



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

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ  
ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ  
ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

---

ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ  
ΑΜ: 1114201700013

Επιβλέπων  
Δρ. Κελεπερτζής Ευστράτιος  
Επίκουρος Καθηγητής  
Αθήνα 2023

# ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στη γεωχημική μελέτη των αστικών εδαφών της Αθήνας. Στόχος της είναι ο προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων Pb, Zn, Mn, Ni και το πώς αυτές διαφοροποιούνται σε σχέση με το βάθος. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε 10 πάρκα και αλσύλλια του Λεκανοπεδίου Αττικής. Ειδικότερα, συλλέχθηκαν από κάθε περιοχή 3 σύνθετα δείγματα καθένα από τα οποία περιείχε υλικό από διαφορετικά βάθη του εδάφους (0-5cm, 5-20 cm, 20-35cm). Το σύνολο των δειγμάτων (N=30), αφού μεταφέρθηκαν σε πλαστικές σακούλες δειγματοληψίας στο εργαστήριο, στη συνέχεια ακολούθησε μια σειρά διαδικασιών (ξήρανση, αποσβόλωση, κοσκίνισμα, κονιοποίηση) για να αναλυθούν με τη μέθοδο ψευδο-ολικού περιεχομένου EPA 3050B. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων, που ήταν και το τελικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (Flame Atomic Absorption Spectroscopy- FAAS). Για την ορθότερη προσέγγιση των αποτελεσμάτων (ποιοτικός έλεγχος) αναλύθηκαν, εκτός από τα 30 εδαφικά δείγματα, 3 τυφλά αντιδραστήρια (blanks), 4 διπλά δείγματα (duplicate samples) και 5 πιστοποιημένα δείγματα αναφοράς (Certified Reference Materials- CRM). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν (Pb: 40-610 ppm, Zn: 48-213 ppm, Mn: 267-818 ppm, Ni: 56-123 ppm) συγκριτικά με προηγούμενα δεδομένα γεωχημικών ερευνών εμφάνιζαν άλλοτε μικρότερες ή μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και άλλοτε οι τιμές τους κυμαίνονταν σε παρόμοια επίπεδα. Σε σχέση με έρευνες άλλων ευρωπαϊκών πόλεων, παρουσίαζαν υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων τα ιχνοστοιχεία Mn και Ni και μικρότερες τα Pb, Zn. Επιπλέον, υπήρχε συσχέτιση μεταξύ των ιχνοστοιχείων Pb-Zn, Zn-Mn, Mn-Ni αλλά δεν ήταν υψηλός όπως συνηθίζεται, σύμφωνα και με την προέλευση των ιχνοστοιχείων. Τέλος, δεν εντοπίστηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, τόσο στα διαφορετικά βάθη, όσο και στη κάθε περιοχή δειγματοληψίας ξεχωριστά, με τις τιμές των συγκεντρώσεων να ακολουθούν ένα συγκεκριμένο μοτίβο (Mn > Ni > Pb ≈ Zn). Εξαιρέση αποτέλεσαν τα πάρκα και αλσύλλια που βρίσκονταν πλησιέστερα στο κέντρο της Αθήνας (Ζάππειο, Άλσος Νέας Σμύρνης, Πεδίο του Άρεως), στα οποία παρατηρήθηκε αύξηση των συγκεντρώσεων των Pb και Zn.

## Variability of total concentration of trace elements by depth in soil samples from parks and woodlands in the urban environment of Athens

### ABSTRACT

The present work is referred to geochemical study in urban soils of Athens. The major objective of this geochemical research is the determination of total concentrations of trace elements Pb, Zn, Mn, Ni and how these are differentiated in relation to depth. For this purpose, sampling took place in 10 parks and woodlands of Athens Basin. Specifically, 3 composite samples were collected from each sampling location, with each one of them containing material from different soil depth (0-5cm, 5-20 cm, 20-35cm). The total number of samples (N=30) were transferred with plastic sampling bags in laboratory. Then, followed a series of procedures (drying, degranulation, sieving, pulverization) in order to analyze soil samples with the method of pseudo-total digestion EPA 3050B. The determination of concentrations, which was the final stage of experimental procedure, was accomplished with the technique of Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS). For the best approximation of the results (quality control), except of 30 soil samples, were analyzed 4 duplicate samples, 3 blanks and 5 Certified Reference Materials (CRM). The results that obtained (Pb: 40-610 ppm, Zn: 48-213 ppm, Mn: 267-818 ppm, Ni: 56-123 ppm), compared to previous geochemical survey data, sometimes appeared lower or higher concentrations and other times their values fluctuated at similar levels. In relation to researches of other European cities, trace elements Mn and Ni showed higher concentration values and lower Pb, Zn. Moreover, correlations were obvious between concentrations of Pb-Zn, Zn-Mn, Mn-Ni, but they weren't high as usual, according to the origin of trace elements. Finally, no significant variabilities were detected in concentrations of trace elements, either at different depth or in each sampling area separately, with the concentration values following a specific pattern (Mn > Ni > Pb ≈ Zn). Parks and woodlands that were closest to the center of Athens (Zappeio, Nea Smyrni, Pedio Areos), had increased concentrations of Pb, Zn.

# ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον καθηγητή μου κ. Ευστράτιο Κελεπερτζή για την πολύτιμη βοήθεια, τη συνεχή υποστήριξη και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου, αλλά κυρίως για την άμεση συμπαράστασή του σε όλες τις δυσκολίες που προέκυψαν. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την Δρ. Χαρά Κυπριτίδου, μέλος Ε.ΔΙ.Π του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, για την σημαντική βοήθεια της στο εργαστηριακό κομμάτι και στις αναλύσεις των δειγμάτων.

## Περιεχόμενα

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή και περιγραφή της περιοχής</b> .....	6
1.1 Αντικείμενο και στόχοι της έρευνας.....	6
1.1.1 Προηγούμενες έρευνες στην Αθήνα .....	6
1.2 Περιγραφή της περιοχής μελέτης .....	7
1.2.1 Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής.....	7
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Υλικά και Μέθοδοι</b> .....	11
2.1 Στοιχεία της έρευνας.....	11
2.2 Περιγραφή της δειγματοληψίας.....	11
2.3 Προετοιμασία των εδαφικών δειγμάτων .....	14
2.3.1 Ξήρανση, αποσβόλωση και κοσκίνισμα.....	14
2.3.2 Διαδικασία κονιοποίησης .....	16
2.4 Επιλογή της κατάλληλης μεθόδου διαλυτοποίησης.....	17
2.5 Πειραματική διαδικασία με τη μέθοδο EPA 3050B.....	17
2.5.1 Απαραίτητος εργαστηριακός εξοπλισμός και προετοιμασία των σκευών... 17	
2.5.2 Διαχωρισμός των δειγμάτων - Κριτήρια ποιοτικού ελέγχου των αναλύσεων .....	19
2.5.3 Ζύγιση και προετοιμασία των δειγμάτων για διαλυτοποίηση.....	20
2.5.4 Περιγραφή της μεθόδου ψευδό-ολικού περιεχομένου EPA 3050B .....	21
2.6 Μέτρηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα ( F-AAS) .....	24
2.7 Προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων επί ξηρού (mg/kg εδάφους).....	25
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα - Συζήτηση</b> .....	28
3.1 Συνολικά αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων επί ξηρού (mg/kg εδάφους).....	28
3.2 Έλεγχος αξιοπιστίας χημικών αναλύσεων.....	29
3.2.1 Ακρίβεια (Accuracy).....	29
3.2.2 Επαναληψιμότητα (Precision) .....	32
3.2.3 Όριο Ανίχνευσης (limit of detection-LOD).....	33
3.3. Περιγραφικά στατιστικά στο σύνολο των αναλύσεων .....	34
3.4. Σύγκριση με τη γεωχημική έρευνα των Argyraki and Kelepertzis (2014) .....	35

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

3.4.1 Σύγκριση των τιμών Median των δύο ερευνών & κατασκευή ηθογραμμάτων.....	35
3.4.2 Ερμηνεία και σύγκριση των αποτελεσμάτων.....	36
3.5. Σύγκριση με άλλες γεωχημικές έρευνες.....	38
3.6. Σύγκριση παρούσας έρευνας με τα δεδομένα άλλων ευρωπαϊκών πόλεων .....	43
3.7. Συσχετισμός μεταξύ των εξεταζόμενων ιχνοστοιχείων.....	45
3.8. Διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το βάθος.....	46
3.9. Διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων ανά θέση δειγματοληψίας .....	48
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Συμπεράσματα.....</b>	<b>51</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>53</b>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή και περιγραφή της περιοχής

### 1.1 Αντικείμενο και στόχοι της έρευνας

Τα τελευταία χρόνια, η ολοένα και μεγαλύτερη προσέλευση ανθρώπινου πληθυσμού στα μεγάλα αστικά κέντρα και συγκεκριμένα στην Αθήνα, έχει προκαλέσει επιβάρυνση του περιβάλλοντος και ειδικότερα των αστικών εδαφών, ως αποτέλεσμα των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι εκπομπές ρύπων από μηχανοκίνητα οχήματα, οι κατασκευές οικοδομικών συγκροτημάτων, η ανάπτυξη και εξέλιξη της βιομηχανίας και πολλοί άλλοι παράγοντες που δύνανται να απελευθερώσουν δυνητικά τοξικούς ρύπους. Οι συνηθέστεροι και πιο διαδεδομένοι από αυτούς εμφανίζονται με τη μορφή ιχνοστοιχείων (Pb, Zn, Mn, Ni, Cr, As κ.α) και έχουν ως κύριους αποδέκτες τα εδάφη των πλησιέστερων περιοχών.

Όταν τα ιχνοστοιχεία αυτά, βρεθούν σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το γεωχημικό ανάγλυφο της περιοχής, προκαλούν αρνητικές περιβαλλοντικές επιδράσεις με κυριότερη την ρύπανση των εδαφών και κατ' επέκταση έχουν και αρνητικό αντίκτυπο στην υγεία των ανθρώπων, εφόσον ο ίδιος έρχεται σε άμεση επαφή με το περιβάλλον της περιοχής του σε καθημερινή βάση.

Έτσι, λοιπόν, είναι επιτακτική ανάγκη η μελέτη των δυνητικά τοξικών αυτών στοιχείων στα αστικά εδάφη προς αποφυγή των δυσμενών επιπτώσεων που μπορεί να επιφέρουν τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο.

Στα πλαίσια της γεωχημικής έρευνας που διεξήχθη για την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε εδαφική δειγματοληψία σε 10 πάρκα και αλσύλλια του αστικού περιβάλλοντος της Αθήνας με σκοπό τον προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων Pb, Zn, Mn, Ni και τη διαφοροποίησή τους σε σχέση με το βάθος.

#### 1.1.1 Προηγούμενες έρευνες στην Αθήνα

Στο αστικό περιβάλλον της Αθήνας έχουν λάβει χώρα αρκετές παλαιότερες έρευνες δειγματοληψίας που αφορούσαν κυρίως τις συγκεντρώσεις δυνητικά τοξικών στοιχείων στα επιφανειακά εδάφη. Οι κυριότερες εξ αυτών, που παρουσιάζονται αναλυτικότερα στα επόμενα κεφάλαια, είχαν ως αποτελέσματα υψηλές συγκεντρώσεις Pb και Zn, όπως αυτή που πραγματοποιήθηκε σε παιδικές χαρές στο κέντρο της Αθήνας (*Massas et al., 2010*) με τιμές Median Pb=101ppm και Zn=146 ppm, καθώς και η γεωχημική χαρτογράφηση που διεξήχθη το 2013 (*Argyragi and Kelepertzis 2014*) συνολικά σε όλο το Λεκανοπέδιο Αττικής και έδωσε Pb=45 ppm, Zn=98 ppm, Ni= 102 ppm. Η διακόμανση αυτή των συγκεντρώσεων μεταξύ των δύο ερευνών όσο και οι πηγές προέλευσης των Pb, Zn, Mn, Ni οδήγησαν στην μελέτη των συγκεντρώσεων αυτών των ιχνοστοιχείων σε διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας από πάρκα και αλσύλλια του Λεκανοπεδίου των Αθηνών, εφόσον δεν έχει γίνει μέχρι στιγμής κάποια έρευνα για το πώς διαφοροποιούνται τα ιχνοστοιχεία αυτά σε σχέση με το βάθος.

## 1.2 Περιγραφή της περιοχής μελέτης

Η πόλη της Αθήνας εντάσσεται στο Λεκανοπέδιο Αττικής, γνωστό και ως Λεκανοπέδιο Αθηνών, το οποίο βρίσκεται γεωγραφικά στο κεντρικό τμήμα του νομού Αττικής, στο ΝΑ τμήμα της κεντρικής Ελλάδας. Έχει έκταση 540 km<sup>2</sup>, μήκος περίπου 22 km από ΒΑ προς τα ΝΔ και πλάτος 11 km εγκάρσια. Οριοθετείται ημικυκλικά από τα όρη Αιγάλεω προς τα Δ, Ποικίλο προς τα Δ-ΒΔ, Πάρνηθα προς τα ΒΒΔ, Πεντέλη προς τα ΒΑ και Υμηττός προς τα Α, ενώ στα Ν-ΝΔ βρέχεται από το Σαρωνικό κόλπο. Μεγαλύτερος ποταμός είναι ο Κηφισός, ο οποίος διαρρέει το λεκανοπέδιο με κατεύθυνση από βορρά προς νότο (*Argyragi and Kelepertzis 2014*).

Ωστόσο, το μεγαλύτερο τμήμα του Λεκανοπεδίου των Αθηνών είναι έντονα αστικοποιημένο με αυξημένη την κυκλοφορία των οχημάτων στο κέντρο της πόλης και στην ευρύτερη περιοχή του λιμανιού του Πειραιά που βρίσκεται νοτιοανατολικά από το κέντρο της Αθήνας. Παρόλο που ο Πειραιάς και η Αθήνα συνδέονται σήμερα μεταξύ τους αποτελούν δύο διαφορετικές πόλεις ιστορικά και διοικητικά. Ειδικότερα, το κέντρο των Αθηνών ανήκει διοικητικά σε 4 περιφερειακές ενότητες: του Κεντρικού Τομέα Αθηνών, του Βόρειου Τομέα Αθηνών, του Νότιου Τομέα Αθηνών και του Δυτικού Τομέα Αθηνών ενώ το κέντρο του Πειραιά ανήκει στην περιφερειακή ενότητα Πειραιώς. Η Αθήνα και ο Πειραιάς μαζί συνιστούν το πολεοδομικό συγκρότημα Αθηνών- Πειραιώς, το οποίο έχει αναπτυχθεί εντός του Λεκανοπεδίου Αθηνών στο κέντρο του νομού Αττικής και αποτελεί την πιο πυκνοκατοικημένη περιοχή της Ελλάδας, με πληθυσμό που ξεπερνάει τα 3,2 εκατομμύρια. Ο αριθμός αυτός συνιστά το 1/3 του συνολικού πληθυσμού της Ελλάδας (*Argyragi and Kelepertzis 2014*).

Η περιοχή αυτή περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό κατοικιών και εμπορικών κτηρίων, δρόμων και ασφάλτων, ενώ ο αριθμός των πάρκων είναι περιορισμένος. Θεωρείται το κέντρο των οικονομικών και εμπορικών δραστηριοτήτων της χώρας, με ορισμένες υπηρεσίες βιομηχανικής υποστήριξης συμπεριλαμβανομένων αποθηκών, εμπορικών και μεταφορικών εταιρειών να βρίσκονται μεταξύ του κέντρου της Αθήνας και του Πειραιά. Σε γενικές γραμμές, δεν υπάρχουν μεγάλης κλίμακας βιομηχανίες στην Αθήνα. Σε αντίθεση με τις περισσότερες ευρωπαϊκές πρωτεύουσες, η αστικοποίηση της Αθήνας δεν ξεκίνησε με τη Βιομηχανική Επανάσταση (*Argyragi and Kelepertzis 2014*). Η ανάπτυξη της βιομηχανίας στην Ελλάδα και ειδικότερα στην Αθήνα γνώρισε άνθιση τα τελευταία περίπου τριάντα χρόνια.

Το κλίμα στο Λεκανοπέδιο της Αθήνας είναι το χαρακτηριστικό μεσογειακό, με ψυχρούς και υγρούς χειμώνες και θερμά, ξηρά καλοκαίρια με περιστασιακές καταιγίδες (*Argyragi et al., 2018*). Η μέση ετήσια βροχόπτωση είναι 400 mm και ο μέσος όρος θερμοκρασιών 18,5° C (*Massas et al., 2010*).

### 1.2.1 Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής

Οι σχηματισμοί που λαμβάνουν μέρος στη γεωλογική δομή του Λεκανοπεδίου της Αττικής, διακρίνονται σε αλπικούς και μεταλπικούς. Οι πρώτοι εντοπίζονται στους ορεινούς όγκους (Αιγάλεω, Ποικίλο όρος, Πάρνηθα, Πεντέλη, Υμηττός) που περικλείουν το λεκανοπέδιο αλλά και στους μικρούς λόφους (Τουρκοβούνια, Λυκαβηττός, Στρέφη, Ακρόπολη, Φιλοπάππου) που αναπτύσσονται



## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

μέσα σε αυτό, ενώ οι δεύτεροι πληρούν το εσωτερικό του λεκανοπεδίου, όπου καλύπτουν ασύμφωνα τους υποκείμενους αλπικούς σχηματισμούς.

Η γεωλογική δομή που επικρατεί στο λεκανοπέδιο είναι μια μεγάλη τεκτονική ζώνη (αποκόλληση - detachment) που οριοθετεί δύο διαφορετικές ενότητες πετρωμάτων. Τα πετρώματα ανατολικά της τεκτονικής ζώνης ανήκουν στην ενότητα του μεταμορφωμένου αυτόχθονου συστήματος της Αττικής, ενώ αυτά στα δυτικά της τεκτονικής ζώνης ανήκουν στην αλλόχθονη ενότητα της Υποπελαγονικής (*Παπανικολάου et al., 2002*).

Κατά *Παπανικολάου et al. (2002)*, η Αυτόχθονη Ενότητα Αλμυροποτάμου - Αττικής, αναπτύσσεται στη Α-ΒΑ Αττική και δομεί τους ορεινούς όγκους Πεντέλης, Υμηττού και τα άλλα όρη που βρίσκονται ανατολικότερα. Περιλαμβάνει τις ακόλουθες επιμέρους ενότητες:

- ✓ *Τη μεταμορφωμένη ενότητα της Βάρης*, Τριαδικής ηλικίας, η οποία συνίσταται από σχιστόλιθους και μεταβασικά πετρώματα στο κατώτερο μέρος της που μεταβαίνουν σε μια παχιά ακολουθία από δολομιτικά μάρμαρα προς τα ανώτερα. Η δομή της είναι πολύπλοκη με ισοκλινείς πτυχές και πολλές εσωτερικές ολισθήσεις.
- ✓ *Τη μεταμορφωμένη ενότητα Υμηττού*, που υπέρκειται της μεταμορφωμένης ενότητας της Βάρης, έχει Τριαδικο-ιουραϊκή ηλικία και περιλαμβάνει μια ακολουθία από μάρμαρα και δολομίτες που μεταβαίνουν σε σχιστόλιθους οι οποίοι περικλείουν μεταβασικά και υπερβασικά πετρώματα,
- ✓ *Την επίσης μεταμορφωμένη ενότητα Πεντέλης*, που ανήκει στις εξωτερικές ελληνίδες με χαρακτήρες που θυμίζουν την ενότητα της Τρίπολης ή αυτή των Νοτίων Κυκλάδων. Περιλαμβάνει μια μετα-ηφαιστειοϊζηματογενή ακολουθία στη βάση που μεταβαίνει σε παχιά ακολουθία από μάρμαρα.

Τα μη-μεταμορφωμένα ιζηματογενή πετρώματα της Υποπελαγονικής, αναπτύσσονται στη ΒΔ Αττική και δομούν τους ορεινούς όγκους της Πάρνηθας, του Ποικίλου Όρους και του Αιγάλεω (*Marinos & Petracheck 1956, Παπανικολάου 1986*).

- ✓ *Ο σχηματισμός βάσης*, αποτελεί ένα *ηφαιστειοϊζηματογενές σύμπλεγμα* που αποτελείται από εναλλαγές τεφροπράσινων κυρίως και φαιών αργιλικών σχιστών, πηλιτών, ψαμμιτών, χαλαζιακών κροκαλοπαγών, τόφφων και τοφφιτών μέσα στις οποίες απαντούν επίσης ασβεστόλιθοι, αρκόζες και γραουβάκες, καθώς και τεμάχη λαβών, που ανήκουν κυρίως στον τύπο του χαλαζιακού κερατοφύρη.
- ✓ *Ο κύριος λιθολογικός τύπος* της Υποπελαγονικής ενότητας αποτελείται από λευκούς, τεφρόλευκους και κατά θέσεις ροδόχρους *ασβεστόλιθους και δολομιτικούς ασβεστόλιθους*, άστρωτους έως παχυστρωματώδεις, νηρητικής φάσεως. Τα ανθρακικά πετρώματα της Υποπελαγονικής εμφανίζονται συνήθως κατακερματισμένα, αναπτύσσοντας πυκνές διακλάσεις και δευτερογενές πορώδες, λόγω καρστικοποίησης, ενώ το πάχος τους φθάνει τις μερικές εκατοντάδες μέτρα.

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Στο κεντρικό και δυτικό τμήμα του Λεκανοπεδίου, υπερκείμενη τεκτονικά της Υποπελαγονικής Ενότητας, καθώς και στο ανατολικό τμήμα, υπερκείμενη τεκτονικά του Αυτόχθονου της Αττικής, εμφανίζεται το Αλλόχθονο Σύστημα του Λεκανοπεδίου Αττικής, οι «*Σχιστόλιθοι των Αθηνών*» (Marinos et al. 1971, 1974), οι οποίοι, με βάση τη λιθολογική σύσταση, την παραμόρφωση και το βαθμό μεταμόρφωσης, διακρίνονται σε δύο ενότητες:

- i) *Την υπερκείμενη, ουσιαστικά αμεταμόρφωτη, Ενότητα Αθηνών και*
- ii) *Την υποκείμενη ελαφρά μεταμορφωμένη Ενότητα Αλεποβουνίου.*

i) Η **Ενότητα Αθηνών** εμφανίζεται στο κεντρικό και δυτικό τμήμα του Λεκανοπεδίου, υπερκείμενη τεκτονικά της Υποπελαγονικής Ενότητας (δυτικά) και της Ενότητας Αλεποβουνίου (ανατολικά) και περιλαμβάνει δύο επιμέρους «τεκτονικές ενότητες» με διαφορές στη λιθολογία και στην τεκτονική παραμόρφωση (Paranikolaou D. et al., 2004a)

Η πρώτη, συνίσταται από λευκούς συμπαγείς ανακρυσταλλωμένους, ως επί το πλείστον, ασβεστόλιθους του Άνω Κρητιδικού, οι οποίοι εμφανίζονται άστρωτοι σε υφαλώδη και γενικά νηρητική φάση.

