



Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

Τμήμα Δασολογίας & Φυσικού Περιβάλλοντος



ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ: ΝΕΡΟ, ΒΙΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ

ΧΩΡΟΧΡΟΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΥΝΗΤΙΚΑ ΤΟΞΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ ΤΗΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΕΥΒΟΙΑΣ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

ΡΟΥΜΠΙΝΑ ΛΙΟΝΑΤΟΥ, ΒΙΟΛΟΓΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ

A.M. 7114142100009

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Π. ΠΑΠΑΖΩΤΟΣ, ΜΕΤΑΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟΣ ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2023

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ ΔΙΕΘΝΕΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΕΛΛΑΔΑΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ: «ΝΕΡΟ, ΒΙΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ» ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: «ΝΕΡΟ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΛΛΕΙΨΗΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΩΡΟΧΡΟΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΥΝΗΤΙΚΑ ΤΟΞΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ ΤΗΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΕΥΒΟΙΑΣ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

ΡΟΥΜΠΙΝΑ ΛΙΟΝΑΤΟΥ ΒΙΟΛΟΓΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ

A.M. 7114142100009

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

- 1. Παπαζώτος Παναγιώτης, Μεταδιδακτορικός ερευνητής ΕΜΠ
- 2. Νάστος Παναγιώτης, Καθηγητής ΕΚΠΑ
- 3. Περράκη Μαρία, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Μάρτιος 2023

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ΔΠΜΣ «Νερό, βιόσφαιρα και κλιματική αλλαγή». Το μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών ήταν πολύ ενδιαφέρον, επιστημονικά άρτιο και πολύτιμο για την επαγγελματική κατάρτιση και εξέλιξή μου. Η εκπόνηση της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε μία δύσκολη αλλά εποικοδομητική διαδικασία που με έκανε καλύτερη επιστήμονα και επιβεβαίωσε την πεποίθησή μου ότι ο κόπος και ο μόχθος πάντα αποφέρουν πολύτιμους καρπούς.

Η εργασία εκπονήθηκε αφενός αντλώντας γνώσεις και δεδομένα από μία πληθώρα προγενέστερων ερευνών και αφετέρου με την καθοδήγηση, την βοήθεια, την ψυχολογική στήριξη του μεταδιδακτορικού ερευνητή του ΕΜΠ και επιβλέποντα, κου Π. Παπαζώτου. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για το ιδιαίτερα ενδιαφέρον θέμα που πρότεινε. Επίσης, τον ευχαριστώ γιατί το ήθος, η αισιοδοξία, η ηρεμία, η πείρα και οι επιστημονική επάρκειά του μαζί με την αστείρευτη διάθεσή του να με εκπαιδεύσει με έκαναν να συνεχίζω να μελετώ και να εργάζομαι μέχρι να ολοκληρώσω αυτό το έργο, ακόμη και όταν οι δυνάμεις μου με είχαν εγκαταλείψει.

Θερμές ευχαριστίες στον καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ, Δρ Π. Νάστο για όλα όσα έχω διδαχθεί κατά την διάρκεια του ΠΜΣ σχετικά με την κλιματική αλλαγή και για την ηθική και επιστημονική στήριξή του όποτε τον είχα ανάγκη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Μ. Περράκη, Καθηγήτρια της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ, που δέχθηκε να συμμετάσχει στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και για τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις της.

Περίληψη

Η υδρογεωχημεία της ευρύτερης περιοχής Ψαχνών – Πολιτικών της κεντρικής Εύβοιας έχει μελετηθεί εκτενώς κατά το παρελθόν γιατί πρόκειται για περιοχή με μεταλλεύματα, έντονη αγροτική δραστηριότητα, θαλάσσια διείσδυση και υπερβασικά εδάφη.

Η μελέτη περιλαμβάνει δεδομένα από αναλύσεις 176 δειγμάτων υπόγειου νερού από οκτώ προηγούμενες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια περιοχή σε χρονικό διάστημα 15 ετών (2005-2019).

Στην παρούσα εργασία συλλέχθηκαν καταγεγραμμένες τιμές των φυσικών παραμέτρων D.O., TDS, E.C., pH και Eh, των κύριων ιόντων Ca^{2+,} Mg^{2+,} Na⁺, K⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ και PO₄³⁻ και των δυνητικά τοξικών στοιχείων και ιχνοστοιχείων Ag, As, B, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cr⁶⁺, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni,P, Pb, Sb, Se, Si, Sr, U, V και Zn. Πραγματοποιήθηκε συναξιολόγηση γεωλογικών-υδρογεωλογικώνυδροχημικών δεδομένων, χρήσεων γης, στατιστικής επεξεργασίας, χαρτών χρονικής και χωρικής κατανομής και συντελεστών συσχέτισης κατά Pearson με ιδιαίτερη εστίαση στην ενδελεχή μελέτη των φυσικοχημικών και χημικών παραμέτρων.

Τα τελευταία 15 χρόνια καταγράφονται συστηματικά σημαντικές συγκεντρώσεις Cl⁻ (έως 1460 mg/L), NO₃⁻ (έως 540 mg/L), Cr (έως 359 μg/L) και Cr⁶⁺ (έως 359 μg/L). Όπως προκύπτει από την επεξεργασία των δεδομένων, η αιτίες είναι η αλληλεπίδραση νερού – πετρώματος - εδάφους, οι έντονες αγροτικές δραστηριότητες, η θαλάσσια διείσδυση στην παράκτια ζώνη της περιοχής και την υπεράντληση του υδροφορέα και η επακόλουθη της θαλάσσιας διείσδυσης, διεργασία της αντίστροφης κατιοανταλλαγής.

Η αναλογία Cr⁶⁺/Cr είναι σε όλα τα δείγματα πολύ υψηλή (μέση τιμή=89%) και υπάρχει στατιστικά σημαντική πολύ ισχυρή συσχέτιση των δύο παραμέτρων (r=0,99).

Ο συνεργιστικός ρόλος των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στην ποιότητα των υπογείων νερών σε ένα υπερβασικό γεωλογικό περιβάλλον αποτυπώνεται πρωτίστως στις υψηλές συγκεντρώσεις Cr και Cr^{6+} , εμφανίζοντας χωρική και στατιστική συσχέτιση με τα NO_3^- και ισχύει ότι η κύρια πηγή NO_3^- στη περιοχή είναι τα λιπάσματα. Επίσης, η χρονική κατανομή των ποσοστιαίων μεταβολών των μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων του Cr ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με την αντίστοιχη των NO_3^- και Cr^{6+} , κάτι το οποίο εξηγεί ότι η μεταβολή της μιας παραμέτρου είναι συνδεδεμένη άρρηκτα με την άλλη.

Όσον αφορά τις ελαφρά αυξημένες συγκεντρώσεις As και Se, αυτές διερευνήθηκαν και βρέθηκε ότι συνδέονται με τη θαλάσσια διείσδυση στην περιοχή μελέτης, αλλά λόγω του ισχυρά οξειδωτικού περιβάλλοντος και των υψηλών συγκεντρώσεων NO₃⁻, οι συγκεντρώσεις τους στα υπόγεια νερά κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα. Επίσης, συστηματικά προσδιορίζονται χαμηλές συγκεντρώσεις U στα υπόγεια νερά της περιοχής η οποία δεν έχει ορυκτά με αυτό το στοιχείο. Οι χάρτες χωρικής κατανομής και οι στατιστικά σημαντικές ισχυρές συσχετίσεις του U με τα NO_3^- και $SO_4^{2^-}$, υποδεικνύουν τα λιπάσματα ως την κύρια πηγή του U στα υπόγεια νερά.

Τέλος, εκτιμήθηκε ο μη καρκινογόνος κίνδυνος για την δημόσια υγεία από την χρόνια χρήση νερού το οποίο έχει υψηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻ και Cr⁶⁺. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν δείκτες επικινδυνότητας για την υγεία από την πρόσληψή τους λόγω της κατανάλωσης νερού από το στόμα και από την διαδικασία του μπάνιου, οπότε εισέρχονται στον οργανισμό διαμέσου του δέρματος. Οι τιμές των δεικτών αποκάλυψαν ότι η πλειονότητα των δειγμάτων εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για την δημόσια υγεία στην περιοχή.

Abstract

The hydrogeochemistry of the wider area of Psachna - Politika in central Euboea Island has been extensively studied in the past due to the intense anthropogenic activities such as mining, agriculture, seawater intrusion and geogenic influences (i.e. ultramafic soils).

This study includes hydrogeochemical data from 176 groundwater samples from eight different previous surveys conducted in the same area over a 15-year period (2005-2019).

In the present study, recorded values of the physical parameters (i.e., D.O., TDS, E.C., pH and Eh), the major ions (i.e., Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ and PO₄³⁻) and potentially toxic elements and other trace elements (i.e., Ag, As, B, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cr⁶⁺, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sr, U, V, and Zn). A co-evaluation of geological-hydrogeological-hydrochemical data, land uses, statistical processing, temporal and spatial distribution maps, and Pearson correlation coefficients was performed, with a focus on a comprehensive examination of physicochemical and chemical parameters.

Significant concentrations of Cl⁻ (up to 1460 mg/L), NO₃⁻ (up to 540 mg/L), Cr (up to 359 g/L), and Cr⁶⁺ (up to 359 g/L) have been routinely measured over the last 15 years. As can be seen from the data processing, the reasons are water-rock-soil interaction, intensive agricultural activities, seawater intrusion in the area's coastal zone, and over-pumping of the aquifer and the following process of reverse cation exchange. The Cr⁶⁺/Cr ratio is in all samples very high (mean value=89%) and there is a statistically significant very strong correlation between the two parameters (r=0.99).

The synergistic role of anthropogenic activities in groundwater quality in an ultramafic geological environment is primarily reflected in the high concentrations of Cr and Cr^{6+} , showing a spatial and statistical correlation with NO_3^- ; the main source of NO_3^- in the area is the intense use of fertilizers. Also, the temporal distribution of the percentage changes of the average annual concentrations of Cr follows the same pattern as that of NO_3^- and Cr^{6+} , which suggests that the change of one parameter is inextricably linked to the other.

Regarding the slightly increased groundwater concentrations of As and Se, these were investigated and found to be associated with seawater intrusion in the study area, but due to the strongly oxidizing environment and high concentrations of NO_3^- , their concentrations in groundwater fluctuate at low levels.

Furthermore, low U concentrations in groundwater are being systematically found in the region; there are no U-bearing minerals in the area. Fertilizers are the primary source of U in groundwater

resources, according to spatial distribution maps and statistically significant strong correlations of U with NO_3^- and $SO_4^{2^-}$.

Finally, the non-carcinogenic risk to public health from the chronic use of water with high concentrations of NO_3^- and Cr^{6+} was assessed. Specifically, health risk indicators were calculated from their intake due to ingestion and skin contact, in which case they enter the body through the skin during the bath. The index values revealed that the majority of the samples pose serious risks to public health in the study area.

<u>Περιεχόμενα:</u>

Πρόλογος	3
Περίληψη	4
Abstract	6
Περιεχόμενα	8
Κατάλογος Εικόνων	9
Κατάλογος Πινάκων	14
1. Εισαγωγή	16
1.1 Νερό	16
1.2 Δυνητικά τοξικά στοιχεία	17
1.2.1 Δυνητικά τοξικά στοιχεία στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον	18
1.2.2 Επιπτώσεις των δυνητικών τοξικών στοιχείων στην ανθρώπινη υγεία	19
2. Περιοχή μελέτης	21
2.1 Γεωγραφικά και διοικητικά χαρακτηριστικά νομού Εύβοιας	21
2.2 Διοικητικά και δημογραφικά χαρακτηριστικά	21
2.3 Γεωγραφία, γεωμορφολογία και χρήσεις γης	24
2.4 Κλίμα	26
2.5 Γεωλογία και Τεκτονική	
2.6 Υδρογεωλογία	31
2.7 Προηγούμενες έρευνες στην περιοχή ενδιαφέροντος	35
2.8 Σκοπός εργασίας	36
3. Μεθοδολογία	
3.1 Συλλογή δεδομένων	
3.2 Στατιστική ανάλυση	43
3.3 Υπολογισμός δεικτών για την εκτίμηση κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία	44
4. Αποτελέσματα	47
4.1 Περιγραφικά στατιστικά	47
4.2 Χρονική ανάλυση φυσικών και χημικών παραμέτρων	57
4.3 Συσχέτιση παραμέτρων	71
4.4 Χωρική ανάλυση	85
4.5.Εκτίμηση επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία	96
5. Ερμηνεία – Συζήτηση των αποτελεσμάτων	100
6. Συμπεράσματα	113
Βιβλιογραφία	116

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1: Η θέση της λεκάνης Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Ευβοίας στον χάρτη της Ελλάδας (Παπαζώτος, 2020)

Εικόνα 2.2: Η περιοχή μελέτης στον νομό Ευβοίας (Παπαζώτος, 2020)

Εικόνα 2.3: Η περιοχή μελέτης και οι οικισμοί εντός των ορίων της

Εικόνα 2.4: Φυσιογραφικά χαρακτηριστικά ποταμού Μεσσάπιου (μελέτη υπουργείου 2020)

Εικόνα 2.5: Ομβροθερμικό διάγραμμα μετεωρολογικού σταθμού Τανάγρας της ΕΜΥ για το διάστημα 1957 – 2010.

Εικόνα 2.6: Μέσο μηνιαίο ύψος και ημέρες υετού μετεωρολογικού σταθμού Τανάγρας για το χρονικό διάστημα 1957 – 2010 (EMY)

Εικόνα 2.7: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Ευβοίας (Παπαζώτος, 2020)

Εικόνα 2.8: Υδρολιθολογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Ευβοίας (Παπαζώτος, 2020).

Εικόνα 2.9: Υδατόρεμα του Μεσσάπιου ποταμού εντός της περιοχής του καρστικού συστήματος Δίρφυος σε υψόμετρο 730 m.

Εικόνα 3.1: Χωρική κατανομή του συνόλου δειγμάτων στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.1: Θηκόγραμμα για τις τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (ΕC) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας. .

Εικόνα 4.2: Θηκόγραμμα για τις τιμές pH στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.3: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Ca²⁺ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.4: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Mg²⁺ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας. **Εικόνα 4.5:** Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις ΝΟ₃⁻ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.6: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Cl⁻ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.7: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις HCO₃⁻ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών − Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.8: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις As στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.9: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Β στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.10: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Cr στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.11: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Cr⁶⁺ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών − Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.12: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Νί στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.13: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Se στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.14: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Si στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.15: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις U στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.16: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Ζη στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.17: Μέση ετήσια τιμή pH στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.18: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας τιμής pH στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

10

Εικόνα 4.19: Μέση ετήσια συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου (Ca²⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.20: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ιόντων ασβεστίου (Ca²⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.21: Μέση ετήσια συγκέντρωση ιόντων μαγνησίου (Mg²⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.22: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ιόντων μαγνησίου (Mg²⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.23: Μέση ετήσια συγκέντρωση ιόντων χλωρίου (Cl⁻) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.24: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου (Cl⁻) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.25: Μέση ετήσια συγκέντρωση νιτρικών ιόντων (ΝΟ₃⁻) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών − Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.26: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων (NO₃⁻) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.27: Μέση ετήσια συγκέντρωση όξινων ανθρακικών ιόντων (HCO₃⁻) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.28: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης όξινων ανθρακικών ιόντων (HCO₃) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.29: Μέση ετήσια συγκέντρωση αρσενικού (As) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.30: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης αρσενικού (As) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.31: Μέση ετήσια συγκέντρωση ολικού χρωμίου (Cr) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.32: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ολικού χρωμίου (Cr) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας. **Εικόνα 4.33:** Μέση ετήσια συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου (Cr⁶⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.34: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου (Cr⁶⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.35: Μέση ετήσια συγκέντρωση κοβαλτίου (Co) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.36: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης κοβαλτίου (Co) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.37: Μέση ετήσια συγκέντρωση νικελίου (Νi) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.38: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης νικελίου (Ni) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.39: Μέση ετήσια συγκέντρωση σεληνίου (Se) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.40: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης σεληνίου (Se) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.41: Μέση ετήσια συγκέντρωση πυριτίου (Si) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.41: Ποσοστιαία μεταβολή ετήσιας μέσης συγκέντρωσης πυριτίου (Si) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.43: Μέση ετήσια συγκέντρωση ουρανίου (U) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.44: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ουρανίου (U) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Εικόνα 4.45: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων ιόντων μαγνησίου (Mg²⁺) για τα 133 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Εικόνα 4.46: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων (NO₃⁻) για τα 125 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Εικόνα 4.47: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων ιόντων χλωρίου (C^Γ) για τα 133 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Εικόνα 4.48: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων αρσενικού (As) για τα 80 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Εικόνα 4.49: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου (Cr) για τα 133 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Εικόνα 4.50: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (Cr⁶⁺) για τα 74 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Εικόνα 4.51: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων σεληνίου (Se) για τα 56 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Εικόνα 4.52: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων ουρανίου (U) για τα 56 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

εικόνα 5.1: Διάγραμμα συσχέτισης μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ολικού (Cr) και εξασθενούς χρωμίου (Cr⁶⁺).

εικόνα 5.2: Διάγραμμα συσχέτισης μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ολικού χρωμίου (Cr) και νιτρικών ιόντων (NO₃⁻).

εικόνα 5.3: Διάγραμμα συσχέτισης ποσοστιαίας μεταβολής μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ολικού χρωμίου (Cr) και νιτρικών ιόντων (NO₃⁻).

Εικόνα 5.4: Διάγραμμα συσχέτισης μέσης ετήσιας συγκέντρωσης θειικών ιόντων (SO₄²⁻) και ουρανίου (U).

Εικόνα 5.5: Διάγραμμα συσχέτισης μέσης ετήσιας συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων (NO₃⁻) και ουρανίου (U).

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Ανώτατες επιτρεπτές τιμές μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων για χρήση αποβλήτων ως πόσιμο νερό.

Πίνακας 2.1: Δημογραφικά στοιχεία οικισμών

Πίνακας 3.1: Ερευνητική πηγή και χρονική κατανομή δειγμάτων υπόγειου νερού που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Πίνακας 3.2: Μέθοδοι προσδιορισμού των παραμέτρων σε κάθε μία από τις 8 ερευνητικές εργασίες στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Πίνακας 4.1: Περιγραφικά στατιστικά για τις φυσικοχημικές παραμέτρους και τις συγκεντρώσεις κύριων ιόντων που προσδιορίστηκαν στα υπόγεια νερά της περιοχής μελέτης στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Πίνακας 4.2: Τιμές συντελεστή συσχέτισης Pearson και συντελεστή δίπλευρης σημαντικότητας.

Πίνακας 4.3: Οι τιμές CDI_{κατ/σης} και HQ_{κατ/σης} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης NO₃⁻ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Πίνακας 4.4: Οι τιμές CDI_{κατ/σης} και HQ_{κατ/σης} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης Cr_6^+ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Πίνακας 4.5: Οι τιμές CDI_{διαδ/κής} και ΗQ_{διαδ/κής} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης NO₃⁻ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Πίνακας 4.6: Οι τιμές CDI_{διαδ/κής} και ΗQ_{διαδ/κής} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης Cr⁶⁺ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Πίνακας 4.7: Οι τιμές ΗQ_{NO3}- και HQ_{Cr6+} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης NO₃⁻ και Cr⁶⁺ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Πίνακας 4.8: Οι τιμές ΗΙ_{total} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με τις διάμεσες και τις μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων NO₃⁻ και Cr⁶⁺ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

1. Εισαγωγή

1.1 Νερό

Ο όρος «*νερό*» προέρχεται από τη φράση «*νεαρόν ὕδωρ*» δηλαδή *τρεχούμενο νερό* (=νερό που μόλις βγήκε από την πηγή), η οποία με τη σειρά της προέρχεται από την αρχαία ελληνική (και καθαρεύουσα) φράση *νῆρον ὕδωρ* για το νερό. Άρα κάποιες ιστορικές περιόδους στην ελληνική γλώσσα υπήρχε διαχωρισμός τον εννοιών καθαρό πόσιμο νερό (*νῆρον ὕδωρ*) και οποιασδήποτε άλλης σύστασης/προέλευσης νερό (*ὕδωρ*).

Το νερό είναι η πιο διαδεδομένη ανόργανη χημική ένωση στην επιφάνεια της γης. Πέρα από αυτό, διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη διατήρηση της ζωής και αποτελεί έναν σημαντικό δείκτη για την υγεία ενός οικοσυστήματος. Βέβαια, αξίζει να τονιστεί ότι το νερό ως φυσικός πόρος είναι ανακυκλώσιμος και όχι ανανεώσιμος όπως συνήθως περιγράφεται. Ο λόγος είναι ότι δεν δημιουργείται εκ του μηδενός αλλά ακολουθεί τον «κύκλο του νερού», δηλαδή κινείται και αλλάζει μορφές (υγρή, στερεή και αέρια) αέναα.

Ο ρόλος του στην ανθρώπινη ζωή είναι τόσο σημαντικός γιατί είναι απαραίτητο όχι μόνο για να καλύπτονται στενά πολλές βιολογικές ανάγκες αλλά γιατί αποτελεί προϋπόθεση για μια αξιοπρεπή διαβίωση με πλήρη ανθρώπινα δικαιώματα. Το 1977 η Γενική Συνέλευση των Ηνωμένων Εθνών αναγνώρισε ότι ανεξάρτητα από το επίπεδο οικονομικής ανάπτυξης όλοι οι άνθρωποι έχουν το δικαίωμα πρόσβασης σε πόσιμο νερό σε ποσότητα και ποιότητα που να αντιστοιχεί με τις βασικές τους ανάγκες (UN Water Conference, Mar del Plata,1977), το 2002 αναγνωρίστηκε επισήμως η πρόσβαση σε επαρκές και ασφαλές νερό ως *θεμελιώδες ανθρώπινο δικαίωμα* (General Comment No. 15. The right to water. UN Committee on Economic, Social and Cultural Rights, November 2002) και το 2010, η Γενική Συνέλευση των Ηνωμένων Εθνών (Ψήφισμα 64/292), αναγνώρισε το ανθρώπινο δικαίωμα στο νερό, συμφωνώντας ότι *το καθαρό πόσιμο νερό και οι εγκαταστάσεις υγιεινής είναι απαραίτητα στοιχεία για την υλοποίηση όλων των ανθρώπινων δικαιωμάτων*.

Παράλληλα, σε πολλές χώρες και ενώσεις κρατών υπάρχουν αναλυτικά και δεσμευτικά νομικά πλαίσια που αφορούν πολλές παραμέτρους την ρύπανσης των υδάτων. Εντούτοις, ο δρόμος είναι πάρα πολύ μακρύς μέχρι να διασφαλιστεί η πολυπόθητη πρόσβαση σε ασφαλές πόσιμο νερό σε όλο τον ανθρώπινο πληθυσμό με την ταυτόχρονη διασφάλιση της ποιότητας των φυσικών οικοσυστημάτων. Συγκεκριμένα, για τα δυνητικά τοξικά στοιχεία, ακόμα και σε νομικά πλαίσια όπου έχουν τεθεί σαφή όρια ασφάλειας για το πόσιμο νερό, αυτά δεν βασίζονται σε εμπεριστατωμένες επιδημιολογικές μελέτες και αμφισβητούνται από την επιστημονική κοινότητα (Papazotos, 2021).

16

Η οικολογική και συνεπώς βιολογική αξία του νερού είναι θεμελιώδης. Ειδικότερα, για τον ενήλικο ανθρώπινο οργανισμό αποτελεί το 60-75 % κατ' όγκο ανάλογα την φυσική κατάσταση και την ηλικία, σε συγκεκριμένους ιστούς όπως ο εγκέφαλος μπορεί να φτάνει το 85%. Επιπροσθέτως, το νερό επειδή είναι ασυμπίεστο είναι απαραίτητο στην απαιτούμενη ποσότητα για την δομή, την στήριξη και την διατήρηση σταθερού όγκου ιστών και οργάνων. Αποτελεί βασικό συστατικό υγρών που προστατεύουν από βλάβες τις ευαίσθητες περιοχές και όργανα όπως είναι για παράδειγμα τα μάτια, η σπονδυλική στήλη με τον νωτιαίο μυελό, ο εγκέφαλος και οι αρθρικές περιοχές. Τέλος, αποτελεί βασικό συστατικό του πλάσματος του αίματος, της λέμφου αλλά και του κυτταροπλάσματος όλων ανεξαιρέτως των κυττάρων. Συνεπώς, είναι απολύτως απαραίτητο για να επιτελείται πληθώρα βιοχημικών αντιδράσεων και να διατηρούνται δομές του σώματος. Άρα σε συνθήκες έλλειψής του από τον οργανισμό εμφανίζονται συμπτώματα διαβαθμισμένης σοβαρότητας ανάλογα με το ποσοστό της έλλειψης, ξεκινώντας από τον πονοκέφαλο και την δυσκαμψία μέχρι και τον θάνατο αφού επηρεάζεται ποικιλοτρόπως η λειτουργία του ανθρώπινου σώματος.

Όλες οι βιοχημικές ιδιότητες του νερού σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα μελετώμενα από την παρούσα εργασία δυνητικά τοξικά στοιχεία έχουν αφενός την ιδιότητα να παραμένουν στο ανθρώπινο σώμα διατηρώντας την τοξικότητά τους για μεγάλα χρονικά διαστήματα και αφετέρου μπορούν να βιοσυσσωρεύονται και να συνεχίζουν να προκαλούν βλάβες για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά την έκθεση, τα καθιστά εξαιρετικά επικίνδυνα για την σωματική υγεία του ανθρώπου.

1.2 Δυνητικά τοξικά στοιχεία

Ο όρος δυνητικά τοξικά στοιχεία αναφέρεται σε μια ομάδα μετάλλων, μεταλλοειδών και λοιπών ιχνοστοιχείων που θα μπορούσαν να είναι τοξικά για τη ζωή ακόμα και όταν βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον όπως σε υδατικά διαλύματα και εδάφη. Ειδικότερα, ο όρος δυνητικά τοξικά στοιχεία χρησιμοποιείται ευρέως από τους ερευνητές ιδίως τα τελευταία δέκα χρόνια (Papazotos, 2021), αντικαθιστώντας τον προβληματικό, σύμφωνα με τη σύγχρονη διεθνή βιβλιογραφία, όρο βαρέα μέταλλα (Pourret and Hursthouse 2019, Papazotos, 2021). Εντούτοις, τα δυνητικά τοξικά στοιχεία δεν έχουν μόνο αρνητικές επιπτώσεις για τη ζωή, αφού είναι απαραίτητα σε μικρή ποσότητα για διάφορες βιοχημικές και φυσιολογικές λειτουργίες στα φυτά, τα ζώα και τους ανθρώπους. Πολλά από αυτά συμμετέχουν στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και αποτελούν σημαντικό μέρος των ενζύμων, αλλά είναι ικανά να οδηγήσουν σε φυσική επιμόλυνση των υδάτων.

ομάδες, α) απαραίτητα: Cu, Zn, Co, Cr, Mn και Fe, (μέταλλα τα οποία πέρα από το επιτρεπόμενο όριο γίνονται τοξικά), β) μη απαραίτητα: Ba, Al, Li, γ) λιγότερο τοξικά: Sn και δ) εξαιρετικά τοξικά: Hg, Cd, Pb, As (Ali et al. 2019, Zwolak et al. 2019, Jiao et al. 2018, Nizami et al. 2018, Paul 2017).

Τα πιο σημαντικά δυνητικά τοξικά στοιχεία είναι τα As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, και Zn, εκ των οποίων τα πλέον μελετημένα είναι το As και ο Pb. Εντούτοις, στο σύνολό τους όλα τα προαναφερθέντα δυνητικά τοξικά στοιχεία εμφανίζουν αυξημένο επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια όσο η τεχνογνωσία και η ιατρική αναπτύσσονται ραγδαίως (Papazotos, 2021). Το γεγονός αυτό καθιστά την περιβαλλοντική διερεύνηση των δυνητικά τοξικών στοιχείων και τις επιπτώσεις τους στους ζώντες οργανισμούς ένα θέμα εξαιρετικά ενδιαφέρον και διεπιστημονικό για την επιστημονική κοινότητα, αποτελώντας μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στον τομέα της έρευνας. Χώρες όπως η Κίνα και οι ΗΠΑ έχουν βασίσει μεγάλο μέρος της έρευνας τους σε αυτά τα θέματα τα τελευταία χρόνια.

1.2.1 Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον

Οι κύριες πηγές επιμόλυνσης των υπόγειων υδάτων από δυνητικά τοξικά στοιχεία είναι:

Φυσικές: Οι φυσικές πηγές επιμόλυνσης των υδάτων είναι οι καιρικές συνθήκες, οι δασικές πυρκαγιές, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, οι βιογενείς πηγές και τα σωματίδια του εδάφους που δημιουργούνται από τον άνεμο. Μέσα στα πετρώματα, αυτά τα στοιχεία υπάρχουν με τη μορφή ανόργανων ενώσεων δηλαδή ορυκτολογικών φάσεων όπως οξυϋδροξείδια, σουλφίδια, πυριτικά, φωσφορικά άλατα, αλογονίδια, ανθρακικά, θειϊκά, αλλά και οργανικές ενώσεις.

Ανθρωπογενείς δραστηριότητες: Η βιομηχανική παραγωγή προϊόντων όπως η παραγωγή τσιμέντου, η βιομηχανία σιδήρου, οι ατμοηλεκτρικές μονάδες, η παραγωγή γυαλιού, οι βιομηχανίες χρωμάτων και βυρσοδεψίας είναι μερικές από τις αιτίες της περιβαλλοντικής ρύπανσης λόγω των δραστηριοτήτων των ανθρώπων. Επιπλέον, οι αγροτικές δραστηριότητες (γεωργικές και κτηνοτροφικές), άρδευση με λύματα, εξορυκτικές, μεταλλουργικές και μεταλλευτικές διεργασίες, εγκαταστάσεις αποτέφρωσης λάσπης απορριμμάτων, καύση καυσίμων, επιφανειακές εκπομπές επιβαρύνουν σημαντικά το περιβάλλον. Η κύρια οδός ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από δυνητικά τοξικάν μετάλλων στο περιβάλλον αυξάνεται συνεχώς, και ως εκ τούτου, η ικανότητα συγκράτησης στο έδαφος αυτών μειώνεται και το αποτέλεσμα είναι η έκπλυση τους στα υπόγεια ύδατα. Τα λιπάσματα και τα φυτοφάρμακα που εφαρμόζονται στα χωράφια περιέχουν

επίσης σημαντικές περιεκτικότητες δυνητικά τοξικών στοιχείων (Cr, Cd, Cu, Zn, Ni, Mn, Pb και As) (Galitskaya et al. 2017, Sharma et al. 2017).

