



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Διερεύνηση επίδρασης των αστικών
επιφανειακών ιζημάτων της δυτικής περιοχής του
Δήμου Βόλου στα παράκτια επιφανειακά ιζήματα
του Παγασητικού κόλπου

ΑΡΙΣΤΕΑ ΛΕΟΝΤΑΡΙΤΗ
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΑΝΗΣ
ΣΩΤΗΡΙΑ ΣΙΑΦΑΚΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2020

Εξεταστική Επιτροπή

- 1. Κωνσταντίνος Σκόρδας**, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, (Επιβλέπων)
- 2. Νικόλαος Νεοφύτου**, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας (Μέλος)
- 3. Ευστράτιος Κελεπερτζής**, Δρ ΕΔΙΠ Α' Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, (Μέλος)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας σε όλους τους ανθρώπους που συνέβαλαν στο να φέρουμε σε πέρας την παρούσα Πτυχιακή Εργασία. Ιδιαίτερα θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον επιβλέποντα της εργασίας αυτής κύριο Κωνσταντίνο Σκόρδα, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για την πολύτιμη βοήθεια του, την διαρκή καθοδήγηση και υποστήριξή του, τόσο κατά την διεξαγωγή του πειράματος όσο και κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και την συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Ακόμη θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον κύριο Νικόλαο Νεοφύτου Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας μέλος της εξεταστικής επιτροπής και τον Δρ Ευστράτιο Κελεπερτζή ΕΔΙΠ Α΄του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ για την άμεση και ανιδιοτελή βοήθεια τους καθώς και για τις χρήσιμες συμβουλές καθ' όλα τα στάδια διεκπεραίωσης της εργασίας.

Τέλος, θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στις οικογένειές μας και τους φίλους για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και προ πάντων κατανόηση και ανοχή καθ' όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	7
1.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	8
1.2.1 ΣΙΔΗΡΟΣ.....	9
1.2.2 ΚΟΒΑΛΤΙΟ.....	12
1.2.3 ΧΡΩΜΙΟ.....	14
1.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΡΟΛΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	16
1.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.....	17
1.5 ΠΗΓΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	20
1.5.1 ΙΖΗΜΑ (ΙΖΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ (ΜΕΤΑΛΛΩΝ)).....	20
1.5.2 ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	21
1.6 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΘΑΛΑΣΣΑ.....	23
1.7 ΑΣΤΙΚΕΣ ΑΠΟΡΡΟΕΣ.....	24
1.7.1 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΑΠΟΡΡΟΗ.....	24
1.7.2 ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΛΙΜΕΝΙΚΕΣ ΥΠΗΡΕΣΙΕΣ.....	25
1.7.3 ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΣΚΟΥΡΙΑ ΚΑΙ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ.....	27
1.7.4 ΡΥΠΑΝΣΗ ΣΤΗ ΝΑΥΠΗΓΟΕΠΙΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ ΖΩΝΗ.....	27
1.7.5 ΟΙΚΙΑΚΑ ΚΑΙ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ.....	28
1.8 ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	31
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	31
2.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	31

2.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	32
2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	34
2.3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	34
2.3.2 ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΜΕ ΦΛΟΓΑ (FAAS)	36
2.3.3 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ICP/AES	38
2.3.4 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ICP/OES	38
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	39
4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	42
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	44
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	45

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία αποτελεί μια Γεωχημική Έρευνα με θέμα την Διερεύνηση επίδρασης των αστικών επιφανειακών ιζημάτων της δυτικής περιοχής του Δήμου Βόλου στα παράκτια επιφανειακά ιζήματα του Παγασητικού Κόλπου. Σκοπός της έρευνας ήταν η ανίχνευση, ο προσδιορισμός, η διερεύνηση και η αξιολόγηση του περιεχομένου των βαρέων μετάλλων Χρωμίου (Cr), Σιδήρου (Fe) και Κοβαλτίου (Co) στα αστικά επιφανειακά ιζήματα της δυτικής περιοχής του Δήμου Βόλου προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα τόσο για την επιρροή τους στα παράκτια επιφανειακά ιζήματα του Παγασητικού Κόλπου όσο και για την πιθανή ρύπανση της ίδιας της περιοχής και την πιθανή προέλευση των χημικών στοιχείων, φυσική ή ανθρωπογενής. Η μεθοδολογία του πειράματος συμπεριελάμβανε συλλογή δειγμάτων των επιφανειακών ιζημάτων από 15 περιοχές που γειτνιάζουν με τις περιοχές όπου στην συνέχεια θα συγκριθούν με τις τιμές ιζημάτων του Παγασητικού Κόλπου. Κατόπιν έγινε σε όλα τα δείγματα κονιοποίηση προκειμένου να μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός των χημικών στοιχείων του χρωμίου (Cr), του κοβαλτίου (Co) και του σιδήρου (Fe) και αναλύθηκαν με την ICP/OES & AAS τεχνικές της φασματοσκοπίας. Στην συνέχεια έγινε σύγκριση των περιεχομένων των εν λόγω στοιχείων με τα αντίστοιχα του Παγασητικού Κόλπου. Από την σύγκριση αυτή προέκυψε ότι υπάρχει διαφορετική διασπορά του χρωμίου σε σχέση με τα άλλα δύο στοιχεία, που μπορεί να οφείλεται και στην κοκκομετρία, και περιορισμένη βιβλιογραφία για την διασπορά και την συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στον Παγασητικό κόλπο.

ABSTRACT

This graduate study is a geochemical research on the investigation of the impact of urban surface sediments of the western area of the municipality of Volos on the coastal surface sediments of the Pagasetic Gulf. The purpose of the research was to detect, identify, investigate and evaluate the content of heavy metals Chromium (Cr), Iron (Fe) and Cobalt (Co) in urban surface sediments of the western region of the municipality of Volos in order to draw valuable conclusions both on their influence on the coastal surface sediments of the Pagasetic Gulf and on the possible pollution of the region itself and the possible origin of the chemical elements, natural or anthropogenic. The methodology of the experiment included a collection of samples of surface sediment from 15 areas adjacent to the areas where they will then be compared with the sediment values of the Pagasetic Gulf. Then all samples were comminuted in order to be able to determine the chemical elements of chromium (Cr), cobalt (Co) and iron (Fe) and were analysed using the spectroscopy technique. Sediment quality criteria were then applied to the sediments of the research areas and the concentrations of these data were compared with those of the Pagasetic Gulf. From this comparison it emerged that there is a different dispersion of chromium than the other two elements, which may be due to granulometry, and limited bibliography on the dispersion and concentration of heavy metals in the Pagasetic Gulf.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Η Ελλάδα είναι μια χώρα με μεγάλη ακτογραμμή με μήκος 14.800 χιλιόμετρα που έχει παίξει καθοριστικό ρολό στην ιστορία της στο πέρασμα των χρόνων. Κατ' επέκταση και η παράκτια ζώνη της, δηλαδή η περιοχή που διαχωρίζει τη ξηρά από τη θάλασσα, αποτελεί το πεδίο αλληλεπίδρασης μεταξύ της υδρόσφαιρας, της λιθόσφαιρας, της βιόσφαιρας και της ατμόσφαιρας και έχει συμβάλει στην ιστορία της. Οι διαστάσεις τους μεταβάλλονται από περιοχή σε περιοχή ανάλογα με την αλληλεπίδραση των θαλάσσιων και χερσαίων διεργασιών (Δουκάκης, 1998). Όμως η παράκτια ζώνη δέχεται συνεχώς παρεμβάσεις τόσο ανθρωπογενής όσο και φυσικογενής. Η μορφολογία της εξαρτάται από φυσικές διεργασίες καθώς δέχεται υλικό (ίζημα) από τα ποτάμια, τη θάλασσα και την ατμόσφαιρα. Έχει συμβάλει στην ανάπτυξη των ανθρώπινων κοινωνιών, καθώς η χρήση της θάλασσας στις μεταφορές, το εμπόριο, τον τουρισμό, την αναψυχή, την αλιεία, την ιχθυοκαλλιέργεια και οστρακοκαλλιέργεια, την δημιουργία υποδομών για τις μεταφορές και τη βιομηχανική ανάπτυξη οδήγησε στην εγκατάσταση πληθυσμού στις παράκτιες περιοχές. Η επιτυχής και αποδοτική λειτουργία όλων αυτών των δραστηριοτήτων εξαρτάται καθοριστικά από την καλή ποιότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος, του οποίου η υποβάθμιση μπορεί να επιφέρει καθοριστικά οικονομικά και κοινωνικά πλήγματα. Ταυτόχρονα όμως, όλες αυτές οι δραστηριότητες ασκούν μεγάλη πίεση στις προσκείμενες θάλασσες, που αποτελούν τον τελικό αποδέκτη των απορροών τους. Οι ανθρωπογενείς παρεμβάσεις στην παράκτια ζώνη προέρχονται από όλες αυτές τις προαναφερθέντες δραστηριότητες με σημαντικότερη τη ρίψη αποβλήτων σε αυτήν καθώς εκεί βρίσκονται και πληθώρα βαρέων μετάλλων. Τέλος οι φυσικογενείς παρεμβάσεις μπορεί να είναι ένας συνδυασμός διάβρωσης, κατακλυσμού, οπισθοχώρησης και κυματικών καταιγίδων. Για τις φυσικογενείς παρεμβάσεις ο ρόλος μας είναι περιορισμένος αλλά για τις ανθρωπογενείς είναι επιτακτική ανάγκη η κατανόηση των παρεμβάσεων και η προσπάθεια άμβλυνσης τους ειδικά όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα καθώς η διαρκής συσσώρευση ρύπων μετατρέπει το ίζημα σε αποδέκτη αλλά και σε δευτερογενή πηγή ρύπανσης, ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες που διαμορφώνονται στη θαλάσσια μάζα. Έτσι, το ίζημα του πυθμένα αποτελεί μια καθοριστική φάση για το θαλάσσιο σύστημα και η μελέτη του αποδεικνύεται ουσιαστική για την κατανόηση των μηχανισμών που ρυθμίζουν την τύχη των βαρέων μετάλλων μέσα σ' αυτό.

Στις μέρες μας περισσότερο από το 60% του παγκόσμιου πληθυσμού ζει και δραστηριοποιείται σε απόσταση 60 χλμ. από τη θάλασσα, με αποτέλεσμα η παράκτια ζώνη να δέχεται παγκοσμίως έντονη αναπτυξιακή πίεση. Τα στοιχεία το Ο. Η. Ε. μαρτυρούν διπλασιασμό στον πληθυσμό που κατοικεί κοντά στην παράκτια ζώνη από 3 δισεκατομμύρια σε 6 . Στη Μεσόγειο οι κάτοικοι που βρίσκονται

και κατοικούν ή δραστηριοποιούνται στην παράκτια ζώνη ανέρχονται στα 150 εκατομμύρια ενώ κάθε χρόνο δέχονται περίπου 200 εκατομμύρια εισροές τουριστών. Κατ' επέκταση και η Ελλάδα βρίσκεται σε αυτές τις περιοχές, όντας χώρα μεσογειακή. Έτσι δέχεται και τις επιπτώσεις αυτής της δραστηριότητας και πρέπει να κατανοήσει τους μηχανισμούς της ρύπανσης, καθώς είναι απαραίτητη προϋπόθεση για να διαμορφώσει διαχειριστικές τακτικές ώστε να την αντιμετωπίσει, με κύριο σκοπό όχι μόνο την προστασία της οικονομίας της αλλά και την διατήρηση της φυσικής θαλάσσιας οικολογίας της εκάστοτε περιοχής.

