



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΣΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Διασπορά Βαρέων Μετάλλων σε Αστικά Εδάφη:
η Περίπτωση του Πάρκου Περιβαλλοντικής
Ευαισθητοποίησης Αντώνης Τρίτσης**

Πέτρος Κ. Χρυσστομίδης

Επιβλέπουσα: Αριάδνη Αργυράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2016

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Διασπορά Βαρέων Μετάλλων σε Αστικά Εδάφη:
η Περίπτωση του Πάρκου Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης Αντώνης Τρίτσης

Πέτρος Κ. Χρυσοστομίδης
A.M.: 2616

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: **Αριάδνη Αργυράκη**, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: **Αριάδνη Αργυράκη**, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια
Εμμανουήλ Δασενάκης, Καθηγητής Τμ. Χημείας ΕΚΠΑ
Χριστίνα Στουραΐτη, Επίκουρη Καθηγήτρια

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αστικό πράσινο παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα ζωής των κατοίκων των πόλεων. Ανάλογα με την πληθυσμιακή αύξηση στις πόλεις, αυξάνεται η παραγωγή και η χρήση μετάλλων που ως αποτέλεσμα έχει, η ποιότητα του αστικού περιβάλλοντος συμπεριλαμβανομένων των εδαφών, του νερού και της ατμόσφαιρας, να υποβαθμίζεται διακυβεύοντας την ανθρώπινη υγεία. Με τη βοήθεια της αστικής περιβαλλοντικής γεωχημείας διερευνώνται σημαντικές διεργασίες για την απόθεση, τη χωρική κατανομή, τη διασπορά, την κινητικότητα και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά ορισμένων, δυνητικά επικίνδυνων ιχνοστοιχείων στα εδάφη. Η γνώση που παράγεται μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην εκτίμηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από ιχνοστοιχεία και στην αξιολόγηση των δυνητικών κινδύνων στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον.

Με γνώμονα τα παραπάνω, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας μελετήθηκε μια σειρά γεωχημικών περιβαλλοντικών παραμέτρων (βαρέα μέταλλα) στο Πάρκο Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης «Αντώνης Τρίτσης», μία περιοχή αναψυχής εντός του αστικού ιστού της Αθήνας. Η δειγματοληψία εστιάστηκε σε δύο παιδικές χαρές του πάρκου, με ιδιαίτερα μεγάλη επισκεψιμότητα σε καθημερινή βάση. Το εξεταζόμενο γεωχημικό μέσο είναι το επιφανειακό έδαφος, το οποίο ενδιαφέρει από άποψη έκθεσης σε δυνητική ρύπανση, κυρίως για τα παιδιά, μέσω της συμπτωματικής επαφής και εισόδου στον οργανισμό τους κατά το παιχνίδι και της συχνής κίνησης των χεριών στο στόμα.

Συγκεκριμένα, για τον έλεγχο ψευδο-ολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co, Cd έγινε διαλυτοποίηση των δειγμάτων εδάφους με οξέα εν θερμώ. Οι αντίστοιχες μέσες τιμές που προσδιορίστηκαν είναι 27, 45, 17, 272, 47, 49, 11 mg/Kg αντίστοιχα. Για την εκτίμηση της βιοπροσβασιμότητας των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο επιφανειακό έδαφος, χρησιμοποιήθηκε αραιό υδροχλωρικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και οι μέσες τιμές που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο αυτή είναι 26, 30, 10, 345, 6, 14, 8 σε mg/Kg αντίστοιχα. Οι παραπάνω τιμές είναι χαμηλές με βάση διεθνή όρια. Επιπλέον, για την εκτίμηση της *in situ* ετερογένειας του εδάφους ως προς τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων υπολογίστηκε η τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD sampl%) σε διάφορες χωρικές κλίμακες. Διαπιστώνεται γενικά αύξηση της ετερογένειας για τα στοιχεία με αύξηση της απόστασης.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Περιβαλλοντική Γεωχημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αστική γεωχημεία, ρύπανση περιβάλλοντος, βαρέα μέταλλα, έδαφος, *in situ* ετερογένεια

ABSTRACT

Urban greenery plays an important role in the quality of the lives of city dwellers. Depending on the rate of population rise, the generation and use of heavy metals is increased and as a result, the quality of urban environment – including the soil, the water and the atmosphere – is downgraded, putting human health at risk. With the help of urban environmental geochemistry, a lot of important procedures are investigated, regarding the deposition, the spatial distribution, the dispersion, the movement and the geochemical characteristics of some potential dangerous trace elements in the soil. The knowledge achieved by the aforementioned procedures, consists an important factor as far as the estimation of environmental pollution by trace elements is concerned and the evaluation of the possible hazards towards human health and the environment as well.

In view of the above, within the context of the present work, a series of geochemical environmental parameters was studied (heavy metals) in the Environmental Awareness Park «Antonis Tritsis», a recreational area within the urban fabric of the city of Athens. The sampling focused on two play grounds of the park which are highly frequented by citizens on a daily basis. The geochemical medium under examination is the upper surface soil, which is rendered especially interesting due to its exposure to potential pollution, mostly in the cases of children because of their incidental contact and intrusion into their body during their play and the frequent move of hands into their mouth.

In particular, to check the false-total concentrations of heavy metals (Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co, Cd) the soil samples were solubilised in hot acids. The respective averages that were determined are 27, 45, 17, 272, 47, 49, 11 mg/kg. To estimate the bio accessibility of the concentrations of heavy metals to the upper surface soil, dilute hydrochloric acid was used in ambient temperature and the averages that were calculated with this method are 26, 30, 10, 345, 6, 14, 8 mg/kg respectively. All the above values are extremely low compared to international limits. In addition, to estimate the in situ heterogeneity of the soil regarding the heavy metal concentrations, the value of relevant standard deviation ($RSD_{\text{sample}}\%$) was calculated in different spatial scales. It is concluded that the heterogeneity is increased with the distance.

SUBJECT AREA: Environmental Geochemistry

KEYWORDS: urban geochemistry, environmental pollution, heavy metals, soil, in situ heterogeneity

Αφιερώνεται

*“...σε εκείνους που με τα αποθέματα υπομονής και καλοσύνης
στηρίζουν όλους εμάς...”*

Π.Κ.Χ.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μέσω της εργασίας αυτής, μου δίνεται η ευκαιρία να ευχαριστήσω θερμά όλους εκείνους που με βοήθησαν στην εκπόνηση τόσο της παρούσης εργασίας, όσο και στην ολοκλήρωση του μεταπτυχιακού προγράμματος.

Θα ήθελα, λοιπόν, να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Επίκουρη καθηγήτρια Αριάδνη Αργυράκη (Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας, Ε.Κ.Π.Α.), για την πολύτιμη καθοδήγηση και υποστήριξή της καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Μαρία Οικονόμου, υπεύθυνη του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών και τους Λέκτορα Ιωάννη Μήτση και Δρ. Ευστράτιο Κελεπερτζή για την καθοδήγησή τους κατά τη διάρκεια χρήσης της αναλυτικής μονάδας AAS του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στα δύο ακόμη μέλη της εξεταστικής επιτροπής της παρούσας διπλωματικής, την Επίκουρη καθηγήτρια Χριστίνα Στουραϊτή (Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας, Ε.Κ.Π.Α.) και τον καθηγητή Εμμανουήλ Δασενάκη (Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας, Ε.Κ.Π.Α.).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	15
1.1 Σκοπιμότητα της έρευνας	15
1.2 Αντικείμενο και στόχοι της έρευνας.....	16
1.3 Περιγραφή της περιοχής μελέτης	18
1.3.1 Γεωγραφική τοποθέτηση	18
1.3.2 Πληθυσμιακά χαρακτηριστικά	19
1.3.3 Ιστορική αναδρομή	20
1.3.4 Φυσικό περιβάλλον	26
1.3.5 Γεωλογία της περιοχής	29
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ	31
2.1 Γεωχημική έρευνα στο αστικό περιβάλλον (αστικά πάρκα).....	31
2.2 Φυσικό έδαφος και έδαφος αστικών περιοχών	32
2.2.1 Φυσικό έδαφος.....	32
2.2.2 Έδαφος αστικών περιοχών.....	33
2.3 Βαρέα μέταλλα	35
2.3.1 Βιοχημικός ρόλος βαρέων μετάλλων	36
2.3.2 Βαρέα μέταλλα (Ειδικά)	37
2.3.3 Τοξικότητα	43
3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	45
3.1 Εισαγωγή.....	45
3.2 Δειγματοληψία επιφανειακού εδάφους.....	46
3.3 Προετοιμασία δειγμάτων και χημική ανάλυση	48
3.4 Επιφανειακό έδαφος	48
3.4.1 Διαλυτοποίηση δειγμάτων εδάφους με οξέα εν θερμώ	49
3.4.2 Μερική διαλυτοποίηση δειγμάτων εδάφους με 0,5N HCl εν ψυχρώ	50
3.4.3 Προσδιορισμός εδαφικού pH και Eh.....	51
4. ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΕΔΑΦΟΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΥΟ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΙΔΙΚΕΣ ΧΑΡΕΣ ΤΟΥ ΠΑΡΚΟΥ ΤΡΙΤΣΗ.....	53
4.1 Εισαγωγή.....	53
4.2 Ποιοτικός Έλεγχος Χημικών Αναλύσεων	53
4.2.1 Ανιχνευσιμότητα	53
4.2.2 Απόλυτη ακρίβεια	54
4.2.3 Επαναληψιμότητα.....	57
4.3 Αποτίμηση αποτελεσμάτων	61
4.3.1 Περιγραφικά στατιστικά και σύγκριση με όρια ρύπανσης.....	61
4.3.2 Συντελεστές συσχέτισης και διαγράμματα συσχέτισης στοιχείων.....	73
4.3.3 Ετερογένεια συγκεντρώσεων στοιχείων στο έδαφος.....	76
4.3.4 Μέτρηση pH – Eh.....	84

4.4	Γεωχημική χαρτογράφηση συγκέντρωσης στοιχείων στο επιφανειακό έδαφος	84
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	93
5.1	Συνολικά συμπεράσματα.....	93
5.2	Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας	97
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I.....		98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.....		100
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III.....		104
ΑΝΑΦΟΡΕΣ		139

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Διαγράμματα που δείχνουν την ποιότητα των διαφορών μεταξύ των αποδεκτών (acc) και των μετρούμενων (meas) συγκεντρώσεων (σε mg/Kg) στοιχείων των υλικών αναφοράς NIST – SRM, για το εύρος της συγκέντρωσης.....	56
Σχήμα 2: Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης της διακύμανσης των μετρήσεων με βάση τα διπλά δείγματα Pb, Zn, και Cu στα 2m για το σύνολο των δειγμάτων στις δύο παιδικές χαρές, με χρήση ευσταθών στατιστικών	58
Σχήμα 3: Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης της διακύμανσης των μετρήσεων με βάση τα διπλά δείγματα Mn, Cr, και Ni στα 2m για το σύνολο των δειγμάτων στις δύο παιδικές χαρές, με χρήση ευσταθών στατιστικών	59
Σχήμα 4: Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης της διακύμανσης των μετρήσεων με βάση τα διπλά δείγματα Co στα 2m για το σύνολο των δειγμάτων στις δύο παιδικές χαρές, με χρήση ευσταθών στατιστικών	60
Σχήμα 5: Ιστόγραμμα συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Pb, Zn και Cu για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές συνολικά (εν θερμώ).....	62
Σχήμα 6: Ιστόγραμμα συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Mn, Cr και Ni για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές συνολικά (εν θερμώ).....	63
Σχήμα 7: Ιστόγραμμα συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Co για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές συνολικά (εν θερμώ).....	64
Σχήμα 8: Ιστόγραμμα συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Pb, Zn και Cu για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές (εν ψυχρώ).....	65
Σχήμα 9: Ιστόγραμμα συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Mn, Cr και Ni για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές (εν ψυχρώ)	66
Σχήμα 10: Ιστόγραμμα συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Co για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές (εν ψυχρώ)	67
Σχήμα 11: Ραβδογράμματα συγκεντρώσεων Pb, Zn, Cu, Mn από τις εν θερμώ και εν ψυχρώ διαλυτοποιήσεις.....	71
Σχήμα 12: Ραβδογράμματα συγκεντρώσεων Cr, Ni, Co από τις εν θερμώ και εν ψυχρώ διαλυτοποιήσεις.....	72
Σχήμα 13: Διαγράμματα συσχέτισης για τα ζεύγη Zn – Pb, Cu – Pb, Cr – Pb, Mn – Pb, στο σύνολο των δειγμάτων	74
Σχήμα 14: Διαγράμματα συσχέτισης για τα ζεύγη Ni – Pb, Co – Pb, Cu – Zn, Mn – Zn, Cr – Zn, Ni – Zn, Co – Zn, Ni – Cr, στο σύνολο των δειγμάτων	75

Σχήμα 15: Διαγράμματα συσχέτισης για τα ζεύγη Co – Cr, Ni - Mn, Cr – Mn, Co – Mn, στο σύνολο των δειγμάτων	76
Σχήμα 16: Ετερογένεια (RSDsampler%) για το Pb, Zn στο σύνολο των διπλών δειγμάτων	80
Σχήμα 17: Ετερογένεια (RSDsampler%) για Cu, Mn, Cr στο σύνολο των διπλών δειγμάτων	81
Σχήμα 18: Ετερογένεια (RSDsampler%) για Ni, Co στο σύνολο των διπλών δειγμάτων	82
Σχήμα 19: Λογαριθμικές καμπύλες με τις οποίες μπορεί να μοντελοποιηθεί η insitu ετερογένεια (RSDsampler%) του εδάφους για τα στοιχεία που μελετήθηκαν	83

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Οι περιοχές μελέτης Παιδική χαρά 1 και Παιδική χαρά 2 στο «Πάρκο Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης Αντώνης Τρίτσης»	18
Εικόνα 2: Το Πάρκο «Αντώνης Τρίτσης» και των γύρω περιοχών, αεροφωτογραφία 1960,	20
Εικόνα 3: Το Πάρκο «Αντώνης Τρίτσης» και των γύρω περιοχών, αεροφωτογραφία 2002,	20
Εικόνα 4: Τοπογραφικό διάγραμμα του κτήματος της “Έπταλόφου” 1868.....	22
Εικόνα 5: Φωτογραφία από τη μακέτα του υπό μελέτη Πάρκου «Α. Τρίτση»	24
Εικόνα 6: Φωτογραφίες από την κατασκευή του Πάρκου «Α. Τρίτσης» και των τεχνητών λιμνών	24
Εικόνα 7: Φωτογραφίες από την κατασκευή του Πάρκου «Α. Τρίτσης» και των τεχνητών λιμνών	25
Εικόνα 8: Πάρκο "Α Τρίτσης" την άνοιξη του 2014.....	26
Εικόνα 9: Χάρτης μεταλλικών σχηματισμών λεκανοπεδίου Αθηνών (1. Αλλούβια, 2. Πλευρικά κορήματα, 3. Πλευρικά κορήματα και ριπίδια, 4. Πλειοκαινικοί θαλάσσιοι σχηματισμοί, 5. Πλειοκαινικοί ηπειρωτικοί σχηματισμοί, 6. Ανωμειοκαινικοί σχηματισμοί - παράκτιες και παράλιες φάσεις, 7. Ανωμειοκαινικοί ηπειρωτικοί σχηματισμοί, 8. Αλπικό υπόβαθρο, 9. Γεωλογικό όριο, 10. Ρήγμα και πιθανή προέκτασή του) [12].....	30
Εικόνα 10: Σχηματική εδαφική τομή και διάταξη των εδαφικών οριζόντων.....	33
Εικόνα 11: Σχηματισμός και εξέλιξη αστικών εδαφών [16].....	35
Εικόνα 12: Οι θέσεις δειγματοληψίας στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Αντώνης Τρίτσης»	45
Εικόνα 13: Πειραματική διάταξη για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας και το διαχωρισμό της συνολικής διακύμανσης σε τρεις συνιστώσες με εφαρμογή της στατιστικής τεχνικής ANOVA [48]	47
Εικόνα 14: Χάρτης συγκέντρωσης Pb, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης»	86
Εικόνα 15: Χάρτης συγκέντρωσης Zn στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης»	87
Εικόνα 16: Χάρτης συγκέντρωσης Cu, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης»	88
Εικόνα 17: Χάρτης συγκέντρωσης Mn, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης»	89

Εικόνα 18: Χάρτης συγκέντρωσης Cr, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης»	90
Εικόνα 19: Χάρτης συγκέντρωσης Ni, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης»	91
Εικόνα 20: Χάρτης συγκέντρωσης Co, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης»	92

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Εξέλιξη πληθυσμού των δήμων της Δυτικής Αττικής (πηγή Ε.Σ.Υ.Ε.)	19
Πίνακας 2: Ταξινόμηση της αστικής γεωχημικής χαρτογράφησης σε δύο (2) κατηγορίες [13] ...	32
Πίνακας 3 : Ταξινόμηση ιόντων στοιχείων με βάση την τοξικότητά τους	43
Πίνακας 4: Αποτελέσματα μέσου όρου, τυπικής απόκλισης και ορίων ανιχνευσιμότητας των τυφλών διαλυμάτων RBLK.	54
Πίνακας 5: Στατιστικά στοιχεία για τον υπολογισμό της αναλυτικής ακρίβειας των αποτελεσμάτων με βάση τα υλικά αναφοράς NIST 2709, 2711. (Συγκεντρώσεις σε mg.Kg ⁻¹) ..	55
Πίνακας 6: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα ποσοστά των τριών συνιστωσών (%S ² _{anal} , %S ² _{samp} , %S ² _{geoch}), όπως αυτά προέκυψαν μετά την επεξεργασία των δεδομένων για τα στοιχεία που ενδιαφέρουν στην έρευνα	60
Πίνακας 7: Περιγραφικά χαρακτηριστικά συγκεντρώσεων γεωχημικών παραμέτρων από τη χημική ανάλυση εδαφών στις παιδικές χαρές στο Πάρκο Τρίτση (N = 32) και των αντίστοιχων μέσων τιμών που αφορούν στις παιδικές χαρές της Αθήνας (^a : [54]) και αστικά εδάφη στην Αθήνα (^b : [55]), (συγκεντρώσεις σε mg/Kg).....	68
Πίνακας 8: Διεθνή όρια ρύπανσης (συγκεντρώσεις σε mg/Kg), ([60] based mainly on [61] and [62]), (Contaminated Land Exposure assessment (CLEA), [36],[64],[65])	69
Πίνακας 9 : Συνήθεις αναφερόμενες μέσες τιμές συγκέντρωσης ιχνοστοιχείων στον ηπειρωτικό φλοιό και τα επιφανειακά εδάφη, (συγκεντρώσεις σε mg/Kg).....	70
Πίνακας 10: Περιγραφικά στατιστικά για τις ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων που εξετάστηκαν στα εδάφη του Θριάσιου πεδίου, όπως ορίστηκαν σε προηγούμενες μελέτες (συγκεντρώσεις σε mg/Kg), (a : [56], b : [57] and [58], c : [59]).	70
Πίνακας 11: Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη στοιχείων για το σύνολο των δειγμάτων (N=32) στις παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης»	73
Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSDs _{samp} %) για τα υπό μελέτη στοιχεία και για το σύνολο των διπλών δειγμάτων στις διάφορες αποστάσεις	79
Πίνακας 13: Τιμές pH και Eh σε 15 δείγματα από τις παιδικές χαρές του πάρκου.....	84

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σκοπιμότητα της έρευνας

Η σχέση του ανθρώπου με τη φύση και το πράσινο στο αστικό περιβάλλον, ήταν στενή από αρχαιοτάτων χρόνων. Δέντρα φυτεύονταν για να διακοσμήσουν ακόμη και ιερούς χώρους, παλάτια, τάφους. Οι άνθρωποι συγκεντρώνονταν για να ανταλλάξουν απόψεις σε ανοιχτούς χώρους με πράσινο, π.χ. η Αγορά των Αθηνών, στην οποία υπήρχαν δύο σειρές πλατάνων, αλλά και διάσπαρτα δέντρα που σηματοδοτούσαν διαφορετικές δραστηριότητες. Οι πόλεις ήταν μικρές και οι κάτοικοι βρίσκονταν σε άμεση επαφή με τη φύση [1].

Όμως, από το 18^ο αιώνα και μετά, η βιομηχανική επανάσταση, κυρίως, αλλά και μια σειρά άλλων οικονομικοπολιτικών γεγονότων, οδήγησαν στο φαινόμενο της αστικοποίησης. Η Ελλάδα γνώρισε επίσης έντονη αστικοποίηση, χωρίς να βιώσει βιομηχανική επανάσταση, κυρίως μετά τη Μικρασιατική καταστροφή του 1922 [2]. Σημειώθηκε, επομένως, ραγδαία ανάπτυξη των πόλεων, η οποία όμως δυστυχώς ήταν άναρχη για τις περισσότερες πόλεις, συμπεριλαμβανομένης και της πόλης της Αθήνας. Η πόλη αναπτύχθηκε χωρίς να ακολουθεί κάποιο πολεοδομικό σχέδιο και οι κατασκευές που δημιουργήθηκαν, «πλήγωσαν» έτσι το αστικό τοπίο και τη φύση του. Το αστικό πράσινο περιορίστηκε στα λιγοστά πάρκα και στα δέντρα των νησίδων και των πεζοδρομίων. Στην Αθήνα, η αναλογία χώρων πρασίνου σήμερα είναι 2,55 m² / κάτοικο, σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής. Αξίζει δε να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία, το επιθυμητό μέγεθος χώρων αστικού πρασίνου ανά κάτοικο είναι 8 m² [3], [4].

Ανάλογα με την πληθυσμιακή αύξηση στις πόλεις, αυξάνεται η παραγωγή και η χρήση μετάλλων που ως αποτέλεσμα έχει η ποιότητα του αστικού περιβάλλοντος συμπεριλαμβανομένων των εδαφών, του νερού και της ατμόσφαιρας να υποβαθμίζεται διακυβεύοντας την ανθρώπινη υγεία. Για το λόγο αυτό, η περιβαλλοντική γεωχημεία τα τελευταία χρόνια έχει ασχοληθεί εκτενώς με το αστικό περιβάλλον. Με τη βοήθεια της αστικής περιβαλλοντικής γεωχημείας διερευνώνται σημαντικές διεργασίες για την απόθεση, τη χωρική κατανομή, τη διασπορά, την κινητικότητα και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά ορισμένων δυνητικά επικίνδυνων ιχνοστοιχείων στα εδάφη [5]. Η γνώση που παράγεται από τις παραπάνω διεργασίες διαδραματίζει ένα σημαντικό παράγοντα στην εκτίμηση της ρύπανσης από ιχνοστοιχεία και στην αξιολόγηση των δυνητικών κινδύνων στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον.

Το Πάρκο Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης «Αντώνης Τρίτσης», αποτελεί σημαντικό πόλο έλξης, κυρίως για τους κατοίκους της Δυτικής Αττικής. Παράλληλα με την αναψυχή, με την πραγματοποίηση δραστηριοτήτων εντός και εκτός του πάρκου επιδιώκεται η περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση, ενημέρωση και εκπαίδευση των πολιτών με κάθε πρόσφορο μέσο. Για όλους

τους παραπάνω λόγους, το πάρκο επιλέχθηκε ώστε να διερευνηθούν μια σειρά γεωχημικών περιβαλλοντικών παραμέτρων σε μία περιοχή αστικού πρασίνου.

1.2 Αντικείμενο και στόχοι της έρευνας

Το Πάρκο Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης «Αντώνης Τρίτσης», θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένας χώρος «όαση» στη Δυτική Αττική, περιτριγυρισμένο από τον πυκνό πολεοδομικό ιστό. Αποτελεί «καταφύγιο», τόσο για τον κάτοικο της μεγαλούπολης – προσφέροντας περιόδους αναψυχής, χαλάρωσης ή γυμναστικής και κοινωνικής συναναστροφής – όσο και για την βιοποικιλότητα που φιλοξενεί.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη μιας σειράς γεωχημικών περιβαλλοντικών παραμέτρων (βαρέα μέταλλα) σε μία περιοχή αναψυχής εντός του αστικού ιστού της Αθήνας. Συγκεκριμένα η δειγματοληψία εστίασε σε δύο χώρους παιδικών χαρών στο πάρκο, με ιδιαίτερα μεγάλη επισκεψιμότητα σε καθημερινή βάση, η μία πλησίον της Λεωφόρου Δημοκρατίας και η άλλη στο εσωτερικό του πάρκου. Το εξεταζόμενο γεωχημικό μέσο είναι το επιφανειακό έδαφος, το οποίο ενδιαφέρει από άποψη έκθεσης σε δυνητική ρύπανση κυρίως για τα παιδιά, μέσω της συμπτωματικής επαφής και εισόδου στον οργανισμό τους κατά το παιχνίδι και της συχνής κίνησης χέρια στο στόμα.

Συγκεκριμένοι στόχοι της έρευνας είναι οι ακόλουθοι:

- Έλεγχος των ψευδο-ολικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (Pb, Zn, Cu, Mn, Cd, Cr, Ni, Co) στο επιφανειακό έδαφος.
- Εκτίμηση του βιοπροσβάσιμου (bioaccessible) κλάσματος των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο επιφανειακό έδαφος.
- Εκτίμηση της ετερογένειας του εδάφους ως προς τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε διάφορες χωρικές κλίμακες.

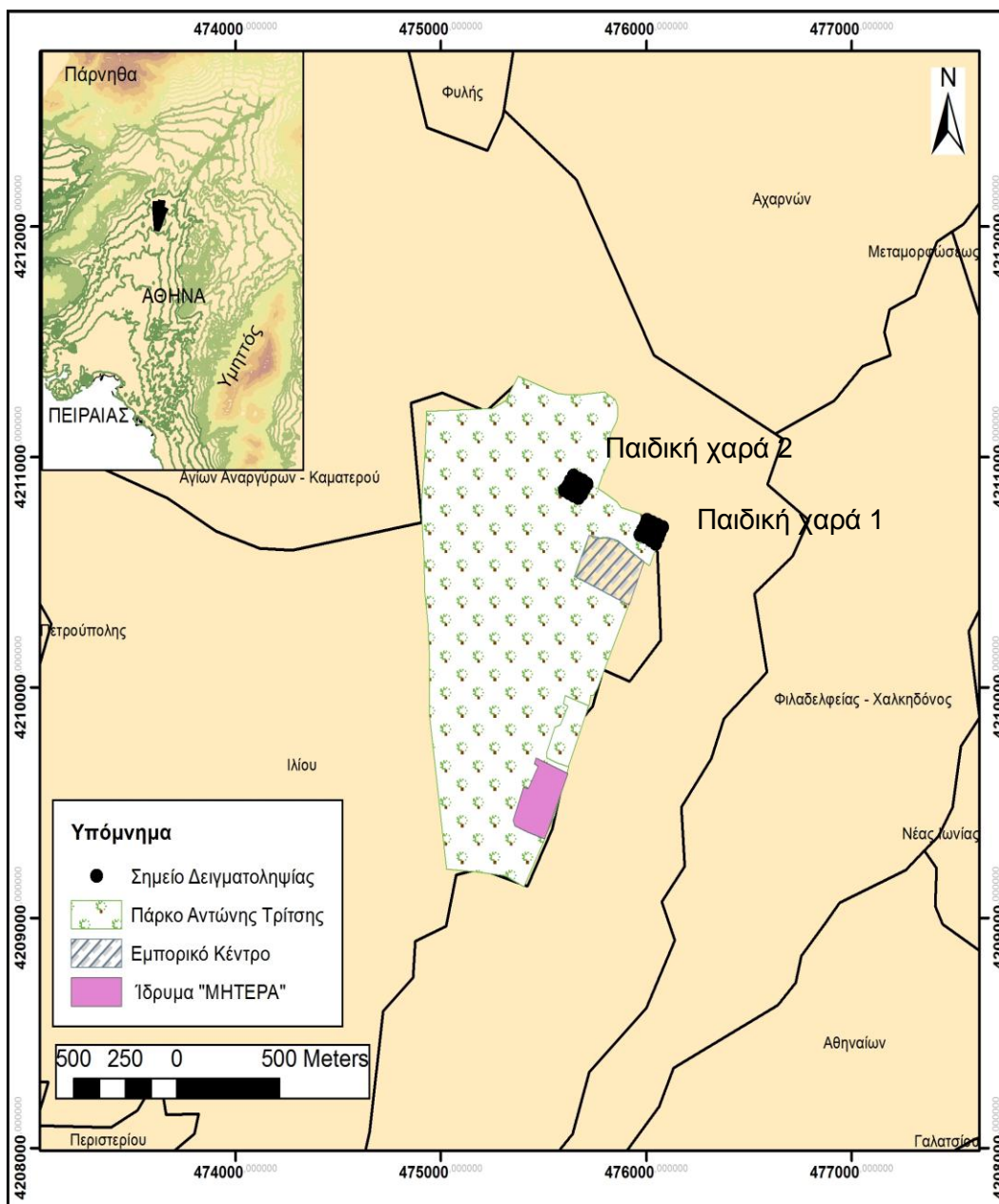
Συγκεκριμένα, για τον έλεγχο των ψευδο-ολικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (Pb, Zn, Cu, Mn, Cd, Cr, Ni, Co) έγινε διαλυτοποίηση των δειγμάτων εδάφους με οξέα (βασιλικό ύδωρ) εν θερμώ. Για την εκτίμηση της βιοπροσβασιμότητας των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο επιφανειακό έδαφος χρησιμοποιήθηκε αραιό υδροχλωρικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο προσδιορισμός του βιοπροσβάσιμου κλάσματος ενός μετάλλου είναι το πρώτο απαραίτητο βήμα για την εκτίμηση των πιθανών κινδύνων που σχετίζονται με την παρουσία του μετάλλου αυτού στο έδαφος. Ως βιοπροσβάσιμο κλάσμα νοείται το ποσοστό της συνολικής ποσότητας του μετάλλου που είναι δυνητικά διαθέσιμο προς ενσωμάτωση σε κάποιον ζωντανό οργανισμό. Η βιοπροσβάσιμη συγκέντρωση κάποιου μετάλλου δεν αντιστοιχεί απαραίτητα με τη βιοδιαθεσιμότητα αυτού γιατί ένα μέρος του είναι δυνατό να απομακρύνεται μέσω μηχανισμών απόρριψης [6]. Η ετερογένεια των χημικών στοιχείων στο έδαφος

(ετερογένεια *in situ*) θεωρείται πρόβλημα από τους περισσότερους γεωχημικούς. Αυτό συμβαίνει είτε όταν η ετερογένεια αναφέρεται σε γεωγενή στοιχεία, είτε σε στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης. Στόχος της «Γεωχημείας» είναι ο “ποσοτικός καθορισμός της σύνθεσης του εδάφους και των τμημάτων του” [80]. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, η εκτίμηση της *in situ* ετερογένειας καθορίζει τη σύνθεση του εδάφους και τον τρόπο που αυτή ποικίλει σε οποιαδήποτε κλίμακα στη γεωχημική χαρτογράφηση. Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης ($RSD_{\text{sample}}\%$) με βάση τη συλλογή διπλών εδαφικών δειγμάτων, προκειμένου να εκτιμηθεί η ετερογένεια του εδάφους ως προς τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε διάφορες χωρικές κλίμακες. Τέλος, στα δείγματα προσδιορίστηκε επιπλέον το εδαφικό pH και Eh.

1.3 Περιγραφή της περιοχής μελέτης

1.3.1 Γεωγραφική τοποθέτηση

Το πάρκο, εντοπίζεται στην περιοχή με το τοπωνύμιο «Πύργος Βασιλίσσης» ή κτήμα της Εππαλόφου. Βρίσκεται στο Βορειοδυτικό τμήμα του λεκανοπεδίου Αθηνών, ανάμεσα στους Δήμους Ιλίου και Αγίων Αναργύρων – Καματερού και αποτελεί τμήμα της υδρογραφικής λεκάνης του Κηφισού ποταμού. Δυτικά και βορειοδυτικά οριοθετείται από το όρος Αιγάλεω, βόρεια από το όρος Πάρνηθα, ενώ ανατολικά και βορειοανατολικά ορίζεται από λόφους μικρού υψομέτρου (Εικόνα 1), [7].



Εικόνα 1: Οι περιοχές μελέτης Παιδική χαρά 1 και Παιδική χαρά 2 στο «Πάρκο Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης Αντώνης Τρίτσης»

1.3.2 Πληθυσμιακά χαρακτηριστικά

Η περιοχή είναι μια μεγάλη αδόμητη έκταση του Δημοσίου, που διακρίνεται από το υπόλοιπο αστικό συγκρότημα με τον ποταμό Κηφισό. Πέριξ αυτής, στεγάζεται σήμερα το 25% περίπου του πληθυσμού του αστικού συγκροτήματος, κυρίως το εργατικό του δυναμικό και μεγάλο μέρος μικρομεσαίων βιοτεχνικών επιχειρήσεων και εμπορικών καταστημάτων.

Στον Πίνακα 1 δίνεται η εξέλιξη του πληθυσμού των δήμων της Δυτικής Αττικής σύμφωνα με τα στοιχεία της από την απογραφή του 1971 έως την απογραφή του 2001.

Πίνακας 1: Εξέλιξη πληθυσμού των δήμων της Δυτικής Αττικής (πηγή Ε.Σ.Υ.Ε.)

	Πληθυσμός 1971	Πληθυσμός 1981	Πληθυσμός 1991	Πληθυσμός 2001	Σύνολο
Αγ. Ανάργυροι	26.094	30.320	30.620	35.072	122.106
Πετρούπολη	18.631	27.902	38.154	51.559	136.246
Ίλιον	52.217	72.427	78.029	85.572	288.245
Αγ. Βαρβάρα	26.409	29.259	28.447	31.354	115.469
Χαϊδάρη	38.121	47.396	47.822	48.494	181.833
Αιγάλεω	79.961	81.744	79.560	77.917	319.182
Καματερό	11.382	15.593	18.759	23.172	68.906
Περιστέρι	118.413	140.858	145.854	146.743	551.868
Σύνολο	371.228	445.499	467.245	499.883	

Σύμφωνα με τα στοιχεία, που παρατίθενται στον Πίνακα 1, ο πληθυσμός και των οχτώ Δήμων παρουσιάζει σταδιακή αύξηση τα τελευταία τριάντα έτη κατά 128.655 κατοίκους, από 371.228 το 1971 σε 499.883 το 2001, δηλαδή αύξηση κατά 35% περίπου.

Στις Εικόνες 2 και 3 φαίνεται η εξέλιξη της περιοχής γύρω από την περιοχή μελέτης καθώς και του πάρκου. Σε αυτά παρουσιάζονται δύο ασπρόμαυρες αεροφωτογραφίες (πηγή Γ.Υ.Σ.), στις οποίες απεικονίζεται η περιοχή το 1960 (Εικόνα 2), όταν ακόμα είχε τα χαρακτηριστικά ενός πρότυπου εκπαιδευτικού αγροκτήματος και η ευρύτερη περιοχή ήταν καθαρά γεωργική και κάλυπτε τις ανάγκες σε αγροτικά προϊόντα της πόλης των Αθηνών και των οικισμών που βρίσκονταν διάσπαρτοι στο λεκανοπέδιο. Στη δεύτερη αεροφωτογραφία (Εικόνα 3) απεικονίζεται η αντίστοιχη περιοχή το 2002, στην οποία αποτυπώνεται η έντονη οικιστική ανάπτυξη και ο πυκνός αστικός ιστός πέριξ του πάρκου.



Εικόνα 2: Το Πάρκο «Αντώνης Τρίτσης» και των γύρω περιοχών, αεροφωτογραφία 1960, (πηγή Γ.Υ.Σ.)



Εικόνα 3: Το Πάρκο «Αντώνης Τρίτσης» και των γύρω περιοχών, αεροφωτογραφία 2002, (πηγή Γ.Υ.Σ.)

1.3.3 Ιστορική αναδρομή

Στην ευρύτερη περιοχή του σημερινού πάρκου υπήρχαν κατά την Τουρκοκρατία μεγάλα τσιφλίκια, που τα χρόνια της απελευθέρωσης (1832) περιήλθαν στην κατοχή εύπορων οικογενειών. Πρώτος αγρότης – ιδιοκτήτης του κτήματος ήταν ο Ιωάννης Παπαθεοδώρου Λεφάκης. Το κτήμα, περίπου 300 στρέμματα, βρισκόταν στον συνοικισμό Δραγουμάνο (έναν από τους τρεις συνοικισμούς που υπήρχαν τότε στην πόλη) και πιο συγκεκριμένα εκεί που βρίσκεται σήμερα ο Πύργος Βασιλίσσης στο ομώνυμο κτήμα. Κατά το έτος 1836 το Δημόσιο κτήμα “Πύργος Βασιλίσσης”, δόθηκε ως προίκα από το Δημόσιο στο Βασιλικό στέμμα του Όθωνα που βρισκόταν μεταξύ Κηφισίας, Άνω και Κάτω Λιοσίων, Αγίων Αναργύρων και Καματερού. Ο Λεφάκης, μόλις κατάφερε να επισημοποιήσει τους τίτλους ιδιοκτησίας, το

πούλησε τον Μάιο του 1838 στους Άγγλους John Williams και George Miles, οι οποίοι ενδιαφέρονταν να κάνουν επενδύσεις στην χώρα που μόλις είχε απελευθερωθεί.

Οι Άγγλοι φύτευσαν αμπέλια, οπωροφόρα δένδρα, έφτιαξαν εγκαταστάσεις, διαμόρφωσαν κήπους, καλλιέργησαν συστηματικά τα αρόσιμα τμήματα. Το 1840, διέλυσαν την κοινοπραξία και ο Miles πούλησε στον Williams το μερίδιό του. Ο Williams, που βεβαίως δεν μπορούσε να καλλιεργεί μόνος του το κτήμα, έφερε κηπουρούς από την Μάλτα και γεωργούς από το Μενίδι, μοιραζόμενος μαζί τους τα εισοδήματα. Το 1848 αποφάσισε να φύγει από την Ελλάδα και πούλησε το κτήμα στον Δημήτριο Κοντάκη, έναντι 10.370 δραχμών. Φαίνεται πως οι προσπάθειες των Εγγλέζων να δημιουργήσουν ένα κτήμα προτύπων και συστηματικών καλλιεργειών που θα τους αποφέρει σημαντικά κέρδη, δεν απέδωσαν. Κατάφεραν όμως, να φτιάξουν ένα θαυμάσιο αγρόκτημα, η ομορφιά του οποίου συγκίνησε την Αμαλία το καλοκαίρι του 1848, σ' έναν από τους γνωστούς περιπάτους της στα περίχωρα της Αθήνας.

Τον Σεπτέμβριο του 1848, το κτήμα Κοντάκη αγοράζεται από τους βασιλείς, οι οποίοι, πολύ σύντομα, θα προχωρήσουν και σε νέες αγορές, προκειμένου να το επεκτείνουν. Έτσι από το 1848 έως το 1861, (ένα χρόνο πριν την έξωση) η Βασιλική Αυλή θα συνάψει 47 νέες συμφωνίες αγοράς ακινήτων στην περιοχή, δημιουργώντας ένα ενιαίο κτήμα 2.500 στρεμμάτων. Η διαμόρφωση του κτήματος άρχισε αμέσως μετά την αγορά του πρώτου κομματιού από τον Κοντάκη και συνεχίστηκε τα επόμενα χρόνια. Στις εργασίες, τις οποίες επόπτευε προσωπικά η Αμαλία, χρησιμοποίησε τους γνωστούς ανακτορικούς κηπουρούς Smitt και Bageau, που είχαν φτιάξει και τον Βασιλικό Κήπο.

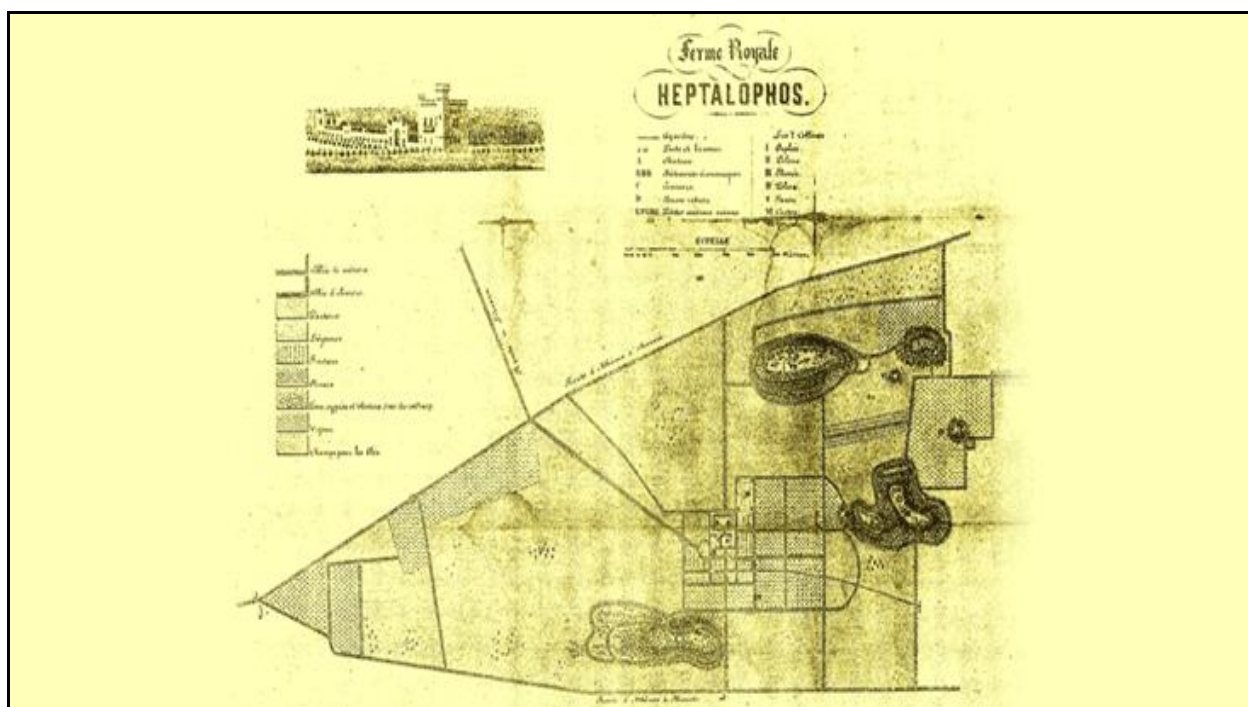
Η βασίλισσα προσέλαβε εργάτες από τα γύρω χωριά, Βαυαρούς που είχαν παραμείνει στην χώρα και είχαν εγκατασταθεί στο Ηράκλειο Αττικής και έμπειρους αμπελοουργούς από τα Μέγαρα. Επρόκειτο, χωρίς αμφιβολία, για μια πολύ σοβαρή προσπάθεια, τα επιτυχή αποτελέσματα της οποίας, φάνηκαν στα αμέσως επόμενα χρόνια. Στο αγρόκτημα φυτεύτηκαν χιλιάδες οπωροφόρα δένδρα, 3.700 μουριές, πολλά στρέμματα φιστικιές, περίπου 180 στρέμματα αμπέλια, χιλιάδες ελαιόδεντρα και σπάνιες ποικιλίες καλλωπιστικών φυτών από χώρες του εξωτερικού. Μεγάλα τμήματα άρχισαν να καλλιεργούνται και να σπέρνονται βαμβάκι, καλαμπόκι, τριφύλλι, βρώμη, βρίζα, πατάτες, κουκιά και φασόλια. Με την φροντίδα της Αμαλίας το κτήμα άρχισε να γεμίζει με ζώα που έφεραν από διάφορα μέρη της Ευρώπης, αλλά και από την Αφρική και την Ινδία. Στο πάρκο μεταφέρθηκαν αγελάδες, πτηνά, πρόβατα μερινός, χοίροι και αραβικά άλογα, μέχρι και καμηλοπαρδάλεις.

Στις παλιές εγκαταστάσεις προστέθηκαν και πολλές άλλες. Οικήματα εργατών, στάβλοι, υπόστεγα, αποθήκες. Για τις ανάγκες της άρδευσης, έγιναν γεωτρήσεις, ανοίχτηκαν νέα πηγάδια. Έγινε προμήθεια νέων αρότρων, καθώς και διαφόρων άλλων γεωργικών μηχανημάτων, αγνώστων στους Έλληνες γεωργούς. Έτσι, πολύ σύντομα, το κτήμα εξελίχθηκε σ' ένα πρότυπο Κέντρο Γεωργίας και Κτηνοτροφίας. Τα προϊόντα του αγροκτήματος – την

εποπτεία του οποίου η Αμαλία ανέθεσε στον Γραμματέα της Αυλής Φερδινάνδο Σίφερτ – ήταν ποικίλα και εξαιρετικής ποιότητας. Πολλά απ’ αυτά επαινέθηκαν σε εκθέσεις, ενώ άλλα βραβεύτηκαν.

Κατά τα τέλη του 1856 το κτήμα είχε σχεδόν διαμορφωθεί. Παράλληλα με τις εργασίες χάραξης και διαμόρφωσης, άρχισε και η κατασκευή της βασιλικής επαύλεως. Στη θέση ενός παλαιού Πύργου, που υπήρχε στην μέση περίπου του κτήματος, και χρησίμευε πιθανότατα ως κατοικία των πρώην Άγγλων ιδιοκτητών, άρχισε να κατασκευάζεται ένας νέος, γοθτικού ρυθμού, κατ’ απομίμηση του Πύργου Hohen Schwangau όπου γεννήθηκε ο Όθωνας, από τον Γάλλο αρχιτέκτονα Florimond Boulanger. Από την κατασκευή που υπήρχε εκεί, συνήθιζαν να ονομάζουν και το κτήμα «Πύργο». Οι εργασίες ανέγερσης της νέας βασιλικής επαύλεως θα πρέπει να ολοκληρώθηκαν στις 13 Αυγούστου 1854, ημερομηνία κατά την οποία έγιναν τα εγκαίνια. Το μέρος αυτό, έγινε έκτοτε και το τέρμα των καθημερινών περιπάτων της Αμαλίας. Στους έξι φυσικούς λοφίσκους που υπήρχαν στο αγρόκτημα προστέθηκε το 1857 με εντολή της Αμαλίας και ένας έβδομος, τεχνητός. Στους λόφους αυτούς η βασίλισσα έδωσε ονόματα Αργοναυτών: Ιάσων, Πολυδεύκης, Κάστωρ, Θησέας, Ηρακλής, Ορφεύς, Πηλεύς. Ύστερα από αυτό, αποφάσισε να δοθεί στο κτήμα η επωνυμία «ΕΠΤΑΛΟΦΟΣ» (Εικόνα 4).

