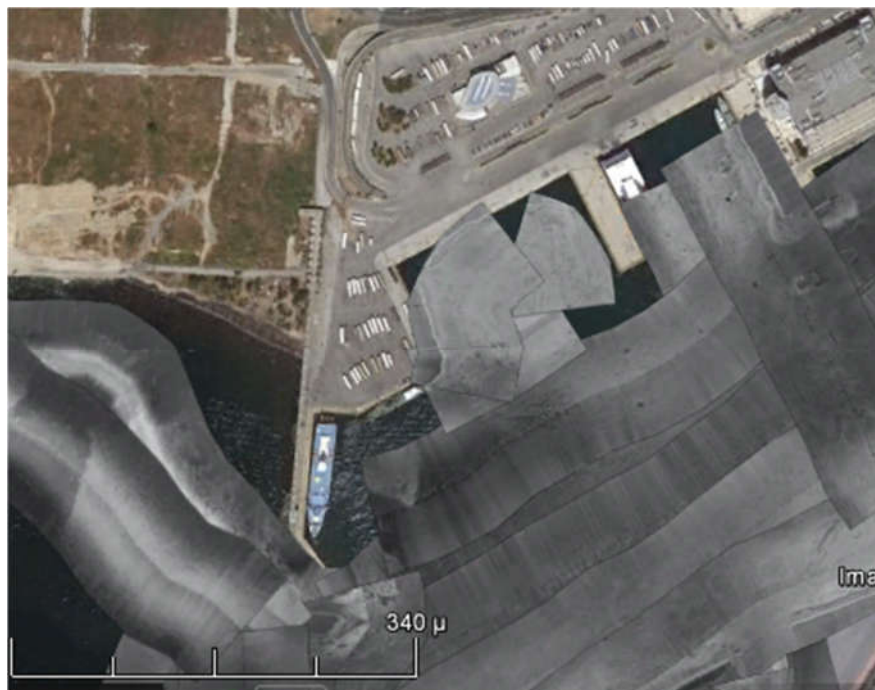


Σχήμα 5.5: Εικόνα Μωσαϊκού ηχογραφήματων πλευρικής σάρωσης του πυθμένα Λιμένα Πειραιά που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της πρώτης ωκεανογραφικής αποστολής (26 Απριλίου 2016).

Ο κεντρικός λιμένας Πειραιά δεν παρουσιάζει κάποια ποικιλομορφία ως προς την ανακλαστικότητα του πυθμένα. Σε όλη την περιοχή εμφανίζεται άμμος χωρίς βλάστηση. Οι αμμώδεις περιοχές παρεμβάλλονται μεταξύ περιοχών με μεγαλύτερη ανακλαστικότητα, δηλαδή πιο σκούρο χρώμα. Στις τελευταίες διακρίνονται δυο κύριες κατηγορίες. Η πρώτη, με μέτρια ανακλαστικότητα και ανοικτό γκρι χρώμα καταλαμβάνει μεγαλύτερη έκταση και αντιπροσωπεύει τις περιοχές του πυθμένα που δεν έχουν βλάστηση, ενώ η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τις διάσπαρτες περιοχές έντονης ανακλαστικότητας (σκούρο γκρι έως μαύρο χρώμα) οι οποίες υποδεικνύουν τα τμήματα του πυθμένα στα οποία εμφανίζονται ανθρωπογενείς παρεμβάσεις. Τέλος, με ανοικτό γκρι χρώμα απεικονίζεται το λασπώδες τμήμα του πυθμένα του λιμένα Πειραιώς.



Ξεκινώντας από την είσοδο του λιμανιού και προς το κόκκινο Φανό Ναυσιπλοΐας (Σχήμα 5.5. Εικόνα 1), σε Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'19.24''\text{B}$  και Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}37'20.41''\text{A}$ , παρατηρούνται διάφορα τσιμεντένια κιγκλιδώματα (μπλόκια), τα οποία πιθανώς να έχουν μετατοπιστεί έπειτα από την πρόσκρουση του Κρουαζιερόπλοιου Magnifica Σημαίας Παναμά την 20η Νοεμβρίου 2013 στο πράσινο φανό του Πειραιά (Σχήμα 5.5 Εικόνα 1). Στο σημείο επίσης εμφανίζονται ανά διαστήματα αντικείμενα όπως ρόδες πιθανώς από απολεσθέντα ναύδετα, τα βάθη των οποίων φτάνουν στα 25 m περίπου. Οι ιζηματομορφές σχεδόν απουσιάζουν, ενώ τα λεπτόκοκκα ιζήματα στο σημείο αυτό του λιμανιού είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα, αφού το σημείο αυτό είναι το πιο ενεργό του λιμένα λόγω της καθημερινής διέλευσης των πλοίων.



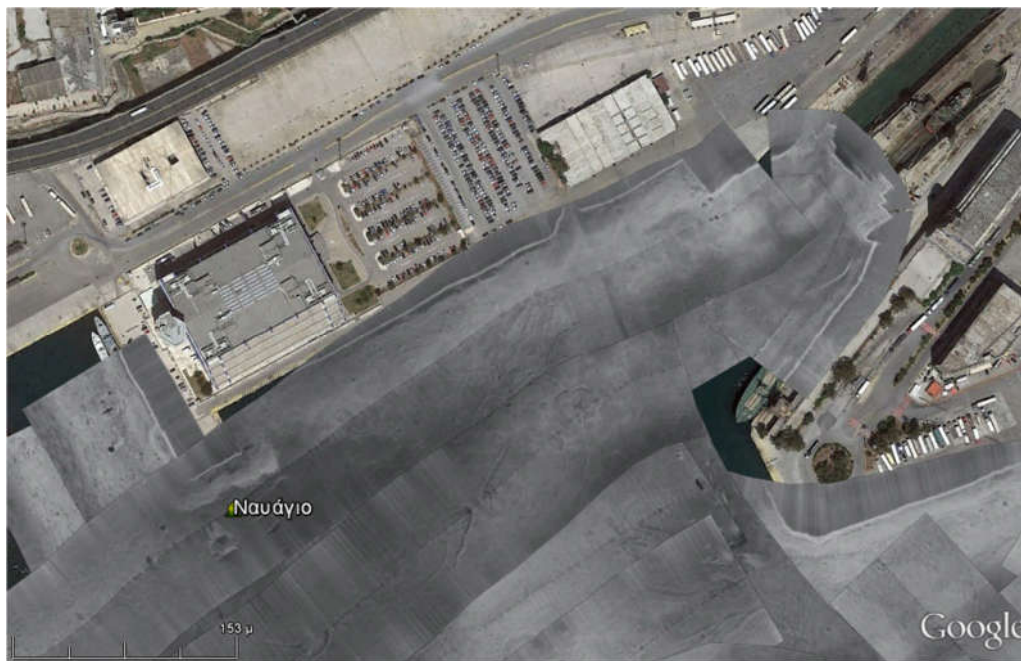
Σχήμα 5.5 - Εικόνα (1) μωσαϊκού ηχογραφημάτων πλευρικής σάρωσης της περιοχής Κράκαρη Ακτή Ηρακλέους, Λιμένα Πειραιά.

Κατά μήκος της Ακτής Ηρακλέους και σε Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'22.46''\text{B}$  και Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}37'20.92''\text{A}$  εμφανίζονται σε βάθος νερού 23 m διάφορα αντικείμενα πιθανό τσιμεντένια κιγκλιδώματα (μπλόκια), ενώ στην περιοχή διάσπαρτα συναντώνται τελάρα και ρόδες. Η περιοχή χαρακτηρίζεται από μεγάλες χαράξεις στον πυθμένα λόγω της σύρσης των αγκυρών των ακτοπλοϊκών σκαφών.

Εν συνεχεία κατά μήκος της Ακτής Βασιλειάδη και προς τον χώρο έμπροσθεν του Αρχηγείου Λιμενικού Σώματος - Ελληνικής Ακτοφυλακής εμφανίζονται διάφορα κιγκλιδώματα (μπλόκια), τα οποία έχουν μετατοπιστεί από τη θέση τους (Σχήμα 5.5 - Εικόνα 2).

Συγκεκριμένα, σε Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'30.45''\text{B}$  Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}37'33.51''\text{A}$  διακρίνεται ένα κιγκλιδωμα καθώς και διάφορα απλωσθέντα ναύδετα (πιθανόν ρόδες) σε Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'29.59''\text{B}$  Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}37'34.38''\text{A}$ . Ακολούθως, σε Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'30.37''\text{B}$  Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}37'35.86''\text{A}$  εμφανίζονται τσιμεντένια κιγκλιδώματα (μπλόκια) μετατοπισθέντα από την αρχική τους θέση. Αυτό οφείλεται στις κινήσεις των Ε/Γ-Ο/Γ πλοίων κατά τη διάρκεια απόπλου και του κατάπλου καθώς στο χώρο αυτό υπάρχουν συνεχόμενα δρομολόγια ακτοπλοΐας.

Στην ίδια περιοχή και σε Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'28.17''\text{B}$  Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}37'35.70''\text{A}$  παρατηρείται ένα ναυάγιο μερικώς καλυμένο από ίζημα με περίπου 51 m μήκος, 14 m πλάτος και κάποια τμήματά του εξέχουν 3,5-4 m πάνω από τον βυθό.



Σχήμα 5.5 - Εικόνα (2) μωσαϊκού ηχογραφημάτων πλευρικής σάρωσης της Ακτής Βασιλειάδη Λιμένα Πειραιά.

Κατά μήκος του παραλιακού μετώπου της Ακτής Βασιλειάδη και μέχρι τις μόνιμες δεξαμενές εμφανίζονται πληθώρα από ανθρωπογενή αντικείμενα κυρίως ρόδες και τελάρα διάσπαρτα σε βάθος 8 με 10 m περίπου.

Έμπροσθεν προβλήτα πέτρινης αποθήκης ΟΛΠ και σε Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'36.30''\text{B}$  Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}37'48.34''\text{A}$  υπάρχουν διάφορα τσιμεντένια κιγκλιδώματα (μπλόκια) του προβλήτα τα οποία έχουν μετατοπιστεί από τη θέση τους. Μπροστά από τις πέτρινες δεξαμενές εμφανίζονται αντικείμενα όπως μερικές ρόδες και μερικά τελάρα .

Κατά μήκος της Ηετιώνειας Ακτής και σε Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'30.07''\text{B}$  Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}37'48.96''\text{A}$  υπάρχουν μερικά τσιμεντένια κιγκλιδώματα (μπλόκια) διάσπαρτα σε απόσταση από τον προβλήτα, ενώ στην θέση παραβολής του πλοίου φαίνονται τα πρώτα σημάδια διάνοιξης μεταξύ των τσιμεντένιων μπλοκιών (Σχήμα 5.5 - Εικόνα 3). Εν συνεχεία, εμφανίζονται και μερικές ρόδες, πιθανόν προερχόμενες από ναύδετα ή προστατευτικά του προβλήτα, στον πυθμένα του επιβατικού λιμένα αλλά σε μικρή συχνότητα εμφάνισης.



