



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων



Διευθυντής : Αν. Καθηγητής Ευάγγελος Γιδαράκος

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνειούπολη, Τ.Κ. 73100, Χανιά  
Τηλ. 2821037789, 2821037790 - Fax: 2821037850 - e-mail: gidarako@mred.tuc.gr

---

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*“ Εκτίμηση φυτοτοξικότητας εδαφών ρυπασμένων με  
ντήζελ (diesel oil) ”*

**Μούσιος Επαμεινώνδας**

### ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γιδαράκος Ευάγγελος (επιβλέπων)

Παλαιολόγος Ευάγγελος

Κατσαούνης Αλέξανδρος

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος (αναπληρωματικός)

**ΧΑΝΙΑ**

**ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2008**

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

---

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδάρακο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος καθώς και για την καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Αναστασιάδου Καλλιόπη και την κ. Σπυριδάκη Αθηνά για την άψογη συνεργασία και τις πολύτιμες συμβουλές τους. Επίσης, τους κυρίους Πασαδάκη Νικόλαο, Νικολαΐδη Νικόλαο και Διαμαντόπουλο Ευάγγελο για την παραχώρηση των εργαστηρίων τους για τη διεξαγωγή μέρους της πειραματικής διαδικασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Παλαιολόγο και κ. Κατσαούνη για το χρόνο τους και την αξιολόγηση της διπλωματικής μου εργασίας.

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Η παρούσα εργασία είναι αποτέλεσμα διερεύνησης της φυτοτοξικότητας εδαφών ρυπασμένων από ντήζελ (diesel oil) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα δείγματα εδάφους συλλέχθηκαν από τη στρατιωτική βάση στην περιοχή της Σούδας. Αρχικά, ελέγχθηκε η πιθανή περιεκτικότητα των δειγμάτων σε πετρελαιοειδή και βαρέα μέταλλα και έγινε έλεγχος της τοξικότητάς τους. Αφού ελέγχθηκε η καθαρότητα τους, τα δείγματα ρυπάνθηκαν με ντήζελ σε διάφορες συγκεντρώσεις, βάση της παγκόσμιας βιβλιογραφίας (1000 mg/Kg, 3000 mg/Kg, 6000 mg/Kg, 10000 mg/Kg και 15000 mg/Kg χύματος). Στη συνέχεια μετρήθηκε η φυτοτοξικότητά τους. Στα τεστ φυτοτοξικότητας χρησιμοποιήθηκαν τρία είδη σπόρων (*sorghum saccharatum*, *lepidium sativum* και *sinapis alba*) και πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις για το καθένα σε κάθε συγκέντρωση. Τέλος, για το σπόρο με την καλύτερη συμπεριφορά, πραγματοποιήθηκε μια νέα σειρά πειραμάτων σε πρότυπη άμμο, ώστε ο δείκτης αναστολής βλάστησης να επηρεάζεται μόνο από τη συγκέντρωση του ντήζελ. Σκοπός της μελέτης ήταν η εύρεση μιας πιθανής σχέσης ανάμεσα στη φυτοτοξικότητα του εδάφους και τη συγκέντρωση του ντήζελ σε αυτό.

# ABSTRACT

---

This study assesses the phytotoxicity of diesel oil contaminated soils in various concentrations. The soil samples were collected from the military base in the area of Souda, Crete. Initially, the potential concentration of the samples in fuels and heavy metals was examined and their toxicity was tested. After we had examined their clarity, the samples were contaminated with diesel oil in various concentrations based on the international bibliography (1000 mg/Kg, 3.000 mg/Kg, 6.000 mg/Kg, 10.000 mg/Kg and 15.000 mg/Kg of soil). Then, their phytotoxicity was measured. Three kinds of seeds were used in the phytotoxicity assays (sorghum saccharatum, lepidium sativum and sinapis alba). The assays were carried out in three replicates for each concentration. Finally, for the seed with the best behavior a new series of assays was conducted in reference sand so that the index of root growth inhibition is affected only by the concentration of diesel oil. The aim was to find the correlation between the phytotoxicity in soil and the concentration of diesel oil in it.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

Εισαγωγή.....	1
<b>Κεφάλαιο 1: ΝΤΗΖΕΛ (DIESEL FUEL)</b>	
1.1 Εισαγωγή.....	2
1.2 Ιστορική επισκόπηση.....	2
1.3 Σύσταση του ντήζελ.....	4
1.4 Τύποι ντήζελ (Diesel fuel).....	5
1.5 Διαδικασία παραγωγής του ντήζελ.....	10
1.6 Η οικονομική σημασία της παραγωγής του ντήζελ.....	11
1.7 Ιδιότητες του ντήζελ.....	11
1.8 Πετρελαϊκοί ρύποι.....	12
1.8.1 Total Petroleum Hydrocarbons.....	12
1.8.2 BTEX (Benzene – Toluene – Ethyl-Benzene – Xylenes).....	13
1.8.3 MTBE (Methyl Tertiary-Butyl Ether).....	14
<b>Κεφάλαιο 2: ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ</b>	
2.1 Εισαγωγή.....	16
2.2 Βασικές έννοιες τοξικολογίας.....	16
2.3 Τοξικότητα και τοξικές ουσίες.....	19
2.3.1 Κατηγορίες τοξικών ουσιών.....	20
2.3.2 Πηγές τοξικών ουσιών.....	23
2.4 Οικοτοξικολογία και Υδατική Τοξικολογία.....	24
2.5 Τρόποι έκφρασης της τοξικότητας.....	24
2.6 Προσδιορισμός τοξικότητας.....	26
2.7 Μέθοδοι προσδιορισμού της τοξικότητας.....	27
2.7.1 Τεστ τοξικότητας.....	28
2.7.2 Βιοδοκιμές.....	29
2.7.3 Δοκιμές Toxkits.....	31
2.8 Νομοθετικό πλαίσιο για τις οικοτοξικολογικές αναλύσεις.....	32

### **Κεφάλαιο 3: ΕΛΕΓΧΟΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ**

3.1 Εισαγωγή.....	34
3.2 Έλεγχος για πιθανή ρύπανση του χώματος από πετρελαιοειδή.....	34
3.2.1 Μεθοδολογία.....	34
3.2.2 Πειραματική διαδικασία – αποτελέσματα.....	35
3.3 Έλεγχος της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο χώμα.....	37
3.3.1 Μεθοδολογία.....	37
3.3.2 Πειραματική διαδικασία – αποτελέσματα.....	37
3.4 Τεστ οικοτοξικότητας - Βιοδοκιμές .....	38
3.4.1 Προετοιμασία δειγμάτων (εκχύλιση με απιονισμένο νερό).....	38
3.4.2 Daphnia Magna.....	39
3.4.2.1 Μεθοδολογία.....	39
3.4.2.2 Πειραματική διαδικασία – αποτελέσματα.....	40
3.4.3. Microtox test.....	42
3.4.3.1 Μεθοδολογία.....	43
3.4.3.2 Πειραματική διαδικασία – αποτελέσματα.....	44

### **Κεφάλαιο 4: ΤΕΣΤ ΦΥΤΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ**

4.1 Εισαγωγή.....	45
4.2 Μεθοδολογία.....	45
4.3 Πειραματική διαδικασία .....	46
4.4 Αποτελέσματα.....	47

Συμπεράσματα –Προτάσεις.....	63
------------------------------	----

<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>65</b>
--------------------------	-----------

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Το ντήζελ αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πετρελαϊκά προϊόντα με την μεγαλύτερη κατανάλωση στην αγορά καυσίμων. Χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές της καθημερινής ζωής, εξυπηρετώντας ανάγκες σε κίνηση, θέρμανση, ενέργεια και πρώτη ύλη. Το ντήζελ διατίθεται στην Ελληνική αγορά σε τρεις τύπους: ντήζελ κίνησης, ντήζελ θέρμανσης και ντήζελ ναυτιλίας.

Στη εποχή μας είναι πολύ συχνό το φαινόμενο ρύπανσης του εδάφους και των υπογείων υδάτων με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες και ιδιαίτερα σε περιοχές που διαθέτουν εγκαταστάσεις διύλισης ή αποθήκευσης πετρελαίου. Αποτέλεσμα αυτού είναι η υποβάθμιση του περιβάλλοντος καθώς και η καταστροφή της χλωρίδας και της πανίδας γύρω από αυτές τις περιοχές. Έτσι, είναι φανερό πως είναι απαραίτητη η μελέτη της τοξικότητας αυτών των εδαφών καθώς και τρόπων αντιμετώπισης αυτού του μεγάλου προβλήματος, το οποίο καταλαμβάνει μεγαλύτερες διαστάσεις.

Στην παρούσα μελέτη θα ασχοληθούμε με εδάφη ρυπασμένα από ντήζελ. Πρόκειται για ένα πετρελαϊκό προϊόν με τη μεγαλύτερη κατανάλωση στον πλανήτη. Σκοπός μας είναι να μελετήσουμε την τοξικότητα που προκαλεί το ντήζελ στα εδάφη και κατ' επέκταση τη ζημία που προκαλείται στη χλωρίδα σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στο χώμα. Τέλος, υπολογίζεται η σχέση που συνδέει αυτά τα δυο στοιχεία.

# 1. ΝΤΗΖΕΛ (DIESEL FUEL)

---

## 1.1 Εισαγωγή

Το ντήζελ αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πετρελαϊκά προϊόντα με την μεγαλύτερη κατανάλωση στην αγορά καυσίμων. Έλαβε το όνομά του από τους ομώνυμους κινητήρες εσωτερικής καύσης στους οποίους χρησιμοποιείται, και που πρώτος κατασκεύασε το 1897 ο γερμανός μηχανικός Rudolf Diesel. Χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές της καθημερινής ζωής, εξυπηρετώντας ανάγκες σε:

- **κίνηση** ως καύσιμο των πετρελαιοκινητήρων
- **θέρμανση** ως καύσιμο στους οικιακούς και βιομηχανικούς καυστήρες
- **ενέργεια** ως καύσιμο των γεννητριών για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος
- **πρώτη ύλη** για την παραγωγή οργανικών προϊόντων, όπως πολυμερή, φάρμακα, κ.α.

Το ντήζελ διατίθεται στην Ελληνική αγορά σε τρεις τύπους: ντήζελ κίνησης, ντήζελ θέρμανσης και ντήζελ ναυτιλίας.

## 1.2 Ιστορική επισκόπηση

Η ιστορία των καυσίμων ντήζελ αρχίζει στα τέλη του 19ου αιώνα, όπου τα μεσαία αποστάγματα του πετρελαίου χρησίμευαν για την παραγωγή αερίου πόλης. Σε αυτά οφείλεται και η ονομασία των αποσταγμάτων αυτών και κατ' επέκταση του ντήζελ ως gasoil. Με την πάροδο των ετών και την εφεύρεση του κινητήρα εσωτερικής καύσης που λειτουργούσε με συμπίεση του καυσίμου, τα μεσαία αποστάγματα βρήκαν νέα χρήση. Μέχρι το τέλος του Α΄ παγκοσμίου πολέμου δεν υπήρξε καμία ουσιαστική εξέλιξη στον τομέα των καυσίμων ντήζελ, καθώς οι μηχανές που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε ήταν βαριές, αργόστροφες και χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις στην ποιότητα καυσίμου. Η περιορισμένη διαθεσιμότητα της βενζίνης στην Γερμανία μετά το 1918, έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη των κινητήρων ντήζελ, κυρίως για οδικές μεταφορές. Την εποχή του Β΄ παγκοσμίου πολέμου οι Γερμανοί ανέπτυξαν σημαντικά τους κινητήρες ντήζελ χρησιμοποιώντας τους ακόμα και στην

αεροπορία (βομβαρδιστικά αεροσκάφη Jungers). Στα χρόνια που ακολούθησαν επήλθε περαιτέρω βελτίωση των κινητήρων ντήζελ που είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία υψηλόστροφων κινητήρων μεγαλύτερης ισχύος. Με την ανάπτυξη αυτών των κινητήρων τέθηκαν και οι πρώτες προδιαγραφές στην ποιότητα των ντήζελ. Τα νέα ντήζελ είχαν χαμηλό ιξώδες και περιορισμένη περιεκτικότητα σε προϊόντα πυθμένα της ατμοσφαιρικής απόσταξης, που μέχρι τότε αποτελούσαν βασικά συστατικά αυτών των καυσίμων. Παράλληλα, τέθηκε για πρώτη φορά και το θέμα της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Στην δεκαετία του '60 τέθηκαν αυστηρότερες προδιαγραφές στις τιμές του ιξώδους και της περιεκτικότητας σε θείο και ανεπιθύμητες ουσίες (νερό, υπόστημα, τέφρα). Παράλληλα, το πρόβλημα της δημιουργίας κρυστάλλων παραφίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες οδήγησε στην θέσπιση προδιαγραφών που χαρακτηρίζουν την ρεολογική συμπεριφορά του ντήζελ σε αυτές. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν το σημείο ροής και το σημείο θολώσεως ως δείκτες της ρεολογικής συμπεριφοράς των καυσίμων ντήζελ σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τότε ήταν που άρχισε και η διακίνηση διαφορετικών τύπων ντήζελ ανά εποχή, λόγω των διαφορετικών απαιτήσεων των χειμερινών και θερινών περιόδων. Η χρήση των ντήζελ σε περιοχές με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (Σκανδιναβικές χώρες, Καναδάς, Βόρειες ΗΠΑ, Ρωσία), οδήγησε στην ανάπτυξη και χρήση προσθέτων που βελτίωναν τις ρεολογικές ιδιότητες, περιορίζαν τον διαχωρισμό και την δημιουργία κρυστάλλων των παραφινών και επέτρεπαν την χρήση των καυσίμων αυτών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το σημείο ροής και το σημείο θολώσεως αποδείχτηκαν με τον χρόνο ανεπαρκή για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έτσι, εισήχθη μια νέα ιδιότητα μέτρησης της συμπεριφοράς των καυσίμων ντήζελ, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (cold filter plugging point). Σήμερα, η ποιότητα του ντήζελ καθορίζεται από προδιαγραφές που έχουν θεσμοθετηθεί από διεθνείς και εθνικούς οργανισμούς επιφορτισμένους με τον έλεγχο της ποιότητας των καυσίμων. Οι προδιαγραφές αυτές συνίστανται σε περιορισμούς και αυστηρά καθορισμένα όρια τιμών ιδιοτήτων που έχουν να κάνουν με :

- **την ποιότητα ανάφλεξης** (αριθμός και δείκτης κετανίου, πτητικότητα)
- **τις ρεολογικές ιδιότητες** (ιξώδες, σημείο ροής, σημείο θολώσεως, σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου κ.α.)

- **την περιεκτικότητα σε ανεπιθύμητες ενώσεις, ουσίες και στοιχεία** (θείο, τέφρα, εξανθράκωμα, υπόστημα κ.α.)

Η ευρύτατη χρήση προσθέτων στα καύσιμα ντήζελ για την εξασφάλιση των απαιτούμενων προδιαγραφών της αγοράς είναι ευρέως διαδεδομένη πρακτική και επικεντρώνεται κυρίως στο ντήζελ κίνησης. Χαρακτηριστικά αναφέρονται τα βελτιωτικά ροής που χρησιμοποιούνται τόσο τους χειμερινούς, όσο και τους θερινούς μήνες. Επίσης, χρησιμοποιούνται βελτιωτικά του αριθμού κετανίου σε καύσιμα τα οποία δεν πληρούν τις προδιαγραφές της αγοράς όσον αφορά την ποιότητα ανάφλεξης, γιατί έχουν προέλθει, είτε από ναφθενικό αργό πετρέλαιο, είτε από χρήση πυρολυμένων gasoil. Μια καινούργια τάση, η οποία έχει αναπτυχθεί και εφαρμόζεται από τις μεγάλες πετρελαϊκές εταιρείες, είναι η επιπλέον επεξεργασία των προϊόντων ντήζελ με στόχο την παρασκευή ειδικών καυσίμων υψηλών απαιτήσεων. Αυτά τα είναι τα λεγόμενα ντήζελ υψηλής ποιότητας (premium diesel), τα οποία με την χρήση κατάλληλων προσθέτων πληρούν πολύ υψηλότερες προδιαγραφές ποιότητας και προσφέρουν πολύ μεγαλύτερες δυνατότητες από τα κοινά ντήζελ. Τέτοιες είναι: καλύτερη συμπεριφορά σε ψυχρές συνθήκες, ευκολία στην εκκίνηση, προστασία από την φθορά και την φραγή των ακροφυσίων ψεκασμού, περιορισμένες εκπομπές ρύπων, μείωση του θορύβου κ.α., ( Στουρνάς Σ. et al 1997).

### 1.3 Σύσταση του ντήζελ

Το ντήζελ αποτελεί ένα μίγμα πετρελαϊκών κλασμάτων που παράγεται με ανάμιξη των διαθέσιμων πλευρικών κλασμάτων της απόσταξης (ατμοσφαιρικής και υπό κενό), με όρια απόσταξης από 150 έως 380 °C. Τα κλάσματα αυτά συνήθως αναφέρονται ως gasoil (Heavy και Light gasoil). Δευτερευόντως, στην παραγωγή του ντήζελ χρησιμοποιούνται και κλάσματα που προέρχονται από τις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης. Τα πετρελαϊκά κλάσματα και οι συγκεντρώσεις τους στο τελικό προϊόν του ντήζελ διαφέρουν σε κάθε διυλιστήριο. Ακόμα και στο ίδιο διυλιστήριο δεν είναι συνεχώς σταθερά και διαφοροποιούνται κάθε φορά που αλλάζουν οι συνθήκες και οι απαιτήσεις της παραγωγής ή της αγοράς. Η ποσοστιαία συμμετοχή του κάθε κλάσματος στην σύσταση του ντήζελ δεν είναι πάντα σταθερή. Ανάλογα με τον τύπο του ντήζελ και τις επιθυμητές ιδιότητες που έχουν τεθεί ως στόχος από

τον σχεδιασμό της παραγωγής, καθορίζεται και η ποσοστιαία συμμετοχή κάθε κλάσματος.

Το ντήζελ περιέχει παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Επίσης, παρουσιάζει μικρές περιεκτικότητες σε ετεροσυστατικά, δηλαδή ενώσεις κυρίως θείου και αζώτου, οι οποίες είναι εν γένει ανεπιθύμητες. Οι ιδιότητες των καυσίμων ντήζελ εξαρτώνται από την περιεκτικότητα των διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι κατάλληλοι για την παραγωγή ντήζελ με υψηλή ποιότητα ανάφλεξης. Η παρουσία τους όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μη ικανοποιητικές ρεολογικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα εάν αποτελούνται από μακριές ανθρακικές αλυσίδες. Οι ολεφίνες και τα αρωματικά παρουσιάζουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά έχουν χαμηλή ποιότητα ανάφλεξης. Το διυλιστήριο κατά την παραγωγή ενός προϊόντος ντήζελ κάνει προσεκτική επιλογή των συστατικών κλασμάτων που θα αναμιχθούν. Επειδή οι διάφοροι τύποι αργού πετρελαίου αποδίδουν προϊόντα με διαφορετικές τιμές ιδιοτήτων, τα διυλιστήρια επεξεργάζονται μια ποικιλία αργών πετρελαίων, ώστε να παράγονται τα απαραίτητα κλάσματα, που με κατάλληλη ανάμιξή τους θα δώσουν προϊόντα με τις επιθυμητές προδιαγραφές, (Σουρλίγκας Σ. 2004).

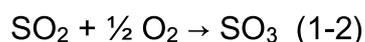
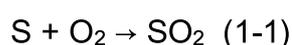
#### **1.4 Τύποι ντήζελ (Diesel fuel)**

Όπως προαναφέρθηκε το ντήζελ στην εμπορική του μορφή διατίθεται σε τρεις τύπους, ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής του: το **ντήζελ κίνησης**, το **ντήζελ θέρμανσης** και το **ντήζελ ναυτιλίας**. Οι προδιαγραφές (standards) κάθε τύπου καθορίζουν τα επιτρεπόμενα όρια (μέγιστα-ελάχιστα) των τιμών των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους.

