



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός επικινδύνων ουσιών σε ιζήματα της Λίμνης Κουμουνδούρου».



Ελευθερία Σμαραγδάκη , 2012

Εξεταστική επιτροπή:

Καθ/της Ε. Γιδάρκος (Επιβλέπων)

Επικ. Καθ/της Ν. Ξεκουκουλωτάκης

Λέκτορας Δ. Βενιέρη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο ποσοτικός υπολογισμός των τοξικών και επικινδύνων ουσιών σε ιζήματα της Λίμνης Κουμουνδούρου και ο ποιοτικός έλεγχος των ιζημάτων.

Αρχικά γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση στα θέματα που αφορούν στην εργασία. Δίνονται ορισμοί για τα βαρέα μέταλλα και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες καθώς επίσης αναλύονται η συμπεριφορά αυτών αλλά και οι επιδράσεις στους στα ιζήματα. Επίσης δίνονται πληροφορίες για την περιοχή μελέτης, την λίμνη Κουμουνδούρου.

Ακολουθεί ανάλυση του τρόπου δειγματοληψίας αλλά και των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα τα ιζήματα εξετάστηκαν ως προς τις τιμές του pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, την κατιοεναλλακτική ικανότητα (CEC) , το σημείο μηδενικού φορτίου (Zero point of charge), την υγρασία, το ειδικό βάρος και το οργανικό περιεχόμενο. Επιπλέον στα ιζήματα έγιναν ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD) καθώς και κοκκομετρία των δειγμάτων σειρά των πειραμάτων για τα συγκεκριμένα ιζήματα ολοκληρώθηκε με τις διαδοχικές εκχυλίσσεις στα ιζήματα ώστε να προσδιοριστούν οι χημικές μορφές των μετάλλων στα δείγματα καθώς και η χημική τους κινητικότητα. Τέλος υπολογίσαμε τους δείκτες ERM/ERM και TEL/PEL , με σκοπό να βγάλουμε συμπεράσματα για τα επίπεδα ρύπανσης στην λίμνη Κουμουνδούρου, σε συνάρτηση πάντα με τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα με μορφή πινάκων αλλά και διαγραμμάτων ενώ παράλληλα γίνεται και σχολιασμός αυτών. Στο τελικό σημείο της διπλωματικής εργασίας έχουμε τα συμπεράσματα στα οποία οδηγηθήκαμε από τα πειράματα που διεξήχθησαν σε συνδυασμό με υπάρχουσες γνώσεις και βιβλιογραφικές πηγές.

Abstract.

The purpose of this thesis is the quantification of toxic and hazardous substances in sediments of Lake Koumoundourou and quality control of sediment.

First we have a literature review on issues related to thesis. Definitions are given for heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons and also analyzed the behavior of these and the effects on sediments. Also provides information for the study area, the lake Koumoundourou.

Then, follows The analysis of the sampling procedure and methods used. Specifically, the sediments were examined the parameters determined were pH, redox cation –exchange capacity (CEC), zero point of charge, humidity, specific weight and organic matter. In addition there were mineralogical analyzes to sediments(XRD) and grain size of samples. Also a series of sequential extractions were performed to determine the chemical forms of metals in sediments and the mobility of heavy metals in the examination area. Finally indicators ERM / ERM and TEL / PEL, in order to draw conclusions about pollution levels in Lake Koumoundourou, always bearing in mind the results of these experiments.

The third chapter details the experimental results in the form of tables and diagrams while. In the final section of this thesis we have the conclusions which were led by the experiments conducted in conjunction with existing knowledge and literature sources.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ –ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον εμπνευστή και επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας αυτής κ. Ευάγγελο Γιδάράκο. Χωρίς τις σωστές οδηγίες, διευκρινήσεις και χωρίς τις δικές του πρωτοβουλίες θα ήταν αδύνατο να ολοκληρωθεί η παρούσα διατριβή.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ιωάννη Χαχλαδάκη, διδακτορικό φοιτητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την πολύτιμη βοήθεια και την υπομονή του κατά την διεκπεραίωση της πειραματικής διαδικασίας.

Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω ακόμα στους λέκτορες του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ.Δέσποινα Πεντάρη και κ. Μ. Στειακάκη που χωρίς την βοήθεια τους θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας καθώς, και τους Δ. Βαβαδάκη και Α. Στρατάκη για την πολύτιμη βοήθεια τους

Την διπλωματική αυτήν εργασία την αφιερώνω στους γονείς μου, ειδικά στον πατέρα μου, ως ένδειξη ελάχιστης ευχαριστίας για όσα μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου. Τέλος να ευχαριστήσω τους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν, κυρίως όμως τη φίλη και συνάδελφο Γεωργία Βασιλάκη για την συμπαράσταση της και την βοήθεια της κατά την διάρκεια ολοκλήρωσης της εργασίας μου.

Πίνακας Περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
1.1	Βαρέα μέταλλα	9
1.1.1	Βιοχημικός ρόλος βαρέων μετάλλων	9
1.1.2	Τοξικότητα βαρέων μετάλλων	10
1.1.3	Στοιχεία που εξετάσαμε	11
1.1.4	Πηγές βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον	17
1.2	Ιζήματα και Βαρέα Μέταλλα	18
1.2.1	Τα ιζήματα και ο ρόλος τους στη μεταφορά των βαρέων μετάλλων	18
1.2.2	Οδοί διείσδυσης και μηχανισμοί ενσωμάτωσης των βαρέων μετάλλων στο ίζημα	19
1.2.3	Μορφές μετάλλων στα ιζήματα	20
1.2.4	Διαδοχικές εκχυλίσσεις	22
1.3	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	23
1.3.1	Φυσικές ιδιότητες των ΠΑΥ	24
1.3.2	Χημικές ιδιότητες των ΠΑΥ	24
1.3.3	Οι ΠΑΥ στα νερά, στο έδαφος και τους ζώντες οργανισμούς	28
1.3.4	ΠΑΥ σε ιζήματα	29
1.3.5	Τοξικότητα- Καρκινογένεση των ΠΑΥ	30
1.4	Κουμουνδούρου	32
1.4.1	Εισαγωγή	32
1.4.2	Ιστορική αξία και παρεμβάσεις	33
1.4.3	Η λίμνη Κουμουνδούρου	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	35
2.1	Χημικά χαρακτηριστικά – Δειγματοληψία	36
2.1.1	Δειγματοληψία- Διατήρηση δειγμάτων	36
2.1.2	pH- Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)	38
2.1.3	Υγρασία	39
2.1.4	Οργανικό περιεχόμενο	39
2.1.5	Ειδικό βάρος	40
2.1.6	Προσδιορισμός κατιονεναλλακτικής ικανότητας (CEC)	41
2.1.7	Σημείο μηδενικού φορτίου(zero point of charge)	44
2.1.7	ΧΩΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	45
2.1.8	Προσδιορισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων	45

2.2. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός ιζημάτων	46
2.2.1 Υπολογισμός ορυκτολογικών συστατικών ιζήματος (XRD)	46
2.2.2. Προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων (ποσοστά άμμου, ιλύος, αργίλου).....	48
2.3 Διαδοχικές εκχυλίσσεις κατά Tessier	48
2.4 Δείκτες ποιότητας ιζημάτων.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	54
3.1 Χημικά χαρακτηριστικά ιζήματος	54
3.1.1 Εισαγωγή.....	54
3.1.2 pH.....	54
3.1.3 Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox).....	55
3.1.4. Υγρασία	56
3.1.6. Οργανικό περιεχόμενο	58
3.1.7. Κατιονεναλλακτική ικανότητα (CEC)	59
3.1.8. Σημείο μηδενικού φορτίου (PZC)	60
3.1.9 Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων	61
3.2 Ορυκτολογική σύσταση και κατηγοριοποίηση ιζήματος.....	65
3.2.1 Υπολογισμός ορυκτολογικών συστατικών ιζήματος (XRD).	65
3.2.2 Υπολογισμός ποσοστών άμμου, ιλύος , αργίλου και χαλικιού.....	66
3.3 Διαδοχικές εκχυλίσσεις κατά Tessier	68
3.4 Δείκτες ποιότητας ιζημάτων.....	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.	80

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες ΠΑΥ	25
Πίνακας 2: Προδιαγραφές Ποιότητας Ιζημάτων (mg/kg ξηρού βάρους).....	53
Πίνακας 3: Τιμές pH	54
Πίνακας 4: Τιμές Δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)	55
Πίνακας 5: Ποσοστά υγρασίας.	56
Πίνακας 6: Τιμές Ειδικού βάρους	57
Πίνακας 7: Ποσοστό οργανικού περιεχομένου	58
Πίνακας 8: Τιμές Κατιονεναλλακτικής ικανότητας ιζημάτων.....	59
Πίνακας 9: Προσδιορισμός Σημείου μηδενικού φορτίου- Αρχικές και τελικές τιμές pH.....	60
Πίνακας 10: Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στο ίζημα	61

Πίνακας 11:Ορυκτολογική ανάλυση εδάφους.....	65
Πίνακας 12:Διερχόμενο ποσοστό κόκκων συναρτήσει διαμέτρου κοσκίνων δείγματος K1	66
Πίνακας 13:Ποσοστό διαμέτρων κόκκων.....	67
Πίνακας 14:Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα K1	68
Πίνακας 15:Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα K2	70
Πίνακας 16:Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα K3	72
Πίνακας 17:Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα K4	73
Πίνακας 18:Threshold effect sediment quality guidelines for metals (mg/kg).....	84
Πίνακας 19:Extreme effect sediment quality guidelines for metals (mg/kg) .	85

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Τιμές pH	55
Διάγραμμα 2:Τιμές Δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)	56
Διάγραμμα 3:Ποσοστά υγρασίας.	57
Διάγραμμα 4:Ειδικό βάρος	58
Διάγραμμα 5:Ποσοστό οργανικού περιεχομένου	59
Διάγραμμα 6:Κατιοεναλλακτική ικανότητα	60
Διάγραμμα 7:Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου	61
Διάγραμμα 8:Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στο ίζημα K1	62
Διάγραμμα 9:Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στο ίζημα K2	62
Διάγραμμα 10:Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στο ίζημα K3	63
Διάγραμμα 11:Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στο ίζημα K4	63
Διάγραμμα 12:Συγκεντρωτικό διάγραμμα για βαρέα μέταλλα στο ίζημα.	64
Διάγραμμα 13;Διάγραμμα κοκκομετρίας Κουμουνδούρου.	67
Διάγραμμα 14:Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα K1	70
Διάγραμμα 15:Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα K2	71
Διάγραμμα 16:Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα K3	73
Διάγραμμα 17:Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα K4	75
Διάγραμμα 18:Δείκτες Ποιότητας ιζημάτων ERL/ERM για βαρέα μέταλλα	76
Διάγραμμα 19:Δείκτες Ποιότητας ιζημάτων TEL/PEL για βαρέα μέταλλα	77
Διάγραμμα 20:Διάγραμμα ERL/ERM για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.	78

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1:Οι 16 προτεινόμενοι ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας από την ΕΡΑ ΠΑΥ.	31
Εικόνα 2:Περιοχή μελέτης.	33
Εικόνα 3:Σύνδεση της Λίμνης Κουμουνδούρου με τον κόλπο της Ελευσίνας και ανάμιξη των νερών με το θαλασσινό νερό.	34
Εικόνα 4:Δειγματολήπτης Van Veen.	36
Εικόνα 5:Σημεία δειγματοληψίας στο χάρτη.	37
Εικόνα 6:Πεχάμετρο τύπου Crison	38
Εικόνα 7:Λήκυθος.	40
Εικόνα 8:Συσκευή ατομικής απορρόφησης.	43
Εικόνα 9:Σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτινών Χ τύπου	46
Εικόνα 10:Όρια βαρέων μετάλλων	52
Εικόνα 11:Όρια για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Βαρέα μέταλλα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στο ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε ιζήματα της λίμνης Κουμουνδούρου. Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να προέρχονται από πληθώρα διεργασιών (π.χ από εξόδους βιολογικών καθαρισμών ,από παραπλήσιες βιομηχανίες κλπ.)

Τα βαρέα μέταλλα, αν και συνιστούν μαζί με τα συνθετικά οργανικά τις δύο κύριες ομάδες συντηρητικών ρύπων στο περιβάλλον, είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της γης. Σαν βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5.0 g/cm^3 (Förstner and Wittmann, 1983) ή, κατ' άλλους, ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 20, που είναι το ατομικό βάρος του Ca (Mason, 1991). Ο όρος βαρέα μέταλλα συνήθως αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (Σκάνδιο) και του 84 (Πολώνιο) τα οποία βρίσκονται στα φυσικά ύδατα. Στη βιβλιογραφία, συχνά αναφέρεται και για τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου όπως ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το βανάδιο, το κάδμιο, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, κτλ.

Από πλευράς φυσικής αφθονίας, τα βαρέα μέταλλα καλύπτουν μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Κάποια από αυτά, όπως το αργίλιο και ο σίδηρος, είναι τα αφθονότερα στοιχεία της λιθόσφαιρας, με συγκεντρώσεις εκφραζόμενες σε % κατά βάρος, ενώ τα περισσότερα και πλέον τοξικά απαντώνται σε μικρές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα και χαρακτηρίζονται σαν ιχνοστοιχεία.

Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τις οργανικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται. Για τον λόγο αυτό η παρουσία τους στα υγρά απόβλητα και στις λάσπες δημιουργεί προβλήματα στο έδαφος και στους υγρούς αποδέκτες που απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή και παρακολούθηση.

1.1.1 Βιοχημικός ρόλος βαρέων μετάλλων.

Παρά τις ιδιαίτερα χαμηλές τους συγκεντρώσεις, τα βαρέα μέταλλα έχουν πολύ μεγάλη σημασία για τη ζωή των οργανισμών, στους οποίους επιδρούν θετικά ή αρνητικά. Παρεμβαίνουν στις βιοχημικές τους λειτουργίες με ποικίλους τρόπους, συμμετέχοντας έτσι στις μεταβολικές διαδικασίες και επηρεάζοντας τη φυσιολογία των οργανισμών (Cotton and Wilkinson, 1983).

Ανάλογα με τη σημασία τους για την ανθρώπινη ζωή, τα βαρέα μέταλλα διακρίνονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα. Απαραίτητα θεωρούνται τα βαρέα μέταλλα όταν ανιχνεύονται σε σταθερές συγκεντρώσεις στους υγιείς ιστούς. Σε περίπτωση στέρησής τους προκαλούνται διαταραχές, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένη βιοχημική διαδικασία και εξαφανίζονται μετά από επαναχορήγηση (Förstner and Wittman, 1983).

Τα βαρέα μέταλλα για τα οποία δεν έχει παρατηρηθεί κάποια θετική επίδραση θεωρούνται μη απαραίτητα. Όμως καθώς προχωράμε στην έρευνα σχετικά με το ρόλο των βαρέων μετάλλων στα βιολογικά συστήματα αποδεικνύεται ότι συχνά είναι δύσκολη η διάκριση ανάμεσα στα απαραίτητα και μη απαραίτητα στοιχεία (Förstner and Wittman, 1983). Τα ιχνοστοιχεία στις διάφορες λειτουργίες του ανθρώπινου σώματος δρουν ως εξής:

- α)συμπαράγοντες σε βασικά ένζυμα, β)σταθεροποιητές, γ)δομικά στοιχεία, δ) στοιχεία συνδεδεμένα με ορμονικές λειτουργίες.

1.1.2 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων.

Αν και η τοξική δράση κάποιων μετάλλων σε διάφορους οργανισμούς είναι γνωστή από πολλούς αιώνες, η ευρύτερη αναγνώριση των τοξικών ιδιοτήτων τους είναι προϊόν των τελευταίων δεκαετιών. Χρειάστηκαν κάποια τραγικά επεισόδια ρύπανσης από βαρέα μέταλλα, που κόστισαν ανθρώπινες ζωές, για να αποκαλυφθεί η δράση των βαρέων μετάλλων και να στραφεί η επιστημονική έρευνα προς την διαλεύκανση της δράσης των βαρέων μετάλλων.

Από περιβαλλοντική άποψη, δύο παράγοντες έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ταξινόμηση των στοιχείων, η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα, η οποία καθορίζει την ευκολία με την οποία προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς. Στα υδατικά οικοσυστήματα η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων όπως: (Bryan 1976, Cambell et all. 1988, Brezonik et all. 1991)

1. Η μορφή στην οποία βρίσκεται το μέταλλο (speciation) (ανόργανη ή οργανική, διαλυτή ή σωματιδιακή, αν είναι ελεύθερο ιόν η σύμπλοκο, αν είναι προσροφημένο ή ενσωματωμένο στα ιζήματα).
2. Η φύση του μεταλλικού ιόντος και οι τάσεις ανταγωνισμού ή συνεργείας μεταξύ των μετάλλων για συμπλοκοποίηση.
3. Παράγοντες που επηρεάζουν την φυσιολογία των οργανισμών ή και της φυσικοχημικές μορφές των μετάλλων (θερμοκρασία, αλατότητα, φως, pH, pE).
4. Η φύση του οργανισμού (είδος, φάση στον αναπαραγωγικό κύκλο, ηλικία, φύλο, διατροφή, θέση στο τροφικό πλέγμα κλπ).
5. Το είδος της μετρούμενης αντίδρασης (οξεία τοξικότητα, βιοσυσσώρευση, διάφοροι τύποι χρόνιων επιπτώσεων κλπ).

Η πρόσληψη και η τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς ρυθμίζονται από βιομηχανικές διαδικασίες που συμπεριλαμβάνουν αντιδράσεις των μεταλλικών ιόντων με λειτουργικές ομάδες (σουλφιδικές, καρβοξυλικές, αμινομάδες, υδροξύλια, οξο-ομάδες) των βιολογικών επιφανειών (κυτταρικές επιφάνειες, μεμβράνες, υδροξύλια κλπ.) (Cambell et all. 1988, Brezonik et all. 1991). Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων έχει ως αποτέλεσμα:

1. Την αναστολή της ενζυμικής δραστηριότητας.
2. Την αντίδραση με νουκλεϊνικά οξέα (DNA, RNA) (Weis and Weis 1991)
3. Την μεταβολή της διαπερατότητας του κυττάρου, λόγω σύνδεσης στις βιολογικές μεμβράνες (Sanders, 1986)
4. Την καταστροφή των λυσοσωμάτων, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση υδρολυτικών ενζύμων που οδηγούν σε κυτταρικές βλάβες (Moore 1985, Luoma and Carter, 1991).
5. Την καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών (Luoma and Carter 1991).

Η τοξική επίδραση ενός στοιχείου μπορεί να εκδηλωθεί με οξεία ή χρόνια συμπτώματα. Οξεία τοξικότητα προέρχεται από υψηλή δόση και προκαλεί ξαφνικά συμπτώματα, συχνά οφειλόμενα σε μη αντιστρεπτή δράση. Σωρευτική επίδραση ή χρόνια δηλητηρίαση προκύπτει από μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να αντιστραφεί με διακοπή της έκθεσης (Van Loon, 1985).

Η οξεία τοξικότητα αναφέρεται σε σύντομη διάρκεια έκθεσης (<5% της συνολικής διάρκειας ζωής του εκτιθέμενου οργανισμού), η υποχρόνια σε σχετικά μεγάλη διάρκεια έκθεσης (5-20% της συνολικής διάρκειας ζωής του εκτιθέμενου οργανισμού), ενώ η χρόνια τοξικότητα αναφέρεται σε διάρκεια έκθεσης μεγαλύτερη του 20% της συνολικής διάρκειας ζωής του εκτιθέμενου οργανισμού (Γιδαράκος Ε., 2006)

1.1.3 Στοιχεία που εξετάσαμε.

Μιλώντας παραπάνω για την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων κρίθηκε σκόπιμο να αναφερθούμε εκτενέστερα στα βαρέα μέταλλα που τα οποία εξετάστηκαν και βρέθηκαν στα ιζήματα της λίμνης Κουμουνδούρου.

Αρσενικό.

Στην φύση το αρσενικό απαντάται σε μέταλλα (αρσενικούχες) και αμέταλλα στοιχεία (AsGa, As₂O₃ κ.α.), αλλά και σε στοιχειακή μορφή. Επίσης, στο στερεό

φλοιό της γης , συναντάται στα πετρώματα ως αρσενικικά, αρσενικώδη άλατα, οξειδία και θειούχες ενώσεις. Ακόμα, συναντάται στην ατμόσφαιρα κοντά σε μεταλλεία (Renchet et al., 1977), αλλά και σε μέρη όπου γίνεται καύση υλικών που εξορύσσονται από την γη και περιέχουν αρσενικό όπως κάρβουνο και πετρέλαιο (Crecelius et al., 1976).

Από παλαιότερα, υπήρχε χρησιμοποίηση του, για την παρασκευή φαρμάκων, στην παραγωγή προϊόντων για στρατιωτική χρήση, ως συστατικό των συντηρητικών ξύλου, περιεχόμενο στα διάφορα παρασιτοκτόνα (μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα), στην μεταλλουργία , γεωργία και την ηλεκτρονική (Nriagu and Azcue, 1990). Ακόμα, σειρά ενώσεων του έχουν χρησιμοποιηθεί στην κτηνοτροφία, στην καταπολέμηση διαφόρων βλαβερών οργανισμών, στην βιομηχανία γυαλιών, στην παραγωγή κεραμικών, σαν χρωστική χρωμάτων και στην παραγωγή βαφών (Nriagu and Azcue, 1988).

Το αρσενικό μπορεί να γίνει τοξικό για τους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς, ενώ πολύ σημαντικό ως ορισμένες μορφές του, οι ανόργανες, κατά κανόνα, είναι καρκινογόνες για τον άνθρωπο, αφού προκαλούν δερματικές βλάβες, καρκίνο στον εγκέφαλο, μείωση της ικανότητας αναπαραγωγής και στα δύο φύλλα, προβλήματα και δυσλειτουργίες στην ανάπτυξη ζωικών οργάνων, όπως το συκώτι, οι πνεύμονες, το στομάχι και τα νεφρά (Concha et al., 1998).

Χρώμιο.

Παρόλο που το χρώμιο υφίσταται με τις χημικές του μορφές από 2- έως 6+, μόνο οι δύο οξειδωτικές καταστάσεις του , οι 3+ και 6+, έχουν περιβαλλοντική σημασία. Το χρώμιο είναι στοιχείο που συναντάται στον φλοιό της γης, στον αέρα, στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Απελευθερώνεται στο περιβάλλον και στις δύο οξειδωτικές του καταστάσεις σε μεγάλες ποσότητες , ως αποτέλεσμα ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, με κύρια την χρήση του στην βιομηχανία, όπως στις βιομηχανίες παραγωγής μελανιού, χρωμάτων και χρωστικών ουσιών, παραγωγής ανοξειδωτού χάλυβα και πυρίμαχων σκευών, επιμεταλλώσεις, ενώ χρησιμοποιείται στην βυρσοδεψία και στο βάψιμο των υφασμάτων.

Στα νερά βρίσκονται κυρίως άλατα εξασθενούς χρωμίου, επειδή είναι ευδιάλυτα, ενώ σπάνια υπάρχει τρισθενές, γιατί οι ενώσεις του είναι αδιάλυτες και καθιζάνουν. Στην ατμόσφαιρα βρίσκεται στα αεροζόλ και παρασύρεται από την βροχή ή εναποτίθεται στο έδαφος ρυπαίνοντας τα επιφανειακά ύδατα. Η μέση συγκέντρωση στο νερό της βροχής είναι 0,2-1 μg/l, στο θαλασσινό 0,05 μg/l και στα φυσικά νερά 0,5-2 μg/l, ενώ στα υπόγεια είναι πολύ χαμηλή. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οφείλονται σε ρύπανση από βιομηχανικά απόβλητα. Το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο ρύπανσης σε χρώμιο για πόσιμο νερό είναι 0,05 μg/l, ολικού χρωμίου.

Οι επιδράσεις του χρωμίου στην υγεία εξαρτώνται από την μορφή του. Το εξασθενές χρώμιο είναι πολύ τοξικό, καρκινογενές και μεταλλαξιογόνο για τα ζώα και τους ανθρώπους. Προκαλεί βλάβες στο δέρμα και το συκώτι. Όσον αφορά το τρισθενές χρώμιο δεν έχει βρεθεί ότι προκαλεί βλάβες στην υγεία. Αντιθέτως , σε

χαμηλές συγκεντρώσεις είναι βασικό θρεπτικό για τον άνθρωπο συμβάλλοντας στην καλή λειτουργία του μεταβολισμού (Τσάκων Α., 2002).

Χαλκός

Η μορφή με την οποία βρίσκεται ο χαλκός στο νερό εξαρτάται από την τιμή του pH και την συγκέντρωση των ανθρακικών και των άλλων ανιόντων. Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο στον ανθρώπινο οργανισμό. Εκτελεί διάφορες λειτουργίες στα συστήματα πρωτεϊνών- ενζύμων, όπως είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων και οξυγόνου, η κατάλυση βασικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων κ.α. Μια από τις βασικότερες λειτουργίες του είναι η σύνθεση της αιμογλοβίνης. Η έλλειψη του εμφανίζει διάφορα συμπτώματα όπως αναιμία, δυσμορφία στα οστά των παιδιών, απομυέλωση, σκελετικές ατέλειες κ.α.

Ο χαλκός συναντάται πολύ συχνά στο φλοιό της γης με την μορφή σουλφιδίων, οξειδίων (κυπρίτης, μαλαχίτης, αζουρίτης, χαλκοπυρίτης, βορνίτης) και σπανιότερα ως μέταλλο. Τα άλατα του χαλκού είναι τοξικά στα υδρόβια φυτά και χρησιμοποιούνται (κυρίως ο θειικός χαλκός) για να αναστείλει την ανάπτυξη φυκιών. Λόγω της διάβρωσης των χάλκινων σωληνώσεων, σημαντικές ποσότητες χαλκού διαλύονται στο πόσιμο νερό. Αν το νερό μείνει στάσιμο για πάνω από 12 ώρες στις σωληνώσεις, η συγκέντρωση του χαλκού μπορεί να υπερβεί τα 20 mg. Για αυτό το λόγο η Υγειονομική Διάταξη αναφέρει δύο ενδεικτικά επίπεδα: στην έξοδο των εγκαταστάσεων και μετά από ηρεμία 12 ωρών στις σωληνώσεις. Ως βιομηχανικές πηγές του χαλκού μπορούν να θεωρηθούν οι βιομηχανίες παρασκευής χάλκινων συρμάτων, οι βιομηχανίες καύσης γαιάνθρακα, οι βιομηχανίες επιμεταλλώσεων, τα εντομοκτόνα, τα μηκυτοκτόνα και οι βιομηχανίες παραγωγής σιδήρου και χάλυβα. Στο υπόγειο νερό μπορεί να εντοπισθεί ως βιομηχανικός μολυντής.

Ο χαλκός προσδίδει χρώμα και στυπτική γεύση στο πόσιμο νερό. Δημιουργεί λεκέδες στα υφάσματα και στα είδη υγιεινής. Δεν υπάρχουν ενδείξεις ότι προκαλεί βλάβες στην υγεία. Ωστόσο, σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει ηπατικές και νεφρικές βλάβες, διαταραχές στο κεντρικό νευρικό σύστημα, την ασθένεια Wilson, την ασθένεια Addison, θαλασσαιμία, το σύνδρομο Banti και διαβήτη (Μήτρακας Μ., 2001).

Ψευδαργυρος.

Ο ψευδάργυρος είναι το 30^ο χημικό στοιχείο στον Περιοδικό Πίνακα και βρίσκεται μαζί με το κάδμιο (Cd) και το υδράργυρο (Hg) στην 12^η (IIB) ομάδα που είναι και η τελευταία των μεταβατικών στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα (Καραγιαννίδης Π., 2002, Χαρίσμος Δ κ.α., 1998). Έχει χρησιμοποιηθεί τόσο για παρασκευή ανθεκτικών κραμάτων όσο και για θεραπείες πληγών ή

καταπραϋντικά λόγω της αντιμικροβιακής και επουλωτικής ικανότητάς του (Βαρβόγλης Α., 2001). Είναι τόσο ισχυρή η αντιμικροβιακή του προστασία, ώστε μόνο το 2006 στις Η.Π.Α. αλλά και παγκόσμια χρησιμοποιήθηκε το 56% και 47% αντίστοιχα του Ζη, γι αυτό τον σκοπό (Ανδρέου Σ. και Κρουσταλά Α., 2010). Όσον αφορά την αντιδιαβρωτική του προστασία, σύμφωνα με κάποιες στατιστικές αναλύσεις, κάθε 90 δευτερόλεπτα στον κόσμο, ένας στους δύο τόνους χάλυβα διαβρώνεται αν δεν έχει ψευδαργυρωθεί (Ανδρέου Σ. και Κρουσταλά Α., 2010).

Άλλα πεδία εφαρμογών αφορούν την βιομηχανία χρωμάτων, τα χημικά εργαστήρια, την γεωργία, την χαρτοποιία, την στέγαση, την δημιουργία μπαταριών και φύλλων συσσωρευτών, την υφαντουργική βιομηχανία κτλ, χωρίς βεβαίως να πάψει να χρησιμοποιείται στην ιατρική καθώς και στην φαρμακευτική (Καραγγιανίδης Π., 2002, Βαρβόγλης Α., 2001).

Η βιολογική σπουδαιότητα του ψευδαργύρου είναι σημαντική όντας απαραίτητο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής (Καραγγιανίδης Π., 2002). Η λίστα των πλεονεκτημάτων του είναι εκτενής. Έχει εκτιμηθεί ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες και πάνω από 12 τύποι κυττάρων του ανθρώπινου σώματος περιέχουν ψευδάργυρο (Ανδρέου Σ. και Κρουσταλά Α., 2010).

Από μια γενική ταξινόμηση της βιολογικής σημασίας του ψευδαργύρου που φαίνεται ότι δημιουργεί σύμπλοκα με αμινοξέα, πεπτίδια, πρωτεΐνες και νουκλεϊκά οξέα (Ανδρέου Σ. και Κρουσταλά Α., 2010).

Τέλος λόγω της δράσης του στο DNA, που το καθιστά απαραίτητο σε ταχέως πολλαπλασιαζόμενους ιστούς, όπως ο μυελός των οστών, ο θύμος αδένας καθώς και λόγω της συμμετοχής του σε αντιδράσεις σύνθεσης ή αποδόμησης σημαντικών μεταβολιτών (πρωτεΐνες, υδαάνθρακες, λίπη) δηλαδή στην παραγωγή ενέργειας, συμβάλλει στην φυσιολογική ανάπτυξη κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης, στην παιδική και εφηβική ηλικία (Ανδρέου Σ. και Κρουσταλά Α., 2010).

Οι δηλητηριάσεις με ψευδάργυρο είναι σπάνιες. Παλαιότερα οι περισσότερες οφείλονταν σε τυχαία λήψη αλάτων του ψευδαργύρου ή σε φαρμακευτικά λάθη, μετά από λήψη $ZnSO_4$ αντί $MgSO_4$ ή υψηλών δόσεων κατά τη θεραπευτική χρήση των ενώσεων του μετάλλου. Σήμερα οι δηλητηριάσεις με ψευδάργυρο είναι κυρίως χρόνιες επαγγελματικές, μολονότι και αυτές ακόμη αμφισβητούνται από ορισμένους ερευνητές, οι οποίοι τις αποδίδουν σε προσμίξεις άλλων μετάλλων και όχι στον ψευδάργυρο (Κουτσελίνης Α., 1997). Παρόλα αυτά δεν μπορεί κανείς να αρνηθεί την παρουσία ανεπιθύμητων ενεργειών από την τοξική δράση των αλάτων και ατμών του ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα ασκούν έντονη τοπική ερεθιστική ενέργεια τόσο στο δέρμα όσο και στους βλεννογόνους. Με τη λήψη μάλιστα των αλάτων του από το στόμα η πρόκληση εμετού, ως αποτέλεσμα της τοπικής αυτής ερεθιστικής δράσης, περιορίζει αρκετά την τοξικότητα του μετάλλου, λόγω αποβολής του. Σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες δε, είναι δυνατό να προκληθούν αντανεκαστικώς περιφερική κυκλοφορική ανεπάρκεια ή και θάνατος, εξαιτίας και πάλι της έντονης ερεθιστικής επενέργειας (Κουτσελίνης Α., 1997).