Σχήμα 5.5 - Εικόνα (3) μωσαϊκού ηχογραφήματων Ακτή Ηετίων Λιμένα Πειραιά.

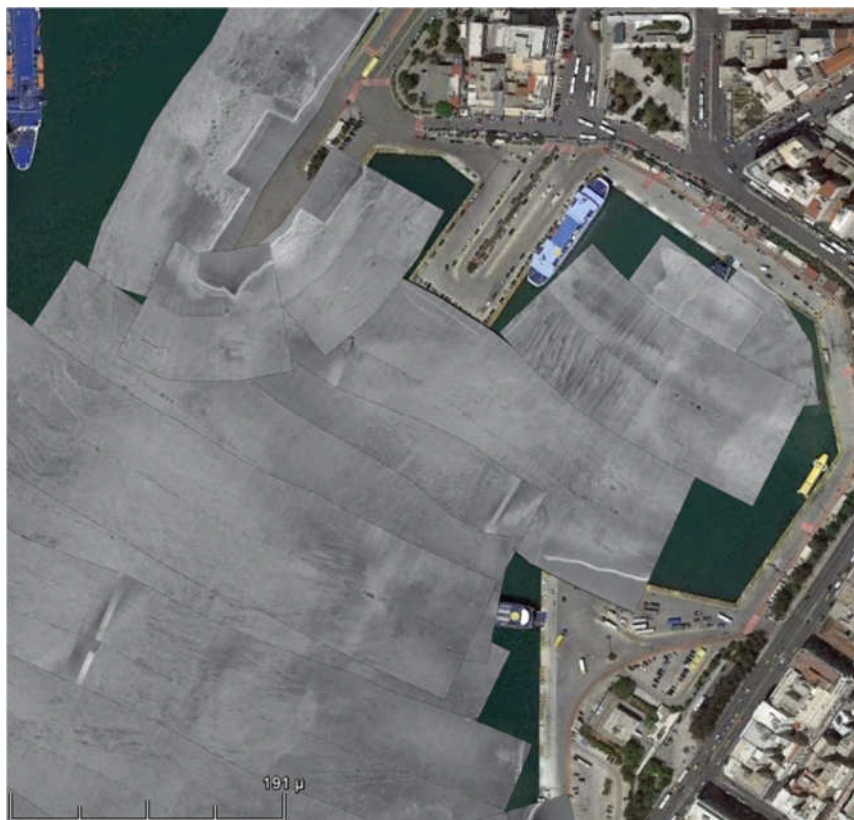
Στη θέση παραβολής του πλοίου μεταξύ Πύλης E2 – E3 φαίνονται τα πρώτα σημάδια διάνοιξης μεταξύ των τσιμεντένιων κιγκλιδωμάτων, σε Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'41.67''\text{B}$  Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}38'10.66''\text{A}$ , ενώ από τον προβλήτα Αγίου Διονυσίου μέχρι και την περιοχή των Λεμονάδικων εμφανίζονται μερικές ρόδες και χαρακτηριστικά σημάδια στην αποτύπωση του βυθού προερχόμενα από τις καδένες των επιβατικών πλοίων (Σχήμα 5.5 - Εικόνα 4).





Σχήμα 5.5. - Εικόνα (4) μωσαϊκού ηχογραφημάτων στην περιοχή του Αγίου Διονυσίου έως και τα Λεμονάδικα.

Κατά μήκος του μωσαϊκού του πυθμένα της Ακτής Τζελέπη εμφανίζονται πολλά ανθρωπογενή αντικείμενα όπως τελάρια και ρόδες (Σχήμα 5.5 - Εικόνα 5). Από την Ακτή Τζελέπη έως και το προβλήτα της Τρούμπας, είναι το πιο ρηχό μέρος του λιμανιού με βάθη από 5.8 m έως 11 m. Στο συγκεκριμένο τομέα διακρίνονται ναύδετα πλοίων όπως ρόδες και χαρακτηριστικά σημάδια στην αποτύπωση του βυθού προερχόμενα από τις καδένες των επιβατικών πλοίων. Σε σημείο με Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'32.62''\text{B}$  και Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}38'24.72''\text{A}$  εμφανίζονται δυο κιγκλιδώματα (μπλόκια) σε βάθος 10,6 m.



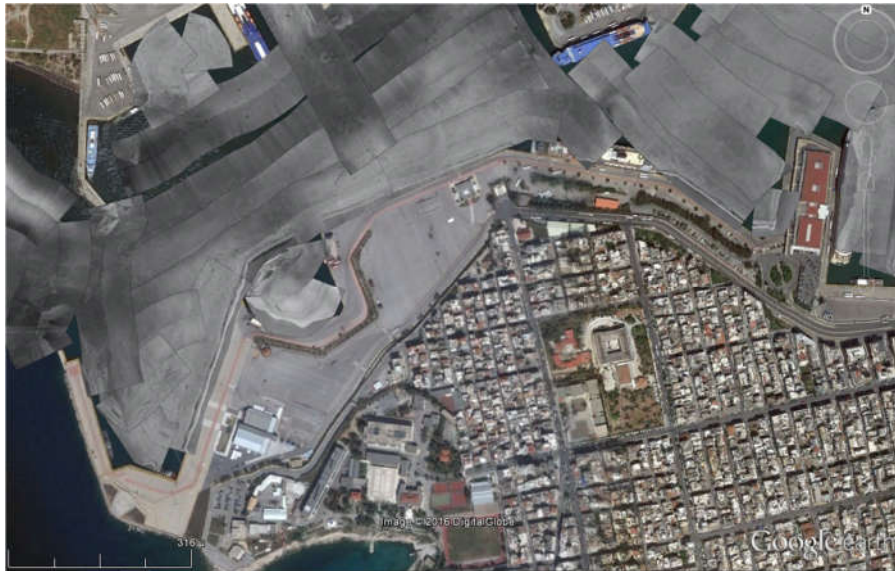
Σχήμα 5.5. - Εικόνα (5) μωσαϊκού ηχογραφημάτων Ακτής Τζελέπη – Προβλήτα Καραϊσκάκη – Αγίου Σπυρίδωνα.

Έμπροσθεν του προβλήτα Αγίου Νικολάου είναι μια αρκετά βραχώδης περιοχή όπου την τρέχουσα περίοδο είναι υπό διαμόρφωση καθώς γίνονται εργασίες επέκτασης του προβλήτα, με πόντιση νέων κρηπιδωμάτων και εκβάθυνση της περιοχής, με στόχο την δημιουργία νέων θέσεων παραβολής πλοίων για την υποδοχή κρουαζιερόπλοιων. Μελλοντικά σχέδια του ΟΛΠ Α.Ε. είναι από τον προβλήτα αυτό και έπειτα να είναι το Λιμένας κρουαζιέρας του Κεντρικού Λιμένα Πειραιά. Στην περιοχή εμφανίζονται αρκετά ανθρωπογενή αντικείμενα, όπως τελάρια και ρόδες τα οποία πιθανό να προέρχονται από διάφορα ναύδετα. Επί της Ακτής Ξαβερίου σε Γεωγραφικό Πλάτος  $37^{\circ}56'19.57''\text{B}$  Γεωγραφικό Μήκος  $23^{\circ}38'3.41''\text{A}$  εμφανίζεται ένα κιγκλίδωμα (μπλόκι) πιθανό αποκολλήθηκε από τα υπόλοιπα του προβλήτα (Σχήμα 5.5 Εικόνα 6). Κατά μήκος της Ακτής Ξαβερίου ο πυθμένας φέρνει τα χαρακτηριστικά του σκληρού υποβάθρου. Στην περιοχή υπάρχουν διάφορα αντικείμενα προερχόμενα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως ρόδες ή τελάρια αλλά σε σχέση με άλλες περιοχές του λιμανιού το ποσοστό εμφάνισης τους είναι μικρό.



Σχήμα 5.5 - Εικόνα (6) μωσαϊκού ηχογραφημάτων Προβλήτας Αγίου Νικολάου έως και Ακτή Ξαβερίου.

Από το τέλος της Ακτής Ξαβερίου και μέχρι και τον Μώλο Θεμιστοκλέους εμφανίζονται αρκετά αντικείμενα, προερχόμενα από ανθρωπογενής παρεμβάσεις (πχ ρόδες, τελάρα). Πληθώρα τέτοιων αντικειμένων εμφανίζονται εντός της περιοχής των Νηοδόχων (Φορτηγίδων – Πλοηγικού Σταθμού Πειραιά) (Σχήμα 5.5 - Εικόνα 7). Τα βάθη νερού στην περιοχή αυτή κυμαίνονται από 7 m (στο χώρο των νηοδόχων) έως 11 m.

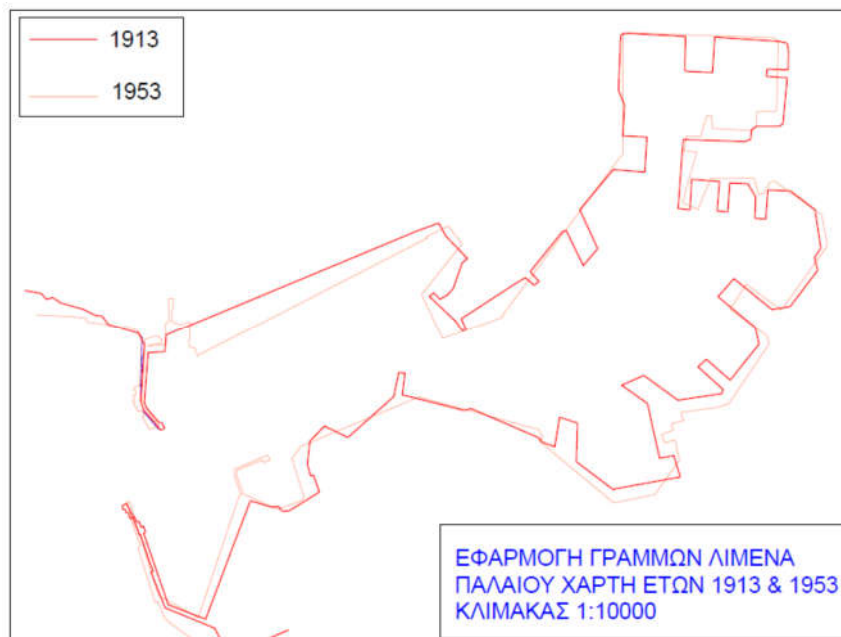


Σχήμα 5.5 – Εικόνα (7) μωσαϊκού ηχογραφημάτων στην Ακτή Ξαβερίου- Μώλος Θεμιστοκλέους.