1.2 Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα έχουν φυσική γεωλογική προέλευση ή είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Δεν υπάρχει συμφωνημένος ορισμός βάσει κριτηρίων για τα βαρέα μέταλλα. Τα κριτήρια που χρησιμοποιούνται γενικώς για τον ορισμό συμπεριλαμβάνουν την πυκνότητα, το ατομικό βάρος, τον ατομικό αριθμό, ή τη θέση του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα (Duffus JH, 2002). Όσον αφορά στο κριτήριο της πυκνότητας, κυμαίνεται από πάνω από 3,5g/cm³ έως 7g/cm³ περίπου. Ορισμοί που σχετίζονται με το ατομικό βάρος ξεκινούν με στοιχεία που έχουν βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του νατρίου (22,98) έως μεγαλύτερα του 40 ή ακόμα και του 200 (Baldwin DR, Marshall WJ, 1999). Οι ατομικοί αριθμοί των βαρέων μετάλλων δίνονται γενικώς ως μεγαλύτεροι του 20 και ενίοτε προσαρμόζονται στο 92 (ουρανίου). Το «The United States Pharmacopeia» περιλαμβάνει ένα τεστ για τα βαρέα μέταλλα, το οποίο περιγράφεται ως τεστ για «μεταλλικές προσμίξεις, χρωματισμένες με ιόντα σουλφιδίου».

Ο Hawkes, γράφοντας το 1997, και στο πλαίσιο των πενήντα χρόνων εμπειρίας του με τον όρο, αναφέρει πως αφορά σε «μέταλλα με αδιάλυτα σουλφίδια και υδροξείδια, των οποίων τα άλατα παράγουν έγχρωμα διαλύματα σε νερό» (Hawkes SJ, 1997). Αντίθετα, γράφοντας το 2002, ο Duffus κατέληξε στο συμπέρασμα ότι «κατά τη διάρκεια των 60 περίπου ετών στα οποία χρησιμοποιήθηκε στη χημεία ο όρος, έχει δοθεί ένα τέτοιο ευρύ νοηματικό φάσμα από διάφορους συγγραφείς που είναι ουσιαστικά χωρίς νόημα». Παρά τις αντιφάσεις, οι αναφορές σε «βαρέα μέταλλα» εμφανίζονται τακτικά στην επιστημονική βιβλιογραφία. Σε μελέτη του 2010 διαπιστώθηκε ότι «η χρήση του όρου εξακολουθεί να είναι διαδεδομένη και η αύξηση της υποδεικνύει ότι έχει γίνει κοινός τόπος στην επιστήμη» (Hübner R, Astin KB & Herbert RJH, 2010). βέβαια, Ως βαρέα μέταλλα έχει επικρατήσει να αναφέρονται συνήθως εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5,0 g/cm³, είναι δηλαδή σχετικά πυκνά (Qian Y, 2009)

Ορισμένα από τα μέταλλα και τα τοξικά στοιχεία δεν αποικοδομούνται, όμως μένουν στο περιβάλλον και βιοσυσσωρεύονται όποτε θεωρούνται πολύ επικίνδυνοι ρύποι του περιβάλλοντος. Κάποια από αυτά τα στοιχεία ανήκουν στα βαρέα μέταλλα με χαρακτηριστικά παραδείγματα τον υδράργυρο, τον μόλυβδο, το κάδμιο, το χρώμιο, το βανάβιο, το νικέλιο τον χαλκό και τοξικά στοιχεία όπως το αρσενικό και το σελήνιο. Πολλά από τα παραπάνω όμως είναι απαραίτητα σε χαμηλά περιεχόμενα για την φυσιολογική ανάπτυξη κάποιων έμβιων οργανισμών και είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία και μάλιστα η έλλειψη τους προκαλεί διάφορες παθήσεις. Παρόλα αυτά αν βρεθούν σε υψηλά περιεχόμενα γίνονται τοξικά και επικίνδυνα. Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι ο προσδιορισμός τους σε διάφορα περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον έλεγχο της ρύπανσης του περιβάλλοντος. (Θ. Κουϊμτζής; Κ. Φυτιανός; Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου; Δ. Βουτσά, 2004)

1.2.1 Σίδηρος

Ο σίδηρος είναι ένα χημικό στοιχείο με το σύμβολο Fe (από τα λατινικά: ferrum) και τον ατομικό αριθμό 26. Είναι ένα μέταλλο στην πρώτη σειρά μετάπτωσης. Είναι μαζικά το πιο κοινό στοιχείο στη Γη, σχηματίζοντας μεγάλο μέρος του εξωτερικού και εσωτερικού πυρήνα της Γης. Είναι το τέταρτο πιο κοινό στοιχείο του φλοιού της Γης. Ο σίδηρος υπάρχει σε ένα ευρύ φάσμα καταστάσεων οξείδωσης και εμφανίζεται σε περιβάλλοντα με χαμηλό οξυγόνο, αλλά αντιδρά με το οξυγόνο και το νερό. Ο σίδηρος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη βιολογία, σχηματίζοντας συμπλέγματα με μοριακό οξυγόνο στην αιμοσφαιρίνη και μυοσφαιρίνη. Αυτές οι δύο ενώσεις είναι κοινές πρωτεΐνες μεταφοράς οξυγόνου σε σπονδυλωτά. Ο σίδηρος είναι επίσης το μέταλλο στην ενεργό θέση πολλών σημαντικών οξειδοαναγωγικών ενζύμων που ασχολούνται με την κυτταρική αναπνοή και την οξείδωση και τη μείωση των φυτών και των ζώων. Ο μεταλλικός ή φυσικός σίδηρος σπάνια βρίσκεται στην επιφάνεια της Γης επειδή τείνει να οξειδώνεται, αλλά τα οξείδια του είναι διάχυτα και αντιπροσωπεύουν τα πρωτεύοντα μεταλλεύματα. Αν και αποτελεί το 5% περίπου του φλοιού της Γης, τόσο ο εσωτερικός όσο και ο εξωτερικός πυρήνας της Γης πιστεύεται ότι αποτελούνται κατά κύριο λόγο από κράμα σιδήρου-νικελίου που αποτελεί το 35% της μάζας της συνολικά. Ο σίδηρος είναι συνεπώς το πιο άφθονο στοιχείο στη Γη, αλλά μόνο το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο του φλοιού της Γης, μετά από το οξυγόνο, το πυρίτιο και το αλουμίνιο (John W. Morgan & Edward Anders). Το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου στο φλοιό βρίσκεται σε συνδυασμό με το οξυγόνο ως ορυκτά οξειδίου του σιδήρου όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και ο σίδηρος ($FeCO_3$). Πολλά πυριγενή πετρώματα περιέχουν επίσης τα θειούχα ορυκτά, πυροτίτη και πεντανθίτη.

Ο σίδηρος εμπλέκεται σε πολλές βιολογικές διεργασίες. Είναι το πιο σημαντικό μεταβατικό μέταλλο

σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. (Greenwood & Earnshaw). Οι πρωτεΐνες του σιδήρου βρίσκονται σε όλους τους ζώντες οργανισμούς: αρχαία, βακτήρια και ευκαρυώτες, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων. Για παράδειγμα, το χρώμα του αίματος οφείλεται στην αιμοσφαιρίνη, μια πρωτεΐνη που περιέχει σίδηρο. Όπως φαίνεται από την αιμοσφαιρίνη, ο σίδηρος συχνά συνδέεται με συμπράγοντες, οι οποίοι είναι μη πρωτεϊνικές ενώσεις, που συχνά περιλαμβάνουν μεταλλικά ιόντα, που απαιτούνται για τη βιολογική δραστηριότητα της πρωτεΐνης. Οι ενώσεις σιδήρου-θείου είναι διάσπαρτες και περιλαμβάνουν την αζωτάση, τα ένζυμα που είναι υπεύθυνα για τη βιολογική σταθεροποίηση του αζώτου. Οι κύριοι ρόλοι των πρωτεϊνών που περιέχουν σίδηρο είναι η μεταφορά και αποθήκευση οξυγόνου, καθώς και η μεταφορά ηλεκτρονίων (Greenwood & Earnshaw).

Σύμφωνα με τους Gaillardet et al. (2003), η παγκόσμια τιμή (C_w/C_c) κινητικότητας του σιδήρου είναι χαμηλή ($<0,01$). Αυτοί οι συγγραφείς υπολόγισαν τη μέση τιμή του παγκόσμιου σιδήρου στο διαλυμένο φορτίο ($<0,2 \mu\text{m}$) ποταμών ως $66 \mu\text{g l}^{-1}$, και τα περιεχόμενα του να κυμαίνονται από 11-739 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Τα περιεχόμενα του σιδήρου στα ύδατα των θαλασσών έχουν μεγάλο εύρος και εξαρτώνται από την πηγή, αυτές οι τιμές είναι σε $\mu\text{g l}^{-1}$.

- 2-20 παγκόσμια ωκεάνια ύδατα (Fairbridge 1972)
- 25-743 παγκόσμια ωκεάνια ύδατα (Reimann και Caritat 1998)
- 0,3-35 Βαλτική θάλασσα (Szefer 2002)
- 0,03 $\mu\text{g kg}^{-1}$, Βόρειος Ειρηνικός (Nozaki 2005 a)

Ο σίδηρος παίζει σημαντικό ρόλο στα θαλάσσια περιβάλλοντα ως μικροθρεπτικό των οργανισμών και η μικρή βιοδιαθεσιμότητα του μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν η οποία είναι πολύ σημαντική για την πρωτοβάθμια παραγωγή των ωκεανών (Achterberg et al.2004).