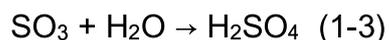
- **Ντήζελ κίνησης**

Το ντήζελ κίνησης χρησιμοποιείται ως καύσιμο στις μηχανές εσωτερικής καύσης τύπου diesel των πάσης φύσεως οχημάτων και επαγγελματικών μηχανημάτων. Παρουσιάζει την μεγαλύτερη κατανάλωση στην αγορά από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο κίνησης. Ο τύπος αυτός ντήζελ, λόγω του ότι προορίζεται να καλύψει τις ανάγκες, σε καύσιμο, μηχανών υψηλής απόδοσης και ευαισθησίας, χαρακτηρίζεται από σημαντικά αυστηρότερες προδιαγραφές

από οποιονδήποτε άλλον τύπο. Οι προδιαγραφές του εξασφαλίζουν τις υψηλότερες τιμές των ιδιοτήτων ανάφλεξης (δείκτης κετανίου, αριθμός κετανίου), τις καλύτερες και πιο αυστηρά καθορισμένες τιμές ρεολογικών ιδιοτήτων (π.χ. πυκνότητα, ιξώδες, σημείο ροής, σημείο θολώσεως, σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου κ.α.) και τις μικρότερες συγκεντρώσεις σε ανεπιθύμητες ενώσεις, ουσίες και στοιχεία (περιεκτικότητα σε θείο S, αιωρούμενα σωματίδια, τέφρα, νερό κ.α.). Στα τελευταία χρόνια, οι περιορισμοί που επιβάλλονται, γίνονται τόσο για περιβαλλοντικούς όσο για λόγους προστασίας των μηχανών. Ο συνδυασμός του μεγάλου αριθμού οχημάτων, τα οποία συνήθως κινούνται σε αστικό περιβάλλον και της επικινδυνότητας των ρύπων που παράγονται κατά την χρήση των καυσίμων, επιβάλλουν τον αυστηρό έλεγχο των καυσαερίων. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μεγάλη προσπάθεια από κυβερνητικούς και άλλους οργανισμούς επιφορτισμένους με την προστασία του περιβάλλοντος, να μειωθεί δραστικά η περιεκτικότητα σε βλαβερά για το περιβάλλον συστατικά (θείο, τολουόλιο, αιωρούμενα σωματίδια, τέφρα, μόλυβδος κ.α.) των καυσίμων, όσο και των ρύπων που αυτά εκλύουν κατά την χρήση τους (οξειδία του αζώτου, άνθρακα, θείου, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες PAH κ.α.). Μέσα σε αυτή την προσπάθεια εντάσσεται και η μείωση της περιεκτικότητας των καυσίμων ντήζελ σε ανεπιθύμητες ουσίες και ιδιαίτερα σε θείο S από την σύστασή τους, που επικεντρώνεται κυρίως στον τύπο του ντήζελ κίνησης. Τόσο οι περιβαλλοντικοί, όσο και οι τεχνικοί λόγοι που επιβάλλουν την μείωση του θείου στα καύσιμα ντήζελ, έχουν να κάνουν με την επικινδυνότητα των ενώσεων που αυτά σχηματίζουν κατά την καύση τους, ιδιαίτερα τα οξειδία του θείου (SO<sub>x</sub>). Το θείο περιέχεται στο ντήζελ κυρίως υπό την μορφή μερκαπτανών, θειολών, σουλφιδίων και δισουλφιδίων και δευτερεύοντος σε μικρές συγκεντρώσεις υπό την μορφή θειοφαινίων, βενζοθειοφαινίων και διβενζοθειοφαινίων. Κατά την καύση του ντήζελ το περιεχόμενο θείο στις παραπάνω ενώσεις σχηματίζει οξειδία σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Τα οξειδία αυτά με την υγρασία του περιβάλλοντος σχηματίζουν όξινες ενώσεις, κυρίως H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σύμφωνα με την αντίδραση:



που είναι επίσης ιδιαίτερα επιβλαβείς τόσο για το περιβάλλον όσο και τις μηχανές. Το διοξείδιο του θείου είναι έντονα φυτοτοξικό και καταστρέφει την χλωροφύλλη των φυτών. Οι όξινες ενώσεις εισχωρούν στα εδάφη, τα νερά, τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και μακροπρόθεσμα δημιουργούν προβλήματα. Συγκεκριμένα καταστρέφουν την χλωρίδα, μειώνουν του pH των εδαφών καθιστώντας τα πολύ όξινα (οξίνιση εδαφών) και ανάκανα να αναπτύξουν χλωρίδα, δηλητηριάζουν τους βιολογικούς οργανισμούς κ.α. Στις μηχανές, το μεγαλύτερο μέρος των οξειδίων του θείου που δημιουργούνται κατά την καύση του ντήζελ, αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα από τις εξαγωγές των καυσαερίων. Ωστόσο, ένα μικρό μέρος αυτών αντιδρά με την υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα, που εισάγεται στους θαλάμους καύσης των μηχανών σχηματίζοντας όξινες ενώσεις, όπως  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Οι ενώσεις αυτές δημιουργούν διαβρώσεις και επικαθίσεις στα διάφορα μέρη των μηχανών με αποτέλεσμα την ταχεία φθορά τους. Παράλληλα, οι ρύποι αυτοί δημιουργούν προβλήματα στις διατάξεις καθαρισμού των καυσαερίων, όπως διαβρώσεις, επικαθίσεις σε φίλτρα (κυρίως σε βιομηχανικά φίλτρα), και απενεργοποίηση των καταλυτών (δηλητηρίαση). Ειδικά, τα τελευταία χρόνια οι κατασκευάστριες εταιρείες οχημάτων και μηχανημάτων ακολουθούν μια πολιτική κατασκευής μηχανών, που απαιτούν συνεχώς καλύτερης ποιότητας και αυστηρότερων προδιαγραφών καύσιμα, απαλλαγμένα από ανεπιθύμητες ενώσεις. Αυτό γίνεται για λόγους προστασίας των μηχανών από την φθορά και για λόγους αύξησης της απόδοσής τους (Στουρνάς Σ. 2002). Οι προδιαγραφές του ντήζελ κίνησης σύμφωνα με τα πρότυπα του Ελληνικού δημοσίου και της Ευρωπαϊκής Ένωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4.1:

**Πίνακας 1.4.1**  
**ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ GASOIL ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΔΗΜΟΣΙΟΥ**

**ΤΥΠΟΣ ΝΤΗΖΕΛ ΚΙΝΗΣΗΣ**

ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΟΡΙΑ ΤΙΜΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΣΤΟΥΣ 15 °C (Kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO-3675/1998 & ASTM D-1298 & IP-160	820-845
ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ FL.P. (°C)	ISO-2719 & ASTM D-93 & IP-34	55 min
ΙΞΩΔΕΣ ΣΤΟΥΣ 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	ISO-3104 & ASTM D-445 & IP-71	2-4.5
ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ CONRADSON (% κ.β.)	EN ISO-10370	0.3 max
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΘΕΙΟ (mg/kg)	EN ISO-8754/2000 & ASTM D-4294	200 max
ΣΗΜΕΙΟ ΑΠΟΦΡΑΞΗΣ ΥΧΡΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ C.F.P.P. (°C)	EN 116 & IP-309	
Από 1-10 μέχρι 31-3		-5 max
Από 1-4 μέχρι 30-9		5 max
ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ (gr/m <sup>3</sup> )	EN ISO-12205 & ASTM D-2274	25 max
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΣΕ ΤΕΦΡΑ (% κ.β.)	EN ISO-6245 & ASTM D-482	0.01 max
ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΛΑΣΜΑΤΟΣ ΧΑΛΚΟΥ (ASTM No) 3 ώρες στους 50 °C	EN ISO-2160 & ASTM D-130 & IP-154	No 1 max
ΔΕΙΚΤΗΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ	EN ISO-4264 & ASTM D-4737	46 min
ΑΠΟΣΤΑΞΗ	EN ISO-3405/1998 & ASTM D-86 & IP-123	
Ανάκτηση στους 250 °C (% κ.ο.)		65 max
Ανάκτηση στους 350 °C (% κ.ο.)		85 min
Ανάκτηση στους 360 °C (% κ.ο.)		95 min
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (mg/kg)	EN 12662 & ASTM D-2276	24 max
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ (% κ.β.)	IP-391/1995	11 max
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ (mg/kg)	pr EN ISO 12937:1996	200 max
ΛΙΠΑΝΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (WSD 1.4) στους 60 °C (μm)	ISO 12156-1	460 max
ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ	EN ISO-5165/1998 & ASTM D-976 & IP-218	51 min

- **Ντίζελ θέρμανσης**

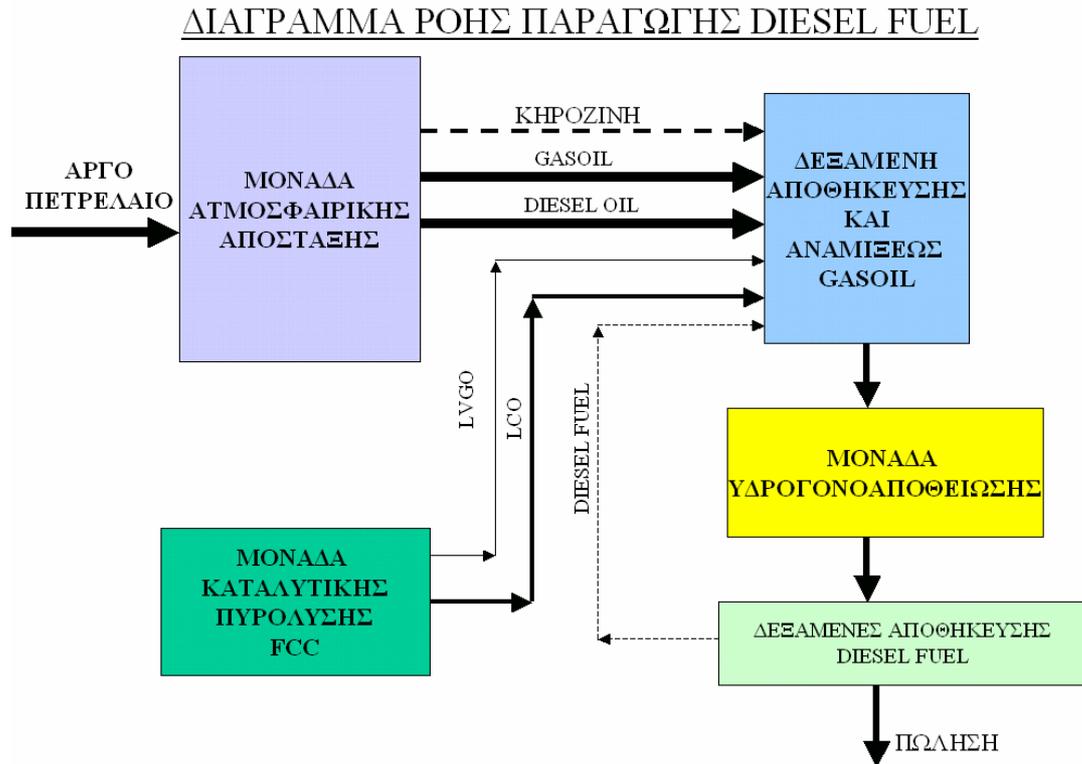
Το ντίζελ θέρμανσης είναι το καύσιμο, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως σε εγκαταστάσεις θέρμανσης, όπως οι οικιακές και βιομηχανικές, αλλά και σαν βιομηχανικό καύσιμο (βιομηχανικοί κλίβανοι, κινητήρες). Ο τύπος αυτός του ντίζελ προορίζεται για εφαρμογές με μικρότερες απαιτήσεις ποιότητας και απόδοσης, ενώ το πλήθος των μηχανών που το χρησιμοποιούν είναι σημαντικά μικρότερο από αυτών που καταναλώνουν ντίζελ κίνησης. Έτσι, οι προδιαγραφές αυτού του τύπου είναι λιγότερο αυστηρές σε ποιότητα ανάφλεξης, στις τιμές των ρεολογικών ιδιοτήτων και στις μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης ανεπιθύμητων ενώσεων, ουσιών και στοιχείων σε σχέση με το ντίζελ κίνησης.

- **Ντίζελ ναυτιλίας (DFM)**

Το ντίζελ ναυτιλίας χρησιμοποιείται κυρίως σαν καύσιμο στην ακτοπλοΐα, στην βιομηχανία, αλλά ακόμα σε μηχανήματα τα οποία δεν έχουν αρκετά αυστηρούς περιορισμούς στην ποιότητα του καυσίμου και στην απόδοση. Ο τύπος αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο γεννητριών σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Χαρακτηρίζεται από λιγότερο αυστηρές προδιαγραφές σε σχέση με τους άλλους δύο τύπους, οι οποίες μεταφράζονται σε πολύ χαμηλότερες απαιτήσεις σε ποιότητα ανάφλεξης, σε όχι αυστηρά καθορισμένες τιμές ρεολογικών ιδιοτήτων και σε σχετικά υψηλές επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης ανεπιθύμητων ενώσεων και στοιχείων, (Στουρνάς Σ. 1997, Στουρνάς Σ. 2002, MOTOR OIL 1986).

## 1.5 Διαδικασία παραγωγής του ντήζελ

Η παραγωγική διαδικασία του ντήζελ (ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ), παρουσιάζεται σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 1.5.1: Διάγραμμα ροής της παραγωγής του καυσίμου ντήζελ

Όπως προαναφέρθηκε, ως συστατικά κλάσματα του ντήζελ χρησιμοποιούνται το **gasoil**, το **diesel oil**, η **κηροζίνη**, το **LVGO**, το **LCO** και το **τελικό προϊόν**. Κατά την παραγωγή του ντήζελ τα κλάσματα αυτά μεταφέρονται από τις δεξαμενές αποθήκευσης (storages) των μονάδων παραγωγής τους, σε μια δεξαμενή της μονάδας αναμίξεως του gasoil (gasoil storage) του διυλιστηρίου. Οι ποσότητες των κλασμάτων που μεταφέρονται στην δεξαμενή αυτή εξαρτώνται από την ποσοστιαία συμμετοχή κάθε κλάσματος, η οποία καθορίζεται από τον σχεδιασμό της παραγωγής με σκοπό την επίτευξη προϊόντων με επιθυμητές προδιαγραφές. Το μίγμα των κλασμάτων οδηγείται, στην συνέχεια, στην μονάδα υδρογονοαποθειώσεως (U-1500). Στην μονάδα αυτή λαμβάνει χώρα αποθειώση του μίγματος των συστατικών του ντήζελ με υδρογόνωση παρουσία καταλύτη σε αντιδραστήρα. Το τελικό προϊόν που παράγεται είναι ντήζελ, απαλλαγμένο από σημαντική ποσότητα θείου. Η τελική περιεκτικότητα σε θείο εξαρτάται κυρίως από τις συνθήκες λειτουργίας του

αντιδραστήρα και τις προδιαγραφές της τροφοδοσίας. Το παραγόμενο προϊόν από την μονάδα υδρογονοαποθείωσης στην συνέχεια οδηγείται σε δεξαμενές αποθήκευσης, απ' όπου διοχετεύεται στην αγορά μετά από προσθήκη βελτιωτικών προσθέτων για να επιτευχθούν καλύτερες τιμές ιδιοτήτων. (MOTOR OIL 1986, MOTOR OIL 1980)

### 1.6 Η οικονομική σημασία της παραγωγής του ντήζελ

Το ντήζελ αποτελεί το πετρελαϊκό προϊόν με την μεγαλύτερη κατανάλωση παγκοσμίως. Ο τύπος ντήζελ με την μεγαλύτερη κατανάλωση είναι αυτός της κίνησης, λόγω του μεγάλου πλήθους οχημάτων και μηχανημάτων που κάνουν χρήση αυτού. Αντίθετα, ο τύπος ντήζελ με την μεγαλύτερη κατανάλωση στην Ελλάδα είναι αυτός της θέρμανσης. Η σχετικά μικρή χειμερινή περίοδος της χώρας δεν δικαιολογεί αυτό το φαινόμενο. Όμως, η μεγάλη διαφορά στην τιμή του ντήζελ κίνησης σε σχέση με αυτήν του θέρμανσης, εύκολα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι γίνεται παρανόμως ευρεία κατανάλωση του ντήζελ θέρμανσης σε εφαρμογές του ντήζελ κίνησης (φορτηγά, ταξί, γεωργικά μηχανήματα κ.α.). Η μεγάλη κατανάλωση του ντήζελ τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκοσμίως αποδεικνύουν την χρησιμότητα του και την αναγκαιότητα του ως καυσίμου στην εξυπηρέτηση των καθημερινών ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. (Στουρνάς Σ. 1997, Στουρνάς Σ. 2002)

### 1.7 Ιδιότητες του ντήζελ

Κατά την παραγωγή του ντήζελ στο διυλιστήριο, τόσο το τελικό παραγόμενο προϊόν όσο και τα ενδιάμεσα προϊόντα, υποβάλλονται σε μια σειρά δοκιμών και μετρήσεων, που αποσκοπούν στον ποιοτικό έλεγχο, τόσο για την διασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος, όσο και για τον έλεγχο της παραγωγής. Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες μετρούνται στο καύσιμο ντήζελ και με βάση τις οποίες ελέγχεται η ποιότητα και σχεδιάζεται η παραγωγή είναι:

- η πυκνότητα(density) και η σχετική πυκνότητα ή ειδικό βάρος S.G. (Specific Gravity)
- η καμπύλη απόσταξης (distillation curve)
- το σημείο ροής P.P. (Pour Point)
- το σημείο θολώσεως Cl.P. (Cloud Point)

- το σημείο αποφράξεως ψυχρού φίλτρου CFPP (Cold Filter Plugging Point)
- το σημείο αναφλέξεως FL.P. (Flash Point)
- η περιεκτικότητα σε θείο % κ.β. S (Sulphur Content)
- ο αριθμός κετανίου CN (Cetane Number)
- ο δείκτης κετανίου CI (Cetane Index)
- το ιξώδες (Viscosity) κ.α. (Σουρλίγκας Σ. 2004)

## 1.8 Πετρελαϊκοί ρύποι

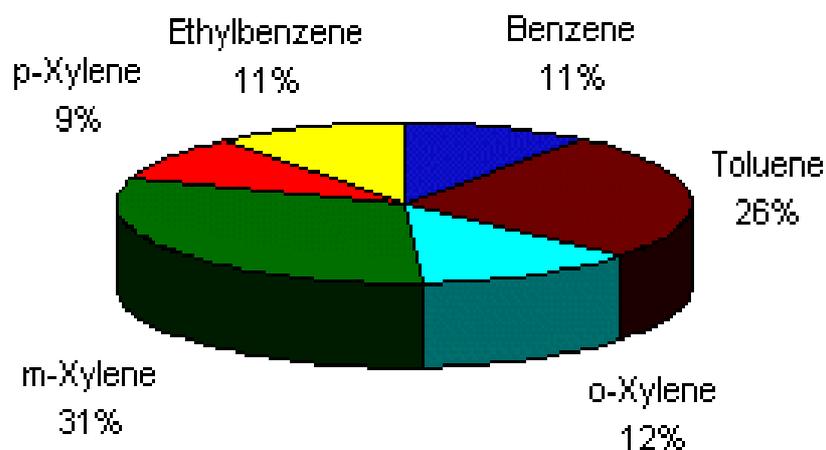
### 1.8.1 Total Petroleum Hydrocarbons

Ο όρος TPH (ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες) χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια μεγάλη ομάδα εκατοντάδων χημικών ουσιών, οι οποίες προέρχονται από το μαζούτ (crude oil). Λόγω του μεγάλου αριθμού χημικών ενώσεων που περιέχονται στο μαζούτ και γενικότερα στα διάφορα πετρελαϊκά προϊόντα δεν είναι πρακτικό να προσδιορίζονται ξεχωριστά και επομένως έχει επικρατήσει ο προσδιορισμός της συνολικής ποσότητας πετρελαϊκών υδρογονανθράκων που υπάρχει στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα (νερό, έδαφος, ιζήματα). Τα TPH αν και αποτελούν μίγμα χημικών ενώσεων (εξάνιο, βενζόλιο, PAHs, ναφθαλένιο, τολουόλιο, κα), όπως δηλώνει και η ονομασία τους, αποτελούνται κυρίως από υδρογονάνθρακες. Η επίδραση των TPH στην υγεία εξαρτάται άμεσα από τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται, το χρόνο έκθεσης, καθώς και την ποσότητα έκθεσης. Παρόλα αυτά είναι ευρέως γνωστό ότι ορισμένα συστατικά TPH, όπως για παράδειγμα το εξάνιο, έχουν τοξική επίδραση, επηρεάζοντας άμεσα στο νευρικό σύστημα και προκαλώντας μεγάλο αριθμό δυσλειτουργιών στον ανθρώπινο οργανισμό (ακόμη και παράλυση σε ορισμένες περιπτώσεις). Η παρουσία TPH στο έδαφος αλλά και στα υπόγεια και επιφανειακά νερά οφείλεται κυρίως σε διαρροές δεξαμενών και αγωγών μεταφοράς πετρελαϊκών προϊόντων. Η τύχη τους μέσα στο υπέδαφος εξαρτάται άμεσα από τη σύστασή τους. Κάποιο μέρος των TPH θα εξατμιστεί (κυρίως τα πτητικά συστατικά), ένα άλλο μέρος θα παραμείνει στην επιφάνεια του υδροφορέα (LNAPL), σχηματίζοντας ελεύθερη φάση, ένα άλλο μέρος θα αποικοδομηθεί από υπάρχοντες μικροοργανισμούς (βιοαποικοδομήσιμα συστατικά), ενώ τέλος ένα άλλο ποσοστό είναι δυνατόν

να παραμείνει αυτούσιο μέσα στον υδροφορέα για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Συνοψίζοντας, τα TPH αποτελούν ένα γενικευμένο κριτήριο ποιότητας υδάτων, το οποίο υποδεικνύει την παρουσία πετρελαϊκών ρύπων σε αυτά, χωρίς όμως να προσδιορίζει τη φύση και τις ιδιότητες των υπαρχόντων ουσιών. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο TPH στο υπόγειο νερό ποικίλει από χώρα σε χώρα, αλλά γενικά κυμαίνεται κάτω από 1mg/L.

