



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

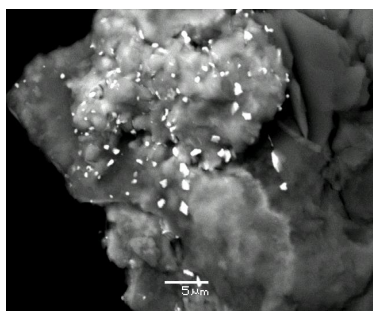
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΒΙΟΠΡΟΣΒΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΔΥΝΗΤΙΚΑ ΤΟΞΙΚΩΝ  
ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΕΔΑΦΗ ΤΟΥ ΛΕΚΑΝΟΠΕΔΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΚΑΤΡΙΤΣΗΣ Σ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ-ΧΡ.



ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2016





**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά  
τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του  
Λεκανοπεδίου Αθηνών**

**Δημήτριος-Χρυσοβαλάντης Σ. Κατρίσης**  
**A.M.:21218**

**Τριμελής Επιτροπή**

**Επιβλέπουσα**

**Αριάδνη Αργυράκη,**  
**Αναπληρώτρια καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α**

**Μέλη**

**Δασενάκης Εμμανουήλ, Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α**  
**Στουραϊτή Χριστίνα, Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α**

**ΑΘΗΝΑ 2016**



## **ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ**

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία διενεργήθηκε εργαστηριακά το 2014, στο εαρινό εξάμηνο του 2<sup>ου</sup> έτους σπουδών και φέρει τον τίτλο «Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του Λεκανοπεδίου Αθηνών». Εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Π.Μ.Σ) «Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία» υπό την επίβλεψη της Δρ. Αριάδνης Αργυράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Γεωχημείας. Είναι πρώτη φορά που πραγματοποιείται στην Αθήνα και την Ελλάδα μια μεγάλη και ολοκληρωμένη γεωχημική έρευνα, που έχει σαν αντικείμενο μελέτης την περιβαλλοντική διαθεσιμότητα (φυτοδιαθεσιμότητα, κινητικότητα, αντιδραστικότητα και βιοπροσβασιμότητα) 9 δυνητικά τοξικών στοιχείων σε αστικά εδάφη. Η εργασία έχει παρουσιαστεί στο κοινωφελές ίδρυμα Λάτση και έχει δημοσιευτεί από τους Δρ. Ευστράτιο Κελεπερτζή και Δρ. Αριάδνη Αργυράκη στο περιοδικό Applied Geochemistry το 2015 με τίτλο: Geochemical Associations for evaluating the availability of potentially harmful elements in urban soils: Lessons learnt from Athens, Greece.

Ολοκληρώνοντας την συγγραφή της διπλωματικής μου διατριβής, επιτυγχάνεται ένας στόχος που παρά τις δυσκολίες και την ψυχική κόπωση, προκαλεί χαρά και ηθική ικανοποίηση. Η εκπόνησή της συνεισφέρει στην καλύτερη επιστημονική έρευνα και κατανόηση ενός προβλήματος, που υφίσταται στα αστικά περιβάλλοντα, με σκοπό την προστασία της φύσης και του ανθρώπου.

Για να διεκπεραιωθεί όμως αυτός ο στόχος, εκτός από τον προσωπικό μου αγώνα, συνετέλεσαν κάποιοι άνθρωποι στους οποίους θα ήθελα να απευθύνω ένα ολόθερμο ευχαριστώ και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της εργασίας μου κυρία Αργυράκη Αριάδνη, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με την μελέτη και την έρευνα ενός σύγχρονου γεωχημικού ζητήματος, που είναι έντονο στα αστικά κέντρα. Την ευχαριστώ για την αρωγή της στο σχεδιασμό της διατριβής, την οργάνωση, την ερμηνεία των αποτελεσμάτων και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα

υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, την Επίκουρη καθηγήτρια Στουραΐτη Χριστίνα και τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Ε.Κ.Π.Α Δασενάκη Εμμανουήλ για τις πολύτιμες υποδείξεις και επισημάνσεις. Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Ευστράτιο Κελεπερτζή μέλος ΕΔΙΠ, για την πολύτιμη βοήθεια του στην εκπαίδευση μου στο χώρο του εργαστηρίου κατά την διάρκεια των εκπλύσεων, καθώς και για τις υποδείξεις και παρατηρήσεις του πάνω στη στατιστική επεξεργασία.

Θα ήταν σοβαρή παράλειψη αν δεν ανέφερα την Δρ. γεωλόγο Ιφιγένεια Μεγρέμη μέλος ΕΔΙΠ για την βοήθειά της στον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα κατά την εργαστηριακή επεξεργασία των δειγμάτων, τον υποψήφιο διδάκτορα γεωλόγο Στυλιανό Πετράκη για την βοήθειά του στον προσδιορισμό της κοκκομετρίας, καθώς και την διδάκτορα γεωλόγο Δανάη Αντιβάχη για την αρωγή της κατά τον ορυκτολογικό προσδιορισμό μέσω της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD).

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο του Πόρτσμουθ στη Μεγάλη Βρετανία και τα εργαστήρια της σχολής Περιβαλλοντικών Επιστημών, για τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων στις εκπλύσεις με EDTA (0,05 M), CH<sub>3</sub>COOH (0,43 M) και HNO<sub>3</sub> (0,43 M), καθώς και το κοινωφελές ίδρυμα Λάτση, το οποίο παρείχε οικονομική στήριξη σε ένα ευρύτερο πρόγραμμα επιστημονικών μελετών, μέσα στο οποίο εντάσσεται και η παρούσα έρευνα.

Κλείνοντας, ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου για την συμπαράσταση και την αμέριστη βοήθεια που μου πρόσφερε και η οποία με στήριξε έμπρακτα μέχρι το τέλος όλης αυτής της δύσκολης διαδρομής.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία» του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας, του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Αποτελεί μέρος μιας ευρύτερης γεωχημικής έρευνας και εστίασε στην περιβαλλοντική υποβάθμιση που υφίστανται τα αστικά εδάφη.

Ο στόχος της ήταν μέσω μιας σειράς συγκεκριμένων εκπλύσεων, η εκτίμηση της περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας 9 δυνητικά τοξικών στοιχείων, Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, Cu, As, Mn και Co, φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης, σε επιφανειακά αστικά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει εργασία υπαίθρου και εργαστηρίου, ποιοτικό έλεγχο και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Τα 45 εδαφικά δείγματα, μετά από κατάλληλη προετοιμασία, υποβλήθηκαν σε 5 διαφορετικές εκπλύσεις – διαλυτοποιήσεις και αναλύθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP – MS, Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy) στα εργαστήρια της σχολής Περιβαλλοντικών Επιστημών του Πανεπιστημίου του Πόρτσμουθ στη Μεγάλη Βρετανία, στα εργαστήρια ACME Analytical Laboratories του Καναδά και με την τεχνική ατομικής απορρόφησης στα εργαστήρια του Τομέα Γεωχημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Η πρώτη διαλυτοποίηση πραγματοποιήθηκε με βασιλικό νερό (AQUA REGIA), με στόχο τον προσδιορισμό της ψευδοολικής συγκέντρωσης στο έδαφος του εκάστοτε υπό μελέτη τοξικού στοιχείου. Η δεύτερη έκπλυση διεξήχθη με EDTA (0,05 M) για να εξεταστεί η φυτοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα εδάφη. Η έκπλυση με αραιό οξικό οξύ (0,43 M) έγινε για να υπολογιστεί η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στα υπόγεια νερά και τα εδαφικά διαλύματα. Η εκχύλιση με αραιό νιτρικό οξύ (0,43 M) πραγματοποιήθηκε με σκοπό να μετρηθεί το χημικά ενεργό (αντιδραστικό) κλάσμα του εδάφους, ενώ τέλος με την μέθοδο SBET έγινε προσομοίωση στο εργαστήριο του γαστρικού περιβάλλοντος του ανθρωπίνου σώματος για να προσδιοριστεί η βιοπροσβασιμότητα των στοιχείων.

Επίσης, εξετάστηκαν οι εδαφικοί γεωχημικοί παράγοντες, όπως pH, κοκκομετρία, οργανικός άνθρακας και άμορφα οξείδια Fe – Mn, για να διαπιστωθεί αν και κατά πόσο συνεισφέρουν στη διαθεσιμότητα ενός μετάλλου στο περιβάλλον, ενώ διεξήχθη ορυκτολογικός – ορυκτοχημικός προσδιορισμός των δειγμάτων μέσα από την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) και την ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για το σύνολο των εδαφικών δειγμάτων υποβλήθηκαν σε ποιοτικό έλεγχο. Σημειώνεται πως η ποιότητα των χημικών αναλύσεων κρίθηκε ως ικανοποιητική καθόσον τα τυχαία και συστηματικά σφάλματα δεν επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα τους.

Τα δεδομένα που εξήχθησαν μετά από την στατιστική επεξεργασία έδειξαν ότι, τα ανθρωπογενή στοιχεία (Pb,Cd,Cu,Zn) παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαθεσιμότητα από τα γεωγενή (Cr,Co,As,Mn,Ni), οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις των ανθρωπογενών στοιχείων είναι ο κύριος παράγοντας που ελέγχει την διαθεσιμότητα τους, ενώ τα άμορφα οξείδια του Fe για τα ανθρωπογενή καθώς και τα άμορφα οξείδια του Mn και ο οργανικός άνθρακας για τα γεωγενή στοιχεία, είναι οι γεωχημικοί παράγοντες του εδάφους που επηρεάζουν τις διαθεσιμότητες.

Τέλος, συστήνονται μια σειρά από προτάσεις για τη συνέχιση της συγκεκριμένης γεωχημικής περιβαλλοντικής έρευνας, με κυρίαρχο στόχο την ανεύρεση τυχόν μεταβολών της περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων στα εδάφη κατά τη διάρκεια των ετών, αλλά και την βελτίωση του ποσοστού πρόβλεψης των γεωχημικών μεταβλητών που ελέγχουν την διαθεσιμότητα των στοιχείων.



## ABSTRACT

This Thesis was undertaken as a partial fulfillment of the requirements for the Postgraduate Program of Studies “Applied Environmental Geology” of the Department of Economic Geology – Geochemistry of the Department of Geology at the University of Athens, Greece.

The major objective of this thesis has been through a series of specific single extractions, the assessment of the environmental availability of 9 potentially harmful elements, such as Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, Cu, As, Mn and Co, natural or anthropogenic, to urban top soils of the basin of Athens.

The methodology followed has included field and laboratory work, statistical processing and statistical validation of results. The 45 soil samples have been properly prepared and have been subjected to 5 different single extraction procedures and analyzed by the method of spectroscopy atomic masses in inductively coupled plasma (ICP - MS, Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy) in the laboratories of the University's School of Environmental Sciences Portsmouth in Great Britain, in laboratories ACME Analytical laboratories of Canada and by the atomic absorption technique in the laboratory of the Department of Geochemistry.

The first extraction has been with aqua regia to identify the pseudototal concentration. The second extraction has been with EDTA (0,05 M) to examined the phytoavailability in soils. The extraction with dilute acetic acid (0.43 M) was used to calculate the mobility of heavy metals in groundwater and soil solutions. The extraction with dilute nitric acid (0.43 M) has been performed in order to measure the chemically reactive soil fraction, and finally with the SBET test, was simulated in the laboratory the gastric environment of the human body to determine the bioaccessibility of the potentially harmful elements.

Also, tested all the geochemical soil factors such as, pH, organic carbon, grain size and amorphous oxides of Fe – Mn, to determine whether and how much they contribute to the availability of a metal in the environment. Furthermore, the soil samples were studied by X ray (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

The chemical analyses outcomes of all samples have been statistically processed and validated since no random or systematic errors/variance have been detected.

Data who were extracted after the statistical analysis, showed that the anthropogenic elements (Pb, Cd, Cu, Zn) have much more environmental availability of geogenic elements (Cr, Co, As, Mn, Ni). The pseudototal concentrations of anthropogenic elements is the main factor controlling their availability while amorphous Fe oxides on anthropogenic elements and the amorphous oxides of Mn and organic carbon for geogenic, are the geochemical soil factors who affect the availability.

Finally, a number of proposals for the continuation of that geochemical environmental research are recommended, with the overarching goal to find any changes in the environmental availability of heavy metals in soils over the years, but also improve the rate prediction of geochemical factors that control data availability.



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	1
1.1. Σκοπιμότητα έρευνας.....	2
1.2. Αντικείμενο και στόχοι.....	3
1.3. Περιγραφή περιοχή μελετης.....	4
1.3.1. Φυσικογεωγραφικά χαρακτηριστικά .....	4
1.3.2. Γεωλογικά στοιχεία.....	7
1.3.3. Ιστορικά δεδομένα.....	14
1.3.4. Αστική ανάπτυξη – ανθρωπογενείς παρεμβάσεις.....	15
<b>2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</b> .....	20
2.1 Γενικά χαρακτηριστικά εδαφών.....	20
2.1.1 Χαρακτηριστικά εδάφους λεκανοπεδίου Αθηνών.....	26
2.2 Ανάλυση αστικών εδαφών και δυνητικά τοξικά στοιχεία.....	28
2.2.1 Αστικό περιβάλλον και εδάφη.....	28
2.2.2 Βαρέα μέταλλα και αστικά εδάφη.....	31
2.2.3 Κινητικότητα και διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σε αστικά εδάφη.....	43
2.2.4 Επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία.....	55
<b>3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ</b> .....	60
3.1 Εισαγωγή.....	60
3.2 Δειγματοληψία εδαφικών δειγμάτων.....	60
3.3 Πειραματική εφαρμογή – εργαστηριακή επεξεργασία.....	65
3.3.1 Χώνευση με AQUA REGIA (βασιλικό νερό).....	66
3.3.2 Χώνευση τεσσάρων οξέων.....	66
3.3.3 Έκπλυση με EDTA.....	67
3.3.4 Έκπλυση με CH <sub>3</sub> COOH.....	67
3.3.5 Έκπλυση με HNO <sub>3</sub> .....	67
3.3.6 Μέθοδος SBET.....	68
3.3.7 Προσδιορισμός συγκέντρωσης άμορφων οξειδίων Fe – Mn .....	68
3.4 Χημική ανάλυση.....	70
3.5 Προσδιορισμός pH.....	70
3.6 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα.....	70
3.7 Κοκκομετρική ανάλυση.....	70
3.8 Ορυκτολογικός προσδιορισμός – Ορυκτοχημεία.....	71
3.9 Στατιστική επεξεργασία.....	73

<b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b> .....	77
4.1 Ορυκτολογία (X.R.D.) – Ορυκτοχημεία (S.E.M).....	77
4.2 Ποιοτικός έλεγχος χημικών αναλύσεων.....	80
4.3 Περιγραφικά στατιστικά.....	88
4.4 Αποτελέσματα εργαστηριακών αναλύσεων.....	91
4.5 Ανάλυση συσχέτισης.....	105
4.6 Αξιολόγηση – συζήτηση αποτελεσμάτων.....	124
<b>5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b> .....	147
5.1 Συμπεράσματα.....	147
5.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	150
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	153
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α</b> .....	162
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β</b> .....	169
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ</b> .....	175
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ</b> .....	206

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ



## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 ΣΚΟΠΙΜΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Εκτιμάται πως σε λίγα χρόνια ο πληθυσμός της γης θα έχει ξεπεράσει τα 7 δις. ανθρώπους, ενώ από το παραπάνω ποσοστό το 50% αυτού του αριθμού θα διαβιώνει σε μεγάλα ή μικρά αστικά κέντρα. Τα στατιστικά στοιχεία λοιπόν μας δείχνουν, ότι αναμφισβήτητα το αστικό περιβάλλον σύντομα θα καταστεί το κυρίαρχο των ανθρώπινων βιοτόπων για πρώτη φορά στην ιστορία. Όμως όσο ο αστικός πληθυσμός του πλανήτη θα συνεχίζει να αυξάνεται, τόσο θα γίνεται πιο επιτακτική η ανάγκη, να κατανοήσουμε τις δυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και του αστικού περιβάλλοντος. Αυτή η ανάγκη προκύπτει από το γεγονός ότι, οι περισσότερες αν όχι όλες από τις ανθρώπινες ενέργειες που πραγματοποιούνται σε καθημερινή βάση, έχουν ως αποτέλεσμα να εκπέμπουν μια σειρά από τοξικούς, ή δυνητικά τοξικούς ρύπους υποβαθμίζοντας έτσι ποιοτικά το περιβάλλον.

Συνεπώς, ο άνθρωπος οφείλει να γνωρίζει αν όλα αυτά τα δυνητικά τοξικά στοιχεία, μπορούν να καταστούν περιβαλλοντικά διαθέσιμα και ενδεχομένως επικίνδυνα για τον ίδιο και το οικοσύστημα. Επίσης θα πρέπει να ξέρει την πηγή προέλευσής τους καθώς και πώς αυτά είναι κατανεμημένα μέσα σε ένα αστικό περιβάλλον.

Λύση στην παραπάνω ανάγκη έρχονται να δώσουν οι περιβαλλοντικές γεωχημικές έρευνες σαν την παρούσα, που μέσα από συγκεκριμένες και πιστοποιημένες διαδικασίες, μελετούν, και αποκαλύπτουν τις πολύπλοκες γεωχημικές σχέσεις που υφίστανται μεταξύ των δυνητικά τοξικών στοιχείων και του αστικού περιβάλλοντος, τον βαθμό επικινδυνότητάς τους καθώς και την προέλευσή τους. Τέλος, δίνουν λύσεις και στο όποιο ζήτημα προκύπτει για την ασφάλεια του οικοσυστήματος και του ανθρώπου από τις υπερβολικές συγκεντρώσεις – βιοδιαθεσιμότητες τους.



## 1.2 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΣ

Ο στόχος της παρούσης εργασίας, είναι η εκτίμηση της περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά αστικά εδάφη του Λεκανοπεδίου Αθηνών. Ειδικότερα, μέσω επίδρασης συγκεκριμένων χημικών αντιδραστηρίων ποικίλης δραστικότητας στα εδαφικά δείγματα, μελετάται η περιβαλλοντική συμπεριφορά (κινητικότητα, αντιδραστικότητα, φυτοδιαθεσιμότητα και βιοπροσβασιμότητα) στοιχείων όπως Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, Cu, Co Mn και As, φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης, τα οποία θα μπορούσαν δυνητικά να προκαλέσουν προβλήματα στο οικοσύστημα και στον άνθρωπο. Επιπλέον, ερευνάται ο βαθμός εξάρτησης της περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας των στοιχείων από εδαφικούς γεωχημικούς παράγοντες όπως, pH, TOC%, κοκκομετρία, άμορφα οξείδια Fe – Mn, ψευδοολική συγκέντρωση των κύριων στοιχείων Ca – Mg και ψευδοολική συγκέντρωση των εξεταζόμενων μετάλλων. Στο τέλος, θα παρουσιαστούν όλες εκείνες οι μεταβλητές οι οποίες καθορίζουν εν τέλει την διαθεσιμότητα των στοιχείων αλλά και στο βαθμό που την επηρεάζουν.

Ο απώτερος στόχος της έρευνας είναι να δημιουργηθεί ένα υποτυπώδες «μοντέλο πρόγνωσης» περιβαλλοντικής επικινδυνότητας των τοξικών στοιχείων, που περιέχονται σε αστικά εδάφη με βάση συγκεκριμένες παραμέτρους.

## 1.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

### 1.3.1 Φυσικογεωγραφικά χαρακτηριστικά

#### Γεωγραφία

Γεωγραφικά, περιοχή μελέτης της παρούσας εργασίας, αποτελεί το Λεκανοπέδιο Αθηνών στο νομό Αττικής, που βρίσκεται στο ανατολικό – νοτιοανατολικό τμήμα του γεωγραφικού διαμερίσματος της Στερεάς Ελλάδας (Εικ. 1.1). Το Λεκανοπέδιο Αθηνών με έκταση 412 km<sup>2</sup>, αποτελεί την μεγαλύτερη και σημαντικότερη από τις υπόλοιπες πεδιάδες του νομού Αττικής. Το μήκος του είναι 22 km από ΒΑ προς ΝΔ, το πλάτος του 11 km περίπου και έχει επίμηκες σχήμα.

Στη μεγαλύτερη έκταση του χαρακτηρίζεται ως πεδινό, στο οποίο όμως εμφανίζονται μια σειρά από λόφοι όπως ο Λυκαβηττός, τα Τουρκοβούνια, ο λόφος της Ακρόπολης, ο λόφος του Φιλοπάππου κ.α. Οι παραπάνω λόφοι έχουν κατεύθυνση βορειοανατολική – νοτιοδυτική, ενώ το ύψος τους το οποίο μειώνεται προς τα νοτιοδυτικά κυμαίνεται από 142 έως και 323 μέτρα. Το λεκανοπέδιο έχει γενική διεύθυνση βορειοανατολικά – νοτιοδυτικά, ενώ περιβάλλεται από τρεις κύριους ορεινούς όγκους. Στα βόρεια - βορειοδυτικά βρίσκεται το όρος Πάρνηθα με υψόμετρο 1.413 μέτρα, στα βορειοδυτικά το όρος Πεντέλη με υψόμετρο 1.107 μέτρα, ενώ στα ανατολικά ο Υμηττός με ύψος 1.026 μέτρα. Τέλος, στα δυτικά του λεκανοπεδίου βρίσκεται και το όρος Αιγάλεω με υψόμετρο 468 μέτρα. Στο νότο καταλήγει στον Σαρωνικό κόλπο με τον οποίο επικοινωνεί μέσω μιας ακτογραμμής μήκους 47 km.

#### Κλίμα

Το κλίμα της περιοχής χαρακτηρίζεται ως μεσογειακό υποτροπικό, με κύριο χαρακτηριστικό το ξηρό και θερμό καλοκαίρι και τον ήπιο και βροχερό χειμώνα. Η μέση ετήσια θερμοκρασία του αέρα είναι 17,2 °C, ενώ η μέση ετήσια βροχόπτωση είναι περίπου στα 400mm. Τα ποσοστά ηλιοφάνειας καθ' όλο το έτος είναι πολύ υψηλά και ιδιαίτερα τους καλοκαιρινούς μήνες. Οι επικρατέστεροι ετήσιοι άνεμοι είναι οι βόρειο – βορειοανατολικοί και σε μικρότερο βαθμό οι νότιοι, κυρίως μέτριας εντάσεως. Τέλος, η σχετική

υγρασία κυμαίνεται από 71,4% τους χειμερινούς μήνες, έως 45,1% τους καλοκαιρινούς (Αστεροσκοπείο Αθηνών 1992). Η έντονη αστική ανάπτυξη που παρουσιάζει το λεκανοπέδιο τις τελευταίες δεκαετίες, έχει σαν άμεσο αποτέλεσμα την διαμόρφωση ενός αστικού μικροκλίματος.

**Πίνακας 1.1:** Κλιματικά δεδομένα μετά από στατιστική επεξεργασία των μετεωρολογικών σταθμών στο λεκανοπέδιο Αθηνών (πηγή: Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών).

Κλιματικά δεδομένα Αθήνας													
Μήνας	Ιαν	Φεβ	Μαρ	Απρ	Μαι	Ιουν	Ιουλ	Αυγ	Σεπ	Οκτ	Νοε	Δεκ	Έτος
Μέση Υψηλότερη (°C)	13.3	13.9	16.6	20.0	25.2	30.4	33.7	33.4	28.7	23.5	18.8	14.7	22,7
Μέση Ημερήσια (°C)	9.9	10.2	12.5	15.7	20.5	25.5	28.8	28.5	24.1	19.5	15.1	11.7	18.50
Μέση Χαμηλότερη (°C)	6.6	6.8	8.8	11.7	15.8	20.6	24.0	23.8	19.8	15.9	11.7	8.3	14,5
Βροχόπτωση (mm)	56.9	46.7	40.7	30.8	22.7	10.6	5.8	6.0	13.9	52.6	58.3	69.1	414,1
% υγρασίας	70.7	68.9	67.0	62.9	59.5	52.6	48.7	47.6	57.2	64.6	71.9	71.8	62,0
Μέσες ημέρες βροχόπτωσης	12.6	10.4	10.2	8.1	6.2	3.7	1.9	1.7	3.3	7.2	9.7	12.1	87,1
Μέσες μηνιαίες ώρες ηλιοφάνειας	158.1	168.0	189.1	225.0	303.8	360.0	384.4	359.6	252.0	198.4	144.0	105.4	2.847,8



Εικόνα 1.1: Δορυφορική φωτογραφία του λεκανοπεδίου Αθηνών (πηγή: Google Earth).

### 1.3.2 Γεωλογικά στοιχεία

#### Γεωλογία

Οι σχηματισμοί που συμμετέχουν στη γεωλογική δομή της Λεκάνης των Αθηνών διακρίνονται σε αλπικούς και μεταλπικούς. Οι αλπικοί συγκροτούν τους περιβάλλοντες ορεινούς όγκους, αλλά και τους εσωτερικούς μικρούς λόφους του λεκανοπεδίου. Οι μεταλπικοί καταλαμβάνουν σχεδόν ολόκληρο το εσωτερικό του λεκανοπεδίου όπου και καλύπτουν ασύμφωνα τους υποκείμενους αλπικούς σχηματισμούς. Η επιφάνεια του λεκανοπεδίου καλύπτεται στο 65% της έκτασης του από μεταλπικούς σχηματισμούς, το 22% καλύπτεται από ανθρακικά πετρώματα τα οποία αναπτύσσονται κυρίως στην περιφέρειά του, ενώ το υπόλοιπο 13% δομείται από σχιστολιθικά πετρώματα (Εικ. 1.3).

#### Αλπικοί σχηματισμοί

Κατά καιρούς έχουν κατατεθεί πολλές μελέτες και έχουν διατυπωθεί διάφορες απόψεις από πολλούς ερευνητές (Μουντράκης 1983, Κατσικάτσος 1986 1992; Μιγκίρος 1991) . Παρόλα αυτά, σύμφωνα με νεότερες και τεκμηριωμένες θεωρίες (Παπανικολάου κ.α., 2004β) οι αλπικοί σχηματισμοί που συμμετέχουν στη γεωλογία της περιοχής χωρίζονται σε 4 ενότητες, την αμεταμόρφωτη Υποπελαγονική, την ενότητα Αθηνών, την ενότητα Αλεποβουνίου και την μεταμορφωμένη και υποκείμενη όλων «αυτόχθονη» ενότητα Αττικής (Εικ.1.3 – 1.5). Η σειρά των ενοτήτων που εμφανίζονται στο Λεκανοπέδιο από τα δυτικά προς τα ανατολικά είναι η εξής:

- Η Υποπελαγονική ενότητα

Στο λεκανοπέδιο Αττικής η Υποπελαγονική ενότητα υπόκειται τεκτονικά της ενότητας των Αθηνών και δομεί όλους τους δυτικούς ορεινούς όγκους (Αιγάλεω και Ποικίλο) καθώς και την Πάρνηθα, οι οποίοι και αποτελούνται ως επί το πλείστον από ανθρακικούς νηρητικούς σχηματισμούς Άνω Τριαδικής – Κάτω Ιουρασικής ηλικίας.

- Η ενότητα Αθηνών

Οι σχηματισμοί της ενότητας Αθηνών συγκροτούν το μεγαλύτερο τμήμα του Λεκανοπεδίου. Επιφανειακά εμφανίζονται μόνο στα ανώτερα τμήματα των λόφων του κεντρικού και του δυτικού τμήματος, ενώ στις υπόλοιπες περιοχές καλύπτονται από Νεογενείς και Τεταρτογενείς μεταλλικές αποθέσεις. Από λιθολογικής άποψης, η ενότητα μπορεί να διακριθεί σε δύο επιμέρους «υποσύνολα» των οποίων η επαφή είναι πάντα τεκτονική.

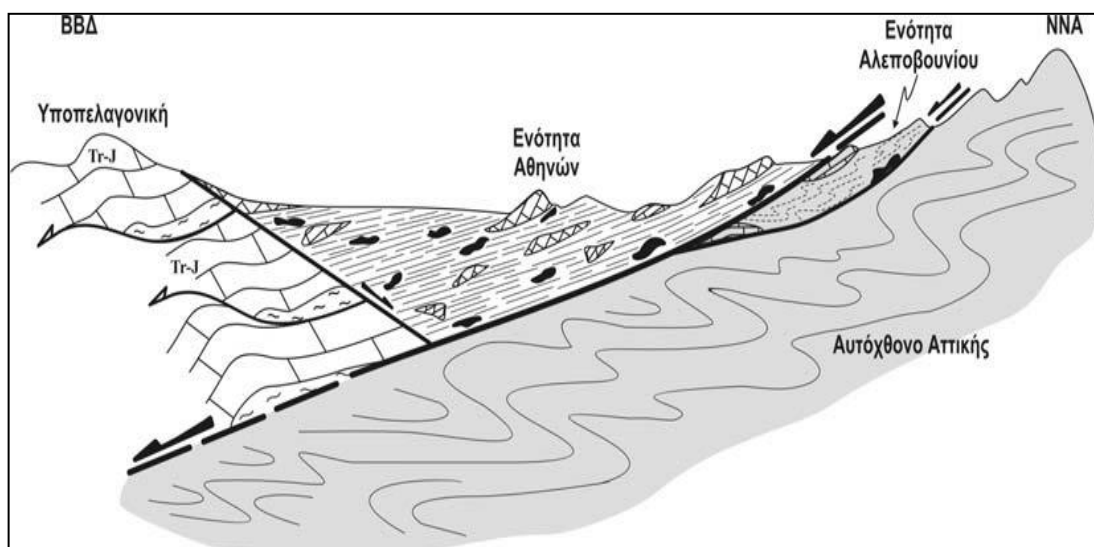
Η πρώτη υποενότητα περιλαμβάνει λευκούς – γκριζωπούς και σπανιότερα καστανόχρωμους, συμπαγείς άστρωτους – παχυστρωματώδεις (έως και 1,5μ) νηρητικούς ασβεστόλιθους κατά θέσεις δολομιτικούς, με τρηματοφόρα και θραύσματα ρουδιστών που προσδιορίζουν κατά βάση ηλικία Σενωνίου. Η δεύτερη υποενότητα αντιστοιχεί σε ένα σύνθετο σύστημα που αποτελείται από διάφορες λιθολογίες και είναι γνωστό με την ονομασία “ σχιστόλιθοι των Αθηνών” (Μαρίνος κ.α., 1971). Η ονομασία αυτή δεν ευσταθεί, καθώς δεν ανταποκρίνεται στην πραγματική φύση των σχηματισμών δεδομένου ότι περιλαμβάνει αμεταμόρφωτα κλασικά ιζήματα πελαγικής φάσης όπως, ψαμμίτες, άργιλοι, ψαμμούχες μάργες, γρουβάκες τοφφικά ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα, πηλίτες αργιλικόι σχίστες, καθώς επίσης και πλακώδεις μαργαϊκούς ασβεστολίθους, εντός των οποίων έχει αναφερθεί η ύπαρξη πλούσιας μικροπανίδας (τρηματοφόρα και ακτινόζωα) του Άνω Κρητιδικού.

Η ενότητα Αθηνών υπέρκειται τεκτονικά των σχηματισμών της Ενότητας Υποπελαγονικής στο δυτικό τμήμα του Λεκανοπεδίου. Στο ανατολικό τμήμα του λεκανοπεδίου η ενότητα επίσης υπέρκειται τεκτονικά των σχηματισμών της μεταμορφωμένης ενότητας Αλεποβουνίου (Εικ 1.2).

- Η ενότητα Αλεποβουνίου

Η ενότητα Αλεποβουνίου αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα και εμφανίζεται κατά μήκος των δυτικών προπόδων του Υμηττού, όπου παρεμβάλλεται τεκτονικά (σαν σφήνα) μεταξύ των υποκείμενων μεταμορφωμένων πετρωμάτων της ενότητας Αττικής και υπερκείμενων σχηματισμών της ενότητας Αθηνών. Σε πολλά σημεία της η ενότητα καλύπτεται ασύμφωνα από μεταλλικές αποθέσεις, ενώ το συνολικό της πάχος δεν ξεπερνάει τα 200μ (Παπανικολάου κ.α., 2004).

Η ενότητα μπορεί να χωριστεί σε δύο κύρια lithολογικά σύνολα. Το ανώτερο σύνολο περιλαμβάνει συμπαγείς κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους, άστρωτους έως παχυστρωματώδεις, λευκού έως ερυθρίζοντα ή φαιοκάστανου χρώματος. Η ηλικία τους με βάση κάποια απολιθώματα που έχουν βρεθεί πιθανολογείται ότι είναι Τριαδική. Το κατώτερο σύνολο της ενότητας συνιστάται από μεταμορφωμένα έως ημιμεταμορφωμένα ψαμμιτικά, σχιστομαργαϊκά στρώματα και φυλλίτες έντονα πτυχωμένους και σχιστοποιημένους, ιδιαίτερα κάτω από την τεκτονική επαφή με τους υπερκείμενους κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους της ίδιας ενότητας. Επιπλέον συχνή είναι και η παρουσία βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων ιδιαίτερα στην επαφή των δύο lithολογικών συνόλων όπου και παρουσιάζονται έντονα σχιστοποιημένοι.



**Εικόνα 1.2:** Σχηματική απεικόνιση της γεωλογικής δομής του Λεκανοπεδίου Αθηνών. Οι μεταμορφωμένοι σχηματισμοί του σχετικά Αυτόχθονου της Αττικής και της ενότητας Αλεποβουνίου εντοπίζονται στο δάπεδο (footwall) ενός μεγάλου ρήγματος εφελκυστικής αποκόλλησης ενώ οι ενότητες Υποπελαγονικής και Αθηνών εντοπίζονται αντίστοιχα στη στέγη (hangingwall) (Παπανικολάου κ.α., 2004β).

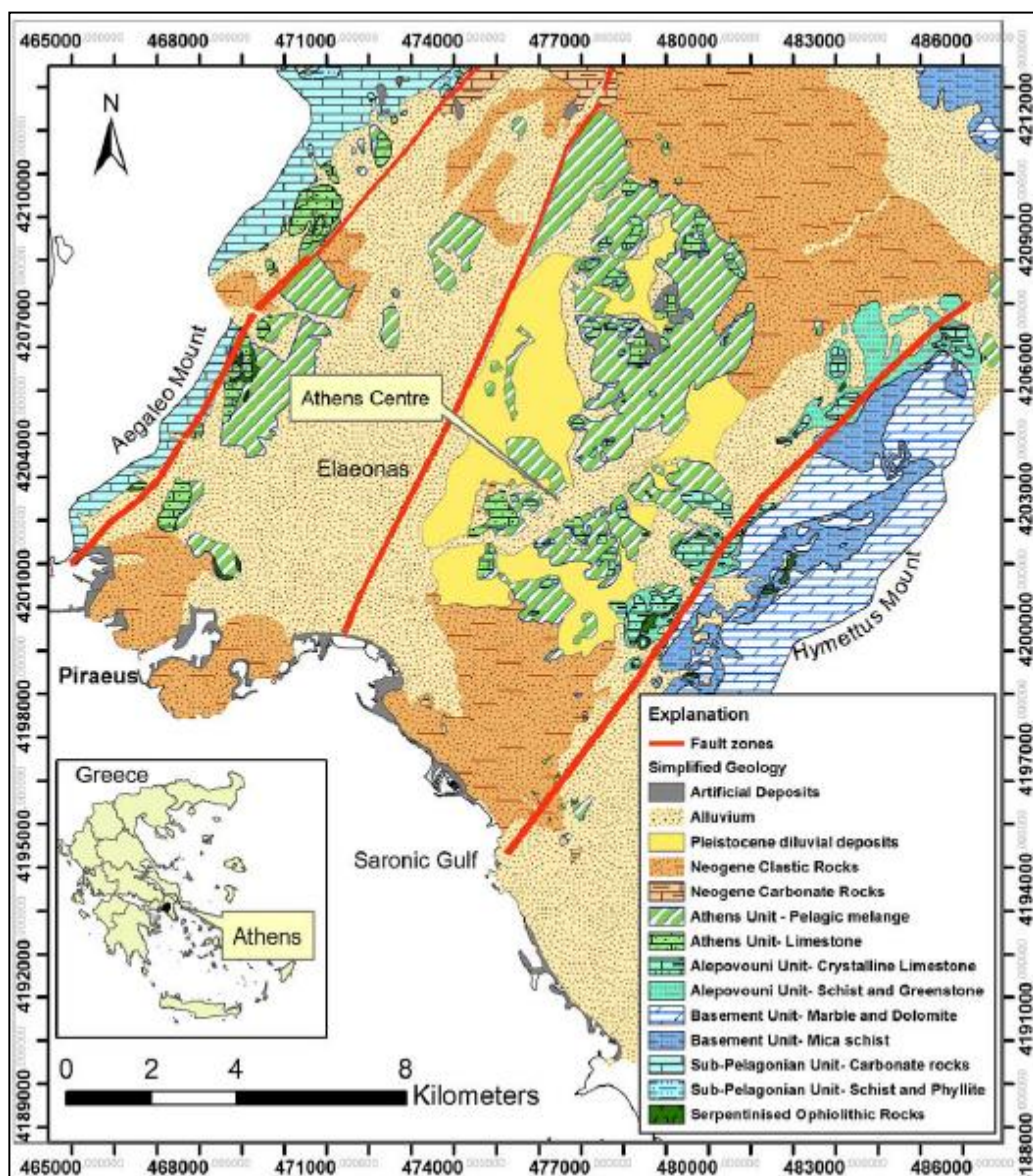
- Η ενότητα Αττικής.

Η ενότητα αυτή είναι η κατώτερη τεκτονική ενότητα της Αττικής (σχετικά αυτόχθονη) πάνω στην οποία είναι επωθημένες διάφορες άλλες ενότητες όπως της Ανατολικής Ελλάδας (Υποπελαγονική), του Λαυρίου (ενότητα Αθηνών) και του Αλμυροπόταμου. Είναι μεταμορφωμένη και έντονα παραμορφωμένη με αρχικές δομές σε διεύθυνση ΒΑ – ΝΔ, και νεότερες σε ΒΔ – ΝΑ (Μαριολάκος & Παπανικολάου, 1973), και αποτελείται από μια μεγάλη μάζα μαρμάρων, συχνά δολομιτικών και από σχιστόλιθους μαρμαρυγιακούς,



αμφιβολικούς κ.λ.π. με λεπτούς οριζόντες ενδιάμεσων μαρμάρων. Μέσα στους σχιστόλιθους υπάρχουν και βασικά – υπερβασικά μεταμορφωμένα πετρώματα.

Η στρωματογραφική της στήλη παραμένει όπως την καθόρισε ο (Lepsius, 1893), και είναι η εξής: α) στη βάση είναι οι Σχιστόλιθοι της Βάρης, β) στη συνέχεια είναι οι Δολομίτες Πιρναρής, γ) ύστερα το Κατώτερο μάρμαρο, δ) κατόπι οι Σχιστόλιθοι Καισαριανής και στ) στην οροφή το Ανώτερο μάρμαρο. Η ενότητα Αττικής συγκροτεί ολόκληρο τον ορεινό όγκο του Υμηττού, της Πεντέλης, το μεγαλύτερο κομμάτι της περιοχής των Μεσογείων καθώς και της Ανατολικής - νοτιοανατολικής Αττικής (Παπανικολάου, 1986).



**Εικόνα 1.3:** Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης του λεκανοπεδίου Αθηνών (Argyrazi and Kelepertzis, 2014).

### Μεταλλικά ιζήματα

Τα μεταλλικά ιζήματα διακρίνονται σε Νεογενείς και Τεταρτογενείς αποθέσεις. Με βάση την φάση τους αλλά και την γεωγραφική τους κατανομή, τα Νεογενή έχουν χωριστεί σε θαλάσσιες αποθέσεις (αμιγώς θαλάσσιες, παράκτιες και παράλιες) οι οποίες εντοπίζονται στις νότιες περιοχές του Λεκανοπεδίου και σε ηπειρωτικές, οι οποίες περιλαμβάνουν λιμναίες και λιμνοχερσαίες αποθέσεις, με απολιθώματα Πικερμικής πανίδας κατά θέσεις, και βρίσκονται στις βόρειες περιοχές του Λεκανοπεδίου. Υπερκείμενοι όλων των προηγούμενων σχηματισμών είναι οι Τεταρτογενείς αποθέσεις στις οποίες συμμετέχουν τα φερτά υλικά των ποταμών, οι παράκτιες αποθέσεις, οι ποτάμιες αναβαθμίδες, οι πλευρικές αποθέσεις κορημάτων, τα ριπίδια και οι κώνοι κορημάτων των περιφερειακών ορεινών όγκων (Εικ.1.3 – 1.4). Πιο αναλυτικά:

- ✓ Θαλάσσιες αποθέσεις

### Ανώτερο Μειόκαινο

Οι αποθέσεις αυτές περιλαμβάνουν δύο κύριες διακριτές λιθολογικές ενότητες, μια υποκείμενη κλαστική σειρά και μια υπερκείμενη ανθρακική σειρά. Η κλαστική σειρά περιλαμβάνει πολλές λιθολογίες σε εναλλαγές όπως αργίλους, ιλύες, κιτρινωπές αμμούχες μάργες, κροκαλοπαγή και λατυπποπαγή.

Η υπερκείμενη ανθρακική σειρά έχει αποτεθεί ασύμφωνα πάνω στην κλαστική, ενώ η φάση απόθεσης είναι γενικά παράκτια όπου τοπικά υπήρξε ανάπτυξη κοραλλιογενών υφάλων (Παπανικολάου κ.α., 2004β).

### Πλειόκαινο

Πρόκειται για μάργες, ψαμμίτες, ασβεστόλιθους και κροκαλοπαγή μεταβαλλόμενης σύστασης και σκληρότητας (Μπάση, 2004).

- ✓ Ηπειρωτικές αποθέσεις

### Ανώτερο Μειόκαινο

Οι σχηματισμοί αυτοί αποτέθηκαν σε περιβάλλον κυρίως λιμναίο ή παροδικά λιμναίο και λιγότερο σε χερσαίο περιβάλλον ιζηματογένεσης. Εμφανίζονται

κυρίως στις βόρειες και δυτικές πεδινές περιοχές του Λεκανοπεδίου των Αθηνών. Οι λιμναίες φάσεις αποτελούνται από μαργαϊκούς ασβεστολίθους, αμμούχες μάργες και μάργες στις οποίες μέσα πολλές φορές φιλοξενούνται λιγνιτικά κοιτάσματα (Καλογρέζα, Ν. Ηράκλειο κλπ.).

Οι χερσαίες φάσεις αποτελούνται από ερυθρές αργίλους και κροκαλοπαγή. Η κύρια εμφάνιση είναι στην περιοχή των Μεσογείων και ειδικότερα στο Πικέρμι Αττικής γνωστό για την πανίδα του (Μπάση, 2004).

#### Πλειόκαινο

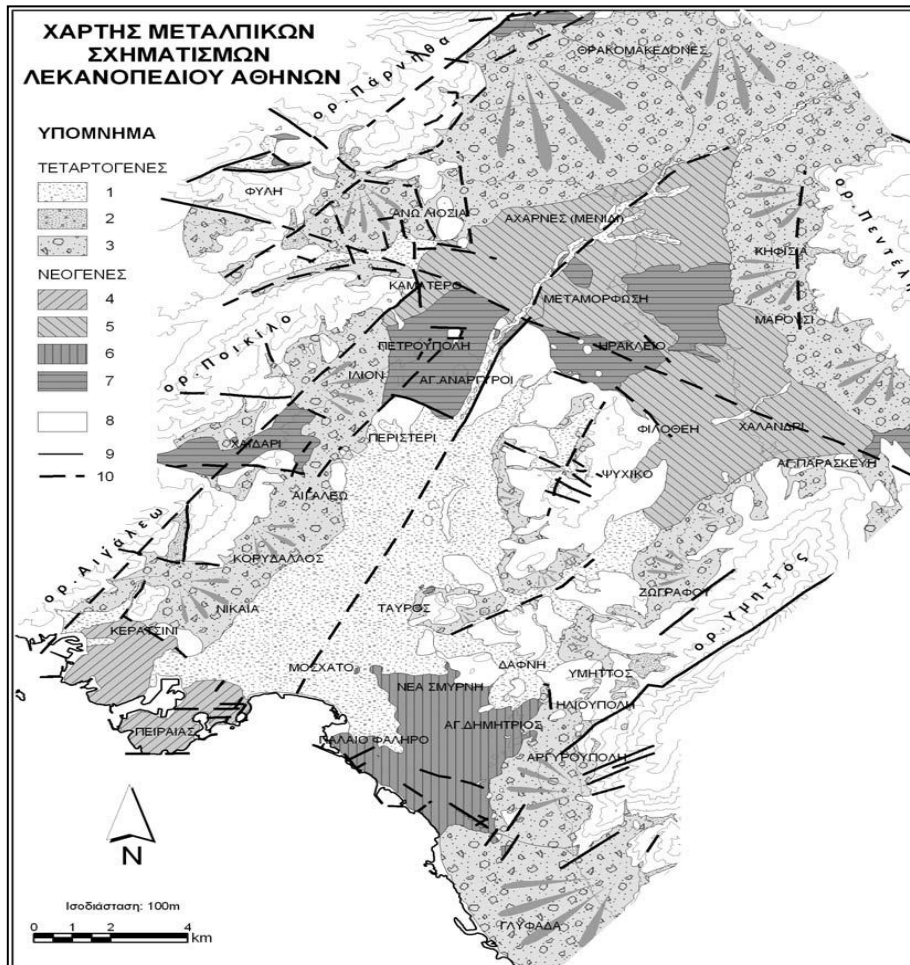
Πρόκειται για ιζήματα αποτελούμενα κυρίως από ψαμμίτες, αργίλους, μάργες και κροκαλοπαγή. Διαφοροποιούνται σημαντικά από λιθοοψική και γεωμετρική άποψη από τους υποκείμενους ανωμειοκαινικούς ηπειρωτικούς σχηματισμούς, στους οποίους έχουν αποτεθεί ασύμφωνα.

Το χρώμα τους είναι ερυθρωπό, πορτοκαλί ή ανοιχτό κίτρινο και το πάχος τους είναι λίγες δεκάδες μέτρα. Ανάμεσα στα ιζήματα παρεμβάλλονται αραιοί και όχι εκτεταμένοι λιγνιτικοί οριζόντες πολύ μικρού πάχους (5 – 20cm).

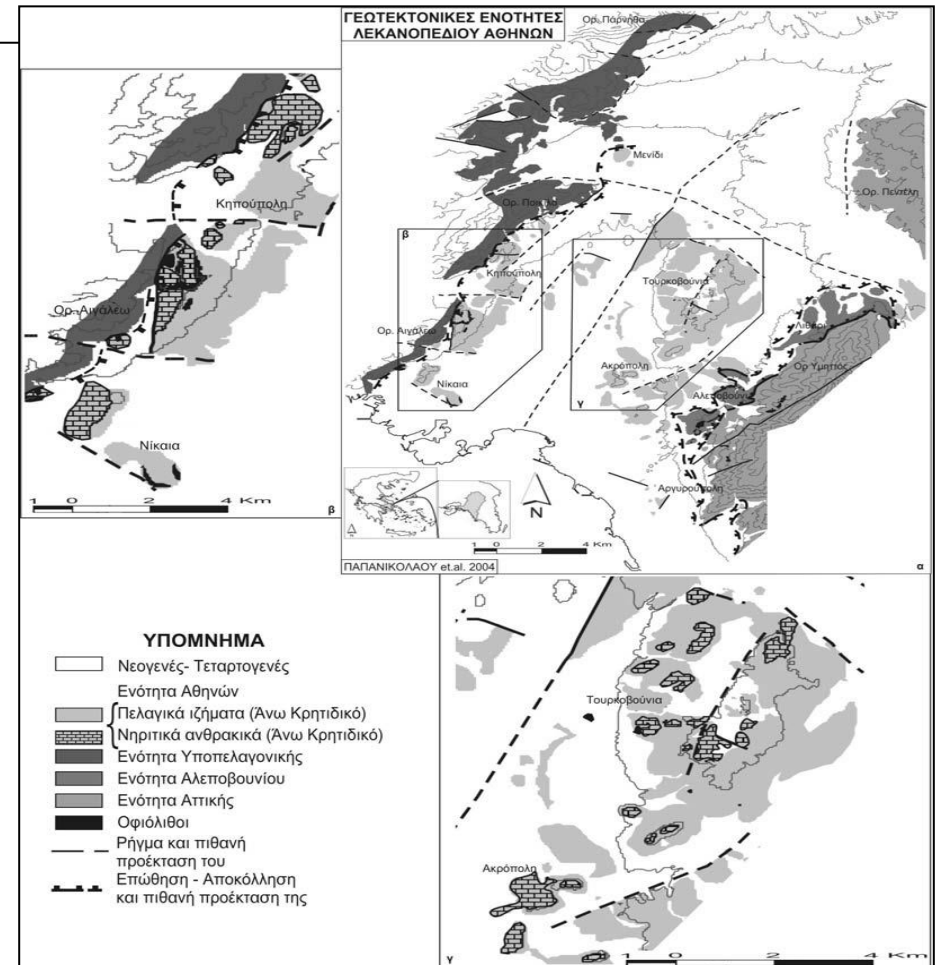
#### Τεταρτογενές

Αφορά κυρίως τα Πλειστοκαινικά πλευρικά κορήματα και τα ριπίδια που εμφανίζονται στους πρόποδες όλων των ορεινών όγκων περιφερειακά του λεκανοπεδίου. Το πάχος τους μπορεί να φτάσει τα 30 – 40μ. Στις ηπειρωτικές τεταρτογενείς αποθέσεις θα μπορούσαν να συμπεριληφθούν οι ποτάμιες και οι αλλουβιακές αποθέσεις. Πρόκειται για πρόσφατα ασύνδετα υλικά από αργίλους, πηλούς και κροκαλολατύπες ποικίλης λιθολογικής σύστασης, σχήματος και μεγέθους και το πάχος τους φτάνει το πολύ τα 20μ.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



**Εικόνα 1.4:** 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). (Παπανικολάου, 2004).



**Εικόνα 1.5:** Γεωτεκτονικές ενότητες του Λεκανοπεδίου Αθηνών. β-γ): Λεπτομερείς χάρτες του δυτικού και του κεντρικού Λεκανοπέδιου αντίστοιχα, στους οποίους διακρίνονται οι εμφανίσεις νηρικτών Ανωκρητιδικών ανθρακικών μέσα στα σχιστοψαμμιτικά και πελαγικά ιζήματα της Ενότητας Αθηνών (Παπανικολάου, 2004).

### 1.3.3 Ιστορικά δεδομένα

Το όνομα της Αθήνας προέρχεται από την θεά Αθηνά, τιμώμενη θεά τότε στη πόλη ύστερα από ένα διαγωνισμό που κέρδισε με τον θεό Ποσειδώνα. Ο διαγωνισμός των δύο θεών ουσιαστικά αντικατοπτρίζει τους δύο τομείς στους οποίους ήταν ανεπτυγμένη η Αθήνα στην αρχαιότητα, τη φιλοσοφία και το ναυτικό. Τα πρώτα ίχνη ζωής και κατοίκησης στην Αθήνα εμφανίζονται γύρω στο 4000 π.Χ στην προχωρημένη νεολιθική περίοδο. Από τότε μέχρι και την ελληνιστική περίοδο (146 π.Χ), η Αθήνα γνωρίζει σταδιακά μεγάλη άνθιση και ανάπτυξη σε οικονομικό, δημογραφικό, πολιτισμικό και επιστημονικό επίπεδο. Φτάνει στο απόγειο της ακμής της γύρω στο 450 π.Χ, περίοδος γνωστή ως Χρυσός αιώνας του Περικλή. Κατά την ρωμαϊκή εποχή (146 π.Χ – 330 μ.Χ), η πόλη γνωρίζει παρακμή λόγω των επιδρομών που δέχεται από Ρωμαίους, Γότθους και άλλες βαρβαρικές φυλές. Στη βυζαντινή περίοδο (330 – 1453 μ.Χ) η πόλη προσπαθεί να ορθοποδήσει και να ανακτήσει την παλιά της δόξα ταυτόχρονα με την επικράτηση και διάδοση του Χριστιανισμού, αλλά οι διάφοροι εισβολείς (Νορμανδοί, Άβαροι, Σλάβοι, Βούλγαροι) που πέρασαν από την αττική γη, αποτέλεσαν ανασχετικό παράγοντα στην άνθιση της (Bury,1998). Κατά την Οθωμανική περίοδο (1453 – 1821) η πόλη της Αθήνας είναι ημιέρημη και μισοκατεστραμμένη, ενώ συχνά γίνεται πεδίο μάχης μεταξύ των διάφορων κατακτητών.

Τέλος, κατά την Νεότερη περίοδο (1821 – σήμερα), η Αθήνα λαμβάνει ενεργά μέρος στον Αγώνα της Ανεξαρτησίας. Με την λήξη του πολέμου και την απελευθέρωση της πατρίδας, η Ελλάδα γίνεται ανεξάρτητο κράτος και η Αθήνα γίνεται η πρώτη πρωτεύουσα του σύγχρονου ελληνικού κράτους από τον βασιλιά Όθωνα το 1834. Από τότε μέχρι σήμερα και ιδιαίτερα από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα, η πόλη γνωρίζει τεράστια ανάπτυξη και ανοικοδομείται στα πρότυπα μιας σύγχρονης πόλης. Κατά τον Β΄ Παγκόσμιο πόλεμο, γνώρισε αρκετές καταστροφές από την γερμανική κατοχή, παρόλα αυτά στα μετέπειτα χρόνια, η οικονομική, πολιτισμική και δημογραφική της ανάπτυξη ήταν τεράστια. Ο πληθυσμός της αυξήθηκε ραγδαία μετά την εισροή προσφύγων εξαιτίας της Μικρασιατικής καταστροφής και από εσωτερική μετανάστευση από την επαρχία από τις αρχές του '50 και μετά (Dakin,2005).

### 1.3.4 Αστική ανάπτυξη – ανθρωπογενείς παρεμβάσεις

#### Πληθυσμός– Οικιστική ανάπτυξη– Οικονομικές δραστηριότητες

Η Αθήνα ως πρωτεύουσα του ελληνικού κράτους, αποτελεί μια σύγχρονη μητρόπολη με μοναδικά φυσικά, πολιτιστικά πλεονεκτήματα, που σηματοδοτούν και προβάλλουν ταυτόχρονα την αρχαία, αλλά και τη νεότερη ιστορία της. Συγκροτεί αυτοτελή Περιφέρεια της χώρας, την Περιφέρεια Αττικής, και είναι η μεγαλύτερη σε πληθυσμό, οικονομική δραστηριότητα και πυκνότητα κατοίκησης περιοχή στο σύνολο του Εθνικού χώρου. Επιπροσθέτως, αποτελεί κέντρο οικονομικής, χρηματοπιστωτικής, βιομηχανικής, πολιτιστικής και πολιτικής ζωής της Ελλάδας με ταχύτατη πορεία συνολικής ανασυγκρότησης. Τα μοναδικά πολιτισμικά – φυσικά – ιστορικά στοιχεία που έχει, σε συνδυασμό με την οικονομική ανάπτυξη που παρουσιάζει, της επιτρέπουν να ενταχθεί ισότιμα στο δίκτυο των μητροπολιτικών περιοχών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, της Μεσογείου και του παγκόσμιου πανοράματος των μεγάλων πόλεων.

Το Πολεοδομικό Συγκρότημα της Αθήνας συνίσταται από 40 Δήμους ενταγμένους σε 4 περιφερειακές ενότητες και 5 ακόμη Δήμους του Πειραιά που ανήκουν στην περιφερειακή ενότητα Πειραιώς. Καταλαμβάνει έκταση 412 τ.χμ, με πληθυσμό 3.090.508 κατοίκους (ΕΛΣΤΑΤ 2011) σχεδόν το 1/3 του πληθυσμού της χώρας. Η σταδιακή αστικοποίηση της, την έκανε να φτάσει τα 3,5 εκατ. το 1991, γεγονός που οφείλεται αφ' ενός στην εσωτερική μετακίνηση του πληθυσμού της χώρας και αφ' ετέρου στην άφιξη των Ελλήνων της Μ.Ασίας το 1922. Σήμερα οι δημογραφικοί ρυθμοί δείχνουν ότι έχει ανακοπεί το κύμα του αστικού συγκεντρωτισμού, ως απόρροια και των μέτρων συστηματικής πολιτικής περιφερειακής ανάπτυξης.

Η αστικοποίηση της Αθήνας άρχισε περίπου από τα μέσα του προπερασμένου αιώνα και κορυφώθηκε στις αρχές του 1970. Ιδιαίτερα μετά το 1950, κατά τη φάση συνολικής μεταπολεμικής ανασυγκρότησης της χώρας, η Αθήνα με αιχμή τη συγκέντρωση της σύγχρονης για εκείνη την εποχή βιομηχανίας γρήγορα μεταβλήθηκε σε τόπο προτίμησης του αγροτικού

πληθυσμού, που συνέρει για λόγους ευκαιριών απασχόλησης, καλύτερων συνθηκών διαβίωσης, οργανωμένων υποδομών και κοινωνικού εξοπλισμού. Η οικιστική ανάπτυξη έγινε άναρχα, τα φαινόμενα της αντιπαροχής, αυτοστέγασης και αυθαίρετης δόμησης ανθούσαν στα μέσα περίπου του προηγούμενου αιώνα. Οι πιο σημαντικές επεκτάσεις έγιναν σε 4 περιόδους: στις αρχές του 1930, στο διάστημα 1958 – 1962, στο διάστημα 1968 – 1972 και στο διάστημα 1983 – 1994. Την τελευταία περίοδο, λόγω του χωροταξικού προβλήματος που είχε δημιουργηθεί, εντάχθηκαν στο σχέδιο πόλης εκτεταμένες περιοχές με αυθαίρετη δόμηση, παρέχοντας ταυτόχρονα τον αναγκαίο κοινωνικό εξοπλισμό και κοινόχρηστους χώρους.

**Πίνακας 1.2:** Ο πληθυσμός του Λεκανοπεδίου Αθηνών από την δημιουργία του ελληνικού κράτους μέχρι σήμερα (πηγή: ΕΛΣΤΑΤ).

Έτος	Πληθυσμός δήμου Αθηναίων	Πληθυσμός Πολ. Συγκρ.	Μητροπολιτικός Πληθυσμός
1833	4,000	–	–
1870	44,500	–	–
1896	123,000	–	–
1921 (Πριν την Ανταλλαγή Πληθυσμών)	473,000	–	–
1921 (Μετά την Ανταλλαγή Πληθυσμών)	718,000	–	–
1971	867,023	-	2,540,241
1981	885,737	–	3,369,443
1991	772,072	3,444,358	3,523,407
2001	745,514	3,165,823	3,761,810
2011	664,046	3,090,508	3,753,783

Η σύνθεση της απασχόλησης χαρακτηρίζεται από τη συντριπτική υπεροχή του τριτογενή τομέα, γεγονός που αντανάκλα τις σύγχρονες αλλαγές στη δομή της παραγωγής κατά τα πρότυπα των μητροπόλεων του ανεπτυγμένου κόσμου, στη φάση περάσματος από τις οικονομίες της μεταποίησης στις οικονομίες των υπηρεσιών. Το περιφερειακό προϊόν είναι ανώτερο του εθνικού μέσου όρου που κατανέμεται 2,3% στον πρωτογενή τομέα, 27,6 στον δευτερογενή και 70,1% στον τριτογενή, ο οποίος αντιπροσωπεύει το 45% του εθνικού συνόλου. Τέλος, μεγάλη ώθηση στην ανάπτυξη της πόλης έδωσε η



είσοδος της Ελλάδας στην Ευρωπαϊκή Ένωση, μέσω των νέων επενδύσεων και κεφαλαίων που εισέρευσαν (Μαλουτάς 2000,2006).

Η Αθήνα είναι πλέον μια σύγχρονη πόλη με ανεπτυγμένες υποδομές. Τα μεγάλα έργα που πραγματοποιήθηκαν τις 2 τελευταίες δεκαετίες κυρίως λόγω της διοργάνωσης των Ολυμπιακών αγώνων (μετρό, τραμ, προαστιακός σιδηρόδρομος, Αττική Οδός, αεροδρόμιο “Ελευθέριος Βενιζέλος”, κλπ), εκσυγχρόνισαν την πόλη, βελτίωσαν τις συνθήκες διαβίωσης ενώ συνέβαλλαν και στην προστασία του περιβάλλοντος (Μάνου 2005).

Συνοψίζοντας λοιπόν, η δυναμική σήμερα του Λεκανοπεδίου Αθηνών προσδιορίζεται από τρεις βασικούς παράγοντες: την παρατεινόμενη κυριαρχία του συμβατικού προτύπου αστικής ανάπτυξης παρά τις όσες βελτιώσεις έχουν πραγματοποιηθεί, την ανάδειξη νέων μορφών δράσης του ιδιωτικού τομέα και τον ενεργό ρόλο των έργων υποδομής.

#### Ρύπανση – Περιβαλλοντική υποβάθμιση

Τα προβλήματα άρχισαν να εμφανίζονται στο Λεκανοπέδιο της Αττικής την δεκαετία του 1960, ενώ έγιναν αντιληπτά και πιο έντονα τις δεκαετίες του 70' και του 80'. Η γρήγορη και χωρίς συντονισμό αναπτυξιακή προσπάθεια, με το άγχος της βραχυχρόνιας απόδοσης, αποδείχτηκε αρνητική με τις επιπτώσεις που δημιούργησε (νέφος, συσσώρευση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, αλλοίωση εδαφών κ.λ.π.). Η απουσία μακροχρόνιας στρατηγικής και αντικειμενικής γνώσης είναι η βασικότερη αιτία αυτής της περιβαλλοντικής παρακμής.

Περίληπτικά, τα κυριότερα περιβαλλοντικά ζητήματα που έχουν δημιουργηθεί είναι: η ανυπαρξία πρασίνου, η έλλειψη δημόσιων χώρων, η άναρχη και πυκνή δόμηση, η εντατική εκμετάλλευση του χώρου, η καταστροφή του περιαστικού περιβάλλοντος και οικοσυστήματος, η ανεξέλεγκτη διάθεση απορριμάτων, η μόλυνση του εδάφους, το έντονο κυκλοφοριακό πρόβλημα και η ατμοσφαιρική ρύπανση (Σίσκος 2007).

Πιο συγκεκριμένα, στις ώρες αιχμής η ταχύτητα των οχημάτων δεν ξεπερνά τα 15 χλμ./ώρα, ενώ πριν την οικονομική κρίση ο αριθμός των αυτοκινήτων στους δρόμους αυξανόταν κατά 2,6% το έτος. Πριν λίγα χρόνια η προσαύξηση κάθε χρόνο 3 – 4 χιλιάδων νέων κατοικιών στο λεκανοπέδιο,

επιδεινώνει το υπάρχον ζήτημα έλλειψης ελεύθερων χώρων και πρασίνου. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει θέσει ως όριο τα 9 τ.μ πρασίνου ανά κάτοικο, παρόλα αυτά στην Αθήνα η αναλογία αυτή είναι στα 2,5 τ.μ /κάτοικο. Από την άναρχη δόμηση έχουν υποστεί μεγάλες καταστροφές τα περιαστικά οικοσυστήματα της Αθήνας. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν καεί πάνω από 150 χιλ. στρέμματα δάσους, έχουν καταπατηθεί ακτές και παράκτιες περιοχές, ενώ ποτάμια και ρέματα έχουν κακή διευθέτηση. Τη θέση των παραπάνω φυσικών εκτάσεων, καταλαμβάνουν αυθαίρετα κτίσματα ή άλλες κατασκευές. Οι συνέπειες από αυτή την περιβαλλοντική παρακμή, διαπιστώνονται μέσα από τις συχνές πλημμύρες που συμβαίνουν, την αύξηση των χρόνιων αναπνευστικών και καρδιαγγειακών προβλημάτων, την μόλυνση της θάλασσας κ.τ.λ.

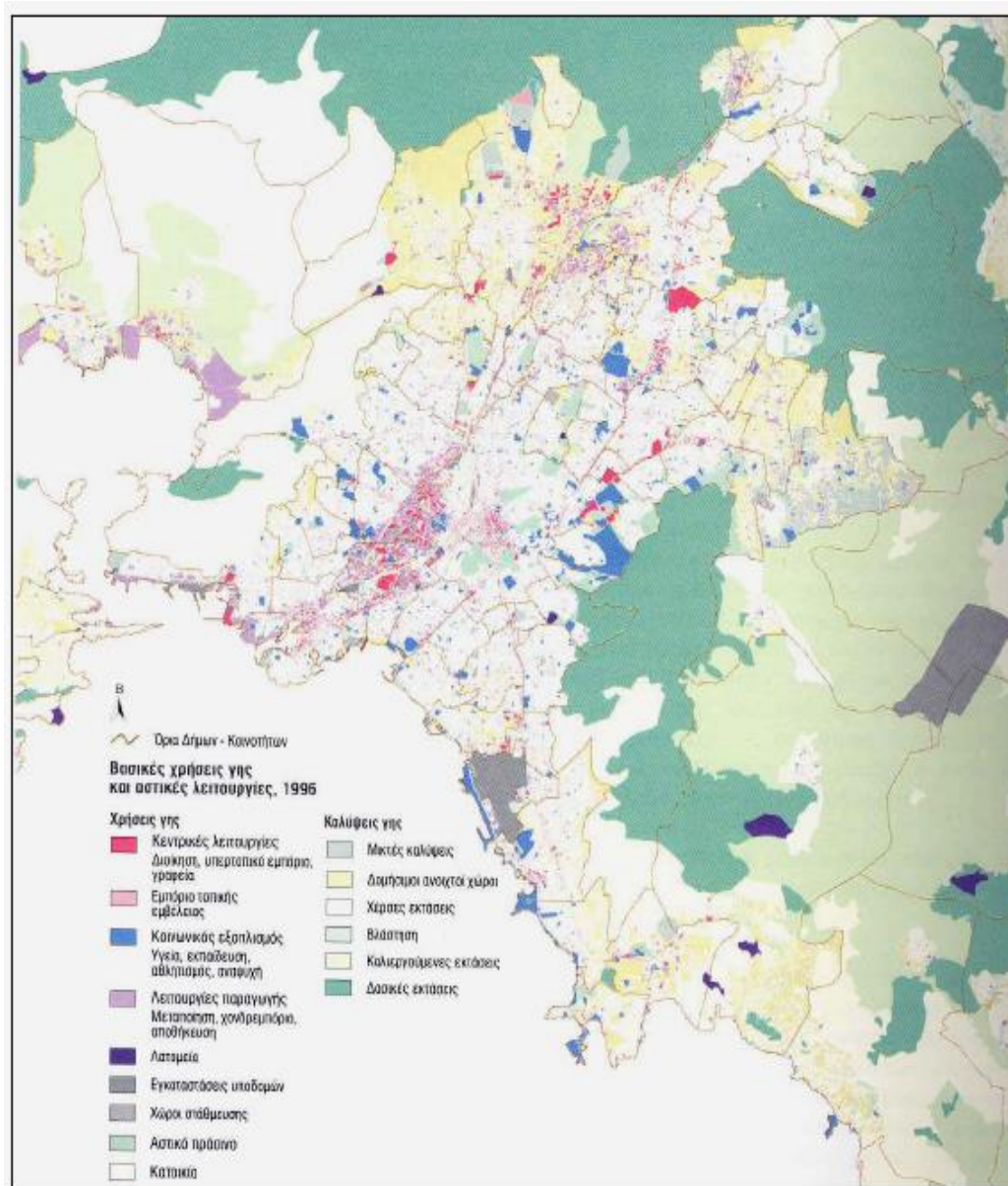
Όσο για την ατμοσφαιρική ρύπανση, οι τρεις κύριοι παράγοντες που είναι υπεύθυνοι είναι κυρίως η βιομηχανία, οι μεταφορές και η θέρμανση των κτιρίων. Αξίζει να επισημανθεί ότι, η ρύπανση της ατμόσφαιρας δεν συντελείται μόνο από τους αέριους ρύπους, αλλά και από τα διάφορα είδους σωματίδια που παράγονται από τις παραπάνω πηγές.

Μπορεί τα τελευταία χρόνια να εμφανίζονται σημάδια ανάκαμψης και βελτίωσης, ύστερα από τη θέσπιση μέτρων αντιμετώπισης των παραπάνω προβλημάτων (π.χ εφαρμογή καταλυτικών οχημάτων, μεταφορά βιομηχανιών εκτός λεκανοπεδίου, περισσότερη χρήση από τους κατοίκους των Μ.Μ.Μ κ.λ.π), αλλά υπάρχουν όμως αρκετά θέματα να επιλυθούν (π.χ πρώην αεροδρόμιο Ελληνικού) και αρκετός χρόνος για να φανούν απτά αποτελέσματα της υλοποίησης των μέτρων.

Το χειρότερο όμως από όλα είναι ότι, αυτό το μοντέλο ανάπτυξης της πρωτεύουσας που ίσχυε, χαρακτηρίζει σήμερα σχεδόν το σύνολο των ελληνικών πόλεων ανεξαρτήτως μεγέθους, επηρεάζοντας σημαντικά την ποιότητα ζωής των κατοίκων τους. Επιπλέον, ενώ η έννοια της αειφορίας σε πόλεις του εξωτερικού είναι αναπόσπαστο στοιχείο τους, στην Ελλάδα φαίνεται να απουσιάζει εντελώς ή να μην έχει εφαρμοστεί σωστά.



**Εικόνα 1.8:** Πανοραμική θέα της πόλης των Αθηνών προς το όρος της Πάρνηθας από το λόφο Άρειου Πάγου.



**Εικόνα 1.9:** Βασικές χρήσεις γης στο λεκανοπέδιο Αττικής (Μαλουτάς, 2000).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ



## 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΔΑΦΩΝ

#### Σχηματισμός εδάφους

Ως έδαφος θα μπορούσε να θεωρηθεί ο ανώτερος δευτερογενής φυσικός σχηματισμός του φλοιού της γης που σχηματίζεται από την αποσάθρωση και την διαφοροποίηση των πετρωμάτων. Ο σχηματισμός του οφείλεται στο ότι τα αρχικά πετρώματα (ιζηματογενή, μεταμορφωμένα, πυριγενή), αποτελούνται από ορυκτά τα οποία δημιουργήθηκαν σε ένα φυσικοχημικό περιβάλλον διαφορετικό από αυτό που επικρατεί στην επιφάνεια της γης.

Επομένως αποσάθρωση είναι, η διάσπαση και εξαλλοίωση αυτών των πετρωμάτων και ο σχηματισμός προϊόντων ή νέων ορυκτών τα οποία είναι σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και την βιόσφαιρα. Με λίγα λόγια τα αρχικά ορυκτά των μητρικών πετρωμάτων αναπροσαρμόζονται σε ένα νέο περιβάλλον, διαφορετικό από αυτό υπήρχε όταν σχηματίστηκαν. Τα νέα ορυκτά τα οποία και συγκροτούν το έδαφος, είναι σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον και δημιουργούνται μέσω διαφόρων χημικών μεταβολών.

#### Παράμετροι που επηρεάζουν τις γεωχημικές εδαφικές διεργασίες

- pH:

Το pH είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που ελέγχει την χημική συμπεριφορά των ιόντων καθώς και πολλές άλλες διεργασίες στο έδαφος (Μεγαδούκα, 2011). Το pH του εδάφους αφορά την συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου ( $H^+$ ) στο εδαφικό διάλυμα. Τα δισθενή κατιόντα έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα, είναι περισσότερο φυτοδιαθέσιμα και προσροφώνται λιγότερο υπό όξινες εδαφικές συνθήκες από ότι σε ουδέτερο περιβάλλον ή ελαφρώς αλκαλικό pH. Επίσης το pH ελέγχει σημαντικά τη διαλυτότητα της οργανικής ουσίας του εδάφους, η οποία με τη σειρά της τροποποιεί τη συμπεριφορά των στοιχείων μέσα στο εδαφικό προφίλ. Ένας επιπλέον σημαντικός ρόλος του pH

είναι ότι έχει τον έλεγχο της διαθεσιμότητας/ κινητικότητας των στοιχείων. Η ικανότητα των εδαφών να κατακρατούν τα μέταλλα αυξάνεται με την αύξηση του pH. Η μέγιστη τιμή βρίσκεται κοντά στο ουδέτερο. Εκτός από την επίδραση στην προσρόφηση των κατιόντων, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του pH, επηρεάζει επίσης τις διαδικασίες καθίζησης – διάλυσης, τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, την κινητικότητα και την έκπλυση, τη διασπορά των κolloειδών και την ενδεχόμενη βιοδιαθεσιμότητα των ιόντων των μετάλλων (Adriano, 2001).

- Προσρόφηση και απελευθέρωση των ιόντων στο έδαφος

Εξαρτάται από την ανταλλαγή κατιόντων και ανιόντων, από την συνίζηση, τα οργανικά σύμπλοκα, την ειδική προσρόφηση και την καθίζηση αδιάλυτων στοιχείων στα εδάφη.

- Οξειδοαναγωγικές συνθήκες

Η αναλογία των οξειδοαναγωγικών συνθηκών στο έδαφος είναι σημαντική λόγω της επίδρασης τους στις χημικές μορφές πολλών στοιχείων, όπως του Mn, Cr, Cu, As, Hg και του Pb. Όλα αυτά τα στοιχεία μπορεί να υπάρχουν στο έδαφος με περισσότερους από έναν βαθμούς οξείδωσης. Γενικά οι διεργασίες οξειδοαναγωγής προκαλούν μια αισθητή ανακατανομή των στοιχείων, εφόσον κάποια από τα ορυκτά διαλυτοποιούνται και άλλα δημιουργούν ιζήματα.

- Οργανική ουσία στο έδαφος

Η σημασία και ο ρόλος της οργανικής ύλης στις χημικές ιδιότητες του εδάφους είναι οι εξής:

- I. Η προσρόφηση των κατιόντων σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες.
- II. Η κινητικότητα και η κατακράτηση ορισμένων μετάλλων από ιόντα που προσροφώνται μέσω του σχηματισμού διαλυτών συμπλεγμάτων, με χαμηλό μοριακό βάρος χουμικές ουσίες.
- III. Στη διατήρηση πολλών στοιχείων μεγαλύτερου μοριακού βάρους σε στερεές χουμικές μορφές.

Αρκετά στοιχεία εμφανίζουν ιδιαίτερα ισχυρές σχέσεις με την οργανική ύλη του εδάφους. Αυτά περιλαμβάνουν το κοβάλτιο, το χαλκό, τον υδράργυρο, το νικέλιο και τον μόλυβδο. Άλλα μέταλλα, όπως το κάδμιο φαίνεται να είναι κυρίως απορροφημένα στο έδαφος μέσω της ανταλλαγής κατιόντων και της ειδικής προσρόφησης ενώ δεν διατηρούνται σε μεγάλο βαθμό από την στερεά φάση του εδάφους στην οργανική ύλη.

- Χημικώς ενεργά συστατικά των ορυκτών

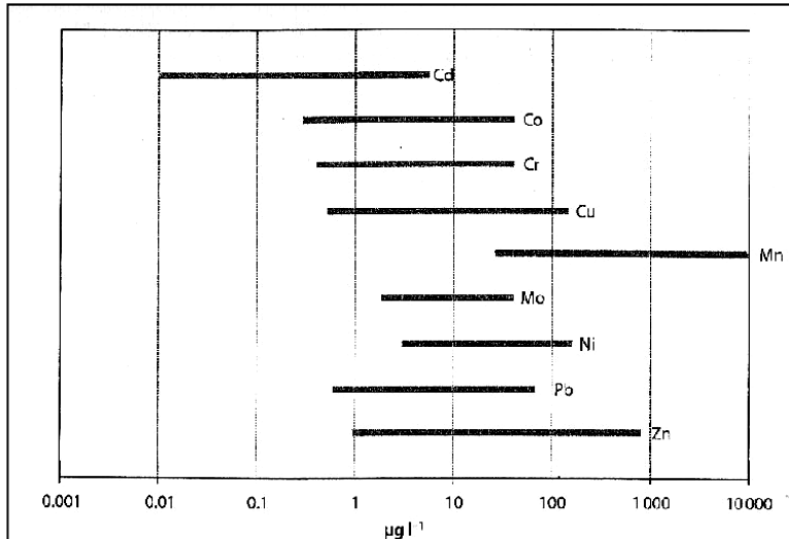
Τα ανόργανα συστατικά των εδαφών περιλαμβάνουν συνήθως πάνω από το 90% της μάζας των εδαφών. Η προσρόφηση και η απελευθέρωση των ιόντων στις επιφάνειες των υλικών αυτών, ασκεί σημαντική επίδραση στη διαθεσιμότητα των φυτών και την κινητικότητα των στοιχείων. Το ανόργανο κλάσμα μπορεί να περιλαμβάνει αργιλικά ορυκτά, οξειδία του σιδήρου, αργιλίου και μαγγανίου καθώς ανθρακικό ασβέστιο και μαγνήσιο (Μεγαδούκα 2011).

### **Εδαφικό διάλυμα**

Η ρευστή φάση του εδάφους αποτελείται κυρίως από κολλοειδή, καθώς και διαλυμένες ουσίες από διάφορες ενώσεις συμπεριλαμβανομένου των βιοανόργανων ενώσεων. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο διάλυμα είναι στενά συνδεδεμένες με την κινητικότητα και τη διαθεσιμότητα τους. Ωστόσο, το εδαφικό διάλυμα μεταβάλλεται συνεχώς και ταχύτατα ως προς την ποσότητα και τη χημική σύνθεση, που οφείλεται στην επαφή με την στερεά φάση αλλά και από την απορρόφηση νερού και ιόντων από τις ρίζες των φυτών. Η χημεία του εδαφικού διαλύματος παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις διαδικασίες του εδάφους που είναι σημαντικές στις γεωχημικές και περιβαλλοντικές επιστήμες (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).

Σε γενικές γραμμές οι συνολικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα διαλύματα σε υγιή εδάφη κυμαίνονται από 1 – 100ppb, ενώ σε επιβαρυμένα εδάφη οι τιμές αυτές είναι πολύ παραπάνω (Εικ.2.1).





**Εικόνα 2.1:** Φυσιολογικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα μη επιβαρυσμένων εδαφών (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007)

### Συστατικά – χαρακτηριστικά εδάφους

Πρόκειται για χαλαρό σχηματισμό που συγκροτείται κυρίως από ανόργανα στερεά συστατικά και διαλύματα και δευτερευόντως από οργανικά στερεά και αέρια. Η αναλογία αυτή είναι περίπου (Τσιραμπίδης, 2008):

- *Ανόργανα στερεά συστατικά*
- *Αέρια και διαλύματα*
- *Οργανικά στερεά συστατικά*

Τα ανόργανα συστατικά κατατάσσονται ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων τους στις παρακάτω πέντε κατηγορίες:

Διάμετρος κόκκων	Κατηγορίες
>2cm	Χαλίκια
2cm – 2mm	Ψηφίδες
2mm – 1/16mm	Άμμος
1/16mm – 1/256mm	Ιλύς
<1/256mm	Άργιλος

Η άμμος και η ιλύς είναι σχετικά αδρανή συστατικά, αλλά η άργιλος είναι φυσικοχημικά ενεργό ανόργανο συστατικό του εδάφους και έχει την ικανότητα να προσροφά ή να αποβάλλει νερό. Οι κόκκοι της άργιλου είναι επιφανειακά φορτισμένοι αρνητικά, οπότε μπορούν να προσροφούν ιόντα από διαλύματα που κυκλοφορούν στο έδαφος. Τα προσροφημένα αυτά ιόντα είναι δυνατόν



να εναλλάσσονται με άλλα ιόντα των εδαφικών διαλυμάτων, γνωστό ως ιοντική εναλλαγή. Από την ιοντική ανταλλαγή κατιόντων CEC, καθορίζεται σε μεγάλο ποσοστό η αντίδραση pH του εδάφους και η ρυθμιστική του ικανότητα. Οι επικρατέστερες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο χαλαζίας και οι άστριοι. Φυλλοπυριτικά ορυκτά όπως οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά βρίσκονται σχεδόν σε όλα τα εδάφη και η προέλευση τους οφείλεται στην εξαλλοίωση αστρίων και Fe – Mg – ούχων ορυκτών. Στα εύκρατα κλίματα ο ιλλίτης, σμεκτίτης, βερμικουλίτης και οι ενδοστρωματωμένες φάσεις τους είναι τα πιο συνηθισμένα ορυκτά σε εδάφη νεότερης ηλικίας. Άλλα ορυκτά που συγκροτούν το έδαφος είναι ο ασβεστίτης, οι πυρόξεντοι, οι αμφίβολοι, και διάφορα οξειδία και υδροξειδία μετάλλων. Οι αναλογίες των ορυκτών μέσα στο έδαφος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του μητρικού πετρώματος, αλλά και από την θέση των ορυκτών στην σειρά Godlich (σειρά σταθερότητας των ορυκτών στα εδάφη). Για παράδειγμα αν το μητρικό πέτρωμα είναι ασβεστόλιθος τότε ο ασβεστίτης θα είναι σε μεγαλύτερη αναλογία σε αντίθετη περίπτωση που το μητρικό πέτρωμα ήταν γρανίτης.

Τα οργανικά συστατικά είναι υπολείμματα ζωικών και κυρίως φυτικών οργανισμών καθώς και προϊόντα του μεταβολισμού τους. Αυτά τα υλικά αποσυντίθενται και διαφοροποιούνται σε απλές ή πολύπλοκες οργανικές ενώσεις δημιουργώντας ένα κολλοειδές σκοτεινόχρωμο και ιδιαίτερος ενεργό οργανικό υλικό, τον χούμο. Ο χούμος επειδή είναι εξαιρετικά ενεργός, εκδηλώνει πολύ εντονότερα τις περισσότερες από τις ιδιότητες της αργίλου, και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του εδάφους.

Το νερό είναι το κυριότερο συστατικό της υγρής φάσης του εδάφους, περιέχει άλατα και ιόντα και γι αυτό διαδραματίζει σημαντικούς ρόλους στις γεωχημικές διεργασίες του εδάφους όπως ως διαλυτικό μέσο, μεταφορέα και καταλύτη. Επομένως αναμένεται το νερό του εδάφους να μην είναι χημικά καθαρό, αλλά ένα διάλυμα ανόργανων κυρίως αλάτων. Επίσης το έδαφος περιέχει ατμοσφαιρικό αέρα κορεσμένο από υδρατμούς πλούσιο σε CO<sub>2</sub> που επηρεάζεται πολύ από την αναπνοή των ριζών και τα προϊόντα του μεταβολισμού των μικροοργανισμών.

Τέλος, οι συνθήκες αποστράγγισης καθορίζουν το χρώμα του εδάφους. Φτωχά σε αποστράγγιση εδάφη έχουν χρώμα κίτρινο, ενώ αντίθετα τα καλά αποστραγγισμένα εδάφη έχουν κόκκινο χρώμα λόγω της οξειδωσης του

σιδήρου. Ακόμα όταν τα εδάφη έχουν μαύρο χρώμα ιδιαίτερα στην επιφάνειά τους είναι εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό.

### **2.1.1 Χαρακτηριστικά εδάφους λεκανοπεδίου Αθηνών**

Το ευρύτερο πολεοδομικό συγκρότημα του λεκανοπεδίου Αθηνών δομείται κυρίως πάνω σε μεταλλικά ιζήματα και προσχώσεις, χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης, νεογενούς ή τεταρτογενούς ηλικίας, ποικίλης ορυκτολογικής και λιθολογικής σύστασης. Τα εδάφη που έχουν αναπτυχθεί πάνω σε αυτά τα ιζήματα χαρακτηρίζονται για το μικρό τους πάχος και πιο συγκεκριμένα διαχωρίζονται στους εξής τύπους σύμφωνα με τους (Argyrazi and Kelepertzis, 2014):

- **Ασβεστιτικά – λιθικά λεπτοεδάφη {Calcaric – Lithic Leptosols (renzinas)}**: Αυτοί οι τύποι εδαφών αναπτύσσονται στα ορεινά περιθώρια του λεκανοπεδίου. Χαρακτηρίζονται για το πολύ μικρό τους πάχος (έως 30cm), δεν εμφανίζουν ολοκληρωμένο όλο το εδαφικό προφίλ και δεν έχουν σαφή μορφολογικά χαρακτηριστικά, ενώ θεωρούνται γενετικά νέα εδάφη. Παρουσιάζονται μόνο ένας σχετικά λεπτός ορίζοντας Α με πλούσια βιολογική δραστηριότητα και ένας υποανάπτυκτος λεπτός ορίζοντας Β. Εξελίσσονται συνήθως απευθείας πάνω από το υπόβαθρο ή πάνω από διαβρωμένα πετρώματα και είναι εξαιρετικά χαλικώδη και πετρώδη. Όταν το υπόβαθρο που αναπτύσσονται είναι ασβεστολιθικό ονομάζονται renzinas.
- **Ασβεστιτικά ανώριμα εδάφη σε προσχωρισγενείς ή διαβρωμένες περιοχές {Calcaric Fluvisols και Regosols}**: Τα συγκεκριμένα είδη εδαφών παρουσιάζονται στις δυτικές περιοχές του λεκανοπεδίου. Τα Calcaric Fluvisols είναι εδάφη ασβεστιτικής σύστασης και αναπτύσσονται σε περιοχές του λεκανοπεδίου όπου υπάρχουν ποτάμια, λιμναίες ή θαλάσσιες αποθέσεις ή προσχώσεις. Θεωρούνται γενετικά νέα εδάφη, δεν έχουν ολοκληρωμένο και ευδιάκριτο όλο το εδαφικό προφίλ, ενώ το πάχος τους μπορεί να φτάσει και τα 50cm. Εμφανίζονται μόνο οι ορίζοντες Α και C με ασαφή όρια μεταξύ τους και λεπτοί σε πάχος. Η κοκκομετρία τους κυμαίνεται από χονδρόκοκκη άμμο έως και άργιλο και γενικά χαρακτηρίζονται ως υδροπερατοί σχηματισμοί.

Τα Calcaric Regosols είναι ασβεστιτικά εδάφη ενώ εμφανίζονται στις δυτικές περιοχές του λεκανοπεδίου όπου δεν υπάρχουν τα Fluvisols. Είναι ασταθή χρονικά νέα εδάφη και αποτελούνται από μη συνεκτικά υλικά. Δεν έχουν πλήρες ανεπτυγμένο όλο το εδαφικό τους προφίλ, ενώ όπου υπάρχουν ορίζοντες τα όρια μεταξύ τους είναι ασαφή και δεν είναι επαρκώς μορφολογικά ανεπτυγμένοι. Οι μόνοι ορίζοντες που μπορούν να διακριθούν είναι οι A και C. Τα εδάφη αυτά αναπτύσσονται σε διαβρωμένες και άγονες περιοχές και δεν έχουν μεγάλο σχετικά πάχος.

- **Ανεπτυγμένα – ώριμα εδάφη {Rhodic Luvisols}**: Αυτό το είδος εδαφών απαντώνται πάνω από το ανατολικό τμήμα του λεκανοπεδίου. Έχουν αρκετό πάχος ( έως και 1 μ) ενώ αναπτύσσονται σε οριζόντιες επιφάνειες. Το κύριο γνώρισμα τους είναι η συσσώρευση και ο σχηματισμός ενός ορίζοντα αργίλου μεγάλης ιοντοανταλλακτικής ικανότητας βαθιά στο υπέδαφος αφού πρώτα έχει ξεπλυθεί από την επιφάνεια. Έχουν ανεπτυγμένο όλο το εδαφικό προφίλ (A, B και C), ενώ μορφολογικά χαρακτηριστική είναι η διαφοροποίηση του ιστού εντός όλου του εδαφικού προφίλ μεταξύ των οριζόντων.

Από προηγούμενες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί (Yassoglou et al., 1987; Chronopoulos et al., 1997; Massas et al., 2013; Massas et al., 2010; Anagnostopoulou et al., 2006) τα εδάφη του λεκανοπεδίου χαρακτηρίζονται από την υψηλή συγκέντρωση ανθρακικών αλάτων, προφανώς λόγω της διάβρωσης των περιβαλλόντων ανθρακικών σχηματισμών. Έχουν σχετικά αργιλώδη υφή, κοκκομετρικά κυμαίνονται από αμμοπηλώδη έως αμμοαργιλοπηλώδη, το pH τους είναι κυρίως βασικό, ενώ είναι πλούσια σε οργανική ύλη κυρίως στο επιφανειακό στρώμα. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά σε συνδυασμό και με το μεσογειακό κλίμα, υποδεικνύουν καλή αποστράγγιση, οξειδωτικές συνθήκες καλό αερισμό και μέτρια ικανότητα ιοντοανταλλαγής (Massas . et al., 2010). Ως επί το πλείστον θεωρούνται χαλαροί σχηματισμοί και η υδροπερατότητα τους εξαρτάται από την τοπική λιθολογία – ορυκτολογία τους. Ολοκληρώνοντας πρέπει να τονισθεί ότι, κατά την διάρκεια των 4.000 χρόνων ιστορίας που έχει η πόλη της Αθήνας, οι μεταβολές και οι πιέσεις που έχει δεχτεί το έδαφος του λεκανοπεδίου από τις ανθρωπογενείς

δραστηριότητες είναι μεγάλες, επομένως είναι αυτονόητο να έχει υπάρξει κάποιου είδους εμπλουτισμός σε χημικά στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό από τον άνθρωπο, όπως Cu, Zn, Pb κτλ.