1.2.2 Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία και οι επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία

Σύμφωνα με την Ντουλκέρη (2020), τα δυνητικά τοξικά στοιχεία που καταναλώνονται μέσα σε νερό προσροφόνται, απορροφόνται στο κύτταρο ή στα κυτταρικά τοιχώματα, σε επιφάνεια σώματος ή και σε ολόκληρο οργανισμό. Όπως προαναφέρθηκε, τα δυνητικά τοξικά στοιχεία όταν προσλαμβάνονται από τον ανθρώπινο οργανισμό σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικά και απαραίτητα για την ανάπτυξη και την επιβίωση του ανθρώπου σε αντίθεση με τα υψηλά επίπεδα όπου τα καθιστούν τοξικά. Ωστόσο, ο τρόπος και ο ρυθμός αφομοίωσης τους επηρεάζεται σημαντικά από περιβαλλοντικές συνθήκες και η αποτοξίνωση επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως η φάση αύξησης κατά την οποία οργανισμός εκτέθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις αλλά και το χρονικό διάστημα της έκθεσης. Επιπλέον, μέχρι σήμερα δεν έχουν γίνει επιδημιολογικές μελέτες για να διερευνηθεί σε βάθος το κατώφλι της συγκέντρωσης ανά δυνητικό τοξικό στοιχείο κάτω από το οποίο μπορεί να είναι ωφέλιμο για τη ζωή ή πάνω από το οποίο μπορεί να γίνει τοξικό και να προκαλέσει βλάβες. Στην παρούσα εργασία καταγράφονται οι συγκεντρώσεις σε χρονικό διάστημα δεκαπέντε χρόνων και αυτό έχει μεγάλη χρησιμότητα σε μελέτες βιοσυσσώρευσης. Αυτό ισχύει γιατί η έκθεση σε μία υψηλή συγκέντρωση προκαλεί διαφορετική αποθήκευση του δυνητικά τοξικού στοιχείου στους ιστούς και συμπερίληψή του στις βιοχημικές λειτουργίες του οργανισμού ανάλογα με τον χρόνο έκθεσης σε αυτήν, πόσο μάλλον εάν δεν μειώνεται ποτέ κατά την διάρκεια της ζωής του, και ως εκ τούτου δεν υπάρχει καμία δυνατότητα αποτοξίνωσης. Συνεπώς, στην διεθνή βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται οι όροι «οξεία τοξικότητα» και «χρόνια δηλητηρίαση» ανάλογα με την διάρκεια έκθεσης και «μητρική έκθεση» που αφορά έκθεση ζωικού εμβρύου σε δυνητικά τοξικά στοιχεία.

Οι Li et al. (2018) ανέφεραν ότι η κύρια αιτία για ασθένειες των ανθρώπινων οστών είναι η παρουσία των δυνητικά τοξικών στοιχείων πέρα από το επιτρεπόμενο όριο στο υδάτινο περιβάλλον (Li et al. 2018). Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία Pb, Hg, Cd, As και Cr στα ζωντανά κύτταρα προκαλούν κυτταροτοξικότητα και οξειδωτικό στρες, οδηγώντας σε βλάβες αντιοξειδωτικών, αναστολή ενζύμων, απόπτωση (προγραμματισμένος κυτταρικός θάνατος), απώλεια του μηχανισμού επιδιόρθωσης του DNA, δυσλειτουργία πρωτεϊνών και βλάβη της λιπιδικής υπεροξειδάσης και της μεμβράνης (Hernández-García et al. 2014).

19

Συγκεκριμένα, το Cr⁶⁺ είναι τοξικό με καρκινογόνες και μη καρκινογόνες επιπτώσεις για την υγεία και στην παρούσα εργασία συζητούνται οι μη καρκινογόνες. Έχει επιβεβαιωθεί η αιτιώδης σχέση μεταξύ της πρόσληψής του από τον οργανισμό με την ηπατική και την νεφρική βλάβη, την εσωτερική αιμορραγία και τις αναπνευστικές διαταραχές (Sharma et al., 2008). Επίσης, μια δόση μέσω πόσης 2-5 g μίας διαλυτής ένωσης Cr⁶⁺ μπορεί να είναι θανατηφόρα για έναν ενήλικα άνθρωπο, ενώ η λήψη λιγότερων από 2 g ένωσης του Cr⁶⁺ μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα νεφρά και στο ήπαρ μετά από 1-4 ημέρες έκθεσης (Katz and Salem 1994). Η τακτική και μακροχρόνια έκθεση σε Cr⁶⁺ οδηγεί σε δερματίτιδα και έλκη του δέρματος. Οι ενώσεις του Cr⁶⁺ είναι δραστικές σε ένα ευρύ φάσμα in vitro και in vivo δοκιμών γονιδιοτοξικότητας, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τις ενώσεις του Cr³⁺ (WHO, 2017).

Σε ότι αφορά τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για πόσιμο νερό, χρησιμοποιούνται ευρέως η ευρωπαϊκή οδηγία 2020/2184 και τα όρια του ΠΟΥ (ΠΟΥ, 2017). Ενδεικτικές παραμετρικές τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1 δυνητικά τοξικών στοιχείων και λοιπών χημικών παραμέτρων. Πίνακας 1.1: Ανώτατες επιτρεπτές τιμές μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων για χρήση αποβλήτων ως πόσιμο νερό.

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή
Αντιμόνιο	5 μg/L
Αρσενικό	10 µg/L
Σελήνιο	10 µg/L
Αργίλιο	200 µg/L
Σίδηρος	200 µg/L
Κάδμιο	5 μg/L
Χρώμιο	50 μg/L
Χαλκός	2000 μg/L
Μόλυβδος	10 µg/L
Υδράργυρος	1 μg/L
Νικέλιο	20 µg/L
Μαγγάνιο	50 μg/L
Νάτριο	200 mg/L
Κάλιο	12 mg/L
Νιτρικά	50 mg/L
Χλώριο	250 mg/L

2. Περιοχή μελέτης

2.1. Γεωγραφικά και Διοικητικά χαρακτηριστικά νομού Εύβοιας

Η νήσος Εύβοια βρίσκεται ανατολικά της Αττικής (Εικόνα 2.1) και είναι το δεύτερο σε έκταση νησί της Ελλάδας με επιφάνεια 3.903 km² (Βουτσής, 2011) και το έκτο της Μεσογείου. Μαζί με την νήσο Σκύρο και ένα μικρό τμήμα της ηπειρωτικής Στερεάς Ελλάδας αποτελούν τον νομό Ευβοίας με πρωτεύουσα την Χαλκίδα. Ο νομός ανήκει στην Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας και έχει πληθυσμό 207.735 κατοίκους (ΕΛΣΤΑΤ, 2021). Η νήσος Εύβοια έχει επίμηκες σχήμα με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ, ο άξονάς της είναι 160 km και χωρίζεται από την ηπειρωτική Ελλάδα από την Ευβοϊκή θάλασσα και συγκεκριμένα Βόρεια της Χαλκίδας, όπου βρίσκεται ο Πορθμός του Εύριπου, είναι ο Βόρειος Ευβοικός και Νότια του Πορθμού είναι ο Νότιος Ευβοϊκός Κόλπος. Στην ανατολική πλευρά της βρέχεται από το Αιγαίο Πέλαγος.

Το νησί έχει ποικίλη γεωμορφολογία και το ανάγλυφό του παρουσιάζει όλες τις πιθανές μορφές. Τα ψηλότερα βουνά είναι η Όχη (1398m), το Κανδήλι (1246 m), η Δίρφη (1743m), ο Όλυμπος (1172m) και το Τελέθριο (970 m). Στην Εύβοια υπάρχουν διάσπαρτες πεδινές εκτάσεις, υπάρχουν οι λίμνες Δύστος και Κανατάδικα και οι σημαντικότεροι ποταμοί είναι ο ο Κηρέας, ο Νηλέας, ο Λήλας, ο Μηλεύς, ο Σηπιάδας και ο Γερανίας.

2.2 Διοικητικά και Δημογραφικά χαρακτηριστικά

Στην παρούσα εργασία συγκεντρώθηκαν και μελετήθηκαν δεδομένα ερευνών που αφορούν τα υπόγεια νερά μεγάλου μέρους του Δήμου Διρφύων – Μεσσαπίων. Με την εφαρμογή του Ν. 3852 (ΦΕΚ 87/Α΄/7-6-2010) συστήθηκε ο νέος Δήμος Διρφύων – Μεσσαπίων με έδρα τα Ψαχνά, έκταση 779,86km² και πληθυσμό 15.435 μόνιμους κατοίκους, σύμφωνα με τα δημοσιευμένα προσωρινά αποτελέσματα της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής (ΕΛΣΤΑΤ) στις 19/07/2022. Τα Ψαχνά έχουν γεωγραφικό μήκος 23° 37' 58''E και γεωγραφικό πλάτος 38° 34' 58''N σύμφωνα με το παγκόσμιο γεωδαιτικό σύστημα αναφοράς του 1984 (WGS'84) (Εικόνα 2.2).

Στην ευρύτερη περιοχή ενδιαφέροντος ανήκουν οι οικισμοί που αναφέρονται στον Πίνακα 2 μαζί με τον πληθυσμό τους από τα οριστικά αποτελέσματα απογραφής πληθυσμού 2011 (ΕΛΣΤΑΤ), ενώ στις Εικόνες 2.2-2.3 παρουσιάζεται η ακριβής περιοχή μελέτης της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας μαζί με τους οικισμούς που βρίσκονται εντός των ορίων της.



Εικόνα 2.1: Η θέση της περιοχής μελέτης στον χάρτη της Ελλάδας (Παπαζώτος, 2020).



Εικόνα 2.2: Η περιοχή μελέτης στον νομό Ευβοίας (Παπαζώτος, 2020)



Εικόνα 2.3: Η περιοχή μελέτης και οι οικισμοί εντός των ορίων της.

Πίνακας 2.1: Δημογραφικά στοιχεία οικισμών

ΟΙΚΙΣΜΟΣ	ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ 2011
1. ΨΑΧΝΑ	5.766
2. ΠΟΛΙΤΙΚΑ	1.366
3. ΠΑΡΑΛΙΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ	172
4. ΚΑΣΤΕΛΛΑ	1.299
5. ΜΑΚΡΥΜΑΛΛΗ	231
6. ΤΡΙΑΔΑ	1.059
7. ΜΑΚΡΥΚΑΠΑ	917
8. ΚΟΝΤΟΔΕΣΠΟΤΙ	251
9. ΔΑΦΝΗ	27
10. ΚΥΠΑΡΙΣΣΙ	140
11. ΚΑΜΑΡΙΤΣΑ	415
12. ΣΤΑΥΡΟΣ	348
13. NEPOTPIBIA	353

ΑΘΡΟΙΣΜΑ:	12.344

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο μόνιμος πληθυσμός που κατοικεί στην περιοχή είναι 12.344 άνθρωποι. Βέβαια, είναι σημαντικό να τονιστεί με σαφήνεια ότι στο τμήμα που πραγματοποιείται η αγροτική εκμετάλλευση γης παράγονται μεγάλες ποσότητες αγροτικών και ζωικών προϊόντων που διατίθενται σε πολλές πόλεις όπως η Αθήνα, η Χαλκίδα και πολλούς οικισμούς του νομού Ευβοίας. Επιπλέον, τα υπόγεια νερά της περιοχής ενδιαφέροντος δεν χρησιμοποιούνται για την ύδρευση των οικισμών δεν είναι το υπόγειο νερό της περιοχής, αλλά υδροδοτούνται από υδρομάστευση πηγών της περιοχής Στενής Δίρφυος που βρίσκεται περίπου 18km ανατολικά της πόλης των Ψαχνών.

2.3 Γεωγραφία, Γεωμορφολογία και χρήσεις γης

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στο κέντρο της επικράτειας του Δήμου και περιλαμβάνει την λεκάνη απορροής Μεσσάπιου ποταμού η οποία αποτελείται από τον κάμπο των Ψαχνών, τον κάμπο της Τριάδας και την ΒΔ εγγύς πεδινή περιοχή εντός της οποίας βρίσκεται ο οικισμός Πολιτικά.

Η λεκάνη Ψαχνών ή Μεσσάπιου ποταμού έχει έκταση 670km² και ορίζεται βόρεια από την ορεογραμμή που σχηματίζουν οι κορυφές (μικρές και μεγάλες) των ορεινών όγκων του όρους Δίρφυος και Κανδηλίου, ανατολικά από την κορυφογραμμή της Δίρφυος, νότια από κορυφογραμμή χαμηλού υψομέτρου παράλληλα με την κοίτη του ποταμού Μεσσάπιου (ρέμα2) ξεκινώντας από τις πηγές του και δυτικά από την ακτογραμμή του Βόρειου Ευβοϊκού Κόλπου.



Εικόνα 2.4: Φυσιογραφικά χαρακτηριστικά ποταμού Μεσσάπιου (Μελέτη Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (2020)

Ο Μεσσάπιος ποταμός έχει συνολικό μήκος 33,99 km και αποτελείται από τρία τμήματα. Το ένα είναι ο ΝΑ κλάδος (ρέμα 2) του οποίου το κύριο σώμα έχει μήκος 20,53km και ξεκινά από τις πηγές πέριξ του οικισμού Μακρυκάπα και εκτείνεται έως την ένωσή τους στα Ψαχνά. Ο ΒΔ κλάδος (ρέμα 3) μήκους 9,25km εκτείνεται από την περιοχή της Μακρυμάλλης μέχρι την ένωση τους μέσα στην πόλη και ακολουθεί το τελικό τμήμα (ρέμα 1) για 4,22km μέχρι την εκβολή στον Β. Ευβοϊκό κόλπο. Η συνολική έκταση της λεκάνης απορροής είναι 216,09 km². Η μέση ετήσια φυσική απορροή του έχει εκτιμηθεί σε 81,90 εκ.m³/έτος σύμφωνα με τα Σχέδια Διαχείρισης Λεκανών Απορροής (ΣΔΛΑΠ) (Μελέτη Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (2020).

Το ήπιο ανάγλυφο, η σύσταση του εδάφους και η μεγάλες ποσότητες επιφανειακών και υπόγειων νερών είναι ο λόγος που η περιοχή καλύπτεται από μεταβατικές δασώδεις εκτάσεις, δάση κωνοφόρων και αγροτικές καλλιέργειες (Corine, 2012). Οι συνηθέστερες χρήσεις γης στα τμήματα εκτός οικισμού της περιοχής μελέτης είναι οι αγροτικές δραστηριότητες (γεωργικές καλλιέργειες και κτηνοτροφία). Στην Μεσσάπια πεδιάδα και εκατέρωθεν του ΝΑ κλάδου του ποταμού (ρέμα 3) όπου γίνεται εντατική αγροτική καλλιέργεια, σύμφωνα με στοιχεία του Οργανισμού Πληρωμών και Ελέγχου Κοινοτικών Ενισχύσεων Προσανατολισμού και Εγγυήσεων (ΟΠΕΚΕΠΕ) (https://www.opekepe.gr/el/) τα κυριότερα προϊόντα είναι τα σιτηρά και τα κηπευτικά (καρότα, πράσα, μπρόκολα, λάχανα, κουνουπίδια, κρεμμύδια), ενώ τα δευτερεύοντα είναι ελιές-λάδι και όσπρια (Papazotos et al., 2019). Στα BBΔ του κάμπου από τις πηγές του δυτικού κλάδου του ποταμού έως τα όρια του κάμπου κυριαρχεί η ελαιοκαλλιέργεια (Βασιλάκης, 2021).

Επιπροσθέτως σε όλη την περιοχή μελέτης είναι πολύ αναπτυγμένη η εκτροφή αιγοπροβάτων και πουλερικών και οι μονάδες ποικίλουν σε μέγεθος.

Επίσης, στην περιοχή υπάρχει έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα, η οποία έχει επιβαρύνει το περιβάλλον σποραδικά. Η μεταλλευτική δραστηριότητα και εκμετάλλευση των Fe-Ni-ούχων κοιτασμάτων είναι σημαντική και εξαιτίας της έχουν διαμορφωθεί ιδιαίτερες περιβαλλοντικές συνθήκες (Μεγρεμή, 2010, Βασιλείου, 2013).

Τέλος, στην ευρύτερη περιοχή μελέτης υπάρχουν μεταλλευτικές λίμνες (Βασιλείου, 2013, Vasileiou et al., 2014, Remoundaki et al., 2016), οι οποίες έχουν δημιουργηθεί μετά το πέρας της εκμετάλλευσης, από τις αποθέσεις των στείρων υλικών της εκσκαφής και του μεταλλεύματος χαμηλής περιεκτικότητας (Βασιλάκης, 2021).

2.4 Κλίμα

Το κλίμα είναι όλες οι μετεωρολογικές και ατμοσφαιρικές συνθήκες που επικρατούν σε μια περιοχή και αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της ποσότητας και του είδους βλάστησής και της διαβίωσης ζώων και ανθρώπων.

Η σημαντικότερη κλιματική παράμετρος είναι η θερμοκρασία, καθώς έχει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση του υδρολογικού ισοζυγίου μιας περιοχής. Η θερμοκρασία διαμορφώνει σε μεγάλο βαθμό την εξατμοδιαπνοή, την ηλιακή ακτινοβολία και την ταχύτητα του ανέμου (Φλόκας, 1994).

Όπως προκύπτει από την Εικόνα 2.5, οι υψηλότερες μέσες θερμοκρασίες παρατηρούνται τους θερινούς μήνες (Ιούνιο - Ιούλιο -Αύγουστο) με μεγαλύτερες μέσες μέγιστες θερμοκρασίες αυτές του Ιουνίου, Ιουλίου και Αυγούστου. Αντίθετα, οι ελάχιστες μέσες θερμοκρασίες παρατηρούνται τους χειμερινούς μήνες (Δεκέμβριο - Ιανουάριο - Φεβρουάριο) με χαμηλότερες μέσες θερμοκρασίες αυτές του Ιανουαρίου.

Τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα είναι οι διάφορες μορφές νερού, σε στερεή ή υγρή φάση που πέφτουν στην ατμόσφαιρα και απολήγουν τελικά στην επιφάνεια του εδάφους. Ο ''υετός'' είναι η μετρήσιμη ποσότητα νερού των κατακόρυφων ατμοσφαιρικών κατακτημνισμάτων (βροχή, χιόνι, χαλάζι κλπ.). Ο υετός μετριέται σε mm και αντιστοιχεί στην ποσότητα νερού (Kg) η οποία φτάνει σε 1m² επιφάνειας της γης (Φλόκας, 1994). Η ετήσια πορεία της βροχής στην περιοχή έρευνας ακολουθεί το Μεσογειακό τύπο κατά τον οποίον το μέγιστο και το ελάχιστο ύψος βροχής σημειώνεται κατά το χειμώνα και το καλοκαίρι, αντίστοιχα (Φλόκας, 1994).

Αναζητήθηκαν δεδομένα από τους μετεωρολογικούς σταθμούς της ΕΜΥ και επιλέχθηκε αυτός της Τανάγρας με μόνο κριτήριο την απόστασή του από την περιοχή των Ψαχνών μιας και είναι ο πλησιέστερος από όλους.

Σύμφωνα με την Εικόνα 2.6, το μέσο ετήσιο ολικό ύψος υετού είναι 464,5 mm. Οι ξηρότεροι μήνες είναι ο Ιούλιος και ο Αύγουστος με μέσο μηναίο υετό 9,8 mm, ενώ ο πιο υγρός είναι ο Δεκέμβριος με 78,4 mm.



Εικόνα 2.5: Ομβροθερμικό διάγραμμα μετεωρολογικού σταθμού Τανάγρας της ΕΜΥ για το διάστημα 1957 – 2010.





2.5 Γεωλογία και Τεκτονική

Στην Κεντρική Εύβοια εντοπίζεται πλήθος παλαιοτεκτονισμένων ενοτήτων τις οποίες η Ανωκρητιδική επίκλυση έχει ομογενοποιήσει (Παπανικολάου, 1986). Πιο συγκεκριμένα, στην Κεντρική Εύβοια απαντάται η Υποπελαγονική ενότητα, η ύπαρξη της οποίας περιορίζεται στο Τριαδικό-Ανω Ιουρασικό, ενώ μετά την Κενομάνια επίκλυση εντάσσεται στην ενότητα της Ανατολικής Ελλάδας.

Η λιθοστρωματογραφία της υποπελαγονικής ενότητας στην Κεντρική και Βόρεια Εύβοια, από τα παλαιότερα προς τα νεότερα στρώματα αποτελείται από (Κατσικάτσος και άλλοι, 1981, Κατσικάτσος, 1992):

Ι) Κλαστικά πετρώματα με ενστρώσεις ασβεστολίθων: Είναι Νεοπαλαιοζωϊκοί κλαστικοί σχηματισμοί, λίγο ή καθόλου μεταμορφωμένοι που βρίσκονται με ασυμφωνία επίκλυσης πάνω στο κρυσταλλικό υπόβαθρο. Το μέγιστο πάχος τους μπορεί να είναι μέχρι και εκατοντάδες μέτρα. Η

επίκλυση αυτή γίνεται άλλοτε στο Λιθανθρακοφόρο (Κεντρική Εύβοια) και άλλοτε στο Πέρμιο (Βόρεια Εύβοια). Στην Κεντρική Εύβοια εντοπίζονται μέσο-ανωλιθανθρακοφόροι σχηματισμοί με σχιστοψαμμίτες και σερικιτικούς σχιστόλιθους, με μέγιστο πάχος τα 700 m και κλαστικά πετρώματα με πολλές ανθρακικές ενστρώσεις του Περμίου. Στη Βόρεια Εύβοια που υπάρχουν ψαμμίτες, αρκόζες, αργιλικοί σχιστόλιθοι, με ανθρακικές ενστρώσεις του Περμίου, το πάχος τους είναι μέχρι και 400 m, εξαιτίας της ανισόπαχης απόθεσης και της διάβρωσής τους που πραγματοποιήθηκε κατά το Κατώτερο Τριαδικό.

ΙΙ) Κλαστικοί σχηματισμοί, πυριγενή πετρώματα και ασβεστόλιθοι: Οι οποίοι αποτελούνται από: α) αργιλοψαμμιτικά πετρώματα, β) βασικά πυριγενή πετρώματα με τόφφους, που είναι κυρίως υποθαλάσσιες εκχύσεις βασαλτικού μάγματος και γ) νηριτικούς ασβεστολίθους. Οι συγκεκριμένοι σχηματισμοί έχουν ηλικία Κατώτερου–Μέσου Τριαδικού, με πάχος που –κατά περιπτώσεις- ξεπερνά τα 500 m και βρίσκονται σε ασυμφωνία επίκλυσης πάνω στους παλαιότερους σχηματισμούς.

ΙΙΙ) Ασβεστόλιθοι και δολομίτες: Είναι ανθρακικά ιζήματα με πάχος έως και 1000 m, οι οποίοι έχουν αποτεθεί σε αβαθή θάλασσα που αποτελούσε εκτεταμένη υποθαλάσσια πλατφόρμα, ηλικίας Μέσου ΤριαδικούΑνώτερου Ιουρασικού.

Ι<u>V</u>) Οφιόλιθοι:</u> Βρίσκονται επωθημένοι πάνω σε προηγούμενους σχηματισμούς, οι οποίοι συνοδεύονται από ιζήματα βαθιάς θάλασσας στα οποία συμπεριλαμβάνονται και οι σχηματισμοί της Μαλιακής ενότητας. Το τεκτονικό κάλυμμα περιλαμβάνει σχηματισμούς ωκεάνιας προέλευσης, από οφιολιθικά πετρώματα και ιζήματα βαθιάς θάλασσας, που στο σύνολο τους αποτελούν ένα πρώιμο τεκτονικό κάλυμμα επωθημένο πάνω στην ανθρακική πλατφόρμα της Πελαγονικής ζώνης. Εκτεταμένες είναι οι εμφανίσεις του αλύμματος στην Κεντρική και Βόρεια Εύβοια. Οι οφιολιθικές μάζες με τα συνοδά ιζήματα βαθιάς θάλασσας που δημιουργήθηκαν με το κλείσιμο του ωκεανού της Αλμωπίας, σχεδόν στο σύνολό τους έχουν διαβρωθεί. Οι κατηγορίες των επωθημένων σχηματισμών είναι 1) ηφαιστειοϊζηματογενείς 2) μάζες υπερβασικών 3) διάφορες σειρές Τριαδικών-Ιουρασικών σχηματισμών βαθιάς θάλασσας. Όσον αφορά το οφιολιθικό κάλυμμα, παρά την προανωκρητιδική διάβρωσή του εμφανίζεται ιδιαίτερα εκτεταμένο στην Εύβοια. Αυτές οι οφιολιθικές μάζες συνίστανται κυρίως από σερπεντινιωμένους περιδοτίτες, που εγκλείουν κοιτάσματα μαγνησίτη.

<u>V) Ασβεστόλιθοι:</u> Η απόθεσή τους έλαβε χώρα από το Κενομάνιο μέχρι και το Μαιστρίχτιο και το πάχος τους είναι από 150 έως 600 m. Στην Κεντρική Εύβοια, στη βάση των επικλυσιγενών ασβεστολίθων, εντοπίζονται μεγάλα κοιτάσματα και εμφανίσεις Fe-Ni-ούχου μεταλλεύματος.

<u>VI) Φλύσχης</u>: Οι Άνω Κρητιδικοί ασβεστόλιθοι μεταβαίνουν βαθμιαία με κατεύθυνση από κάτω προς τα πάνω σε ιζήματα του φλύσχη, τα οποία συνίστανται κυρίως από συμπαγείς μάργες, που μεταπίπτουν σε μαργαϊκούς ψαμμίτες και ψαμμίτες.

29

<u>VII) Νεογενή ιζήματα:</u> Είναι λιμναία ιζήματα τα οποία εγκλείουν λιγνιτικά κοιτάσματα και σε ένα σημείο της περιοχής γινόταν εξόρυξη λιγνίτη κατά το παρελθόν. Συνίστανται κυρίως από μάργες, που εναλλάσσονται με αργίλους, ψαμμίτες και κροκαλοπαγή.

<u>VIII) Τεταρτογενή ιζήματα:</u> Είναι αλλουβιακές αποθέσεις και πλευρικά κορήματα μικρής έκτασης και πάχους και αποτελούνται από συνεκτικά κροκαλοπαγή, αργιλικά υλικά, ασύνδετες κροκάλες και χαλαρά αργιλοαμμώδη υλικά ασβεστολιθικής και οφιολιθική προέλευσης. Εντοπίζονται σε κοιλάδες και πεδιάδες (Κατσικάτσος κ.α.,1981).

Η γεωλογία της συγκεκριμένης περιοχής μελέτης παρουσιάζεται στον απλοποιημένο γεωλογικό χάρτη στην εικόνα 2.7.

Ο τεκτονισμός είναι καθοριστικός παράγοντας των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των καρστικών αγωγών και της διαμόρφωσης του επιπέδου βάσης του κάρστ. Η συγκεκριμένη περιοχή έχει υποστεί έντονο τεκτονισμό κατά τις γεωλογικές περιόδους και αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη εφιππεύσεων, επωθήσεων και ρηγμάτων. Για παράδειγμα, μετά την αλπική ορογένεση ακολούθησε μία περίοδος όπου οι τεκτονικές πιέσεις χαλάρωσαν και συνεπώς έγινε πολλαπλή διάρρηξη της περιοχής και δημιουργήθηκαν τεκτονικά κέρατα και τεκτονικές τάφροι. Ο ρηγματογόνος τεκτονισμός καθορίζει την ανάπτυξη του υδροφραφικού δικτύου και τις συνθήκες ανάπτυξης των υδροφόρων οριζόντων στην περιοχή μελέτης.



Εικόνα 2.7: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Ευβοίας (Παπαζώτος, 2020)

2.6 Υδρογεωλογία

Η ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών έχει γεωλογικούς σχηματισμούς που διακρίνονται σε υδροπερατούς, ημιπερατούς και υδατοστεγανούς (Τσιούμας και Ζόραπας, 2004, Δάνδολος και Ζόραπας, 2010). Στην Εικόνα 2.8 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή τους:

• Υδροπερατοί σχηματισμοί είναι οι αλλουβιακές αποθέσεις του Τεταρτογενούς, οι ψαμμίτες του Νεογενούς, τα κροκαλοπαγή, οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι και οι μεσοζωικοί ασβεστόλιθοι. Ο βαθμός υδροπερατότητάς τους ποικίλει και την μεγαλύτερη δυναμικότητα έχουν οι Τριαδικοί-Ιουρασικοί ασβεστόλιθοι εξαιτίας της μεγάλης επιφανειακής έκτασής τους και της υψηλής υδροπερατότητάς τους. Βέβαια, η τεκτονική καθορίζει την ανάπτυξη της καρστικοποίησης και συνεπώς την δημιουργία υδροφορέων.

 Ημιπερατοί σχηματισμοί είναι τα νεογενή ιζήματα, στα οποία εναλλάσσονται τα αδρομερή και λεπτομερή στοιχεία και ο μανδύας αποσάθρωσης του σχηματισμού του φλύσχη και των οφιολίθων.
Στα αδρομερή μέλη του Νεογενούς και με συγκεκριμένη διάταξη των εγγύς γεωλογικών σχηματισμών μπορούν να σχηματιστούν υδροφορείς με καλής ποιότητας υπόγειο νερό αλλά η απόδοση των υδροληπτικών έργων δεν είναι αρκετά ικανοποιητική.

Υδατοστεγανοί σχηματισμοί είναι τα νεογενή αργιλικά ιζήματα, ο φλύσχης και η σχιστοκερατολιθική διάπλαση.

Ανάλογα με την διάταξη των σχηματισμών δημιουργούνται υπόγειοι υδροφορείς σε βάθος που δεν είναι μεγάλο και σπάνια ξεπερνάει τα 50 m. Αρκετά πηγάδια και γεωτρήσεις στη λεκάνη Ψαχνών εκμεταλλεύονται υδροφόρους που βρίσκονται είτε σε οφιολίθους, είτε σε τεταρτογενείς γεωλογικούς σχηματισμούς οφιολιθικής προέλευσης.

Τα μεγάλα υδροφόρα συστήματα της Κεντρικής Εύβοιας είναι:

• Το καρστικό σύστημα Μαντουδίου: Τοποθετείται στην ΒΑ Εύβοια και δεν ανήκει στην μελετώμενη περιοχή.

• Το καρστικό σύστημα Δίρφυος: Βρίσκεται στην περιοχή του ομώνυμου βουνού το οποίο έχει έκταση 273km². Κατά τόπους, υπάρχουν είτε πολύ αβαθείς υδροφόροι στις Τεταρτογενείς και Νεογενείς αποθέσεις είτε βαθύτεροι επάλληλοι καρστικοί υδροφόροι με ή χωρίς υδραυλική επικοινωνία. Ο Δήμος Διρφύων - Μεσσαπίων και ο Δήμος Χαλκιδέων υδρεύονται από γεωτρήσεις που έχουν ανορυχθεί στη βάση του ορεινού όγκου.