Άλλα όργανα του σώματος στα οποία ασκεί τοξική επίδραση ο ψευδάργυρος, είναι στους νεφρούς, προκαλώντας οξεία σωληναριακή νέκρωση, στους πνεύμονες δημιουργώντας χημική πνευμονίτιδα εξαιτίας εισπνοής $ZnCl_2$ και τέλος στο πάγκρεας με αποτέλεσμα την αύξηση επιπέδων γλυκόζης και αμυλάσης καθώς και μείωση των συγκεντρώσεων του ασβεστίου (Κουτσελίνης Α., 1997).

Στοιχεία τα οποία να αποδεικνύουν ότι ο ψευδάργυρος ασκεί καρκινογόνο ή τερατογόνο δράση στον άνθρωπο δεν υπάρχουν (Ανδρέου Σ. και Κρουσταλά Α., 2010). Αντιθέτως σε περίπτωση ανεπάρκειας του μετάλλου κυρίως στα πρώτα δύο τρίμηνα της κύησης, είναι πιθανόν να παρατηρηθεί τερατογένεση στο έμβρυο (Tuula E., 1995). Επισημαίνεται ότι αν και ο χρωμικός ψευδάργυρος θεωρείται πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο, εντούτοις αυτό οφείλεται στην τοξική δράση του εξασθενούς χρωμίου (Κουτσελίνης Α., 1997).

Μόλυβδος.

Ο Μόλυβδος (Pb) ανήκει στα τοξικά βαρέα μέταλλα με επιβλαβείς επιδράσεις σε ζωντανούς οργανισμούς. Ο μόλυβδος απαντάται στη φύση κυρίως σε ανόργανο μορφή $[Pb(II)]$ και σπανιότερα ως $Pb(IV)]$ καθώς και σε οργανικές ενώσεις με 4 δεσμούς Pb-C. Η διαλυτότητα και το μέγεθος των σωματιδίων παίζουν σημαντικό ρόλο στη γεωγραφική και φυσική κατανομή του, την απορρόφησή του σε ιζήματα και τη διάχυση στους ζωντανούς οργανισμούς) από την φυσική του συγκέντρωση ($0.0001-0.1 \mu g / g$).

Σήμερα παράγονται ετησίως, περίπου, 4 εκατομμύρια τόνοι μόλυβδου σε παγκόσμια κλίμακα. Οι κύριες χρήσεις είναι: στοιχεία συσσωρευτών(μπταταρίες), επικάλυψη καλωδίων, πιγκμέντα και χημικές ουσίες, οικοδομικά υλικά και σωλήνες, κράματα, εκρηκτικά κ.λπ. Οι περισσότερες ανθρωπογενείς εκπομπές μόλυβδου είναι αποτέλεσμα εξόρυξης και κατεργασίας μεταλλευμάτων. Οι εκπομπές από καυσαέρια αυτοκινήτων έχουν μειωθεί σημαντικά με την κατάργηση της βενζίνης με αντικροτικά μόλυβδου. Σημαντικό ποσοστό μόλυβδου καταλήγει στο περιβάλλον με τις βιομηχανικές διεργασίες και απόβλητα, καθώς και με τα αστικά απορρίμματα που περιέχουν προϊόντα μόλυβδου (Esler R., 1988). Οι φυσικές εκπομπές μόλυβδου στην ατμόσφαιρα (ηφαίστεια, πυρκαγιές δασών, σταγονίδια κυμάτων θαλάσσης, σκόνη εδάφους κλπ) συνεισφέρουν σε αρκετά μικρότερο ποσοστό στην ατμοσφαιρική ρύπανση από μόλυβδο (Hutchinsor TC., 1987).

Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων, ο μόλυβδος διασκορπίζεται και τελικά κατακρημνίζεται πάνω στο έδαφος, τα φυτά, τις υδάτινες επιφάνειες ή εισχωρεί στο αναπνευστικό σύστημα των ζώων. Υγρές κατακρημνίσεις, βιομηχανικά υγρά απόβλητα, εκπλύσεις αυτοκινητοδρόμων με τη βροχή και αστικά απόβλητα είναι οι κύριες πηγές ρύπανσης υδατίνων συστημάτων με μόλυβδο.

Ο μόλυβδος ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι αρκετά τοξικός για πολλά είδη πανίδας και χλωρίδας. Η τοξικότητα του μόλυβδου στα φυτά εξαρτάται από την εισδοχή, μετακίνηση, συσσώρευση / αποτοξίνωση και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φυτών. Ο μόλυβδος μπορεί να εισχωρήσει στο εσωτερικό των κυττάρων και να επιδράσει στα οργανίδια (organelles) μιτοχόνδρια, πλαστίδια, πυρήνας (Jones D. et al, 1982). Έχει βρεθεί πειραματικά ότι ο μόλυβδος παρεμβαίνει κατά την μίτωση των κυττάρων των μεμβρανών, παρεμποδίζει την ανάπτυξη φυτών, τη σύνθεση της ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη) και τον σχηματισμό δομικών πρωτεϊνών ελαττώνει την φωτοσύνθεση, την απορρόφηση ύδατος και την διάρκεια ζωής σπόρων (Backlaus B. And Backlaus R., 1986).

Στα ζώα ο μόλυβδος επιδρά στο μοριακό επίπεδο και αναστέλλει τις δραστηριότητες πολλών ενζύμων που είναι χρήσιμα στην βιολογική του λειτουργία. Οι περισσότερες μελέτες επικεντρώθηκαν στις επιδράσεις στο αιματολογικό και νευρικό σύστημα, τον εγκέφαλο και την αναπαραγωγή. Ιδιαίτερα στα νεαρά άτομα των ζώων παρατηρήθηκαν επιδράσεις που δεν εμφανίσθηκαν σε μεγαλύτερης ηλικίας άτομα (Needleman H.L. et al., 1979).

Ο μόλυβδος εφόσον εκτεθεί στην φύση και έρθει σε επαφή με τον άνθρωπο, μπορεί να προκαλέσει βλάβες σε νεφρά, συκώτι, αίμα, δερματίτιδες - αλλεργίες, βλάβη σε πνεύμονες -μόνιμα αναπνευστικά προβλήματα και καρκινογενέσεις. Γι' αυτό τα υλικά τα οποία περιέχουν μόλυβδο, όπως οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, επιβάλλεται να ανακυκλώνονται.

Νικέλιο

Το νικέλιο είναι το 24^ο σε περιεκτικότητα στοιχείο στο φλοιό της γης. Είναι πολύ διαδεδομένο στο ανθρώπινο περιβάλλον. Οι επιδράσεις του νικελίου εξαρτώνται κατά μέγα μέρος από την δομή των ενώσεων του. Τα σημαντικότερα μεταλλεύματα από τα οποία εξάγεται το νικέλιο είναι τα θειούχα ορυκτά (κυρίως ο πετλανδίτης και ο σιδηρονικελιούχος πυρόλιθος). Σε μικρότερες ποσότητες λαμβάνεται και από ορυκτά οξειδίων. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή νικελίου πλησιάζει τους 900,00 τόνους. Ως συστατικό, το νικέλιο υπάρχει σε πάνω από 3000 κράματα που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μαγειρικών σκευών αλλά και αντικειμένων ανθεκτικών στην διάβρωση, στην κοπή νομισμάτων, στον εξοπλισμό χημικών βιομηχανιών, σε μαγνήτες, σε τμήματα και μηχανές αεροσκαφών κ.α. Νικέλιο χρησιμοποιείται επίσης στην παρασκευή μπαταριών (μαζί με κάδμιο), σε χρώματα ζωγραφικής, σε ιατρικά και οδοντιατρικά υλικά, στους καταλύτες. Τα τελευταία χρόνια το νικέλιο χρησιμοποιείται και στην κατασκευή ινών και συσκευών υψηλής θέρμανσης (Ebneith H., 1986). Λόγω των προβλημάτων τοξικότητας που εμφανίζει, έχει αυξηθεί ιδίως την τελευταία δεκαετία, το ποσοστό ανακύκλωσης του.

Τα εδάφη συνήθως περιέχουν ολικό Ni σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 5-5000 mg·kg⁻¹. Η περιεκτικότητα του Ni στο έδαφος εξαρτάται πολύ από τη

φύση του μητρικού υλικού. εδάφη που περιέχουν σερπεντίνη είναι δυνατόν να περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις Ni και αυτό να έχει ως αποτέλεσμα τη μη ικανοποιητική ανάπτυξη των φυτών. Έχει διαπιστωθεί ότι τα βαριά, αμμώδη και τυρφώδη εδάφη περιέχουν μικρή ποσότητα Ni, ενώ τα πλούσια σε άργιλο εδάφη περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα από το μέταλλο.

Η μεγαλύτερη ανθρωπογενής πηγή του Ni είναι η καύση των καυσίμων και των υπολειμμάτων πετρελαίων. Οι συγκεντρώσεις νικελίου από την καύση πετρελαίου κυμαίνονται από 500 μέχρι 10000 mg/L. Το πετρέλαιο περιέχει περισσότερο νικέλιο από άνθρακα.

Οι μεγαλύτερες φυσικές πηγές του Ni στην ατμόσφαιρα είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα, οι δασικές πυρκαγιές, η μετεωρική σκόνη και τα μόρια της θάλασσας. Οι φυσικές πηγές είναι σημαντικές για το νικέλιο, αλλά περισσότερο από το 80% των εκπομπών του Ni είναι ανθρωπογενούς προέλευσης (Μιχαλόπουλος Α., 2010).

Το νικέλιο και οι ενώσεις του έχουν γενικά μικρή τοξικότητα στον άνθρωπο. Οι πιο συνηθισμένες αντιδράσεις στις ενώσεις του νικελίου είναι φαγούρα ή δερματίτιδα λόγω επαφής. Χρόνια έκθεση στο νικέλιο μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στο αναπνευστικό σύστημα ή τους πνεύμονες. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις έχουν βρεθεί στον εγκέφαλο, στο ήπαρ και τα νεφρά (Stumm W., 1981)

1.1.4 Πηγές βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον

Οι πηγές εισόδου βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Στις φυσικές πηγές ανήκουν η διάβρωση των ακτών από τα ποτάμια και τις θάλασσες, τα ιζήματα που απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα με χημικές διεργασίες καθώς και η σκόνη που μεταφέρεται με τον άνεμο από τις ακτές και που περιέχει τα βαρέα μέταλλα σε σωματιδιακή μορφή.

Οι ανθρωπογενείς πηγές ως αποτέλεσμα της έντονης δραστηριότητας, αποτελούν σημαντική αιτία εισόδου μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον. Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους χρησιμοποιούνται κυρίως από την βιομηχανία και συγκεκριμένα από διυλιστήρια πετρελαίου, χαλυβουργία, πετροχημικά εργοστάσια αλλά και στην παραγωγή λιπασμάτων. Η κατάληξη τους είναι το θαλάσσιο περιβάλλον μέσω των συστημάτων διάθεσης υγρών αποβλήτων καθώς και με την βοήθεια των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων των αερολυμάτων που παράγονται από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, εγκαταστάσεις οικιακής θέρμανσης και καύσης απορριμμάτων. Επίσης, τα αστικά απόβλητα (κατεργασμένα ή ακατέργαστα) αποτελούν σημαντικοί πηγή εισόδου των βαρέων μετάλλων εξ αιτίας αυτών που περιέχονται στα ένζυμα των απορρυπαντικών των λυμάτων (Φυτιανός, 1996).

Επίσης, μέσω της απόρριψης των όμβριων υδάτων, μεγάλες ποσότητες μετάλλων και κυρίως Pb καταλήγουν στους θαλάσσιους αποδέκτες. Στις πηγές βαρέων μετάλλων ανήκουν και οι ναυπηγικές δραστηριότητες κατά τις οποίες γίνεται χρήση τοξικών μετάλλων στην εφαρμογή υφαλοχρωμάτων.

1.2 Ιζήματα και Βαρέα Μέταλλα.

1.2.1 Τα ιζήματα και ο ρόλος τους στη μεταφορά των βαρέων μετάλλων

Τα ιζήματα αντικατοπτρίζουν την κατάσταση ενός υδάτινου συστήματος από πλευράς ρύπανσης, καθώς επίσης και την ιστορική εξέλιξη των υδρολογικών και χημικών παραμέτρων. Συγκριτικές μελέτες των ολικών συγκεντρώσεων και των καθέτων προφίλ (sediment cores) δίνουν πληροφορίες για τα φυσικά επίπεδα των ρύπων και για αυτά που συσσωρεύονται προερχόμενα από ανθρώπινες δραστηριότητες. Όπως έχει αναφερθεί τα μέταλλα δεν βρίσκονται μόνιμα δεσμευμένα στα ιζήματα, αλλά μπορούν να ανακυκλωθούν, μέσω βιολογικών και χημικών παραγόντων και να επανέλθουν στην υδάτινη στήλη

Για να εκτιμηθεί η περιβαλλοντική σημασία των ιζημάτων που είναι εμπλουτισμένα σε βαρέα μέταλλα πρέπει να διερευνηθούν τα παρακάτω ερωτήματα:

1. Πώς κατανέμονται τα μέταλλα στα διάφορα συστατικά του ιζήματος,
2. πόσο εύκολα μπορούν να απελευθερωθούν στην υδάτινη στήλη,
3. πόσο διαθέσιμα είναι στους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς

Ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων, τα ιζήματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

1. Τα λεπτόκοκκα ιζήματα με διάμετρο σωματιδίων $< 20\mu\text{m}$ που υποδιαίρονται σε ιλύ και άργιλο και
2. Τα χονδρόκοκκα με διάμετρο σωματιδίων $> 50\mu\text{m}$ που υποδιαίρονται σε άμμο και χαλίκια.

Οι δύο αυτές κατηγορίες διαφέρουν ως προς τις ορυκτολογικές, μορφολογικές, φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Τα λεπτόκοκκα ιζήματα αποτελούνται κυρίως από αργιλικά ορυκτά, οργανική ύλη και σωματίδια από χαλαζία, ανθρακικά άλατα και αστρίους, ενώ τα χονδρόκοκκα αποτελούνται κυρίως από μίγμα χαλαζία με αστρίους. Το κλάσμα με διάμετρο σωματιδίων <2 μm ονομάζεται, εκτός από αργιλικό, και πελετικό, είναι εμπλουτισμένο σε Fe, είτε ως ορυκτό του Fe, είτε ως Fe δεσμευμένος με τα αργιλικά και την οργανική ύλη.

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια περιέχουν και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων. Πολλοί συγγραφείς προτείνουν την εξέταση του πελετικού κλάσματος ως την πιο αντιπροσωπευτική για το χαρακτηρισμό του βαθμού ρύπανσης από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου τα μέταλλα φθάνουν στο ίζημα σε χονδρόκοκκη μορφή σωματιδιακή μορφή (π.χ. σε περιοχές έκχυσης αποβλήτων από ορυχεία και χυτήρια).

1.2.2 Οδοί διείσδυσης και μηχανισμοί ενσωμάτωσης των βαρέων μετάλλων στο ίζημα.

Τα βαρέα μέταλλα φθάνουν στο ίζημα με τρεις κυρίως τρόπους:

1. Εντός ή επί των σωματιδίων που κατακάθονται στον πυθμένα.
2. Εντός ή επί των σωματιδίων που μεταφέρονται κατά μήκος του πυθμένα.
3. Με ρόφηση των διαλυμένων μετάλλων του νερού κατά την επαφή με το ίζημα

Τα σωματίδια που εναποθέτονται στον πυθμένα, αρχικά επικάθονται χαλαρά στο ίζημα. Οι νέες ποσότητες που προστίθενται καλύπτουν τα προηγούμενα στρώματα που ενσωματώνονται με τον τρόπο αυτό σε πιο μόνιμη βάση στην κύρια μάζα του ιζήματος. Στο χρονικό διάστημα που παρεμβάλλεται μεταξύ της καθίζησης και του ενταφιασμού, τα ιζηματικά σωματίδια μπορούν να επηρεαστούν από διάφορες διεργασίες όπως:

Ανάμιξη μέσω των ρευμάτων και των οργανισμών που ζουν μέσα στο ίζημα.

- Επαναιώρηση λόγω των ρευμάτων του αέρα.
- Αποσύνθεση, φυσική, λόγω υδραυλικών φαινομένων, ή βιολογική, λόγω δράσης μικροοργανισμών.
- Ανακύκλωση μέσω των βενθικών οργανισμών οι οποίοι προσλαμβάνουν τα βαρέα μέταλλα από τα συστατικά του ιζήματος

και τα επαναφέρουν σ' αυτό με τα περιπτώματα, τους αποσυνθεμένους ιστούς και τα σκελετικά υλικά.

- Διαλυτοποίηση και επανακαταβύθιση λόγω μεταβολής των φυσικοχημικών παραμέτρων.
- Συσσωμάτωση και σταθεροποίηση λόγω γήρανσης του ιζήματος.

Το ίζημα που λαμβάνεται δεν βρίσκεται απαραίτητα σε σταθεροποιημένη κατάσταση στην οποία οι μηχανισμοί παροχής των ιζηματικών υλικών και οι διεργασίες ενσωμάτωσης προχωρούν με σταθερό ρυθμό και οι εποχιακές μεταβολές στην πραγματικότητα δείχνουν, ότι το ίζημα βαδίζει προς την σταθεροποιημένη κατάσταση, αλλά σπάνια την φθάνει.

1.2.3 Μορφές μετάλλων στα ιζήματα.

Τα βαρέα μέταλλα ανάλογα με την διαδικασία δέσμευσης τους και τους τρόπου εισαγωγής τους στο ίζημα κατανέμονται σε διάφορες φάσεις αυτού (Forstner and Witmann 1983, Tessier and Campbell 1991).

Βαρέα μέταλλα εντός κρυσταλλικού πλέγματος.

Τα προσροφημένα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνουν αφενός μεν τα συνδεδεμένα με απλή ιοανταλλαγή στην επιφάνεια λεπτόκοκκων ή κολλοειδών υλικών με μεγάλη ειδική επιφάνεια (αργιλικά ορυκτά, οργανική ύλη και οξείδια σιδήρου και μαγγανίου), αφετέρου δε τα συνδεδεμένα με χημική προσρόφηση, σε ειδικές θέσεις χαμηλής προσροφητικής ενέργειας διαφόρων στερεών συστατικών

Γενικά το φαινόμενο της προσρόφησης εξαρτάται σημαντικά από το pH, με τρόπο ώστε η μείωση του pH να οδηγεί σε εκρόφηση των προσροφημένων κατιόντων. Έτσι οξίνιση των φυσικών νερών οδηγεί εν γένει σε αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυτών μετάλλων. Παρόλα αυτά, αναφέρονται περιπτώσεις όπου μείωση του pH οδηγεί σε απομάκρυνση μετάλλων από την διαλυτή φάση. Η μείωση αυτή αποδίδεται στην προσρόφηση των μετάλλων από την διαλυτή φάση. Η μείωση αυτή αποδίδεται σε προσρόφηση των μετάλλων σε χουμικά οξέα, τα οποία καθιζάνουν σε χαμηλές τιμές pH. Κροκίδωση της οργανικής ύλης συμβαίνει και με αύξηση της ιοντικής ισχύος, σε ζώνες ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού, γεγονός που λαμβάνει χώρα και στην λίμνη Κουμουνδούρου. Και οι δύο αυτές διαδικασίες οδηγούν σε αποτελέσματα αντίθετα από τα προβλεπόμενα με βάση το μηχανισμό της απλής προσρόφησης. Το θαλασσινό νερό έχει σχετικά σταθερό pH (περίπου 8,2) και επομένως μεταβολές της ενεργού οξύτητας μπορούν να συμβούν μόνο σε περιοχές ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού (εκβολές ποταμών αγωγών κλπ.) ή σε περιοχές όπου το

φυσικοχημικό περιβάλλον επιτρέπει τη δημιουργία ανοξικών συνθηκών (περιοχές με προβλήματα ευτροφισμού, ιζήματα θαλασσών μεγάλου βάθους κλπ.)

Αποτέλεσμα από μια μεγάλη ποικιλία ιζημάτων δείχνουν ότι αυτό το πιο δραστικό και βιολογικά διαθέσιμο κλάσμα αποτελεί γενικά πολύ μικρό ποσοστό του συνολικού περιεχομένου σε βαρέα μέταλλα.

Προσροφημένα

Λεπτόκοκκα υλικά των ιζημάτων με μεγάλη ενεργή επιφάνεια, όπως αργιλικά ορυκτά, υδροξείδια σιδήρου /μαγγανίου, άμορφο πυριτικό οξύ και οργανική ύλη έχουν την δυνατότητα να προσροφούν κατιόντα μετάλλων από το νερό, απελευθερώνοντας άλλα μέσο μηχανισμών ιοντοανλλαγής. Οι μηχανισμοί αυτοί στηρίζονται στις προσροφητικές ικανότητες αρνητικά φορτισμένων ομάδων SiOH^- , AlOH_2^- , AlOH -στις αργίλους FeOH^- στα υδροξείδια σιδήρου και καρβοξυλικών, φαινολικών ομάδων στις οργανικές ενώσεις. Η προσρόφηση, λοιπόν, συνδέεται άμεσα με μηχανισμούς ιοντοανλλαγής σε συνέπεια ενδομοριακών δυνάμεων (ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις Van der Waals, δεσμοί υδρογόνου). Το pH παίζει βασικό ρόλο στις διεργασίες αυτές, ώστε το όξινο περιβάλλον πολλά κατιόντα να ελευθερώνονται (Forstner and Witmann, 1983).

Συγκαθίζηση με υδροξείδια σιδήρου/ μαγγανίου και ανθρακικά.

Σε οξυγονωμένα συστήματα τα υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου αποτελούν ένα σημαντικό μέσο καταβύθισης βαρέων μετάλλων, κυρίως με μηχανισμούς συγκαθίζησης (Lee, 1975). Πειραματικά δεδομένα από τον Groth(1971) δείχνουν ότι μέταλλα, όπως το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός μπορούν να συγκαθίζονται με υδροξείδια σιδήρου / μαγγανίου σε ποσοστά 67%, 86% και 96% αντίστοιχα.

Γενικά τα υδροξείδια Fe / Mn παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή μετάλλων ιδιαίτερα σε δελταϊκά, αφού η αύξηση του pH, που εμφανίζεται εκεί ευνοεί το σχηματισμό τους.

Τέλος, η καθίζηση με τα ανθρακικά ορυκτά θεωρείται ότι αποτελεί σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης ψευδαργύρου και καδμίου από την υδάτινη στήλη όταν τα ανθρακικά βρίσκονται σε σχετική αφθονία (ειδικά όταν υδροξείδια Fe/Mn και το οργανικό υλικό έχουν μικρή συμμετοχή).

Ενωμένα με οργανική ύλη.

Οι οργανικές ενώσεις και ιδιαίτερα χουμικά οξέα, καθώς και οι οργανικές επικαλύψεις των αργιλικών ορυκτών είναι πολύ ενεργοί παράγοντες δέσμευσης βαρέων μετάλλων και υπερκαλύπτουν συχνά την δράση άλλων παραγόντων, όπως τα οξείδια του Fe και Mn (Jonasson, 1977). Το σχήμα της αρνητικής, μηδενικής και θετικής συσχέτισης των μετάλλων με τον οργανικό άνθρακα έχει αποδοθεί για τα μέταλλα Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, U και V και ισχύει ως γενικό μοντέλο στην αλληλεπίδραση ιζήματος-οργανικού υλικού- μετάλλων (Curtis, 1961).

Πολλά οργανικά σύμπλοκα μετάλλων απομακρύνονται σχεδόν οριστικά από το υδάτινο σύστημα με συνέπεια να εμποδίζονται οι σχηματισμοί δυσδιάλυτων αλάτων σουλφιδίων, υδροξειδίων και ανθρακικών (Rashid and Leonard, 1973).

Αυξημένη συγκέντρωση οργανικής ύλης (διαλυτής σε κολλοειδή μορφή) οδηγεί στην συμπλοκοποίηση και καταβύθιση βαρέων μετάλλων ιδιαίτερα σε δελταικά συστήματα λόγω κροκκίδωσης των χουμικών συστατικών κατά την ανάμειξη γλυκού θαλασσινού νερού (Rashid, 1974). Επίσης έχει διαπιστωθεί υψηλός εμπλουτισμός σε βαρέα μέταλλα του οργανικού υλικού σε περιοχές με αναγωγικές συνθήκες. (Nissenbaum and Swaine, 1976).

Ενωμένα με σουλφίδια.

Τα σουλφίδια βρίσκονται στα ιζήματα σαν υπολειμματικοί κλαστικοί κόκκοι και σαν προϊόντα διαγένεσης. Και στις δύο περιπτώσεις ο σιδηροπυρίτης είναι η πιο άφθονη μορφή. Άλλα σουλφίδια απουσιάζουν ή είναι σπάνια μακριά από περιοχές μεταλλοφορίας λόγω γεωχημικής αστάθειας στις οξειδωτικές συνθήκες.

Στα θαλάσσια ιζήματα ο διαγενετικός σιδηροπυρίτης σχηματίζεται μερικά εκατοστά κάτω από την επιφάνεια ιζήματος / νερού, όπου υπάρχει αρκετή οργανική ύλη για να τροφοδοτεί την βακτηριακή αναγωγή των διαλυτών θειικών. Στα ιζήματα του γλυκού νερού σχηματίζεται σε μικρότερο βαθμό λόγω περιορισμένης συγκέντρωσης θειικών. Το περιεχόμενο του σιδηροπυρίτη σε βαρέα μέταλλα στην ιχνοχημεία του αναφέρονται από ανοξικά περιβάλλοντα της Μαύρης Θάλασσας (Calvert, 1976)

1.2.4 Διαδοχικές εκχυλίσσεις.

Για την μελέτη της διαθεσιμότητας και της επικινδυνότητας των μετάλλων στα ρυπασμένα ιζήματα εφαρμόζονται μέθοδοι εκχύλισης με χρήση κατάλληλων διαλυτών, ώστε να διαχωριστούν οι ευδιάλυτες / διαθέσιμες μορφές των μεταλλικών ρύπων από τις σταθερές / αδρανείς μορφές. Το ποσοστό του μετάλλου που διαλύεται στο εκχυλιστικό διάλυμα σε κάθε στάδιο εκχύλισης ονομάζεται κλάσμα (Μαργαρίτση Χ., 2001).

Σημασία διαδοχικών εκχυλίσεων

Για να διαπιστωθεί η μορφή στην οποία βρίσκονται τα μέταλλα στο ίζημα, έγιναν διαδοχικές εκχυλίσσεις. Αυτές οι διαδοχικές εκχυλίσσεις έδωσαν τα ποσοστά των μετάλλων που είναι ιοντοεναλλάξιμα, προσροφημένα σε ανθρακικές μορφές, σε οξείδια σιδήρου και μαγνησίου, σε οργανική μορφή και υπολειμματική.

Αλλαγές σε περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν να μεταβάλλουν τις πιο πάνω μορφές των μετάλλων, με αποτέλεσμα να ελευθερωθούν μέταλλα και να είναι σε διαλυτή μορφή τα οποία εύκολα μπορούν να προσληφθούν από τους

θαλάσσιους οργανισμούς και να περάσουν στην τροφική αλυσίδα. Επομένως είναι σημαντική η γνώση του ποσοστού της κάθε χημικής μορφής ενός μετάλλου στο ίζημα και πως αυτή επηρεάζεται από τις διάφορες αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες:

Η ιοντοεναλλάξιμη μορφή των μετάλλων επηρεάζεται από αλλαγές στην ιοντική σύνθεση του νερού, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η ρόφηση –εκρόφηση τους συστήματος.

Τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα με τις ανθρακικές ομάδες των ιζημάτων επηρεάζονται σημαντικά από τις αλλαγές στο pH. Τα οξείδια του σιδήρου, μαγγανίου δρουν σαν «scavengers» (ουσίες που τρώνε τα απορρίματα) για τα μέταλλα. Όμως αυτά τα οξείδια είναι θερμοδυναμικά ασταθή σε περιπτώσεις που επικρατούν ανοξικές συνθήκες στο οικοσύστημα.

Τα ιχνοστοιχεία μπορούν να βρίσκονται σε διάφορες μορφές οργανικής ουσίας. Κάτω από οξικές και ανοξικές συνθήκες, η οργανική ουσία μπορεί να διασπαστεί με αποτέλεσμα να ελευθερωθούν μέταλλα σε διαλυτή μορφή.

Τα υπολειμματικά μέταλλα είναι τα μέταλλα που βρίσκονται στο περιβάλλον, όπως οι τέσσερις προηγούμενες μορφές.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε η τροποποιημένη μέθοδος Tessier διότι εστιάζει σε ήπια επιβαρημένα και αρκετά επιβαρημένα ιζήματα. Επίσης η μέθοδος έχει δημιουργηθεί για να εκχυλίζει τα μέταλλα Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Cr, Fe και Mn, τα οποία προέρχονται από μια πληθώρα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. (Zimmerman A. and Weindorf D., 2010).

1.3 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οργανικοί ρύποι που μπορούν να σχηματιστούν από ατελείς καύσεις ή πυρολυτικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας οι οποίες περιλαμβάνουν ορυκτά καύσιμα και άλλα οργανικά υλικά, ή πιο γενικά υλικά που περιέχουν C και H. Αν και υπάρχουν στο περιβάλλον φυσικές πηγές εκπομπής ΠΑΥ (π.χ. πυρκαγιές δασών, ηφαιστειακή δραστηριότητα) η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα είναι κατά κύριο λόγο αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, όπως η κυκλοφορία οχημάτων, η καύση υγρών, στερεών και αερίων καυσίμων (πετρέλαιο, ξύλο, φυσικό αέριο, υγραέριο κλπ.) για παροχή ενέργειας στην βιομηχανική αλλά και για οικιακή χρήση, διάφορες παραγωγικές διαδικασίες στη βιομηχανία (διύλιση πετρελαίου, παραγωγή κοκ, χάλυβα, ασφάλτου κλπ) η αποτέφρωση των απορριμμάτων κ.α. (S.O. Baek et al., 1991) Οι ΠΑΥ είναι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριο τους συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίου. Ο πιο απλός ΠΑΥ είναι το ναφθαλίνη ($C_{10}H_8$), με δυο συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίου.

Οι ΠΑΥ διακρίνονται σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (ναφθαλίνη, φλουορένια, φαινανθρένια και ανθρακένια) που περιέχουν 2-3 αρωματικούς

δακτυλίους και σε υψηλούς μοριακού βάρους (χρυσιοκορένιο) με 4-7 αρωματικούς δακτυλίους αριθμός και η θέση των δακτυλίων καθώς και ο αριθμός, η θέση και η φύση των υποκαταστατών που μπορεί να υπάρχουν στο βασικό κυκλικό σύστημα, επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ, την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά και τις αλληλεπιδράσεις τους με τα βιολογικά συστήματα.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος με ΠΑΥ προκαλείται τόσο από φυσικές, όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Οι κυριότερες φυσικές πηγές είναι οι πυρκαγιές των δασών και διάφορα γεωλογικά φαινόμενα. Ακόμα ελάχιστες ποσότητες ΠΑΥ παράγονται από φυτά, βακτήρια, άλγη και άλλους μικροοργανισμούς. η συμμετοχή πάντως των φυσικών πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος με ΠΑΥ είναι αμελητέα συγκριτικά με τις ανθρωπογενείς πηγές (βιομηχανίες, αυτοκίνητα, καύσης απορριμμάτων κ.α.). Δεκαέξι από τους ΠΑΥ που ανιχνεύονται σε περιβαλλοντικά δείγματα αποτελούν, σύμφωνα με την U.S Environmental Protection Agency ρύπους άμεσης προτεραιότητας (priority pollutants). Οι ρύποι που εξετάστηκαν και συγκαταλέγονται στους δεκαέξι αυτούς ρύπους φαίνονται στον πίνακα 1.