## **2.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΔΥΝΗΤΙΚΑ ΤΟΞΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

### **2.2.1 Αστικό περιβάλλον και εδάφη**

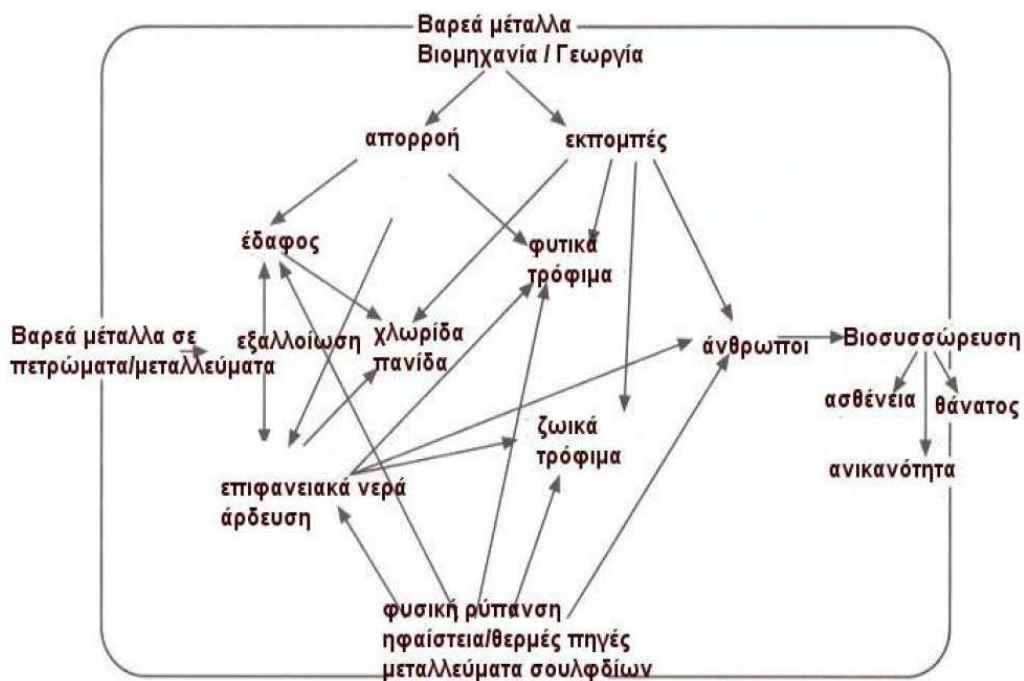
Η σημασία του εδάφους στις πόλεις είναι πολύ σημαντική, γιατί εκτός ότι συμβάλλει στην διατήρηση της βιοποικιλότητας, έχει ως επί το πλείστον αισθητικές λειτουργίες αναψυχής σε κήπους και πάρκα, ενώ σε ελάχιστες περιπτώσεις χρησιμοποιείται και στην καλλιέργεια. Αποτελεί αναπόσπαστο μέρος του τοπίου της πόλης, παρουσιάζοντας μοναδικά χαρακτηριστικά που το διαφοροποιούν από τα εδάφη που αναπτύσσονται σε αγροτικές περιοχές ή φυσικά οικοσυστήματα εξαιτίας των ανθρώπινων ενεργειών. Για παράδειγμα το αστικό έδαφος δεν παρουσιάζει συχνά την κλασική κάθετη διαστρωμάτωση όπως ο ορίζοντας A, B, ή C, ενώ μπορεί ακόμη να μην αντικατοπτρίζεται και η πραγματική ορυκτολογική και χημική σύσταση από το μητρικό υλικό. Επίσης πολλές φυσικές γεωχημικές λειτουργίες του να έχουν ανασταλεί, επιβραδυνθεί ή αναπροσαρμοστεί εξαιτίας των πιέσεων που δέχεται. Επίσης να παρουσιάζει σχετικά χαμηλή βιοποικιλότητα, ή να έχουν διαφοροποιηθεί τα μηχανικά του χαρακτηριστικά από την έντονη αναμόχλευση. Παρόλα αυτά, αρκετές μελέτες έχουν καταδείξει την σημασία των φυσικών γεωχημικών παραμέτρων που επιδρούν στην χημεία του εδάφους ακόμα και σε έντονα αστικοποιημένες περιοχές (Argyrazi et al., 2013; Rodrigues, et al., 2012).

Αν ληφθούν υπόψη όλες οι παραγωγικές ανθρώπινες δραστηριότητες που γίνονται στα αστικά κέντρα, κυρίως λόγω της βιομηχανίας, της αυξημένης κυκλοφορίας του μεγάλου αριθμού οχημάτων και την ανεξέλεγκτη διάθεση διαφόρων αποβλήτων – απορριμμάτων κ.α., αντιλαμβανόμαστε τις περιβαλλοντικές πιέσεις που δέχονται τα αστικά εδάφη. Σε όλα τα προαναφερθέντα πρέπει να προστεθεί επίσης ότι η ανάγκη για χρήση αστικής γης είναι έντονη, ενώ και οι συνήθειες αυτών των χρήσεων είναι συνεχώς

μεταβαλλόμενες. Συνεπώς γίνεται κατανοητό, ότι τα ποσοστά ρύπανσης από δυνητικά τοξικά στοιχεία που δέχονται είναι σημαντικά, ακόμα περισσότερα και από τις ρυπασμένες έντονα καλλιεργούμενες αγροτικές εκτάσεις.

Εξαιτίας της μεγάλης πυκνότητας που παρουσιάζει ο πληθυσμός στα αστικά κέντρα, επιβάλλεται η ποιότητα του εδάφους να είναι σε αποδεκτά επίπεδα για την υγεία των ανθρώπων. Η γνώση της ποιότητάς του επιτυγχάνεται μέσω των δεδομένων που έχουμε για τις συνολικές και διαθέσιμες συγκεντρώσεις των δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος, καθώς και τις μετέπειτα επιπτώσεις που έχουν στην υγεία και τα οικοσυστήματα.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες στις πόλεις, εκτός από υπέργεια έχουν και υπόγεια ανάπτυξη, με αποτέλεσμα τα αστικά εδάφη να παρουσιάζουν μια ακραία χωρική μεταβλητότητα στις ιδιότητες τους και στους ρύπους, τόσο οριζόντια όσο και κάθετα. Για παράδειγμα έχει διαπιστωθεί ότι τα βαρέα μέταλλα πολλές φορές εμφανίζουν διαφορετική γεωχημική συμπεριφορά σε σχέση με τις αγροτικές περιοχές (Roussel et al., 2010). Εξαιτίας αυτής της ιδιαιτερότητας, τα αστικά εδάφη απαιτούν διαφορετικές τεχνικές αξιολόγησης σε σχέση με τις συμβατικές έρευνες εδάφους που πραγματοποιούνται σε φυσικές ή αγροτικές περιοχές.

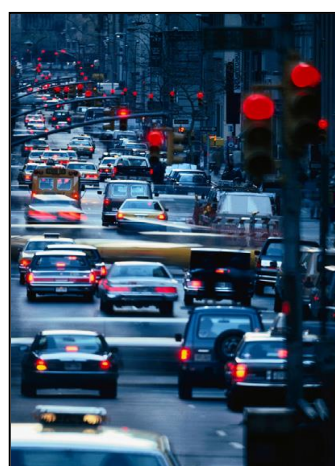


**Εικόνα 2.2:** Διαδρομές που ακολουθούν μέσα στο οικοσύστημα τα βαρέα μέταλλα που προέρχονται από φυσικές και μη πηγές (Siegel, 2002).

Συνεπώς, από το 1990 εισήχθη από τον Thornton ένας νέος όρος στην επιστήμη της Γεωχημείας, η Αστική Περιβαλλοντική Γεωχημεία. Είναι ένα πεδίο επιστημονικής έρευνας που ασχολείται, μελετά και ερμηνεύει καλύτερα, τα γεωχημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε ένα αστικό περιβάλλον όπως είναι η διασπορά, η διαθεσιμότητα, κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικών τοξικών στοιχείων και κυρίως μετάλλων και μεταλλοειδών. Ακόμα ερευνά, τις πιθανές επιπτώσεις που έχουν οι αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων στα οικοσυστήματα και την υγεία των ανθρώπων (Wong et al., 2006). Οι γνώσεις και τα στοιχεία που προκύπτουν συνεχώς από αυτές τις έρευνες είναι ζωτικής σημασίας και έχουν ως στόχο την μελλοντική βιώσιμη ανάπτυξη του αστικού περιβάλλοντος. Παρόλα αυτά αποτελεί απόλυτη ανάγκη στο κοντινό μέλλον, να εναρμονιστούν όλες οι μεθοδολογίες και οι τρόποι έρευνας ρύπανσης των αστικών εδαφών, ώστε να υπάρχει ένας κοινός τρόπος εξαγωγής συμπερασμάτων, αξιολόγησης δεδομένων και τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος σε παγκόσμια κλίμακα (Marsan et al., 2010).

## 2.2.2 Βαρέα μέταλλα και αστικά εδάφη

Η συγκέντρωση ύλης και ενέργειας σε μια πόλη επιφέρει την συσσώρευση τοξικών στοιχείων. Οι συγκεντρώσεις και το είδος αυτών στα αστικά εδάφη αντικατοπτρίζουν το μέγεθος των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων στην πόλη και έχουν αποδειχθεί πολύ καλοί δείκτες της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Ο όρος βαρέα μέταλλα συνήθως αναφέρεται σε μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από  $5 \text{ g/cm}^3$ . Μερικές φορές ο όρος αυτός είναι συνώνυμος του όρου ιχνοστοιχεία καθώς τα περισσότερα βαρέα μέταλλα απαντούν σε συγκεντρώσεις, οι οποίες στα μεν γεωλογικά υλικά δεν ξεπερνούν το 0,1%, ενώ αντίθετα στους ζωντανούς οργανισμούς είναι μικρότερες του 0,01%. Στα βαρέα μέταλλα συμπεριλαμβάνονται τα στοιχεία Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, Co, Hg, Pb, Ni, Cr, As, Sn, V, Cd.



**Εικόνες 2.3-2.5:** Αστική ρύπανση και τρόποι εμπλουτισμού των εδαφών με βαρέα μέταλλα.

Τα βαρέα μέταλλα στο αστικό έδαφος προέρχονται συνήθως από διαφορετικές πηγές. Πιο συγκεκριμένα: α) λιθογενής προέλευση, στοιχεία τα οποία είναι συστατικά του μητρικού πετρώματος (λιθόσφαιρα), β) ανθρωπογενείς πηγές, τα οποία εναποτίθενται άμεσα ή έμμεσα στο έδαφος ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, γ) πεδογενής προέλευση, που είναι λιθογενούς ή ανθρωπογενούς προέλευσης αλλά η κατανομή τους στο εδαφικούς ορίζοντες και τα εδαφικά τεμαχίδια μεταβάλλεται λόγω των εδαφικών διεργασιών (Εικ 2.2) (Πιν.2.1) (Kabata – Pendias, 1994).

Πολλές μελέτες έχουν καταδείξει ότι το μητρικό υπόβαθρο παίζει τον καθοριστικό ρόλο στη γεωχημική συμπεριφορά και σύσταση των αστικών εδαφών παρά την όποια ανθρωπογενή παρέμβαση – επιβάρυνση (Manta et al. 2002; Wilson et al. 2008; Rodrigues et el. 2009; Davis et al. 2009; Argyraki et al. 2014). Μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις έχουν ανιχνευθεί ασυνήθιστα υψηλές τιμές ιχνοστοιχείων που εν τέλει οφείλονται στο γεωλογικό υπόβαθρο και όχι σε ανθρωπογενή αίτια.

**Πίνακας 2.1:** Η επιρροή της πηγής προέλευσης στη γεωχημική συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).

Προέλευση	Ορυκτολογικές φάσεις	Φάση	Ενεργό κλάσμα	Βιοδιαθεσιμότητα
Λιθογενής	Ορυκτά	Στερεά	Υπολειμματική	Πολύ μικρή
Ανθρωπογενής	Ορυκτά, οργανικό υλικό, μικροσωματίδια	Στερεά	Μεγάλη ιοντο/κότητα και χημικές ενώσεις	Μέτρια προς μεγάλη
Πεδογενής	Αργιλικά ορυκτά, οργανικό υλικό, οξείδια - υδροξείδια	Στερεά	Δεσμευμένα από αργιλικά ορυκτά, οργανικό υλικό, οξείδια - υδροξείδια	Μικρή
	Ιόντα ή σύμπλοκα	Ρευστή	Ελεύθερα ιόντα και μη ιονικές μορφές	Μεγάλη
Πεδογενής και ανθρωπογενής	Ιόντα ή σύμπλοκα	Ρευστή	Ελεύθερα ιόντα και μη ιονικές μορφές	Μεγάλη

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις που εμφανίζονται, δεν σημαίνουν υποχρεωτικά ρύπανση, ή πιθανές βλάβες για την δημόσια υγεία. Επομένως, δεν είναι όλα απειλή για το οικοσύστημα και προφανώς όχι στις ίδιες συγκεντρώσεις. Επίσης δεν παρουσιάζουν όλα την ίδια γεωχημική συμπεριφορά. Κάποια εμφανίζουν περισσότερη κινητικότητα ή προσλαμβάνονται ευκολότερα στα αργιλικά ορυκτά ή στις οργανικές ουσίες από κάποια άλλα. Για παράδειγμα το



Cd είναι πιο κινητικό στο εδαφικό διάλυμα από τον Pb και ας έχουν την κοινή  
πηγή προέλευσης π.χ. αυτοκίνητα.

Στο αστικό έδαφος τα μέταλλα είναι δυνατόν να απαντούν σε μία ή  
περισσότερες από τις παρακάτω μορφές:

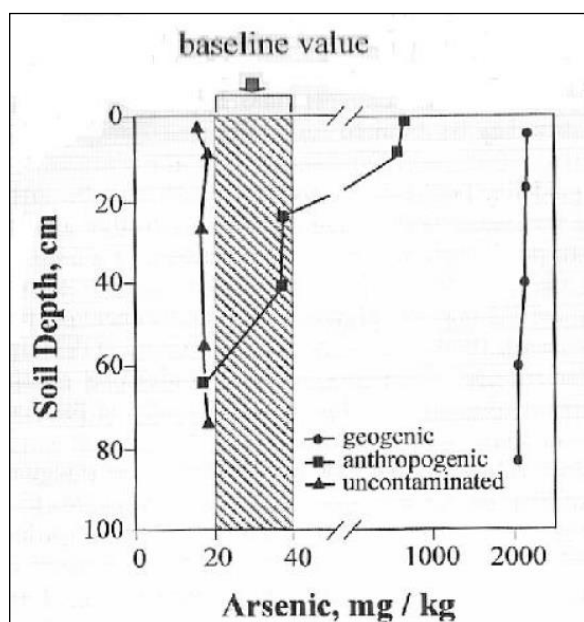
- A. Διαλυτές (στο εδαφικό διάλυμα).
- B. Ανταλλάξιμες (σε οργανικά ή ανόργανα συστατικά).
- C. Δομικά συστατικά στο πλέγμα των ορυκτών του εδάφους.
- D. Στα ιζήματα με άλλα συστατικά του εδάφους.
- E. Καταβυθίζονται με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων.
- F. Παραμένουν στην αέρια φάση του εδάφους με τη μορφή πτητικών  
ενώσεων.

Οι δύο πρώτες μορφές είναι διαθέσιμες στα φυτά και τα νερά ενώ οι  
υπόλοιπες είναι δυνατόν μακροπρόθεσμα να γίνουν διαθέσιμες. Τα βαρέα  
μέταλλα που εμπλουτίζουν το έδαφος κατανέμονται σε διαφορετικά κλάσματα  
(οργανικές ενώσεις, αργιλικά ορυκτά, άμορφα ορυκτά του Fe, Mn, και Al)  
συνεπώς έχουν διαφορετική διαλυτότητα και κινητικότητα μεταξύ τους.

Η γνώση για τα βαρέα μέταλλα είναι σημαντική, γιατί είναι μη  
βιοαποδομήσιμα, έχουν μεγάλο χρόνο ημι-ζωής, εμπλέκονται στην τροφική  
αλυσίδα, είναι κατά κύριο λόγο τοξικά για τους οργανισμούς και έχουν την  
τάση της βιοσυσσώρευσης. Ως επί το πλείστον εντοπίζονται στην επιφάνεια  
του εδάφους, συνήθως στα λίγα πρώτα εκατοστά και κατόπιν οι  
συγκεντρώσεις μειώνονται απότομα με το βάθος. Στην επιφάνεια εντοπίζονται  
συνδεδεμένα κυρίως με την οργανική ύλη, τα άμορφα οξείδια Fe και Mn,  
αργιλικά ορυκτά ή ανθρακικά άλατα. Η ακριβής πληροφόρηση της  
συγκέντρωσής τους, των μορφών με τις οποίες αυτά βρίσκονται αλλά και η  
εξάρτηση των συγκεντρώσεων και των μορφών από τις φυσικοχημικές  
ιδιότητες των εδαφών, αποτελούν τη βάση μιας σωστής διαχείρισης για να  
αποφευχθούν ή να μειωθούν οι αρνητικές επιδράσεις των στοιχείων αυτών.

Οι περιεκτικότητες των δυνητικά τοξικών στοιχείων στα αστικά εδάφη,  
παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα τόσο κάθετα όσο και οριζόντια του  
εδάφους ιδίως σε μικροκλίμακα. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη ετερογένεια που  
εμφανίζει το αστικό έδαφος λόγω των φυσικών γεωχημικών διεργασιών που  
γίνονται αλλά κυρίως λόγω της ανθρώπινης παρέμβασης. Για να διαπιστωθεί

το ποσοστό που οι ανθρωπογενείς δράσεις έχουν εμπλουτίσει το αστικό έδαφος με βαρέα μέταλλα πρέπει να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο μητρικό πέτρωμα και να εξαχθούν τιμές baseline. Μια μέτρηση του υποβάθρου που αντιπροσωπεύει τα φυσικά επίπεδα ενός στοιχείου χωρίς την ανθρώπινη επίδραση εκφράζει μια εξιδανικευμένη κατάσταση η οποία είναι συνήθως δύσκολο να μετρηθεί (Εικ.2.6). Επομένως, καθίσταται από δύσκολο έως αδύνατο σε πολλές περιπτώσεις να πραγματοποιηθεί αντιπροσωπευτική δειγματοληψία, για να ερευνηθούν οι συγκεντρώσεις του υποβάθρου (μητρικού υλικού) και να εξαχθούν αξιόπιστα αποτελέσματα και συμπεράσματα. Στην κατανόηση του προβλήματος συνεισφέρουν τα εργαλεία στατιστικής ανάλυσης τα οποία μας βοηθούν να επεξεργαστούμε τον μεγάλο αριθμό δεδομένων.



**Εικόνα 2.6:** Συγκέντρωση As σε τρία εδαφικά προφίλ: α)μη επιβαρυμένα, β)επιβαρυμένα από ανθρώπινη επίδραση, γ) φυσική εμπλουτισμός λόγω μητρικού πετρώματος (Μεγαδούκα, 2011).

Τα στοιχεία τα οποία εξετάζονται περισσότερο στα αστικά περιβάλλοντα σύμφωνα με το εύρος εφαρμογής τους, τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον αλλά ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσης είναι ο Pb, ο Zn, ο Cu, το Cd, το Ni, το Cr, το Co, το As, ο Hg, ο Fe και το Mn (Hu et al., 2013). Τα πιο επικίνδυνα θεωρούνται ο Pb, το Cd, το As, και ο Hg.

### Pb – Zn – Cu – Cd

Ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός και το κάδμιο είναι διαδεδομένα στοιχεία στα αστικά κέντρα εξαιτίας των ανθρώπινων ενεργειών και απαντώνται στο έδαφος με την μορφή οξειδίων, υδροξειδίων ή συμπλόκων με αριθμό οξειδωσης +2. Ο Pb κατά την απελευθέρωση του στο περιβάλλον είναι σχετικά δυσκίνητος και τείνει να δεσμεύεται είτε με προσρόφηση είτε με ιοντοανταλλαγή. Οι ενώσεις του είναι ιδιαίτερα δηλητηριώδεις γι αυτό τις τελευταίες δεκαετίες μέσα από νόμους γίνεται ιδιαίτερη προσπάθεια να μειωθεί η χρήση του. Ο Zn θεωρείται από τα πιο κινητικά μέταλλα κυρίως σε όξινες συνθήκες στα εδαφικά ή υδατικά διαλύματα, ενώ σε αναγωγικές συνθήκες καθιζάνει. Συνδέεται με ένυδρα οξειδία του Fe και του Al, με αργιλικά ορυκτά και με χουμικές ενώσεις όπου καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την διαλυτότητα του. Ο χαλκός δεν θεωρείται ευκίνητο στοιχείο γι αυτό οι συγκεντρώσεις του δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Η χημική συμπεριφορά του χαλκού είναι συνδεδεμένη με τα χουμικά και φουλβικά οξέα, με τα οποία σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα. Τέλος, το κάδμιο παρουσιάζει θετική συσχέτιση με τον ψευδάργυρο και η μορφή με την οποία εντοπίζεται στο έδαφος ή στα διαλύματα εξαρτάται από τις εκάστοτε γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν. Εμφανίζεται με τη μορφή ένυδρων ιόντων ή συμπλόκων και είναι ιδιαίτερα κινητικό και διαλυτό υπό όξινες συνθήκες (Kabata –Pendias and Pendias, 1992).

### Ni – Cr – Co

Τα συγκεκριμένα μέταλλα έχουν πολλές εφαρμογές ιδιαίτερα στην μεταλλουργία και την βιομηχανία. Ωστόσο οι αυξημένες τιμές που παρουσιάζουν στα αστικά εδάφη δεν συνδέονται τόσο με την ανθρώπινη χρήση τους, όσο με το μητρικό υπόβαθρο από το οποίο προέρχονται. Τα δισθενή ιόντα του Ni χαρακτηρίζονται ως ευκίνητα σε όξινες συνθήκες, ενώ σημαντικές παράγοντες που καθορίζουν την κατανομή του στις διάφορες εδαφικές φάσεις είναι τα αργιλικά ορυκτά και τα ένυδρα οξειδία του Fe και του Mn. Το χρώμιο εντοπίζεται στα εδαφικά διαλύματα με δύο σθένη το τρισθενές και το εξασθενές. Το τρισθενές προέρχεται από την φυσική αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων, ενώ το εξασθενές από τα απόβλητα της βιομηχανίας. Ενώ το τρισθενές θεωρείται απαραίτητο για τον μεταβολισμό, το

εξασθενές θεωρείται ιδιαίτερα τοξικό. Η κινητικότητα των δύο σθενών καθώς και η οξειδωση ή αναγωγή τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες pH – Eh, από την παρουσία οξειδίων Fe και Mn, αργιλικών ορυκτών και οργανικής ύλης. Η τοξικότητα του Co είναι σχετικά μικρή, ενώ εμφανίζεται με δύο σθένη +2 και +3. Είναι σχετικά ευκίνητο σε εδαφικά περιβάλλοντα με χαμηλό pH, ενώ προσροφάται εύκολα από τα οξείδια του Fe και Mn. Σημαντικό ρόλο στην γεωχημική συμπεριφορά του παίζουν τα οργανικές ενώσεις και τα αργιλικά ορυκτά (Kabata –Pendias and Pendias, 1992).

Τα προαναφερθέντα στοιχεία, έχουν ευρεία κατανάλωση στις πόλεις και χρησιμοποιούνται σε ένα τεράστιο πεδίο εφαρμογών, από την μεταλλουργία και την κατασκευή πλαστικών, μέχρι σε εντομοκτόνα και ηλεκτρικές – ηλεκτρονικές συσκευές. Η εφαρμογή του κάθε μετάλλου ξεχωριστά παρουσιάζεται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.2):

**Πίνακας 2.2:** Χρήσεις βαρέων μετάλλων (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).

Χρήσεις βαρέων μετάλλων σε αστικά περιβάλλοντα	
Κάδμιο (Cd)	Χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή, συσσωρευτές, κράματα.
Μόλυβδος (Pb)	Συσσωρευτές, εντομοκτόνα, αυτοκίνητα, προσθετικό στη βενζίνη, πλαστικά, τυπογραφία, χρώματα, ηλεκτροσυγκολλήσεις, σωληνώσεις, μεταλλουργία, περιβλήματα καλωδίων
Χαλκός (Cu)	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικές-ηλεκτρονικές εφαρμογές, εντομοκτόνα, πλαστικά, σωλήνες νερού, χρώματα – βαφές, φαρμακευτικά σκευάσματα.
Ψευδάργυρος (Zn)	Συνθετικές ίνες, επεξεργασία ελαστικών, επιμεταλλώσεις, χαρτοπολτός συσσωρευτές, χημική βιομηχανία, ιατρικά σκευάσματα, χρώματα.
Σίδηρος (Fe)	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρονικά, χρωστικές, κράματα, σιδηροκατασκευές, μηχανές
Μαγγάνιο (Mn)	Καταλύτες, συσσωρευτές, χρώματα, κράματα,
Αρσενικό (As)	Χρώματα, βυρσοδεψία, μεταλλουργία, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, γυαλί και κεραμικά.
Νικέλιο (Ni)	Επιμεταλλώσεις, συσσωρευτές, καταλύτες, γυαλί και κεραμικά, ηλεκτρονικές εφαρμογές.
Κοβάλτιο (Co)	Καταλύτες, χρώματα, χαρτοπολτός, μεταλλουργία, κεραμικά.
Χρώμιο (Cr)	Τσιμέντα, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία

Περίληπτικά οι κυριότερες πηγές βαρέων μετάλλων στις πόλεις είναι:

- ✚ Η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων.
- ✚ Η κυκλοφορία μεγάλου αριθμού οχημάτων.
- ✚ Η καύση ορυκτών πρώτων υλών για παραγωγή ενέργειας ή για θέρμανση κτιριακών εγκαταστάσεων.
- ✚ Η μη ελεγχόμενη απόθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων.
- ✚ Η λειτουργία χημικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επιμετάλλωσης και χρωμάτων.
- ✚ Οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις από περιιαστικές ρυπασμένες περιοχές.
- ✚ Η χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων, μυκητοκτόνων και εντομοκτόνων όπου υπάρχουν καλλιέργειες, εντός ή πέριξ των πόλεων (Εικ 2.3- 2.5).

Τα βαρέα μέταλλα από ανθρωπογενείς πηγές, υπάρχουν κυρίως στις επιφάνειες των αστικών εδαφών σε υδατοδιαλυτές και ανταλλάξιμες μορφές συνδεδεμένες με οργανική ύλη, άμορφα οξείδια του Fe, Mn και Al, ανθρακικές και πυριτικά άλατα (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).

**Πίνακας 2.3:**Επιθυμητές και ανώτατες αποδεκτές τιμές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο έδαφος από την Ολλανδική νομοθεσία, Φεβρουάριος 2000.

ΜΕΤΑΛΛΟ	ΕΔΑΦΟΣ / ΙΖΗΜΑ	
	ΕΠΙΘΥΜΗΤΗ ΤΙΜΗ (mg/kg)	ΑΝΩΤΑΤΗ ΑΠΟΔΕΚΤΗ ΤΙΜΗ (mg/kg)
Αντιμόνιο (Sb)	3	15
Αρσενικό (As)	29	55
Βάριο (Ba)	160	625
Κάδμιο (Cd)	0,8	12
Χρώμιο (Cr)	100	380
Κοβάλτιο (Co)	9	240
Χαλκός (Cu)	36	190
Μόλυβδος (Pb)	85	530
Νικέλιο (Ni)	35	210
Ψευδάργυρος (Zn)	140	720
Άργυρος (Ag)	---	15

Τα μεγαλύτερα ποσοστά ρύπανσης εμφανίζουν οι σκόνες δρόμου(Dong et al., 2006), μετά εδάφη από χώρους στους οποίους γίνεται ανεξέλεγκτη διάθεση αποβλήτων – απορριμμάτων, στην συνέχεια τα εδάφη σε πάρκα, κήπους και πλατείες, και στο τέλος αγροτικές εκτάσεις ή περιιαστικές φυσικές περιοχές πλησίον της πόλης. Οι πηγές ρύπανσης καθώς και τα μέταλλα που

εμπλουτίζουν τα εδαφικά κλάσματα στην κάθε περίπτωση είναι διαφορετικά. Οι σκόνες δρόμου είναι επιβαρυμένες κυρίως με μόλυβδο και κάδμιο που προέρχονται από την κυκλοφορία των οχημάτων (Wei et al., 2010). Τα εδάφη από κήπους και πλατείες είναι εμπλουτισμένα ως επί το πλείστον από χαλκό και ψευδάργυρο προερχόμενα από ποικίλες ανθρώπινες δραστηριότητες ή λειτουργία βιομηχανικών μονάδων. Τέλος, τα φυσικά και περιαστικά εδάφη έχουν σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις σε νικέλιο και χρώμιο λόγω του γεωλογικού υποβάθρου, ή χαλκό αν είναι αγροτικές εκτάσεις λόγω των φυτοφαρμάκων (Shi et al. 2008; Wei et al. 2010; Ajmone-Marsan et al. 2010; Luo 2012).

Στα αστικά κέντρα τα σωματίδια σκόνης που είναι πλούσια σε τοξικά στοιχεία, παράγονται κυρίως από βιομηχανικές εγκαταστάσεις, την καύση ορυκτών υλών και την κυκλοφορία των αυτοκινήτων. Η κατανομή της σκόνης στον αστικό χώρο ελέγχεται κυρίως από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, και στην συνέχεια από το είδος και την πυκνότητα της φυτοκάλυψης καθώς και από την τοπογραφία (ψηλά κτίρια, δρόμοι). Με την αιολική μεταφορά της σκόνης, συντελείται άμεση και ανομοιογενής ρύπανση των εδαφών και των υδάτων σε μεγάλη έκταση από ιχνοστοιχεία. Τέλος, με την οριζόντια και κάθετη κίνηση του νερού από τις βροχοπτώσεις στο έδαφος, τα στοιχεία αυτά ή εμπλουτίζουν τον υποκείμενο υδροφόρο ορίζοντα ή ρυπαίνουν τα επιφανειακά νερά και τα υπόλοιπα εδάφη.

Η διασπορά των σωματιδίων είναι ευκολότερη στις πόλεις, επειδή μεγάλες εκτάσεις είναι τεχνητά καλυμμένες και υπάρχει έλλειψη των μέσων π.χ. δέντρα για φυσική παγίδευση αυτών. Επιπλέον, η κατανομή τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων αλλά και την ικανότητα που έχει η επιφάνεια του όποιου εδάφους να τα συγκρατεί από τα διαβρωτικά μέσα (αέρας, νερό). Το ανησυχητικό γεγονός είναι ότι, μεγάλα τμήματα του πληθυσμού που διαβιώνει στα αστικά κέντρα, είναι εκτεθειμένα για μεγάλο χρονικό διάστημα, σε αυτή την ρυπασμένη σκόνη, η οποία περιέχει πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις δυνητικά τοξικών στοιχείων ποικίλης σύστασης. Μέσω της αναπνοής υπάρχει απευθείας πρόσληψη αυτών των στοιχείων στον οργανισμό. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι οι κάτοικοι στις πόλεις είναι πιο ευάλωτοι και οι επιπτώσεις στην υγεία τους από τα βαρέα μέταλλα δυσμενέστερες σε σχέση με τους κατοίκους αγροτικών περιοχών.

Ολοκληρώνοντας, αυξημένα επίπεδα τοξικών στοιχείων έχουν διαπιστωθεί και σε σκόνη σπιτιού σε σύγκριση μάλιστα με σκόνη δρόμου και σκόνη εδάφους από κήπους. Τα υψηλά αυτά ποσοστά οφείλονται σε εξωτερική ρυπασμένη μεταφερόμενη σκόνη που εισέρχεται στο εσωτερικό της οικίας, αλλά και λόγω των διαφόρων σωματιδίων που παράγονται από συγκεκριμένες δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα εντός του σπιτιού όπως μαγείρεμα, θέρμανση, βάψιμο, επιδιορθώσεις κ.λπ. Τα σωματίδια αυτά είναι εμπλουτισμένα με μέταλλα όπως Pb, Cu, Zn, Cd, Cr και είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα για τους ενοίκους (Πίνακας 2.4). Τα πιο επικίνδυνα θεωρούνται τα PM10 και PM2,5 τα οποία μπορούν να εισχωρήσουν στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα. Η βιοδιαθεσιμότητα των «οικιακών» μετάλλων είναι άγνωστη.

#### 2.2.2.1 Προηγούμενες εδαφογεωχημικές έρευνες στο Λεκανοπέδιο Αθηνών

Για την γεωχημεία του εδάφους της ευρύτερης αστικής περιοχής του λεκανοπεδίου Αθηνών υπάρχουν γενικά αρκετές δημοσιεύσεις (Δημητριάδης 2010, 2011; Massas et al., 2010; 2013; Argyraki and Kelepertzis 2014; Kelepertzis and Argyraki 2015; Kelepertzis et al., 2016). Επίσης κάποιες μελέτες αναφορικά με τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα αστικά εδάφη της Αθήνας, επικεντρώθηκαν σε συγκεκριμένες χρήσεις γης και εκτάσεις, και υιοθέτησαν διάφορες μεθοδολογίες ανάλογα με τους πρωταρχικούς στόχους (Massas et al., 2010; Yassoglou et al., 1987; Chronopoulos et al., 1997; Rigas – Karadinos et al., 2006). Συστηματική και εκτεταμένη έρευνα με σκοπό τον προσδιορισμό της χωρικής κατανομής των βαρέων μετάλλων στα εδάφη της ολόκληρου του λεκανοπεδίου της Αθήνας έγινε από τους Argyraki and Kelepertzis (2014). Τα αποτελέσματα από την έρευνα έδειξαν ότι η τοπική γεωλογία είναι ο κύριος παράγοντας που ελέγχει την χημική σύνθεση της επιφάνειας του εδάφους, ιδιαίτερα στα μέταλλα Cr, Ni και Co και κυρίως στην περιφέρεια του λεκανοπεδίου. Οι ανθρωπογενείς επιδράσεις ήταν σημαντικές και κυρίως ευθύνονταν για τον μερικό εμπλουτισμό του εδάφους σε μέταλλα όπως Pb, Zn, Cu, Cd, Sn και Sb περιμετρικά των μεγάλων λεωφόρων, στα κέντρα της Αθήνας και του Πειραιά

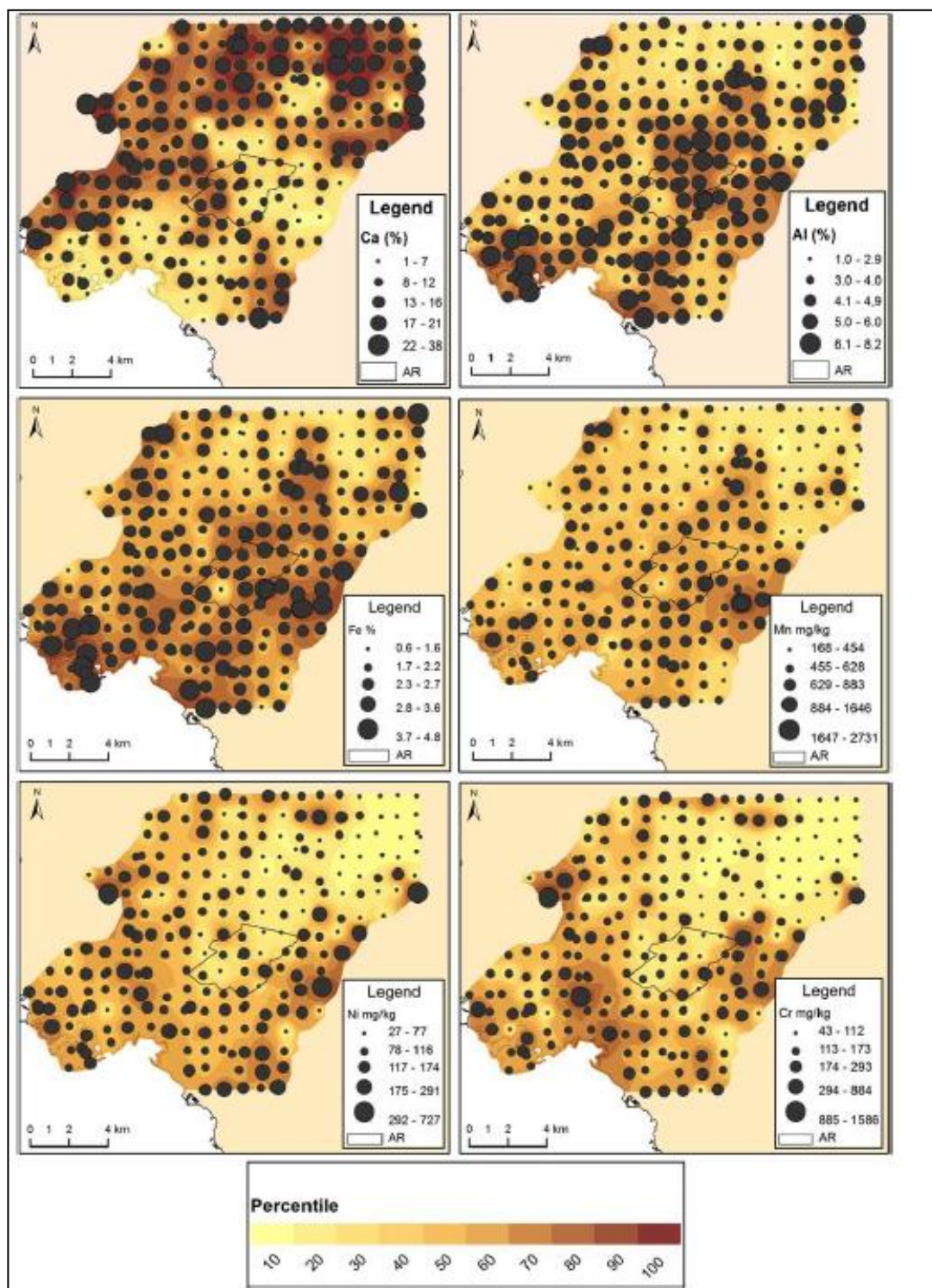
και σε άλλες πυκνοκατοικημένες περιοχές. Πάντως οι συγκεντρώσεις των «ανθρωπογενών στοιχείων» που παρατηρήθηκαν ήταν μικρότερες από αυτές στα εδάφη άλλων πόλεων στον υπόλοιπο κόσμο, πιθανόν λόγω και της απουσίας της βαριάς βιομηχανίας όλες αυτές τις δεκαετίες από την ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, ενώ τα αυξημένα ποσοστά σε Cr, Ni και Co ήταν φυσιολογικά λόγω της παρουσίας υπερβασικών σχηματισμών και σχιστολίθων( Εικ 2.7 – 2.8).

**Πίνακας 2.4:** Μέσος όρος συγκεντρώσεων ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) βαρέων μετάλλων σε σκόνη δρόμου, έδαφος κήπου και σκόνη σπιτιού στην Οτάβα, Καναδάς (Πηγή Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).

Στοιχείο	Σκόνη δρόμου	Έδαφος κήπου	Σκόνη σπιτιού
Sn	3,02	1,65	54,84
Cd	0,37	0,3	6,46
Cu	65,84	13,19	206,08
Zn	112,5	113,7	716,9
As	1,3	3,0	7,3
Co	8,31	8,36	8,92
Ni	15,2	16,3	62,9
Cr	43,3	44,8	86,7
Mn	431,5	525,3	269,3
Mo	1,39	0,64	3,16
Ag	0,22	0,31	2,5
Hg	0,03	0,11	3,63

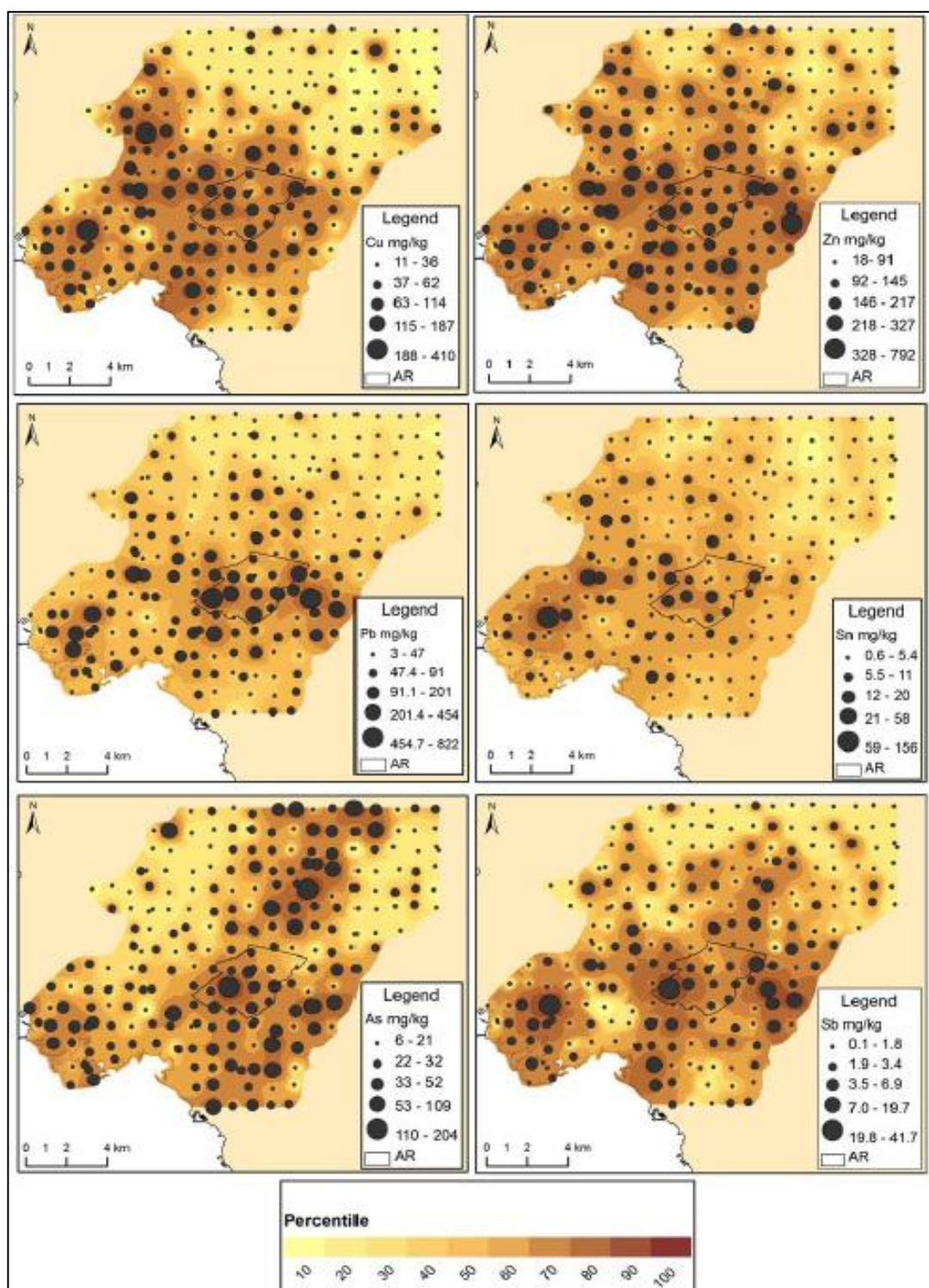


Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



Εικ 2.7: Γεωχημικοί χάρτες των εδαφών του λεκανοπεδίου Αθηνών (Argyrazi and Kelepertzis, 2014).

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



Εικ 2.8:Γεωχημικοί χάρτες των εδαφών του λεκανοπεδίου Αθηνών (Argyrazi and Kelepertzis, 2014).

### 2.2.3 Κινητικότητα, βιοδιαθεσιμότητα και βιοπροσβασιμότητα των βαρέων μετάλλων σε αστικά εδάφη

Η συνολική ποσότητα των μετάλλων σε ένα πέτρωμα ή στο έδαφος ή στα ιζήματα, είναι μια φτωχή εκτίμηση για το τι μπορεί να γίνει γενικά βιοδιαθέσιμο, έτσι ώστε να είναι σε θέση να μεταφερθεί στους φυτικούς ή ζωικούς οργανισμούς. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στο έδαφος, περιλαμβάνουν ένα αδρανές και ένα «χημικά ενεργό» (reactive) κλάσμα. Το αδρανές κλάσμα είναι σε μεγάλο βαθμό δεσμευμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα της στερεάς φάσης κυρίως του μητρικού πετρώματος και είναι μη κινητοποιήσιμο – διαθέσιμο. Αντίθετα το «χημικά ενεργό» περιλαμβάνει ρύπους και ιόντα προσροφημένα στις επιφάνειες αργιλικών ορυκτών, οργανικής ύλης και άμορφων οξειδίων και είναι εύκολα ανταλλάξιμο μεταξύ στερεής και ρευστής φάσης (Rodrigues et al., 2010; Tessier et al 1979). Επομένως περισσότερο βιοδιαθέσιμο στο οικοσύστημα και το περιβάλλον καθίσταται το χημικά ενεργό κλάσμα.

Ένας γενικός ορισμός της βιοδιαθεσιμότητας είναι η δυνατότητα των ζωντανών οργανισμών να λαμβάνουν χημικές ουσίες (βιολογικά διαθέσιμες) από το φαγητό ή από αβιοτικό περιβάλλον, σε βαθμό που να μπορούν να παρεμβαίνουν στο μεταβολισμό του οργανισμού τους (Selinus et al., 2005), ή εν συντομία βιοδιαθεσιμότητα ή βιολογική διαθεσιμότητα, θα μπορούσε να λεχθεί ως η ποσότητα του μετάλλου που είναι διαθέσιμη για πρόσληψη από έναν οργανισμό από το περιβάλλον του. Το βιοδιαθέσιμο ποσοστό ενός μετάλλου – στοιχείου είναι ενδεικτικό στοιχείο της τοξικότητας του. Σε αντιπαράθεση με τη βιοδιαθεσιμότητα, η *βιοπροσβασιμότητα*, είναι το μέγιστο δυνατό κλάσμα ενός δυνητικά τοξικού στοιχείου που μπορεί να απελευθερωθεί – κινητοποιηθεί στο στομάχι μέσω της κατάποσης και στην συνέχεια να περάσει στην κυκλοφορία του αίματος (Paustenbach, 2000; Wragg et al., 2002).

Έτσι με βάση αυτόν τον ορισμό, η βιοδιαθεσιμότητα περιλαμβάνει ένα φυσικό παράγοντα (κινητικότητα, μεταφορά, διάχυση) και ένα βιολογικό παράγοντα (πρόσληψη, μεταβολισμός). Ουσιαστικά, η έννοια αυτή συνεπάγεται την μεταφορά των χημικών ουσιών στα ύδατα ή την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα

την βιοσυσσώρευση στους οργανισμούς (Μεγαδούκα, 2011). Η γνώση για την βιοδιαθεσιμότητα και την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων είναι σημαντική, γιατί είναι μη βιοαποδομήσιμα, έχουν μεγάλο χρόνο ημι-ζωής, εμπλέκονται στην τροφική αλυσίδα, είναι κατά κύριο λόγο τοξικά για τους οργανισμούς και έχουν την τάση της βιοσυσσώρευσης.

Για να εκτιμηθεί καλύτερα η διαθέσιμη ποσότητα ενός στοιχείου στο έδαφος, στα ύδατα και σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς (φυτικούς ή ζωικούς), έχει αναπτυχθεί μια ευρεία ποικιλία πρωτοκόλλων. Δηλαδή, αντιδράσεις με συγκεκριμένες ενώσεις (χηλικές ή όχι) με τις οποίες δεσμεύονται και απομακρύνονται με εκχυλίσεις – εκπλύσεις ορισμένα μέταλλα (Adriano, 2001). Ο προσδιορισμός των διαφόρων αυτών κλασμάτων των στοιχείων χρησιμοποιείται κυρίως για δύο λόγους:

1. Για τον υπολογισμό της πιθανής βιοδιαθεσιμότητας.
2. Για να προβλέψει την κινητικότητα των μετάλλων, η οποία επηρεάζει την μεταφορά τους εντός των εδαφικών στρωμάτων και στα υπόγεια νερά (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).

Μερικές από τις μεθόδους προσδιορισμού είναι οι εξής (Kabata – Pendias and Sadurski, 2004):

- ✓ Οξέα: οργανικά οξέα σε διάφορες συγκεντρώσεις (οξικό οξύ, οξικό νάτριο)
- ✓ Χηλικές ουσίες: EDTA, DTPA
- ✓ Ρυθμιστικά άλατα
- ✓ Ουδέτερα άλατα:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- ✓ Εκχυλιστικές ενώσεις

Οι διάφορες μορφές των μετάλλων που εκχυλίζονται διαδοχικά από τις παραπάνω μεθόδους χαρακτηρίζονται ως διαλυτές, ανταλλάξιμες κ.λπ. Όπως υποστηρίζουν οι (Beckett, 1989; Tessier et al 1979), ο διαχωρισμός σε διάφορες μορφές με βάση τις μεθόδους εκχύλισης, δεν πρέπει να σημαίνει αποκλειστικά κάποιο συγκεκριμένο μηχανισμό, καθώς δεν είναι βέβαιο ότι μια εκχυλιστική ουσία δεν παραλαμβάνει και μικρότερες ποσότητες μετάλλων από κάποια άλλη μέθοδο ή γιατί πρέπει να διαλύει όμοιες μορφές (π.χ. ανθρακικά)



δύο διαφορετικών μετάλλων. Παρόλα αυτά είναι χρήσιμο να αποδίδεται σε μια εκχυλιστική ουσία η αποδέσμευση κάποιου συγκεκριμένου κλάσματος.

### **Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητα – κινητικότητα**

Η συμπεριφορά των δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος (κινητοποίηση – ακινητοποίηση) εξαρτάται από τη μορφή στην οποία βρίσκονται (υδατοδιαλυτά, ανταλλάξιμα, οργανικά σύμπλοκα) και καθορίζεται από την προέλευση τους και από τις υφιστάμενες εδαφικές συνθήκες. Καθώς τα εδάφη αποτελούν από ετερογενή μείγματα, δηλαδή αδιάλυτες και διαλυτές ουσίες, οι δεσμευτικοί μηχανισμοί των ιχνοστοιχείων και οι τύποι εμφάνισής τους στο έδαφος είναι πολλαπλοί και ποικίλουν ανάλογα με τη σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες των εδαφών. Συνεπώς οι επιστήμονες άρχισαν να αντιλαμβάνονται ότι, μόνο οι συνολικές συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων στο έδαφος χωρίς να υπολογίσουν τους γεωχημικούς παράγοντες, δεν μπορεί να παρέχουν ασφαλή δεδομένα σχετικά με την κινητικότητα, την βιοδιαθεσιμότητά τους και την ενδεχόμενη επίπτωσή τους στα οικολογικά συστήματα και τους βιολογικούς οργανισμούς. Μόνο με τον προσδιορισμό και τον χαρακτηρισμό των χημικών μορφών ενός ρύπου (ειδοταυτοποίηση) μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις πιθανές χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις, και επομένως να οδηγήσει στη μεγαλύτερη κατανόηση της τοξικότητας ή της αναγκαιότητας του στοιχείου αυτού (Selinus et al., 2005).

Γενικά οι δύο κανόνες που συσχετίζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μεταλλικών κατιόντων με την χημική τους μορφή (speciation) είναι (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007):

- Η βραχυπρόθεσμη τοξικότητα στα φυτά και στους μικροοργανισμούς είναι στενά συνδεδεμένη με την συγκέντρωση των ελεύθερων κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα.
- Η πρόσληψη μετάλλων για μεγάλο χρονικό διάστημα εξαρτάται ως ένα βαθμό από τη συνολική συγκέντρωση του στοιχείου στο εδαφικό διάλυμα και από την ικανότητα του εδάφους να διατηρήσει αυτές τις συγκεντρώσεις.

Η βιοδιαθεσιμότητα λοιπόν με την ευρύτερη σημασία, είναι συνάρτηση της διαλυτότητας και της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων. Οι παράγοντες που ρυθμίζουν τις γεωχημικές διαδικασίες του εδάφους (pH, οργανικές ενώσεις, οξειδοαναγωγικό δυναμικό, οξείδια του Fe και του Mn κλπ), επηρεάζουν επομένως και σε μεγάλο βαθμό τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στους οργανισμούς καθώς και την κινητικότητα τους γενικά (Adriano, 2001). Οι παραπάνω παράγοντες ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες, άλλες φορές προκαλούν κινητοποίηση των μετάλλων και άλλες όχι.

Η διαθεσιμότητα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την προέλευση των στοιχείων (ανθρωπογενή ή φυσική), η οποία προϋποθέτει γνώση σε σχέση με χημική τους μορφή, το γεωχημικό τύπο των μετάλλων και την συνολική τους συγκέντρωση στο έδαφος. Τον μεγαλύτερο κίνδυνο για τον άνθρωπο αποτελούν τα μέταλλα που είναι σε μορφές βιολογικά διαθέσιμες. Έχει αποδειχθεί ότι τα μέταλλα τα οποία προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμα από αυτά που είναι φυσικής προέλευσης (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007; Siegel, 2002; Kelepertzis et al., 2015; Rodriguez, 2012; Roussel, 2009; Poggio, 2009). Για παράδειγμα, πρόσφατα δεδομένα έδειξαν ότι τα επίπεδα Pb στο αίμα των παιδιών που ζουν σε αστικές περιοχές (π.χ Cincinnati, Ohio) είναι σημαντικά μεγαλύτερα από αυτά που προσδιορίζονται στις κοινότητες όπου λειτουργούν μεταλλουργικές εγκαταστάσεις, στις οποίες οι συγκεντρώσεις Pb στο έδαφος είναι σημαντικές (Davis et. al., 1992; Μεγαδούκα 2011)(Εικ 2.15). Οι διαφορές αυτές οφείλονται σε μία σειρά μεταβλητών, και κυρίως στην προέλευση του Pb στο έδαφος, στις μορφές του διαθέσιμου μολύβδου, καθώς και τις συγκεντρώσεις του Pb στις βαφές και στην σκόνη των σπιτιών. Επιπλέον σύμφωνα με τοξικολογικές μελέτες και χρησιμοποιώντας καθαρά άλατα As και Pb, έχει διαπιστωθεί ότι περισσότερο από το 90% της ποσότητας του As και 10 - 30% του Pb, λόγω κατάποσης είναι βιοδιαθέσιμο.

Η ικανότητα ιονισμού ενός μετάλλου, ο αριθμός οξείδωσης με τον οποίο παρουσιάζεται, η δυνατότητα σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ουσίες καθώς και η κινητικότητα του, έχουν άμεση σχέση με τη βιοδιαθεσιμότητα, η οποία εξαρτάται κυρίως από την φύση του ιόντος, την συνολική του συγκέντρωση στο εδαφικό κλάσμα, αλλά και από τις παρακάτω

φυσικοχημικές – βιολογικές ιδιότητες του εδάφους (Adriano, 2001; Siegel, 2002; Wilson et al., 2008; Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007):

- Από την τιμή του pH του εδάφους.
- Από το δυναμικό οξειδοαναγωγής.
- Από το ποσοστό και το είδος της οργανικής ουσίας του εδάφους.
- Από την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους.
- Από την περιεκτικότητα και το είδος των οξειδίων και υδροξειδίων του Fe, Mn και του Al του εδάφους.
- Από τα ορυκτά της αργίλου.
- Δράση μικροοργανισμών – βακτηριδίων.
- Από την ύπαρξη και τις συγκεντρώσεις των ανθρακικών ορυκτών.

### **pH - Οξειδοαναγωγικό δυναμικό**

Το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του εδάφους είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα, την χημική μορφή επομένως και τη βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων όπως ο Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr και Co. Έχει διαπιστωθεί πως η διαλυτότητα – κινητικότητα και συνεπώς η τοξικότητα τους είναι αντιστρόφως ανάλογη του με το pH του εδάφους. Δηλαδή υπό όξινες συνθήκες τα κατιόντα των μετάλλων είναι ευκίνητα, ενώ αντίθετα υπό αλκαλικές καθιζάνουν ή προσροφώνται (Εικ.2.7). Επίσης από το pH επηρεάζεται η σταθερότητα τους στα υδατικά διαλύματα, οι μορφές τους στα συστατικά του εδάφους καθώς και η ένταση της προσρόφησής τους στο έδαφος.

Έχει αποδειχθεί ότι ο σχηματισμός συμπλόκων του Ni θα μπορούσε να προκύψει σε τιμές  $pH \geq 7$ , μειώνοντας έτσι την τοξικότητά του, ενώ σε εδάφη με pH άνω του 7 η βιοδιαθεσιμότητα του Zn τείνει να μειωθεί σημαντικά. Μάλιστα η σοβαρή ανεπάρκεια Zn συνδέεται συχνά με εδάφη που έχουν αλκαλικό pH. Σε κάποια μέταλλα όπως το κάδμιο, η υψηλή κινητικότητά του αποδίδεται στο ότι το κατιόν  $Cd^{2+}$  δεν δεσμεύεται ισχυρώς από την οργανική ουσία, την άργιλο και τα οξείδια όταν το pH είναι κάτω από 6 (McBride 1994). Η απορρόφηση του από τα φυτά είναι συνήθως υψηλότερη σε όξινα εδάφη από ότι σε αλκαλικά ή ασβεστολιθικά. Γενικά σε τιμές  $pH < 5$  σχεδόν όλα τα βαρέα μέταλλα αρχίζουν να αυξάνουν την κινητικότητά τους στο εδαφικό διάλυμα.





στρώματα του εδάφους 0 – 20cm, τα οποία είναι πλούσια σε οργανικές ενώσεις, ταυτόχρονα είναι εμπλουτισμένα και σε βαρέα μέταλλα, δείχνει την στενή σχέση που υπάρχει μεταξύ τους. Ενδεχομένως μερικές φορές η οργανική ουσία είναι πιο σημαντική από την καταβύθιση με ανθρακικά άλατα ή την προσρόφηση από ένυδρα οξείδια του Fe ή του Mn, δεδομένου ότι πολλά από τα μέταλλα όπως ο Pb που ακινητοποιείται από τα εδάφη συνδέεται με χουμικές ενώσεις. Ενώ όμως η οργανική ουσία μπορεί να χρησιμεύσει ως παράγοντας ακινητοποίησης, μπορεί όμως ανάλογα με τη φύση της και να κινητοποιήσει τα μέταλλα. Σύμφωνα με τον (Rose, 1979) ο ρόλος των χουμικών ενώσεων ποικίλει, άλλοτε οδηγεί σε αυξημένη κινητικότητα μέσω παγίδευσης των χημικών στοιχείων σε οργανική κολλοειδή σωματίδια, όπως αυτά κυκλοφορούν στο εδαφικό διάλυμα και άλλοτε σε ελάττωση της κινητικότητας μέσω διεργασιών προσρόφησης και σχηματισμό σταθερών οργανομεταλλικών ενώσεων.

Πρέπει να τονιστεί ότι, η μεγάλη ικανότητα προσρόφησης βαρέων μετάλλων που έχουν οι οργανικές ουσίες εγκυμονεί 2 κινδύνους. Πρώτον μέσω της τροφικής αλυσίδας τα τοξικά αυτά στοιχεία τείνουν να βιοσυσσωρευτούν με την πάροδο του σε ανώτερους οργανισμούς π.χ. ζώα ή άνθρωποι, και δεύτερον, όταν καταστραφεί – καεί αυτή η οργανική ύλη, όλα τα βαρέα μέταλλα επιστρέφουν πάλι στο έδαφος και διασκορπίζονται μέσω του αέρα και μπορούν πάλι να καταστούν βιοδιαθέσιμα και κινητοποιήσιμα στο περιβάλλον.

### **Τύπος εδάφους και τα ορυκτά της αργίλου**

Το είδος - κοκκομετρία του εδάφους και ειδικότερα η περιεκτικότητα σε άργιλο, έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την απορρόφηση των μετάλλων από τα φυτά όσο και την προσρόφηση τους από τα υλικά του εδάφους. Εδάφη με υψηλότερη περιεχόμενη ποσότητα σε άργιλο έχουν υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) και κατά συνέπεια μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης κατιόντων. Επίσης όταν το κλάσμα της αργίλου περιέχει κυρίως ορυκτά όπως μοντμοριλλονίτης, η CEC αυξάνεται σημαντικά σε σχέση με άλλα αργιλικά ορυκτά όπως ο καολινίτης (Πίνακες 2.5-2.6). Εξαιρούνται εδάφη που είναι πλούσια σε οργανική ουσία και σε οξείδια του Fe και Mn (Gong and Danahoe 1997; Adriano 2001).

**Πίνακας 2.5:** Ορυκτές φάσεις με τις οποίες είναι δεσμευμένα δυνητικά τοξικά στοιχεία (Siegel, 2002).

<b>Ορυκτά</b>	<b>Προσροφημένα ή αποδεσμευμένα μέταλλα</b>
Άμορφα οξειδία Fe	Mn, Ni, Cu, Zn, As
Άμορφα οξειδία Mn	Fe, Co, Ni, Pb
Αργιλικά ορυκτά	
Μοντοριλλονίτης	Cr, Mn, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb
Ιλλίτης	Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, V
Βερμικουλίτης	Ti, Mn, Fe

### **Μορφή – σθένος μετάλλου**

Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι συνήθως ισχυρώς ενωμένα μέταλλα είναι λιγότερο τοξικά για τους οργανισμούς από τα μη ισχυρά, τα οποία με τη σειρά τους είναι λιγότερο τοξικά από τα ελεύθερα ιόντα. Η μορφή και τα είδη των στοιχείων ποικίλλουν ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Για παράδειγμα, τα μέταλλα τα οποία βρίσκονται στο έδαφος και προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες είναι σε πιο εύκολα διαλυτή μορφή σε σύγκριση με μέταλλα φυσικής προελεύσεως. Η βιοδιαθεσιμότητα του Cd στα φυτά μπορεί να επηρεαστεί από την κατάσταση ισορροπίας στερεής και υγρής φάσης του  $Cd^{2+}$  και την έκταση των συμπλόκων με οργανικές και ανόργανες ενώσεις στο εδαφικό διάλυμα. Κάτι ανάλογο ισχύει και με το Cr, που η βιοδιαθεσιμότητα του στα φυτά (σε συνάρτηση με το pH) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σθένος του ( $Cr^{3+}$  ή  $Cr^{6+}$ ) ((Economou et al., 2011).

### **Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC)**

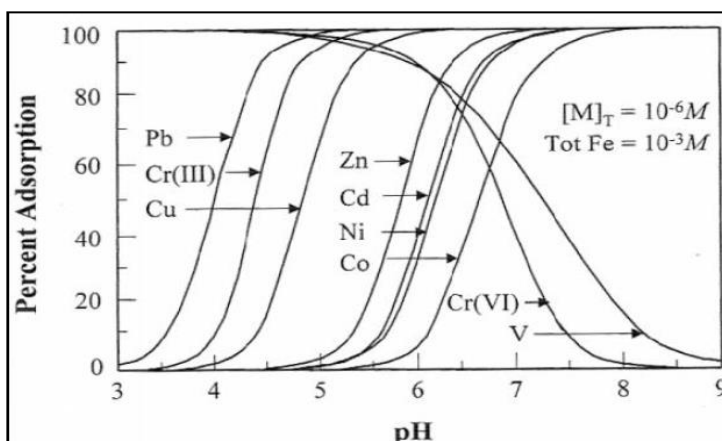
Η CEC μπορεί να διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στην προσρόφηση δυνητικά τοξικών στοιχείων από το έδαφος. Εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο και οργανική ουσία. Όσο αυξάνεται η CEC τόσο αυξάνεται και η ικανότητα συγκράτησης βαρέων μετάλλων. Επίσης η ρυθμιστική ικανότητα του pH των εδαφών αυξάνεται με την CEC.

**Πίνακας 2.6:** Υλικά και τιμές CEC (ιοντοανταλλακτικής ικανότητας) στα εδάφη (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007; Baldock and Nelson, 2000).

Υλικό	CEC (cmol(+)/kg)
Ιλλίτης	20 – 50
Ζεόλιθος	350 – 615
Μοντμοριλλονίτης	80 – 150
Άμορφα οξειδία Fe	160
Άμορφα οξειδία Mn	150 – 230
Οργανικές ενώσεις	60 – 300

### **Περιεκτικότητα και το είδος των οξειδίων και υδροξειδίων (Fe, Mn και Al)**

Ορισμένοι ερευνητές όπως οι Taylor και McKenzie έχουν αποδείξει ότι σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, όπως στο Co, σχεδόν το σύνολο του στοιχείου στο έδαφος θα μπορούσε να εξηγηθεί από την ποσότητα των Mn ορυκτών που υπάρχουν, υπονοώντας ότι αυτά τα μέταλλα μπορεί να αποτελέσουν σημαντικές δεσμευτικές ενώσεις για το Co και όλα αυτά φυσικά σε συνάρτηση με το pH. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η εκλεκτική προσρόφηση του Pb από τα οξειδία του Fe, είναι περισσότερη σε σχέση με τις οργανικές ενώσεις ή τα αργιλικά ορυκτά όπως καολινίτης και μοντμοριλλονίτης. Κατά συνέπεια, τα ένυδρα άμορφα οξειδία του Fe και Mn είναι μέγιστης σημασίας για την δέσμευση μετάλλων. Με χαμηλό Eh και υψηλές συνθήκες pH, η προσρόφηση μετάλλων από άμορφα υδροξειδία των Fe και Mn μπορεί να είναι σημαντική (Πίνακες 2.5-2.7). Για παράδειγμα οι συγκεντρώσεις του Co είναι πάντοτε υψηλότερες σε στους εδαφικούς ορίζοντες B, όπου ο Fe είναι συγκεντρωμένος (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007). Η ικανότητα τους να συγκρατούν τοξικά στοιχεία είναι αντιστρόφως ανάλογη του βαθμού κρυστάλλωσής τους.



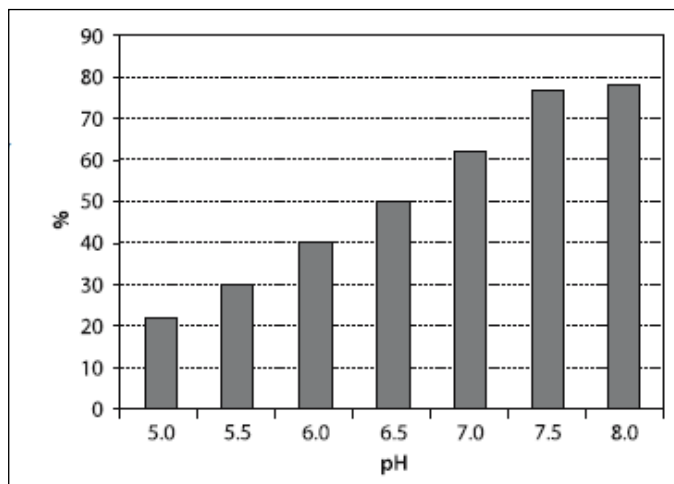
**Εικόνα 2.10:** Ποσοστό απορρόφησης ορισμένων στοιχείων από ένυδρα οξειδία του Fe στο έδαφος (Evans et al., 1995)

### **Δράση μικροοργανισμών – βακτηριδίων**

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που προκαλούνται από τη δράση των βακτηριδίων του εδάφους λόγω του μεταβολισμού τους, προκαλεί ποικίλες αλλαγές στην γεωχημική συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων (Econoμου et al., 2011). Ειδικότερα προκαλούνται:

- ❖ Κινητοποίηση ή ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων.
- ❖ Πρόσληψη ή απελευθέρωση ενός στοιχείου από έναν μικροοργανισμό.
- ❖ Αλλαγή του σθένους του μετάλλου.
- ❖ Συμπλοκοποίηση ενός μετάλλου.

Από τα παραπάνω καθίσταται αντιληπτό ότι, οι μικροοργανισμοί επηρεάζονται αλλά και επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στο έδαφος, επομένως καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη βιοδιαθεσιμότητα αλλά και κινητικότητα τους στο περιβάλλον. Επίσης αποτελούν σημαντικούς δείκτες υγείας ενός οικοσυστήματος, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ως μέσο αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών επειδή παρουσιάζουν μια μεταβλητή αλλά γενικά υψηλή ικανότητα απορρόφησης σε ιχνοστοιχεία (Eickhoff et al., 2007).

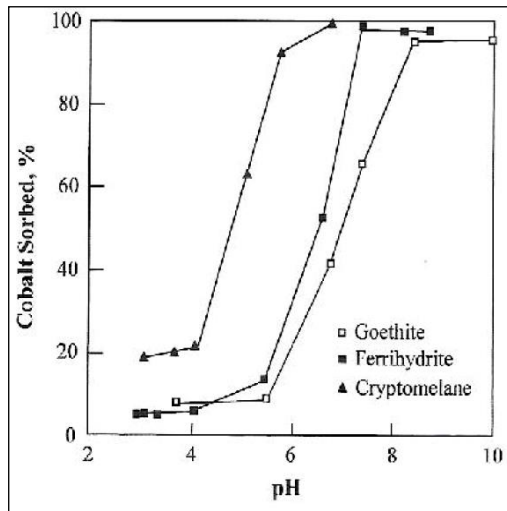


**Εικόνα 2.11:** Προσρόφηση Pb (% της συνολικής συγκέντρωσης εν διάλυση εδαφικού Pb) από οξείδια άμορφου Mn με την βοήθεια του βακτηριδίου *Leptothrix discophora* σε συνάρτηση με το pH του εδάφους (Kabata Pendias et al., 2007)

### **Συγκεντρώσεις ανθρακικών ορυκτών**

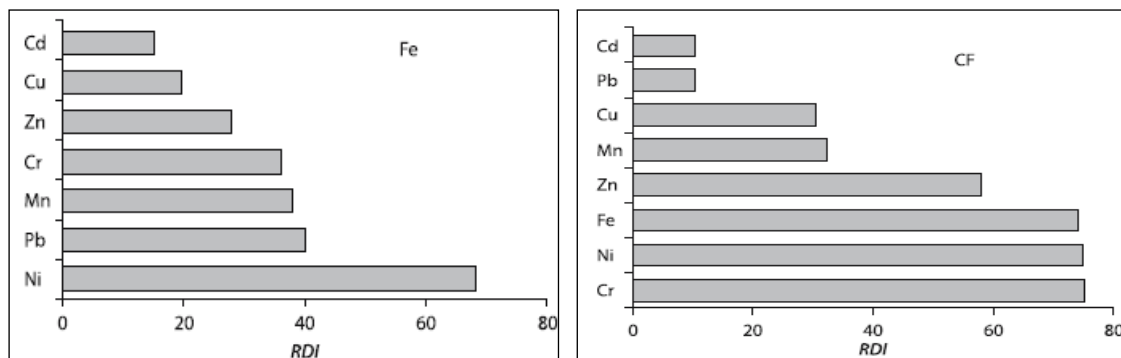
Εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο προκαλεί αύξηση του pH (ουδέτερο ή και αλκαλικό), με αποτέλεσμα να μην διευκολύνεται η μεταφορά των μετάλλων σε βαθύτερα στρώματα παρουσιάζοντας επομένως χαμηλή κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα. Επίσης τα ανθρακικά ορυκτά μπορούν και προσροφούν στο πλέγμα τους μέταλλα όπως Cd, Cu, Pb και

Mn. Τέλος περιβάλλοντα με ξηρό κλίμα εμφανίζουν επίσης χαμηλή κινητικότητα, λόγω χαμηλών επιπέδων υγρασίας στα ανώτερα τμήματα του εδάφους.



**Εικόνα 2.12:** Απορρόφηση Co σε οξείδια Mn και Fe συναρτήσει του pH (Backes et al., 1995).

Αξίζει να αναφερθεί ότι, εξαιτίας της μεγάλης πολυπλοκότητας που εμφανίζουν οι παραπάνω ιδιότητες σε ένα εδαφικό σύστημα, μπορεί να υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους τόσο στο ίδιο το έδαφος (κάθετα και οριζόντια), όσο και σε διαφορετικά εδάφη - οικοσυστήματα μεταξύ τους ρυπασμένα και μη (αστικά – αγροτικά εδάφη). Άρα αυτό περιορίζει σε μεγάλο ποσοστό τις γενικεύσεις στα μοντέλα πρόγνωσης, μέσα από τα οποία γίνεται προσπάθεια να προβλεφθούν οι επιπτώσεις που έχουν οι αλληλεπιδράσεις των παραγόντων μεταξύ τους σχετικά με την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων. Παρόλα αυτά, για συγκεκριμένες παραμέτρους ή συνδυασμό αυτών, μπορούν να πραγματοποιηθούν προβλέψεις για την γεωχημική συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό σύστημα.



**Εικόνες 2.13 και 2.14 :** Διαγράμματα που δείχνουν την σχέση μεταξύ των ιχνοστοιχείων, του Fe και αργιλικών κλασμάτων σε εδάφη (δείκτης RDI) (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).

### **Υδατικά συστήματα και Βαρέα μέταλλα**

Σε ένα υδατικό σύστημα η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σχετίζεται κυρίως με τη συγκέντρωση των ελευθέρων διαλυμένων ιόντων τους, καθώς τα ελεύθερα ιόντα θεωρούνται η πιο βιοδιαθέσιμη μορφή των διαλυμένων μετάλλων. Το pH αποτελεί τη πιο σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τη διαλυτότητα και την ιοντική μορφή των μετάλλων, καθώς και τη μεταφορά τους από τη στερεή στην υδατική φάση.

## 2.2.4 Επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία

Το έδαφος ως ένα από τα πιο σημαντικά μέρη του οικοσυστήματος, αποτελεί την κύρια πηγή ιχνοστοιχείων στους οργανισμούς τόσο σε θρεπτικά στοιχεία όσο και σε ρύπους. Αυτή η άμεση σχέση που υπάρχει μεταξύ των οργανισμών και του γεωπεριβάλλοντος, φανερώνεται με τις ασθένειες που εκδηλώνονται και οφείλονται στις γεωχημικές διεργασίες. Η ιατρική γεωλογία είναι η επιστήμη που ασχολείται με τη σχέση μεταξύ αυτών των παραγόντων και τα προβλήματα υγείας στον άνθρωπο και τα ζώα. Η γεωγραφική κατανομή των δυνητικά τοξικών στοιχείων στην φύση και στη συγκεκριμένη περίπτωση στα αστικά περιβάλλοντα, μπορεί να εξηγήσει τη φυσική ανεπάρκεια ή την τοξικότητα, στις οποίες οφείλονται η εμφάνιση προβλημάτων υγείας και ασθενειών (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007). Οι πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος είτε φυσικής είτε ανθρωπογενούς προέλευσης, αποτελούν κίνδυνο για την δημόσια υγεία.

Οι άνθρωποι, τα ζώα και όλοι οι οργανισμοί έχουν αναπτύξει την εσωτερική τους βιοχημεία σε στενή σχέση με την σύνθεση του φυσικού περιβάλλοντος και δεν προσαρμόζονται εύκολα σε κάθε αλλαγή στη χημική σύνθεση του περιβάλλοντος τους. Η ομοιοστατική ισορροπία των μετάλλων και γενικά όλων των χημικών στοιχείων σε έναν οργανισμό, είναι βασική προϋπόθεση για την υγεία. Οι σχέσεις που υπάρχουν μεταξύ τους είναι πολύ εύθραυστες και διέπονται από πολλούς παράγοντες. Η ισορροπία τους ελέγχεται από την βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου και την ικανότητα των ιστών ή των οργάνων να τα συσσωρεύουν ή να τα εκκρίνουν. Η αλληλεπίδραση μεταξύ τους στον οργανισμό μπορεί να είναι ανταγωνιστική ή συνεργατική, εξαρτώμενη κυρίως από την ποσοτική τους αναλογία (Siegel, 2002). Οι κατεξοχήν βιοπροσβάσιμες μορφές των στοιχείων αλλά και συνάμα και πιο επικίνδυνες, είναι εκείνες που μπορούν να διαλύονται εύκολα με τα σωματικά υγρά, κυρίως στις γαστρεντερικές και αναπνευστικές οδούς, και στην συνέχεια να απορροφώνται. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι στα αστικά περιβάλλοντα τα πιο βιοπροσβάσιμα μέταλλα είναι αυτά που προέρχονται κυρίως από τις ανθρώπινες δραστηριότητες σε σχέση με αυτά γεωγενούς προέλευσης,

πιθανόν των διαφορετικών χημικών δεσμών που υπάρχουν σε κάθε κατηγορία (Kelepertzis et al., 2015).

Σε περίπτωση που διαταραχθεί αυτή η ισορροπία, σαν πρώτο σημάδι τοξικότητας θα αναπτυχθούν λειτουργικές αλλαγές με δυσμενείς συνέπειες για την υγεία, βλάβη των οργάνων και την επακόλουθη εκδήλωση της ασθένειας. Πρέπει να τονισθεί, πως οι περισσότερες μελέτες που έχουν διεξαχθεί για την τοξικότητα των μετάλλων στο οργανισμό, έχουν σαν κριτήριο ότι για την ομαλή λειτουργία των οργάνων, η πρόσληψη των απαραίτητων ιχνοστοιχείων πρέπει να κυμαίνεται σε συγκεκριμένα επίπεδα και εύρος τιμών. Η ρύπανση του περιβάλλοντος συμβάλλει σημαντικά ώστε η περιεκτικότητα των μετάλλων στους ανθρώπινους ιστούς να υπερβαίνει αυτά τα επιτρεπτά όρια . Οι μετρήσεις των δυνητικά τοξικά στοιχείων στον άνθρωπο γίνεται μέσα από μια σειρά αναλύσεων σε σωματικά υγρά, όπως ούρα, αίμα, σάλιο ή σε αναπτυσσόμενα μέρη όπως μαλλιά και νύχια ή κάποιες φορές και σε όργανα στα οποία συσσωρεύονται εκεί περισσότερο (Siegel, 2002).

Η τοξικότητα τους στον οργανισμό εξαρτάται από τη βιοδιαθεσιμότητα, την βιοπροσβασιμότητα, το σθένος του στοιχείου, τον τρόπο έκθεσης, την διατροφή καθώς κι άλλες αλληλεπιδράσεις με άλλα οργανικά στοιχεία, όπως πρωτεΐνες και άλλα μακρομόρια.

Δηλαδή, ένα στοιχείο μπορεί να έχει ταξινομηθεί ως ουσιαστικής σημασίας για τον οργανισμό και απαραίτητο για τη ζωή, όπως ο Cu και ο Zn, και να προκαλέσει τοξικότητα όταν βρίσκεται σε υπερβολικές ποσότητες ή αν αλληλεπιδράσει με άλλα ανεπιθύμητα στοιχεία (Selinus et al., 2005). Προκαλεί επίσης παρενέργειες όταν η χημική του σύσταση (σθένος) ή ο τρόπος εισόδου στον άνθρωπο είναι διαφορετικός από το φυσιολογικό, όπως για παράδειγμα συμβαίνει με το Cr (Μεγαδούκα, 2011). Αντίθετα τα μέταλλα τα οποία δεν είναι αναγκαία για την λειτουργία του οργανισμού όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ή ο υδράργυρος, ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες δύναται να προκαλέσουν σοβαρές και μη αναστρέψιμες επιπλοκές ή να λειτουργήσουν ανταγωνιστικά στα απαραίτητα για τον άνθρωπο στοιχεία. Παραδείγματος χάριν, η αυξημένη πρόσληψη Pb προκαλεί μείωση στην απορρόφηση Fe και κατά συνέπεια Ca και Cu ή αντίθετα η μειωμένη πρόσληψη Fe μπορεί να αυξήσει την τοξικότητα επικίνδυνων στοιχείων όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος (Siegel, 2002). Στοιχεία που λειτουργούν ανταγωνιστικά μεταξύ τους, όπως το As και το Se,



ακυρώνει το ένα τις αρνητικές συνέπειες του άλλου στο σώμα. Τέλος, ο τρόπος που αντιδρά ο κάθε οργανισμός είναι διαφορετικός στην είσοδο ενός μετάλλου σε αυτόν. Δηλαδή την ίδια ώρα που πολλά φυτά καταστρέφονται εξαιτίας των αυξημένων συγκεντρώσεων στοιχείων, όπως Zn, Cu, Ni και Mn που παρουσιάζουν στους βλαστούς τους, οι άνθρωποι και τα ζώα δεν παρουσιάζουν σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις καταναλώνοντάς τα. Από την άλλη πλευρά κάποια μέταλλα που μπορεί να είναι επιβλαβή για τους ζωικούς οργανισμούς δεν είναι τοξικά για τους φυτικούς.

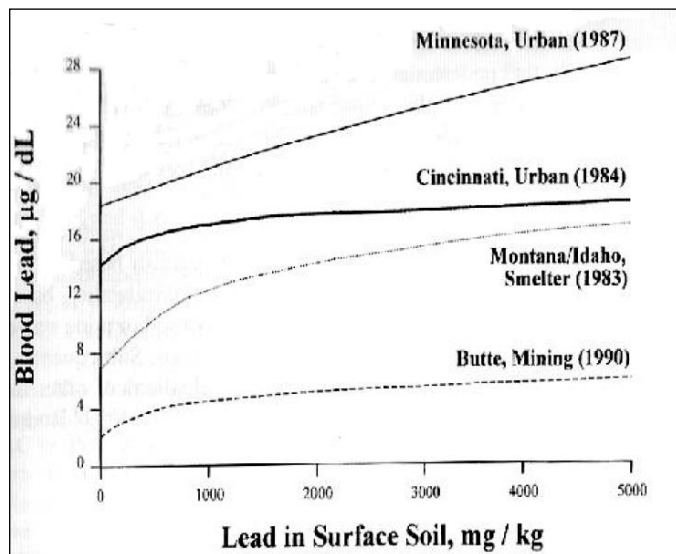
Η πρόσληψη στον ανθρώπινο οργανισμό ρυπασμένων σωματιδίων γίνεται μέσω της δερματικής επαφής, της κατάποσης και της αναπνοής (< PM10). Αλλά ο κύριος τρόπος εισόδου είναι μέσω της τροφής, νερό ή στερεά ύλη. Τα μέταλλα που περνούν στην κυκλοφορία του αίματος καταλήγουν σε όργανα και ιστούς, η έκταση των οποίων ποικίλει σε μεγάλο βαθμό και εξαρτάται από παράγοντες όπως η ομοιότητα των στοιχείων με τους υποδοχείς αλλά και η ικανότητα διήθησης (Μεγαδούκα, 2011).

Οι ηλικιακές ομάδες που κινδυνεύουν περισσότερο είναι τα παιδιά και οι ηλικιωμένοι. Ιδιαίτερα τα παιδιά είναι ευαίσθητα από τέτοιου είδους ρύπανσης, γιατί επιδρά στην συνολική ανάπτυξη τους και κυρίως του νευρικού συστήματος. Η κατάποση μικροσωματιδίων του εδάφους στα μικρά παιδιά, είναι ο πιο γνωστός τρόπος εισόδου βαρέων μετάλλων στο σώμα τους, λόγω των δραστηριοτήτων τους (Abrahams, 2002; Johnson and Bretsch, 2002). Μάλιστα έχει αποδειχθεί ότι ιδιαίτερα για τα παιδιά, η εισπνοή και η κατάποση σκόνης εδάφους ειδικά για τον Pb, έχει σοβαρότερες επιπτώσεις από την είσοδο του μετάλλου στον οργανισμό διαμέσου της τροφής. Η ηλικία και η μάζα σώματος είναι δηλαδή δύο σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν τις επιπτώσεις των τοξικών στοιχείων στον άνθρωπο.

**Πίνακας 2.7:** EPA, TACO, 26 Ill. Reg. 2683, 5 February 2002, Section 742, Appendix B, Table A --- : No data (Ζωτιάδης, 2006)

ΜΕΤΑΛΛΑ	ΑΝΩΤΑΤΕΣ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΜΟΝΟ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗΣ ΥΓΕΙΑΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟΝ ΤΡΟΠΟ ΕΚΘΕΣΗΣ	
	ΔΕΡΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ (mg/kg)	ΕΙΣΠΝΟΗ (mg/kg)
Αντιμόνιο (Sb)	31	---
Αρσενικό (As)	---	750
Βάριο (Ba)	5.500	690.000
Κάδμιο (Cd)	78	1.800
Χρώμιο (Cr)	230	270
Κοβάλτιο (Co)	4.700	---
Χαλκός (Cu)	2.900	---
Μόλυβδος (Pb)	400	---
Μαγγάνιο (Mn)	3.700	69.000
Νικέλιο (Ni)	1.600	13.000
Άργυρος (Ag)	390	---
Ψευδάργυρος (Zn)	23.000	---

Από μελέτες που έχουν διεξαχθεί κατά καιρούς, έχουν εντοπιστεί υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων στα οστά ανδρών από περιοχές οι οποίες είναι επιβαρυμένες σε βαρέα μέταλλα σε σύγκριση με άλλες (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007). Επίσης χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του Λαυρίου, όπου εκεί όχι εξαιτίας της αστικής ρύπανσης αλλά λόγω της κακής διαχείρισης των μεταλλευτικών – μεταλλουργικών αποβλήτων. Οι επιπτώσεις της έκθεσης του πληθυσμού στις δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν, διαπιστώνονται από τις πολύ αυξημένες στα ούρα και το αίμα των παιδιών και των ενηλίκων (Stavrakis .et al., 1994; Tristan et al., 2000; Δημητριάδης et al., 2000). Συγκεκριμένα το 50% των παιδιών έχουν περισσότερα από 18μg Pb/100ml αίματος με όριο τα 10 μg/100ml. Το 8,4% των παιδιών έχουν περισσότερα από 20μg As στα ούρα 24h με το όριο να είναι στα 20μg As, ενώ γενικά το 37% των κατοίκων του Λαυρίου έχει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του μετάλλου στα ούρα. Παρόμοια έρευνα με αυτή του Λαυρίου έχει γίνει και στην Νέα Ορλεάνη, όπου και εκεί αποδείχτηκε ότι ένα μεγάλο ποσοστό των παιδιών, έχουν στο αίμα τους αυξημένες συγκεντρώσεις Pb λόγω του εδάφους (Mielke H.W., 1999).



**Εικόνα 2.15:** Σύγκριση του Pb στο αίμα των κατοίκων που ζουν κοντά σε ορυχεία – χυτήρια και αστικές περιοχές των ΗΠΑ (Davis et al., 1992).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ



### **3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ**

#### **3.1 Εδαφικά δείγματα**

Τα 45 εδαφικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσης μελέτης (J7, L19, A2, F14, N19, I15, F1, B14, M20, E7, A8, F17, J12, A1, L11, M10, L12, J10, P12, A5, J11, I8, M14A, H7, K15, D7B, J6, D6, N17B, K14, H8, K6, I14, I16, H14, L20, K7A, H12, K18, M19, F8, J8, C4, K10, B4) συλλέχτηκαν μαζί με άλλα 193 δείγματα στα πλαίσια μιας συστηματικής γεωχημικής έρευνας για τα εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών (Argyraki et al., 2014)

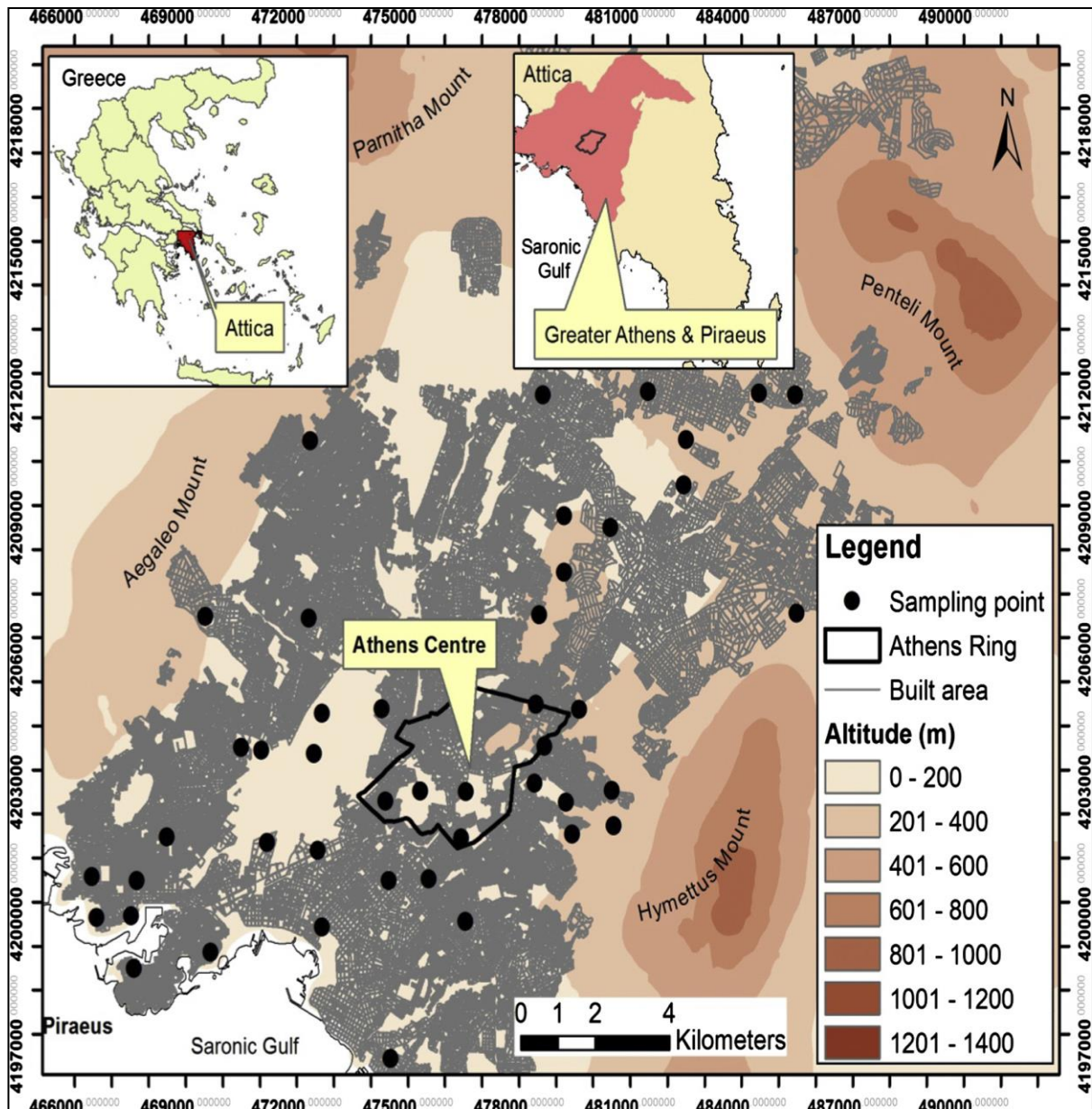
Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κατά την δειγματοληψία της γεωχημικής έρευνας (Argyraki and Kelepertzis, 2014) ήταν η εξής:

Διεξήχθη συλλογή συνολικά 238 σύνθετων εδαφικών επιφανειακών δειγμάτων (βάθους 0 – 10 cm), σε τοποθεσίες που ήδη είχαν προκαθορισθεί εντός του Λεκανοπεδίου χρησιμοποιώντας κελιά διαστάσεων 1km x 1km. Οι τοποθεσίες αυτές αντιπροσωπεύονται από 218 θέσεις δειγματοληψίας ενώ σε 20 εξ αυτών, πραγματοποιήθηκε συλλογή δευτέρου δείγματος σε απόσταση έως 200μ με σκοπό τον έλεγχο μεταβλητότητας των γεωχημικών τιμών και της ετερογένειας του εδάφους σε μικρή κλίμακα, εντός όμως του κελιού 1km x 1km. Σε κάθε θέση δειγματοληψίας ελήφθη σύνθετο δείγμα από το κέντρο και τις τέσσερις γωνίες και το κέντρο τετραγώνου πλευράς 10 μ. Αν αυτό δεν ήταν δυνατό λόγω δόμησης το σύνθετο δείγμα περιελάμβανε υλικό από 5 σημεία τα οποία απέχουν τουλάχιστον 5 μ. μεταξύ τους. Αυτό πραγματοποιήθηκε με απώτερο σκοπό την ομοιογενή και πλήρη κάλυψη του δειγματοληπτικού στόχου. Πριν τη λήψη όλων των δειγμάτων, καθαρίστηκε η επιφάνεια της θέσης από σκουπίδια και φυτική ύλη. Η ποσότητα που ελήφθη ήταν σχεδόν 1 kg για το κάθε δείγμα. Η δειγματοληψία έγινε με την βοήθεια μιας πλαστικής σέσουλας, η οποία μετά από κάθε συλλογή καθαριζόταν για να αποφευχθεί η μόλυνση μεταξύ των δειγμάτων και επηρεαστεί έτσι η αντιπροσωπευτικότητά τους. Όπου υπήρχαν φυτά με επιφανειακές ρίζες δεν έγινε δειγματοληψία. Τα εδαφικά δείγματα με τη χρήση της σέσουλας, εισήχθησαν σε πλαστικές



σακούλες για μεταφορά και αποθήκευση, με σημειωμένη πάνω της την κωδική της ονομασία από τη θέση λήψης δείγματος.