### 1.8.2 BTEX (Benzene – Toluene – Ethyl-Benzene – Xylenes)

Τα συστατικά BTEX (βενζόλιο – τολουένιο – αιθυλοβενζόλιο – ξυλένια) αποτελούν την κύρια ομάδα διαλυτών οργανικών ρύπων που συναντώνται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό και προέρχονται από διαρροές πετρελαϊκών προϊόντων, όπως βενζίνη, diesel, πετρέλαιο θέρμανσης, κα. Λόγω της πολικότητάς και της μεγάλης διαλυτότητάς τους καταφέρνουν να εισχωρήσουν σχετικά εύκολα στο υπόγειο νερό και να προκαλέσουν πολλά προβλήματα λόγω της έντονης και μακροχρόνιας τοξικότητας που παρουσιάζουν. Εκτός των άλλων, τουλάχιστον το βενζόλιο έχει αποδειχτεί ότι είναι καρκινογόνο.



Σχήμα 1.8.2.1: Τυπική περιεκτικότητα συστατικών BTEX (% κ.β.) στην βενζίνη.  
( Γιδάρακος E. et al 2005)

Η παρουσία συστατικών BTEX στο νερό και στο έδαφος, καθώς και η εξυγίανση αυτών εξαρτάται άμεσα από τις διαδικασίες της εξάτμισης, της διάλυσης, της προσρόφησης και της βιοαποικοδόμησης από μικροοργανισμούς. Η εξάτμιση είναι ο πρώτος και ο βασικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης των BTEX, ο οποίος λαμβάνει χώρα λόγω της υψηλής τους διαλυτότητας, του σχετικά μικρού μοριακού τους βάρους της μεγάλης τάσης

ατμών που παρουσιάζουν. Μετά την εξάτμιση ενός μεγάλου ποσοστού των συστατικών αυτών θα ακολουθήσει είτε η διάλυσή τους στο νερό είτε η προσρόφησή τους στα εδαφικά σωματίδια και την υπάρχουσα οργανική ύλη, ανάλογα με τις ιδιότητές τους και τις συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο. Τέλος, είναι δυνατή και η βιοαποικοδόμηση των συστατικών αυτών από κατάλληλους μικροοργανισμούς που συνήθως είναι παρόντες στο έδαφος. Αυτή όμως η διεργασία συνήθως πραγματοποιείται σε σχετικά αργό ρυθμό και συχνά είναι αναγκαία η ενίσχυσή της (π.χ. με διοχέτευση οξυγόνου). Η παρακολούθηση της συγκέντρωσης των BTEX στο υπόγειο νερό σχετίζεται άμεσα με την εκτίμηση της υφιστάμενης κατάστασης ρύπανσης. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις των συστατικών BTEX στο υπόγειο νερό.

Παράμετρος	Μέγιστη τιμή (µg/L)
Benzene	< 5
Ethylbenzene	< 700
Toluene	< 1.000
Total Xylenes	< 10.000

Πίνακας 1.8.2.1: Μέγιστες επιτρεπτές τιμές συγκέντρωσης συστατικών BTEX στο υπόγειο νερό

### **1.8.3 MTBE (Methyl Tertiary-Butyl Ether)**

Με τον όρο MTBE εκφράζεται ένα χημικό συστατικό, το οποίο κατασκευάζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου και χρησιμοποιείται ως προσθετικό στην βενζίνη. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι υγρό, πτητικό, εύφλεκτο, με έντονη οσμή και ιδιαίτερα ευδιάλυτο στο νερό. Όταν το MTBE βρεθεί σε υπόγειο υδροφόρα, έπειτα από διαρροή κάποιας δεξαμενής αποθήκευσης ή αγωγών μεταφοράς βενζίνης, έχει την ιδιότητα να διαλύεται σε πολύ μεγάλο βαθμό και να εξαπλώνεται πολύ εύκολα και γρήγορα στο νερό. Επίσης, η μεγάλη πτητικότητα που παρουσιάζει ως καθαρή ουσία μειώνεται δραστικά, καθώς η σταθερά Henry που το χαρακτηρίζει είναι αρκετά χαμηλή, παρεμποδίζοντας την εξάτμισή του από το υπόγειο νερό. Ακόμη, στις περισσότερες περιπτώσεις

η βιοαποικοδόμησή του από μικροοργανισμούς δεν είναι εύκολη ή ούτε καν δυνατή. Το MTBE θεωρείται ύποπτο για την πρόκληση καρκίνου, είναι παρόν σε τεράστιες ποσότητες υπόγειου νερού ανά τον κόσμο και η απομάκρυνσή του αποτελεί ένα από τα πλέον σημαντικά θέματα που βρίσκονται υπό εξέταση από τους επιστήμονες. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο MTBE στο υπόγειο νερό επίσης ποικίλει από χώρα σε χώρα, αλλά γενικά κυμαίνεται κάτω από 2mg/L, ( Γιδάρκος E. et al 2005).

## 2. ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ

---

### 2.1 Εισαγωγή

Η μελέτη των επικίνδυνων ουσιών και αποβλήτων, καθώς και η προσπάθεια εύρεσης βέλτιστων τρόπων διαχείρισης και επεξεργασίας αυτών, οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην ανάγκη προστασίας της ανθρώπινης ζωής. Οι αρνητικές επιδράσεις που φαίνεται να έχουν ορισμένες ουσίες στην ανθρώπινη υγεία, είτε άμεσα, είτε έμμεσα, κατέστησαν απαραίτητη τη διερεύνηση του τρόπου επίδρασης τους στον άνθρωπο και γενικότερα σε όλους τους ζώντες οργανισμούς. Η *τοξικολογία* είναι ένας από τους πιο σημαντικούς κλάδους της επιστήμης για την καθημερινή μας ζωή. Μελετά τις αρνητικές επιδράσεις που φαίνεται να έχουν ορισμένες ουσίες στον άνθρωπο, καθώς και σε ένα οικοσύστημα και καθορίζει τα επιτρεπτά όρια. Εξασφαλίζεται έτσι η αποφυγή σημαντικότερων προβλημάτων στην ανθρώπινη υγεία και στην λειτουργία των οικοσυστημάτων.

### 2.2 Βασικές έννοιες τοξικολογίας

Την πλέον βασική έννοια τοξικολογίας αποτελεί η *τοξικότητα*, η οποία ορίζεται ως η ιδιότητα που έχει μια ουσία να δηλητηριάσει ένα ζώντα οργανισμό και να προκαλέσει την εμφάνιση αρνητικών επιδράσεων και συμπτωμάτων. Η ένταση και η αναστρεψιμότητα των συμπτωμάτων αυτών εξαρτάται άμεσα από τη χρονική διάρκεια της έκθεσης του οργανισμού στην εκάστοτε επικίνδυνη ουσία, το βαθμό έκθεσης του, καθώς επίσης και τα χαρακτηριστικά του ίδιου του οργανισμού.

Βάσει της *χρονικής διάρκειας* της έκθεσης ενός οργανισμού σε μια επικίνδυνη ουσία έχουν αναγνωρισθεί τρία είδη τοξικότητας:

- *Οξεία τοξικότητα* (σύντομη διάρκεια έκθεσης, <5% της συνολικής διάρκειας ζωής του εκτιθέμενου οργανισμού)

- *Υποχρόνια τοξικότητα* (σχετικά μεγάλη διάρκεια έκθεσης, 5-20% της συνολικής διάρκειας ζωής του εκτιθέμενου οργανισμού)
- *Χρόνια τοξικότητα* (διάρκεια έκθεσης >20% της συνολικής διάρκειας ζωής του εκτιθέμενου οργανισμού).

Επίσης οι παραπάνω έννοιες χρησιμοποιούνται και για να εκφράσουν το χρονικό διάστημα μεταξύ της έκθεσης ενός οργανισμού στην εκάστοτε επικίνδυνη ουσία και της εμφάνισης των αρνητικών επιδράσεων και συμπτωμάτων.

Ένας ακόμα βασικός διαχωρισμός είναι αυτός ανάμεσα στην *άμεση* και τη *μακροπρόθεσμη* τοξικότητα:

- *Άμεση τοξικότητα* υπάρχει όταν τα συμπτώματα της τοξικής επίδρασης μιας ουσίας σε έναν οργανισμό εμφανίζονται μέσα στα πρώτα δευτερόλεπτα ή λεπτά από τη στιγμή έκθεσης του
- *Μακροπρόθεσμη τοξικότητα* υπάρχει όταν τα συμπτώματα της τοξικής επίδρασης μιας ουσίας σε έναν οργανισμό εμφανίζονται μετά τη διέλευση αρκετών ημερών, μηνών ή και χρόνων από τη στιγμή έκθεσης του.

Σημαντικοί παράγοντες καθορισμού της τοξικότητας μιας ουσίας σε έναν οργανισμό είναι επίσης ο *τρόπος* και ο *βαθμός έκθεσης* του σ' αυτή. Αυτοί οι δυο παράγοντες σε συνδυασμό με τη διάρκεια της έκθεσης επηρεάζουν άμεσα τις αναμενόμενες επιπτώσεις. Όσον αφορά στις επιδράσεις επικίνδυνων ουσιών σε εκτιθέμενους οργανισμούς και τα συμπτώματα που αυτοί παρουσιάζουν, μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες διακρίσεις:

- *Προσωρινά και μόνιμα συμπτώματα,*
- *Αναστρέψιμα και μη αναστρέψιμα συμπτώματα,*
- *Αναπαραγωγίσιμα/ κληρονομικά ή μη συμπτώματα.*

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί η διάκριση που υπάρχει μεταξύ του βαθμού έκθεσης ενός οργανισμού σε μια επικίνδυνη ουσία, η οποία σχετίζεται άμεσα με τις έννοιες της *δόσης* και της *δοσολογίας*. Η δόση εκφράζει την ποσότητα της επικίνδυνης ουσίας που λαμβάνει ένας οργανισμός σε σχέση με το βάρος του, ενώ η δοσολογία αναφέρεται στη συνολική ποσότητα ουσίας που λαμβάνει ένας οργανισμός.

Σε μια προσπάθεια προσδιορισμού της δόσης διαφόρων ουσιών που μπορεί να προκαλέσει βλάβη σε έναν οργανισμό, έχουν διακριθεί οι ακόλουθες έννοιες:

- *Παρεχόμενη δόση*: η συγκέντρωση στην οποία εκτίθεται ο οργανισμός,
- *Λαμβανόμενη δόση*: η ποσότητα που πραγματικά απορροφάται από τον εκτιθέμενο οργανισμό,
- *Αποτελεσματική δόση*: η ποσότητα που φτάνει το μελετούμενο/προσβαλλόμενο όργανο του οργανισμού.

Σε περιπτώσεις προσδιορισμού των μέγιστων επιτρεπτών δόσεων μιας ουσίας σε έναν οργανισμό, χωρίς την πρόκληση αρνητικών επιπτώσεων, γίνεται σχεδόν πάντα αναφορά στην παρεχόμενη δόση.

Όλες οι προαναφερθείσες έννοιες έχουν αναπτυχθεί στα πλαίσια της επιστήμης της τοξικολογίας και συνδυάζονται κατά τη διεξαγωγή πολυάριθμων πειραμάτων και μελετών για τον καθορισμό ασφαλών ορίων έκθεσης, τα οποία εγγυώνται την απόκλιση εμφάνισης οποιασδήποτε αρνητικής επίπτωσης στην ανθρώπινη και όχι μόνο υγεία. Χαρακτηριστική είναι η κατασκευή διαγραμμάτων δόσης – αντίδρασης, στα οποία εκφράζεται το ποσοστό εμφάνισης ενός συγκεκριμένου συμπτώματος σε έναν εξεταζόμενο πληθυσμό, λόγω έκθεσης του σε μια δεδομένη ουσία, συναρτήσει του φυσικού λογαρίθμου της παρεχόμενης δόσης. Τα διαγράμματα αυτά έχουν σιγμοειδές σχήμα και παρουσιάζουν συμμετρία ως προς το κέντρο της δημιουργούμενης

καμπύλης. Η κατασκευή των διαγραμμάτων αυτών πραγματοποιείται έπειτα από τη διεξαγωγή πειραμάτων, κατά τη διάρκεια των οποίων, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, ένας πληθυσμός εκτίθεται σε συγκεκριμένη δόση μιας ουσίας, καταγράφοντας παράλληλα τις αντίστοιχες επιπτώσεις στον πληθυσμό. Τα διαγράμματα αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό των ασφαλών και επικίνδυνων ορίων έκθεσης διαφόρων οργανισμών σε συγκεκριμένες ουσίες. (Γιδαράκος Ε. 2006)

### 2.3 Τοξικότητα και τοξικές ουσίες

Η τοξικότητα είναι μια ιδιότητα ή ένα σύνολο ιδιοτήτων μιας ουσίας ή ενός υλικού, η οποία προκαλεί βλαβερή επίδραση σε έναν οργανισμό ή σε ένα βιολογικό σύστημα. *Τοξικές*, σύμφωνα με την οδηγία του Συμβουλίου της 12<sup>ης</sup> Δεκεμβρίου 1991 για τα επικίνδυνα απόβλητα (96/689/ΕΟΚ) χαρακτηρίζονται οι ουσίες των οποίων η εισπνοή, κατάποση, ή εισχώρηση στο δέρμα είναι δυνατόν να συνεπάγεται σοβαρούς κινδύνους, παροδικού ή χρόνιου χαρακτήρα, ή ακόμη και το θάνατο. Στα πλαίσια της ίδιας οδηγίας ορίζονται ως *οικοτοξικές* οι ουσίες που παρουσιάζουν ή είναι δυνατόν να παρουσιάσουν άμεσο ή μελλοντικό κίνδυνο για έναν ή περισσότερους τομείς του περιβάλλοντος. Η ουσία η οποία εισάγεται σε ένα οικοσύστημα ή οργανισμό και έχει τοξικές επιδράσεις ονομάζεται ξеноβιοτική.

Η τοξικότητα μιας ουσίας δεν μπορεί να θεωρηθεί μετρήσιμη χημική παράμετρος καθώς κρίνεται πάντα από την αρνητική επίδραση που έχει σε μια βιολογική λειτουργία ενός οργανισμού ή ενός οικοσυστήματος. Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί μπορούμε να ισχυριστούμε πως είναι παραπλανητικό να θεωρούμε ότι κάποιες ουσίες είναι τοξικές και κάποιες άλλες όχι. Δεν θα ήταν υπερβολή να πούμε πως όλες οι ουσίες μπορούν να θεωρηθούν τοξικές, καθώς ακόμα και η πιο ακίνδυνη και αθώα ουσία αν ληφθεί από έναν οργανισμό σε πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, μπορεί να αποβεί βλαβερή. Επίσης, κάποιες ουσίες δεν είναι βλαβερές από μόνες τους αλλά γίνονται όταν βρεθούν στο σώμα ενός οργανισμού και να μεταβολιστούν, αλλάξουν δηλαδή την χημική τους σύσταση. Στην καθημερινή μας ζωή έχει καθιερωθεί να

χαρακτηρίζεται μια ουσία ως τοξική, όταν είναι άμεσα και σε μικρές ποσότητες βλαβερή, ακόμα και θανατηφόρα (π.χ. διοξίνες, υδράργυρος, κυανιούχο κάλιο). Έτσι, όταν αναφερόμαστε σε τοξικές ουσίες μιλάμε πάντα για δόση ή για συγκέντρωση τοξικής ουσίας. Όταν εξετάζουμε την τοξικότητα μιας ουσίας, λαμβάνουμε υπόψη και τον τρόπο με τον οποίο ήρθε σε επαφή ο οργανισμός με την ουσία (π.χ. μέσω αναπνοής, εισχώρηση από το δέρμα, κατάποση), αν είναι στιγμιαία ή χρόνια επαφή, την χρονική διάρκεια της έκθεσης στην ουσία και τον τύπο και την σοβαρότητα της βλάβης που προκάλεσε, (Κούγκολος Α.Γ. 2005).

### 2.3.1 Κατηγορίες τοξικών ουσιών

Υπάρχουν πολλές κατηγορίες τοξικών ουσιών η κυριότερη από τις οποίες είναι οι βιομηχανικές χημικές ουσίες, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιογένεια, παράγονται σε τεράστιες ποσότητες και μεταφέρονται και χρησιμοποιούνται παγκοσμίως. Σημαντική κατηγορία αποτελούν οι ουσίες οι οποίες προκύπτουν ως υπολείμματα από τη χημεία του χλωρίου.

- **Βιομηχανικές χημικές ουσίες**

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα μεταφέρουν κατά κανόνα πολύ μεγάλο ρυπαντικό φορτίο το οποίο παρουσιάζει ατελείωτη ποικιλία τόσο από κλάδο σε κλάδο βιομηχανίας όσο και μεταξύ παρόμοιων ακόμα βιομηχανιών ανάλογα με τις πρώτες ύλες. Μέσα σε αυτό το ρυπαντικό φορτίο περιλαμβάνονται πολλές χημικές ουσίες, οργανικές και ανόργανες, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη τοξικότητα. Όταν η διάθεση των αποβλήτων των βιομηχανιών γίνεται χωρίς να υποστούν κάποια ειδική προεπεξεργασία και χωρίς να λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα ασφαλείας, πολλές από τις τοξικές ουσίες που περιέχονται σε αυτά καταλήγουν σε οικοσυστήματα και προκαλούν σοβαρά προβλήματα στην υδρόβια ζωή ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις και συνήθως δεν είναι δυνατόν να απομακρυνθούν με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας των αστικών λυμάτων. Επιπρόσθετα, πολλές σύνθετες οργανικές ενώσεις οι οποίες παράγονται από την χημική βιομηχανία για την παραγωγική διαδικασία άλλων κλάδων της βιομηχανίας έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα τοξικές (π.χ.

ακρυλονιτρίλιο). Μερικές από τις τοξικές ουσίες οι οποίες παράγονται από τις βιομηχανίες και καταλήγουν στο περιβάλλον καταγράφονται στον Πίνακα 2.3.1.1:

Βιομηχανικός τομέας	As	Cd	CKW	Cr	Cu	CN	Pb	Hg	Se	Zn
Μεταλλεία/ Επεξεργασία μετάλλων	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Παραγωγή χρωμάτων		X		X	X	X	X	X	X	
Παραγωγή Παρασιτοκτόνων	X		X			X	X	X		X
Ηλεκτρονικά όργανα			X		X	X	X	X	X	
Μονάδες καθαρισμού	X			X	X			X		X
Επεξεργασία επιφανειών				X	X	X				X
Χημική βιομηχανία Παραγωγή εκρηκτικών	X		X	X	X			X	X	
Παραγωγή ελαστικών πλαστικών			X		X			X		X
Παραγωγή συσσωρευτών		X					X	X		
Παραγωγή φαρμάκων	X							X		
Υφάσματα			X	X						
Επεξεργασία πετρελαίου και άνθρακα	X		X							
Παραγωγή χαρτιού Εταιρίες δέρματος				X				X		

(Πηγή: Γιδαράκος 2006)

- Υπολείμματα στη χημεία χλωρίου

Άλλη μια σημαντική κατηγορία τοξικών ουσιών είναι οι ουσίες που μένουν σαν υπολείμματα στη χημεία χλωρίου. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν από τη διαχείριση των υπολειμμάτων κατά την παρασκευή ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων που περιέχουν χλώριο επεξεργάζονται δύσκολα, εξαιτίας της πολυπλοκότητάς τους. Μάλιστα αυτή η κατηγορία μπορεί να επηρεάσει και την υγεία του ανθρώπου καθώς περιλαμβάνει και χημικές ουσίες που αποτελούν παραπροϊόντα της χλωρίωσης του πόσιμου νερού, που γίνεται με την εξόντωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Από τα παραπροϊόντα της χλωρίωσης του πόσιμου νερού, αυτά που συναντώνται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα είναι τα τριαλογονομεθάνια ή αλογονωμένα παράγωγα του μεθανίου.