Το σύστημα υδροφόρων οριζόντων τροφοδοτείται κατά βάση από ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, δεν γίνεται εντατική εκμετάλλευσή του και οι πλευρικές απορροές δημιουργούν πλούσιο δίκτυο υδατορεμάτων.

32



Εικόνα 2.8: Υδρολιθολογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Ευβοίας (Παπαζώτος, 2020).



Εικόνα 2.9: Υδατόρεμα του Μεσσάπιου ποταμού εντός της περιοχής του καρστικού συστήματος Δίρφυος σε υψόμετρο 730 m.

• Το κοκκώδες σύστημα των Ψαχνών: Περιλαμβάνει την ευρύτερη πεδινή έκταση των Ψαχνών και τη λοφώδη περιοχή στο βόρειο τμήμα της, δηλαδή το σύνολο της περιοχής ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης. Στην περιοχή υπάρχουν άφθονες πηγές που τροφοδοτούνται από τα κροκαλοπαγή των αποθέσεων του Νεογενούς. Το υδατικό σύστημα τροφοδοτείται από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, από πλευρική τροφοδοσία και από διηθήσεις υδατορεμάτων που πηγάζουν από το καρστικό σύστημα της Δίρφυος και διατρέχουν την περιοχή και έχει σημαντικές απολήψεις. Όμως οι πολλές γεωτρήσεις και φρεάτια σε συνδυασμό με την έντονη γεωργική δραστηριότητα της περιοχής δημιουργούν συνθήκες εντατικής εκμετάλλευσης και ευνοούν την θαλάσσια διείσδυση.

Στις τεταρτογενείς αποθέσεις στην πεδινή περιοχή δηλαδή όπου αυτές παρουσιάζουν σημαντική ανάπτυξη, πάχος και αποτελούνται από αδρομερές υλικό, διαμορφώνονται προσχωματικός υδροφόρος ορίζοντας και ο υδροφορέας έχει ικανοποιητική απόδοση και συνήθως είναι ελεύθερος.

Μία συνέπεια του μικρού βάθους του υδροφορέα είναι η τρωτότητά του σε οποιοδήποτε ρυπαντικό φορτίο.

2.7 Προηγούμενες έρευνες στην περιοχή ενδιαφέροντος

Η περιοχή που εξετάζεται στην παρούσα εργασία έχει μελετηθεί πολλάκις και από πολλούς φορείς/ερευνητές. Υπάρχουν έρευνες με γεωλογικό, ορυκτολογικό και υδρογεωλογικό αντικείμενο και αρκετές με αντικείμενο την ποιότητα υδάτων. Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί και ορισμένες που εξετάζουν την βιοδιαθεσιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε βρώσιμους καλλιεργούμενους και αυτοφυείς φυτικούς οργανισμούς της περιοχής.

Οι μελέτες που σχετίζονται με την γεωχημεία των υπόγειων υδάτων έχει αποκαλύψει αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο των κύριων ιόντων, όσο και δυνητικά τοξικών στοιχείων και λοιπών ιχνοστοιχείων στα υπόγεια νερά της Κεντρικής Εύβοιας. Πιο συγκεκριμένα έχουν αναφερθεί ιδιαιτέρως αυξημένες συγκεντρώσεις Cl⁻ (Βουτσής, 2011, Βασιλείου, 2013, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Χίου, 2015, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019 και Βασιλάκης, 2021), Na⁺ (Megremi et al., 2019, Βουτσής, 2011, Megremi, 2010, Βασιλείου, 2013, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Χίου, 2015, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019 και Βασιλάκης, 2021), NO₃ (Βουτσής, 2011, Βασιλείου, 2013, Χίου, 2015, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019 και Βασιλάκης, 2021), Cr (Megremi et al., 2019, Βουτσής, 2011, Megremi, 2010, Βασιλείου, 2013, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Χίου, 2015, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019), Cr⁶⁺ (Megremi, 2010, Βασιλείου, 2013, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Χίου, 2015, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019), ενώ άλλα κύρια στοιχεία, δυνητικά τοξικά στοιχεία και λοιπά ιχνοστοιχεία όπως Ca²⁺ (Megremi et al., 2019, Βουτσής, 2011, Megremi, 2010, Βασιλείου, 2013, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Χίου, 2015, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019, Βασιλάκης, 2021), Mg²⁺ (Megremi et al., 2019, Βουτσής, 2011, Megremi, 2010, Βασιλείου, 2013, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Χίου, 2015, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019, Βασιλάκης, 2021), SO₄²⁻ (Βουτσής, 2011, Βασιλείου, 2013, Χίου, 2015, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019, Βασιλάκης, 2021), As (Megremi et al., 2019, Megremi, 2010, Βασιλείου, 2013, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019 και Βασιλάκης, 2021), Ni (Βουτσής, 2011, Megremi, 2010, Βασιλείου, 2013, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Χίου, 2015, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019, Βασιλάκης, 2021), Se (Megremi, 2010, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Papazotos et al., 2019, Βασιλάκης, 2021), Li (Megremi, 2010, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Papazotos et al., 2019, Βασιλάκης, 2021) κ.α. παρουσιάζουν ενδιαφέρον.

Οι κύριοι παράγοντες που φαίνεται ότι ελέγχουν την υδρογεωχημεία της περιοχής και ως εκ τούτου και τις συγκεντρώσεις και την κινητικότητα χημικών στοιχείων στα υπόγεια νερά είναι η

αλληλεπίδραση νερού-πετρώματος-εδάφους, οι έντονες αγροτικές δραστηριότητες, η υπεράντληση του υδροφορέα, η θαλάσσια διείσδυση και η διεργασία της αντίστροφης κατιοανταλλαγής.

Η μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων σε συνδυασμό με το γεγονός ότι στην περιοχή καταναλώνονται όλα τα βρώσιμα καλλιεργούμενα και αυτοφυή φυτά είτε από ανθρώπους είτε από οικόσιτα ζώα, είναι πολύ σημαντική. Η είσοδος τέτοιων στοιχείων στις τροφικές αλυσίδες και κατ' επέκταση στα τροφικά πλέγματα είναι κομβικής σημασίας για τους εμπλεκόμενους οργανισμούς γιατί τα στοιχεία αυτά ενοχοποιούνται για οξεία ή χρόνια τοξικότητα καθώς μπορούν να εμπλακούν σε πολλές και σημαντικές φυσιολογικές λειτουργίες και βιομόρια. Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε πολλές και διαφορετικές χώρες του κόσμου όπως Αργεντινή (Ceballos et al., 2021), Πακιστάν (Ullah et al., 2022), Νιγηρία (Ogarekpe et al., 2023), Ινδία (Faizal Khan et all., 2021) και Κίνα (Xu et al., 2023, Li et al., 2022) είναι χρήσιμες γιατί περιλαμβάνουν εξισώσεις που συσχετίζουν την παρουσία δυνητικά τοξικών στοιχείων στο νερό που χρησιμοποιεί ένας ανθρώπινος οργανισμός με τις επιπτώσεις και τους πιθανούς κινδύνους που διατρέχει η υγεία του και μπορούν να εφαρμοστούν σε κάθε περιοχή του κόσμου που υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα.

2.8 Σκοπός Εργασίας

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι α) να πραγματοποιηθεί χωροχρονική ανάλυση δυνητικά τοξικών στοιχείων και λοιπών ιχνοστοιχείων που εντοπίζονται στο υπόγειο νερό στην πολύ-μελετημένη τα τελευταία χρόνια ευρύτερη περιοχή Ψαχνών-Πολιτικών Κεντρικής Εύβοιας και β) να εκτιμηθεί ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία εξαιτίας της χρήσης του υπόγειου νερού. Κύριος στόχος της εργασίας είναι να συμβάλλει στην καλύτερη κατανόηση της παρουσίας των δυνητικά τοξικών στοιχείων στο περιβάλλον και στην προστασία της δημόσιας υγείας και συγκεκριμένα των ανθρώπων που διαβιούν ή παραθερίζουν στην περιοχή μελέτης και όσων καταναλώνουν τα γεωργικά προϊόντα που παράγονται εκεί.

Η πληθώρα υπαρχουσών μελετών αποτελεί μια «μοναδική κληρονομία», η οποία μπορεί να παράσχει μεγάλη ποσότητα πρωτογενών ποιοτικών δεδομένων (δηλαδή φυσικοχημικές και χημικές παραμέτρους) από τα υπόγεια νερά δίνοντας τη δυνατότητα σε έναν ερευνητή να λάβει υπόψιν του και τη συνιστώσα του χρόνου που μέχρι σήμερα στην πλειονότητα των εργασιών αμελείται συστηματικά εξαιτίας του χρονοβόρου και κοστοβόρου πλήρους προσδιορισμού πολλών χημικών παραμέτρων σε συνδυασμό με την έλλειψη τεχνογνωσίας του παρελθόντος. Έως τώρα, η ανάλυση που πραγματοποιείται στην πλειονότητα των εργασιών αφορά την αποτύπωση των υδρογεωχημικών συνθηκών κατά τη διάρκεια μιας δειγματοληψίας και σε μια δεδομένη στιγμή. Στο πλαίσιο της

36
παρούσας εργασίας και για πρώτη φορά θα συλλεχθούν και θα αναλυθούν όλα τα δεδομένα των φυσικοχημικών και χημικών παραμέτρων των ί δειγμάτων που έχουν συλλεχθεί από τα υπόγεια υδροφόρα συστήματα της ευρύτερης περιοχής Ψαχνών – Πολιτικών σε ένα χρονικό εύρος δεκαπέντε ετών ώστε να διερευνηθεί χρονικά και χωρικά το υδρογεωχημικό αποτύπωμα της παρουσίας και κινητικότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων στα φυσικά νερά και θα εκτιμηθεί ο κίνδυνος της ανθρώπινης υγείας από τη χρήση του νερού για διάφορους σκοπούς.

Εφεξής, θα δημιουργηθεί υδρογεωχημική βάση δεδομένων από την εν λόγω περιοχή μελέτης, η οποία θα είναι διαθέσιμη για περαιτέρω μελέτη στους τομείς της υδρογεωχημείας, της επιδημιολογίας, βιοστατιστικής επιδημιολογίας, οικολογίας και γενικά των επιστημονικών κλάδων που μελετούν την σχέση των υδάτινων πόρων με την φυσιολογία και την διαβίωση των οργανισμών. Η διάρθρωση της εργασίας αποτελείται από τα ακόλουθα έξι κεφάλαια:

• Στο πρώτο κεφάλαιο αναδεικνύεται ο ρόλος και η αξία του νερού στα φυσικά οικοσυστήματα και την ζωή του ανθρώπου, έχει γίνει βιβλιογραφική έρευνα σχετικά με τα δυνητικά τοξικά στοιχεία, την παρουσία τους στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον και τις επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται τα γεωγραφικά και διοικητικά χαρακτηριστικά του νομού Ευβοίας και στην συνέχεια τα διοικητικά και δημογραφικά χαρακτηριστικά και η γεωγραφία, γεωμορφολογία, οι χρήσεις γης, το κλίμα, η γεωλογία, η τεκτονική και η υδρογεωλογία της περιοχής μελέτης. Επίσης σε αυτό το κεφάλαιο δίνεται μία γενική εικόνα από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή και χρησιμοποιήθηκαν στην συγγραφή της παρούσας εργασίας αλλά και του σκοπού και του στόχου της.

• Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πηγές, και ο τρόπος συλλογής των δεδομένων και το μεθοδολογικό πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις των υπόγειων νερών και τα περιγραφικά στατιστικά τους, πραγματοποιείται χρονική και χωρική ανάλυση των μελετώμενων φυσικών και χημικών παραμέτρων αλλά και συσχέτιση των παραμέτρων αυτών. Τέλος εκτιμώνται οι κίνδυνοι και οι επιπτώσεις της ποιότητας του νερού στην δημόσια υγεία.

Στο πέμπτο κεφάλαιο συζητούνται και ερμηνεύονται τα αποτελέσματα.

Στο έκτο κεφάλαιο συνοψίζονται τα κύρια συμπεράσματα της παρούσας
 μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας.

37

3. Μεθοδολογία

3.1 Συλλογή Δεδομένων

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας αναζητήθηκαν ερευνητικές εργασίες και επιστημονικές μελέτες των οποίων το θέμα να σχετίζεται με την ποιότητα των υπόγειων νερών και ειδικότερα με την παρουσία δυνητικά τοξικών μετάλλων στα νερά στην Κεντρικής Ευβοίας και συγκεκριμένα στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών -Πολιτικών Ευβοίας.

Από αυτές αντλήθηκαν πολύτιμες πληροφορίες για την γεωχημεία με έμφαση στην υδρογεωχημεία και αξιοποιήθηκαν ιδιαιτέρως τα πρωτογενή δεδομένα στα δυνητικά τοξικά στοιχεία, γενικά και ειδικά όταν αυτά εντοπίζονται σε υπόγεια νερά. Επιπλέον, εξαιρετικά ενδιαφέρουσες είναι οι εργασίες που αναφέρονται στην βιοδιαθεσιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε βρώσιμους φυτικούς οργανισμούς στην περιοχή μελέτης, αυτές που αφορούσαν τις επιπτώσεις των εντατικών γεωργικών εκμεταλλεύσεων που γίνονται στην Μεσσαπία πεδιάδα και τον κάμπο Τριάδας στην ποιότητα των υπόγειων νερών, αλλά και όσες παρουσιάζουν χωρική κατανομή φυσικοχημικών και χημικών παραμέτρων στην περιοχή μελέτης.

Αρκετές από αυτές τις εργασίες αφορούσαν πιο ευρεία περιοχή μελέτης ή είχαν και άλλα αντικείμενα έρευνας επιπλέον του ζητούμενου θέματος αλλά αυτό δεν αναιρεί το γεγονός ότι η πληροφορία που αντλείται από αυτές είναι ιδιαιτέρως σημαντική για τους ερευνητές που θα εργαστούν και θα μελετήσουν σχετικά θέματα σε αυτή την περιοχή και ενδεχομένως θα τους διαφωτίσει σε προβλήματα που θα αναμένεται να κληθούν να αντιμετωπίσουν.

Η παρούσα χωροχρονική ανάλυση δυνητικά τοξικών στοιχείων στα υπόγεια νερά της μελετώμενης περιοχής της κεντρικής Εύβοιας περιλαμβάνει δεδομένα από αναλύσεις νερών από οκτώ (8) Μεταπτυχιακές διπλωματικές εργασίες και Διδακτορικές διατριβές, οι οποίες συλλέχθηκαν, ταξινομήθηκαν σε πίνακα και αναλύθηκαν (Πίνακας 3.1). Όπως προαναφέρθηκε, στις περισσότερες εργασίες έχουν αναλυθεί περισσότερα δεδομένα από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία όπως για παράδειγμα ισοτοπικά δεδομένα, δείγματα εδάφους, δείγματα επιφανειακών νερών, δείγματα νερού από το δίκτυο ύδρευσης, δείγματα υπόγειων νερών εκτός της περιοχής μελέτης.

Στην παρούσα εργασία συλλέχθηκαν συνολικά εκατόν εβδομήντα έξι (176) δείγματα από νερά πηγών, πηγαδιών και γεωτρήσεων από την ευρύτερη περιοχή Ψαχνών-Πολιτικών της κεντρικής Ευβοίας (Εικόνα 3.1), καλύπτουν ένα χρονικό διάστημα από το έτος 2005 έως το 2019 και ταξινομούνται όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1:

38

Πίνακας 3.1: Συλλογή δεδομένων δειγμάτων υπόγειου νερού ταξινομημένη ανά έτος και ερευνητή που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία και αφορούν την ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών.

	ΑΡΙΘΜΟΣ				
EPEYNA	ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ		ΜΗΝΑΣ		
	ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ	ΕΤΟΣ	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ		
Βουτσής, 2011	24	2005	ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ		
Megremi, 2010	5	2006	ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ		
Megremi, 2010	3	2006	ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ		
Βουτσής, 2011	21	2006	ΑΠΡΙΛΙΟΣ		
Megremi, 2010	4	2007	ΜΑΡΤΙΟΣ		
Megremi, 2010	15	2009	ΜΑΙΟΣ		
Megremi, 2010	16	2009	ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ		
Βασιλείου, 2013	4	2012	ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ		
Economou-Eliopoulos et al.,					
2014	8	2012	ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ		
Βασιλείου, 2013	9	2013	ΑΠΡΙΛΙΟΣ		
Χίου, 2015	8	2014	ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ		
Φιλίππου, 2015	11	2015	ΑΠΡΙΛΙΟΣ		
Papazotos et al., 2019	5	2016	ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ		
Papazotos et al., 2019	19	2017	ΙΟΥΝΙΟΣ		
Papazotos et al., 2019	10	2017	ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ		
Βασιλάκης, 2021	14	2019	ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ		
ΣΥΝΟΛΟ:	<u>176</u>				
<u>ΧΡΟΝΙΚΟ ΕΥΡΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ:</u>		<u>2005-2019</u>			



Εικόνα 3.1: Χωρική κατανομή του συνόλου δειγμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων νερού ταξινομήθηκαν σε πίνακα με χρονολογική σειρά από τα παλιότερα προς τα νεότερα και δημιουργήθηκαν στήλες με επιλεγμένες φυσικοχημικές και χημικές παραμέτρους σ και δίνονται ακολούθως μαζί με τις μονάδες μέτρησής τους: D.O. (mg/L), TDS (mg/L), E.C. (µS/cm), pH, Eh, Ca²⁺ (mg/L), Mg²⁺ (mg/L), Na⁺ (mg/L), K⁺ (mg/L), NO₃⁻ (mg/L), NO₂⁻ (mg/L), NH₄⁺ (mg/L), Cl⁻ (mg/L), SO₄²⁻⁻ (mg/L), HCO₃⁻ (mg/L), PO₄³⁻ (mg/L), Ag (µg/L), As (µg/L), B (µg/L), Ba (µg/L), Br (µg/L), Cd (µg/L), Co (µg/L), Cr (µg/L), Cr⁶⁺ (µg/L), Cu (µg/L), Fe (µg/L), Li (µg/L), Mn (µg/L), Mo (µg/L), Ni (µg/L), P (µg/L), Pb (µg/L), Sb (µg/L), Se (µg/L), Si (µg/L), Sr (µg/L), U (µg/L), V (µg/L) και Zn (µg/L). Η επιλογή των παραπάνω παραμέτρων έγινε γιατί α) πρόκειται για αυτά που έχουν μετρηθεί στα περισσότερα από τα δείγματα, β) είναι επαρκή για την παρούσα εργασία και γ) αποτελούν τις πιο σημαντικές παραμέτρους τόσο για την κατανόηση της γεωχημείας, όσο και για την υγεία των ανθρώπων που διαβιούν στην περιοχή.

Τέλος, χρειάζεται να αναφερθούν οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε μία έρευνα για να προσδιοριστεί η κάθε μία φυσική ή χημική παράμετρος. Παρατηρείται πως και στις 8 εργασίες όσα από τα μεγέθη D.O., T.D.S., E.C., pH και Eh μετρήθηκαν, η μέτρησή τους έγινε στο πεδίο με φορητά όργανα τύπου «πολύμετρο» (Πίνακας 3.2). Τα κύρια ιόντα προσδιορίστηκαν με έξι διαφορετικές μεθόδους ανάλογα τον ερευνητή. Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία μετρήθηκαν από τους Megremi (2010), Βασιλείου (2013), Economou-Eliopoulos et al. (2014), Φιλίππου (2015), Papazotos et al. (2019) και Βασσιλάκης (2019) με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αν και οι Economou-Eliopoulos et al. (2014) χρησιμοποίησαν φασματομετρία ατομικής απορρόφησης και φασματοφωτομετρία για τον προσδιορισμό του Cr και Cr⁶⁺ αντίστοιχα για μεγαλύτερη ακρίβεια. Ο Βουτσής (2011) χρησιμοποίησε φασματομετρία ατομικής απορρόφησης για όσα δυνητικά τοξικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία ανάλυσε και η Χίου (2015) μέτρησε τρία στοιχεία με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Cr, Fe, Ni) και με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα το Cr⁶⁺.

	Βουτσής. Megremi, Βασιλείου.		Economou-	Χίου.	Φιλίππου.	apazotos et al	Βασιλάκης.	
	2011	2010	2013	Eliopoulos et al., 2014	2015	2015	2019	2021
D.O. (mg/L)								In situ
TDS (mg/L)		In situ						
E.C. (µS/cm)			In situ			In situ	In situ	
pН	In situ				In situ			In situ
Eh		In situ		In situ				
Ca ²⁺ (mg/L)	.		т		т			Ŧ
Mg ² + (mg/L)	Ψ.Α.Α.	ICP-MS	т	ICP-MS	т		ΦΑΑ	
Na ⁺ (mg/L)	Φλογ/τρία		Φλογ/τρία		Φλογ/τρία	Ιοντ. Χρ.		Φλογ/τρία
NO ³ (mg/L)	Φασματοφ.		Φασματοφ.					Φασματοφ.
NO²⁻ (mg/L)							Φασματοφ.	
NH ⁴⁺ (mg/L)								
Cl (mg/L)	Maguarada		т	ICP-MS	т		т	т
SO₄²⁻ (mg/L)	Φασματοφ.		Φασματοφ.		Ιοντ. Χρ.		Θολ.Μ.	Φασματοφ.
HCO ₃ ⁻ (mg/L	т		т		т		т	т
PO ₄ ⁻ (mg/L)	Φασματοφ.						Φασματοφ.	

Πίνακας 3.2: Μέθοδοι προσδιορισμού των παραμέτρων σε κάθε μία από τις 8 ερευνητικές εργασίες στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

	Βουτσής,	Megremi,	Βασιλείου,	Economou-	Χίου,	Φιλίππου,	apazotos et al	Βασιλάκης,
	2011	2010	2013	Eliopoulos et al., 2014	2015	2015	2019	2021
Ag (µg/L)								
As (µg/L)			ICP-MS			ICP-MS		
Β (μg/L)		ICP-IVIS						
Ba (µg/L)				ICP-MIS		ICP-MS		ICP-MS
Br (µg/L)								
Cd (µg/L)								
Co (µg/L)	Ф.А.А.	ICP-IVIS		ICP-MS				
Cr (µg/L)				Ф.А.А.	Ф.А.А.			
Cr⁶ ⁺ (µg/L)				Φασματοφ.	ICP-MS	ICP-IVIS		
Cu (µg/L)		ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS				
Fe (µg/L)	Φ.Α.Α.				Ф.А.А.			
Li (µg/L)							ICP-MS	
Mn (µg/L)	Ф.А.А .	ICP-IVIS	ICP-MS	ICP-IVIS		ICP-MS		
Mo (µg/L)								
Ni (µg/L)	Ф.А.А.		ICP-MS		Ф.А.А.	ICP-MS		
Ρ (µg/L)		ICP-MS		ICP-MS				ICP-MS
Pb (μg/L)	Ф.А.А.		ICP-MS			ICP-MS		
Sb (µg/L)								
Se (µg/L)		ICP-MS						
Si (µg/L)				ICP-MS		ICP-MS		
Sr (µg/L)								
U (μg/L)		ICP-MS						
V (μg/L)								
Zn (µg/L)	Ф.А.А.	ICP-MS		ICP-MS		ICP-MS		
Φλογοφωτ	τομετρία			Φλον/τα	ρία			
φασματομ	ετρίας ατομι	κής απορρόα		Φ.Α.Α.				
τιτλοδότης	ση		т					

φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης	Ф.А.А.
τιτλοδότηση	т
θολομετρική μέθοδος	Θολ.Μ.
φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα	ICP-MS
φασματοφωτομετρία	Φασματοφ.
ιοντική χρωματογραφία	Ιοντ. Χρ.
In situ	In situ

3.2 Στατιστική Ανάλυση Δεδομένων

Αφού καταχωρήθηκαν τα πρωτογενή δεδομένα από τις οκτώ προαναφερθείσες έρευνες και τα εκατόν εβδομήντα έξι επιλεγμένα δείγματα, προσδιορίστηκε η Μέση Τιμή (Μ.Τ.) κάθε μεγέθους ανά ημερολογιακό έτος και ακολούθως υπολογίστηκε η ποσοστιαία επί τοις εκατό μεταβολή της Μ.Τ. κάθε μεγέθους σε κάθε ζεύγος διαδοχικών ετών μέτρησης. Οι ενδιάμεσες χρονιές 2008, 2010, 2011 και 2018 δεν πραγματοποιήθηκαν καθόλου μετρήσεις σε καμία από τις οκτώ προαναφερθείσες έρευνες, και ως εκ τούτου τα ζεύγη στα οποία υπολογίστηκε η ποσοστιαία μεταβολή είναι τα ακόλουθα: 2005-2006, 2006-2007, 2007-2009, 2009-2012, 2012-2013, 2013-2014, 2014-2015, 2015-2016, 2016-2017 και 2017-2019.

Η συλλογή και επεξεργασία δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα Microsoft Excel, οι χωρικές αναλύσεις και η δημιουργία χαρτών με το λογισμικό ArcGIS pro και η στατιστική ανάλυσή τους με το στατιστικό λογισμικό SPSS.

Για να κατανοηθεί το σύνολο των δειγμάτων και των τιμών των φυσικοχημικών παραμέτρων υπολογίστηκαν τα ακόλουθα στατιστικά μεγέθη: μέση τιμή, τυπική απόκλιση, μέγιστη και ελάχιστη τιμή, εύρος, διάμεσος και τεταρτημόρια. Αναλυτικότερα:

Μέση τιμή: Ορίζεται ως το άθροισμα των παρατηρήσεων δια του πλήθους αυτών. Συμβολίζεται με \bar{x} και ο μαθηματικός της τύπος είναι:

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} t_i$$

Τυπική απόκλιση: Είναι το μέτρο της διασποράς των τιμών σε σχέση με την τιμή του μέσου όρου. Συμβολίζεται με το S και ο μαθηματικός της τύπος είναι:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - x)}$$

Μέγιστη τιμή: Είναι η μεγαλύτερη τιμή του δειγματικού χώρου και κατά συνέπεια αποτελεί το ανώτατο όριο των δειγματικών τιμών.

Ελάχιστη τιμή: Είναι η μικρότερη τιμή του δειγματικού χώρου και κατά συνέπεια αποτελεί το κατώτατο όριο των δειγματικών τιμών.

Εύρος: Είναι η διαφορά της ελάχιστης από τη μέγιστη τιμή και υπολογίζεται από τη ακόλουθη σχέση: Εύρος = Μέγιστη τιμή – Ελάχιστη τιμή. **Διάμεσος:** Πρόκειται για το πιο αντιπροσωπευτικό μέτρο της στατιστικής γιατί δεν επηρεάζεται από ακραίες τιμές. Είναι η μεσαία παρατήρηση σε ένα δειγματικό χώρο ν παρατηρήσεων που έχουν διαταχθεί σε αύξουσα σειρά, όταν το ν είναι περιττός αριθμός, ή ο μέσος όρος (ημι-άθροισμα) των δυο μεσαίων παρατηρήσεων όταν το ν είναι άρτιος αριθμός.

Τεταρτημόρια: Πρόκειται για τις τιμές της παραμέτρου οι οποίες χωρίζουν το σύνολο των τιμών της σε 4 ισοπληθείς ομάδες. Το πρώτο τεταρτημόριο (Q1) αποτελείται από το 25% των τιμών, το δεύτερο τεταρτημόριο (Q2) από το 50% των τιμών και συμπίπτει με τη διάμεσο, το τρίτο τεταρτημόριο (Q3) από το 75% των τιμών και τέλος το τέταρτο τεταρτημόριο (Q4) συμπίπτει με τη μέγιστη τιμή.

Στα πλαίσια της στατιστικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων υπόγειων νερών χρησιμοποιήθηκε και εφαρμόστηκε και ο **συντελεστής συσχέτισης κατά Pearson.** Πρόκειται για ένα μέγεθος που μετρά τη συσχέτιση μεταξύ δύο παραμέτρων. Οι τιμές που λαμβάνει είναι μεταξύ του -1 και +1. Αναλυτικότερα, οι αρνητικές τιμές φανερώνουν αντίστροφη συσχέτιση. Η συσχέτιση θεωρείται πολύ ισχυρή, ισχυρή, μέτρια, ασθενής και πολύ ασθενής, όταν ο συντελεστής έχει τις τιμές |0,8-1|, |0,6-0,79|, |0,4-0,59|, |0,2-0,39| και |0-0,19|αντίστοιχα (Evans, 1996). Εντούτοις, κατά κανόνα ένας στατιστικά σημαντικός συντελεστής συσχέτισης με τιμή > |0,5|υποδηλώνει ισχυρή και μη τυχαία συσχέτιση ανάμεσα σε δυο παραμέτρους. Ο μαθηματικός τύπος που υπολογίζει τον συντελεστή συσχέτισης κατά Pearson

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\mathbf{x}_i - \overline{\mathbf{x}}) (\mathbf{y}_i - \overline{\mathbf{y}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (\mathbf{x}_i - \overline{\mathbf{x}})^2 \sum_{i=1}^{n} (\mathbf{y}_i - \overline{\mathbf{y}})^2}}$$

και r_{xy} =συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των παραμέτρων x και y, n=πλήθος δειγμάτων, x_i=μεμονωμένη τιμή της παραμέτρου x, \overline{x} =μέση τιμή της παραμέτρου x, y_i=μεμονωμένη τιμή της παραμέτρου y, και \overline{y} =μέση τιμή της παραμέτρου y.

3.3 Υπολογισμός δεικτών για την εκτίμηση κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία

Η εκτίμηση του κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία από την ρύπανση των νερών βασίστηκε σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί σε περιοχές της Αργεντινής (Ceballos et al., 2021), του Πακιστάν (Ullah et al., 2022), της Νιγηρίας (Ogarekpe et al., 2023), της Ινδίας (Faizal Khan et all., 2021) και της Κίνας (Xu et al., 2023, Li et al., 2022).

Δόση αναφοράς (RfD): η μέγιστη αποδεκτή από του στόματος δόση τοξικής ουσίας και συγκεκριμένα για τα NO₃⁻ και ομοίως για το Cr⁶⁺ είναι **RfD**_{NO3}⁻=1.60 mg/kg*day (USEPA 2014).

Μέση ημερήσια προσλαμβανόμενη δόση από κατάποση (CDI_{κατάποσης})

σύμφωνα με την σχέση (USEPA 2014): $CDI_{κατ/σης} = C_{NO3}^{-*} IR^* ED^* EF / BW^* AT$ (1)

όπου CDI (Chronic daily intake): Χρόνια ημερήσια πρόσληψη (mg/L*day),

C: Συγκέντρωση NO₃⁻ ή του Cr⁶⁺ (mg/L) νερό,

IR (Ingestion rate): Ρυθμός κατάποσης (L/μέρα),

ED (Exposure duration): Χρονικό διάστημα έκθεσης (έτη),

EF (Exposure frequency): Συχνότητα έκθεσης (μέρες/έτος),

BW (Body weight): Μάζα σώματος (kg),

AT (Average time): Μέσο χρονικό διάστημα (μέρες).

