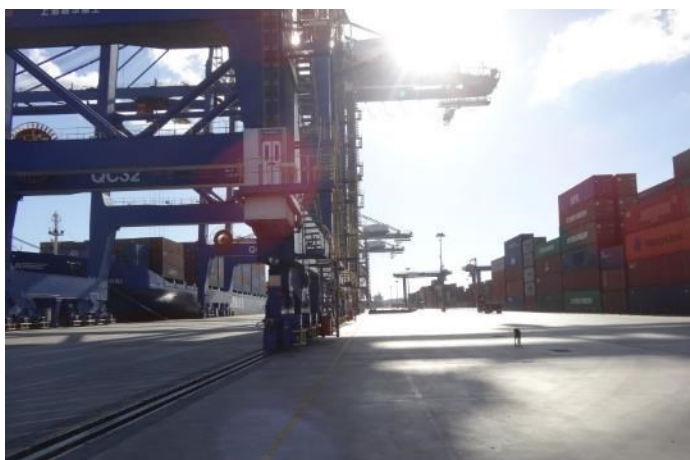


Αξιολόγηση ποιότητας ιζημάτων θαλάσσιας λιμενικής ζώνης βάσει υφιστάμενων μελετών/ερευνών

Αθήνα 2023



ΣΥΜΒΟΥΛΟΣ - ΜΕΛΕΤΗΤΗΣ:



ADVANCED ENVIRONMENTAL STUDIES A.E. (δ.τ. ADENS A.E.)

Βασ. Σοφίας 98Α, Τ.Κ. 115 28, Αθήνα, Τηλ. 210 7257539,
Fax: 210 7788668, E-mail: info@adens.gr

**ADVANCED ENVIRONMENTAL
STUDIES ΣΥΜΒΟΥΛΟΙ ΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΑΝΩΝΥΜΗ
ΜΕΛΕΤΗΤΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ
δ.τ. ADENS A.E.**

**ΒΑΣ. ΣΟΦΙΑΣ 98Α - ΑΘΗΝΑ, 115 28
Τηλ.: 210 7257 539 - Fax: 210 72 12 509
ΑΦΜ: 998160920 - ΔΟΥ: ΦΑΕ ΑΘΗΝΩΝ**

Περιεχόμενα Τεύχους

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
2	ΟΔΗΓΙΕΣ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΑ ΥΔΑΤΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ	4
3	ΟΔΗΓΙΑ 2008/98/ΕΚ	6
4	ΣΥΜΒΑΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΚΤΙΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ	9
5	ΣΥΜΒΑΣΗ ΠΕΡΙ ΠΡΟΛΗΨΕΩΣ ΡΥΠΑΝΣΕΩΣ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΗΣ ΕΞ ΑΠΟΡΡΙΨΕΩΣ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΥΛΩΝ	12
6	ΚΑΤΕΥΘΥΝΤΗΡΙΕΣ ΓΡΑΜΜΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΒΥΘΟΚΟΡΗΣΗΣ	12
6.1	Γενικά.....	12
6.2	Μεθοδολογίες αξιολόγησης και ταξινόμησης της ποιότητας των ιζημάτων στην Ισπανία, την Ιταλία και τη Γαλλία	18
7	ΟΡΙΑΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΥΣ ΟΛΛΑΝΔΙΚΟΥΣ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΥΣ	23
8	ΔΙΑΘΕΣΙΜΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	26
9	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΩΝ Μ-1ΕΩΣ Μ-8	28
10	ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ 2023	34
10.1	Εισαγωγή	34
10.2	ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	34
10.3	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	36
10.4	ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ - ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΡΙΤΗΡΙΩΝ ΤΗΣ ΑΠΟΦΑΣΗΣ IG.23/12 .	37
10.4.1	ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΤΑΛΙΑ	38
10.4.2	ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΣΠΑΝΙΑ	39
10.4.3	ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΓΑΛΛΙΑ.....	39
10.4.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΜΕ ΤΑ ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΤΑΛΙΑ (ΙΜΟ-LC/SG 40/INF.30, 17 FEBRUARY 2017).....	40
10.4.5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΜΕ ΤΑ ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΣΠΑΝΙΑ	41
10.4.6	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΜΕ ΤΑ ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΓΑΛΛΙΑ.....	41
10.5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ	42
11	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	44
13	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	46

ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

ΕΕ	Ευρωπαϊκή Ένωση
HELCOM	Helsinki Convention (Convention on the Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea Area)
ICZM	Integrated Coastal Zone Management
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NAL	National Action Level
ΟΛΠ	Οργανισμός Λιμένος Πειραιώς
OSPAR	Oslo/Paris convention (for the Protection of the Marine Environment of the North East Atlantic)
ΠΠΠ	Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος
Σ PAH9	anthracene; benzo[a]anthracene; benzo[ghi]perylene; benzo[a]pyrene; chrysene; fluoranthene; indeno[1,2,3-cd]pyrene; pyrene; phenanthrene
Σ PAH16	acenaphthene, acenaphthylene, anthracene, benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, benzo[ghi]perylene, chrysene, dibenz(ah)anthracene, fluoranthene, fluorene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, naphthalene, phenanthrene and pyrene
ΧΥΤΑ	Χώρος Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων

1 Εισαγωγή

Η νομοθεσία που επηρεάζει τη διαχείριση του υλικού βυθοκόρησης έχει διαφορετικές χωρικές κλίμακες, από το εθνικό έως το παγκόσμιο επίπεδο [1, 2]. Επίσης, η διαχείριση του υλικού βυθοκόρησης αγγίζει τα όρια ευρωπαϊκών πολιτικών για το νερό, τα απόβλητα και τα οικοσυστήματα, με αποτέλεσμα σημαντικός αριθμός Οδηγιών να έχει αντίκτυπο στη διαχείριση του υλικού βυθοκόρησης είτε άμεσα είτε έμμεσα. Ακολουθώς δίδονται συνοπτικά στοιχεία για αυτές τις πολιτικές.

Ευρωπαϊκές Οδηγίες

Υδατα

- **Οδηγία πλαίσιο κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων (2000/60/ΕΚ).** Καθορίζει την καλή κατάσταση των επιφανειακών υδάτων λαμβάνοντας υπόψη την οικολογική και τη χημική τους κατάσταση. Με την Οδηγία 2013/39/ΕΕ (για την τροποποίηση των οδηγιών 2000/60/ΕΚ και 2008/105/ΕΚ όσον αφορά τις ουσίες προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων) καθορίστηκαν Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) στα **επιφανειακά ύδατα** για τις Ουσίες Προτεραιότητας και ορισμένες άλλες ρυπογόνες ουσίες. Η Οδηγία προνοεί και για τον καθορισμό ΠΠΠ στα ιζήματα.
- **Οδηγία πλαίσιο για τη θαλάσσια στρατηγική (2008/56/ΕΚ).** Απαιτεί από τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης να αναπτύξουν στρατηγικές για την επίτευξη «καλής περιβαλλοντικής κατάστασης» έως το 2020. Οι στρατηγικές, οι οποίες καλύπτουν κύκλους άνω των 6 ετών, πρέπει να περιλαμβάνουν μέτρα για την προστασία του θαλάσσιου οικοσυστήματος και να διασφαλίζουν ότι οι οικονομικές δραστηριότητες που συνδέονται με το θαλάσσιο περιβάλλον είναι αειφόρες. Με την **Απόφαση (ΕΕ) 2017/848** θεσπίστηκαν κριτήρια και μεθοδολογικά πρότυπα για την καλή περιβαλλοντική κατάσταση των θαλάσσιων υδάτων καθώς και προδιαγραφές και τυποποιημένες μέθοδοι για την παρακολούθηση και την αξιολόγηση

Απορρίμματα

- **Οδηγία 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών όπως τροποποιήθηκε με τις Οδηγίες 2018/ 851 και 2018/852 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 30ής Μαΐου 2018.** Ορίζει βασικές αρχές όπως τί είναι απόβλητο, ανάκτηση και διάθεση και θεσπίζει τις ουσιαστικές απαιτήσεις για τη διαχείριση των αποβλήτων. Η ταξινόμηση των αποβλήτων σε **επικίνδυνα και μη επικίνδυνα** βασίζεται στο σύστημα ταξινόμησης και επισήμανσης επικίνδυνων ουσιών και παρασκευασμάτων, το οποίο εξασφαλίζει την εφαρμογή παρόμοιων αρχών σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής των υλικών. Οι ιδιότητες που καθιστούν επικίνδυνα απόβλητα καθορίζονται στο παράρτημα ΙΙΙ της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ (όπως τροποποιήθηκε από τον Κανονισμό 1357/2014) από τον Κανονισμός και διευκρινίζονται περαιτέρω στην απόφαση 2000/532 / ΕΚ για τη θέσπιση καταλόγου αποβλήτων, όπως τροποποιήθηκε τελευταία από την **απόφαση 2014/955 / ΕΕ** της Επιτροπής.

- **Οδηγία 1999/31/ΕΚ περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων.** Στην **Απόφαση 2003/33/ΕΚ** προσδιορίζονται τα κριτήρια και οι διαδικασίες αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/ΕΚ. Στην απόφαση δίδονται **οριακές τιμές έκπλυσης** για τα απόβλητα που γίνονται δεκτά στους χώρους υγειονομικής ταφής για τα αδρανή απόβλητα, για τα μη επικίνδυνα και τα επικίνδυνα.

Οικοσυστήματα

- **Οδηγία 92/43/ΕΟΚ για τη διατήρηση των φυσικών οικοτόπων καθώς και της άγριας πανίδας και χλωρίδας.** Οι εργασίες βυθοκόρησης μπορεί να αποτελέσουν σημαντική πίεση για τα προστατευόμενα οικοσυστήματα. Προς το σκοπό αυτό η Επιτροπή έχει εκδώσει κατευθυντήριες γραμμές για την εφαρμογή των οδηγιών για τα πτηνά και τα οικοσυστήματα σε εκβολές και παράκτιες ζώνες με ιδιαίτερη έμφαση στην ανάπτυξη λιμένων και στις εργασίες βυθοκόρησης.

Διεθνείς Συμβάσεις

- Σύμβαση του Λονδίνου για την πρόληψη της θαλάσσιας ρύπανσης λόγω απόρριψης αποβλήτων και άλλων υλών. Είναι μια από τις πρώτες παγκόσμιες συμβάσεις για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος.
- Σύμβαση για την Προστασία του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος και των Παρακτίων Περιοχών της Μεσογείου (Σύμβαση της Βαρκελώνης).
- Σύμβαση για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος του Βορειοανατολικού Ατλαντικού (Σύμβαση OSPAR)
- Σύμβαση του Ελσίνκι για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος της περιοχής της Βαλτικής (Σύμβαση HELCOM)

2 Οδηγίες Πλαίσιο για τα ύδατα και τη θαλάσσια Στρατηγική

Η Οδηγία 2000/60/ΕΚ με την οποία θεσπίστηκε ένα κοινοτικό πλαίσιο δράσης για την προστασία των υδάτων μεταξύ άλλων καθορίζει την καλή κατάσταση των επιφανειακών υδάτων λαμβάνοντας υπόψη την οικολογική και τη χημική τους κατάσταση. Με την Οδηγία 2013/39/ΕΕ (για την τροποποίηση των οδηγιών 2000/60/ΕΚ και 2008/105/ΕΚ όσον αφορά τις ουσίες προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων) καθορίζονται Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) στα **επιφανειακά ύδατα** για τις Ουσίες Προτεραιότητας και ορισμένες άλλες ρυπογόνες ουσίες.

Η Οδηγία 2000/60/ΕΚ έχει ενσωματωθεί με το Νόμο 3199/2003 «Προστασία και διαχείριση των υδάτων - Εναρμόνιση με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ» (ΦΕΚ 280/Α/2003) και το ΠΔ 51/2007 «Καθορισμός μέτρων και διαδικασιών για την ολοκληρωμένη προστασία και διαχείριση των υδάτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2000/60/ΕΚ» (ΦΕΚ 54/Α/2007). Σήμερα βρίσκονται σε ισχύ τα 1^α Αναθεωρημένα Σχέδια Διαχείρισης Λεκανών Απορροής Ποταμών που συντάχθηκαν σε εφαρμογή της Οδηγίας και αφορούν στην 2^η Διαχειριστική περίοδο 2015-2021. Επίσης, έχουν καθοριστεί ΠΠΠ για την αξιολόγηση της χημικής και οικολογικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων στο νερό και σε ζώντες οργανισμούς μέσω των ΥΑ Η.Π.

51354/2641/E103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β/2010) «Καθορισμός Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα, σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ ΕΚ καθώς και για τις συγκεντρώσεις ειδικών ρύπων στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και άλλες διατάξεις» και ΥΑ οικ. 170766/2016 (ΦΕΚ 69/Β/2016) «Τροποποίηση της υπ' αριθ. 51354/2641/E103/2010 κοινής υπουργικής απόφασης (1909/Β), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2013/39/ΕΕ και άλλες συναφείς διατάξεις». Η Οδηγία προνοεί και για τον καθορισμό ΠΠΠ στα **ιζήματα** από τα κράτη μέλη, ενώ δεν έχουν καθοριστεί τέτοια σε εθνικό επίπεδο μέχρι στιγμής.

Τέλος, η Οδηγία 2008/56/ΕΚ «για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στο πεδίο της πολιτικής για το θαλάσσιο περιβάλλον (οδηγία-πλαίσιο για τη θαλάσσια στρατηγική)» έχει ως κύριο στόχο την επίτευξη ή τη διατήρηση καλής περιβαλλοντικής κατάστασης του θαλάσσιου περιβάλλοντος το αργότερο έως το 2020, μέσω της ανάπτυξης και εφαρμογής στρατηγικών για τη θάλασσα από κάθε κράτος μέλος. Η αξιολόγηση της περιβαλλοντικής κατάστασης του θαλάσσιου περιβάλλοντος γίνεται μέσω 11 παραμέτρων ποιοτικής περιγραφής, που εξειδικεύτηκαν περαιτέρω μέσω κριτηρίων που εγκρίθηκαν με την 2017/848/ΕΕ Απόφαση της Επιτροπής, της 17^{ης} Μαΐου 2017, «για τη θέσπιση κριτηρίων και μεθοδολογικών προτύπων για την καλή περιβαλλοντική κατάσταση των θαλάσσιων υδάτων καθώς και προδιαγραφών και τυποποιημένων μεθόδων για την παρακολούθηση και την αξιολόγηση, και για την κατάργηση της απόφασης 2010/477/ΕΕ»

Από το σύνολο αυτών των 11 παραμέτρων ποιοτικής περιγραφής - Περιγραφέων, 3 είναι στενά συνδεδεμένοι με τις εργασίες βυθοκόρησης:

- D6. Η ακεραιότητα του θαλάσσιου βυθού είναι τέτοια ώστε να διασφαλίζονται η δομή και οι λειτουργίες των οικοσυστημάτων ενώ, ιδίως, τα βενθικά οικοσυστήματα δεν επηρεάζονται αρνητικά.
- D7. Η μόνιμη αλλοίωση των υδρογραφικών συνθηκών δεν επηρεάζει δυσμενώς τα θαλάσσια οικοσυστήματα.
- D8. Οι συγκεντρώσεις των ρυπογόνων ουσιών βρίσκονται σε επίπεδα που δεν προκαλούν αποτελέσματα ρύπανσης.

ενώ, όταν η διαχείριση υλικών βυθοκόρησης αφορά αποκλειστικά σε διάθεση στη θάλασσα, περισσότερες παράμετροι μπορεί να επηρεαστούν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό:

- D1. Η βιοποικιλότητα διατηρείται. Η ποιότητα και η συχνότητα των ενδιαιτημάτων και η κατανομή και αφθονία των ειδών είναι σύμφωνες με τις ισχύουσες φυσιογραφικές, γεωγραφικές και κλιματικές συνθήκες.
- D2. Η εισαγωγή μη αυτόχθονων ειδών από τις ανθρώπινες δραστηριότητες είναι σε επίπεδα που δεν αλλοιώνουν δυσμενώς τα οικοσυστήματα
- D5. Ελαχιστοποιείται ο ανθρωπογενής ευτροφισμός και ιδίως οι δυσμενείς επιπτώσεις του, όπως απώλειες στη βιοποικιλότητα, υποβάθμιση του οικοσυστήματος, εξάπλωση επιβλαβών φυκών και έλλειψη οξυγόνου στο βυθό των θαλασσών.
- D10. Οι ιδιότητες και ποσότητες των απορριμμάτων στη θάλασσα δεν προκαλούν βλάβη στο παραθαλάσσιο και θαλάσσιο περιβάλλον.

Επιπλέον, η Οδηγία περιλαμβάνει τις εργασίες βυθοκόρησης μεταξύ των πιέσεων που πρέπει να εξεταστούν ως προς τις επιπτώσεις τους κατά την κατάρτιση των θαλάσσιων στρατηγικών (Παράρτημα ΙΙΙ, πίνακας 2). Για παράδειγμα οι εργασίες βυθοκόρησης θα πρέπει να αξιολογηθούν ως προς τη «φυσική απώλεια», τη «φυσική ζημία» και τη «ρύπανση από επικίνδυνες ουσίες», που δύναται να προκαλέσουν στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η ενσωμάτωση της Οδηγίας 2008/56/ΕΚ στο ελληνικό δίκαιο έγινε με το Νόμο 3983/2011 (ΦΕΚ 144/Α/2011) «Εθνική Στρατηγική για την προστασία και διαχείριση του θαλάσσιου περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/56/ΕΚ και άλλες διατάξεις». Το 2012 η Υπουργική Απόφαση 1175/2012 (ΦΕΚ 2939/Β/2012) όρισε τους περιβαλλοντικούς στόχους και δείκτες της θαλάσσιας στρατηγικής της Ελλάδας. Το 2016 με την Υπουργική Απόφαση οικ. 126635/2016 (ΦΕΚ 3799/Β/2016) εγκρίθηκαν τα προγράμματα παρακολούθησης για τη συνεχή εκτίμηση της περιβαλλοντικής κατάστασης των θαλάσσιων υδάτων και το 2017 με την Υπουργική Απόφαση 142569/2017 (ΦΕΚ 4728/Β/2017), εγκρίθηκαν τα προγράμματα μέτρων για την επίτευξη ή τη διατήρηση της καλής περιβαλλοντικής κατάστασης στα θαλάσσια ύδατα, όπως προβλέπεται στο άρθρο 9 του Ν. 3983/2011. Σύμφωνα με το εγκεκριμένο Πρόγραμμα Μέτρων και σε σχέση με τους ανωτέρω Περιγραφείς, αναφέρεται ότι στα μέτρα που αφορούν τον D7 περιλαμβάνεται η «καταγραφή δραστηριοτήτων όπως παράκτια έργα, βυθοκορήσεις, αντλήσεις πετρελαίου, υπεράκτιες ΑΠΕ και κατάρτιση μέτρων προστασίας από αυτές».

Επίσης, στο Πρόγραμμα Μέτρων αναφέρεται ότι η καλή περιβαλλοντική κατάσταση των θαλάσσιων υδάτων ως προς τις συγκεντρώσεις χημικών ρύπων (περιγραφέας D8) εξασφαλίζεται όταν:

- Οι συγκεντρώσεις των χημικών ρύπων στο νερό, σε περιοχές υψηλής δραστηριότητας, στα **ιζήματα** και σε οργανισμούς δεν ξεπερνούν επίπεδα για ετήσιους μέσους όρους και/ή μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις, **τα οποία είναι είτε κανονιστικά (καθορισμένα νομικά) ή αν δεν υπάρχουν τα προηγούμενα, βασίζονται σε τιμές αναφοράς για τα θαλάσσια ιζήματα και οργανισμούς των ελληνικών θαλασσών,**
- Οι συγκεντρώσεις των χημικών ρύπων στα ιζήματα και στους οργανισμούς δεν συμβάλλουν σε περιστατικά οξείας ρύπανσης ή μόλυνσης και στα επακόλουθα αποτελέσματά τους,
- Ο αριθμός των πετρελαιοκηλίδων και των παράνομων απορρίψεων ελαχιστοποιείται.

3 Οδηγία 2008/98/ΕΚ

Η ευρωπαϊκή Οδηγία 2008/98/ΕΚ (όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει) για τα απόβλητα, γνωστή και ως **Οδηγία Πλαίσιο για τα Απόβλητα**, ορίζει βασικές αρχές όπως **τί είναι απόβλητο**, ανάκτηση και διάθεση και θεσπίζει τις ουσιαστικές απαιτήσεις για τη διαχείριση των αποβλήτων και την υποχρέωση των κρατών μελών να καταρτίζουν σχέδια διαχείρισης αποβλήτων. Θεσπίζει επίσης βασικές αρχές, όπως η υποχρέωση διαχείρισης των αποβλήτων κατά τρόπο που να μην έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, η ενθάρρυνση της εφαρμογής της ιεράρχησης των αποβλήτων και, σύμφωνα με την αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει», η απαίτηση κατά την οποία το κόστος διάθεσης των αποβλήτων πρέπει να βαρύνει τον κάτοχο των αποβλήτων ή προηγούμενους κατόχους ή παραγωγούς του προϊόντος από το οποίο προέκυψαν τα απόβλητα.

Σύμφωνα με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ στη νομοθεσία και στην πολιτική για την πρόληψη και τη διαχείριση των αποβλήτων ισχύει ως τάξη προτεραιότητας η ακόλουθη ιεράρχηση όσον αφορά τα απόβλητα:

- α) πρόληψη,
- β) προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση,
- γ) ανακύκλωση,
- δ) άλλου είδους ανάκτηση, π.χ. ανάκτηση ενέργειας, και

ε) διάθεση.

Η Οδηγία σε σχέση με τις εργασίες διάθεσης των αποβλήτων αναφέρει ότι στις περιπτώσεις που δεν πραγματοποιείται ανάκτηση τα απόβλητα να υποβάλλονται σε ασφαλείς εργασίες διάθεσης που πληρούν τις διατάξεις για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος. Στις εργασίες διάθεσης περιλαμβάνεται και η κατηγορία D7 «Απόρριψη σε θάλασσα/ωκεανό συμπεριλαμβανομένης της ταφής στο θαλάσσιο βυθό».

Στο σκεπτικό ψήφισης της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ αναφέρεται ότι (21) Οι εργασίες διάθεσης οι οποίες συνίστανται στην απόρριψη σε θάλασσες και ωκεανούς, συμπεριλαμβανομένης της ταφής στον θαλάσσιο βυθό, ρυθμίζονται και από διεθνείς συμβάσεις, και ιδίως από τη Σύμβαση περί πρόληψης ρυπάνσεως της θάλασσας εξ απορρίψεως καταλοίπων και άλλων υλών, που έγινε στο Λονδίνο, στις 13 Νοεμβρίου 1972, και το Πρωτόκολλο αυτής του 1996, όπως τροποποιήθηκε το 2006.

Ειδική αναφορά στα ιζήματα γίνεται στο Άρθρο 2 (3) αυτής:

Με την επιφύλαξη των υποχρεώσεων που απορρέουν από άλλες σχετικές κοινοτικές νομοθετικές πράξεις, τα ιζήματα που επαναποθετούνται σε επιφανειακά ύδατα με σκοπό τη διαχείριση των υδάτων και των υδάτινων οδών ή την πρόληψη πλημμυρών ή την εκτέλεση εγγειοβελτιωτικών έργων ή τον μετριασμό των επιπτώσεων από πλημμύρες και ξηρασίες εξαιρούνται από το πεδίο εφαρμογής της παρούσας οδηγίας, εφόσον αποδειχθεί ότι τα ιζήματα δεν είναι επικίνδυνα.

Τα επικίνδυνα απόβλητα καθορίζονται στο Άρθρο 3(2) της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ [«επικίνδυνα απόβλητα»: τα απόβλητα που εμφανίζουν μια ή περισσότερες από τις επικίνδυνες ιδιότητες που αναφέρονται στο Παράρτημα III].

Επισημαίνεται ότι η εναρμόνιση της εθνικής νομοθεσίας με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ έγινε με το **N. 4042/2012** «Ποινική προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής»

Το ζήτημα της υπαγωγής των ιζημάτων στις πρόνοιες της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ αντιμετωπίζεται και στο Καθοδηγητικό έγγραφο «**Guidance on the interpretation of key provisions of Directive 2008/98/EC on waste**», σύμφωνα με το οποίο:

Το μη επικίνδυνο ίζημα βυθοκόρησης εξαιρείται από το πεδίο εφαρμογής της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ μόνο όταν τοποθετείται αλλού σε επιφανειακά ύδατα για τους σκοπούς (μόνο):

- διαχείρισης των υδάτων και των πλωτών οδών.
- πρόληψης των πλημμυρών.
- μετριασμού των επιπτώσεων των πλημμυρών και της ξηρασίας · ή
- ανάκτησης εδαφών.

Έτσι, η εξαίρεση για σκοπούς διαχείρισης υδάτων κ.λπ., δεν ισχύει για τη βυθοκόρηση αλλά για την επανατοποθέτηση του ιζήματος. Εάν τα ιζήματα χρησιμοποιούνται περαιτέρω εκτός των υδάτινων σωμάτων, δεν πληρούνται τα κριτήρια αποκλεισμού βάσει του άρθρου 2 παράγραφος 3 και εφαρμόζεται η νομοθεσία για τη διαχείριση αποβλήτων. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα ιζήματα πρέπει να είναι μη επικίνδυνα, λαμβάνοντας υπόψη τα κριτήρια του άρθρου 3 παράγραφος 2 της Οδηγίας.

Τα ιζήματα βυθοκόρησης που εμπίπτουν στο πλαίσιο εφαρμογής της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ σύμφωνα με την Απόφαση 2014/955/ΕΕ (για την τροποποίηση της απόφασης 2000/532/ΕΚ όσον αφορά τον κατάλογο των αποβλήτων σύμφωνα με την οδηγία 2008/98/ΕΚ) λαμβάνουν τους κάτωθι κωδικούς του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων:

17 05 05*	dredging spoil containing hazardous substances (μπάζα εκσκαφών που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες)
17 05 06	dredging spoil other than those mentioned in 17 05 05 (μπάζα εκσκαφών, εκτός εκείνων που αναφέρονται στο 17 05 05)

Όπως αναφέρεται και στις Κατευθυντήριες γραμμές «για τη διαχείριση του υλικού βυθοκόρησης στη θάλασσα» της Σύμβασης OSPAR υπάρχουν διαφορετικές προσεγγίσεις σε ευρωπαϊκό επίπεδο για το αν το «υλικό βυθοκόρησης» θεωρείται γενικά «απόβλητο» ή μόνο υπό ορισμένες συνθήκες, ανάλογα με την εθνική ερμηνεία της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ.

4 Σύμβαση για την Προστασία του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος και των Παρακτίων Περιοχών της Μεσογείου

Η Σύμβαση για την προστασία της Μεσογείου θαλάσσης από τη ρύπανση, η οποία στη συνέχεια μετονομάστηκε σε **Σύμβαση για την Προστασία του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος και των Παρακτίων Περιοχών της Μεσογείου (Σύμβαση της Βαρκελώνης)**, υπογράφηκε στις 16/2/1976 στη Βαρκελώνη.

Το **1995 η Σύμβαση** υπέστη αλλαγές, και έδωσε το έναυσμα για τη δημιουργία 7 Πρωτοκόλλων, τα οποία είναι:

- το τροποποιημένο Πρωτόκολλο για την πρόληψη και εξάλειψη της ρύπανσης της Μεσογείου θάλασσας από απόρριψη από πλοία και αεροσκάφη, ή από αποτέφρωση στη θάλασσα (Dumping Protocol),
- το τροποποιημένο Πρωτόκολλο σχετικά με τη συνεργασία για την πρόληψη της ρύπανσης από πλοία και, σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης, για την καταπολέμηση της ρύπανσης της Μεσογείου θάλασσας (Emergency Protocol),
- το τροποποιημένο Πρωτόκολλο για την προστασία της Μεσογείου θάλασσας από τη ρύπανση από χερσαίες πηγές και δραστηριότητες (Land-Based Sources Protocol),
- το τροποποιημένο Πρωτόκολλο σχετικά με τις ειδικά προστατευόμενες περιοχές και τη βιοποικιλότητα στη Μεσόγειο (Specially Protected Areas Protocol),
- το πρόσθετο Πρωτόκολλο για την προστασία της Μεσογείου θάλασσας από τη ρύπανση που προέρχεται από την εξερεύνηση και εκμετάλλευση της υφαλοκρηπίδας και του θαλάσσιου βυθού και του υπεδάφους του (Offshore Protocol),
- το πρόσθετο Πρωτόκολλο για την πρόληψη της ρύπανσης της Μεσογείου θάλασσας από τις διασυνοριακές μεταφορές επικίνδυνων αποβλήτων και τη διάθεσή τους (Hazardous Wastes Protocol), και τέλος,
- το πρόσθετο Πρωτόκολλο για την ολοκληρωμένη διαχείριση των παράκτιων περιοχών στη Μεσόγειο (Integrated Coastal Zone Management (ICZM) Protocol).

Τα συμβαλλόμενα μέρη της σύμβασης της Βαρκελώνης είναι **και οι 21 χώρες που συνορεύουν με τη Μεσόγειο, καθώς και η ΕΕ.**

Στην Ελλάδα, η **κύρωση της Σύμβασης της Βαρκελώνης**, έγινε με τον **Ν. 855/1978 «Περί κυρώσεως της υπογραφείσης εις Βαρκελώνην το 1976 Διεθνούς Συμβάσεως “περί προστασίας της Μεσογείου Θαλάσσης εκ της ρυπάνσεως”** μετά του συνημμένου εις αυτήν Παραρτήματος, ως και των Πρωτοκόλλων αυτής “περί προλήψεως ρυπάνσεως της Μεσογείου Θαλάσσης εκ της απορρίψεως ουσιών εκ των πλοίων και αεροσκαφών”, και “περί συνεργασίας δια την καταπολέμησιν ρυπάνσεως της Μεσογείου Θαλάσσης εκ πετρελαίου και άλλων επιβλαβών ουσιών” μετά των συνημμένων εις αυτά Παραρτημάτων» (ΦΕΚ 235/Α/1978). Επίσης, με το **Νόμο 3022/2002 (ΦΕΚ 144/Α/2002)** κυρώθηκαν οι τροποποιήσεις της Σύμβασης της Βαρκελώνης που υιοθετήθηκαν στις 10 Ιουνίου 1995 στη Βαρκελώνη.

Οι θαλάσσιες απορρίψεις ρυθμίζονται από το τροποποιημένο Πρωτόκολλο «για την πρόληψη και εξάλειψη της ρύπανσης της Μεσογείου θάλασσας από απόρριψη από πλοία και αεροσκάφη, ή από αποτέφρωση στη θάλασσα» (**Dumping Protocol**).

Η Ελλάδα έχει κυρώσει με Νόμο μόνο το Πρωτόκολλο του 1976 και όχι την τροποποίηση του 1995 με τον **N. 855/1978** (ΦΕΚ 235/Α/1978) «Περί κυρώσεως της υπογραφείσης εις Βαρκελώνην το 1976 Διεθνούς Συμβάσεως «περί προστασίας της Μεσογείου Θαλάσσης εκ της ρυπάνσεως» μετά του συνημμένου εις αυτήν Παραρτήματος, ως και των Πρωτοκόλλων αυτής «περί προλήψεως ρυπάνσεως της Μεσογείου Θαλάσσης εκ της απορρίψεως ουσιών εκ των πλοίων και αεροσκαφών», και «περί συνεργασίας δια την καταπολέμησιν ρυπάνσεως της Μεσογείου Θαλάσσης εκ πετρελαίου και άλλων επιβλαβών ουσιών» μετά των συνημμένων εις αυτά Παραρτημάτων».

Επίσης, οι τροποποιήσεις της Σύμβασης Βαρκελώνης και το τροποποιημένο Dumping Protocol εγκρίθηκαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση με την 1999/802/ΕΚ Απόφαση του Συμβουλίου της 22^{ας} Οκτωβρίου 1999, *σχετικά με την αποδοχή των τροποποιήσεων της σύμβασης για την προστασία της Μεσογείου Θαλάσσης από τη ρύπανση καθώς και του πρωτοκόλλου για την πρόληψη της ρύπανσης της Μεσογείου Θαλάσσης από τις βυθίσεις αποβλήτων που πραγματοποιούν τα πλοία και τα αεροσκάφη (σύμβαση της Βαρκελώνης).*

Η κοινή συνεδρίαση της επιστημονικής επιτροπής και της κοινωνικοοικονομικής επιτροπής που πραγματοποιήθηκε στην Αθήνα από τις 3 έως τις 7 Μαΐου 1993, ζήτησε από τη Γραμματεία να εκπονήσει κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με το Τμήμα Β του παραρτήματος Ι του πρωτοκόλλου “Dumping”. Στη συνέχεια, το τροποποιημένο κείμενο του πρωτοκόλλου “Dumping” που εγκρίθηκε από τα συμβαλλόμενα μέρη τον Ιούνιο του 1995, ζητούσε την κατάρτιση και την έγκριση κατευθυντήριων γραμμών για την απόρριψη υλικού βυθοκόρησης (άρθρο 6).

Το 1999 καταρτίστηκαν Κατευθυντήριες Γραμμές για τη διαχείριση του υλικού βυθοκόρησης (**GUIDELINES FOR THE MANAGEMENT OF DREDGED MATERIAL, UNEP(OCA)/MED IG.12/4, 5 October 1999**).

Βάσει του άρθρου 6 παράγραφος 2 του πρωτοκόλλου του 1995 (“Dumping”) η Γραμματεία επικαιροποίησε **το 2017** τις κατευθυντήριες γραμμές για τη διαχείριση των υλικών βυθοκόρησης που εγκρίθηκαν στη Μάλτα τον Οκτώβριο του 1999 [4, 5].

Η βασική αρχή που προκάλεσε τις κυριότερες αλλαγές σε σχέση με τις κατευθυντήριες γραμμές του 1999 είναι ότι το «Dumping» πρέπει να ελαχιστοποιείται όσο το δυνατόν περισσότερο και ότι οι επωφελείς χρήσεις και η διαχείριση της γης πρέπει να εξετάζονται πρωτίστως πριν από οποιαδήποτε απόφαση σχετικά με απόρριψη στη θάλασσα.

Η αρχή αυτή ενσωματώθηκε σε διάφορα στάδια της αξιολόγησης και διαχείρισης του υλικού βυθοκόρησης (μέρος Α), κυρίως στη διαδικασία λήψης αποφάσεων. Οι επικαιροποιημένες κατευθυντήριες γραμμές περιέχουν μια νέα ενότητα που πραγματεύεται τις βασικές ευεργετικές χρήσεις του βυθοκόρου υλικού στο νερό, στην ακτογραμμή και στην ξηρά. Παρέχουν επίσης πληροφορίες σχετικά με τις περιορισμένες τεχνολογίες διάθεσης και επεξεργασίας που πρέπει να εφαρμόζονται στο υλικό βυθοκόρησης προκειμένου να μειωθούν οι ποσότητες ή το επίπεδο μόλυνσης πριν από την απόρριψη. Σύμφωνα με την ίδια έννοια, παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τις βέλτιστες περιβαλλοντικές πρακτικές για την βυθοκόρηση και τη διαχείριση του υλικού βυθοκόρησης. Από την άποψη αυτή, οι κατευθυντήριες γραμμές αφορούν τις τεχνολογίες βυθοκόρησης και προβλέπουν ορισμένες καλές περιβαλλοντικές πρακτικές που πρέπει να

λαμβάνονται υπόψη με σκοπό την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων στα θαλάσσια και παράκτια οικοσυστήματα, την ελαχιστοποίηση του όγκου του υλικού βυθοκόρησης, τη βελτιστοποίηση της διαχείρισης των δράσεων βυθοκόρησης και τη βελτίωση της ποιότητας των ιζημάτων.

5 Σύμβαση περί προλήψεως ρυπάνσεως της θαλάσσης εξ απορρίψεως καταλοίπων και άλλων υλών

Η Σύμβαση «Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter» του 1972 (εν συντομία «**Σύμβαση Λονδίνου**») είναι μια από τις πρώτες παγκόσμιες συμβάσεις για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος από τις ανθρώπινες δραστηριότητες και έχει τεθεί σε ισχύ από το 1975. Στόχος της είναι να προωθήσει τον αποτελεσματικό έλεγχο όλων των πηγών θαλάσσιας ρύπανσης και να λάβει όλα τα εφαρμόσιμα μέτρα για την πρόληψη της ρύπανσης της θάλασσας από απόρριψη αποβλήτων και άλλων υλικών. Το 1996, συμφωνήθηκε το «**Πρωτόκολλο του Λονδίνου**» για τον περαιτέρω εκσυγχρονισμό της Σύμβασης και, τελικά, την αντικατάστασή της. Σύμφωνα με το Πρωτόκολλο, απαγορεύεται κάθε πρακτική απόρριψης (Dumping), με εξαίρεση τα πιθανά αποδεκτά απόβλητα στον λεγόμενο "αντίστροφο κατάλογο" (reverse list). Αυτός ο κατάλογος περιλαμβάνει τα εξής:

1. υλικό βυθοκόρησης
2. ιλύ λυμάτων
3. απόβλητα ψαριών
4. σκάφη και εξέδρες
5. αδρανές, ανόργανο γεωλογικό υλικό (π.χ. απόβλητα εξόρυξης)
6. οργανικό υλικό φυσικής προέλευσης
7. ογκώδη αντικείμενα που περιλαμβάνουν κυρίως σίδηρο, χάλυβα και σκυρόδεμα και
8. ρεύματα διοξειδίου του άνθρακα από διαδικασίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα για απομόνωση.

Το Πρωτόκολλο του Λονδίνου τέθηκε σε ισχύ στις 24 Μαρτίου 2006.

Στην Ελλάδα, η **κύρωση της Διεθνούς Σύμβασης του Λονδίνου**, έγινε με το Ν. 1147/1981 (ΦΕΚ 110/Α/1981) Περί κυρώσεως της υπογραφείσης εις Λονδίνο, Πόλιν του Μεξικού, Μόσχας και Ουάσιγκτων, το 1972 Διεθνούς Συμβάσεως «περί προλήψεως ρυπάνσεως της θαλάσσης εξ απορρίψεως καταλοίπων και άλλων υλών και άλλων τινών διατάξεων» και το ΠΔ 68/1995 (ΦΕΚ 48/Α/1995) Αποδοχή τροποποιήσεων των παραρτημάτων της Διεθνούς Σύμβασης 1972 «περί προλήψεως ρυπάνσεως της θαλάσσης εξ απορρίψεως καταλοίπων και άλλων υλών άλλων τινών διατάξεων». Η κύρωση του Πρωτοκόλλου δεν έχει γίνει από τη χώρα μέχρι σήμερα.

6 Κατευθυντήριες Γραμμές για τη διαχείριση του υλικού βυθοκόρησης

6.1 Γενικά

Κατευθυντήριες Γραμμές για τη διαχείριση του υλικού βυθοκόρησης σε χώρες της ΕΕ έχουν συνταχθεί στο πλαίσιο των ακόλουθων Συμβάσεων:

- Σύμβαση Λονδίνου. Οι πλέον πρόσφατες κατευθυντήριες γραμμές συντάχθηκαν το 2013.

- Σύμβαση για την Προστασία του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος και των Παρακτίων Περιοχών της Μεσογείου (Σύμβαση της Βαρκελώνης). Οι πλέον πρόσφατες κατευθυντήριες γραμμές συντάχθηκαν το 2017.
- Σύμβαση για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος του Βορειοανατολικού Ατλαντικού (Σύμβαση OSPAR). Οι πλέον πρόσφατες κατευθυντήριες γραμμές συντάχθηκαν το 2014 [3].
- Σύμβαση του Ελσίνκι για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος της περιοχής της Βαλτικής (Σύμβαση HELCOM). Οι πλέον πρόσφατες κατευθυντήριες γραμμές συντάχθηκαν το 2015.

Στο πλαίσιο των ανωτέρω Κατευθυντηρίων γραμμών τα υλικά της βυθοκόρησης αναγνωρίζονται ως μέρος του φυσικού κύκλου των ιζημάτων, τα οποία αποτελούν πολύτιμο φυσικό πόρο.

Κοινό σημείο όλων των ανωτέρω κατευθυντηρίων γραμμών είναι η κατάρτιση σε εθνικό επίπεδο «National Action List» και «National Action Levels»

National Action List - Εθνικός κατάλογος ενεργειών. Ο κατάλογος χρησιμοποιείται ως μηχανισμός διαλογής για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων και των συστατικών του υλικού βυθοκόρησης με ένα σύνολο κριτηρίων για συγκεκριμένες ουσίες. Θα πρέπει να χρησιμοποιείται για τη λήψη αποφάσεων αποφάσεις διαχείρισης, του υλικού βυθοκόρησης συμπεριλαμβανομένου του προσδιορισμού και της ανάπτυξης μέτρων ελέγχου των πηγών

National Action Levels – Εθνικά επίπεδα δράσης. Πρόκειται για επίπεδα συγκέντρωσης ενός συγκεκριμένου ρύπου κάτω από τα οποία υπάρχει δεν υπάρχει ιδιαίτερος προβληματισμός (κατώτερα NALs), ή πάνω από τα οποία υπάρχει προβληματισμός λόγω του αυξημένου κινδύνου ή αυξημένης πιθανότητας επιπτώσεων. Τα επίπεδα αυτά θα πρέπει να αντανakλούν την εμπειρία που έχει αποκτηθεί από τη συσχέτιση με δυνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ή το θαλάσσιο περιβάλλον. Μπορούν να αναπτυχθούν σε εθνική ή τοπική κλίμακα και στη βάση οριακών συγκεντρώσεων, βιολογικών αντιδράσεων, προτύπων ποιότητας περιβάλλοντος, εκτιμήσεων εισροών κλπ. Θα πρέπει να προέρχονται από μελέτες ιζημάτων με παρόμοιες γεωχημικές ιδιότητες με αυτά που πρόκειται να βυθοκορηθούν ή να απορριφθούν.

Οι ρύποι για τους οποίους κατ' ελάχιστον απαιτείται ο προσδιορισμός εθνικών επιπέδων δράσης είναι:

- ✓ Κάδμιο (Cd)
- ✓ Χρώμιο (Cr)
- ✓ Χαλκός (Cu)
- ✓ Μόλυβδος (Pb)
- ✓ Υδράργυρος (Hg)
- ✓ Νικέλιο (Ni)
- ✓ Ψευδάργυρος (Zn)
- ✓ Αρσενικό
- ✓ Συγγενείς ενώσεις πολυχλωροδιφαινυλίου (Σ PCB) IUPAC n. 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180.
- ✓ Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs). Σ PAH16 και/ή Σ PAH9 ως υποσύνολο του Σ PAH16 (κατ'ελάχιστον: anthracene, benzo[a]anthracene, benzo[ghi]perylene, benzo[a]pyrene, chrysene, fluoranthene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, pyrene, phenanthrene).

✓ Ενώσεις τρι-βουτυλοκαρσιτέρου (TBT) και των προϊόντων αποικοδόμησής τους.

Στις χώρες μέλη της ΕΕ λαμβάνονται υπόψη και τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος στα ιζήματα που προβλέπονται μέσω της Οδηγίας 2013/39/ΕΕ.

Οι κατευθυντήριες γραμμές προβλέπουν την **αξιολόγηση των χαρακτηριστικών** και της **σύνθεσης** του υλικού βυθοκόρησης, που περιλαμβάνει:

- το φυσικό χαρακτηρισμό των ιζημάτων (συνολική ποσότητα, μέθοδος βυθοκόρησης, προσδιορισμός κοκκομετρίας)
- το χημικό χαρακτηρισμό (προκειμένου να εκτιμηθούν οι επιπτώσεις αλλά και η χωρητικότητα του χώρου απόθεσης του υλικού βυθοκόρησης, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη τόσο η συνολική ποσότητα του υλικού όσο και ο αναμενόμενος ή πραγματικός ρυθμός διάθεσης)
- το βιολογικό χαρακτηρισμό. Οι βιολογικές δοκιμές (τοξικότητας, βιοσυσσώρευσης κλπ.) ενδέχεται να μην είναι απαραίτητες εάν ο προηγούμενος φυσικός και χημικός χαρακτηρισμός του υλικού και της περιοχής απόθεσης και οι διαθέσιμες βιολογικές πληροφορίες επιτρέπουν την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε επαρκή επιστημονική βάση.

Το υλικό μπορεί να εξαιρεθεί από το χημικό και βιολογικό χαρακτηρισμό όταν ένας προκαταρκτικός χαρακτηρισμός αποδείξει ότι δεν είναι ρυπασμένο και πληρούνται τα ακόλουθα κριτήρια:

- α) αποτελείται από προηγούμενως αδιατάρακτο γεωλογικό υλικό ·
- β) αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από άμμο, χαλίκι ή βράχο ·
- γ) Είναι κατάλληλο για επωφελείς χρήσεις και αποτελείται κυρίως από άμμο, χαλίκι ή όστρακα

Δεδομένου ότι οι ρύποι συγκεντρώνονται κυρίως στο λεπτόκοκκο κλάσμα (<2 mm) και ακόμη πιο συγκεκριμένα στο κλάσμα αργίλου (<2μm), η ανάλυση πρέπει κανονικά να διεξάγεται στο λεπτόκοκκο κλάσμα (<2 mm). Επίσης, προκειμένου να εκτιμηθεί ο πιθανός αντίκτυπος των επιπέδων ρύπων, είναι απαραίτητο να παρέχονται πληροφορίες σχετικά με:

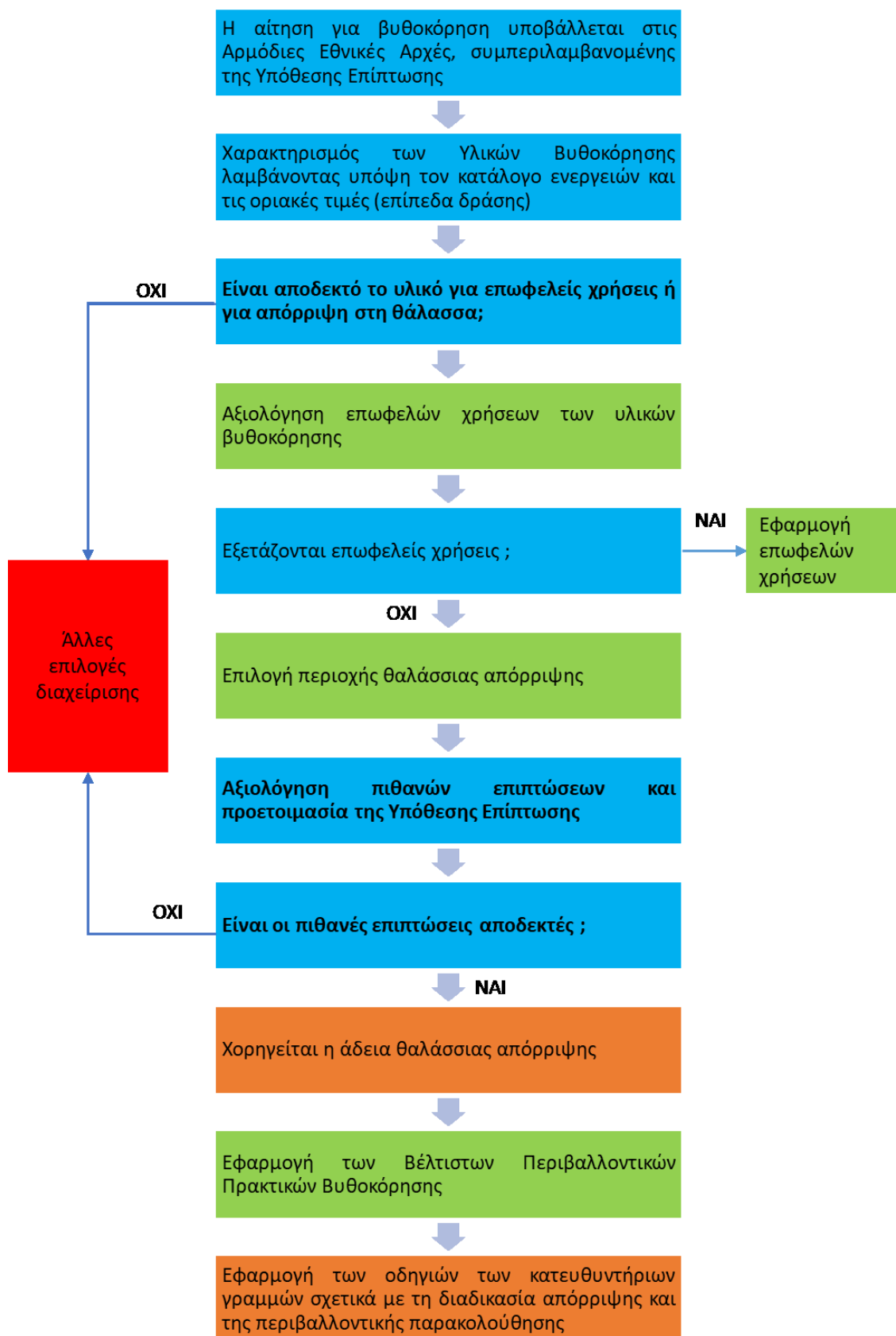
- α) κοκκομετρία (% άμμου, ιλύος, αργίλου) ·
- β) φορτίο οργανικής ύλης ·
- (γ) ξηρά ουσία (% στερεών).

[Στις περισσότερες περιπτώσεις η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων σχετίζεται με το μέγεθος των κόκκων. Γενικά όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το ιζημα και μεγαλύτερη η συγκέντρωση της οργανικής ύλης τόσο αυξάνει η πιθανότητα ρύπανσής του]

Ένα ακόμη κοινό σημείο όλων των ανωτέρω κατευθυντηρίων γραμμών είναι ότι η διάθεση στη θάλασσα γίνεται αφού εξετασθούν και οι άλλες επωφελείς χρήσεις των ιζημάτων.

Για να καθοριστούν οι όροι υπό τους οποίους μπορούν να εκδοθούν άδειες για την απόρριψη υλικού στη θάλασσά, οι Κατευθυντήριες Γραμμές προβλέπουν ότι τα συμβαλλόμενα μέρη θα πρέπει να αναπτύξουν σε εθνικό ή / και περιφερειακό επίπεδο, κατά περίπτωση, διαδικασία λήψης αποφάσεων (Εικόνα 6-1) για την

αξιολόγηση των ιδιοτήτων του υλικού και των συστατικών του, λαμβάνοντας υπόψη την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του θαλάσσιου περιβάλλοντος.



Εικόνα 6-1 Διαδικασία λήψης αποφάσεων των επικαιροποιημένων κατευθυντήριων γραμμών οδηγιών Σύμβασης Βαρκελώνης (2017)

Στη διαδικασία λήψης αποφάσεων, θα πρέπει να λαμβάνονται επίσης υπόψη οι τιμές υποβάθρου και ο

στόχους της διατήρησης του Καλού Οικολογικού Δυναμικού, είναι δυνατόν να καθοριστούν εθνικά ανώτερα και κατώτερα όρια τα οποία θα οδηγούν στις εξής περιπτώσεις:

- α) το υλικό που περιέχει συγκεκριμένους ρυπαντές ή που προκαλεί βιολογικές επιπτώσεις που υπερβαίνουν το σχετικό ανώτερο όριο θα πρέπει γενικά να θεωρείται ακατάλληλο για απόρριψη στη θάλασσα, εκτός αν υποστεί επεξεργασία ή υποστεί περιορισμένη διάθεση (το υλικό τοποθετείται σε κατάλληλη δομή συγκράτησης)
- β) το υλικό που περιέχει συγκεκριμένους ρυπαντές ή που προκαλεί βιολογικές επιπτώσεις κάτω από το σχετικό κατώτατο όριο πρέπει γενικά να θεωρείται ότι έχει χαμηλή περιβαλλοντική επίπτωση για απόρριψη στη θάλασσα ·
- γ) το υλικό μεσαίας ποιότητας θα πρέπει να υπόκειται σε λεπτομερέστερη εκτίμηση καταλληλότητας πριν από την για απόρριψη στη θάλασσα.

Επωφελείς Χρήσεις

- Στα ύδατα: Αποκατάσταση οικοτόπων με απευθείας διάθεση βυθοκορημάτων. Αξιοποίηση υλικού βυθοκόρησης σε αποκαταστάσεις υγροτόπων, παράκτιων οικοσυστημάτων, δημιουργία υπεράκτιων ύφαλων κλπ.
- Στην ακτογραμμή: Εμπλουτισμός παραλιών, σταθεροποίηση ακτογραμμής
- Στην ξηρά: Κάλυψη ΧΥΤΑ, αποκατάσταση ορυχείων κλπ. Διάθεση σε υδατοκαλλιέργειες, σε γεωργικές εκτάσεις κλπ. Παραγωγή προϊόντων κλπ.

6.2 Μεθοδολογίες αξιολόγησης και ταξινόμησης της ποιότητας των ιζημάτων στην Ισπανία, την Ιταλία και τη Γαλλία

Ακολούθως παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με τις μεθοδολογίες αξιολόγησης και ταξινόμησης της ποιότητας των ιζημάτων στην Ισπανία, την Ιταλία και τη Γαλλία, οι οποίες παρουσιάζονται ως παραδείγματα στο Κείμενο Κατευθυντηρίων γραμμών της Σύμβασης της Βαρκελώνης (2017) για τη διαχείριση του υλικού βυθοκόρησης στη Μεσόγειο θάλασσα.

Ιταλία

Τα Χημικά Επίπεδα L1 και L2 καταρτίζονται με ειδικά σχεδιασμένα σταθμισμένα κριτήρια, τα οποία εγκαταλείπουν την προσέγγιση pass-to-fail. Η ταξινόμηση των χημικών επιπέδων βασίζεται στην ανάπτυξη ενός πηλίκου χημικού κινδύνου (HQC) που λαμβάνει υπόψη την τυπολογία και τον αριθμό των παραμέτρων που υπερβαίνουν τα όρια των L1 και L2, το μέγεθος αυτών των υπερβάσεων και τον τύπο της μολυσματικής ουσίας (επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας της οδηγίας 2008/105/EK). Η ταξινόμηση της ποιότητας των ιζημάτων είναι η ενσωμάτωση χημικών και οικοτοξικολογικών ποσοστών κινδύνου. Γενικά, πάνω από το L2, δεν επιτρέπεται ποτέ η απόρριψη στη θάλασσα [5].

Πίνακας 6-1 Άνω και κάτω όρια που υιοθετήθηκαν από την Ιταλία

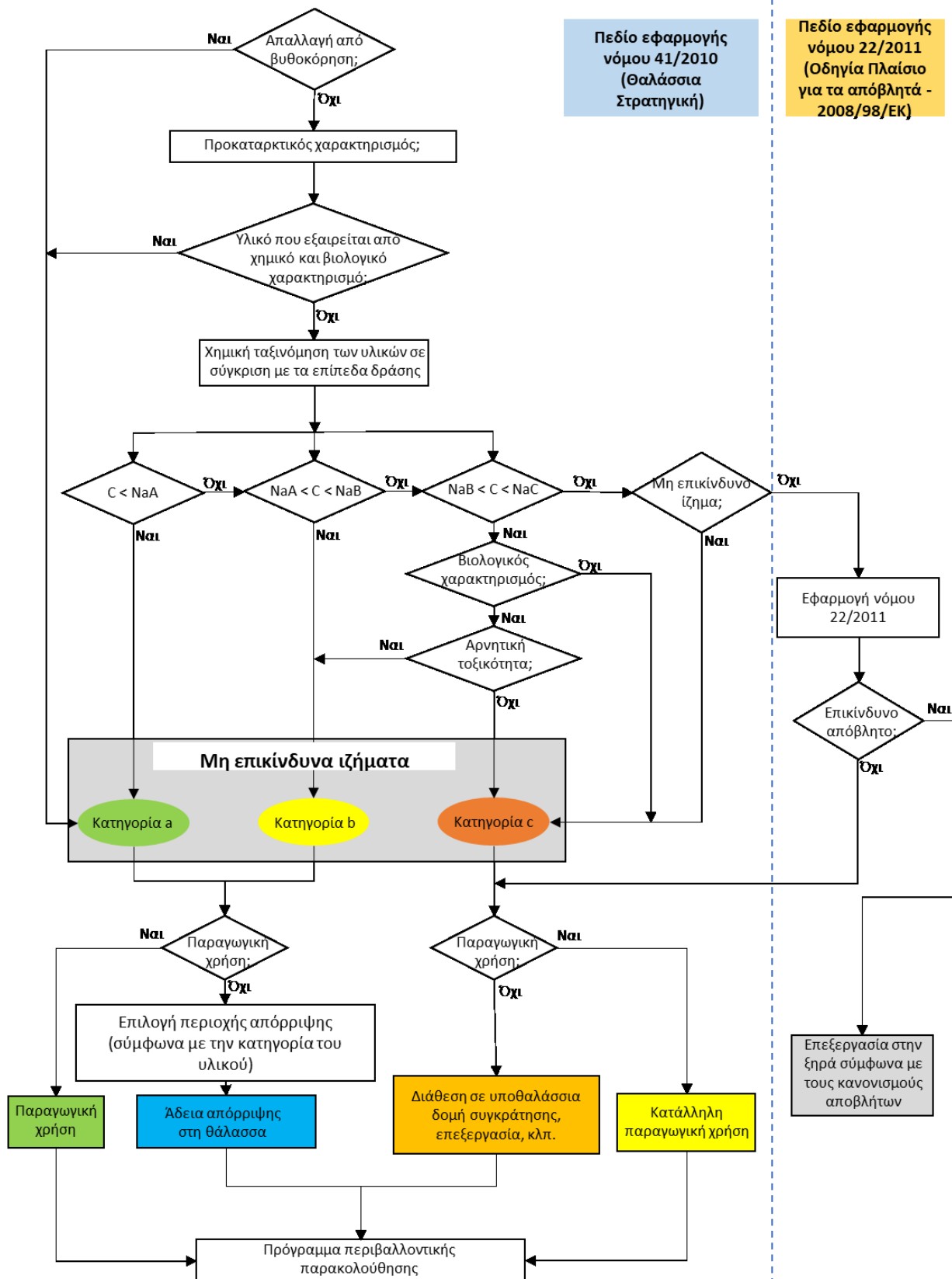
	L1	L2
Ιχνοστοιχεία mg/kg ξηρής μάζας		
Αρσενικό	12	20
Κάδμιο	0,3	0,8
Χρώμιο	50	150
Εξασθενές Χρώμιο	2	2
Χαλκός	40	52
Υδράργυρος	0,3	0,8
Νικέλιο	30	75
Μόλυβδος	30	70
Ψευδάργυρος	100	150
Οργανικοί ρύποι [μg/kg] ξηρής μάζας		
Ενώσεις τρι-βουτυλοκασιτέρου	5 (TBT)	72 (MBT, DBT, TBT)
Σ PCB (Sum 28, 52, 77, 81, 101, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 169, 180)	8	60
Σ 2,4'-4,4' DDD	0,8	7,8
Σ 2,4'-4,4' DDE	1,8	3,7
Σ 2,4'-4,4' DDT	1,0	4,8
Chlordane	2,3	4,8
Aldrin	0,2	10
Dieldrin	0,7	4,3
Endrin	2,7	10
a-HCH	0,2	10
b-HCH	0,2	10
γ-HCH (Lindane)	0,2	1,0
Heptachlor epoxide	0,6	2,7
HCB	0,4	50
Petroleum Hydrocarbon C>12	not available	50000
ΣPAHs16	900	4000
Anthracene	24	245
Benzo [a] anthracene	75	500

Αξιολόγηση ποιότητας ιζημάτων θαλάσσιας λιμενικής ζώνης ΟΛΠ Α.Ε βάσει υφιστάμενων μελετών/ερευνών

	L1	L2
Benzo [a]pyrene	30	100
Benzo[b] fluoranthene	40	500
Benzo [k] fluoranthene	20	500
Benzo[g,h,i]perylene	55	100
Crysene	108	846
Indenopyrene	70	100
Phenanthrene	87	544
Fluorene	21	144
Fluoranthene	110	1494
Naphtalene	35	391
Pyrene	153	1398
T.E. PCDD,PCDF and Like PCBs	2×10^{-3}	1×10^{-2}
Dioxin		

Ισπανία

Στην Ισπανία με βάση το πρόσφατο (2015) πλαίσιο χαρακτηρισμού και ταξινόμησης του υλικού βυθοκόρησης εφαρμόζεται η ακόλουθη διαδικασία λήψης αποφάσεων [5, 6, 7].



Εικόνα 6-2 Διάγραμμα ροής για τον χαρακτηρισμό των υλικών, την ταξινόμησή τους και τις δυνατότητες διαχείρισής τους σύμφωνα με τις Ισπανικές Κατευθυντήριες Γραμμές

Πίνακας 6-2 Οριακές τιμές ρυπαντών βάσει των οποίων επιλέγονται οι πρακτικές διαχείρισης στην Ισπανία

CONTAMINANT	N.A. A (Action level A) Limit for disposal at sea in restricted areas	N.A. B (Action level B) Limit for disposal at sea in case that bioassays are not conducted	N.A. C (Action level C) Limit for conducting bioassays
Hg (mg/kg)	0,35	0,71	2,84
Cd (mg/kg)	1,20	2,40	9,60
Pb (mg/kg)	80	218	600
Cu (mg/kg)	70	168	675
Zn (mg/kg)	205	410	1640
Cr (mg/kg)	140	340	1000
Ni (mg/kg)	30	63	234
As (mg/kg)	35	70	280
Σ 7 PCBs (mg/kg) [28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180]	0,05	0,18	0,54
Σ 9 PAHs (mg/kg) [Anthracene, Benzo(a)anthracene, Benzo(ghi)perylene, Benzo(a)pyrene, Chrysene, Fluoranthene, Indeno(1,2,3- cd)pyrene, Pyrene and Phenanthrene].	1,88	3,76	18,80
TBT (mg Sn/kg) (DBT and MBT)	0,05	0,20	1,0

Όλες οι συγκεντρώσεις αναφέρονται στο μη χονδρόκοκκο κλάσμα του ιζήματος (μικρότερο από 2 mm) και εκφρασμένο σε ξηρά ύλη

Σύμφωνα με το χημικό χαρακτηρισμό (και το βιολογικό αν γίνει) το υλικό βυθοκόρησης ταξινομείται σε 3 κατηγορίες:

- Κατηγορία Α: Η συγκέντρωση όλων των ρύπων είναι κάτω από το επίπεδο δράσης Α.
- Κατηγορία Β: Η συγκέντρωση όλων των ρύπων είναι κάτω από το επίπεδο δράσης Β ή το επίπεδο δράσης C (μόνο στην περίπτωση που διεξάγεται βιολογικός χαρακτηρισμός και τα αποτελέσματα υποδεικνύουν αρνητική τοξικότητα).
- Κατηγορία C: Η συγκέντρωση ενός ή περισσότερων ρύπων είναι πάνω από το επίπεδο δράσης C ή το επίπεδο δράσης Β στην περίπτωση που διεξάγεται βιολογικός χαρακτηρισμός και τα αποτελέσματα υποδεικνύουν θετική τοξικότητα). Το υλικό αυτό δεν επιτρέπεται να διατεθεί (ελεύθερα) στη θάλασσα και υπόκειται σε περιορισμό (σε υποθαλάσσια δομή), επεξεργασία ή διαχείριση επί ξηράς.

Χαρακτηρισμός του ιζήματος ως επικίνδυνο ή μη για τους σκοπούς εφαρμογής της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ

Μη επικίνδυνα χαρακτηρίζονται τα ιζήματα τα οποία πληρούν τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Οι συγκεντρώσεις ρύπων δεν υπερβαίνουν τα κατώτατα όρια που παρουσιάζονται στον ακόλουθο **πίνακα** με την ακόλουθη εξαίρεση: Τα ιζήματα που υπερβαίνουν τα κατώτατα όρια που καθορίζονται

στον πίνακα μόνο για το χαλκό και / ή τον ψευδάργυρο, χωρίς να υπερβαίνουν το ανώτατο κατώτατο όριο των 10.000 mg / kg, μπορούν να υπόκεινται σε έλεγχο της οικοτοξικότητάς τους. Εάν δεν είναι οικοτοξικά, αυτά τα ιζήματα θα θεωρούνται ως "μη επικίνδυνα".

2. Για εκείνα τα δείγματα στα οποία η συγκέντρωση περισσότερων του ενός ρύπων υπερβαίνει το επίπεδο δράσης C, πρέπει να αποδεικνύεται η μη οικοτοξικότητά τους σύμφωνα με τις μεθόδους και τα κριτήρια που ορίζονται στο ισπανικό Διάταγμα της 13^{ης} Οκτωβρίου 1989 σχετικά με τα τοξικά και επικίνδυνα απόβλητα - μέθοδοι χαρακτηρισμού.

Τα υλικά βυθοκόρησης που δεν πληρούν τις ανωτέρω προϋποθέσεις θα χαρακτηρίζονται σύμφωνα με το Παράρτημα III της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ, προκειμένου να χαρακτηριστούν ως επικίνδυνα ή μη απόβλητα.

Πίνακας 6-3 Οριακές τιμές προκειμένου να θεωρηθούν τα ιζήματα ως επικίνδυνα

Ρύπος	Συγκέντρωση
Hg (mg/kg)	17
Cd (mg/kg)	72
Pb (mg/kg)	1000
Cu (mg/kg)	2500
Zn (mg/kg)	1000
Cr (VI) (mg/kg)	1000
Ni (mg/kg)	1000
As (mg/kg)	1000
Σ 7 PCBs (mg/kg) [28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180]	4
Σ 9 PAHs (mg/kg) [Anthracene, Benzo(a)anthracene, Benzo(ghi)perylene, Benzo(a)pyrene, Chrysene, Fluoranthene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Pyrene and Phenanthrene].	110
TBT (mg Sn/kg) (TBT, DBT and MBT)	1,2
Hydrocarbons C10 – C40 (mg/kg)	2.500 (προσωρινή τιμή)

Γαλλία

Σύμφωνα με τη γαλλική νομοθεσία απαιτείται η αξιολόγηση της επίπτωσης της δραστηριότητας βυθοκόρησης στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η ποιότητα των θαλάσσιων ιζημάτων και των εκβολικών ιζημάτων ποταμών συγκρίνεται τα επίπεδα N1 και N2 (βλ. ακόλουθους πίνακες) και μπορούν να γίνουν ανεκτά τα ακόλουθα [5,8,9]:

Κάτω από το επίπεδο N1 => ο δυνητικός αντίκτυπος θεωρείται καταρχήν ουδέτερος ή αμελητέος, τα επίπεδα είναι "κανονικά" ή συγκρίσιμα με το περιβαλλοντικό υπόβαθρο.

Μεταξύ του επιπέδου N1 και του επιπέδου N2 => μπορεί να απαιτηθεί συμπληρωματική έρευνα ανάλογα με το εξεταζόμενο έργο και τον βαθμό υπέρβασης του επιπέδου N1.

Πέρα από το επίπεδο N2 => μια συμπληρωματική έρευνα είναι γενικά απαραίτητη επειδή σημαντικοί δείκτες υποδεικνύουν πιθανή αρνητική επίδραση του έργου.

Αυτά τα κατώτατα όρια, ακόμη και αν ξεπεραστούν, δεν απαγορεύουν απόλυτα την απόρριψη των ιζημάτων

στη θάλασσα. Εξετάζεται ο αριθμός των υπερβάσεων που διαπιστώθηκαν, τα επίπεδα υπέρβασης, και εάν οι υπερβάσεις αφορούν τοξικά στοιχεία.

Πίνακας 6-4 Επίπεδα 1 και 2 (ανάλυση κάτω από 2mm) – Γαλλία

Ρύπος	N1	N2
Ιχνοστοιχεία mg/kg ξηρής μάζας		
Αρσενικό	25	50
Κάδμιο	1,2	2,4
Χρώμιο	90	180
Χαλκός	45	90
Υδράργυρος	0,4	0,8
Νικέλιο	37	74
Μόλυβδος	100	200
Ψευδάργυρος	276	552
PCBs, TBT µg/kg ξηρής μάζας		
PCB 28	5	10
PCB 52	5	10
PCB 101	10	20
PCB 118	10	20
PCB 138	20	40
PCB 153	20	40
PCB 180	10	20
TBT	100	400
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί υδρογονάνθρακες µg/kg ξηρής μάζας		
Naphtalène	160	1130
Acénaphène	15	260
Acénaphylène	40	340
Fluorène	20	280
Anthracène	85	590
Phénanthrène	240	870
Fluoranthène	600	2850
Pyrène	500	1500
Benzo [a] anthracène	260	930
Chrysène	380	1590
Benzo [b] fluoranthène	400	900
Benzo [k] fluoranthène	200	400
Benzo [a] pyrène	430	1015
Di benzo [a,h] anthracène	60	160
Benzo [g,h,i] perylène	1.700	5.650
Indéno [1,2,3-cd] pyrène	1.700	5.650

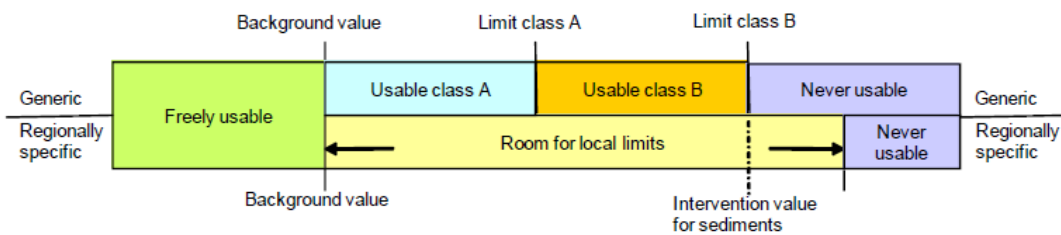
7 Οριακές τιμές συγκεντρώσεων ιζημάτων με βάση τους ολλανδικούς κανονισμούς

Στις 22 Δεκεμβρίου 2009 τέθηκε σε ισχύ ο ολλανδικός νόμος (Water Act) για τα ύδατα (σχετίζεται με την εφαρμογή της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ). Από τότε το τμήμα του ολλανδικού νόμου για την προστασία του εδάφους (Soil Protection Act) που αφορά σε αποκατάστασή αποκατάστασης δεν εφαρμόζεται πλέον στα ιζήματα. Με αυτή την αλλαγή, η ποιότητα των ίδιων των ιζημάτων δεν είναι πλέον στόχος όπως ήταν στην περίπτωση του ολλανδικού νόμου για την προστασία του εδάφους. Η διαχείριση των ιζημάτων εντάσσεται πλέον στη διαχείριση του υδατικού συστήματος, στο οποίο βρίσκεται το ίζημα και το οποίο και θεωρείται

αναπόσπαστο μέρος του.

Στο πλαίσιο της εφαρμογής του νόμου περί υδάτων, αναπτύχθηκε ένα πλαίσιο αξιολόγησης με το οποίο μπορεί κανείς να καθορίσει εάν τα ιζήματα εμποδίζουν την επίτευξη μιας συγκεκριμένης χημικής και οικολογικής ποιότητας, με βάση τους στόχους που προβλέπονται στα οικεία σχέδια διαχείρισης. Πρόκειται για το «Guidance Document for Sediment Assessment. Methods to determine to what extent the realization of water quality objectives of a water system is impeded by contaminated sediments»

Οι κανόνες μετεγκατάστασης και χρήσης βυθοκόρου υλικού σε υδατικά συστήματα καθορίζονται στο ολλανδικό διάταγμα και στον Ολλανδικό Κανονισμό για την ποιότητα του εδάφους (**Dutch Soil Quality Decree και Soil Quality Regulation**). Το διάταγμα για την ποιότητα του εδάφους κάνει διάκριση μεταξύ ενός γενικού και ενός ειδικού πλαισίου. Το γενικό πλαίσιο καθορίζει κριτήρια ποιότητας για τη χρήση και τη μετεγκατάσταση του υλικού βυθοκόρησης. Η αρμόδια αρχή νερού μπορεί να αποφασίσει μια «τοπική» πολιτική η οποία θα περιλαμβάνει «τοπικά όρια» για τη μετεγκατάσταση ή τη χρήση των υλικών βυθοκόρησης που είναι υψηλότερα ή χαμηλότερα από την οριακή τιμή παρέμβασης που εφαρμόζεται για τα θαλάσσια και μεταβατικά ύδατα. Προϋπόθεση για μια περιφερειακή ειδική πολιτική είναι ότι η ποιότητα των ιζημάτων σε τοπικό επίπεδο ή κλίμακα δεν μπορεί να υποβαθμιστεί **[10]**.



Στον ακόλουθο πίνακα δίδονται οι οριακές τιμές για την εφαρμογή υλικού βυθοκόρησης σε αλμυρά νερά με βάση τον Ολλανδικό Κανονισμό του 2007 (Άρθρο 4.2.1 και Πίνακας 2 Παραρτήματος Β) [11] και σύμφωνα με το σχετικό Έγγραφο Καθοδήγησης [12].

Πίνακας 7-1 Πρότυπα για τη διάθεση υλικού βυθοκόρησης σε αλμυρά επιφανειακά ύδατα

Παράμετρος	mg/kg ξηρής μάζας
Αρσενικό	29
Κάδμιο	4
Χρώμιο	120
Χαλκός	60
Υδράργυρος	1,2
Μόλυβδος	110
Νικέλιο	45
Ψευδάργυρος	365
Σ 10 PAHS Σ [naphthalene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, chrysene, benzo (a) anthracene, benzo (a) pyrene, benzo (k) fluoranthene, indeno (1,2,3cd) pyrene, benzo (ghi) perylene].	8
HCB	0,02
Σ 7PCB [28, 52, 101, 118, 153, 180]	0,1
Σ DDD, DDE, DDT	0,02
TBT	250 μg Sn/kg ξηρής μάζας ή 1150 μg Sn/kg ξηρής μάζας (αναλόγως της περιοχής)
Πετρελαιοειδή	1.250

Κατά τον έλεγχο των τιμών στον ανωτέρω πίνακα, τα επίπεδα έως δύο μετρημένων ουσιών μπορεί να είναι κατά 50% υψηλότερα από τις μέγιστες τιμές διασποράς στο αλμυρό νερό. Οι ουσίες προτεραιότητας και τα PCBs εξαιρούνται από τη δυνατότητα αυτή.

8 Διαθέσιμα στοιχεία ποιότητας ιζημάτων

Τα διαθέσιμα στοιχεία αξιολόγησης της ποιότητας των θαλάσσιων ιζημάτων του λιμένα Πειραιά προέρχονται από μελέτες και ερευνητικές εργασίες, οι οποίες έχουν εκπονηθεί για λογαριασμό του ΟΛΠ ΑΕ, στο αντικείμενο των οποίων είχε συμπεριληφθεί η δειγματοληψία και η εργαστηριακή ανάλυση. Οι μελέτες αυτές έχουν ως κάτωθι:

- M-1.** «Φυσικοχημικός και τοξικολογικός χαρακτηρισμός ιζημάτων Λιμένα Πειραιά», η οποία εκπονήθηκε από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Σεπτέμβριος 2006) με επιστημονική υπεύθυνο την Καθηγήτρια Αλεξάνδρα Κατσίρη
- M-2.** «Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων Λιμένα Πειραιά», η οποία εκπονήθηκε από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Δεκέμβριος 2010) με επιστημονική υπεύθυνο την Καθηγήτρια Αλεξάνδρα Κατσίρη
- M-3.** «Έκθεση αποτελεσμάτων αναλύσεων πέντε (5) δειγμάτων ιλυώδους υλικού πυθμένος του έργου: Κατασκευή νέου κρηπιδότοιχου εξυπηρέτησης κρουαζιερόπλοιων περιοχής Αγ. Νικολάου Κεντρικού Λιμένα Πειραιά», η οποία εκπονήθηκε από τον Τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ιούλιος 2012) με επιστημονική υπεύθυνο τον Καθηγητή Απόστολο Βλυσίδη.
- M-4.** «Δειγματοληψία και ανάλυση δειγμάτων ιλυώδους υλικού πυθμένος του έργου: Κατασκευή νέου κρηπιδότοιχου εξυπηρέτησης κρουαζιερόπλοιων περιοχής Αγίου Νικολάου Κεντρικού Λιμένα Πειραιά», Ελληνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών, (Ιούλιος 2012)
- M-5.** «Παροχή υπηρεσιών συμβούλου για την υποβοήθηση του ΟΛΠ στην παρακολούθηση και αξιολόγηση της ποιοτικής κατάστασης του παράκτιου του λιμένος Πειραιώς υδάτινου περιβάλλοντος», η οποία εκπονήθηκε από τον Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Φεβρουάριος 2014) με επιστημονική υπεύθυνο τον Καθηγητή Ανδρέα Ανδρεαδάκη.
- M-6.** Επικαιροποίηση δειγματοληψίας και ανάλυσης δειγμάτων ιλυώδους υλικού πυθμένος του έργου: Κατασκευή νέου κρηπιδότοιχου εξυπηρέτησης κρουαζιερόπλοιων περιοχής Αγίου Νικολάου Κεντρικού Λιμένα Πειραιά», Ελληνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών, (Ιούλιος 2014).
- M-7.** «Ανάλυση και χαρακτηρισμός ιζημάτων και νερών στη λιμενική περιοχή αρμοδιότητας ΟΛΠ ΑΕ» η οποία εκπονήθηκε από το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ με επιστημονική υπεύθυνο την Καθηγήτρια Αγγ. Μουτσάτσου (Φεβρουάριος 2018).
- M-8.** «Δοκιμές εκπλυσιμότητας & Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Βυθοκορημάτων στην περιοχή της Επέκτασης του Επιβατικού Λιμένα Πειραιά», η οποία εκπονήθηκε από το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ με επιστημονική υπεύθυνο την Καθηγήτρια Αγγ. Μουτσάτσου (Δεκέμβριος 2017).
Η μελέτη είχε ως αντικείμενο την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό ιζημάτων και νερών στη λιμενική περιοχή του εμπορικού λιμένα του ΟΛΠ στο Ν.Ικόνιο, περιοχή στην οποία είχαν προσωρινά βυθοκορημάτα από τα έργα εκβάθυνσης του επιβατικού σταθμού του λιμένα Πειραιώς στη θέση Άγιος Νικόλαος.

Ακολούθως δίνονται συνοπτικά στοιχεία για τις θέσεις και τις ημερομηνίες δειγματοληψιών.

Πίνακας 8-1 Θέσεις δειγματοληψιών ιζημάτων

Μελέτη	Ίδρυμα/Καθηγητής/Ετος	Θέση	Ημερομηνία	X	Y
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	1 (24)	Ιουν-06	468.331	4.199.853
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	24	Απρ-06	468.331	4.199.853
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	2 (22)	Ιουν-06	467.975	4.199.873
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	4 (17)	Ιουν-06	468.034	4.199.353
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	17	Απρ-06	468.034	4.199.353
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	5	Απρ-06	468.288	4.199.407
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	5	Ιουν-06	468.288	4.199.407
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	7	Ιουν-06	467.719	4.199.194
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	10	Απρ-06	467.180	4.199.212
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	13	Απρ-06	466.627	4.198.534
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	45	Απρ-06	462.878	4.198.641
M1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	50	Απρ-06		
M2	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2010	3	Νοε-10	468.322	4.199.402
M2	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2010	18	Νοε-10	468.388	4.199.393
M2	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2010	22	Νοε-10	468.014	4.199.625
M2	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2010	24	Νοε-10	468.348	4.199.853
M3	ΕΜΠ/ΒΛΥΣΙΔΗΣ/2012	Δείγμα 1	Ιουν-12	468.262	4.199.005
M3	ΕΜΠ/ΒΛΥΣΙΔΗΣ/2012	Δείγμα 2	Ιουν-12	468.199	4.198.953
M3	ΕΜΠ/ΒΛΥΣΙΔΗΣ/2012	Δείγμα 3	Ιουν-12	468.219	4.198.979
M3	ΕΜΠ/ΒΛΥΣΙΔΗΣ/2012	Δείγμα 4	Ιουν-12	468.138	4.198.935
M3	ΕΜΠ/ΒΛΥΣΙΔΗΣ/2012	Δείγμα 5	Ιουν-12	468.081	4.198.908
M4	ΕΛΚΕΘΕ/2012	OLP12_1	Ιουν-12	468.262	4.199.005
M4	ΕΛΚΕΘΕ/2012	OLP12_2	Ιουν-12	468.199	4.198.953
M4	ΕΛΚΕΘΕ/2012	OLP12_3	Ιουν-12	468.219	4.198.979
M4	ΕΛΚΕΘΕ/2012	OLP12_4	Ιουν-12	468.138	4.198.935
M4	ΕΛΚΕΘΕ/2012	OLP12_5	Ιουν-12	468.081	4.198.908
M5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	3	Νοε-13	468.090	4.199.634
M5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	9	Νοε-13	467.419	4.199.261
M5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	11	Νοε-13	466.975	4.198.872
M5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	15	Νοε-13	467.152	4.198.839
M5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	18	Νοε-13	468.200	4.199.086
M5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	24	Νοε-13	468.329	4.199.866
M5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	30	Νοε-13	465.503	4.200.900
M5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	41	Νοε-13	461.176	4.201.015
M5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	43	Νοε-13	461.099	4.199.704
M5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	Π2	Νοε-13	466.411	4.198.934
M6	ΕΛΚΕΘΕ/2014	OLP14_1	Φεβ-14	467.237	4.199.153
M6	ΕΛΚΕΘΕ/2014	OLP14_2	Φεβ-14	467.081	4.199.037
M6	ΕΛΚΕΘΕ/2014	OLP14_3	Φεβ-14	466.899	4.198.942
M6	ΕΛΚΕΘΕ/2014	OLP14_4	Φεβ-14	466.791	4.198.902
M7	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2017	Ι1α	Οκτ-17	463.001	4.200.922
M7	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2017	Ι1β	Οκτ-17	463.001	4.200.922
M7	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2017	Ι2α	Οκτ-17	462.981	4.200.916
M7	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2017	Ι2β	Οκτ-17	462.981	4.200.916
M7	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2017	Ι3	Οκτ-17	462.874	4.200.991
M8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D1A	Νοε-17	466.510	4.198.458
M8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D2A	Νοε-17	466.574	4.198.205
M8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D3A	Νοε-17	466.377	4.198.073
M8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D4A	Νοε-17	466.239	4.198.348
M8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D5A	Νοε-17	466.403	4.197.923
M8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D6A	Νοε-17	466.737	4.198.000

9 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων Μελετών Μ-1έως Μ-8

Κοινός τόπος των μελετών Μ-1, Μ-2, Μ-3, Μ-7 και Μ-8 είναι ο έλεγχος ως προς τα κριτήρια που θέτει η Απόφαση 2003/33/ΕΚ «για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το Παράρτημα ΙΙ της Οδηγίας 1999/31/ΕΚ».

Για τις λοιπές αναλύσεις ως προς το περιεχόμενο των ιζημάτων σε βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις παρατηρείται μεγάλη ανομοιογένεια ως προς τη μέθοδο ανάλυσης και τις οριακές τιμές στις οποίες βασίζεται η σύγκριση και τα συμπεράσματα ποικίλουν. Τα συμπεράσματα των μελετών συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα και παρουσιάζονται στις εικόνες του Παραρτήματος Α. Στο Παράρτημα Β παρατίθενται οι προαναφερόμενες μελέτες Μ-1 έως Μ-8.

Πίνακας 9-1 Σύνοψη διαθέσιμων μελετών αξιολόγησης ποιότητας ιζημάτων

Μελέτη	ΙΔΡΥΜΑ/ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ/ΕΤΟΣ	Θέση	Ημερομηνία	Απόφαση 2003/33/ΕΚ	Γενικά Συμπεράσματα
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	1 (24)	Ιουν-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	24	Απρ-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	2 (22)	Ιουν-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	4 (17)	Ιουν-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	17	Απρ-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	5	Απρ-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	5	Ιουν-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	7	Ιουν-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	10	Απρ-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	13	Απρ-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	45	Απρ-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-1	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2006	50	Απρ-06	Μη επικίνδυνα	Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
M-2	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2010	3	Νοε-10	Αδρανή	Δεν παρουσιάζουν κανένα κίνδυνο τοξικότητας από την έκλυση βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον στην περίπτωση που θα διατεθούν στη θάλασσα.
M-2	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2010	18	Νοε-10	Αδρανή	Δεν παρουσιάζουν κανένα κίνδυνο τοξικότητας από την έκλυση βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο

Μελέτη	ΙΔΡΥΜΑ/ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ/ΕΤΟΣ	Θέση	Ημερομηνία	Απόφαση 2003/33/ΕΚ	Γενικά Συμπεράσματα
					περιβάλλον στην περίπτωση που θα διατεθούν στη θάλασσα.
M-2	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2010	22	Νοε-10	Αδρανή	Δεν παρουσιάζουν κανένα κίνδυνο τοξικότητας από την έκλυση βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον στην περίπτωση που θα διατεθούν στη θάλασσα.
M-2	ΕΜΠ/ΚΑΤΣΙΡΗ/2010	24	Νοε-10	Αδρανή	Δεν παρουσιάζουν κανένα κίνδυνο τοξικότητας από την έκλυση βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον στην περίπτωση που θα διατεθούν στη θάλασσα.
M-3	ΕΜΠ/ΒΛΥΣΙΔΗΣ/2012	Δείγμα 1	Ιουν-12	Μεταξύ ορίων αδρανών και μη επικίνδυνων αποβλήτων	Δυνατή η χερσαία απόθεση μόνο εφόσον πραγματοποιηθεί κατάλληλη επεξεργασία ως προς τις παραμέτρους Cl, TDS και TOC. Δυνατή η υποθαλάσσια απόθεση με εγκιβωτισμό λόγω συγκεντρώσεων SO ₄
M-3	ΕΜΠ/ΒΛΥΣΙΔΗΣ/2012	Δείγμα 2	Ιουν-12	Μεταξύ ορίων αδρανών και μη επικίνδυνων αποβλήτων	Δυνατή η χερσαία απόθεση μόνο εφόσον πραγματοποιηθεί κατάλληλη επεξεργασία ως προς τις παραμέτρους Cl, TDS και TOC. Δυνατή η υποθαλάσσια απόθεση με εγκιβωτισμό λόγω συγκεντρώσεων SO ₄
M-3	ΕΜΠ/ΒΛΥΣΙΔΗΣ/2012	Δείγμα 3	Ιουν-12	Μεταξύ ορίων αδρανών και μη επικίνδυνων αποβλήτων	Δυνατή η χερσαία απόθεση μόνο εφόσον πραγματοποιηθεί κατάλληλη επεξεργασία ως προς τις παραμέτρους Cl, TDS και TOC. Δυνατή η υποθαλάσσια απόθεση με εγκιβωτισμό λόγω συγκεντρώσεων SO ₄
M-3	ΕΜΠ/ΒΛΥΣΙΔΗΣ/2012	Δείγμα 4	Ιουν-12	Μεταξύ ορίων αδρανών και μη επικίνδυνων αποβλήτων	Δυνατή η χερσαία απόθεση μόνο εφόσον πραγματοποιηθεί κατάλληλη επεξεργασία ως προς τις παραμέτρους Cl, TDS και TOC. Δυνατή η υποθαλάσσια απόθεση με εγκιβωτισμό λόγω συγκεντρώσεων SO ₄

Μελέτη	ΙΔΡΥΜΑ/ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ/ΕΤΟΣ	Θέση	Ημερομηνία	Απόφαση 2003/33/ΕΚ	Γενικά Συμπεράσματα
M-3	ΕΜΠ/ΒΛΥΣΙΔΗΣ/2012	Δείγμα 5	Ιουν-12	Μεταξύ ορίων αδρανών και μη επικίνδυνων αποβλήτων	Δυνατή η χερσαία απόθεση μόνο εφόσον πραγματοποιηθεί κατάλληλη επεξεργασία ως προς τις παραμέτρους Cl, TDS και TOC. Δυνατή η υποθαλάσσια απόθεση με εγκιβωτισμό λόγω συγκεντρώσεων SO ₄
M-4	ΕΛΚΕΘΕ/2012	OLP12_1	Ιουν-12	-	Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται
M-4	ΕΛΚΕΘΕ/2012	OLP12_2	Ιουν-12	-	Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται
M-4	ΕΛΚΕΘΕ/2012	OLP12_3	Ιουν-12	-	Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται
M-4	ΕΛΚΕΘΕ/2012	OLP12_4	Ιουν-12	-	Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται
M-4	ΕΛΚΕΘΕ/2012	OLP12_5	Ιουν-12	-	Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται
M-5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	3	Νοε-13	-	Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
M-5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	9	Νοε-13	-	Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
M-5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	11	Νοε-13	-	Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
M-5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	15	Νοε-13	-	Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
M-5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	18	Νοε-13	-	Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
M-5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	24	Νοε-13	-	Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
M-5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	30	Νοε-13	-	Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
M-5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	41	Νοε-13	-	Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
M-5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	43	Νοε-13	-	Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
M-5	ΕΜΠ/ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ/2014	Π2	Νοε-13	-	Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
M-6	ΕΛΚΕΘΕ/2014	OLP14_1	Φεβ-14	-	Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται. Η προσωρινή ή μόνιμη εναπόθεση των βυθοκορημάτων στα βαθύτερα τμήματα του Προλιμένα (βάθη νερού μεγαλύτερα των 20 m) είναι εφικτή, αφού η ποιότητα των επιφανειακών ιζημάτων της περιοχής είναι υποδεέστερη αυτής των βυθοκορημάτων.
M-6	ΕΛΚΕΘΕ/2014	OLP14_2	Φεβ-14	-	Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται. Η προσωρινή ή μόνιμη εναπόθεση των βυθοκορημάτων στα βαθύτερα τμήματα του Προλιμένα (βάθη νερού μεγαλύτερα των 20 m) είναι εφικτή, αφού η ποιότητα των επιφανειακών

Μελέτη	ΙΔΡΥΜΑ/ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ/ΕΤΟΣ	Θέση	Ημερομηνία	Απόφαση 2003/33/ΕΚ	Γενικά Συμπεράσματα
					ιζημάτων της περιοχής είναι υποδεέστερη αυτής των βυθοκορημάτων.
M-6	ΕΛΚΕΘΕ/2014	OLP14_3	Φεβ-14	-	Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται. Η προσωρινή ή μόνιμη εναπόθεση των βυθοκορημάτων στα βαθύτερα τμήματα του Προλιμένα (βάθη νερού μεγαλύτερα των 20 m) είναι εφικτή, αφού η ποιότητα των επιφανειακών ιζημάτων της περιοχής είναι υποδεέστερη αυτής των βυθοκορημάτων.
M-6	ΕΛΚΕΘΕ/2014	OLP14_4	Φεβ-14	-	Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται. Η προσωρινή ή μόνιμη εναπόθεση των βυθοκορημάτων στα βαθύτερα τμήματα του Προλιμένα (βάθη νερού μεγαλύτερα των 20 m) είναι εφικτή, αφού η ποιότητα των επιφανειακών ιζημάτων της περιοχής είναι υποδεέστερη αυτής των βυθοκορημάτων.
M-7	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2017	I1α	Οκτ-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Η προσωρινή απόθεση βυθοκορημάτων δεν προκάλεσε περαιτέρω ρύπανση στα ιζήματα και το θαλάσσιο περιβάλλον
M-7	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2017	I1β	Οκτ-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Η προσωρινή απόθεση βυθοκορημάτων δεν προκάλεσε περαιτέρω ρύπανση στα ιζήματα και το θαλάσσιο περιβάλλον
M-7	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2017	I2α	Οκτ-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Η προσωρινή απόθεση βυθοκορημάτων δεν προκάλεσε περαιτέρω ρύπανση στα ιζήματα και το θαλάσσιο περιβάλλον
M-7	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2017	I2β	Οκτ-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Η προσωρινή απόθεση βυθοκορημάτων δεν προκάλεσε περαιτέρω ρύπανση στα ιζήματα και το θαλάσσιο περιβάλλον
M-7	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2017	I3	Οκτ-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Η προσωρινή απόθεση βυθοκορημάτων δεν προκάλεσε περαιτέρω ρύπανση στα ιζήματα και το θαλάσσιο περιβάλλον

Μελέτη	ΙΔΡΥΜΑ/ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ/ΕΤΟΣ	Θέση	Ημερομηνία	Απόφαση 2003/33/ΕΚ	Γενικά Συμπεράσματα
M-8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D1A	Νοε-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Δυνατή η θαλάσσια διάθεση
M-8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D2A	Νοε-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Δυνατή η θαλάσσια διάθεση
M-8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D3A	Νοε-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Δυνατή η θαλάσσια διάθεση
M-8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D4A	Νοε-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Δυνατή η θαλάσσια διάθεση
M-8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D5A	Νοε-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Δυνατή η θαλάσσια διάθεση
M-8	ΕΜΠ/ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ/2018	D6A	Νοε-17	Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα Cl & TDS	Δυνατή η θαλάσσια διάθεση

10 Μελέτη Πανεπιστημίου Πατρών 2023

10.1 Εισαγωγή

Το 2022 ο ΟΛΠ Α.Ε ανέθεσε στο Πανεπιστήμιο Πατρών τη μελέτη με τίτλο, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ , 2023, με στόχο τον λεπτομερή ποιοτικό έλεγχο και αξιολόγηση των υλικών βυθοκόρησης εντός του επιβατικού-κεντρικού λιμένα καθώς και της περιοχής της νότιας επέκτασης. Η μελέτη δεν παρατίθεται, λόγω μεγέθους αυτούσια ωστόσο απόσπασμα αυτής (κεφ. 1,2-Περιοχή Μελέτης-,3-Σχεδιασμός Έρευνας- και 7-Σμπεράσματα και Τελική Αξιολόγηση-) παρατίθεται στο Παράρτημα της παρούσας.

Στη μελέτη παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δειγματοληπτικών αποστολών, των γεωφυσικών διασκοπήσεων καθώς και των ιζηματολογικών και γεωχημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα πυθμένα των ζωνών βυθοκόρησης του κεντρικού λιμένα του Πειραιά και της περιοχής επέκτασης της νότιας προβλήτας. Τα αποτελέσματα της έρευνας οδήγησαν στον ποιοτικό έλεγχο των ιζημάτων στις ζώνες βυθοκόρησης, και συγκεκριμένα:

- > Στον καθορισμό του πάχους και της γεωγραφικής έκτασης των πρόσφατων, χαλαρών ιζημάτων εντός του κεντρικού λιμένα στα οποία θα πραγματοποιηθεί η εκσκαφή.
- > Στην λιθολογική ταξινόμηση και εκτίμηση των φυσικών χαρακτηριστικών τόσο στα επιφανειακά ιζήματα του πυθμένα, όσο και στις υποεπιφανειακές ιζηματογενείς ενότητες.
- > Στον χαρακτηρισμό και την κατάταξη των ιζημάτων που πρόκειται να εκσκαφτούν σύμφωνα με τις **επικαιροποιημένες κατευθυντήριες γραμμές για την Διαχείριση Υλικών Βυθοκόρησης, της απόφασης IG.23/12 της 20^{ης} Συνόδου των Μερών της Σύμβασης της Βαρκελώνης, 20-Δεκ-2017 (Updated Guidelines on Management of Dredged Materials, COP20 20-Dec-2017 - Decision IG.23/12)**. Ο χαρακτηρισμός των ιζημάτων βασιζόμενος στα κριτήρια που αναφέρονται στην παραπάνω σύμβαση, οδηγεί τελικά στην βέλτιστη επιλογή διαχείρισης των βυθοκορημάτων από τον φορέα υλοποίησης (Ο.Λ.Π.)

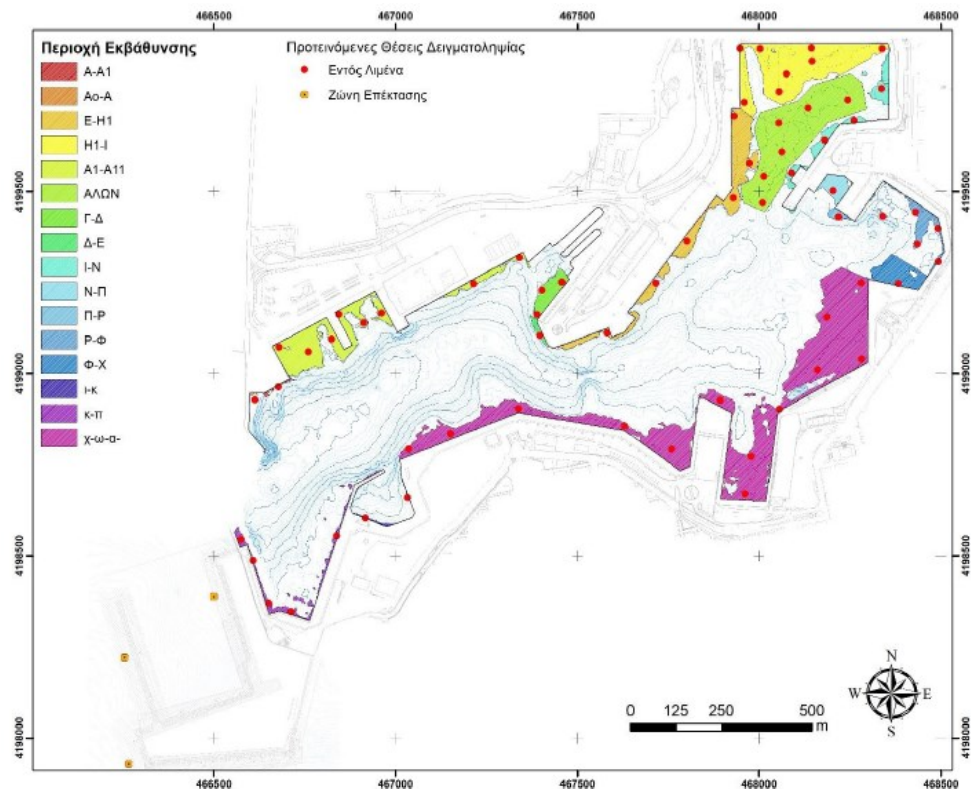
10.2 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η περιοχή μελέτης εκτείνεται σε **16 υποπεριοχές με συνολική έκταση 280.845 m²**, οι οποίες έχουν ορισθεί ως προτεινόμενες ζώνες βυθοκόρησης. Σε αυτές προστίθεται και η περιοχή επέκτασης της νότιας προβλήτας (όνομα ζώνης: Εξωτερική Νότια). Τα χαρακτηριστικά κάθε ζώνης καθώς και το εκτιμώμενο βάθος βυθοκόρησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.1 σύμφωνα με τα στοιχεία του Ο.Λ.Π. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται ο αριθμός των προτεινόμενων δειγματοληψιών ανά ζώνη βυθοκόρησης. Επιπλέον, η θέση και η έκταση κάθε ζώνης καθώς και οι θέσεις των προτεινόμενων δειγματοληψιών παρουσιάζονται στον χάρτη της Εικόνας 10.1

Αξιολόγηση ποιότητας ιζημάτων θαλάσσιας λιμενικής ζώνης ΟΛΠ Α.Ε βάσει υφιστάμενων μελετών/ερευνών

Πίνακας 10-1. Πληροφορίες και γενικά στοιχεία των ζωνών βυθοκόρησης

Ζώνη βυθοκόρησης	Βάθος εκσκαφής από την κατώτατη ρηχία (m)	Εκτιμώμενη Επιφάνεια (m ²)	Εκτιμώμενοι όγκοι (m ³)	Θέσεις δειγματοληψίας	Εύρος βάθους(m)	Εύρος εκτιμώμενου πάχους βυθοκ/των (m)
Αο-Α	4.8	118	32.77	1 (P1)	< 5	< 1
Α-Α1	11.8	396	388.63	1 (P2)	10-13	< 1
Α1-Α11	9.8	24860	14503.35	8 (P3-P10)	8-10	< 1 - 2
Γ-Λ	9.8	5395	3459.74	3 (P11-P13)	8-10	< 1
Λ-Ε	11.3	1027	953.34	1 (P14)	9-12	< 1
Ε-Η1	9.8	22924	19454.07	6 (P15-P20)	7-10	< 1 - 2.5
Η1-1	8.8	38479	59095.88	8 (P21-P28)	4-9	< 1 - 3
Ι-Ν	7.8	8321	4016.53	4(P29-P32)	6-8	< 1 - 2.5
Ν-Π	6.3	3911	2725.51	1 (P33)	~ 6	< 1
Π-Ρ	7.8	1168	778.09	1 (P34)	7-8	< 1
Ρ-Φ	6.3	5523	1983.62	5 (P35-P38, P40)	5-6	< 1 - 1.5
Φ-Χ	7.8	8260	7536.42	1(P39)	6-8	1 - 1.5
Χ-Ι	11.3	104123	82385.29	13 (P41-P53)	9-12	< 1 - 2.5
Ι-Κ	2.8	605	177.88	2 (P54-P55)	2-3	< 1
Κ-Π	11.8	5735	4126.38	5 (P56-P60)	11-12	< 1
Αλών	N/A	50000	58382.5	6 (P61-P66)	8-12	< 1
Εξωτερική Νότια	N/A	N/A	N/A	3 (VP1-VP3)	N/A	N/A
ΣΥΝΟΛΟ		280845	260000	69		



Εικόνα 10-1: Χάρτης θέσεων και έκτασης των προτεινόμενων ζωνών βυθοκόρησης.

10.3 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η μελέτη σχεδιάστηκε ώστε να περιλαμβάνει τρία στάδια: (α) την έρευνα πεδίου, (β) την επεξεργασία και ανάλυση συλλεγμένων γεωφυσικών και ιζηματολογικών δεδομένων και (γ) την τελική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Η έρευνα πεδίου περιλαμβάνει τις εργασίες της γεωφυσικής διασκόπησης του πυθμένα με τη χρήση θαλάσσιων γεωφυσικών συστημάτων και τις εργασίες δειγματοληψίας των ιζημάτων. Κατά τις εργασίες πεδίου χρησιμοποιήθηκαν τρεις κύριοι τύποι θαλάσσιων γεωφυσικών συστημάτων: (α) πολυδεσμικό βυθόμετρο (Multibeam echosounder), ηχοβολιστής πλευρικής σάρωσης (Side scan sonar) και τομογράφος υποδομής πυθμένα (Sub-bottom profiler). Ο τομογράφος υποδομής πυθμένα χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της σεισμικής στρωματογραφίας του πυθμένα και τον προσδιορισμό του πάχους των πρόσφατων χαλαρών ιζημάτων στις περιοχές ενδιαφέροντος. Το πολυδεσμικό βυθόμετρο και ο ηχοβολιστής πλευρικής σάρωσης απέδωσαν τη βυθομετρία και τη μορφολογία και σύσταση (μέσω της οπισθοσκέδασης/backscatter) του πυθμένα, αντίστοιχα. Τα βυθομετρικά και μορφολογικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για καλύτερη εκτίμηση των συνθηκών του πυθμαίου περιβάλλοντος και συνεπώς της αποφυγής τυχόν αστοχιών κατά τις εργασίες δειγματοληψιών. Οι καταγραφές αυτών των δύο συστημάτων και συγκεκριμένα, ο λεπτομερής βυθομετρικός και μορφολογικός χάρτης δεν παρουσιάζονται στο πλαίσιο αυτής της έκθεσης. Η εκτίμηση του πάχους των χαλαρών ιζημάτων και ο καθορισμός της σεισμικής στρωματογραφίας του πυθμένα καθώς και η εκτίμηση της υφής του πυθμαίου υποστρώματος, κρίθηκαν απαραίτητα για την επιλογή των θέσεων δειγματοληψιών καθώς και για την επιλογή μεθόδου δειγματοληψίας.