- Άλλες κατηγορίες τοξικών ουσιών

Υπόλοιπες κατηγορίες τοξικών ουσιών, που δημιουργούν εκτεταμένα και σοβαρά προβλήματα τόσο σε οργανισμούς όσο και σε οικοσυστήματα, αναφέρονται παρακάτω:

- ✓ *Παρασιτοκτόνα και φυτοφάρμακα:* η τοξική τους δράση έχει να κάνει κυρίως με το γεγονός ότι μπορούν να προκαλέσουν ανεπιθύμητες παρενέργειες σε έναν οργανισμό τον οποίο δεν έχουν σχεδιαστεί να επηρεάζουν.
- ✓ *Το αργό πετρέλαιο και τα παράγωγά του:* πολύ σημαντική αιτία πρόκλησης περιβαλλοντικής τοξικότητας, καθώς παραμένουν στο περιβάλλον για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα και η χρήση τους είναι εκτεταμένη σε παγκόσμιο επίπεδο
- ✓ *Μέταλλα και μεταλλοειδή:* τα μέταλλα προκύπτουν στο περιβάλλον μέσα από τις μεταλλευτικές εργασίες, την κατασκευαστική βιομηχανία αλλά και τη χρήση τους ως πρόσθετα καυσίμων και λιπαντικών. Επικίνδυνα μέταλλα και μεταλλοειδή, ως προς την τοξική τους δράση θεωρούνται βασικά ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο, το αρσενικό, μορφές χρωμίου, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, κ.α.

Υπάρχουν βέβαια και ισχυρότατες τοξικές ουσίες που δεν παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες αλλά από βιολογικά συστήματα, όπως δηλητήρια, ενδοτοξίνες που παράγονται από βακτήρια, κ.α. Όμως η ποσότητα των ενώσεων που παράγονται από φυσικές πηγές είναι αμελητέα σε σύγκριση με την ποσότητα των ουσιών που παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Επίσης, ορισμένες από τις ουσίες που περιγράφηκαν παραπάνω μπορούν να βρεθούν σε οικοσυστήματα που δεν είναι ρυπασμένα, για παράδειγμα άλατα χαλκού και ψευδαργύρου τα οποία αποτελούν θρεπτικά συστατικά. Έτσι γίνεται κατανοητό ότι η παρουσία και μόνο μιας ουσίας σε συνδυασμό με χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να μην προκαλεί πρόβλημα, όμως οι

αλληλεπιδράσεις μεταξύ της δόσης της σε έναν οργανισμό και οι βιολογικές δράσεις θα κρίνουν τελικά, αν η ουσία αποτελεί κίνδυνο για το περιβάλλον.

### 2.3.2 Πηγές τοξικών ουσιών

Οι πηγές από τις οποίες εισάγονται στο περιβάλλον οι τοξικές ουσίες είναι κυρίως δύο ειδών:

- *Σημειακές εκφορτίσεις*, οι οποίες προκύπτουν από εκροές αγωγών αποβλήτων βιομηχανικών εγκαταστάσεων, χώρους απόθεσης επικίνδυνων στερεών αποβλήτων, πετρελαιοκηλίδες από ατυχήματα, κ.α. Τέτοιου τύπου εκροές μπορούν εύκολα να χαρακτηριστούν σε σχέση με το είδος των ουσιών που διαρρέουν, το ρυθμό της εκροής και την ποσότητα των ουσιών που διέφυγαν.
- *Μη σημειακές εκφορτίσεις*, οι οποίες αφορούν εκείνες τις ουσίες οι οποίες εισάγονται σε ένα οικοσύστημα μέσω αποστράγγισης και εκροών καλλιεργημένων αγροτικών εκτάσεων, μολυσμένων εδαφών και ιζημάτων, την ατμοσφαιρική απόθεση και τα αστικά εκπλύματα από χώρους στάθμευσης και κατοικημένες περιοχές.

Οι μη σημειακές πηγές είναι πιο δύσκολες στο να χαρακτηριστούν καθώς οι εκροές τους είναι πολύπλοκα μίγματα, οι ποσότητες των τοξικών είναι δύσκολο να προσδιοριστούν και οι ταχύτητες και ο χρόνος των εκπομπών είναι δύσκολο να υπολογιστούν. Επίσης, τα συστατικά τους μπορούν να μεταβάλουν συνέχεια τα τοξικολογικά χαρακτηριστικά τους, (Γεωργιάδης Ι. 2007).

### 2.4 Οικοτοξικολογία και Υδατική Τοξικολογία

Η οικοτοξικολογία είναι ο επιστημονικός κλάδος που εξετάζει τις τοξικές επιδράσεις που μπορεί να έχει ένας ρύπος στους οργανισμούς ενός οικοσυστήματος αλλά και το πως μεταφέρονται και αλληλεπιδρούν μέσα στο περιβάλλον. Η οικοτοξικολογία, ως ανεξάρτητη επιστήμη, αναπτύχθηκε στις

τελευταίες δεκαετίες του 20<sup>ου</sup> αιώνα και η διαφορά της από την κλασική τοξικολογία φανερώνεται από το πρόθεμα οικο- το οποίο αποτελεί σύντμηση της λέξης οικοσύστημα.

Η υδατική τοξικολογία είναι ένα πιο εξειδικευμένο κομμάτι της οικοτοξικολογίας και ασχολείται με την τοξικότητα ουσιών που βρίσκονται διαλυμένες ή αιωρούμενες στα νερά (υγρά απόβλητα, υδάτινα οικοσυστήματα, κτλ.).

Η εξέλιξη αυτών των κλάδων της τοξικολογίας προέκυψε από την ανάγκη της κοινωνίας να προστατευθεί και να προλάβει προβλήματα και επιπτώσεις που θα μπορούσαν να έχουν στην υγεία των ανθρώπων και άλλων έμβιων όντων χημικές ουσίες οι οποίες μέχρι τότε διοχετεύονταν χωρίς μέτρο στην ατμόσφαιρα και σε υδάτινους αποδέκτες (π.χ. παρασιτοκτόνα). (Κούγκολος Α.Γ. 2005)

## 2.5 Τρόποι έκφρασης της τοξικότητας

Για τον προσδιορισμό του κατά πόσο και σε ποιον βαθμό μια ουσία είναι τοξική, συνήθως χρησιμοποιείται ως κριτήριο η θνησιμότητα ή κάποια αρνητική επίδραση που προκαλεί η ουσία σε έναν οργανισμό δείκτη. Αναφέραμε επίσης ότι στην τοξικολογία μιλάμε πάντα για δόση ή για συγκέντρωση τοξικής ουσίας. Οι κυριότεροι τρόποι έκφρασης της τοξικότητας οι οποίοι έχουν επικρατήσει είναι οι παρακάτω:

- *TD<sub>Lo</sub> (Toxic Dose Low)*: η χαμηλότερη δόση μιας ουσίας, η οποία όταν εισέλθει στον οργανισμό μέσω οποιασδήποτε διαδικασίας, εκτός της εισπνοής, για πάνω από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, προκαλεί τοξική επίδραση στον άνθρωπο ή έχει καρκινογόνο, νεοπλαστικογενή ή τερατογενή επίδραση στα ζώα ή τον άνθρωπο.
- *TC<sub>Lo</sub> (Toxic Concentration Low)*: η χαμηλότερη συγκέντρωση μιας ουσίας στον αέρα, στην οποία όταν εκτεθούν άνθρωποι ή ζώα για πάνω από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, προκαλεί τοξική

επίδραση στον άνθρωπο ή έχει καρκινογόνο, νεοπλαστικογενή ή τερατογενή επίδραση στα ζώα ή τον άνθρωπο.

- *LD<sub>50</sub> (Lethal Dose 50%)*: Η υπολογισμένη δόση μιας ουσίας, η οποία αναμένεται να προκαλέσει τον θάνατο στο 50% ενός εκτιθέμενου πληθυσμού υπό πειραματικές συνθήκες.
- *LC<sub>50</sub> (Lethal Concentration 50%)*: Η υπολογισμένη συγκέντρωση μιας ουσίας στον αέρα, η οποία αναμένεται να προκαλέσει τον θάνατο στο 50% ενός εκτιθέμενου πληθυσμού υπό πειραματικές συνθήκες.
- *LC<sub>Lo</sub> (Lethal Concentration Low)*: Η χαμηλότερη συγκέντρωση μιας ουσίας στον αέρα, διαφορετική από την LC<sub>50</sub>, η οποία έχει προκαλέσει θάνατο σε ζώα ή ανθρώπους.
- *EC<sub>50</sub> (Effective Concentration 50%)*: Η συγκέντρωση που έχει κάποια επίδραση στο 50% των οργανισμών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα. Η έκφραση αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για τις επιδράσεις οι οποίες δεν είναι θανατηφόρες.
- *IC<sub>50</sub> (Inhibitory Concentration 50%)*: Η συγκέντρωση που προκαλεί αναστολή μιας φυσικής απόκρισης στο 50% των οργανισμών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα.

Όσο μικρότερη είναι η τιμή των παραπάνω όρων, τόσο μεγαλύτερη θεωρείται η τοξικότητα της ουσίας.

LD <sub>50</sub> (mg/kg)	LC <sub>50</sub> (mg/L)	κατάταξη
>5000	>100	σχετικά μη τοξικό
500-5000	10-100	ήπια τοξικό
50-500	1-10	πολύ τοξικό
<50	<1	ακραία τοξικό

Πίνακας 2.5.1: Σχέση μεταξύ LD<sub>50</sub>, LC<sub>50</sub> και κατάταξη της τοξικότητας

(P.R. Parish 1989)

Άλλοι τρόποι έκφρασης της τοξικότητας είναι οι :

- *TLV (Threshold Limit Value)*: Εκφράζει τη συγκέντρωση μιας ουσίας στον αέρα στην οποία μπορούν να εκτεθούν οι εργαζόμενοι με ασφάλεια κατά τη διάρκεια της εργασίας τους.
- *NOAEL (No Observed Adverse Effect Level)*: Εκφράζει το επίπεδο έκθεσης σε μια ουσία, το οποίο δεν μπορεί να προκαλέσει καμία αρνητική επίδραση στον εκτιθέμενο οργανισμό, (Γιδαράκος Ε. 2006).

## 2.6 Προσδιορισμός τοξικότητας

Πειράματα για τον προσδιορισμό της τοξικότητας χημικών ουσιών γίνονται συστηματικά από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Είναι γνωστά σε όλους τα πειράματα που γίνονται στα εργαστήρια και χρησιμοποιούν ως πειραματόζωα ποντίκια και άλλα μικρά ζώα, έτσι ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για το κατά πόσο μια ουσία είναι τοξική και τι προβλήματα μπορεί να δημιουργήσει σε έναν οργανισμό. Τα πειράματα αυτά είναι απαραίτητα καθώς οι άλλες απλές, χημικές, φυσικές και μικροβιολογικές αναλύσεις που γίνονται συνήθως, δεν αρκούν για να εξακριβωθεί επακριβώς η επικινδυνότητα ενός δείγματος που αναλύεται στο εργαστήριο.

Η προσέγγιση του θέματος της ρύπανσης των υδάτων μέσω συγκεντρώσεων συγκεκριμένων τιμών χημικών ουσιών δεν μπορεί να προστατεύσει αποτελεσματικά όλα τα επιφανειακά νερά καθώς πολλές τοξικές ουσίες δεν μπορούν να μετρηθούν με τις υφιστάμενες αναλυτικές τεχνικές. Πρόσθετα, δεν υπάρχουν στοιχεία για την τοξικότητα χιλιάδων χημικών ενώσεων, οι οποίες διοχετεύονται στους αποδέκτες καθημερινά. Τέλος, τα αποτελέσματα των επιδράσεων μεμονωμένων ουσιών δεν λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ρύπων, οι οποίες μπορεί να λαμβάνουν χώρα σε ένα πολύπλοκο μίγμα ρύπων, όπως στα βιομηχανικά και τα αστικά υγρά απόβλητα. Έτσι, κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1980 η αμερικανική ΕΡΑ εισηγήθηκε την αναγκαιότητα βιολογικών εργαστηριακών δοκιμών.

Ο εργαστηριακός προσδιορισμός της τοξικότητας έχει εξελιχθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό και πλέον υπάρχουν χιλιάδες τύποι πειραμάτων, με τους οποίους μπορούμε να ανιχνεύσουμε και να μελετήσουμε την επίδραση πολύ μεγάλου αριθμού τοξικών ουσιών. Επίσης, στα πλαίσια της οικοτοξικολογίας και της υδατικής τοξικολογίας έχουν εξελιχθεί πειράματα, όπου έμβιοι οργανισμοί χρησιμοποιούνται ως δείκτες για την μέτρηση της τοξικότητας χημικών ουσιών ή μιγμάτων στα οικοσυστήματα. Τα πειράματα αυτά ονομάζονται βιοδοκιμές.

## **2.7 Μέθοδοι προσδιορισμού της τοξικότητας**

Ο προσδιορισμός της τοξικότητας μιας ουσίας μπορεί να γίνει με δύο μεθόδους:

1. Με απευθείας μέτρηση της τοξικότητας με πειράματα που λαμβάνουν χώρα σε εργαστήρια και καλούνται τεστ ή δοκιμές τοξικότητας
2. Με οικολογική παρακολούθηση, δηλαδή με μελέτη και εκτίμηση των επιδράσεων στα οικοσυστήματα, με μετρήσεις πεδίου. Η αναφορά μας θα επικεντρωθεί στον πρώτο τρόπο μέτρησης.

### **2.7.1 Τεστ τοξικότητας**

Τα τεστ τοξικότητας είναι εργαστηριακές διαδικασίες που διεξάγονται με τη χρήση ζωντανών οργανισμών, οι οποίοι έρχονται σε επαφή με μεμονωμένες χημικές ουσίες είτε μίγματα χημικών ουσιών είτε απόβλητα ή τμήματα οικοσυστημάτων (π.χ. ιζήματα) που μπορούν από μόνα τους να θεωρηθούν αυτόνομα οικοσυστήματα.

Ο αριθμός των τεστ τοξικότητας είναι πολύ μεγάλος. Η ποικιλία των ειδών που χρησιμοποιούνται είναι πολύ μεγάλη και καταλαμβάνει όλα τα επίπεδα οργάνωσης της φύσης, από μονοκύτταρους οργανισμούς μέχρι θηλαστικά, ενώ δεν αποκλείονται και οι φυτικοί οργανισμοί.

Πέρα από το είδος του οργανισμού τα τεστ τοξικότητας μπορούν να διακριθούν ανάλογα και με τα παρακάτω:

- Τη διάρκεια του τεστ και αν αυτό μετράει χρόνια ή οξεία / άμεση τοξικότητα. Αυτός ο χρονικός προσδιορισμός είναι συνάρτηση του χρόνου ζωής του οργανισμού που χρησιμοποιείται στο τεστ.
- Τον αριθμό των χρησιμοποιούμενων μικροοργανισμών. Υπάρχουν τεστ τοξικότητας ενός οργανισμού ή πολλών οργανισμών.
- Την πολυπλοκότητα (επίπεδο στην τροφική αλυσίδα και αριθμός) της βιολογικής κοινότητας.
- Την αρνητική επίδραση που έχει η τοξική ουσία στον οργανισμό που χρησιμοποιείται στο τεστ. Δηλαδή, αν η τοξική ουσία προκαλεί θάνατο ή αναστολή κάποιας φυσιολογικής λειτουργίας του οργανισμού (π.χ. ανάπτυξη, αναπνοή, αναπαραγωγή).

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία οργανισμών που χρησιμοποιούνται στα τεστ τοξικότητας. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχουν κριτήρια για το ποιοι οργανισμοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα τεστ. Για την ακρίβεια θα πρέπει να διασφαλίσουμε τα εξής:

- Ο οργανισμός να είναι ευρέως διαθέσιμος ή προσβάσιμος μέσω εργαστηριακών καλλιιεργειών, προμηθειών από εκκολαπτήρια ή συλλογή από τη φύση.
- Ο οργανισμός πρέπει να μπορεί να συντηρηθεί στο εργαστήριο και σε ικανές ποσότητες.
- Η γενετική σύνθεση και το ιστορικό της καλλιέργειας πρέπει να είναι γνωστά.
- Οι ευαισθησίες του οργανισμού σε διάφορες κατηγορίες τοξικών ουσιών πρέπει να είναι γνωστές, σχετικά μάλιστα και με τα τελικά σημεία που πρέπει να μετρηθούν.

- Η ευαισθησία του οργανισμού του τεστ πρέπει να είναι και σε κάποιο βαθμό αντιπροσωπευτική της τάξης ή της συνομοταξίας του είδους που πρεσβεύει, (Σκώττη Ε. 2005).

### 2.7.2 Βιοδοκιμές

Οι βιοδοκιμές είναι τεστ τοξικότητας που γίνονται στα πλαίσια της οικοτοξικολογίας και υδατικής τοξικολογίας κατά τα οποία χρησιμοποιούνται έμβιοι οργανισμοί ως δείκτες για την μέτρηση τοξικότητας χημικών ουσιών ή μιγμάτων στα οικοσυστήματα. Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες βιοδοκιμών, οι άμεσες και οι χρόνιες. Οι άμεσες μπορούν να διαρκέσουν το μέγιστο 96 ώρες και η θνησιμότητα είναι το μετρήσιμο μέγεθος. Οι χρόνιες είναι μακροπρόθεσμα πειράματα όπου εκτός από την θνησιμότητα μετρώνται και άλλες μη θανάσιμες επιδράσεις στην ανάπτυξη και στην αναπαραγωγή των οργανισμών.

Τα κριτήρια επιλογής μιας βιοδοκιμής είναι να μην έχουν πολύ μεγάλη διάρκεια , να έχουν μικρό κόστος, ο οργανισμός που χρησιμοποιείται να είναι όσο το δυνατόν πιο ευαίσθητος, τα πειράματα να μπορούν να επαναλαμβάνονται και να υπάρχει η δυνατότητα να γίνονται πολλά πειράματα, ώστε να ελέγχονται οι πολλές διαφορετικές ουσίες.

Με τις βιοδοκιμές γίνεται έλεγχος για να διαπιστώσουμε ποιες είναι οι συγκεντρώσεις των τοξικών ουσιών που σκοτώνουν τους έμβιους οργανισμούς ή προκαλούν βλάβη σε κάποια ζωτική τους λειτουργία (π.χ. ικανότητα αναπαραγωγής) ή προκαλούν κάποια μετάλλαξη. Επίσης, στόχος μιας βιοδοκιμής μπορεί να είναι ο προσδιορισμός της ασφαλούς συγκέντρωσης η οποία προσδιορίζεται ως η συγκέντρωση που επιτρέπει την φυσιολογική ανάπτυξη των οργανισμών στους αποδέκτες.

Είναι σημαντικό να γίνονται πειράματα με περισσότερους από έναν οργανισμούς, οι οποίοι να είναι αντιπροσωπευτικοί των κρίκων της τροφικής αλυσίδας. Μερικά από τα πιο γνωστά πειράματα που

χρησιμοποιούνται στην οικοτοξικολογία και στην υδατική τοξικολογία είναι τα ακόλουθα:

- Το πείραμα της ακινητοποίησης της *Daphnia Magna* που είναι καρκινοειδές είδος ζωοπλαγκτού, πολυκύτταρος οργανισμός.
- Το πείραμα με τη χρήση της *Artemia Salina* που είναι είδος γαρίδας και ζει σε εκβολές ποταμών και σε δελταϊκά συστήματα γενικότερα. Στο πείραμα μετρείται η θνησιμότητα.
- Τα πειράματα που μετράνε την αναστολή της ικανότητας που έχουν κάποια βακτήρια να εκπέμπουν βιοφωταύγεια. Το πιο γνωστό είναι το *Microtox Test*, που χρησιμοποιεί το βακτήριο *Vibrio Fischeri* και είναι πολύ σύντομο.
- Το πείραμα φυτοτοξικότητας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός σπόρων ανά πείραμα. Διαρκούν 3 ημέρες.
- Τα πειράματα με μύκητες. Διαρκούν λιγότερο από τα πειράματα φυτοτοξικότητας (έως μία ημέρα). Δεν είναι πολύ διαδεδομένα.
- Τα πειράματα με ψάρια, που σαν οργανισμοί είναι πιο κοντά στον άνθρωπο (σπονδυλωτά). Έχουν το μειονέκτημα ότι είναι μικρός ο αριθμός των οργανισμών ανά πείραμα και διαρκούν μεγάλο χρονικό διάστημα.
- Τα πειράματα με καλλιεργημένα κύτταρα ψαριών. Αυτά είναι πιο ευαίσθητα από τα πειράματα με ολόκληρα ψάρια και διαρκούν λιγότερο, (Κούγκολος Α.Γ. 2005).