1.3.1 Φυσικές ιδιότητες των ΠΑΥ

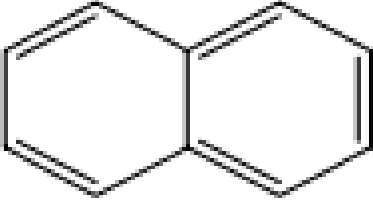
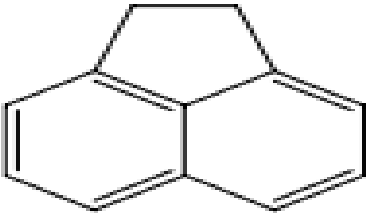
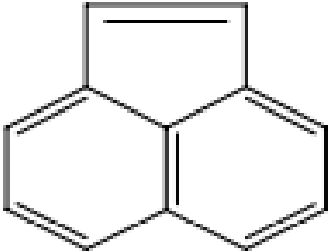
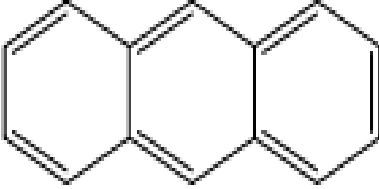
Όλοι οι ΠΑΥ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκονται σε στερεά μορφή. Οι ΠΑΥ είναι οι λιγότερο πτητικοί από τους υδρογονάνθρακες και τα σημεία ζέσεως τους είναι πολύ υψηλότερα από των n-αλκανίων με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Οι μεγάλες σχετικές μοριακές μάζες καθώς και η έλλειψη πολικών υποκαταστατών στα μόρια τους, τους καθιστά δυσδιάλυτους στο νερό.

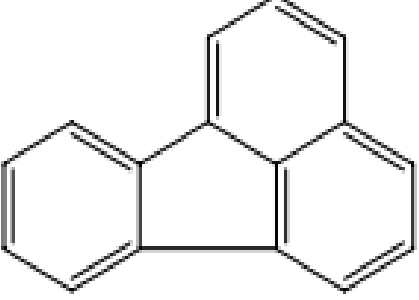
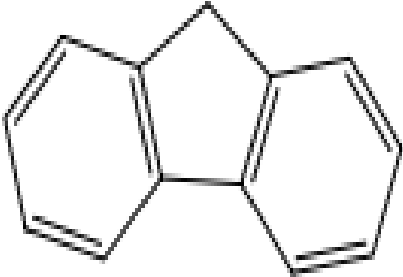
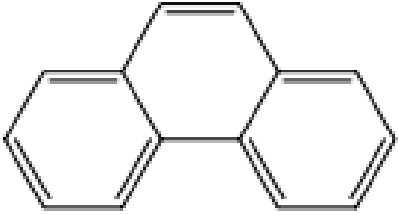
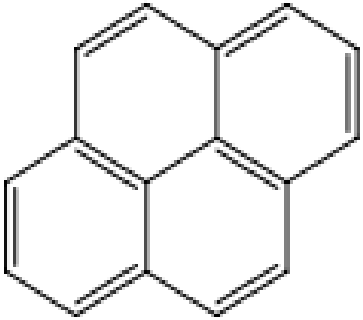
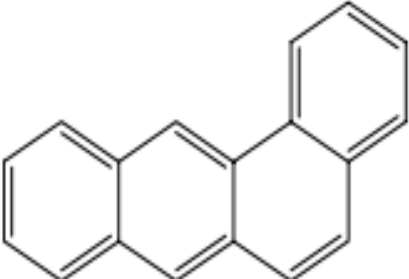
Στον πίνακα 1 δίνονται οι συντακτικοί τύποι, οι σχετικές μοριακές μάζες (Mr), τα σημεία τήξεως και ζέσεως, οι τάσεις ατμών, οι διαλυτότητες στο νερό, οι συντελεστές κατανομής οκτανόλης-νερού και οι σταθερές Henry των ΠΑΥ που χαρακτηρίζονται ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας από την US EPA και τους οποίους εξετάσαμε.

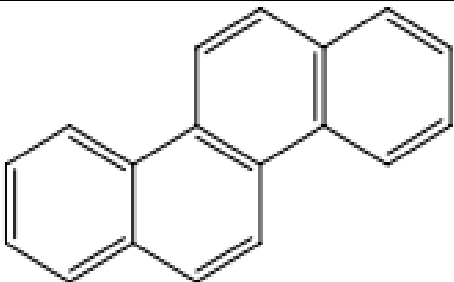
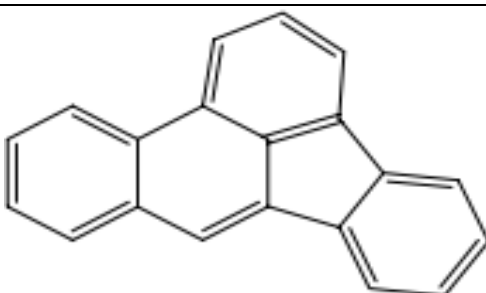
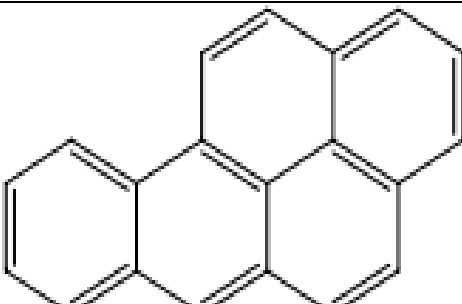
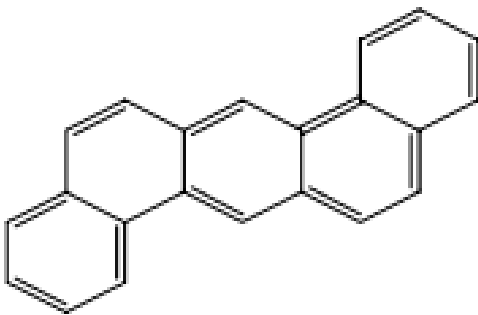
1.3.2 Χημικές ιδιότητες των ΠΑΥ

Οι ΠΑΥ ταξινομούνται χημικά στις σχετικά αδρανείς ενώσεις γεγονός που εξηγεί π.χ. την ευρεία κατανομή του περυλενίου και των διαφόρων αλκυλοπαράγωγων στην γεώσφαιρα. Οι αντιδράσεις που δίνουν είναι κυρίως αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης και όχι προσθήκης, γιατί υπάρχει η τάση διατήρησης των κυκλικών συζυγιακών συστημάτων (Lee et al. 1981, Voolhart and Schore, 1994).

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες ΠΑΥ

Ναφθαλένιο: Μοριακός τύπος: $C_{10}H_{18}$ MR:128.16 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$:218 Σημείο τήξεως $^{\circ}C$:80 Τάση ατμών (Pa στους 25 $^{\circ}C$):1.156 Διαλυτότητα (mg/l στους 25 $^{\circ}C$):31.2 logKow:3.45 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 $^{\circ}C$):0.405	
Ακεναφθένιο: Μοριακός τύπος: $C_{12}H_{10}$ MR:154.21 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$:279 Σημείο τήξεως $^{\circ}C$:95 Τάση ατμών (Pa στους 25 $^{\circ}C$):0.29 Διαλυτότητα (mg/l στους 25 $^{\circ}C$):3.9 logKow:3.92 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 $^{\circ}C$):$1.48 \cdot 10^{-2}$	
Ακεναφθαλένιο: Μοριακός τύπος: $C_{12}H_8$ MR:152 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$:280 Σημείο τήξεως $^{\circ}C$:92-93 Τάση ατμών (Pa στους 25 $^{\circ}C$):0.89 Διαλυτότητα (mg/l στους 25 $^{\circ}C$):3.93 logKow:4.7 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 $^{\circ}C$):$1.14 \cdot 10^{-4}$	
Ανθρακενιο: Μοριακός τύπος: $C^{14}H^{10}$ MR:178.22 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$:342 Σημείο τήξεως $^{\circ}C$:216.4 Τάση ατμών (Pa στους 25 $^{\circ}C$):$8 \cdot 10^{-4}$ Διαλυτότητα (mg/l στους 25 $^{\circ}C$):0.073 logKow:4.5 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 $^{\circ}C$):$7.3 \cdot 10^{-2}$	

Φλουροανθένιο: Μοριακός τύπος: $C_{16}H_{10}$ MR:202.26 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$:375 Σημείο τήξεως $^{\circ}C$:108.8 Τάση ατμών (Pa στους $25^{\circ}C$):$1.2 \cdot 10^{-3}$ Διαλυτότητα (mg/l στους $25^{\circ}C$):0.26 logKow:5.22 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους $25^{\circ}C$):$5.22 \cdot 10^{-4}$	
Φλουορένιο: Μοριακός τύπος: $C_{13}H_{10}$ MR:166.22 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$:295 Σημείο τήξεως $^{\circ}C$:115-116 Τάση ατμών (Pa στους $25^{\circ}C$):$8 \cdot 10^{-2}$ Διαλυτότητα (mg/l στους $25^{\circ}C$):1.98 logKow:4.18 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους $25^{\circ}C$):$1.1 \cdot 10^{-2}$	
Φαινανθρένιο: Μοριακός τύπος: $C_{14}H_{10}$ MR:178.22 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$:340 Σημείο τήξεως $^{\circ}C$:100.5 Τάση ατμών (Pa στους $25^{\circ}C$):$1.6 \cdot 10^{-2}$ Διαλυτότητα (mg/l στους $25^{\circ}C$):1.29 logKow:4.6 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους $25^{\circ}C$):$3.98 \cdot 10^{-3}$	
Πυρένιο: Μοριακός τύπος: $C_{16}H_{10}$ MR:202.26 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$:150.4 Σημείο τήξεως $^{\circ}C$:393 Τάση ατμών (Pa στους $25^{\circ}C$):$6 \cdot 10^{-4}$ Διαλυτότητα (mg/l στους $25^{\circ}C$):0.135 logKow:5.18 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους $25^{\circ}C$):$1.1 \cdot 10^{-3}$	
Βενζο(α)ανθρακένιο: Μοριακός τύπος: $C_{16}H_{12}$ MR:228.29 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$:400 Σημείο τήξεως $^{\circ}C$:160.7 Τάση ατμών (Pa στους $25^{\circ}C$):$2.8 \cdot 10^{-5}$ Διαλυτότητα (mg/l στους $25^{\circ}C$):0.014	

logKow:5.61 Σταθερά Henry(kPa*m ³ *mol ⁻¹ ,στους 25 °C):1.2 10 ⁻⁴	
Χρυσένιο: Μοριακός τύπος:C ₁₈ H ₁₂ MR:228.29 Σημείο Ζέσεως °C:448 Σημείο τήξεως °C:253.8 Τάση ατμών (Ρα στους 25 °C):8.4 10 ⁻⁵ Διαλυτότητα (mg/l στους 25 °C):0.002 logKow:5.91 Σταθερά Henry(kPa*m ³ *mol ⁻¹ ,στους 25 °C):6.7 10 ⁻⁵	
Βενζο(β)φλουροανθένιο: Μοριακός τύπος:C ₂₀ H ₁₂ MR:252.32 Σημείο Ζέσεως °C:481 Σημείο τήξεως °C:168.3 Τάση ατμών (Ρα στους 25 °C):6.7 10 ⁻⁵ Διαλυτότητα (mg/l στους 25 °C):0.0012 logKow:6.12 Σταθερά Henry(kPa*m ³ *mol ⁻¹ ,στους 25 °C):5.1 10 ⁻⁵	
Βενζο(α)πυρένιο: Μοριακός τύπος:C ₂₂ H ₁₂ MR:252.32 Σημείο Ζέσεως °C:496 Σημείο τήξεως °C:178.1 Τάση ατμών (Ρα στους 25 °C):7.3 10 ⁻⁷ Διαλυτότητα (mg/l στους 25 °C):0.0038 logKow:6.50 Σταθερά Henry(kPa*m ³ *mol ⁻¹ ,στους 25 °C):3.4 10 ⁻⁵	
Διβένζο(α,η)ανθρακένιο Μοριακός τύπος:C ₂₂ H ₁₄ MR:278.35 Σημείο Ζέσεως °C:524 Σημείο τήξεως °C:266.6 Τάση ατμών (Ρα στους 25 °C):1.3 10 ⁻⁸ Διαλυτότητα (mg/l στους 25 °C):5 10 ⁻⁴ logKow:6.50 Σταθερά Henry(kPa*m ³ *mol ⁻¹ ,στους 25 °C):7 10 ⁻⁷	

Όμως η ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση δε λαμβάνει χώρα με την ίδια ευκολία στους ΠΑΥ, όπως στους μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, τα δε προϊόντα που επικρατούν είναι αυτά που αντιστοιχούν

σε σταθερότερα ενδιάμεσα σύμπλοκα. Γενικά, οι σταθερότερες ενδιάμεσες καταστάσεις αντιστοιχούν σε δομές με διατήρηση περισσότερων αρωματικών δακτυλίων (Νικολαΐδης, 1992).

1.3.3 Οι ΠΑΥ στα νερά, στο έδαφος και τους ζώντες οργανισμούς.

Η κυριότερη πηγή ρύπανσης των φυσικών νερών με ΠΑΥ είναι οι διαρροές αργού πετρελαίου ή προϊόντων διύλισης από πετρελαιοπηγές, διυλιστήρια και δεξαμενόπλοια. Το αργό πετρέλαιο περιέχει ΠΑΥ σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες κυμαίνονται ανάλογα με τον τύπο και την προέλευση του.

Ανάλογες διαφορές στις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ παρατηρούνται και στα προϊόντα διύλισης του πετρελαίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι 200,000 τόνοι πετρελαίου και προϊόντων που αποχύνονται κάθε χρόνο στους ωκεανούς από τα διυλιστήρια και τα εργοστάσια πετροχημικών. Ανάλογη είναι η ρύπανση των λιμνών και ποταμών που προκαλείται από απόβλητα διυλιστηρίων.

Άλλη πηγή ΠΑΥ στα φυσικά νερά είναι τα υγρά απόβλητα διαφόρων βιομηχανιών (π.χ. βιομηχανίες διαλυτικών, λαμπρυντικών, χρωμάτων, αντισκωρικών, εντομοκτόνων, κ.α.). Οι βιομηχανίες αυτές χρησιμοποιούν κυρίως τις απλούστερες ενώσεις, όπως το ναφθαλίνη, το ακεναφθένιο, το φλουαρένιο και το φαινανθρένιο. Τέλος ένα μικρό ποσοστό της επιβάρυνσης των φυσικών νερών με ΠΑΥ αποδίδεται στην ατμοσφαιρική ρύπανση.

Οι ΠΑΥ έχουν μεγάλο μοριακό βάρος και μικρή πολικότητα, με αποτέλεσμα να είναι ελάχιστα διαλυτοί στο νερό παρουσία όμως ιονικών απορρυπαντικών μπορεί να αυξήσει την διαλυτότητα τους μέχρι 10^4 φορές.

Ένα μεγάλο ποσοστό των ΠΑΥ που καταλήγουν στα νερά, προσροφάτε στα αιωρούμενα σωματίδια και αποτίθεται στα ιζήματα του πυθμένα. Η ικανότητα φύσης των ΠΑΥ χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση τους από τα διάφορα απόβλητα.

Οι χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ απομακρύνονται από τις υδάτινες μάζες με εξάτμιση και μικροβιακή οξείδωση, ενώ οι υψηλού μοριακού βάρους κυρίως με φωτοξείδωση. Η φωτοξείδωση από το οξυγόνο είναι η κυριότερη διεργασία που οδηγεί στην διάσπαση των ΠΑΥ και άλλων οργανικών ενώσεων στα νερά. Οι ημιπερίοδοι ζώνης των διαφόρων ΠΑΥ ποικίλουν από μερικά λεπτά μέχρι λίγες ώρες και τα προϊόντα οξείδωσης είναι κυρίως κίονες.

Οι ΠΑΥ που είναι προσροφημένοι σε σωματίδια υπόκεινται ευκολότερα σε φωτοξείδωση απ'ότι οι εν διαλύσει και τελικά παράγονται κανόνες οι οποίοι είναι καρκινογόνοι. Η φωτοαποικοδόμηση εξαρτάται από την συγκέντρωση του οξυγόνου, την θερμοκρασία και την έκθεση της υδάτινης μάζας στην ηλιακή ακτινοβολία. Η ταχύτητα φωτοαποικοδόμησης ελαττώνεται με το βάθος επειδή: α) ελαττώνεται η ένταση του φωτός λόγω σκεδασμού από το νερό και τα αιωρούμενα στερεά και β) ελαττώνεται η θερμοκρασία και το διαλυμένο οξυγόνο.

Έτσι η φωτοοξειδωση των ΠΑΥ στα ιζήματα είναι αμελητέα. (Αποστόλη Λ. κ.α., 2009).

Έδαφος: φυσική πτώση των αιρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας και οι βροχές έχουν σαν αποτέλεσμα την παρουσία μικρών ποσοτήτων ΠΑΥ στο έδαφος. Μεγαλύτερες σχετικά συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε περιοχές με αυξημένη βιομηχανική δραστηριότητα και μεγάλη πυκνότητα πληθυσμού. (Αποστόλη Λ. κ.α., 2009)

Οργανισμοί: πολλοί ΠΑΥ έχουν ανιχνευθεί σε υδρόβια φυτά οστρακοειδή και διάφορα είδη ψαριών. Προσδιορισμένες συγκεντρώσεις ΠΑΥ διαπιστώθηκαν και σε οστρακοειδή απομακρυσμένων περιοχών του κόσμου, γεγονός που αποδόθηκε σε ανά τον κόσμο διασπορά των πετρελαιοειδών και των προϊόντων καύσης.

Οι ΠΑΥ ακόμα και σε μικρές ποσότητες και σε σχέση πάντα με την τοξικότητα τους μπορούν να προκαλέσουν σε όλους τους υδρόβιους οργανισμούς

- Σε αυτούς που ζουν κοντά στην επιφάνεια της λίμνης, όπως π.χ φυτοπλαγκτόν και ζωικούς οργανισμούς, αυγά και προνύμφες ψαριών
- Στο βένθος (οργανισμοί κοντά στο βυθό ή θαμμένοι στο ίζημα), μέσω αύξηση της ευαισθησίας σε ασθένειες, βλάβες στην λειτουργία της κυτταρικής μεμβράνης κλπ. (Γιδαράκος, Ε. 2011).

Οι ΠΑΥ και τα υποκατεστημένα παράγωγα τους είναι λιποδιαλυτοί και για αυτό συγκεντρώνονται στους λιπώδους ιστούς, στο γάλα κυρίως όμως στο ήπαρ. (Αποστόλη Λ. κ.α., 2009).

1.3.4 ΠΑΥ σε ιζήματα

Στα ιζήματα απατούνται πολύπλοκα μίγματα ΠΑΥ, τα οποία αποτελούνται τόσο από τους μητρικούς (μη υποκατεστημένους) ΠΑΥ, όσο και από αλκυλιωμένα παράγωγά τους. Η σχετική μάλιστα κατανομή τους μπορεί να δώσει πληροφορίες για την προέλευση τους (Hites et al.1980, Lake et al., 1979).

Γενικά, οι συγκεντρώσεις ΠΑΥ στα ιζήματα μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερες από ότι στον περιβάλλοντα υδάτινο χώρο. Αυτό οφείλεται, κυρίως, στο ότι είναι υδρόφοβες ενώσεις και έτσι ευνοείται η ρόφησή τους στα αιωρούμενα σωματίδια (Bedding et al 1982, Wild and Jones 1995)

Η κυριότερη πηγή ΠΑΥ στα ιζήματα είναι η απευθείας απόθεση στο υδάτινο περιβάλλον ή η μεταφορά σ' αυτό, μέσω εκπλυμάτων του εδάφους, σωματιδίων στα οποία είναι ροφημένοι ΠΑΥ, που προέρχονται από διαδικασίες καύσης (Tolosa et al., 1996). Άλλη πηγή αποτελεί η απόθεση πετρελαίου, μέσω κηλίδων ή γενικά διαρροών. Σ' αυτήν την περίπτωση στα ιζήματα επικρατούν, κυρίως, αλκυλιωμένα παράγωγα των ΠΑΥ (Tolosa et al., 1996).

Η σύνθεση ΠΑΥ από άλγη, υδρόβια φυτά ή βακτήρια, που έχει προταθεί ως πηγή ΠΑΥ στα ιζήματα, αμφισβητείται από πολλούς ερευνητές (Laflamme and

Hites, 1978) ενώ πιο πιθανός θεωρείται ο επί τόπου σχηματισμός ΠΑΥ κατά την χημική αρωματοποίηση φυσικά υπαρχόντων κυκλικών ενώσεων (Laflamme and Hites, 1978). Έτσι αλκυλιωμένα παράγωγα του φαινανθρενίου, που απατώνται στα ιζήματα, πιστεύεται ότι προέρχεται από αφυδρογόνωση στεροειδών στα ιζήματα, από πρόδρομες ενώσεις, των οποίων η ταυτότητα δεν έχει διευκρινιστεί, με την βοήθεια ίσως κάποιων μικροοργανισμών (Wakeham et al., 1980b).

Αρκετοί ΠΑΥ βρίσκονται και σε ορυκτά. Ένας πιθανός τρόπος σχηματισμού ΠΑΥ στα ορυκτά είναι η, σε πρώτη φάση, πυρόλυση οργανικής ύλης, σε μεγάλο βαθμό και σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από τις θερμοκρασίες σχηματισμού πετρελαίου. Η δεύτερη φάση περιλαμβάνει την υδροθερμική μεταφορά. Τα αποθέματα, που σχηματίζονται κατά την μεταφορά, έχουν διαφορετική καθαρότητα, μέσο μοριακό βάρος και εύρος μοριακών βαρών (Βύρας, 1989).

Γενικά πάντως πιστεύεται ότι, κοντά σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, οι ανθρωπογενείς πηγές και κυρίως οι καύσεις είναι εκείνες που ευθύνονται για την επιβάρυνση των ιζημάτων με ΠΑΥ, ενώ στις πιο απομακρυσμένες περιοχές, η επιβάρυνση αυτή αποδίδεται κυρίως σε φυσικές πηγές (Laflamme and Hites, 1978).

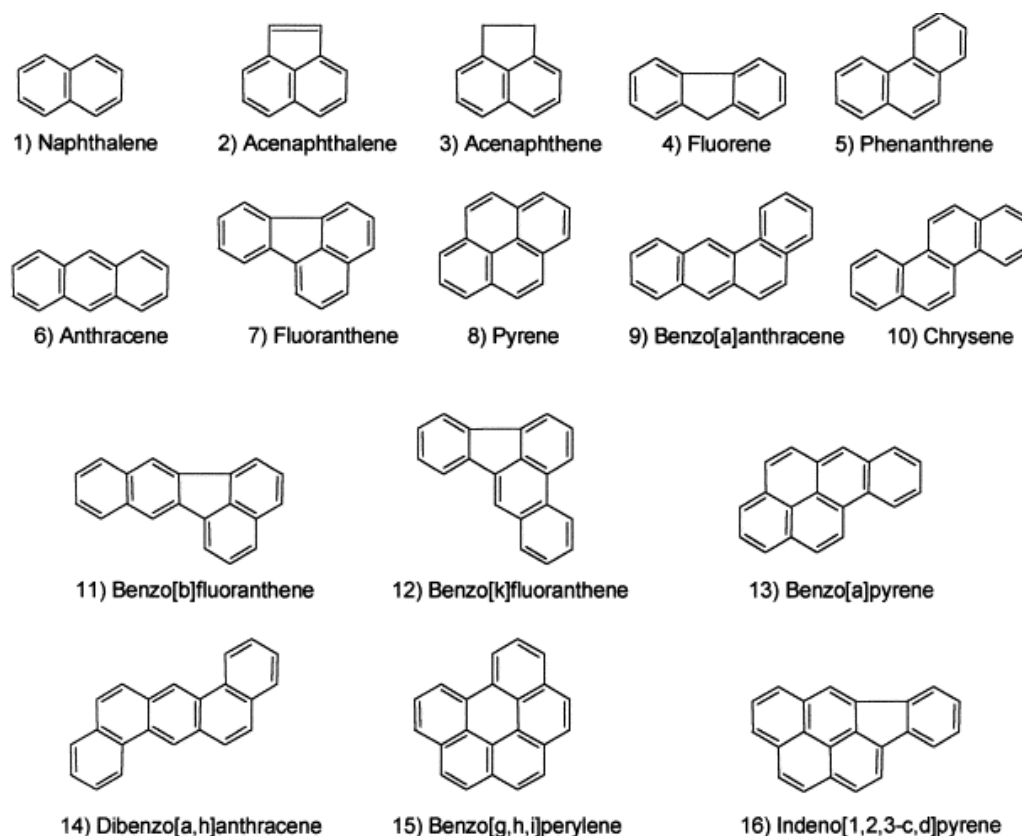
1.3.5 Τοξικότητα- Καρκινογένεση των ΠΑΥ

Οι κίνδυνοι για την υγεία, από την έκθεση των ανθρώπων σε προϊόντα καύσης κατά την εργασία τους επισημάνθηκαν για πρώτη φορά πριν περίπου δύο αιώνες, ενώ οι πρώτες επιστημονικές αποδείξεις, που αφορούν την συσχέτιση της εμφάνισης καρκίνου με την έκθεση σε προϊόντα άνθρακα και πετρέλαιο, τοποθετούνται χρονικά στις αρχές του αιώνα μας. Μελέτες σχετικές με την χημική σύσταση των προϊόντων καύσης, άρχισαν να πραγματοποιούνται μόλις πριν από μερικές δεκαετίες, ενώ ήδη από την εποχή αυτή είχαν απομονωθεί αρκετοί ΠΑΥ και είχε προσδιοριστεί η δομή τους. Μεταγενέστερα, βιολογικές δοκιμές ενώσεων, που απομονώθηκαν ή συντέθηκαν χημικά, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι αρκετοί ΠΑΥ είναι τοξικοί. Για το λόγο αυτό, το επιστημονικό ενδιαφέρον γι' αυτές τις ενώσεις αυξήθηκε ραγδαία. (Lee et al. 1981)

Η έκθεση πειραματόζων σε ΠΑΥ συνδέεται με την εμφάνιση τοξικών δράσεων στο αναπαραγωγικό σύστημα, στο καρδιαγγειακό σύστημα, στο συκώτι, στο μυελό των οστών, με αναστολή της δράσης του ανοσοποιητικού συστήματος, αλλά κυρίως με πρόκληση καρκίνου (Collins et al. 1998, Yu 2001). Οι άνθρωποι εκτίθενται στους ΠΑΥ μέσω της τροφής, της επιδερμίδας και της εισπνοής. Πολλές εκτιμήσεις της επικινδυνότητας για πρόκληση καρκίνου έχουν γίνει με βάση δεδομένα από πειραματόζωα και χορήγησης μέσω διαφόρων οδών. Για τους περισσότερους ΠΑΥ συνδέεται στενά με την οδό χορήγησης (Pufulete et al. 2004).

Υπάρχουν πολλά προβλήματα που περιπλέκουν την εκτίμηση της επικινδυνότητας για πρόκληση καρκίνου (carcinogenic risk assessment) από μίγματα ΠΑΥ. Παρόλο που ο κίνδυνος πρόκλησης καρκίνου στους ανθρώπους για διάφορα μίγματα ΠΑΥ έχει εκτιμηθεί από επιδημιολογικές μελέτες, δεν είναι γνωστό σε ποιο βαθμό συνεισφέρει κάθε μεμονωμένος ΠΑΥ στο μίγμα. Καθώς δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για την εκτίμηση της καρκινογόνου δραστηριότητας (potency) των διαφόρων ΠΑΥ στους ανθρώπους πρέπει να χρησιμοποιηθούν δεδομένα από μελέτες σε πειραματόζωα και τα αποτελέσματα να αναχθούν στις χαμηλές δόσεις στις οποίες εκτίθενται οι άνθρωποι (Pufulete et al.2004).

Το 1964 ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization WHO) εξέδωσε ένα κατάλογο με τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των πιο βασικών καρκινογόνων ενώσεων που περιέχονται στο πόσιμο νερό. Ανάμεσα τους βαρύτητα δόθηκε στους ΠΑΥ, 6 από τους οποίους χαρακτηρίστηκαν ως ιδιαίτερα επικίνδυνοι. Αργότερα η EPA (U.S. Enviromental Protection Agency) χαρακτήρισε κάποιες ενώσεις με βάση την τοξικότητα τους, αλλά και την συχνότητα εμφάνισης τους στο περιβάλλον ως ρύπους άμεση προτεραιότητας. Ανάμεσα σε αυτές τις ενώσεις βρίσκονται και οι 16 ΠΑΥ οι οποίοι απεικονίζονται στην εικόνα 1.



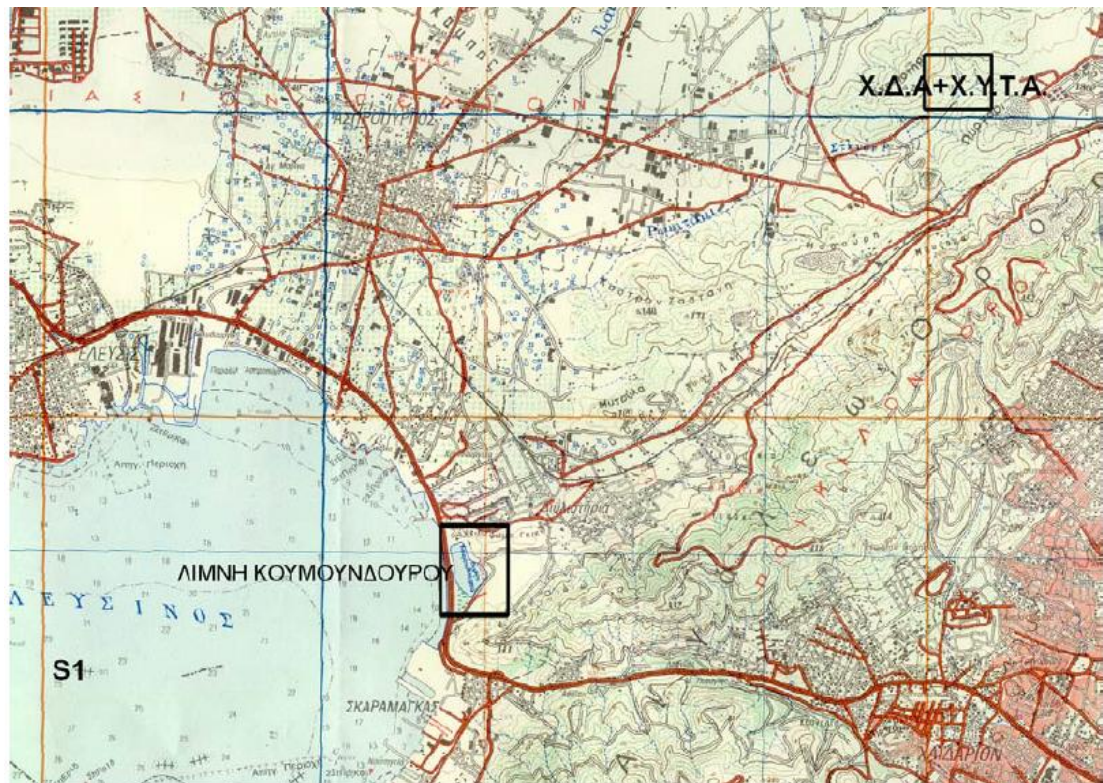
Εικόνα 1:Οι 16 προτεινόμενοι ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας από την EPA ΠΑΥ.