Η επιλογή των θέσεων δειγματοληψίας ιζημάτων βασίζεται στην εκτίμηση του πάχους των ιζημάτων, όπως αυτά προέκυψαν από τη σεισμική στρωματογραφία καθώς και στις προτεινόμενες θέσεις που κατέληξε η Τεχνική Έκθεση II, του Ο.Λ.Π. με τίτλο «Σχέδιο Δειγματοληψίας και Αναλύσεων σε τέσσερις περιοχές εκτέλεσης έργων εντός του ευρύτερου Λιμένα Πειραιά». Η επιλογή της μεθόδου δειγματοληψίας για κάθε θέση λαμβάνει υπόψη το πάχος των χαλαρών ιζημάτων καθώς και το εκτιμώμενο πάχος των βυθοκορημάτων σύμφωνα με την Τεχνική Έκθεση II του Ο.Λ.Π. Με βάση τα παραπάνω, η δειγματοληψία σχεδιάστηκε να πραγματοποιηθεί με τη χρήση:

- αρπάγης (grab) σε θέσεις, όπου το εκτιμώμενο βάθος βυθοκόρησης θα ήταν μικρότερο του 1 m) και
- πυρηνολήπτη βαρύτητας (Gravity Corer) ή/και περιστροφικού γεωτρύπανου (Rotary Drilling System) σε θέσεις με εκτιμώμενο βάθος βυθοκόρησης μεγαλύτερο του 1 m

Σημειώνεται ότι καταβλήθηκαν προσπάθειες, κατά τις εργασίες δειγματοληψίας, ώστε όλες οι προτεινόμενες ζώνες βυθοκόρησης να αντιπροσωπεύονται από δείγματα ιζημάτων επιφανειακών ή/και υποεπιφανειακών χαλαρών αποθέσεων, προκειμένου για τον αξιόπιστο ποιοτικό έλεγχο τους. Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι συνολικές θέσεις δειγματοληψίας **ορίστηκαν σε εξήντα εννέα (69) εκ των οποίων οι 66 αφορούν την περιοχή του κεντρικού λιμένα και 3 στην περιοχή επέκτασης της νότιας προβλήτας.**

Η επεξεργασία και οι αναλύσεις αφορούσαν τόσο στα συλλεγμένα γεωφυσικά δεδομένα (όσο και τα συλλεγμένα ιζήματα. Στα συλλεγμένα ιζήματα εφαρμόστηκαν αναλύσεις με σκοπό τον καθορισμό του λιθολογικού τύπου τους και της γεωχημικής τους σύστασης. Σε συλλεγμένα δείγματα που

συνίστανται από τεμάχια βραχομάζας ή/και εξαιρετικά αδρόκοκκα ιζήματα (κροκάλες, λατύπες, ψηφίτες) δεν εφαρμόστηκαν γεωχημικές αναλύσεις καθώς αυτά, με βάση την ΚΥΑ υπ' αρ. 104050/17.5.2006 και την απόφαση IG.23/12 θεωρούνται αδρανή υλικά και δεν υπόκεινται σε γεωχημική επεξεργασία. Στα λεπτόκοκκα ιζήματα, η συνδυαστική εκτίμηση των φυσικών και χημικών παραμέτρων οδήγησε αρχικά στην εκτίμηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος κάθε δείγματος και στη συνέχεια, στην εκτίμηση της ρυπαντικής φόρτισης της ζώνης που αυτά αντιπροσωπεύουν, λαμβάνοντας υπόψη τα επίπεδα συγκεντρώσεων ρυπαντικών ουσιών όπως αναφέρονται στην απόφαση IG.23/12 της Σύμβασης της Βαρκελώνης (Updated Guidelines on Management of Dredged Materials, COP20 20-Dec- 2017 - Decision IG.23/12). Σε αυτήν την απόφαση συμπεριλαμβάνονται τα επίσημα όρια συγκεντρώσεων που δίνονται από την Ισπανία, την Ιταλία και τη Γαλλία.

10.4 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ - ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΡΙΤΗΡΙΩΝ ΤΗΣ ΑΠΟΦΑΣΗΣ IG.23/12

Για τον ποιοτικό έλεγχο των ιζημάτων βυθοκόρησης εφαρμόστηκαν τα κριτήρια των κατευθυντήριων γραμμών της Απόφασης IG.23/12 (Updated Guidelines on Management of Dredged Materials) (Σύμβαση Βαρκελώνης). Τα κριτήρια αυτά που λαμβάνουν υπόψιν τα Εθνικά Επίπεδα Δράσης (National Action Levels, NAL), εφαρμόστηκαν στις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων γεωχημικών παραμέτρων για κάθε ζώνη βυθοκόρησης, ξεχωριστά, όπως προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις.

Οι παράμετροι που προτείνονται από τη Απόφαση IG.23/12 (Appendix 1. Analytical Requirements for the Assessment of Dredged Material - Tier II: Chemical Properties) είναι:

- **Τα βαρέα μέταλλα:** Κάδμιο (Cd), Χρώμιο (Cr), Χαλκός (Cu), Μόλυβδος (Pb), Υδράργυρος (Hg), Νικέλιο (Ni), Ψευδάργυρος (Zn) και Αρσενικό (As) (Appendix 1, 8. Decision IG.23/12).
- **Οι Συγγενείς ενώσεις πολυχλωροδιφαινυλίου** (Σ PCB) (IUPAC n. 28, 52, 101, 118, 138, 15 and 180) (Appendix 1, 11. Decision IG.23/12).
- **Οι Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες** (PAHs). Σ PAH16 και/ή Σ PAH9 ως υποσύνολο του Σ PAH16 (κατ'ελάχιστον: anthracene, benzo[a]anthracene, benzo[ghi]perylene, benzo[a]pyrene, chrysene, fluoranthene, indeno[1,2,3- cd]pyrene, pyrene, phenanthrene) (Appendix 1, 12. Decision IG.23/12).
- **Οι Ενώσεις τρι-βουτυλοκασσιτέρου** (TBT) (Appendix 1, 12. Decision IG.23/12). Στην παρούσα μελέτη, ο προσδιορισμός των TBT βασίστηκε στην στοιχειακή συγκέντρωση κασσιτέρου (Sn, ppm), όπως ορίζεται στις Ισπανικές κατευθυντήριες γραμμές της IG.23/12 καθώς και στην διεθνή βιβλιογραφία (Eklund and Watermann, 2018).

Στην απόφαση IG.23/12 δίνονται τα Εθνικά Επίπεδα Δράσης (National Action Levels, NAL) για τα παραπάνω μέταλλα και ενώσεις, για τρεις (3) Ευρωπαϊκές χώρες και συγκεκριμένα για **(α) την Ιταλία, (β) την Ισπανία και (γ) τη Γαλλία**. Τα Εθνικά Επίπεδα Δράσης χρησιμοποιούνται στο Κείμενο Κατευθυντήριων Γραμμών της Σύμβασης της Βαρκελώνης για τη διαχείριση υλικών βυθοκόρησης στη Μεσόγειο θάλασσα. **Σημειώνεται ότι η Ελλάδα δεν έχει θεσπίσει αντίστοιχα όρια.** Ως Εθνικά Επίπεδα Δράσης (National Action Levels, NAL) ορίζονται τα επίπεδα συγκέντρωσης ενός συγκεκριμένου ρύπου κάτω από τα οποία δεν υπάρχει ιδιαίτερη ανησυχία ή προβληματισμός (κατώτερα NAL ή L1), ή πάνω από τα οποία υπάρχει ανησυχία ή προβληματισμός λόγω του αυξημένου κινδύνου ή αυξημένης πιθανότητας επιπτώσεων (ανώτερα NAL ή L2).

Σχετικά με τα Εθνικά Επίπεδα Δράσης, η Απόφαση ΙΓ.23/12 αναφέρει ότι τα Επίπεδα θα πρέπει να αναπτύσσονται σε εθνική ή περιφερειακή βάση και μπορεί να ορίζονται με βάση τα όρια συγκέντρωσης, τις βιολογικές αντιδράσεις, τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος ή άλλες τιμές αναφοράς. Σύμφωνα με την ΙΓ.23/12, τα Επίπεδα θα πρέπει να προέρχονται, επιπλέον, από μελέτες ιζημάτων που έχουν παρόμοιες γεωχημικές ιδιότητες με εκείνες των προς βυθοκόρηση ή/και με εκείνες του φυσικού συστήματος υποδοχής. Έτσι, ανάλογα με τη διακύμανση των συγκεντρώσεων των γεωχημικών παραμέτρων των ιζημάτων, μπορεί να είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν μεμονωμένα σύνολα κριτηρίων για κάθε περιοχή στην οποία διεξάγεται βυθοκόρηση.

Σε συνέχεια και σε συμφωνία με τα παραπάνω, έγινε μια προσπάθεια συγκέντρωσης όλων των διαθέσιμων γεωχημικών δεδομένων των θαλασσίων ιζημάτων από λιμένες της χώρας αλλά με έμφαση στις συγκεντρώσεις γεωχημικών παραμέτρων από την ευρύτερη θαλάσσια περιοχή του Λιμένα Πειραιά. Στον παρακάτω Πίνακα, παρουσιάζονται συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων από ρυπασμένες παρακείμενες θαλάσσιες περιοχές.

Πίνακας 10-2: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (ppm) από παρακείμενες θαλάσσιες περιοχές.

Αναλυτική Μέθοδος	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Βιβλιογραφία
ICP-MS, AAS	30.2 - 194.00 (61.21)	0.20 - 7.23 (3.5)	76 - 1089 (620.52)	4.45 - 404 (196.4)	N/A	40.0 - 645.50 (296.8)	57.0-4742.0 (1441.61)	Gkaragkouni et al., 2021
X-Ray Fluorescence (XRF)	16 – 35 (20.3)	N/A	61 – 246 (148.8)	13 – 114 (46.8)	25 – 163 (73.6)	16 – 131 (46.3)	27 – 337 (116.1)	Dimiza et al., 2022
INAA	0.7-70	N/A	35-1000	N/A	N/A	N/A	45-1800	Papakostidis et al., 1975
INAA	100	N/A	1100	N/A	N/A	N/A	1800	Grimanis et al., 1977
0.05N HCl 0.025N H₂SO₄ (AAS)	N/A	N/A	N/A	58	N/A	N/A	630	Voutsinou-Taliadouri., 1981
Nearly total extraction, KNaCO₃ and HCl	66-1813 (471)	190-1763 (998)	264-860 (463)	195 – 518 (288)	N/A	521-1263 (648)	409-6725 (1435)	Galanopoulou et al., 2009

10.4.1 ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΤΑΛΙΑ

Τα χημικά επίπεδα L1 και L2 που θεσμοθετήθηκαν από την Ιταλία, έχουν προκύψει από ειδικά διαμορφωμένα σταθμισμένα κριτήρια, τα οποία επιτρέπουν την εγκατάλειψη της απλής προσέγγισης "pass-to-fail". Η χημική ταξινόμηση βασίζεται στην ανάπτυξη ενός Δείκτη Χημικού Κινδύνου (HQC) που λαμβάνει υπόψη την τυπολογία και τον αριθμό των παραμέτρων που υπερβαίνουν τα όρια των L1 και L2, το μέγεθος τέτοιων υπερβάσεων και τον τύπο της ρύπανσης (επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας ή προτεραιότητας σύμφωνα με το παράρτημα II Οδηγίας 2008/105/ΕΚ). **Γενικά, για τιμές άνω των L2, η απόρριψη βυθοκορημάτων στη θάλασσα δεν επιτρέπεται σε καμία περίπτωση.**

10.4.2 ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΣΠΑΝΙΑ

Η Ισπανία έχει θεσμοθετήσει για τη διαχείριση των βυθοκορημάτων τρία (3) Επίπεδα Δράσης (Action Levels):

- **Επίπεδο δράσης Α (N.A.A):** Όριο διάθεσης των βυθοκορημάτων στη θάλασσα σε συγκεκριμένες, θεσμοθετημένες περιοχές.
- **Επίπεδο δράσης Β (N.A. B):** Όριο απόρριψης των βυθοκορημάτων στη θάλασσα σε περίπτωση που δεν έχουν πραγματοποιηθεί βιοδοκιμές.
- **Επίπεδο δράσης Γ (N.A.C):** Όριο για τη διεξαγωγή βιοδοκιμών στα βυθοκορήματα. Σύμφωνα με τον χημικό χαρακτηρισμό (-και τον βιολογικό εάν πραγματοποιήθηκε-) το υλικό των βυθοκορημάτων ταξινομείται σε τρεις (3) κατηγορίες:
 - **Κατηγορία Α:** Η συγκέντρωση όλων των ρύπων κάτω από το Επίπεδο Δράσης Α.
 - **Κατηγορία Β:** Η συγκέντρωση όλων των ρύπων κάτω από το Επίπεδο Δράσης Β ή το Επίπεδο Δράσης Γ (μόνο στην περίπτωση που διενεργείται βιολογικός χαρακτηρισμός και τα αποτελέσματα υποδεικνύουν αρνητική τοξικότητα).
 - **Κατηγορία Γ:** Η συγκέντρωση ενός ή περισσότερων ρύπων είναι πάνω από το Επίπεδο Δράσης Γ ή το Επίπεδο Δράσης Β στην περίπτωση που διενεργείται βιολογικός χαρακτηρισμός και τα αποτελέσματα υποδεικνύουν θετική τοξικότητα. Αυτό το υλικό δεν επιτρέπεται να απορρίπτεται στο θαλάσσιο περιβάλλον και υπόκειται σε περιορισμό, επεξεργασία ή διαχείριση στην ξηρά.

Στην παρούσα έρευνα δεν εκτελέστηκαν βιοδοκιμές (bioassays) στα συλλεγόμενα ιζήματα και συνεπώς οι τιμές ορίων για τους ρυπαντές είναι αυτές του Επιπέδου Δράσης Β (N.A.B).

10.4.3 ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΓΑΛΛΙΑ

Η Γαλλική νομοθεσία απαιτεί την αξιολόγηση των επιπτώσεων των βυθοκορημάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Για το σκοπό αυτό έχουν θεσμοθετηθεί δύο (2) Επίπεδα Δράσης: N1 και N2.

- **Τιμές κάτω από το Επίπεδο N1:** ο δυνητικός αντίκτυπος θεωρείται καταρχήν ουδέτερος ή αμελητέος. Οι συγκεντρώσεις των γεωχημικών παραμέτρων είναι συγκρίσιμες με τις τιμές υποβάθρου (background).
- **Τιμές μεταξύ του Επιπέδου N1 και του Επιπέδου N2:** υπάρχει δυνητικός αντίκτυπος και είναι δυνατόν να απαιτηθεί συμπληρωματική έρευνα ανάλογα του βαθμού υπέρβασης του Επιπέδου N1.
- **Τιμές υψηλότερες του Επιπέδου N2:** υπάρχουν δυνητικά αρνητικές επιπτώσεις από την απόρριψη των βυθοκορημάτων. Εξετάζεται ο αριθμός των υπερβάσεων που διαπιστώθηκαν, τα επίπεδα υπέρβασης, και εάν οι υπερβάσεις αφορούν τοξικά στοιχεία ή ενώσεις. Συνιστάται ισχυρά μια συμπληρωματική έρευνα.

Στην παρούσα μελέτη δείγματα ιζήματος με τιμές συγκέντρωσης που ξεπερνούν τα ανώτατα όρια (L2) για τουλάχιστον μία γεωχημική παράμετρο από τις προαναφερθείσες, θεωρούνται ακατάλληλα για απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι χημικές αναλύσεις και τα όρια των γεωχημικών παραμέτρων αφορούν αποκλειστικά στο λεπτόκοκκο κλάσμα των ιζημάτων (<2 mm) όπως ορίζεται από την Απόφαση IG.23/12 (51. Decision IG.23/12).

Οι συγκεντρώσεις των γεωχημικών παραμέτρων στα επιφανειακά ιζήματα (0-20/30cm) των ζωνών βυθοκόρησης προκύπτουν συνδυαστικά ως μέσες τιμές των αντίστοιχων μετρήσεων στα:

- I. επιφανειακά δείγματα ιζήματος αρπάγης (PS_x),
- II. δείγματα ιζήματος μικρών πυρήνων εντός αρπάγης (PC_x) (μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε οροφή-μέση-βάση του μικρού πυρήνα) και
- III. επιφανειακά δείγματα (0 - 5 cm) ιζήματος των πυρήνων/γεωτρήσεων (PGC_x).

Στις ζώνες βυθοκόρησης στις οποίες μελετήθηκαν τα υποεπιφανειακά ιζήματα, υπολογίστηκαν, επιπλέον, οι μέσες τιμές συγκέντρωσης των γεωχημικών παραμέτρων:

- I. στο σύνολο των υποεπιφανειακών λιθολογικών Ενοτήτων και
- II. στην Ενότητα Βάσης (catcher) των πυρήνων/γεωτρήσεων

προκειμένου να εκτιμηθεί η ενδεχόμενη περιβαλλοντική επιβάρυνση σε όλη την έκταση (πάχος) των πρόσφατων, χαλαρών αποθέσεων.

Στα υποκεφάλαια 6.1 - 6.3 της σχετικής μελέτης παρουσιάζονται οι πίνακες αποτελεσμάτων των αναλύσεων όλων των γεωχημικών παραμέτρων (βαρέα μέταλλα, PAHs και TBT) των ιζημάτων στις ζώνες βυθοκόρησης του κεντρικού λιμένα Πειραιώς και ο συσχετισμός των συγκεντρώσεων της παρούσας μελέτης με τα όρια των Επιπέδων Δράσης που έχουν θεσμοθετηθεί από την Ιταλία, Ισπανία και Γαλλία, αντίστοιχα (Decision IG.23/12). Σημειώνεται ότι στον **ποιοτικό έλεγχο έχουν εξαιρεθεί τα υλικά βυθοκόρησης της ζώνης "Αο-Α"**. Στη ζώνη αυτή δεν συλλέχτηκαν δείγματα ιζήματος καθώς ο πυθμένας συνίσταται αποκλειστικά από σκληρά υλικά τα οποία σύμφωνα με την απόφαση IG.23/12 κατατάσσονται ως αδρανή. Επομένως, οι παρακάτω αξιολογήσεις αφορούν τις υπόλοιπες δεκαέξι ζώνες.

10.4.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΜΕ ΤΑ ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΤΑΛΙΑ (IMO-LC/SG 40/INF.30, 17 FEBRUARY 2017)

Σε όλες τις ζώνες βυθοκόρησης, με βάση τα αναλυθέντα δείγματα ιζήματος, διαπιστώνεται ότι **τουλάχιστον έξι (6) βαρέα μέταλλα, εκ των προτεινόμενων οκτώ (8), παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του ανώτερου ορίου L2**. Μόνη εξαίρεση αποτελούν, η ενδιάμεση ενότητα και η ενότητα βάσης των ζωνών I-N και **Εξωτερική Νότια στις οποίες δεν διαπιστώνεται υπέρβαση του ανώτερου ορίου L2 από κανένα μέταλλο**. Στις δύο ζώνες αυτές, τα επιφανειακά στρώματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του ανώτερου ορίου L2 σε έξι (6) και οκτώ (8) βαρέα μέταλλα, αντίστοιχα. Επιπλέον στη ζώνη βυθοκόρησης P-Φ, η ενδιάμεση και η ενότητα βάσης παρουσιάζουν υπέρβαση του ανώτερου ορίου L2 σε ένα μέταλλο (Ni).

Τα βαρέα μέταλλα τα οποία παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και την υψηλότερη επιβάρυνση σε σχέση με τη συγκέντρωση του ανώτερου ορίου L2, είναι τα As, Pb, Cu και Hg, όπως διαπιστώνεται από τις υψηλές τιμές του λόγου C/L2. Σε μία (1) και δύο (2) ζώνες βυθοκόρησης, υψηλή επιβάρυνση παρουσιάζουν, επίσης, τα μέταλλα Cd και Ni, αντίστοιχα.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι από τις επτά (7) ζώνες βυθοκόρησης, στις οποίες συλλέχθηκαν πυρήνες ιζήματος, σε πέντε (5) ζώνες διαπιστώθηκε η υπέρβαση του ορίου L2 ακόμη και στην ενότητα βάσης (catcher), στοιχείο που δηλώνει την επιβάρυνση σε όλο το πάχος των χαλαρών ιζημάτων.

Τα δείγματα ιζημάτων όλων των ζωνών βυθοκόρησης είναι επιβαρυμένα και με συγκεντρώσεις ανώτερες του ανώτερου ορίου L2, για τις ενώσεις τρι-βουτυλοκασσιτέρου (TBT). Επιπλέον διαπιστώνονται αυξημένες συγκεντρώσεις, ανώτερες του ορίου L2, σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), και συγκεκριμένα σε (α) benzo[a]anthracene, (β) benzo[ghi]perylene και (γ) indeno[1,2,3-cd]pyrene, σε δέκα (10) από τις δέκα έξι (16) ζώνες βυθοκόρησης. Ωστόσο, τα ιζήματα στο σύνολο τους παρουσιάζουν μη ανιχνεύσιμες έως ελάχιστες τιμές συγκέντρωσης σε συγγενείς ενώσεις πολυχλωροδιφαινυλίου (PCB).

10.4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΜΕ ΤΑ ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΣΠΑΝΙΑ

Σε όλες τις ζώνες βυθοκόρησης, με βάση τα αναλυθέντα δείγματα ιζήματος, διαπιστώνεται ότι δύο (2) έως πέντε (5) βαρέα μέταλλα, εκ των προτεινόμενων οκτώ (8), παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του ανώτερου ορίου LB. Μόνη εξαίρεση αποτελούν, η ενδιάμεση ενότητα και η ενότητα βάσης των ζωνών I-N και Εξωτερική Νότια στις οποίες δεν διαπιστώνεται υπέρβαση του ανώτερου ορίου LB από κανένα μέταλλο. Στις δύο ζώνες αυτές, τα επιφανειακά στρώματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του ανώτερου ορίου LB σε τρία (3) και επτά (7) βαρέα μέταλλα, αντίστοιχα (Πίνακας 6.3 και 6.4). Στη ζώνη βυθοκόρησης Ρ-Φ, η ενδιάμεση και η ενότητα βάσης παρουσιάζουν υπέρβαση του ανώτερου ορίου LB σε ένα μέταλλο (Ni). Επίσης στην ενότητα βάσης των ζωνών Φ-Χ και Χ-ι, διαπιστώνεται υπέρβαση του ορίου LB σε ένα μέταλλο και συγκεκριμένα του Ni και Hg, αντίστοιχα.

Τα βαρέα μέταλλα τα οποία παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και την υψηλότερη επιβάρυνση σε σχέση με τη συγκέντρωση του ανώτερου ορίου LB, είναι τα As Pb, Cu και Hg, όπως διαπιστώνεται από τις υψηλές τιμές του λόγου C/LB. Ο Hg, παρουσιάζει μέγιστη επιβάρυνση στο σύνολο σχεδόν των ζωνών και των υποεπιφανειακών ενοτήτων.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι από τις επτά (7) ζώνες βυθοκόρησης, στις οποίες συλλέχθηκαν πυρήνες ιζήματος, σε πέντε (5) ζώνες διαπιστώθηκε η υπέρβαση του ορίου LB ακόμη και στην ενότητα βάσης (catcher), σε μέταλλα όπως Hg, Ni και Pb, στοιχείο που δηλώνει την επιβάρυνση σε όλο το πάχος των χαλαρών ιζημάτων.

Τα δείγματα ιζημάτων όλων των ζωνών βυθοκόρησης είναι επιβαρυμένα και με συγκεντρώσεις ανώτερες του ανώτερου ορίου LB, για τις ενώσεις τρι-βουτυλοκασσιτέρου (TBT). Επιπλέον διαπιστώνονται αυξημένες συγκεντρώσεις, ανώτερες του ορίου LB, σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) σε δύο ζώνες βυθοκόρησης (ι-κ, κ-π). Ωστόσο, τα ιζήματα στο σύνολο τους παρουσιάζουν μη ανιχνεύσιμες έως ελάχιστες τιμές συγκέντρωσης σε συγγενείς ενώσεις πολυχλωροδιφαινυλίου (PCB).

10.4.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΜΕ ΤΑ ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΓΑΛΛΙΑ

Σε όλες τις ζώνες βυθοκόρησης, με βάση τα αναλυθέντα δείγματα ιζήματος, διαπιστώνεται ότι δύο (2) έως πέντε (5) βαρέα μέταλλα, εκ των προτεινόμενων οκτώ (8), παρουσιάζουν συγκεντρώσεις

υψηλότερες του ανώτερου ορίου N2. Μόνη εξαίρεση αποτελούν, η ενδιάμεση ενότητα και η ενότητα βάσης των ζωνών I-N και Εξωτερική Νότια στις οποίες δεν διαπιστώνεται υπέρβαση του ανώτερου ορίου N2 από κανένα μέταλλο. Στις δύο ζώνες αυτές, τα επιφανειακά στρώματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του ανώτερου ορίου N2 σε τρία (3) και επτά (7) βαρέα μέταλλα, αντίστοιχα. Στη ζώνη βυθοκόρησης Ρ-Φ, η ενδιάμεση και η ενότητα βάσης παρουσιάζουν υπέρβαση του ανώτερου ορίου N2 σε ένα μέταλλο (Ni). Επίσης στην ενότητα βάσης της ζώνης Φ-Χ διαπιστώνεται υπέρβαση του ορίου N2 σε ένα μέταλλο και συγκεκριμένα του Ni.

Τα βαρέα μέταλλα τα οποία παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και την υψηλότερη επιβάρυνση σε σχέση με τη συγκέντρωση του ανώτερου ορίου N2, είναι τα Cu και Hg, όπως διαπιστώνεται από τις υψηλές τιμές του λόγου C/N2 στο σύνολο σχεδόν των ζωνών και των ενότητων. Τα μέταλλα Ni και As παρουσιάζουν υψηλές επιβαρύνσεις σε περιορισμένο αριθμό ζωνών.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι από τις επτά (7) ζώνες βυθοκόρησης, στις οποίες συλλέχθηκαν πυρήνες ιζήματος, σε πέντε (5) ζώνες διαπιστώθηκε η υπέρβαση του ορίου N2 ακόμη και στην ενότητα βάσης (catcher), σε μέταλλα όπως Hg, Cu, Ni και Pb, στοιχείο που δηλώνει την επιβάρυνση σε όλο το πάχος των χαλαρών ιζημάτων.

Τα δείγματα ιζημάτων όλων των ζωνών βυθοκόρησης είναι επιβαρυμένα και με συγκεντρώσεις ανώτερες του ανώτερου ορίου N2, για τις ενώσεις τρι-βουτυλοκασιτέρου (TBT) (Πίνακας 6.5). Τα ιζήματα των ζωνών, στο σύνολο τους, παρουσιάζουν μη ανιχνεύσιμες έως ελάχιστες τιμές συγκέντρωσης σε συγγενείς ενώσεις πολυχλωροδιφαινυλίου (PCB) και σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs).

10.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Στο πλαίσιο της μελέτης εξετάστηκαν τα σεισμωστρωματογραφικά, λιθολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων των ζωνών βυθοκόρησης του κεντρικού λιμένα Πειραιώς καθώς και της περιοχής επέκτασης της νότιας προβλήτας με σκοπό τον ποιοτικό έλεγχο και αξιολόγησή τους σύμφωνα με τις προδιαγραφές της απόφασης IG.23/12 της 20ης Συνόδου των Μερών της Σύμβασης της Βαρκελώνης (Updated Guidelines on Management of Dredged Materials, COP20 20-Dec-2017 - Decision IG.23/12).

Για την επίτευξη του σκοπού των ερευνών, συλλέχθηκαν συνολικά:

- 52.15 km πορειών σεισμωστρωματογραφικών καταγραφών
- 96 δείγματα θαλασσίων ιζημάτων τα οποία περιλαμβάνουν: 57 επιφανειακά δείγματα αρπάγης, 19 δείγματα μικρών πυρήνων εντός αρπάγης και 20 πυρήνες/γεωτρήσεις ιζημάτων. Ο συνολικός αριθμός δειγμάτων ιζήματος που αναλύθηκε, συμπεριλαμβανομένων των υπο-δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τους πυρήνες ανέρχεται σε 136.

Ως προς το πάχος και τη λιθολογία των ιζημάτων, η παρούσα μελέτη καταλήγει στα εξής:

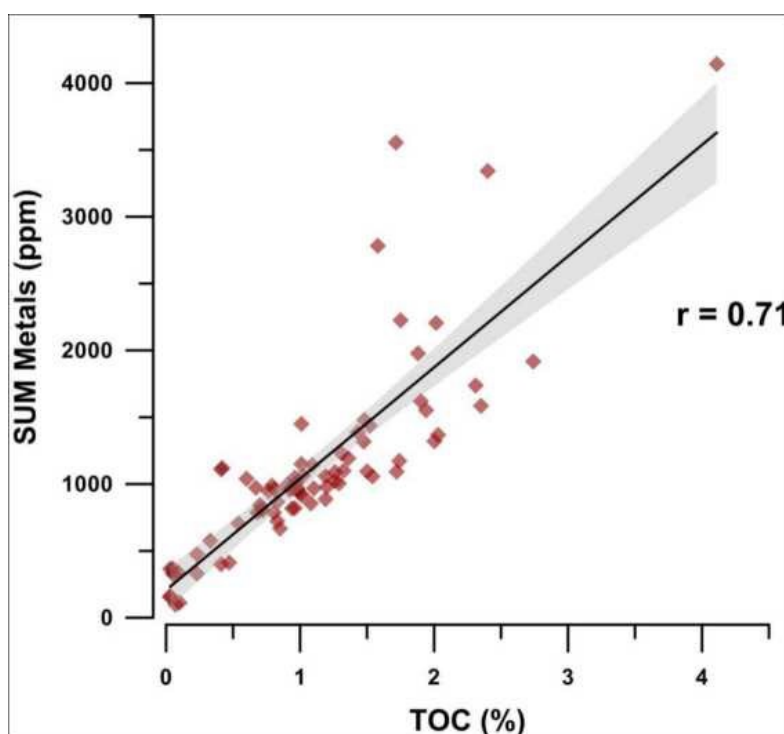
- Το πάχος των πρόσφατων, χαλαρών ιζημάτων ποικίλει σημαντικά, από 0 έως 3.5 m εντός των ζωνών βυθοκόρησης. Τούτο μπορεί να οφείλεται τόσο σε ανθρωπογενείς παράγοντες (προηγούμενες εκσκαφές, αναμόχλευση λόγω κινητικότητας των πλοίων εντός λιμένα) όσο

και σε φυσικούς - μορφολογικούς (μορφολογία υποβάθρου, ρευματικό καθεστώς, κ.α.). Η πλειοψηφία των ζωνών χαρακτηρίζεται από μέσα πάχη ιζημάτων < 0.5 m, ενώ τα μεγαλύτερα πάχη καταγράφονται στις ζώνες Π-Ρ (~ 1.7 m) και Ι-Κ (~ 3.2 m).

- Τα ιζήματα των ζωνών βυθοκόρησης συνίστανται κυρίως από αμμούχους πηλούς / πηλούχους άμμους, φτωχής έως πολύ φτωχής διαβάθμισης που υποδηλώνει έντονη αστάθεια των υδροδυναμικών συνθηκών ή/και διαφορετικές πηγές φερτών υλικών εντός του λιμένα. Ωστόσο, στις ζώνες Αο-Α, Α1-Α11 και κ-π, ο πυθμένας καλύπτεται κυρίως από τεμάχια ασβεστολιθικής βραχομάζας (ογκόλιθοι, κροκάλες, λατύπες) ενώ οι αποθέσεις των λεπτόκοκκων, χαλαρών ιζημάτων είναι περιορισμένες.
- Στα περισσότερα δείγματα που εξετάστηκαν διαπιστώθηκε η παρουσία κελυφών και γενικώς βιογενών θραυσμάτων.
- Το αδρομερές κλάσμα των ιζημάτων μαρτυρά τις διαφοροποιήσεις των χερσαίων πηγών προέλευσης οι οποίες συνάδουν με το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής. Στην παρούσα μελέτη διαπιστώθηκαν ψηφίτες και κροκάλες από ασβεστόλιθο, ψαμμίτη, μάργα και ιλυόλιθο.

Ως προς την περιβαλλοντική κατάσταση και την ποιότητα των ιζημάτων, η παρούσα μελέτη καταλήγει στα εξής:

- Οι τιμές οργανικού άνθρακα (TOC) στα ιζήματα των ζωνών βυθοκόρησης κυμαίνονται σε χαμηλά έως μέτρια επίπεδα (0.03 - 4.11 %, Μ.Ο: 1.21%). Στα δείγματα που μελετήθηκαν, η διακύμανση του οργανικού άνθρακα είναι ανάλογη με αυτή των βαρέων μετάλλων, παρουσιάζοντας ισχυρή συσχέτιση. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται οι τιμές TOC σε σχέση με αυτές της ομάδας των κύριων βαρέων μετάλλων στα οποία βασίστηκε ο ποιοτικός έλεγχος της παρούσας μελέτης (Sum metals- ppm: As + Cd + Cr + Cu + Hg + Ni + Pb + Zn).



Εικόνα 10-2: Διάγραμμα τιμών οργανικού άνθρακα (TOC) και βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν για τον ποιοτικό έλεγχο των δειγμάτων της παρούσας μελέτης.

- Σύμφωνα με τις κατευθυντήριες γραμμές της Σύμβασης της Βαρκελώνης για τη διαχείριση

υλικών βυθοκόρησης στη Μεσόγειο θάλασσα (απόφαση IG.23/12), τα ιζήματα των ζωνών βυθοκόρησης παρουσιάζουν συγκεντρώσεις γεωχημικών παραμέτρων που είναι σημαντικά υψηλότερες έναντι του L2 (**δεν επιτρέπεται η απόρριψη στη θάλασσα**), του N.A.B (L.B) (όριο απόρριψης στη θάλασσα) και του N2 (δυσνητικά αρνητικές επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον) (Πίνακες 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 και 6.6 της σχετικής μελέτης του Παραρτήματος). Εξαιρέση αποτελούν τα υλικά της ζώνης Αο-Α, τα οποία δομούνται κατ' εξοχήν από τεμάχια βραχομάζας.

- Η επιβάρυνση των ιζημάτων των ζωνών βυθοκόρησης αφορά κυρίως στην ομάδα των βαρέων μετάλλων (ιδίως τα Hg, Cu και ακολούθως τα As, Pb, Ni) καθώς και τις ενώσεις τρι-βουτυλοκασιτέρου (TBT). Ωστόσο, στα ιζήματα των ζωνών δεν σημειώνεται περιβαλλοντική επιβάρυνση σε ενώσεις πολυχλωροδιφαινυλίου (PCB). Οι συγκεντρώσεις σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα και σπάνια υποδεικνύουν περιβαλλοντική επιβάρυνση.
- Από τις επτά (7) ζώνες βυθοκόρησης, στις οποίες συλλέχθηκαν πυρήνες ιζήματος, σε πέντε (5) ζώνες διαπιστώθηκε σημαντική επιβάρυνση και της κατώτερης λιθολογικής ενότητας των ιζημάτων (catcher), στοιχείο που φανερώνει την διάχυση των ρυπαντών σε όλο το πάχος των χαλαρών ιζημάτων.
- Οι ζώνες I-N, P-Φ, Φ-X και "Εξωτερική Νότια" παρουσιάζουν τα μικρότερα επίπεδα επιβάρυνσης σχετικά με τις υπόλοιπες ζώνες. Ειδικότερα δε, στις υποεπιφανειακές λιθολογικές ενότητες των ζωνών I-N και "Εξωτερική Νότια", κανένα μέταλλο δεν υπερβαίνει τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης που αναφέρονται στην απόφαση IG.23/12 και μόνο οι ενώσεις τρι-βουτυλοκασιτέρου (TBT) βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές των επιτρεπτών ορίων. Παρόλα αυτά, τα επιφανειακά ιζήματα των ζωνών αυτών χαρακτηρίζονται από σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση (υψηλότερες συγκεντρώσεις έναντι των L2, LB και N2).

Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στον πίνακα (Πίνακα 7.1 της μελέτης βλ. Παράρτημα) με τον οποίο πραγματοποιείται η τελική αξιολόγηση των υλικών βυθοκόρησης ανά ζώνη σύμφωνα με τις φυσικές και χημικές παραμέτρους που αναφέρονται στην απόφαση IG.23/12

11 Προτάσεις

Από την αποδελτίωση της υφιστάμενης κατάστασης ως προς τα διαθέσιμα δεδομένα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Σύμφωνα με τις κατευθυντήριες γραμμές της Σύμβασης της Βαρκελώνης για τη διαχείριση υλικών βυθοκόρησης στη Μεσόγειο θάλασσα (απόφαση IG.23/12), τα ιζήματα των ζωνών βυθοκόρησης αποτελούν «μη υγιή» υλικά βυθοκόρησης καθώς παρουσιάζουν συγκεντρώσεις γεωχημικών παραμέτρων που είναι σημαντικά υψηλότερες έναντι του L2 (**δεν επιτρέπεται η απόρριψη στη θάλασσα**), του N.A.B (L.B) (όριο απόρριψης στη θάλασσα) και του N2 (δυσνητικά αρνητικές επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον). Εξαιρέση αποτελούν τα υλικά της ζώνης Αο-Α, τα οποία δομούνται κατ'

εξοχήν από τεμάχια βραχομάζας και συνεπώς αποτελούν «υγιή» υλικά βυθοκόρησης

Τα «μη υγιή» υλικά βυθοκόρησης χαρακτηρίζονται, σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/EC του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου, ως «**αδρανή**» αν δεν ληφθούν υπόψιν οι συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου (Cl^-) και των ολικά διαλυμένων στερεών (TDS). Αν ληφθούν υπόψιν και οι παραπάνω συγκεντρώσεις τα υλικά χαρακτηρίζονται ως «**μη επικίνδυνα**» και συνεπώς μπορούν να επανατοποθετηθούν σε χώρους υγειονομικής ταφής «**μη επικίνδυνων**» στερεών αποβλήτων.

13 Βιβλιογραφία

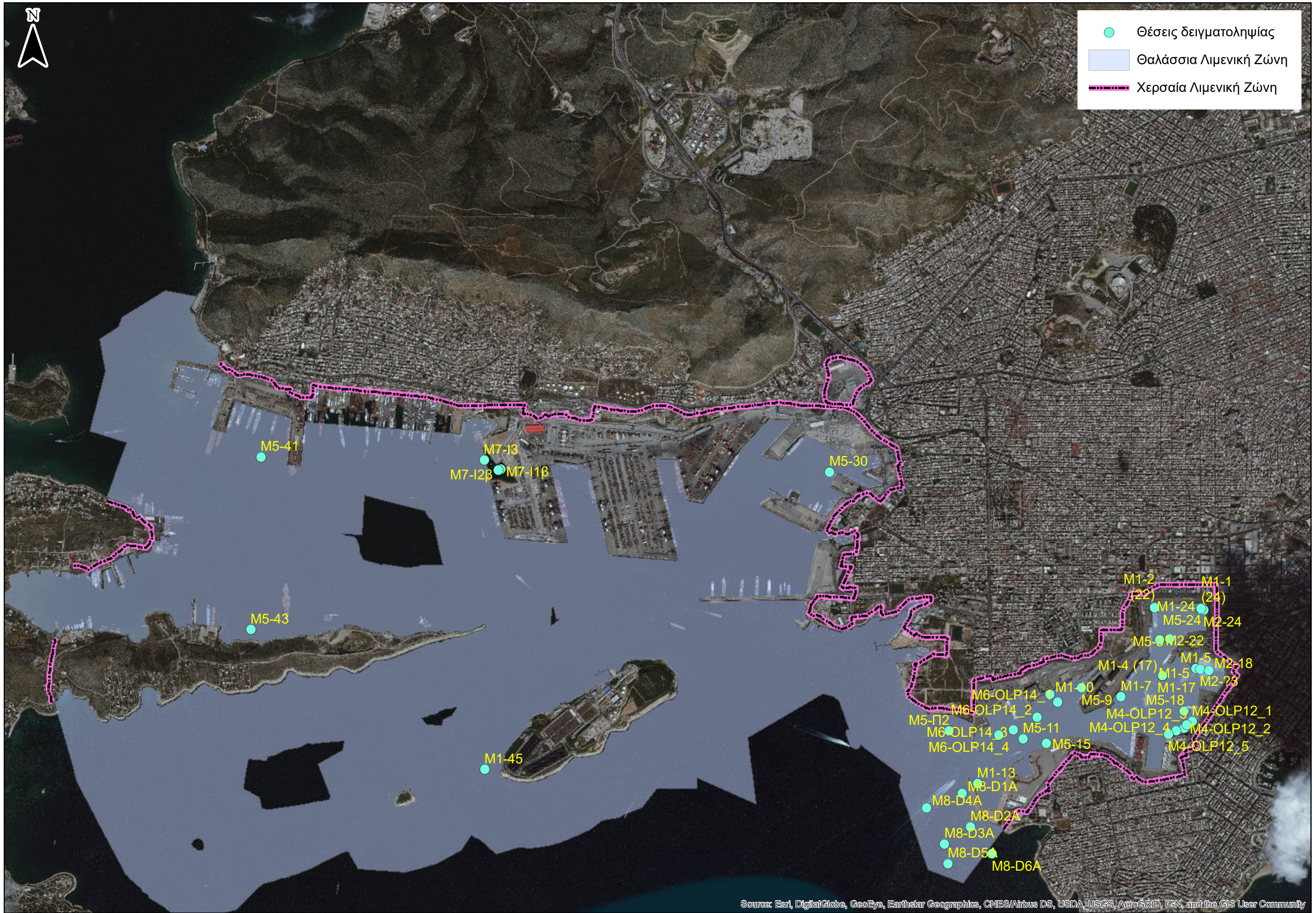
1. Dede P., Sazakli E. and Leotsinidis M. (2018), Dredges' management: Comparison of regulatory frameworks, legal gaps and recommendations, Global NEST Journal, 20(1), 88-95.
2. The EuDA Environment Committee (2006). Impact of European Union Environmental Law on Dredging. Terra et Aqua, Number 104, September 2006.
3. OSPAR Guidelines for the Management of Dredged Material at Sea. (Agreement 2014-06)
4. UNEP(OCA)/MED IG.12/4. 1999. Guidelines for the Management of Dredged Material
5. UNEP(DEPI)/MED WG.443/15. 2017. Draft Decision: Guidelines for Regulating the Dumping of Dredged Materials at Sea
6. J.L. Buceta, A. Lloret, M. Antequera, R. Obispo, J. Sierra, M. Martínez-Gil, Nuevo marco para la caracterización y clasificación del material dragado en España, RIBAGUA - Revista Iberoamericana del Agua, Volume 2, Issue 2, 2015, Pages 105-115, ISSN 2386-3781. <https://doi.org/10.1016/j.riba.2015.11.001>.
7. COMISIÓN INTERMINISTERIAL DE ESTRATEGIAS MARINAS, 2015. Directrices para la caracterización del material dragado y su ubicación en aguas del dominio público marítimo-terrestre.
8. Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée à l'article R. 214-1 du code de l'environnement. NOR: DEVO0650505A Version consolidée au 03 septembre 2018
9. Circulaire n°2000-62 du 14 juin 2000 relative aux conditions d'utilisation du référentiel de qualité des sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire défini par arrêté interministériel
10. J.A. Hin (Rijkswaterstaat Centre for Water Management), L.A. Osté (Deltares), C.A. Schmidt (Rijkswaterstaat Centre for Water Management). Guidance Document for Sediment Assessment Methods to determine to what extent the realization of water quality objectives of a water system is impeded by contaminated sediments. Date 4 November 2010.
11. Regeling van 13 december 2007, nr. DJZ2007124397, houdende regels voor de uitvoering van de kwaliteit van de bodem
12. Nieuwe normen Waterbodems. Normen voor verspreiden en toepassen op bodem onder oppervlaktewater. 23 januari 2008

Παράρτημα Α

Απεικόνιση συμπερασμάτων μελετών ποιότητας ιζημάτων



- Θέσεις δειγματοληψίας
- Θαλάσσια Λιμενική Ζώνη
- Χερσαία Λιμενική Ζώνη





Χαρακτηρισμός Ιζημάτων (2003/33/ΕΚ)

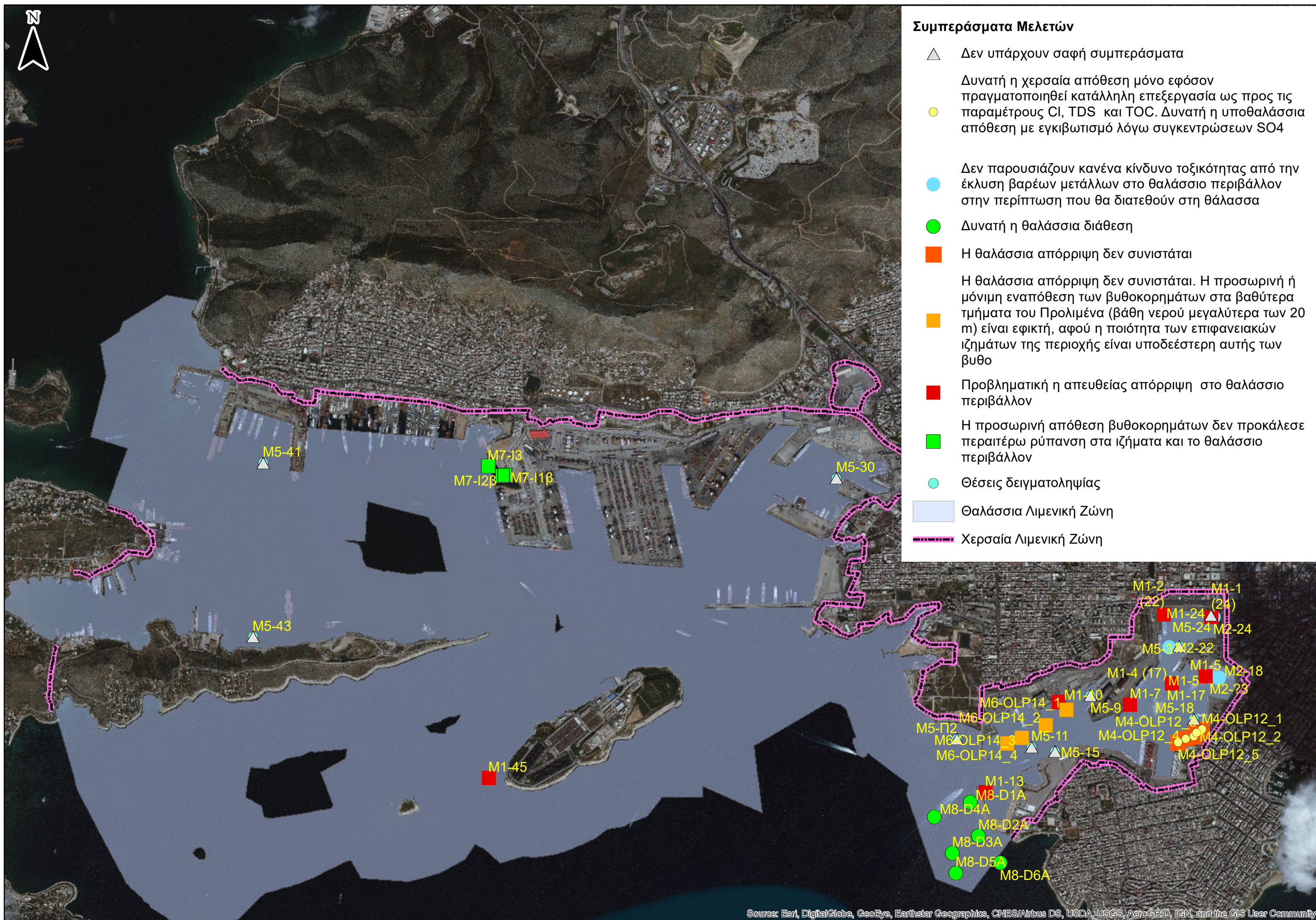
- ◇ Δεν έγινε χαρακτηρισμός
- Αδρανή
- Αδρανή αν δεν ληφθούν υπόψη τα CI & TDS
- Μεταξύ ορίων αδρανών και μη επικίνδυνων αποβλήτων
- Μη επικίνδυνα
- Θαλάσσια Λιμενική Ζώνη
- Χερσαία Λιμενική Ζώνη





Συμπεράσματα Μελετών

- △ Δεν υπάρχουν σαφή συμπεράσματα
- Δυνατή η χερσαία απόθεση μόνο εφόσον πραγματοποιηθεί κατάλληλη επεξεργασία ως προς τις παραμέτρους Cl, TDS και TOC. Δυνατή η υποθαλάσσια απόθεση με εγκιβωτισμό λόγω συγκεντρώσεων SO₄
- Δεν παρουσιάζουν κανένα κίνδυνο τοξικότητας από την έκλυση βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον στην περίπτωση που θα διατεθούν στη θάλασσα
- Δυνατή η θαλάσσια διάθεση
- Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται
- Η θαλάσσια απόρριψη δεν συνιστάται. Η προσωρινή ή μόνιμη εναπόθεση των βυθοκορημάτων στα βαθύτερα τμήματα του Προλιμένα (βάθη νερού μεγαλύτερα των 20 m) είναι εφικτή, αφού η ποιότητα των επιφανειακών ιζημάτων της περιοχής είναι υποδεέστερη αυτής των βυθο
- Προβληματική η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον
- Η προσωρινή απόθεση βυθοκορημάτων δεν προκάλεσε περαιτέρω ρύπανση στα ιζήματα και το θαλάσσιο περιβάλλον
- Θέσεις δειγματοληψίας
- Θαλάσσια Λιμενική Ζώνη
- Χερσαία Λιμενική Ζώνη



Παράρτημα Β

Μελέτες – Έρευνες αξιολόγησης ποιότητας ιζημάτων στη θαλάσσια λιμενική ζώνη ΟΛΠ



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Πολιτικών Μηχανικών
Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος
Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας

Φυσικοχημικός και τοξικολογικός
χαρακτηρισμός
ιζημάτων Λιμένα Πειραιά

Αλεξάνδρα Κατσίρη

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ
Επιστημονικός Υπεύθυνος

Αθήνα Σεπτέμβριος 2006

1 ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΑΝΑΘΕΣΗΣ

Η παρούσα έρευνα ανατέθηκε από τον ΟΛΠ στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ με στόχο το χαρακτηρισμό των ιζημάτων του επιβατικού λιμένα Πειραιά προκειμένου να καταστεί δυνατή η μελέτη της ασφαλούς διάθεσης των βυθοκορημάτων που θα προκύψουν από τα έργα εκβάθυνσης του λιμένα του προγραμματίζει ο ΟΛΠ.

2 ΟΜΑΔΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Οι αναλύσεις έγιναν στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ και στο εργαστήριο Υγειονομικής Μηχανικής της ΕΣΔΥ. Οι μετρήσεις κοκκομετρίας έγιναν από το εργαστήριο του Τομέα Γεωτεχνικής του ΕΜΠ.

Η ομάδα μελέτης απαρτίζεται από τους, Αλεξάνδρα Κατσίρη, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ, Επιστημονικό Υπεύθυνο, Μαρίνα Πανταζίδου, Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ, Όλγα Κάβουρα Επιμελήτρια ΕΣΔΥ, Ιωάννα Δαμικούκα και Andrea Tringali, Υποψήφιοι Διδάκτορες ΕΜΠ, Νίκο Κουρή, Γεωλόγος, Επιστημονικός συνεργάτης ΕΜΠ.

3 ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

3.1 Δειγματοληψία 27/4/2006

Ελήφθησαν δείγματα από 14 σημεία του επιβατικού λιμένα και του εμπορικού λιμένα Πειραιά, 5, 9, 10, 13, 17, 22, 24, 51, 50, CG3, 42, 43 CG8 και 44 (βλέπε συνημμένους χάρτες). Από τα δείγματα αυτά επιλέχτηκαν για ανάλυση μετάλλων τα 5, 10, 13, 17, 24, 45 και 50. Από τα δείγματα αυτά μόνο τα 22, 24, 17, 5 βρίσκονται εντός του επιβατικού λιμένα δηλαδή στην περιοχή ενδιαφέροντος. Από τα σημεία αυτά ελήφθησαν δείγματα και κατά τη δεύτερη δειγματοληψία που παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα και υποδηλώνονται με κίτρινο χρώμα στους πίνακες των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων.

3.2 Δειγματοληψία 22/6/2006

Κατά τη δειγματοληψία αυτή πάρθηκαν δείγματα από 7 θέσεις του επιβατικού λιμένα όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα και στο συνημμένο χάρτη:

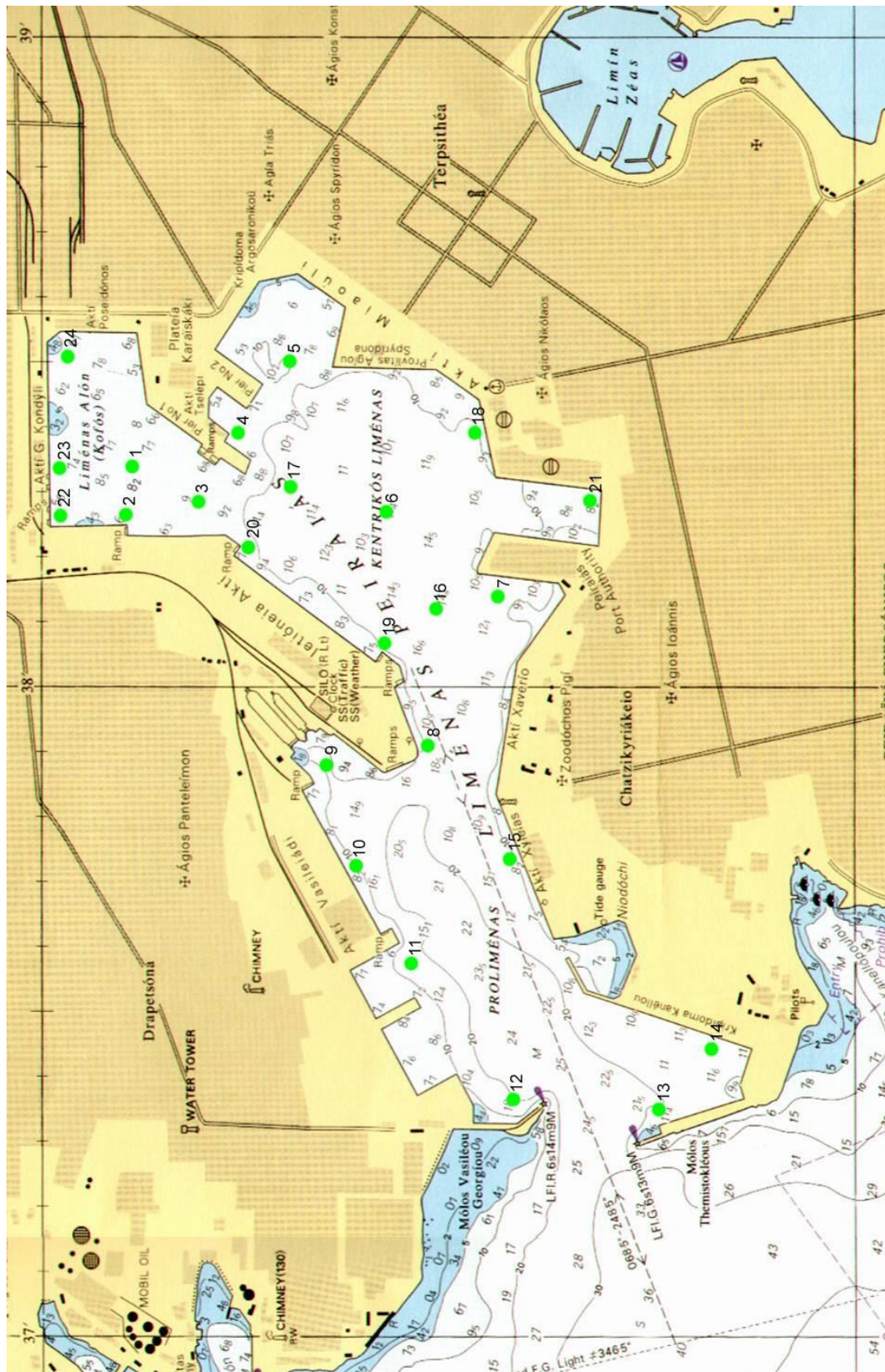
Πίνακας 1. Θέσεις δειγματοληψίας 22/6/2006

Θέση	Αντίστοιχο παλαιό	Βάθος m	Συντεταγμένες N	Συντεταγμένες E	Δείγμα	Παρατηρήσεις
1	24	6,3	37.94860	23.64151	Ναι	Μαύρο, ομοιογενές, υδαρές, με οσμή
2	22	9,2	37.94870	23.63740	Ναι	Μαύρο, ομοιογενές, πιο χονδρόκοκκο
3		10,0	37.94625	23.63765	Όχι	Χαλίκια, καθαρό
4	17	10,0	37.94434	23.63798	Ναι	Αμμώδης ιλύς, πολύ καθαρότερο επιφανειακά οξειδωμένο
5	5	9,0	37.94429	23.64078	Όχι	Η δειγματοληψία επαναλήφθηκε 3 φορές, σκληρή άργιλος
5(α)		9,0	37.94402	23.64129	Όχι	Καθαρό χαλίκι
6		9,0	37.94208	23.63815	Όχι	Καθαρό χαλίκι και άμμος
6(α)		9,0	37.93939	23.63765	Όχι	Καθαρό χαλίκι και άμμος
7		10,0	37.94235	23.63431	Ναι	Μαύροι σβόλοι, όστρακα, μύδια, ζώη, χωρίς οσμή, πηχτό

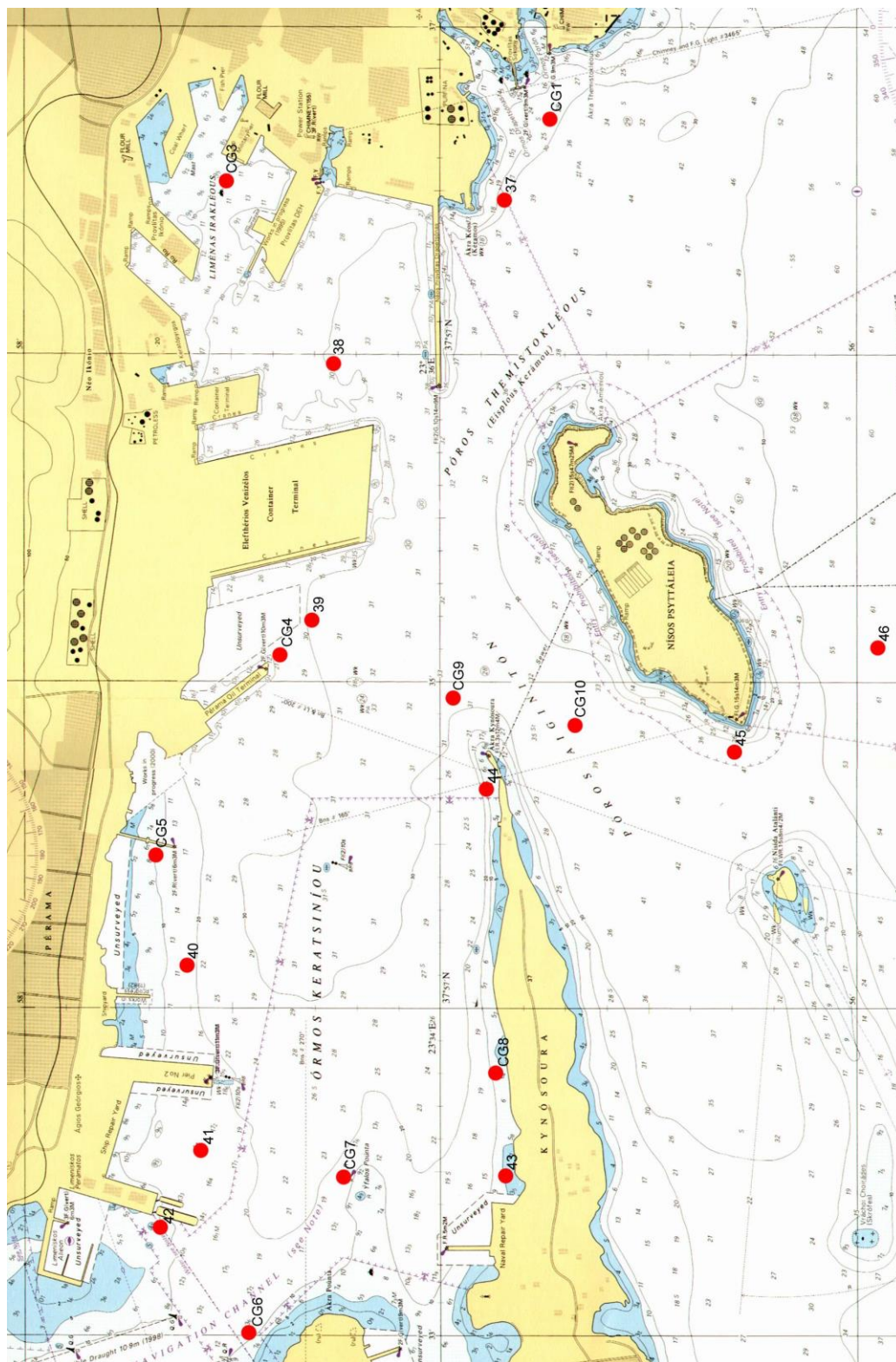
Σχολιασμός

Μεταξύ της 1^{ης} και 2^{ης} δειγματοληψίας παρατηρήθηκαν διαφορές στα χαρακτηριστικά των ιζημάτων με πιο χαρακτηριστική αυτήν της δειγματοληψίας από τη θέση 5. Στη θέση αυτή κατά τη δεύτερη δειγματοληψία δεν κατέστη δυνατόν να ληφθεί δείγμα αφού ο πυθμένας ήταν καθαρός, σκληρή άργιλος λευκού χρώματος. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το δείγμα που είχε ληφθεί από τη θέση αυτή κατά την πρώτη δειγματοληψία

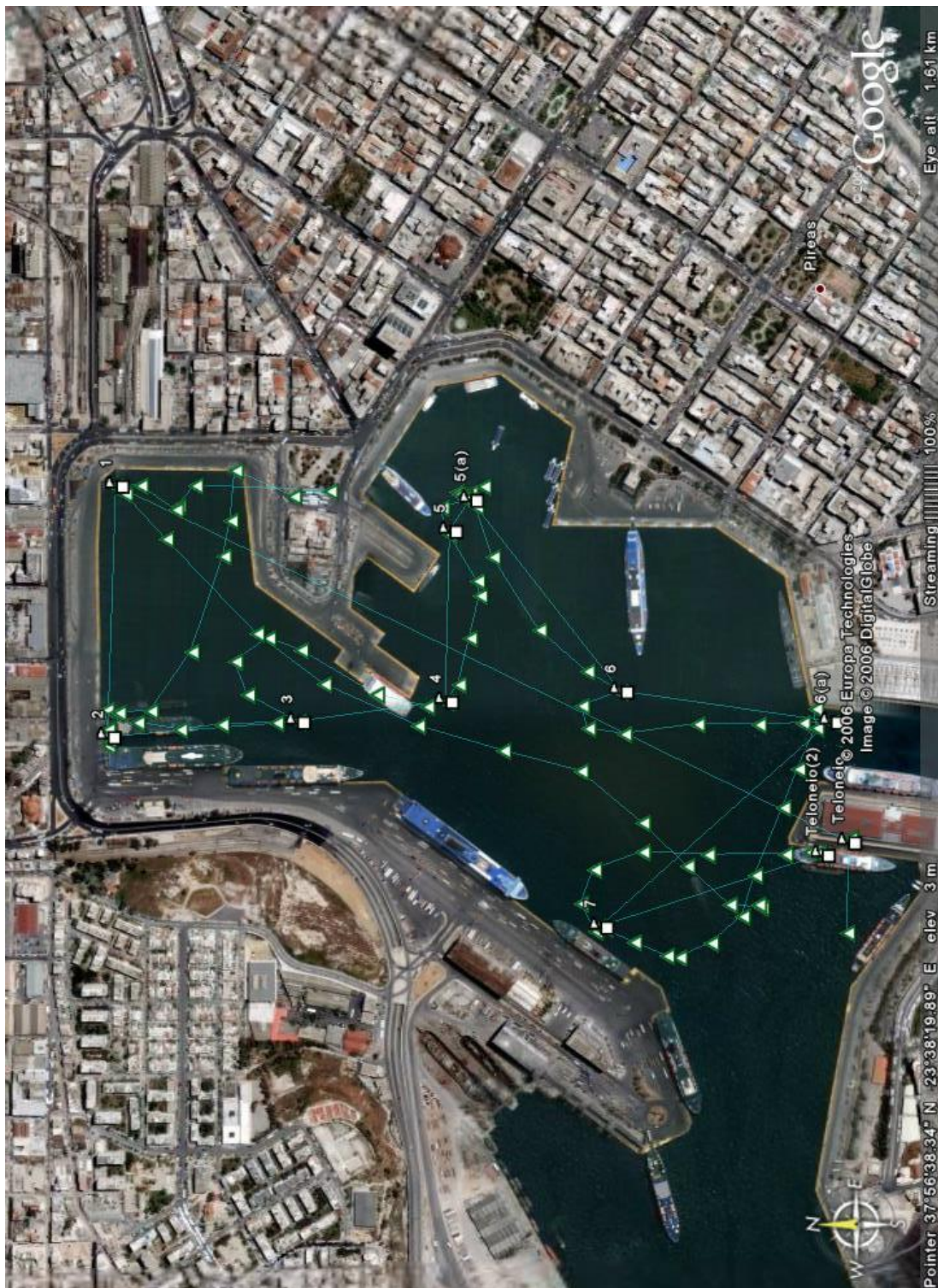
Χάρτης 1. Επιβατικός λιμένας



Χάρτης 2. Εξωτερικός Λιμένας



Χάρτης 3 Σταθμοί δειγματοληψίας 22/6/2006



3.3 Μέθοδοι ανάλυσης

Για τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων τα δείγματα χωνεύτηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων με την προσθήκη 7 ml Νιτρικού οξέος 60% και 2 ml υδροφθορικού οξέος 40% σύμφωνα με τη μέθοδο της EPA 3052[1].

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων στο έκπλυμα ακολουθήθηκε η διαδικασία που προβλέπεται από πρότυπο EN 12457/1[2]. Χρησιμοποιήθηκε η αραίωση 2 L/kg που προβλέπεται από το πρότυπο για δείγματα με υγρασία μεγαλύτερη του 30%. Προηγήθηκε εσχάρωση του δείγματος από κόσκινο 4mm. Ακολούθησε η διαδικασία της έκπλυσης, όπως περιγράφεται στο πρότυπο, και στη συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για το διαχωρισμό του εκπλύματος και ακολούθησε διήθηση σε φίλτρο μεμβράνης με άνοιγμα πόρων 0,45μ.

Ο διαχωρισμός του νερού των πόρων έγινε με φυγοκέντρηση του ιζήματος σύμφωνα με τη δόκιμη διαδικασία [3]. Το υγρό που διαχωρίστηκε με τη φυγοκέντρηση διηθήθηκε επίσης από φίλτρο μεμβράνης πόρων 0,45μ.

Οι μετρήσεις του ποσοστού υγρασίας πραγματοποιήθηκαν με βάση τη μέθοδο 2540G των “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [4].

Οι μετρήσεις των ολικών μετάλλων, των SEM και των μετάλλων στο έκπλυμα και στο νερό των πόρων πραγματοποιήθηκαν με ατομική απορρόφηση φλόγας σε συσκευή Perkin Elmer AA Analyst 100. Το βάριο και το κάδμιο προσδιορίστηκαν με φούρνο γραφίτη στην ίδια συσκευή. Ο προσδιορισμός του υδραργύρου έγινε με τη μέθοδο των υδριδίων σε συσκευή Perkin Elmer MHS 10 και ο προσδιορισμός του αρσενικού, του αντιμονίου και του σεληνίου με συσκευή FIAS, Perkin Elmer AA Analyst 200, με βάση μέθοδο 3110 των «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater» [4]

Η μέτρηση των AVS έγινε με τη μέθοδο των Allen et al. [5]. Οι μετρήσεις της τοξικότητας πραγματοποιήθηκαν με βάση το luminescent bacteria test σε συσκευή τύπου Microtox, Lumistox 300 (Dr. Lange, Düsseldorf, Germany). Η μέτρηση της τοξικότητας βασίζεται στη μείωση της φωταύγειας των οργανισμών (*Vibrio fischeri*) που έρχονται απευθείας σε επαφή με την τοξική ουσία, σε ένα περιβάλλον αλατότητας 2% και θερμοκρασίας 15 °C για 25 λεπτά.

Ο προσδιορισμός του φθορίου, των θεικών έγινε σε σπεκτροφωτόμετρο Hach 2400 DR σύμφωνα με τη διαδικασία που προβλέπεται από τις «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater». Τέλος ο προσδιορισμός των χλωριούχων έγινε με τιτλοδότηση με νιτρικό άργυρο. Το pH και η αγωγιμότητα μετρήθηκαν με ειδικά ηλεκτρόδια [6].

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Υγρασία

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται η συγκέντρωση των ολικών στερεών και της υγρασίας των δειγμάτων. Η υγρασία δίνεται σαν ποσοστό επί του ολικού βάρους του δείγματος. Παρουσιάζεται επίσης το ποσοστό των εξαερώσιμων (οργανικών) στερεών του δείγματος στην ολική περιεκτικότητα στερεών. Στα δείγματα που μας ενδιαφέρουν δηλαδή σε αυτά που πάρθηκαν από τον κεντρικό λιμένα

Πίνακας 2. Ολικά στερεά, Εξαερώσιμα στερεά και υγρασία

Δείγμα	Ολικά στερεά (DS) (g ξηρού βάρους/g δείγματος)	Εξαερώσιμα στερεά (VS) (gVS/g δείγματος)	Εξαερώσιμα στερεά (VS) (% VS/g DS)	Υγρασία (g H ₂ O/g δείγματος)
Δειγματοληψία 27/4/2006				
50	0,6715	0,0184	2,725%	0,3285
45	0,5602	0,0391	6,98%	0,4398
17	0,6691	0,0636	9,5%	0,3309
13	0,6140	0,0188	3,06%	0,3860
10	0,5244	0,0436	8,314%	0,4756
5	0,5830	0,0409	7,015%	0,4170
24	0,5451	0,0488	8,95%	0,4549
Δειγματοληψία 22/6/2006				
1 (24)	0,5101	0,0614	12,03%	0,4899
2	0,5747	0,0422	7,34%	0,4253
4 (17)	0,5812	0,0469	8,07%	0,4188
7	0,5596	0,0932	16,65%	0,4404
5	0,5830	0,0409	7,015%	0,4170

Η υγρασία των δειγμάτων κατά τη δεύτερη δειγματοληψία κυμάνθηκε από 42-49% ενώ το ποσοστό των εξαερώσιμων από 8% έως 16,7%. Το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικών παρατηρήθηκε στα δείγματα 1 και 7 που ήταν και τα περισσότερα βεβαρυμένα ως προς τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων.

4.2 Βαρέα μέταλλα στο ολικό ίζημα

Οι μετρήσεις αυτές έγιναν στο δείγμα μετά από ολική χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων με προσθήκη νιτρικού (HNO_3), υδροφθορικού (HF) και υδροχλωρικού (HCl) οξέος για τη διαλυτοποίηση των στοιχείων, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων στα ιζήματα – Συγκεντρώσεις σε mg/Kg DS (ppm) (Χώνευση με HNO_3 + HF)

Δείγμα	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd	Hg
Δειγματοληψία 27/4/2006							
50	127,1	261,6	824,0	42,6	52,1	<20	0,0678
45	58,3	135,8	815,2	136,4	107,8	<20	0,5080
17	139,6	298,4	450,0	60,5	60,5	<20	0,7074
13	129,8	377,6	922,8	44,0	67,7	<20	0,3026
10	291,7	724,8	827,9	61,1	74,7	<20	1,4043
5	161,1	362,2	730,2	64,5	71,4	<20	0,7495
24	302,5	356,0	722,6	64,0	99,3	<20	0,2377
Δειγματοληψία 22/6/2006							
1 (24)	359,8	264,3	504,3	84,0	92,4	<20	0,497
2	199,6	147,2	387,7	52,0	67,4	<20	0,479
4 (17)	196,4	206,5	273,8	46,1	57,4	<20	0,499
7	257,5	628,8	768,8	46,1	59,0	<20	10,171
5	161,1	362,2	730,2	64,5	71,4	<20	0,7495

Σχολιασμός

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων παρουσιάζονται στα ιζήματα από τις θέσεις 1, 5 και 7. Οι τιμές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για έναν αρχικό χαρακτηρισμό της τοξικότητας των ιζημάτων σε σύγκριση με τις οριακές τιμές που παρουσιάζονται στον πίνακα 8. Όπως φαίνεται μεταξύ των ορίων αυτών υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις, με αυστηρότερα τα όρια της Πολιτείας την Florida και του New York State, ενώ τα όρια των Ολλανδικών Κανονισμών και της Πολιτείας της Washington είναι πολύ ελαστικότερα. (Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι τα αυστηρότερα όρια έχουν προκύψει από τοξικολογικές δοκιμές και συσχετίζονται με την αυξημένη πιθανότητα, >65%, να προκύψουν επιπτώσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς).

Από τη σύγκριση αυτή φαίνεται ότι όλα τα δείγματα εκτός του 5 υπερβαίνουν το όριο παρέμβασης των Ολλανδικών κανονισμών για το χαλκό, μόνο το δείγμα 7 υπερβαίνει το όριο του μολύβδου και του υδραργύρου, τα δείγματα 5 και 7 υπερβαίνουν το όριο του ψευδαργύρου ενώ ως προς το νικέλιο και το χρώμιο όλα τα δείγματα έχουν τιμές κάτω των ορίων. Αν ληφθούν υπόψη τα όρια της Πολιτείας της Washington μόνο το δείγμα 7 ξεπερνά το όριο του μολύβδου και του υδραργύρου.

Θα πρέπει όμως να τονιστεί ότι η τοξικότητα των ιζημάτων δεν επηρεάζεται άμεσα από την ολική συγκέντρωση των μετάλλων αλλά μόνο από το ποσοστό που είναι βιολογικά διαθέσιμο, π.χ τα ιόντα του μετάλλου που είναι διαλυμένα στο νερό των πόρων, ή αυτά που θα διαλυθούν σε περίπτωση διαταραχής του πυθμένα, όπως η εκσκαφή, και εξαρτώνται άμεσα από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής. Εξ αιτίας αυτού του γεγονότος δεν έχουν θεσπιστεί διεθνώς αποδεκτά όρια για τα ιζήματα και παρουσιάζονται οι διαφοροποιήσεις που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Τα όρια που εμφανίζονται στον πίνακα 8 χρησιμοποιούνται κατά κανόνα για μια αρχική εκτίμηση της κατάστασης ενώ ο χαρακτηρισμός γίνεται μετά τη διενέργεια λεπτομερέστερων χημικών και τοξικολογικών δοκιμών.

Στα πλαίσια αυτής της διαδικασίας προτείνεται για τον λεπτομερέστερο χαρακτηρισμό η δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό και ο φυσικοχημικός και τοξικολογικός χαρακτηρισμός της. Η δοκιμή αυτή προτείνεται τόσο από την Απόφαση 2003/33/EK του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τον χαρακτηρισμό ιζημάτων που αποτίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής όσο και από το US Army Corps of Engineers (USACE), Environmental Laboratory, για το χαρακτηρισμό των υπερχειλίσεων ιζημάτων που διατίθενται σε λεκάνες απόθεσης. Επί πλέον γίνεται μέτρηση των μετάλλων στο νερό των πόρων καθώς και μέτρηση της τοξικότητας του νερού των πόρων και του εκπλύματος. Οι αναλύσεις αυτές παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο

4.3 Αναλύσεις στο έκπλυμα

Η παραγωγή του εκπλύματος έγινε με τη διαδικασία του προτύπου EN 12457/1 και οι αναλύσεις όπως περιγράφεται στη μεθοδολογία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4. Στις δύο τελευταίες στήλες του πίνακα αναφέρονται οι οριακές τιμές έκπλυσης για αδρανή και μη επικίνδυνα απόβλητα των παραγράφων 2.1 και 2.2 της Απόφασης 2003/33/EK αντίστοιχα.

Πίνακας 4. Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/Kg ξηρά ουσία) - L/S = 2L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1)

Συστατικό	Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα mg/Kg ξηρά ουσία					Οριακές τιμές	
						Αδρανή	Μη επικίνδυνα
	1	2	4	5	7		
pH	8.0	8.07	7.95	7.9	7.96		
As	0.20	0.30	0.27	0.23	0.27	0.1	0.4
Ba	1.1	0.2	0.5	0.2	0.5	7	30
Cd	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.03	0.6
Cr σύνολο	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0.2	4
Cu	0,09	0,13	0,13	0,29	0,13	0.9	25
Hg	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.003	0.05
Mo	0,66	0,36	0,20	0,16	0,41	0.3	5
Ni	0.46	0.38	0.31	0.35	0.39	0.2	5
Pb	1.0	<0,4	<0,4	0,9	0,5	0.2	5
Sb	0,02	0,052	0,006	0,04	0,026	0.02	0.2
Se	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	0.3
Zn	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	2	25
Ιόντα χλωρίου	22832	20007	16400	17480	19494	550	10000
Ιόντα φθορίου	9.6	9.0	9.0	3.5	11.1	4	60
Θειικά Ιόντα	3398	1598	2898	599	1996	560	10000
DOC	391,6	359,9	250,0		290,2	240	380

Σχολιασμός

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται οι τιμές όλων των παραμέτρων είναι χαμηλότερες από τα όρια των μη επικίνδυνων αποβλήτων ενώ για πολλές παραμέτρους οι τιμές είναι χαμηλότερες και από τα όρια των αδρανών αποβλήτων. Με βάση τον πίνακα αυτόν τα ιζήματα χαρακτηρίζονται ως **μη επικίνδυνα**.

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έκπλυμα με τις συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων (πίνακας 3) και λαμβάνοντας υπόψη ότι οι τιμές έχουν την ίδια βάση αναφοράς (kg ξηρού βάρους ιζήματος) προκύπτει ότι το ποσοστό του ολικού μετάλλου που εκπλύεται είναι πολύ μικρό, πχ για το δείγμα 7 και για το χαλκό είναι 0,05% ενώ για το νικέλιο είναι 0,85%. Αντίστοιχα ποσοστά εμφανίζονται και για τα άλλα στοιχεία. Κατά συνέπεια ότι οι μετρήσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για στη περίπτωση που εξετάζεται η απόθεση των ιζημάτων σε λεκάνες κατακράτησης για την εκτίμηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στα νερά της υπερχειλίσης των λεκανών.

4.4 Μετρήσεις μετάλλων στο νερό των πόρων (pore water)

Οι μετρήσεις αυτές έγιναν στο νερό των πόρων που προέκυψε από τη φυγοκέντρηση των δειγμάτων. Οι μετρήσεις έγιναν μόνο σε δύο δείγματα λόγω ανεπαρκούς δείγματος και εκφράζονται σε όρους συγκέντρωσης. Οι τιμές αυτές μπορούν να συγκριθούν με τις οριακές τιμές συγκεντρώσεων στα θαλασσινά νερά (βλέπε πίνακα 8).

Πίνακας 5. Συγκεντρώσεις μετάλλων στο νερό των πόρων

Δείγμα		Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Ni	Hg (μg/l)	DOC
2	mg/l <i>mg/KgDS</i>	- <i>0,25</i>	0,349 <i>0,25</i>	0,05 <i>0,037</i>	- <i>< 0,0437</i>	<0,01 <i><0,0085</i>	- <i>0,25</i>	<0.1 <i><0,085</i>	
4 (17)	mg/l <i>mg/KgDS</i>	0,039 <i>0,034</i>	0,583 <i>0,51</i>	1,11 <i>0,97</i>	<0,050 <i>< 0,0437</i>	<0,01 <i><0,0085</i>	0,287 <i>0,25</i>	<0.1 <i><0,085</i>	91.2 <i>79,8</i>
Οριακές τιμές	mg/l	0,005	0,21	0,090	1,1	0,04	0,074	1.8	

Σχολιασμός

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο νερό των πόρων φαίνονται υψηλότερες από τα όρια τοξικότητας της EPA για τα στοιχεία Cu, Pb, Zn και Ni. Αυτή η παρατήρηση δείχνει ότι τα ιζήματα δεν θα πρέπει να διατεθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον γιατί μπορούν να παρουσιάσουν κάποια τοξικότητα. Επισημαίνεται ότι οι οριακές τιμές προτείνονται από την

ΕΡΑ για λόγους αρχικής εκτίμησης της τοξικότητας και σε καμία περίπτωση δεν έχουν τις τιμές ορίων.

Αν συγκεντρώσεις εκφραστούν σε mg/Kg ξηρού βάρους ιζήματος και συγκριθούν με τις ολικές συγκεντρώσεις φαίνεται και εδώ το μικρό ποσοστό του ολικού μετάλλου που είναι διαλυμένο στην υγρή φάση και άρα βιοδιαθέσιμο στους οργανισμούς.

4.5 Μετρήσεις AVS και SEM

Σε ανοξικά ιζήματα, η βιοδιαθεσιμότητα των δισθενών μετάλλων στους οργανισμούς συσχετίζεται με τα acid volatile sulfides (AVS). Τα AVS ορίζονται ως το κλάσμα των σουλφιδίων στο ίζημα που εκχυλίζονται με ψυχρή χώνευση με HCl. Η παρουσία των AVS στο ίζημα παρέχει έναν μηχανισμό μεταφοράς μετάλλων από το νερό των πόρων στο ίζημα, μειώνοντας την διαλυτότητα και την βιοδιαθεσιμότητά τους.

Τα Simultaneously Extracted Metals (SEM) είναι τα μέταλλα που εκχυλίζονται κατά την ψυχρή χώνευση ταυτόχρονα με τα AVS. Για δισθενή μέταλλα 1 mole SEM θα αντιδράσει με 1 mole AVS. Για ισογραμμομοριακές συγκεντρώσεις SEM και AVS δεν θα υπάρχει διαθέσιμη ποσότητα μετάλλων για να προκαλέσουν τοξικότητα. Έτσι αν η διαφορά $\Sigma\text{SEM-AVS} \leq 0.0$ τότε το ίζημα δεν είναι τοξικό, ενώ αν $\Sigma\text{SEM-AVS} \geq 0.0$ μπορεί να είναι τοξικό. Σημειώνεται ότι η παραπάνω συνθήκη δεν είναι αναγκαία αφού ακόμη και αν η διαφορά $\Sigma\text{SEM-AVS} \geq 0.0$ μπορεί το ίζημα να μην είναι τοξικό επειδή υπάρχουν πολλές άλλες ενώσεις που μπορούν να δεσμεύσουν τα μέταλλα, όπως το οργανικό υλικό

Οι μετρήσεις AVS και SEM φαίνονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 6 – Συγκεντρώσεις μετάλλων στο εκχύλισμα με αραιό HCl και AVS

Δείγμα	AVS	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Hg	SEM
	($\mu\text{mole/g}$ ξηρού βάρους)	(μmole/L)						($\mu\text{mole/g}$ ξηρού βάρους)
Δειγματοληψία 27/4/2006								
50	8.92	4.88	8,93	50.77	4.056	<0,89	<0.0005	5.34
45	3.69	3.98	5,12	24.13	4.57	<0,89	<0.0005	4.73
17	1.05	11.93	8,58	30.28	3.03	<0,89	<0.0005	4.26
13	5.21	11.62	14,19	52.38	5.08	<0,89	<0.0005	8.93
10	0.29	29.24	24,96	69.35	3.77	<0,89	<0.0005	47.46
5	7.648	5.70	9,05	32.97	3.25	<0,89	<0.0005	7.61
24	11.54	12.89	11,91	86.25	3.37	<0,89	<0.0005	27.05

Δείγμα	AVS	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Hg	SEM
	($\mu\text{mole/g}$ ξηρού βάρους)	(μmole/L)						($\mu\text{mole/g}$ ξηρού βάρους)
Δειγματοληψία 22/6/2006								
1 (24)	8,27	6,39	9,74	120,05	2,10	<0,89	0.0014	145.53
2	6,60	3,57	10,09	74,17	0	<0,89	<0.0005	14.07
4 (17)	7,03	10,01	11,19	41,29	1,72	<0,89	<0.0005	9.57
7	5,78	1,48	38,15	78,30	0	<0,89	0.0006	23.07

Σχολιασμός

Από τις μετρήσεις αυτές φαίνεται ότι το άθροισμα των SEM είναι σε όλα τα δείγματα υψηλότερο των AVS που συνεπάγεται ότι τα ιζήματα θα μπορούσαν να είναι εν δυνάμει τοξικά εφόσον διατεθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Την μεγαλύτερη εν δυνάμει τοξικότητα εμφανίζει το δείγμα 1 και σε λιγότερο βαθμό το δείγμα 7.

4.6 Μετρήσεις τοξικότητας

Μετρήσεις τοξικότητας έγιναν σε ένα δείγμα του νερού των πόρων, το δείγμα 2 και σε 4 δείγματα από το έκλυμα και συγκεκριμένα το 1, 2, 4 και 7. Τα αποτελέσματα της δοκιμής συνοψίζονται στον πίνακα 7. Η τοξικότητα εκτιμάται με την τιμή GL που αντιστοιχεί στην αραίωση των δειγμάτων για αναχαίτιση 20%. Σύμφωνα με την έρευνα των Wang et al. [7], οι τιμές GL είναι εκείνες που δίνουν την εκτίμηση της τοξικότητας ενός δείγματος. Οι τιμές GL ταξινομούνται σε 3 κατηγορίες:

- GL < 10: πολύ χαμηλή ή καθόλου τοξικότητα,
- GL 10 - 100: μέτρια τοξικότητα,
- GL > 100: υψηλή τοξικότητα.

Κανένα από τα δείγματα και σε καμία αραίωση δεν προκάλεσε τοξικότητα μεγαλύτερη από 50% . Με βάση τα αποτελέσματα αυτά όλα τα εκπλύματα και το νερό των πόρων χαρακτηρίζονται ως **μη τοξικά** .

Πίνακας 7. Μετρήσεις τοξικότητας

Δείγμα	Μέγιστη αναχαίτιση %	GL
Νερό πόρων 2	0	1
Έκπλυμα 1	34,2	4
Έκπλυμα 2	14,4	2
Έκπλυμα 4	5,0	2
Έκπλυμα 7	15,1	2

4.7 Κοκκομετρική ανάλυση

Ο πιο κάτω πίνακας 8 δίνει περιληπτικά τα αποτελέσματα ανάλυσης κοκκομετρίας σε τέσσερα δείγματα ιζήματος από τον πυθμένα του Λιμένα Πειραιώς, ενώ το πιο κάτω σχήμα δίνει τη γραφική παράσταση της κοκκομετρικής διαβάθμισης για κάθε δείγμα. Στον πίνακα επιπλέον περιλαμβάνεται και η φυσική υγρασία για το κάθε δείγμα δηλ. η κατά βάρος αναλογία νερού – στερεών, η οποία κυμαίνεται από 54% έως 90%. Επισημαίνεται ότι η ξήρανση του δείγματος γίνεται στους 60° σε αντίθεση με τις μετρήσεις υγρασίας που αναφέρονται στον πίνακα 2 και που γίνονται στους 100°. Επίσης το ποσοστό υγρασίας αναφέρεται επί του ξηρού βάρους και όχι επί του ολικού βάρους.

Πίνακας 8. Κοκκομετρική ανάλυση ιζημάτων λιμένα Πειραιά

Αριθμός σημείου δειγματοληψίας	Ολικό βάρος δείγματος (g)	Ποσοστό χονδρόκοκκου (%)	Ποσοστό λεπτόκοκκου (%)	Φυσική υγρασία (%)
1	310.0	19	81	90
2	302.5	54	46	57
4	354.0	62	38	54
7	302.5	27	73	69

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το ποσοστό του χονδρόκοκκου υλικού (δηλ. το υλικό που συγκρατείται στο κόσκινο Νο 200) στα δείγματα από τα σημεία δειγματοληψίας 2 και 4 ξεπερνάει το 50%, με αποτέλεσμα το ίζημα να μπορεί να χαρακτηριστεί ως άμμος. Αντίθετα, για τα δείγματα από τα σημεία δειγματοληψίας 1 και 7, το ποσοστό του χονδρόκοκκου υλικού είναι μικρότερο από 50%, πρόκειται δηλαδή για δείγματα αργιλοίλους.

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Θέση	Α/Α ΔΕΙΓΜ.	ΓΕΩΤΡ.	ΒΑΘΟΣ	ΣΥΜΒ.	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	ΟΡΙΑ ATTERBERG			Φ. ΥΓΡ. (%)	ΠΛ. ΒΑΡΟΣ ΣΤΕΡΕΟΧ. Ys	ΞΗΡΟΝ ΦΑΙΝ. ΒΑΡΟΣ KN/M ³
						LL	PL	PI			
1	1			— — —		-	-	-		2.69	-
2	2			— — —		-	-	-		2.66	-
4	3			— — —		-	-	-		2.65	-
7	4			— — —		-	-	-		2.67	-

5 ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα ιζήματα από τον επιβατικό λιμένα Πειραιά έχουν ένα ποσοστό υγρασίας της τάξης του 40-50%, ενώ το ποσοστό των οργανικών στερεών κυμαίνεται από 7-8% για τα καθαρότερα ιζήματα 2, 4, και 5 και από 12-16% για τα πλέον βεβαρημένα ιζήματα. Από τις θέσεις 1 και 7

Τα πλέον βεβαρυμένα δείγματα ήταν τα δείγματα από τις θέσεις 1 και 7 και σε λιγότερο βαθμό τα δείγματα από τις θέσεις 2, 4, και 5.

Αντίστοιχα τα δείγματα 2 και 4 είχαν ποσοστό χονδρόκοκκων υλικών μεγαλύτερο του 50% και χαρακτηρίζονται σαν άμμος, ενώ τα 1 και 7 ποσοστό λεπτόκοκκων υλικών μεγαλύτερο του 70% και χαρακτηρίζονται σαν αργιλοιλύς.

Οι ολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα υπερβαίνουν στα δείγματα από όλες τις θέσεις τα όρια παρέμβασης των Ολλανδικών κανονισμών ενώ στο δείγμα από τη θέση 7 υπερβαίνουν και τα πλέον ελαστικά όρια παρέμβασης της Πολιτείας της Washington. Η διαπίστωση αυτή από μόνη της δεν χαρακτηρίζει αυτομάτως τα δείγματα ως τοξικά αλλά καθιστά **προβληματική την απευθείας απόρριψη** των βυθοκορημάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Προς το ίδιο συμπέρασμα οδηγούν οι μετρήσεις βαρέων μετάλλων στο νερό των πόρων που βρέθηκαν υψηλότερες από τα όρια τοξικότητας, καθώς και οι μετρήσεις AVS και SEM που έδειξαν μια εν δυνάμει τοξικότητα, ειδικότερα για το δείγμα από τη θέση 1. Οι δοκιμές τοξικότητας έδωσαν επίσης την υψηλότερη τιμή τοξικότητας στο δείγμα 1.

Με βάση τη δοκιμή έκπλυσης τα ιζήματα από όλες τις θέσεις μπορούν να χαρακτηριστούν ως **μη επικίνδυνα**, σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/EK, γεγονός που επιτρέπει την διάθεσή τους σε χώρο μη επικίνδυνων αποβλήτων. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώθηκε και από τις δοκιμές τοξικότητας που βρέθηκε χαμηλή ως αμελητέα.

Το ποσοστό των ολικών μετάλλων που εκλύεται κατά τη δοκιμή έκπλυσης είναι πολύ χαμηλό, με ενδεικτική τιμή 0,05% για το χαλκό και 0,85% για το νικέλιο. Ακόμα μικρότερο είναι το ποσοστό των μετάλλων που είναι διαλυμένο στο νερό των πόρων Αυτό υποδεικνύει ότι το σύνολο των μετάλλων βρίσκεται δεσμευμένο στη στερεή φάση και δεν είναι εύκολα βιοδιαθέσιμο στους οργανισμούς.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την εκτίμηση της ποιότητας της απορροής από δεξαμενές κατακράτησης ιζημάτων.

6 ΟΡΙΑΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΕΜΒΑΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

Πίνακας 9. Οριακές τιμές ρυπαντών σε ιζήματα και θαλασσινό νερό

	Ολλανδικοί κανονισμοί (8)		Washington state (9)		NOAA (10)		Florida (11)		New York state (12)		EPA (13)	
	Έδαφος/ιζήμα				Θαλάσσια ιζήματα		Θαλάσσια ιζήματα		Θαλάσσια ιζήματα		Θάλασσα	
Στοιχείο	Στόχος (mg/Kg)	Όριο παρέμβα- σης (mg/Kg)	Επιθυμητό όριο (mg/Kg)	Όριο παρέμβα- σης (mg/Kg)	ERL (mg/Kg)	ERM (mg/Kg)	ERL (mg/Kg)	ERM (mg/Kg)	ERL (mg/Kg)	ERM (mg/Kg)	Οξεία τοξικότητα (ppb)	Χρόνια τοξικότητα (ppb)
I Μέταλλα												
Αντιμόνιο (Sb)	3	15							2,0	25	1500	500
Αρσενικό (As)	29	55	57	93	8,2	70	7,24	41,6	6	33	69	36
Βάριο (Ba)	160	625										
Κάδμιο (Cd)	0,8	12	5,1	6,7	1,2	9,6	0,68	4,21	0,6	9,0	40	8,8
Χρώμιο (Cr)	100	380	260	270	81	370	52,3	160	26	110	1100 *	50*
Κοβάλτιο (Co)	9	240										
Χαλκός (Cu)	36	190	390	390	34	270	18,7	108	16	110	4,8	3,1
Υδράργυρος (Hg)	0,3	10	0,41	0,59	0,15	0,71	0,13	0,70	0,15	1,3	1,8	0,94
Μόλυβδος (Pb)	85	530	450	530	46,7	218	30,2	112	31	110	210	8,1

Μολυβδένιο (Mo)	3	200										
Νικέλιο (Ni)	35	210			20,9	51,6	15,9	42,8	16	50	74	8,2
Ψευδάργυρος (Zn)	140	720	410	960	150	410	124	271	120	270	90	81
Σελήνιο											290	71
Αργυρος			6,1	6,1	1,0	3,7	0,73	1,77	1,0	2,2		1,9

* Cr⁺⁶

ERL = Επίπεδο χαμηλών επιπτώσεων <35%;

ERM = Επίπεδο όπου παρατηρούνται επιπτώσεις στους οργανισμούς σε όριο μεγαλύτερο του 65%

8. Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (2000) 'Circular on target values and intervention values for soil remediation', <http://www.vrom.nl/international>
9. Washington State, Dpt. Of Ecology, Sediment management standards, WAC 173-204-320-420-520 (1995, 1999)
10. NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration, North America, US Dpt of Commerce (6/12/1999)
11. Florida Dpt. Of Environmental Protection "Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters (1994)
12. New York State, Dpt of Environmental Conservation "Technical Guidance for Screening Contaminated sediments" (1999)
13. EPA, National Recommended Water Quality Criteria, (2002). Τα όρια αυτά προτείνονται για την αρχική εκτίμηση της τοξικότητας και δε έχουν την έννοια των ποιοτικών κριτηρίων

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. EPA method 3052 (1996) “Microwave assisted acid digestion of siliceous and Organically based matrices”
2. EN 12457-1, (December 2002) “Characterisation of waste Leaching — Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction)”
3. Water Environment Federation (2002) ‘Handbook on Sediment Quality’, WEF, Alexandria USA.
4. Greenberg A. E., L. S. Clesceri, A. D. Eaton (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition
5. Allen H. E., G. Fu and B. Deng (1993) ‘Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediment’, Environmental Toxicology and Chemistry 12, pp.1441–1453.
6. Determination of the ph value of sludges, soil, mud and sediment and lime requirement of soil, 1977. Methods for the examination of waters and associated material.
7. Wang C., A. D. Yediler Lienert, Z. Wang, and A. Kettrup (2000) ,Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*, Chemosphere 46, pp. 339-344.
8. Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (2000) ‘Circular on target values and intervention values for soil remediation’, <http://www.vrom.nl/international>
9. Washington State, Dpt. Of Ecology, Sediment management standards (1999), WAC 173-204-320-420-520 (1995, 1999)
10. NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration, North America, US Dpt of Commerce (6/12/1999)
11. Florida Dpt. Of Environmental Protection (1994) “Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters
12. New York State, Dpt of Environmental Conservation (1999) “Technical Guidance for Screening Contaminated sediments”
13. EPA(2002), National Recommended Water Quality Criteria,.



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Πολιτικών Μηχανικών
Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος
Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας

Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων Λιμένα Πειραιά

Αλεξάνδρα Κατσίρη

Καθηγήτρια ΕΜΠ
Επιστημονικός Υπεύθυνος

Αθήνα Δεκέμβριος 2010

1 ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΑΝΑΘΕΣΗΣ

Η παρούσα έρευνα ανατέθηκε από τον ΟΛΠ στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ με στόχο το χαρακτηρισμό των ιζημάτων του επιβατικού λιμένα Πειραιά προκειμένου να καταστεί δυνατή η μελέτη της ασφαλούς διάθεσης των βυθοκορημάτων που θα προκύψουν από τα έργα εκβάθυνσης του λιμένα του προγραμματίζει ο ΟΛΠ.

2 ΟΜΑΔΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Οι αναλύσεις έγιναν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΕΥΤ) του ΕΜΠ και στο Εργαστήριο Υγειονομικής Μηχανικής της ΕΣΔΥ.

Η ομάδα μελέτης απαρτίζεται από τους, Αλεξάνδρα Κατσίρη, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Επιστημονικό Υπεύθυνο, Ιωάννα Δαμικούκα, Υποψήφια διδάκτορα ΕΜΠ, Έλσα Παντοπούλου, Υπεύθυνη εργαστηρίου ΕΥΤ και Νίκο Κουρή, Γεωλόγο, Επιστημονικός συνεργάτης ΕΜΠ.

3 ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 5/11/2010. Ελήφθησαν δείγματα από 4 σημεία του επιβατικού λιμένα Πειραιά, 3, 18, 22, 24 και 24α με τη βοήθεια δειγματολήπτη ιζημάτων, (grab sampler). Οι συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας και ο οπτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων που πάρθηκαν φαίνονται στον πίνακα. Χαρακτηριστικές φωτογραφίες των δειγμάτων παρουσιάζονται στο παράρτημα.

4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Για τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων τα δείγματα χωνεύτηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων με την προσθήκη 7 ml Νιτρικού οξέος 60% και 2 ml υδροφθορικού οξέος 40% σύμφωνα με τη μέθοδο της EPA 3052[1].

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων στο έκπλυμα ακολουθήθηκε η διαδικασία που προβλέπεται από πρότυπο EN 12457/1[2]. Χρησιμοποιήθηκε η αραίωση 2 L/kg που προβλέπεται από το πρότυπο για δείγματα με υγρασία μεγαλύτερη του 30%. Προηγήθηκε εσχάρωση του δείγματος από κόσκινο 4mm. Ακολούθησε η διαδικασία της έκπλυσης, όπως περιγράφεται στο πρότυπο, και στη συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για το διαχωρισμό του εκπλύματος και ακολούθησε διήθηση σε φίλτρο μεμβράνης με άνοιγμα πόρων 0,45μ.

Οι μετρήσεις του ποσοστού υγρασίας πραγματοποιήθηκαν με βάση τη μέθοδο 2540G των “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [4].

Οι μετρήσεις των ολικών μετάλλων και των μετάλλων στο έκπλυμα και στο νερό των πόρων πραγματοποιήθηκαν ανάλογα με τη συγκέντρωση, με ατομική απορρόφηση φλόγας σε συσκευή Perkin Elmer AA Analyst 100 ή με φούρνο γραφίτη στην ίδια συσκευή. Ο προσδιορισμός του υδραργύρου έγινε με τη μέθοδο των υδριδίων σε συσκευή Perkin Elmer MHS 10 και ο προσδιορισμός του αρσενικού, του αντιμονίου και του σεληνίου με συσκευή FIAS, Perkin Elmer AA Analyst 200, με βάση μέθοδο 3110 των «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater» [4]

Ο προσδιορισμός του φθορίου, των θεικών έγινε σε σπεκτροφωτόμετρο Hach 2400 DR σύμφωνα με τη διαδικασία που προβλέπεται από τις «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater». Τέλος ο προσδιορισμός των χλωριούχων έγινε με τιτλοδότηση με νιτρικό άργυρο. Το pH και η αγωγιμότητα μετρήθηκαν με ειδικά ηλεκτρόδια [5].

Πίνακας 1. Θέσεις δειγματοληψίας 5/11/2010

Θέση	Εκτιμώμενο βάθος m	Συντεταγμένες N	Συντεταγμένες E	Δείγμα	Παρατηρήσεις
3	9	37.56393	28.38288	Ναι	Επιφανειακά οξειδωμένο. Γκρίζα απόχρωση, λεπτόκοκκο αλλά και με μερικές πέτρες
18	8	37.5639	23.3839	Ναι	Επιφανειακά οξειδωμένο. Μαύρο με ελαφρώς γκρίζα απόχρωση, λεπτόκοκκο
22		37.94625	23.63765	Όχι	Επιφανειακά είχε χονδρόκοκκο υλικό, Κάτω από αυτό το στρώμα ήταν μαύρο, λεπτόκοκκό ομοιογενές, με οσμή
24α		37.5681	23.8849	Όχι	Σκληρός ο πυθμένας
24	7	37.56899	23.38497	Ναι	Μαύρο, λεπτόκοκκό, ομοιογενές, με οσμή

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Υγρασία

Στον πίνακα 2 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ολικών στερεών και της υγρασίας των δειγμάτων. Η υγρασία δίνεται σαν ποσοστό επί του ολικού βάρους του δείγματος. Παρουσιάζεται επίσης το ποσοστό των εξαερώσιμων (οργανικών) στερεών του δείγματος στην ολική περιεκτικότητα στερεών.

Η υγρασία των δειγμάτων κατά τη δεύτερη δειγματοληψία κυμάνθηκε από 43-53% που είναι τυπική και παλαιότερων δειγμάτων. Το ποσοστό των εξαερώσιμων κυμάνθηκε από 7,3% έως 11,6%. Οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες από παλαιότερες μετρήσεις και είναι χαρακτηριστικές δειγμάτων που λαμβάνονται από περιοχές λιμένων [8].