### 2.7.3 Δοκιμές Toxkits

Βιοδοκιμές πραγματοποιούνταν μέχρι πριν από λίγα χρόνια μόνο σε ελάχιστα εξειδικευμένα εργαστήρια τα οποία καλλιεργούσαν ευαίσθητους μικροοργανισμούς για να είναι σε θέση όταν χρειαστεί να πραγματοποιήσουν τις αναλύσεις. Η καλλιέργεια αυτή κόστιζε πολύ σε χρόνο και σε χρήμα και απαιτούσε προσωπικό με σχετική κατάρτιση. Για τους λόγους αυτούς τα εργαστήρια που έκαναν αυτές τις τοξικολογικές αναλύσεις ήταν πολύ λίγα.

Πριν από μερικά χρόνια μερικοί επιστήμονες από τα εργαστήρια του Βελγίου ανέπτυξαν τα τεστ τοξικότητας Toxkits τα οποία περιέχουν όλα τα απαραίτητα υλικά για την πραγματοποίηση οικοτοξικολογικών αναλύσεων, οι οποίες γίνονται εύκολα και με ελάχιστο κόστος σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Μερικά από τα πλεονεκτήματα των Toxkits είναι τα εξής:

- Είναι εύχρηστα και με πολύ αναλυτικές οδηγίες ώστε να μπορούν να γίνουν οι μετρήσεις και από άτομα χωρίς εξειδίκευση στη μελέτη της τοξικότητας.
- Έχουν μικρό κόστος.
- Ακολουθούν τις οδηγίες των διεθνών οργανισμών, όπως των OECD και ISO.
- Έχουν υψηλή ευαισθησία.
- Απαιτούν ελάχιστο έως καθόλου εργαστηριακό εξοπλισμό.

Τα μειονεκτήματα των Toxkits είναι ότι τα περισσότερα δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία αναφέρονται σε κλασικές βιοδοκιμές, οι οργανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι εργαστηριακοί και συνεπώς απομακρυσμένοι από το φυσικό περιβάλλον και τέλος, σε κάποιες χώρες, όπως η Γερμανία, η πλειοψηφία των επιστημόνων δεν θεωρεί τα αποτελέσματά τους αξιόπιστα, (Κούγκολος Α.Γ. 2005).

## **2.8 Νομοθετικό πλαίσιο για τις οικοτοξικολογικές αναλύσεις**

Ο στόχος της νομοθεσίας των εθνικών και διεθνών οργανισμών σχετικά με τη διαχείριση και τη διάθεση των υγρών και στερεών αποβλήτων στο περιβάλλον είναι να προστατέψουν την ανθρώπινη υγεία και τους οργανισμούς του οικοσυστήματος. Οι περισσότερες από αυτές τις νομοθεσίες επικεντρώνονται σε αναλύσεις για τον προσδιορισμό φυσικών και χημικών παραμέτρων των υγρών αποβλήτων που πρόκειται να αποτεθούν σε κάποιο χώρο διάθεσης ή επεξεργασίας. Συνεπώς, ο προσδιορισμός της ποιότητας των υγρών και στερεών αποβλήτων βασίζεται συνήθως σε φυσικοχημικές

αναλύσεις και στη συμμόρφωση των μετρούμενων παραμέτρων με τα όρια που επιβάλλονται από τη νομοθεσία.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση στην Οδηγία 60/2000 για την ποιότητα των επιφανειακών νερών, αναφέρει πέρα από τις χημικές αναλύσεις και τον προσδιορισμό της οικολογικής ποιότητας των επιφανειακών νερών με τη χρήση των οικοτοξικολογικών αναλύσεων. Η συγκεκριμένη Οδηγία προτείνει τον προσδιορισμό της τοξικότητας με τη χρήση υδρόβιων οργανισμών, όπως τα *Daphnia*, τα βακτήρια, τα άλγη, κ.α.

Σε εθνικό επίπεδο, ορισμένα ευρωπαϊκά κράτη όπως η Ιταλία και η Ισπανία, περιλαμβάνουν στη νομοθεσία τους και τις οικοτοξικολογικές αναλύσεις. Συγκεκριμένα σε αυτά τα κράτη, με την εθνική τους νομοθεσία, οι βιοδοκιμές είναι προαιρετικές για ποτάμια και λίμνες, ενώ για τον έλεγχο των βιομηχανικών εκροών είναι υποχρεωτικές. Οι οργανισμοί που χρησιμοποιούνται πιο συχνά και προτείνονται από τη νομοθεσία είναι τα *Daphnia Magna* και τα φωτοβακτήρια *Vibrio Fischeri*, (Κούγκολος Α.Γ. 2005).

# 3. ΕΛΕΓΧΟΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

---

## 3.1 Εισαγωγή

Τα δείγματα χώματος συλλέχθηκαν από την περιοχή της στρατιωτικής βάσεως στη Σούδα. Έγινε έλεγχος για την πιθανή ρύπανσή τους από διάφορα πετρελαιοειδή, μέτρηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων καθώς και διάφορα τεστ μέτρησης της τοξικότητας (Daphnia magna, Microtox, τεστ φυτοτοξικότητας). Τα αποτελέσματα τα οποία λάβαμε μας έδειξαν ότι το χώμα δεν ήταν ρυπασμένο από πετρελαιοειδή όπως και οι δείκτες τοξικότητας κυμαίνονταν στα επιτρεπόμενα όρια. Στη συνέχεια έγινε ρύπανση του χώματος με diesel κίνησης σε διάφορες συγκεντρώσεις βάση της παγκόσμιας βιβλιογραφίας και μέτρηση της φυτοτοξικότητας αυτού.

## 3.2 Έλεγχος για πιθανή ρύπανση του χώματος από πετρελαιοειδή

### 3.2.1 Μεθοδολογία

Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε είναι η TNRCC Method 1005. Η μέθοδος αυτή σχεδιάστηκε για τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPH) σε στερεά και υδατικά δείγματα χρησιμοποιώντας αέρια χρωματογραφία. Επίσης, χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στην βενζίνη και τα διάφορα είδη diesel όπως και σε πιο βαριά είδη καυσίμων και λιπαντικών με σημείο βρασμού μεταξύ του n-εξανίου ( $nC_6$ ) και του n-τριανταπεντανίου ( $nC_{35}$ ).

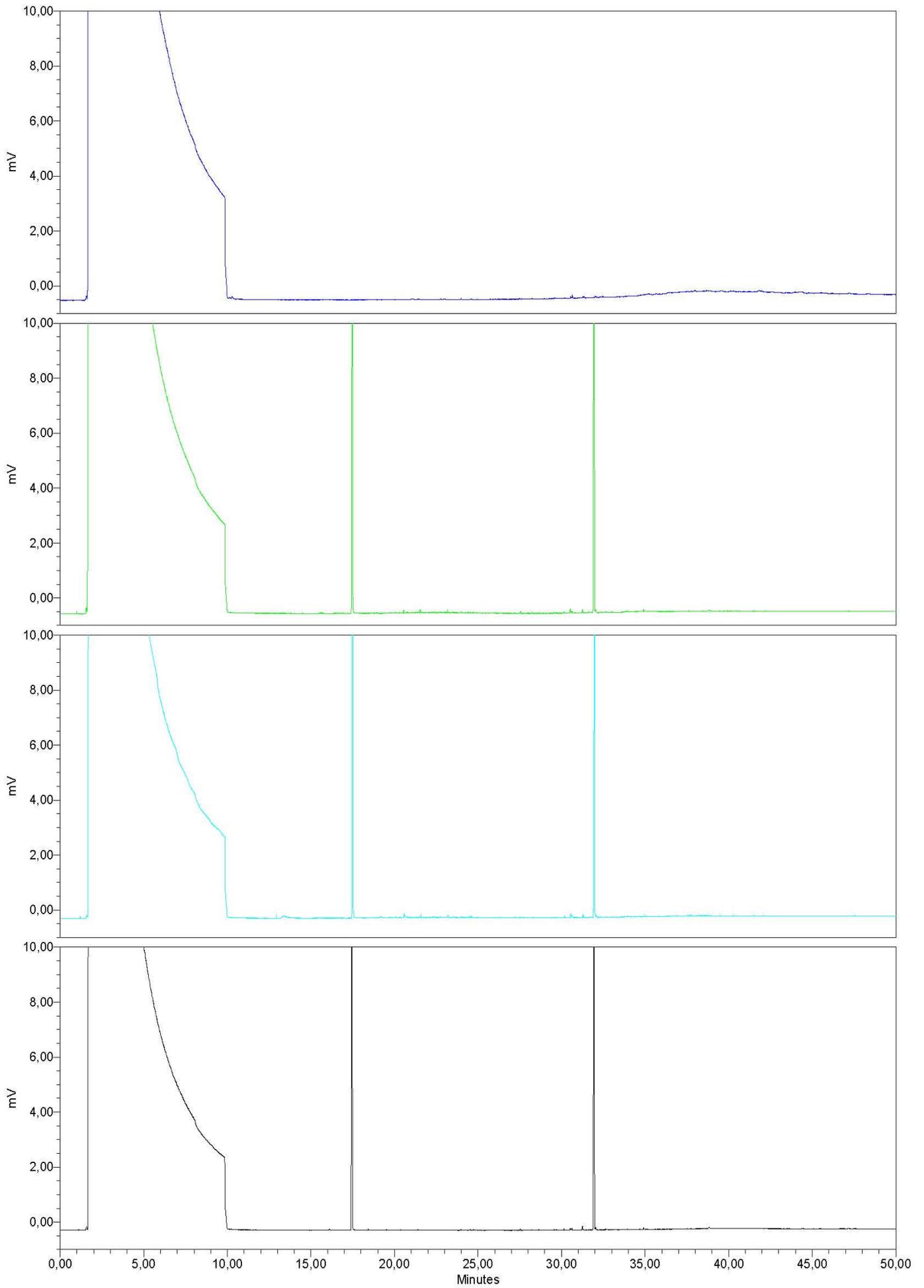
Η μέθοδος αυτή δεν είναι ιδιαίτερα αξιόπιστη για δείγματα που περιέχουν TPH με σημείο βρασμού μεγαλύτερο από αυτό του n-εικοσιοκτανίου ( $nC_{28}$ ). Επίσης, δεν προτείνεται για αναλύσεις ποσοτικοποίησης των BTEX και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs). Για τέτοιου είδους

αναλύσεις προτιμούνται οι μέθοδοι της EPA SW846-8260, SW846-8021 και SW846-8270.

Η μέθοδος TNRCC Method 1005 χρησιμοποιεί αέρια χρωματογραφία (GC) με ανίχνευση φλόγας ιονισμού (FID). Η GC μέθοδος χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τα TPH σε δυο περιοχές ( $nC_6$  έως  $nC_{12}$  και  $>nC_{12}$  έως  $nC_{28}$ ) και σε μια τρίτη ( $>nC_{28}$  έως  $nC_{35}$ ) όταν είναι εφαρμόσιμη, βασιζόμενη στο σημείο βρασμού των υδρογονανθράκων. Τα ποσοτικά όρια ανίχνευσης με αυτή τη μέθοδο εκτιμώνται έως τα 50 mg/kg στερεού δείγματος και έως τα 5 mg/L υδατικού δείγματος, (Saitas A. J., 2001).

### **3.2.2 Πειραματική διαδικασία - αποτελέσματα**

Χρησιμοποιήθηκαν δυο δείγματα χώματος ποσότητας δέκα γραμμαρίων το καθ' ένα και ένα τυφλό από πρότυπη άμμο (10gr). Στη συνέχεια προστέθηκαν δέκα γραμμάρια πεντανίου σε κάθε δείγμα και ακολούθησε εκχύλιση για ένα λεπτό. Στο χρωματογράφο αρχικά έγινε μέτρηση καθαρού πεντανίου, για να βεβαιωθούμε ότι δεν υπάρχουν υπολείμματα ρύπων από προηγούμενα δείγματα και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η μέτρηση του τυφλού και των δυο δειγμάτων του χώματος. Τα αποτελέσματα (Σχήμα 3.2.3.1) δείχνουν ότι το χώμα δεν είναι ρυπασμένο από κανένα είδος πετρελαιοειδών.



— SampleName: C5  
— SampleName: S1  
— SampleName: S2  
— SampleName: Sand\_blanc

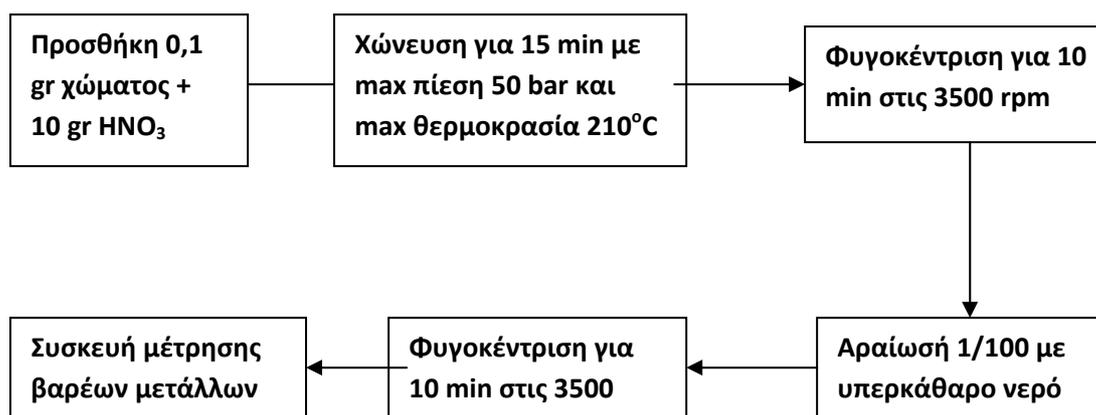
### 3.3 Έλεγχος της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο χώμα

#### 3.3.1 Μεθοδολογία

Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε είναι η EPA 3051. Η συσκευή χώνευσης η οποία χρησιμοποιήθηκε είναι η Microwave 3000 Anton Paar ενώ η συσκευή μέτρησης των βαρέων μετάλλων η Agilent technologies 7500 series cx icp – MS.

#### 3.3.2 Πειραματική διαδικασία - αποτελέσματα

Στα δυο δείγματα χώματος πραγματοποιήθηκε ξήρανση στους 110°C για 24h και στη συνέχεια λειοτριβήσή του σε μέγεθος μικρότερο των 2mm. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η EPA 3051. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε:



Διάγραμμα 3.3.2.1: Μέθοδος EPA 3051

Χρησιμοποιήθηκαν δυο δείγματα χώματος Δ1 και Δ2 βάρους 0,1050 gr και 0,1533 gr, αντίστοιχα. Στη συνέχεια προσθέσαμε 10 gr HNO<sub>3</sub> σε κάθε δείγμα. Τοποθετήθηκαν τα δείγματά στη συσκευή χώνευσης για 15 min ασκώντας μέγιστη πίεση 50 bar και μέγιστη θερμοκρασία 210°C (ισχύς συσκευής για το επιθυμητό αποτέλεσμα 1000 W). Εν συνεχεία έγινε φυγοκέντριση των δειγμάτων για δέκα λεπτά στις 3500 rpm, αραιώσή τους 1/100 με υπερκάθαρο νερό και εκ νέου φυγοκέντριση στις ίδιες συνθήκες. Τέλος, τα δείγματά μας τοποθετήθηκαν στη συσκευή μέτρησης βαρέων

μετάλλων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.3.2.1 για τα δείγματα Δ1 και Δ2.

	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Cr
Δ1	0.078	0,5	0,04	0,09	0,06	0.37
Δ2	0.039	2.4	0.04	0.07	0.03	0.27

Πίνακας 3.3.2.1: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα Δ1 και Δ2 σε ppm

Στον Πίνακα 3.3.2.2 παρουσιάζονται οι τιμές των βαρέων μετάλλων για αμελητέο, ενδιάμεσο και μεγάλο κίνδυνο από τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο χώμα σε ppm.

	Αμελητέος κίνδυνος	Ενδιάμεσος κίνδυνος	Μεγάλος κίνδυνος
Cu	14-70	100-500	100-1000
Zn	67-150	200-1500	150-3000
Pb	25-85	40-700	100-700
Cd	0.2-0.8	0.5-10	2-20
As	12-30	5-110	10-300
Cr	34-130	50-500	100-1000

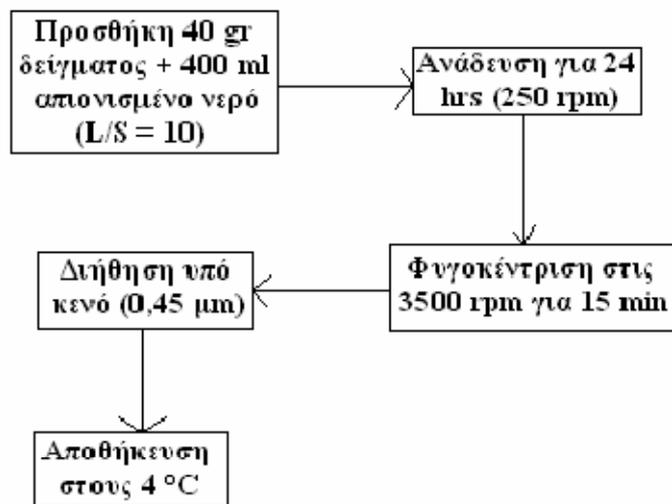
Πίνακας 3.3.2.2: Επικινδυνότητα βαρέων μετάλλων σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στο χώμα σε ppm, (Joint Research Center, Ispra 2007).

Σύμφωνα με τα παραπάνω τα δείγματά μας δεν είναι μολυσμένα από βαρέα μέταλλα αφού οι τιμές είναι κάτω και από αυτές της αμελητέας επικινδυνότητας.

### **3.4 Τεστ οικοτοξικότητας - Βιοδοκιμές**

#### **3.4.1 Προετοιμασία δειγμάτων (εκχύλιση με απιονισμένο νερό)**

Στα δυο δείγματα χώματος πραγματοποιήθηκε ξήρανση στους 110°C για 24h και στη συνέχεια λειοτρίβησή του σε μέγεθος μικρότερο των 2mm. Η μέθοδος εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε είναι η DIN 38414 (S4) (εκχύλιση με απιονισμένο νερό). Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην συγκεκριμένη μέθοδο εκχύλισης:



Διάγραμμα 3.4.1.1: Μέθοδος DIN 38414

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.4.1.1, αρχικά έγινε προσθήκη του δείγματος μαζί με το μέσο εκχύλισης (απιονισμένο νερό) σε ένα μπουκάλι από PE (πολυαιθυλένιο). Έπειτα ακολούθησε ανάδευση του μίγματος, φυγοκέντριση αυτού, διήθηση του προκύπτοντος εκχυλίσματος και τέλος, αποθήκευση του καθαρού εκχυλίσματος, (Κουμπούρης Ε. 2007).

### 3.4.2 Daphnia Magna

#### 3.4.2.1 Μεθοδολογία

Για την διεξαγωγή του τεστ τοξικότητας χρησιμοποιήθηκαν σετ Daphtookit F Magna. Η δοκιμή χρησιμοποιεί τα νεογνά *Daphnia magna* που εκκολάπτονται σε περίπου 3 ημέρες από τα αυγά –εφίππια. Τα όργανα και τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι τα ακόλουθα: Εφίππια *Daphnia Magna* (συμπυκνωμένο διάλυμα ISO), δισκίο επώασης, φύλλα parafilm, μικροσιφώνια, σιφώνια, θάλαμος επώασης, εμφιαλωμένο μη χλωριωμένο νερό, πιάτο με κυψελίδες, τραπέζι φωτισμού και τα δυο δείγματα εκχυλίσματος. Ακολουθεί ο Πίνακας 3.4.2.1.1 με τις παραμέτρους που επηρεάζουν το συγκεκριμένο τεστ καθώς και οι τιμές τους προκειμένου να μην αποτελούν παράγοντες παρεμπόδισης για τον υπολογισμό του  $LC_{50}$ , (Γιδαράκος Ε. 2006).