Τα περιεχόμενα σιδήρου στα επιφανειακά ύδατα είναι αρκετά ευμετάβλητες υπό την επίδραση διαφόρων παραγόντων. Οι Mc Knight και Duren (2004) ανέφεραν ότι οι αντιδράσεις οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου στα ύδατα ποταμών που περιλαμβάνουν φωτοχημικές ή και μικροβιακές αντιδράσεις μπορεί να συγκρατούν τα μέγιστα περιεχόμενα σιδήρου. Το πόσο σημαντικές είναι αυτές οι αντιδράσεις εξαρτάται από τις πηγές και τα περιεχόμενα των DOM και του διαλυμένου σιδήρου. Ο περισσότερος σίδηρος που μεταφέρεται από ποτάμια φτάνει στους ωκεανούς, ωστόσο επίσης κάποιες ποσότητες σιδήρου καθιζάνουν σε ιζήματα του πυθμένα. Η ποτάμια ροή του σιδήρου στους

ωκεανούς έχει υπολογιστεί από τον Kitamo (1992) σε 7 Mt yr^{-1} , ενώ αυτή η τιμή όπως εκτιμάται από τον Gaillardet et al. (2003) ισούται με $2,47 \text{ Mt yr}^{-1}$. Η συμπεριφορά και η χημεία του σιδήρου στα υδατικά συστήματα είναι πολύ περίπλοκη και ελέγχεται από αρκετές παραμέτρους από τις οποίες οι οξειδοαναγωγικές είναι οι σημαντικότερες. Οι κυρίαρχες μορφές σιδήρου είναι τα κολλοειδή, αλλά αρκετά ένυδρα ιόντα τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου μπορούν επίσης να κυριαρχήσουν. Οι περισσότερες ενώσεις σιδήρου είναι ευδιάλυτες στο νερό σε $\text{pH} < 7$, ωστόσο υπό οξειδωτικές συνθήκες καθιζάνουν σε διάφορες μορφές οξειδίων. Εξαιτίας επιφανειοδραστικών ιδιοτήτων ένυδρα οξείδια σιδήρου αποτελούν τον πιο σημαντικό παράγοντα ελέγχου της συμπεριφοράς των διαλυμένων μετάλλων στο νερό. Τα κολλοειδή οξείδια σιδήρου παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην απορρόφηση και πήξη άλλων κολλοειδών ουσιών και ιόντων. Διαλυμένες ενώσεις σιδήρου εύκολα καθιζάνουν στα περισσότερα υδατικά περιβάλλοντα και σχηματίζουν ποικίλες πολυμεταλλικές μάζες σε ιζήματα πυθμένα. Βακτηριογενή οξείδια του σιδήρου που εμφανίζονται σε υπόγεια ύδατα που έχουν συντεθεί κυρίως από άμορφα ένυδρα οξείδια σιδήρου, οξείδια μαγγανίου και βακτηριακή οργανική ύλη, έχουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά και στη μετέπειτα πορεία των διαλυμένων μετάλλων σε υποχερσαία υδατικά συστήματα (Ferris et al. 2000).

Τα περιεχόμενα σιδήρου στις αποστραγγίσεις χωματερών και υπόγειων υδάτων μπορούν να δημιουργήσουν διάφορα τεχνολογικά και περιβαλλοντικά προβλήματα. Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες των αποστραγγίσεων των χωματερών είναι πολύ περίπλοκες, αλλά οι αναγωγικές συνθήκες μπορεί να κυριαρχούν. Για αυτό το λόγο τα περιεχόμενα σιδήρου σε υπόγεια ύδατα γύρω από χωματερές έχουν μεγάλο εύρος που κυμαίνεται από 3 έως 5500 mg l^{-1} (Bjerg et al. 2003), ενώ περιεχόμενα σιδήρου υπόγειων υδάτων σε μη μολυσμένες ζώνες εύκρατου υγρού κλίματος αγγίζουν τη μέση τιμή των $0,75 \text{ mg l}^{-1}$ (Kabata-Pendias και Pendias 1999). Πρόσφατα έχουν προταθεί πολλές τεχνολογίες που βασίζονται στην καθίζηση των μεταλλικών ρυπαντών πάνω σε ζώνες σιδήρου ως αποκατάσταση των μολυσμένων υδάτων. Το βρόχινο νερό περιέχει σίδηρο που κυμαίνεται από 11- 40 mg l^{-1} με μικρότερη τιμή αυτήν της περιοχής των ακτών της Νορβηγίας και την υψηλότερη για μολυσμένες περιοχές της χερσονήσου Kola (Reimann και Caritat 1998).

1.2.2 Κοβάλτιο

Το χημικό στοιχείο Κοβάλτιο (Cobaltum) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 27 και ατομικό βάρος 58,9332. Έχει θερμοκρασία τήξης 1495 C° και θερμοκρασία βρασμού 2870 C°. Το σύμβολό του είναι Co. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Το κοβάλτιο είναι σιδηρομαγνητικό μέταλλο. Δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση, αλλά ενώσεις του κοβαλτίου είναι συνήθεις υπό μορφή ορυκτών. Μικρές ποσότητες κοβαλτίου μπορούν να βρεθούν στις πέτρες, το χώμα, τα φυτά και τα ζώα. Στη φύση συχνά σχετίζεται με το νικέλιο ενώ και τα δύο αυτά είναι χαρακτηριστικά συστατικά του μετεωρικού σιδήρου. Τα θηλαστικά απαιτούν μικρή ποσότητα κοβαλτίου που είναι η βάση για τη βιταμίνη B⁶⁰. Το ⁶⁰Co, ένα τεχνητά παραγόμενο ραδιενεργό ¹² ισότοπο του κοβαλτίου, αποτελεί σημαντικό ραδιενεργό «ανιχνευτή» και βοηθό στη θεραπεία του καρκίνου (βόμβα κοβαλτίου). Το κοβάλτιο σε μεταλλική μορφή εμφανίζεται σε δύο κρυσταλλογραφικές δομές: την hcp και την fcc. Η ιδανική θερμοκρασία μετάβασης μεταξύ των δομών hcp και fcc είναι οι 450^o C, αλλά σε πρακτικό επίπεδο η διαφορά ενέργειας είναι τόσο μικρή, ώστε η ενδοανάπτυξη των δύο είναι παρόμοια.

Το μεταλλικό κοβάλτιο αναμιγνύεται συνήθως με άλλα μέταλλα για να διαμορφώσει τα κράματα, τα οποία είναι σκληρότερα ή ανθεκτικότερα στην διάβρωση. Αυτά τα κράματα χρησιμοποιούνται σε διάφορες στρατιωτικές και βιομηχανικές εφαρμογές όπως οι μηχανές αεροσκαφών, οι μαγνήτες και τα εργαλεία κοπής. Χρησιμοποιούνται επίσης στις τεχνητές ενώσεις ισχίων και γονάτων (τεχνητά μέλη). Οι ενώσεις κοβαλτίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες στο γυαλί, τα κεραμικά, στα χρώματα και σαν καταλύτες. Οι χρωστικές ουσίες κοβαλτίου έχουν ένα χαρακτηριστικό μπλε χρώμα εντούτοις, δεν είναι όλες οι ενώσεις κοβαλτίου μπλε. Οι ενώσεις κοβαλτίου χρησιμοποιούνται επίσης στη γεωργία και την ιατρική.

Το κοβάλτιο μπορεί επίσης να εμφανιστεί και με ραδιενεργές μορφές. Ένα ραδιενεργό ισότοπο ενός στοιχείου εκπέμπει συνεχώς ακτινοβολία η οποία μπορεί να το αλλάξει σε ένα ισότοπο ενός διαφορετικού στοιχείου ή ένα διαφορετικό ισότοπο του ίδιου στοιχείου. Αυτό το πρόσφατα διαμορφωμένο στοιχείο μπορεί να είναι σταθερό ή ραδιενεργό. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται ραδιενεργός αποσύνθεση. Το ⁶⁰Co είναι το σημαντικότερο ραδιοϊσότοπο του κοβαλτίου. Παράγεται με το βομβαρδισμό του φυσικού κοβαλτίου, ⁵⁹Co, με νετρόνια σε έναν πυρηνικό αντιδραστήρα. Το ⁶⁰Co αποσυνθίεται με την εκπομπή μιας ακτίνας βήτα (ή ενός ηλεκτρονίου) και μετατρέπεται σε ένα σταθερό νουκλεΐδιο του νικελίου (ατομικός αριθμός 28). Η ημιζωή του ⁶⁰Co είναι 5,27 έτη. Η αποσύνθεση του συνοδεύεται από την εκπομπή υψηλής ενεργειακής ακτινοβολίας αποκαλούμενης και ακτίνες γάμμα.

Το ⁶⁰Co χρησιμοποιείται ως πηγή ακτίνων γάμμα για την αποστείρωση ιατρικών και καταναλωτικών

εξοπλισμών, για τη θεραπεία με τη βοήθεια ακτινοβολίας ασθενών με καρκίνο και για την κατασκευή πλαστικών. Το ^{60}Co έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για την αποστείρωση με ακτινοβολία των τροφίμων, για την καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών, την επέκταση της διάρκειας διατήρησης των τροφίμων, την απομάκρυνση των εντόμων που βρίσκονται στα φρούτα και το σιτάρι και την καθυστέρηση της ωρίμανσης και της βλάστησης. Το ^{57}Co χρησιμοποιείται στην ιατρική και επιστημονική έρευνα και έχει ημιζωή 272 ημερών. Το ^{57}Co υποβάλλεται σε μια διαδικασία αποσύνθεσης αποκαλούμενη πρόσληψη ηλεκτρονίων για να μετατραπεί σε ένα σταθερό ισότοπο του σιδήρου (^{57}Fe). Ένα άλλο σημαντικό ισότοπο κοβαλτίου, το ^{58}Co , παράγεται όταν εκτίθεται νικέλιο σε μια πηγή νετρονίων. Δεδομένου ότι το νικέλιο χρησιμοποιείται στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, το ^{58}Co μπορεί να παραχθεί ακούσια και να εμφανιστεί ως μολυσματικός παράγοντας στο νερό που χρησιμοποιείται για την ψύξη των αντιδραστήρων. Το ^{58}Co επίσης αποσυντίθεται μέσω πρόσληψης ηλεκτρονίων και μετατρέπεται σε ένα άλλο σταθερό ισότοπο του σιδήρου (^{58}Fe). Το ^{60}Co μπορεί να παραχθεί με τον ίδιο τρόπο από κράματα κοβαλτίου που βρίσκονται στους πυρηνικούς αντιδραστήρες και να απελευθερωθεί ως μολυσματικός παράγοντας στον υδροφόρο ορίζοντα. Το κοβάλτιο διαλύεται αργά σε αραιά διαλύματα ανόργανων οξέων και είναι λιγότερο δραστικό από το σίδηρο. Όταν βρίσκεται σε κατάσταση ερυθροπυρώσεως, οξειδώνεται αργά από τον ατμοσφαιρικό αέρα, σχηματίζοντας οξειδία.