### 5.3. Αλλαγές της ακτογραμμής (ορίου προβλήτας) λιμένα Πειραιά

Ακολούθως, με χρήση του προγράμματος AutoCad, ψηφιοποιήθηκε η ακτογραμμή του λιμένα του Πειραιά από παλαιούς χάρτες των ετών 1913, 1953 με στόχο να εντοπισθούν παρεμβάσεις και μετατροπές στο Κεντρικό Λιμένα Πειραιά.

Κατά την σύγκριση των χαρτών του 1913 και 1953 (Σχήμα 5.6), διακρίνεται η εκβάθυνση μεγάλου μέρους της περιοχής του Κράκαρη προς τη μεριά του χερσαίου τμήματος. Η Ακτή Ηετίων αναδιαμορφώνεται καθώς ένα μέρος της μπαζώνεται ενώ κατά το διαμήκες της εκβαθύνεται με στόχο την μεγιστοποίηση του χώρου παραβολής-πρόσδεσης πλοίων. Ο λιμνή Άλων αναδιαμορφώνεται πλήρως, εκβαθύνοντας και μεγαλώνοντας την περιοχή του, καταστρέφοντας την υφιστάμενη προβλήτα του που τον χώριζε σε δύο όμοια μέρη, ενώ συγχρόνως ένα μέρος του χερσαίου τμήματος μπαζώνεται προς το θαλάσσιο μέρος .



Σχήμα 5.6. Εικόνα Ψηφιοποίησης ακτογραμμών Λιμένα παλαιών χαρτών ετών 1913 1953.

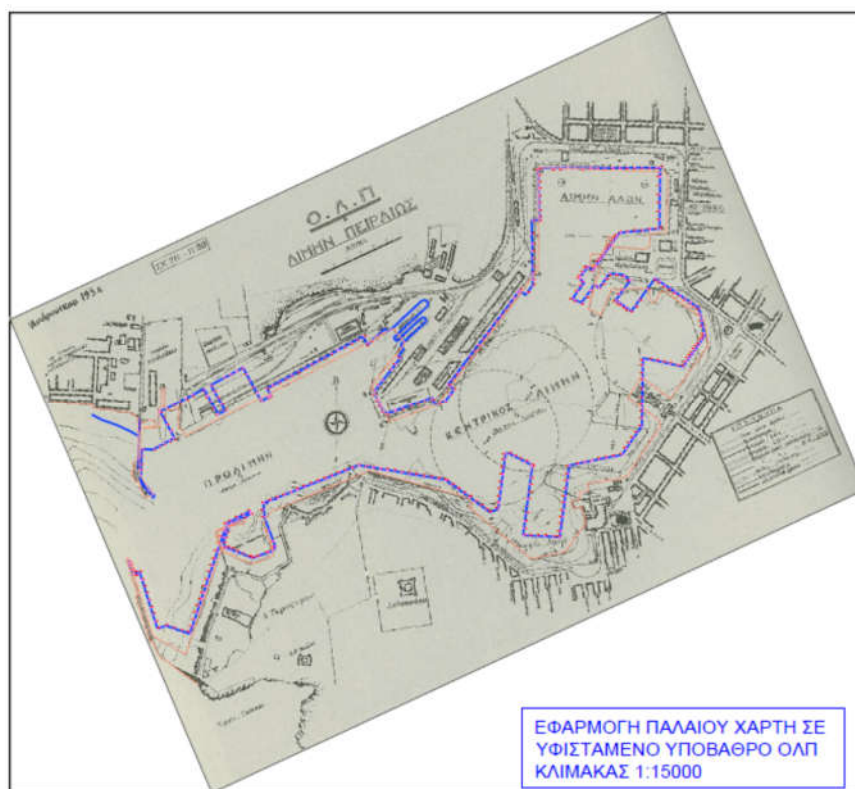
Η ακτή Τζελέπη αναδιαμορφώνεται τόσο ως προς την διάταξή της με στόχο την δυνατότητα πρόσδεσης - παραβολής περισσότερων πλοίων και γρηγορότερη εκφόρτωση των αγαθών.

Η προβλήτα της Τρούμπας εκβαθύνεται ενώ εμφανίζεται μια προβλήτα μεταξύ της Ακτής Ξαβερίου και της προβλήτας του Αγίου Νικολάου. Στην περιοχή της σημερινής Παγόδας του Πειραιά η προβλήτα που υπήρχε καταστρέφεται πλήρως και εμβαθύνεται προς το μέρος του χέρσου όπως και μια μικρή προβλήτα στην ακτή Ξαβερίου. Εν συνεχεία σε όλη



την ακτή Θεμιστοκλέους δεν υπάρχουν μεγάλες μεταβολές στην ακτογραμμή, παρά μερικές εκβαθύνσεις (μικροδιαφορές), πιθανό από διαφορά παραβολής των χαρτών που ψηφιοποιήσαμε. Κατά τη ψηφιοποίηση της ακτογραμμής του χάρτη του 1953 δημιουργείται μία νηοδόχως στο χώρο της ακτής Θεμιστοκλέους και στο ύψος του Λέοντα του Πειραιά.

Κατά την σύγκριση του χάρτη του 1953 με το υφιστάμενο υπόβαθρο ΟΛΠ (Σχήμα 5.7.), διακρίνεται το μπάζωμα μεγάλου μέρους της περιοχής του Κράκαρη προς τη μεριά της θάλασσας ενώ ταυτόχρονα εκβαθύνεται το λιμάνι επί της ακτής Ηρακλέους με τη δημιουργία μιας νέας προβλήτας που χώριζε σε δύο σχεδόν όμοια μέρη την περιοχή.

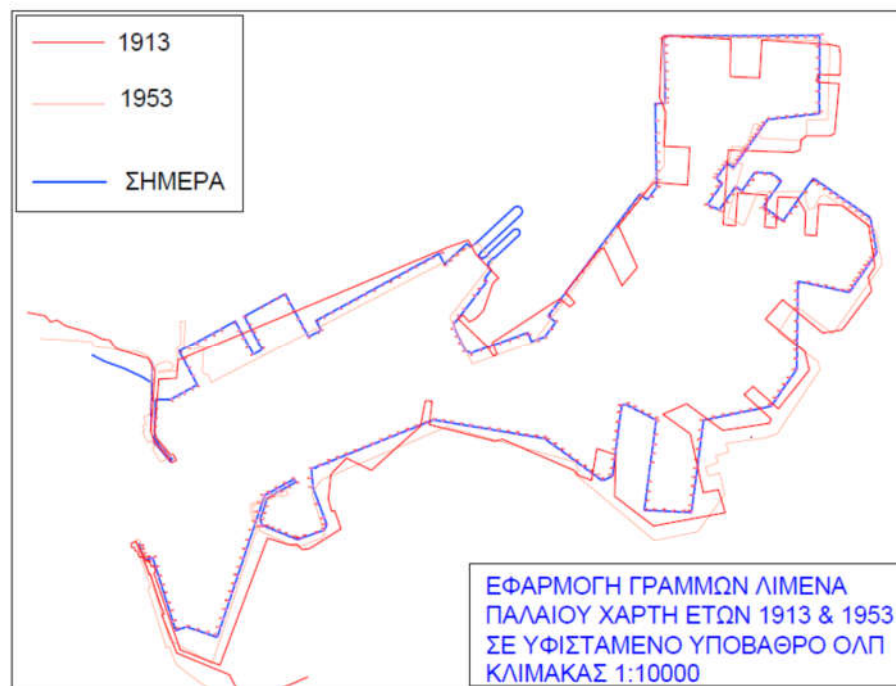


Σχήμα 5.7.: Εικόνα Ψηφιοποίησης ακτογραμμών Λιμένα παλαιών χαρτών έτους 1953 με υφιστάμενο υπόβαθρο ΟΛΠ.

Η Ακτή Ηετίωνα μπαζώνεται με στόχο να δημιουργηθούν μεγαλύτερες θέσεις παραβολής - πρόσδεσης πλοίων. Ο λιμνή Άλων δεν υφίσταται μεγάλες μεταβολές, παρά την αύξηση του χερσαίου τμήματος στην περιοχή του Σταθμού του Πειραιά προς το μέρος της θάλασσας. εκβαθύνοντας και μεγαλώνοντας την περιοχή του, καταστρέφοντας την υφιστάμενη, ενώ συγχρόνως ένα μέρος του χερσαίου τμήματος μπαζώνεται προς το θαλάσσιο μέρος. Η ακτή Τζελέπη αναδιαμορφώνεται πλήρως. Από έναν προβλήτα που υπήρχε το 1953 εμφανίζονται δύο νέοι προβλήτες. Ο προβλήτας Αγίου Σπυριδωνος δεν υφίσταται μεταβολές. Η προβλήτα της Τρούμπας καταστρέφεται με στόχο την εμβάθυνση

του λιμανιού και επεκτείνεται το χέρσο τμήμα του λιμένα προς τον Προβλήτα του Αγίου Σπυρίδωνος. Ο προβλήτας Αγίου Νικολάου επεκτείνεται με στόχο την αύξηση του χερσαίου τμήματος του λιμανιού και δημιουργείται ένας νέος προβλήτας, ο προβλήτας Κρουαζιέρας. Η ακτή Ξαβερίου μέχρι και το χώρο των νηοδόχων αυξάνει το χερσαίο τμήμα της με μπάζωμα της περιοχής περί τα τέσσερα με πέντε μέτρα κατά μήκος της ακτογραμμής. Ο λιμένας των νηοδόχων δεν παρουσιάζει κάποια μετατροπή. Ο μόλος της Ακτής Θεμιστοκλέους μειώνεται προς τη μεριά του χέρσου με στόχο να αυξηθεί το μήκος της εισόδου του κεντρικού λιμένα Πειραιά.

Στο Σχήμα 5.8. μπορούμε να διακρίνουμε τα όσα περιγράφονται ανωτέρω. Οι αλλαγές που υφίσταται το Κεντρικό Λιμάνι του Πειραιά είναι χαρακτηριστικές.



Σχήμα 5.8. Εικόνα Ψηφιοποίησης ακτογραμμών Λιμένα παλαιών χαρτών ετών 1913 1953 και υφιστάμενου υπόβαθρου Ο.Λ.Π.