Πίνακας 2. Ολικά στερεά, Εξαερώσιμα στερεά και υγρασία

Δείγμα	Ολικά στερεά (DS) (g ξηρού βάρους/ g δείγματος)	Εξαερώσιμα στερεά (gVS/g δείγματος)	Εξαερώσιμα στερεά (VS) (% VS/g DS	Υγρασία (g H ₂ O/g δείγματος)
	Δειγματοληψία 5/11/2010			
3	0,5288	0,0494	9,35%	0,4712
18	0,4500	0,0523	11,62	0,5500
22	0,5606	0,0409	7,30	0,4374
24	0,4746	0,0440	9,27%	0,5254

5.2 Βαρέα μέταλλα στο ολικό ίζημα

Οι μετρήσεις αυτές έγιναν στο δείγμα μετά από ολική χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων με προσθήκη νιτρικού (HNO₃), υδροφθορικού (HF) και υδροχλωρικού (HCl) οξέος για τη διαλυτοποίηση των στοιχείων, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων στα ιζήματα – Συγκεντρώσεις σε mg/Kg DS (ppm) (Χώνευση με HNO₃ + HF)

Συστατικό	Συγκεντρώσεις στο ίζημα mg/Kg ξηρά ουσία (Δειγματοληψία 5/11/2010)							
	3	18	22	24	Όρια Ολλανδικών Κανονισμών [6]		Όρια Washington [7]	
					Στόχος	Όριο παρ/σης	Στόχ ος	Όριο παρ/σης
pH	8.24	8.12	8.18	8.11				
As	28.2	42.8	17.8	19.3	29	55	57	93
Ba	<300	<250	<250	<300	160	625	-	-
Cd	0.52	0.53	0.48	0.61	0.80	12	5.1	6.7
Cr σύνολο	208.9	200.3	186.1	188.0	100	380	260	270
Cu	262.7	251.8	188.3	258.2	36	190	390	390
Hg	1.5	2.1	1.1	1.1	0.30	10	0.41	0.59
Mo	< 7	< 7	< 7	< 7	3	200	-	-
Ni	31.4	34.1	23.5	27.0	35	210	-	-
Pb	149.4	182.8	154.5	133.8	85	530	450	530
Sb	<4	<4	<4	<4	3	15	-	-
Se	<70	<60	<65	<70	-	-	-	-
Zn	429.4	378.6	526.8	516.9	140	720	410	960

Σχολιασμός

Τα ιζήματα από τις 4 θέσεις παρουσίασαν παρόμοιες συγκεντρώσεις ολικών βαρέων μετάλλων. Οι τιμές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για έναν αρχικό χαρακτηρισμό της τοξικότητας των ιζημάτων σε σύγκριση με οριακές τιμές (όρια των Ολλανδικών Κανονισμών και της Πολιτείας της Washington).

Από τη σύγκριση αυτή φαίνεται ότι κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει τα όρια παρέμβασης και των δύο κανονισμών και για καμία παράμετρο, εκτός από την υπέρβαση που παρατηρείται για το χαλκό σε σχέση με τους ολλανδικούς κανονισμούς αλλά όχι και με τους κανονισμούς της Πολιτείας της Washington.

Παρατηρείται επίσης ότι για όλα τα μέταλλα πλην του χαλκού και του ψευδαργύρου οι συγκεντρώσεις βρίσκονται πολύ κοντά στις τιμές «στόχο».

Σε σύγκριση με παλαιότερες μετρήσεις [8] από δείγματα που είχαν ληφθεί από τις ίδιες θέσεις (δείγμα 24) ή γειτονικές τα δείγματα εμφανίζονται να περιέχουν σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

5.3 Αναλύσεις στο έκπλυμα

Για τον λεπτομερέστερο χαρακτηρισμό των ιζημάτων χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό. Η δοκιμή αυτή προτείνεται τόσο από την Απόφαση 2003/33/EK του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τον χαρακτηρισμό ιζημάτων που αποτίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής όσο και από το US Army Corps of Engineers (USACE), Environmental Laboratory, για το χαρακτηρισμό των υπερχειλίσεων ιζημάτων που διατίθενται σε λεκάνες απόθεσης.

Η παραγωγή του εκπλύματος έγινε με τη διαδικασία του προτύπου EN 12457/1 και οι αναλύσεις όπως περιγράφεται στη μεθοδολογία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4. Στις δύο τελευταίες στήλες του πίνακα αναφέρονται οι οριακές τιμές έκπλυσης για αδρανή και μη επικίνδυνα απόβλητα των παραγράφων 2.1 και 2.2 της Απόφασης 2003/33/EK αντίστοιχα.

Σχολιασμός

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται οι τιμές όλων των παραμέτρων είναι χαμηλότερες από τα όρια των αδρανών αποβλήτων. Μια μικρή υπέρβαση των ορίων των αδρανών -αλλά όχι των μη επικινδύνων-, παρατηρείται για τα φθοριούχα και τα θειικά αλλά αυτό δεν έχει καμιά σημασία στη προκειμένη περίπτωση αφού και οι δύο παράμετροι αποτελούν φυσικά συστατικά του θαλασσινού νερού και αυτή εξάλλου είναι και η προέλευση αυτών των ουσιών στα δείγματα που ελήφθησαν.

Με βάση τον πίνακα αυτόν τα ιζήματα χαρακτηρίζονται **ως αδρανή**.

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έκπλυμα με τις συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων (πίνακας 3) και λαμβάνοντας υπόψη ότι οι τιμές έχουν την ίδια βάση αναφοράς (kg ξηρού βάρους ιζήματος) προκύπτει ότι το ποσοστό του ολικού μετάλλου που εκπλύεται είναι πολύ μικρό, πχ για το δείγμα 3 και για το χαλκό είναι 0,04% ενώ για το νικέλιο είναι 0,25%. Αντίστοιχα ποσοστά εμφανίζονται και για τα άλλα στοιχεία.

Πίνακας 4. Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/Kg ξηρά ουσία) - L/S = 2L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1)

Συστατικό	Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα				Οριακές τιμές	
	mg/Kg ξηρά ουσία				Αδρανή	Μη επικίνδυνα
	3	18	22	24		
pH	7.16	7.45	6.92	7.37		
Αγωγιμότητα (mS)	21.5	30.8	22.6	28.7		
As	<0.1	<0.1	<0.1	0.11	0.1	0.4
Ba	<5	<5	<5	<5	7	30
Cd	0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.03	0.6
Cr σύνολο	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.2	4
Cu	0.10	0.10	0.07	0.10	0.9	25
Hg	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.003	0.05
Mo	0.2	0.2	0.1	0.1	0.3	5
Ni	0.08	0.1	<0.06	<0.01	0.2	5
Pb	0.03	0.01	0.006	0.008	0.2	5
Sb	0.02	0.02	0.04	0.06	0.02	0.2
Se	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.06	0.3
Zn	<0.1	<0.1	0.3	0.5	2	25
Ιόντα φθορίου	8.5	8.5	5.2	6.3	4	60
Θειικά Ιόντα	3429	3550	3320	2596	560	10000

6 ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα ιζήματα από τις θέσεις 3, 18, 22 και 24 του επιβατικού λιμένα Πειραιά έχουν ποσοστό υγρασίας της τάξης του 40-50%, ενώ το ποσοστό των οργανικών στερεών ήταν κατά μέσον όρο 9% που δείχνει ένα μικρό βαθμό επιβάρυνσης από λύματα.

Οι ολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα δεν υπερβαίνουν σε καμία θέση τα όρια παρέμβασης των Ολλανδικών κανονισμών και της Πολιτείας της Washington ενώ πολύ συχνά οι συγκεντρώσεις των μετάλλων βρίσκονται κοντά στα επιθυμητά όρια.

Με βάση τη δοκιμή έκπλυσης τα ιζήματα από όλες τις θέσεις μπορούν να χαρακτηριστούν ως **αδρανή**, σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/EK, γεγονός που επιτρέπει την διάθεση τους σε χώρο μη επικίνδυνων αποβλήτων..

Το ποσοστό των ολικών μετάλλων που εκλύεται κατά τη δοκιμή έκπλυσης είναι πολύ χαμηλό, με ενδεικτική τιμή 0,04% για το χαλκό και 0,25% για το νικέλιο. Αυτό υποδεικνύει ότι το σύνολο των μετάλλων βρίσκεται δεσμευμένο στη στερεή φάση και δεν είναι βιοδιαθέσιμο στους οργανισμούς.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι τα βυθοκορήματα από τις θέσεις 3,18,22 και 24 δεν παρουσιάζουν κανένα κίνδυνο τοξικότητας από την έκλυση βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον στην περίπτωση που θα διατεθούν στη θάλασσα.

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

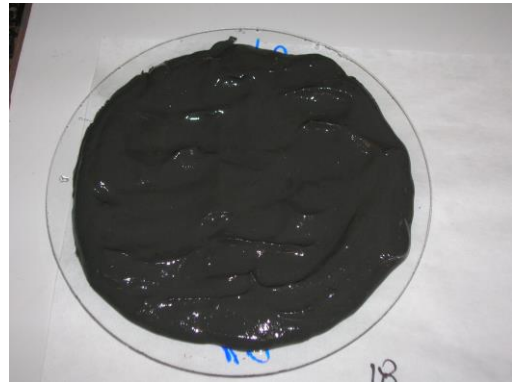
1. EPA method 3052 (1996) “Microwave assisted acid digestion of siliceous and Organically based matrices”
2. EN 12457-1, (December 2002) “Characterisation of waste Leaching — Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction)”
3. Water Environment Federation (2002) ‘Handbook on Sediment Quality’, WEF, Alexandria USA.
4. Greenberg A. E., L. S. Clesceri, A. D. Eaton (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition
5. Determination of the ph value of sludges, soil, mud and sediment and lime requirement of soil, 1977. Methods for the examination of waters and associated material.

6. Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (2000) 'Circular on target values and intervention values for soil remediation', <http://www.vrom.nl/international>
7. Washington State, Dpt. Of Ecology, Sediment management standards (1999), WAC 173-204-320-420-520 (1995, 1999)
8. ΕΜΠ (2006) Φυσικοχημικός και τοξικολογικός χαρακτηρισμός ιζημάτων Λιμένα Πειραιά. Έκθεση

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



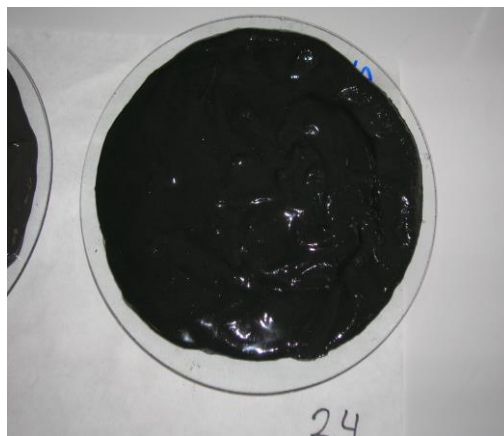
Εικόνα. Δείγμα 3



Εικόνα. Δείγμα 18



Εικόνα. Δείγμα 22



Εικόνα. Δείγμα 24



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΟΜΕΑΣ IV
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου 15700, Αθήνα, Ελλάδα
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΗΛ: 210 7723268, 210 7723124, fax: 0030 210 7723169

Θέμα: Έκθεση αποτελεσμάτων αναλύσεων πέντε (5) δειγμάτων ιλύωδους υλικού πυθμένος του έργου «ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΝΕΟΥ ΚΡΗΠΙΔΟΤΟΙΧΟΥ ΕΞΥΠΗΡΕΤΗΣΗΣ ΚΡΟΥΑΖΙΕΡΟΠΛΟΙΩΝ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΑΓ. ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΚΕΝΤΡΙΚΟΥ ΛΙΜΕΝΑ ΠΕΙΡΑΙΑ»

Στις 20 Ιουνίου 2012 παραδόθηκαν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ 5 δείγματα ιλύωδους υλικού πυθμένος του έργου «ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΝΕΟΥ ΚΡΗΠΙΔΟΤΟΙΧΟΥ ΕΞΥΠΗΡΕΤΗΣΗΣ ΚΡΟΥΑΖΙΕΡΟΠΛΟΙΩΝ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΑΓ. ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΚΕΝΤΡΙΚΟΥ ΛΙΜΕΝΑ ΠΕΙΡΑΙΑ». Η διαδικασία της δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε με αποκλειστική ευθύνη του Κέντρου Θαλάσσιων Ερευνών σε συνεργασία με τον ΟΛΠ. Τα δείγματα στη συνέχεια προκειμένου να χαρακτηριστούν ως προς τις δυνατότητες απόθεσής τους, σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/ΕΚ, υποβλήθηκαν σε δοκιμές εκλυσιμότητας και περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρατίθενται στη συνέχεια.

Αποτελέσματα δοκιμών εκλυσιμότητας

- prEN 12457-1: Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 L/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction)

Χαρακτηρισμός αποβλήτου – Εκλυσιμότητα – Δοκιμή συμμόρφωσης για την εκλυσιμότητα κοκκωδών αποβλήτων και ιλύων – Μέρος 1^ο: Δοκιμή ενός σταδίου με λόγο υγρού/ στερεού 2 L/kg για υλικά υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά και με διάμετρο κόκκου μικρότερη των 4 mm (με ή χωρίς απομείωση μεγέθους)

Το απόβλητο πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 33% κ. β. στερεά. Η διάμετρος των κόκκων του αποβλήτου πρέπει να είναι μικρότερη των 4 mm, ειδάλλως απαιτείται απομείωση μεγέθους χωρίς την χρήση άλεσης. Η ξήρανση του αποβλήτου σε θερμοκρασία μικρότερη των 40 °C επιτρέπεται μόνο σε περίπτωση, που η μείωση του μεγέθους των κόκκων δυσχεραίνεται από την υγρασία του αποβλήτου.

Σε δείγμα, που περιέχει τουλάχιστον 175 g ξηρού υλικού, προστίθεται τόση ποσότητα νερού, ώστε ο λόγος υγρού/ στερεού να είναι 2 L/kg, συμπεριλαμβανομένης και της υγρασίας του αποβλήτου. Ακολουθεί ανάδευση σε μύλο επί 24 h, και στη συνέχεια διήθηση του μείγματος. Το στερεό υπόλειμμα απορρίπτεται, ενώ το διήθημα αποτελεί το έκλουσμα. Στο έκλουσμα μετρούνται το pH, η θερμοκρασία, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και προαιρετικώς το οξειδαναγωγικό δυναμικό, καθώς και οι συγ-κεντρώσεις των εκλουομένων ουσιών, οι οποίες προβλέπονται από την οδηγία 2003/33/EK.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα δοκιμών εκπλυσιμότητας δειγμάτων 1, 2, 3, 4 και 5 σύμφωνα με pr EN 12457-1 (L/S=2 L/kg)

Στοιχεία (mg/kg)	Όριο αδρανών	Όριο μη επικινδύνων	Όριο επικινδύνων	Δείγμα 1 (mg/kg)	Δείγμα 2 (mg/kg)	Δείγμα 3 (mg/kg)	Δείγμα 4 (mg/kg)	Δείγμα 5 (mg/kg)
As	0,1	0,4	6	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Ba	7	30	100	1,05	1,15	1,16	1,16	1,22
Cd	0,03	0,6	3	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cr	0,2	4	25	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	0,9	25	50	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Hg	0,003	0,05	0,5	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Mo	0,3	5	20	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ni	0,2	5	20	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Pb	0,2	5	25	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Sb	0,02	0,2	2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Se	0,06	0,3	4	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn	2	25	90	016	<0,02	0,04	<0,02	<0,02
Cl ⁻	550	10 000	17 000	21477*	19312*	19240*	14448*	19667*
F ⁻	4	60	200	0,25	0,30	0,20	0,10	0,23
SO ₄ ²⁻	560	10 000	25 000	3065	2788	2867	2491	3105
DOC	240	380	480	166,51	45,52	35,94	26,33	45,56
TDS	2 500	40 000	70 000	39120	36744	37512	28420	39512
pH				7,94	8,18	8,05	8,21	8,06
Αγωγιμότητα (mS/cm)				29,7	25,6	26,9	20,7	27,5

*Στα δείγματα αυτά συνυπάρχει και ποσοστό επιφανειακής ιλύος με συνεπακόλουθο την ύπαρξη μεγάλου ποσοστού θαλασσινού νερού. Αυτό επηρεάζει ως αναμένεται τη μέτρηση των χλωριόντων και ολικών διαλυμένων στερεών. Οι μεγάλες αυτές τιμές δεν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη εφόσον δεν γίνει χειραία απόθεση. Το ίδιο ισχύει και για την τιμή της αγωγιμότητας παρότι δεν συμπεριλαμβάνεται στα θεσμοθετημένα όρια.

- **prEN 12457-2: Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)**

Χαρακτηρισμός αποβλήτου – Εκπλυσιμότητα – Δοκιμή συμμόρφωσης για την εκπλυσιμότητα κοκκωδών αποβλήτων και ιλύων – Μέρος 2^ο: Δοκιμή ενός σταδίου με λόγο υγρού/ στερεού 10 L/kg για υλικά με διάμετρο κόκκου μικρότερη των 4 mm (με ή χωρίς απομείωση μεγέθους)

Η διάμετρος των κόκκων του αποβλήτου πρέπει να είναι μικρότερη των 4 mm, ειδάλλως απαιτείται απομείωση μεγέθους χωρίς την χρήση άλεσης. Η ξήρανση του αποβλήτου σε θερμοκρασία μικρότερη των 40 °C επιτρέπεται μόνο σε περίπτωση που η μείωση του μεγέθους των κόκκων δυσχεραίνεται από την υγρασία του αποβλήτου.

Σε δείγμα, που περιέχει τουλάχιστον 90 g ξηρού υλικού, προστίθεται τόση ποσότητα νερού, ώστε ο λόγος υγρού/ στερεού να είναι 10 L/kg, συμπεριλαμβανομένης και της υγρασίας του αποβλήτου. Ακολουθεί ανάδευση σε μύλο επί 24 h, και στη συνέχεια διήθηση του μείγματος. Το στερεό υπόλειμμα απορρίπτεται, ενώ το διήθημα αποτελεί το έκλουσμα. Στο έκλουσμα μετρούνται το pH, η θερμοκρασία, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και προαιρετικώς το οξειδαναγωγικό δυναμικό, καθώς και οι συγκεντρώσεις των εκλουομένων ουσιών, οι οποίες προβλέπονται από την οδηγία 2003/33/ΕΚ.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα δοκιμών εκπλυσσιμότητας δειγμάτων 1, 2, 3, 4 και 5 σύμφωνα με pr EN 12457-2 (L/S=10 L/kg)

Στοιχεία (mg/kg)	Όριο αδρανών	Όριο μη επικινδύνων	Όριο επικινδύνων	Δείγμα 1 (mg/kg)	Δείγμα 2 (mg/kg)	Δείγμα 3 (mg/kg)	Δείγμα 4 (mg/kg)	Δείγμα 5 (mg/kg)
As	0,5	2	25	0,08	0,05	0,04	0,05	0,09
Ba	20	100	300	1,86	1,97	2,05	1,45	1,64
Cd	0,04	1	5	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cr	0,5	10	70	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Cu	2	50	100	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Hg	0,01	0,2	2	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Mo	0,5	10	30	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Ni	0,4	10	40	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Pb	0,5	10	50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Sb	0,06	0,7	5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Se	0,1	0,5	7	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Zn	4	50	200	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Cl ⁻	800	15 000	25 000	22010*	15265*	21797*	11857*	20306*
F ⁻	10	150	500	0,60	0,50	0,55	0,50	0,47
SO ₄ ²⁻	1 000	20 000	50 000	3790	3460	3872	2966	4580
DOC	500	800	1000	145,81	45,52	126,57	210,12	101,84
TDS	4 000	60 000	100 000	42460	32360	43100	23800	40800
pH				8,25	8,45	8,29	8,74	8,23
Αγωγιμότητα (mS/cm)				6,94	7,27	6,98	4,07	7,02

*Στα δείγματα αυτά συνυπάρχει και ποσοστό επιφανειακής ιλύος με συνεπακόλουθο την ύπαρξη μεγάλου ποσοστού θαλασσινού νερού. Αυτό επηρεάζει ως αναμένεται τη μέτρηση των χλωριόντων, θεικών και ολικών διαλυμένων στερεών. Οι μεγάλες αυτές τιμές δεν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Το ίδιο ισχύει και για την τιμή της αγωγιμότητας παρότι δεν συμπεριλαμβάνεται στα θερμοδομημένα όρια

Προσδιορισμός περιεκτικότητας οργανικού άνθρακα (TOC)

- EN 13137: Προσδιορισμός της παραμέτρου TOC στο νερό, την ιλύ και τα ιζήματα.

Σύμφωνα με τα κριτήρια για τα επικίνδυνα απόβλητα που ορίζει η απόφαση 2003/33/EK, εκτός από τις δοκιμές εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκε και προσδιορισμός του ποσοστού οργανικού άνθρακα στα εξεταζόμενα δείγματα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα (Πίνακας 3).

Πίνακας 3. Αποτελέσματα TOC δειγμάτων 1, 2, 3, 4 και 5 σύμφωνα με EN 13137

Στοιχεία (%)	Όριο επικινδύνων	Δείγμα 1 (%)	Δείγμα 2 (%)	Δείγμα 3 (%)	Δείγμα 4 (%)	Δείγμα 5 (%)
TOC	6	3,6	3,7	3,3	3,8	3,6

Συζήτηση αποτελεσμάτων

Οι εκπλυσιμότητες των εξετασθέντων δειγμάτων, όπως συμπεραίνεται από τους Πίνακες 1 και 2, σε ότι αφορά στην συγκέντρωση των μεταλλοκατιόντων και DOC είναι χαμηλότερες από τα όρια που θέτουν και τα δύο πρότυπα για τον χαρακτηρισμό των υλικών ως αδρανών κατά την απόθεσή τους, όπως προβλέπεται από την Απόφαση 2003/33/EK, και συνεπώς είναι δυνατή η απόθεσή τους. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονισθεί, ότι λόγω των χαμηλών τιμών σε ρυπαντικούς παράγοντες που προέκυψαν από τις δοκιμές εκπλυσιμότητας, δεν κρίθηκε σκόπιμη η εκτέλεση της δοκιμής εκπλυσιμότητας με θαλασσινό νερό, η οποία λόγω pH και επίδρασης κοινού ιόντος αναμένεται να δώσει μικρότερες τιμές.

Θα πρέπει επιπλέον να τονισθεί, ότι η δειγματοληψία γίνεται στον θαλάσσιο χώρο, γεγονός που δικαιολογεί τις υψηλές τιμές των χλωριόντων (Cl⁻), ολικών διαλελυμένων στερεών (TDS) και δεν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, παρά μόνο εφόσον θα υπάρξει χερσαία απόθεση.

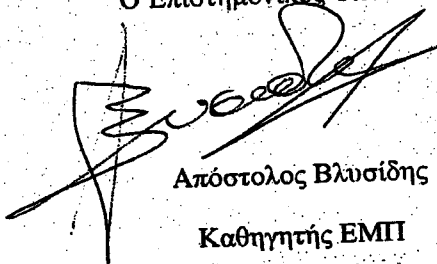
Οι τιμές της παραμέτρου της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων (SO₄²⁻) τόσο στη δοκιμή εκπλυσιμότητας prEN 12457-1 όσο και στη δοκιμή prEN 12457-2 κυμαίνονται μεταξύ των ορίων των αδρανών και μη επικινδυνών αποβλήτων.

Με βάση τα παραπάνω σχόλια, εκτιμούμε ότι η θαλάσσια απόρριψη των εδαφικών υλικών που θα απομακρυνθούν κατά την εκσκαφή του πυθμένα, μπορεί να αποτεθεί χερσαία μόνο εφόσον πραγματοποιηθεί κατάλληλη επεξεργασία ως προς τις παραμέτρους των χλωριόντων (Cl⁻) και ολικών διαλελυμένων στερεών (TDS), ενώ εάν πρόκειται να αποτεθεί υποθαλάσσια μπορούν να αποτεθούν ελεύθερα στη θάλασσα, αλλά καλό θα ήταν να πραγματοποιηθεί εγκιβωτισμός μέσα σε κατάλληλα οικοδομικά υλικά δεδομένου των συγκεντρώσεων των θεικών ιόντων. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημανθεί ότι κατά τον εγκιβωτισμό υλικών με υψηλή περιεκτικότητα θεικών ιόντων σε σκυρόδεμα μπορεί να προκληθεί διάβρωση του οικοδομικού υλικού, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της αντοχής του. Για το λόγο

ακριβώς αυτό θα πρέπει να πραγματοποιηθεί ειδική μελέτη για την επιλογή του κατάλληλου οικοδομικού υλικού που θα χρησιμοποιηθεί στο εγκιβωτισμό, αλλά και της αναλογίας εγκιβωτισμού. Στο εργαστήριο ήδη πραγματοποιείται μια πρώτη δοκιμή εξέτασης της μεταβολής της αντοχής ενός τυπικού τσιμέντου σε ανάμιξη 20% με το υλικό που μας προσκομίσατε στο εργαστήριο. Τα αποτελέσματα αυτής της δοκιμής θα είναι γνωστά σε 7 ημέρες, όμως τα αποτελέσματα θα είναι ενδεικτικά και όχι αποδεικτικά. Για την απόδειξη του κατάλληλου τσιμέντου και της σωστής αναλογίας απαιτείται συστηματική μελέτη, η οποία βρίσκεται εκτός των συμβατικών μας υποχρεώσεων. Στο βαθμό που επιθυμείται αυτή τη μελέτη θα πρέπει να αποταθείτε στο Καθηγητή ΕΜΠ, Σταμάτη Τσίμα, ο οποίος ειδικεύεται στο συγκεκριμένο αντικείμενο. Στοιχεία επικοινωνίας με τον Καθηγητή Σ. Τσίμα 2107723095.

Αθήνα, 19 Ιουλίου 2012

Ο Επιστημονικός Υπεύθυνος



Απόστολος Βλυσίδης

Καθηγητής ΕΜΠ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS

Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας – ΕΥΤ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Sanitary Engineering Laboratory - SEL

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
DEPARTMENT OF WATER RESOURCES
AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

**Παροχή υπηρεσιών συμβούλου για την υποβοήθηση του ΟΛΠ στην
παρακολούθηση και αξιολόγηση της ποιοτικής κατάστασης του παράκτιου
του λιμένος Πειραιώς υδάτινου περιβάλλοντος**

ΕΚΘΕΣΗ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ

Επιστημονικός Υπεύθυνος: Ανδρέας Ανδρεαδάκης, Καθηγητής ΕΜΠ

Φεβρουάριος 2014

Περιεχόμενα Έκθεσης

1.	Εισαγωγή	2
2.	Σημεία δειγματοληψίας	3
3.	Εργαστηριακές αναλύσεις – Αναλυτικές μέθοδοι	8
3.1	Προσδιορισμός ολικών στερεών (TS) και πτητικών στερεών (VS).....	8
3.2	Προσδιορισμός pH ιζήματος	8
3.3	Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων	9
4.	Αποτελέσματα εργαστηριακών αναλύσεων.....	12
4.1	Εισαγωγή	12
4.2	Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	13
4.3	Αναλυτική παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	17
4.3.1	Ολικά και πτητικά στερεά	17
4.3.2	pH	18
4.3.3	Χαλκός (Cu)	19
4.3.4	Ψευδάργυρος (Zn)	21
4.3.5	Μόλυβδος (Pb)	23
4.3.6	Χρώμιο (Cr).....	26
4.3.7	Μαγγάνιο (Mn).....	28
4.3.8	Κάδμιο (Cd).....	29
4.3.9	Νικέλιο (Ni).....	30
4.3.10	Υδράργυρος (Hg).....	32
4.3.11	Σίδηρος (Fe).....	34
4.3.12	Αρσενικό (As).....	36
5.	Συμπεράσματα.....	39
	Βιβλιογραφία	42

1. Εισαγωγή

Η παρούσα τεχνική έκθεση αποτελεί το παραδοτέο της Δράσης 1 του ερευνητικού προγράμματος “Παροχή υπηρεσιών συμβούλου για την υποβοήθηση του ΟΛΠ στην παρακολούθηση και αξιολόγηση της ποιοτικής κατάστασης του παράκτιου του λιμένος Πειραιώς υδάτινου περιβάλλοντος”.

Η ερευνητική αυτή εργασία, ανατέθηκε από τον Οργανισμό Λιμένος Πειραιώς Α.Ε. σε ερευνητική ομάδα του Τομέα Υδατικών Πόρων & Περιβάλλοντος του Ε.Μ.Π. με επιστημονικό υπεύθυνο τον Καθηγητή Ανδρέα Ανδρεαδάκη. Η ερευνητική ομάδα αποτελείται από τους:

- ❑ Α. Ανδρεαδάκη, Καθηγητή ΕΜΠ (Επιστημονικός Υπεύθυνος)
- ❑ Δ. Μαμάη, Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ
- ❑ Κ. Νουτσόπουλο, Λέκτορα ΕΜΠ
- ❑ Ν. Κουρή, ΜΔΕ, Αγρονόμο και Τοπογράφο Μηχανικό ΕΜΠ, Γεωλόγο
- ❑ Γ. Νικητόπουλο, ΜΔΕ, Χημικό ΕΚΠΑ

Σε συμφωνία με τα οριζόμενα στην σύμβαση, το ερευνητικό έργο θα υλοποιηθεί κατά την περίοδο Νοέμβριος 2013 – Νοέμβριος 2014 και αποτελείται από τις ακόλουθες δράσεις:

- Δράση 1: Δειγματοληψία και αναλύσεις βαρέων μετάλλων στα ιζήματα σε 10 θέσεις,
- Δράση 2.1: Αξιολόγηση των διαθέσιμων από τον ΟΛΠ ποιοτικών δεδομένων, με βάση τις υφιστάμενες περιβαλλοντικές δεσμεύσεις, τη σχετική Εθνική και Κοινοτική νομοθεσία και τη διεθνή πρακτική.
- Δράση 2.2: Συσχέτιση των ποιοτικών δεδομένων με τις δραστηριότητες στον λιμένα.

Μέχρι τώρα έχουν υλοποιηθεί τα ακόλουθα:

α) Συνάντηση με στελέχη του ΟΛΠ Α.Ε. για τον καθορισμό των σημείων δειγματοληψίας

β) Συλλογή δειγμάτων ιζημάτων από 10 θέσεις εντός του εμπορικού τμήματος του λιμανιού, του κεντρικού λιμένα και της ναυπηγοεπισκευαστικής ζώνης.

γ) Εργαστηριακές αναλύσεις στα δείγματα ιζημάτων για τον προσδιορισμό των αιωρούμενων και πτητικών στερεών, του pH και των βαρέων μετάλλων (χαλκός, ψευδάργυρος, χρώμιο, μόλυβδος, νικέλιο, κάδμιο, υδράργυρος, μαγγάνιο, σίδηρος και αρσενικό).

δ) Συγγραφή της έκθεσης αποτελεσμάτων που αποτελεί και το παραδοτέο της δράσης 1.

2. Σημεία δειγματοληψίας

Για την πραγματοποίηση της προγραμματισμένης δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκαν σκάφος και κατάλληλος δειγματολήπτης τύπου αρπάγης που διατέθηκαν από τον Οργανισμό Λιμένος Πειραιώς Α.Ε. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 22/11/2013. Οι θέσεις 3 ως 43 ανήκουν στο υπάρχον δίκτυο περιβαλλοντικής παρακολούθησης του ΟΛΠ ενώ η θέση Π2 αποτελεί ένα νέο σημείο ελέγχου πλησίον της εισόδου στο επιβατικό τμήμα του λιμένα προς την πλευρά του μώλου Κράκαρη. Η πρώτη δειγματοληψία (Σχήμα 2) έγινε από την θέση 18 στην ακτή Μιαούλη και στην συνέχεια ελήφθησαν τα δείγματα 3, στην έξοδο της ακτής Κονδύλη, και 24, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα στις ακτές Κονδύλη και Καλλιμασιώτη. Στην συνέχεια το σκάφος κατευθύνθηκε προς την ακτή Βασιλειάδη όπου έγινε η δειγματοληψία του δείγματος 9 ενώ ακολούθησαν τα δείγματα 15 από την ακτή Ξαβερίου και 11 που αποτελεί κεντρικό σημείο του Προλιμένα. Μετά το σημείο 11 έγινε προσπάθεια να ληφθεί ένα δείγμα από την εξωτερική πλευρά του επιβατικού λιμένα προς την πλευρά του μώλου Θεμιστοκλέους χωρίς όμως επιτυχία, ενώ αντίθετα προς την πλευρά του μώλου Κράκαρη ελήφθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα λεπτόκοκκου ιζήματος. Μία ακόμα δειγματοληψία (Σχήμα 3) πραγματοποιήθηκε από την Θέση 30 που βρίσκεται εντός του λιμένα Ηρακλέους στο εμπορικό τμήμα του λιμένα Πειραιά και στην συνέχεια η δειγματοληψία ολοκληρώθηκε με την λήψη δύο δειγμάτων από την ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη, το δείγμα 41 από την από την βόρεια πλευρά του

όρμου Κερατσινίου νοτιοδυτικά του Περάματος και το δείγμα 43 από την ακτή της Κυνοσούρας

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες και κωδικοποιήθηκαν κατάλληλα. Οι συντεταγμένες των θέσεων δειγματοληψίας και η κωδικοποίησή τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Κωδικοποίηση δειγμάτων και συντεταγμένες

A/A	Κωδικός θέσης	X (m)	Y (m)
1	3	468089,595	4199633,919
2	9	467418,551	4199260,915
3	11	466974,732	4198872,495
4	15	467152,035	4198838,544
5	18	468199,884	4199085,881
6	24	468328,829	4199865,759
7	30	465502,613	4200899,749
8	41	461175,600	4201015,202
9	43	461098,632	4199704,447
10	Π2	466411,147	4198933,951

Στο Σχήμα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται χαρακτηριστικές φωτογραφίες των δειγμάτων, ενώ στα Σχήματα 2-3 παρουσιάζονται χάρτες της παράκτιας ζώνης του Λιμένα Πειραιώς με σημειωμένες τις θέσεις δειγματοληψίας.





Σχήμα 1: Φωτογραφική τεκμηρίωση των ληφθέντων δειγμάτων ιζημάτων από την περιοχή μελέτης.



Σχήμα 2: Σταθμοί δειγματοληψίας στον επιβατικό λιμένα



Σχήμα 3: Σταθμοί δειγματοληψίας στον εξωτερικό λιμένα

3. Εργαστηριακές αναλύσεις – Αναλυτικές μέθοδοι

3.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών (TS) και πτητικών στερεών (VS)

Ο προσδιορισμός των ολικών στερεών (TS) και πτητικών στερεών (VS) βασίζεται στην μέθοδο 2540 G (APHA, 2005). Σύμφωνα με το πρωτόκολλο της μεθόδου, ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας προξηραμένη κάψα στην οποία προστίθεται ποσότητα δείγματος και καταγράφεται η μάζα του δείγματος. Ακολουθεί ξήρανση του δείγματος στους 103°C-105 °C για μια μέρα και στην συνέχεια γίνεται εκ νέου ζύγιση. Από την διαφορά των μαζών προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των ολικών στερεών. Για τον προσδιορισμό των ολικών πτητικών στερεών η προηγούμενη κάψα με το ξηραμένο δείγμα μεταφέρεται σε κλίβανο 550 °C και στην συνέχεια μετράται ξανά η μάζα του υπολείμματος. Από την διαφορά των μαζών προσδιορίζεται το περιεχόμενο σε ολικά πτητικά στερεά ως προς τα ολικά στερεά. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται ο κύριος εξοπλισμός που απαιτείται για τον προσδιορισμό των ολικών και πτητικών στερεών.

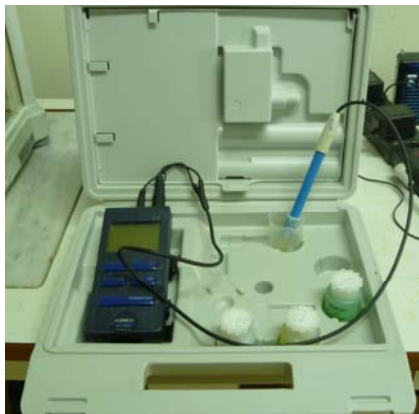


Σχήμα 4: Κύριος εξοπλισμός για τον προσδιορισμό των ολικών και πτητικών στερεών. Αριστερά: φούρνος ξήρανσης 103°C. κέντρο: ζυγός ακριβείας. Δεξιά φούρνος καύσης 550°C

3.2 Προσδιορισμός pH ιζήματος

Για τον προσδιορισμό του pH αναμίχθηκε 10g προξηραμένου ιζήματος (air-dry) με 10 ml απιονισμένου νερού. Το μίγμα παρέμεινε σε ηρεμία για 10 λεπτά και στην συνέχεια προσδιορίστηκε το pH με την χρήση κατάλληλου ηλεκτροδίου (φορητό pHμετρο WTW model: 315i, Σχήμα 5). Αναλυτική παρουσίαση της μεθόδου

περιγράφεται στο «Methods of soil analysis: Part 3. Chemical methods and processes» (Sparks, D.L. 1996).



Σχήμα 5: pHμετρο WTW 315i

3.3 Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων

Προεπεξεργασία δειγμάτων

Τα ιζήματα αφού ομογενοποιήθηκαν, τοποθετήθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία 45-50 °C (air drying) πάνω σε υάλινες κάψες για 2 μέρες. Ακολούθησε κονιοποίηση σε γουδί πορσελάνης και φύλαξη σε κατάλληλους περιέκτες. Στην συνέχεια προζυγισμένη ποσότητα των ομογενοποιημένων δειγμάτων μεταφέρθηκαν σε δοχείο χώνευσης και προστέθηκε πυκνό HNO_3 και HF . Το τελικό μίγμα χωνεύτηκε σε φούρνο μικροκυμάτων Berghof MWS-2 (Σχήμα 6) ώστε τα μέταλλα από την στερεή δομή να διαλυτοποιηθούν μέσα στο όξινο υγρό περιβάλλον. Ακολούθησε διήθηση και φύλαξη των διηθημάτων για μεταγενέστερη μέτρηση με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης.



Σχήμα 6: φούρνος μικροκυμάτων Berghof MWS-2

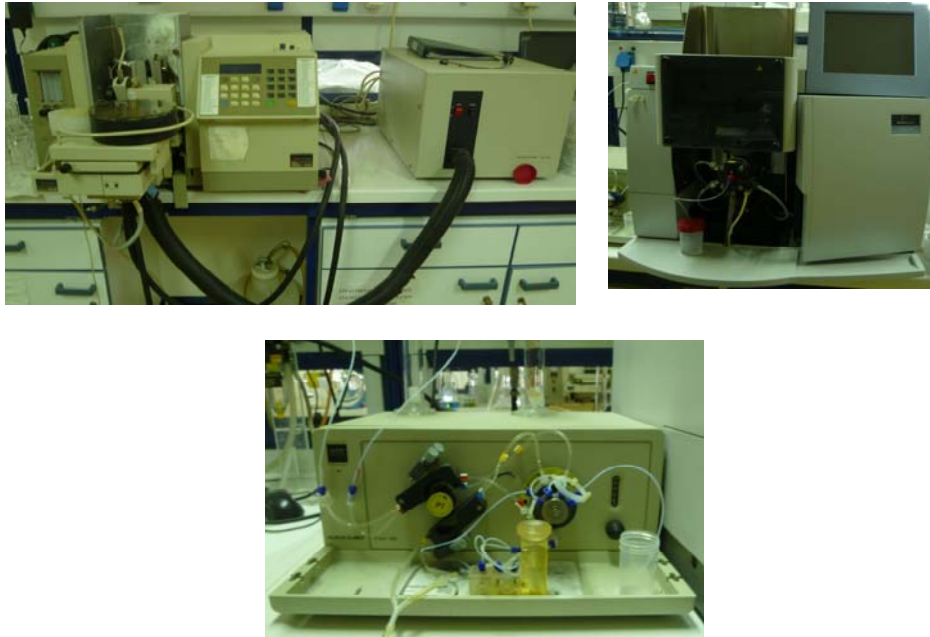
Ποσοτικός προσδιορισμός βαρέων μετάλλων

Ο προσδιορισμός των μετάλλων στα ιζήματα πραγματοποιήθηκε, με την φασματομετρική μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση και το είδος του προς προσδιορισμό μετάλλου ακολουθούνται διαφορετικές τεχνικές που εξασφαλίζουν το κατάλληλο περιβάλλον για την ατομοποίηση και μέτρηση της μάζας. Οι τεχνικές αυτές είναι η τεχνική φούρνου γραφίτη και φλόγας και η τεχνική παραγωγής υδριδίων. Πιο συγκεκριμένα με την τεχνική του φούρνου γραφίτη προσδιορίστηκαν τα βαρέα μέταλλα του καδμίου, του μολύβδου, του νικελίου, του μαγγανίου και του χρωμίου. Με την τεχνική της φλόγας προσδιορίστηκε ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός, ενώ ο υδράργυρος και το αρσενικό προσδιορίστηκαν με την μέθοδο παραγωγής υδριδίων.

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων με την τεχνική της φλόγας το δείγμα μεταφέρεται σε σύστημα καύσης με φλόγα (ακετυλενίου – αέρα ή πρωτοξειδίο του αζώτου - ακετυλενίου) σε υψηλή θερμοκρασία, ατομοποιείται και μετράται η απορρόφηση ακτινοβολίας (η οποία παράγεται από εξωτερική πηγή - λυχνία HC) που προκαλεί.

Στην περίπτωση της τεχνικής του φούρνου γραφίτη η ατομοποίηση του δείγματος πραγματοποιείται εντός λεμβιδίου από γραφίτη του οποίου η θερμοκρασία αυξάνει απότομα καθώς διαβιβάζεται ρεύμα υψηλής έντασης και στην συνέχεια μετράται η απορρόφηση της ακτινοβολίας που προκαλεί.

Στην μέθοδο παραγωγής υδριδίων οξινισμένο υδατικό δείγμα αντιδρά με ένα αναγωγικό παράγοντα όπως το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) με αποτέλεσμα να παράγονται υδρίδια των υπό προσδιορισμό μετάλλων τα οποία είναι σε αέρια μορφή. Στην συνέχεια τα υδρίδια απομακρύνονται από το διάλυμα με την βοήθεια ρεύματος αδρανούς αερίου και οδηγούνται σε κυψελίδα όπου μετράται η απορρόφηση ακτινοβολίας που προκαλούν. Η ακτινοβολία αυτή παράγεται από λυχνίες (ED) των αντίστοιχων μετάλλων σε φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης. Η αντίστοιχη οργανολογία παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.



Σχήμα 7: Κύριος εξοπλισμός για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων. Πάνω αριστερά: Φούρνος γραφίτη AAS Perkin Elmer 3110/HGA600. Πάνω δεξιά: AAS φλόγας Perkin Elmer Analyst 200. Κάτω: Γεννήτρια υδριδίων Perkin Elmer FIAS100

4. Αποτελέσματα εργαστηριακών αναλύσεων

4.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί προκειμένου να εξετασθεί η ποιοτική κατάσταση των ιζημάτων του λιμένα Πειραιώς έγινε δειγματοληψία σε 10 σημεία στον εσωτερικό και στον εξωτερικό λιμένα και στην ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη.

Στα δείγματα ιζημάτων που συλλέχθηκαν προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα ολικών (TS) και πτητικών στερεών (VS), το pH, καθώς και το ολικό περιεχόμενό τους σε ψευδάργυρο (Zn), χαλκό (Cu), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr), μαγγάνιο (Mn), κάδμιο (Cd), νικέλιο (Ni), υδράργυρο (Hg), σίδηρο (Fe) και αρσενικό (As).

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων σχετικά με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων στην περιοχή μελέτης έγινε αφενός με σύγκριση των μετρημένων τιμών με αποτελέσματα από προγενέστερες μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, καθώς και αποτελέσματα από αντίστοιχα προγράμματα παρακολούθησης των ποιοτικών χαρακτηριστικών θαλασσίων ιζημάτων από άλλα λιμάνια της χώρας και του εξωτερικού και αφετέρου με σύγκρισή τους με τις οριακές τιμές διάφορων διεθνών κανονισμών.

Ειδικότερα για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκαν τα όρια παρέμβασης του Ολλανδικού κανονισμού (2000), τα όρια παρέμβασης των κανονισμών των πολιτειών της Washington (2013), New York (1999) και Florida (1994) καθώς και τα βιολογικά όρια της U.S. NOAA (1996) και του Καναδικού κανονισμού (2002). Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι οριακές τιμές των ανωτέρω διεθνών κανονισμών ιζημάτων.

Πίνακας 2: Οριακές τιμές παρέμβασης ρυπασμένων ιζημάτων

	ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ											
	Ολλανδικός (2000)		Washington (2013)		New York (1999)		Florida (1994)		U.S. NOAA (1996)		Canadian (2001)	
	Έδαφος/ ιζημα		Θαλάσσια ιζήματα		Θαλάσσια ιζήματα		Θαλάσσια ιζήματα		Θαλάσσια ιζήματα		Ίζημα	
	TV	IV	SCO	CSL	ERL	ERM	ERL	ERM	ERL	ERM	ISQG	PEL
Χημική Παράμετρος												
Cu (mg/Kg)	36	190	390	390	16	110	18,7	108	34	270	18,7	108
Zn (mg/Kg)	140	720	410	960	120	270	124	271	150	410	124	271
Pb (mg/Kg)	85	530	450	530	31	110	30,2	112	46,7	218	30,2	112
Cr (mg/Kg)	100	380	260	270	26	110	52,3	160	81	370	52,3	160
Mn (mg/Kg)	-	-	-	-	460	1100	-	-	-	-	-	-
Cd (mg/Kg)	0,8	12	5,1	6,7	0,6	9	0,68	4,21	1,2	9,6	0,7	4,2
Ni (mg/Kg)	35	210	-	-	16	50	15,9	42,8	20,9	51,6	-	-
Fe (%)	-	-	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-
Hg (mg/Kg)	0,3	10	0,41	0,59	0,15	1,3	0,13	0,7	0,15	0,71	0,13	0,7
As (mg/Kg)	29	55	57	93	6	33	7,24	41,6	8,2	70	7,24	41,6

Επεξηγήσεις:

Έχουν καθιερωθεί δύο βιολογικά όρια για μια σειρά χημικών ενώσεων και στοιχείων:

ERL: επίπεδο χαμηλών επιπτώσεων <35%. Αφορά τιμές συγκεντρώσεων πάνω από τις οποίες πιθανόν να προκαλούνται κάποιες μικρές αναστρέψιμες βλάβες στην θαλάσσια ζωή

ERM: Επίπεδο όπου παρατηρούνται επιπτώσεις στους οργανισμούς σε όριο μεγαλύτερο από 65%. Αφορά τιμές συγκεντρώσεων πάνω από τις οποίες μάλλον προκαλούνται πολύ σοβαρές και μη αναστρέψιμες βλάβες στο θαλάσσιο έμβιο κόσμο.

SCO: Sediment Cleanup Objective

CSL: Cleanup Screening Level

TV: Target Value (όριο στόχος)

IV: Intervention Value (όριο παρέμβασης)

ISQG: Interim sediment quality guidelines

PEL: Probable Effect Level

4.2 Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στους Πίνακες 3-4, ενώ στα Σχήματα 8-12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα πλαισίου για το ολικό περιεχόμενο των ιζημάτων σε βαρέα μέταλλα.

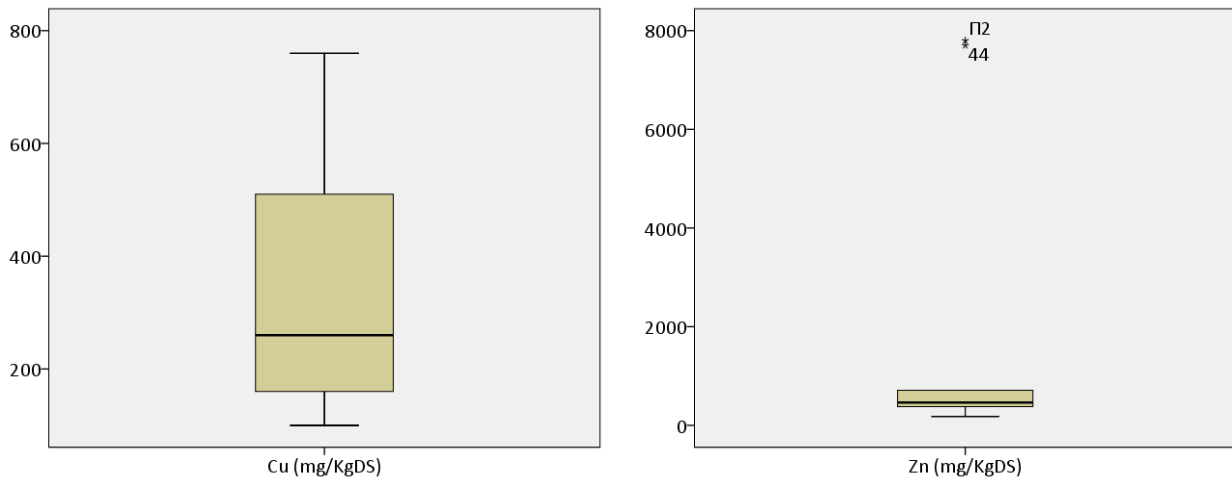
Πίνακας 3: Συνοπτικός πίνακας παρουσίασης των αποτελεσμάτων

A/A	κωδικός	TS gTS/gS	VS gTS/gS	VS(%) gTS/gDS	pH	Cu (mg/KgDS)	Zn (mg/KgDS)	Pb (mg/KgDS)
1	3	0,56	0,039	6,9	7,85	120	180	89
2	9	0,69	0,035	5,0	8,77	760	435	200
3	11	0,58	0,077	13	7,77	410	710	580
4	15	0,67	0,017	2,5	8,85	160	380	310
5	18	0,49	0,03	6,2	7,91	210	270	230
6	24	0,59	0,048	8,1	7,55	280	490	180
7	30	0,68	0,031	4,5	8,32	100	410	170
8	41	0,56	0,025	4,4	8,01	240	630	240
9	43	0,73	0,031	4,3	8,11	510	7800	1700
10	Π2	0,77	<0,01	<1,0	7,98	610	7700	1900

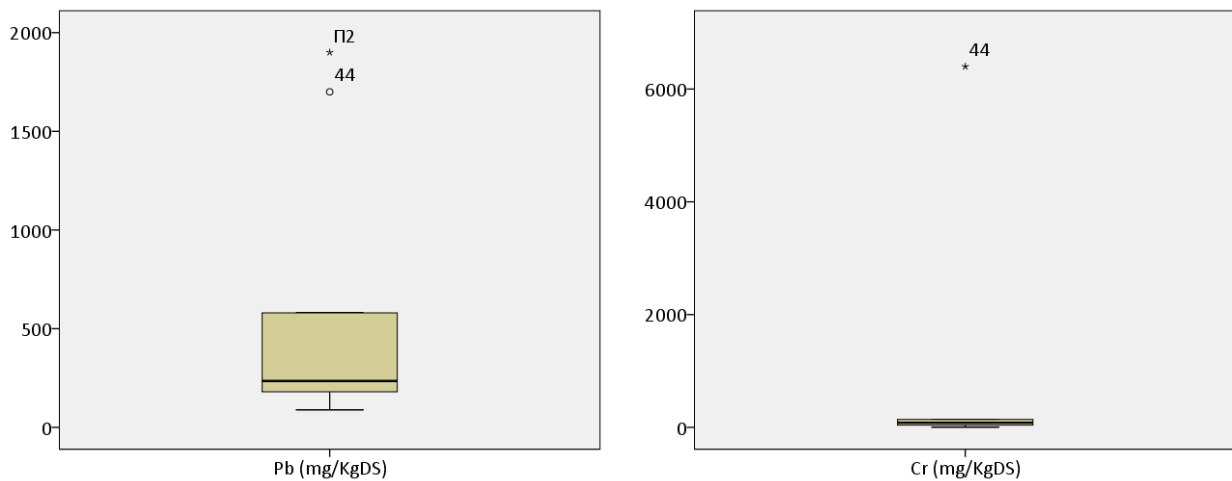
S: Sample, DS: Dry Solids, TS: Total Solids, VS: Volatile Solids

Πίνακας 4: Συνοπτικός πίνακας παρουσίασης των αποτελεσμάτων

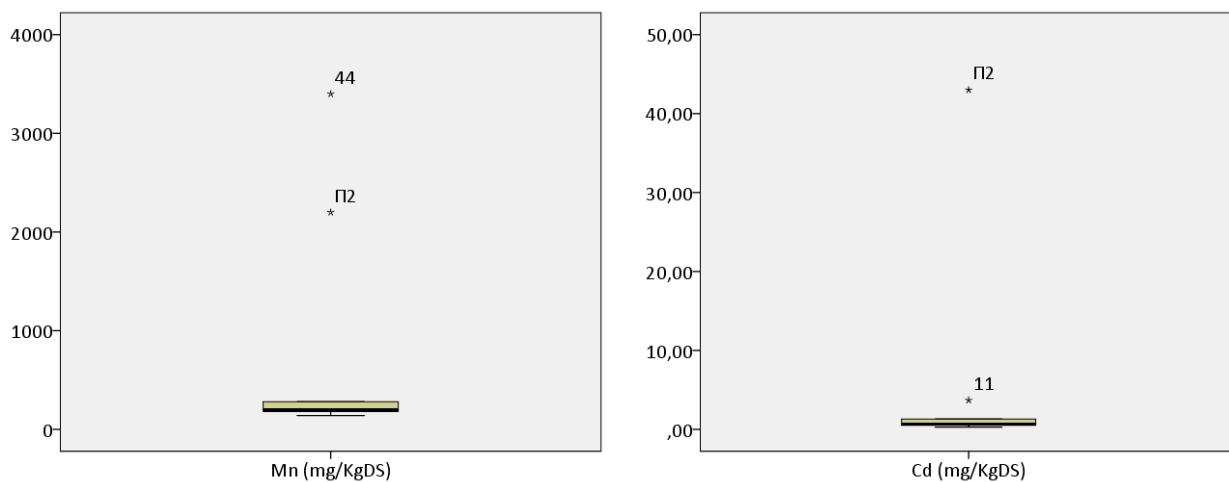
A/A	κωδικός	Cr (mg/KgDS)	Mn (mg/KgDS)	Cd (mg/KgDS)	Ni (mg/KgDS)	Hg (mg/KgDS)	Fe (g/KgDS)	As (mg/KgDS)
1	3	140	210	0,62	94	1,3	22	22
2	9	27	140	0,47	19	6,9	13	61
3	11	100	280	3,7	62	9	42	240
4	15	40	190	0,52	27	1,7	25	52
5	18	120	250	0,70	67	7,9	25	58
6	24	140	190	1,3	73	2,6	18	19
7	30	64	140	0,51	32	5	9,6	52
8	41	64	180	0,28	42	0,84	20	20
9	43	6400	3400	1,1	410	4,6	260	150
10	Π2	<2,5	2200	43	27	7,5	440	>4000



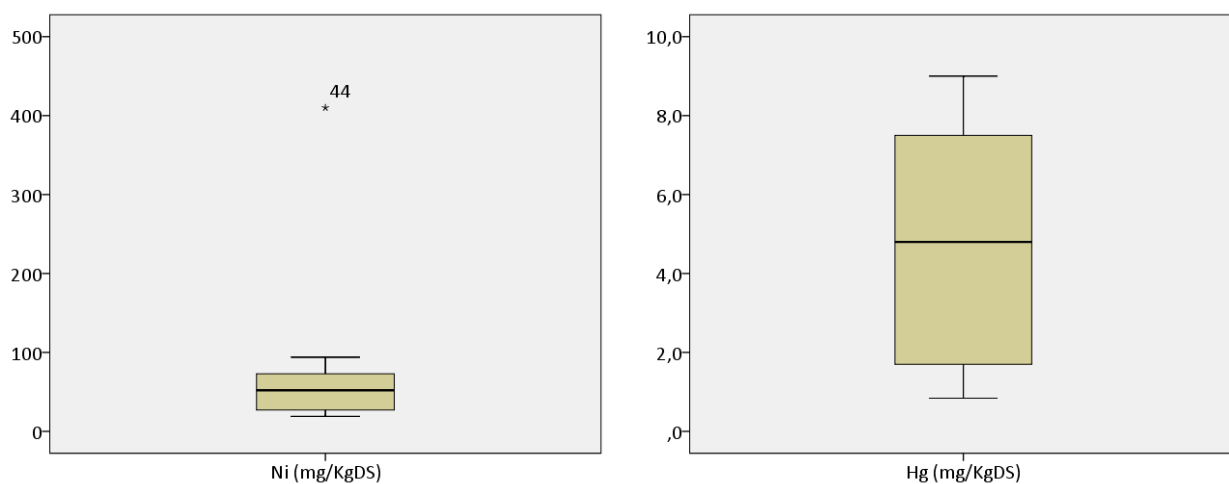
Σχήμα 8: Διαγράμματα πλαισίου για το ολικό περιεχόμενο των ιζημάτων σε χαλκό και ψευδάργυρο



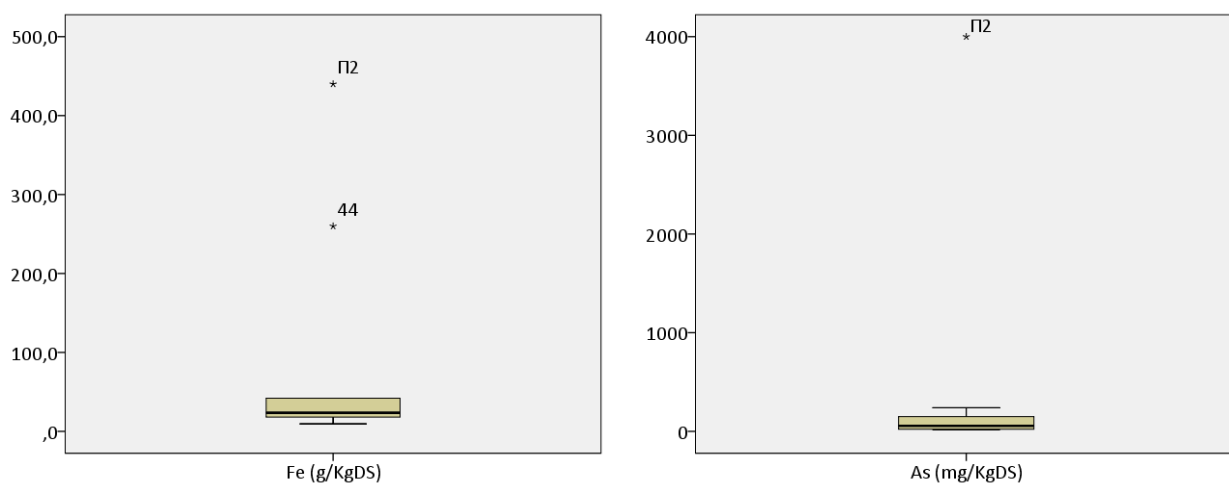
Σχήμα 9: Διαγράμματα πλαισίου για το ολικό περιεχόμενο των ιζημάτων σε μόλυβδο και χρώμιο



Σχήμα 10: Διαγράμματα πλαισίου για το ολικό περιεχόμενο των ιζημάτων σε μαγγάνιο και κάδμιο



Σχήμα 11: Διαγράμματα πλαισίου για το ολικό περιεχόμενο των ιζημάτων σε νικέλιο και υδράργυρο

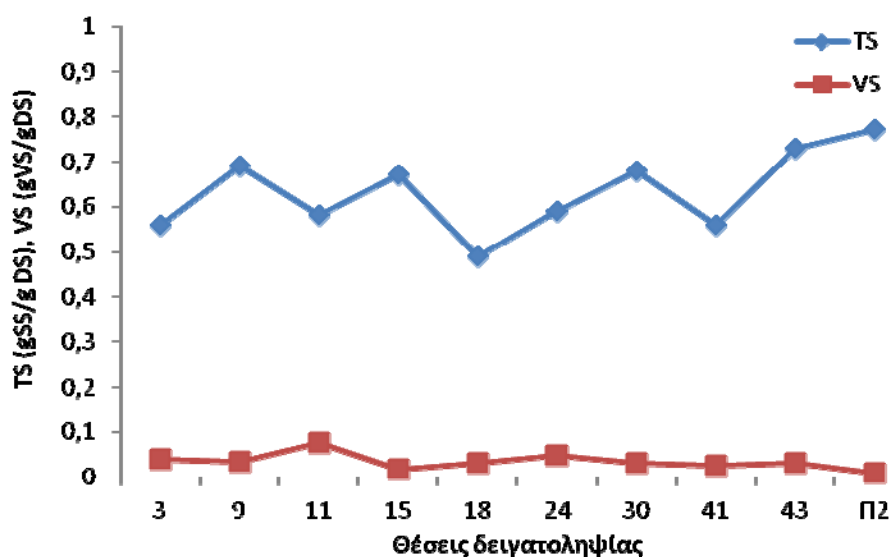


Σχήμα 12: Διάγραμμα πλαισίου για το ολικό περιεχόμενο των ιζημάτων σε σίδηρο και αρσενικό

4.3 Αναλυτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

4.3.1 Ολικά και πτητικά στερεά

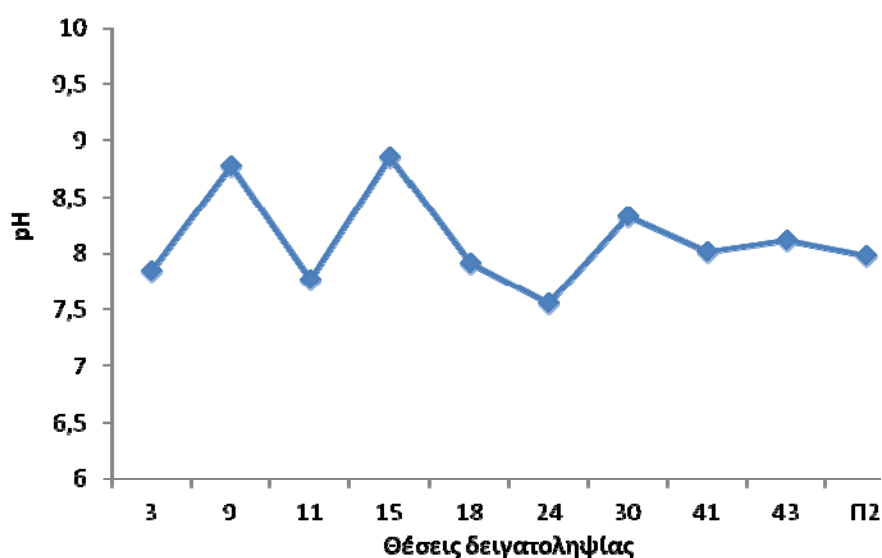
Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται η χωρική διακύμανση των ολικών και των πτητικών στερεών στις δέκα θέσεις δειγματοληψίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα ολικά στερεά των δειγμάτων κυμαίνονται μεταξύ 0,56-0,77 gSS/g δείγματος ενώ τα πτητικά στερεά κυμαίνονται από τιμές μικρότερες από 0,01 σε τιμές της τάξης του 0,08 gVS/g δείγματος. Κατά συνέπεια εάν εξαιρέσει κανείς τα σημεία 43 και Π2 οι τιμές των ολικών στερεών σε όλη την περιοχή μελέτης δεν παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση. Η υγρασία στα οκτώ από τα δέκα σημεία δειγματοληψίας κυμαίνεται μεταξύ 31-51% με μέση τιμή 41%. Σε αντίθεση με τα ανωτέρω, στα σημεία 43 και Π2 η υγρασία των ιζημάτων είναι χαμηλή και κυμαίνεται μεταξύ 23-27%. Το ποσοστό των πτητικών προς τα ολικά στερεά με εξαίρεση τα σημεία 3, 11 και 24 είναι χαμηλό και κυμαίνεται μεταξύ 1,3-6,1%. Υψηλότερα ποσοστά καταγράφονται στη θέση 11 (13,3%) καθώς και στις θέσεις 3 και 24 (7% και 8,1% αντίστοιχα). Ποσοστά πτητικών στερεών της τάξης των 9-12% έχουν καταγραφεί και σε παλαιότερες μετρήσεις του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας κατά τα έτη 2006, 2007, 2008 και 2010 για τη θέση 24, ενώ το 2010 είχε καταγραφεί αντίστοιχο ποσοστό πτητικών στερεών στη θέση 3.



Σχήμα 13: Χωρική μεταβολή των ολικών και των πτητικών στερεών στα σημεία δειγματοληψίας

4.3.2 pH

Η μεταβολή του pH των ιζημάτων στις δέκα θέσεις δειγματοληψίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 14. Με βάση τα αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι τα ιζήματα σε όλη την περιοχή μελέτης είναι αλκαλικά. Ειδικότερα το pH των δειγμάτων κυμαίνεται μεταξύ 7,55-8,85, με τη χαμηλότερη τιμή να σημειώνεται στο σημείο 24 (ελαφρώς αλκαλικά ιζήματα) και τις υψηλότερες στις θέσεις 9 και 15 (ισχυρώς αλκαλικά ιζήματα). Σε όλες τις υπόλοιπες θέσεις τα ιζήματα χαρακτηρίζονται ως μετρίως αλκαλικά. Η μεγαλύτερη διακύμανση παρατηρείται εντός του επιβατικού λιμανιού ενώ στο εμπορικό και στο επισκευαστικό λιμάνι τα ιζήματα εμφανίζονται μετρίως αλκαλικά.



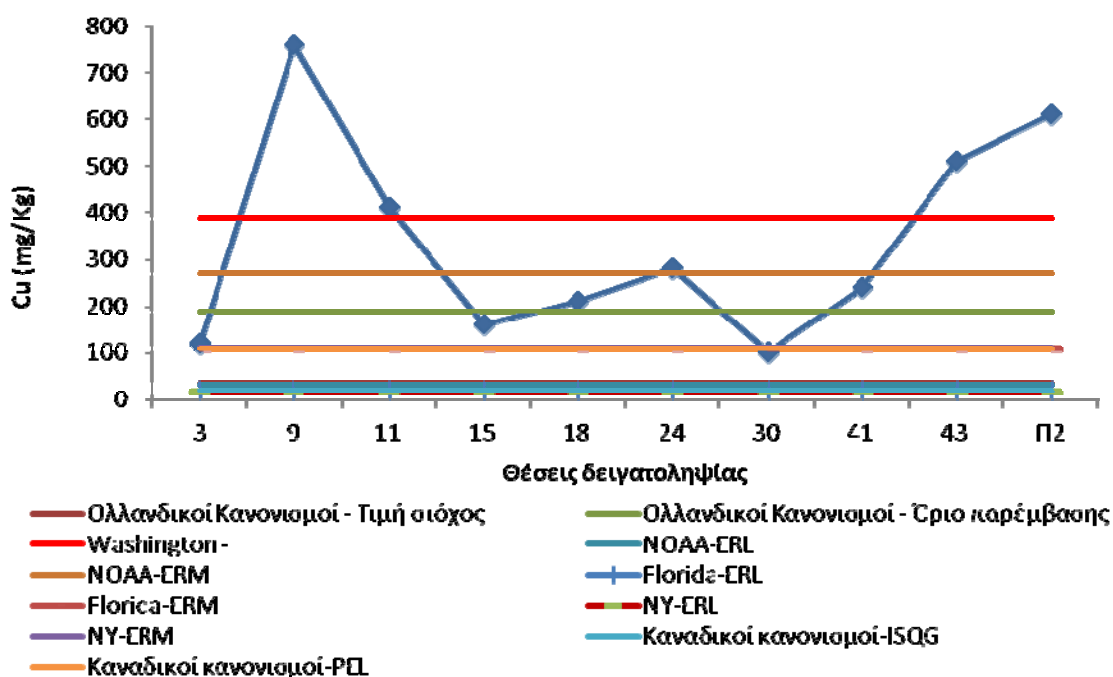
Σχήμα 14: Χωρική μεταβολή του pH των ιζημάτων στα σημεία δειγματοληψίας

Αντίστοιχες τιμές έχουν καταγραφεί και σε παλαιότερες μετρήσεις του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας κατά τα έτη 2006, 2007, 2008 και 2010. Ειδικότερα στην θέση 18 το 2010 μετρήθηκε pH ίσο με 8,12 τιμή που βρίσκεται πολύ κοντά με αυτή που μετρήθηκε στην παρούσα έρευνα. Αντίστοιχα στην θέση 24 έχουν καταγραφεί σε παλαιότερες μετρήσεις τιμές pH οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 7,38-8,1. Τιμές pH ανάλογες με τις μετρηθείσες στην παρούσα έρευνα έχουν καταγραφεί σε θαλάσσια ιζήματα και άλλων λιμένων της χώρας. Ενδεικτικά σημειώνεται η αναφορά των Leotsinidis και Sazakli (2008) οι οποίοι διερεύνησαν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των

ιζημάτων σε έξι μικρά λιμάνια της χώρας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους το pH των ιζημάτων σε δείγματα εντός και εκτός των λιμένων κυμάνθηκε μεταξύ 7,5-9,1.

4.3.3 Χαλκός (Cu)

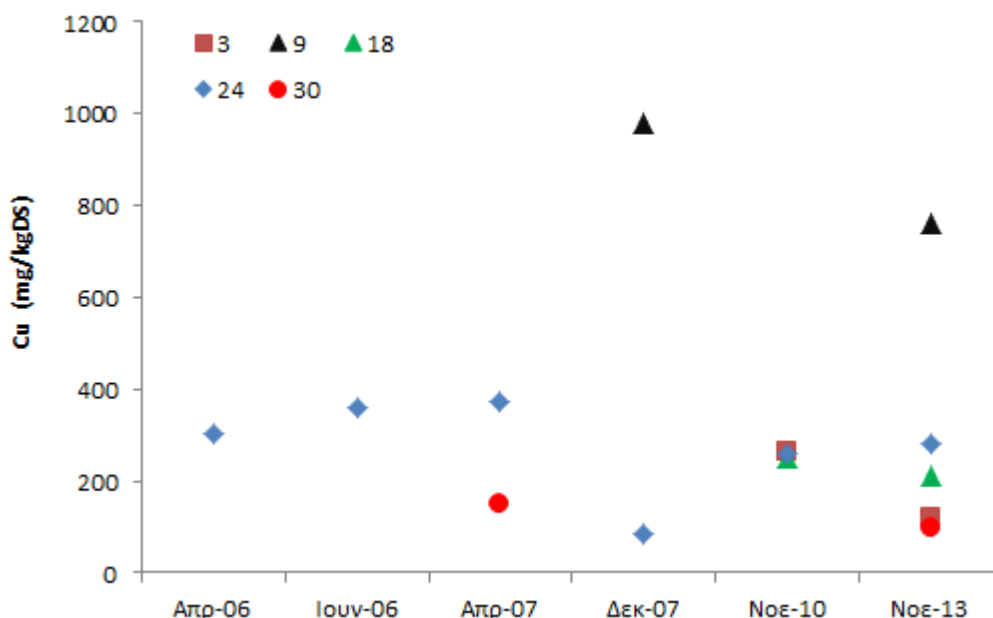
Στο Σχήμα 15 παρουσιάζεται η χωρική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε χαλκό και πραγματοποιείται η σύγκριση των τιμών αυτών με τις οριακές τιμές διεθνών κριτηρίων. Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, οι τιμές του χαλκού κυμαίνονται μεταξύ 100-280 mg/KgDS σε έξι από τις δέκα θέσεις δειγματοληψίας. Αντίθετα οι τιμές του χαλκού που μετρήθηκαν στις θέσεις 9, 11, 43 και Π2 είναι αρκετά υψηλότερες και κυμαίνονται μεταξύ 410-760 mg/KgDS.



Σχήμα 15: Χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του χαλκού στα σημεία δειγματοληψίας

Στο Σχήμα 16 γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας και αντίστοιχων παλαιότερων μετρήσεων που έχουν πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στις θέσεις 3, 9, 18, 24 και 30. Με βάση τα στοιχεία αυτά φαίνεται ότι οι τιμές που καταγράφονται στην παρούσα έρευνα είναι κατά κανόνα ανάλογες με τις καταγραφείσες σε προηγούμενες μετρήσεις, με εξαίρεση αυτές της θέσης 3. Ειδικότερα στη θέση 3 τον Νοέμβριο του 2010 μετρήθηκε τιμή ίση με 262,7 mgCu/KgDS η οποία είναι πολύ υψηλότερη από την

τιμή που μετρήθηκε στην παρούσα έρευνα (120 mgCu/KgDS). Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η υψηλότερη τιμή χαλκού καταγράφεται στη θέση 9, γεγονός που επαληθεύει και παλαιότερα αποτελέσματα του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας.



Σχήμα 16: Χρονική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε χαλκό

Ανάλογες συγκεντρώσεις χαλκού αναφέρουν στην έρευνά τους οι Galanoroulou et al., (2009) σε επιφανειακά ιζήματα από το λιμάνι Κερατσινίου οι οποίες κυμάνθηκαν από 195 mgCu/KgDS έως 518 mgCu/KgDS. Τα επίπεδα αυτά συγκέντρωσης είναι σχετικά υψηλά σε σχέση με άλλα λιμάνια του Ελληνικού χώρου. Έτσι στο λιμάνι της Μυτιλήνης οι Αλουρί και Angelidis (2001) αναφέρουν εύρος συγκεντρώσεων χαλκού 5,34 mgCu/KgDS έως 30,5 mgCu/KgDS, ενώ στο λιμάνι της Πάτρας (Papaefthymiou et.al., 2010) οι τιμές (για τα επιφανειακά δείγματα των πυρήνων των ιζημάτων που λήφθηκαν) κυμάνθηκαν από 42 mgCu/KgDS έως 82,5 mgCu/KgDS. Επιπλέον οι Leotsinidis and Sazakli (2008) σε μετρήσεις τους σε έξι μικρά λιμάνια της χώρας αναφέρουν μικρότερες συγκεντρώσεις χαλκού οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 2,8-45,9 mgCu/KgDS. Στην διεθνή βιβλιογραφία παρόμοιες συγκεντρώσεις αναφέρονται από τους Guevara-Riba et al. (2004) σε ιζήματα από το λιμάνι της Βαρκελώνης στην Ισπανία με εύρος

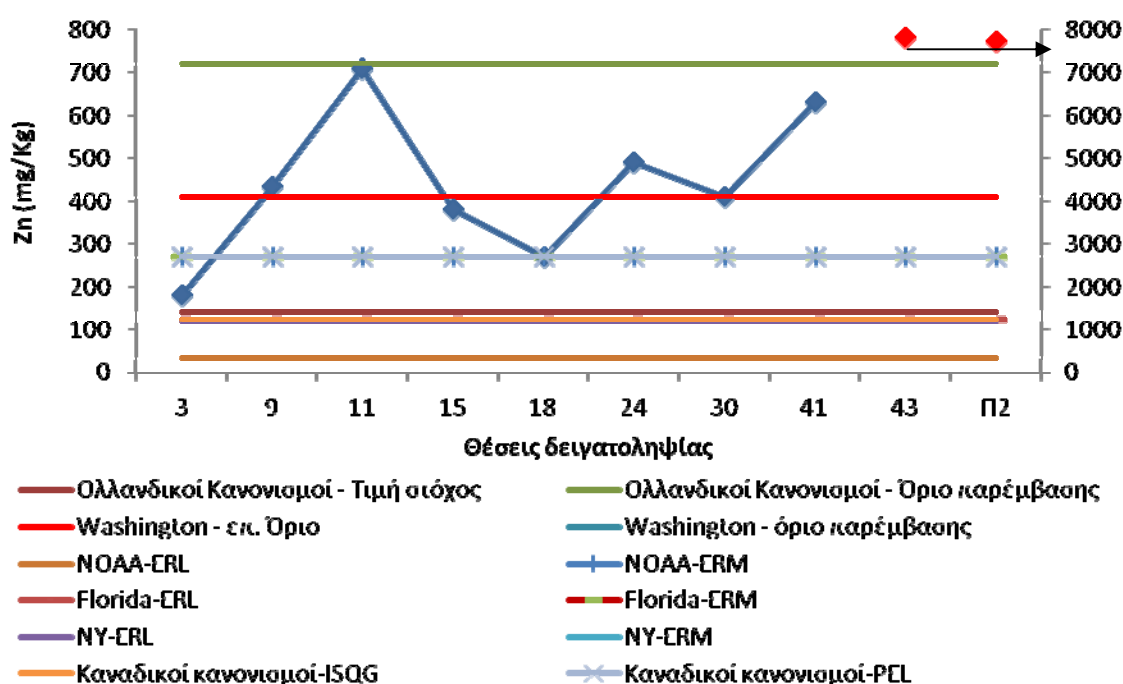
από 70 mgCu/KgDS έως 530 mgCu/KgDS και από τους Lin et al., (2013) σε ιζήματα από το λιμάνι Kaohsiung της Νότιας Κορέας (τιμές μεταξύ 37-1170 mgCu/KgDS).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας με διεθνώς εφαρμοζόμενα κριτήρια, διαπιστώνεται ότι το σύνολο των δειγμάτων υπερβαίνουν το όριο στόχο του Ολλανδικού κανονισμού, το χαμηλότερο όριο του κανονισμού της Taiwan, καθώς και το όριο χαμηλών επιπτώσεων (ERL) του NOAA και το ERL και το όριο σημαντικών επιπτώσεων (ERM) των Καναδικών κανονισμών και των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida. Ακολούθως, το 70% των δειγμάτων υπερβαίνουν το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού κανονισμού, το 80% το υψηλότερο όριο του κανονισμού της Taiwan, ενώ το 40% ξεπερνούν το λιγότερο αυστηρό όριο παρέμβασης (που αποτελεί και όριο στόχο) της Πολιτείας της Washington.

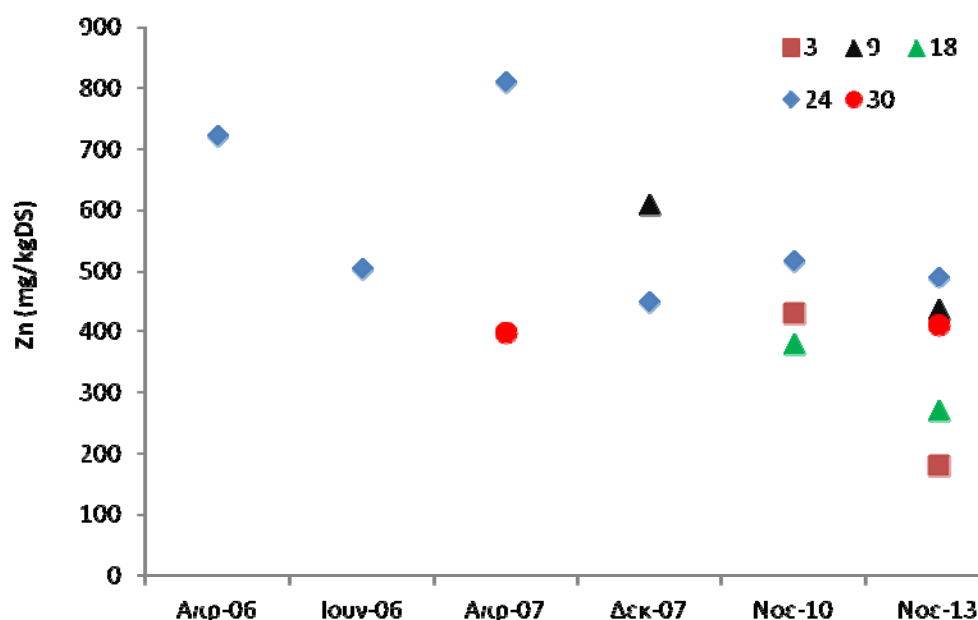
4.3.4 Ψευδάργυρος (Zn)

Στο Σχήμα 17 παρουσιάζεται η χωρική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε ψευδάργυρο και πραγματοποιείται η σύγκριση των τιμών αυτών με τις οριακές τιμές διεθνών κριτηρίων. Η συγκέντρωση του ψευδάργυρου στα ιζήματα παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση, με τιμές από 180 mgZn/KgDS ως 7800 mgZn/KgDS με ασυνήθεις υψηλές τιμές στις θέσεις 43 και Π2 όπως φαίνεται και από το αντίστοιχο διάγραμμα πλαισίου (Σχήμα 1).

Στο Σχήμα 18 γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας και αντιστοίχων παλαιότερων μετρήσεων που έχουν πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στις θέσεις 3, 9, 18, 24 και 30. Με βάση τα στοιχεία αυτά φαίνεται ότι οι τιμές της παρούσας έρευνας είναι ανάλογες με αυτές παλαιότερων μετρήσεων του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας για τις θέσεις 9, 24 και 30. Εξαίρεση αποτελούν οι θέσεις 3 και 18 στις οποίες οι συγκεντρώσεις που καταγράφηκαν στην παρούσα έρευνα είναι χαμηλότερες από προηγούμενες μετρήσεις.



Σχήμα 17: Χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του ψευδάργυρου στα σημεία δειγματοληψίας



Σχήμα 18: Χρονική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε ψευδάργυρο

Οι Galanoroulou et al., (2009) αναφέρουν παρόμοιο εύρος συγκεντρώσεων για το λιμάνι Κερατσινίου οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 409-6725 mgZn/KgDS. Επίσης οι Voutsinou-Taliadouri και Varnavas (1995) στην εργασία τους σχετικά με την

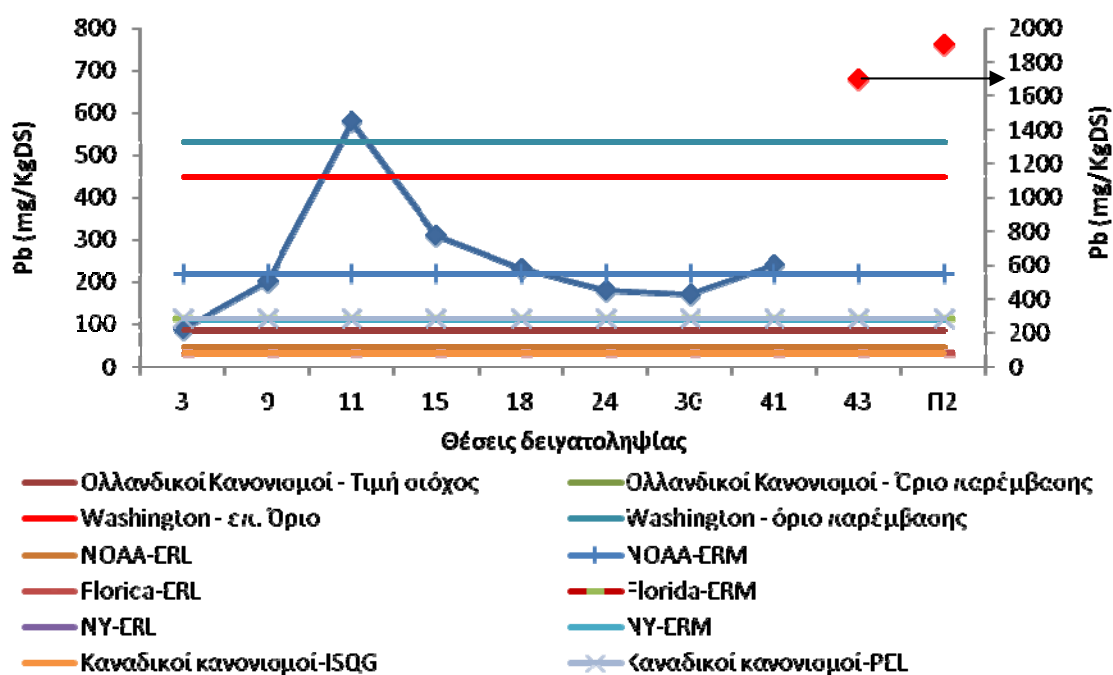
γεωχημική σύνθεση του Θερμαϊκού κόλπου προσδιόρισαν συγκεντρώσεις ψευδαργύρου από 32 mgZn/KgDS έως 2600 mgZn/KgDS. Αντίθετα με τα παραπάνω, οι Aloupi και Angelidis (2001) αναφέρουν ότι στα ιζήματα του λιμένα Μυτιλήνης οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου κυμαίνονται μεταξύ 12,9-76,7 mgZn/KgDS και οι Paraefthymiou et al. (2010) σημειώνουν συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο επιφανειακό στρώμα ιζημάτων του λιμένα της Πάτρας που κυμαίνονται από 55,2 mgZn/KgDS έως 120 mgZn/KgDS. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις αναφέρουν και οι Leotsinidis και Sazakli (2008) σε μετρήσεις τους σε έξι μικρά λιμάνια της χώρας, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 9-498 mgZn/KgDS. Στην διεθνή βιβλιογραφία αντίστοιχες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου αναφέρονται από τους Guevara-Riba et al. (2004) για τα ιζήματα του λιμένα της Βαρκελώνης με τιμές μεταξύ 180-1130 mgZn/KgDS και από τους Lin et al., (2013) σε ιζήματα από το λιμάνι Kaohsiung της Νότιας Κορέας (τιμές μεταξύ 126-2390 mgZn/KgDS).

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου της παρούσας έρευνας με διεθνώς εφαρμοζόμενα όρια, διαπιστώνεται ότι το σύνολο των δειγμάτων υπερβαίνουν το όριο στόχο του Ολλανδικού κανονισμού, το χαμηλότερο όριο του κανονισμού της Taiwan, καθώς και το όριο ERL του NOAA, των Καναδικών κανονισμών και των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida. Ωστόσο στο 80% των δειγμάτων (εξαιρέση οι θέσεις 43 και Π2) οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου είναι χαμηλότερες από το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού κανονισμού και του κανονισμού της Πολιτείας της Washington, στο 40% των δειγμάτων είναι χαμηλότερες από το επιτρεπόμενο όριο της Πολιτείας της Washington και το όριο ERM του NOAA, στο 30% των δειγμάτων είναι χαμηλότερες από το ανώτατο όριο του κανονισμού της Taiwan και μόλις στο 20% των δειγμάτων είναι χαμηλότερες από το όριο ERM των Καναδικών κανονισμών και των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida.

4.3.5 Μόλυβδος (Pb)

Στο Σχήμα 19 παρουσιάζεται η χωρική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε μόλυβδο και πραγματοποιείται η σύγκριση των τιμών αυτών με τις οριακές τιμές διεθνών κριτηρίων. Η συγκέντρωση του μολύβδου στα ιζήματα παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση, με τιμές από 89 mgPb/KgDS έως 1900 mgPb/KgDS. Όπως και στην περίπτωση του ψευδαργύρου, οι θέσεις 43 και Π2 εμφανίζουν ασυνήθιστα υψηλές

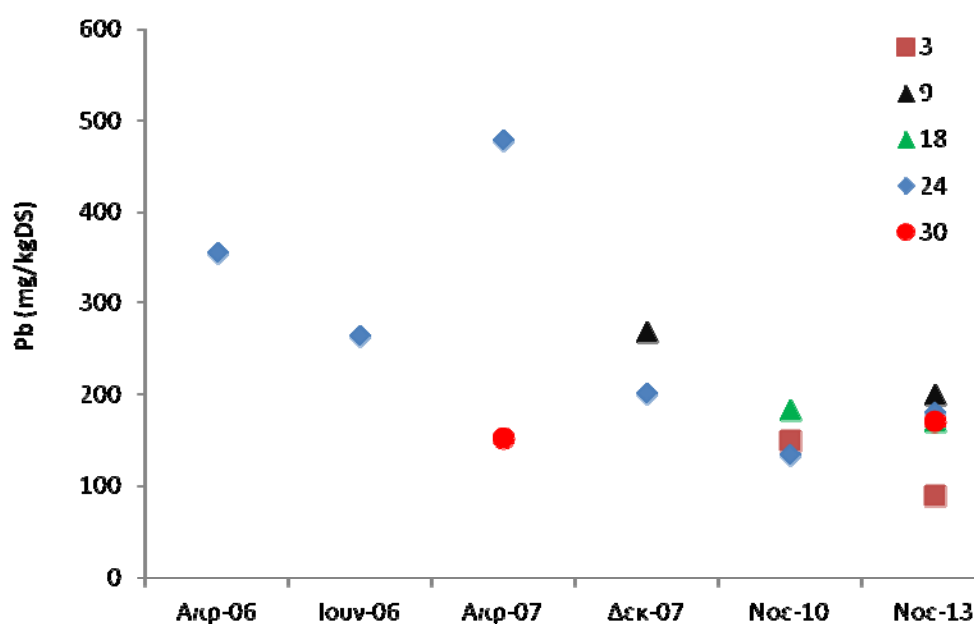
τιμές γεγονός που αποτυπώνεται και στο αντίστοιχο διάγραμμα πλαισίου (Σχήμα 1). Στο Σχήμα 20 γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας και αντίστοιχων παλαιότερων μετρήσεων που έχουν πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στις θέσεις 3,9,18,24 και 30. Με βάση τα στοιχεία αυτά φαίνεται ότι οι τιμές της παρούσας έρευνας είναι ανάλογες, αν και ελαφρώς μικρότερες, με προγενέστερες. Θα πρέπει, ωστόσο, να σημειωθεί ότι σημαντική διακύμανση ως προς τη συγκέντρωση μολύβδου παρουσιάζεται στην θέση 24 όπου τον Απρίλιο του 2006 είχε μετρηθεί συγκέντρωση μολύβδου 356 mgPb/KgDS, τον Απρίλιο του 2007 μετρήθηκε συγκέντρωση μολύβδου 478 mgPb/KgDS, ενώ το 2010 στην ίδια θέση η τιμή ήταν ίση με 134 mgPb/KgDS η οποία δεν διαφέρει πολύ από την τιμή που μετρήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας.



Σχήμα 19: Χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του μολύβδου στα σημεία δειγματοληψίας

Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου της παρούσας έρευνας είναι αρκετά μικρότερες από αυτές που αναφέρουν οι Galanopoulou et al., (2009) σύμφωνα με τους οποίους το εύρος των τιμών στο εμπορικό τμήμα του λιμανιού κυμαίνονται από 521 mg/KgDS έως 1263 mg/KgDS. Χαμηλότερες τιμές από αυτές τις παρούσας έρευνας

σημειώνονται από τους Αλουρι και Angelidis (2001) για τα ιζήματα του λιμένα της Μυτιλήνης (20,7-44,2 mgPb/KgDS), από τους Papaefthymiou et al. (2010) για τα ιζήματα του λιμένα της Πάτρας (28,5-49,5 mgPb/KgDS) και από τους Leotsinidis and Sazakli (2008) για ιζήματα σε έξι μικρά λιμάνια της χώρας (3-32 mgPb/KgDS). Με εξαίρεση τις θέσεις 43 και Π2 σε όλα τα υπόλοιπα σημεία οι συγκεντρώσεις που καταγράφονται στην παρούσα έρευνα είναι παρόμοιες με αυτές που έχουν μετρηθεί σε ιζήματα του λιμένα της Βαρκελώνης από τους Guevara-Riba et al. (2004) (85- 589 mgPb/KgDS).

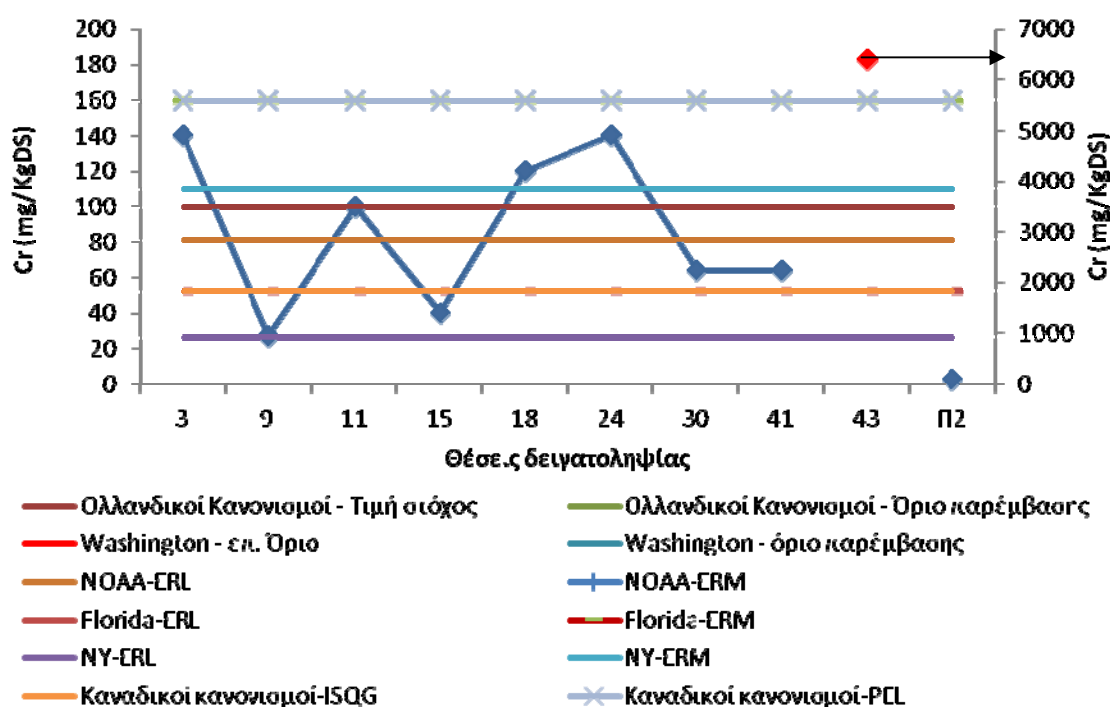


Σχήμα 20: Χρονική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε μόλυβδο

Σε σύγκριση με τα όρια διεθνών κανονισμών ιζημάτων, το σύνολο των δειγμάτων υπερβαίνει το όριο στόχο του Ολλανδικού κανονισμού, τα όρια του κανονισμού της Taiwan, τα όρια ERL και ERM των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida, το όριο ERL του NOAA και τα όρια των Καναδικών κανονισμών. Στο 70% των δειγμάτων (εξαίρεση οι θέσεις 11, 43 και Π2) οι συγκεντρώσεις μολύβδου είναι χαμηλότερες από το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού κανονισμού καθώς και τα όρια στόχου και παρέμβασης του κανονισμού της Πολιτείας της Washington, ενώ στο 40% των δειγμάτων είναι χαμηλότερες από το όριο ERM του NOAA.

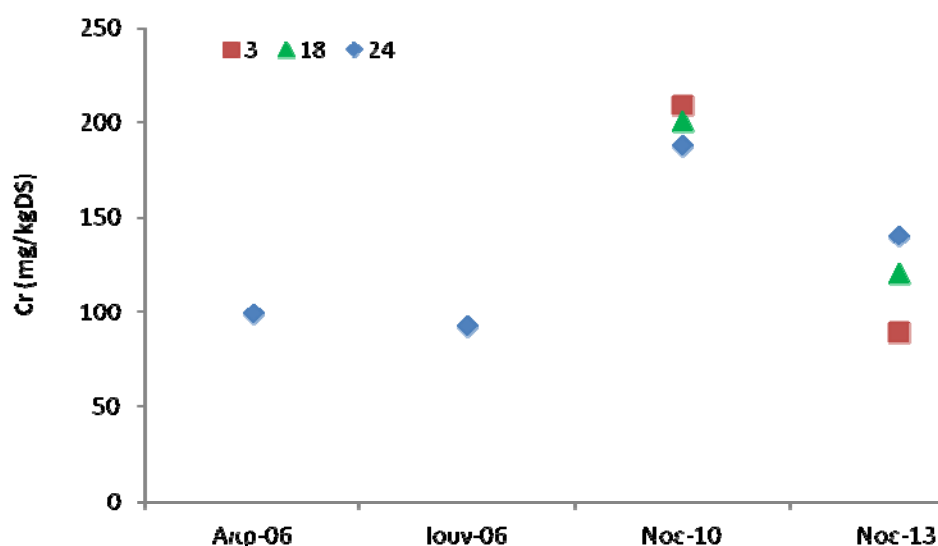
4.3.6 Χρώμιο (Cr)

Στο Σχήμα 21 παρουσιάζεται η χωρική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε χρώμιο και πραγματοποιείται η σύγκριση των τιμών αυτών με τις οριακές τιμές διεθνών κριτηρίων. Με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων προκύπτει ότι η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε χρώμιο, με εξαίρεση τη θέση 43, κυμαίνεται από τιμές μικρότερες από 2,5 mgCr/KgDS έως και 140 mgCr/KgDS. Αντίθετα στη θέση 43 καταγράφεται μία πολύ υψηλή συγκέντρωση χρωμίου ίση με 6400 mgCr/KgDS, γεγονός που αποτυπώνεται και στο αντίστοιχο διάγραμμα πλαισίου (Σχήμα 9). Στο Σχήμα 22 γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας και αντίστοιχων παλαιότερων μετρήσεων που έχουν πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στις θέσεις 3, 18 και 24. Με βάση τα στοιχεία αυτά φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις χρωμίου στις ανωτέρω θέσεις χαρακτηρίζονται από μεγάλη μεταβλητότητα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στην θέση 18 το 2010 μετρήθηκε συγκέντρωση χρωμίου ίση με 200 mgCr/KgDS χρωμίου, ενώ στις θέσεις 4, 5 και 17 που είναι επίσης κοντά στην θέση 18, το 2006 μετρήθηκαν συγκεντρώσεις της τάξης των 57,4-71,4 mgCr/KgDS.



Σχήμα 21: Χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του χρωμίου στα σημεία δειγματοληψίας

Παρόμοιες συγκεντρώσεις με αυτές της παρούσας έρευνας καταγράφονται από τους Αλουρί και Angelidis (2001) στα ιζήματα του λιμένα της Μυτιλήνης (40-132 mgCr/KgDS), από τους Papaefthymiou et al. (2010) στα ιζήματα του λιμένα της Πάτρας (192-209 mgCr/KgDS), από τους Leotsinidis and Sazakli (2008) για ιζήματα σε έξι μικρά λιμάνια της χώρας (52-289 mgCr/KgDS) και από τους Voutsinou-Taliadouri και Varnavas (1995) στα ιζήματα του Θερμαϊκού κόλπου. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις του χρωμίου της παρούσας έρευνας είναι αρκετά μικρότερες από αυτές που έχουν μετρήσει οι Galanoroulou et al., (2009) στο εμπορικό τμήμα του λιμανιού (264-860 mgCr/KgDS). Ανάλογες συγκεντρώσεις χρωμίου σε ιζήματα λιμένων έχουν καταγραφεί από τους Guevara-Riba et al. (2004) στο λιμάνι της Βαρκελώνης (45-110 mgCr/KgDS) και από τους Lin et al., (2013) σε ιζήματα από το λιμάνι Kaohsiung της Νότιας Κορέας (τιμές μεταξύ 126-2390 mgZn/KgDS).



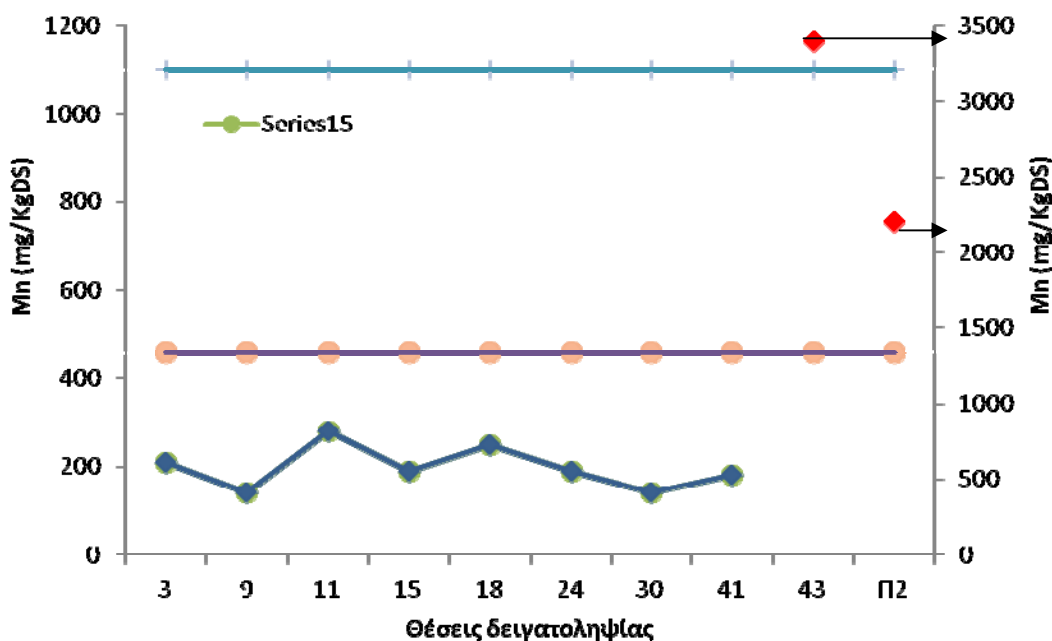
Σχήμα 22: Χρονική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε χρώμιο

Επισημαίνεται ότι το 60% των δειγμάτων είναι χαμηλότερα από το όριο στόχο του Ολλανδικού κανονισμού. Με εξαίρεση τη θέση Π2, οι συγκεντρώσεις χρωμίου σε όλες τις θέσεις είναι χαμηλότερες από το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού κανονισμού, τα όρια του κανονισμού της Πολιτείας της Washington, τα όρια ERM του NOAA και των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida και το όριο PEL των Καναδικών κανονισμών. Επιπλέον το 50% των δειγμάτων ικανοποιούν το όριο ERL του NOAA, ενώ το 30% ικανοποιεί το όριο ERL της πολιτείας της New York και το όριο ISQG των Καναδικών κανονισμών.

4.3.7 Μαγγάνιο (Mn)

Η συγκέντρωση του μαγγανίου στα ιζήματα των δέκα θέσεων παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση, με τιμές που κυμαίνονται από 140 mgMn/KgDS έως 3400 mgMn/KgDS, με ιδιαιτέρως υψηλές τιμές στις θέσεις 43 και Π2 (Σχήμα 10, 23). Ωστόσο εάν εξαιρεθούν οι ανωτέρω δύο θέσεις οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου στις υπόλοιπες θέσεις εμφανίζουν μικρή μεταβλητότητα και κυμαίνονται μεταξύ 140-280 mgMn/KgDS.

Αντίστοιχες συγκεντρώσεις μαγγανίου έχουν μετρηθεί στην περιοχή μελέτης από τους Galanopoulou et al., (2009) (95-1101 mgMn/KgDS) και σε ιζήματα του λιμένα Μυτιλήνης από τους Alouri και Angelidis (2001) (171-323 mgMn/KgDS). Αντίθετα, μεγάλες συγκεντρώσεις μαγγανίου έχουν καταγραφεί σε ιζήματα του λιμένα Πάτρας από τους Papaefthymiou et al. (2010) με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 544-1015 mgMn/KgDS, καθώς και στο λιμάνι της Βαρκελώνης από τους Guevara-Riba et al. (2004) με τιμές μεταξύ 255-427 mgMn/KgDS.