Η συγκέντρωση του κοβαλτίου στο έδαφος ποικίλλει αλλά γενικά μπορεί να κυμανθεί περίπου από 1 έως 40 ppm με ένα μέσο όρο στα 7 ppm. Τα εδάφη που περιέχουν λιγότερο από 3 ppm κοβαλτίου θεωρούνται ανεπαρκή στο κοβάλτιο καθώς τα φυτά που αναπτύσσονται σε αυτές τις περιοχές δεν περιέχουν τόσο κοβάλτιο ώστε να καλύψουν τις διατροφικές ανάγκες καποιων φυτοφάγων οργανισμών όπως είναι τα βοοειδή. Αφ'ετέρου, τα εδάφη που περιέχουν ορυκτά αποθέματα κοβαλτίου ή βρίσκονται κοντά σε βιομηχανίες που κατασκευάζουν ή που χρησιμοποιούν κράματα ή χημικές ενώσεις κοβαλτίου μπορούν να περιέχουν πολύ πιο υψηλά επίπεδα κοβαλτίου από τα επιτρεπόμενα. Συνήθως ο αέρας περιέχει πολύ μικρά ποσά κοβαλτίου, λιγότερο από 2 νανογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Η ποσότητα κοβαλτίου που αναπνέουμε σε μια ημέρα είναι πολύ μικρότερη από αυτή που καταναλώνουμε στα τρόφιμα και το νερό. Μπορούμε όμως να εισπνεύσουμε σκόνη με υψηλότερα επίπεδα κοβαλτίου σε περιοχές με βιομηχανίες που χρησιμοποιούν κοβάλτιο ή σε περιοχές εναπόθεσης επιβλαβών αποβλήτων. Η συγκέντρωση του κοβαλτίου στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα είναι σχετικά χαμηλή μεταξύ 1 έως 10 ppb. Στις κατοικημένες περιοχές η συγκέντρωση αυτή μπορεί να είναι εκατοντάδες ή χιλιάδες φορές υψηλότερη. Στο πόσιμο νερό, τα επίπεδα κοβαλτίου είναι λιγότερο από 1-2 ppb. Το κοβάλτιο μπορεί να εισέλθει στο φυσικό περιβάλλον και από φυσικές πηγές και από ανθρώπινες δραστηριότητες. Το κοβάλτιο εμφανίζεται στο έδαφος, τους βράχους, τον αέρα, το νερό, τα φυτά και τα ζώα. Μπορεί να εισέλθει στον αέρα από το νερό και να κατακαθήσει στο έδαφος μέσω της σκόνης, των υδρατμών της θάλασσας, των

ηφαιστειακών εκρήξεων, των δασικών πυρκαγιών και των βράχων που περιέχουν κοβάλτιο. Τα εδάφη μπορούν να μολυνθούν αν βρίσκονται κοντά σε μεταλλεία κοβαλτίου, βράχους φωσφορικού άλατος ή εγκαταστάσεις κατεργασίας μεταλλεύματος καθώς και εδάφη κοντά σε αεροδρόμια ή εθνικές οδούς ή άλλες βιομηχανίες που χρησιμοποιούν κοβάλτιο ή ενώσεις κοβαλτίου. Μικρά ποσά κοβαλτίου μπορούν να απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα από τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας που καίνε άνθρακα και τους αποτεφρωτήρες, τις βιομηχανικές δραστηριότητες σχετικές με τη μεταλλεία και την επεξεργασία των μεταλλευμάτων που περιέχουν κοβάλτιο για την παραγωγή και τη χρήση κραμάτων.

Το κοβάλτιο δεν μπορεί να καταστραφεί στο περιβάλλον. Μπορεί μόνο να αλλάξει τη μορφή του. Το κοβάλτιο που απελευθερώνεται από τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και άλλες διαδικασίες καύσης είναι συνήθως ενωμένο με πολύ μικρά μόρια του αέρα. Το κοβάλτιο που περιλαμβάνεται στο ανασηκωμένο από τον άνεμο έδαφος βρίσκεται γενικά σε μεγαλύτερα μόρια από εκείνα που απελευθερώνονται από τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Αυτά κατακάθονται στο έδαφος μέσω του αέρα ή της βροχής. Το κοβάλτιο που είναι ενωμένο με πολύ μικρά μόρια μπορεί να μείνει στον αέρα για πολλές ημέρες. Το κοβάλτιο που απελευθερώνεται στο νερό μπορεί να ενωθεί με τα μόρια του νερού ή του ιζήματος ή να παραμείνει στο νερό με την ιοντική του μορφή. Η συγκεκριμένη πορεία του κοβαλτίου θα εξαρτηθεί από πολλούς παράγοντες όπως τα χημικά χαρακτηριστικά του νερού και του ιζήματος στην περιοχή καθώς επίσης και από την συγκέντρωση κοβαλτίου και την ροή του νερού. Το κοβάλτιο που κατακάθεται στο έδαφος είναι ισχυρά ενωμένο με τα μόρια του εδάφους και επομένως δεν ταξίδευει πολύ μακριά μέσα στο έδαφος. Εντούτοις, η μορφή του κοβαλτίου και η φύση του εδάφους σε μία περιοχή έχουν επιπτώσεις ως προς την ποσότητα κοβαλτίου που θα εισέλθει στο έδαφος. Οι εγκαταστάσεις που καίνε άνθρακα σαν καύσιμο μπορούν να απελευθερώσουν πολύ μικρά ποσά κοβαλτίου στο έδαφος και από εκεί να μεταφερθούν σε φυτά και φρούτα που οι άνθρωποι αλλά και τα ζώα καταναλώνουν.

Μικρές ποσότητες μπορούν να απελευθερωθούν στο περιβάλλον ως μολυσματικοί παράγοντες στο νερό που χρησιμοποιείται για την ψύξη των αντιδραστήρων ή στα ραδιενεργά απόβλητα.

1.2.3 Χρώμιο

Το χρώμιο (λατινικά Chromium) είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας 6 (πρώην VIB). Το χημικά καθαρό χρώμιο, στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, είναι χαλυβί, γυαλιστερό, σκληρό και εύθραυστο μεταβατικό μέταλλο, με (σχετικά) υψηλή θερμοκρασία τήξης. Το χρώμιο αποτελεί το κύριο πρόσθετο για την παραγωγή ανοξειδώτου χάλυβα, και πιο συγκεκριμένα είναι το στοιχείο ακριβώς που προσθέτει τις

αντιοξειδωτικές ιδιότητες σε αυτό το κράμα. Το χρώμιο επίσης εκτιμάται ιδιαίτερα ως μέταλλο που μπορεί να στιλβωθεί εξαιρετικά, ενώ αντιστέκεται στην αμαύρωση. Το στιλβωμένο χρώμιο ανακλά περίπου το 70% του ορατού φάσματος, καθώς και περίπου το 90% του υπερύθρου.

Ο τρόπος κατανομής του χρωμίου στα πετρώματα δείχνει την τάση της συγκέντρωσης του σε πυριγενή πετρώματα μαγνησίου και σιδήρου και αργιλώδη ιζήματα. Σε υπερβασικά πετρώματα τα περιεχόμενα χρωμίου μπορεί να ξεπεράσουν τα 1000 mg kg⁻¹ και σε πυριγενή που περιέχουν αργιλοπυριτικά ορυκτά μπορεί να είναι λιγότερα από 20 mg kg⁻¹. Το χρώμιο καθιζάνει από μάγμα σε πρώιμο στάδιο, φτιάχνοντας ενώσεις της σπινέλλιας ορυκτής ομάδας, με τον γενικό τύπο (Mg,Fe)O-(Cr,Al,Fe)₂O₄. Όλα τα ορυκτά χρωμίου είναι ανθεκτικά στην χημική διάβρωση λόγω καιρικών συνθηκών (Weathering) και εξαιτίας του υψηλού ειδικού τους βάρους και συνήθως είναι συγκεντρωμένα σε διάφορους τύπους διεισδύσεων και αποθεμάτων. Τα ορυκτά χρωμίου διαφέρουν στη σύσταση τους γιατί κυρίως περιέχουν ποικίλες ποσότητες πυριτικών. Ενδέχεται να σχετίζονται με τα πυριτικά ορυκτά, τους αμφιβολίτες και τα φυλλοπυριτικά ορυκτά. Ο προσδιορισμός του χρωμίου εξαρτάται από τις κλίμακες Eh-Ph υπό τις περισσότερες περιβαλλοντικές συνθήκες. Η γεωχημεία του χρωμίου είναι περίπλοκη εξαιτίας της εύκολης μετατροπής του από τη μια οξειδωτική κατάσταση στην άλλη. Οι ποικίλες ιδιότητες του έχουν περιγραφεί σε αρκετές πολύ ουσιώδεις και βασικές δημοσιεύσεις όπως π.χ. Barlett 1999, Barnhart 1997, James et al. 1997.

Η γεωχημική σχέση του χρωμίου με το σίδηρο και το μαγγάνιο είναι υπεύθυνη για τα ανυψούμενα επίπεδά του στα περιεχόμενα σιδηρομαγνανικών κονδύλων στα ιζήματα στον βυθό της θαλάσσης καθώς και στις εδαφικές συμπτώξεις σιδήρου.

Η παγκόσμια μέση τιμή για το χρώμιο στα ωκεάνια ύδατα δίνεται στα 0,3 μg l⁻¹ (Reiman και Caritat 1998). Ο Nozaki (2005) ανέφερε, μετά τον Nakayma, τη μέση τιμή των ακόλουθων περιεχομένων στο Βόρειο Ειρηνικό Ωκεανό : Cr⁶⁺ (0,21 μg kg⁻¹), και Cr³⁺ (0,002 μg kg⁻¹). Η μέση τιμή των περιεχομένων χρωμίου στα παγκόσμια ύδατα ποταμών δίνεται ως 0,7 μg l⁻¹, με την κλίμακα να κυμαίνεται από 0,04-1,3 μg l⁻¹. Η χημική κινητικότητα του χρωμίου κατά τη διάβρωση και τη μεταφορά είναι σχετικά χαμηλή, και υπολογίζεται περίπου σε ποσοστό 0,02 Cw/Cc (Gaillardet et al. 2003), δείχνοντας μια χαμηλή γεωχημική κινητικότητα μετάλλου. Το χρώμιο δεν εμφανίζεται στην υδρόσφαιρα με τις πιο κινητικές μορφές για μεγάλες χρονικές περιόδους, ωστόσο μόλις βρεθεί σε θαλάσσια ύδατα, ο χρόνος παραμονής του εκτιμάται περί τα 10⁴ έτη. Συναντάται στους ωκεανούς σε δύο ιοντικές μορφές, το Cr³⁺ και το Cr⁶⁺ αλλά κυρίως εμφανίζεται στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση ως CrO₂-4. Ο προσδιορισμός του χρωμίου σε υγρά λύματα διαφέρει πολύ αφού οργανικοί και ανόργανοι υποκαταστάτες καθορίζουν τις μορφές του. Το εξασθενές χρώμιο κυριαρχεί σε λύματα από βιομηχανίες μεταλλουργικές, πυρίμαχων κατασκευών και παρασκευών χρωστικών ουσιών, ενώ το τρισθενές χρώμιο ενδέχεται να είναι παρών σε υγρά λύματα από βυρσοδεψεία,

υφαντουργεία και βιομηχανίες επιμετάλλωσης (Kotas και Stasicka 2000). Οι Farmer et al. (2002) ανέφεραν ότι τα περιεχόμενα χρωμίου στα υπόγεια ύδατα από τη γειτνίαση με μεταλλεύματα χρωμίου έφταναν έως 91 mg l⁻¹ και σε αυτά τα περιεχόμενα κυριαρχούσε η μορφή του εξασθενούς χρωμίου ως CrO₂-4. Ωστόσο, παρουσία οργανικής ύλης πιθανό να δημιουργηθεί ευδιάλυτο Cr³⁺. Έτσι η προσθήκη οργανικής ύλης ίσως μπορέσει να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση θαλάσσιων περιοχών που έχουν μολυνθεί με χρώμιο.