## 5.4. Εργαστηριακές αναλύσεις - Χημική Ανάλυση

Ελέγχθηκαν οι διαδικασίες ανάλυσης των ιζημάτων για την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα. Η ακρίβεια στους προσδιορισμούς μετάλλων ελέγχθηκε με υλικά αναφοράς ιζήματα PACS-3 (NRC-CNRC) και 84ms (QUASIMEME). Η ακρίβεια στον προσδιορισμό ανθρακικών ελέγχθηκε με στερεό CaCO<sub>3</sub> (ανθρακικό ασβέστιο) και στον προσδιορισμό οργανικού άνθρακα με ιζήματα αναφοράς ISE 962 και ISE 863. Η επαναληψιμότητα ελέγχθηκε με πολλαπλές αναλύσεις (επεξεργασία και μέτρηση) στο ίζημα "10". Για τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα ιζήματα κρίνονται ικανοποιητικές ως προς την ακρίβεια ανακτήσεις 85-115% και ως προς την επαναληψιμότητα %RSD (συντελεστής σχετικής τυπικής απόκλισης = Μέσος όρος\*100/τυπική απόκλιση) μέχρι 1.

Πίνακας 5.2.: Στοιχεία επίδοσης (ακρίβεια και επαναληψιμότητα) για τις αναλυτικές μεθόδους που εφαρμόστηκαν στα ιζήματα

Παράμετρος	Ακρίβεια (% Ορθότητα)	Επαναληψιμότητα (%RSD)
<b>Ανθρακικά</b>	104	4
<b>Οργανικός άνθρακας</b>	86-93	4
<b>Al</b>	88	1
<b>Cd</b>	90 & 89	5
<b>Cr</b>	91	11
<b>Cu</b>	101 & 102	2
<b>Fe</b>	92 & 99	1
<b>Mn</b>	90 & 99	1
<b>Ni</b>	84 & 104	4
<b>Pb</b>	92 & 98	5
<b>Zn</b>	99 & 10	7

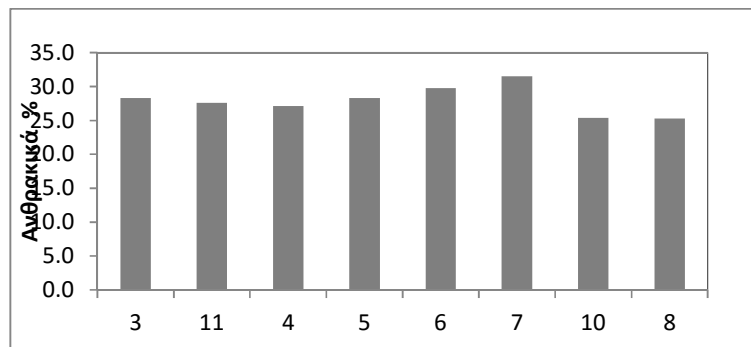
Στον πίνακα 5.3. που ακολουθεί δίνονται τα αποτελέσματα για τις βασικές παραμέτρους από την ανάλυση των ιζημάτων, και συγκεκριμένα τα ανθρακικά και τον οργανικό άνθρακα. Οι αναλύσεις έγιναν στο ολικό ίζημα, δηλαδή στο κλάσμα μικρότερο από 1mm.



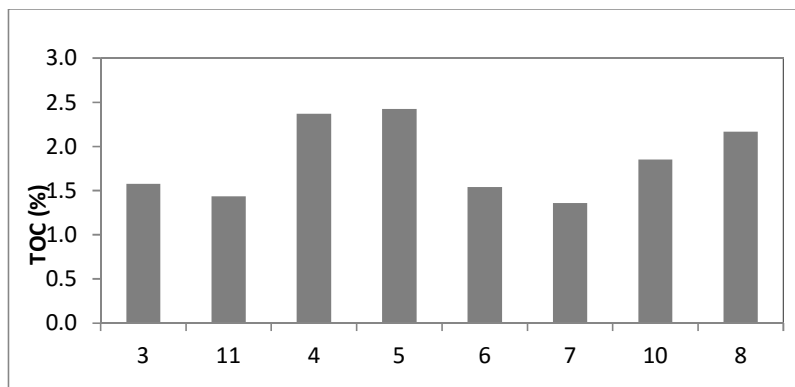
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα ανθρακικών και οργανικού άνθρακα στα ιζήματα του Πειραιά.

ΔΕΙΓΜΑ / Παράμετρος	Ανθρακικά	Οργανικός Άνθρακας (TOC)
Μονάδα	%	
3	28,3	1,6
11	27,6	1,4
4	27,1	2,4
5	28,3	2,4
6	29,8	1,5
7	31,5	1,4
10	25,4	1,9
8	25,3	2,2
<b>% Διακύμανση (sd*100/M.O.)</b>	<b>7,5</b>	<b>24,5</b>

Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των ανθρακικών είναι σχεδόν ίδιες και αυτή η παράμετρος εμφάνισε πολύ μικρή μεταβλητότητα (%RSD 7,5%) μεταξύ των σταθμών.



Σχήμα 5.9.: Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων ανθρακικών στα ιζήματα του Πειραιά



Σχήμα 5.10: Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα στα ιζήματα του Πειραιά

Αντίθετα οι περιεκτικότητες οργανικού άνθρακα στα ιζήματα εμφάνισαν σημαντική διακύμανση μεταξύ των σημείων (24,5%). Φαίνεται μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα σημεία 4 και 5 που μπορεί να οφείλεται σε εργασίες δεξαμενισμού πλοίων όπως Αμμοβολές και Χρωματισμοί (Sandblasting and coatings), χρήση Primer , αντικατάσταση ανοδίων κ.α. καθώς και σε μικροατυχήματα από συχνές μεταγγίσεις μαζούτ λόγω αυξημένης προσέλευσης κρουαζιερόπλοιων.

Στον Πίνακα 5.4. που ακολουθεί δίνονται οι περιεκτικότητες μετάλλων στα ιζήματα του Λιμανιού του Πειραιά, ενώ στον Πίνακα 5.5. δίνονται τα όρια ποιότητας που έχουν οριστεί από την US-EPA, όρια τοξικότητας ιζημάτων σε θαλάσσιους οργανισμούς και την περιεκτικότητα μετάλλων στο μέσο σχιστόλιθο.

Πίνακας 5.4: Πίνακας διακύμανσης περιεκτικότητας μετάλλων στα ληφθέντα ιζήματα

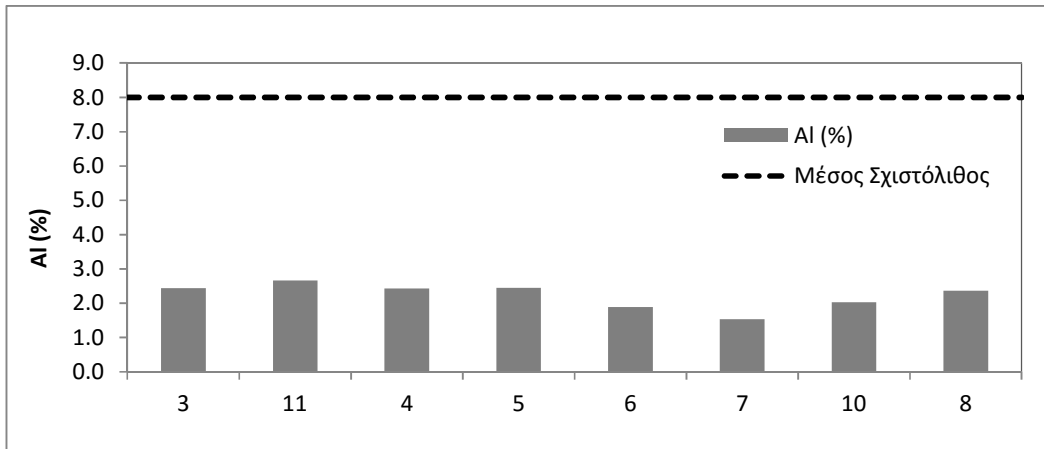
Μέταλλο	Al	Cd	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
ΔΕΙΓΜΑ / Μονάδα	%	(μg/g)			%	(μg/g)			
3	2,4	0,88	158	137	2,1	248	91,5	197	239
11	2,7	1,01	174	132	2,1	246	86,0	184	222
4	2,4	0,87	224	146	2,1	224	82,3	228	384
5	2,4	1,53	297	111	3,1	254	77,8	961	878
6	1,9	1,43	260	129	2,7	236	54,0	315	394
7	1,5	1,34	549	99	2,1	198	61,9	296	381
10	2,0	2,24	275	121	3,3	254	61,9	363	564
8	2,4	4,37	385	111	4,8	315	72,1	743	889
%Διακύμ. (sd*100/M.O.)	18	68	44	12	20	9	18	69	53

Πίνακας 5.5: Πίνακας ορίων ποιότητας που έχουν οριστεί από την US-EPA, ορίων τοξικότητας ιζημάτων σε θαλάσσιους οργανισμούς και την περιεκτικότητα μετάλλων στο μέσο σχιστόλιθο

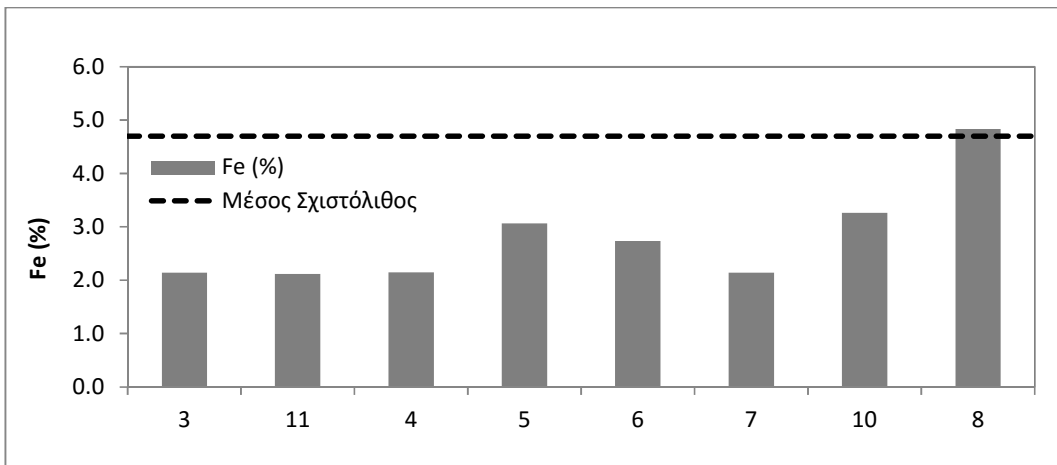
Μέταλλο	Al	Cd	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
ΔΕΙΓΜΑ / Μονάδα	%	(μg/g)			%	(μg/g)			
Μέσος Σχιστόλιθος	8,0	0,22	45	90	4,7	850	68	20	95
ΕΥΡΟΣ ΠΙΘΑΝΗΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ (ERL-ERM*)	-	1,2 9,6	34 270	81 370	-	-	20,9 51,6	46,7 218	150 410
USEPA μη ρυπασμένο	-	-	<25	<25	-	-	<20	<40	<90
USEPA μέτρια ρυπασμένο	-	-	25-50	25-75	-	-	20-50	40-60	90-200
USEPA υψηλή ρύπανση	-	>6	>50	>75	-	-	>50	>60	>200