Η απασχόληση εκατοντάδων εργατών του αγροκτήματος της Επταλόφου και η διαμονή τους, καθώς και διαμονή των αξιωματούχων και ειδικών, αλλά και το ενδιαφέρον ευπόρων αθηναϊκών οικογενειών για την οικοδόμηση των εξοχικών τους επαύλεων κοντά στις βασιλικές εγκαταστάσεις, δημιούργησαν την ανάγκη ενός νέου οικισμού δίπλα στην Επτάλοφο. Αυτός ήταν ο λόγος που τον Μάρτιο του 1858, ιδρύεται ο οικισμός ΙΛΙΟΝ ΤΡΩΑΣ.



Εικόνα 4: Τοπογραφικό διάγραμμα του κτήματος της “Επταλόφου” 1868

Οι Βαυαροί δεν πρόλαβαν να ολοκληρώσουν τα μεγάλα έργα που προγραμματίζαν. Το 1862 καταργείται δυναμικά η Βασιλεία του Όθωνα και της Αμαλίας. Κάθε έργο ανάπτυξης στο αγρόκτημα ΕΠΤΑΛΟΦΟΣ - του οποίου η ονομασία δεν στέριωσε κι έμεινε γνωστό σαν «ΠΥΡΓΟΣ ΒΑΣΙΛΙΣΣΗΣ»- σταμάτησε. Το ίδιο έγινε και με τον οικισμό ΙΛΙΟΝ ΤΡΩΑΣ.

Ο εξόριστος στο Μόναχο Όθωνας, έκανε πληρεξούσιο τον γραμματέα του Shevert για την ενοικίαση ή πώληση του κτήματος. Στο μεταξύ η Ελληνική Κυβέρνηση, είχε εκποιήσει πολλά από τα περιουσιακά στοιχεία του. Μετά την εκθρόνιση του Όθωνα με το ψήφισμα της Β' Εθνικής Συνελεύσεως της 3ης Ιουλίου 1863, τα ανάκτορα και οι Βασιλικοί Κήποι, κηρύσσονται Εθνική ιδιοκτησία και η διαχείριση του κτήματος της Επταλόφου, ανετέθη στο Υπουργείο των Οικονομικών, η δε επιστασία του στον πρώην ανακτορικό κηπουρό Smit. Τα έργα στον οικισμό έμειναν ημιτελή, ενώ διοικητικά ο οικισμός ανήκε στον Δήμο Αθηναίων.

Στα χρόνια που ακολουθούν γίνονται διάφορες αλλαγές σε ό,τι αφορά στην κατοχή του κτήματος και στις χρήσεις γης στην περιοχή, πολλές από τις οποίες διατηρούνται μέχρι σήμερα. Το κτήμα θα περιορισθεί ως αποτέλεσμα του σύγχρονου μοντέλου ανάπτυξης. Διάφορα μεγάλα τμήματα αυτού πέρασαν στο «Εθνικό Ίδρυμα Επαγγελματικής Προστασίας του Λαού», στο «Ίδρυμα Απρροσάρμοστων Αναπήρων», στο «Ίδρυμα Μητέρα» και στο «Ίδρυμα Απρροσάρμοστων Παιδιών – Θεοτόκος». Μεγάλα τμήματα της συνολικής έκτασης παραχωρήθηκαν επίσης στο Σώμα Ελλήνων Προσκόπων (Σ.Ε.Π.), στη Γενική Γραμματεία Αθλητισμού (Γ.Γ.Α.) και στο Υπουργείο Γεωργίας [8].

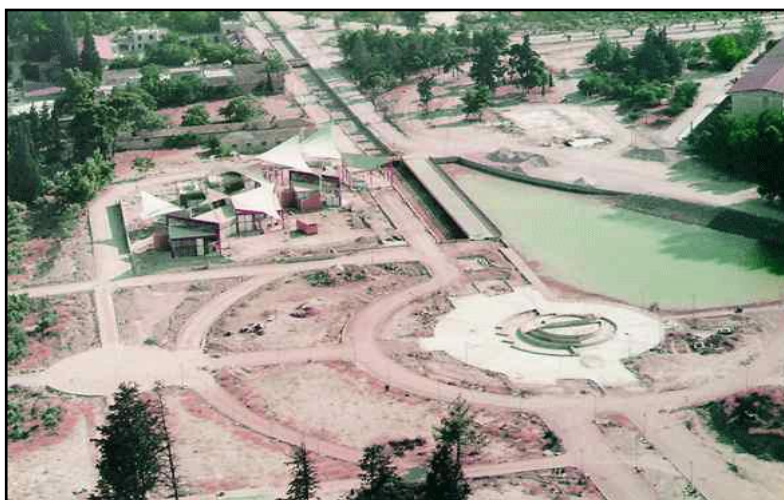
Η σύγχρονη ιστορία του Πάρκου καθορίστηκε στο πλαίσιο του Ρυθμιστικού Σχεδίου της Αθήνας τη δεκαετία του 1980. Σύμφωνα με το έγγραφο: Ιστορικό Οικολογικού Πάρκου Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης «Πύργου Βασιλίσσης» του Ο.Ρ.Σ.Α., ισχύουν τα παρακάτω:

- Στις 13 Αυγούστου 1985 ο Υπουργός του Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε αποφασίζει σχετικά με τη μεταβίβαση αρμοδιοτήτων στο Οργανισμό Αθήνας (Ο.Α.)
- Στις 3 Νοεμβρίου 1986 ο Γ.Γ. του Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. συντάσσει έγγραφο για τις δραστηριότητες του Ο.Α. όπου αναφέρεται μεταξύ των άλλων και ο «Πύργος Βασιλίσσης» σαν αντικείμενο του Ο.Α.
- Στις 8 Μαΐου 1987 εκπονούνται οι πρώτες μελέτες από τον Οργανισμό Αθήνας και κατοχυρώνεται ο ενιαίος χαρακτήρας της έκτασης που κινδύνευε να διαμελιστεί από αντιφατικές χρήσεις. Έτσι κατά το Ρυθμιστικό Σχέδιο της Αθήνας (Ν. 1515/85, 2052/92) και τις ειδικές μελέτες του Οργανισμού της Αθήνας (Ο.Α.) η έκταση προορίζεται να διαμορφωθεί σε υπερτοπικό πόλο αναψυχής “οικολογικό πάρκο περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης και κέντρο εκπαίδευσης”. Μετά από ένα χρόνο περίπου, αποφασίζεται να ανατεθεί η μελέτη στα γραφεία ΟΠΑΜ και Δακαναλής – Μπουμπιώτης – Φλώρος.

- Το 1989 η μελέτη ολοκληρώθηκε και συμπληρώθηκε από τον ίδιο μελετητή (με επέκταση αρχικής σύμβασης) για την τοπογράφιση τμήματος της έκτασης του Π.Β. Στη συνέχεια γίνεται αίτηση στην ΕΟΚ για χρηματοδότηση της παρέμβασης.
- Το 1990 παρουσιάστηκε η μελέτη και έγινε η τελική παραλαβή της μελέτης σε κλ. 1:2.000.
- Το 1993 ο Οργανισμός Ρυθμιστικού Σχεδίου Αθήνας σε συνεργασία με το Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε προχωρούν στην δημοπράτηση της πρώτης φάσης του έργου για την δημιουργία ενός πρότυπου οικολογικού πάρκου και υπερτοπικού πόλου αναψυχής (Εικόνες 5, 6, 7). Η Α' φάση αφορά τη γενική διαμόρφωση της υποδομής, την κατασκευή των δομικής σημασίας έργων, την ολοκλήρωση του πρώτου πυρήνα λειτουργίας του πάρκου, κτίρια κλπ και τις βασικές διαμορφώσεις για υποδοχή συμπληρωματικών εγκαταστάσεων χρήσεων και ολοκληρώνεται το 1996. Παράλληλα αξιοποιείται το υγρό στοιχείο με τη δημιουργία τεχνητών λιμνών κι συστήματος ανακύκλωσης του νερού μέσω καναλιών συνολικής επιφάνειας 55 στρεμμάτων.



Εικόνα 5: Φωτογραφία από τη μακέτα του υπό μελέτη Πάρκου «Α. Τρίτση»



Εικόνα 6: Φωτογραφίες από την κατασκευή του Πάρκου «Α. Τρίτσης» και των τεχνητών λιμνών



Εικόνα 7: Φωτογραφίες από την κατασκευή του Πάρκου «Α. Τρίτσης» και των τεχνητών λιμνών

Πραγματοποιήθηκαν επίσης εκτεταμένες φυτεύσεις τοπικής αστικής χλωρίδας και αναβαθμίστηκαν τα υπάρχοντα είδη. Παράλληλα εκπονήθηκε ερευνητικό πρόγραμμα, το οποίο στόχευε στην αξιοποίηση της υπάρχουσας φυτείας φυσικόδεντρου με οργανικές καλλιέργειες και παραγωγή βιολογικών κηπευτικών προϊόντων. Κατασκευάστηκαν κτήρια υποστήριξης και διοίκησης του πάρκου, καθώς επίσης εστιατόρια, αναψυκτήρια και κτήρια πληροφόρησης, ενημέρωσης και εξυπηρέτησης των επισκεπτών του πάρκου. Τα κτίσματα των υποστατικών του Όθωνα, διατηρήθηκαν και αποκαταστάθηκαν για να στεγάσουν δραστηριότητες σχετικές με την περιβαλλοντική παιδεία. Στο πάρκο παραχωρήθηκαν και 70 στρέμματα από το Δήμο Ιλίου. Η Β' φάση, που αφορά στη συνολική περιοχή του πάρκου, ολοκληρώθηκε το 2001 και εντάχθηκε στο Επιχειρησιακό Πρόγραμμα για το Περιβάλλον του Β' ΚΠΣ. Τα παραπάνω έργα υλοποιήθηκαν από τη Διεύθυνση Ειδικών Έργων Αναβάθμισης Περιοχών (ΔΕΕΑΠ), Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε.

- Το 2001 η Κτηματική Εταιρεία Δημοσίου (Κ.Ε.Δ.) παραχωρεί τη χρήση του πάρκου στον Αναπτυξιακό Σύνδεσμο Δυτικής Αθήνας (Α.Σ.Δ.Α.) και στα τέλη του 2002 δημιουργείται ο φορέας διαχείρισης του πάρκου. Τον Ιούλιο του 2002 με το Προεδρικό Διάταγμα υπ' αριθμό 184 συστήθηκε ο Οργανισμός Διοίκησης και Διαχείρισης Πάρκου Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης «Αντώνης Τρίτσης».

Ο Οργανισμός έχει πλήρη διοικητική και οικονομική αυτοτέλεια και εποπτεύεται από το Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε.. Επίσης έχει κοινωφελή χαρακτήρα και είναι μη κερδοσκοπικός. Τα έσοδα από τις δραστηριότητές του διατίθενται για την επίτευξη των σκοπών του. Ο Οργανισμός διοικείται από εννεαμελές διοικητικό Συμβούλιο και σκοπός του είναι η περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση, ενημέρωση και εκπαίδευση των πολιτών με κάθε πρόσφορο και σύγχρονο μέσο, με την ανάπτυξη δραστηριοτήτων περιβαλλοντικού χαρακτήρα εντός του πάρκου αλλά και εκτός αυτού, εφόσον κρίνεται σκόπιμο και πρόσφορο.

Στο Πάρκο επίσης δραστηριοποιείται η Ελληνική Ορνιθολογική Εταιρία με διάφορα εκπαιδευτικά προγράμματα σε σχολεία της Αττικής (νηπιαγωγεία, δημοτικά και γυμνάσια). Σε καθημερινή βάση καταφθάνουν στο πάρκο πούλμαν με σχολεία από όλη την Αττική για την περιβαλλοντική εκπαίδευση των παιδιών [9].

Σήμερα, το Πάρκο που έχει έκταση 1.150.στρέμ. (έξι φορές μεγαλύτερο από τον Εθνικό Κήπο) αποτελεί σημαντικό πόλο έλξης για όλους τους κατοίκους της Αττικής, ιδιαίτερα κατά τα Σαββατοκύριακα (Εικόνα 8). Τρεις μεγάλοι χώροι στάθμευσης λειτουργούν για το σκοπό αυτό, δεδομένου ότι υπάρχει σχετικά εύκολη πρόσβαση του Πάρκου από την Αττική Οδό, από την Εθνική Οδό και μέσω αστικής συγκοινωνίας (ΜΕΤΡΟ, ΗΣΑΠ, ΕΘΕΛ).



Εικόνα 8: Πάρκο "Α Τρίτσης" την άνοιξη του 2014.

1.3.4 Φυσικό περιβάλλον

Το Πάρκο Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης «Αντώνης Τρίτσης», σήμερα είναι ένα από τα τελευταία καταφύγια άγριας ζωής στο αστικό περιβάλλον της Αττικής. Ο περιβαλλοντικός θησαυρός του Πάρκου, το οποίο εκτείνεται μεταξύ των δήμων Ιλίου, Αγίων Αναργύρων και Καματερού, περιλαμβάνει έξι ειδυλλιακές τεχνητές λίμνες, οι οποίες αγκαλιάζονται από καλαμιώνες και αγροτικές καλλιέργειες που σφύζουν από ζωή, ιδιαίτερα κατά τη μετανάστευση των πουλιών, σπρωροφόρα, φυλλοβόλα, κωνοφόρα δένδρα και θάμνους. Η καλλιέργεια των

οπωροφόρων δέντρων γίνεται με βιολογική μέθοδο και δεν χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα και λιπάσματα.

Σημαντική για την παρουσία των πουλιών είναι και η ποικιλομορφία στη βλάστηση. Στο οικοσύστημα αυτό φωλιάζουν 177 είδη πουλιών, πολλά από τα οποία είναι σπάνια για το αστικό περιβάλλον, καθώς και αμφίβια, ερπετά, νυχτερίδες, μικροθηλαστικά και σκαντζόχοιροι.

Οι δεντροστοιχίες από κυπαρίσσια, οι συστάδες ευκαλύπτων, ακακιών και ψευδακακιών καθώς και οι ωραιότατοι κήποι από πλήθος φυτικών ειδών, τα οποία έχουν δημιουργηθεί και συντηρηθεί από τις δραστηριότητες του Εθνικού Ιδρύματος Νεότητας και της Αγροτικής Εταιρείας «Πύργος Βασιλίσσης Α.Ε.», του ονομαζόμενου κήματος Σερπιέρη, επιβεβαιώνουν την άποψη ότι η Αττική είναι ο ευλογημένος τόπος για την ανάπτυξη μεγάλης ποικιλίας φυτών με σχετικά μικρή προσπάθεια και χαμηλό κόστος.

Οι τεχνητές λίμνες που η μια υπερχειλίζει στην άλλη, αναδεικνύονται σε κυρίαρχο χαρακτηριστικό του τοπίου. Δημιουργήθηκαν σε μια θέση όπου προϋπήρχαν περιοδικοί νερόλακκοι και σύντομα εποίκιστηκαν από υδροχαρή φυτά, αλλά και αμφίβια (βατράχια και φρύνοι), ενώ υδρόβια και παρυδάτια πουλιά γρήγορα ανακάλυψαν αυτή την όαση. Καθώς οι περισσότεροι υγρότοποι της Αττικής έχουν συρρικνωθεί ή εξαφανιστεί τα τελευταία χρόνια, οι λιμνούλες προσελκύουν τα πουλιά που έχουν ανάγκη το υγρό στοιχείο (υδρόβια, καλοβατικά, παρυδάτια, πουλιά των καλαμιώνων κ.ά.). Είναι μάλιστα οι πιο σημαντικές συγκεντρώσεις νερού στο λεκανοπέδιο Αττικής (ιδιαίτερα μετά τον πλήρη αφανισμό του Φαληρικού Δέλτα που σχημάτιζαν οι ποταμοί Ιλισσός και Κηφισός).

Σήμερα, τροφοδοτούνται με νερό κυρίως από γεωτρήσεις καθώς και επιφανειακή απορροή. Σύμφωνα με μαρτυρίες των γεροντότερων, στην περιοχή φώλιαζαν πελαργοί μέχρι τα μέσα τουλάχιστον του 20^{ου} αιώνα. Σήμερα, οι μικροί "υγρότοποι" του Πάρκου φιλοξενούν πλήθος από υδρόβιους οργανισμούς. Ψάρια, ήμερες πάπιες και χήνες προστέθηκαν από τους υπεύθυνους του Πάρκου. Όσο για τα νούφαρα μερίμνησε η Ελληνική Ορνιθολογική Εταιρεία. Επίσης, πλωτές σχεδίες τοποθετήθηκαν στις λίμνες για να αυξηθούν οι ασφαλείς χώροι ξεκούρασης και φωλιάσματος για τα πουλιά, δημιουργώντας μικρές νησίδες άγριας ζωής.

Δεδομένης της προ οικιστικής ανάπτυξης μορφολογίας της περιοχής (λίμνης Λιοσίων, ρέματα, ρυάκια), δηλαδή των ιδιαίτερων σταθμικών συνθηκών, διακρίνονται τύποι παρόχθιων διαπλάσεων μεσογειακής βλάστησης, χαρακτηριζόμενοι από την παρουσία της Λυγαριάς (*Vitex agnus-castus*), της Πικροδάφνης (*Nerium oleander*), του Πλάτανου (*Platanus orientalis*), του Σκλήθρου (*Alnus glutinosa*), της Φτελιάς (*Ulmus campestris*) κ.α.

Τα φυτά των υγροτόπων:

- δεσμεύουν την ηλιακή ενέργεια και παράγουν βιομάζα αρκετή για να τραφούν τα φυτοφάγα είδη ζώων

- συγκρατούν τα πρηνή και μειώνουν τη διάβρωση

- παρέχουν κατάλληλες θέσεις σε πολλά είδη ζώων, για να τραφούν, να αναπαραχθούν, να αναπαυθούν ή να προστατευθούν

Με βασικό συστατικό τους το "ζωογόνο" νερό, οι υγρότοποι είναι σημαντικοί βιότοποι για πολλά είδη ζώων και φυτών και προσελκύουν τα πουλιά που έχουν ανάγκη το υγρό στοιχείο.

Το πιο κοινό δέντρο των αλсуλίων του Πάρκου μας είναι η Χαλέπιος Πεύκη. Οι βελόνες της είναι πολύ λεπτές και τα κουκουνάρια κρέμονται από τα κλαδιά με ένα μικρό "ποδίσκο". Είναι το δέντρο που κατάφερε να επιβιώσει χωρίς φροντίδα για πολλά χρόνια. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι είναι "αυτόχθον" φυτό που, ούτως ή άλλως, σχηματίζει δάση στην Αττική αλλά και σε πολλά ακόμη σημεία χαμηλού υψομέτρου της χώρας. Καλύπτει μεγάλο μέρος των λόφων του Πάρκου φιλοξενώντας στις συστάδες της πλήθος πουλιών, άλλα και άλλων ζώων όπως οι νυχτερίδες. Άλλα βελονοφόρα είδη καθώς και μικρά ξέφωτα με θάμνους συμπληρώνουν την εικόνα του δασικού οικοσυστήματος.

Η υφιστάμενη φύτευση του πάρκου συγκεντρώνεται στο άλσος και στις δεντροστοιχίες. Συγκεκριμένα, η νότια και ανατολική περιοχή του πάρκου καλύπτεται από πυκνό δάσος Χαλεπίου Πεύκης που ενώνεται με Κυπαρίσσια. Στη δυτική πλευρά του πάρκου της οδού Φυλής υπάρχει αλσύλλιο Ευκαλύπτων ενώ στα ανατολικά είναι έντονη η παρουσία Ελαιόδεντρων, Καλαμιών και Βάτων. Ο τρόπος φυτεύσεων στο χώρο και η διάταξή τους οριοθετούν χώρους, ακολουθούν άξονες τονίζοντας πορείες (Δεντροστοιχίες) δημιουργώντας και κατευθύνοντας φυγές στο χώρο. Ορίζουν τα οπτικά όρια στο χώρο ανάλογα με την πυκνότητά τους, το μέγεθος και την διαπερατότητά τους.

Η τυπική φυσική χλωρίδα της ευρύτερης περιοχής αφορά στην παρουσία της Ελιάς, Κυπαρισσιού, Φιστικιάς, Κουκουναριάς, Χαρουπιάς, Κουτσουπιάς και Σχίνου. Εδώ και χιλιάδες χρόνια οι αγροτικές δραστηριότητες (γεωργία και κτηνοτροφία) διαμορφώνουν το φυσικό τοπίο στην ευρωπαϊκή ύπαιθρο και επηρεάζουν τη βιοποικιλότητα της.

Στο Πάρκο, σήμερα, συναντούμε εκτεταμένα τμήματα με πολυετείς δενδρώδεις καλλιέργειες. Οι ελιές, τα αμπέλια, οι φιστικιές, οι συκιές, θυμίζουν ακόμα στον επισκέπτη το χαρακτήρα του πρότυπου Κέντρου Γεωργίας και Κτηνοτροφίας που είχε ο χώρος στα τέλη του 19ου αιώνα. Πλήθος πουλιών, μικροθηλαστικών και ερπετών βρίσκουν καταφύγιο και τροφή στις αγροτικές εκτάσεις που φροντίζονται από το προσωπικό του Πάρκου χωρίς τη χρήση ζιζανιοκτόνων, λιπασμάτων και άλλων χημικών.

Χαρακτηριστική είναι η εικόνα πολλών εξωτικών παπαγάλων που έχουν βρει καταφύγιο στο Πάρκο έχοντας ξεφύγει από τα κλουβιά τους: τσιμπολογούν τα φιστίκια μόλις τα κλαδιά των δένδρων γεμίζουν από τους θρεπτικούς καρπούς [10].

1.3.5 Γεωλογία της περιοχής

Η περιοχή ανήκει στην γεωτεκτονική ενότητα της Υποπελαγονικής . Περιλαμβάνει κυρίως νηρητικούς ασβεστόλιθους ηλικίας Α.Τριαδικού - Κ. Ιουρασικού και κλαστικούς σχηματισμούς του Α. Παλαιοζωϊκού - Κ. Τριαδικού. Συγκεκριμένα οι γεωλογικοί σχηματισμοί που εμφανίζονται είναι οι εξής :

I. Νεοπαλαιοζωϊκοί - Μεσοτριαδικοί σχηματισμοί: αρκόζες, γραουβάκες και αργιλικόι σχιστόλιθοι σε εναλλαγές με φυλλίτες και χαλαζιακά κροκαλοπαγή κατά θέσεις. Αποτελούν το στρωματογραφικό υπόβαθρο του όρους Αιγάλεω. Δεν απαντώνται στην περιοχή του δήμου Ιλίου παρά μόνο σε περιορισμένες εμφανίσεις στην ευρύτερη περιοχή (Καματερό, Πετρούπολη).

II. Ανθρακικοί σχηματισμοί: ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες (Μέσου Τριαδικού - Κατώτερου Ιουρασικού). Ανοιχτότεφροι μέχρι μελανότεφροι μέσο μέχρι παχυστρωματώδεις και κατά θέσεις άστρωτοι. Εμφανίζονται έντονα κερματισμένοι και κατά θέσεις κρυσταλλικοί. Πάχος εκτιμώμενο 500 - 700 m. περίπου και αποτελούν την κύρια μάζα του όρους Αιγάλεω.

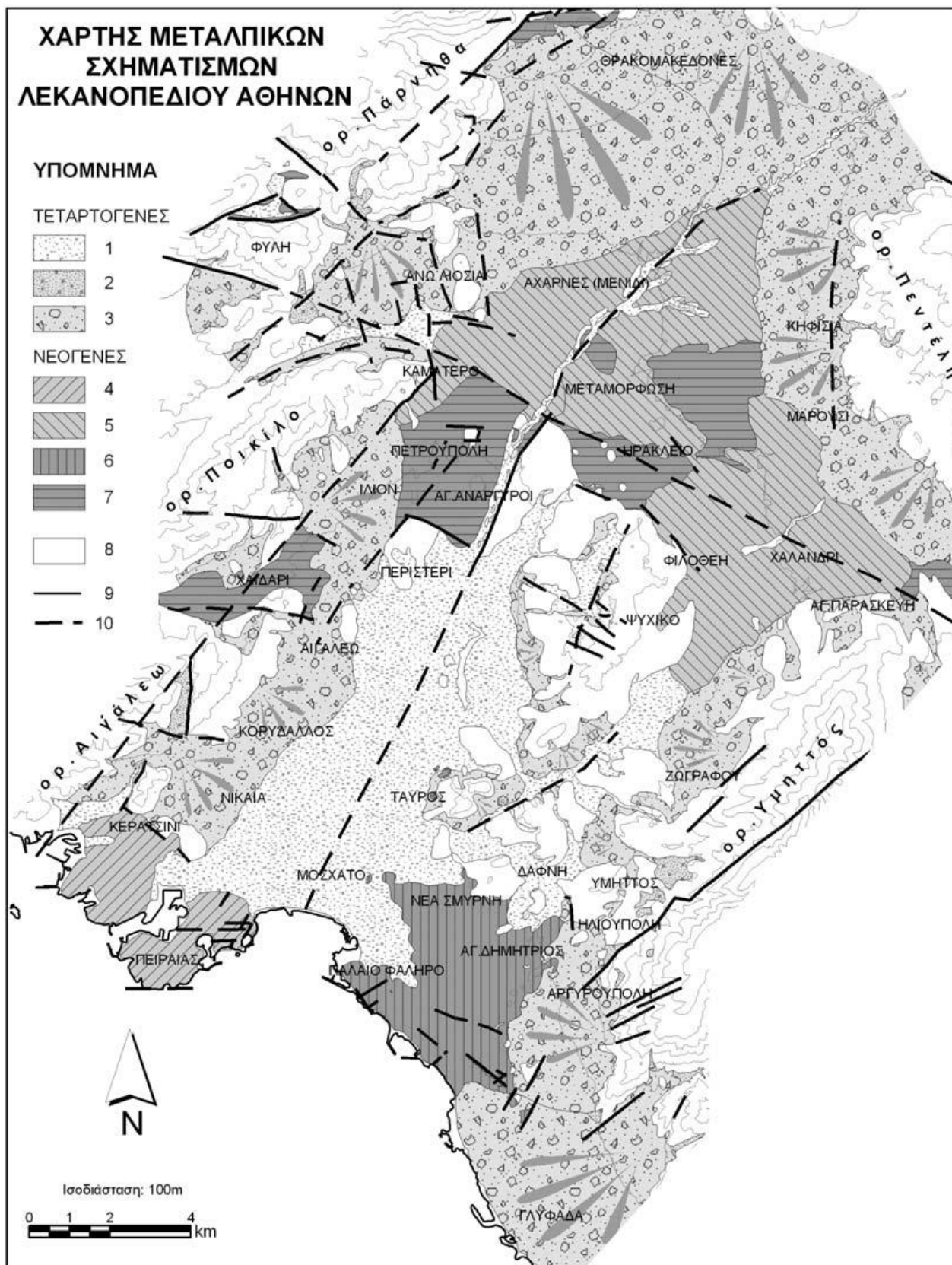
III. Κρητιδικόι ασβεστόλιθοι λεπτοστρωματώδεις μέχρι μεσοστρωματώδεις τοπικά μαργαϊκοί που υπέρκεινται ασύμφωνα των παλαιότερων σχηματισμών. Πάχος ορατό 200 m περίπου.

IV. Σχιστόλιθοι των Αθηνών. Πρόκειται για φλυσχοειδή ιζήματα που αποτελούνται από τεφρούς αργιλικούς, ψαμμιτικούς σχιστόλιθους, ασβεστιτικούς ψαμμίτες και γραουβάκες, με ενστρώσεις ασβεστόλιθων και σχιστωδών μαργών με μικρά σώματα εκρηξιγενών πετρωμάτων. Το πάχος τους υπερβαίνει τα 200 m και εμφανίζονται στην περιοχή του Αγ. Φανουρίου.

V. Νεογενείς σχηματισμοί που στη βάση τους αποτελούνται από εναλλασσόμενα στρώματα λιμναίας φάσης μαργών, αργίλων και ψαμμιτών, με παρεμβολές κροκαλοπαγών και κοιτάσματα λιγνιτών (περιοχή Περιστερίου). Προς τα πάνω εξελίσσονται προς χερσαίους σχηματισμούς κυρίως από ερυθροπηλούς, αργίλους και κροκαλοπαγή. Μέγιστο πάχος 100 m περίπου. Εμφανίζονται στον Πύργο Βασιλίσσης και στις ανατολικές περιοχές του Δήμου Ιλίου. Η κύρια εμφάνιση των ανωμειοκαινικών χερσαίων σχηματισμών είναι στον Πύργο Βασιλίσσης. Πρόκειται για ερυθρές αργίλους και ψαμμίτες που περικλείουν πλούσια πανίδα σπονδυλωτών, ηλικίας λίγο παλαιότερης της Πικερμικής [11].

VI. Πλειστοκαινικές αποθέσεις από λατυποκροκάλες ποικίλου μεγέθους ισχυρά συνδεδεμένες με συνδετικό υλικό ψαμμιτομαργαϊκό, με κυμαινόμενο πάχος από 30 - 100 m. κατά θέσεις.

VII. Αλλουβιακές προσχώσεις από χαλαρά αργιλοαμμώδη υλικά, ασύνδετα υλικά από άμμους και κροκαλολατύπες, κώνοι κορημάτων και πλευρικά κορήματα ασύνδετα η μικρής συνεκτικότητας [7].



Εικόνα 9: Χάρτης μεταλλικών σχηματισμών λεκανοπεδίου Αθηνών
 (1. Αλούβια, 2. Πλευρικά κορήματα, 3. Πλευρικά κορήματα και ριπίδια, 4. Πλειοκαινικοί θαλάσσιοι σχηματισμοί, 5. Πλειοκαινικοί ηπειρωτικοί σχηματισμοί, 6. Ανωμειοκαινικοί σχηματισμοί - παράκτιες και παράλιες φάσεις, 7. Ανωμειοκαινικοί ηπειρωτικοί σχηματισμοί, 8. Αλπικό υπόβαθρο, 9. Γεωλογικό όριο, 10. Ρήγμα και πιθανή προέκτασή του) [12]

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Γεωχημική έρευνα στο αστικό περιβάλλον (αστικά πάρκα)

Την τελευταία δεκαετία ένας μεγάλος αριθμός βιβλιογραφικών αναφορών δείχνει ότι οι έρευνες για τη γεωχημεία σε αστικό περιβάλλον αυξήθηκαν σημαντικά. Οι συνήθεις στόχοι μιας γεωχημικής έρευνας σε αστικές περιοχές είναι οι εξής:

- ✿ Καθορισμός του γεωχημικού πλαισίου (geochemical baseline)
- ✿ Συμμόρφωση σύμφωνα με τους νόμους του αστικού γεωχημικού περιβάλλοντος
- ✿ Αναγνώριση ρυπασμένων περιοχών
- ✿ Εκτίμηση της συνεισφοράς των υλικών και της ανθρωπογενούς δράσης στο γεωχημικό πλαίσιο
- ✿ Εκτίμηση της επικινδυνότητας άλλων τμημάτων του αστικού περιβάλλοντος (π.χ. υπόγεια νερά)
- ✿ Εύρεση πηγών πιθανά τοξικών στοιχείων (PTEs)

Ο όρος «γεωχημικό πλαίσιο» σήμερα, χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιβλιογραφία της γεωχημείας. Έχουν προταθεί πολλοί ορισμοί για τον προσδιορισμό του. Ο επόμενος ορισμός χρησιμοποιήθηκε από τον Forum of European Geological Surveys (FOREGS) Geochemical Baseline Mapping Group:

«Γεωχημικό πλαίσιο είναι η συγκέντρωση σε ένα συγκεκριμένο σημείο στο χρόνο, μίας χημικής παραμέτρου (στοιχείο, είδος, συστατικό) σε ένα γεωλογικό δείγμα. Πρόκειται για μια δεδομένη επιφάνεια παρά για μια δεδομένη τιμή».

Γενικά, οι γεωχημικές έρευνες σε αστικά περιβάλλοντα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, την συστηματική έρευνα και την έρευνα στόχων [13]. Από τον παρακάτω Πίνακα 2 συμπεραίνεται ότι οι συστηματικές έρευνες περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό δειγμάτων (100-1000), αλλά και μεγαλύτερο γεωγραφικό χώρο, σε αντίθεση με τις στοχευόμενες έρευνες, όπου η περιοχή μελέτης είναι μικρότερη.

Πίνακας 2: Ταξινόμηση της αστικής γεωχημικής χαρτογράφησης σε δύο (2) κατηγορίες [13]

Συστηματικές έρευνες	Στοχευόμενες Έρευνες
Περιλαμβάνει ολόκληρη την αστική περιοχή Ερμηνεύεται στο πλαίσιο του περιφερειακού βασικού πλαισίου Συνήθη μέσα δειγματοληψίας 100-1000 δείγματα Μεγάλο εύρος στοιχείων ± οργανικά 1-4 δείγματα ανά Km ² Πραγματοποίηση μέσω διεθνών ή δημόσιων οργανισμών	Περιλαμβάνει συγκεκριμένη περιοχή (στόχος) Ερμηνεύεται στο πλαίσιο κατευθυντήριων τιμών Ποικίλα μέσα δειγματοληψίας 1-10 δείγματα Επιλεγμένα στοιχεία οργανικά - ανόργανα 4-50 δείγματα ανά Km ² Πραγματοποίηση από ερευνητικούς οργανισμούς ή Πανεπιστήμια

2.2 Φυσικό έδαφος και έδαφος αστικών περιοχών

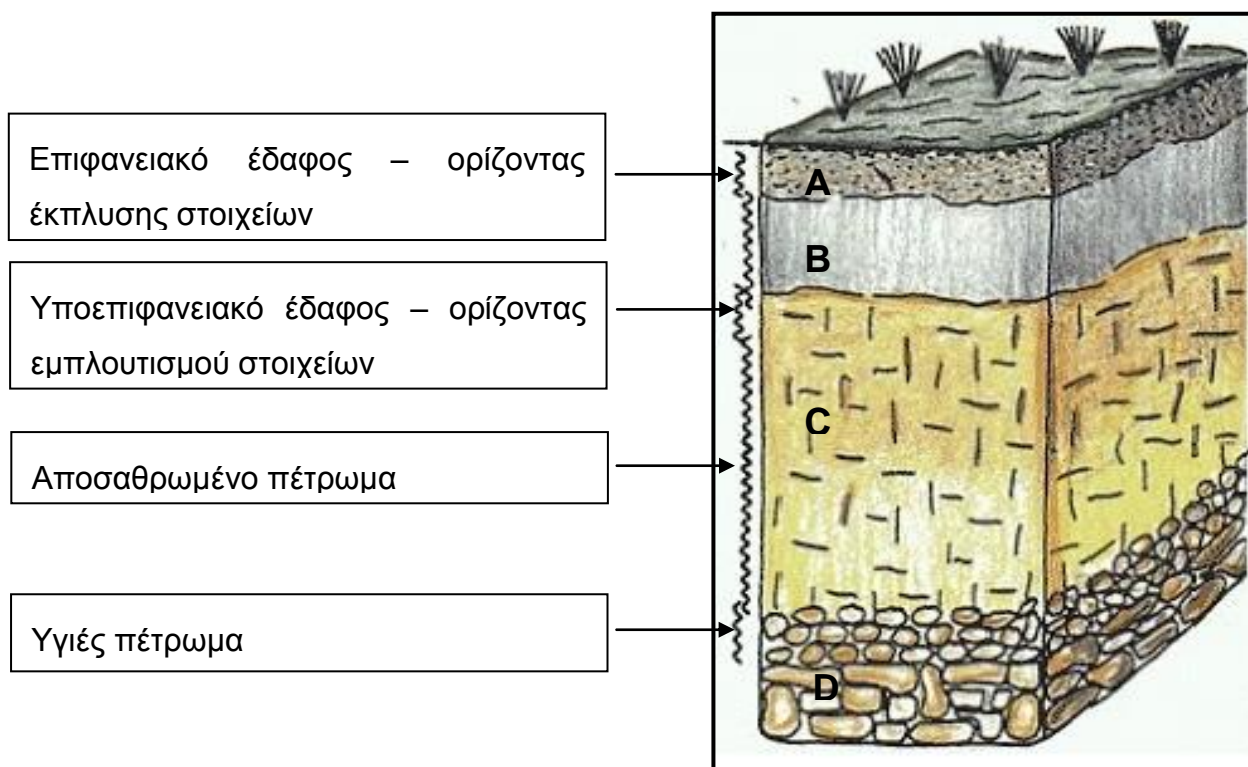
2.2.1 Φυσικό έδαφος

Το φυσικό έδαφος είναι το προϊόν της συνδυασμένης δράσης της αποσάθρωσης του υποκείμενου μητρικού πετρώματος, της αποσύνθεσης του οργανικού υλικού της επιφάνειας και της απόθεσης υλικού (φυσικού ή ανθρωπογενούς) από μεταφορά. Το υλικό του εδάφους έχει την τάση να εμφανίζει κατακόρυφη στρωμάτωση δημιουργώντας εδαφικούς ορίζοντες, πάχους από μερικά cm έως 1m ή περισσότερο [14]. Οι ορίζοντες διαφοροποιούνται ως προς την κοκκομετρία και τη σύσταση από το μητρικό πέτρωμα και όλοι μαζί αποτελούν το εδαφικό προφίλ. Το εδαφικό προφίλ είναι αποτέλεσμα της κατακόρυφης κίνησης του υλικού, που συνοδεύεται από μία σύνθετη σειρά αντιδράσεων.

Τα εδαφικά προφίλ μπορούν να διαιρεθούν σε τέσσερις κύριους ορίζοντες (Εικόνα 10):

- ✚ Στον επιφανειακό ορίζοντα (A), που χαρακτηρίζεται από ετερογενή σύσταση οργανικού και ανόργανου υλικού
- ✚ Στον ενδιάμεσο ορίζοντα (B), που αποτελεί μία ζώνη μίξης
- ✚ Στον ορίζοντα (C), που αποτελείται κυρίως από ανόργανα υλικά του αποσαθρωμένου πετρώματος και
- ✚ Στον ορίζοντα (D), που αποτελείται από το μητρικό πέτρωμα, το οποίο έχει υποστεί μικρή αλλοίωση.

Η διασπορά των χημικών στοιχείων είναι συνήθως μεγαλύτερη στους ορίζοντες (A) και (B).



Εικόνα 10: Σχηματική εδαφική τομή και διάταξη των εδαφικών οριζόντων

Μερικές από τις ιδιότητες των εδαφών που επηρεάζουν τη γεωχημική διασπορά των στοιχείων είναι το pH, το περιεχόμενο της οργανικής ύλης, ο τύπος του αργιλικού ορυκτού και η παραγένεση, καθώς και το ποσό των οξειδίων του Fe – Al – Mn [15]. Από τις ιδιότητες του εδάφους, οι σημαντικότερες είναι το pH και η ικανότητα ιοντικής ανταλλαγής, η οποία οφείλεται κυρίως στην παρουσία αργιλικών ορυκτών στα εδάφη. Το pH είναι ένας παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η διαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων στα εδάφη. Στα εδάφη με $\text{pH} \approx 7$, τα περισσότερα μεταλλικά στοιχεία είναι διαθέσιμα στα φυτά. Σε πολύ όξινα εδάφη τα μέταλλα που μπορούν να προσροφηθούν είναι τα K, Fe, Mn, Cu και Zn. Σε αλκαλικά εδάφη διαθέσιμα είναι τα ιχνοστοιχεία P, K, S, και B. Γενικά, η ευκινησία και η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων αυξάνεται με ελάττωση του pH [15].

2.2.2 Έδαφος αστικών περιοχών

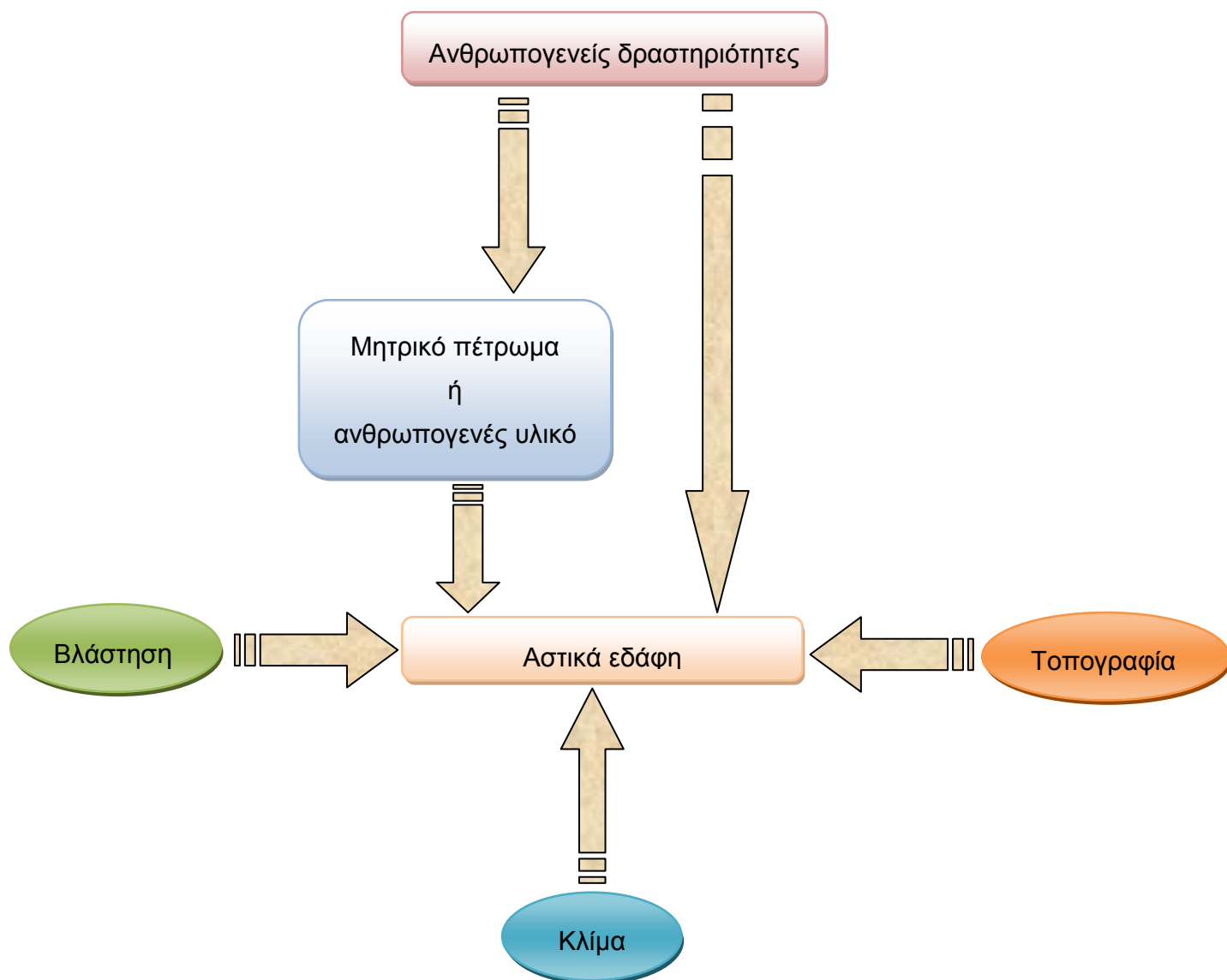
Εκτός από τα φυσικά εδάφη υπάρχουν και τα εδάφη των αστικών περιοχών, τα οποία διαφέρουν από τα πρώτα διότι έχουν επηρεαστεί εκτενώς από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Ο όρος “Anthropic soils” χρησιμοποιείται ήδη σε διάφορα ταξινομικά συστήματα εδαφών και περιλαμβάνει [16]:

1. Τα εδάφη που αποτελούνται από ανάμειξη διαφορετικών υλικών από αυτά που υπάρχουν στις παρακείμενες αγροτικές ή δασικές περιοχές. Έχουν ένα επιφανειακό στρώμα μεγαλύτερο από 50cm, το οποίο έχει υποστεί μετασχηματισμό από την ανθρώπινη δραστηριότητα δια μέσω της ανάμιξης, της εισαγωγής και της εξαγωγής υλικού αλλά και ρύπανσης.
2. Τα εδάφη στα πάρκα και στους κήπους, που αν και μοιάζουν περισσότερο με τα εδάφη των αγροτικών περιοχών, έχουν διαφορετική σύσταση, χρήση αλλά και διαχείριση.
3. Τα εδάφη που είναι αποτέλεσμα ποικίλων δομικών δραστηριοτήτων σε αστικές περιοχές και είναι συνήθως καλυμμένα.

Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό τα αστικά εδάφη έχουν κατά κύριο λόγο ανθρωπογενή επιρροή στα αστικά και υπο-αστικά περιβάλλοντα και πιθανόν να έχουν σημαντική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία, στα φυτά, στους οργανισμούς που ζουν στα εδάφη και στη διήθηση του νερού, παρόλο που κάποιες φορές είναι δύσκολο να καθοριστεί ένα σαφές όριο ανάμεσα στα αστικά εδάφη και στα εδάφη των αγροτικών περιοχών.

Υπάρχει ποικιλία εδαφικών τύπων στα αστικά εδάφη ως αποτέλεσμα των πολλαπλών χρήσεων, τα οποία διαφέρουν στην ένταση και στη διάρκεια της ανθρώπινης δράσης. Η δράση στα αστικά εδάφη μπορεί να είναι μικρή (π.χ. δάση που έχουν δημιουργηθεί από τον άνθρωπο) ή μεγάλη, σε ανεπτυγμένες αστικές περιοχές. Επιπλέον, τα εδάφη σε μία πόλη διαφέρουν στο βαθμό που έχουν μετασχηματισθεί από τον άνθρωπο.

Ο σχηματισμός των αστικών εδαφών επηρεάζεται έντονα από τον "Ανθρώπινο παράγοντα" (Εικόνα 11), που συχνά δημιουργεί ένα νέο "μητρικό πέτρωμα" (θραύσματα από την κατασκευή κτηρίων ή βιομηχανικά απορρίμματα) με αποτέλεσμα τη μεταβολή των συνθηκών εξέλιξης. Επίσης, οξειδωτικές συνθήκες κυριαρχούν στα αστικά εδάφη, κυρίως λόγω της έλλειψης νερού στο εδαφικό προφίλ.



Εικόνα 11: Σχηματισμός και εξέλιξη αστικών εδαφών [16]

2.3 Βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα, αν και συνιστούν μαζί με τα ραδιενεργά και τα συνθετικά οργανικά τις τρεις κύριες ομάδες ρύπων στο περιβάλλον, είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης. Σαν βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0 \text{ g/cm}^3$ [17] ή κατά άλλους, σχετική ατομική μάζα (ατομικό βάρος) μεγαλύτερη από 20, που είναι η σχετική ατομική μάζα του Ca [18]. Από την ομάδα αυτή εξαιρούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Για λόγους καλύτερης ερμηνείας στην ομάδα συμπεριλαμβάνονται και στοιχεία που δεν ικανοποιούν τον χημικό ορισμό, όπως τα ελαφρύτερα μέταλλα Al και Li και κάποια μεταλλοειδή όπως τα As, Se, Sb [19]. Ο όρος στην εργασία αυτή θα χρησιμοποιηθεί με την τελευταία έννοια.