Η CDI_{κατ/σης} υπολογίζεται για ενήλικες και παιδιά χρησιμοποιώντας την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της C_{NO3⁻/Cr6+} και οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Το κλάσμα που έχει αριθμητή την CDI_{κατ/σης} και παρονομαστή την RfD συμβολίζεται με **HQ_{κατ/σης}** (Hazard quotient) και οι τιμές του περιγράφουν τον κίνδυνο για την υγεία από την συγκεκριμένη χρήση και με την συγκεκριμένη συγκέντρωση.

Η σχέση είναι $HQ_{\kappa\alpha\tau/\sigma\eta\varsigma} = CDI_{\kappa\alpha\tau/\sigma\eta\varsigma} / RfD_{NO3-/Cr6+}$

Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν για τους ενήλικες IR=1,5L/μέρα, ED=30 έτη, EF=365 μέρες/έτος, AT=ED*365 (μέρες) και BW=70 kg και για τα παιδιά 6 ετών IR=0,85L, ED=6 έτη, EF=365 μέρες, AT=ED*365 (μέρες) και BW=22,5 kg.

Μέση ημερήσια προσλαμβανόμενη δόση διαδερμικής απορρόφησης (CDI_{διαδ/κής}) σύμφωνα με την σχέση (USEPA 2014):

$CDI_{\delta \iota \alpha \delta / \kappa \eta c} = C * SA * Kp * ABS * ET * EF * EP * CF / BW * AT$

(3)

όπου CDI_{διαδ/κής} (Chronic daily intake): Χρόνια ημερήσια πρόσληψη διαδερμικής απορρόφησης (mg/L*day),

C: Συγκέντρωση $Cr^{6+}/NO_{3-}(mg/L)$ στο νερό,

SA (Skin area): Εμβαδό δέρματος που έρχεται σε επαφή με το νερό (cm²),

Kp (Permeability coefficient): Συντελεστής διαπερατότητας (cm/hour),

ABS: Παράγοντας διαδερμικής απορρόφησης (-),

(2)

ET (Exposure time): Χρόνος έκθεσης σε κάθε μπάνιο (h/event),

EF (Annual exposure frequency): Ετήσια συχνότητα έκθεσης (μέρες/έτος),

EP (Exposure period): Χρονικό διάστημα έκθεσης (έτη),

CF (unit conversion factor): Συντελεστής μετατροπής μονάδας (L/cm³),

BW (Body weight): Μάζα σώματος (kg),

AT (Average time): Μέσο χρονικό διάστημα (μέρες).

Το κλάσμα που έχει αριθμητή την CDI_{διαδ/κής} και παρονομαστή την RfD_{Cr6+/NO3-} συμβολίζεται με HQ_{διαδ/κής} (Hazard quotient).

Η σχέση είναι **ΗQ**_{διαδ/κής} = CDI_{διαδ/κής} / RfD_{Cr6+/NO3-}

Ο συνολικός κίνδυνος από μη καρκινογόνες επιπτώσεις για την υγεία (total non-carcinogenic risks) συμβολίζεται με HI_{total} και ισούται με το άθροισμα των HQ όλων των επικίνδυνων ρυπαντών της μελετώμενης περιοχής. Για κάθε μία τέτοια ουσία υπολογίζεται το HQ από την σχέση:

$$HQ_{i} = HQ_{\delta\iota\alpha\delta/\kappa\eta\varsigma} + HQ_{\kappa\alpha\tau/\sigma\eta\varsigma}$$
(5)

και

$$HI_{total} = \sum_{i=1}^{n} HQ_i$$

(6).

(4)

Στην περιοχή μελέτης υπολογίστηκαν τα HQ_{NO3-} και HQ_{Cr6+} γιατί είναι οι μόνες χημικές παράμετροι που συστηματικά καταγράφονται συγκεντρώσεις τους πολύ υψηλότερες από το θεσμοθετημένο όριο ποσιμότητας. Άρα

 $HI_{total} = HQ_{NO3-} + HQ_{Cr6+}$ (7).

4. Αποτελέσματα

4.1 Περιγραφικά στατιστικά

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας υπολογίστηκαν τα περιγραφικά στατιστικά μεγέθη (μέση ετήσια τιμή, ελάχιστη τιμή, μέγιστη τιμή, ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας τιμής, μέση τιμή, τυπική απόκλιση, εύρος, διάμεσος και τεταρτημόρια.) για την περιοχή μελέτης στο σύνολο των δεδομένων που συλλέχθηκαν από τις προγενέστερες εργασίες.

Στον Πίνακα 4.1 δίνονται τα στατιστικά μεγέθη των φυσικών και χημικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν στα υπόγεια νερά της περιοχής μελέτης μεταξύ των ετών 2005-2019, καθώς και επιλεγμένα θηκογράμματα (Εικόνες 4.1 - 4.16)

Όσον αφορά τις φυσικοχημικές παραμέτρους:

- Οι τιμές D.Ο κυμαίνονται από 3,43 mg/L έως 12,8 mg/L με μέση τιμή 8,05 mg/L και ενδιάμεση τιμή 8,30 mg/L.
- Τα TDS λαμβάνουν τιμές από 202,32 mg/L έως 3237,32 mg/L με μέση τιμή 681,5 mg/L και ενδιάμεση τιμή 580 mg/L.
- Οι τιμές Ε.C. κυμαίνονται από 334 μS/cm έως 5129 μS/cm με μέση τιμή 1211,14 μS/cm και ενδιάμεση τιμή 1077 μS/cm.



Εικόνα 4.1: Θηκόγραμμα για τις τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) (μS/cm) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

• Οι τιμές pH κυμαίνονται από 6,8 έως 8.9 με μέση τιμή 7,52 και ενδιάμεση τιμή 7,47.



Εικόνα 4.2: Θηκόγραμμα για τις τιμές pH στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

• Οι τιμές Eh κυμαίνονται από -86,70 έως 331 με μέση τιμή 96,69 και ενδιάμεση τιμή -11,40.

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις κύριων ιόντων:

Οι συγκεντρώσεις Ca²⁺ κυμαίνονται από 4,48 mg/L έως 268 mg/L με μέση τιμή 83,41 mg/L και ενδιάμεση τιμή 82 mg/L.



Εικόνα 4.3: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Ca²⁺ (mg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Οι συγκεντρώσεις Mg²⁺ κυμαίνονται από 4,38 mg/L έως 215,9 mg/L με μέση τιμή 68,30 mg/L και ενδιάμεση τιμή 65,80 mg/L.



Εικόνα 4.4: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Mg²⁺ (mg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

- Οι συγκεντρώσεις Na⁺ κυμαίνονται από 9 mg/L έως 604 mg/L με μέση τιμή 59,22 mg/L και ενδιάμεση τιμή 36,30 mg/L.
- Το K⁺ μετρήθηκε από 0,32 mg/L έως 26,20 mg/L, η μέση τιμή του είναι 2,75 mg/L και η ενδιάμεση τιμή είναι 1,70 mg/L.
- Σε κάποια δείγματα οι συγκεντρώσεις των NO₃⁻ είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας και στο σύνολο των δειγμάτων η μέγιστη συγκέντρωσή τους είναι 540 mg/L. Η μέση τιμή είναι 94,44 mg/L και η ενδιάμεση τιμή υπολογίστηκε 56,6 mg/L.



Εικόνα 4.5: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις NO₃⁻ (mg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Οι συγκεντρώσεις Cl⁻ κυμαίνονται από 8 mg/L έως 1460 mg/L με μέση τιμή 106,10 mg/L και ενδιάμεση τιμή 66 mg/L.



Εικόνα 4.6: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Cl⁻ (mg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

- Τα SO_4^{2-} μετρήθηκαν και βρέθηκαν συγκεντρώσεις από τιμές κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας μέχρι και 315 mg/L με μέση τιμή 84,17 mg/L και ενδιάμεση τιμή 70 mg/L.
- Οι συγκεντρώσεις HCO₃⁻ κυμαίνονται από 129 mg/L μέχρι 976 mg/L με μέση τιμή 336,27 mg/L και ενδιάμεση τιμή 314,76 mg/L.



Εικόνα 4.7: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις HCO₃⁻ (mg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Όσον αφορά τα δυνητικά τοξικά στοιχεία και τα λοιπά ιχνοστοιχεία:

 Το As εμφάνισε συγκεντρώσεις από κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας έως και 3,30 μg/L με μέση τιμή 0,69 μg/L και ενδιάμεση τιμή 0,60 μg/L.



Εικόνα 4.8: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις As (μg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Οι συγκεντρώσεις Β κυμαίνονται από 8 μg/L έως 154 μg/L με μέση τιμή 44,19 μg/L και ενδιάμεση τιμή 33,50 μg/L.



Εικόνα 4.9: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Β (μg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

- Οι συγκεντρώσεις Co κυμαίνονται από τιμές κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας μέχρι και 1 μg/L.
- Το Cr μετρήθηκε από τιμές κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας έως 359 μg/L με μέση τιμή 45,94 μg/L και ενδιάμεση τιμή 35 μg/L.



Εικόνα 4.10: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Cr (μg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Οι συγκεντρώσεις Cr⁶⁺ κυμαίνονται από τιμές κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας μέχρι και
 359 μg/L. Η μέση τιμή είναι 48,23 μg/L και η ενδιάμεση τιμή 40 μg/L.



Εικόνα 4.11: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Cr⁶⁺(μg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών.

Οι συγκεντρώσεις Νι κυμαίνονται από τιμές κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας έως 33 μg/L
 με μέση τιμή 4,49 μg/L και ενδιάμεση τιμή 3,60 μg/L.



Εικόνα 4.12: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Νi (μg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

 Ο Pb στην πλειονότητα των δειγμάτων είχε συγκεντρώσεις μικρότερες του ορίου ανιχνευσιμίτητας και ως εκ τούτου τα στατιστικά μεγέθη της μέσης και ενδιάμεσης τιμής δεν υπολογίστηκαν. Η μέγιστη συγκέντρωση Pb προσδιορίστηκε ίση με 11 μg/L. Οι συγκεντρώσεις Se κυμαίνονται από χαμηλότερες του ορίου ανιχνευσιμότητας έως 19 μg/L
 με μέση τιμή 1,67 μg/L και ενδιάμεση τιμή 1,20 μg/L.



Εικόνα 4.13: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Se (μg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Το Si κυμαίνεται από συγκέντρωση 3900 μg/L έως και 49000 μg/L, η μέση τιμή είναι 17667,67
 και η ενδιάμεση τιμή 16200.



Εικόνα 4.14: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Si (μg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Οι συγκεντρώσεις U κυμαίνονται από χαμηλότερες του ορίου ανιχνευσιμότητας έως και 5,12
 μg/L με μέση τιμή 1,86 μg/L και ενδιάμεση τιμή 1,82 μg/L.



Εικόνα 4.15: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις U (μg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Οι συγκεντρώσεις Ζη κυμαίνονται από χαμηλότερες του ορίου ανιχνευσιμότητας έως και
 2730 μg/L με μέση τιμή 116,38 μg/L και ενδιάμεση τιμή 10 μg/L.



Εικόνα 4.16: Θηκόγραμμα για τις συγκεντρώσεις Zn (μg/L) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Τέλος, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά από τις φυσικές και χημικές παραμέτρους που προσδιορίστηκαν στα εκατόν εβδομήντα έξι δείγματα υπόγειων νερών της παρούσας μελέτης.

Πίνακας 4.1: Περιγραφικά στατιστικά για τις φυσικοχημικές και χημικές παραμέτρους που προσδιορίστηκαν στα υπόγεια νερά στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Παράμετρος	Μέση τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Διάμεσος	Εύρος	Τυπική Απόκλιση	1ο Τεταρτημόριο	3ο Τεταρτημόριο	ПОҮ (WHO, 2011)
D.O. (mg/L)	8,05	3,43	12,80	8,30	9,37	1,58	7,33	9,12	
TDS (mg/L)	681,51	202,32	3237,32	580,00	3035,00	385,77	435,00	800,25	
E.C. (µS/cm)	1211,14	334,00	5129,00	1077,00	4795,00	615,55	886,00	1346,00	2500
рН	7,52	6,80	8,90	7,47	2,10	0,33	7,30	7,70	6,5 - 8,5
Eh	96,69	-86,70	331,00	-11,40	417,70	142,87	-31,43	249,75	
Ca ²⁺ (mg/L)	83,41	4,48	268,00	82,00	263,52	34,87	64,43	102,00	
Mg ²⁺ (mg/L)	68,30	4,38	215,90	65,80	211,52	38,96	44,81	86,15	
Na [⁺] (mg/L)	59,22	9,00	604,00	36,30	595,00	84,60	23,47	52,50	200
K ⁺ (mg/L)	2,75	0,32	26,20	1,70	25,88	3,35	1,10	2,83	12
NO ₃ ⁻ (mg/L)	94,44	<0A	540,00	56,60	540,00	104,36	29,00	121,60	50
NO ₂ (mg/L)	ΔΥ	<0A	19,00	<0A	19,00	3,25	<0A	0,09	
NH4 ⁺ (mg/L)	ΔΥ	<0A	0,62	<oa< td=""><td>0,62</td><td>0,20</td><td><0A</td><td>0,12</td><td></td></oa<>	0,62	0,20	<0A	0,12	
Cľ (mg/L)	106,10	8,00	1460,00	66,00	1452,00	158,58	41,00	101,00	250
SO4 ²⁻ (mg/L)	84,17	<0A	315,00	70,00	315,00	70,57	30,00	120,00	250
HCO3 ⁻ (mg/L)	336,27	129,00	976,00	314,76	847,00	116,45	273,28	362,00	_
PO₄ ³⁻ (mg/L)	0,14	<0A	0,72	0,10	0,72	0,18	<0A	0,20	
Ag (µg/L)	ΔΥ	<oa< td=""><td>0,76</td><td><oa< td=""><td>0,76</td><td>0,13</td><td><0A</td><td><oa< td=""><td></td></oa<></td></oa<></td></oa<>	0,76	<oa< td=""><td>0,76</td><td>0,13</td><td><0A</td><td><oa< td=""><td></td></oa<></td></oa<>	0,76	0,13	<0A	<oa< td=""><td></td></oa<>	
As (µg/L)	0,69	<oa< td=""><td>3,30</td><td>0,60</td><td>3,30</td><td>0,69</td><td><0A</td><td>1,10</td><td>10</td></oa<>	3,30	0,60	3,30	0,69	<0A	1,10	10
B (μg/L)	44,19	8,00	154,00	33,50	146,00	31,73	23,25	57,00	2400
Ba (µg/L)	37,02	<oa< td=""><td>197,24</td><td>26,00</td><td>197,24</td><td>34,18</td><td>13,00</td><td>54,20</td><td>700</td></oa<>	197,24	26,00	197,24	34,18	13,00	54,20	700
Br (µg/L)	360,16	73,00	1785,00	293,00	1712,00	324,80	159,00	403,25	_
Cd (µg/L)	ΔY	<oa< td=""><td>1,00</td><td><oa< td=""><td>1,00</td><td>0,14</td><td><0A</td><td><oa< td=""><td>3</td></oa<></td></oa<></td></oa<>	1,00	<oa< td=""><td>1,00</td><td>0,14</td><td><0A</td><td><oa< td=""><td>3</td></oa<></td></oa<>	1,00	0,14	<0A	<oa< td=""><td>3</td></oa<>	3
Co (µg/L)	ΔY	<0A	1,00	0,04	1,00	0,16	<0A	0,11	_
Cr (µg/L)	45,94	<oa< td=""><td>359,00</td><td>35,00</td><td>359,00</td><td>45,38</td><td>12,90</td><td>69,61</td><td>50</td></oa<>	359,00	35,00	359,00	45,38	12,90	69,61	50
Cr ⁶⁺ (µg/L)	48,23	<oa< td=""><td>359,00</td><td>40,00</td><td>359,00</td><td>47,04</td><td>17,00</td><td>66,86</td><td>_</td></oa<>	359,00	40,00	359,00	47,04	17,00	66,86	_
Cu (µg/L)	3,79	<oa< td=""><td>88,00</td><td>1,20</td><td>88,00</td><td>9,09</td><td>0,50</td><td>3,00</td><td>2000</td></oa<>	88,00	1,20	88,00	9,09	0,50	3,00	2000
Fe (µg/L)	15,62	<oa< td=""><td>603,00</td><td>3,00</td><td>603,00</td><td>63,52</td><td><oa< td=""><td>8,25</td><td>_</td></oa<></td></oa<>	603,00	3,00	603,00	63,52	<oa< td=""><td>8,25</td><td>_</td></oa<>	8,25	_
Li (µg/L)	5,46	0,20	22,50	4,60	22,30	4,05	3,03	6,78	
Mn (µg/L)	1,91	<oa< td=""><td>34,19</td><td>0,98</td><td>34,19</td><td>3,89</td><td>0,03</td><td>2,00</td><td>400</td></oa<>	34,19	0,98	34,19	3,89	0,03	2,00	400
Mo (µg/L)	0,16	<oa< td=""><td>1,10</td><td>0,20</td><td>1,10</td><td>0,18</td><td><0A</td><td>0,20</td><td></td></oa<>	1,10	0,20	1,10	0,18	<0A	0,20	
Ni (µg/L)	4,49	<oa< td=""><td>33,00</td><td>3,60</td><td>33,00</td><td>4,32</td><td>1,75</td><td>6,10</td><td>70</td></oa<>	33,00	3,60	33,00	4,32	1,75	6,10	70
Ρ (μg/L)	21,63	<oa< td=""><td>107,00</td><td>15,50</td><td>107,00</td><td>19,56</td><td>10,00</td><td>34,00</td><td>_</td></oa<>	107,00	15,50	107,00	19,56	10,00	34,00	_
Pb (µg/L)	ΔΥ	<0A	11,00	<oa< td=""><td>11,00</td><td>1,55</td><td><0A</td><td>0,30</td><td>10</td></oa<>	11,00	1,55	<0A	0,30	10
Sb (µg/L)	ΔY	<oa< td=""><td>0,37</td><td><oa< td=""><td>0,37</td><td>0,07</td><td><0A</td><td>0,08</td><td>20</td></oa<></td></oa<>	0,37	<oa< td=""><td>0,37</td><td>0,07</td><td><0A</td><td>0,08</td><td>20</td></oa<>	0,37	0,07	<0A	0,08	20
Se (µg/L)	1,67	<0A	19,00	1,20	19,00	2,27	0,70	1,70	40
Si (µg/L)	17667,67	3900,00	49000,00	16200,00	45100,00	8300,53	13123,75	20614,00	_
Sr (µg/L)	321,41	29,44	1026,00	311,81	996,56	192,69	170,75	395,76	-
U (µg/L)	1,86	<oa< td=""><td>5,12</td><td>1,82</td><td>5,12</td><td>1,46</td><td>0,35</td><td>2,97</td><td>30</td></oa<>	5,12	1,82	5,12	1,46	0,35	2,97	30
V (µg/L)	2,44	0,40	6,90	2,35	6,50	1,30	1,68	2,70	
Zn (µg/L)	116,38	<0A	2730,00	10,00	2730,00	377,09	2,60	75,00	
ΟΑ: Όριο Ανιχ	/ευσιμότητα	ις							
ΔΥ: Δεν Υπολογίστηκε									

4.2 Χρονική ανάλυση φυσικών και χημικών παραμέτρων

Στον Εικόνα 4.17 δίνονται οι μέσες τιμές pH ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης. Η υψηλότερη μέση ετήσια τιμή pH καταγράφηκε το 2019 (7,94), ενώ η χαμηλότερη μέση ετήσια τιμή το 2015 (7,21). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων τιμών pH δίνεται στην εικόνα 4.18. Η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας τιμής pH σημειώνεται στο ζεύγος ετών 2015 – 2016.



Εικόνα 4.17: Μέση ετήσια τιμή pH στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Ευβοίας.



Εικόνα 4.18: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας τιμής pH στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Ευβοίας.

Από την Εικόνα 4.19 στην οποία παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις Ca²⁺ ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2015 (114,28 mg/L), ενώ η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση το 2009 (47,57 mg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων Ca²⁺ δίνεται στην εικόνα 4.20. Η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης Ca²⁺ σημειώνεται στο ζεύγος ετών 2014 – 2015.



Εικόνα 4.19: Μέση ετήσια συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου (Ca²⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.



Εικόνα 4.20: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ιόντων ασβεστίου (Ca²⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Στην Εικόνα 4.21 δίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις Mg^{2+} ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης και προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2019 (91,22 mg/L), ενώ η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση το 2013 (46,12 mg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων Ca²⁺ δίνεται στην εικόνα 4.22. Η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης Mg^{2+} σημειώνεται στο ζεύγος ετών 2013 – 2014.



Εικόνα 4.21: Μέση ετήσια συγκέντρωση ιόντων μαγνησίου (Mg²⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.





Από την Εικόνα 4.23 στην οποία παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις Cl⁻ ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2005 (137,42 mg/L), ενώ η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση το 2013 (31,44 mg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων Cl⁻ δίνεται στην εικόνα 4.24. Η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης Cl⁻ σημειώνεται στο ζεύγος ετών 2014 – 2015. Τα έτη 2007 και 2009 δεν υπολογίστηκαν μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις Cl⁻, γιατί δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.



Εικόνα 4.23: Μέση ετήσια συγκέντρωση ιόντων χλωρίου (Cl⁻) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.



Εικόνα 4.24: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου (Cl⁻) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Στην Εικόνα 4.25 δίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις NO₃⁻ ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης και προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2012 (220,63mg/L), ενώ η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση το 2005 (25,13 mg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων NO₃⁻ δίνεται στην εικόνα 4.26 και η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης NO₃⁻ σημειώνεται στο ζεύγος ετών 2016 – 2017. Τα έτη 2007 και 2009 δεν υπολογίστηκαν μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις NO₃⁻ γιατί δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.



Εικόνα 4.25: Μέση ετήσια συγκέντρωση νιτρικών ιόντων (NO₃⁻) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.



Εικόνα 4.26: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων (NO₃⁻) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Οι μέσες συγκεντρώσεις όξινα ανθρακικά ιόντα ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης παρουσιάζονται στην εικόνα 4.27 και προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2013 (530,29 mg/L), ενώ η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση το 2006 (293,67 mg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων HCO₃⁻ δίνεται στην εικόνα 4.28. Η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης HCO₃⁻ σημειώνεται στο ζεύγος ετών 2014 – 2015. Τα έτη 2007 και 2009 δεν υπολογίστηκαν μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις HCO₃⁻ γιατί δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.









Από την Εικόνα 4.29 στην οποία παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις As ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2017 (1,07 μg/L) και η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση καταγράφηκε το 2007 (0,25 μg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων As δίνεται στην εικόνα 4.30. Η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκέντρωση – 2009. Τα έτη 2005, 2013, 2014 και 2015 δεν υπολογίστηκαν μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις As, γιατί δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.



Εικόνα 4.29: Μέση ετήσια συγκέντρωση αρσενικού (As) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.



Εικόνα 4.30: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης αρσενικού (As) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Στην Εικόνα 4.31 δίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις Cr ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης και προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2012 (81,75 μg/L), ενώ η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση το 2005 (16,50 μg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων Cr δίνεται στην εικόνα 4.32 και η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή της σημειώθηκε στο ζεύγος ετών 2007 – 2009.



Εικόνα 4.31: Μέση ετήσια συγκέντρωση ολικού χρωμίου (Cr) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών - Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.



Εικόνα 4.32: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ολικού χρωμίου (Cr) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Από την Εικόνα 4.33 στην οποία παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις Cr⁶⁺ ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2012 (81,92 μg/L) και οι χαμηλότερες τιμές της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης καταγράφηκαν το 2007 (15,75 μg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων As δίνεται στην εικόνα 4.34. Η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκεντρώσεις Cr⁶⁺ γιατί δεν υπολογίστηκαν μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις Cr⁶⁺ γιατί δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.



Εικόνα 4.33: Μέση ετήσια συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου (Cr⁶⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.



Εικόνα 4.34: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου (Cr⁶⁺) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Οι μέσες συγκεντρώσεις Co ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης παρουσιάζονται στην εικόνα 4.35 και προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2019 (0,17 μg/L) και η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση το 2016 (0,01 μg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων Co δίνεται στην εικόνα 4.36. Η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης σημειώνεται στο ζεύγος ετών 2016 – 2017. Τα έτη 2013, 2014 και 2015 δεν υπολογίστηκαν μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις Co γιατί δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.









Από την Εικόνα 4.37 στην οποία παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις ΝΙ ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2013 (9,67 μg/L) και οι χαμηλότερες τιμές της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης καταγράφηκαν το 2014 (1,50 μg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων ΝΙ δίνεται στην εικόνα 4.38. Η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης.



Εικόνα 4.37: Μέση ετήσια συγκέντρωση νικελίου (Νi) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.



Εικόνα 4.38: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης νικελίου (Νi) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Στην Εικόνα 4.39 δίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις Se ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης και προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2006 (5,11 μg/L), ενώ η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση το 2016 (0,78 μg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων Se δίνεται στην εικόνα 4.40 και η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή της σημειώθηκε στο ζεύγος ετών 2016 – 2017. Τα έτη 2005, 2013, 2014 και 2015 δεν υπολογίστηκαν μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις Se γιατί δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.



Εικόνα 4.39: Μέση ετήσια συγκέντρωση σεληνίου (Se) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.



Εικόνα 4.40: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης σεληνίου (Se) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Οι μέσες συγκεντρώσεις Pi ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης παρουσιάζονται στην εικόνα 4.41 και προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2012 (28.750 μg/L), ενώ η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση το 2019 (14458,29 μg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων Si δίνεται στην εικόνα 4.41. Η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ποσοστιαία μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης σημειώνεται στο ζεύγος ετών με διαδοχικές μετρήσεις 2009 - 2012. Τα έτη 2005, 2013, 2014 και 2015 δεν υπολογίστηκαν μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις Si γιατί δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.







Εικόνα 4.41: Ποσοστιαία μεταβολή ετήσιας μέσης συγκέντρωσης πυριτίου (Si) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

Στην Εικόνα 4.43 δίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις U ανά έτος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης και προκύπτει ότι η υψηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε το 2017 (2,17µg/L), ενώ η χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση το 2016 (0,40 µg/L). Η ποσοστιαία μεταβολή δύο διαδοχικών μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων U δίνεται στην εικόνα 4.44 και η μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή της σημειώθηκε στο ζεύγος ετών 2016 – 2017. Τα έτη 2005, 2006, 2007, 2009, 2013, 2014 και 2015 δεν υπολογίστηκαν μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις U γιατί δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.



Εικόνα 4.43: Μέση ετήσια συγκέντρωση ουρανίου (U) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.



Εικόνα 4.44: Ποσοστιαία μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ουρανίου (U) στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

4.3 Συσχέτιση παραμέτρων

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται ο συντελεστής συσχέτισης κατά Pearson, ο συντελεστής δίπλευρης σημαντικότητας και το πλήθος των δειγμάτων (Ν) σε κάθε ζεύγος συσχετιζόμενων παραμέτρων, για όλες τις φυσικές και χημικές παραμέτρους των 176 δειγμάτων υπόγειων νερών της περιοχής μελέτης της παρούσας εργασίας τα οποία συλλέχθηκαν από υπάρχουσες μελέτες. Οι παρακάτω συσχετίσεις είναι ισχυρές δηλαδή έχουν τιμή ≥0,500:

EC – TDS, Ca²⁺ – TDS, Ca²⁺ – EC, Mg²⁺ – TDS, Mg²⁺ – EC, Na⁺ - TDS, Na⁺ - Cl⁻, K⁺ – TDS, K⁺ – Na⁺, NO₃⁻ – TDS, NO₃⁻ – Mg²⁺, Cl⁻ – TDS, Cl⁻ - EC, Cl⁻ – Na⁺, SO₄²⁻ - TDS, SO₄²⁻ - EC, SO₄²⁻ - Ca²⁻, SO₄²⁻ - Mg²⁺, SO₄²⁻ - NO₃⁻, AS – K⁺, B – K⁺, Ba – TDS, Ba – EC, Ba – Eh, Ba – Ca²⁺, Ba – Mg²⁺, Ba – NO₃, Ba – SO₄²⁻, Ba – As, Br – TDS, Br – EC, Br – Ca²⁺, Br – Mg²⁺, Br – Na⁺, Br – K⁺, Br – NO₃⁻, Br – Cl⁻, Br – SO₄²⁻, Br – As, Br – Ba, Cr – Mg²⁺, Cr – NO₃⁻, Cr⁶⁺ – Mg²⁺, Cr⁶⁺ – NO₃⁻, Cr⁶⁺ – Cr, Li – TDS, Li – EC, Li – Mg²⁺, Li – Cl⁻, Li – SO₄²⁻, Se – EC, Se – Na⁺, Se – K⁺, Se – NO₃⁻, Se – SO₄²⁻, Se – As, Se – B, Se – Br, Si – HCO₃⁻, Sr – TDS, Sr – EC, Sr – Ca²⁺, Sr – Mg²⁺, Sr – Na⁺, Sr – Cl⁻, Sr – SO₄²⁻, Sr – As, V – Ba, Sr – Br, Sr – Li, Sr – Se, U – Ca²⁺, U – NO₃⁻, U – SO₄²⁻, U – Ba, U – Sr, V – Mg²⁺, V – As, V – B, V – Ba, V – Br, V – Li, V – Se, V – Sr. Aπό τις παραπάνω, οι εξής συσχετίσεις έχουν τιμή 0,800 – 0,900: Nα⁺ - EC, Cl⁻ - TDS, Br – TDS, Br – EC, Br – Mg, Br – Ba, Se – Br, Sr – TDS, Sr – Ca²⁺, Sr – Ba, Sr – EC, Sr – TDS, Sr – Ca²⁺, Sr – Mg, Br – Ba, Se – Br, Sr – TDS, Sr – Ca²⁺, Sr – BC, Br – K⁺, Se – NG, Sr – TDS, Sr – Ca²⁺, Sr – Ba, Sr – EC, Sr – TDS, Br – TDS, Br – EC, Br – Mg, Br – Ba, Se – Br, Sr – TDS, Sr – Ca²⁺, Sr – Ba, Sr – EC, Sr – Br, V – Li, V – Se, V – Sr. Από τις παραπάνω, οι εξής συσχετίσεις έχουν τιμή 0,800 – 0,900: Nα⁺ - EC, Cl⁻ - TDS, Br – TDS, Br – EC, Br – Mg, Br – Ba, Se – Br, Sr – TDS, Sr – Ca²⁺, Sr – Ba, Sr – EC, Sr – Br, V – As, V – Se και V -Li, δηλαδή η αύξηση της μιας συγκέντρωσης συνεπάγεται την σημαντική αύξηση της άλλης και αντίστοιχα ισχύουν για την μείωση.