παράμετροι	pH	O <sub>2</sub> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (g/L)
Daphnia Magna	5 - 9	2	29 (23 - 35.2)	70 (54.5- 85.6)	1.8

Πίνακας 3.4.2.1.1: Παράμετροι που επηρεάζουν το τεστ τοξικότητας

### 3.4.2.2 Πειραματική διαδικασία - αποτελέσματα

- Εκκόλαψη των εφίππων Daphnia magna:

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: Εκκένωση του φιαλιδίου με τα εφίππια και ξέπλυμα ώστε να απομακρυνθούν όλα τα υπολείμματα. Τα εφίππια μεταφέρονται στο δισκίο επώασης σε 50ml εμφιαλωμένου μη χλωριωμένου νερού, στο οποίο έχει διοχετευτεί αέρας έτσι ώστε να επιτευχθεί η αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου. Κάλυψη του δισκίου και επώαση για 3 ημέρες. Η επώαση γίνεται σε θερμοκρασία 20–22 °C και με συνεχή φωτισμό (6000lux).

- Δημιουργία διαλυμάτων αραιώσης τοξικού αποβλήτου:

Δημιουργία 5 διαλυμάτων των 50ml για κάθε δείγμα με τις εξής συγκεντρώσεις: 100%, 75%, 50%, 25%, 10%.

- Πλήρωση κυψελίδων:

Η 1<sup>η</sup> στήλη του δισκίου επώασης αποτελεί χώρο αποθήκευσης των νεογνών με σκοπό να αποτραπεί η αραιώση της τοξικής ουσίας κατά την διάρκεια της μεταφοράς των νεογνών από το δισκίο εκκόλαψης στις κυψελίδες δοκιμής εξαιτίας του νερού που θα μεταφερθεί αναγκαστικά μαζί με τα νεογνά. Στις επόμενες γραμμές τοποθετούνται τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν παραπάνω, (10ml /κυψελίδα).

- Μεταφορά των νεογνών στις κυψελίδες δοκιμής:

Αφού τοποθετηθεί το δισκίο επώασης στην φωτιζόμενη πλάκα μεταφέρονται με μικροσιφόνια 20 (κολυμπώντας ενεργά) νεογνά στις κυψελίδες αποθήκευσης. Στην συνέχεια τοποθετούνται οι κυψελίδες στη

φωτιζόμενη πλάκα και μεταφέρονται 5 νεογνά σε κάθε μία κυψελίδα της ίδιας γραμμής με την κυψελίδα αποθήκευσης.

- Επώαση των νεογνών εντός των κυψελίδων και σημείωση των αποτελεσμάτων:

Αφού τοποθετηθεί ένα φύλλο Parafilm για την κάλυψη των κυψελίδων, τα νεογνά αφήνονται να επωαστούν στους 20 °C στο σκοτάδι. Μετά από ένα εικοσιτετράωρο τοποθετούνται οι κυψελίδες στη φωτεινή πλάκα και μετράται ο αριθμός των νεκρών και ακινητοποιημένων οργανισμών στις κυψελίδες.

- Υπολογισμός μέσου όρου νεκρών μικροοργανισμών *Daphnia magna* στις κυψελίδες και υπολογισμός ποσοστού θανάτωσης

Ο μέσος όρος των νεκρών μικροοργανισμών για όλες τις κυψελίδες υπολογίζεται ως εξής: Σε κάθε κυψελίδα τοποθετούνται 5 μικροοργανισμοί, οι κυψελίδες είναι 4 άρα το πλήθος των μικροοργανισμών είναι 20. Υπολογίζεται το άθροισμα των νεκρών μικροοργανισμών από κάθε αραίωση και διαιρείται με το 20. Το ποσοστό των νεκρών μικροοργανισμών είναι ο μέσος όρος %. Ο μέσος όρος των νεκρών μικροοργανισμών *Daphnia magna* στις κυψελίδες αναφοράς αφαιρείται από τον αντίστοιχο μέσο όρο για τις υπόλοιπες κυψελίδες έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι πιο αξιόπιστα.

Τα αποτελέσματα του τεστ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4.2.2.1

Δείγμα 1					Δείγμα 2				
Συγκέντρωση αναφοράς	A	B	C	D	Συγκέντρωση αναφοράς	A	B	C	D
100%	5	5	5	5	100%	5	5	5	5
75%	5	5	5	5	75%	5	5	5	5
50%	5	5	5	5	50%	5	5	5	5
25%	5	5	5	5	25%	5	5	5	5
10%	5	5	5	5	10%	5	5	5	5

Πίνακας 3.4.2.2.1: Αριθμός ζωντανών μικροοργανισμών *Daphnia magna*

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί ο δείκτης LC<sub>50</sub>, λόγω της μη τοξικότητας των δειγμάτων μας, αφού για όλες τις

συγκεντρώσεις όλοι οι μικροοργανισμοί *Daphnia magna* είναι ζωντανοί. Τα αποτελέσματα ήταν αναμενόμενα λόγω της μη ρύπανσης του χώματος από πετρελαιοειδή αλλά και λόγω των φυσιολογικών τιμών των βαρέων μετάλλων σε αυτό. Παρ' όλα αυτά πραγματοποιείται ένα ακόμα τεστ τοξικότητας (Microtox test), στο οποίο χρησιμοποιούνται πιο ευαίσθητοι οργανισμοί από τους *Daphnia magna*, για να βεβαιωθούμε ότι δεν είναι καθόλου τοξικά τα δείγματά μας.

### **3.4.3. Microtox test**

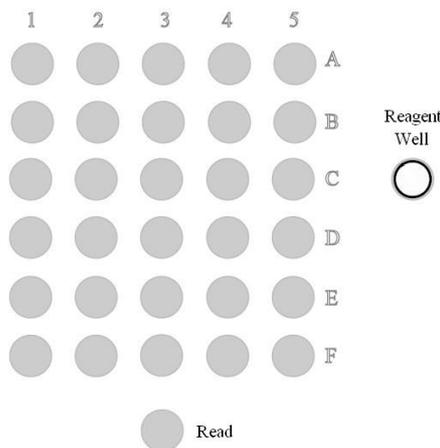
Υπάρχουν τρία τεστ το Basic, το Basic 81.9% και το Comparison test του Microtox. Στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε το Basic 81,9% test του Microtox, στη συσκευή Model 500 Analyzer (1998) της εταιρίας AZUR Environmental (Εικόνα 3.4.3.1).



Εικόνα 3.4.3.1: Model 500 Analyzer

#### **3.4.3.1 Μεθοδολογία**

Η επιφάνεια εργασίας της συσκευής περιέχει πηγάδια υποδοχής των φιαλιδίων, μέσα στα οποία μεταφέρονται οι μικροοργανισμοί και τα δείγματα, ένα πηγάδι στο οποίο λαμβάνει χώρα η ενεργοποίηση των μικροοργανισμών με την προσθήκη 1ml υγρού ενεργοποίησης, καθώς και ένα πηγάδι το οποίο μετράει την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Η συσκευή έχει τη δυνατότητα να διατηρεί το περιεχόμενο των φιαλιδίων στην επιθυμητή θερμοκρασία. Η επιφάνεια εργασίας παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.4.3.1.1.



Εικόνα 3.4.3.1.1: Επιφάνεια εργασίας του Model 500 Analyzer

Αρχικά ενεργοποιούμε τα βακτηρίδια, που διατηρούνται σε απενεργοποιημένη μορφή σε φιαλίδια μέσα σε καταψύκτη. Τοποθετούμε σε ένα άδειο φιαλίδιο 1ml υγρού ενεργοποίησης και στη συνέχεια αδειάζουμε προσεκτικά στο φιαλίδιο τα ανενεργά βακτηρίδια που είναι σε μορφή σκόνης και ανακατεύουμε το διάλυμα. Τα βακτήρια πρέπει να χρησιμοποιηθούν εντός τριών ωρών από τη στιγμή ενεργοποίησής τους. Πριν τη διεξαγωγή οποιασδήποτε ανάλυσης πρέπει να ελέγξουμε αν τα βακτήρια είναι κατάλληλα για χρησιμοποίηση και πραγματοποιούμε ένα Basic Test 5min με standard διάλυμα φαινόλης 50ppm.

### 3.4.3.2 Πειραματική διαδικασία - αποτελέσματα

Το Basic 81,9% Test είναι αυτό με τις περισσότερες αραιώσεις και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του  $EC_{50}$ . Τα δείγματα εκχυλίσματος εξετάζονται σε συγκεντρώσεις 0%, 0,3199%, 0,6398%, 1,280%, 2,559%, 5,119%, 10,24%, 20,48%, 40,95% και 81,90%. Ξεκινώντας το τεστ τοποθετούμε φιαλίδια στα πηγάδια A1 έως A5, B1 έως B5, C1 έως C5, D1 έως D5 και F3. Στο F3 τοποθετούμε 1,5ml διαλυτικού (diluent) και 1ml στα A1-A5 και C1-C4. Στο C5 τοποθετούμε 2,5ml δείγματος και 0,250ml διαλύματος ρύθμισης οσμωτικής πίεσης. Αναμιγνύουμε και αφαιρούμε 0,750 ml για να

έχουμε 2ml δείγματος. Από αυτό το φιαλίδιο παίρνουμε 1ml του μίγματος και το μεταφέρουμε στο C4. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται διαδοχικά στα φιαλίδια C3 έως C1 και A5 έως A2 όπου τελικά αφαιρούμε 1ml από το τελευταίο. Το φιαλίδιο A1 λειτουργεί ως τυφλό. Έτσι έχουμε 1ml μίγματος στο A1-A5 και C1-C5. Μετά από 5 λεπτά μεταφέρουμε 0,150ml διαλύματος βακτηριδίων από το πηγάδι ενεργοποίησης στο φιαλίδιο F3 και αναμιγνύουμε. Στη συνέχεια μεταφέρουμε 0,100ml βακτηριδίων από το F3 στα φιαλίδια B1-B5 και D1-D5 και μετράμε την αρχική απορρόφηση  $I_0$ . Στη συνέχεια μεταφέρουμε 0,9ml από τα φιαλίδια με το δείγμα A1-A5 στα B1-B5 και από τα C1-C5 στα D1-D5 και μετράμε την απορρόφηση  $I_t$  για τα χρονικά διαστήματα 5 και 15 λεπτών. Το  $EC_{50}$ , όπου η βιοφωταύγεια των μικροοργανισμών έχει μειωθεί κατά 50%, υπολογίζεται απευθείας από το λογισμικό του μηχανήματος Microtox.

Από τα αποτελέσματα τα οποία πήραμε δεν γίνεται να υπολογιστεί το  $EC_{50}$  αφού το δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση αναστέλλει τη βιοφωταύγεια των μικροοργανισμών κατά 30,67% στο δείγμα 1 και κατά 37,87% στο δείγμα 2. Άρα τα δείγματά μας δεν είναι τοξικά και η ακριβής τοξικότητά τους δεν μπορεί να υπολογιστεί λόγω ότι το 100% του δείγματος προκαλεί λιγότερο από 50% θνησιμότητα στους μικροοργανισμούς.

# 4. ΤΕΣΤ ΦΥΤΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

---

## 4.1 Εισαγωγή

Το δείγμα του χώματος ρυπάνθηκε με ντήζελ κίνησης σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήσαμε βάση της παγκόσμιας βιβλιογραφίας είναι οι εξής: 1000 mg/Kg, 3000 mg/Kg, 6000 mg/Kg, 10000 mg/Kg και 15000 mg/Kg χώματος. Για κάθε συγκέντρωση έγιναν τρία τεστ φυτοτοξικότητας για κάθε είδος σπόρου. Σύνολο χρησιμοποιήθηκαν τρία είδη σπόρων (*sorghum saccharatum*, *lepidium sativum* και *sinapis alba*). Επίσης, έγινε ένα πείραμα σε καθαρό μη ρυπασμένο χώμα και ένα σε μη ρυπασμένη πρότυπη άμμο, τα αποτελέσματα της οποίας χρησιμοποιούμε για να βρούμε το δείκτη αναστολής βλάστησης, (Moler J. et al 1996, Margesin R. et al 1996, Van Gestel K. et al 2003, Watts J.R. et al 1996, Nocentini M. et al 2000, Hans-Holger L., et al 2006, Wyszowski M., et al 2004).

Από τα αποτελέσματα δεν ήταν δυνατόν να προκύψει μια σχέση μεταξύ του δείκτη αναστολής βλάστησης και της συγκέντρωσης του ντήζελ στο χώμα. Γι' αυτό το λόγο έλαβαν χώρα νέα πειράματα στα οποία ρυπάνθηκε πρότυπη άμμος με ντήζελ σε δέκα διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η επιλογή της πρότυπης άμμου, έναντι του αρχικού χώματος, έγινε για την ελαχιστοποίηση κάθε πιθανότητας προ-ύπαρξης τοξικότητας στα δείγματά μας. Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε ένα είδος σπόρου το *sorghum saccharatum* το οποίο είχε την πιο φυσιολογική συμπεριφορά στα πρώτα πειράματα. Οι συγκεντρώσεις με τις οποίες ρυπάνθηκε η πρότυπη άμμος είναι: 1000 mg/Kg, 3000 mg/Kg, 5000 mg/Kg, 8000 mg/Kg, 10000 mg/Kg, 13000 mg/Kg, 15000 mg/Kg, 18000 mg/Kg, 20000 mg/Kg και 25000 mg/Kg άμμου.

## 4.2 Μεθοδολογία

Με το τεστ φυτοτοξικότητας εκτιμάται η ελάττωση ή και η απουσία ανάπτυξης των σπόρων και των ριζών τους, οι οποίοι έχουν φυτευτεί σε ρυπασμένα εδάφη σε σύγκριση με την ανάπτυξή τους σε πρότυπη άμμο. Αποτέλεσμα είναι να μπορούμε να υπολογίζουμε την τοξικότητα του εδάφους λόγω της ρύπανσής του. Εκτός από την εκτίμηση της τοξικότητας σε

ρυπασμένα εδάφη, με τη μέθοδο αυτή μπορούμε να υπολογίσουμε την τοξικότητα και σε άλλα υλικά όπως λάσπη κατεργασμένων αποβλήτων.

Για τη διεξαγωγή του τεστ χρησιμοποιούνται ΚΙΤ τεστ με δυο χώρους και στον ένα τοποθετείται το δείγμα μας κορεσμένο σε νερό. Στην συνέχεια καλύπτεται με διηθητικό χαρτί και τοποθετούνται οι σπόροι σε απόσταση 1cm από τις άκρες και 1cm μεταξύ τους. Τέλος κλείνουμε το ΚΙΤ τεστ με το ειδικό καπάκι και το τοποθετούμε κάθετα σε επωαστή και σε θερμοκρασία 25°C απουσία φωτός. Μετά την πάροδο τριών ημερών φωτογραφίζουμε τα ΚΙΤ τεστ και σε ηλεκτρονικό υπολογιστή μετράμε το μήκος των ριζών και τον αριθμό των σπόρων που βλάστησαν. Λαμβάνοντας υπόψη και τα αποτελέσματα στην πρότυπη άμμο υπολογίζουμε το δείκτη αναστολής βλάστησης μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$Δ. Β. = \frac{A - B}{A} * 100$$

Όπου Α: ο αριθμός των σπόρων που βλάστησαν ή ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στην πρότυπη άμμο,

Β: ο αριθμός των σπόρων που βλάστησαν ή ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο προς εξέταση δείγμα.

Για το πείραμα χρησιμοποιούμε τρία είδη σπόρων, το μονοκοτυλήδονο ζαχαρόχορτο γένους sorghum (sorghum saccharatum), το δικοτυλήδονο κηπευτικό κάρδαμο (Iepidium sativum) και σπόρους σιναπιού (sinapis alba), (Γιδαράκος Ε. 2006).

#### 4.3 Πειραματική διαδικασία

- Προετοιμασία δειγμάτων

Το χώμα έχει λειοτριβηθεί σε μέγεθος μικρότερο των 2mm. Επίσης, έχει ξηρανθεί σε φούρνο σε θερμοκρασία 110°C για 24h. Όλα τα δείγματα πρέπει να είναι κορεσμένα με νερό. Για την πρότυπη άμμο χρειάζεται να προσθέσουμε 30ml απιονισμένο νερό για κάθε 90cm<sup>3</sup> άμμου ενώ στο δείγμα απαιτούνται 50ml απιονισμένο νερό για κάθε 90cm<sup>3</sup> χώμα. Το δείγμα αναδεύεται για 10min ώστε να είμαστε σίγουροι πως είναι κορεσμένη σε νερό όλη η ποσότητα του χώματος.

- Διαδικασία πλήρωσης των ΚΙΤ τεστ και τοποθέτηση των σπόρων

Για την πλήρωση του κάθε ΚΙΤ τεστ χρειάζονται 90cm<sup>3</sup> πρότυπης άμμου κορεσμένης σε νερό. Συνολικά για το τεστ με πρότυπη άμμο θα χρειαστούν 9 ΚΙΤ τεστ λόγω του ότι χρησιμοποιούμε τρία είδη σπόρων και θα γίνουν τρεις επαναλήψεις για το κάθε είδος. Αφού γίνει πλήρωση των ΚΙΤ τεστ με την άμμο τοποθετείται διηθητικό χαρτί σε αυτά προσέχοντας να μην υπάρχει καθόλου αέρας ανάμεσα στην άμμο και το χαρτί. Στη συνέχεια σε κάθε ΚΙΤ τεστ τοποθετούνται 10 σπόροι σε απόσταση 1cm από τις άκρες και 1cm μεταξύ τους. Έτσι έχουν φυτευτεί 30 σπόροι για κάθε είδος. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία και για το προς εξέταση χώμα.

- Διαδικασία ρύπανσης του προς εξέταση χώματος σε διάφορες συγκεντρώσεις

Σκοπός της εργασίας είναι να παρατηρηθεί η επίδραση του ντήζελ στην ανάπτυξη των σπόρων σε διάφορες συγκεντρώσεις. Έτσι έγινε ρύπανση του χώματος με ντήζελ σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις (1000 mg/Kg, 3000 mg/Kg, 6000 mg/Kg, 10000 mg/Kg και 15000 mg/Kg χώματος). Για την πλήρωση των 9 ΚΙΤ τεστ για κάθε πείραμα χρειαζόμαστε 810cm<sup>3</sup> χώμα (1,2 Kg), 450ml απιονισμένο νερό και την αντίστοιχη ποσότητα ντήζελ για κάθε συγκέντρωση. Τοποθετούμε το χώμα στον αναδευτήρα (mixer) μαζί με το απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια ενεργοποιούμε τον αναδευτήρα και προσθέτουμε σιγά σιγά την ποσότητα του ντήζελ. Εφόσον ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία κλείνουμε αεροστεγώς τον αναδευτήρα ώστε να μην έχουμε απώλειες από εξάτμιση του ντήζελ. Αφήνουμε το χώμα να αναδεύεται για 15min ώστε να επιτύχουμε ομοιόμορφη ρύπανση του ντήζελ.

Τέλος αφού γίνει η πλήρωση των ΚΙΤ τεστ και η τοποθέτηση των σπόρων ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία, τα τοποθετούμε κάθετα σε επωαστή και σε θερμοκρασία 25°C απουσία φωτός για 3 μέρες.

#### 4.4 Αποτελέσματα

- Πείραμα 1 (πρότυπη άμμος)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.1 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Αυτά τα αποτελέσματα θα τα

χρησιμοποιήσουμε για να υπολογίσουμε το δείκτη αναστολής βλάστησης σε καθ' ένα από τα επόμενα πειράματα.

Πίνακας 4.4.1: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στην πρότυπη άμμο σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

lepidium sativum	lepidium sativum	lepidium sativum	sinapis alba	sinapis alba	sinapis alba	sorghum saccharatum	sorghum saccharatum	sorghum saccharatum
6,2	0	7,5	1,5	8,6	5,3	6,5	6,3	5,4
7,3	10,2	10,2	6,7	1,7	8,2	5,2	6,4	4,2
7,5	8,4	7,6	1,7	4,1	7,1	4,5	4,3	4,4
9,5	8,6	6,8	9,4	0,9	1,2	5,1	6,5	5
8,9	0,5	9,6	8,2	0	1,5	3,3	4,2	5,6
8,5	10,6	8,7	8,4	0,6	0	3,9	3,8	6,4
9,6	9,5	9,1	6,5	0	6,9	2,1	4,5	5,2
8,1	9,4	8,2	1,2	0,6	0	6,9	0,5	5,4
6,3	8,9	4,5	3,2	7,3	7,6	4,5	5,9	5,3
9,1	10,1	0	5,4	0,5	3,7	7,1	6,5	3,7
<b>M.O.</b>	<b>M.O.</b>	<b>M.O.</b>	<b>M.O.</b>	<b>M.O.</b>	<b>M.O.</b>	<b>M.O.</b>	<b>M.O.</b>	<b>M.O.</b>
8,1	7,62	7,22	5,22	2,43	4,15	4,91	4,89	5,06
	<b>Γ.Μ.Ο.</b>			<b>Γ.Μ.Ο.</b>			<b>Γ.Μ.Ο.</b>	
	7,646667			3,933333			4,95	

Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στην πρότυπη άμμο.