Από πλευράς φυσικής αφθονίας, τα βαρέα μέταλλα καλύπτουν μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Κάποια από αυτά, όπως το αργίλιο και ο σίδηρος, είναι τα αφθονότερα στοιχεία της λιθόσφαιρας, με συγκεντρώσεις εκφραζόμενες σε % κατά βάρος, ενώ τα περισσότερα και πλέον τοξικά απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα και χαρακτηρίζονται σαν ιχνοστοιχεία. Διάφοροι ορισμοί έχουν προταθεί για τα ιχνοστοιχεία, οι οποίοι αν και διαφέρουν ως προς τη διατύπωση, στην πράξη οδηγούν στο χαρακτηρισμό των ίδιων στοιχείων σαν ιχνοστοιχείων, ώστε να μην προκύπτει σύγχυση κατά τη χρήση του όρου. Συγκεκριμένα, ως ιχνοστοιχεία αναφέρονται τα στοιχεία με συγκέντρωση κάτω του 0,1 % στη λιθόσφαιρα [17], ή με συγκέντρωση μικρότερη του 1 ppm ($\mu\text{g/ml}$) στο θαλασσινό νερό [20],[21],[22], ενώ από άλλους έχει προταθεί ως ορισμός η περιοχή συγκεντρώσεων 0,05 έως 50 nM στο θαλασσινό νερό [23].

2.3.1 Βιοχημικός ρόλος βαρέων μετάλλων

Παρά τις ιδιαίτερα χαμηλές τους συγκεντρώσεις, τα βαρέα μέταλλα έχουν πολύ μεγάλη σημασία για τη ζωή των οργανισμών, στους οποίους επιδρούν θετικά ή αρνητικά. Παρεμβαίνουν στις βιοχημικές τους λειτουργίες με ποικίλους τρόπους, συμμετέχοντας έτσι στις μεταβολικές διαδικασίες και επηρεάζοντας τη φυσιολογία των οργανισμών [24].

Ανάλογα με τη σημασία τους για την ανθρώπινη ζωή, τα βαρέα μέταλλα διακρίνονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα. Απαραίτητα θεωρούνται τα βαρέα μέταλλα όταν ανιχνεύονται σε σταθερές συγκεντρώσεις στους υγιείς ιστούς. Σε περίπτωση απουσίας τους προκαλούνται διαταραχές, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένη βιοχημική διαδικασία και εξαφανίζονται μετά από επαναχορήγηση [17]. Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα 30 απαραίτητα για τη ζωή στοιχεία, 17 είναι μέταλλα και 4 μεταλλοειδή [24].

Τα βαρέα μέταλλα για τα οποία δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα κάποια θετική επίδραση στη ζωή θεωρούνται μη απαραίτητα. Όμως καθώς προχωρά η έρευνα σχετικά με το ρόλο των βαρέων μετάλλων στα βιολογικά συστήματα αποδεικνύεται ότι συχνά είναι πολύ δύσκολη η διάκριση ανάμεσα στα απαραίτητα και μη απαραίτητα στοιχεία [17].

Τα ιχνοστοιχεία στις διάφορες λειτουργίες του ανθρώπινου σώματος δρουν ως εξής:

1. συμπαραγόντες (Co -factors) σε βασικά ένζυμα
2. σταθεροποιητές
3. δομικά στοιχεία
4. στοιχεία συνδεδεμένα με ορμονικές λειτουργίες.

2.3.2 Βαρέα μέταλλα (Ειδικά)

Στη συνέχεια δίνονται ορισμένες γενικές πληροφορίες σχετικά με τα βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

2.3.2.1 Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος δεν υπάρχει στη φύση σε μεταλλική κατάσταση και απαντάται σε μικρό ποσοστό, περίπου 0,002% του βάρους του γήινου φλοιού [25],[26]. Γενικά, οι συγκεντρώσεις του μολύβδου σε αδιατάρακτα εδάφη κυμαίνονται από 1,5 – 176 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ [27]. Το συνηθέστερο ορυκτό από το οποίο προέρχεται ο μόλυβδος είναι ο γαληνίτης (PbS), το οποίο περιέχει 86,6% μόλυβδο. Άλλα κοινά ορυκτά του είναι ο κερουσίτης (PbCO₃) και ο ανγκλεσίτης (PbSO₄). Οι φάσεις του μολύβδου που πιθανόν απαντώνται στα εδάφη είναι περισσότερες από διακόσες [28].

Στην επιφάνεια της γης ο μόλυβδος απελευθερώνεται από πληθώρα διεργασιών που περιλαμβάνουν την αποσάθρωση, την ηφαιστειακή δραστηριότητα, την πρόσληψη και ακολούθως την απελευθέρωση από τα φυτά, τα αερολύματα, τη σκόνη καθώς και τις δασικές πυρκαγιές [25]. Ο μόλυβδος είναι το λιγότερο διαλυτό από τα βαρέα στοιχεία. Η ημίσεια ζωή του μολύβδου στα εδάφη κυμαίνεται από 800 έως 6000 χρόνια. Κατά την αποσάθρωση το κύριο μέταλλευμα του μολύβδου (PbS) μετατρέπεται σε PbSO₄ καθώς το θείο οξειδώνεται σε SO₄²⁻. Το ελεύθερο ιόν Pb²⁺ εμπλέκεται σε πολλές χημικές διεργασίες, όπως η προσρόφηση σε αργίλους, οργανική ύλη και οξείδια του Fe/Mn, καθώς και με την καθίζηση αδιάλυτων ενώσεων. Μερικές από τις δυσδιάλυτες ενώσεις του Pb είναι: Pb(OH)₂, PbCO₃, PbS, PbSO₄, PbO, Pb₃(PO₄)₂, Pb₄O(PO₄)₂, Pb₃(PO₄)₃·(OH). Το είδος των μορφών που απαντά, εξαρτάται από το pH του εδάφους, την πηγή του Pb, τα παρόντα ανιονικά είδη και τις συνθήκες οξειδοαναγωγής. Οι ενώσεις του μολύβδου, όπως PbBr₂, PbBrCl, PbBrOH(PbO)₂ που εκπέμπονται από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων γρήγορα μετατρέπονται στο έδαφος σε νέες ενώσεις. Φαίνεται επίσης ότι ο Pb στο έδαφος παράγει τα πτητικά και τοξικά είδη (CH₃)₄Pb(CH₃)₄ - _nPb²⁺ [14], όπως είναι ο τετραμεθυλιούχος και ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος.

Ο μόλυβδος δεν είναι απαραίτητο και ωφέλιμο στοιχείο για τα ζώα και τα φυτά. Είναι ιδιαίτερα τοξικός κυρίως για τα παιδιά, τα οποία τον απορροφούν πολύ πιο εύκολα απ' ότι οι ενήλικες. Οι συνηθέστερες επιπτώσεις του μολύβδου εντοπίζονται κυρίως στο αίμα, στο κεντρικό νευρικό σύστημα και στα νεφρά [29].

Γενικά, πηγές ρύπανσης μολύβδου στην ατμόσφαιρα αποτελούν οι μεταφορές, οι πηγές που κάνουν χρήση καυσίμων με μόλυβδο, η χρήση γαιανθράκων, οι βαριές βιομηχανίες, τα χυτήρια, τα εργοστάσια μπαταριών, η καύση απορριμμάτων, οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης, οι εκπομπές των οχημάτων με τη μορφή αλάτων με αλογόνα, όπως PbBr₂, PbBrCl κ.α. Είναι δυνατόν να

παρατηρηθεί εκπομπή σωματιδίων στοιχειακού μολύβδου, όμως τα σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα ασταθή και μετατρέπονται σε οξειδία, ανθρακικά και θειούχα άλατα του μολύβδου.

2.3.2.2 Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο σε μικρές ποσότητες στον άνθρωπο, στα ζώα και στα φυτά. Έχει υπολογιστεί ότι η μέση συνιστώμενη ποσότητα για τους ενήλικες είναι 15 mg Zn ανά ημέρα. Ο ψευδάργυρος ενεργεί ως καταλύτης, αλλά και ως δομικό συστατικό, σε μεγάλο αριθμό ενζύμων τα οποία συμμετέχουν στο μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών.

Η κύρια ορυκτή φάση του ψευδαργύρου είναι ο σφαλερίτης (ZnS), ενώ ακολουθούν ο ζirkονίτης, ο γκοσλαρίτης, ο βιανχίτης, ο γκουνινκίτης, ο σμισθονίτης, ο ημιμορφίτης κ.α. Στα εδαφικά διαλύματα βρίσκεται υπό την πιο ευκίνητη και συνηθισμένη δισθενή μορφή Zn^{2+} , η οποία προέρχεται από τη διαλυτοποίηση ορυκτών του ψευδαργύρου, καθώς και υπό τη μορφή συμπλόκων: $Zn(OH)^+$, $Zn_2(OH)^{3+}$, $Zn(OH)^0$ [30]. Συνδέεται κυρίως με ένυδρα οξειδία του σιδήρου και του αργιλίου, με αργιλικά ορυκτά και οργανικά σύμπλοκα.

Οι κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από Zn είναι η καύση του κάρβουνου και των υπόλοιπων ορυκτών καυσίμων, καθώς και η επιμετάλλωση (smelting of non-ferrous metals). Οι παγκόσμιες απαιτήσεις σε καύσιμα καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό ρύπανσης του εδάφους από ψευδάργυρο. Οι φυσικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης αφορούν κυρίως στις εκπομπές αερίων από τα ηφαίστεια, καθώς και η σκόνη, με τα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία σκορπίζονται στον αέρα.

Τα θειούχα ορυκτά, τα ιζηματογενή και τα βασαλτικά πετρώματα καθώς και τα εδάφη “fluvisols” και “histosols”, αποτελούν ορισμένες από τις κύριες πηγές ψευδαργύρου όσον αφορά τη γεωχημική του προέλευση. Επίσης, τόσο τα ανόργανα λιπάσματα όσο και τα οργανικά περιέχουν ψευδάργυρο σε προσμίξεις καθώς και τα παρασιτοκτόνα τα οποία έχουν έως και 25% Zn της μάζας τους.

Ο Zn εμφανίζεται στο έδαφος σε διάφορες μορφές, όπως είναι οι:

- υδατοδιαλυτές μορφές που αποτελούν το σύνολο των ενώσεων του Zn που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα (ZnO)
- ανταλλάξιμες μορφές, οι οποίες συγκρατούνται στη στερεή φάση του εδάφους ($ZnCl^+$)
- συμπλοκοποιημένες μορφές, οι οποίες δημιουργούν σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες. Στην ίδια κατηγορία περιλαμβάνονται οι ενώσεις του μετάλλου που είναι προσροφημένες στην οργανική ουσία ($ZnCO_3$)

- προσροφημένες – δεσμευμένες μορφές από τα ορυκτά της αργίλου και από τα αδιάλυτα μεταλλικά οξειδία ($Zn(OH)_2$)
- μορφές σε μητρικά πετρώματα ($ZnHCO_3^+$)

Οι μορφές του Zn που είναι βιοδιαθέσιμες, δηλαδή είναι δυνατόν να προσληφθούν από τα φυτά είναι οι υδατοδιαλυτές. Η προσρόφηση του Zn από το έδαφος γίνεται με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Ο ένας μηχανισμός αναφέρεται σε όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιοντοανταλλαγής και ο άλλος σε αλκαλικό περιβάλλον ο οποίος εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία οργανικών υποκαταστατών στο εδαφικό διάλυμα.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του Zn συγκρατείται από τα οξειδία του σιδήρου και του αργιλίου (σε ποσοστό 14 – 38%), από τα ορυκτά της αργίλου (24 – 63%). Οι υδατοδιαλυτές ενώσεις ανέρχονται σε 1 – 20%, τα δε σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις σε 1,5 – 2,3% της συνολικής ποσότητας του Zn στο έδαφος [31].

2.3.2.3 Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο σημαντικά και απαραίτητα στοιχεία, τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα. Σε μεταλλική κατάσταση, ο χαλκός έχει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη και κόκκινο χρώμα [31].

Η παρουσία του χαλκού στη λιθόσφαιρα, στο φλοιό της γης καθώς και σε ορισμένους τύπος πετρωμάτων και ορυκτών, όπως είναι τα βασαλτικά και τα ηφαιστειογενή πετρώματα, τα πυριτικά ορυκτά και εκείνα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και σίδηρο, αποτελούν ορισμένες από τις βασικές πηγές εμπλουτισμού χαλκού στο έδαφος [31].

Η καύση των προϊόντων ξύλου, των καυσίμων και η αποτέφρωση των αποβλήτων στις αστικές περιοχές επιβαρύνουν τα εδάφη αυτών των περιοχών με χαλκό 5 με 10 φορές περισσότερο σε σύγκριση με τα εδάφη των αγροτικών περιοχών. Η βιομηχανική χρήση του μετάλλου σε συνδυασμό με τις καύσεις του κάρβουνου, του λαδιού, του ξύλου και των αποβλήτων αποτελούν τόσο άμεσες όσο και έμμεσες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Επίσης τα χυτήρια είναι αυτά που αποδίδουν συνήθως τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χαλκού στο έδαφος, συγκεντρώσεις οι οποίες μειώνονται καθώς αυξάνεται η απόσταση και η οποία καθορίζεται από την κατεύθυνση του ανέμου [32].

Η παρουσία των ευεργετικών αποτελεσμάτων της χρήσης του χαλκού στη γεωργία, οδήγησε στην επιπλέον μη φυσική προσθήκη του στο έδαφος καθώς επίσης και στη χρήση μυκητοκτόνων, των οποίων η παρουσία συμβάλλει σημαντικά στη ρύπανση του εδάφους με χαλκό. Άλλες, σημαντικές πηγές, είναι η ατμοσφαιρική απόθεση και η προσθήκη χαλκού από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού. Μετά την κατεργασία αστικών λυμάτων και λαμβανομένου

υπ' όψη ότι κατά την κατεργασία αυτών γίνεται διαχωρισμός της ιλύος και των υγρών, η περιεκτικότητα σε χαλκό στην ιλύ είναι 75% της αρχικής ποσότητας.

Στα εδάφη ο χαλκός παρουσιάζεται ως προσροφημένος στη στερεή φάση και ενωμένος με την οργανική ύλη. Η μορφή με την οποία προσλαμβάνεται στα φυτά είναι τα οργανικά σύμπλοκα, διότι είναι οι πιο ευδιάλυτες μορφές και εμπλουτίζουν το εδαφικό διάλυμα με Cu^{+2} σε $\text{pH} < 7,3$. Ενώσεις χαλκού με μικρό μοριακό βάρος μπορεί να αυξήσουν κατά πολύ τη βιοδιαθεσιμότητα του στα φυτά. Αντίθετα, οι ενώσεις του $\text{Cu}(\text{OH})^+$ με οργανικό υλικό είναι πολύ σταθερές [33]. Η προσρόφηση στις επιφάνειες των ορυκτών έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η κινητικότητά του.

2.3.2.4 Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο αποτελεί ένα από τα αφθονότερα στοιχεία στη λιθόσφαιρα. Συνήθως συνδέεται με μαφικά και υπερμαφικά πετρώματα και οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται μεταξύ 350 – 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Στα εδάφη η μέση τιμή του μαγγανίου είναι 437 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ [30].

Στα ορυκτά εμφανίζεται ως Mn^{2+} , Mn^{3+} και Mn^{4+} . Το μαγγάνιο αντικαθιστά άλλα δισθενή κατιόντα όπως το Fe^{2+} και το Mg^{2+} . Η διαλυτότητά του εξαρτάται από τις τιμές του pH. Στα εδάφη εμφανίζεται με τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων, τα οποία συναντώνται με τη μορφή στρωμάτων επικάλυψης εδαφικών τεμαχιδίων, είτε ως κόνδυλοι ποικίλων διαμέτρων. Τα στρώματα επικάλυψης συγκεντρώνουν βαρέα μέταλλα και ιχνοστοιχεία. Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, τα πιο σταθερά οξείδια του μαγγανίου είναι ο πυρολουσίτης (MnO_2), ο μαγγανίτης ($\text{MnO}(\text{OH})$) και ο χαουσμανίτης (Mn_3O_4).

Το μαγγάνιο συνήθως συνδέεται με μαφικά και υπερμαφικά πετρώματα, γι' αυτό υψηλές τιμές συγκέντρωσης εμφανίζονται σε αυτά τα πετρώματα. Επίσης υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζουν εδάφη πλούσια σε σίδηρο, οργανική ύλη καθώς και εδάφη ξηρών ή ημίξηρων περιοχών.

2.3.2.5 Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο ανακαλύφθηκε το 1817 από τον Γερμανό χημικό F. Strohmayer αλλά δεν αξιοποιήθηκε εμπορικά έως το τέλος του 19^{ου} αιώνα, οπότε η χρήση του αρχίζει να επεκτείνεται. Χαρακτηρίζεται ως μέταλλο της σύγχρονης εποχής.

Το κάδμιο δε συμμετέχει σε καμία βιολογική λειτουργία και συνεπώς δεν ανήκει στα απαραίτητα για τα φυτά θρεπτικά συστατικά, αν και όπως υποστηρίζεται από μερικούς ερευνητές, η συσσώρευσή του σε μεγάλες ποσότητες σε αυτά το καθιστά τοξικό για τα ζώα και τον άνθρωπο, στον οποίο τελικά μεταφέρεται μέσω της τροφικής αλυσίδας [34]. Συσσωρεύεται στο ήπαρ, στη σπλήνα και τον θυροειδή αδένα, όπου και προκαλεί βαρύτατες παθήσεις, ενώ αντικαθιστά το

ασβέστιο των οστών. Η ημιπερίοδος ζωής του καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό ανέρχεται σε 10 – 30 χρόνια. Παρόλα αυτά, ένα μέρος του αποβάλλεται με τα ούρα [35].

Οι μορφές του καδμίου οι οποίες είναι πιθανές στα εδάφη μεταλλευτικών περιοχών είναι το CdS, ενώ το Cd ως ιχνοστοιχείο εμφανίζεται σε άλλα θειούχα ορυκτά. Η περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο κυμαίνεται μεταξύ 0,01 – 2,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ [27]. Παρουσιάζει μεγάλη συσχέτιση με τον ψευδάργυρο, η συγκέντρωση στον σφαλερίτη είναι από 0,1 έως 2% w/w [36], σχηματίζει εύτηκτα κράματα και μπορεί να τον αντικαταστήσει στις επιμεταλλώσεις.

Σε συνθήκες χαμηλού pH, το Cd^{2+} είναι αρκετά διαλυτό. Σε μεγαλύτερες τιμές pH, το κάδμιο συμπλοκοποιείται και σχηματίζονται CdCO_3 , CdSO_4 . Γενικά το κάδμιο είναι περισσότερο διαλυτό και ευκίνητο σε συνθήκες χαμηλού pH. Ανθρωπογενείς πηγές καδμίου προέρχονται από τη βιομηχανία επιμετάλλωσης και παραγωγής μπαταριών Ni – Cd, από χρωστικές ουσίες (για πλαστικά, βερνίκια, σμάλτο), από την καύση του κάρβουνο, την όξινη βροχή και τα υλικά απόρριψης από κοιτάσματα Zn – Pb.

2.3.2.6 Χρώμιο (Cr)

Τα συνήθη ορυκτά του χρωμίου είναι ο χρωμίτης (FeCr_2O_4), ο κροκοϊτης (PbCrO_4), ο ουβαροβίτης ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$), ο βεντορίτης ($\text{Ca}_6(\text{Cr,Al})_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26(\text{H}_2\text{O})$). Το χρώμιο παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα αριθμών οξειδωσης, το οποίο κυμαίνεται από -2 έως +6. Μόνο οι μορφές Cr^{3+} και Cr^{6+} είναι σταθερές στις περισσότερες συνθήκες του επιφανειακού περιβάλλοντος. Το Cr^{6+} θεωρείται πολύ ασταθές και ευκίνητο σε αλκαλικά εδάφη. Το Cr^{6+} υφίσταται σε διάλυση ως HCrO_4^- σε $\text{pH} < 6,5$ ή ως CrO_4^{2-} σε $\text{pH} = 6,5$. Για τιμές pH από 2 έως 6 υφίσταται ως διχρωμικό ιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ενώ σε μικρότερο pH επικρατεί το χρωμικό οξύ (H_2CrO_4). Όσον αφορά το τρισθενές χρώμιο, είναι ελάχιστα ευκίνητο σε όξινες συνθήκες pH. Σε $\text{pH} = 5,5$ καθιζάνει και έτσι οι ενώσεις που σχηματίζει ($\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$), θεωρούνται πολύ σταθερές στο περιβάλλον.

Ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου προέρχονται από την εξόρυξη του χρωμίου ως χρωμίτης (FeCr_2O_4) και από τη μεταλλουργία. Επίσης χρησιμοποιείται σε βαφές και χρωστικά, σε επικαλύψεις χρωμίου, στη βυρσοδεψία και στη συντήρηση ξύλου.

2.3.2.7 Νικέλιο (Ni)

Τα συνήθη ορυκτά του νικελίου είναι ο νικελίνης (NiS), το αρσενονικό νικέλιο (NiAs), το αντιμονονικό νικέλιο (NiSb), ο αρσενονικελοπυρίτης ((Ni,Fe)AsS), ο αντιμονονικελοπυρίτης (NiSbS) και ο χλοανθίτης ((Ni,Co,Fe)As₂). Οι συγκεντρώσεις του νικελίου είναι υψηλότερες στα υπερμαφικά πετρώματα και κυμαίνονται μεταξύ 1400 – 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Η σχέση της διαλυτότητας του εδαφικού νικελίου και του εδαφικού pH είναι αντιστρόφως ανάλογη. Το νικέλιο κινητοποιείται κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης και καθιζάνει με οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου. Γενικά, το νικέλιο προσροφάται στην οργανική ύλη, σε αργιλικά ορυκτά και σε οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου και με αυτόν τον τρόπο απομακρύνεται από τα εδάφη. Ωστόσο, το νικέλιο που περιέχεται στα οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου θεωρείται πιο εύκολα διαθέσιμο στα φυτά [30].

Ανθρωπογενείς πηγές του νικελίου αποτελούν η βιομηχανία παραγωγής κραμάτων (ειδικότερα χάλυβα), οι επιμεταλλώσεις όπου χρησιμοποιείται μαζί τον ψευδάργυρο και το χαλκό και η χρήση του ως καταλύτης στην υδρογόνωση των ελαίων.

2.3.2.8 Κοβάλτιο (Co)

Το κοβάλτιο, στο στερεό φλοιό της Γης, παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις σε μαφικά πετρώματα μέχρι 200 mg / kg, σε σύγκριση με την περιεκτικότητά του σε όξινα πυριγενή πετρώματα (1-15 mg / kg) και με την αφθονία του στο ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό (10-12 mg / kg). Είναι επίσης πιθανό να συγκεντρωθεί σε μαύρους σχιστόλιθους. Το Co διαθέτει έναν σιδηρόφιλο χαρακτήρα και είναι πιθανό να σχηματίσει ορυκτά με S, As και Se. Κοινά ορυκτά του που απαντώνται σε πετρώματα είναι: ο κοβαλτίτης, (CoAsS), ο σμαλτίτης (CoAs₂₋₃), ο λιννείτης (Co₃S₄). Στις υπεργενείς ζώνες και σε εδάφη είναι πιθανός ο σχηματισμός του Ερυθρίτη (CO₂(AsO₄)₂·8H₂O) [37].

Ο γεωχημικός κύκλος του Co μοιάζει πολύ με αυτούς του Fe και του Mn και είναι πιθανό να σχετίζεται με αρκετά ορυκτά αυτών των μετάλλων. Κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης, το Co³⁺ είναι ασταθές σε υδατική φάση και καθιζάνει ως σουλφίδιο και / ή προσροφάται από ένυδρα οξειδία. Σε εδάφη, ωστόσο, η συμπεριφορά του Co φαίνεται να επηρεάζεται έντονα κυρίως από τον σχηματισμό της φάσης του οξειδίου του Mn. Η ικανότητα απορρόφησης του Co από οξειδία Mn, τόσο βιογενούς και αβιογενούς προέλευσης, είναι πολύ υψηλό [38]. Σχετικά εύκολες είναι οι αλληλεπιδράσεις του Co με όλα τα μέταλλα που συνδέονται γεωχημικά ή βιοχημικά με τον Fe, έχουν σημαντικό αντίκτυπο στη συμπεριφορά του στο έδαφος και τη φυτοδιαθεσιμότητα του.

Η εμφάνιση του κοβαλτίου στα εδάφη εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, μεταξύ των οποίων το δυναμικό Eh που παίζει σημαντικό ρόλο. Τόσο η μείωση του Eh, όσο και η μείωση του pH του εδάφους μπορεί να οδηγήσει στην διαλυτοποίηση του Co που έχει καθιζήσει ή προσροφηθεί. Η οξειδωση του Co²⁺ σε Co³⁺, κυρίως από οξειδία του Mn, είναι μια κοινή διαδικασία σε εδάφη. Οι αντιδράσεις ανταλλαγής που εμπλέκονται στη ρόφηση του Co από οξειδία του Mn, οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων υδροξυλίου του, (Co(OH)₂) που καταβυθίστηκε στην επιφάνεια του οξειδίου.

Το 2009 εξορύχτηκαν παγκοσμίως 71,8 kt Co. Το μεγαλύτερο μέρος του Co χρησιμοποιείται για ειδικά κράματα που χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανίες. Χρησιμοποιείται επίσης στη χημική σύνθεση και κατάλυση, καθώς και σε ένα σκληρυντικό πλαστικού. Στη φαρμακευτική χρησιμοποιείται σε κτηνιατρικά φάρμακα. Το ραδιονουκλίδιο ^{60}Co χρησιμοποιείται σε ορισμένες ιατρικές θεραπείες [39].

2.3.3 Τοξικότητα

Αν και η τοξική δράση κάποιων μετάλλων σε διάφορους οργανισμούς είναι γνωστή από πολλούς αιώνες, η ευρύτερη αναγνώριση των τοξικών ιδιοτήτων τους είναι προϊόν των τελευταίων δεκαετιών. Πρώτη αναφορά έχουμε από τον Νίκανδρο, που περιέγραψε το 2^ο αιώνα π.χ. τα συμπτώματα μιας ασθένειας γνωστής ως μολυβδίαση και τα απέδωσε σε οξεία δηλητηρίαση από μόλυβδο. Χρειάστηκαν κάποια τραγικά επεισόδια ρύπανσης από βαρέα μέταλλα, που κόστισαν ανθρώπινες ζωές, για να αποκαλυφθεί η τοξική δράση του υδραργύρου, του καδμίου, ή του χρωμίου και να στραφεί η επιστημονική έρευνα προς τη διαλεύκανση τις δράσης των βαρέων μετάλλων.

Από περιβαλλοντική άποψη, δύο παράγοντες έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ταξινόμηση των στοιχείων, η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα, η οποία καθορίζει την ευκολία με την οποία προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Με βάση αυτά τα κριτήρια, τα στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν σε (α) μη επικίνδυνα, (β) τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια και (γ) πολύ τοξικά και διαθέσιμα [40]. Επέκταση της προηγούμενης ταξινόμησης αποτελεί και η κατάταξη που περιλαμβάνει και τα ιόντα των στοιχείων [41]. Σύμφωνα με αυτή, διακρίνονται τρεις κατηγορίες ιόντων (Πίνακας 3) :

Πίνακας 3 : Ταξινόμηση ιόντων στοιχείων με βάση την τοξικότητά τους

A.	πολύ τοξικά	Au^+ , Ag^+ , Tl^+ , Cu^+ , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+4} , Bi^{+3}
B.	ενδιάμεσης τοξικότητας	Cd^{+2} , Pb^{+2} , Sn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+2} , Ti^{+2} , Zn^{+2} , V^{+2} , Sb , As , Sn^{+4} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ga
Γ.	χαμηλής τοξικότητας	Ba^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} , Sc^{+3} , σπάνιες γαίες

Στα υδατικά οικοσυστήματα η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων, όπως [42],[43],[44]:

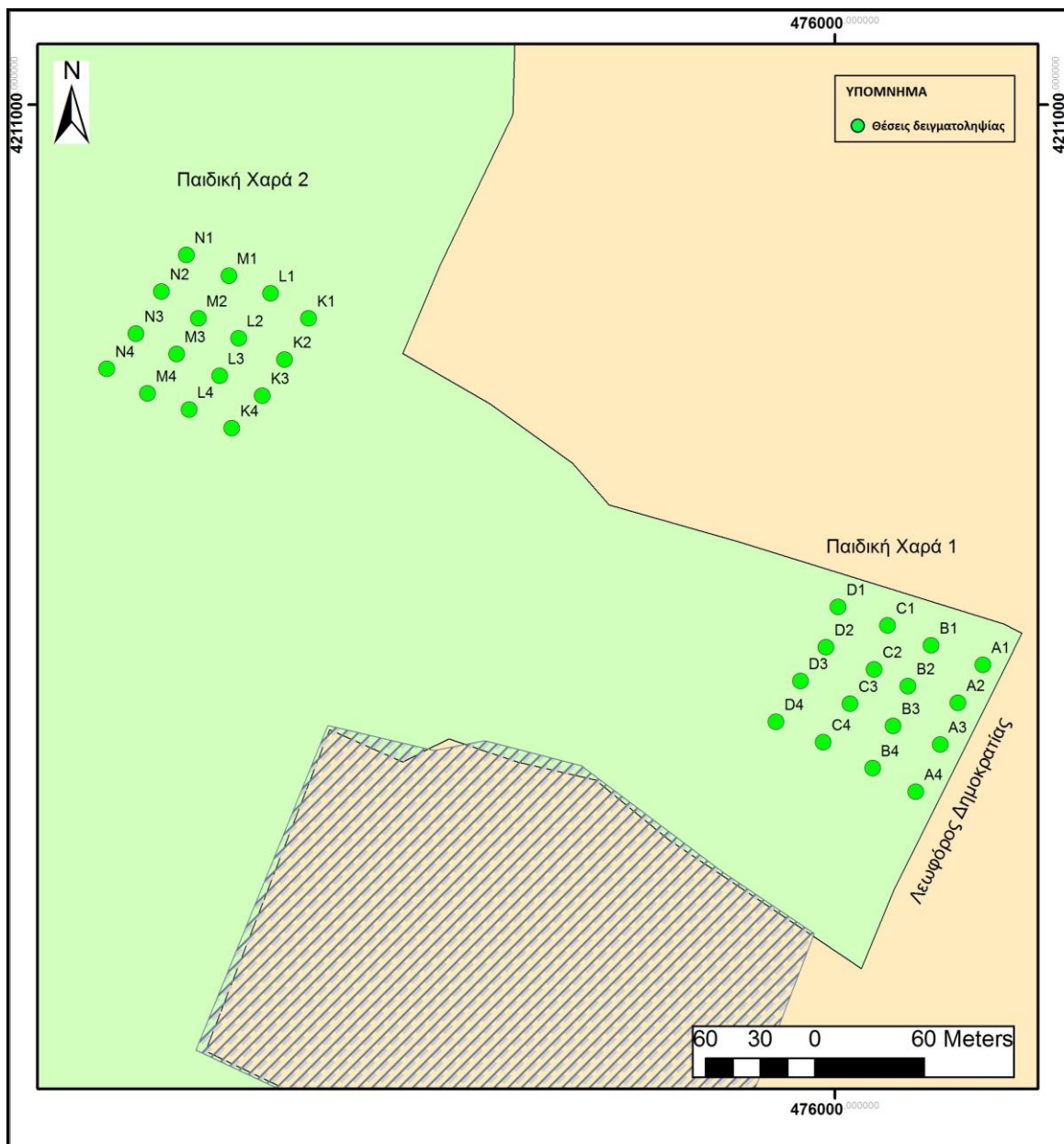
1. Η μορφή στην οποία βρίσκεται το μέταλλο (speciation) (ανόργανη ή οργανική, διαλυτή ή σωματιδιακή, αν είναι ελεύθερο ιόν ή σύμπλοκο, αν είναι προσροφημένο ή ενσωματωμένο στα ιζήματα).

2. Η φύση του μεταλλικού ιόντος και οι τάσεις ανταγωνισμού ή συνέργειας μεταξύ των μετάλλων για συμπλοκοποίηση.
3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φυσιολογία των οργανισμών ή / και τις φωτοχημικές μορφές των μετάλλων (θερμοκρασία, αλατότητα, φως, pH, Eh).
4. Η φύση του οργανισμού (είδος, φάση στον αναπαραγωγικό κύκλο, ηλικία, φύλο, διατροφή, θέση στο τροφικό πλέγμα κλπ).
5. Το είδος της μετρούμενης αντίδρασης (οξεία τοξικότητα, βιοσυσσώρευση, διάφοροι τύποι χρόνιων επιπτώσεων κλπ).

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα έρευνα πραγματοποιήθηκαν εργασίες υπαίθρου και εργαστηρίου, στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, καθώς και κατασκευή γεωχημικών χαρτών για τις περιοχές μελέτης.



Εικόνα 12: Οι θέσεις δειγματοληψίας στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Αντώνης Τρίτσης»

Ως περιοχές δειγματοληψίας επιλέχθηκαν δύο περιοχές του πάρκου που τμήματά τους λειτουργούν ως παιδικές χαρές. Για μεγαλύτερη ευκολία, εκείνη που βρίσκεται πλησίον της λεωφόρου Δημοκρατίας θα αναφέρεται ως Παιδική χαρά 1 (Π.Χ.1), ενώ εκείνη που βρίσκεται

εσωτερικότερα ως Παιδική χαρά 2 (Π.Χ.2) (Εικόνα 12). Η Π.Χ.1 έχει συνολική έκταση 5.600 m² και συλλέχθηκαν 16 δείγματα επιφανειακού εδάφους, ενώ η Π.Χ.2 έχει συνολική έκταση 5.600 m² και συλλέχθηκαν επίσης 16 δείγματα επιφανειακού εδάφους από επιλεγμένες θέσεις.

3.2 Δειγματοληψία επιφανειακού εδάφους

Ο συνηθέστερος τρόπος δειγματοληψίας εδάφους είναι η συστηματική δειγματοληψία, βάσει ενός κανονικού κánaβου. Η μέθοδος αυτή έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως :

- την ομοιόμορφη και πλήρη κάλυψη της περιοχής μελέτης για δεδομένο αριθμό δειγμάτων
- τη δυνατότητα πύκνωσης του κánaβου κατά θέσεις μετά από τα πρώτα αποτελέσματα, ώστε να αυξηθεί η λεπτομέρεια στην περιοχή της δειγματοληψίας
- τη δυνατότητα αναγνώρισης συστηματικών τάσεων στις μεταβολές της συγκέντρωσης των χημικών στοιχείων, καθώς και
- τον εύκολο σχεδιασμό και την ταχεία εφαρμογή στην ύπαιθρο.

Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η πιθανότητα αποτυχίας εντοπισμού γεωχημικών ανωμαλιών που σχετίζονται με περιοχές υψηλών συγκεντρώσεων μικρότερων διαστάσεων από την ισοδιάσταση του κánaβου [45].

Ένας συνήθης τρόπος εύρεσης των διαστάσεων των κελιών τετραγωνικού κánaβου (L), σε έρευνες ρυπασμένου εδάφους είναι η εφαρμογή του επόμενου τύπου [46]:

$$L = \frac{\sqrt{A}}{n} ,$$

όπου (A) το εμβαδόν της περιοχής και (n) ο αριθμός των δειγμάτων.

Στην περιοχή μελέτης Π.Χ.1 συνολικού εμβαδού 5.600 m² συλλέχθηκαν 16 δείγματα επιφανειακού εδάφους, ενώ και από την περιοχή μελέτης Π.Χ.2 συνολικού εμβαδού 5.600 m² συλλέχθηκαν επίσης 16 δείγματα επιφανειακού εδάφους με εφαρμογή τετραγωνικού κánaβου ισοδιάστασης 25 m (Εικόνα 12).

Σε κάθε θέση δειγματοληψίας ελήφθησαν σύνθετα δείγματα από επιφάνεια εμβαδού 1 m² με ανάμειξη τριών επιφανειακών υποδειγμάτων. Τα δείγματα ελήφθησαν από βάθος 0 – 4 cm με τη βοήθεια γεωλογικού σφυριού και σέσουλας, μετά την απομάκρυνση φυτών και φύλλων από την επιφάνεια.

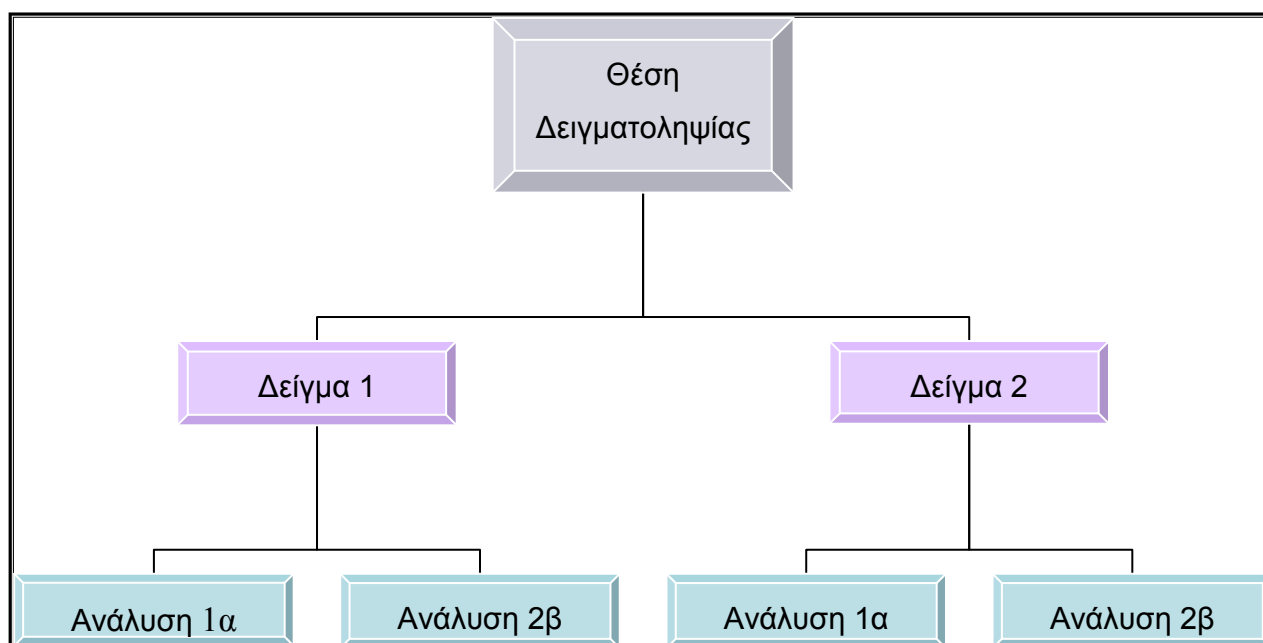
Τα εδαφικά δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες σημασμένες σύμφωνα με το αλφαριθμητικό σύστημα για τη μεταφορά τους στο εργαστήριο. Η μάζα κάθε δείγματος κατά τη

συλλογή ήταν περίπου 1000 g. Η ακριβής θέση των σημείων δειγματοληψίας προσδιορίστηκε με χρήση GPS.

Σύμφωνα με τη μέθοδο των διπλών δειγμάτων (duplicate method) [47], που βασίζεται στη συλλογή διπλών δειγμάτων στην ύπαιθρο σε ποσοστό 10% επί του συνόλου, με ελάχιστο αριθμό 8 θέσεων δειγματοληψίας, ελήφθησαν από 8 τυχαία επιλεγμένες θέσεις δειγματοληψίας διπλά επιφανειακά δείγματα, σε απόσταση 2 m από το αρχικό σημείο δειγματοληψίας, προς τυχαία κατεύθυνση. Η απόσταση αυτή αντιπροσωπεύει το πιθανό σφάλμα στην εκτίμηση της ακριβούς θέσης δειγματοληψίας.

Τα διπλά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με διπλές αναλύσεις για το κάθε διπλό δείγμα, για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων καθώς και την εκτίμηση της ετερογένειας του εδάφους σε μικρή κλίμακα, ως προς τα περιεχόμενα στοιχεία. Η πειραματική διάταξη απεικονίζεται στην Εικόνα 13 και επιτρέπει το διαχωρισμό της συνολικής διακύμανσης (s^2_{total}) των συγκεντρώσεων σε τρεις συνιστώσες:

1. Διακύμανση της παραμέτρου της χημικής ανάλυσης (s^2_{anal})
2. Διακύμανση της παραμέτρου της δειγματοληψίας (s^2_{sample})
3. Διακύμανση της παραμέτρου της γεωχημικής διασποράς ($s^2_{geochem}$)



Εικόνα 13: Πειραματική διάταξη για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας και το διαχωρισμό της συνολικής διακύμανσης σε τρεις συνιστώσες με εφαρμογή της στατιστικής τεχνικής ANOVA [48]

Οι δύο πρώτες συνιστώσες αντιπροσωπεύουν την αβεβαιότητα της μέτρησης (s_{meas}), ενώ η τρίτη συνιστώσα εκφράζει τη διακύμανση μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας ή το γεωχημικό ανάγλυφο της κατανομής των στοιχείων του εδάφους στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης «Αντώνης Τρίτσης».

Η συνολική διακύμανση των τιμών και η αβεβαιότητα της μέτρησης, αντίστοιχα είναι:

$$s_{\text{total}}^2 = s_{\text{anal}}^2 + s_{\text{sample}}^2 + s_{\text{geochem}}^2, \quad s_{\text{meas}} = \sqrt{s_{\text{sample}}^2 + s_{\text{anal}}^2}$$

3.3 Προετοιμασία δειγμάτων και χημική ανάλυση

Τα δείγματα του φυσικού υλικού σχεδόν πάντα χρειάζονται κάποιο είδος προπαρασκευής ώστε να ετοιμαστούν για χημική ανάλυση [49],[15]. Σκοπός της προετοιμασίας είναι:

- να τεθεί το δείγμα σε μια μορφή που μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί
- να ομογενοποιηθεί
- να γίνει προκαταρκτικός διαχωρισμός των συστατικών στοιχείων σύμφωνα με την εμφάνισή τους στα διάφορα είδη σωματιδίων.

3.4 Επιφανειακό έδαφος

Η προετοιμασία και η ανάλυση των επιφανειακών δειγμάτων από τις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου Περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης «Αντώνης Τρίτσης» πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας των δειγμάτων για ανάλυση, όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν καθαρίζονταν ανελλιπώς με χρήση πετρελαιμένου αέρα και ακετόνης για την αποφυγή της μόλυνσης από δείγμα σε δείγμα. Τέλος, αποφεύχθηκε η χρήση μεταλλικών κοσκίνων για την αποφυγή επιμόλυνσης μετάλλων και στη θέση τους χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά.

Για την επεξεργασία και παρασκευή των εργαστηριακών δειγμάτων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία :

1. Ξήρανση των δειγμάτων υπαίθρου στους 60° C σε εργαστηριακό φούρνο για τουλάχιστον 24 ώρες, μέσα σε ταψάκια αλουμινίου.
2. Αποσβόλωση των δειγμάτων σε γουδί πορσελάνης.
3. Κοσκίνισμα με πλαστικό κόσκινο οπής 2 mm.
4. Ομογενοποίηση του υλικού (<2 mm) και μείωση της μάζας του με τη μέθοδο των τεταρτημορίων. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε χαρτί, σχηματίζοντας ένα λοφίσκο με κυκλική βάση. Το υλικό τετραμερίστηκε και ελήφθη χιαστί αυτό των 1^{ου} – 3^{ου} ή 2^{ου} – 4^{ου} τεταρτημορίων.
5. Κοσκίνισμα με πλαστικό κόσκινο οπής 100 μm του υλικού που ελήφθη από τον τετραμερισμό. Το υλικό που πέρασε από το κόσκινο οπής 100 μm τοποθετήθηκε για

φύλαξη σε αντίστοιχους αριθμημένους περιέκτες. Τα υπόλοιπα υλικά που πέρασε από το κόσκινο οπής 2 mm τοποθετήθηκε για φύλαξη στους αρχικούς περιέκτες, ενώ το υλικό που δεν πέρασε από το κόσκινο οπής 2 mm δε χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω.

Ακολούθησε μερική διαλυτοποίηση των δειγμάτων και χημική ανάλυση.

3.4.1 Διαλυτοποίηση δειγμάτων εδάφους με οξέα εν θερμώ

Κατά τη διάρκεια των χημικών αναλύσεων τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ποιοτικώς ελεύθερα μετάλλων. Όλα τα σκεύη καθαρίζονταν με απορρυπαντικό και με αποσταγμένο νερό επανειλημμένως, πριν από κάθε χρήση.

Οι δοκιμαστικοί σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν για τη μερική διαλυτοποίηση των επιφανειακών δειγμάτων, καθαρίστηκαν με απορρυπαντικό, ξεπλύθηκαν με αποσταγμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 10% HNO_3 , όπου και παρέμειναν για μία νύχτα. Μετά την απομάκρυνσή τους από το διάλυμα του HNO_3 , πραγματοποιήθηκε επιπλέον ξέπλυμα των δοκιμαστικών σωλήνων με αποσταγμένο νερό.

Για κάθε επιφανειακό δείγμα, ακολούθησε ζύγιση 0,5000 g σε ζυγό ακριβείας (0,0000 g). Ζυγίστηκαν συνολικά πενήντα έξι (56) δείγματα για τις δύο παιδικές χαρές. Από αυτά, δέκα έξι (16) συνθέτουν τον κάναβο κάθε παιδικής χαράς, οχτώ (8) αντιστοιχούν σε τυχαία διπλά δείγματα σε κάθε περιοχή και από δύο (2) διπλά πρότυπα δείγματα (NIST 2709, NIST 2711). Το υλικό των περίπου 0,5000 g, τοποθετήθηκε σε αντίστοιχα αριθμημένους δοκιμαστικούς σωλήνες.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε εν θερμώ επίδραση από 5 mL διαλύματος οξέων HCl , HNO_3 σε αναλογία 4:1 αντίστοιχα [50]. Η συγκεκριμένη μέθοδος διαλυτοποιεί Fe-Mn οξείδια, ανθρακικά και μερικά πυριτικά ορυκτά και αποδεσμεύει τα μέταλλα που είναι προσροφημένα στις επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών. Η μέθοδος μπορεί να θεωρηθεί ότι προσδιορίζει μια ψευδο-ολική περιεκτικότητα, η οποία μπορεί να προσεγγίζει την ολική περιεκτικότητα ή να είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή, ανάλογα με το στοιχείο και τη μήτρα του στερεού υλικού. Για παράδειγμα η ολική περιεκτικότητα του Cr, όπως προσδιορίζεται με XRF, μπορεί να είναι μέχρι και 4 φορές υψηλότερη σε σύγκριση με αυτή που αντιστοιχεί στο ποσοστό του Cr που διαλυτοποιείται στο βασιλικό νερό [51]. Σε άλλα όμως στοιχεία περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, π.χ. Ni, Cu, Zn, Cd, As, η ποσότητα που διαλυτοποιείται στο βασιλικό νερό είναι περίπου ίση με την ολική περιεκτικότητα [51].