Το κυριότερο ενδιαφέρον της τοξικολογικής έρευνας σχετικά με τους ΠΑΥ αποτελεί η γονιδιακή τοξικότητα και η καρκινογένεση. Σε μελέτες, διάφοροι ΠΑΥ έχουν αποδειχτεί ικανοί να επιδράσουν στο DNA και να προκαλέσουν μεταλλάξεις οι οποίες σε διάφορες περιπτώσεις είναι ικανές να οδηγήσουν σε εμφάνιση διαφόρων μορφών καρκίνου. Εντούτοις, οι μη υποκατεστημένοι ΠΑΥ δεν είναι η αρχική ένωση που αντιδρά με το DNA. Οι ΠΑΥ απαιτούν μεταβολική ενεργοποίηση και μετατροπή για να εμφανίσουν τις γενοτοξικές και καρκινογόνες ιδιότητες τους (Pickering R.W., 1999), γεγονός το οποίο λαμβάνει χώρα καθώς οι ΠΑΥ μεταβολίζονται στους ανώτερους οργανισμούς. Επίσης πρέπει να σημειωθεί πως οι ΠΑΥ δεν συσσωρεύονται με τον ίδιο τρόπο με μερικές άλλες λιπόφιλες οργανικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια. Αντιθέτως μετατρέπονται σε περισσότερο υδατοδιαλυτές ενώσεις, γεγονός που διευκολύνει την απέκκριση τους από τον οργανισμό. Δυστυχώς, η διαδικασία αυτή μπορεί να οδηγήσει στο σχεδιασμό δραστικών ενδιάμεσων, ικανών να αντιδράσουν με το DNA προς το σχηματισμό ενώσεων προσθήκης, εμποδίζοντας την φυσιολογική λειτουργία του εμπλεκόμενου γονιδίου. Η βλάβη του DNA μπορεί να διορθωθεί, αλλά αν η διόρθωση αποτύχει θα οδηγήσει σε μια μετάλλαξη, μια ανεπανόρθωτη δηλαδή γενετική βλάβη. Οι μεταλλάξεις αυτές έχουν επιπτώσεις σε πολλές διαφορετικές λειτουργίες ενός κυττάρου, αλλά προπάντων είναι πιθανόν να οδηγήσουν στην εμφάνιση καρκίνου (IARC, 1983).

1.4 Λίμνη Κουμουνδούρου

1.4.1 Εισαγωγή

Η λίμνη Κουμουνδούρου αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα μικροπεριβάλλοντα του κόλπου της Ελευσίνας, με ακραία φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Βρίσκεται κοντά στην Ιερά Οδό, μεταξύ του Σκαρμαγκά και των διυλιστηρίων πετρελαίου στο 15^ο χιλιόμετρο της εθνικής οδού Αθηνών-Κορίνθου. Συνδέεται με τον κόλπο της Ελευσίνας μέσω ενός στενού και αβαθούς διαύλου. Η θέση της λίμνης Κουμουνδούρου σε σχέση με την περιοχή που βρισκόταν ο παλιός Χ.Δ.Α και ο Χ.Υ.Τ.Α φαίνεται στην εικόνα 1. Η λίμνη τροφοδοτείται σχεδόν αποκλειστικά με τα νερά των υπολιμνίων αναβλύσεων, καθώς και με τα νερά της βροχής που δέχεται είτε απευθείας στην επιφάνεια της είτε μέσω των κάθε είδους απορροών από την υδρολογική λεκάνη. Η ανανέωση των νερών της λίμνης μέσω υπόγειων πηγών καθιστά το οικοσύστημα ευαίσθητο σε οποιαδήποτε μεταβολή της ποιότητας των υπόγειων νερών.



Εικόνα 2: Περιοχή μελέτης.

1.4.2 Ιστορική αξία και παρεμβάσεις.

Η λίμνη Κουμουνδούρου έχει μεγάλη ιστορική αξία καθώς οι αρχαίοι Αθηναίοι έκαναν μπάνιο σ' αυτήν καθώς πήγαιναν να παρακολουθήσουν τα «Ελευσίνια Μυστήρια». Επίσης, στο λόφο βόρεια της λίμνης υπήρξε ο πρώτος φάρος στην Ελλάδα και ο λόφος από τους Αθηναίους θεωρούνταν ιερός (Κουτσομήτρος κ.α., 2001).

Σήμερα, οι εγκαταστάσεις των διυλιστηρίων των ΕΛΠΕ, οι δεξαμενές πετρελαίου της «ΕΛΙΝΟΙΛ» και οι αποθήκες καυσίμων του παρακείμενου στρατοπέδου έχουν δημιουργήσει δυσμενείς συνθήκες για το περιβάλλον της λίμνης. Η λίμνη έχει υφάλμυρο νερό με αναλογία γλυκού αλμυρού 60-40 τοις εκατό αντίστοιχα. Διαρροές και υπερχειλίσσεις από τα διυλιστήρια και τις δεξαμενές καυσίμων είχαν ρυπάνει τη λίμνη σε τέτοιο βαθμό ώστε να μην παρατηρείται ζωή στο περιβάλλον της κατά το πρόσφατο παρελθόν (Κουτσομήτρος κ.α., 2001).

Μετά την πρόσφατη σχετικά παρέμβαση του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθήνας το επίπεδο της λίμνης ανυψώθηκε κατά 20cm και η επιπλέον πίεση λειτούργησε ως φράκτης εμποδίζοντας μεγάλες ποσότητες ρυπαντικών ουσιών να εισέλθουν στη λίμνη δια μέσου των υπολιμνίων πηγών της που βρίσκονται στο βορειανατολικό άκρο της. (Κουτσομήτρος κ.α., 2001).

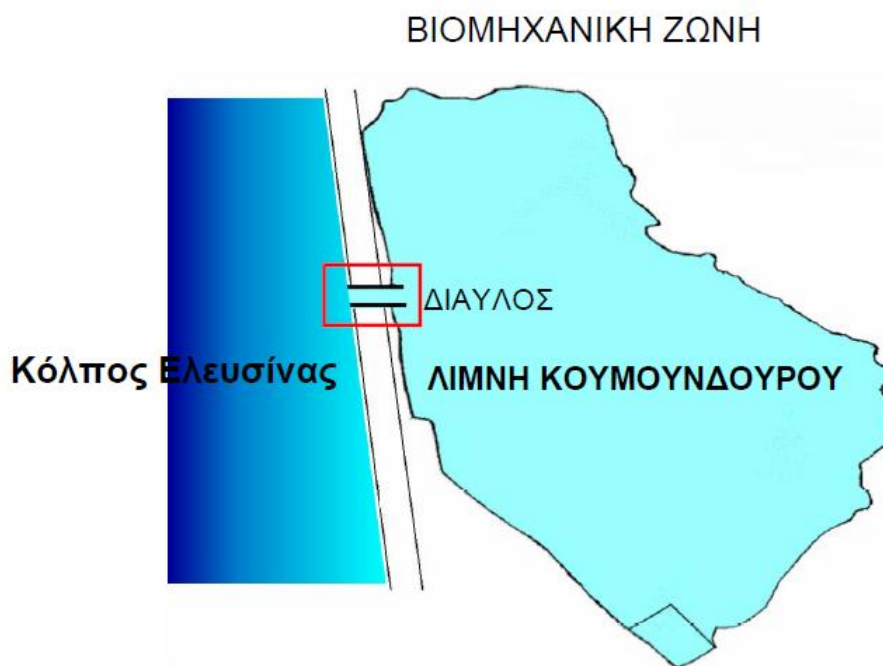
Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της λίμνης είναι η σταθερή εκφόρτιση γλυκού νερού στην βόρεια πλευρά, η οποία συγκρατεί τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου

σταθερά αφού ανανεώνει τα αποθέματα και δημιουργεί ρεύματα νερού και τοπικές αναδεύσεις βελτιώνοντας κάπως την ποιότητα του νερού.

1.4.3 Η λίμνη Κουμουνδούρου.

Η λίμνη Κουμουνδούρου βρίσκεται στην βόρεια πλευρά του Κόπου της Ελευσίνας. Η εθνική οδός Αθηνών – Κορίνθου χωρίζει τη θάλασσα από την ακτογραμμή της λίμνης. Η επιφάνεια της λίμνης βρίσκεται 1m από την επιφάνεια της θάλασσας. Η λίμνη έχει έκταση 143,000m², μήκος ακτογραμμής περίπου 1300 m και μέγιστο μήκος και πλάτος 600 και 400m αντίστοιχα. Η λίμνη είναι ρηχή και υπό κανονικές συνθήκες δεν υπερβαίνει το βάθος των 1-1,5m. Παρόλα αυτά στην περιοχή των υπόγειων πηγών, το βάθος φθάνει τα 2,5 m (Κονίδης και Παρπουρά, 1997).

Θαλάσσιο νερό από τον κόλπο της Ελευσίνας και γλυκό νερό από υπόγειες πηγές αναμειγνύονται, παράγοντας ένα μερομικτικό, υφάλμυρο περιβάλλον λίμνη είναι πλούσια σε πλαγκτόν και βενθικούς οργανισμούς και κατοικείται από μεγάλο αριθμό από τα είδη *Mugil spp.* *Anguilla Anguilla*. (Κονίδης και Παρπουρά, 1997).



Εικόνα 3: Σύνδεση της Λίμνης Κουμουνδούρου με τον κόλπο της Ελευσίνας και ανάμιξη των νερών με το θαλασσινό νερό.

Παλαιότερες έρευνες ήθελαν την λίμνη Κουμουνδούρου να δέχεται ρύπανση από διάφορες πηγές . Πιο συγκεκριμένα , ένα στρατόπεδο ένα στρατόπεδο το οποίο χρησιμεύει ως σταθμός ανεφοδιασμού καυσίμων βρίσκεται στην βόρεια πλευρά της λίμνης. Επιπροσθέτως, τα δημόσια διυλιστήρια Ασπροπύργου βρίσκονται στην βορειοδυτική πλευρά της λίμνης σε απόσταση περίπου 1000μ. Τέλος, μια μικρή βιομηχανία κοπής μαρμάρων βρίσκεται στην νοτιοδυτική πλευρά της λίμνης.

Από μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 2008 προέκυψε ότι παρατηρείται συσσώρευση βαρέων μετάλλων στη λίμνη Κουμουνδούρου, ως αποτέλεσμα εισροών υπόγειων πηγών στην βορειοανατολική πλευρά αυτής, οι οποίες περιέχουν τόσο οργανικές (πετρελαϊκής προέλευσης), όσο και ανόργανες (βαρέα μέταλλα) ουσίες από την ευρύτερη βιομηχανική λεκάνη απορροής. Γειτνιάζουσες πιθανές πηγές ρύπανσης της λίμνης Κουμουνδούρου με βαρέα μέταλλα αποτελούν η Εθνική Οδός (κυκλοφορία οχημάτων), οι επιφανειακές απορροές, χώροι εναπόθεσης αστικών απορριμμάτων, κα. (Γιδαράκος κ.α., 2010).

Ωστόσο μελέτες που διεξήχθησαν αργότερα αποδεικνύουν ότι η γενική ποιότητα της λίμνης Κουμουνδούρου φαίνεται να είναι σημαντικά βελτιωμένη σε σχέση με την κατάσταση το 2000 – 2003. Οπτική παρατήρηση, που πραγματοποιήθηκε τον Νοέμβριο 2009, δείχνει ότι φυτά, ψάρια και πουλιά βρίσκουν αρκετά καλές συνθήκες ζωής στην λίμνη Κουμουνδούρου. Πολλά μακρόφυτα αναπτύσσονται στα νερά της λίμνης, ενώ ατμοί πετρελαϊκής προέλευσης μπορούν να ανιχνευτούν. Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες στο ίζημα της λίμνης προσδιορίστηκαν μόνο σε σημεία παλαιότερων διαρροών (Γιδαράκος κ.α., 2010).

Πριν από το 2000 είχαν γίνει αναφορές σε διάφορες βιβλιογραφικές πηγές για έντονα δείγματα ρύπανσης. Σε έρευνα που διεξήχθη το 2010 από το πολυτεχνείο Κρήτης διεξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα α) η κορυφή ενός ιζήματος καλύπτεται από ένα πλούσιο σε νερό αιώρημα ενώ β) η ποιότητα του ιζήματος αλλά και του νερού υποδεικνύουν ρύπανση σε συγκεκριμένα σημεία και όχι στον συνολικό όγκο της λίμνης. (Γιδαράκος κ.α., 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.

2.1 Χημικά χαρακτηριστικά – Δειγματοληψία.

2.1.1. Δειγματοληψία- Διατήρηση δειγμάτων.

Τα δείγματα μας επιλέχθηκαν από τέσσερις περιοχές της λίμνης προκειμένου να καλύψουμε όλη την έκταση της και να ελαχιστοποιήσουμε τις πιθανότητες παραποίησης των αποτελεσμάτων. Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιήσαμε ήταν τύπου Van Veen ο οποίος φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 4: Δειγματολήπτης Van Veen.

Μετά την συλλογή τα δείγματα εισήχθησαν σε πλαστικούς φορείς και κρατήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία -4°C ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε πιθανή αλλοίωση τους.



Εικόνα 5: Σημεία δειγματοληψίας στο χάρτη.

Η εικόνα μας δείχνει τα σημεία από όπου πάρθηκαν τα ιζήματα. Επιλέχθηκαν έτσι ώστε να καλυφθούν όσο δύναται την περιφέρεια της λίμνης αλλά και τα σημεία εκείνα όπου υπάρχουν πηγές ρύπανσης. Τα σημεία K1 και K3 είναι στην μεριά όπου υπάρχει στρατόπεδο και απορρίπτει απόβλητα στην λίμνη Κουμουνδούρου. Στα σημεία K2 και K4 υπάρχει φράγμα το οποίο και έχει εγκατασταθεί ώστε να μειώσει την έκταση της μόλυνσης στην λίμνη. Αριστερά όπως φαίνεται και στην εικόνα κατά μήκος της λίμνης βρίσκεται η Εθνική οδός που χωρίζει την λίμνη Κουμουνδούρου με τον κόλπο της Ελευσίνας.

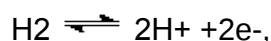
2.1.2 pH- Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)

Ο προσδιορισμός του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φορητού pH-meter τύπου Crison pH 25. Πριν από κάθε ανάλυση πραγματοποιούνταν βαθμονόμηση του συγκεκριμένου οργάνου.



Εικόνα 6:Πεχάμετρο τύπου Crison

Ο υπολογισμός του pH έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο D4972 της American Society for Testing and Materials (ASTM), κατά την οποία 10 gr ξηρού δείγματος εδάφους αναμιγνύονται με 25 mL νερού και αναδεύονται για περίπου μισή ώρα. Μετά την καθίζηση του δείγματος, μετράται το redox στο διάλυμα. Κανονικό ή πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος (ημιστοιχείου), που συμβολίζεται με E^0 , είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δυναμικού οξειδοαναγωγής του συστήματος και του δυναμικού οξειδοαναγωγής της ισορροπίας :



που θεωρείται συμβατικά μηδέν, σε αυστηρά καθορισμένες συνθήκες. Οι συνθήκες αυτές είναι:

- Οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων σωμάτων είναι 1M
- Πίεση κάθε αερίου 1 atm
- Και θερμοκρασία 250°C

Το κανονικό ή πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής ουσιαστικά δηλώνει την δυνατότητα προσέλκυσης ηλεκτρονίων και άρα την δυνατότητα επιτέλεσης μιας αναγωγικής αντίδρασης. Όσο πιο μικρό είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής (όπως στην περίπτωση των δικών μας μετρήσεων που έχουν αρνητικές τιμές) τόσο πιο ισχυρό είναι το αναγωγικό σώμα και άρα τόσο πιο έντονα οξειδώνεται. Αντίστοιχη είναι και η περίπτωση της μεγάλης τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής όσο πιο μεγάλη είναι τόσο πιο ισχυρό το οξειδωτικό σώμα. (www. Users.sch.gr)

2.1.3 Υγρασία

Οι μετρήσεις της υγρασίας πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο D2974 της ASTM. Για τον υπολογισμό της υγρασίας το δείγμα υπέστη ξήρανση στους 105 °C για μια ημέρα. Η περιεχόμενη υγρασία ορίζεται ως το ποσοστό του υγρού που εξατμίζεται προς τη μάζα του ξηρού δείγματος. Δηλαδή:

$$\text{Υγρασία \%} = \left[\frac{(W - B)}{W} \right] \times 100$$

Όπου W : μικτό βάρος δείγματος
B : ξηρό βάρος δείγματος

Στη συνέχεια το ξηρό δείγμα τοποθετήθηκε σε κλίβανο στους 550 °C για τον υπολογισμό του οργανικού περιεχόμενου

2.1.4 Οργανικό περιεχόμενο

Η μέτρηση του οργανικού περιεχομένου γίνεται όπως και στην υγρασία με τη μέθοδο D2974 της ASTM. Συγκεκριμένη ποσότητα ξηρού δείγματος τοποθετείται σε φούρνο στους 400 °C για μια ημέρα. Το οργανικό περιεχόμενο ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του οργανικού περιεχόμενου προς τη μάζα του αρχικού ξηρού δείγματος, εκφρασμένο σε ποσοστό. Δηλαδή τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα εξής:

Προσδιορισμός μάζας ξηρού δείγματος

$$M_D = M_{PDS} - M_P$$

Όπου, MD : μάζα ξηρού δείγματος
MPDS : μάζα δοχείου μαζί με δείγμα

MP : μάζα δοχείου

Προσδιορισμός μάζας δείγματος μετά την καύση

$$M_A = M_{PA} - M_P$$

Όπου, MA : μάζα δείγματος μετά την καύση

Προσδιορισμός μάζας οργανικού υλικού

$$M_O = M_D - M_A$$

Όπου, MO : μάζα οργανικού υλικού

Προσδιορισμός οργανικού περιεχομένου

$$OM = \frac{M_O}{M_D} \times 100$$

2.1.5 Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος του εδάφους είναι ο λόγος του βάρους ορισμένου όγκου κόκκων προς το βάρος ίσου όγκου απιονισμένου νερού θερμοκρασίας 20 °C. Η μέτρηση του ειδικού βάρους πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο D854-92 της ASTM, με τη χρήση λήκυθου.



Εικόνα 7:Λήκυθος.

Πειραματική διαδικασία:

Αρχικά ζυγίζεται η λήκυθος με το θερμόμετρο τοποθετημένο και καταγράφεται η τιμή του βάρους της.

Στη συνέχεια τοποθετείται απιονισμένο νερό μέσα στη λήκυθο μέχρι να υπερχειλίσει και ζυγίζεται και πάλι το βάρος της. Έπειτα προστίθεται στην λήκυθο μικρή ποσότητα ξηραμένου και λειοτριβιμένου εδάφους- της τάξης του 1 gr- και ζυγίζεται για ακόμα μια φορά η λήκυθος μαζί με το δείγμα και το νερό.

Από τη διαφορά βάρους της μικτής ποσότητας (ληκύθου + νερού)-(ληκύθου) υπολογίζεται η μάζα του νερού. Δεδομένου ότι η πυκνότητα του νερού είναι 1 kg/m^3 ο όγκος του νερού είναι ίσος με τη μάζα και άρα υπολογίζεται ο όγκος του νερού.

Αλλά ο όγκος του νερού δίνεται και από τη διαφορά μικτού βάρους (λήκυθος+ νερό +έδαφος)- (βάρος ληκύθου)- (ποσότητα ξηρού εδάφους)

Επομένως ο όγκος του στερεού θα είναι :

$$V_{\sigma\tau.} = V_{\nu\epsilon\rho.} - V_{\sigma\tau.-\nu\epsilon\rho}$$

Και το ειδικό βάρος θα είναι: $\varepsilon = \frac{1}{V_{\sigma\tau.}}$

2.1.6 Προσδιορισμός κατιονεναλλακτικής ικανότητας (CEC)

Ως ανταλλάξιμα κατίοντα χαρακτηρίζονται όλα εκείνα που δύνανται να ανταλλάσσονται μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης ενός συστήματος. Ο προσδιορισμός της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων ή κατιονεναλλακτικής ικανότητας έγινε σύμφωνα με την μέθοδο EPA 9080 με κορεσμό του εδαφικού δείγματος με διάλυμα οξικού αμμωνίου 1 N, που στοχεύει στην αντικατάσταση των κατιόντων του εδάφους από ιόντα αμμωνίου(NH_4^{4+})

Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν:

- Οξικό νατριο(NaOAc) 1N: για την δημιουργία του οξικού αμμωνίου διαλύθηκαν 136 gr $\text{NaC}_2\text{H}_2\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ογκομετρική φιάλη 1000ml η οποία και συμπληρώθηκε με νερό. Το pH σε αυτήν την διαδικασία πρέπει να είναι ρυθμισμένο στο 8,2. Για αυτό το λόγο σε περιπτώσεις που χρειάστηκε χρησιμοποιήθηκαν

μερικές σταγόνες καυστικού νατρίου (NaOH) και οξικού οξέος για σταθεροποίηση του pH.

- Οξικό αμμώνιο (NH_4OAc), 1 N: για την δημιουργία οξικού αμμωνίου διαλύθηκαν 114 ml πυκνό οξικό οξύ σε ογκομετρική φιάλη 2000ml. Εν συνεχεία προστίθενται 138 ml υδροξείδιο του αμμωνίου και συμπληρώνεται με νερό μέχρι περίπου τα 1980 ml. Το pH του διαλύματος πρέπει να είναι σχεδόν ουδέτερο (7) οπότε και χρησιμοποιούμε αν χρειαστεί περισσότερο NH_4OH . Το διάλυμα αραιώνεται μέχρι τα 2000 ml.
- Ισοπροπυλική αλκοόλη 99%

Πειραματική διαδικασία:

Παρακάτω δίνονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τον προσδιορισμό της κατιοεναλλακτικής ικανότητας αναλυτικά.

1. Ζυγίστηκαν 4 gr λειοτριβημένου δείγματος και μεταγγίστηκαν σε ένα πειραματικό σωλήνα φυγοκέντρωσης των 50ml
2. Προστέθηκαν 33 ml από το διάλυμα οξικού αμμωνίου και ο σωλήνας τοποθετείται για ανάδευση για 5 λεπτά . ακολουθεί φυγοκέντρωση για περίπου δεκα λεπτά (θέλουμε το υπερκείμενο υγρό να είναι καθαρό).
3. Το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται ενώ το παραπάνω βήμα επαναλαμβάνεται άλλες τρεις φορές.
4. Έπειτα προσθέτουμε 33 ml ισοπροπυλικής αλκοόλης και το δείγμα τοποθετείται σε μηχανικό αναδευτήρα για ακόμα 5 λεπτά και στην συνέχεια υπόκεινται σε φυγοκέντρωση μέχρι το υπερκείμενο υγρό να είναι διαυγές.
5. Το διήθημα απομακρύνεται και το παραπάνω βήμα επαναλαμβάνεται για δύο ακόμη φορές.
6. Στην συνέχεια προστίθενται 33 ml διαλύματος NH_4OAc , τοποθετούμε τον σωλήνα για ανάδευση στον μηχανικό αναδευτήρα για 5 λεπτά και επέρχεται φυγοκέντρωση μέχρι το υπερκείμενο υγρό να είναι διαυγές. Το υγρό συλλέγεται σε φιάλη των 100 ml.
7. Επαναλαμβάνουμε το προηγούμενο βήμα για ακόμη δύο φορές.
8. Το έκπλυμα που έχει συλλεχτεί από τα βήματα 5 και 7 αραιώνεται μέχρι τα 100ml με διάλυμα οξικού αμμωνίου και προσδιορίζεται η συγκέντρωση του νατρίου με ατομική απορρόφηση.

Οι μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης έγινε σε μηχανήμα της εταιρίας Varian.



Εικόνα 8:Συσκευή ατομικής απορρόφησης.

Αρχή λειτουργίας οργάνου ατομικής απορρόφησης.

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος (γραμμική), από ελεύθερα ουδέτερα άτομα μετάλλων που βρίσκονται στην αέρια κατάσταση. Διάλυμα του μεταλλοϊόντος ψεκάζεται σε φλόγα ακετυλενίου, οπότε ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη, τήξη του στερεού άλατος, εξαέρωση του και διάσπαση σε άτομα. Η θερμοκρασία της φλόγας δεν παρέχει αρκετή ενέργεια και για να διεγερθούν. Η διεγερση τους μπορεί να γίνει με απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας υπακούει στο νόμο του Beer, που στην περίπτωση των απορροφούντων ατόμων γράφεται με τη μορφή:

$$A = \log(P_0/P) = 0,434kvb$$

Ο συντελεστής απορρόφησης (kv) εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και από τις πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία φλόγας, διαλύτης, ταχύτητα ψεκασμού κλπ).

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα δίνεται από τον τύπο:

$$CEC=(A \times V)/W$$

όπου:

CEC= ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/100g

A= ισχύς του θειικού οξέος, σε N

V= όγκος του θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση, σε ml

W= βάρος ξηρού δείγματος, σε g

2.1.7 Σημείο μηδενικού φορτίου(zero point of charge)

Μια σημαντική παράμετρος των σωματιδίων που εμφανίζουν μεταβαλλόμενο φορτίο, αποτελεί το σημείο μηδενικού φορτίου. Ως σημείο μηδενικού φορτίου ορίζεται η τιμή του pH του αιωρήματος, στην οποία μία ή περισσότερες συνιστώσες του επιφανειακού φορτίου μηδενίζονται. Σε τιμές pH μικρότερες από pH_{pzc} η επιφάνεια των σωματιδίων εμφανίζει περίσσεια θετικού φορτίου ενώ σε τιμές μεγαλύτερες η επιφάνεια εμφανίζει περίσσεια αρνητικού φορτίου. (Sparks, 1995).

Το σημείο μηδενικού φορτίου προκύπτει πειραματικά από το σημείο τομής των καμπυλών του φορτίου σε διαλύματα διαφορετικής ιοντικής ισχύος του ίδιου ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση των ιζημάτων, αυτό το σημείο τομής που προύπτει πειραματικά αντιστοιχεί στην τιμή του pH στην οποία το φορτίο της επιφάνειας δεν επηρεάζεται από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. (Bolan et al., 1999)

Η μέθοδος που επελέχθη για το σημείο του μηδενικού φορτίου είναι μία drift μέθοδος και όχι μία αναγνωρισμένη η οποία όμως συνηθίζεται να χρησιμοποιείται κυρίως λόγω της απλότητας της (Βιβλιογραφία, Yang et al, 2004).

Πειραματική διαδικασία.

Διάλυμα Χλωριούχου ασβεστίου ($CaCl_2$ 0.005 M), θερμαίνεται μέχρι βρασμού προκειμένου να απομακρυνθεί το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και έπειτα αφήνεται να κρυώσει μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια γίνεται ρύθμιση του pH σε τιμές μεταξύ 2-10 φτιάχνοντας 5 πρότυπα διαλύματα, χρησιμοποιώντας ανάλογα διαλύματα 0.5 M HCl ή 0.5 M NaOH για μείωση ή αύξηση του pH και καταγράφονται οι τιμές των αρχικών αυτών διαλυμάτων. Έπειτα ποσότητα 0.06 gr του δείγματος προστίθεται σε 20 ml του προηγούμενου, ρυθμισμένου σε pH διαλύματος, σε κατάλληλα vials τα οποία αφήνονται να αναδευτούν για 24 ώρες. Μετράται ξανά το pH τους (τελικές τιμές) και κατασκευάζεται διάγραμμα με τις αρχικές και τις τελικές τιμές pH. Το σημείο

μηδενικού φορτίου καθορίζεται από το σημείο που η ευθεία $y=x$ τέμνει τις καμπύλες που έχουν σχηματιστεί από τα σημεία του pH, αρχικών και τελικών τιμών, πριν και μετά την ανάδευση.

2.1.7 ΧΩΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame-Atomic Absorption Spectrometry, F-AAS). Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ατμό ατόμων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Περιληπτικά αναφέρεται ότι τα δείγματα εδάφους αρχικά υφίστανται ξήρανση στους 105 °C και στη συνέχεια ακολουθείται η πρότυπη μέθοδος U.S.EPA 3051 όξινης χώνευσης των δειγμάτων υποβοηθούμενη από φούρνο μικροκυμάτων. Η διαδικασία της χώνευσης επιτρέπει τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων καδμίου (Cd), μολύβδου (Pb), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni) και ψευδαργύρου (Zn). Για το σκοπό αυτό, περίπου 0.5 g αντιπροσωπευτικού δείγματος τοποθετούνται μέσα σε ειδικά δοχεία (fluorocarbon, PFA) και προστίθενται 10 mL πυκνού νιτρικού οξέος (HNO₃). Τα δοχεία στη συνέχεια τοποθετούνται σε φούρνο Multiwave 3000 (Anton Paar) και υφίστανται χώνευση στους 180°C, ενώ η πίεση ανέρχεται στα 20 bar. Μετά την ψύξη των δειγμάτων και την έξοδό τους από το φούρνο, τα δείγματα διηθούνται με φίλτρα μεμβράνης 0.45 μm και το διήθημα μεταφέρεται σε φιαλίδια falcon, όπου αραιώνεται μέχρι τα 50 mL με απιονισμένο νερό. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο έδαφος έγινε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Perkin- Elmer 100A) σύμφωνα με τις μεθόδους της U.S.EPA. Η τιμή των συγκεντρώσεων προέκυψε από το μέσο όρο δύο επαναλήψεων.

2.1.8 Προσδιορισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Για τον προσδιορισμό των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι DIN ISO 11465 και οι DIN ISO 18287 για τις συνολικές συγκεντρώσεις. Οι μέθοδοι αυτές είναι αναγνωρισμένες. Σύμφωνα, με την παραπάνω μέθοδο, περίπου 10 gr ξηραμένου δείγματος (η ξήρανση έγινε για οκτώ ώρες στους 35°C) το οποίο έχει λειοτριβηθεί τοποθετούνται σε λουτρό για μία ώρα . Οι ΠΑΥ αποδεσμεύονται με χρήση 30 ml ακετόνης / εξανίου. Σε περίπτωση που θεωρηθεί αναγκαίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακετονιτρίλιο ώστε να απελευθερωθούν οι ΠΑΥ.

2.2. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός ιζημάτων

2.2.1 Υπολογισμός ορυκτολογικών συστατικών ιζήματος (XRD)

Με τον όρο ορυκτολογική ανάλυση, εννοείται ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του εδάφους. Στην παρούσα εργασία, η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction) στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ τύπου D-500 της εταιρείας Siemens. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων Χ, που προσπίπτουν σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόλλης.



Εικόνα 9: Σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ τύπου

Οι βασικές μονάδες ενός περιθλασίμετρου ακτινών Χ είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία των ακτινών Χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή για καθοδήγηση του συστήματος και αξιολόγηση των καταγραφών.

Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε ως εξής: μικρή ποσότητα εδάφους λειοτριβήθηκε σε αχάτη και τοποθετήθηκε στη κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα επιφάνειας μερικών cm², δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια.

Στη συνέχεια, ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση, ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτινών Χ και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.

Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min, και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min. Με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση απαριθμητή και δείγματος, ο απαριθμητής σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτινών Χ της λυχνίας. Έτσι, είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτινών – Χ που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε να πληρούνται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl η εξίσωση του BRAGG, η οποία εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin \theta$$

Για κάθε ακέραιο αριθμό n, προκύπτει κατά την ανάκλαση των ακτίνων Χ θετική συμβολή αυτών. Έτσι, όταν το μήκος κύματος των ακτινών αυτών είναι σταθερό, (μονοχρωματική ακτινοβολία) η γωνία θ εξαρτάται μόνο από την απόσταση d, πράγμα που επιτρέπει, μετρώντας τη γωνία θ στην οποία εμφανίζεται η θετική συμβολή, να προσδιορισθεί η απόσταση που χαρακτηρίζει τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιείται η ανάκλαση.

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς προσδιορίζονται τα ορυκτά που αποτελούν τις κρυσταλλικές φάσεις του εδάφους. Για τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης στα δείγματα τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασίμετρου ήταν :

- Τάση 35kV
- Ένταση 40mA
- Λυχνία ακτινών Χ Cu (KA1+2)
- Ταχύτητα γωνιομέτρου 1o/sec

2.2.2.Προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων (ποσοστά άμμου, ιλύος, αργίλου)

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος D422-63 της ASTM. Επειδή, πάνω από το 5 % του βάρους των κόκκων του δείγματος διήλθε από κόσκινο διαμέτρου οπής πλέγματος 0.075 mm (200 mesh), τότε αυτό το κλάσμα του δείγματος εξετάστηκε με τη μέθοδο της καθίζησης (υδρόμετρο). Για το διαχωρισμό με κόσκινα, το αρχικό δείγμα υπέστη προεπεξεργασία που περιελάμβανε αφενός διαχωρισμό στους φυσικούς του κόκκους, απομάκρυνση ξύλων και ριζών και διάλυση τυχόν συσσωματωμάτων σε γουδί, χωρίς να σπάσουν τα διάφορα ορυκτά, και αφετέρου ξήρανση του δείγματος για την απομάκρυνση της υγρασίας. Κατά τη δοκιμή αυτή χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά πρότυπα κόσκινα με τετραγωνικές οπές. Τα κόσκινα τοποθετούνται το ένα επί του άλλου με μειούμενη τη διάμετρο των οπών του πλέγματος προς τα κάτω.