Η δεύτερη αντιστοιχεί σε ένα σύνθετο πετρολογικό σύνολο ή μείγμα πετρωμάτων γνωστό ως «melange», Άνω Κρητιδικής ηλικίας στο οποίο περιλαμβάνονται κλασικά ιζήματα, όπως ψαμίτες, άργιλοι, μάργες, γραουβάκες, πηλίτες, καθώς επίσης και πλακώδεις πελαγικοί ασβεστόλιθοι ενίοτε με πυριτικές ενδιαστρώσεις και άλλοτε με κονδύλους πυριτιολίθων.

ii) Η **Ενότητα Αλεποβουνίου** εντοπίζεται μόνο στο ανατολικό περιθώριο του Λεκανοπεδίου, και είναι τεκτονικά σφηνωμένη μεταξύ της υπερκείμενης Ενότητας Αθηνών και των υποκείμενων μεταμορφωμένων πετρωμάτων του Υμηττού. Διακρίνονται 2 κύρια λιθολογικά σύνολα εκ των οποίων το ένα υπέρκειται τεκτονικά επί του άλλου σχηματίζοντας 2 ξεχωριστά τεκτονικά κάλυμματα: α) *το ανώτερο τεκτονικό κάλυμμα Αλεποβουνίου* και β) *το κατώτερο κάλυμμα.*

A) Το ανώτερο τεκτονικό κάλυμμα περιλαμβάνει συμπαγείς κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους, λευκούς έως ερυθρίζοντες, με ασαφή στρώση κατά θέσεις έως παχυστρωματώδεις.

B) Το κατώτερο τεκτονικό κάλυμμα συνίσταται από μεταμορφωμένα έως ημιμεταμορφωμένα σχιστομαργαϊκά στρώματα και φυλλίτες, έντονα σχιστοποιημένους, ιδιαίτερα κάτω από την τεκτονική επαφή προς τους υπερκείμενους ασβεστόλιθους Αλεποβουνίου. Πρόκειται για ένα σύνθετο πετρολογικά σύστημα που αποτελείται κυρίως από φυλλίτες και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, εντός των οποίων παρεμβάλλονται τεφροί ή καστανοί, πλακώδεις ασβεστόλιθοι, καθώς και πλακώδεις ερυθροί ή κιτρινωποί μικροκοκκώδεις χαλαζίτες.

Οι μεταλπηκοί σχηματισμοί διακρίνονται σε σχηματισμούς του Νεογενούς και σε σχηματισμούς του Τεταρτογενούς.

Βάσει της φάσης τους αλλά και της γεωγραφικής τους κατανομής, οι νεογενείς σχηματισμοί έχουν διαιρεθεί (Paranikolaou D. et al., 2004a):

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

• *σε θαλάσσιους*, οι οποίοι περιλαμβάνουν αμιγώς θαλάσσιες, αλλά και παράκτιες και παράλιες φάσεις και εντοπίζονται στην περιοχή του Νότιου Λεκανοπεδίου Αθηνών και

• *σε ηπειρωτικούς*, οι οποίοι περιλαμβάνουν λιμναίες έως λιμνοχερσαίες αποθέσεις οι οποίες κατά θέσεις περιέχουν απολιθώματα της Πικερμικής πανίδας (Πύργος Βασιλίσσης) και εντοπίζονται στην περιοχή του Βόρειου Λεκανοπεδίου Αθηνών.

### Θαλάσσιοι Νεογενείς σχηματισμοί:

- ❖ *Πλειοκαινικοί θαλάσσιοι σχηματισμοί:* μάργες, ψαμμίτες, μαργαϊκοί ψαμμίτες, λατυποπαγή, ασβεστόλιθοι.
- ❖ *Άνω Μειοκαινικοί σχηματισμοί:* κλαστική σειρά, στην οποία απαντώνται άργιλοι και ιλύες με κυμαινόμενο ποσοστό κυρίως σχιστολιθικών λατυπών, μαργών και λατυποπαγών. Η σειρά αυτή συνήθως υπόκειται των ανθρακικών Άνω Μειοκαινικών σχηματισμών, οι οποίοι αποτελούνται από λατυποπαγείς ασβεστόλιθους, ασβεστοψαμμίτες, κοραλλιογενείς και ωλιθικούς ασβεστόλιθους

### Ηπειρωτικοί Νεογενείς σχηματισμοί:

- ❖ *Πλειοκαινικοί ηπειρωτικοί σχηματισμοί:* άμμοι και άργιλοι, οι οποίοι υπέρκεινται των Άνω Μειοκαινικών ηπειρωτικών σχηματισμών.
- ❖ *Άνω Μειοκαινικοί ηπειρωτικοί-λιμναίοι σχηματισμοί:* μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, μάργες (λιμναίες φάσεις) και ερυθρές άργιλοι και λατυποπαγή (χερσαίες φάσεις).

Όλοι οι προηγούμενοι σχηματισμοί επικαλύπτονται από **Τεταρτογενείς αποθέσεις**, στις οποίες συμμετέχουν:

- τα φερτά υλικά των ποταμών του Λεκανοπεδίου,
- οι παράκτιες αποθέσεις,
- οι ποτάμιες αναβαθμίδες,
- οι πλευρικές αποθέσεις κορημάτων,
- τα ριπίδια και οι κώνοι κορημάτων των περιφερειακών ορεινών όγκων

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Υλικά και Μέθοδοι

### 2.1 Στοιχεία της έρευνας

Η γεωχημική έρευνα που πραγματοποιήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, περιελάμβανε τη συλλογή δειγμάτων εδάφους στις περιοχές μελέτης και κατόπιν την προετοιμασία τους για χημική ανάλυση στο εργαστήριο. Η δειγματοληψία έλαβε χώρα την περίοδο του Μαρτίου 2022 σε 10 μεγάλα πάρκα και αλσύλλια του Λεκανοπεδίου Αττικής. Οι τοποθεσίες αυτές επιλέχθηκαν βάσει των αποτελεσμάτων μιας προηγούμενης έρευνας που διεξήχθη το 2013 στο ευρύτερο αστικό περιβάλλον της Αθήνας (*Argyrazi and Kelepertzis 2014*). Τα αποτελέσματα αυτά, παρουσίαζαν σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων Pb και Zn, λόγω της εμφάνισης πηγών ρύπανσης στις συγκεκριμένες ή σε πλησιέστερες σε αυτές περιοχές.

Η διαδικασία λήψης εδάφους πραγματοποιήθηκε σε τυχαία σημεία μέσα στον εκάστοτε χώρο δειγματοληψίας. Συνολικά, συλλέχθηκαν 30 εδαφικά δείγματα, τα οποία ανάλογα με το βάθος προέλευσής τους, διαχωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες :

- Την Α : δείγματα από τα πρώτα 0 έως 5 cm της επιφάνειας του εδάφους
- Την Β : εδαφικά δείγματα από βάθη 5 έως 20 cm
- Την C : εδαφικά δείγματα από βάθη 20 έως 35 cm

Άρα, σε καθεμία από τις 10 περιοχές πάρθηκαν 3 σύνθετα δείγματα εδάφους από διαφορετικά βάθη, δηλαδή ένα από την κάθε παραπάνω κατηγορία.

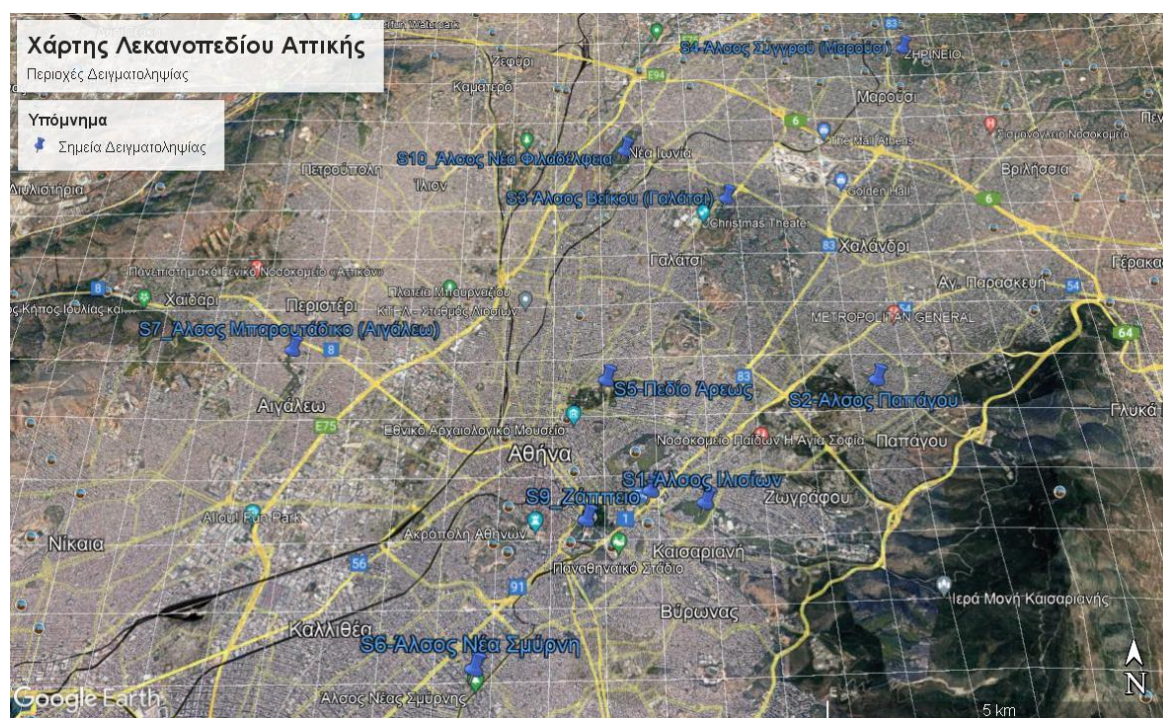
Για τη καλύτερη δυνατή προσέγγιση των αποτελεσμάτων της συγκεκριμένης έρευνας, στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 42 δείγματα και ειδικότερα τα 30 σύνθετα εδαφικά, 4 διπλά, 3 τυφλά και 5 δείγματα πιστοποιημένης αναφοράς (Certified Reference Material). Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο ψευδο-ολικού περιεχομένου δυνητικά τοξικών στοιχείων (μέθοδος EPA 3050B) και η ανάλυσή τους μέσω της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame-Atomic Absorption Spectroscopy- F-AAS)

### 2.2 Περιγραφή της δειγματοληψίας

Η διαδικασία της δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε τον Μάρτιο του 2022 σε 10 μεγάλα πάρκα και αλσύλλια του αστικού περιβάλλοντος της Αθήνας, οι θέσεις των οποίων είναι σημειωμένες στον παρακάτω χάρτη.



## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ



*Εικόνα 2.2.1. Χάρτης του Λεκανοπεδίου της Αττικής, όπου φαίνονται σημειωμένες οι περιοχές δειγματοληψίας*

Η συλλογή των εδαφικών δειγμάτων έγινε χωρίς τη χρήση κάποιου κανάβου δειγματοληψίας, αλλά σε επλεγμένες περιοχές βάσει της σημαντικής παρουσίας πηγών ρύπανσης. Αυτές αποδίδονται σε υψηλές συγκεντρώσεις Pb και Zn που εντοπίστηκαν στις εν λόγω περιοχές ή κοντά σε αυτές, σύμφωνα με στοιχεία παλαιότερης γεωχημικής έρευνας.

Για τη λήψη εδάφους χρησιμοποιήθηκε ο απαραίτητος εξοπλισμός, ο οποίος περιελάμβανε:

- α) πλαστικές σακούλες δειγματοληψίας
- β) γεωλογικό σφυρί
- γ) σέσουλα
- δ) γεωτρύπανο χειρός (auger)

Συλλέχθηκαν συνολικά 30 δείγματα εδάφους από τις 10 περιοχές δειγματοληψίας και ειδικότερα 3 σύνθετα δείγματα από τη καθεμία. Η διαδικασία ξεκίνησε με τον εντοπισμό των σημείων δειγματοληψίας αποτυπώνοντας, μέσω της χρήσης συσκευής GPS, τις γεωγραφικές τους συντεταγμένες. Με βάση τους κωδικούς που ορίστηκαν για το κάθε σημείο, έγινε και η αρίθμηση στις πλαστικές σακούλες δειγματοληψίας (S1, S2, S3..., S10). Σε αυτές, επίσης, σημειώθηκε και ο κωδικός του βάθους από το οποίο συλλέχθηκε το δείγμα (A: 0-5 cm, B: 5-20 cm, C: 20-35 cm) (Πίνακας 2.2.1).

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Κωδικός Δείγματος	Περιοχή Δειγματοληψίας	Γεωγραφικές Συντεταγμένες	
		LAT(X)	LONG(Y)
S1A	Άλσος Ιλισίων	N 37°58'23.3"	E 023°45'27.9"
S1B			
S1C			
S2A	Άλσος Παπάγου	N 37°59'34.9"	E 023°47'34.7"
S2B			
S2C			
S3A	Άλσος Βεΐκου (Γαλάτσι)	N 38°01'44.5"	E 023°46'00.0"
S3B			
S3C			
S4A	Άλσος Συγγρού (Μαρούσι)	N 38°03'50.4"	E 023°48'43.9"
S4B			
S4C			
S5A	Πεδίον του Άρεως	N 37°59'37.8"	E 023°44'23.0"
S5B			
S5C			
S6A	Άλσος Νέας Σμύρνης	N 37°56'58.8"	E 023°42'58.4"
S6B			
S6C			
S7A	Άλσος Μπαρουτάδικο (Αιγάλεω)	N 37°59'59.7"	E 023°40'34.3"
S7B			
S7C			
S8A	Πάρκο Ριζάρη	N 37°58'30.7"	E 023°44'51.9"
S8B			
S8C			
S9A	Ζάππειο	N 37°58'14.8"	E 023°44'08.3"
S9B			
S9C			
S10A	Άλσος Νέας Φιλαδέλφειας	N 38°02'25.4"	E 023°44'40.9"
S10B			
S10C			

*Πίνακας 2.2.1. Απεικόνιση των περιοχών δειγματοληψίας με τις γεωγραφικές τους συντεταγμένες και τους αντίστοιχους κωδικούς εδαφικών δειγμάτων*

Ετσι, λοιπόν, σε κάθε θέση δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε λήψη εδαφικού υλικού από τρία διαφορετικά σημεία και σε τρία διαφορετικά βάθη 0-5cm, 5-20cm

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

και 20-35cm για το καθένα από αυτά . Τα σημεία αυτά αποτελούσαν τις κορυφές ενός νοητού τριγώνου και είχαν μια μεταξύ τους απόσταση περίπου 10 m. Ωστόσο, αυτό δεν ήταν εφικτό σε όλες τις περιοχές δειγματοληψίας, εφόσον κάποια σημεία, είτε παραλείπονταν λόγω έλλειψής τους σε διαθέσιμο εδαφικό υλικό, είτε μεταφέρονταν σε κοντινότερες ή μεγαλύτερες αποστάσεις από τα υπόλοιπα, σε χώρους δηλαδή όπου ήταν δυνατή η λήψη εδάφους. Η διαδικασία του τριγώνου δειγματοληψίας αποσκοπεί στην αύξηση της αντιπροσωπευτικότητας του τελικού εδαφικού δείγματος.

Για τη συλλογή των επιφανειακών εδαφικών δειγμάτων (A:0-5 cm) χρησιμοποιήθηκε γεωλογικό σφυρί, αρχικά, για την απομάκρυνση της βλάστησης και έπειτα για το σκάψιμο του εδάφους μέχρι το βάθος των 5 cm. Ακολούθησε η λήψη του υλικού με χρήση της σέσουλας και η τοποθέτησή του, στην αντίστοιχη της θέσεως δειγματοληψίας, πλαστική σακούλα (πχ S1A, S2A κλπ).

Στη συνέχεια, με το γεωτρύπανο χειρός Auger, συλλέχθηκαν τα εδαφικά δείγματα από βάθη 5 έως 20 cm και 20 έως 35 cm. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε τη συλλογή εδάφους με τη χρήση του Auger, από τα τρία σημεία/κορυφές του τριγώνου δειγματοληψίας, σε βάθος από τα 5 έως τα 20 εκατοστά. Το τελικό σύνθετο δείγμα συγκεντρώθηκε στην ίδια σακούλα δειγματοληψίας με τους αντίστοιχους κωδικούς θέσης και βάθους (S1B, S2B,...S10B). Η επόμενη ποσότητα εδαφικού υλικού που λήφθηκε με το Auger απορρίφθηκε και αμέσως συλλέχθηκε έδαφος μέχρι το βάθος των 35 cm, το οποίο τοποθετήθηκε στις πλαστικές σακούλες με κωδικούς S1C, S2C, έως και S10C αντίστοιχα για την κάθε περιοχή.

Καθ' όλη τη διάρκεια της συλλογής των δειγμάτων, τηρήθηκε όσο το δυνατόν καλύτερα το πρωτόκολλο της εδαφικής δειγματοληψίας. Συνολικά, πάρθηκε έδαφος και από τις τρεις κορυφές του τριγώνου δειγματοληψίας, εάν αυτό ήταν εφικτό, ενώ τα τελικά 30 σύνθετα εδαφικά δείγματα, 3 αντιπροσωπευτικά και σε διαφορετικά βάθη από κάθε μια από τις δέκα περιοχές, συγκεντρώθηκαν στις αντίστοιχες αριθμημένες πλαστικές σακούλες, που ζυγίζαν 1,5 με δύο κιλά η κάθε μια. Σε γενικές γραμμές, αποφεύχθηκε η εδαφοσυλλογή κοντά στις ρίζες δέντρων, ενώ με το πέρας της κάθε δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε η αποκατάσταση των αντίστοιχων σημείων, σκεπάζοντας τα με έδαφος. Ταυτόχρονα, καταγράφονταν παρατηρήσεις σχετικά με την περιοχή, όπως η παρουσία βλάστησης και οργανικού υλικού καθώς και τα πετρώματα που υπήρχαν σε αυτές. Στο τέλος, καταμετρήθηκαν όλα τα δείγματα και ελέγχθηκαν αν ήταν σωστά σημειωμένοι οι κωδικοί στις σακούλες δειγματοληψίας.

### 2.3 Προετοιμασία των εδαφικών δειγμάτων

#### 2.3.1 Ξήρανση, αποσβόλωση και κοσκίνισμα

Τα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν από τις δέκα περιοχές δειγματοληψίας, αρχικά, τοποθετούνται σε ταψάκια αλουμινίου, τα οποία έχουν καθαριστεί από πριν με χρήση ακετόνης και παραμένουν για μια εβδομάδα στο εργαστήριο, σε θερμοκρασία δωματίου, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία τους και να ξηραθούν.



ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ



*Εικόνα 2.3.1α. Τα εδαφικά δείγματα για την ξήρανσή τους αφήνονται σε ταψάκια αλουμινίου στο εργαστήριο*

Ακολουθεί η αποσβόλωση των ξηραμένων, πλέον, δειγμάτων σε γουδί πορσελάνης και κατόπιν, το κοσκίνισμα τους κάτω από απαγωγό εστία στο εργαστήριο με τη χρήση πλαστικού κόσκινου διαμέτρου οπής (grid) 2 mm. Τυχόν χαλίκια, φυτικά υπολείμματα ή άλλα ανεπιθύμητα υλικά μεγαλύτερα των 2 mm απορρίπτονται. Το κοκκομετρικό κλάσμα μεγέθους < 2 mm, το οποίο διέρχεται από το κόσκινο, φυλάσσεται στις αρχικές σακούλες δειγμάτων. Αν κάποια από αυτές έχει τρυπήσει, χρησιμοποιείται καινούρια, χωρίς, φυσικά να παραλείπεται η αρίθμηση της με τον αντίστοιχο κωδικό θέσης του δείγματος.



*Εικόνα 2.3.1β. Αποσβόλωση των ξηρών δειγμάτων σε γουδί πορσελάνης*

*Εικόνα 2.3.1γ. Κοσκίνισμα των αποσβολωμένων και ξηρών δειγμάτων με πλαστικό κόσκινο με grid 2mm*



## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Επειδή ο σκοπός της άσκησης είναι ο προσδιορισμός μετάλλων, αποφεύγεται η χρήση μεταλλικών σκευών. Για το λόγο αυτό, τα κόσκινα που χρησιμοποιούνται είναι πλαστικά. Καθ' όλη τη διάρκεια της προετοιμασίας των δειγμάτων απαιτείται σχολαστικός καθαρισμός τόσο των κοσκίνων όσο και του γουδιού με χρήση ακετόνης, ώστε να αποφευχθεί η μόλυνση από ανάμειξη υλικού μεταξύ των δειγμάτων.