Το χρώμιο εμφανίζεται στους ιστούς όλων των θαλάσσιων ζώων, και η υψηλότερη του συγκέντρωση αναφέρθηκε από τον Lande (vide Szefer 2002a) ότι είναι 2 mg kg⁻¹ FW στον βακαλάο (*Gadus aeglefinus*), και 20 mg kg⁻¹ στον μαλακό ιστό μυδιών στην Βαλτική θάλασσα. Τα περιεχόμενα χρωμίου στα φύκια της Βαλτικής κυμαίνονται από 0,1 έως 15 mg kg⁻¹ (Szefer 2002a). Μερικά φυτά που είναι βυθισμένα στο νερό (για παράδειγμα *Vallisneria spiralis*) μπορούν να συσσωρεύσουν υπερβολικά υψηλά ποσά χρωμίου, πάνω από 1000 mg kg⁻¹ και έχουν προταθεί για την βιοαποκατάσταση από απόβλητα βυρσοδεψείας (Sihna et al. 2002). Ο Trojanowska (2003) έχει αναφέρει μια ιδιαίτερα στενή σχέση μεταξύ του χρωμίου που βρίσκεται στις ρίζες του *Phragmites communis* (μακρόφυτο) και του χρωμίου στα ιζήματα πυθμένα που έχουν μολυνθεί από απόβλητα βυρσοδεψείας. Αξιίζει να αναφερθεί ότι μερικά θαλάσσια ασπόνδυλα όπως π.χ. χιτωνοφόρα και καβούρια μπορούν να συσσωρεύσουν ποσότητες χρωμίου έως και 1000 mg kg⁻¹. Η τοξικότητα του χρωμίου προς τα ψάρια είναι αρκετά υψηλή και αν και εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως το pH του νερού, έχει αντίκτυπο σε πολλές ενζυμικές δραστηριότητες.

1.3 Βιολογικός ρόλος των βαρέων μετάλλων

Παρά τις ιδιαίτερα χαμηλά τους περιεχόμενα, 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, 1980). 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 σταθερά περιεχόμενα 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). Αξιίζει να σημειωθεί ότι από τα 30 απαραίτητα για τη ζωή στοιχεία, 17 είναι μέταλλα και 4 μεταλλοειδή (Cotton and Wilkinson, 1980). Υπάρχουν βέβαια και κάποια βαρέα μέταλλα για τα οποία δεν έχει βρεθεί, μέχρι σήμερα, μια θετική επίδραση στη ζωή και αυτά θεωρούνται μη απαραίτητα. Όμως καθώς προχωρά η έρευνα σχετικά με το ρόλο των βαρέων μετάλλων στα

βιολογικά συστήματα αποδεικνύεται ότι συχνά είναι πολύ δύσκολη η διάκριση ανάμεσα στα απαραίτητα και μη απαραίτητα στοιχεία (Förstner and Wittman, 1983).

Η τοξικότητα ενός μετάλλου είναι ανεξάρτητη από το βιοχημικό του ρόλο (δηλ. το αν είναι απαραίτητο ή μη-απαραίτητο) (Αλούπη, 2004). Τα ιχνοστοιχεία στις διάφορες λειτουργίες του ανθρώπινου σώματος δρουν ως εξής:

1. συμπαραγόντες (Co factors) σε βασικά ένζυμα
2. σταθεροποιητές
3. δομικά στοιχεία
4. στοιχεία συνδεδεμένα με ορμονικές λειτουργίες.

Χρώμιο (Cr): είναι απαραίτητο για τις βιολογικές λειτουργίες, αλλά σε περιεχόμενα υψηλότερα από ίχνη, μπορεί να γίνει πολύ τοξικό για τα ψάρια. Δε θεωρείται συσσωρευτικό στοιχείο και αποβάλλεται πολύ γρήγορα. Το τρισθενές χρώμιο είναι βασικό ιχνοστοιχείο για τον μεταβολισμό των λιπών και των υδατανθράκων στα θηλαστικά. Στον άνθρωπο συμμετέχει στον έλεγχο μεταβολισμού της γλυκόζης. Πιστεύεται ότι ένα σύμπλοκο του χρωμίου επιτείνει τη δραστηριότητα της ινσουλίνης δρώντας σαν συμπαραγόντας. Το χρώμιο συσσωρεύεται στο δέρμα, στους πνεύμονες, στους μυς και στα λίπη.

Σίδηρος (Fe): απαραίτητο μέταλλο σε πολλές βιολογικές διαδικασίες (π.χ. σύνθεση πορφυρίνης, στην αιμογλοβίνη, μυογλοβίνη, οξειδάσες, υπεροξειδάσες).

Κοβάλτιο (Co): Το κοβάλτιο θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο αποκλειστικώς και μόνο επειδή είναι συστατικό της βιταμίνης B12. Η ποσότητα του κοβαλτίου που υπάρχει στο σώμα του ανθρώπου είναι μόλις 1,1 mg. Βρίσκεται στους μύες, στα οστά, στο ήπαρ και στα νεφρά. Στο αίμα υπάρχει κυρίως στα ερυθρά αιμοσφαίρια και λιγότερο στον ορό. Τοξικότητα μπορεί να υπάρξει όταν γίνεται κάποια αγωγή με φάρμακα που περιέχουν κοβάλτιο.

1.4 Τοξικότητα

Η τοξική δράση των μετάλλων στους διάφορους οργανισμούς είναι γνωστή εδώ και πολλούς αιώνες ενώ η ευρύτερη αναγνώριση των τοξικών ιδιοτήτων τους είναι προϊόν των τελευταίων δεκαετιών. Ο Νίκανδρος περιέγραψε το 20 αιώνα π.χ., πρώτη φορά, τα συμπτώματα μια ασθένειας γνωστής ως μολυβδίαση και τα απέδωσε σε οξεία δηλητηρίαση από μόλυβδο. Για να αποκαλυφθεί η τοξική δράση του υδράργυρου, του καδμίου ή του χρωμίου χρειάστηκε να συμβούν κάποια τραγικά επεισόδια ρύπανσης από αυτά που κόστισαν τη ζωή σε πολλούς ανθρώπου ώστε η επιστημονική κοινότητα να

στρέψει τις έρευνες της προς τα εκεί.

Τοξικότητα είναι η ικανότητα των βαρέων μετάλλων να επηρεάζει τις ζωτικές λειτουργίες ενός βιολογικού συστήματος ή ενός ζωντανού οργανισμού. Βιοχημικά, ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων με το θείο. Έτσι οι σουφρυδρυλικές ομάδες –SH, οι οποίες συχνά εμφανίζονται στα ένζυμα που ελέγχουν την ταχύτητα των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ανθρώπινο σώμα, ενώνονται εύκολα με τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων που προσλήφθηκαν με την τροφή ή με μόρια που περιέχουν μέταλλα. ο δεσμός μέταλλου-θείου που προκύπτει επηρεάζει το ένζυμο και τη λειτουργία του, με αποτέλεσμα ο ανθρώπινος οργανισμός να προσβάλλεται μερικές φορές θανατηφόρα. Επιπλέον, από τα βαρέα μέταλλα αυτά που ανήκουν στα μεταβατικά στοιχεία και έχουν δύο ή περισσότερους βαθμούς οξείδωσης μπορούν υπό κατάλληλες συνθήκες να συνεισφέρουν στους βιολογικούς οξειδοαναγωγικούς κύκλους και να διευκολύνουν τον σχηματισμό ριζών οξυγόνου ή υδροξυλίου παίζοντας κάποιες φορές καθοριστικό ρόλο στις βλάβες βασικών βιομορίων όπως το κυτταρικό DNA. Παρόλα αυτά η εμφάνιση ή μη της τοξικής δράσης καθώς και η σοβαρότητα και η διάρκεια των συμπτωμάτων σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, πέρα από την συγκέντρωση της δόσης εξαρτώνται και από την συνεργική δράση πολλών παραγόντων, που διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους βιολογικούς (πχ Ατομικοί παράγοντες-είδος οργανισμού, βάρος ηλικία, φύλο κτλ-, Τοξικοκινητική των βαρέων μετάλλων στο γαστρεντερικό σύστημα) και τους αβιοτικούς (διάρκεια συχνότητα έκθεσης, χημική μορφή speciation, pH, αλατότητα, θερμοκρασία ύδατος κτλ.).(3,4) . Επίσης τοξικότητα από υπερβολικά περιεχόμενα των μετάλλων στο σώμα ενός ζωντανού οργανισμού μπορεί να προκληθεί λόγω κληρονομικών γενετικών διαταραχών του μεταβολισμού των μετάλλων. Γενικά πάντως σε κάθε οργανισμό μέσω ομοιοστατικών μηχανισμών, επικρατεί μια σχετική ισορροπία μεταξύ της ποσότητας που εισάγεται και κυκλοφορεί στο αίμα, αυτής που αποθηκεύεται και αυτής που απεκκρίνεται. Παρόλα αυτά ανάλογα με το είδος της χημικής ουσίας η απέκκρισή της μπορεί να γίνει σε διαφορετικό βαθμό και ρυθμό. Συγκεκριμένα συσσωρεύεται με την πάροδο του χρόνου σε ικανές ποσότητες σε διάφορους ιστούς και όργανα, όταν απεκκρίνεται με πολύ αργό ρυθμό (βιοσυσώρευση) προκαλώντας τοξική δράση η οποία μπορεί να εκτιμηθεί μέσω της τροφικής αλυσίδας που προαναφέρθηκε .

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 προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Με βάση αυτά τα κριτήρια ,τα στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν σε (α) μη επικίνδυνα, (β) τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια και (γ) πολύ τοξικά και διαθέσιμα (Wood 1974). Επέκταση της προηγούμενης ταξινόμησης αποτελεί και η κατάταξη που περιλαμβάνει και τα ιόντα των στοιχείων (Nieboer and Richardson 1980).

ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ	ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ
πολύ τοξικά	Au ⁺ , Ag ⁺ , Tl ⁺ , Cu ⁺ , Pd ⁺² , Pt ⁺² , Hg ⁺² , Pb ⁺⁴ , Bi ⁺³
ενδιάμεσης τοξικότητας	Cd ⁺² , Pb ⁺² , Sn ⁺² , Cu ⁺² , Co ⁺² , Fe ⁺² , Ni ⁺² , Cr ⁺² , Ti ⁺² , Zn ⁺² , V ⁺² , Sb, As, Sn ⁺⁴ , Fe ⁺³ , Mn ⁺² , Ga ⁺³
χαμηλής τοξικότητας	Ba ⁺² , Sr ⁺² , Mg ⁺² , Sc ⁺³ , σπάνιες γαίες

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 ή σύμπλοκο, αν είναι προσροφημένο ή ενσωματωμένο στα ιζήματα).
2. Η φύση του μεταλλικού ιόντος και οι τάσεις ανταγωνισμού ή συνέργειας μεταξύ των μετάλλων για συμπλοκοποίηση.
3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φυσιολογία των οργανισμών ή / και τις φωτοχημικές 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 τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς ρυθμίζονται από βιοχημικές διαδικασίες που περιλαμβάνουν αντιδράσεις των μεταλλικών ιόντων με λειτουργικές ομάδες (σουλφυδρυλικές, καρβοξυλικές, αμινομάδες, υδροξύλια, οξο-ομάδες) των βιολογικών επιφανειών (κυτταρικές επιφάνειες, μεμβράνες, κυτταρικές ή εξωκυτταρικές πρωτεΐνες, ένζυμα κλπ) (Cambell et all. 1988, Brezonik et all. 1991).