Οι γεωγραφικές συντεταγμένες των σημείων καταγράφηκαν με τη βοήθεια συσκευής GPS και χαρακτηριστικές φωτογραφίες λήφθηκαν σε κάθε θέση. Οι θέσεις δειγματοληψίας - συντεταγμένες και τα σημεία δειγματοληψίας εμφανίζονται στους Πίνακες 3.1-3.2 και την Εικόνα 3.1. Οι θέσεις δειγματοληψίας και η πλήρης περιγραφή τους καταχωρήθηκαν στη βάση δεδομένων του έργου και κατηγοριοποιήθηκαν ανάλογα με τη χρήση γης ως εξής:



Εικόνα 3.1: Χάρτης λεκανοπεδίου Αθηνών με τις θέσεις δειγματοληψίας (Kelepertzis and Argyraki 2015).

**Πίνακας 3.1:** Συντεταγμένες και χρήσεις γης των σημείων δειγματοληψίας.

Κωδικός δείγματος	LAT (X)	LONG(Y)	Κωδικός χρήσης γης
A1	485456,77	4211495,28	RV
A2	484471,05	4211534,68	RV
A5	481476,65	4211572,37	RPW
A8	478654,07	4211503,45	RV
B4	482511,18	4210486,92	US
B14	472367,39	4210455,7	RPW
C4	482443,87	4209459,29	US
D6	480463,63	4208487,05	PS/P/S
D7-B	479213,8	4208760,51	RPW
E7	479223,55	4207471,16	US
F1	485499,23	4206540,51	US
F8	478548,33	4206511,6	RPW
F14	472324,583	4206433,74	US
F17	469527,61	4206465,22	US
H7	479620,59	4204355,76	RPW
H8	478453,02	4204476,47	RV
H12	474296,6	4204379,3	PS/P/S
H14	472678,31	4204272,03	RV
I8	478684,21	4203517,66	RV
I14	472465,48	4203360,45	RV
I15	471043,52	4203439,31	PS/P/S
I16	470489,95	4203496,75	PS/P/S
J6	480504,11	4202514,58	RV
J7	479268,93	4202252,54	RPW
J8	478413,67	4202680,06	RPW
J10	476563,86	4202500,19	RPW
J11	475329,37	4202509,96	RPW
J12	474396,64	4202275,5	RV
K6	480551,02	4201719,3	RPW
K7-A	479437,93	4201534	RPW

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Κωδικός δείγματος	LAT (X)	LONG(Y)	Κωδικός χρήσης γης
K10	476443,7	4201434,15	RP/W
K14	472560,6	4201159,55	RV
K15	471194,74	4201342,98	PS/P/S
K18	468493,97	4201463,84	US
L11	475564,99	4200518,27	RV
L12	474488,64	4200469,14	RV
L19	467675,1	4200477,68	RV
L20	466467,44	4200559,56	US
M10	476555,46	4199550,71	PS/P/S
M14-A	472684,16	4199420,87	RV
M19	467527,97	4199680	PS/P/S
M20	466602,8	4199640,56	PS/P/S
N17-B	469670,24	4198852	RP/W
N19	467598,92	4198483,89	RV
P12	474534,74	4196434,63	US

Πίνακας 3.2: Χρήσεις γης σημείων δειγματοληψίας.

<u>Κωδικός</u>	<u>Περιγραφή</u>
RP/W	Δασώδεις περιοχές, πάρκα, άλση, χώροι αναψυχής.
RV	Περιθώρια, παρτέρια, διαζώματα δρόμων.
US	Αδόμητοι χώροι εντός οικιστικού ιστού.
PS/P/S	Πλατείες, αυλές σχολείου, περίβολοι εκκλησιών.



### **3.2 Πειραματική εφαρμογή - Εργαστηριακή επεξεργασία εδαφικών δειγμάτων**

Η προετοιμασία των δειγμάτων πριν την χημική ανάλυση, εξαρτάται από τη δειγματοληψία και τις αναλύσεις που απαιτούνται από την εκάστοτε γεωχημική έρευνα. Η σωστή προετοιμασία του δείγματος συμβάλει στο να διατηρηθεί η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Λανθασμένος χειρισμός ή ακατάλληλη προετοιμασία μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα ένα δείγμα να καταστεί ακατάλληλο για το είδος της ανάλυσης που απαιτείται. Η προετοιμασία και η επεξεργασία όλων των δειγμάτων διεξήχθη στο εργαστήριο του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Επιγραμματικά, σε αυτή τη μελέτη πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα προπαρασκευαστικά βήματα:

Αμέσως μετά τη δειγματοληψία, τα δείγματα αφού πρώτα τοποθετήθηκαν σε ταψάκια αλουμινίου, μεταφέρθηκαν σε ένα θερμοστατικά ελεγχόμενο φούρνο, στέγνωσαν στον αέρα σε σταθερή θερμοκρασία των 50°C για 3 ημέρες. Σκοπός ήταν να απομακρυνθεί το προσροφημένο νερό ως μη αναγκαίο συστατικό, από το κλαστικό και οργανικό υλικό. Ακολούθως, με τη βοήθεια ενός γουδιού από πορσελάνη έγινε αποσβόλωση στα δείγματα, ενώ κοσκινίστηκαν με πλαστικό κόσκινο των 2 mm για να απομακρυνθούν χαλίκια, πέτρες ή άλλα ανεπιθύμητα υλικά. Το ήδη κοσκινισμένο υλικό ξανακοσκινίστηκε με πλαστικό κόσκινο από νάιλον των 100μm.

Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν για το κοσκίνισμα και την αποσβόλωση καθαρίζονταν σχολαστικά και ανελλιπώς, με χρήση πινέλου, πεπιεσμένου αέρα και ακετόνης για να αποφευχθεί η διασταυρούμενη μόλυνση. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα από νάιλον, ώστε να αποφευχθεί ο εμπλουτισμός από μέταλλα στα δείγματα σε περίπτωση που τα κόσκινα ήταν μεταλλικά. Τα κλάσματα των 2mm και των 100μm φυλάχτηκαν σε πλαστικές αριθμημένες σακούλες και αποθηκεύτηκαν σε σκοτεινό μέρος σε θερμοκρασία δωματίου.

Μετά την ολοκλήρωση των προπαρασκευαστικών σταδίων τα 45 εδαφικά δείγματα υπέστησαν μια σειρά από διαφορετικές εκπλύσεις (single extractions) για να εκτιμηθεί η περιβαλλοντική διαθεσιμότητα – επικινδυνότητα των βαρέων μετάλλων Pb, Cd, Zn, Cu, As, Ni, Cr, Co, Fe και Mn. Όλες οι εκπλύσεις έγιναν στο κλάσμα των 100 μm, διότι έχει αποδειχθεί ότι αυτό το

κλάσμα των σωματιδίων του εδάφους είναι μείζονος σημασίας για την αξιολόγηση των δυνητικών περιβαλλοντικών κινδύνων σε αστικές περιοχές (Luo et al., 2011) καθώς τα περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος στοιχεία τείνουν να συσσωρεύονται σε αυτό. Οι διαλυτοποιήσεις και οι εκπλύσεις που διεξήχθησαν είναι οι εξής:

### **3.2.1 Έκπλυση με AQUA REGIA (Βασιλικό νερό)**

Η μέθοδος αυτή πραγματοποιήθηκε για να καθοριστούν οι συγκεντρώσεις διαφόρων χημικών στοιχείων των 45 δειγμάτων. Είναι ένα μείγμα υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος σε αναλογία 3:1. Η συγκριμένη έκπλυση διαλυτοποιεί μόνο ένα ποσοστό των κυριών στοιχείων (όπως Na, Ca, Al, K) δεν καταστρέφει ολοκληρωτικά τα πυριτικά ορυκτά και γι αυτό αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία ως “pseudototal” δηλαδή ψευδολική. Αντίθετα, τα περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος χημικά στοιχεία (βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή) τα οποία δεν συμμετέχουν στο πλέγμα των πυριτικών ορυκτών αποδεσμεύονται πλήρως, με αποτέλεσμα η μέθοδος αυτή να χρησιμοποιείται ευρύτατα σε περιβαλλοντικές έρευνες που στοχεύουν στον χαρακτηρισμό εδαφικών δειγμάτων. Ολόκληρη η διαδικασία διενεργήθηκε στα εργαστήρια ACME Analytical Laboratories του Καναδά.

### **3.2.2 Πλήρης διαλυτοποίηση**

Αυτή η χημική ανάλυση εφαρμόζει πλήρη διαλυτοποίηση με μείγμα 4 ισχυρών οξέων (HCl, HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) για τον προσδιορισμό μεγάλο αριθμό χημικών στοιχείων (κύριων και ιχνοστοιχείων). Επιλέχθηκε αυτή η διαλυτοποίηση γιατί θεωρείται ότι διαλύει σχεδόν όλα τα στοιχεία ακόμα και στα πυριτικά ορυκτά. Επομένως με την πλήρη διάλυση θα υπήρχε μια πιο ρεαλιστική εικόνα για την συνολική συγκέντρωση των στοιχείων στο έδαφος, ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσής τους, φυσικής ή ανθρωπογενούς. Η διαδικασία διεξήχθη στα εργαστήρια ACME Analytical Laboratories του Καναδά.

### **3.2.3 Έκπλυση με EDTA (0,05 M)**

Η έκπλυση με EDTA πραγματοποιείται για να προσδιοριστεί η δυνητική φυτοδιαθεσιμότητα των μετάλλων σε εδάφη σχεδόν ουδέτερα και ασβεστολιθικά, αν και γενικά θεωρείται ότι η συγκεκριμένη μέθοδος

υπερεκτιμά το περιβαλλοντικά διαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων (Quevauviller et al. 1996). Ανήκει σε μια σειρά ενώσεων γνωστών ως πολυαμινοκαρβοξυλικά ιόντα, και χαρακτηρίζεται από μια εξαιρετικά έντονη συμπλεκτική ικανότητα ως προς τα περισσότερα μεταλλοϊόντα (Zn, Cu, Fe, Mn, Cd, Cr, Ni, Pb). Το EDTA χρησιμοποιεί οργανικά υποστρώματα ικανά να σχηματίζει σταθερούς και ισχυρούς δεσμούς με τα μέταλλα, ως βάση για τη διαδικασία εκχύλισης (Ure et al., 1993).

### **3.2.4 Έκπλυση με CH<sub>3</sub>COOH (0,43 M)**

Η έκπλυση με αραιό οξικό οξύ CH<sub>3</sub>COOH (0,43 M) γίνεται για να υπολογιστεί η δυνητική κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στα υπόγεια νερά και τα εδαφικά διαλύματα. Είναι ασθενές σχετικά οξύ (pH~4) και διαλύει οργανικές ενώσεις και ανθρακικά άλατα. Αντιπροσωπεύει ένα από τα πιο άφθονα οργανικά οξέα που υπάρχουν στο έδαφος και καταδεικνύει τον βαθμό ευκολίας μεταφοράς και ανταλλαγής μεταλλοϊόντων στο εδαφικό διάλυμα (Houba et al., 1996).

### **3.2.5 Έκπλυση με HNO<sub>3</sub> (0,43 M)**

Η έκπλυση με αραιό νιτρικό οξύ HNO<sub>3</sub> (0,43 M) προσδιορίζει το δυνητικά χημικά ενεργό κλάσμα του εδάφους ή διαφορετικά την δυνητική βιοπροσβασιμότητα των βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό. Το HNO<sub>3</sub> συνιστά στις περιβαλλοντικές μελέτες κατάλληλο μέσο ανάκτησης ποικιλίας βαρέων μετάλλων, τα οποία είναι δεσμευμένα στην οργανική ύλη, τα ένυδρα οξείδια και τα ανθρακικά οξείδια λόγω του χαμηλού pH ~ 1,5.

Αξίζει να αναφερθεί ότι έγινε μια τροποποίηση της μεθόδου που προτείνει (Rodrigues et al., 2010). Τα εδάφη της Αθήνας χαρακτηρίζονται για την υψηλή περιεκτικότητά τους σε ανθρακικά ορυκτά, επομένως για να κρατηθούν χαμηλά οι τιμές του pH στα διαλύματα και να υπάρξουν αξιόπιστα αποτελέσματα, η έκπλυση πραγματοποιήθηκε με 1 g εδάφους και όχι με 4g που συστήνεται. Επίσης σύμφωνα με την ίδια έρευνα (Rodrigues et al., 2010), η έκπλυση με αραιό νιτρικό οξύ, παράγει συγκρίσιμα αποτελέσματα με την μέθοδο SBET, επομένως μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία για την αποτίμηση της βιοπροσβασιμότητας.

### **3.2.6 Μέθοδος SBET (Simplified Bioaccessibility Extraction Test)**

Με την μέθοδο SBET προσομοιάζεται εργαστηριακά το γαστρικό περιβάλλον του ανθρωπίνου σώματος χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα (HCL- γλυκίνης) και διαλύονται οι ίδιες σχεδόν εδαφικές χημικές φάσεις με αυτές που διαλύονται με το αραιό νιτρικό οξύ HNO<sub>3</sub> (0,43 M). Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται το μέγιστο δυνητικό κλάσμα της συγκέντρωσης των μετάλλων που είναι διαθέσιμο για απορρόφηση από τον οργανισμό (βιοπροσβασιμότητα) ύστερα από κατάποση (Dean,2007; Oomen et al., 2002.).

### **3.2.7 Προσδιορισμός συγκέντρωσης άμορφων οξειδίων Fe – Mn**

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των άμορφων οξειδίων Fe και Mn πραγματοποιείται μέσω της μεθόδου (Scwertmann, 1964). Τα άμορφα οξειδία των Fe – Mn καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις συγκεντρώσεις των δυνητικών τοξικών στοιχείων στο έδαφος μέσω της προσρόφησης, επομένως διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην περιβαλλοντική τους διαθεσιμότητα.

Παρατηρήσεις: Ο έλεγχος για την ακρίβεια των μεθόδων (τυχαία και συστηματικά σφάλματα), έγινε με βάση την ταυτόχρονη με τα επιλεχθέντα δείγματα ανάλυση των προτύπων υλικών αναφοράς, για τα οποία υπάρχουν πιστοποιημένες συγκεντρώσεις των στοιχείων Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Mn και Cr. Τα πρότυπα υλικά αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα BCR 483 και BCR 484 για τις εκπλύσεις με EDTA, και CH<sub>3</sub>COOH και το CRM 2711 για την μέθοδο SBET και την έκπλυση με HNO<sub>3</sub>. Στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των άμορφων οξειδίων Fe – Mn δεν έγινε χρήση πρότυπων υλικών αναφοράς. Ο έλεγχος της επαναληψιμότητας στηρίχθηκε σε 5 τυχαία δείγματα, τα οποία υποβλήθηκαν στη διαδικασία της κάθε έκπλυσης 2 φορές, ενώ συμπεριλήφθησαν 3 τυφλά δείγματα (blanks). Η διαδικασία των πέντε παραπάνω εκπλύσεων έγινε στα εργαστήρια του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας, του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος (Ε.Κ.Π.Α) και περιγράφονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.

### **3.3 Τεχνικές χημικών αναλύσεων**

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των Pb, Cd, Zn, Cu, As, Ni, Cr, Co, Fe και Mn, με AQUA REGIA (βασιλικό νερό) και 4 Acids (HCl, HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>),

έλαβε χώρα στα εργαστήρια ACME Analytical Laboratories του Καναδά με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP – MS, Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy) με ιδιαίτερα χαμηλά όρια ανιχνευσιμότητας.

Οι συγκεντρώσεις των ίδιων μετάλλων για τις εκπλύσεις με EDTA (0,05 M), CH<sub>3</sub>COOH (0,43 M), και HNO<sub>3</sub> (0,43 M), μετρήθηκαν με την μέθοδο ICP – MS στα εργαστήρια της σχολής Περιβαλλοντικών Επιστημών του Πανεπιστημίου του Πόρτσμουθ στη Μεγάλη Βρετανία (School of Earth and Environment Sciences).

Η τεχνική ICP – MS είναι αναλυτική πολυστοιχειακή, και χρησιμοποιεί πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας για την παραγωγή θετικά φορτισμένων ιόντων ή ιοντικών θραυσμάτων μορίων τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται μέσω της καταγραφής της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) σε ένα φασματογράφο μάζας. Δηλαδή οι κορυφές του φάσματος που προκύπτει επιτρέπουν την ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα, ενώ η ένταση του σήματος χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση.

Με την τεχνική της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (FAAS), μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Fe και Mn, για τις εκπλύσεις με SBET και της μεθόδου του προσδιορισμού των άμορφων οξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, θεωρείται ως μία από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές για τον καθορισμό της μέτρησης των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα διαλύματα. Εντοπίζει ένα μέταλλο σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος μέσω μιας φλόγας και ενός ανιχνευτή. Το υπό εξέταση δείγμα απορροφάται στη φλόγα. Εάν εκείνο το μέταλλο είναι παρόν στο διάλυμα, θα απορροφήσει μέρος της ακτίνας φωτός, μειώνοντας κατά συνέπεια την ένταση του. Το όργανο μετρά την διαφορά της έντασης. Κατόπιν ένας υπολογιστής μετατρέπει την διαφορά έντασης σε απορροφητικότητα. Η μετρηθείσα απορρόφηση της ακτίνας του φωτός, συγκρίνεται με την απορρόφηση που προκύπτει από την πρότυπη βαθμονόμηση γνωστής

συγκέντρωσης ενός πρότυπου διαλύματος, διαδικασία που επιτρέπει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αναλυτή στο δείγμα.

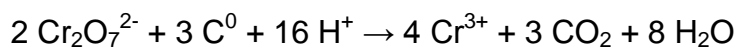
### **3.4 Προσδιορισμός pH στα δείγματα εδάφους**

Το pH είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες από τον οποίο εξαρτάται η κινητικότητα και κατά συνέπεια η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων. Η μέτρηση του έγινε με τη χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου τύπου JENWAY 3040 Ion Analyser στα εργαστήρια του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας μετά από ανάμιξη των εδαφικών δειγμάτων με απιονισμένο νερό σε αναλογία w/v 1:2.5. Η διαδικασία παρουσιάζεται εκτενώς στο Παράρτημα Α.

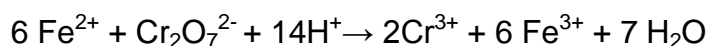
### **3.5 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα**

Για να προσδιοριστεί ο οργανικός άνθρακας στα εδαφικά δείγματα, εφαρμόζεται η μέθοδος (Walkey & Black, 1934). Στηρίζεται στην οξειδωση των οργανικών ενώσεων με διχρωμικό κάλιο και πυκνό θειικό οξύ. Η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται προσδιορίζεται με την οπισθογκομέτρηση της περίσσειάς του με διάλυμα δισθενούς σιδήρου. Ως δείκτης για το τέλος της ογκομέτρησης χρησιμοποιήθηκε η διφαινυλαμίνη. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς προεργασία για την απομάκρυνση των ανθρακικών αλάτων. Παρεμπόδιση υπάρχει μόνο αν υφίσταται μεγάλη ποσότητα χλωριούχων τα οποία οξειδώνονται από το διχρωμικό κάλιο.

Η αντίδραση του  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  με το οργανικό υλικό είναι:



Και η αντίδραση του  $\text{Fe}^{2+}$  με  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  είναι:



Όλη η διαδικασία έλαβε χώρα στα εργαστήρια του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας και εξηγείται λεπτομερώς στο Παράρτημα Α.

### **3.6 Κοκκομετρική ανάλυση**

Η κοκκομετρία των εδαφικών δειγμάτων προσδιορίστηκε με την μέθοδο πυκνομέτρησης (Βουγιούκος, 1962). Κατά την διαδικασία αυτή το δείγμα εδάφους διασπείρεται σε μια στήλη ύδατος και η πυκνότητα του αιωρήματος μετράται σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Επειδή τα χονδρόκοκκα υλικά καθιζάνουν ταχύτερα από ότι τα λεπτόκοκκα εδαφικά υλικά (Νόμος

Stokes) επιλέγονται οι χρόνοι μετρήσεως της πυκνότητας, έτσι ώστε να έχουν καθιζήσει αρχικά η άμμος και σε δεύτερο χρόνο η άμμος και η ιλύς (η άργιλος συνεχίζει να παραμένει σε αιώρηση). Κατόπιν υπολογίζεται η εκατοστιαία αναλογία άμμου, ιλύος και αργίλου στο έδαφος. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ένα πυκνόμετρο (υδρόμετρο Βουγιούκου) για την μέτρηση της πυκνότητας του αιωρήματος εδάφους – ύδατος. Η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα Α. Οι μετρήσεις και η παρασκευή των δειγμάτων διεξήχθη στο Εργαστήρια του Τομέα Γεωγραφίας και Κλιματολογίας, στο Ε.Κ.Π.Α.

### **3.7 Ορυκτολογικός προσδιορισμός - Ορυκτοχημεία**

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων εδάφους έλαβε χώρα στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αθηνών με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) με τη χρήση του οργάνου SIEMENS D-5005. Ταυτόχρονα διενεργήθηκε σημειακή χημική ανάλυση και τρισδιάστατη απεικόνιση σε δύο δείγματα, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) JEOL JSM-5600. Και οι δύο μέθοδοι πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήρια του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας.

#### **Μέθοδος Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD)**

Μέσω αυτής της μεθόδου γίνεται ορυκτολογικός προσδιορισμός των δειγμάτων. Κατασκευάζεται ακτινοδιάγραμμα, στο οποίο κάθε ορυκτό κάθε ορυκτό έχει το δικό του «δακτυλικό αποτύπωμα» μέσω του οποίου γίνεται στην συνέχεια η ταυτοποίησή του. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί μία φασματοσκοπική ενόργανη μέθοδο, η οποία χρησιμοποιείται για την μελέτη στοιχείων δομής και φυσικών σταθερών των ορυκτών καθώς και άλλων κρυσταλλικών στερεών και προσδιορίζονται μόνο οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του δείγματος με συγκέντρωση μεγαλύτερη του 2 – 5% του συνόλου.

Στα ακτινοδιαγράμματα που προκύπτουν, ο οριζόντιος άξονας παριστάνει την γωνία  $2\theta$  και ο κατακόρυφος την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Η ανάλυση και επεξεργασία των διαγραμμάτων γίνεται στην συνέχεια με την βοήθεια του λογισμικού EVA 2.2. Το εν λόγω λογισμικό φέρει βάση δεδομένων με τα ορυκτά καθώς και με τις θέσεις τις ανακλάσεις και τις αντίστοιχες τιμές  $d$ , γεγονός που επιτρέπει την αντιστοίχιση των κορυφών, όπως αυτές προκύπτουν στα ακτινοδιαγράμματα με τα αντίστοιχα ορυκτά.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο SIEMENS D-5005, ενώ τα δείγματα υπέστησαν σάρωση από 3° έως 65° γωνίας 2θ με ταχύτητα 1° /min και υπό συνθήκες ακτινοβολίας CuK<sub>α</sub> τάσης 40 kV και συχνότητας 40 mH.

Στην παρούσα μελέτη έγινε ορυκτολογικός προσδιορισμός και στα 45 εδαφικά δείγματα: J7, L19, A2, F14, N19, I15, F1, B14, M20, E7, A8, F17, J12, A1, L11, M10, L12, J10, P12, A5, J11, I8, M14A, H7, K15, D7B, J6, D6, N17B, K14, H8, K6, I14, I16, H14, L20, K7A, H12, K18, M19, F8, J8, C4, K10, B4.

### Μέθοδος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM)

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας στηρίζεται στον εντοπισμό εκπεμπόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων ή ηλεκτρονίων οπισθοσκέδασης από μια επιφάνεια ενός δείγματος, τα οποία προέκυψαν ως αποτέλεσμα της σάρωσης της επιφάνειας από μία καλά εστιασμένη σημειακά προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας. Εκτός από τους προαναφερθέντες τύπους ηλεκτρονίων, η πρόσπτωση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας σημειακά επί του δείγματος, έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων X και ακτινοβολία καθοδοφωταύγειας. Η « μορφολογία» του υπό μελέτη δείγματος καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της στερεογραφικής τρισδιάστατης εικόνας που παρέχει, της μεγάλης μεγέθυνσης, της ευκολία στην μεταβολή της μεγέθυνσης και το μεγάλο βάθος εστίασης. Επίσης παρέχει την δυνατότητα για ποσοτική και ποιοτική χημική ανάλυση μέσω της βοήθειας κατάλληλων ανιχνευτών.

Επειδή το όριο ανιχνευσιμότητας στον ηλεκτρονικό μικροαναλυτή είναι σχετικά μεγάλο, προσδιορίζονται με ακρίβεια κυρία αλλά και ολιγοστοιχεία των ορυκτών. Για την ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή απαιτείται μια τέλεια στιλπνή επιφάνεια πετρογραφικού ή μεταλλογραφικού παρασκευάσματος (ανάλογα με το είδος των προς εξέταση ορυκτών εάν είναι αδιαφανή ή διαφανή), η οποία επιμεταλλώνεται συνήθως με άνθρακα για να είναι αγωγίμη. Όπως προαναφέρθηκε μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο επιμεταλλωμένο δείγμα, με αποτέλεσμα κάθε στοιχείο του δείγματος με τη σειρά του να εκπέμπει μια σειρά από ακτίνες X, οι οποίες στην συνέχεια



προσδιορίζονται. Όλη η διαδικασία γίνεται υπό κενό. Τα παρασκευάσματα - δείγματα που εξετάστηκαν ήταν το J7 και το K18.

### **3.8 Στατιστική επεξεργασία**

Στις γεωχημικές αναλύσεις, το πραγματικό περιεχόμενο σε στοιχεία ενός δείγματος δεν είναι ποτέ γνωστό εξαιτίας των σφαλμάτων κατά τη διαδικασία της δειγματοληψίας και της χημικής ανάλυσης. Αυτά τα σφάλματα επηρεάζουν την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων και πιθανώς να οδηγήσουν σε λανθασμένη αποτίμηση. Ο όρος ποιοτικός έλεγχος αναφέρεται στην ποσοτικοποίηση των σφαλμάτων που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της μέτρησης και αποτελεί μια απαραίτητη διαδικασία που προηγείται της ανάλυσης των αποτελεσμάτων σε κάθε γεωχημική έρευνα.

Για την εκτίμηση των **συστηματικών σφαλμάτων**, όπως αυτά σχετίζονται με την ακρίβεια των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν πιστοποιημένα δείγματα αναφοράς (Certified Reference Materials) χαμηλών συγκεντρώσεων BCR 484 και υψηλών συγκεντρώσεων BCR 483 του ινστιτούτου IRMM, καθώς και το CRM 2711 του οργανισμού NIST, τα οποία αναλύθηκαν συγχρόνως με τα υπό εξέταση δείγματα. Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των δειγμάτων και η πιθανή παρουσία συστηματικών σφαλμάτων προσδιορίστηκε από την σύγκριση της μετρούμενης συγκέντρωσης με την αποδεκτή τιμή στα δείγματα αναφοράς.

**Πίνακας 3.3:** Χαρακτηριστικά υλικών δειγμάτων αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα.

Στοιχείο	Certified Values (mg/kg) EDTA extractable		Certified Values (mg/kg) Acetic acid extractable	
	BCR 483	BCR 484	BCR 483	BCR 484
Pb	229 ± 8	47,9 ± 2,6	2,10 ± 0,25	1,17 ± 0,16
Cd	24,3 ± 1,3	0,509 ± 0,030	18,3 ± 0,6	0,48 ± 0,04
Cu	215 ± 11	88 ± 4	33,5 ± 1,6	33,9 ± 1,4
Zn	612 ± 20	152 ± 7	620 ± 24	193 ± 7
Ni	28,7 ± 1,7	1,39 ± 0,11	25,8 ± 1	1,69 ± 0,16
Cr	28,6 ± 2,6	/	18,7 ± 1	/

Στοιχείο	Certified Values ( $\mu\text{g/g}$ ) 2711
Pb	$1162 \pm 31$
Cd	$41,70 \pm 0,25$
Cu	$114 \pm 2$
Zn	$350,4 \pm 4,8$
Ni	$20,6 \pm 1,1$
Cr	47
Mn	$638 \pm 28$

Ο προσδιορισμός της επαναληψιμότητας των γεωχημικών μεθόδων, που συνιστά τον τρόπο ποσοτικοποίησης των **τυχαίων σφαλμάτων** της μέτρησης, βασίστηκε σε εξισορροπημένη ανάλυση της μεταβλητότητας των τιμών με την διενέργεια αναλύσεων στα διπλά δείγματα. Τα διπλά δείγματα είναι ο πιο κατάλληλος και οικονομικός τρόπος υπολογισμού της επαναληψιμότητας και δίνουν μια πρώτη εικόνα της ετερογένειας του εδάφους σε μικρή κλίμακα ως προς τα περιεχόμενα στοιχεία.

Μετά την ολοκλήρωση του ποιοτικού ελέγχου, ακολουθεί στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τα εδαφικά δείγματα με τη χρήση των λογισμικών πακέτων EXCEL και MINITAB. Προσδιορίστηκαν τα περιγραφικά στατιστικά των πληθυσμών, η μέση τιμή, η τυπική απόκλιση και το εύρος για κάθε ένα από τα αναλυθέντα δυνητικά τοξικά στοιχεία. Αναφορικά με την κατανομή των μελετηθέντων ιχνοστοιχείων κατασκευάστηκαν ιστογράμματα και διαγράμματα αθροιστικών συχνοτήτων.

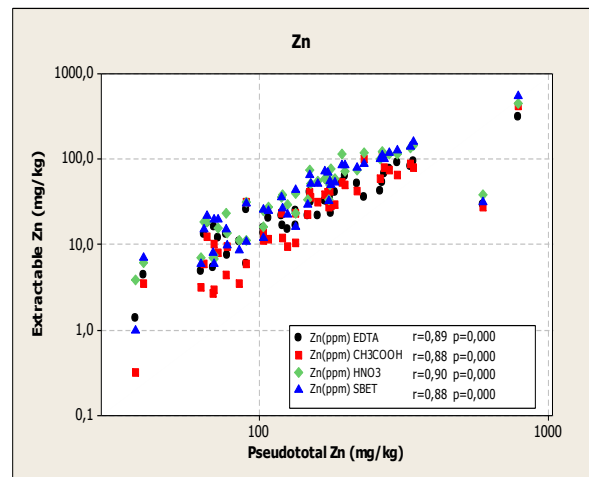
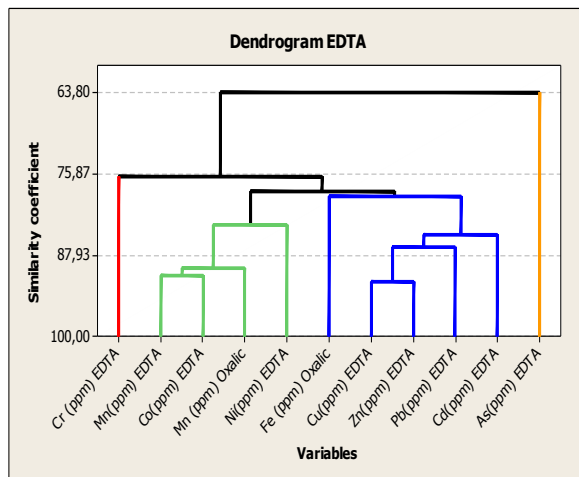
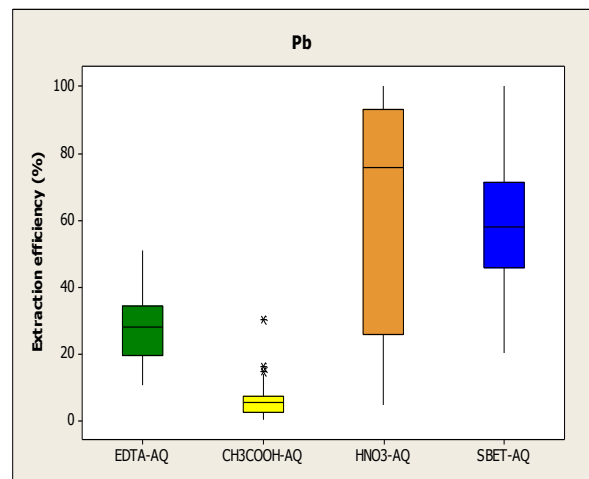
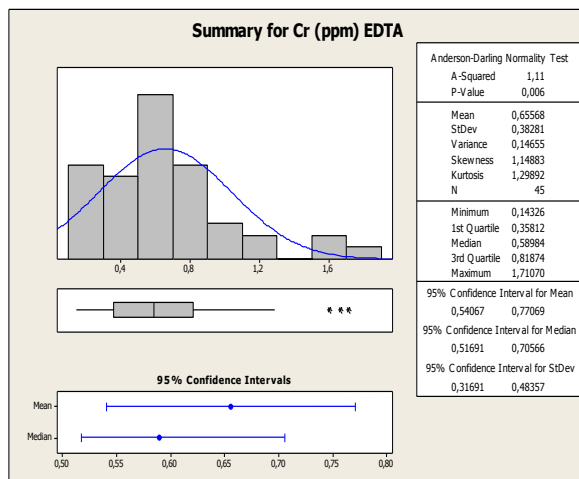
Κατόπιν διενεργήθηκαν μια σειρά στατιστικών δοκιμών, όπως υπολογισμός του συντελεστού συσχέτισης και η παραγοντική ανάλυση παλινδρόμησης (Regression analysis, factor analysis, correlation) και κατασκευή μιας σειράς στατιστικών διαγραμμάτων (δενδρογράμματα, Box plot, scatter plot). Σκοπός ήταν ο προσδιορισμός πιθανών συσχετίσεων μεταξύ των διαφορετικών στοιχείων ή γενικότερα των μετρούμενων παραμέτρων και να ερμηνεύσουν με τον καθορισμό παραγόντων την διακύμανση ενός μεγάλου αριθμού δεδομένων και μεταβλητών.

Οι παράμετροι δύναται να συσχετισθούν με βάση τον συντελεστή συσχέτισης Pearson. Ο εν λόγω συντελεστής παίρνει τιμές από 1 (τέλεια θετική

συσχέτιση) έως -1 (τέλεια αρνητική συσχέτιση) με την τιμή 0 να σημαίνει καμία συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων. Γενικά για τιμές  $r > 0,05$  σηματοδοτούν καλή στατιστική συσχέτιση ενώ οι υψηλοί συντελεστές συσχέτισης σε έρευνες περιβαλλοντικής γεωχημείας δύνανται να καταδεικνύουν κοινές πηγές ρύπανσης.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ



## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1 Ορυκτολογία (XRD) – Ορυκτοχημεία (SEM)

Ο ορυκτολογικός προσδιορισμός του εδαφικού υλικού προσφέρει εκείνα τα δεδομένα, τα οποία σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, συμβάλλουν στην πληρέστερη εικόνα για την κατανομή των χημικών στοιχείων στην υπό μελέτη περιοχή.

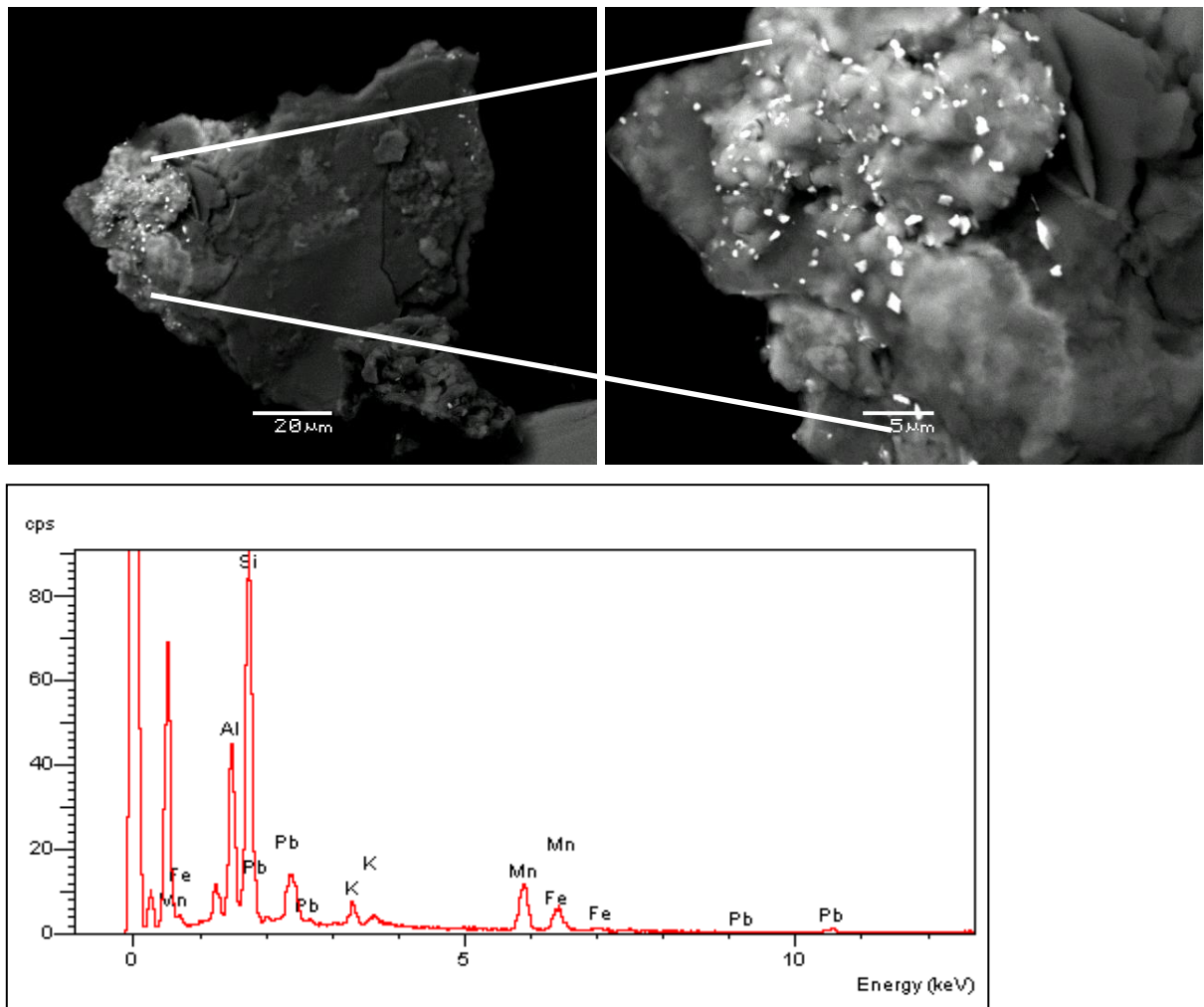
#### Αποτελέσματα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD)

Στα 45 εδαφικά δείγματα κυριαρχούν ο χαλαζίας, ο ασβεστίτης και δευτερευόντως ο αλβίτης, ο χλωρίτης και ο ιλλίτης. Αξίζει να τονισθεί ότι τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη γεωλογία της περιοχής καθόσον τα συγκεκριμένα ορυκτά είναι χαρακτηριστικά των πετρωμάτων όπως αυτά εντοπίζονται στην ευρύτερη περιοχή μελέτης. Ο ασβεστίτης προέρχεται από τα ανθρακικά πετρώματα των περιβαλλόντων ορεινών όγκων, μάρμαρα ή ασβεστόλιθοι. Ο χαλαζίας, εκτός του ότι είναι πολύ ανθεκτικός στη χημική αποσάθρωση, μαζί με τον αλβίτη, είναι συστατικά των σχιστόλιθων είτε της ενότητας Αθηνών, είτε της Αλεποβουνίου ή Αττικής. Ο ιλλίτης και ο χλωρίτης είναι συνήθη ορυκτά σε εδαφικά δείγματα και προέρχονται από την χημική αποσάθρωση – εξαλλοίωση των σχιστόλιθων των ενοτήτων που προαναφέρθηκαν.

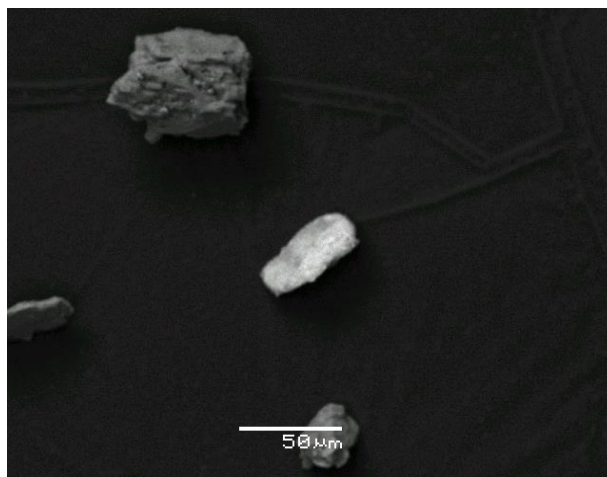
Εξαιτίας της έντονης παρουσίας των ασβεστίτη και χαλαζία στα δείγματα, πιθανόν να υπάρχουν και να μην εμφανίζονται ευκρινώς στα ακτινοδιαγράμματα, άλλα αργιλικά ορυκτά, οξειδία – υδροξειδία διαφόρων μετάλλων (Fe – Mn), άστριοι ή άλλα πυριτικά ορυκτά, τα οποία είναι συστατικά των σχιστόλιθων που συγκροτούν το λεκανοπέδιο ή των προϊόντων αποσάθρωσης τους. Μερικά από τα πιο σημαντικά και ενδιαφέροντα ακτινοδιαγράμματα των 45 δειγμάτων βρίσκονται στο Παράρτημα Β.

### Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Η μελέτη των συγκεκριμένων κόκκων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έγινε με κριτήριο τη σχετικά υψηλή συγκέντρωση μολύβδου στην ολική μάζα του ομογενοποιημένου δείγματος. Η παρατήρηση στο SEM εντόπισε κόκκους – φορεία του μολύβδου και επέτρεψε την άμεση αναγνώριση των ξενιστών του μετάλλου. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε η παρουσία κόκκων Pb και η προσρόφηση τους με τα άμορφα οξειδία Fe – Mn σε εδαφικούς αργιλοπυριτικούς κόκκους ιλλίτη ή χλωρίτη (Εικ.4.1, Εικ. 4.2), Πίνακας 4.1.



**Εικόνα 4.1:** Αργιλοπυριτικός κόκκος από το δείγμα J7. Η σχετικά φωτεινή ακαθόριστη μάζα είναι άμορφα οξειδία του Fe και του Mn, ενώ οι λαμπεροί κόκκοι που εμφανίζονται εντός αυτής, είναι οξειδία του Pb (14,2wt%) και του Sb (2wt%) σύμφωνα με τις χημικές αναλύσεις που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.



**Εικόνα 4.2:** Εδαφικό δείγμα J7. Οι σκουρόχρωμοι κόκκοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, ο πολύ φωτεινός κόκκος αποτελείται από Pb (1,41wt%) και Zn (2,32wt%), σύμφωνα με τις χημικές αναλύσεις που έγιναν.

**Πίνακας 4.1:** Χημικές αναλύσεις σε εδαφικούς κόκκους

<b><u>Χημικές αναλύσεις σε εδαφικούς κόκκους από το J7 (SEM)</u></b>		
	<b><u>1η χημική ανάλυση</u></b>	<b><u>2η χημική ανάλυση</u></b>
MgO	5.75%	4.23%
SiO <sub>2</sub>	44.29%	45.39%
CaO	0.64%	0.34%
MnO	12.93%	10.51%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.31%	5.60%
NiO	1.82%	/
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.40%	/
PbO	15.29%	12.75%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	18.71%
K <sub>2</sub> O	/	2.22%
Total	86.42%	99.75%

## 4.2 Ποιοτικός έλεγχος χημικών αναλύσεων

### Επαναληψιμότητα: Προσδιορισμός τυχαίων σφαλμάτων

Η επαναληψιμότητα των 4 χημικών εκπλύσεων (EDTA, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, και SBET) προσδιορίστηκε με βάση 5 διπλές αναλύσεις και της διαλυτοποίησης με AQUA REGIA με 2 διπλές αναλύσεις. Στους Πίνακες Γ1-Γ5 και στα διαγράμματα Γ1 – Γ42 που βρίσκονται στο Παράρτημα Γ παρουσιάζονται τα διπλά εδαφικά δείγματα, οι μέσες τιμές, η απόλυτη διαφορά |d|, για κάθε στοιχείο και στις 4 εκπλύσεις. Με τη χρήση της διακεκομμένης γραμμής υπολογίστηκε η επαναληψιμότητα για κάθε στοιχείο με βάση την εμπειρική γραφική μέθοδο διαγραμμάτων επαναληψιμότητας 10% η οποία έχει προταθεί για γεωχημικά δεδομένα από τους Thompson and Howarth (1978), Εξετάζοντας τους παρακάτω Πίνακες 4.2 - 4.6 επαναληψιμότητας διαπιστώνεται ότι:

- ✓ Για την έκπλυση με EDTA τα στοιχεία Pb, Cd, Zn, Ni, As, Cr, Co και Mn παρουσιάζουν φτωχή επαναληψιμότητα καθώς εμφανίζουν ποσοστά που είναι ίσα ή ξεπερνούν το 20%, γεγονός που καταδεικνύει ότι τυχαία σφάλματα επηρεάζουν εν μέρει την μέτρηση των συγκεντρώσεών τους. Αντίθετα το στοιχείο Cu εμφανίζει ποσοστό ίσο του 10% που σημαίνει ότι έχει καλή επαναληψιμότητα και τα τυχαία σφάλματα δεν επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την μέτρηση των συγκεντρώσεών τους.
- ✓ Στην έκπλυση με αραιό οξικό οξύ τα στοιχεία Pb, Cd, Co, Cu, παρουσιάζουν σχετικά καλή επαναληψιμότητα καθώς τα ποσοστά τους κυμαίνονται από 14 έως 16%, επομένως τα τυχαία σφάλματα δεν καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την μέτρηση των συγκεντρώσεών τους. Αντίθετα τα στοιχεία Ni, As, Zn και Mn εμφανίζουν πολύ καλή επαναληψιμότητα καθώς τα ποσοστά τους κινούνται κάτω του 10%. Αυτό σημαίνει ότι τα τυχαία σφάλματα επηρεάζουν ελάχιστα τις μετρήσεις.
- ✓ Στην έκπλυση με αραιό νιτρικό οξύ, τα στοιχεία Pb, Ni και Co παρουσιάζουν φτωχή επαναληψιμότητα καθώς εμφανίζουν ποσοστά που είναι ίσα ή ξεπερνούν το 20%. Αντιθέτως τα στοιχεία Zn, Cu, As, Mn



- και ιδιαίτερα τα Cd και Cr, εμφανίζουν καλύτερη διαθεσιμότητα καθώς τα ποσοστά τους είναι κατώτερα του 16%.
- ✓ Στη μέθοδο SBET τα στοιχεία Pb και Cr παρουσιάζουν καλή έως μέτρια επαναληψιμότητα καθώς τα ποσοστά τους είναι 16% και 19% αντίστοιχα. Ενώ τα στοιχεία Zn, Cu, Ni και Mn εμφανίζουν πολύ καλή επαναληψιμότητα καθώς τα ποσοστά τους κυμαίνονται κάτω του 10%. Δηλαδή τα τυχαία σφάλματα σε αυτά τα μέταλλα επηρεάζουν ελάχιστα τις μετρήσεις.
  - ✓ Τέλος στη διαλυτοποίηση με AQUA REGIA, εκτός του Cd και πολύ λιγότερο του Zn με ποσοστά 22% και 12% αντίστοιχα, όλα τα υπόλοιπα στοιχεία παρουσιάζουν πολύ καλές επαναληψιμότητες, με ποσοστά μικρότερα του 8%, γεγονός που σημαίνει ότι τα τυχαία σφάλματα επηρεάζουν ελάχιστα τις μετρήσεις.

Πίνακες 4.2 – 4.4: Οι επαναληψιμότητες των στοιχείων για τα εδαφικά δείγματα των εκπλύσεων EDTA, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>.

EDTA	S (τυπική απόκλιση)	p=2*s (%) (επαναληψιμότητα)
Pb	14	<u>28</u>
Cd	10	<u>20</u>
Zn	11	<u>22</u>
Cu	5	10
Cr	12	<u>24</u>
Ni	10	<u>20</u>
Co	13	<u>26</u>
As	10	<u>20</u>
Mn	14	<u>28</u>

CH <sub>3</sub> COOH	S (τυπική απόκλιση)	p=2*s (%) (επαναληψιμότητα)
Pb	7	14
Cd	7	14
Zn	3.5	7
Cu	8	16
Ni	3	6
Co	8	16
As	2.5	5
Mn	4.5	9

HNO <sub>3</sub>	S (τυπική απόκλιση)	p=2*s (%) (επαναληψιμότητα)
Pb	10	<u>20</u>
Cd	2	4
Zn	8	16
Cu	7	14
Cr	4	8
Ni	10.5	<u>21</u>
Co	11	<u>22</u>
As	7	14
Mn	7	14

Πίνακες 4.5 – 4.6: Οι επαναληψιμότητες των στοιχείων για τα εδαφικά δείγματα των εκπλύσεων για την μέθοδο SBET και AQUA REGIA.

<b>SBET</b>	<b>S</b> (τυπική απόκλιση)	<b>p=2*s (%)</b> (επαναληψιμότητα)
<b>Pb</b>	8	16
<b>Zn</b>	4	8
<b>Cu</b>	1.5	3
<b>Cr</b>	9.5	19
<b>Ni</b>	5	10
<b>Mn</b>	2.5	5

<b>AQUA REGIA</b>	<b>S</b> (τυπική απόκλιση)	<b>p=2*s (%)</b> (επαναληψιμότητα)
<b>Pb</b>	1.5	3
<b>Cd</b>	11	<u>22</u>
<b>Zn</b>	6	12
<b>Cu</b>	2	4
<b>Cr</b>	4	8
<b>Ni</b>	3	6
<b>Co</b>	3	6
<b>As</b>	0,5	1
<b>Mn</b>	2	4
<b>Fe</b>	1,5	3

### Προσδιορισμός ορίων ανιχνευσιμότητας

Τα τυφλά δείγματα (BLANK) είναι δείγματα παρόμοια με τα CRM, με τη διαφορά όμως πως είναι μηδενικής συγκέντρωσης, γεγονός που καθιστά ικανό τον προσδιορισμό του ορίου ανιχνευσιμότητας. Το όριο ανιχνευσιμότητας για τα υπό μελέτη στοιχεία (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, As, Mn) σε όλες τις εκπλύσεις σύμφωνα με τους πίνακες Γ6 - Γ10 (Παράρτημα Γ) δεν είναι παντού μηδέν, αλλά παρουσιάζουν πολύ μικρές συγκεντρώσεις που πιθανότατα αποτελούν πηγή σφάλματος (μόλυνση αντιδραστηρίου, θόρυβος οργάνου κ.α). Ο υπολογισμός του ορίου ανιχνευσιμότητας επιτυγχάνει τον εντοπισμό της κατώτατης συγκέντρωσης πάνω από την οποία οι μετρούμενες συγκεντρώσεις είναι πραγματικές και δεν οφείλονται σε τυχόν θόρυβο ή πιθανό σφάλμα κατά την δειγματοληψία ή την ανάλυση. Εξετάζοντας λεπτομερώς τους πίνακες Γ6 – Γ10 στο Παράρτημα Γ, διαπιστώνεται πως οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων για κάθε στοιχείο είναι μεγαλύτερες από το αντίστοιχο όριο ανιχνευσιμότητας, γεγονός που πιστοποιεί ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις είναι πραγματικές και δεν αποτελούν «θόρυβο».

### Απόλυτη ακρίβεια: Προσδιορισμός Συστηματικών Σφαλμάτων

Η ακρίβεια της ανάλυσης πραγματοποιείται με τον υπολογισμό των διαφορών μεταξύ των αποδεκτών – πιστοποιημένων και των εκτιμούμενων – μετρούμενων οι οποίες και απεικονίζονται στα διαγράμματα εξακρίβωσης συστηματικών σφαλμάτων στο Παράρτημα Γ.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα CRM BCR 483 και BCR 484 χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά για τις εκπλύσεις με EDTA και CH<sub>3</sub>COOH, καθώς οι αποδεκτές τιμές που παρουσιάζονται στα διαγράμματα αναφέρονται αποκλειστικά σε αυτού του είδους τις εκπλύσεις. Αντίθετα, για την έκπλυση με HNO<sub>3</sub> και την μέθοδο SBET χρησιμοποιήθηκε το CRM NIST 2711, του οποίου όμως οι αποδεκτές τιμές που παρουσιάζονται αναφέρονται σε ολικές διαλυτοποιήσεις, επομένως αναμένεται να υπάρχουν κάποιες αποκλίσεις. Για τη διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό δεν υπήρξαν δεδομένα από δείγματα αναφοράς.

Σύμφωνα με τον (Ramsey, 1987) η σύγκριση της πειραματικής συγκέντρωσης με την αποδεκτή τιμή σε δείγματα αναφοράς, είναι ικανή να αποκαλύψει συστηματικές διαφορές στα αποτελέσματα της ανάλυσης. Η απόλυτη

αναλυτική ακρίβεια (bias) και η σχετική αναλυτική ακρίβεια (bias %) υπολογίστηκε με βάση τους παρακάτω τύπους:

$$\text{Bias} = \alpha_{\text{μετρ}} - \alpha_{\text{πραγμ}} \quad \text{και} \quad \text{Bias}\% = \frac{\alpha_{\text{μετρ}} - \alpha_{\text{πραγμ}}}{\alpha_{\text{πραγμ}}} * 100$$

Οι πίνακες Γ11 – Γ14 και τα διαγράμματα Γ43 – Γ52 για τον προσδιορισμό των συστηματικών σφαλμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Γ.

#### Έκπλυση με EDTA

Με βάση τις διαγραμματικές απεικονίσεις εξακρίβωσης συστηματικών σφαλμάτων αλλά και τους πίνακες, διαπιστώνεται ότι για τα στοιχεία Zn, Cu και Cd, οι διαφορές μεταξύ μετρούμενων και αποδεκτών τιμών τόσο για το BCR 483 όσο και για το BCR 484 κυμαίνονται μεταξύ 2 – 12% αντίστοιχα. Αντίθετα για τα στοιχεία Pb και Ni πάλι με βάση τον πίνακα Γ11 και τα αντίστοιχα διαγράμματα Γ43- Γ47 (Παράρτημα Γ), παρατηρείται ότι για το Ni η διαφορά μεταξύ μετρούμενων και αποδεκτών τιμών τόσο για το BCR 483 όσο και για το BCR 484 είναι 18 – 27%, αντίστοιχα και για το Pb για τα ίδια πιστοποιημένα δείγματα αναφοράς η διαφορά μεταξύ μετρούμενων και αποδεκτών είναι 24 – 21%.

Με άλλα λόγια καθίσταται σαφές ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων Cd, Cu και Zn δεν εμφανίζουν σημαντικά σφάλματα προερχόμενα από λανθασμένες ρυθμίσεις των οργάνων μέτρησης, ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο για το Ni και τον Pb. Παρόλα αυτά η παρατηρούμενη διαφορά στο Ni δεν φαίνεται να επηρεάζει τα αποτελέσματα σε μεγάλο βαθμό καθώς το μέταλλο παρουσιάζει σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (0,72 – 17 mg/kg). Όμως η υψηλή διαφορά που διαπιστώνεται στον Pb θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη, καθόσον οι συγκεντρώσεις του στοιχείου αυτού στα υπό μελέτη δείγματα είναι υψηλή και κυμαίνεται μεταξύ 2 – 310 mg/kg και ως εκ τούτου καταδεικνύει την παρουσία συστηματικών σφαλμάτων για το εν λόγω στοιχείο.

#### Έκπλυση με CH<sub>3</sub>COOH

Σύμφωνα με τον πίνακα Γ12 και τα διαγράμματα Γ48 – Γ52 (Παράρτημα Γ) προκύπτει ότι οι μετρηθείσες τιμές (meas), βρίσκονται σε σχετική συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές συγκεντρώσεων των δειγμάτων αναφοράς για τα στοιχεία Cu, Pb. Πιο συγκεκριμένα, η διαφορά που παρατηρείται για το BCR

483 και BCR 484 στα παραπάνω στοιχεία είναι περίπου μέχρι ~ 16%. Εξαίρεση αποτελεί το BCR 484 του Ni. Αντίθετα τα στοιχεία για τα στοιχεία Cd και Zn και το BCR 484 του Ni, εμφανίζουν διαφορές που για το BCR 483 του Cd είναι 22% και του Zn 38%, ενώ για το BCR 484 του Cd είναι 63%, του Zn 27% και του Ni 35%.

Επομένως καθίσταται σαφές ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων Cu, Pb και το BCR 483 του Ni δεν παρουσιάζουν σοβαρά συστηματικά σφάλματα, ενώ για τον Zn, το Cd και το BCR 484 του Ni εμφανίζουν συστηματικά σφάλματα και πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την αποτίμηση των αποτελεσμάτων.

### Έκπλυση με HNO<sub>3</sub>

Η μεγάλη διαφορά που παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα στοιχεία Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Mn, Co και Cd οφείλεται στο γεγονός ότι οι αποδεκτές τιμές (acc) για το δείγμα αναφοράς NIST 2711 αναφέρονται σε ολική διαλυτοποίηση (πίνακας Γ13). Αντίθετα στην παρούσα έρευνα οι μετρούμενες τιμές αντιστοιχούν σε μερική διαλυτοποίηση. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί την πολύ μεγάλη διαφορά που παρατηρείται μεταξύ αποδεκτών και μετρούμενων τιμών που κυμαίνεται από 4 έως 97%. Αξίζει να τονιστεί, ότι εξαιτίας του ενός και μόνο δείγματος αναφοράς NIST 2711, δεν κατέστη δυνατή η διαγραμματική απεικόνιση εξακρίβωσης των συστηματικών σφαλμάτων.

### Μέθοδος SBET

Για την μέθοδο SBET με βάση τον πίνακα Γ14 προκύπτει ότι οι μετρηθείσες τιμές βρίσκονται σε σχετική ικανοποιητική συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές συγκεντρώσεων των δειγμάτων αναφοράς. Αναλυτικότερα, δεδομένα για αποδεκτές τιμές υπάρχουν για τα στοιχεία Cu, Ni και Pb από την πηγή (Ontario Ministry of the Environment, 2002). Καθίσταται σαφές ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις για τα στοιχεία Cu και Pb, δεν εμφανίζουν σφάλματα προερχόμενα από άστοχες ρυθμίσεις του οργάνου μέτρησης, ενώ για το Ni που η διαφορά αγγίζει το 43% υπάρχουν συστηματικά σφάλματα. Σημειώνεται, ότι λόγω του ενός και μόνο δείγματος αναφοράς NIST 2711, δεν

κατέστη εφικτή η διαγραμματική απεικόνιση εξακρίβωσης των συστηματικών σφαλμάτων.

#### Διαλυτοποίηση AQUA REGIA

Για την διαλυτοποίηση AQUA REGIA δεν υπήρχαν δεδομένα από αναλύσεις πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς, επομένως κατέστη αδύνατη η οποιαδήποτε σύγκριση μετρούμενων – αποδεκτών τιμών, άρα και η διαγραμματική απεικόνιση εξακρίβωσης των συστηματικών σφαλμάτων.

### **4.3 Περιγραφικά χαρακτηριστικά**

Σύμφωνα με τους στόχους της παρούσης έρευνας και τον δυνητικό κίνδυνο του περιβάλλοντος από τα στοιχεία Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni, Co, As, Mn διενεργήθηκε επεξεργασία των στατιστικών δεδομένων, περιγραφική στατιστική και κατασκευή ιστογραμμάτων, με στόχο τον προσδιορισμό του γεωχημικού πλαισίου και κατώφλιου. Τα ιστογράμματα απεικονίζουν την κατανομή μιας ποσοτικής μεταβλητής με τη βοήθεια ράβδων. Κάθε ράβδος αντιστοιχεί σε ένα διάστημα τιμών και το ύψος της είναι ανάλογο των αντικειμένων που ανήκουν σε αυτό το διάστημα. Συχνά αποτυπώνεται και η γραμμή της κανονικής κατανομής για σύγκριση.

Τα ιστογράμματα των εικόνων Δ3 – Δ11 στο Παράρτημα Δ, όπως κατασκευάστηκαν με την βοήθεια του λογισμικού προγράμματος MINITAB, απεικονίζουν συγκεντρώσεις των υπό μελέτη στοιχείων. Από το σύνολο των ιστογραμμάτων που έγιναν για όλα τα στοιχεία και σε όλες τις εκπλύσεις – διαλυτοποιήσεις, διαπιστώθηκε πως όλα (εκτός του Cr SBET), εμφανίζουν μη κανονική κατανομή(λοξή) με ουρά προς τα αριστερά ( $P_{value} < 0,005$ ). Ο προσδιορισμός του γεωχημικού πλαισίου διενεργείται ορίζοντας με βάση το πρώτο κατώφλιο. Στις γεωχημικές έρευνες το κατώφλιο (threshold) διαχωρίζει την τιμή του υποβάθρου ή αλλιώς πλαισίου από τις γεωχημικά ανώμαλες τιμές. Εντοπίζεται στο σημείο που παρατηρείται απότομη μεταβολή της κλίσης στα ιστογράμματα. Στους ακόλουθους πίνακες 4.7 – 4.11 παρατίθενται οι τιμές γεωχημικού πλαισίου και γεωχημικής ανωμαλίας για τα δείγματα εδάφους σε όλες τις εκπλύσεις.

**Πίνακας 4.7:** Τιμές του γεωχημικού πλαισίου και γεωχημικής ανωμαλίας για το EDTA.

EDTA	Δείγματα εδάφους	
Στοιχείο	Τιμές γεωχ. πλαισίου (mg/kg)	Τιμές γεωχ. ανωμαλίας (mg/kg)
Pb	0 – 140	140 – 320
Cd	0-0,35	0,35 -1,2
Cu	0 – 35	35 - 120
Zn	0 – 60	60 – 320
Cr	0 – 0,8	0,8 – 1,7
Ni	0 – 5	5 – 17
Co	0 – 2	2 – 13
As	0 - 2,2	2,2 - 6,4
Mn	0 – 120	120 - 450

**Πίνακας 4.8:** Τιμές του γεωχημικού πλαισίου και γεωχημικής ανωμαλίας για το CH<sub>3</sub>COOH.

CH <sub>3</sub> COOH	Δείγματα εδάφους	
Στοιχείο	Τιμές γεωχ. πλαισίου (mg/kg)	Τιμές γεωχ. ανωμαλίας (mg/kg)
Pb	0 – 40	40 – 240
Cd	0-0,5	0,5 -1,6
Cu	0 – 5	5 – 29
Zn	0 – 70	70 – 400
Ni	0 – 7	7 – 20
Co	0 – 2,5	2,5 – 10
As	0 – 4	4 - 13
Mn	0 – 280	280 – 600

**Πίνακας 4.9:** Τιμές του γεωχημικού πλαισίου και γεωχημικής ανωμαλίας για το HNO<sub>3</sub>.

HNO <sub>3</sub>	Δείγματα εδάφους	
Στοιχείο	Τιμές γεωχ. πλαισίου (mg/kg)	Τιμές γεωχ. ανωμαλίας (mg/kg)
Pb	0 - 200	200 – 530
Cd	0-0,5	0,5-1,2
Cu	0 – 45	45 – 180
Zn	0 – 80	80 – 450
Cr	0 – 8	8 – 27



Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Ni	0 – 17	17 – 80
Co	0 – 8	8 – 22
As	0 – 6	6 – 23
Mn	0 – 550	550 - 2000

**Πίνακας 4.10:** Τιμές του γεωχημικού πλαισίου και γεωχημικής ανωμαλίας για τη μέθοδο SBET.

SBET	Δείγματα εδάφους	
Στοιχείο	Τιμές γεωχ. πλαισίου (mg/kg)	Τιμές γεωχ. ανωμαλίας (mg/kg)
Pb	0 – 160	160 - 500
Cu	0 – 30	30 - 160
Zn	0 – 100	100 – 540
Cr	/	/
Ni	0 – 17	17 – 40
Mn	0 – 280	280 – 890

**Πίνακας 4.11:** Τιμές του γεωχημικού πλαισίου και γεωχημικής ανωμαλίας για τη διαλυτοποίηση AQUA REGIA.

AQUA REGIA	Δείγματα εδάφους	
Στοιχείο	Τιμές γεωχ. πλαισίου (mg/kg)	Τιμές γεωχ. ανωμαλίας (mg/kg)
Pb	0 – 300	300 – 800
Cd	0 – 0,6	0,6 – 2,3
Cu	0 – 100	100 – 320
Zn	0 – 220	220 – 800
Cr	0 – 120	120 – 510
Ni	0 – 200	200 – 800
Co	0 – 25	25 – 52
As	0 – 70	70 – 220
Mn	0 – 800	800 - 2800

Παρατηρήσεις: Αξίζει να τονιστεί ότι για τα στοιχεία {Cr, Ni, Co, As, και Mn} οι τιμές του γεωχημικού πλαισίου αφορούν το γεωλογικό υπόβαθρο από το οποίο προέρχονται (π.χ υπερβασικά ή σχιστόλιθοι), ενώ οι ανώμαλες τιμές αφορούν πιθανή ρύπανση. Αντίθετα στα στοιχεία {Pb, Cd, Cu, και Zn}, οι τιμές του γεωχημικού πλαισίου δεν αφορούν το γεωλογικό υπόβαθρο, αλλά

σταθερές ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης (π.χ. αυτοκίνητα), καθώς τα στοιχεία αυτά σχετίζονται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Όσο για τις γεωχημικά ανώμαλες τιμές τους, αυτές πιθανόν να οφείλεται σε μεγάλη ανθρωπογενή τοπική ρύπανση ή περιβαλλοντική υποβάθμιση.

#### **4.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων των διαφόρων μεθόδων**

Επειδή οι εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις σχεδόν όλων των μετάλλων και στις 5 εκπλύσεις – διαλυτοποιήσεις δεν εμφανίζουν κανονικές κατανομές, η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων θα γίνει με τις διάμεσες τιμές των στοιχείων οι οποίες είναι πιο αντιπροσωπευτικές.

Με βάση λοιπόν την διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό η σειρά κατάταξης των ψευδοολικών συγκεντρώσεων των στοιχείων είναι ως εξής (Πίνακες 4.12-4.13):  $Ca > Fe > Al > Mg > Mn > Zn > Pb > Ni > Cr > Cu > As > Co > Cd$ . Επίσης διαπιστώνεται πως γενικά όλα τα δυνητικά τοξικά στοιχεία εμφανίζουν μεγάλα εύρη συγκεντρώσεων, με τα υψηλότερα να είναι το Mn και ο Pb, με εύρη 2560 και 813 mg/kg αντίστοιχα. Τις μεγαλύτερες ψευδοολικές συγκεντρώσεις παρουσιάζει το Mn, ενώ τις χαμηλότερες το Cd.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσης έρευνας με μετρήσεις άλλων μελετών (Πίνακας 4.12), παρά τους διαφορετικούς στόχους της κάθε έρευνας, προκύπτουν ενδιαφέροντα στοιχεία.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά  
εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

**Πίνακας 4.12:** Ψευδοολικές συγκεντρώσεις στοιχείων στα εδάφη διαφόρων πόλεων.

	Pb (mg/kg )	Cd (mg/kg )	Zn (mg/kg )	Cu (mg/kg )	Cr (mg/kg )	Ni (mg/kg )	As (mg/kg )	Co (mg/kg )	Mn (mg/kg )
Athens (Kelepertzis et al., 2015)	106	0.37	146	59	82	95	27	15	564
Porto (Rodrigues et al., 2013)	63	0.3	209	76	/	/	/	/	/
Hong Kong (Luo et al., 2012)	81	/	137	14	/	/	/	/	/
Grugliasc o (Poggio et al., 2009)	55	/	124	54	76	114	/	/	/
London (Appleton et al., 2012)	927	/	/	/	/	/	21	/	/
Glasgow (Madrid et al., 2007)	125	/	147	59	35	30	/	/	421
Madrid (Miguel et al., 2012)	22	/	66	19	20	8.1	6.4	3.8	/
Sevilla (Madrid et al., 2007)	98	/	107	55	33	28	/	/	407
Torino (Madrid et al., 2007)	125	/	147	84	240	170	/	/	798

**Πίνακας 4.13:** Πίνακας στατιστικών παραμέτρων των ψευδοολικών συγκεντρώσεων των στοιχείων και των εδαφικών παραγόντων.

<b>Parameter</b>	<b>Mean</b>	<b>Median</b>	<b>Max</b>	<b>Min</b>	<b>Standard deviation</b>
pH	8.32	8.3	9.0	7.7	0.31
TOC (%)	2.15	2.15	4.49	0.6	0.93
Sand (%)	56.4	57	75	25	9
Silt (%)	29.5	29	48	15	6.18
Clay (%)	14	13	27	10	3.58
Ca (%)	12.63	13.36	25.87	1.53	6.07
Mg (%)	0.83	0.69	2.86	0.37	0.51
Al (%)	1.29	1.22	2.75	0.43	0.49
Fe (%)	2.40	2.35	4.06	0.99	0.71
Fe <sub>ox</sub> (mg/kg)	1343	1217	3633	342	684
Mn <sub>ox</sub> (mg/kg)	270.7	183.3	2047.5	52.1	303
Pb (mg/kg)	156.5	106	822.7	9.6	158.6
Cd (mg/kg)	0.45	0.37	2.35	0.09	0.348
Zn (mg/kg)	173.9	146.4	783.4	37.2	138.4
Cu (mg/kg)	72.31	59.16	315.5	15.09	51.99
Cr (mg/kg)	95.4	82.4	558.3	21.1	84.7
Ni (mg/kg)	131	94.5	762.1	25.4	135.4
Co (mg/kg)	17.2	14.5	52.8	8.7	8.25
As (mg/kg)	43.23	27.1	226.9	4.4	43.56
Mn (mg/kg)	662.3	564	2805	246	379.9

**Πίνακας 4.14:** Στατιστικές παράμετροι των εκχυλίσιμων συγκεντρώσεων της επιμέρους έκπλυσης για κάθε στοιχείο.

<b>Metal</b>	<b>Extraction</b>	<b>Mean (mg/kg)</b>	<b>Median (mg/kg)</b>	<b>Max (mg/kg)</b>	<b>Min (mg/kg)</b>
Pb	EDTA	49.11	29.9	310	2.14
	CH <sub>3</sub> COOH	16.42	5.5	251.1	0.12
	HNO <sub>3</sub>	114	66.8	531.8	1.4
	SBET	91.2	60.4	519.7	10
Cd	EDTA	0.21	0.16	1.18	0.04
	CH <sub>3</sub> COOH	0.37	0.3	1.58	0.09
	HNO <sub>3</sub>	0.3	0.25	1.25	0.06
Zn	EDTA	36.9	23.7	308.6	1.37
	CH <sub>3</sub> COOH	40.1	27.5	415.6	0.33
	HNO <sub>3</sub>	59.8	38.2	452.8	3.8
	SBET	59.9	33	544.3	1
Cu	EDTA	21.93	15.19	115.09	1.63
	CH <sub>3</sub> COOH	2.1	0.848	29.9	0.03
	HNO <sub>3</sub>	27.01	19.54	181.7	1.79
	SBET	19.84	10.96	158.5	1.99
Cr	EDTA	0.66	0.59	1.71	0.14
	HNO <sub>3</sub>	6.14	4.7	27.4	0.62
	SBET	4.19	4.19	8.77	0.5
Ni	EDTA	3.86	3.18	17.1	0.72
	CH <sub>3</sub> COOH	6.15	5.44	20.59	1.92
	HNO <sub>3</sub>	13.22	10.5	81.73	0.97
	SBET	13.61	13.7	42.5	3.39
Co	EDTA	1.05	0.65	13.6	0.2
	CH <sub>3</sub> COOH	1.64	1.21	10	0.28
	HNO <sub>3</sub>	5.64	4.63	22.63	1.33
As	EDTA	1.73	1.15	6.7	0.34
	CH <sub>3</sub> COOH	2.47	1.88	13	0.16
	HNO <sub>3</sub>	4.28	3.19	23.6	0.49
Mn	EDTA	102	78.2	473.3	33.3
	CH <sub>3</sub> COOH	232.7	218.7	589.9	94.6
	HNO <sub>3</sub>	441.3	381.9	1947	90.8
	SBET	223.2	211.1	896.3	84.8

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του Pb και του Cu είναι πολύ υψηλότερες στα εδάφη της Αθήνας από αυτές στα εδάφη του Πόρτο και του Χονγκ Κονγκ (Rodrigues et al., 2013; Luo et al., 2012) και σχεδόν ίδια με της Γλασκόβης (Madrid et al., 2007). Ο Zn παρουσιάζει τις ίδιες τιμές στην Αθήνα στο Χονγκ Κονγκ, το Τορίνο και την Γλασκόβη αλλά χαμηλότερες από αυτές στο Πόρτο. Τα επίπεδα του As στα εδάφη της Αθήνας βρέθηκε να είναι ταυτόσημα με αυτά του Λονδίνου (Arpleton et al., 2012), αλλά υψηλότερα από της Μαδρίτης Miguel et al., 2012). Οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις του Ni και Cr είναι σχεδόν παρόμοιες με αυτές της περιοχής του Γκρουλιάσκο στην Ιταλία ( Roggio et al., 2009) υψηλότερες από Γλασκόβη, Μαδρίτη και Σεβίλλη αλλά πολύ χαμηλότερα από το Τορίνο. Το Mn που μετρήθηκε στα εδάφη της Αθήνας φαίνεται να είναι περισσότερο από αυτό της πόλης της Γλασκόβης 425 – 421 mg/kg (Sialelli et al., 2010; Madrid et al., 2007) και της Σεβίλλης, αλλά πολύ χαμηλότερο από του Τορίνο. Τέλος τα επίπεδα του Co στην Αθήνα βρέθηκαν ελαφρώς υψηλότερα από αυτά στην Μαδρίτη.

#### **Περιβαλλοντική επικινδυνότητα – Σύγκριση με διεθνή όρια**

**Πίνακας 4.15:** Σύγκριση των ψευδοολικών συγκεντρώσεων με διεθνή όρια.

Μέταλλα	Ψευδοολικές συγκεντρώσεις παρούσης έρευνας (mg/kg)	Τιμές στόχοι (Target value-Dutch list 2000) (mg/kg)	Όρια λήψης μέτρων από την διεθνή νομοθεσία (Intervention value - Dutch list 2000) (mg/kg)
Pb	106	85	530
Cd	0.37	0.8	12
Zn	146	140	720
Cu	59	36	190
As	27	29	55
Co	15	9	240
Cr	82	100	380
Ni	95	35	210

Στον πίνακα 4.15 γίνεται μια σύγκριση μεταξύ των ψευδοολικών συγκεντρώσεων της παρούσης μελέτης και διεθνών ορίων που υφίστανται και συγκεκριμένα της Ολλανδικής νομοθεσίας (Dutch list 2000), όσον αφορά την

περιβαλλοντική επικινδυνότητα των στοιχείων τις τιμές στόχους και τα όρια λήψης μέτρων για την αποκατάσταση του εδάφους.

Διαπιστώνουμε ότι οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις όλων των δυνητικά τοξικών μετάλλων που βρίσκονται στα εδάφη της Αθήνας, είναι πολύ χαμηλότερες σε σχέση με τα όρια λήψης μέτρων που υπάρχουν.

#### Αποτελέσματα περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας των δυνητικά τοξικών στοιχείων

Οι εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις των στοιχείων για κάθε έκλυση παρουσιάζονται στους πίνακες 4.14 και Δ1 – Δ5 στο παράρτημα Δ. Η διαθεσιμότητα των στοιχείων στην παρούσα μελέτη ορίστηκε σαν ο λόγος των εκχυλίσιμων συγκεντρώσεων του στοιχείου στην κάθε έκλυση προς την ψευδοολική συγκέντρωση του στοιχείου. Δηλαδή:

$$\text{Φυτοδιαθεσιμότητα(\%)} = (\text{EDTA} / \text{AQUA REGIA}) * 100$$

$$\text{Κινητικότητα (\%)} = (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{AQUA REGIA}) * 100$$

$$\text{Αντιδραστικότητα (\%)} = (\text{HNO}_3 / \text{AQUA REGIA}) * 100$$

$$\text{Βιοπροσβασιμότητα (\%)} = (\text{SBET} / \text{AQUA REGIA}) * 100$$

Για καλύτερη διαγραμματική απεικόνιση των διαθεσιμότητων των στοιχείων κατασκευάστηκαν θηκογράμματα ή αλλιώς box plot. Αυτή η κατηγορία διαγραμμάτων περιγράφουν περιληπτικά την κατανομή των ποσοτικών μεταβλητών. Κάθε πλαίσιο κουτί απεικονίζει το πρώτο τεταρτημόριο την διάμεσο και το τρίτο τεταρτημόριο. Οι απολήξεις υποδεικνύουν τα όρια των ακραίων τιμών. Οι τιμές εκτός των φραγμάτων των απολήξεων θεωρούνται ακραίες και υποδεικνύονται στο γράφημα με ξεχωριστά σημεία. Συμμετρικά box plot πλησιάζουν την κανονική κατανομή.

Επομένως σύμφωνα με το διάγραμμα 4.1, τους πίνακες Δ6 –Δ9 και το διάγραμμα Δ2 στο παράρτημα Δ τα αποτελέσματα που λαμβάνονται για τις διαθεσιμότητες των στοιχείων με φθίνουσα σειρά είναι τα εξής :

*Φυτοδιαθεσιμότητα (EDTA):* Cd (44%)> Pb (28%)> Cu (27%)> Zn (18%)> Mn (14%)> As (4%)> Co (4%)> Ni (3%)> Cr (1%).

*Κινητικότητα (CH<sub>3</sub>COOH):* Cd (74%)> Mn (38%)> Zn (16%)> Co (8%)> Pb (6%) ~ As (6%)> Ni (5%)> Cu (1%).

*Αντιδραστικότητα (HNO<sub>3</sub>):* Pb (76%)> Mn (68%)~ Cd (68%)> Co (32%)> Cu (31%)~ Zn (31%)> Ni (12%)> As (11%)> Cr (5%).

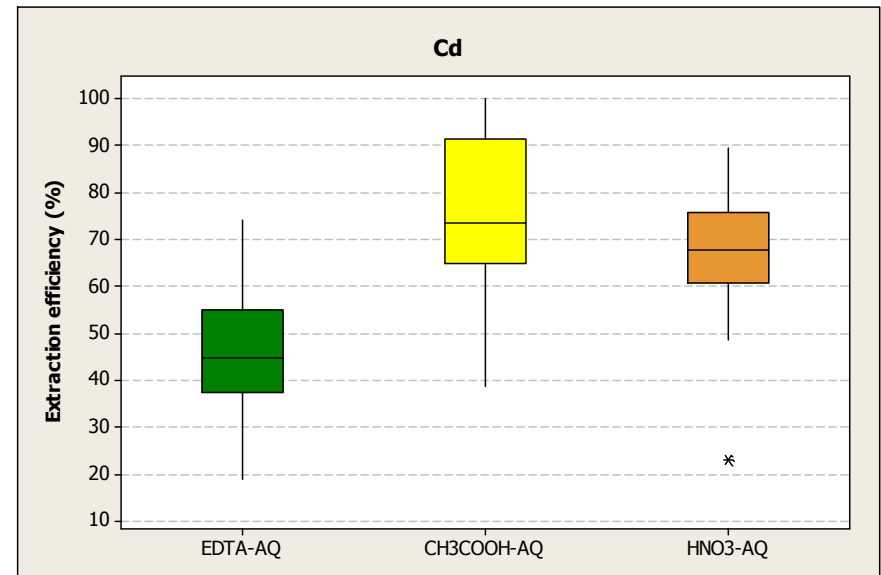
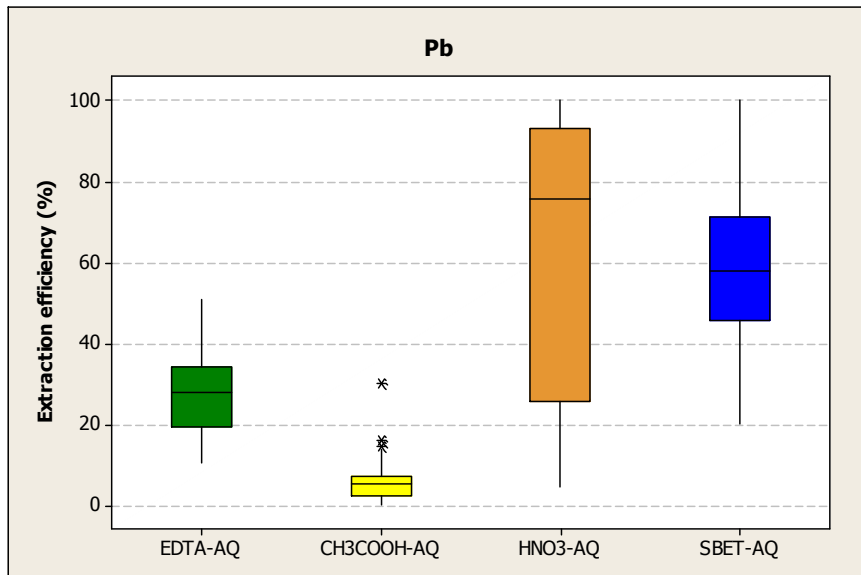
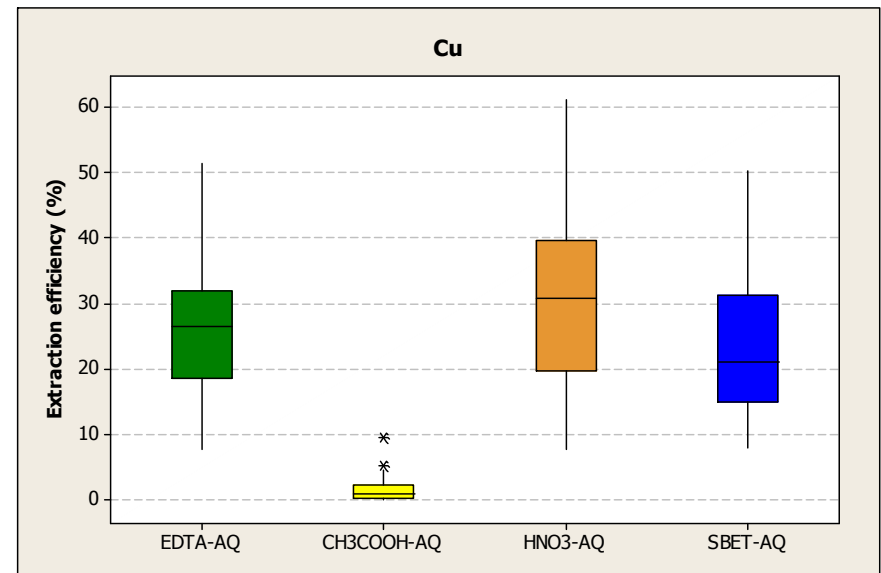
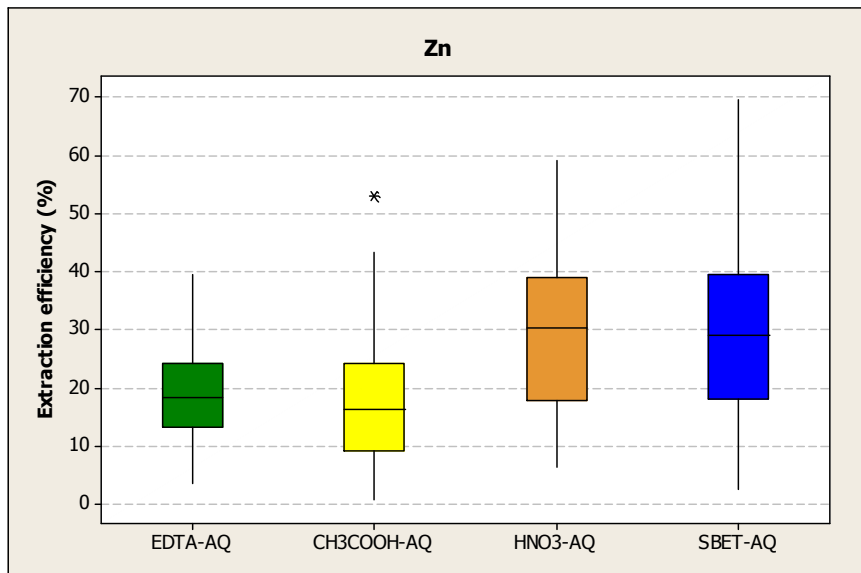
*Βιοπροσβασιμότητα (SBET):* Pb (58%)> Mn (37%)> Zn (29%)> Cu (21%)> Ni (14%)> Cr (5%).

Από τα παραπάνω καθίσταται αντιληπτό, πως οι εκχυλίσιμες χημικά ενεργές (αντιδραστικό κλάσμα) συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες από τις άλλες εκπλύσεις, ακόμα και από το SBET (παρόλο που έχουν το ίδιο pH έκπλυσης), για τα στοιχεία Pb, Cu, Mn, Co και As. Αυτό πιθανόν να σημαίνει ότι το αραιό νιτρικό οξύ, διαλύει ένα συγκεκριμένο κλάσμα ή συστατικό του εδάφους, το οποίο δεν προσβάλλεται ακόμα και από τις όξινες συνθήκες που επικρατούν κατά την μέθοδο SBET. Για το Zn δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των αντιδραστικών και βιοπροσβάσιμων ποσοστών. Γενικά, για όλα τα στοιχεία οι φυτοδιαθέσιμες εκχυλίσιμες ποσότητες κινούνται σε χαμηλότερα επίπεδα από τις αντίστοιχες αντιδραστικές και βιοπροσβάσιμες, λόγω του όξινου περιβάλλοντος των τελευταίων. Παρόλα αυτά ο χαλκός, δείχνει εμφανίζει παρόμοια ποσοστά στο EDTA και SBET πιθανόν λόγω της στενής σχέσης του μετάλλου με τις χηλικές – οργανικές ενώσεις και της απελευθέρωσης των διαλυτών οργανικών δεσμευμένων συμπλόκων του Cu κατά τη διάρκεια της έκπλυσης με EDTA (Romkens et al., 2009). Τα φυτοδιαθέσιμα ποσοστά του Pb και του Cu είναι μεγαλύτερα από τα κινητικά, παρά τη διαφορά στο pH που έχουν. Αυτό οφείλεται από την ιδιαίτερη συμπεριφορά που έχουν τα στοιχεία να δημιουργούν σύμπλοκα με μεγάλη εύκολα (Sahuquillo et al., 2003). Τέλος, το Ni όπως το Co και ο Zn, εμφανίζουν παρόμοια ποσοστά διαθεσιμότητας για τις εκπλύσεις EDTA και CH<sub>3</sub>COOH, ενώ τα ποσοστά της εκχυλισιμότητας στο CH<sub>3</sub>COOH είναι πολύ μεγαλύτερα από αυτά στο EDTA για τα στοιχεία Mn και το Cd.