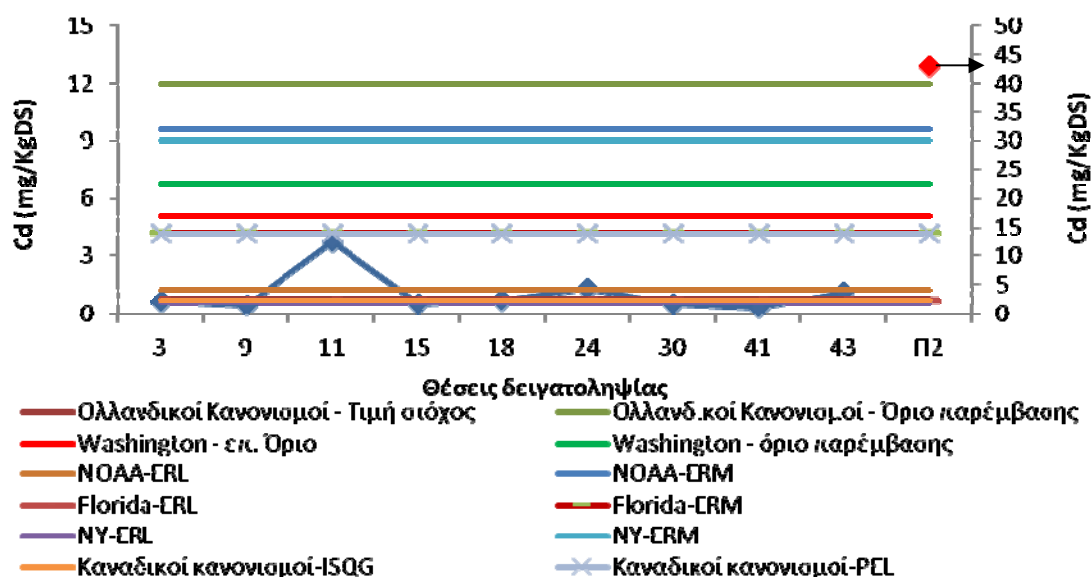
Σχήμα 23: Χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του μαγγανίου στα σημεία δειγματοληψίας

Με εξαίρεση τα σημεία 43 και Π2, οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου στο σύνολο των υπολοίπων σημείων είναι χαμηλότερες από τα όρια LEL και SEL του Κανονισμού της

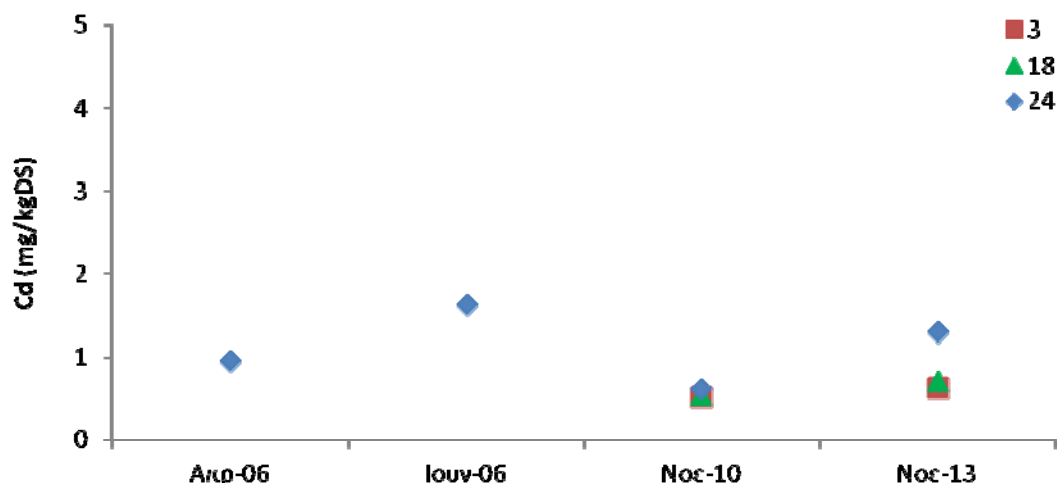
πολιτείας της New York τα οποία σηματοδοτούν περιορισμένες και σημαντικές επιπτώσεις στο οικοσύστημα και τους οργανισμούς του.

4.3.8 Κάδμιο (Cd)

Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται η χωρική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε κάδμιο και πραγματοποιείται η σύγκριση των τιμών αυτών με τις οριακές τιμές διεθνών κριτηρίων. Με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων φαίνεται ότι η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε κάδμιο, με εξαίρεση τη θέση Π2, κυμαίνεται μεταξύ 0,28-3,7 mgCd/KgDS, ενώ η συγκέντρωση του καδμίου στη θέση Π2 είναι ιδιαίτερως αυξημένη και ανέρχεται σε 43 mgCd/KgDS. Στο Σχήμα 25 γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας και αντίστοιχων παλαιότερων μετρήσεων που έχουν πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στις θέσεις 3,18 και 24. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 25 οι συγκεντρώσεις καδμίου στα ιζήματα των θέσεων αυτών χαρακτηρίζονται από περιορισμένη χρονική μεταβλητότητα.



Σχήμα 24: Χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του καδμίου στα σημεία δειγματοληψίας



Σχήμα 25: Χρονική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε κάδμιο

Αντίστοιχες τιμές καδμίου σε ιζήματα έχουν μετρηθεί από τους Papaefthymiou et al. (2010) για το λιμάνι της Πάτρας (0,24-0,48 mgCd/KgDS), ενώ μικρότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται από τους Αλουρί και Angelidis (2001) σε ιζήματα του λιμένα της Μυτιλήνης (0,044-0,131 mgCd/KgDS) και από τους Leotsinidis και Sazakli (2008) σε ιζήματα έξι μικρών λιμανιών της χώρας (0,04-0,47 mgCd/KgDS). Επιπλέον αντίστοιχες τιμές καδμίου σε ιζήματα αναφέρονται από τους Guevara-Riba et al. (2004) για το λιμάνι της Βαρκελώνης (0,4-2,7 mgCd/KgDS).

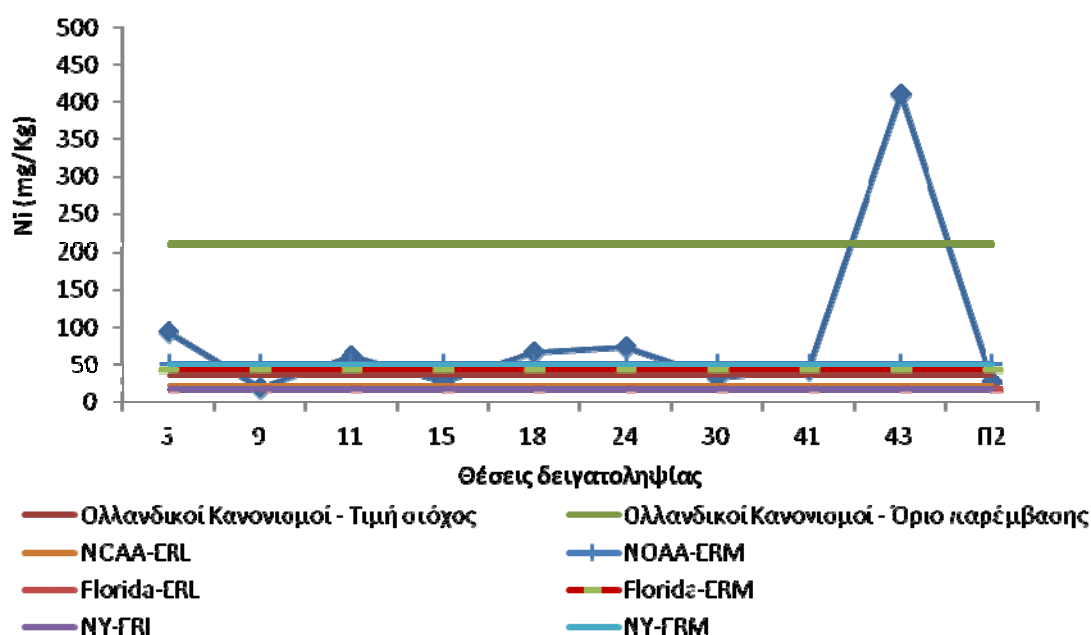
Με εξαίρεση το δείγμα στη θέση Π2, οι συγκεντρώσεις καδμίου στις υπόλοιπες θέσεις είναι χαμηλότερες από το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού κανονισμού, τα όρια του κανονισμού της Πολιτείας της Washington, το όριο PEL των Καναδικών κανονισμών και το όριο ERM του NOAA και των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida. Επιπλέον το 60% των δειγμάτων είναι χαμηλότερα από το όριο στόχο του Ολλανδικού κανονισμού και το όριο ISQG των Καναδικών κανονισμών, ενώ το 50% των δειγμάτων είναι χαμηλότερο από το όριο ERL του κανονισμού της πολιτείας της Florida. Τέλος, μόλις στο 40% των δειγμάτων καταγράφονται τιμές καδμίου μικρότερες από το όριο ERL του κανονισμού της πολιτείας της New York.

4.3.9 Νικέλιο (Ni)

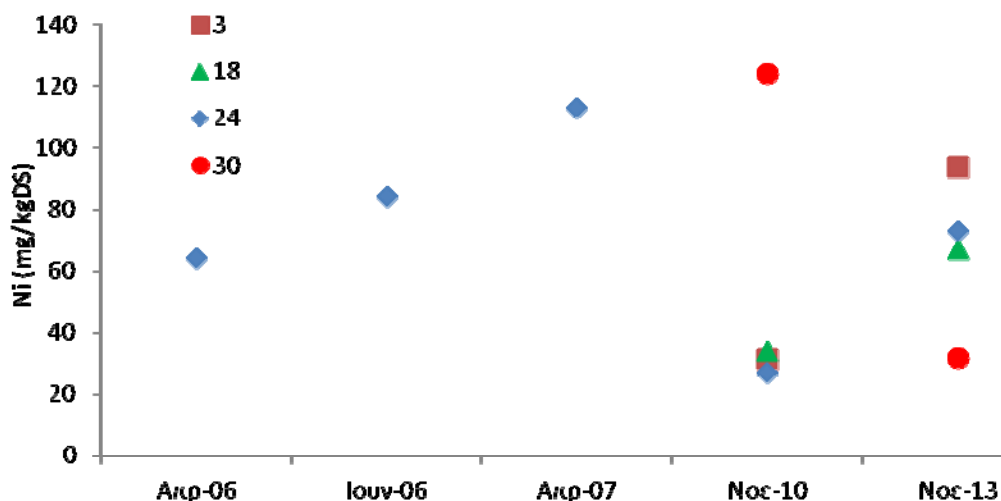
Στο Σχήμα 26 παρουσιάζεται η χωρική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε νικέλιο και πραγματοποιείται η σύγκριση των τιμών αυτών με τις οριακές τιμές διεθνών κριτηρίων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε νικέλιο, με εξαίρεση τη θέση 43, κυμαίνεται μεταξύ 19-94 mgNi/KgDS, ενώ η

συγκέντρωση του νικελίου στη θέση 43 είναι ιδιαίτερως αυξημένη και ανέρχεται σε 410 mgNi/KgDS. Στο Σχήμα 27 γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας και αντίστοιχων παλαιότερων μετρήσεων που έχουν πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στις θέσεις 3,18,24 και 30. Με βάση τα στοιχεία αυτά, διαπιστώνεται ότι η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του νικελίου στις ανωτέρω θέσεις παρουσιάζει σημαντική μεταβλητότητα. Ενδεικτικά σημειώνεται ότι μεταξύ των ετών 2010 και 2013 η συγκέντρωση του νικελίου διπλασιάζεται στα ιζήματα της θέσης 18, τριπλασιάζεται στα ιζήματα της θέσης 3, ενώ υποτετραπλασιάζεται στα ιζήματα της θέσης 30.

Αντίστοιχες συγκεντρώσεις νικελίου με αυτές της παρούσας έρευνας καταγράφονται από τους Παραefthymiou et al., (2010) στα ιζήματα του λιμένα της Πάτρας (66-110 mgNi/KgDS) και από τους Leotsinidis και Sazakli (2008) σε ιζήματα έξι μικρών λιμανιών της χώρας (15-433 mgNi/KgDS), ενώ μικρότερες τιμές έχουν καταγραφεί στα ιζήματα του λιμένα της Βαρκελώνης από τους Guevara-Riba et al. (2004) (18-34 mgNi/KgDS).



Σχήμα 26: Χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου στα σημεία δειγματοληψίας

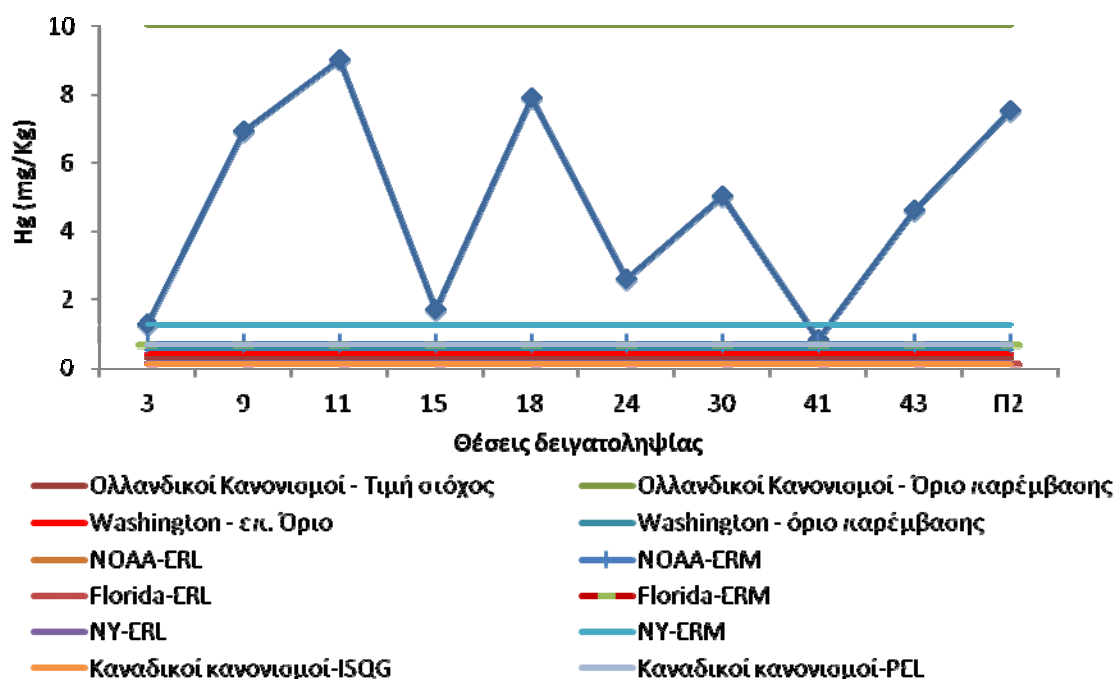


Σχήμα 27: Χρονική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε νικέλιο

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις νικελίου της παρούσας έρευνας με τις οριακές τιμές διεθνών κανονισμών ιζημάτων προκύπτει ότι, με εξαίρεση το δείγμα στη θέση 43, οι συγκεντρώσεις νικελίου στις υπόλοιπες θέσεις είναι χαμηλότερες από το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού κανονισμού. Ωστόσο μόνο το 40% των δειγμάτων ικανοποιούν το όριο στόχο του Ολλανδικού κανονισμού, το 10% των δειγμάτων ικανοποιεί το όριο ERL του NOAA, ενώ το όριο ERL των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida δεν ικανοποιείται σε καμία θέση. Τέλος σημειώνεται ότι μόλις στα μισά δείγματα ικανοποιείται το όριο ERM του NOAA και των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida.

4.3.10 Υδράργυρος (Hg)

Στο Σχήμα 28 παρουσιάζεται η χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης υδραργύρου στα ιζήματα και πραγματοποιείται η σύγκριση των τιμών αυτών με τις οριακές τιμές διεθνών κριτηρίων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε υδράργυρο κυμαίνεται από τιμές μικρότερες από 0,5 mgHg/KgDS έως 7,9 mgHg/KgDS. Μεταξύ των διαφόρων θέσεων, υψηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις υδραργύρου στις θέσεις 9, 11, 18 και Π2.



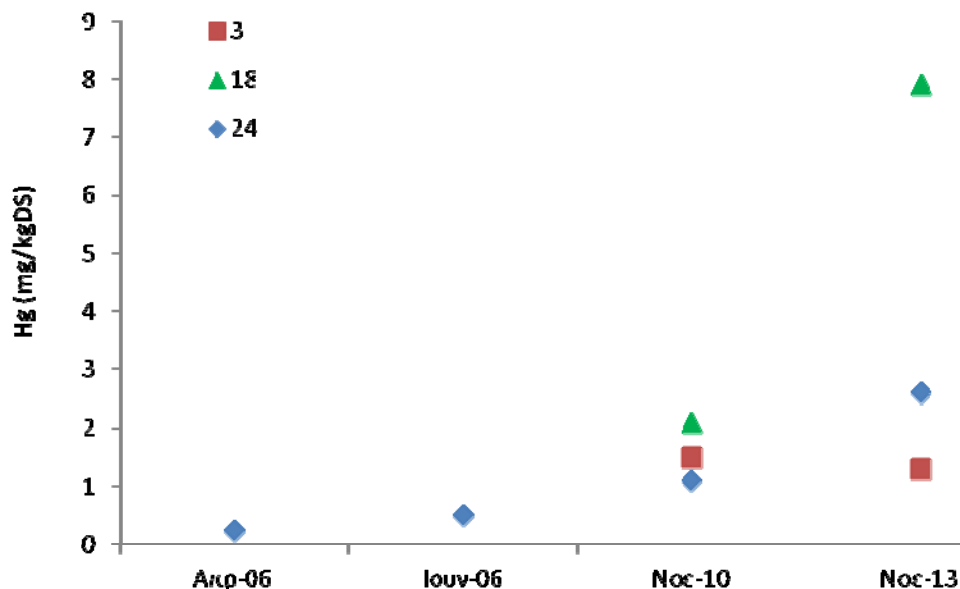
Σχήμα 28: Χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του υδραργύρου στα σημεία δειγματοληψίας

Στο Σχήμα 29 γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας με παλαιότερες μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στις θέσεις 3,18 και 24. Με βάση τα στοιχεία αυτά, παρατηρείται μία συνεχώς αυξητική τάση στη συγκέντρωση του υδραργύρου στα ιζήματα στη θέση 24, ενώ εντονότερη αύξηση καταγράφεται στη θέση 18.

Αντίστοιχες συγκεντρώσεις υδραργύρου έχουν καταγραφεί σε ιζήματα του λιμένα Kaohsiung της Taiwan από τους Lin et al., (2013) (0,2-15,6 mgHg/KgDS), ενώ μικρότερες τιμές αναφέρουν οι Leotsinidis και Sazakli (2008) σε ιζήματα έξι μικρών λιμανιών της χώρας (0,4-0,71 mgHg/KgDS).

Επισημαίνεται ότι στο σύνολο των δειγμάτων της παρούσας έρευνας, οι συγκεντρώσεις υδραργύρου είναι χαμηλότερες από το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού κανονισμού. Ωστόσο με εξαίρεση τη θέση 30, σε όλες τις υπόλοιπες θέσεις οι συγκεντρώσεις υδραργύρου δεν ικανοποιούν το όριο στόχο των Ολλανδικών κανονισμών, τα όρια ERL και ERM του NOAA και της πολιτείας της Florida, τα όρια των κανονισμών του Καναδά και της πολιτείας της Washington, καθώς και το όριο ERL του κανονισμού της πολιτείας New York. Τέλος μόλις το 20%

των δειγμάτων ικανοποιούν το όριο ERM του κανονισμού της πολιτείας της New York.

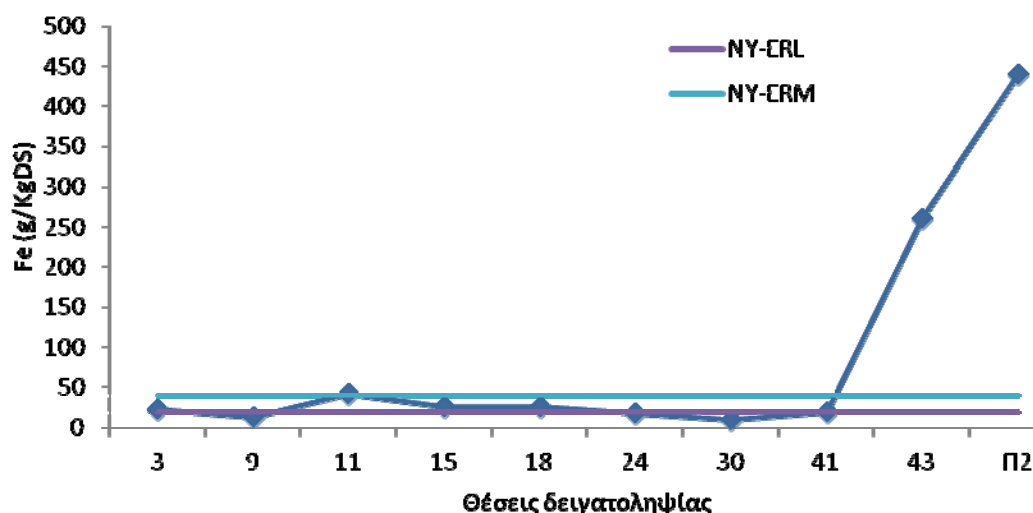


Σχήμα 29: Χρονική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε υδράργυρο

4.3.11 Σίδηρος (Fe)

Στο Σχήμα 30 παρουσιάζεται η χωρική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε σίδηρο και πραγματοποιείται η σύγκριση των τιμών αυτών με τις οριακές τιμές διεθνών κριτηρίων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η συγκέντρωση του σιδήρου στα ιζήματα, με εξαίρεση τις θέσεις 3 και Π2, κυμαίνεται μεταξύ 9,6-42 gFe/KgDS, ενώ η συγκέντρωση του σιδήρου στις θέσεις 43 και Π2 είναι ιδιαίτερως αυξημένη και ανέρχεται σε 260 mgFe/KgDS και 440 gFe/KgDS αντίστοιχα.

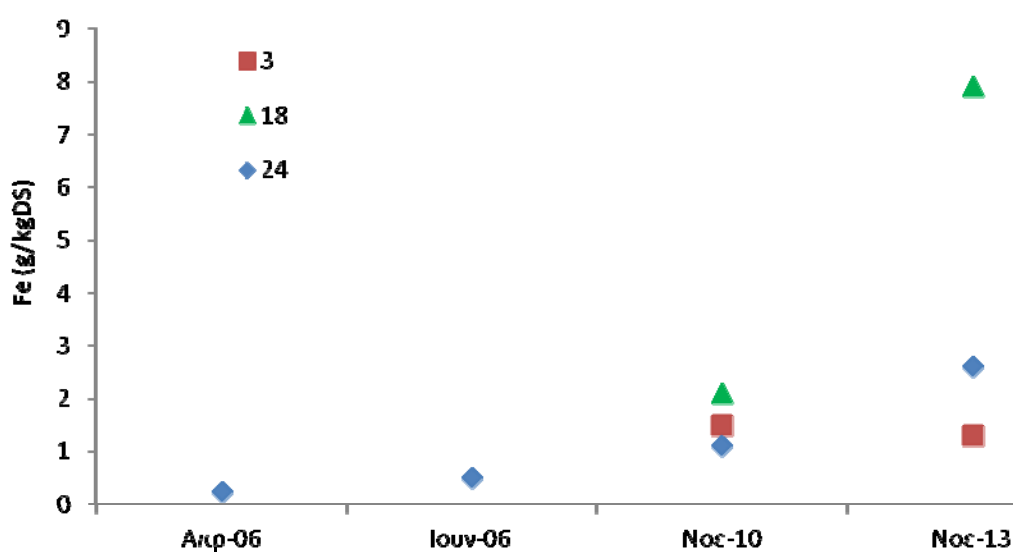
Στο Σχήμα 31 γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας με παλαιότερες μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στις θέσεις 3,18 και 24. Με βάση τα στοιχεία αυτά παρατηρείται μία τάση αύξησης της συγκέντρωσης του σιδήρου τόσο στη θέση 18 όσο και στη θέση 24.



Σχήμα 30: Χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου στα σημεία δειγματοληψίας

Ανάλογες συγκεντρώσεις σιδήρου έχουν καταγραφεί σε ιζήματα του λιμένα της Πάτρας (Papaefthymiou et al., 2010) και της Μυτιλήνης (Alouri και Angelidis 2001), οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 17-35 gFe/KgDS και 8-27,5 gFe/KgDS αντίστοιχα.

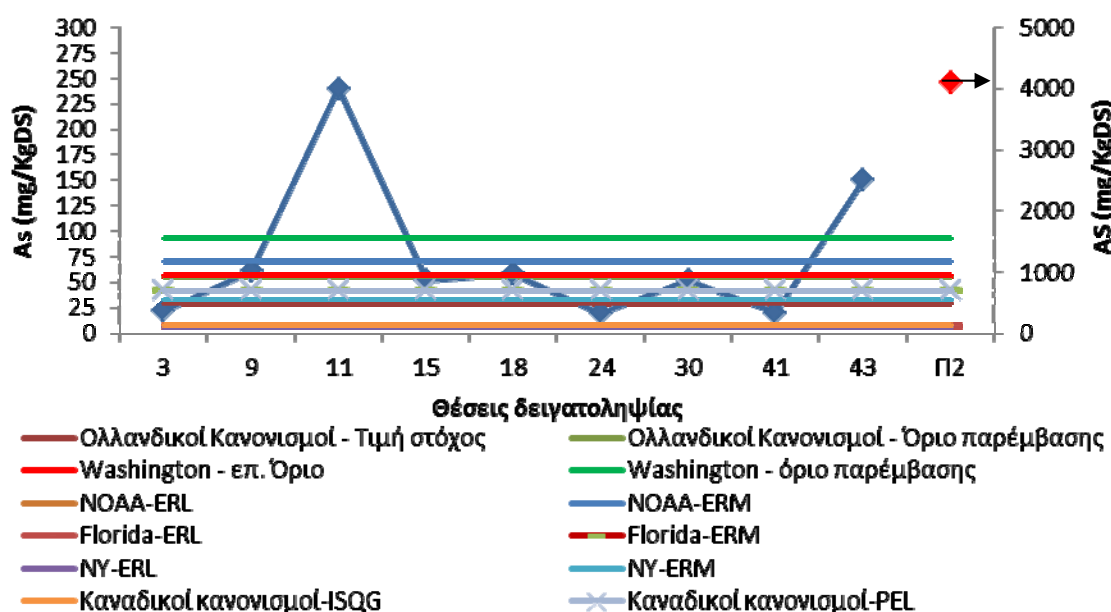
Επισημαίνεται ότι μόλις το 30% των δειγμάτων ικανοποιεί το κριτήριο LEL του κανονισμού της πολιτείας της New York, ενώ με εξαίρεση τις θέσεις 43, P2 και οριακά τη θέση 11, όλα τα υπόλοιπα δείγματα ικανοποιούν το κριτήριο SEL του ίδιου κανονισμού.



Σχήμα 31: Χρονική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε σίδηρο

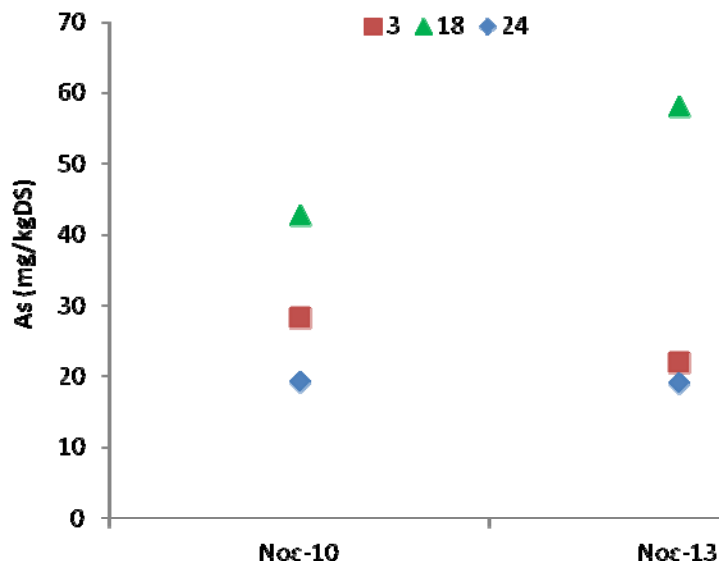
4.3.12 Αρσενικό (As)

Στο Σχήμα 32 παρουσιάζεται η χωρική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε αρσενικό και πραγματοποιείται η σύγκριση των τιμών αυτών με τις οριακές τιμές διεθνών κριτηρίων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε αρσενικό κυμαίνεται από 19 mgAs/KgDS έως 240 mgAs/KgDS στις εννέα από τις δέκα θέσεις δειγματοληψίας, ενώ πολύ υψηλή συγκέντρωση καταγράφεται στη θέση Π2 (>4000 mgAs/KgDS). Μεταξύ των λοιπών θέσεων, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αρσενικού καταγράφονται στις θέσεις 11 και 43.



Σχήμα 32: Χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του αρσενικού στα σημεία δειγματοληψίας

Στο Σχήμα 33 γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας με μετρήσεις του 2010 που έχουν πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στις θέσεις 3,18 και 24. Με βάση τα στοιχεία αυτά οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στα ιζήματα των θέσεων αυτών χαρακτηρίζονται από μικρή σχετικά χρονική μεταβλητότητα.



Σχήμα 33: Χρονική μεταβολή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε αρσενικό

Οι Galanoroulou et al., (2009) αναφέρουν μεγάλη διακύμανση των τιμών As σε επιφανειακά ιζήματα από το λιμάνι Κερατσινίου με τιμές από 66 mgAs/KgDS ως 1813 mgAs/KgDS με τις χαμηλότερες τιμές να βρίσκονται σε συμφωνία με τις τιμές As που προσδιορίστηκε στην παρούσα έρευνα. Αντίθετα στο λιμάνι της Πάτρας (Papaefthymiou et.al., 2010) οι τιμές (για τα επιφανειακά δείγματα των πυρήνων των ιζημάτων που λήφθηκαν) που καταγράφηκαν ήταν αρκετά μικρότερες και κυμάνθηκαν από 4,16 mgAs/KgDS έως 8,78 mgAs/KgDS. Στην διεθνή βιβλιογραφία αισθητά χαμηλότερες συγκεντρώσεις αναφέρουν στην έρευνά τους οι Lin et al., (2013) σε ιζήματα από το λιμάνι Kaohsiung της Νότιας Κορέας με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 4,5 mgAs/KgDS και 24,6 mgAs/KgDS ενώ οι Casado-Martínez et al. (2009) από μετρήσεις που διενεργήθηκαν σε ιζήματα βυθοκόρησης από το λιμάνι της Βαρκελώνης αναφέρουν τιμές από 17,4 mgAs/KgDS έως 29 mgAs/KgDS που συμφωνούν με τις κατώτερες τιμές αρσενικού που προσδιορίστηκαν στην παρούσα έρευνα.

Σε σύγκριση με τα όρια διεθνών κανονισμών, το σύνολο των δειγμάτων υπερβαίνουν το όριο χαμηλών επιπτώσεων (ERL) του NOAA, το όριο ISQG του Καναδικού κανονισμού και το όριο ERL των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida. Το 70% των δειγμάτων (με εξαίρεση τις θέσεις 3,24 και 41) υπερβαίνουν επιπλέον το όριο στόχο του Ολλανδικού κανονισμού, το όριο σημαντικών

επιπτώσεων (ERM) των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida καθώς και το όριο PEL του Καναδικού κανονισμού. Τα μισά δείγματα (θέσεις 9,11,18, 43 και Π2) υπερβαίνουν τα ανώτερα αποδεκτά όρια του Ολλανδικού κανονισμού, των κανονισμών των πολιτειών New York και Florida και του Καναδικού κανονισμού καθώς και του επιθυμητού ορίου του κανονισμού της Πολιτείας της Washington ενώ το 30% των δειγμάτων (θέσεις 11, 43 και Π2) υπερβαίνουν τα όρια όλων των υπό συζήτηση κανονισμών.

5. Συμπεράσματα

Τα κυριότερα συμπεράσματα της δράσης 1 συνοψίζονται στα ακόλουθα:

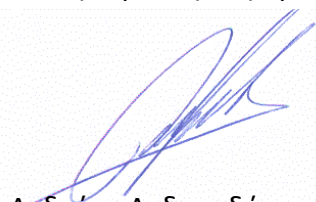
- Τα ιζήματα στις θέσεις δειγματοληψίας εντός του εσωτερικού λιμένα Πειραιώς έχουν ποσοστό υγρασίας που κυμαίνεται μεταξύ 31-51% ενώ στις θέσεις δειγματοληψίας στον εξωτερικό λιμένα και στην ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη έχουν ποσοστό υγρασίας που κυμαίνεται από 27-44%. Χαμηλότερα ποσοστά υγρασίας της τάξης του 23% καταγράφεται στο ίζημα στη θέση Π2 εκτός του εσωτερικού λιμένα. Το ποσοστό των πτητικών προς τα ολικά στερεά μεταβάλλεται από τιμές μικρότερες από 1% έως τιμές της τάξης του 7% στις οκτώ από τις δέκα θέσεις δειγματοληψίας, γεγονός που αποτελεί μία πρώτη ένδειξη χαμηλής οργανικής ρύπανσης στις αντίστοιχες περιοχές. Υψηλότερα ποσοστά, τα οποία ενδεχομένως σχετίζονται με πιθανή οργανική ρύπανση, καταγράφονται στη θέση 24 (8,1%) και στη θέση 11 (13%). Αντίστοιχα και σε ορισμένες περιπτώσεις υψηλότερα ποσοστά έχουν καταγραφεί και σε προγενέστερες μετρήσεις του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας στην περιοχή.
- Το pH των ιζημάτων σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας είναι ελαφρώς έως ισχυρώς αλκαλικό με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 7,55-8,85. Αυτές οι υψηλές τιμές του pH καταδεικνύουν περιορισμένη κινητικότητα των βαρέων μετάλλων από τα ιζήματα προς την υδάτινη στήλη και συνεπώς μικρή βιοδιαθεσιμότητά τους στους θαλάσσιους οργανισμούς.
- Οι ολικές συγκεντρώσεις των περισσότερων βαρέων μετάλλων παρουσιάζουν σημαντική χωρική διαφοροποίηση με ιδιαιτέρως υψηλές τιμές κατά κανόνα στις θέσεις 43 και Π2. Εντός του εσωτερικού λιμένα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των θέσεων Π2 και 43. Εξάιρεση αποτελούν οι συγκεντρώσεις του χαλκού στη θέση 9, του υδράργυρου στις θέσεις 9,11 και 18 και του μόλυβδου και του αρσενικού στη θέση 11. Στις θέσεις δειγματοληψίας του εξωτερικού λιμένα, εκτός των θέσεων 43 και Π2 καταγράφονται κατά κανόνα χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Στη θέση Π2 (εκτός του εσωτερικού λιμένα) καταγράφονται πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ψευδάργυρου, αρσενικού, μόλυβδου, καδμίου, μαγγανίου και σιδήρου, οι οποίες είναι πολλαπλάσιες των υπολοίπων. Ενδεικτικά αναφέρεται

ότι η συγκέντρωση του ψευδάργυρου στη θέση Π2 είναι 14 φορές μεγαλύτερη, του αρσενικού είναι 78 φορές μεγαλύτερη, η συγκέντρωση του μόλυβδου είναι 8 φορές μεγαλύτερη, του καδμίου είναι 65 φορές μεγαλύτερη, του μαγγανίου είναι 11 φορές μεγαλύτερη και του σιδήρου είναι 19 φορές μεγαλύτερη από τις ενδιάμεσες τιμές για τα αντίστοιχα βαρέα μέταλλα στις υπόλοιπες θέσεις δειγματοληψίας. Ιδιαίτερως υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων έχουν μετρηθεί και στο ιζήμα της θέσης 43 στην ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη. Ενδεικτικά σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου, του μόλυβδου, του χρωμίου, του νικελίου, του μαγγανίου και του σιδήρου είναι 14, 7, 78, 8, 17 και 11 φορές μεγαλύτερες από τις ενδιάμεσες τιμές για τα αντίστοιχα βαρέα μέταλλα στις υπόλοιπες θέσεις δειγματοληψίας. Οι υψηλές αυτές τιμές και στα δύο σημεία δειγματοληψίας συνδέονται με τις δραστηριότητες που λαμβάνουν μέρος στις γειτνιάζουσες περιοχές. Επισημαίνεται ότι η συσχέτιση των μετρημένων τιμών με τις δραστηριότητες σε επιμέρους περιοχές του λιμένα αποτελούν αντικείμενο της δράσης 2.2 του παρόντος έργου το οποίο θα παραδοθεί με το πέρας του ερευνητικού προγράμματος.

- Οι συγκεντρώσεις των περισσότερων βαρέων μετάλλων στα ιζήματα, εάν εξαιρεθούν οι θέσεις 43 και Π2, είναι χαμηλότερες από τα όρια παρέμβασης των Ολλανδικών κανονισμών στις περισσότερες θέσεις. Ωστόσο στο σύνολο των θέσεων δειγματοληψίας καταγράφονται συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων οι οποίες υπερβαίνουν το όριο στόχο των Ολλανδικών κανονισμών για τον χαλκό, τον ψευδάργυρο, τον μόλυβδο και τον υδράργυρο, ενώ τα αντίστοιχα ποσοστά υπέρβασης για το χρώμιο, το κάδμιο, το αρσενικό, και το νικέλιο είναι 60%, 60%, 70% και 40% αντίστοιχα.
- Στο σύνολο των δειγμάτων οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι υψηλότερες από το όριο χαμηλών επιπτώσεων ERL του NOAA, με εξαίρεση το χρώμιο, το κάδμιο και το νικέλιο, για τα οποία οι υπερβάσεις αφορούν στο 50%, 60% και 90% των δειγμάτων αντίστοιχα. Υπερβάσεις του ορίου σημαντικών επιπτώσεων ERM του NOAA καταγράφονται στο σύνολο των δειγμάτων για το χαλκό, στο 90% των δειγμάτων για τον υδράργυρο, στο 60% των δειγμάτων για τον ψευδάργυρο και τον μόλυβδο, στο 30% για το αρσενικό και μόλις στο 10% για το χρώμιο, ενώ καμμία υπέρβαση δεν σημειώνεται για το κάδμιο.

- Σε σχέση με τα ελαστικότερα όρια του κανονισμού της πολιτείας της Washington καταγράφονται υπερβάσεις ως προς το ανώτατο όριο στο 10% των δειγμάτων για το χρώμιο και το κάδμιο, στο 30% των δειγμάτων για τον ψευδάργυρο και τον μόλυβδο, στο 40% των δειγμάτων για τον χαλκό και στο 90% των δειγμάτων για τον υδράργυρο. Αντίστοιχα, σε σύγκριση με τα αυστηρότερα όρια των Καναδικών κανονισμών και του κανονισμού της πολιτείας της New York σημειώνονται υπερβάσεις των ανώτατων ορίων στο 10% των δειγμάτων για το κάδμιο, στο 30% των δειγμάτων για το αρσενικό, στο 40% των δειγμάτων για το χρώμιο, στο 60% των δειγμάτων για τον υδράργυρο, στο 80% των δειγμάτων για τον ψευδάργυρο και στο 90% των δειγμάτων για το χαλκό.
- Οι τιμές που καταγράφονται στο πλαίσιο του παρόντος έργου, με εξαίρεση τον υδράργυρο, είναι ανάλογες με παλαιότερες μετρήσεις που έχει πραγματοποιήσει το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας από το 2006 έως το 2010 στην ίδια περιοχή μελέτης, ενώ αντίστοιχες συγκεντρώσεις έχουν καταγραφεί και σε άλλα λιμάνια του εσωτερικού και του εξωτερικού.

Για την ερευνητική ομάδα



Ανδρέας Ανδρεαδάκης

Καθηγητής ΕΜΠ -Διευθυντής ΕΥΤ

Βιβλιογραφία

- Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (2006), «Φυσικοχημικός και τοξικολογικός χαρακτηρισμός ιζημάτων Λιμένα Πειραιά», Έκθεση αποτελεσμάτων
- Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (2010) «Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων Λιμένα Πειραιά», Έκθεση αποτελεσμάτων
- Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (2011) «Φυσικοχημικός και τοξικολογικός χαρακτηρισμός ιζημάτων Λιμένα Πειραιά», Έκθεση αποτελεσμάτων
- Πρότυπο ISO 15586 (2003), «Ποιότητα νερού – Προσδιορισμός Ιχνοστοιχείων με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη»
- Aloupi M, Angelidis M.O. (2001) Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. Marine Environmental Research Volume 52, Issue 1, Pages 1–12
- Canadian Council of Ministers of the Environment (2001) “Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life”
- Chih-Feng Chena, Cheng-Di Donga & Chiu-Wen Chena (2013) Metal Speciation and Contamination in Dredged Harbor Sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan ,Soil and Sediment Contamination: An International Journal, Volume 22, Issue 5
- Florida Dpt. Of Environmental Protection (1994) “Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters- Volume 1 Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines”
- Galanopoulou S, Vgenopoulos A, Conispoliatis N (2009) Anthropogenic heavy metal pollution in the surficial sediments of the Keratsini Harbor, Saronikos Gulf, Greece. Water Air Soil Pollut 202:121–130
- Guevara-Riba A., Sahuquillo A., Rubio R., Rauret G. (2004) Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. Sci. Total Environ., 321, 241-255.

- Lin Yung-Chang, Chang-Chien Guo-Ping, Chiang Pen-Chi, Chen Wei-Hsiang, Lin Yuan-Chung (2013) “Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan” Marine Pollution Bulletin 76, 266–275
- Leotsinidis M, Eleni Sazakli (2008) “Evaluating contamination of dredges and disposal criteria in Greek coastal areas” Chemosphere 72 (2008) 811–818
- Casado-Martínez M.C., Forja J.M., DelValls T.A. (2009) “A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports” Journal of Hazardous Materials 163, 1353–1359
- Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (2000) “Circular on target values and intervention values for soil remediation” Version, februari 4th
- New York State, Dpt of Environmental Conservation (1999) “Technical Guidance for Screening Contaminated sediments”
- Papaefthymiou, H. et. al , 2010, “Elemental concentrations in sediments of the Patras Harbour, Greece, using INAA, ICP-MS and AAS” , Microchemical Journal vol. 96 issue 2 November, 2010. p. 269-276
- Sparks, D.L. (1996). Editor. Methods of soil analysis: Part 3. Chemical methods and processes. Soil Sci. Soc. Am. Book Series 5, SSSA, Madison, WI.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012), “Method 2540G: Total, Fixed and Volatile solids in solid and semisolid samples”, APHA 22nd edition
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012), “Method 3111A-B: Metals by Atomic Absorption Spectrometry -Direct Air-Acetylene Flame”, APHA 22nd edition
- U.S.E.P.A., Method 3052, (1996), Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices
- U.S. NOAA (1999), National Oceanographic and Atmospheric Administration North America, US Dpt of Commerce (6/12/1999)

- Voutsinou-Taliadouria F, Varnavas S (1995) Geochemical and sedimentological patterns in the thermaikos gulf, north-west Aegean sea, formed from a multisource of elements Estuarine, Coastal and Shelf Science, Volume 40, Issue 3, 1995, Pages 295–320
- Washighton State, Dpt Of Ecology (2013), "Sediment management standards" Chapter 173-204 WAC



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ

ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ

46.7 ΧΑΛΜ ΛΕΩΦ. ΑΘΗΝΩΝ ΣΟΥΝΙΟΥ, Τ.Θ. 712, Τ.Κ. 19013 ΑΝΑΒΥΣΣΟΣ

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ

**Ανάθεση δειγματοληψίας και ανάλυσης δειγμάτων ιλυώδους υλικού
του πυθμένα του Λιμένα Πειραιά στα πλαίσια του έργου: *Κατασκευή
νέου κρηπιδότοιχου εξυπηρέτησης κρουαζιερόπλοιων περιοχής Αγίου
Νικολάου Κεντρικού Λιμένα Πειραιά***

Επικαιροποιημένη έκδοση

Μάρτιος 2014

Επιστημονικός Υπεύθυνος

Κασιμάλης Β.

Γεωλόγος-Ιζηματολόγος (Δρ)

Επιστημονικό και τεχνικό προσωπικό από το Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας

Ανδρονή Α.

Τεχνικός Χημείας

Γεωργακάκης Ι.

Τεχνικός Χημείας

Γεωργίου Π.

Γεωλόγος

Δρακοπούλου Π.

Περιβαλλοντολόγος (Μ.Σc.)

Εξαρχουλέας Γ.

Φοιτητής Τμήματος Γεωλογίας

και Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α

Ζέρη Χ.

Χημικός Ωκεανογράφος (Δρ)

Ηλιάκης Σ.

Τεχνικός Χημείας

Καμπέρη Ε.

Χημικός Ωκεανογράφος (Δρ)

Καμπούρη Γ.

Τεχνικός Ιζηματολογίας

Κανελλόπουλος Θ.

Γεωλόγος Ωκεανογράφος (Δρ)

Κατσιάρας Ν

Βιολόγος Ωκεανογράφος (Δρ)

Κρασακοπούλου Ε.

Χημικός Ωκεανογράφος (Δρ)

Κυριακίδου Χ.

Περιβαλλοντολόγος (Μ.Σc.)

Μαντόπουλος Π.

Τεχνικός Γεωλογίας

Μόρφης Α.

Τεχνικός Φυσικής

Παμπίδης Ι.

Ηλεκτρονικός

Παναγιωτόπουλος Ι.

Γεωλόγος Ιζηματολόγος (Δρ)

Παπαγεωργίου Α.

Τεχνικός Γεωλογίας

Πλακίδη Ε.

Βιολόγος (ΜSc)

Πυργάκη Χ.

Τεχνικός Χημείας

Ρενιέρης Π.

Ηλεκτρονικός

Ρουσάκης Γ.

Γεωλόγος Ιζηματολόγος (Δρ)

Σταυρακάκη Ι.

Γεωλόγος

Σύμπουρα Ν

Βιολόγος Ωκεανογράφος (Δρ)

Ταλαγάρη Π.

Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας

και Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.

Τσαγκάρη Α.

Βιολόγος Ωκεανογράφος (Δρ)

Χατζηανέστης Ι.

Χημικός Ωκεανογράφος (Δρ)

Η παρούσα Έκθεση έχει συνταχθεί για τον Οργανισμό Λιμένα Πειραιά (Ο.Λ.Π.) Α.Ε., ο οποίος δικαιούται να κάνει εκμετάλλευση των προϊόντων της έρευνας αυτής για την κάλυψη των αναγκών του.

Απαγορεύεται η χρήση των στοιχείων της Έκθεσης από οποιονδήποτε άλλο και για οποιονδήποτε σκοπό χωρίς την έγκριση του Οργανισμού Λιμένα Πειραιά (Ο.Λ.Π.) Α.Ε. και του Ελληνικού Κέντρου Θαλασσίων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	8
2.1 Κοκκομετρικός προσδιορισμός.....	10
2.2 Προσδιορισμός υγρασίας	10
2.3 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα	11
2.4 Γεωχημικές αναλύσεις-Επεξεργασία δεδομένων	11
2.4.1 Γεωχημεία	11
2.4.2 Εκτίμηση της επικινδυνότητας των συλλεχθέντων ιζημάτων με βάση την χημική τους σύσταση.....	14
2.5 Βιοδοκιμασία Microtox [®] SPT	16
2.6 Έλεγχος απελευθέρωσης υδρογονανθράκων και βαρέων μετάλλων	17
2.7 Βενθική μακροπανίδα και οικολογική ποιότητα.....	17
2.8 Σεισμικές καταγραφές στη περιοχή του Προλιμένα	19
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	20
3.1 Πεδίο εκβάθυνσης στην περιοχή του Αγίου Νικολάου.....	20
3.1.1 Κοκκομετρικός προσδιορισμός.....	20
3.1.2 Προσδιορισμός υγρασίας και υγρής πυκνότητας.....	20
3.1.3 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα	21
3.1.4 Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία/βαρέα μέταλλα.....	22
3.1.5 Υδρογονάνθρακες	24
3.1.6 Βιολογική επικινδυνότητα.....	28
3.1.7 Καρκινογενής τοξικότητα	31
3.1.8 Βιοδοκιμασία Microtox [®] SPT	32
3.1.9 Έλεγχος απελευθέρωσης υδρογονανθράκων από τα ιζήματα του Αγίου Νικολάου..	33
3.1.10 Έλεγχος απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων από τα ιζήματα του Αγίου Νικολάου	36
3.1.11 Βενθική μακροπανίδα και οικολογική ποιότητα.....	37
3.2 Χώρος εναπόθεσης των βυθοκορημάτων (Προλιμένας).....	38
3.2.1 Κοκκομετρικός προσδιορισμός.....	38
3.2.2 Προσδιορισμός υγρασίας και υγρής πυκνότητας.....	38
3.2.3 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα	38
3.2.4 Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία/βαρέα μέταλλα.....	39
3.2.5 Υδρογονάνθρακες	41
3.2.6 Βιολογική επικινδυνότητα.....	45
3.2.7 Καρκινογενής τοξικότητα	47
3.2.8 Βενθική μακροπανίδα και οικολογική ποιότητα.....	48

4. ΥΠΟΘΕΣΗ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ	51
4.1 Γενική εκτίμηση.....	51
4.2 Επί μέρους εκτιμήσεις.....	51
4.2.1 Συμβατότητα φυσικών, χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των βυθοκορημάτων με τα επιφανειακά ιζήματα του χώρου εναπόθεσης.....	52
4.2.2 Επίδραση κυματισμού και κυκλοφορία των θαλάσσιων μαζών	54
4.2.3 Θαλάσσιοι βιολογικοί πόροι	55
4.2.4 Αλιευτική δραστηριότητα	55
4.2.5 Υδατοκαλλιέργειες.....	55
4.2.6 Περιοχές ιδιαίτερης επιστημονικής, βιολογικής ή οικολογικής σημασίας	55
4.2.7 Μηχανικές χρήσεις του πυθμένα.....	55
4.2.8 Ναυσιπλοΐα.....	56
4.2.9 Στρατιωτικές ζώνες	56
4.2.10 Περιοχές φυσικού κάλλους ή ιδιαίτερης πολιτιστικής ή ιστορικής σημασίας.....	56
5. ΣΥΝΟΨΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	57

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αρχικά, ο Οργανισμός Λιμένα Πειραιά (Ο.Λ.Π.) Α.Ε. με το υπ' αριθμ. πρωτ. 18403/01.06.2012 έγγραφό του απευθύνθηκε και με την υπ' αριθμ. απόφαση Προέδρου 407/20.06.2012 ανέθεσε στο ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. την εκπόνηση μελέτης για την εκτίμηση της ποιότητας του ιζηματογενούς υλικού του πυθμένα τμήματος του Κεντρικού Λιμένα Πειραιά, στην περιοχή του Αγίου Νικολάου, στα πλαίσια της κατασκευής νέου κρηπιδότοιχου για την εξυπηρέτηση των κρουαζιερόπλοιων της εν λόγω περιοχής. Η αξιολόγηση της ποιότητας και της συνεπακόλουθης επικινδυνότητας των πυθμιαίων ιζημάτων πραγματοποιήθηκε μετά από (1) προσδιορισμό των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών τους, (2) έλεγχο βιοδιαθεσιμότητας των περιεχομένων σε αυτά ανόργανων (βαρέων μετάλλων) και οργανικών (υδρογονανθράκων και οργανοχλωρινών) ρύπων, και (3) βιοδοκιμασία *Microtox*[®] SPT. Τα αποτελέσματα και οι αξιολογήσεις της προαναφερθείσας μελέτης αποτυπώθηκαν στην Τεχνική Έκθεση με τίτλο «Ανάθεση δειγματοληψίας και ανάλυσης δειγμάτων ιλύδους υλικού πυθμένος του έργου: *Κατασκευή νέου κρηπιδότοιχου εξυπηρέτησης κρουαζιερόπλοιων περιοχής Αγίου Νικολάου Κεντρικού Λιμένα Πειραιά*» (αριθμ. πρωτ. 20011/5384/10.08.2012).

Ακολούθως, ο Ο.Λ.Π. Α.Ε. με το υπ' αριθμ. πρωτ. 1815/16.01.2014 έγγραφό του ζήτησε την επικαιροποίηση της εν λόγω Τεχνικής Έκθεσης του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. εξαιτίας των νέων αναγκών που προέκυψαν κατά τη διάρκεια υλοποίησης του έργου στον Άγιο Νικόλαο. Σύμφωνα με το σχετικό έγγραφο, τα βυθοκορήματα που θα παραχθούν τελικά για να ολοκληρωθεί η κατασκευή του νέου κρηπιδότοιχου εκτιμάται ότι θα έχουν συνολικό όγκο 70.000 m³ (50.000 m³ περισσότερα από τα 20.000 m³ που είχαν αναφερθεί στην αρχική Τεχνική Έκθεση του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) και ένα μεγάλο μέρος αυτών (περίπου 56.000 m³) θα αποτεθούν, προσωρινά, σε περιοχή (Προλιμένας) εντός της λιμενολεκάνης του Πειραιά και σε βάθη νερού μεγαλύτερα των 18 m, ενώ το υπόλοιπο μέρος αυτών (14.000 m³) θα εγκιβωτιστεί σε τσιμεντοκιβώτια (caissons) που θα χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή των κρηπιδωμάτων του Προβλήτα ΙΙΙ ή για το έργο στον Άγιο Νικόλαο. Επίσης, στο ίδιο έγγραφο διευκρινίζεται ότι η επιφάνεια και η γεωγραφική θέση του πεδίου εκβάθυνσης παραμένουν ως έχουν σε σχέση με αυτές του 2012, ωστόσο, το βάθος εκσκαφής θα είναι μεγαλύτερο από αυτό που αρχικά είχε αναφερθεί και έτσι θα προκύψουν μεγαλύτερες ποσότητες βυθοκορημάτων.

Με νέο έγγραφό της (αριθμ. πρωτ. 10047/19.03.2014), η Διεύθυνση Έργων του Ο.Λ.Π. Α.Ε. ενημέρωσε το ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. ότι: (α) η τελική ποσότητα των βυθοκορημάτων που θα εναποτεθεί προσωρινά στην περιοχή του Προλιμένα είναι 70.000 m³ (το σύνολο των υλικών εκσκαφής), εφόσον ο προβλεπόμενος εγκιβωτισμός

μέρους αυτών (ποσότητας 14.000 m³) δεν είναι άμεσα εφικτός, και (β) τα βυθοκορήματα, μετά την επανεσκαφή τους από την προσωρινή θέση εναπόθεσης, θα εγκιβωτισθούν σε τσιμεντοκιβώτια (caissons) για να χρησιμοποιηθούν στο έργο της Νότιας Επέκτασης του Κεντρικού Λιμένα Πειραιώς.

Τέλος, η Διεύθυνση Έργων του Ο.Λ.Π. Α.Ε. με το υπ' αριθμ. πρωτ. 19313/28.05.2014 έγγραφό της ζήτησε από το ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. να διερευνήσει την δυνατότητα μόνιμης εναπόθεσης των βυθοκορημάτων στην προεπιλεγμένη θέση του προλιμένα.

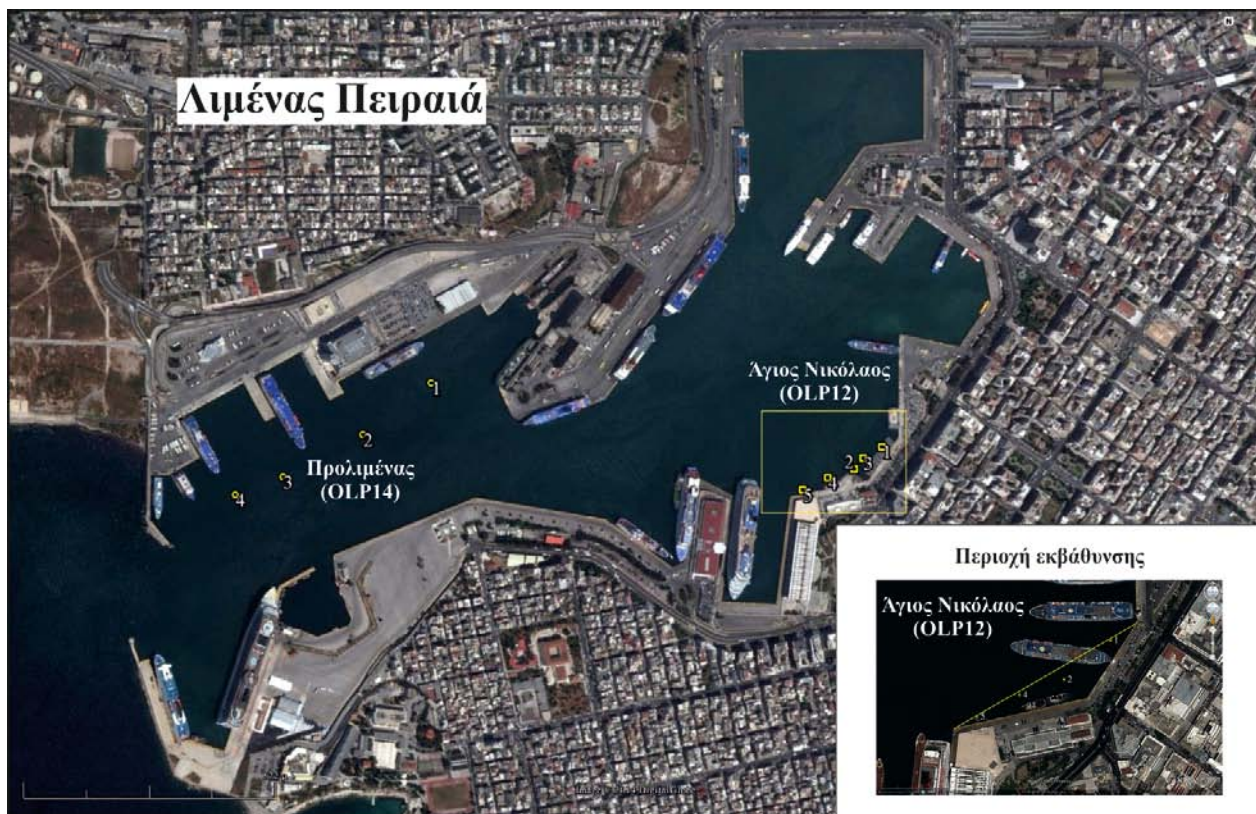
Έτσι, με βάση τα νέα δεδομένα που προσκόμισε ο Ο.Λ.Π. Α.Ε. καθώς και την διαβεβαίωση ότι ουδεμία εργασία πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του έργου του Αγίου Νικολάου από την ημερομηνία της τελευταίας δειγματοληψίας του Ιουνίου 2012 μέχρι σήμερα, **το ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. δηλώνει ότι τα αποτελέσματα που περιγράφονται στην Τεχνική Έκθεση του 2012 ισχύουν πλήρως.** Σε ότι αφορά δε την ποιότητα των ιζηματολογικών υλικών τα οποία βρίσκονται βαθύτερα (σε σχέση με τα ήδη αναλυθέντα επιφανειακά) στο υπόστρωμα του θαλάσσιου πυθμένα στην περιοχή του έργου στον Άγιο Νικόλαο, αναμένεται αυτή να είναι καλύτερη από την αντίστοιχη των επιφανειακών ιζηματολογικών υλικών, αφού τα βαθύτερα αυτά ιζήματα έχουν σχηματιστεί σε παλαιότερες περιόδους κατά τη διάρκεια των οποίων οι ανθρωπογενείς επιπτώσεις ήταν σαφώς μικρότερες ή εξέλιπαν. Η κατά βάθος σταδιακή μείωση της ρύπανσης εντός του ιζηματογενούς υποστρώματος του θαλάσσιου πυθμένα έχει διαπιστωθεί σε γειτονική περιοχή (στον χώρο έμπροσθεν του Εκθεσιακού Κέντρου του Ο.Λ.Π., βλέπε Καψιμάλης και συν/τες 2005 και Kapsimalis et al. 2006), καθώς επίσης και σε άλλες ρυπασμένες περιοχές του ελληνικού χώρου (Καψιμάλης και συν/τες 2005, 2010 και Kapsimalis et al. 2010, 2013).

Η παρούσα νέα, επικαιροποιημένη και συμπληρωμένη, Τεχνική Έκθεση περιλαμβάνει, πέραν της εξέτασης της ποιότητας των βυθοκορημάτων που θα προκύψουν από το έργο στην περιοχή του Αγίου Νικολάου, τα ακόλουθα: (α) τον προσδιορισμό των φυσικών, χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των επιφανειακών ιζημάτων που βρίσκονται στο χώρο προσωρινής ή μόνιμης υποδοχής (εντός του Προλιμένα) των συνολικών βυθοκορημάτων που θα παραχθούν από το έργο στον Άγιο Νικόλαο, (β) τη σύγκριση των ποιοτικών παραμέτρων των βυθοκορημάτων με τις αντίστοιχες των επιφανειακών ιζημάτων του χώρου απόρριψής τους, και (γ) την αξιολόγηση των βιολογικών επιπτώσεων από την προσωρινή ή μόνιμη εναπόθεση των βυθοκορημάτων.

Τέλος, στον προεπιλεγμένο χώρο εναπόθεσης των βυθοκορημάτων στον Προλιμένα πραγματοποιήθηκαν σεισμικές καταγραφές με τομογράφο υποδομής πυθμένα τύπου boomer ώστε να εκτιμηθεί το πάχος των εκεί υφιστάμενων ιζημάτων. Αυτή η πληροφορία κρίθηκε απαραίτητη διότι πρέπει να διασφαλιστεί ότι (α) τα βυθοκορήματα (που αποτελούνται κυρίως από χαλαρά λεπτόκοκκα ιζήματα) δεν θα εναποτεθούν σε βραχώδη πυθμένα λόγω της μη συμβατότητας των φυσικών χαρακτηριστικών τους, και (β) το πάχος των επιφανειακών ιζημάτων στον χώρο υποδοχής θα είναι επαρκές (άνω του 1 μέτρου), έτσι ώστε στην περίπτωση της προσωρινής εναπόθεσης, τα εκσκαπτικά μηχανήματα που θα συλλέξουν τα βυθοκορήματα, κατά τη διάρκεια της επανεσκαφής για την τελική διάθεση αυτών, να μην συναντήσουν σκληρό υπόβαθρο και δημιουργηθούν απρόσμενα προβλήματα και καθυστερήσεις στο έργο.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι δειγματοληψίες ιζηματολογικού υλικού, χρησιμοποιώντας δειγματολήπτη τύπου Van Veen, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας Τεχνικής Έκθεσης περιγράφονται παρακάτω (βλέπε Εικ. 1 για τις θέσεις δειγματοληψίας):



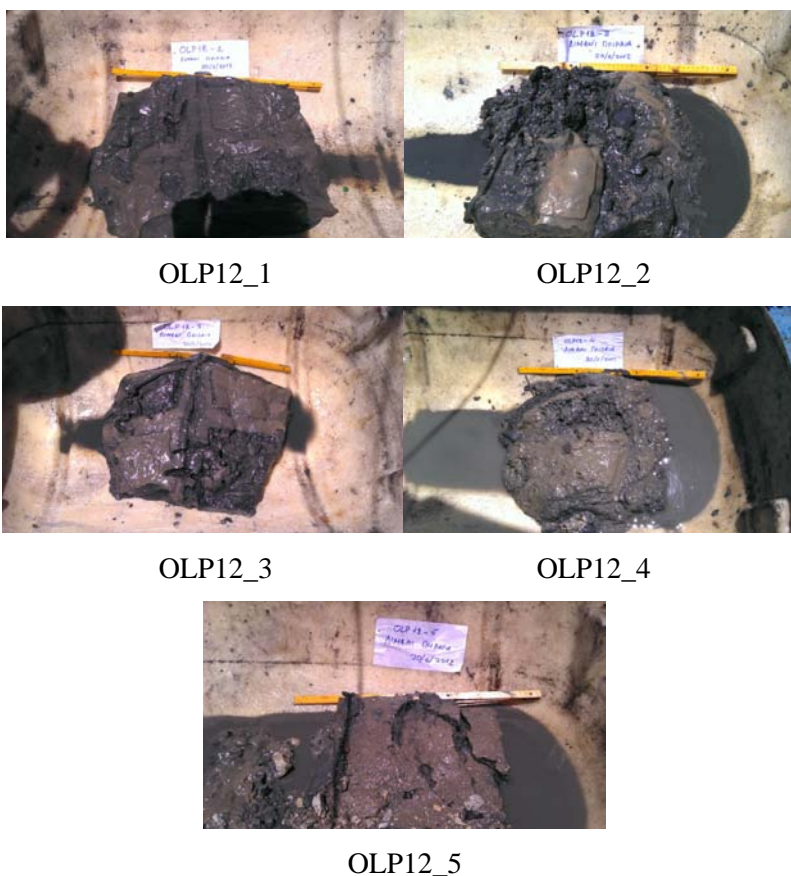
Εικ. 1 Θέσεις δειγματοληψίας (εμφανιζόμενοι αριθμοί) στην περιοχή του Αγίου Νικολάου (πεδίο εκβάθυνσης) και στον Προλιμένα του Κεντρικού Λιμένα Πειραιά.

Πεδίο εκβάθυνσης στην περιοχή του Αγίου Νικολάου

Τον Ιούνιο 2012 συλλέχθηκαν δείγματα επιφανειακού ιζήματος από πέντε θέσεις δειγματοληψίας (OLP12_1-OLP12_5, Εικ. 1) σε βάθη νερού που κυμαίνονταν από 7.8-11.0 m (Πίνακας 1, Εικ. 1). Στην Εικ. 2 δίνονται οι φωτογραφίες των δειγμάτων ιζήματος με τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 1 Βάθη νερού στις θέσεις δειγματοληψίας στην περιοχή του Αγίου Νικολάου (Ιούνιος 2012).

ΘΕΣΗ	Γεωγρ. Πλάτος	Γεωγρ. Μήκος	Βάθος m
OLP12_1	37°56.440' N	023°38.430' E	7.8
OLP12_2	37°56.412' N	023°38.387' E	8.8
OLP12_3	37°56.426' N	023°38.401' E	11.0
OLP12_4	37°56.402' N	023°38.346' E	10.1
OLP12_5	37°56.387' N	023°38.307' E	9.7



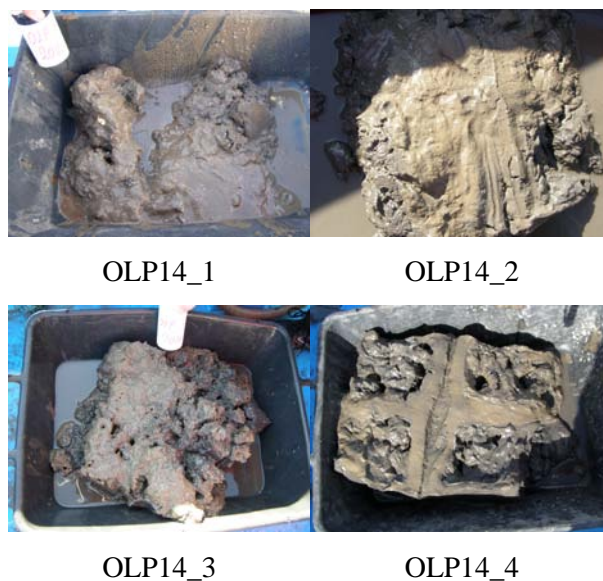
Εικ. 2 Συλλεχθέντα επιφανειακά ιζήματα από την περιοχή του Αγίου Νικολάου (δειγματοληψία Ιουνίου 2012).

Χώρος προσωρινής ή μόνιμης εναπόθεσης των βυθοκορημάτων στον Προλιμένα

Τον Φεβρουάριο 2014 συλλέχθηκαν δείγματα επιφανειακού ιζήματος από τέσσερεις θέσεις δειγματοληψίας (OLP14_1-OLP14_4) σε βάθη νερού που κυμαίνονταν από 20.6-24.5 m (Πίνακας 2, Εικ. 1). Στην Εικ. 3 δίνονται οι φωτογραφίες των δειγμάτων με τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 2 Βάθη νερού στις θέσεις δειγματοληψίας στην περιοχή του Προλιμένα (Φεβρουάριος 2014).

ΘΕΣΗ	Γεωγρ. Πλάτος	Γεωγρ. Μήκος	Βάθος m
OLP14_1	37°56.518' N	023°37.730' E	20.6
OLP14_2	37°56.455' N	023°37.624' E	22.7
OLP14_3	37°56.403' N	023°37.500' E	24.5
OLP14_4	37°56.381' N	023°37.426' E	24.5



Εικ. 3 Συλλεχθέντα επιφανειακά ιζήματα από τον χώρο υποδοχής των βυθοκορημάτων στον Προλιμένα (δειγματοληψία Φεβρουαρίου 2014).

2.1 Κοκκομετρικός προσδιορισμός

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των κοκκομετρικών κλάσεων της άμμου (υλικό με διάμετρο μεγαλύτερο από 0.063 mm) και της ιλυαργίλου (υλικό με διάμετρο μικρότερο από 0.063 mm) στα συλλεχθέντα ιζήματα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού διαχωρισμού (Folk 1974). Ο επιμέρους διαχωρισμός της ιλυαργίλου στις υποκλάσεις της ιλύος (υλικό με διάμετρο από 0.063 mm έως 0.004 mm) και της αργίλου (υλικό με διάμετρο συνήθως μικρότερη από 0.004 mm) πραγματοποιήθηκε με την ηλεκτρονική συσκευή Sedigraph 5100 που χρησιμοποιεί δέσμη ακτίνων X.

2.2 Προσδιορισμός υγρασίας

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε νερό (υγρασία) των συλλεχθέντων δειγμάτων ιζήματος ελήφθησαν 15-20 gr υγρού δείγματος σε κάψα από αλουμίνιο και θερμάνθηκαν σε εξαεριζόμενο φούρνο υπό σταθερή θερμοκρασία 100-105°C για 24

hours. Κατόπιν η τιμή της περιεκτικότητας σε νερό (W%) υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο:

$$W\% = 100 \frac{W1 - W2}{W2}$$

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

2.3 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα

Ο οργανικός άνθρακας (Corg) στα συλλεχθέντα ιζήματα προσδιορίστηκε σύμφωνα με την μέθοδο των Verardo et al. (1990), με το όριο ανίχνευσης της μεθόδου να είναι 2.3 μg/g ανα 10 mg ξηρού δείγματος.

2.4 Γεωχημικές αναλύσεις-Επεξεργασία δεδομένων

Η προετοιμασία των συλλεχθέντων δειγμάτων ιζήματος για την γεωχημική τους ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Βιογεωχημικό Εργαστήριο του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. Ο προσδιορισμός των χημικών συστατικών των συλλεχθέντων ιζημάτων βασίστηκε στις οδηγίες που έχουν προταθεί από το Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών (UNEP/MED POL 2000).

2.4.1 Γεωχημεία

Ανόργανο φορτίο (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία/βαρέα μέταλλα)

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες (π.χ. βιομηχανικές, οικιακές, συγκοινωνίες) μπορούν να αυξήσουν τις συγκεντρώσεις ανόργανων χημικών συστατικών, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα (π.χ. μόλυβδος, χαλκός, ψευδάργυρος, νικέλιο, χρώμιο, κάδμιο, αρσενικό), στο θαλάσσιο περιβάλλον προκαλώντας σημαντική υποβάθμιση του. Πολλές φορές τα σύγχρονα θαλάσσια ιζήματα εμπλουτίζονται σημαντικά από μία ευρεία γκάμα ανοργάνων χημικών συστατικών μέσω των διαδικασιών απορρόφησης και απόθεσης, και μόλις οι φυσικοχημικές συνθήκες και βιολογικές δραστηριότητες το επιτρέψουν, τα χημικά αυτά συστατικά απελευθερώνονται στην υδάτινη στήλη και προκαλούν δευτερογενή φαινόμενα ρύπανσης τα οποία επιδρούν στον άνθρωπο μέσω της θαλάσσιας τροφικής αλυσίδας. Επομένως, πέρα από τα απόβλητα και λύματα από βιομηχανικές, οικιακές και άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες, τα θαλάσσια ιζήματα που είναι εμπλουτισμένα σε βαρέα μέταλλα μπορούν σε αρκετές περιπτώσεις να αποτελέσουν σημαντικές πηγές ρύπανσης για τα θαλάσσια οικοσυστήματα με όλες τις βλαβερές και επικίνδυνες συνέπειες που συνεπάγονται για τον ανθρώπινη υγεία.

Για την ανάλυση των ανόργανων χημικών συστατικών χρησιμοποιήθηκε το Philips PW-2400 φθορισμόμετρο ακτίνων X (XRF) του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. με την ακρίβεια (accuracy) της μεθόδου για μεν το ποσοτικό προσδιορισμό των κυρίων στοιχείων (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti, S) να εκτιμάται εντός του 2%, για δε τον ποσοτικό προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων/βαρέων μετάλλων (As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cu, I, La, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr) να είναι εντός του 5%.

Μια πρώτη εκτίμηση της επιβάρυνσης των συλλεχθέντων ιζημάτων σε βαρέα μέταλλα βασίστηκε στον υπολογισμό του βαθμού εμπλουτισμού των εν λόγω μετάλλων από τον λόγο των μετρηθέντων συγκεντρώσεων τους ως προς τις αντίστοιχες μέσες φυσικές συγκεντρώσεις τους στην σχιστή άργιλο (ίζημα αναφοράς) του φλοιού της γής, η οποία αποτελεί το 60% του συνόλου των ιζηματογενών πετρωμάτων του φλοιού της γης. Πριν τον υπολογισμό του βαθμού εμπλουτισμού, όλες οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων κανονικοποιήθηκαν ως προς το στοιχειακό αργίλιο (Al) για να αποφευχθούν στρεβλώσεις λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής του κοκκομετρικού μεγέθους, του οργανικού άνθρακα και των ανθρακικών αλάτων.

Επιρόσθετα, ο βαθμός επιβάρυνσης των συλλεχθέντων δειγμάτων ιζήματος από την συνδυαστική συγκέντρωση επικίνδυνων βαρέων μετάλλων προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τους ακόλουθους δείκτες:

(α) *combined contamination index (W)* (Widianarko et al. 2000)

$$W = \log \prod_i cf_i$$

όπου cf_i αντιπροσωπεύει τις τιμές των λόγων των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα συλλεχθέντα δείγματα ιζήματος προς τις αντίστοιχες που υπάρχουν στο φυσικό ίζημα αναφοράς (Π συμβολίζει το αλγεβρικό γινόμενο).

(β) *modified contamination degree (mCd)* (Abraham and Parker 2008)

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^n cf_i}{n}$$

όπου n προσδιορίζει τον αριθμό των λαμβανομένων υπόψη βαρέων μετάλλων (Σ συμβολίζει το αλγεβρικό άθροισμα).

Οργανικό φορτίο

Υδρογονάνθρακες: Σε περιβαλλοντικές μετρήσεις ο όρος υδρογονάνθρακες περιλαμβάνει τους αλειφατικούς και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH). Η παρουσία των αλειφατικών υδρογονανθράκων συνήθως σχετίζεται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες που αφορούν την απόρριψη πετρελαίου και όλων των υποπροϊόντων που σχετίζονται με αυτό, αν και ένα ποσοστό μπορεί να έχει βιογενή (χερσογενή ή θαλάσσια) προέλευση. Αντίθετα οι PAH, και ιδιαίτερα οι ενώσεις με 4 ή

περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους, έχουν κυρίως πυρολυτική προέλευση, καθώς παράγονται σε όλες τις διαδικασίες καύσεις οργανικού υλικού, ενώ οι ενώσεις με 2 ή 3 αρωματικούς δακτυλίους μπορεί να είναι και συστατικά των πετρελαίων. Οι PAH είναι σταθερές ενώσεις, συσσωρεύονται εύκολα, και καθώς έχουν καρκινογόνες ιδιότητες θεωρούνται ρύποι πρώτης προτεραιότητας που η παρακολούθησή τους επιβάλλεται τόσο στα περιβαλλοντικά δείγματα όσο και στα τρόφιμα.

Ο προσδιορισμός των υδρογονανθράκων στα συλλεχθέντα δείγματα ιζήματος βασίστηκε στην μεθοδολογία που προτείνει η Intergovernmental Oceanographic Commission (UNEP/IOC/IAEA 1992). Οι μετρηθείσες ενώσεις ήταν τα n-αλκάνια κυμαινόμενα από C₁₄ έως C₃₄ (με την ακρίβεια της μέτρησης να είναι εντός του 4.4-8.8%), οι μητρικοί πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) με μοριακά βάρη από 128 έως 278 μαζί με τα μεθυλοποιημένα παράγωγα των διβενζοθιοφαίνιου, ναφθαλένιου, και φαινανθρένιου (24 PAH στο σύνολο, με την ακρίβεια της μέτρησης να είναι εντός του 1.7-6.3%), καθώς και το σύνολο των ενώσεων που δεν διαχωρίζονται χρωματογραφικά (unresolved complex mixture, U) και αυτών που διαχωρίζονται (resolved compounds, R) (με την ακρίβεια της μέτρησης να είναι εντός του 5.8%). Συνοπτικά, τα δείγματα ιζήματος αφού ξηράνθηκαν σε συσκευή λυοφίλησης εκχυλίστηκαν με μείγμα διχλωρομεθάνιου:μεθανόλης (2:1). Ακολούθησε σαπωνοποίηση με μεθανολικό KOH, εκχύλιση με εξάνιο, και καθαρισμός και κλασματοποίηση με χρωματογραφία στήλης σε ενεργοποιημένη silica gel. Στα δύο κλάσματα που συλλέχθηκαν, τα οποία αντιστοιχούν στους αλειφατικούς και στους PAH, έγινε ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας. Η αναλυτική στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν CP-Sil 8 MS και ο φασματογράφος μάζας λειτούργησε με την τεχνική της πλήρους σάρωσης των ιόντων.

Οργανοχλωριωμένες ενώσεις: Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις, που περιλαμβάνουν κυρίως τα χλωριωμένα φυτοφάρμακα και εντομοκτόνα και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), ανήκουν στην κατηγορία των παραμενόντων οργανικών ρύπων (persistent organic pollutants) λόγω της μεγάλης τους σταθερότητας στο περιβάλλον και επομένως και της μεγάλης τους ικανότητας για βιοσυσσώρευση, βιομεγέθυνση και βιομεταφορά μέσω της τροφικής αλυσίδας. Τα χλωριωμένα εντομοκτόνα της ομάδας του DDT χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στη δεκαετία του 1960 για την καταπολέμηση των κουνουπιών. Η χρήση τους έχει απαγορευθεί στην Ελλάδα από το 1972. Το εντομοκτόνο lindane, το οποίο διασπάται εύκολα στη φύση, χρησιμοποιείται ακόμη αλλά με κάποιους περιορισμούς. Τα PCBs έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία σαν

διηλεκτρικά υγρά για μετασχηματιστές και πυκνωτές, σε υδραυλικά συστήματα, και στην παρασκευή συνθετικών ελαστικών, ελαιοχρωμάτων, μελανιών. Από τα μέσα της δεκαετίας του 1970 έχει συνειδητοποιηθεί ο κίνδυνος από τις ουσίες αυτές και όλες οι Ευρωπαϊκές χώρες καθώς και οι ΗΠΑ έχουν απαγορεύσει τη χρήση τους. Παρόλα αυτά ακόμη και σήμερα υπάρχουν σε λειτουργία πυκνωτές και μετασχηματιστές που περιέχουν σαν διηλεκτρικά υγρά τοξικά πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), με αποτέλεσμα ρύπανση του περιβάλλοντος οφειλόμενη σε διαρροή ή σε εσφαλμένη απόρριψη και καταστροφή τους να θεωρείται πολύ πιθανή.

Για τον ποιοτικό προσδιορισμό των οργανοχλωριωμένων ενώσεων, ποσότητα 5 g από τα συλλεχθέντα δείγματα των ιζημάτων εκχυλίστηκαν με δείγμα εξάνιου:διχλωρομεθάνιου (1:1) σε συσκευή συνεχούς εκχύλισης (Soxhlet) για 24 ώρες, ενώ ακολούθησε αποθείωση του εκχυλίσματος σε στήλη ενεργοποιημένου χαλκού και καθαρισμός χρησιμοποιώντας χρωματογραφία στήλης (διαστάσεων 6 x 150 mm) σε αλουμίνα απενεργοποιημένη με 6% νερό. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ECD σε όργανο Agilent 7890.

2.4.2 Εκτίμηση της επικινδυνότητας των συλλεχθέντων ιζημάτων με βάση τη χημική τους σύσταση

Βιολογική επικινδυνότητα

Με βάση τα βιολογικά κριτήρια που έχουν θεσπισθεί από την NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) και το FDEP (Florida Department of Environmental Protection) των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής μπορεί να εκτιμηθεί η βιολογική επικινδυνότητα των θαλάσσιων ιζημάτων (Christophoridis et al. 2009, Violintzis et al. 2009). Τα εν λόγω κριτήρια αντιστοιχούν σε ανεκτές από τους βενθόβιους οργανισμούς συγκεντρώσεις διαφόρων (οργανικών και ανόργανων) χημικών συστατικών των ιζημάτων και έχουν σαν στόχο την προστασία των βιοκοινωνιών. Χιλιάδες τοξικολογικά δεδομένα, παραχθέντα από μια πληθώρα μελετών, έχουν αναλυθεί για να διαπιστωθεί ο βαθμός βιολογικής επικινδυνότητας των χημικών συστατικών ενός ιζήματος όταν οι συγκεντρώσεις τους υπερβούν τις αντίστοιχες ανεκτές. Η σύγκριση λοιπόν των μετρούμενων συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων και ενώσεων στα διάφορα ιζήματα με αυτές που θεωρούνται διεθνώς ως υποφερτές για την επιβίωση των διαφόρων βιοκοινωνιών είναι μία κοινή επιστημονική πρακτική χάρις στην οποία τα θαλάσσια ιζήματα μπορούν να αξιολογηθούν από απόψεως βιολογικής επικινδυνότητας. Η NOAA και το FDEP έχουν προτείνει από 2 βιολογικά όρια για μία σειρά χημικών στοιχείων και ενώσεων. Το πρώτο, το χαμηλό,

αφορά τιμές συγκεντρώσεων που πάνω από τις οποίες πιθανόν και να προκαλούνται αναστρέψιμες βλάβες στην θαλάσσια ζωή και ορίζεται ως *ERL* ή *TEL* αντίστοιχα, το δε δεύτερο, το υψηλό, αφορά τιμές συγκεντρώσεων που πάνω από τις οποίες μάλλον προκαλούνται πολύ σοβαρές και μη αναστρέψιμες βλάβες στον θαλάσσιο έμβιο κόσμο και ορίζεται ως *ERM* ή *PEL* αντίστοιχα.

Έτσι λοιπόν, στα πλαίσια της παρούσης μελέτης, έγινε μία αξιολόγηση της επικινδυνότητας των συλλεχθέντων ιζημάτων με βάση τα βιολογικά κριτήρια που έχουν θεσπισθεί από την NOAA και το FDEP των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής. Επιπρόσθετα, με βάση πάντα τις οδηγίες των NOAA και FDEP, υπολογίσθηκαν και οι παράμετροι *ERM_q* και *PEL_q* αντίστοιχα, οι οποίες προσδιορίζουν ποσοστιαία την πιθανότητα τοξικών φαινομένων στις βενθικές βιοκοινωνίες (με συνεπακόλουθη επίδραση στην θαλάσσια τροφική αλυσίδα) λόγω της συνδυαστικής δράσης των περιεχομένων στα ιζήματα βαρέων μετάλλων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) και οργανοχλωριωμένων ενώσεων.

Καρκινογενής τοξικότητα

Επειδή οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) οι παραγόμενοι από πυρολυτικές διαδικασίες είναι υπεύθυνοι για αρκετές καρκινογενέσεις, κρίθηκε απαραίτητο να εκτιμηθεί και ο βαθμός καρκινογενούς τοξικότητας των συλλεχθέντων ιζημάτων λόγω της συγκέντρωσης εντός αυτών καρκινογόνων αρωματικών υδρογονανθράκων όπως οι ακόλουθοι: βενζο(a)πυρένιο (BaP), ινδενο(1,2,3-cd)πυρένιο (IndP), βενζο(a)ανθρακένιο (BaA), βενζο(b)φλουορανθένιο (BbF), βενζο(k)φλουορανθένιο (BkF), χρυσένιο (Chr), και διβενζο(a,h)ανθρακένιο (DBA). Η παράμετρος η οποία υπολογίσθηκε για αυτή την περίπτωση είναι η *TEQ* (toxic equivalent quantity) (Qiao et al. 2006) σύμφωνα με την μεθοδολογία της EPA (Environmental Protection Agency) των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (USEPA 1991). Η μαθηματική εξίσωση που εφαρμόσθηκε είναι η παρακάτω:

$$TEQ = \sum_i c_i * TEF_i$$

όπου c_i αντιπροσωπεύει την μετρηθείσα στα εξετασθέντα ιζήματα συγκέντρωση για κάθε ένα από τους παραπάνω αναφερόμενους καρκινογενείς υδρογονάνθρακες, και TEF_i (toxic equivalent factor) είναι ο αντίστοιχος για κάθε υδρογονάνθρακα συντελεστής καρκινογένεσης καθορισμένος από την USEPA.

2.5 Βιοδοκιμασία Microtox[®] SPT

Η βιοδοκιμασία Microtox[®] SPT (Azur Environmental 1998) είναι μια καθιερωμένη μέθοδος εκτίμησης της τοξικότητας ιζημάτων. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μείωση της φωταύγειας του φωτοβακτηρίου *Vibrio fischeri* ως αποτέλεσμα της έκθεσης του σε τοξικές χημικές ουσίες. Η τοξικότητα εκφράζεται ως EC50 που είναι η συγκέντρωση του δείγματος που προκαλεί μείωση της εκπομπής φωτός από τα βακτήρια κατά 50%. Η βιοδοκιμασία Microtox[®] SPT (solid phase test) εφαρμόζεται για την εκτίμηση τοξικότητας υγρών ιζημάτων και είναι μία από τις βιοδοκιμασίες που προτείνονται για τη διαχείριση υλικών βυθοκόρησης (dredged material) σε Ευρωπαϊκά κράτη (Del Valls et al. 2004, Alvarez-Guerra et al. 2007). Κατά τη βιοδοκιμασία Microtox[®] SPT τα βακτήρια έρχονται απευθείας σε επαφή με το ίζημα σε υδατικό διάλυμα καθιστώντας δυνατή την ανίχνευση της τοξικότητας των βιοδιαθέσιμων ρύπων που περιέχει το ίζημα.

Έτσι λοιπόν, στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, εφαρμόστηκε η βιοδοκιμασία Microtox[®] SPT στα συλλεχθέντα δείγματα ιζήματος από τις θέσεις 1, 3 και 5 (βλέπε Εικ. 1, 2) στο τμήμα εκβάθυνσης στον Άγιο Νικόλαο με σκοπό τον καθορισμό του βαθμού τοξικότητας τους. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν (υπό θερμοκρασία 4 °C) στο εργαστήριο όπου αποθηκεύτηκαν στους -20°C. Η βιοδοκιμασία Microtox[®] SPT εφαρμόστηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο (1998) της εταιρίας Azur Environmental και οι μετρήσεις έγιναν σε αναλυτή Microtox[®] 500 (Azur Environmental). Χρησιμοποιήθηκαν λυοφυλιωμένα βακτήρια (*Vibrio fischeri*), διαλύματα, φιαλίδια, και φίλτρα της εταιρίας Azur Environmental. Το Microtox[®] Omni software χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της EC50 (%), δηλαδή της συγκέντρωσης του ιζήματος (σε υγρό βάρος) που προκαλεί 50% μείωση της εκπομπής φωτός από τα βακτήρια σε σύγκριση με τον «τυφλό μάρτυρα» (βακτήρια χωρίς το ίζημα).

Πρίν την εφαρμογή της βιοδοκιμασίας τα δείγματα αποψύχθηκαν και ομογενοποιήθηκαν. Επτά γραμμάρια ιζήματος και 35 ml διαλύματος αραιώσεως (Microtox[®] SPT diluent) αναδεύτηκαν για 10 min και στη συνέχεια το εναιώρημα του ιζήματος αραιώθηκε διαδοχικά σε 13 συγκεντρώσεις, που κυμαίνονταν από 0.048 ως 19.736% (υγρό βάρος/όγκο), εις διπλούν. Στις παραπάνω συγκεντρώσεις επώαστηκαν τα φωτοβακτήρια για 20 min στους 15°C. Μετά από διαχωρισμό της υγρής φάσης από το ίζημα με χρήση φίλτρων (solid phase filter columns) μετρήθηκε η εκπομπή φωτός από τα βακτήρια βάσει της οποίας υπολογίστηκε η παράμετρος EC50 (% υγρού βάρους/όγκο). Κατόπιν, το ποσοστό υγρασίας των δειγμάτων προσδιορίστηκε μετά από ξήρανση στους 110°C για 24 hours. Στη συνέχεια έγινε αναγωγή των τιμών EC50

υγρού ιζήματος σε τιμές EC50 ξηρού ιζήματος (mg/liter). Παράλληλα, συσχετίστηκαν παράμετροι που επηρεάζουν τη βιοδοκιμασία Microtox[®] SPT, όπως η αλατότητα, το pH και η κοκκομετρική σύσταση του ιζήματος.

2.6 Έλεγχος απελευθέρωσης υδρογονανθράκων και βαρέων μετάλλων

Η δοκιμή απελευθέρωσης ανόργανων και οργανικών ρύπων πραγματοποιήθηκε όπως και για τη βιοδοκιμασία Microtox[®] SPT στα ιζήματα που συλλέχθηκαν από τις θέσεις δειγματοληψίας 1, 3 και 5 στο τμήμα εκβάθυνσης στον Άγιο Νικόλαο. Ακολουθήθηκε το πρωτόκολλο EPA 503/8-91/001 (1991). Σύμφωνα με αυτό, τα δείγματα ιλύδους μορφής αναμίχθηκαν με θαλασσινό νερό σε αναλογία όγκου 4:1 (υγρό/στερεό). Ακολούθησε ισχυρή ανάμιξη, με μαγνητικό αναδευτήρα, για 30 min και στη συνέχεια τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 1 ώρα. Κατόπιν, συλλέχθηκε το υπερκείμενο υγρό και πραγματοποιήθηκε διήθηση με ηθμούς κυταρρίνης 0.45 μm (Millipore).

Ένας από τους ηθούς χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί το ποσοστό των απελευθερωθέντων υδρογονανθράκων, ενώ ένας δεύτερος ηθμός οξινίσθηκε με π.ΗNO₃ σε pH < 3 για τον έλεγχο απελευθέρωσης των μετάλλων Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Fe. Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα έγινε μετά από προσυγκέντρωση με χρήση της ιονανταλλακτικής ρητίνης Chelex-100 σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφουν οι Riley και Taylor (1968) και τροποποίησαν οι Kingston et al. (1978). Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων προσδιορίστηκαν σε μίγμα οξέων με χρήση οργάνου ICP-MS (Thermo-XSeries II). Παράλληλα, με την ίδια μέθοδο έγινε προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στο θαλασσινό νερό που χρησιμοποιήθηκε για την δοκιμή.

2.7 Βενθική μακροπανίδα και οικολογική ποιότητα

Οι σημαντικότερες επιπτώσεις που εντοπίζονται στο υδάτινο περιβάλλον από την εκσκαφή και την απόρριψη βυθοκορημάτων προκαλούνται στη βενθική μακροπανίδα, λόγω της αδυναμίας αυτών των οργανισμών να μετακινηθούν και να αποφύγουν τις δυσμενείς συνθήκες (Morton 1977). Η απόρριψη βυθοκορημάτων επηρεάζει τις βενθικές βιοκοινότητες είτε άμεσα με την ταφή των οργανισμών είτε έμμεσα με την επαναιώρηση του ασταθούς ιζήματος και αύξηση της θολερότητας στη γειτονική περιοχή. Στο σημείο απόρριψης, η ταφή συνήθως οδηγεί σε στιγμιαία θνησιμότητα, ιδιαίτερα όταν το στρώμα του απορριπτόμενου υλικού υπερβαίνει τα 15 cm σε ύψος (Wilber et al. 2007). Κατά την επαναιώρηση και εξάπλωση του ασταθούς ιζήματος,

παρατηρούνται δευτερογενείς επιπτώσεις στην γειτονική περιοχή λόγω αλλοίωσης των ισχυόντων συνθηκών διαβίωσης από αύξηση της θολερότητας, ή και ενδεχομένως εξάπλωσης ρυπογόνων ουσιών που εμπεριέχει το υλικό απόρριψης.

Ο χρόνος της περιβαλλοντικής επανάκαμψης ύστερα από την απόρριψη βυθοκορημάτων έχει βρεθεί να κυμαίνεται από λίγες εβδομάδες μέχρι δεκαετίες (Newell et al. 1998) και εξαρτάται από την μέθοδο και συχνότητα της απόρριψης, την ποιοτική σύσταση του απορριπτόμενου υλικού και κυρίως από τα οικολογικά χαρακτηριστικά των ειδών (αναπαραγωγική στρατηγική και ανθεκτικότητα σε αστάθεια ιζήματος) που συναντώνται στη περιοχή υποδοχής των βυθοκορημάτων. Για παράδειγμα, βιοκοινότητες βενθικών οργανισμών με κυρίαρχα είδη ανθεκτικά και r-αναπαραγωγικής στρατηγικής (ευκαιριακοί ή οπορτουνιστικοί οργανισμοί με μικρό κύκλο ζωής και γρήγορη αύξηση αφθονίας) μπορούν να επανέλθουν σε διάστημα λίγων εβδομάδων, ενώ σε περίπτωση που οι βιοκοινότητες χαρακτηρίζονται από ευαίσθητα είδη με k-στρατηγική (μεγάλος κύκλος ζωής, πληθυσμοί με μικρές αφθονίες), η ανάκαμψη μπορεί να διαρκέσει δεκαετίες (Newell et al. 1998).

Για την ανάλυση της βενθικής μικροπανίδας και την εκτίμηση της οικολογικής ποιότητας, λήφθηκαν δείγματα από την θέση 5 (Ιούνιος 2012) στο τμήμα εκβάθυνσης στην περιοχή του Αγίου Νικολάου και από την θέση 2 (Φεβρουάριος 2014) στο χώρο εναπόθεσης των βυθοκορημάτων στην περιοχή του Προλιμένα (βλέπε Εικ. 1, 2, 3). Σε κάθε θέση δειγματοληψίας, λήφθηκαν δύο επαναληπτικά δείγματα, με χρήση αρπάγης επιφάνειας 0.01 m², τα οποία κοσκινίστηκαν με κόσκινο ανοίγματος 1 mm, έτσι ώστε να διαχωριστούν οι οργανισμοί από το λεπτόκοκκο ίζημα. Τα υπολείμματα συντηρήθηκαν με διάλυμα φορμόλης 5% και χρησιμοποιήθηκε η χρωστική Rose Bengal με σκοπό την εκλεκτική χρώση των ζωντανών οργανισμών. Στο εργαστήριο, οι οργανισμοί διαχωρίστηκαν από το ίζημα, αναγνωρίστηκαν σε επίπεδο είδους (όπου αυτό ήταν δυνατόν) και καταμετρήθηκε η αφθονία τους. Από τα δεδομένα αφθονίας που προέκυψαν, προσδιορίστηκε η οικολογική ποιότητα ανά θέση δειγματοληψίας μέσω της εφαρμογής του δείκτη Bentix, αλλά και η ομοιότητα μεταξύ των βιοκοινοτήτων στο τμήμα βυθοκόρησης και στο χώρο απόρριψης, με εφαρμογή της ανάλυσης Bray-Curtis (μετατροπή δεδομένων με τετραγωνική ρίζα). Σύμφωνα με την ισχύουσα ευρωπαϊκή Οδηγία 2000/60/Ε.Ε., η οικολογική ποιότητα κατηγοριοποιείται σύμφωνα με τη εξής κλίμακα: Υψηλή, Καλή, Μέτρια, Ελλιπής και Κακή. Για τις στατιστικές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν το add-on του Bentix για το Microsoft Office Excell (διαθέσιμο στην ιστοσελίδα www.hcmr.gr) και το λογισμικό Primer v6.

2.8 Σεισμικές καταγραφές στη περιοχή του Προλιμένα

Η λιθοσεισμική διασκόπηση του Προλιμένα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός τομογράφου υποδομής πυθμένα τύπου Boomer. Αυτό το όργανο είναι ιδανικό για την αποτύπωση της στρωματογραφίας του ανώτερου υποστρώματος λόγω της μεγάλης διεισδυτικής του ικανότητας (μέχρι και 80 m). Αποτελείται από ένα πλωτό μέσο ρυμούλκησης (catamaran), από μία συστοιχία υδροφώνων (streamer), ένα δέκτη του ανακλώμενου ακουστικού σήματος, και μία μονάδα συλλογής δεδομένων και επεξεργασίας εικόνων (Delph Seismic, Triton Elies Int.). Το Boomer λειτουργεί σε ένα εύρος συχνοτήτων από 0.7 έως 2 kHz και σε ένα ενεργειακό εύρος από 90 έως 175 Joule. Αυτά τα χαρακτηριστικά επιτρέπουν την ευχερή διάκριση των αμμο-λασπωδών οριζόντων από τις χαλικώδεις αποθέσεις και δίνουν την δυνατότητα για υψηλή ανάλυση παράλληλα με αξιόλογη διείσδυση στον υπολίμνιο πυθμένα του ταμιευτήρα.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα παραχθέντα αποτελέσματα παρουσιάζονται χωριστά ανά περιοχή ενδιαφέροντος. Αρχικά περιγράφονται τα αποτελέσματα και οι ποιοτικές εκτιμήσεις για τα επιφανειακά ιζήματα από το πεδίο εκβάθυνσης στην περιοχή του Αγίου Νικολάου, ενώ στη συνέχεια περιγράφονται τα αποτελέσματα και η ποιοτική αξιολόγηση για τα επιφανειακά ιζήματα από το χώρο εναπόθεσης των βυθοκορημάτων στον Προλιμένα. Τέλος, παρατίθενται και αντιπροσωπευτικές τομογραφίες του πυθμένα στην περιοχή του Προλιμένα, ενώ γίνεται και μια εκτίμηση του πάχους των εκεί υπαρχόντων ιζηματογενών αποθέσεων.

3.1 Πεδίο εκβάθυνσης στην περιοχή του Αγίου Νικολάου

3.1.1 Κοκκομετρικός προσδιορισμός

Η γενική κοκκομετρική διαβάθμιση των ιζημάτων από την περιοχή του Αγίου Νικολάου παρουσιάζεται στον Πίνακα 3 και δείχνει ότι το ποσοστό του ιλυαργιλώδους (λεπτόκοκκου) κλάσματος είναι ιδιαίτερα υψηλό (> 75%). Το γεγονός αυτό δεν ευνοεί την καλή ποιότητα των ιζημάτων λόγω του ότι τα λεπτόκοκκα κλάσματα (< 63 μm) είναι εκείνα τα οποία μπορούν να γίνουν εν δυνάμει αποθήκες όπου θα συσσωρευτούν σε επιβλαβείς συγκεντρώσεις για το φυσικό περιβάλλον χημικά συστατικά όπως, βαρέα μέταλλα, υδρογονάνθρακες και οργανοχλωριωμένες ενώσεις.

Πίνακας 3 Κοκκομετρική σύσταση των ιζημάτων από την περιοχή του Αγίου Νικολάου (δειγματοληψία Ιουνίου 2012).

Θέση	Άμμος > 63 μm %	Ιλύς 63-4 μm %	Άργιλος < 4 μm %
OLP12_1	22.80	63.01	14.19
OLP12_2	23.30	68.23	8.47
OLP12_3	23.35	76.65	0.00
OLP12_4	23.16	63.10	13.74
OLP12_5	24.85	74.13	1.01

3.1.2 Προσδιορισμός υγρασίας και υγρής πυκνότητας

Οι τιμές της υγρασίας και υγρής πυκνότητας για τα επιφανειακά ιζήματα του Αγίου Νικολάου παρατίθενται στον Πίνακα 4. Το μέσο ποσοστό υγρασίας προσδιορίζεται σε 90% με διακύμανση από 77% έως 110%, ενώ η μέση υγρή πυκνότητα είναι 1541 kg/m^3 με την ελάχιστη τιμή να μετράται στα 1465 kg/m^3 και τη μέγιστη στα 1579 kg/m^3 .

Γενικά, υψηλές τιμές υγρασίας παρατηρούνται σε επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα που είναι πολύ λεπτόκοκκα και πλούσια σε οργανικό άνθρακα. Η σημαντική μεταβολή της υγρασίας των ιζημάτων μπορεί να επηρεάσει αρκετά το κρίσιμο όριο διάβρωσης τους (Panagiotopoulos et al. 1997).

Πίνακας 4 Υγρασία (W) και υγρή πυκνότητα των ιζημάτων από την περιοχή του Αγίου Νικολάου (δειγματοληψία Ιουνίου 2012).

Θέση	Υγρασία (W) %	Υγρή πυκνότητα (ρ_l) kg/m ³
OLP12_1	109.8	1465
OLP12_2	93.6	1525
OLP12_3	77.3	1589
OLP12_4	87.9	1546
OLP12_5	82.7	1579

3.1.3 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα

Τα αποτελέσματα από τον ποσοτικό προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα (Corg) στα αναλυθέντα ιζήματα του Αγίου Νικολάου παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 και φαίνεται ότι οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις είναι αρκετά υψηλές για θαλάσσια ιζήματα. Το μέσο ποσοστό του οργανικού άνθρακα φθάνει το 2% με διακύμανση από 1.9% έως 2.1%.

Ο οργανικός άνθρακας των ιζημάτων παίζει σημαντικό ρόλο στις χημικές και βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αυτά. Τα επίπεδα συγκέντρωσης του Corg στα ιζήματα διαμορφώνουν σε μεγάλο βαθμό το δυναμικό οξειδοαναγωγής τους και έτσι έμμεσα ρυθμίζουν την συμπεριφορά των περιεχομένων στα ιζήματα βαρέων μετάλλων. Επίσης, αυξημένες συγκεντρώσεις του Corg μπορούν να επηρεάσουν την βιοδιαθεσιμότητα των οργανικών υδρόφοβων συστατικών τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των θαλάσσιων οργανισμών. Τέλος, υψηλές περιεκτικότητες Corg μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές μειώσεις οξυγόνου στην διεπιφάνεια νερού-ιζήματος με συνέπεια έντονες δηλητηριώδεις παρενέργειες και στο βένθος και στα ψάρια.

Πίνακας 5 Συγκεντρώσεις του Corg στα ιζήματα από την περιοχή του Αγίου Νικολάου (δειγματοληψία Ιουνίου 2012).

Θέση	Corg %
OLP12_1	2.06
OLP12_2	2.11
OLP12_3	1.90
OLP12_4	1.95
OLP12_5	1.85

3.1.4 Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία/βαρέα μέταλλα

Τα αποτελέσματα της γεωχημικής ανάλυσης των ανοργάνων συστατικών (κύριων και ιχνοστοιχείων) στην οποία υποβλήθηκαν τα συλλεχθέντα δείγματα ιζήματος δίνονται στον Πίνακα 6.