Παράλληλα, παρασκευάστηκαν συνολικά τέσσερα (4) τυφλά δείγματα (RBLK), τα οποία τοποθετήθηκαν σε τυχαία σειρά μεταξύ των υπό ανάλυση δειγμάτων. Όλα τα διαλύματα στους δοκιμαστικούς σωλήνες αναδεύτηκαν σε μηχανικό αναδευτή και έμειναν σε ηρεμία για ένα βράδυ. Την επόμενη μέρα αναδεύτηκαν και πάλι και τοποθετήθηκαν σε ειδική θερμοτράπεζα.

Τα διαλύματα θερμάνθηκαν, αρχικά για τρεις ώρες στους 60° C και για τρεις ώρες στους 100° C και έμειναν να κρυώσουν.

Η θερμοκρασία ελεγχόταν σε κάθε στάδιο με τη βοήθεια θερμομέτρου, ενώ κατά τη σταδιακή θέρμανση των διαλυμάτων, αυτά αναδεύονταν συστηματικά, προκειμένου τα διαλύματα των οξέων να δράσουν σε όλη τη μάζα των δειγμάτων εδάφους.

Μόλις τα διαλύματα ήρθαν σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν 5 mL HCl 20% σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και θερμάνθηκαν πάλι για 30 min στους 80° C. Ακολούθως, τα διαλύματα διηθήθηκαν από φίλτρα οπής 2-3 μm σε ογκομετρικές φιάλες των 20 mL και αραιώθηκαν με αποσταγμένο νερό έως τα 20 mL.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διάλυμα προσδιορίστηκαν με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS). Η αναλυτική τεχνική FAAS είναι η πλέον διαδεδομένη για τη μέτρηση συγκεντρώσεων κατιόντων ιχνοστοιχείων σε διαλύματα. Το προς ανάλυση δείγμα ατομοποιείται και διέρχεται μέσα από μια ακτίνα φωτός κατάλληλου μήκους κύματος, το οποίο διεγείρει τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου κατά την απορρόφησή του από αυτά. Η μετρούμενη απορρόφηση της φωτεινής ακτίνας συγκρίνεται με την απορρόφηση που προκύπτει από διαλύματα αναφοράς γνωστής συγκέντρωσης και κατ' αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αναλυτή στο δείγμα.

Η τεχνική FAAS είναι μονοστοιχειακή, δηλαδή κάθε φορά που εισάγεται ένα δείγμα για ανάλυση είναι δυνατό να προσδιορίζεται η συγκέντρωση μόνο ενός χημικού στοιχείου. Ο περιορισμός αυτός σχετίζεται με την πηγή διέγερσης των ατόμων του δείγματος. Τα στοιχεία που προσδιορίστηκαν είναι ο μόλυβδος (Pb), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το μαγγάνιο (Mn), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni) και το κοβάλτιο (Co).

3.4.2 Μερική διαλυτοποίηση δειγμάτων εδάφους με 0,5N HCl εν ψυχρώ

Κατά τη διάρκεια των χημικών αναλύσεων τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ποιοτικώς ελεύθερα μετάλλων. Όλα τα σκεύη καθαρίζονταν με απορρυπαντικό και με αποσταγμένο νερό επανειλημμένως, πριν από κάθε χρήση.

Τα ποτήρια ζέσεως που χρησιμοποιήθηκαν για τη μερική διαλυτοποίηση των επιφανειακών δειγμάτων και οι κωνικές φιάλες, καθαρίστηκαν με απορρυπαντικό και ξεπλύθηκαν με αποσταγμένο νερό.

Για κάθε επιφανειακό δείγμα, ακολούθησε ζύγιση 2,0000 g σε ζυγό ακριβείας (0,0000 g). Ζυγίστηκαν συνολικά δεκαπέντε (15) δείγματα για τις δύο παιδικές χαρές. Από αυτά, δώδεκα (12) συνθέτουν δύο τραβέρσες από την Παιδική χαρά 1 προς την Παιδική χαρά 2 και τρία (3) αντιστοιχούν σε τυχαία διπλά δείγματα για τις δύο περιοχές μελέτης. Παράλληλα,

παρασκευάστηκε ένα (1) τυφλό δείγμα, το οποίο τοποθετήθηκε σε τυχαία σειρά μεταξύ των υπό ανάλυση δειγμάτων. Το υλικό των 2,0000 g, περίπου, τοποθετήθηκε σε αντίστοιχα αριθμημένα ποτήρια ζέσεως.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προσθήκη 50 mL διαλύματος HCl 0,5N. Η συγκεκριμένη μέθοδος διαλυτοποιεί Fe-Mn οξειδία, ανθρακικά και μερικά πυριτικά ορυκτά και αποδεσμεύει τα μέταλλα που είναι προσροφημένα στις επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών.

Όλα τα διαλύματα στα ποτήρια ζέσεως αναδεύτηκαν για δεκαέξι (16) ώρες σε δονούμενη τράπεζα με ταχύτητα 200 κύκλους / min. Μετά την ανάδευση τα διαλύματα τοποθετήθηκαν προσεχτικά σε κωνικές φιάλες και τοποθετήθηκαν στη συσκευή φυγοκέντρωσης για δεκαπέντε λεπτά της ώρας (15 min), ώστε να επιτευχθεί καθίζηση του στερεού και αποχωρισμός του από το υγρό. Ακολούθως, τα διαλύματα διηθήθηκαν από φίλτρα οπής 2-3 μm σε ογκομετρικές φιάλες των 20 mL και αραιώθηκαν με αποσταγμένο νερό έως τα 20 mL.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διάλυμα προσδιορίστηκαν με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS). Η αναλυτική τεχνική FAAS είναι η πλέον διαδεδομένη για τη μέτρηση συγκεντρώσεων κατιόντων ιχνοστοιχείων σε διαλύματα. Το προς ανάλυση δείγμα ατομοποιείται και διέρχεται μέσα από μια ακτίνα φωτός κατάλληλου μήκους κύματος, το οποίο διεγείρει τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου κατά την απορρόφησή του από αυτά. Η μετρούμενη απορρόφηση της φωτεινής ακτίνας συγκρίνεται με την απορρόφηση που προκύπτει από διαλύματα αναφοράς γνωστής συγκέντρωσης και κατ' αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αναλυτή στο δείγμα.

Η τεχνική FAAS είναι μονοστοιχειακή, δηλαδή κάθε φορά που εισάγεται ένα δείγμα για ανάλυση είναι δυνατό να προσδιορίζεται η συγκέντρωση μόνο ενός χημικού στοιχείου. Ο περιορισμός αυτός σχετίζεται με την πηγή διέγερσης των ατόμων του δείγματος. Τα στοιχεία που προσδιορίστηκαν είναι ο μόλυβδος (Pb), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το μαγγάνιο (Mn), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni) και το κοβάλτιο (Co).

3.4.3 Προσδιορισμός εδαφικού pH και Eh

Στα εδαφικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για διαλυτοποίηση με 0,5N διαλύματος HCl εν ψυχρώ (12 δείγματα και 3 διπλά), προσδιορίσθηκε το pH και το Eh, ως σημαντικοί παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την κινητικότητα των χημικών στοιχείων [14].

Η διαδικασία της μεθόδου περιελάμβανε αρχικά ζύγιση 8,0000 g, σε ζυγό ακριβείας (0,0000 g), για κάθε ένα από τα 15 συνολικά ξηραμένα εδαφικά δείγματα με διάμετρο κόκκων μικρότερο των 2 mm. Τα εδαφικά δείγματα τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως των 20 mL και προστέθηκαν 10 mL αποσταγμένο νερό. Το διάλυμα αναδεύτηκε με γυάλινη ράβδο και στη

συνέχεια προστέθηκαν άλλα 10 mL αποσταγμένο νερό. Ακολούθως, τα διαλύματα αναδεύτηκαν σε μηχανική τράπεζα για δεκαπέντε λεπτά της ώρας (15 min) με ταχύτητα 200 κύκλων / min και αφέθηκαν να ηρεμήσουν για τριάντα λεπτά (30 min). Τέλος, μετρήθηκε το pH και το Eh με τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια ηλεκτρονικού πεχαμέτρου με ακρίβεια ενός δεκαδικού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 23,6 °C περίπου, ενώ το ηλεκτρόδιο του pH βαθμονομήθηκε με τη βοήθεια δύο πρότυπων διαλυμάτων με pH=4 και pH=7, μία φορά πριν την έναρξη των μετρήσεων και μία μετά το έβδομο δείγμα.

4. ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΕΔΑΦΟΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΥΟ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΙΔΙΚΕΣ ΧΑΡΕΣ ΤΟΥ ΠΑΡΚΟΥ ΤΡΙΤΣΗ

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των εδαφών για τα επιφανειακά δείγματα που λήφθηκαν από την περιοχή στις δύο υπό μελέτη παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης». Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου των χημικών αναλύσεων και στη συνέχεια γίνεται στατιστική επεξεργασία και αποτίμηση των αποτελεσμάτων για τις παιδικές χαρές.

4.2 Ποιοτικός Έλεγχος Χημικών Αναλύσεων

Ο όρος «ποιοτικός έλεγχος» αφορά σε μια πρώτη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων στοχεύοντας στην ποσοτικοποίηση των σφαλμάτων, που μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα της μέτρησης και την εκτίμηση του μεγέθους αβεβαιότητας που συνοδεύει τις μετρήσεις. Ο ποιοτικός έλεγχος προηγείται της αποτίμησης των αποτελεσμάτων της χημικής ανάλυσης και μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για την αβεβαιότητα των μετρήσεων. Οι πληροφορίες που παρέχει έχουν ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιπτώσεις όπου γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων με περιβαλλοντικά όρια ρύπανσης.

4.2.1 Ανιχνευσιμότητα

Η ανιχνευσιμότητα (Detectability) εκφράζει την ικανότητα της μεθόδου να ανιχνεύει / ποσοτικοποιεί χαμηλές συγκεντρώσεις του αναλύτη. Ένας τρόπος έκφρασης της ικανότητας αυτής είναι η ποσοτικοποίηση με το όριο ανιχνεύσεως (Detection Limit, DL ή LOD). Το όριο ανιχνεύσεως ορίζεται ως η χαμηλότερη συγκέντρωση του αναλύτη η οποία μπορεί να μετρηθεί με μία συγκεκριμένη μέθοδο.

Στην παρούσα έρευνα για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης χρησιμοποιήθηκαν από δύο τυφλά διαλύματα (περιέχουν μόνο αντιδραστήριο χωρίς στερεό δείγμα) σε κάθε σειρά διαλυτοποίησης, άρα συνολικά τέσσερα τυφλά διαλύματα. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου υπολογίστηκε ως το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης των μετρήσεων συγκέντρωσης των τυφλών διαλυμάτων (Πίνακας 4).

Πίνακας 4: Αποτελέσματα μέσου όρου, τυπικής απόκλισης και ορίων ανιχνευσιμότητας των τυφλών διαλυμάτων RBLK.

Στοιχεία	RBLK				Μέσος Όρος (\bar{x})	Τυπική Απόκλιση (s)	Όρια Ανιχνευσιμότητας (=3s)
Pb (mg/L)	0,02	0,01	0,03	-0,02	0,01	0,02	0,06
Zn (mg/L)	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03
Cu (mg/L)	-0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
Mn (mg/L)	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
Cd (mg/L)	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03
Cr (mg/L)	-0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,06
Ni (mg/L)	-0,02	-0,05	0,00	0,02	-0,01	0,03	0,09
Co (mg/L)	-0,01	0,02	-0,01	-0,01	0,00	0,02	0,06

Μελετώντας τα όρια ανιχνευσιμότητας για κάθε στοιχείο του παραπάνω πίνακα, αλλά και τις τιμές που μετρήθηκαν για αυτά στην πειραματική διαδικασία, παρατηρείται πως για όλα τα στοιχεία οι τιμές είναι μετρήσιμες, εκτός από το Cd, που είναι πολύ κοντά στα όρια που υπολογίστηκαν. Γι' αυτό το λόγο δεν προτείνεται επιπλέον επεξεργασία για το Cd.

4.2.2 Απόλυτη ακρίβεια

Η σύγκριση της πραγματικής συγκέντρωσης (meas) με την αποδεκτή τιμή (acc) σε δείγματα αναφοράς, γνωστής συγκέντρωσης (certified reference materials), μπορεί να αποκαλύψει συστηματικές διαφορές στα αποτελέσματα της ανάλυσης [52]. Για το λόγο αυτό προσδιορίστηκε η απόλυτη αναλυτική ακρίβεια (Bias) και η σχετική αναλυτική ακρίβεια (Bias%), σύμφωνα με τους παρακάτω μαθηματικούς τύπους (Πίνακας 5):

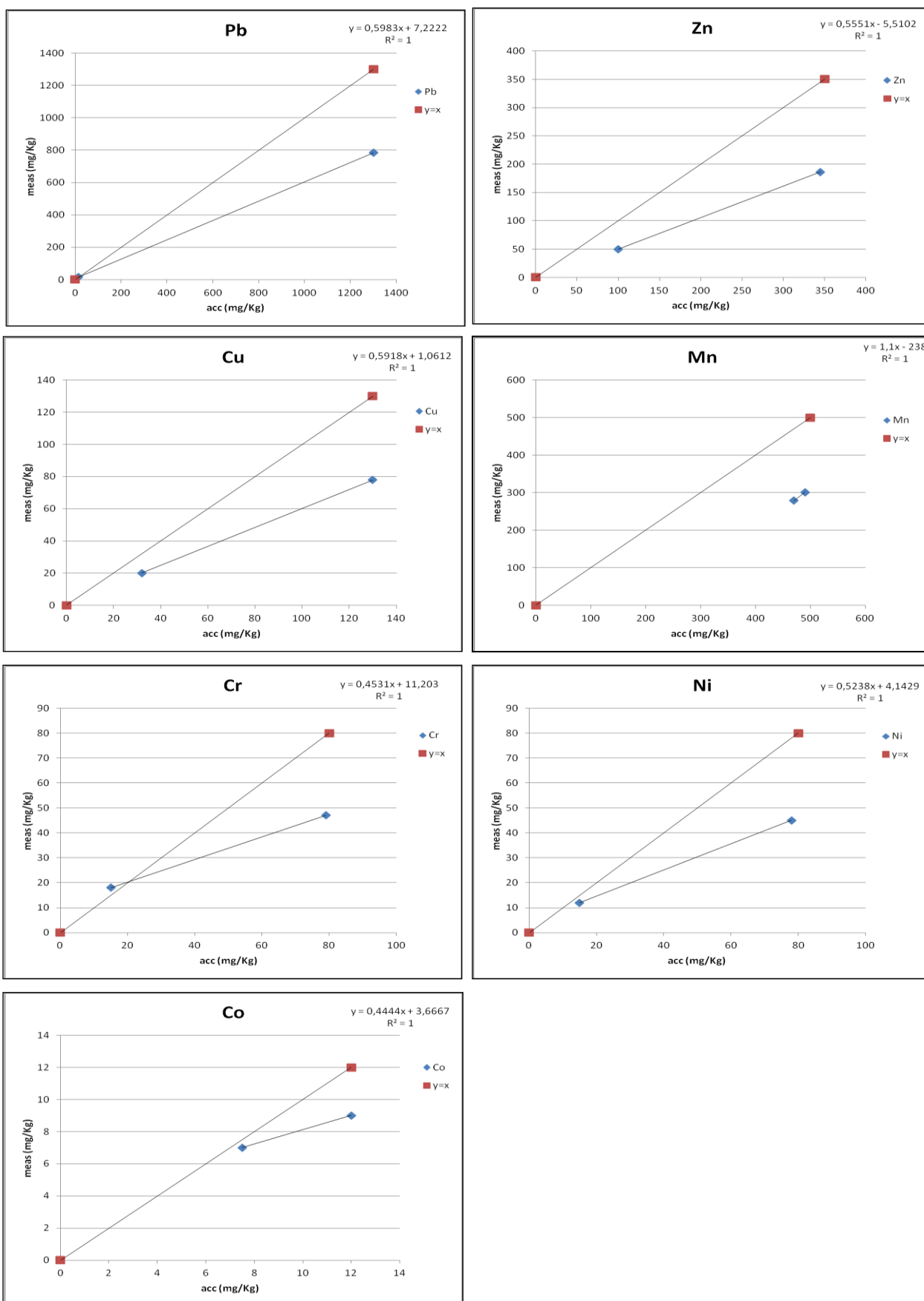
$$\text{Απόλυτη αναλυτική ακρίβεια (Bias)} = \alpha_{\text{πειρ}} - \alpha_{\text{πραγμ}}$$

$$\text{Σχετική αναλυτική ακρίβεια (Bias\%)} = \frac{\alpha_{\text{πειρ}} - \alpha_{\text{πραγμ}}}{\alpha_{\text{πειρ}}} \cdot 100$$

Με βάση τις μετρούμενες και τις αποδεκτές συγκεντρώσεις κατασκευάστηκαν διαγράμματα της μεταβολής των συστηματικών σφαλμάτων στο εύρος των συγκεντρώσεων για κάθε μέταλλο (Σχήμα 1).

Πίνακας 5: Στατιστικά στοιχεία για τον υπολογισμό της αναλυτικής ακρίβειας των αποτελεσμάτων με βάση τα υλικά αναφοράς NIST 2709, 2711. (Συγκεντρώσεις σε mg.Kg⁻¹)

NIST	Πειραματική τιμή (meas)	Πραγματική τιμή (acc)	Bias	Bias (%)
Pb				
2709	15	13	2	15,4
2711	785	1300	-515	-39,6
Zn				
2709	50	100	-50	-50,0
2711	186	345	-159	-46,1
Cu				
2709	20	32	-12	-37,5
2711	78	130	-52	-40,0
Mn				
2709	279	470	-191	-40,6
2711	301	460	-159	-34,6
Cr				
2709	47	79	-32	-40,5
2711	18	15	3	20,0
Ni				
2709	45	78	-33	-42,3
2711	12	15	-3	-20,0
Co				
2709	9	12	-3	-25,0
2711	7	7,5	-0,5	-6,7



Σχήμα 1: Διαγράμματα που δείχνουν την ποιότητα των διαφορών μεταξύ των αποδεκτών (acc) και των μετρούμενων (meas) συγκεντρώσεων (σε mg/Kg) στοιχείων των υλικών αναφοράς NIST – CRM, για το εύρος της συγκέντρωσης

Σύμφωνα με τον παραπάνω Πίνακα 5, οι μετρούμενες τιμές (meas) που βρέθηκαν σε ικανοποιητική συμφωνία (διαφορά $< \pm 10 \%$) με τις αντίστοιχες τιμές συγκεντρώσεων των υλικών αναφοράς (acc) είναι μόνο αυτές του Co στο NIST - CRM 2711. Οι υπόλοιπες διαφορές, στο πλήθος τους, δεν ξεπερνούν το $\pm 40 \%$ $> \pm 10\%$. Γενικά, η συμφωνία με τις αποδεκτές συγκεντρώσεις είναι καλύτερη για τα χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης και η απόκλιση αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης. Από τη διαγραμματική απεικόνιση εξακρίβωσης συστηματικών σφαλμάτων με τη χρήση των δειγμάτων αναφοράς, παρατηρείται η ύπαρξη συστηματικών σφαλμάτων μεταβαλλόμενων στο εύρος των συγκεντρώσεων για όλα τα στοιχεία (Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co), γεγονός που υποδεικνύει ως πηγές σφάλματος τις μετρήσεις του όγκου και τις αραιώσεις. Σύμφωνα με τα παραπάνω η αποτίμηση των αποτελεσμάτων επιβάλλεται να γίνει με κάθε επιφύλαξη.

4.2.3 Επαναληψιμότητα

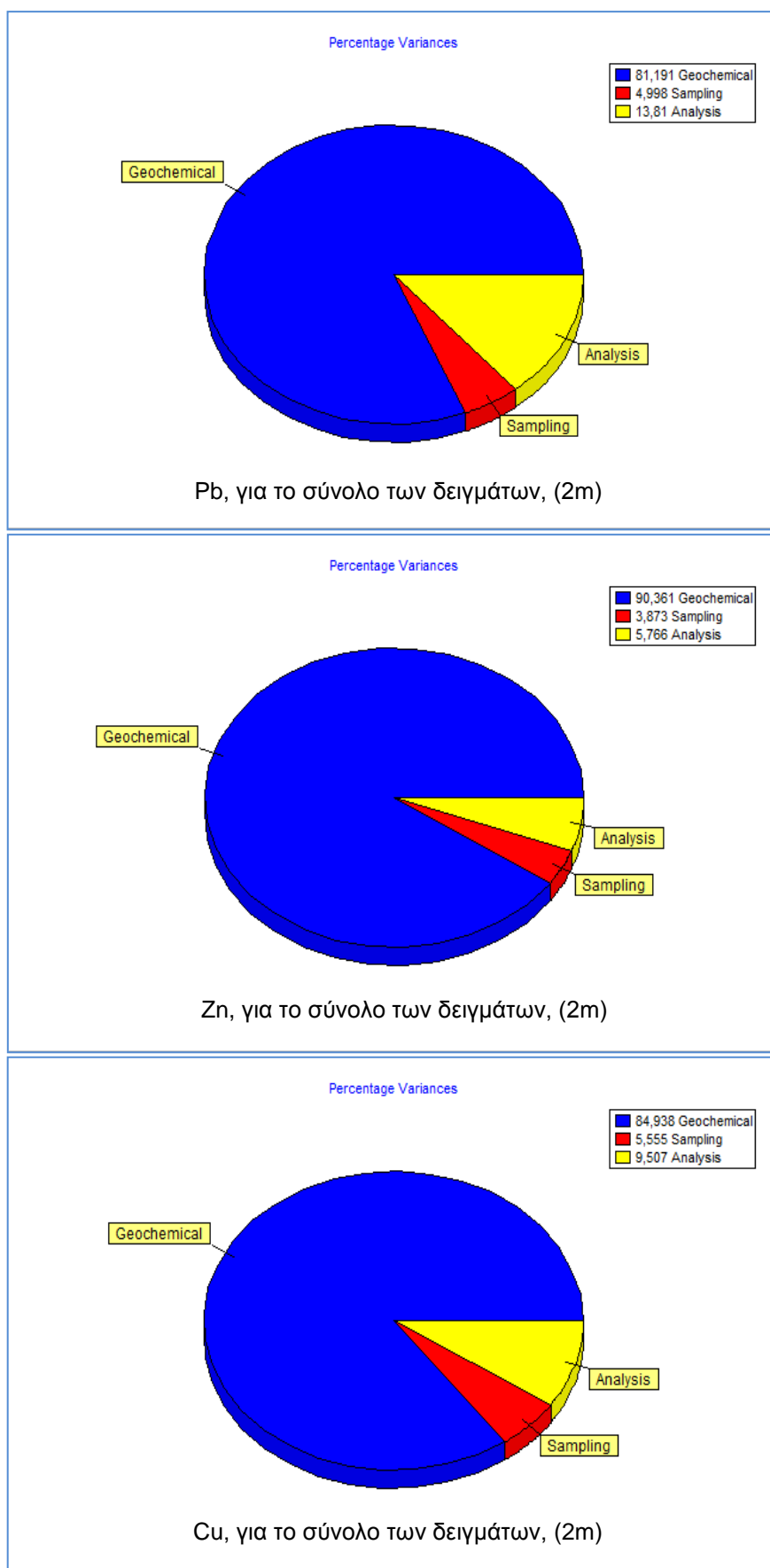
Ο προσδιορισμός της επαναληψιμότητας γεωχημικών μεθόδων μέτρησης αποτελεί τον τρόπο ποσοτικοποίησης των τυχαίων σφαλμάτων της μέτρησης, τόσο από τη δειγματοληψία όσο και από την χημική ανάλυση και εκφράζεται συνήθως με την τυπική απόκλιση (s) μιας σειράς επαναλαμβανόμενων μετρήσεων. Όσο μικρότερη είναι η εκτιμώμενη τιμή της, τόσο μεγαλύτερη είναι η συμφωνία μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων και συνεπώς τόσο καλύτερη η ποιότητα της μέτρησης [45].

Η πειραματική διάταξη που εφαρμόστηκε με την πραγματοποίηση διπλών αναλύσεων για κάθε διπλό δείγμα, έδωσε τη δυνατότητα του διαχωρισμού της συνολικής διακύμανσης σε τρεις συνιστώσες:

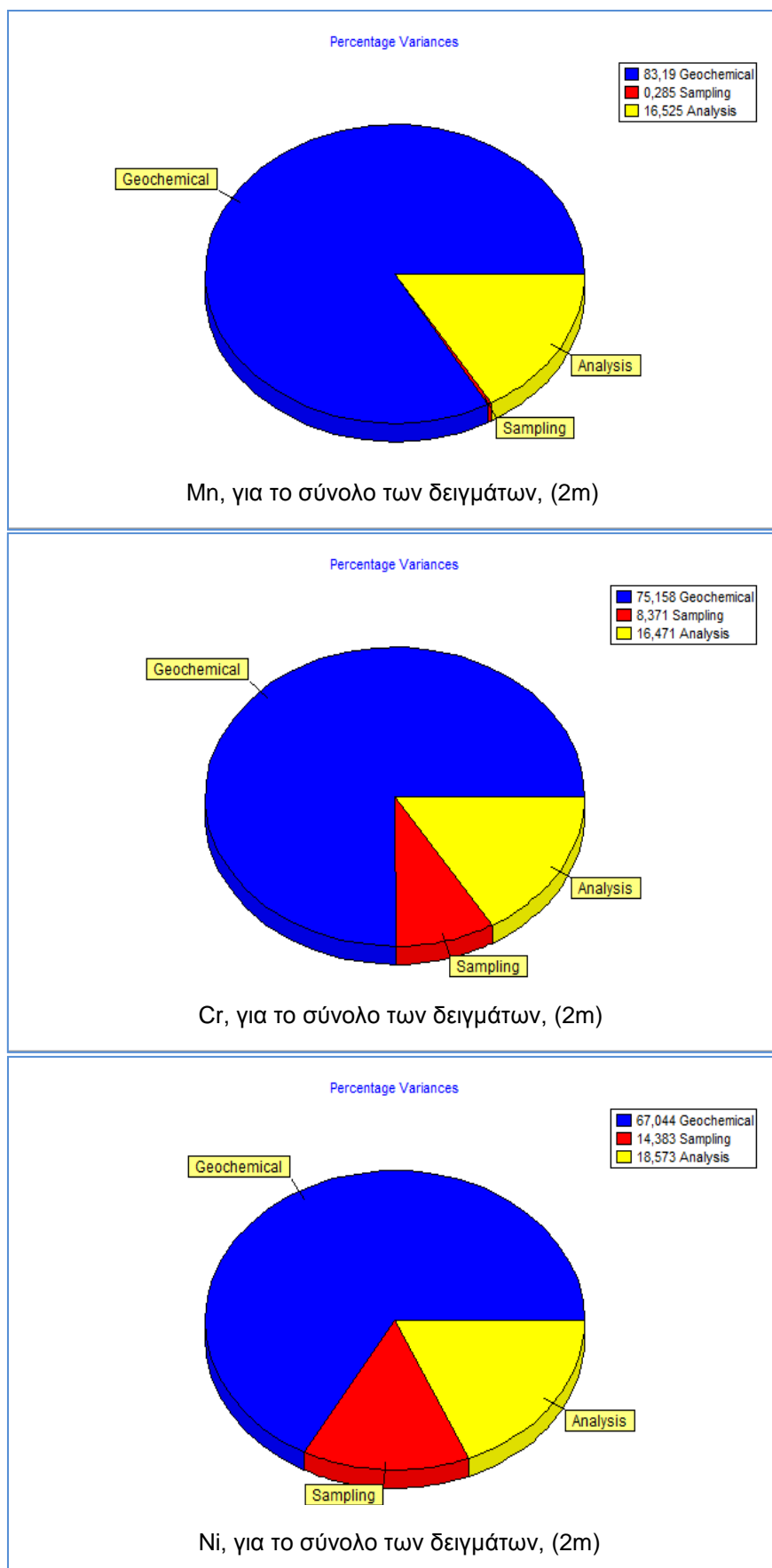
1. Συνιστώσα χημικής ανάλυσης
2. Συνιστώσα δειγματοληψίας
3. Συνιστώσα γεωχημικής διασποράς

Ο διαχωρισμός αυτός έγινε εκτελώντας παραμετρική ανάλυση της διακύμανσης των τιμών (Anova Robust) για τα διπλά δείγματα στα 2m στις δύο παιδικές χαρές και για το σύνολο των δειγμάτων με χρήση ευσταθών στατιστικών.

Στα Σχήματα 2, 3 και 4, παρουσιάζονται τα ποσοστά των τριών συνιστωσών για τα χημικά στοιχεία που αναλύθηκαν, σε διαγράμματα πίτας όπως αυτά προέκυψαν με τη χρήση του προγράμματος ROBAN (version 1.01), [53]. Η εφαρμογή του προγράμματος, πραγματοποιήθηκε για τα στοιχεία Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co, εκτός του Cd λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων που παρουσίασε στα δείγματα και ήταν κοντά στα όρια ανιχνευσιμότητας.



Σχήμα 2: Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης της διακύμανσης των μετρήσεων με βάση τα διπλά δείγματα Pb, Zn, και Cu στα 2m για το σύνολο των δειγμάτων στις δύο παιδικές χαρές, με χρήση ευσταθών στατιστικών



Σχήμα 3: Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης της διακύμανσης των μετρήσεων με βάση τα διπλά δείγματα Mn, Cr, και Ni στα 2m για το σύνολο των δειγμάτων στις δύο παιδικές χαρές, με χρήση ευσταθών στατιστικών



Σχήμα 4: Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης της διακύμανσης των μετρήσεων με βάση τα διπλά δείγματα Co στα 2m για το σύνολο των δειγμάτων στις δύο παιδικές χαρές, με χρήση ευσταθών στατιστικών

Με βάση τα ποσοστά των τριών συνιστωσών της συνολικής διακύμανσης, όπως αυτά προέκυψαν σύμφωνα με τα Σχήματα 2,3 και 4, για τα χημικά στοιχεία που αναλύθηκαν, παρατίθεται ο επόμενος συγκεντρωτικός Πίνακας 6 .

Πίνακας 6: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα ποσοστά των τριών συνιστωσών ($\%S^2_{anal}$, $\%S^2_{samp}$, $\%S^2_{geoch}$), όπως αυτά προέκυψαν μετά την επεξεργασία των δεδομένων για τα στοιχεία που ενδιαφέρουν στην έρευνα

Χημικά Στοιχεία	Σύνολο δειγμάτων (2m)		
	$\%S^2_{anal}$	$\%S^2_{samp}$	$\%S^2_{geoch}$
Pb	13,8	5,0	81,2
Zn	5,8	3,9	90,3
Cu	9,5	5,6	84,9
Mn	16,5	0,3	83,2
Cr	16,5	8,4	75,1
Ni	18,6	14,4	67,0
Co	22,8	0,0	77,2

Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 6 μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- ❖ Το ποσοστό της αναλυτικής μεταβλητότητας ($\%s^2_{anal}$) επί της συνολικής διακύμανσης των τιμών για το σύνολο των δειγμάτων δεν είναι μικρότερο του 5% για κανένα μέταλλο. Η πιο χαμηλή τιμή είναι αυτή του Zn (5,8%), ενώ για τα υπόλοιπα μέταλλα κυμαίνεται από το 10% περίπου έως τη μέγιστη 22,8% για το Co. Το γεγονός αυτό δείχνει υψηλό βαθμό αβεβαιότητας σχετικά με αυτή τη συνιστώσα, που οφείλονται στη χημική ανάλυση.
- ❖ Το ποσοστό της μεταβλητότητας που οφείλεται στις διαφορές μεταξύ των διπλών δειγμάτων ($\%s^2_{samp}$), υποδεικνύει, συνολικά για τις δύο παιδικές χαρές, έδαφος με σημαντική ομοιογένεια. Τα ποσοστά του Pb, του Zn, του Mn και του Co είναι μικρότερες του 5%. Εκείνα του Cu και του Cr μικρότερες του 10%. Εξαίρεση αποτελεί το Ni (14,4%), γεγονός που δείχνει σημαντική ετερογένεια στο έδαφος για αυτό το στοιχείο σε μικρές αποστάσεις.
- ❖ Το ποσοστό της μεταβλητότητας που οφείλεται στις διαφορές μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας, δηλαδή η γεωχημική διασπορά ($\%s^2_{geoch}$), συνολικά στις δύο παιδικές χαρές παρατηρείται πως είναι, μεγαλύτερο του 67,0% (Ni), για όλα τα στοιχεία. Επομένως, παρά τα όποια αναλυτικά σφάλματα το μεγαλύτερο ποσοστό της μεταβλητότητας κυριαρχείται από τη γεωχημική διασπορά των στοιχείων στο έδαφος, οπότε τα αποτελέσματα ως προς την κατανομή των στοιχείων στο χώρο μελέτης κρίνονται αξιόπιστα.

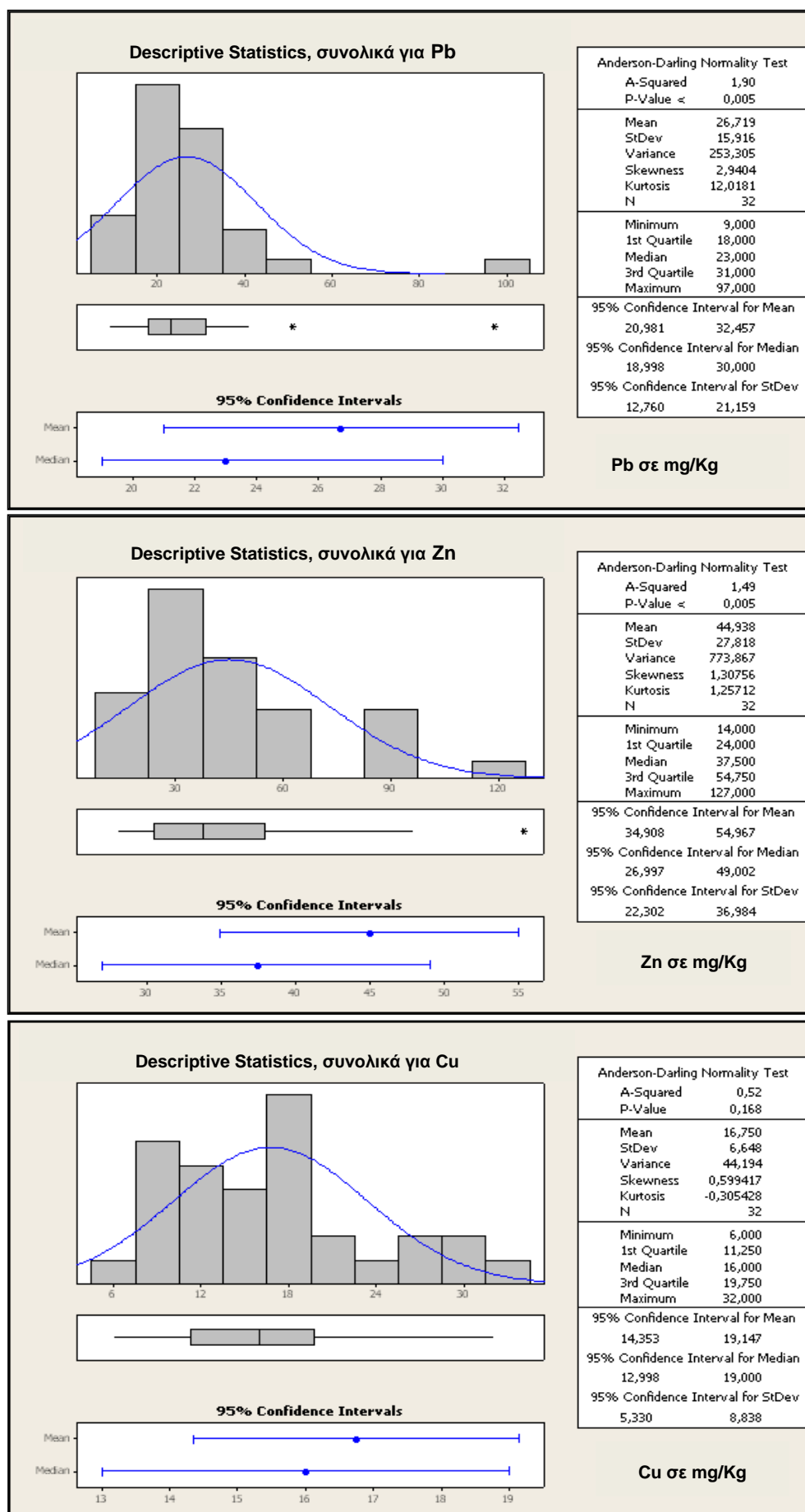
4.3 Αποτίμηση αποτελεσμάτων

4.3.1 Περιγραφικά στατιστικά και σύγκριση με όρια ρύπανσης

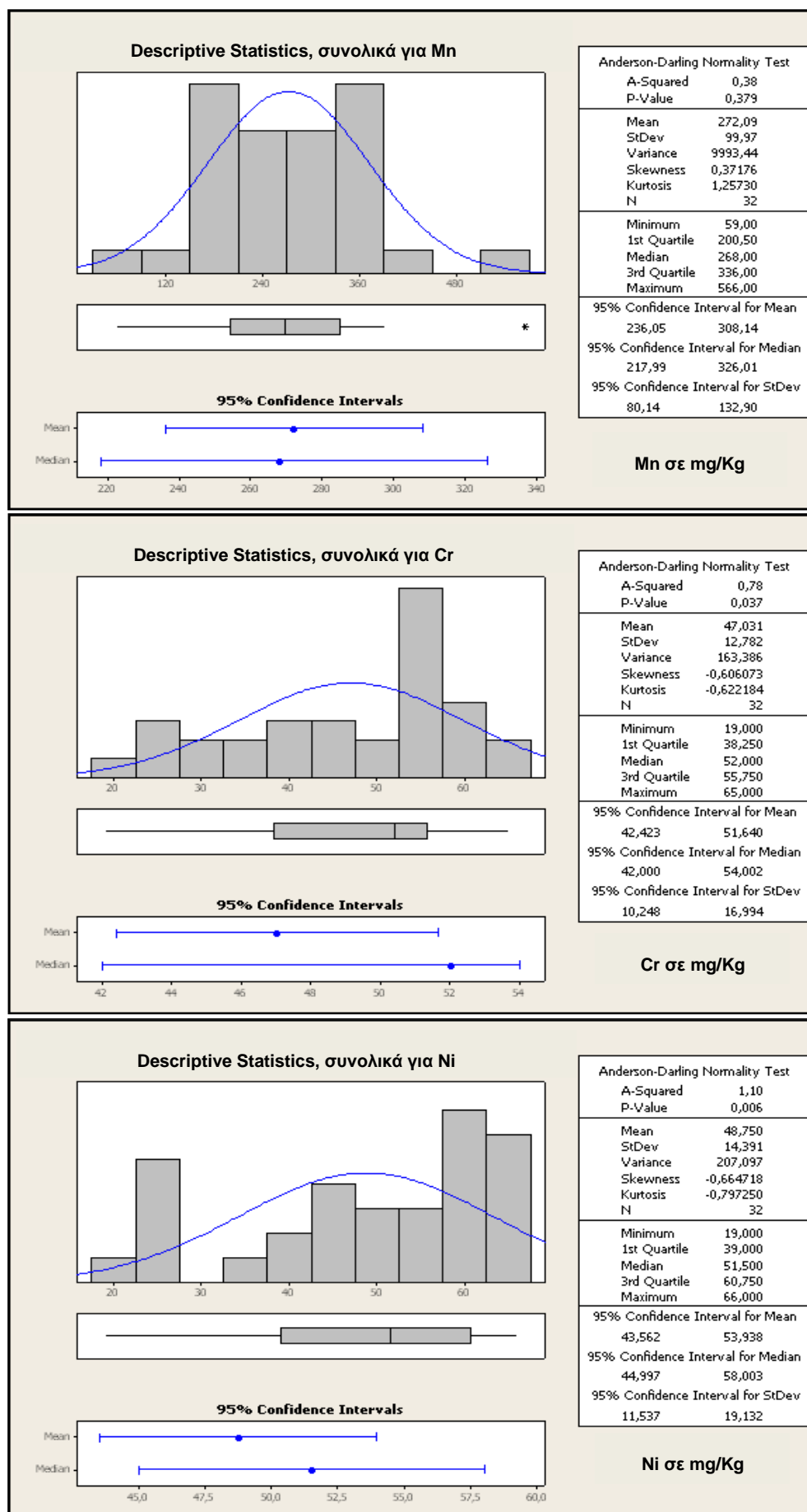
4.3.1.1 Περιγραφικά στατιστικά για τα δείγματα που διαλυτοποιήθηκαν εν θερμώ

Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων του ποιοτικού ελέγχου και η εκτίμηση ύπαρξης ή απουσίας ρύπανσης στην περιοχή που καλύπτουν οι δύο παιδικές χαρές στο Πάρκο «Α. Τρίτση» και πιθανά στον περιβάλλοντα χώρο, προέκυψε από τη στατιστική επεξεργασία τους.

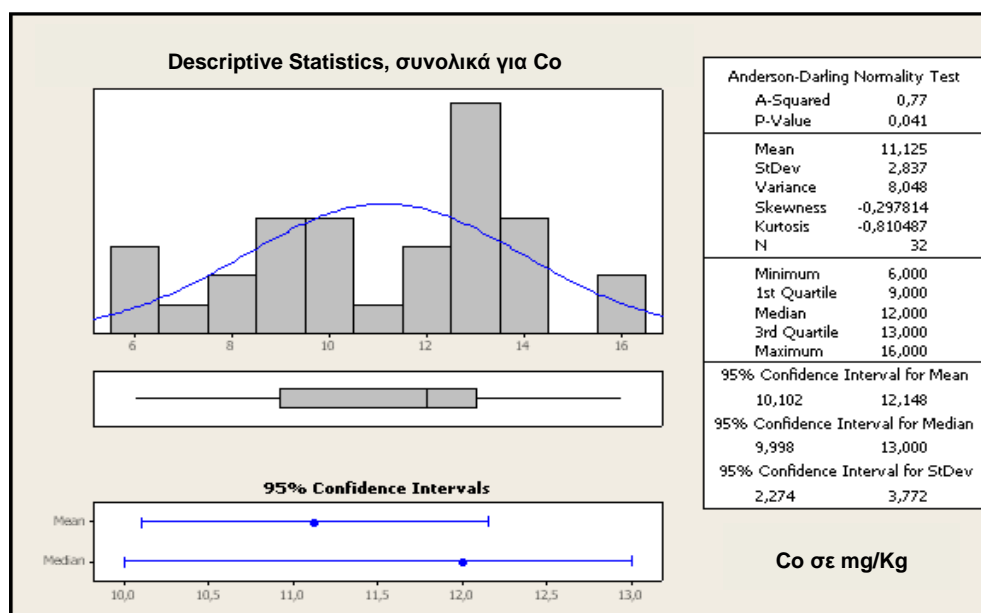
Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία περιελάμβανε την κατασκευή ιστογραμμάτων (Σχήματα 5, 6, 7) με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος MINITAB (έκδοση 15) και προσδιορίστηκαν τα περιγραφικά στατιστικά (Descriptive Statistics), όπως η ελάχιστη τιμή (minimum), η μέγιστη τιμή (maximum), η μέση τιμή (mean) και η τυπική απόκλιση (standard deviation), για κάθε ένα από τα υπό μελέτη στοιχεία Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co, εκτός από το Cd, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων για κάθε εδαφικό δείγμα παρατίθενται στο Παράρτημα II και III.



Σχήμα 5: Ιστογράμμο συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Pb, Zn και Cu για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές συνολικά (εν θερμώ)



Σχήμα 6: Ιστόγραμμα συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Mn, Cr και Ni για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές συνολικά (εν θερμώ)



Σχήμα 7: Ιστογράμμο συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Co για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές συνολικά (εν θερμώ)

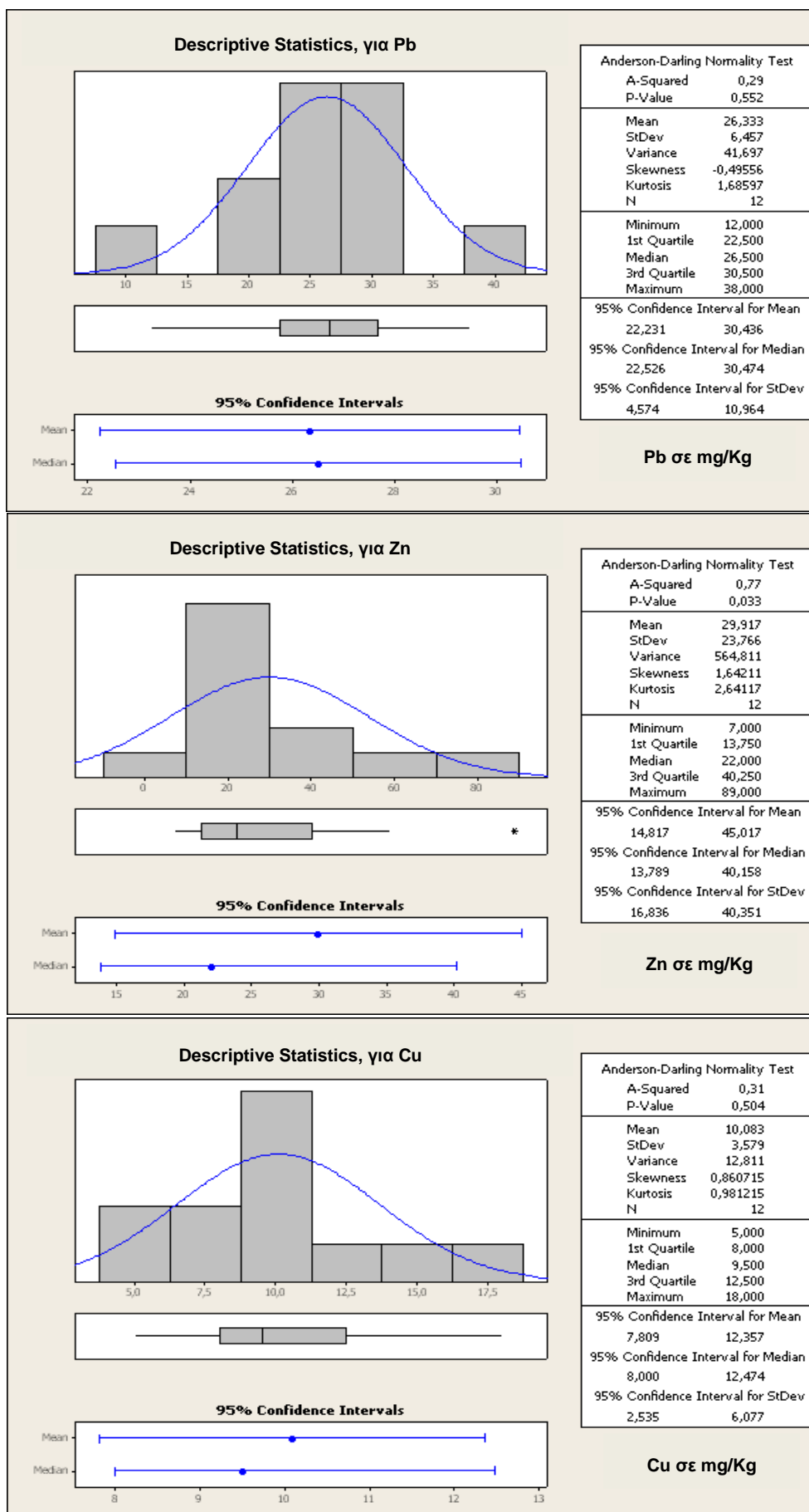
Από τα ιστογράμμοτα συχνότητας, εκείνα του Pb, του Zn και του Cu οριακά, παρουσιάζουν κατανομές με μικρή θετική ασυμμετρία, συνολικά για τα δείγματα που αφορούν και στις δύο παιδικές χαρές. Δηλαδή οι τιμές συγκεντρώνονται και ομαδοποιούνται αριστερά της μέσης τιμής, ενώ λίγες ξεφεύγουν προς τα δεξιά δημιουργώντας ουρά, κυρίως του Pb και του Zn. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει μικρή επίδραση από εξωτερικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες, μιας και υψηλές συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στο αστικό περιβάλλον σχετίζονται συχνά με παρεμβάσεις κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης.