1.5 Πηγές βαρέων μετάλλων

Η κυριότερη πηγή μετάλλων στο περιβάλλον είναι το έδαφος της γης όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα μέταλλα και τα οποία με διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν επίσης σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης από μέταλλα, από την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, χρήση λιπασμάτων, κλπ. Η καύση στερεών καυσίμων είναι μία άλλη πηγή εκπομπής μετάλλων στην ατμόσφαιρα που τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα νερά. (Waldron,1980; Fergusson,1990; Mance,1987) Σύμφωνα με τις στατιστικές από το 1970 η παραγωγή μετάλλων ήταν, περίπου, 600 εκατομμύρια τόνοι, ενώ το 2000 ανήλθε σε 900 εκατομμύρια. τόνους (US Geological Survey,2001).

1.5.1 Ίζημα (Ίζηματοποίηση βαρέων μετάλλων)

Αποδέκτες των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, καθώς και καθρέπτης της ρύπανσης μιας περιοχής και συνεπώς των βαρέων μετάλλων αποτελούν σε μεγάλο βαθμό τα θαλάσσια ιζήματα. Τα μέταλλα που απορρίπτονται στο νερό μπορεί να προσροφηθούν από οργανικά ή άλλα αιωρούμενα σωματίδια και να καθιζάνουν εμπλουτίζοντας τα ιζήματα. Είναι βέβαια δυνατό να επαναιωρηθούν λόγω μεταβολής των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων και να εισέλθουν ξανά στην τροφική αλυσίδα. Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να είναι ενσωματωμένα στο ίζημα με τις ακόλουθες μορφές:

- 1)Είναι ενσωματωμένα στο πλέγμα των αργιλικών και άλλων πυριτικών
- 2)Είναι προσροφημένα στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών
- 3)Είναι προσροφημένα στα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου
- 4)Είναι προσροφημένα στο οργανικό υλικό ή συνδέονται με οργανομεταλλικές ενώσεις πορφυρινικής φύσεως.

Η παρουσία οργανικού υλικού στο θαλάσσιο περιβάλλον ρυθμίζει τη συγκέντρωση και κατανομή πολλών ιχνοστοιχείων, ενώ η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε οργανικό υλικό εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων, δηλαδή λεπτομερές ίζημα όπου συνεπάγεται μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό. Μερικά ιχνοστοιχεία μεταφέρονται στα ιζήματα αρχικά από το οργανικό υλικό και

στη συνέχεια ενσωματώνονται στις θειούχες ενώσεις. Τα βαρέα μέταλλα δεν κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλες τις τάξεις μεγέθους κόκκων του ιζήματος. Το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης συγκεντρώνεται στο πολύ λεπτόκοκκο υλικό <63 μm, το οποίο αποτελείται από αργιλικά ορυκτά.

Αντίθετα, στο κλάσμα του πηλού και της λεπτόκοκκης άμμου, τα περιεχόμενα των βαρέων μετάλλων γενικά ελαττώνονται, αφού τα κλάσματα αυτά αποτελούνται από χαλαζιακούς κόκκους (Salomon sand Förstner, 1984). Όμως το αδρομερές κλάσμα από την άλλη μπορεί να αποτελεί καλύτερο δείκτη των ανθρώπινων δραστηριοτήτων λόγω της μεγαλύτερης παραμονής του σε μια περιοχή και της μικρής μεταφοράς στην οποία υπόκειται (Tessier et al., 1982, Salomons and Förstner 1984; Moore et al., 1989).

Γενικά τα θαλάσσια ιζήματα παραμένουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα στο χώρο της απόθεσης τους και δίνουν πολλά στοιχεία για το χώρο προέλευσης τους, αλλά και για το χώρο απόθεσή τους. Αποτελούν επομένως ένα πολύ καλό δείκτη της ρύπανσης μιας περιοχής και της εξέλιξης της στο χρόνο (Γκαραγκούνη, 2005)

1.5.2 Θαλάσσιο περιβάλλον

Όπως για πολλούς ρύπους, έτσι και για τα βαρέα μέταλλα, η θάλασσα, και ειδικότερα ο θαλάσσιος πυθμένας, αποτελεί τον τελικό αποδέκτη. Μια σειρά από φυσικές διεργασίες όπως η διάβρωση της παράκτιας ζώνης από τα κύματα και τους παγετώνες, η μεταφορά από τη χέρσο με τα ποτάμια, η υποθαλάσσια ηφαιστειακή δράση και η ατμοσφαιρική κατακρήμνιση, είχαν και έχουν σαν αποτέλεσμα την μεταφορά βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο σύστημα. Η συσσώρευση των μετάλλων που προέρχονται από τις πηγές στα ιζήματα του πυθμένα διαμορφώνει την βασική συγκέντρωση ή συγκέντρωση υποβάθρου σε κάθε περιοχή (Förstner and Wittman 1983).

Η είσοδός τους στο θαλάσσιο περιβάλλον οφείλεται σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, εκ των οποίων οι τελευταίες είναι αυτές που προκαλούν και τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Στις φυσικές πηγές ανήκει η γεωλογική αποσάθρωση και η μέσω της σκόνης μεταφορά με τον άνεμο από τις ακτές βαρέων μετάλλων σε σωματιδιακή μορφή, ενώ στις ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνονται τα βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα, οι χρήσεις των μετάλλων, η έκλυση και απελευθέρωση μετάλλων από τα στερεά απόβλητα και οι εκκρίσεις ανθρώπων και ζώων, οι οποίες περιέχουν βαρέα μέταλλα.

Οι πηγές των μετάλλων μπορεί να είναι σημειακές (π.χ. αγωγοί) ή και μη σημειακές (π.χ. αγροτικές περιοχές) .

- (i) Η γεωλογική αποσάθρωση καθορίζει τα περιεχόμενα υποβάθρου των μετάλλων, επομένως

περιοχές που χαρακτηρίζονται από την παρουσία μεταλλοφόρων σχηματισμών ή ζώνες με ορυκτά οικονομικού ενδιαφέροντος, αυξάνουν το επίπεδο του περιεχομένου υποβάθρου των αντίστοιχων μετάλλων.

- (ii) Η είσοδος μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον από την ατμόσφαιρα είναι μια σημαντική οδός η οποία είναι όμως πολύ δύσκολο να εκτιμηθεί. Υπάρχουν μεγάλες φυσικές εισροές ορισμένων μετάλλων, όπως ο υδράργυρος από την ηφαιστειακή δραστηριότητα, μόλυβδος κ.α. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι υπάρχουν είτε ως αέρια (υδράργυρος, σελήνιο και βόριο) ή ως αεροζόλ (τα περισσότερα άλλα μέταλλα). Αποτίθεται στη θαλάσσια επιφάνεια ή στα αιωρούμενα σωματίδια (ξηρή απόθεση) ή απομακρύνονται από την αέρια στήλη λόγω συμπύκνωσης μέσα στα σύννεφα (υγρή απόθεση).
- (iii) Μεταλλουργικά – Μεταλλευτικά απόβλητα επιβαρύνουν το περιβάλλον είτε μέσω φυσικών διεργασιών (επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και της υγρασίας σε θειούχα ορυκτά με αποτέλεσμα την απόπλυση των βαρέων μετάλλων), είτε από την απόρριψη στείρων αποβλήτων, που προκύπτουν κατά την επεξεργασία των μεταλλευμάτων, τα οποία όμως περιέχουν βαρέα μέταλλα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν: α) Το παράδειγμα της ΝΔ Αγγλίας όπου για πολλούς αιώνες γίνεται εξόρυξη χαλκού και κασσιτέρου, όπου τεράστια κατάλοιπα από την επεξεργασία των κοιτασμάτων, πλούσια σε As αποτέθηκαν κατά μήκος των κοιτασμάτων. Η απόπλυση των σωρών αυτών οδήγησε σε σημαντικό εμπλουτισμό των ιζημάτων και των νερών της περιοχής με As (Aston et al., 1975). β) Το παράδειγμα του κόλπου των Αντικύρων, όπου κατά την παραγωγή αλουμινίου από βωξίτη, απορρίπτεται στον Κορινθιακό κόλπο η πλούσια σε Fe, Ti, Ni, Co, Pb και Cu ερυθρά ιλύς (Varnavas and Papatheodorou 1987, Παπαθεοδώρου, 1990). γ) Το παράδειγμα του Β. Ευβοϊκού κόλπου, όπου κατά την εκμετάλλευση σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων, απορρίπτεται στην επιφάνεια της θάλασσας με φορτηγίδα η πλούσια σε Fe σκωρία (Βουτσινού, 1988).
- (iv) Βιομηχανικά απόβλητα με μεγάλο αριθμό πηγών εισόδου τέτοιων αποβλήτων στο θαλάσσιο περιβάλλον, οι οποίες οδηγούν σε εμπλουτισμό των βαρέων μετάλλων. Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους χρησιμοποιούνται, κυρίως από τη βιομηχανία, κατά πολλούς τρόπους (δυλιστήρια πετρελαίου, χαλυβουργεία, πετροχημικά εργοστάσια, παραγωγή λιπασμάτων, υφασματοβιομηχανία, βυρσοδεψία, εργοστάσια παραγωγής ενέργειας κ.α.) αποτελούν μια σημαντική πηγή εισόδου των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον κοντά στα αστικά κέντρα. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα δηλητηρίασης από Hg στον κόλπο της Minamata, λόγω της απόρριψης CH₃Hg από βιομηχανία κατασκευής πλαστικών (PVC). Ο Hg που απελευθεωνόταν στο περιβάλλον μεταφέρθηκε μέσω της βρώσης των ψαριών στους κατοίκους.
- (v) Αστικά λύματα – αποστράγγιση βρόχινου νερού : Οι παράκτιες αστικές περιοχές αποτελούν

τέλος, πηγή εισόδου βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον είτε μέσω των αστικών λυμάτων τα οποία εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον από σημειακές πηγές (αγωγούς), είτε μέσω της αποστράγγισης βρόχινων νερών (μη σημειακές πηγές). Παράδειγμα με τα νερά έκπλυσης των δρόμων από τις βροχές, καταλήγουν στην θάλασσα μεγάλες ποσότητες μετάλλων και κυρίως Pb .