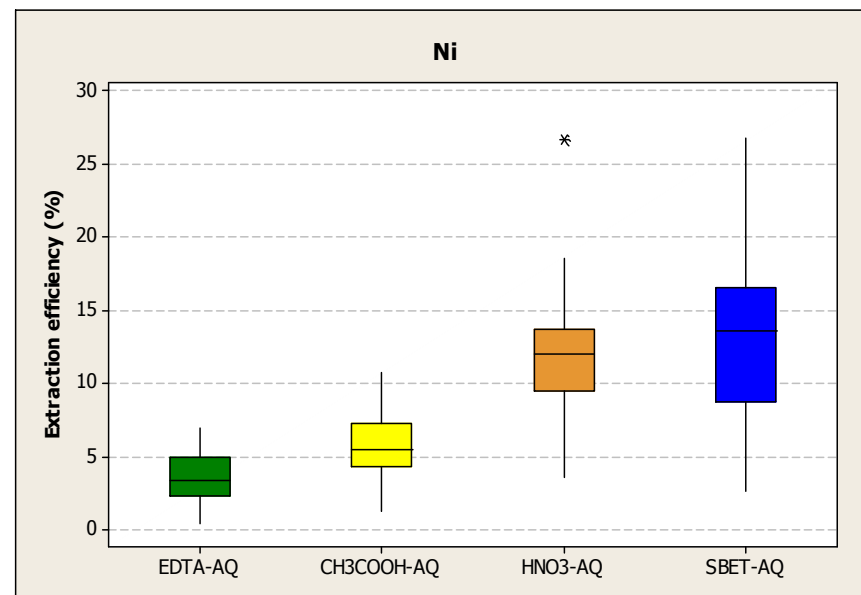
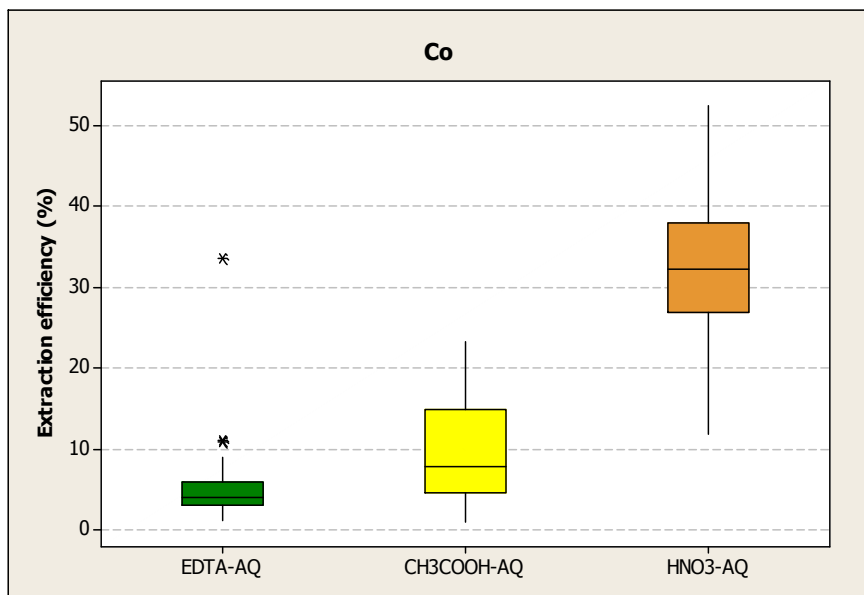
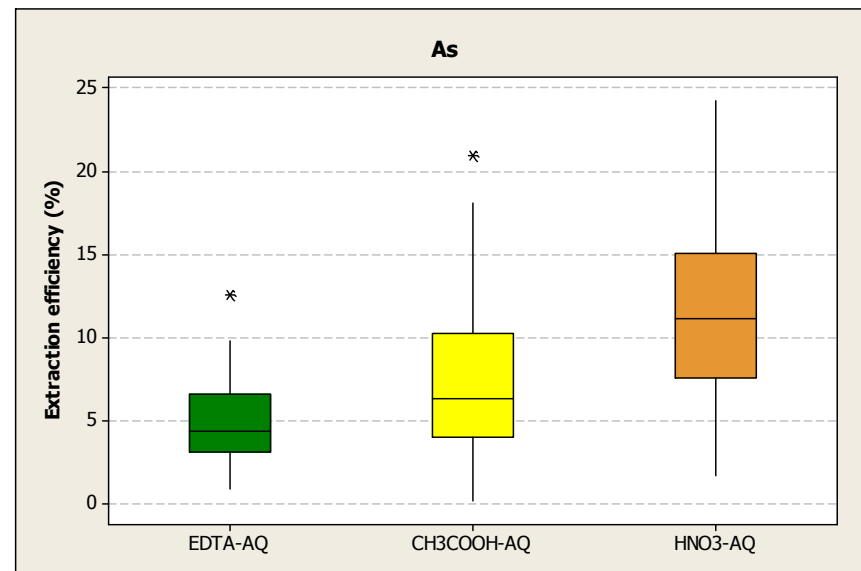
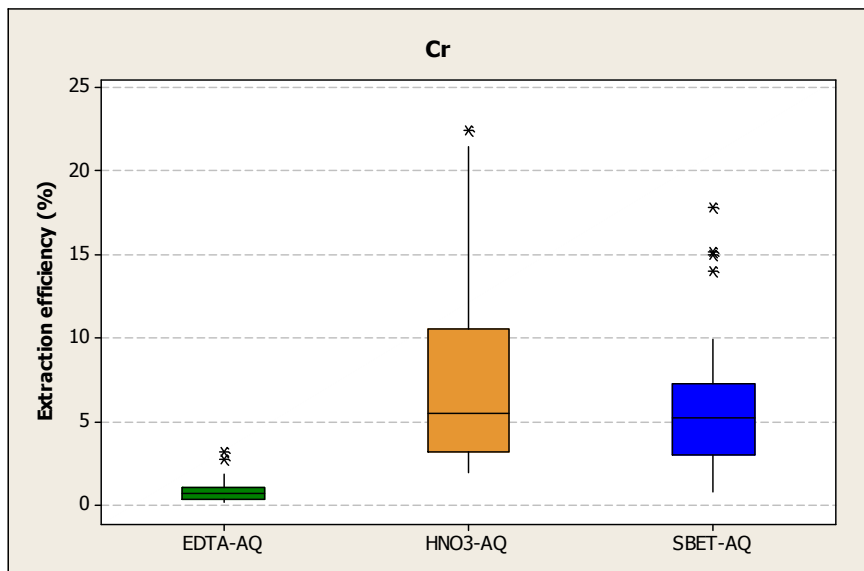


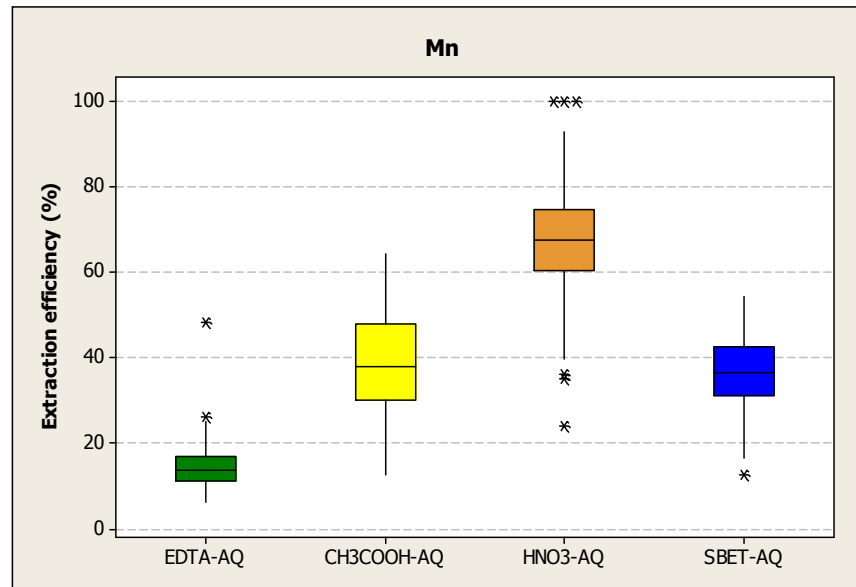
Αξίζει να τονισθεί πως με βάση την διεξαχθείσα βιβλιογραφική έρευνα που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της παρούσης διατριβής, καθώς και από τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας που θα παρουσιαστούν διεξοδικά παρακάτω, τα εξεταζόμενα στοιχεία Pb, Cr, Ni, Zn, Cd, Cu, Mn, Co και As χωρίστηκαν σε δύο ομάδες, τα ανθρωπογενή {Pb, Cd, Zn, Cu} και τα γεωγενή {Cr, Ni, Co, Mn, As} σύμφωνα με τις κύριες πηγές προέλευσης τους (Hu et al., 2013).

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών





**Διαγράμματα 4.1:** Αναλογία εκχύλισης της κάθε έκπλυσης προς τις ψευδοολικές συγκεντρώσεις για κάθε στοιχείο. Η φυτοδιαθεσιμότητα απεικονίζεται με πράσινο χρώμα, η κινητικότητα με κίτρινο, η αντιδραστικότητα με πορτοκαλί και η βιοπροσβασιμότητα με μπλε. Το κάθε κουτί αντιπροσωπεύει το 25-75% των τιμών, ενώ η γραμμή παριστάνει τη διάμεσο, ενώ οι αστερίσκοι τις μέγιστες και τις ελάχιστες τιμές.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα 4.1 και το διάγραμμα Δ2 στο Παράρτημα Δ σύμφωνα με τις διάμεσες τιμές των θηκογραμμάτων των μετάλλων, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✓ Τα ανθρωπογενή στοιχεία σε όλες τις εκπλύσεις εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά εκχυλισιμότητας από τα αντίστοιχα γεωγενή. Εξαίρεση πιθανόν να αποτελεί η έκπλυση με αραιό οξικό οξύ, που ο μόλυβδος και ο χαλκός έχουν πολύ χαμηλά ποσοστά και βρίσκονται στις τελευταίες θέσεις.
- ✓ Ο μόλυβδος και το κάδμιο είναι αυτά που εμφανίζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά στα ανθρωπογενή στοιχεία. Αυτή η επισήμανση είναι σημαντική γιατί και τα δύο μέταλλα θεωρούνται επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία.
- ✓ Το Mn από τα στοιχεία φυσικής προελεύσεως είναι αυτό που εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές εκχυλισιμότητας. Τα υψηλά ποσοστά του Mn οφείλονται στις εύκολα διαλυτοποιήσιμες μορφές όπως είναι άμορφες ή φτωχά κρυσταλλοποιημένες φάσεις, με τις οποίες βρίσκεται το στοιχείο στο έδαφος. Το Cr σε όλες τις εκπλύσεις τοποθετείται πάντα στις τελευταίες θέσεις.
- ✓ Η σειρά κατάταξης των μετάλλων σε κάθε εκχύλιση αιτιολογείται κατά κάποιο τρόπο από την πηγή προέλευσης της κάθε υποομάδας.
- ✓ Τα ανθρωπογενή μέταλλα σε όλες τις εκπλύσεις εκτός από αυτή του οξικού με εξαίρεση το Cd, παρουσιάζουν κατά μέσο όρο σταθερό ποσοστό εκπλυσιμότητας άνω του 25%. Αντίθετα τα γεωγενή, με εξαίρεση το Mn και το ποσοστό αντιδραστικότητας του Co, το ποσοστό εκπλυσιμότητας τους είναι σταθερά κάτω του 17%.
- ✓ Στα θηκογράμματα των ανθρωπογενών βαρέων μετάλλων το 1<sup>ο</sup> τεταρτημόριο (25% των τιμών) με το 3<sup>ο</sup> τεταρτημόριο (75% των τιμών) απέχουν πολύ περισσότερο από αυτά των γεωγενών. Δηλαδή οι τιμές στα Pb – Cd – Zn – Cu έχουν μεγαλύτερο εύρος από ότι στα Cr – Ni – Co – As – Mn. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι, τα ανθρωπογενή στοιχεία φιλοξενούνται σε ασταθείς γεωχημικά εδαφικές φάσεις και επιπλέον η διασπορά τους στα αθηναϊκά εδάφη είναι ανομοιογενής σε σχέση με αυτά φυσικής προέλευσης.

Παρατήρηση: Μελετώντας το διαγράμματα 4.1 box plot όλων των στοιχείων και των δύο υποομάδων, γίνεται αντιληπτό πως τα ποσοστά εκχυλισιμότητας μεταξύ της έκπλυσης με αραιό  $\text{HNO}_3$  και της μεθόδου SBET δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Στα μόνα μέταλλα που παρουσιάζονται σοβαρές διαφορές είναι στο Pb ( $\text{HNO}_3$  76%, SBET 58% ) και στο Mn ( $\text{HNO}_3$  68%, SBET 37% ). Η μεγάλη αυτή διαφορά υποδεικνύει ότι, το αραιό  $\text{HNO}_3$  διαλύει ένα συγκεκριμένο εδαφικό συστατικό, το οποίο είναι απρόσβλητο κατά την μέθοδο SBET.

Για τα υπόλοιπα μέταλλα, τα παρεμφερή αυτά αποτελέσματα, όπως παραδέχονται και οι (Rodrigues et al., 2013), οφείλεται στην ομοιότητα του pH εκχύλισης που είναι γύρω (~1,2) και εφαρμόστηκε και στις δύο εκπλύσεις. Αυτό υποδηλώνει πως, αν και άλλοι παράγοντες μπορεί να συνεισφέρουν στα ποσοστά που εκχυλίζονται, παρόλα αυτά το pH εμφανίζεται να είναι η κυρίαρχη συνισταμένη. Μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται η εκχύλιση με αραιό νιτρικό οξύ για να υπολογιστεί δυνητικά η βιοπροσβασιμότητα αντί της μεθόδου SBET. Η στενή σχέση μεταξύ των δύο μεθόδων επιβεβαιώνεται στο Διάγραμμα Δ20 στο παράρτημα Δ.

### Εδαφικοί παράγοντες ελέγχου περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας

#### pH

Στο Παράρτημα Δ πίνακας Δ10 παρατίθενται οι μετρούμενες τιμές pH για τα 44 εδαφικά δείγματα. Οι τιμές που παρουσιάζονται, καταδεικνύουν την εμφάνιση εξ ολοκλήρου αλκαλικών εδαφών με μέσο όρο pH 8,35 (από 7,7 έως 9), εξαιτίας της έντονης παρουσίας ανθρακικών ορυκτών προερχόμενα από τους ανθρακικούς σχηματισμούς των περιβαλλόντων ορεινών όγκων, γεγονός που έχει αποδειχτεί και από τους (Chronopoulos et al., 1997; Anagnostopoulou et al., 2006; Massas et al., 2013). Όπως έχει ήδη τονισθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, το pH παίζει σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση της κινητικότητα και περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων. Συνθήκες χαμηλού pH ευνοούν την διατήρηση των ιόντων εν διαλύσει, ενώ ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη ευνοούν την καθίζηση αυτών σε στερεές φάσεις. Το σύνολο των εδαφικών δειγμάτων της συγκεκριμένης μελέτης εμφανίζουν

αλκαλικό pH, άρα αναμένεται η ύπαρξη και λειτουργία ενός γεωχημικού μηχανισμού δέσμευσης των βαρέων μετάλλων σε στερεές φάσεις, και απόθεσής τους σαν οξειδία υδροξειδία με ταυτόχρονο περιορισμό της κινητικότητάς τους στα εδαφικά διαλύματα (Riga – Karandinos et al., 2006).

#### Κοκκομετρία

Η κοκκομετρία των εδαφικών δειγμάτων προσδιορίστηκε με την μέθοδο (Βουγιούκου, 1962), τα αποτελέσματα της οποίας βρίσκονται στο Παράρτημα Δ πίνακας Δ13. Γενικά κατά μέσο όρο η άργιλος καταλαμβάνει το 14% (10 – 27%) των δειγμάτων, η ιλύς το 30% (15 – 58%) και η άμμος το 56% (25 – 75%). Σύμφωνα με την εργαστηριακή εξέταση συμπεραίνεται ότι τα εδάφη κατά κύριο λόγο είναι αμμώδη, και πιο συγκεκριμένα κατά (Folk,1980) χαρακτηρίζονται ως αμμώδης πηλός (SL), γεγονός που το πιστοποιούν και οι (Chronopoulos et al., 1997; Anagnostopoulou et al., 2006; Massas et al., 2013).

#### Οργανικός άνθρακας (TOC%)

Η κινητικότητα των δυνητικά τοξικών μετάλλων καθώς και η περιβαλλοντική διαθεσιμότητα τους, εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το περιεχόμενο του οργανικού άνθρακα στο έδαφος, όπως έχει αναλυθεί διεξοδικά στο 2.2.3 κεφάλαιο και έχουν επισημάνει στις μελέτες τους οι (Rodrigues et al., 2010,2012; Roussel et al., 2010; Pelfrene et al., 2011,2012; Luo et al., 2012; Kelepertzis et al., 2013). Στην παρούσα μελέτη τα δείγματα εδάφους εμφανίζουν μεγάλο εύρος τιμών (0,6 – 4,5%), με μέσο όρο 2,55 και σύμφωνα με την ταξινόμηση (Diedrich Schroeder, 1984) χαρακτηρίζονται ως πλούσια σε TOC% πίνακες Δ11 –Δ12 στο παράρτημα Δ.

#### Συγκεντρώσεις άμορφων οξειδίων Fe – Mn

Οι συγκεντρώσεις των άμορφων οξειδίων Fe – Mn στα εδαφικά δείγματα προσδιορίστηκαν με την μέθοδο (Scwertmann, 1964), τα αποτελέσματα βρίσκονται στον πίνακα Δ14 στο Παράρτημα Δ. Το εύρος τιμών των άμορφων οξειδίων που εκχυλίστηκαν είναι για τον Fe από 342 έως 3630 mg/kg με διάμεση τιμή 1220 mg/kg, ενώ για το Mn 52 – 2050 mg/kg με διάμεση τιμή

183 mg/kg. Αυτές οι τιμές αντιπροσωπεύουν το 1,2 – 18,1% για το Fe και το 17,7 – 73% για το Mn, των εκχυλίσιμων συγκεντρώσεων που εξάγονται από το AQUA REGIA. Γίνεται αντιληπτό πως υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην εκχυλισιμότητα μεταξύ των δύο στοιχείων. Το Mn βρίσκεται στο έδαφος περισσότερο σε πιο ασταθείς εδαφικές φάσεις όπως είναι οι άμορφες, ενώ ο Fe σε πιο αδρανείς (κρυσταλλικές).

Γενικά, οι άμορφες φάσεις των Fe – Mn, παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαθεσιμότητα των στοιχείων στο περιβάλλον και ιδιαίτερα των γεωγενών, έχοντας την τάση να προσροφούν μέταλλα. Το γεγονός αυτό το έχουν αναδείξει μέσα από τις εργασίες τους οι (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007; Alves et al., 2011; Kelepertzis et al., 2013) για τα μέταλλα Ni και Co ενώ στην παρούσα εργασία γίνεται αντιληπτό μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, όπου στις φωτογραφίες φαίνονται άμορφες φάσεις των Fe – Mn να είναι εμπλουτισμένες σε Pb, Zn και Sb.

#### 4.5 Ανάλυση συσχέτισης

Στη συνέχεια παρουσιάζονται παρακάτω τα συμπεράσματα της στατιστικής επεξεργασίας μέσω της ανάλυσης συσχέτισης από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων. Πραγματοποιούνται ομαδοποιήσεις των στοιχείων, εντοπίζονται συσχετίσεις μεταξύ τους, ενώ τέλος εξακριβώνονται ποιοι εδαφικοί παράγοντες συμμετέχουν στη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων και σε ποιο στατιστικό ποσοστό αυτοί την καθορίζουν.

##### Συντελεστής συσχέτισης Pearson

Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη χημικών στοιχείων και στις 4 εκπλύσεις, διενεργήθηκε με βάση τον υπολογισμό συσχέτισης Pearson. Για την εφαρμογή του συγκεκριμένου συντελεστή, πρέπει οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων να ακολουθούν κανονική κατανομή, επομένως κρίθηκε απαραίτητη η κανονικοποίηση των τιμών μέσω της λογαρίθμισής τους. Παρακάτω παρουσιάζονται και αναλύονται οι συσχετίσεις που δημιουργούνται μεταξύ των στοιχείων και των εδαφικών παραγόντων σε κάθε έκπλυση ξεχωριστά.



### Έκπλυση με EDTA

Σύμφωνα με τον πίνακα 4.16 παρατηρείται πως έχουν δημιουργηθεί δύο ομάδες, στις οποίες τα στοιχεία παρουσιάζουν μεταξύ τους υψηλές θετικές στατιστικές συσχετίσεις άνω του 0,5 και με στατιστική σημαντικότητα  $p < 0,001$ . Η πρώτη ομάδα αφορά τα στοιχεία {Pb, Cd, Cu, Zn} και η δεύτερη τα στοιχεία {Co, Ni, Cr, Mn}. Αυτές οι ομαδοποιήσεις αποδεικνύονται σωστές και αποκαλύπτουν τις κοινές πηγές προέλευσης των μετάλλων. Βιβλιογραφικά είναι γνωστό ότι τα {Pb, Cd, Cu, Zn} προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ενώ τα {Co, Ni, Cr, Mn} από το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής. Επομένως από τα παραπάνω δικαιολογούνται αυτές οι ομαδοποιήσεις. Από τους εδαφικούς παράγοντες μόνο ο TOC διαπιστώνεται πως συσχετίζεται με το Cr και το Cd με συντελεστή συσχέτισης μεγαλύτερο του +0,5 και  $p < 0,001$ , ενώ εντύπωση προκαλεί το As, το οποίο φαίνεται ότι δεν συσχετίζεται με κάποιο στοιχείο παρά τη φυσική προέλευση του. Οι συσχετίσεις που εμφανίζονται μεταξύ του Cd με το Cr και το Ni, παρά τη διαφορετική πηγή προέλευσης μεταξύ τους, δείχνουν προς ένα κοινό μηχανισμό συμπλοκοποίησης τους κατά την έκπλυση με EDTA. Τέλος, παρά τις χαμηλές τιμές που εμφανίζουν οι συντελεστές  $\sim (0,3 - 0,4)$ , οι αρνητικές συσχετίσεις που παρουσιάζονται μεταξύ του pH και όλων των μετάλλων, καταδεικνύουν το γεγονός ότι με την αύξηση του pH οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έδαφος μειώνονται ανεξαρτήτως την πηγή προέλευσης.

### Έκπλυση με CH<sub>3</sub>COOH

Στον πίνακα 4.16 διαπιστώνεται πως έχει δημιουργηθεί μια ομάδα στοιχείων που εμφανίζουν μεταξύ τους θετικές συσχετίσεις με υψηλούς συντελεστές συσχέτισης άνω του 0,7 και με  $p < 0,001$ . Τα στοιχεία αυτά είναι τα ανθρωπογενούς προέλευσης και είναι τα {Pb, Cd, Cu, Zn}. Αντίθετα σε αυτή την έκπλυση δεν εμφανίζονται να συσχετίζονται μεταξύ τους τα στοιχεία φυσικής προέλευσης {Co, Ni, Mn} όπως είχε γίνει κατά την έκπλυση με το EDTA. Αυτό πιθανόν να εξηγείται από το γεγονός ότι τα στοιχεία δείχνουν διαφορετική γεωχημική συμπεριφορά κατά την έκπλυση ή παραμένουν δεσμευμένα στη στερεά φάση και ανεπηρέαστα από το συγκεκριμένο αντιδραστήριο. Η συσχέτιση που παρουσιάζεται μεταξύ του As και του Zn δεν

μπορεί να εξηγηθεί. Από τους εδαφικούς παράγοντες το Mn δείχνει πως έχει πολύ καλή θετική συσχέτιση ( $r=0,7$  με  $p<0,001$ ) με το TOC. Όσο ο TOC όσο και οι υπόλοιποι εδαφικοί παράγοντες φαίνεται πως δεν παρουσιάζουν καμία συσχέτιση με κανένα από τα υπόλοιπα στοιχεία.

### Έκπλυση με $HNO_3$

Στην έκπλυση με το αραιό νιτρικό οξύ, σύμφωνα με τον πίνακα 4.17, οι συσχετίσεις που παρουσιάζονται δημιουργούν όπως και στην έκπλυση με το EDTA δύο ομάδες στοιχείων που εμφανίζουν μεταξύ τους θετικές στατιστικές συσχετίσεις με υψηλούς συντελεστές συσχέτισης άνω του  $r>0,55$  και με  $p<0,001$ . Η πρώτη ομάδα αφορά τα στοιχεία {Pb, Cd, Cu, Zn} και η δεύτερη τα στοιχεία {Co, Ni, Cr, Mn} και αποκαλύπτουν τις κοινές πηγές προέλευσης των μετάλλων. Αξίζει να τονισθεί ότι σε αυτή την έκπλυση σε σχέση με τις 2 προηγούμενες, ο Pb συσχετίζεται λιγότερο με τον Cu ( $r=0,4$  με  $p<0,05$ ). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι ο Cu δεν παρουσιάζει την ίδια αντιδραστικότητα με τον Pb λόγω διαφορετικής γεωχημικής συμπεριφοράς σε αυτή την έκπλυση. Οι καλές θετικές συσχετίσεις που εμφανίζονται μεταξύ του Cr με τον Zn και τον Cu, με συντελεστές 0,6 και 0,7 με  $p<0,001$  αντίστοιχα, πιθανά φανερώνουν ένα ποσοστό ανθρωπογενούς Cr το οποίο συνυπάρχει σε στερεές φάσεις του εδάφους με τα δύο αυτά στοιχεία. Το As δεν εμφανίζει καμία καλή συσχέτιση όπως και στο EDTA με κανένα από τα στοιχεία, ενώ εκτός της καλής συσχέτισης του TOC με το Cd (0,5 με  $p<0,001$ ) δεν παρουσιάζεται καμία συσχέτιση μεταξύ οποιουδήποτε στοιχείου με κάποιον από τους εδαφικούς παράγοντες.

### Μέθοδος SBET

Στη μέθοδο SBET, με βάση τον πίνακα 4.17 παρατηρούνται πολύ καλές θετικές συσχετίσεις με συντελεστές  $r>0,7$  και με  $p<0,001$  μεταξύ των στοιχείων Pb, Zn και Cu. Ο λόγος που συσχετίζονται πολύ καλά μεταξύ τους αυτά τα στοιχεία και μάλιστα με καλή στατιστική σημαντικότητα είναι η κοινή ανθρωπογενής τους προέλευση, γεγονός που καταδεικνύεται και στις προηγούμενες 3 εκπλύσεις. Μια άλλη καλή θετική στατιστική συσχέτιση που εμφανίζεται είναι αυτή μεταξύ του Ni και του Cr, με  $r=0,53$  και  $p<0,001$  και

εξηγείται λόγω της κοινής πηγής προέλευσης τους που είναι το γεωλογικό υπόβαθρο. Από τους εδαφικούς παράγοντες το Mn δείχνει πως έχει πολύ καλή θετική συσχέτιση ( $r=0,65$  με  $p<0,001$ ) με το TOC. Εκτός αυτής της συσχέτισης καμιά άλλη συσχέτιση δεν παρατηρείται μεταξύ οποιουδήποτε άλλου στοιχείου με κάποιον από τους εδαφικούς παράγοντες. Τέλος, καλή στατιστική θετική συσχέτιση υπάρχει μεταξύ του Cr και του Cu με  $r=0,56$  και  $p<0,001$ , όπως είχε ξαναπαρουσιαστεί στην έκπλυση με  $\text{HNO}_3$ . Φαίνεται πως σε συνθήκες χαμηλού pH (SBET και  $\text{HNO}_3$ ) πιθανόν κάποια γεωχημική διεργασία στο έδαφος συνδέει αυτά τα 2 μέταλλα.

Παρατήρηση: Στο παράρτημα Δ παρουσιάζονται τα διαγράμματα Δ12 – Δ19 των συσχετίσεων για τα ζευγάρια των στοιχείων που εμφάνισαν τους υψηλότερους συντελεστές θετικής συσχέτισης στην κάθε έκπλυση.

**Πίνακας 4.16:** Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των στοιχείων και των εδαφικών παραγόντων για τις εκπλύσεις EDTA και CH<sub>3</sub>COOH.

<b>EDTA</b>	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	pH	TOC%	Clay
Cr	1											
Mn	0,18	1										
Co	0,29	<b>0,82**</b>	1									
Ni	<b>0,53**</b>	<b>0,62**</b>	<b>0,67**</b>	1								
Cu	0,38	-0,19	-0,32	0,11	1							
Zn	0,46	-0,04	-0,11	0,16	<b>0,84**</b>	1						
As	0,27	0,07	-0,12	0,02	0,28	0,26	1					
Cd	<b>0,52**</b>	0,47	0,4	<b>0,57**</b>	<b>0,53**</b>	<b>0,70**</b>	0,02	1				
Pb	0,25	-0,07	-0,19	0,14	<b>0,73**</b>	<b>0,66**</b>	0,23	<b>0,53**</b>	1			
pH	-0,21	-0,37	-0,33	-0,42	-0,11	-0,29	-0,16	-0,48	-0,11	1		
TOC%	<b>0,55**</b>	0,4	0,27	0,46	0,29	0,48	0,2	<b>0,61**</b>	0,27	-0,51	1	
Clay	-0,21	0,41	0,37	0,22	-0,14	-0,21	0,08	-0,02	-0,26	0,1	-0,22	1

\*p < 0,05 \*\*p < 0,001

<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	pH	TOC%	Clay
Mn	1,00										
Co	0,42	1,00									
Ni	0,06	0,39	1,00								
Cu	-0,20	-0,01	0,31	1,00							
Zn	0,42	0,25	0,05	<b>0,78**</b>	1,00						
As	0,21	-0,01	-0,23	0,33	<b>0,52**</b>	1,00					
Cd	0,43	0,24	0,21	<b>0,62**</b>	<b>0,74**</b>	0,25	1,00				
Pb	0,25	0,23	0,03	<b>0,69**</b>	<b>0,73**</b>	0,41	<b>0,63**</b>	1,00			
pH	-0,33	-0,17	-0,03	0,15	-0,18	-0,17	-0,28	-0,05	1,00		
TOC%	<b>0,71**</b>	0,31	-0,02	-0,09	0,41	0,24	0,36	0,25	-0,51	1,00	
Clay	-0,12	-0,34	0,12	-0,17	-0,27	-0,28	-0,15	-0,41	0,10	-0,22	1,00

\*p < 0,05 \*\*p < 0,001

**Πίνακας 4.17:** Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των στοιχείων και των εδαφικών παραγόντων για τις εκπλύσεις και HNO<sub>3</sub> και μέθοδο SBET.

<b>HNO3</b>	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	pH	TOC%	Clay
Cr	1											
Mn	0,32	1										
Co	0,48	<b>0,70**</b>	1									
Ni	<b>0,69**</b>	<b>0,58**</b>	<b>0,79**</b>	1								
Cu	<b>0,74**</b>	0,26	0,21	0,45	1							
Zn	<b>0,58**</b>	0,31	0,15	0,27	<b>0,80**</b>	1						
As	0,27	0,31	-0,06	0,06	0,4	0,48	1					
Cd	0,41	0,48	0,27	0,32	<b>0,53**</b>	<b>0,76**</b>	0,4	1				
Pb	0,11	0,13	-0,14	0	<b>0,43*</b>	<b>0,61**</b>	0,38	<b>0,70**</b>	1			
pH	-0,14	-0,18	-0,06	-0,08	-0,04	-0,21	-0,27	-0,39	-0,09	1		
TOC%	0,13	0,49	0,23	0,2	0,13	0,41	0,29	<b>0,54**</b>	0,21	-0,51	1	
Clay	-0,08	0,25	0,39	0,18	-0,13	-0,22	-0,08	-0,1	-0,23	0,1	-0,22	1

\*p< 0,05 \*\*p<0,001

<b>SBET</b>	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	pH	TOC%	Clay
Cr	1								
Mn	0,01	1							
Ni	<b>0,53**</b>	0,29	1						
Cu	<b>0,56**</b>	0,17	0,35	1					
Zn	0,48	0,39	0,35	<b>0,86**</b>	1				
Pb	0,35	0,15	0,26	<b>0,75**</b>	<b>0,71**</b>	1			
pH	-0,13	-0,26	-0,25	0,02	-0,21	-0,02	1		
TOC%	0,13	<b>0,65**</b>	0,41	0,15	0,43	0,21	-0,51	1	
Clay	-0,25	-0,01	-0,19	-0,24	-0,26	-0,3	0,1	-0,22	1

\*p< 0,05 \*\*p<0,001

### Δενδρογράμματα συσχέτισης (ιεραρχική συσταδοποίηση)

Η ιεραρχική συσταδοποίηση ή αλλιώς δενδρόγραμμα, είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος ανάλυσης δεδομένων για τον καθορισμό σχετικά ομοιογενών συστάδων των πειραματικών δεδομένων με βάση επιλεγμένα μετρήσιμα χαρακτηριστικά τους. Είναι ένας τρόπος απεικόνισης της συσχέτισης μεταξύ των χημικών στοιχείων και την δημιουργία ομάδων (clusters) που εμφανίζουν ομοιότητες. Στο δενδρόγραμμα ο άξονας x φέρει τα στοιχεία υπό εξέταση και ο y τον βαθμό ομοιότητας αυτών. Παρακάτω παρουσιάζονται οι συσχετίσεις που δημιουργούνται μεταξύ των στοιχείων και των εδαφικών παραγόντων σε κάθε έκπλυση ξεχωριστά, μετά την ιεραρχική συσταδοποίηση.

### Έκπλυση με EDTA

Το εν λόγω διάγραμμα 4.2 απεικονίζει και επιβεβαιώνει σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα και τις συσχετίσεις που εξήχθησαν κατά τον πίνακα 4.16 όσον αφορά τις πηγές προέλευσης των 9 μελετηθέντων δυνητικά τοξικών στοιχείων. Πιο συγκεκριμένα, η μία ομάδα στοιχείων που παρατηρείται στο διάγραμμα είναι τα 4 ανθρωπογενή {Pb, Cd, Cu και Zn}, τα οποία φαίνεται πως συσχετίζονται και με τα άμορφα οξείδια του σιδήρου. Τα στοιχεία {Mn, Ni, Co και άμορφα του Mn}, διαπιστώνεται πως εντάσσονται σε μια δεύτερη ομάδα, γεγονός που αποδίδεται στο γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής. Αυτές οι δύο ομάδες στοιχείων με κάποιες μικρές αλλαγές είχαν αποτυπωθεί και στον πίνακα 4.16. Το Cr και ιδιαίτερα το As, φαίνεται πως δεν ανήκουν άμεσα σε κάποια από τις δύο προηγούμενες ομάδες.

### Έκπλυση με CH<sub>3</sub>COOH

Το διάγραμμα 4.2 πιστοποιεί τις συσχετίσεις που παρουσιάστηκαν κατά τον πίνακα 4.16. Ειδικότερα, παρατηρείται η μία ομάδα στοιχείων που είναι τα 4 ανθρωπογενή {Pb, Cd, Cu και Zn}, τα οποία συνδέονται και με τα άμορφα οξείδια του Fe. Επίσης επιβεβαιώνεται η σχέση του Mn και Mn<sub>ox</sub> με τον TOC όπως είχε εμφανιστεί και στον πίνακα 4.16. Το As δείχνει πως σχετίζεται με κάποιο τρόπο με τα ανθρωπογενής προέλευσης στοιχεία. Τέλος, τα φυσικής προέλευσης Co και Ni, παρόλο που στον πίνακα 4.16 δεν φαίνεται να

συσχετίζονται, καθώς και μέσα στο δενδρόγραμμα δείχνουν να ανήκουν σε ξεχωριστές ομάδες το καθένα, εν τέλει συνδέονται και αυτά μεταξύ τους.

### Έκπλυση με $\text{HNO}_3$

Στο συγκεκριμένο δενδρόγραμμα (διάγραμμα 4.2) όπως και στα υπόλοιπα δύο εμφανίζονται 2 ομάδες στοιχείων και επιβεβαιώνονται εν μέρει τα αποτελέσματα από τον πίνακα 4.17. Συγκεκριμένα, η μία ομάδα στοιχείων που παρατηρείται στο διάγραμμα είναι τα 4 ανθρωπογενή {Pb, Cd, Cu και Zn}, ενώ η δεύτερη ομάδα είναι τα φυσικής προέλευσης {Mn, Ni, Co και άμορφα του Mn}. Οι διαφορές που υπάρχουν σε αυτό το διάγραμμα σε σχέση με τα άλλα δύο δενδρογράμματα είναι ότι δείχνει το Cr να σχετίζεται άμεσα με τα ανθρωπογενή στοιχεία και επιπλέον τα άμορφα του Fe δεν σχετίζονται άμεσα με την ομάδα των ανθρωπογενών όπως συμβαίνει με το EDTA και το  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Η περίεργη γεωχημική αυτή συμπεριφορά του χρωμίου εκτός από το παρόν δενδρόγραμμα, αποτυπώνεται και στον πίνακα 4.17 όπου εκεί εμφανίζει να έχει υψηλούς θετικούς συντελεστές συσχέτισης με τον Cu και τον Zn και εν μέρει με το Cd. Αυτό πιθανόν μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι ίσως το Cr παρουσιάζει «ιδιόρρυθμη» γεωχημική συμπεριφορά κατά την διαδικασία της έκπλυσης, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα το στοιχείο να μην εντάσσεται στην ομάδα των γεωγενών στοιχείων αλλά σε αυτή των ανθρωπογενών. Το As δεν συνδέεται με καμία από τις προαναφερθείσες ομάδες και αποτελεί μία ομάδα μόνο του.

### Μέθοδος SBET

Οι ομαδοποιήσεις που εμφανίζονται στο διάγραμμα 4.2 αυτής της μεθόδου επιβεβαιώνουν τις συσχετίσεις που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.17 και επιπλέον υπάρχουν πολλές ομοιότητες με το δενδρόγραμμα της έκπλυσης με  $\text{HNO}_3$ . Αναλυτικότερα, το Mn καθώς και τα άμορφα οξείδια του Mn σχετίζονται με τον TOC και αποτελούν μία ομάδα μόνο τους. Αυτό παρουσιάζεται και στο δενδρόγραμμα του  $\text{CH}_3\text{COOH}$  αλλά και στον πίνακα 4.17 όπου εκεί το Mn φαίνεται να συσχετίζεται με τον TOC. Η δεύτερη ομάδα στοιχείων που παρουσιάζονται είναι τα 3 ανθρωπογενή { Pb, Cu και Zn} μαζί με το Ni και το Cr. Αυτή η άμεση συσχέτιση των ανθρωπογενών στοιχείων με τα γεωγενή δεν

μπορεί να εξηγηθεί με βάση την πηγή προέλευσης. Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί όπως και στην περίπτωση του Cr στο δένδρογραμμα του  $\text{HNO}_3$ , ότι το Ni και στο Cr παρουσιάζουν ιδιαίτερη γεωχημική συμπεριφορά κατά την διαδικασία της έκπλυσης πιθανόν λόγω του χαμηλού pH, και γι αυτό εμφανίζονται σε μια ενιαία ομάδα μαζί με τα ανθρωπογενή. Η σχέση αυτή επιβεβαιώνεται και από τον πίνακα 4.17, όπου μπορεί οι θετικοί συντελεστές συσχέτισης που εμφανίζουν το Ni και το Cr με τα ανθρωπογενή στοιχεία να μην είναι άνω του 0,6, παρόλα αυτά σε αρκετά αγγίζουν το 0,35 και αυτό αποτυπώνεται στο δένδρογραμμα. Τέλος, τα άμορφα οξείδια του Fe σχετίζονται εμμέσως με τα ανθρωπογενή όπως συμβαίνει και στο δένδρογραμμα του  $\text{HNO}_3$ .

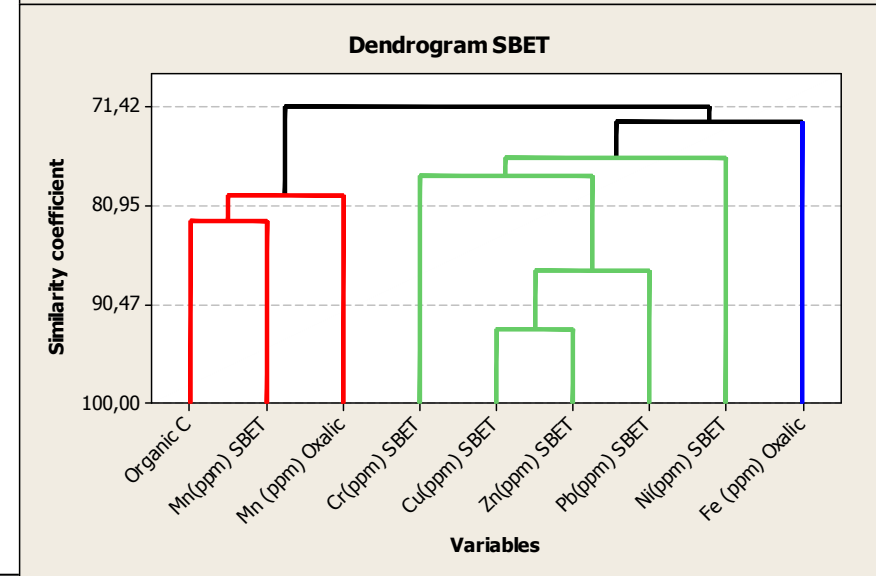
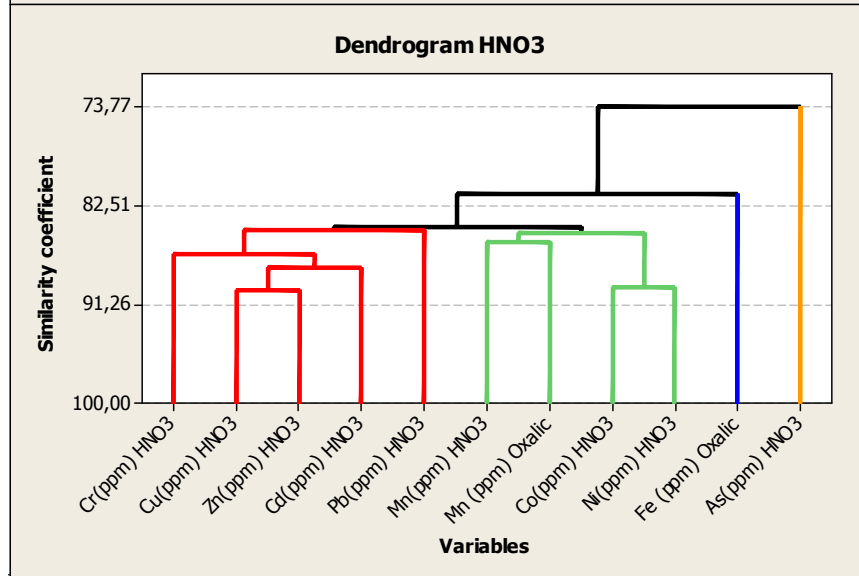
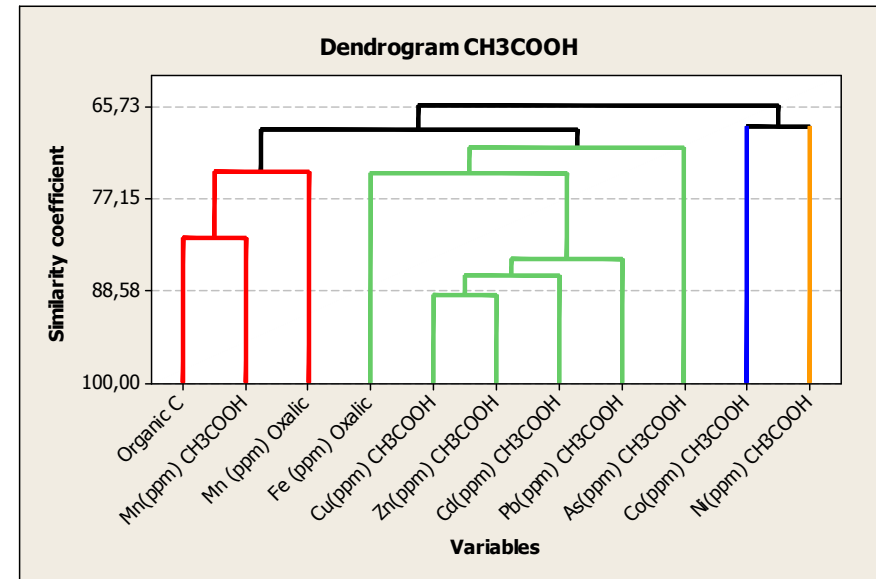
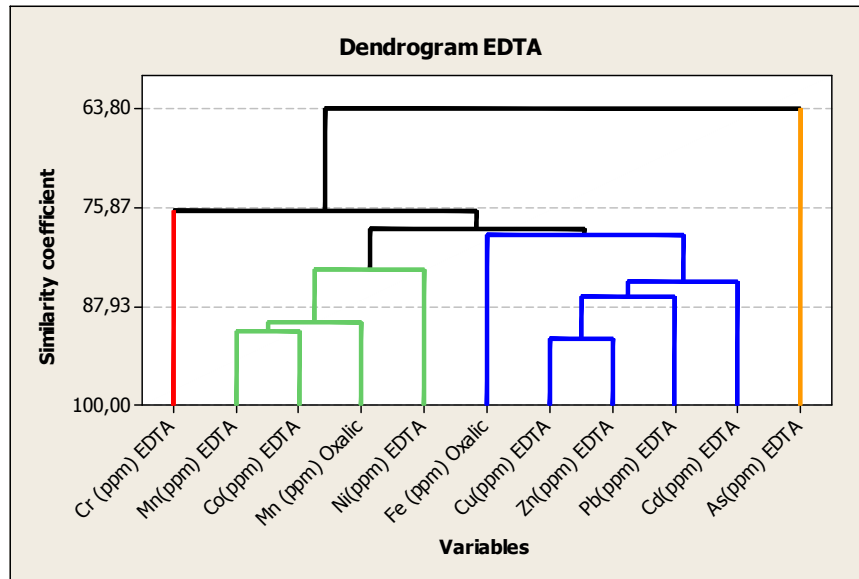
Παρατηρήσεις: Από τα παραπάνω αποτελέσματα εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- ✓ Τα ανθρωπογενή στοιχεία και στις 4 εκπλύσεις σχετίζονται μεταξύ τους καθώς και σε μεγάλο ποσοστό με τα άμορφα οξείδια του Fe.
- ✓ Τα γεωγενή στοιχεία στις εκπλύσεις EDTA,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και  $\text{HNO}_3$  συσχετίζονται μεταξύ τους δημιουργώντας μια δεύτερη ομάδα.
- ✓ Το As δεν συνδέεται άμεσα με καμία από τις παραπάνω ομάδες.
- ✓ Το Mn συσχετίζεται άμεσα με τα άμορφα του Mn και με τον TOC στην έκπλυση με  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και στην μέθοδο SBET.
- ✓ Άλλοι εδαφικοί παράγοντες (pH, clay) δεν φαίνονται να συσχετίζονται ή να συμμετέχουν με καμία από τις παραπάνω ομάδες στοιχείων.

Η δυσκολία καθορισμού σαφών και ξεκάθαρων συσχετίσεων μεταξύ των μετάλλων και εδαφικών μεταβλητών και στις 4 εκπλύσεις οδήγησε σε παραγοντική ανάλυση τύπου R.



Διαγράμματα 4.2: Δενδρογράμματα συσχέτισης των στοιχείων για την κάθε έκπλυση.



### Παραγοντική ανάλυση (Factor analysis)

Η στατιστική τεχνική της παραγοντικής ανάλυσης βασίζεται στην αλληλοσυσχέτιση μεταβλητών. Οι παράγοντες είναι μεταβλητές που προκύπτουν εμπειρικά με βάση τα δεδομένα του πίνακα συσχετίσεων. Αποτελούνται από συνδυασμούς μεταβλητών που τείνουν να συσχετίζονται μεταξύ τους. Με τη χρήση του πίνακα R των συντελεστών συσχέτισης καταλήγουμε στον πίνακα F των παραγόντων. Ο πίνακας R έχει τον ίδιο αριθμό σειρών και στηλών με τον αριθμό των μεταβλητών, ενώ ο πίνακας των παραγόντων F έχει αριθμό σειρών όσες και οι μεταβλητές, αλλά στήλες όσοι και οι παράγοντες. Με την παραγοντική έρευνα γίνεται προσπάθεια να συνδεθούν οι μη παρατηρούμενες μεταβλητές (παράγοντες), με μεταβλητές που παρατηρούμε και για τις οποίες έχουμε μετρήσεις, επιτυγχάνοντας με αυτόν τον τρόπο και μια ομαδοποίηση των παρατηρούμενων μεταβλητών σε κοινές συνιστώσες.

Τα φορτία των παραγόντων καθορίζουν τον βαθμό συσχέτισης, υψηλές θετικές τιμές υποδηλώνουν θετική συσχέτιση και αντίστοιχα υψηλές αρνητικές αρνητική. Οι συντελεστές συσχέτισης των μεταβλητών με τους αντίστοιχους παράγοντες καλούνται επιβαρύνσεις οι οποίες μπορεί να είναι στατιστικά σημαντικές ή όχι βάσει συγκεκριμένου επιπέδου σημαντικότητας. Διαλέγονται τόσες συνιστώσες ώστε εξηγούν ένα μεγάλο ποσοστό της συνολικής διακύμανσης περίπου 70-80%, ενώ οι βαθμοί συσχέτισης για να είναι αποδεκτοί πρέπει να είναι άνω του 0,50 – 0,60. Η παραγοντική ανάλυση απλώς εντοπίζει μοτίβα στα δεδομένα και δεν είναι, για παράδειγμα, ένας έλεγχος σημαντικότητας όπως στη περίπτωση της παλινδρόμησης. Επίσης, δεν εμπεριέχει εξαρτημένες και ανεξάρτητες μεταβλητές.

Λόγω της μη κανονικής κατανομής των υπό μελέτη στοιχείων κρίθηκε απαραίτητη η λογαρίθμηση των παραμέτρων και εν συνεχεία διενεργήθηκε η παραγοντική ανάλυση.

Σύμφωνα λοιπόν με τον πίνακα 4.18, που εμφανίζει τα αποτελέσματα της παραγοντικής ανάλυσης, διαπιστώνεται πως σε κάθε έκπλυση προκύπτουν 3 συνιστώσες, οι οποίες συνολικά για την κάθε έκπλυση εξηγούν ένα μεγάλο ποσοστό της συνολικής διακύμανσης, περίπου το 70%. Επίσης μέσω της

παραγοντικής ανάλυσης επιβεβαιώνονται σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα που είχαν εξαχθεί στους πίνακες 4.16 και 4.17 και στο διάγραμμα 4.2 και καθορίζονται πια με σαφήνεια οι συσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων και των εδαφικών παραγόντων. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν για τις 4 εκπλύσεις από την παραγοντική ανάλυση είναι τα εξής:

#### Έκπλυση με EDTA

Στη συγκεκριμένη έκπλυση προκύπτουν 3 παράγοντες οι οποίοι διαμορφώνουν το 74% της μεταβλητότητας του χημισμού των εδαφικών δειγμάτων. Ο πρώτος παράγοντας(PC1) με συμμετοχή ποσοστού μεταβλητότητας 29,5% περιλαμβάνει τα χημικά στοιχεία Ni, Co, Mn και τα άμορφα  $Mn_{ox}$  με υψηλά θετικά φορτία από 0,71 – 0,95. Η εν λόγω ομάδα πιστοποιεί την αλληλοσυσχέτιση των συγκεκριμένων στοιχείων λόγω της παρουσίας του γεωλογικού υποβάθρου, καθόσον ταυτίζεται με τα προηγούμενα ευρήματα ,όπως αυτά προέκυψαν από τον υπολογισμό του συντελεστή συσχέτισης και της συνεπακόλουθης κατασκευής δένδρογράμματος. Ο δεύτερος παράγοντας (PC2) με ποσοστό μεταβλητότητας 27,8% συγκεντρώνει τα χημικά στοιχεία Pb, Cd, Zn, Cu και τα άμορφα οξειδία του Fe, με θετικά φορτία από 0,6 έως 0,8. Αυτός ο παράγοντας, αντανakλά την ανθρωπογενή προέλευση των 4 στοιχείων, και αποκαλύπτει την στενή σχέση που έχουν τα μέταλλα με τα άμορφα οξειδία του  $Fe_{ox}$ , πιστοποιώντας έτσι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους πίνακες 4.16 και διάγραμμα 4.2. Η τρίτη συνιστώσα(PC3) με ποσοστό μεταβλητότητας 17% συμπεριλαμβάνει το Cr και τον TOC, με φορτία 0,88 και 0,58 αντίστοιχα. Αυτός ο παράγοντας πιστοποιεί τα αποτελέσματα του πίνακα 4.16 και επιβεβαιώνει την στενή σχέση που έχει το μέταλλο με τον οργανικό άνθρακα. Μπορεί το χρώμιο να μην ανήκει στον ίδιο παράγοντα που βρίσκονται και τα υπόλοιπα στοιχεία (PC1), αλλά τα μέσα φορτία που εμφανίζουν το As και το Ni στον (PC3) ~0,45, αντικατοπτρίζουν τη φυσική προέλευση του.

### Έκπλυση με $\text{CH}_3\text{COOH}$

Επίσης σε αυτή την έκπλυση προκύπτουν 3 παράγοντες με συνολική διακύμανση περίπου 69%. Ο πρώτος παράγοντας(PC1) με ποσοστό μεταβλητότητας 31,9% περιλαμβάνει τα χημικά στοιχεία Pb, Cd, Zn και Cu με υψηλά θετικά φορτία από 0,8 – 0,9 και πιστοποιεί την ανθρωπογενή τους προέλευση. Η δεύτερη συνιστώσα(PC2) αφορά το στοιχείο Mn μαζί με τα άμορφα του  $\text{Mn}_{\text{ox}}$  καθώς και τον TOC, με ποσοστό μεταβλητότητας 20% και με υψηλά αρνητικά φορτία και για τις 3 μεταβλητές από 0,6 – 0,85. Ο τρίτος παράγοντας με ποσοστό μεταβλητότητας 17% αφορά μόνο το στοιχείο Co με θετικό φορτίο 0,9. Οι παραπάνω παράγοντες πιστοποιούν τα αποτελέσματα των πινάκων 4.16 και διάγραμμα 4.2 όπου και εκεί τονίζεται η στενή σχέση που υπάρχει μεταξύ όλων των ανθρωπογενών στοιχείων, οι υψηλές συσχετίσεις που εμφανίζονται μεταξύ των Mn,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$  και TOC και η έλλειψη σαφών συσχετίσεων μεταξύ των γεωγενών στοιχείων.

### Έκπλυση με $\text{HNO}_3$

Στην έκπλυση με  $\text{HNO}_3$  εμφανίζονται 3 συνιστώσες με συνολική διακύμανση 74%. Η πρώτη συνιστώσα(PC1) με ποσοστό μεταβλητότητας 30%, περιλαμβάνει τα στοιχεία Pb, Cd, Zn, Cu και As καθώς και τα άμορφα οξειδία του  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ , με μέσα και υψηλά θετικά φορτία από 0,6 – 0,8. Αυτός ο παράγοντας, εξαιρώντας το As, αντανakλά την ανθρωπογενή προέλευση των 4 στοιχείων, και αποκαλύπτει την σχέση που έχουν τα μέταλλα με τα άμορφα  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ . Ο δεύτερος παράγοντας με ποσοστό μεταβλητότητας 24% και με υψηλά αρνητικά φορτία 0,7 – 0,8 και για τις 3 μεταβλητές, Ni, Co, Cr, αντανakλά τη φυσική προέλευση των στοιχείων. Τέλος, ο τρίτος παράγοντας (PC3) με ποσοστό μεταβλητότητας 21% περιλαμβάνει τις μεταβλητές TOC, Co, Mn και  $\text{Mn}_{\text{ox}}$ , με θετικά φορτία από 0,5 έως 0,9 και πιστοποιεί την αλληλοσυσχέτιση των στοιχείων λόγω του γεωλογικού υποβάθρου και επιβεβαιώνοντας εν μέρει τα αποτελέσματα από τους πίνακες 4.17 και διάγραμμα 4.2.

### Μέθοδος SBET

Στη συγκεκριμένη έκπλυση προκύπτουν 3 παράγοντες με συνολική διακύμανση 78%. Ο πρώτος παράγοντας (PC1) με ποσοστό μεταβλητότητας

32%, περιλαμβάνει τα ανθρωπογενή στοιχεία Pb, Zn, Cu καθώς και την μεταβλητή Fe<sub>ox</sub> με μέσα και υψηλά φορτία από 0,55 – 0,9. Η δεύτερη συνιστώσα(PC2) συγκεντρώνει τις μεταβλητές TOC, Mn, Mn<sub>ox</sub> και Fe<sub>ox</sub> με ποσοστό μεταβλητότητας 26,5% και με φορτία από 0,5 έως 0,8. Τέλος, ο τρίτος παράγοντας (PC3) με ποσοστό μεταβλητότητας 20% περιλαμβάνει τα στοιχεία γεωγενούς προέλευσης Cr και Ni με υψηλά αρνητικά φορτία 0,7 και 0,8 αντίστοιχα. Οι παραπάνω παράγοντες επιβεβαιώνουν ακριβώς τα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.17.

#### Παρατηρήσεις:

Τα συμπεράσματα που εξάγονται μετά την παραγοντική ανάλυση, την εύρεση συντελεστών συσχέτισης Pearson και την ιεραρχική συσταδοποίηση είναι τα εξής:

- Τα ανθρωπογενή στοιχεία Pb, Cd, Zn και Cu συσχετίζονται πολύ καλά μεταξύ τους σε όλες τις εκπλύσεις και διαπιστώνεται πως έχουν στενή σχέση με τα άμορφα οξειδία του Fe.
- Τα φυσικής προέλευσης στοιχεία Mn, Co, Ni και Cr δείχνουν να συσχετίζονται μεταξύ τους όχι όμως τόσο καλά όσο τα ανθρωπογενή και όχι σε όλες τις εκπλύσεις. Επίσης φαίνεται πως συνδέονται και με τα άμορφα οξειδία του Mn.
- Το Mn σε όλες τις εκπλύσεις συσχετίζεται στενά με τα άμορφα του Mn<sub>ox</sub> καθώς και με τον TOC. Την ίδια σχέση με το TOC φαίνεται να έχει και το Cr κατά την έκπλυση με EDTA.
- Το As δεν δείχνει να συνδέεται με τα υπόλοιπα γεωγενή στοιχεία παρά την κοινή τους προέλευση. Αντίθετα υπάρχει μια ασθενής συσχέτιση με τα ανθρωπογενή κατά την έκπλυση με CH<sub>3</sub>COOH και HNO<sub>3</sub>, η οποία δεν είναι σαφής και δεν μπορεί να εξηγηθεί.

**Πίνακας 4.18:** Τα αποτελέσματα της παραγοντικής ανάλυσης για όλες τις εκπλύσεις στα υπό εξέταση στοιχεία των εδαφικών δειγμάτων. Παρουσιάζονται οι κυριότεροι παράγοντες, οι τιμές φορτίων και το ποσοστό (%) συμμετοχής του κάθε παράγοντα στη συνολική διακύμανση.

	EDTA			CH <sub>3</sub> COOH			HNO <sub>3</sub>			SBET		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 1	Factor 2	Factor 3
TOC%	0,403	0,312	<b><u>0,585</u></b>	0,141	<b><u>-0,854</u></b>	0,048	0,433	-0,064	<b><u>0,506</u></b>	0,152	<b><u>0,734</u></b>	-0,386
Pb	-0,080	<b><u>0,816</u></b>	0,165	<b><u>0,803</u></b>	0,078	0,090	<b><u>0,826</u></b>	0,165	0,084	<b><u>0,847</u></b>	-0,011	-0,146
Cu	-0,180	<b><u>0,885</u></b>	0,260	<b><u>0,889</u></b>	0,204	0,016	<b><u>0,669</u></b>	-0,587	-0,238	<b><u>0,902</u></b>	-0,035	-0,270
Cd	0,538	<b><u>0,637</u></b>	0,357	<b><u>0,807</u></b>	-0,239	-0,024	<b><u>0,819</u></b>	-0,201	0,366	/	/	/
Zn	-0,039	<b><u>0,837</u></b>	0,394	<b><u>0,914</u></b>	-0,180	0,057	<b><u>0,875</u></b>	-0,337	-0,026	<b><u>0,879</u></b>	0,226	-0,268
Cr	0,182	0,177	<b><u>0,879</u></b>	/	/	/	0,352	<b><u>-0,861</u></b>	-0,191	0,403	-0,196	<b><u>-0,742</u></b>
Ni	<b><u>0,715</u></b>	0,083	0,458	0,161	-0,116	0,430	0,041	<b><u>-0,877</u></b>	0,295	0,144	0,269	<b><u>-0,814</u></b>
As	-0,130	0,206	0,405	0,494	0,028	0,215	<b><u>0,610</u></b>	-0,082	-0,043	/	/	/
Co	<b><u>0,832</u></b>	-0,274	0,248	0,049	-0,197	<b><u>0,912</u></b>	-0,137	<b><u>-0,775</u></b>	<b><u>0,511</u></b>	/	/	/
Mn	<b><u>0,953</u></b>	-0,027	0,041	-0,042	<b><u>-0,894</u></b>	0,192	0,199	-0,470	<b><u>0,766</u></b>	0,128	<b><u>0,875</u></b>	-0,171
Mn ox	<b><u>0,822</u></b>	0,141	-0,314	-0,256	<b><u>-0,608</u></b>	-0,632	-0,097	0,033	<b><u>0,941</u></b>	-0,236	<b><u>0,796</u></b>	0,379
Fe ox	0,452	<b><u>0,705</u></b>	-0,057	0,476	-0,335	-0,597	<b><u>0,597</u></b>	-0,044	0,460	<b><u>0,542</u></b>	<b><u>0,537</u></b>	0,321
Variance	3,54	3,32	2,03	3,50	2,20	1,86	3,68	2,87	2,52	2,87	2,38	1,80
% var	29,5	27,8	16,9	31,9	20,0	17,0	30,6	23,9	21,0	32,0	26,5	20,0

### Ανάλυση παλινδρόμησης (Regression analysis)

Με την ανάλυση παλινδρόμησης (Regression analysis) εξετάζουμε τη σχέση μεταξύ δύο ή περισσότερων μεταβλητών με σκοπό την πρόβλεψη των τιμών της μίας, μέσω των τιμών της άλλης ή και των άλλων. Σε κάθε πρόβλημα παλινδρόμησης διακρίνουμε δύο είδη μεταβλητών: τις εξαρτημένες ή απόκρισης και τις ανεξάρτητες ή ελεγχόμενες. Η ανεξάρτητη μεταβλητή δεν είναι τυχαία αλλά παίρνει καθορισμένες τιμές που διαλέγουμε εμείς ή δίνονται από το πρόβλημα που μελετάμε.

Ο συντελεστής προσδιορισμού  $r^2$  εκφράζει το ποσοστό της μεταβλητότητας των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής που εξηγείται μέσω του μοντέλου από τις ανεξάρτητες μεταβλητές. Αν στην εξίσωση ή το γραμμικό μοντέλο προστεθεί μια ακόμα ανεξάρτητη μεταβλητή δεν είναι δυνατόν η τιμή του συντελεστή προσδιορισμού να μειωθεί. Ο διορθωμένος συντελεστής προσδιορισμού  $r^2_{adj}$  συμπεριφέρεται διαφορετικά και εκφράζεται συνήθως σε ποσοστό 100%. Αν εισαχθεί μια επιπλέον μεταβλητή, η τιμή είτε μπορεί να αυξηθεί είτε να ελαττωθεί. Αν η νέα μεταβλητή που εισάγεται δεν συνεισφέρει σημαντικά στην ερμηνεία της μεταβλητότητας των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής, η τιμή του διορθωμένου συντελεστή προσδιορισμού  $r^2_{adj}$  μειώνεται.

Παρακάτω, μέσω των εξισώσεων της ανάλυσης παλινδρόμησης, παρουσιάζονται οι σχέσεις μεταξύ των εξαρτημένων μεταβλητών και των ανεξάρτητων (pH, TOC, clay, συγκεντρώσεις  $Mn_{ox}$  -  $Fe_{ox}$  και ψευδοολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων). Επίσης θα προσδιοριστεί ο διορθωμένος συντελεστής προσδιορισμού  $R^2_{adj}$ , δηλαδή το ποσοστό καθορισμού των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής (βιοδιαθεσιμότητα), από την συμμετοχή των ανεξάρτητων μεταβλητών (εδαφικοί παράγοντες). Εξαιτίας της μη κανονικής κατανομής των υπό μελέτη μεταβλητών, κρίθηκε απαραίτητη η λογαρίθμιση των τιμών και στη συνέχεια διεξήχθη ανάλυση παλινδρόμησης.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.19 – 4.20. Όλα τα μοντέλα παλινδρόμησης που εξήχθησαν είναι στατιστικά σημαντικά δηλαδή  $p < 0,005$ . Το θετικό πρόσημο στις εξισώσεις σημαίνει ότι η σχέση μεταξύ ανεξάρτητων

και εξαρτημένων μεταβλητών είναι ανάλογη, αντίθετα το αρνητικό πρόσημο σημαίνει η σχέση μεταξύ των μεταβλητών είναι αντιστρόφως ανάλογη.

Μετά από μια σύντομη παρατήρηση των πινάκων ανάλυσης παλινδρόμησης (4.19 - 4.20), διαπιστώνεται πως οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις όλων σχεδόν των ανθρωπογενών στοιχείων και στις 4 εκπλύσεις, είναι ο κυριότερος παράγοντας ελέγχου των βιοδιαθέσιμων συγκεντρώσεων των στοιχείων στο περιβάλλον. Μάλιστα το ποσοστό συμμετοχής των ψευδοολικών συγκεντρώσεων ( $R^2_{adj}$ ) στη μεταβλητότητα των διαθέσιμων συγκεντρώσεων των Pb, Cd, Zn, Cu, κυμαίνεται από 75,5% μέχρι 91,9% , με εξαίρεση μόνο το αντιδραστικό κλάσμα του Cu και του Pb που είναι 51% και 70% αντίστοιχα. Αντίθετα στα γεωγενή στοιχεία (Cr, Ni, Co, Mn, As), οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις τους, φαίνεται πως δεν διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των διαθέσιμων εκχυλίσιμων συγκεντρώσεων στο περιβάλλον. Αυτό προκύπτει από τις χαμηλές τιμές που παίρνουν οι συντελεστές ( $R^2_{adj}$ ) οι οποίοι γενικά σε όλες τις εκπλύσεις κυμαίνονται κάτω του 60%.

Στο διάγραμμα 4.3 αποτυπώνονται ξεκάθαρα οι συσχετίσεις μεταξύ των εκχυλίσιμων συγκεντρώσεων των στοιχείων και των ψευδοολικών συγκεντρώσεων τους. Επίσης παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης καθώς και ο συντελεστής στατιστικής σημαντικότητας  $p$ . Τέλος, οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων Ca και Mg, καθώς και ο TOC, φαίνεται πως βελτιώνουν την πρόβλεψη των εκχυλίσιμων συγκεντρώσεων σε πολλά στοιχεία ανεξαρτήτου προέλευσης, και αυτό γίνεται αντιληπτό από τα αυξημένα ποσοστά των συντελεστών  $R^2_{adj}$  πίνακας 4.19 – 4.20.



**Πίνακας 4.19:** Οι εξισώσεις της ανάλυσης παλινδρόμησης για τις εκπλύσεις EDTA και CH<sub>3</sub>COOH. Το R<sup>2</sup><sub>(adj)</sub>(a) αντιστοιχεί όταν στις εξισώσεις συμμετέχει μόνο η AQUA REGIA. Το R<sup>2</sup><sub>(adj)</sub>(b) αντιστοιχεί όταν στις εξισώσεις συμμετέχουν και οι υπόλοιποι εδαφικοί παράγοντες.

	Εξίσωση παλινδρόμησης	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub> (a)	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub> (b)
<u>EDTA</u>			
Pb	- 0,936 + 1,17 Pb AR	91,9%	/
Cd	- 0,424 + 0,201 Organic C + 0,955 Cd AR	84,1%	85,3%
Zn	- 3,43 + 1,24 Zn AR + 0,426 Ca AR	79,2%	86,9%
Cu	- 1,41 + 1,45 Cu AR	90,0%	/
Cr	- 1,44 + 0,509 Cr AR + 0,759 Organic C	12,9%	49,5%
Ni	0,594 + 0,499 Ni AR + 0,677 Organic C - 0,268 Ca AR + 0,028 Mn Oxalic	31,2%	62,5%
Co	1,50 + 0,597 Organic C - 0,533 Ca AR + 0,717 Co AR	34,2%	61,4%
As	2,80 - 0,822 Fe AR + 0,609 As AR	41,6%	54,4%
Mn	2,46 - 0,457 Ca AR + 0,473 Organic C + 0,584 Mn AR	54,9%	79,6%
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>			
Pb	- 4,70 + 0,466 Ca AR + 1,50 Pb AR	83,3%	86,1%
Cd	-0.22 + 0.798Cd AR	82,4%	/
Zn	- 5,07 + 1,62 Zn AR + 0,576 Ca AR	77,0%	85,0%
Cu	- 7,85 + 2,26 Cu AR + 0,918 Mg AR	75,5%	81,4%
Ni	- 1,34 + 0,498 Ni AR + 0,280 Mg AR	55,9%	63,2%
Co	0,588 + 1,10 Co AR + 0,801 Organic C - 0,883 Mn Oxalic	/	52,7%
As	- 3,88 + 0,788 Ca AR - 0,327 Mn Oxalic + 0,616 As AR	14,2%	67%
Mn	1,49 + 0,261 Mn AR + 0,428 Organic C	19,3%	56,0%

**Πίνακας 4.20:** Οι εξισώσεις της ανάλυσης παλινδρόμησης για τις εκπλύσεις HNO<sub>3</sub> και SBET. Το R<sup>2</sup><sub>(adj)</sub>(a) αντιστοιχεί όταν στις εξισώσεις συμμετέχει μόνο η AQUA REGIA. Το R<sup>2</sup><sub>(adj)</sub>(b) αντιστοιχεί όταν στις εξισώσεις συμμετέχουν και οι υπόλοιποι εδαφικοί παράγοντες.

	Εξίσωση παλινδρόμησης	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub> (a)	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub> (b)
<u>HNO<sub>3</sub></u>			
Pb	- 0,947 + 1,32 Pb AR	70,6%	/
Cd	- 0,161 + 1,05 Cd AR	89,6%	/
Zn	- 4,55 + 1,18 Zn AR + 0,535 Ca AR + 0,289 Fe Oxalic	80,4%	89,9%
Cu	- 0,546 + 0,480 Cu AR + 0,294 Mg AR	50,7%	56,3%
Cr	- 5,14 + 0,761 Cr AR + 0,585 Ca AR + 0,370 Mg AR	26,6%	62%
Ni	- 1,60 + 0,726 Ni AR + 0,304 Mg AR	55,2%	58,8%
Co	- 0,633 + 1,09 Co AR	55,1%	/
As	- 3,41 + 0,714 As AR + 0,566 Ca AR	45,0%	68,9%
Mn	- 0,036 + 0,912 Mn AR + 0,308 Organic C	60,2%	68,5%
<u>SBET</u>			
Pb	- 1,75 + 0,394 Ca AR + 0,769 Pb AR	81,2%	88,9%
Zn	- 4,81 + 1,37 Zn AR + 0,675 Ca AR	76,3%	90,9%
Cu	- 3,77 + 1,12 Cu AR + 0,225 Mg AR + 0,401 Ca AR	83,8%	91,1%
Cr	- 2,93 + 0,267 Cr AR + 0,598 Ca AR	/	64,7%
Ni	- 1,29 + 0,340 Ni AR + 0,339 Ca AR	11,0%	37,2%
Mn	0,889 + 0,474 Mn AR + 0,380 Organic C	38,8%	63,7%

#### 4.6 Αξιολόγηση - συζήτηση αποτελεσμάτων

Στην παρούσα γεωχημική έρευνα πραγματοποιήθηκαν 4 μεμονωμένες εκπλύσεις με σκοπό να προσδιοριστεί η φυτοδιαθεσιμότητα, η κινητικότητα, η αντιδραστικότητα και η βιοπροσβασιμότητα 9 δυνητικών τοξικών στοιχείων σε 45 δείγματα του αστικού εδάφους της Αθήνας. Με την ολοκλήρωση της στατιστικής επεξεργασίας, την κατασκευή διαγραμμάτων, την συγγραφή εξισώσεων παλινδρόμησης, την εύρεση συντελεστών και βαθμών συσχέτισης εξήχθησαν σημαντικά και ενδιαφέροντα στοιχεία τα οποία και θα αναλυθούν παρακάτω. Αρχικά σε γενικές γραμμές, δύο συμπεράσματα μπορούν να διατυπωθούν με ασφάλεια:

1. Όλες οι στατιστικές μέθοδοι συμφωνούν ότι τα 9 υπό μελέτη στοιχεία μπορούν να διαχωριστούν σε 2 υποομάδες με βάση και την πηγή προέλευσης τους. Η μία είναι τα ανθρωπογενή στοιχεία {Pb, Cd, Zn, Cu} και η άλλη είναι τα γεωγενή στοιχεία {Ni, Co, Cr, As, Mn}. Ανάμεσα σε αυτές τις δύο ομάδες υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση όσον αφορά την εκχυλισιμότητα τους, όπως ήταν και αναμενόμενο, και παρατηρούνται σοβαρές στατιστικές διαφορές κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων τους.
2. Επίσης παρατηρούνται διαφορές στο ποσοστό της εκχυλισιμότητας μεταξύ των 4 εκπλύσεων. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι, επικρατούν διαφορετικές χημικές συνθήκες κατά την εργαστηριακή επεξεργασία των δειγμάτων στην κάθε έκπλυση ξεχωριστά όπως αυτή προβλέπεται να γίνει, και επίσης το κάθε στοιχείο λόγω της φύσης του, έχει διαφορετική γεωχημική συμπεριφορά από τα υπόλοιπα στοιχεία και διαφορετική συμπεριφορά στην κάθε έκπλυση ξεχωριστά.

Με βάση τις 2 υποομάδες των στοιχείων, η ανάλυση και η αξιολόγηση των στατιστικών αποτελεσμάτων εξάγει τα εξής συμπεράσματα:

1<sup>η</sup> υποομάδα {Ανθρωπογενή στοιχεία Pb – Cd – Zn – Cu}

Pb: Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.1 και με βάση τις διάμεσες τιμές, ο μόλυβδος παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά κινητικότητας κάτω του 10%, ενώ τα ποσοστά της φυτοδιαθεσιμότητας του κυμαίνονται γύρω στο 29% παρατηρώντας τον πίνακα ratio. Μπορεί η διαφορά των pH μεταξύ των δύο εκπλύσεων να μην δικαιολογεί αυτά τα αποτελέσματα, αλλά πιθανόν τα ποσοστά της φυτοδιαθεσιμότητας να είναι μεγαλύτερα λόγω της στενής σχέσης που έχει το μέταλλο με τις χουμικές ενώσεις. Πολλοί συγγραφείς έχουν επισημάνει το γεγονός ότι πιο σημαντική είναι η σχέση που έχει ο Pb με την οργανική ύλη, παρά με τα άμορφα οξείδια του Mn και Fe (Li and Shuman, 1996). Αντιθέτως, η βιοπροσβασιμότητα και η αντιδραστικότητα του βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα σε σχέση με τις άλλες εκπλύσεις σύμφωνα με τον πίνακα 4.14 και το διάγραμμα 4.1. Το ποσοστό εκχυλισιμότητας σε σχέση με τις ψευδοολικές συγκεντρώσεις για την αντιδραστικότητα και την βιοπροσβασιμότητα κυμαίνεται στο 76% και 58% αντίστοιχα. Συγκρίνοντας αυτά τα ποσοστά με άλλες έρευνες που έχουν γίνει στο εξωτερικό πίνακας 4.21 διαπιστώνεται πως, οι τιμές της Αθήνας είναι σχεδόν παρόμοια με τους (Luo et al., 2012; Miguel et al., 2012), λίγο μεγαλύτερα από τους (Reis et al., 2014; Pelfrene et al., 2011), ελαφρώς μικρότερα από τους (Appleton et al., 2012) και σαφώς μεγαλύτερα από τους (Poggio et al., 2009) όσον αφορά τη βιοπροσβασιμότητα. Επίσης, σαφώς μεγαλύτερα είναι τα ποσοστά αντιδραστικότητας στα εδάφη της Αθήνας σε σχέση με αυτά της Πορτογαλίας (Rodrigues et al., 2010; Rodrigues et al., 2013). Επίσης σχεδόν παρόμοια ποσοστά παρουσιάζουν οι μετρήσεις στα εδάφη της Αθήνας στα φυτοδιαθέσιμα και κινητοποιήσιμα ποσοστά με αυτά του Grugliasco στο Τορίνο (Poggio et al., 2009), στο Χονγκ Κονγκ (Luo et al., 2012) και σε τρεις ευρωπαϊκές πόλεις (Madrid et al., 2007).

**Πίνακας 4.21:** Ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας του Pb στα εδάφη διάφορων πόλεων.

Πόλη	Έρευνα	Ποσοστό
<u>SBET</u>		
Λονδίνο	Appleton et al., 2012	68%
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	24%
Λισαβόνα	Reis et al., 2014	45%
Εδάφη της Β.Γαλλίας	Pelfrene et al., 2011	45%
Παιδικές χαρές Μαδρίτης	Miguel et al., 2012	56%
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	59%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	58%
<u>HNO<sub>3</sub></u>		
Πόρτο	Rodrigues et al., 2013	42%
Εδάφη Πορτογαλίας	Rodrigues et al., 2010	27%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	76%
<u>EDTA</u>		
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	24%
Τορίνο	Madrid et al., 2007	34%
Γλασκόβη	Madrid et al., 2007	34%
Σεβίλλη	Madrid et al., 2007	27%
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	16%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	28%
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>		
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	2%
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	5%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	5%

Οι υψηλές αυτές τιμές υποδηλώνουν ότι ένα σημαντικό κλάσμα του Pb παραμένει σε υψηλή αντιδραστική ή βιοπροσβασιμική μορφή, πιθανόν αντανακλώντας την προσρόφηση του με τα άμορφα Fe<sub>ox</sub> τα οποία δύνανται να διαλυθούν από ισχυρά οξέα. Η στενή αυτή σχέση φαίνεται καθαρά και στα δεδομένα από τη μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (βλ παράγραφο 4.1).

Cd: Εμφανίζει υψηλές τιμές αντιδραστικότητας (69%) και κινητικότητας (74%), ενώ η φυτοδιαθεσιμότητα κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα (45%) σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.1 και με βάση τις διάμεσες τιμές. Τα υψηλά αυτά ποσοστά δείχνουν ότι το Cd είναι συνδεδεμένο με εδαφικές φάσεις οι οποίες είναι πολύ ασταθείς και εύκολα ιοντοανταλλάξιμες, όπως είναι οι χουμικές ενώσεις και τα άμορφα Fe – Mn (Aimone-Marsan and Biasiodi, 2010). Υψηλότερα ποσοστά αντιδραστικότητας του Cd έχουν εντοπιστεί στο Βέλγιο από τους (Meers et al., 2007) γύρω στο 94% , ενώ οι (Rodrigues et al., 2013) έχουν μετρήσει περίπου στο (76%) στο Πόρτο, ενώ χαμηλότερα (Rodrigues et al., 2010) σε εδάφη της Πορτογαλίας (38%), και αποδίδουν τα υψηλά ποσοστά στην παραπάνω θεωρία.

Zn: Τα ποσοστά διαθεσιμότητας των 4 εκπλύσεων δεν εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους για τον ψευδάργυρο, όπως συμβαίνει στο κάδμιο και τον μόλυβδο και τα ποσοστά των διαθεσιμοτήτων που παρουσίασαν είναι μικρότερα από των δύο άλλων ανθρωπογενών μετάλλων. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.1 και με βάση τις διάμεσες τιμές η φυτοδιαθεσιμότητα του κυμαίνεται στο (18%), η κινητικότητά του στο (16%), η βιοπροσβασιμότητα του περίπου στο (29%) και η αντιδραστικότητά του στο (30%).

**Πίνακας 4.22:** Ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας του Zn στα εδάφη μερικών πόλεων.

Πόλη	Έρευνα	Ποσοστό
<u>EDTA</u>		
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	8%
Τορίνο	Madrid et al., 2007	15%
Γλασκόβη	Madrid et al., 2007	11%
Σεβίλλη	Madrid et al., 2007	18%
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	7,5%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	18%
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>		
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	21%
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	8,5%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	16%
<u>HNO<sub>3</sub></u>		
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	30%
Πόρτο	Rodrigues et al., 2013	20%
Εδάφη Πορτογαλίας	Rodrigues et al., 2010	12%
<u>SBET</u>		
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	35%
Εδάφη της Β.Γαλλίας	Pelfrene et al., 2011	29%
Παιδικές χαρές Μαδρίτης	Miguel et al., 2012	48%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	29%
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	15%

Συγκρίνοντας αυτά τα ποσοστά με άλλες έρευνες που έχουν γίνει στο εξωτερικό πίνακας 4.22 διαπιστώνεται πως, οι τιμές που έχουν βρεθεί στην Αθήνα δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις σε σχέση με τις υπόλοιπες μελέτες. Τα χαμηλά αυτά ποσοστά σύμφωνα με τους (Gasparatos et al., in press; Poggio et al., 2009) οφείλεται στο μεγάλο υπολειμματικό κλάσμα που έχει το στοιχείο κατά τις εκπλύσεις. Παρόλα αυτά, ένα αντιδραστικό ποσοστό 30% είναι σταθερά διαθέσιμο, γεγονός που σημαίνει την φιλοξενία του μετάλλου σε εύκολα ιοντοανταλλακτικές εδαφικές φάσεις.

Cu: Όπως στο ψευδάργυρο έτσι και στον χαλκό, τα ποσοστά εκχυλισιμότητας των 3 εκπλύσεων (EDTA, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>) δεν διαφέρουν πολύ μεταξύ

τους. Εξαίρεση αποτελεί το ποσοστό της κινητικότητας που βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (~1%). Με βάση το Διάγραμμα 4.1 η φυτοδιαθεσιμότητα ανέρχεται στο 18%, η αντιδραστικότητα στο 30%, ενώ η βιοπροσβασιμότητα στο 29%. Μια πιθανή εξήγηση που θα μπορούσε να δικαιολογήσει τη διαφορά στο ποσοστό μεταξύ της κινητικότητας και της φυτοδιαθεσιμότητας, παρά το χαμηλότερο pH που έχει η έκπλυση με αραιό οξικό οξύ, είναι ότι ο χαλκός έχει ιδιαίτερη εκλεκτική προτίμηση να συνδέεται με χουμικές – οργανικές ενώσεις, γι αυτό και η εκχύλιση με EDTA απελευθέρωσε περισσότερο χαλκό. Εξετάζοντας τα ποσοστά εκχυλισιμότητας από τα εδάφη της Αθήνας στον πίνακα 4.23 και συγκρίνοντας τα με αυτά άλλων πόλεων διαπιστώνεται σε γενικές γραμμές ότι δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους, εκτός της περίπτωσης των (Luo et al., 2012; Miguel et al., 2012) όπου τα ποσοστά βιοπροσβασιμότητας είναι κατά πολύ μεγαλύτερα από της Αθήνας (21%). Οι (Gasparatos et al., in press; Roggio et al., 2009) όπως και στον ψευδάργυρο αποδίδουν τα χαμηλά ποσοστά εκχυλισιμότητας του Cu στο υπολειμματικό κλάσμα που έχει μέταλλο κατά τις εκπλύσεις. Όμως, ένα αντιδραστικό ποσοστό (31%) είναι πάντα εκπλύσιμο, που δείχνει την προσρόφηση του μετάλλου σε γεωχημικές ασταθείς εδαφικές φάσεις και κυρίως χουμικές.



**Πίνακας 4.23:** Ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας του Cu στα εδάφη διαφόρων πόλεων.

Πόλη	Έρευνα	Ποσοστό
<u>EDTA</u>		
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	12%
Τορίνο	Madrid et al., 2007	33%
Γλασκόβη	Madrid et al., 2007	32%
Σεβίλλη	Madrid et al., 2007	16%
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	24%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	27%
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>		
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	8%
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	3%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	1%
<u>HNO<sub>3</sub></u>		
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	31%
Πόρτο	Rodrigues et al., 2013	38%
Εδάφη Πορτογαλίας	Rodrigues et al., 2010	20%
<u>SBET</u>		
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	59%
Παιδικές χαρές Μαδρίτης	Miguel et al., 2012	46%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	21%
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	22%

2<sup>η</sup> υποομάδα {Γεωγενή στοιχεία Cr – Ni – Co – As – Mn}

Cr: Το χρώμιο έχει τις χαμηλότερες τιμές περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας από όλα τα στοιχεία. Τα ίδια ποσοστά εμφανίζονται και σε άλλες μελέτες σε διάφορες περιοχές όπως φαίνεται στον πίνακα 4.24. Αυτό σημαίνει ότι το Cr είναι ισχυρά δεσμευμένο στο πλέγμα των πυριτικών ορυκτών και η διαθεσιμότητα του προς το περιβάλλον καθίσταται ιδιαίτερα δυσχερής ακόμα και σε όξινο περιβάλλον.

**Πίνακας 4.24:** Ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας του Cr στα εδάφη διάφορων πόλεων.

Πόλη	Έρευνα	Ποσοστό
<u>EDTA</u>		
Θήβα	Kelepertzis et al., 2013	1%
Τορίνο	Madrid et al., 2007	1%
Γλασκόβη	Madrid et al., 2007	3%
Σεβίλλη	Madrid et al., 2007	7%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	1%
<u>HNO<sub>3</sub></u>		
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	5%
Εδάφη Πορτογαλίας	Rodrigues et al., 2010	4%
<u>SBET</u>		
Θήβα	Kelepertzis et al., 2013	4%
Παιδικές χαρές Μαδρίτης	Miguel et al., 2012	5%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	5%

Ni: Τα ποσοστά φυτοδιαθεσιμότητας και κινητικότητας είναι ιδιαίτερα χαμηλά, ενώ τα επίπεδα της αντιδραστικότητας και της βιοπροσβασιμότητας παρουσιάζουν ανεπαίσθητη αύξηση λόγω του όξινου περιβάλλοντος των δύο μεθόδων (HNO<sub>3</sub> και SBET). Τα ίδια χαμηλά μεγέθη διαθεσιμότητας εμφανίζονται και σε άλλες πόλεις με ελάχιστες αποκλίσεις άνευ σημασίας (πίνακας 4.25).

Οι χαμηλές διαθεσιμότητες του Ni, όπως του Cr, του Co αλλά και του As οφείλεται όπως έχει ήδη προαναφερθεί, στη ισχυρή δέσμευση των στοιχείων σε γεωχημικά σταθερές και αδρανείς εδαφικές φάσεις όπως είναι τα πυριτικά

ορυκτά ή τα κρυσταλλωμένα οξειδία των μετάλλων π.χ. του Fe. Την παραπάνω θεωρία υποστηρίζουν μέσα από τις εργασίες τους και οι (Kelepertzis et al., 2013; Rodrigues et al., 2010; Appleton et al., 2012)

**Πίνακας 4.25:** Ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας του Ni στα εδάφη ορισμένων πόλεων.

Πόλη	Έρευνα	Ποσοστό
<u>EDTA</u>		
Θήβα	Kelepertzis et al., 2013	1%
Τορίνο	Madrid et al., 2007	8%
Γλασκόβη	Madrid et al., 2007	7%
Σεβίλλη	Madrid et al., 2007	2%
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	4%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	3%
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>		
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	4%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	5%
<u>HNO<sub>3</sub></u>		
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	12%
Εδάφη Πορτογαλίας	Rodrigues et al., 2010	6%
<u>SBET</u>		
Παιδικές χαρές Μαδρίτης	Miguel et al., 2012	17%
Θήβα	Kelepertzis et al., 2013	5%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	14%
Grugliasco, Τορίνο	Poggio et al., 2009	7%

Co: Το κοβάλτιο όπως το χρώμιο και το νικέλιο εμφανίζει τα ίδια χαμηλά ποσοστά φυτοδιαθεσιμότητας και κινητικότητας. Αντίθετα οι τιμές της αντιδραστικότητας εμφανίζονται αυξημένες (32%) και σε σχέση μάλιστα με τους (Rodrigues et al., 2010). Αυτό αιτιολογείται από το γεγονός ότι το Co έχει στενή γεωχημική συγγένεια με το Mn στο έδαφος, η οποία εκδηλώνεται με φαινόμενα προσρόφησης του Co από άμορφα έως φτωχά κρυσταλλωμένα οξειδία του Mn που αφθονούν σε αυτό το γεωχημικό μέσο. Επομένως, η εύκολη κινητοποίηση των άμορφων Mn<sub>ox</sub> ακόμα και σε ασθενές όξινο περιβάλλον, έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση του προσροφημένου Co σε μεγάλο βαθμό.

**Πίνακας 4.26:** Ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας του Co στα εδάφη διαφόρων πόλεων

Πόλη	Έρευνα	Ποσοστό
<u>EDTA</u>		
Θήβα	Kelepertzis et al., 2013	2%
Αθήνα	Kelepertzis and Argyraki, 2015	4%
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>		
Αθήνα	Kelepertzis and Argyraki, 2015	8%
<u>HNO<sub>3</sub></u>		
Αθήνα	Kelepertzis and Argyraki, 2015	32%
Εδάφη Πορτογαλίας	Rodrigues et al., 2010	15%

As: Το As όπως και τα υπόλοιπα στοιχεία φυσικής προέλευσης που αναλύθηκαν προηγουμένως, εμφανίζει ιδιαίτερα χαμηλά ποσοστά διαθεσιμότητας (φυτοδιαθεσιμότητα, κινητικότητα, αντιδραστικότητα) εξαιτίας των ορυκτών φάσεων στις οποίες φιλοξενείται.