Τέλος, οι συσχετίσεις Cl⁻ – Na⁺ και Cr⁶⁺- Cr έχουν τιμή 0,920 και 0,990 αντίστοιχα, δηλαδή η αύξηση της μιας συγκέντρωσης συνεπάγεται την σχεδόν ισόποση αύξηση της άλλης και αντίστοιχα ισχύουν για την μείωση. Πίνακας 4.2: Τιμές συντελεστή συσχέτισης Pearson και συντελεστής δίπλευρης σημαντικότητας

		DO	TDS	EC	рН	Eh	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na⁺	K⁺	NO ₃ ⁻
DO	Συσχέτιση Pearson	1									
	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)										
	Ν	72									
	Συσχέτιση Pearson	-,001	1								
TDS	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,994									
	N	58	143								
	Συσχέτιση Pearson	,038	,952**	1							
EC	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,754	,000								
	Ν	72	103	125							
рН	Συσχέτιση Pearson	-,138	-,074	-,162	1						
	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,249	,379	,072							
	N	72	143	125	173						
Eh	Συσχέτιση Pearson	-,341**	,359**	,007	,243**	1					
	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,003	,000	,941	,002						
	N	72	136	118	166	166					
		DO	TDS	EC	рН	Eh	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na⁺	K⁺	NO ₃ -
------------------	--	------	--------	--------	---------	--------	------------------	------------------	-----	----	-------------------
	Συσχέτιση Pearson	,036	,614**	,608**	-,244**	,262**	1				
Ca ²⁺	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,761	,000	,000	,001	,001					
	Ν	72	138	125	168	161	171				
	Συσχέτιση Pearson	,021	,734**	,742**	-,019	,257**	,295**	1			
Mg ²⁺	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,860	,000	,000	,806	,001	,000				
	N	72	138	125	168	161	171	171			
	Συσχέτιση Pearson	,029	,731**	,838**	-,055	-,109	,349**	,283**	1		
Na⁺	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,811	,000	,000	,483	,170	,000	,000			
	N	72	138	125	168	161	171	171	171		

		DO	TDS	EC	рН	Eh	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na⁺	K+	NO₃ ⁻
	Συσχέτιση Pearson	,063	,532**	,470**	-,065	,070	,137	,192 [*]	,551**	1	
K⁺	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,600	,000	,000	,401	,378	,073	,012	,000		
	N	72	138	125	168	161	171	171	171	171	
	Συσχέτιση Pearson	,069	,526**	,429**	-,014	,465**	,416**	,688**	,010	,279**	1
NO ₃ -	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,567	,000	,000	,874	,000	,000	,000	,910	,002	
	N	72	103	125	125	118	125	125	125	125	125

		DO	TDS	EC	рН	Eh	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na⁺	K⁺	NO₃ ⁻
	Συσχέτιση Pearson	,001	,818**	,882**	-,052	-,058	<i>,</i> 505**	,462**	<i>,</i> 920 ^{**}	<i>,</i> 456**	,100
CI	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,992	,000	,000	,553	,517	,000	,000	,000	,000	,266
	Ν	72	103	125	133	126	133	133	133	133	125
	Συσχέτιση Pearson	-,044	,689**	,630**	-,160	,104	,523**	,639**	,301**	,151	,556**
SO₄²-	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,715	,000	,000	,075	,263	,000	,000	,001	,093	,000
	Ν	72	103	125	125	118	125	125	125	125	125
	Συσχέτιση Pearson	,140	,111	,061	-,260**	,156	,050	,194*	-,060	-,057	-,004
HCO₃ ⁻	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,241	,262	,502	,003	,092	,582	,030	,503	,530	,967
	Ν	72	103	125	125	118	125	125	125	125	125
	Συσχέτιση Pearson	,006	,474**	,402**	-,004	,153	,155	,446**	,398**	<i>,</i> 563 ^{**}	<i>,</i> 520 ^{**}
As	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,971	,000	,008	,971	,174	,161	,000	,000	,000	,000
	N	42	68	42	81	81	83	83	83	83	42
	Συσχέτιση Pearson	,073	,499**	,323 [*]	-,147	,011	,245 [*]	,367**	,421**	<i>,</i> 547 ^{**}	<i>,</i> 350 [*]
В	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,623	,000	,025	,164	,917	,017	,000	,000	,000	,015
	Ν	48	69	48	91	91	94	94	94	94	48
Ва	Συσχέτιση Pearson	,088	,632**	,609**	,051	,514**	,599**	,537**	,252**	,406**	,734**

	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,500	,000	,000	,606	,000	,000	,000	,009	,000	,000
	N	61	81	61	103	103	106	106	106	106	61
			-	-	-		-	-	-	-	-
		Cl	SO 4 ²⁻	HCO₃ ⁻	As	В	Ва	Br	Cr	Cr ⁶⁺	Cu
	Συσχέτιση Pearson										
K+	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)										
	N										
	Συσχέτιση Pearson										
NO ₃ -	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)										
	N										
	Συσχέτιση Pearson	1									
CI [.]	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)										
	N	133									
	Συσχέτιση Pearson	,364**	1								
SO 4 ²⁻	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,000									
	N	125	125								
HCO ₃ -	Συσχέτιση Pearson	-,096	,067	1							

.

	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,288	,460								
	N	125	125	125							
	Συσχέτιση Pearson	,286	<i>,</i> 358 [*]	-,161	1						
As	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,054	,020	,309							
	Ν	46	42	42	83						
	Συσχέτιση Pearson	,038	,483**	,440**	,478**	1					
В	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,780	,001	,002	,000						
	Ν	56	48	48	83	94					
	Συσχέτιση Pearson	,389**	,569**	-,214	,541**	,352**	1				
Ва	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,001	,000	,097	,000	,001					
	N	69	61	61	82	93	106				
		1	1	1	1	T	1	1	1	1	1
		DO	TDS	EC	рН	Eh	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na⁺	K⁺	NO3 ⁻
	Συσχέτιση Pearson	,040	<i>,</i> 853 ^{**}	<i>,</i> 826 ^{**}	-,113	,282*	,661**	<i>,</i> 833 ^{**}	<i>,</i> 649 ^{**}	,524**	,635**
Br	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,788	,000	,000	,407	,035	,000	,000	,000	,000	,000
	Ν	48	34	48	56	56	56	56	56	56	48
Cr	Συσχέτιση Pearson	-,070	,367**	,299**	,027	,331**	,145	,586**	-,057	,132	,714**

	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,559	,000	,001	,723	,000	,060	,000	,457	,087	,000
	N	71	142	124	172	165	170	170	170	170	124
	Συσχέτιση Pearson	-,046	,365**	,414**	-,025	-,011	,098	,510**	,132	,195*	<i>,</i> 649 ^{**}
Cr6	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,731	,000	,001	,799	,914	,327	,000	,185	,049	,000
	N	57	90	64	105	105	103	103	103	103	64
	Συσχέτιση Pearson	,004	-,061	-,094	,068	-,033	,155	-,167*	-,010	,033	-,059
Cu	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,976	,491	,370	,427	,711	,068	,049	,910	,703	,571
	N	50	129	94	137	130	140	140	140	140	94
	Συσχέτιση Pearson	,124	,693**	<i>,</i> 652 ^{**}	-,095	,238 [*]	,471**	<i>,</i> 669 ^{**}	,457**	,395**	,351 [*]
Li	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,399	,000	,000	,373	,023	,000	,000	,000	,000	,015
	N	48	69	48	91	91	94	94	94	94	48
	Συσχέτιση Pearson	,040	,194*	,075	-,094	,105	,190*	-,002	,149	,152	-,001
Mn	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,762	,037	,458	,277	,235	,026	,985	,082	,077	,989
	N	59	116	100	136	130	137	137	137	137	100
	Συσχέτιση Pearson	,248*	,095	,049	-,247**	,200*	,324**	,108	-,105	-,006	,257**
Ni	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,040	,279	,608	,002	,014	,000	,178	,187	,938	,006
	N	69	132	112	155	150	158	158	158	158	112

	Συσχέτιση Pearson	,025	,084	-,039	,166	,147	,359**	-,011	,004	,059	,118
Р	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,864	,520	,794	,152	,206	,001	,923	,975	,612	,423
	N	48	61	48	76	76	76	76	76	76	48
		Cl	SO ₄ ²⁻	HCO₃ ⁻	As	В	Ва	Br	Cr	Cr ⁶⁺	Cu
	Συσχέτιση Pearson	,710**	<i>,</i> 593 ^{**}	-,040	,719**	,234	<i>,</i> 836 ^{**}	1			
Br	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,000	,000	,788	,000	,083	,000				
	Ν	56	48	48	46	56	56	56			
	Συσχέτιση Pearson	,069	,310**	,057	,168	,238 [*]	,369**	,381**	1		
Cr	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,435	,000	,527	,128	,021	,000	,004			
	N	132	124	124	83	94	106	56	175		
	Συσχέτιση Pearson	,172	,290 [*]	-,182	,158	,317**	,208	,272	,990**	1	
Cr6	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,148	,020	,151	,202	,006	,056	,082	,000		
	Ν	72	64	64	67	73	85	42	108	108	
	Συσχέτιση Pearson	-,061	-,041	-,095	,100	,061	,203	,141	-,129	-,018	1
Cu	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,546	,694	,362	,399	,590	,052	,374	,130	,870	
	N	102	94	94	74	80	92	42	140	89	140
Li	Συσχέτιση Pearson	,519**	,533**	,281	,656**	,569**	,670**	,772**	,350**	,279*	,073

	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,000	,000	,053	,000	,000	,000	,000	,001	,017	,523
	N	56	48	48	83	94	93	56	94	73	80
	Συσχέτιση Pearson	,067	,043	,100	,268 [*]	,297**	,209 [*]	,144	-,057	,032	,097
Mi	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,495	,669	,324	,020	,006	,044	,308	,512	,785	,291
	Ν	106	100	100	75	83	94	52	136	74	121
	Συσχέτιση Pearson	-,067	,187*	,317**	-,086	,080	,095	,084	,104	-,104	,060
Ni	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,467	,048	,001	,437	,441	,332	,539	,197	,320	,487
	Ν	120	112	112	83	94	106	56	157	93	136
	Συσχέτιση Pearson	-,163	,160	-,038	-,005	,183	,230 [*]	-,056	,238 [*]	,190	,130
Р	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,264	,279	,798	,966	,113	,047	,703	,039	,164	,315
	N	49	48	48	70	76	75	49	76	55	62
		Li	Mn	Ni	Р	Se	Si	Sr	U	v	Zn
	Συσχέτιση Pearson										
Br	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)										
	N										

Συσχέτιση Pearson

Cr

	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)							
	N							
	Συσχέτιση Pearson							
Cr6	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)							
	N							
	Συσχέτιση Pearson							
Cu	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)							
	N							
	Συσχέτιση Pearson	1						
Li	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)							
	N	94						
	Συσχέτιση Pearson	,328**	1					
Mn	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,002						
	N	83	137					
	Συσχέτιση Pearson	,071	,013	1				
Ni	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,496	,882					
	N	94	135	158				

	Συσχέτιση Pearson	,019	,117	,140	1			
P	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,870	,322	,227				
	N	76	74	76	76			

		DO	TDS	EC	рН	Eh	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na⁺	K⁺	NO₃⁻
	Συσχέτιση Pearson	,034	,389**	,604**	-,122	-,112	,194	,192	,667**	,501**	,605**
Se	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,826	,001	,000	,258	,300	,070	,073	,000	,000	,000
	Ν	44	66	44	87	87	88	88	88	88	44
	Συσχέτιση Pearson	,020	-,024	,071	-,072	-,235*	-,224*	,344**	-,133	-,100	,002
Si	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,892	,847	,632	,496	,025	,030	,001	,202	,337	,987
	Ν	48	69	48	91	91	94	94	94	94	48
	Συσχέτιση Pearson	,039	,824**	,828**	-,263	,307 [*]	<i>,</i> 848 ^{**}	,705**	,662**	,326 [*]	,495**
Sr	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,793	,000	,000	,050	,021	,000	,000	,000	,014	,000
	N	48	34	48	56	56	56	56	56	56	48
	Συσχέτιση Pearson	-,011	,376 [*]	,379**	-,318*	,178	,599**	,356**	,122	,078	,552**
U	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,941	,028	,008	,018	,194	,000	,008	,373	,573	,000
	N	48	34	48	55	55	55	55	55	55	48
v	Συσχέτιση Pearson	,135	,335	,428**	-,368*	,075	,376**	,602**	,207	,405**	,434**

	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,360	,053	,002	,010	,611	,009	,000	,157	,004	,002
	Ν	48	34	48	48	48	48	48	48	48	48
	Συσχέτιση Pearson	,164	-,044	-,061	-,087	-,028	,021	-,126	,044	,002	-,086
Zn	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,188	,621	,525	,288	,731	,793	,120	,592	,977	,369
	N	66	126	112	152	151	153	153	153	153	112

**. Στατιστικά σημαντική συσχέτιση σε επίπεδο 0,01 (συντελεστής δίπλευρης σημαντικότητας). *. Στατιστικά σημαντική συσχέτιση σε επίπεδο 0,05 (συντελεστής δίπλευρης σημαντικότητας).

		Cl	SO 4 ²⁻	HCO₃ ⁻	As	В	Ва	Br	Cr	Cr ⁶⁺	Cu
	Συσχέτιση Pearson	,418 ^{**}	<i>,</i> 575 ^{**}	-,002	,593**	,547**	,152	<i>,</i> 869 ^{**}	-,049	,213	,127
Se	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,002	,000	,990	,000	,000	,161	,000	,651	,081	,279
	Ν	52	44	44	80	88	87	52	88	68	75
	Συσχέτιση Pearson	-,067	-,018	<i>,</i> 530 ^{**}	,025	,043	-,102	-,081	,290**	,230 [*]	-,033
Si	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,622	,905	,000	,821	,679	,331	,555	,005	,050	,769
	Ν	56	48	48	83	94	93	56	94	73	80
	Συσχέτιση Pearson	<i>,</i> 677 ^{**}	,741**	,153	,572**	,328 [*]	,832**	<i>,</i> 848 ^{**}	,395**	,251	,166
Sr	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,000	,000	,298	,000	,014	,000	,000	,003	,108	,293
	N	56	48	48	46	56	56	56	56	42	42

	Συσχέτιση Pearson	,076	,683**	,352*	,117	,334*	,539**	,340*	,229	,083	-,069
U	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,580	,000	,014	,446	,013	,000	,011	,093	,604	,669
	N	55	48	48	45	55	55	55	55	41	41
	Συσχέτιση Pearson	,253	<i>,</i> 335*	,253	,814**	,562**	,760**	,700**	,386**	,215	,034
v	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,082	,020	,083	,000	,000	,000	,000	,007	,223	,851
	Ν	48	48	48	42	48	48	48	48	34	34
	Συσχέτιση Pearson	-,030	-,086	,104	-,012	,030	-,064	-,051	-,165*	-,140	,092
Zn	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,744	,369	,276	,916	,777	,527	,719	,043	,184	,303
	N	117	112	112	81	89	101	53	152	91	127

**. Στατιστικά σημαντική συσχέτιση σε επίπεδο 0,01 (σ

*. Στατιστικά σημαντική συσχέτιση σε επίπεδο 0,05 (σ

		Li	Mn	Ni	Р	Se	Si	Sr	U	v	Zn
	Συσχέτιση Pearson	,390**	,300**	-,089	,118	1					
Se	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,000	,007	,408	,322						
	N	88	80	88	72	88					
	Συσχέτιση Pearson	,123	-,157	,163	-,147	-,147	1				
Si	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,238	,156	,117	,206	,172					

	N	94	83	94	76	88	94				
	Συσχέτιση Pearson	,774**	,178	,082	,112	,726**	-,169	1			
Sr	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,000	,206	,546	,444	,000	,212				
	Ν	56	52	56	49	52	56	56			
	Συσχέτιση Pearson	,281*	,219	,306*	,253	,342*	-,115	<i>,</i> 573**	1		
U	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,037	,123	,023	,079	,014	,403	,000			
	Ν	55	51	55	49	51	55	55	55		
	Συσχέτιση Pearson	,862**	,164	,160	,015	,821**	,289 [*]	<i>,</i> 659 ^{**}	,254	1	
v	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,000	,276	,276	,918	,000	,047	,000	,082		
	N	48	46	48	48	44	48	48	48	48	
	Συσχέτιση Pearson	-,042	,202*	,054	,133	,199	-,137	,027	-,188	,047	1
Zn	Συντελεστής δίπλ. Σημαντικότητας (Sig. 2tailed)	,696	,021	,521	,253	,069	,200	,847	,178	,749	
	Ν	89	131	145	76	85	89	53	53	48	153
**. Στατιστ *. Στατιστικ	ικά σημαντική συσχέτιση σε επίπεδο 0,01 κά σημαντική συσχέτιση σε επίπεδο 0,05 (α	(σ 5									

4.4 Χωρική ανάλυση

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν εκατόν εβδομήντα έξι (176) δείγματα υπόγειων νερών από οκτώ (8) μεταπτυχιακές και διδακτορικές εργασίες. Από αυτό το σύνολο δειγμάτων, τα σαράντα τρία (43) που προέρχονται από την διδακτορική διατριβή «Παράγοντες που ελέγχουν την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου και άλλων μετάλλων στο περιβάλλον Ni-λατεριτών» (Μεγρεμή, 2010) δεν φέρουν γεωγραφικές συντεταγμένες, καθώς δεν καταγράφονται ούτε στη διδακτορική διατριβή, ούτε στο δημοσιευμένο έργο που προέκυψε από αυτή και ως εκ τούτου είναι αδύνατον να πραγματοποιηθεί η χωρική κατανομή των αποτελεσμάτων τους στην περιοχή μελέτης. Για να πραγματοποιηθεί χωρική κατανομή συγκεντρώσεων κατ' αρχάς επιλέχθηκαν οκτώ χημικές παράμετροι, (δηλαδή NO₃⁻, As, Cl⁻, Cr, Cr⁶⁺, Mg²⁺, Se και U) και οι συγκεντρώσεις τους ταξινομήθηκαν σε κλάσεις τιμών. Συνεπώς, σε κάθε έναν χάρτη απεικονίζονται με την μορφή σημείου όλα τα δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η εκάστοτε χημική παράμετρος, το σημείο τοποθετείται στην θέση δειγματοληψίας και φέρει το χρώμα της κλάσης τιμών στην οποία ανήκει η τιμή της συγκέντρωσης. Στους χάρτες χωρικής κατανομής, που ακολουθούν (Εικόνες 4.45 - 4.52), η ταξινόμηση των κλάσεων που παρουσιάζονται έγινε βάσει του μετρημένου εύρους συγκεντρώσεων. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις παρουσιάζονται σημειακά με διαφορετικές αποχρώσεις (δηλαδή από πράσινο έως κόκκινο και με ενδιάμεσα χρώματα) που αντιστοιχούν από τις χαμηλότερες προς τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αριθμητικά, η ομαδοποίηση ακολουθεί παντού κλειστό διάστημα α, ανοιχτό διάστημα β δηλαδή [α,β]. Η σημειακή χωρική απεικόνιση προτιμήθηκε από την επιλογή κάποιας μεθόδου χωρικής παρεμβολής (π.χ. Kriging, Inverse Distance Weighting, Radial Basis Function κ.α), γιατί παρουσιάζει μεγαλύτερη ακρίβεια, αποτυπώνει καλύτερα την πραγματικότητα και γιατί είναι σημαντικό να αποκλειστούν οι αβεβαιότητες που δημιουργούν οι γεωστατιστικές και ντετερμινιστικές μέθοδοι χωρικής παρεμβολής. Η ομαδοποίηση των συγκεντρώσεων των χαρτών κατανομής έγινε λαμβάνοντας υπόψη συνδυαστικά τις οριακές τιμές του ΠΟΥ (WHO, 2011), και του εύρους κύμανσης των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων κάθε στοιχείου, ώστε να καταστεί σαφές – χωρικά - που εντοπίζονται οι υψηλότερες και που οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις τους. Στις περιπτώσεις που υπάρχουν θεσμοθετημένες οριακές τιμές πάντα αυτές συμμετέχουν σε μια από τις ομάδες.

Η εικόνα 4.45 παρουσιάζει τον χάρτη κατανομής των συγκεντρώσεων ιόντων μαγνησίου (Mg²⁺) στην περιοχή μελέτης. Δεν υπάρχει θεσμοθετημένο μέγιστο όριο ποσιμότητας από την ελληνική νομοθεσία ή τον ΠΟΥ (WHO). Με πράσινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις έως 100 mg/L, με κίτρινο κύκλο συμβολίζονται

85

συγκεντρώσεις από 100 mg/L έως 200 mg/L και με κόκκινο κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις από 200 mg/L έως 300 mg/L. Οι κλάσεις τιμών ορίστηκαν με αυτό τον τρόπο ώστε να καλύπτεται το εύρος τιμών της παραμέτρου το οποίο είναι 210,9 mg/L. Τα δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε συγκέντρωση Mg²⁺ και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες είναι συνολικά εκατόν τριάντα τρία. Σε όλη την περιοχή μελέτης εντοπίζονται δείγματα με τιμές των δύο πρώτων κλάσεων ενώ τα δύο δείγματα με τιμές που ανήκουν στην τρίτη κλάση εντοπίζονται αποκλειστικά στον κάμπο Ψαχνών.





Εικόνα 4.45: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων ιόντων μαγνησίου (Mg²⁺) για τα 133 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Η εικόνα 4.46 παρουσιάζει τον χάρτη κατανομής των συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων (NO₃⁻) στην περιοχή μελέτης. Με βάση το ΦΕΚ 3282 'B 19/9/2017 και τον ΠΟΥ (WHO, 2011) το μέγιστο αποδεκτό όριο ποσιμότητας για τα NO₃⁻ είναι 50 mg/L. Με πράσινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις έως 50 mg/L, με κίτρινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις από 50 mg/L έως 100 mg/L, με πορτοκαλί κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις από 100 mg/L έως 300 mg/L και με κόκκινο κύκλο συμβολίζονται οι μεγαλύτερες τιμές που μετρήθηκαν και κυμαίνονται από 300 mg/L έως 600 mg/L. Στην πλειονότητα των δειγμάτων που τοποθετούνται εκτός των κάμπων Ψαχνών και Τριάδας η συγκέντρωση NO₃⁻ δεν ξεπερνάει το όριο ποσιμότητας και αυτά τα λίγα δείγματα που το υπερβαίνει, η συγκέντρωση δεν υπερβαίνει τα 100 mg/L. Αντίθετα, εντός των κάμπων Ψαχνών και Τριάδας και ειδικά στην παράκτια περιοχή δυτικά της πόλης των Ψαχνών ελάχιστα δείγματα εμφανίζουν τιμές μικρότερες από 50 mg/L και σε όλα τα υπόλοιπα η συγκέντρωση ίση με 540 mg/L.



Εικόνα 4.46: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων (NO₃⁻) για τα 125 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Η εικόνα 4.47 παρουσιάζει τον χάρτη κατανομής των συγκεντρώσεων ιόντων χλωρίου (Cl⁻) στην περιοχή μελέτης. Σύμφωνα με το ΦΕΚ 3282 'B 19/9/2017 και τον ΠΟΥ (WHO, 2011) το όριο ποσιμότητας Cl⁻ είναι η συγκέντρωση των 250 mg/L. Με πράσινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις έως 100 mg/L και με ανοιχτό πράσινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις από 100 mg/L έως 250 mg/L, δηλαδή στην πρώτη κλάση εντάσσονται πολύ χαμηλές τιμές και στην δεύτερη οι τιμές έως και το θεσμοθετημένο όριο ποσιμότητας. Με πορτοκαλί κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις Με πορτοκαλί κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις Ο σριο ποσιμότητας. Με πορτοκαλί κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις τιμές και στην δεύτερη οι τιμές έως και το θεσμοθετημένο όριο ποσιμότητας. Με πορτοκαλί κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις από 250 mg/L έως 900 mg/L και με κόκκινο κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις από 900 mg/L έως και 1500 mg/L, δηλαδή οι υψηλές και πολύ υψηλές τιμές. Οι κλάσεις τιμών ορίστηκαν με αυτό τον τρόπο ώστε να καλύπτεται το εύρος τιμών της παραμέτρου το οποίο είναι 1452 mg/L και η μέγιστη καταγεγραμμένη τιμή

είναι 1460 mg/L. Τα δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε συγκέντρωση Cl⁻ και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες είναι εκατόν τριάντα τρία και από αυτά τα οκτώ εμφάνισαν τιμές άνω του ορίου των 250 mg/L και εντοπίζονται κατά μήκος της παράκτιας ζώνης και γειτνιάζουν με τη θάλασσα.



Εικόνα 4.47: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων ιόντων χλωρίου (Cl⁻) για τα 133 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Η εικόνα 4.48 παρουσιάζει τον χάρτη κατανομής των συγκεντρώσεων αρσενικού (As) στην περιοχή μελέτης. Σύμφωνα με το ΦΕΚ 3282 'B 19/9/2017 και τον ΠΟΥ (WHO, 2011) το ανώτατο όριο ποσιμότητας As είναι η συγκέντρωση των 10 μg/L. Με πράσινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις έως 2 μg/L, με πορτοκαλί κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις από 2 μg/L έως 3 μg/L και με κόκκινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις από 3 μg/L έως 4 μg/L. Οι κλάσεις τιμών ορίστηκαν με αυτό τον τρόπο ώστε να καλύπτεται το εύρος τιμών της παραμέτρου που είναι 3,3 μg/L στα ογδόντα δείγματα που προσδιορίστηκε συγκέντρωση αρσενικού και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Σε όλα τα δείγματα πλην δύο η συγκέντρωση αρσενικού δεν ξεπερνάει τα 2 μg/L. Συγκεκριμένα, σε ένα δείγμα η συγκέντρωση είναι 3,3 μg/L και σε ένα γειτονικό του η συγκέντρωση είναι 2,3 μg/L. Άρα καμία από τις ογδόντα εικονιζόμενες συγκεντρώσεις αρσενικού δεν υπερβαίνει τα 3,3 μg/L και προφανώς ούτε και το θεσμοθετημένο όριο του ΠΟΥ για το πόσιμο νερό των 10 μg/L.





Εικόνα 4.48: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων αρσενικού (As) για τα 80 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Η εικόνα 4.49 παρουσιάζει τον χάρτη κατανομής των συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου (Cr) στην περιοχή μελέτης. Βάσει του ΦΕΚ 3282 'Β 19/9/2017 και του ΠΟΥ (WHO, 2011) το μέγιστο αποδεκτό όριο ποσιμότητας Cr είναι η συγκέντρωση των 50 μg/L. Με πράσινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις έως 25 μg/L, με κίτρινο κύκλο

συμβολίζονται συγκεντρώσεις από 25 μg/L έως 50 μg/L, δηλαδή στην πρώτη κλάση εντάσσονται πολύ χαμηλές τιμές και στην δεύτερη οι τιμές έως και το θεσμοθετημένο όριο ποσιμότητας. Με πορτοκαλί κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις από 50 μg/L έως 100 μg/L και με κόκκινο κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις από 100 μg/L έως και 400 μg/L, δηλαδή οι υψηλές και πολύ υψηλές τιμές. Οι κλάσεις τιμών ορίστηκαν με αυτό τον τρόπο ώστε να καλύπτεται το εύρος τιμών της παραμέτρου το οποίο είναι 230 μg/L και ταυτίζεται με την μέγιστη καταγεγραμμένη τιμή. Τα δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε συγκέντρωση Cr και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες είναι εκατόν τριάντα τρία. Σε όλη την περιοχή μελέτης εντοπίζονται τιμές των τριών πρώτων κλάσεων ενώ οι τιμές της τέταρτης κλάσης εντοπίζονται αποκλειστικά στον κάμπο Ψαχνών.





Εικόνα 4.49: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου (Cr) για τα 133 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Η εικόνα 4.50 παρουσιάζει τον χάρτη κατανομής των συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (Cr⁶⁺) στην περιοχή μελέτης. Δεν υπάρχει θεσμοθετημένο μέγιστο όριο ποσιμότητας Cr⁶⁺ από την ελληνική νομοθεσία ή τον ΠΟΥ (WHO). Με πράσινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις έως 25 μg/L, με κίτρινο κύκλο συμβολίζονται ουγκεντρώσεις από 25 μg/L έως 50 μg/L, με πορτοκαλί κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις από 50 μg/L έως 100 μg/L και με κόκκινο κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις από 100 μg/L έως 100 μg/L. Οι κλάσεις τιμών ορίστηκαν με αυτό τον τρόπο ώστε να καλύπτεται το εύρος τιμών της παραμέτρου το οποίο είναι 230 μg/L και ταυτίζεται με την μέγιστη καταγεγραμμένη τιμή. Τα δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε συγκέντρωση Cr⁶⁺ και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες είναι εβδομήντα τέσσερα. Σε όλη την περιοχή μελέτης εντοπίζονται αποκλειστικά στον κάμπο Ψαχνών.



Εικόνα 4.50: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (Cr⁶⁺) για τα 74 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Η εικόνα 4.51 παρουσιάζει τον χάρτη κατανομής των συγκεντρώσεων σεληνίου (Se) στην περιοχή μελέτης. Σύμφωνα με το ΦΕΚ 3282 'B 19/9/2017 η ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση ποσιμότητας Se είναι 10 μg/L, ενώ για τον ΠΟΥ (WHO, 2011) η ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση ποσιμότητας είναι 10 μg/L, ενώ για τον ΠΟΥ (WHO, 2011) η ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση ποσιμότητας είναι 40 μg/L. Με πράσινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις έως 2 mg/L, με κίτρινο κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις από 2 μg/L έως 4 μg/L και με κόκκινο κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις από 4 μg/L έως 6 μg/L. Οι κλάσεις τιμών ορίστηκαν με αυτό τον τρόπο ώστε να καλύπτεται το εύρος τιμών της παραμέτρου το οποίο είναι 5,2 μg/L. Τα

δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε συγκέντρωση σεληνίου και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες είναι πενήντα έξι.