1.6 Κατανομή των βαρέων μετάλλων στην θάλασσα

Μετά την είσοδό τους στην θάλασσα και ανεξάρτητα από την πηγή τους τα βαρέα μέταλλα κατανέμονται ανάμεσα σε τρεις φάσεις τη διαλυτή, την κolloειδή και την σωματιδιακή. Η διαλυτή φάση περιλαμβάνει τα πραγματικά διαλυτά χημικά είδη και τα μικρά κolloειδή μεγέθους μικρότερου από τα 0,45μm ενώ η σωματιδιακή φάση ή αιωρούμενο ίζημα περιλαμβάνει σωματίδια και κolloειδή μεγαλύτερα των 0,45μm. Η ακριβής γνώση της χημικής κατανομής των μετάλλων έχει αποδειχθεί απαραίτητη προϋπόθεση για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής τους συμπεριφοράς και της διαθεσιμότητας τους στους διάφορους οργανισμούς, αφού η περιβαλλοντική επίδραση ενός συγκεκριμένου χημικού είδους μπορεί να είναι πιο σημαντική από την ολική συγκέντρωσή του.

Τα μέταλλα στην διαλυτή φάση μπορεί να βρίσκονται στη μορφή ελεύθερων ενυδατωμένων ιόντων, ιοντικών ριζών, ανόργανων ιοντικών ζευγών και συμπλόκων, οργανικών συμπλόκων και χηλικών ενώσεων, μικρών κolloειδών, ενωμένα με οργανικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους ή τέλος προσροφημένα σε διαλυτά κolloειδή (Stumm and Brauner 1975). Η τελική κατάληξη των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η καταβύθιση με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ιζήματος στον πυθμένα. Η κατανομή των βαρέων μετάλλων στις διάφορες φάσεις των θαλασσιών αποδεκτών ρυθμίζεται από διεργασίες φυσικές, όπως η αραίωση και η διασπορά, χημικές όπως η καθίζηση, η προσρόφηση, η συγκαταβύθιση και η κροκίδωση, και οι βιολογικές που περιλαμβάνουν την πρόσληψη και το μεταβολισμό των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς. Η ποικιλία των διεργασιών αυτών συνεπάγεται τη συμμετοχή μεγάλου αριθμού παραγόντων στη ρύθμιση της λειτουργίας τους σε κάθε σύστημα. Επομένως οι υδροδυναμικές συνθήκες (κίνηση θαλασσιών μαζών, ύπαρξη πυκνοκλινούς) και οι φυσικοχημικές (θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς- που στη θάλασσα εκφράζεται με την αλατότητα, δυναμικό οξειδαναγωγής, συγκέντρωση και σύσταση οργανικής ύλης, παρουσία ανόργανων υποκαταστατών) διαφοροποιούν τα θαλάσσια περιβάλλοντα αλλά και τη τύχη των βαρέων μετάλλων μέσα σ' αυτά. Ιδιαίτερα σε περιοχές όπου διαμορφώνονται έντονες βαθμίδες (gradients) των προηγούμενων συνθηκών, οι διεργασίες κατανομής επηρεάζονται σημαντικά, με αποτέλεσμα τη δραστική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τη θάλασσα μάζα (Förstner and Wittman 1983, Shumilin et al 1993). Τέτοιες περιοχές είναι οι ζώνες ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού, όπως οι εκβολές ποταμών, αγωγών λυμάτων ή όμβριων νερών. Το

αποτέλεσμα των προηγούμενων μηχανισμών είναι η συσσώρευση των ιχνοστοιχείων στη σωματιδιακή φάση και επομένως απομάκρυνσή τους από την θαλάσσια μάζα, μέσω της διαρκούς καταβύθισης των σωματιδίων. Έτσι τα περιεχόμενα τους διαμορφώνονται και διατηρούνται δια μέσου των αιώνων σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από τα υπολογιζόμενα με βάση το γινόμενο διαλυτότητας των λιγότερο διαλυτών ενώσεων που μπορούν να σχηματίσουν στο θαλάσσιο φυσικοχημικό σύστημα (Krauskopf 1956).

1.7 ΑΣΤΙΚΕΣ ΑΠΟΡΡΟΕΣ

Οι καθημερινές δραστηριότητες που σχετίζονται με τη συγκέντρωση πληθυσμού στις αστικές περιοχές, επιβαρύνουν το περιβάλλον μέσω δύο κύριων οδών, των οικιακών και εμπορικών λυμάτων και της επιφανειακής απορροής, που οφείλεται στην έκπλυση των επιφανειών της πόλης (δρόμων και κτιρίων) από τα νερά της βροχής. Η συμμετοχή των δύο αυτών φορέων στη διαμόρφωση των ποσοτήτων των ρύπων που καταλήγουν τελικά στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα του σχεδιασμού του αποχετευτικού δικτύου (παντοροϊκού ή χωριστικού) και του βαθμού επεξεργασίας που δέχονται τα υγρά αστικά απόβλητα πριν την τελική διάθεση τους.

1.7.1 Επιφανειακή απορροή

Σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί στα νερά της επιφανειακής απορροής έχουν προσδιορισθεί υψηλά περιεχόμενα βαρέων μετάλλων, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs), παρασιτοκτόνων και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) (Bryan 1974, Wilber & Hunter 1979, Cole et al. 1984, Verstaelen et al. 1988, Granier et al. 1990) Σύμφωνα δε με έρευνα που έγινε σε εθνικό επίπεδο στις Η.Π.Α. για την καταγραφή των ρύπων σε νερό επιφανειακής έκπλυσης, τα μέταλλα βρέθηκαν να παρουσιάζουν τη σημαντικότερη αύξηση, ανάμεσα σε 71 οργανικούς και ανόργανους ρύπους πρώτης προτεραιότητας που προσδιορίστηκαν (EPA 1983). Από το σύνολο των μετάλλων που έχουν κατά καιρούς εξετασθεί, ο Cu, ο Pb και ο Zn φαίνεται ότι είναι τα στοιχεία με τα υψηλότερα περιεχόμενα αλλά και τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης στο ρυπαντικό φορτίο των νερών επιφανειακής έκπλυσης (Cole et al. 1984, Shear et al 1996). Είναι γνωστό ότι οι ρύποι στα νερά της επιφανειακής απορροής έχουν τα μεγαλύτερα περιεχόμενα τους την περίοδο αμέσως μετά το επεισόδιο της βροχόπτωσης. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως φαινόμενο της πρώτης έκπλυσης (first flush effect) και έχει καταγραφεί για το Pb αλλά και για το Cu και το Zn (Whipple et al. 1977) Κατά την περίοδο αυτή, η εισροή ρύπων στο αποχετευτικό σύστημα είναι συχνά μέχρι και τριπλάσια συγκρινόμενη με την κανονική (EPA 1983). Το νερό που προέρχεται από τις επιφάνειες των δρόμων

κανονικής ή ταχείας κυκλοφορίας αποτελεί κύρια πηγή ρύπανσης, αφού οι επιφάνειες των δρόμων σε δομημένες περιοχές αποτελεί μια μεγάλη επιφάνεια σχετικά αδιαπέραστου υλικού, το οποίο εκτείνεται σε μια ποικιλία πηγών ρύπανσης (Stephenson 1987). Η προέλευση των μετάλλων στα νερά επιφανειακής απορροής των δρόμων αποδίδεται σε διάφορες αιτίες, όπως η απώλεια λιπαντικών από τα οχήματα (Pb, Laxen and Harrison 1977), η αποσύνθεση των ελαστικών (Zn, Hedley and Lockley 1975, Crosby 1982), οι εκπομπές των εξατμήσεων (Pb, Crosby 1982), η διάβρωση της επιφάνειας των δρόμων, ο καθαρισμός των δρόμων και οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (Popeetal.,1978).

Εκτός από την επιφανειακή απορροή από τους δρόμους, μέταλλα προέρχονται από την έκπλυση και άλλων επιφανειών ενός αστικού συγκροτήματος μετά από μια νεροποντή (Christensen et al. 1978). Πηγές τους είναι η καύση πετρελαίου και ορυκτών καυσίμων, η διάρβωση κραμάτων που χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές, οι δραστηριότητες που σχετίζονται με τα αυτοκίνητα, τα χρώματα βαφής των εξωτερικών των σπιτιών και η αποτέφρωση (Cole et al. 1984) Φαίνεται όμως ότι τα περιεχόμενα των μετάλλων στις απορροές αυτές είναι χαμηλότερες απ' ό τι στις απορροές που προέρχονται από τους δρόμους (Stephenson 1987). Η εύρεση μαθηματικώνσχέσεων μεταξύ του μεταλλικού ρυπαντικού φορτίου της επιφανειακής απορροής και παραγόντων φυσικών (κλίμα, μορφολογία του εδάφους) αλλά και σχετιζόμενων με ανθρώπινες δραστηριότητες (πυκνότητα πληθυσμού, χρήσεις γης, μέση ημερήσια κυκλοφορία αυτοκινήτων, ποσοστό κάλυψης του εδάφους από δρόμους) δεν είναι εύκολη (Malmquist 1975,Bradford 1977). Άλλωστε, αν και στις αστικές περιοχές η αυξημένη κυκλοφορία των αυτοκινήτων οδηγεί σε υψηλά περιεχόμενα Pb στα νερά επιφανειακής απορροής, φαίνεται ότι δεν υπάρχει σαφής ποσοτική σχέση ανάμεσα στον αριθμό των αυτοκινήτων, τον εκπεμπόμενο πτητικό τετρααιθυλιούχο μόλυβδο και τα περιεχόμενα του Pb στο αστικό περιβάλλον (Forstner andWittman 1983).

1.7.2 Ρύπανση από λιμενικές υπηρεσίες

Στα πλαίσια μιας σωστής περιβαλλοντικής διαχείρισης τα λιμάνια αποτελούν μια ιδιαίτερη πρόκληση. Οι πηγές ρύπανσης, όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα, πέρα από αυτές που αφορούν όλες τις παράκτιες περιοχές, περιλαμβάνουν και μια σειρά από άλλες πηγές, ιδιαίτερα αν σε αυτές προστεθούν και εκείνες που οφείλονται στη συνήθη γειτνίαση του λιμανιού με εγκαταστάσεις εργασιών για επισκευές.

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης που προκύπτουν από την παροχή λιμενικών εργασιών είναι (Wooldridge and Tselentis 1999):

1. Ρύπανση από πλοία

- Ρύπανση από κίνηση και τον ελλειμενισμό των πλοίων: τα συνηθέστερα απόβλητα είναι έρμα και υπολείμματα των δεξαμενών φορτίου, πετρελαϊκά απόβλητα (από φιλτράρισμα, σετίνες) και, απορρίμματα καθημερινής χρήσης. Άλλες πηγές είναι διαρροές καυσίμου ή φορτίου, τα υφαλοχρώματα και η σκουριά. Η λειτουργία των κινητήρων των πλοίων έχει βρεθεί ότι επιβαρύνει με μέταλλα (V, Ni, Pb, Zn) το περιβάλλον (Χαραλαμπίδης, 2005).
- Ρύπανση από τη συντήρηση και την επισκευή των πλοίων.
- Ρύπανση κατά τον ανεφοδιασμό των πλοίων με καύσιμα (από τυχόν διαρροές).