\*ERL= κάτω από το ERL οι επιπτώσεις στους οργανισμούς είναι απίθανες, μεταξύ ERL και ERM είναι πιθανές επιπτώσεις και πάνω από το ERM είναι βέβαιο ότι παρατηρούνται επιπτώσεις σε οργανισμούς

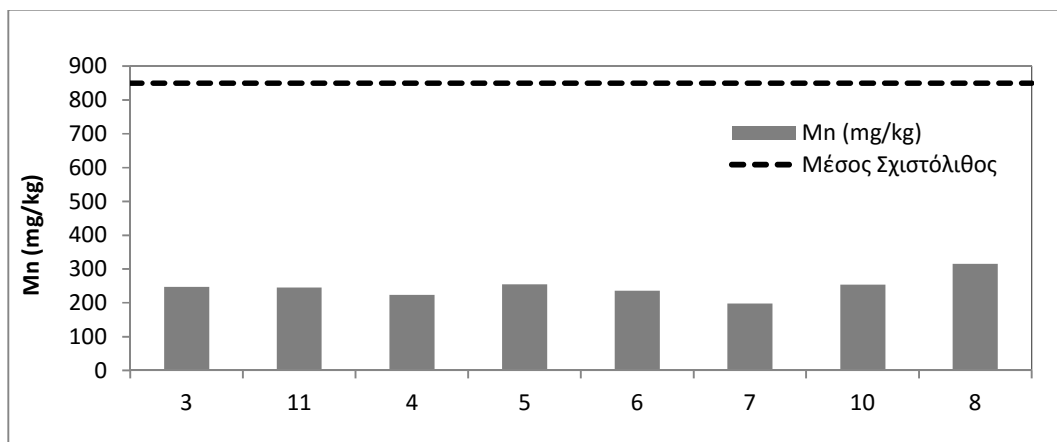
Στα σχήματα 5.11-5.12-5.13 που ακολουθούν απεικονίζονται οι περιεκτικότητες στα ιζήματα του λιμανιού. Για τα λιθογενή μέταλλα Fe, Al και Mn απεικονίζεται στο διάγραμμα και η περιεκτικότητα του μέσου σχιστόλιθου ενώ για τα υπόλοιπα μέταλλα απεικονίζονται τα υφιστάμενα όρια τοξικότητας από τη βιβλιογραφία.



Σχήμα 5.11: Διάγραμμα απεικόνισης συγκεντρώσεων αργιλίου στα ιζήματα του Πειραιά



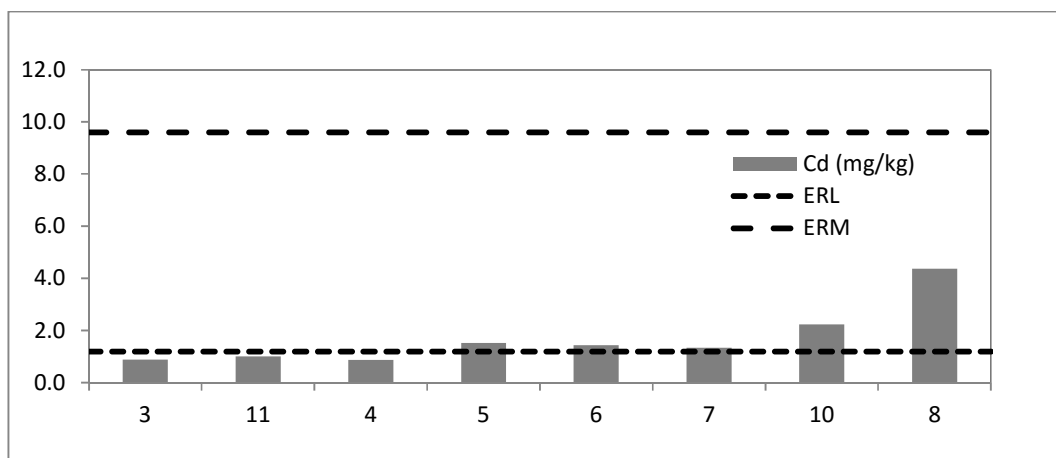
Σχήμα 5.12: Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων σιδήρου στα ιζήματα του Πειραιά



Σχήμα 5.13: Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων μαγγανίου στα ιζήματα του Πειραιά

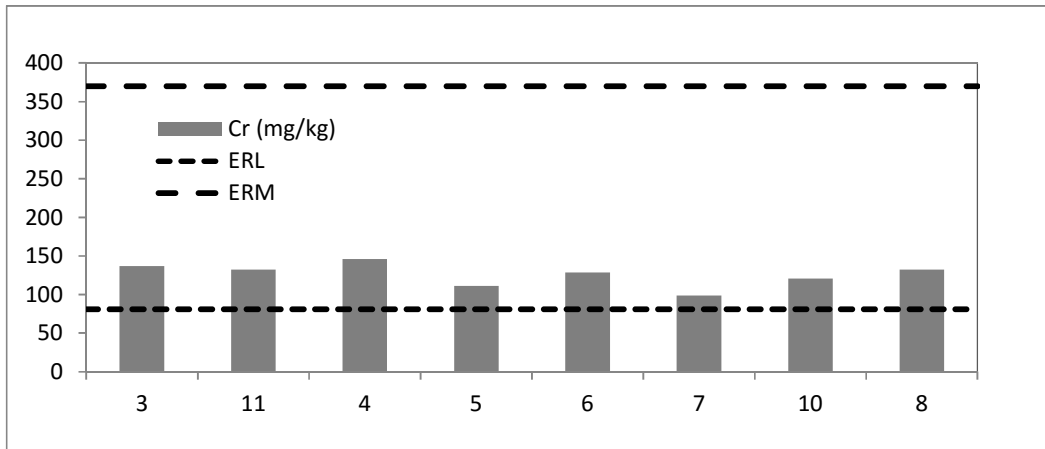
Από τα λιθογενή μέταλλα τη μικρότερη διακύμανση στα ιζήματα του Πειραιά παρουσίασε το Mn (9% έναντι 19 και 20 για το Al και το Fe αντίστοιχα). Για το Al και το Mn οι περιεκτικότητες των ιζημάτων που αναλύθηκαν είχαν πολύ μικρότερα επίπεδα από τα αντίστοιχα για το μέσο σχιστόλιθο, γεγονός που δείχνει τη μειωμένη συνεισφορά από υλικά αποσάθρωσης χέρσου, γεγονός αναμενόμενο εφόσον είμαστε σε θαλάσσια περιοχή αστικού περιβάλλοντος και κοντά σε ανθρωπογενή ρυπαντική δραστηριότητα.

Η σχετικά υψηλότερη περιεκτικότητα Fe στο σημείο 8 μπορεί να εξηγηθεί, καθώς η περιοχή είναι δίπλα στην περιοχή του Κράκαρη, όπου κατά το παρελθόν λειτουργούσαν τα λιπάσματα της Δραπετσώνας. Η παρουσία του μαγγανίου στο θαλάσσιο περιβάλλον οφείλεται στη βαθμιαία αποσάθρωση και διάβρωση πετρωμάτων της χέρσου, στη διάσπαση ορυκτών του υποθαλάσσιου πυθμένα και στη χερσαία ή υποθαλάσσια δραστηριότητα του εργοστασίου των λιπασμάτων.

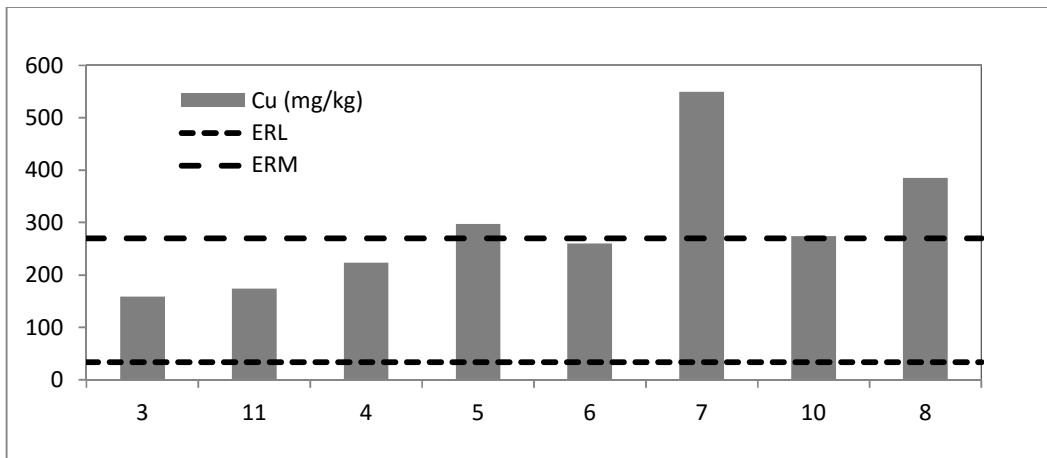


Σχήμα 5.14: Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων καδμίου στα ιζήματα του Πειραιά

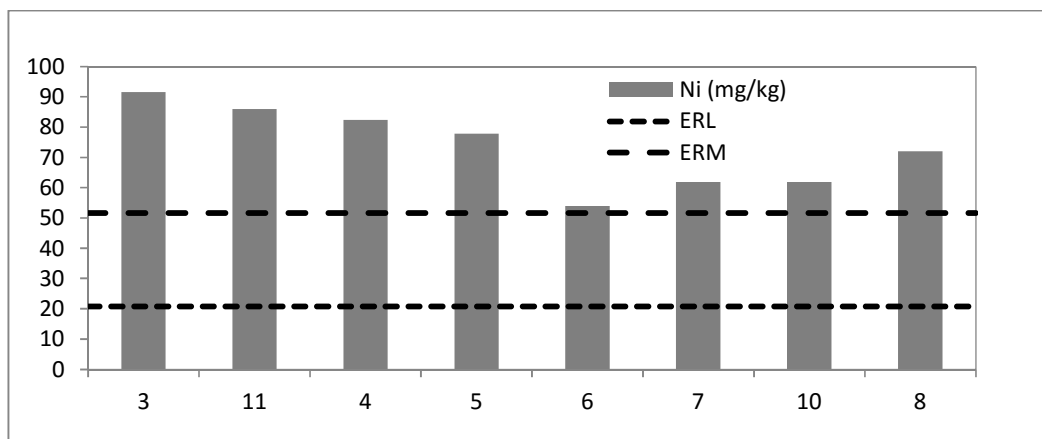
Τόσο για το Cd όσο και για το Cr φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις στα ιζήματα του λιμανιού είναι υψηλότερες από το όριο τοξικότητας ERL άρα είναι πιθανές αρνητικές επιπτώσεις σε θαλάσσιους οργανισμούς.