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κόκκων με τη μέθοδο της καθίζησης, το δείγμα τοποθετήθηκε σε αντικροκιδωτικό διάλυμα (Calgon) μέσα σε αναμίκτη και αναταράχτηκε για ένα περίπου λεπτό ώστε να διαλυθούν πιθανά συσσωματώματα μεταξύ των κόκκων της αργίλου. Για τη μέτρηση του βάρους των κόκκων που βρίσκονται σε αιώρηση συναρτήσε του χρόνου, χρησιμοποιήθηκε υδρόμετρο Eizelkamp. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της καθίζησης έγινε με το νόμο του Stokes. Από τη λογαριθμική καμπύλη προκύπτουν τα ποσοστά άμμου, ιλύος και αργίλου, και σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο ASTM D2487 προκύπτει ο χαρακτηρισμός του δείγματος εδάφους για τα ποσοστά άμμου

2.3 Διαδοχικές εκχυλίσσεις κατά Tessier

Η διαδικασία διαδοχικής εκχύλισης είναι ουσιαστικά η διαδικασία εκείνη του διαδοχικού προσδιορισμού της ποσότητας των διαφορετικών μορφών ή φάσεων , με τις οποίες ένα στοιχείο εμφανίζεται στο εδαφικό μείγμα. Η διαδικασία αυτή είναι σημαντικής σπουδαιότητας στην περιβαλλοντική έρευνα, δεδομένου ότι παρέχει τις κρίσιμες πληροφορίες για τα διάφορα χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων (κινητικότητα , βιολογική διαθεσιμότητα , τοξικότητα κλπ) (Gasparatos et al.,2005)

Πολλές διαφορετικές μέθοδοι διαδοχικής εκχύλισης έχουν εφαρμοσθεί στο παρελθόν . εντούτοις ορισμένες διαδικασίες έχουν τύχει ιδιαίτερης προσοχής και χρησιμοποιούνται περισσότερο από τους διάφορους ερευνητές. Έτσι η μέθοδος Tessier είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος.

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Η μέθοδος Tessier περιλαμβάνει πέντε μέρη , χωρίζει δηλαδή τα ποσά

των στοιχείων σε πέντε λειτουργικά καθορισμένα γεωχημικά μέρη που περιλαμβάνουν:

- Το ανταλλάξιμο μέρος
- Μορφές δεσμευμένες σε ανθρακικά άλατα
- Προσροφημένο στα οξείδια του σιδήρου
- Προσροφημένο στην οργανική ουσία
- Το υπολειμματικό.

Πειραματική διαδικασία

Αναλυτικά αναφέρονται παρακάτω τα αντιδραστήρια και οι ποσότητες τους, καθώς και η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό κάθε κλάσματος.

1. Το ίζημα (1 gr ξηρού δείγματος) τοποθετείται σε δοχείο φυγόκεντρο και προστίθενται 8 mL διαλύματος 1 M οξικού νατρίου και αναδεύονται για 1 h.
2. Στο παραπάνω υπόλειμμα προστίθενται 8 mL διαλύματος 1 M οξικού νατρίου, και το pH ρυθμίζεται στο 5 με οξικό οξύ. Στη συνέχεια αναταράσσεται για 1 h
3. Στο παραπάνω υπόλειμμα προστίθενται 20 mL διαλύματος 0,04 M υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) σε 25% (v/v) οξικό οξύ και το διάλυμα θερμαίνεται στους 96 °C με περιοδική ανάδευση για 6h.
4. Στο παραπάνω υπόλειμμα προστίθενται 3 mL διαλύματος 0,02 M νιτρικό οξύ (HNO_3) και 5 mL διαλύματος 30% υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και στη συνέχεια, αφού πρώτα ρυθμιστεί το pH του διαλύματος στο 2 με νιτρικό οξύ, θερμαίνεται στους 85 °C για 2 h με περιοδική ανάδευση. Έπειτα, προστίθενται 3 mL διαλύματος 30% H_2O_2 , αφού πάλι ρυθμιστεί το pH στο 2 με νιτρικό οξύ, και αναδεύονται για 3 h. Το μίγμα κρυώνει, και προστίθενται 5 mL διαλύματος 3,2 M οξικού αμμωνίου (NH_4OAc) σε 20% (v/v) HNO_3 . Τελικά πραγματοποιείται αραίωση σε 20 mL και συνεχόμενη ανάδευση για 30 min.
5. Ποσότητα 250 mg υπολείμματος μεταφέρονται σε ποτήρι τεφλόν. Προστίθενται 20 mL πυκνό HNO_3 και 60 mL πυκνό HF , και θερμαίνεται στους 96 °C για να εξατμιστεί μέχρι ξηρού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και προστίθενται 5 mL πυκνό HNO_3 και 5 mL πυκνό HCl , και θερμαίνεται μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια προστίθενται άλλα 5 mL πυκνό HNO_3 και 5 mL πυκνό HCl και ακολουθεί αραίωση μέχρι περίπου 50 mL. Το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι τα 35 mL και στη συνέχεια μεταφέρεται για προσδιορισμό των μετάλλων.

Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις πραγματοποιούνται με φυγοκεντρικούς σωλήνες για να μειωθούν οι απώλειες σε στερεό υλικό. Μεταξύ κάθε διαδοχικής εκχύλισης πραγματοποιείται διαχωρισμός με φυγοκέντρωση για 5 min στις 3600 στροφές. Το υπερκείμενο φυγοκέντρωσης φυλάσσεται στο ψυγείο, αφού πρώτα προστεθεί νιτρικό οξύ για οξίνιση, μέχρι αναλύσεως.

Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων γίνεται με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS).

Ακολουθεί η διαδικασία με την οποία υπολογίστηκαν τα ποσοστά των βαρέων μετάλλων σε κάθε κλάσμα.

1. Μετατροπή της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων από $\mu\text{g/l}$ μg μετάλλου στο χώμα $W_i = \frac{CiBi}{1000}$, όπου C_i, B_i η συγκέντρωση και το βάρος του κάθε μετάλλου αντίστοιχα σε κάθε δείγμα.
2. Μετατροπή του βάρους από μg σε ppb στο χώμα: $W_2 = \frac{W_1 * 1000}{B_o}$, όπου B_o το αρχικό βάρος του δείγματος.
3. Μετατροπή από ppb σε ppm στο χώμα: $W_3 = \frac{W_2}{1000}$
4. Υπολογισμός του ποσοστού του κάθε μετάλλου σε κάθε κλάσμα: $\text{Ποσοστο} = \frac{W_3 * 100}{C_o}$, όπου C_o η αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου στο δείγμα.

2.4 Δείκτες ποιότητας ιζημάτων.

Ένα από τα μείζονα ζητήματα με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον-ανησυχία είναι αυτό της μόλυνσης ποτάμιων ή θαλάσσιων ιζημάτων από χημικής προέλευσης ρίπους. Είναι γνωστό ότι στα υδάτινα οικοσυστήματα εναποτίθενται ποσότητες αποτελούμενες από πληθώρα οργανικών συστατικών προερχόμενες από βιομηχανικές, αστικές και αγροτικές πηγές. Οι ρίποι προσροφώνται σε αιωρούμενα σωματίδια τα οποία τελικά καθιζάνουν με τη μορφή ιζημάτων. Σαν αποτέλεσμα, μπορούν να επιφέρουν τοξικά φαινόμενα στη βενθική κοινότητα με έμμεση συνέπεια την προσβολή της ανθρώπινης υγείας.

Κυρίως, το ενδιαφέρον των αναλυτών εστιάζεται σε α) μέταλλα, όπως το αρσενικό, το κάδμιο, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και ο ψευδάργυρος τα οποία μπορεί να καταστούν τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις, β) PAH's πολυαρωματικούς και αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, που αποτελούν

πετρελαϊκά κατάλοιπα και ουσίες που παράγονται από την καύση και γ) συνθετικές οργανικές χημικές ουσίες όπως PCB's (πολυχρωμιωμένα διφαινύλια) που χρησιμοποιούνται σε πυκνωτές και μετασχηματιστές ή και σαν πρόσθετα χρωμάτων, μελανιών και πλαστικών

Μεταλλικοί και οργανικοί ρίποι στα ιζήματα – Δείκτες ποιότητας ιζημάτων

Εν γένει, τα μέταλλα (στις συγκεντρώσεις που απαντώνται στα περισσότερα υδάτινα ιζήματα) δεν είναι επικίνδυνα για τους ζώντες οργανισμούς. Μερικά δε, όπως ο ψευδάργυρος, είναι απαραίτητα για τη διαδικασία του μεταβολισμού αλλά τοξικά πάνω από ένα κρίσιμο κατώφλι. Προκειμένου να προσδιοριστεί η μόλυνση ιζημάτων χρησιμοποιούμε τη γραμμή που έχει δοθεί από τους Long et al (1995). Οι ερευνητές αυτοί, αφού εξέτασαν το ήδη υπάρχον επιστημονικό και εργαστηριακό υπόβαθρο, κατέληξαν σε εννέα μέταλλα τα οποία παρουσιάζουν βιολογική ή οικολογική επίδραση στους οργανισμούς. Όρισαν το δείκτη **ERL** (effects range-low) σαν τη μικρότερη συγκέντρωση μετάλλου που δημιουργούσε εχθρικά-επιβλαβή αποτελέσματα σε ποσοστό 10% των παρελθόντων μελετών. Ομοίως, δημιούργησαν το δείκτη **ERM** (effects range-medium) σύμφωνα με τον οποίο οι μισές από τις μελέτες ανέφεραν επικίνδυνα αποτελέσματα. Κατέληξαν έτσι στο συμπέρασμα ότι τιμές κάτω από το δείκτη ERM είναι μάλλον απίθανο να δημιουργήσουν προβλήματα ενώ πάνω από το δείκτη ERM δηλώνουν έντονη τοξικότητα. Τέλος, τιμές πάνω από το δείκτη ERL αλλά κάτω από τον ERM είναι μια ένδειξη για πιθανή εμφάνιση τοξικών αποτελεσμάτων. Τα όρια για τους προαναφερθέντες δείκτες για εννέα μέταλλα παρουσιάζονται στην εικόνα 10. Με την ίδια λογική μπορούμε να εφαρμόσουμε τους δείκτες ERL/ERM προκειμένου να χαρακτηρίσουμε τα επίπεδα των οργανικών ρυπαντών σε υδάτινα ιζήματα. Η εικόνα 10 περιέχει 19 οργανικές ουσίες μαζί με τα όρια των δεικτών τους.

Metal Contaminants in Sediments		
Metal	ERL*	ERM*
Arsenic (As)	8.2	70
Cadmium (Cd)	1.2	9.6
Chromium (Cr)	81	370
Copper (Cu)	34	270
Lead (Pb)	47	220
Mercury (Hg)	0.15	0.71
Nickel (Ni)	21	52
Silver (Ag)	1	3.7
Zinc (Zn)	150	410

Εικόνα 10: Όρια βαρέων μετάλλων

Organic Contaminants in Sediments		
Analyte	ERL*	ERM*
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)		
Acenaphthene	16	500
Acenaphthylene	44	640
Anthracene	85	1100
Fluorene	19	540
2-Methyl Naphthalene	70	670
Naphthalene	160	2100
Phenanthrene	240	1500
Benz(a)anthracene	261	1600
Benzo(a)pyrene	430	1600
Chrysene	384	2800
Dibenzo(a,h)anthracene	63	260
Fluoranthene	600	5100
Pyrene	670	2600
Low MW PAH	550	3160
High MW PAH	1700	9600
Total PAH	4000	45000
Pesticides and PCBs		
4,4'-DDE	2.2	27
Total DDT	1.6	46
Total PCBs	23	180

Εικόνα 11: Όρια για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Όπως προαναφέρθηκε, οι δείκτες ERL/ERM χρησιμοποιούν ποσοστά 10% και 50% αντίστοιχα συγκεντρώσεων στοιχείων από παρελθόντες μελέτες που δεν είχαν επιβλαβείς επιπτώσεις σε βενθικούς οργανισμούς. Οι δείκτες TEL και PEL χρησιμοποιούν γεωμετρικούς μέσους ποσοστών από επιδράσεις ή μη, για ελαφρώς διαφορετικά επίπεδα κατωφλίων. Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει ενδεικτικά τα όρια τιμών των δεικτών ERL/ERM, TEL/PEL για ιζήματα, σε 8 ιχνοστοιχεία.

Πίνακας 2: Προδιαγραφές Ποιότητας Ιζημάτων (mg/kg ξηρού βάρους).

Στοιχείο	ERL (mg/kg dw)	ERM (mg/kg dw)	TEL (mg/kg dw)	PEL (mg/kg dw)
Pb	46,7	218	30,2	112
Cd	1,2	9,6	0,68	4,21
Cr	81	370	52,3	160
Ni	20,9	51,6	15,9	42,8
Hg	0,15	0,71	0,13	0,7
Zn	150	410	124	271
Cu	34	270	18,7	108

Πιο πρόσφατες μελέτες έχουν συγκρίνει τους δείκτες ποιότητας ιζημάτων (SQGs) και έχει βρεθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις υπάρχει μεγάλη ομοιότητα και ομοφωνία αυτών (Swartz, 1999). Στους πίνακες του Παραρτήματος 2 υπάρχουν πιο ολοκληρωμένες προσεγγίσεις όλων των δεκτών ποιότητας ιζημάτων συμπεριλαμβανομένων και των TEL / PEL για όλα τα βαρέα μέταλλα και τους οργανικούς ρύπους που είθισται να εξετάζονται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Χημικά χαρακτηριστικά ιζήματος

3.1.1 Εισαγωγή

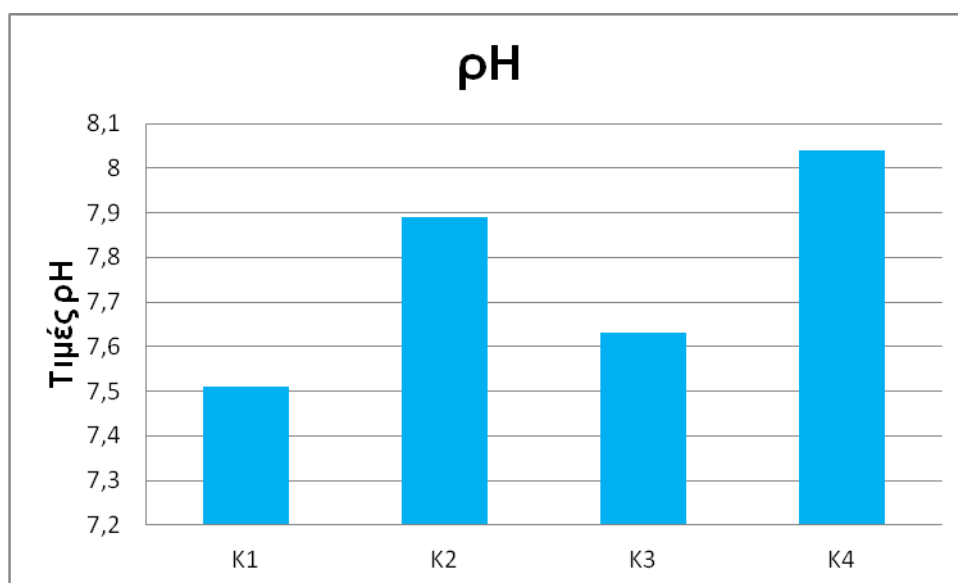
Ακολουθεί η αναλυτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων που αφορούν στο χημικό χαρακτηρισμό των ιζημάτων καθώς και ο σχολιασμός των πινάκων και διαγραμμάτων που προέκυψαν.

3.1.2 pH

Ακολουθούν οι τιμές του pH για καθένα από τα τέσσερα δείγματα. Παρατηρούμε ότι οι τιμές βρίσκονται πολύ κοντά η μία στην άλλη και κυμαίνονται από 7,51 έως 8,04. Το διάγραμμα που ακολουθεί προέκυψε από τον πίνακα 3.

Πίνακας 3: Τιμές pH

Δείγμα	Τιμή
K1	7,51
K2	7,89
K3	7,63
K4	8,04



Διάγραμμα 1: Τιμές pH

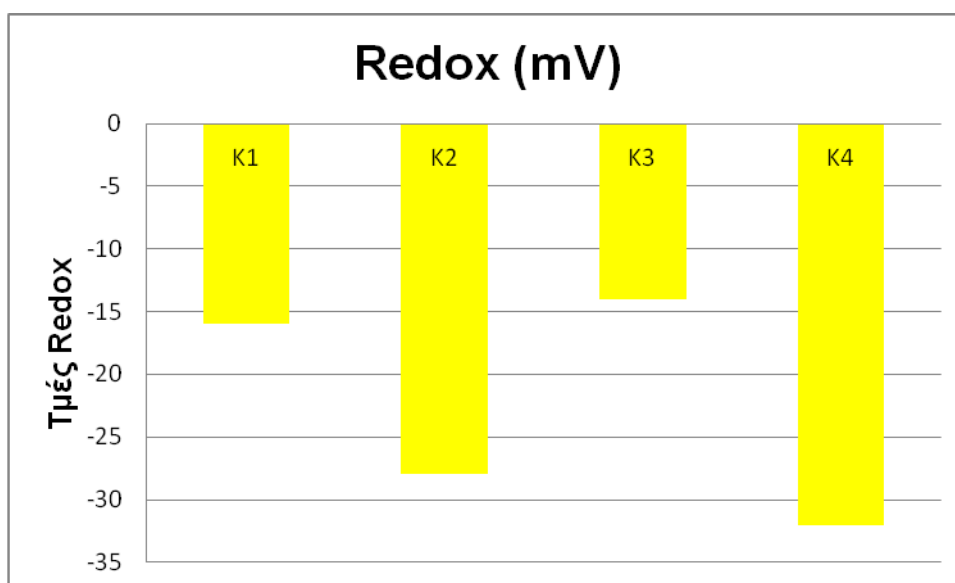
Οι τιμές του pH είναι όλες σε βασική περιοχή τείνοντας όμως προς τη ουδέτερη τιμή 7. Στο δείγμα K1 ειδικά μπορούμε να το χαρακτηρίσουμε ως σχεδόν ουδέτερο καθώς υπερβαίνει μόνο κατά μισή μονάδα την ουδέτερη τιμή της κλίμακας του pH.

3.1.3 Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)

Το διάγραμμα για τις τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι ανεστραμμένο. Αυτό οφείλεται στις αρνητικές τιμές που παίρνει η συγκεκριμένη παράμετρος. Οι τιμές κυμαίνονται από -16 έως -32 και η μέση τιμή για τα δείγματα μας είναι -22,5 (mV).

Πίνακας 4: Τιμές Δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

Δείγμα	Τιμή (mV)
K1	-16
K2	-28
K3	-14
K4	-32



Διάγραμμα 2: Τιμές Δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

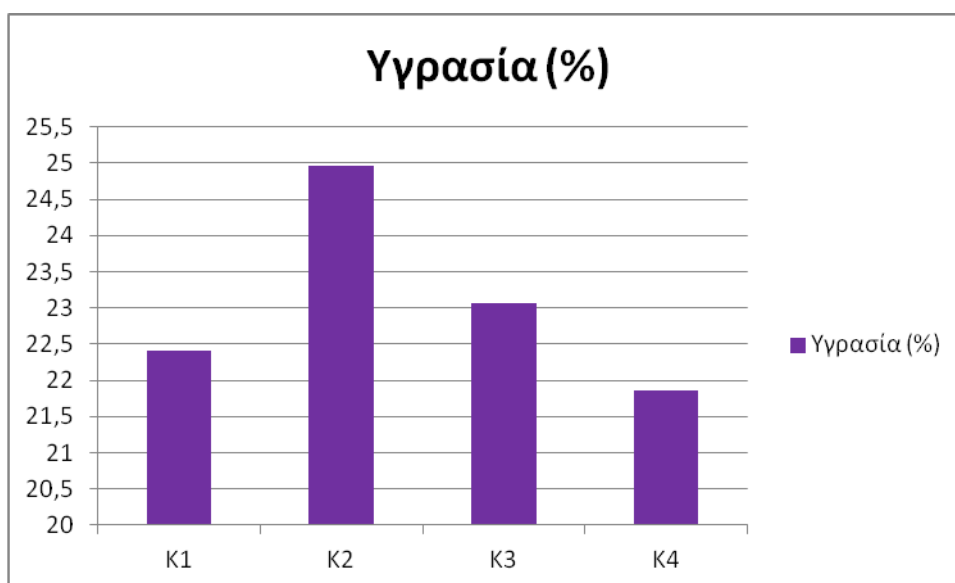
Από το διάγραμμα παρατηρούμε τις τιμές για τα δείγματα K1 και K3 να βρίσκονται πολύ κοντά (-16 και -14 αντίστοιχα) καθώς και τις ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές στα δείγματα K2 και K4 (-28 και -32 αντίστοιχα) να μην έχουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό εξηγείται αν λάβουμε υπόψη μας ότι τα δείγματα K1, K3 πάρθηκαν από κοντινότερες περιοχές όπως και τα K2, K4. Την μεγαλύτερη τιμή φαίνεται να παρουσιάζει το δείγμα K4.

3.1.4. Υγρασία

Τα αποτελέσματα για την υγρασία κάθε δείγματος προσδιορίζονται σύμφωνα με την μέθοδο που αναπτύχθηκε πρωτίτερα στο Κεφάλαιο 2. Οι τιμές όπως φαίνονται και στον πίνακα αλλά και στο διάγραμμα που ακολουθεί κυμαίνονται από 21,86% έως 24,96% με μέση τιμή να είναι 23,0725. Οι τιμές δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις.

Πίνακας 5: Ποσοστά υγρασίας.

	K1	K2	K3	K4
Βάρος άδειου δοχείου(gr)	55,551	50,562	53,57	51,718
Βάρος δοχείου +υγρό δείγμα (gr)	134,06	169,026	132,079	158,226
Βάρος δοχείου + ξηραμένο δείγμα (gr)	104,017	126,823	101,625	123,625
Υγρασία (%)	22,41	24,96	23,06	21,86



Διάγραμμα 3: Ποσοστά υγρασίας.

3.1.5. Ειδικό βάρος

Οι τιμές όπως φαίνονται και στον πίνακα που ακολουθεί για το ειδικό βάρος κυμαίνονται από 0,91-1,52 με μέση τιμή 1,275.

Πίνακας 6: Τιμές Ειδικού βάρους

Δείγμα	Τιμή
K1	1,43
K2	0,91
K3	1,52
K4	1,24



Διάγραμμα 4: Ειδικό βάρος

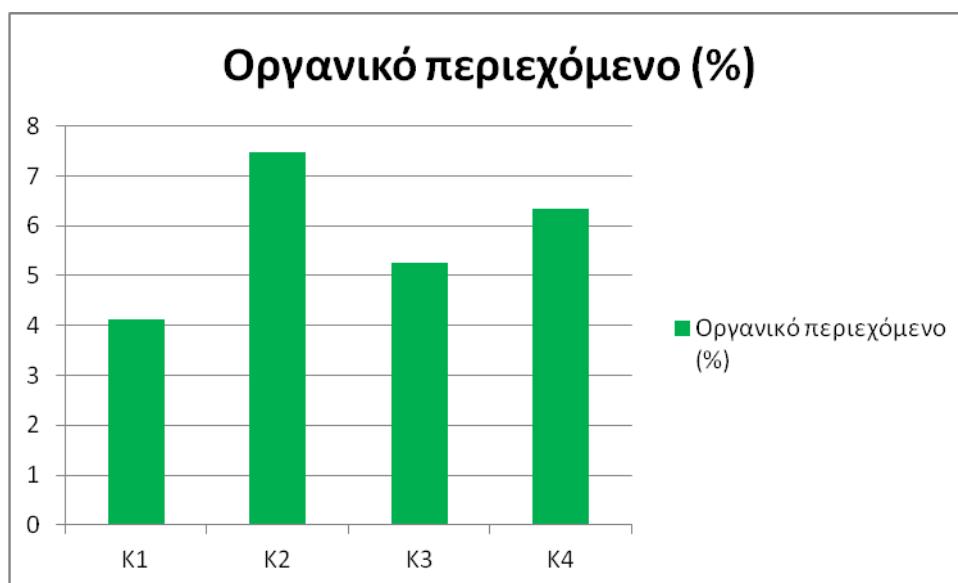
Το δείγμα Κ 3 έχει την μεγαλύτερη τιμή ειδικού βάρους στα ιζήματα (1,52) ενώ την μικρότερη κατέχει το ίζημα Κ2 (0,91). Η απόκλιση που παρουσιάζεται δεν θεωρείται μεγάλη.

3.1.6. Οργανικό περιεχόμενο

Ακολουθούν τα αποτελέσματα για το οργανικό περιεχόμενο των ιζημάτων τόσο σε μορφή πίνακα όσο και σε μορφή διαγράμματος. Η απόκλιση και σε αυτήν την περίπτωση δεν είναι μεγάλη. Τυπικά αναφέρεται η κατώτερη και ανώτερη τιμή των ποσοστών 4,13 και 7,47 αντίστοιχα ενώ η μέση τιμή για το ποσοστό του οργανικού περιεχομένου είναι 5,8%.

Πίνακας 7: Ποσοστό οργανικού περιεχομένου

	K1	K2	K3	K4
Βάρος άδειου δοχείου(gr)	13,092	12,953	13,149	13,256
Βάρος δοχείου +υγρό δείγμα (gr)	18,0929	17,63	18,1505	18,264
Βάρος δοχείου +ξηραμένο δείγμα (gr)	17,886	17,589	17,887	17,946
Οργανικό περιεχόμενο (%)	4,13	7,47	5,26	6,34



Διάγραμμα 5: Ποσοστό οργανικού περιεχομένου

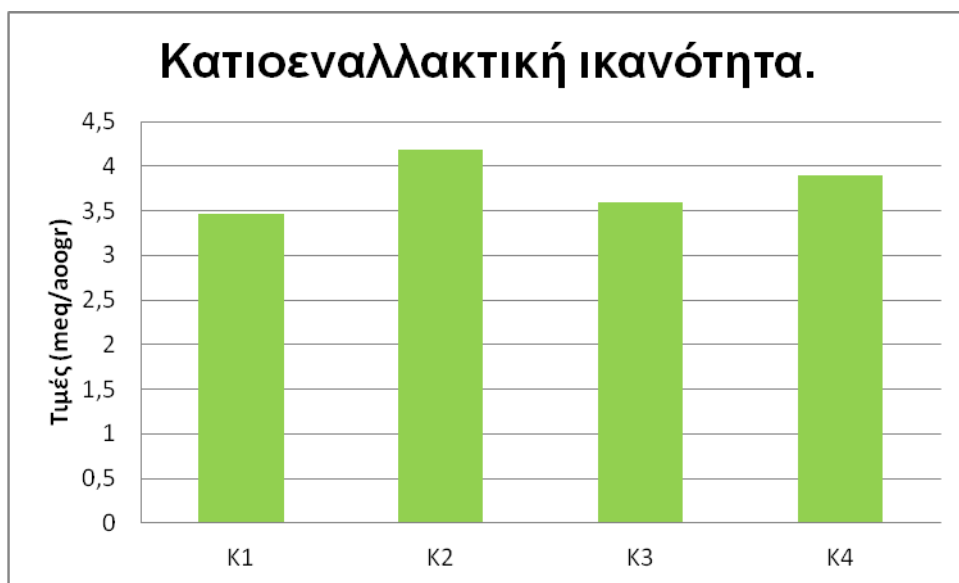
3.1.7. Κατιονεναλλακτική ικανότητα (CEC)

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των εδαφών είναι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, γιατί επηρεάζει την πλαστικότητα των αργίλων και συνεπώς τις φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες, τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών, ενώ σε συνδυασμό με το pH επηρεάζουν την κινητικότητα των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα.

Γενικά παρατηρείται ότι τα δείγματα που έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε αργιλικό κλάσμα έχουν τη μεγαλύτερη Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων. Αντίθετα, όσο αυξάνεται το κοκκομετρικό μέγεθος τόσο μειώνεται η CEC. Ακολουθεί ο πίνακας με τις τιμές για την κατιονεναλλακτική ικανότητα αλλά και το γράφημα που προέκυψε από τα δεδομένα του πίνακα.

Πίνακας 8: Τιμές Κατιονεναλλακτικής ικανότητας ιζημάτων

Δείγμα	Συγκέντρωση Na (meq/100 gr δείγματος)
K1	3,46
K2	4,18
K3	3,6
K4	3,9



Διάγραμμα 6: Κατιοεναλλακτική ικανότητα

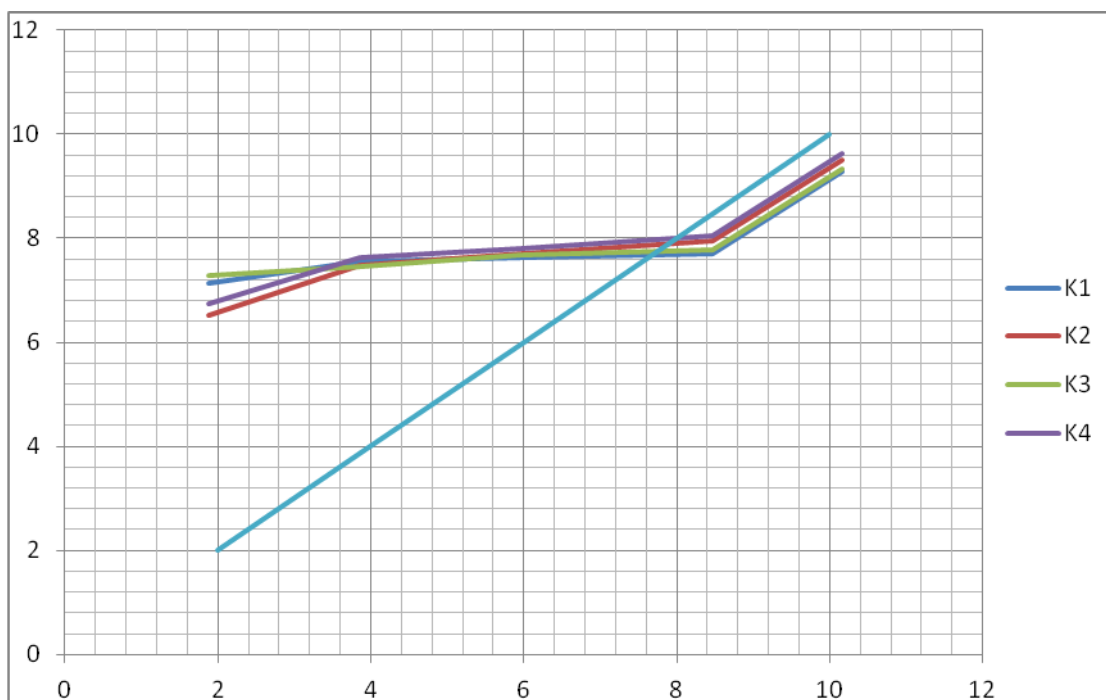
Γενικά οι τιμές της κατιοεναλλακτικής ικανότητας είναι μικρές αυτό συνδέεται άμεσα με την σύνθεση των ιζημάτων που έχουν πολύ μικρό αργιλικό κλάσμα.

3.1.8. Σημείο μηδενικού φορτίου (PZC)

Το σημείο μηδενικού φορτίου ή zero point of charge. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι τιμές των αρχικών και τελικών pH που χρησιμοποιήθηκαν και επιβεβαιώνουν την παραπάνω παρατήρηση. Επίσης ακολουθεί το διάγραμμα που προέκυψε από την επεξεργασία των μετρήσεων και καταδεικνύει το σημείο μηδενικού φορτίου.