- Πείραμα 2 (μη ρυπασμένο χώμα)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.2 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι για τους *lepidium sativum* ίσος με 56,8%, για τους *sinapis alba* ίσος με 24,9% και για τους *sorghum saccharatum* ίσος με 22,02%. Από τα αποτελέσματα διαπιστώνουμε πως το χώμα του δείγματός μας δεν είναι απολύτως κατάλληλο για την βλάστηση των σπόρων που χρησιμοποιήσαμε. Βάσει των αρχικών αναλύσεων που κάναμε το δείγμα μας δεν είναι καθόλου τοξικό, έτσι συμπεραίνεται ότι για τις τιμές του δείκτη αναστολής βλάστησης ευθύνεται πιθανώς το είδος του χώματος, μιας και το πρότυπο που είναι

κατάλληλο για τη μέθοδο που χρησιμοποιούμε είναι άμμος ενώ το δείγμα μας έχει πηλώδη μορφή. Περισσότερο επηρεάζονται οι σπόροι *lepidium sativum* αφού ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι μεγαλύτερος του 50%.

Πίνακας 4.4.2: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στο μη ρυπασμένο χώμα σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

<i>lepidium sativum</i>	<i>lepidium sativum</i>	<i>lepidium sativum</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sorghum saccharatum</i>	<i>sorghum saccharatum</i>	<i>sorghum saccharatum</i>
3,9	2,6	5	1,2	3,5	0	6,1	4,5	0
4,1	5,4	0	4	3,5	4,6	4,1	4,1	5,7
4,2	0	3,5	3,8	3,5	4	1	2,7	0
5,1	4,7	4,3	3,2	4,2	2,5	0	7,3	3
0	3,9	2,7	3,5	1,1	3,9	3,5	3,8	6,4
4,7	4,1	3,2	0	3,5	4,5	6,3	3,6	2,6
3,6	4,5	5,1	2,4	2,1	4,5	3,2	3,6	6,6
4	5,9	4,7	3	3,4	4,5	3	2,7	1,7
0	1,7	0	3,3	3,6	1,4	4,1	1,8	5,2
3,7	4,4	0	0	3,7	2,3	7	8	4,2
<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>
3,33	3,72	2,85	2,44	3,21	3,22	3,83	4,21	3,54
	<b><i>Γ.Μ.Ο.</i></b>			<b><i>Γ.Μ.Ο.</i></b>			<b><i>Γ.Μ.Ο.</i></b>	
	3,3			2,956667			3,86	

Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στο μη ρυπασμένο χώμα.

- Πείραμα 3 (1000 mg/kg χώματος)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.3 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι για τους *lepidium sativum* ίσος με 81,2%, για τους *sinapis alba* ίσος με 28,2% και για τους *sorghum saccharatum* ίσος με 23,03%. Από τα αποτελέσματα παρατηρείται πως με μια μικρή συγκέντρωση νηζέλ στο χώμα ο δείκτης αναστολής βλάστησης για τους *lepidium sativum* λαμβάνει υψηλές τιμές και άρα το χώμα γίνεται έντονα τοξικό για αυτό το είδος. Αντίθετα, για τα άλλα δυο είδη ο δείκτης αναστολής βλάστησης αυξάνεται αλλά όχι πολύ και το χώμα για τους δύο αυτούς σπόρους δεν είναι τοξικό.

Πίνακας 4.4.3: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στο χώμα, με συγκέντρωση ντήζελ 1000 mg/kg σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

lepidium sativum	lepidium sativum	lepidium sativum	sinapis alba	sinapis alba	sinapis alba	sorghum saccharatum	sorghum saccharatum	sorghum saccharatum
3,2	3,9	3,5	3,7	4,2	2,4	2,9	4,9	2,2
0	0	0	3,9	0,9	1	4,8	0	2,6
0	0	0	1,2	4,3	3,3	5,3	4,5	1,3
3,7	0	0	3,7	2,1	2,5	0,7	5,4	5,8
1,3	1,9	3	4,9	0,2	5,6	5,4	4,3	3,6
1,1	5	3,4	4,8	4,9	1,4	3,8	0	2,7
0	3	0	5,2	4,1	3,3	1,6	6,1	3,2
0	3,9	1,3	3,2	4,8	0,4	5,6	5,2	2,7
0,5	1,7	1	0	0,2	4,2	4,6	5,4	4,1
0	1,7	0	0,3	0	4,1	3,9	6,2	5,5
<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>
0,98	2,11	1,22	3,09	2,57	2,82	3,86	4,2	3,37
	<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>	
	1,436667			2,826667			3,81	

Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στο χώμα με συγκέντρωση ντήζελ 1000 mg/kg.

- Πείραμα 4 (3000 mg/kg χώματος)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.4 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι για τους lepidium sativum ίσος με 81,4%, για τους sinapis alba ίσος με 34,8% και για τους sorghum saccharatum ίσος με 34,34%. Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι ο δείκτης αναστολής βλάστησης αυξάνεται και για τα τρία είδη και κυρίως για το sorghum saccharatum που αυξάνεται σχεδόν κατά 10%.

Πίνακας 4.4.4: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στο χώμα, με συγκέντρωση ντήζελ 3000 mg/kg σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

lepidium sativum	lepidium sativum	lepidium sativum	sinapis alba	sinapis alba	sinapis alba	sorghum saccharatum	sorghum saccharatum	sorghum saccharatum
------------------	------------------	------------------	--------------	--------------	--------------	---------------------	---------------------	---------------------

0	0	0	4,3	2,8	1,1	5	6	4
0	0	5,2	4,4	4,3	0,9	2	2	2,5
0	0	4,1	0	0,4	5,5	1,8	2,3	2,5
0	0,4	0	2,6	5,3	1,3	1,9	3,5	3,6
4,2	0	3,4	0,5	3,7	2,6	0	7,4	0
0	0	5,2	4,4	1,6	0,7	3,7	3	4,7
5,1	3,7	0	0	3,1	0,9	2,6	0	3,7
0	6,1	5,4	3,2	4,7	6,1	2,5	4,2	5,4
0	0	0	3,5	0,6	3,4	4,7	2	4,7
0	0	0	2,1	1,2	1,7	4	3,2	4,7
<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>
0,93	1,02	2,33	2,5	2,77	2,42	2,82	3,36	3,58
	<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>	
	1,426667			2,563333			3,253333	

Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στο χώμα με συγκέντρωση νιτήζελ 3000 mg/kg.

- Πείραμα 5 (6000 mg/kg χώματος)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.5 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι για τους *lepidium sativum* ίσος με 86,7%, για τους *sinapis alba* ίσος με 35,6% και για τους *sorghum saccharatum* ίσος με 45,45%. Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι ο δείκτης αναστολής βλάστησης αυξάνεται και για τα τρία είδη. Για το *sorghum saccharatum* παρατηρείται πάλι μια αρκετά μεγάλη αύξηση της τάξης του 10%.

Πίνακας 4.4.5: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στο χώμα, με συγκέντρωση νιτήζελ 6000 mg/kg σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

<i>lepidium sativum</i>	<i>lepidium sativum</i>	<i>lepidium sativum</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sorghum saccharatum</i>	<i>sorghum saccharatum</i>	<i>sorghum saccharatum</i>
0	0	0	3,5	3,5	3,4	3,7	2,8	3,1
0	0	0	4,7	5	0	1,5	2,9	4,3
0	0	0	1,5	0	1,6	3,5	4,1	2,5
0	0	0	0,5	2	3,6	3,6	1,5	3,6
5,5	0	0	0,7	3	0	2	3,7	3,1
0	3,9	4,3	4,4	4,8	3,7	3,1	0	1,9
5	0	0	4	4	0	4,2	2,5	3,4

4	5,9	0	4	0,9	3,5	2,3	5,2	1,5
0	0	0	0,4	2,5	2,7	0	2,9	3,6
0	1,8	0	0,5	4,3	3,2	3,8	3,1	2,7
<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>
1,45	1,16	0,43	2,42	3	2,17	2,77	2,87	2,97
	<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>	
	1,013333			2,53			2,87	

Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στο χώμα με συγκέντρωση νιήζελ 6000 mg/kg.

- Πείραμα 6 (10000 mg/kg χώματος)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.6 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι για τους *lepidium sativum* ίσος με 93,3%, για τους *sinapis alba* ίσος με 44% και για τους *sorghum saccharatum* ίσος με 62,02%. Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι ο δείκτης αναστολής βλάστησης αυξάνεται και για τα τρία είδη. Πλέον το χώμα είναι τοξικό και για το *sorghum saccharatum* αφού ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι μεγαλύτερος του 50%. Αυτό που μας δημιουργεί ιδιαίτερη εντύπωση από τα συγκεκριμένα αποτελέσματα είναι η ανθεκτικότητα του *sinapis alba* στη ρύπανση του χώματος από νιήζελ ακόμα και σε μια συγκέντρωση αρκετά μεγάλη όπως είναι αυτή των 10000 mg/kg χώματος. Επίσης, εντυπωσιακή είναι και η υψηλή άνοδος του δείκτη αναστολής βλάστησης για το *sorghum saccharatum* αφού είναι της τάξης του 17%.

Πίνακας 4.4.6: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στο χώμα, με συγκέντρωση νιήζελ 10000 mg/kg σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

<i>lepidium sativum</i>	<i>lepidium sativum</i>	<i>lepidium sativum</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sorghum saccharatum</i>	<i>sorghum saccharatum</i>	<i>sorghum saccharatum</i>
0	0	0	0,5	3,5	3,4	3,5	3,4	2,5
0	0	0	0,3	3,7	2,5	2,6	2,9	2,4
0	0	0	1	3,4	3,5	2,4	3,6	0
0	0	0	1,2	4,9	2,6	1,3	1,5	2,6
0	0	0	2,2	0,5	2,8	1,6	2	2,4

0	5,9	0	3	3,6	1,5	1,5	1,4	2,6
0	0	0	1,1	1	1,6	0	0,5	2,4
0	6,5	0	2,7	0	2,9	1,7	1,1	1,2
0	0	0	0	0,2	4,3	1,8	0	1,6
0	0	2,9	0	4	4,2	3,5	0	2,6
<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>
0	1,24	0,29	1,2	2,48	2,93	1,99	1,64	2,03
	<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>	
	0,51			2,203333			1,886667	

Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στο χώμα με συγκέντρωση νηζελ 10000 mg/kg.

- Πείραμα 7 (15000 mg/kg χώματος)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.7 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι για τους *lepidium sativum* ίσος με 98,8%, για τους *sinapis alba* ίσος με 56,9% και για τους *sorghum saccharatum* ίσος με 63,43%. Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι ο δείκτης αναστολής βλάστησης αυξάνεται και για τα τρία είδη. Για το *lepidium sativum* ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι σχεδόν 100% αφού μόνο ένας σπόρος κατάφερε να φυτρώσει. Πλέον το χώμα είναι τοξικό και για το *sinapis alba*, μιας και ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι πάνω από 50% και γι' αυτό το σπόρο. Τέλος, παρατηρείται μια μικρή άνοδος στο δείκτη αναστολής βλάστησης του *sorghum saccharatum* αν και η διαφορά στη συγκέντρωση είναι αρκετά μεγάλη της τάξης του 50%.

Πίνακας 4.4.7: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στο χώμα, με συγκέντρωση νηζελ 15000 mg/kg σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

<i>lepidium sativum</i>	<i>lepidium sativum</i>	<i>lepidium sativum</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sinapis alba</i>	<i>sorghum saccharatum</i>	<i>sorghum saccharatum</i>	<i>sorghum saccharatum</i>
0	0	0	1,3	3	1,7	1,3	0	5,1
0	0	0	1,1	3,4	1,6	1,9	2,2	2,2
0	2,7	0	1,3	0	0	1,5	1,6	0
0	0	0	1,7	1	0	2,6	3,4	2,3
0	0	0	2,2	2,4	2,1	1,6	0,8	2,4
0	0	0	2,4	1,2	3,5	0	3,2	2,3

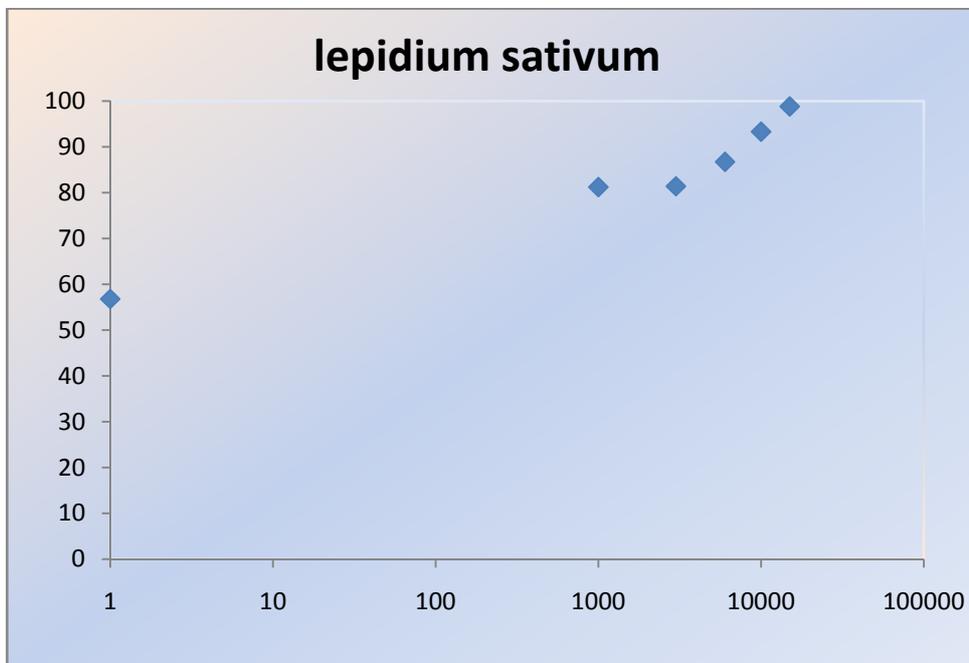
0	0	0	0,9	1,8	3,1	0	0,6	3
0	0	0	0,7	0,7	2	0,3	0,8	3,2
0	0	0	2,3	1,6	1,9	2,4	1,9	0
0	0	0	1,7	1,7	2,6	1,8	5,1	0,8
<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>
0	0,27	0	1,56	1,68	1,85	1,34	1,96	2,13
	<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>	
	0,09			1,696667			1,81	

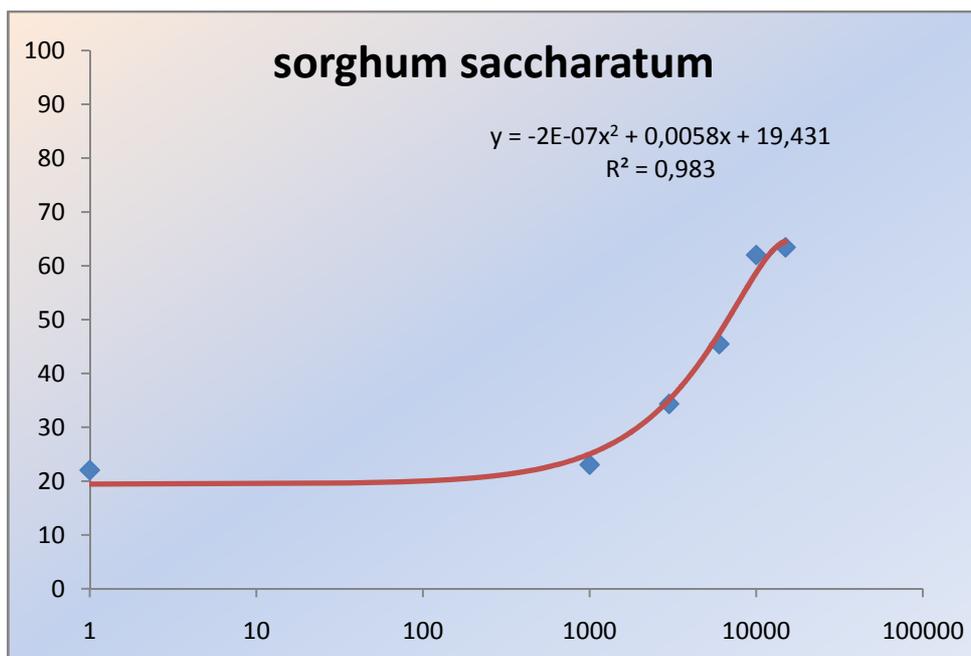
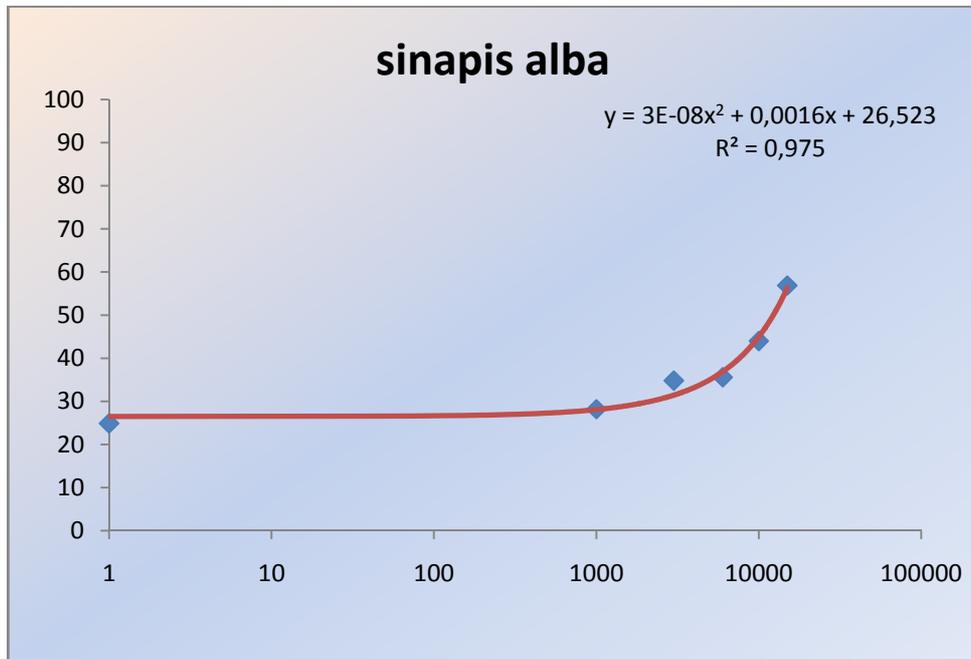
Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στο χώμα με συγκέντρωση νιτρώδους 15000 mg/kg.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα της % αντίδρασης (δείκτης αναστολής βλάστησης) συναρτήσει του λογαρίθμου της παρεχόμενης δόσης (συγκέντρωση του νιτρώδους στο χώμα) για κάθε είδος σπόρου χωριστά.

Διαγράμματα % αντίδρασης – λογάριθμοι παρεχόμενης δόσης





Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο δείκτης τοξικότητας  $IC_{50}$  για το *Iperidium sativum* αφού ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι μεγαλύτερος του 50% στο μη ρυπασμένο από ντήζελ χώμα. Έτσι συμπεραίνεται ότι το χώμα αν και μη τοξικό είναι ακατάλληλο για τη βλάστηση του συγκεκριμένου είδους σπόρου.

Για το *sorghum saccharatum* ο δείκτης τοξικότητας  $IC_{50}$  είναι ίσος με 6923,39 mg/kg χώματος. Πάνω από αυτή τη συγκέντρωση του ντήζελ το χώμα είναι τοξικό για το συγκεκριμένο είδος.

Για το *sinapis alba* ο δείκτης τοξικότητας  $IC_{50}$  είναι ίσος με 11981,46 mg/kg χώματος. Πάνω από αυτή τη συγκέντρωση του ντήζελ το χώμα είναι τοξικό για το συγκεκριμένο είδος. Το συγκεκριμένο είδος είναι αρκετά ανθεκτικό στη ρύπανση από ντήζελ μιας και η συγκεκριμένη τιμή είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του *sorghum saccharatum*.