Σχήμα 5.15: Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων χρωμίου στα ιζήματα του Πειραιά

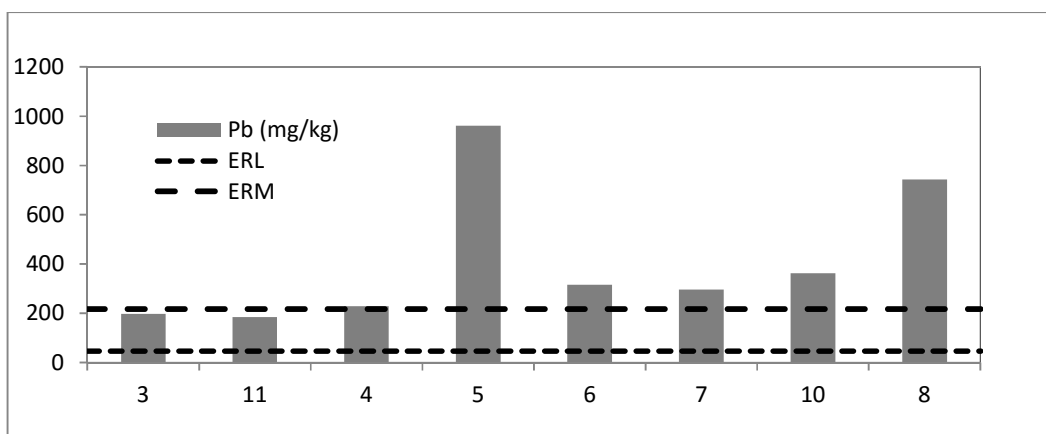


Σχήμα 5.16: Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων χαλκού στα ιζήματα του Πειραιά

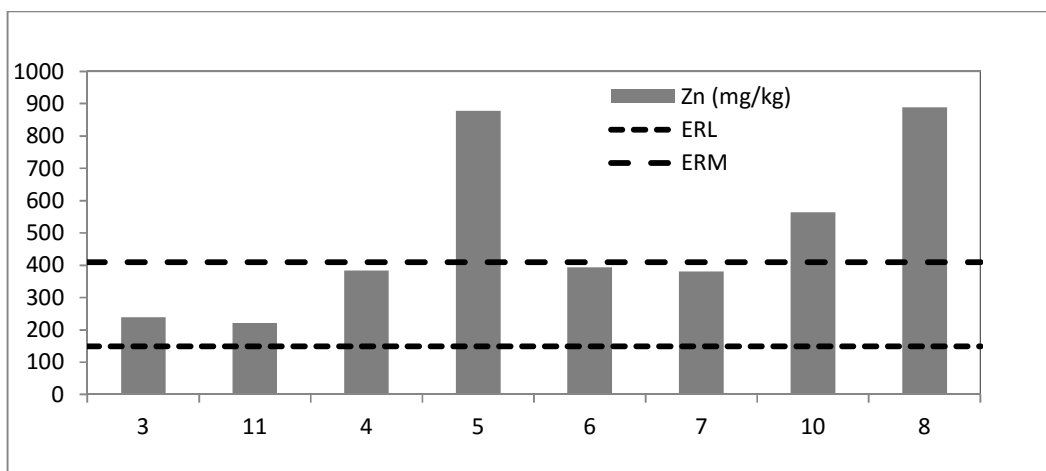


Σχήμα 5.17: Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων νικελίου στα ιζήματα του Πειραιά

Όλα τα ιζήματα είχαν περιεκτικότητα Ni μεγαλύτερη και από το όριο τοξικότητας ERM άρα είναι βέβαιη η εμφάνιση αρνητικών επιπτώσεων σε θαλάσσιους οργανισμούς. Για το Cu φαίνεται ότι στα περισσότερα ιζήματα επίσης υπάρχει υπέρβαση του ορίου τοξικότητας ERM. Επιπλέον η σημαντικά αυξημένη περιεκτικότητα Cu στο ιζήμα του σημείου 7 μπορεί να εξηγηθεί καθώς είναι ακριβώς εμπροσθεν των δυο Μόνιμων πέτρινων δεξαμενών του λιμανιού. Στις δεξαμενές αυτές πραγματοποιούνται κάθε είδους εργασίες δεξαμενισμού πλοίων όπως Αμμοβολές και Χρωματισμοί (Sandblasting and coatings), χρήση Primer , αντικατάσταση ανοδίων κ.α. εργασίες.



Σχήμα 5.18: Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων μολύβδου στα ιζήματα του Πειραιά



Σχήμα 5.19: Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου στα ιζήματα του Πειραιά



Όλα σχεδόν τα ιζήματα είχαν περιεκτικότητα Pb μεγαλύτερη και από το όριο τοξικότητας ERM άρα είναι βέβαιη η εμφάνιση αρνητικών επιπτώσεων σε θαλάσσιους οργανισμούς. Για τον Zn φαίνεται ότι σε όλα τα ιζήματα υπάρχει υπέρβαση του ορίου τοξικότητας ERL και σε τρία (5, 10, 8) και του ορίου ERM άρα η εμφάνιση αρνητικών επιπτώσεων είναι πολύ πιθανή. Οι σημαντικά αυξημένες περιεκτικότητες Pb και Zn στα σημεία 5 και 8 μπορεί να εξηγηθούν λόγο των εργασιών δεξαμενισμού πλοίων στην περιοχή, όπως Αμμοβολές και Χρωματισμοί (Sandblasting and coatings) , χρήση Primer , αντικατάσταση ανοδίων κ.α.(υπολείμματα από λειτουργία λιπασμάτων)

Από τις διακυμάνσεις των μετάλλων φαίνεται ότι τα ανθρωπογενή και τοξικά μέταλλα Cd, Cu, Pb, Zn δείχνουν τις υψηλότερες διακυμάνσεις στο λιμάνι (44-69%) ενώ τα λιθογενή καθώς και τα Cr, Ni εμφανίζονται σχετικά σταθερά (8-18%) γεγονός που δείχνει ότι δεν υπάρχουν για αυτά συγκεκριμένες πηγές στο λιμάνι.

Σχολιασμός αποτελεσμάτων παρούσας εργασίας συγκριτικά με επίπεδα άλλων περιοχών, με βάση τα όρια που αναφέρονται στον Πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6.: Πίνακας Επιπέδων Οργανικού Άνθρακα σε διάφορα ιζήματα

Περιγραφή ιζημάτων / Αναφορά	Περιεκτικότητα % Οργανικού Άνθρακα
Παρούσα εργασία Λιμάνι Πειραιά	1,4-2,4%
Λεκάνη Ρόδου (βάθη 670-4413μ) Βασιλάκη και Καθαροπούλου 2012	0,48-0,96%
Βόρεια Κρήτη-Ηράκλειο (Κιννή 2012)	0,12-0,79%
Ασωπός ποταμός Κόλπος Ωροπού (Botsouetal 2011)	
Ποταμός	0,96-2,28%
Εκβολές ποταμού	1,15-3,21%
Θάλασσα	0,92-1,86%
Κεφαλονιά (Κοθρής και Κουτσουμπέλη 2010)	
Αμμώδες Βάρδιανοι	0,40-0,70%
Λεπτόκοκκο (Κλωβοί Ιχθυοκαλλιέργειας)	1,70-2,30%
Ελευσίνα (Γιαννοπούλου 2005)	1,9-4,0%
Ψυτάλλεια (Γιαννοπούλου 2005)	3,2%
ΒΔ Σαρωνικός (Παρασκευοπούλου 2009)	0,10-1,20%
Μαλιακός κόλπος και Εκβολές Σπερχειού ποταμού (Ρουσελάκη 2007)	0,43-1,24 %
Κόλπος Καλλονής, Μυτιλήνη (Angelidis and Gavriil 2006)	0,17-2,31%
Βορειοδυτικό Αιγαίο Πέλαγος (Karageorgis 2005)	0,18-2,93%
Κόλπος Ευβοϊκού (Dassenakisal 2003)	0,6-1,7%

Περιγραφή ιζημάτων / Αναφορά	Περιεκτικότητα % Οργανικού Άνθρακα
Κρητικό πέλαγος (Gogou et al 2000) Βάθη πυθμένα από 100-1570m	0,30-0,82%
Εκβολές Αχελώου ποταμού (Dassenakisetal 1995)	0,5-2,5%
Λίμνη Αιτωλικού (Dassenakisetal 1994)	0,3-3,8%
Ποταμός Arousa, Γαλικία, Βοριοδυτική Ισπανία (Oteroetal 2005)	1,7-3,5%
Λίμνη Βενετίας (Belluccietal 2002)	0,43-1,09%
Κόλπος Λέοντα, Δυτική Μεσόγειος (Durieu de Madron et al 2000)	
Αμμώδη στην παράκτια υφαλοκρηπίδα	0,25-0,5%
Δελταϊκές αποθέσεις	1-2%
Ιζήματα ηπειρωτικής κατωφέρειας ως 1700m	0,4-1%
Ομάδα λιμνών στη νοτιοδυτική Μινεσότα (Dean 1999)	8,5-24,6%

Οι περιεκτικότητες άνθρακα στην παρούσα μελέτη είναι υψηλότερες από ανοιχτές θαλάσσιες περιοχές (Λεκάνη Ρόδου, Βόρεια Κρήτη, Κρητικό πέλαγος, ΒΔ Σαρωνικός) και συνήθη αμμώδη ιζήματα μη επιβαρυμένα (Κεφαλονιά, Δυτική Μεσόγειος) και παρόμοιες με τιμές από ιζήματα της Ελευσίνας και της Ψυτάλλειας του 2005 και από κλειστούς κόλπους και εκβολές ποταμών όπου οι πηγές ρύπανσης είναι παρεμφερείς ή/ και γνωστές (βλέπε Πίνακα 5.7). Στην Ελευσίνα αναφερόμαστε ουσιαστικά σε ιζήματα που έχουν επιβάρυνση από την κίνηση των πλοίων και τη βιομηχανική ζώνη όπως ακριβώς και στο λιμάνι του Πειραιά που μελετήθηκε, ενώ στις υπόλοιπες περιοχές αναφερόμαστε σε ρύπανση από βιολογικούς καθαρισμούς, ιχθυοκαλλιέργειες και απόπλυση καλλιεργήσιμων εκτάσεων. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα φαίνονται σε λίμνες και λιμνοθάλασσες που είναι περιβάλλοντα με υψηλή πρωτογενή παραγωγή.