Πίνακας 9: Προσδιορισμός Σημείου μηδενικού φορτίου- Αρχικές και τελικές τιμές pH

		K1	K2	K3	K4
x=y	Initial	Final	Final	Final	Final
2	1,88	7,14	6,52	7,28	6,74
4	3,86	7,55	7,49	7,46	7,63
6	5,95	7,63	7,71	7,69	7,79
8	8,47	7,71	7,94	7,78	8,04
10	10,17	9,29	9,51	9,33	9,62



Διάγραμμα 7: Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου

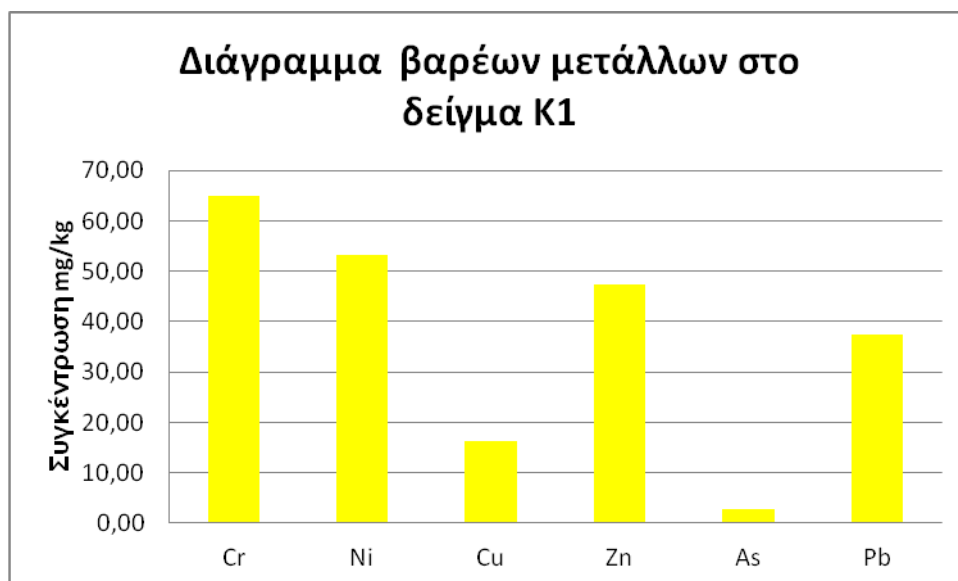
Το σημείο μηδενικού φορτίου είναι το σημείο εκείνο που οι καμπύλες K1 και K2 τέμνουν την ευθεία $x=y$. Ο προσδιορισμός τους γίνεται προσεγγιστικά από το διάγραμμα και είναι 7,8 για το K1 και 7,5 για το K2, 7,95 για το K3 και 8,04 για το K4.

3.1.9 Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων

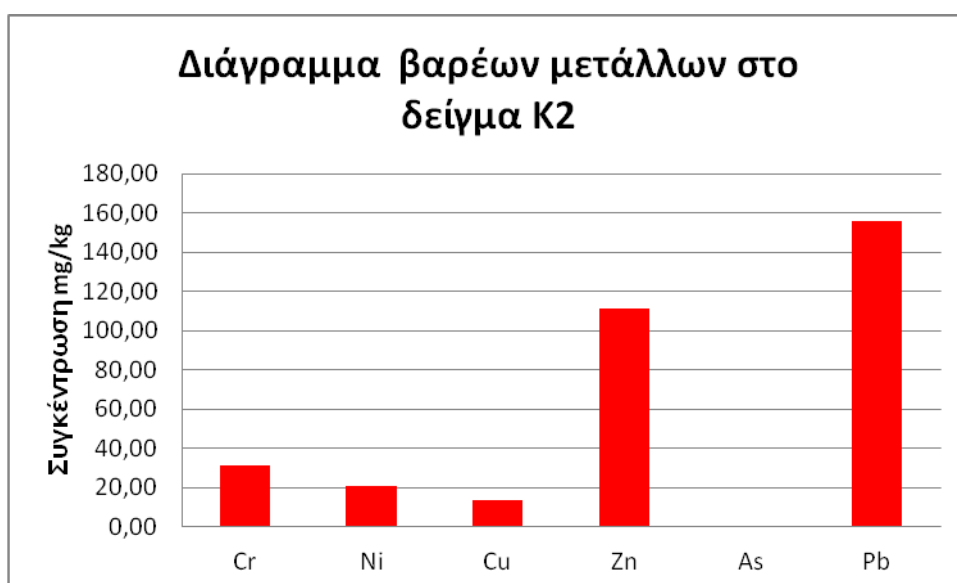
Ακολουθεί πίνακας με τις αρχικές μετρήσεις των βαρέων μετάλλων στα δείγματα καθώς και διαγράμματα που προέκυψαν από τις συγκεκριμένες μετρήσεις, οι οποίες έγιναν εις τριπλούν.

Πίνακας 10: Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στο ίζημα

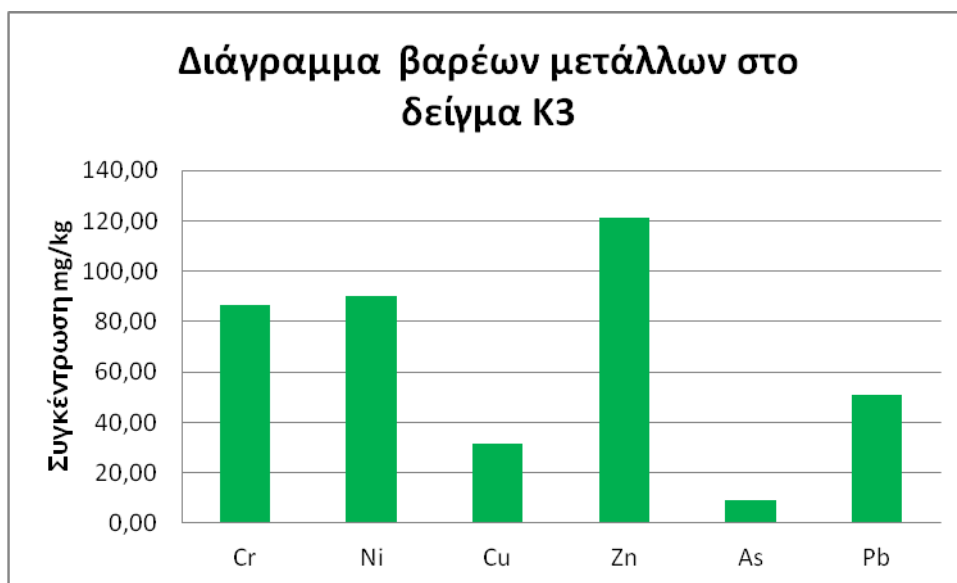
Είδος	Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε mg/kg			
	K1	K2	K3	K4
Cr	65,08	31,26	86,81	38,79
Ni	53,19	20,61	90,17	30,29
Cu	16,35	13,82	31,59	29,46
Zn	47,28	111,39	121,28	181,97
As	2,85	0,35	9,05	7,14
Pb	37,38	156,01	51,12	201,28



Διάγραμμα 8: Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στο ίζημα K1



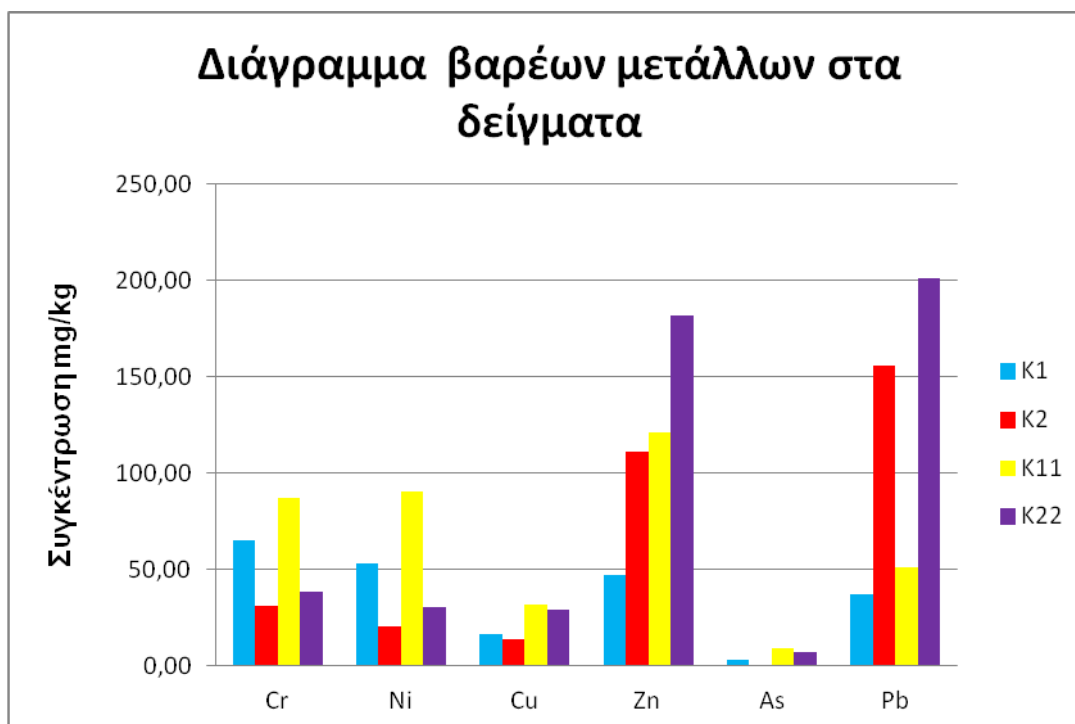
Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στο ίζημα K2



Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στο ίζημα K3



Διάγραμμα 11: Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στο ίζημα K4



Διάγραμμα 12: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για βαρέα μέταλλα στο ίζημα.

Το τελευταίο αυτό διάγραμμα μας δίνει την δυνατότητα να σχολιάσουμε την κατάσταση που επικρατεί και στα τέσσερα δείγματα ταυτόχρονα. Βλέποντας λοιπόν το παραπάνω διάγραμμα δεν μπορεί κανείς να μην παρατηρήσει τις συγκεντρώσεις του μολύβδου και του ψευδαργύρου οι οποίες είναι και οι μεγαλύτερες στα δείγματα. Ιδιαίτερα επιβαρυμένο τόσο για τον ψευδάργυρο όσο και για τον μόλυβδο είναι το τέταρτο δείγμα (K4). Ενώ ακολουθεί το δεύτερο δείγμα για τον μόλυβδο (K2) με συγκέντρωση 181,97mg/kg και το τρίτο δείγμα(K3) για τον ψευδάργυρο με συγκέντρωση 121,28 mg/kg.

Αξιοσημείωτες είναι και οι συγκεντρώσεις του αρσενικού προς την αντίθετη όμως κατεύθυνση. Οι τιμές των συγκεντρώσεων στα δείγματα είναι τόσο μικρές σε σύγκριση με τον υπολοίπων στοιχείων που σχεδόν δεν είναι ορατές στο διάγραμμα όπως π.χ στην περίπτωση του δεύτερου δείγματος K2

Όσον αφορά τα υπόλοιπα στοιχεία χρώμιο, νικέλιο και χαλκό παρουσιάζουν συγκεντρώσεις μικρότερες των 100mg/kg και στα τέσσερα δείγματα. Ο χαλκός έχει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις από αυτά με το μέσο όρο του από τα τέσσερα δείγματα να είναι 22,79 mg/kg.

Σαν γενική παρατήρηση για το τελευταίο διάγραμμα βλέπουμε ότι τα δείγματα μας παρουσιάζουν διαφορές στις τιμές των συγκεντρώσεων και αυτό οφείλεται στις διαφορετικές θέσεις δειγματοληψίας. Η διακύμανση όμως των τιμών μας υποδεικνύει ότι τα δείγματα μας είναι από την ίδια ευρύτερη περιοχή.

3.2 Ορυκτολογική σύσταση και κατηγοριοποίηση ιζήματος

3.2.1 Υπολογισμός ορυκτολογικών συστατικών ιζήματος (XRD).

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις έγιναν για τα δείγματα K1 και K2. Θεωρήθηκε άσκοπο να κάνουμε αναλύσεις για όλα τα δείγματα μιας και προέρχονται από την ίδια περιοχή οπότε και τα ορυκτολογικά συστατικά των δειγμάτων δεν αναμένεται να έχουν ιδιαίτερα αποκλίνουσα συμπεριφορά

Στη συνέχεια με βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς προσδιορίστηκαν τα ορυκτά που αποτελούν τις κρυσταλλικές φάσεις του ιζήματος. Τα αντίστοιχα ποσοστά φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε γραφική απεικόνιση.

Πίνακας 11: Ορυκτολογική ανάλυση εδάφους.

Είδος ορυκτού	Περιεκτικότητα ιζήματος%	
	K1	K2
Χαλαζίας (quartz)	15	29
Ασβεστίτης (calcite)	54	50
Δολομίτης (dolomite)	14	8
Μαρμαρυγίας (mico)	7	5
Χλωρίτης (chlorite)	5	3
Πλαγιόκλαστα	4	4
Καολινίτης (caolinite)	1	1

Η επιλογή να γίνει ορυκτολογική μόνο για δύο από τα τέσσερα ιζήματα τελικά επιβεβαιώνεται από τα ποσοστά που προέκυψαν για τα δύο δείγματα και δεν έχουν ιδιαίτερες αποκλίσεις. Πιο συγκεκριμένα το 50% του ποσοστού των ιζημάτων αποτελείται από ασβεστίτη (54% για το ίζημα K1, 50% για το ίζημα K2) ακολουθεί το ποσοστό του χαλαζία και για τα δύο δείγματα με 15% για το ίζημα K1 και σχεδόν διπλάσιο ποσοστό 29% για το ίζημα K2. Ακολουθεί ο δολομίτης

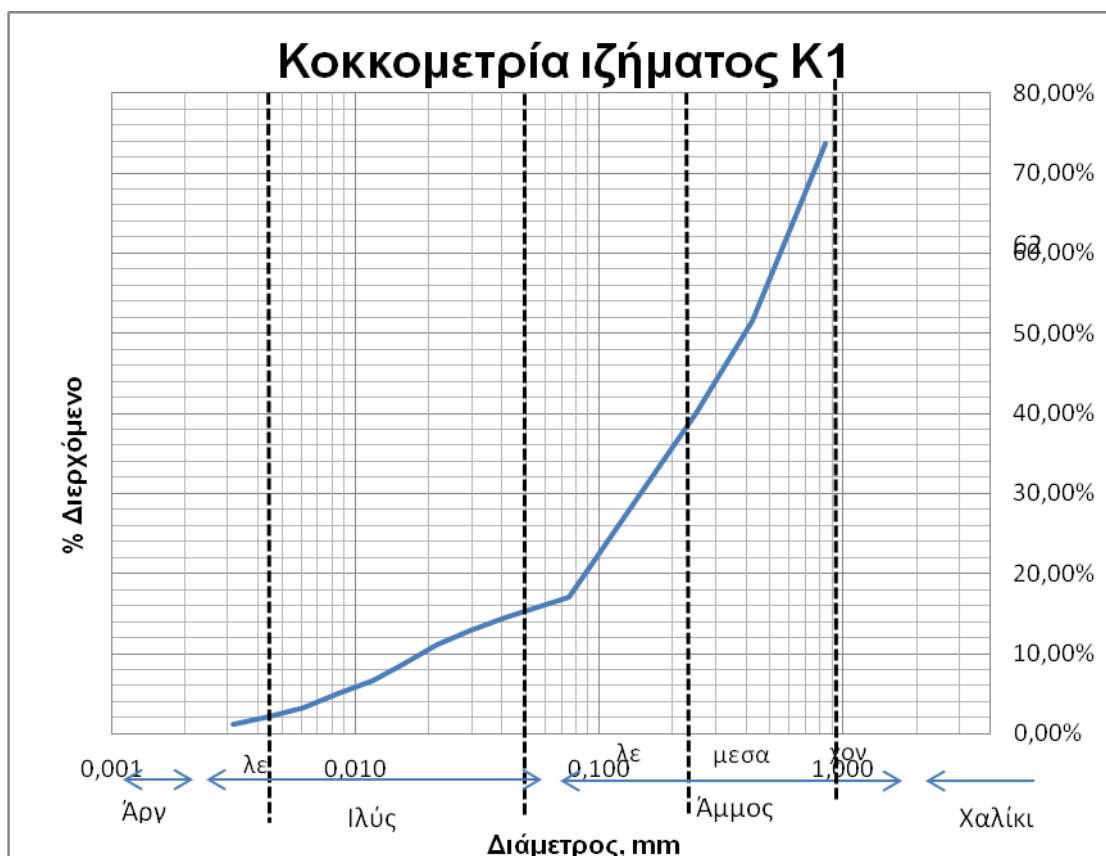
με ποσοστά 14% για το K1 και 8% για το ίζημα K2. Τέλος έχουμε δολομίτη, μαρμαρυγία, χλωρίτη, πλαγιόκλαστα και καολινίτη σε πολύ μικρότερα ποσοστά που φαίνονται αναλυτικά στον παραπάνω πίνακα.

3.2.2 Υπολογισμός ποσοστών άμμου, ιλύος , αργίλου και χαλικιού

Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει την διάμετρο του κάθε κοσκίνου που χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με το διερχόμενο ποσοστό από κάθε κόσκινο. Τα δεδομένα που παρατίθενται στον πίνακα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διαγράμματος το οποίο και ακολουθεί. Καθώς τα δείγματα προέρχονται από την ίδια περιοχή η κοκκομετρική ανάλυση έγινε μόνο για το δείγμα K1 μιας και δεν αναμένονται ουσιαστικές αλλαγές στα αποτελέσματα μας.

Πίνακας 12: Διερχόμενο ποσοστό κόκκων συναρτήσει διαμέτρου κοσκίνων δείγματος K1

Κόσκινα	Διάμετρος (mm)	Διερχ.
mes20	0,85	0,7363
mes40	0,425	0,516
mes60	0,25	0,3999
mes200	0,075	0,17
υδρόμετρο	0,040951	0,144643
υδρόμετρο	0,029721	0,128103
υδρόμετρο	0,021543	0,111563
υδρόμετρο	0,015775	0,086753
υδρόμετρο	0,011825	0,066206
υδρόμετρο	0,008538	0,049666
υδρόμετρο	0,00616	0,033126
υδρόμετρο	0,004425	0,020592
υδρόμετρο	0,003163	0,012194



Διάγραμμα 13: Διάγραμμα κοκκομετρίας Κουμουνδούρου.

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος D422-63 της ASTM. Σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο τίθενται τα όρια για τον χαρακτηρισμό των κόκκων του εδάφους. Πιο αναλυτικά, προκύπτει άργιλος για διάμετρο κόκκων μικρότερη των 0,005mm, ιλύς για διάμετρο κόκκων μικρότερη των 0,075mm, άμμος για διάμετρο κόκκων μικρότερη των 0,425mm και χαλίκι για διάμετρο κόκκων μικρότερη των 2mm.

Πίνακας 13: Ποσοστό διαμέτρων κόκκων

	ποσοστό %
άργιλος	3
ιλύς	14
άμμος	83
λεπτή	34
μεσαία	49
χαλίκι	0

Από τον παραπάνω πίνακα αντλούμε τις εξής πληροφορίες: το μεγαλύτερο ποσοστό του δείγματος (83%) κατατάσσεται στην κατηγορία της άμμου, ακολουθεί το ποσοστό της ιλύος (14%) ενώ μόνο το 3% κατατάσσεται στην κατηγορία της αργίλου. Στο δείγμα μας δεν υπάρχει χαλίκι.

3.3 Διαδοχικές εκχυλίσσεις κατά Tessier

Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων είναι η τροποποιημένη μέθοδος κατά Tessier. Με την συγκεκριμένη διαδικασία μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε σε ποια χημική μορφή βρίσκεται δεσμευμένο το ποσοστό κάθε μετάλλου. Οι πίνακες που ακολουθούν δίνουν αναλυτικά τα ποσοστά για κάθε μέταλλο που εξετάστηκε συναρτήσει του κλάσματος στο οποίο είναι δεσμευμένο. Επίσης δίνονται τα διαγράμματα που προκύπτουν από τα δεδομένα αυτά για καθένα από τα 4 διαφορετικά δείγματα (K1, K2, K3, K4).

Η σημασία των διαδοχικών εκχυλίσεων έγκειται όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ικανότητα των μετάλλων να βρίσκονται σε διαφορετικές χημικές μορφές ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον. Με την χρήση των διαδοχικών εκχυλίσεων γνωρίζουμε κατά πόσο οι ρύποι είναι βιοδιαθέσιμοι, σε διαλυτή δηλαδή μορφή και μπορούν να προσληφθούν από τους θαλάσσιους οργανισμούς.

Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι η ιοντοεναλλάξιμη μορφή των μετάλλων επηρεάζεται από αλλαγές στην ιοντική σύνθεση του νερού. Τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα με τις ανθρακικές ομάδες των ιζημάτων είναι ευαίσθητα σε αλλαγές του pH. Ακόμα επηρεάζονται από πιθανές ανοξικές συνθήκες που μπορούν να επικρατήσουν στα ιζήματα όπως συμβαίνει και σε ιχνοστοιχεία που συνδέονται στο οργανικό κλάσμα.

Από τα αποτελέσματα μας προκύπτουν οι σειρές δραστηριότητας των μετάλλων για καθένα από τα δείγματα και οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

Πίνακας 14: Πος οστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα K1

Μορφή	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn
ΙΟΝΤΟ/ΜΗ	0,052	0,222	1,257	0,018	0,000
ΑΝΘΡ. ΜΟΡΦΗ	1,484	2,727	2,230	5,004	15,210
ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ Fe ΚΑΙ Mg	15,562	16,163	2,592	48,601	15,889
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΜΟΡΦΗ	7,650	12,609	11,645	11,187	17,023
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗ	75,252	68,279	82,276	35,190	51,879

Στο δείγμα K1 το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων να είναι δεσμευμένο στην υπολειμματική μορφή με εξαίρεση το μόλυβδο το οποίο φαίνεται από τα ποσοστά του να είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμο.

Για το χρώμιο και το νικέλιο έχουμε τα ποσοστά να τους να κατανέμονται με αύξουσα σειρά κατά τον ίδιο τρόπο στα κλάσματα του ιζήματος:

Υπολειμματική μορφή > οξείδια του σιδήρου και μαγγανίου > οργανική μορφή > ανθρακική μορφή > ιοντοεναλλάξιμα

Παρότι τα δύο αυτά μέταλλα έχουν την μορφή ταξινόμησης στα διάφορα κλάσματα βλέπουμε το χρώμιο να είναι περισσότερο σταθεροποιημένο καθώς το ποσοστό του που είναι δεσμευμένο στην υπολειμματική φάση είναι σαφώς μεγαλύτερο από αυτό του νικελίου.

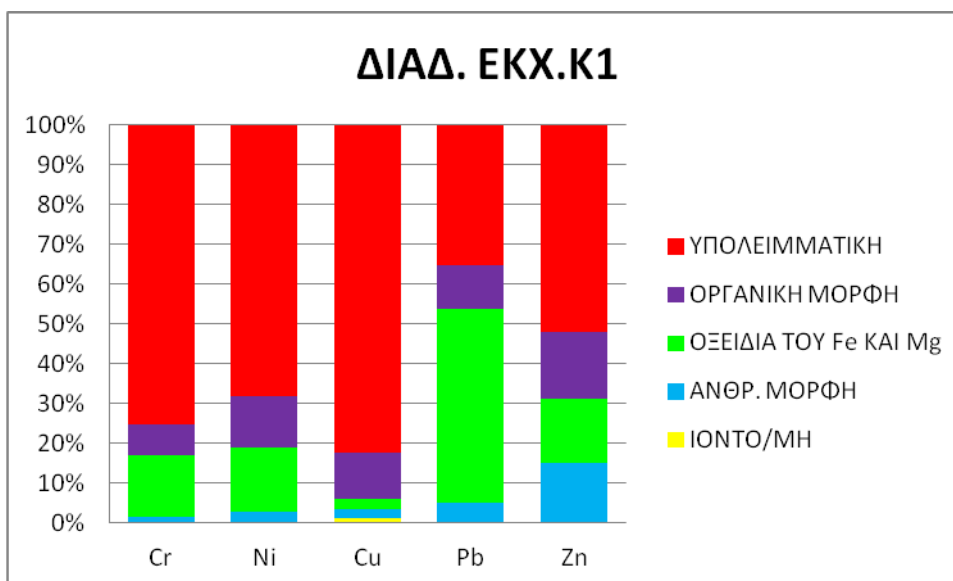
Αντίστοιχο τρόπο σκέψης εφαρμόζουμε και για τον χαρακτηρισμό των υπολοίπων βαρέων μετάλλων κι εδώ έχουμε το χαλκό και τον ψευδάργυρο να κατατάσσονται με τον ίδιο τρόπο τα ποσοστά τους στα διάφορα κλάσματα.

Υπολειμματική μορφή > οργανική μορφή > οξείδια του σιδήρου και μαγγανίου > ανθρακική μορφή > ιοντοεναλλάξιμα

Και σε αυτήν όμως την περίπτωση έχουμε διαφοροποίηση στα ποσοστά του κάθε μετάλλου και στο κλάσμα που αυτό είναι συνδεδεμένο. Το μεγαλύτερο ποσοστό του χαλκού είναι δεσμευμένου στην υπολειμματική μορφή και η τιμή αυτή ανέρχεται σε 82,279%, ενώ μόλις το 51,879% του ψευδαργύρου είναι προσροφημένο στην υπολειμματική μορφή, γεγονός που τον κατατάσσει δεύτερο στην σειρά δραστηριότητας των μετάλλων. Ο ψευδάργυρος έχει το υπόλοιπο 50% του ποσοστού κατανεμημένο στην ανθρακική μορφή, ενωμένο με οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου καθώς και στην οργανική μορφή σχεδόν σε ίσα ποσοστά μοιρασμένο (15,2%, 15,9% και 17% αντίστοιχα).

Θέλοντας να κλείσουμε την περιγραφή για το συγκεκριμένο δείγμα παρουσιάζουμε και την αύξουσα σειρά των ποσοστών του μόλυβδου σε συνάρτηση με το κάθε κλάσμα του εδαφικού δείγματος.

Οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου > υπολειμματική μορφή > οργανική μορφή > ανθρακική μορφή



Διάγραμμα 14: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα Κ1

Βάση των όσων αναφέρθηκαν παραπάνω αλλά και του διαγράμματος μπορούμε να ορίσουμε την σειρά κινητικότητας των μετάλλων στο δείγμα Κ1. Η σειρά κινητικότητας προσδιορίζει το κατά πόσο τα μέταλλα είναι ικανά να αποδεσμευτούν από το κλάσμα στο οποίο είναι δεσμευμένα και να απελευθερωθούν στο υδάτινο περιβάλλον με αποτέλεσμα να μπορέσουν να εισχωρήσουν στην τροφική αλυσίδα μέσω των οργανισμών της λίμνης.

Η σειρά κινητικότητας (mobility order) για αυτό δείγμα Κ1 είναι:

Pb> Zn>Ni> Cr> Cu

Με τον ίδιο συλλογισμό προχωρούμε ώστε να χαρακτηρίσουμε και τα υπόλοιπα δείγματα μας

Πίνακας 15: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα Κ2

Μορφή	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn
ΙΟΝΤΟ/ΜΗ	0,096	0,241	0,444	0,012	0,168
ΑΝΘΡ. ΜΟΡΦΗ	1,618	1,827	1,627	8,582	8,003
ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ Fe ΚΑΙ Mg	25,843	24,172	4,348	48,584	47,032
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΜΟΡΦΗ	22,152	23,063	14,780	14,304	16,557
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗ	50,291	50,697	78,801	28,518	28,408

Παρατηρείτε ότι το δεύτερο δείγμα μας έχει γενικά πολύ μεγαλύτερη κινητικότητα από το πρώτο. Τα ποσοστά του μολύβδου αλλά και του ψευδαργύρου που βρίσκονται συνδεδεμένα στην υπολειμματική μορφή είναι πολύ μικρά και οι τιμές και των δύο ανέρχονται σε ποσοστό περίπου 28%. Για το

χρώμιο και το νικέλιο έχουμε κι εδώ περίπου τα ίδια ποσοστά για την υπολειμματική μορφή που ελάχιστα ξεπερνούν το 50% και για τα δύο μέταλλα.

Το χρώμιο και το νικέλιο εμφανίζουν την ίδια μορφή κατανομής των ποσοστών τους σε κάθε διαθέσιμη μορφή του ιζήματος:

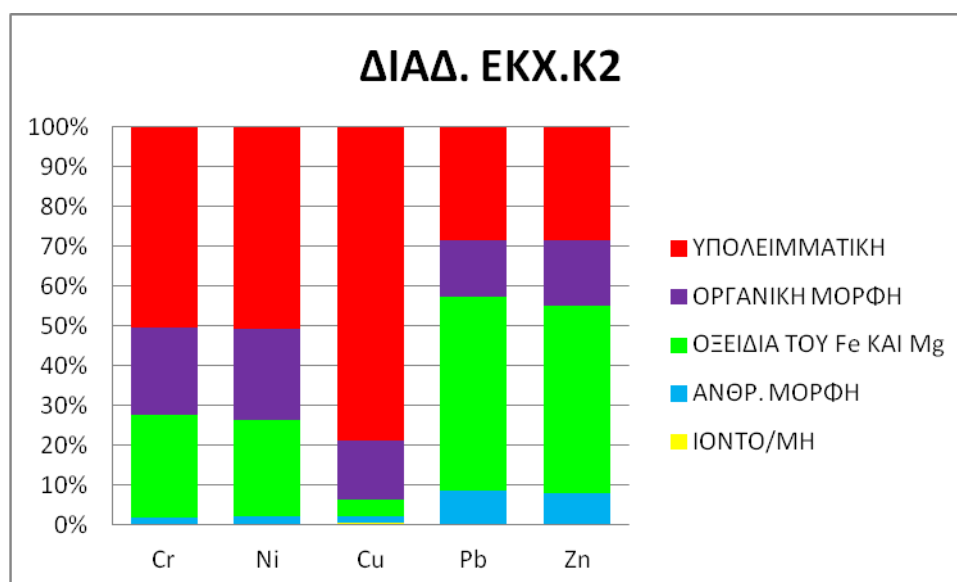
Υπολειμματική μορφή> οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> ανθρακική > οργανική > ιοντοεναλλάξιμη

Όσον αφορά το μόλυβδο και τον ψευδάργυρο ακολουθούν και αυτά τα μέταλλα την ίδια κατανομή των ποσοστών τους στα διάφορα κλάσματα του εδαφικού δείγματος με ελάχιστες διαφορές στις τιμές τους. Παραδείγματος χάρη έχουμε στην υπολειμματική μορφή ποσοστό 28,518% και 28,408% για τον μόλυβδο και την ψευδάργυρο αντίστοιχα. Η κατανομή τους κατά αύξουσα σειρά είναι:

Οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> Υπολειμματική μορφή> οργανική > ανθρακική > ιοντοεναλλάξιμη.

Τέλος ο χαλκός κατανέμεται στα διάφορα ποσοστά με τον τρόπο που ακολουθεί:

Υπολειμματική μορφή > οργανική > οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> ανθρακική μορφή> ιοντοεναλλάξιμη.



Διάγραμμα 15: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ιζήμα Κ2

Η σειρά κινητικότητας των μετάλλων βάσει του διαγράμματος αλλά και όσον έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα είναι:

Pb> Zn>Ni> Cr> Cu

Η σειρά κινητικότητας διαμορφώνεται κατά τον παραπάνω τρόπο για το ίζημα Κ2 ωστόσο επειδή οι διαφορές είναι ελάχιστες μεταξύ των μετάλλων για τα ζεύγη Pb, Zn και Ni,Cr μπορεί να θεωρηθεί ότι κατέχουν τη ίδια κινητικότητα.