Μελετώντας τις κατανομές των στοιχείων Mn, Co, Cr και Ni παρατηρείται μια κανονικότητα – συμμετρία για αυτές του Mn και του Co και μια μικρή αρνητική ασυμμετρία για εκείνες του Cr και Ni.

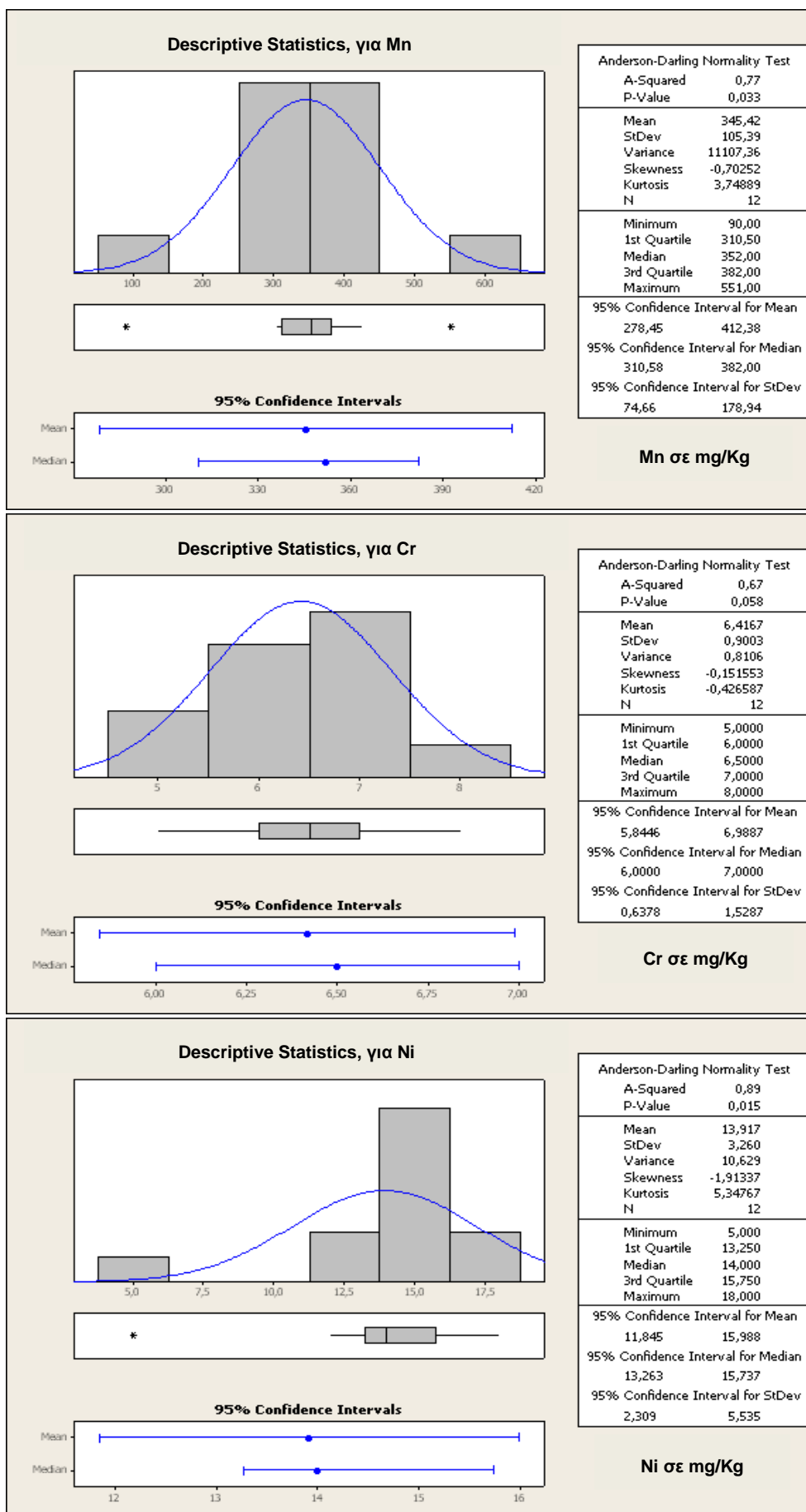
4.3.1.2 Περιγραφικά στατιστικά για τα δείγματα που διαλυτοποιήθηκαν εν ψυχρώ

Τη στατιστική επεξεργασία και τον προσδιορισμό των περιγραφικών στατιστικών για τις συγκεντρώσεις των υπό μελέτη μετάλλων των δειγμάτων εδάφους που διαλυτοποιήθηκαν με οξέα εν θερμώ, ακολούθησε η αντίστοιχη που αφορούσε στις συγκεντρώσεις που προέκυψαν από τη διαδικασία της διαλυτοποίησης εδαφικών δειγμάτων με 0,5 N HCl εν ψυχρώ.

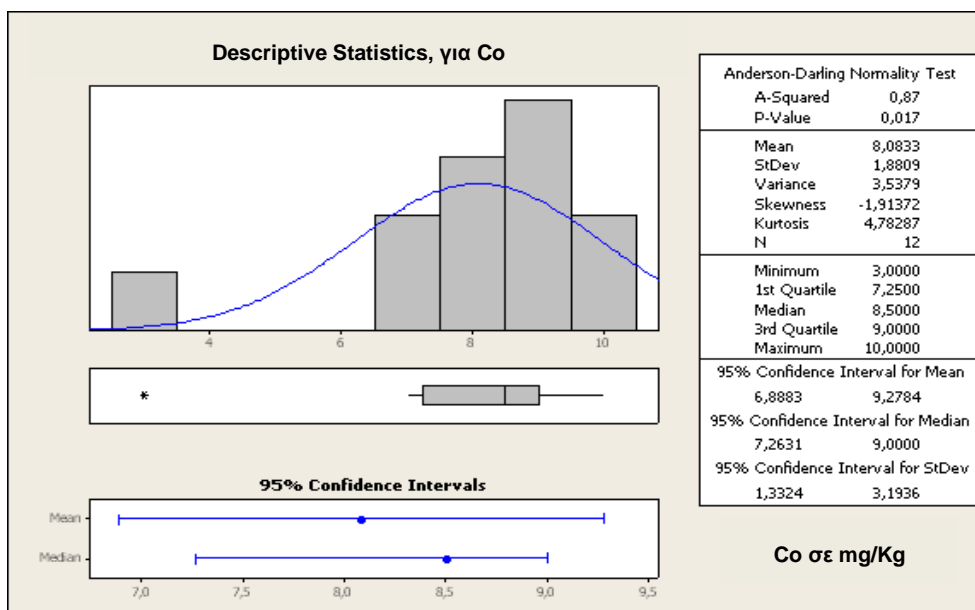
Η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε και αυτή, με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος MINITAB και προσδιορίστηκαν περιγραφικά στατιστικά (Descriptive Statistics), όπως η ελάχιστη τιμή (minimum), η μέγιστη τιμή (maximum), η μέση τιμή (mean) και η τυπική απόκλιση (standard deviation), για κάθε ένα από τα υπό μελέτη στοιχεία Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co, εκτός από το Cd, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Τέλος, κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα ιστογράμμοτα (Σχήματα 8, 9, 10). Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων για κάθε εδαφικό δείγμα παρατίθενται στο Παράρτημα II και III .



Σχήμα 8: Ιστογράμμο συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Pb, Zn και Cu για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές (εν ψυχρώ)



Σχήμα 9: Ιστόγραμμα συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Mn, Cr και Ni για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές (εν ψυχρώ)



Σχήμα 10: Ιστογράμμο συχνότητας και περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων του Co για τα επιφανειακά δείγματα στις δύο παιδικές χαρές (εν ψυχρώ)

Από τα ιστογράμμοτα συχνότητας, εκείνο του Pb παρουσιάζει σχεδόν κανονική κατανομή. Στα άκρα εμφανίζονται μια ομάδα χαμηλών και μια ομάδα υψηλών τιμών συγκέντρωσης του στοιχείου συμμετρικά της μέσης τιμής. Τα αντίστοιχα ιστογράμμοτα του Zn και του Cu οριακά παρουσιάζουν κατανομές μικρή θετική ασυμμετρία. Δηλαδή οι τιμές για τον Zn και τον Cu συγκεντρώνονται και ομαδοποιούνται αριστερά της μέσης τιμής, ενώ λίγες ξεφεύγουν προς τα δεξιά δημιουργώντας ουρά. Μελετώντας τις κατανομές των στοιχείων Mn, Co, Cr και Ni παρατηρείται μια κανονικότητα – συμμετρία για αυτές του Mn και του Cr και μια μικρή αρνητική ασυμμετρία για εκείνες του Co και Ni.

4.3.1.3 Σύγκριση των ψευδοολικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με αντίστοιχες άλλων αστικών περιοχών

Στους επόμενους Πίνακες 7, 8, 9 και 10 παρατίθενται αντίστοιχα, τα περιγραφικά στατιστικά προς σύγκριση στοιχεία των εδαφικών δειγμάτων που εξετάστηκαν συνολικά στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου Α.Τρίτση, οι αντίστοιχες μέσες τιμές για τις παιδικές χαρές της Αθήνας [54] και τα αστικά εδάφη στην Αθήνα [55], τα Περιβαλλοντικά Όρια Ρύπανσης από τη Μ. Βρετανία, την Ολλανδία και τον Καναδά, οι συνήθεις αναφερόμενες μέσες τιμές συγκέντρωσης ιχνοστοιχείων στον ηπειρωτικό φλοιό και τα επιφανειακά εδάφη διαφόρων χωρών και τα περιγραφικά στατιστικά για τις ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων που εξετάστηκαν στα εδάφη του Θριασίου πεδίου, όπως ορίστηκαν σε προηγούμενες μελέτες [56],[57],[58].[59].

Πίνακας 7: Περιγραφικά χαρακτηριστικά συγκεντρώσεων γεωχημικών παραμέτρων από τη χημική ανάλυση εδαφών στις παιδικές χαρές στο Πάρκο Τρίτση (N = 32) και των αντίστοιχων μέσων τιμών που αφορούν στις παιδικές χαρές της Αθήνας (^a : [54]) και αστικά εδάφη στην Αθήνα (^b : [55]), (συγκεντρώσεις σε mg/Kg)

Στοιχείο	Pb	Zn	Cu	Mn	Cr	Ni	Co
Μέση τιμή (mean)	27	45	17	272	47	49	11
Διάμεσος (median)	23	38	16	268	52	52	12
Τυπική απόκλιση (st.dev.)	16	28	7	100	13	14	3
Ελάχιστο (min)	9	14	6	59	19	19	6
Μέγιστο (max)	97	127	32	566	65	66	16
Athens playground soils (N=70)^a	110,3	174,3	43,4	311,6	79,9	81,5	22,5
Urban soils Athens (N=238)^b	77	122	48	587	163	111	16

Συγκρίνοντας τις μέσες τιμές για τα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα με τις αντίστοιχες από τις εβδομήντα (N=70) παιδικές χαρές που μελετήθηκαν από τους Massas et al. [54], γίνεται αντιληπτό πως οι τιμές συγκέντρωσης που μετρήθηκαν στην παρούσα έρευνα για το σύνολο των μετάλλων είναι κατά πολύ μικρότερες από αυτές προηγούμενων ερευνών στην Αθήνα. Ακόμα και οι μέγιστες τιμές είναι κατά βάση μικρότερες. Εξαίρεση αποτελεί το Mn στο 50% των μετρήσεων, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη σύσταση του γεωλογικού υποβάθρου.

Η παρατήρηση των συστηματικά χαμηλότερων τιμών σε σχέση με τις παιδικές χαρές της Αθήνας πιθανόν να οφείλεται στη μικρότερου βαθμού επιβάρυνση κυρίως από ατμοσφαιρική ρύπανση και στο σημαντικό ρόλο που παίζουν τα φυτά στη δέσμευση των μετάλλων.

Ανάλογα είναι και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη σύγκριση με τις αντίστοιχες μέσες τιμές της ανάλυσης εδαφικών δειγμάτων (N=238) σε αστικά εδάφη στην Αθήνα [55].

Πίνακας 8: Διεθνή όρια ρύπανσης (συγκεντρώσεις σε mg/Kg), ([60] based mainly on [61] and [62]), (Contaminated Land Exposure assessment (CLEA), [36],[64],[65])

Διεθνή Όρια Ρύπανσης (mg/Kg)								
Στοιχείο	Μ. Βρετανία (ICRCL)		Ολλανδία		Καναδάς		Μ. Βρετανία (CLEA)**	
	Κήπος	Ανοιχτός χώρος	Νέα Τιμή (2000)	Παλαιά Τιμή (πριν το 1994)	Αγροτική χρήση	Αστική χρήση	Κήπος	Ανοιχτός χώρος
Pb	500	2000	530	600	375	500	450	450
Zn	300	300	720	3000	600	500	-	-
Cu	130	130	190	500	150	100	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	600	1000	380	800	-	-	130	200
Ni	70	70	210	500	150	100	50	75
Co	-	-	240	300	-	-	-	-

Σε ό,τι αφορά στα Διεθνή Όρια Ρύπανσης Μ. Βρετανίας, Ολλανδίας και Καναδά, οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των υπό μελέτη μετάλλων είναι πολύ χαμηλότερες. Εξαιρέση αποτελεί το Ni, το οποίο παρουσιάζεται ελαφρώς πιο εμπλουτισμένο στην περιοχή μελέτης σε σχέση κυρίως με τα όρια της Μ. Βρετανίας (CLEA). Για το Mn δεν έγιναν οι αντίστοιχες συγκρίσεις λόγω απουσίας δεδομένων Διεθνών Ορίων.

Πίνακας 9 : Συνήθεις αναφερόμενες μέσες τιμές συγκέντρωσης ιχνοστοιχείων στον ηπειρωτικό φλοιό και τα επιφανειακά εδάφη, (συγκεντρώσεις σε mg/Kg)

Commonly Reported Mean Background Contents of Trace Elements in Continental Crusted Surface Soils (mg/kg)								
Στοιχείο	Crustal Average^a	World soil Average	A	B	C	D	E	F
Pb	15	27	25	18	24	22	19	32
Zn	70	70	62	65	89	73	60	68.1
Cu	55	38.9	14	17	48	109	25	17.3
Mn	900	488	418	411	-	535	550	524
Cr	100	59.5	42	22	58	86	54	94.8
Ni	20	29	18	13	26	25	19	37
Co	10	11.3	6.9	7.1	18	17	9.1	10.4

Σημείωση: Δεδομένες μέσες τιμές για ποικίλα εδάφη διαφορετικών χωρών: A – παγκόσμια δεδομένα, [66], B – αγροτικά εδάφη της Σουηδίας, από [67], C – αγροτικά εδάφη της Ιαπωνίας, από [68], D - διάμεσοι για εδάφη της Parana State, Brazil, από [69], E – δεδομένα από αμερικανικά εδάφη, από [70],[71], F – μέσες τιμές για επιφανειακά εδάφη της Ευρώπης, [72].

^a : οι τιμές συγκεντρώθηκαν από [73],[74],[75].

Η σύγκριση με αντίστοιχες τιμές από εδάφη διάφορων χωρών δείχνει τις τιμές του Ni και Co να είναι συστηματικά μεγαλύτερες από όλες τις περιοχές και του Cr μεγαλύτερες σε τρεις από αυτές. Γενικά ο εμπλουτισμός του εδάφους της Αθήνας σε αυτά τα στοιχεία έχει αποδοθεί σε φυσικά- γεωγενή αίτια [55]. Το Mn παρουσιάζεται παντού με μικρότερες συγκεντρώσεις. Ο Zn τοποθετείται σε παραπλήσιες τιμές και προς τα κάτω, ο Cu μετρήθηκε και αυτός χαμηλότερα εκτός των περιοχών A και B. Τέλος, ο Pb εμφανίζει τιμές λίγο πιο εμπλουτισμένες σε σχέση με τις περιοχές του Πίνακα 7, πιθανόν λόγω της θέσης του πάρκου μέσα στον ιστό της πόλης και της ρύπανσής του κυρίως από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους των αυτοκινήτων παλαιάς τεχνολογίας.

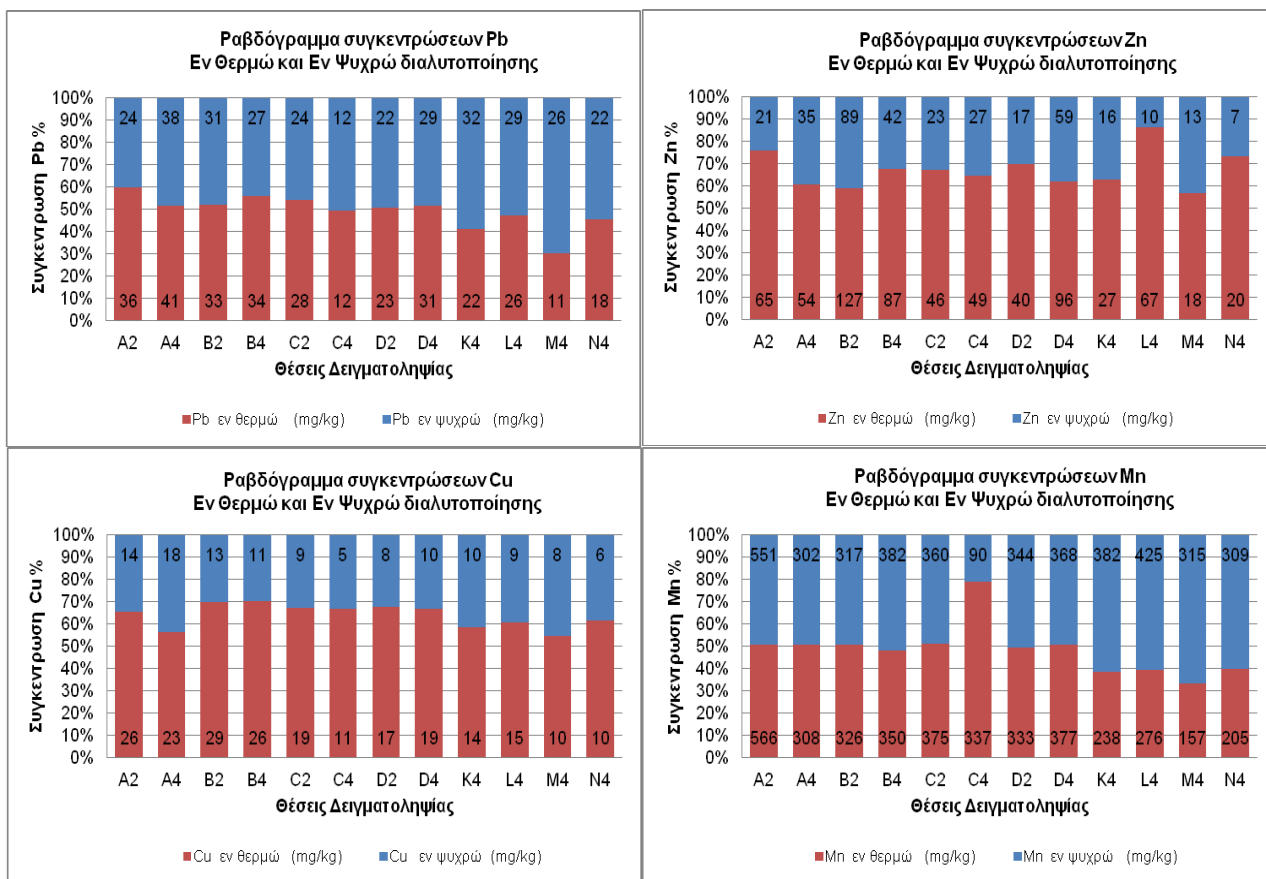
Πίνακας 10: Περιγραφικά στατιστικά για τις ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων που εξετάστηκαν στα εδάφη του Θριάσιου πεδίου, όπως ορίστηκαν σε προηγούμενες μελέτες (συγκεντρώσεις σε mg/Kg), (a : [56], b : [57] and [58], c : [59]).

Στοιχείο	1982^a (N=325)			1993^b (N=46)			2008^c (N=90)		
	Mean	min	max	Mean	min	max	Mean	min	max
Pb	89.0	14.0	595.0	75.1	32.6	263.2	129.1	60.4	693.0
Zn	138.0	52.0	594.0	139.3	66.7	695.6	177.2	76.5	690.8
Cu	-	-	-	33.8	17.3	87.9	43.2	12.3	261.6
Mn	692.0	256.0	1,585.	636.1	348.8	1,254.	339.8	160.3	588.5
Cr	144.0	36.0	425.0	62.6	4.1	148.9	80.0	42.5	141.3
Ni	129.0	52.0	321.0	99.7	45.1	202.6	81.6	36.4	297.7
Co	-	-	-	-	-	-	23.4	15.6	31.5

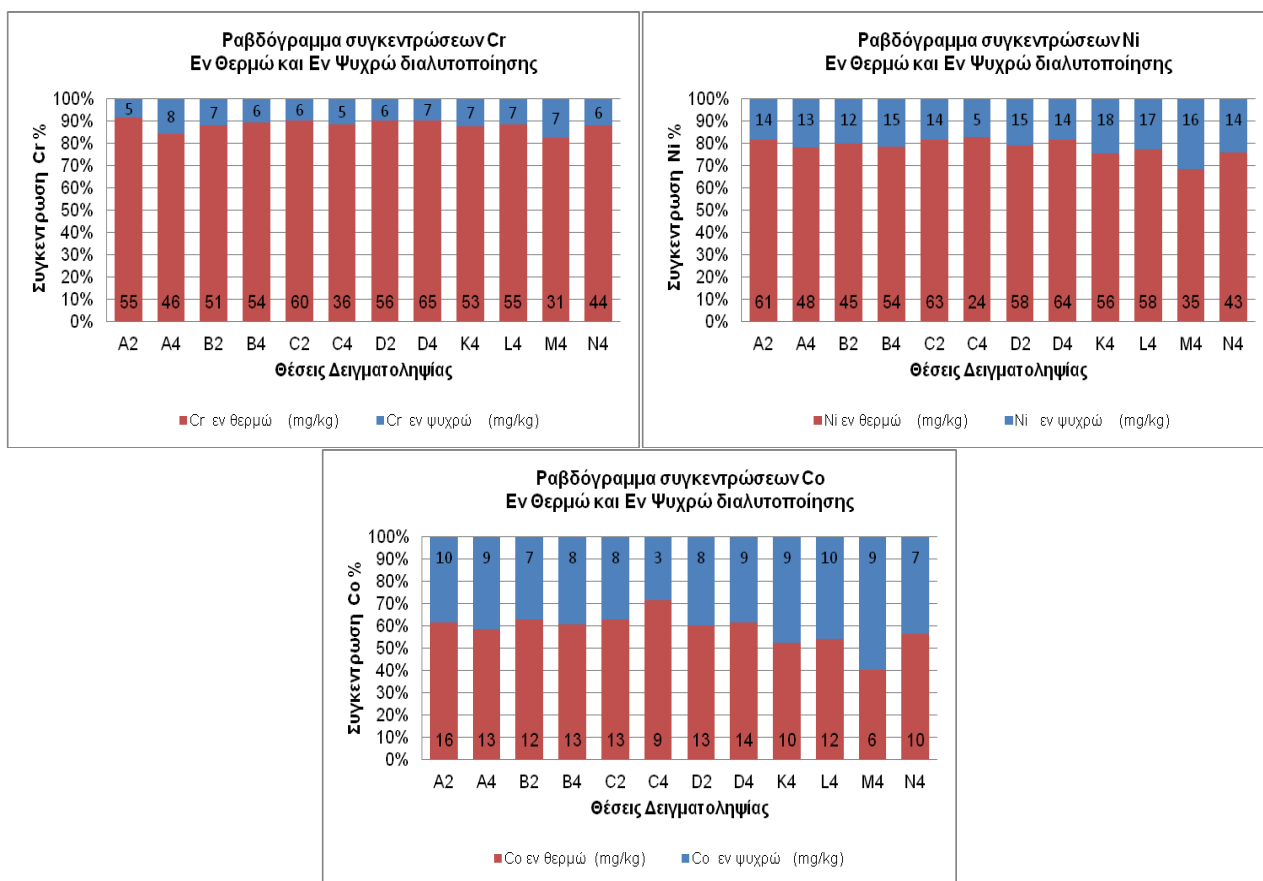
Ενδιαφέρουσα είναι και η σύγκριση με αντίστοιχες μελέτες που έγιναν στην περιοχή του Θριασίου πεδίου, μια ιδιαίτερα επιβαρυσμένη ζώνη λόγω της ανάπτυξης της πλησίον βιομηχανικής ζώνης. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις στο Πάρκο Τρίτση είναι μακράν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στο Θριάσιο.

4.3.1.4 Σύγκριση των συγκεντρώσεων από τις δύο διαδικασίες διαλυτοποίησης

Στην παρούσα μελέτη, κρίθηκε σημαντικό να γίνει σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων των στοιχείων, όπως αυτές προέκυψαν από την διαλυτοποίηση των δειγμάτων εδάφους με οξέα εν θερμώ και τις αντίστοιχες από εκείνη που πραγματοποιήθηκε με 0,5N HCl εν ψυχρώ. Η σύγκριση παρουσιάζεται με τη βοήθεια των ραβδόγραμμάτων των Σχημάτων 11, 12 και για αυτήν χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις μόνο από τις αντίστοιχες θέσεις δειγματοληψίας στις οποίες έγινε η εν ψυχρώ διαλυτοποίηση (A2, A4, B2, B4, C2, C4, D2, D4, K4, L4, M4, N4).



Σχήμα 11: Ραβδογράμματα συγκεντρώσεων Pb, Zn, Cu, Mn από τις εν θερμώ και εν ψυχρώ διαλυτοποιήσεις



Σχήμα 12: Ραβδογράμματα συγκεντρώσεων Cr, Ni, Co από τις εν θερμώ και εν ψυχρώ διαλυτοποιήσεις

Από τη μελέτη των παραπάνω ραβδογραμμάτων παρατηρείται πως στα γεωγενή στοιχεία (Cr, Ni, Co) οι εν ψυχρώ συγκεντρώσεις είναι συστηματικά μικρότερες από τις αντίστοιχες εν θερμώ. Το γεγονός αυτό δείχνει δυσκολία στην αποδέσμευσή τους από τα ορυκτά του εδάφους, που είναι χαρακτηριστικό αυτής της ομάδας στοιχείων. Εξαιρέση αποτελεί η θέση M4 για το Co, στην οποία παρατηρείται αντιστροφή με μικρή όμως διαφορά.

Σε ό,τι αφορά στην ομάδα των στοιχείων (Pb, Zn, Cu), που έχουν άμεση σχέση με ανθρωπογενή παρέμβαση, μόνο ο Pb δείχνει να κινητοποιείται πιο εύκολα με την εν ψυχρώ διαλυτοποίηση και αυτό μόνο για τις θέσεις K4, L4, M4, N4. Αυτό ίσως να υποδηλώνει την ύπαρξη μικρής επιβάρυνσης της Παιδικής χαράς 2 σε Pb. Το Mn δείχνει πως στις περισσότερες θέσεις αποδεσμεύεται εύκολα, γεγονός που ίσως οφείλεται στην ικανότητα του Mn να σχηματίζει ευδιάλυτα οξείδια.

4.3.2 Συντελεστές συσχέτισης και διαγράμματα συσχέτισης στοιχείων

Με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος MINITAB πραγματοποιήθηκε η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των στοιχείων Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co. Οι συντελεστές συσχέτισης ανά ζεύγος στοιχείων παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα συσχέτισης (Πίνακας 11).

Πίνακας 11: Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη στοιχείων για το σύνολο των δειγμάτων (N=32) στις παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης»

		Pb	Zn	Cu	Mn	Cd	Cr	Ni
Zn	Pearson correlation	0,603						
	P-Value	0,000						
Cu	Pearson correlation	0,834	0,775					
	P-Value	0,000	0,000					
Mn	Pearson correlation	0,554	0,648	0,751				
	P-Value	0,001	0,000	0,000				
Cd	Pearson correlation	0,755	0,409	0,742	0,599			
	P-Value	0,000	0,020	0,000	0,000			
Cr	Pearson correlation	0,509	0,537	0,619	0,761	0,482		
	P-Value	0,003	0,002	0,000	0,000	0,005		
Ni	Pearson correlation	0,484	0,412	0,590	0,700	0,502	0,965	
	P-Value	0,005	0,019	0,000	0,000	0,003	0,000	
Co	Pearson correlation	0,717	0,640	0,836	0,880	0,727	0,879	0,857
	P-Value	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Η συσχέτιση μεταξύ των ζευγών των στοιχείων θεωρείται σημαντική όταν η P – value < 0,05 (σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%). Σύμφωνα με τον Πίνακα 11 οι τιμές της P – value κυμαίνονται από 0,000 έως 0,020. Με βάση τις τιμές της P – value, όλα τα ζεύγη στοιχείων παρουσιάζουν σημαντική συσχέτιση.

Με βάση τις τιμές συσχέτισης κατά Pearson μεταξύ Pb, Zn, Cu και Cd παρουσιάζονται μέσες γραμμικές συσχετίσεις για Pb – Zn/ 0,603, Zn – Cd/0,409, ισχυρές για Pb – Cd/ 0,755, Zn – Cu/0,775, Cu – Cd/0,742 και πολύ ισχυρή για Pb – Cu/0,834. Η εικόνα αυτή της καλής συσχέτισης των παραπάνω στοιχείων έχει άμεση σχέση με την προέλευσή τους. Τα στοιχεία

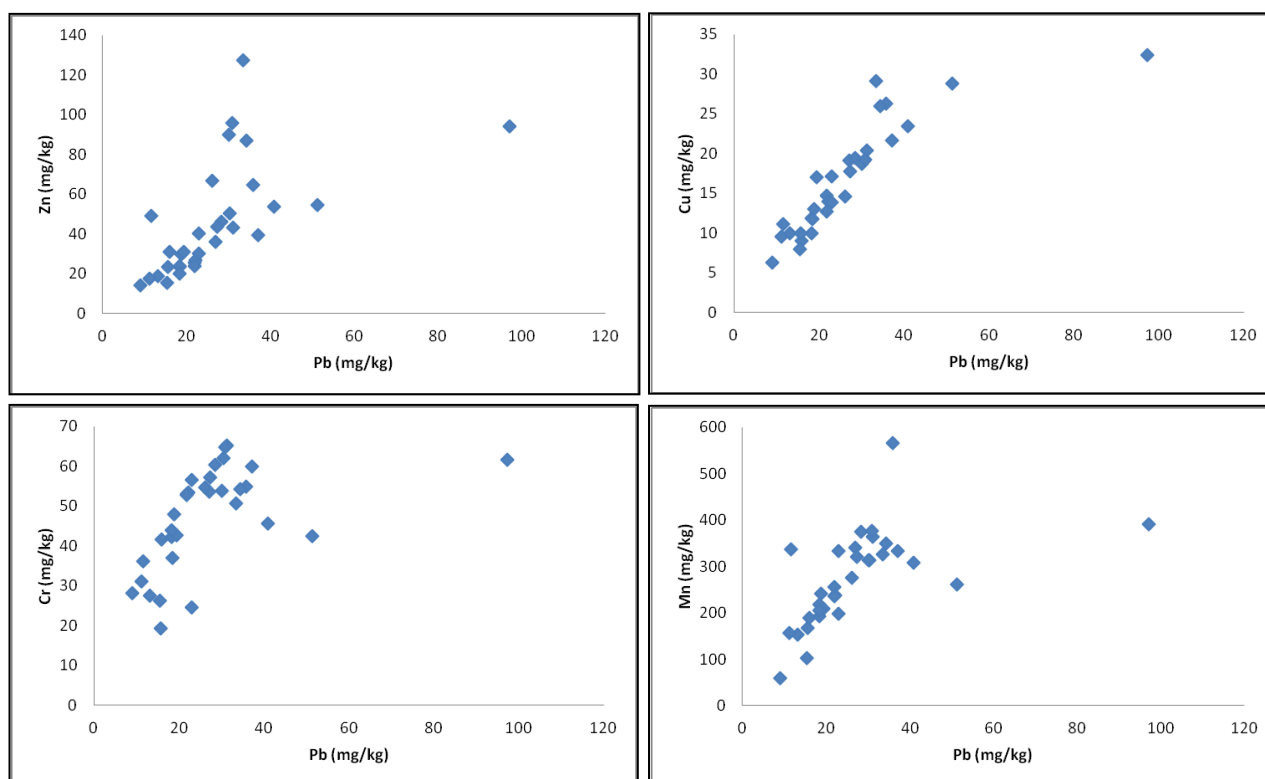
αυτά αφενός έχουν ανθρωπογενή προέλευση και αφετέρου παρουσιάζουν τη δυνατότητα σχηματισμού σταθερών οργανικών συμπλόκων [76],[77].

Ανάλογη είναι και η εικόνα της ομάδας των στοιχείων Cr, Ni, Co για τα ζεύγη Cr – Ni/0,965, Cr – Co/0,879, Ni – Co/0,700. Η εικόνα αυτή της πολύ καλής συσχέτισης των παραπάνω στοιχείων έχει άμεση σχέση με την προέλευσή τους, η οποία πιθανόν οφείλεται στο φυσικό γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής.

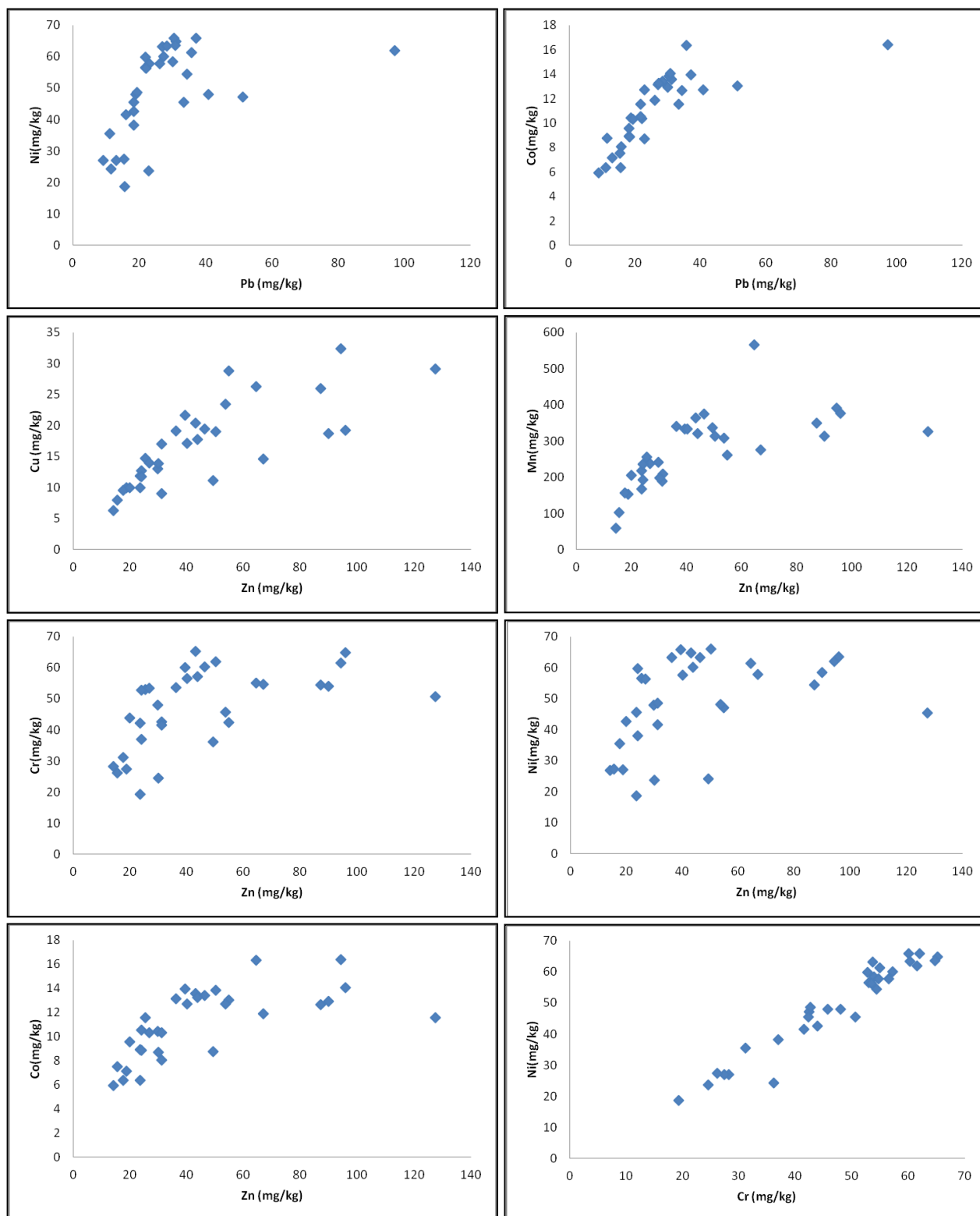
Από τις υπόλοιπες συσχετίσεις ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι:

Pb – Mn/0,554, Zn – Mn/0,648, Cu – Mn/0,751 (μέσες – ισχυρή), Co – Mn/0,880 με πολύ ισχυρή γραμμική συσχέτιση και για τα Cr – Mn/0,761, Ni – Mn/0,700 με ισχυρή γραμμική συσχέτιση κατά Pearson αλλά και Pb – Co/0,717, Cu – Co/0,836 (ισχυρή, πολύ ισχυρή) γεγονός που οφείλεται στην τάση του Mn να σχηματίζει οξειδία στα εδάφη, τα οποία έχουν την ικανότητα να προσροφούν βαρέα μέταλλα από το εδαφικό διάλυμα [78].

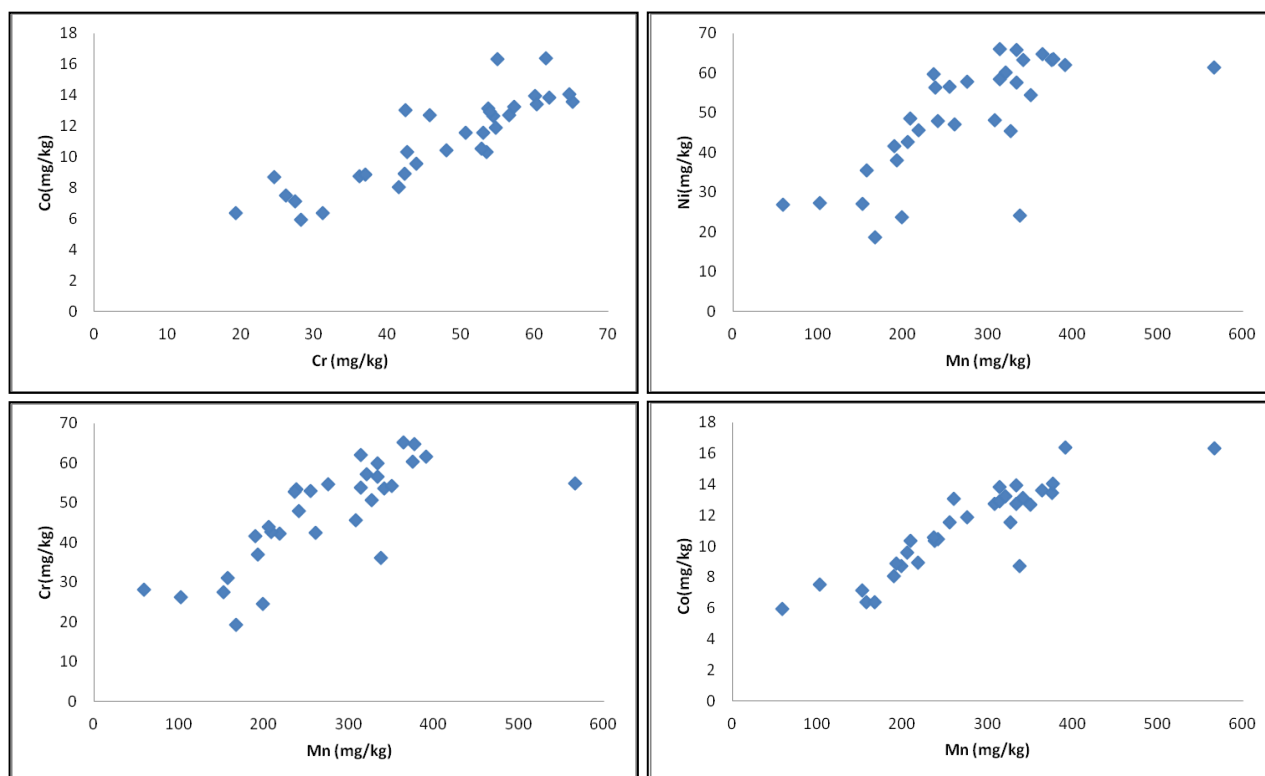
Στη συνέχεια και στα Σχήματα 13, 14, 15 ακολουθούν τα διαγράμματα συσχέτισης όλων των ζευγών των υπό μελέτη στοιχείων.



Σχήμα 13: Διαγράμματα συσχέτισης για τα ζεύγη Zn – Pb, Cu – Pb, Cr – Pb, Mn – Pb, στο σύνολο των δειγμάτων



Σχήμα 14: Διαγράμματα συσχέτισης για τα ζεύγη Ni – Pb, Co – Pb, Cu – Zn, Mn – Zn, Cr – Zn, Ni – Zn, Co – Zn, Ni – Cr, στο σύνολο των δειγμάτων



Σχήμα 15: Διαγράμματα συσχέτισης για τα ζεύγη Co – Cr, Ni - Mn, Cr – Mn, Co – Mn, στο σύνολο των δειγμάτων

4.3.3 Ετερογένεια συγκεντρώσεων στοιχείων στο έδαφος

Η ετερογένεια των χημικών στοιχείων στο έδαφος (ετερογένεια *in situ*) θεωρείται πρόβλημα από τους περισσότερους γεωχημικούς. Αυτό συμβαίνει είτε όταν η ετερογένεια αναφέρεται σε γεωγενή στοιχεία, είτε σε στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης. Η συνήθης σύσταση είναι να μειωθεί η ετερογένεια (κατά συνέπεια και τα αποτελέσματά της) όσο είναι δυνατό, λαμβάνοντας μεγαλύτερα ή σύνθετα δείγματα στο πεδίο και προετοιμάζοντας το αρχικό δείγμα (ξήρανση – άλεση – ομογενοποίηση) στο εργαστήριο. Τα οφέλη αυτών των διαδικασιών μπορούν να καταδειχτούν από μια μείωση της αβεβαιότητας της μέτρησης, αν ποσοτικοποιηθούν κατά τρόπο που περιλαμβάνει τη συνεισφορά που προέρχεται από τις διαδικασίες της αρχικής δειγματοληψίας και της προετοιμασίας του αρχικού δείγματος [79]. Εναλλακτικά, ο βαθμός ετερογένειας μπορεί να θεωρηθεί ότι παρέχει επιπλέον χρήσιμες πληροφορίες. Αυτή η προσέγγιση σχετίζεται με τον ευρύτερο ορισμό της αναλυτικής γεωχημείας. Ο Goldschmidt [80] όρισε ως στόχο της «Γεωχημείας» τον “ποσοτικό καθορισμό της σύνθεσης του εδάφους και των τμημάτων του”. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, η εκτίμηση της *in situ* ετερογένειας καθορίζει τη σύνθεση του εδάφους και τον τρόπο που αυτή ποικίλει σε οποιαδήποτε κλίμακα,

περιλαμβάνοντας ακόμα και τις πιο μικρές κλίμακες, οι οποίες έχουν μελετηθεί για σκοπούς όπως η γεωχημική χαρτογράφηση.

Η *in situ* ετερογένεια προκύπτει επειδή κάθε χημικό στοιχείο συνήθως διαμοιράζεται ετερογενώς στο χώρο της δειγματοληψίας, λόγω των διαφορετικών τύπων ορυκτών που το συγκρατούν ('βασική' ετερογένεια) και προκαλείται από τη μη τυχαία χωρική κατανομή κάθε ορυκτής φάσης [81]. Η *in situ* ετερογένεια, οποιουδήποτε τύπου, είναι συχνά διαφορετική σε κάθε χωρική κλίμακα (π.χ., με εύρος από μερικά μm έως Km). Όταν το πλήθος των σημείων δειγματοληψίας είναι μεγάλο (>100), η συνήθης τεχνική που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την επί τόπου ετερογένεια σε μεγάλη κλίμακα στο πλαίσιο της γεωχημικής χαρτογράφησης, είναι η βαριογραφία (*variography*). Σε αυτή την τεχνική η διακύμανση της μέτρησης της συγκέντρωσης μοντελοποιείται ως συνάρτηση του μεγέθους της απόστασης μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας. Η τεχνική αυτή δεν μπορεί ωστόσο να χρησιμοποιηθεί όταν το πλήθος των δειγμάτων είναι μικρό, οπότε τα δεδομένα του βαριογράμματος δεν επαρκούν για τη μοντελοποίηση της σχέσης.