Πίνακας 5.7.: Επίπεδα Ανθρακικών σε διάφορα ιζήματα

Περιγραφή ιζημάτων / Αναφορά	Περιεκτικότητα % Ανθρακικών
Παρούσα εργασία - Λιμάνι Πειραιά	25,3-31,5%
Θέση Βάρδιανοι Κεφαλληνίας Χονδρόκοκκο ίζημα (Βασιλάκη και Καθαροπούλου 2012)	34,5-37,0%
Ελευσίνα (Γιαννοπούλου 2005)	41-54%
Ψυτάλλεια (Γιαννοπούλου 2005)	56%
ΒΔ Σαρωνικός (Παρασκευοπούλου 2009)	53-63%
Ασωπός ποταμός Κόλπος Ωροπού (Botsouetal 2011)	
Ποταμός	2,15-11,2%
Εκβολές ποταμού	7,66-19,8%
Θάλασσα	6,97-17,2%
Βορειοδυτικό Αιγαίο Πέλαγος (Karageorgis 2005)	7,4-73,1%
Κόλπος Ευβοϊκού (Dassenakisal 2005)	14-60%
Εκβολές Αχελώου ποταμού (Dassenakisetal 1995)	24,1-51,4%
Εκβολές σε τέσσερις ποταμούς του Μαρόκου (Cheggouretal 2005)	13,9-22,9%
Ομάδα λιμνών στη νοτιοδυτική Μινεσότα (1999)	0,23-46,3%
Μαύρη Θάλασσα (Kiratli 1996)	10-61%

Παρατηρούνται χαμηλότερες συγκεντρώσεις ανθρακικών από άλλες πιο ανοιχτές θαλάσσιες περιοχές στην Ελλάδα. Αυτό μπορεί να είναι ένδειξη μειωμένης παρουσίας φυτοπλαγκτόν με ασβεστολιθικά κελύφη.

Στον Πίνακα 5.8 που ακολουθεί δίνονται οι συγκεντρώσεις των κυριότερων μετάλλων που βρέθηκαν στη παρούσα εργασία και οι οποίες συγκρίνονται αφενός με παλαιότερη μελέτη του λιμένα (Χαραλαμπίδης 2005) και αφετέρου με άλλους λιμένες, μαρίνες και κόλπους με έντονη ναυσιπλοΐα.

Πίνακας 5.8: Συγκριτικός πίνακας με επίπεδα μετάλλων (σε mg/kg εκτός από το Al και το Fe που εκφράζονται %)

Περιοχή	Al	Cd	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Λιμάνι Πειραιά (παρούσα εργασία)	1,5- 2,7	0,87- 4,37	158- 549	99- 146	2,1- 4,8	198- 315	54,0- 91,5	197- 961	222- 889
Λιμάνι Πειραιά (Χαραλαμπίδης 2005)	0,9- 4,0	0,25- 13	μ.α**- 867	56- 520	0,6- 6,4	125- 294	19- 144	μ.α**- 749	67,3- 2403
Λιμάνι Ραφήνας (Χαραλαμπίδης 2005)	0,8- 4,3	-	μ.α**- 47,5	47- 149	0,4- 1,5	193- 288	8- 75	8- 69	60- 188
Ελευσίνα (Χαραλαμπίδης 2005)	0,7- 4,2	-	7,8- 138	42- 186	1,1- 4,2	198- 851	27,8- 257	12,5- 477	34,1- 591
Μαρίνες Σαρωνικού* Ταπεινός 2005	0,3- 1,6	0,44- 2,84	58- 265	-	0,9- 3,5	110- 349	26,8- 143	22,6- 186	120- 383
Ελευσίνα Γιαννοπούλου 2005	0,4- 1,1	0,81- 1,28	51- 164	78- 103	1,7- 3,1	273- 473	81- 142	108- 147	581- 713
Ψυτάλλεια Γιαννοπούλου 2005	1,4- 1,6	0,61- 0,97	85- 163	97- 146	0,9- 2,0	236- 262	128- 172	72- 204	241- 678
ΒΔ Σαρωνικός Παρασκευοπούλου 2009	0,1- 2,6	0,033 -0,17	5,6- 40,4	180- 5642	0,8- 4,4	264- 4822	151- 1612	4,5- 56,6	27,7- 120

\*Στο εύρος για τις μαρίνες Σαρωνικού αναφέρονται τιμές από Μικρολίμανο, Άλιμο και Γλυφάδα

\*\*μ.α. μη ανιχνεύσιμο

Από τις συγκρίσεις την προηγούμενη μελέτη στον Πειραιά φαίνεται μείωση στις μέγιστες τιμές ως προς τα μέταλλα Cd, Cu, Cr, Ni και Zn. Η μέγιστη τιμή Pb είναι υψηλότερη στην παρούσα μελέτη. Σε σχέση με τις άλλες επιβαρυμένες περιοχές του Σαρωνικού τα ιζήματα του Πειραιά είναι πιο επιβαρυμένα σε όλα τα ανθρωπογενή μέταλλα (Cd, Cu, Zn, Pb). Οι συγκεντρώσεις Al, Fe, Mn και Cr είναι παρόμοιες στον Πειραιά γεγονός που μαρτυρά το παρόμοιο γεωλογικό υπόβαθρο με τις υπόλοιπες περιοχές, εκτός από το ΒΔ Σαρωνικό που η γεωλογία δίνει πολύ υψηλές περιεκτικότητες Cr, Mn και Ni. Ως προς το Ni στον Πειραιά παρατηρούμε λίγο μικρότερες περιεκτικότητες.

Σε γενικές γραμμές η εικόνα που παρουσιάζει το κεντρικό λιμάνι του Πειραιά είναι αρκετά καλή. Η ένταξη του ΟΛΠ ΑΕ στο ισχύον θεσμικό πλαίσιο για την προστασία του περιβάλλοντος ανέπτυξε αξιόλογη περιβαλλοντική δράση, διάθεσε περιβαλλοντική πιστοποίηση αποτελώντας Πρότυπο EcoPort και εφαρμόζοντας αποτελεσματικά Σύστημα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης (PERS), διαθέτοντας επαρκείς και περιβαλλοντικά αποδοτικές λιμενικές υπηρεσίες για την βέλτιστη εξυπηρέτηση πλοίων κάθε τύπο και μεγέθους.

Οι περιοχές όπου εμφανίζονται επίπεδα υψηλών ποσοστών επιβάρυνσης σε ανθρωπογενή μέταλλα είναι η περιοχή των μόνιμων δεξαμενών επί της Ακτής Βασιλειάδη και η περιοχή του μώλου της Τρούμπας. Στις περιοχές αυτές και ιδιαίτερα στην περιοχή των μόνιμων δεξαμενών, ήταν αναμενόμενα τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, καθώς στις δεξαμενές λαμβάνουν χώρα εργασίες συντήρησης και επισκευής των Πλοίων όπως Αμμοβολές και Χρωματισμοί (Sandblasting and coatings), χρήση Primer , αντικατάσταση ανοδίων, εκτελούνται εργασίες μετατροπής – επισκευής - συντήρησης πλοίων κ.α.

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την ψηφιοποίηση της ακτογραμμής του λιμένα του Πειραιά από παλαιούς χάρτες των ετών 1913, 1953 και μετά από σύγκριση με τη σημερινή του μορφή διακρίνεται η σταδιακή εξέλιξη του λιμένα με προσχώσεις και επιμηκύνσεις των προβλητών παραβολής και πρόσδεσης πλοίων. Η αναδιαμόρφωση του Λιμανιού φαίνεται να γίνεται πάντα με στόχο την βέλτιστη και εύρυθμη λειτουργία του Λιμανιού αλλά και την δημιουργία νέων θέσεων παραβολής εξελίσσοντας το Λιμάνι και τις υποδομές του. Από το χάρτη του 1953 μέχρι σήμερα το λιμάνι έχει επεκταθεί κατά περίπου 8.000 m<sup>2</sup>.

Κοκκομετρικά το μεγαλύτερο μέρος του λιμανιού καλύπτεται από άμμο και χάλικες, ενώ η ακουστική αποτύπωση του πυθμένα του Κεντρικού Λιμένα έδειξε ότι δεν παρουσιάζει ουσιαστικές αλλαγές (κάποια ποικιλομορφία) ως προς την ανακλαστικότητα του πυθμένα. Σε όλη την περιοχή εμφανίζονται ιζήματα (σε ορισμένες θέσεις ίσως και το ομαλό στερεό υπόβαθρο) χωρίς βλάστηση ενώ ανά διαστήματα εμφανίζονται ανθρωπογενείς παρεμβάσεις όπως απωλεσθέντα ναύδετα, ρόδες κ.α. Ένα αρκετά παρατηρήσιμο, αλλά εξίσου αναμενόμενο, γεγονός είναι η εμφάνιση αρκετών μετατοπισθέντων κιγκλιδώματων (μπλόκια) ή διάνοιξης κενών μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο λόγω των δινών που δημιουργούνται κατά τις αφίξεις-αναχωρήσεις των πλοίων και εντάσσεται στο ποσοστό αυτό που δικαιολογεί η λειτουργικότητα του λιμανιού.

Από την περιβαλλοντική έρευνα που πραγματοποιήθηκε συμπεραίνουμε ότι το πλήθος των δραστηριοτήτων που λαμβάνουν χώρα στην ευρύτερη περιοχή του λιμανιού έχουν το αποτύπωμα τους στο πυθμένα του λιμένα. Σε γενικές γραμμές η εικόνα που παρουσιάζει το κεντρικό λιμάνι του Πειραιά είναι ικανοποιητική. Οι περιοχές όπου εμφανίζονται επίπεδα υψηλών ποσοστών επιβάρυνσης σε ανθρωπογενή μέταλλα είναι η περιοχή των μόνιμων δεξαμενών επί της Ακτής Βασιλειάδη και η περιοχή του μώλου της Τρούμπας. Στις περιοχές αυτές και ιδιαίτερα στην περιοχή των μόνιμων δεξαμενών, ήταν αναμενόμενα τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, καθώς στις δεξαμενές λαμβάνουν χώρα εργασίες συντήρησης και επισκευής των Πλοίων όπως Αμμοβολές και Χρωματισμοί (Sandblasting and coatings), χρήση Primer, αντικατάσταση ανοδίων, εκτελούνται εργασίες μετατροπής – επισκευής - συντήρησης πλοίων κ.α.

Οι περιεκτικότητες οργανικού άνθρακα στα ιζήματα εμφάνισαν σημαντική διακύμανση μεταξύ των σημείων (24,5%), ενώ οι τιμές τους είναι υψηλότερες σε σχέση με ανοικτές θαλάσσιες περιοχές (Λεκάνη Ρόδου, Βόρεια Κρήτη, Κρητικό πέλαγος, ΒΔ

Σαρωνικός) αλλά παρόμοιες με τιμές από ιζήματα της Ελευσίνας και της Ψυτάλλειας του 2005 και από κλειστούς κόλπους και εκβολές ποταμών, όπου οι πηγές ρύπανσης είναι παρεμφερείς ή/ και γνωστές.