Πίνακας 16: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα Κ3

Μορφή	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn
ΙΟΝΤΟ/ΜΗ	0,049	0,247	0,967	0,010	0,000
ΑΝΘΡ. ΜΟΡΦΗ	0,370	0,955	0,756	2,289	5,115
ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ Fe ΚΑΙ Mg	14,292	14,317	1,843	48,575	9,803
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΜΟΡΦΗ	9,968	12,337	57,762	9,136	12,229
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗ	75,320	72,144	38,672	39,990	72,853

Στο παρόν δείγμα τα ποσοστά του χαλκού παρουσιάζουν αποκλίσεις από την μέχρι τώρα συμπεριφορά του στα υπόλοιπα δείγματα. Το 57,762 % του είναι δεσμευμένο στην οργανική του μορφή σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα που βρισκόταν στην υπολειμματική μορφή. Επίσης αξιοσημείωτα είναι και τα ποσοστά του ψευδαργύρου, τα οποία σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα τα μεγαλύτερο ποσοστό του είναι δεσμευμένο στην υπολειμματική μορφή σε ποσοστό περίπου 72%. Ακολουθούν τα ποσοστά του κάθε μετάλλου δεσμευμένα σε κάθε μορφή του εδαφικού κλάσματος κατά αύξουσα σειρά για το δείγμα Κ3.

Για το χρώμιο και το νικέλιο:

Υπολειμματική> οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> οργανική μορφή> ανθρακική μορφή> ιοντοεναλλάξιμη μορφή

Για το χαλκό:

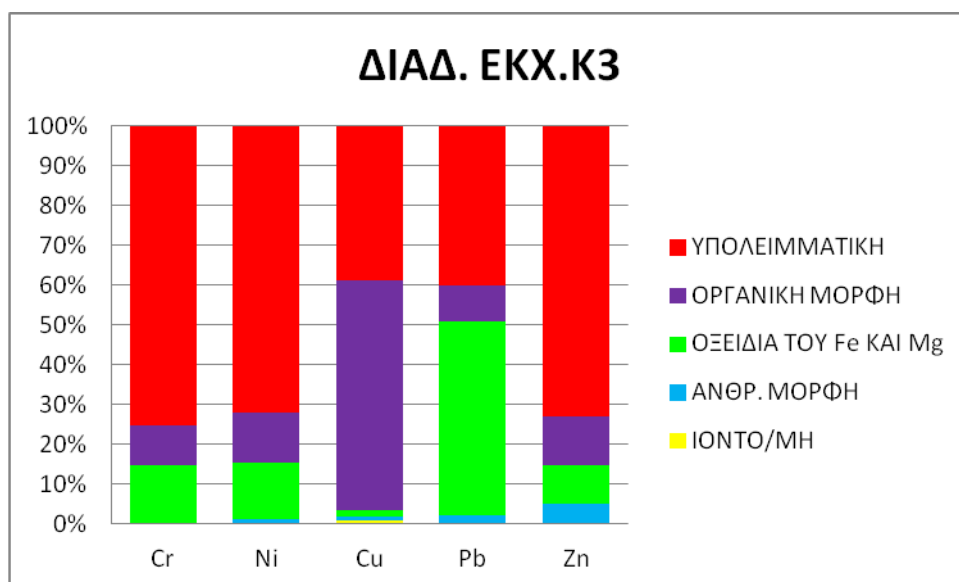
Οργανική μορφή> υπολειμματική μορφή> οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> ιοντοεναλλάξιμη μορφή> ανθρακική μορφή

Για ο μόλυβδο:

Οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> υπολειμματική> οργανική μορφή> ανθρακική μορφή> ιοντοεναλλάξιμη μορφή

Για τον ψευδάργυρο:

Υπολειμματική μορφή > οργανική μορφή> οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> ανθρακική μορφή> ιοντοεναλλάξιμη μορφή.



Διάγραμμα 16: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα Κ3

Η σειρά κινητικότητας όπως προκύπτει από το διάγραμμα 16 για το δείγμα Κ3:

Cu > Pb > Zn > Ni > Cr

Πίνακας 17: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ίζημα Κ4

Μορφή	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn
ΙΟΝΤΟ/ΜΗ	0,157	0,782	0,760	0,016	0,071
ΑΝΘΡ. ΜΟΡΦΗ	0,982	1,661	0,467	3,326	5,177
ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ Fe ΚΑΙ Mg	35,507	24,297	2,136	41,829	43,879
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΜΟΡΦΗ	54,962	37,521	63,451	8,940	15,971
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗ	8,392	35,738	33,186	45,889	34,902

Το τέταρτο δείγμα φαίνεται προκύπτει είναι το πιο επιβαρυνμένο από τα υπόλοιπα δείγματα. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στο χρώμιο και τον ψευδάργυρο για διαφορετικούς λόγους το καθένα. Μέχρι βλέπαμε στα αποτελέσματα του χρωμίου το μεγαλύτερο ποσοστό του να βρίσκεται συνδεδεμένο στην υπολειμματική μορφή και στο συγκεκριμένο δείγμα μόνο το 8,392 % βρίσκεται σε αυτήν την κατάσταση. Το μεγαλύτερο ποσοστό του βρίσκεται στην οργανική μορφή και αγγίζει την τιμή του 55% περίπου. Όσον αφορά τον μόλυβδο μέχρι τώρα τον κατατάσσουμε στα πιο δραστικά μέταλλα αναφορικά των υπολοίπων στο δείγμα, όμως στο K4 το 45,889% του ποσοστού του βρίσκεται προσδεδεμένο στην υπολειμματική φάση.

Συμπερασματικά τόσο από τον πίνακα όσο και από το διάγραμμα που ακολουθεί προκύπτουν κατά αύξουσα σειρά για τα μέταλλα τα ποσοστά και η μορφή που αυτά είναι συνδεδεμένα.

Για τον ψευδάργυρο.

Οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> υπολειμματική μορφή> οργανική μορφή> ανθρακική μορφή > ιοντοεναλλάξιμη μορφή

Για το χρώμιο:

Οργανική μορφή> οξείδια> υπολειμματική> ανθρακική μορφή > ιοντοεναλλάξιμη

Για το νικέλιο:

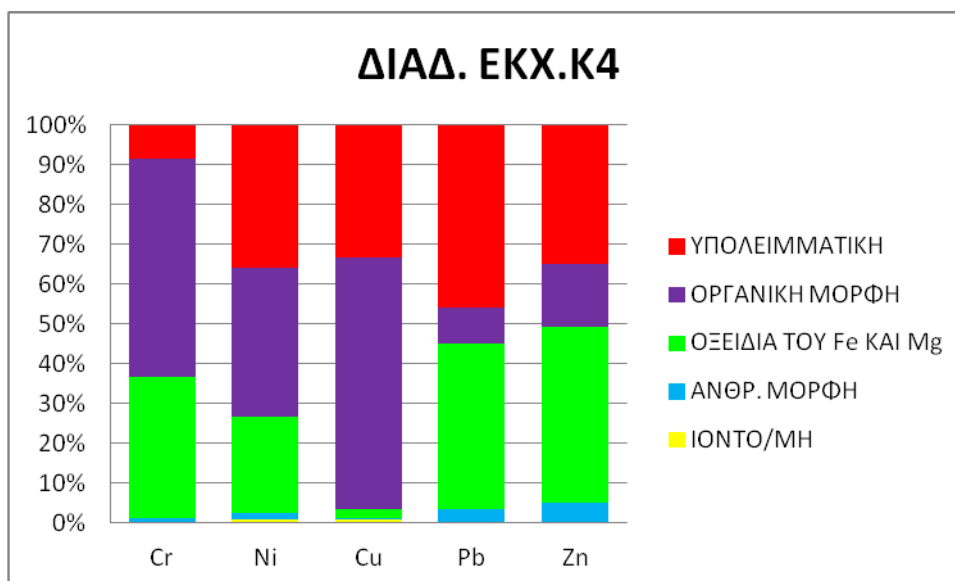
Οργανική μορφή> υπολειμματική > οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> ανθρακική μορφή> ιοντοεναλλάξιμη.

Για το χαλκό:

Οργανική μορφή> υπολειμματική > οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> ιοντοεναλλάξιμη >ανθρακική μορφή.

Τέλος για τον μόλυβδο:

Υπολειμματική μορφή> Οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου> οργανική μορφή> ανθρακική μορφή> ιοντοεναλλάξιμη



Διάγραμμα 17: Ποσοστά βαρέων μετάλλων σε κάθε χημική μορφή στο ιζήμα Κ4

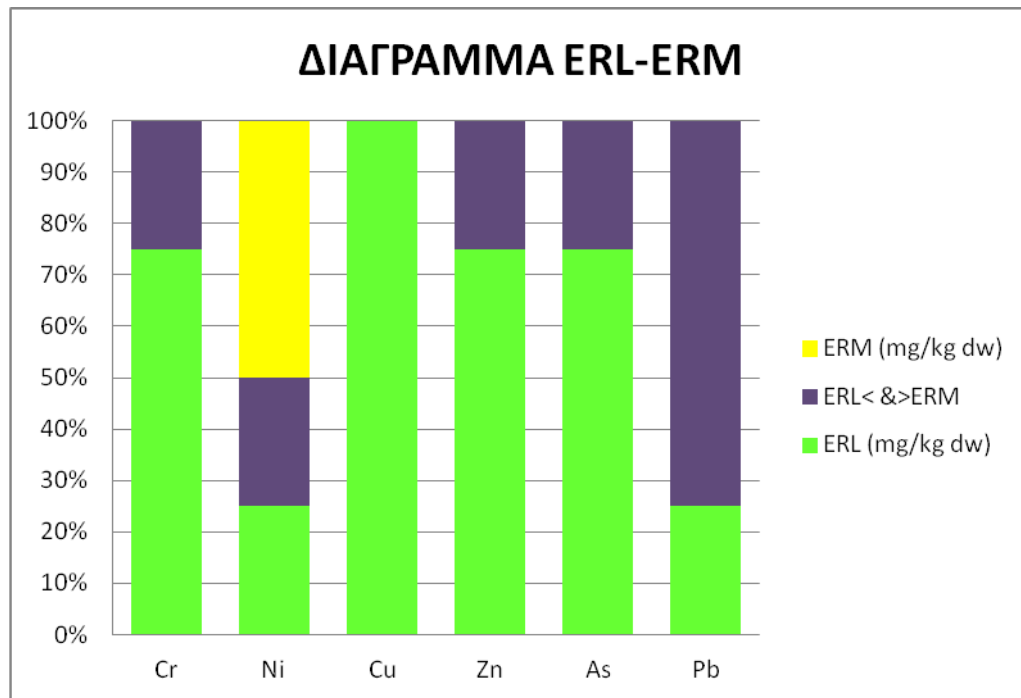
Η σειρά κινητικότητας όπως προέκυψε για το δείγμα Κ4 είναι

Cr> Cu> Zn> Ni> Pb

3.4 Δείκτες ποιότητας ιζημάτων

Ακολουθούν τα διαγράμματα που αφορούν στους δείκτες ERM/ERL και TEL / PEL. Τα διαγράμματα δημιουργήθηκαν σύμφωνα με τις τιμές των συγκεντρώσεων στα ιζήματα. Τα όρια για τους συγκεκριμένους δείκτες βρίσκονται στα ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η κατασκευή των διαγραμμάτων έγινε ύστερα από προσδιορισμό των ποσοστών των μετάλλων που είναι μικρότερα από το ERM, μεγαλύτερα από το ERM, και ανάμεσα στα ERL, ERM.

Οι προαναφερθέντες δείκτες αναφέρονται στο εύρος των επιπτώσεων που αναμένεται να υπάρξουν στην εξεταζόμενη περιοχή και τοιουτοτρόπως δημιουργείται η κλίμακα τοξικότητας και συγκέντρωσης ρυπαντή.

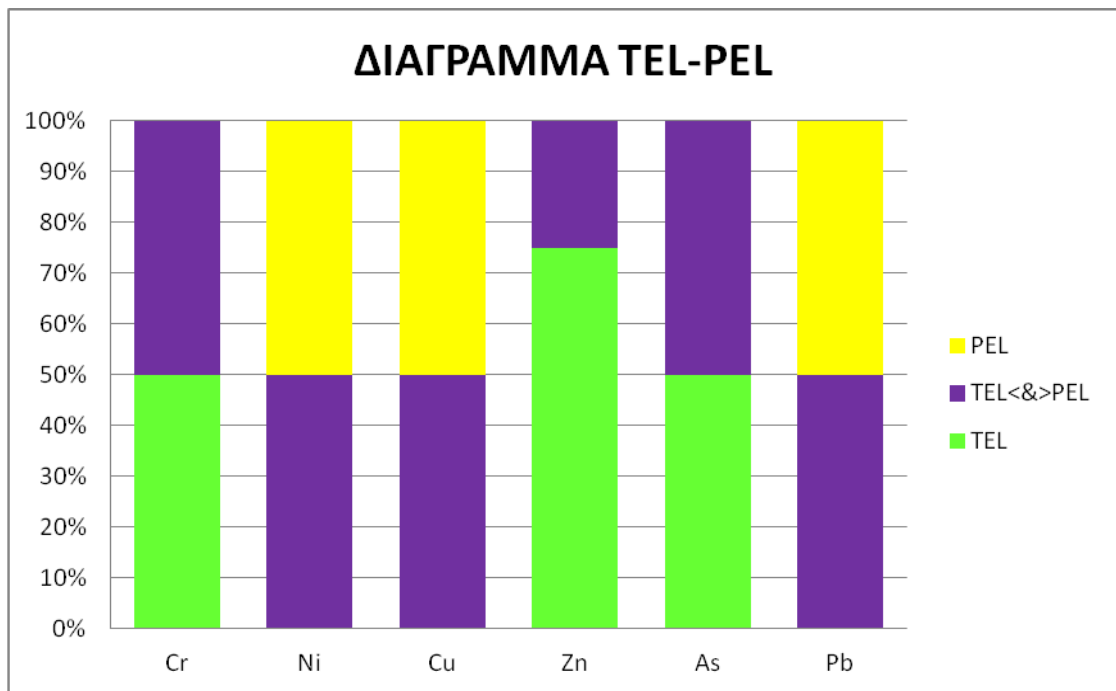


Διάγραμμα 18: Δείκτες Ποιότητας ιζημάτων ERL/ERM για βαρέα μέταλλα

Το παραπάνω διάγραμμα παρέχει πληροφορίες για την πιθανότητα εμφάνισης οξείας τοξικότητας λόγω των βαρέων μετάλλων που εξετάσθηκαν. Παρατηρούμε ότι το ποσοστό που βρίσκεται ανάμεσα στους δείκτες ERL / ERM αλλά και αυτό που φτάνει το δείκτη ERM δεν αγγίζει το 50 % (βρίσκεται περίπου στο 37%). Σαν συνέπεια η πιθανότητα εμφάνισης δυσμενών συνθηκών λόγω της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο συγκεκριμένο ίζημα δεν είναι ανησυχητική.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η συγκέντρωση του νικελίου όπου και έχουμε τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Το ποσοστό του ανάμεσα στους δείκτες ERL/ERM είναι 25% ενώ το 50% των δειγμάτων βρίσκεται πάνω από το δείκτη ERM. Δεύτερος σε εμφάνιση επικινδυνότητας προκύπτει να είναι ο μόλυβδος με το 75% των δειγμάτων να βρίσκεται ανάμεσα στους δείκτες ERL / ERM.

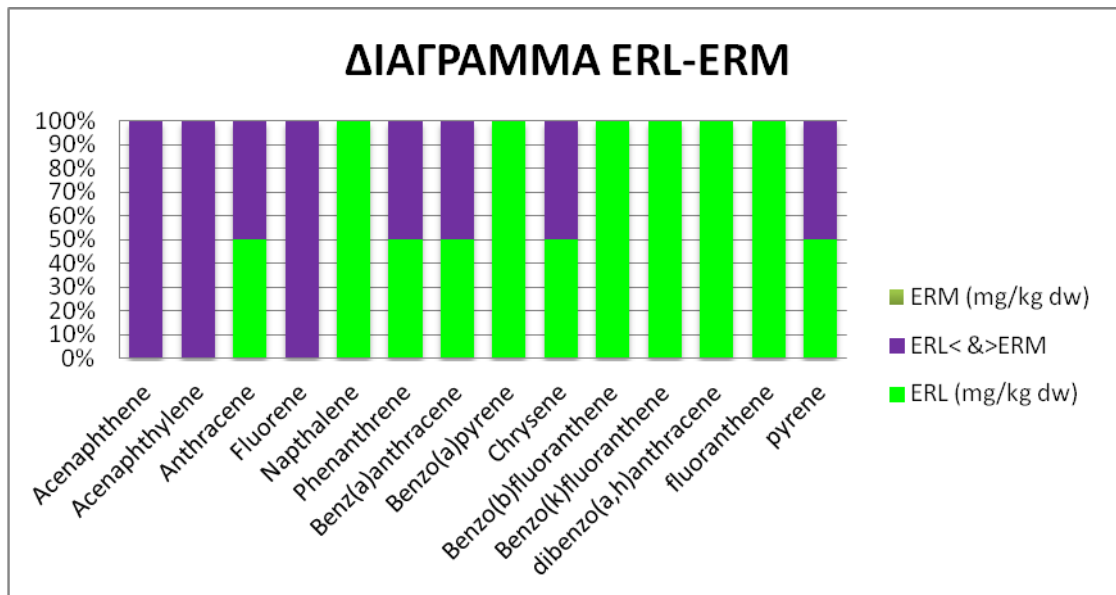
Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για τους δείκτες TEL / PEL και έτσι προέκυψε και το παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 19: Δείκτες Ποιότητας ιζημάτων TEL/PEL για βαρέα μέταλλα

Από τους εξίσου σημαντικούς δείκτες TEL / PEL λαμβάνουμε πληροφορίες για την ποιότητα του ιζήματος. Αξιοσημείωτα είναι τα ποσοστά του νικελίου, του χαλκού και του μολύβδου. Και στις τρεις περιπτώσεις έχουμε ποσοστά 50% των δειγμάτων να βρίσκονται ανάμεσα στους δείκτες TEL / PEL ενώ το υπόλοιπο 50% βρίσκεται πάνω από το όριο του δείκτη PEL.

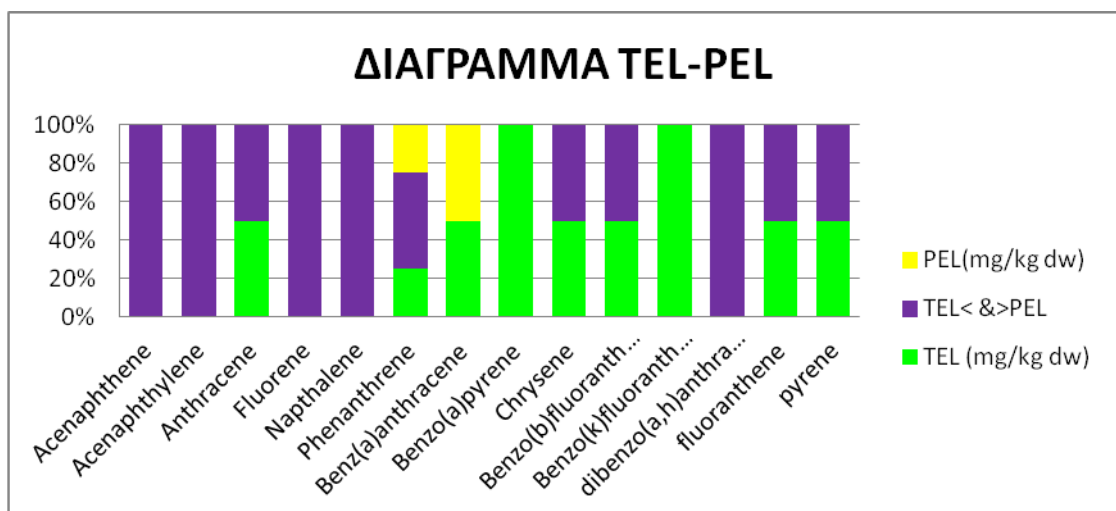
Τα μέταλλα που μελετήθηκαν δύναται να επιφέρουν δυσμενείς επιπτώσεις στους έμβιους οργανισμούς της λίμνης Κουμουνδούρου. Αν εξαιρέσουμε τον ψευδάργυρο του οποίου μόλις το 25% των δειγμάτων βρίσκεται ανάμεσα στα όρια TEL / PEL, τόσο το χρώμιο όσο και το αρσενικό παρουσιάζουν ποσοστά (50% ανάμεσα στους δείκτες TEL / PEL και 50% πάνω από το όριο PEL) ικανά να επιδράσουν δυσμενώς ακόμα και τοξικά στους οργανισμούς.



Διάγραμμα 20: Διάγραμμα ERL/ERM για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την κατασκευή του διαγράμματος για τους ΠΑΥ είναι η ίδια όπως και για τα βαρέα μέταλλα. Οι δείκτες ERL/ERM για τους ΠΑΥ δείχνουν μία σχετικά επιβαρυμένη κατάσταση του εν λόγω δείγματος. Το ακεναφθένιο, το ακεναφθυλένιο αλλά και το φλουορένιο είναι οι ρύποι που χρήζουν ιδιαίτερης παρακολούθησης μιας και το 100% του ποσοστού τους βρίσκεται ανάμεσα στους δείκτες ERL/ERM. Ακολουθεί το ανθρακένιο, το φαινανθρένιο, το βενζο(α)ανθρακένιο, το χρυσένιο αλλά και το πυρένιο τα οποία έχουν το 50% του ποσοστού τους να βρίσκεται ανάμεσα στους δείκτες ERL/ERM.

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις παρατηρείται αρκετά μεγάλη πιθανότητα ύπαρξης τοξικών επιπτώσεων στους οργανισμούς του οικοσυστήματος της λίμνης Κουμουνδούρου. Μικρότερες πιθανότητες εμφάνισης τοξικών επιπτώσεων προκύπτουν από το διάγραμμα για τους υπόλοιπους ρύπους των οποίων τα ποσοστά δεν υπερβαίνουν τα όρια του δείκτη ERL.



Διάγραμμα 21: Δείκτες Ποιότητας ιζημάτων TEL/PEL για αρωματικούς πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες

Το διάγραμμα TEL / PEL για τους οργανικούς ρύπους δείχνει κι αυτό μία αρκετά επιβαρυσμένη κατάσταση. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο βενζο(α)ανθρακένιο του οποίου το 50% των δειγμάτων βρίσκεται πάνω από τον δείκτη PEL και είναι πολύ πιθανό να εμφανιστούν επιζήμιες επιπτώσεις στους οργανισμούς εξ αιτίας τους. Δεύτερο σε σειρά επικινδυνότητας είναι το φαινανθρένιο για το οποίο το 25% των δειγμάτων βρίσκεται πάνω από το όριο του δείκτη PEL ενώ το 50% του ποσοστού του βρίσκεται ανάμεσα στους δείκτες TEL/PEL..το ακεναφθένιο, το ακεναφθυλένιο, το φλουορένιο , το ναφθαλίνιο καθώς και το διβενζο(α,η)ανθρακένιο είναι πολύ πιθανό να εμφανίσουν τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς μιας και το 100% των δειγμάτων τους βρίσκεται ανάμεσα στα όρια των δεικτών TEL/PEL. Το ανθρακένιο , το χρυσένιο, το βενζο(β)φλουροανθένιο, το φλουροανθένιο καθώς και το πυρένιο παρουσιάζουν δυνατότητα πρόκλησης τοξικών επιπτώσεων καθώς το 50% των δειγμάτων τους βρίσκεται ανάμεσα στους δείκτες TEL/PEL, ωστόσο η πιθανότητα αυτή είναι περιορισμένη. Τέλος το βενζο(κ)φλουροανθένιο καθώς και το βενζο(α)πυρένιο δεν αναμένεται να επιδράσουν επιβλαβώς στους οργανισμούς καθώς οι τιμές τους δεν ξεπερνούν τον δείκτη TEL.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ιζημάτων της λίμνης Κουμουνδούρου η οποία περιβάλλεται από διάφορες πηγές ρύπανσης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία περιφερειακά της λίμνης και επεξεργασία των δειγμάτων. Αρχικά γίνεται μία ανασκόπηση των πειραματικών τιμών για τα τέσσερα ιζήματα ώστε να είναι ευκολότερο στον αναγνώστη να παρακολουθήσει την πορεία των συμπερασμάτων στην συνέχεια. Πριν γίνει αυτό να αναφέρουμε ότι τα δείγματα μας δεν είχαν αποκλίσεις στις τιμές τους γεγονός που αποδεικνύει ως ένα βαθμό την εγκυρότητα των μετρήσεων αλλά και ότι τα δείγματα προέρχονται από την ίδια περιοχή.

Όσον αφορά το pH οι τιμές που κυμαίνονται μεταξύ από 7,51-8,04. Οι τιμές θεωρούνται εντός των ορίων που είναι 6-9 για τα επιφανειακά νερά(λίμνες, ποτάμια).

Σχετικά με το δυναμικό οξειδοαναγωγής οι τιμές του κυμαίνονται από -14 έως -32 (mV) με μέση τιμή τα -22,mV.

Η υγρασία των δειγμάτων κυμαίνεται από 21,86-24,96% με μέση τιμή 23,075%

Το ειδικό βάρος κυμαίνεται από 0,9-1,52 με μέση τιμή 1,275,

Οι τιμές για σημείο μηδενικού φορτίου έχουν ελάχιστη τιμή 7,5 και μέγιστη 8,04.

Τέλος το οργανικό περιεχόμενο των δειγμάτων κυμαίνεται 4,13%-7,47%.

Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων μας αναλύεται ως εξής: το 50% του ποσοστού των ιζημάτων αποτελείται από ασβεστίτη (54% για το ίζημα K1, 50% για το ίζημα K1) ακολουθεί το ποσοστό του χαλαζία και για τα δύο δείγματα με 15% για το ίζημα K1 και σχεδόν διπλάσιο ποσοστό 29% για το ίζημα K2. Ακολουθεί ο δολομίτης με ποσοστά 14% για το K1 και 8% για το ίζημα K2. Τέλος έχουμε δολομίτη, μαρμαριγίτη, χλωρίτη, πλαγιόκλαστα και καολινίτη σε πολύ μικρότερα ποσοστά . Επίσης λαμβάνοντας υπόψη την κοκκομετρία του ιζήματος, μπορούμε να το χαρακτηρίσουμε ως χονδρόκκοκο αφού το 83% του ιζήματος αποτελείται από άμμο το 84% από ιλύ και ένα μόλις 3% από άργιλο.

Θέλοντας να καταγράψουμε την κατάσταση της λίμνης Κουμουνδούρου συνδυάσαμε τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων, των διαδοχικών εκχυλίσεων αλλά και των δεικτών ERL / ERM, TEL / PEL ώστε να καταλήξουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα.

Αρχικά πρέπει να αναφέρουμε ότι η συγκέντρωση του αρσενικού είναι αρκετά μικρή (η μεγαλύτερη συγκέντρωση από τα 4 δείγματα δεν ξεπερνά τα 10 mg / kg) και για αυτό τον λόγο δεν συμπεριλήφθηκε στις αναλύσεις των διαδοχικών εκχυλίσεων. Η επιλογή αυτή φαίνεται να είναι δόκιμη μιας και από τους δείκτες χαρακτηρισμού της ποιότητας των ιζημάτων ERL / ERM δεν διαφαίνεται μεγάλη πιθανότητα εμφάνισης τοξικών επιπτώσεων στους οργανισμούς. οι δείκτες TEL / PEL παρουσιάζουν ελαφρώς τροποποιημένα αποτελέσματα ωστόσο αυτό το γεγονός αφορά την δημιουργία του δείκτη που αναφέρεται σε γεωμετρικούς μέσους ποσοστών και παρουσιάζει διαφορετικές τιμές κατωφλίων.

Στα δείγματα K2, K4 παρατηρούμε μια σχετική συνάφεια στα αποτελέσματα κι αυτό εξηγείται αν λάβουμε υπόψη μας ότι βρίσκονται σε κοντινότερη απόσταση σε σχέση με τις άλλες δύο δειγματοληπτικές περιοχές. Ο μόλυβδος παρουσιάζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση στα δείγματα με τιμές που ξεπερνούν τα 200 mg/kg. Πέραν όμως της μεγάλης συγκέντρωσης του στο δείγμα απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή μιας και το μεγαλύτερο ποσοστό του βρίσκεται προσδεμένο σε μορφές του εδαφικού κλάσματος οι οποίες είναι βιοδιαθέσιμες. Ένα ακόμα γεγονός που μας θορυβεί σε σχέση με τον μόλυβδο είναι ότι κατέχει την πρώτη θέση στα 2 από τα τέσσερα δείγματα στην σειρά κινητικότητας των μετάλλων. Το μεγαλύτερο ποσοστό του μολύβδου είναι δεσμευμένο στα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Στην περίπτωση αυτή όπου το μέταλλο είναι προσδεμένο στο συγκεκριμένο κλάσμα είναι δυνατόν να αποδεσμευτεί αλλά σχετικά δύσκολα μιας και πρέπει να υπάρξουν υψηλά όξινες συνθήκες στην λίμνη. Η περίπτωση αυτή έρχεται να επιβεβαιωθεί από τα αποτελέσματα των δεικτών ERL / ERM, TEL / PEL. Οι δείκτες δείχνουν αυξημένη πιθανότητα εμφάνισης επιβλαβών επιπτώσεων από τον συγκεκριμένο ρύπο αλλά τα όρια τους δεν υπερβαίνονται σε τέτοιο βαθμό ώστε ο μόλυβδος να θεωρείται ιδιαίτερα επικίνδυνος.

Το δεύτερο κατά σειρά μέταλλο που εμφανίζει αυξημένες συγκεντρώσεις είναι ο ψευδάργυρος. Αν εξαιρέσουμε το δείγμα K1 όπου ο ψευδάργυρος παρουσιάζει τιμή συγκέντρωσης 47,18mg/kg οι τιμές στα υπόλοιπα δείγματα ξεπερνούν τα 100 mg/kg με την μεγαλύτερη τιμή να παίρνει το K4 (181,97mg/kg). Το μεγαλύτερο ποσοστό του ψευδαργύρου (>50%) είναι δεσμευμένο στην υπολειμματική μορφή και άρα οι πιθανότητες να αποδεσμευτεί και να βρεθεί σε διαλυτή μορφή στο υδάτινο περιβάλλον είναι σχεδόν μηδενική. Το υπόλοιπο ποσοστό είναι σχεδόν ομοιόμορφα κατανομημένο στις τρεις μορφές οργανική, ανθρακική και ενωμένο με οξείδια του σιδήρου. Το ποσοστό στην ιοντοεναλλάξιμη μορφή είναι σχεδόν μηδενικό. Τόσο το ποσοστό που είναι δεσμευμένο στην ανθρακική μορφή όσο και το ποσοστό που είναι προσδεμένο στα οργανικά κλάσματα είναι δυνατόν με σχετικά εύκολα τρόπο να αποδεσμευτεί στο υδάτινο περιβάλλον. Κάποια αλλαγή στο pH ή ανοξικές συνθήκες στο ίζημα είναι το εφελτήριο για να μπουν σε λειτουργία οι παραπάνω διεργασίες. Από τους δείκτες ERL/ERM, TEL/PEL καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι επιπτώσεις από τον ψευδάργυρο είναι δύσκολο έως να εμφανιστούν μιας και μονό το 25 % των δειγμάτων βρίσκεται ανάμεσα στα όρια ERL / ERM, TEL / PEL

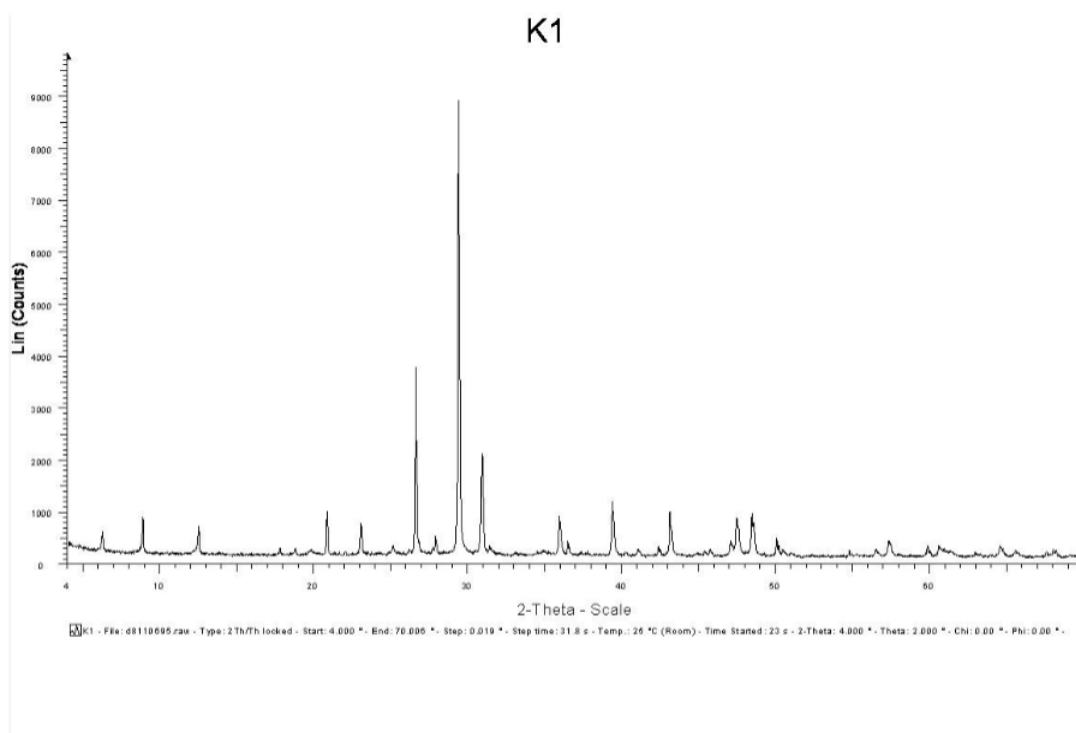
και το υπόλοιπο 75 δεν ξεπερνά το όριο του δείκτη ERL και TEL. Από τις μετρήσεις που έγιναν δεν παρατηρήθηκαν ακραίες τιμές στις φυσικοχημικούς παραμέτρους της λίμνης και αυτός είναι και ο λόγος που τα βαρέα μέταλλα δεν ελευθερώνονται εύκολα από τα ιζήματα ώστε να ανέβει και ο δείκτης επικινδυνότητας τους.