**Πίνακας 4.27:** Ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας του As στα εδάφη ορισμένων πόλεων.

Πόλη	Έρευνα	Ποσοστό
<u>EDTA</u>		
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	4%
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>		
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	6%
<u>HNO<sub>3</sub></u>		
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	11%
Εδάφη Πορτογαλίας	Rodrigues et al., 2010	6%

Mn: Σε αντίθεση με υπόλοιπα στοιχεία της ίδιας ομάδας και παρά τη φυσική του προέλευση, το Mn εκτός της φυτοδιαθεσιμότητας, εμφανίζει υψηλά ποσοστά κινητικότητας, αντιδραστικότητας και βιοπροσβασιμότητας. Σε σχέση μάλιστα με τους (Luo et al., 2012; Kelepertzis et al., 2013; Rodrigues et al., 2010; Madrid et al., 2007a) τα ποσοστά Mn στα εδάφη της Αθήνας είναι ιδιαίτερα αυξημένα. Αυτές οι τιμές αντικατοπτρίζουν την έντονη παρουσία άμορφων Mn<sub>ox</sub>, τα οποία είναι ασταθή ακόμα και σε ελαφρά όξινες συνθήκες

(Villalobos et al., 2005). Οι άμορφες φάσεις του Mn σε εδαφικούς κόκκους και η ικανότητά τους να προσροφούν βαρέα μέταλλα, έχει αποτυπωθεί σε φωτογραφίες κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

**Πίνακας 4.28:** Ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας του Mn στα εδάφη μερικών πόλεων.

Πόλη	Έρευνα	Ποσοστό
<u>EDTA</u>		
Θήβα	Kelepertzis et al., 2013	4%
Γλασκόβη	Madrid et al., 2007a	15%
Σεβίλλη	Madrid et al., 2007	9%
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	4%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	14%
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>		
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	15%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	38%
<u>HNO<sub>3</sub></u>		
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	68%
Εδάφη Πορτογαλίας	Rodrigues et al., 2010	23%
<u>SBET</u>		
Θήβα	Kelepertzis et al., 2013	16%
Χόνγκ Κονγκ	Luo et al., 2012	25%
Αθήνα	Kelepertzis et al., 2015	36%

Η σημασία των εδαφικών παραγόντων στην περιβαλλοντική διαθεσιμότητα των δυνητικά τοξικών στοιχείων

Πολλοί ερευνητές κατά καιρούς έχουν αναδείξει τον έλεγχο που ασκούν οι εδαφικοί παράγοντες όπως το pH, ο TOC% και η κοκκομετρία στη περιβαλλοντική διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων (Siegel, 2002; Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007; Rousel et al., 2010; Pelfrene et al., 2012; Luo et al., 2011; Madrid et al., 2008; Rodrigues et al., 2013; Luo et al., 2012; Kelepertzis and Stathopoulou 2013 ). Η παρούσα εργασία, σύμφωνα με την παραγοντική ανάλυση αλλά και την ανάλυση παλινδρόμησης, δεν φαίνεται να συμβαδίζει ακριβώς με τις παραπάνω απόψεις. Αναλυτικότερα:

### TOC%

Με βάση τους πίνακες 4.16 – 4.20 ο οργανικός άνθρακας δείχνει να έχει μεγάλο βαθμό θετικής συσχέτισης με τα γεωγενή στοιχεία και να ελέγχει την περιβαλλοντική διαθεσιμότητα συγκεκριμένων μετάλλων φυσικής προέλευσης σε σημαντικό στατιστικό ποσοστό. Πιο συγκεκριμένα, η επίδραση του οργανικού άνθρακα στον έλεγχο της διαθεσιμότητας του Mn ήταν καθοριστική και στις 4 εκπτώσεις, ενώ διαπιστώθηκε πως ασκεί ουσιαστικό έλεγχο στη φυτοδιαθεσιμότητα των Ni, Cr και Co. Ιδιαίτερα κατά την φυτοδιαθεσιμότητα και βιοπροσβασιμότητα του Mn το ποσοστό προβλεψιμότητας από τον TOC άγγιζε το 80% και 64% αντίστοιχα. Για την φυτοδιαθεσιμότητα του Ni και Co το ποσοστό αυτό έφτανε το 62% περίπου. Για τα ίδια μέταλλα, Mn, Ni και Co, παρατηρείται ο TOC να συμμετέχει στην πρόβλεψη της βιοδιαθεσιμότητας τους και στους (Kelepertzis et al., 2013).

Επομένως, η έντονη παρουσία του οργανικού άνθρακα στο έδαφος σε συνάρτηση με τη συμβολή που έχει στη διαθεσιμότητα ορισμένων μετάλλων, τον κατατάσσει ως πολύ σημαντικό παράγοντα ελέγχου της βιοδιαθεσιμότητας για τα γεωγενή μέταλλα. Σε σύγκριση με τα προαναφερθέντα στοιχεία, ο οργανικός άνθρακας δεν εμφανίζεται να συμμετέχει στο ελάχιστο στη διαθεσιμότητα των ανθρωπογενών και του As.

### pH

Η επίδραση του pH στην περιβαλλοντική διαθεσιμότητα των δυνητικά τοξικών στοιχείων στα εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών, ανεξαρτήτως πηγή προέλευσης, δεν είναι σημαντική όσο είναι στους (Rodrigues et al., 2013; Luo et al., 2012; Kelepertzis and Stathopoulou 2013; Roussel et al., 2010) σύμφωνα με την ανάλυση συσχέτισης (PCA) που πραγματοποιήθηκε. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο μικρό εύρος τιμών pH που χαρακτηρίζουν τα εδάφη του λεκανοπεδίου, με αποτέλεσμα να μην συμμετέχει σε μεγάλο βαθμό στις διάφορες γεωχημικές διεργασίες που γίνονται και αφορούν την βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων.

### Κοκκομετρία – αργιλικό κλάσμα

Σε μελέτες όπως (Roussel et al., 2010; Madrid et al., 2008 (A); Luo et al., 2011; Madrid et al., 2008 (B)) φαίνεται πως τα λεπτότερα σωματίδια (<100 μm) των αστικών εδαφών, συνδέονται άμεσα με την βιοδιαθεσιμότητα τοξικών στοιχείων στα αστικά περιβάλλοντα. Θεωρούνται μάλιστα ως κύριες πηγές τοξικών στοιχείων, καθώς οι μορφές των μετάλλων που φιλοξενούνται στα λεπτόκοκκα σωματίδια, κυρίως αυτές των στοιχείων ανθρωπογενούς προέλευσης, πιστεύεται πως είναι εύκολα βιοπροσβάσιμες. Στις προαναφερθείσες έρευνες έχει επίσης αποδειχθεί ότι, το λεπτόκοκκο εδαφικό κλάσμα έχει την ικανότητα να προσκολλάται και να παραμένει περισσότερο χρονικό διάστημα στο δέρμα, με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολη γι αυτά η κατάποση ιδιαίτερα από τα μικρά παιδιά. Όμως στην παρούσα έρευνα όπως και κατά τον συγγραφέα (Appleton et al., 2012), διαπιστώνεται μέσα από την στατιστική επεξεργασία και την ανάλυση συσχέτισης (δενδρογράμματα, παραγοντική ανάλυση, ανάλυση παλινδρόμησης) ότι το αργιλικό κλάσμα εδάφους (2μm), αν και εμπλουτισμένο με άμορφα οξειδία Fe – Mn και οργανικές ενώσεις, δεν επηρεάζει την διαθεσιμότητα και κινητικότητα των βαρέων μετάλλων.

### Άμορφα Fe<sub>ox</sub> - Mn<sub>ox</sub>

Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παραγοντικής ανάλυσης πίνακας 4.18, διαπιστώνεται πως το εκχυλίσσιμο κλάσμα των στοιχείων ανθρωπογενούς προέλευσης (Pb,Cd,Zn,Cu) έχει άμεση σχέση με τα άμορφα Fe<sub>ox</sub> στις εκπλύσεις με EDTA, HNO<sub>3</sub> και την μέθοδο SBET. Η θετική αυτή συσχέτιση αποκαλύπτει την προσρόφηση των μετάλλων από τα άμορφα οξειδία του σιδήρου. Παρόμοιες διαδικασίες λαμβάνουν χώρα και στα γεωγενή στοιχεία Ni, Co και Mn από τα άμορφα Mn<sub>ox</sub>, όπου τα αποτελέσματα PCA αποκάλυψαν σημαντικές θετικές ή αρνητικές συσχετίσεις. Ειδικότερα για το φυτοδιαθέσιμο εκχυλίσσιμο κλάσμα του Ni και του Co, και το κινητικό εκχυλίσσιμο κλάσμα του Co και του As, διαπιστώνεται πως τα άμορφα Mn<sub>ox</sub> σύμφωνα με την ανάλυση παλινδρόμησης συνεισφέρουν στατιστικά σε σημαντικό βαθμό στον έλεγχο της διαθεσιμότητάς τους. Τις στενές σχέσεις των Ni, Co και Mn από τα άμορφα Mn<sub>ox</sub> έχουν επισημάνει οι (Alves et al.,

2011) σε εδάφη από την βορειοανατολική Πορτογαλία καθώς και οι (Keleperetzis et al., 2013) σε εδάφη της Θήβας. Όσο για το Cr, δεν εμφανίζεται να υπάρχει καμία σαφής σχέση με τα άμορφα  $Fe_{ox}$ - $Mn_{ox}$ , δεδομένο που δείχνει την ισχυρή δέσμευση του μετάλλου σε πιο σταθερές και αδρανείς γεωχημικά εδαφικές φάσεις όπως είναι τα πυριτικά ορυκτά ή τα κρυσταλλωμένα οξειδία του Fe.

#### Ψευδοολικές συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων μετάλλων

Η σημαντική επιρροή που έχουν οι τιμές των ψευδοολικών συγκεντρώσεων στη περιβαλλοντική διαθεσιμότητα των δυνητικά τοξικών στοιχείων έχει επισημανθεί εκτενώς από τους (Roussel et al., 2010; Sialelli et al., 2010; Li et al., 2013). Με τους παραπάνω ερευνητές θα συμφωνήσει και η παρούσα διατριβή, καθώς τα δεδομένα που εξάγονται από την ανάλυση παλινδρόμησης, δείχνουν μια ισχυρή εξάρτηση μεταξύ της βιοδιαθεσιμότητας και των ψευδοολικών συγκεντρώσεων και για τις 4 εκπλύσεις σε όλα τα ανθρωπογενή στοιχεία. Οι θετικοί βαθμοί συσχέτισης και τα υψηλά ποσοστά συμμετοχής ( $R^2_{ad}$ ) που έχουν οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις κατά την ανάλυση παλινδρόμησης 4.19 – 4.20, τις καθιστά ως ο καθοριστικότερος και σημαντικότερος παράγοντας ελέγχου της διαθεσιμότητας των ανθρωπογενών μετάλλων. Το ποσοστό πρόβλεψης της διαθεσιμότητας σχεδόν όλων των ανθρωπογενών στοιχείων και στις 4 εκπλύσεις, μόνο με τη συμμετοχή των ψευδοολικών συγκεντρώσεων ξεπερνάει σχεδόν πάντα το 75 – 80%. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των γεωγενών μετάλλων στο έδαφος κατά την διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό, φαίνεται πως συνεισφέρουν ελάχιστα στη εκχυλισιμότητα των στοιχείων. Στο διάγραμμα 4.3, αποτυπώνεται σαφέστατα η στενή σχέση που υπάρχει μεταξύ των διαθέσιμων και ψευδοολικών συγκεντρώσεων στα ανθρωπογενή στοιχεία καθώς και η διαφορά τους με τα γεωγενή.

#### Ψευδοολικές συγκεντρώσεις Ca - Mg

Με βάση την ανάλυση παλινδρόμησης, αποδεικνύεται πως οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις του Mg αλλά ιδιαίτερα του Ca, συμμετέχουν σε σημαντικό βαθμό στον έλεγχο ή την πρόβλεψη της διαθεσιμότητας όλων των στοιχείων,



ανεξαρτήτως έκπλυσης και πηγή προέλευσης. Το γεγονός αυτό έχουν τονίσει οι (Mingot et al., 2011) σε αλκαλικά εδάφη της Μαδρίτης κατά την προσρόφηση As από ανθρακικούς σχηματισμούς και οι (Li et al., 2013) στην πόλη Hangzhou, όπου το Ca θεωρείται σημαντικός παράγοντας ελέγχου της κινητικότητας του Pb. Στη περίπτωση των εδαφών της Αθήνας, η συνεισφορά των ψευδοολικών συγκεντρώσεων των Ca και Mg είναι σαφής, και αυτό αποτυπώνεται από το ποσοστό προβλεψιμότητας και τις θετικές συσχετίσεις που εμφανίζουν στην πλειονότητα των στοιχείων. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στους πίνακες 4.19 – 4.20 στα ανθρωπογενή στοιχεία και ειδικότερα στον Zn και στον Cu, σε όλες τις εκπλύσεις, οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις του Mg και του Ca παρουσιάζουν θετικές συσχετίσεις και καθορίζουν σε υψηλό ποσοστό τη διαθεσιμότητα των στοιχείων, το οποίο πολλές φορές ξεπερνάει το 80%. Στη πλειοψηφία των στοιχείων φυσικής προέλευσης, παρατηρείται πως οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις του Mg και του Ca έχουν θετική συνεισφορά, εκτός των φυτοδιαθέσιμων εκχυλίσεων του Ni και του Co όπου εκεί έχουν αρνητική συσχέτιση, και συμμετέχουν σε σημαντικό βαθμό στην πρόβλεψη της περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας των στοιχείων όπως φαίνεται αναλυτικά και στους πίνακες 4.19 – 4.20.

Οι θετικοί συσχετισμοί αντικατοπτρίζουν την προσρόφηση των ρύπων στις επιφάνειες των ασβεστολιθικών σχηματισμών. Τα ανθρακικά ορυκτά διαλύονται εύκολα ακόμα και με ασθενή οξέα, προκαλώντας έτσι την απελευθέρωση των βαρέων μετάλλων που έχουν προσροφήσει. Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό, πως οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις του Mg και του Ca καθίστανται ένας από τους σημαντικότερους εδαφικούς παράγοντες ελέγχου της διαθεσιμότητας των στοιχείων, είτε φυσικής είτε ανθρωπογενούς προέλευσης. Παρόλα αυτά, αν και η συμβολή τους στον έλεγχο της εκχυλισιμότητας των μετάλλων είναι ουσιαστική, χρήζει περισσότερης διερεύνησης.

#### Παρατηρήσεις:

Πρέπει να σημειωθεί πως οι μεταβλητές που προσδιορίζονται και αναλύονται σε αυτή την εργασία, δεν είναι οι μόνες που ελέγχουν την φυτοδιαθεσιμότητα, την κινητικότητα, την αντιδραστικότητα και την βιοπροσβασιμότητα των

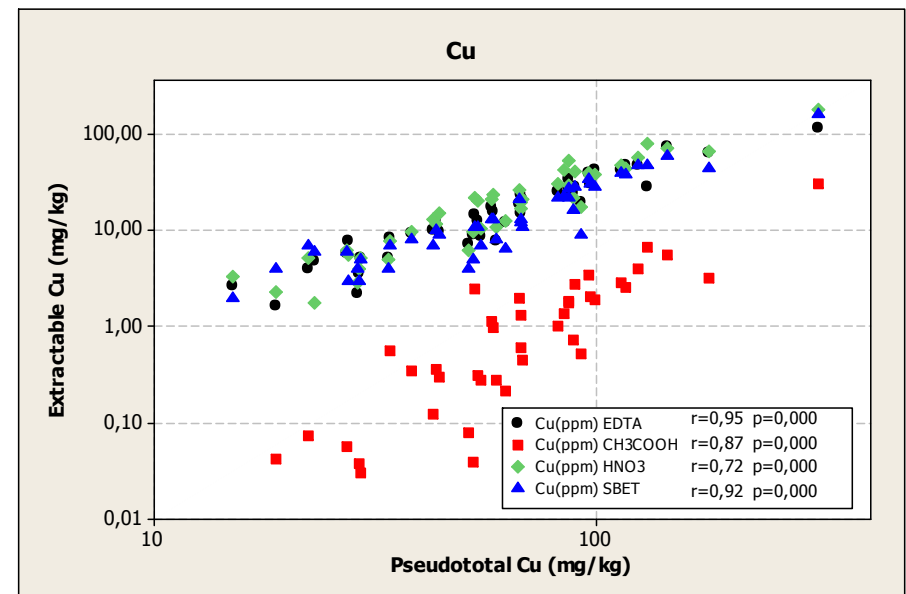
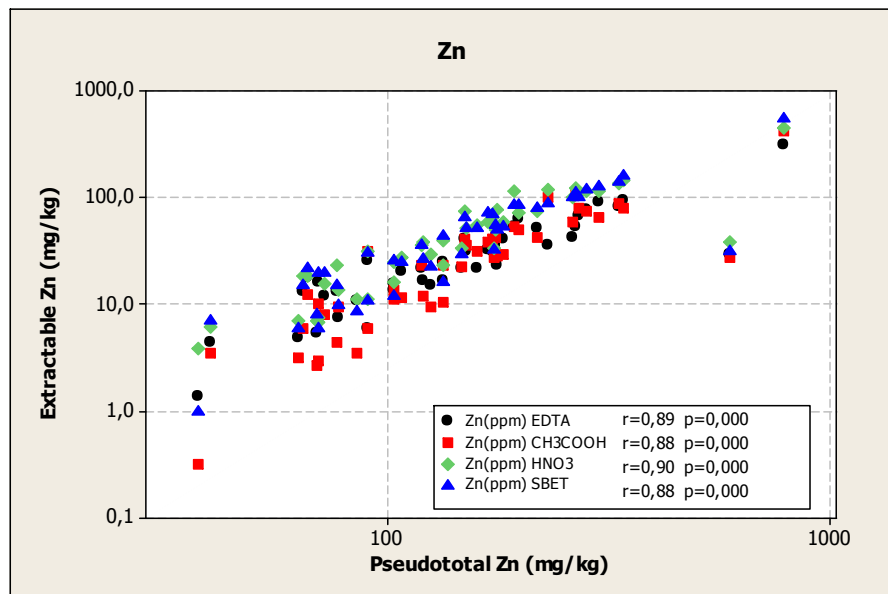
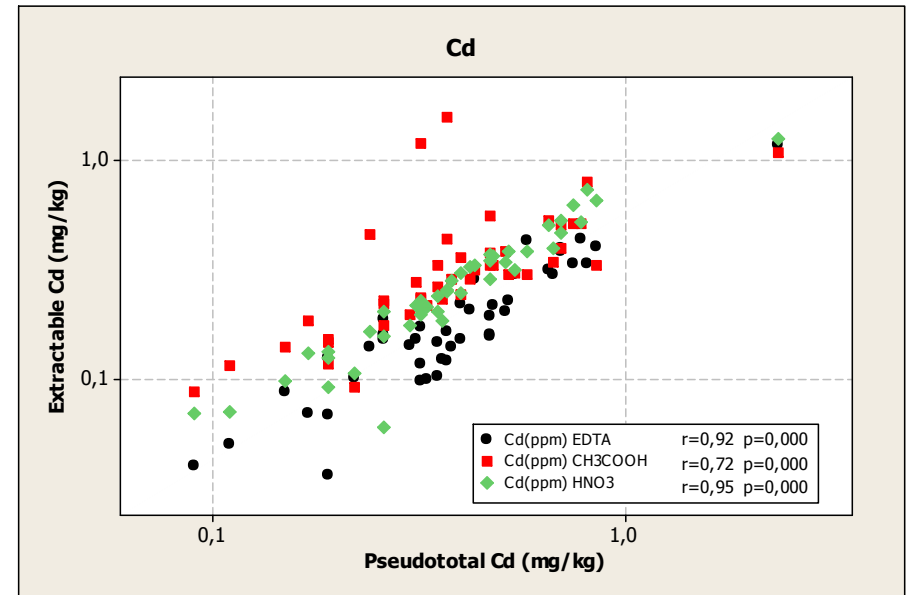
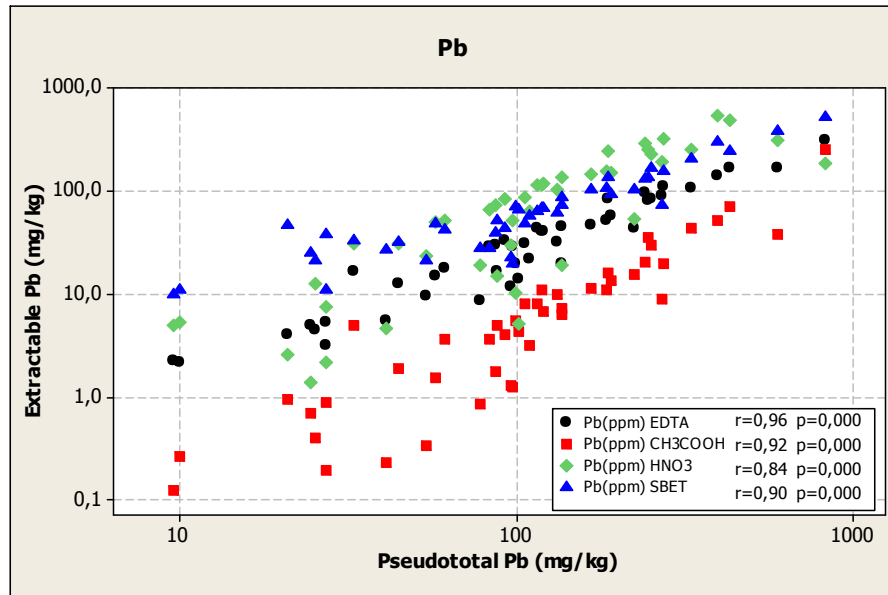
στοιχείων. Τα χαμηλά ποσοστά που παρουσιάζουν οι διορθωμένοι συντελεστές  $R^2_{adj}$  κατά την ανάλυση παλινδρόμησης στα γεωγενή στοιχεία, συνηγορούν στην άποψη αυτή.

Για παράδειγμα οι συγκεντρώσεις των κρυσταλλωμένων οξειδίων του Fe δεν υπολογίστηκαν στην παρούσα μελέτη, γι αυτό πιθανόν και τα χαμηλά ποσοστά των  $R^2_{adj}$  στα γεωγενή στοιχεία. Σε έρευνες όπως (Arpleton et al., 2012; Massoura et al., 2006; Kelepertzis et al., 2013) οι κρυσταλλικές μορφές των οξειδίων του Fe λαμβάνουν σημαντικό ρόλο ως εδαφικός παράγοντας και μάλιστα περιορίζουν τις διαθεσιμότητες των As, Ni και Cr αντίστοιχα με διαδικασίες προσρόφησης. Στην παρούσα μελέτη, οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις του Fe υπολογίστηκαν μόνο στην περίπτωση της φυτοδιαθεσιμότητας του As. Ο αρνητικός συντελεστής στην εξίσωση παλινδρόμησης δείχνει ότι ο Fe περιορίζει την απελευθέρωση του As από το έδαφος. Η αρνητική συσχέτιση μεταξύ του εκχυλίσμου As και των συγκεντρώσεων του Fe είναι συνήθης στη βιβλιογραφία και σύμφωνα με τον (Arpleton et al., 2012) έχει αποδοθεί στην απορρόφηση του As σε λιγότερα διαλυτά υδροξείδια του Fe.

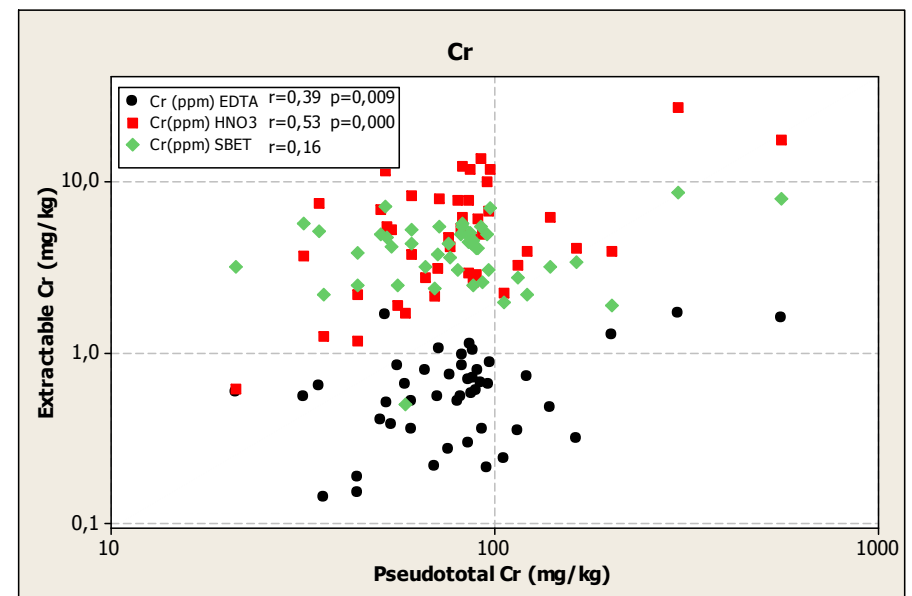
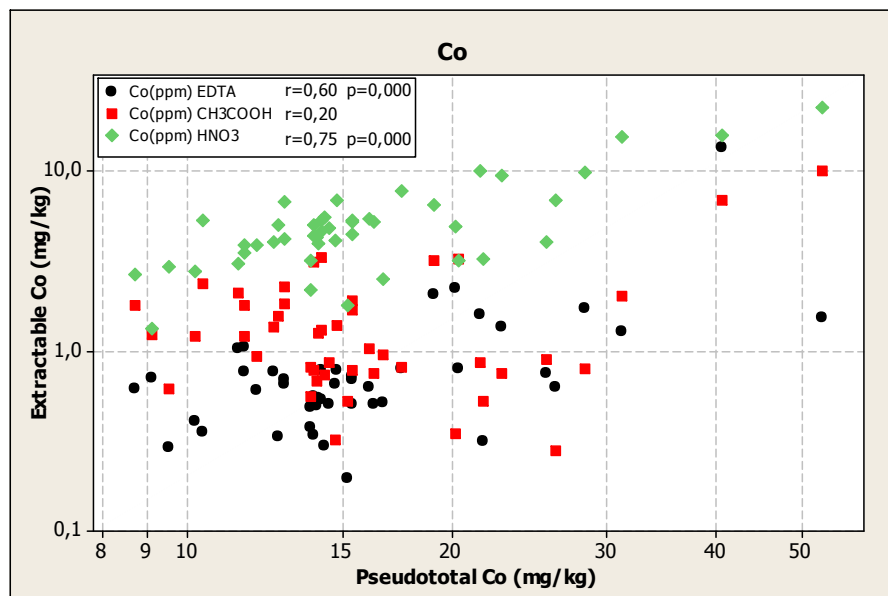
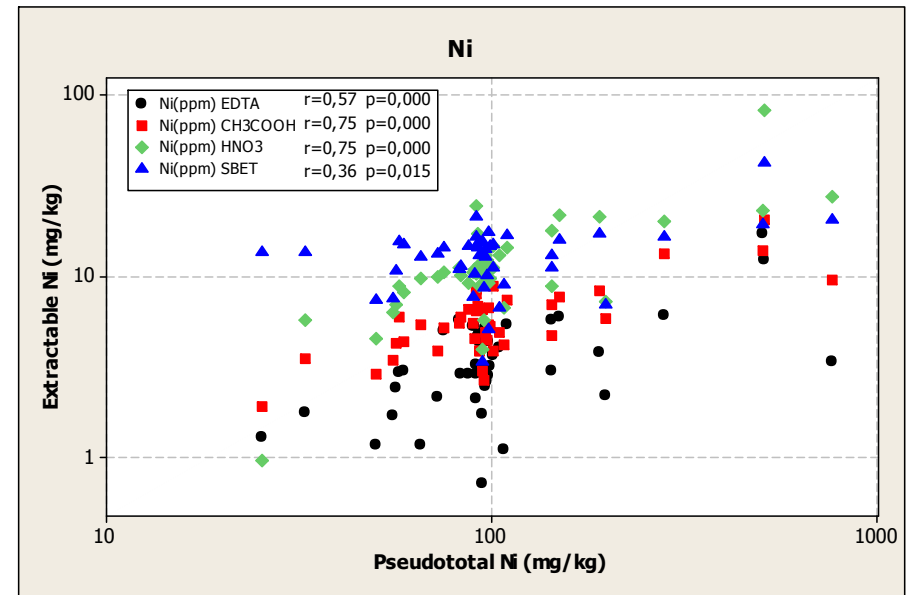
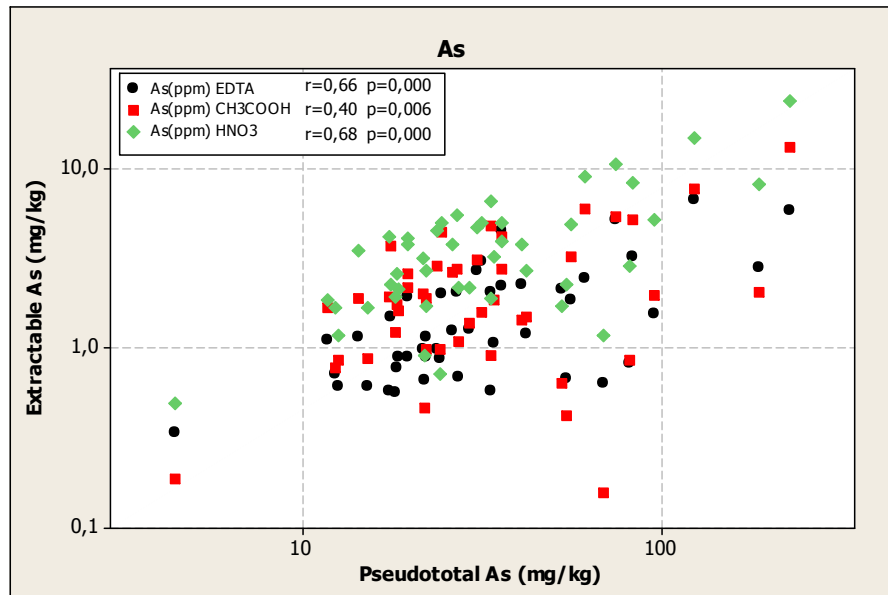
Επομένως, εκτός από τις ψευδοολικές συγκεντρώσεις του Fe, κρίνεται απαραίτητο να διερευνηθούν και να προσδιοριστούν επιπλέον εδαφικοί γεωχημικοί μεταβλητές, προκειμένου να βελτιωθούν τα ποσοστά συμμετοχής των παραγόντων ( $R^2_{ad}$ ) τόσο στα γεωγενή όσο και στα ανθρωπογενή μέταλλα.

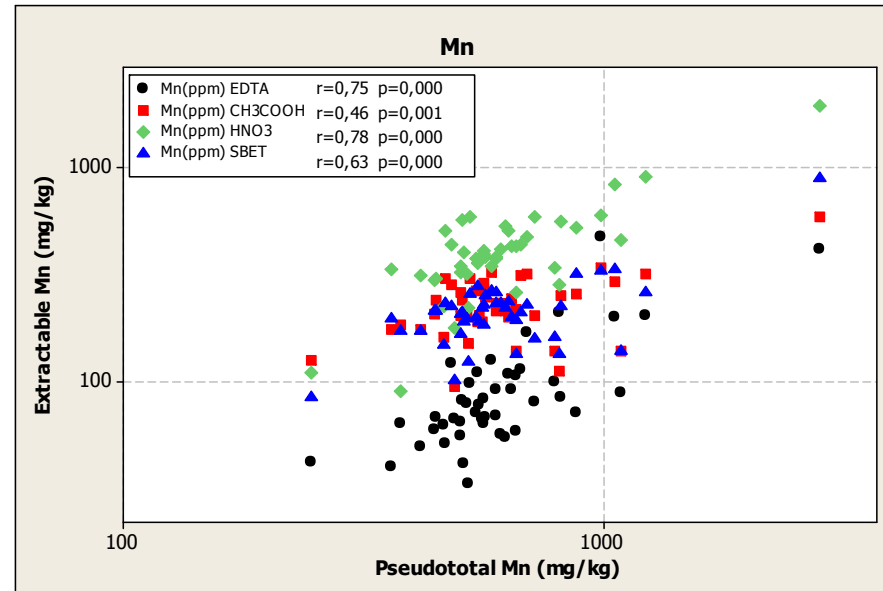
Επίσης, κρίνοντας από την ανάλυση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν από τις μεθόδους της στατιστικής επεξεργασίας που έγιναν, όπως διαγράμματα διασποράς (scatter plot), διαγράμματα πλαισίου ή θηκογράμματα (box plot) και ανάλυση παλινδρόμησης, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η διαφορά στο ποσοστό της εκχυλισιμότητας που διαπιστώνεται στις 4 εκπλύσεις μεταξύ των ανθρωπογενών και των γεωγενών στοιχείων, αλλά και τα χαμηλά ποσοστά συμμετοχής που έχουν οι εδαφικοί παράγοντες στον έλεγχο της διαθεσιμότητας στα γεωγενή μέταλλα σύμφωνα με τις εξισώσεις παλινδρόμησης, οφείλεται στους διαφορετικούς χημικούς δεσμούς που υπάρχουν μεταξύ των στοιχείων και του γεωχημικού περιβάλλοντος που βρίσκονται.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών





**Διαγράμματα 4.3:** Διαγράμματα συσχετίσεων μεταξύ των περιβαλλοντικών διαθεσιμοτήτων των στοιχείων και των ψευδοολικών συγκεντρώσεών τους. Οι συντελεστές ( $r$ ) και ( $p$ ) που εμφανίζονται είναι μεταξύ των εκχυλίσιμων συγκεντρώσεων και των ψευδοολικών. Οι διαφορές στις συσχετίσεις ανάμεσα στα ανθρωπογενή και γεωγενή στοιχεία είναι εμφανής και αυτό αποτυπώνεται και στα διαγράμματα και στους συντελεστές.

Καταλληλότητα της έκπλυσης με  $\text{HNO}_3$  ως «μοντέλο πρόγνωσης»  
περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων στα αθηναϊκά  
εδάφη

Πάντα υπήρχε η ανάγκη στις γεωχημικές έρευνες, να θεσπιστεί μια πιστοποιημένη διαδικασία όπου σχετικά γρήγορα και έγκυρα, θα υπολογιζόταν η περιβαλλοντική διαθεσιμότητα ή επικινδυνότητα των δυνητικά τοξικών στοιχείων στα εδάφη. Αρχικά ο (Romkens et al., 2009) εισήγαγε την έννοια της αντιδραστικότητας στο εδαφικό κλάσμα, μετά την έκπλυση με αραιό νιτρικό οξύ (0.43M), για να προσδιορίσει τις άμεσα διαθέσιμες εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις των Cd, Zn και Ni σε εδάφη στην Ταιβάν. Αυτού του είδους η έκπλυση μπορεί και απελευθερώνει βαρέα μέταλλα που έχουν προσροφηθεί σε επιφάνειες αργιλικών ορυκτών, σε χουμικές ενώσεις, σε ανθρακικά άλατα, σε άμορφα οξειδία του Fe – Mn καθώς και σε άλλες πιθανές ασταθείς γεωχημικά εδαφικές φάσεις. Επιπλέον οι (Rodrigues et al., 2013) έκαναν έκπλυση με  $\text{HNO}_3$  (0.43M) για να εξετάσουν την αντιδραστικές εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις των Pb, Cd, Zn, Cu σε αστικά εδάφη στο Πόρτο.

Και οι δύο οι μελέτες κατέληξαν στο συμπέρασμα πως οι εκχυλίσιμες αντιδραστικές συγκεντρώσεις μπορούν να αντικαταστήσουν και να επαληθεύσουν με μεγάλη επιτυχία τις φυτοδιαθέσιμες, τις κινητοποιήσιμες και βιοπροσβάσιμες εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις.

Στους πίνακες 4.29 – 4.30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης πολλαπλής παλινδρόμησης της παρούσης εργασίας, όπου η εκχύλιση με αραιό νιτρικό οξύ (0.43M) έχει αντικαταστήσει την διαλυτοποίηση με AQUA REGIA (ψευδοολικό περιεχόμενο), όπως προβλέπεται κανονικά. Για τα στοιχεία Zn, Ni, As, και Mn ο διορθωμένος συντελεστής προσδιορισμού  $R^2_{adj}$  εμφανίζει βελτιωμένες τιμές σε σχέση με τη διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό για όλων των ειδών τις διαθεσιμότητες, με μοναδική εξαίρεση να αποτελούν οι φυτοδιαθέσιμες εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις του Mn, όπου η διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό είχε μεγαλύτερα ποσοστά. Ειδικότερα, στην περίπτωση του As οι προβλέψεις με αραιό  $\text{HNO}_3$  βελτιώθηκαν σημαντικά φθάνοντας το ποσοστό του 67% για την φυτοδιαθεσιμότητα και το 75% για την κινητικότητα, σε αντίθεση με το 41% και 14% αντίστοιχα που ήταν κατά την διαλυτοποίηση με

το βασιλικό νερό. Επίσης η πρόβλεψη για την κινητικότητα του Νί άγγιξε το 75% και για την βιοπροσβασιμότητα του Μν το 60%, από 56% και 41% που ήταν με την πρόβλεψη με βασιλικό νερό. Αύξηση μικρότερης όμως κλίμακας παρουσίασε και η πρόβλεψη με αραιό νιτρικό οξύ για την περιβαλλοντικής διαθεσιμότητα του Ζν.

Αντίθετα οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις των στοιχείων Ρb και Cu προβλέφθηκαν με μεγαλύτερη ακρίβεια με την διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό. Αυτό πιθανόν να σημαίνει ότι τα εδαφικά «ψευδοοδικά» κλάσματα των συγκεκριμένων στοιχείων, να περιλαμβάνουν γεωχημικές φάσεις, οι οποίες να βρίσκονται σε ισορροπία με τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις τους (Kelepertzis et al., 2015). Για το Cd οι εκτιμήσεις με βάση το αραιό νιτρικό οξύ ήταν ίδιες με αυτές για το βασιλικό νερό, δείχνοντας έτσι ότι τα αντιδραστικές συγκεντρώσεις του στοιχείου συνδέονται στενά με το ψευδοοδικό περιεχόμενο στο έδαφος.

Παρά τα αυξημένα ποσοστά προβλέψεων στους διορθωμένους συντελεστές προσδιορισμού  $R^2_{adj}$  κατά την εφαρμογή με  $\text{HNO}_3$  (0.43M) για τα στοιχεία Ζν, Νί, As, και Μν, υπάρχουν ακόμα περιθώρια βελτίωσης στις εξισώσεις παλινδρόμησης ώστε να εκτιμηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η περιβαλλοντική διαθεσιμότητά τους. Αυτό θα γίνει συλλέγοντας περισσότερες πληροφορίες για τους εδαφικούς παράγοντες ή τις κρυσταλλικές μορφές των  $\text{Fe}_{ox}$ , όπου σε αυτές πιθανόν να φιλοξενούνται πολλά στοιχεία όπως As, Νί ή Cr (Kelepertzis and Argyraki, 2015).

Τέλος, όπως στην διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό έτσι και με εφαρμογή με  $\text{HNO}_3$  (0.43M), σύμφωνα με τις εξισώσεις παλινδρόμησης, το pH και η κοκκομετρία φαίνεται ότι δεν συνεισφέρουν στη διαθεσιμότητα των στοιχείων. Αντίθετα ο οργανικός άνθρακας και οι ψευδοοδικές συγκεντρώσεις των Ca και Mg, σε αρκετές περιπτώσεις ιδίως στη φυτοδιαθεσιμότητα, φαίνεται να ελέγχουν την εκχυλισιμότητα των στοιχείων σε σημαντικό στατιστικά ποσοστό.

**Πίνακας 4.29:** Οι εξισώσεις της ανάλυσης παλινδρόμησης για τις εκπλύσεις EDTA και CH<sub>3</sub>COOH. Το R<sup>2</sup><sub>(adj)</sub>(a) αντιστοιχεί όταν στις εξισώσεις συμμετέχει μόνο η έκπλυση με HNO<sub>3</sub>. Το R<sup>2</sup><sub>(adj)</sub>(b) αντιστοιχεί όταν στις εξισώσεις συμμετέχουν και οι υπόλοιποι εδαφικοί παράγοντες.

	Εξίσωση παλινδρόμησης	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub> (a)	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub> (b)
<u>EDTA</u>			
Pb	0,200 + 0,717 Pb HNO <sub>3</sub>	83,4%	/
Cd	- 0,380 + 0,778 Cd HNO <sub>3</sub> + 0,278 Organic C	74,2%	76,7%
Zn	- 0,0085 + 0,882 Zn HNO <sub>3</sub>	88,2%	/
Cu	- 4,14 + 1,15 Cu HNO <sub>3</sub> + 0,582 Fe Oxalic + 0,369 Ca AR	65,1%	73,1%
Cr	- 0,681 + 0,373 Cr HNO <sub>3</sub> + 0,610 Organic C	26,1%	49,3%
Ni	1,57 + 0,531 Ni HNO <sub>3</sub> + 0,541 Organic C - 0,351 Ca AR	45,0%	69,1%
Co	3,36 + 0,635 Co HNO <sub>3</sub> + 0,343 Organic C - 0,381 Mg AR - 0,510 Ca AR	36,2%	70,6%
As	- 0,255 + 0,758 As HNO <sub>3</sub>	67,1%	/
Mn	4,30 + 0,444 Mn HNO <sub>3</sub> + 0,355 Organic C - 0,505 Ca AR - 0,281 Mg AR	33,8%	81,8%
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>			
Pb	- 4,45 + 0,855 Pb HNO <sub>3</sub> + 0,727 Ca AR	64,8%	72,0%
Cd	- 0,108 + 0,683 Cd HNO <sub>3</sub>	50,5%	/
Zn	- 0,538 + 1,18 Zn HNO <sub>3</sub>	89,1%	/
Cu	- 5,01 + 3,26 Cu HNO <sub>3</sub>	71,0%	/
Ni	0,122 + 0,602 Ni HNO <sub>3</sub>	74,8%	/
Co	4,77 + 0,782 Co HNO <sub>3</sub> + 0,812 Organic C - 0,526 Ca AR - 1,21 Mn Oxalic	11,1%	69,1%
As	- 2,64 + 0,820 As HNO <sub>3</sub> + 0,492 Ca AR	74,6%	85,3%
Mn	1,39 + 0,331 Mn HNO <sub>3</sub> + 0,318 Organic C	50,2%	66,3%



**Πίνακας 4.30:** Οι εξισώσεις της ανάλυσης παλινδρόμησης για τη μέθοδο SBET. Το  $R^2_{(adj)(a)}$  αντιστοιχεί όταν στις εξισώσεις συμμετέχει μόνο η έκπλυση με  $HNO_3$ . Το  $R^2_{(adj)(b)}$  αντιστοιχεί όταν στις εξισώσεις συμμετέχουν και οι υπόλοιποι εδαφικοί παράγοντες.

	<b>Εξίσωση παλινδρόμησης</b>	<b><math>R^2_{adj(a)}</math></b>	<b><math>R^2_{adj(b)}</math></b>
<u>SBET</u>			
Pb	- 1,61 + 0,402 Pb $HNO_3$ + 0,538 Ca AR	52,4%	66,9%
Zn	- 1,15 + 0,979 Zn $HNO_3$ + 0,228 Ca AR	92,4%	93,6%
Cu	- 4,52 + 1,07 Cu $HNO_3$ + 0,328 Fe Oxalic + 0,608 Ca AR	65,4%	77,2%
Cr	- 1,70 + 0,260 Cr $HNO_3$ + 0,419 Ca AR	43,3%	68,7%
Ni	- 0,712 + 0,399 Ni $HNO_3$ + 0,278 Ca AR	32,1%	51,0%
Mn	1,10 + 0,442 Mn $HNO_3$ + 0,258 Organic C	59,7%	68,6%

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ



## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 5.1 Συμπεράσματα

Ο στόχος της παρούσης έρευνας είναι η διερεύνηση της περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας 9 δυνητικά τοξικών στοιχείων στα επιφανειακά αστικά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών. Ο στόχος επετεύχθη μέσω μιας σειράς 5 εκπλύσεων και τον προσδιορισμό των εδαφικών γεωχημικών παραγόντων που επηρεάζουν την διαθεσιμότητα των μετάλλων στο περιβάλλον. Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την μελέτη και την στατιστική ανάλυση των δεδομένων είναι τα εξής:

1. Η ποιότητα των χημικών αναλύσεων των εδαφικών δειγμάτων κρίνεται σχετικά ικανοποιητική, αν και σε μερικές περιπτώσεις υπήρχαν κάποιες αποκλίσεις.
2. Τα αποτελέσματα του ορυκτολογικού προσδιορισμού των εδαφικών δειγμάτων συμφωνούν με τους γεωλογικούς σχηματισμούς της περιοχής καθώς και με τα προϊόντα εξαλλοίωσης τους. Επικρατούν ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης και έπονται ο αλβίτης, ο ιλλίτης και ο χλωρίτης.
3. Τα στοιχεία χωρίζονται σε δύο ομάδες ανάλογα με την πηγή προέλευσης, τα ανθρωπογενή {Pb, Cd, Zn, Cu} και τα γεωγενή {Mn, Cr, Ni, Co, As}.
4. Παρά τις αυξημένες ψευδοολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων γεωγενούς προέλευσης, παρουσιάζουν μειωμένες διαθεσιμότητες (φυτοδιαθεσιμότητα, κινητικότητα, αντιδραστικότητα και βιοπροσβασιμότητα) εξαιτίας της δέσμευσής τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς στο κρυσταλλικό πλέγμα των πυριτικών ορυκτών. Εξαίρεση αποτελεί το Mn που εμφανίζει σχετικά αυξημένες διαθεσιμότητες, πιθανόν λόγω των άμορφων φάσεων με τις οποίες εντοπίζεται στο έδαφος (SEM) και οι οποίες είναι πιο εύκολα εκχυλίσιμες.

5. Τα ανθρωπογενή στοιχεία {Pb, Cd, Zn,Cu} παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές εκχύλισης από τα γεωγενή στη φυτοδιαθεσιμότητα, στην αντιδραστικότητα και την βιοπροσβασιμότητα. Αυτό οφείλεται από την πηγή προέλευσης τους και τους επακόλουθους ασθενείς δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των μετάλλων και των ασταθών γεωχημικά εδαφικών φάσεων που τα φιλοξενούν. Εξαίρεση αποτελούν τα ποσοστά της κινητικότητας, που εκτός του καδμίου για τα υπόλοιπα μέταλλα κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Τα επικίνδυνα για την υγεία και το περιβάλλον στοιχεία, Pb και Cd, εμφανίζουν αυξημένη βιοπροσβασιμότητα (Pb 60%), ιδιαίτερα αυξημένη αντιδραστικότητα (Pb και Cd > 70% ) και κινητικότητα (Cd >70%). Γενικά σχεδόν όλα τα ανθρωπογενή στοιχεία έχουν σταθερή περιβαλλοντική διαθεσιμότητα άνω του 20%, σε αντίθεση με τα γεωγενή, που εκτός από το Mn, η διαθεσιμότητα τους δεν ξεπερνάει το 15%.
6. Από τα ανθρωπογενή στοιχεία ο Pb και το Cd είναι τα στοιχεία που εμφανίζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά εκχυλισιμότητας και στις 4 εκπλύσεις και από τα γεωγενή το Mn. Το Cr σε όλες τις εκπλύσεις είναι το τελευταίο στοιχείο που εμφανίζει τις χαμηλότερες διαθεσιμότητες και μάλιστα κάτω του 10%.
7. Οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις των ανθρωπογενών μετάλλων είναι ο επικρατέστερος παράγοντας που καθορίζει την περιβαλλοντική διαθεσιμότητα. Η θετική συσχέτιση που υπάρχει μεταξύ των μετάλλων και των αντίστοιχων ψευδοολικών συγκεντρώσεων τους, δείχνει ότι η διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη εκτίμηση της περιβαλλοντικής επικινδυνότητας των αστικών εδαφών, αλλά μόνο για τα στοιχεία που έχουν ανθρωπογενή προέλευση.
8. Από τους εδαφικούς παράγοντες διαπιστώνεται πως τα άμορφα  $Fe_{ox}$  επηρεάζουν τις διαθεσιμότητες των ανθρωπογενών μετάλλων, ενώ από τα γεωγενή το Ni, Co και το Mn επηρεάζονται από τα άμορφα  $Mn_{ox}$ , ενώ η φυτοδιαθεσιμότητα του Cr καθώς και η γενική διαθεσιμότητα του Mn

καθορίζονται από τον οργανικό άνθρακα. Για την διαθεσιμότητα του As φαίνεται ότι οι γεωχημικοί παράγοντες δεν συνεισφέρουν καθόλου. Το pH και η κοκκομετρία δεν έχουν καμία συμβολή στη διαθεσιμότητα καμίας από τις δύο ομάδες.

9. Οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις Ca και Mg αποδεικνύεται πως είναι ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τις εκχυλισιμότητες τόσο των ανθρωπογενών όσο και των γεωγενών στοιχείων και στις 4 εκπλύσεις (EDTA, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, SBET ). Το γεγονός ότι υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ των διαθεσιμότητων των μετάλλων και των ψευδοολικών συγκεντρώσεων των Ca και Mg, σημαίνει ότι τα ανθρακικά πετρώματα και ορυκτά που υπάρχουν στην επιφάνεια του λεκανοπεδίου προσροφούν εύκολα ρύπους. Επίσης οι ανθρακικοί σχηματισμοί μπορούν να διαλυθούν εύκολα από τα οξέα, με αποτέλεσμα την αποδέσμευση των ρύπων που έχουν προσροφήσει.
10. Το αραιό HNO<sub>3</sub> ως «μοντέλο πρόγνωσης» της περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων στα αθηναϊκά αστικά εδάφη παρουσίασε ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Οι διαθεσιμότητες των στοιχείων Zn, Ni, As και Mn και στις 3 σχεδόν εκπλύσεις (EDTA, CH<sub>3</sub>COOH, SBET ), προβλέπονταν καλύτερα από την έκπλυση με HNO<sub>3</sub> παρά με βασιλικό νερό.
11. Τα ποσοστά εκχυλισιμότητας μεταξύ της έκπλυσης με αραιό νιτρικό οξύ και της μεθόδου SBET, είναι σχεδόν παρόμοια μεταξύ τους για όλα τα στοιχεία ανεξαρτήτου προελεύσεων, εκτός του Pb και του Mn. Συνεπώς, τα ποσοστά της αντιδραστικότητας θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε πρώτη φάση σαν εκτίμηση της βιοπροσβασιμότητας χωρίς να διεξαχθεί η μέθοδος SBET.

## 5.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Σύμφωνα και με τα προαναφερθέντα συμπεράσματα καθίσταται σαφές πως η ολοκλήρωση της παρούσης γεωχημικής περιβαλλοντικής έρευνας σηματοδοτεί την αναγκαιότητα για εκτενέστερη έρευνα σε συγκεκριμένα αντικείμενα. Αναλυτικότερα:

- Τακτικός επανέλεγχος των αστικών εδαφών του λεκανοπεδίου ανά περιοδικά χρονικά διαστήματα (5 ή 10 έτη), για να εξακριβωθεί αν και σε ποιο βαθμό υπάρχουν μεταβολές στην περιβαλλοντική διαθεσιμότητα συγκριμένων τοξικών μετάλλων, κυρίως των ανθρωπογενών (Pb και Cd) κατά τη διάρκεια των ετών.
- Εξέταση της περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας των στοιχείων ανά περιοδικά χρονικά διαστήματα για να διαπιστωθεί αν υπάρχει ανάκαμψη ύστερα και από τη θέσπιση και λήψη ειδικών μέτρων αντιμετώπισης περιβαλλοντικών προβλημάτων (π.χ χρήση αμόλυβδης βενζίνης), ή ακόμα αν υπάρχει οικολογική επιβάρυνση μετά την επιδείνωση της οικονομίας (αιθαλομίχλη τον χειμώνα).
- Έρευνα στα εδάφη των περιαστικών περιοχών του λεκανοπεδίου, για παράδειγμα το Θριάσιο πεδίο ή τα Μεσόγεια, για να εξεταστεί αν εμφανίζουν παρόμοια ή διαφορετική εικόνα από αυτή του λεκανοπεδίου Αθηνών όσον αφορά την περιβαλλοντική διαθεσιμότητα, και αν υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ τους στις πηγές προέλευσης των βαρέων μετάλλων εξαιτίας της εγγύτητάς τους.
- Μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας, κινητικότητας και βιοπροσβασιμότητας άλλων μετάλλων όπως του Sn, Sb ή της ομάδας των πλατινοειδών στα ίδια εδαφικά δείγματα που υπάρχουν.
- Να εξεταστούν και άλλοι γεωχημικοί μεταβλητές όπως για παράδειγμα τα βακτήρια ή οι κλιματικές συνθήκες, για να διαπιστωθεί αν και κατά πόσο καθορίζουν ή επηρεάζουν την κινητικότητα ορισμένων στοιχείων στη

- συγκεκριμένη περιοχή μελέτης και να βελτιωθεί με αυτό τον τρόπο η πρόβλεψη της διαθεσιμότητάς τους.
- Πραγματοποίηση νέων μεθόδων ή εκπλύσεων για την κατανόηση της βιοπροσβασιμότητας μέσω και άλλων οδών εισόδου στον ανθρώπινο οργανισμό π.χ το αναπνευστικό, στην ίδια περιοχή έρευνας.
  - Εξέταση της βιοπροσβασιμότητας των βαρέων μετάλλων από σκόνη σπιτιών ή κλειστών δημόσιων χώρων π.χ σχολεία, δημόσιες υπηρεσίες, εστιατόρια, κινηματογράφοι κ.λπ.
  - Κατασκευή ολοκληρωμένων γεωχημικών χαρτών με την βοήθεια των G.I.S, όπου θα γίνεται ψηφιακή απεικόνιση της φυτοδιαθεσιμότητας, της βιοπροσβασιμότητας και της κινητικότητας συγκεκριμένων μετάλλων στα εδάφη ολόκληρου του λεκανοπεδίου Αθηνών. Μέσω αυτών των χαρτών θα εντοπίζονται ευκολότερα οι επιβαρυμένες περιοχές, και θα πραγματοποιούνται στοχευμένες κινήσεις για την αποκατάσταση του προβλήματος.
  - Πραγματοποίηση ανάλογης γεωχημικής περιβαλλοντικής έρευνας σε συγκεκριμένες υποβαθμισμένες περιβαλλοντικά περιοχές όπως, περιμετρικά του Χ.Υ.Τ.Α των Άνω Λιοσίων, στην βιομηχανική περιοχή του Ελαιώνα και στην παλιά βιομηχανική περιοχή του Πειραιά Κερασίни – Δραπετσώνα.
  - Περαιτέρω εργαστηριακή έρευνα προκειμένου να αποδειχθεί, αν η έκπλυση με αραιό νιτρικό οξύ είναι κατάλληλη σαν «μοντέλο πρόγνωσης» για την περιβαλλοντική διαθεσιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων ποικίλης προέλευσης στα αστικά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών.

# **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**



## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

**Abrahams P. W.**, 2002. Soils: their implications to human health. *Sci. Total Environ.* 291:1-32.

**Adriano D.C.**, 2001. Trace elements in terrestrial environments – Biochemistry, Bioavailability and risks of metal. Springer – Verlag, New York, pp 867.

**Ajmone-Marsan F.**, Biasioli M., 2010. Trace elements in soil of urban areas. *Water, Air and Soil Pollution* 213, 121-143.

**Alves S.**, Trancoso M.A., Goncalves M., Correia dos Santos M.M., 2011. A nickel availability study in serpentinized areas of Portugal. *Geoderma* 164, 155-163.

**Anagnostopoulou M.A.**, Philip Day J., Lead concentrations and isotope ratios in street dust in major cities in Greece in relation to use of lead in petrol. *Science of the Total Environment* 2006; 367, 791 – 799.

**Appleton J.D.**, Cave M.R., Wragg J., Anthropogenic and geogenic impacts on arsenic bioaccessibility in UK topsoils. *Science of the Total Environment* 2012; 435 – 436: 21 – 29.

**Appleton J.D.**, Cave M.R., Wragg J., Modelling lead bioaccessibility in urban topsoils based on data from Glasgow, London, Northampton and Swansea, UK. *Environmental pollution* 2012; 171, 265 – 272.

**Argyrazi A.**, Kelepertzis E., 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* 2014; 482 – 483: 366 – 377.

**Argyrazi A.**, Kelepertzis E., Fligos G., Athanasiou E., Gardiakos K. , and Kourgia V., Geochemical mapping of urban soils in Athens, Greece – Preliminary results. *Bulletin of the Geological Society of the Greece*, vol. XLVII 2013, Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Congress, Chania, Sept. 2013.

**Beckett P.H.T.**, 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge – Treated soils. *Advances in soil Science*; vol 9, pp143 – 176.

- Bouyoucos, G.J.**, 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soil. *Agronomy Journal* 54: 464 – 465.
- Chorover J.**, Kretzschmar R., Pichel-Garcia F., Sparks D.L., Soil biogeochemical processes within critical zone. *Elements* 2007; vol 3, pp 321-326.
- Chronopoulos J.**, Haidouti C., Chronopoulou-Sereli A., Massas I., 1997. Variations in plant and soil lead and cadmium content in urban parks in Athens, Greece. *The Science of the Total Environment* 196, 91 – 98.
- Davis A.**, Ruby M.V., and Bergstrom P.D., 1992. *Environmental Science & Technology*. 26: 461 – 468.
- Dean J.**, 2007. *Bioavailability, Bioaccessibility and Mobility of Environmental Contaminants*. School of Applied Sciences, Northumbria University, Newcastle, UK, John Wiley & Sons, Ltd.
- Dong-sheng G.**, Peart M.R., 2006. Heavy metal concentrations in plants and soils at roadside locations and parks of urban Guangzhou. *Journal of Environmental Sciences* Vol18, No3, pp 495 – 502.
- Dutch Target and Intervention Values (the New Dutch List)**, February 2000, Annexes Circular on target values and intervention values for soil remediation
- Economou-Eliopoulos M.**, Megremi I., Vasilatos Ch., “Factors controlling the heterogeneous distribution of Cr(VI) in soil, plants and groundwater: evidence from the Assopos Basin, Greece”, *Chemie Erde – Geochemistry* 2011; 71, 39-52.
- Gong C.**, Donahoe R.J., An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils. *Appl. Geochem.* 1997; Vol 12, Issue 3: 243 – 254.
- Houba V. J. G.**, Lexmond T.M., van der Novozamsky I., Lee J.J., 1996. State of the art and future developments in soil analysis for the bioavailability assessment. *Sci. Total Environment* 178, 21 – 28.
- Hu Y.**, Liu X., Bai J., Shih K., Zeng E., Cheng H., 2013. Assessment of heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20:6150 – 6159.

**Johnson D**, Bretsch J. 2002. Soil lead and children's BLL Levels in Syracuse, NY, USA. *Environ Geochem Health* 24(4):375–385.

**Kabata – Pendias A.**, Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1992, pp 365.

**Kabata – Pendias A.**, Mukherjee A.B., Trace elements from soil to Human, Springer ed. (2007) 561p.

**Katsikatsos G.**, Migiros G., Triantafyllis M., Mettos A., 1986a. Geological structure of Internal Hellenides (E. Thessaly – SW Macedonia, Euboea – Attica – Northern Cyclades Islands and Lesvos). *Geological and Geophysical Research, Special Issue* 191 – 212.

**Kelepertzis E.**, Argyraki A., Geochemical associations for evaluating the availability of potentially harmful elements in urban soils: Lessons learnt from Athens, Greece. *Appl. Geochem.* 2015 ; 59: 63 – 73.

**Kelepertzis E.**, Stathopoulou E., 2013. Availability of geogenic heavy metals in soils of Thiva town (central Greece), *Environ. Monit. Asses.*, Springer, 185, 9603 – 9618.

**Lepsius P.**, 1893. *Geologie von Attica. Ein Beitrag zur Lehre vom Metamorphismus der Gesteine.* 1956, Berlin 1893 & μετάφραση Γ. Βουγιούκα Βιβλιοθήκη Μαρασλή, σελ 592, Αθήνα 1906.

**Li Y.**, Zhang M-k., 2013. A comparison of physiologically based extraction test (PBET) and single-extraction methods for release of Cu, Zn and Pb from mildly acidic and alkali soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 3140 – 3148.

**Li Z.**, Shuman LM., 1996. Heavy metal movement in metal contaminated soil profiles. *Soil Sci.* 161: 656-665.

**Luo Xiao – san.**, Yu Shen., Li Xiang – dong., 2011. Distribution, availability and sources of trace metals in different size fractions of urban soils in Hong – Kong: implications for assessing the risk to human health. *Environmental Pollution*, 159, 1317 – 1326.

**Luo Xiao – san.**, Yu Shen., Li Xiang – dong., 2012. The mobility, bioavailability and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 27, p 995 – 1004.

**Luo Xiao – san.**, Yu Shen., Zhu Yong-guan., Li Xiang – dong., 2012. Trace elements contamination in urban soils of China. *Science of the Total Environment*. 421 – 422, 17 – 30.

**Madrid F.**, Diaz – Barrientos E., Madrid L., Availability and bio-accessibility of metals in the clay fraction of urban soils of Sevilla. *Environmental Pollution* 2008; 156, 605 – 610. (A)

**Madrid F.**, Reinoso R., Florido M.C., Barrientos D., Aimone – mArsan F., Davidson C.M., Madrid L., Estimating the extractability of potentially toxic metals in urban soils: A comparison of several extracting solutions. *Environmental pollution* 2007; 147, 713 – 722.

**Madrid F.**, Biasioli M., Aimone – Marsan., Availability and Bioaccessibility in Fine Particles of some Urban soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Springer., 2008; 55, 21 – 32. (B)

**Maloutas Th.**, Psycharis J.,Gospodini A., Christopoulou O., 2000. Vertical differentiation in Athens and its impact on residential segregation, *Seventeen texts on planning in cities and development*. Volos, University of Thessaly Press, 223 – 249.

**Manta D S.**, Angelone M., Bellanca A., Neri R., Sprovieri M., 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily) Italy. *The Science of the Total Environment*. 300: 229 – 243.

**Marsan – Ajmone F.**, Biasioli M., Trace Elements in Soils of Urban Areas, *Water Air Soil Pollution*, 2010; 213 : 121 – 143.

**Massas I.**, Ehalotis 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 Soil Pollut* 212: 51 – 63.

**Massas I.**, Kalivas D., Ehalotis C., Gasparatos D., 2013. Total and available heavy metal concentrations in soils of the Thriassio plain (Greece) and assessment of soil pollution indexes. *Environ Monit Asses*

**Massoura S.T.**, Echevarria G., Bequer T., GhanBaja J., Leclerc-Cessac E., Morel J-L., 2006. Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils. *Geoderma* 136, 28-37.

**Meers E.**, Samson R., Tack F.M.G., Ruttens A., Vandegehuchte M., Vangronsveld J., Verloo M.G., 2007. Phytoavailability assessment of heavy

metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany* 60, 385 – 396.

**Mielke, H.W.**, C.R. Gonzales, M.K. Smith, P.W. Mielke. (1999). The urban environment and children's health: Soils as an integrator of lead, zinc, and cadmium in New Orleans, Louisiana, USA. *Environmental Research (Section A)*, Vol. 81: 117-129.

**Mingot J.**, De Miguel E., Chacon E., 2011. Assessment of oral bioaccessibility of arsenic in playground soil in Madrid (Spain). At three – method comparison and implications for risk assessment. *Chemosphere* 84, 1386 – 1391.

**Mountrakis, D.**, Sapountzis, E., Kiliyas, A., Eleftheriadis, G. & Christofides, G., 1983. Paleogeographic conditions in the western pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area. *Canadian Journal of Ear. Sc.*, 20, 1673-1681.

**Ontario** Ministry of the Environment, 2002, Soil Investigation and Human Health Risk Assessment for the Rodney Street Community, Port Colborne, Ontario Council of University Libraries and Member Libraries, 582.

**Oomen A. G.**, Hack A., Minekus M., Zeijdner E., Cornelis C., Schoeters G., Verstraete W., Van de Wiele T., Wragg J., Rompelberg C.J.M., Sips A.J.A.M., Van Wijner J.H., 2002. Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environ. Sci.Techon.* 36, 3326 – 3334.

**Papanikolaou. D.**, 1986. Late Cretaceous Paleogeography of the Metamorphic Hellenides. *Geol. Geoph. Res., IGME. Hors serie volume in honor of Prof. Papastamatiou*, 315 – 328.

**Paustenbach DJ.**, 2000 The practice of exposure assessment: a state-of-the-art review. *J Toxicol Environ Health B* 3:179 –291

**Pelfrene A.**, Waterlot C., Mazzuca M., Nisse C., Bidar G., Douay F., 2011. Assessing Cd, Pb, Zn human bioaccessibility in smelter-contaminated agricultural topsoils (northern France). *Environ. Geochem. Health* 33: 477-493.

**Pelfrene A.**, Waterlot C., Mazzuca M., Nisse C., Cuny D., Richard A., Denys S., Heyman C., Roussel H., Bidar G., Douay F., 2012 Bioaccessibility of trace

elements as affected by soil parameters in smelter-contaminated soils: a statistical approach. *Environ. Pollut.* 160, 130-138.

**Poggio L.**, Vrscaj B., Schulin R., Hepperle E., Marsan A.F., 2009. Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy). *Environmental pollution.* 157, 680 – 689.

**Quevauviller P.**, Lachia M., Barahona E., Rauret G., Ure A., Gomez A. and Muntau H., 1996. Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedure prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. *The Science of total Environment* 178,127 – 132.

**Quevauviller P.**, Rauret G., Rubio R., Lopez – Sanchez J – F., Ure A., Bacon J., Muntau H., 1997. Certified references materials for the quality control of EDTA and acetic acid and extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484). *Fresenius J Anal Chem* 357: 611 – 618.

**Ramsey M.H.**, Thompson M. and Banerjee E.K., A Realistic Assessment of Analytical Data Quality from Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, 1987, *Analytical Proceedings*, Vol. 24, pp260 – 265.

**Ramsey M.H.**, and Argyraki A., Estimation of Measurement Uncertainty from Field Sampling Implications for the Classification of Contaminated Land, *The Science of the Total Environment*, 1997, Vol 198, pp243 – 257.

**Ramsey M.H.**, Sampling as a Source of Measurement Uncertainty: Techniques for Quantification and Comparison with Analytical Sources, 1998, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol 13, pp 97 – 104.

**Riga – Karandinos A. N.**, Saitanis C.J., Arapis G., First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top – soils in Athens, Greece, *Water, Air and Soil Pollution*, Springer, 2006, 172: 3 – 20.

**Rodrigues S.M.**, Cruz N., Coelho C., Henriques B., Carvalho L., Duarte A.C., Pereira E. , Römken Paul F.A.M., Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: Chemical availability as the central concept. *Environmental pollution* 2012; 30: 1 – 9.

**Rodrigues S.M.**, Henriques B., Ferreira da Silva., Pereira M. E., Duarte A. C., Romkens P.F.A.M., Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I

– The role of key soil properties in the variation of contaminants' reactivity. *Chemosphere* 2010; 81, 1549 – 1559.

**Romkens P.**, Guo H-Y., Chu C-L., Liu T-S., Chiang C-F., Koopmans G., 2009. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning. *J. Soils Sediments* 9, 216 – 228.

**Rose A.W.**, Hawkes h.E.,Webb J.S., *Geochemistry in mineral exploration.* 1979 2<sup>nd</sup> Ed. Academic Press.

**Roussel H.**, Waterlot C., Pelfrene A., Pruvot C., Mazzuca M., Douay F.,2010. Cd, Pb, and Zn oral bioaccessibility of urban soils contaminated in the past by atmospheric emissions from two lead and zinc smelters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 58, 945 – 954.

**Sahuquilo A.**, Rigol A., Rauret G., 2003. Overview of the use of leaching extraction tests for the risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends Anal. Chem* 22, 152 – 159.

**Schulte E.E.**, Hoskins B., 1995. Recommended soil organ C matter tests. *Citeseer.* Chapter 8, 52 – 60.

**Selinus O.**, Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh., Smedley., *Essentials of Medical – Impacts of the natural environment of public health.* Elsevier Academic Press. 2005. pp812.

**Shi G.**, Chen Z., Xu S., Zhang J., Wang L., Bi C., Teng J., 2008. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. *Environmental Pollution* 156, 251 – 260.

**Sialelli J.**, Urquhart G J., Davidson C M., Hursthouse A S., 2010. Use of a physiologically based extraction test to estimate the human bioaccessibility of potentially toxic elements in urban soils from the city of Glasgow, UK. *Environ. Geochem. Health* 32, 517 – 527.

**Siegel F.**, 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals,* Springer ed.

**Smith B.F.L.**, 1984. The determination of silicon in ammonium oxalate extracts of soils. *Communications in soil science and plant analysis.* 15, 3, 199 – 204.

**Stavrakis P.**, Vergou-Vichou K., Fosse G., Makropoulos V., Demetriades A., Vlachoyiannis N., 1994. A multidisciplinary study on the effects of

environmental contamination on the human population of the Lavrion urban area, Hellas. In: S.P. Varnavas (Editor), Environmental Contamination. 6th International Conference, Delphi, Greece, CEP Consultants, Edinburgh: 20 - 22.

**Tessier A.**, Cambell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Elements. Analytical Geochemistry Vol 51, No.7.

**Thompson M.**, Howarth R.J., 1978. A new approach to the estimation of analytical precision. Journal of Geochemical Exploration. 9, 23 – 30.

**Tristan E.**, Demetriades A., Ramsey M.H., Rosenbaum M.S., Stavrakis P., Thornton I., Vassiliades E., Vergou-Vichou K., 2000. Spatially Resolved Hazard and Exposure Assessments: An Example of Lead in Soil at Lavrion, Greece. Environmental Research, Section A, 82: 33-4

**Ure A.M.**, Quevauviller P., Muntau H., Griepink B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, Int. J. Environ. Anal. Chem. 51. 135 – 151.

**Villalobos M.**, Bargar J., Sposito G., 2005. Trace metal retention on biogenic manganese oxide nanoparticles. Elements 1, 223 – 226.

**Walkey A.**, Black I.A., An examination of degtjareff method for determination of soil organic matter and proposed modification of the chromic acid in soil analysis. Exp. J. Soil Sci, 1934.

**Wilson M.A.**, Burt R., Indorante S.J., Jenkins A.B., Chiaretti J.V., Ulmer M. G., Scheyer J.M., 2008. Geochemistry in the modern soil survey program. Environ Monit Assess, 139: 151 – 171.

**Wong C.**, Li X., Thornton I., 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals, Environmental pollution, 142: 1 – 16.

**Wei B.**, Yang L., 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. Microchemical Journal 94, 99 – 107.



**Yassoglou N.**, Kosmas C., Asimakopoulos J., Kallianou C., 1987. Heavy Metal Contamination of Roadside Soils in the Greater Athens Area. *Environmental Pollution* 47, 293 – 304.

## **ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

**Bury J.B**, Meiggs R., Ιστορία της Αρχαίας Ελλάδας, Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Τρίτη έκδοση, Αθήνα 1998.

**Dakin D.**, Η ενοποίηση της Ελλάδας 1170 – 1923, Μετάφραση: Ξανθόπουλος Α. 5η ανατύπωση. Μορφωτικό Ίδρυμα Εθνικής Τραπέζης, Αθήνα 2005.

**Δημητριάδης Α.** Βέργου, Α., Βλαχογιάννης Ν., 2000. Η ρύπανση της Λαυρεωτικής χερσονήσου και του αστικού περιβάλλοντος του Λαυρίου από τα μεταλλευτικά-μεταλλουργικά απορρίμματα και οι επιπτώσεις στην υγεία του τοπικού πληθυσμού, 52.

**Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών**, 1992. Κλιματικά δεδομένα για την περιοχή του λεκανοπεδίου Αθηνών.

**Ελληνική Δημοκρατία**, Ελληνική Στατιστική Υπηρεσία (ΕΛΣΤΑΤ), Απογραφή του πληθυσμού της πόλης των Αθηνών.

**Κατσικάτσος Γ.**, 1992. Γεωλογία Ελλάδας. Εκδ. ΟΕΔΒ.

**Λέκκας Ε.Λ.**, Λόζιος Σ.Γ., Δανάμος Γ.Δ., Γεωλογική και τεκτονική δομή της περιοχής μεταξύ των ορέων Αιγάλεω και Πάρνηθας και η σημασία τους στον αντισεισμικό σχεδιασμό. Αντισεισμικός σχεδιασμός Δήμου Άνω Λιοσίων, Αθήνα 2001.

**Μαλουτά Θ.**, Εμμανουήλ Δ., Παντελίδου – Μαλουτά Μ., 2006. ΑΘΗΝΑ: Κοινωνικές δομές, πρακτικές και αντιλήψεις: Νέες παράμετροι και τάσης μεταβολής 1980 – 2000. Έρευνες ΕΚΚΕ (Εθνικό Κέντρο Κοινωνικών Ερευνών).

**Μάνου Δ**, 2005. Πτυχιακή εργασία: Σύγχρονες τεχνικές τηλεπισκόπησης στον έλεγχο και την καταγραφή της αστικής ανάπτυξης. Μελέτη εφαρμογής: το τμήμα του Άνω Ρου του Κηφισού ποταμού. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Τμήμα Γεωγραφίας.

**Μαρίνος. Γ.**, Κατσικάτσος. Γ., Γεωργιάδου – Δικαιούλια Ε., Μίρκου Π., 1971. Το σύστημα των Σχιστολίθων Αθηνών. Στρωματογραφία και τεκτονική, *Ann.Geol. Pays Hell*, XXIII 183 – 26.

**Μαριολάκος Η.** & Παπανικολάου Δ. 1973. Παρατηρήσεις επί την τεκτονική του δυτικού Πεντελικού – Αττική. Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., Χ/2, 134 – 197.

**Μεγαδούκα Δ.,** 2011. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία: Προσδιορισμός και στατιστική επεξεργασία βιοδιαθέσιμων βαρέων μετάλλων σε επιβαρυμένα εδάφη της περιοχής Βάρης – Κορωπίου. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

**Μίγκιρος, Γ.,** 1991. Στρωματογραφία και Εφαρμοσμένη Γεωλογία. Εκδ. Α.Π.Θ.

**Μπάση** Ελεύθερα – Κατερίνα, 2004. Η γεωλογική δομή των νεογενών σχηματισμών του λεκανοπεδίου Αθηνών. Ε.Κ.Π.Α., Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Δυναμικής Τεκτονικής και Εφαρμοσμένης Γεωλογίας.

**Παπανικολάου Δ.,** Μπάση Ε.-Κ., Κράνης Χ., Δανάμος Γ., Παλαιογεωγραφική εξέλιξη του λεκανοπεδίου Αθηνών από το Άνω Μειόκαινο έως σήμερα. Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004, σελ: 816 – 825.

**Παπανικολάου Δ.,** Λόζιος Σ., Σούκης Κ., Σκούρτσος Εμ., Η γεωλογική δομή του αλλόχθονου συστήματος των «σχιστόλιθων Αθηνών». Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004, σελ: 1550 – 1559.

**Σίσκος Π.,** Σουλιώτης Α., 2007. Η Περιβαλλοντική Κατάσταση του Λεκανοπεδίου Αττικής. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Ομάδα Περιβαλλοντικής Ανάλυσης – Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας.

**Τσιραμπίδης Α.,** Βιβλίο Ιζηματογενών πετρωμάτων, Θεσσαλονίκη 2008, Εκδόσεις Γιαχούδη.



# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α**

## **ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ**

### **A1. Έκπλυση με EDTA (0,05 M)**

Η διαδικασία έχει ως εξής:

- ✚ Σε μια ογκομετρική φιάλη των 1000 ml τοποθετήθηκαν 18,612 gr [ $C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$ ] EDTA, ενώ η υπόλοιπη πληρώθηκε με απεσταγμένο νερό για να έχει τελική συγκέντρωση το διάλυμα 0,05M.
- ✚ Η φιάλη ανακινήθηκε καλά μέχρι να διαλυθεί πλήρως το ίζημα. Μετρήθηκε το pH του διαλύματος της φιάλης και βρέθηκε στο 4,593.
- ✚ Επειδή για το πείραμα επιβάλλεται το pH να είναι στο 7, προστέθηκαν επιπλέον 5ml  $NH_4OH$  (αμμωνίας) για να ανεβάσουμε το pH στην καθορισμένη τιμή.
- ✚ Στη συνέχεια σε αριθμημένους δοκιμαστικούς σωλήνες των 50ml προστέθηκαν 4 gr ιζήματος κλάσματος 100 $\mu$ m και 40 ml διαλύματος της φιάλης, τα οποία αναδεύτηκαν για 16 ώρες στις 20 στροφές το λεπτό.
- ✚ Κατόπιν, το διάλυμα για να είναι σε κατάλληλη κατάσταση για χημικές αναλύσεις, έγινε φυγοκέντρωση για 15min στις 3000 στροφές και στη συνέχεια ελήφθησαν 15ml με σύριγγα μιας χρήσης.
- ✚ Ύστερα πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με φιλτράκια – ηθμό των 0,45 $\mu$ m και αποθήκευση αυτού σε αριθμημένους καθαρούς πλαστικούς σωλήνες των 15ml.
- ✚ Τέλος, το pH που μετρήθηκε ενδεικτικά σε μερικά από αυτά, είχε τιμές που κυμαίνονταν από 6,9 έως 7,01 και οι οποίες ήταν αποδεκτές.
- ✚ Τα παρασκευάσματα φυλάχτηκαν στο ψυγείο.

### **A2. Έκπλυση με $CH_3COOH$ (0,43 M)**

Η διαδικασία είναι ως εξής:

- Σε μια ογκομετρική φιάλη των 1000 ml προστέθηκαν 25 ml διαλύματος  $CH_3COOH$  και το υπόλοιπο πληρώθηκε με απεσταγμένο νερό για να έχει τελική συγκέντρωση το διάλυμα 0,43M.
- Στη συνέχεια, σε αριθμημένους δοκιμαστικούς σωλήνες των 50ml προστέθηκαν 1 gr ιζήματος κλάσματος 100 $\mu$ m και 40 ml του διαλύματος της φιάλης, τα οποία αναδεύτηκαν για 16 ώρες στις 20 στροφές το λεπτό.

- Έπειτα, το διάλυμα για να είναι σε κατάλληλη κατάσταση για εργαστηριακές αναλύσεις, έγινε φυγοκέντρηση για 15min στις 3000 στροφές και στη συνέχεια ελήφθησαν 15ml με σύριγγα μιας χρήσης.
- Μετά πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με φιλτράκια – ηθμό των 0,45μm και αποθήκευση αυτού σε αριθμημένους καθαρούς πλαστικούς σωλήνες των 15ml.
- Το pH που μετρήθηκε τυχαία σε ορισμένα από αυτά, είχε τιμές που κυμαίνονταν από 4,3 έως 4,7 και οι οποίες ήταν αποδεκτές από τις προδιαγραφές της μεθόδου.
- Τα παρασκευάσματα φυλάχτηκαν στο ψυγείο.

### **A3. Έκπλυση με HNO<sub>3</sub> (0,43 M)**

Η διαδικασία είναι ως εξής:

- ✓ Σε μια ογκομετρική φιάλη των 1000 ml προσθέσαμε 29,9ml διαλύματος πυκνού νιτρικού οξέος, ενώ το υπόλοιπο γέμισε με απεσταγμένο νερό, για να δημιουργηθεί ένα διάλυμα HNO<sub>3</sub> συγκεντρώσεως 0,43M.
- ✓ Μετρήθηκε το pH του διαλύματος της φιάλης και βρέθηκε στο 1,21.
- ✓ Στη συνέχεια σε αριθμημένους δοκιμαστικούς σωλήνες των 50ml προστέθηκαν 1 gr ιζήματος κλάσματος 100μm και 40 ml διαλύματος, τα οποία αναδεύτηκαν για 2 ώρες στις 20 στροφές το λεπτό.
- ✓ Ακολούθως, το διάλυμα για να είναι σε κατάλληλη κατάσταση για χημικές αναλύσεις, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση για 15min στις 3000 στροφές και στη συνέχεια ελήφθησαν 15ml με σύριγγα μιας χρήσης.
- ✓ Κατόπιν πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με φιλτράκια – ηθμό των 0,45μm και αποθήκευση αυτού σε αριθμημένους καθαρούς πλαστικούς σωλήνες των 15ml.
- ✓ Το pH που μετρήθηκε σε μερικά παρασκευάσματα, είχε τιμές με μέσο όρο περίπου 2,5.
- ✓ Τα παρασκευάσματα φυλάχτηκαν στο ψυγείο.

#### **A4. Μέθοδος SBET (Simplified Bioaccessibility Extraction Test)**

Η διαδικασία που εφαρμόζεται για την μέθοδο SBET είναι η εξής:

- Σε μια ογκομετρική φιάλη των 1000 ml προστέθηκαν 29,5 ml HCL και 30,03 gr γλυκίνης, ενώ η υπόλοιπη φιάλη πληρώθηκε με απεσταγμένο νερό και ανακινήθηκε καλά για μερικά λεπτά.
- Μετά, σε αριθμημένους δοκιμαστικούς σωλήνες των 50ml, εισήχθησαν 0,5 gr ιζήματος κλάσματος 100μm και 50 ml από το διάλυμα που παρασκευάστηκε, τα οποία αναδεύτηκαν για 1 ώρα σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας 37°C.
- Στη συνέχεια, το διάλυμα για να είναι σε κατάλληλη κατάσταση για χημικές αναλύσεις, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση για 15min στις 3000 στροφές και στη συνέχεια ελήφθησαν 15ml με σύριγγα μιας χρήσης.
- Κατόπιν πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με φιλτράκια – ηθμό των 0,45μm και αποθήκευση αυτού σε αριθμημένους καθαρούς πλαστικούς σωλήνες των 15ml.
- Το pH των διαλυμάτων υπολογιζόταν καθ' όλη τη διάρκεια της μεθόδου, με τη βύθιση ηλεκτροδίου pH βαθμονομημένο με πρότυπα pH 1 και 4. Οι τιμές που μετρήθηκαν κυμαίνονταν μεταξύ 1 και 1,5 και ήταν εντός των προδιαγραφών που απαιτεί η μέθοδος.
- Τα παρασκευάσματα αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο.

#### **A5. Προσδιορισμός συγκέντρωσης άμορφων οξειδίων Fe – Mn**

Η διαδικασία έχει ως εξής:

- Σε μια ογκομετρική φιάλη των 1000 ml εισήχθησαν 28,4gr οξαλικού αμμωνίου  $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  0,2M, ενώ η υπόλοιπη πληρώθηκε με απιονισμένο νερό.
- Σε μια δεύτερη ογκομετρική φιάλη των 1000ml προστέθηκαν 25,2 gr οξαλικού οξέως  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  0,2M ενώ η υπόλοιπη γέμισε με απιονισμένο νερό.
- Και οι δύο φιάλες αναδεύτηκαν πολύ καλά μέχρι να διαλυθεί το ίζημα.
- Κατόπιν, με την βοήθεια ενός ογκομετρικού σωλήνα, ελήφθησαν 3 μέρη οξαλικού οξέως (750ml)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  και 4 μέρη οξαλικού αμμωνίου (1000ml)  $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  και αναμίχτηκαν σε ένα μεγάλο ποτήρι ζέσεως 2L.

- Η τιμή του pH του διαλύματος ήταν στο 3,026 η οποία είναι και αποδεκτή από την μέθοδο.
- Σε ένα άλλο ποτήρι ζέσης, διαλύθηκαν 0,2 gr κροκιδωτικού υλικού (superfloc) σε 100ml απιονισμένου νερού. Το ποτήρι ζέσης τοποθετήθηκε σε ένα αμμόλουτρο σε μέτρια θερμοκρασία, ενώ το διάλυμα αναδεύονταν συνεχώς μέχρι να διαλυθεί πλήρως το υλικό, οπότε και μετά απομακρύνθηκε και από το αμμόλουτρο.
- Στη συνέχεια, σε αριθμημένους δοκιμαστικούς σωλήνες των 50ml, προστέθηκαν 0,5 gr ιζήματος κλάσματος 100μm και 30 ml από το διάλυμα του οξαλικού αμμωνίου που παρασκευάστηκε, τα οποία αναδεύτηκαν για 4 ώρες σε ένα υδρόλουτρο (άνευ ύδατος) σε θερμοκρασία δωματίου.
- Μετά τις τέσσερις ώρες, προστέθηκε σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα 20 σταγόνες ~ 1ml από το διάλυμα του superfloc.
- Οι δοκιμαστικοί σωλήνες αφού αναδεύτηκαν καλά, αφέθηκαν για μία ώρα περίπου στο υδρόλουτρο σε ηρεμία. Αξίζει να σημειωθεί ότι το υδρόλουτρο χρησιμοποιήθηκε, γιατί όλη η διαδικασία έπρεπε να λάβει χώρα σε απόλυτα σκοτεινό μέρος.
- Μετά το πέρας της μίας ώρας, το διάλυμα για να είναι σε κατάλληλη κατάσταση για εργαστηριακές μετρήσεις, έγινε φυγοκέντρηση για 15min στις 1500 στροφές και στη συνέχεια ελήφθησαν 15 ml με χρήση μιας πιπέτας χωρίς ωστόσο να γίνει διήθηση και αποθηκεύτηκε σε αριθμημένους πλαστικούς σωλήνες των 15ml.
- Το pH που μετρήθηκε τυχαία σε ορισμένα δείγματα, είχε τιμές με μέσο όρο περίπου 3, η οποία είναι και αποδεκτή από την μέθοδο.
- Ολοκληρώνοντας, πρέπει να τονισθεί ότι, το superfloc χρησιμοποιήθηκε για να κροκιδώσει τυχόν κολλοειδή που υπήρχαν στο διάλυμα και τα οποία ήταν ανεπιθύμητα, διότι θα αλλοίωναν τα αποτελέσματα των μετρήσεων.
- Κατόπιν, τα παρασκευάσματα αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο.



### **Επισημάνσεις**

Όλα τα γυάλινα σκεύη πλύθηκαν με απορρυπαντικό και απεσταγμένο νερό για την αποφυγή διασταυρούμενης μόλυνσης, ενώ οι ογκομετρικές φιάλες πριν και μετά το τέλος της διαδικασίας πληρώθηκαν με διάλυμα  $\text{HNO}_3$  10% για 24 ώρες και καθαρίστηκαν μετά με απιονισμένο νερό.

### **A6. Προσδιορισμός pH στα δείγματα εδάφους**

Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε για τα 44 δείγματα και ήταν ως εξής:

- Σε ένα ποτήρι ζέσεως 50 ml, εισήχθησαν 8 gr ιζήματος κλάσματος 2mm.
- Στη συνέχεια εισήχθησαν 20 ml απεσταγμένο νερό με ταυτόχρονη ανάδευση του διαλύματος (η αναλογία w/v ήταν 1:2,5).
- Ανάδευση για 15 min σε κινούμενη τράπεζα.
- Το δείγμα σε ηρεμία για 30 min.
- Βαθμονόμηση του πεχάμετρου με την χρήση σάνταρ διαλυμάτων  $\text{pH}=4.0$  και  $\text{pH}=7.0$ .
- Μέτρηση του pH με την βύθιση ενός ηλεκτροδίου εντός του δείγματος.

### **A7. Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα**

Ειδικότερα η διαδικασία για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα είναι η εξής (Walkey & Black, 1934):

- Ζυγίστηκε 0,5 gr ιζήματος από κάθε εδαφικό δείγμα (45 δείγματα) κλάσματος περίπου 100μm, τα οποία στην συνέχεια εισήχθησαν εντός κωνικής φιάλης των 500ml.
- Σε απαγωγό εστία προστέθηκε σε κάθε κωνική φιάλη με τη χρήση πιπέτας 10ml διαλύματος  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1N με ταυτόχρονη ανάδευση.
- Κατόπιν προστέθηκαν επίσης 20 ml πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και εκ νέου ανάδευση.
- Οι κωνικές φιάλες αφήνονται να ηρεμήσουν για μισή ώρα για να συμπληρωθεί η αντίδραση.
- Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, εντός της κωνικής φιάλης προστίθεται 200 ml απεσταγμένου νερού, 10ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%), 0,2 gr NaF και 12 σταγόνες διφαινυλαμίνης.
- Κατόπιν πραγματοποιήθηκε ογκομέτρηση με την χρήση διαλύματος δισθενούς σιδήρου 0,5M μέχρι αλλαγής χρώματος. Η ογκομέτρηση

γινόταν σταγόνα – σταγόνα μέχρι το τελικό σημείο όπου, το χρώμα του διαλύματος αποκτούσε απότομα από σκούρο μπλε ένα λαμπερό πράσινο χρώμα.

- Ανά 15 δείγματα παρασκευαζόταν ένα τυφλό δείγμα, ώστε να γίνεται καλύτερη σύγκριση της χρωματικής αλλαγής με τα εξεταζόμενα δείγματα.
- Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν επίσης 20 διπλά δείγματα.

Ο υπολογισμός του TOC% γίνεται από τον τύπο:

$$\%C=(B-S)*M \text{ of } Fe^{2+} *12*100/\text{gr of soil } 4000 , \text{ όπου}$$

%C: το ποσοστό του άνθρακα %

B: η ποσότητα σε ml του δισθενούς σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε στο τυφλό δείγμα.