Εικόνα 4.51: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων σεληνίου (Se) για τα 56 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

Η εικόνα 4.52 παρουσιάζει τον χάρτη κατανομής των συγκεντρώσεων ουρανίου (U) στην περιοχή μελέτης. Σύμφωνα με το ΦΕΚ 3282 'B 19/9/2017 και τον ΠΟΥ (WHO, 2011) το μέγιστο αποδεκτό όριο ποσιμότητας U είναι η συγκέντρωση των 30 μg/L. Με πράσινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις έως 2 μg/L, με κίτρινο κύκλο συμβολίζονται συγκεντρώσεις άπό 2 μg/L έως 4 μg/L και με κόκκινο κύκλο συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις από 4 μg/L έως 6 μg/L. Οι κλάσεις τιμών ορίστηκαν με αυτό τον τρόπο ώστε να καλύπτεται το εύρος τιμών της συγκέντρωσης το οποίο

είναι 5,12 μg/L. Σε όλα τα δείγματα υπόγειου νερού πλην έξι, οι προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 0 μg/L έως και 4 μg/L.Τα έξι δείγματα τοποθετούνται στην παράκτια ζώνη του κάμπου Ψαχνών και έχουν συγκεντρώσεις από 4 μg/L έως 5,12 μg/L. Προσδιορίστηκε συγκέντρωση ουρανίου και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες 56 δείγματα.



Εικόνα 4.52: Χάρτης με την χωρική κατανομή συγκεντρώσεων ουρανίου (U) για τα 56 δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η παράμετρος και διαθέτουν γεωγραφικές συντεταγμένες.

4.5. Εκτίμηση επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία

Όπως προαναφέρθηκε, το νερό αποτελεί βασικό δομικό συστατικό του ανθρώπινου σώματος και πολύτιμη χημικό μόριο για την πραγματοποίηση των φυσιολογικών λειτουργιών του. Όμως, σύμφωνα με τις προϋπάρχουσες εργασίες στην περιοχής μελέτης υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις χημικής επιβάρυνσης σε πολλούς υπόγειους υδροφορείς και επιφανειακά νερά. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας η ποιότητα του πόσιμου νερού προσδιορίζεται από τα επίπεδα των συγκεντρώσεων/πληθυσμών:

- παθογόνων μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα κ.α.)
- χημικών στοιχείων και ενώσεων
- ραδιενεργών στοιχείων και ενώσεων και
- από τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του (π.χ. οσμή, γεύση).

Στην παρούσα εργασία συλλέχθηκαν δεδομένα για την σύσταση νερών υπόγειων υδροφορέων μέσω γεωτρήσεων και φυσικών εκφορτίσεων (πηγών). Γενικά το υπόγειο νερό είναι ευαίσθητο στην ρύπανση γιατί ενδέχεται να δέχεται αστικά λύματα, κτηνοτροφικά απόβλητα και να αποτυπώνει (υδρο)γεωχημικά την φυσική διεργασία της αλληλεπίδρασης νερού πετρώματος/εδάφους σε γεωλογικά περιβάλλοντα πλούσια ή εμπλουτισμένα σε δυνητικά τοξικά στοιχεία, κ.α. και δεν μπορεί εύκολα να απορρυπανθεί (Καραγκιόζης, 2010). Στην περιοχή μελέτης υπάρχουν όλες οι παραπάνω κατηγορίες πηγών ρύπανσης, αλλά δεν έχουν όλες οι πηγές ισότιμη εισφορά ρύπων.

Η παρούσα εργασία εξετάζει την συσχέτιση της ποιότητας του υπόγειου νερού και της ανθρώπινης υγειάς γιατί αυτό χρησιμοποιείται από τους κατοίκους της περιοχής για την άρδευση εκτάσεων γης με γεωργικές εκμεταλλεύσεις, την κτηνοτροφία και την αναψυχή/τουρισμό. Ο σκοπός είναι να γίνει εκτίμηση κινδύνου για την υγεία που απορρέει από την κατανάλωση αυτών των νερών με συγκεκριμένους τρόπους και σε συνάρτηση με συγκεκριμένες τιμές συγκεντρώσεων NO₃⁻ και Cr⁶⁺. Η κατανάλωση νερού επιβαρυμένου με ρύπους σε συγκεντρώσεις πάνω από τα θεσμοθετημένα όρια ποσιμότητας προκαλεί βλάβες άμεσα ή σε βάθος χρόνου. Όμως και η χρόνια χρήση νερού με συγκεντρώσεις κάτω από αυτά τα όρια οδηγεί και βλάβες και αυτό σχετίζεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της κάθε ουσίας, τον τρόπο επίδρασής της στον ανθρώπινο οργανισμό, τον χρόνο έκθεσής του σε αυτήν, το στάδιο ανάπτυξής του κ.α. (Li et al. 2016, 2019). Στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών-Πολιτικών, Ευβοίας καταγράφονται συστηματικά στα υπόγεια νερά εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻ και Cr⁶⁺, οι οποίες παρουσιάζονται πολλαπλάσιες του ορίου ποσιμότητας για την περίπτωση των συγκεντρώσεων NO₃⁻. (έως και > 10 φορές!) και Cr, ενώ

το Cr⁶⁺ αποτελεί αδιαμφησβήτητα τον κύριο ρυπαντή στην περιοχή μελέτης και αναφορικά με τα καταγεγραμμένα δυνητικά τοξικά στοιχεία. Συνεπώς, η εκτίμηση του κινδύνου για την δημόσια υγεία οφείλει να ξεκινά από αυτές τις ουσίες και στο μέλλον θα ήταν απαραίτητο να συνεχιστεί και στις υπόλοιπες. Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA 1989) προσδιόρισε μια μέθοδο για τον υπολογισμό και την αξιολόγηση κινδύνου για την υγεία των ανθρώπων. Η εκάστοτε τοξική ουσία που είναι διαλυμένη στο νερό δύναται να προκαλεί καρκινογόνες και μη καρκινογόνες επιπτώσεις στην υγεία (USEPA 2014).

• Χρόνια πόση νερού που περιέχει NO3⁻

Υπολογίστηκε η **Μέση ημερήσια προσλαμβανόμενη δόση από κατάποση (CDI_{κατ/σης})** για ενήλικες και παιδιά χρησιμοποιώντας την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της C_{NO3}- και οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3: Οι τιμές CDI_{κατ/σης} και HQ_{κατ/σης} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης NO₃⁻στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

	CDI _{κατ/σης}	(mg/L*day)	ΗQκατ/σης			
	διάμεσος	μέγιστη	διάμεσος	μέγιστη		
		τιμή		τιμή		
ενήλικες	1,21	11,57	0,76	7,23		
παιδιά	2,14	20,4	1,34	12,75		

• Χρόνια πόση νερού που περιέχει Cr⁶⁺

Υπολογίστηκε η **Μέση ημερήσια προσλαμβανόμενη δόση κατάποσης (CDI_{κατ/σης})** για ενήλικες και παιδιά χρησιμοποιώντας την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της C_{Cr6}⁺ και οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Οι τιμές CDI_{κατ/σης} και HQ_{κατ/σης} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης Cr_6^+ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

CDI _{κατ/c}	_{ողς} (mg/L*d)	HQ _{κατ/σης}			
διάμεσος	μέγιστη τιμή	διάμεσος	μέγιστη τιμή		

ενήλικες	0,001	0,01	0,29	2,56
παιδιά	0,002	0,01	0,50	4,52

Χρόνια διαδερμική απορρόφηση εξαιτίας του μπάνιου με νερό που περιέχει NO₃⁻

Υπολογίστηκε η **Μέση ημερήσια προσλαμβανόμενη δόση διαδερμικής απορρόφησης** (CDI_{διαδ/κής}) για ενήλικες και παιδιά χρησιμοποιώντας την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της C_{NO3-} και οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Οι τιμές CDI_{διαδ/κής} και ΗQ_{διαδ/κής} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης NO₃⁻ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

	CDI _{διαδ/κής} (mg/L*d)	ΗQ _{διαδ/κής}		
	διάμεσος	μέγιστη τιμή	διάμεσος	μέγιστη τιμή	
ενήλικες	0,000000007	0,0000007	0,000000005	0,00000004	
παιδιά	0,00000002	0,0000001	0,000000009	0,0000009	

΄ Χρόνια διαδερμική απορρόφηση εξαιτίας του μπάνιου με νερό που περιέχει Cr⁶⁺

Υπολογίστηκε η **Μέση ημερήσια προσλαμβανόμενη δόση διαδερμικής απορρόφησης** (**CDI_{διαδ/κής})** για ενήλικες και παιδιά χρησιμοποιώντας την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της C_{Cr6}⁺ και οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6: Οι τιμές CDI_{διαδ/κής} και HQ_{διαδ/κής} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης Cr⁶⁺ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

	CDΙ _{διαδ/κής} (mg/L*d)	ΗQ _{διαδ/κής}		
	διάμεσος	μέγιστη τιμή	διάμεσος	μέγιστη τιμή	
ενήλικες	0,000000051	0,00000005	0,00007	0,00062	
παιδιά	0,00000011	0,0000001	0,00014	0,00128	

Υπολογισμός του συνολικού κινδύνου από μη καρκινογόνες επιπτώσεις για την υγεία (total non-carcinogenic risks)

Σύμφωνα με την σχέση (5) υπολογίστηκαν οι τιμές του HQ για τα NO₃⁻ και το Cr⁶⁺ και οι τιμές παρουσιάζονται στον πίνακα 4.7.

Στην συνέχεια και σύμφωνα με την σχέση (6) υπολογίστηκαν οι τιμές του Hl_{total} για τον κάτοικο της περιοχής (ενήλικο και παιδί) και έγινε η παραδοχή ότι τα δείγματα νερού με συγκέντρωση NO₃⁻ στην διάμεσο τιμή, θα έχουν και συγκέντρωση Cr⁶⁺ στην διάμεσό του και ομοίως και για τις μέγιστες τιμές αφού όπως περιγράφεται στην εικόνα 5.2 και συζητείται παρακάτω, υπάρχει ισχυρή θετική συσχέτιση των δύο παραγόντων. Σύμφωνα με τους Li et al. (2022), οι τιμές του Hl_{total} υποδηλώνουν εάν είναι ασφαλές ή όχι το νερό και συγκεκριμένα εάν Hl_{total}>1 τότε θεωρείται ότι υπάρχει σοβαρός κίνδυνος που δεν γίνεται να προβλεφθεί ότι θα προκληθούν παθολογικές καταστάσεις στην υγεία των καταναλωτών (Li, 2022). Στον πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι τιμές που λαμβάνει ο Hl_{total} για ενήλικες και παιδιά όταν το χρησιμοποιούμενο υπόγειο νερό έχει NO₃⁻ και το Cr⁶⁺ σε συγκεντρώσεις ίσες και μεγαλύτερες από την αντίστοιχη διάμεσο και σε όλες τις περιπτώσεις είναι μεγαλύτερος από την μονάδα.

Πίνακας 4.7: Οι τιμές ΗQ_{NO3-} και ΗQ_{Cr6+} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης NO₃⁻ και Cr⁶⁺ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

	F	IQ _{NO3-}	HQ _{Cr6+}		
	διάμεσος	μέγιστη τιμή	διάμεσος	μέγιστη τιμή	
ενήλικες	0,8	7,2	0,3	2,6	
παιδιά	2,1	20,4	0,5	4,5	

Πίνακας 4.8: Οι τιμές ΗΙ_{total} που υπολογίστηκαν για ενήλικες και παιδιά με τις διάμεσες και τις μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων NO₃⁻ και Cr⁶⁺ στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών – Πολιτικών, Κεντρικής Εύβοιας.

	HI _{total}				
	διάμεσος μέγιστη τιμή				
ενήλικες	1	9,8			
παιδιά	2,6	24,9			

5. Ερμηνεία – Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Συλλογή δεδομένων και περιορισμοί

Η παρούσα εργασία βασίζεται στα δεδομένα από αναλύσεις δειγμάτων υπόγειου νερού στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών-Πολιτικών, Ευβοίας από οκτώ έρευνες, σε βάθος δεκαπέντε χρόνων και οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε έντεκα διαφορετικά έτη. Εντούτοις, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί όπως α) το πλήθος των δειγμάτων δεν είναι ίδιο σε κάθε έτος, β) ο κάθε ερευνητής ανάλυσε δείγματα νερού από διαφορετικές υποπεριοχές της περιοχής μελέτης και όχι από το σύνολό της, γ) ο κάθε ερευνητής έχει δώσει έμφαση (περισσότερα δείγματα σε συγκεκριμενα μέρη, συγκεκριμένοι τύποι υδροσημείων, κλπ) σε άλλη υποπεριοχή καθώς κάθε έρευνα έχει τους δικούς της στόχους και υποθέσεις που διερευνά και δ). σε κάθε μελέτη οι χημικές παράμετροι έχουν προσδιοριστεί σε διαφορετικά εργαστήρια με διαφορετικά αναλυτικά όργανα και άλλα όρια ανιχνευσιμότητας/ποσοτικοποίησης.

Γενικά υδρογεωχημικά χαρακτηριστικά

Όσον αφορά τις φυσικοχημικές παραμέτρους του υπόγειου νερού της περιοχής, οι τιμές του pH είναι >7 σχεδόν σε όλα τα δείγματα υποδεικνύοντας ελαφρώς αλκαλικές έως αλκαλικές γεωχημικές συνθήκες, οι οποίες παρουσιάζονται συστηματικά σε όλους τους ερευνητές. Από την άλλη, το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) παρουσιάζει μια διττή εικόνα, καθώς σύμφωνα με μετρήσεις κάποιων ερευνητών εμφανίζει θετικές τιμές, ενώ άλλοι καταγράφουν αρνητικές τιμές επισημαίνοντας οξειδωτικό ή αναγωγικό γεωχημικό περιβάλλον, αντίστοιχα.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) είναι μια σημαντική υδρογεωχημική παράμετρος, η οποία αποτελεί μέτρο της ιοντικής ισχύος του φυσικού νερού, δίνει πληροφορίες για τη γενική εικόνα της ποιότητάς του και εκφράζει την ικανότητα του νερού να μεταφέρει ρεύμα (δηλαδή αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης). Συνήθως παρουσιάζει θετική ισχυρή συσχέτιση με τα συνολικά διαλυμένα στερεά (TDS) και γι' αυτό βρίσκονται σε γραμμική αναλογία. Τα TDS είναι το άθροισμα των ιόντων στο υδατικό διάλυμα. Το κύριο ανιόν το οποίο παρουσιάζει εξαιρετική διακύμανση σε έναν παράκτιο υδροφορέα, όπως συμβαίνει και στην περιοχή μελέτης μας, είναι τα Cl⁻ καθώς η συγκέντρωσή τους επηρεάζεται από το καθεστώς θαλάσσιας διείσδυσης και κατά συνέπεια αναμένονται αυξημένες τιμές σε TDS και EC. Το 75% των δειγμάτων έχει τιμές έως και 1346 μS/cm και η EC έχει μέτρια έως ισχυρή θετική συσχέτιση με την πλειονότητα των κύριων ιόντων. Στην περιοχή μας επιβεβαιώνεται η ισχυρή συσχέτιση μεταξύ EC και TDS, καθώς και με άλλες χημικές παραμέτρους όπως Na⁺, Cl⁻ και Br. Συγκεκριμένα, τα ζεύγη Br-TDS, Na⁺-EC, Cl⁻-TDS και Br-EC έχουν τιμές 0,800>r>0,900. Οι υψηλές συγκεντρώσεις Na⁺, Cl⁻ και Br υποδηλώνουν το καθεστώς θαλάσσιας διείσδυσης στο υπόγειο υδροφόρο σύστημα (Παπαζώτος, 2020). Πράγματι, οι υψηλές συγκεντρώσεις Cl⁻ (έως και 1460 mg/L) στην εικ. 4.57 παρουσιάζονται σαφώς κατανεμημένες κατά μήκος της ακτογραμμής δυτικά των Ψαχνών. Γενικά, σε καθεστώς θαλάσσιας διείσδυσης σε μία περιοχή, καταγράφονται αυξημένες συγκεντρώσεις Na⁺, Cl⁻ και Br αλλά και αύξηση των συγκεντρώσεων Mg²⁺ και Ca²⁺. Αυτή η αύξηση των συγκεντρώσεων Mg²⁺ και Ca²⁺ είναι το συνδυαστικό αποτέλεσμα τριών παραγόντων: α) την διείσδυση του θαλασσινού νερού, καθώς περιέχει αυξημένες συγκεντρώσεις Mg²⁺ και Ca²⁺, β) την αντίστροφη κατιοανταλλαγή που συμβαίνει σε παράκτια συστήματα, η οποία μπορεί να προκύψει από την παρουσία αργιλικών ορυκτών με ανταλλάξιμο Ca²⁺/Mg²⁺ σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση: 2Na⁺ + (Ca_(1-γ)Mg_γ)-X → (1-γ)Ca²⁺+γMg²⁺+Na_{2-X} (0 ≤ γ ≤ 1, όπου το X είναι ανθρακικών και υπερβασικών πετρωμάτων που περιέχουν Mg-ουχα kai Ca-ουχα ορυκτά.

Νιτρικά ιόντα

Η περιοχή που μελετάται στην παρούσα εργασία εμφανίζει και εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων (NO₃⁻). Συγκεκριμένα το εύρος τιμών είναι από τιμές κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας έως και 540 mg/L και η μέση τιμή (M.T.) είναι 94,44 mg/L ενώ το ανώτατο θεσμοθετημένο όριο ποσιμότητας είναι 50 mg/L (WHO, 2011). Από τον Πίνακα 4.1 προκύπτει ότι η διάμεσος είναι 56,60 mg/L και ως εκ τούτου παραπάνω από τα μισά δείγματα υπόγειου νερού έχουν συγκέντρωση NO₃⁻ πάνω από το όριο ποσιμότητας 50 mg/L. Οι δειγματοληψίες αυτά τα έντεκα χρόνια δεν πραγματοποιούνταν στα ίδια σημεία κάθε χρόνο και ο κάθε ερευνητής έχει δώσει έμφαση σε άλλη υποπεριοχή. Συγκεντρώσεις NO₃⁻ που εμφανίζουν κάποιες μειωμένες τιμές (εικόνα 4.25), οφείλονται είτε σε απουσία μετρήσεων (2007, 2009, Μεγρεμή, 2010), είτε σε μικρό αριθμό δεδομένων και συνεπώς δεν είναι αντιπροσωπευτικά δείγματα όπως για παράδειγμα συμβαίνει με το έτος 2006 που υπάρχουν μόνο πέντε αναλύσεις στην περιοχή μελέτης.

Σαφώς η περιοχή είναι πολύ επιβαρυμένη και οι πηγές ρύπανσης είναι ποικίλες. Γενικά, τα NO₃⁻ στα υπόγεια νερά προέρχονται από βιομηχανικά λύματα, αστικά οικιακά λύματα, σηπτικά συστήματα, ανθρώπινα και ζωικά απόβλητα, ζωοτροφές και από την χρήση αζωτούχων και μεικτών λιπασμάτων (Panno et al., 2006, Zhang et al., 2014). Είναι πολύ κινητικά στα υπόγεια νερά (Hem, 1985) και η παρουσία τους είναι αποτέλεσμα πολύπλοκων γεωχημικών διεργασιών όπως η νιτροποίηση (Weng et al., 2017) στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O_2$$
.

Γενικά, νιτροποίηση είναι η μετατροπής της αμμωνίας σε νιτρικά άλατα και είναι η κύρια διεργασία που είναι υπεύθυνη για ένα από τα σημαντικότερα θέματα υποβάθμισης της ποιότητας των υδάτων, τη νιτρορρύπανση. Η νιτρορρύπανση είναι η άμεση ή έμμεση απόρριψη αζωτούχων ενώσεων γεωργικής προέλευσης στο υδάτινο περιβάλλον, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται βλάβες στους ζώντες οργανισμούς και στα υδατικά οικοσυστήματα. Οι υπερδεκαπλάσιες συγκεντρώσεις NO3⁻ που καταγράφηκαν στην περιοχή μελέτης συγκριτικά με τα θεσμοθετημένα όρια του ΠΟΥ (2011) υποδεικνύουν ότι στην ποιότητα των υπογείων νερών υπάρχει σοβαρό πρόβλημα υποβάθμιση που χρήζει αντιμετώπισης από την πολιτεία και τους φορείς χάραξης πολιτικής. Συγκεκριμένα, εντός των ορίων της ευρύτερης περιοχής Ψαχνών-Πολιτκών που παρουσιάζονται στην εικόνα 2.3 και τον πίνακα 2.1. περιλαμβάνονται δεκατρείς οικισμοί εκ των οποίων πολλοί δεν διαθέτουν δίκτυο αποχέτευσης και άρα υπάρχουν πολυάριθμα σηπτικά συστήματα (μη στεγανοί βόθροι). Επίσης, η κτηνοτροφία είναι αναπτυγμένη, αλλά η κύρια ανθρωπογενής δραστηριότητα στην περιοχή είναι η έντονη γεωργική εκμεταλλευση, καθώς το μεγαλύτερο μέρος των εκτάσεων καλλιεργείται συστηματικά, είτε με εποχιακές καλλιέργειες (κηπευτικά και σιτηρά) είτε με πολυετείς καλλιέργειες (ελιά, αμπέλι). Συνδυαστική ισοτοπική μελέτη των δ^{18} Ο και δ^{15} Ν, που πραγματοποιήθηκε για να αποσαφηνίσει την πηγή των ΝΟ₃⁻ στα υπόγεια νερά της περιοχής, έδειξε ότι η βασική πηγή NO3⁻ είναι τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στις γεωργικές εκμεταλλεύσεις (Kelepertzis et al., 2019). Στην εικόνα 4.46 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ΝΟ3 εκτός των κάμπων Ψαχνών και Τριάδας δηλαδή ΒΔ και ΒΑ των Ψαχνών. Εκεί το εύρος είναι 0-100 mg/L, δηλαδή διπλάσιο του ορίου ποσιμότητας και οι υψηλές συγκεντρώσεις οφείλονται στις εκτεταμένες πολυετείς καλλιέργειες και τις εποχιακές των σιτηρών. Στους δύο κάμπους όπου καλλιεργούνται εποχιακά λαχανικά παρατηρούνται από χαμηλές μέχρι ακραία υψηλές τιμές (540 mg/L, >10 φορές του ορίου ποσιμότητας των 50 $mg/L \tau o U \Pi O Y$).

Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻ στην περιοχή μελέτης σε συνδυασμό με την απουσία NH₄⁺ και NO₂⁻ υποδεικνύουν το έντονα οξειδωτικό γεωχημικό περιβάλλον, επιβεβαιώνοντας τις θετικές τιμές Eh που προσδιόρισε μια μερίδα ερευνητών που έχει δουλέψει στην περιοχή, ενώ οι αρνητικές τιμές Eh δεν δικαιολογούν τις συγκεντρώσεις NO₃⁻ που έχουν προσδιοριστεί συστηματικά και είναι αμφιλεγόμενες, καθώς σε ένα τέτοιο περιβάλλον η παρουσία των NO₃⁻ θα ήταν εξαιρετικά ασταθής

102

Δυνητικά τοξικά στοιχεία και λοιπά ιχνοστοιχεία

Οι αλκαλικές συνθήκες pH, που επικρατούν στην περιοχή μελέτη, δεν ευνοούν την κινητικότητα και διαλυτότητα των περισσοτέρων κατιονικών δυνητικά τοξικών στοιχείων (όπως Co, Cu, Mn, Ni, Pb) και στην πλειονότητά τους παρουσιάζονται μικρότερες των ορίων ανιχνευσιμότητας των αναλυτικών οργάνων. Ωστόσο, μια ομάδα στοιχείων παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες προς εξέταση συγκεντρώσεις.

Χρώμιο

Το Cr εμφανίζεται σε δυο σταθερές καταστάσεις στο υδάτινο περιβάλλον στο μη τοξικό Cr^{3+} και στο τοξικό Cr^{6+} . Το Cr^{3+} συμπεριφέρεται στα νερά σαν κατιόν και στο αλκαλικό pH δεν παρουσιάζεται κινητικό, ενώ το Cr^{6+} είναι οξυανιόν, δηλαδή δημιουργεί ενώσεις με το οξυγόνο (π.χ. CrO_4^{2-}) και ως εκ τούτου συμπεριφέρεται ως ανιόν, αυξάνοντας σημαντικά την κινητικότητά του.

Από την δεκαετία του '90 έχουν καταγραφεί υψηλές συγκεντρώσεις Cr (έως 476 μg/L) στην Εύβοια (Vardaki and Kelepertsis, 1999) και ακολούθησαν συστηματικές αναλύσεις και του Cr⁶⁺ με συγκεντρώσεις που φτάνουν έως τα 360 μg/L (Μεγρεμή, 2010, Megremi et al., 2013).

Το χρονικό διάστημα 2005-2019 και στην περιοχή της παρούσας εργασίας καταγράφηκαν μέγιστες συγκεντρώσεις Cr και Cr⁶⁺ έως και 359 μg/L (Μεγρεμή, 2010) όπως παρουσιάζονται και στις εικόνες 4.31 και 4.33. Το 25% των δειγμάτων νερού έχουν συγκέντρωση Cr από 69,61 έως 359 μg/L και Cr⁶⁺ από 66,86 έως 359μg/L (εικόνες 4.10 και 4.11). Η μέση τιμή Cr από όσα δείγματα στα οποία μετρήθηκε Cr (ανεξάρτητα από το Cr⁶⁺) είναι 45,94 μg/L και η μέση τιμή σε όσα δείγματα μετρήθηκε Cr⁶⁺ (ανεξάρτητα από το Cr) είναι 48,23 μg/L (εικόνες 4.10, 4.11 και πίνακας 4.1).

Σε όλες τις έρευνες στα πλαίσια των οποίων συλλέχθηκαν δείγματα υπόγειου νερού από το 2005 έως και το 2019 (Megremi, 2010, Βασιλείου, 2013, Economou-Eliopoulos et al., 2014, Βασιλείου, 2013, Χίου, 2015, Φιλίππου, 2015, Papazotos et al., 2019, Βασιλάκης, 2021) προκύπτει ότι η κυρίαρχη μορφή του Cr στα υπόγεια νερά είναι η Cr⁶⁺. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από την πολύ υψηλή αναλογία Cr⁶⁺/Cr (μέση τιμή=89%) και την στατιστικά σημαντική πολύ ισχυρή συσχέτιση των δύο παραμέτρων (r=0,99, Εικόνα 5.1) στα 114 δείγματα της περιόδου 2005-2019.

103





Το Cr είναι ένα στοιχείο που απαντάται σε πετρώματα, εδάφη, φυτά, ηφαιστειακή σκόνη και αέρια. Οι υδατικοί πόροι και τα εδάφη μπορεί να περιέχουν Cr τόσο από γεωγενείς, όσο και από ανθρωπογενείς πηγές ή από συνδυασμό και των δύο. Ο διαχωρισμός της προέλευσης του Cr και γενικά των δυνητικά τοξικών στοιχείων στο περιβάλλον είναι μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις που αντιμετωπίζει σήμερα η επιστημονική κοινότητα.

Η προέλευση του γεωγενούς Cr είναι οι φυσικές διεργασίες όπως η διάβρωση βασικώνυπερβασικών πετρωμάτων που φέρουν Cr όπως οι σπινέλιοι, τα πρωτογενή πυριτικά και τα δευτερογενή πυριτικά ορυκτά (Oze et al., 2004, Morrison et al., 2009) και η συνηθέστερη μορφή Cr στα ορυκτά είναι το Cr³⁺.

Οι ανθρωπογενείς πηγές Cr στο φυσικό περιβάλλον μπορεί να είναι απόβλητα μεταλλουργίας, πυρίμαχης και χημικής βιομηχανίας, βυρσοδεψίας, άμμων χυτηρίων, καύσης του λιγνίτη, συντήρησης του ξύλου (Jacobs and Testa, 2004) και εξαιτίας της ευρείας χρήσης φωσφορικών λιπασμάτων (Kratz et al., 2016).

Οι γεωχημικές συνθήκες μιας περιοχής καθορίζουν την παρουσία κάθε μιας από τις μορφές του στοιχείου. Οι συγκεντρώσεις ενώσεων που περιέχουν Cr^{3+} και Cr^{6+} καθορίζονται από το pH, το Eh, την παρουσία οξειδωτικών ή αναγωγικών ενώσεων, την κινητική των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, το σχηματισμό συμπλόκων ή αδιάλυτων αλάτων Cr^{3+} και τη συγκέντρωση του Cr (Sharma et al., 2008). Το Cr^{3+} παρουσιάζει ελάχιστη διαλυτότητα σε εύρος pH από 6,5 έως 8,5 (Sharma et al., 2008). Επίσης, λόγω της μειωμένης προσρόφησης ανιόντων Cr^{6+} σε θετικά φορτισμένες επιφάνειες όπως τα οξείδια και τα υδροξείδια Fe, Mn και Al σε pH με τιμές 6-8, το Cr^{6+} καθίσταται πιο κινητικό, όπως συζητήθηκε παραπάνω.

Η παρουσία Cr⁶⁺ στο υπόγειο νερό είναι αποτέλεσμα πολλών και διαφορετικών πιθανών γεωχημικών οδών οι οποίες έχουν ως αφετηρία ή ενδιάμεσα στάδια που ρυθμίζονται είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είτε από την γεωχημεία της περιοχής. Γενικά το Cr⁶⁺ είναι η πιο κινητική μορφή Cr στο περιβάλλον (Kotaś and Stasicka, 2000). Εντούτοις, ένα ερώτημα που προκύπτει είναι το πως μετατρέπεται το Cr^{3+} σε Cr^{6+} αφού στα περισσότερα ορυκτά βρίσκεται με την Cr³⁺ μορφή;. Η απάντηση βρίσκεται στα ορυκτά οξείδια του τετρασθενούς μαγγανίου (Mn⁴⁺ π.χ. μπιρνεσσίτης, ασβολάνης, κ.λπ) σε πετρώματα και εδάφη, τα οποία έχουν αναφερθεί ότι δρουν σαν φυσικοί οξειδωτικοί παράγοντες του Cr³⁺ κάτω από τις κατάλληλες γεωχημικές συνθήκες δηλαδή pH/ Eh (Eary and Rai, 1987, Fendorf et al. 1992, Kožuh et al., 2000, Fantoni et al., 2002, Oze et al., 2007, Kazakis et al., 2015). Στην περιοχή ενδιαφέροντος υπάρχουν υπερβασικά πετρώματα που αποτελούν σημαντική πηγή διαλυμένου Cr^{3+} στα υπόγεια νερά και αυτό με τη σειρά του οξειδώνεται σε Cr^{6+} . Σύμφωνα με τους Eary and Rai (1987) οι αντιδράσεις οξείδωσης του χρωμίου πραγματοποιούνται σε τρία στάδια (Schroeder and Lee, 1975, Bartlett and James, 1979, Amacher and Baker, 1982, Rai et al., 1986, Eary and Rai, 1987): α) Πρώτα προσροφόνται Cr³⁺ στις επιφάνειες των ορυκτών οξειδίων του Mn^{4+} , β) στη συνέχεια το Cr^{3+} οξειδώνεται σε Cr^{6+} από τα ιόντα Mn^{4+} και γ) τέλος εκροφόνται τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης (Cr⁶⁺ και Mn²⁺) στο νερό.