Οι συγκεντρώσεις των κυρίων στοιχείων μπορούν να θεωρηθούν ως φυσιολογικές αφού ο δείκτης εμπλουτισμού αυτών δεν υπερβαίνει την τιμή 2 (Πίνακας 7). Άλλωστε, ακόμη και σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων στα θαλάσσια ιζήματα συνήθως δεν εγκυμονούν κινδύνους πλὴν ιδιαίτερων περιπτώσεων. Για παράδειγμα, η έντονη απελευθέρωση ιόντων Fe και Al στην υδάτινη στήλη, κάτω από ορισμένες φυσικοχημικές συνθήκες, και ο συνεπακόλουθος σχηματισμός άφθονων υδροξειδίων του Fe και Al μπορεί να προκαλέσει σημαντική μείωση του διαλυμένου οξυγόνου, ενώ η έντονη καθίζηση των υδροξειδίων του Fe μπορεί να δημιουργήσει ασταθές υπό στρώμα και μη κατάλληλο για την ανάπτυξη των βενθικών οργανισμών ή να επικαλύψει τα βράγχια, το σώμα, ή και τα αυγά των ψαριών.

Όσον αφορά τα ανιχνευθέντα ιχνοστοιχεία/βαρέα μέταλλα, αυξημένες συγκεντρώσεις παρατηρούνται για As ($39 \mu\text{g g}^{-1}$), Cr ($170 \mu\text{g g}^{-1}$), Cu ($169 \mu\text{g g}^{-1}$), Ni ($69 \mu\text{g g}^{-1}$), Pb ($191 \mu\text{g g}^{-1}$), Hg ($2.4 \mu\text{g g}^{-1}$) και Zn ($264 \mu\text{g g}^{-1}$) με τους αντίστοιχους βαθμούς εμπλουτισμού για Hg, Cu, Pb, As και Zn να είναι ιδιαίτερα μεγάλοι (Πίνακας 7). Επιπρόσθετα, ο υπολογισμός του δείκτη ρύπανσης *combined contamination index* (W) με βάση την συνδυαστική συγκέντρωση των As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn δείχνει ιζήματα πολύ ρυπασμένα (*heavily polluted*), ενώ ο δείκτης ρύπανσης *modified contamination degree* (*mCd*) για τα ίδια μέταλλα διαβαθμίζει τα αναλυθέντα ιζήματα στο επίπεδο των υψηλά ρυπασμένων (*high degree of contamination*) (Πίνακας 8).

Πίνακας 6 Περιεχόμενο σε κύρια στοιχεία (τιμές %) και ιχνοστοιχεία/βαρέα μέταλλα (τιμές σε $\mu\text{g g}^{-1}$) των αναλυθέντων ιζημάτων από την περιοχή του Αγίου Νικολάου (δειγματοληψία Ιουνίου 2012).

ΘΕΣΗ	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Ti
OLP12_1	3.42	17.76	2.42	0.76	2.67	1.47	0.058	0.700	10.99	0.176
OLP12_2	3.22	17.95	2.55	0.78	2.71	1.41	0.064	0.960	11.00	0.173
OLP12_3	3.21	18.44	2.23	0.75	2.76	1.25	0.054	0.600	10.96	0.173
OLP12_4	3.07	19.88	2.12	0.75	2.51	1.26	0.052	0.710	10.13	0.170
OLP12_5	3.17	19.67	2.10	0.77	2.71	1.15	0.048	0.772	10.16	0.170
ΘΕΣΗ	As	Ba	Br	Cd	Ce	Co	Cr	Cu		
OLP12_1	45.6	201.3	93.5	0.38	29.1	3.0	162.2	153.1		
OLP12_2	41.1	255.7	88.5	0.52	43.2	9.1	182.6	206.6		
OLP12_3	40.9	233.0	76.9	0.67	32.0	8.6	187.0	166.5		
OLP12_4	36.0	246.9	79.6	0.39	31.8	8.1	166.3	165.2		
OLP12_5	32.1	269.0	68.6	0.31	36.1	8.4	153.7	153.2		
ΘΕΣΗ	Hg	I	La	Mn	Mo	Nd	Ni	Pb		
OLP12_1	2.675	27.3	17.4	247.4	2.4	11.3	58.2	192.6		
OLP12_2	2.508	17.4	17.4	285.1	2.4	15.6	74.7	239.1		
OLP12_3	2.356	21.0	19.9	271.2	2.2	13.3	70.9	181.3		
OLP12_4	2.306	15.1	19.9	253.2	2.4	12.7	71.3	168.1		
OLP12_5	2.289	13.1	10.7	248.6	2.4	12.6	69.8	175.8		
ΘΕΣΗ	Rb	Sc	Sn	Sr	Th	V	Zn	Zr		
OLP12_1	40.3	13.3	10.7	660.6	17.4	52.3	269.4	71.1		
OLP12_2	39.7	14.7	15.4	706.8	15.4	53.5	314.6	67.2		
OLP12_3	39.5	12.9	11.8	747.5	16.2	53.7	258.0	73.1		
OLP12_4	39.3	11.4	10.2	773.1	14.9	54.7	226.7	66.3		
OLP12_5	39.7	13.1	9.6	669.2	13.9	52.0	253.0	67.2		

Πίνακας 7 Βαθμός εμπλουτισμού σε αντιπροσωπευτικά κύρια στοιχεία και επικίνδυνα βαρέα μέταλλα των ιζημάτων από την περιοχή του Αγίου Νικολάου (δειγματοληψία Ιουνίου 2012).

ΘΕΣΗ	Fe	Mg	P	Si	Ti	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sn	Zn
OLP12_1	1.1	1.4	1.7	1.2	0.7	5.4	2.8	1.9	9.0	15.6	0.7	5.4	2.0	4.5
OLP12_2	1.2	1.5	2.0	1.2	0.7	5.2	4.0	2.2	12.9	15.6	1.0	7.2	3.0	5.6
OLP12_3	1.1	1.5	1.7	1.2	0.7	5.1	5.2	2.3	10.4	14.7	0.9	5.4	2.3	4.6
OLP12_4	1.1	1.4	1.7	1.1	0.7	4.7	3.2	2.1	10.8	15.0	1.0	5.3	2.1	4.2
OLP12_5	1.0	1.5	1.5	1.1	0.7	4.1	2.4	1.9	9.7	14.5	0.9	5.3	1.9	4.5

Πίνακας 8 Δείκτες (W και mCd) ανόργανης ρύπανσης, βασισμένοι στην συνδυαστική συγκέντρωση των As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn, για τα ιζήματα από την περιοχή του Αγίου Νικολάου (δειγματοληψία Ιουνίου 2012).

ΘΕΣΗ	W	mCd
OLP12_1	4.72	7.12
OLP12_2	5.24	7.61
OLP12_3	5.01	7.17
OLP12_4	4.57	6.45
OLP12_5	4.40	6.22

$W \leq 0$: unpolluted
 $0 < W \leq 1$: slightly polluted
 $1 < W \leq 2$: polluted
 $W > 2$: heavily polluted

$0 < mCd < 1.5$: zero to very low degree of contamination
 $1.5 \leq mCd < 2$: low degree of contamination
 $2 \leq mCd < 4$: moderate degree of contamination
 $4 \leq mCd < 8$: high degree of contamination
 $8 \leq mCd < 16$: very high degree of contamination
 $16 \leq mCd < 32$: extremely high degree of contamination
 $32 \leq mCd$: ultra high degree of contamination

3.1.5 Υδρογονάνθρακες

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων ως προς την περιεκτικότητα των εξετασθέντων ιζημάτων σε υδρογονάνθρακες εμφανίζονται στον Πίνακα 9.

Αλειφατικοί

Σε όλα τα εξετασθέντα δείγματα ιζήματος οι συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων ήταν ιδιαίτερα μεγάλες ($> \sim 3000 \mu\text{g g}^{-1}$). Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι παρόμοιες με αυτές που έχουν μετρηθεί σε ρυπασμένες παράκτιες περιοχές και φανερώνουν μεγάλη επιβάρυνση από πετρελαιοειδή. Η εξέταση της μορφής των χρωματογραφημάτων και οι μεγάλες τιμές του λόγου των μη διαχωρισμένων προς τις διαχωρισμένες ενώσεις ($U/R > 11.1$) επιβεβαιώνουν των παρουσία σημαντικών ποσοτήτων υπολειμμάτων πετρελαιοειδών και στα πέντε αναλυθέντα δοκίμια.

Πίνακας 9 Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στα αναλυθέντα ιζήματα του Αγίου Νικολάου (δειγματοληψία Ιουνίου 2012).

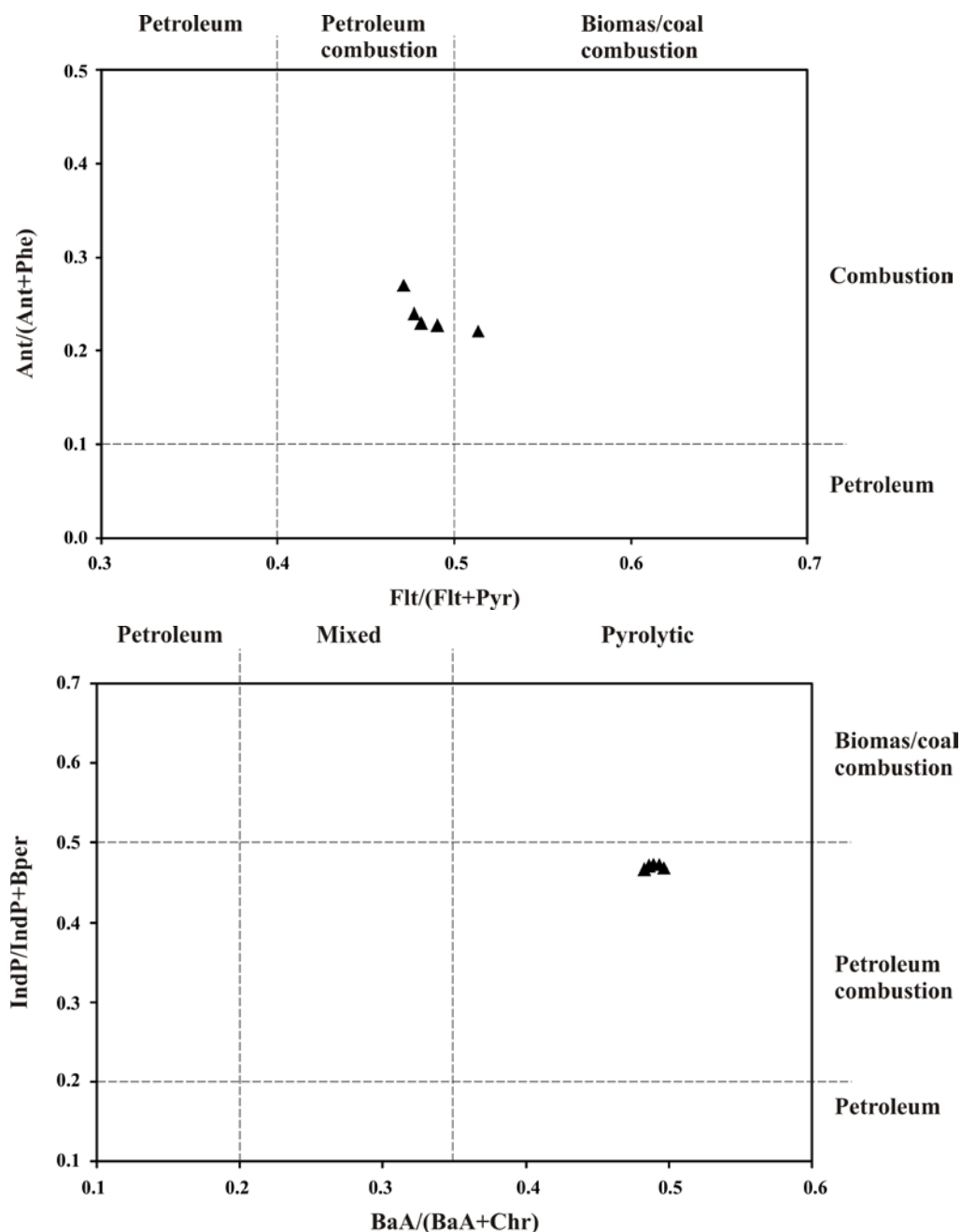
	OLP12_1	OLP12_2	OLP12_3	OLP12_4	OLP12_5
Αλειφατικοί ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3339	5869	3442	3167	2963
U/R	17.7	15.4	11.1	14.4	18.8
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ng g^{-1})					
Nph	310.7	310.4	258.4	319.9	249.7
1MeNph	503.7	554.9	349.7	621.3	329.8
2MeNph	474.1	417.7	394	436.4	358.4
3MeNph	429.7	424.1	340.5	403.1	343.7
Acy	33.4	26.7	24.1	23.8	24.3
Ace	51.5	52.3	32.5	58	40.1
Flu	67.4	58.2	45.8	63.4	48.3
DBT	52	46	33.1	45.9	30.7
1MeDBT	117.1	85.5	45.9	76.4	56
Phe	479.8	378.2	332.8	392.1	333.2
1MePhe	632.2	490.3	402.7	435	381.2
2MePhe	549.7	528.1	370.2	421.2	314.3
Ant	136.6	140.1	97.7	123.4	99.5
Flt	715.2	519.4	414.5	541.1	397.9
Pyr	677.5	582.4	430.1	593.1	428.5
BaA	603.4	443.3	378	429	330.8
Chr	682.7	496.8	431.3	477	367.9
BbF	809.9	662.7	632.7	635.5	555
BkF	687.4	587.3	558.3	572.1	497.4
BeP	633.6	526.6	535.3	487.6	427.1
BaP	780.5	658.1	622.9	607.3	520.1
IndP	499.1	403	350	370.7	331.1
Bper	505.9	425.8	374.6	386.7	340.1
DBA	125.7	103.6	91.9	95	80.3
Σύν. PAH (ng g^{-1})	10559	8922	7547	8615	6885

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH)

Οι ολικές συγκεντρώσεις των PAH είναι ιδιαίτερα αυξημένες σε όλα τα συλλεχθέντα δείγματα ιζήματος ($6885\text{-}10559 \text{ ng g}^{-1}$) και έτσι αυτά χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικά ρυπασμένα. Η προέλευση των PAH είναι πυρολυτική (από ατελή καύση

πετρελαίου, βιομάζας και άνθρακα) και αυτό επιβεβαιώνεται από την διασταυρωμένη συσχέτιση «standard» λόγων συγκεντρώσεων PAH (Εικ. 4) όπως οι:

- $\text{φλουορανθένιο}/[\text{φλουορανθένιο}+\text{πυρένιο}]$
- $\text{ανθρακένιο}/[\text{φαινανθρένιο}+\text{ανθρακένιο}]$
- $\text{ινδενο}(1,2,3\text{-cd})\text{πυρένιο}/[\text{ινδενο}(1,2,3\text{-cd})\text{πυρένιο}+\text{βενζο(ghi)περυλένιο}]$
- $\text{βενζο(a)ανθρακένιο}/[\text{βενζο(a)ανθρακένιο}+\text{χρυσένιο}]$



Εικ. 4 Πηγές προέλευσης των PAH. Οι εμφανιζόμενοι τομείς έχουν προκύψει από την διεθνή βάση δεδομένων (Flt: φλουορανθένιο, Pyr: πυρένιο, Ant: ανθρακένιο, Phe: φαινανθρένιο, IndP: ινδενο(1,2,3-cd)πυρένιο, Bper: βενζο(ghi)περυλένιο), BaA: βενζο(a)ανθρακένιο, Chr: χρυσένιο).

Πρέπει να επισημανθεί ότι σε μεγάλες συγκεντρώσεις ($520-781 \text{ ng g}^{-1}$) ανιχνεύτηκε το βενζο(α)πυρένιο (BaP), το οποίο θεωρείται το πλέον επικίνδυνο από τους PAH με αποδεδειγμένες καρκινογόνες ιδιότητες. Οι συγκεντρώσεις αυτές μπορούν να προκαλέσουν μη αναστρέψιμες βλάβες στους βενθικούς θαλάσσιους οργανισμούς. Για σύγκριση, οι συνηθισμένες συγκεντρώσεις του βενζο(α)πυρενίου (BaP) σε επιφανειακά ιζήματα από τις Ελληνικές θάλασσες κυμαίνονται από $0-5 \text{ ng g}^{-1}$ στην ανοικτή θάλασσα και από $3-50 \text{ ng g}^{-1}$ σε παράκτιες περιοχές, ενώ σε εξαιρετικά ρυπασμένα συστήματα όπως είναι ο Κόλπος της Ελευσίνας έχουν μετρηθεί τιμές μέχρι και 270 ng g^{-1} .

Οργανοχλωριωμένες ενώσεις

Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις που μετρήθηκαν στα ιζήματα του Αγίου Νικολάου περιλαμβάνουν τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs, 13 congeners), το p,p'-DDT και τους κύριους μεταβολίτες του p,p'-DDD και p,p'-DDE, το εξαχλωροβενζόλιο (HCB) και το trans-nonachlor. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται στον Πίνακα 10.

Οι ενώσεις εξαχλωροβενζόλιο και trans-nonachlor ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα ιζήματος σε πολύ μικρές ποσότητες οι οποίες δεν δημιουργούν πρόβλημα.

Οι συγκεντρώσεις των DDTs (σύνολο του DDT και των κύριων μεταβολιτών του DDD και DDE) κυμάνθηκαν από $16-29 \text{ ng g}^{-1}$. Παρόμοιες τιμές στο Σαρωνικό Κόλπο έχουν μετρηθεί στην ευρύτερη περιοχή της Ψυττάλειας. Στον Κόλπο της Ελευσίνας έχουν μετρηθεί τιμές μέχρι και 10 ng g^{-1} , ενώ σε άλλα τμήματα του Σαρωνικού Κόλπου έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις μικρότερες από 3 ng g^{-1} .

Οι περιεκτικότητες των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs, σύνολο των 13 congeners που μετρήθηκαν) κυμάνθηκαν μεταξύ 20 ng g^{-1} και 42 ng g^{-1} . Οι τιμές αυτές θεωρούνται μεγάλες και είναι παρόμοιες με αυτές έχουν μετρηθεί σε ρυπασμένα θαλάσσια ιζήματα όπως αυτά των Κόλπων της Ελευσίνας και της Θεσσαλονίκης και της περιοχής γύρω από την Ψυττάλεια. Στον υπόλοιπο Σαρωνικό Κόλπο έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις PCBs μικρότερες από 5 ng g^{-1} .

Πίνακας 10 Συγκεντρώσεις οργανοχλωριωμένων ενώσεων (τιμές σε ng g⁻¹) στα συλλεχθέντα ιζήματα (δειγματοληψία Ιουνίου 2012).

	OLP12_1	OLP12_3	OLP12_5
HCB	0.4	0.3	0.4
trans-nonachlor	0.1	0.1	0.2
p,p'-DDT	12.8	6.2	4.5
p,p'-DDD	5.1	2.5	7.6
p,p'-DDE	10.9	6.8	13.1
CB28	0.3	0.2	1.0
CB52	0.1	0.1	0.1
CB101	5.8	3.5	0.7
CB118	4.5	2.3	4.2
CB153	10.6	5.2	7.2
CB105	1.5	0.7	0.1
CB138	4.0	2.4	12.2
CB183	1.3	0.6	1.1
CB128	0.1	0.1	0.1
CB156	0.5	0.3	0.4
CB180	7.2	2.9	3.1
CB170	3.6	1.4	0.1
CB194	2.1	0.5	1.1
Συν. DDTs	28.8	15.5	25.2
Συν. PCBs	41.6	20.1	31.4

3.1.6 Βιολογική επικινδυνότητα

Η αξιολόγηση της βιολογικής επικινδυνότητας των συλλεχθέντων δειγμάτων ιζήματος από το πεδίο εκβάθυνσης στον Άγιο Νικόλαο, με βάση τις περιεχόμενες σε αυτά συγκεντρώσεις επικίνδυνων βαρέων μετάλλων όπως As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn και εφαρμόζοντας τα βιολογικά κριτήρια των NOAA και FDEP, παρουσιάζεται στην Εικ. 5. Οι υφιστάμενες συγκεντρώσεις των Hg και Ni υπερβαίνουν σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας τα κρίσιμα υψηλά όρια *PEL* και *ERM*, των οποίων η υπέρβαση (ειδικά του *ERM*) σημαίνει εξαιρετικά μεγάλη πιθανότητα πρόκλησης μη αναστρέψιμων και σοβαρών βλαβών στις θαλάσσιες βιοκοινωνίες. Η συγκέντρωση του Pb υπερβαίνει το όριο *ERM* στην θέση δειγματοληψίας 2 και το αυστηρότερο όριο *PEL* σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας. Οι συγκεντρώσεις των As και Cr ξεπερνούν τα αυστηρά επίπεδα *PEL* σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας, ενώ η συγκέντρωση του Cu υπερβαίνει το *PEL* στην θέση 2. Τέλος, οι συγκεντρώσεις των Zn και Cd παρουσιάζουν μικρές πιθανότητες να επηρεάσουν αρνητικά στους θαλάσσιους οργανισμούς αφού κατανέμονται στα επίπεδα των *TEL/ERL* αλλά και χαμηλότερα αυτών.

Substance		ERL/ERM					TEL/PEL				
		OLP12					OLP12				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Heavy metals	As										
	Cd										
	Cr										
	Cu										
	Hg										
	Ni										
	Pb										
	Zn										
PAHs	Nph										
	2MeNph										
	Acy										
	Ace										
	Flu										
	Phe										
	Ant										
	Flt										
	Pyr										
	BaA										
	Chr										
	BaP										
	DBA										
	Σ ₆ [LMW]										
	Σ ₇ [HMW]										
	Σ ₁₃ [PAHs]										
PCBs	Σ ₁₃ [PCBs]										
Pesticides	p,p'-DDD										
	p,p'-DDE										
	p,p'-DDT										
	Total DDTs										
	Lindane										

<ERL
 ERL-ERM
 >ERM

<TEL
 TEL-PEL
 >PEL

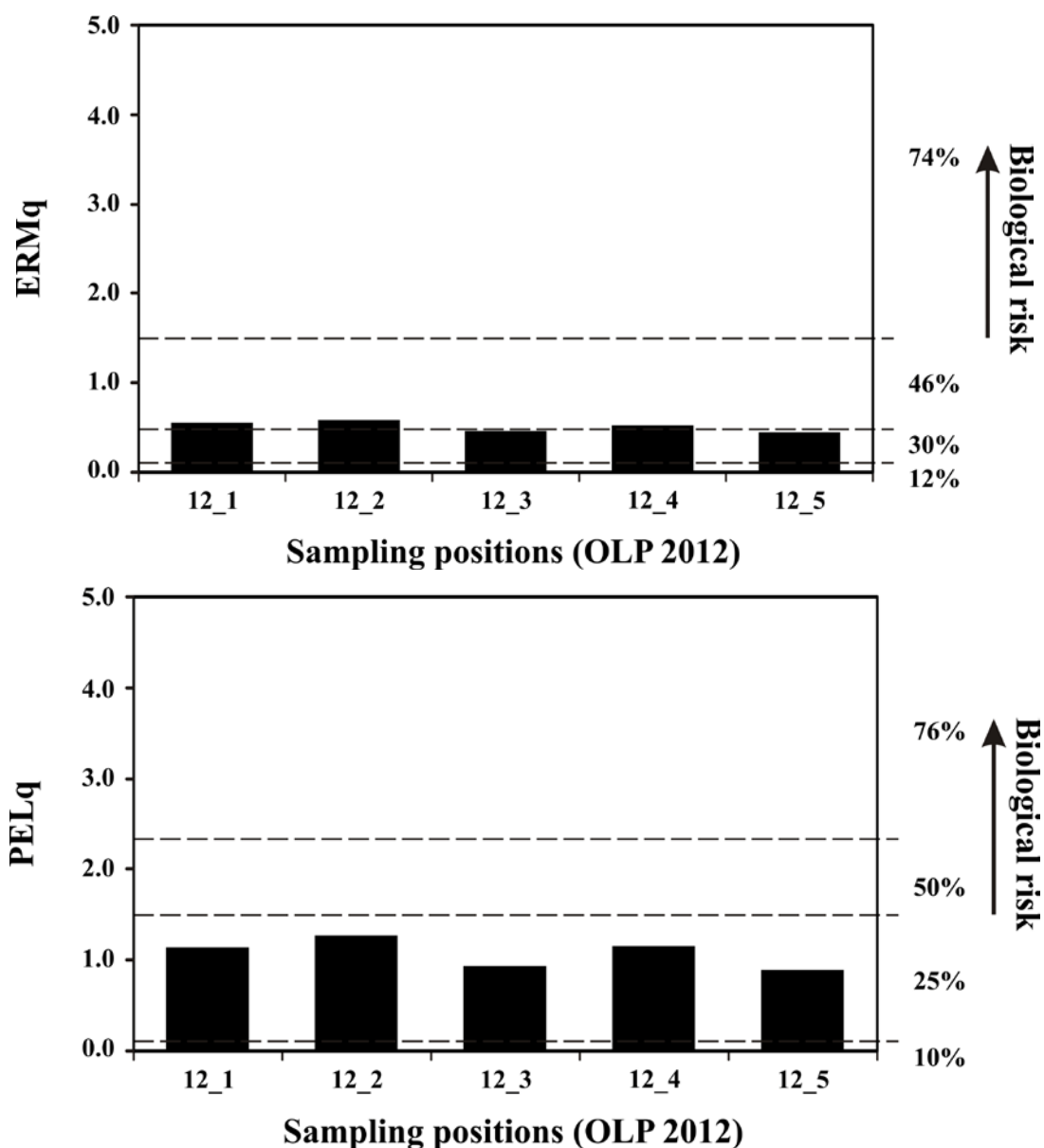
Εικ. 5 Εκτίμηση βιολογικού κινδύνου, με βάση τα όρια *ERL/ERM* και *TEL/PEL*, από τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, πολυακόρεστων αρωματικών υδραγονανθράκων (PAH) και οργανοχλωριωμένων ενώσεων στα ιζήματα από την περιοχή του Αγίου Νικολάου (δειγματοληψία Ιουνίου 2012). Επεξηγήσεις: LMW=χαμηλό μοριακό βάρος, HMW=υψηλό μοριακό βάρος.

Όσον αφορά την εκτίμηση της βιολογικής επικινδυνότητας των ιζημάτων με βάση τις περιεχόμενες σε αυτά συγκεντρώσεις αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH), παρατηρείται ότι ενώ δεν υπάρχει υπέρβαση του ορίου *ERM* από κανένα από τους PAH, υπάρχει υπέρβαση του αυστηρού υψηλού ορίου (μη αναστρέψιμων σοβαρών βλαβών) *PEL* από το διμεθυλοναφθαλένιο (2MeNph) σε όλες τις θέσεις

δειγματοληψίας (Εικ. 5). Επιπρόσθετα, και η συγκέντρωση του καρκινογενούς βενζο(α)πυρενίου (BaP) υπερβαίνει την τιμή *PEL* στη θέση δειγματοληψίας 1 (Εικ. 5), ενώ παράλληλα την πλησιάζει αρκετά στις θέσεις 2-4.

Από τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις, η συγκέντρωση του p,p'-DDT στην θέση δειγματοληψίας 1 υπερβαίνει και τα δύο υψηλά επίπεδα (*PEL* και *ERM*) μη αναστρέψιμων σοβαρών βλαβών, ενώ στην θέση 3 ξεπερνάει μόνο το αυστηρό όριο *PEL* (Εικ. 5).

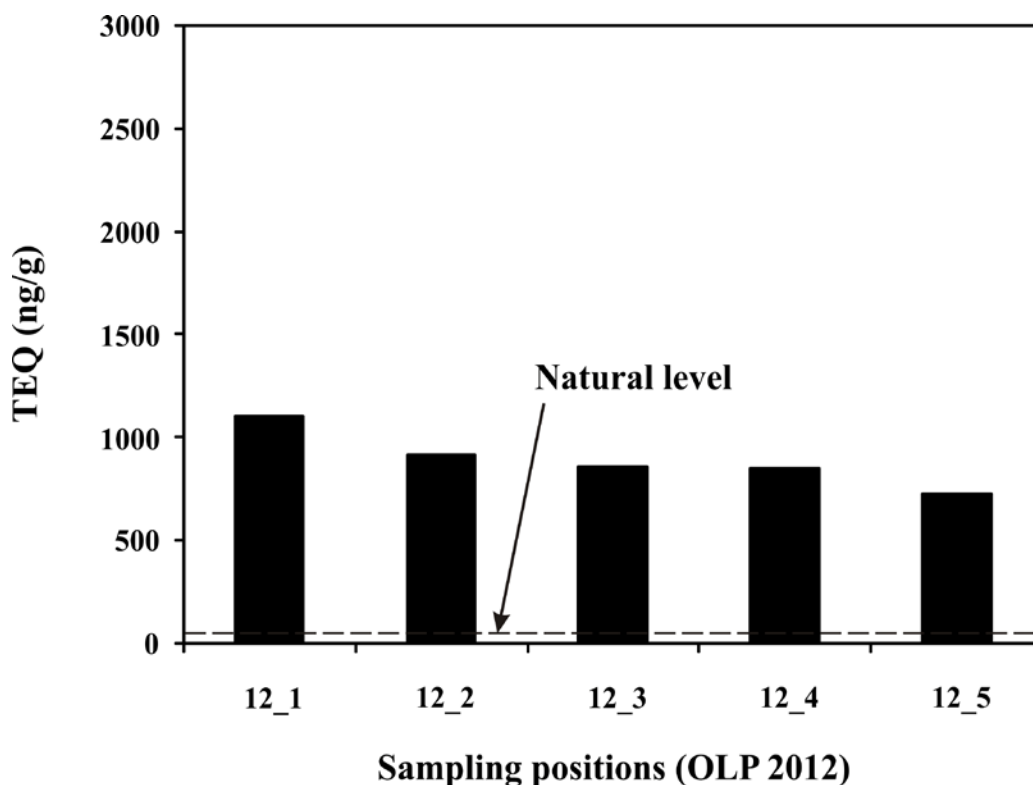
Τέλος, ο υπολογισμός των παραμέτρων *ERM_q* και *PEL_q*, που προσδιορίζουν ποσοστιαία την πιθανότητα τοξικών φαινομένων στις βενθικές βιοκοινωνίες (με συνεπακόλουθη επίδραση στην θαλάσσια τροφική αλυσίδα) λόγω της συνδυαστικής συγκέντρωσης των περιεχομένων στα συλλεχθέντα ιζήματα βαρέων μετάλλων, ΡΑΗ και οργανοχλωριωμένων ενώσεων, δείχνει ότι στην περίπτωση που τα ιζήματα του Αγίου Νικολάου διοχετευθούν σε άλλη θαλάσσια περιοχή η πιθανότητα για την εκδήλωση δυσμενών μη αναστρέψιμων βλαβών στο βένθος θα είναι της τάξης του 25-30% (Εικ. 6).



Εικ. 6 Πιθανότητα (%) εκδήλωσης τοξικών φαινομένων στις βενθικές βιοκοινωνίες στην περίπτωση που τα ιζήματα του Αγίου Νικολάου εκφορτισθούν σε άλλη θαλάσσια περιοχή.

3.1.7 Καρκινογενής τοξικότητα

Τα αποτελέσματα της εκτίμησης του βαθμού καρκινογενούς τοξικότητας των ιζημάτων του Αγίου Νικολάου παρουσιάζονται στην Εικ. 7 και είναι προφανές ότι οι τιμές της τοξικότητας *TEQ* σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας είναι εξαιρετικά υψηλές υπερβαίνοντας κατά πολύ τις αντίστοιχες φυσικού υποβάθρου (Savinov et al. 2003, Dahle et al. 2006).



Εικ. 7 Επίπεδα καρκινογενούς τοξικότητας των αναλυθέντων ιζημάτων από την περιοχή του Αγίου Νικολάου.

3.1.8 Βιοδοκιμασία Microtox® SPT

Τα αποτελέσματα της βιοδοκιμασίας Microtox® SPT παρουσιάζονται στον Πίνακα 11 όπου αναγράφονται οι τιμές EC50 για το ξηρό βάρος των εξετασθέντων δειγμάτων ιζήματος. Πρέπει να επισημανθεί ότι η αλατότητα δεν διέφερε ανάμεσα στα δείγματα, ενώ το pH παρουσίασε μόνο μικρές διακυμάνσεις. (Πίνακας 12). Βάσει των κριτηρίων $EC50 < 1000 \text{ mg/liter}$ της οδηγίας του Environment Canada (2002) και $EC50 < 750 \text{ mg/liter}$ της Ισπανίας που προτείνονται για τον χαρακτηρισμό των ιζημάτων ως τοξικών η μη τοξικών (Casado-Martínez et al. 2006, Morales-Caselles et al. 2007), όλα τα εξετασθέντα δείγματα ιζήματος χαρακτηρίζονται ως τοξικά. Επιπρόσθετα, οι τιμές EC50 (329-491 mg/liter) των εξετασθέντων ιζημάτων ήταν σημαντικά χαμηλότερες από αντίστοιχες τιμές (1600-5420 mg/liter) σε ιζήματα παράκτιων τμημάτων του Θερμαϊκού Κόλπου όπου παρουσιάζεται θαλάσσια εμπορική δραστηριότητα (Cotou et al. 2007).

Η βιοδοκιμασία Microtox® SPT αν και παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία σε τοξικούς χημικούς ρύπους επηρεάζεται από την αλατότητα, το pH, την περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό, αμμωνία και σουλφίδια, και κυρίως την κοκκομετρική σύσταση του ιζήματος. Λεπτόκοκκα ιζήματα είναι δυνατόν να παρουσιάσουν χαμηλές τιμές EC50 (δηλαδή τοξικότητα) λόγω προσκόλλησης των βακτηρίων στα λεπτόκοκκα σωματίδια

και επακόλουθη μείωση της φωταύγειας μετά το διαχωρισμό της υγρής φάσης από το ίζημα. Έτσι, ο λεπτόκοκκος χαρακτήρας των εξετασθέντων ιζημάτων (περιεκτικότητες ιλυαργίλου > 75%) θα μπορούσε να εξηγήσει εν μέρει την αποδιδόμενη από την πραγματοποιηθείσα βιοδοκιμασία τοξικότητα. Ωστόσο, βάσει της οδηγίας του Environment Canada (2002), όλα τα ιζήματα με τιμές EC50 χαμηλότερες των 1000 mg/liter πρέπει να χαρακτηρίζονται ως τοξικά ανεξάρτητα από την κοκκομετρική τους σύσταση.

Πίνακας 11 Τοξικότητα των ιζημάτων του Αγίου Νικολάου με χρήση της βιοδοκιμασίας Microtox® SPT.

Θέση	EC50	
	Ξηρό βάρος mg/liter	Διάστημα εμπιστοσύνης 95%
OLP12_1	491	423-570
OLP12_3	334	279-371
OLP12_5	329	327-330

Πίνακας 12 Φυσικοχημικές παράμετροι στο εναιώρημα των ιζημάτων του Αγίου Νικολάου.

Θέση	Αλατότητα psu	pH
OLP12_1	35	7.99
OLP12_3	35	8.22
OLP12_5	35	8.33

3.1.9 Έλεγχος απελευθέρωσης υδρογονανθράκων από τα ιζήματα του Αγίου Νικολάου

Στους Πίνακες 13 και 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος απελευθέρωσης υδρογονανθράκων. Είναι φανερό ότι οι υδρογονάνθρακες που κυρίως μπορούν να ελευθερωθούν στη στήλη του νερού (στις συνθήκες της έντονης ανάδευσης) είναι οι αλειφατικοί. Τα ποσοστά απελευθέρωσης για αυτές τις ενώσεις κυμαίνονται μεταξύ 6.4 και 8.1% (Πίνακας 14). Αντίθετα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) που συνδέονται με περισσότερο ισχυρούς δεσμούς με τα λεπτόκοκκα σωματίδια του ιζήματος πρακτικά δεν απελευθερώνονται καθώς τα ποσοστά απελευθέρωσης τους κυμαίνονται μεταξύ < 0.002 και 1.2% (Πίνακας 14).

Πίνακας 13 Ποσότητες (ξηρού βάρους) αλειφατικών και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) που απελευθερώνονται από το ίζημα στη στήλη του νερού.

	OLP12_1	OLP12_3	OLP12_5
Σύν. Υδρογονανθράκων ($\mu\text{g g}^{-1}$)	271	262	222
Αλειφατικοί ($\mu\text{g g}^{-1}$)	270	262	221
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ng g^{-1})			
Naphthalene	3.4	3.4	3.0
Acenaphthylene	0.2	0.1	0.1
Acenaphthene	0.2	0.4	0.5
Fluorene	0.1	0.1	0.1
Dibenzothiofene	0.1	0.1	0.1
Phenanthrene	0.5	0.3	0.3
Anthracene	0.1	0.1	0.1
Fluoranthene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Pyrene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Benzo(a)anthracene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Chrysene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Benzo(b)fluoranthene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Benzo(k)fluoranthene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Benzo(e)pyrene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Benzo(a)pyrene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Dibenzo(a,h)anthracene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Benzo(ghi)perylene	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$	$\mu.\alpha.$
Methylnaphthalene	5.5	4.5	4.0
Dimethylnaphthalene	5.2	5.1	4.3
Trimethylnaphthalene	4.7	4.4	4.1
Methyldibenzothiofenenes	1.3	0.6	0.7
Methylphenanthrene	0.6	0.4	0.4
Dimethylphenanthrene	0.5	0.4	0.3
Σύν. PAH (ng g^{-1})	22.6	20.0	17.9

$\mu.\alpha.$: μη ανιχνεύσιμο (όριο ανίχνευσης 0.02 ng g^{-1})

Πίνακας 14 Ποσοστά (%) απελευθέρωσης των υδρογονανθράκων από το ίζημα στη στήλη του νερού στις συνθήκες της έντονης ανάδευσης του πειράματος.

	OLP12_1	OLP12_3	OLP12_5
Σύν. Υδρογονανθράκων (%)	8.1	4.5	6.4
Αλειφατικοί (%)	8.1	4.5	6.4
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ng g⁻¹)			
Naphthalene	1.10	1.08	1.16
Acenaphthylene	0.60	0.45	0.54
Acenaphthene	0.48	0.81	1.48
Fluorene	0.22	0.24	0.21
Dibenzothiofene	0.10	0.22	0.19
Phenanthrene	0.10	0.09	0.10
Anthracene	0.10	0.07	0.10
Fluoranthene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Pyrene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Benzo(a)anthracene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Chrysene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Benzo(b)fluoranthene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Benzo(k)fluoranthene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Benzo(e)pyrene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Benzo(a)pyrene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Dibenzo(a,h)anthracene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Benzo(ghi)perylene	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Methylnaphthalene	1.10	0.82	1.13
Dimethylnaphthalene	1.10	1.23	1.09
Trimethylnaphthalene	1.10	1.04	1.21
Methyldibenzothiofenenes	1.10	0.70	1.46
Methylphenanthrene	0.10	0.08	0.09
Dimethylphenanthrene	0.10	0.07	0.08
Σύν. PAH (%)	0.22	0.23	0.24

3.1.10 Έλεγχος απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων από τα ιζήματα του Αγίου

Νικολάου

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που προσδιορίστηκαν στα νερά των δοκιμών έκπλυσης καθώς και στο θαλασσινό νερό που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα απελευθέρωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 15.

Πίνακας 15 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (μg/liter) στο θαλασσινό νερό του πειράματος απελευθέρωσης ($C_{\theta\alpha\lambda}$) καθώς και στα νερά των δοκιμών έκπλυσης ($C_{\epsilon\kappa\pi\lambda}$).

	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe
Θάλασσα	0.02	0.10	0.33	0.25	0.02	0.02	0.17
OLP12_1	0.11	1.25	2.96	5.13	0.12	0.42	2.28
OLP12_3	0.05	1.73	0.38	2.01	0.05	0.42	2.03
OLP12_5	0.04	0.52	0.21	1.97	0.06	0.29	0.83

Είναι αντιληπτό ότι κατά τις δοκιμές έκπλυσης των εξετασθέντων ιζημάτων δημιουργήθηκε σημαντικός εμπλουτισμός ($F=C_{\epsilon\kappa\pi\lambda}/C_{\theta\alpha\lambda}$) του θαλασσινού νερού σε βαρέα μέταλλα, ο οποίος φαίνεται αναλυτικά στον Πίνακα 16. Τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό παρουσίασαν ο Pb, (15-21), το Ni (5-17), ο Fe (5-13) και ο Zn (8-21). Αντίθετα το Co, το Cd και ο Cu παρουσίασαν χαμηλότερους ή και μηδενικούς εμπλουτισμούς ($F=1$, για τον Cu στα ιζήματα των θέσεων 3 και 5). Επίσης, παρατηρήθηκε και μια διαφοροποίηση στους εμπλουτισμούς μεταξύ των χρησιμοποιηθέντων δοκιμών, με αυτό της θέσης δειγματοληψίας 5 να αντανάκλα χαμηλότερους βαθμούς εμπλουτισμού για όλα τα εξετασθέντα βαρέα μέταλλα.

Πίνακας 16 Εμπλουτισμός (F) του θαλασσινού νερού σε βαρέα μέταλλα μετά τις δοκιμές έκπλυσης.

	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe
OLP12_1	6	13	9	21	6	21	13
OLP12_3	3	17	1	8	3	21	12
OLP12_5	2	5	1	8	3	15	5

Τέλος, υπολογίστηκε και το ποσοστό της έκπλυσης των μετάλλων από τα συλλεχθέντα ιζήματα στηριζόμενοι στις αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα καθώς και σε αυτές των εκπλυμάτων (Πίνακας 17). Γενικά, τα ποσοστά έκπλυσης συμφωνούν με τον βαθμό εμπλουτισμού στο νερό, με τον Fe να φθάνει το 76% και τα Ni, Cu και Zn το 14-20%. Η μόνη διαφορά εντοπίζεται στον Pb ο οποίος

ενώ δείχνει χαμηλό ποσοστό έκπλυσης (2%), ωστόσο, χαρακτηρίζεται από σημαντικό βαθμό εμπλουτισμού ($F=15-21$, Πίνακας 16). Αυτό οφείλεται στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις Pb στο καθαρό θαλασσινό νερό σε συνδυασμό με την αυξημένη κινητικότητα του.

Πίνακας 17 Ποσοστό έκπλυσης (%) των μετάλλων από τα συλλεχθέντα ιζήματα.

	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Fe
OLP12_1	26.8	16.1	14.5	14.3	1.6	70.9
OLP12_3	5.1	20.2	1.9	6.4	1.9	75.5
OLP12_5	3.6	5.8	1.0	6.0	1.2	30.6

3.1.11 Βενθική μακροπανίδα και οικολογική ποιότητα

Το συλλεχθέν ίζημα από το τμήμα εκβάθυνσης στον Άγιο Νικόλαο (θέση 5) χαρακτηρίζεται από ποσοστό ανθεκτικών ειδών στο 92% και από «Ελλιπή» οικολογική ποιότητα με τον δείκτη Bentix να έχει τιμή 3.32 (Πίνακας 18). Οι βενθικοί οργανισμοί που επικρατούν είναι οι πολύχαιτοι και συγκεντρωμένα τα είδη *Hilbignereis gracilis* και *Monticellina dorsobranchialis*.

Πίνακας 18 Αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης στο συλλεχθέν επιφανειακό ίζημα από το τμήμα εκβάθυνσης στον Άγιο Νικόλαο.

ΘΕΣΗ	S	N	GS %	GT %	Bentix	Οικολογική Ποιότητα
ΟΛΠ12_2	16	100	8.00	92.00	2.32	ΕΛΛΙΠΗΣ

S: αριθμός ειδών, N: αριθμός ατόμων, GS: ποσοστό ευαίσθητων ατόμων, GT: ποσοστό ανθεκτικών ατόμων.

3.2 Χώρος εναπόθεσης των βυθοκορημάτων (Προλιμένας)

3.2.1 Κοκκομετρικός προσδιορισμός

Η κοκκομετρική διαβάθμιση των ιζημάτων που συλλέχθηκαν από την περιοχή του Προλιμένα παρουσιάζεται στον Πίνακα 19. Το ποσοστό της άμμου είναι σχετικά αυξημένο στις θέσεις 1 (46%) και 3 (39%) σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό στα ιζήματα του Αγίου Νικολάου, ενώ στα ιζήματα των θέσεων 2 και 4 το ποσοστό του αδρομερούς υλικού (άμμος) είναι μικρότερο (26 και 19%, αντίστοιχα) και ανάλογο αυτού που υπάρχει στα ιζήματα του Αγίου Νικολάου.

Πίνακας 19 Κοκκομετρική σύσταση των ιζημάτων από την περιοχή του Προλιμένα (δειγματοληψία Φεβρουαρίου 2014).

Θέση	Άμμος > 63 μm %	Ιλύς 63-4 μm %	Άργιλος < 4 μm %
OLP14_1	46.41	26.62	26.97
OLP14_2	25.61	46.60	27.79
OLP14_3	38.83	37.44	23.74
OLP14_4	19.11	45.98	34.92

3.2.2 Προσδιορισμός υγρασίας και υγρής πυκνότητας

Οι τιμές της υγρασίας και υγρής πυκνότητας για τα ιζήματα του Προλιμένα παρατίθενται στον Πίνακα 20. Το μέσο ποσοστό υγρασίας εκτιμάται στο 99% με διακύμανση από 74% έως 116%, ενώ η μέση υγρή πυκνότητα είναι 1529 kg/m^3 με την ελάχιστη τιμή να μετράται στα 1442 kg/m^3 και τη μέγιστη στα 1628 kg/m^3 .

Οι προαναφερθείσες τιμές δεν απέχουν πολύ από τις αντίστοιχες των ιζημάτων του Αγίου Νικολάου.

Πίνακας 20 Υγρασία (W) και υγρή πυκνότητα των ιζημάτων από την περιοχή του Προλιμένα (δειγματοληψία Φεβρουαρίου 2014).

Θέση	Υγρασία (W) %	Υγρή πυκνότητα (ρ_t) kg/m^3
OLP14_1	93.6	1628
OLP14_2	112.8	1442
OLP14_3	73.9	1585
OLP14_4	116.4	1459

3.2.3 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα

Τα αποτελέσματα από τον ποσοτικό προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα (Corg) στα αναλυθέντα ιζήματα του Προλιμένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 21. Το μέσο ποσοστό του Corg φθάνει το 4.2% με διακύμανση από 3 % έως 6.4%. Οι τιμές

αυτές θεωρούνται πολύ υψηλές για θαλάσσια ιζήματα και είναι αρκετά μεγαλύτερες των αντίστοιχων των ιζημάτων του Αγίου Νικολάου.

Πίνακας 21 Συγκεντρώσεις του Corg στα ιζήματα από την περιοχή του Προλιμένα (δειγματοληψία Φεβρουαρίου 2014).

Θέση	Corg %
OLP14_1	3.51
OLP14_2	3.70
OLP14_3	6.41
OLP14_4	3.00

3.2.4 Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία/βαρέα μέταλλα

Τα αποτελέσματα της γεωχημικής ανάλυσης των ανοργάνων συστατικών (κύριων και ιχνοστοιχείων) στην οποία υποβλήθηκαν τα συλλεχθέντα δείγματα ιζήματος δίνονται στον Πίνακα 22.

Οι συγκεντρώσεις των κυρίων στοιχείων βρίσκονται εντός φυσιολογικών επιπέδων με τους αντίστοιχους βαθμούς εμπλουτισμού τους να βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα πλην ίσως εκείνου του P (βλέπε Πίνακα 23). Ο Fe κυμαίνεται σε μια ευρεία γκάμα συγκεντρώσεων, από 2.7% (ελάχιστη) έως 5% (μέγιστη) (Πίνακας 22).

Από τα επικίνδυνα βαρέα μέταλλα, το As παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλη μέση συγκέντρωση ($267 \mu\text{g g}^{-1}$), ενώ τα Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn εμφανίζουν κατά σειρά τις εξής μέσες συγκεντρώσεις: $2.3 \mu\text{g g}^{-1}$, $190 \mu\text{g g}^{-1}$, $375 \mu\text{g g}^{-1}$, $8.6 \mu\text{g g}^{-1}$, $67 \mu\text{g g}^{-1}$, $516 \mu\text{g g}^{-1}$ και $707 \mu\text{g g}^{-1}$. Οι συγκεντρώσεις των Cd, Hg, Pb, Zn και Cu θεωρούνται και αυτές ιδιαίτερα υψηλές, όπως άλλωστε διαπιστώνεται και από τους πολύ υψηλούς βαθμούς εμπλουτισμού των μετάλλων αυτών (βλέπε Πίνακα 23)

Τέλος, ο δείκτης ρύπανσης *combined contamination index* (W) με βάση την συνδυαστική συγκέντρωση των As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn δείχνει ιζήματα εξαιρετικά ρυπασμένα (*heavily polluted*), ενώ ο δείκτης ρύπανσης *modified contamination degree* (*mCd*) για τα ίδια μέταλλα διαβαθμίζει τα αναλυθέντα ιζήματα στα επίπεδα των υπερβολικά ρυπασμένων (*extremely high degree of contamination*) έως και εξαιρετικά υψηλά ρυπασμένων (*ultra high degree of contamination*) (βλέπε Πίνακα 24).

Είναι προφανές από τα παραπάνω ότι τα ιζήματα στον Προλιμένα είναι επιβαρυνμένα με περισσότερο ανόργανο ρυπαντικό φορτίο σε σύγκριση με τα ιζήματα στον Άγιο Νικόλαο.

Πίνακας 22 Περιεχόμενο σε κύρια στοιχεία (τιμές %) και ιχνοστοιχεία/βαρέα μέταλλα (τιμές σε $\mu\text{g g}^{-1}$) των αναλυθέντων ιζημάτων από την περιοχή του Προλιμένα (δειγματοληψία Φεβρουαρίου 2014).

ΘΕΣΗ	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Ti
OLP14_1	3.35	21.87	2.65	0.43	2.64	1.02	0.090	0.498	6.39	0.111
OLP14_2	2.87	20.12	3.91	0.68	2.86	1.43	0.093	0.618	8.37	0.147
OLP14_3	2.85	19.16	5.01	0.55	2.66	1.11	0.115	0.951	7.48	0.133
OLP14_4	3.33	18.52	5.00	0.68	3.08	1.28	0.100	0.531	8.44	0.152
ΘΕΣΗ	As	Ba	Br	Cd	Ce	Co	Cr	Cu		
OLP14_1	152	353	7	1.19	40	8	167	309		
OLP14_2	226	361	14	1.67	58	13	189	328		
OLP14_3	347	581	24	3.70	76	16	196	483		
OLP14_4	341	352	12	2.65	53	16	206	379		
ΘΕΣΗ	Hg	I	La	Mn	Mo	Nd	Ni	Pb		
OLP14_1	5.136	69	17	278	2	23	55	346		
OLP14_2	5.492	83	21	356	2	30	69	413		
OLP14_3	18.903	52	35	414	2	32	70	837		
OLP14_4	4.856	82	26	434	3	20	75	467		
ΘΕΣΗ	Rb	Sc	Sn	Sr	Th	V	Zn	Zr		
OLP14_1	33	10	15	1467	26	55	435	31		
OLP14_2	40	15	16	1031	21	67	557	47		
OLP14_3	37	17	15	966	15	71	1091	43		
OLP14_4	40	19	15	780	19	72	744	54		

Πίνακας 23 Βαθμός εμπλουτισμού σε αντιπροσωπευτικά κύρια στοιχεία και επικίνδυνα βαρέα μέταλλα των ιζημάτων από την περιοχή του Προλιμένα (δειγματοληψία Φεβρουαρίου 2014).

ΘΕΣΗ	Fe	Mg	P	Si	Ti	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sn	Zn
OLP14_1	1.2	1.4	2.7	0.7	0.5	18.3	8.9	2.0	18.5	30.6	0.7	9.9	2.7	7.4
OLP14_2	2.1	1.7	3.2	0.9	0.6	31.8	14.6	2.6	23.0	38.3	1.0	13.9	3.6	11.0
OLP14_3	2.7	1.6	4.0	0.8	0.6	49.1	32.5	2.7	34.1	132.6	1.0	28.3	3.3	21.7
OLP14_4	2.3	1.6	3.0	0.9	0.6	41.3	19.9	2.4	22.9	29.1	0.9	13.5	2.9	12.7

Πίνακας 24 Δείκτες (W και mCd) ανόργανης ρύπανσης βασισμένοι στην συνδυαστική συγκέντρωση των As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn για τα ιζήματα από την περιοχή του Προλιμένα (δειγματοληψία Φεβρουαρίου 2014).

ΘΕΣΗ	W	mCd
OLP14_1	6.78	14.85
OLP14_2	7.49	17.55
OLP14_3	9.35	44.73
OLP14_4	8.14	20.35

$W \leq 0$: unpolluted
 $0 < W \leq 1$: slightly polluted
 $1 < W \leq 2$: polluted
 $W > 2$: heavily polluted

$0 < mCd < 1.5$: zero to very low degree of contamination
 $1.5 \leq mCd < 2$: low degree of contamination
 $2 \leq mCd < 4$: moderate degree of contamination
 $4 \leq mCd < 8$: high degree of contamination
 $8 \leq mCd < 16$: very high degree of contamination
 $16 \leq mCd < 32$: extremely high degree of contamination
 $32 \leq mCd$: ultra high degree of contamination

3.2.5 Υδρογονάνθρακες

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων ως προς την περιεκτικότητα των εξετασθέντων ιζημάτων σε υδρογονάνθρακες εμφανίζονται στον Πίνακα 25.

Αλειφατικοί

Οι συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων κυμαίνονται από $899 \mu\text{g g}^{-1}$ έως $1421 \mu\text{g g}^{-1}$ και θεωρούνται σχετικά μεγάλες υποδηλώνοντας επιβάρυνση από πετρελαιοειδή προϊόντα. Η αυξημένη παρουσία υπολειμμάτων πετρελαιοειδών επιβεβαιώνεται από τις μεγάλες τιμές του λόγου των μη διαχωρισμένων προς τις διαχωρισμένες ενώσεις ($U/R > 11.9$).

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH)

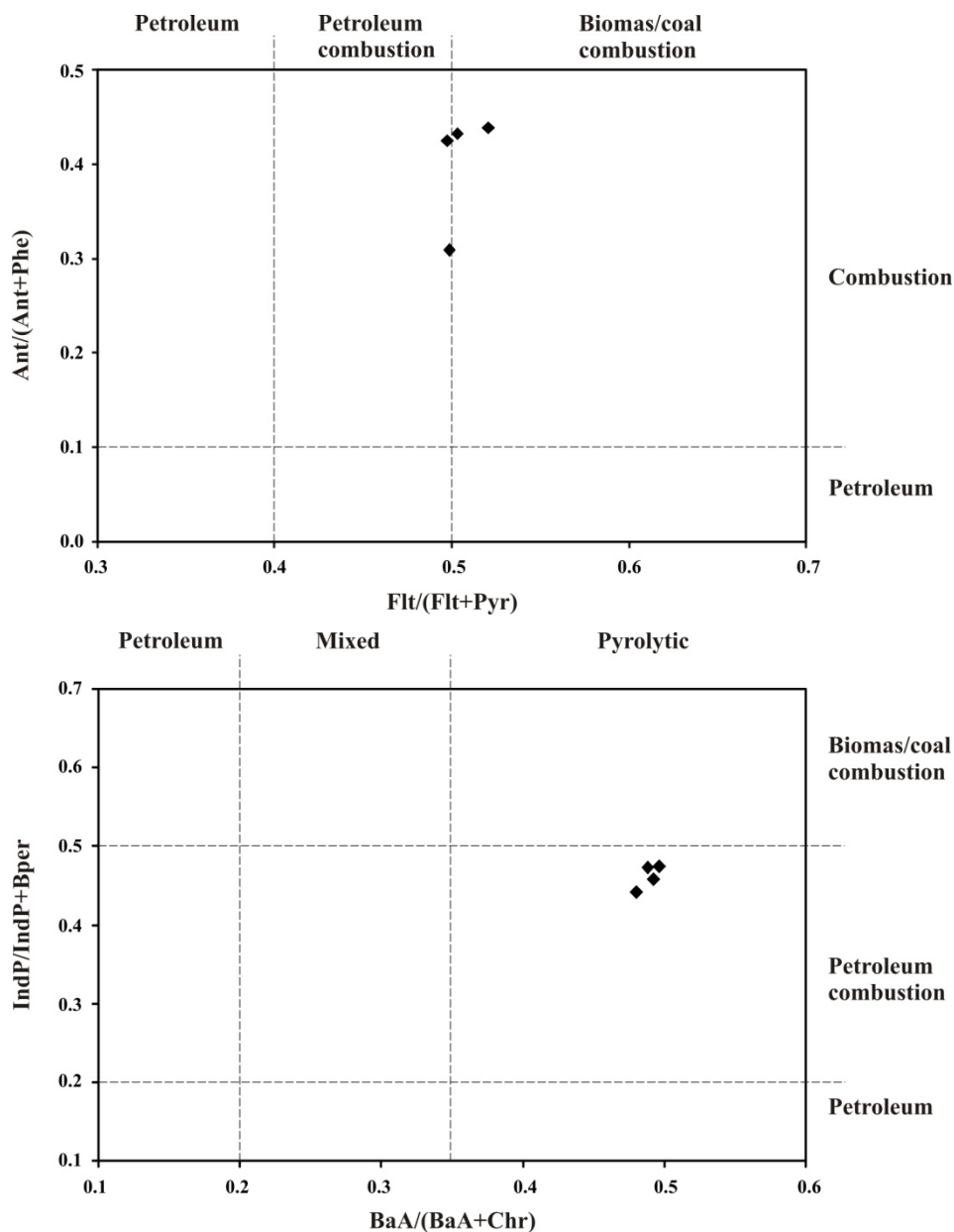
Οι ολικές συγκεντρώσεις των PAH είναι ιδιαίτερα αυξημένες σε όλα τα συλλεχθέντα δείγματα ιζήματος ($13979\text{--}22931 \text{ ng g}^{-1}$) και έτσι αυτά χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικά ρυπασμένα. Η προέλευση των PAH είναι πυρολυτική (κυρίως από ατελή καύση πετρελαίου, βιομάζας και άνθρακα) και αυτό επιβεβαιώνεται από την διασταυρωμένη συσχέτιση «standard» λόγων συγκεντρώσεων PAH (Εικ. 8) όπως οι:

- φλουορανθέλιο/[φλουορανθέλιο+πυρένιο]
- ανθρακένιο/[φαινανθρένιο+ανθρακένιο]

- ινδενο(1,2,3-cd)πυρένιο/[ινδενο(1,2,3-cd)πυρένιο+βενζο(ghi)περυλένιο]
- βενζο(a)ανθρακένιο/[βενζο(a)ανθρακένιο+χρυσένιο]

Πίνακας 25 Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στα αναλυθέντα ιζήματα του Προλιμένα (δειγματοληψία Φεβρουαρίου 2014).

	OLP14_1	OLP14_2	OLP14_3	OLP14_4
Αλειφατικοί (μg g⁻¹)	1099	957	899	1421
U/R	11.9	15.4	13.4	15.8
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ng g⁻¹)				
Nph	409.8	409.6	681.8	442.7
1MeNph	775.6	947.9	1965.1	826.6
2MeNph	883.1	988.1	1951.5	937.9
3MeNph	914.3	945.5	1833.9	943.6
Acy	42.5	41.8	62.9	42.9
Ace	53.2	61.8	96.9	79.8
Flu	83	104.5	185.5	99.9
DBT	69.5	73.3	124.8	82.8
1MeDBT	117.1	122	215.6	127.2
Phe	658.8	591.4	959.3	715.6
1MePhe	177.7	171.3	272.5	176.1
2MePhe	841.9	799	1378.5	859.3
Ant	515.4	450.7	428	529
Flt	834.5	740.2	1071.7	799.5
Pyr	767.9	731.6	1077.9	807.9
BaA	741.4	623.8	906.4	638.6
Chr	821.9	741	1147.6	713.2
BbF	1455.9	1403.4	2216.9	1411.5
BkF	523.4	516.3	760.1	497.2
BeP	819.1	781.7	1144.5	831.1
BaP	1176.3	1139.9	1912.1	1194.4
IndP	691.3	691.1	1082.6	747
Bper	700.6	712.5	1169.8	783.4
DBA	170.7	190.6	285.2	171.7
Σύν. PAH (ng g⁻¹)	14245	13979	22931	14459



Εικ. 8 Πηγές προέλευσης των PAH. Οι εμφανιζόμενοι τομείς έχουν προκύψει από την διεθνή βάση δεδομένων (Flt: φλουορανθέσιο, Pyr: πυρένιο, Ant: ανθρακένιο, Phe: φαινανθρέσιο, IndP: ινδενο(1,2,3-cd)πυρένιο, Bper: βενζο(ghi)περυλέσιο), BaA: βενζο(a)ανθρακένιο, Chr: χρυσένιο).

Πρέπει να επισημανθεί ότι το βενζο(a)πυρένιο ανιχνεύτηκε σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ($1140\text{-}1912 \text{ ng g}^{-1}$), οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν εξαιρετικά σοβαρές και μη αναστρέψιμες βλάβες στους βενθικούς θαλάσσιους οργανισμούς.

Συμπερασματικά, σε σύγκριση με τα επιφανειακά ιζήματα του Αγίου Νικολάου, τα ιζήματα του Προλιμένα μπορεί να χαρακτηρίζονται από μικρότερες συγκεντρώσεις αλειφατικών, ωστόσο, παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιβάρυνση σε PAH.

Οργανοχλωριωμένες ενώσεις

Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις που μετρήθηκαν στα ιζήματα του Προλιμένα περιλαμβάνουν τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs, 13 congeners), το p,p'-DDT και τους κύριους μεταβολίτες του p,p'-DDD και p,p'-DDE, το εξαχλωροβενζόλιο (HCB) και το trans-nonachlor. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται στον Πίνακα 26.

Οι συγκεντρώσεις των DDTs (σύνολο του DDT και των κύριων μεταβολιτών του DDD και DDE) κυμάνθηκαν από 35-62 ng g⁻¹. Παρόμοιες τιμές στο Σαρωνικό Κόλπο έχουν μετρηθεί στην ευρύτερη περιοχή της Ψυττάλειας.

Οι περιεκτικότητες των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs, σύνολο των 13 congeners που μετρήθηκαν) κυμάνθηκαν μεταξύ 105 και 123 ng g⁻¹. Οι τιμές αυτές θεωρούνται μεγάλες και είναι παρόμοιες με αυτές έχουν μετρηθεί σε ρυπασμένα θαλάσσια ιζήματα.

Ξανά τα ιζήματα του Προλιμένα δείχνουν ισχυρότερη ρύπανση σε σχέση με την αντίστοιχη των ιζημάτων του πεδίου εκβάθυνσης στον Άγιο Νικόλαο.

Πίνακας 26 Συγκεντρώσεις οργανοχλωριωμένων ενώσεων (τιμές σε ng g⁻¹) στα συλλεχθέντα ιζήματα (δειγματοληψία Φεβρουαρίου 2014).

	OLP12_1	OLP12_3	OLP12_5
HCB	1.4	1	1.8
trans-nonachlor	0.2	0.3	0.6
p,p'-DDT	9.5	11.3	20.2
p,p'-DDD	13.8	14.9	24.8
p,p'-DDE	11.3	11.5	16.5
CB28	0.4	0.5	0.7
CB52	3.4	3	3.3
CB101	12.4	11.3	14.5
CB118	2.9	2.9	3.8
CB153	8.8	8.5	10.3
CB105	3.6	3.4	3.5
CB138	27.5	24.3	28.1
CB183	23.6	21.9	24.7
CB128	1.4	1.2	1.4
CB156	7.7	6	7.8
CB180	17	15	18.2
CB170	3.6	3.2	3.4
CB194	3.8	3.3	3.7
Συν. DDTs	34.6	37.7	61.5
Συν. PCBs	116.1	104.5	123.4

3.2.6 Βιολογική επικινδυνότητα

Η αξιολόγηση της βιολογικής επικινδυνότητας των ιζημάτων του Προλιμένα, με βάση τις περιεχόμενες σε αυτά συγκεντρώσεις των επικίνδυνων βαρέων μετάλλων As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn και εφαρμόζοντας τα βιολογικά κριτήρια των NOAA και FDEP παρουσιάζεται στην Εικ. 9. Οι συγκεντρώσεις των As, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn

Substance		ERL/ERM				TEL/PEL			
		OLP14				OLP14			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Heavy metals	As								
	Cd								
	Cr								
	Cu								
	Hg								
	Ni								
	Pb								
	Zn								
PAHs	Nph								
	2MeNph								
	Acy								
	Ace								
	Flu								
	Phe								
	Ant								
	Flt								
	Pyr								
	BaA								
	Chr								
	BaP								
	DBA								
	Σ ₆ [LMW]								
	Σ ₇ [HMW]								
	Σ ₁₃ [PAHs]								
PCBs	Σ ₁₃ [PCBs]								
Pesticides	p,p'-DDD								
	p,p'-DDE								
	p,p'-DDT								
	Total DDTs								
	Lindane								

<ERL

ERL-ERM

>ERM

<TEL

TEL-PEL

>PEL

Εικ. 9 Εκτίμηση βιολογικού κινδύνου, με βάση τα όρια *ERL/ERM* και *TEL/PEL*, από τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, πολυακόρεστων αρωματικών υδραγονανθράκων και οργανοχλωριωμένων ενώσεων στα ιζήματα από την περιοχή του Προλιμένα (δειγματοληψία Φεβρουαρίου 2014). Επεξηγήσεις: LMW=χαμηλό μοριακό βάρος, HMW=υψηλό μοριακό βάρος.

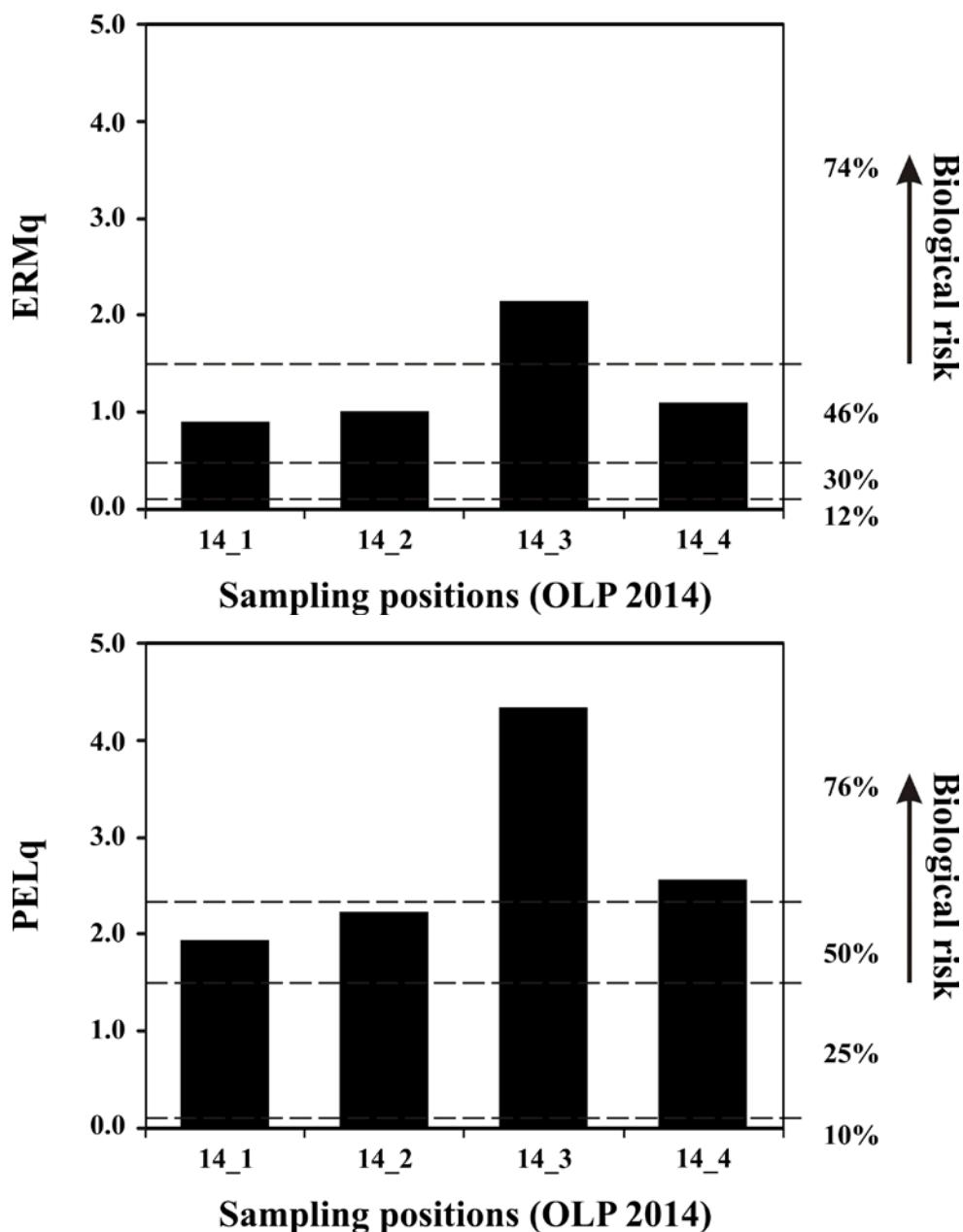
υπερβαίνουν σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας τα κρίσιμα υψηλά όρια *PEL* και *ERM* (επίπεδα σοβαρών και μη αναστρέψιμων βιολογικών βλαβών). Επιπρόσθετα, υπέρβαση του αυστηρού επιπέδου *PEL* σε όλες τις θέσεις παρατηρείται και για τη συγκέντρωση του Cr, ενώ για το Cd παρατηρείται υπέρβαση του *PEL* στη θέση δειγματοληψίας 3.

Όσον αφορά τώρα, την εκτίμηση της βιολογικής επικινδυνότητας των ιζημάτων με βάση τις περιεχόμενες σε αυτά συγκεντρώσεις πολυακόρεστων αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH), παρατηρείται υπέρβαση του ορίου *ERM* από το διμεθυλοναφθαλένιο (2MeNph), σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας, και από τα βενζο(α)πυρένιο (BaP) και διβενζο(α,h)ανθρακένιο (DBA) στη θέση 3. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη το αυστηρό ποιοτικό κριτήριο *PEL*, παρατηρείται υπέρβαση του από περισσότερους PAH όπως το ναφθαλένιο (Nph), το διμεθυλοναφθαλένιο (2MeNph), το φαινανθρένιο (Phe), το ανθρακένιο (Ant), το βενζο(α)πυρένιο (BaP) και το διβενζο(α,h)ανθρακένιο (DBA) (βλέπε Εικ. 9).

Από τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις, σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας η συγκέντρωση του *p,p'*-DDT υπερβαίνει και τα δύο υψηλά επίπεδα (*PEL* και *ERM*) μη αναστρέψιμων σοβαρών βλαβών ενώ αυτή του *p,p'*-DDD ξεπερνάει τα αυστηρά επίπεδα *PEL* (βλέπε Εικ. 9).

Τέλος, ο υπολογισμός των παραμέτρων *ERM_q* και *PEL_q* δείχνει ότι στην περίπτωση που τα ιζήματα του Προλιμένα διοχετευθούν σε άλλη θαλάσσια περιοχή η πιθανότητα για την εκδήλωση σοβαρών μη αναστρέψιμων βλαβών στις βενθικές κοινωνίες θα είναι εξαιρετικά υψηλή της τάξης του 50-75% (Εικ. 10).

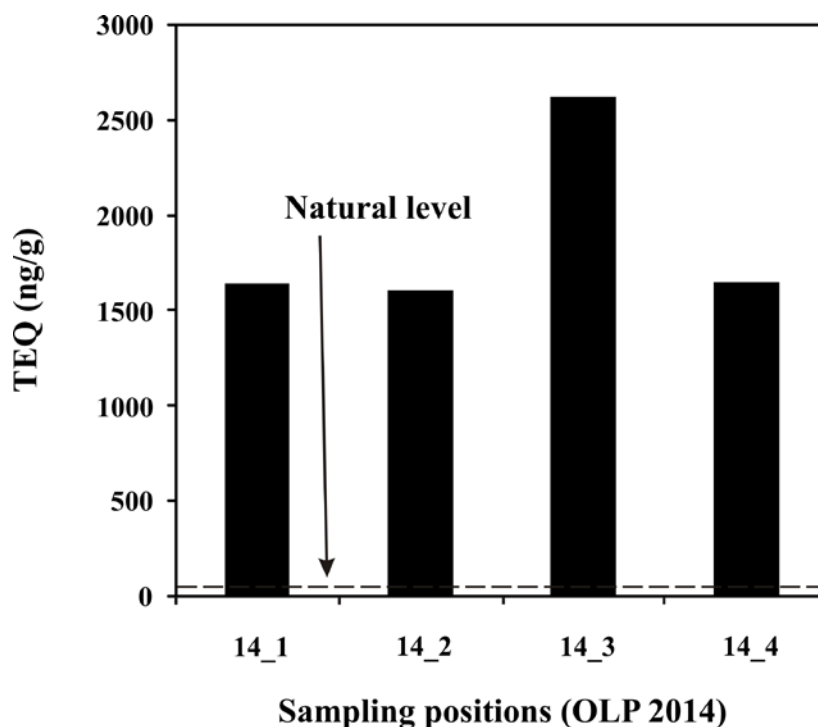
Συμπερασματικά, τα επιφανειακά ιζήματα της περιοχής του Προλιμένα κρίνονται πολύ πιο επικίνδυνα για τους θαλάσσιους οργανισμούς σε σύγκριση με τα επιφανειακά ιζήματα στον Άγιο Νικόλαο.



Εικ. 10 Πιθανότητα (%) εκδήλωσης τοξικών φαινομένων στις βενθικές βιοκοινωνίες στην περίπτωση που τα ιζήματα του Προλιμένα εκφορτισθούν σε άλλη θαλάσσια περιοχή.

3.2.7 Καρκινογενής τοξικότητα

Τα αποτελέσματα της εκτίμησης του βαθμού καρκινογενούς τοξικότητας των ιζημάτων του Προλιμένα παρουσιάζονται στην Εικ. 11 και είναι φανερό ότι οι τιμές της τοξικότητας *TEQ* σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας είναι υπερβολικά υψηλές σε σχέση με αυτές που έχουν προσδιοριστεί για φυσικά υπόβαθρα (Savinov et al. 2003, Dahle et al. 2006). Σαφώς πάλι τα ιζήματα στο Προλιμένα δείχνουν σε χειρότερη κατάσταση σε σχέση με τα ιζήματα στην περιοχή του Αγίου Νικολάου.



Εικ. 11 Επίπεδα καρκινογενούς τοξικότητας των αναλυθέντων ιζημάτων από την περιοχή του Προλιμένα

3.2.8 Βενθική μακροπανίδα και οικολογική ποιότητα

Το συλλεχθέν ίζημα από την περιοχή του Προλιμένα (θέση 2) χαρακτηρίζεται από ποσοστό ανθεκτικών ειδών στο 82.5% και από «Μέτρια» οικολογική κλάση (Πίνακας 27), με τους πολύχαιτους να αποτελούν, όπως και στην περίπτωση του ιζήματος στον Άγιο Νικόλαο, την σημαντικότερη ταξινομική ομάδα.

Πίνακας 27 Αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης στα συλλεχθέντα επιφανειακά ιζήματα από το τμήμα εκβάθυνσης στον Άγιο Νικόλαο (θέση 5) και από τον χώρο υποδοχής των βυθοκορημάτων στον Προλιμένα (θέση 2).

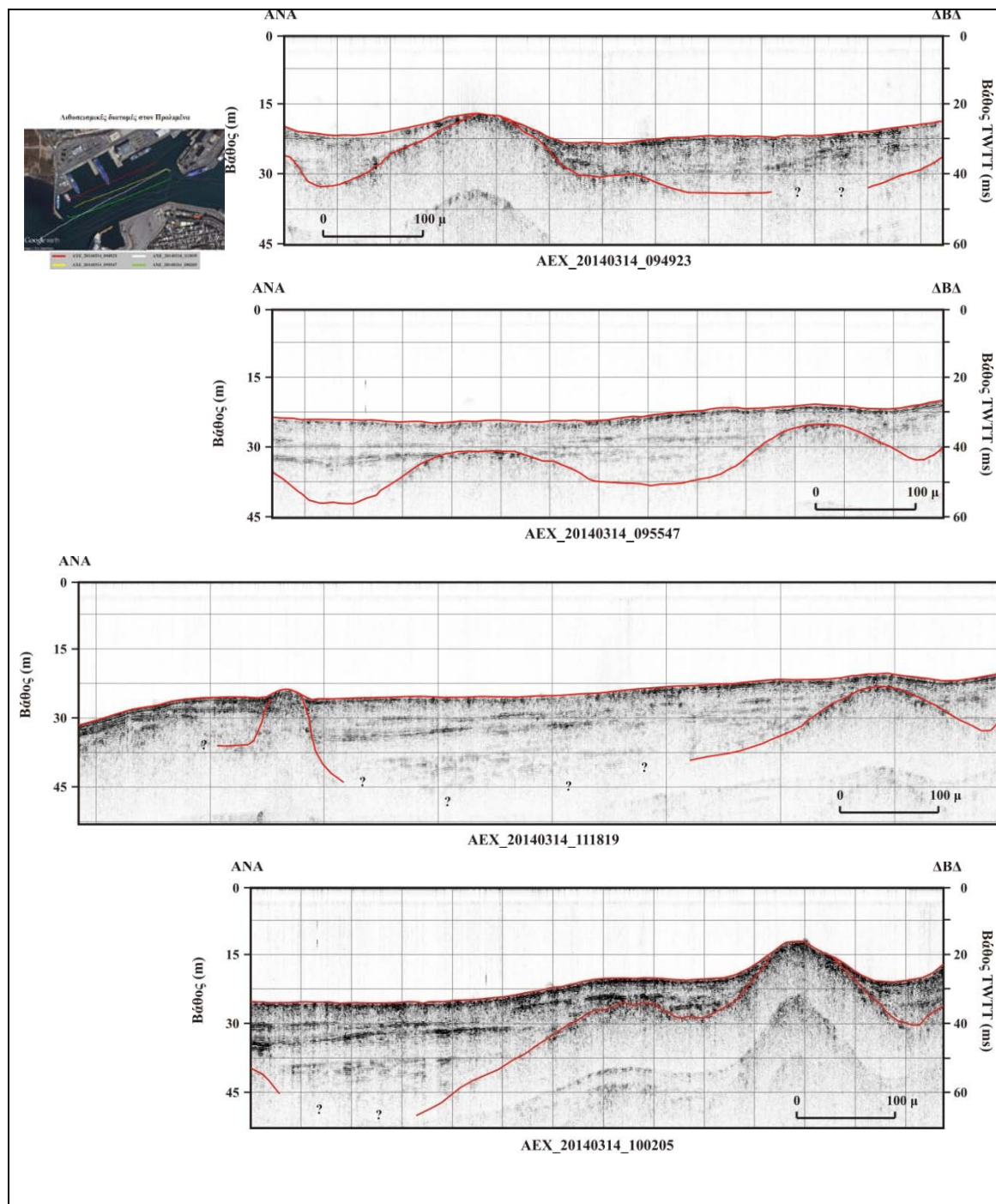
ΘΕΣΗ	S	N	GS %	GT %	Bentix	Οικολογική Ποιότητα
ΟΛΠ14_2	20	57	17.54	82.46	2.70	METPIA

S: αριθμός ειδών, N: αριθμός ατόμων, GS: ποσοστό ευαίσθητων ατόμων, GT: ποσοστό ανθεκτικών ατόμων.

3.2.9 Σεισμικές καταγραφές

Από τη λιθοσεισμική εξέταση του Προλιμένα διαπιστώθηκε ότι το πάχος των χαλαρών ιζημάτων είναι μεταβαλλόμενο (Εικ. 12).

Υπάρχουν δύο περιοχές (συνολικού εμβαδού 23.500 m²) που βρίσκονται κοντά στην Ακτή Ξαβερίου και ειδικότερα έμπροσθεν της Πύλης του Λέοντα όπου ο βυθός είναι βραχώδης ή το χαλαρό ιζηματογενές κάλυμμα έχει πάχος μικρότερο του ενός μέτρου (Εικ. 13). Επίπρόσθετα, βραχώδης πυθμένας διαπιστώθηκε σε μιας μικρής έκτασης (1100 m²) υποθαλάσσια περιοχή πλησίον της Ακτής Βασιλειάδη. Η υπόλοιπη λεκάνη του προλιμένα καλύπτεται από χαλαρά ιζήματα των οποίων το πάχος τους υπερβαίνει το 1 m, ενώ σε ορισμένες θέσεις ξεπερνά τα 15 m.



Εικ. 12 Λιθοσεισμικές τομές με συσκευή Boomer στον Προλιμένα. Ανάμεσα στις κόκκινες γραμμές απεικονίζεται το πάχος των χαλαρών ιζημάτων.



Εικ. 13 Κατανομή του πάχους των χαλαρών ιζημάτων. Οι περιοχές που σιάζονται με γκρί χρώμα υποδηλώνουν πάχος ιζημάτων μεγαλύτερο του 1 m, ενώ οι περιχές με ανοιχτό καστανό δείχνουν πάχος χαλαρών ιζημάτων μικρότερο του 1 m ή επιφανειακές εξάρσεις του σκληρού υποστρώματος.

4. ΥΠΟΘΕΣΗ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ

4.1 Γενική εκτίμηση

Η απόρριψη των βυθοκορημάτων σε ανοιχτή, θαλάσσια περιοχή στον Σαρωνικό Κόλπο δεν συνιστάται, αφού η απόθεσή του θα έχει αρνητικές επιπτώσεις στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του θαλάσσιου αποδέκτη και κατ' επέκταση θα προκαλέσει σημαντική υποβάθμιση του ευρύτερου οικοσυστήματος.

Ωστόσο, η διάθεση (προσωρινή ή μόνιμη) των 70.000 m³ βυθοκορημάτων θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί σε γειτονική περιοχή του προλιμένα του Κεντρικού Λιμένα Πειραιά, εφόσον πληρούνται, κατά τα λοιπά, οι διατάξεις της κείμενης νομοθεσίας.

Η βαθιά λεκάνη του προλιμένα είναι μια κατάλληλη θέση για την υποδοχή των βυθοκορημάτων διότι χαρακτηρίζεται από χαμηλή οικολογική ποιότητα και συνεπώς δεν αναμένεται περαιτέρω υποβάθμιση αυτής λόγω της εναπόθεσης των βυθοκορημάτων. Επιπροσθέτως, τα ιζήματα του προλιμένα διαθέτουν υψηλότερες συγκεντρώσεις ανόργανων (βαρέα μέταλλα) και οργανικών (υδρογονάνθρακες και οργανοχλωριομένες ενώσεις) ρύπων από αυτές των βυθοκορημάτων, με αποτέλεσμα η επικάλυψή τους από τα υλικά εκβάθυνσης δεν θα προκαλέσει αύξηση της ήδη υψηλής βιολογικής επικινδυνότητας.

Η λύση της προσωρινής εναπόθεσης των υλικών εκβάθυνσης σε παρακείμενο χώρο είναι μια διεθνώς αποδεκτή πρακτική, εφόσον (α) τα βυθοκορήματα δεν μπορούν να διατεθούν άμεσα σε μόνιμη θέση απόθεσης και (β) ο προσωρινός χώρος υποδοχής να έχει χαμηλή περιβαλλοντική αξία (EPA Australia, 2001).

Η επιλογή της μόνιμης εναπόθεσης στην προεπιλεγμένη θέση του Προλιμένα είναι επίσης, από περιβαλλοντικής απόψεως, αποδεκτή διότι δεν θα υποβαθμίσει τα γεωμορφολογικά, φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του χώρου.

4.2 Επί μέρους εκτιμήσεις

Σύμφωνα με τις Κατευθυντήριες Γραμμές που εξέδωσε το Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών για την διαχείριση των βυθοκορημάτων στη Μεσόγειο Θάλασσα (UNEP/MED POL 2000) πριν τις εργασίες διάθεσης των υλικών εκβάθυνσης σε θαλάσσιο χώρο απαιτείται έλεγχος των πιθανών επιπτώσεων που θα προκληθούν στον περιβάλλοντα χώρο και το τοπικό οικοσύστημα.

Για αυτό το λόγο εξετάζονται οι ακόλουθες προϋποθέσεις και κριτήρια:

4.2.1 Συμβατότητα φυσικών, χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των βυθοκορημάτων με τα επιφανειακά ιζήματα του χώρου εναπόθεσης

Φυσικά χαρακτηριστικά

Η κοκκομετρική σύσταση των βυθοκορημάτων και των επιφανειακών ιζημάτων στον Προλιμένα είναι παραπλήσια και η απόρριψη των βυθοκορημάτων δεν θα αλλοιώσει τα φυσικά χαρακτηριστικά της περιοχής εναπόθεσης.

Ο προτεινόμενος χώρος προσωρινής διάθεσης των βυθοκορημάτων έχει έκταση περίπου 60000 m² και συνεπώς η ποσότητα των 70000 m³ των υλικών του Αγίου Νικολάου θα διευθετηθεί σε ένα μέσο πάχος 1.2 m.

Επειδή τα βάθη της λεκάνης του Προλιμένα θα μειωθούν, και για να παραμείνει αναλλοίωτη η υποθαλάσσια μορφολογία της περιοχής μέχρι του βάθους των 18 m, προτείνεται η περιοχή υποδοχής των βυθοκορημάτων να περιοριστεί σε βάθη νερού μεγαλύτερα των 20 m.

Το υπάρχον πάχος των χαλαρών ιζημάτων στον Προλιμένα είναι επαρκές (μεγαλύτερο του 1 m) και τα εκσκαπτικά μηχανήματα δεν αναμένεται να συναντήσουν σκληρό υπόβαθρο κατά τη διάρκεια της επανεκσαφής.

Το σχετικά μεγάλο βάθος της περιοχής υποδοχής των βυθοκορημάτων στον Προλιμένα καθώς και η κοίλη μορφολογία του πυθμένα εξασφαλίζει τον φυσικό εγκλωβισμό, την μη αναμόχλευση και την μη δευτερογενή διασπορά των βυθοκορημάτων στις παρακείμενες περιοχές.

Χημικά χαρακτηριστικά

Το περιεχόμενο των αναλυθέντων δειγμάτων σε επικίνδυνα αστικά βάρεα μέταλλα όπως αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο, χαλκό, υδράργυρο, νικέλιο, μόλυβδο και ψευδάργυρο είναι σε υψηλά επίπεδα. Μάλιστα, οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις των εν λόγω μετάλλων είναι ικανές να προκαλέσουν μη αναστρέψιμες βλάβες στις βενθικές βιοκοινωνίες. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του Προλιμένα είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των ιζημάτων του Αγίου Νικολάου.

Οι περιεκτικότητες των αναλυθέντων δειγμάτων τόσο σε αλειφατικούς όσο και σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) υποδεικνύουν μία υψηλού βαθμού ρύπανση από πετρελαιοειδή και προϊόντα πυρολυτικών διαδικασιών. Οι

μετρηθείσες υψηλές συγκεντρώσεις των διμεθυλοναφθαλενίου και καρκινογενούς βενζο(α)πυρενίου καθώς και οι εξαιρετικά μεγάλες τιμές του δείκτη καρκινογενούς τοξικότητας (*TEQ*) σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας (ιδιαίτερα σε αυτές του Προλιμένα) χαρακτηρίζουν το εξετασθέν ιζηματολογικό υλικό ως βιολογικά αρκετά επικίνδυνο.

Οι συγκεντρώσεις των οργανοχλωριωμένων ενώσεων στα ιζήματα των υπό εξέταση περιοχών του Αγίου Νικολάου και Προλιμένα παρουσιάζονται αυξημένες συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες σε πυθμιαία ιζήματα μη ρυπασμένων περιοχών του Σαρωνικό Κόλπου.

Η δοκιμή απελευθέρωσης υδρογονανθράκων από τα ιζήματα του Αγίου Νικολάου έδειξε ότι σε ενδεχόμενη (i) εκσκαφή του πυθμένα έμπροσθεν του υφιστάμενου κρηπιδότοιχου εξυπηρέτησης κρουαζιερόπλοιων περιοχής Αγίου Νικολάου ή (ii) εκφόρτιση των βυθοκορημάτων σε άλλη θαλάσσια περιοχή θα υπάρξει περιορισμένη απελευθέρωση αλειφατικών υδρογονανθράκων αλλά όχι και πυρολυτικών PAH στην υδάτινη στήλη. Ωστόσο, κατά την δεύτερη περίπτωση, οι υψηλές περιεκτικότητες των PAH στο ίζημα μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς συνέπειες στους βενθικούς οργανισμούς.

Αντίστοιχα, η δοκιμή απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων έδειξε ότι στην υδάτινη στήλη θα υπάρξει απελευθέρωση και εμπλουτισμός μετάλλων όπως Pb, Fe, Ni και Zn.

Η βιοδοκιμασία Microtox[®] SPT έδειξε ότι το επιφανειακό ιζηματολογικό υλικό στην περιοχή του Αγίου Νικολάου είναι τοξικό. Σε περίπτωση που αυτό εκφορτιστεί σε άλλη θαλάσσια περιοχή, η πιθανότητα να προκληθούν τοξικά φαινόμενα στους θαλάσσιους οργανισμούς είναι της τάξης του 25-30%.

Από τα ανωτέρω συνάγεται ότι οι εργασίες βυθοκόρησης στην περιοχή μελέτης μπορούν να πραγματοποιηθούν χωρίς τη λήψη προληπτικών μέτρων αφού δεν αναμένεται να προκαλέσουν επιπλέον επιβάρυνση στο ήδη υποβαθμισμένο οικοσύστημα του Λιμένα Πειραιά. Η απελευθέρωση οργανικών ρύπων (κυρίως αλειφατικών υδρογονανθράκων) κατά τη διάρκεια της εκβάθυνσης θα είναι περιορισμένη, ενώ οι πιο επιβλαβείς οργανικές ουσίες, όπως οι πολυακόρεστοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, δεν έχουν την δυνατότητα διαφυγής στην υδάτινη στήλη.

Βιολογικά χαρακτηριστικά

Το ίζημα και στις δύο θέσεις δειγματοληψίας παρουσιάζει τυπικές υποβαθμισμένες βιοκοινότητες, με χαρακτηριστικά που συνηθίζονται να συναντώνται

εντός λιμένων ανάλογης δραστηριότητας με τον Λιμένα του Πειραιά. Η συγκριτικά μεγαλύτερη υποβάθμιση που παρατηρείται στο ιζήμα του Αγίου Νικολάου οφείλεται στην περιφερειακή του θέση εντός του λιμένα, η οποία «συσσωρεύει» περισσότερα ρυπογόνα συστατικά λόγω του σχετικά μικρού της βάθους και της άμεσης επίδρασης που δέχεται από τα σταθμευμένα πλοία. Σε γενικές όμως γραμμές, τα ιζήματα στον Άγιο Νικόλαο και στο Προλιμένα φαίνεται να έχουν αρκετή ομοιότητα (σε ποσοστό 60%) σε δομή βιοκοινότητας, δηλαδή υψηλή αφθονία ανθεκτικών ειδών και κυριαρχία ενός ή δύο ευκαιριακών ειδών. Η σχετική διαφοροποίηση τους οφείλεται κυρίως στην επικράτηση διαφορετικών ειδών. Δηλαδή, έχουμε κυριαρχία των πολύχαιτων *Hilbignereis gracilis* και *Monticellina dorsobranchialis* στον Άγιο Νικόλαο, ενώ στον Προλιμένα επικρατεί με σαφήνεια ο πολύχαιτος *Pseudoleiocardia fauveli*. Παρόλα αυτά και τα 3 είδη πολυχαιτών μοιράζονται κοινά οικολογικά χαρακτηριστικά και συγκεκριμένα επιλογή υποστρώματος με αμμώδη λάσπη και ανθεκτικότητα σε οργανικούς ρύπους ή αστάθεια ιζήματος (Simboura and Nicolaidou 2001). Άλλωστε, οι σχετικές επικρατήσεις ειδών μεταβάλλονται ακόμη και στη ίδια θέση εποχιακά και δεν θεωρείται σημαντική διαφοροποίηση όταν ένα κυρίαρχο είδος αντικαθιστάται από ένα άλλο με όμοια οικολογικά χαρακτηριστικά.

Οι παραπάνω ενδείξεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η απόρριψη βυθοκορημάτων από την περιοχή του Αγίου Νικολάου στον Προλιμένα δε θα προκαλέσει αλλοίωση της βενθικής βιοκοινότητας του χώρου υποδοχής, καθώς τα δύο ιζηματολογικά υποστρώματα, του Αγίου Νικολάου και του Προλιμένα, φιλοξενούν όμοιες βιοκοινότητες. Αναμένεται φυσικά υψηλή θνησιμότητα στο χώρο απόρριψης λόγω της μηχανικής ταφής των οργανισμών, αλλά με βραχυπρόθεσμες επιπτώσεις, καθώς στον Προλιμένα επικρατούν ήδη ευκαιριακά είδη με ικανότητα να αποικήσουν σε σύντομο χρονικό διάστημα το απορριπτόμενο υλικό.

4.2.2 Επίδραση κυματισμού και κυκλοφορία των θαλάσσιων μαζών

Το βάθος νερού που απαιτείται για την μη επαναιώρηση του ιζηματογενούς βυθού λόγω της κυκλοφορίας των σκαφών ποικίλει ανάλογα με το χρόνο πλεύσης, το βύθισμα του πλοίου, το μέγεθος και την ταχύτητα περιστροφής της προπέλας και τα φυσικά χαρακτηριστικά του πυθμιαίου ιζήματος (Clarke et al., 2007). Στη διεθνή βιβλιογραφία (βλπ. ανασκόπηση από Klein, 2007, σελ. 6-7) αναφέρεται ότι το κρίσιμο βάθος νερού κάτω από την προπέλα που απαιτείται για την μη διάβρωση και επαναιώρηση του πυθμιαίου ιζήματος είναι περίπου 2.5 m. Αν υπολογιστεί ότι το βύθισμα των επιβατικών σκαφών που κυκλοφορούν στον λιμένα του Πειραιά δεν

υπερβαίνει τα 9 m, τότε το κρίσιμο βάθος νερού για την μη ανακίνηση των βυθοκορημάτων είναι τα 11.5 m. Επομένως, το ελάχιστο βάθος νερού των 18 m που θα προκύψει μετά την εναπόθεση θεωρείται επαρκές και ασφαλές.

Επίσης το βάθος της περιοχής υποδοχής είναι σαφώς μεγαλύτερο από αυτό του βάθους επίδρασης του κυματισμού (closure depth) που στην ευρύτερη περιοχή του Σαρωνικού δεν είναι μεγαλύτερη των 13.6 m (Koutsomichou et al., 2009), επομένως και σε αυτή την περίπτωση δεν αναμένεται ανακίνηση των βυθοκορημάτων μετά την εναπόθεσή τους.

4.2.3 Θαλάσσιοι βιολογικοί πόροι

Η πιθανή θέση αναπόθεσης στον Προλιμένα δεν είναι περιοχή ωοτοκίας και αναπαραγωγής/ανατροφής των ψαριών, οστρακόδερμων και μαλακίων. Επιπροσθέτως, δεν υπάρχουν οδοί μετανάστευσης των ψαριών ή θαλάσσιων θηλαστικών.

4.2.4 Αλιευτική δραστηριότητα

Καμία επαγγελματική ή ερασιτεχνική αλιευτική δραστηριότητα υπάρχει στον Λιμένα Πειραιώς

4.2.5 Υδατοκαλλιέργειες

Δεν υπάρχουν εγκαταστάσεις στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιώς που δραστηριοποιούνται στον τομέα των υδατοκαλλιεργειών

4.2.6 Περιοχές ιδιαίτερης επιστημονικής, βιολογικής ή οικολογικής σημασίας

Δεν υπάρχουν εντός του Προλιμένα περιοχές με ιδιαίτερη επιστημονικής, βιολογικής ή οικολογικής σημασίας

4.2.7 Μηχανικές χρήσεις του πυθμένα

Δεν υπάρχουν χρήσεις και δραστηριότητες του πυθμένα στη λεκάνη του Προλιμένα που σχετίζονται με δυνητικές ή μόνιμες εργασίες εξορύξης στο βυθό, υποβρύχια καλώδια, εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας

4.2.8 Ναυσιπλοΐα

Λόγω της συνεχούς και ιδιαίτερα αυξημένης κίνησης των πλοίων στον Κεντρικό Λιμένα Πειραιώς θα πρέπει, κατά τη διάρκεια των εργασιών απόρριψης, να διασφαλιστεί η απρόσκοπτη και ομαλή ναυσιπλοΐα. Απαιτείται η έκδοση όλων των νόμιμων αδειών από τις αρμόδιες αρχές.

4.2.9 Στρατιωτικές ζώνες

Ο χώρος απόρριψης δεν πρέπει να βρίσκεται εντός στρατιωτικής ζώνης. Οι πληροφορίες για τις πιθανές θαλάσσιες περιοχές με στρατιωτικό ενδιαφέρον θα πρέπει να αναζητηθούν από τις αρμόδιες Αρχές (π.χ. Γενικό Επιτελείο Ναυτικού, Υδρογραφική Υπηρεσία Π.Ν.).

4.2.10 Περιοχές φυσικού κάλλους ή ιδιαίτερης πολιτιστικής ή ιστορικής σημασίας

Θα πρέπει να αναζητηθούν πληροφορίες και απαραίτητες άδειες από τις αρμόδιες Αρχές (π.χ. Εφορία Εναλίων Αρχαιοτήτων) για την ύπαρξη ή μη στην περιοχή εναπόθεσης ναυαγίων, ενάλιων αρχαιολογικές θέσεις, ή χώρων ιστορικής μνήμης.

5. ΣΥΝΟΨΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η απόρριψη των βυθοκορημάτων που θα προκύψουν από την ολοκλήρωση του έργου στον Άγιο Νικόλαο στη θαλάσσια περιοχή του Σαρωνικού Κόλπου δεν συνιστάται.
- Η προσωρινή ή μόνιμη εναπόθεση των βυθοκορημάτων στα βαθύτερα τμήματα του Προλιμένα (βάθη νερού μεγαλύτερα των 20 m) είναι εφικτή, αφού η ποιότητα των επιφανειακών ιζημάτων της περιοχής είναι υποδεέστερη αυτής των βυθοκορημάτων.
- Οι εργασίες βυθοκόρησης στον Άγιο Νικόλαο και απόρριψης στον Προλιμένα μπορούν να πραγματοποιηθούν χωρίς τη λήψη προληπτικών μέτρων αφού δεν αναμένεται να προκαλέσουν επιπλέον επιβάρυνση στο ήδη υποβαθμισμένο οικοσύστημα του Κεντρικού Λιμένα Πειραιά.
- Η μεταφορά των βυθοκορημάτων από το πεδίο εκβάθυνσης στη θέση προσωρινής ή μόνιμης αποθήκευσης πρέπει να πληροί όλες τις απαραίτητες προϋποθέσεις που τίθενται από τους αρμόδιους φορείς.
- Τα βυθοκορημάτα που θα εναποτεθούν προσωρινά ή μόνιμα στον Προλιμένα δεν αναμένεται να υποβαθμίσουν περιβαλλοντικά την εν λόγω περιοχή αφού η οικολογική ποιότητα είναι ήδη χαμηλή (από Μέτρια έως Ελλιπής).
- Η επαναιώρηση και δευτερογενής διασπορά του ιζηματογενούς υλικού μετά την εναπόθεσή του στον Προλιμένα δεν είναι πιθανή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

- Κατσίκη Β.Α., Αναγνώστου Χ., Γεωργακοπούλου Ε., Ζενέτου Α., Καμπέρη Ε., Καραγεώργης Α. Λαδοπούλου Μ., Ρεϊζοπούλου Σ., Σαμαρά Π., Σύμπορα Ν., Χατζηανέστης Ι., Στρογγυλούδη Ε., Ταξιάρχη Μ. (1996).** Η ποιότητα των υλικών εκβάθυνσης περιοχής του Κεντρικού Λιμένα Πειραιά. Τεχνική Έκθεση για λογαριασμό του Ο.Λ.Π., Ε.Κ.Θ.Ε., Άγ. Κοσμάς, 34 σελ.
- Καψιμάλης Β., Καραγεώργης Α., Χατζηανέστης Ι., Σκληβάγκου Ε., Κατσίκη Β.Α., Δρακοπούλου Π., Παπαγεωργίου Α., Ταξιάρχη Μ., Καμπούρη Γ., Πυργάκη Χ. (2003).** Ποιότητα των Υλικών Εκσκαφής από την Κατασκευή Υπόγειου Σταθμού Αυτοκινήτων στο Χώρο Έμπροσθεν του Εκθεσιακού Κέντρου του Ο.Λ.Π.. Ειδική Περιβαλλοντική Μελέτη, Ε.Κ.Θ.Ε., Ανάβυσσος, 22 σελ.
- Καψιμάλης Β., Χατζηανέστης Ι., Κανελλόπουλος Θ., Μπόστου Φ., Παπαγεωργίου Α., Ταξιάρχη Μ., Καμπούρη Γ., Πυργάκη Χ. (2005).** Ποιότητα των Βυθοκορημάτων του Λιμένα Βόλου, Β. Παγασητικός Κόλπος. Ειδική Περιβαλλοντική Μελέτη, ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., Ανάβυσσος, 17 σελ.
- Καψιμάλης Β., Παναγιωτόπουλος Ι., Χατζηανέστης Ι., Σύμπορα Ν., Κρασακοπούλου Ε., Παπαγεωργίου Α., Ταξιάρχη Μ., Αρβανιτάκης Γ., Ταξιάρχη Μ., Πλακίδη Ε., Πυργάκη Χ. (2010).** Ποιοτικός έλεγχος βυθοκορημάτων που θα προκύψουν από την εγκατάσταση του αγωγού επεξεργασίας και διάθεσης λυμάτων του βιολογικού καθαρισμού του Θριάσιου Πεδίου. Ειδική Μελέτη, ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., Ανάβυσσος, 27 σελ.

Διεθνής

- Abraham G.M.S., Parker R.J. (2008).** Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Estuarine Coastal Shelf Science* 136: 227-238.
- Alvarez-Guerra M., Viguri J.R., Casado-Martínez M.C., DelValls T.Á. (2007).** Sediment quality assessment and dredged material management in Spain: Part II, Analysis of action levels for dredged material management and application to the Bay of Cádiz. *Integrated Environmental Assessment and Management* 3(4): 539-551.
- Azur Environmental (1998).** Microtox Test Manual. Carlsbad, U.S.A.