### 2.3.2 Διαδικασία κονιοποίησης

Το λεπτόκοκκο, κοσκινισμένο πλέον, εδαφικό υλικό θα κονιοποιηθεί με τη χρήση ενός γουδιού κατασκευασμένο από βολφράμιο και κοβάλτιο, ιχνοστοιχεία τα οποία δεν θα μετρηθούν, οπότε δεν θα επηρεάσουν τα αποτελέσματα της γεωχημικής έρευνας. Αρχικά, πραγματοποιείται η διαδικασία της ομογενοποίησης του δείγματος με τη μέθοδο των τεταρτημορίων. Πιο συγκεκριμένα, το κοκκομετρικό κλάσμα μεγέθους  $< 2 \text{ mm}$  χωρίζεται σε τεταρτημόρια, έτσι ώστε να μειωθεί η μάζα του δείγματος χωρίς να χαθεί η αντιπροσωπευτικότητά του. Λαμβάνεται περίπου ίση ποσότητα δείγματος, εκατέρωθεν, από τα 1,3 ή 2,4 τεταρτημόρια και προστίθεται στο γουδί βολφραμίου. Για την ορθότερη λειτουργία του κονιοποιητή χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα από το κάθε δείγμα. Το εδαφικό υλικό από τα εναπομείναντα δύο τεταρτημόρια φυλάσσεται στην αρχική σακούλα. Ακολούθως, το γουδί τοποθετείται στον κονιοποιητή, ο οποίος τίθεται σε λειτουργία για περίπου ένα λεπτό. Το τελικό δείγμα που προκύπτει έχει μορφή εδαφικής σκόνης και συλλέγεται σε μικρότερα πλαστικά σακουλάκια, τα οποία είναι αριθμημένα με τους αντίστοιχους κωδικούς των δειγμάτων. Αφού αδειάσει το γουδί, προστίθεται σε αυτό μικρή ποσότητα χαλαζιακής άμμου και μένει στον κονιοποιητή για περίπου 30 δευτερόλεπτα προκειμένου να καθαριστεί. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται κάθε φορά πριν από την προσθήκη νέου εδαφικού δείγματος, έτσι ώστε να αποφευχθεί η μόλυνση από ανάμειξη υλικού μεταξύ των δειγμάτων. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται οπωσδήποτε και ακετόνη μετά το πέρας της κονιοποίησης του κάθε δείγματος.



*Εικόνα 2.3.2α. Ομογενοποίηση των δειγμάτων με τη μέθοδο των τεταρτημορίων και προσθήκη εκατέρωθεν ποσότητας δείγματος στο γουδί βολφραμίου.*



*Εικόνα 2.3.1β. Καθαρισμός του γουδιού με χαλαζιακή άμμο για την αποφυγή επιμόλυνσης μεταξύ των δειγμάτων.*

## 2.4 Επιλογή της κατάλληλης μεθόδου διαλυτοποίησης

Είναι γνωστό ότι το ολικό περιεχόμενο του κάθε ιχνοστοιχείου δεν σχετίζεται με τη διαθεσιμότητά του, αλλά εξαρτάται από τις μορφές εμφάνισης του στο έδαφος. Ειδικότερα, τα ιχνοστοιχεία μπορεί να εμφανίζονται είτε ως κύρια στοιχεία (πχ ο Zn στον σμιθονίτη ( $ZnCO_3$ ) ) ή ιχνοστοιχεία (πχ ο Zn στον μαγνητίτη) στην κρυσταλλική δομή ενός ορυκτού, είτε προσροφημένα στην επιφάνεια σωματιδίων (πχ οξείδια Fe-Mn, αργιλικά ορυκτά).

Στα πλαίσια της παρούσας γεωχημικής έρευνας, μελετήθηκαν ως προς το ολικό τους περιεχόμενο τα ιχνοστοιχεία Pb, Zn, Mn, Ni, τα οποία βρίσκονται μεταξύ των πιο κοινών χημικών συστατικών του εδάφους και μάλιστα τα δύο πρώτα (Pb και Zn) συνδέονται με ανθρώπινες δραστηριότητες. Η μέθοδος διαλυτοποίησης που χρησιμοποιήθηκε είναι ψευδο-ολικού περιεχομένου (μέθοδος EPA 3050B) και αναμένεται να διαλυτοποιήσει ανθρακικά ορυκτά, οξείδια Fe-Mn, θειούχα ορυκτά. Η μέθοδος αυτή δεν θεωρείται ακριβώς ολική ή μερική διαλυτοποίηση, αλλά αποτελεί μια τεχνική που χρησιμοποιεί ισχυρά οξέα για αντιδραστήρια και συγκεκριμένα  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2O_2$  και διαλύει σχεδόν όλα τα στοιχεία που θα μπορούσαν να γίνουν περιβαλλοντικά διαθέσιμα. Είναι γνωστό, άλλωστε, ότι διαφορετικά αντιδραστήρια διαλυτοποιούν διαφορετικές ορυκτολογικές φάσεις του εδάφους. Έτσι, για παράδειγμα το  $HNO_3$  διαλυτοποιεί οξείδια πολλών μετάλλων και προκαλεί οξείδωση της οργανικής ύλης, ενώ το  $HCl$  διαλυτοποιεί τα ανθρακικά και ορισμένα θειούχα. Ωστόσο, με τη χρήση των παραπάνω πυκνών οξέων δεν «σπάει» το πλέγμα των πυριτικών ορυκτών και έτσι αυτά δεν διαλυτοποιούνται πλήρως μέσω αυτής της μεθόδου. Αυτό συμβαίνει, επειδή τα στοιχεία που είναι δεσμευμένα σε πυριτικές δομές δεν είναι ευκίνητα στο περιβάλλον, οπότε δεν είναι εύκολο να διαλυθούν παρά μόνο με τη χρήση ακόμα πιο ισχυρών οξέων όπως είναι το  $HF$ , το οποίο διαλύει πλήρως τα πυριτικά ορυκτά με τη μέθοδο της ολικής διαλυτοποίησης. Επομένως, επειδή τα 4 υπό μελέτη ιχνοστοιχεία είναι δύσκολο να βρεθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις στα πυριτικά ορυκτά δεν απαιτείται η χρήση αντιδραστηρίου που να διασπάει το πυριτικό πλέγμα. Γι' αυτό η μέθοδος του ψευδο-ολικού περιεχομένου EPA 3050B είναι η καταλληλότερη για την διαλυτοποίηση των διάφορων ορυκτών φάσεων των εδαφικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν για τις ανάγκες της συγκεκριμένης έρευνας.

## 2.5 Πειραματική διαδικασία με τη μέθοδο EPA 3050B

### 2.5.1 Απαραίτητος εργαστηριακός εξοπλισμός και προετοιμασία των σκευών

Για την διαλυτοποίηση με τη μέθοδο ψευδο-ολικού περιεχομένου EPA 3050B, ο απαραίτητος εργαστηριακός εξοπλισμός που θα χρησιμοποιηθεί είναι:

- 1 θερμοτράπεζα, μέσα στην απαγωγό εστία
- 1 ζυγός ακριβείας για την ζύγιση των εδαφικών δειγμάτων
- 6 γυάλινα χωνιά
- 12 ποτήρια ζέσεως μακρόστενα των 250 ml
- 1 μικρό ποτήρι ζέσεως για τη μεταφορά διαλυμάτων

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

- 1 ογκομετρικός κύλινδρος των 10 ml
- 6 ογκομετρικές φιάλες των 100 ml
- 6 ύαλοι ωρολογίου μεσαίου μεγέθους

Η προετοιμασία των παραπάνω εργαστηριακών σκευών προϋποθέτει, αρχικά, σχολαστικό πλύσιμο με σαπουνόνερο και ξέπλυμα με αρκετό νερό για την αποφυγή ανάμιξης υλικού από προηγούμενες χρήσεις τους και κατόπιν καλό καθαρισμό τους με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, προστίθεται αραιό  $\text{HNO}_3$  στα 12 ποτήρια ζέσεως, στις 6 ογκομετρικές φιάλες και στα 6 γυάλινα χωνιά, τα οποία αφήνονται για 5 μέρες κάτω από τον απαγωγό στο εργαστήριο. Έπειτα, αφαιρείται το νιτρικό οξύ και τα σκεύη ξεπλένονται πολύ καλά με απιονισμένο νερό και τοποθετούνται σε βάση πάνω στο πάγκο του εργαστηρίου για μία μέρα προκειμένου να στεγνώσουν πλήρως.



*Εικόνα 2.5.1α.* Τα σκεύη που θα χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διαδικασία αφήνονται να καθαριστούν με αραιό  $\text{HNO}_3$  κάτω από τον απαγωγό για 5 μέρες.



*Εικόνα 2.5.1β.* Τα σκεύη μετά το πλύσιμο με αραιό  $\text{HNO}_3$  αφήνονται για μια ολόκληρη μέρα να στεγνώσουν.



### 2.5.2 Διαχωρισμός των δειγμάτων - Κριτήρια ποιοτικού ελέγχου των αναλύσεων

Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται στη πειραματική μέθοδο EPA 3050B είναι συνολικά 42. Τα 30 από αυτά συνιστούν τα εδαφικά που συλλέχθηκαν από τις δέκα περιοχές δειγματοληψίας. Τα τρία από αυτά περιέχουν μόνο το χημικό αντιδραστήριο που στη συγκεκριμένη μέθοδο είναι το πυκνό  $\text{HNO}_3$  και ονομάζονται τυφλά δείγματα (blanks). Οι συγκεντρώσεις τους πρέπει να κυμαίνονται κοντά στο μηδέν, επειδή τα δείγματα αυτά χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της καθαρότητας των χημικών αντιδραστηρίων. Επιπλέον, 4 από τα 30 εδαφικά, επιλεγμένα από διαφορετικές θέσεις και οριζόντες, θα ζυγισθούν, διαλυτοποιηθούν και αναλυθούν δύο φορές το καθένα για την αποφυγή σφαλμάτων και για καλύτερη επαναληψιμότητα. Τα δείγματα αυτά ονομάζονται διπλά (duplicate samples). Τα υπόλοιπα 5 από τα 42 συνολικά δείγματα αποτελούν πιστοποιημένα υλικά αναφοράς, δηλαδή δείγματα που έχουν μια σταθερή μετρημένη τιμή και χρησιμοποιούνται για την εγκυρότητα μιας μεθόδου διαλυτοποίησης, που στη συγκεκριμένη έρευνα αποτελεί η μέθοδος ψευδο-ολικού περιεχομένου EPA 3050B. Αυτός ο διαχωρισμός των δειγμάτων γίνεται για την καλύτερη δυνατή αξιοπιστία των μετρήσεων που θα εξάγει η παρούσα γεωχημική ανάλυση.

Κατά τη διεξαγωγή μιας γεωχημικής έρευνας είναι απαραίτητο να λαμβάνονται υπόψη τυχόν σφάλματα που παρατηρούνται, είτε στις διαδικασίες της δειγματοληψίας και της μετέπειτα επεξεργασίας των εδαφικών δειγμάτων στο εργαστήριο, είτε κατά τη διάρκεια των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιούνται. Τα σφάλματα αυτά μπορεί να είναι τυχαία, όπως για παράδειγμα ένα λάθος στην αραιώση ενός διαλύματος κατά τη μέτρηση ή ένα μη καλά ομογενοποιημένο δείγμα, αλλά και συστηματικά όπως η λάθος βαθμονόμηση του οργάνου ή η χρήση μη καθαρών αντιδραστηρίων. Τα πρώτα δεν διορθώνονται εύκολα και απαιτούν πολλαπλές επαναλήψεις των μετρήσεων, ενώ τα δεύτερα εμφανίζονται σε όλη τη σειρά των αναλύσεων, παραμένουν σταθερά όσες φορές κι αν επαναληφθεί η μέτρηση με αποτέλεσμα να μπορούν να εντοπιστούν και να διορθωθούν. Τα σφάλματα αυτά καθιστούν αδύνατο τον προσδιορισμό των πραγματικών συγκεντρώσεων των στοιχείων, που αποτελούν συστατικά των υπό μελέτη δειγμάτων. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται αναγκαία η αξιολόγηση της ορθότητας των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων μέσω της διασφάλισης του ποιοτικού ελέγχου. Με τον όρο αυτό, εκφράζεται η ποσοτικοποίηση των σφαλμάτων που επιδρούν στα αποτελέσματα και στην εκτίμηση του μεγέθους της αβεβαιότητας των γεωχημικών μετρήσεων. Πρόκειται για μια θεμελιώδη διαδικασία, πρωταρχικής σημασίας στην γεωχημική έρευνα, ειδικότερα όταν μελετώνται στοιχεία με πολύ μικρές συγκεντρώσεις, κυρίως τοξικά, που αφορούν τον προσδιορισμό της ρύπανσης σε μια περιοχή (Αργυράκη Α., 2013). Για την ορθότερη αποτίμηση των αποτελεσμάτων ο ποιοτικός έλεγχος προηγείται των αναλυτικών μετρήσεων και πρέπει να πληροί τα ακόλουθα κριτήρια :

• **Ακρίβεια (Accuracy):** Το μέτρο της εγγύτητας της πειραματικής τιμής προς την πραγματική τιμή. Ουσιαστικά, συνιστά το κριτήριο με το οποίο ποσοτικοποιούνται τα συστηματικά σφάλματα της ανάλυσης. Αυτά υπολογίζονται με τη χημική ανάλυση υλικών γνωστής συγκέντρωσης, των πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς (Certified Reference Materials ή CRMs). Πρόκειται για δείγματα που έχουν αναλυθεί με διάφορες τεχνικές ανά τον κόσμο, διατίθενται σε μεγάλες ποσότητες, παρουσιάζουν ομοιογένεια, εμφανίζουν σταθερότητα στις συγκεντρώσεις του

αναλυτή σε διάφορες συνθήκες, χωρίς να επηρεάζονται από μεταβολές του περιβάλλοντος. Χαρακτηρίζονται από μια συγκεκριμένη αποδεκτή τιμή συγκέντρωσης του αναλυτή, η οποία προκύπτει ύστερα από πλήθος επαναλαμβανόμενων αναλύσεων του δείγματος σε διαφορετικά εργαστήρια. Τα πιστοποιημένα δείγματα αναφοράς πρέπει να είναι ίδιου τύπου και σύστασης με τα υπό εξέταση δείγματα και να υποβάλλονται ταυτόχρονα με αυτά στη διαδικασία της χημικής ανάλυσης (Αργυράκη Α., 2013).

► **Επαναληψιμότητα (Precision):** Το μέτρο της συμφωνίας των αποτελεσμάτων σε μια σειρά επαναληπτικών μετρήσεων. Εκφράζεται συνήθως με την τυπική απόκλιση  $s$  (standard deviation) ανάμεσα στις μετρήσεις, η οποία αποτελεί ένδειξη του μεγέθους της διασποράς μεταξύ των μετρήσεων γύρω από τη μέση τιμή. Επομένως, όσο μικρότερη είναι η εκτιμώμενη τιμή της επαναληψιμότητας, τόσο μεγαλύτερη είναι η συμφωνία μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, οπότε τόσο καλύτερη θεωρείται η ποιότητα της μέτρησης. Ο προσδιορισμός της επαναληψιμότητας αποτελεί μια μέθοδο ποσοτικοποίησης των τυχαίων σφαλμάτων της μέτρησης και για τον έλεγχο της πραγματοποιούνται διπλές αναλύσεις σε ορισμένα από τα άγνωστα δείγματα (διπλά δείγματα). Τα διπλά δείγματα χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις καθώς παρέχουν μια πρώτη εικόνα της ετερογένειας του εδάφους σε μικρή κλίμακα ως προς τα περιεχόμενα στοιχεία (Αργυράκη Α., 2013).

► **Όριο Ανίχνευσης (limit of detection-LOD):** Η ελάχιστη συγκέντρωση που μπορεί να προσδιοριστεί με βεβαιότητα στα δείγματα στα οποία έχει γίνει η ανάλυση. Υπολογίζεται από την επαναληπτική ανάλυση ενός στοιχείου στα τυφλά δείγματα με τη σχέση:  $LOD = 3 \times \sigma_{blank}$

όπου  $\sigma_{blank}$  η τυπική απόκλιση στη συγκέντρωση του αναλυτή στα τυφλά δείγματα.

Για να είναι αποδεκτή η συγκέντρωση ενός στοιχείου πρέπει η τιμή της να είναι 2-3 φορές μεγαλύτερη του ορίου ανίχνευσης (LOD) του (Αργυράκη Α., 2013).

### 2.5.3 Ζύγιση και προετοιμασία των δειγμάτων για διαλυτοποίηση

Η διαδικασία της διαλυτοποίησης θα πραγματοποιηθεί ανά 6 δείγματα, δηλαδή θα σχηματισθούν 7 εξάδες για την καλύτερη προετοιμασία των διαλυμάτων. Τα δείγματα επλέγονται με τυχαία σειρά ώστε να μην συστηματοποιηθούν τυχών σφάλματα και αναγράφονται με τους αντίστοιχους κωδικούς τους σε μια λίστα ζύγισης στην οποία σημειώνεται η ποσότητα σε γραμμάρια (g) του κάθε δείγματος που μετρήθηκε στον ηλεκτρονικό ζυγό. Επιπροσθέτως, στην λίστα αυτή φαίνεται και σε ποια εξάδα από τις 7 έχει κατανεμηθεί το εκάστοτε δείγμα καθώς και ο αριθμός του ποτηριού ζέσεως στο οποίο τοποθετείται η ποσότητα του δείγματος που ζυγίστηκε. Οι αριθμοί που αναγράφονται στα ποτήρια ζέσεως είναι όσα και τα δείγματα που θα διαλυτοποιηθούν, δηλαδή παίρνουν τιμές από το 1 έως το 42.

Ακολουθεί, με τη χρήση ηλεκτρονικού ζυγού, η ζύγιση όλων των δειγμάτων εκτός από τα τυφλά στα οποία θα προστεθεί αργότερα το χημικό αντιδραστήριο (πυκνό  $\text{HNO}_3$ ). Το εδαφικό υλικό, αμέσως μετά την διαδικασία της κονιοποίησης, συλλέγεται σε μικρά σακουλάκια με τους αντίστοιχους κωδικούς δειγμάτων, τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται στο χώρο του εργαστηρίου όπου βρίσκεται ο ηλεκτρονικός ζυγός. Για την διαδικασία της ζύγισης, τοποθετείται στο κέντρο του

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Ζυγού ένα μικρό κομμάτι χαρτί και αφού γίνει μηδενισμός της συσκευής, προστίθεται σταδιακά, με τη χρήση πλαστικού κουταλιού, ποσότητα εδαφικού υλικού, μέχρι η ένδειξη του ζυγού να σταθεροποιηθεί στο 1g με σφάλμα απόκλισης 0,0010g. Η τιμή αυτή αποδίδεται, σύμφωνα με το πρωτόκολλο δειγματοληψίας, σε όλα τα εδαφικά δείγματα, εκτός από τα ποσοποιημένα υλικά αναφοράς. Αυτά, λαμβάνουν τιμές περίπου στα 0,5g με το ίδιο σφάλμα απόκλισης. Αφού ζυγιστούν οι απαιτούμενες ποσότητες, στη συνέχεια, μεταφέρονται στα ποτήρια ζέσεως, που φέρουν τον αντίστοιχο αριθμό με αυτόν του κωδικού του δείγματος. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας, πρέπει να έχουν συγκεντρωθεί 34 ποτήρια ζέσεως με ποσότητα εδαφικού υλικού 1g, εκ των οποίων τα 30 είναι για τα δείγματα που συλλέχθηκαν στην ύπαιθρο και τα 4 για τα διπλά. Τα υπόλοιπα 8 από τα συνολικά 42, διαχωρίζονται στα 5 ποσοποιημένα που ζυγίζουν περίπου 0,5g και στα 3 τυφλά (blanks) που περιέχουν μόνο το πυκνό νιτρικό οξύ.

### 2.5.4 Περιγραφή της μεθόδου ψευδο-ολικού περιεχομένου EPA 3050B

Η μέθοδος του ψευδο-ολικού περιεχομένου δυνητικά τοξικών στοιχείων βασίζεται στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη στοιχείων μέσω της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Στη παρούσα γεωχημική έρευνα μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Pb, Zn, Mn, Ni με τη συμβολή της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame- Atomic Absorption Spectroscopy, F-AAS). Για την καλύτερη και γρηγορότερη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας της μεθόδου EPA 3050B η διαλυτοποίηση των 42 συνολικών δειγμάτων θα πραγματοποιηθεί σε 7 στάδια ανά 6 δείγματα. Αρχικά, γίνεται προσθήκη 10 ml πυκνού νιτρικού οξέος συγκέντρωσης 65 M με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου στα ποτήρια ζέσεως με τη ζυγισμένη ποσότητα εδαφικού υλικού. Κατόπιν, αυτά τοποθετούνται σε θερμαινόμενη τράπεζα, που βρίσκεται κάτω από την απαγωγό εστία στο εργαστήριο και αφήνονται να ζεσταθούν για 15 λεπτά στους  $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , με προσοχή χωρίς να αναβράσουν. Σε αυτό το χρονικό διάστημα τα ποτήρια ζέσεως είναι καλυμμένα με υέλους ωρολογίου.

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ



*Εικόνα 2.5.4α. Τα ποτήρια ζέσεως με το ζυγισμένο εδαφικό υλικό και 10ml πυκνού  $\text{HNO}_3$  καλύπτονται με βέλους ωρολογίου και τοποθετούνται στη θερμοτράπεζα στους  $95^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$*

Μετά το πέρας των 15 λεπτών προστίθενται ακόμη 5 ml πυκνού διαλύματος  $\text{HNO}_3$  και τα ποτήρια ζέσεως παραμένουν στη θερμοτράπεζα για επιπλέον 30 λεπτά. Αν παρατηρείται αναβρασμός του διαλύματος μειώνεται η θερμοκρασία. Στα τελευταία δέκα λεπτά της μισής αυτής ώρας τα ποτήρια ζέσεως καλύπτονται με τις βέλους ωρολογίου, παρατηρώντας αν τα τοιχώματά τους έχουν ενδείξεις χρώματος. Αν ναι, τότε αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία. Έτσι, λοιπόν, μόλις συμπληρωθεί το μισάωρο, τα ποτήρια ζέσεως αφήνονται να κρυώσουν εκτός της θερμοτράπεζας αλλά κάτω από τον απαγωγό για την αποφυγή των αναθυμιάσεων από τα οξέα. Μόλις αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται ακόμη 5 ml  $\text{HNO}_3$  και τοποθετούνται πάλι στη θερμοτράπεζα για 30 λεπτά μέχρις ότου να μην εμφανίζονται πλέον χρωματικές ενδείξεις τόσο στα τοιχώματα όσο και στην επιφάνειά τους. Όταν επιτευχθεί η διαφάνεια τους, αφήνονται στην θερμοτράπεζα για περίπου δύο ώρες, ώσπου να μειωθεί ο όγκος των διαλυμάτων και τελικά να έχουν περισσέψει περίπου 5ml μέσα στο κάθε ποτήρι.



ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ



*Εικόνα 2.5.4β. Γίνεται σταδιακή προσθήκη 5 ml  $\text{HNO}_3$  ανά 30 λεπτά στα ποτήρια ζέσεως, μέχρις ότου να μην εμφανίζονται πλέον χρωματικές ενδείξεις στα τοιχώματά τους*



*Εικόνα 2.5.4γ. Προς το τέλος του χρόνου των 30 λεπτών, τα ποτήρια ζέσεως καλύπτονται με νέλους ωρολογίου και ελέγχεται η διαφάνεια των τοιχωμάτων τους*

Με την ολοκλήρωση της παραπάνω διαδικασίας και αφού το διάλυμα έχει κρυώσει, γίνεται προσθήκη 2ml αποιονισμένου νερού και 3ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  στο κάθε ποτήρι ζέσεως, το οποίο τοποθετείται και πάλι στην θερμαινόμενη τράπεζα. Την στιγμή εκείνη παρατηρείται η δημιουργία φυσαλίδων στα διαλύματα. Ακολουθεί σταδιακή προσθήκη 1ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  μέχρι την στιγμή που αυτά θα σταματήσουν να αναβράζουν. Εδώ αξίζει να σημειωθεί, ότι η ποσότητα του διαλύματος  $\text{H}_2\text{O}_2$  δεν θα



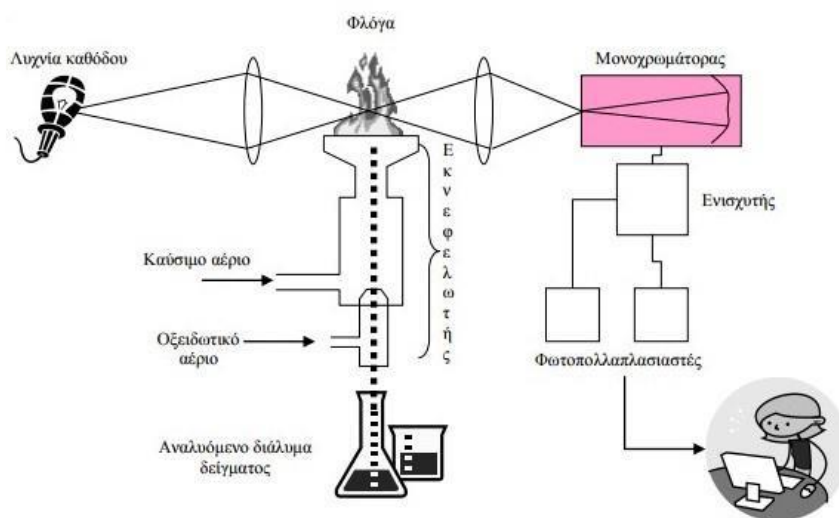
## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

πρέπει να ξεπερνά τα 10ml συνολικά. Αφού πραγματοποιηθεί και η παραπάνω πειραματική διαδικασία, τα ποτήρια ζέσεως παραμένουν στη θερμοτράπεζα μέχρι η τελική ποσότητα των διαλυμάτων που βρίσκονται μέσα σε αυτά να φθάσει τα 5ml. Τέλος, για την ανάλυση των δειγμάτων μέσω της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα, προστίθενται στα ποτήρια ζέσεως 10ml HCl και τοποθετούνται πάλι στη θερμοτράπεζα όπου τα διαλύματα αναβράζουν για ακόμη 15 λεπτά. Μόλις ολοκληρωθεί και αυτή η διαδικασία, πραγματοποιείται η διήθηση των διαλυμάτων με τη χρήση φίλτρων No.41 (125mm) σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml και των 50ml για τα πιστοποιημένα δείγματα. Προστίθεται, λοιπόν, μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού στα χωνιά με τα φίλτρα και αυτά παραμένουν εκεί μέχρι να μείνει μόνο το ίζημα στα φίλτρα. Ακολουθεί η προσθήκη απιονισμένου νερού στις ογκομετρικές φιάλες μέχρι η στάθμη του διαλύματος να φτάσει την χαραγή της φιάλης, με σκοπό την αραιώση των διαλυμάτων. Εν συνέχεια, τα διαλύματα αυτά αποθηκεύονται σε πλαστικά μπουκαλάκια των 50ml, τα οποία σφραγίζονται και φυλάσσονται στο ψυγείο μέχρι να γίνει η μέτρηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων Pb,Zn,Mn,Ni με την τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (F-AAS).

### 2.6 Μέτρηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα ( F-AAS)

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων της συγκεκριμένης γεωχημικής έρευνας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση μιας από τις πλέον εφαρμόσιμες ενόργανες τεχνικές χημικής ανάλυσης διαλυμάτων, της Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (Flame- Atomic Absorption Spectroscopy, F-AAS). Η αρχή της λειτουργίας της στηρίζεται, αρχικά, σε ένα σύστημα που ονομάζεται εκνεφελωτής και μετατρέπει το προς ανάλυση διάλυμα σε μορφή αεροζόλ. Με αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του διαλύματος με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η εξάτμισή του. Στη συνέχεια, το αεροζόλ «ψεκάζεται» με φλόγα και στο σημείο αυτό προκαλείται ατομοποίηση των μεταλλικών ιόντων του διαλύματος. Τα καύσιμα αέρια της φλόγας είναι συνήθως το μείγμα αέρα και ασετυλίνης ή οξειδίου του αζώτου και ασετυλίνης. Ακολουθεί, με την εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης, η παραγωγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος για το κάθε μέταλλο που αναλύεται, η οποία διέρχεται από την φλόγα διεγείροντας τα άτομα του αντίστοιχου μεταλλικού στοιχείου. Η πηγή που προκαλεί τη δημιουργία αυτής της ακτινοβολίας είναι μια λυχνία, η οποία περιέχει ένα έλασμα καθόδου του μετάλλου, το οποίο αναλύεται σε ευγενές αέριο (αργό ή νέον). Γι' αυτό και χαρακτηρίζεται ως λυχνία καθόδου (hollow cathode lamp). Όταν η ακτινοβολία εξέρχεται από τη φλόγα, οδηγείται στον μονοχρωμάτορα, όπου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός του φάσματος του στοιχείου που θα προσδιοριστεί από τα φάσματα των υπόλοιπων στοιχείων αλλά και των παρεμβολών που εντοπίζονται καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας. Η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καταγράφεται πλέον ως ηλεκτρικό σήμα στο σύστημα των φωτοπολλαπλασιαστών. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν εμφανίζονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, συνδεδεμένο με το υπόλοιπο σύστημα και είναι δυνατή η επεξεργασία τους οποιαδήποτε στιγμή (Αργυράκη Α., 2013).

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ



Εικόνα 2.6 Σχηματική διάταξη του οργάνου της F-AAS (Αργυράκη Α., 2013)

### 2.7 Προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων επί ξηρού (mg/kg εδάφους)

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των Pb, Zn, Mn, Ni απαιτείται η βαθμονόμηση της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Για αυτό το λόγο, κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης του κάθε ιχνοστοιχείου για τη μέτρηση των συγκεντρώσεών του. Η καμπύλη αυτή αποτελεί ουσιαστικά μια ευθεία της μορφής  $y=ax+b$  και διέρχεται από τρία σημεία που έχει ορίσει ο αναλυτής με βάση τις τιμές των συγκεντρώσεων τριών standard διαλυμάτων. Αυτές καλύπτουν το συνολικό εύρος των συγκεντρώσεων που αναμένονται να προκύψουν στα υπό ανάλυση δείγματα. Για κάθε ιχνοστοιχείο χρησιμοποιούνται διαφορετικά standard. Ειδικότερα, για τον Pb χρησιμοποιούνται τρία standard διαλύματα με συγκεντρώσεις 0.50, 1.00 και 2.50 ppm, για τον Zn 0.20, 0.40 και 0.80 ppm, για το Mn 0.25, 0.50 και 1.00 ppm και για το Ni 0.50, 1.00 και 2.50 ppm αντίστοιχα. Αν σε κάποιο δείγμα, η τιμή της συγκέντρωσής του για οποιοδήποτε από τα 4 ιχνοστοιχεία αποκλίνει από αυτές των standard διαλυμάτων, τότε απαιτείται η αραιώσή του επί 10 φορές για να βρεθεί μέσα στο καθορισμένο εύρος συγκεντρώσεων. Οι μετρήσεις των standard διαλυμάτων πραγματοποιούνται ανά τακτά χρονικά διαστήματα καθ' όλη τη διάρκεια των αναλύσεων αλλά και αμέσως μετά τη μέτρηση ενός υπό μελέτη διαλύματος που χρειάζεται αραιώση, με σκοπό τη διατήρηση της καμπύλης βαθμονόμησης και τον έλεγχο της ποιότητας των μετρήσεων των συγκεντρώσεων των δειγμάτων που αναλύονται. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων (σε mg/L) που μετρήθηκαν για τις ανάγκες της συγκεκριμένης γεωχημικής έρευνας, παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα :

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Εξάδα	Sample Code	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)
1	S9A	0,984	2,13	2,67	0,734
	S4C1	0,531	0,623	5,65	1,003
	S8B	0,502	0,628	4,94	1,050
	S2B	0,416	0,555	4,44	0,735
	BL3	-0,005	0,039	-0,004	0,008
	S7C	0,846	0,873	4,71	0,909
2	S5B	2,010	0,762	6,02	0,702
	S10C	0,466	0,574	6,56	0,951
	2709a1	0,295	0,751	4,32	0,768
	S2A1	0,434	0,574	5,98	0,632
	S7A	0,701	0,880	4,20	0,828
	S1B	0,670	0,693	8,18	1,231
3	S10B2	0,565	0,623	6,59	0,897
	S1A	0,902	0,809	7,10	1,012
	S6C1	6,38	0,748	5,38	0,933
	S3B	0,412	0,475	4,77	0,613
	S8A	0,488	0,612	6,85	1,006
	2709a3	0,157	0,656	4,24	0,669
4	S7B	0,754	0,778	4,73	0,945
	S9C	1,757	0,726	4,80	0,820
	BL1	-0,021	0,028	-0,008	-0,071
	S5A	1,049	0,648	4,44	0,650
	S2A2	0,386	0,496	4,76	0,579
	S6B	0,889	0,622	5,75	0,999
5	S3C	0,412	0,526	5,36	0,881
	BL2	0,002	0,033	-0,009	-0,089
	S10B1	0,583	0,622	5,55	0,832
	S2C	0,405	0,516	4,57	0,604
	S4B	0,622	0,616	4,59	0,877
	S4C2	0,533	0,588	5,76	0,871
6	2711a2	13,13	3,82	5,09	0,167
	S10A	0,684	0,632	5,56	0,827
	S1C	0,572	0,581	8,06	1,138
	S9B	1,986	0,863	4,05	0,662
	S6C2	5,82	0,719	4,72	0,879
	S3A	0,414	0,510	5,65	0,562
7	S4A	0,664	0,655	5,70	0,857
	S8C	0,584	0,552	4,97	0,907
	S6A	1,293	0,721	5,33	0,846
	2711a1	15,89	4,39	5,93	0,153
	2709a2	0,271	0,748	4,82	0,657
	S5C	1,134	0,708	5,86	0,589

*Πίνακας 2.7 Οι συγκεντρώσεις των Pb, Zn, Mn, Ni στα εδαφικά δείγματα εκφρασμένες σε mg/L ύστερα από μέτρηση με F-AAS. Οι κωδικοί με το κόκκινο χρώμα είναι τα CRM, με το πράσινο τα διπλά δείγματα και με το κίτρινο τα blank.*

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Ακολουθεί η μετατροπή των μετρούμενων συγκεντρώσεων των διαλυμάτων (mg/L) σε επί ξηρού εδάφους, εκφρασμένες σε mg/kg (ppm) και για τα 4 στοιχεία μελέτης. Η αναγωγή αυτή των αποτελεσμάτων προκύπτει από τον λόγο του γινομένου των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων εκφρασμένων σε mg/L, επί τον όγκο του νερού (100ml) που προστίθεται για περαιτέρω αραιώση τους στις ογκομετρικές φιάλες, προς τη μάζα του εδαφικού δείγματος που μετρήθηκε στον ηλεκτρονικό ζυγό και περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{mg}{kg} = \frac{\frac{mg}{L} \times 100ml}{\text{Βάρος}(g)}$$

Για τα διπλά δείγματα, από την άλλη πλευρά, υπολογίζεται μια μέση τιμή των διπλών μετρούμενων επί ξηρού (mg/kg) συγκεντρώσεων για όλα τα στοιχεία. Τέλος, για τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (Certified Reference Materials-CRMs) ισχύει ο ίδιος τύπος υπολογισμού με τα 30 εδαφικά δείγματα, μόνο που αντί για 100ml όγκου νερού, θα χρησιμοποιηθούν 50ml για περαιτέρω αραιώση στις ογκομετρικές φιάλες, καθώς η ζυγισμένη ποσότητα των CRMs ισούται με τη μισή ( $\approx 0,5g$ ) από αυτή των εδαφικών δειγμάτων ( $\approx 1g$ ). Οπότε η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$\frac{mg}{kg} = \frac{\frac{mg}{L} \times 50ml}{\text{Βάρος}(g)}$$

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα - Συζήτηση

#### 3.1 Συνολικά αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων επί ξηρού (mg/kg εδάφους)

Τα συνολικά αποτελέσματα των μετρήσεων, ύστερα και από τη μετατροπή τους σε επί ξηρού συγκεντρώσεις (mg/kg ή ppm) παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες:

CRM	Sample Code	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
2709a	2709a1	29	75	432	77
	2709a2	27	75	482	66
	2709a3	16	66	424	67
2711a	2711a1	1587	439	592	15
	2711a2	1312	382	509	17

*Πίνακας 3.1.1 Αποτελέσματα επί ξηρού (mg/kg) συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων για τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (CRM)*

Περιοχή Δειγματοληψίας	Κωδικός Δείγματος	Pb ppm	Zn ppm	Mn ppm	Ni ppm
Άλσος Ιλσιών	S1A	90	81	710	101
	S1B	67	69	818	123
	S1C	57	58	806	114
Άλσος Παπάγου	S2A	41	53	537	61
	S2B	42	55	444	73
	S2C	40	52	457	60
Άλσος Βεΐκου	S3A	41	51	565	56
	S3B	41	47	477	61
	S3C	41	53	536	88
Άλσος Συγγρού	S4A	66	65	570	86
	S4B	62	62	459	88
	S4C	53	61	570	94
Πεδίο Άρεως	S5A	105	65	444	65
	S5B	201	76	602	70
	S5C	113	71	586	59

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Άλσος Νέας Σμύρνης	S6A	129	72	533	85
	S6B	89	62	575	100
	S6C	610	73	505	91
Άλσος Μπαρουτάδικο	S7A	70	88	420	83
	S7B	75	78	473	95
	S7C	85	87	471	91
Πάρκο Ριζάρη	S8A	49	61	685	101
	S8B	50	63	494	105
	S8C	58	55	497	91
Ζάππειο	S9A	98	213	267	73
	S9B	198	86	405	66
	S9C	176	73	480	82
Άλσος Νέας Φιλαδέλφειας	S10A	68	63	556	83
	S10B	57	62	607	86
	S10C	47	57	656	95

*Πίνακας 3.1.2 Συνολικά αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε επί ξηρού εδάφους (mg/kg)*

## 3.2 Έλεγχος αξιοπιστίας χημικών αναλύσεων

### 3.2.1 Ακρίβεια (Accuracy)

Όπως αναφέρθηκε, η απόλυτη ακρίβεια αποτελεί μέτρο ποσοτικοποίησης των συστηματικών σφαλμάτων της ανάλυσης. Συγκρίνοντας, τις τιμές των συγκεντρώσεων που προέκυψαν από τις μετρήσεις και τις αποδεκτές τιμές συγκέντρωσης (Certified Reference Values) των πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς γίνεται έλεγχος για τον εντοπισμό συστηματικών σφαλμάτων στις αναλύσεις. Πρακτικά, για να εξασφαλιστεί η απόλυτη ακρίβεια υπολογίζεται το ποσοστό ανάκτησης (recovery%) του κάθε στοιχείου, που ορίζεται ως το ηλικό της μετρούμενης συγκέντρωσης προς την αποδεκτή τιμή στα δείγματα αναφοράς, επί 100%. Για να είναι αποδεκτό το εύρος του ποσοστού ανάκτησης πρέπει να κυμαίνεται από 80% μέχρι 120%.

Συγκεκριμένα, στην παρούσα γεωχημική μελέτη, για τον έλεγχο της ακρίβειας χρησιμοποιούνται 2 πιστοποιημένα υλικά αναφοράς το NIST 2709a και το NIST 2711a. Για τις ανάγκες της συγκεκριμένης διπλωματικής, τόσο στο πειραματικό στάδιο όσο και στις μετρήσεις, πραγματοποιήθηκε η χρήση 3 δειγμάτων του πιστοποιημένου υλικού NIST 2709a και 2 δειγμάτων του NIST 2711a. Οπότε συνολικά αναλύθηκαν 5 πιστοποιημένα δείγματα αναφοράς (CRM) τα αποτελέσματα των οποίων βρίσκονται συγκεντρωμένα στον πίνακα 3.1.1.

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Λαμβάνοντας υπόψη, τις μετρούμενες επί ξηρού συγκεντρώσεις (mg/kg) των πιστοποιημένων δειγμάτων (Πίνακας 3.1.1), σε συνδυασμό με τις αποδεκτές τιμές συγκέντρωσης αναφοράς (Certified Reference Values) όπως αυτές διατυπώνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.2.1a) υπολογίζεται το ποσοστό ανάκτησης (recovery%) των 4 ιχνοστοιχείων.

CRMs	Pb (mg/kg)	Recovery Pb %	Zn (mg/kg)	Recovery Zn %	Mn (mg/kg)	Recovery Mn %	Ni (mg/kg)	Recovery Ni %
2709a1	29	170	75	73	432	82	77	90
2709a2	27	157	75	73	482	91	66	77
2709a3	16	91	66	64	424	80	67	79
Certified Reference Values	17,3	-	103	-	529	-	85	-
2711a1	1587	113	439	106	592	88	15	70
2711a2	1312	94	382	92	509	75	17	77
Certified Reference Values	1400	-	414	-	675	-	21,7	-

*Πίνακας 3.2.1.a Αποτελέσματα αξιοπιστίας χημικών αναλύσεων με βάση τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς σύμφωνα με τις ολικές συγκεντρώσεις (certified reference values)*

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα:

- Για το NIST 2709a: Παρατηρείται, όσο αφορά τον Pb, μια μικρή απόκλιση, από τα αποδεκτά εύρη του ποσοστού ανάκτησης (80%-120%), για τα πιστοποιημένα δείγματα 2709a1 και 2709a2 με recovery 170% και 157% αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι αποδεκτές τιμές συγκέντρωσης (Certified Reference Values) του Pb είναι χαμηλές, συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις των εδαφών της παρούσας έρευνας που εμφανίζουν υψηλότερες τιμές. Από την άλλη, το 2709a3 έχει αποδεκτό ποσοστό ανάκτησης Pb με τιμή 91% κάτι το οποίο αντικατοπτρίζεται και από την σχεδόν αμελητέα διαφορά μεταξύ μετρούμενης (16ppm) και αποδεκτής συγκέντρωσης αναφοράς (17,3 ppm).

- Τα ποσοστά ανάκτησης των 2709a1, 2709a2 και 2709a3 για τον Zn λαμβάνουν τιμές 73%, 73% και 64% αντιστοίχως, λίγο χαμηλότερες δηλαδή από το κατώτερο όριο του αποδεκτού εύρους (80%). Η μικρή αυτή απόκλιση μεταξύ μετρούμενων και αποδεκτών τιμών συγκέντρωσης, ελαχιστοποιεί την πιθανότητα εμφάνισης συστηματικών σφαλμάτων στα αποτελέσματα των αναλύσεων.

- Οι τιμές των ποσοστών ανάκτησης και των 3 δειγμάτων του πιστοποιημένου υλικού NIST 2709a για το Mn βρίσκονται μέσα στα αποδεκτά όρια του 80% με 120%, με αποτέλεσμα οι μετρούμενες συγκεντρώσεις του στοιχείου αυτού να μην εμφανίζουν σημαντικά σφάλματα.

- Για το Ni οι διαφορές μεταξύ μετρούμενων και αποδεκτών τιμών κυμαίνονται:
  - για το δείγμα 2709a1 μέσα στο αποδεκτό εύρος του 80%-120%, εφόσον έχει ποσοστό ανάκτησης 90% και



ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

• πολύ κοντά στο 80% για τα δείγματα 2709a2 (77%) και 2709a3 (79%) με την επίδραση των συστηματικών σφαλμάτων στις αναλύσεις για το συγκεκριμένο ιχνοστοιχείο να θεωρείται αμελητέα.

• Για το NIST 2711a: • Τα στοιχεία Pb και Zn έχουν καλά ποσοστά ανάκτησης με βάση το ολικό περιεχόμενο, καθώς τόσο το 2711a1 όσο και το 2711a2 εμφανίζουν αποδεκτές τιμές recovery % που συμπίπτουν με το προτεινόμενο εύρος (80%-120%). Επομένως, οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών δεν παρουσιάζουν συστηματικά σφάλματα.

• Για το Mn, το δείγμα 2711a1 εμφανίζει αποδεκτό ποσοστό ανάκτησης με τιμή 88%, οπότε στις μετρήσεις δεν επιδρούν συστηματικά σφάλματα, ενώ το δείγμα 2711a2, παρόλο που λαμβάνει λίγο χαμηλότερη τιμή ποσοστού ανάκτησης, 75%, από την κατώτερη επιτρεπόμενη που είναι το 80%, η διαφορά μεταξύ μετρούμενης και αποδεκτής συγκεντρώσης αποκλίνει σε πολύ μικρό βαθμό, οπότε η παρουσία συστηματικών σφαλμάτων μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

• Τα ποσοστά ανάκτησης για το Ni κυμαίνονται πλησίον στα αποδεκτά εύρη, με τιμές 70% και 77% για τα 2711a1 και 2711a2 αντίστοιχα, οπότε τα συστηματικά σφάλματα πιθανόν να έχουν πολύ μικρή έως και καμία επίδραση στις αναλύσεις, εφόσον οι αποδεκτές τιμές συγκεντρώσης και οι τιμές των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη απόκλιση.