Μία εναλλακτική μέθοδος έχει προταθεί από τους Ramsey et al. [82]. Συγκεκριμένα σε μελέτη ρυπασμένου εδάφους ποσοτικοποιήθηκε η *in situ* ετερογένεια με συλλογή διπλών δειγμάτων σε διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ τους μετά από αφαίρεση του ποσοστού διακύμανσης που οφείλεται στη χημική ανάλυση. Η *in situ* ετερογένεια εκφράστηκε ως σχετική τυπική απόκλιση (RSD%). Με αυτόν τον τρόπο ξεπεράστηκε η επίδραση της αυξανόμενης τιμής της τυπικής απόκλισης (s) με αυξανόμενη συγκέντρωση του αναλύτη. Παρατηρήθηκε πως η ετερογένεια διέφερε για ένα στοιχείο μεταξύ διαφορετικών θέσεων, αλλά και μεταξύ στοιχείων στην ίδια θέση (διπλά δείγματα). Αυτό επιβεβαιώνεται και από άλλες εμπειρικές μελέτες [83], [84]. Διαφαίνεται πως οι μετρήσεις για την ετερογένεια σχετίζονται με την πηγή προέλευσης των στοιχείων (π.χ., λιθογενής ή ανθρωπογενής) και τον τρόπο απόθεσής τους τουλάχιστον για τις ανθρωπογενείς πηγές.

Στην παρούσα εργασία και για τα υπό μελέτη στοιχεία, υπολογίστηκαν οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD_{sample}%) για το σύνολο των διπλών εδαφικών δειγμάτων. Αναλυτικότερα και σχετικά με τη διαδικασία υπολογισμού της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD_{sample}%) είναι σημαντικό να αναφερθεί πως σε πρώτη φάση ομαδοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των διπλών δειγμάτων και από τις δύο παιδικές χαρές (τυχαία επιλογή δεκαπέντε διπλών στα 2 m για τις θέσεις : A3, B1, B4, C2, C3, D1, D3, D4, K2, K4, L1, L3, M1, M2, N3). Στη συνέχεια συνδυάστηκαν οι ήδη επιλεγμένες θέσεις δειγματοληψίας στις παιδικές χαρές, προκειμένου να προκύψουν τρεις ακόμη ομάδες διπλών δειγμάτων σε αποστάσεις μεγαλύτερης κλίμακας. Η πρώτη από τις τρεις ομάδες αφορά σε απόσταση 25 m μεταξύ των διπλών (δεκαπέντε διπλά δείγματα: A1A2, A3A4, B1B2, B3B4, C1C2, C3C4, D1D2, D3D4, K1K2, K3K4, L1L2, L3L4, M1M2, M3M4, N3N4), η δεύτερη σε απόσταση 50 m μεταξύ των

διπλών (δεκαπέντε διπλά δείγματα: A1A3, B1Δ1, C1C3, D2D4, A2C2, B2B4, A4C4, B3D3, K1K3, L1N1, M1M3, K2M2, L2L4, K4M4, L3M3) και η τρίτη σε απόσταση 400 m μεταξύ των διπλών (δεκαέξι διπλά δείγματα: A1K1, A2K2, A3K3, A4K4, B1L1, B2L2, B3L3, B4L4, C1M1, C2M2, C3M3, C4M4, D1N1, D2N2, D3N3, D4N4), (Παράρτημα III).

Σε κάθε ομάδα διπλών δειγμάτων και για τις συγκεντρώσεις αυτών, πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση της διακύμανσης των τιμών, χρησιμοποιώντας ευσταθή στατιστικά με τη χρήση του προγράμματος ROBAN (version 1.01), [53]. Έτσι, υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές, οι τιμές της ολικής τυπικής απόκλισης καθώς και εκείνες των τριών συνιστωσών της τυπικής απόκλισης (γεωχημικής διασποράς, δειγματοληψίας, χημικής ανάλυσης) με επίπεδο εμπιστοσύνης στο 95%. Η εφαρμογή του προγράμματος, πραγματοποιήθηκε για τα στοιχεία Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co, εκτός του Cd λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων που παρουσίασε στα δείγματα και ήταν κοντά στα όρια ανιχνευσιμότητας (Παράρτημα III). Τέλος, χρησιμοποιώντας τα στοιχεία που προέκυψαν, υπολογίστηκε αρχικά η τιμή της τυπικής απόκλισης από τη μαθηματική σχέση:

$$s_{meas} = \sqrt{s_{sample}^2 + s_{anal}^2} \Rightarrow s_{sample} = \sqrt{s_{meas}^2 - s_{anal}^2},$$

και στη συνέχεια της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD_{sample}%) για τα υπό μελέτη στοιχεία στις διάφορες αποστάσεις με τη βοήθεια της μαθηματικής σχέσης:

$$\%RSD = \frac{\text{Standard Deviation Sampling}}{\text{mean}} \cdot 100$$

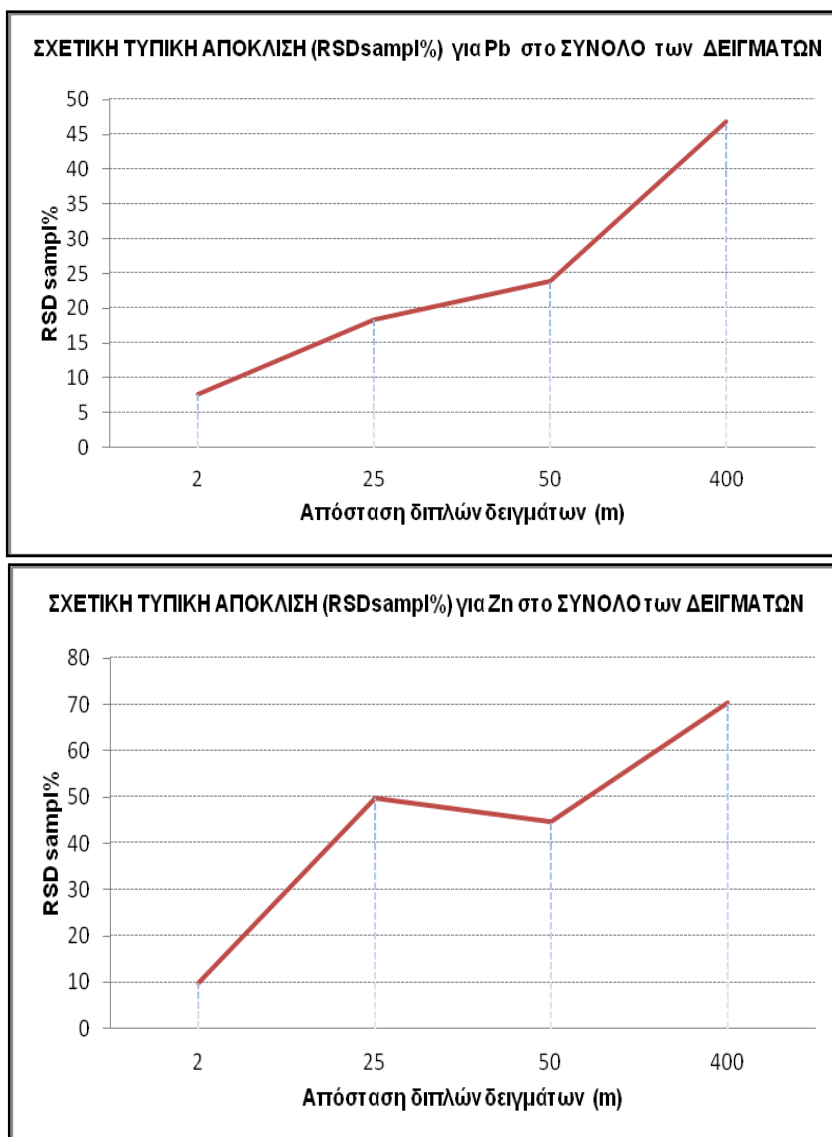
Στον επόμενο Πίνακα 12 συγκεντρώνονται οι τιμές αυτές, ενώ στα Σχήματα 16, 17, 18 παρουσιάζεται η μεταβολή της ετερογένειας σε σχέση με την απόσταση (κλίμακα: 2m, 25m, 50m, 400m) και στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται οι καμπύλες (λογαριθμικές) με τις οποίες μπορεί να μοντελοποιηθεί η in situ ετερογένεια του εδάφους για τα στοιχεία που μελετήθηκαν.

Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD_{sampI}%) για τα υπό μελέτη στοιχεία και για το σύνολο των διπλών δειγμάτων στις διάφορες αποστάσεις

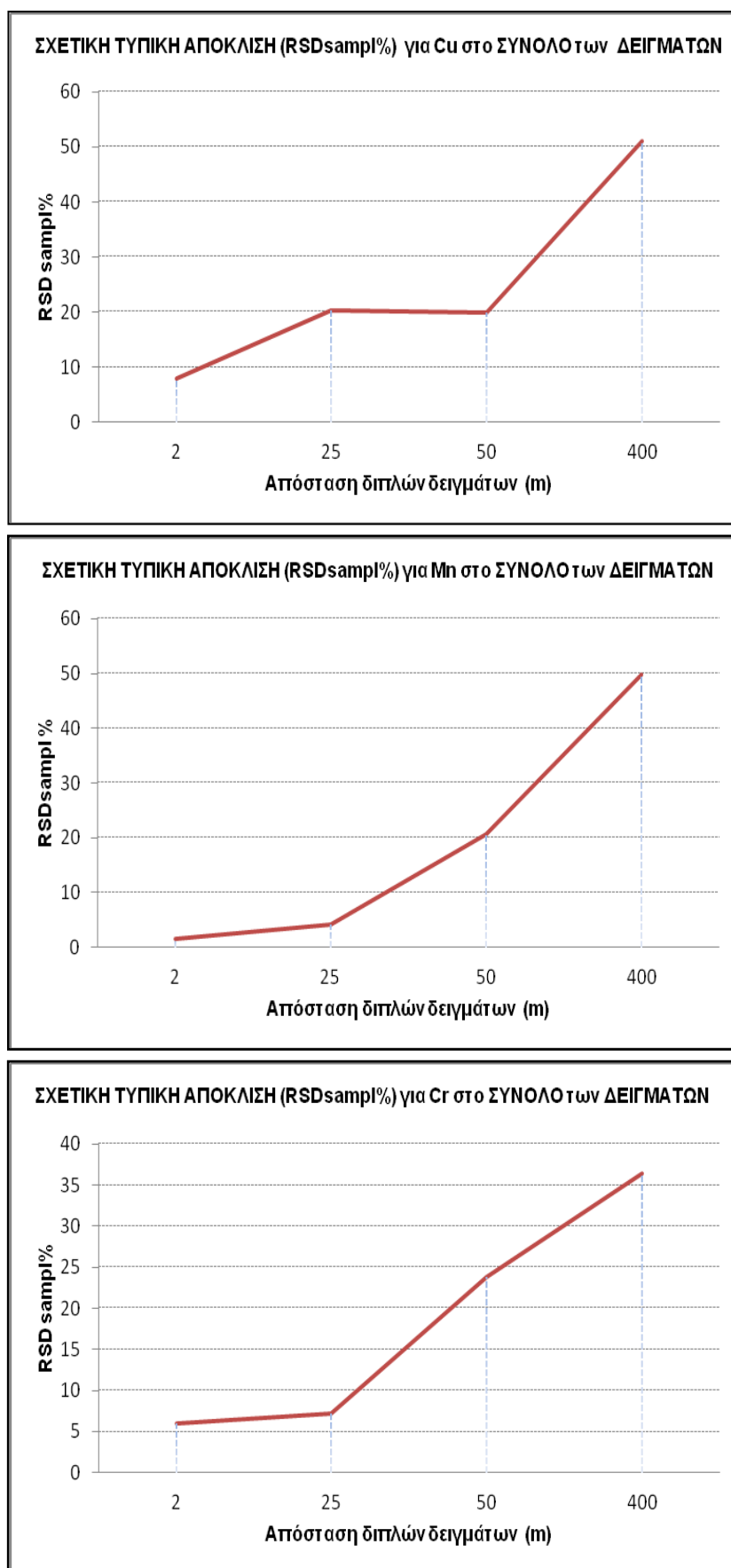
Απόσταση διπλών δειγμάτων (m)	ΣΥΝΟΛΟ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (RSD _{sampI} %)						
	Pb	Zn	Cu	Mn	Cr	Ni	Co
2	8	10	8	2	6	8	0
25	18	50	20	4	7	9	4
50	24	45	20	21	24	27	16
400	47	71	51	50	36	37	33

Μελετώντας τον παραπάνω Πίνακα 12 διαπιστώνεται αύξηση της ετερογένειας για όλα τα στοιχεία με αύξηση της απόστασης. Αυτό γίνεται αντιληπτό καθώς η τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD_{sampI}%) αυξάνεται συστηματικά για κάθε στοιχείο με αύξηση της απόστασης. Μόνο ο Zn από τα 25m στα 50m παρουσιάζει μια μικρή μείωση, όμως και πάλι η ετερογένεια είναι υπαρκτή.

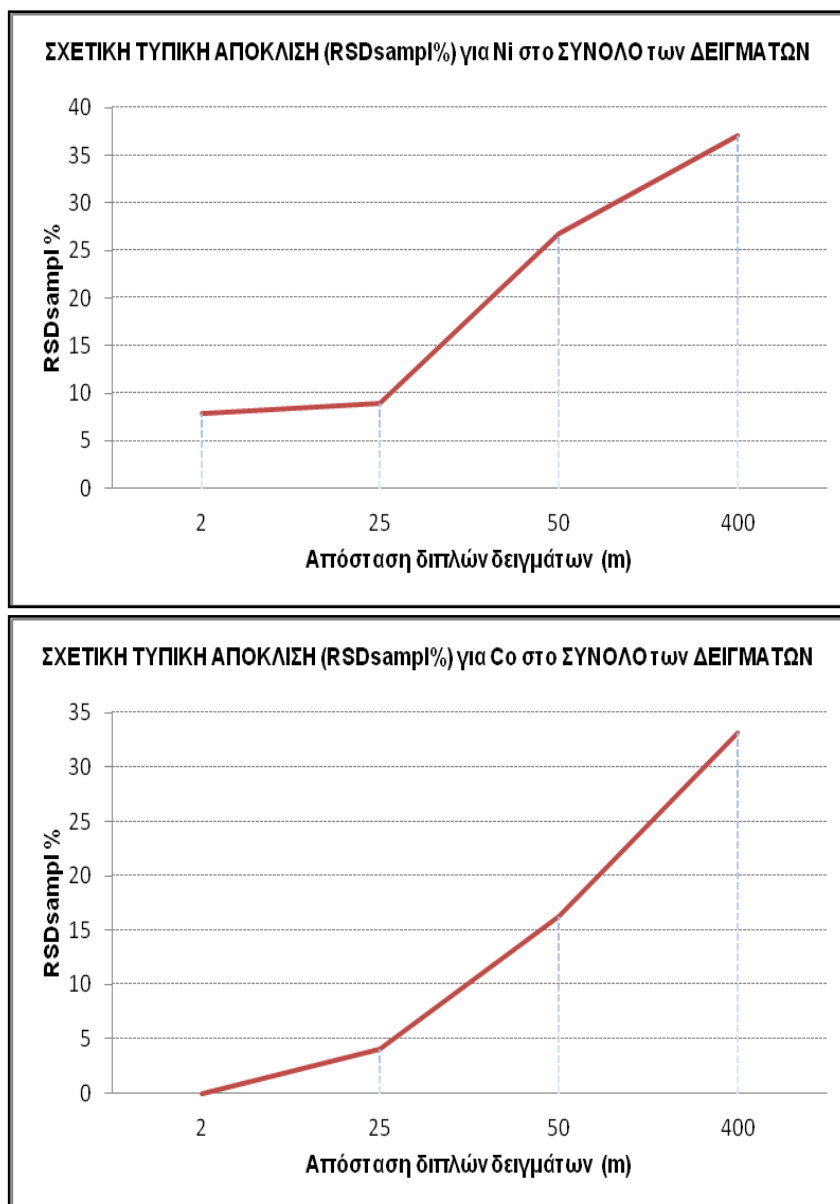
Η ομάδα των στοιχείων που υποδηλώνουν γεωγενή προέλευση (Mn, Cr, Ni, Co) φαίνεται να παρουσιάζει τιμές ετερογένειας χαμηλότερες από τα στοιχεία που υποδηλώνουν ανθρωπογενή προέλευση (Pb, Zn, Cu), μέχρι τα 25m. Από τα 50m και πάνω οι διαφορές αυτές μειώνονται.



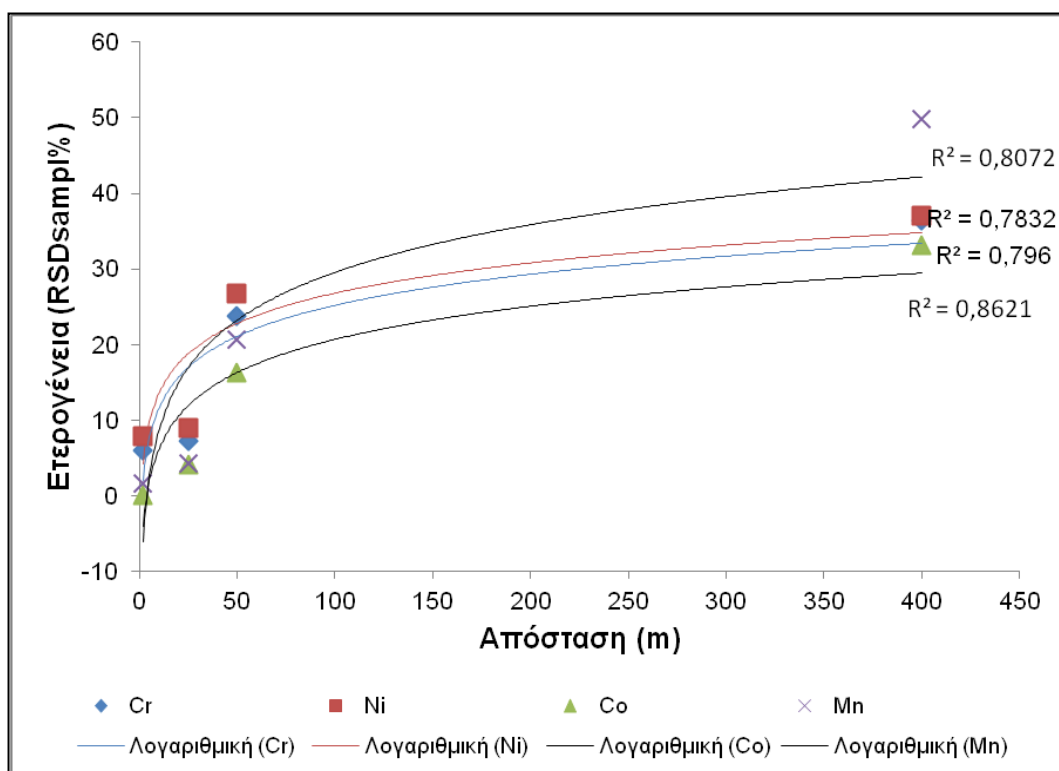
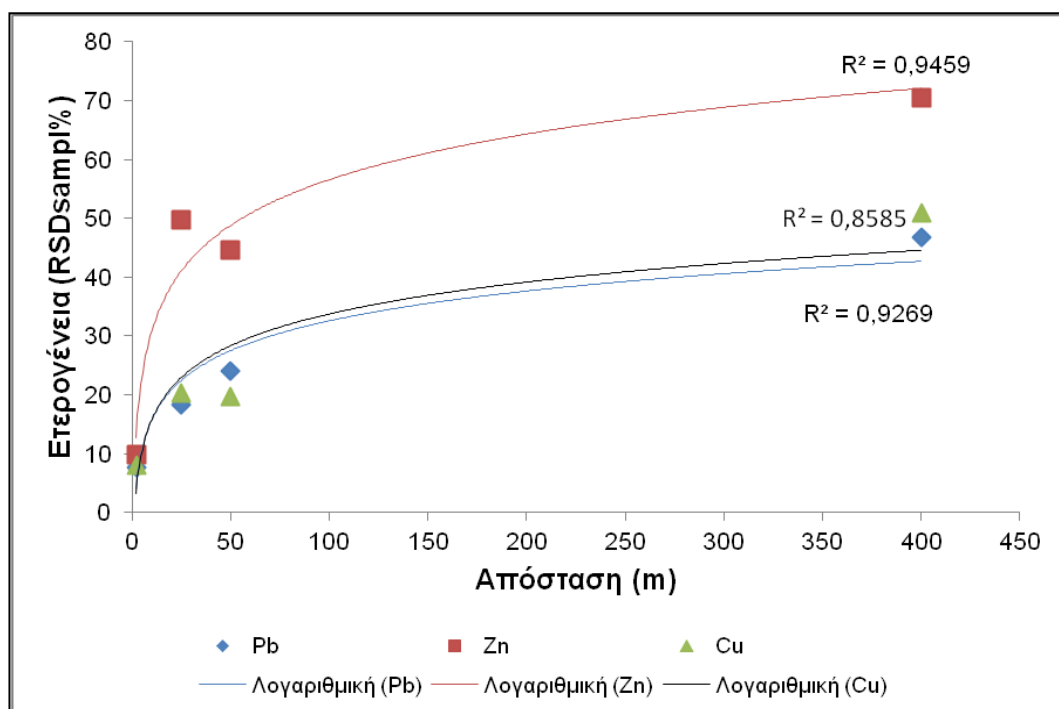
Σχήμα 16: Ετερογένεια (RSD_{sample}%) για το Pb, Zn στο σύνολο των διπλών δειγμάτων



Σχήμα 17: Ετερογένεια (RSD_{sampl}%) για Cu, Mn, Cr στο σύνολο των διπλών δειγμάτων



Σχήμα 18: Ετερογένεια (RSD_{sample}%) για Ni, Co στο σύνολο των διπλών δειγμάτων



Σχήμα 19: Λογαριθμικές καμπύλες με τις οποίες μπορεί να μοντελοποιηθεί η insitu ετερογένεια (RSDsampler%) του εδάφους για τα στοιχεία που μελετήθηκαν

4.3.4 Μέτρηση pH – Eh

Στα εδαφικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για διαλυτοποίηση με 0,5N διαλύματος HCl εν ψυχρώ (12 δείγματα και 3 διπλά), προσδιορίστηκε το pH και το Eh, ως σημαντικοί παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την κινητικότητα των χημικών στοιχείων [14]. Οι τιμές που μετρήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13: Τιμές pH και Eh σε 15 δείγματα από τις παιδικές χαρές του πάρκου

Δείγμα	Μάζα (g)	pH	Eh (mV)	Θερμοκρασία (°C)
A2	8,0077	7,4	-54,8	23,6
A4	8,0037	7,8	-70,7	23,6
B2α	8,0055	7,8	-76,6	23,6
B2β	8,0081	7,8	-77,1	23,6
B4	8,0040	7,6	-61,0	23,6
Γ2	8,0064	7,7	-75,8	23,6
Γ4	8,0017	8,3	-92,5	23,6
Δ2	8,0060	7,9	-85,0	23,6
Δ4α	8,0031	7,8	-72,8	23,6
Δ4β	8,0030	7,8	-79,4	23,6
K4	8,0070	8,5	-114,9	23,6
Λ4	8,0036	8,2	-99,3	23,6
M4α	8,0040	8,2	-94,5	23,6
M4β	8,0023	8,0	-81,9	23,6
N4	8,0036	7,9	-80,3	23,6

Οι μετρούμενες τιμές pH δείχνουν ένα αλκαλικό περιβάλλον στις περιοχές αυτές του πάρκου. Σε αυτό συνηγορεί και η μέση τιμή του pH = 8,3 σε σύνολο 238 δειγμάτων, όπως αυτή προέκυψε από την μελέτη "Γεωχημεία αστικού εδάφους σε Αθήνα, Ελλάδα: Η σημασία της τοπικής γεωλογίας στον έλεγχο της κατανομής των δυνητικά επιβλαβών ιχνοστοιχείων [55].

4.4 Γεωχημική χαρτογράφηση συγκέντρωσης στοιχείων στο επιφανειακό έδαφος

Με βάση τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των στοιχείων Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni και Co κατασκευάστηκαν θεματικοί χάρτες με τη βοήθεια του προγράμματος Arc Map GIS v. 10, οι οποίοι απεικονίζουν τη χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων στο έδαφος με διαβαθμισμένο μέγεθος συμβόλου, ανάλογα με την περιεκτικότητα κάθε δείγματος (Εικόνες 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20). Δημιουργήθηκαν πέντε κλάσεις για την ταξινόμηση των μετρούμενων συγκεντρώσεων κάθε στοιχείου στις δύο παιδικές χαρές.

Από τη μελέτη αυτών των χαρτών προκύπτουν τα επόμενα συμπεράσματα:

- ❖ Οι συγκεντρώσεις του Pb είναι μεγαλύτερες στην περιοχή της Παιδικής χαράς 1 σε σχέση με την περιοχή της Παιδικής χαράς 2, στην οποία σχεδόν υποδιπλασιάζονται.

Είναι χαρακτηριστική η μείωση προς το εσωτερικό του πάρκου (Παιδική χαρά 2) σε αντίθεση με τις θέσεις δειγματοληψίας που εφάπτονται της Λεωφόρου Δημοκρατίας (Παιδική χαρά 1).

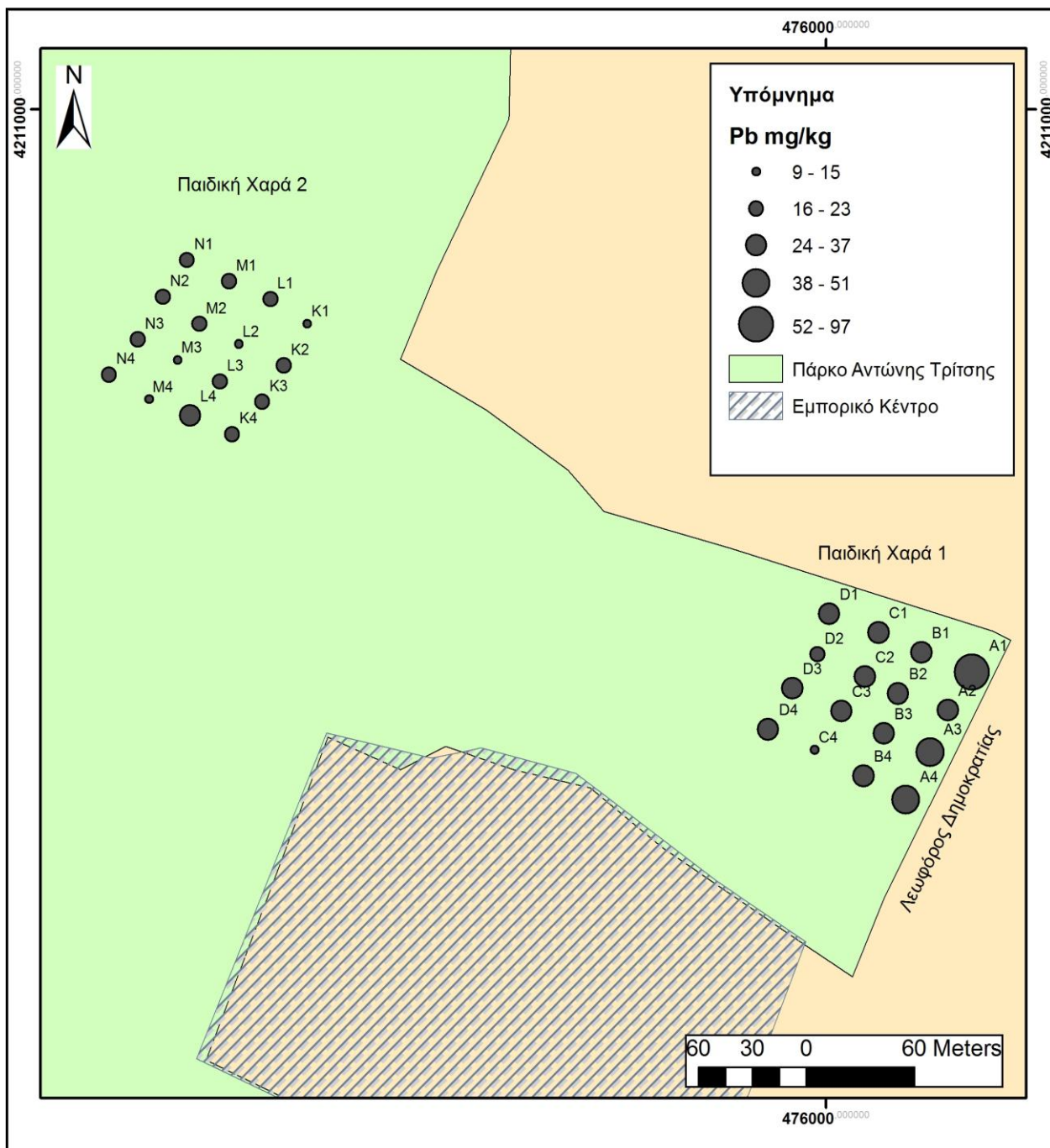
Αφενός τα φυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στη δέσμευση των μετάλλων αφετέρου, οι ρύποι κυρίως των αυτοκινήτων παλαιάς τεχνολογίας, επιβαρύνουν την περιοχή πλησίον της Λεωφόρου, ενώ η επίδραση μειώνεται με την απόσταση από τον πολυσύχναστο δρόμο.

Η θέση C4, που παρουσιάζει μικρή συγκέντρωση σε σχέση με τις γειτονικές, πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη άμμου θαλάσσης επιφανειακά και γύρω από τα παιχνίδια της παιδικής χαράς.

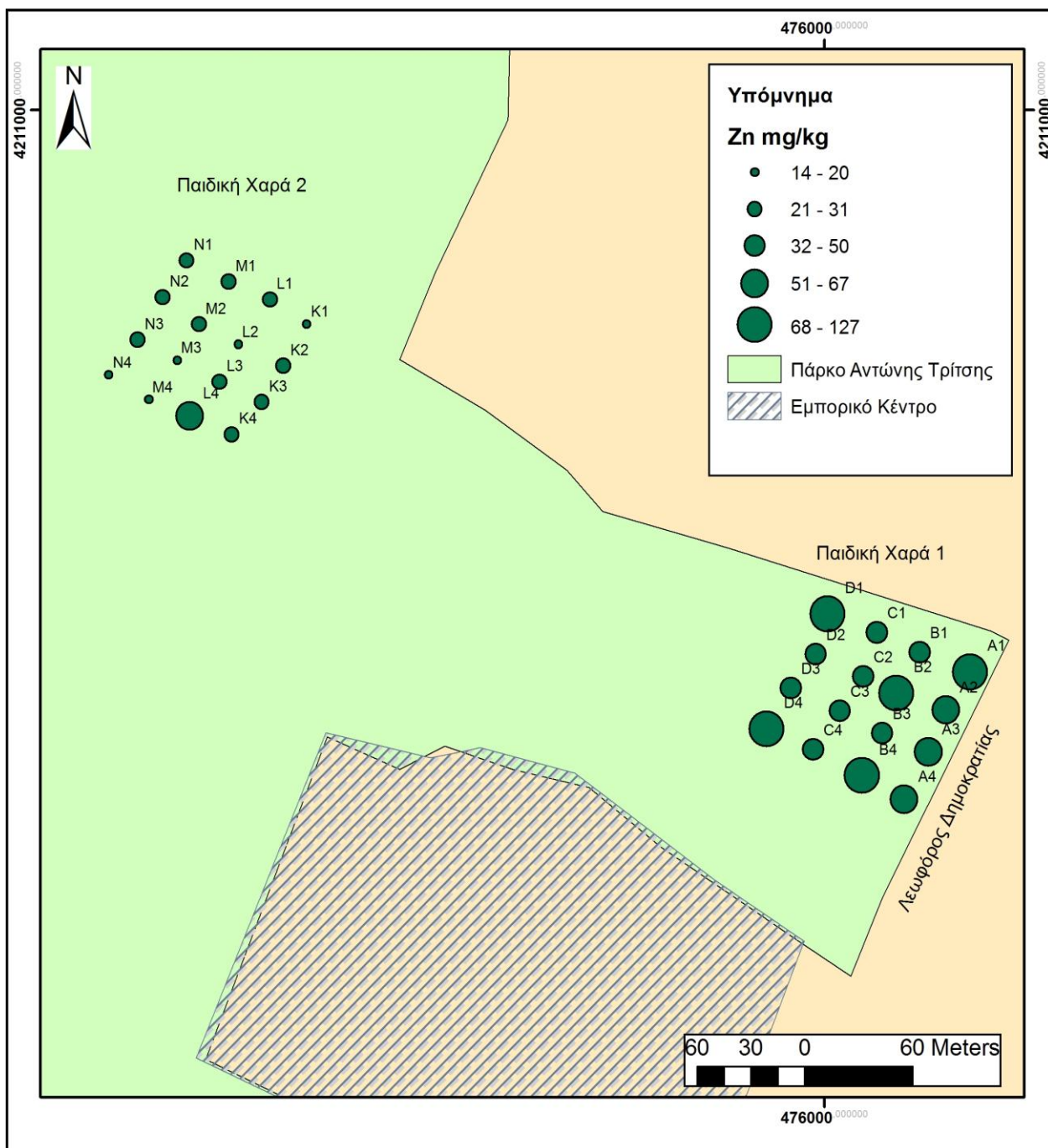
- ❖ Ανάλογη εικόνα παρουσιάζουν και τα μέταλλα του Zn και Cu, μέταλλα που η συγκέντρωσή τους εξαρτάται άμεσα από ανθρωπογενείς παρεμβάσεις.
- ❖ Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Mn, Cr, Ni και Co παρουσιάζουν μια αντίστοιχη εικόνα. Οι συγκεντρώσεις στην Παιδική χαρά 1 είναι γενικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στην Παιδική χαρά 2.

Στις θέσεις A3, A4, C4 οι συγκεντρώσεις των Cr, Ni και Co είναι μικρότερες από τις υπόλοιπες θέσεις δειγματοληψίας στην Παιδική χαρά 1, ενώ στην Παιδική χαρά 2 για τα αντίστοιχα στοιχεία και για τις θέσεις K3, K4, L3, L4 είναι τοπικά αυξημένες.

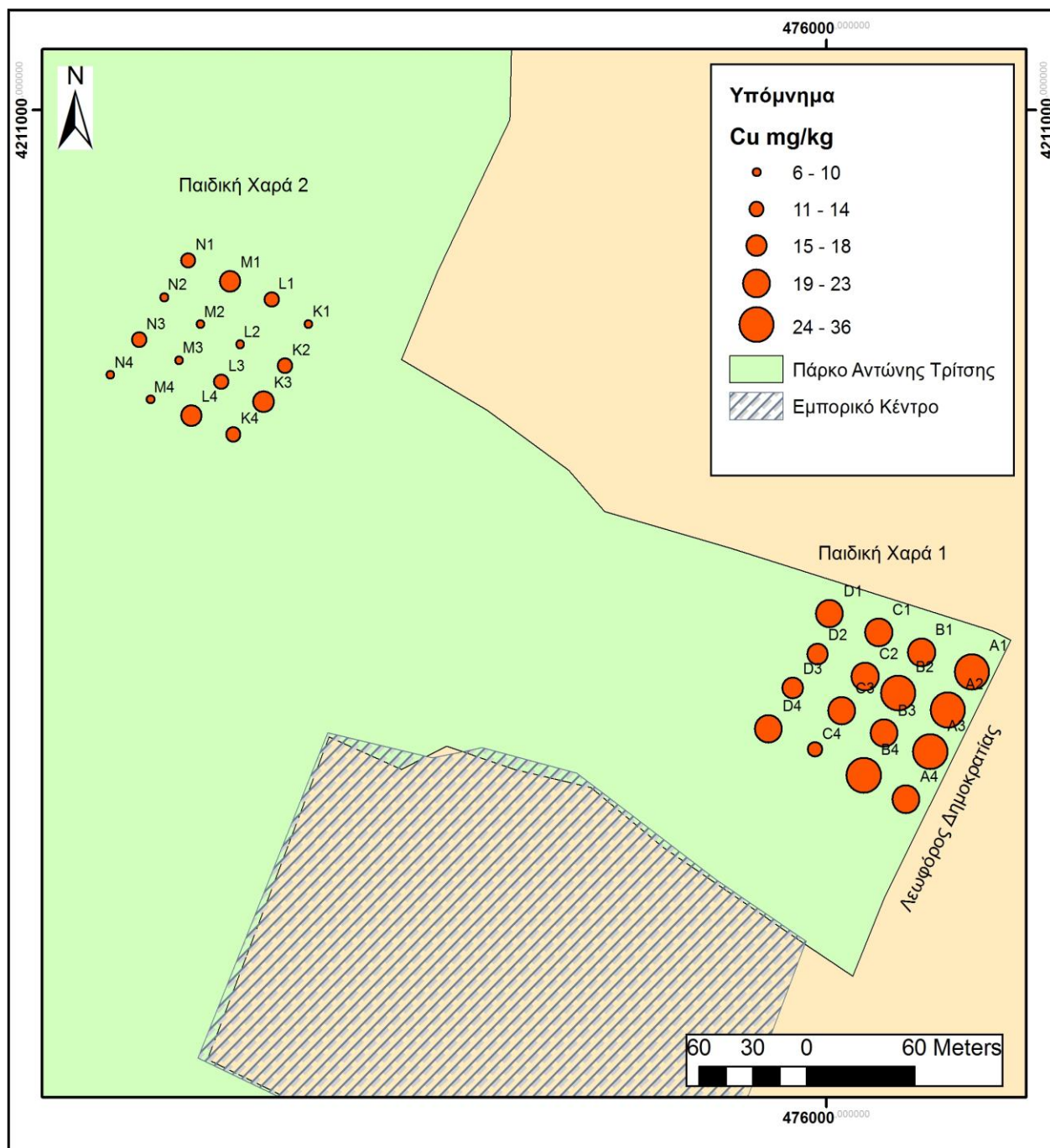
Ένας σημαντικός λόγος είναι το υπόβαθρο της περιοχής εφόσον και τα τέσσερα αυτά στοιχεία (Mn, Cr, Ni και Co) σχετίζονται άμεσα με αυτό, ενώ οι διαφορές στις συγκεντρώσεις μεταξύ των δύο παιδικών χαρών πιθανόν να οφείλονται και στην χημική ανάλυση και επεξεργασία των εδαφικών δειγμάτων.



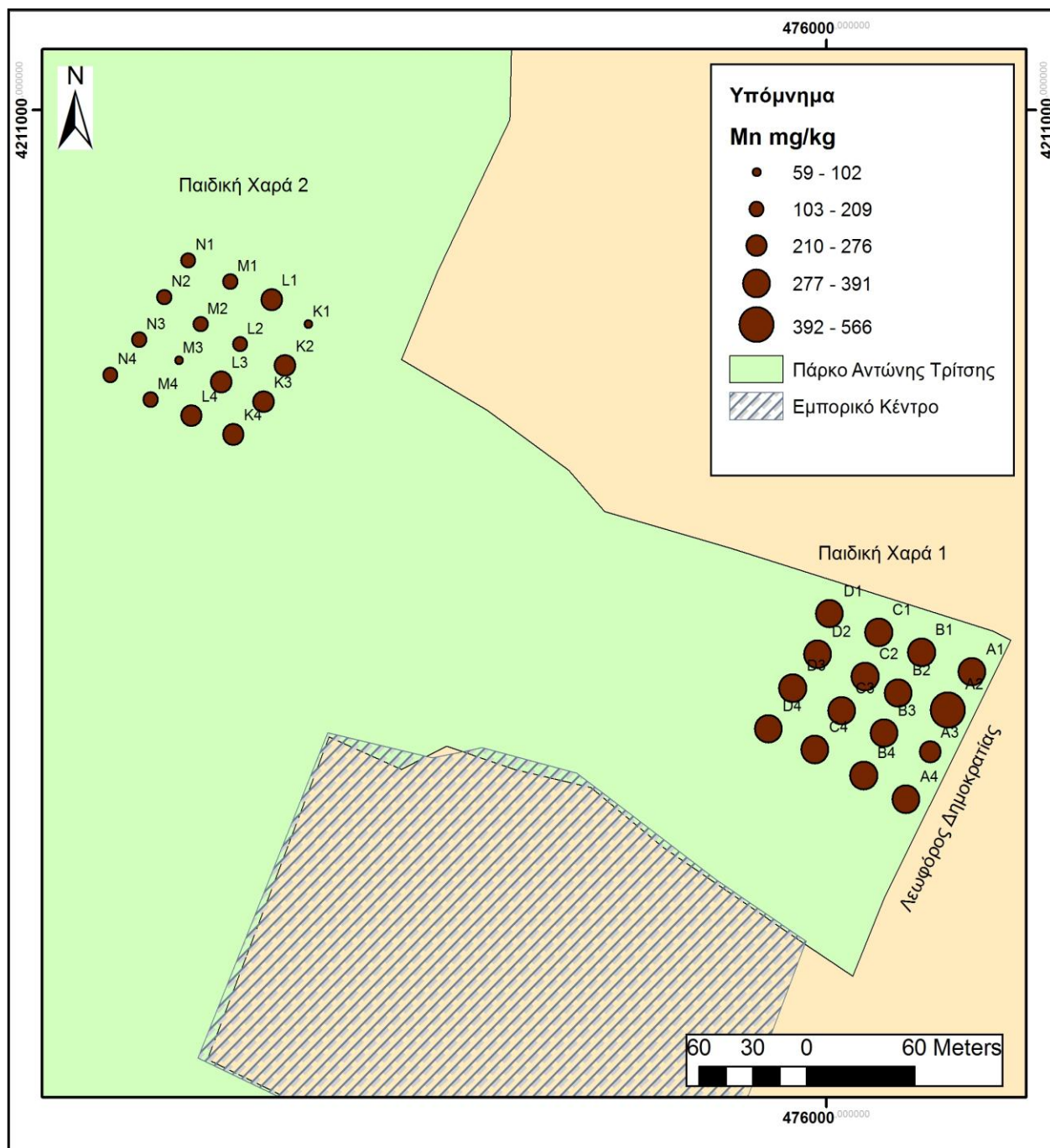
Εικόνα 14: Χάρτης συγκέντρωσης Pb, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης». Τιμή αναφοράς "Urban soils in Athens": *Median Pb 45 mg.Kg⁻¹* [55]



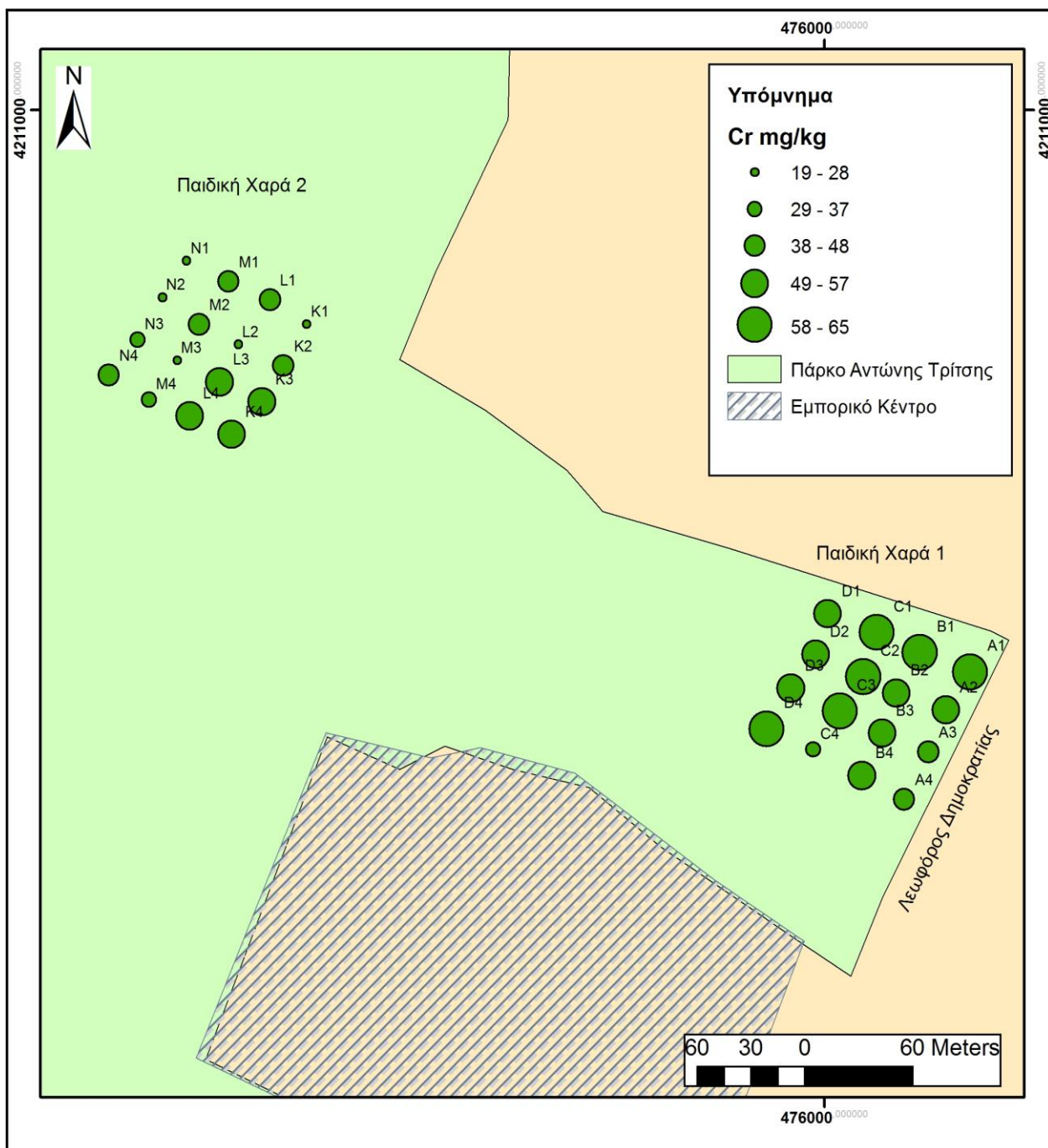
Εικόνα 15: Χάρτης συγκέντρωσης Zn στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίσης». Τιμή αναφοράς "Urban soils in Athens": *Median Zn 98 mg.Kg⁻¹* [55]