- Casado-Martinez M.C., Campisi T., Diaz A., Lo Re R., Obispo R., Postma J.F., Riba I., Sneekes A.C., Buceta J.L., Del Valis T.A. (2006).** Interlaboratory assessment of marine bioassays to evaluate the environmental quality of coastal sediments in Spain. II. Bioluminescence inhibition test for rapid sediment toxicity assessment. *Ciencias Marinas* 32(1B): 129-138.
- Christophoridis C., Dedepsidis D. Fytianos K. (2009).** Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece: Assessment using pollution indicators. *Journal of Hazardous Materials* 168: 1082-1091.
- Clarke D., Dickerson C., Reine K., Zappala S., Pinzon R., Gallo J. (2007).** Preliminary Assessment of Sediment Resuspension by Ship Traffic in Newark Bay, New Jersey. 2007 WODA Conference in Lake Buena Vista, Florida, 1155-1172.
- Cotou E., Gremare A., Charles F., Hatzianestis I., Sklivagou E. (2005).** Potential toxicity of resuspended particulate matter and sediments: Environmental samples from the Bay of Banyuls-sur-Mer and Thermaikos Gulf. *Continental Shelf Research* 25: 2521-2532.
- Dahle S., Savinov V., Petrova V., Klungsøyr J., Savinova T., Batova G., Kursheva A. (2006).** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: Concentrations, geographical distribution and sources. *Norwegian Journal of Geology* 86: 41-50.
- Del Valls T.A., Andres A., Belzunce M.J., Buceta J.L., Casado-Martinez M.C., Castro R., Riba I., Viguri J.R, Blasco J. (2004).** Chemical and ecotoxicological guidelines for managing disposal of dredged material. *Trends in Analytical Chemistry* 23: 10-11.
- Environment Canada (2002).** Biological Test Method: Reference Method for Determining the Toxicity of Sediment Using Luminescent Bacteria in a Solid-Phase Test. Report EPS 1/RM/42, Environmental Protection Service, Ottawa.
- EPA 503/8-91/001 (1991).** Evaluation of Dredged Material Proposed for Ocean Disposal Testing Manual. U.S. Environmental Protection Agency/Army Corps of Engineers, 214 pp.
- EPA Australia (2001).** Guidelines for dredging. Best practice environmental management. Environment Protection Authority, Australia, Vitoria, Publication 691 (ISBN 0 7306 7578 5), 110 pp.
- Folk R.L. (1974).** *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill Publ. Co., Austin, Texas.

- Kapsimalis V., Karageorgis A.P., Hatzianestis I., Drakopoulou P. (2006).** Management of dredged materials derived from the area in front of the building of the Piraeus Port Authority, Saronikos Gulf. 8th Panhellenic Symposium of Oceanography and Fisheries, 4-8 June, Thessaloniki, 1: 164-168.
- Kapsimalis V., Panagiotopoulos I., Kanellopoulos T.D., Hatzianestis I., Antoniou P. Anagnostou C. (2010).** A multi-criteria approach for the dumping of dredged material in the Thermaikos Gulf, Northern Greece. *Journal of Environmental Management*, 91: 2455-2465.
- Kapsimalis V., Panagiotopoulos I.P., Hatzianestis I., Kanellopoulos T.D., Tsangaris C., Kaberi E., Kontoyiannis H., Rousakis G., Kyriakidou C., Hatiris G.A. (2013).** A screening procedure for selecting the most suitable dredged material placement site at the sea. The case of the South Euboean Gulf, Greece. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(12): 10049-10072.
- Kingston H.M., Barnes I.L., Brady T.J., Rains T.C., Champ M.A. (1978).** Separation of eight Transition Elements from Alkali and Alkaline Earth Elements in Estuarine and Seawater with Chelating Resin and their Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 50 (14): 2065-2070.
- Klein R. (2007).** The effects of marinas and boating activity upon tidal waterways. Community & Environmental Defense Services, U.S.A., Maryland, 23 pp.
- Koutsomichou, I.; Poulos, S.E.; Evelpidou, N.; Anagnostou C.; Ghionis, G., and Vassilopoulos, A., 2009.** The role of beach rock formations in the evolution of embayed coastal zones of Attica (Greece) in relation to sea level rise. The case of Kalyvia beach zone. *Geografica Fisica Dinamica Quaternaria*, 32, 49–56.
- Morales-Caselles C., Kalman J., Riba I., Del Valls T.A. (2007).** Comparing sediment quality in Spanish littoral areas affected by acute (Prestige, 2002) and chronic (Bay of Algeciras) oil spills. *Environmental Pollution* 146: 233-240.
- Morton J.W. (1977).** Ecological effects of dredging and dredge spoil disposal: A literature review. Technical papers of the U.S. Fish and Wildlife Service. Technical paper 94, 33pp.
- Newel R.C., Seiderer L.J., Hitchcock D.R. (1998).** The impact of dredging works at coastal waters: A review of the sensitivity of disturbance and subsequent recovery of biological resources of the sea bed. *Oceanography and Marine Biology: An annual review* 36: 127-178.

- Panagiotopoulos I., Voulgaris G., Collins M.B. (1997).** The influence of clay on the threshold of movement of fine sandy beds. *Coastal Engineering* 32: 19-43.
- Qiao M., Wang C., Huang S., Wang D., Wang Z. (2006).** Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environment International* 32: 28-33.
- Riley J.P., Taylor D. (1968).** Chelated resins for the concentration of trace elements from seawater and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 40: 479-485.
- Savinov V.M., Savinova T.N., Matishov G.G., Dahle S, Næs K. (2003).** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. *Science of Total Environment* 306: 39-56.
- Simboura N., Nicolaidou A. (2001).** The polychaetes (Annelida, Polychaeta) of Greece. *Monographs on marine sciences* 4, N.C.M.R., Athens.
- UNEP/IOC/IAEA (1992).** Determination of petroleum hydrocarbons in sediments - Reference Methods for Marine Pollution Studies, No 20.
- UNEP/MED POL (2000).** Guidelines for the management of dredged material - MAP Technical Report Series, No 129.
- USEPA (1991).** Guidelines for developmental toxicity risk assessment. *Federal Register* 56(234): 63798-63826.
- Verardo D.J., Froelich P.N., McIntyre A. (1990).** Determinations of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 Analyzer. *Deep-Sea Research* 37: 157-165.
- Violintzis C., Arditoglou A., Voutsas D. (2009).** Elemental composition of suspended particulate matter and sediments in the coastal environment of Thermaikos Bay, Greece: Delineating the impact of inland waters and wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* 166: 1250-1260.
- Widianarko B., Verweij R.A., Van Gestel C.A.M., Van Straalen N.M. (2000).** Spatial distribution of trace metals in sediments from urban streams of Semarang, Central Java, Indonesia. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 46: 95-100.
- Wilber D.H., Clarke, D., Rees, S.I. (2007).** Responses of benthic macroinvertebrates to thin-layer disposal of dredged material in Mississippi Sound, U.S.A. *Marine Pollution Bulletin* 54: 42-52.

Ο Επιστημονικός Υπεύθυνος του Ερευνητικού Έργου

Βασίλειος ΚΑΨΙΜΑΛΗΣ

Κύριος Ερευνητής

Δρ Θαλάσσιας Γεωλογίας - Ιζηματολογίας



ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ

**Ανάλυση και χαρακτηρισμός ιζημάτων και νερών στη
λιμενική περιοχή αρμοδιότητας ΟΛΠ ΑΕ**

Αθήνα
Φεβρουάριος
2018

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1.	Εισαγωγή.....	3
2.	Δειγματοληψία.....	4
3.	Χημική ανάλυση και χαρακτηρισμός ιζημάτων.....	12
3.1	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιζημάτων.....	12
3.1.1	Χημική ανάλυση βυθοκορημάτων.....	12
3.1.2	Ορυκτολογική ανάλυση ιζημάτων.....	14
3.1.3	Θερμοσταθμική ανάλυση των ιζημάτων.....	18
3.1.4	Μέτρηση οργανικού φορτίου και οργανικών ενώσεων των ιζημάτων.....	21
3.1.5	Κοκκομετρική ανάλυση.....	24
3.2	Δοκιμές εκπλυσιμότητας σύμφωνα με την οδηγία 2003/33/ΕΚ.....	28
3.2.1	Προβλεπόμενες δοκιμές από την οδηγία 2003/33/ΕΚ.....	28
3.2.2	Αποτελέσματα δοκιμών εκπλυσιμότητας.....	30
4.	Φυσικοχημικές αναλύσεις θαλασσινού νερού.....	33
4.1	Μεθοδολογίες και αποτελέσματα.....	33
5.	Συμπεράσματα.....	35
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι-Πρωτόκολλο Δειγματοληψίας.....	39
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ-Έκθεση Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας ΕΚΠΑ.....	45



ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ

Ανάλυση και χαρακτηρισμός ιζημάτων και νερών στη λιμενική περιοχή αρμοδιότητας ΟΛΠ ΑΕ

1. Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της ανάθεσης της ΟΛΠ ΑΕ στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας (ΑΑΧ) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, οι ομότιμοι καθηγητές Αγγελική Μουτσάτσου και Σταμάτης Τσίμας, καθώς και ο Αναπλ. Καθηγητής Κ. Κορδάτος ανέλαβαν την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό ιζημάτων και νερών στην λιμενική περιοχή αρμοδιότητας ΟΛΠ ΑΕ και ειδικότερα στην περιοχή του εμπορικού λιμένα του ΟΛΠ στο Ν. Ικόνιο, όπου προσωρινά είχαν -προ έτους- εναποτεθεί τα βυθοκορήματα από τα έργα εκβάθυνσης του επιβατικού σταθμού Αγίου Νικολάου του λιμένα Πειραιώς. Στόχος των αναλύσεων και του χαρακτηρισμού είναι η διερεύνηση και τεκμηρίωση αν με την προσωρινή αυτή απόθεση, επήλθε ή όχι περαιτέρω θαλάσσια ρύπανση, στην ευρύτερη περιοχή.

Ειδικότερα το Εργαστήριο ΑΑΧ ανέλαβε να πραγματοποιήσει:

- i) Δειγματοληψία πέντε (5) ιζημάτων πυθμένα (δύο θέσεις X 2 δείγματα σε διαφορετικά βάθη και σε μία τρίτη θέση (1) δείγμα) από την περιοχή προσωρινής απόθεσης των βυθοκορημάτων του Α. Νικολάου, μέσα στην ΒΔ λιμενολεκάνη του προβλήτα ΙΙΙ της ΣΕΠ ΑΕ, καθώς και έξι (6) δειγμάτων θαλασσινού νερού (τρεις θέσεις X δύο βάθη). Για την δειγματοληψία συντάχθηκε σχετικό πρωτόκολλο που επισυνάπτεται στο Παράρτημα 1 και αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα της παρούσας Τεχνικής Έκθεσης.
- ii) Κατάλληλες χημικές, ορυκτολογικές και κοκκομετρικές αναλύσεις, όπως επίσης έλεγχο της θερμικής συμπεριφοράς των υλικών, που συμβάλλουν στο χαρακτηρισμό των βυθοκορημάτων, σύμφωνα με το παράρτημα ΙΙΙ του Ν. 4042/2012.
- iii) Σειρά δοκιμών εκπλυσιμότητας με βάση την Οδηγία 2003/33/ΕΚ.
- iv) Σύνταξη της παρούσας Τεχνικής Έκθεσης αξιολόγησης των αποτελεσμάτων.

Για την ολοκλήρωση του Έργου συντάχθηκε Ερευνητικό πρόγραμμα στο οποίο, εκτός από τους ως άνω καθηγητές του ΕΜΠ, συμμετείχαν:

- ομάδα μελών ΕΔΙΠ του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών
- ii) εξειδικευμένοι διδάκτορες του Εργαστηρίου ΑΑΧ
- εξωτερικοί συνεργάτες καθώς και
- iv) το Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του ΕΚΠΑ.

Προς τούτο στις 30/10/2017 οι ομ. καθηγητές Σ. Τσίμας και Α. Μουτσάτσου καθώς και η διδάκτωρ Α. Ντζιούνη από πλευράς ΕΜΠ, μαζί με εκπροσώπους της ΟΛΠ ΑΕ, της ΔΙΠΑ, του Β' Λιμενικού Τμήματος Κερατσινίου, της DomosFeron και της ΤΕΚΑΛ ΑΕ, όπως με λεπτομέρειες αναφέρονται στην παράγραφο 2 και στο Παράρτημα Ι, μετά από προηγούμενη διεξοδική συζήτηση, καθόρισαν τα σημεία λήψης τόσο των υποθαλάσσιων ιζημάτων από την περιοχή της προσωρινής εναπόθεσης, όσο και του θαλασσινού νερού από την ευρύτερη θαλάσσια περιοχή. Προετοίμασαν επίσης το σχέδιο και το πρωτόκολλο δειγματοληψίας, όπως προβλέπεται στο EN 14899/2005 και στη συνέχεια πραγματοποίησαν τη σχετική δειγματοληψία του συνόλου των δειγμάτων (ιζημάτων και νερού), όπως αναγράφεται με λεπτομέρειες στην παράγραφο 2 της παρούσας Τεχνικής Έκθεσης, καθώς και στο συνημμένο πρωτόκολλο δειγματοληψίας.

Στην Τεχνική Έκθεση που ακολουθεί, παρατίθενται:

- Σχέδιο και πρωτόκολλο της δειγματοληψίας (§ 2) (επισυνάπτεται σχετικό Παράρτημα στο τέλος).
 - ο Χημικές αναλύσεις και ο χαρακτηρισμός ιζημάτων (§ 3).
 - ο Μελέτη και αξιολόγηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, ώστε να είναι δυνατή η κατηγοριοποίηση σύμφωνα με τις διατάξεις του Ν.4042/2012 (§ 3.1)
 - ο Δοκιμές εκπλυσιμότητας των ιζημάτων (§ 3.2).
- Χημικές αναλύσεις θαλασσινού νερού (§ 4).
- Τελικά συμπεράσματα (§ 5).

2. Δειγματοληψία

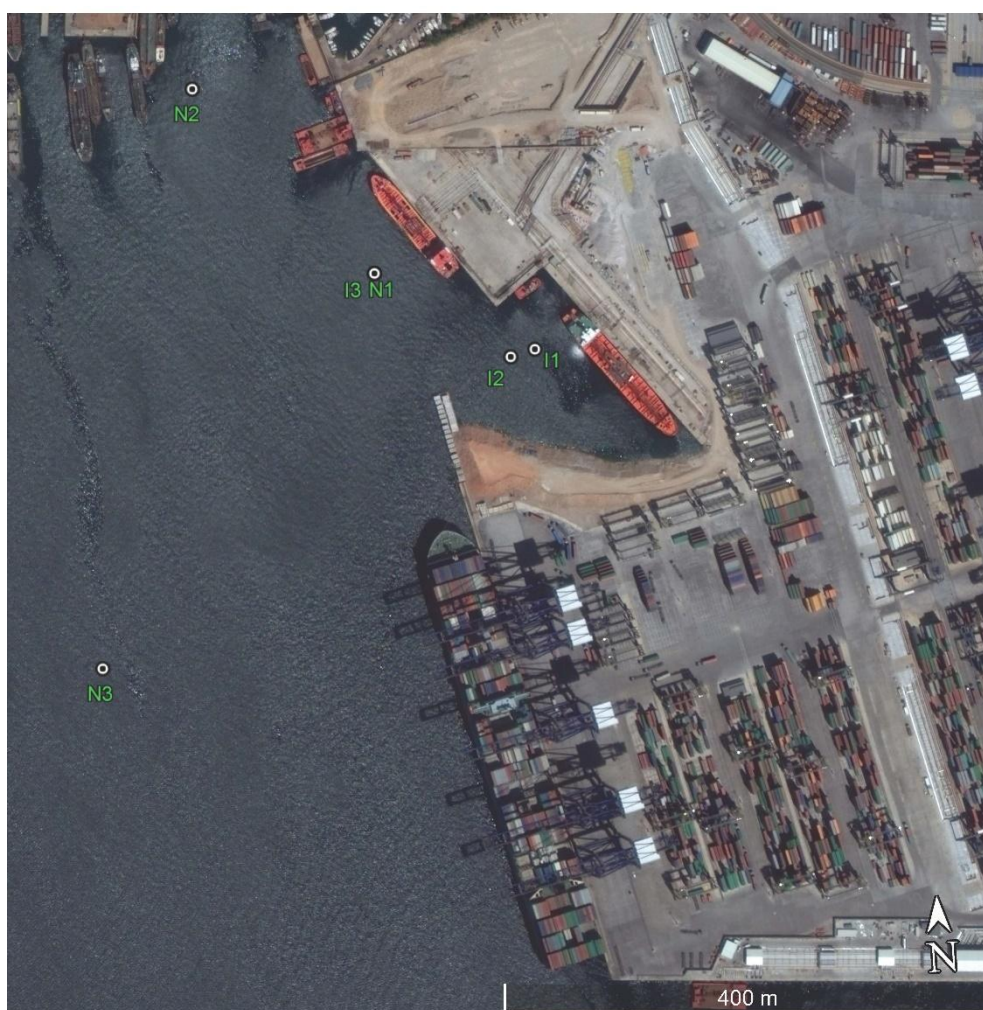
Οι λεπτομέρειες της δειγματοληψίας, με βάση τα προβλεπόμενα στο EN 14899/2005, καθορίστηκαν σε προκαταρκτική συνάντηση που είχαν στις 30 Οκτωβρίου 2017, πριν τη δειγματοληψία οι κ.κ.:

1. Κ. Παππός και Χ. Κοντογιώργη, εκ μέρους της ΟΛΠ ΑΕ.
2. Σ. Τσίμας, Α. Μουτσάτσου ομ. Καθηγτές. και Α. Ντζιούνη διδάκτωρ ΕΜΠ, εκ μέρους του ΕΑΑΧ.
3. Α. Δούμα, εκ μέρους της ΔΙΠΑ.
4. Χ. Βαχλιώτης εκ μέρους της DomosFeron (διαχειριστής και σχεδιαστής έργων ΟΛΠ ΑΕ)
5. Γ. Ραμιώτης, εκ μέρους του Β' Λιμενικού Τμήματος Κερατσινίου.
6. Α. Πάνας, Η. Ψαλτάκου, Κ. Μπακαλός και Χ. Σπανέλης εκ μέρους της αναδόχου εταιρίας ΤΕΚΑΛ ΑΕ

Οι ως άνω, μετά από διεξοδική συζήτηση για την επιλογή των πλέον αντιπροσωπευτικών και τεχνικώς εφικτών σημείων λήψης: ι) υποθαλάσσιων δειγμάτων ιζημάτων από την περιοχή προσωρινής απόθεσης των εν θέματι βυθοκορημάτων και ιι) θαλασσινού νερού από την ευρύτερη θαλάσσια περιοχή,

προετοίμασαν σχέδιο και στη συνέχεια συνυπέγραψαν το πρωτόκολλο δειγματοληψίας του Παραρτήματος Ι.

Η ευρύτερη περιοχή της δειγματοληψίας παρουσιάζεται στην εικόνα 1, όπου και σημειώνονται τόσο η περιοχή της ΒΔ προσωρινής απόθεσης των ιζημάτων του Αγίου Νικολάου (περιοχή Ι, λιμενολεκάνη του προβλήτα ΙΙΙ,), όσο και η περίξ περιοχή του λιμένα όπου και λήφθηκαν τα δείγματα του νερού (περιοχή Ν). Στα ειδικότερα σχήματα 1 και 2 σημειώνονται με μεγαλύτερη μεγέθυνση οι ακριβείς θέσεις δειγματοληψίας ιζημάτων και νερού αντίστοιχα.



Εικόνα 1. Ευρύτερη περιοχή δειγματοληψίας ιζημάτων και νερού

Στην εικόνα 2 που ακολουθεί, εμφανίζονται οι θέσεις δειγματοληψίας των παλαιών επτά (7) δειγμάτων Π1 – Π7 από την αντίστοιχη δειγματοληψία και μελέτη του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας / ΕΜΠ που πραγματοποιήθηκε το 2015. Η περιοχή αυτή είναι η ίδια με τις εγκαταστάσεις που εμφανίζονται στην προηγούμενη εικόνα 1, ακριβώς νότια της λιμενολεκάνης, που λήφθηκαν τα δείγματα Π1 και Π2.

Με βάση το σχέδιο, αντικείμενο της δειγματοληψίας των ιζημάτων ήταν η λήψη δείγματος σε βάθος έως 3m κάτω του πυθμένα και ο διαχωρισμός του συνολικού δείγματος σε δύο επιμέρους τμήματα (υποδείγματα):

ΕΛΑΧ-ΕΜΠ ΕΚΘΕΣΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΝΕΡΩΝ ΣΤΗ ΛΙΜΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ
ΑΡΜΟΔΙΟΤΗΤΑΣ ΟΛΠ ΑΕ

(α) σε αυτά που αντιστοιχούν στην προσωρινή απόθεση (εκτιμώμενα στα πρώτα 1,5m βάθους – με βάση την αποτεθείσα ποσότητα και την επιφάνεια απόθεσης) και

(β) σε αυτά που αντιστοιχούν στο βαθύτερο μέρος του πυθμένα και αντιπροσωπεύουν τα προϋπάρχοντα ιζήματα του πυθμένα του προβλήτα ΙΙΙ.



Εικόνα 2. Θέσεις δειγματοληψίας δυτικής προβλήτας Ν. Ικονίου (2015)

Για την αποφυγή ανάμιξης και την ευχερέστερη διάκριση των δύο στοιβάδων αποφεύχθηκε η χρήση της αρπάγης από γερανό και προκρίθηκε η έμπηξη σωλήνα, μέσω ιδιοκατασκευής (Εικόνα 3) στο προβλεφθέν βάθος με δύτες.

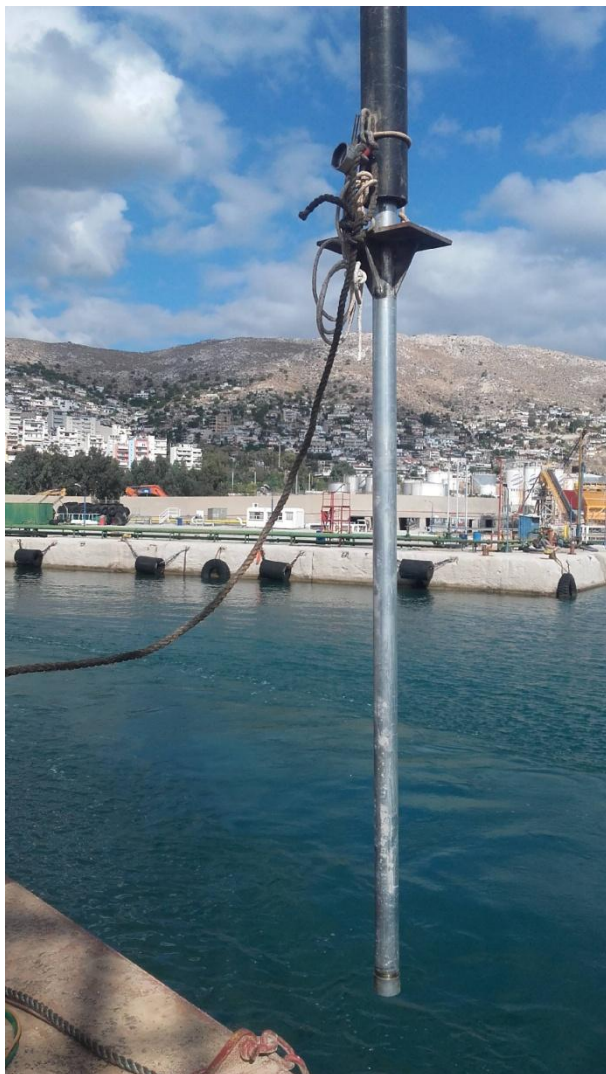
Για την καλύτερη σχεδίαση του σωλήνα και την αποτελεσματικότερη λήψη υποθαλάσσιου υλικού προηγήθηκαν δύο επισκέψεις του Σ. Τσίμα, όπου και πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικές λήψεις.

Για την διευκόλυνση του έργου των δυτών και την καλύτερη λήψη δείγματος τόσο την ημέρα της δειγματοληψίας, όσο και τις δύο προηγηθείσες, δεν πραγματοποιήθηκαν στον ευρύτερο χώρο, οι χωματουργικές εργασίες σταδιακής πλήρωσης της θαλάσσιας λεκάνης, στην οποία και είχαν προσωρινά αποτεθεί τα βυθοκορήματα του Αγ. Νικολάου, μέχρι την τελική τους τοποθέτηση/εγκιβωτισμό μέσα στα caissons του δυτικού μετώπου του κρηπιδότοιχου.

Αποφασίσθηκε η λήψη δειγμάτων ιζημάτων (I) σε τρεις (3) θέσεις, {(I1 και I2) εντός της λεκάνης της προσωρινής απόθεσης και (I3) αμέσως εκτός της λεκάνης

αυτής}. Για τις δύο πρώτες θέσεις, όπως προαναφέρθηκε, το βυθοκόρημα διαιρέθηκε σε δύο μέρη **α** και **β**, που αντιστοιχούν σε διαφορετικά βάθη κάτω του πυθμένα. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δύο δειγμάτων μεταξύ των, καθώς και με προϋπάρχοντα αποτελέσματα (από 9/2015) σε πολύ κοντινή περιοχή, συμβάλει στην ασφαλή αξιολόγηση και εκτίμηση για την τυχόν περαιτέρω ή μη, ρύπανση του θαλάσσιου χώρου.

Οι ακριβείς συντεταγμένες και τα βάθη των θέσεων δειγματοληψίας αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα 1 και παρουσιάζονται στο σχήμα 1, ενώ στην εικόνα 4 παρουσιάζεται το βυθοκόρημα (ίζημα) όπως συλλέχθηκε στον σωλήνα.



Εικόνα 3. Ιδιοκατασκευή σωλήνα για δειγματοληψία ιζημάτων.

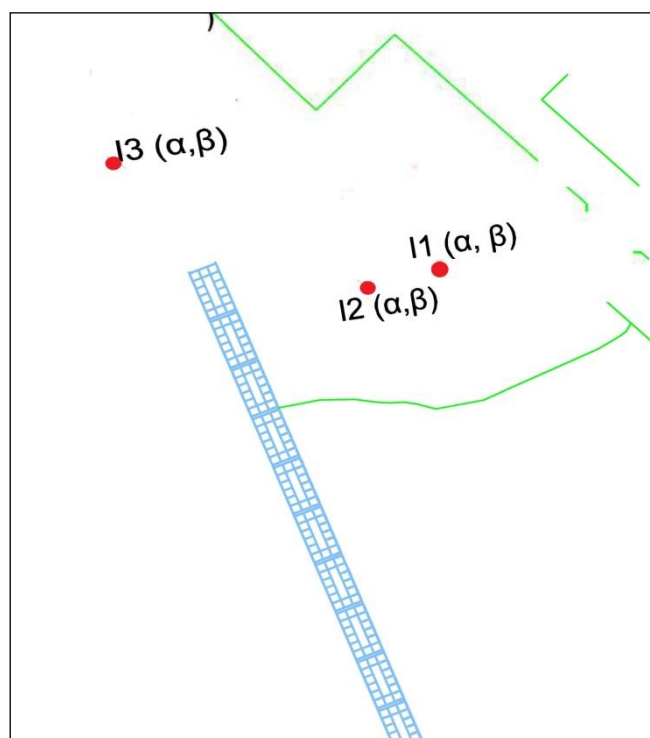
Πίνακας 1. Συντεταγμένες των θέσεων δειγματοληψίας ιζημάτων

Κωδικός δείγματος	N	E	Βάθος έως τον πυθμένα	Βάθος κάτω του πυθμένα
I1 α	37°57'27.9''	23°34'49,9''	21,8	1,2
I1 β	37°57'27.9''	23°34'49,9''	21,8	0,6
I2 α	37°57'27.7''	23°34'49,1''	24,25	1,3

I2 β	37°57'27.7''	23°34'49,1''	24,25	0,95
I3	37°57'30,1''	23°34'44,7''	23,5	2,5



Εικόνα 4. Τα βυθοκορήματα (ιζήματα) όπως συλλέγονται στο σωλήνα και αποτίθενται στο γερανό επάνω σε φύλλο nylon



Σχήμα 1. Γενική διάταξη των θέσεων δειγματοληψίας ιζημάτων

Επίσης με βάση το πρόγραμμα της δειγματοληψίας, αντικείμενο της δειγματοληψίας νερού ήταν η σύγκριση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων νερού, τόσο

μεταξύ των διαφόρων θέσεων στην γειτνιάζουσα περιοχή με αυτή της λεκάνης προσωρινής απόθεσης, όσο και με παλαιότερες μετρήσεις, τις οποίες έχει διενεργήσει η ΟΛΠ ΑΕ, με στόχο την τεκμηρίωση, ότι δεν επήλθε περαιτέρω θαλάσσια ρύπανση στην ευρύτερη περιοχή, λόγω της προσωρινής απόθεσης.

Επελέγησαν οι θέσεις N1, N2, N3 καθώς και 2 βάθη λήψης δειγμάτων:

(α) εγγύς της επιφανείας, σε βάθη 0 έως 1m και

(β) στα 5 έως 6 m βάθους.

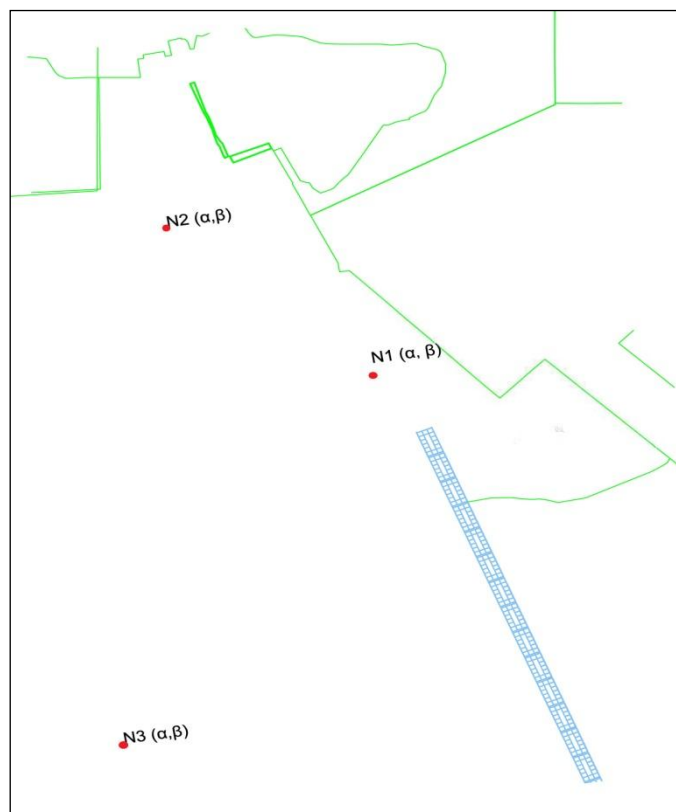
Η θέση N1 επελέγη να είναι η ίδια με τη θέση I3, αμέσως εκτός της λεκάνης προσωρινής απόθεσης. Για την δειγματοληψία ακολουθήθηκε η Οδηγία του ΚΕΕΛΠΝΟ (ΘΑΛ2/2014) με χρήση δειγματολήπτη τύπου «κλειστού σωλήνα» (εικόνα 5). Οι συντεταγμένες των θέσεων, το βάθος λήψης κάθε δείγματος αναγράφονται στον πίνακα 2 και παρουσιάζονται στο σχήμα 2.



Εικόνα 5. Δειγματολήπτης τύπου κλειστού σωλήνα

Πίνακας 2. Συντεταγμένες των θέσεων δειγματοληψίας θαλασσινού νερού

Κωδικός δείγματος	N	E	Βάθος λήψης δείγματος
N1 α	37°57'30.1''	23°34'44.7''	1,0
N1 β	37°57'30.1''	23°34'44.7''	5,5
N2 α	37°57'35.3''	23°34'39,1''	1,0
N2 β	37°57'20.2''	23°34'78.2''	5,5
N3 α	37°57'30,1''	23°34'44,7''	1,0
N3 β	37°57'30,1''	23°34'44,7''	5,5



Σχήμα 2. Γενική διάταξη των θέσεων δειγματοληψίας θαλάσσιου νερού

Από το στερεό υλικό των ιζημάτων, σε κάθε περίπτωση λήφθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα βάρους περίπου 10kg, η οποία τοποθετήθηκε σε ειδική πλαστική σακούλα, σφραγίστηκε και επισημάνθηκε κατάλληλα.

Τα δείγματα του νερού, μετά την λήψη τους μεταγγίστηκαν σε ειδικούς προβλεπόμενους, ανάλογα με την ανάλυση, περιέκτες (τρεις για κάθε δείγμα, με την αντίστοιχη επισήμανση) και τοποθετήθηκαν σε ειδικά φορητά ψυγεία με παγοκυψέλες για τη μεταφορά τους στο Εργαστήριο. Οι πλαστικές σακούλες και τα ψυγεία μεταφέρθηκαν στο ΕΑΑΧ/ΕΜΠ με μέριμνα των εκπροσώπων του.

Στα δείγματα των ιζημάτων πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο ΑΑΧ διεργασίες τεταρτομερισμού, που αναφέρονται σε σταδιακή υποδιαίρεση του υλικού μέχρι το τελικό δείγμα από τα αρχικά 10Kg να προκύψει το 1kg που απαιτείται για όλες τις δοκιμές.

Με τον ίδιο τρόπο λήφθηκαν αντιπροσωπευτικά επιμέρους δείγματα, για τον προσδιορισμό της υγρασίας και παραλαβή ξηρού δείγματος για κοκκομετρική ανάλυση, για την πραγματοποίηση των προβλεπόμενων τεστ εκπλυσιμότητας και χαρακτηρισμού.

Επισημαίνεται τέλος ότι για κάθε μία από τις θέσεις δειγματοληψίας των ιζημάτων φυλάσσεται στο Εργαστήριο, επιμέρους ποσότητα τόσο ξηρού υλικού, όσο και στην ύφυγρη κατάσταση, όπως ελήφθη.

3. Χημική ανάλυση και χαρακτηρισμός ιζημάτων

3.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιζημάτων

Το γκρίζο χρώμα των δειγμάτων είναι ενδεικτικό της οξειδωτικής κατάστασης του ιζήματος (και κατ' επέκταση της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό, σε ενώσεις στοιχείων, όπως ο σίδηρος και το μαγγάνιο) και του βάθους της δειγματοληψίας. Η μελέτη των βυθοκορημάτων οδηγεί στην εκτίμηση του ρυπαντικού φορτίου και της δυνατότητας περαιτέρω ρύπανσης εφόσον μετακινηθεί σε άλλο χώρο.

Για μία κατά το δυνατόν πιο ολιστική αντιμετώπιση του θέματος, μετά τη ξήρανση των δύο δειγμάτων, ακολούθησαν χημική ανάλυση, μέτρηση του οργανικού φορτίου, ορυκτολογική και κοκκομετρική ανάλυση, καθώς και μελέτη θερμικής συμπεριφοράς των υλικών.

Βασικός στόχος ήταν να προσαρμοσθούν σε υλικά όπως τα βυθοκορήματα, κατάλληλες μεθοδολογίες, οι οποίες να οδηγήσουν στην εκτίμηση, κατά πόσο αυτά τα υλικά διαθέτουν ιδιότητες, που μπορεί να τα καταστήσουν επικίνδυνα, όπως ορίζει ο Ν. 4042/2012.

Η ποιοτική ανάλυση των δύο δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο Φθορισμού ακτίνων Χ (XRF, SPECTRO XEPOS, η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό X Lab Pro και τη χρήση της μεθόδου Turboquant), ο δε ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων περιελάμβανε τη χώνευση και διαλυτοποίηση των δειγμάτων σύμφωνα με ASTM E 886 – 94, § 1 – 10, ASTM D 3682 – 96, § 8.3 και τη μέτρησή τους με ICP-MS (Thermo μοντέλο Icap Qc) και με AAS (Varian, μοντέλο AA240FS).

Η ορυκτολογική ανάλυση έγινε με τη μέθοδο της Περίθλασης ακτίνων Χ (XRD, Bruker D8 Advance system with Cu-anode), η δε μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς έγινε σε ατμόσφαιρα O₂ (TG, Mettler TGA/SDTA851e).

Προκειμένου να ορισθεί και το κλάσμα <250μm, το οποίο και περιλαμβάνει το εισπνεύσιμο και το καταπόσιμο, σύμφωνα με τη νομοθεσία για την αέρια ρύπανση, έγινε ανάλυση αυτού του κλάσματος με Περίθλαση Laser (Malvern Mastersizer Micro Ver. 2.19).

Για τη μέτρηση του συνολικού ποσού του οργανικού φορτίου (TOC) έγινε σύγκριση και των τριών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη, ήτοι από τη Θερμοσταθμική (TG) κατά την οποία στους 380-550 °C καταγράφεται η καύση του οργανικού μέρους, από τη σταθμική σε χωνευτήριο και θέρμανση στους 550 °C και με αναλυτή οργανικού άνθρακα (TOC, Analyzer Shimadzu)

3.1.1 Χημική ανάλυση βυθοκορημάτων

Από τον Πίνακα 3 συνάγεται ότι τα υλικά προσομοιάζουν με τη σύσταση δολομιτωμένου ασβεστόλιθου, όπως επιβεβαιώνεται και από την απώλεια πύρωσης και τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, με την παρουσία επίσης αργιλικών ενώσεων και μικρή περιεκτικότητα σε οξείδια του σιδήρου. Η περιεκτικότητα σε βαρέα και τοξικά μέταλλα είναι της τάξης των ppm (mg/kg) και η επικινδυνότητά τους μετριέται είτε από τα test εκπλυσιμότητας σε ό,τι αφορά τη διάθεσή τους, όταν έρχονται σε επαφή με άλλες ουσίες είτε και από την κοκκομετρία του υλικού σε ό,τι αφορά την εισπνοή τους και κατάποσή τους, όπως αναφέρονται και εξετάζονται παρακάτω.

Συγκριτικά, τα δείγματα δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές, όσον αφορά στη χημική τους σύσταση. Παρατηρείται σημαντική ποσότητα MgCO₃, ενώ ιδιαίτερα

χαμηλή είναι αυτή του αργιλίου και του σιδήρου. Η ακρίβεια των ποσοτικών μετρήσεων των στοιχείων εξαρτάται από τη μέθοδο (AAS, ICP-AES, ICP-MS) που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε στοιχείο και δεν υπερβαίνει σε καμία περίπτωση το 5% του μετρούμενου.

Πίνακας 3. Χημική ανάλυση δειγμάτων

Οξείδια/Στοιχεία	Όνομα δείγματος					Παλαιά δείγματα
	I1α	I1β	I2α	I2β	I3	
Na ₂ O (%)	2,05	2,43	2,24	2,49	2,63	1,14-1,77
MgO (%)	2,43	4,38	3,15	3,94	3,53	2,24-3,73
Al ₂ O ₃ (%)	6,69	4,75	2,26	2,61	2,55	1,98-7,71
SiO ₂ (%)	14,20	14,44	11,67	12,50	12,39	11,03-25,24
P ₂ O ₅ (%)	0,09	0,11	0,05	0,05	0,10	0,05-0,12
SO ₃ (%)	0,22	0,59	0,80	0,89	1,28	0,61-2,22
K ₂ O (%)	0,95	0,72	0,42	0,44	0,57	0,34-1,31
CaO (%)	35,90	35,61	42,67	40,27	39,86	26,36-38,39
TiO ₂ (%)	0,35	0,28	0,17	0,19	0,22	0,09-0,39
MnO (%)	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01-0,05
Fe ₂ O ₃ (%)	3,55	2,02	1,41	1,41	1,45	0,96-3,69
LoI	32,65	35,13	35,13	34,41	35,96	30,03-39,00
V (mg/kg)	103	62	48	60	67	49-104
Cr (mg/kg)	424	333	305	225	336	77-480
Co (mg/kg)	3,05	4,80	2,10	2,09	3,00	<12
Ni (mg/kg)	190	107,6	38,5	37,2	71,4	30-232
Cu (mg/kg)	51,00	46,3	13,6	10,3	42,7	13-137
Zn (mg/kg)	151,7	109,3	101,8	50,9	131,5	38-677
As (mg/kg)	17,3	13,7	12,2	9,0	22,0	23-37
Se (mg/kg)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Br (mg/kg)	41,7	60,5	36,7	32,4	76,6	
Rb (mg/kg)	24,7	21,9	13,1	15,7	18,0	13-60
Sr (mg/kg)	303	809,1	1457	1338	1950	719-2505
Zr (%)	0,50	0,49	0,51	0,49	0,52	26-92mg/kg
Nb (mg/kg)	<6,8	n/d	<7,4	<7,3	<6,9	
Mo (mg/kg)	<2,0	<2,0	<2,00	<2,00	<2,00	
Cd (mg/kg)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Sn (mg/kg)	<4,5	<4,5	<4,5	<4,5	<4,5	
Sb (mg/kg)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
I (mg/kg)	<12	39	14,9	19,8	37,7	
Ba (mg/kg)	117	55	56	30	101	0-141
Hg (mg/kg)	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	
Pb (mg/kg)	56,0	41,4	3,9	7,0	91,0	42-210
Th (mg/kg)	4,5	5,3	3,1	5,5	3,1	

n/d = non detected

Στόχος της παράθεσης όλων των χημικών αναλύσεων, όπως και των παλαιότερων που είχαν ληφθεί από την περιοχή του Ν. Ικονίου (εικόνα 2), είναι να γίνει σύγκριση και εντοπισμός διαφορών ως προς τα βασικά στοιχεία, τα βαρέα και τοξικά μέταλλα στις δύο ζώνες (α και β), ώστε να δοθεί μία πρώτη εικόνα της πιθανής ρύπανσης. Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα β δείχνουν της ίδιας τάξης τιμές, που δεν υπακούουν όμως σε κάποιο ποσοστό μείωσης.

Παρατηρείται επομένως ότι, παρόλη την αναμόχλευση του υλικού που έγινε τόσο κατά τη φάση της προσωρινής εναπόθεσης, όσο και την τελευταία περίοδο της πλήρωσης των caissons με υλικό από τον πυθμένα της λεκάνης, δεν υπάρχει μία διαφοροποίηση που να οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μεταφέρθηκαν ρύποι από την προσωρινή εναπόθεση στα κατώτερα στρώματα του πυθμένα.

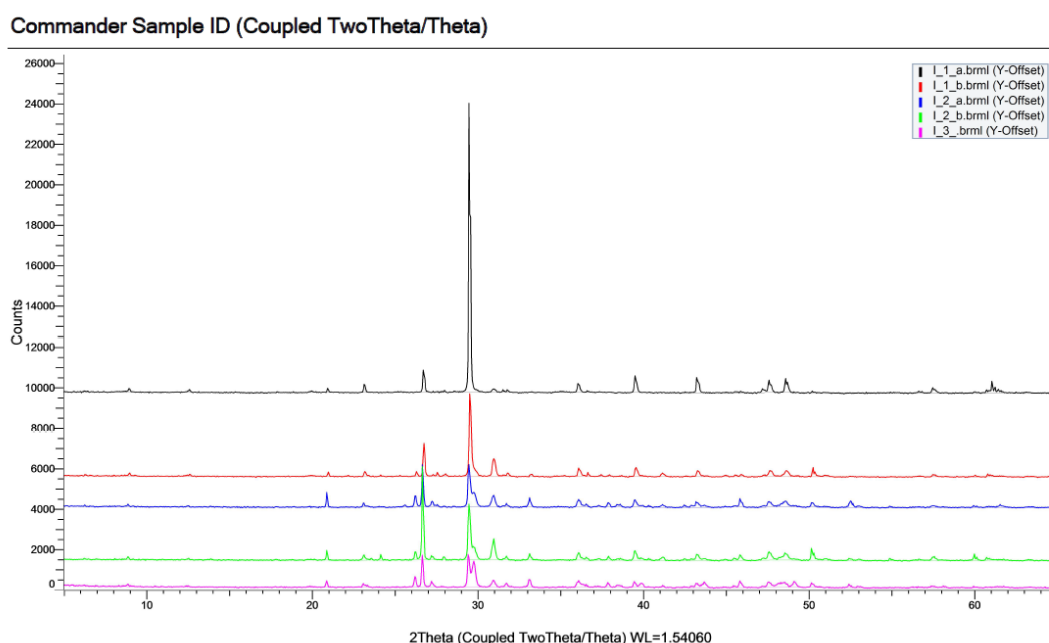
Η θέση 1 συγκρινόμενη με τη θέση 2, κατά κανόνα παρουσιάζει λίγο μεγαλύτερες τιμές στην πλειονότητα των χημικών παραμέτρων, ενώ προσομοιάζουν τα I2 και I3. Αξιοσημείωτη είναι και η εικόνα του δείγματος στη θέση I3 που όπως θα δειχθεί στη συνέχεια, έχει και τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανικές ενώσεις και, καίτοι ομοιάζει αρκετά με τα παλαιά δείγματα, δέχεται επιδράσεις και από τα ελλιμενισμένα ή παραπλέοντα πλοία.

Σε ότι αφορά στη σύγκριση με τα παλαιά δείγματα Ικονίου, οι περιεκτικότητες των χημικών στοιχείων των νέων δειγμάτων είναι παραπλήσιες και εντός της περιοχής διακύμανσης των επτά παλαιότερων δειγμάτων.

Απαραίτητη κρίθηκε για την περαιτέρω εξέταση και η ορυκτολογική μελέτη των υλικών, ώστε να καθορισθούν πλήρως οι κρυσταλλικές φάσεις και οι ενώσεις των στοιχείων, προκειμένου να εκτιμηθεί η διαβρωτικότητα, η ευαισθητοποιητικότητα και η πιθανή τοξικότητα, των υλικών.

3.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση ιζημάτων

Με την Περίθλαση ακτίνων X (XRD) καταγράφεται η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που μπορούν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο αυτή, είναι συνήθως >1%, αν και με τους πλέον εξελιγμένους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης, λόγω του μικρού τους θορύβου, ανιχνεύονται συγκεντρώσεις της τάξης του 0,1%, ανάλογα με το δείγμα. Επίσης είναι δυνατή και η ποσοτικοποίηση της κρυσταλλικής φάσης (μέθοδος Rietveld) και ο περαιτέρω υπολογισμός της άμορφης δομής των υλικών.



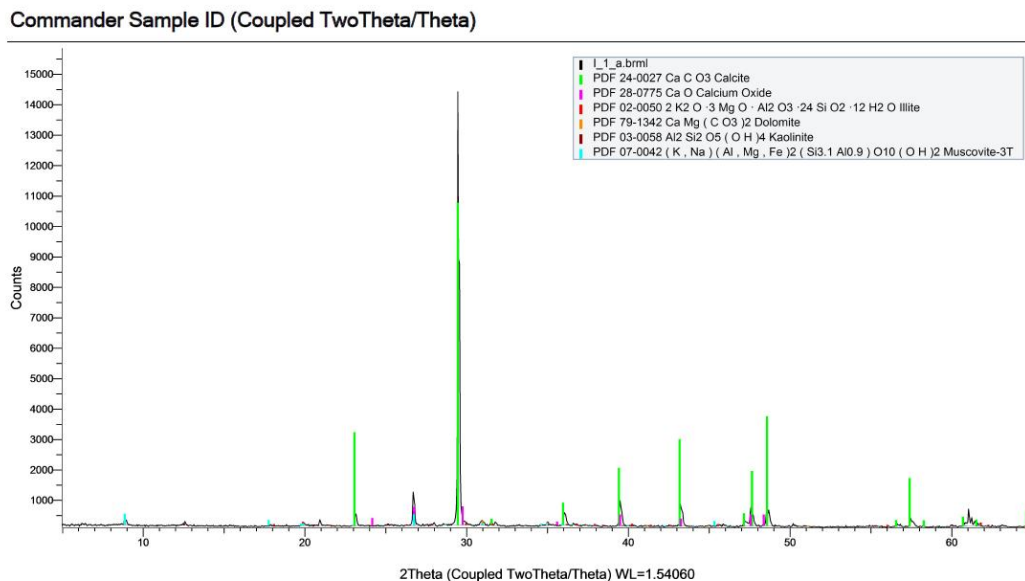
Σχήμα 3. Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα ορυκτολογικής ανάλυσης των

ΕΛΑΧ-ΕΜΠ ΕΚΘΕΣΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΝΕΡΩΝ ΣΤΗ ΛΙΜΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ
ΑΡΜΟΔΙΟΤΗΤΑΣ ΟΛΠ ΑΕ

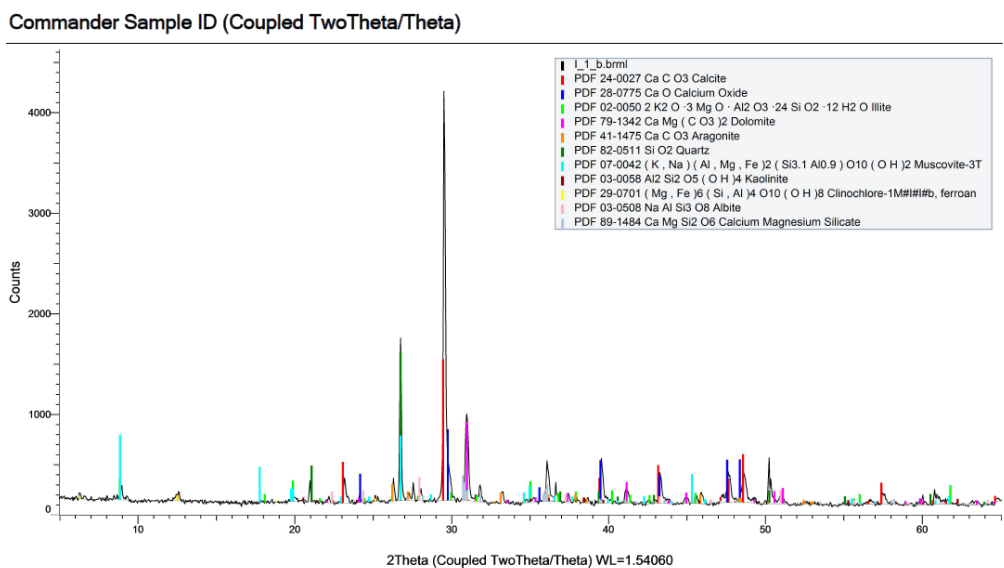
πέντε (5) βυθοκορημάτων

Στο σχήμα 3 δίδονται συγκριτικά τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων αρχίζοντας από I1α στην κορυφή και συνεχίζοντας στα I1β, I2α, I2β και I3.

Το σύνολο των αναμενόμενων κύριων ορυκτολογικών φάσεων υπάρχει σε όλα τα δείγματα, όπως φαίνεται και από την ταύτιση των ίδιων κορυφών σε όλα τα δείγματα. Η απουσία χαλαζία I1α σχετίζεται με το αυξημένο ποσοστό ιλύος του δείγματος αυτού γεγονός που επιβεβαιώνει, όπως θα φανεί και στα σχόλια της κοκκομετρίας ότι η θέση αυτή συγκριτικά με τη θέση 2, έχει υποστεί την μικρότερη αναμόχλευση. Αναλυτικότερα εξετάζονται ξεχωριστά (σχήματα 4 - 8) τα δείγματα, ώστε να καθοριστούν οι κρυσταλλικές ενώσεις που τα αποτελούν.

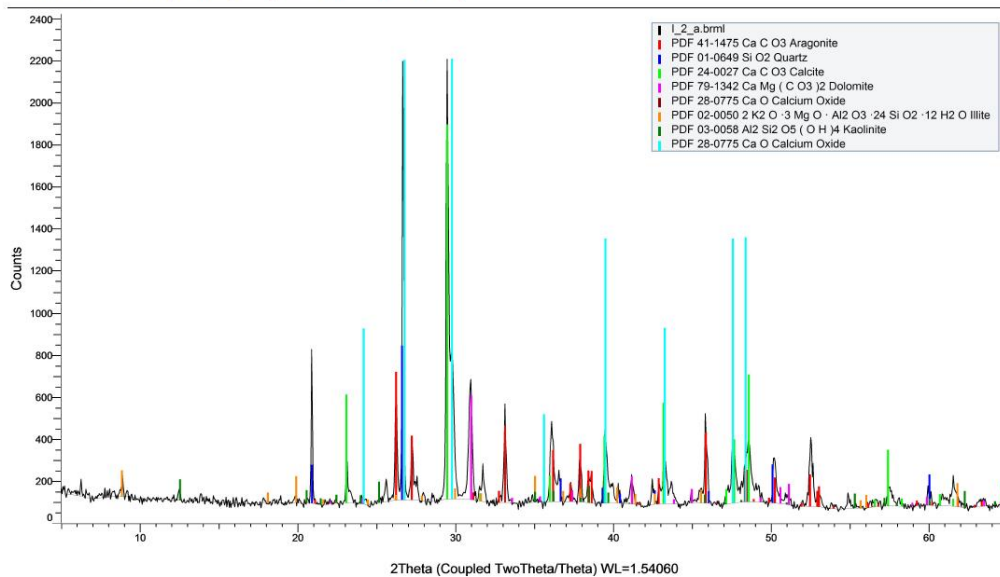


Σχήμα 4. Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος I1α



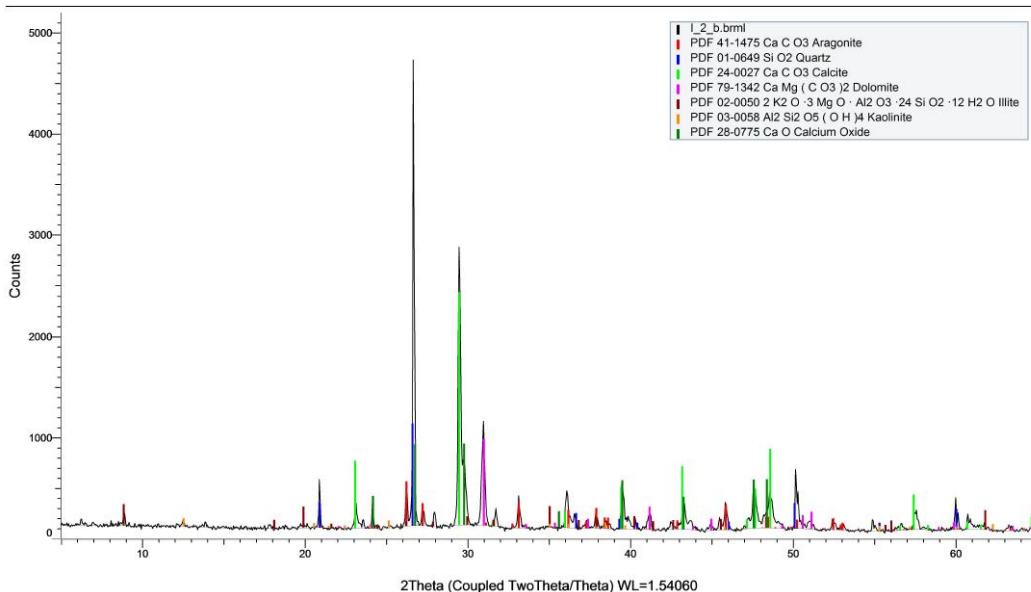
Σχήμα 5. Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος Ι1β

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

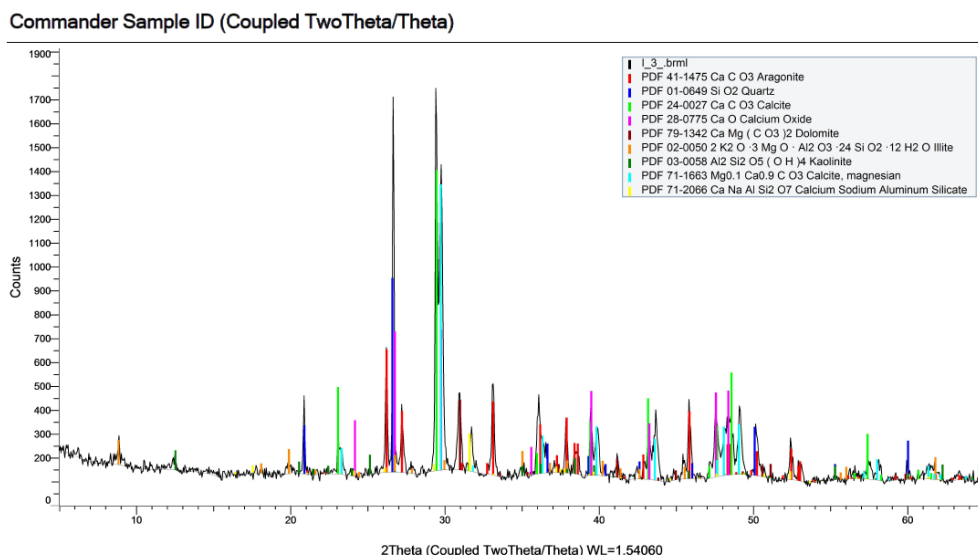


Σχήμα 6. Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος Ι2α

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Σχήμα 7. Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος Ι2β



Σχήμα 8. Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος I3

Πίνακας 4. Ορυκτολογικές φάσεις δειγμάτων

Ορυκτολογική φάση	Δείγμα					
	I1α	I1β	I2α	I2β	I3	παλαιά
CaCO ₃ (calcite)	+	+	+	+	+	+
CaO	+	+	+	+	+	+
2K ₂ O·3MgO·Al ₂ O ₃ ·24SiO ₂ ·12H ₂ O (illite)	+	+	+	+	+	+
CaMg(CO ₃) ₂ (dolomite)	+	+	+	+	+	+
SiO ₂ (quartz)	-	+	+	+	+	+
CaCO ₃ (aragonite)		+	+	+	+	+
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (kaolinite)	+	+	+	+	+	+
K _{0,17} Mg ₂ Al _{4,17} Si _{4,83} O ₁₈ (cordierite)						+
NaAlSi ₃ O ₈ (albite)		+				+
(K,Na) ₆ (Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3,1} Al _{0,9})O ₁₀ (OH) ₂ (muscovite)	+	+				+
Ca ₂ Al ₃ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH) (clinozoisite)						+
(Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ (clinochloro-1M#I#b, ferroan)		+				+
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ·4H ₂ O (gismondine)						+
CaNaAlSi ₂ O ₇					+	+
Mg _{0,1} Ca _{0,9} CO ₃ (calcite, magnesian)		+			+	+
CaSiO ₃						+
CaMgSi ₂ O ₆						+

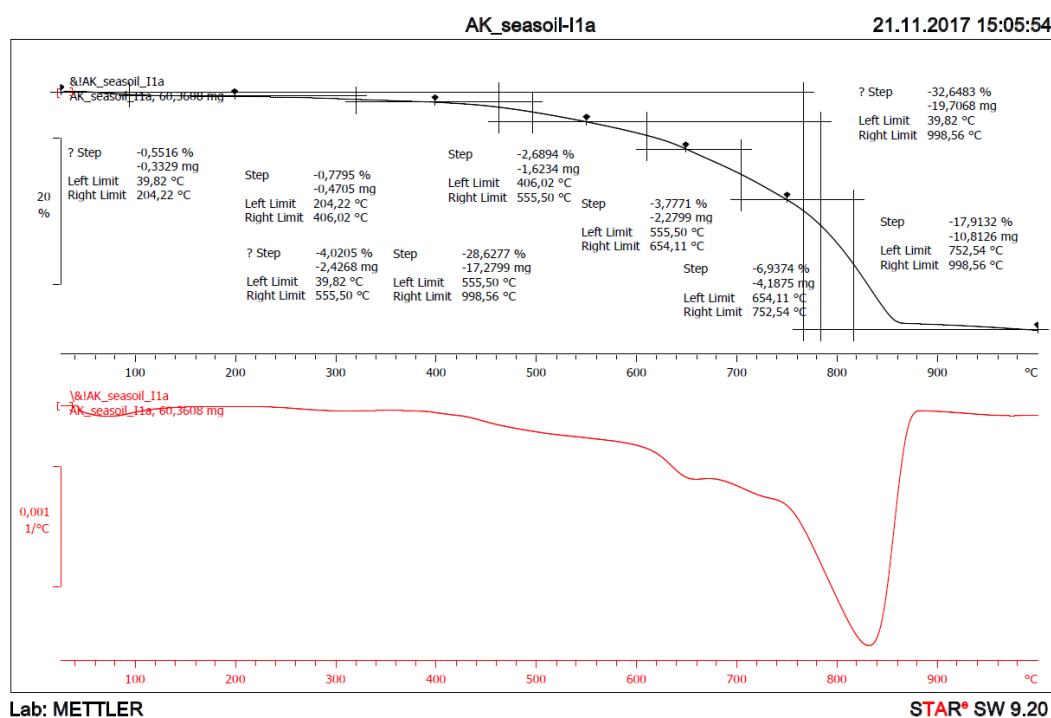
Σε όλα τα δείγματα, οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις είναι: ασβεστίτης, αραγωνίτης και χαλαζίας. (πίνακας 4). Ως δευτερεύουσες κρυσταλλικές φάσεις εμφανίζονται τα ορυκτά: ιλλίτης, καολινίτης, κορδιερίτης, αλβίτης, μοσχοβίτης και άλλα ασβεστο-πυριτικά και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Όλες οι προαναφερόμενες φάσεις είναι κοινές φάσεις όλων των βυθοκορημάτων τόσο στον ελλαδικό θαλάσσιο χώρο όσο και στην ευρύτερη περιοχή του Αιγαίου όπως αναφέρονται και στην βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα των ακτινοδιαγραμμάτων επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα του φθορισμού ακτίνων X που αναφέρθηκαν και παραπάνω.

Όπως είναι εμφανές και στον συγκριτικό πίνακα 4 δεν παρουσιάζονται διαφορές και ως προς τα παλαιά δείγματα του Ν. Ικονίου.

3.1.3 Θερμοσταθμική ανάλυση των ιζημάτων

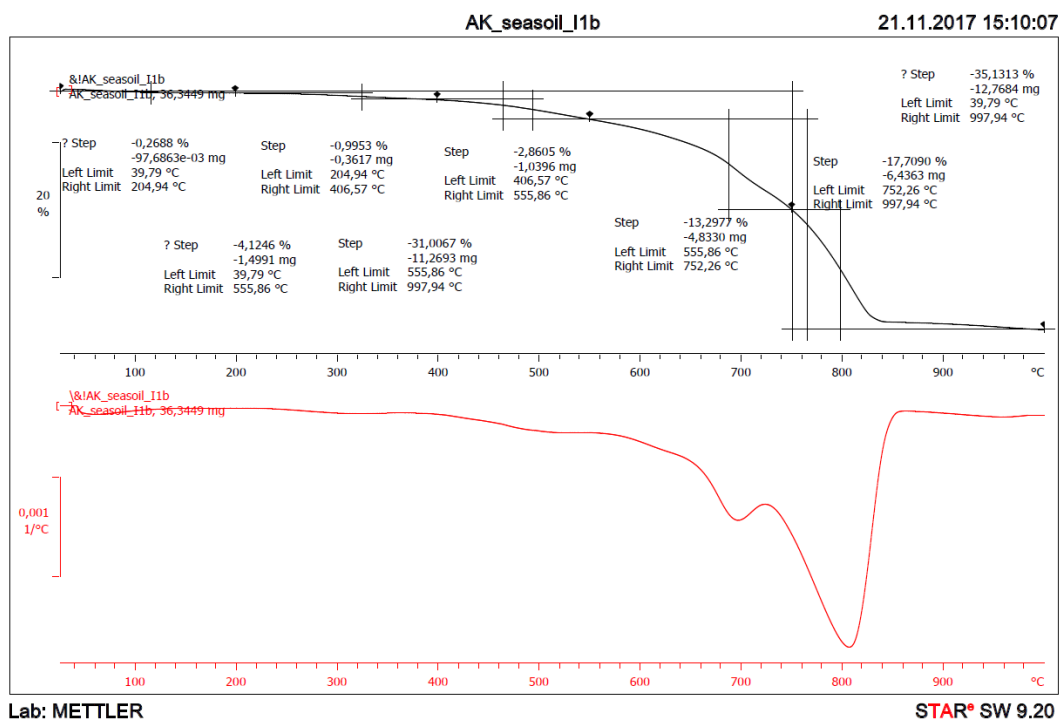
Η θερμοσταθμική ανάλυση δίδει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για φυσικές και χημικές μεταβολές που περιλαμβάνουν ενδόθερμες ή εξώθερμες διαδικασίες με παρουσία αερίου. Στη συγκεκριμένη ανάλυση η θέρμανση των δειγμάτων έγινε από τους 25°C μέχρι τους 1000°C, παρουσία οξυγόνου, ώστε να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των υλικών με τη μεταβολή των φάσεων της σε οξειδωτικότητα και την παραγωγή αερίων και νέων ενώσεων σε περίπτωση έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες και να γίνει δυνατή η συσχέτιση με τον νόμο 4042/2012 περί επικινδυνότητας των υλικών.

Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης σε συνδυασμό με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα 9 έως και 13, ενώ στον πίνακα 5 παρουσιάζονται οι απώλειες μάζας των δύο δειγμάτων σε χαρακτηριστικές θερμοκρασιακές περιοχές, οι οποίες και ορίζουν τις ενώσεις από τις οποίες προήλθαν. Στο σχήμα 14 δίδονται συγκριτικά όλα τα θερμογραφήματα των δειγμάτων όπου παρατηρείται και σχετικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε δολομίτη, ενώ στον πίνακα που ακολουθεί δίδεται και το οργανικό φορτίο που προκύπτει από το διάγραμμα.

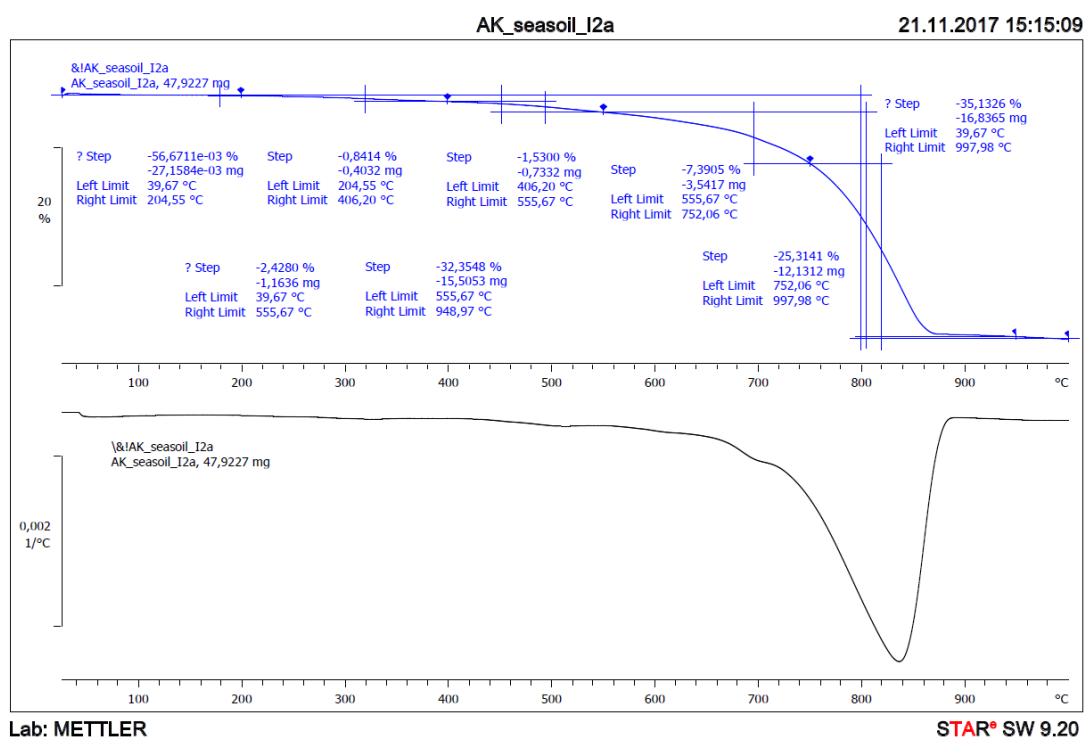


Σχήμα 9. Θερμοδιάγραμμα του δείγματος Ι1α

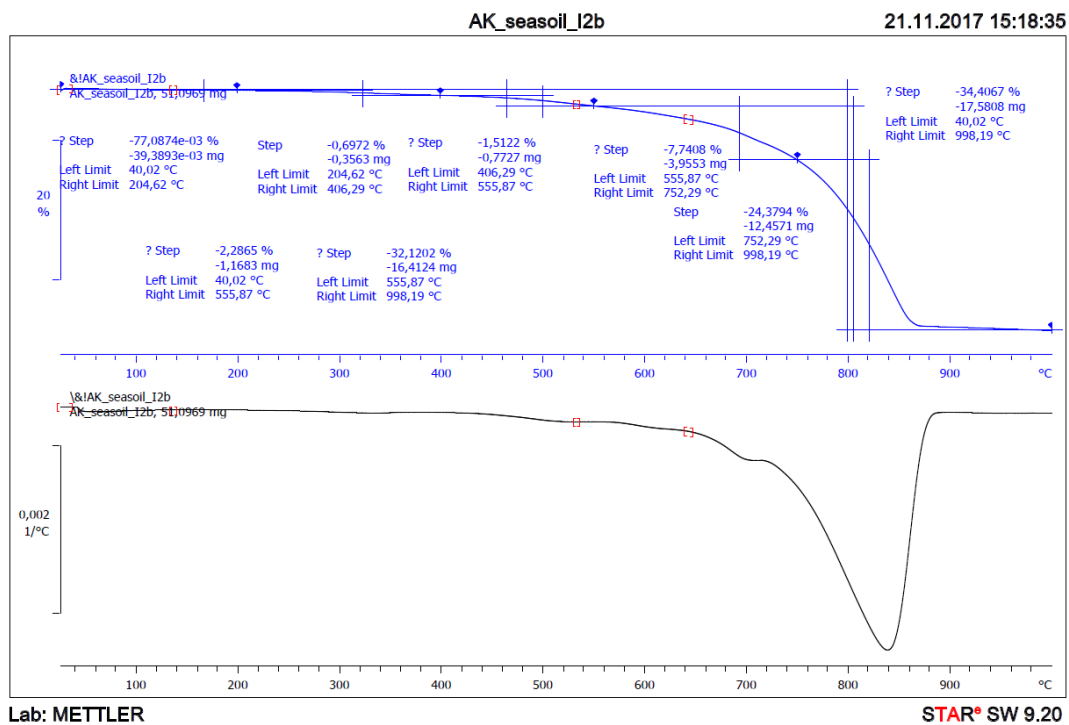
ΕΛΛΑΣ-ΕΜΠ ΕΚΘΕΣΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΝΕΡΩΝ ΣΤΗ ΛΙΜΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ
ΑΡΜΟΔΙΟΤΗΤΑΣ ΟΛΠ ΑΕ



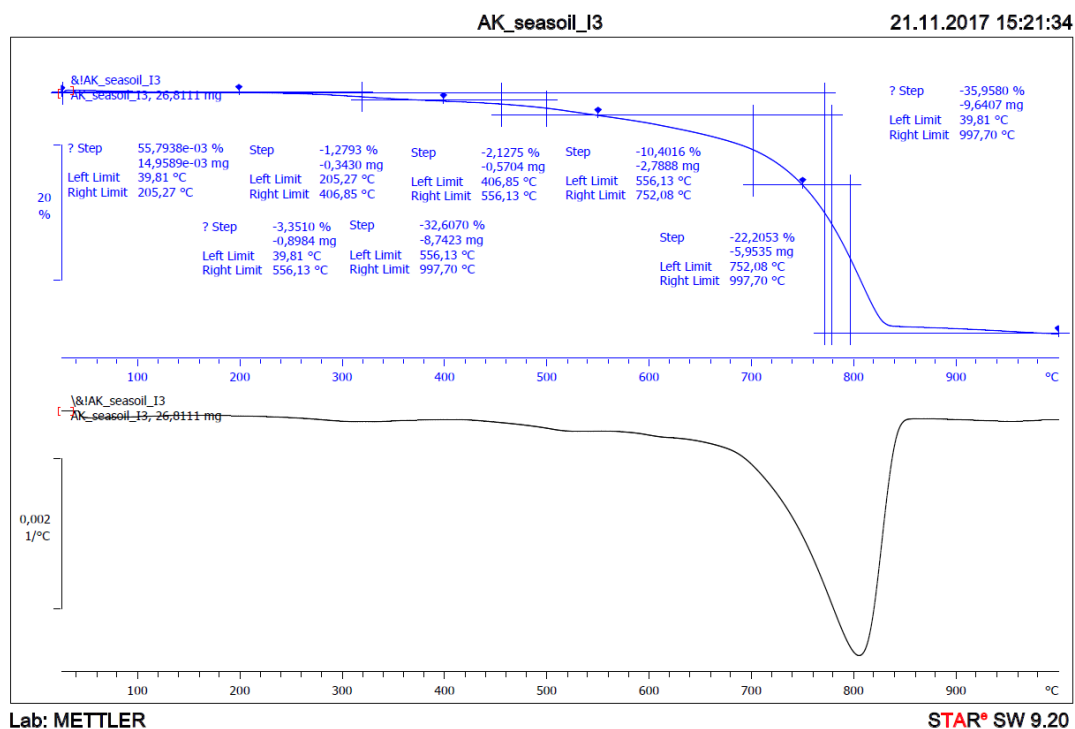
Σχήμα 10. Θερμοδιάγραμμα του I1β



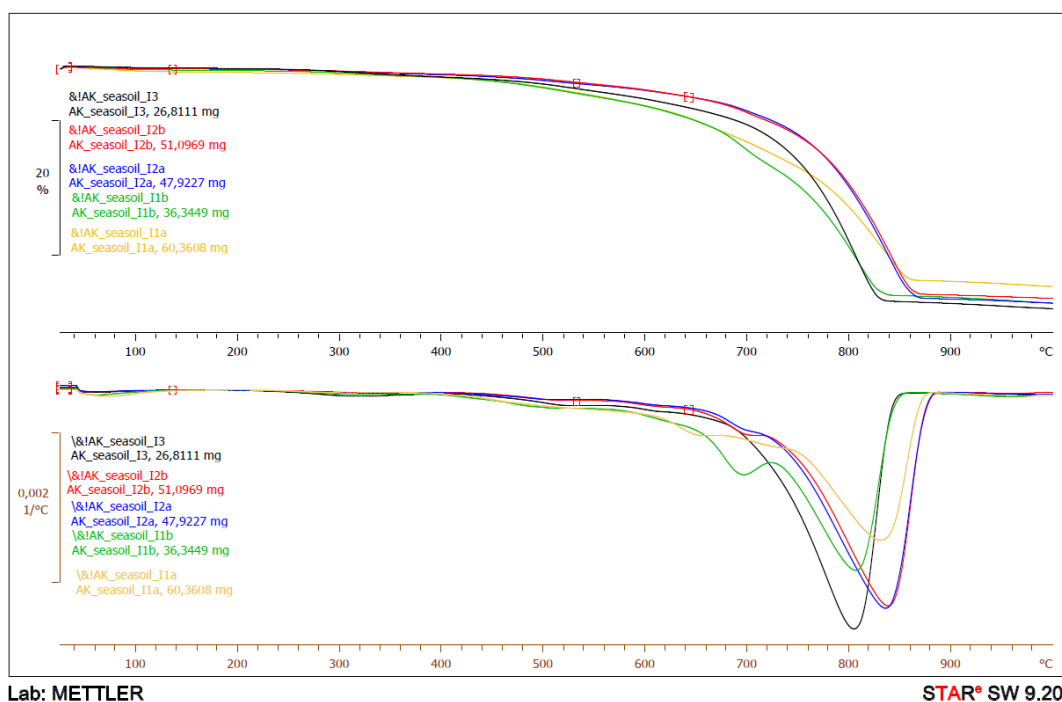
Σχήμα 11. Θερμοδιάγραμμα του I2a



Σχήμα 12. Θερμοδιάγραμμα του I2β



Σχήμα 13. Θερμοδιάγραμμα του I3



Σχήμα 14. Θερμοδιάγραμμα συγκριτικό όλων των ιζημάτων

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικές απώλειες μάζας σύμφωνα με την θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων

Απώλεια Μάζας (%)	Δείγμα					
	I1a	I1b	I2a	I2b	I3	Παλαιά
25-180 °C	0,55	0,27	0,057	0,077	0,056	0,81-1,99
25-550 °C	4,02	4,12	2,43	2,29	3,35	3,33-7,50
25-1000 °C	32,65	35,13	35,13	34,41	35,96	30,0-39,0
Οργανικό Φορτίο (380- 550 °C)	2,69	2,86	1,53	1,51	2,13	

Είναι επίσης φανερό ότι από τους 600°C αρχίζει η διάσπαση των ανθρακικών αλάτων, τόσο του μαγνησίου όσο και του ασβεστίου, όπως επιβεβαιώνεται από την ορυκτολογική και χημική ανάλυση.

3.1.4 Μέτρηση οργανικού φορτίου και οργανικών ενώσεων των ιζημάτων

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) γίνεται και με τις τρεις μεθοδολογίες, TG, θέρμανση στους 550 °C και με αναλυτή άνθρακα (TOC, Analyzer Shimadzu)

Στον πίνακα 6 που ακολουθεί δίδονται και οι τρεις τιμές για τα δείγματα

Πίνακας 6. Συγκριτικός πίνακας μεθόδων μέτρησης ολικού άνθρακα

Θερμοκρασιακή περιοχή	I1α	I1β	I2α	I2β	I3	Παλαιά Δείγματα
350-480 °C	2,69	2,86	1,53	1,51	2,13	2,3-4,00
Θέρμανση στους 550 °C	2,87	2,94	2,05	2,15	2,35	
TOC analyzer	2,40	2,70	1,65	1,67	2,05	

Ο προσδιορισμός των οργανικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αεριοχρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μαζών (GC/MS). (παράρτημα 2). Τα αποτελέσματα δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 7. Αποτελέσματα ιζημάτων σε κ-αλκάνια $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

κ- Αλκάνια $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$					
	Δείγματα				
Ένωση	I1α	I1β	I2α	I2β	I3
C12	0,97	0,84	0,95	0,96	2,00
C14	0,69	0,62	0,64	0,67	1,39
C16	0,33	0,29	0,25	0,28	0,72
C18	0,44	0,34	0,35	0,35	0,68
C20	0,09	0,06	0,02	0,02	0,22
C22	0,11	0,04	0,02	0,02	0,21
C24	0,08	0,06	0,03	0,03	0,23
C26	1,03	0,24	0,15	0,05	1,25
C28	0,15	0,32	0,27	0,27	0,40
C30	0,61	0,55	0,50	0,52	0,68
C32	1,31	1,01	0,95	0,97	1,30
C34	1,84	1,68	1,57	1,63	1,99
C36	2,48	2,30	2,20	2,26	2,66
C13	0,01	0,005	0,03	0,03	0,02
C15	0,03	0,01	0,01	0,01	0,06
C17	0,07	0,05	0,04	0,04	0,14
C19	0,002	0,002	0,002	0,003	0,03
C21	0,003	0,001	0,003	0,01	0,002
C23	0,41	0,36	0,02	0,03	1,07
C25	0,24	0,17	0,05	0,06	1,50
C27	0,14	0,38	0,19	0,25	0,58
C29	0,57	0,53	0,41	0,45	0,62
C31	0,93	0,88	0,77	0,80	1,07
C33	1,31	1,23	1,16	1,29	1,40
C35	2,18	1,79	1,74	1,85	2,33

Πίνακας 8. Αποτελέσματα πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονάνθρακων στα ιζήματα, (ng g⁻¹)

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ng g ⁻¹					
	Δείγματα				
Ένωση	I1α	I1β	I2α	I2β	I3
naphthalene	4,21	2,25	4,25	3,39	7,09
acenaphthylene	6,05	6,45	ND	3,79	ND
acenaphthene	2,67	3,29	2,32	2,26	2,22
fluorene	3,66	6,69	ND	2,92	13,8
phenanthrene	18,9	22,1	6,42	10,1	137
anthracene	7,16	9,27	1,52	2,54	40,6
fluoranthene	ND	ND	4,22	7,85	ND
pyrene	ND	ND	4,05	9,54	ND
chrysene	42,9	47,2	11,4	15,8	345
benzo[a]anthracene	30,2	37,3	ND	4,23	295
benzo[b,k]fluoranthenes	38,3	50,4	ND	4,49	ND
benzo[a]pyrene	28,9	36,1	3,25	8,79	308
indeno[1,2,3 cd]pyrene	8,71	10,1	2,99	3,65	46,1
dibenzo[a,h]anthracene	ND	25,1	7,72	9,55	109
benzo[ghi]perylene	40,8	1,84	0,08	7,46	355

Πίνακας 9 . Αποτελέσματα πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στα ιζήματα, (ng g⁻¹)

Πολυχλωριωμένα διφαινύλια, ng g ⁻¹					
	Δείγματα				
Ένωση	I1α	I1β	I2α	I2β	I3
CB28	ND	ND	ND	ND	ND
CB52	ND	ND	0,01	0,03	1,69
CB101	0,33	0,70	ND	0,05	2,39
CB118	0,39	0,91	ND	0,15	2,46
CB138	0,10	0,24	ND	ND	0,70
CB153	0,72	1,62	ND	0,06	3,70
CB180	2,30	6,30	ND	0,32	11,5

Οι συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων στην ιζηματογενή στρώση κυμαίνονται στην περιοχή τιμών 0,002 - 2,48 μg g⁻¹ . Οι τιμές αυτές θεωρούνται ιδιαίτερα μικρές και είναι ανάλογες με τιμές σε φυσικό υπόβαθρο όπου δεν υπάρχει πετρελαϊκή ρύπανση.

Οι συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥς) για τα δείγματα I1 και I2 κυμαίνονται στην περιοχή τιμών 0,08 – 36,1 ng g⁻¹. Ειδικότερα για το βενζο(α)πυρένιο κυμαίνονται από 3,25-36,1 όταν ως συνηθισμένες συγκεντρώσεις του βενζο(α)πυρενίου σε επιφανειακά ιζήματα από παράκτιες περιοχές κυμαίνονται μεταξύ 3 και 50 ng g⁻¹. Στο δείγμα I3 οι τιμές των ΠΑΥς κυμαίνονται στην περιοχή 2,22 – 355 ng g⁻¹ με μερικούς από αυτούς να παρουσιάζουν αυξημένες τιμές, δεικνύοντας μετρίου επιπέδου ρύπανση.

Οι συγκεντρώσεις των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) είναι ιδιαίτερα μικρές κυμαινόμενες στην περιοχή 0,01 – 11,5 ng g⁻¹. Όπως στην περίπτωση των ΠΑΥς έτσι και για τα PCBs παρατηρήθηκε διαφοροποίηση του δείγματος I3 από τα δείγματα I1 και I2 το οποίο παρουσίασε αυξημένες συγκεντρώσεις

3.1.5 Κοκκομετρική ανάλυση

Σε δείγματα απαλλαγμένα υγρασίας και μετά από ιδιαίτερα επιμελημένη αποσυσσωμάτωσή τους, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση, προκειμένου να βρεθούν τα ποσοστά χαλικιών (+4mm), άμμου (-4mm +75μm) και ιλύος αργίλου (-75μm). Να σημειωθεί ότι το κόσκινο των 75μm αντιστοιχεί στο No 200 κατά ASTM. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 10.

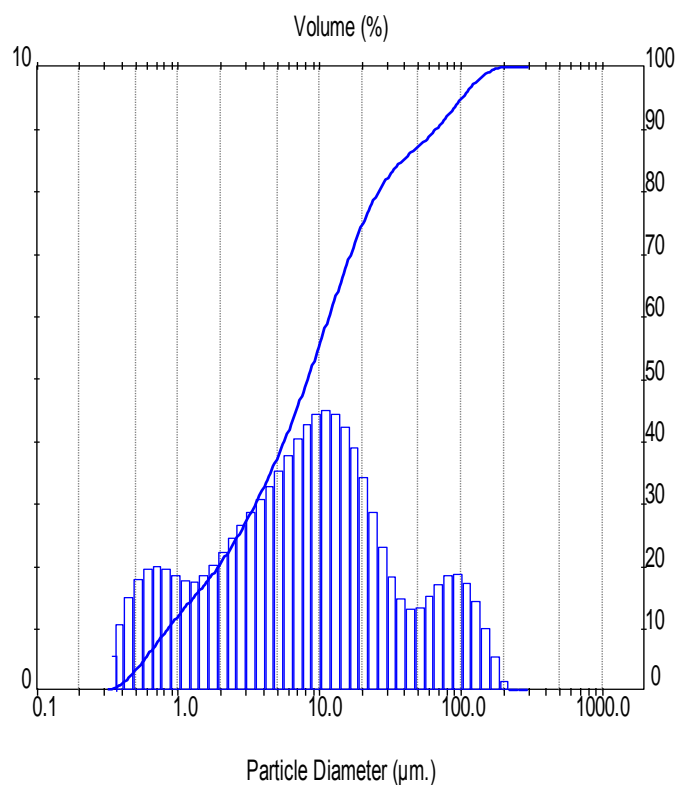
Πίνακας 10. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων

%	Χαλίκι	Άμμος	Ιλύς-Αργίλος
I1α	0,81	24,82	74,37
I1β	5,25	25,23	69,52
I2α	4,92	50,43	44,65
I2β	4,85	50,55	44,60
I3	3,36	52,87	43,76
Παλαιά δείγματα	0,14-0,17	47,26-83,80	14,02-46,88

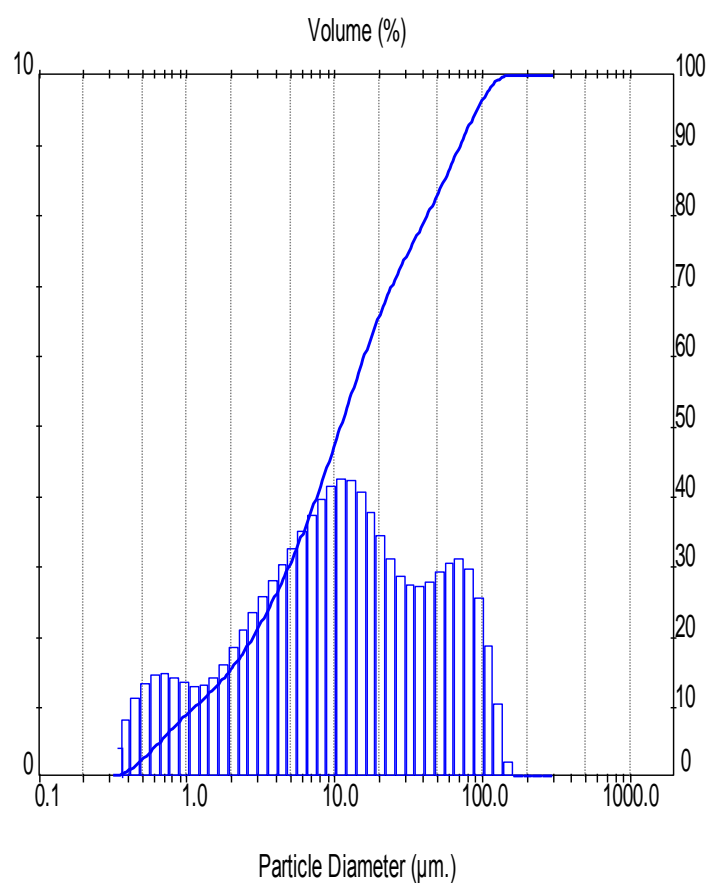
Από τις μετρήσεις αυτές προκύπτει ότι η θέση I1 και ιδίως το προς την επιφάνεια του πυθμένα τμήμα της, αποτελείται σε μεγαλύτερο ποσοστό (περίπου 75%) από ιλύ και άργιλο σε σχέση με τις άλλες δύο θέσεις, όπου η ιλύς και η άργιλος ισοκατανέμεται περίπου με την άμμο. Από πλευράς κοκκομετρίας η θέση αυτή ομοιάζει με την εικόνα των ιζημάτων του Αγ. Νικολάου και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η θέση αυτή έχει υποστεί την μικρότερη αναμόχλευση μετά την ρίψη των ιζημάτων. Οι θέσεις 2 και 3 μοιάζουν αρκετά με τα παλαιά δείγματα ως προς τη σχέση άμμου/ιλύος.

Προκειμένου να ορισθεί και το κλάσμα <250μm, το οποίο και περιλαμβάνει το εισπνεύσιμο και το καταπόσιμο, σύμφωνα με τη νομοθεσία για την αέρια ρύπανση (PM10, PM2,5), έγινε ανάλυση αυτού του κλάσματος με περίθλαση laser (Malvern Mastersizer Micro Ver. 2.19).

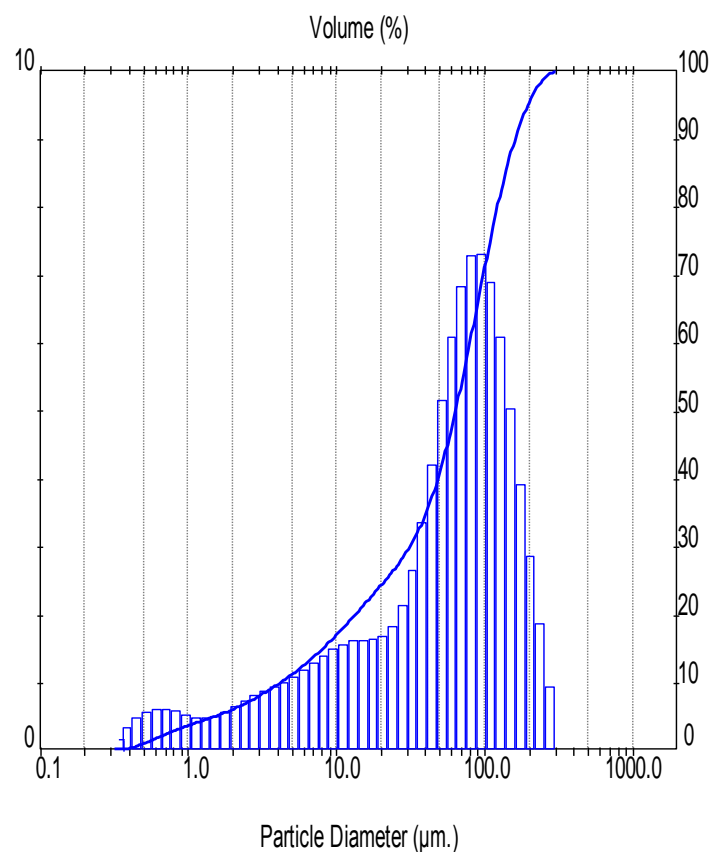
Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση laser του κλάσματος <250μm παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα.



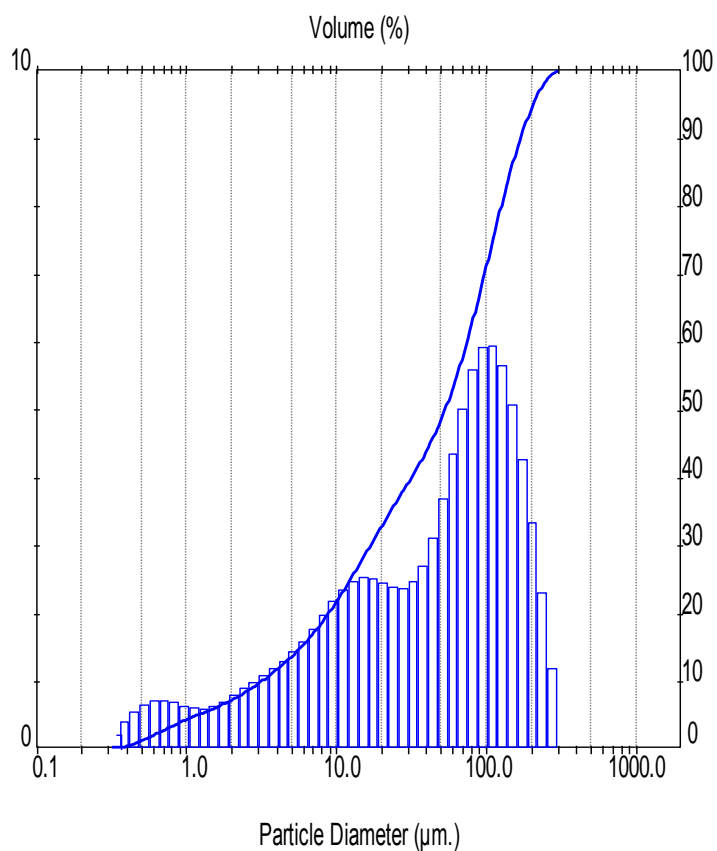
Σχήμα 15. Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα ΙΙα



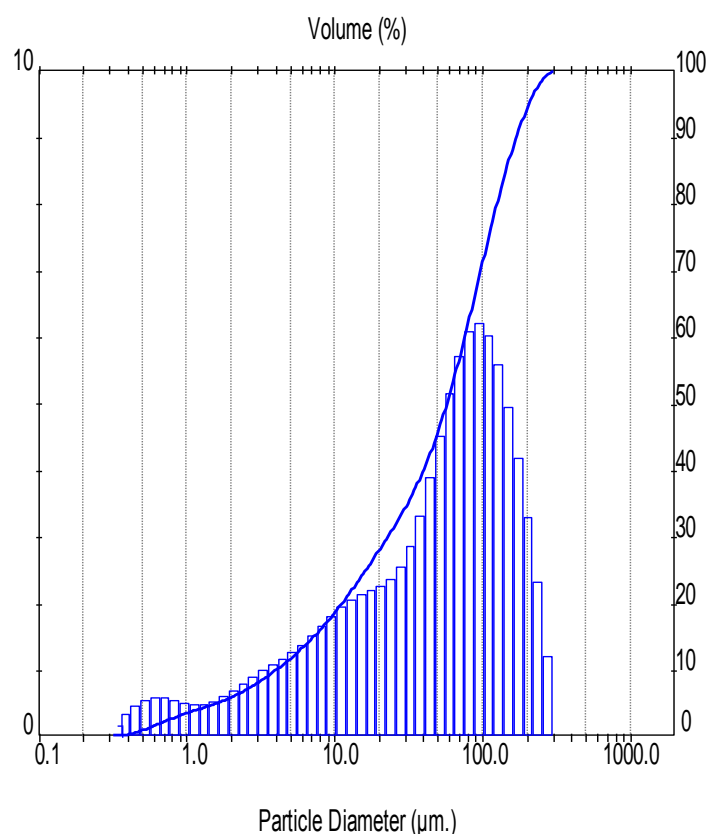
Σχήμα 16. Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα ΙΙβ



Σχήμα 17. Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα Ι2α



Σχήμα 18. Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα Ι2β



Σχήμα 19. Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα I3

Για τα μεγέθη 10μm και 2,5μm, τα ποσοστά στο σύνολο του δείγματος παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 11.

Πίνακας 11. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων στα κλάσματα 10μm και 2,5μm

Κωδικός δείγματος	10μm	2,5μm	Συνολική περιεκτικότητα στο δείγμα %	
	%	%	10μm	2,5μm
I1α	56,57	22,27	46,04	18,12
I1β	48,32	16,88	36,76	12,84
I2α	17,45	6,64	13,47	5,13
I2β	22,29	7,89	16,37	5,80
I3	19,15	6,56	13,94	4,77
Παλαιά δείγματα			0,81-10,00	0,32-3,79

Μεταξύ των δειγμάτων, αναφορικά με την λεπτή κοκκομετρία παρατηρείται μία αύξηση στο δείγμα I1 στα κλάσματα <10μm και τα 2,5μm (εισπνεύσιμα, καταπόσιμα ποσοστά) αλλά, εφόσον οι ποσότητες αυτές εγκιβωτίζονται στα caissons ή μεταφέρονται υγρές, δεν δημιουργείται πρόβλημα κατά την αιώρηση τους. Σημειώνεται ότι πρέπει να ληφθεί υπόψη και η χημική ταυτότητα των δειγμάτων η οποία αποτυπώθηκε με τις προηγούμενες αναλύσεις που αναφέρθηκαν και η οποία τα

κατατάσσει στα συνήθη υλικά του βυθού χωρίς περαιτέρω ρυπαντικές επικαθήσεις. Όλα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα δείγματα δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως επιβλαβή για την εισπνοή.

3.2 Δοκιμές εκπλυσιμότητας σύμφωνα με την οδηγία 2003/33/EK

Τη 19^η Δεκεμβρίου 2002, το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο με την απόφαση 2003/33/EK καθόρισε τα κριτήρια χαρακτηρισμού των αποβλήτων ως αδρανών, μη επικινδύνων και επικινδύνων, τις διαδικασίες αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής, τα πρότυπα εκτέλεσης δοκιμών χαρακτηρισμού και δειγματοληψίας των αποβλήτων.

Στόχος της εφαρμογής της οδηγίας αυτής στα δείγματα, είναι ο έλεγχος μεταφοράς ρύπων των βυθοκορημάτων (βαρέα και τοξικά μέταλλα, οργανικό φορτίο, μεταβολή pH, ανιόντων κλπ) από το στερεό σε υδάτινη στήλη και με βάση ορίων, τον έλεγχο πιθανής επιβάρυνσης του υγρού περιβάλλοντος.

Βιβλιογραφικά αναφέρεται σημαντικός αριθμός διαδοχικών εκχυλίσεων βυθοκορημάτων με ανόργανα και οργανικά διαλύματα, που στόχο έχουν τον καθορισμό συγκεκριμένων μετάλλων σε κρυσταλλικές φάσεις και κατά συνέπεια αν αυτά θα παρουσιάσουν -ανάλογα με τις συνθήκες- μεγαλύτερη κινητικότητα, από τα ιζήματα που αποτελούν το βυθοκόρημα προς το υδατικό περιβάλλον.

3.2.1 Προβλεπόμενες δοκιμές από την οδηγία 2003/33/EK

Η δοκιμή εκπλυσιμότητας, που προβλέπεται από την οδηγία 2003/33/EK, είναι η EN 12457, η οποία εκτιμά την εκπλυσιμότητα κοκκωδών στερεών αποβλήτων και ιλύων και αποτελείται από τέσσερα μέρη, τα οποία διαφέρουν ως προς την κοκκομετρία του αποβλήτου και τον λόγο υγρού/στερεού, που εφαρμόζεται κατά την έκπλυση.

Εν προκειμένω εφαρμόστηκαν τα δύο πρώτα μέρη του, αφ' ενός λόγω της κοκκομετρίας των υλικών, αφ' ετέρου επειδή η ως άνω οδηγία προβλέπει όρια για αυτά τα μέρη. Τα δύο μέρη του προτύπου που εφαρμόστηκαν, αναλύονται παρακάτω και οι απαιτήσεις εφαρμογής τους φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

- **EN 12457-1:** Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 L/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction)
Χαρακτηρισμός αποβλήτου – Εκπλυσιμότητα – Δοκιμή συμμόρφωσης για την εκπλυσιμότητα κοκκωδών αποβλήτων και ιλύων – Μέρος 1^ο: Δοκιμή ενός σταδίου με λόγο υγρού/ στερεού 2 L/kg για υλικά υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά και με διάμετρο κόκκου μικρότερη των 4 mm (με ή χωρίς απομείωση μεγέθους)
- **EN 12457-2:** Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)
Χαρακτηρισμός αποβλήτου – Εκπλυσιμότητα – Δοκιμή συμμόρφωσης για την εκπλυσιμότητα κοκκωδών αποβλήτων και ιλύων – Μέρος 2^ο: Δοκιμή ενός σταδίου με λόγο υγρού/ στερεού 10 L/kg για υλικά με διάμετρο κόκκου μικρότερη των 4 mm (με ή χωρίς απομείωση μεγέθους)

Στον παρακάτω πίνακα 12 δίδονται συνοπτικά τα κυριότερα χαρακτηριστικά και οι παράμετροι των δοκιμών.

Πίνακας 12. Δοκιμές εκπλυσιμότητας EN 12457-1, EN 12457-2

ΔΟΚΙΜΗ	EN 12457-1	EN 12457-2
Δείγμα	≥ 2 kg	≥ 2 kg
Υγρασία	≥ 33% ξηρό υλικό	-
Κοκκομετρία	≤ 4 mm (≥ 95%) > 4 mm (> 5%): - τεμαχισμός - όχι άλεση - υψηλή υγρασία → ξήρανση (≤ 40 °C)	≤ 4 mm (≥ 95%) > 4 mm (> 5%): - τεμαχισμός - όχι άλεση - υψηλή υγρασία → ξήρανση (≤ 40 °C)
Ποσότητα Δοκιμίου	Δοκίμιο περιέχον 175 ± 5 g ξηρού υλικού	Δοκίμιο περιέχον 90 ± 5 g ξηρού υλικού
Εκχυλιστικό Μέσο	H ₂ O	H ₂ O
Ποσότητα Εκχυλιστικού Μέσου	2 L/kg ξηρού υλικού	10 L/kg ξηρού υλικού
Θερμοκρασία (°C)	20 ± 5	20 ± 5
Χρόνος Δοκιμής (h)	24 ± 0,5	24 ± 0,5
Στροφές Ανάδευσης (rpm)	μύλος: 5-10 περιστρ. τράπεζα: 10	μύλος: 5-10 περιστρ.τράπεζα: 10
Στάδια	1	1
Συνθήκες Διεξαγωγής Δοκιμής	- μετά το πέρας της εκχύλισης αφήνεται 15 ± 5 min για να καθιζήσουν τα στερεά - εάν η δοκιμή αδύνατη, τότε εφαρμογή της prEN 12457-2	- μετά το πέρας της εκχύλισης αφήνεται 15 ± 5 min για να καθιζήσουν τα στερεά
Διήθηση (ή Φυγοκέντρωση)	πόροι: 0,45 μm - κενό: 30-70 kPa - πίεση: < 0,5 Pa	πόροι: 0,45 μm - κενό: 30-70 kPa - πίεση: < 0,5 Pa
Μετρήσεις	μετά το πέρας της εκχύλισης: - pH - θερμοκρασία - ηλεκτρική αγωγιμότητα - οξειδαναγωγικό δυναμικό προαιρετικώς - όγκος εκλούσματος - συγκέντρωση στοιχείων	μετά το πέρας της εκχύλισης: - pH - θερμοκρασία - ηλεκτρική αγωγιμότητα - οξειδαναγωγικό δυναμικό προαιρετικώς - όγκος εκλούσματος - συγκέντρωση στοιχείων
Τυφλό Δείγμα	1	1

3.2.2 Αποτελέσματα δοκιμών εκπλυσιμότητας

Στους πίνακες 13 και 14 δίδονται τα αποτελέσματα των δοκιμών εκπλυσιμότητας των δύο προτύπων EN 12457-1 (L/S=2 L/kg) και EN 12457-2 (L/S=10 L/kg) και σύγκριση με τα όρια χαρακτηρισμού.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα δοκιμών εκπλυσιμότητας δειγμάτων σύμφωνα με EN 12457-1 (L/S=2 L/kg)

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ (mg/kg)	ΟΡΙΟ ΑΔΡΑΝΩΝ (mg/kg)	ΠΑΛΑΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΝΕΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ				
			I1α	I1β	I2α	I2β	I3
As	0,1	<0,05-<0,10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Ba	7	<0,10	0,10	0,01	0,06	0,07	0,06
Cd	0,03	<0,01-0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cr	0,2	<0,02	0,002	0,004	0,001	0,002	0,004
Cu	0,9	0,42-0,64	0,05	0,04	0,05	0,09	0,02
Hg	0,003	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Mo	0,3	<0,02	<0,02	<0,02	0,20	0,20	0,06
Ni	0,2	0,12-0,18	0,02	0,08	0,03	0,03	0,07
Pb	0,2	0,13-0,18	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01
Sb	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01
Se	0,06	<0,01	0,03	0,03	0,02	<0,01	0,02
Zn	2	0,07-0,12	0,03	0,07	0,15	0,10	0,07
Cl ⁻	550	6 949-7 073	14 181	8 509	7 091	6 027	8 863
F ⁻	4	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00
SO ₄ ²⁻	560	1 386-2 239	1391	906	1309	1284	1589
TDS	2 500	15 672-35 860	19 436	14 752	15 048	13 156	17 252
DOC	240	5,20-15,80	33,56	24,45	22,90	22,15	26,30
pH		8,42-8,64	8,50	8,50	8,40	8,50	8,60
Αγωγιμότητα (mS/cm)		11,49-19,23	14,95	11,57	11,55	10,15	13,96

*Στα δείγματα αυτά συνυπάρχει και ποσοστό θαλασσινού νερού. Αυτό επηρεάζει ως αναμένεται τη μέτρηση των χλωριόντων (Cl⁻) και ολικών διαλυμένων στερεών (TDS). Οι μεγάλες αυτές τιμές δεν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη εφόσον δεν γίνει χερσαία απόθεση. Το ίδιο ισχύει και για την τιμή της αγωγιμότητας, παρότι δεν συμπεριλαμβάνεται στα θεσμοθετημένα όρια.