Η αξιοπιστία των χημικών αναλύσεων της συγκεκριμένης έρευνας ως προς την απόλυτη ακρίβεια ελέγχθηκε και με τη χρήση δειγμάτων αναφοράς των οποίων οι τιμές των συγκεντρώσεων εξήχθησαν σε διαφορετικά εργαστήρια μέσω μεθόδων έκπλυσης με αραιά χημικά αντιδραστήρια (leachable reference values).

CRMs	Pb (mg/kg)	Recovery Pb %	Zn (mg/kg)	Recovery Zn %	Mn (mg/kg)	Recovery Mn %	Ni (mg/kg)	Recovery Ni %
2709a1	29	320	75	95	432	103	77	116
2709a2	27	294	75	95	482	115	66	99
2709a3	16	171	66	83	424	101	67	101
Leachable Reference Values	9,2	-	79	-	420	-	66	-
2711a1	1587	122	439	125	592	129	15	102
2711a2	1312	101	382	109	509	111	17	111
Leachable Reference Values	1300	-	350	-	460	-	15	-

*Πίνακας 3.2.1.b Αποτελέσματα αξιοπιστίας χημικών αναλύσεων με βάση τις συγκεντρώσεις που εξάγονται από έκπλυση με αραιά χημικά αντιδραστήρια (leachable reference values)*

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, σε συνδυασμό με τις επί ξηρού (mg/kg) συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων για το σύνολο των δειγμάτων (Πίνακας 3.1.2), είναι φανερό ότι τα Zn, Mn και Ni εμφανίζουν ποσοστά ανάκτησης μέσα στο αποδεκτό εύρος των τιμών 80%-120%, δηλαδή οι διαφορές μεταξύ μετρούμενων και



## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

αποδεκτών τιμών συγκέντρωσης δεν παρουσιάζουν κάποια απόκλιση μεταξύ τους. Ακόμα και το πιστοποιημένο δείγμα 2711a1 που έχει ποσοστά ανάκτησης 122% για το Pb, 125% για τον Zn και 129% για το Mn, δηλαδή κατά ελάχιστο ποσοστό πάνω από το ανώτερο αποδεκτό όριο (120%), οι τιμές του αυτές δεν επηρεάζουν τις μετρήσεις με σημαντικά σφάλματα. Ωστόσο, τα ποσοστά ανάκτησης των 3 δειγμάτων του πιστοποιημένου υλικού NIST 2709a για τον Pb είναι σε μεγάλο βαθμό υψηλότερα από τα αποδεκτά όρια. Παρόλα αυτά, όσο αφορά τα δεδομένα της διπλωματικής αυτής, οι μετρούμενες συγκεντρώσεις του Pb στα υπό ανάλυση δείγματα βρέθηκαν σε υψηλά επίπεδα συγκριτικά με τις τιμές των συγκεντρώσεων του NIST 2709a, οπότε τα αποτελέσματα των αναλύσεων είναι πιο επιστημονικά ορθά.

### 3.2.2 Επαναληψιμότητα (Precision)

Ο προσδιορισμός της επαναληψιμότητας αποτελεί μια μέθοδο ποσοτικοποίησης των τυχαίων σφαλμάτων της μέτρησης και για τον έλεγχο της πραγματοποιούνται διπλές αναλύσεις σε ορισμένα από τα άγνωστα δείγματα (διπλά δείγματα). Τα διπλά δείγματα χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις καθώς παρέχουν μια πρώτη εικόνα της ετερογένειας του εδάφους, σε μικρή κλίμακα, ως προς τα περιεχόμενα στοιχεία. Το πηλίκο της διαφοράς μεταξύ της πρώτης και της απόλυτης τιμής της δεύτερης μέτρησης των διπλών δειγμάτων (mg/kg) προς τη μέση τιμή των ζευγών μετρήσεων επί το 100%, ονομάζεται Σχετική Ποσοστιαία Διαφορά (Relative Percent Difference-RPD%) και δίνεται από την εξίσωση:

$$RPD(\%) = \left( \frac{\text{Πρώτη Μέτρηση} - |\text{Δεύτερη Μέτρηση}|}{\text{Μέση τιμή των δύο μετρήσεων}} \right) \times 100\%$$

Με βάση τον παραπάνω τύπο, υπολογίζεται η απόκλιση των διπλών μετρήσεων (%) και ελέγχεται η επαναληψιμότητα. Όταν το συγκριτικό αυτό ποσοστό της διαφοράς μεταξύ των διπλών δειγμάτων είναι  $\leq 20\%$  τότε τα αποτελέσματα έχουν καλή επαναληψιμότητα.

Η συγκεκριμένη έρευνα εστίασε στα ακόλουθα ιχνοστοιχεία: Pb, Zn, Mn, Ni. Από τον συνολικό αριθμό των υπό εξέταση δειγμάτων πάρθηκαν 4 ζεύγη από αυτά για τον καθορισμό της επαναληψιμότητας. Τα 4 διπλά δείγματα μαζί με τα αντίστοιχα RPD% παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Sample Code	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
S2A1	43	57	598	63
S2A2	39	50	476	58
RPD%	11,7	14,6	22,8	8,8
S4C1	53	62	565	100
S4C2	53	59	576	87
RPD%	0,4	5,8	1,9	14,1

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

S6C1	638	75	538	93
S6C2	582	72	472	88
RPD%	9,2	3,9	13,1	6,0
S10B1	58	62	555	83
S10B2	56	62	659	90
RPD%	3,2	0,1	17,1	7,5
Mean RPD%	6,1	6,1	13,7	9,1

**Πίνακας 3.2.2** Απεικόνιση των συγκεντρώσεων των διπλών δειγμάτων για όλα τα ιχνοστοιχεία σε ppm (mg/kg), των ποσοστών απόκλισης τους (RPD%) καθώς και η μέση τιμή απόκλισης (Mean RPD%) για το κάθε ιχνοστοιχείο

Σύμφωνα με τις τιμές των RPD% των 4 διπλών δειγμάτων, υπολογίζεται ο μέσος όρος RPD% (Mean RPD%) του κάθε ιχνοστοιχείου. Εξετάζοντας, λοιπόν, τις τιμές του παραπάνω πίνακα για το Mean RPD% διαπιστώνεται ότι το Mn παρουσιάζει καλή επαναληψιμότητα εφόσον το ποσοστό απόκλισης των ζευγών μετρήσεων για τα 4 διπλά δείγματα είναι 13,7%, μικρότερο δηλαδή από το 20% που συνιστά το ποσοστό απόδοσης για καλή επαναληψιμότητα. Ακόμα χαμηλότερα ποσοστά απόκλισης εμφανίζουν τα Pb, Zn, Ni με τιμές 6,1%, 6,1% και 9,1% αντίστοιχα που σημαίνει ότι έχουν ακόμη καλύτερη επαναληψιμότητα. Υπενθυμίζεται ότι όσο μικρότερη είναι η εκτιμώμενη τιμή της επαναληψιμότητας, τόσο πιο αξιόπιστη θεωρείται η ποιότητα των μετρήσεων, δηλαδή τα τυχαία σφάλματα επηρεάζουν ελάχιστα τις μετρήσεις.

### 3.2.3 Όριο Ανίχνευσης (limit of detection-LOD)

Με βάση τις τιμές των συγκεντρώσεων των τυφλών δειγμάτων, οι οποίες απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.2.3) και της τυπικής απόκλισης  $\sigma_{blank}$  προσδιορίζεται το όριο ανίχνευσης (LOD) με τη χρήση του τύπου :

$$LOD = 3 \times \sigma_{blank}$$

Έτσι προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Sample Code	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)
BL3	-0,005	0,039	-0,004	0,008
BL1	-0,021	0,028	-0,008	-0,071
BL2	0,002	0,033	-0,009	-0,089
Standard Deviation	0,012	0,006	0,003	0,052
Όριο ανίχνευσης της μεθόδου (LOD)	0,035	0,017	0,008	0,155

**Πίνακας 3.2.3** Οι τιμές συγκέντρωσης που μετρήθηκαν στα τυφλά διαλύματα (mg/L) καθώς και οι τιμές της τοπικής απόκλισης και του ορίου ανίχνευσης (LOD) για το κάθε ιχνοστοιχείο

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Παρατηρώντας τις συγκεντρώσεις του πίνακα 3.1.2 και τις τιμές του ορίου ανίχνευσης για το κάθε ιχνοστοιχείο από τον πίνακα 3.2.3 οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που μετρήθηκαν είναι αρκετά υψηλότερες από τα όρια ανίχνευσης των στοιχείων που σημαίνει ότι οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν είναι αξιόπιστες.

### 3.3. Περιγραφικά στατιστικά στο σύνολο των αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων υποβλήθηκαν σε στατιστική επεξεργασία μέσω του προγράμματος Minitab 17. Τα περιγραφικά στατιστικά που προσδιορίστηκαν για το σύνολο των δειγμάτων, εκτός των τυφλών αντιδραστηρίων (blanks) και των πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRM), είναι η μέση τιμή (mean), η ελάχιστη τιμή (minimum), η μέγιστη τιμή (maximum), η τυπική απόκλιση (standard Deviation), η διάμεσος (Median), το πρώτο και το τρίτο τεταρτημόριο (First (Q1) & Third (Q3) Quartile). Οι τιμές τους διακρίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Variable	Mean	StDev	Minimum	Maximum	Median	Q1	Q3
Pb ppm	97	107	41	610	67	48	100
Zn ppm	71	29	48	213	63	57	74
Mn ppm	540	116	267	818	534	468	590
Ni ppm	84	17	56	123	86	69	95

*Πίνακας 3.3. Περιγραφικά στατιστικά των ιχνοστοιχείων για τη μέθοδο EPA 3050B*

Αξίζει να σημειωθεί ότι η Διάμεσος τιμή (Median), δηλαδή η κεντρική τιμή από τον συνολικό αριθμό των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν, συνιστά την αντιπροσωπευτικότερη παράμετρο για τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων και τη σύγκριση τους με άλλες έρευνες. Στατιστικά αυτό σημαίνει πως, εάν οι μετρούμενες συγκεντρώσεις κατανεμηθούν κατ' αύξοντα αριθμό, το 50% εξ αυτών θα έχει μεγαλύτερες τιμές από αυτή της διαμέσου και το υπόλοιπο 50% μικρότερες. Με αυτό τον τρόπο, γίνεται μια προσέγγιση, τα γεωχημικά δεδομένα να ακολουθήσουν την κανονική κατανομή, πράγμα το οποίο δεν θα είναι το ίδιο αξιόπιστο αν χρησιμοποιηθεί η παράμετρος της μέσης τιμής, καθώς οι ακραίες τιμές της θα επηρεάζουν τα αποτελέσματα.

Για την καλύτερη παρουσίαση των στατιστικών παραμέτρων της συγκεκριμένης έρευνας και την ορθότερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων της, κατασκευάστηκαν στο πρόγραμμα Minitab 17, θηκογράμματα (Box plot) συγκεντρώσεων για το κάθε ιχνοστοιχείο. Τα γραφήματα αυτά απεικονίζουν ομαδοποιημένα τα περιγραφικά στατιστικά και παρέχουν περισσότερες πληροφορίες για τα αποτελέσματα της έρευνας.

### 3.4. Σύγκριση με τη γεωχημική έρευνα των Argyraki and Kelepertzis (2014)

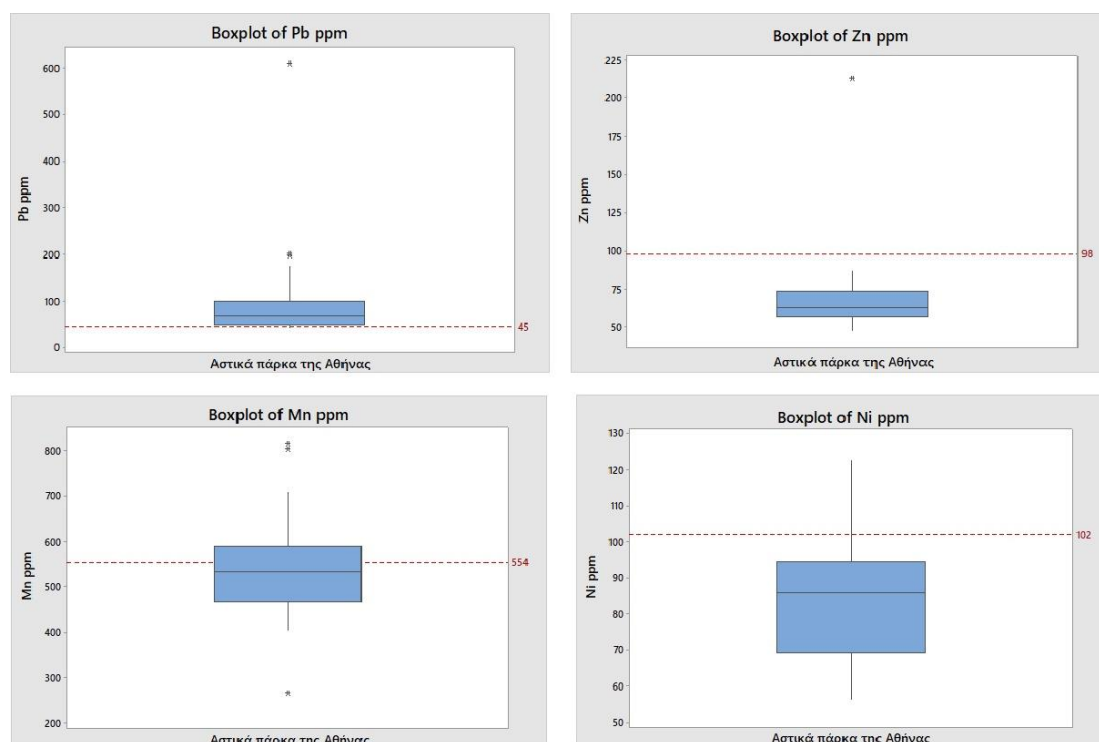
#### 3.4.1 Σύγκριση των τιμών Median των δύο ερευνών & κατασκευή θηκογραμμάτων

Λαμβάνοντας υπόψη τα περιγραφικά στατιστικά (Πίνακας 3.3), σε συνδυασμό με τα δεδομένα της παλαιότερης γεωχημικής έρευνας των *Argyraki και Kelepertzis (2014)*, παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί, οι τιμές των διαμέσων (Median) για τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Pb, Zn, Mn, Ni, από τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής και της έρευνας του 2014 .

Median	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
Παρούσα διπλωματική	67	63	534	86
Argyraki και Kelepertzis (2014)	45	98	554	102

*Πίνακας 3.4.1 Σύγκριση των τιμών Median των ιχνοστοιχείων της συγκεκριμένης έρευνας με αυτή των Argyraki και Kelepertzis (2014)*

Στη συνέχεια, κατασκευάζονται 4 θηκογράμματα συγκεντρώσεων για το κάθε ιχνοστοιχείο ξεχωριστά, στα οποία προστίθενται και οι τιμές των Median της έρευνας του 2014, με σκοπό τη μελέτη της διαφοροποίησης των τιμών των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων ιχνοστοιχείων ανάμεσα στις 2 έρευνες.



*Εικόνα 3.4.1 Θηκογράμματα των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων Pb, Zn, Mn, Ni στα δείγματα από τα αστικά πάρκα της Αθήνας. Με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή αναπαριστάται η διάμεση τιμή (Median) των συγκεντρώσεων των ίδιων στοιχείων με βάση τα δεδομένα της έρευνας των Argyraki και Kelepertzis (2014)*

### 3.4.2 Ερμηνεία και σύγκριση των αποτελεσμάτων

Παρατηρώντας τα θηκογράμματα των 4 ιχνοστοιχείων σε συνδυασμό με τα περιγραφικά στατιστικά που υπολογίστηκαν εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

• Όσο αφορά τον μόλυβδο: οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται από 41 mg/kg έως 610 mg/kg με μέση τιμή 97 mg/kg. Η τιμή της διαμέσου του Pb ισούται με 67 mg/kg και είναι λίγο μεγαλύτερη της διαμέσου (Pb=45 mg/kg) της παλαιότερης έρευνας των Argyraki and Kelepertzis (2014). Η διαφορά αυτή, αρχικά αποδίδεται στην μεγάλη τυπική απόκλιση των μετρήσεων (StDev=107 mg/kg) καθώς υπάρχουν δείγματα που εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις από τη μέση τιμή της παρούσας έρευνας (Mean=97 mg/kg) όπως είναι το S5B(Pb=201 mg/kg), το S9B(Pb=198 mg/kg) και το S6C(Pb=610 mg/kg) που συνιστά τη μέγιστη τιμή (Maximum) του μολύβδου από τις μετρούμενες συγκεντρώσεις. Αντίστοιχα, τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα Άλση Παπάγου (S2) και Βεΐκου (Γαλάτσι) (S3) παρουσιάζουν τις μικρότερες τιμές των συγκεντρώσεων Pb με S3A, S3B, S3C: Pb=41 mg/kg και S2A: Pb=41 mg/kg, S2B: Pb=42 mg/kg, S2C: Pb=40 mg/kg. Η τελευταία (S2C: Pb=40 mg/kg) αποτελεί την ελάχιστη τιμή (Minimum) συγκέντρωσης Pb που μετρήθηκε. Γενικά, είναι γνωστό ότι ο μόλυβδος συνήθως συσσωρεύεται στην επιφάνεια του εδάφους και μειώνεται όσο αυξάνεται το βάθος (*Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007*). Ειδικότερα, στα μεγάλα αστικά κέντρα η αύξηση της συγκέντρωσης του Pb εξαιτίας των ανθρώπινων ενεργειών, όπως η χρήση μολυβδούχου βενζίνης για την κίνηση των οχημάτων και η παραγωγή και συντήρηση συσσωρευτών μολύβδου των αυτοκινήτων, έχει οδηγήσει σε εκτεταμένη ρύπανση των ανώτερων εδαφικών στρωμάτων. Αυτό προμηνύει υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Pb στις επιφανειακές θέσεις δειγματοληψίας, δηλαδή στα πρώτα 0-5 cm εδάφους. Δύο τέτοιες περιπτώσεις, για παράδειγμα, αποτελούν τα δείγματα S5A και S6A με υψηλές συγκεντρώσεις Pb=105 mg/kg και Pb=129 mg/kg αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, σύμφωνα και με τα δεδομένα του Πίνακα 3.1.2, εντοπίζονται υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Pb σε θέσεις όπου τα δείγματα συλλέχθηκαν από μεγαλύτερα βάθη στο έδαφος (5-20cm, 20-35cm). Τέτοια χαρακτηριστικά δείγματα είναι τα S5B(Pb=201 mg/kg), S9B(Pb=198 mg/kg), S9C (Pb=176 mg/kg) και η μέγιστη τιμή από τις μετρούμενες συγκεντρώσεις, το δείγμα S6C με Pb=610 mg/kg.

Συνεπώς, γίνεται κατανοητό ότι ο μόλυβδος μπορεί να μετακινηθεί και στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Αυτή η κινητικότητα του στους κατώτερους ορίζοντες του εδαφικού προφίλ οφείλεται στη μεγάλη οξύτητα που παρουσιάζουν τα αστικά εδάφη, τα οποία δημιουργούν ευκίνητες μορφές Pb στο εδαφικό διάλυμα. Αυτές, στη συνέχεια, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ή/και προσλαμβάνονται από τις ρίζες των φυτών και οδηγούνται σε βαθύτερα σημεία του εδάφους, με πιθανό τον κίνδυνο ρύπανσης των υπόγειων υδάτων, σε περιπτώσεις υψηλής συσώρευσης Pb. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μολύβδου εντοπίζονται κατά κύριο λόγο στα αστικά πάρκα που βρίσκονται πλησιέστερα στο κέντρο της Αθήνας, δηλαδή στο Ζάππειο (S9), στο Άλσος Νέας Σμύρνης (S6) και στο Πεδίο του Άρεως (S5). Αυτό πιθανόν να οφείλεται από τις εκπομπές των καυσαερίων των οχημάτων λόγω της αυξημένης κυκλοφορίας τους στην περιοχή. Ο Pb προέρχεται από τα καυσαέρια με τη μορφή του τετρα-αιθυλικού μολύβδου, που αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης των αστικών εδαφών.

• Όσο αφορά τον ψευδάργυρο: Στη συγκεκριμένη διπλωματική, το εύρος των συγκεντρώσεων του Zn κυμαίνεται από 48 mg/kg έως 213 mg/kg με μέση τιμή 71



## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

mg/kg και τυπική απόκλιση StDev=29 mg/kg. Η διάμεσος που υπολογίστηκε (Median: Zn=63 mg/kg) είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή της έρευνας του 2014 (Median 2014: Zn=98 mg/kg). Από τα συνολικά αποτελέσματα των συγκεντρώσεων οι περισσότερες τιμές βρίσκονται πλησίον της μέσης τιμής, γεγονός που αποδεικνύεται και από τη χαμηλή τιμή της τυπικής απόκλισης. Σύμφωνα με το θηκόγραμμα του Zn, το δείγμα S9A παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση (Maximum) ψευδαργύρου με τιμή Zn = 213 mg/kg, η οποία αποκλίνει αρκετά από το εύρος των τιμών γύρω από τη διάμεσο. Το γεγονός αυτό, πιθανόν οφείλεται στη συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων ψευδαργύρου στην επιφάνεια του εδάφους, που μπορεί να προέρχονται είτε λόγω της σύστασης του εδαφικού υλικού, καθώς αργιλικά, ασβεστολιθικά και οργανικά εδάφη περιέχουν υψηλά ποσοστά Zn, είτε εξαιτίας σημειακών πηγών μόλυνσης από ανθρώπινη παρέμβαση. Το pH των εδαφών στο αστικό περιβάλλον της Αθήνας είναι αλκαλικό λόγω παρουσίας ανθρακικών πετρωμάτων και ιδιαίτερα ασβεστολίθων αλλά και σωματιδίων τσιμέντου που χρησιμοποιείται για το κτίσιμο οικοδομικών συγκροτημάτων. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι ο Zn απαντά σε υψηλές συγκεντρώσεις στα μεγάλα αστικά κέντρα λόγω της χρήσης του στη βιομηχανία ως προστατευτικό κατά τη μεταλλουργική επεξεργασία του χάλυβα και ως καταλύτης σε διάφορες χημικές διαδικασίες (πχ χρωστικές ουσίες, πλαστικά, φυτοφάρμακα). Κατά την παραγωγή του στα χυτήρια, αιωρούμενα σωματίδια Zn απελευθερώνονται στο περιβάλλον και αποτίθενται στα εδάφη των πλησιέστερων περιοχών, προκαλώντας σοβαρά προβλήματα ρύπανσης (*Mertens και Smolders, 2013*).