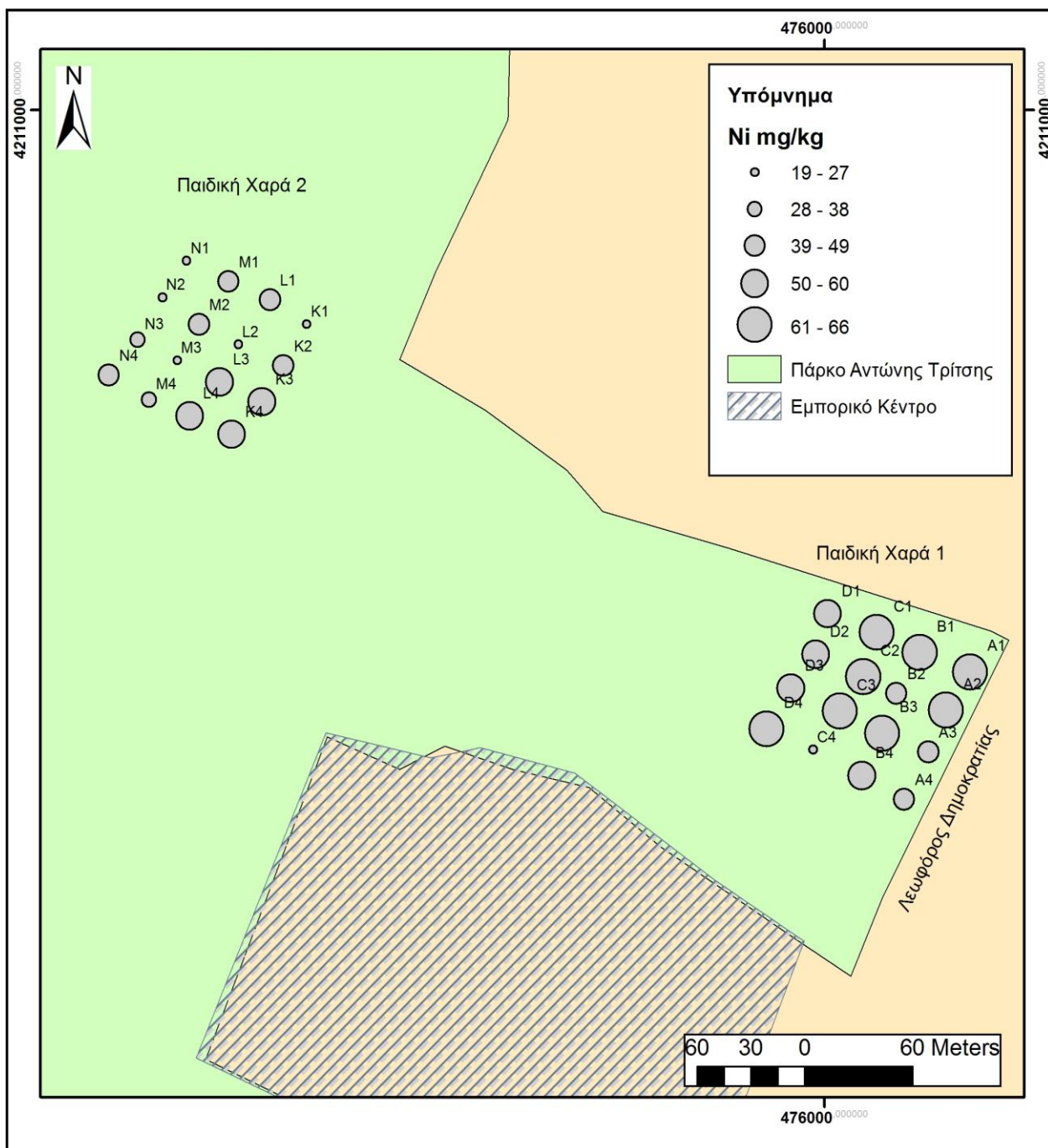
Εικόνα 16: Χάρτης συγκέντρωσης Cu, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης». Τιμή αναφοράς "Urban soils in Athens": *Median Cu 39 mg.Kg⁻¹* [55]



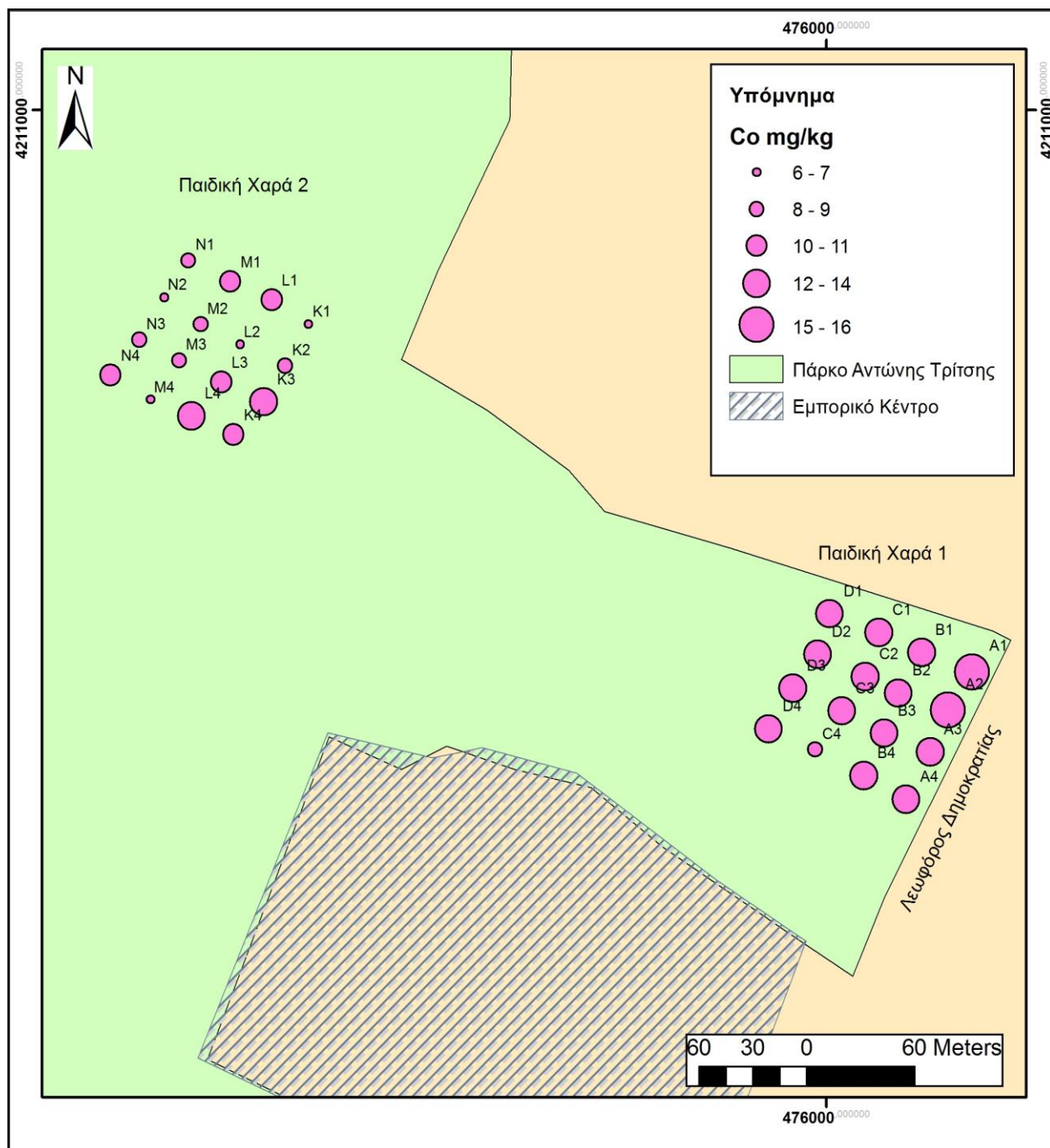
Εικόνα 17: Χάρτης συγκέντρωσης Mn, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης». Τιμή αναφοράς "Urban soils in Athens": $Median Mn 554 mg.Kg^{-1}$ [55]



Εικόνα 18: Χάρτης συγκέντρωσης Cr, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης». Τιμή αναφοράς "Urban soils in Athens": $Median Cr 141 mg.Kg^{-1}$ [55]



Εικόνα 19: Χάρτης συγκέντρωσης Ni, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης». Τιμή αναφοράς "Urban soils in Athens": $Median Ni 102 mg.Kg^{-1}$ [55]



Εικόνα 20: Χάρτης συγκέντρωσης Pb, στο επιφανειακό έδαφος στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου «Α. Τρίτσης». Τιμή αναφοράς "Urban soils in Athens": *Median Pb 16 mg.Kg⁻¹* [55]

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συνολικά συμπεράσματα

Μελετώντας συνολικά τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας και σε συνάρτηση με τους στόχους που τέθηκαν αρχικά, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Μελετώντας τα όρια ανιχνευσιμότητας για κάθε στοιχείο, αλλά και τις τιμές που μετρήθηκαν για αυτά στην πειραματική διαδικασία, παρατηρείται πως για όλα τα στοιχεία οι τιμές είναι μετρήσιμες, εκτός από το Cd, που είναι πολύ κοντά στα όρια που υπολογίστηκαν.
- Η απόλυτη ακρίβεια προσδιορίστηκε με ανάλυση πιστοποιημένων εδαφικών δειγμάτων αναφοράς. Οι μετρούμενες τιμές (meas) που βρέθηκαν σε ικανοποιητική συμφωνία (διαφορά $< \pm 10\%$) με τις αντίστοιχες τιμές συγκεντρώσεων των υλικών αναφοράς (acc) είναι μόνο αυτές του Co στο NIST - CRM 2711. Οι υπόλοιπες διαφορές, στο πλήθος τους, δεν ξεπερνούν το $\pm 40\% > \pm 10\%$. Γενικά, η συμφωνία με τις αποδεκτές συγκεντρώσεις είναι καλύτερη για τα χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης και η απόκλιση αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης. Από τη διαγραμματική απεικόνιση εξακρίβωσης συστηματικών σφαλμάτων με τη χρήση των δειγμάτων αναφοράς, παρατηρείται η ύπαρξη συστηματικών σφαλμάτων μεταβαλλόμενων στο εύρος των συγκεντρώσεων για όλα τα στοιχεία (Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co), γεγονός που υποδεικνύει ως πηγές σφάλματος τις μετρήσεις του όγκου και τις αραιώσεις. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η αποτίμηση των αποτελεσμάτων επιβάλλεται να γίνει με κάθε επιφύλαξη.
- Με βάση τα ποσοστά των τριών συνιστωσών της συνολικής διακύμανσης, όπως αυτά προέκυψαν για τα χημικά στοιχεία που αναλύθηκαν, διαφαίνονται τα εξής:
 - ❖ Το ποσοστό της αναλυτικής μεταβλητότητας ($\%s^2_{anal}$) επί της συνολικής διακύμανσης των τιμών για το σύνολο των δειγμάτων δεν είναι μικρότερο του 5% για κανένα μέταλλο. Η πιο χαμηλή τιμή είναι αυτή του Zn (5,8%), ενώ για τα υπόλοιπα μέταλλα κυμαίνεται από το 10% περίπου έως τη μέγιστη 22,8% για το Co. Το γεγονός αυτό δείχνει υψηλό βαθμό αβεβαιότητας σχετικά με αυτή τη συνιστώσα, που οφείλονται στη χημική ανάλυση.
 - ❖ Το ποσοστό της μεταβλητότητας που οφείλεται στις διαφορές μεταξύ των διπλών δειγμάτων ($\%s^2_{samp}$), υποδεικνύει, συνολικά για τις δύο παιδικές χαρές, έδαφος με σημαντική ομοιογένεια. Τα ποσοστά του Pb, του Zn, του Mn και του Co είναι μικρότερες του 5%. Εκείνα του Cu και του Cr μικρότερες του 10%. Εξαιρεση αποτελεί το Ni (14,4%), γεγονός που δείχνει σημαντική ετερογένεια στο έδαφος για αυτό το στοιχείο σε μικρές αποστάσεις.

- ❖ Το ποσοστό της μεταβλητότητας που οφείλεται στις διαφορές μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας, δηλαδή η γεωχημική διασπορά ($\%s_{\text{geoch}}^2$), συνολικά στις δύο παιδικές χαρές παρατηρείται πως είναι, μεγαλύτερο του 67,0% (Ni), για όλα τα στοιχεία. Επομένως, παρά τα όποια αναλυτικά σφάλματα, το μεγαλύτερο ποσοστό της μεταβλητότητας κυριαρχείται από τη γεωχημική διασπορά των στοιχείων στο έδαφος, οπότε τα αποτελέσματα ως προς την κατανομή των στοιχείων στο χώρο μελέτης κρίνονται αξιόπιστα.
- Οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων (Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co) που προσδιορίστηκαν μετά τη διαλυτοποίηση των εδαφικών δειγμάτων εν θερμώ, δεν επιβεβαιώνουν την παρουσία ρύπανσης στις δύο παιδικές χαρές. Τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία των εδαφικών δειγμάτων που εξετάστηκαν συνολικά στις δύο παιδικές χαρές του Πάρκου Α.Τρίτση, τέθηκαν προς σύγκριση με τις αντίστοιχες μέσες τιμές για τις παιδικές χαρές της Αθήνας [54], τα αστικά εδάφη στην Αθήνα [55], τα Περιβαλλοντικά Όρια Ρύπανσης από τη Μ. Βρετανία, την Ολλανδία και τον Καναδά, τις συνήθεις αναφερόμενες μέσες τιμές συγκέντρωσης ιχνοστοιχείων στον ηπειρωτικό φλοιό και τα επιφανειακά εδάφη διαφόρων χωρών και τα περιγραφικά στατιστικά για τις ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων που εξετάστηκαν στα εδάφη του Θριασίου πεδίου, όπως ορίστηκαν σε προηγούμενες μελέτες [56],[57],[58],[59]. Πιο συγκεκριμένα :
 - ❖ Συγκρίνοντας τις μέσες τιμές για τα μέταλλα με τις αντίστοιχες από τις εβδομήντα (N=70) παιδικές χαρές που μελετήθηκαν από [54], γίνεται αντιληπτό πως οι τιμές για το πλήθος των μετάλλων είναι κατά πολύ μικρότερες αυτές της έρευνας στο Πάρκο Α. Τρίτση. Ακόμα και οι μέγιστες τιμές είναι κατά βάση μικρότερες. Εξάιρεση αποτελεί το Mn στο 50% των μετρήσεων, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη σύσταση του γεωλογικού υποβάθρου. Η παρατήρηση των συστηματικά χαμηλότερων τιμών σε σχέση με τις παιδικές χαρές της Αθήνας, πιθανόν να οφείλεται στη μικρότερου βαθμού επιβάρυνση, κυρίως από ατμοσφαιρική ρύπανση, και στο σημαντικό ρόλο που παίζουν τα φυτά στη δέσμευση των μετάλλων. Ανάλογα είναι και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη σύγκριση με τις αντίστοιχες μέσες τιμές της ανάλυσης εδαφικών δειγμάτων (N=238) σε αστικά εδάφη στην Αθήνα που μελετήθηκαν από [55].
 - ❖ Σε ό,τι αφορά στα Διεθνή Όρια Ρύπανσης Μ. Βρετανίας, Ολλανδίας και Καναδά, οι συγκεντρώσεις των υπό μελέτη μετάλλων είναι πολύ χαμηλότερες και από τα πιο αυστηρά όρια. Εξάιρεση αποτελεί το Ni, το οποίο παρουσιάζεται ελαφρώς πιο εμπλουτισμένο στην περιοχή μελέτης σε σχέση κυρίως με τα όρια της Μ. Βρετανίας (CLEA). Για το Mn δεν έγιναν οι αντίστοιχες συγκρίσεις λόγω απουσίας δεδομένων Διεθνών Ορίων.

- ❖ Η σύγκριση με αντίστοιχες τιμές από εδάφη διαφόρων χωρών (Παγκόσμιες μέσες τιμές, Σουηδίας, Ιαπωνίας, Βραζιλίας, Αμερικής, μέσες τιμές σε εδάφη Ευρώπης) δείχνει τις τιμές του Ni και Co να είναι συστηματικά μεγαλύτερες από όλες τις περιοχές και του Cr μεγαλύτερες σε κάποιες από αυτές. Γενικά ο εμπλουτισμός του εδάφους της Αθήνας σε αυτά τα στοιχεία, έχει αποδοθεί σε φυσικά - γεωγενή αίτια [55]. Το Mn παρουσιάζεται παντού με μικρότερες συγκεντρώσεις. Ο Zn τοποθετείται σε παραπλήσιες τιμές και προς τα κάτω, ο Cu μετρήθηκε και αυτός χαμηλότερα εκτός των περιοχών που αναφέρονται στις παγκόσμιες μέσες τιμές και σε αυτές της Σουηδίας. Τέλος, ο Pb εμφανίζει τιμές λίγο πιο εμπλουτισμένες σε σχέση με τις περιοχές του Πίνακα 7, πιθανόν λόγω της θέσης του πάρκου μέσα στον ιστό της πόλης και της ρύπανσής του, κυρίως από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους των αυτοκινήτων παλαιάς τεχνολογίας
- ❖ Τέλος, σε ό,τι αφορά στη σύγκριση με αντίστοιχες μελέτες που έγιναν στην περιοχή του Θριασίου πεδίου, μια ιδιαίτερα επιβαρυσμένη ζώνη λόγω της ανάπτυξης της πλησίον βιομηχανικής ζώνης, οι μετρούμενες συγκεντρώσεις στο Πάρκο Τρίτση είναι μακράν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στο Θριάσιο.
- Η σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων των στοιχείων, όπως αυτές προέκυψαν από την διαλυτοποίηση των δειγμάτων εδάφους με οξέα εν θερμώ και τις αντίστοιχες από εκείνη που πραγματοποιήθηκε με 0,5N HCl εν ψυχρώ, καταδεικνύουν πως στα γεωγενή στοιχεία (Cr, Ni, Co) οι εν ψυχρώ συγκεντρώσεις είναι συστηματικά μικρότερες από τις αντίστοιχες εν θερμώ. Το γεγονός αυτό δείχνει δυσκολία στην αποδέσμευσή τους από τα ορυκτά του εδάφους, που είναι χαρακτηριστικό αυτής της ομάδας στοιχείων. Εξαιρέση αποτελεί η θέση M4 για το Co, στην οποία παρατηρείται αντιστροφή με μικρή όμως διαφορά. Σε ό,τι αφορά στην ομάδα των στοιχείων (Pb, Zn, Cu), που έχουν άμεση σχέση με ανθρωπογενή παρέμβαση, μόνο ο Pb δείχνει να κινητοποιείται πιο εύκολα με την εν ψυχρώ διαλυτοποίηση και αυτό μόνο για τις θέσεις K4, L4, M4, N4. Αυτό ίσως να υποδηλώνει την ύπαρξη μικρής επιβάρυνσης της Παιδικής χαράς 2 σε Pb. Το Mn δείχνει πως στις περισσότερες θέσεις αποδεσμεύεται εύκολα, γεγονός που ίσως οφείλεται στην ικανότητα του Mn να σχηματίζει ευδιάλυτα οξείδια.
- Οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης ($RSD_{\text{samp1}}\%$), όπως αυτές υπολογίστηκαν, για το σύνολο των διπλών εδαφικών δειγμάτων και από τις δύο παιδικές χαρές οδηγούν στη διαπίστωση πως η ετερογένεια αυξάνεται για όλα τα στοιχεία με αύξηση της απόστασης. Αυτό γίνεται αντιληπτό καθώς η τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης ($RSD_{\text{samp1}}\%$) αυξάνεται συστηματικά για κάθε στοιχείο με αύξηση της απόστασης. Μόνο ο Zn από τα 25m στα 50m παρουσιάζει μια μικρή μείωση, όμως και πάλι η ετερογένεια είναι υπαρκτή. Η ομάδα των στοιχείων που υποδηλώνουν γεωγενή προέλευση (Mn, Cr, Ni,

Co) φαίνεται να παρουσιάζει τιμές ετερογένειας χαμηλότερες από τα στοιχεία που υποδηλώνουν ανθρωπογενή προέλευση (Pb, Zn, Cu), μέχρι τα 25m. Από τα 50m και πάνω οι διαφορές αυτές μειώνονται.

- Στα εδαφικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για διαλυτοποίηση με 0,5N διαλύματος HCl εν ψυχρώ, προσδιορίσθηκε το pH και το Eh, ως σημαντικοί παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την κινητικότητα των χημικών στοιχείων [14]. Οι μετρούμενες τιμές pH δείχνουν ένα αλκαλικό περιβάλλον στις περιοχές αυτές του πάρκου. Σε αυτό συνηγορεί και η μέση τιμή του pH = 8,3 σε σύνολο 238 δειγμάτων, όπως αυτή προέκυψε από την μελέτη "Γεωχημεία αστικού εδάφους σε Αθήνα, Ελλάδα: Η σημασία της τοπικής γεωλογίας στον έλεγχο της κατανομής των δυνητικά επιβλαβών ιχνοστοιχείων [55].
- Με βάση τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των στοιχείων Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni και Co κατασκευάστηκαν θεματικοί χάρτες, οι οποίοι απεικονίζουν τη χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων στο έδαφος. Από τη μελέτη αυτών των χαρτών προκύπτουν τα εξής:
 - ❖ Οι συγκεντρώσεις του Pb είναι μεγαλύτερες στην περιοχή της Παιδικής χαράς 1 σε σχέση με την περιοχή της Παιδικής χαράς 2, στην οποία σχεδόν υποδιπλασιάζονται. Είναι χαρακτηριστική η μείωση προς το εσωτερικό του πάρκου (Παιδική χαρά 2) σε αντίθεση με τις θέσεις δειγματοληψίας που εφάπτονται της Λεωφόρου Δημοκρατίας (Παιδική χαρά 1). Αφενός τα φυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στη δέσμευση των μετάλλων, αφετέρου οι ρύποι κυρίως των αυτοκινήτων παλαιάς τεχνολογίας, επιβαρύνουν την περιοχή πλησίον της Λεωφόρου, ενώ η επίδραση μειώνεται με την απόσταση από τον πολυσύχναστο δρόμο. Η θέση C4, που παρουσιάζει μικρή συγκέντρωση σε σχέση με τις γειτονικές, πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη άμμου θαλάσσης επιφανειακά και γύρω από τα παιχνίδια της παιδικής χαράς.
 - ❖ Ανάλογη εικόνα παρουσιάζουν και τα μέταλλα του Zn και Cu, μέταλλα που η συγκέντρωσή τους εξαρτάται άμεσα από ανθρωπογενείς παρεμβάσεις.
 - ❖ Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Mn, Cr, Ni και Co παρουσιάζουν μια αντίστοιχη εικόνα. Οι συγκεντρώσεις στην Παιδική χαρά 1 είναι γενικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στην Παιδική χαρά 2. Στις θέσεις A3, A4, C4 οι συγκεντρώσεις των Cr, Ni και Co είναι μικρότερες από τις υπόλοιπες θέσεις δειγματοληψίας στην Παιδική χαρά 1, ενώ στην Παιδική χαρά 2 για τα αντίστοιχα στοιχεία και για τις θέσεις K3, K4, L3, L4 είναι τοπικά αυξημένες. Ένας σημαντικός λόγος είναι το υπόβαθρο της περιοχής εφόσον και τα τέσσερα αυτά στοιχεία (Mn, Cr, Ni και Co) σχετίζονται άμεσα με αυτό, ενώ οι διαφορές στις συγκεντρώσεις μεταξύ των δύο παιδικών χαρών πιθανόν να οφείλονται και στην χημική ανάλυση και επεξεργασία των εδαφικών δειγμάτων.

5.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

Στην παρούσα μελέτη διαπιστώθηκε η απουσία ρύπανσης στις δύο περιοχές – παιδικές χαρές του Πάρκου Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης «Αντώνης Τρίτσης». Επειδή το πάρκο, όπως αναφέρθηκε και στην αρχή, αποτελεί σημαντικό πόλο έλξης πολιτών των γειτονικών περιοχών με τις οικογένειές τους προτείνονται:

- η επέκταση της μελέτης σε όλο το πάρκο διότι οριοθετείται από οδικούς άξονες με σημαντική κυκλοφορία και
- ανάλογη μελέτη στο νερό των τεχνητών λιμνών του, μιας και φιλοξενούν πολλά είδη φυτών και ζώων .

Προτείνεται επίσης να πραγματοποιηθούν ανάλογες μελέτες σε αντίστοιχους χώρους και σε άλλες περιοχές εντός αστικού ιστού, περιοχές πλησίον βιομηχανικών ζωνών, αλλά και σε σχολεία, θέσεις που χρήζουν μεγαλύτερης ευαισθητοποίησης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

I.1 Διαλυτοποίηση δειγμάτων εδάφους με οξέα εν θερμώ [50]

Διαδικασία:

1. Αρχικά καθαρίστηκαν οι δοκιμαστικοί σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν, με HNO_3 10%
2. Ζυγίστηκαν 0,5000 g δείγματος σε ζυγαριά ακριβείας
3. Προστέθηκαν 5 mL 4:1 $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και αναδεύτηκαν στον μηχανικό αναδευτή
4. Έμειναν τα διαλύματα σε ηρεμία για ένα βράδυ
5. Θερμάνθηκαν τα διαλύματα για 3 ώρες σε ειδική θερμοτράπεζα στους 60°C και για 3 ώρες στους 100°C και στη συνέχεια έμειναν να κρυώσουν
6. Προστέθηκαν 5 mL HCl 20% σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα
7. Θερμάνθηκαν πάλι για 30 λεπτά στους 80°C
8. Τα διαλύματα που προέκυψαν διηθήθηκαν και αραιώθηκαν με αποσταγμένο νερό σε ογκομετρικές φιάλες μέχρι τον όγκο των 20 mL
9. Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διάλυμα με την τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS).

I.2 Διαλυτοποίηση δειγμάτων εδάφους με 0,5 N HCl εν ψυχρώ

Διαδικασία:

1. Ζυγίστηκαν 2g δείγματος σε ζυγό ακριβείας
2. Προστέθηκαν 50 mL HCl 0,5 N
3. Αναδεύτηκαν τα δείγματα για 16 h στη δονούμενη τράπεζα με 200 κύκλους / min
4. Ακολούθησε Φυγοκέντρωση για 15 min
5. Διηθήθηκε το διάλυμα
6. Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διάλυμα με την τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS).

I.3 Προσδιορισμός εδαφικού pH και EH

Διαδικασία:

1. Ζυγίστηκαν 8g από το ξηραμένο εδαφικό δείγμα διαμέτρου κόκκων $< 2\text{mm}$ εντός ποτηριών ζέσεως
2. Προστέθηκαν 10 mL αποσταγμένο νερό, το διάλυμα αναδεύτηκε και στη συνέχεια προστέθηκαν άλλα 10 mL αποσταγμένου νερού
3. Αναδεύτηκαν τα διαλύματα στη μηχανική τράπεζα με 200 κύκλους / min για 15 λεπτά
4. Έμειναν τα διαλύματα να ηρεμήσουν για 30 λεπτά
5. Μετρήθηκε το pH και το EH με ηλεκτρόδιο pH με ηλεκτρονικό πεχάμετρο
6. Έλεγχος της βαθμονόμησης του πεχάμετρου κάθε 8 δείγματα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

II.1 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων

Παιδική χαρά 1. Αναλυτική τεχνική F – AAS.

Δείγματα επιφανειακού εδάφους που διαλυτοποιήθηκαν με οξέα εν θερμώ.

Δείγμα	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)
A1	97,2	94,4	32,4	390,6	1,6	61,6	62,0	16,4
A2	35,9	64,5	26,3	565,7	1,2	55,0	61,4	16,3
A3a	69,5	56,7	27,6	207,3	1,2	41,1	46,7	13,6
A3a	64,2	50,6	28,7	187,0	1,6	41,5	44,3	12,8
A3b	35,0	56,4	29,0	320,3	1,2	42,5	50,5	12,7
A3b	36,5	55,2	29,8	327,1	1,6	44,5	46,8	13,1
A4	40,9	53,6	23,4	308,0	1,6	45,7	48,1	12,7
B1a	37,3	36,9	19,8	299,7	1,2	56,0	59,5	12,7
B1a	42,8	42,0	21,6	333,7	1,2	58,0	63,9	14,0
B1b	36,3	41,4	23,5	372,2	1,2	63,8	72,9	15,1
B1b	32,5	37,3	21,8	328,2	1,2	62,3	67,1	13,9
B2	33,5	127,5	29,1	326,3	0,8	50,6	45,4	11,6
B3	27,0	36,2	19,1	341,2	1,2	53,7	63,2	13,1
B4a	40,7	119,8	31,9	370,1	0,8	59,5	55,5	13,2
B4a	40,6	115,5	30,3	360,2	1,2	49,0	51,8	12,4
B4b	24,3	51,8	20,3	330,8	0,4	53,4	54,6	12,4
B4b	31,9	61,8	21,1	338,7	0,8	55,4	55,8	12,8
C1	31,2	43,2	20,4	363,7	1,2	65,1	64,7	13,6
C2a	26,7	48,6	19,5	365,1	0,8	57,4	60,2	13,2
C2a	28,7	48,2	19,1	360,0	0,8	61,3	58,5	12,7
C2b	29,8	44,9	19,5	382,1	1,2	60,8	67,1	13,9
C2b	28,5	44,0	19,8	392,4	0,8	61,8	67,4	13,9
C3a	25,8	51,2	18,3	333,3	1,2	60,8	62,0	13,1
C3a	31,1	57,1	20,4	376,4	1,2	64,3	67,1	14,4
C3b	33,5	46,6	18,7	340,0	1,2	61,0	66,6	13,9
C3b	31,3	46,3	18,6	205,6	1,2	61,8	68,1	13,9
C4	11,5	49,3	11,1	337,2	0,8	36,1	24,2	8,7
D1a	31,8	118,3	19,9	331,6	0,8	59,6	67,5	13,9
D1a	29,4	104,8	18,3	328,3	1,2	55,6	60,3	13,1
D1b	27,9	63,3	16,7	271,2	0,8	49,8	49,8	11,1
D1b	31,3	73,4	19,8	353,0	1,2	50,8	55,9	13,5
D2	23,1	40,2	17,1	333,3	0,8	56,5	57,7	12,7
D3a	28,7	46,3	17,9	319,8	1,2	57,4	62,2	13,2
D3a	27,4	46,4	17,4	318,4	1,2	60,7	60,3	13,9
D3b	26,3	41,8	17,5	323,1	1,2	53,3	60,1	13,1
D3b	27,1	41,1	18,0	322,4	1,2	57,5	57,8	12,8
D4a	31,0	95,7	18,7	374,3	0,8	66,7	64,8	13,5
D4a	30,7	93,8	20,4	374,0	1,2	65,9	64,7	14,4
D4b	34,4	101,1	20,4	397,8	1,2	65,5	63,9	14,4
D4b	27,8	92,6	17,5	360,5	0,8	60,8	60,8	13,9
NIST2709	15,1	56,0	21,0	308,0	0,8	49,6	49,2	10,3
NIST2709	17,1	59,0	24,3	340,3	0,8	56,2	54,2	10,8
NIST2711	970,3	219,6	93,4	366,9	36,3	20,8	12,8	7,6
NIST2711	851,4	210,9	91,5	353,7	35,0	19,9	13,5	8,0

II.2 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων

Παιδική χαρά 2. Αναλυτική τεχνική F – AAS.

Δείγματα επιφανειακού εδάφους που διαλυτοποιήθηκαν με οξέα εν θερμώ.

Δείγμα	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)
K1	9,1	14,3	6,3	58,7	0,4	28,2	27,0	5,9
K2a	10,7	13,5	7,1	135,5	0,4	28,2	29,8	5,6
K2a	21,4	26,1	13,9	285,2	1,2	52,3	59,8	12,3
K2b	21,9	28,6	13,5	236,0	0,4	44,1	48,5	9,1
K2b	19,4	26,6	13,1	214,9	0,8	44,4	44,0	8,7
K3	21,9	25,5	14,7	255,0	0,8	53,0	56,6	11,6
K4a	25,2	31,5	16,4	261,6	1,2	66,3	66,3	12,0
K4a	25,4	33,4	17,1	290,3	1,2	64,0	73,2	12,3
K4b	12,3	12,7	6,8	116,0	0,4	26,6	25,0	5,2
K4b	25,8	29,3	15,9	283,1	1,2	56,7	60,7	11,9
L1a	19,2	30,3	14,8	260,6	0,8	54,7	52,3	12,0
L1a	17,4	30,1	13,9	240,3	0,8	47,2	47,2	9,5
L1b	21,9	34,6	17,1	270,6	1,2	50,9	54,0	11,5
L1b	17,1	24,2	6,4	192,9	0,4	39,3	38,5	8,7
L2	13,1	18,7	9,9	152,3	0,8	27,4	27,0	7,2
L3a	21,0	24,2	13,1	230,5	0,8	59,8	65,0	11,9
L3a	21,9	25,1	13,1	238,9	0,8	57,7	64,5	10,8
L3b	20,0	23,2	12,4	235,2	0,8	43,9	56,3	10,0
L3b	24,7	23,9	12,3	239,4	0,8	49,4	53,4	9,6
L4	26,1	66,9	14,7	275,7	0,8	54,7	57,8	11,9
M1a	15,4	20,6	11,9	158,6	0,8	35,6	36,4	7,5
M1a	19,0	29,7	16,2	224,9	1,2	45,5	50,7	11,1
M1b	22,6	38,1	20,6	232,2	0,8	48,0	54,4	11,9
M1b	20,8	36,7	19,6	219,2	0,8	41,5	53,1	10,8
M2a	16,7	31,8	10,7	195,2	0,4	40,9	41,3	8,0
M2a	14,0	26,8	4,0	167,5	0,4	36,4	36,4	7,2
M2b	23,9	41,0	13,1	239,7	0,8	52,2	54,2	10,8
M2b	9,2	25,1	8,4	156,1	0,4	36,6	34,6	6,4
M3	15,5	15,5	7,9	102,3	0,8	26,2	27,4	7,5
M4	11,2	17,5	9,6	157,1	0,4	31,1	35,5	6,4
N1	23,0	30,1	13,9	198,8	0,8	24,6	23,8	8,7
N2a	9,5	15,1	6,4	99,4	0,8	13,1	9,9	3,6
N2a	12,7	22,3	9,1	146,3	0,8	16,3	17,9	5,6
N2b	24,6	33,8	14,3	255,0	1,2	28,6	28,2	9,9
N3a	19,9	26,7	13,1	223,7	0,8	42,6	46,2	10,3
N3a	16,4	21,9	10,8	180,8	0,8	38,3	35,5	8,0
N3b	14,8	18,3	9,6	142,8	0,8	27,1	27,9	7,2
N3b	22,6	29,4	13,5	224,4	0,8	39,7	42,9	9,9
N4	18,3	19,9	10,0	205,4	0,4	43,9	42,7	9,6
NIST2709	13,5	38,5	15,9	215,5	0,4	40,5	35,7	7,1
NIST2709	13,8	45,9	18,2	251,1	0,4	42,3	41,5	9,1
NIST2711	817,4	191,4	77,8	304,6	30,7	17,5	12,0	7,2
NIST2711	499,1	122,8	50,3	180,2	19,4	11,9	8,3	4,8

II.3 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων

Τραβέρσες με δείγματα και από τις δύο παιδικές χαρές. Αναλυτική τεχνική F – AAS. Δείγματα επιφανειακού εδάφους που διαλυτοποιήθηκαν με 0,5N HCl εν ψυχρώ.

Δείγμα	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)
A2	24	21	14	551	1,0	5	14	10
A4	38	35	18	302	1,2	8	13	9
B2a	31	22	12	317	1,0	7	11	7
B2b	31	155	13	317	1,0	7	12	7
B4	27	42	11	382	1,0	6	15	8
C2	24	23	9	360	0,7	6	14	8
C4	12	27	5	90	0,5	5	5	3
D2	22	17	8	344	1,0	6	15	8
D4b	29	58	9	362	0,7	7	14	8
D4b	30	59	10	374	1,0	7	14	9
K4	32	16	10	382	1,2	7	18	9
N4	22	7	6	309	1,0	6	14	7
L4	29	10	9	425	1,0	7	17	10
M4a	26	13	8	317	1,2	6	16	9
M4b	25	14	8	312	1,0	7	16	9

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

III.1 Όρια ανιχνευσιμότητας μεθόδου

Στοιχεία	RBLK				Μέσος Όρος (\bar{x})	Τυπική Απόκλιση (s)	Όρια Ανιχνευσιμότητας (=3s)
Pb (mg/Kg)	0,02	0,01	0,03	-0,02	0,01	0,02	0,06
Zn (mg/Kg)	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03
Cu (mg/Kg)	-0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
Mn (mg/Kg)	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
Cd (mg/Kg)	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03
Cr (mg/Kg)	-0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,06
Ni (mg/Kg)	-0,02	-0,05	0,00	0,02	-0,01	0,03	0,09
Co (mg/Kg)	-0,01	0,02	-0,01	-0,01	0,00	0,02	0,06

III.2 Ανάλυση διακύμανσης – Επαναληψιμότητα

Για την εκτίμηση των τριών συνιστωσών της συνολικής διακύμανσης (s^2_{total}), της διακύμανσης της παραμέτρου της χημικής ανάλυσης (s^2_{anal}), της διακύμανσης της παραμέτρου της γεωχημικής διασποράς ($s^2_{geochem}$), καθώς και της διακύμανσης της δειγματοληψίας (s^2_{sampl}), πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση της μεταβλητότητας των τιμών με τη βοήθεια του προγράμματος Anova Roban.

Ακολουθούν πίνακες με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων για όλα τα εδαφικά δείγματα, όπως αυτά χρησιμοποιήθηκαν στο πρόγραμμα Anova Roban. Τα δείγματα $A_i - B_i - C_i - D_i$ ($i=1,2,3,4$) και οι συνδυασμοί τους για τα διπλά δείγματα αντιστοιχούν σε εκείνα της εξωτερικής Παιδικής χαράς 1 του Πάρκου «Α. Τρίτσης», ενώ τα $K_i - L_i - M_i - N_i$ ($i=1,2,3,4$) και οι συνδυασμοί τους για τα διπλά δείγματα αντιστοιχούν σε εκείνα της εσωτερικής Παιδικής χαράς 2. Παρουσιάζονται επίσης οι συνδυασμοί διπλών μεταξύ των δειγμάτων των δύο παιδικών χαρών, καθώς και οι πίνακες με τις συγκεντρώσεις στο σύνολο των δειγμάτων.

Pb (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	69	64	35	37
	B1	37	43	36	33
	B4	41	41	24	32
	C2	27	29	30	29
	C3	26	31	33	31
	D1	32	29	28	31
	D3	29	27	26	27
	D4	31	31	34	28

Pb (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	97	97	36	36
	A3A4	51	51	41	41
	B1B2	37	37	33	33
	B3B4	27	27	34	34
	C1C2	31	31	28	28
	C3C4	30	30	12	12
	D1D2	30	30	23	23
	D3D4	27	27	31	31

Pb (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	97	97	51	51
	B1D1	37	37	30	30
	C1C3	31	31	30	30
	D2D4	23	23	31	31
	A2C2	36	36	28	28
	B2B4	33	33	34	34
	A4C4	41	41	12	12
	B3D3	27	27	27	27

Pb (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
400 m	A1K1	97	97	9	9
	A2K2	36	36	18	18
	A3K3	51	51	22	22
	A4K4	41	41	22	22
	B1L1	37	37	19	19
	B2L2	33	33	13	13
	B3L3	27	27	22	22
	B4L4	34	34	26	26
	C1M1	31	31	19	19

	C2M2	28	28	16	16
	C3M3	30	30	15	15
	C4M4	12	12	11	11
	D1N1	30	30	23	23
	D2N2	23	23	16	16
	D3N3	27	27	18	18
	D4N4	31	31	18	18

Pb (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	K2	11	21	22	19
	K4	25	25	12	26
	L1	19	17	22	17
	L3	21	22	20	25
	M1	15	19	23	21
	M2	17	14	24	9
	N3	20	16	15	23

Pb (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	K1K2	9	9	18	18
	K3K4	22	22	22	22
	L1L2	19	19	13	13
	L3L4	22	22	26	26
	M1M2	19	19	16	16
	M3M4	19	19	11	11
	N3N4	18	18	18	18

Pb (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	K1K3	9	9	22	22
	L1N1	19	19	23	23
	M1M3	19	19	15	15
	K2M2	18	18	16	16
	L2L4	13	13	26	26
	K4M4	22	22	11	11
	L3N3	22	22	18	18

Pb (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	69	64	35	37
	B1	37	43	36	33
	B4	41	41	24	32
	C2	27	29	30	29

	C3	26	31	33	31
	D1	32	29	28	31
	D3	29	27	26	27
	D4	31	31	34	28
	K2	11	21	22	19
	K4	25	25	12	26
	L1	19	17	22	177
	L3	21	22	20	25
	M1	15	19	23	21
	M2	17	14	24	9
	N3	20	16	15	23

Pb (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	97	97	36	36
	A3A4	51	51	41	41
	B1B2	37	37	33	33
	B3B4	27	27	34	34
	C1C2	31	31	28	28
	C3C4	30	30	12	12
	D1D2	30	30	23	23
	D3D4	27	27	31	31
	K1K2	9	9	18	18
	K3K4	22	22	22	22
	L1L2	19	19	13	13
	L3L4	22	22	26	26
	M1M2	19	19	16	16
	M3M4	19	19	11	11
N3N4	18	18	18	18	

Pb (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	97	97	51	51
	B1D1	37	37	30	30
	C1C3	31	31	30	30
	D2D4	23	23	31	31
	A2C2	36	36	28	28
	B2B4	33	33	34	34
	A4C4	41	41	12	12
	B3D3	27	27	27	27
	K1K3	9	9	22	22
	L1N1	19	19	23	23
	M1M3	19	19	15	15
	K2M2	18	18	16	16
	L2L4	13	13	26	26
	K4M4	22	22	11	11
L3N3	22	22	18	18	

Zn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	57	51	56	55
	B1	37	42	41	37
	B4	120	116	52	62
	C2	49	48	45	44
	C3	51	57	47	46
	D1	118	105	63	73
	D3	46	46	42	41
	D4	96	94	101	93

Zn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	94	94	65	65
	A3A4	55	55	54	54
	B1B2	39	39	127	127
	B3B4	36	36	87	87
	C1C2	43	43	46	46
	C3C4	50	50	49	49
	D1D2	90	90	40	40
	D3D4	44	44	96	96

Zn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	94	94	55	55
	B1D1	39	39	90	90
	C1C3	43	43	50	50
	D2D4	40	40	96	96
	A2C2	65	65	46	46
	B2B4	127	127	87	87
	A4C4	54	54	49	49
	B3D3	36	36	44	44

Zn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
400 m	A1K1	94	94	14	14
	A2K2	65	65	24	24
	A3K3	55	55	25	25
	A4K4	54	54	27	27
	B1L1	39	39	30	30
	B2L2	127	127	19	19
	B3L3	36	36	24	24
	B4L4	87	87	67	67
	C1M1	43	43	31	31

	C2M2	46	46	31	31
	C3M3	50	50	15	15
	C4M4	49	49	18	18
	D1N1	90	90	30	30
	D2N2	40	40	24	24
	D3N3	44	44	24	24
	D4N4	96	96	20	20

Zn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	K2	14	26	29	27
	K4	32	33	13	29
	L1	30	30	35	24
	L3	24	25	23	24
	M1	21	30	38	37
	M2	32	27	41	25
	N3	27	22	18	29

Zn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	K1K2	14	14	24	24
	K3K4	25	25	27	27
	L1L2	30	30	19	19
	L3L4	24	24	67	67
	M1M2	31	31	31	31
	M3M4	15	15	18	18
	N3N4	24	24	20	20

Zn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	K1K3	14	14	25	25
	L1N1	30	30	30	30
	M1M3	31	31	15	15
	K2M2	24	24	31	31
	L2L4	19	19	67	67
	K4M4	27	27	18	18
	L3N3	24	24	24	24

Zn (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	57	51	56	55
	B1	37	42	41	37
	B4	120	116	52	62
	C2	49	48	45	44

	C3	51	57	47	46
	D1	118	105	63	73
	D3	46	46	42	41
	D4	96	94	101	93
	K2	14	26	29	27
	K4	32	33	13	29
	L1	30	30	35	24
	L3	24	25	23	24
	M1	21	30	38	37
	M2	32	27	41	25
	N3	27	22	18	29

Zn (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	94	94	65	65
	A3A4	55	55	54	54
	B1B2	39	39	127	127
	B3B4	36	36	87	87
	C1C2	43	43	46	46
	C3C4	50	50	49	49
	D1D2	90	90	40	40
	D3D4	44	44	96	96
	K1K2	14	14	24	24
	K3K4	25	25	27	27
	L1L2	30	30	19	19
	L3L4	24	24	67	67
	M1M2	31	31	31	31
	M3M4	15	15	18	18
N3N4	24	24	20	20	

Zn (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	94	94	55	55
	B1D1	39	39	90	90
	C1C3	43	43	50	50
	D2D4	40	40	96	96
	A2C2	65	65	46	46
	B2B4	127	127	87	87
	A4C4	54	54	49	49
	B3D3	36	36	44	44
	K1K3	14	14	25	25
	L1N1	30	30	30	30
	M1M3	31	31	15	15
	K2M2	24	24	31	31
	L2L4	19	19	67	67
	K4M4	27	27	18	18
L3N3	24	24	24	24	

Cu (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	28	29	29	30
	B1	20	22	24	22
	B4	32	30	20	21
	C2	20	19	19	20
	C3	18	20	19	19
	D1	20	18	17	20
	D3	18	17	18	18
	D4	19	20	20	17

Cu (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	32	32	26	26
	A3A4	29	29	23	23
	B1B2	22	22	29	29
	B3B4	19	19	26	26
	C1C2	20	20	19	19
	C3C4	19	19	11	11
	D1D2	19	19	17	17
	D3D4	18	18	19	19

Cu (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	32	32	29	29
	B1D1	22	22	19	19
	C1C3	20	20	19	19
	D2D4	17	17	19	19
	A2C2	26	26	19	19
	B2B4	29	29	26	26
	A4C4	23	23	11	11
	B3D3	19	19	18	18

Cu (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
400 m	A1K1	32	32	6	6
	A2K2	26	26	12	12
	A3K3	29	29	15	15
	A4K4	23	23	14	14
	B1L1	22	22	13	13
	B2L2	29	29	10	10
	B3L3	19	19	13	13
	B4L4	26	26	15	15
	C1M1	20	20	17	17

	C2M2	19	19	9	9
	C3M3	19	19	8	8
	C4M4	11	11	10	10
	D1N1	19	19	14	14
	D2N2	17	17	10	10
	D3N3	18	18	12	12
	D4N4	19	19	10	10

Cu (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	K2	7	14	14	13
	K4	16	17	7	16
	L1	15	14	17	6
	L3	13	13	12	12
	M1	12	16	21	20
	M2	11	4	13	8
	N3	13	11	10	14

Cu (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	K1K2	6	6	12	12
	K3K4	15	15	14	14
	L1L2	13	13	10	10
	L3L4	13	13	15	15
	M1M2	17	17	9	9
	M3M4	8	8	10	10
	N3N4	12	12	10	10

Cu (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	K1K3	6	6	15	15
	L1N1	13	13	14	14
	M1M3	17	17	8	8
	K2M2	12	12	9	9
	L2L4	10	10	15	15
	K4M4	14	14	10	10
	L3N3	13	13	12	12

Cu (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	28	29	29	30
	B1	20	22	24	22
	B4	32	30	20	21
	C2	20	19	19	20