** Για την τιμή των SO₄²⁻, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι υποσημειώσεις (*) και (***) της παραγράφου 2.1.2.1 της σελίδας 11/34 της οδηγίας 2003/33/ΕΚ. η οποία αναφέρει ότι εάν τα στερεά απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις τιμές για τις θεϊκές ενώσεις, θεωρείται ότι εξακολουθούν να συμμορφώνονται προς τα κριτήρια αποδοχής, εφόσον η έκπλυση δεν υπερβαίνει τις 6 000 mg/kg σε L/S = 10 L/kg.

Πίνακας 14. Αποτελέσματα δοκιμών εκπλυσιμότητας δειγμάτων σύμφωνα με EN 12457-2 (L/S=10 L/kg)

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ (mg/kg)	ΟΡΙΟ ΑΔΡΑΝΩΝ (mg/kg)	ΠΑΛΑΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΝΕΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ				
			I1α	I1β	I2α	I2β	I3α
As	0,5	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Ba	20	<1,00	0,39	0,35	0,27	0,30	0,14
Cd	0,04	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cr	0,5	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Cu	2	0,10-0,63	0,06	0,05	0,08	0,05	0,07
Hg	0,01	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Mo	0,5	<0,10	<0,10	<0,10	0,16	0,25	<0,10
Ni	0,4	<0,10-0,34	0,18	0,13	0,24	0,18	0,24
Pb	0,5	0,33-0,47	0,04	0,06	0,07	0,03	0,04
Sb	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Se	0,1	<0,05	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02
Zn	4	0,15-0,23	0,13	0,19	0,21	0,10	0,14
Cl ⁻	800	7 800- 13 649	9 927	7 445	7 091	6 382	8 863
F ⁻	10	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00
SO ₄ ²⁻	1 000	2 437-3 737	1745	1251	1450	1383	1397
TDS	4 000	17 000-31 780	20 760	16 260	17 270	14 810	18 850
DOC	500	40,0-98,0	67,44	48,62	29,42	38,72	48,29
pH		8,46-9,03	8,80	8,90	8,80	9,00	8,70
Αγωγιμότητα (mS/cm)		3,05-4,55	2,80	2,66	2,66	2,35	3,15

*Στα δείγματα αυτά συνυπάρχει και ποσοστό θαλασσινού νερού. Αυτό επηρεάζει ως αναμένεται τη μέτρηση των χλωριόντων (Cl⁻) και ολικών διαλυμένων στερεών (TDS). Οι μεγάλες αυτές τιμές δεν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη εφόσον δεν γίνει χερσαία απόθεση. Το ίδιο ισχύει και για την τιμή της αγωγιμότητας, παρότι δεν συμπεριλαμβάνεται στα θεσμοθετημένα όρια.

** Για την τιμή των SO₄²⁻, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι υποσημειώσεις (*) και (***) της παραγράφου 2.1.2.1 της σελίδας 11/34 της οδηγίας 2003/33/ΕΚ. η οποία αναφέρει ότι εάν τα στερεά απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις τιμές για τις θεικές ενώσεις, θεωρείται ότι εξακολουθούν να συμμορφώνονται προς τα κριτήρια αποδοχής, εφόσον η έκπλυση δεν υπερβαίνει τις 6 000 mg/kg σε L/S = 10L/kg.

Όπως συνάγεται από τους πίνακες παρατηρούνται πολύ μικρές συγκεντρώσεις μετάλλων στο απιονισμένο νερό και οφείλονται στην ισχυρή προσρόφηση των μεταλλοκατιόντων, που παρουσιάζουν τα ανθρακικά πετρώματα και ειδικότερα όταν το οργανικό φορτίο και οι ενώσεις σιδήρου και αργιλίου που, όπως φαίνεται από τις αναλύσεις των βυθοκορημάτων, είναι σε χαμηλά επίπεδα τιμών.

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσιμότητας συνάγεται ότι και για τα δύο πρότυπα οι μετρούμενες τιμές των στοιχείων που μεταφέρονται ανά kg στερεού σε υδάτινη στήλη είναι εντός ορίων, όπως προβλέπεται από την Απόφαση 2003/33/EK, και επομένως τα δείγματα ανταποκρίνονται σε αδρανές υλικό.

Αν δε ληφθεί ο λόγος του εκλουομένου ποσού ως προς την αρχική συγκέντρωση στα ιζήματα η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα των μετάλλων είναι ελάχιστη, πχ για Cu είναι 0,001%, Zn 0,03%.

Θα πρέπει επιπλέον να τονισθεί ότι δικαιολογούνται οι υψηλές τιμές των χλωριόντων (Cl-) και ολικών διαλελυμένων στερεών (TDS) και αυτές δεν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, παρά μόνο εφόσον υπάρξει χερσαία απόθεση.

4. Φυσικοχημικές αναλύσεις θαλασσινού νερού

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, αντικείμενο της δειγματοληψίας νερού ήταν η σύγκριση αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων νερού, τόσο μεταξύ των διαφόρων θέσεων στην γειτνιάζουσα περιοχή με αυτή της λεκάνης προσωρινής απόθεσης, όσο και με παλαιότερες μετρήσεις, τις οποίες έχει διενεργήσει η ΟΛΠ ΑΕ, με στόχο την τεκμηρίωση, ότι δεν επήλθε περαιτέρω θαλάσσια ρύπανση στην ευρύτερη περιοχή, λόγω της προσωρινής απόθεσης.

4.1 Μεθοδολογίες και αποτελέσματα

Στον πίνακα 15 δίδονται όλες τιμές που θα μπορούσαν να χαρακτηρίσουν την ποιότητα του θαλασσινού νερού

Πίνακας 15. Φυσικοχημικές αναλύσεις θαλασσινού νερού

Παράμετρος		Δείγμα							
		N1α	N1β	N2α	N2β	N3α	N3β	40(2)	44(3)
βάθος	(m)	1,0	5,5	1,0	5,5	1,0	5,5	7,2	12,0
θερμοκρασία	(°C)	22,2	22,3	21,2	21,5	21,3	21,8	15,6	15,5
pH		8,0	8,0	8,0	8,1	7,9	8,0	8,3	8,2
αγωγιμότητα	(mS/cm)	58,3	58,3	57,9	58,2	58,5	58,0	55,91	58,34
TDS	(g/L)	29,15	29,15	28,95	29,12	29,25	29,00	23,70	23,60
αλατότητα	(g/L)	38,5	38,6	38,2	38,4	38,5	38,2	37,16	38,96
DO	%	103,5	105,1	98,2	101,5	99,6	100,5	99,3	97,2
	(mg/L)	9,32	9,17	8,41	8,87	8,91	8,80	10,85	10,11
Cd	(μg/L)	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35		
Cr	(μg/L)	1,1	0,99	0,82	0,66	0,72	0,52		
Co	(μg/L)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5		
Cu	(μg/L)	<5	<5	<5	<5	<5	9,7	2,2-2,4	
Fe	(μg/L)	9,2	34	15	8,0	7,4	7,9		

Pb	(μg/L)	1,8	5,6	0,89	0,76	0,61	1,3		
Ni	(μg/L)	0,55	1,2	1,1	0,75	0,80	1,2	0,3-0,4	
Zn	(μg/L)	7,2	15	37	6,7	7,9	15	3,8-5,3	
NO₃⁻	(μmol/L)	<13	<13	<13	<13	<13	<13	22,2-31,0	
NH₄⁺	(μmol/L)	<0,8	<0,8	0,8	2,2	0,8	0,8	2,8-3,8	

Πίνακας 16. Περιεκτικότητα θαλασσινού νερού σε οργανικές ενώσεις και μικροβιολογικά χαρακτηριστικά

Παράμετρος		Δείγμα								Όρια	
		N1α	N1β	N2α	N2β	N3α	N3β	40(2)	44(3)		
naphthalene	(ng/L)	19,6	21,0	20,2	21,8	nd	19,8				
acenaphtylene	(ng/L)	nd	nd	nd	nd	nd	8,4				
acenaphthene	(ng/L)	17,2	17,4	15,0	20,2	28,8	12,0				
fluorene	(ng/L)	9,2	8,0	7,6	9,6	10,2	9,0				
phenanthrene	(ng/L)	12,8	12,8	11,4	15,4	20,1	11,0				
anthracene	(ng/L)	nd	nd	nd	nd	nd	5,8				
fluoranthene pyrene	(ng/L)	6,2	nd	7,0	8,4	13,2	5,8				
	(ng/L)	nd	nd	nd	nd	nd	nd				
chrysene	(ng/L)	nd	nd	nd	nd	nd	1,6				
benzo[a] anthracene	(ng/L)	nd	nd	nd	nd	nd	6,4				
benzo[b,k] fluoranthenes	(ng/L)	15,0	15,4	15,6	nd	nd	15,8				
benzo[a]pyrene	(ng/L)	5,4	5,4	5,6	nd	nd	6,2				
indeno[1,2,3 cd]pyrene	(ng/L)	4,0	nd	4,6	nd	nd	3,8				
dibenzo[a,h] anthracene	(ng/L)	nd	nd	nd	nd	17,6	7,6				
benzo[ghi] perylene	(ng/L)	nd	nd	nd	nd	nd	6,2				
Escherichia coli	(cfu/100mL)	5	<4	5	4	0	0	<1 MPN/100m L	20 MPN/100 mL	500	
Intestinal Enterococci	(cfu/100mL)	<4	<4	0	<4	0	0	10 MPN/100 mL	<1 MPN/100 mL	200	

Από την μελέτη των in situ παραμέτρων καθώς και του διαλελυμένου οξυγόνου (DO) εξάγεται το συμπέρασμα της μη ύπαρξης διαφορών, ούτε στις τρεις θέσεις μεταξύ των (N1, N2, N3), ούτε και στα διαφορετικά βάθη κάθε θέσης. Οι ίδιες αυτές παράμετροι συγκρινόμενες με τις παλαιές θέσεις 40 (N2) και 44 (N3) παρουσιάζουν της ίδιας τάξης τιμές.

Αναφορικά με τα βαρέα μέταλλα, η εικόνα είναι η ίδια για Cd, Co, Cu και NO₃ ενώ για τα υπόλοιπα παρατηρούνται αυξομειώσεις, τόσο μεταξύ των θέσεων όσο και μεταξύ του διαφορετικού βάθους κάθε θέσης. Σε σχέση με τις πιο πρόσφατα διατιθέμενες τιμές του πανεπιστημίου Πειραιά (2015), οι μετρηθείσες από εμάς τιμές για τη θέση 2 (δηλαδή τη θέση 40 του ΠΠ) παρουσιάζονται είτε της ίδια τάξης ή ακόμα και ελαφρά μειωμένες.

Οι συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥς) για τα δείγματα θαλασσίου ύδατος κυμαίνονται στην περιοχή τιμών 3,8 – 28,8 ng L⁻¹. Σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων οι τιμές ήταν μικρότερες του ορίου ανίχνευσης. Γενικότερα τα επίπεδα συγκέντρωσης των ΠΑΥς βρέθηκαν να είναι χαμηλά δεικνύοντας την απουσία πετρελαϊκής ρύπανσης.

Οι τιμές των μικροβιολογικών παραμέτρων (Ecoli και Intestinal Enterococci) για όλα τα εξετασθέντα δείγματα είναι σημαντικά μικρότερες του υπάρχοντος ορίου, ενώ η θέση N2 συγκρινόμενη με την θέση 40 του ΠΠ εμφανίζεται με σχετικά μεγαλύτερα Ecoli (πάντοτε εντός των ορίων) και μικρότερα Intestinal Enterococci. Η θέση N3 τέλος παρουσιάζεται με μικρότερες τιμές σε σχέση με τη αντίστοιχη θέση 44.

5. Συμπεράσματα

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η παρούσα Τεχνική Έκθεση, μετά από ανάθεση της ΟΛΠ ΑΕ είχε ως αντικείμενο την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό ιζημάτων και νερών στη λιμενική περιοχή του εμπορικού λιμένα του ΟΛΠ στο Ν. Ικόνιο, με βάση την ισχύουσα νομοθεσία και τους διεθνείς κανόνες και πρακτικές.

Στη συγκεκριμένη περιοχή και ειδικότερα στη λιμενολεκάνη βορειοδυτικά του προβλήτα III, είχαν προ 15μηνών προσωρινά αποτεθεί 50.000m³ ιζημάτων (βυθοκορημάτων) από τα έργα εκβάθυνσης του επιβατικού σταθμού του λιμένα Πειραιώς στη θέση Άγιος Νικόλαος. Στόχος των αναλύσεων και του χαρακτηρισμού είναι η διερεύνηση αν με την προσωρινή αυτή απόθεση επήλθε ή όχι περαιτέρω θαλάσσια ρύπανση (ιζήματα και θαλασσινό νερό) στην ευρύτερη περιοχή. Οι χημικές αναλύσεις και χαρακτηρισμοί πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την Οδηγία 2003/33/ΕΚ καθώς επίσης και τον Ν. 4042/2012 περί διαχείρισης αποβλήτων.

Για την επίτευξη των στόχων, ως σημεία αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν αφενός η προ διετίας τεχνική έκθεση του ΕΑΑΧ/ΕΜΠ «ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΒΥΘΟΚΟΡΗΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΔΥΤΙΚΟΥ ΠΡΟΒΛΗΤΑ III ΣΤΟ ΝΕΟ ΙΚΟΝΙΟ» η οποία είχε εστιαστεί στα βυθοκορήματα και αφετέρου αναλύσεις θαλασσινού νερού που έχουν πραγματοποιηθεί από το Πανεπιστήμιο Πειραιά σε συνεργασία με τον ΟΛΠ.

Επιπροσθέτως με βάση τον σχεδιασμό των δειγματοληψιών ιζημάτων και νερών, στην ίδια θέση λήφθηκαν δείγματα από διαφορετικά βάθη πυθμένα (για τα ιζήματα) και υδάτινης στήλης (για τα νερά).

Τα επιμέρους αποτελέσματα κάθε χρησιμοποιηθείσας μεθόδου σχολιάστηκαν στο κείμενο της έκθεσης. Στη συνέχεια αναφέρονται τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την συνεξέταση του πολύ μεγάλου όγκου αριθμητικών δεδομένων, όπως καταγράφονται στην έκθεση.

Αναφορικά με τα βυθοκορήματα (ιζήματα) διαπιστώνεται ότι οι χημικές παράμετροι και των πέντε πρόσφατων δειγμάτων (I1 α,β, I2 α,β και I3) είναι παραπλήσιες και εντός της περιοχής διακύμανσης των επτά δειγμάτων που αναλύθηκαν από το ίδιο Εργαστήριο προ 2,5 χρόνων. Αυτό είναι λογικό λόγω της άμεσης γειτνίασης της περιοχής της λιμενολεκάνης με το ήδη κατασκευασμένο νότιο τμήμα του προβλήτα. Επισημαίνεται ότι οι προηγούμενες μετρήσεις του Εργαστηρίου δεν περιλάμβαναν μετρήσεις οργανικών ενώσεων, καθόσον προβλεπόταν (όπως και έχει γίνει εν μέρει) ο εγκιβωτισμός τους σε caissons.

Επιπροσθέτως παρατηρείται ότι τα δείγματα β που λήφθηκαν από μεγαλύτερο βάθος του πυθμένα δείχνουν της ίδιας τάξης τιμές με τα υπερκείμενα τους δείγματα α. Παρατηρείται επομένως ότι, παρόλη την αναμόχλευση του υλικού που έγινε τόσο κατά τη φάση της προσωρινής εναπόθεσης, όσο και την τελευταία περίοδο της πλήρωσης ορισμένων caissons με υλικό από τον πυθμένα της λεκάνης, δεν υπάρχει μία διαφοροποίηση που να οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μεταφέρθηκαν ρύποι από την προσωρινή εναπόθεση (δείγματα α), στο βαθύτερο τμήμα του πυθμένα (δείγματα β).

Τα ως άνω συμπεράσματα για τις θέσεις I και II συνεπικουρούνται από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των οργανικών ενώσεων (αλειφατικοί υδρογονανθράκες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονανθράκες (ΠΑΥς) και πολυχλωριωμένα διφαινυλία (PCBs)), που έγιναν από το Πανεπιστήμιο Αθηνών, όπου οι συγκεντρώσεις χαρακτηρίζονται είτε ως ιδιαίτερα μικρές και ανάλογες με τιμές σε φυσικό υπόβαθρο, όπου δεν υπάρχει πετρελαϊκή ρύπανση, είτε ειδικά για το βενζο(α)πυρενίο ως συνηθισμένες συγκεντρώσεις, σε επιφανειακά ιζήματα από παράκτιες περιοχές.

Η σχετικά μικρή αύξηση στο δείγμα I3 που είναι εκτός της ελεγχόμενης περιοχής της λιμενολεκάνης θα πρέπει να αποδοθεί και στο γεγονός ότι πιθανώς δέχεται επιδράσεις και από τα ελλιμενισμένα ή παραπλέοντα πλοία.

Πέραν της διαπίστωσης αυτής που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσωρινή απόθεση δεν επέφερε περαιτέρω ρύπανση στα βυθοκορήματα διαπιστώνεται ότι αυτά, όπως αναλύθηκε στις επιμέρους παραγράφους δεν μπορούν να υπαχθούν στις κατηγορίες H1, H2, H4, H5, H6, H8, H12, H13, H14 και H15 του Ν. 4042/12 Παρ.ΙΙΙ.


Επίσης λόγω της φύσης των υλικών αυτών (κοινά υλικά βυθοκορημάτων), αυτά δεν μπορούν να καταταγούν σε καμιά από τις υπόλοιπες κατηγορίες H3 (εύφλεκτο), H7 (καρκινογόνο), H9(μολυσματικό), H10(τοξικό) και H11(μεταλλαξογόνο), αφού αυτά προκύπτουν με κατάποση ή επαφή με το δέρμα.

Η περιεκτικότητα σε βαρέα και τοξικά μέταλλα είναι πολύ χαμηλή, της τάξης των ppm (mg/kg) και η επικινδυνότητά τους μετριέται από τα test εκπλυσιμότητας σε ότι αφορά τη διάθεσή τους. Οι εκπλυσιμότητες των εξετασθέντων δειγμάτων, όπως συμπεραίνεται και από τους πίνακες των εκπλυσιμοτήτων, είναι χαμηλότερες από τα όρια που θέτουν και τα δύο πρότυπα για τον χαρακτηρισμό των υλικών ως αδρανών κατά την απόθεσή τους, όπως προβλέπεται από την Απόφαση 2003/33/ΕΚ, και συνεπώς είναι δυνατή η απόθεσή τους στο ίδιο θαλάσσιο περιβάλλον, χωρίς να προκαλούν απολύτως κανένα πρόβλημα ρύπανσης.

Τα ως άνω συμπεράσματα δεν μεταβάλλονται από την εξέταση των δειγμάτων του θαλασσινού νερού. Πιο συγκεκριμένα, όπως με λεπτομέρειες αναγράφεται στην παράγραφο 4, δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές ούτε στις τρεις θέσεις μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας (N1, N2, N3) ούτε και στα διαφορετικά βάθη κάθε θέσης. Οι ίδιες αυτές παράμετροι συγκρινόμενες με τις παλαιές θέσεις 40 (N2) και 44 (N3) παρουσιάζουν της ίδιας τάξης τιμές. Επιπρόσθετα η ίδια εικόνα εμφανίζεται τόσο στα βαρέα μέταλλα, όσο και στις μικροβιολογικές παραμέτρους.

Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥς) για τα δείγματα θαλασσίου ύδατος, οι τιμές ήταν μικρότερες του ορίου ανίχνευσης. Γενικότερα τα επίπεδα συγκέντρωσης των ΠΑΥς βρέθηκαν να είναι χαμηλά δεικνύοντας την απουσία πετρελαϊκής ρύπανσης.

Εν κατακλείδι, από την συνεξέταση των αποτελεσμάτων από όλες τις χρησιμοποιηθείσες μεθοδολογίες, καθώς και από τις συγκρίσεις με τα υπάρχοντα δεδομένα από αντίστοιχες παρεμφερείς αναλύσεις στην ίδια περιοχή, προκύπτει το αβίαστο συμπέρασμα ότι η προσωρινή απόθεση των βυθοκορημάτων του Αγίου Νικολάου στην ΒΔ λιμενολεκάνη εντός των ορίων του έργου του προβλήτα ΙΙΙ, του εμπορικού λιμένα στο Ν. Ικόνιο, δεν προκάλεσε καμιά περαιτέρω ρύπανση τόσο στα ιζήματα όσο και στην ευρύτερη θαλάσσια περιοχή.


Αγγελική Μουτσάτσου
Ομοτ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Οι συντάξαντες/αναλυτές


Σταμάτης Τσίμας
Ομοτ. Καθηγητής ΕΜΠ


Κων/νος Κορδάτος
Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Πρωτόκολλο Δειγματοληψίας

**ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ
ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΠΡΟΣΩΡΙΝΗΣ
ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΒΥΘΟΚΟΡΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΑΓΙΟΥ
ΝΙΚΟΛΑΟΥ**

Στο πλαίσιο της συνεργασίας μεταξύ ΟΛΠ ΑΕ και Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας ΕΜΠ (ΕΑΑΧ) για την ανάλυση και χαρακτηρισμό ιζημάτων και νερών στη λιμενική περιοχή αρμοδιότητας ΟΛΠ ΑΕ, στις **30/10/2017** πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία ιζημάτων και νερού.

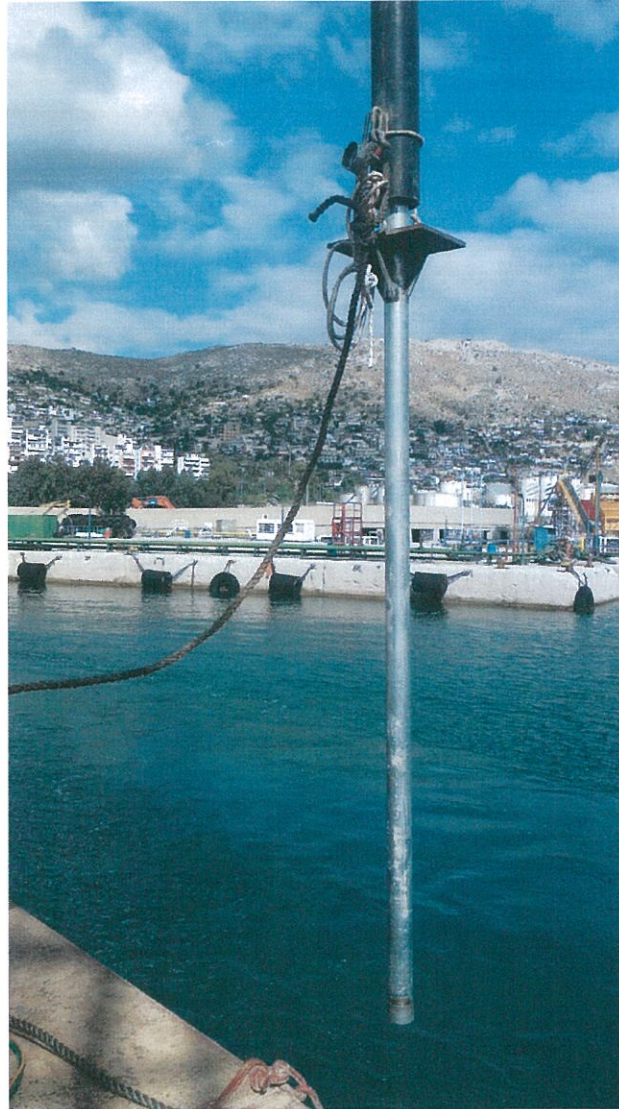
Προς τούτο στην ευρύτερη περιοχή του προβλήτα ΙΙΙ στο Ν. Ικόνιο, μετά από πρόσκληση της ΟΛΠ ΑΕ με αρ. πρωτ. 37648/25.10.2017, παραβρέθηκαν οι παρακάτω:

1. Κ. Παππάς και Χ. Κοντογιώργη, εκ μέρους της ΟΛΠ ΑΕ.
2. Σ. Τσίμας, Α. Μουτσάτσου ομ. Καθ. Ε.Μ.Π και Αφρ. Ντζιούνη, εκ μέρους του ΕΑΑΧ.
3. Α. Δούμα, εκ μέρους της ΔΙΠΑ ΥΠΕΝ.
4. Χ. Βαχλιώτης εκ μέρους της DomosFeron (διαχειριστής και σχεδιαστής έργων ΟΛΠ ΑΕ)
5. Γ. Ραμιώτης, εκ μέρους του Β' Λιμενικού Τμήματος Κερατσινίου.
6. Α. Πανάς, Α. Ψαλτάκου και Χ. Σπανέλης εκ μέρους της αναδόχου εταιρίας ΤΕΚΑΛ ΑΕ

Με βάση το EN 14899/2005 και μετά από διεξοδική συζήτηση για τα αντιπροσωπευτικότερα και τεχνικώς δυνατά σημεία λήψης: ι) υποθαλάσσιων δειγμάτων ιζημάτων από την περιοχή προσωρινής απόθεσης των εν θέματι βυθοκορημάτων και ιι) θαλασσινού νερού από την ευρύτερη θαλάσσια περιοχή, προετοιμάστηκε πρόγραμμα ερευνών και σχέδιο και στη συνέχεια το παρόν πρωτόκολλο δειγματοληψίας.

Με βάση το σχέδιο δειγματοληψίας, αντικείμενο ήταν η λήψη δείγματος σε βάθος έως 3m κάτω του πυθμένα και ο διαχωρισμός του σε δύο επιμέρους δείγματα: (α) σε αυτά που αντιστοιχούν στην προσωρινή απόθεση (εκτιμώμενα πρώτα σε 1,5m βάθους – με βάση την αποτεθείσα ποσότητα και την επιφάνεια απόθεσης) και (β) σε αυτά που αντιστοιχούν στο βαθύτερο μέρος του πυθμένα και αντιπροσωπεύουν τα προϋπάρχοντα ιζήματα.

Για την αποφυγή ανάμιξης και την ευχερέστερη διάκριση των δύο στοιβάδων δεν χρησιμοποιήθηκε η αρπάγη του πλωτού γερανού και προκρίθηκε η έμπηξη σωλήνα, μέσω ιδιοκατασκευής (Εικόνα 1) στο προβλεφθέν βάθος με δύτες. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δύο δειγμάτων μεταξύ των, καθώς και με προϋπάρχοντα αποτελέσματα (από 9/2015) σε πολύ κοντινή περιοχή, θα συμβάλει στην ασφαλή και συμπληρωματική αξιολόγηση και εκτίμηση για την τυχόν περαιτέρω ή μη, ρύπανση του θαλάσσιου χώρου.



Αποφασίσθηκε η λήψη δειγμάτων ιζημάτων (I) σε τρεις (3) θέσεις, δύο θέσεις (I1, I2) εντός της λεκάνης της προσωρινής απόθεσης και μία τρίτη θέση (I3) αμέσως εκτός της λεκάνης αυτής. Οι ακριβείς συντεταγμένες και τα βάθη των θέσεων δειγματοληψίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.

Πίνακας 1. Συντεταγμένες και βάθη λήψης ιζημάτων

Κωδικός δείγματος	X	Ψ	Βάθος έως τον πυθμένα (m)	Βάθος κάτω του πυθμένα (m)
I1α	46300490	4200922,20	21,80	1,20
I1β	46300490	4200922,20	21,80	0,60
I2α	462981,80	4200917,40	24,25	1,30
I2β	462981,80	4200917,40	24,25	0,95
I3	46287590	4200992,80	23,5	2,50

Επίσης με βάση το πρόγραμμα της δειγματοληψίας, αντικείμενο της δειγματοληψίας νερού ήταν η σύγκριση αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων νερού, τόσο μεταξύ των διαφόρων θέσεων στην γειτνιάζουσα περιοχή με αυτή της λεκάνης προσωρινής απόθεσης, όσο και με παλαιότερες μετρήσεις τις οποίες έχει διενεργήσει η ΟΛΠ ΑΕ, με στόχο την τεκμηρίωση, ότι δεν επήλθε περαιτέρω θαλάσσια ρύπανση στην ευρύτερη περιοχή, που να σχετίζεται με την προσωρινή απόθεση. Επελέγησαν οι θέσεις N1, N2, N3 καθώς και 2 βάθη λήψης δειγμάτων, (α) εγγύς της επιφανείας, σε βάθη 0 έως 1m και (β) στα 5 έως 6 m βάθος.

Η θέση N1 προτείνεται να είναι η ίδια με τη θέση I3 αμέσως εκτός της λεκάνης προσωρινής απόθεσης. Για την δειγματοληψία ακολουθήθηκε η Οδηγία του ΚΕΕΛΠΝΟ (ΘΑΛ2/2014) με χρήση δειγματολήπτη τύπου «κλειστού σωλήνα». Στις ακόλουθες θέσεις έγιναν in situ μετρήσεις (Θερμοκρασία, αγωγιμότητα, TDS, pH, DO) (Πίνακας 2):

Πίνακας 2. Συντεταγμένες και *in situ* μετρήσεις

Κωδικός δείγματος	Γεωγραφικές συντεταγμένες	Βάθος (m)
N1α	462875,90 4200992,80	1
N1β	462875,90 4200992,80	5,5
N2α	462737,66 4201152,21	1
N2β	462737,66 4201152,21	5,5
N3α	462631,29 4200688,19	1
N3β	462631,29 4200688,19	5,5

Από το συλλεγόμενο στερεό υλικό των ιζημάτων για κάθε περίπτωση λήφθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα βάρους περίπου 10kg, η οποία τοποθετήθηκε σε ειδική πλαστική σακούλα, σφραγίστηκε και επισημάνθηκε κατάλληλα.

Τα δείγματα του νερού, μετά την λήψη τους μεταγγίστηκαν σε ειδικούς προβλεπόμενους, ανάλογα με την ανάλυση, περιέκτες (με την αντίστοιχη επισήμανση) και τοποθετήθηκαν σε ειδικά φορητά ψυγεία με παγοκυψέλες για τη μεταφορά τους στο Εργαστήριο

Οι πλαστικές σακούλες και τα ψυγεία μεταφέρθηκαν στο ΕΑΑΧ/ΕΜΠ με μέριμνα των εκπροσώπων του.

Τα αποτελέσματα όλων των παραπάνω μετρήσεων θα ενσωματωθούν στην τελική ερευνητική έκθεση του ΕΑΑΧ/ΕΜΠ.

Το παρόν πρωτόκολλο συντάχθηκε σε έξι (6) αντίτυπα και κάθε μέλος κράτησε από ένα (1) αντίτυπο.



Ν. Ικόνιο 30/10/2017

Οι υπογράφωντες


Για την ΟΛΠ/ΑΕ

 Χρ. ΚΟΤΣΙΟΥΡΗΣ  Κ. ΠΑΠΑΣ

Για το ΕΑΑΧ/ΕΜΠ

 Α. ΚΟΥΖΟΥΖΑ
 ΣΤΙΛΙΠΗΣ
Α. ΝΤΑΟΥΜ

Για την ΔΙΠΑ

 ΑΝΝΗ ΔΟΥΛΑΣ

Για την DomosFeron



Για το Β' Λιμενικό
Τμήμα Κερατσινίου

 ΠΑΝΙΩΤΗΣ Γ.

Για την ΤΕΚΑΛ/ΑΕ

 Α. ΠΑΠΑΣ

 ΧΡΗΣΤΟΣ ΣΠΑΝΑΚΙΔΗΣ

 ΑΓΓΕΛΟΣ ΨΑΛΤΑΚΟΣ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

Έκθεση Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας ΕΚΠΑ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
Πανεπιστημιούπολη, Αθήνα 157 71
Τηλ. ++302107274154
FAX ++302107274750

Αθήνα 17/11/2017

Προς
Σ. Τσίμα, Ομότιμον Καθηγητή, ΕΜΠ
Α. Μουτσάτσου, Ομότιμην Καθηγήτρια, ΕΜΠ

ΘΕΜΑ: Αποτελέσματα δοκιμών

Αξιότιμοι,

Σας αποστέλλω τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων θαλάσσιου ύδατος και ιζημάτων στερεών τα οποία προσκομίσατε στο Εργαστήριό μας για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, των κ-αλκανίων καθώς και των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων.

Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αεριοχρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μαζών (GC/MS). Τα αποτελέσματα δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

1. Δείγματα θαλάσσιου ύδατος (ng L⁻¹)

CODES	N1α_επιφ	N2α_επιφ	N3α_επιφ	N1β	N2β	N3β
naphthalene	19,6	21,0	20,2	21,8	ND	19,8
acenaphthylene	ND	ND	ND	ND	ND	8,4
acenaphthene	17,2	17,4	15,0	20,2	28,8	12,0
fluorene	9,2	8,0	7,6	9,6	10,2	9,0
phenanthrene	12,8	12,8	11,4	15,4	20,1	11,0
anthracene	ND	ND	ND	ND	ND	5,8
fluoranthene	6,2	ND	7,0	8,4	13,2	5,8
pyrene	ND	ND	ND	ND	ND	ND
chrysene	ND	ND	ND	ND	ND	1,6
benzo[a]anthracene	ND	ND	ND	ND	ND	6,4
benzo[b,k]fluoranthenes	15,0	15,4	15,6	ND	ND	15,8
benzo[a]pyrene	5,4	5,4	5,6	ND	ND	6,2
indeno[1,2,3 cd]pyrene	4,0	ND	4,6	ND	ND	3,8
dibenzo[a,h]anthracene	ND	ND	ND	ND	17,6	7,6
benzo[ghi]perylene	ND	ND	ND	ND	ND	6,2

ND: Δεν ανιχνεύθηκε

Οι συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥς) για τα δείγματα θαλασσιού ύδατος κυμαίνονται στην περιοχή τιμών 3,8 – 28,8 ng L⁻¹. Σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων οι τιμές ήταν μικρότερες του ορίου ανίχνευσης. Γενικότερα τα επίπεδα

συγκέντρωσης των ΠΑΥς βρέθηκαν να είναι χαμηλά δεικνύοντας την απουσία πετρελαϊκής ρύπανσης.

2. Δείγματα ιζημάτων

κ- Αλκάνια $\mu\text{g g}^{-1}$					
	Δείγματα				
Ένωση	I1A	I1B	I2A	I2B	I3
C12	0,97	0,84	0,95	0,96	2,00
C14	0,69	0,62	0,64	0,67	1,39
C16	0,33	0,29	0,25	0,28	0,72
C18	0,44	0,34	0,35	0,35	0,68
C20	0,09	0,06	0,02	0,02	0,22
C22	0,11	0,04	0,02	0,02	0,21
C24	0,08	0,06	0,03	0,03	0,23
C26	1,03	0,24	0,15	0,05	1,25
C28	0,15	0,32	0,27	0,27	0,40
C30	0,61	0,55	0,50	0,52	0,68
C32	1,31	1,01	0,95	0,97	1,30
C34	1,84	1,68	1,57	1,63	1,99
C36	2,48	2,30	2,20	2,26	2,66
C13	0,01	0,005	0,03	0,03	0,02
C15	0,03	0,01	0,01	0,01	0,06
C17	0,07	0,05	0,04	0,04	0,14
C19	0,002	0,002	0,002	0,003	0,03
C21	0,003	0,001	0,003	0,01	0,002
C23	0,41	0,36	0,02	0,03	1,07
C25	0,24	0,17	0,05	0,06	1,50
C27	0,14	0,38	0,19	0,25	0,58
C29	0,57	0,53	0,41	0,45	0,62
C31	0,93	0,88	0,77	0,80	1,07
C33	1,31	1,23	1,16	1,29	1,40
C35	2,18	1,79	1,74	1,85	2,33
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ng g^{-1}					
	Δείγματα				
Ένωση	I1A	I1B	I2A	I2B	I3
naphthalene	4,21	2,25	4,25	3,39	7,09
acenaphtylene	6,05	6,45	ND	3,79	ND
acenaphthene	2,67	3,29	2,32	2,26	2,22
fluorene	3,66	6,69	ND	2,92	13,8
phenanthrene	18,9	22,1	6,42	10,1	137
anthracene	7,16	9,27	1,52	2,54	40,6
fluoranthene	ND	ND	4,22	7,85	ND
pyrene	ND	ND	4,05	9,54	ND
chrysene	42,9	47,2	11,4	15,8	345
benzo[a]anthracene	30,2	37,3	ND	4,23	295
benzo[b,k]fluoranthenes	38,3	50,4	ND	4,49	ND
benzo[a]pyrene	28,9	36,1	3,25	8,79	308
indeno[1,2,3 cd]pyrene	8,71	10,1	2,99	3,65	46,1
dibenzo[a,h]anthracene	ND	25,1	7,72	9,55	109

benzo[ghi]perylene	40,8	1,84	0,08	7,46	355
Πολυχλωριωμένα διφαινύλια, ng g-1					
	Δείγματα				
Ένωση	I1A	I1B	I2A	I2B	I3
CB28	ND	ND	ND	ND	ND
CB52	ND	ND	0,01	0,03	1,69
CB101	0,33	0,70	ND	0,05	2,39
CB118	0,39	0,91	ND	0,15	2,46
CB138	0,10	0,24	ND	ND	0,70
CB153	0,72	1,62	ND	0,06	3,70
CB180	2,30	6,30	ND	0,32	11,5

ND: Δεν ανιχνεύθηκε

Οι συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων στην ιζηματογενή στρώση κυμαίνονται στην περιοχή τιμών 0,002 - 2,48 $\mu\text{g g}^{-1}$. Οι τιμές αυτές θεωρούνται ιδιαίτερα μικρές και είναι ανάλογες με τιμές σε φυσικό υπόβαθρο όπου δεν υπάρχει πετρελαϊκή ρύπανση.

Οι συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥς) για τα δείγματα I1 και I2 κυμαίνονται στην περιοχή τιμών 0,08 – 36,1 ng g^{-1} . Ειδικότερα για το βενζο(α)πυρένιο κυμαίνονται από 3,25-36,1 όταν ως συνηθισμένες συγκεντρώσεις του βενζο(α)πυρενίου σε επιφανειακά ιζήματα από παράκτιες περιοχές κυμαίνονται μεταξύ 3 και 50 ng g^{-1} . Στο δείγμα I3 οι τιμές των ΠΑΥς κυμαίνονται στην περιοχή 2,22 – 355 ng g^{-1} με μερικού από αυτούς να παρουσιάζουν αυξημένες τιμές δεικνύοντας μετρίου επιπέδου ρύπανση.

Οι συγκεντρώσεις των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) είναι ιδιαίτερα μικρές κυμαινόμενες στην περιοχή 0,01 – 11,5 ng g^{-1} . Όπως στην περίπτωση των ΠΑΥς έτσι και για τα PCBs παρατηρήθηκε διαφοροποίηση του δείγματος I3 από τα δείγματα I1 και I2 το οποίο παρουσίασε αυξημένες συγκεντρώσεις

Με εκτίμηση



Ε. Μπακέας
Αναπλ. Καθηγητής
Περιβαλλοντικής Ανάλυσης



ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ

ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΒΥΘΟΚΟΡΗΜΑΤΩΝ ΣΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΕΠΕΚΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΠΙΒΑΤΙΚΟΥ ΛΙΜΕΝΑ ΠΕΙΡΑΙΑ (Νότια Ζώνη, Φάση Α)

1. Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της Σύμβασης που υπογράφηκε στις 08/11/2017 μεταξύ της «Κ/ΞΙΑΣ DOMOS DESIGN LABORATORY IKE- FERONTECHNIKI» και του κ. Δημητρίου Τσούκλερη, Χημικού ΕΚΠΑ, οι ομότιμοι καθηγητές Αγγελική Μουτσάτσου και Σταμάτης Τσίμας του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ (ανεξάρτητος φορέας) ανέλαβαν τη δειγματοληψία και πραγματοποίηση:

- i) των κατάλληλων χημικών, ορυκτολογικών αναλύσεων, κοκκομετρικής ανάλυσης και θερμικής συμπεριφοράς των υλικών, ώστε να συμβάλουν στο χαρακτηρισμό των βυθοκορημάτων σύμφωνα με το παράρτημα ΙΙΙ του Ν. 4042/2012, και
- ii) σειράς δοκιμών εκπλυσιμότητας με βάση την Οδηγία 2003/33/ΕΚ, δειγμάτων βυθοκορημάτων του πυθμένα για το έργο της επέκτασης του επιβατικού λιμένα Πειραιά (Νότια Ζώνη, Φάση Α) όπου μελλοντικά θα δημιουργηθεί ο νέος σταθμός των κρουαζιερόπλοιων του λιμένα.

Σε προηγούμενη διεξοδική συζήτηση του ομ. Καθηγητή Σ. Τσίμα με την κ. Χ. Κοντογιώργη, Χ.Μ. υπεύθυνη περιβαλλοντικών έργων της ΟΛΠ ΑΕ και τον κ. Χ. Βαχλιώτη Δ/ντή της Κ/ξίας, (που είναι ο Διαχειριστής και Μελετητής έργων (PMD) της ΟΛΠ ΑΕ) καθορίστηκαν στην ευρύτερη περιοχή της επέκτασης, τόσο ο αριθμός των δειγμάτων (6) όσο και οι ακριβείς θέσεις με τις συντεταγμένες τους με κριτήριο οι περιοχές στις οποίες που θα απαιτηθούν βυθοκορήσεις για να κατασκευαστούν μελλοντικά οι νέοι κρηπιδότοιχοι. Στις 22/11/2017 ο Σ. Τσίμας προετοίμασε ένα σχέδιο και πρωτόκολλο δειγματοληψίας, όπως προβλέπεται στο ΕΝ 14899/2005 και στη συνέχεια μαζί με τον κ. Μ. Ζυγούρη Π.Μ., εκπρόσωπο της Κ/ξίας και τον κ. Χρήστο Βαχλιώτη, πραγματοποίησαν τη σχετική δειγματοληψία έξι (6) δειγμάτων, , όπως αναγράφεται με λεπτομέρειες στην παράγραφο 2, της παρούσας Τεχνικής Έκθεσης, καθώς και στο συνημμένο πρωτόκολλο δειγματοληψίας.

Αντικείμενο της δειγματοληψίας ήταν να συλλεγούν τα κατάλληλα δείγματα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν σε αυτά τα απαιτούμενα τεστ εκπλυσιμότητας (σύμφωνα με την Οδηγία 2003/33/ΕΚ), καθώς και οι απαραίτητες φυσικοχημικές αναλύσεις, που θα οδηγήσουν στον

χαρακτηρισμό τους, σύμφωνα με το ν. 4042/2012. Ο χαρακτηρισμός και τα αποτελέσματα του τεστ εκπλυσιμότητας συμβάλλουν καθοριστικά στην επιλογή της προσφορότερης λύσης για την μελλοντική διαχείριση των βυθοκορημάτων, που θα προκύψουν από τις τοπικές εκβαθύνσεις, για την κατασκευή των νέων κρηπιδότοιχων.

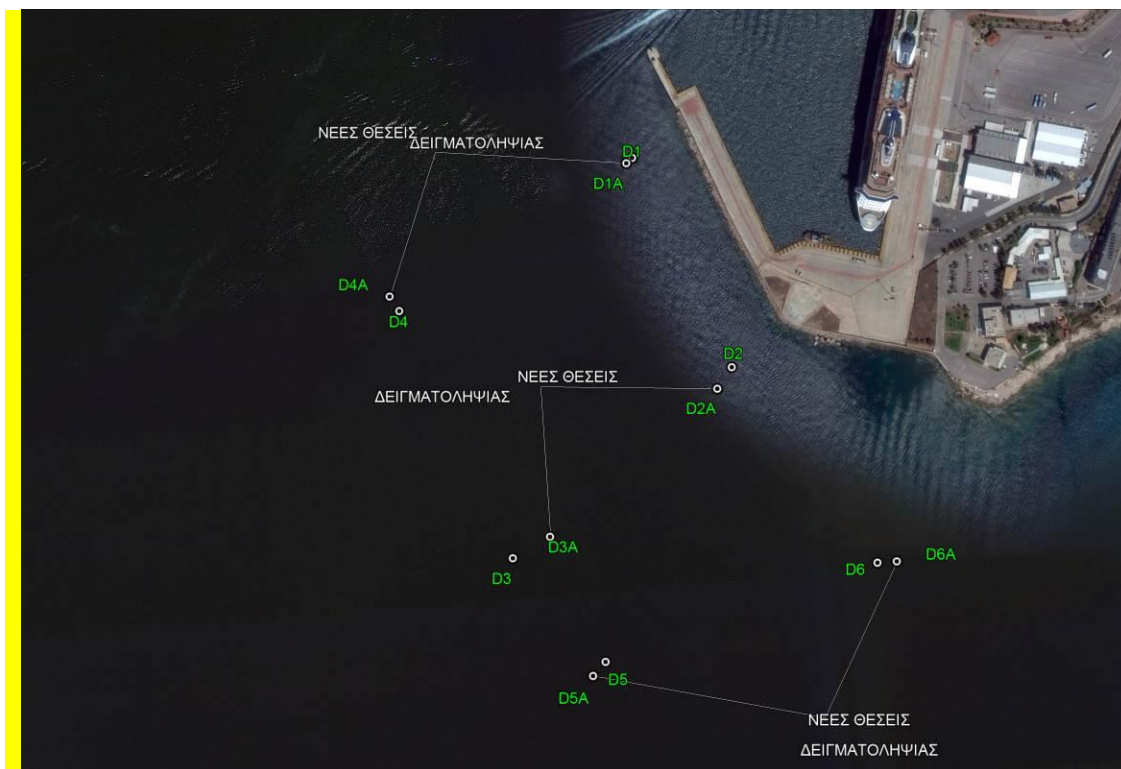
Για την ολοκλήρωση της εν λόγω Έρευνας, εκτός από τους ως άνω καθηγητές του ΕΜΠ και τον κ. Δ. Τσούκληρη, συμμετείχαν η Δρ. Αλεξία Καραμπέρη ΕΔΙΠ του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και οι Δρ. Μηχανικοί ΕΜΠ κ.κ. Αφροδίτη Ντζιούνη και Ο. Καρακάση, εξωτερικοί συνεργάτες, καθώς και το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του ΕΚΠΑ.

Στην Τεχνική Έκθεση που ακολουθεί, παρατίθενται:

- Το σχέδιο και το πρωτόκολλο (επισυνάπτεται σχετικό παράρτημα στο τέλος) της δειγματοληψίας (Παρ. 2).
- Η μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υλικών, ώστε να είναι δυνατή η εκτίμηση της επικινδυνότητας των βυθοκορημάτων (Παρ. 3).
- Οι δοκιμές εκπλυσιμότητας (Παρ. 4). Προτίθενται της παράθεσης των αποτελεσμάτων των δοκιμών εκπλυσιμότητας γενικές πληροφορίες για τα κριτήρια χαρακτηρισμού, καθώς και τα προβλεπόμενα όρια.
- Τελικά συμπεράσματα (Παρ. 5).

2. Δειγματοληψία

Οι λεπτομέρειες της δειγματοληψίας καθορίστηκαν, με βάση τα προβλεπόμενα στο EN 14899/2005, σε προκαταρκτική συζήτηση που είχε πριν τη δειγματοληψία ο ομ. καθηγητής Σ. Τσίμας με τους εκπροσώπους των φορέων που παραβρέθηκαν σε αυτήν και συνυπογράφουν το σχετικό πρωτόκολλο. Στη συζήτηση αυτή μελετήθηκε και καταστρώθηκε σχέδιο δειγματοληψίας (sampling plant) έξι (6) δειγμάτων, μετά από συνεκτίμηση των κριτηρίων που προβλέπονται στο πρώτο βήμα του σχεδίου δειγματοληψίας του EN 14899/2005. Οι ακριβείς θέσεις δειγματοληψίας (D1A-D6A) φαίνονται στην εικόνα 1, ενώ στον πίνακα 1 είναι συγκεντρωμένες λεπτομέρειες συντεταγμένων για κάθε μία θέση χωριστά.



Εικόνα 1. Γενική διάταξη των θέσεων δειγματοληψίας

Πίνακας 1. Συντεταγμένες των θέσεων δειγματοληψίας και βάθος

Κωδικός δείγματος	Γεωγραφικό Μήκος	Γεωγραφικό Πλάτος	Βάθος έως τον πυθμένα
D1A	N 23°37'14,13''	E:37°56'8.42''	26,0
D2A	N:23°37'16.78''	E:37°56'0.22''	20,0
D3A	N:23°37'8.72''	E:37°55'55.92''	40,0
D4A	N:23°37'3.06''	E:37°56'4.83''	45,0
D5A	N:23°37'9.81''	E:37°55'51.06''	43,5
D6A	N:23°37'23.50	E:37°55'53.58''	15,0

Στη συνέχεια η ομάδα που συνυπογράφει το επισυναπτόμενο πρωτόκολλο δειγματοληψίας επιβιβάστηκε στον πλωτό γερανό ΔΙΑΣ και με την βοήθεια του ρυμουλκού ΑΤΛΑΣ μετέβησαν

στον ευρύτερο χώρο της δειγματοληψίας στην είσοδο του λιμένα. Στην εικόνα 1, εκτός από τις ακριβείς θέσεις λήψης δειγμάτων D1A-D6A, εμφανίζονται και οι προγραμματισθείσες στις προκαταρκτικές συναντήσεις έξι θέσεις D1-D6. Η απόκλιση μεταξύ των δύο εξάδων θέσεων είναι αμελητέα και οφείλεται στην εξαιρετική δυσκολία του ρυμουλκούμενου πλωτού γερανού να προσεγγίσει με ακρίβεια τις αρχικές θέσεις.

Οι γεωγραφικές συντεταγμένες και το βάθος του πυθμένα φαίνονται στον πίνακα 1. Η αρπάγη του γερανού, η οποία είχε ύψος μεγαλύτερο των 2,5m, βυθιζόταν όλη μέσα στο εδαφικό υλικό του βυθού αντιπροσωπεύοντας αντίστοιχου βάθους εκσκαφή. Ειδικά στο δείγμα 6, λόγω του βραχώδους υπεδάφους, η αρπάγη βυθίστηκε μόνο κατά 1m. Όταν το δείγμα ανελκύετο στον πλωτό γερανό, η αρπάγη άνοιγε λίγο, ώστε να είναι δυνατή η απόξεση με ένα φτυάρι και η κατάρρευση υλικού που αντιπροσώπευε όλο το ύψος των 2,5 m της αρπάγης. Για κάθε θέση λήφθηκε με τον τρόπο αυτό ποσότητα υλικού βάρους περίπου 10kg, η οποία τοποθετήθηκε σε πλαστικές σακούλες, οι οποίες σφραγίστηκαν και επισημάνθηκαν κατάλληλα. Οι έξι σακούλες μεταφέρθηκαν στο Εργαστήριο AAX ΕΜΠ με μέριμνα του εκπροσώπου του κ. Σταμάτη Τσίμα.



Εικόνα 2. Η αρπάγη με το βυθοκόρημα

Στα δείγματα των βυθοκορημάτων πραγματοποιήθηκαν διεργασίες τεταρτομερισμού στο Εργαστήριο AAX, που αναφέρονται σε σταδιακή υποδιαίρεση του υλικού μέχρι, από τα αρχικά 10kg, να προκύψει τελικό δείγμα 1kg, το οποίο απαιτείται για όλες τις δοκιμές. Με τον ίδιο τρόπο λήφθηκαν αντιπροσωπευτικά επιμέρους δείγματα, για τον προσδιορισμό της υγρασίας και παραλαβή ξηρού δείγματος για κοκκομετρική ανάλυση, για την πραγματοποίηση των προβλεπόμενων τεστ εκπλυσιμότητας και χαρακτηρισμού.

Επισημαίνεται τέλος ότι για κάθε μία από τις θέσεις δειγματοληψίας των ιζημάτων φυλάσσεται στο Εργαστήριο AAX/ΕΜΠ, επιμέρους ποσότητα τόσο ξηρού υλικού, όσο και στην ύφυγρη κατάσταση, όπως ελήφθη.

2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βυθοκορημάτων

Μετά τη ξήρανση των δύο δειγμάτων, ακολούθησαν χημική ανάλυση, μέτρηση του οργανικού φορτίου, ορυκτολογική και κοκκομετρική ανάλυση, καθώς και μελέτη θερμικής συμπεριφοράς των υλικών.

Βασικός στόχος ήταν να προσαρμοσθούν σε υλικά όπως τα βυθοκορήματα, κατάλληλες μεθοδολογίες, οι οποίες να οδηγήσουν στην εκτίμηση, κατά πόσο αυτά τα υλικά διαθέτουν ιδιότητες, που μπορεί να τα καταστήσουν επικίνδυνα, όπως ορίζεται στις διατάξεις Ν. 4042/2012.

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των δύο δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο Φθορισμού ακτίνων Χ (XRF, SPECTRO XEPOS και η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό X Lab Pro και τη χρήση της μεθόδου Turboquant), ο δε ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων περιελάμβανε τη χώνευση και διαλυτοποίηση των δειγμάτων σύμφωνα με ASTM E 886 – 94, § 1 – 10, ASTM D 3682 – 96, § 8.3 και τη μέτρησή τους με ICP-MS (Thermo μοντέλο Icap Qc) και με AAS (Varian, μοντέλο AA240FS).

Η ορυκτολογική ανάλυση έγινε με τη μέθοδο της Περίθλασης ακτίνων Χ (XRD, Bruker D8 Advance system with Cu-anode), η δε μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς έγινε σε ατμόσφαιρα O₂ (TG, Mettler TGA/SDTA851e).

Προκειμένου να ορισθεί και το κλάσμα <250μm, το οποίο και περιλαμβάνει το εισπνεύσιμο και το καταπόσιμο, σύμφωνα με τη νομοθεσία για την αέρια ρύπανση, έγινε ανάλυση αυτού του κλάσματος με Περίθλαση Laser (Malvern Mastersizer Micro Ver. 2.19).

Για τη μέτρηση του συνολικού ποσού του οργανικού φορτίου (TOC) έγινε σύγκριση των δύο μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη, ήτοι από τη Θερμοσταθμική (TG) κατά την οποία στους 380-550 °C καταγράφεται η καύση του οργανικού μέρους, και με αναλυτή οργανικού άνθρακα (TOC, Analyzer Shimadzu)

3.1 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση βυθοκορημάτων

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, συνάγεται ότι τα υλικά έχουν σαφή ασβεστολιθική και δολομιτική περιεκτικότητα, όπως επιβεβαιώνεται και από την απώλεια πύρωσης και τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, με τη παρουσία επίσης πυριτικών και λιγότερο αργιλικών ενώσεων και μικρή περιεκτικότητα σε οξείδια του σιδήρου. Η περιεκτικότητα σε βαρέα και τοξικά μέταλλα είναι της τάξης των ppm (mg/kg) και η επικινδυνότητά τους μετριέται είτε από τις δοκιμές εκπλυσιμότητας σε ό,τι αφορά τη διάθεσή τους, όταν έρχονται σε επαφή με άλλες ουσίες, είτε από την κοκκομετρία του υλικού, σε ό,τι αφορά την εισπνοή τους και κατάποσή τους, όπως αναφέρονται και εξετάζονται παρακάτω.

Συγκριτικά τα δείγματα δεν δύνανται να ομαδοποιηθούν, όσον αφορά στη χημική τους σύσταση, όπου το δείγμα 6 είναι περισσότερο ασβεστολιθικό (πιθανόν λόγω και της λήψης περισσότερων οστράκων που ήταν και μακροσκοπικά εμφανή), ενώ το δείγμα 3 να έχει εντονότερη οσμή κατά την επεξεργασία του, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε θειούχες ενώσεις.

Η ακρίβεια των ποσοτικών μετρήσεων των στοιχείων εξαρτάται από τη μέθοδο (AAS, ICP-AES, ICP-MS) που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε στοιχείο και δεν υπερβαίνει σε καμία περίπτωση το 5% του μετρούμενου.

Απαραίτητη κρίθηκε για την περαιτέρω εξέταση και η ορυκτολογική μελέτη των υλικών, ώστε να καθορισθούν πλήρως οι κρυσταλλικές φάσεις και οι ενώσεις των στοιχείων, προκειμένου να εκτιμηθεί η διαβρωτικότητα, η ευαισθητοποιητικότητα και η πιθανή τοξικότητα, των υλικών.

Πίνακας 2. Χημική ανάλυση δειγμάτων

Οξείδια/Στοιχεία	Όνομα δείγματος					
	D1A	D2A	D3A	D4A	D5A	D6A
Na ₂ O (%)	2,21	2,53	2,26	1,73	2,35	2,04
MgO (%)	6,00	3,53	6,42	3,81	4,76	3,54
Al ₂ O ₃ (%)	3,42	7,99	4,31	3,51	5,13	1,18
SiO ₂ (%)	12,71	23,53	14,09	13,30	18,12	6,01
P ₂ O ₅ (%)	0,12	0,09	0,14	0,06	0,11	0,10
SO ₃ (%)	1,05	1,81	2,58	0,77	1,49	0,61
K ₂ O (%)	0,95	1,42	0,66	0,59	0,88	0,14
CaO (%)	33,80	29,57	28,71	38,09	30,97	44,77
TiO ₂ (%)	0,19	0,41	0,22	0,19	0,29	0,08
MnO (%)	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,02
Fe ₂ O ₃ (%)	3,57	3,61	7,54	2,57	2,94	1,35
LoI(%)	35,83	24,83	33,11	33,47	31,36	40,30
V (mg/kg)	67	76	71	50,1	95	36,9
Cr (mg/kg)	184	290	216	226	216	145
Co (mg/kg)	n/d	47	41	32,1	37,7	14,7
Ni (mg/kg)	47,8	106,6	75,6	60,0	77,7	28,0
Cu (mg/kg)	152,9	45,3	198,3	58,2	76,9	28,6
Zn (mg/kg)	323,8	90,7	404,3	176,1	202,2	81,9
Ga (mg/kg)	n/d	5,5	n/d	2,0	1,3	n/d
Ge (mg/kg)	n/d	0,6	n/d	1,3	n/d	0,7
As (mg/kg)	112,6	28,4	36,2	80,5	33,5	21,8
Se (mg/kg)	0,8	n/d	n/d	0,9	n/d	n/d
Br (mg/kg)	56,7	43,0	40,6	29,8	54,6	43,0
Rb (mg/kg)	17,1	42,1	24,0	18,3	27,9	7,0
Sr (mg/kg)	786,4	1243	459	404	1115	1713
Y (mg/kg)	15,4	13,0	10,3	10,2	11,3	5,1
Zr (%)	0,50	0,48	0,49	0,47	0,47	0,49
Nb (mg/kg)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Mo (mg/kg)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Ag (mg/kg)	n/d	n/d	5,8	3,9	5,1	4,5
Cd (mg/kg)	3,4	n/d	n/d	4,5	n/d	n/d
Sn (mg/kg)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Sb (mg/kg)	n/d	n/d	6,2	n/d	n/d	n/d
I (mg/kg)	23,1	n/d	n/d	n/d	42,0	36,5
Cs (mg/kg)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Ba (mg/kg)	433	199	369	117	306	38
La (mg/kg)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Ce (mg/kg)	54	66	n/d	n/d	n/d	n/d
Hf (mg/kg)	13,8	13,3	n/d	14,1	n/d	10,8
Ta (mg/kg)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
W (mg/kg)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Hg (mg/kg)	8,4	6,4	7,0	2,6	5,7	n/d
Pb (mg/kg)	333,5	124,2	492,4	200,4	346,8	117,1
Bi (mg/kg)	7,5	n/d	n/d	1,7	n/d	n/d

n/d* = non detected

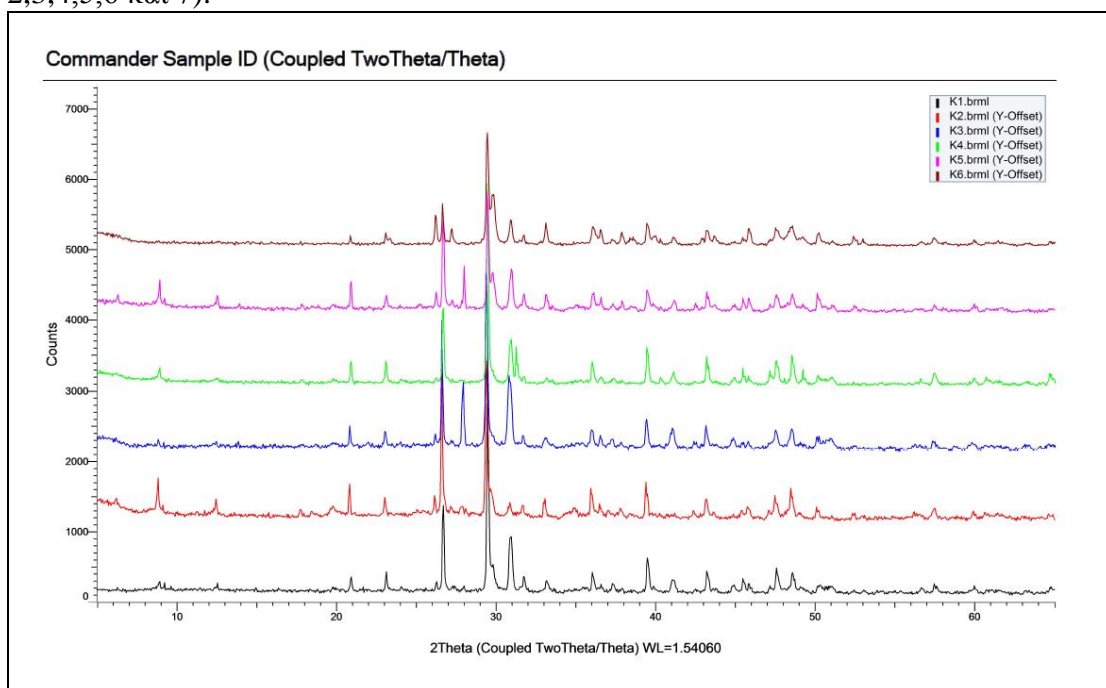
Μετρήθηκαν επίσης και τα pH των βυθοκορημάτων, προκειμένου να ελεγχθεί και η διαβρωτικότητα τους σε πιθανή απόθεση σε ξηρά.

Πίνακας 3: pH βυθοκορημάτων

Δείγματα	pH
D1A	9,10
D2A	8,94
D3A	8,77
D4A	9,25
D5A	9,17
D6A	9,57

3.2 Ορυκτολογική ανάλυση ιζήματων

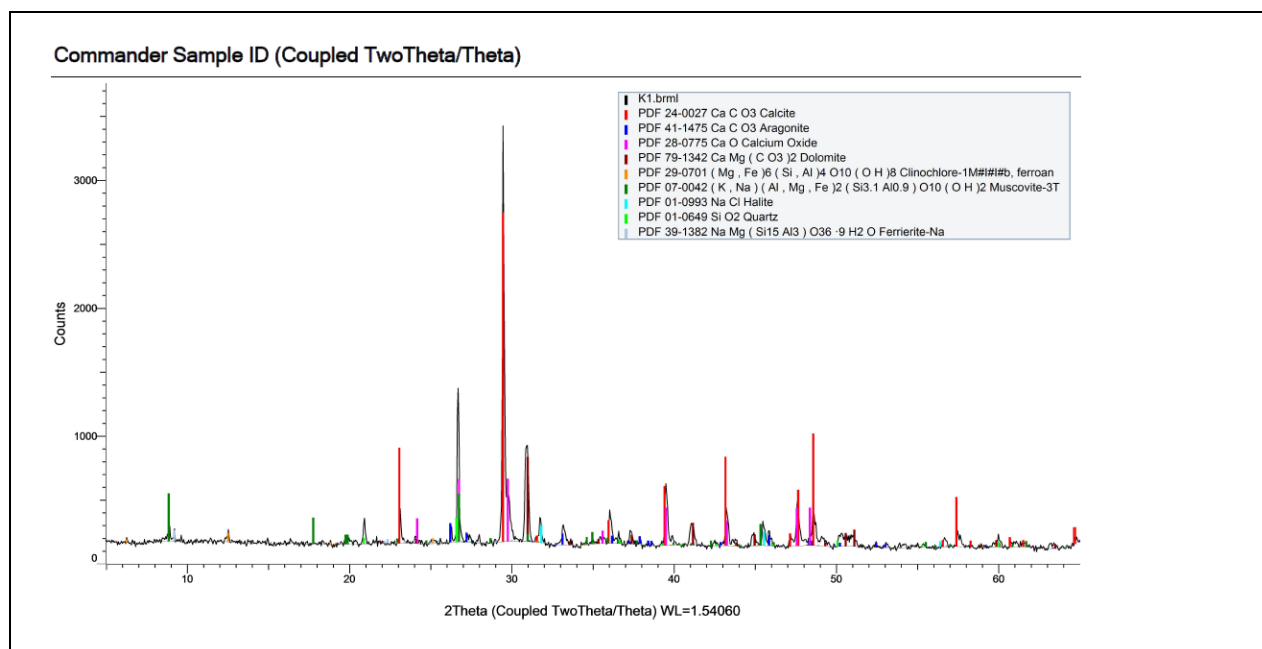
Με την περίθλαση ακτίνων X (XRD) καταγράφεται η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που μπορούν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο αυτή, είναι συνήθως >1%, αν και με τους πλέον εξελιγμένους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης, λόγω του μικρού τους θορύβου, ανιχνεύονται συγκεντρώσεις της τάξης του 0,1%, ανάλογα με το δείγμα. Επίσης είναι δυνατή και η ποσοτικοποίηση της κρυσταλλικής φάσης (μέθοδος Rietveld) και ο περαιτέρω υπολογισμός της άμορφης δομής των υλικών. Προέκυψαν τα παρακάτω ακτινοδιαγράμματα (συγκριτικά στο Σχήμα 1 και για το καθένα χωριστά στα Σχήματα. 2,3,4,5,6 και 7).



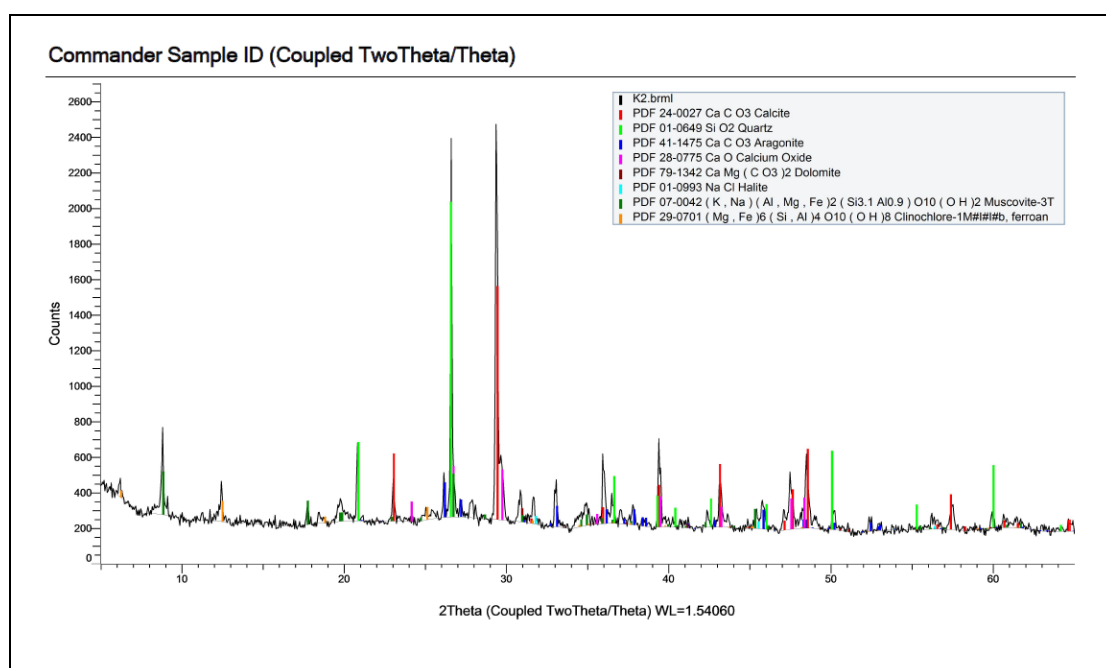
Σχήμα 1: Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα ορυκτολογικής ανάλυσης των Βυθοκορημάτων D1A-D6A

Όπως γίνεται εμφανές από το διάγραμμα της σύγκρισης των ακτινοδιαγραμμάτων των δειγμάτων, προκειμένου να γίνει μία πρώτη εκτίμηση πιθανών διαφορών τους, τα δείγματα έχουν τις ίδιες κύριες κρυσταλλικές φάσεις, διαφοροποιούνται μόνο στο ποσοστό αυτών. Στα

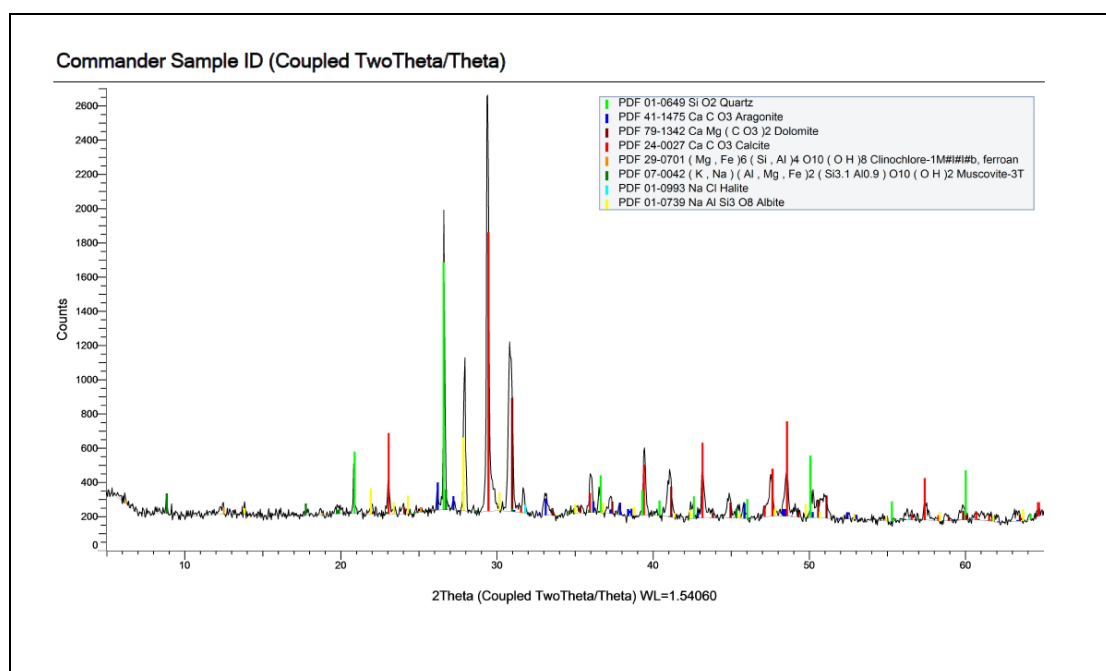
δείγματα D4A και D6A εμφανίζεται και η φάση του τομασίτη. Αναλυτικότερα εξετάζονται ξεχωριστά τα τρία δείγματα, ώστε να καθοριστούν οι κρυσταλλικές ενώσεις που τα αποτελούν.



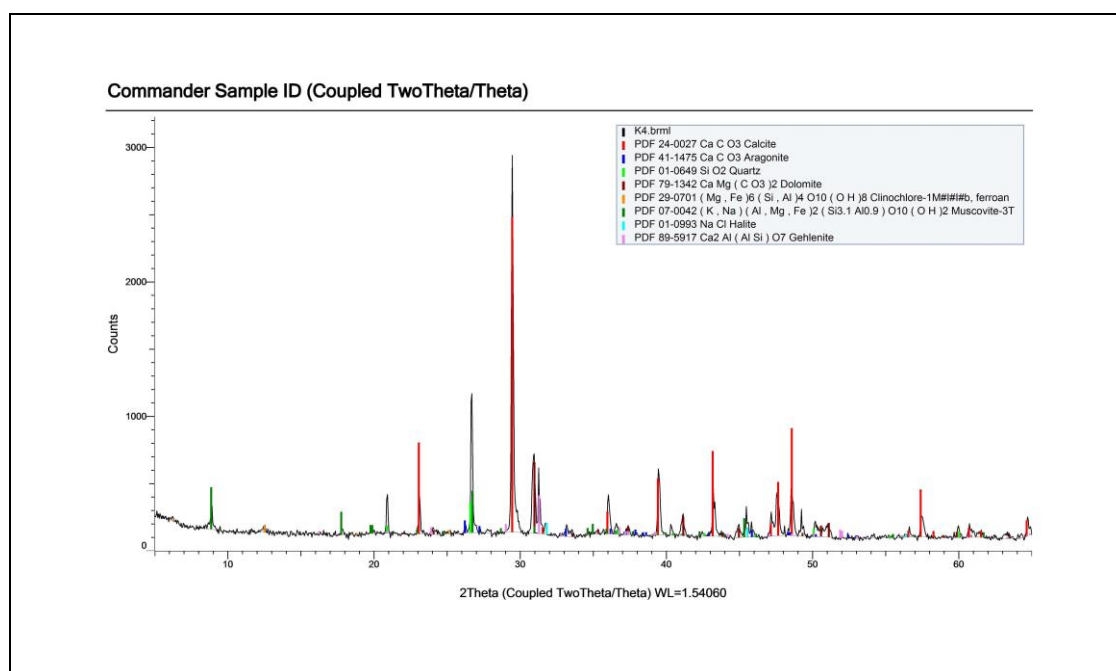
Σχήμα 2: Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος D1A



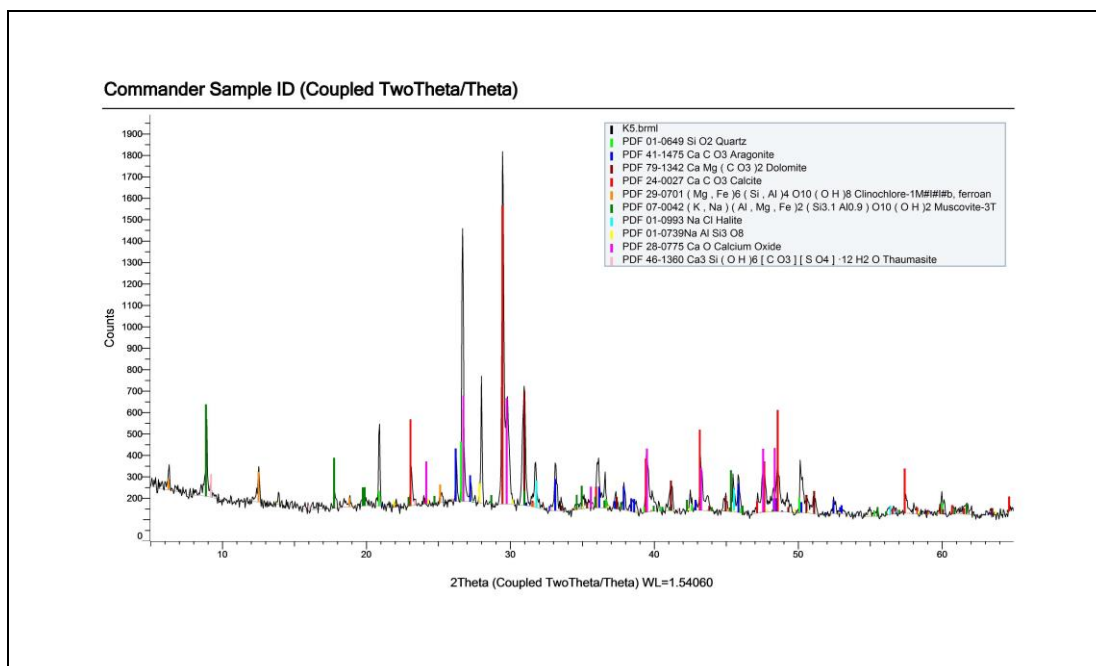
Σχήμα 3: Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος D2A



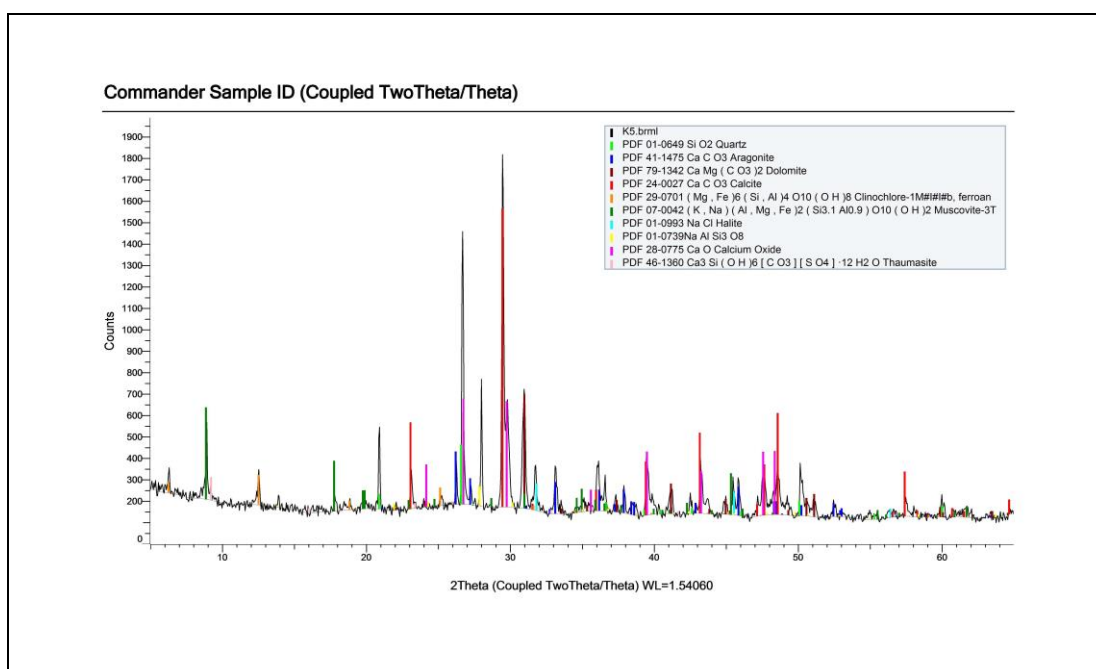
Σχήμα 4: Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος D3A



Σχήμα 5: Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος D4A



Σχήμα 6: Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος D5A



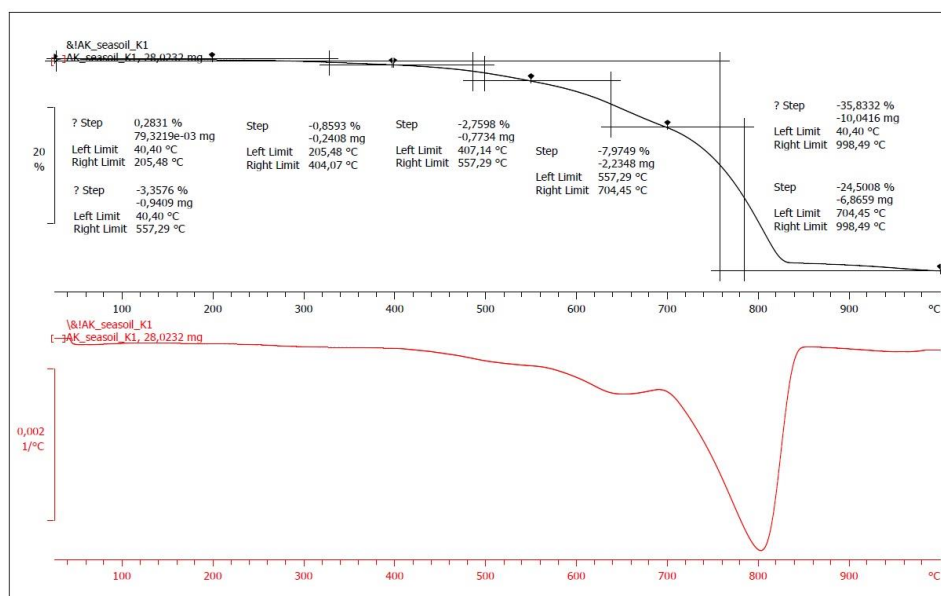
Σχήμα 7: Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος D6A

Σε όλα τα δείγματα οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις είναι: ασβεστίτης, αραγωνίτης χαλαζίας και δολομίτης. Ως δευτερεύουσες κρυσταλλικές φάσεις εμφανίζονται τα ορυκτά: ιλλίτης, οξείδιο του ασβεστίου, μοσκοβίτης και άλλα ασβεστοπυριτικά και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Στα δείγματα D5A και D6A εμφανίζεται και η φάση του τομασίτη. Όλες οι προαναφερόμενες φάσεις είναι κοινές φάσεις όλων των βυθοκορυμάτων, τόσο στον ελλαδικό θαλάσσιο χώρο, όσο και στην ευρύτερη περιοχή του Αιγαίου, όπως αναφέρονται και στην βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα των ακτινοδιαγραμμάτων επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα του φθορισμού ακτίνων X που αναφέρθηκαν και παραπάνω.

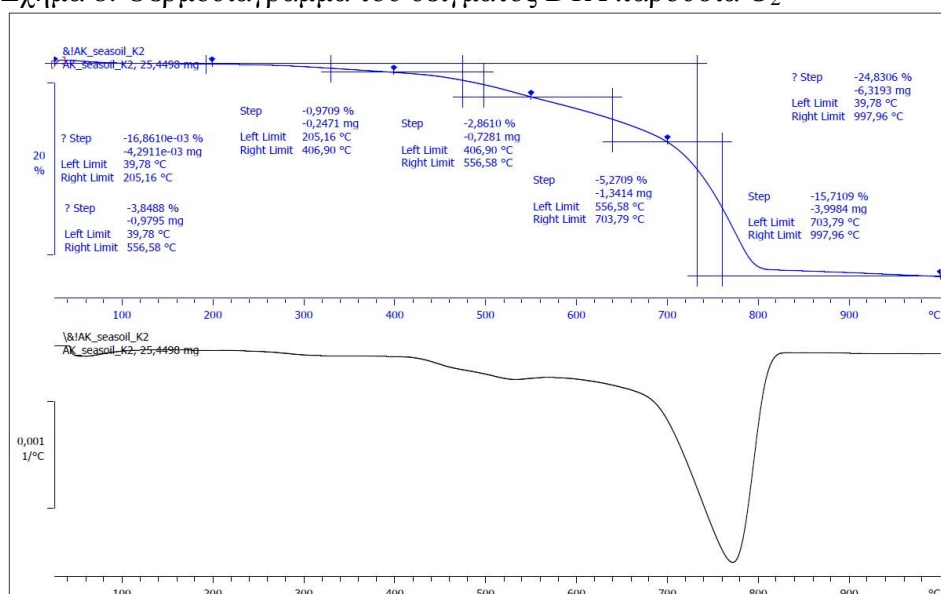
3.3 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση των βυθοκορημάτων.

Η θερμοσταθμική ανάλυση δίδει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για φυσικές και χημικές μεταβολές που περιλαμβάνουν ενδόθερμες ή εξώθερμες διαδικασίες με παρουσία αερίου. Στη συγκεκριμένη ανάλυση η θέρμανση των δειγμάτων έγινε από τους 25 °C μέχρι τους 1000 °C, παρουσία οξυγόνου, ώστε να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των υλικών με τη μεταβολή των φάσεων της σε οξειδωτικότητα και την παραγωγή αερίων και νέων ενώσεων σε περίπτωση έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες και να γίνει δυνατή η συσχέτιση με τον νόμο 4042/2012 περί επικινδυνότητας των υλικών.

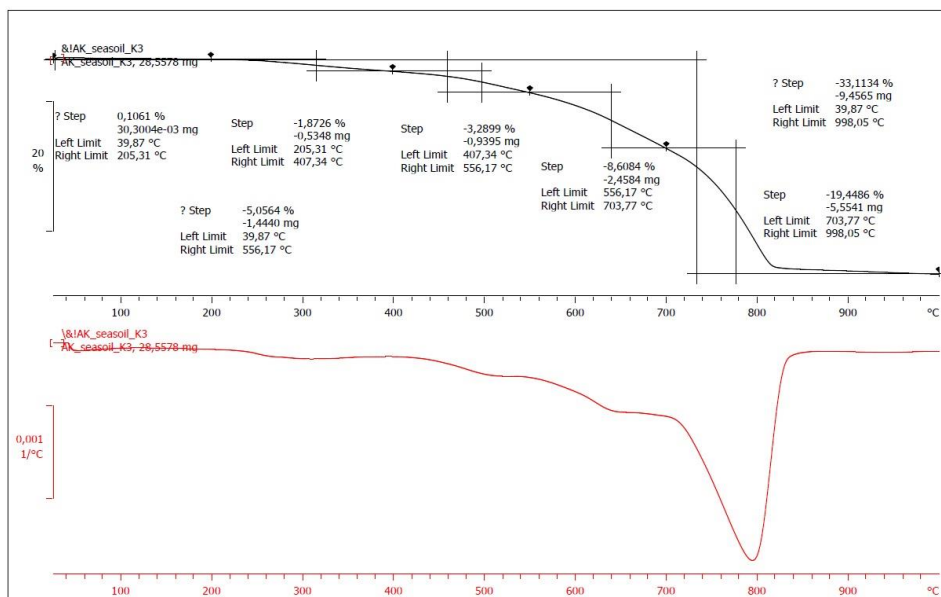
Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης σε συνδυασμό με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα 8 έως και 13, ενώ στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι απώλειες μάζας των δύο δειγμάτων σε χαρακτηριστικές θερμοκρασιακές περιοχές, οι οποίες και ορίζουν τις ενώσεις από τις οποίες προήλθαν.



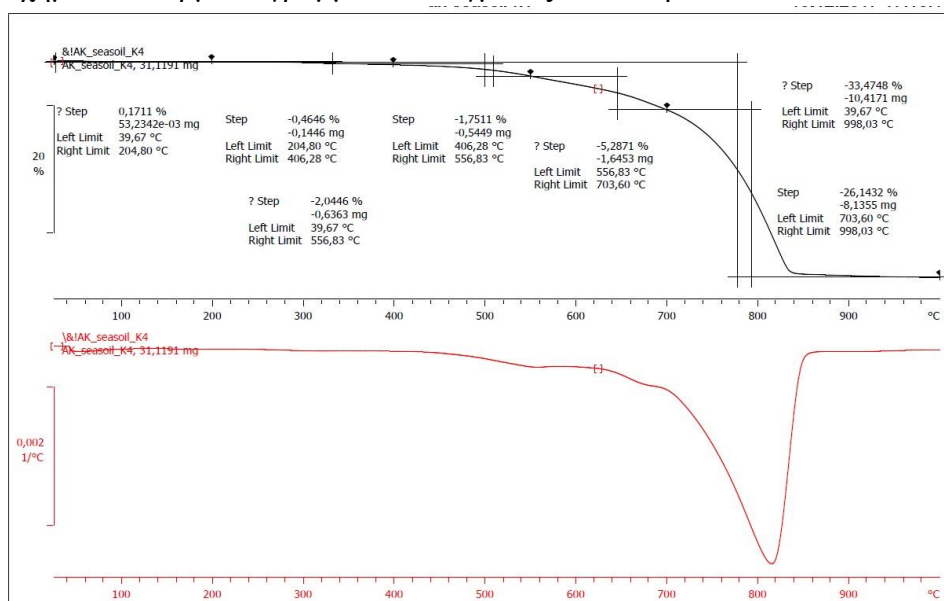
Σχήμα 8: Θερμοδιάγραμμα του δείγματος D1A παρουσία O₂



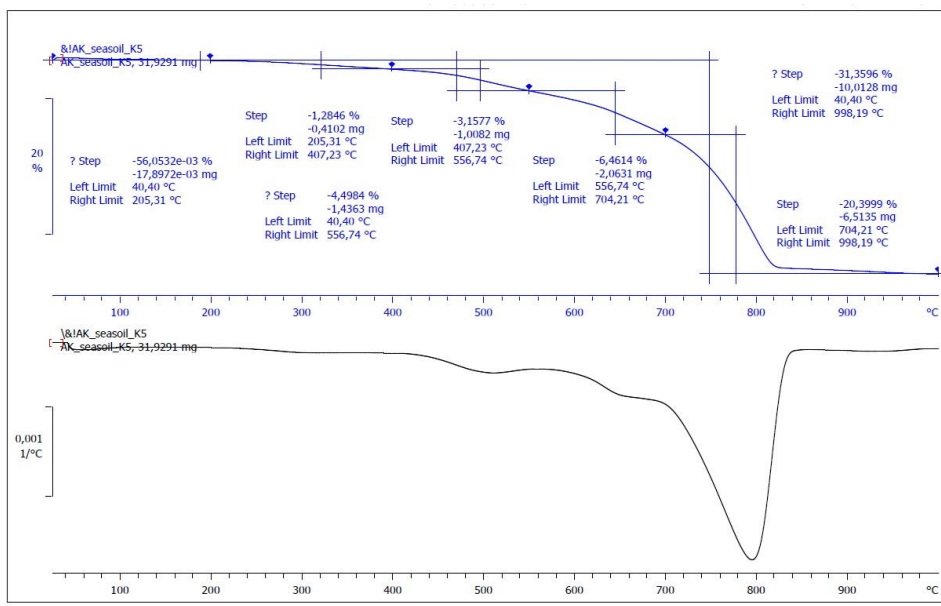
Σχήμα 9: Θερμοδιάγραμμα του δείγματος D2A παρουσία O₂



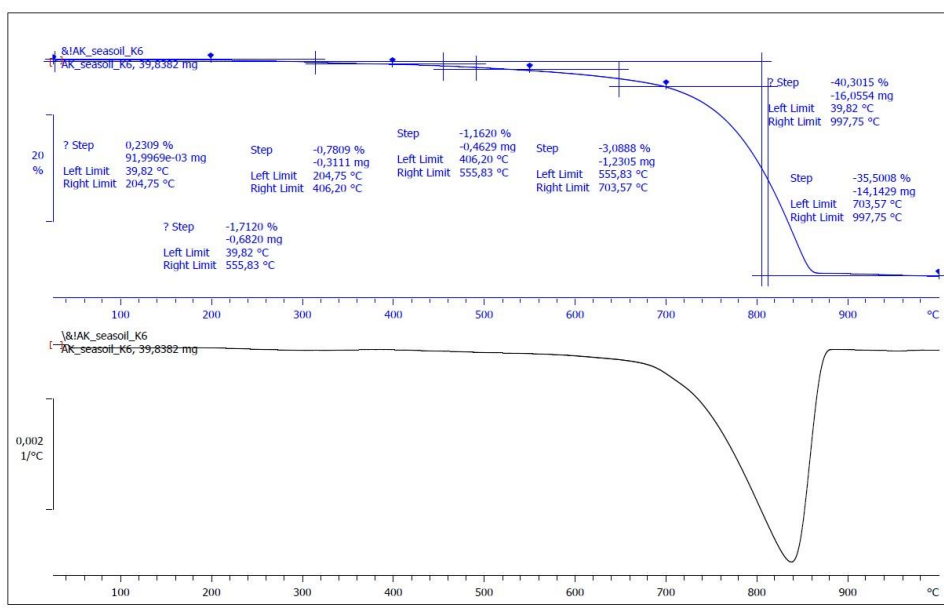
Σχήμα 10: Θερμοδιάγραμμα του δείγματος D3A παρουσία O₂



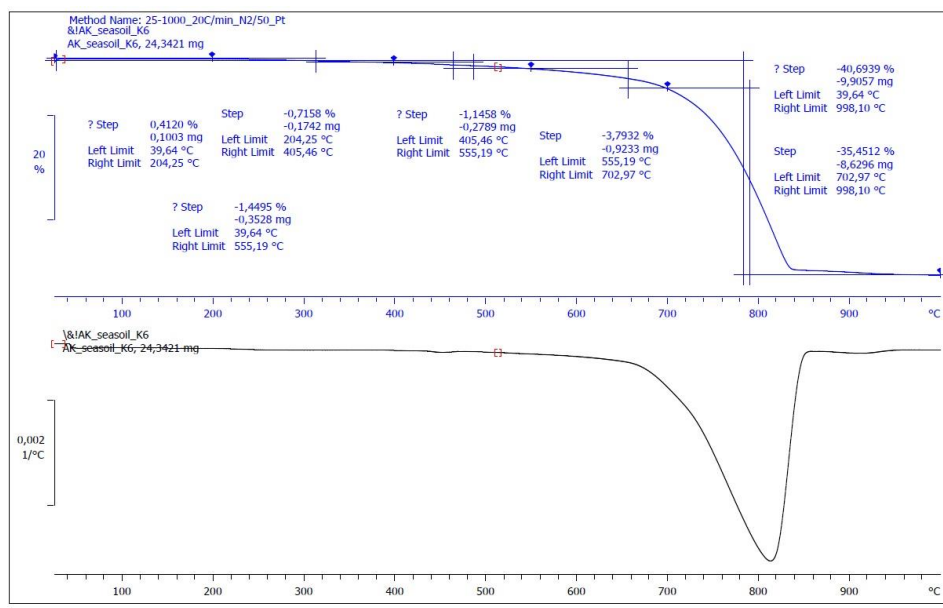
Σχήμα 11: Θερμοδιάγραμμα του δείγματος D4A παρουσία O₂



Σχήμα 12: Θερμοδιάγραμμα του δείγματος D5A παρουσία O₂



Σχήμα 13: Θερμοδιάγραμμα του δείγματος D6A παρουσία O₂



Σχήμα 14: Θερμοδιάγραμμα του δείγματος D6A παρουσία N₂

Πίνακας 4: Απώλεια μάζας % σύμφωνα με τη θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα O₂

	25- 200 °C	200- 400 °C	400- 550 °C	Συνολικά μέχρι 550 °C	Συνολικά μέχρι 1000 °C
Ονομασία δείγματος	% απώλεια μάζας				
D1A	0.28	0.86	2.76	4.00	35.83
D2A	0.02	0.97	2.86	3.85	24.83
D3A	0.11	1.87	3.29	5.28	33.11
D4A	0.17	0.46	1.75	2.39	33.47
D5A	0.05	1.28	3.15	4.50	31.36
D6A	0.23	0.78	1.16	2.71	40.30

Είναι προφανές, ότι τα δείγματα φέρουν και οργανικό φορτίο, γεγονός που επιβεβαιώνεται λόγω της απώλειας μάζας μέχρι τους 550 °C.

Από τα θερμογραφήματα καταδεικνύεται ότι δεν παρατηρούνται εξώθερμες αντιδράσεις οι οποίες θα οδηγούσαν περαιτέρω σε νέες οξειδώσεις

Επομένως, κρίθηκε απαραίτητο σ' ένα δείγμα (δείγμα D3A) να μετρηθεί ο οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon) σε ειδικό όργανο (TOC-Vcs4 SHIMADZU), ώστε να συγκριθεί με την θερμοσταθμική μέθοδο. Το αποτέλεσμα ήταν 6,00% και κρίνεται ικανοποιητική η λήψη των αποτελεσμάτων, για το οργανικό φορτίο των δειγμάτων, της στήλης με θέρμανση συνολικά στους 550 °C του Πίνακα 4.

3.4 Μέτρηση οργανικών ενώσεων των βυθοκορημάτων

Ο προσδιορισμός των οργανικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αεριοχρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μαζών (GC/MS). (παράρτημα 2). Τα αποτελέσματα δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα βυθοκορημάτων σε κ-αλκάνια $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

κ- Αλκάνια $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$						
	Δείγματα					
Ένωση	D1A	D2A	D3A	D4A	D5A	D6A
C12	2.58	2.56	3.67	3.82	4.35	2.53
C13	0.03	0.03	0.03	0.04	0.06	0.03
C14	2.82	3.02	4.79	4.20	4.77	2.73
C15	0.05	0.03	0.15	0.02	0.04	0.03
C16	0.74	0.66	1.86	0.93	1.39	0.54
C17	0.07	0.19	0.39	0.05	0.10	0.03
C18	1.68	0.28	7.30	0.58	1.59	0.18
C19	0.05	0.03	1.55	0.01	0.04	0.01
C20	0.36	0.89	1.68	0.09	0.29	0.04
C21	0.12	0.32	0.54	0.04	0.10	0.004
C22	0.12	0.11	10.40	0.05	0.10	0.02
C23	0.23	0.36	34.67	0.08	0.32	0.04
C24	0.32	0.71	69.30	0.11	0.34	0.06
C25	0.05	0.25	147.32	1.66	0.34	0.41
C26	0.26	0.19	163.54	0.03	0.15	0.03
C27	0.34	1.18	210.96	0.01	0.03	0.03
C28	0.30	0.43	204.62	0.02	0.06	0.11
C29	0.05	0.28	205.24	2.05	1.06	0.56
C30	0.41	1.36	162.07	0.21	0.49	0.18
C31	0.53	1.16	153.88	0.21	0.37	0.34
C32	1.05	2.16	116.08	0.47	0.91	0.17
C33	0.02	1.78	89.46	0.10	0.10	0.05
C34	0.86	0.61	52.08	0.38	0.27	0.21
C35	0.27	0.18	6.81	0.07	0.05	0.03
C36	0.53	0.67	16.21	0.17	0.18	0.09

Πίνακας 6: Αποτελέσματα πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονάνθρακων στα βυθοκορήματα ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$						
	Δείγματα					
Ένωση	D1A	D2A	D3A	D4A	D5A	D6A
napthalene	0.06	0.07	0.17	0.03	0.11	0.01
acenaphtylene	0.03	0.01	ND	0.01	0.02	0.01
acenapthene	0.004	0.01	0.01	0.003	0.01	0.002
fluorene	0.03	0.28	ND	ND	ND	ND
phenanthrene	0.54	0.98	1.55	0.17	0.38	0.05
anthracene	0.12	0.35	0.38	0.03	0.07	0.01
fluoranthene	ND	ND	0.01	ND	ND	ND
pyrene	ND	ND	0.02	ND	ND	ND
chrysene	1.87	9.70	2.97	0.35	0.72	0.10
benzo[a]anthracene	1.73	4.84	2.65	0.36	0.69	0.003
benzo[b,k]fluoranthenes	1.05	5.66	4.06	0.50	0.59	0.11
benzo[a]pyrene	1.51	2.78	2.39	0.28	0.64	0.09

indeno[1,2,3 cd]pyrene	0.26	0.50	0.48	0.07	0.14	0.02
dibenzo[a,h]anthracene	0.42	0.25	0.04	0.13	0.24	0.04
benzo[ghi]perylene	2.40	3.20	0.16	0.49	0.98	0.14

Πίνακας 7: Αποτελέσματα πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στα βυθοκορήματα, (ng g⁻¹)

Πολυχλωριωμένα διφαινύλια, ng g ⁻¹						
Δείγματα						
Ένωση	D1A	D2A	D3A	D4A	D5A	D6A
CB28	ND	ND	12.20	ND	ND	ND
CB52	ND	ND	77.70	ND	1.16	ND
CB101	2.37	0.59	15.31	0.17	1.32	ND
CB118	6.38	10.22	28.32	1.38	4.51	0.63
CB138	ND	ND	21.38	ND	ND	ND
CB153	ND	ND	16.45	ND	2.32	0.44
CB180	10.02	ND	66.98	1.82	4.38	3.88

Οι συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων στην ιζηματογενή στρώση κυμαίνονται στην περιοχή τιμών 0,004 - 4,77 μg g⁻¹. Οι τιμές αυτές θεωρούνται ιδιαίτερα μικρές και είναι ανάλογες με τιμές σε φυσικό υπόβαθρο όπου δεν υπάρχει πετρελαϊκή ρύπανση. Διαφοροποίηση παρουσίασαν τα αποτελέσματα του δείγματος D3A όπου οι τιμές παρουσιάστηκαν αυξημένες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Οι συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥς) για τα δείγματα κυμαίνονται στην περιοχή τιμών 0,002 – 3,2 μg g⁻¹. Οι τιμές αυτές δεικνύουν μετρίου επιπέδου ρύπανση.

Οι συγκεντρώσεις των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) είναι σε χαμηλές κυμαινόμενες στην περιοχή 0,17 – 10,02 ng g⁻¹. Όπως στην περίπτωση των ΠΑΥς έτσι και για τα PCBs παρατηρήθηκε διαφοροποίηση του δείγματος D3A από τα υπόλοιπα δείγματα το οποίο παρουσίασε αυξημένες συγκεντρώσεις.

Σύμφωνα με τη 2003/33/EK παρ.2.1.2.2, τα όρια για τις οργανικές παραμέτρους σε προσθήκη των τιμών των εκπλυσιμοτήτων, τα αδρανή απόβλητα θα πρέπει να πληρούν και τις παρακάτω τιμές:

*TOC (Συνολικός οργανικός άνθρακας) 30.000mg/kg **

BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλένια): 6 mg/kg

PCBs (πολυχλωροδιφαινύλια, 7 συγγενείς ουσίες): 1 mg/kg

Ορυκτέλαια (C10-C40): 500mg/kg

PAHs (Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες): Τα κράτη μέλη καθορίζουν οριακή τιμή

*η αρμόδια αρχή μπορεί να αποδέχεται υψηλότερη οριακή τιμή για τα εδάφη, υπό την προϋπόθεση ότι επιτυγχάνεται τιμή 500 mg/kg για την παράμετρο DOC σε L/S =10L/kg είτε στο pH του εδάφους ή σε τιμή pH 7,5-8,0.

Τα ως άνω όρια καλύπτονται για τα δείγματα D1A-D6A καθόσον στην περίπτωση TOC των δειγμάτων με τιμές >3%, οι τιμές DOC των εκπλυσιμοτήτων στη δοκιμή 10L/kg είναι max 100 mg/kg και επομένως εκπληρούνται ο όρος της υποσημείωσης.
Επίσης τα PCBs καταδεικνύουν μεγαλύτερη τιμή 0,08 mg/kg ενώ στα C10-C40 η max τιμή μέτρησης στα δείγματα ανέρχεται σε 210 mg/kg.

3.3. Κοκκομετρική ανάλυση

Σε δείγματα απαλλαγμένα υγρασίας και μετά από ιδιαίτερα επιμελημένη αποσυρσομάτωση τους, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση, προκειμένου να βρεθούν τα ποσοστά χαλικιών (+4mm), άμμου (-4mm +75μm) και ιλύος αργίλου (-75μm). Να σημειωθεί ότι το πέρασμα στα 75μm αντιστοιχεί στο Νο 200 κατά ASTM. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 8.