•Όσο αφορά το μαγγάνιο: Οι συγκεντρώσεις του Mn κυμαίνονται από 267 mg/kg μέχρι 818 mg/kg με διάμεσο 534 mg/kg και βρίσκονται σε συμφωνία με την αντίστοιχη έρευνα των Argyraki and Kelepertzis (2014), καθώς η τιμή της διαμέσου της εν λόγω έρευνας (Median 2014: Mn=554 mg/kg) είναι πλησιέστερη με αυτή της συγκεκριμένης διπλωματικής. Η μέση τιμή υπολογίστηκε 504 mg/kg και η τυπική απόκλιση StDev=116 mg/kg. Υπάρχουν συγκεντρώσεις αρκετά μεγαλύτερες της διαμέσου όπως τα δείγματα S1C με τιμή Mn=806 mg/kg και S1B με τη μέγιστη τιμή (Maximum) Mn=818 mg/kg, αλλά και μικρότερες, όπως το δείγμα S9A με την ελάχιστη τιμή (Minimum) Mn=267mg/kg από το σύνολο των συγκεντρώσεων. Οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης του Mn που βρέθηκαν στα δείγματα, πιθανόν να αποδίδονται στην παρουσία υπερβασικών πετρωμάτων (περιδοτίτες, πυροξενίτες) ως φυσική πηγή εμπλουτισμού του εδάφους σε Mn. Ο ισχυρισμός αυτός μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτός, επειδή, ως επί το πλείστον οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Mn βρέθηκαν στα δείγματα που συλλέχθηκαν από βαθύτερα στρώματα και είναι γνωστό ότι το γεωλογικό υπόβαθρο της Αθήνας περιλαμβάνει βασικά και υπερβασικά πετρώματα.

•Όσο αφορά το νικέλιο: Οι συγκεντρώσεις του Ni κυμαίνονται από 56 mg/kg έως 123 mg/kg με διάμεσο Median: Ni=86 mg/kg και σχετικά μικρή τυπική απόκλιση με τιμή StDev=17 mg/kg. Η μέση τιμή υπολογίστηκε 84 mg/kg με τις περισσότερες τιμές των συγκεντρώσεων να βρίσκονται κοντά σε αυτή τη τιμή λόγω της χαμηλής τυπικής απόκλισης. Η ελάχιστη συγκέντρωση είναι Ni= 56 mg/kg (δείγμα S3A) και η μέγιστη Ni=123 mg/kg (δείγμα S1B). Η διάμεσος της παρούσας έρευνας συγκριτικά με αυτή του 2014 (Median 2014: Ni=102 mg/kg) έχει λίγο μικρότερη τιμή, γεγονός που αποδίδει ένα υψηλότερο εύρος συγκεντρώσεων για το Ni στα δείγματα της έρευνας του 2014. Όπως στη περίπτωση του Mn, έτσι και σε αυτή του Ni, οι υψηλές

συγκεντρώσεις του , που απαντώνται σε ορισμένα δείγματα, προέρχονται από εδάφη πλούσια σε Ni με πιθανότερες πηγές εμπλουτισμού, διεργασίες αποσάθρωσης/διάβρωσης υπερβασικών πετρωμάτων. Μεγάλες ποσότητες Ni συναντώνται επίσης σε αργιλικά εδάφη, ενώ το Ni είναι ένα ιχνοστοιχείο που βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό στα πυριγενή και ιδιαίτερα στα ηφαιστειακά πετρώματα.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να τονιστεί ότι οι διαφοροποιήσεις αυτές στις τιμές των συγκεντρώσεων οφείλονται και στους χώρους δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκαν οι 2 γεωχημικές έρευνες. Για τις ανάγκες της διπλωματικής, διεξήχθη δειγματοληψία σε 10 αστικά πάρκα και αλσύλλια του Λεκανοπεδίου των Αθηνών, ενώ η συλλογή δειγμάτων της έρευνας των Argyraki and Kelepertzis (2014) έλαβε χώρα συνολικά σε όλο το Λεκανοπέδιο Αττικής. Ένας άλλος παράγοντας που επιδρά στη διακύμανση των τιμών των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων ιχνοστοιχείων συνιστά το βάθος της δειγματοληψίας. Στη παρούσα έρευνα, συλλέχθηκαν 3 αντιπροσωπευτικά δείγματα από διαφορετικά βάθη (0-5cm, 5-20cm, 20-35cm) στα 10 αστικά πάρκα, ενώ στην παλαιότερη γεωχημική έρευνα πραγματοποιήθηκε μόνο επιφανειακή δειγματοληψία μέχρι τα πρώτα 10cm του εδάφους. Συνεπώς και στις δύο περιπτώσεις, ιδιαίτερα στην έρευνα του 2014 λόγω συλλογής μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων, προκύπτει ένας ικανοποιητικός αριθμός δεδομένων για τη σύγκριση των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη ιχνοστοιχείων στον ανώτερο εδαφικό ορίζοντα. Παρόλα αυτά, στο αστικό περιβάλλον της Αθήνας δεν είχε επαναληφθεί ξανά στο παρελθόν, δειγματοληψία σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Το γεγονός αυτό επηρεάζει σαφώς τα αποτελέσματα των στατιστικών παραμέτρων της παρούσας διπλωματικής και ειδικότερα τις τιμές των διαμέσων, εφόσον στην στατιστική επεξεργασία, λαμβάνονται υπόψη οι τιμές των συγκεντρώσεων από δείγματα που συλλέχθηκαν από διαφορετικά βάθη. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στη γεωχημική έρευνα των Argyraki and Kelepertzis (2014) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ολικής διαλυτοποίησης (ισχυρή όξινη προσβολή) για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων στα αστικά εδάφη του νομού Αττικής. Ουσιαστικά, η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από ένα μείγμα πυκνών ισχυρών οξέων ( $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF-HCl}$ ), που διαλυτοποιούν τα ανθρακικά και θειούχα ορυκτά, τα οξείδια Fe-Mn και τα πυριτικά ορυκτά των οποίων το πλέγμα «σπάει» πλήρως με τη χρήση HF. Αντίθετα, στη παρούσα διπλωματική η μέθοδος διαλυτοποίησης που επιλέχθηκε για την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων ήταν η μέθοδος ψευδο-ολικού περιεχομένου EPA 3050B. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα  $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}_2$  για τη διαλυτοποίηση οξειδίων Fe-Mn, οργανικής ύλης, ανθρακικών και θειούχων ορυκτών.

### 3.5. Σύγκριση με άλλες γεωχημικές έρευνες

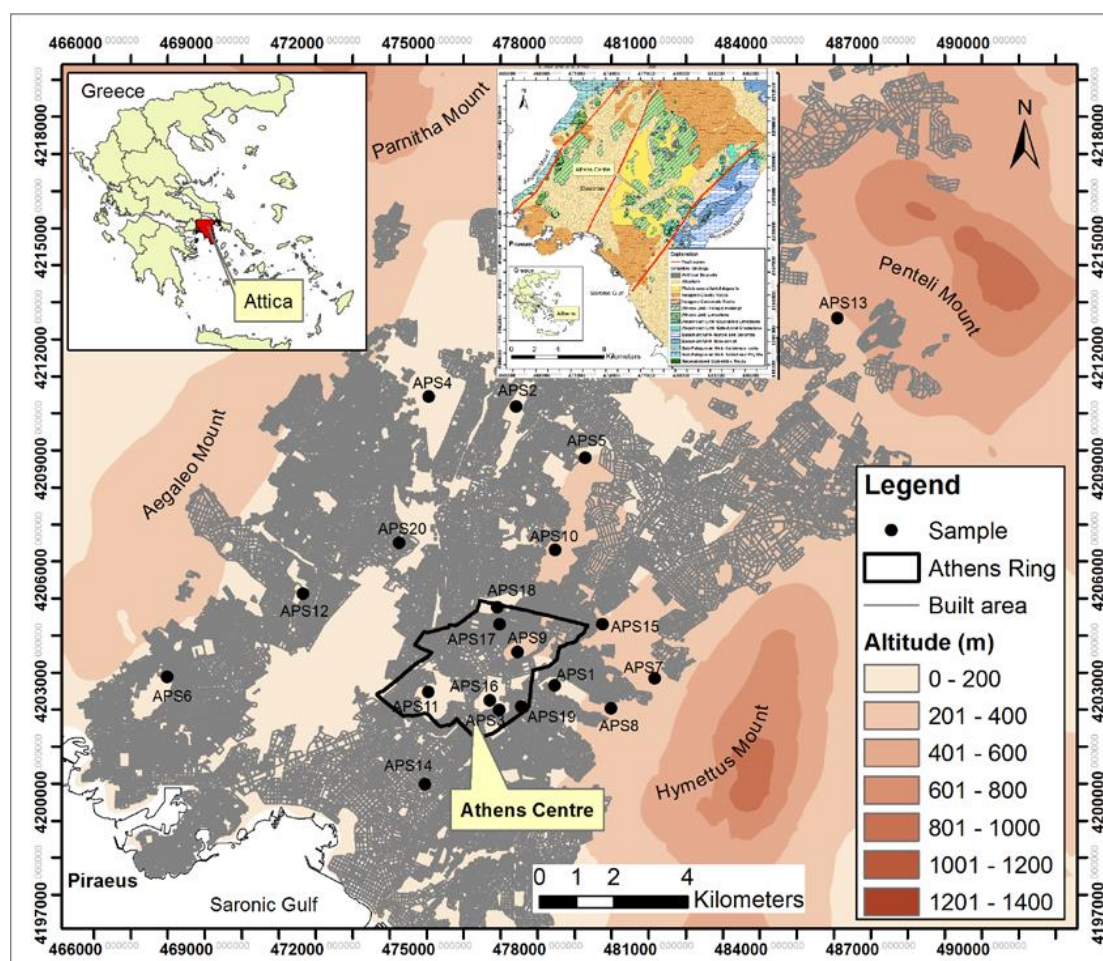
Παρόμοιες γεωχημικές έρευνες με αυτή που πραγματοποιήθηκε για την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής, έχουν λάβει χώρα επίσης στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής και τα αποτελέσματα τους παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η μια εξ αυτών διεξήχθη την άνοιξη του 2015, οπότε και συλλέχθηκαν επιφανειακά εδαφικά δείγματα σε βάθη 0-10 cm από 20 Αλσύλλια του Λεκανοπεδίου της Αττικής με σκοπό τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων δυνητικά επιβλαβών στοιχείων (Papazotos et al., 2016). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι μερικά από αυτά τα αλσύλλια

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

χρησιμοποιήθηκαν ως χώροι δειγματοληψίας και για τις ανάγκες της παρούσας έρευνας. Ειδικότερα, αυτά ήταν το Πεδίο του Άρεως, το Άλσος Ιλισίων, το Άλσος Νέας Φιλαδέλφειας, το Άλσος Βεΐκου, το Άλσος Συγγρού στο Μαρούσι, το Άλσος Νέας Σμύρνης και το Άλσος Μπαρουτάδικο στο Αιγάλεω. Οι κοινές αυτές περιοχές δειγματοληψίας των δύο ερευνών εξυπηρετούν την καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων, που βρέθηκαν στα αντίστοιχα δείγματα, για τα ιχνοστοιχεία Pb, Zn, Mn, Ni και σε τυχόν διαφοροποιήσεις των τιμών τους στο χρονικό διάστημα που μεσολάβησε μεταξύ των δύο αυτών διαδικασιών δειγματοληψίας. Στο σημείο αυτό, αξίζει να διευκρινισθεί η χρήση διαφορετικών μεθόδων διαλυτοποίησης για τις αναλύσεις των δειγμάτων, καθώς στην έρευνα του 2015 εφαρμόστηκε ισχυρή όξινη προσβολή (ολική διαλυτοποίηση) με αντιδραστήρια τα  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$  αφού το ζητούμενο ήταν ο προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων (*Papazotos et al., 2016*), ενώ στην συγκεκριμένη έρευνα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ψευδο-ολικού περιεχομένου EPA 3050B με αντιδραστήρια τα  $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}_2$ . Μια άλλη παράμετρος που πιθανόν επιδρά στα αποτελέσματα των αναλύσεων των δύο ερευνών και κατ' επέκταση στην διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων ιχνοστοιχείων είναι το διαφορετικό βάθος δειγματοληψίας. Στη μια περίπτωση πάρθηκαν δείγματα από τα πρώτα δέκα εκατοστά της επιφάνειας του εδάφους, ενώ στην άλλη περίπτωση συλλέχθηκαν σύνθετα αντιπροσωπευτικά δείγματα από βάθη 0-5 cm, 5-20 cm και 20-35 cm από κάθε θέση.



ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ



**Εικόνα 3.5.** Χάρτης με τις θέσεις δειγματοληψίας της έρευνας του 2015 (Papazotos et al., 2016). Με έντονο χρώμα οι κοινές περιοχές δειγματοληψίας με την έρευνα της παρούσας διπλωματικής. APS1: Ilissia “Black Grove”, APS2: Nea Philadelphia Grove, APS3: National Garden, APS4: Tritsis Park, APS5: Veikos Park, APS6: Dexameni Park, APS7: NTUA Campus, APS8: NKUA Campus, APS9: Lycabettus Hill, APS10: Attikon Park, APS11: Filorappos Hill, APS12: Aegaleo Park, APS13: Syggros Park, APS14: Nea Smyrni Grove, APS15: Park of Hellenic Army, APS16: Ardittos Hill, APS17: Strefi Hill, APS18: Pedion Areos, APS19: Pagrati Grove, APS20: AUA Campus

Οι δύο παραπάνω παράγοντες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο και σε μια τρίτη έρευνα που έλαβε χώρα σε παιδικές χαρές του Δήμου Αθηναίων (Massas et al., 2010). Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε επιφανειακή δειγματοληψία (βάθη 0-5 cm) σε εδάφη από 70 παιδικές χαρές στο κέντρο της Αθήνας (Massas et al., 2010). Η ανάλυση των δειγμάτων στο εργαστήριο έγινε με τη βοήθεια της μεθόδου της μερικής διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό (aqua regia), η οποία θεωρείται μια από τις καταλληλότερες μεθόδους για έρευνες που σχετίζονται με τη μελέτη της εδαφικής ρύπανσης (Massas et al., 2010), περιγράφεται από την χημική αντίδραση :  $3HCl + HNO_3 \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$ , όπου τα NOCl + Cl<sub>2</sub> είναι ισχυρά οξειδωτικά και δημιουργούν σύμπλοκα με τα μέταλλα. Η μέθοδος αυτή διαλυτοποιεί τα θειούχα, τα φωσφορικά, πολλά μέταλλα και κράματα όπως Au, Pt, Pd, ενώ δεν προσβάλλει τα πυριτικά ορυκτά. Οι στόχοι της έρευνας αυτής ήταν να καθοριστούν οι ολικές και

βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Cr, Zn, Ni, Pb, Co, Mn, Cu και Fe στα επιφανειακά εδάφη των παιδικών χαρών στο κέντρο της Αθήνας, να εκτιμηθεί εάν υπάρχει εμπλουτισμός των παραπάνω ιχνοστοιχείων και να περιγραφεί η συνεισφορά τους στα εδάφη αυτά και να εξετασθεί η παρουσία διαφορετικών παραγόντων και πηγών εδαφικής ρύπανσης (*Massas et al., 2010*), που μπορεί να προκαλέσουν μετέπειτα προβλήματα στην υγεία πρωτίστως των παιδιών αλλά και των μεγαλύτερων σε ηλικία κατοίκων της Αθήνας.

Συγκρίνοντας, λοιπόν, τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής με αυτά των άλλων δύο ερευνών (Πίνακας 3.5) προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

• Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Pb, Zn εντοπίζονται στα δείγματα που συλλέχθηκαν από την επιφάνεια εδαφών σε παιδικές χαρές του Δήμου Αθηναίων. Αυτό φαίνεται από τις υψηλότερες τιμές των διαμέσων της έρευνας αυτής, οι οποίες αποκλίνουν αρκετά από τις αντίστοιχες της διπλωματικής και της έρευνας του 2015. Λόγω της ανθρωπογενούς προέλευσης των Pb, Zn, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στο αστικό κέντρο της Αθήνας, είναι απόλυτα δικαιολογημένες οι υψηλές τιμές των συγκεντρώσεων στις θέσεις αυτές. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες συνιστούν καταλυτικό παράγοντα στη συσσώρευση υψηλών ποσοτήτων Pb και Zn στα επιφανειακά εδάφη με σημαντικότερες την αυξημένη κυκλοφορία των οχημάτων, που έχει ως αποτέλεσμα τις εκπομπές καυσαερίων με υψηλό περιεχόμενο σε τετρα-αιθυλικό μόλυβδο, καθώς και τη βιομηχανική επεξεργασία μετάλλων, όπως για παράδειγμα τα χυτήρια Zn από τα οποία διαφεύγουν υψηλά ποσοστά Zn σε αέρια μορφή και αποτίθενται στα ανώτερα εδαφικά στρώματα των πλησιέστερων περιοχών.

• Σε αντίθεση με την έρευνα «*Massas et al., 2010*», οι άλλες δύο αφορούν διαδικασίες δειγματοληψιών που έλαβαν χώρα σε πάρκα και αλσύλλια της ευρύτερης περιοχής του Λεκανοπεδίου της Αττικής και δεν περιορίζονται αποκλειστικά στο κέντρο της Αθήνας. Αυτό ίσως να δικαιολογεί και τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις Pb και Zn που παρατηρούνται στα εδάφη αυτά, καθώς η επίδραση του ανθρώπου είναι μικρότερη σε χώρους που βρίσκονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις από το κέντρο της πόλης. Οι πλησιέστερες τιμές των διαμέσων της διπλωματικής (Median: Pb=67 ppm) και της έρευνας του 2015 (Median: Pb=59 ppm) για τον Pb δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι και στις δύο έρευνες συλλέχθηκαν ορισμένα δείγματα από τα ίδια πάρκα ή αλσύλλια, αποδεικνύει ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων του Pb. Παρόλα αυτά ο Zn που μετρήθηκε στα δείγματα της παρούσας διπλωματικής είναι μικρότερος της έρευνας του 2015, όπως φαίνεται από τις αντίστοιχες τιμές των διαμέσων του Πίνακα 3.5. Αυτό μπορεί να οφείλεται, εκτός από τις διαφορετικές περιοχές εδαφοσυλλογής των δειγμάτων, τόσο στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, όσο και στους γεωλογικούς-λιθολογικούς σχηματισμούς που βρίσκονται πλησίον των θέσεων δειγματοληψίας. Ειδικότερα, οι συγκεντρώσεις Zn που υπολογίστηκαν από τις αναλύσεις της διπλωματικής, αποδίδονται σε δείγματα από τρία διαφορετικά βάθη και όχι μόνο από επιφανειακά εδαφικά δείγματα, οπότε είναι πιθανό να υπάρχει διαφοροποίηση στη συγκέντρωση του Zn με το βάθος και με τη περιοχή δειγματοληψίας, όπως θα μελετηθεί παρακάτω. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι εδάφη που έχουν σχηματιστεί από βασικά πετρώματα είναι εμπλουτισμένα σε Zn, ενώ αυξημένη συγκέντρωση του Zn παρατηρείται επίσης συχνά σε ασβεστολιθικά και οργανικά εδάφη.

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

• Όσο αφορά τις συγκεντρώσεις Mn και Ni βρέθηκαν υψηλότερες στις έρευνες της συγκεκριμένης διπλωματικής και αυτής που έγινε το 2015, συγκριτικά με την επιφανειακή δειγματοληψία στις παιδικές χαρές του κέντρου της Αθήνας. Αυτό φαίνεται από τη μεγάλη απόκλιση των τιμών των διαμέσων ιδιαίτερα του Mn (Heavy Metals in Urban Park Soils: Median Mn= 603 ppm > Διπλωματική: Median Mn= 534 ppm > Massas et al., 2010: Median Mn= 311 ppm) αλλά και του Ni για την έρευνα του 2015 (Median Ni= 166 ppm) σε σχέση με τις άλλες δύο, οι οποίες έχουν πολύ μικρή διαφορά στις διαμέσους τους, πράγμα το οποίο δείχνει παρόμοιες τιμές συγκεντρώσεων στα δείγματα τους για το Ni. Λαμβάνοντας υπόψη, τη φυσική προέλευση των Mn και Ni, το ότι οι έρευνες με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αυτά τα δύο ιχνοστοιχεία αναφέρονται σε πάρκα και αλσύλλια που δεν περιορίζονται αποκλειστικά στο κέντρο της πόλης, σε συνδυασμό με τα διαφορετικά βάθη που συλλέχθηκαν τα δείγματα (επιφανειακά ή και βαθύτερα) και την παρουσία και επίδραση του ανθρώπου στα εδάφη των παιδικών χαρών, είναι ορισμένοι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν τη διαφορά των συγκεντρώσεων των Mn, Ni ανάμεσα στις τρεις έρευνες. Εκτός φυσικά από τις φυσικές πηγές προέλευσης των Mn, Ni υπάρχουν και ανθρωπογενείς πηγές που έχουν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της περιεκτικότητάς τους στα αστικά εδάφη. Για το Mn, οι κυριότερες είναι οι μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, οι μηχανολογικές εργασίες, η κυκλοφορία των οχημάτων, η παραγωγή χάλυβα και χημικών προϊόντων. Φυσικά, οι γεωγενείς πηγές του Mn, θεωρούνται, γενικώς, πολύ πιο σημαντικές από τις ανθρωπογενείς για το περιβάλλον (Yang, M. & Sanudo-Wilhelmy, S., 1998). Από την άλλη πλευρά, το Ni έχει πολλές εφαρμογές ιδιαίτερα στην μεταλλουργία και την βιομηχανία, με κυριότερη χρήση του την κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα, καθώς και στα λιπάσματα, την καύση των καυσίμων, τα απορρυπαντικά και τις εργασίες επιμετάλλωσης και νομισματοκοπίας (Reimann, C. & Caritat P. de, 1998). Συνεπώς, όπου παρατηρούνται υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Mn, Ni μπορεί να οφείλονται στη δράση και των παραπάνω ανθρωπογενών πηγών.