S: η συνολική ποσότητα σε ml του δισθενούς σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε στο δείγμα μέχρι να αλλάξει χρώμα.

$M \text{ of } Fe^{2+}$  : 0,5.

*gr of soil*: η μάζα του εδαφικού δείγματος.

### **A.8 Προσδιορισμός της κοκκομετρίας**

Αναλυτικά η διαδικασία είναι η εξής:

- ✓ Σε ένα πλαστικό μπουκάλι 1,5 L πληρώνεται με απεσταγμένο νερό και αργότερα εισάγονται 68,55 gr Calgon ( $NaPO_3$ )<sub>6</sub> .Το Calgon χρησιμοποιείται ώστε να γίνει η αποκροκίδωση μεταξύ των κόκκων του δείγματος. Ανακινείται καλά το μπουκάλι ώστε να διαλυθεί το Calgon τελείως.
- ✓ Κατόπιν σε ένα μεταλλικό δοχείο εισάγονται 50 gr αεροξηραθέντος εδαφικού δείγματος κλάσματος 2mm και 125 ml διαλύματος από το Calgon και αναδεύονται σε έναν αναδευτήρα για 5 λεπτά.
- ✓ Αδειάζουμε ύστερα το μείγμα σε έναν ογκομετρικό σωλήνα 1000ml και εισάγεται απεσταγμένο νερό μέχρι να συμπληρωθούν 1000 ml.
- ✓ Αναδεύεται καλά για μερικά δευτερόλεπτα πάλι όλο το μείγμα στο σωλήνα με έναν μεταλλικό αναδευτήρα και αμέσως μετά το τέλος της ανάδευσης,

βυθίζεται γρήγορα το πυκνόμετρο και αρχίζουν να λαμβάνονται μετρήσεις στα 0" sec (χρόνος εισαγωγής του πυκνόμετρου), στα 1'20" και στις 24h.

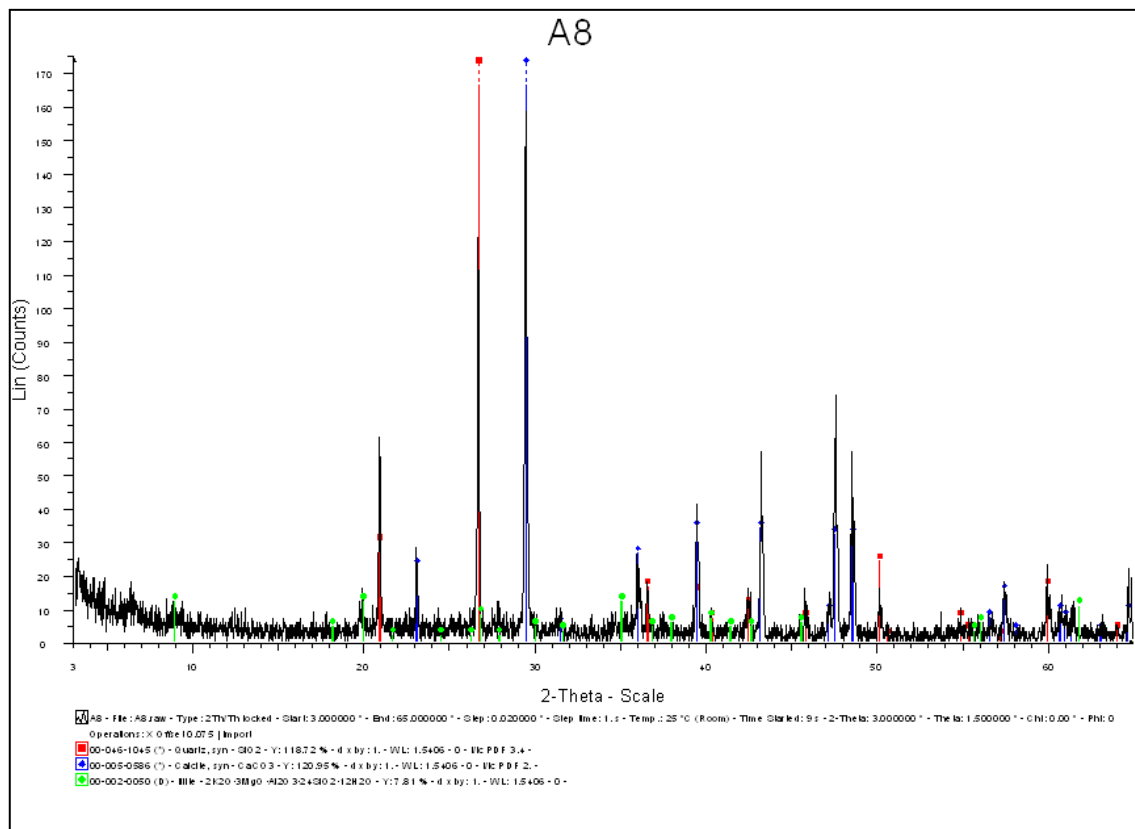
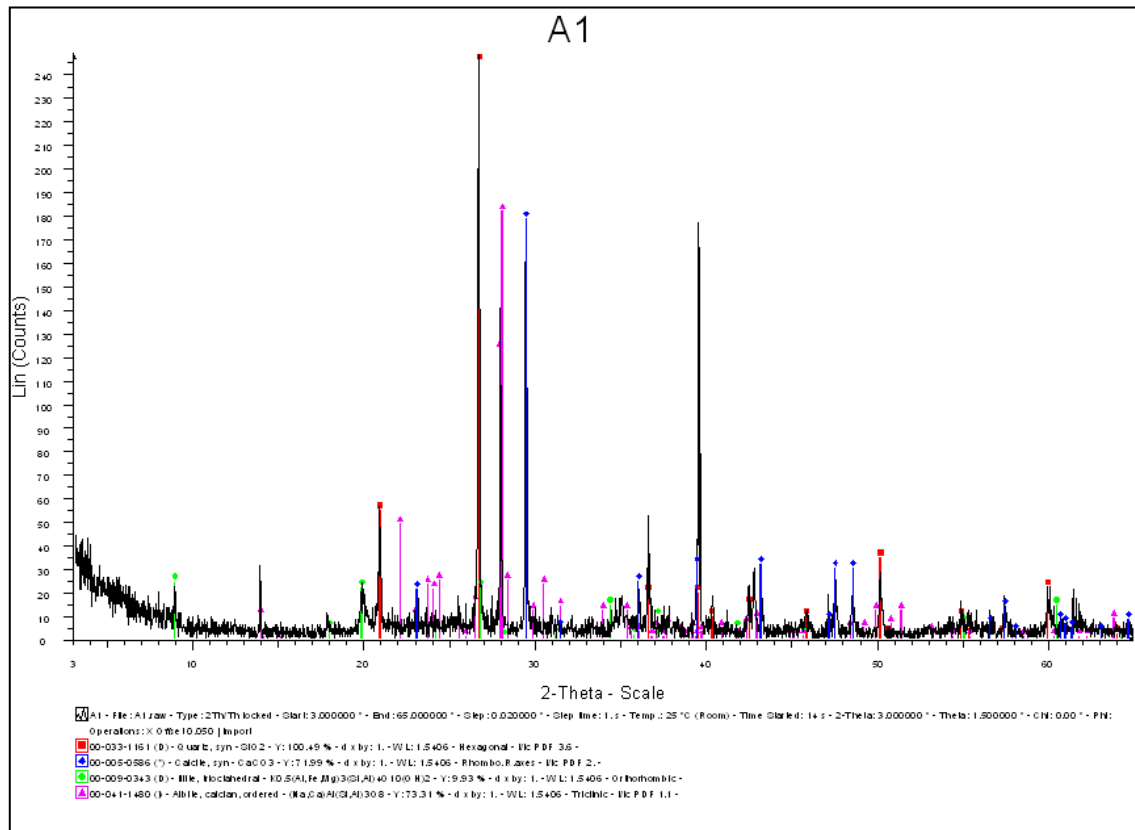
- ✓ Η τιμή που λαμβάνεται από το πυκνόμετρο στα 1'20" αντιστοιχεί με το ποσοστό της ιλύος που έχει καθιζήσει, ενώ στις 24h με το ποσοστό της αργίλου.
- ✓ Το ποσοστό της άμμου εξάγεται από το άθροισμα του ποσοστού της ιλύος και της αργίλου και στη συνέχεια η διαφορά τους με το 100%. Το ποσοστό της άμμου που θα βρεθεί θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από τη μέτρηση στα 0".

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα 45 δείγματα ενώ χρησιμοποιήθηκαν και 10 τυφλά δείγματα.

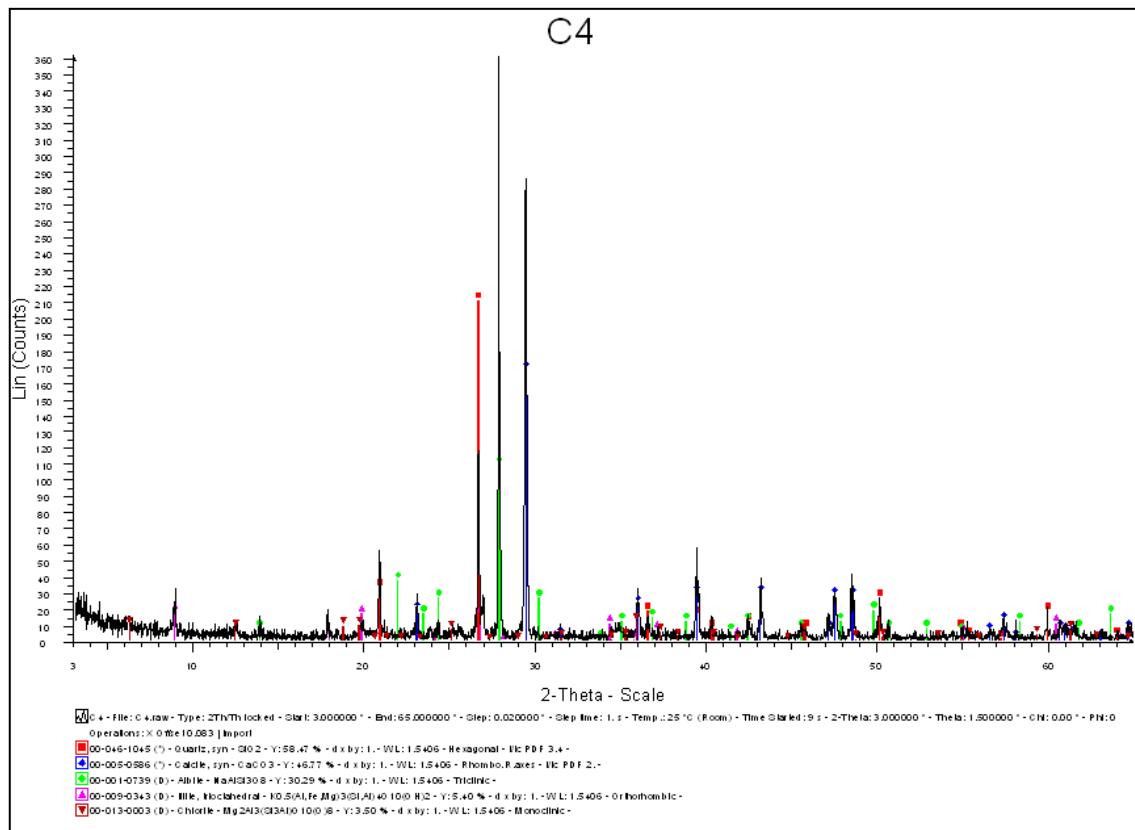
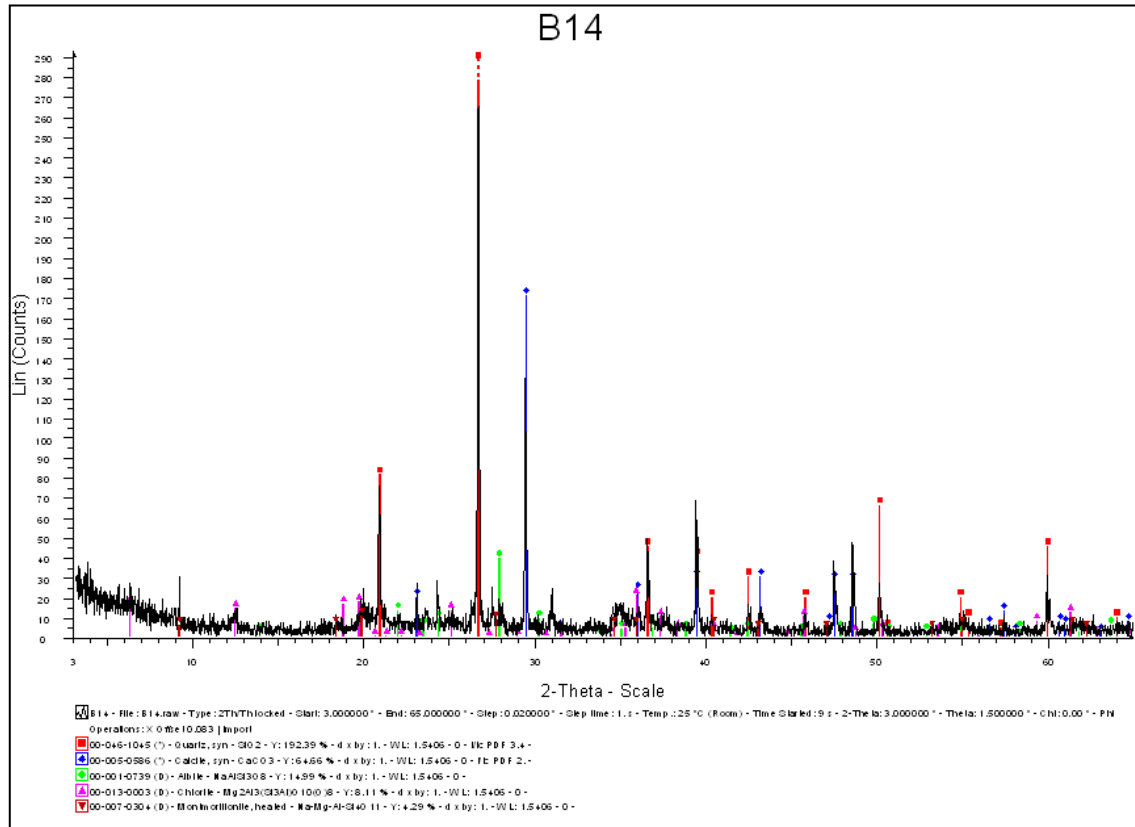
# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β**

## **ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΧRD**

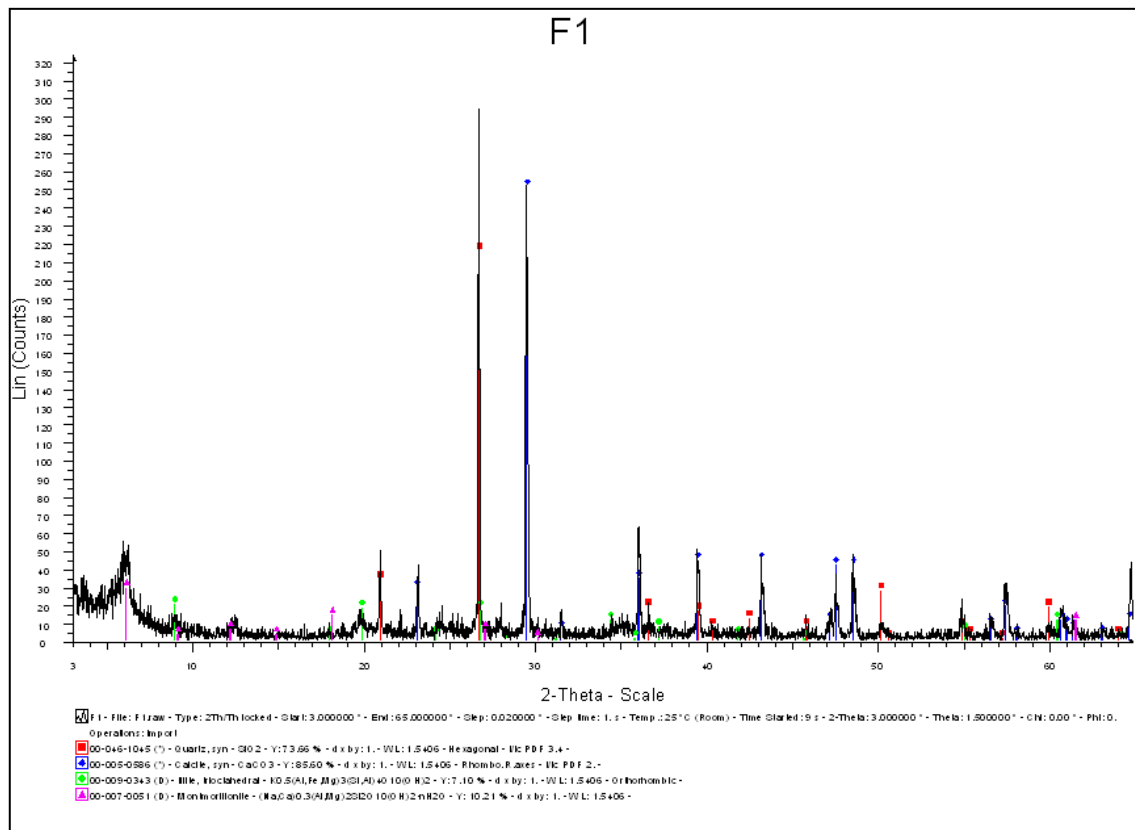
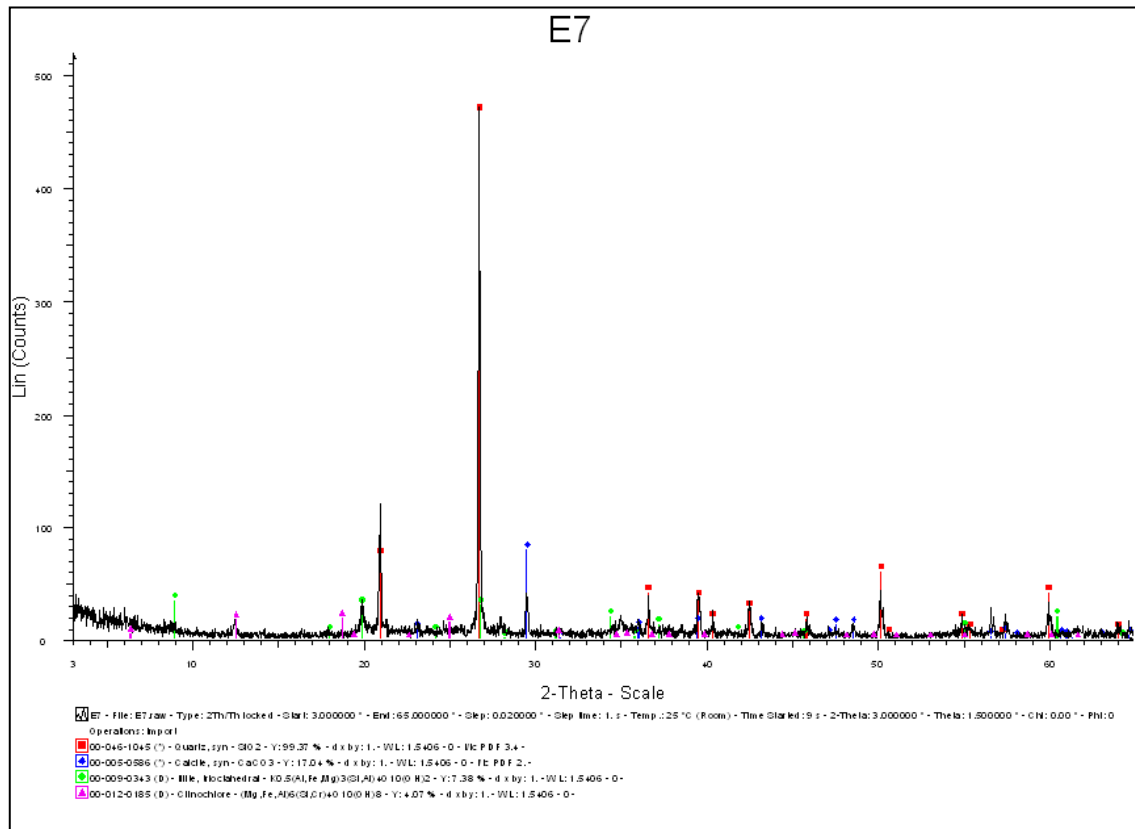
Ακτινοδιαγράμματα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD)



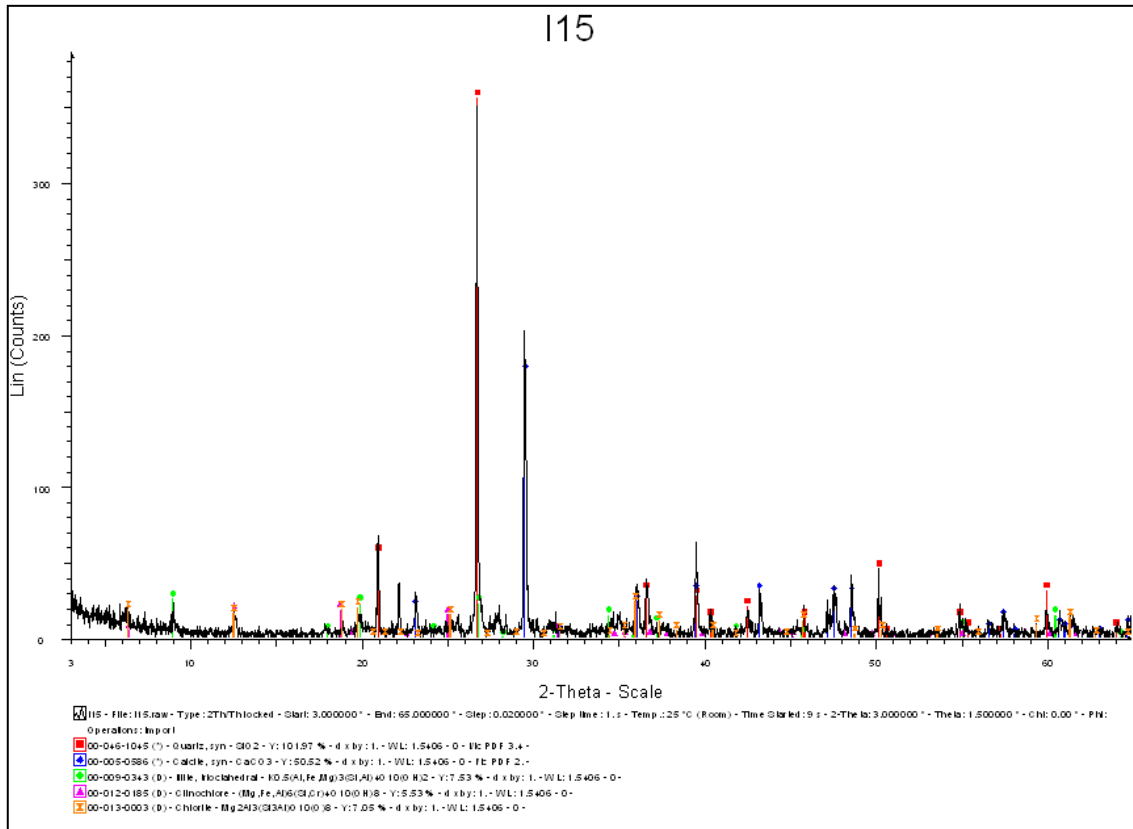
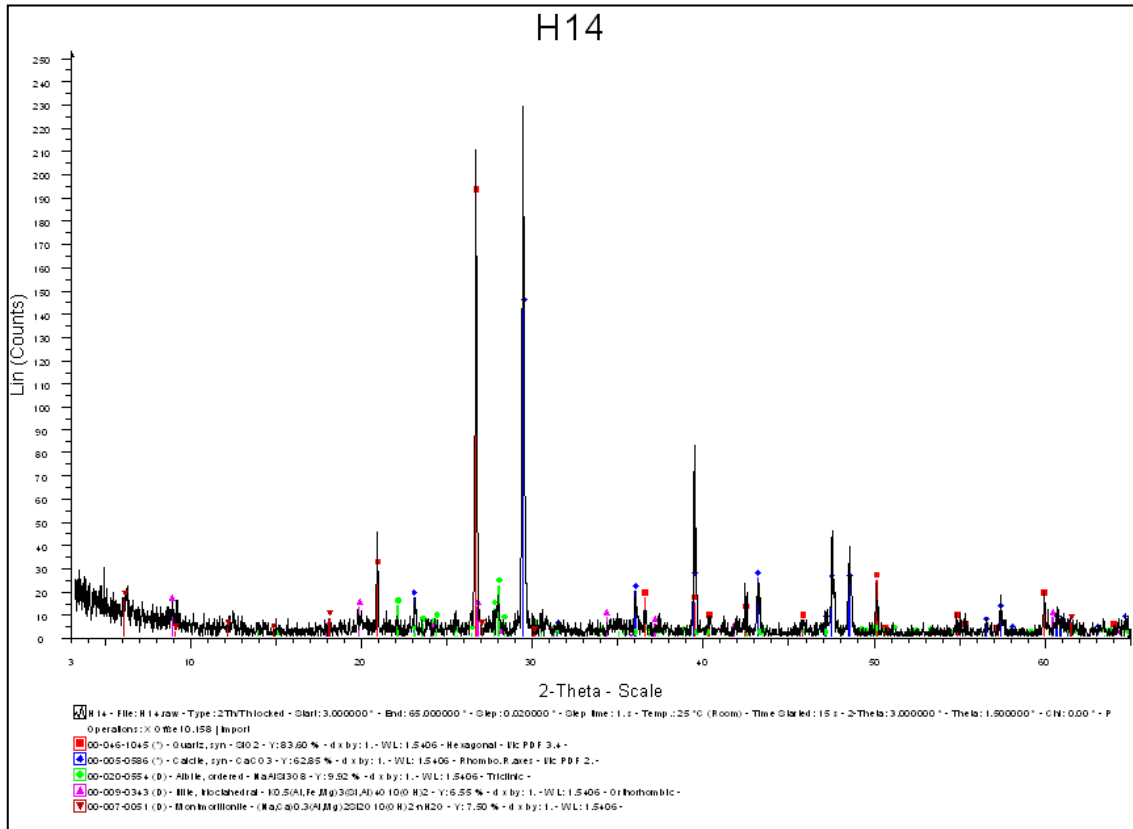
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

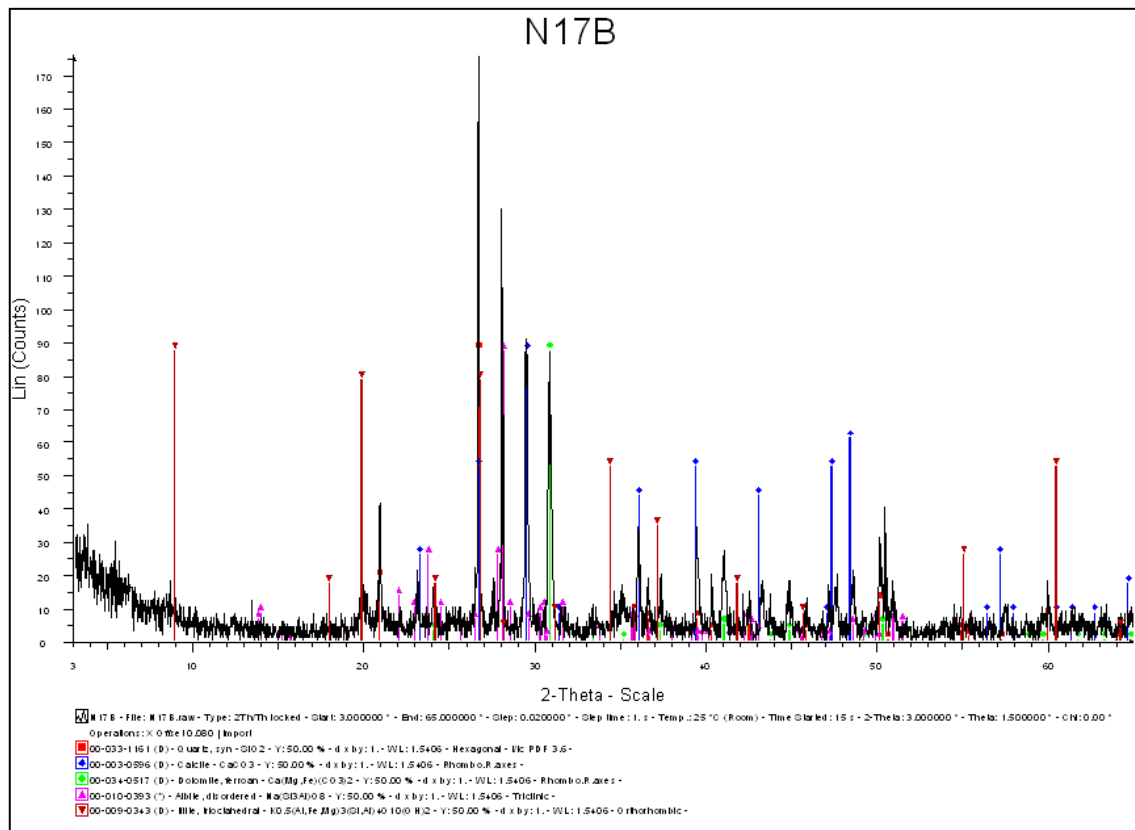
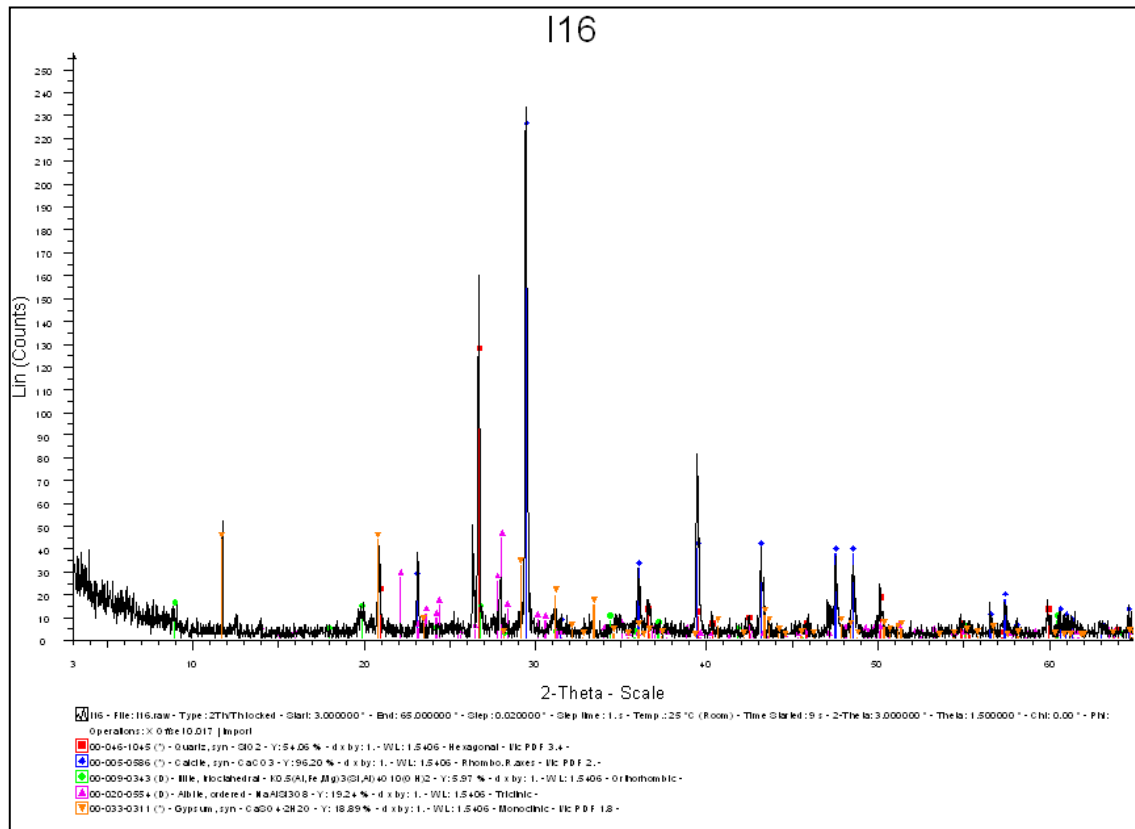


Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών





Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ**

## **ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ**

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Προσδιορισμός τυχαίων σφαλμάτων.

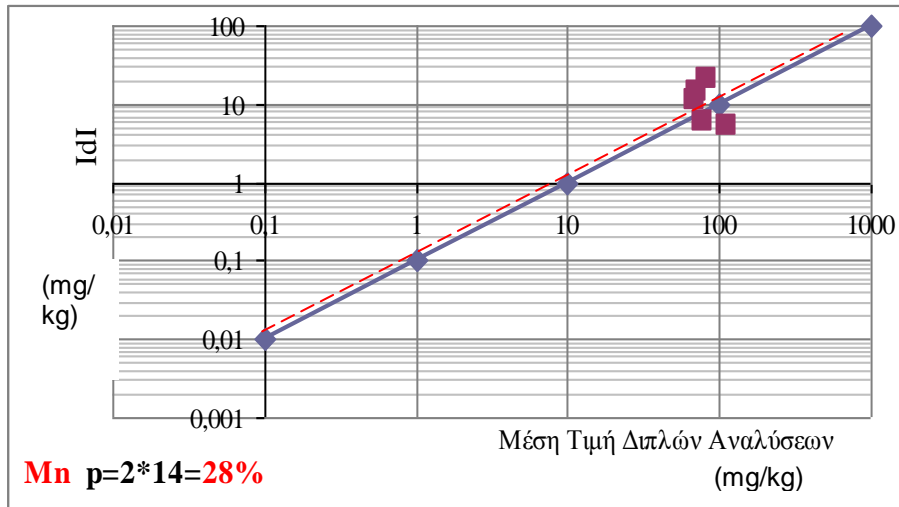
**Πίνακας Γ1:** Πίνακας διπλών αναλύσεων για την έκπλυση με EDTA.

<b>Πίνακας διπλών αναλύσεων για την έκπλυση με EDTA</b>											
<b>Cr (µg/g)</b>						<b>Mn (µg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	0,474	0,284	0,379	0,19	0,19	F8	94,313	73,045	83,679	21,27	21,27
J8	0,862	0,842	0,852	0,02	0,02	J8	116,577	111,275	113,926	5,30	5,30
C4	0,689	0,592	0,641	0,10	0,10	C4	62,574	74,051	68,313	-11,48	11,48
K10	0,562	0,636	0,599	-0,07	0,07	K10	63,797	78,324	71,060	-14,53	14,53
B4	0,963	0,716	0,840	0,25	0,25	B4	81,608	75,696	78,652	5,91	5,91
<b>Co (µg/g)</b>						<b>Ni (µg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	0,526	0,491	0,509	0,04	0,04	F8	2,785	2,143	2,464	0,64	0,64
J8	0,527	0,499	0,513	0,03	0,03	J8	3,145	3,073	3,109	0,07	0,07
C4	0,552	0,688	0,620	-0,14	0,14	C4	1,642	1,874	1,758	-0,23	0,23
K10	0,270	0,361	0,316	-0,09	0,09	K10	2,784	3,223	3,003	-0,44	0,44
B4	0,694	0,830	0,762	-0,14	0,14	B4	3,272	3,094	3,183	0,18	0,18
<b>As (µg/g)</b>						<b>Pb (µg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	2,403	1,311	1,857	1,09	1,09	F8	41,787	62,935	52,361	-21,15	21,15
J8	1,321	1,229	1,275	0,09	0,09	J8	30,854	33,472	32,163	-2,62	2,62
C4	1,970	2,076	2,023	-0,11	0,11	C4	17,148	18,485	17,817	-1,34	1,34
K10	1,073	1,057	1,065	0,02	0,02	K10	93,585	101,392	97,489	-7,81	7,81
B4	4,182	2,315	3,249	1,87	1,87	B4	12,818	17,319	15,069	-4,50	4,50
<b>Cd (µg/g)</b>						<b>Zn (µg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	0,104	0,101	0,102	0,003	0,003	F8	20,158	23,838	21,998	-3,68	3,68
J8	0,150	0,196	0,173	-0,046	0,046	J8	20,736	23,565	22,150	-2,83	2,83
C4	0,150	0,129	0,139	0,020	0,020	C4	11,069	12,617	11,843	-1,55	1,55
K10	0,194	0,216	0,205	-0,022	0,022	K10	34,808	36,857	35,833	-2,05	2,05
B4	0,147	0,166	0,157	-0,018	0,018	B4	22,037	27,829	24,933	-5,79	5,79

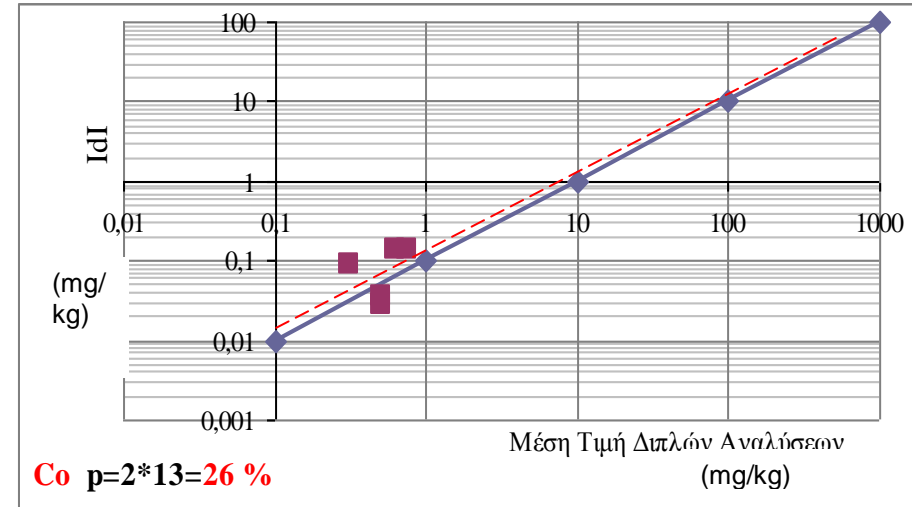
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Πίνακας διπλών αναλύσεων για την έκπλυση με EDTA

Δείγμα	Cu (μg/g)		Μέση τιμή	Διαφορά d	d
	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση			
F8	7,885	7,699	7,792	0,19	0,19
J8	12,248	12,117	12,182	0,13	0,13
C4	5,504	6,124	5,814	-0,62	0,62
K10	23,519	25,278	24,398	-1,76	1,76
B4	41,034	52,937	46,986	-11,90	11,90

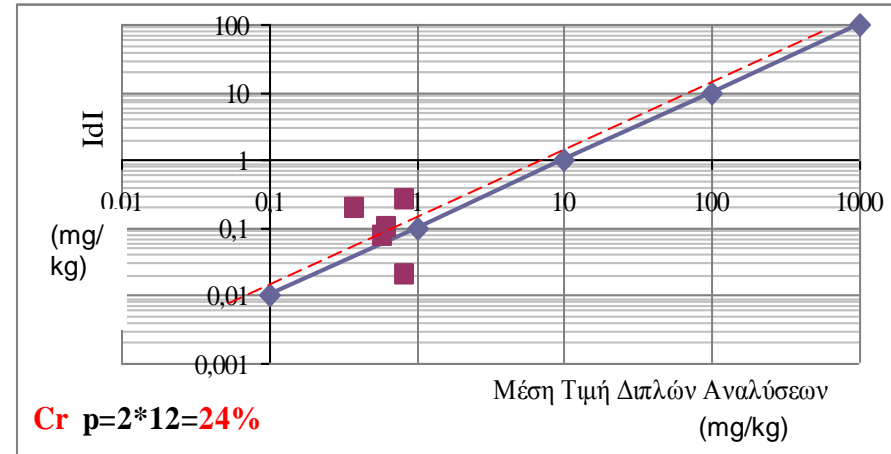
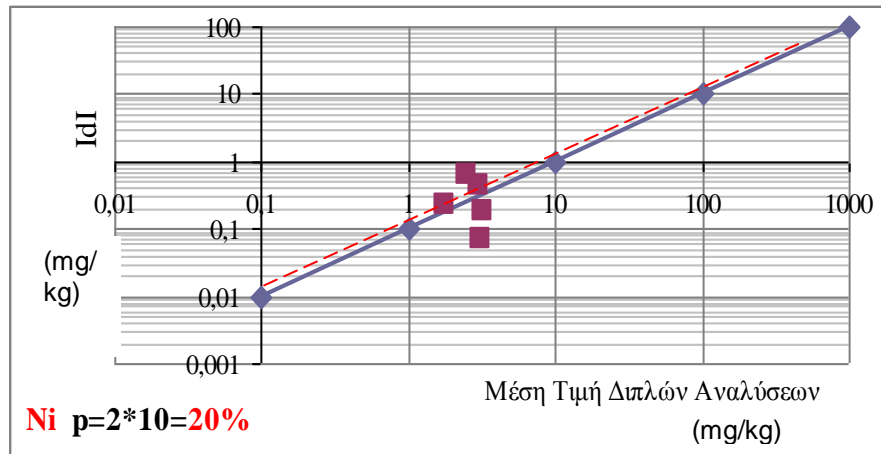


Διάγραμμα Γ1: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Mn.



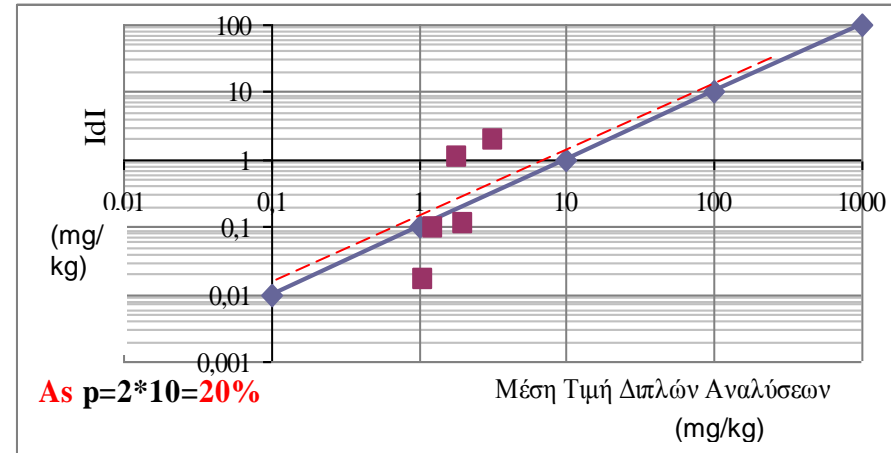
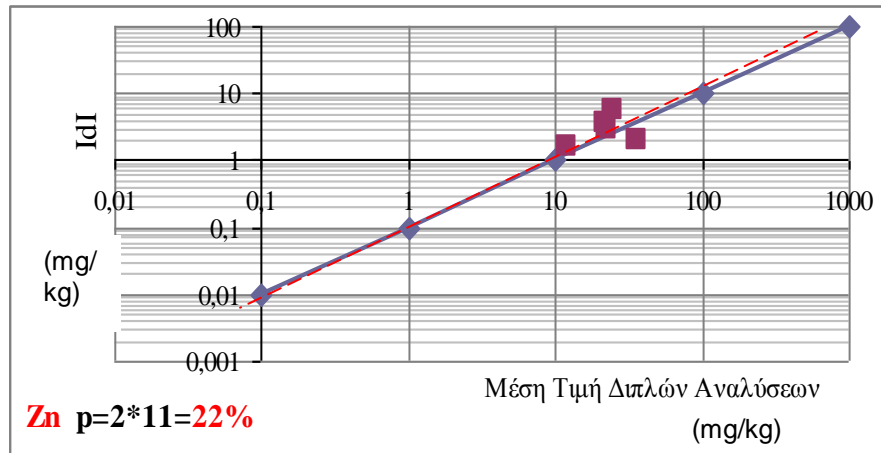
Διάγραμμα Γ2: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Co.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



Διάγραμμα Γ3: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Ni.

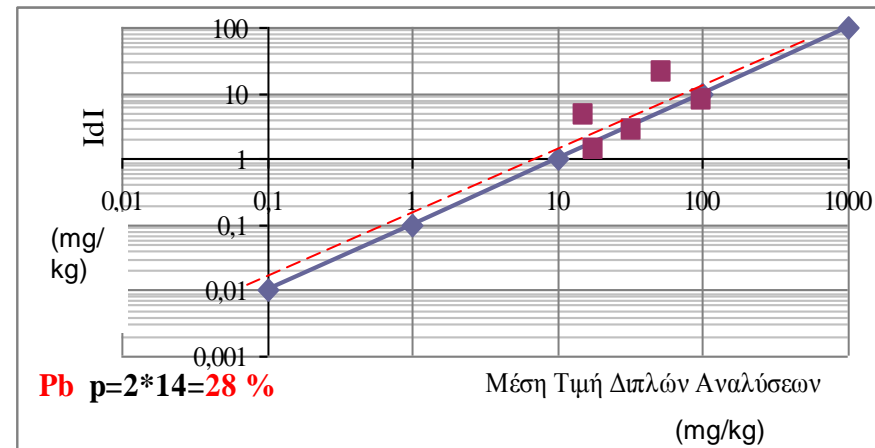
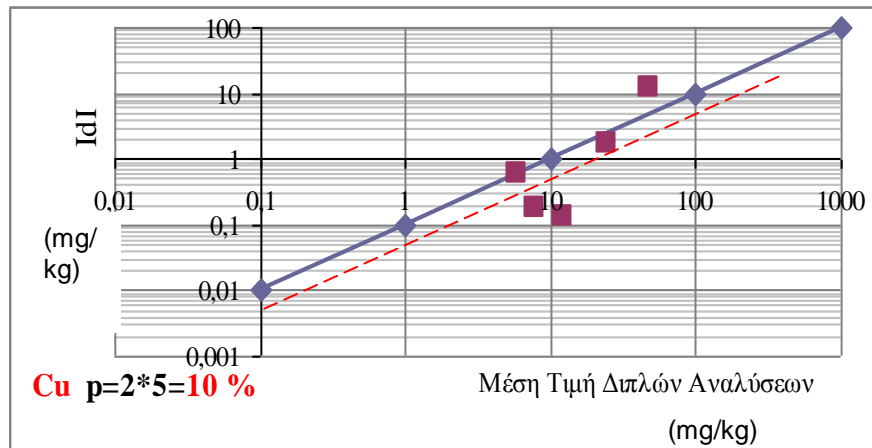
Διάγραμμα Γ4: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cr.



Διάγραμμα Γ5: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Zn.

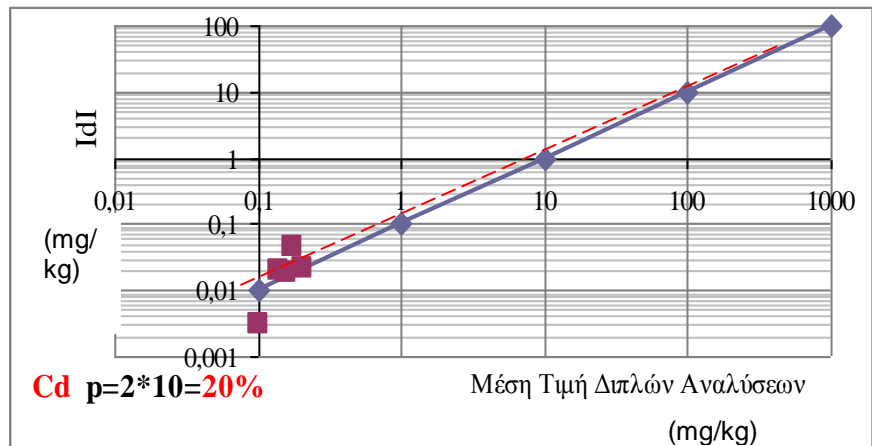
Διάγραμμα Γ6: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το As.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



**Διάγραμμα Γ7:** Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cu.

**Διάγραμμα Γ8:** Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Pb.



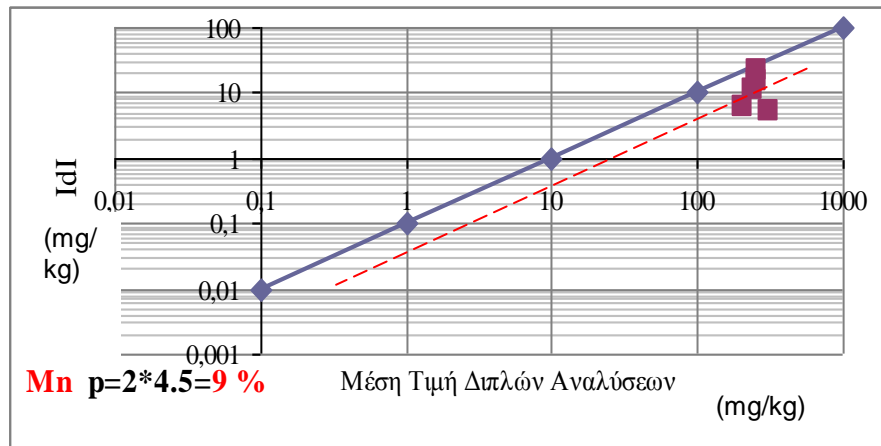
**Διάγραμμα Γ9:** Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cd.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

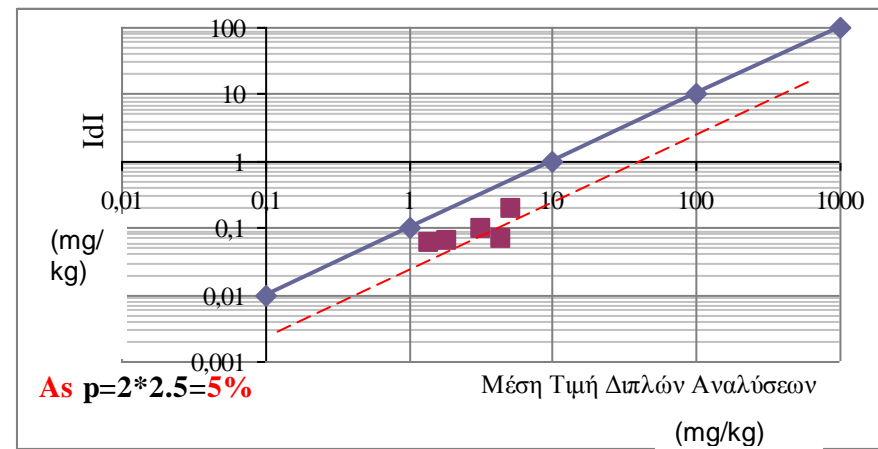
Πίνακας Γ2: Πίνακας διπλών αναλύσεων για την έκπλυση με CH<sub>3</sub>COOH.

Πίνακας διπλών αναλύσεων για την έκπλυση με CH <sub>3</sub> COOH											
<b>Mn (μg/g)</b>						<b>Co (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	270,890	235,844	253,367	35,05	35,05	F8	0,807	0,710	0,759	0,10	0,10
J8	315,771	309,596	312,683	6,17	6,17	J8	0,989	0,938	0,963	0,05	0,05
C4	231,552	251,668	241,610	-20,12	20,12	C4	1,702	1,907	1,804	-0,21	0,21
K10	260,819	255,316	258,067	5,50	5,50	K10	0,549	0,498	0,523	0,05	0,05
B4	218,433	196,523	207,478	21,91	21,91	B4	1,356	1,387	1,372	-0,03	0,03
<b>Ni (μg/g)</b>						<b>As (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	4,613	4,472	4,542	0,14	0,14	F8	3,261	3,165	3,213	0,10	0,10
J8	2,652	2,679	2,665	-0,03	0,03	J8	1,403	1,345	1,374	0,06	0,06
C4	3,216	3,852	3,534	-0,64	0,64	C4	4,384	4,452	4,418	-0,07	0,07
K10	4,751	4,632	4,692	0,12	0,12	K10	1,817	1,880	1,849	-0,06	0,06
B4	6,729	6,521	6,625	0,21	0,21	B4	5,066	5,255	5,160	-0,19	0,19
<b>Cu (μg/g)</b>						<b>Zn (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	0,273	0,274	0,274	-0,002	0,002	F8	22,704	23,724	23,214	-1,02	1,02
J8	0,187	0,239	0,213	-0,052	0,052	J8	22,602	23,291	22,947	-0,69	0,69
C4	0,047	0,065	0,056	-0,018	0,018	C4	8,424	7,828	8,126	0,60	0,60
K10	0,685	0,754	0,719	-0,069	0,069	K10	39,696	44,804	42,250	-5,11	5,11
B4	2,961	2,147	2,554	0,815	0,815	B4	23,191	23,357	23,274	-0,17	0,17
<b>Cd (μg/g)</b>						<b>Pb (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	0,361	0,294	0,328	0,067	0,067	F8	11,520	10,478	10,999	1,04	1,04
J8	0,235	0,236	0,236	-0,001	-0,001	J8	10,058	9,972	10,015	0,09	0,09
C4	0,258	0,315	0,287	-0,056	0,056	C4	3,441	3,741	3,591	-0,30	0,30
K10	0,276	0,290	0,283	-0,015	0,015	K10	20,915	19,820	20,368	1,09	1,09
B4	0,330	0,327	0,328	0,003	0,003	B4	1,711	1,313	1,512	0,40	0,40

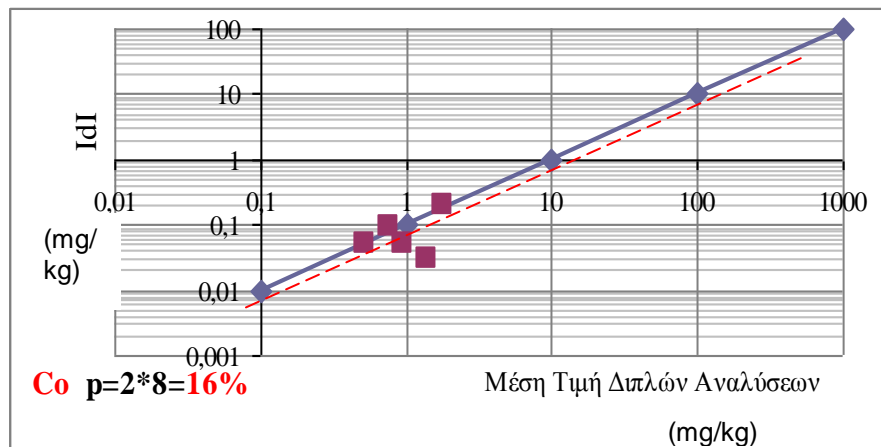
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



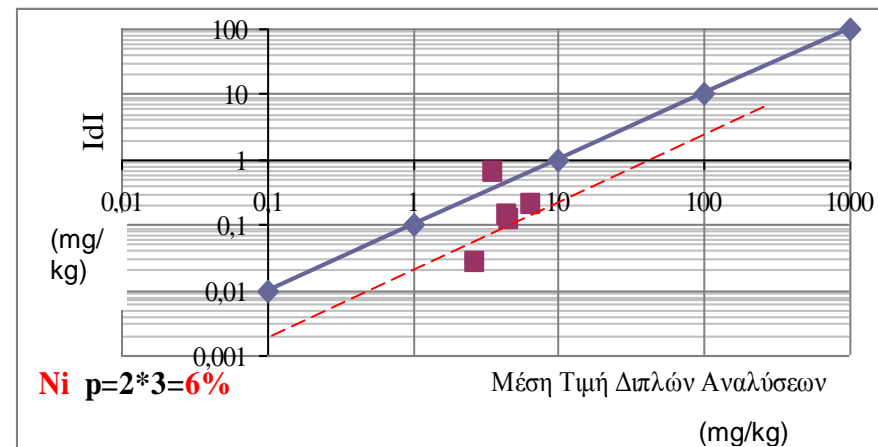
Διάγραμμα Γ10: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Mn.



Διάγραμμα Γ11: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το As.



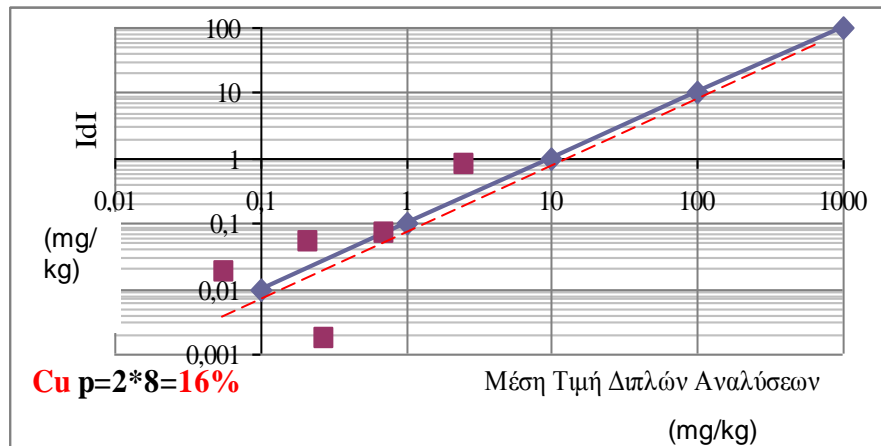
Διάγραμμα Γ12: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Co.



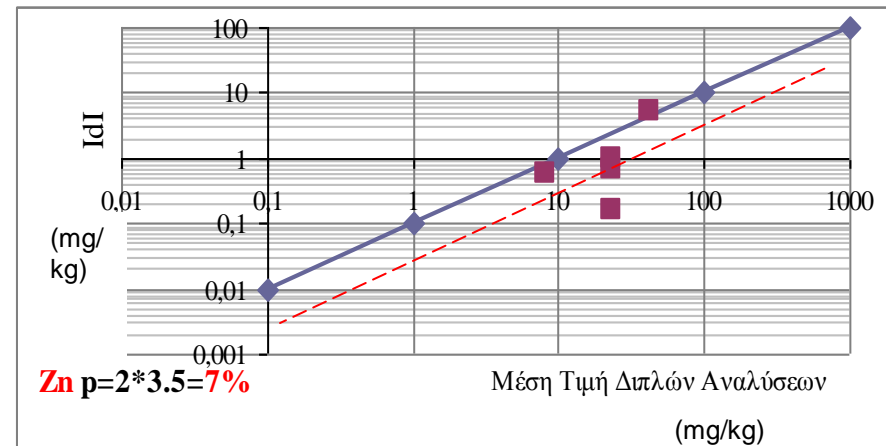
Διάγραμμα Γ13: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Ni.



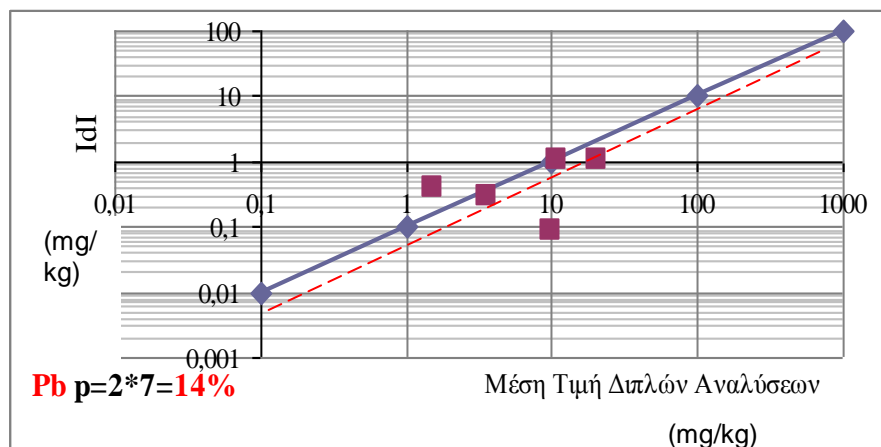
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



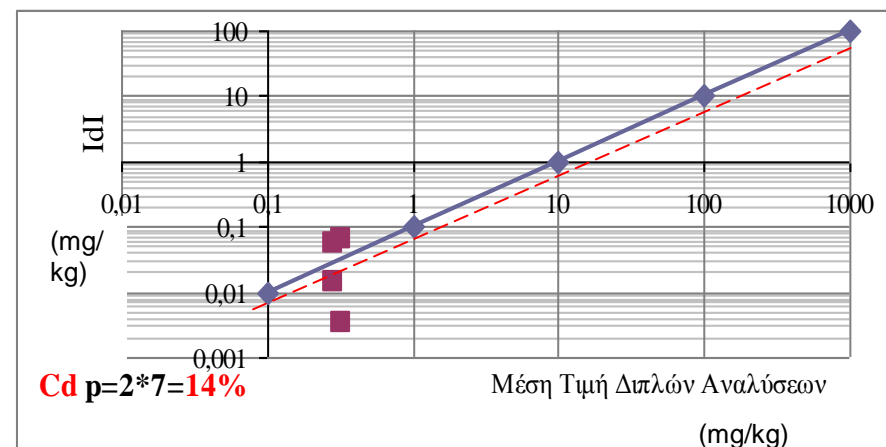
Διάγραμμα Γ14: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cu.



Διάγραμμα Γ15: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Zn.



Διάγραμμα Γ16: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Pb.



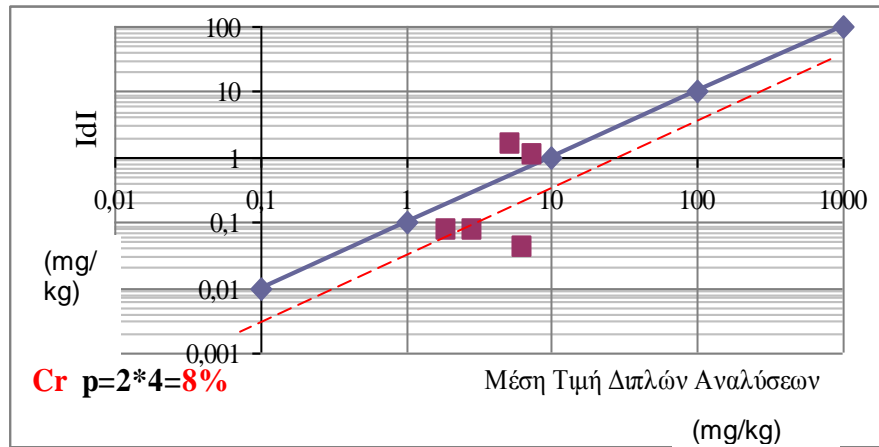
Διάγραμμα Γ17: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cd.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

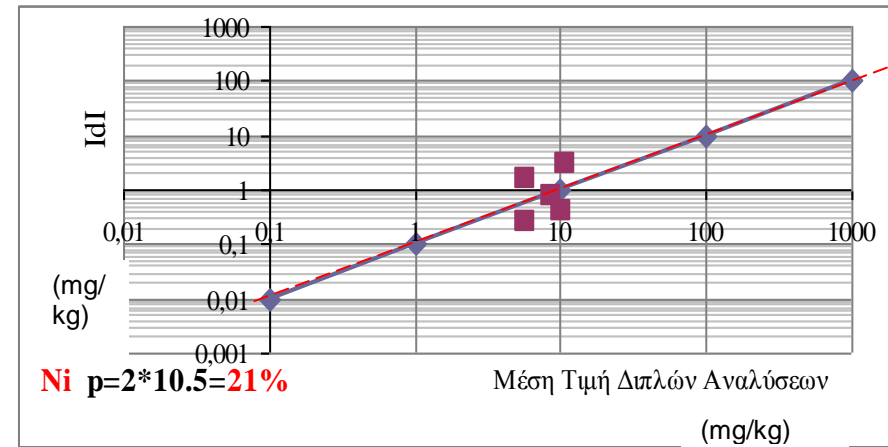
Πίνακας Γ3: Πίνακας διπλών αναλύσεων για την έκπλυση με HNO<sub>3</sub>.

Πίνακας διπλών αναλύσεων για την έκπλυση με HNO <sub>3</sub>											
<b>Cr (μg/g)</b>						<b>Mn (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	5,9912	4,4471	5,2192	1,5441	1,544	F8	637,8897	480,3039	559,0968	157,59	157,59
J8	1,9541	1,8813	1,9177	0,0728	0,073	J8	446,3965	423,2614	434,8289	23,14	23,14
C4	6,9245	7,9872	7,4559	-1,0627	1,063	C4	275,1424	330,7269	302,9347	-55,58	55,58
K10	2,8358	2,9120	2,8739	-0,0763	0,076	K10	502,9485	548,9804	525,9645	-46,03	46,03
B4	6,2682	6,3095	6,2889	-0,0412	0,041	B4	318,3690	315,4338	316,9014	2,94	2,94
<b>Co (μg/g)</b>						<b>Ni (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	5,9952	4,4871	5,2412	1,51	1,51	F8	12,2102	9,2741	10,7422	2,94	2,94
J8	2,5889	2,4704	2,5297	0,12	0,12	J8	5,8415	5,5755	5,7085	0,27	0,27
C4	2,4340	2,8745	2,6542	-0,44	0,44	C4	4,9895	6,5433	5,7664	-1,55	1,55
K10	3,1656	3,3846	3,2751	-0,22	0,22	K10	8,3798	9,1403	8,7601	-0,76	0,76
B4	4,0656	3,9724	4,0190	0,09	0,09	B4	10,2618	9,8721	10,0669	0,39	0,39
<b>As (μg/g)</b>						<b>Cu (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	5,2838	4,4111	4,8474	0,87	0,87	F8	12,3541	9,4541	10,9041	2,90	2,90
J8	2,2064	2,1159	2,1612	0,09	0,09	J8	12,8928	12,4341	12,6634	0,46	0,46
C4	4,6977	5,3035	5,0006	-0,61	0,61	C4	5,7171	6,7753	6,2462	-1,06	1,06
K10	3,0269	3,3539	3,1904	-0,33	0,33	K10	20,9695	22,1991	21,5843	-1,23	1,23
B4	8,2431	8,3087	8,2759	-0,07	0,07	B4	45,0130	43,8225	44,4177	1,19	1,19
<b>Zn (μg/g)</b>						<b>Cd (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	40,8473	31,4737	36,1605	9,37	9,37	F8	0,1951	0,2081	0,2016	-0,01	0,01
J8	34,1785	32,8377	33,5081	1,34	1,34	J8	0,2280	0,2259	0,2270	0,00	0,00
C4	14,8046	16,2824	15,5435	-1,48	1,48	C4	0,2823	0,2761	0,2792	0,01	0,01
K10	49,2554	51,0196	50,1375	-1,76	1,76	K10	0,3269	0,3250	0,3260	0,00	0,00
B4	40,0560	38,7805	39,4182	1,28	1,28	B4	0,3549	0,3898	0,3723	-0,03	0,03

Πίνακας διπλών αναλύσεων για την έκπλυση με HNO <sub>3</sub>					
Δείγμα	Pb (μg/g)		Μέση τιμή	Διαφορά d	d
	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση			
F8	101,9185	213,5173	157,7179	-111,60	111,60
J8	99,2214	108,3133	103,7674	-9,09	9,09
C4	55,3723	48,7951	52,0837	6,58	6,58
K10	293,7731	277,8489	285,8110	15,92	15,92
B4	48,1311	49,9800	49,0556	-1,85	1,85

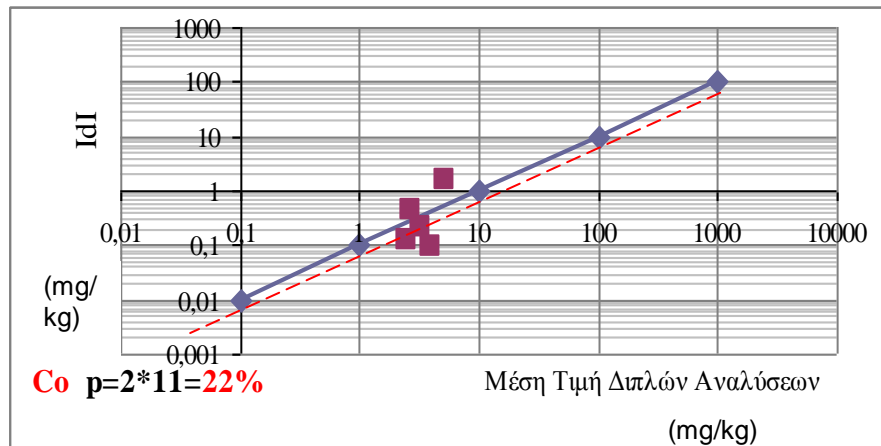


**Διάγραμμα Γ18:** Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cr.

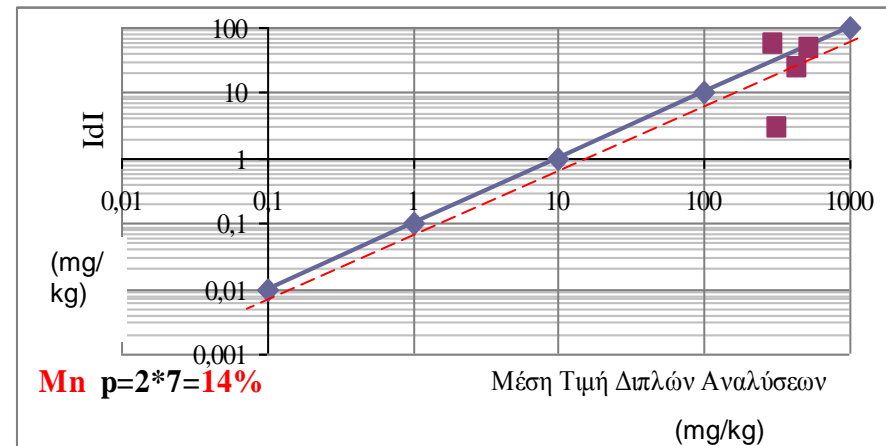


**Διάγραμμα Γ19:** Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Ni.

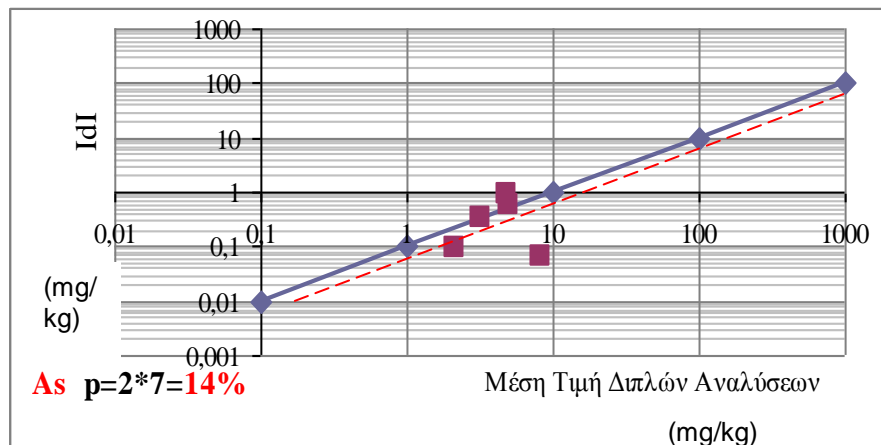
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



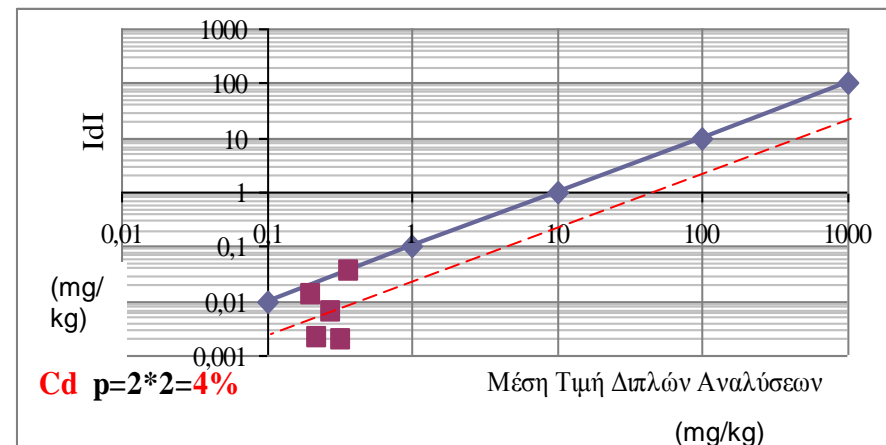
Διάγραμμα Γ20: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Co.



Διάγραμμα Γ21: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Mn.

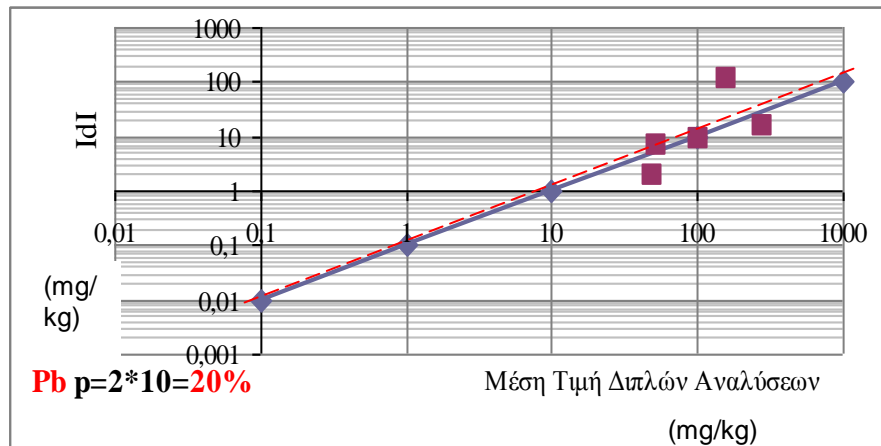


Διάγραμμα Γ22: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το As.

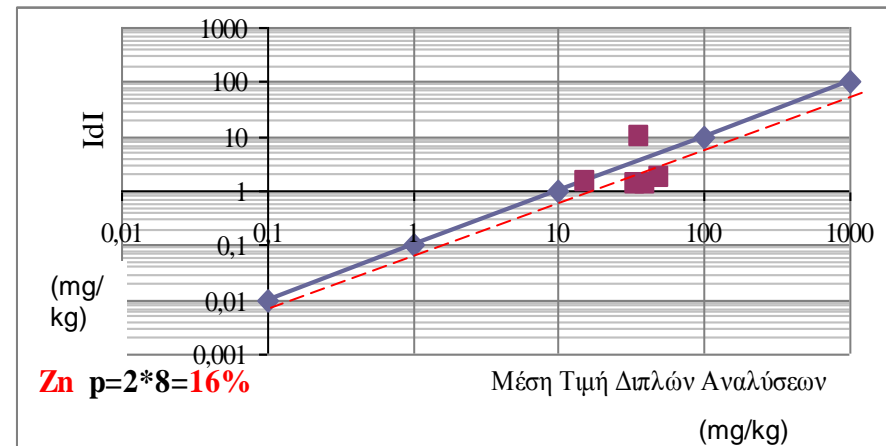


Διάγραμμα Γ23: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cd.

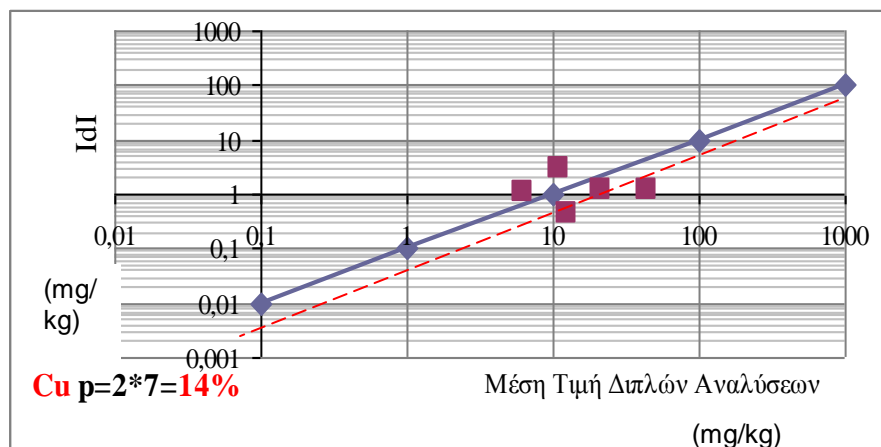
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



Διάγραμμα Γ24: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Pb.



Διάγραμμα Γ25: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Zn.

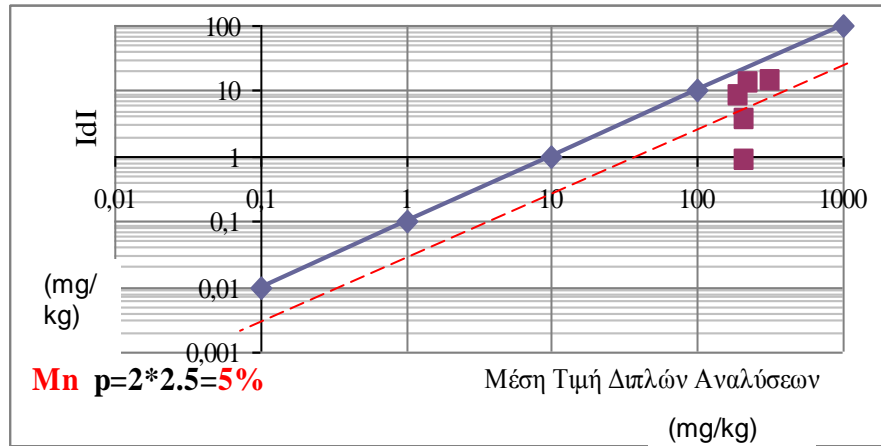


Διάγραμμα Γ26: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cu.

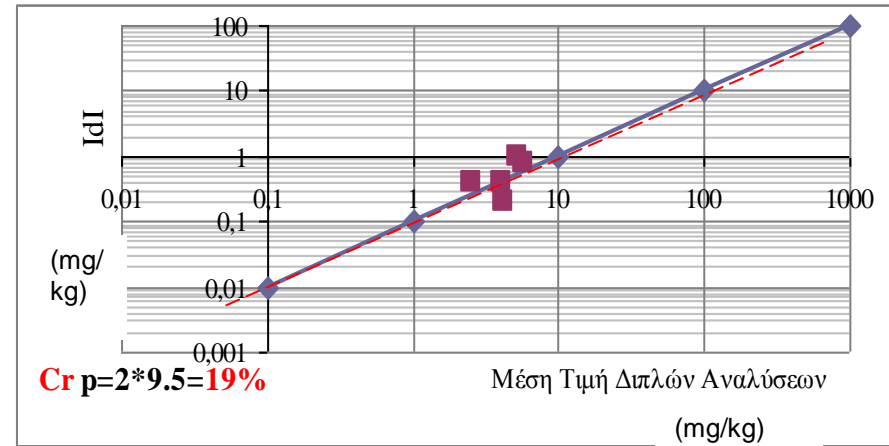
Πίνακας Γ4: Πίνακας διπλών αναλύσεων για την μέθοδο SBET.

Πίνακας διπλών αναλύσεων για την έκπλυση με SBET											
<b>Zn (µg/g)</b>						<b>Cu (µg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	34,944	35,942	35,443	-0,998	0,998	F8	7,987	7,987	7,987	0,00	0,00
J8	28,931	30,950	29,941	-2,020	2,020	J8	5,986	6,989	6,487	-1,00	1,00
C4	18,932	19,960	19,446	-1,028	1,028	C4	5,978	5,988	5,983	-0,01	0,01
K10	56,830	52,873	54,851	3,956	3,956	K10	16,949	15,962	16,455	0,99	0,99
B4	43,833	43,956	43,895	-0,123	0,123	B4	37,856	37,962	37,909	-0,11	0,11
<b>Pb (µg/g)</b>						<b>Ni (µg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	111,821	102,835	107,328	8,99	8,99	F8	14,577	10,783	12,680	3,79	3,79
J8	56,864	63,898	60,381	-7,03	7,03	J8	8,081	9,085	8,583	-1,00	1,00
C4	37,864	45,908	41,886	-8,04	8,04	C4	13,750	13,573	13,662	0,18	0,18
K10	132,602	128,691	130,647	3,91	3,91	K10	14,756	11,273	13,014	3,48	3,48
B4	47,818	49,950	48,884	-2,13	2,13	B4	14,943	15,884	15,414	-0,94	0,94
<b>Mn (µg/g)</b>						<b>Cr (µg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
F8	229,633	216,653	223,143	12,98	12,98	F8	4,093	4,293	4,193	-0,20	0,20
J8	211,492	210,663	211,078	0,83	0,83	J8	2,694	2,296	2,495	0,40	0,40
C4	217,218	213,573	215,395	3,65	3,65	C4	4,683	5,689	5,186	-1,01	1,01
K10	326,022	312,251	319,136	13,77	13,77	K10	4,287	3,891	4,089	0,40	0,40
B4	191,273	199,800	195,537	-8,53	8,53	B4	6,177	5,395	5,786	0,78	0,78

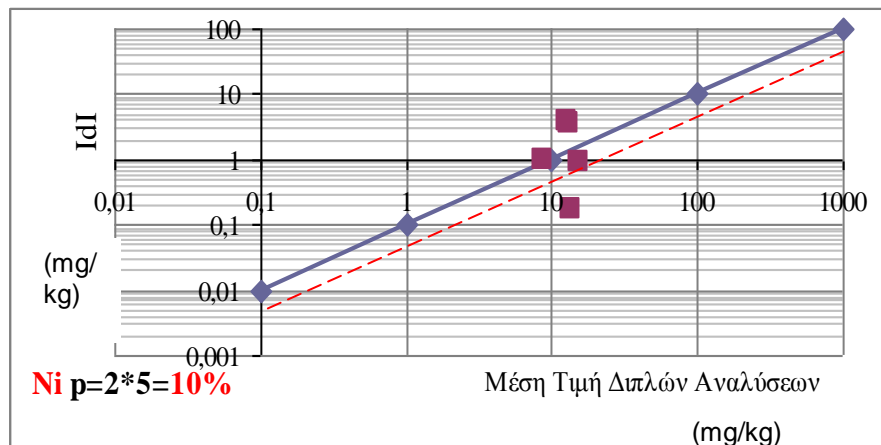
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



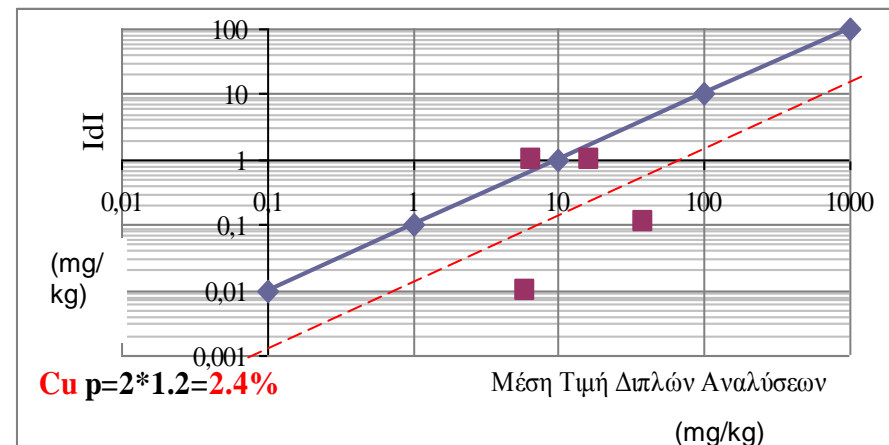
Διάγραμμα Γ27: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Mn.



Διάγραμμα Γ28: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cr.

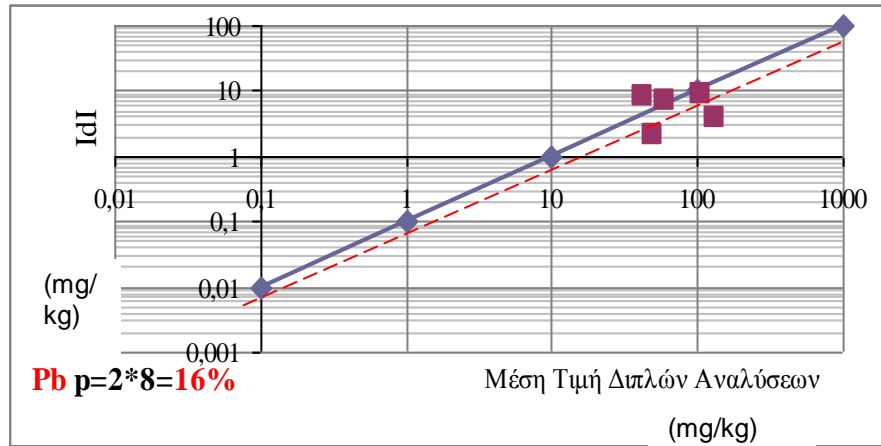


Διάγραμμα Γ29: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Ni.

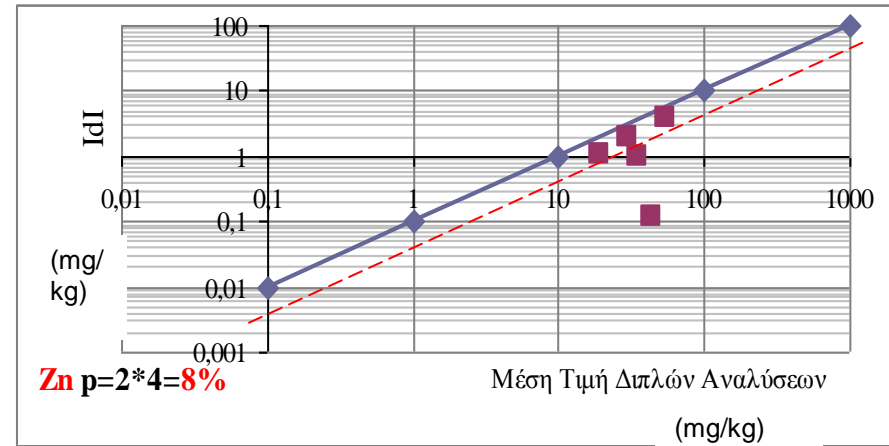


Διάγραμμα Γ30: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cu.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



**Διάγραμμα Γ31:** Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Pb.



**Διάγραμμα Γ32:** Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Zn.

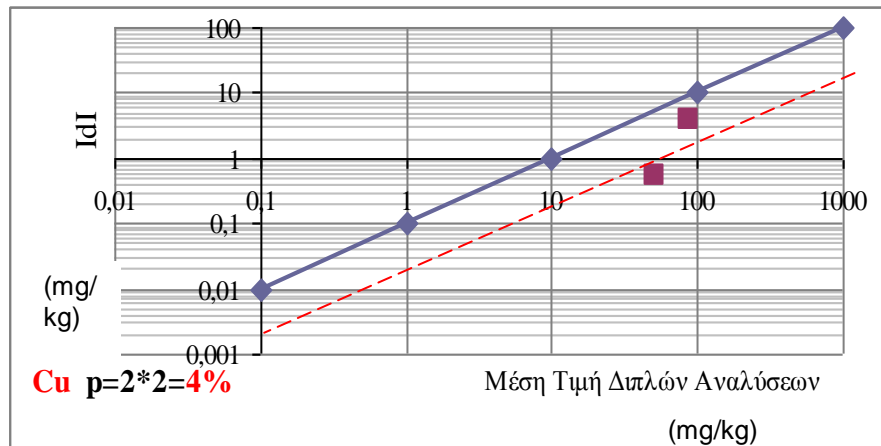


Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

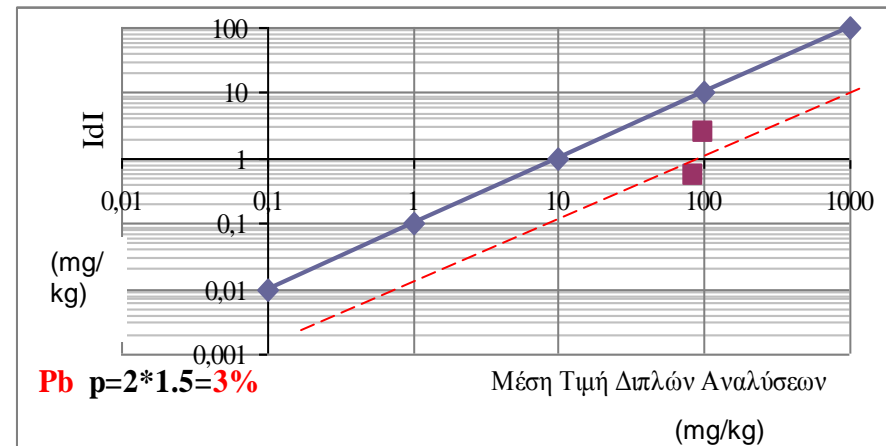
**Πίνακας Γ5:** Πίνακας διπλών αναλύσεων για την διαλυτοποίηση με AQUA REGIA.