Ένας άλλος λόγος που αυξάνεται η συγκέντρωση Cr⁶⁺ σε υπόγειο νερό είναι η συστηματική χρήση λιπασμάτων σε εδάφη των οποίων τα εκλούσματα καταλήγουν στον υδροφορέα. Συγκεκριμένα, τα αζωτούχα λιπάσματα εισφέρουν άζωτο στα υπόγεια νερά, το οποίο επάγει την παραγωγή ιόντων υδρογόνου (H⁺) και συνεπώς την οξίνιση του εδάφους (Mills et al.,2011, Mills and Goldhaber, 2012). Τα εδάφη αυτά, είναι πλούσια σε Cr³⁺ εξαιτίας των Cr-ούχων ορυκτών που υπάρχουν σε ένα υπερβασικό γεωλογικό περιβάλλον, αυξάνοντας την διαλυτότητα του Cr³⁺ από αυτές τις ορυκτολογικές φάσεις. Μεγαλύτερες ποσότητες Cr³⁺ οξειδώνονται σε Cr⁶⁺ από ορυκτολογικές φάσεις του Mn⁴⁺ που βρίσκονται στα εδάφη, με αποτέλεσμα αυξημένες συγκεντρώσεις Cr και Cr⁶⁺ στα Έτσι, οι αυξημένες συγκεντρώσεις NO₃⁻ οδηγούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις Cr στα υπόγεια νερά κάτι το οποίο παρατηρείται σε πολλές περιοχές που υπάρχουν υπερβασικά πετρώματα. Επιπλέον, σημαντικό θα ήταν να αναφερθεί ότι ο κύκλος του αζώτου μέσω του οξειδοαναγωγικό ζεύγους NO₂⁻/NO₃⁻ μπορεί να είναι ένας επιπρόσθετος ανθρωπογενής παράγοντας οξείδωσης ο οποίος καθιστά δυνατή την οξειδοαναγωγική μετατροπή του Cr³⁺ σε Cr⁶⁺ στα φυσικά υδάτινα περιβάλλοντα (Richard and Bourg, 1991, Papazotos et al., 2019).

Επίσης, τα φωσφορικά λιπάσματα μπορούν να κινητοποιήσουν Cr (Παπαζώτος, 2020). Τα φωσφορικά λιπάσματα είναι δυνατό να προκαλέσουν εκρόφηση της ανιονικής μορφής του

Cr⁶⁺ με ταυτόχρονη προσρόφηση των PO4³⁻ στις επιφάνειες των Fe-οξειδίων (Gao and Mucci, 2001, Becquer et al., 2003, Zhang et al., 2004). Τέλος, εξίσου σημαντικά σε ό,τι αφορά τα φωσφορικά λιπάσματα είναι η πολύ υψηλή περιεκτικότητά τους σε δυνητικά τοξικά στοιχεία μεταξύ των οποίων και σε Cr (ολικό ή εξασθενές) (De López Camelo et al., 1997, Modaihsh et al., 2004, Chen et al., Nziguheba and Smolders, 2008, Molina et al., 2009, Jiao et al., 2012, Nacke et al., 2013, Kelepertzis, 2014, Kratz et al., 2016, Krüger et al., 2017, Da Silva et al., 2017, Papazotos et al., 2019, Μαγνήσαλης, 2019). Η προέλευση κάθε φωσφορικού λιπάσματος καθορίζει την περιεκτικότητά του σε κάθε ένα δυνητικό τοξικό στοιχείο, όπως έδειξε έρευνα από την Γερμανική αγορά (Kratz et al., 2016). Όσον αφορά την Ελληνική αγορά λιπασμάτων, υπάρχουν ενδείξεις ότι φωσφορικά, αζωτούχα και μεικτά λιπάσματα που πωλούνται ευρέως στην αγορά παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες δυνητικά τοξικών στοιχείων (Papazotos et al., 2019) και ιδίως ξεχωρίζουν τα φωσφορικά λιπάσματα (Μαγνήσαλης, 2019).

Στην περιοχή μελέτης της παρούσας εργασίας εντοπίζονται υπερβασικά πετρώματα με Cr-ούχα ορυκτά όπως ο χρωμίτης, ο σερπεντίνης, ο χλωρίτης, ο Cr-ούχος μαγνητίτης και υδροξείδια Fe, η θέση τους στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών-Πολιτκών είναι στα ανάντη του Μεσσάπιου ποταμού στην Β πλευρά του ποταμού και παρουσιάζεται στην εικόνα 2.7. και συνεπώς υπάρχει γεωγενής προέλευση Cr και Cr⁶⁺ στα υπόγεια νερά. Εντούτοις, πολύ ενδιαφέρουσα φαίνεται η σχέση μεταξύ NO₃⁻ - Cr και NO₃⁻ - Cr⁶⁺. Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζεται η ισχυρή συσχέτιση στατιστικά σημαντική σχέση NO₃⁻ και Cr και φυσικά η ίδια σχέση ισχύει και για το Cr⁶⁺ αφού όπως προαναφέρθηκε Cr και το Cr⁶⁺ όπου μετρήθηκαν μαζί έχουν παραπλήσιες συγκεντρώσεις.



εικόνα 5.2: Διάγραμμα συσχέτισης μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ολικού χρωμίου (Cr) και νιτρικών ιόντων (NO₃⁻).

Η χωρική κατανομή NO₃⁻, Cr και Cr⁶⁺ παρουσιάζεται στις εικόνες 4.46, 4.49 και 4.50 και εμφανίζει πλήρη χωρική ταύτιση των συγκεντρώσεων NO₃⁻, Cr και Cr⁶⁺, δηλαδή παρατηρείται ακριβώς η ίδια κλιμάκωση των τιμών τους μέσα στην περιοχή. Επίσης παρατηρείται από την εικόνα 5.3 ότι σχεδόν στα έξι από τα επτά ζεύγη ετών η μεταβολή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης NO₃⁻ συνεπάγεται και την ίδια μεταβολή (αύξηση/μείωση) του χρωμίου, υποδεικνύοντας ότι υπάρχει και χρονική συσχέτιση μεταξύ των χημικών παραμέτρων.



εικόνα 5.3: Διάγραμμα συσχέτισης ποσοστιαίας μεταβολής μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ολικού χρωμίου (Cr) και νιτρικών ιόντων (NO₃⁻).

Η συσχέτιση μεταξύ της ποσοστιαίας μεταβολής μέσης ετήσιας συγκέντρωσης Cr και NO₃⁻ βρέθηκε ίση με r=0,95 (πίνακας 4.1), δηλαδή εξαιρετικά ισχυρή θετική συσχέτιση, ενισχύοντας την υπόθεση του συνεργιστικού ρόλου των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στην ποιότητα των υπογείων νερών σε υπερβασικά περιβάλλοντα. Με άλλα λόγια, η εκτεταμένη χρήση λιπασμάτων κινητοποιεί το Cr στα υπόγεια νερά σε ένα πλούσιο σε Cr γεωλογικό περιβάλλον.

Αρσενικό και σελήνιο

Στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών-Πολιτικών το χρονικό διάστημα 2005-2019 καταγράφηκαν συγκεντρώσεις As έως και 3,30 μg/L και η χωρική κατανομή τους παρουσιάζεται στην εικόνα 4.48. Από την εικόνα 4.8 προκύπτει ότι τα μισά δείγματα νερού έχουν συγκέντρωση από 0,60 μg/L έως 3,30 μg/L. Φυσικά πρόκειται για τιμές κάτω του θεσμοθετημένου ορίου ποσιμότητας των 10 μg/L σύμφωνα με τον ΠΟΥ (WHO, 2011). Εντούτοις, το As είναι δυνητικά τοξικό στοιχείο με μεγάλη περιβαλλοντική σημασία γιατί

είναι ίσως το μόνο από τα μεταλλοειδή και οξυανιόντα που μπορεί να κινητοποιηθεί στο σύνηθες pH των υπόγειων νερών, δηλαδή στο εύρος 6,5-8,5 και σε διαφορετικές γεωχημικές συνθήκες (δηλαδή και οξειδωτικό και αναγωγικό περιβάλλον) (Smedley and Kinniburgh, 2002). Η συγκέντρωσή του εμφανίζει αύξηση μόνο σε μία πολύ μικρή περιοχή με δύο δείγματα νερού στην παράκτια ζώνη των Ψαχνών. Αυτή η υποπεριοχή παρουσιάζει και αυξημένες συγκεντρώσεις Cl⁻ λόγω θαλάσσιας διείσδυσης (εικόνα 4.47). Σε όλη την υπόλοιπη περιοχή μελέτης η συγκέντρωση δεν ξεπερνά τα 2 μg/L.

Έχει διατυπωθεί η θεωρία ότι από γεωγενείς πηγές το As και το Se κινητοποιούνται στο υπόγειο νερό σε περιοχές με αυξημένη αλατότητα εξαιτίας θαλάσσιας διείσδυσης (Weng et al., 2017, Jia et al., 2018, Megremi et al., 2019, Dehbandi et al., 2019) σε συνδυασμό με τα αρχικά στάδια απονιτροποίησης (Papazotos et al., 2020). Η απονιτροποίηση είναι σημαντική διεργασία, αντίστροφη της νιτροποίησης που συζητήθηκε παραπάνω, και πραγματοποιείται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (Michener and Lajtha, 2007, Weng et al., 2017):

 $NO_3^{-} + 5/4CH_2O \rightarrow 1/2N_2 + 5/4HCO_3^{-} + 1/4H^+ + 1/2H_2O.$

Στην ουσία απονιτροποίηση είναι η διεργασία μετατροπής NO₃⁻ σε αέριο άζωτο. Ένα ακόμα σημαντικό παράγοντας που συμβάλλει στην κινητοποίηση μέσω της θαλάσσιας διείσδυσης είναι το αλκαλικό pH του νερό που εξαιτίας του υψηλού σημείου μηδενικού φορτίου των Fe-υδροξειδίων, τα τελευταίο τα οποία βρίσκονται κατά κόρον στα εδάφη εκροφούν το προσροφημένο As (Dixit and Hering, 2003, Dehbandi et al., 2019).

Όμως, από την μελέτη των δεδομένων των εκατόν εβδομήντα έξι δειγμάτων από την ευρύτερη περιοχή Ψαχνών-Πολιτικών δεν προκύπτουν αυξημένες συγκεντρώσεις αρσενικού. Στην περιοχή επικρατούν συστηματικά υψηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻, χαμηλές NO₂⁻ και NH₄⁺ και άρα το περιβάλλον είναι συστηματικά οξειδωτικό. Σε αυτές τις οξειδωτικές συνθήκες δεν υπάρχουν αρχικά στάδια απονιτροποίησης, γεγονός που επαληθεύεται από τις υψηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻ παντού και τα σιδηροξείδια κρατούν προσροφημένο το As και άλλα οξυανιόντα (όπως το Se) και τα απελευθερώνουν στα υπόγεια νερά. Έτσι, στην περιοχή μελέτης οι υψηλότερες συγκεντρώσεις As και Se αποδίδονται στη θαλάσσια διείσδυση, αλλά το οξειδωτικό γεωχημικό περιβάλλον δεν επιτρέπει την κατακόρυφη αύξηση των συγκεντρώσεων οξυανιόντων στον υδροφόρο ορίζοντα, όπως συγκριτικά συμβαίνει σε άλλες περιοχές της Ελλάδας (Papazotos et al., 2020) και του Κόσμου (Weng et al., 2017, Dehbandi et al., 2019). Ο θετικός στατιστικά σημαντικός συντελεστής συσχέτισης As-Se είναι r=0,59 (πίνακας 4.1) επιβεβαιώνει τον κοινό μηχανισμό κινητοποίησης και απελευθέρωσης των στον υδουν στον υδατικό περιβάλλον.

108
Ουράνιο και θειϊκά ιόντα

Το U στην περιοχή μελέτης έχει εύρος τιμών 0-6 μg/L και το θεσμοθετημένο όριο ποσιμότητάς του σύμφωνα με τον ΠΟΥ είναι 30 μg/L (WHO, 2011). Σε όλη την περιοχή καταγράφονται τιμές έως 2 μg/L και κλιμακώνονται στην παράκτια ζώνη Δ και ΝΔ των Ψαχνών (εικόνα 4.52).

Η επεξεργασία των δεδομένων αποκάλυψε τη θετική στατιστικά σημαντική ισχυρή συσχέτιση των συγκεντρώσεων U – SO_4^{2-} (εικόνα 5.4) και U - NO_3^{-} (εικόνα 5.5). Επίσης, υπολογίστηκε συντελεστής συσχέτισης για τα ζεύγη παραγόντων U- SO_4^{2-} : r=0,684, U- NO_3^{-} : r=0,552 και NO_3^{-} - SO_4^{2-} : r=0,556 (πίνακας 4.1) και όλα έχουν στατιστικά σημαντική σχέση.



Εικόνα 5.4: Διάγραμμα συσχέτισης μέσης ετήσιας συγκέντρωσης θειικών ιόντων (SO₄²⁻) και ουρανίου (U).



Εικόνα 5.5: Διάγραμμα συσχέτισης μέσης ετήσιας συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων (NO₃⁻) και ουρανίου (U).

Το γεγονός ότι στην περιοχή δεν έχουν εντοπιστεί ορυκτολογικές φάσεις του U σε συνδυασμό με τις ισχυρές συσχετίσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω υποδεικνύουν την ανθρωπογενή προέλευση του στοιχείου αυτού στους υδατικούς πόρους της περιοχής μελέτης. Τα NO₃⁻ όπως συζητήθηκε παραπάνω αποδίδονται στις έντονες αγροτικές δραστηριότητες και συγκεκριμένο στην αλόγιστη χρήση λιπασμάτων (βλέπε παραπάνω) και τα SO4²⁻ έχουν αποδοθεί - σύμφωνα με πολυκριτηριακές στατιστικές αναλύσεις (δηλαδή παραγοντική ανάλυση, ιεραρχική ανάλυση κατά συστάδες)- πρωτίστως στην χρήση λιπασμάτων και δευτερευόντως στην θαλάσσια διείσδυση (Remoundaki et al., 2016, Papazotos et al., 2019). Πράγματι στην παρούσα εργασία ο συντελεστής συσχέτισης r για NO_3^{-} - SO_4^2 είναι r=0,556 και είναι στατιστικά σημαντικός (πίνακας 4.1), επιβεβαιώνοντας την υπόθεση της κυρίαρχης προέλευσης των SO42- στο υπόγειο νερό από αγροχημικά προϊόντα και ειδικότερα την ευρεία και συστηματική χρήση λιπασμάτων. Στην ευρύτερη περιοχή Ψαχνών-Πολιτικών η συγκέντρωση SO4²⁻ στα υπόγεια νερά έχει εύρος τιμών από 0 mg/L έως και 315 mg/L και το θεσμοθετημένο όριο ποσιμότητας είναι 250 mg/L (WHO, 2011). Επίσης, η κλιμάκωση των τιμών της ακολουθεί την χωρική κατανομή της κλιμάκωσης της συγκέντρωσης NO₃- (εικόνα 4.46). Άρα μπορεί να εξαχθεί με ασφάλεια το συμπέρασμα ότι οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις SO₄²⁻ οφείλονται κυρίως στην χρήση λιπασμάτων και η συμβολή της θαλάσσιας διείσδυσης είναι μικρότερη. Από την άλλη, η παρουσία θαλασσινού νερού στον υδροφορέα θεωρήθηκε δευτερεύουσα πηγή SO4²⁻ γιατί σύμφωνα με τα ευρήματα της παρούσας εργασίας προσδιορίστηκε ισχυρή και στατιστικά σημαντική συσχέτισή τους με χημικές παραμέτρους που υποδηλώνουν θαλάσσια διείσδυση (Cl⁻ και Να⁺). Συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία υπολογίστηκε r για τα $SO_4^{2-}-Cl^-$, $SO_4^{2-}-Na^+$ και παρουσιάζουν ασθενείς συσχετίσεις (r=0,36 και r=0,151, αντίστοιχα). Οι Liesch et al. (2015) έδειξαν ότι η έντονη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων μπορεί να αυξήσει τις συγκεντρώσεις U σε επίπεδο χαμηλών συγκεντρώσεων. Με άλλα λόγια, είναι δυνατόν κάποιος να παρατηρήσει χαμηλές συγκεντρώσεις U οι οποίες συστηματικά να μην είναι < 1 μg/L, αλλά μεταξύ 1-5 μg/L, όπως ακριβώς συμβαίνει στην περιοχή μελέτης.

Χρήση του νερού για διαφόρους σκοπούς και πιθανός κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία

Έχει διατυπωθεί η θεωρία ότι εάν υπολογιστεί η τιμή του HQ για συγκεκριμένη συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου ρυπαντή του νερού και για μία οδό χρόνιας πρόσληψής του σε συνάρτηση με παράγοντες όπως η ηλικία, η μάζα σώματος, το χρονικό διάστημα έκθεσης, μέσος χρόνος έκθεσης κ.α. (βλέπε σχέσεις 1, 2, 3, 4), τότε μπορεί να εκτιμηθούν αδρά και σε πρώτο βαθμό οι πιθανοί μη καρκινογόνοι κίνδυνοι για την υγεία (Ogarekpe,

2023, Li, 2022, Xu, 2022, Ullah, 2022, Faizal Khan, 2021). Αυτή η εκτίμηση είναι ανεξάρτητη από την χρόνια πρόσληψη ποσότητας του ίδιου ρυπαντή μέσω άλλης οδού και φυσικά ανεξάρτητη από τις επιπτώσεις που προκαλεί η χρόνια πρόσληψη και άλλων παθογόνων ουσιών. Το HQ της πρόσληψης μιας παθογόνου ουσίας μέσω του πεπτικού συστήματος (κατάποση) υπολογίζεται από την σχέση (2) και της πρόσληψης διαμέσου του δέρματος κατά την διάρκεια του μπάνιου από την σχέση (3). Όμως οι κίνδυνοι για τον οργανισμό εκτιμώνται ορθότερα από την τιμή του συνολικό HQ_i το οποίο ισούται με το άθροισμα των δύο επιμέρους HQ (HQ_{κατ/σης} και HQ_{διαδ/κής}) και αντιστοιχεί στον κίνδυνο εμφάνισης παθογόνων (μη καρκινογόνων) καταστάσεων εξαιτίας της σαφώς προσδιορισμένης προσλαμβανόμενης στον ανθρώπινο οργανισμό ποσότητας της συγκεκριμένης ουσίας και ανεξάρτητα από οποιαδήποτε άλλη μπορεί να υπάρχει στο ίδιο νερό.

Όμως στην συνέχεια διατυπώνεται η άποψη ότι οι κίνδυνοι για την υγεία του ανθρώπου από τις χημικές ουσίες που ρυπαίνουν το νερό που χρησιμοποιεί με διάφορους τρόπους, εκτιμώνται πιο ολοκληρωμένα και ουσιαστικά εάν αθροιστούν τα επιμέρους HQ_i αυτών (Ogarekpe, 2023, Li, 2022, Faizal Khan, 2021). Το HI_{total} προκύπτει από το άθροισμα των επιμέρους HQ_i (σχέση 6).

Παρακάτω γίνεται εκτίμηση των κινδύνων για την υγεία ενηλίκων και παιδιών ξεκινώντας από τα HQ_{κατ/σης} και HQ_{διαδ/κής} για τα NO₃⁻ και Cr⁶⁺, στην συνέχεια με βάση τα HQ_{NO3}- και HQ_{cr6+} αλλά τελικά η πιο ολοκληρωμένη εκτίμηση γίνεται με το HI_{total} για κάθε ηλικιακή ομάδα. Τέλος, χρειάζεται να τονιστεί ότι στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν μόνο τα HQ_i για τα NO₃⁻ και το Cr⁶⁺ ενώ καταγράφονται και άλλοι παθογόνοι χημικοί παράγοντες στα υπόγεια νερά, αν και σε συγκεντρώσεις εντός των ορίων ποσιμότητάς τους. Εάν είχαν προσμετρηθεί όλα τα HQ, ο HI_{total} σίγουρα θα ήταν υψηλότερος από τις τιμές του πίνακα 4.8 γιατί τα HQ που έχουν παραληφθεί θα ήταν μεν πολύ μικρά αλλά όμως θα ήταν HQ>0 αφού αυτές οι ουσίες εντοπίζονται στα δείγματα, άσχετα αν οι συγκεντρώσεις τους μπορεί να είναι χαμηλές. Αυτό συμβαίνει γιατί και η χρόνια πρόσληψη μικρής ποσότητας ενός παθογόνου χημικού παράγοντα εγκυμονεί κινδύνους για την υγεία (Faizal Khan, 2021).

α) Πιθανός κίνδυνος για την υγεία από την χρόνια χρήση νερού που περιέχει NO3⁻

Από την εφαρμογή των σχέσεων (1) και (2) για την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης NO₃⁻ σε νερό που πίνουν ενήλικες, προκύπτει ότι για τουλάχιστον τα μισά δείγματα νερού το HQ_{κατ/σης}<1 αλλά όχι χαμηλό και η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που καταγράφηκε το καθιστά εξαιρετικά επικίνδυνο με HQ_{κατ/σης}>>1. Με τις ίδιες συγκεντρώσεις NO₃⁻, τα παιδιά δεν πρέπει σε καμία περίπτωση να πίνουν νερό από τουλάχιστον τα μισά δείγματα αφού για την διάμεσο HQ_{κατ/σης}>>1.

Από την εφαρμογή των σχέσεων (3) και (4) προκύπτει ότι ολες οι τιμές των ΗQ_{διαδ/κής} και για τις δύο ηλικιακές ομάδες είναι πολύ μικρότερες από την μονάδα.

Από την εφαρμογή της σχέσης (5) προκύπτουν οι τιμές του Πίνακα ότι για τους ενήλικες το HQ_{NO3-}<1 αλλά όχι χαμηλό (HQ_{NO3-}=0,8) για συγκέντρωση NO₃⁻ στην διάμεσο των τιμών της και στην μέγιστη συγκέντρωση είναι HQ_{NO3-}>>1. Για τα παιδιά η χρήση του νερού της ευρύτερης περιοχής σε τουλάχιστον τα μισά δείγματα είναι από επικίνδυνη έως εξαιρετικά επικίνδυνη αφού το HQ_{NO3-} φτάνει μέχρι και 20,4 για την μέγιστη καταγεγραμμένη συγκέντρωση NO₃⁻.

β) Πιθανός κίνδυνος για την υγεία από την χρόνια χρήση νερού που περιέχει Cr^{6+}

Από την εφαρμογή των σχέσεων (1) και (2) για την διάμεσο και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης Cr⁶⁺ σε νερό που πίνουν ενήλικες και παιδιά, προκύπτει ότι για τουλάχιστον τα μισά δείγματα νερού το HQ_{κατ/σης}<1 αλλά όχι πολύ χαμηλό (0,25 και 0,44 αντίστοιχα) και η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που καταγράφηκε το καθιστά εξαιρετικά επικίνδυνο για όλους με HQ_{κατ/σης}>>1.

Από την εφαρμογή των σχέσεων (3) και (4) προκύπτει ότι όλες οι τιμές των ΗQ_{διαδ/κής} και για τις δύο ηλικιακές ομάδες είναι πολύ μικρότερες από την μονάδα.

Από την εφαρμογή της σχέσης (5) προκύπτει ότι για τους ενήλικες και τα παιδιά το HQ_{cr6+}<1 αλλά όχι χαμηλό (0,3 και 0,4 αντίστοιχα) για συγκέντρωση Cr⁶⁺ στην διάμεσο των τιμών της και στην μέγιστη συγκέντρωση είναι HQ_{cr6+}>>1 για όλους.

γ) Υπολογισμός του συνολικού κινδύνου από μη καρκινογόνες επιπτώσεις για την υγεία (total non-carcinogenic risks)

Τελικά και όπως συζητήθηκε παραπάνω, η ουσιαστική εκτίμηση του συνολικού κινδύνου από μη καρκινογόνες επιπτώσεις για την δημόσια υγεία γίνεται με τον δείκτη ΗΙ_{total} και μάλιστα όταν σε αυτόν έχουν συμπεριληφθεί τα HQ_i όλων των ρυπαντών των δειγμάτων νερού. Εν προκειμένω, από την εφαρμογή της σχετικής σχέσης (σχέση 6) στην παρούσα εργασία υπολογίστηκε το HI_{total} (Πίνακας 4.8) και συγκεκριμένα για τους ενήλικες είναι HI_{total}=1 και HI_{total}>1 για την διάμεσο και την μέγιστη συγκέντρωση αντίστοιχα και για τα παιδιά είναι HI_{total}>1 και HI_{total}>>>1 για την διάμεσο και την μέγιστη συγκέντρωση αντίστοιχα.

Άρα για τουλάχιστον τα μισά δείγματα υπόγειου νερού, δηλαδή για όσα έχουν C_{NO3}⁻≥56,6 mg/L και C_{cr6+}≥40 μg/L, δεν προκύπτει καμία συνθήκη όπου η συστηματική χρήση του νερού τους να μπορεί να θεωρηθεί ασφαλής και να μπορεί να αποκλείεται η εμφάνιση παθολογικών καταστάσεων στους κατοίκους της.

6. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, μελετήθηκε χωροχρονικά η υδρογεωχημεία της ευρύτερης περιοχής Ψαχνών-Πολιτικών, Κεντρικής Ευβοίας και εκτιμήθηκε ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία της περιοχής από την χρήση υπόγειου νερού για διάφορες χρήσης δίνοντας έμφαση στις συγκεντρώσεις NO₃⁻ και Cr⁶⁺, δυο ρύπων που αποτελούν την κύρια απειλή για την δημόσια υγεία.

Η εργασία αξιοποιεί δεδομένα από αναλύσεις 176 δειγμάτων υπόγειου νερού από οκτώ προηγούμενες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια περιοχή σε χρονικό διάστημα 15 ετών (2005-2019). Πρόκειται για μία περιοχή με εκτεταμένη αγροτική δραστηριότητα, ένα σημείο μεταλλευτικής εξόρυξης και πολλούς οικισμούς με συνολικά 12.344 κατοίκους. Πραγματοποιήθηκε συναξιολόγηση γεωλογικών-υδρογεωλογικών-υδροχημικών δεδομένων, χρήσεων γης, στατιστικής επεξεργασίας, χαρτών χρονικής και χωρικής κατανομής και συντελεστών συσχέτισης κατά Pearson με ιδιαίτερη εστίαση στην ενδελεχή μελέτη των φυσικοχημικών και χημικών παραμέτρων και προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Παρατηρούνται συστηματικά αυξημένες συγκεντρώσεις Cl⁻, NO₃⁻, Cr και Cr⁶⁺ στα υπόγεια νερά της ευρύτερης περιοχής Ψαχνών-Πολιτικών. Τα τελευταία 15 χρόνια έχουν καταγραφεί σημαντικές συγκεντρώσεις Cl⁻ (έως 1460 mg/L), NO₃⁻ (έως 540 mg/L), Cr (έως 359 μg/L) και Cr⁶⁺ (έως 359 μg/L) στην περιοχή μελέτης. Οι κύριοι παράγοντες που φαίνεται ότι ελέγχουν την υδρογεωχημεία της περιοχής και ως εκ τούτου τις συγκεντρώσεις και την κινητικότητα χημικών στοιχείων στα υπόγεια νερά είναι η αλληλεπίδραση νερούπετρώματος-εδάφους, οι έντονες αγροτικές δραστηριότητες κυρίως στα καλλιεργούμενα τμήματα της περιοχής μελέτης, η θαλάσσια διείσδυση στην παράκτια ζώνη Δ της πόλης των Ψαχνών και την υπεράντληση του υδροφορέα και η επακόλουθη της θαλάσσιας διείσδυσης, διεργασία της αντίστροφης κατιοανταλλαγής.

2. Συστηματικά, η κυρίαρχη μορφή του Cr στα υπόγεια νερά είναι η Cr⁶⁺. Σε όλα τα δείγματα της περιόδου 2005-2019 υπολογίστηκε πολύ υψηλή αναλογία Cr⁶⁺/Cr (μέση τιμή=89%) και πολύ ισχυρή στατιστικά σημαντική συσχέτιση των δύο παραμέτρων (r=0,99) σε όλα τα δείγματα της περιόδου 2005-2019.

3. Το γεωλογικό/γεωχημικό περιβάλλον διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην υδρογεωχημεία και στην μη κινητοποίηση κατιονικών δυνητικά τοξικών στοιχείων. Οι συστηματικά από ελαφρώς αλκαλικές έως αλκαλικές και οξειδωτικές γεωχημικές συνθήκες των υπογείων νερών δεν ευνοούν την κινητικότητα της πλειονότητας των δυνητικά τοξικών

113

στοιχείων (όπως, Co, Cu, Mn, Ni, Pb). Αυτό συμβαίνει γιατί τα κατιονικά είδη παραμένουν προσροφημένα σε ορυκτολογικές φάσεις ή δημιουργούν νέες ορυκτολογικές φάσεις (οξυϋδροξείδια, ανθρακικά ορυκτά κ.λπ.), οι οποίες καταβυθίζονται και έτσι στις περισσότερες περιπτώσεις βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μικρότερες του ορίου ανιχνευσιμότητας. Ο συνεργιστικός ρόλος των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στην ποιότητα των υπογείων νερών σε ένα υπερβασικό γεωλογικό περιβάλλον αποτυπώνεται πρωτίστως στις υψηλές συγκεντρώσεις Cr και Cr⁶⁺, εμφανίζοντας χωρική και στατιστική συσχέτιση με τα NO₃. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις NO₃, η επακόλουθη αύξηση των συγκεντρώσεων του Cr⁶⁺ είναι αποτελέσματα των χρήσεων της γης. Συγκεκριμένα, τα NO₃είναι αυξημένα εξαιτίας κυρίως της ευρείας και συστηματικής χρήσης αζωτούχων, φωσφωρικών και λοιπών χημικών λιπασμάτων αλλά και της λειτουργίας κτηνοτροφικών και πτηνοτροφικών μονάδων και της χρήσης απορροφητικών βόθρων σε όλους τους οικισμούς εκτός της πόλης των Ψαχνών. Η στατιστική και χωρική συσχέτιση των συγκεντρώσεων επιβεβαίωσε την αιτιώδη σχέση της χρήσης λιπασμάτων σε υπερβασικό περιβάλλον με την αύξηση των συγκεντρώσεων χρωμίου στο υπόγειο υδροφόρο σύστημα. Συνεπώς, οι αυξημένες συγκεντρώσεις Cr και συνεπώς και Cr⁶⁺ οφείλονται στην αλληλεπίδραση φυσικών και ανθρωπογενών παραγόντων σε υπερβασικό περιβάλλον (βλ. κεφάλαιο 5). Γεωγενείς παράγοντες αυτής της αλληλεπίδρασης είναι τα Cr-ούχα ορυκτά από τα οποία αποτελούνται τα υπερβασικά πετρώματα, ενώ ανθρωπογενείς παράγοντες είναι η έντονη χρήση αζωτούχων, φωσφορικών και μεικτών λιπασμάτων, τα οποία αποδείχτηκε ότι συμβάλλουν σημαντικά στην δημιουργία Cr⁶⁺ στα υπόγεια νερά (πρωτογενής πηγή, κινητοποίηση του ρύπου, ανθρωπογενής οξείδωση Cr³⁺). Επιπροσθέτως, η υπόθεση της κοινής προέλευσης NO_3^{-} , Cr και Cr⁶⁺ επιβεβαιώνεται και από τις παρόμοιες χωρικές κατανομές, οι οποίες αποδίδουν και τη διάσταση του χρόνου, αφού έχουν ληφθεί σε μεγάλο χρονικό διάστημα και όχι μία συγκεκριμένη χρονιά ή μία περίοδό της.