Variable	Διπλωματική	Heavy Metals in Urban Park Soils (Papazotos et al., 2016)	Massas et al., 2010
Pb ppm	67	59	101
Zn ppm	63	105	146
Mn ppm	534	603	311
Ni ppm	86	166	78

*Πίνακας 3.5 Απεικόνιση των διαμέσων (Median) των συγκεντρώσεων Pb, Zn, Mn, Ni (σε mg/kg) της παρούσας διπλωματικής σε σχέση με τις εργασίες Massas et al., 2010 και HEAVY METALS IN URBAN PARK SOILS FROM ATHENS, GREECE*



### 3.6. Σύγκριση παρούσας έρευνας με τα δεδομένα άλλων ευρωπαϊκών πόλεων

Πόλη	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Αναλυτική Μέθοδος	Βιβλιογραφική Πηγή
Sicily (Ιταλία)	202	138	519	17,8	HNO <sub>3</sub> + HCl	<i>Manta et al. (2002)</i>
Galway (Ιρλανδία)	58	85	539	22	HNO <sub>3</sub> + HCl + HClO <sub>4</sub> + HF	<i>Zhang (2006)</i>
Oslo (Νορβηγία)	33,9	130	438	24,1	HNO <sub>3</sub>	<i>Tijhuis et al. (2002)</i>
Bristol (Ηνωμένο Βασίλειο)	<b>210,1</b>	<b>272,6</b>	-	21	HNO <sub>3</sub> + HCl	<i>Giusti (2011)</i>
Zagreb (Κροατία)	23	69,7	605	48,7	HNO <sub>3</sub> + HCl	<i>Romic και Romic (2003)</i>
Lisbon (Πορτογαλία)	62	88	218	20	HNO <sub>3</sub> + HCl	<i>Cachada et al. (2013)</i>
Napoli (Ιταλία)	141	158	<b>635</b>	8,9	HNO <sub>3</sub> + HCl	<i>Cicchella et al. (2008)</i>
Berlin (Γερμανία)	76,6	129	-	7,7	XRF,HNO <sub>3</sub> + HCl	<i>Birke και Rauch (2000)</i>
Trondheim (Νορβηγία)	32	80	-	43	HNO <sub>3</sub>	<i>Andersson et al. (2010)</i>
Sevilla (Ισπανία)	103	86	468	23,1	HNO <sub>3</sub> + HCl	<i>Madrid et al. (2004)</i>
Παρούσα Διπλωματική	67	63	534	<b>86</b>	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +HCl	-

*Πίνακας 3.6. Βιβλιογραφικά δεδομένα με τις συγκεντρώσεις Pb, Zn, Mn, Ni (σε mg/kg) από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε αστικά εδάφη ευρωπαϊκών πόλεων (Argyragi and Kelepertzis 2014)*

Σύμφωνα με τις πληροφορίες του παραπάνω πίνακα, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα για τις συγκεντρώσεις των υπό μελέτη ιχνοστοιχείων :

- **Μόλυβδος (Pb):** Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης εμφανίζεται στο Μπρίστολ του Ηνωμένου Βασιλείου με Pb=210,1 mg/kg και είναι ελάχιστα μεγαλύτερη από αυτή στη Σικελία με Pb=202 mg/kg. Σε σχετικά υψηλά επίπεδα βρίσκονται και οι συγκεντρώσεις στη Νάπολη με Pb=141 mg/kg και στην Σεβίλλη με Pb=103 mg/kg. Αυτές οι υψηλές τιμές αποδίδονται στην ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη των χωρών όπου εδρεύουν αυτές οι πόλεις, με αποτέλεσμα την μεγάλη διασπορά Pb στα εδάφη και την εμφάνιση σοβαρών προβλημάτων ρύπανσης. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κατά φθίνουσα σειρά στο Βερολίνο (Pb=76,6 mg/kg), στη συγκεκριμένη διπλωματική (Pb=67 mg/kg), στη Λισαβόνα (Pb=62 mg/kg) και στο Galway της Ιρλανδίας (Pb=58 mg/kg), των οποίων οι τιμές δεν παρουσιάζουν κάποια σημαντική απόκλιση μεταξύ τους, ενώ αρκετά μικρές τιμές έχουν οι συγκεντρώσεις Pb στη Νορβηγία (Oslo:Pb=33,9 mg/kg και Trondheim:Pb=32 mg/kg) και στο Zagreb της Κροατίας (Pb=23 mg/kg).

- **Ψευδάργυρος (Zn):** Η μεγαλύτερη συγκέντρωση βρέθηκε στο Μπρίστολ του Ηνωμένου Βασιλείου με τιμή Zn=272,6 mg/kg και αποκλίνει αρκετά από τις υπόλοιπες τιμές των συγκεντρώσεων των ευρωπαϊκών πόλεων. Υψηλές τιμές παρατηρήθηκαν, επίσης, στη Νάπολη (Zn=158mg/kg), στη Σικελία(Zn=138mg/kg),

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

στο Όσλο (Zn=130mg/kg) και στο Βερολίνο(Zn=129mg/kg). Αντίστοιχα με τον Pb, έτσι και ο Zn, όταν συσσωρεύεται σε μεγάλες ποσότητες, ως απόρροια των δραστηριοτήτων του ανθρώπου στις βιομηχανίες, επιβαρύνει σημαντικά τα αστικά εδάφη των παραπάνω περιοχών. Η μικρότερη τιμή συγκέντρωσης (Zn=63mg/kg) είναι αυτή της έρευνας που πραγματοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική και βρίσκεται σε συμφωνία με την συγκέντρωση που μετρήθηκε στην έρευνα του Zagreb της Κροατίας (Zn= 69,7 mg/kg). Σε σχετικά ίδια επίπεδα κυμαίνονται οι τιμές των συγκεντρώσεων στο Galway της Ιρλανδίας (Zn= 85 mg/kg), στη Λισαβόνα (Zn= 88 mg/kg), στο Trondheim της Νορβηγίας (Zn= 80 mg/kg) και στη Σεβίλλη (Zn= 86 mg/kg).

Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί ότι οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις Pb και Zn στα αστικά εδάφη της Αθήνας, συγκριτικά με τις υψηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων άλλων ευρωπαϊκών πόλεων (πχ Bristol (Αγγλία)), αντανακλούν την έλλειψη της ιστορικής βιομηχανικής κληρονομιάς της πόλης (*Argyrali and Kelepertzis 2014*). Η ανάπτυξη της βιομηχανίας στην Αθήνα και γενικότερα στην Ελλάδα έχει μεγαλύτερη επίδραση στο περιβάλλον τις 2 με 3 τελευταίες δεκαετίες, στο διάστημα δηλαδή το οποίο, οι δραστηριότητες στο τομέα αυτό αυξήθηκαν ραγδαία.

• Μαγγάνιο (Mn): Οι συγκεντρώσεις Mn δεν μετρήθηκαν στις έρευνες που έγιναν στο Μπρίστολ, στο Βερολίνο και στο Trondheim. Η υψηλότερη τιμή βρέθηκε στη Νάπολη με Mn=635mg/kg και είναι ελαφρώς μεγαλύτερη της τιμής της μετρούμενης συγκέντρωσης στο Zagreb με Mn=605mg/kg. Υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζονται, επίσης, στο Galway (Mn=539 mg/kg), στην έρευνα της συγκεκριμένης διπλωματικής (Mn=534 mg/kg) και στη Σικελία (Mn=519 mg/kg) χωρίς να παρατηρείται κάποια σημαντική απόκλιση στις τιμές τους. Σχετικά κοντινές τιμές έχουν οι συγκεντρώσεις των ερευνών στη Σεβίλλη και στο Όσλο με Mn=468 mg/kg και Mn=438 mg/kg αντίστοιχα, ενώ η μικρότερη συγκέντρωση εντοπίστηκε στη Λισαβόνα με τιμή Mn=218 mg/kg

• Νικέλιο (Ni): Ξεχωρίζουν οι τιμές των συγκεντρώσεων, της παρούσας διπλωματικής με Ni=86 mg/kg, η οποία συνιστά τη μεγαλύτερη συγκέντρωση συγκριτικά με εκείνες των άλλων ευρωπαϊκών πόλεων, καθώς και οι κοντινές τιμές των συγκεντρώσεων των ερευνών στο Zagreb (Ni=48,7 mg/kg) και στο Trondheim (Ni=43 mg/kg). Σε χαμηλότερα επίπεδα κινούνται οι συγκεντρώσεις στο Όσλο (Ni=24,1 mg/kg), στη Σεβίλλη (Ni=23,1 mg/kg), στο Galway (Ni=22 mg/kg), στο Μπρίστολ (Ni=21 mg/kg) και στη Λισαβόνα (Ni=20 mg/kg). Οι μικρότερες τιμές εμφανίζονται στο Βερολίνο (Ni=7,7 mg/kg) και στη Νάπολη (Ni=8,9 mg/kg).

Μπορεί γενικά τα αστικά εδάφη της Αθήνας να εμφανίζουν μικρότερες συγκεντρώσεις στα ανθρωπογενούς προέλευσης ιχνοστοιχεία Pb και Zn, συγκριτικά με άλλες ευρωπαϊκές πόλεις, ωστόσο είναι φυσικώς εμπλουτισμένα σε Cr, Ni, Co και Mn ως αποτέλεσμα της ευρείας εξάπλωσης βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων (*Vardaki and Kelepertzis, 1999; Kelepertzis et al., 2013; Kanellopoulos and Argyrali, 2013*). Ειδικότερα, τα ιχνοστοιχεία Mn, Ni παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις σε εδάφη που σχετίζονται με σερπεντινωμένους οφιολίθους, μια χαρακτηριστική λιθολογία σε περιοχές με οφιολιθικές εμφανίσεις στην Ελλάδα. (*Vardaki and Kelepertzis, 1999; Kelepertzis et al., 2013*).



## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Ένας επιπρόσθετος σημαντικός παράγοντας διαφοροποίησης των συγκεντρώσεων των Pb, Zn, Mn, Ni μεταξύ των ερευνών που πραγματοποιήθηκαν στις ευρωπαϊκές πόλεις του Πίνακα 3.6 και της διπλωματικής αυτής είναι οι αναλυτικές μέθοδοι διαλυτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε έρευνα, καθώς διαφορετικά χημικά αντιδραστήρια διασπούν διαφορετικούς δεσμούς ορυκτών. Για παράδειγμα, στο Galway της Ιρλανδίας χρησιμοποιήθηκε ολική διαλυτοποίηση ή ισχυρή όξινη προσβολή με αντιδραστήρια τα  $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}$ , μέθοδος η οποία διαλυτοποιεί πλήρως τα πυριτικά ορυκτά. Αντίθετα, στις περισσότερες έρευνες έγινε χρήση των αντιδραστηρίων  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$  της μεθόδου μερικής διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό (aqua regia), η οποία δεν διασπά πλήρως το πυριτικό πλέγμα, ωστόσο συνιστά μια από τις καταλληλότερες μεθόδους μελέτης της εδαφικής ρύπανσης και διαλυτοποιεί θειούχα, φωσφορικά ορυκτά και πολλά μέταλλα.

### 3.7. Συσχετισμός μεταξύ των εξεταζόμενων ιχνοστοιχείων

Σε κάθε γεωχημική έρευνα πραγματοποιείται έλεγχος της συσχέτισης των παραμέτρων που μετρήθηκαν, με τη χρήση του συντελεστή συσχέτισης. Πρόκειται για μια στατιστική τεχνική που προϋποθέτει ότι τα δεδομένα της έρευνας ακολουθούν κανονική κατανομή. Στη παρούσα διπλωματική, ο συντελεστής συσχέτισης εφαρμόστηκε για να γίνει αντιληπτό ποια από τα ιχνοστοιχεία Pb, Zn, Mn, Ni συσχετίζονται μεταξύ τους και ποια όχι. Από τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων που προέκυψαν καθώς και από την ερμηνεία των θηκογραμμάτων (Εικόνα 3.4.1) του κάθε ιχνοστοιχείου, υπάρχουν τιμές συγκεντρώσεων αρκετά υψηλές και εκτός του εύρους της κανονικότητας (outlier), όπως αυτή του δείγματος S6C(=610 mg/kg) για τον Pb ή αυτή του S9A(=213 mg/kg) για τον Zn. Για να προσεγγίζουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων, όσο το δυνατόν καλύτερα την κανονική κατανομή, θα μετατραπούν σε λογαριθμικά.

Pearson correlation	log Pb ppm	log Zn ppm	log Mn ppm
<b>P-Value</b>			
<b>log Zn ppm</b>	0,462		
	0,01		
<b>log Mn ppm</b>	-0,16	-0,527	
	0,399	0,003	
<b>log Ni ppm</b>	0	0,057	0,471
	0,999	0,763	0,009

*Πίνακας 3.7. Συντελεστές συσχέτισης ( η στατιστική σημαντικότητα υποδηλώνεται από την τιμή P-Value με μωβ χρώμα)*

Στον παραπάνω πίνακα απεικονίζονται οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης (Pearson Correlation) και της παραμέτρου P-Value, η οποία καθορίζει πόσο στατιστικά σημαντική είναι η συσχέτιση μεταξύ των εξεταζόμενων ιχνοστοιχείων. Είναι γνωστό, ότι ο συντελεστής συσχέτισης παίρνει τιμές από -1 έως +1. Όσο βρίσκεται πιο κοντά σε αυτές τις δύο ακραίες τιμές, τόσο περισσότερο θα συσχετίζονται οι παράμετροι μεταξύ τους. Σε περίπτωση που η τιμή της P-Value είναι μεγαλύτερη από 0,05 (P-Value>0,05) δεν υπάρχει συσχετισμός μεταξύ των παραμέτρων.

Στη συγκεκριμένη έρευνα, ο συντελεστής συσχέτισης των Pb, Zn υπολογίστηκε 0,462 μια τιμή που δεν είναι και τόσο υψηλή, καθώς αποκλίνει από το +1, παρόλα αυτά οι παράμετροι συσχετίζονται μεταξύ τους αφού P-Value=0,01 (<0,05). Όσο αφορά τον Pb με το Mn, δεν συσχετίζονται εφόσον P-Value=0,399 (>0,05) όπως και ο Pb με το Ni με P-Value=0,999. Τα ιχνοστοιχεία Mn, Zn παρουσιάζουν συντελεστή συσχέτισης P-correlation=-0,527 και P-Value=0,003, οπότε συσχετίζονται μεταξύ τους αλλά αρνητικά (λόγω του "-"), δηλαδή όσο αυξάνεται η τιμή του ενός, μειώνεται η τιμή του άλλου. Τα Mn, Ni συσχετίζονται μεταξύ τους, αφού P-Value=0,009, αλλά λίγο, καθώς η τιμή του συντελεστή συσχέτισης (P-correlation= 0,471) αποκλίνει από το +1. Τέλος, η τιμή της P-Value=0,763 για τα ιχνοστοιχεία Zn, Ni υποδηλώνει ότι δεν υφίσταται μεταξύ τους συσχέτιση.

Επομένως, παρατηρούνται ορισμένοι συσχετισμοί μεταξύ των ιχνοστοιχείων αλλά σε σχέση με τις προηγούμενες έρευνες, δεν απαντώνται τόσο υψηλοί συντελεστές συσχέτισης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα που αναλύθηκαν, συλλέχθηκαν από 10 διαφορετικά σημεία αλλά και από διαφορετικά βάθη, με αποτέλεσμα η συσχέτιση να αρχίζει κάπως να χάνεται. Αυτό φαίνεται από την όχι και τόσο υψηλή συσχέτιση των Pb, Zn με P-correlation = 0,462. Συνήθως, στα αστικά εδάφη της Αθήνας, η τιμή του συντελεστή συσχέτισης για αυτά τα δύο ιχνοστοιχεία κυμαίνεται στο 0,8 με 0,9, επειδή έχει αποδειχθεί ότι συσχετίζονται πολύ μεταξύ τους λόγω της προέλευσής τους από τις ανθρωπογενείς πηγές. Αντίστοιχα, το Mn και το Ni έχουν φυσική προέλευση, από την παρουσία τους στους λιθολογικούς σχηματισμούς της ευρύτερης περιοχής και συγκεκριμένα σε βασικά και υπερβασικά πετρώματα, οπότε θα αναμενόταν να έχουν υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης από την τιμή που υπολογίστηκε στην παρούσα έρευνα (P-correlation = 0,471). Συνεπώς, είναι φανερό ότι ο συντελεστής συσχέτισης χρησιμοποιείται και ως δείκτης για την πηγή προέλευσης των χημικών στοιχείων.

### 3.8. Διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το βάθος

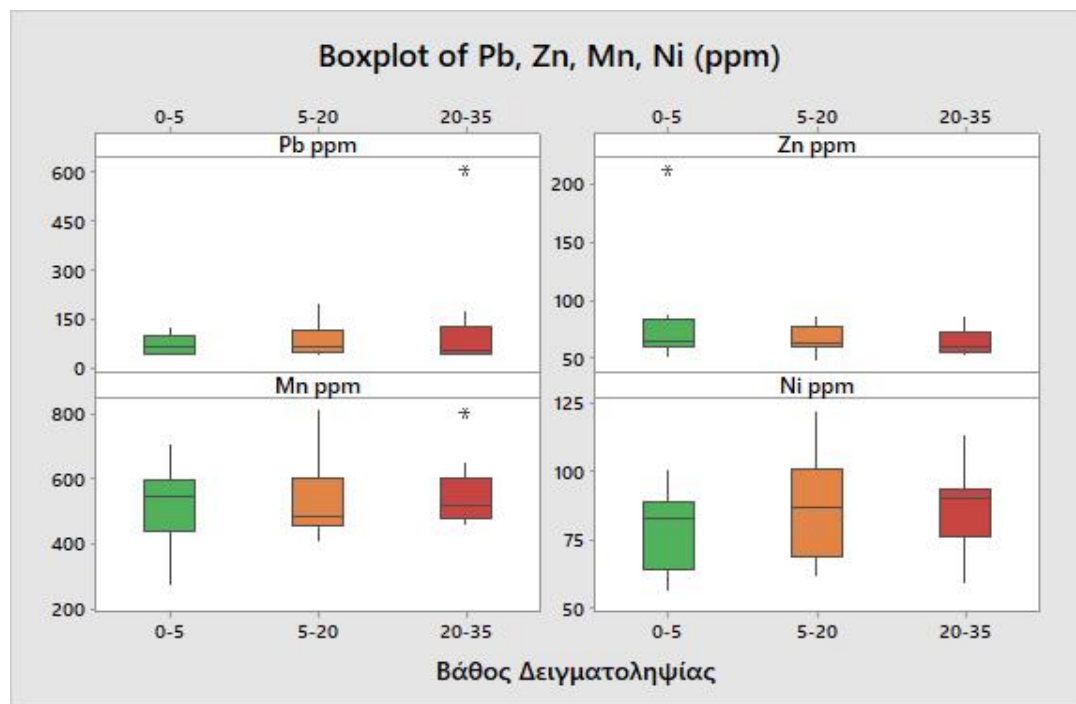
Η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων ιχνοστοιχείων μπορεί να ελεγχθεί με δύο τρόπους :

- Σε σχέση με το βάθος
- Ανά περιοχή δειγματοληψίας

Στη πρώτη περίπτωση, κατασκευάζονται 3 θηκογράμματα για το κάθε ιχνοστοιχείο, καθένα από τα οποία αντιπροσωπεύει την ταξινόμηση των συγκεντρώσεων και των στατιστικών παραμέτρων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από διαφορετικά βάθη

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

στο έδαφος. Επομένως, για να διαπιστωθεί εάν υφίστανται διαφορές στις συγκεντρώσεις του κάθε ιχνοστοιχείου σε σχέση με το βάθος συλλογής των εδαφικών δειγμάτων, θα ακολουθηθεί ο σχολιασμός των παρακάτω θηκογραμμάτων.



Εικόνα 3.8 Θηκογράμματα των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων Pb, Zn, Mn, Ni στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας

### ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ:

Στο σύνολο των 10 περιοχών, όπου έλαβε χώρα η δειγματοληψία, δεν παρατηρείται μεγάλη διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων ανάμεσα στα διαφορετικά βάθη του εδάφους που συλλέχθηκαν τα δείγματα, παρόλο που θα ήταν αναμενόμενη η εμφάνιση υψηλών μεταλλικών φορτίων στον ανώτερο εδαφικό ορίζοντα. Ειδικότερα:

• Για τον Pb: Οι τιμές των συγκεντρώσεων του στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα πρώτα 5 εκατοστά του εδάφους (0-5cm) κυμαίνονται από Pb=41 ppm έως Pb=129 ppm με διάμεσο Pb=69ppm. Αντίστοιχα, σε βάθη 5-20 cm το εύρος των συγκεντρώσεων του λαμβάνει τιμές από Pb=41 ppm μέχρι Pb=201 ppm με Median Pb=65 ppm, ενώ σε βαθύτερα σημεία του εδάφους από 20 έως 35 cm, ο Pb απαντάται σε συγκεντρώσεις από Pb=41 ppm έως Pb=610 ppm με διάμεσο Pb=58 ppm. Τόσο από τις κοντινές τιμές των διαμέσων, όσο και από το θηκογράμματα του Pb (Εικόνα 3.8) είναι φανερό ότι οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται περίπου στα ίδια επίπεδα, παρόλο που αλλάζει το βάθος δειγματοληψίας.

• Για τον Zn: Κυμαίνεται από Zn=51 ppm έως Zn=213 ppm στο επιφανειακό εδαφικό στρώμα (0-5cm), από Zn=47 ppm μέχρι Zn=86 ppm σε βάθη 5-20 cm και από Zn=52 ppm έως Zn=87 ppm σε βάθη 20-35 cm. Οι πλησιέστερες τιμές των διαμέσων (Zn=65 ppm για βάθη 0-5 cm, Zn=63 ppm για 5-20 cm και Zn=59 ppm για 20-35 cm)

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

αποδεικνύουν ότι οι συγκεντρώσεις του Zn σε διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας δεν εμφανίζουν μεταξύ τους αποκλίσεις.