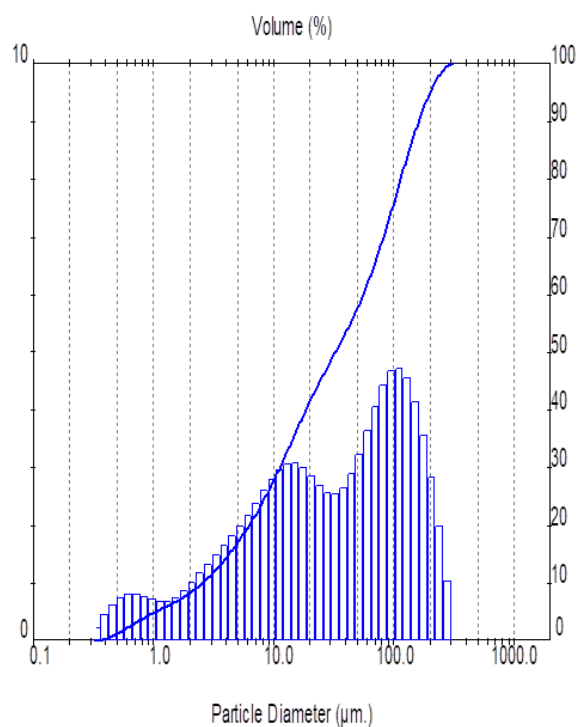
Πίνακας 8: Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων

%	Χαλίκι	Άμμος	Ιλύς-Αργίλος
D1A	31,26	38,40	30,33
D2A	33,82	32,61	33,57
D3A	55,05	19,50	25,45
D4A	50,78	31,53	17,69
D5A	18,53	45,55	35,92
D6A	41,82	54,34	2,86

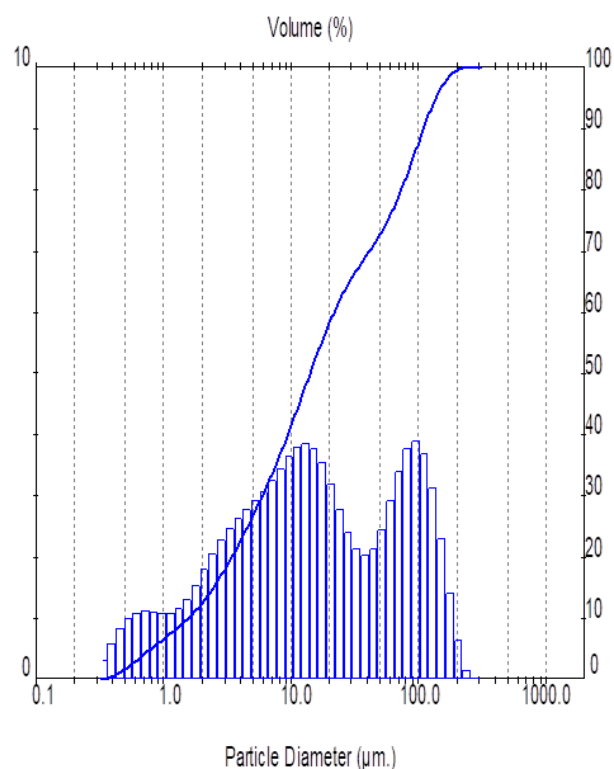
Τα δείγματα D1A, D2A δείχνουν μία ισοκατανομή σε χαλίκι άμμο και ιλύ, στα D3A, D4A και D6A αυξάνει σημαντικά το ποσοστό του χαλικιού, διαφοροποιούνται όμως ως προς τα ποσοστά άμμου και ιλύος. Χαρακτηριστική είναι η μικρή περιεκτικότητα σε ιλύ του D6A του οποίου το μεγαλύτερο ποσοστό είναι άμμος.

Προκειμένου να ορισθεί και το κλάσμα <250μm, το οποίο και περιλαμβάνει το εισπνεύσιμο και το καταπόσιμο, σύμφωνα με τη νομοθεσία για την αέρια ρύπανση (PM10, PM2,5), έγινε ανάλυση αυτού του κλάσματος με περίθλαση laser (Malvern Mastersizer Micro Ver. 2.19).

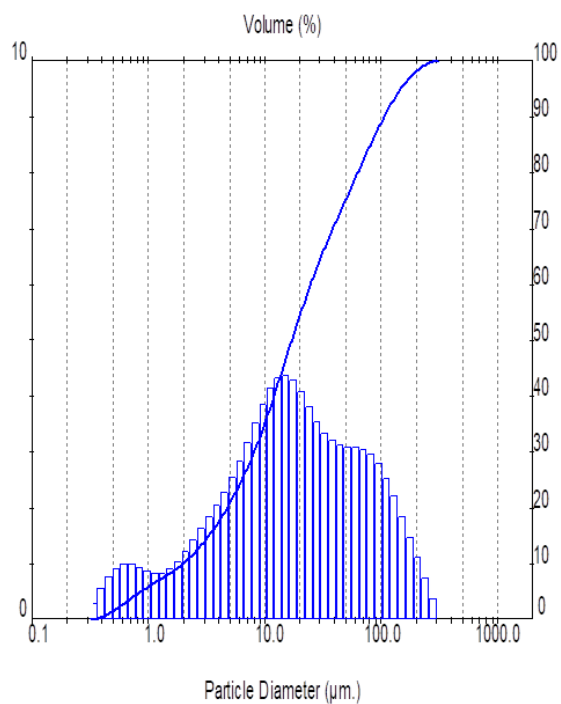
Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση laser του κλάσματος <250μm παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα.



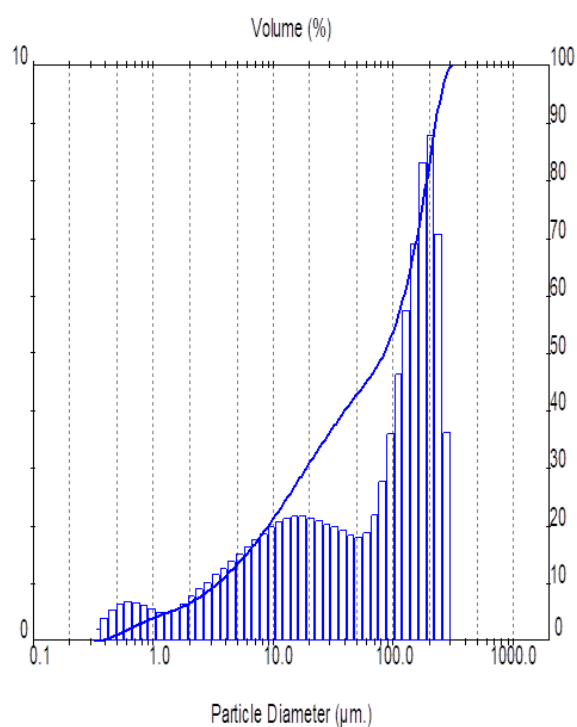
Σχήμα 15: Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα D1A



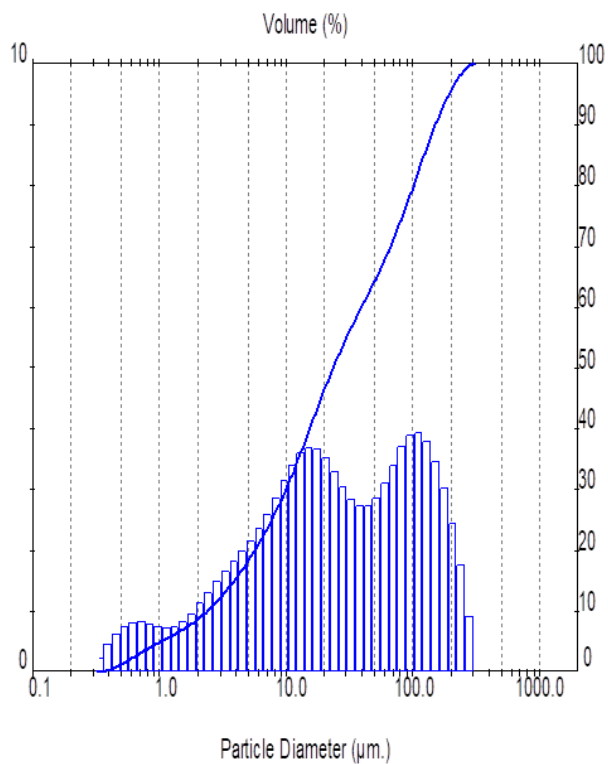
Σχήμα 16: Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα D2A



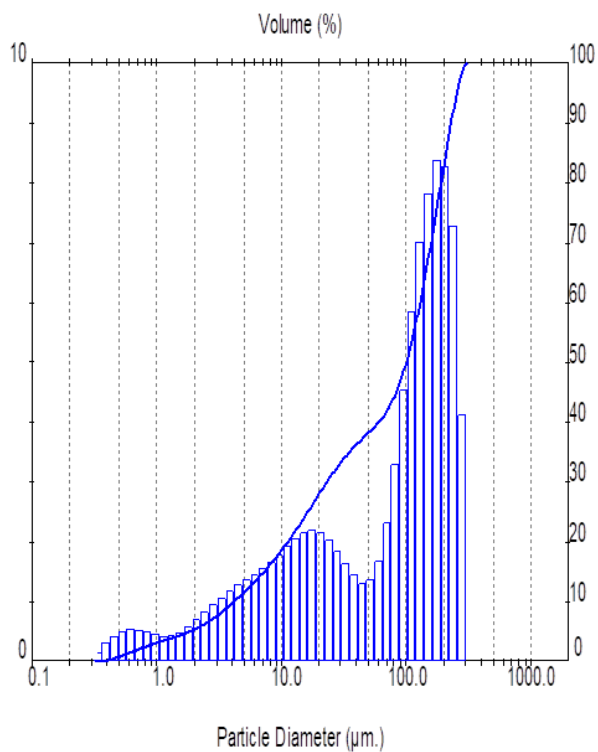
Σχήμα 17: Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα D3A



Σχήμα 18: Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα D4A



Σχήμα 19: Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα D5A



Σχήμα 20: Κοκκομετρική κατανομή του κλάσματος <250μm για το δείγμα D6A

Για τα μεγέθη 10 μm και 2,5 μm , τα αποτελέσματα καθώς και τα ποσοστά στο σύνολο του δείγματος παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 7.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων στα κλάσματα 10 μm και 2,5 μm

Ονομασία δείγματος	10 μm	2,5 μm	Συνολική περιεκτικότητα %	
	%	%	10 μm	2,5 μm
D1A	28,73	9,24	12,76	4,63
D2A	42,57	14,02	17,65	6,67
D3A	36,42	11,24	11,05	3,84
D4A	21,96	7,39	8,01	3,03
D5A	31,14	9,71	15,31	5,42
D6A	19,26	6,10	1,27	0,46

Επομένως σύμφωνα με τον Πίνακα 9 τα ποσοστά του καταπόσιμου και αναπνεύσιμου κλάσματος είναι μικρά. Σημειώνεται ότι θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η χημική ταυτότητα των δειγμάτων που αποτυπώθηκε με τις προηγούμενες αναλύσεις, οι οποίες αναφέρθηκαν και που τα κατατάσσει στα συνήθη υλικά του βυθού, χωρίς περαιτέρω ρυπαντικές επικαθήσεις. **Όλα αυτά οδηγούν στο ότι τα δείγματα δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως επιβλαβή για την εισπνοή.**

3.4. Δοκιμές εκπλυσιμότητας σύμφωνα με την οδηγία 2003/33/EK

Τη 19η Δεκεμβρίου 2002, το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο με την απόφαση 2003/33/EK καθόρισε τα κριτήρια χαρακτηρισμού των αποβλήτων ως αδρανών, μη επικινδύνων και επικινδύνων, τις διαδικασίες αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής, τα πρότυπα εκτέλεσης δοκιμών χαρακτηρισμού και δειγματοληψίας των αποβλήτων.

Στόχος της εφαρμογής της οδηγίας αυτής στα δείγματα, είναι ο έλεγχος μεταφοράς ρύπων των βυθοκορημάτων (βαρέα και τοξικά μέταλλα, οργανικό φορτίο, μεταβολή pH, ανιόντων κλπ) από το στερεό σε υδάτινη στήλη και με βάση ορίων, τον έλεγχο πιθανής επιβάρυνσης του υγρού περιβάλλοντος.

Βιβλιογραφικά αναφέρεται σημαντικός αριθμός διαδοχικών εκχυλίσεων βυθοκορημάτων με ανόργανα και οργανικά διαλύματα, που στόχο έχουν τον καθορισμό συγκεκριμένων μετάλλων σε κρυσταλλικές φάσεις και κατά συνέπεια αν αυτά θα παρουσιάσουν -ανάλογα με τις συνθήκες- μεγαλύτερη κινητικότητα, από τα ιζήματα που αποτελούν το βυθοκόρημα προς το υδατικό περιβάλλον.

4.1 Προβλεπόμενες δοκιμές από την οδηγία 2003/33/EK

Η δοκιμή εκπλυσιμότητας, που προβλέπεται από την οδηγία 2003/33/EK για τον έλεγχο συμμόρφωσης των αποβλήτων με τα κριτήρια αποδοχής τους σε χώρους υγειονομικής ταφής, είναι η EN 12457, η οποία εκτιμά την εκπλυσιμότητα κοκκωδών

στερεών αποβλήτων και ιλύων και αποτελείται από τέσσερα μέρη, τα οποία διαφέρουν ως προς την κοκκομετρία του αποβλήτου και τον λόγο υγρού/ στερεού, που εφαρμόζεται κατά την έκπλυση. Εν προκειμένω, εφαρμόστηκαν τα δύο πρώτα μέρη του, αφ' ενός λόγω της κοκκομετρίας των υλικών, αφ' ετέρου επειδή η ως άνω οδηγία προβλέπει όρια για αυτά τα μέρη. Τα δύο μέρη του προτύπου, που εφαρμόστηκαν, αναλύονται παρακάτω και οι απαιτήσεις εφαρμογής τους φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

- **EN 12457-1:** Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 L/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction)

Χαρακτηρισμός αποβλήτου – Εκπλυσιμότητα – Δοκιμή συμμόρφωσης για την εκπλυσιμότητα κοκκωδών αποβλήτων και ιλύων – Μέρος 1^ο: Δοκιμή ενός σταδίου με λόγο υγρού/ στερεού 2 L/kg για υλικά υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά και με διάμετρο κόκκου μικρότερη των 4 mm (με ή χωρίς απομείωση μεγέθους)

Το απόβλητο πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 33% κ. β. στερεά. Η διάμετρος των κόκκων του αποβλήτου πρέπει να είναι μικρότερη των 4 mm, ειδάλλως απαιτείται απομείωση μεγέθους χωρίς την χρήση άλεσης. Η ξήρανση του αποβλήτου σε θερμοκρασία μικρότερη των 40 °C επιτρέπεται μόνο σε περίπτωση, που η μείωση του μεγέθους των κόκκων δυσχεραίνεται από την υγρασία του αποβλήτου.

Σε δείγμα, που περιέχει τουλάχιστον 175 g ξηρού υλικού, προστίθεται τόση ποσότητα νερού, ώστε ο λόγος υγρού/ στερεού να είναι 2 L/kg, συμπεριλαμβανομένης και της υγρασίας του αποβλήτου. Ακολουθεί ανάδευση σε μύλο επί 24 h, και στη συνέχεια διήθηση του μείγματος. Το στερεό υπόλειμμα απορρίπτεται, ενώ το διήθημα αποτελεί το έκλουσμα. Στο έκλουσμα μετρούνται το pH, η θερμοκρασία, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και προαιρετικώς το οξειδαναγωγικό δυναμικό, καθώς και οι συγκεντρώσεις των εκλουομένων ουσιών, οι οποίες προβλέπονται από την οδηγία 2003/33/EK.

- **EN 12457-2:** Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)

Χαρακτηρισμός αποβλήτου – Εκπλυσιμότητα – Δοκιμή συμμόρφωσης για την εκπλυσιμότητα κοκκωδών αποβλήτων και ιλύων – Μέρος 2^ο: Δοκιμή ενός σταδίου με λόγο υγρού/ στερεού 10 L/kg για υλικά με διάμετρο κόκκου μικρότερη των 4 mm (με ή χωρίς απομείωση μεγέθους)

Η διάμετρος των κόκκων του αποβλήτου πρέπει να είναι μικρότερη των 4 mm, ειδάλλως απαιτείται απομείωση μεγέθους χωρίς την χρήση άλεσης. Η ξήρανση του αποβλήτου σε θερμοκρασία μικρότερη των 40 °C επιτρέπεται μόνο σε περίπτωση που η μείωση του μεγέθους των κόκκων δυσχεραίνεται από την υγρασία του αποβλήτου.

Σε δείγμα, που περιέχει τουλάχιστον 90 g ξηρού υλικού, προστίθεται τόση ποσότητα νερού, ώστε ο λόγος υγρού/ στερεού να είναι 10 L/kg, συμπεριλαμβανομένης και της υγρασίας του αποβλήτου. Ακολουθεί ανάδευση σε μύλο επί 24 h, και στη συνέχεια διήθηση του μείγματος. Το στερεό υπόλειμμα απορρίπτεται, ενώ το διήθημα αποτελεί το έκλουσμα. Στο έκλουσμα μετρούνται το pH, η θερμοκρασία, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και προαιρετικώς το οξειδαναγωγικό δυναμικό, καθώς και οι συγκεντρώσεις των εκλουομένων ουσιών, οι οποίες προβλέπονται από την οδηγία 2003/33/EK.

Στον παρακάτω Πίνακα 6 δίδονται συνοπτικά τα κυριότερα χαρακτηριστικά και οι παράμετροι των δοκιμών.

Πίνακας 10:. Δοκιμές εκπλυσιμότητας EN 12457-1, EN 12457-2

ΔΟΚΙΜΗ		EN 12457-1	EN 12457-2
Δείγμα		≥ 2 kg	≥ 2 kg
Υγρασία		≥ 33% ξηρό υλικό	-
Κοκκομετρία	≤ 4 mm (≥ 95%)		≤ 4 mm (≥ 95%)
	> 4 mm (> 5%):		> 4 mm (> 5%):
	- τεμαχισμός		- τεμαχισμός
	- όχι άλεση		- όχι άλεση
	- υψηλή υγρασία → ξήρανση (≤ 40 °C)		- υψηλή υγρασία → ξήρανση (≤ 40 °C)
Ποσότητα Δοκιμίου	Δοκίμιο περιέχον 175 ± 5 g ξηρού υλικού		Δοκίμιο περιέχον 90 ± 5 g ξηρού υλικού
Εκχυλιστικό Μέσο		H ₂ O	H ₂ O
Ποσότητα Εκχυλιστικού Μέσου		2 L/kg ξηρού υλικού	10 L/kg ξηρού υλικού
Θερμοκρασία (°C)		20 ± 5	20 ± 5
Χρόνος Δοκιμής (h)		24 ± 0,5	24 ± 0,5
Στροφές Ανάδευσης (rpm)		μύλος: 5-10 περιστρ. τράπεζα: 10	μύλος: 5-10 περιστρ.τράπεζα: 10
Στάδια		1	1
Συνθήκες Διεξαγωγής Δοκιμής		- μετά το πέρας της εκχύλισης αφήνεται 15 ± 5 min για να καθιζήσουν τα στερεά - εάν η δοκιμή αδύνατη, τότε εφαρμογή της prEN 12457-2	- μετά το πέρας της εκχύλισης αφήνεται 15 ± 5 min για να καθιζήσουν τα στερεά
Διήθηση (ή Φυγοκέντριση)		πόροι: 0,45 μm - κενό: 30-70 kPa	πόροι: 0,45 μm - κενό: 30-70 kPa

	- πίεση: < 0,5 Pa	- πίεση: < 0,5 Pa
Μετρήσεις	μετά το πέρας της εκχύλισης:	μετά το πέρας της εκχύλισης:
	- pH	- pH
	- θερμοκρασία	- θερμοκρασία
	- ηλεκτρική αγωγιμότητα	- ηλεκτρική αγωγιμότητα
	- οξειδαναγωγικό δυναμικό προαιρετικώς	- οξειδαναγωγικό δυναμικό προαιρετικώς
	- όγκος εκλούσματος	- όγκος εκλούσματος
	- συγκέντρωση στοιχείων	- συγκέντρωση στοιχείων
Τυφλό Δείγμα	1	1

4.2 Οριακές τιμές έκπλυσης

Οι ακόλουθες τιμές έκπλυσης (Πίνακες 7 και 8) ισχύουν για τις δύο δοκιμές:

Πίνακας 11: Οριακές τιμές έκπλυσης σύμφωνα με EN 12457-1 (L/S=2 L/kg)

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ (mg/kg)	ΟΡΙΟ ΑΔΡΑΝΩΝ	ΟΡΙΟ ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ	ΟΡΙΟ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ
As	0,1	0,4	6
Ba	7	30	100
Cd	0,03	0,6	3
Cr	0,2	4	25
Cu	0,9	25	50
Hg	0,003	0,05	0,5
Mo	0,3	5	20
Ni	0,2	5	20
Pb	0,2	5	25
Sb	0,02	0,2	2
Se	0,06	0,3	4
Zn	2	25	90
Cl ⁻	550	10 000	17 000
F ⁻	4	60	200
SO ₄ ²⁻	560	10 000	25 000
DOC	240	380	480
TDS	2 500	40 000	70 000
pH			
αγωγιμότητα (mS/cm)			

Πίνακας 12: Οριακές τιμές έκπλυσης σύμφωνα με EN 12457-2 (L/S=10 L/kg)

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ (mg/kg)	ΟΡΙΟ ΑΔΡΑΝΩΝ	ΟΡΙΟ ΜΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ	ΟΡΙΟ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ
As	0,5	2	25
Ba	20	100	300
Cd	0,04	1	5
Cr	0,5	10	70
Cu	2	50	100
Hg	0,01	0,2	2
Mo	0,5	10	30
Ni	0,4	10	40
Pb	0,5	10	50
Sb	0,06	0,7	5

Se	0,1	0,5	7
Zn	4	50	200
Cl ⁻	800	15 000	25 000
F ⁻	10	150	500
SO ₄ ²⁻	1 000	20 000	50 000
DOC	500	800	1 000
TDS	4 000	60 000	100 000
pH			
αγωγιμότητα (mS/cm)			

4.3 Αποτελέσματα δοκιμών εκπλυσιμότητας

Τα αποτελέσματα της εκπλυσιμότητας για τα δείγματα D1A, D2A, D3A, D4A, D5A και D6A παρουσιάζονται στους Πίνακες 13 και 14.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα δοκιμών εκπλυσιμότητας δειγμάτων σύμφωνα με EN 12457-1 (L/S=2 L/kg)

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ (mg/kg)	ΟΡΙΟ ΑΔΡΑΝΩΝ	D1A	D2A	D3A	D4A	D5A	D6A
As	0,1	0,07	0,04	0,03	0,09	0,02	0,04
Ba	7	<0,004	0,025	<0,004	0,008	<0,004	<0,004
Cd	0,03	0,0004	0,0002	0,0007	0,0002	0,0004	0,001
Cr	0,2	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	0,9	0,006	0,004	0,004	0,004	0,004	0,014
Hg	0,003	0,0002	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002
Mo	0,3	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ni	0,2	0,004	0,006	0,008	0,01	0,006	0,05
Pb	0,2	0,022	0,018	0,001	0,002	0,011	0,005
Sb	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Se	0,06	0,002	0,001	0,001	0,006	0,001	0,002
Zn	2	0,140	0,044	0,039	0,034	0,094	0,300
Cl-	550	6913*	8331*	12196*	8580*	9041*	7587*
F-	4	3,02	3,01	3,04	3,00	3,01	2,98
SO ₄ ²⁻	560	1238,1**	1419,2**	2463,0**	1603,6**	1689,2**	1290,8**
TDS	2 500	14316*	17128*	26180*	19460*	18532*	15504*
DOC	240	27,98	41,25	55,50	38,12	37,55	38,46
pH		8,85	8,75	8,83	8,74	8,79	8,7410
Αγωγιμότητα (mS/cm)		11,36	13,50	19,53	13,97	14,47	11,97

*Στα δείγματα αυτά συνυπάρχει και ποσοστό θαλασσινού νερού. Αυτό επηρεάζει ως αναμένεται τη μέτρηση των χλωριόντων (Cl⁻) και ολικών διαλελυμένων στερεών (TDS). Οι μεγάλες αυτές τιμές δεν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, εφόσον δεν γίνει χερσαία απόθεση. Το ίδιο ισχύει και για την τιμή της αγωγιμότητας, παρότι δεν συμπεριλαμβάνεται στα θεσμοθετημένα όρια.

** Για την τιμή των SO₄²⁻, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι υποσημειώσεις (*) και (***) της παραγράφου 2.1.2.1 της σελίδας 11/34 της οδηγίας 2003/33/EK, η οποία αναφέρει ότι εάν τα στερεά απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις τιμές για τις θετικές ενώσεις, θεωρείται ότι εξακολουθούν να συμμορφώνονται προς τα κριτήρια αποδοχής, εφόσον η έκπλυση δεν υπερβαίνει τις 6 000 mg/kg σε L/S = 10 L/kg.

Πίνακας14: Αποτελέσματα δοκιμών εκπλυσιμότητας δειγμάτων σύμφωνα με EN 12457-2 (L/S=10 L/kg)

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ (mg/kg)	ΟΡΙΟ ΑΔΡΑΝΩΝ	D1A	D2A	D3A	D4A	D5A	D6A
As	0,5	0,36	0,31	0,08	0,40	0,13	0,07
Ba	20	<0,05	0,05	0,10	<0,05	<0,05	<0,05
Cd	0,04	0,001	0,001	0,002	0,0007	<0,0005	<0,0005
Cr	0,5	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Cu	2	0,03	0,02	0,07	0,1	0,065	0,04
Hg	0,01	0,003	0,002	0,001	<0,0005	0,0008	0,0003
Mo	0,5	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Ni	0,4	0,01	0,02	0,04	0,04	0,01	0,02
Pb	0,5	0,06	0,005	0,081	0,01	0,01	0,005
Sb	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Se	0,1	0,007	0,007	0,003	0,019	0,007	0,004
Zn	4	0,020	0,030	0,210	0,140	<0,010	0,010
Cl-	800	7445*	9041*	11168*	8686*	8686*	8331*
F-	10	7,1	8,2	8,3	6,9	7,8	7,7
SO ₄ ²⁻	1 000	1860,4**	2074,4**	2387,2**	2123,8**	800,0**	1778,2**
TDS	4 000	16140*	18160*	23480*	17440*	17240*	17660*
DOC	500	52,10	64,20	91,81	58,67	58,77	54,55
pH		9,26	9,02	9,12	9,02	8,83	9,01
Αγωγιμότητα (mS/cm)		2,73	3,29	4,06	3,12	3,15	3,11

*Στα δείγματα αυτά συνυπάρχει και ποσοστό θαλασσινού νερού. Αυτό επηρεάζει ως αναμένεται τη μέτρηση των χλωριόντων (Cl⁻) και ολικών διαλυμένων στερεών (TDS). Οι μεγάλες αυτές τιμές δεν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, εφόσον δεν γίνει χερσαία απόθεση. Το ίδιο ισχύει και για την τιμή της αγωγιμότητας, παρότι δεν συμπεριλαμβάνεται στα θεσμοθετημένα όρια.

** Για την τιμή των SO₄²⁻, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι υποσημειώσεις (*) και (***) της παραγράφου 2.1.2.1 της σελίδας 11/34 της οδηγίας 2003/33/EK. η οποία αναφέρει ότι εάν τα στερεά απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις τιμές για τις θετικές ενώσεις, θεωρείται ότι εξακολουθούν να συμμορφώνονται προς τα κριτήρια αποδοχής, εφόσον η έκπλυση δεν υπερβαίνει τις 6 000 mg/kg σε L/S = 10 L/kg.

5. Συμπεράσματα

Για τον χαρακτηρισμό των βυθοκορημάτων, τα οποία ελήφθησαν από την περιοχή της επέκτασης του επιβατικού λιμένα του Πειραιά (Νότια ζώνη, Φάση Α), έγινε κατάλληλος και αντιπροσωπευτικός σχεδιασμός και πρωτόκολλο δειγματοληψίας έξι δειγμάτων, ώστε να καλυφθεί όλη η εξεταζόμενη περιοχή σε συνεννόηση με την ΔΠΙΑ και τη Δ/ση Περιβάλλοντος της ΟΛΠ ΑΕ. Η λήψη των έξι αυτών αρχικών δειγμάτων καθώς και η υποδιαίρεση τους στα εργαστηριακά δείγματα που τελικώς αναλύθηκαν, έγινε με τους περιορισμούς που επιβάλλουν τα πρότυπα, όπως αναφέρεται και στην παρούσα Έκθεση.

Η χημική και ορυκτολογική εξέταση καταδεικνύει την σαφή ασβεστολιθική, δολομιτική και χαλαζιακή δομή των βυθοκορημάτων, με μικρά ποσοστά αργιλικών ενώσεων και με αναμενόμενο pH, που δίδουν οι ανωτέρω εδαφικές φάσεις. Όλες οι προαναφερόμενες φάσεις είναι κοινές φάσεις όλων των βυθοκορημάτων, τόσο στον ελλαδικό θαλάσσιο χώρο, ακόμη δε και γενικότερα σε ωκεανούς. Η θερμική συμπεριφορά, των δειγμάτων σε καθαρό οξυγόνο, που αποτελεί και την εντονότερη συνθήκη ελέγχου περαιτέρω καύσης και οξειδωσης, έδειξε τη μη έκλυση τοξικών ή επιβλαβών αερίων, παρά μόνον αυτή του διοξειδίου του άνθρακα από τη διάσπαση του ασβεστόλιθου και δολομίτη (αφού αναπτυχθούν θερμοκρασίες των 600°C και άνω) ενώ συγχρόνως δεν παρατηρήθηκαν οξειδωτικές δράσεις.

Τα πλησιέστερα δείγματα στο Νότιο κρηπιδότοιχο του λιμένα (D1A, D2A) έδειξαν μία ισοκατανομή σε ποσοστά χαλικιού, άμμου και ιλύος, ενώ στα δείγματα στον ανοικτό θαλάσσιο χώρο (D3A, D4A) υπερερούσε η παρουσία του χαλικιού. Στο δείγμα πλησίον της ακτής (D6A) η παρουσία της ιλύος ήταν μηδαμινή. Η περαιτέρω κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων έδωσε πολύ μικρά ποσοστά κλασμάτων που ορίζονται από την αέρια ρύπανση (PM₁₀, PM_{2.5}) ως εισπνεύσιμα και καταπόσιμα και σε συνδυασμό με τη χημική και ορυκτολογική σύσταση, **δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως επιβλαβή ή ακόμη και ευαισθητοποιητικά.**

Το συνολικό οργανικό φορτίο είναι χαμηλό (max 6%), οι δε μετρηθείσες οργανικές ενώσεις, όπως αναφέρεται και στη συζήτηση των αποτελεσμάτων (παρ. 3.4), πληρούν τους όρους της 2003/33/EK.

Η περιεκτικότητα σε βαρέα και τοξικά μέταλλα είναι της τάξης των ppm (mg/kg) και η επικινδυνότητά τους μετριέται από τις δοκιμές εκπλυσιμότητας σε ό,τι αφορά τη διάθεσή τους. Οι εκπλυσιμότητες των εξετασθέντων δειγμάτων, όπως συμπεραίνεται από τους Πίνακες 13 και 14, είναι χαμηλότερες από τα όρια που θέτουν και τα δύο πρότυπα, για τον χαρακτηρισμό των υλικών ως αδρανών, κατά την απόθεσή τους, όπως προβλέπεται από την Απόφαση 2003/33/EK, και **συνεπώς είναι δυνατή η θαλάσσια απόρριψη τους χωρίς να προκαλούν απολύτως κανένα πρόβλημα ρύπανσης.**

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονισθεί, ότι λόγω των χαμηλών τιμών σε ρυπαντικούς παράγοντες που προέκυψαν από τις δοκιμές εκπλυσιμότητας, δεν κρίθηκε σκόπιμη η εκτέλεση της δοκιμής εκπλυσιμότητας με θαλασσινό νερό, η οποία λόγω pH και επίδρασης κοινού ιόντος αναμένεται να δώσει ακόμα μικρότερες τιμές. Θα πρέπει

επιπλέον να τονισθεί, δεδομένου ότι η δειγματοληψία έγινε στον θαλάσσιο χώρο, ότι δικαιολογούνται οι υψηλές τιμές των χλωριόντων (Cl⁻) και ολικών διαλελυμένων στερεών (TDS) και αυτές δεν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, παρά μόνο εφόσον θα υπάρξει χερσαία απόθεση.

Συνοπτικά από τη συνεκτίμηση των εξετασθέντων χαρακτηριστικών των υλικών συνάγεται η μη τοξικότητα και μη διαβρωτικότητα τους, καθώς επίσης και το γεγονός ότι τα υλικά αυτά δεν είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία. Εξάγεται επομένως το συμπέρασμα ότι τα υλικά αυτά δεν μπορούν να υπαχθούν στις κατηγορίες H1, H2, H3, H4, H5, H6, H12, H13, H14 και H15 του Ν. 4042/12 Παρ.ΙΙΙ. Επίσης λόγω της φύσης των υλικών αυτών (κοινά υλικά βυθοκορημάτων), συνάγεται ότι αυτά δεν μπορούν να καταταγούν σε καμιά από τις υπόλοιπες κατηγορίες H7, H8, H9, H10 και H11. Περαιτέρω διερεύνησή τους θα απαιτούσε εξειδικευμένες δοκιμές σε βιολογικό ιστό, που δεν απαιτούνται στην παρούσα διερεύνηση.

Με βάση τα παραπάνω σχόλια, αλλά και τις παρατηρήσεις στις επιμέρους παραγράφους της μελέτης, εκτιμούμε ότι η θαλάσσια απόρριψη των εδαφικών υλικών (που θα απομακρυνθούν κατά την εκσκαφή του πυθμένα), σε στίγμα που θα προσδιορίσει το ΓΕΝ, δεν θα προκαλέσει μεταβολή της υπάρχουσας βενθικής πανίδας στον ευρύτερο χώρο της απόθεσής των.

Οι αναλυτές

Α. Μουτσάτσου
Ομ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Σ. Τσίμας
Ομ. Καθηγητής ΕΜΠ

Δρ. Α. Καραμπέρη
Χημ. Μηχανικός

Δρ. Α. Ντζιούνη
Χημ. Μηχανικός

Δ. Τσούκληρης
Χημικός

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Ο.Λ.Π. ΑΕ

**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ
ΠΕΙΡΑΙΩΣ**

-

ΜΕΛΕΤΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ



ΑΠΟΣΠΑΣΜΑ ΜΕΛΕΤΗΣ - ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΡΕΥΝΑΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



Oceanus-Lab
Lab. of Marine Geology & Physical Oceanography

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ

Πάτρα, Μάρτιος 2023

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
-----------	--	---

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η παρούσα τεχνική έκθεση αποτελεί τμήμα των παραδοτέων του έργου «ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ - ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ» που υλοποιείται από το Εργαστήριο Θαλάσσιας Γεωλογίας και Φυσικής Ωκεανογραφίας (Ε.ΘΑ.ΓΕ.Φ.Ω.) (Oceanus-Lab) του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών στο πλαίσιο του ευρύτερου έργου **“Ανανέωση – τροποποίηση της υπ’ αρ. 104050/17.5.2006 απόφασης έγκρισης περιβαλλοντικών όρων για το συνολικό έργο του Οργανισμού Λιμένος Πειραιά Α.Ε. (λειτουργία λιμένα Πειραιά και κατασκευή και λειτουργία έργων βελτίωσης και επέκτασής του) όπως αυτή ανανεώθηκε, τροποποιήθηκε και ισχύει”** (Κοινή Υπουργική Απόφαση –ΚΥΑ– με ΑΔΑ: ΕΓ2Κ4653Π8-ΠΒΘ και Α. Π.: ΥΠΕΝ/ΔΙΠΑ/94701/5991). Σύμφωνα με την συγκεκριμένη Υπουργική Απόφαση, η ερευνητική ομάδα της παρούσας μελέτης συνεισέφερε ως ανάδοχος του φορέα υλοποίησης του έργου (Ο.Λ.Π.) προς τον λεπτομερή ποιοτικό έλεγχο και αξιολόγηση των υλικών βυθοκόρησης εντός του επιβατικού-κεντρικού λιμένα καθώς και της περιοχής επέκτασης της νότιας προβλήτας (ΚΥΑ παρ. 1.3.1.5, 4.2.5.6).

Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δειγματοληπτικών αποστολών, των γεωφυσικών διασκοπήσεων καθώς και των ιζηματολογικών και γεωχημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα πυθμένα των ζωνών βυθοκόρησης του κεντρικού λιμένα του Πειραιά και της περιοχής επέκτασης της νότιας προβλήτας. Τα αποτελέσματα της έρευνας οδήγησαν στον ποιοτικό έλεγχο των ιζημάτων στις ζώνες βυθοκόρησης, και συγκεκριμένα:

- Στον καθορισμό του πάχους και της γεωγραφικής έκτασης των πρόσφατων, χαλαρών ιζημάτων εντός του κεντρικού λιμένα στα οποία θα πραγματοποιηθεί η εκσκαφή.
- Στην λιθολογική ταξινόμηση και εκτίμηση των φυσικών χαρακτηριστικών τόσο στα επιφανειακά ιζήματα του πυθμένα, όσο και στις υποεπιφανειακές ιζηματογενείς ενότητες.
- Στον χαρακτηρισμό και την κατάταξη των ιζημάτων που πρόκειται να εκσκαφτούν σύμφωνα με τις **επικαιροποιημένες κατευθυντήριες γραμμές για την Διαχείριση Υλικών Βυθοκόρησης, της απόφασης IG.23/12 της 20^{ης} Συνόδου των Μερών της Σύμβασης της Βαρκελώνης, 20-Δεκ-2017 (Updated Guidelines on Management of Dredged Materials, COP20 20-Dec-2017 - Decision IG.23/12)**. Ο χαρακτηρισμός των ιζημάτων βασιζόμενος στα κριτήρια που αναφέρονται στην παραπάνω σύμβαση, οδηγεί τελικά στην βέλτιστη επιλογή διαχείρισης των βυθοκορημάτων από τον φορέα υλοποίησης (Ο.Λ.Π.)

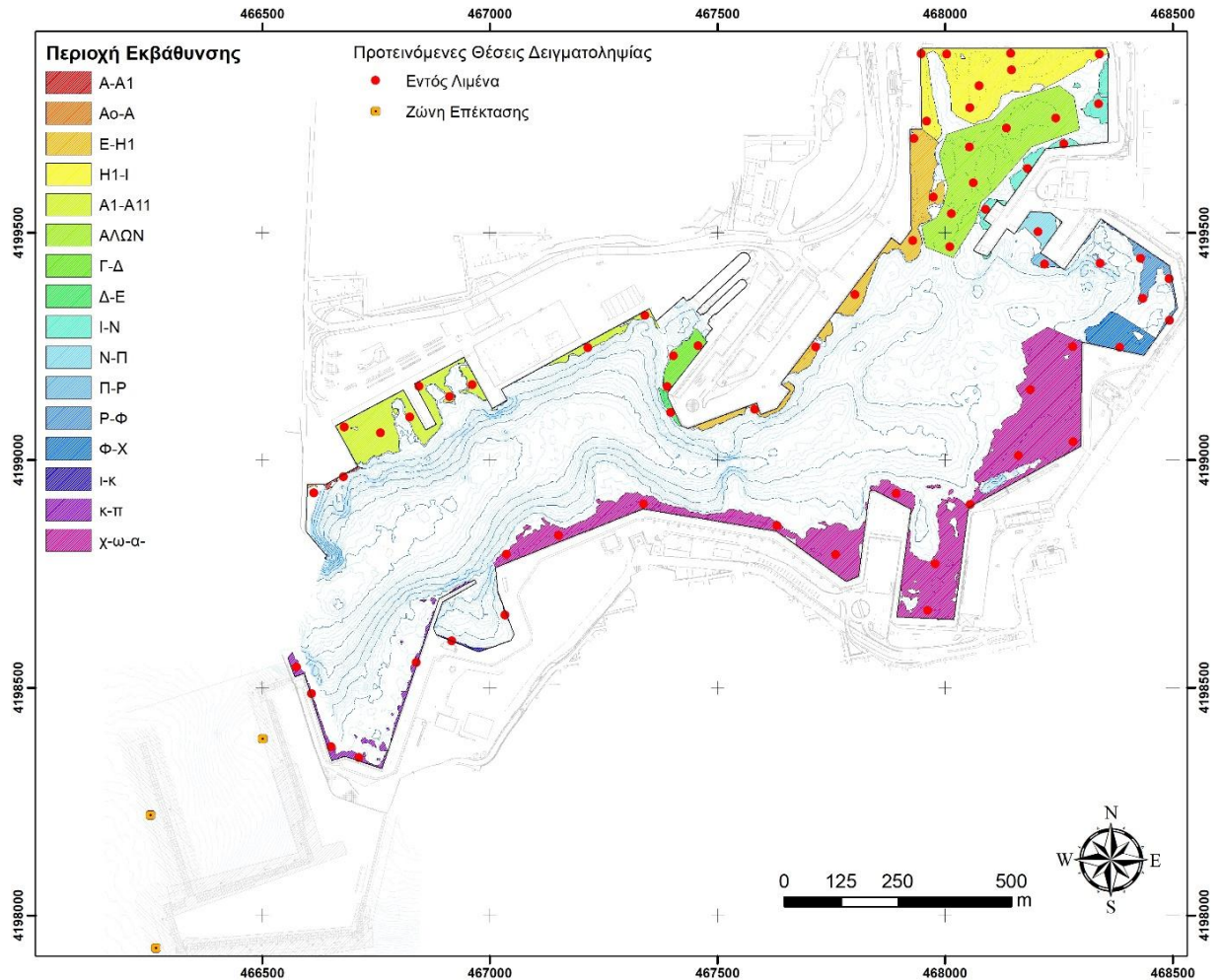
ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	4
----------------	--------------	---

2. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Σύμφωνα την “Μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων (για ανανέωση - τροποποίηση ΑΕΠΟ) για τη λειτουργία του λιμένα, των υφιστάμενων και νέων έργων περιοχής αρμοδιότητας ΟΛΠ ΑΕ” (Ο.Λ.Π., 2019, Τεχνική Έκθεση Ι, ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α) η περιοχή μελέτης εκτείνεται σε 16 υποπεριοχές με συνολική έκταση 280845 m², οι οποίες έχουν ορισθεί ως προτεινόμενες ζώνες βυθοκόρησης. Σε αυτές προστίθεται και η περιοχή επέκτασης της νότιας προβλήτας (όνομα ζώνης: Εξωτερική Νότια). Τα χαρακτηριστικά κάθε ζώνης καθώς και το εκτιμώμενο βάθος βυθοκόρησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1, σύμφωνα με τα στοιχεία του Ο.Λ.Π. (Τεχνικές Εκθέσεις Ι, ΙΙ, ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α). Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται ο αριθμός των προτεινόμενων δειγματοληψιών ανά ζώνη βυθοκόρησης. Επιπλέον, η θέση και η έκταση κάθε ζώνης καθώς και οι θέσεις των προτεινόμενων δειγματοληψιών παρουσιάζονται στον χάρτη της Εικόνας 2.1

Πίνακας 2.1. Πληροφορίες και γενικά στοιχεία των ζωνών βυθοκόρησης σύμφωνα με τα δεδομένα του Ο.Λ.Π. (Τεχνική Έκθεση Ι, ΙΙ)

Ζώνη βυθοκόρησης	Βάθος εξσκαφής από την κατώτατη ρηχία (m)	Εκτιμώμενη Επιφάνεια (m ²)	Εκτιμώμενοι όγκοι (m ³)	Θέσεις δειγματοληψίας	Εύρος βάθους (m)	Εύρος εκτιμώμενου πάχους βυθοκ/των (m)
Αο-Α	4.8	118	32.77	1 (P1)	< 5	< 1
Α-Α1	11.8	396	388.63	1 (P2)	10-13	< 1
Α1-Α11	9.8	24860	14503.35	8 (P3-P10)	8-10	< 1 – 2
Γ-Δ	9.8	5395	3459.74	3 (P11-P13)	8-10	< 1
Δ-Ε	11.3	1027	953.34	1 (P14)	9-12	< 1
Ε-Η1	9.8	22924	19454.07	6 (P15-P20)	7-10	< 1 – 2.5
Η1-Ι	8.8	38479	59095.88	8 (P21-P28)	4-9	< 1 – 3
Ι-Ν	7.8	8321	4016.53	4 (P29-P32)	6-8	< 1 – 2.5
Ν-Π	6.3	3911	2725.51	1 (P33)	~ 6	< 1
Π-Ρ	7.8	1168	778.09	1 (P34)	7-8	< 1
Ρ-Φ	6.3	5523	1983.62	5 (P35-P38, P40)	5-6	< 1 – 1.5
Φ-Χ	7.8	8260	7536.42	1 (P39)	6-8	1 – 1.5
Χ-ι	11.3	104123	82385.29	13 (P41-P53)	9-12	< 1 – 2.5
ι-κ	2.8	605	177.88	2 (P54-P55)	2-3	< 1
κ-π	11.8	5735	4126.38	5 (P56-P60)	11-12	< 1
Αλών	N/A	50000	58382.5	6 (P61-P66)	8-12	< 1
Εξωτερική Νότια	N/A	N/A	N/A	3 (VP1-VP3)	N/A	N/A
ΣΥΝΟΛΟ		280845	260000	69		



Εικόνα 2.1. Χάρτης θέσεων και έκτασης των προτεινόμενων ζωνών βυθοκόρησης. Σημειώνονται επιπλέον, οι προτεινόμενες θέσεις δειγματοληψιών σύμφωνα με την Τεχνική Εκθεση ΙΙ, Ο.Λ.Π. καθώς και οι τρεις θέσεις στην ζώνη επέκτασης της νότιας προβλήτας σύμφωνα με την πρόταση της παρούσας μελέτης.

3. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η μελέτη σχεδιάστηκε ώστε να περιλαμβάνει τρία στάδια: (α) την έρευνα πεδίου, (β) την επεξεργασία και ανάλυση συλλεγμένων γεωφυσικών και ιζηματολογικών δεδομένων και (γ) την τελική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων (Εικ. 3.1).

Η έρευνα πεδίου περιλαμβάνει τις εργασίες της γεωφυσικής διασκόπησης του πυθμένα με τη χρήση θαλάσσιων γεωφυσικών συστημάτων και τις εργασίες δειγματοληψίας των ιζημάτων. Κατά τις εργασίες πεδίου χρησιμοποιήθηκαν τρεις κύριοι τύποι θαλάσσιων γεωφυσικών συστημάτων: (α) πολυδεσμικό βυθόμετρο (Multibeam echosounder), ηχοβολιστής πλευρικής σάρωσης (Side scan sonar) και τομογράφος υποδομής πυθμένα (Sub-bottom profiler). Ο τομογράφος υποδομής πυθμένα χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της σεισμικής στρωματογραφίας του πυθμένα και τον προσδιορισμό του πάχους

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

των πρόσφατων χαλαρών ιζημάτων στις περιοχές ενδιαφέροντος. Το πολυδесμικό βυθόμετρο και ο ηχοβολιστής πλευρικής σάρωσης απέδωσαν τη βυθομετρία και τη μορφολογία και σύσταση (μέσω της οπισθοσκέδασης/backscatter) του πυθμένα, αντίστοιχα. Τα βυθομετρικά και μορφολογικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για καλύτερη εκτίμηση των συνθηκών του πυθμαίου περιβάλλοντος και συνεπώς της αποφυγής τυχόν αστοχιών κατά τις εργασίες δειγματοληψιών. Οι καταγραφές αυτών των δύο συστημάτων και συγκεκριμένα, ο λεπτομερής βυθομετρικός και μορφολογικός χάρτης δεν παρουσιάζονται στο πλαίσιο αυτής της έκθεσης. Η εκτίμηση του πάχους των χαλαρών ιζημάτων και ο καθορισμός της σεισμικής στρωματογραφίας του πυθμένα καθώς και η εκτίμηση της υφής του πυθμαίου υποστρώματος, κρίθηκαν απαραίτητα για την επιλογή των θέσεων δειγματοληψιών καθώς και για την επιλογή μεθόδου δειγματοληψίας.

Η επιλογή των θέσεων δειγματοληψίας ιζημάτων βασίζεται στην εκτίμηση του πάχους των ιζημάτων, όπως αυτά προέκυψαν από τη σεισμική στρωματογραφία καθώς και στις προτεινόμενες θέσεις που κατέληξε η Τεχνική Έκθεση II, του Ο.Λ.Π. με τίτλο «Σχέδιο Δειγματοληψίας και Αναλύσεων σε τέσσερις περιοχές εκτέλεσης έργων εντός του ευρύτερου Λιμένα Πειραιά» (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α). Η επιλογή της μεθόδου δειγματοληψίας για κάθε θέση λαμβάνει υπόψη το πάχος των χαλαρών ιζημάτων καθώς και το εκτιμώμενο πάχος των βυθοκορημάτων σύμφωνα με την Τεχνική Έκθεση II του Ο.Λ.Π.

Με βάση τα παραπάνω, η δειγματοληψία σχεδιάστηκε να πραγματοποιηθεί με τη χρήση:

- αρπάγης (grab) σε θέσεις, όπου το εκτιμώμενο βάθος βυθοκόρησης θα ήταν μικρότερο του 1 m (Φάση Α, βλ. κεφ. 4.2) και
- πυρηνολήπτη βαρύτητας (Gravity Corer) ή/και περιστροφικού γεωτρύπανου (Rotary Drilling System) σε θέσεις με εκτιμώμενο βάθος βυθοκόρησης μεγαλύτερο του 1 m (Φάση Β, βλ. κεφ. 4.2).

Σημειώνεται ότι καταβλήθηκαν προσπάθειες, κατά τις εργασίες δειγματοληψίας, ώστε όλες οι προτεινόμενες ζώνες βυθοκόρησης να αντιπροσωπεύονται από δείγματα ιζημάτων επιφανειακών ή/και υποεπιφανειακών χαλαρών αποθέσεων, προκειμένου για τον αξιόπιστο ποιοτικό έλεγχο τους. Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι συνολικές θέσεις δειγματοληψίας ορίστηκαν σε εξήντα εννέα (69) εκ των οποίων οι 66 αφορούν την περιοχή του κεντρικού λιμένα και 3 στην περιοχή επέκτασης της νότιας προβλήτας (Εικ. 2.1, Πιν. 2.1).

Η επεξεργασία και οι αναλύσεις αφορούσαν τόσο στα συλλεγμένα γεωφυσικά δεδομένα (-για τους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως-) όσο και τα συλλεγμένα ιζήματα. Στα συλλεγμένα ιζήματα εφαρμόστηκαν αναλύσεις με σκοπό τον καθορισμό του λιθολογικού τύπου τους και της γεωχημικής τους σύστασης. Σε συλλεγμένα δείγματα που συνίστανται από τεμάχια βραχομάζας ή/και εξαιρετικά αδρόκοκκα ιζήματα (κροκάλες, λατύπες, ψηφίτες) δεν εφαρμόστηκαν γεωχημικές αναλύσεις καθώς αυτά, με βάση την ΚΥΑ υπ' αρ. 104050/17.5.2006 και την απόφαση ΙΓ.23/12 θεωρούνται αδρανή υλικά και δεν υπόκεινται σε γεωχημική επεξεργασία. Στα λεπτόκοκκα ιζήματα, η συνδυαστική εκτίμηση των φυσικών και χημικών παραμέτρων οδήγησε αρχικά στην εκτίμηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος κάθε δείγματος και στη συνέχεια, στην εκτίμηση της ρυπαντικής φόρτισης της ζώνης που αυτά αντιπροσωπεύουν, λαμβάνοντας υπόψη τα επίπεδα συγκεντρώσεων

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	7
----------------	--------------	---

ρυπαντικών ουσιών όπως αναφέρονται στην απόφαση IG.23/12 της Σύμβασης της Βαρκελώνης (Updated Guidelines on Management of Dredged Materials, COP20 20-Dec-2017 - **Decision IG.23/12**). Σε αυτήν την απόφαση συμπεριλαμβάνονται τα επίσημα όρια συγκεντρώσεων που δίνονται από την Ισπανία, την Ιταλία και τη Γαλλία.



Εικόνα 3.1. Διάγραμμα της μεθοδολογικής προσέγγισης της έρευνας στην παρούσα μελέτη

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
-----------	--	---

6. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ – ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΡΙΤΗΡΙΩΝ ΤΗΣ ΑΠΟΦΑΣΗΣ IG.23/12

Για τον ποιοτικό έλεγχο των ιζημάτων βυθοκόρησης εφαρμόστηκαν τα κριτήρια των κατευθυντήριων γραμμών της Απόφασης IG.23/12 (Updated Guidelines on Management of Dredged Materials) (Σύμβαση Βαρκελώνης). Τα κριτήρια αυτά που λαμβάνουν υπόψη τα Εθνικά Επίπεδα Δράσης (National Action Levels, NAL), εφαρμόστηκαν στις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων γεωχημικών παραμέτρων για κάθε ζώνη βυθοκόρησης, ξεχωριστά, όπως προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις.

Προτεινόμενες παράμετροι εξέτασης σύμφωνα με την Απόφαση IG.23/12

Οι παράμετροι που προτείνονται από τη Απόφαση IG.23/12 (Appendix 1. Analytical Requirements for the Assessment of Dredged Material – Tier II: Chemical Properties) είναι:

- **Τα βαρέα μέταλλα:** Κάδμιο (Cd), Χρώμιο (Cr), Χαλκός (Cu), Μόλυβδος (Pb), Υδράργυρος (Hg), Νικέλιο (Ni), Ψευδάργυρος (Zn) και Αρσενικό (As) (Appendix 1, 8. Decision IG.23/12).
- **Οι Συγγενείς ενώσεις πολυχλωροδιφαινυλίου (Σ PCB) (IUPAC n. 28, 52, 101, 118, 138, 15 and 180) (Appendix 1, 11. Decision IG.23/12).**
- **Οι Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs).** Σ PAH16 και/ή Σ PAH9 ως υποσύνολο του Σ PAH16 (κατ'ελάχιστον: anthracene, benzo[a]anthracene, benzo[ghi]perylene, benzo[a]pyrene, chrysene, fluoranthene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, pyrene, phenanthrene) (Appendix 1, 12. Decision IG.23/12).
- **Οι Ενώσεις τρι-βουτυλοκασιτέρου (TBT) (Appendix 1, 12. Decision IG.23/12).** Στην παρούσα μελέτη, ο προσδιορισμός των TBT βασίστηκε στην στοιχειακή συγκέντρωση κασιτέρου (Sn, ppm), όπως ορίζεται στις Ισπανικές κατευθυντήριες γραμμές της IG.23/12 καθώς και στην διεθνή βιβλιογραφία (Eklund and Watermann, 2018).

Εθνικά Επίπεδα Δράσης (National Action Levels, NAL)

Στην απόφαση IG.23/12 δίνονται τα Εθνικά Επίπεδα Δράσης (National Action Levels, NAL) για τα παραπάνω μέταλλα και ενώσεις, για τρεις (3) Ευρωπαϊκές χώρες και συγκεκριμένα για **(α) την Ιταλία, (β) την Ισπανία και (γ) τη Γαλλία**. Τα Εθνικά Επίπεδα Δράσης χρησιμοποιούνται στο Κείμενο Κατευθυντήριων Γραμμών της Σύμβασης της Βαρκελώνης για τη διαχείριση υλικών βυθοκόρησης στη Μεσόγειο θάλασσα. **Σημειώνεται ότι η Ελλάδα δεν έχει θεσπίσει αντίστοιχα όρια.** Ως Εθνικά Επίπεδα Δράσης (National Action Levels, NAL) ορίζονται τα επίπεδα συγκέντρωσης ενός συγκεκριμένου ρύπου κάτω από τα οποία δεν υπάρχει ιδιαίτερη ανησυχία ή προβληματισμός (κατώτερα NAL ή L1), ή πάνω από τα οποία

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	137
----------------	--------------	-----

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

υπάρχει ανησυχία ή προβληματισμός λόγω του αυξημένου κινδύνου ή αυξημένης πιθανότητας επιπτώσεων (ανώτερα NAL ή L2).

Σχετικά με τα Εθνικά Επίπεδα Δράσης, η Απόφαση IG.23/12 αναφέρει ότι τα Επίπεδα θα πρέπει να αναπτύσσονται σε εθνική ή περιφερειακή βάση και μπορεί να ορίζονται με βάση τα όρια συγκέντρωσης, τις βιολογικές αντιδράσεις, τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος ή άλλες τιμές αναφοράς. Σύμφωνα με την IG.23/12, τα Επίπεδα θα πρέπει να προέρχονται, επιπλέον, από μελέτες ιζημάτων που έχουν παρόμοιες γεωχημικές ιδιότητες με εκείνες των προς βυθοκόρηση ή/και με εκείνες του φυσικού συστήματος υποδοχής. Έτσι, ανάλογα με τη διακύμανση των συγκεντρώσεων των γεωχημικών παραμέτρων των ιζημάτων, μπορεί να είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν μεμονωμένα σύνολα κριτηρίων για κάθε περιοχή στην οποία διεξάγεται βυθοκόρηση.

Σε συνέχεια και σε συμφωνία με τα παραπάνω, έγινε μια προσπάθεια συγκέντρωσης όλων των διαθέσιμων γεωχημικών δεδομένων των θαλασσίων ιζημάτων από λιμένες της χώρας αλλά με έμφαση στις συγκεντρώσεις γεωχημικών παραμέτρων από την ευρύτερη θαλάσσια περιοχή του Λιμένα Πειραιά. Στον παρακάτω Πίνακα 6α, παρουσιάζονται συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων από ρυπασμένες παρακείμενες θαλάσσιες περιοχές.

Πίνακας 6α. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (ppm) από παρακείμενες θαλάσσιες περιοχές.

Αναλυτική Μέθοδος	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Βιβλιογραφία
ICP-MS, AAS	30.2 - 194.00 (61.21)	0.20 - 7.23 (3.5)	76 - 1089 (620.52)	4.45 - 404 (196.4)	N/A	40.0 - 645.50 (296.8)	57.0 - 4742.0 (1441.61)	Gkaragkouni et al., 2021
X-Ray Fluorescence (XRF)	16 – 35 (20.3)	N/A	61 – 246 (148.8)	13 – 114 (46.8)	25 – 163 (73.6)	16 – 131 (46.3)	27 – 337 (116.1)	Dimiza et al., 2022
INAA	0.7-70	N/A	35-1000	N/A	N/A	N/A	45-1800	Papakostidis et al., 1975
INAA	100	N/A	1100	N/A	N/A	N/A	1800	Grimanis et al., 1977
0.05N HCl 0.025N H₂SO₄ (AAS)	N/A	N/A	N/A	58	N/A	N/A	630	Voutsinou-Taliadouri., 1981
Nearly total extraction, KNaCO₃ and HCl	66–1813 (471)	190-1763 (998)	264-860 (463)	195 – 518 (288)	N/A	521-1263 (648)	409-6725 (1435)	Galanopoulou et al., 2009

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

I. ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΤΑΛΙΑ

Τα χημικά επίπεδα L1 και L2 που θεσμοθετήθηκαν από την Ιταλία, έχουν προκύψει από ειδικά διαμορφωμένα σταθμισμένα κριτήρια, τα οποία επιτρέπουν την εγκατάλειψη της απλής προσέγγισης "pass-to-fail". Η χημική ταξινόμηση βασίζεται στην ανάπτυξη ενός Δείκτη Χημικού Κινδύνου (HQC) που λαμβάνει υπόψη την τυπολογία και τον αριθμό των παραμέτρων που υπερβαίνουν τα όρια των L1 και L2, το μέγεθος τέτοιων υπερβάσεων και τον τύπο της ρύπανσης (επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας ή προτεραιότητας σύμφωνα με το παράρτημα II Οδηγίας 2008/105/ΕΚ). **Γενικά, για τιμές άνω των L2, η απόρριψη βυθοκορημάτων στη θάλασσα δεν επιτρέπεται σε καμία περίπτωση.**

II. ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΣΠΑΝΙΑ

Η Ισπανία έχει θεσμοθετήσει για τη διαχείριση των βυθοκορημάτων τρία (3) Επίπεδα Δράσης (Action Levels):

- **Επίπεδο δράσης A (N.A.A):** Όριο διάθεσης των βυθοκορημάτων στη θάλασσα σε συγκεκριμένες, θεσμοθετημένες περιοχές.
- **Επίπεδο δράσης B (N.A. B):** Όριο απόρριψης των βυθοκορημάτων στη θάλασσα σε περίπτωση που δεν έχουν πραγματοποιηθεί βιοδοκιμές.
- **Επίπεδο δράσης Γ (N.A.C):** Όριο για τη διεξαγωγή βιοδοκιμών στα βυθοκορήματα.

Σύμφωνα με τον χημικό χαρακτηρισμό (-και τον βιολογικό εάν πραγματοποιήθηκε-) το υλικό των βυθοκορημάτων ταξινομείται σε τρεις (3) κατηγορίες:

- **Κατηγορία A:** Η συγκέντρωση όλων των ρύπων κάτω από το Επίπεδο Δράσης A.
- **Κατηγορία B:** Η συγκέντρωση όλων των ρύπων κάτω από το Επίπεδο Δράσης B ή το Επίπεδο Δράσης Γ (μόνο στην περίπτωση που διενεργείται βιολογικός χαρακτηρισμός και τα αποτελέσματα υποδεικνύουν αρνητική τοξικότητα).
- **Κατηγορία Γ:** Η συγκέντρωση ενός ή περισσότερων ρύπων είναι πάνω από το Επίπεδο Δράσης Γ ή το Επίπεδο Δράσης B στην περίπτωση που διενεργείται βιολογικός χαρακτηρισμός και τα αποτελέσματα υποδεικνύουν θετική τοξικότητα. Αυτό το υλικό δεν επιτρέπεται να απορρίπτεται στο θαλάσσιο περιβάλλον και υπόκειται σε περιορισμό, επεξεργασία ή διαχείριση στην ξηρά.

Στην παρούσα έρευνα δεν εκτελέστηκαν βιοδοκιμές (bioassays) στα συλλεγόμενα ιζήματα και συνεπώς οι τιμές ορίων για τους ρυπαντές είναι αυτές του Επιπέδου Δράσης B (N.A.B).

III. ΕΘΝΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΡΑΣΗΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΓΑΛΛΙΑ

Η Γαλλική νομοθεσία απαιτεί την αξιολόγηση των επιπτώσεων των βυθοκορημάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Για το σκοπό αυτό έχουν θεσμοθετηθεί δύο (2) Επίπεδα Δράσης: N1 και N2.

- **Τιμές κάτω από το Επίπεδο N1:** ο δυνητικός αντίκτυπος θεωρείται καταρχήν ουδέτερος ή αμελητέος. Οι συγκεντρώσεις των γεωχημικών παραμέτρων είναι συγκρίσιμες με τις τιμές υποβάθρου (background).
- **Τιμές μεταξύ του Επιπέδου N1 και του Επιπέδου N2:** υπάρχει δυνητικός αντίκτυπος και είναι δυνατόν να απαιτηθεί συμπληρωματική έρευνα ανάλογα του βαθμού υπέρβασης του Επιπέδου N1.
- **Τιμές υψηλότερες του Επιπέδου N2:** υπάρχουν δυνητικά αρνητικές επιπτώσεις από την απόρριψη των βυθοκορημάτων. Εξετάζεται ο αριθμός των υπερβάσεων που

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	139
----------------	--------------	-----

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

διαπιστώθηκαν, τα επίπεδα υπέρβασης, και εάν οι υπερβάσεις αφορούν τοξικά στοιχεία ή ενώσεις. Συνιστάται ισχυρά μια συμπληρωματική έρευνα.

Εφαρμογή της IG.23/12 στην παρούσα μελέτη

Στην παρούσα μελέτη δείγματα ιζήματος με τιμές συγκέντρωσης που ξεπερνούν τα ανώτατα όρια (L2) για τουλάχιστον μία γεωχημική παράμετρο από τις προαναφερθείσες, θεωρούνται ακατάλληλα για απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Οι χημικές αναλύσεις και τα όρια των γεωχημικών παραμέτρων αφορούν αποκλειστικά στο λεπτόκοκκο κλάσμα των ιζημάτων (< 2 mm) όπως ορίζεται από την Απόφαση IG.23/12 (51. Decision IG.23/12).

Οι συγκεντρώσεις των γεωχημικών παραμέτρων στα επιφανειακά ιζήματα (0-20/30cm) των ζωνών βυθοκόρησης προκύπτουν συνδυαστικά ως μέσες τιμές των αντίστοιχων μετρήσεων στα:

- I. επιφανειακά δείγματα ιζήματος αρπάγης (PS_x),
- II. δείγματα ιζήματος μικρών πυρήνων εντός αρπάγης (PC_x) (μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε οροφή-μέση-βάση του μικρού πυρήνα) και
- III. επιφανειακά δείγματα (0 - 5 cm) ιζήματος των πυρήνων/γεωτρήσεων (PGC_x).

Στις ζώνες βυθοκόρησης στις οποίες μελετήθηκαν τα υποεπιφανειακά ιζήματα, υπολογίστηκαν, επιπλέον, οι μέσες τιμές συγκέντρωσης των γεωχημικών παραμέτρων:

- I. στο σύνολο των υποεπιφανειακών λιθολογικών Ενοτήτων και
- II. στην Ενότητα Βάσης (catcher) των πυρήνων/γεωτρήσεων

προκειμένου να εκτιμηθεί η ενδεχόμενη περιβαλλοντική επιβάρυνση σε όλη την έκταση (πάχος) των πρόσφατων, χαλαρών αποθέσεων.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	140
----------------	--------------	-----

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης εξετάστηκαν τα σεισμωστρωματογραφικά, λιθολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων των ζωνών βυθοκόρησης του κεντρικού λιμένα Πειραιώς καθώς και της περιοχής επέκτασης της νότιας προβλήτας με σκοπό τον ποιοτικό έλεγχο και αξιολόγησή τους σύμφωνα με τις προδιαγραφές της απόφασης IG.23/12 της 20^{ης} Συνόδου των Μερών της Σύμβασης της Βαρκελώνης (Updated Guidelines on Management of Dredged Materials, COP20 20-Dec-2017 - Decision IG.23/12).

Για την επίτευξη του σκοπού των ερευνών, συλλέχθηκαν συνολικά:

- **52.15 km** πορειών σεισμωστρωματογραφικών καταγραφών
- **96** δείγματα θαλασσιών ιζημάτων τα οποία περιλαμβάνουν: 57 επιφανειακά δείγματα αρπάγης, 19 δείγματα μικρών πυρήνων εντός αρπάγης και 20 πυρήνες/γεωτρήσεις ιζημάτων. Ο συνολικός αριθμός δειγμάτων ιζήματος που αναλύθηκε, συμπεριλαμβανομένων των υπο-δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τους πυρήνες ανέρχεται σε **136**.

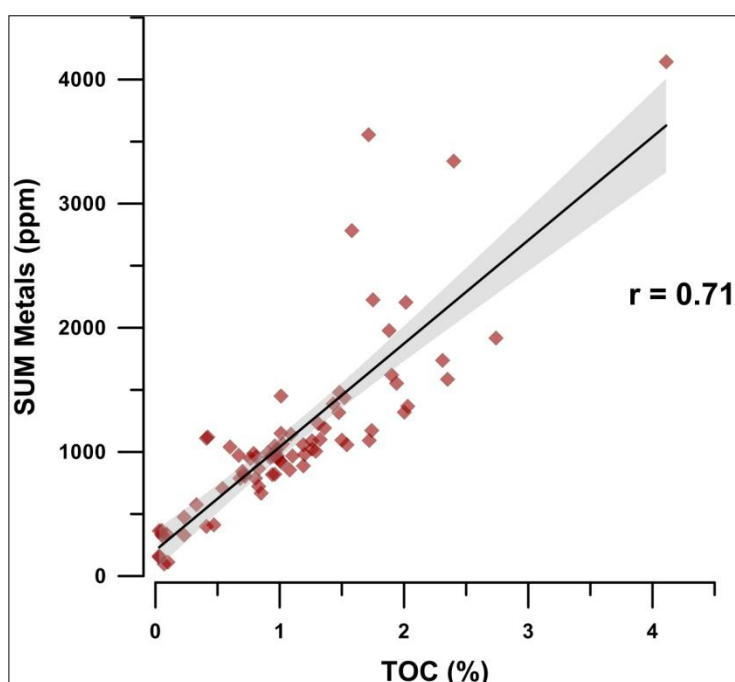
Ως προς το πάχος και τη λιθολογία των ιζημάτων, η παρούσα μελέτη καταλήγει στα εξής:

- Το πάχος των πρόσφατων, χαλαρών ιζημάτων ποικίλει σημαντικά, από 0 έως 3.5 m εντός των ζωνών βυθοκόρησης. Τούτο μπορεί να οφείλεται τόσο σε ανθρωπογενείς παράγοντες (προηγούμενες εκσκαφές, αναμόχλευση λόγω κινητικότητας των πλοίων εντός λιμένα) όσο και σε φυσικούς – μορφολογικούς (μορφολογία υποβάθρου, ρευματικό καθεστώς, κ.α.). Η πλειοψηφία των ζωνών χαρακτηρίζεται από μέσα πάχη ιζημάτων ≤ 0.5 m, ενώ τα μεγαλύτερα πάχη καταγράφονται στις ζώνες Π-Ρ (~ 1.7 m) και ι-κ (~ 3.2 m).
- Τα ιζήματα των ζωνών βυθοκόρησης συνίστανται κυρίως από αμμούχους πηλούς / πηλούχους άμμους, φτωχής έως πολύ φτωχής διαβάθμισης που υποδηλώνει έντονη αστάθεια των υδροδυναμικών συνθηκών ή/και διαφορετικές πηγές φερτών υλικών εντός του λιμένα. Ωστόσο, στις ζώνες Αο-Α, Α1-Α11 και κ-π, ο πυθμένας καλύπτεται κυρίως από τεμάχια ασβεστολιθικής βραχομάζας (ογκόλιθοι, κροκάλες, λατύπες) ενώ οι αποθέσεις των λεπτόκοκκων, χαλαρών ιζημάτων είναι περιορισμένες.
- Στα περισσότερα δείγματα που εξετάστηκαν διαπιστώθηκε η παρουσία κελυφών και γενικώς βιογενών θραυσμάτων.
- Το αδρομερές κλάσμα των ιζημάτων μαρτυρά τις διαφοροποιήσεις των χερσαίων πηγών προέλευσης οι οποίες συνάδουν με το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής. Στην παρούσα μελέτη διαπιστώθηκαν ψηφίτες και κροκάλες από ασβεστόλιθο, ψαμμίτη, μάργα και ιλυόλιθο.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	159
----------------	--------------	-----

Ως προς την περιβαλλοντική κατάσταση και την ποιότητα των ιζημάτων, η παρούσα μελέτη καταλήγει στα εξής:

- Οι τιμές οργανικού άνθρακα (TOC) στα ιζήματα των ζωνών βυθοκόρησης κυμαίνονται σε χαμηλά έως μέτρια επίπεδα (0.03 – 4.11 %, Μ.Ο: 1.21%). Στα δείγματα που μελετήθηκαν, η διακύμανση του οργανικού άνθρακα είναι ανάλογη με αυτή των βαρέων μετάλλων, παρουσιάζοντας ισχυρή συσχέτιση. Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικ. 7.1) φαίνονται οι τιμές TOC σε σχέση με αυτές της ομάδας των κύριων βαρέων μετάλλων στα οποία βασίστηκε ο ποιοτικός έλεγχος της παρούσας μελέτης (Sum metals- ppm: As + Cd + Cr + Cu + Hg + Ni + Pb + Zn).



Εικόνα 7.1: Διάγραμμα τιμών οργανικού άνθρακα (TOC) και βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν για τον ποιοτικό έλεγχο των δειγμάτων της παρούσας μελέτης. Αναφέρεται ο Συντελεστής Συσχέτισης (coefficient correlation, r), ενώ διακρίνεται και το διάστημα αξιοπιστίας (confidence levels 95%).

- Σύμφωνα με τις κατευθυντήριες γραμμές της Σύμβασης της Βαρκελώνης για τη διαχείριση υλικών βυθοκόρησης στη Μεσόγειο θάλασσα (απόφαση IG.23/12), τα ιζήματα των ζωνών βυθοκόρησης παρουσιάζουν συγκεντρώσεις γεωχημικών παραμέτρων που είναι σημαντικά υψηλότερες έναντι του L2 (δεν επιτρέπεται η απόρριψη στη θάλασσα), του N.A.B (L.B) (όριο απόρριψης στη θάλασσα) και του N2 (δυσνητικές αρνητικές επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον) (Πιν. 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 και 6.6). Εξαιρέση αποτελούν τα υλικά της ζώνης Αο-Α, τα οποία δομούνται κατ'εξοχήν από τεμάχη βραχομάζας.

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

- Η επιβάρυνση των ιζημάτων των ζωνών βυθοκόρησης αφορά κυρίως στην ομάδα των βαρέων μετάλλων (ιδίως τα Hg, Cu και ακολούθως τα As, Pb, Ni) καθώς και τις ενώσεις τρι-βουτυλοκασσιτέρου (TBT). Ωστόσο, στα ιζήματα των ζωνών δεν σημειώνεται περιβαλλοντική επιβάρυνση σε ενώσεις πολυχλωροδιφαινυλίου (PCB). Οι συγκεντρώσεις σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα και σπάνια υποδεικνύουν περιβαλλοντική επιβάρυνση.
- Από τις επτά (7) ζώνες βυθοκόρησης, στις οποίες συλλέχθηκαν πυρήνες ιζήματος, σε πέντε (5) ζώνες διαπιστώθηκε σημαντική επιβάρυνση και της κατώτερης λιθολογικής ενότητας των ιζημάτων (catcher), στοιχείο που φανερώνει την διάχυση των ρυπαντών σε όλο το πάχος των χαλαρών ιζημάτων.
- Οι ζώνες I-N, P-Φ, Φ-Χ και “Εξωτερική Νότια” παρουσιάζουν τα μικρότερα επίπεδα επιβάρυνσης σχετικά με τις υπόλοιπες ζώνες. Ειδικότερα δε, στις υποεπιφανειακές λιθολογικές ενότητες των ζωνών I-N και “Εξωτερική Νότια”, κανένα μέταλλο δεν υπερβαίνει τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης που αναφέρονται στην απόφαση IG.23/12 και μόνο οι ενώσεις τρι-βουτυλοκασσιτέρου (TBT) βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές των επιτρεπτών ορίων. Παρόλα αυτά, τα επιφανειακά ιζήματα των ζωνών αυτών χαρακτηρίζονται από σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση (υψηλότερες συγκεντρώσεις έναντι των L2, LB και N2).

Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πιν. 7.1) με τον οποίο πραγματοποιείται η τελική αξιολόγηση των υλικών βυθοκόρησης ανά ζώνη σύμφωνα με τις φυσικές και χημικές παραμέτρους που αναφέρονται στην απόφαση IG.23/12

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	161
----------------	--------------	-----

Πίνακας 7.1: Σύνοψη των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων ζωνών βυθοκόρησης του λιμένα Πειραιώς σύμφωνα με τις προδιαγραφές της απόφασης ΙΓ.23/12. Με κόκκινο χρώμα σηματοδοτείται η υπέρβαση των ανώτερων επιτρεπτών ορίων συγκέντρωσης (L2-LB-N2) σε περισσότερες από μια γεωχημικές παραμέτρους. Με πράσινο χρώμα σηματοδοτείται η υπέρβαση των ανώτερων επιτρεπτών ορίων συγκέντρωσης (L2-LB-N2) σε μία γεωχημική παράμετρο. Σε ζώνες όπου δεν μελετήθηκαν τα υποεπιφανειακά ιζήματα αναφέρεται η ένδειξη N/A.

Ζώνη Βυθ/σης	Μέσο πάχος χαλαρών ιζημάτων	Λιθολογία	Μz (Φ) Κυρίαρχη τάξη	Ποσοστό Ξηρής μάζας (%)	ΤΟC (%)	Ποιοτικός Έλεγχος								
						Ιταλικά Κριτήρια			Ισπανικά Κριτήρια			Γαλλικά Κριτήρια		
						Επ.	Υποεπ.	Βάση	Επ.	Υποεπ.	Βάση	Επ.	Υποεπ.	Βάση
Αο-Α	0.1	Τεμάχη ασβεστολιθικής βραχομάζας (ογκόλιθοι, κροκάλες, λατύπες)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-A1	0.5	Πηλούχος άμμος	3,97 πολύ λεπτόκοκκη άμμος	68,50	1,36		N/A	N/A		N/A	N/A		N/A	N/A
A1-A11	0.3	Πηλούχος άμμος / βιοκλαστικοί αμμούχοι ψηφίτες	2,01 λεπτόκοκκη άμμος	67,25	3,06		N/A	N/A		N/A	N/A		N/A	N/A
Γ-Δ	0.8	Πηλούχος άμμος	4,41 αδρόκοκκος πηλός	62,80	1,74		N/A	N/A		N/A	N/A		N/A	N/A
Δ-Ε	0.0	Πηλούχος άμμος	4,17 αδρόκοκκος πηλός	74,10	1,52		N/A	N/A		N/A	N/A		N/A	N/A
E-H1	0.4	Πηλούχος άμμος / αμμούχος πηλός / αμμούχοι ψηφίτες χερσογενούς και βιογενούς προέλευσης	4,62 αδρόκοκκος πηλός	69,36	1,30									
H1-I	0.8	Αμμούχος πηλός	5,14 μεσόκοκκος πηλός	66,80	0,87									
I-N	0.5	Αμμούχος πηλός / Πηλούχος άμμος	4,62 αδρόκοκκος πηλός	71,52	0,52									

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ					ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ								
------------------	---	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--

Ν-Π	0.5	Πηλός	6,38 λεπτόκοκκος πηλός	39,20	1,50		N/A	N/A		N/A	N/A		N/A	N/A
Π-Ρ	1.7	Αμμούχος πηλός	5,73 μεσόκοκκος πηλός	59,40	1,00		N/A	N/A		N/A	N/A		N/A	N/A
Ρ-Φ	0.5	Αμμούχος πηλός / αμμούχοι ψηφίτες χερσογενούς και βιογενούς προέλευσης	4,97 αδρόκοκκος πηλός	73,56	0,53									
Φ-Χ	0.7	Αμμούχος πηλός	5,81 μεσόκοκκος πηλός	65,55	0,75									
Χ-Ι	0.6	Ψηφιδούχος ιλύς / αμμούχος πηλός	5,48 μεσόκοκκος πηλός	61,62	1,38									
Ι-Κ	3.2	Πηλούχος άμμος	3,76 πολύ λεπτόκοκκη άμμος	68,90	1,74		N/A	N/A		N/A	N/A		N/A	N/A
Κ-Π	0.0	Τεμάχη ασβεστολιθικής βραχομάζας (ογκόλιθοι, κροκάλες, λατύπες) / ψηφίτες	-0,21 πολύ αδρόκοκκη άμμος	74,40	0,67		N/A	N/A		N/A	N/A		N/A	N/A
Αλών	0.2	Αμμούχος πηλός / ψηφίτες	2,19 λεπτόκοκκη άμμος	67,52	0,70		N/A	N/A		N/A	N/A		N/A	N/A
ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΝΟΤΙΑ	0.5	Αμμούχος πηλός / Πηλούχος άμμος	4,57 αδρόκοκκος πηλός	71,78	0,65									

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	163
----------------	--------------	-----

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

8. ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΟΜΑΔΑ

Το επιστημονικό προσωπικό που έλαβε μέρος στις εργασίες πεδίου, στις εργαστηριακές αναλύσεις, στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και την σύνταξη της παρούσας έκθεσης αποτελείται από τα παρακάτω μέλη του **Εργαστηρίου Θαλάσσιας Γεωλογίας και Φυσικής Ωκεανογραφίας (ΕΘΑΓΕΦΩ- [Oceanus-lab](https://oceanus-lab.upatras.gr/), <https://oceanus-lab.upatras.gr/>)** του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών.

- **Δρ. Γ. Παπαθεοδώρου**, Καθηγητής Περιβαλλοντικής και Γεωλογικής Ωκεανογραφίας, Τμήμα Γεωλογίας, Διευθυντής Εργαστηρίου Θαλάσσιας Γεωλογίας και Φυσικής Ωκεανογραφίας.
- **Δρ. Μ. Γεραγά**, Καθηγήτρια Ωκεανογραφίας, Τμήμα Γεωλογίας.
- **Δρ. Δ. Χριστοδούλου**, Γεωλόγος – Ωκεανογράφος, Επιστημονικός Συνεργάτης, Τμήμα Γεωλογίας.
- **Δρ. Σ. Σεργίου**, Γεωλόγος – Ωκεανογράφος, Επιστημονικός Συνεργάτης, Τμήμα Γεωλογίας.
- **Δρ. Ξ. Δήμας**, Γεωλόγος – Ωκεανογράφος, Επιστημονικός Συνεργάτης, Τμήμα Γεωλογίας.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	164
----------------	--------------	-----

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Blott, S.J., Pye, K., 2001. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. Earth Surf. Process. Landf. 26, 1237–1248

Damuth, J.E., Hayes, D.E., 1977. Echo character of the east Brazilian continental margin and its relationship to sedimentary processes. Marine Geology 24:73-95.

Dimiza, M.D., Triantaphyllou, M.V., Portela, M., Koukousioura, O., Karageorgis, A.P., 2022. Response of Living Benthic Foraminifera to Anthropogenic Pollution and Metal Concentrations in Saronikos Gulf (Greece, Eastern Mediterranean). Minerals, 12, 591.

Eklund, B., Watermann, B., 2018. Persistence of TBT and copper in excess on leisure boat hulls around the Baltic Sea. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 14595–14605.

Folk, R.L. 1974. Petrology of sedimentary rocks, Hemphil Publ. Co., Austin-Texas, 182 p.

Galanopoulou, S., Vgenopoulos, A., Conispoliatis, N., 2009. Anthropogenic Heavy Metal Pollution in the Surficial Sediments of the Keratsini Harbour, Saronikos Gulf, Greece, Water Air Soil Pollut 202 , 121–130.

Gkaragkouni, A., Sergiou, S., Geraga, M., Papaefthymiou, H., Christodoulou, D., Papatheodorou, G, 2021. Heavy Metal Distribution, Sources and Contamination Assessment in Polluted Marine Sediments: Keratsini Outfall Sewer Area, Saronikos Gulf, Greece. Water Air Soil Pollut., 232, 1–22

Grimanis, P.A., Vassilaki-Grimani, M., Griggs, B.G., 1977. Pollution studies of trace elements in sediments from the Upper Saronikos Gulf, Greece. Journal of Radioanalytical Chemistry, 37, 761-773.

Nichols G., 2009. Sedimentology and Stratigraphy, 2nd edition

Papakostidis, G., Grimanis, P.A., Zafiropoulos, D., 1975. Heavy metals in sediments from the Athens sewage outfall area, Marine Pollution Bulletin, 6, 136-139.

Pye, K., Blott, S.J., 2004. Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. Forensic Science International 144, 19–27

Voutsinou-Taliadouri, F., 1981. Metal pollution in the Saronikos Gulf, Marine Pollution Bulletin, 5, 163-169.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	165
----------------	--------------	-----

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	166
----------------	--------------	-----

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

Τεχνικές Εκθέσεις, ΟΛΠ

I. ΟΛΠ ΑΕ, ADVANCED ENVIRONMENTAL STUDIES A.E. 2019: “Μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων (για ανανέωση - τροποποίηση ΑΕΠΟ) για τη λειτουργία του λιμένα, των υφιστάμενων και νέων έργων περιοχής αρμοδιότητας ΟΛΠ ΑΕ”

II. ΟΛΠ ΑΕ, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ 2019: “Σχέδιο Δειγματοληψίας και Αναλύσεων σε τέσσερις περιοχές εκτέλεσης έργων εντός του ευρύτερου Λιμένα Πειραιά”.

ΕΥΡΩΠΑΙΚΕΣ ΟΔΗΓΙΕΣ

UNEP(DEPI)/MED IG.23/23.Updated Guidelines on Management of Dredged Materials (COP20 20-Dec-2017 - Decision IG.23/12).

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	167
----------------	--------------	-----

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	168
----------------	--------------	-----

Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
-----------	--	---

Πιστοποιήσεις της εταιρίας ALS Geochemistry



 Irish National Accreditation Board	
<h2>Accreditation Certificate</h2>	
<h3>OMAC Laboratories Ltd ALS Loughrea</h3>	
IDA Business Park, Dublin Road, Loughrea, Galway, H62 K285	
Testing Laboratory Registration number: 173T	
is accredited by the Irish National Accreditation Board (INAB) to undertake testing as detailed in the scope bearing the registration number detailed above, in conformity with ISO/IEC 17025:2017 <i>"General requirements for the competence of testing and calibration laboratories"</i> <i>(This certificate must be read in conjunction with the publicly available scope of accreditation)</i>	
<hr/> Date of award of accreditation: 27/06/2006 Date of last renewal of accreditation: 11/01/2021 Expiry date of this certificate of accreditation: 11/01/2026	
This accreditation shall remain in force until further notice subject to continuing conformity with the above standard, applicable EA/ILAC requirements and any further requirements specified by the Irish National Accreditation Board.	
Manager:  Dr Adrienne Duff	Chairperson: :  Ms Ita Kinahan
Organisations are subject to annual surveillance and are re-assessed every five years. The renewal date on this certificate confirms the latest date of renewal of accreditation. To confirm the validity of this certificate, please contact the Irish National Accreditation Board. INAB is a signatory of the European co-operation for Accreditation (EA) Multilateral Agreement (MLA) and the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) Mutual Recognition Arrangement for Testing.	
<small>The Metropolitan Building, James Joyce Street, Dublin 1, Ireland Tel: 1890 289 389. Int Tel: +353 1 614 7000. Email: inab@inab.ie Web: www.inab.ie</small>	

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	169
----------------	--------------	-----



Certificate of Registration

This certificate has been awarded to

ALS Czech Republic, s.r.o.

Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9, Česká republika

in recognition of the organization's Environmental Management System which complies with

ISO 14001:2015

The scope of activities covered by this certificate is defined below

Chemical, Radiochemical and Microbiological Analysis of Water, Leachates, Liquids, Soils, Waste, Sludge, Oils, Sediments, Rocks, Solid Samples, Emissions, Air Pollutants, Working Environment, Biogas Plant and Landfill Gas, Biological Materials, Food, Feed, Pharmaceuticals, Lubricants, Fuels, Ecotoxicological Testing of Waste and Water, Sensory Analysis of Food.

Certificate Number:

202283/A/0001/UK/En

Date of Issue: (Original)

28 February 2020

Date of Issue:

28 February 2020

Issue No:

1

Expiry Date:

27 February 2023

Issued by:

On behalf of the Schemes Manager



If there is any doubt as to the authenticity of this certificate, please do not hesitate to contact the Head Office of the Group on info@urs-certification.com. URS is a member of United Register of Systems (Holdings) Ltd, United House, 4 Hinton Road, Bournemouth, BH1 2EE, UK. Company Registration no. 5205466

Όρια ανίχνευσης και ακρίβεια των αναλυτικών μεθόδων

Analyte	Units (Dry Weight)	Detection Limit	Method Precision	Analyte	Units (Dry Weight)	Detection Limit	Method Precision
Ag	ppm	0.01	± 10%	Na	%	0.01	± 10%
Al	%	0.01	± 10%	Nb	ppm	0.1	± 10%
As	ppm	0.2	± 10%	Ni	ppm	0.2	± 10%
Ba	ppm	10	± 10%	P	ppm	10	± 10%
Be	ppm	0.05	± 10%	Pb	ppm	0.5	± 10%
Bi	ppm	0.01	± 10%	Rb	ppm	0.1	± 10%
Ca	%	0.01	± 10%	Re	ppm	0.002	± 10%
Cd	ppm	0.02	± 10%	S	%	0.01	± 10%
Ce	ppm	0.01	± 10%	Sb	ppm	0.05	± 10%
Co	ppm	0.1	± 10%	Sc	ppm	0.1	± 10%
Cr	ppm	1	± 10%	Se	ppm	1	± 10%
Cs	ppm	0.05	± 10%	Sn	ppm	0.2	± 10%
Cu	ppm	0.2	± 10%	Sr	ppm	0.2	± 10%
Fe	%	0.01	± 10%	Ta	ppm	0.05	± 10%
Ga	ppm	0.05	± 10%	Te	ppm	0.05	± 10%
Ge	ppm	0.05	± 10%	Th	ppm	0.01	± 10%
Hf	ppm	0.1	± 10%	Ti	%	0.005	± 10%
Hg	ppm	0.005	± 10%	Tl	ppm	0.02	± 10%
In	ppm	0.005	± 10%	U	ppm	0.1	± 10%
K	%	0.01	± 10%	V	ppm	1	± 10%
La	ppm	0.5	± 10%	W	ppm	0.1	± 10%
Li	ppm	0.2	± 10%	Y	ppm	0.1	± 10%
Mg	%	0.01	± 10%	Zn	ppm	2	± 10%
Mn	ppm	5	± 10%	Zr	ppm	0.5	± 10%
Mo	ppm	0.05	± 10%	C organic	%	0.01	± 10%

Analyte	Units (Dry Weight)	Detection Limit	Method Precision	Analyte	Units (Dry Weight)	Detection Limit	Method Precision
Polychlorinated biphenyls (PCBs)				Polycyclic Aromatics Hydrocarbons (PAHs)			
PCB 101	ppm	0.0030	± 30%	Acenaphthene	ppm	0.010	± 30%
PCB 118	ppm	0.0030	± 30%	Acenaphthylene	ppm	0.010	± 30%
PCB 138	ppm	0.0030	± 30%	Anthracene	ppm	0.010	± 30%
PCB 153	ppm	0.0020	± 30%	Benz(a)anthracene	ppm	0.010	± 30%
PCB 180	ppm	0.0030	± 30%	Benzo(a)pyrene	ppm	0.0100	± 30%
PCB 28	ppm	0.0030	± 30%	Benzo(b)fluoranthene	ppm	0.010	± 30%
PCB 52	ppm	0.0030	± 30%	Benzo(g,h,i)perylene	ppm	0.010	± 30%
Sum of 6 PCBs	ppm	0.0170	-	Benzo(k)fluoranthene	ppm	0.010	± 30%
Sum of 7 PCBs	ppm	0.020	-	Chrysene	ppm	0.010	± 30%
				Dibenz(a,h)anthracene	ppm	0.010	± 30%
				Fluoranthene	ppm	0.010	± 30%
				Fluorene	ppm	0.010	± 30%
				Indeno(1,2,3,cd)pyrene	ppm	0.010	± 30%
				Naphthalene	ppm	0.010	± 30%
				Phenanthrene	ppm	0.010	± 30%
				Pyrene	ppm	0.010	± 30%
				Sum of 12 PAH (waste)	ppm	0.120	-
				Sum of 16 PAH	ppm	0.160	-
				Sum of carcinogenic PAH	ppm	0.0700	-
				Sum of other PAH	ppm	0.090	-

ALS QC Limits for Reference Materials & Duplicates

Reference Material Control Limits

ALS Geochemistry utilizes method precision as the basic principle for setting target performance control limits for analytical reference materials. I.e.:

$$Conc \pm P * Conc$$

Where

Conc = Concentration of the Reference Material

P = Precision expectation of the method

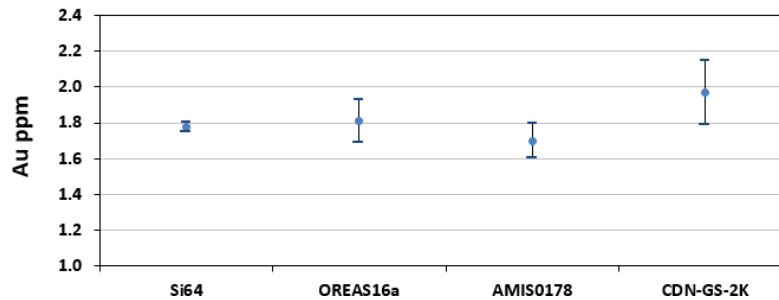
This differs from the classic approach of using 2 or 3 sigma limits from manufacturers' certificates, or from laboratory test data, for the following reasons:

- To establish target performance expectations for the analytical method that are not a factor of the reference material itself.
- To ensure consistent targets within the method.

E.g. Different materials can have significantly different 2σ or 95% manufacturer's confidence limits as illustrated with the Au reference materials listed below.

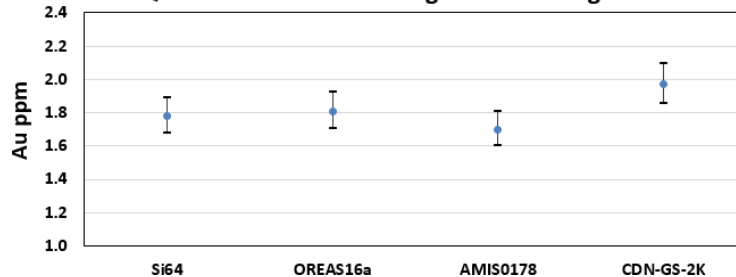
Std ID	Manufacturer	Nominal Value Au ppm	1σ	2σ	%RSD (2σ)
Si64	Rocklabs	1.780	0.013	0.026	1.5%
OREAS 16a	ORE Research	1.81	0.06	0.12	6.6%
AMIS0178	AMIS	1.70	0.048	0.096	5.6%
CDN-FS-2K	CDN Resources	1.97	n/a	0.18	9.1%

2σ Limits from Certificates



By using target precision expectation instead of 2σ limits, the acceptable range for all reference materials becomes similar.

QC Limits Calculated Using Precision Target



Method Precision Expectations

Method Precision Expectations are set according to method type to take into account differences such as test tube vs. volumetric flask digestions, different instrument calibrations etc.

In general (others are applicable):

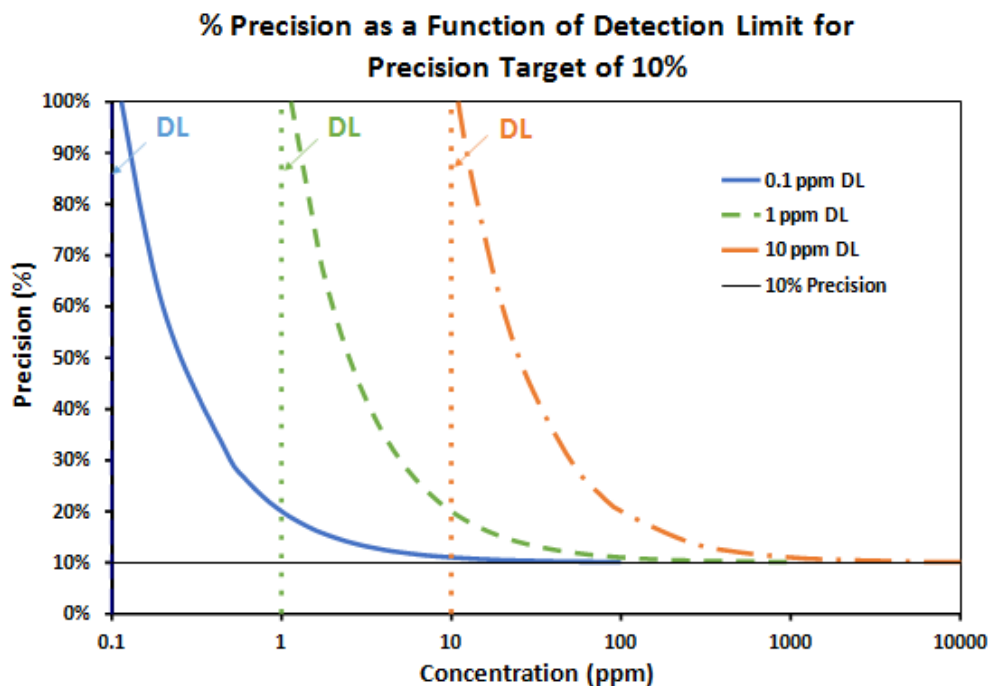
- Geochemical Exploration methods have a precision expectation of $\pm 10\%$.
- Assay methods (i.e. Single Element Ore Grade methods suitable for resource calculation) have a precision expectation of $\pm 3.5\text{-}5\%$.
- Umpire Assay methods have a precision expectation of 1-2%. These are often performed in replicate analysis with proofs and are often 'classical chemistry' techniques rather than instrumental analysis; thus are not affected by instrument calibration differences.
- Some commodity methods have a precision expectation of 1-2%. These are often controlled tightly at the instrument and are analyzed with specific matrix matched reference materials. E.g. Iron by XRF Iron Ore methods.
- Fire Assay gold methods have a precision expectation of $\pm 6\%$.

As an example, control limits for various copper methods are shown below for Certified Reference Material CZN-3 with nominal value 0.685%.

CZN-3 Zinc Concentrate	Acceptable Range Cu (%)
Certified Value	0.685
95% Confidence Interval (From Certif.)	0.677-0.693
Geochem ($\pm 10\%$, DL = 0.001%)	0.616-0.755
Assay ($\pm 3.5\%$, DL = 0.01%)	0.651-0.719
Umpire ($\pm 1.41\%$, DL = 0.01%)	0.665-0.705

Control Limits for Concentrations Close to Detection Limit

Precision is a function of concentration and detection limit and, as illustrated in the graph below, decreases as concentrations approach detection limit.



Ο.Λ.Π. ΑΕ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
------------------	---	---

Due to this relationship between detection limit and precision, the basic formula of $Conc \pm P * Conc$ is not ideal at concentrations near the detection limit as it does not allow for reporting increments of detection limit. I.e. The calculated limits are smaller than can be analytically reported. To take this into account, one detection limit is added to control limits across the reporting range. Additionally, a formula is applied to concentrations $<20 \times DL$ whereby additional margin is given.

This does not have significant impact on control limits at higher ranges.

E.g. Method with Detection Limit of **1 ppm** and Method Precision of **±10%**

1ppm DL	Basic Formula		For Conc <20 x DL	
Precision= 10%	$\pm P * Conc$		$\pm(P * Conc + DL) + \left(1 - \frac{Conc}{DL * 20}\right) * DL$	
Nominal Value (ppm)	ppm	% Diff	ppm	% Diff
1	(no allowance for increment of DL) ±0.1	±10%	(added 2xDL, control limits are ±2DL) ±2.1	±205%
2	(no allowance for increment of DL) ±0.2	±10%	(added 2xDL, control limits are ±2DL) ±2.1	±105%
5	(no allowance for increment of DL) ±0.5	±10%	(added 2xDL, control limits are ±2DL) ±2.3	±45%
10	(limits are only 1xDL) ±1.0	±10%	(added 1.5xDL to limits) ±2.5	±25%
15	(limits are only 1xDL) ±1.5	±10%	(added 1.3xDL to limits) ±2.8	±18%
20	(limits are only 2xDL) ±2.0	±10%	(±1DL is added) ±3.0	±15%
50	±5.0	±10%	(±1DL is added) ±6.0	±12%
100	±10.0	±10%	(±1DL is added, little impact) ±11.0	±11%
1000	±100.0	±10%	(±1DL is added, no impact) ±101.0	±10%

Control Limits for Methods with Tight Precision of Wide Concentration Range – Exponent Factor

For a few very specific methods, an Exponent factor is applied to control limits to achieve a more measured transition of precision from low to higher concentrations. The concept of the Exponent factor is used in some international proficiency tests to set target values for standard deviation.

This is only relevant to methods where tight precision is required over a wide concentration range. Examples of these are:

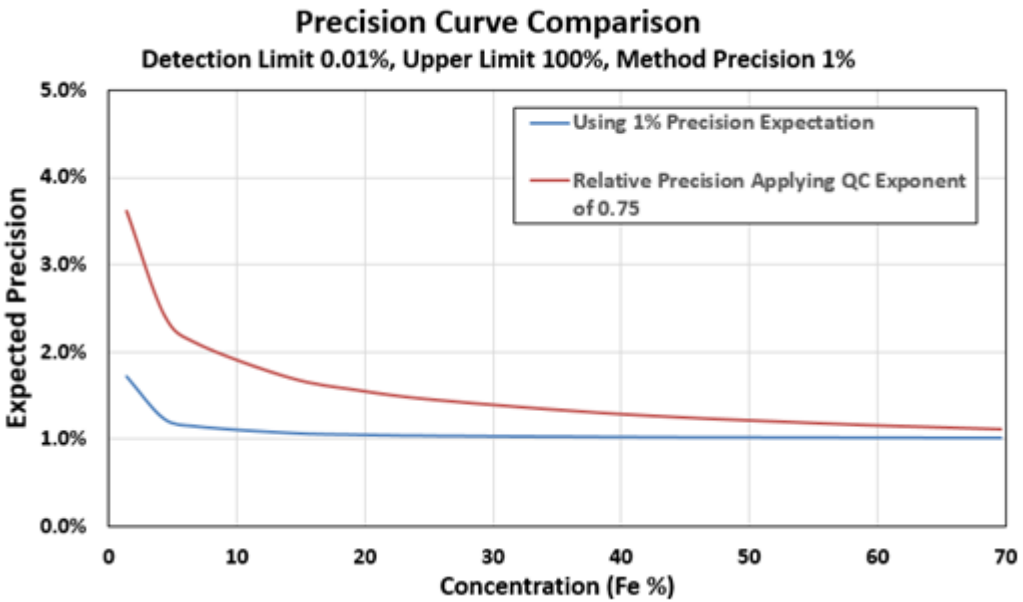
- Fe by method ME-XRF21n/u (Iron Ore commodity package) where reporting range is 0.01-75% and method precision expectation is ±1%.
- Whole Rock Analytes (ME-ICP06, ME-XRF26, ME-XRF06) where reporting range is 0.01% to greater than 50% and method precision expectation is ±2%.

An example of control limits calculated using the QC Exponent is shown below. At lower grades, the limits are wider; however at critical grades the control limits are very similar

Fe (DL=0.01)									
Exponent 0.75									
Precision ±1%									
Standard ID		No QC Exponent Applied				0.75 QC Exponent Applied			
		LCL	Nom	UCL	Limits	LCL	Nom	UCL	Limits
SARM-1		1.38	1.40	1.42	1.7%	1.35	1.40	1.45	3.6%
SY-4		4.29	4.34	4.39	1.2%	4.24	4.34	4.45	2.4%
SARM-3		6.85	6.93	7.01	1.1%	6.79	6.93	7.08	2.1%
SARM-8		13.95	14.10	14.25	1.1%	13.86	14.10	14.34	1.7%
GIOP-16		19.20	19.40	19.60	1.1%	19.10	19.40	19.70	1.6%
GIOP-102		25.34	25.60	25.87	1.0%	25.23	25.60	25.97	1.4%
NCSDC28006		39.83	40.24	40.65	1.0%	39.73	40.24	40.76	1.3%
GIOP-60		56.43	57.01	57.59	1.0%	56.34	57.01	57.68	1.2%
GIOP-117		68.92	69.63	70.34	1.0%	68.86	69.63	70.40	1.1%

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ	ΜΑΡΤΙΟΣ 2023	174
----------------	--------------	-----

The measured transition is represented graphically below:



Laboratory Duplicate Control Limits

As with Reference Materials and Blanks, ALS Geochemistry calculates control limits for Duplicates as a function of method precision and Detection Limit (DL).

$$\Delta < (Precision * Average) + (2 * DL)$$

Where

$$\Delta = |Original\ Value - Duplicate\ value|$$

$$Average = \frac{(Original\ value + Duplicate\ value)}{2}$$