Σκοπός της εργασίας είναι να βρεθεί μια σχέση ανάμεσα στο δείκτη αναστολής βλάστησης και τη συγκέντρωση του ντήζελ στο χώμα. Όμως από τα παραπάνω αποτελέσματα δεν είναι εφικτό να βρεθεί αυτή η σχέση λόγω του ότι η συγκέντρωση του ντήζελ δεν είναι η μόνη παράμετρος που επηρεάζει την βλάστηση των σπόρων. Για να μπορέσουμε να προσεγγίσουμε μια τέτοια σχέση πραγματοποιήθηκε μια νέα σειρά πειραμάτων κατά την οποία ρυπάνθηκε πρότυπη άμμος με ντήζελ σε δέκα διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η επιλογή της πρότυπης άμμου, έναντι του αρχικού χώματος, έγινε για την ελαχιστοποίηση κάθε πιθανότητας προ-ύπαρξης τοξικότητας στα δείγματά μας. Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε ένα είδος σπόρου το *sorghum saccharatum*, για το οποίο πήραμε και τα καλύτερα αποτελέσματα στην πρώτη σειρά πειραμάτων. Οι συγκεντρώσεις ντήζελ με τις οποίες ρυπάνθηκε η πρότυπη άμμος είναι: 1000 mg/Kg, 3000 mg/Kg, 5000 mg/Kg, 8000 mg/Kg, 10000 mg/Kg, 13000 mg/Kg, 15000 mg/Kg, 18000 mg/Kg, 20000 mg/Kg και 25000 mg/Kg άμμου.

- Πείραμα 1 (1000 mg/kg και 3000 mg/kg άμμου)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.8 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Από τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού διαπιστώνεται ότι ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι ίσος με 10,43% για τα 1000 mg/kg άμμου ενώ 16,35% για τα 3000 mg/kg άμμου, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.4.8: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στην πρότυπη άμμο, με συγκέντρωση ντήζελ 1000 mg/kg και 3000 mg/kg σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

1000 mg/kg	1000 mg/kg	1000 mg/kg	3000 mg/kg	3000 mg/kg	3000 mg/kg
5,6	4,9	1,8	5,5	4,4	5
4	5,9	4,8	2	0	7
0	3,6	3,6	1,6	5,5	4,1
3,2	5,7	3,4	6,9	2,5	2,5
5,5	5,8	4,2	6,7	6	3,7
4,2	3,5	4,1	1,8	3,6	5,3
5	5,2	5,5	1,6	5,5	5,2
6,2	4,5	2	5	2,2	5,5
6,5	5,3	7,4	5,3	5,9	0
4,6	0	7,1	5,4	5,4	3,2
<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>
4,48	4,44	4,39	4,18	4,1	4,15
	<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>	
	4,436667			4,143333	

Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στην πρότυπη άμμο, με συγκέντρωση νιήζελ 1000 mg/kg και 3000 mg/kg.

- Πείραμα 2 (5000 mg/kg και 8000 mg/kg άμμου)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.9 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Από τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού διαπιστώνεται μια σχετική αύξηση του δείκτη αναστολής βλάστησης ο οποίος είναι ίσος με 21,33% για τα 5000 mg/kg άμμου ενώ 29,94% για τα 8000 mg/kg άμμου, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.4.9: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στην πρότυπη άμμο, με συγκέντρωση νιήζελ 5000 mg/kg και 8000 mg/kg σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

5000 mg/kg	5000 mg/kg	5000 mg/kg	8000 mg/kg	8000 mg/kg	8000 mg/kg
0,8	5,2	6,6	5,6	3,8	3
4,9	4,3	2,1	3,2	4,1	4,1
5	2,5	5,2	4,7	7	3,2
5,1	2,8	1,9	2,6	0	3,3
3,7	6,4	2,3	4,7	5,5	4,2
3,9	6,1	3,5	2,8	3,9	0
5,1	2,7	2,5	3,7	0	4,5
5,1	2,5	6	0	6	6,3
2,6	3	4,6	6	1,5	3,2

3,7	1,2	2	2,3	2,1	2,8
<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>
3,99	4,03	3,67	3,56	3,39	3,46
	<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>	
	3,896667			3,47	

Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στην πρότυπη άμμο, με συγκέντρωση νιτζελ 1000 mg/kg και 3000 mg/kg.

- Πείραμα 3 (10000 mg/kg και 13000 mg/kg άμμου)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.10 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Από τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού διαπιστώνεται αύξηση του δείκτη αναστολής βλάστησης ο οποίος είναι ίσος με 35,39% για τα 10000 mg/kg άμμου ενώ 41,58% για τα 13000 mg/kg άμμου, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.4.10: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στην πρότυπη άμμο, με συγκέντρωση νιτζελ 10000 mg/kg και 13000 mg/kg σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

10000 mg/kg	10000 mg/kg	10000 mg/kg	13000 mg/kg	13000 mg/kg	13000 mg/kg
3	2,5	0,6	5,3	3,1	3,7
2,8	2,3	3,1	4,8	3,7	3,9
1,9	3	4,1	1,9	6,2	5,1
2,6	4	3,5	0	2	0,7
3,6	4,4	5,8	3,5	0	0
3,5	2,8	2,7	3,2	3,5	5,2
3,7	4,7	2,6	2,4	3,7	3,5
4,1	2,5	4,2	3,4	3,6	2,8
2,4	2,6	2,6	0	2,2	2,5
3,3	2,6	4,5	3,5	1,2	2,2
<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>
3,09	3,14	3,37	2,8	2,92	2,96
	<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>	
	3,2			2,893333	

Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στην πρότυπη άμμο, με συγκέντρωση νιήζελ 10000 mg/kg και 13000 mg/kg.

- Πείραμα 4 (15000 mg/kg και 18000 mg/kg άμμου)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.11 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Από τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού διαπιστώνεται αύξηση του δείκτη αναστολής βλάστησης ο οποίος είναι ίσος με 52,35% για τα 15000 mg/kg άμμου ενώ 56,05% για τα 18000 mg/kg άμμου, αντίστοιχα. Το δείγμα μας πλέον είναι ιδιαίτερα τοξικό με το δείκτη αναστολής βλάστησης να είναι μεγαλύτερος από 50% γι' αυτές τις συγκεντρώσεις.

Πίνακας 4.4.11: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στην πρότυπη άμμο, με συγκέντρωση νιήζελ 15000 mg/kg και 18000 mg/kg σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

15000 mg/kg	15000 mg/kg	15000 mg/kg	18000 mg/kg	18000 mg/kg	18000 mg/kg
0	0	2,3	1,6	2,5	2,2
4,1	3,4	2,5	1,8	1,1	2,1
0,9	1,5	5,3	2,2	2,1	3,5
1,7	1,4	3	1,6	1,3	0
2	2,6	1,7	2,7	3,1	0
1,9	3,1	3,7	2,2	4,9	2,5
4,3	1,1	1,8	2,5	3,1	1,4
1,6	4,1	2,6	2,9	2,9	2,5
6,1	1,6	0	1,9	0	3,5
1,7	2,6	1,7	1,8	1,2	4,2
<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>	<i>M.O.</i>
2,43	2,25	2,46	2,12	2,22	2,19
	<i>Γ.Μ.Ο.</i>			<i>Γ.Μ.Ο.</i>	
	2,36			2,176667	

Όπου: *M.O.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

*Γ.Μ.Ο.*: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στην πρότυπη άμμο, με συγκέντρωση νιήζελ 15000 mg/kg και 18000 mg/kg.

- Πείραμα 5 (20000 mg/kg και 25000 mg/kg άμμου)

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.12 (τα αποτελέσματα είναι σε cm). Από τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού διαπιστώνεται αύξηση του δείκτη αναστολής βλάστησης ο οποίος είναι ίσος με 62,04% για τα 20000 mg/kg άμμου ενώ 78,80% για τα 25000 mg/kg άμμου, αντίστοιχα.

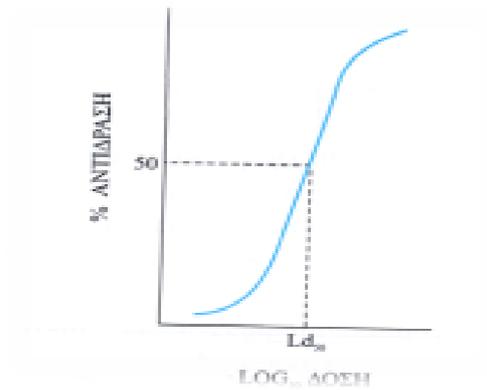
Πίνακας 4.4.12: Μήκος των ριζών που βλάστησαν στην πρότυπη άμμο, με συγκέντρωση νιτζελ 20000 mg/kg και 25000 mg/kg σε cm, για κάθε σπόρο και οι μέσοι όροι τους

20000 mg/kg	20000 mg/kg	20000 mg/kg	25000 mg/kg	25000 mg/kg	25000 mg/kg
0	3,2	3,2	1,8	0	0,7
2,2	0	0	0,5	1,2	0,4
2,2	2,1	1,3	1,9	0	0
2,1	3,3	2,1	1,5	1,9	0
0	3,2	1,2	1,1	2,3	0,9
2,9	3	2,2	0	1,2	1,8
0	0	2,2	0	1,5	1,9
3,2	2,9	3,1	0,5	1,9	1,2
2,2	2,8	1,2	0	0	2,3
0,7	3	0,9	0,9	1,6	2,5
<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>	<b><i>M.O.</i></b>
1,55	2,35	1,74	0,82	1,16	1,17
	<b><i>Γ.Μ.Ο.</i></b>			<b><i>Γ.Μ.Ο.</i></b>	
	1,88			1,05	

Όπου: ***M.O.***: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο σε ένα κίτ.

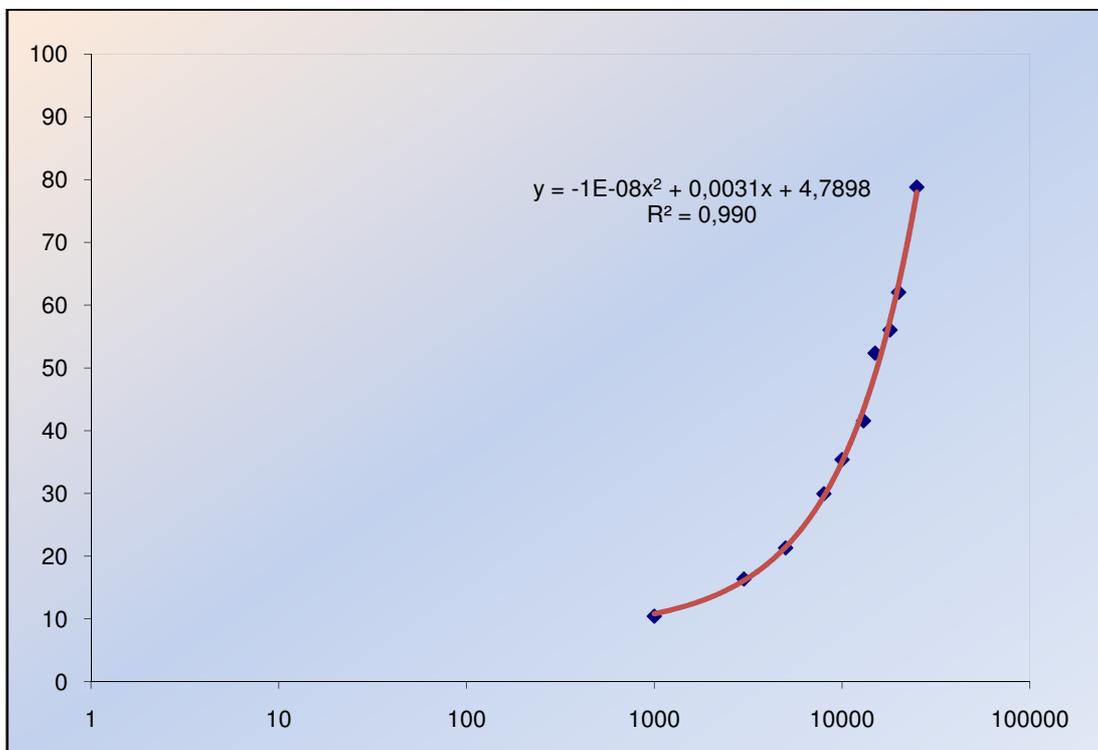
***Γ.Μ.Ο.***: Μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν για κάθε σπόρο στην πρότυπη άμμο, με συγκέντρωση νιτζελ 20000 mg/kg και 25000 mg/kg.

Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα της % αντίδρασης (δείκτης αναστολής βλάστησης) συναρτήσεως του λογαρίθμου της παρεχόμενης δόσης (συγκέντρωση του νιτζελ) που σύμφωνα με την θεωρητική καμπύλη (Εικόνα 4.4.1) θα πρέπει να έχει σιγμοειδή μορφή, (Γιδαράκος Ε. 2006).



Εικόνα 4.4.1: Θεωρητική καμπύλη του διαγράμματος της % αντίδρασης συναρτήσει του λογαρίθμου της παρεχόμενης δόσης, (Γιδαράκος Ε. 2006)

- Διάγραμμα % αντίδρασης – λογάριθμου παρεχόμενης δόσης



Όπως παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του ντήζελ στην άμμο τόσο αυξάνει και ο δείκτη αναστολής βλάστησης. Η πειραματική σχέση η οποία προκύπτει από τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι η:

Η σχέση αυτή δεν μπορεί να χαρακτηριστεί, ως μια απολύτως αξιόπιστη σχέση που συνδέει το δείκτη αναστολής βλάστησης με τη συγκέντρωση του ντήζελ, μιας και ο συντελεστής  $R^2$  είναι ίσος με 0,990. Αυτό

που παρατηρείται όμως είναι πως η παραπάνω εξίσωση τείνει να έχει σιγμοειδή μορφή. Για την ακρίβεια, αποτελεί ένα μέρος μιας σιγμοειδούς καμπύλης, η οποία θα ήταν πλήρης και θα είχε τη μορφή της θεωρητικής στην περίπτωση που είχαν μελετηθεί και οι περιοχές για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 25000 mg/kg άμμου και μικρότερες από 1000 mg/kg άμμου. Ο συντελεστής τοξικότητας  $IC_{50}$  είναι ίσος με 13995,68 mg/kg άμμου.

# ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

---

Με την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων, τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν είναι τα εξής:

- Η επιλογή του κατάλληλου είδους χώματος αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τη σωστή διεξαγωγή πειραμάτων φυτοτοξικότητας. Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα στην πρώτη σειρά πειραμάτων δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο δείκτης τοξικότητας  $IC_{50}$  για το *Iperidium sativum* αφού ο δείκτης αναστολής βλάστησης είναι μεγαλύτερος του 50% στο μη ρυπασμένο από ντήζελ χώμα. Έτσι συμπεραίνεται ότι το χώμα αν και μη τοξικό είναι ακατάλληλο για τη βλάστηση του συγκεκριμένου είδους σπόρου.
- Η τοξικότητα του ντήζελ διαφέρει ανάλογα με το είδος του σπόρου που εξετάζεται. Για το *sorghum saccharatum* ο δείκτης τοξικότητας  $IC_{50}$  είναι ίσος με 6923,39 mg/kg χώματος ενώ για το *sinapis alba* ο δείκτης τοξικότητας  $IC_{50}$  είναι ίσος με 11981,46 mg/kg χώματος. Το συγκεκριμένο είδος είναι αρκετά ανθεκτικό στη ρύπανση από ντήζελ μιας και η συγκεκριμένη τιμή είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του *sorghum saccharatum*. Για το λόγο αυτό θεωρείται βέλτιστη η μελέτη όσο το δυνατόν μεγαλύτερης πληθώρας δειγμάτων ποικίλων ειδών. Έτσι μια πρόταση για περαιτέρω έρευνα είναι να μελετηθεί η συμπεριφορά κάποιου άλλου σπόρου σε πρότυπη άμμο ρυπασμένη με ντήζελ στις ίδιες συγκεντρώσεις και να συγκριθεί με τα αποτελέσματα της παρούσης εργασίας.
- Το ντήζελ είναι μια αρκετά φυτοτοξική ουσία. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωσή του στο χώμα, τόσο περισσότερο αυξάνεται η τοξικότητα, άρα επηρεάζεται και η ανάπτυξη των φυτών. Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ντήζελ, το έδαφος γίνεται τοξικό και για τα είδη φυτών που δεν επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό όπως το *sinapis alba*. Έτσι καταλαβαίνουμε το μέγεθος της καταστροφής σε μια περιοχή, μετά από μια πιθανή διαρροή ντήζελ.

- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς πειραμάτων, η πειραματική σχέση που εκφράζει σε ένα βαθμό την φυτοτοξικότητα σε σχέση με τη συγκέντρωση του ντήζελ στο χώμα είναι η:

$$y = -10^{-8}x^2 + 0.0031x + 4.7898$$

Η εξίσωση αυτή τείνει να έχει σιγμοειδή μορφή. Συγκεκριμένα αποτελεί ένα μέρος μιας σιγμοειδούς καμπύλης. Μια πρόταση για περαιτέρω έρευνα αποτελεί η μελέτη των περιοχών για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 25000 mg/kg άμμου και μικρότερες από 1000 mg/kg άμμου πολύ κοντινές μεταξύ τους. Έτσι θα μπορέσει να αποτυπωθεί με αρκετά μεγάλη ακρίβεια η συμπεριφορά της εξίσωσης όταν ο δείκτης αναστολής βλάστησης θα τείνει στο 0% και στο 100%.

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

## A) Ελληνική βιβλιογραφία

- Γεωργιάδης Ι., *Μελέτη τοξικότητας υγρών αποβλήτων*, Διπλωματική εργασία Πολυτεχνείο Κρήτης 2007
- Γιδάρακος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., *Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους*, Ζυγός 2005
- Γιδάρακος Ε., *Επεξεργασία και διαχείριση τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων*, Εργαστηριακές σημειώσεις Πολυτεχνείο Κρήτης 2006
- Γιδάρακος Ε., *Επικίνδυνα απόβλητα*, Ζυγός 2006
- Κούγκολος Α.Γ., *Εισαγωγή στην περιβαλλοντική μηχανική*, Εκδόσεις Τζιόλα 2005
- Κουμπούρης Ε., *Συγκριτική μελέτη τεχνικών εκχύλισης για τον χαρακτηρισμό δειγμάτων στερεών αποβλήτων*, Μεταπτυχιακή διατριβή Πολυτεχνείο Κρήτης 2007
- MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ), *Γενική περιγραφή διυλιστηρίων και σύντομη περιγραφή εγκαταστάσεων*, MOTOR OIL 1986
- MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ), *Εγχειρίδιο λειτουργίας μονάδων παραγωγής καυσίμων και παραγωγής βενζινών*, MOTOR OIL 1986
- Σκώπη Ε., *Εκτίμηση της τοξικότητας υγρών αποβλήτων ελαιουργείων μετά από συν-επεξεργασία τους με υγρά αστικά απόβλητα*, Μεταπτυχιακή διατριβή Πολυτεχνείο Κρήτης 2005
- Σουρλίγκας Σ., *Πρόβλεψη ιδιοτήτων του ντήζελ με χημειομετρική επεξεργασία υπερύθρων φασματοσκοπικών δεδομένων*, Διπλωματική εργασία Πολυτεχνείο Κρήτης 2004
- Στουρνάς Σ., Λοής Ε., Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ., *Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα 2002
- Στουρνάς Σ., Λοής Ε., Ζαννίκος Φ., *Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα 1997

## *B) Ξένη βιβλιογραφία*

- Carlon, 2007. *Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization*. Joint Research Center, Ispra, EUR 22805-EN, 306p
- Hans-Holger L., Felgentreu D., *Crop growth, culturable bacteria and degradation of petrol hydrocarbons (PHCs) in a long-term contaminated field soil*, agriculture, Eco systems and environment. Applied soil ecology, vol 31, No 1-2, 2006, 43-52p
- Margesin R., Schinner F., *Laboratory bioremediation experiments with soil from a diesel oil contaminated site – Significant role of cold adapted microorganisms and fertilizers*, University of Innsbruck 1996
- Moler J., Winther P., Lund B., Kirkebjerg K., Westermann P., *Bioventing of diesel oil-contaminated soil: comparison of degradation rates in soil based on actual oil concentration and on respirometric data*, Society for industrial microbiology 1996
- Nocentini M., Pinelli D., Fava F., *Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem*, University of Bologna 2000
- Parish P. R., *Acute toxicity tests, Fundamentals of aquatic toxicology*, New York Hemisphere, p.31, 1989
- Saitas A. J., *Total petroleum hydrocarbons (TNRCC Method 1005) Revision 3*, Texas Natural Resource Conservation Commission, 2001
- Van Gestel K., Joris M., Swings J., Coosemans J., Ryckeboer J., *Bioremediation of diesel oil-contaminated soil by composting with biowaste*, Katholieke Universiteit Leuven 2003
- Watts J. R., Dilly E. S., *Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils*, Washington State University 1996
- Wyszowski M., Wyszowska J., Ziolkowska A., *Effect of soil contamination with diesel oil on yellow lupine yield and macroelements content*, plant soil environment, 50, 2004: 218-226p, University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Poland