Το λιμάνι του Πειραιά, λόγω των γεωμορφολογικών χαρακτηριστικών του αλλά και της στρατηγικής κοινωνικο-οικονομικής του θέσης αποτελεί ένα εξαιρετικό πεδίο εφαρμογής περιβαλλοντικής, επιστημονικής έρευνας αλλά και πεδίο διερεύνησης εφαρμογών Ολοκληρωμένης Θαλάσσιας Πολιτικής. Η μελέτη της περίπτωσης του Κεντρικού Λιμένα Πειραιώς μπορεί να προσφέρει πολύτιμα συμπεράσματα που είναι ικανά να οδηγήσουν στην βελτίωση των εφαρμογών της Ο.Θ.Π. και την καλύτερη διεπιστημονική συνεργασία μεταξύ των διάφορων περιβαλλοντικών επιστημών, ανάγοντάς την σε εγχειρίδιο για την εφαρμογή καλύτερων πρακτικών Ο.Θ.Π. παγκοσμίως.

Τέλος, ο ΟΛΠ Α.Ε. εντάσσοντας στην επιχειρηματική δραστηριότητα το ισχύον θεσμικό πλαίσιο για την προστασία του περιβάλλοντος, αναπτύσσει αξιόλογη περιβαλλοντική δράση, διαθέτει περιβαλλοντική πιστοποίηση αποτελώντας Πρότυπο EcoPort και εφαρμόζει αποτελεσματικά Σύστημα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης (PERS), διαθέτοντας επαρκείς και περιβαλλοντικά αποδοτικές λιμενικές υπηρεσίες για την βέλτιστη εξυπηρέτηση πλοίων όλων των τύπων και μεγεθών.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ελληνόγλωσση

- ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΥ Κ. (2005). Βαρέα μέταλλα σε ιζήματα και νερά στο Σαρωνικό Κόλπο για το έτος 2004. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης Χημείας και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σελ. 197.
- ΚΙΝΝΗ Α., (2012). Μελέτη Zn και Fe σε παράκτια ιζήματα της Βόρειας Κρήτης (Κόλπος Ηρακλείου). Πτυχιακή εργασία, Τμήμα Χημείας, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σελ. 77.
- ΚΟΘΡΗΣ Ν. και ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΕΛΗ Ε. (2010). Μελέτη της επίδρασης ιχθυοκαλλιεργειών στο θαλάσσιο περιβάλλον στην Κεφαλονιά-Χημική ανάλυση ιζημάτων, Πτυχιακή εργασία, Τμήμα Χημείας, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σελ.92.
- ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ Β., (2009). Διακίνηση και χημική συμπεριφορά βαρέων μετάλλων σε θαλάσσια περιοχή επηρεαζόμενη από βιομηχανική ρύπανση (ΒΔ Σαρωνικός), Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σελ. 392.
- ΡΟΥΣΕΛΑΚΗ Ε., (2007). Επίπεδα και διακυμάνσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στις εκβολές του Σπερχειού ποταμού και στον Μαλιακό κόλπο. Μεταπτυχιακή Εργασία ΠΜΣ Ωκεανογραφίας, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σελ. 184.
- ΣΚΟΥΛΛΟΣ Ε., (1997). Χημική Ωκεανογραφία, Μια εισαγωγή στη χημεία του θαλάσσιου περιβάλλοντος, 3η έκδοση, Αθήνα, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σελ. 254.
- ΣΚΟΥΛΛΟΣ Ε., (1999). Χημική Ωκεανογραφία, Μέρος β', η ρύπανση των θαλασσών, Αθήνα, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σελ. 154.
- ΒΑΣΙΛΑΚΗ Α. και ΚΑΘΑΡΟΠΟΥΛΟΥ Κ., (2012). "Μεθοδολογίες προσδιορισμού οργανικού και ανόργανου άνθρακα σε θαλάσσια ιζήματα", Πτυχιακή εργασία, Τμήμα Χημείας, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σελ. 45.
- ΤΑΠΕΙΝΟΣ Σ., (2005). Ρύπανση από βαρέα μέταλλα και προβλήματα διαχείρισης στις μαρίνες του Σαρωνικού, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης Χημείας και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σελ.179.
- ΦΥΤΙΑΝΟΣ Κ., (1996). Η ρύπανση των θαλασσών, Β' Έκδοση, UniversityStudioPress, Θεσ/νίκη, σελ. 89-132
- ΧΑΡΑΛΑΜΠΙΔΗΣ Λ., (2005). Γεωχημικές μελέτες στα λιμάνια του Πειραιά, του Λαυρίου και της Ραφήνας και στον κόλπο της Ελευσίνας, Διατριβή (διδακτορική) -- Πανεπιστήμιο Πειραιώς, Τμήμα Ναυτιλιακών σελ. 475.

## Ξενόγλωσση

- ALLOWAY, B. and AYRES, D.C. (1997). Chemical Principles of Environmental Pollution, 2nd Edition, Blackie Academic & Professional: An imprint of Chapman and Hall, London, pp. 190-217.
- ANGELIDIS, G. (2006). Metal diagenesis in a shallow semi-enclosed marine system in the Aegean Sea, Greece, Estuarine. Coastal and Shelf Science 70, pp. 487-498.
- BELLUCCI, L.G., FRIGNANI, M., PAOLUCCI, D. and RAVANELLI, M. (2002). Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: The role of the industrial area. The Science of the Total Environment 295, pp.35-49.
- BOTSOU, F., KARAGEORGIS, A.P., DASSENAKIS, M. and SCOULLOS, M. (2011). Assessment of heavy metal contamination and mineral magnetic characterization of the Asopos River sediments (Central Greece). Marine Pollution Bulletin 62(3), pp. 547-563.
- BUTCHER, D.J. and SNEDDON, J. (1998). A practical guide to Graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry in Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications. John Wiley & Sons, Inc. New York, 255 p.
- CHATWAL, G.R. and ANAND, S.K. (1979). Instrumental Methods of Chemical Analysis. Himalaya Publishing House, Mumbai, India, Reprint 2000, pp. 322-336.
- CHEGGOUR, M., CHAFIK, A., FISHER, N.S. and BENBRAHIM, S. (2005). Metal concentrations in sediments and clams in four Moroccan estuaries. Marine Environmental Research 59, pp.119-137.
- COX, P.A. (1995). The Elements on Earth, Inorganic Chemistry in the Environment. Oxford University Press, U.K., 287 p.
- DASSENAKIS, M., KRASAKOPOULOU, E. and MATZARA, B. (1994). Chemical Characteristics of Aetoliko Lagoon, Greece, after an Ecological Shock. Marine Pollution Bulletin 28(7), pp. 427-433.
- DASSENAKIS, M., DEGAITA, A. and SCOULLOS, M. (1995), Trace metals in sediments of a Mediterranean estuary affected by human activities (Acheloos river estuary, Greece). The Science of the Total Environment 168, pp.19-31.
- DASSENAKIS, M., ANDRIANOS, H., DEPIAZI, G., KONSTANTAS, A., KARABELA, M., SAKELLARI, A. and SCOULLOS, M. (2003). The use of various methods for the study of metal pollution in marine sediments, the case of Euvoikos Gulf, Greece. Applied Geochemistry 18, pp.781–794.
- DEAN, W.E. (1999). The carbon cycle and biogeochemical dynamics in lake sediments. Journal of Paleolimnology 21, pp.375–393.
- DURRIEU DE MADRON, X., ABASSI, A., HEUSSNER, S., MONACO, A., ALOISI, J.C., RADAKOVITCH, O., GIRESSE, P., BUSCHAIL, R. and KERHERVE, P. (2000). Particulate matter and organic carbon budgets for the Gulf of Lions (NW Mediterranean). Oceanologica Acta 23(6), pp. 717-730.
- FOLK, R. L. (1980). Petrology of Sedimentary Rocks. Hemphill Publishing Co, Austin, Texas, 183 p.

- FORSTNER, U. and WITTMAN, G.T.W. (1979). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 220-227.
- GAUDETTE, H.E., FLIGHT, R.W., TONER, L. and FOLGER, D.W. (1974). An inexpensive method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology* 44, pp.249-253.
- GOGO, A., BOULOUBASSI, I. and STEPHANOU, E.G. (2000). Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* 68, pp. 265–282.
- ISO 14869-1 (2001). *Soil quality - Dissolution for the determination of total element content-Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids*. International Organization for Standardization, ISO/IEC Directives.
- KARAGEORGIS, A.P., PERISSORATIS, C. and ANAGNOSTOU, C.L. (2000). Characteristics of surface sediments. In "State of the Hellenic marine environment", E. Papathanassiou and A. Zenetos, eds., H.C.M.R., Athens.
- KARAGEORGIS, A.P., ANAGNOSTOU, C.L. and KABERI, H. (2005). Geochemistry and mineralogy of the NW Aegean Sea surface sediments: implications for river runoff and anthropogenic impact. *Applied Geochemistry* 20(1), pp. 69–88.
- KIRATLI, N. and ERGIN, M. (1996). Partitioning of heavy metals in surface Black Sea sediments. *Applied Geochemistry* 11(6), pp. 775-788.
- LONG, E.R. and WILSON, C.J. (1997). On the Identification of Toxic Hot Spots using Measures of the Sediment Quality Triad. *Marine Pollution Bulletin* 34(6), pp. 373-374.
- LONG, E.R. and WILSON, C.J. (1997). On the Identification of Toxic Hot Spots using Measures of the Sediment Quality Triad. *Marine Pollution Bulletin* 34(6), pp. 373-374.
- LORING, D.H. and RANTALA, R.T.T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* 32(4), pp. 235- 283.
- NICHOLS, S.J., MANNY, B.A., SCHLOESSER, D.A. and EDSALL, T.A. (1991). Heavy metal contamination of sediments in the Upper Connecting Channels of the Great Lakes. *Hydrobiologia* 219, pp. 307-315.
- PICKERING, W.F. (1986). Metal ion speciation-Soils and sediments (a review). *Ore Geology Reviews* 1, pp. 83-146.
- OTERO, X.L., VIDAL - TORRADO, P., CALVO DE ANTA, R.M. and MACIAS, F. (2005). Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the Ria de Arousa (Galicia, NW Spain). *Environmental Pollution* 136, pp. 119-134.
- REINMANN, C. and DE CARITAT, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment* 337, pp. 91-107.

SALOMONS, W., and FORSTNER, U. (1984). Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin, 352 p.