4. Υπάρχουν έντονες ανθρωπογενείς επιδράσεις στην ποιότητα των υπόγειων νερών οι οποίες εμφανίζουν χρονική εξάρτηση. Η χρονική κατανομή των ποσοστιαίων μεταβολών των μέσων ετήσιων συγκεντρώσεων του Cr ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με την αντίστοιχη των NO₃⁻ και Cr⁶⁺, κάτι το οποίο εξηγεί ότι η μεταβολή της μιας παραμέτρου είναι συνδεδεμένη άρρηκτα με την άλλη.

5. Οι συγκεντρώσεις δυνητικά τοξικών στοιχείων - εκτός του Cr -παρουσιάστηκαν αυξημένες και αναζητήθηκε ο γεωχημικός μηχανισμός κινητοποίησης και απελευθέρωσής τους στο περιβάλλον. Το As και Se συνδέονται με τη θαλάσσια διείσδυση στην περιοχή μελέτης, αλλά το ισχυρά οξειδωτικό περιβάλλον και οι υψηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻ δεν

114

ευνοούν την εκρόφηση οξυανιόντων από τα Fe-υδροξείδια και γι' αυτό είναι μη κινητικά και οι συγκεντρώσεις τους στα υπόγεια νερά κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα. Από την άλλη, οι χάρτες χωρικής κατανομής και στατιστικά σημαντικές ισχυρές συσχετίσεις του U με τα NO₃⁻ και SO₄²⁻, υποδεικνύουν τα λιπάσματα ως την κύρια πηγή του U στα υπόγεια νερά, ενισχύοντας την άποψη ότι η εκτεταμένη χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων μπορεί να αυξήσει τις συγκεντρώσεις U στα χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων των υπογείων νερών.

6. Εκτιμήθηκε ο κίνδυνος για την δημόσια υγεία από την χρόνια χρήση νερού που έχει υψηλές συγκεντρώσεις NO₃ και Cr⁶⁺. Τα ρυπασμένα υπόγεια νερά στην περιοχή μελέτης μπορούν να θέτουν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία στους κατοίκους μέσω των δύο οδών έκθεσης που εξετάστηκαν δηλαδή της εισόδου στο πεπτικό σύστημα από το στόμα και διαμέσου του δέρματος, αν και η χρήση του για την προσωπική υγιεινή είναι σε κάθε περίπτωση ασφαλής για όλες τις ηλικιακές ομάδες. Ως εκ τούτου, η συνολική αξιολόγηση των υπόγειων υδάτων θα πρέπει να συνοδεύεται από αξιολόγηση καρκινογόνου και μη κινδύνου για την υγεία για την καλύτερη αξιολόγηση της καταλληλόλητας των υπόγειων υδάτων για πόση.

Βιβλιογραφία

- Ali H, Khan E, Ilahi I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. Journal of Chemistry. 2019;2019:6730305. DOI: 10.1155/2019/6730305
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (1996). Geochemistry, groundwater and pollution.
 Rotterdam: A.A. Balkema.
- Amacher, M. C., Baker, D. E. (1982). Redox reactions involving chromium, plutonium and manganese in soils. Final Report DOE/DP/04515-1, Pennsylvania State University, Institution for Research on Land and Water Resources.
- Bartlett, R., & James, B. (1979). Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation1. Journal of Environment Quality. doi:10.2134/jeq1979.00472425000800010008x
- Βασιλάκης, Σ. (2021). Οι επιπτώσεις των αγροτικών δραστηριοτήτων στην ποιότητα των εδαφών και των υπογείων νερών στη περιοχή της λεκάνης των Ψαχνών κεντρικής Ευβοίας (Μεταπτυχιακή εργασία).
- Βασιλείου, Ε. (2013). Διερεύνηση της παρουσίας βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα των μορφών τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου, στα υπόγεια νερά των οφιολιθικών μαζών και των χαλαρών σχηματισμών κεντρικής Εύβοιας (Μεταπτυχιακή εργασία). Ανακτήθηκε από: <u>http://dspace.aua.gr/xmlui/handle/10329/5775</u>
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., & Boudot, J. P. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. Science of the Total Environment. doi:10.1016/S0048-9697(02)00298-X
- Βουτσής, Ν. Ν. (2011). Ρυθμοί αποσάθρωσης υπερβασικών πετρωμάτων της νήσου Ευβοίας και έλεγχοι επί της χημικής σύστασης των υπόγειων και επιφανειακών νερών (Διδακτορική διατριβή). Ανακτήθηκε από: <u>https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/27356?lang=el#page/1/mode/2up</u>
- Bruno Vieira da Silva, F., Williams Araújo do Nascimento, C., & Renata Muniz Araújo,
 P. (2017). Environmental risk of trace elements in P-containing fertilizers marketed in
 Brazil. Journal of Soil Science and Plant Nutrition (Vol. 17).
- Ceballos, E., Dubny, S., Othax, N., Zabala, M. E., & Peluso, F. (2021). Assessment of Human Health Risk of Chromium and Nitrate Pollution in Groundwater and Soil of the Matanza-Riachuelo River Basin, Argentina. ExpoHealth, 13, 323–336. doi: 10.1007/s12403-021-00386-9

- Chen, W., Chang, A. C., & Wu, L. (2007). Assessing long-term environmental risks of trace elements in phosphate fertilizers. Ecotoxicology and Environmental Safety. doi:10.1016/j.ecoenv.2006.12.013
- Γρίβας, Π. (2019). Διακυμάνσεις φυσικοχημικών και μικροβιακών παραμέτρων των υδάτων στη Β.Δ. Ελλάδα και πιθανές επιπτώσεις στον άνθρωπο και περιβάλλον. Ποσοτική έρευνα περιβαλλοντικής φυσιολογίας (μεταπτυχιακή διατριβή).
- Γυφτούλας, Α. (2014). Διερεύνηση των υπόγειων ροών και διάχυσης ρύπων στο φρεάτιο υδροφορέα της λεκάνης των Ψαχνών (Κεντρική Εύβοια) με εφαρμογή του μοντέλου MODFLOW(Μεταπτυχιακή εργασία). Ανακτήθηκε από: <u>http://dspace.aua.gr/xmlui/handle/10329/6134</u>
- Δάνδολος, Ν., Ζοράπας, Β., & Γκιντώνη, Ε. (2010). Υδροχημικός Έλεγχος Υδροφόρων, Υδατικό Διαμέρισμα Α. Στερεάς Ελλάδος (07). Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος Διεύθυνση Υδρογεωλογίας
- Dehbandi, R., Abbasnejad, A., Karimi, Z., Herath, I., & Bundschuh, J. (2019). Hydrogeochemical controls on arsenic mobility in an arid inland basin, Southeast of Iran: The role of alkaline conditions and salt water intrusion. Environmental Pollution. doi:10.1016/j.envpol.2019.03.082
- De López Camelo, L. G., De Miguez, S. R., & Marbán, L. (1997). Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. Science of the Total Environment. doi:10.1016/S0048-9697(97)00187-3
- Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. Environmental Science and Technology. doi:10.1021/es030309t
- Eary, L. E., & Rai, D. (1987). Kinetics of Chromium(III) Oxidation to Chromium(VI) by Reaction with Manganese Dioxide. Environmental Science and Technology.
- Economou-Eliopoulos, M., Frei, R., &Atsarou, C. (2014). Application of Chromium Stable Isotopes to the Evaluation of Cr(VI) Contamination in Groundwater and Rock Leachates from Central Euboea and the Assopos basin (Greece). CATENA, 122, 216– 228. doi:10.1016/j.catena.2014.06.013
- Dehbandi, R., Abbasnejad, A., Karimi, Z., Herath, I., & Bundschuh, J. (2019). Hydrogeochemical controls on arsenic mobility in an arid inland basin, Southeast of Iran: The role of alkaline conditions and salt water intrusion. Environmental Pollution. doi:10.1016/j.envpol.2019.03.082

- Economou-Eliopoulos, M. & Megremi, I. (2021). Contamination of the Soil– Groundwater–Crop System: Environmental Risk and Opportunities. Minerals, 11. 775. https://doi.org/10.3390/min 11070775
- Economou-Eliopoulos, M., Megremi, I., Atsarou, C., Theodoratou, C., &Vasilatos, C. (2013). Spatial Evolution of the Chromium Contamination in Soils from the Assopos to Thiva Basin and C. Evia (Greece) and Potential Source(s): Anthropogenic versus Natural Processes. Geosciences, 3(2), 140- 158. doi:10.3390/geosciences3020140
- Economou-Eliopoulos, M., Megremi, I., Vasilatos, C., Frei, R., &Mpourodimos, I. (2017). Geochemical Constraints on the Sources of Cr(VI) Contamination in Waters of Messapia (Central Evia) Basin. AppliedGeochemistry, 84, 13– 25. doi:10.1016/j.apgeochem.2017.05.015
- Έλεγχος της χημικής ποιότητας αρδευτικών υδάτων (επιφανειακών και υπογείων) σε κλίμακα λεκανών απορροής ποταμών της Στερεάς Ελλάδας (Ν. Φθιώτιδας-Φωκίδας-Βοιωτίας-Ευρυτανίας και Εύβοιας). Λεκάνη ποταμών Μεσσαπίου-Λήλαντα[Μελέτη Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων] (2020, Ιανουάριος). Ανακτήθηκε από:

https://chemicalse.minagric.gr/media/reports/8.%CE%A4%CE%95%CE%9B%CE%99 %CE%9A%CE%97%20%CE%95%CE%9A%CE%98%CE%95%CE%A3%CE%97-%CE%9B%CE%95%CE%9A%CE%91%CE%9D%CE%97%20%CE%A0%CE%9F%CE%A4%CC E%91%CE%9C%CE%A9%CE%9D%20%CE%9C%CE%95%CE%A3%CE%A3%CE%91%CE %A0%CE%99%CE%9F%CE%A5%20%CE%9A%CE%91%CE%99%20%CE%9B%CE%97%C E%9B%CE%91%CE%9D%CE%A4%CE%91.pdf

- Evans, J. D. (1996). Straightforward statistics for the behavioral sciences. Belmont: Thomson Brooks/Cole Publishing Co.
- Fantoni, D., Brozzo, G., Canepa, M., Cipolli, F., Marini, L., Ottonello, G., & Vetuschi Zuccolini, M. (2002). Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. Environmental Geology. doi:10.1007/s00254-002-0605-0
- Fatima S, Hussain I, Rasool A, Xiao T, Farooqi A. Comparison of two alluvial aquifers shows the probable role of river sediments on the release of arsenic in the groundwater of district Vehari, Punjab, Pakistan. Environmental Earth Sciences. 2018;77:382. DOI: 10.1007/s12665-018-7542-z
- Fendorf, S. E., Fendorf, M., Sparks, D. L., & Gronsky, R. (1992). Inhibitory mechanisms of Cr(III) oxidation by δ-MnO2. Journal of Colloid And Interface Science. doi:10.1016/0021-9797(92)90296-X

- Galitskaya IV, Rama Mohan K, Keshav Krishna A, Batral GI, Eremina ON, Putilina VS, et al. Assessment of soil and groundwater contamination by heavy metals and metalloids in Russian and Indian megacities. Procedia Earth and Planetary Science. 2017;17:674-677
- Gao, Y., & Mucci, A. (2001). Acid base reaction, phosphate and arsenate complexation, and thier competitive adsorption at the surface of geothite in 0.7 M nacl solution. Geochimica et Cosmochimica Acta. doi:10.1016/S0016-7037(01)00589-0
- Hem, D. (1985). Study and Interpretation the Chemical of Natural of Characteristics Water. USGS Sceince for a changing world, U.S Geological Surrvay Water-Supply Paper-2254. doi:10.1118/1.596347
- Hernández-García A, Romero D, Gómez-Ramírez P, María-Mojica P, Martínez-López E, García-Fernández AJ. In vitro evaluation of cell death induced by cadmium, lead and their binary mixtures on erythrocytes of common buzzard (Buteo buteo). Toxicology In Vitro. 2014;28:300-306. DOI: 10.1016/j.tiv.2013.11.005
- Jacobs, J., & Testa, S. M. (2004). Overview of Chromium(VI) in the Environment: Background and History. <u>www.grac.org</u>
- Jia, Y., Xi, B., Jiang, Y., Guo, H., Yang, Y., Lian, X., & Han, S. (2018). Distribution, formation and human-induced evolution of geogenic contaminated groundwater in China: A review. Science of the Total Environment. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.201
- Jiang Z, Li P, Tu J, Wei D, Zhang R, Wang Y, et al. Arsenic in geothermal systems of Tengchong, China: Potential contamination on freshwater resources. International Biodeterioration & Biodegradation. 2018;128:28-35. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.05.013
- Jiao, W., Chen, W., Chang, A. C., & Page, A. L. (2012). Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review. Environmental Pollution. doi:10.1016/j.envpol.2012.03.052
- Jiao Z, Li H, Song M, Wang L. (2018). Ecological risk assessment of heavy metals in water and sediment of the Pearl River estuary, China. Materials Science and Engineering. 2018;394:052055. DOI: 10.1088/1757-899X/394/5/052055
- Καραγκιόζης, Δ. (2010). Ρύπανση των υπόγειων υδάτων του νομού Σερρών από νιτρικά ιόντα: Πηγές ρύπανσης, επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην υγεία και μέτρα αντιμετώπισής της (διπλωματική εργασία).

- Κατσικάτσος, Γ. (1992). Γεωλογία της Ελλάδας. Πανεπιστήμιο Πάτρας, Αθήνα
- Κατσικάτσος, Γ., Κούκης, Γ., Φυτίκας, Μ., Αναστόπουλος, Ι., & Κανάρης Ι. (1981).
 Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, 1:50000, Φύλλο Ψαχνά Πήλιον, ΙΓΜΕ, Ρέθυμνο.
- Katz, S.A. and Salem, H. (1994) The Biological and Environmental Chemistry of Chromium. VCH Publishers, Inc., New York.
- Kazakis, N., Kantiranis, N., Voudouris, K. S., Mitrakas, M., Kaprara, E., & Pavlou, A. (2015). Geogenic Cr oxidation on the surface of mafic minerals and the hydrogeological conditions influencing hexavalent chromium concentrations in groundwater. Science of the Total Environment. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.080
- Kelepertzis, E. (2014). Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. Geoderma. doi:10.1016/j.geoderma.2014.01.007
- Khan, A.F., Srinivasamoorthy, K., Prakash, R., Gopinath, S., Saravanan, K., Vinnarasi, F., Babu, C., & Rabina, C. (2021). Human Health Risk Assessment for Fluoride and Nitrate Contamination in the Groundwater: A Case Study From the East Coast of Tamil Nadu and Puducherry, India. EnvironEarthSci, 80, 724. doi: 10.1007/s12665-021-10001-4
- Kotaś, J., & Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Environmental Pollution. doi:10.1016/S0269-7491(99)00168-2
- Kožuh, N., Štupar, J., & Gorenc, B. (2000). Reduction and oxidation processes of chromium in soils. Environmental Science and Technology. doi:10.1021/es981162m
- Kratz, S., Schick, J., & Schnug, E. (2016). Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany. Science of the Total Environment. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.046
- Kross. BC, Hallberg, Gr, Bruner, R., Cherryholmes, K., and Johnson, KJ, (1993). The Nitrate Contamination of Private Well Water in Iowa. American Journal of Public Health, v. 83, p. 270-272.
- Krüger, O., Fiedler, F., Adam, C., Vogel, C., & Senz, R. (2017). Determination of chromium (VI) in primary and secondary fertilizer and their respective precursors. Chemosphere. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.05.011
- Kulkarni HV, Mladenov N, Datta S, Chatterjee D. Influence of monsoonal recharge on arsenic and dissolved organic matter in the Holocene and Pleistocene aquifers of the Bengal Basin. Science of the Total Environment. 2018;637–638:588-599. DOI: 10.1016/j.scitonev.2018.05.009

- Li, J., Sun, C., Chen, W., Zhang, Q., Zhou, S., Lin, R., Wang, Y. Groundwater Quality and Associated Human Health Risk in a Typical Basin of the Eastern Chinese Loess Plateau.
 Water 2022, 14, 1371. https://doi.org/10.3390/w14091371
- Li JJ, Li-Na P, Shan W, Meng-Da Z. Advances in the effect of heavy metals in aquatic environment on the health risks for bone. Earth and Environmental Science. 2018;186:012057. DOI: 10.1088/1755-1315/186/3/012057
- Li, P., Li, X., Meng, X., Li, M., Zhang, Y. (2016). Appraising Groundwater Quality and Health Risks from Contamination in a Semiarid Region of Northwest China. Expo. Health 8, 361–379.
- Li, R., Kuo, Y.M., Liu, W.W., Jang, C.S., Zhao, E., Yao, L. (2019). Potential health risk assessment through ingestion and dermal contact arsenic-contaminated groundwater in Jianghan Plain, China. Environ. Geochem. Health, 40, 1585–1599.
- Liesch, T., Hinrichsen, S., & Goldscheider, N. (2015). Uranium in groundwater -Fertilizers versus geogenic sources. Science of the Total Environment. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.133
- Μαγνήσαλης, Α. (2019). Γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη και χαρακτηρισμός μαγνητικών ιδιοτήτων αγροχημικών προϊόντων. Διερέυνση πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη χρήση τους σε υπερβασικά εδάφη. Διπλωματική εργασία. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα. Ανακτήθηκε από: https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/53228?show=full
- Μεγρεμή, Ι. (2010). Παράγοντες που ελέγχουν την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου και άλλων μετάλλων στο περιβάλλον Niλατεριτών(Διδακτορική διατριβή). Ανακτήθηκε από: <u>https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/26237?lang=el#page/1/mode/2up</u>
- Megremi, I. (2010). Distribution and bioavailability of Cr in central Euboea, Greece. Central European Journal of Geosciences, 2(2), 103–123. doi:10.2478/v10085-009-0042-3
- Megremi, I., Vasilatos, C., Atsarou, A., Theodoratou, C., Economou-Eliopoulos, M., &Mitsis, I. (2013). Geochemical Evidences for the Sources of the Cr(VI) Contamination in Groundwater in Central Euboea and Assopos-Thiva Basins, Greece: Natural Versus Anthropogenic Origin. European Water, 41. 23-34. Retrieved from: <u>http://users.uoa.gr/~econom/cv/PUBLICATIONS/116%20%20Evidences,%20Sources</u> <u>%20%20Groundwater,%202013.pdf</u>

- Megremi, I., Vasilatos, C., Vassilakis, E., & Economou-Eliopoulos, M. (2019). Spatial Diversity of Cr Distribution in Soil and Groundwater Sites in Relation with Land Use Management in a Mediterranean Region: The Case of C. Evia and Assopos-Thiva Basins, Greece. Science of The Total Environment, 651, 656– 667. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.186
- Michener, R.H.E., & Lajtha, K.E. (2007). In: Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D. (Eds.), Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. Blackwell Publishing, Hoboken, New Jersey (375-449 p).
- Mills, C. T., & Goldhaber, M. B. (2012). Laboratory investigations of the effects of nitrification- induced acidification on Cr cycling in vadose zone material partially derived from ultramafic rocks. Science of the Total Environment. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.054
- Mills, C. T., Morrison, J. M., Goldhaber, M. B., & Ellefsen, K. J. (2011). Chromium(VI) generation in vadose zone soils and alluvial sediments of the southwestern Sacramento Valley, California: A potential source of geogenic Cr(VI) to groundwater. Applied Geochemistry. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.05.023
- Modaihsh, A., Al-Swailem, M., & Mahjoub, M. (2004). Heavy metals content of commercial inorganic fertilizers used in the Kingdom of Saudi Arabia. Agricultural and Marine Sciences, 9, 21–25.
- Molina, M., Aburto, F., Calderón, R., Cazanga, M., & Escudey, M. (2009). Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: Phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. Soil and Sediment Contamination. doi:10.1080/15320380902962320
- Morris, B. (2003). The components of the Wired Spanning Forest are recurrent. Probability Theory and Related Fields, 125(2), 259–265. doi:10.1007/s00440-002-0236-0
- Morrison, J. M., Goldhaber, M. B., Lee, L., Holloway, J. A. M., Wanty, R. B., Wolf, R. E., & Ranville, J. F. (2009). A regional-scale study of chromium and nickel in soils of northern California, USA. Applied Geochemistry. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.04.027
- Nacke, H., Gonçalves, A. C., Schwantes, D., Nava, I. A., Strey, L., & Coelho, G. F. (2013). Availability of heavy metals (Cd, Pb, and Cr) in agriculture from commercial fertilizers. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. doi:10.1007/s00244-012-9867-z

- Nizami G, Rehman S. Assessment of heavy metals and their effects on quality of water of rivers of Uttar Pradesh, India: A review. Environmental Toxicology and Chemistry. 2018;2:65-71.
- Ντουλγκέρη, Μ. Α. (2020). Ρύπανση από βαρέα μέταλλα και δυνητικοί κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία (Μεταπτυχιακή εργασία). Ανακτήθηκε από: <u>https://pergamos.lib.uoa.gr/uoa/dl/frontend/file/lib/default/data/2922428/theFile</u>
- Nziguheba, G., & Smolders, E. (2008). Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. Science of the Total Environment. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.09.031
- Οδηγία (ΕΕ) 2020/2184 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης
 Δεκεμβρίου 2020 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.
 Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης., L 435, 1-62
- Ogarekpe, N. & Nnaji, Chidozie & Oyebode, O.J. & Ekpenyong, Maurice & Tenebe, Imokhai & Asitok, Atim. (2023). Groundwater quality index and potential human health risk assessment of heavy metals in water: A case study of Calabar metropolis, Nigeria. Environmental Nanotechnology Monitoring & Management. 19. Doi: 10.1016 j.enmm.2023.100780.
- Oze, C., Bird, D. K., & Fendorf, S. (2007). Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. Proceedings of the National Academy of Sciences. doi:10.1073/pnas.0701085104
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D. K., & Coleman, R. G. (2004). Chromium Geochemistry of Serpentine Soils. International Geology Review. doi:10.2747/0020-6814.46.2.97
- Panno, S. V., Kelly, W. R., Martinsek, A. T., & Hackley, K. C. (2006). Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs. Ground Water. doi:10.1111/j.1745-6584.2006.00240.x
- Παπαζώτος, Π. (2020). Γεωχημικό αποτύπωμα υπερβασικών περιβαλλόντων στην ποιότητα υπογείων νερών, με έμφαση στο χρώμιο και το αρσενικό (Διδακτορική διατριβή). Ανακτήθηκε από: https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/50902
- Papazotos, P. (2021). Potentially Toxic Elements in Groundwater: A Hotspot Research Popic in Environmental Science and Pollution Research. Environmental Science and Pollution Research, 28(35), 47825–47837. doi:10.1007/s11356-021-15533-7
- Papazotos, P., Vasileiou, E., & Perraki, M. (2019). The Synergistic Role of Agricultural Activities in Groundwater Quality in Ultramafic Environments: the Case of the Psachna

Basin, Central Euboea, Greece. Environmental Monitoring and Assessment, 191(5). doi:10.1007/s10661-019-7430-3

- Paul D. Research on heavy metal pollution of river ganga: A review. Annals of AgrarianScience. 2017;15:278-286
- Pourret, O., & Hursthouse, A. (2019). Int J Environ Res Public Health MDPI AG 16. https://doi.org/10.3390/ijerph16224446
- Pourret O, Hursthouse A (2019) It's time to replace the term "heavy metals" with "potentially toxic elements" when reporting environmental research. Int J Environ Res Public Health MDPI AG 16. https://doi.org/10.3390/ijerph16224446
- Pyrgaki, K., Argyraki, A., Kelepertzis, E., Botsou, F., Megremi, I., Karavoltsos, S., &Dermatas, D. (2020). A DPSIR Approach to Selected Cr(VI) Impacted Groundwater Bodies of Central Greece. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 446–452. doi:10.1007/s00128-020-02889-8
- ▶ Pyrgaki, K., Kelepertzis, E., Argyraki, A., Boeckx, P., Botsou, F., &Dassenakis, E. (2022). Identification of Sources and Transformations of Nitrate in Cr(VI)-impacted Alluvial Aquifers by a Hydrogeochemical and δ¹⁵N-NO₃⁻ and δ¹⁸O-NO₃⁻ isotopes Approach. Environ. Sci. Pollut. Res. 29, 57703–57719. doi: 10.1007/s11356-022-19837-0
- Rai D., Zachara J. M., Eary L. E., Girvin D. C., Moore D. A., Resch C. T., Sass B. M., & Schmidt R.L. (1986). Geochemical behavior of chromium species. Interim Report EPRI EA-4544, EPRI, Pale Alto, Calif.
- Rakhunde, R., Deshpande, L., & Juneja, H. D. (2012). Chemical speciation of chromium in water: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. doi:10.1080/10643389.2010.534029
- Remoundaki, E., Vasileiou, E., Philippou, A., Perraki, M., Kousi, P., Hatzikioseyian, A., & Stamatis, G. (2016). Groundwater Deterioration: The Simultaneous Effects of Intense Agricultural Activity and Heavy Metals in Soil. Procedia Engineering, 162, 545– 552. doi:10.1016/j.proeng.2016.11.099
- Richard, F. C., & Bourg, A. C. M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review.
 Water Research. doi:10.1016/0043-1354(91)90160-R
- Robles-Camacho, J., & Armienta, M. (2000). Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México. Journal of Geochemical Exploration. doi:10.1016/S0375-6742(99)00083-7

- Schroeder, D. C., & Lee, G. F. (1975). Potential transformations of chromium in natural waters. Water, Air, and Soil Pollution, 4. 355-365. doi:10.1007/BF00280721
- SharmaB, SarkarA, SinghP, SinghRP. Agricultural utilization of biosolids: A review on potential effects on soil and plant grown. Waste Management. 2017;64:117-132. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.03.002
- Sharma, S. K., Petrusevski, B., & Amy, G. (2008). Chromium removal from water: A review. Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA. doi:10.2166/aqua.2008.080
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry. doi:10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- Τσιούμας, Β., & Ζόραπας, Β. (2004). Μελέτη για τον εντοπισμό των αιτιών υφαλμύρωσης των υπογείων νερών του δυτικού τμήματος του κάμπου Ψαχνών Ν. Ευβοίας. IΓΜΕ, Αθήνα.
- Ullah, Z., Rashid, A., Ghani, J., Nawab, J., Zeng, X-C., Shah, M., Alrefaei, A. F., Kamel, M., Aleya, L., Abdel-Daim, M. M., & Iqbal, J. (2022). Groundwater Contamination Through Potentially Harmful Metals and its Implications in Groundwater Management. <u>Frontiers in Environmental Science</u>, 1-13. doi: 10.3389/fenvs.2022.1021596
- USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A); EPA/540/1-89/002; USEPA: Washington, DC, USA, 1989. National Health Commission of the People's Republic of China. Report on Nutrition and Chronic Disease Status of Chinese Residents; The State Council Information Office of the People's Republic of China: Beijing, China, 2020. (In Chinese)
- USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) Final; EPA/540/R-99/005; USEPA: Washington, DC, USA, 2004
- Vardaki, C., & Kelepertsis, A. (1999). Environmental impact of heavy metals (Fe, Ni, Cr, Co) in soils waters and plants of triada in Euboea from ultrabasic rocks and nickeliferous mineralisation. Environmental Geochemistry and Health.
- Vasileiou, E., Perraki, M., Stamatis, G., & Gartzos, E. (2014). The effects of water rock interaction and the human activities on the occurrence of hexavalent chromium in waters. The case study of the Psachna basin, central Euboea, Greece. EGU General Assembly 2014, 27 April–2 May, 2014 in Vienna, Austria, id.15467.

- Voutsis, N., Kelepertzis, E., Tziritis, E., &Kelepertsis, A. (2015). Assessing the Hydrogeochemistry of Groundwaters in Ophiolite Areas of Euboea Island, Greece, Using Multivariate Statistical Methods. Journal of Geochemical Exploration, 159, 79– 92. doi:10.1016/j.gexplo.2015.08.007
- Φιλίππου, Α. (2015). Μελέτη των μηχανισμών οξείδωσης χρωμίου στα φυσικά νερά των Ψαχνών Ευβοίας. Μεταπτυχιακή Διπλωματική. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- Φλόκας, Α. (1994). Μαθήματα Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Weng, T. N., Liu, C. W., Kao, Y. H., & Hsiao, S. S. Y. (2017). Isotopic evidence of nitrogen sources and nitrogen transformation in arsenic-contaminated groundwater. Science of the Total Environment. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.013
- World Health Organization (WHO), (2006). Guidelines for Drinking Water Quality: First Addendum to Third Edition. Vol. 1 Recommendations. World Health Organization. Geneva, Switzerland.
- World Health Organization (WHO), (2011). Guidelines for drinking water quality (4th ed.). Geneva: World Health Organization.
- World Health Organization (WHO), (2017). Guidelines for drinking water quality (4th ed.). Geneva: World Health Organization
- Χίου, Ε. (2015). Υδροχημεία υπογείων νερών υδροφορέα υπερβασικών πετρωμάτων κεντρικής Εύβοιας (Μεταπτυχιακή εργασία). Ανακτήθηκε από: <u>https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/40819?show=full</u>
- Xu, D., Li, P., Chen, X., Yang, S., Zhang, P., & Guo, F. (2023). Major ion hydrogeochemistry and health risk of groundwater nitrate in selected rural areas of the Guanzhong Basin, China, Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, DOI: 10.1080/10807039.2022.2164246
- Zhang, W., Singh, P., Paling, E., & Delides, S. (2004). Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. Minerals Engineering. doi:10.1016/j.mineng.2003.11.020
- Zhang, Y., Li, F., Zhang, Q., Li, J., & Liu, Q. (2014). Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and ground-waters using environmental isotopes. Science of the Total Environment. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.004
- Zwolak A, Sarzyńska M, Szpyrka E, Stawarczyk K. Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: A review. Water, Air, and Soil Pollution. 2019;230:164. DOI: 10.1007/s11270-019-4221-y