<b>Πίνακας διπλών αναλύσεων για την διαλυτοποίηση με AQUA REGIA</b>											
<b>Cu (μg/g)</b>						<b>Pb (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
D6	51,14	51,66	51,40	-0,52	0,52	D6	83,04	84,41	83,73	-1,37	0,52
N19	86,52	90,30	88,41	-3,78	3,78	N19	99,45	101,89	100,67	-2,44	2,44
<b>Zn(μg/g)</b>						<b>Cd (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
D6	102,80	106,60	104,70	-3,80	3,80	D6	0,26	0,30	0,28	-0,04	0,04
N19	192,70	207,50	200,10	-14,80	14,80	N19	0,40	0,45	0,43	-0,05	0,05
<b>Co (μg/g)</b>						<b>Mn(μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
D6	19,10	18,30	18,70	0,80	0,80	D6	693,00	703,00	698,00	-10,00	10,00
N19	12,90	13,20	13,05	-0,30	0,30	N19	527,00	539,00	533,00	-12,00	12,00
<b>Ni (μg/g)</b>						<b>Cr(μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
D6	89,00	92,80	90,90	-3,80	3,80	D6	58,50	61,10	59,80	-2,60	2,60
N19	91,80	96,50	207,50	-4,70	4,70	N19	82,40	86,30	84,35	-3,90	3,90
<b>As (μg/g)</b>						<b>Fe (μg/g)</b>					
Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d	Δείγμα	1η Ανάλυση	2η Ανάλυση	Μέση τιμή	Διαφορά d	d
D6	80,80	80,90	80,90	-0,10	0,1	D6	32.200,0	32.500,0	32350,0	-300,0	300,0
N19	19,20	19,60	19,40	-0,40	0,4	N19	19.200,0	19.600,0	19400,0	-400,0	400,0

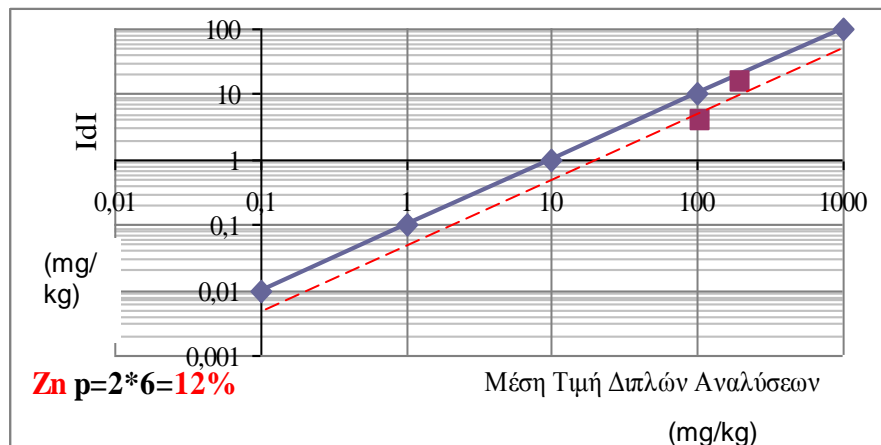
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



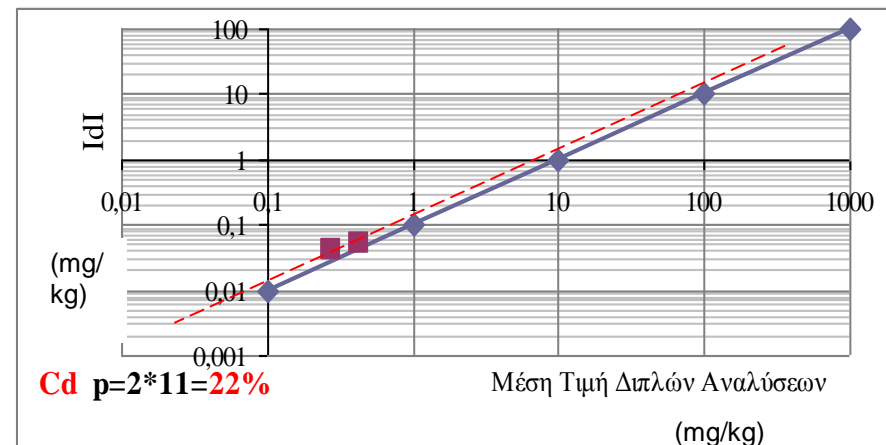
Διάγραμμα Γ33: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cu.



Διάγραμμα Γ34: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Pb.

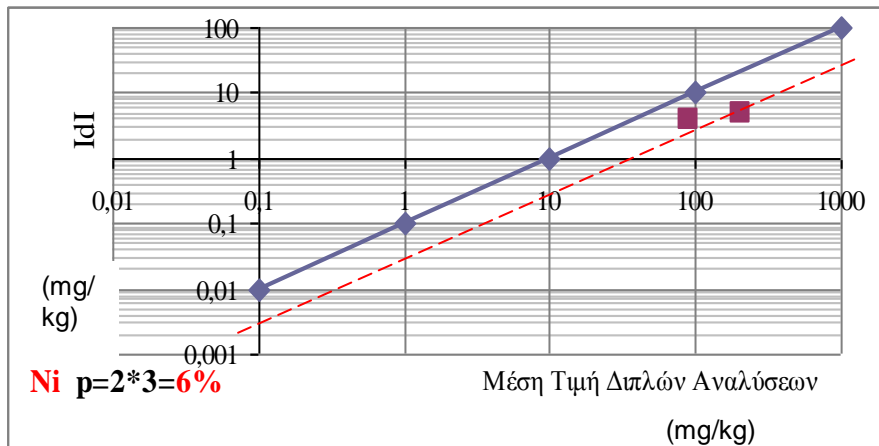


Διάγραμμα Γ35: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Zn.

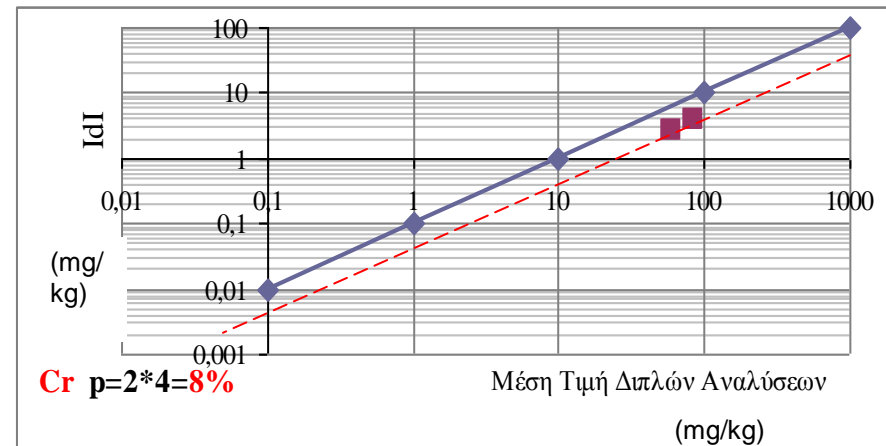


Διάγραμμα Γ36: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cd.

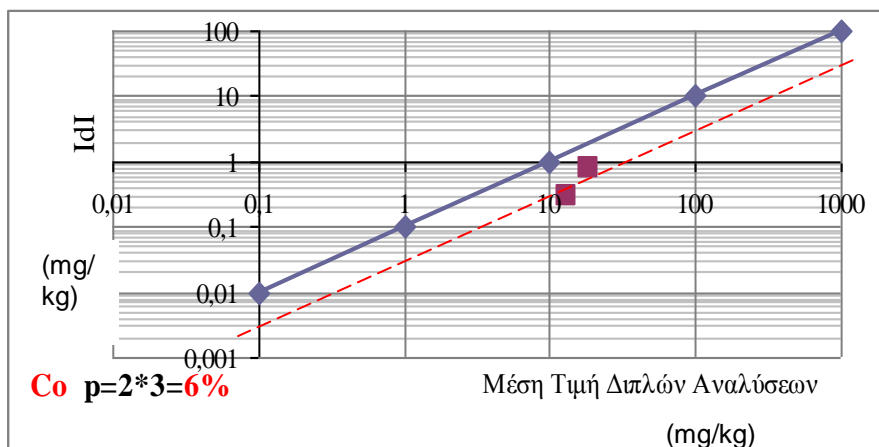
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



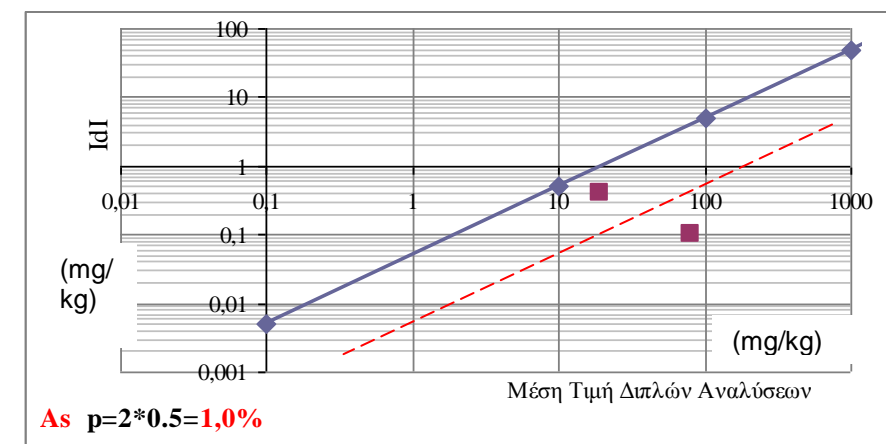
Διάγραμμα Γ37: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Ni.



Διάγραμμα Γ38: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Cr.

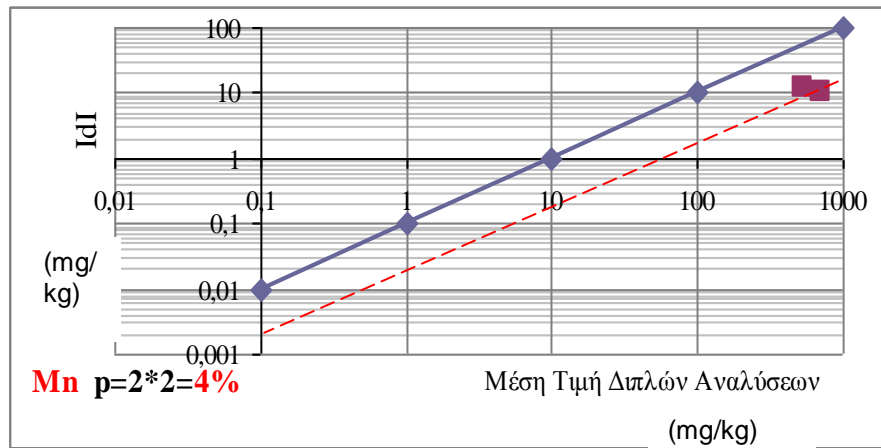


Διάγραμμα Γ39: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Co.

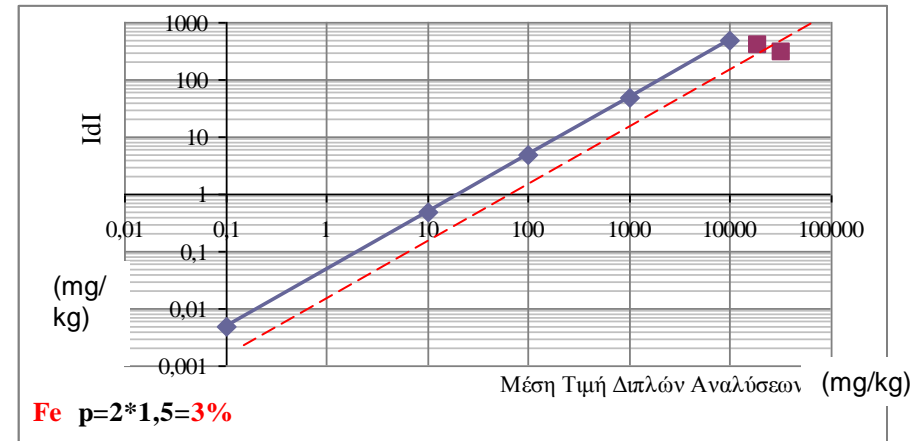


Διάγραμμα Γ40: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το As.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



Διάγραμμα Γ41: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Mn.



Διάγραμμα Γ42: Γράφημα επαναληψιμότητας 10% για το Fe.

Προσδιορισμός ορίων ανιχνευσιμότητας

**Πίνακας Γ6:** Όρια ανιχνευσιμότητας για τα εδαφικά δείγματα στην έκπλυση με EDTA.

EDTA									
Δείγμα	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Co(ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn(ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)
RBLK1	0,000	0,024	0,000	0,000	0,005	0,022	0,000	0,000	0,018
RBLK2	0,001	0,247	0,002	0,010	0,079	0,261	0,004	0,003	0,178
RBLK3	0,003	0,325	0,003	0,013	0,120	0,375	0,004	0,004	0,234
μέση τιμή	0,001	0,198	0,002	0,008	0,068	0,219	0,003	0,003	0,144
τυπική απόκλιση	0,002	0,156	0,001	0,007	0,058	0,180	0,002	0,002	0,112
<b>όριο ανιχνευσιμότητας</b>	<b>0,005</b>	<b>0,469</b>	<b>0,004</b>	<b>0,021</b>	<b>0,174</b>	<b>0,540</b>	<b>0,007</b>	<b>0,007</b>	<b>0,336</b>
ελάχιστες τιμές έκπλυσης	0,143	33,273	0,196	0,724	1,632	1,373	0,340	0,036	2,139

**Πίνακας Γ7:** Όρια ανιχνευσιμότητας για τα εδαφικά δείγματα στην έκπλυση με CH<sub>3</sub>COOH.

CH <sub>3</sub> COOH								
Δείγμα	Mn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)
RBLK1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,002	0,000
RBLK2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,001	0,000
RBLK3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
μέση τιμή	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,001	0,000
Τυπική απόκλιση	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,001	0,000
<b>όριο ανιχνευσιμότητας</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,021</b>	<b>0,000</b>	<b>0,002</b>	<b>0,000</b>
ελάχιστες τιμές έκπλυσης	94,553	0,278	1,915	0,030	0,325	0,157	0,087	0,124

**Πίνακας Γ8:** Όρια ανιχνευσιμότητας για τα εδαφικά δείγματα στην έκπλυση με HNO<sub>3</sub>.

HNO <sub>3</sub>									
Δείγμα	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)
RBLK1	0,00057	0,00240	0,00006	0,00014	0,00721	0,00709	0,00006	0,00000	0,01848
RBLK2	0,00087	0,00131	0,00005	0,00012	0,00176	0,00694	0,00001	0,00016	0,00723
RBLK3	0,00056	0,00457	0,00010	0,00039	0,00026	0,00703	0,00008	0,00005	0,00197
μέση τιμή	0,00067	0,00276	0,00007	0,00021	0,00308	0,00702	0,00005	0,00007	0,00923
τυπική απόκλιση	0,00018	0,00166	0,00003	0,00015	0,00366	0,00007	0,00003	0,00008	0,00843
<b>όριο ανιχνευσιμότητας</b>	<b>0,00053</b>	<b>0,00498</b>	<b>0,00008</b>	<b>0,00046</b>	<b>0,01097</b>	<b>0,00022</b>	<b>0,00010</b>	<b>0,00025</b>	<b>0,02530</b>
ελάχιστες τιμές έκπλυσης	0,618762	90,81836	1,331737	0,972854	1,786028	3,8396	0,4924	0,06024	1,40519

**Πίνακας Γ9:** Όρια ανιχνευσιμότητας για τα εδαφικά δείγματα στη μέθοδο SBET.

SBET						
Δείγμα	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)
RBLK1	0,01000	0,04000	0,01000	0,00000	0,01000	0,01800
RBLK2	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01300
RBLK3	0,01000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01700	0,01800
μέση τιμή	0,00667	0,01333	0,00333	0,00000	0,00900	0,01633
τυπική απόκλιση	0,00577	0,02309	0,00577	0,00000	0,00854	0,00289
<b>όριο ανιχνευσιμότητας</b>	<b>0,01732</b>	<b>0,06928</b>	<b>0,01732</b>	<b>0,00000</b>	<b>0,02563</b>	<b>0,00866</b>
ελάχιστες τιμές έκπλυσης	0,996612	9,966115	1,993223	84,79649	3,393214	0,498902

**Πίνακας Γ10:** Όρια ανιχνευσιμότητας για τα εδαφικά δείγματα για τη διαλυτοποίηση με AQUA REGIA.

AQUA REGIA										
Δείγμα	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Co(ppm)	Mn(ppm)	Fe (ppm)	As(ppm)	Cd(ppm)	Cr(ppm)
RBLK1	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<1	<0.01	0.2	<0.01	<0.5
RBLK2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.5
μέση τιμή	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.5
τυπική απόκλιση	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.5
<b>όριο ανιχνευσιμότητας</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;0.02</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;1</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;0.1</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>&lt;0.5</b>
ελάχιστες τιμές έκπλυσης	15,09	9,62	37,20	25,40	8,70	246,00	9900,00	4,40	0,09	21,10

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

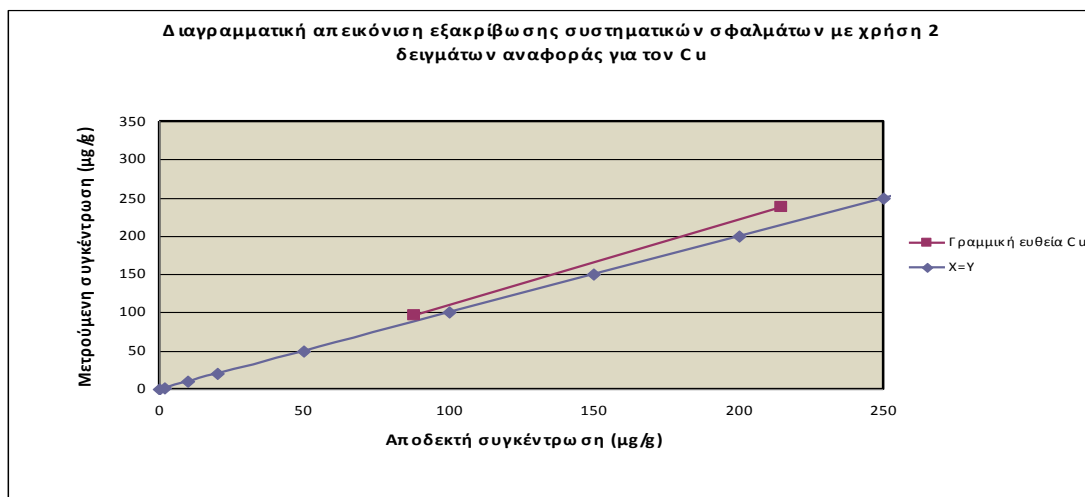
Προσδιορισμός συστηματικών σφαλμάτων

**Πίνακας Γ11:** Πίνακας αποτελεσμάτων της αναλυτικής ακρίβειας σύμφωνα με τα BCR 483- 483 για την έκπλυση με EDTA.

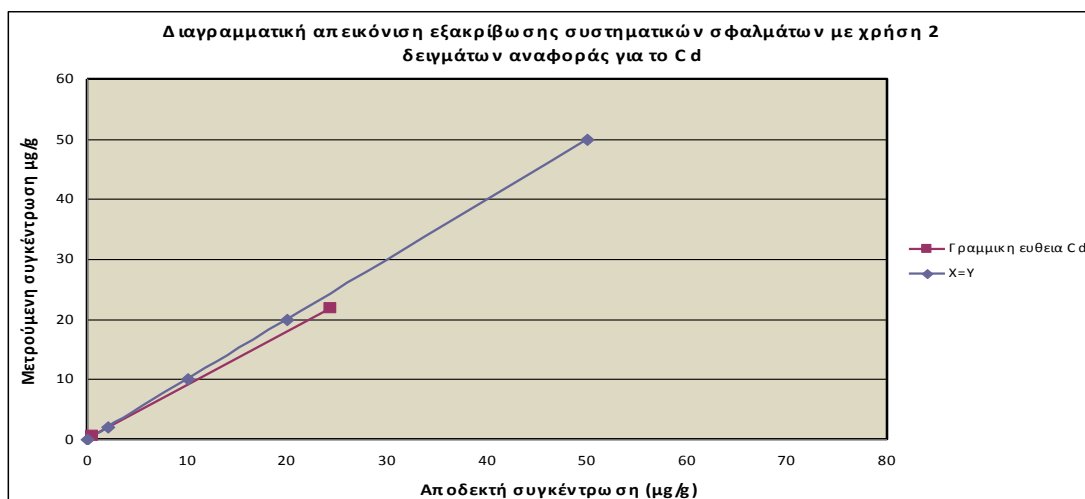
EDTA	1 <sup>η</sup> Ανάλυση (μg/g)	2 <sup>η</sup> Ανάλυση (μg/g)	Μετρούμενη Μέση Τιμή (meas) (μg/g)	Αποδεκτή Τιμή (acc) (μg/g)	Απόλυτη αναλυτική ακρίβεια bias	Σχετική αναλυτική ακρίβεια bias%
Cd						
BCR483	19,10	24,51	21,80	24,30	-2,50	-10,28
BCR484	0,48	0,52	0,50	0,51	-0,01	-1,66
Cu						
BCR483	255,67	220,06	237,87	215,00	22,87	10,64
BCR484	94,32	97,03	95,67	88,00	7,67	8,72
Ni						
BCR483	36,34	31,13	33,7	28,7	5,04	17,55
BCR484	1,96	1,57	1,8	1,4	0,38	26,99
Pb						
BCR483	124,19	223,56	173,9	229,0	-55,13	-24,07
BCR484	27,56	48	37,8	47,9	-10,12	-21,13
Zn						
BCR483	590,44	657,38	623,91	612,00	11,91	1,95
BCR484	144,68	196,17	170,42	152,00	18,42	12,12



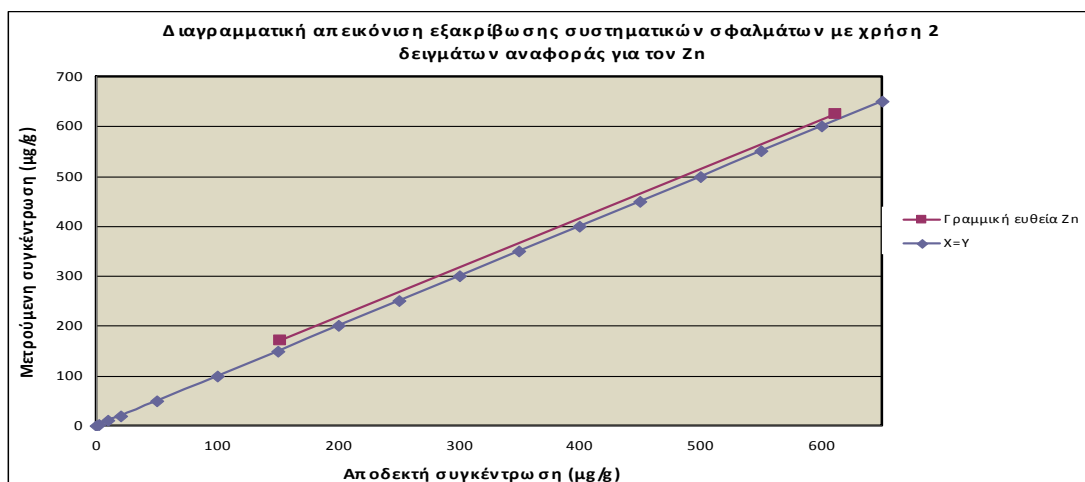
## Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



**Διάγραμμα Γ43:** Οι γραμμές συγκλίνουν στις χαμηλές τιμές. Μεταβαλλόμενο θετικό συστηματικό σφάλμα. Οι υψηλές τιμές δεν υπολογίζονται σωστά.

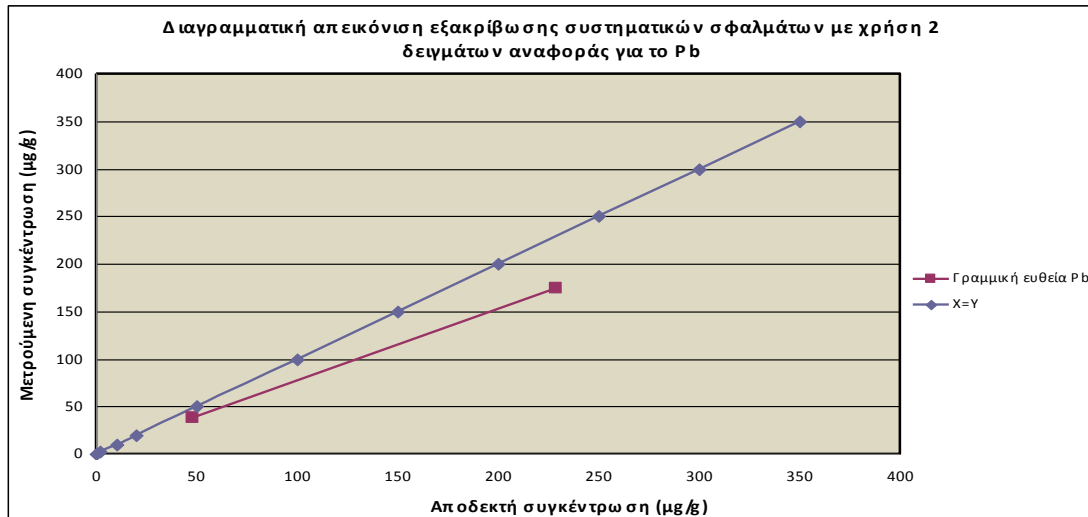


**Διάγραμμα Γ44:** Οι γραμμές συγκλίνουν στις χαμηλές τιμές. Μεταβαλλόμενο αρνητικό συστηματικό σφάλμα. Οι υψηλές τιμές υπολογίζονται λανθασμένα.

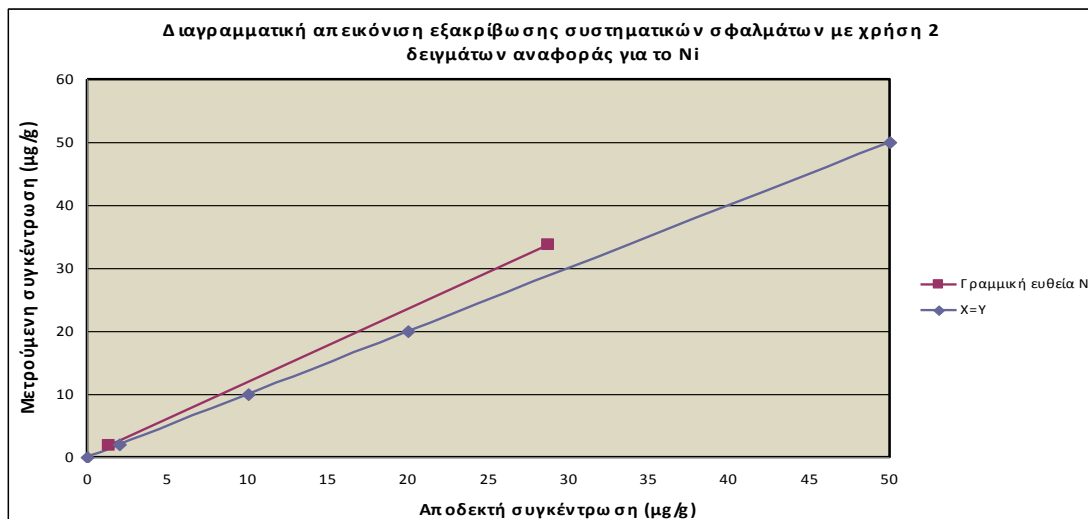


**Διάγραμμα Γ45:** Γραμμές σχεδόν παράλληλες. Σταθερό θετικό συστηματικό σφάλμα σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



**Διάγραμμα Γ46:** Οι γραμμές συγκλίνουν στις χαμηλές τιμές. Μεταβαλλόμενο αρνητικό συστηματικό σφάλμα. Οι υψηλές τιμές δεν υπολογίζονται σωστά.



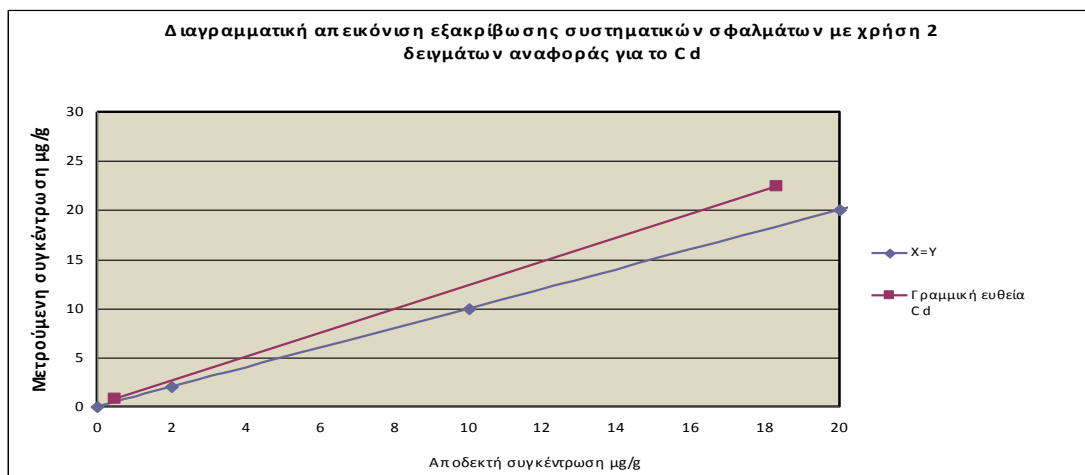
**Διάγραμμα Γ47:** Μεταβαλλόμενο θετικό συστηματικό σφάλμα. Οι γραμμές συγκλίνουν στις χαμηλές τιμές. Οι υψηλές τιμές δεν υπολογίζονται σωστά.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

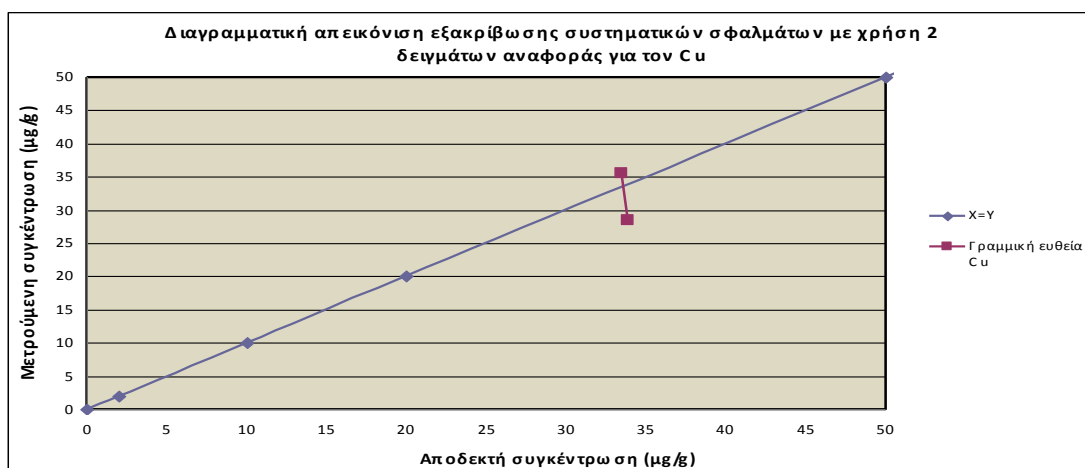
**Πίνακας Γ12:** Πίνακας αποτελεσμάτων της αναλυτικής ακρίβειας σύμφωνα με τα BCR 483- 484 για την έκπλυση με CH<sub>3</sub>COOH.

CH <sub>3</sub> COOH	1 <sup>η</sup> Ανάλυση (μg/g)	2 <sup>η</sup> Ανάλυση (μg/g)	Μετρούμενη Μέση Τιμή (meas) (μg/g)	Αποδεκτή Τιμή (acc) (μg/g)	Απόλυτη αναλυτική ακρίβεια bias	Σχετική αναλυτική ακρίβεια bias%
Cd						
BCR483	22,963	21,759	22,361	18,300	4,06	22,19
BCR484	0,608	0,960	0,784	0,480	0,30	63,32
Cu						
BCR483	35,706	35,359	35,53	33,50	2,03	6,07
BCR484	28,501	28,286	28,39	33,90	-5,51	-16,24
Ni						
BCR483	28,760	28,443	28,6	25,800	2,80	10,86
BCR484	1,904	2,673	2,3	1,690	0,60	35,44
Pb						
BCR483	1,791	1,769	1,8	2,100	-0,32	-15,22
BCR484	0,934	1,194	1,1	1,170	-0,11	-9,07
Zn						
BCR483	874,050	843,494	858,77	620,00	238,77	38,51
BCR484	239,289	253,293	246,44	193,00	53,44	27,69

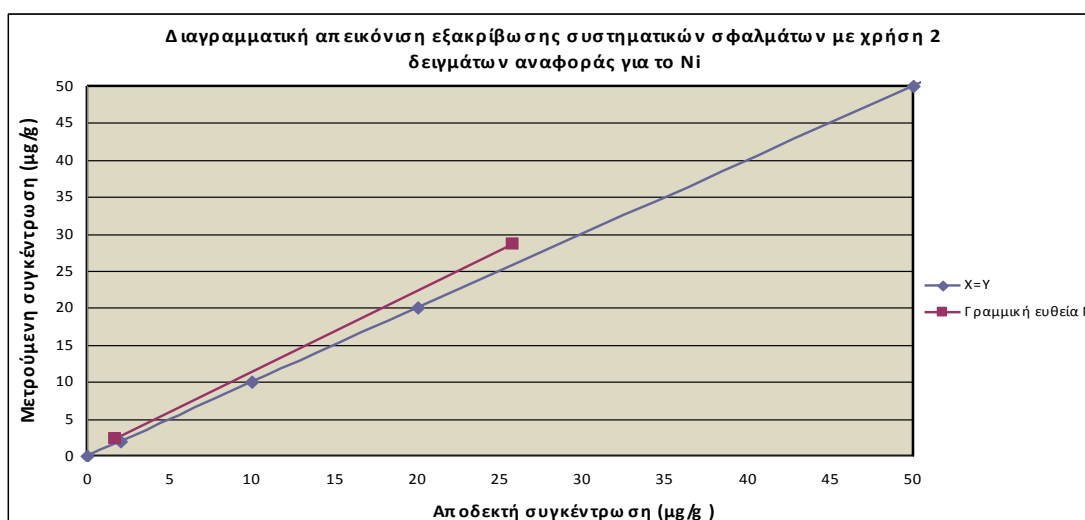
## Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



**Διάγραμμα Γ48:** Οι γραμμές συγκλίνουν στις χαμηλές τιμές. Μεταβαλλόμενο θετικό συστηματικό σφάλμα. Οι υψηλές τιμές υπολογίζονται λανθασμένα.:

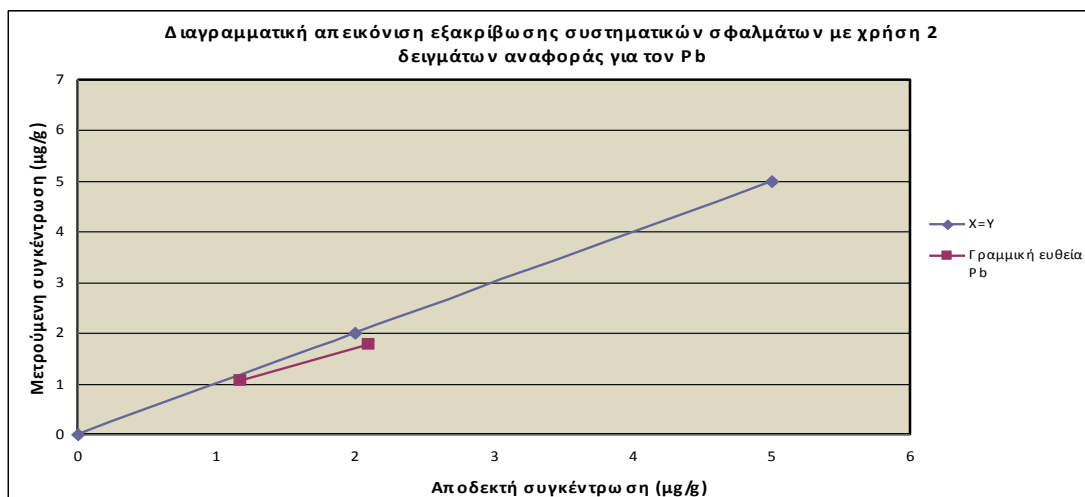


**Διάγραμμα Γ49:** Συστηματικό σφάλμα σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων.

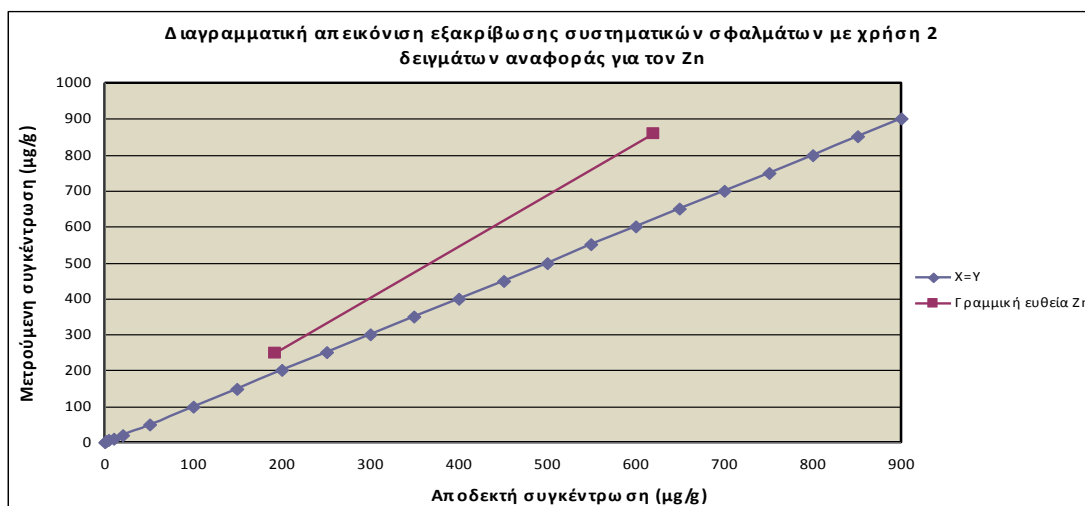


**Διάγραμμα Γ50:** Οι γραμμές συγκλίνουν στις χαμηλές τιμές. Μεταβαλλόμενο θετικό συστηματικό σφάλμα. Οι υψηλές τιμές υπολογίζονται λανθασμένα.

## Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



**Διάγραμμα Γ51:** Οι γραμμές συγκλίνουν στις χαμηλές τιμές. Μεταβαλλόμενο αρνητικό συστηματικό σφάλμα. Οι υψηλές τιμές υπολογίζονται λανθασμένα.



**Διάγραμμα Γ52:** Οι γραμμές συγκλίνουν στις χαμηλές τιμές. Μεταβαλλόμενο θετικό συστηματικό σφάλμα. Οι υψηλές τιμές υπολογίζονται λανθασμένα.

**Πίνακας Γ13:** Πίνακας αποτελεσμάτων της αναλυτικής ακρίβειας σύμφωνα με τα NIST 2711 για την έκπλυση με HNO<sub>3</sub>.

HNO <sub>3</sub>	1 <sup>η</sup> Ανάλυση (μg/g)	2 <sup>η</sup> Ανάλυση (μg/g)	Μετρούμενη Μέση Τιμή (meas) (μg/g)	Αποδεκτή Τιμή (acc) (μg/g)	Απόλυτη αναλυτική ακρίβεια bias	Σχετική αναλυτική ακρίβεια bias%
Cd						
NIST 2711	43,77	42,84	43,311	41,700	1,61	3,86
Cu						
NIST 2711	63,71	71,59	67,65	114,00	-46,35	-40,66
Ni						
NIST 2711	3,65	3,97	3,8	20,600	-16,78	-81,48
Pb						
NIST 2711	1451,96	1363,14	1407,6	1162,000	245,56	21,13
Zn						
NIST 2711	132,01	134,83	133,43	350,40	-216,97	-61,92
Cr						
NIST 2711	1,48	1,67	1,6	47,0	-45,45	-96,70
Mn						
NIST 2711	376,63	409,26	392,9	638,000	-245,05	-38,41

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

---

Co						
NIST 2711	3,27	3,53	3,41	10,00	-6,59	-65,95

**Πίνακας Γ14:** Πίνακας αποτελεσμάτων της αναλυτικής ακρίβειας σύμφωνα με τα NIST 2711 για τη μέθοδο SBET.

SBET	1 <sup>η</sup> Ανάλυση (μg/g)	2 <sup>η</sup> Ανάλυση (μg/g)	Μετρούμενη Μέση Τιμή (meas) (μg/g)	Αποδεκτή Τιμή (acc) (μg/g)	Απόλυτη αναλυτική ακρίβεια bias	Σχετική αναλυτική ακρίβεια bias%
Cu						
NIST 2711	47,84	48,84	48,34	49,10	-0,76	-1,54
Ni						
NIST 2711	0,50	4,09	2,29	4,08	-1,79	-43,87
Pb						
NIST 2711	909,91	936	922,96	864	58,96	6,82



# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ**

## **ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

**Πίνακας Δ1:** Αποτελέσματα μετρήσεων της έκπλυσης με EDTA (0,05M)

Δείγμα	Cr (μg/g)	Mn (μg/g)	Co (μg/g)	Ni (μg/g)	Cu (μg/g)	Zn (μg/g)	As (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)
J7	0,7	65,0	0,5	5,8	14,6	7,5	0,7	0,1	310,0
L19	0,7	108,4	0,8	2,6	15,5	16,7	2,2	0,1	43,7
A2	0,6	64,0	0,7	1,3	4,8	16,4	0,9	0,2	4,9
F14	0,4	81,5	0,8	2,1	22,4	23,7	1,2	0,1	14,1
N19	1,0	98,3	0,7	4,7	34,0	53,1	1,9	0,2	19,5
I15	0,5	54,8	0,3	1,7	27,8	36,6	2,1	0,1	19,7
F1	1,7	80,3	1,3	12,2	12,8	13,1	0,6	0,2	5,3
B14	0,4	200,3	1,6	3,7	9,9	14,9	0,7	0,3	8,6
M20	0,5	88,1	0,6	3,8	8,6	10,9	1,2	0,1	5,4
E7	0,8	203,4	1,4	4,0	9,1	17,0	2,8	0,3	11,6
A8	1,1	121,5	1,1	5,2	9,6	40,7	5,1	0,2	16,5
F17	1,6	51,7	1,5	3,4	3,9	13,1	0,7	0,1	4,0
J12	0,4	82,4	0,7	2,9	28,3	54,0	3,0	0,1	167,0
A1	0,2	99,0	0,7	1,7	3,5	5,0	0,7	0,1	3,2
L11	0,6	91,2	0,6	5,4	17,5	31,6	2,2	0,2	21,8
M10	0,7	106,7	0,7	5,3	21,2	40,8	1,2	0,4	57,2
L12	0,7	56,6	0,3	2,8	47,5	42,8	2,7	0,3	107,3
J10	0,6	69,7	0,5	5,7	25,1	32,7	4,5	0,2	46,7
P12	0,2	210,2	2,3	4,4	5,3	7,4	2,1	0,1	9,4
A5	1,0	126,4	1,0	4,8	5,1	17,7	6,7	0,2	12,6
J11	0,6	59,6	0,4	3,0	31,0	31,8	5,8	0,2	83,3
I8	1,1	109,8	0,8	5,0	63,0	92,8	1,5	0,4	169,4
M14A	0,4	41,9	0,8	2,2	8,4	26,1	1,1	0,1	16,8
H7	0,2	62,7	0,4	1,1	1,6	4,4	0,6	0,0	2,1

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Δείγμα	Cr (μg/g)	Mn (μg/g)	Co (μg/g)	Ni (μg/g)	Cu (μg/g)	Zn (μg/g)	As (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)
K15	0,3	67,4	0,8	6,1	2,6	1,4	0,3	0,1	2,2
D7B	0,1	58,7	0,5	1,2	2,2	5,3	0,6	0,1	4,5
J6	0,6	92,0	0,8	4,3	23,4	63,1	0,9	0,2	29,9
D6	0,7	170,4	2,1	5,3	7,1	13,8	0,8	0,2	28,7
K6	1,3	473,3	13,6	17,1	7,7	29,9	0,6	1,2	90,3
N17B	0,3	56,1	0,6	2,9	12,4	15,9	0,9	0,1	44,1
K14	0,3	33,3	0,2	0,7	15,2	6,0	2,4	0,0	31,2
H8	0,2	78,2	0,6	2,4	9,2	20,6	0,6	0,2	33,3
I14	0,8	67,5	0,5	3,2	42,9	51,7	1,2	0,2	40,2
I16	0,2	66,6	0,5	2,9	42,0	90,3	0,6	0,4	111,3
H14	0,7	70,9	0,6	3,2	39,5	67,0	0,8	0,3	40,7
L20	0,9	63,8	0,5	3,8	27,1	82,6	2,1	0,4	44,5
K7A	0,7	412,2	1,7	5,9	19,3	37,5	1,6	0,4	28,6
H12	0,5	49,7	0,3	2,9	74,5	77,6	0,9	0,3	83,3
K18	1,7	40,2	0,4	2,1	115,1	308,6	1,0	0,3	141,8
M19	0,5	41,2	0,3	1,2	19,0	22,2	1,0	0,1	80,1
F8	0,4	83,7	0,5	2,5	7,8	22,0	1,9	0,1	52,4
J8	0,9	113,9	0,5	3,1	12,2	22,2	1,3	0,2	32,2
C4	0,6	68,3	0,6	1,8	5,8	11,8	2,0	0,1	17,8
K10	0,6	71,1	0,3	3,0	24,4	35,8	1,1	0,2	97,5
B4	0,8	78,7	0,8	3,2	47,0	24,9	3,2	0,2	15,1

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Πίνακας Δ2: Αποτελέσματα μετρήσεων της έκπλυσης με CH<sub>3</sub>COOH (0,43 M)

Δείγμα	Mn (μg/g)	Co (μg/g)	Ni (μg/g)	Cu (μg/g)	Zn (μg/g)	As (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)
J7	202,4	1,7	7,0	2,4	9,6	0,8	0,5	251,1
L19	201,7	0,8	4,4	1,0	11,9	1,4	0,2	15,4
A2	183,7	1,2	1,9		10,3	1,0	0,2	0,7
F14	241,5	1,4	3,8	1,4	28,3	1,9	0,2	4,4
N19	302,9	1,8	6,8	1,8	54,0	2,2	0,4	5,5
I15	212,5	0,7	6,5	6,7	99,8	2,8	1,2	7,4
F1	203,2	2,0	20,6	0,3	4,4	0,9	0,2	0,9
B14	294,8	0,9	3,9	0,1	9,5	0,4	0,3	0,9
M20	138,8	0,3	8,4	0,3	3,5	1,5	0,2	0,2
E7	316,8	0,7	4,9	0,0	10,5	2,0	0,3	1,3
A8	283,5	1,8	4,9	0,3	41,7	5,4	0,4	4,9
F17	301,1	10,0	9,5	0,1	6,1	1,1	0,2	1,0
J12	269,9	1,9	5,9	2,8	108,6	1,6	1,6	37,9
A1	139,1	0,3	3,4	0,0	3,1	0,5	0,1	0,2
L11	242,4	1,0	7,4	1,1	36,4	2,8	0,4	3,2
M10	218,7	0,8	4,5	0,5	29,9	1,0	0,4	13,6
L12	231,5	0,8	6,7	4,0	59,5	3,1	0,5	43,4
J10	212,8	0,9	5,6	1,0	38,7	4,2	0,2	11,2
P12	111,5	0,3	5,4		2,9	0,6	0,1	0,3
A5	326,0	2,1	3,9	0,0	12,3	7,6	0,3	1,9
J11	205,7	1,2	4,4	2,1	40,7	13,1	0,6	29,7
I8	189,6	1,2	5,2	3,2	79,3	3,7	0,3	70,4
M14A	125,3	3,3	5,8	0,6	31,0	1,7	0,1	4,9
H7	160,8	0,8	4,2	0,0	3,6	0,9	0,1	0,3

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Δείγμα	Mn (μg/g)	Co (μg/g)	Ni (μg/g)	Cu (μg/g)	Zn (μg/g)	As (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)
K15	94,6	0,9	13,4		0,3	0,2	0,1	0,1
D7B	139,6	0,6	2,9		2,7	0,9	0,2	0,4
J6	234,1	1,3	3,9	0,6	49,5	1,6	0,3	1,7
D6	319,8	3,2	5,5	0,1	11,1	0,9	0,2	3,6
K6	340,6	6,9	13,9		27,6	0,2	1,1	8,8
N17B	258,9	3,1	6,6	0,4	13,7	1,9	0,3	8,0
K14	150,3	0,5	3,0	1,3	6,0	5,9	0,1	8,0
H8	203,7	0,9	4,3	0,3	11,7	1,2	0,4	4,0
I14	249,4	1,3	5,3	1,9	42,6	2,7	0,3	6,7
I16	191,1	0,7	6,4	2,9	64,4	1,9	0,5	19,6
H14	267,3	2,3	8,0	3,4	79,3	1,8	0,3	11,1
L20	290,3	3,3	8,8	1,7	88,4	4,8	0,5	6,3
K7A	589,9	0,8	7,7	0,5	27,5	2,0	0,3	1,3
H12	174,2	0,6	6,0	5,6	75,5	2,6	0,5	16,1
K18	174,6	2,4	8,5	29,9	415,6	2,9	0,8	51,3
M19	201,6	1,6	5,4	2,0	31,7	2,0	0,2	35,1
F8	253,4	0,8	4,5	0,3	23,2	3,2	0,3	11,0
J8	312,7	1,0	2,7	0,2	22,9	1,4	0,2	10,0
C4	241,6	1,8	3,5	0,1	8,1	4,4	0,3	3,6
K10	258,1	0,5	4,7	0,7	42,3	1,8	0,3	20,4
B4	207,5	1,4	6,6	2,6	23,3	5,2	0,3	1,5

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Πίνακας Δ3: Αποτελέσματα μετρήσεων της έκπλυσης με HNO<sub>3</sub> (0,43 M)

Δείγμα	Cr (μg/g)	Mn (μg/g)	Co (μg/g)	Ni (μg/g)	Cu (μg/g)	Zn (μg/g)	As (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)
J7	3,9	344,5	4,5	17,9	22,1	13,9	1,7	0,2	185,1
L19	6,8	505,7	7,7	12,2	23,8	38,2	3,8	0,2	52,7
A2	0,6	90,8	1,3	1,0	1,8	6,9	0,7	0,1	1,4
F14	6,9	573,7	7,0	10,0	42,8	77,7	3,5	0,2	5,1
N19	12,5	584,1	6,8	17,1	52,9	113,9	4,1	0,3	10,2
I15	7,8	528,6	5,5	13,1	78,4	118,1	5,5	0,2	19,2
F1	27,4	586,8	15,5	81,7	20,0	23,3	1,7	0,2	2,1
B14	5,0	834,0	10,0	11,1	13,2	29,9	2,3	0,4	19,3
M20	6,2	457,5	6,9	21,2	10,5	11,2	2,7	0,2	4,7
E7	2,8	908,5	9,4	13,0	9,7	23,6	8,1	0,3	29,4
A8	11,9	438,4	3,6	13,0	15,3	75,3	10,5	0,3	14,7
F17	17,5	509,6	22,6	27,5	5,1	18,3	2,2	0,1	2,6
J12	3,8	395,1	5,4	10,0	40,4	124,8	4,9	0,3	313,3
A1	1,2	338,5	4,1	6,3	3,9	7,1	0,9	0,1	7,4
L11	4,6	428,5	5,4	14,5	21,1	52,4	3,9	0,3	62,6
M10	4,2	431,2	5,3	10,9	21,3	58,4	1,7	0,5	150,6
L12	7,8	413,7	4,4	11,8	56,2	102,5	4,7	0,6	248,7
J10	3,1	381,4	4,8	11,1	30,1	59,5	5,0	0,2	147,0
P12	2,3	284,6	4,9	9,2	5,0	7,6	1,7	0,1	23,1
A5	2,6	347,4	3,0	8,8	5,2	18,7	14,7	0,2	31,1
J11	3,7	299,5	2,8	8,1	36,5	65,0	23,6	0,3	229,6
I8	8,0	356,0	3,9	10,5	66,0	144,2	2,3	0,7	483,3
M14A	3,3	109,5	3,2	7,2	7,8	31,2	1,9	0,1	31,3
H7	2,1	226,0	2,2	6,7	2,3	6,1	1,2	0,1	5,4

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Δείγμα	Cr (μg/g)	Mn (μg/g)	Co (μg/g)	Ni (μg/g)	Cu (μg/g)	Zn (μg/g)	As (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)
K15	4,1	177,2	4,0	20,1	3,3	3,8	0,5	0,1	4,9
D7B	1,3	261,6	3,2	4,5	2,9	7,2	1,9	0,1	12,4
J6	5,4	373,0	4,6	11,7	19,5	71,7	2,1	0,4	72,5
D6	1,7	470,8	6,5	10,5	6,2	16,5	2,9	0,2	66,8
K6	4,0	594,5	15,9	22,9	5,6	38,4	1,2	1,2	194,1
N17B	4,7	324,5	5,0	9,1	11,8	24,7	2,7	0,2	114,2
K14	3,0	222,3	1,8	3,9	16,9	11,2	8,9	0,1	85,1
H8	2,2	375,8	3,9	6,9	9,6	27,3	1,9	0,3	84,1
I14	6,2	381,4	3,9	9,8	38,3	74,8	3,8	0,4	118,9
I16	10,1	381,9	4,3	10,4	47,4	116,5	4,2	0,5	321,4
H14	13,9	376,7	4,2	10,4	39,7	106,4	2,6	0,3	113,6
L20	11,9	411,4	5,3	14,8	29,5	135,0	6,6	0,5	137,6
K7A	2,8	1947,4	9,8	21,9	17,6	33,5	5,2	0,4	52,1
H12	5,5	312,2	2,9	8,8	72,3	115,9	3,8	0,5	240,0
K18	11,6	335,6	5,4	24,4	181,7	452,8	4,5	0,7	531,8
M19	8,4	400,2	5,1	9,7	25,9	54,6	3,2	0,2	252,3
F8	5,2	559,1	5,2	10,7	10,9	36,2	4,8	0,2	157,7
J8	1,9	434,8	2,5	5,7	12,7	33,5	2,2	0,2	103,8
C4	7,5	302,9	2,7	5,8	6,2	15,5	5,0	0,3	52,1
K10	2,9	526,0	3,3	8,8	21,6	50,1	3,2	0,3	285,8
B4	6,3	316,9	4,0	10,1	44,4	39,4	8,3	0,4	49,1

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

**Πίνακας Δ4:** Αποτελέσματα μετρήσεων της μεθόδου SBET

Δείγμα	Zn (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)	Cu (μg/g)	Mn (μg/g)	Ni (μg/g)	Cr (μg/g)
J7	10,0	0,9	519,7	11,0	166,9	11,1	2,2
L19	26,9	0,6	101,7	13,0	235,2	10,2	3,1
A2	20,0	1,5	25,0	6,0	171,9	13,7	3,2
F14	50,9	1,5	65,9	23,0	209,7	13,4	5,0
N19	84,9	1,5	70,9	27,0	256,6	14,4	5,5
I15	88,9	0,8	86,9	46,9	219,6	15,4	3,1
F1	14,9	1,0	37,9	11,0	157,4	42,5	8,8
B14	23,0	0,5	27,9	7,0	333,3	11,1	2,6
M20	8,5	0,1	26,9	7,0	139,7	17,1	3,2
E7	15,9	0,8	22,9	5,0	262,1	6,7	3,2
A8	64,9	1,9	50,9	9,0	226,5	14,0	5,1
F17	14,9	2,1	45,8	7,0	233,1	20,3	8,0
J12	111,9	1,4	374,6	28,0	183,8	11,3	4,4
A1	6,0	0,1	11,0	3,0	162,5	7,5	2,5
L11	51,8	1,1	56,8	13,0	201,4	16,9	4,4
M10	52,8	1,3	93,7	11,0	194,4	10,4	3,6
L12	99,8	1,0	201,6	46,9	232,5	17,6	4,9
J10	71,9	1,5	102,8	22,0	232,5	10,9	3,8
P12	6,0	1,6	21,0	4,0	134,8	5,1	2,0
A5	22,0	1,4	31,9	5,0	264,6	15,6	4,6
J11	69,9	2,5	166,7	30,9	212,6	14,9	5,7
I8	162,4	1,0	244,0	44,8	277,9	14,4	5,5
M14A	30,9	0,7	32,9	7,0	84,8	7,0	2,8
H7	7,0	0,8	11,0	4,0	148,6	9,1	2,4



Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Δείγμα	Zn (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)	Cu (μg/g)	Mn (μg/g)	Ni (μg/g)	Cr (μg/g)
K15	1,0	0,2	10,0	2,0	101,7	16,5	3,4
D7B	8,0	1,9	21,0	4,0	133,7	7,4	2,2
J6	84,8	0,9	38,9	12,0	259,5	13,0	5,0
D6	12,0	0,7	27,9	4,0	227,5	7,7	0,5
K6	32,0	0,8	72,9	3,0	328,7	19,2	1,9
N17B	25,9	0,9	62,8	10,0	208,5	14,6	4,4
K14	11,0	0,2	47,9	13,0	123,8	3,4	4,5
H8	24,9	1,4	42,9	8,0	191,5	10,8	3,9
I14	78,8	1,5	67,8	27,9	252,4	14,7	4,1
I16	125,7	1,9	157,7	38,9	222,5	16,6	5,0
H14	101,8	1,9	67,9	33,9	199,6	14,7	5,5
L20	140,6	1,7	72,8	21,9	230,3	15,1	7,1
K7A	33,0	1,0	20,0	9,0	896,3	15,8	2,5
H12	118,7	2,1	135,7	58,9	173,6	15,5	4,8
K18	544,3	2,2	303,0	158,5	197,4	21,1	7,3
M19	51,9	1,4	134,7	21,0	191,6	12,9	5,3
F8	35,4	1,5	107,3	8,0	223,1	12,7	4,2
J8	29,9	0,6	60,4	6,5	211,1	8,6	2,5
C4	19,4	1,4	41,9	6,0	215,4	13,7	5,2
K10	54,9	1,8	130,6	16,5	319,1	13,0	4,1
B4	43,9	1,2	48,9	37,9	195,5	15,4	5,8

**Πίνακας Δ5:** Αποτελέσματα μετρήσεων της διαλυτοποίησης με AQUA REGIA (3:1 HCL:HNO<sub>3</sub>)

Δείγμα	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Al (ppm)
J7	120,9	502	24800	15,4	143,3	53,04	77	12,3	0,24	822,7	82500	15100	14400
L19	96,1	635	31600	17,5	96,7	58,51	120,3	40,7	0,36	223,74	57100	7900	22600
A2	21,1	377	19300	9,1	25,4	23,01	69,6	24,1	0,26	24,58	182300	4500	8400
F14	50,3	506	17200	14,8	72,4	84,08	175,7	14,3	0,33	101,65	189200	7300	10200
N19	82,4	527	19200	12,9	91,8	86,52	192,7	19,6	0,4	99,45	139000	8100	11400
I15	79,9	622	24900	14,3	94,7	129,94	230,5	26,8	0,32	135,91	143000	10500	14900
F1	301,7	716	31200	31,2	511	53,95	76,4	15,2	0,26	27,06	211600	14300	12600
B14	93,1	1056	36200	21,5	101,1	42,76	124,4	54,2	0,67	78,07	63000	6200	23300
M20	140,1	1088	35300	26,2	190,8	54,64	85	41,8	0,3	41,05	99100	8600	17900
E7	65,9	1224	31600	22,8	104,2	52,69	133	186,2	0,54	96,72	54200	4100	15900
A8	86,2	481	14200	11,6	96,5	44,22	149,4	73,9	0,47	87,36	184800	5900	6800
F17	558,3	467	28500	52,8	762,1	22,37	64,3	27,1	0,19	20,94	258700	7000	10100
J12	60,6	564	24400	15,4	83	89,19	266,6	31,5	0,37	597,18	139000	5500	12100
A1	44,1	788	31500	14,7	55,2	28,99	62,5	21,9	0,19	27,27	58100	4300	16400
L11	86,8	643	24500	16,1	109,5	58	150,3	35,8	0,37	109,25	127800	7400	13900
M10	76,5	659	25800	15,4	89,9	67,97	181,9	22,1	0,7	190,25	105400	6900	16900
L12	85,7	611	22300	13,9	97,9	124,12	261,8	30,4	0,75	328,89	158900	10800	11600
J10	71	595	25100	14,5	82,3	81,97	168,1	35,6	0,4	167,34	100800	8300	14700
P12	105,3	806	38500	20,2	98,4	33,72	69,3	52,3	0,22	53,75	23300	6900	27500
A5	88	586	11300	11,4	92,3	29,18	65,5	122,8	0,31	44,75	136100	4000	6000
J11	31,9	443	9900	10,2	59,2	96,93	172,8	226,9	0,47	252,01	217000	4100	4300
I8	71,9	548	20300	11,6	74,9	179,72	340,1	17,6	0,85	428,65	158400	6800	10000
M14A	115,1	246	23500	20,3	197,3	34,03	90,1	11,7	0,15	32,86	53500	7000	10400
H7	69,8	465	15300	13,8	107,4	18,87	39,6	12,5	0,09	9,95	67900	5900	6500

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Δείγμα	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Al (ppm)
K15	162,5	490	22600	25,6	280,1	15,09	37,2	4,4	0,11	9,62	22200	5700	12600
D7B	35,9	658	27000	13,8	50,2	28,81	68,8	33,2	0,17	25,24	85800	5600	12200
J6	81,9	599	23500	14,2	92,4	67,57	198	18,5	0,52	86,66	123100	7200	14400
D6	58,5	693	32200	19,1	89	51,14	102,8	80,9	0,26	83,04	32800	3700	9900
K6	202,7	983	40600	40,5	501,7	27,37	591,2	68,3	2,35	270,27	15300	5400	20300
N17B	75,6	502	22100	13,9	87	43,33	103,2	22	0,35	115,21	112900	28600	17700
K14	85,5	523	26800	15,2	94,5	67,47	89,8	61,2	0,19	106,02	134200	9000	13700
H8	44,1	551	24300	12	56,2	38,09	107,5	18,1	0,51	92,71	126500	6100	13800
I14	90,1	566	20200	14,1	99,3	98,81	217,9	26,1	0,48	119,55	149200	9100	11700
I16	95,1	560	20400	14	91	113,68	300,4	17,3	0,7	272,29	178300	8900	13500
H14	91,7	543	20600	12,9	90,6	95,57	269,4	18,2	0,43	118,88	172000	8300	11100
L20	97,2	561	22900	14,2	100,6	86,26	332	33,5	0,78	136,76	133600	25600	18000
K7A	87,9	2805	36700	28,3	150,1	91,99	174,2	95,5	0,58	97,08	42200	6100	18300
H12	52,3	417	16000	9,5	57,7	144,79	280,8	19,6	0,65	187,18	216400	6500	8700
K18	51,9	362	14300	10,4	91,1	315,45	783,4	23,7	0,81	394,31	222100	15500	4900
M19	60,9	513	22900	12,7	65,1	67,06	158,2	21,5	0,32	246,36	146700	15800	14500
F8	53,8	816	21300	16,3	96	59,16	119,3	55,8	0,35	185,32	170400	4500	8600
J8	55,7	671	25200	16,7	95,7	62,16	146,4	29	0,32	132,39	89000	6700	10000
C4	34,7	446	14700	8,7	32,7	27,26	71,6	24,4	0,38	61,45	184100	4600	8000
K10	89,3	874	22600	21,7	142,8	88,24	175,1	34,1	0,42	241,89	131500	7600	10000
B4	82,4	517	17100	12,5	94,1	116,31	133,3	82,9	0,47	57,21	185000	6900	9200

**Πίνακας Δ6:** Ποσοστό εκχυλισιμότητας (%) της έκπλυσης με EDTA (Ratio EDTA/ AQUA REGIA)

Δείγμα	Cr (%)	Mn (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Cd (%)	Pb (%)
J7	0,6	13,0	3,3	4,0	27,5	9,7	5,8	57,9	37,7
L19	0,7	17,1	4,6	2,7	26,5	13,9	5,5	33,9	19,5
A2	2,8	17,0	7,8	5,1	21,0	23,6	3,6	61,2	20,0
F14	0,8	16,1	5,3	3,0	26,6	13,5	8,1	30,0	13,8
N19	1,2	18,7	5,4	5,1	39,3	27,5	9,8	54,8	19,6
I15	0,7	8,8	2,1	1,8	21,4	15,9	7,7	30,8	14,5
F1	0,6	11,2	4,1	2,4	23,7	17,2	4,0	58,1	19,6
B14	0,4	19,0	7,4	3,6	23,2	12,0	1,3	44,4	11,0
M20	0,3	8,1	2,4	2,0	15,8	12,9	2,9	47,4	13,2
E7	1,2	16,6	5,9	3,9	17,4	12,8	1,5	55,1	12,0
A8	1,3	25,3	9,1	5,4	21,6	27,3	7,0	34,0	18,9
F17	0,3	11,1	2,9	0,4	17,6	20,4	2,6	65,5	19,3
J12	0,6	14,6	4,5	3,5	31,7	20,3	9,7	32,8	28,0
A1	0,4	12,6	4,4	3,1	12,1	8,0	3,0	36,3	11,7
L11	0,7	14,2	3,9	4,9	30,2	21,0	6,2	44,7	19,9
M10	1,0	16,2	4,7	5,9	31,1	22,4	5,2	56,2	30,1
L12	0,8	9,3	2,4	2,9	38,2	16,3	8,9	45,0	32,6
J10	0,8	11,7	3,5	7,0	30,6	19,4	12,6	37,9	27,9
P12	0,2	26,1	11,2	4,5	15,6	10,7	4,1	46,0	17,5
A5	1,2	21,6	9,0	5,2	17,5	27,0	5,5	48,6	28,2
J11	1,8	13,5	4,0	5,1	32,0	18,4	2,6	41,3	33,1
I8	1,5	20,0	6,6	6,7	35,1	27,3	8,5	47,2	39,5
M14A	0,3	17,0	3,9	1,1	24,7	29,0	9,4	58,2	51,2
H7	0,3	13,5	2,7	1,0	8,7	11,1	4,9	44,6	21,5

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Δείγμα	Cr (%)	Mn (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Cd (%)	Pb (%)
K15	0,2	13,8	2,9	2,2	17,4	3,7	7,7	45,7	22,9
D7B	0,4	8,9	3,5	2,3	7,6	7,8	1,8	41,2	18,0
J6	0,7	15,4	5,5	4,7	34,6	31,9	4,8	43,6	34,5
D6	1,1	24,6	10,9	5,9	14,0	13,5	1,0	72,4	34,5
K6	0,6	48,2	33,6	3,4	28,1	5,1	0,9	50,1	33,4
N17B	0,4	11,2	4,0	3,3	28,6	15,4	4,1	41,8	38,3
K14	0,4	6,4	1,3	0,8	22,5	6,7	4,0	19,0	29,4
H8	0,4	14,2	5,0	4,3	24,2	19,2	3,2	39,8	35,9
I14	0,9	11,9	3,9	3,2	43,4	23,7	4,8	44,8	33,6
I16	0,2	11,9	3,5	3,2	36,9	30,1	3,4	55,0	40,9
H14	0,7	13,1	5,0	3,6	41,4	24,9	4,3	65,9	34,2
L20	0,9	11,4	3,8	3,8	31,5	24,9	6,1	55,5	32,5
K7A	0,8	14,7	6,1	4,0	21,0	21,5	1,6	74,0	29,5
H12	1,0	11,9	3,1	5,1	51,5	27,7	4,6	48,7	44,5
K18	3,2	11,1	3,4	2,3	36,5	39,4	4,2	41,6	36,0
M19	0,9	8,0	2,6	1,8	28,3	14,0	4,6	36,3	32,5
F8	0,7	10,3	3,1	2,6	13,2	18,4	3,3	29,2	28,3
J8	1,5	17,0	3,1	3,3	19,6	15,1	4,4	54,0	24,3
C4	1,9	15,3	7,1	5,4	21,3	16,5	8,3	36,7	29,0
K10	0,7	8,1	1,5	2,1	27,7	20,5	3,1	48,8	40,3
B4	1,0	15,2	6,1	3,4	40,4	18,7	3,9	33,3	26,3

**Πίνακας Δ7:** Ποσοστό εκχυλισιμότητας (%) της έκπλυσης με CH<sub>3</sub>COOH (Ratio CH<sub>3</sub>COOH / AQUA REGIA)

Δείγμα	Mn (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Cd (%)	Pb (%)
J7	40,3	11,0	4,9	4,6	12,4	6,4	100,0	30,5
L19	31,8	4,7	4,6	1,7	9,9	3,5	64,5	6,9
A2	48,7	13,5	7,5	0,0	14,8	4,1	84,1	2,8
F14	47,7	9,4	5,3	1,6	16,1	13,2	65,9	4,3
N19	57,5	14,3	7,4	2,1	28,0	11,0	89,8	5,5
I15	34,2	5,1	6,9	5,2	43,3	10,3	100,0	5,4
F1	28,4	6,4	4,0	0,6	5,8	5,7	67,0	3,3
B14	27,9	4,1	3,8	0,3	7,6	0,8	51,3	1,1
M20	12,8	1,1	4,4	0,5	4,1	3,6	65,9	0,6
E7	25,9	3,3	4,7	0,1	7,9	1,1	56,4	1,4
A8	58,9	15,6	5,1	0,7	27,9	7,4	80,3	5,6
F17	64,5	19,0	1,3	0,3	9,4	4,0	79,5	4,6
J12	47,9	12,3	7,2	3,1	40,7	5,1	100,0	6,4
A1	17,7	2,2	6,2	0,1	5,0	2,1	61,9	0,7
L11	37,7	6,4	6,8	1,9	24,2	7,7	100,0	2,9
M10	33,2	5,1	5,0	0,7	16,4	4,5	56,8	7,1
L12	37,9	5,6	6,9	3,3	22,7	10,1	68,1	13,2
J10	35,8	5,9	6,8	1,3	23,0	11,7	60,9	6,7
P12	13,8	1,7	5,5	0,0	4,3	1,2	41,5	0,6
A5	55,6	18,6	4,2	0,1	18,8	6,2	89,7	4,3
J11	46,4	11,9	7,4	2,2	23,5	5,8	100,0	11,8
I8	34,6	10,4	7,0	1,8	23,3	20,9	38,8	16,4
M14A	50,9	16,2	3,0	1,7	34,4	14,4	93,3	15,0

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Δείγμα	Mn (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Cd (%)	Pb (%)
H7	34,6	5,9	3,9	0,2	9,0	6,9	96,6	2,7
K15	19,3	3,6	4,8	0,0	0,9	4,2	100,0	1,3
D7B	21,2	4,0	5,7	0,0	3,9	2,7	100,0	1,6
J6	39,1	9,2	4,2	0,9	25,0	8,8	57,7	2,0
D6	46,1	16,6	6,2	0,2	10,8	1,1	88,0	4,4
K6	34,7	17,1	2,8	0,0	4,7	0,2	45,9	3,3
N17B	51,6	22,3	7,5	0,8	13,3	8,6	74,9	6,9
K14	28,7	3,5	3,2	2,0	6,7	9,7	77,1	7,6
H8	37,0	7,9	7,6	0,9	10,9	6,8	75,0	4,3
I14	44,1	8,9	5,3	1,9	19,5	10,2	68,4	5,6
I16	34,1	4,9	7,1	2,6	21,5	11,1	71,5	7,2
H14	49,2	17,6	8,8	3,6	29,4	9,6	73,1	9,3
L20	51,7	23,2	8,7	2,0	26,6	14,3	65,4	4,6
K7A	21,0	2,8	5,1	0,6	15,8	2,1	51,5	1,3
H12	41,8	6,5	10,4	3,9	26,9	13,4	81,4	8,6
K18	48,2	22,6	9,3	9,5	53,1	12,2	97,3	13,0
M19	39,3	12,4	8,4	2,9	20,1	9,3	72,5	14,2
F8	31,1	4,7	4,7	0,5	19,5	5,8	93,6	5,9
J8	46,6	5,8	2,8	0,3	15,7	4,7	73,6	7,6
C4	54,2	20,7	10,8	0,2	11,4	18,1	75,4	5,8
K10	29,5	2,4	3,3	0,8	24,1	5,4	67,4	8,4
B4	40,1	11,0	7,0	2,2	17,5	6,2	69,9	2,6

**Πίνακας Δ8:** Ποσοστό εκχυλισιμότητας (%) της έκπλυσης με HNO<sub>3</sub> (Ratio HNO<sub>3</sub>/ AQUA REGIA)

Δείγμα	Cr (%)	Mn (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Cd (%)	Pb (%)
J7	3,3	68,6	29,2	12,5	41,7	18,0	13,6	68,3	22,5
L19	7,1	79,7	44,3	12,6	40,7	31,7	9,3	51,6	23,5
A2	2,9	24,1	14,6	3,8	7,8	9,9	3,0	23,2	5,7
F14	13,7	113,4	47,0	13,8	50,9	44,3	24,2	64,6	5,0
N19	15,2	110,8	52,4	18,6	61,1	59,1	20,8	75,7	10,3
I15	9,7	85,0	38,5	13,9	60,3	51,3	20,6	61,4	14,1
F1	9,1	82,0	49,6	16,0	37,0	30,4	11,0	60,4	7,9
B14	5,3	79,0	46,6	11,0	30,8	24,1	4,2	58,6	24,8
M20	4,5	42,1	26,2	11,1	19,2	13,2	6,5	58,8	11,5
E7	4,2	74,2	41,2	12,5	18,4	17,7	4,4	58,2	30,4
A8	13,8	91,1	30,6	13,5	34,5	50,4	14,2	60,3	16,8
F17	3,1	109,1	42,9	3,6	22,9	28,4	8,0	65,8	12,2
J12	6,2	70,1	34,9	12,1	45,3	46,8	15,7	69,1	52,5
A1	2,7	43,0	27,9	11,5	13,5	11,3	4,2	48,5	27,0
L11	5,3	66,6	33,5	13,2	36,4	34,8	10,9	68,1	57,3
M10	5,5	65,4	34,1	12,1	31,4	32,1	7,7	66,3	79,2
L12	9,1	67,7	31,6	12,0	45,3	39,2	15,5	83,1	75,6
J10	4,4	64,1	33,2	13,5	36,8	35,4	13,9	61,9	87,9
P12	2,2	35,3	24,5	9,4	14,7	10,9	3,3	48,5	43,1
A5	2,9	59,3	26,7	9,6	18,0	28,6	11,9	70,3	69,6
J11	11,5	67,6	27,0	13,7	37,7	37,6	10,4	73,9	91,1
I8	11,1	65,0	33,6	14,1	36,7	42,4	12,9	76,5	100,0
M14A	2,8	44,5	15,7	3,7	23,0	34,6	16,0	65,2	95,3
H7	3,1	48,6	16,0	6,2	12,3	15,5	9,4	77,1	54,1



Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Δείγμα	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
K15	2,5	36,2	15,7	7,2	22,1	10,3	11,2	64,7	51,3
D7B	3,5	39,8	23,1	9,0	10,0	10,4	5,7	77,1	49,3
J6	6,6	62,3	32,6	12,6	28,9	36,2	11,6	73,3	83,6
D6	2,9	67,9	34,0	11,8	12,1	16,0	3,6	77,6	80,4
K6	2,0	60,5	39,3	4,6	20,5	6,5	1,7	53,0	71,8
N17B	6,2	64,6	36,0	10,4	27,2	24,0	12,3	67,8	99,1
K14	3,5	42,5	11,9	4,2	25,0	12,5	14,6	70,2	80,3
H8	4,9	68,2	32,3	12,3	25,2	25,4	10,6	67,4	90,7
I14	6,8	67,4	27,9	9,9	38,8	34,3	14,5	75,9	99,5
I16	10,6	68,2	30,6	11,4	41,7	38,8	24,1	75,3	100,0
H14	15,1	69,4	32,5	11,5	41,5	39,5	14,2	77,1	95,5
L20	12,2	73,3	37,6	14,7	34,2	40,7	19,7	67,3	100,6
K7A	3,2	69,4	34,6	14,6	19,1	19,2	5,5	66,4	53,7
H12	10,5	74,9	30,9	15,3	50,0	41,3	19,3	76,9	100,0
K18	22,4	92,7	51,6	26,7	57,6	57,8	19,1	89,7	100,0
M19	13,8	78,0	39,9	15,0	38,6	34,5	14,7	64,9	100,0
F8	9,7	68,5	32,2	11,2	18,4	30,3	8,7	57,6	85,1
J8	3,4	64,8	15,2	6,0	20,4	22,9	7,5	70,9	78,4
C4	21,5	67,9	30,5	17,6	22,9	21,7	20,5	73,5	84,8
K10	3,2	60,2	15,1	6,1	24,5	28,6	9,4	77,6	100,0
B4	7,6	61,3	32,2	10,7	38,2	29,6	10,0	79,2	85,8

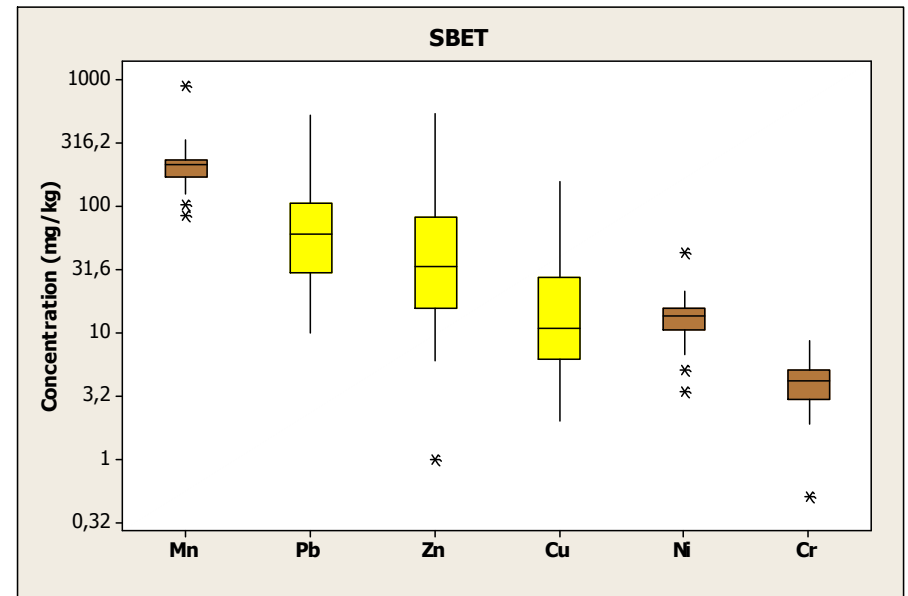
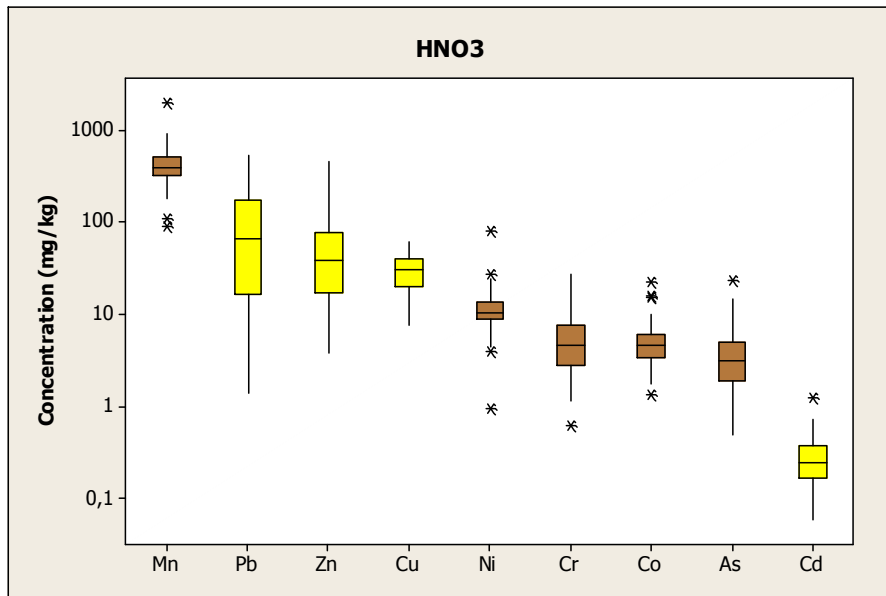
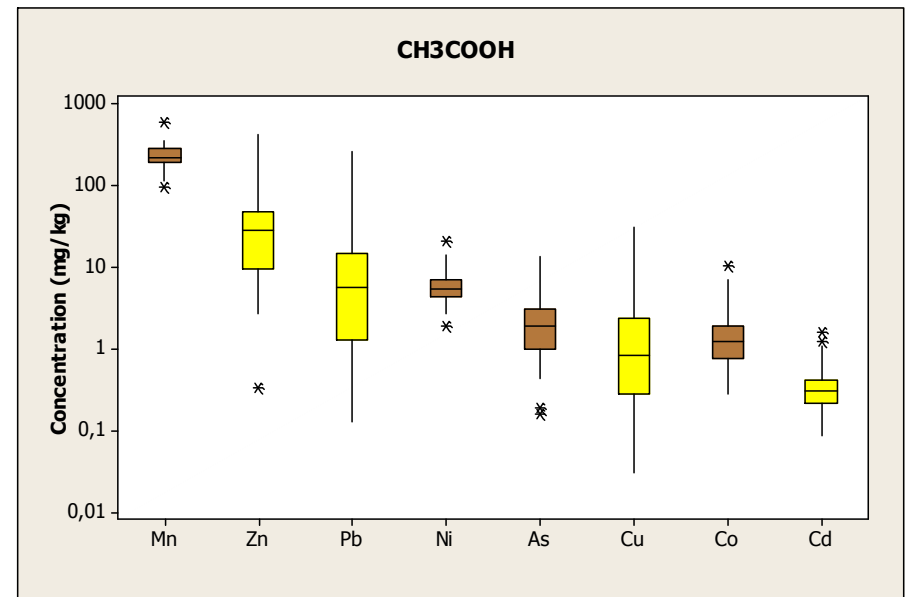
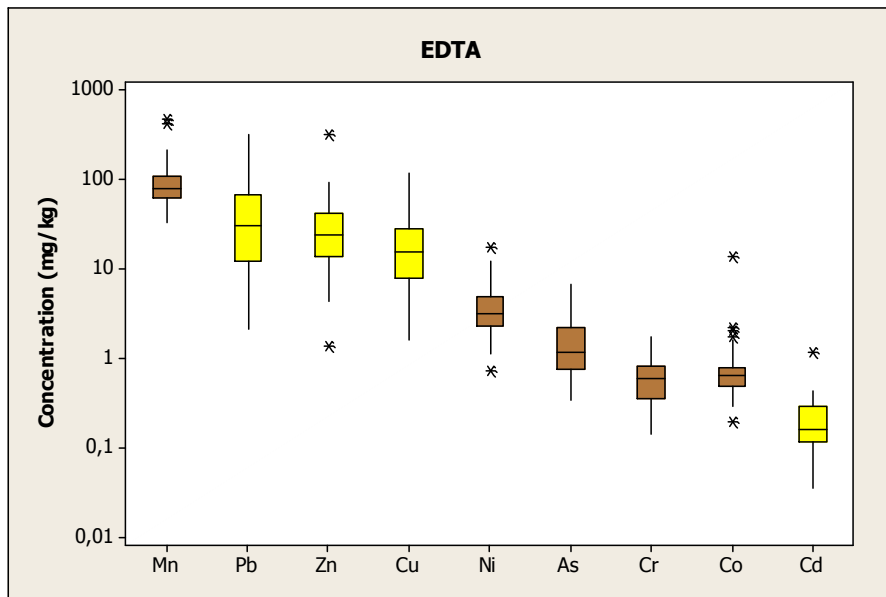
**Πίνακας Δ9:** Ποσοστό εκχυλισιμότητας (%) της μεθόδου SBET (Ratio SBET/ AQUA REGIA)

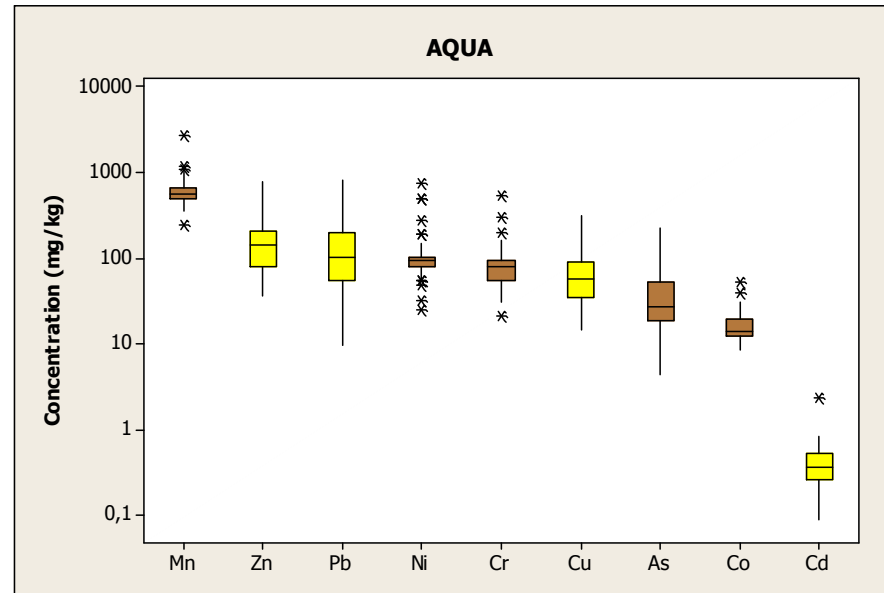
Δείγμα	Zn (%)	Cd (%)	Pb (%)	Cu (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)
J7	13,0	374,8	63,2	20,7	33,3	7,7	1,8
L19	22,4	166,1	45,4	22,2	37,1	10,5	3,2
A2	28,7	576,5	101,6	26,1	45,6	53,9	15,2
F14	29,0	454,0	64,9	27,3	41,5	18,5	9,9
N19	44,0	374,4	71,3	31,2	48,7	15,7	6,7
I15	38,6	249,6	63,9	36,1	35,3	16,2	3,9
F1	19,6	383,2	139,9	20,3	22,0	8,3	2,9
B14	18,5	74,5	35,8	16,3	31,6	11,0	2,8
M20	10,0	33,3	65,6	12,8	12,8	8,9	2,3
E7	12,0	147,7	23,7	9,5	21,4	6,4	4,8
A8	43,4	403,5	58,3	20,3	47,1	14,5	5,9
F17	23,2	1100,9	218,8	31,2	49,9	2,7	1,4
J12	42,0	377,9	62,7	31,4	32,6	13,6	7,3
A1	9,6	52,5	40,2	10,3	20,6	13,5	5,7
L11	34,5	296,4	52,0	22,4	31,3	15,5	5,1
M10	29,0	185,1	49,3	16,1	29,5	11,5	4,7
L12	38,1	133,1	61,3	37,8	38,1	17,9	5,7
J10	42,8	374,3	61,4	26,8	39,1	13,2	5,3
P12	8,6	726,1	39,0	11,8	16,7	5,2	1,9
A5	33,5	450,9	71,4	17,1	45,2	16,9	5,2
J11	40,4	531,0	66,2	31,9	48,0	25,1	17,8
I8	47,7	117,2	56,9	24,9	50,7	19,3	7,6
M14A	34,3	465,6	100,2	20,5	34,5	3,5	2,4
H7	17,6	886,8	110,3	21,2	32,0	8,5	3,4

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Δείγμα	Zn (%)	Cd (%)	Pb (%)	Cu (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)
K15	2,7	181,2	103,6	13,2	20,8	5,9	2,1
D7B	11,6	1115,4	83,0	13,9	20,3	14,7	6,1
J6	42,9	172,8	44,9	17,7	43,3	14,0	6,1
D6	11,7	268,6	33,6	7,8	32,8	8,6	0,9
K6	5,4	34,0	27,0	11,0	33,4	3,8	0,9
N17B	25,1	256,5	54,6	23,0	41,5	16,7	5,8
K14	12,2	105,1	45,2	19,2	23,7	3,6	5,3
H8	23,2	273,8	46,3	21,0	34,8	19,2	8,8
I14	36,2	311,8	56,7	28,3	44,6	14,8	4,5
I16	41,9	270,8	57,9	34,2	39,7	18,2	5,3
H14	37,8	441,0	57,1	35,5	36,8	16,2	6,0
L20	42,3	217,3	53,2	25,4	41,1	15,0	7,3
K7A	18,9	172,3	20,6	9,8	32,0	10,5	2,8
H12	42,3	322,3	72,5	40,7	41,6	26,8	9,2
K18	69,5	270,7	76,9	50,2	54,5	23,2	14,0
M19	32,8	436,5	54,7	31,3	37,3	19,8	8,7
F8	29,7	442,2	57,9	13,5	27,4	13,2	7,8
J8	20,5	187,1	45,6	10,4	31,5	9,0	4,5
C4	27,2	380,5	68,2	22,0	48,3	41,8	14,9
K10	31,3	427,5	54,0	18,7	36,5	9,1	4,6
B4	32,9	254,7	85,5	32,6	37,8	16,4	7,0

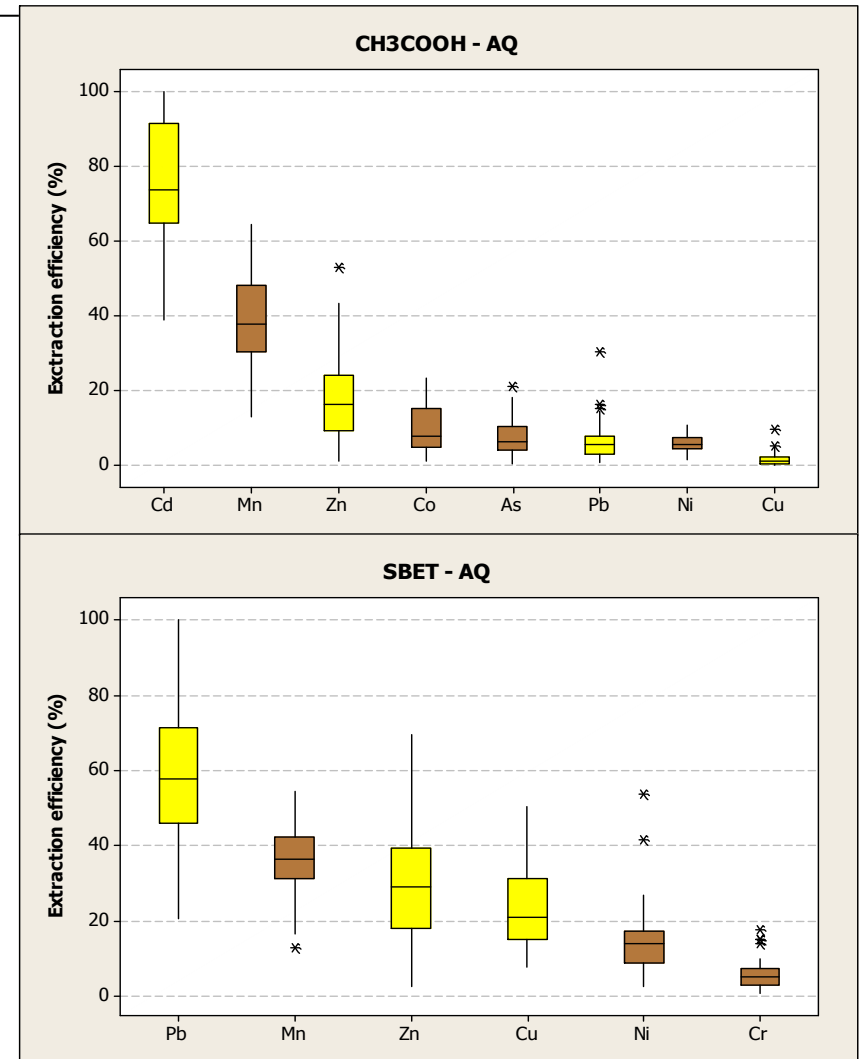
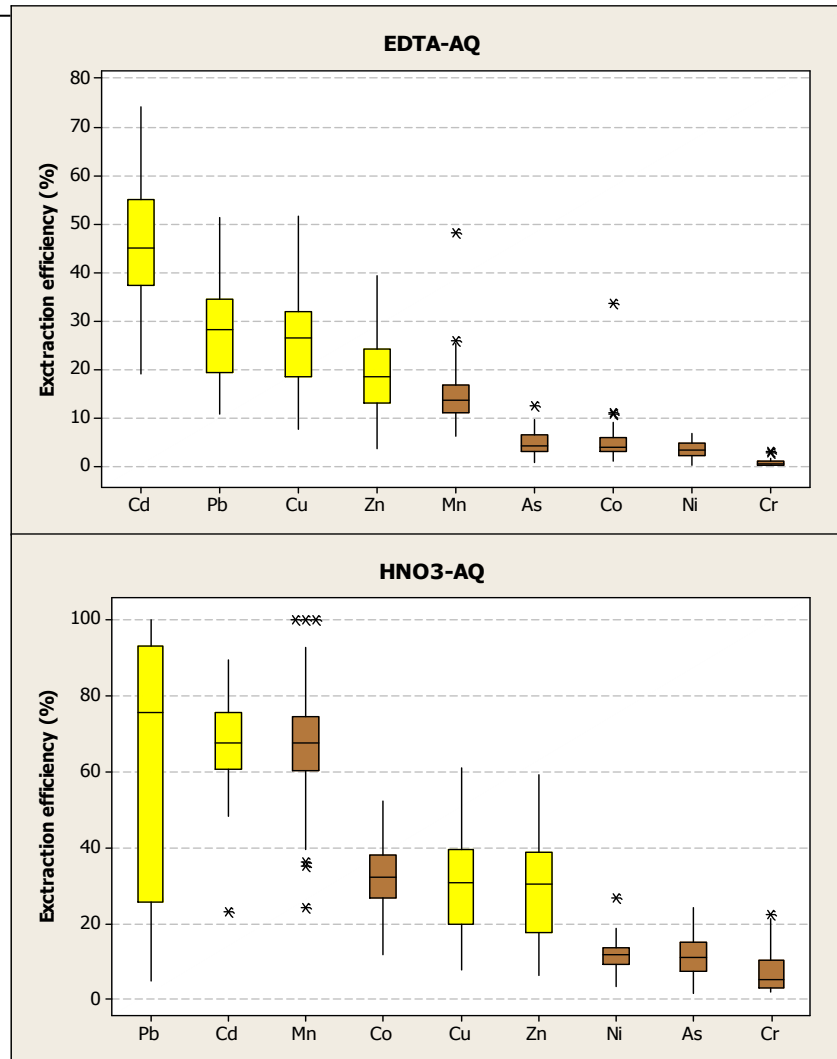
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών





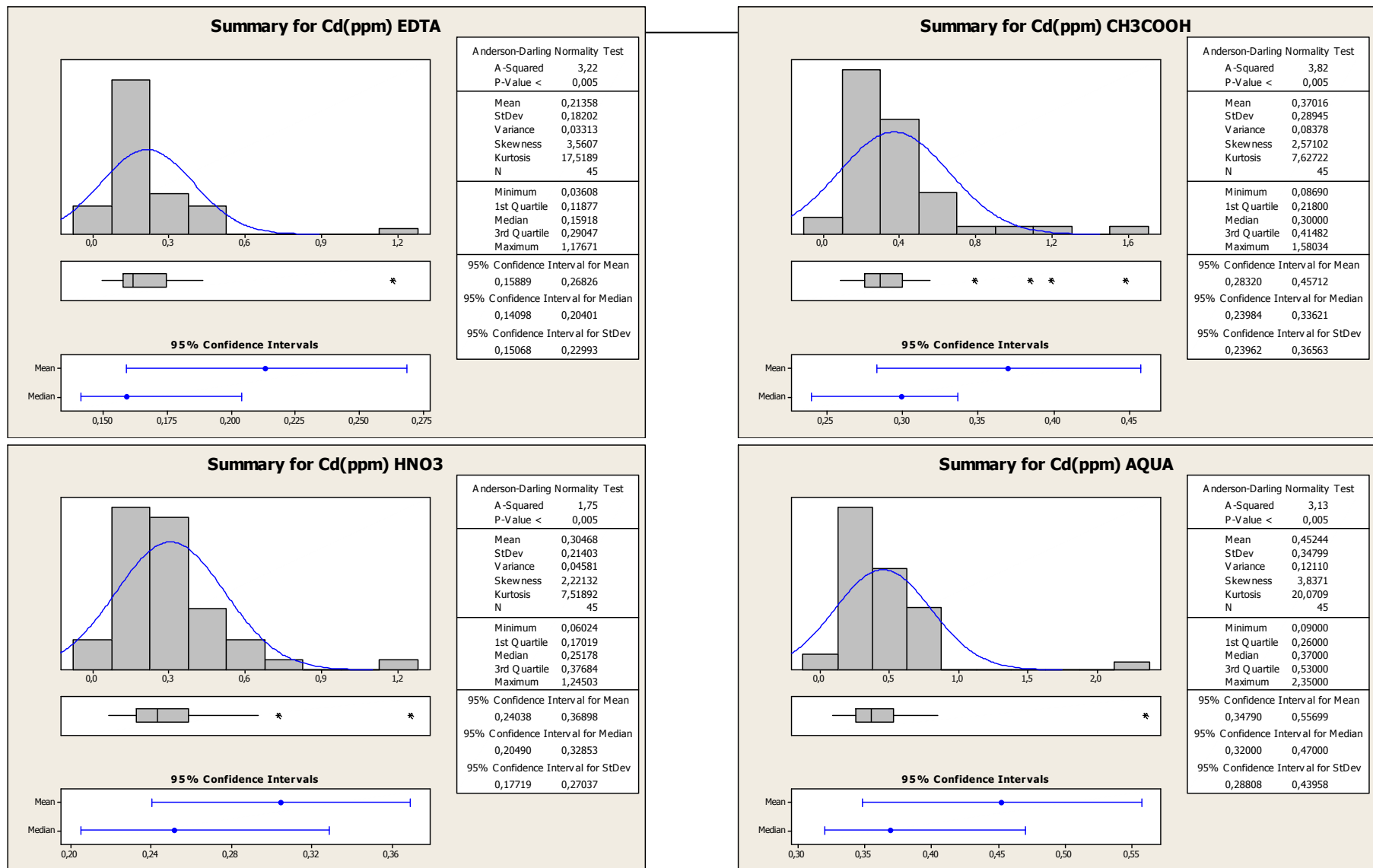
**Διάγραμμα Δ1:** Διαγράμματα box plot που παρουσιάζουν σε λογαριθμική κλίμακα τις συνολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων σε κάθε έκπλυση ξεχωριστά.