• Για το Mn: Οι συγκεντρώσεις του στον ανώτερο εδαφικό ορίζοντα (βάθος δειγματοληψίας: 0-5 cm) λαμβάνουν τιμές από Mn=267 ppm μέχρι Mn=710 ppm, ενώ σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα ξεκινάνε από Mn=405 ppm και φτάνουν τα Mn=818 ppm σε βάθη 5-20 cm και σε βάθη 20-35 cm κυμαίνονται από Mn=457 ppm έως 806 ppm. Οι τιμές των διαμέσων υπολογίστηκαν:

- για τα δείγματα που συλλέχθηκαν επιφανειακά (0-5cm): Mn=546 ppm
- για βάθη από 5 έως 20 cm: Mn=485 ppm
- για βάθη από 20 έως 35 cm: Mn=520 ppm

Οι αποκλίσεις μεταξύ των Median είναι ελάχιστες έως αμελητέες, λαμβάνοντας υπόψη και το εύρος των συγκεντρώσεων του Mn, γι' αυτό δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφορές των τιμών τους μεταξύ των διαφορετικών βαθών δειγματοληψίας.

• Για το Ni: Όπως και στα υπόλοιπα τρία ιχνοστοιχεία, έτσι και στο Ni δεν παρατηρείται ουσιαστική διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων ανάμεσα στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας. Αυτό γίνεται φανερό από τις σχεδόν ίσες τιμές των διαμέσων και από τις μικρές διακυμάνσεις των τιμών των συγκεντρώσεων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από το κάθε εδαφικό στρώμα διαφορετικού βάθους. Ειδικότερα, βρέθηκαν οι συγκεντρώσεις:

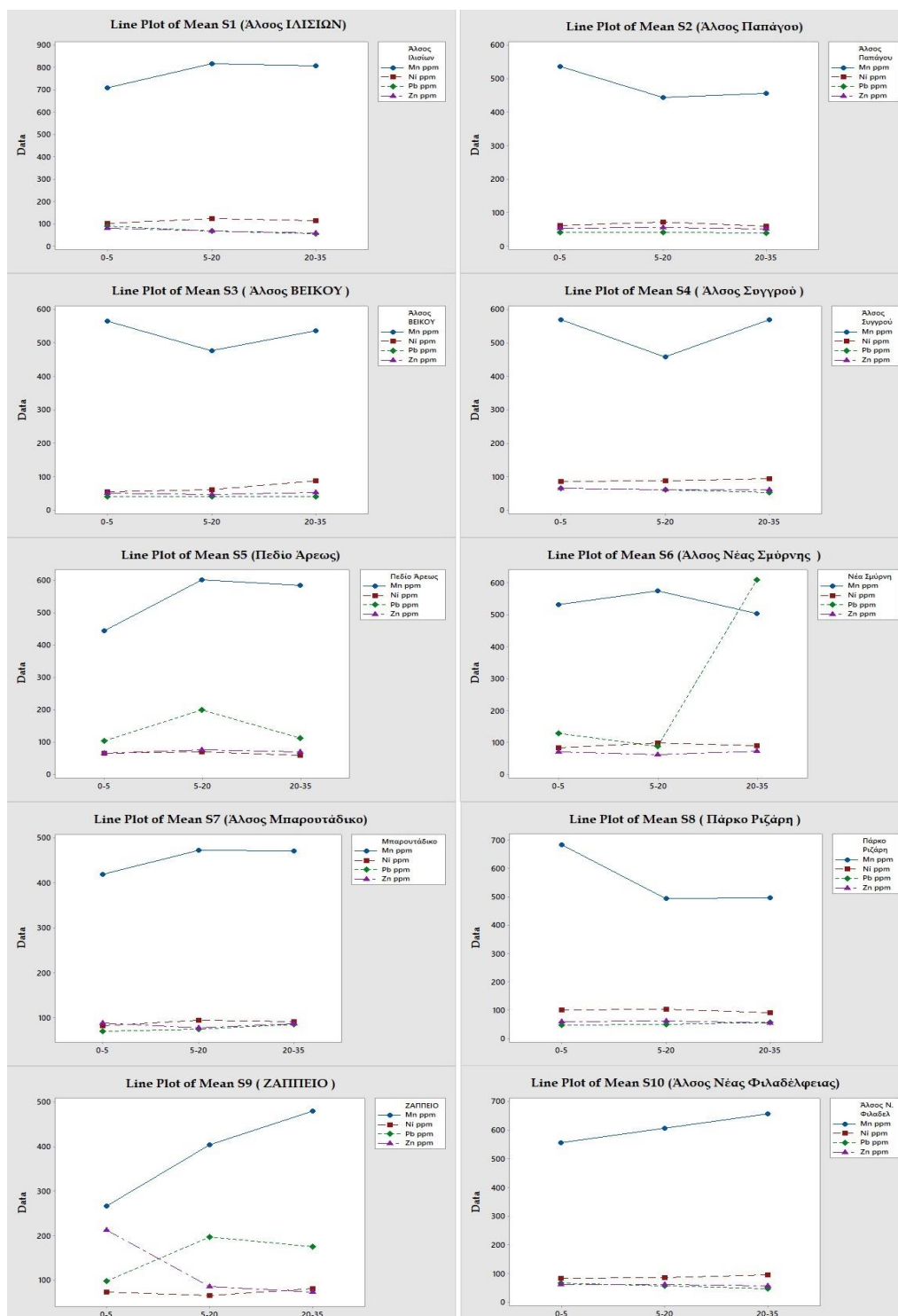
- Σε βάθη 0 έως 5 cm: από 56 μέχρι 101 ppm, με διάμεσο Ni=83 ppm
- Σε βάθη 5 έως 20 cm: από 61 μέχρι 123 ppm, με διάμεσο Ni=87 ppm
- Σε βάθη 20 έως 35 cm: από 59 μέχρι 114 ppm, με διάμεσο Ni=91 ppm

### 3.9. Διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων ανά θέση δειγματοληψίας

Παρατηρώντας τα διαγράμματα της Εικόνας 3.9, το Mn είναι το ιχνοστοιχείο που καταλαμβάνει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα 10 πάρκα και αλσύλλια του αστικού περιβάλλοντος της Αθήνας. Η μεγάλη απόκλιση των τιμών του συγκριτικά με τα άλλα τρία ιχνοστοιχεία εμφανίζεται σε όλα τα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας και επιβεβαιώνει την ευρεία εμφάνιση βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων στη γεωλογική δομή της περιοχής. Η παρουσία αυτών των σχηματισμών δικαιολογείται και από τις σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις του Ni, οι οποίες δεν αποκλίνουν ιδιαίτερα από εκείνες των άλλων δύο ιχνοστοιχείων (Pb, Zn), στις περισσότερες θέσεις δειγματοληψίας. Εξαιρέση αποτελούν οι συγκεντρώσεις του Pb στο Πεδίο του Άρεως που υπερέρχονται των αντίστοιχων του Ni σε όλα τα βάθη δειγματοληψίας, καθώς και οι συγκεντρώσεις του Pb στο Άλσος Νέας Σμύρνης, όπου ναί μεν επιφανειακά (βάθος 0-5 cm) ο Pb εμφανίζει υψηλότερη τιμή σε σχέση με αυτή του Ni αλλά με μικρή μεταξύ τους απόκλιση, παρόλα αυτά δε σε βάθη 20-35cm η απόκλιση αυτή αυξάνεται ραγδαία με την τιμή της συγκέντρωσης του Pb να ξεπερνά ακόμα και την αντίστοιχη του Mn. Επιπλέον, στα δείγματα που συλλέχθηκαν από το Ζάππειο, βρέθηκε ότι το Ni παρουσιάζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας από την επιφάνεια του εδάφους μέχρι τα πρώτα πέντε εκατοστά και από τα 5 έως 20 cm βάθος, ενώ σε βάθη που εκτείνονται από 20 μέχρι 35 cm η τιμή της συγκέντρωσης του φαίνεται ότι είναι ελάχιστα μεγαλύτερη

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

αυτής του Ζn. Υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζει ο Pb με τις μεγαλύτερες τιμές να έχουν προσδιοριστεί σε βάθη 5-20cm και 20-35cm, καθώς και ο Ζn στην επιφάνεια του εδάφους με την τιμή του να βρίσκεται κοντά με αυτή του Mn σε βάθη 0-5cm και να μειώνεται όσο αυξάνεται το βάθος.



Εικόνα 3.9 Διαγράμματα με τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Pb, Zn, Mn, Ni ανά περιοχή δειγματοληψίας



## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζει ο Pb με τις μεγαλύτερες τιμές να έχουν προσδιοριστεί σε βάθη 5-20cm και 20-35cm, καθώς και ο Zn στην επιφάνεια του εδάφους με την τιμή του να βρίσκεται κοντά με αυτή του Mn σε βάθη 0-5cm και να μειώνεται όσο αυξάνεται το βάθος. Οι παραπάνω διαφοροποιήσεις πιθανόν να οφείλονται στο γεγονός ότι το Ζάππειο, το Άλσος Νέας Σμύρνης και το Πεδίο του Άρεως είναι τα 3 πλησιέστερα πάρκα/αλσύλλια, από τα υπόλοιπα 7, στο κέντρο της Αθήνας και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων των Pb, Zn, ειδικά στα επιφανειακά στρώματα των εδαφών, λόγω της συχνής κυκλοφορίας των αυτοκινήτων που προκαλούν την εκπομπή καυσαερίων, καθώς και των πολλαπλών βιομηχανικών και άλλων ειδών δραστηριοτήτων του ανθρώπου που λαμβάνουν χώρα εκεί κοντά. Σε όλες τις άλλες περιοχές δειγματοληψίας οι συγκεντρώσεις των Pb και Zn φαίνεται ότι κυμαίνονται σε παρόμοια εύρη τιμών ανάλογα και με το βάθος, με μικρές έως και καθόλου αποκλίσεις από τις αντίστοιχες τιμές συγκεντρώσεων του Ni και με μεγάλες αποκλίσεις από τις τιμές του Mn.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε δέκα πάρκα και αλσύλλια του αστικού περιβάλλοντος της Αθήνας με σκοπό τον προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων Pb, Zn, Mn, Ni και τη διαφοροποίησή τους σε σχέση με το βάθος. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν αναφέρονται παρακάτω:

- Αρχικά, η αξιοπιστία των χημικών αναλύσεων (ποιοτικός έλεγχος) ελέγχθηκε μέσω της χρήσης 3 τυφλών αντιδραστηρίων (Blanks), 4 διπλών δειγμάτων (Duplicate Samples) και 5 πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (Certified Reference Materials - CRM). Συγκεκριμένα:

- Υπολογίζοντας τον μέσο όρο των RPD%, διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των διπλών δειγμάτων παρουσιάζουν χαμηλές αποκλίσεις μεταξύ τους, επειδή Mean RPD < 20%, επομένως οι μετρήσεις εμφανίζουν καλή επαναληψιμότητα.

- Για τον έλεγχο της απόλυτης ακρίβειας (Accuracy), οι διαφορές μεταξύ μετρούμενων και αποδεκτών τιμών συγκέντρωσης των πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς και για τα 4 ιχνοστοιχεία, δεν παρουσιάζουν κάποια σημαντική απόκλιση μεταξύ τους, πράγμα που σημαίνει ότι τα συστηματικά σφάλματα δεν επηρεάζουν τις μετρήσεις.

- Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν είναι αρκετά μεγαλύτερες από τα όρια ανίχνευσης των ιχνοστοιχείων, γεγονός που καθιστά αξιόπιστες τις χημικές αναλύσεις της έρευνας.

- Η σύγκριση με προηγούμενα γεωχημικά δεδομένα της έρευνας των «*Argyrazi and Kelepertzis (2014)*» έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις του Mn και στις δύο έρευνες βρίσκονται στα ίδια επίπεδα, καθώς η διάμεση τιμή στα πλαίσια της παρούσας έρευνας υπολογίστηκε: Mn=534 ppm και η αντίστοιχη της έρευνας των «*Argyrazi and Kelepertzis (2014)*»: Mn=554 ppm, ενώ με μικρή απόκλιση μεταξύ των τιμών των διαμέσων (Median Pb: 67 ppm > 45 ppm), οι συγκεντρώσεις του Pb της παρούσας διπλωματικής (Median Pb=67 ppm) είναι λίγο υψηλότερες. Αντιθέτως, όσο αφορά τον Zn και το Ni μεγαλύτερες συγκεντρώσεις απαντώνται στην έρευνα των «*Argyrazi and Kelepertzis (2014)*», καθώς οι τιμές των διαμέσων (Zn=98 ppm και Ni= 102 ppm) είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες της συγκεκριμένης διπλωματικής (Zn=63 ppm και Ni=86 ppm).

- Η σύγκριση με παλαιότερη έρευνα που αφορούσε επιφανειακή δειγματοληψία (βάθη: 0-10cm), η οποία έλαβε, επίσης, χώρα σε πάρκα και αλσύλλια του Λεκανοπεδίου Αθηνών (*Papazotos et al., 2016*), έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις του Pb κυμαίνονται σε παρόμοια εύρη τιμών (Διπλωματική: Median Pb=67ppm, «*Papazotos et al., 2016*»: Median Pb=59ppm), ενώ οι συγκεντρώσεις για τα υπόλοιπα τρία ιχνοστοιχεία βρέθηκαν μικρότερες στην έρευνα της παρούσας διπλωματικής με σημαντική απόκλιση στις τιμές των διαμέσων κυρίως του Zn (Διπλωματική: Median Zn=63 ppm, «*Papazotos et al., 2016*»: Median Zn=105 ppm) και του Ni (Διπλωματική: Median Ni=86 ppm, «*Papazotos et al., 2016*»: Median Ni=166 ppm).

- Συγκρίνοντας την έρευνα της διπλωματικής, με αυτή που πραγματοποιήθηκε σε παιδικές χαρές του Δήμου Αθηναίων (*Massas et al., 2010*), εντοπίστηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις Pb, Zn στα επιφανειακά εδάφη των παιδικών χαρών με τις τιμές των

## ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

αντίστοιχων διαμέσων (Median:Pb=101ppm,Zn=146ppm) να αποκλίνουν σημαντικά από αυτές της διπλωματικής (Median: Pb=67 ppm, Zn=63 ppm), ενώ τα φυσικής προέλευσης ιχνοστοιχεία Mn, Ni παρουσίαζαν μικρότερες συγκεντρώσεις στο κέντρο της Αθήνας (*Massas et al., 2010*) (Median: Mn=311 ppm Ni= 78 ppm) σε σχέση με τα πάρκα/αλσύλλια (Διπλωματική: Median Ni=86 ppm και Median Mn=534 ppm).

- Σε σύγκριση που πραγματοποιήθηκε με έρευνες από ευρωπαϊκές πόλεις, προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Pb, Zn ήταν από τις χαμηλότερες που βρέθηκαν, ενώ οι τιμές των συγκεντρώσεων Mn και Ni ήταν αρκετά υψηλές σε σχέση με τις υπόλοιπες ευρωπαϊκές έρευνες.

- Με βάση τα αποτελέσματα των συντελεστών συσχέτισης, παρατηρείται ότι τα ιχνοστοιχεία Pb-Zn, Zn-Mn, Mn-Ni συσχετίζονται μεταξύ τους, αλλά σε μικρό βαθμό από αυτόν που θα ήταν αναμενόμενος με βάση την προέλευση τους (Pb,Zn: ανθρωπογενή Mn,Ni:γεωγενής).

- Σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας και ειδικότερα από τις πλησιέστερες τιμές των διαμέσων τους δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων του κάθε ιχνοστοιχείου στα βάθη 0-5cm, 5-20cm, 20-35cm.

- Με βάση τα διαγράμματα των συγκεντρώσεων των 4 ιχνοστοιχείων για τη κάθε μια από τις 10 περιοχές δειγματοληψίας που μελετήθηκαν, στις περισσότερες από αυτές, δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των στοιχείων Pb, Zn, Mn, Ni σε σχέση με το βάθος. Σε γενικές γραμμές, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις και με μεγάλη απόκλιση από τις υπόλοιπες βρέθηκαν για το Mn, στη συνέχεια λίγο πιο υψηλές συγκεντρώσεις αλλά με μικρή απόκλιση από τις αντίστοιχες των Pb, Zn παρουσίασε το Ni και τέλος περίπου παρόμοιες τιμές συγκεντρώσεων εμφάνισαν ο Pb και ο Zn. Σε μεμονωμένες, όμως, περιπτώσεις παρατηρήθηκε άλλοτε μικρότερη και άλλοτε μεγαλύτερη αύξηση των συγκεντρώσεων του Pb ή/και του Zn σε ορισμένα βάθη δειγματοληψίας από τους χώρους του Άλσους Νέας Σμύρνης, του Πεδίου του Άρεως και του Ζαπείου.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- A. Argyraki et al. Environmental availability of trace elements (Pb, Cd, Zn, Cu) in soil from urban, suburban, rural and mining areas of Attica, Hellas: *Journal of Geochemical Exploration* 187 (2018) 201–213
- Andersson M, Ottesen RT, Langedal M. Geochemistry of urban soils – monitoring in Trondheim, Norway. *Geoderma* 2010;156:112–8.
- Argyraki, A., Kelepertzis, E., 2014. Urban soil geochemistry in Athens, Greece: the importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements: *Sci. Total Environ.* 482–483 (2014), 366–377.
- Birke M, Rauch U. Urban geochemistry: investigations in the Berlin metropolitan area. *Environ Geochem Health* 2000;22:233–48.
- Cachada A, Dias AC, Pato P, Mieiuro C, Rocha-Santos T, Pereira ME, et al. Major inputs and mobility of potentially toxic elements contamination in urban areas. *Environ Monit Assess* 2013;185:279–94.
- Cicchella D, De Vivo B, Lima A, Albanese S, McGill RAR, Parrish RR. Heavy metal pollution and Pb isotopes in urban soils of Napoli, Italy. *Geochem Explor Environ Anal* 2008;8:103–12.
- Giusti L. Heavy metals in urban soils of Bristol (UK). Initial screening for contaminated land. *J Soils Sediments* 2011;11:1385–98
- Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B., 2007. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, Berlin, 550 pp.
- Kanellopoulos Ch, Argyraki A. Soil baseline geochemistry and plant response in areas of complex geology. Application to NW Euboea, Greece. *Chem Erde* 2013;73:519–32
- Kelepertzis E, Galanos E, Mitsis I. Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural top soils of Thiva valley (Central Greece). *J Geochem Explor* 2013;125:56–68.
- Madrid L, Díaz-Barrientos E, Reinoso R, Madrid F. Metals in urban soils of Sevilla: seasonal changes and relations with other soil components and plant contents. *Eur J Soil Sci* 2004;55:209–17.
- Manta DS, Angelone M, Bellanca A, Neri R, Sprovieri M. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci Total Environ* 2002;300:229–43.
- Marinos, G. & Petracheck, W. 1956. Laurium. I.G.M.E. Geol. Geoph. Res., V/1, 247pp.
- Massas I, Ehaliotis C., Kalivas D. and Panagopoulou, G., 2010. Concentrations and Availability Indicators of Soil Heavy Metals; the Case of Children’s Playgrounds in the City of Athens (Greece), *Water Air Soil Pollut.*, 212, 51-63.
- Mertens J. and Smolders E. Zinc. Chapter 17. In: Alloway B.J. editor. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Environmental Pollution vol.22, 3rd edition. Springer, 2013. p. 465 - 488

ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΚΑ ΚΑΙ ΑΛΣΥΛΛΙΑ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

- Papanikolaou D, Bassi EK, Kranis H, Danamos G. Paleogeographic evolution of the Athens Basin from Upper Miocene to present. Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004, vol. XXXVI. Bulletin of the Geological Society of Greece; 2004a. p. 816-25.
- Papanikolaou DI, Lozios SG, Soukis K, Skourtsos E. The geological structure of the allochthonous 'Athens Schists'. Bulletin of the Geological Society of Greece, vol.XXXVI. Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004; 2004b. p. 1550-9.
- Papanikolaou, D., 1986. Late Cretaceous Paleogeography of the Metamorphic Hellenides. Geol. Geoph. Res., IGME. Hors serie volume in honor of Prof Papastamatiou, 315-328.
- Papazotos P, Chalkiadaki O., Chatzistamatiou E.A., Georgopoulos G., Gkiouleka I., Katsikis I., Zygouri E., Kelepertzis E. and Argyraki A. : HEAVY METALS IN URBAN PARK SOILS FROM ATHENS, GREECE . Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. L, 2016
- Reimann, C. & Caritat P. de, 1998. Chemical elements in the environment - Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 398 pp.
- Romic M, Romic D. Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. Environ Geol 2003;43:795-805.
- Tijhuis L, Brattli B, Saether OM. A geochemical survey of topsoil in the city of Oslo, Norway. Environ Geochem Health 2002;24:67-94.
- Vardaki C, Kelepertsis A. Environmental impact of heavy metals (Fe, Ni, Cr, Co) in soils waters and plants of Triada in Euboea from ultrabasic rocks and nickeliferous mineralization. Environ Geochem Health 1999;21:211-26.
- Yang, M. & Sanudo-Wilhelmy, S., 1998. Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability. Earth and Planetary Science Letters, 160(3-4), 403-418.
- Zhang C. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. Environ Pollut 2006;142:501-11.
- Αργυράκη Α.,(2013) Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτικής Γεωχημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο, Αθήνα, σ.64-65, 106-107, 112-113.
- Μαρίνος, Γ., Κατσικάτσος, Γ., Μίρκου-Περιποπούλου, Ρ., 1974. Το σύστημα των σχιστολίθων των Αθηνών II. Στρωματογραφία και τεκτονική. Ann. Geol. Pays Hell., XXV, 439-444.
- Μαρίνος, Γ., Κατσικάτσος, Γ., Γεωργιάδου-Δικαιούλια, Ε. & Μίρκου Ρ., 1971. Το σύστημα των Σχιστολίθων Αθηνών. I. Στρωματογραφία και τεκτονική, Ann. Geol. Pays Hell, XXIII, 183-26.
- Παπανικολάου Δ. και συνεργάτες, 2002. Γεωλογική - Γεωτεχνική μελέτη Λεκανοπεδίου Αθηνών. Ερευνητικό πρόγραμμα Ο.Α.Σ.Π. Τομέα Δυναμικής Τεκτονικής Εφαρμοσμένης Γεωλογίας Πανεπιστημίου Αθηνών.