	C3	18	20	19	19
	D1	20	18	17	20
	D3	18	17	18	18
	D4	19	20	20	17
	K2	7	14	14	13
	K4	16	17	7	16
	L1	15	14	17	6
	L3	13	13	12	12
	M1	12	16	21	20
	M2	11	4	13	8
	N3	13	11	10	14

Cu (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	32	32	26	26
	A3A4	29	29	23	23
	B1B2	22	22	29	29
	B3B4	19	19	26	26
	C1C2	20	20	19	19
	C3C4	19	19	11	11
	D1D2	19	19	17	17
	D3D4	18	18	19	19
	K1K2	6	6	12	12
	K3K4	15	15	14	14
	L1L2	13	13	10	10
	L3L4	13	13	15	15
	M1M2	17	17	9	9
	M3M4	8	8	10	10
N3N4	12	12	10	10	

Cu (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	32	32	29	29
	B1D1	22	22	19	19
	C1C3	20	20	19	19
	D2D4	17	17	19	19
	A2C2	26	26	19	19
	B2B4	29	29	26	26
	A4C4	23	23	11	11
	B3D3	19	19	18	18
	K1K3	6	6	15	15
	L1N1	13	13	14	14
	M1M3	17	17	8	8
	K2M2	12	12	9	9
	L2Λ4	10	10	15	15
	K4M4	14	14	10	10
L3N3	13	13	12	12	

Mn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	207	187	320	327
	B1	300	334	372	328
	B4	370	360	331	339
	C2	365	360	382	392
	C3	333	376	340	206
	D1	332	328	271	353
	D3	320	318	323	322
	D4	374	374	398	360

Mn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	391	391	566	566
	A3A4	260	260	308	308
	B1B2	333	333	326	326
	B3B4	341	341	350	350
	C1C2	364	364	375	375
	C3C4	314	314	337	337
	D1D2	321	321	333	333
	D3D4	321	321	377	377

Mn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	391	391	260	260
	B1D1	333	333	321	321
	C1C3	364	364	314	314
	D2D4	333	333	377	377
	A2C2	566	566	375	375
	B2B4	326	326	350	350
	A4C4	308	308	337	337
	B3D3	341	341	321	321

Mn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
400 m	A1K1	391	391	59	59
	A2K2	566	566	218	218
	A3K3	260	260	255	255
	A4K4	308	308	238	238
	B1L1	333	333	241	241
	B2L2	326	326	152	152
	B3L3	341	341	236	236
	B4L4	350	350	276	276
	C1M1	364	364	209	209

	C2M2	375	375	190	190
	C3M3	314	314	102	102
	C4M4	337	337	157	157
	D1N1	321	321	199	199
	D2N2	333	333	167	167
	D3N3	321	321	193	193
	D4N4	377	377	205	205

Mn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	K2	135	285	236	215
	K4	262	290	116	283
	L1	261	240	271	193
	L3	231	239	235	239
	M1	159	225	232	219
	M2	195	167	240	156
	N3	224	181	143	224

Mn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	K1K2	59	59	218	218
	K3K4	255	255	238	238
	L1L2	241	241	152	152
	L3Λ4	236	236	276	276
	M1M2	209	209	190	190
	M3M4	102	102	157	157
	N3N4	193	193	205	205

Mn (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	K1K3	59	59	255	255
	L1N1	241	241	199	199
	M1M3	209	209	102	102
	K2M2	218	218	190	190
	L2L4	152	152	276	276
	K4M4	238	238	157	157
	L3N3	236	236	193	193

Mn (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	207	187	320	327
	B1	300	334	372	328
	B4	370	360	331	339
	C2	365	360	382	392

	C3	333	376	340	206
	D1	332	328	271	353
	D3	320	318	323	322
	D4	374	374	398	360
	K2	135	285	236	215
	K4	262	290	116	283
	L1	261	240	271	193
	L3	231	239	235	239
	M1	159	225	232	219
	M2	195	167	240	156
	N3	224	181	143	224

Mn (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	391	391	566	566
	A3A4	260	260	308	308
	B1B2	333	333	326	326
	B3B4	341	341	350	350
	C1C2	364	364	375	375
	C3C4	314	314	337	337
	D1D2	321	321	333	333
	D3D4	321	321	377	377
	K1K2	59	59	218	218
	K3K4	255	255	238	238
	L1L2	241	241	152	152
	L3L4	236	236	276	276
	M1M2	209	209	190	190
	M3M4	102	102	157	157
N3N4	193	193	205	205	

Mn (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	391	391	260	260
	B1D1	333	333	321	321
	C1C3	364	364	314	314
	D2D4	333	333	377	377
	A2C2	566	566	375	375
	B2B4	326	326	350	350
	A4C4	308	308	337	337
	B3D3	341	341	321	321
	K1K3	59	59	255	255
	L1N1	241	241	199	199
	M1M3	209	209	102	102
	K2M2	218	218	190	190
	L2Λ4	152	152	276	276
	K4M4	238	238	157	157
L3N3	236	236	193	193	

Cd (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	1,2	1,6	1,2	1,6
	B1	1,2	1,2	1,2	1,2
	B4	0,8	1,2	0,4	0,8
	C2	0,8	0,8	1,2	0,8
	C3	1,2	1,2	1,2	1,2
	D1	0,8	1,2	0,8	1,2
	D3	1,2	1,2	1,2	1,2
	D4	0,8	1,2	1,2	0,8

Cd (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	1,6	1,6	1,2	1,2
	A3A4	1,4	1,4	1,6	1,6
	B1B2	1,2	1,2	0,8	0,8
	B3B4	1,2	1,2	0,8	0,8
	C1C2	1,2	1,2	0,9	0,9
	C3C4	1,2	1,2	0,8	0,8
	D1D2	1,0	1,0	0,8	0,8
	D3D4	1,2	1,2	1,0	1,0

Cd (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	1,6	1,6	1,4	1,4
	B1D1	1,2	1,2	1,0	1,0
	C1C3	1,2	1,2	1,2	1,2
	D2D4	0,8	0,8	1,0	1,0
	A2C2	1,2	1,2	0,9	0,9
	B2B4	0,8	0,8	0,8	0,8
	A4C4	1,6	1,6	0,8	0,8
	B3D3	1,2	1,2	1,2	1,2

Cd (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
400 m	A1K1	1,6	1,6	0,4	0,4
	A2K2	1,2	1,2	0,7	0,7
	A3K3	1,4	1,4	0,8	0,8
	A4K4	1,6	1,6	1,0	1,0
	B1L1	1,2	1,2	0,8	0,8
	B2L2	0,8	0,8	0,8	0,8
	B3L3	1,2	1,2	0,8	0,8
	B4L4	0,8	0,8	0,8	0,8
	C1M1	1,2	1,2	0,9	0,9

	C2M2	0,9	0,9	0,5	0,5
	C3M3	1,2	1,2	0,8	0,8
	C4M4	0,8	0,8	0,4	0,4
	D1N1	1,0	1,0	0,8	0,8
	D2N2	0,8	0,8	0,9	0,9
	D3N3	1,2	1,2	0,8	0,8
	D4N4	1,0	1,0	0,4	0,4

Cd (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	K2	0,4	1,2	0,4	0,8
	K4	1,2	1,2	0,4	1,2
	L1	0,8	0,8	1,2	0,4
	L3	0,8	0,8	0,8	0,8
	M1	0,8	1,2	0,8	0,8
	M2	0,4	0,4	0,8	0,4
	N3	0,8	0,8	0,8	0,8

Cd (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	K1K2	0,4	0,4	0,7	0,7
	K3K4	0,8	0,8	1,0	1,0
	L1L2	0,8	0,8	0,8	0,8
	L3L4	0,8	0,8	0,8	0,8
	M1M2	0,9	0,9	0,5	0,5
	M3M4	0,8	0,8	0,4	0,4
	N3N4	0,8	0,8	0,4	0,4

Cd (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	K1K3	0,4	0,4	0,8	0,8
	L1N1	0,8	0,8	0,8	0,8
	M1M3	0,9	0,9	0,8	0,8
	K2M2	0,7	0,7	0,5	0,5
	L2L4	0,8	0,8	0,8	0,8
	K4M4	1,0	1,0	0,4	0,4
	L3N3	0,8	0,8	0,8	0,8

Cd (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	1,2	1,6	1,2	1,6
	B1	1,2	1,2	1,2	1,2
	B4	0,8	1,2	0,4	0,8
	C2	0,8	0,8	1,2	0,8

	C3	1,2	1,2	1,2	1,2
	D1	0,8	1,2	0,8	1,2
	D3	1,2	1,2	1,2	1,2
	D4	0,8	1,2	1,2	0,8
	K2	0,4	1,2	0,4	0,8
	K4	1,2	1,2	0,4	1,2
	L1	0,8	0,8	1,2	0,4
	L3	0,8	0,8	0,8	0,8
	M1	0,8	1,2	0,8	0,8
	M2	0,4	0,4	0,8	0,4
	N3	0,8	0,8	0,8	0,8

Cd (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	1,6	1,6	1,2	1,2
	A3A4	1,4	1,4	1,6	1,6
	B1B2	1,2	1,2	0,8	0,8
	B3B4	1,2	1,2	0,8	0,8
	C1C2	1,2	1,2	0,9	0,9
	C3C4	1,2	1,2	0,8	0,8
	D1D2	1,0	1,0	0,8	0,8
	D3D4	1,2	1,2	1,0	1,0
	K1K2	0,4	0,4	0,7	0,7
	K3K4	0,8	0,8	1,0	1,0
	L1L2	0,8	0,8	0,8	0,8
	L3L4	0,8	0,8	0,8	0,8
	M1M2	0,9	0,9	0,5	0,5
	M3M4	0,8	0,8	0,4	0,4
N3N4	0,8	0,8	0,4	0,4	

Cd (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	1,6	1,6	1,4	1,4
	B1D1	1,2	1,2	1,0	1,0
	C1C3	1,2	1,2	1,2	1,2
	D2D4	0,8	0,8	1,0	1,0
	A2C2	1,2	1,2	0,9	0,9
	B2B4	0,8	0,8	0,8	0,8
	A4C4	1,6	1,6	0,8	0,8
	B3D3	1,2	1,2	1,2	1,2
	K1K3	0,4	0,4	0,8	0,8
	L1N1	0,8	0,8	0,8	0,8
	M1M3	0,9	0,9	0,8	0,8
	K2M2	0,7	0,7	0,5	0,5
	L2L4	0,8	0,8	0,8	0,8
	K4M4	1,0	1,0	0,4	0,4
L3N3	0,8	0,8	0,8	0,8	

Cr (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	41	41	43	44
	B1	56	58	64	62
	B4	59	49	53	55
	C2	57	61	61	62
	C3	61	64	61	62
	D1	60	56	50	51
	D3	57	61	53	57
	D4	67	66	66	61

Cr (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	62	62	55	55
	A3A4	42	42	46	46
	B1B2	60	60	51	51
	B3B4	54	54	54	54
	C1C2	65	65	60	60
	C3C4	62	62	36	36
	D1D2	54	54	56	56
	D3D4	57	57	65	65

Cr (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	62	62	42	42
	B1D1	60	60	54	54
	C1C3	65	65	62	62
	D2D4	56	56	65	65
	A2C2	55	55	60	60
	B2B4	51	51	54	54
	A4C4	46	46	36	36
	B3D3	54	54	57	57

Cr (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
400 m	A1K1	62	62	28	28
	A2K2	55	55	42	42
	A3K3	42	42	53	53
	A4K4	46	46	53	53
	B1L1	60	60	48	48
	B2L2	51	51	27	27
	B3L3	54	54	53	53
	B4L4	54	54	55	55
	C1M1	65	65	43	43

	C2M2	60	60	42	42
	C3M3	62	62	26	26
	C4M4	36	36	31	31
	D1N1	54	54	25	25
	D2N2	56	56	19	19
	D3N3	57	57	37	37
	D4N4	65	65	44	44

Cr (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	K2	28	52	44	44
	K4	66	64	27	57
	L1	55	47	51	39
	L3	60	58	44	49
	M1	36	46	48	42
	M2	41	36	52	37
	N3	43	38	27	40

Cr (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	K1K2	28	28	42	42
	K3K4	53	53	53	53
	L1L2	48	48	27	27
	L3L4	53	53	55	55
	M1M2	43	43	42	42
	M3M4	26	26	31	31
	N3N4	37	37	44	44

Cr (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	K1K3	28	28	53	53
	L1N1	48	48	25	25
	M1M3	43	43	26	26
	K2M2	42	42	42	42
	L2L4	27	27	55	55
	K4M4	53	53	31	31
	L3N3	53	53	37	37

Cr (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	41	41	43	44
	B1	56	58	64	62
	B4	59	49	53	55
	C2	57	61	61	62

	C3	61	64	61	62
	D1	60	56	50	51
	D3	57	61	53	57
	D4	67	66	66	61
	K2	28	52	44	44
	K4	66	64	27	57
	L1	55	47	51	39
	L3	60	58	44	49
	M1	36	46	48	42
	M2	41	36	52	37
	N3	43	38	27	40

Cr (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	62	62	55	55
	A3A4	42	42	46	46
	B1B2	60	60	51	51
	B3B4	54	54	54	54
	C1C2	65	65	60	60
	C3C4	62	62	36	36
	D1D2	54	54	56	56
	D3D4	57	57	65	65
	K1K2	28	28	42	42
	K3K4	53	53	53	53
	L1L2	48	48	27	27
	L3L4	53	53	55	55
	M1M2	43	43	42	42
	M3M4	26	26	31	31
N3N4	37	37	44	44	

Cr (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	62	62	42	42
	B1D1	60	60	54	54
	C1C3	65	65	62	62
	D2D4	56	56	65	65
	A2C2	55	55	60	60
	B2B4	51	51	54	54
	A4C4	46	46	36	36
	B3D3	54	54	57	57
	K1K3	28	28	53	53
	L1N1	48	48	25	25
	M1M3	43	43	26	26
	K2M2	42	42	42	42
	L2Λ4	27	27	55	55
	K4M4	53	53	31	31
L3N3	53	53	37	37	

Ni (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	47	44	50	47
	B1	60	64	73	67
	B4	56	52	55	56
	C2	60	59	67	67
	C3	62	67	67	68
	D1	68	60	50	56
	D3	62	60	60	58
	D4	65	65	64	61

Ni (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	62	62	61	61
	A3A4	47	47	48	48
	B1B2	66	66	45	45
	B3B4	63	63	54	54
	C1C2	65	65	63	63
	C3C4	66	66	24	24
	D1D2	58	58	58	58
	D3D4	60	60	64	64

Ni (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	62	62	47	47
	B1D1	66	66	58	58
	C1C3	65	65	66	66
	D2D4	58	58	64	64
	A2C2	61	61	63	63
	B2B4	45	45	54	54
	A4C4	48	48	24	24
	B3D3	63	63	60	60

Ni (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
400 m	A1K1	62	62	27	27
	A2K2	61	61	46	46
	A3K3	47	47	57	57
	A4K4	48	48	56	56
	B1L1	66	66	48	48
	B2L2	45	45	27	27
	B3L3	63	63	60	60
	B4L4	54	54	58	58
	C1M1	65	65	49	49

	C2M2	63	63	42	42
	C3M3	66	66	27	27
	C4M4	24	24	35	35
	D1N1	58	58	24	24
	D2N2	58	58	19	19
	D3N3	60	60	38	38
	D4N4	64	64	43	43

Ni (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	K2	30	60	48	44
	K4	66	73	25	61
	L1	52	47	54	38
	L3	65	65	56	53
	M1	36	51	54	53
	M2	41	36	54	35
	N3	46	36	28	43

Ni (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	K1K2	27	27	46	46
	K3K4	57	57	56	56
	L1L2	48	48	27	27
	Λ3Λ4	60	60	58	58
	M1M2	49	49	42	42
	M3M4	27	27	35	35
	N3N4	38	38	43	43

Ni (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	K1K3	27	27	57	57
	L1N1	48	48	24	24
	M1M3	49	49	27	27
	K2M2	46	46	42	42
	L2L4	27	27	58	58
	K4M4	56	56	35	35
	L3N3	60	60	38	38

Ni (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	47	44	50	47
	B1	60	64	73	67
	B4	56	52	55	56
	C2	60	59	67	67

	C3	62	67	67	68
	D1	68	60	50	56
	D3	62	60	60	58
	D4	65	65	64	61
	K2	30	60	48	44
	K4	66	73	25	61
	L1	52	47	54	38
	L3	65	65	56	53
	M1	36	51	54	53
	M2	41	36	54	35
	N3	46	36	28	43

Ni (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	62	62	61	61
	A3A4	47	47	48	48
	B1B2	66	66	45	45
	B3B4	63	63	54	54
	C1C2	65	65	63	63
	C3C4	66	66	24	24
	D1D2	58	58	58	58
	D3D4	60	60	64	64
	K1K2	27	27	46	46
	K3K4	57	57	56	56
	L1L2	48	48	27	27
	L3A4	60	60	58	58
	M1M2	49	49	42	42
	M3M4	27	27	35	35
N3N4	38	38	43	43	

Ni (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	62	62	47	47
	B1D1	66	66	58	58
	C1C3	65	65	66	66
	D2D4	58	58	64	64
	A2C2	61	61	63	63
	B2B4	45	45	54	54
	A4C4	48	48	24	24
	B3D3	63	63	60	60
	K1K3	27	27	57	57
	L1N1	48	48	24	24
	M1M3	49	49	27	27
	K2M2	46	46	42	42
	L2A4	27	27	58	58
	K4M4	56	56	35	35
L3N3	60	60	38	38	

Co (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	14	13	13	13
	B1	13	14	15	14
	B4	13	12	12	13
	C2	13	13	14	14
	C3	13	14	14	14
	D1	14	13	11	13
	D3	13	14	13	13
	D4	14	14	14	14

Co (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	16	16	16	16
	A3A4	13	13	13	13
	B1B2	14	14	12	12
	B3B4	13	13	13	13
	C1C2	14	14	13	13
	C3C4	14	14	9	9
	D1D2	13	13	13	13
	D3D4	13	13	14	14

Co (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	16	16	13	13
	B1D1	14	14	13	13
	C1C3	14	14	14	14
	D2D4	13	13	14	14
	A2C2	16	16	13	13
	B2B4	12	12	13	13
	A4C4	13	13	9	9
	B3D3	13	13	13	13

Co (mg/Kg) – Παιδική χαρά 1					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
400 m	A1K1	16	16	6	6
	A2K2	16	16	9	9
	A3K3	13	13	12	12
	A4K4	13	13	10	10
	B1L1	14	14	10	10
	B2L2	12	12	7	7
	B3L3	13	13	11	11
	B4L4	13	13	12	12
	C1M1	14	14	10	10

	C2M2	13	13	8	8
	C3M3	14	14	8	8
	C4M4	9	9	6	6
	D1N1	13	13	9	9
	D2N2	13	13	6	6
	D3N3	13	13	9	9
	D4N4	14	14	10	10

Co (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	K2	6	12	9	9
	K4	12	12	5	12
	L1	12	10	12	9
	L3	12	11	10	10
	M1	8	11	12	11
	M2	8	7	11	6
	N3	10	8	7	10

Co (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	K1K2	6	6	9	9
	K3K4	12	12	10	10
	L1L2	10	10	7	7
	L3L4	11	11	12	12
	M1M2	10	10	8	8
	M3M4	8	8	6	6
	N3N4	9	9	10	10

Co (mg/Kg) – Παιδική χαρά 2					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	K1K3	6	6	12	12
	L1N1	10	10	9	9
	M1M3	10	10	8	8
	K2M2	9	9	8	8
	L2L4	7	7	12	12
	K4M4	10	10	6	6
	L3N3	11	11	9	9

Co (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
2 m	A3	14	13	13	13
	B1	13	14	15	14
	B4	13	12	12	13
	C2	13	13	14	14

	C3	13	14	14	14
	D1	14	13	11	13
	D3	13	14	13	13
	D4	14	14	14	14
	K2	6	12	9	9
	K4	12	12	5	12
	L1	12	10	12	9
	L3	12	11	10	10
	M1	8	11	12	11
	M2	8	7	11	6
	N3	10	8	7	10

Co (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
25 m	A1A2	16	16	16	16
	A3A4	13	13	13	13
	B1B2	14	14	12	12
	B3B4	13	13	13	13
	C1C2	14	14	13	13
	C3C4	14	14	9	9
	D1D2	13	13	13	13
	D3D4	13	13	14	14
	K1K2	6	6	9	9
	K3K4	12	12	10	10
	L1L2	10	10	7	7
	L3L4	11	11	12	12
	M1M2	10	10	8	8
	M3M4	8	8	6	6
N3N4	9	9	10	10	

Co (mg/Kg) – Σύνολο Δειγμάτων					
Απόσταση Διπλών	Δείγμα	s1a1	s1a2	s2a1	s2a2
50 m	A1A3	16	16	13	13
	B1D1	14	14	13	13
	C1C3	14	14	14	14
	D2D4	13	13	14	14
	A2C2	16	16	13	13
	B2B4	12	12	13	13
	A4C4	13	13	9	9
	B3D3	13	13	13	13
	K1K3	6	6	12	12
	L1N1	10	10	9	9
	M1M3	10	10	8	8
	K2M2	9	9	8	8
	L2Λ4	7	7	12	12
	K4M4	10	10	6	6
	L3N3	11	11	9	9

ROBUST ANALYSIS OF VARIANCE σε κάθε μέταλλο, για το σύνολο των διπλών δειγμάτων στα 2m, 25m, 50m και 400m.

Pb				
ROBUST ANOVA RESULTS: Pb 2m				
Mean = 26,148615				
Standard Deviation (Total) = 8,9266262				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	8,0434465	1,9957105	3,3173428	3,8713851
Percentage Variance	81,191332	4,9982778	13,810392	18,808669
Relative Uncertainty	-	15,264369	25,37299	29,610632
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Pb 25m				
Mean = 25,201315				
Standard Deviation (Total) = 10,411397				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	8,725646	5,6798139	0	5,6798139
Percentage Variance	70,238814	29,761183	0	29,761183
Relative Uncertainty	-	45,075536	0	45,075536
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Pb 50m				
Mean = 25,030281				
Standard Deviation (Total) = 9,5601034				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	6,6618466	6,8567758	0	6,8567758
Percentage Variance	48,558368	51,44163	0	51,44163
Relative Uncertainty	-	54,787845	0	54,787845
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Pb 400m				
Mean = 25,692837				
Standard Deviation (Total) = 12,178494				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	0	12,178494	0	12,178494
Percentage Variance	0	100,00001	0	100,00001
Relative Uncertainty	-	94,800699	0	94,800699
(% at 95% confidence)				

Zn				
ROBUST ANOVA RESULTS: Zn 2m				
Mean = 43,098743				
Standard Deviation (Total) = 21,743219				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	20,668808	4,2787828	5,221107	6,7504029
Percentage Variance	90,361447	3,8725123	5,766038	9,6385501
Relative Uncertainty	-	19,85572	24,228581	31,325289
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Zn 25m				
Mean = 46,158096				
Standard Deviation (Total) = 30,318502				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	19,125944	23,524664	0	23,524664
Percentage Variance	39,795164	60,204837	0	60,204837
Relative Uncertainty	-	101,93082	0	101,93082
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Zn 50m				
Mean = 44,538139				
Standard Deviation (Total) = 26,952326				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	17,432344	20,555807	0	20,555807
Percentage Variance	41,833009	58,166988	0	58,166988
Relative Uncertainty	-	92,306537	0	92,306537
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Zn 400m				
Mean = 43,509644				
Standard Deviation (Total) = 30,674675				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	0	30,674675	0	30,674675
Percentage Variance	0	100	0	100
Relative Uncertainty	-	141,00173	0	141,00173
(% at 95% confidence)				

Cu				
ROBUST ANOVA RESULTS: Cu 2m				
Mean = 17,015722				
Standard Deviation (Total) = 5,7530255				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	5,3021026	1,3559282	1,7738299	2,2327144
Percentage Variance	84,93831	5,5549575	9,5067336	15,06169
Relative Uncertainty	-	15,937357	20,849305	26,242958
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Cu 25m				
Mean = 16,915546				
Standard Deviation (Total) = 7,4951282				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	6,4215798	3,865263	0	3,865263
Percentage Variance	73,405002	26,594999	0	26,594999
Relative Uncertainty	-	45,700717	0	45,700717
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Cu 50m				
Mean = 16,69128				
Standard Deviation (Total) = 6,4616499				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	5,2603531	3,7525468	0	3,7525468
Percentage Variance	66,273959	33,72604	0	33,72604
Relative Uncertainty	-	44,964157	0	44,964157
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Cu 400m				
Mean = 16,845949				
Standard Deviation (Total) = 8,5941076				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	0	8,5941076	0	8,5941076
Percentage Variance	0	99,999997	0	99,999997
Relative Uncertainty	-	102,03174	0	102,03174
(% at 95% confidence)				

Mn				
ROBUST ANOVA RESULTS: Mn 2m				
Mean = 278,34442				
Standard Deviation (Total) = 79,901756				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	72,877121	4,2651386	32,481144	32,759979
Percentage Variance	83,189735	0,28494014	16,525323	16,810265
Relative Uncertainty	-	3,0646482	23,338814	23,539167
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Mn 25m				
Mean = 274,31064				
Standard Deviation (Total) = 101,61289				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	95,582115	34,48534	0	34,48534
Percentage Variance	88,482148	11,51785	0	11,51785
Relative Uncertainty	-	25,143276	0	25,143276
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Mn 50m				
Mean = 273,83557				
Standard Deviation (Total) = 102,9115				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	79,721123	65,079369	0	65,079369
Percentage Variance	60,009335	39,990668	0	39,990668
Relative Uncertainty	-	47,531713	0	47,531713
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Mn 400m				
Mean = 268,35175				
Standard Deviation (Total) = 133,6432				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	0	133,6432	0	133,6432
Percentage Variance	0	100	0	100
Relative Uncertainty	-	99,603007	0	99,603007
(% at 95% confidence)				

Cr				
ROBUST ANOVA RESULTS: Cr 2m				
Mean = 51,520535				
Standard Deviation (Total) = 10,717317				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	9,2912607	3,1007147	4,3495889	5,3416624
Percentage Variance	75,158337	8,3705015	16,471164	24,841667
Relative Uncertainty	-	12,036811	16,884875	20,736052
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Cr 25m				
Mean = 49,021294				
Standard Deviation (Total) = 11,487216				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	10,038282	5,5847135	0	5,5847135
Percentage Variance	76,364101	23,635904	0	23,635904
Relative Uncertainty	-	22,784847	0	22,784847
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Cr 50m				
Mean = 48,058968				
Standard Deviation (Total) = 13,643226				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	6,0196276	12,243435	0	12,243435
Percentage Variance	19,467272	80,532726	0	80,532726
Relative Uncertainty	-	50,951718	0	50,951718
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Cr 400m				
Mean = 47,236759				
Standard Deviation (Total) = 17,184774				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	0	17,184774	0	17,184774
Percentage Variance	0	100	0	100
Relative Uncertainty	-	72,760175	0	72,760175
(% at 95% confidence)				

Ni				
ROBUST ANOVA RESULTS: Ni 2m				
Mean = 54,5783				
Standard Deviation (Total) = 11,211394				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	9,1799526	4,2519212	4,8316665	6,4361353
Percentage Variance	67,044262	14,383055	18,572682	32,95574
Relative Uncertainty	-	15,580995	17,705449	23,58496
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Ni 25m				
Mean = 50,724319				
Standard Deviation (Total) = 12,686697				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	10,83451	6,60043	0	6,60043
Percentage Variance	72,932548	27,067448	0	27,067448
Relative Uncertainty	-	26,024716	0	26,024716
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Ni 50m				
Mean = 49,946709				
Standard Deviation (Total) = 15,517412				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	6,2150364	14,218417	0	14,218417
Percentage Variance	16,041641	83,958357	0	83,958357
Relative Uncertainty	-	56,934351	0	56,934351
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Ni 400m				
Mean = 49,137291				
Standard Deviation (Total) = 18,218588				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	0	18,218588	0	18,218588
Percentage Variance	0	100	0	100
Relative Uncertainty	-	74,153815	0	74,153815
(% at 95% confidence)				

Co				
ROBUST ANOVA RESULTS: Co 2m				
Mean = 11,652371				
Standard Deviation (Total) = 2,5641193				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	2,2524986	0	1,2251359	1,2251359
Percentage Variance	77,170729	0	22,829273	22,829273
Relative Uncertainty	-	0	21,028096	21,028096
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Co 25m				
Mean = 11,274059				
Standard Deviation (Total) = 2,8795817				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	2,5650275	1,3086729	0	1,3086729
Percentage Variance	79,34604	20,653965	0	20,653965
Relative Uncertainty	-	23,215647	0	23,215647
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Co 50m				
Mean = 11,29688				
Standard Deviation (Total) = 3,1385977				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	2,2355609	2,2029669	0	2,2029669
Percentage Variance	50,734302	49,265698	0	49,265698
Relative Uncertainty	-	39,001334	0	39,001334
(% at 95% confidence)				
ROBUST ANOVA RESULTS: Co 400m				
Mean = 11,22352				
Standard Deviation (Total) = 3,7251058				
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	0	3,7251058	0	3,7251058
Percentage Variance	0	99,999997	0	99,999997
Relative Uncertainty	-	66,380345	0	66,380345
(% at 95% confidence)				

III.3 Συγκεντρωτικά περιγραφικά στατιστικά

Παιδική χαρά 1.

Δείγματα επιφανειακού εδάφους που διαλυτοποιήθηκαν με οξέα εν θερμώ.

Descriptive Statistics – Παιδική χαρά 1						
Μέταλλα	N	Mean	StDev	Minimum	Median	Maximum
Pb (mg/kg)	16	35,6	18,4	11,5	31,1	97,2
Zn (mg/kg)	16	63,5	26,9	36,2	52,0	127,5
Cu (mg/kg)	16	21,8	5,5	11,1	19,9	32,4
Mn (mg/kg)	16	350,6	65,5	260,4	335,4	565,7
Cd (mg/kg)	16	1,1	0,3	0,8	1,2	1,6
Cr (mg/kg)	16	54,9	8,1	36,2	55,7	65,2
Ni (mg/kg)	16	56,6	10,9	24,2	60,7	66,0
Co (mg/kg)	16	13,3	1,7	8,7	13,2	16,4

Παιδική χαρά 2.

Δείγματα επιφανειακού εδάφους που διαλυτοποιήθηκαν με οξέα εν θερμώ.

Descriptive Statistics – Παιδική χαρά 2						
Μέταλλα	N	Mean	StDev	Minimum	Median	Maximum
Pb (mg/kg)	16	18,1	4,5	9,1	18,4	26,1
Zn (mg/kg)	16	26,4	12,1	14,3	24,1	66,9
Cu (mg/kg)	16	11,7	2,9	6,3	11,8	17,1
Mn (mg/kg)	16	193,5	56,4	58,7	202,1	275,7
Cd (mg/kg)	16	0,7	0,2	0,4	0,8	0,99
Cr (mg/kg)	16	39,1	11,7	19,3	41,9	54,7
Ni (mg/kg)	16	40,9	13,3	18,7	42,2	59,8
Co (mg/kg)	16	8,9	1,9	5,9	8,9	11,9

Σύνολο δειγμάτων.

Δείγματα επιφανειακού εδάφους που διαλυτοποιήθηκαν με οξέα εν θερμώ.

Descriptive Statistics – Σύνολο δειγμάτων						
Μέταλλα	N	Mean	StDev	Minimum	Median	Maximum
Pb (mg/kg)	32	27	16	9	23	97
Zn (mg/kg)	32	45	28	14	348	127
Cu (mg/kg)	32	17	7	6	16	32
Mn (mg/kg)	32	272	100	59	268	566
Cd (mg/kg)	32	0,9	0,3	0,4	0,8	1,6
Cr (mg/kg)	32	47	13	19	52	65
Ni (mg/kg)	32	49	14	19	52	66
Co (mg/kg)	32	11	3	6	12	16

Τραβέρσες με δείγματα και από τις δύο παιδικές χαρές.

Δείγματα επιφανειακού εδάφους που διαλυτοποιήθηκαν με 0,5N HCl εν ψυχρώ.

Descriptive Statistics – Τραβέρσες						
Μέταλλα	N	Mean	StDev	Minimum	Median	Maximum
Pb (mg/kg)	12	26	6	12	27	38
Zn (mg/kg)	12	30	24	7	22	89
Cu (mg/kg)	12	10	4	5	10	18
Mn (mg/kg)	12	345	105	90	352	551
Cd (mg/kg)	12	1,0	0,2	0,5	1,0	1,2
Cr (mg/kg)	12	6	1	5	7	8
Ni (mg/kg)	12	14	3	5	14	18
Co (mg/kg)	12	8	2	3	9	10

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Καΐκης Μ., «Αστικό Πράσινο, Λειτουργικό Συστατικό της Πόλης», Εισήγηση στο 13^ο Συνέδριο Πανελληνίου Δικτύου Οικολογικών Οργανώσεων, Ρόδος 19 – 21 Οκτωβρίου 2001 (www.ekke.gr).
- [2] Αραβαντινός Α., Πολεοδομικός Σχεδιασμός. Για μια βιώσιμη ανάπτυξη του αστικού χώρου, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1997/1998.
- [3] Ελληνική νομοθεσία, Υ.Α.10788/2004, ΦΕΚ Δ' 285/5-3-2004.
- [4] WWF Ελλάς, Οδηγός για το περιβάλλον: Πράσινο και ελεύθεροι χώροι στην πόλη, 2009.
- [5] Wong C., Li X., Thornton I., Urban environmental geochemistry of trace metals, Environmental Pollution 142, 2006, pp. 1-16.
- [6] Semple, K.T., Doick, K.J., Jones, K.C., Burauel, P., Craven, A., Harms, H., 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil is complicated. Environmental Science & Technology, 228A-231A.
- [7] Pavlopoulos K., Karymbalis E., Chalkias Ch., Lionis M., Lioni A., Apostolopoulos G., Stournaras G., Stavropoulou M., Management and Improvement of the Aquatic Potential of the Environmental Sensitization Park "Antonis Tritsis", 7th Hellenic Hydrogeological Conference, Athens 2005, vol. I, pp. 419-428.
- [8] Διώτης Μ., Γεωργόπουλος Σ., Ίλιον: Πορεία στους Αιώνες, 6η Έκδοση, σελ. 51, Αθήνα, Μάρτιος 2001.
- [9] Υ.Α.47396/14-11-2005, Π.Δ. 184/18-7-2002. Συγκρότηση Διοικητικού Συμβουλίου του Οργανισμού και Διαχείρισης του Πάρκου Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης Αντώνης "Τρίτσης", <http://www.minenv.gr>.
- [10] Οικονόμος, Ελληνική Ορνιθολογική Εταιρεία, τ. 24, 2005.
- [11] Symeonidis, N., Pikerimi, Field guide to the Neogene of Attica. Publications of the Department of Geology and Paleontology, University of Athens, 1979, Series A, No 33, pp. 1-14.
- [12] Παπανικολάου Δ., Μπάση Ε.-Κ., Κράνης Χ., Δανάμος Γ., Παλαιογεωγραφική εξέλιξη του λεκανοπεδίου Αθηνών από το Άνω Μειόκαινο έως σήμερα, 10^ο Διεθνές Συνέδριο, Θεσσαλονίκη Απρίλιος 2004, τ. XXXVI, σελ. 816-825.
- [13] Johnson C. and Ander L., Urban geochemical mapping studies: how and why we do them, Environ Geochem Health, 2008, pp. 511-530.
- [14] Κελεπερτζής Α., Εφαρμοσμένη Γεωχημεία, Μακεδονικές εκδόσεις, Αθήνα, 2000.
- [15] Κελεπερτζής Α., Εφαρμοσμένη Γεωχημεία, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1993.
- [16] Morel JL., Schwartz C., Florentin L., Kimpe C. Urban Soils, In Enc. Of soils in the Env., 2005, pp.202-208.
- [17] Förstner U., Wittmann G T W., Metal pollution in the aquatic environment, Springer- Verlag, Berlin, 1983.
- [18] Mason C F., Biology of freshwater pollution, 2nd ed., J Wiley & Sons, New York, 1991.

- [19] Campbell P G C., Lewis A G, Chapman P M, Crowder A A., Flether W K., Imber B., Luoma S N., Stokes P M., Winfrey M., Biologically Available Metals in Sediments National Research Council of Canada, Publ., No NRCC 27694, Ottawa, 1988.
- [20] Riley J P., Chester R., Introduction to Marine Chemistry, Academic Press, London, 1971.
- [21] Brewer P G., Minor Elements in Sea-water, Chap. & in Chemical Oceanography, Vol 1, 2ed, J P R Riley and G Skirrow Eds, Academic Press, New York, 1975.
- [22] Millero F J and Sohn ML., Chemical Oceanography, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, 1992.
- [23] Bruland, K. W., Trace elements in sea-water, 1983, pp. 157- 220. In J. P. Riley and R. Chester [eds.], Chemical Oceanography, V 8. Academic.
- [24] Cotton F A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed. J Wiley & Sons, New York, 1980.
- [25] European Commission, Directorate – General XI Air quality daughter directives, position paper on lead, 1997.
- [26] Rudnick R.L. and Gao S., Composition of the continental crust, Treatise on Geochemistry 3, (Holand and Turekian Eds), Elsevier, Amsterdam, 2007, pp.1-64.
- [27] Kabata – Pendias A., Trace Elements in Soils and Plants, 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, LLC, 2001.
- [28] Davis A., Drexler J., Ruby M. and Nicholson A., Micromineralogy of Mine Wastes in Relation to Lead Bioavailability, Butte, Montana, Environmental Science Technology, 1993, v.27, pp. 1414-1425.
- [29] Hutton M., Human health concerns of lead, mercury, cadmium and arsenic. Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment, edited by T.C. Hutchinson and Meena K.M., 1987, pp.53-68.
- [30] Kabata – Pendias A. and Pendias H., Trace Elements in Soils and Plants, Boca Raton, Florida, CRC Press, 1984, Inc. pp. 315-333.
- [31] Μήτσιος Ι., [Γονιμότητα εδαφών](#) : Θρεπτικά στοιχεία φυτών: Μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και εφαρμογές, [Zymel](#), 1^η έκδ., Αθήνα, 2004.
- [32] Παπαδημητρίου Ε., Τοξικοκινητική και βιοχημική μελέτη της επίδρασης χαλκού σε διάφορους ιστούς του αμφίβιου *Rana ridibuda*. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Βιολογίας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2005.
- [33] Κεραμιδάς Κ., Εδαφολογία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2005.
- [34] Τσοτσόλης Ν., Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη καδμίου από εδάφη καλλιεργούμενα με καπνό. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Γεωπονίας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2005.
- [35] Λουκίδου Μ., Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από αραιά διαλύματα με την εφαρμογή της βιορρόφησης. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Χημείας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2003.
- [36] Stoiber R., Minor elements in sphalerite, Economic Geology, 35(4), 1940, pp.501-519.
- [37] Kabata A. – Pendias, Trace Elements in Soils and Plants, 4th ed. Boca Raton, FL: CRC Press, LLC, 2011.

- [38] Tani Y., Miyata N., Ohashi M. et al. 2003. Interaction of Co(II), Zn(II) and As(III/V) with manganese oxides formed by Mn-oxidizing fungus. *16 Int. Symp. Environ. Biogeochem., Book Abstr.* 113, Oirase, Japan.
- [39] USDI. 2009. Mineral Commodity Summaries. USGS. Accessed on July 15, 2009. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs>).
- [40] Wood JM., Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science* 183: 1049 – 1052, 1974.
- [41] Nieboer and Richardson D H S., The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions, *Environ. Pollut. Ser B*, 1: 3-10, 1980.
- [42] Bryan G W., Heavy metal Contamination in the sea, in: *Marine Pollution*, Johnston R Ed, Academic Press, London, pp 185-302, 1976.
- [43] Campbell P G C., Lewis A G, Chapman P M, Crowder A A., Flether W K., Imber B., Luoma S N., Stokes P M., Winfrey M., *Biologically Available Metals in Sediments* National Research Council of Canada, Publ., No NRCC 27694, Ottawa, 1988.
- [44] Brezonik P L., King S O., Mach C E., The influence of water chemistry on trace metal bioavailability and toxicity to aquatic organisms, chap. 1, in *Metal Ecotoxicology: Concepts & Applications*, M C Newman and A W McIntosh Eds, Lewis Publishers, Michigan, 1992.
- [45] Αργυράκη Α., Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτική Γεωχημεία, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2007.
- [46] US-EPA, (2002), Per chlorate Environmental Contamination: Toxicological Review and Risk Characterization (2002 External Review Draft). U.S. Environment Protection Agency, Office of Research and Development National Center for Environmental Assessment, Washington, D.C., NCEA-1-0503.
- [47] Ramsey M.H., Argyraki A., (1997), Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *The Science of the Total Environment*, 198, 243-257.
- [48] Argyraki A., (2005), Methods for estimating measurement uncertainty from sampling in environmental geochemistry soil investigations. *Proceedings of 1st National Conference on Metrology*, Athens 11-12 November, 184.
- [49] Rose A.W., Hawkes H.E. and Webb J.S., (1979), *Geochemistry in Mineral Exploration*, Academic Press, London.
- [50] McGrath S.P. and Cunliffe C.H., (1985), A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36, pp. 794-798.
- [51] Salminen, R. (Ed.) (2005) “Geochemical Atlas of Europe” *Forum of European Geological Surveys (FOREGS)*, ISBN 951-690-913-2.
- [52] Ramsey M.H., Thompson M. and Banerjee E.K. (1987) A realistic assessment of analytical data from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytical Proceedings*, v.24, pp. 260-265.

- [53] AMC (2012) Software: Roban program for robust analysis of variance, <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/ROBAN.asp>
- [54] Massas, I., Ehaliotis, C., Kalivas, D., & Panagopoulou, G. (2010). Concentrations and availability indicators of soil heavy metals; the case of children's playgrounds in the city of Athens (Greece). *Water, Air, and Soil Pollution*, 212(1–4), 51–63.
- [55] Argyraki A., Kelepertzis E., (2014), Urban soil geochemistry in Athens, Greece: the importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Science of the Total Environment* 482–483 (2014) 366–377.
- [56] Nakos, G. (1982). Pollution of soil and vegetation in the Thriassian Plain, Greece. *Plant and Soil*, 66, 271–277.
- [57] Danellis, G. (1993). Copper, chromium, iron and nickel pollution in soils of Thriassio plain. N.T.U.A., pp. 127 (in Greek).
- [58] Tiniakos, D. (1993). Cadmium, lead, zinc and manganese pollution in soils of Thriassio plain. N.T.U.A., pp. 134 (in Greek).
- [59] Massas I, Kalivas D, Ehaliotis C, Gasparatos D. Total and available heavy metal concentrations in soils of the Thriassio plain (Greece) and assessment of soil pollution indexes. *Environ Monit Assess* 2013;185:6751–66.
- [60] Alloway B.J. (1990) Heavy metals in soils (2nd Edition), Blackie Academic and Professional, London.
- [61] Krauskopf, K.B. (1967) Introduction to Geochemistry. McGraw Hill, 721pp.
- [62] Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) Geochemistry in Mineral Exploration, Academic Press, London.
- [63] DEFRA-EA (2002a) Soil guideline values for chromium contamination. Published March 2002. Report SGV4. Department of the Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency, Bristol, England.
- [64] DEFRA-EA (2002b) Soil guideline values for nickel contamination. Published March 2002. Report SGV7. Department of the Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency, Bristol, England.
- [65] DEFRA-EA (2002c) Soil guideline values for lead contamination. Published March 2002. Report SGV10. Department of the Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency, Bristol, England.
- [66] Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., *Biogeochemistry of Trace Elements*, 2nd ed., Wyd. Nauk PWN, Warsaw, 400, 1999 (Po).
- [67] Eriksson J.E. 2001. Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertilizers, precipitation and in oil and crops. Swedish EPA. Rep 5159. Stockholm.
- [68] Takeda A., Kimura K., Yamasaki S-I. 2004. Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group, and agricultural use. *Geoderma* 119:291–307.
- [69] Licht O.A.B. (ed) 2005. *Geochimica de solo do Estano do Parana*. Vol 1/2. Mineropar, Curidiba, Parana (in Spanish).

- [70] Burt R., Wilson M.A., Mays M.D., Lee C.W. 2003. Major and trace elements of selected pedons in the USA. *J. Environ. Qual.* 32:2109–2121.
- [71] Shacklette, H. T. and Boerngen, J. G., Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States, *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1270, 105, 1984.
- [72] FOREGS. 2005. Forum of the European Geological Survey Directors. Geochemical Atlas of Europe, Geological Survey of Finland, Espoo.
- [73] Mason, B. and Moore, C.B. (1982) Principles of Geochemistry. John Wiley, 344 pp, 2nd edition.
- [74] Hedrick J.B. 1995. The global rare-earth cycle. *J. Alloys Compds.* 225:609–618.
- [75] Reimann C., de Caritat P. 1998. *Chemical Elements in the Environment*. Springer-Verlag, Berlin.
- [76] Lansac A. (1996) El hierro, aluminio, manganeso y elementos traza en algunos suelos de Cataluna: Especiación de suelos rojos del bajo Lobregat, *Ph.D., Dissertation*, University of Barcelona.
- [77] Rustullet J. (1996) Estudi de sols fersial. Litics de la serralada litoral catalana: Vora NE del Massis del Garraf, *Ph. D. Dissertation*, University of Barcelona.
- [78] Villalobos, M., Bargar, J., & Sposito, G. (2005). Trace metal retention on biogenic manganese oxide nanoparticles. *Elements*, 1, 223–226.
- [79] Ramsey M.H. and Ellison S.L.R. (eds) (2007) Eurachem/EUROLAB/CITAC/ Nordtest/ AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches Eurachem. ISBN 978 0948926 26 6.
<http://eurachem.org/index.php/publications/guides/musamp>
- [80] Goldschmidt V.M. (1954) Geochemistry. Muir, A. (ed.), International series of monographs on physics. Clarendon Press (Oxford), 731pp.
- [81] Gy P.M. (1992) Sampling of heterogeneous and dynamic material systems: Theories of heterogeneity, sampling and homogenizing. Elsevier (Amsterdam), 653pp.
- [82] Taylor P.D., Ramsey M.H. and Potts P.J. (2005) Spatial contaminant heterogeneity: Quantification with scale of measurement at contrasting sites. *Journal of Environmental Monitoring*, 7, 1364–1370.
- [83] Ramsey, M.H., Solomon-Wisdom, G. and Argyraki, A. (2013) Evaluation of In Situ Heterogeneity of Elements in Solids: Implications for Analytical Geochemistry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37 (4), 379-391.
- [84] Argyraki, A. and Petrakaki, N. (2010) Heterogeneity in heavy metal concentrations in the soil of a firing range area at Kesariani, Athens Greece *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 2010 Proceedings of the 12th International Congress Patras, May, 2010 vol. XLIII, No 5 – 2319-2326