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



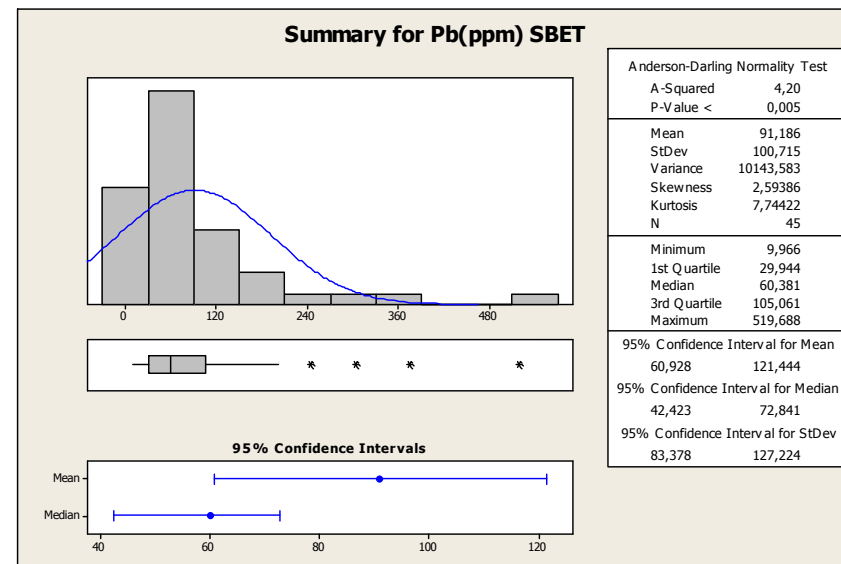
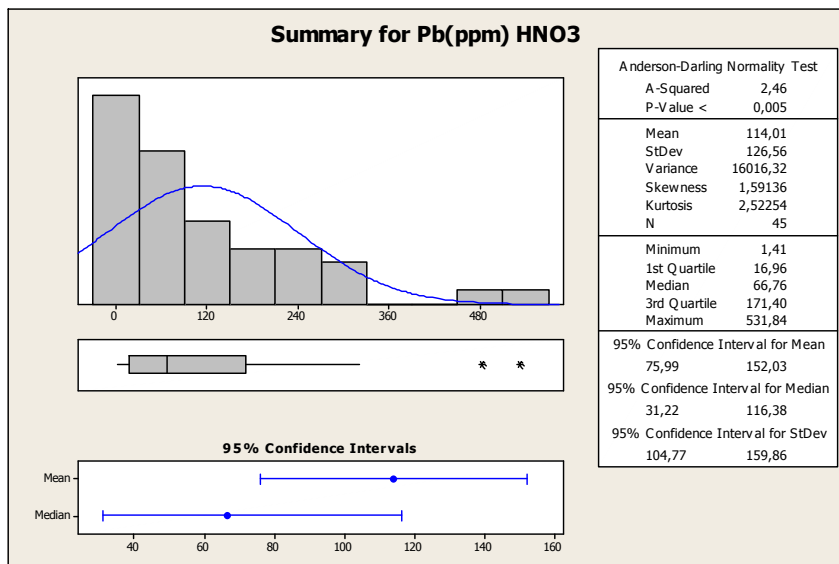
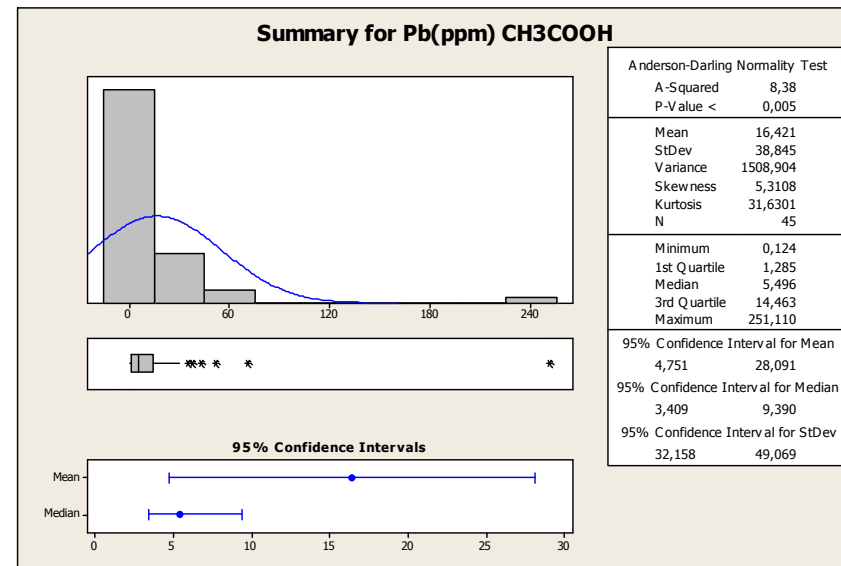
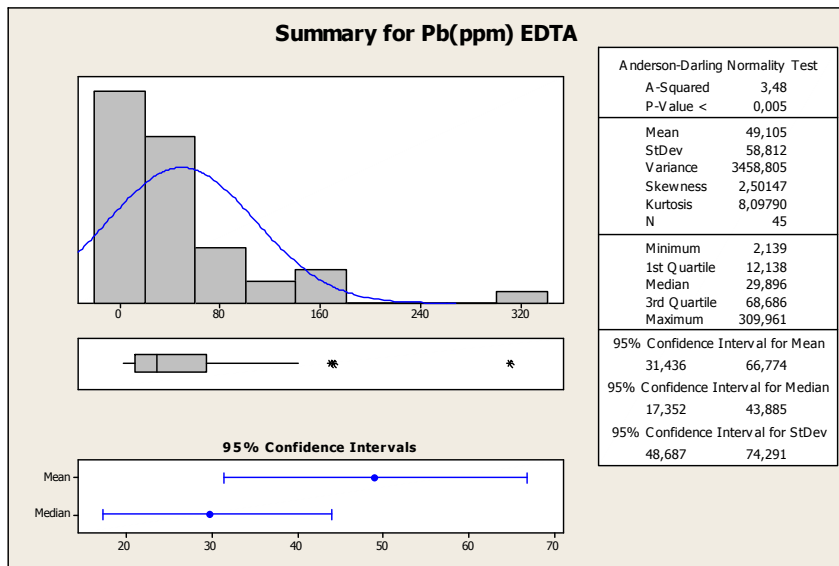
**Διάγραμμα Δ2:** Διαγράμματα box plot που απεικονίζουν το ποσοστό εκχυλισιμότητας – βιοδιαθεσιμότητας (%) των στοιχείων στη κάθε έκπλυση ξεχωριστά.

## Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

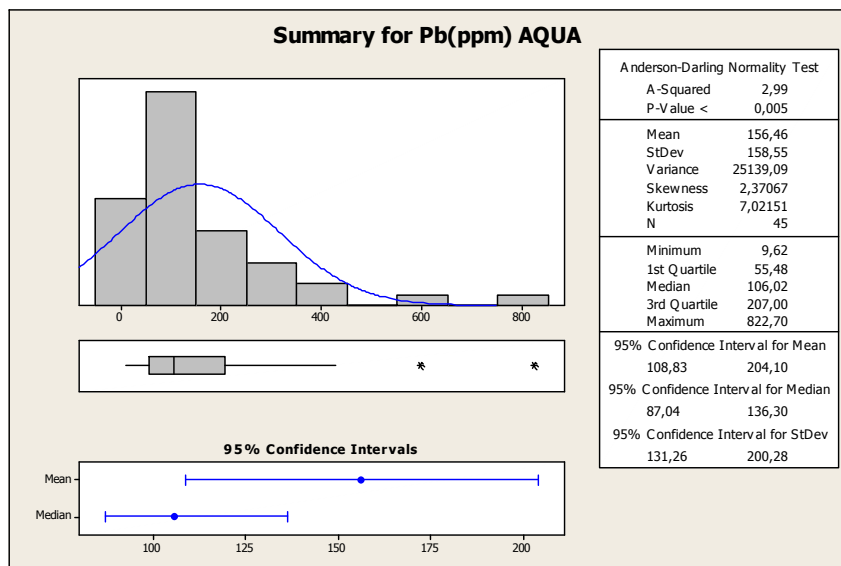


**Διάγραμμα Δ3:** Ιστογράμματα συχνότητας συγκεντρώσεων για όλες τις εκπλύσεις του Cd.

# Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

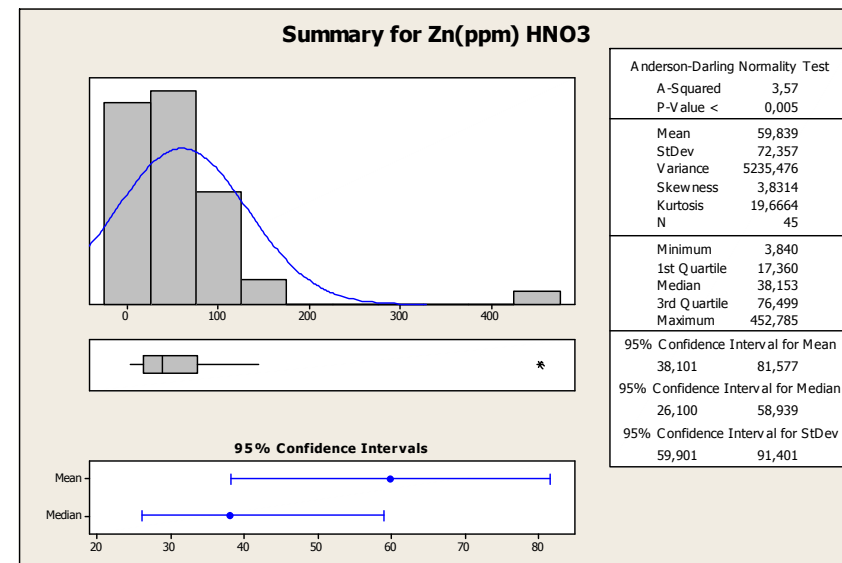
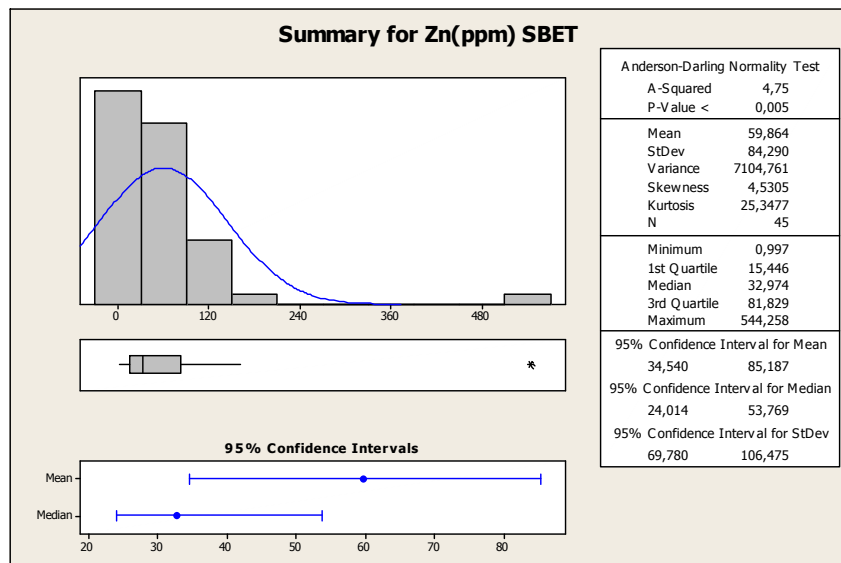
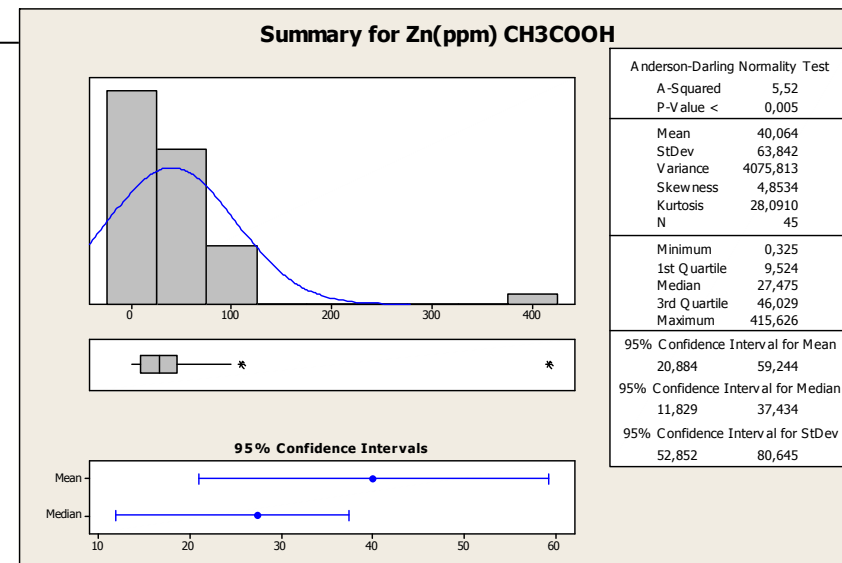
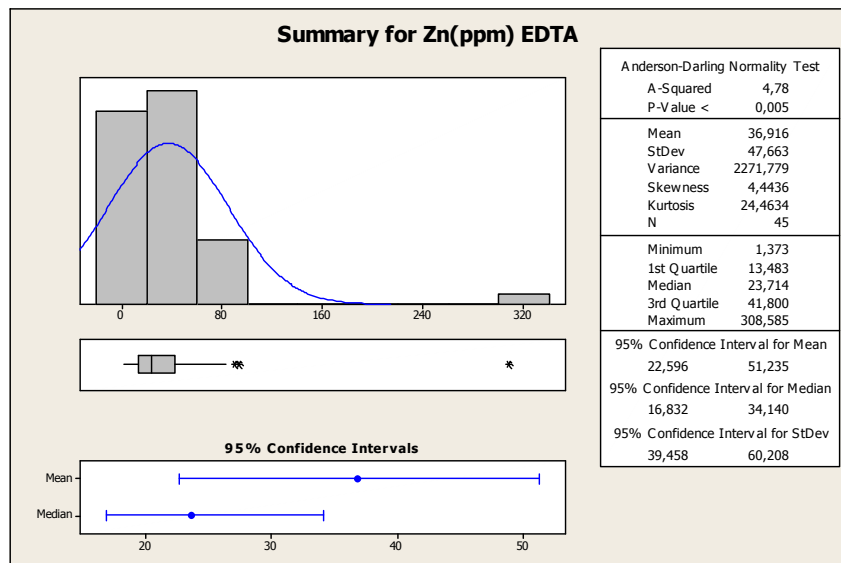


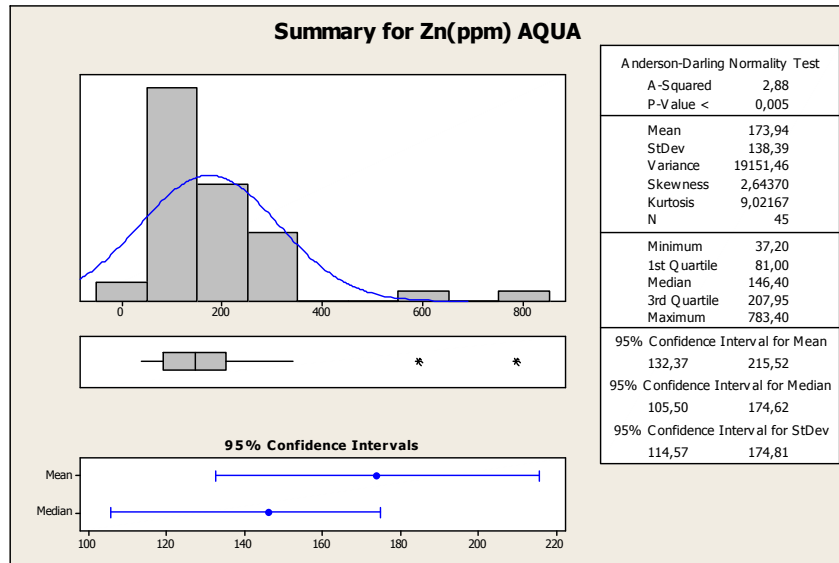




**Διάγραμμα Δ4:** Ιστογράμματα συχνότητας συγκεντρώσεων για όλες τις εκπλύσεις του Pb.

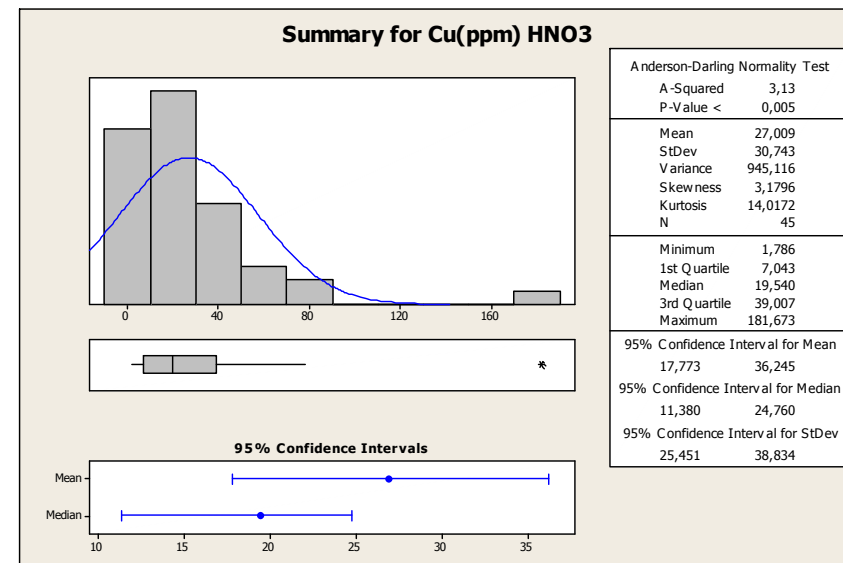
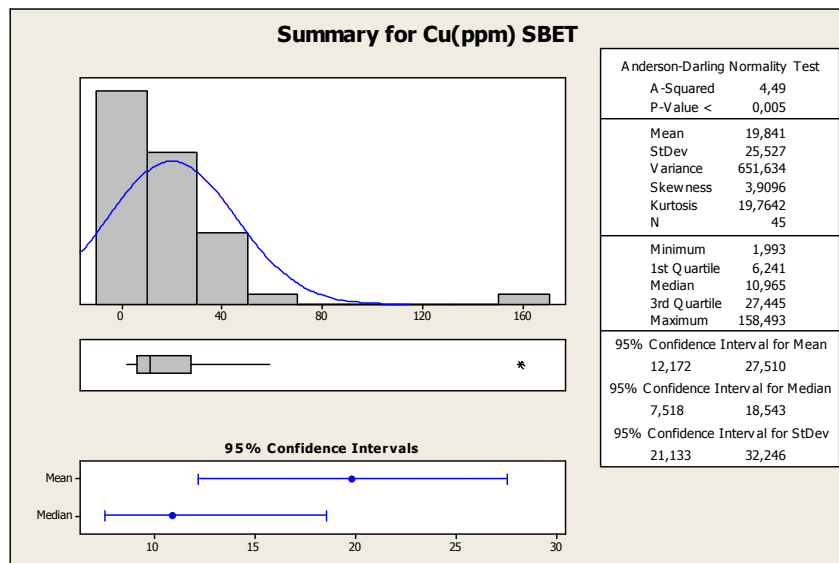
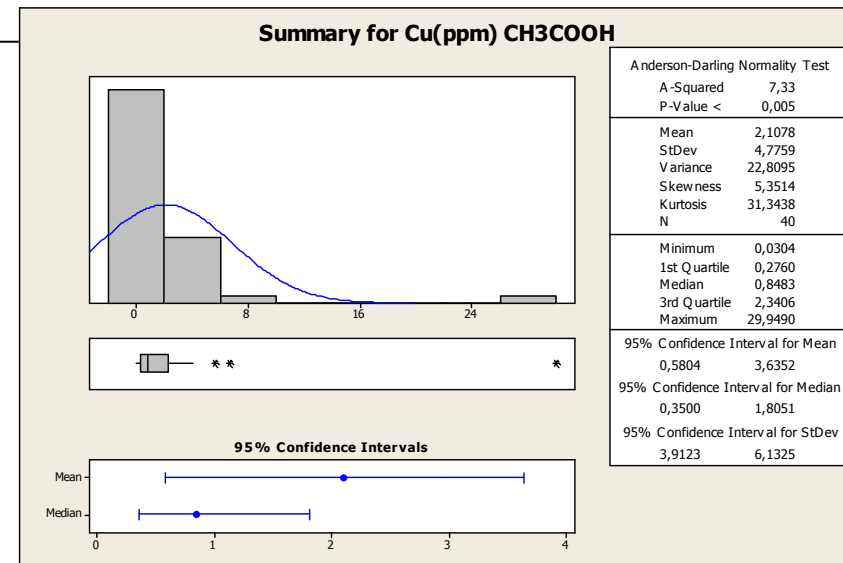
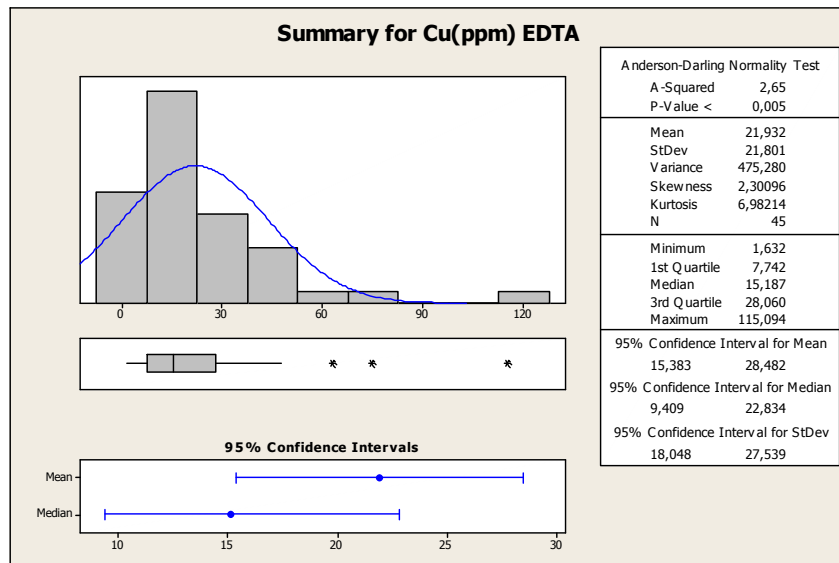
## Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

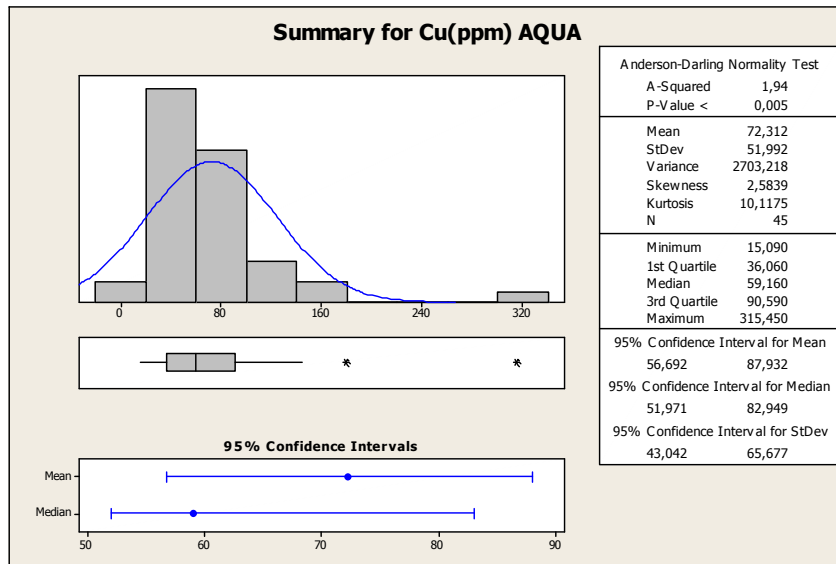




**Διάγραμμα Δ5:** Ιστογράμματα συχνότητας συγκεντρώσεων για όλες τις εκπλύσεις του Zn.

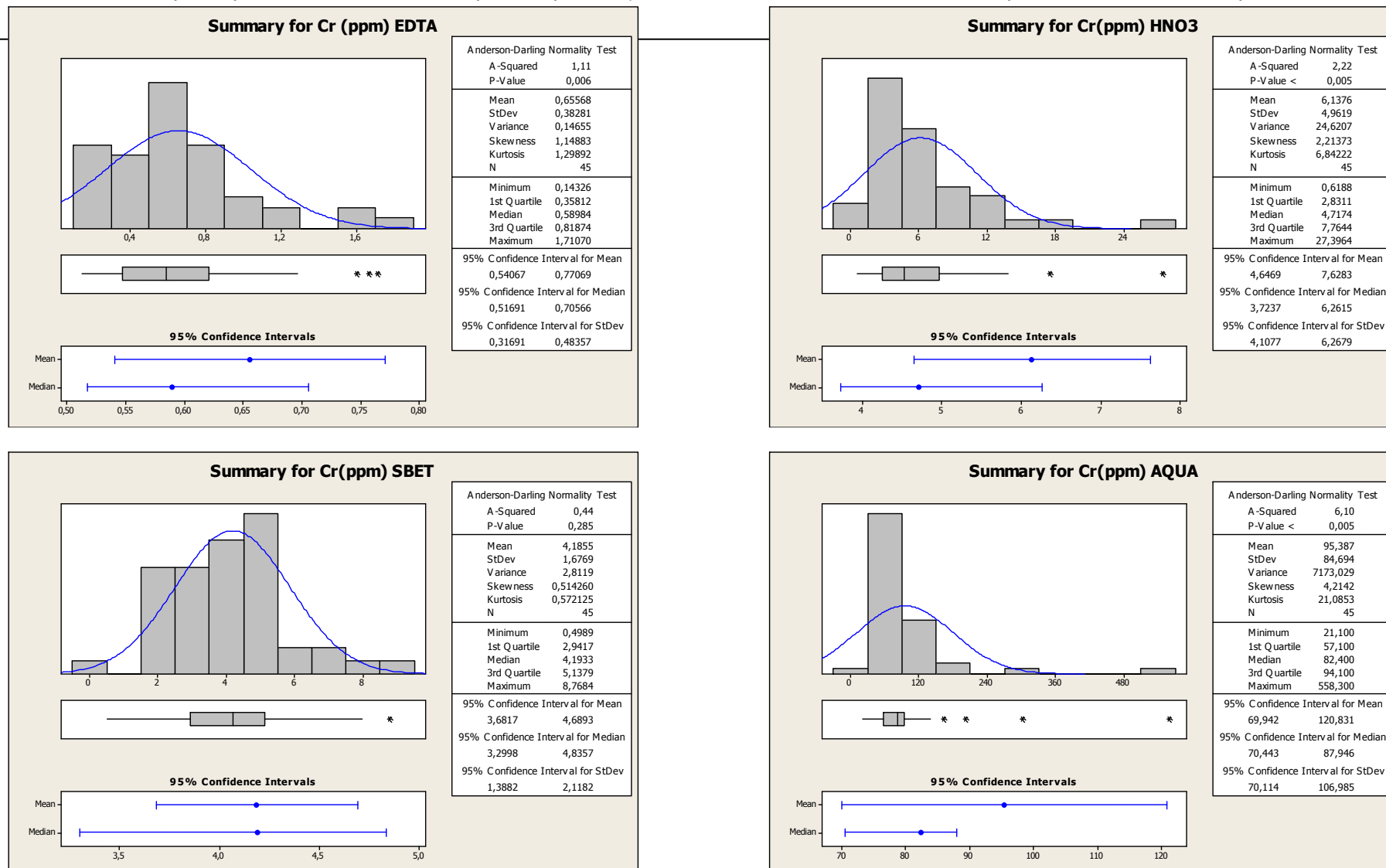
## Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών





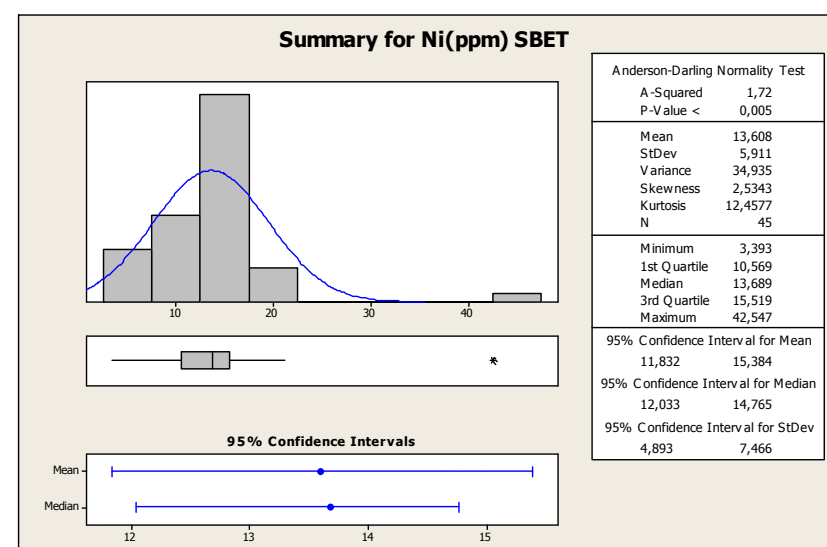
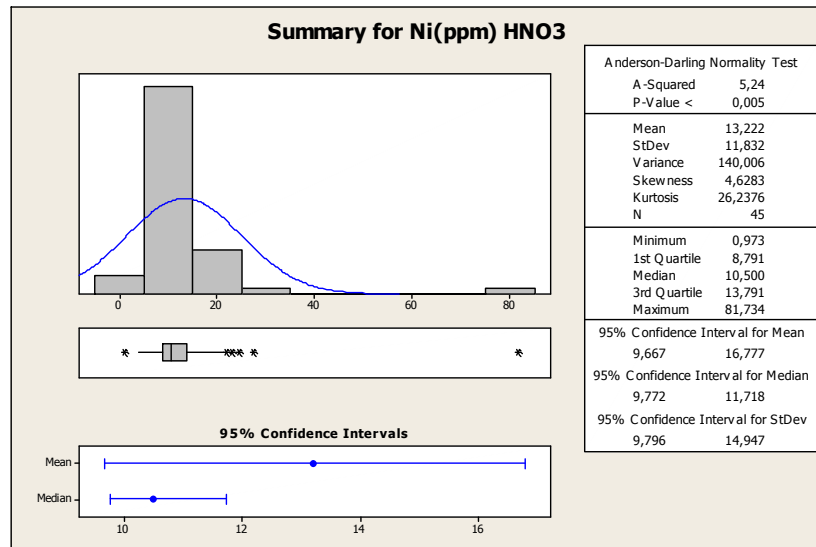
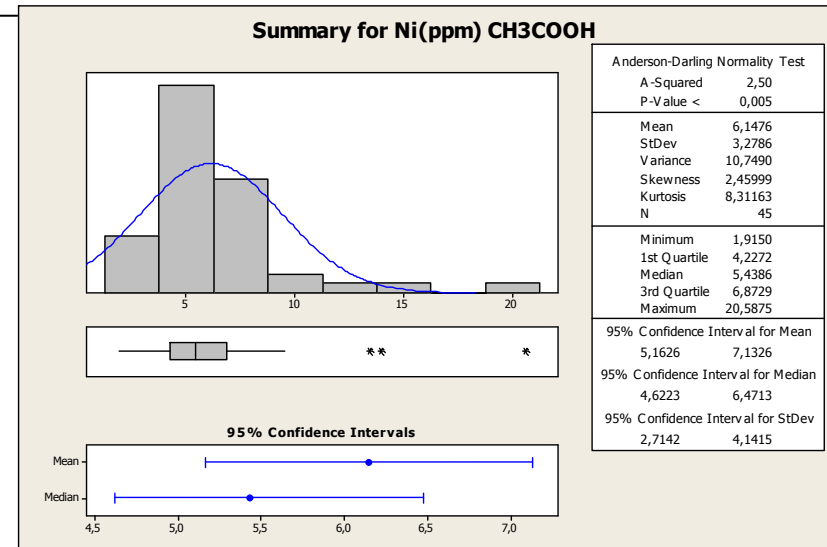
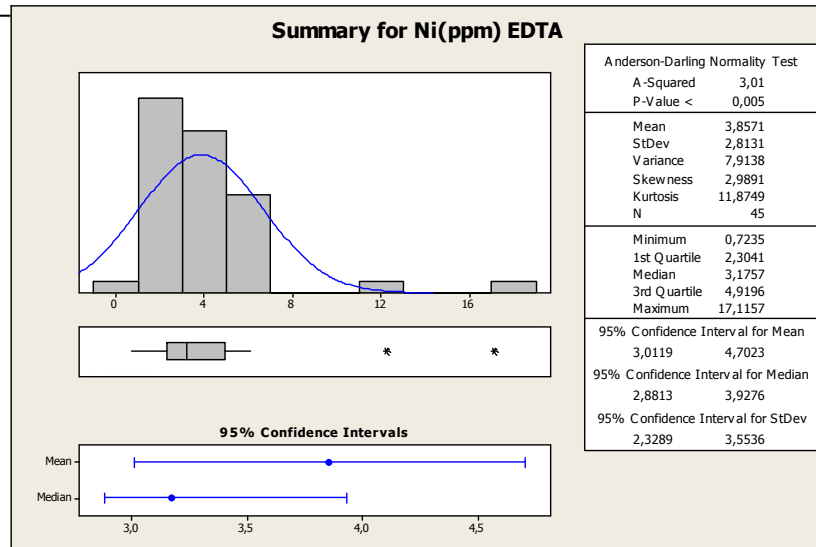
**Διάγραμμα Δ6:** Ιστογράμματα συχνότητας συγκεντρώσεων για όλες τις εκπλύσεις του Cu.

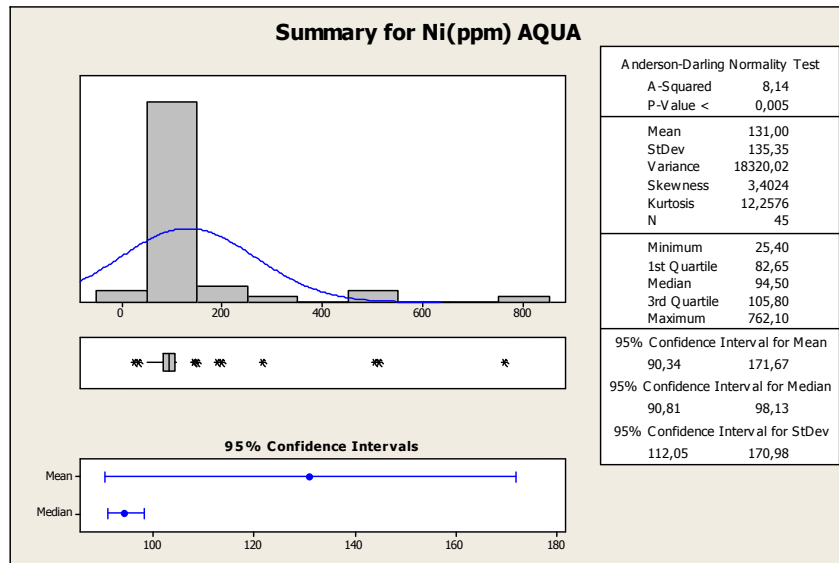
## Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



**Διάγραμμα Δ7:** Ιστογράμματα συχνότητας συγκεντρώσεων για όλες τις εκπλύσεις του Cr.

# Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

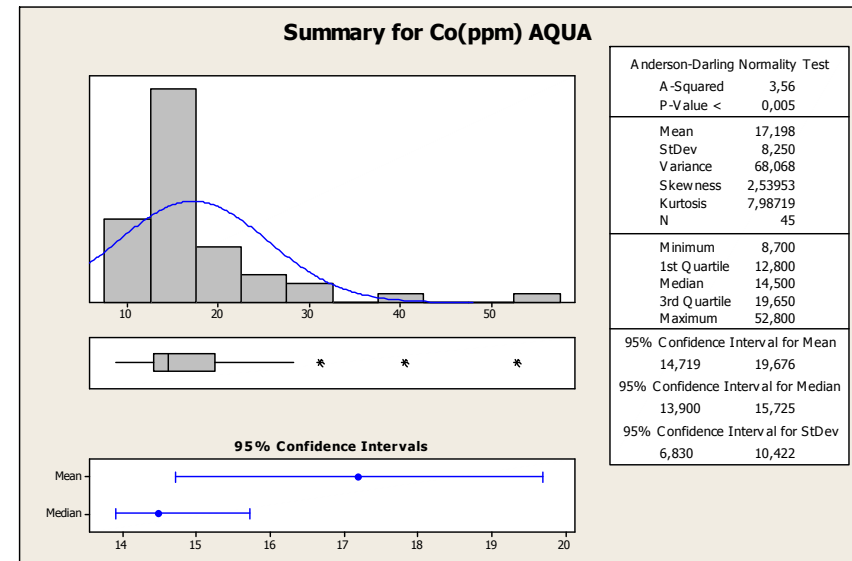
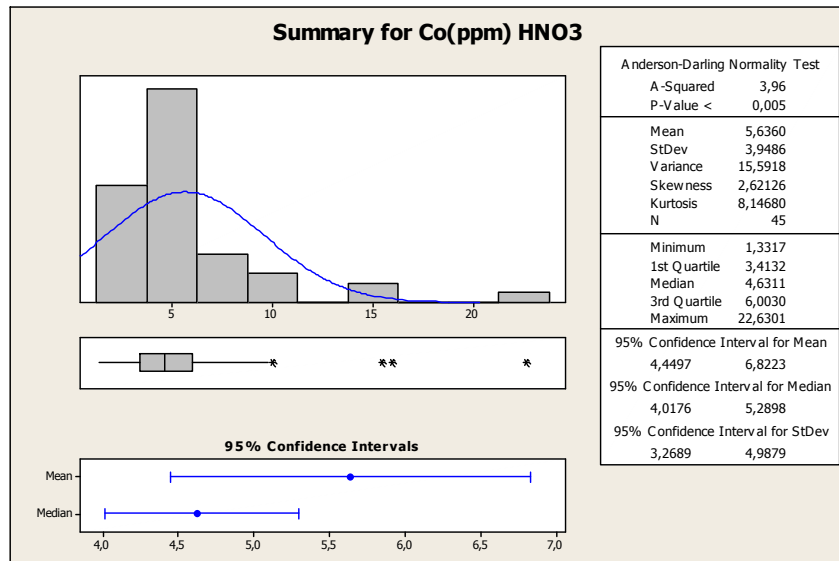
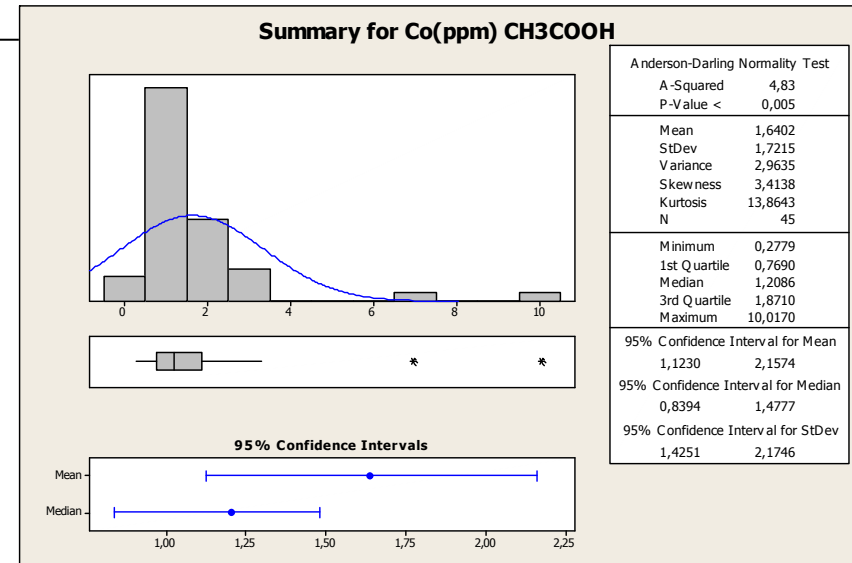
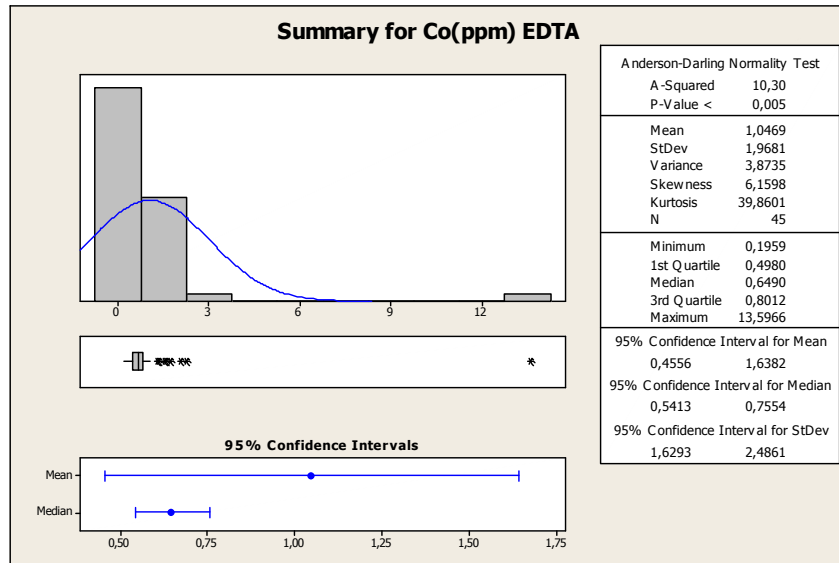




**Διάγραμμα Δ8:** Ιστογράμματα συχνότητας συγκεντρώσεων για όλες τις εκπλύσεις του Ni.

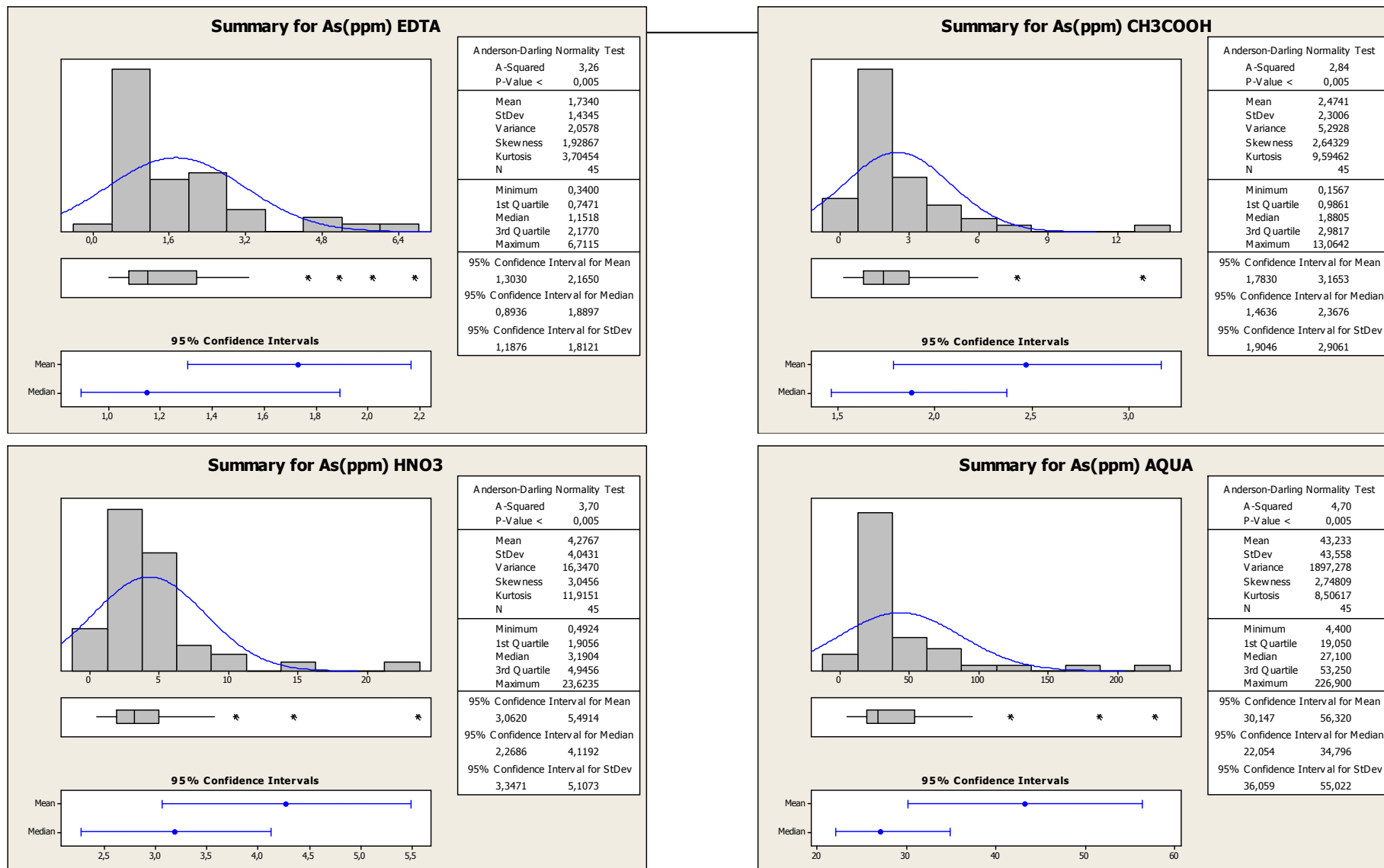


## Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



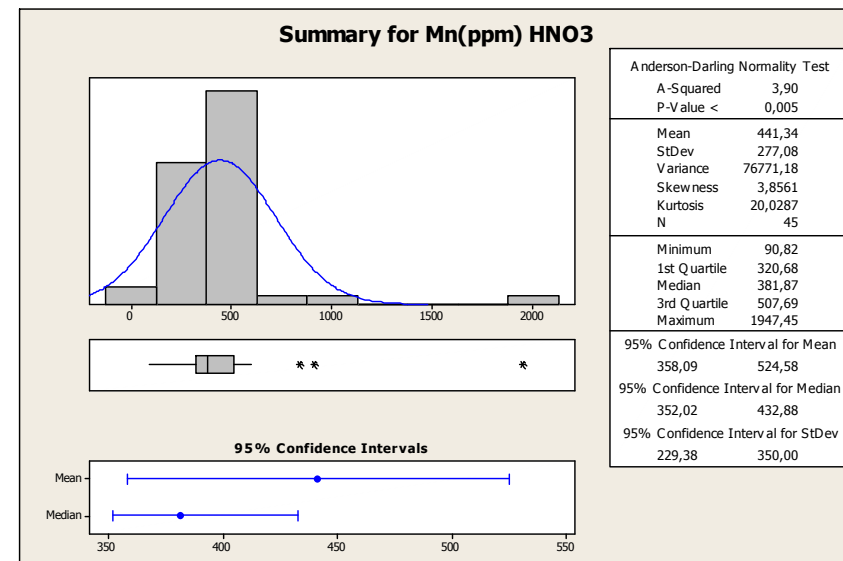
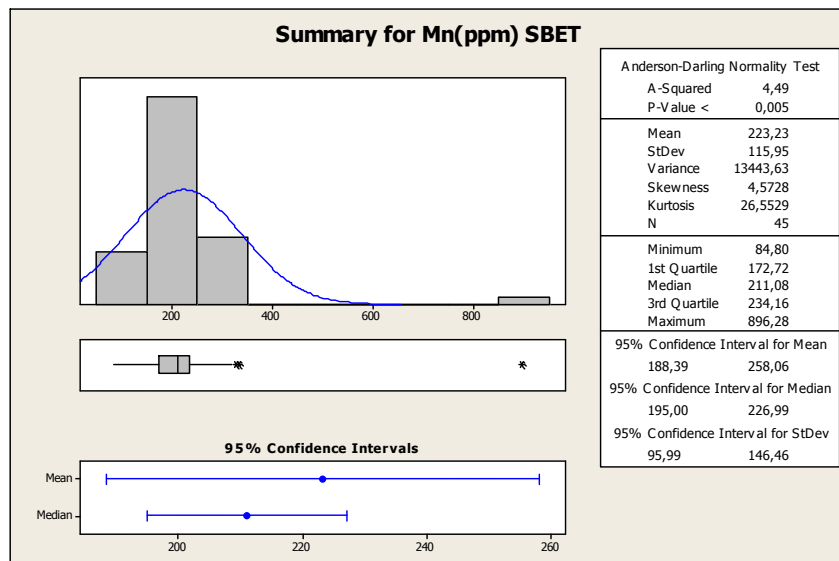
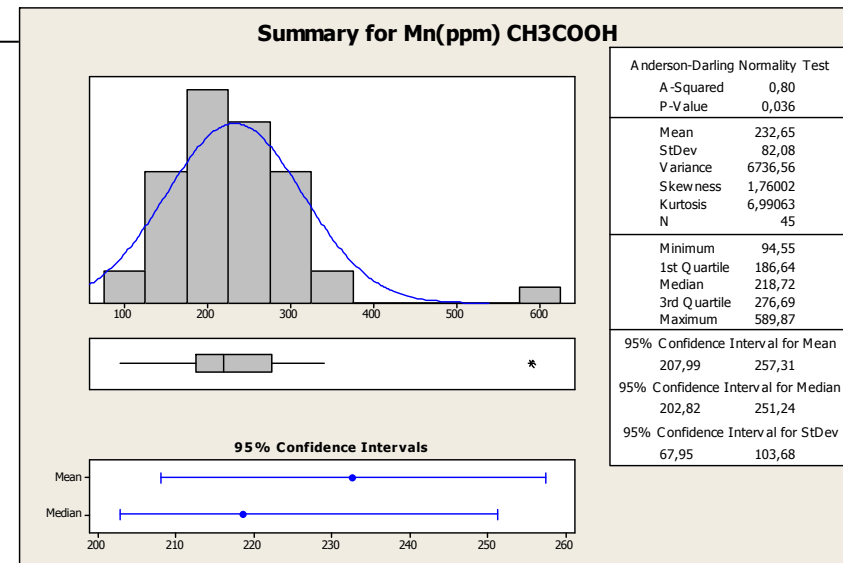
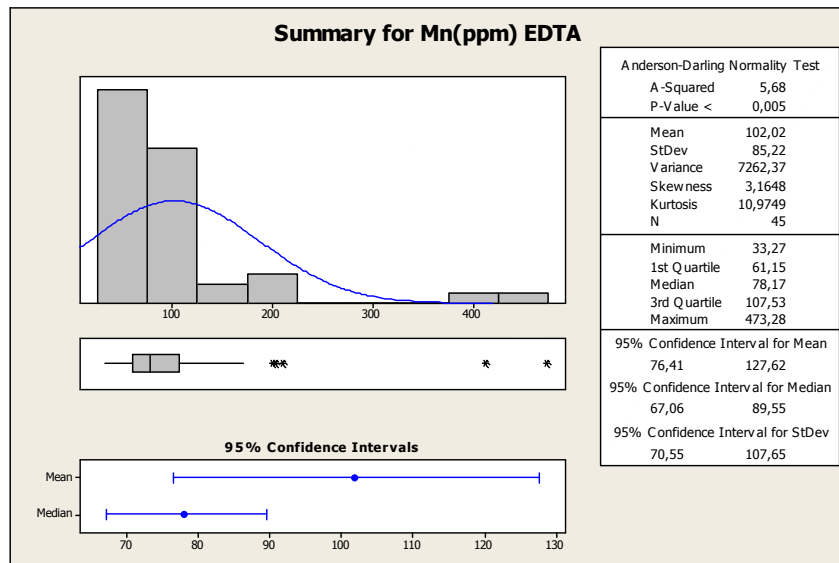
**Διάγραμμα Δ9:** Ιστογράμματα συχνότητας συγκεντρώσεων για όλες τις εκπλύσεις του Co.

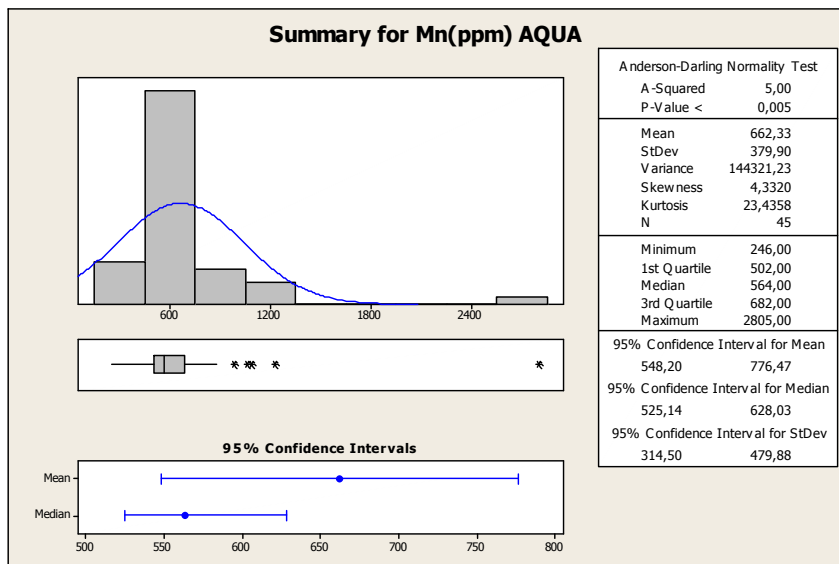
## Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



**Διάγραμμα Δ10:** Ιστογράμματα συχνότητας συγκεντρώσεων για όλες τις εκπλύσεις του As.

## Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών





**Διάγραμμα Δ11:** Ιστογράμματα συχνότητας συγκεντρώσεων για όλες τις εκπλύσεις του Mn.

### Προσδιορισμός pH

Πίνακας Δ10: Τιμές του pH για τα 44 εδαφικά δείγματα.

<b>Δείγμα</b>	<b>pH</b>	<b>Δείγμα</b>	<b>pH</b>
<b>J7</b>	8,60	<b>H7</b>	8,90
<b>L19</b>	8,60	<b>K15</b>	8,60
<b>A2</b>	8,35	<b>D7B</b>	8,45
<b>F14</b>	8,50	<b>J6</b>	8,20
<b>N19</b>	8,00	<b>D6</b>	8,20
<b>I15</b>	8,60	<b>K6</b>	8,10
<b>F1</b>	7,90	<b>N17B</b>	\
<b>B14</b>	8,05	<b>K14</b>	8,80
<b>M20</b>	8,60	<b>H8</b>	8,10
<b>E7</b>	8,10	<b>I14</b>	8,40
<b>A8</b>	7,85	<b>I16</b>	7,90
<b>F17</b>	8,60	<b>H14</b>	8,30
<b>J12</b>	8,40	<b>L20</b>	8,20
<b>A1</b>	8,50	<b>K7A</b>	8,30
<b>L11</b>	8,25	<b>H12</b>	7,90
<b>M10</b>	8,15	<b>K18</b>	8,70
<b>L12</b>	8,60	<b>M19</b>	8,80
<b>J10</b>	9,00	<b>F8</b>	8,15
<b>P12</b>	8,30	<b>J8</b>	8,35
<b>A5</b>	7,80	<b>B4</b>	8,40
<b>J11</b>	7,70	<b>C4</b>	8,10
<b>I8</b>	8,05	<b>K10</b>	8,40
<b>M14A</b>	8,30		

### Προσδιορισμός Οργανικού άνθρακα

Ακολουθεί ο Πίνακας 11 με το ακριβές βάρος του εκάστοτε δείγματος, καθώς και τον όγκο του δισθενούς σιδήρου που καταναλώθηκε για το σύνολο των εδαφικών δειγμάτων με τελικό στόχο τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα. Με κίτρινο χρώμα είναι τα διπλά δείγματα.

Πίνακας Δ11: Τιμές του οργανικού άνθρακα (%).

Δείγμα	Βάρος (gr)	Όγκος Fe <sup>2+</sup> που καταναλώθηκε (ml)	Blank (ml)	TOC%
N19	0,5005	12,1	19,2	2,13
N19D	0,5014	11,9		2,18
L19	0,5013	15,7		1,05
L19D	0,5012	15,8		1,02
D6	0,5013	10,1		2,72
D6D	0,5012	10,0		2,75
M14A	0,5015	16,0		0,96
M14AD	0,5014	15,4		1,14
K14	0,5010	17,2		0,60
K14D	0,5003	17,2		0,60
A2	0,5014	12,9		19,4
A2D	0,5015	12,7	2,00	
F17	0,5016	13,8	1,67	
F17D	0,5005	14,3	1,53	
H14	0,5005	13,3	1,83	
H14D	0,5010	12,5	2,07	
M10	0,5007	11,1	2,49	
M10D	0,5011	11,4	2,39	
C4	0,5015	11,8	2,27	
C4D	0,5012	11,9	2,24	
I8	0,5007	7,7	19,5	
I8D	0,5002	8,9		3,15
I16	0,4997	14,0		1,65
I16D	0,5015	14,3		1,56
L20	0,5011	11,3		2,45
L20D	0,5006	12,0		2,25
J11	0,5001	11,2		2,49
J11D	0,5000	11,4		2,43
F14	0,5000	8,0		3,45
F141D	0,5017	8,7		3,23
K10	0,5012	12,3		2,15
K10D	0,5020	12,3	2,15	
H12	0,5012	14,8	1,41	
H12D	0,5013	13,5	1,80	
P12	0,5005	17,1	0,72	
P12D	0,5005	17,4	0,63	
N17B	0,5005	14,0	1,65	
N17BD	0,5014	14,7	1,44	

Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών

Δείγμα	Βάρος (gr)	Όγκος Fe <sup>2+</sup> που καταναλώθηκε (ml)		TOC%	
B14	0,5011	8,8		3,20	
B14D	0,5007	9,1		3,12	
I15	0,5006	15,5	19,2	1,11	
J7	0,5007	12,4		2,04	
K6	0,5007	10,8		2,52	
L12	0,5008	13,5		1,71	
J6	0,5014	9,5		2,90	
H8	0,5017	13,0		1,85	
M20	0,5002	15,8		1,02	
A8	0,5007	9,7		2,85	
I14	0,5009	11,8		2,22	
A5	0,5014	4,2		4,49	
J12	0,5011	15,0			1,26
K18	0,5006	9,2			3,00
J10	0,5018	12,4	20,5	2,42	
J8	0,5014	7,8		3,80	
L11	0,5003	11,1		2,82	
E7	0,5013	10,9		2,87	
F1	0,5011	11,1		2,81	
B4	0,5010	14,0		1,95	
H7	0,5013	18,3		0,66	
F8	0,5006	10,6		2,97	
A1	0,5014	16,0		1,35	
M19	0,5010	15,8		1,41	
D7B	0,5015	15,4		1,53	
K7A	0,5010	6,7		4,13	
K15	0,5004	17,7		0,84	

**Πίνακας Δ12:** Ταξινόμηση ανάλογα με το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα (Diedrich Schroeder, 1984). Στην παρούσα έρευνα ο μέσος όρος είναι 2,55 (%) και σύμφωνα με την παρακάτω ταξινόμηση θεωρούνται πλούσια σε TOC.

0,5%	Low
0,5 – 1%	Medium low
1 – 2%	Medium
2 – 4%	High
4 – 8%	Rich
8 – 15	Muck
>15%	Peat

### Προσδιορισμός κοκκομετρίας

Πίνακας Δ13: Προσδιορισμός της κοκκομετρίας για τα 45 εδαφικά δείγματα.

Δείγμα	Sand %	Silt %	Clay %
J7	63	26	11
L19	58	27	15
A2	57	31	12
F14	58,5	28	13,5
N19	57	30	13
I15	51	35	14
F1	57	29	14
B14	37	43	20
M20	25	48	27
E7	41,5	40,5	18
A8	61	27	12
F17	58,5	29	12,5
J12	53	31	16
A1	52,5	29,5	18
L11	55	30	15
M10	62,5	24,5	13
L12	55,5	31,5	13
J10	53	29	18
P12	38	35,5	26,5
A5	57,5	30	12,5
J11	56	32	12
I8	61	28	11
M14A	70,5	17,5	12
H7	75	15	10
K15	69	18	13
D7B	55,5	31	13,5
J6	53	30,5	16,5
D6	59	27,5	13,5
K6	49	35	16
N17B	57	28	15
K14	51,5	34,5	14
H8	64	26	10
I14	54	33	13
I16	55,5	31	13,5
H14	52	33,5	14,5
L20	57,5	31,5	11
K7A	45	40	15
H12	61,5	26,5	12
K18	63	26	11
M19	58,5	28	13,5
F8	59,5	28	12,5
J8	64	25	11
C4	69,5	19,5	11
K10	63,5	26,5	10
B4	64	23,5	12,5
<b>Mean</b>	<b>56,43</b>	<b>29,54</b>	<b>14,02</b>

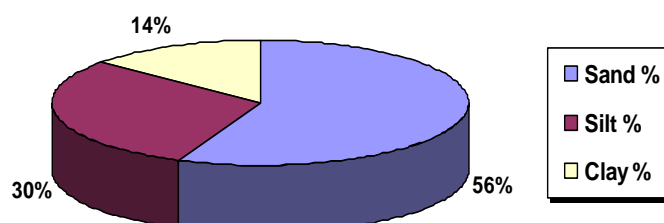
### Κοκκομετρική κλίμακα (κατά Wentworth, 1922)

2mm - 0,63mm = άμμος

0,63mm - 0,002mm = ιλύς

0,002mm - 0,00025 = άργιλος

Διάγραμμα κοκκομετρίας εδαφικών δειγμάτων



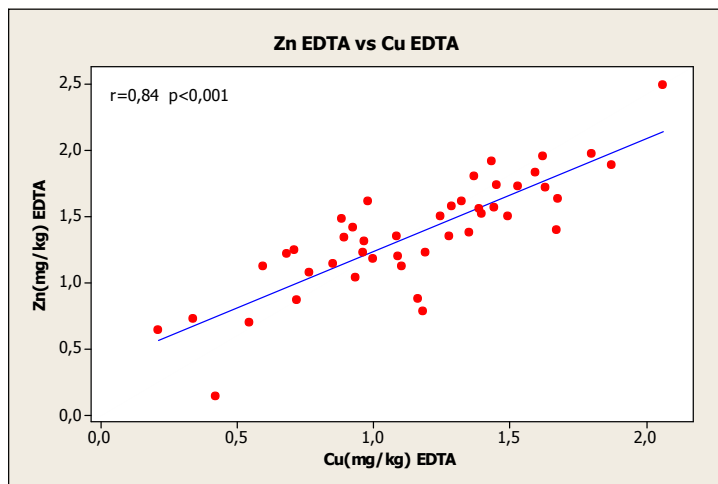


**Προσδιορισμός συγκεντρώσεων άμορφων οξειδίων Fe - Mn**

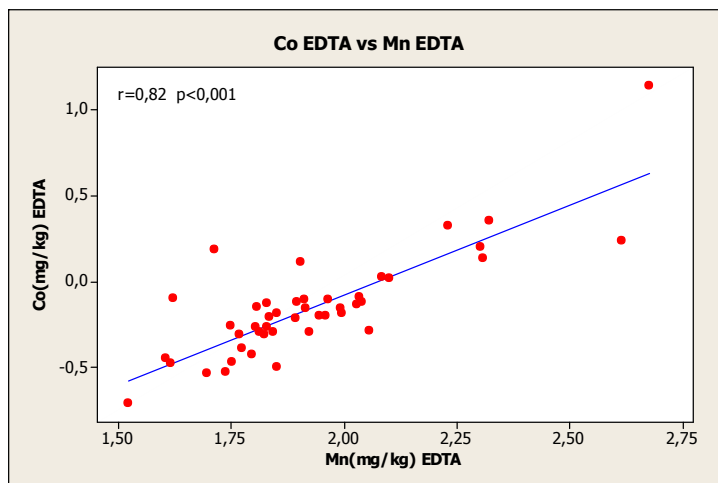
**Πίνακας Δ14:** Οι τιμές των συγκεντρώσεων των άμορφων οξειδίων Fe – Mn.

Δείγμα	Mn ox (μg/gr)	Fe ox (μg/gr)	Δείγμα	Mn ox (μg/gr)	Fe ox (μg/gr)
J7	156,4	719,1	H7	158,8	599,3
L19	288,9	1884,0	K15	183,0	873,2
A2	112,5	378,2	D7B	211,0	785,1
F14	154,2	806,9	J6	229,1	1854,1
N19	210,6	1519,4	D6	361,6	1179,4
I15	177,3	1264,0	K6	540,0	1796,1
F1	198,1	873,7	N17B	156,8	393,9
B14	599,9	1843,9	K14	102,8	410,7
M20	468,4	1126,0	H8	182,5	969,1
E7	692,4	1717,5	I14	180,0	1196,2
A8	104,9	1217,0	I16	184,9	1645,4
F17	82,5	342,4	H14	183,3	2528,0
J12	176,4	1058,4	L20	155,4	1070,2
A1	379,2	1429,4	K7A	2047,5	1520,7
L11	213,7	1496,7	H12	137,5	1404,7
M10	294,5	3490,6	K18	116,0	1961,7
L12	195,2	1970,1	M19	167,6	736,2
J10	228,5	1489,5	F8	300,4	1172,8
P12	412,8	1501,5	J8	265,5	1206,1
A5	146,8	742,8	C4	117,3	1349,2
J11	134,1	1796,1	K10	352,3	1255,1
I8	215,8	3633,1	B4	151,2	1108,1
M14A	52,1	1131,5			

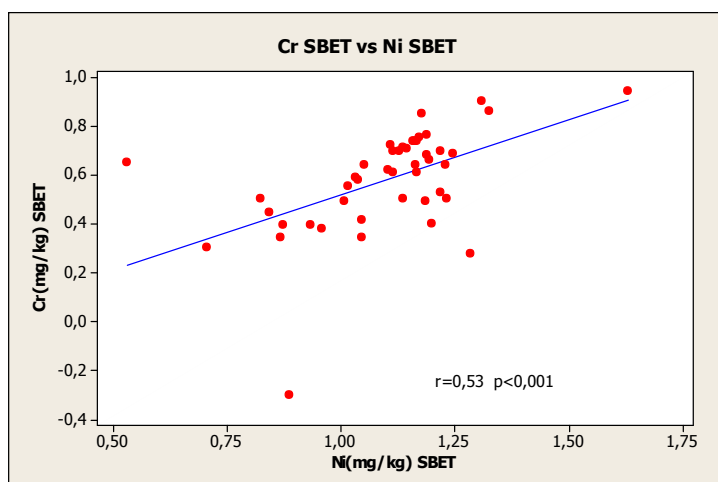
**Συσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων.**



**Διάγραμμα Δ12:** Διάγραμμα συσχέτισης μεταξύ Zn και Cu στην έκπλυση με EDTA.

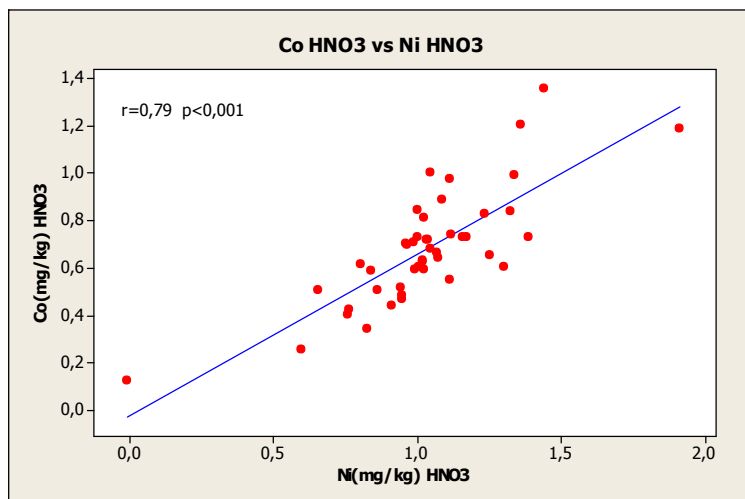


**Διάγραμμα Δ13:** Διάγραμμα συσχέτισης μεταξύ Co και Mn στην έκπλυση με EDTA.

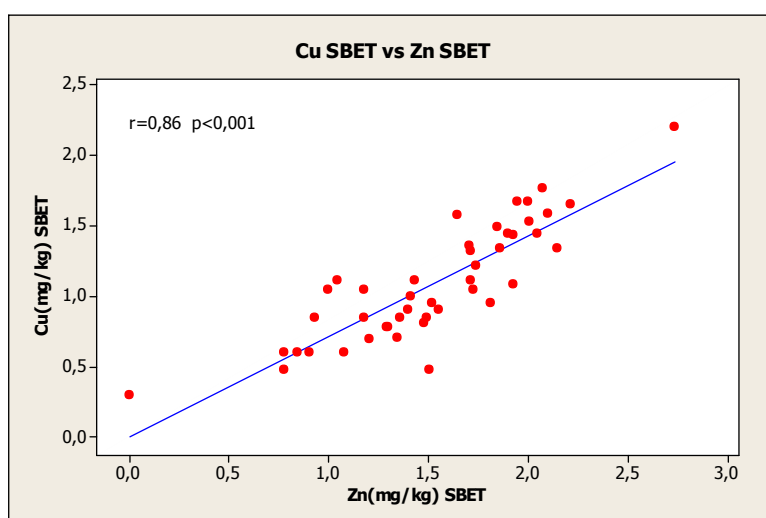


**Διάγραμμα Δ14:** Διάγραμμα συσχέτισης μεταξύ Ni και Cr στη μέθοδο SBET.

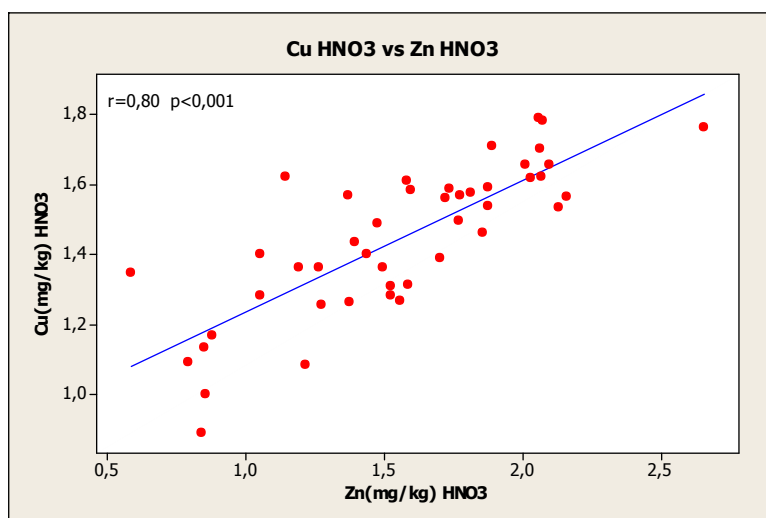
Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



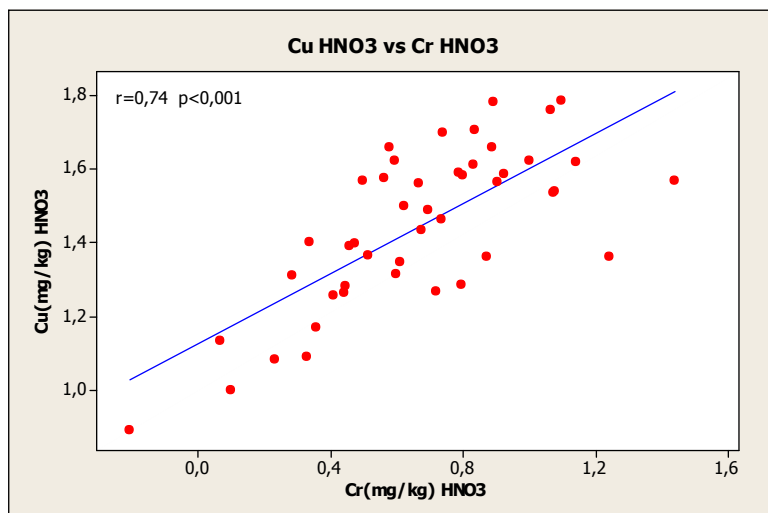
**Διάγραμμα Δ15:** Διάγραμμα συσχέτισης μεταξύ Co και Ni στην έκπλυση με HNO<sub>3</sub>.



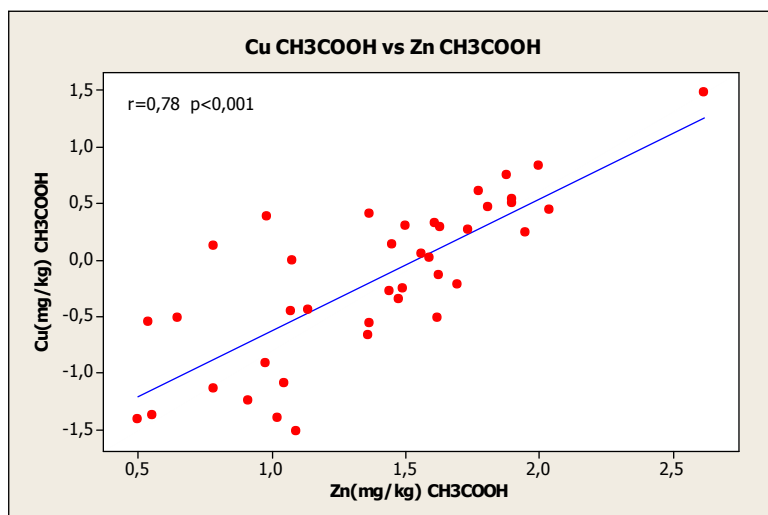
**Διάγραμμα Δ16:** Διάγραμμα συσχέτισης μεταξύ Zn και Cu στη μέθοδο SBET.



**Διάγραμμα Δ17:** Διάγραμμα συσχέτισης μεταξύ Zn και Cu στην έκπλυση με HNO<sub>3</sub>.

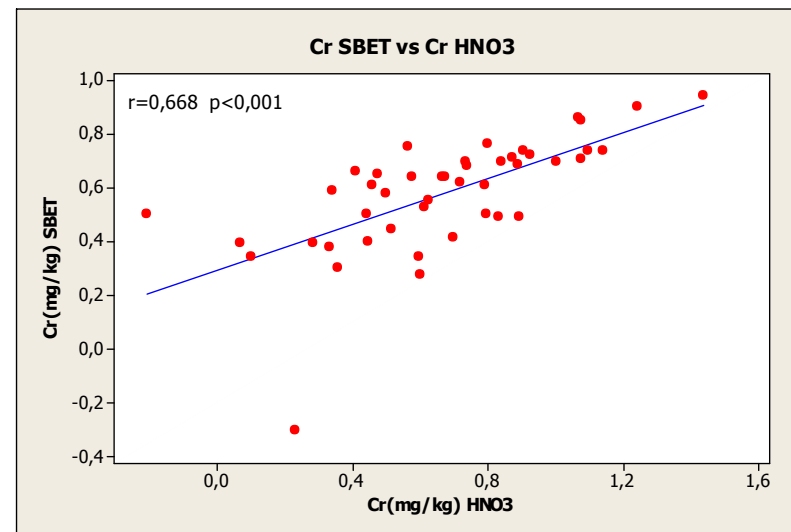
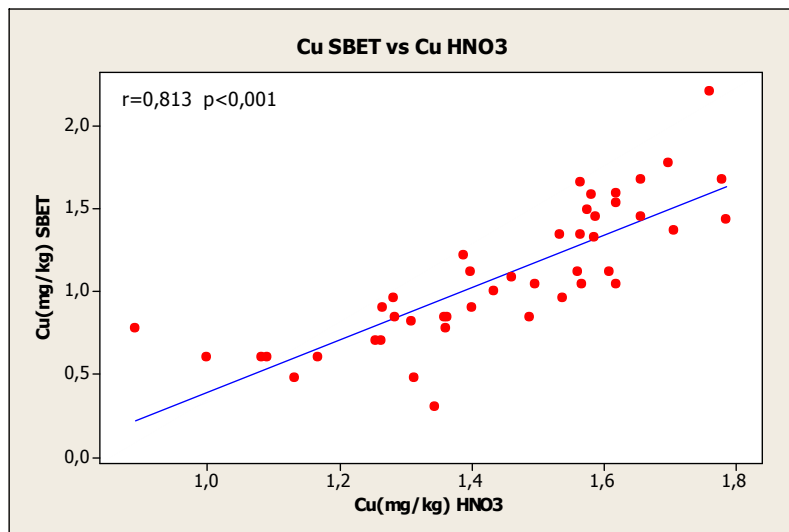
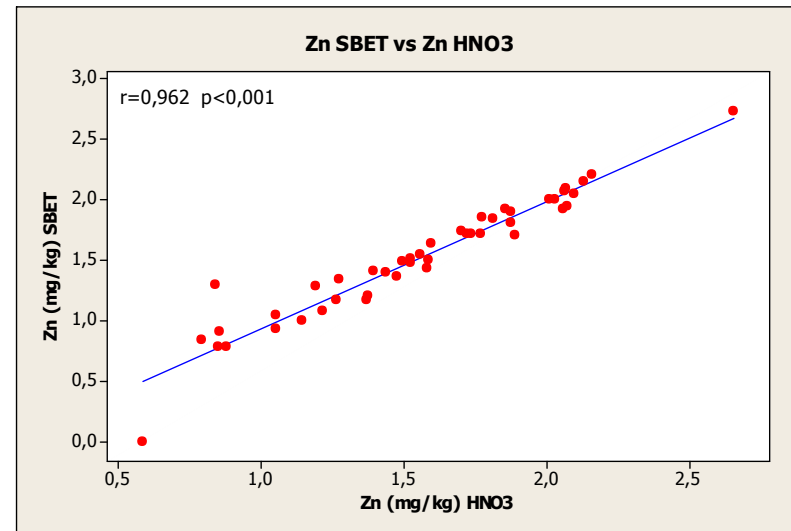
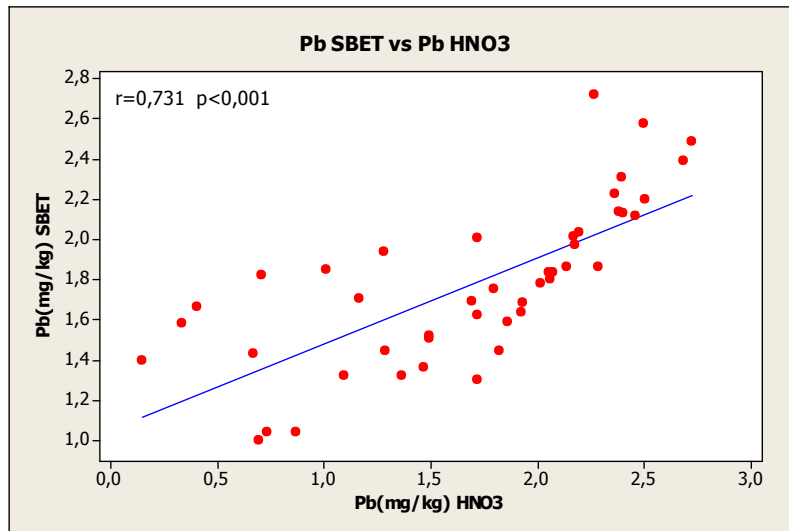


**Διάγραμμα Δ18:** Διάγραμμα συσχέτισης μεταξύ Cr και Cu στην έκπλυση με  $\text{HNO}_3$ .

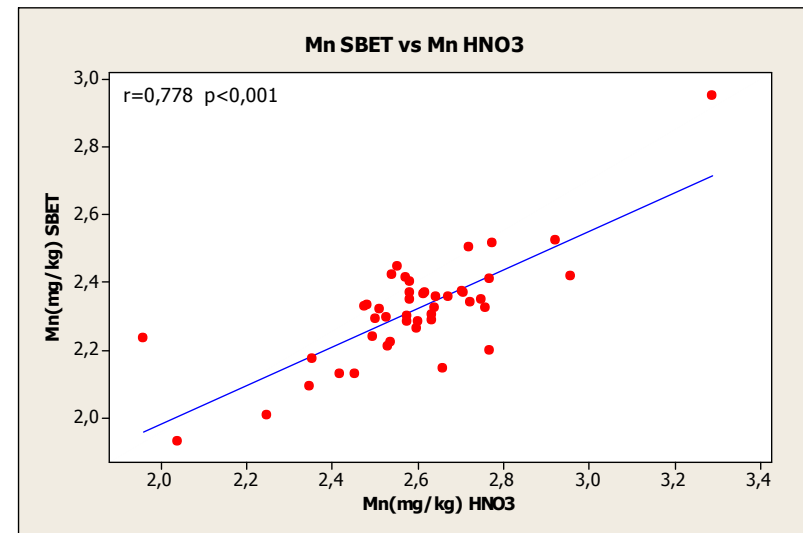
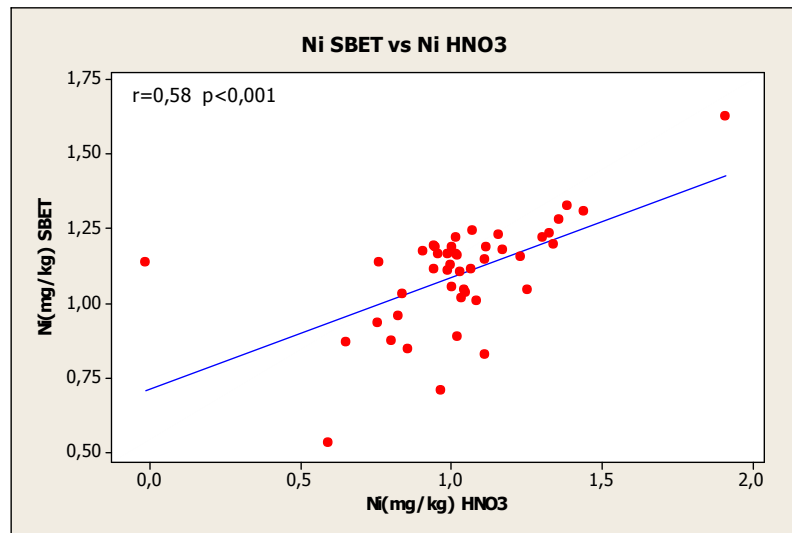


**Διάγραμμα Δ19:** Διάγραμμα συσχέτισης μεταξύ Zn και Cu στην έκπλυση με  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Συσχετίσεις μεταξύ των εκπλύσεων  $\text{HNO}_3$  - SBET στα στοιχεία.**



Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών



**Διάγραμμα Δ20:** Παρατηρείται η διαφορά συσχέτισης μεταξύ των ανθρωπογενών στοιχείων και των γεωγενών η οποία και αποτυπώνεται από τους συντελεστές (r).