Όσον αφορά στο χαλκό, οι συγκεντρώσεις του είναι σαφώς πολύ μικρότερες από τα μέταλλα που μελετήσαμε και κυμαίνονται από 13-30 mg / kg. Το μεγαλύτερο ποσοστό του είναι δεσμευμένο στην υπολειμματική μορφή και ο δείκτης ERL / ERM δείχνει το γεγονός πρόκλησης τοξικών επιπτώσεων λόγω χαλκού σχεδόν απίθανο. Τα αποτελέσματα δεν συνάδουν με τον δείκτη TEL / PEL ο οποίος δείχνει αρκετά αυξημένη πιθανότητα πρόκλησης τοξικών επιπτώσεων στους οργανισμούς λόγω του χαλκού. Πιθανολογούμε ότι η απόκλιση αυτή έχει να κάνει με την ευαισθησία του δείκτη και όχι με την εγκυρότητα των αναλύσεων.

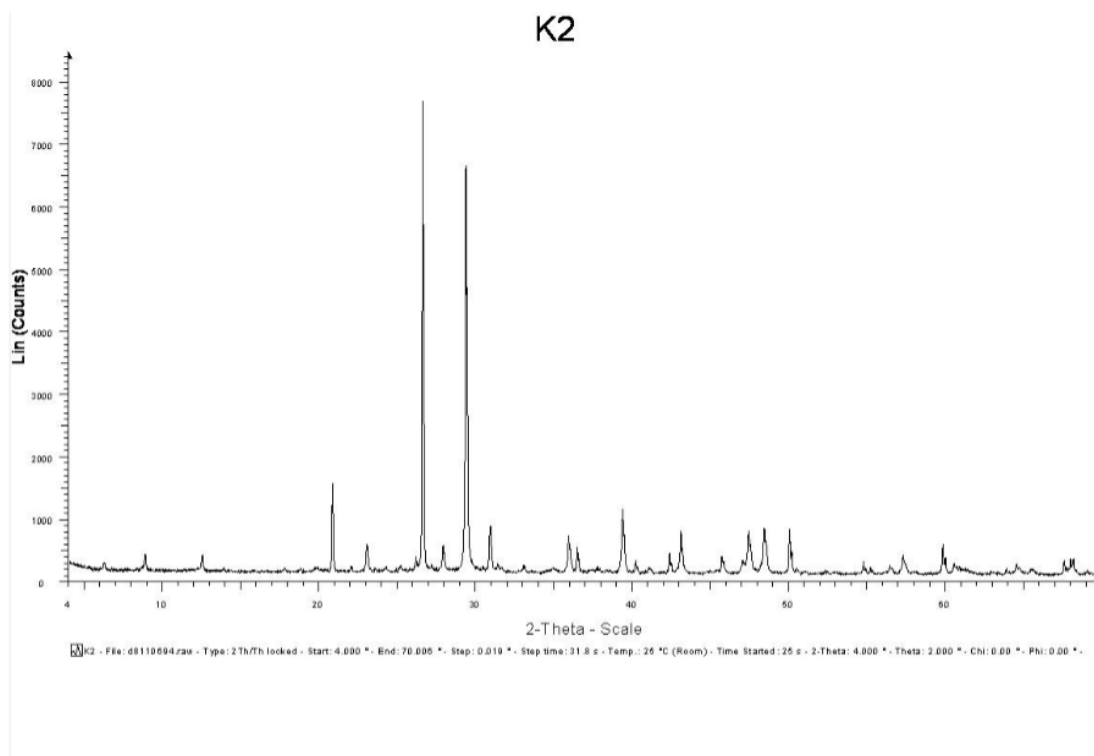
Το χρώμιο και το νικέλιο παρουσιάζουν τιμές παραπλήσιες τόσο όσον αφορά τις συγκεντρώσεις τους στο ίζημα όσο και στα ποσοστά τα οποία είναι δεσμευμένα σε κάθε κλάσμα του ιζήματος. Οι τιμές τις συγκεντρώσεις για το νικέλιο κυμαίνονται 20-90 mg/kg δείγματος ενώ για το χρώμιο από 30-85 mg/kg. Και τα δύο παρουσιάζουν την μέγιστη συγκέντρωση στο δείγμα K3 και την μικρότερη στο δείγμα K2. Το γεγονός αυτό εξηγείται αν λάβουμε υπόψη μας ότι τα δείγματα αυτά βρίσκονται σε μακρινές περιοχές συγκριτικά με την λίμνη οπότε και έχουμε διαφορετική απόρριψη ρύπων στα συγκεκριμένα σημεία. Τα κλάσματα τα οποία είναι δεσμευμένα τα μεγαλύτερα ποσοστά και για τα δύο μέταλλα είναι η υπολειμματική μορφή και τα οξείδια του σιδήρου. Μορφές οι οποίες δεν είναι άμεσα επικίνδυνες για απελευθέρωση των ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον ενώ ένα μικρό ποσοστό τους είναι δεσμευμένο στην οργανική μορφή που είναι ευαίσθητες ανοξικές συνθήκες στο ίζημα. Τέλος για τους δείκτες ERL/ERM, TEL/PEL το μέν χρώμιο δείχνει πιθανότητα εμφάνισης τοξικών επιπτώσεων στους οργανισμούς ιδιαίτερα από τον δείκτη TEL / PEL, ενώ το νικέλιο έχει ακόμα περισσότερες πιθανότητες βασιζόμενοι στους παραπάνω δείκτες

Τέλος ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δώσουμε και στους αρωματικούς πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες οι οποίοι δείχνουν αυξημένα επίπεδα ρύπανσης στην περιοχή. Οι ΠΑΥ εκείνοι που χαίρουν της προσοχής μας λόγω των μεγαλύτερων πιθανοτήτων εμφάνισης τοξικών επιδράσεων στους οργανισμούς είναι το ακεναφθένιο, το ακεναφθυλένιο αλλά και το φλουορένιο ERL / ERM, ενώ οι δείκτες TEL / PEL μας καταδεικνύουν φαινανθρένιο και το βενζο (α) ανθρακένιο σαν τους πιο επικίνδυνους ρύπους. Οι διαφορές αυτές έγγυται στον τρόπο προσέγγισης που έχει ο κάθε δείκτης ως προς τα ιζήματα με τους δείκτες ERL / ERM να είναι εγκυρότεροι σε σχέση με τους δείκτες TEL / PEL

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1



Διάγραμμα 22:XRD δείγματος K1



Διάγραμμα 23:XRD δείγματος K2

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Πίνακας 18: Threshold effect sediment quality guidelines for metals (mg/kg)

SQG	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn	Reference
TEL ¹	5.9	0.6	37.3	35.7	35	0.17	18	123	a
ERL	33	5	80	70	35	0.15	30	120	a
LEL ²	6	0.6	26	16	31	0.2	16	120	a
MET ³	7	0.9	55	28	42	0.2	35	150	a
CB TEC	9.79	0.99	43.4	31.6	35.8	0.18	22.7	121	a
EC-TEL ⁴	7.24	0.68	52.3	18.7	30.2	0.13	15.9	124	b
NOAA ERL ⁵	8.2	1.2	81	34	46.7	0.15	20.9	150	c
ANZECC ERL ⁶	20	1.2	81	34	47	0.15	21	200	d
ANZECC ISQG-low ⁷	20	1.5	80	65	50	0.15	21	200	d
SQAV TEL-HA28 ⁸	11	0.58	36	28	37	—	20	98	e
SQO Netherlands Target	2.9	0.8	—	36	85	0.3	—	140	d
Hong Kong ISQG-low ⁷	8.2	1.5	80	65	75	0.15	40	200	d
Hong Kong ISQV-low ⁷	8.2	1.5	80	65	75	0.28	40	200	f
Flanders RV X ⁹	28	1	43	20	0.1	35	28	168	g
EQS Human Health Items (Lake Biwa)	0.01	0.01	0.05	—	0.01	0.0005	—	—	h
Slightly Elevated Stream Sediments ⁹	8	0.5	16	38	28	0.07	—	80	i

SQG, Sediment quality guideline; TEL, threshold effect level; ERL, effects range low; LEL, lowest effect level; MET, minimal effect threshold; CB, Consensus Based; TEC, threshold effect concentration; EC, Environment Canada; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council; ISQG, Interim Sediment Quality Guidelines; SQAV, Sediment Quality Advisory Value; SQO, Sediment Quality Objective; ISQV, Interim Sediment Quality Value; RV, Reference Value; EQS, Environmental Quality Standard; MEL, Median Effect Level; FEDP, Florida Department of Environmental Protection

¹ Same as Canadian Freshwater Sediment Guidelines⁴

² Same as Ontario Ministry of Environment Screening Level Guidelines⁴

³ Same as MEL in SQAVs⁴

⁴ Same for FDEP Guidelines⁴ and Canadian Marine Sediment Quality Guidelines⁴

⁵ Some values in NOAA and ANZECC are the same

⁶ All other SQAVs are the same as SQGs⁴

⁷ ISQG and ISQV are the same for all metals except Hg

⁸ Reference values and class limits for rivers in Flanders; X class 1, Y class 2, Z class 4, Z class 5

⁹ Classification of Illinois Stream Sediments

¹⁰ MacDonald et al. 2000b

¹¹ Smith et al. 1996

¹² NOAA 1999

¹³ ANZECC 1997

¹⁴ Swartz 1999

Πίνακας 19: Extreme effect sediment quality guidelines for metals (mg/kg)

SQG	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn	Reference
TET	17	3	100	86	170	1	61	540	a
SEL ¹	33	10	110	110	250	2	75	820	a
CB PEC	33	4.98	111	149	128	1.06	48.6	459	a
SQO Netherlands Intervention	55	12	–	190	530	10	–	720	b
Flanders RV Z ²	174	6	267	126	0.8	221	174	1057	c
Extreme Elevated Stream Sediments ²	28	20	60	200	100	0.3	–	300	d

SQG, Sediment quality guideline; TET, toxic effect threshold; SEL, severe effect level; CB, Consensus Based; PEC, probable effect concentration; SQO, Sediment Quality Objective; RV, Reference Value; SQAL, Sediment Quality Advisory Level; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council

¹ Same as Ontario Ministry of Environment Screening Level Guidelines^b

² Reference values and class limits for rivers in Flanders; X class 1, Y class 2, Z class 4, Z class 5

² Classification of Illinois Stream Sediments

^a MacDonald et al. 2000b

^b ANZECC 1997

^c De Cooman et al. 1999

^d Classification of Illinois Stream Sediments

^e Swartz 1999

Substance	SLC	TEL ¹	ERL	LEL	MET	CB TEC 95% CI	Ontario Minimum Environmental Screening Level-low	NOAA freshwater TEL ¹	NOAA TEL marine ²	NOAA ERL ¹
Acenaphthene	60	10	20						6.71	16
Acenaphthylene	50	10	40						5.87	44
Anthracene	160	50	90						46.85	85.3
Fluorene	100	20	20						21.17	19
Naphthalene	410	30	160						34.57	160
Phenanthrene	270	90	240					41.9	86.68	240
LMW PAHs									311.7	552
B(a)Anthracene	260	70	260					31.7	74.83	261
Benzo(b)fluor	320	70	320							
Benzo(k)fluor	280	60	280							
Benzo(a)pyrene	400	90	430					31.9	88.81	430
Dibenzo(a,h)anthracene									6.22	63.4
Chrysene	380	110	380					57.1	107.77	384
Fluoranthene	640	110	600					111	112.82	600
Pyrene	660	150	660					53	152.66	665
HMW PAHs									655.34	1700
Total PAHs	4090	870	3500			2900 1190-4610	2000		1684.06	4022
p,p'-DDD		3.54	2	8	10	4.88		3.54	1.22	2
p,p'-DDE		1.42	2	5	7	3.16		1.42	2.07	2.2
p,p'-DDT			1	8	9	4.16			1.19	1
Total DDT		7	3	7	9	5.28	7	6.98	3.89	1.58
Chlordane		4.5	0.5	7	7	3.24	7	4.5	2.26	0.5
Dieldrin		2.85	0.02	2	2	1.9	2	2.85	0.715	0.02
Endrin		2.67	0.02	3	8	2.22	3	2.67		0.02
Heptachlor epoxide		0.06		5	5	2.47	5	0.6		
Lindane		0.09		3	3	2.37	3	0.94	0.32	0.32
Total PCBs	3	34	50	70	200	35	70	34.1	21.55	22.7
Reference	A	a	a	a	a	a	b	c	c	b,c

SLC, screening level contamination; TEL, threshold effect level; ERL, effects range low; LEL, lowest effect level; MET, minimal effect threshold; CB, Consensus Based; TEC, threshold effect concentration; CI, confidence interval; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration; LMW, low-molecular-weight; PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons; HMW, high-molecular-weight; DDD, dichlorodiphenyldichloroethane; DDE, dichlorodiphenyldichloroethylene; DDT, dichlorodiphenyltrichloroethane; PCBs, polychlorinated biphenyls; ISQG, Interim Sediment Quality Guidelines; ISQV, Interim Sediment Quality Value; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council; FDEP, Florida Department of Environmental Protection

¹ Same as Hong Kong ISQG-low*, does not include DDT, DDE, DDT, chlordane, dieldrin, endrin, heptachlor epoxide, and lindane

Same as Hong Kong ISQV-low*, does not include DDT, DDE, DDT, chlordane, dieldrin, endrin, heptachlor epoxide, and lindane

Same as ANZECC ISQG-low*, does not include heptachlor epoxide

Same as ANZECC guidelines for sediments sea disposal*, screening level effects range low, except Chlordane and Dieldrin

² Same as Canadian sediment quality criteria*

Substance	NEC	PEL	ERM	CB MEC 95% CI	NOAA PEL freshwater ¹	NOAA PEL marine ²	NOAA ERM ³	Ontario Minimum Environmental Screening Level-severe
Acenaphthene		90	500			88.9	500	
Acenaphthylene		130	640			127.87	640	
Anthracene		240	1 100			245	1 100	
Fluorene		140	540			144.35	540	
Naphthalene		390	2 100			390.64	2 100	
Phenanthrene		540	1 500		515	543.53	1 500	
LMW PAHs						1 442	3 160	
B(a)Anthracene		690	1 600		385	692.53	1 600	
Benzo(b)fluor		710	1 880					
Benzo(k)fluor		610	1 620					
Benzo(a)pyrene		760	1 600		782	763.22	1 600	
Dibenz(a,h)anthracene						134.61	260	
Chrysene		850	2 800		682	845.98	2 800	
Fluoranthene		1 490	5 100		2 355	1 493.54	5 100	
Pyrene		1 400	2 600		875	1 397.6	2 600	
HMW PAHs						6 676.14	9 600	
				18 000				
Total PAHs		8 040	23 580	6 820–28 540		16 770.4	44 792	110 000
p,p'-DDD		8.51	20		8.51	7.81	20	
p,p'-DDE		6.8	15		6.75	374.17	27	
p,p'-DDT			7			4.77	7	
Total DDT		4500	350		4450	51.7	46.1	120
Chlordane		8.9	6		8.9	4.79	6	60
Dieldrin		6.67	8		6.67	4.3	8	910
Endrin		62.4	45		62.4		8	1 300
Heptachlor epoxide		2.7			2.74			50
Lindane		1.38			1.38	0.99	1	10
Total PCBs	190	277	400	340	277	188.79	180	5 300
Reference	A	a	a	a	b	b	b,c	c

NEC, no-effect concentration; PEL, probable effects level; ERM, effect range median; CB, Consensus Based; MEC, midrange effect concentration; CI, confidence interval; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration; LMW, low-molecular-weight; PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons; HMW, high-molecular-weight; DDD, dichlorodiphenyldichloroethane; DDE, dichlorodiphenyldichloro-ethylene; DDT, dichlorodiphenyltrichloroethane; PCBs, polychlorinated biphenyls; FDEP, Florida Department of Environmental Protection; ISQV, Interim Sediment Quality Value; ISQG, Interim Sediment Quality Guidelines; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council
¹ Same as Canadian Freshwater Sediment Quality Guidelines
² Same as Canadian sediment quality criteria
³ Same as FDEP Guidelines
⁴ Same as Canadian Marine Sediment Quality Guidelines
⁵ Same as Hong Kong ISQV-high, not including DDT, DDE, DDT, chlordane, dieldrin, endrin, hepta epoxide, lindane Same as Hong Kong ISQV-high, not including PCB, DDT, DDE, DDT, chlordane, dieldrin, endrin, hepta epoxide, lindane Same as ANZECC sediment quality guidelines, does not include heptachlor epoxide
⁶ Same as ANZECC guideline for sediments sea disposal, screen level-low, not acenaphthylene, DDT, chlordane, dieldrin
⁷ Same as combined ERM/PEL* Swartz 1999

Substance	TET	SEL	CB MEC 95% CI	NOAA freshwater UET ¹	NOAA marine AET ²
Acenaphthene				290 M	130 E
Acenaphthylene				160 M	71 E
Anthracene				260 M	280 E
Fluorene				300 M	120 E
Naphthalene				600 I	230 E
Phenanthrene				800 I	660 E
LMW PAHs				5 300 M	1 200 E
B(a)Anthracene				500 I	960 E
Benzo(b)fluor					
Benzo(k)fluor					
Benzo(a)pyrene				700 I	1 100 E
Dibenzo(a,h)anthracene				100 M	230 OM
Chrysene				800 I	950 E
Fluoranthene				1 500 M	1 300 E
Pyrene				1 000 I	2 400 E
HMW PAHs				6 500 M	7 900 E
Total PAHs			100 000	12 000 M	
p,p'-DDD	60	60		60 I	16 I
p,p'-DDE	50	190		50 I	9 I
p,p'-DDT	50	710		50 I	12 E
Total DDT		120		50 I	11 B
Chlordane	30	60		30 I	2.8 A
Dieldrin	300	910		300 I	1.9 E
Endrin	500	1 300		500 I	
Heptachlor epoxide	30	50		30 I	
Lindane	9	10		9 I	4.8 N
Total PCBs	1 000	5 300	1 600	26 M	130 M
Reference	a	a	a	b	b

TET, Toxic effect threshold; SEL, severe effect level; CB, Consensus Based; MEC, midrange effect concentration; CI, confidence interval; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration; AET, apparent effect threshold; LMW, low-molecular-weight; PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons; HMW, high-molecular-weight; DDD, dichlorodiphenyldichloroethane; DDE, dichlorodiphenyldichloroethylene; DDT, dichlorodiphenyltrichloroethane; PCBs, polychlorinated biphenyls; TOC, total organic carbon

¹Entry is lowest reliable among AET tests, on 1% TOC basis: I-Infaunal community impacts, M-Microtox bioassay

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ανδρέου Σ. και Κρουσταλά Α.(2010), Προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου σε νωπά και κονσερβοποιημένα καλαμάρια., Πτυχιακή εργασία, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, τμήμα Διατροφής και Διαιτολογίας.

Βαρβογλης Αν., (2001). «Πορτρέτα των χημικών στοιχείων», Εκδόσεις: Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο

Βύρας Λ.Γ.(1989) Παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης της ευρύτερης περιοχής Αθηνών από Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονανθρακες , Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας.

Γιδαράκος Ε., (2006) Επικίνδυνα Απόβλητα Διαχείριση Επεξεργασία Διάθεση,Θεσσαλονίκη

Γιδαράκος Ε., Αιβαλιώτη Μ., Νικολάου Α., Thomas J., (2010) Υδρεωλογική Μελέτη στις ΒΕΑ και Λίμνη Κουμουνδούρου.

Γιδαράκος Ε.,(2011) Ποιοτικός και Ποσοτικός Χαρακτηρισμός Επικίνδυνων και Τοξικών Ουσιών από το Ναυάγιο του SEA DIAMOND, Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις (Παρούσες και Μελλοντικές).

Ζαχαρίας Ι, Σαραντάκος Κ, Δημητρίου Η, Κουσούρης Θ,(2003) Υδρογεωλογική Έκθεση για την Επιλογή Θέσεων Δειγματοληπτικών Γεωτρήσεων Εντός της Υδρογεωλογικής Λεκάνης της λίμνης Κουμουνδούρου.

Καραγιαννίδης Π., (2002). «Ειδική Ανόργανη Χημεία», Β΄ έκδοση, Εκδόσεις:Ζητη, Θεσσαλονίκη

Κονίδης Α και Παρπουρά Α(1997) A study of oil pollution effects on the ecology of a coastal lake ecosystem. The Environmentalist 17.297-306

Κουτσελίνης Αντ., (1997). «Τοξικολογία», Εκδόσεις: Επιστημονικές εκδόσεις "Γρ.Παρισιάνος" Μαρία Γρ.Παρισιάνου, Αθήνα, Τόμος Α΄

Κουτσομήτρος Σ, Μιμήδης Τα, Σγκουμποπούλου Α και Ρίζος Σ(2001) Investigation of the self-cleaning ability of Lake Koumoundourou near Athens from oil pollution. Environ Engineering and Policy.2.155-159

Μαργαριτίνη Χ.,(2001) Εκτίμηση μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων για τον προσδιορισμό της χημικής μορφής μετάλλων σε εδάφη και μεταλλευτικά απορρίμματα,Διπλωματική εργασία, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΑΣ,

Μήτρακας Μ., (2001). Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού, 2η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ.

Μιχόπουλος Αντώνιος, Ισόθερμες προσρόφησης του Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Cd(II) από καολινίτη καθώς και από τα δύο εδάφη της τάξεως των Alfisols, Επιβλέπουσα: Χ. Καλλιάνου, Αθήνα 2010

Τσάκων Α., (2002.) Μελέτη Τοξικότητας Εξασθενούς Χρωμίου (Cr+6) σε Πιλοτική Μονάδα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων με τη Μέθοδο της Ενεργού Ιλύος, Πτυχιακή Εργασία, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ, Τμήμα Περιβάλλοντος.

Φυτιάνος Κ.,(1996) Η Ρύπανση των Θαλασσών, Β' έκδοση, University Studio Press,Θεσσαλονίκη

Χαριστός Δημ. Α., Γιούρη-Τσοχατζή Αικ. Μανουσάκης Γ.Ε., (1998). «Γενική και Ανόργανη Χημεία Γεωλόγων», Β' έκδοση, Εκδόσεις: Ζήτη, Θεσσαλονίκη, Μέρος Β'

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Backlaus B, Backlaus R.(1986) Is atmospheric lead contributing to mid-European forest decline ? Sci Total Environ, , 50: 223-228.

Bedding N.D.,McIntyre A.E., Perry R.,Lester J.N.(1982). Organic Contaminants in the Aquatic Enviroment.I. Sources and Occurrence.The Science of the Total Enviroment,25,143-167.

Bollan N.S, Naidu R., Syers J.K., (1999). Surface charge and solute interactions in soils. Advances in agronomy 67:87-140.

Brezonik P L., King S O., Mach C E.,(1991) The influence of water chemistry on metal bioavailability and toxicity to aquatic organisms, chap. 1, in Metal Ecotoxicology: Concepts & Applications, M C Newman and A W McIntosh Eds, Lewis Publishers, Michigan

Bryan G W.,(1976) Heavy metal Contamination in the sea, in: Marine Pollution, Johnston R Ed, Academic Press, London, pp 185-302

Calvert S.E.(1976). Mineralogy and Geochemistry of near-shore sediments, In: J.P. Riley and R. Chester (Eds). Chemical Oceanography, Vol.1, 2nd edition, pp.157-215, Academic Press, London.

Campbell P G C., Lewis A G, Chapman P M, Crowder A A., Flether W K., Imber B., Luoma S N., Stokes P M., Winfrey M., (1988). Biologically Available Metals in

Sediments National Research Council of Canada, Publ., No NRCC 27694, Ottawa

Campbell P.G.C. and Tessier A. (1991). Biological availability of metals in sediments: analytical approaches, Chap. 5, in Heavy metals in the Environment, J.P. Vernet Ed., Elsevier Science Publishers, N.Y. prk.

Concha, G., Vogler G., Lezcano D., Nermell B., Vahter M., (1988) Exposure to inorganic arsenic metabolites during early human development, Toxicological Sciences 44, pp. 185-190.

Cotton F A., Wilkinson G., (1983) Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed. J Wiley & Sons, New York

Crecelius E. A., Robertson D. E., Fruchter J. S. & Ludwick J. D. (1976) Chemical forms of mercury and arsenic emitted by geothermal power plant. In: Hemphill, D. D., ed. Trace substances in environmental health -- X, Columbia, University of Missouri Press, pp. 287-293.

Curtis C.d. (1966). The incorporation of soluble organic matter into sediments and its effect on trace element assemblages. In Advances in Organic Geochemistry. Hobson, G.D., Louis, M.C. (eds). Oxford: Pergamon 1966, pp:1-13.

Ebneth H., (1986) Metallic Fibers. Textilvederlung 21, 105-106

Eisler R. (1988) Lead Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates : A Synoptic Review. Biological Report 85(1.14). U.S. Fish and Wildlife Service. Washington DC

Förstner U., Wittmann G T W., (1983) Metal pollution in the aquatic environment, Springer-Verlag, Berlin

Gasparatos D., Papafillipaki A., Haidouti C and Massas I. (2001). Evaluation of Pb, Cu and Zn bioavailability in contaminated soils from an urban – industrial area in Greece. European Society for new Methods in Agricultural Research, Maich, Hania, September 8-12 XXXI Annual Meeting Abstract.

Groth P. (1971). Untersuchungen über einige Spurenelemente in Seen. Arch, Hydrobiol, 68, pp. 305-375

Hites R.A., Laflamme R., (1983). Moving Belt Interface with Spray Deposition for Liquid Chromatography/ Mass Spectrometry. Anal. Chem., 55, 1745-1752.

Hutchinson TC, Meemia KM, (1987) eds. Lead, Mercury and Arsenic in the Environment. SCOPE 31. John Wiley & Sons, Chichester, UK

- Jonasson i.r.(1977). Geochemistry of sediment/water interactions of metals including observations on availability. The fluvial transport of sediment-associated nutrients and contaminants. IJC/PLUARG Shear. H., Watson A.E.P(Editors). Windsor/Ont.,pp255-271.
- Jones D, Wilson MJ, Laundon JR(1982). Observation on the location and form of lead in *Stereocaulon vesuvianum*. *Lichenologist* , 14 : 281-287.
- IARC(1983), Monographs on the evolution of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, environmental and experimental data, Vol.32,IARC,Lyon,France
- Laflamme R.E.,Hites R.,(1978). The global distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in recent sediments . *Geochimica et Cosmochimica Acta*,42,1847-1854.
- Lake J.C.,Norwood C.,Dimock C.,Bowen R(1979).Origins of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in estuarine sediments. . *Geochimica et Cosmochimica Acta*,24,45-50.
- Lee G.F.(1975). Role of hydroxous metal oxides in the transport of heavy metals in the Environment, In: *Heavy Metals in the Aquatic Environment* Krenkel, P.A(ed) .Oxford: Pergamon Press 1975,pp,137-147
- Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. (1995) "Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments" *Environmental Management* (19) 81-97
- Mason C F.(1991), *Biology of freshwater pollution*, 2nd ed., J Wiley & Sons, New York,
- Moore M N.,(1985) Cellular Responses to pollutants, *Mar. Pollut Bull*, 16: 134-139
- Needleman HL, Gunnoe C, Leviton A, Reed RR, et al.(1979) Deficits in physiologic and classroom performance in children with elevated dentine lead levels. *New Engl J Med*, 300 : 698-702.
- Nissenbaum A. and Swaine D.J.(1976).Organic matter-metal interactions in Recent sediments: the role of humic substances. *Geochim.Cosmochim.Acta* 36, pp, 1007-1027
- Nriagu JO, Pacyna JM (1988) Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333:134–139.
- Nriagu JO, Azcue JM. In: Nriagu JO, editor(1990). *Arsenic in the environment. Part I: cycling and characterization*. New York: John Wiley and Sons, Inc;
- Pickering R.W., (1999) A toxicological review of polycyclic aromatic hydrocarbons, *J Toxicol,Cutan.Ocul.Toxicol.*,18,101-135

- Rashid M.A. and Leonard J.L.(1973). Modifications in the solubility and precipitation behavior of various metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. *Chem.. Geol.* 11,pp 89-97.
- Rashid M.A. (1974). Adsorption of metals on sedimentary and humic acids. *Chem. Geol.* 13, pp.115-123.
- Rolfe GL, Bazzaz FA.(1975) Effect of lead contamination on transpiration and photosynthesis of Lobolly pine and Autumn olive. *Forest Sci* , , 21: 33-38.
- Sanders C L.,(1986.) Toxicology aspects of energy production Mc Millan Publ. Comp, New York, pp 149-175,
- Smith SL, MacDonald DD, Keenleyside KA, Ingersoll CG, Field J (1996) A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J Great Lakes Res* 22:624– 638
- Sparks D.L (1995). *Environmental Soil Chemistry*. Academic press, Inc.
- Stumm W., Morgan J.,(1981) *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York pp. 323,613, 636
- Swartz RC (1999) Consensus sediment quality guidelines for PAH mixtures. *Environ Toxicol Chem* 18:780–787
- Tolosa I.,Bayona J.,Albaiges J.(1996).Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sulfur/Oxygen Derivatives in Northwest Mediterranean Sediments:spatial and tempora variability, fluxes and budgets. *Environ.Sci.Technol.*,30,3570-3577
- Tuula E. Tuormaa, (1995). “Adverse Effects of Zinc Deficiency: A Review from Literature”, *Journal of Orthomolecular Medicine*-10, (3&4): 149-164a. Raulin J., (1896). “Etudes cliniques syr la vegetation” *Ann Sci Natl. Botan Biol Vegetable*, (11):93
- Van Loon J C.,(1985)Selected methods of trace metal analysis-biological and environmental samples, J Wiley & Sons, New York
- Wakeham S.G., SchaffnerC., Giger W.(1980). Aromatic Hydrocarbons in Recent lake sediments-Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica at Cosmochimia Acta*,44,415-429.
- Wedepohl K.H(1978). *Handbook of Geochemistry*. Springer verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Weis P and Weis S.,(1997) The development toxicity of metals and metalloids in fish, Chap. 6, in *Metal Ecotoxicology: concepts & application*, M C Newman and A W Mc Intosh Eds. Lewis Publishers Inc, Michigan

Zimmerman A.and . Weindorf D. (2010).Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by sequential Extraction: A review of Procedures, Review Article

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

www.EPA.com

[www. Users.sch.gr](http://www.Users.sch.gr)