2. Ρύπανση από το χειρισμό και την αποθήκευση φορτίων

- Τα χύδην ξηρά φορτία: περίπου το 1% του φορτίου χάνεται κατά τις διαδικασίες φόρτωσης μεταφόρτωσης και εκφόρτωσης μέχρι το προϊόν να φτάσει από την πηγή στον τελικό παραλήπτη.
- Τα χύδην υγρά φορτία: κυρίως από πετρέλαιο.
- Τα γενικά φορτία: κυρίως από ατυχήματα (π.χ. πτώση container στη θάλασσα).

3. Ρύπανση από εργασίες υποστήριξης του λιμανιού

- Εργασίες εκβάθυνσης: η βυθοκόρηση είναι σημαντική για τα λιμάνια, έτσι ώστε να αυξηθεί το βάθος σε κάποια τμήματα του λιμανιού που προορίζονται για νέες χρήσεις (π.χ. δημιουργία νέων αποβλήτων, εξυπηρέτηση σκαφών με μεγαλύτερο βύθισμα). Μερικές φορές είναι απαραίτητη για τη διατήρηση απλά του βάθους του λιμανιού με την απομάκρυνση φερτών υλικών (ιδιαίτερα για λιμάνια σε εκβολές ποταμών). Κατά τις εργασίες αυτές η επιβάρυνση γίνεται με τη μεταφορά επιβαρημένου σε μέταλλα υλικού σε άλλη καθαρότερη περιοχή. Επιπλέον, η αναμόχλευση του πυθμένα μπορεί να απελευθερώσει δεσμευμένα μέταλλα και να δημιουργήσει πηγή δευτερογενούς ρύπανσης.
- Συντήρηση και επέκταση της υποδομής του λιμανιού: τα στείρα που απελευθερώνονται, καθώς και ο χάλυβας από οπλισμένο σκυρόδεμα που εκτίθεται δημιουργούν επιπρόσθετο ρυπαντικό φορτίο.
- Συντήρηση της ανωδομής: έχει μεγαλύτερη σημασία για το εμπορικό και ναυπηγοεπισκευαστικό τμήμα του λιμανιού. Η συντήρηση και η βαφή γεφυρών και γερανών καθώς και η συντήρηση των μηχανημάτων (πετρελαϊκά κατάλοιπα και απορρίμματα)

επιβαρύνουν το λιμάνι.

1.7.3 Ρύπανση από σκουριά και υφαλοχρώματα

Τα υφαλοχρώματα χρησιμοποιούνται κυρίως για την αντιμετώπιση την αντιμετώπιση της ρύπανσης από ανάπτυξη μικροοργανισμών στα ύφαλα του πλοίου. Οι μικροοργανισμοί αυξάνουν την αντίσταση του πλοίου κατά την κίνησή του στο νερό με αποτέλεσμα να μειώνουν την ταχύτητά του και να αυξάνουν την κατανάλωση καυσίμου και τα έξοδα συντήρησης του πλοίου (Μαρουλάκου κ.α. 1996, Μαρουλάκου κ.α. 1997, Tselentis et all 1999, Tselentis and Tzanatos 2000, Χαραλαμπίδης 2005). Στα υφαλοχρώματα έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως ο κασσίτερος, αλλά και ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος και ο χαλκός. Ο χάλυβας του πλοίου οξειδώνεται διαρκώς παρά την οποιαδήποτε προστατευτική επεξεργασία έχει υποστεί. Το θαλάσσιο περιβάλλον επιταχύνει τη διαδικασία οξείδωσης, η οποία είναι και αυτοκαταλυόμενη. Σε πολλά λιμάνια υπάρχουν συγκεκριμένοι χώροι μακροχρόνιας παραμονής πλοίων. Κατά τους χειμερινούς μήνες οι εταιρείες ακτοπλοΐας δεν χρησιμοποιούν το σύνολο του στόλου τους. Έτσι, αυτά μένουν αγκυροβολημένα (μαζί με κρουαζιερόπλοια, για τον ίδιο λόγο) σε λιμάνια με αποτέλεσμα τη διάβρωση του χρώματος αλλά και του κήτους του σκάφους. Το ίδιο ισχύει και για εμπορικά πλοία που περιμένουν να φορτώσουν ή να ξεφορτώσουν, αλλά και για πλοία που αναμένουν για την παροχή ναυπηγοεπισκευαστικών εργασιών. Διάβρωση υπάρχει καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του πλοίου, αλλά αν παραμένει αγκυροβολημένο είναι προφανές ότι το αποτέλεσμα είναι δυσμενές για τη περιοχή. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να θεωρήσουμε το κάθε πλοίο σαν μια πηγή ρύπανσης λόγω διάβρωσης.

1.7.4 Ρύπανση στη ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη

Η ύπαρξη και μόνο ενός λιμανιού σε μία περιοχή αποτελεί το κέντρο μιας σειράς δραστηριοτήτων, οι οποίες τονώνουν την τοπική οικονομία αλλά επιβαρύνουν περισσότερο το περιβάλλον της περιοχής. Οι πηγές της ρύπανσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

1. Ρύπανση από τη φυσική φθορά των στοιχείων του λιμανιού, ιδιαίτερα σκούριασμα μεταλλικών κατασκευών (όπως είναι οι γερανοί, οι γερανογέφυρες, δικτυώματα, υπόστεγα, κλπ) και του χάλυβα του οπλισμένου σκυροδέματος της ανωδομής του λιμανιού.
2. Ρύπανση από τις περιφερειακές βιομηχανίες και βιοτεχνίες που έχουν τη φυσική τάση να μαζεύονται γύρω από ένα λιμάνι. Κυρίως πρόκειται για μηχανουργία, βαφεία, ηλεκτρολογεία και αντιπροσωπείες – αποθήκες που εξυπηρετούν αρχικά τη λιμενική ζώνη, αλλά και την ευρύτερη περιοχή.
3. Ρύπανση από αυξημένα αστικά λύματα λόγω κίνησης επιβατών και δημιουργία

καταστημάτων εξυπηρέτησης ταξιδιωτών και αυτοκινήτων στην περιοχή.

4. Ρύπανση από την αυξημένη κίνηση ιδιωτικών αυτοκινήτων (ferry boats) και φορτηγών (containers, εμπορευματοκιβώτια) και τις κυκλοφοριακές συμφορήσεις στο χώρο, ιδιαίτερα τις ώρες αιχμής (κυρίως ρύπανση από μόλυβδο).

1.7.5 Οικιακά και εμπορικά λύματα

Οι εμπορικές επιχειρήσεις και τα νοικοκυριά παράγουν σημαντικές ποσότητες λυμάτων. Ως αστικά λύματα θεωρούνται τα υγρά απόβλητα που δημιουργούνται κατά τις διαδικασίες καθαριότητας (χώροι υγιεινής, μαγειρεία, πλυντήρια κ.λ.π) σε μια κατοικημένη περιοχή (Μαρκαντωνάτος 1990). Κύριο συστατικό τους είναι το νερό, με διάφορες προσμίξεις όπως οργανική ύλη, βακτήρια, αιωρούμενα στερεά, αλλά και βλαβερά ρυπαντικά συστατικά όπως χρώματα, λιπαντικά, διαλύτες, απορρυπαντικά από τα οικιακά πλυντήρια, συνθετικές οργανικές ενώσεις και βαρέα μέταλλα (Shear et al 1996). Κάποιες ενδεικτικές τιμές συγκεντρώσεων του ρυπαντικού φορτίου από διάφορες υδραυλικές εγκαταστάσεις σε μια κατοικία φαίνονται στον Πίνακα 1.1 (Laak 1986)

Ρύπος	Υδραυλική εγκατάσταση				
	Τουαλέτα	Πλυντήριο	Νεροχυτής	Μπάνιο	Κουζίνα
COD	900	700	400	300	1400
BOD ₅	300	300	200	200	700
Ολικό N	200	10	2	2	5
PO ₄	100	100	50	1	10
Αιωρούμενα στερεά	300				500
Λίπη					750
Βακτήρια (κωλοβακτηριοειδή)	10 ^{9*}		10 ^{9*}		

* αποικίες/100 ml

Πίνακας 1.1 : Συγκεντρώσεις ρύπων (σε mg/L) σε διάφορες υδραυλικές εγκαταστάσεις σε μια κατοικία.

Το σημαντικότερο φυσικό χαρακτηριστικό των λυμάτων είναι το περιεχόμενο σε αιωρούμενα στερεά (Tchobanoglous 1979), που είναι το κύριο αίτιο της θολότητας και αντιαισθητικής εμφάνισης τους (Μαρκαντωνάτος 1990). Σαν αιωρούμενα στερεά ορίζονται τα σωματίδια που κατακρατούνται από ηθμό με μέγεθος πόρων 0.45 μιτι, και περιλαμβάνουν τα καθιζάνοντα, αυτά δηλ τα σωματίδια που καθιζάνουν σε ένα κωνικό δοχείο (κώνο Imhoff) μέσα σε διάστημα 60 min, και τα μη καθιζάνοντα στερεά (Tchobanoglous 1979) Τα μη καθιζάνοντα στερεά περιλαμβάνουν οργανικά και ανόργανα

κολλοειδή (WPCF 1994), των οποίων ο ρόλος είναι ιδιαίτερα σημαντικός για τη μεταφορά των μετάλλων, ιδιαίτερα στην περίπτωση της απευθείας διάθεσης των λυμάτων στη θάλασσα. Η δημιουργία βαθμίδων των φυσικοχημικών συνθηκών όπως το pH ή η αλατότητα, στις περιοχές ανάμειξης των λυμάτων με το θαλασσινό νερό οδηγεί σε κροκίδωση και συσσωμάτωση των κολλοειδών (Angelidis and Gibbs 1990) με αποτέλεσμα την καταβύθιση και συσσώρευση μετάλλων στα παράκτια ιζήματα. Το διαλυμένο οξυγόνο στα λύματα προέρχεται από το καταναλισκόμενο νερό ύδρευσης, που σε ποσοστό 80 - 90 % καταλήγει στο σύστημα αποχέτευσης (Μαρκαντωνάτος 1990, Λέκκας 1992), και από τη διείσδυση μέσω της επιφάνειας των λυμάτων (Tchobanoglous 1979) Το περιεχόμενο διαλυμένο οξυγόνο αποτελεί ένδειξη του βαθμού αερόβιας αποσύνθεσης της οργανικής ύλης των λυμάτων. Μετά την κατανάλωση του ενεργοποιούνται οι μηχανισμοί αναερόβιας αποσύνθεσης, που οδηγούν σε σχηματισμό δύσσομων ενώσεων και δημιουργούν προβλήματα όχλησης από τα λύματα (Tchobanoglous 1979). Το οργανικό φορτίο είναι το σημαντικότερο χημικό χαρακτηριστικό των λυμάτων Σε λύματα μέσου ρυπαντικού φορτίου περίπου 75 % των αιωρούμενων σωματιδίων και 40 % των διαλυτών συστατικών είναι οργανικά. Τα κυριότερα οργανικά συστατικά των λυμάτων είναι πρωτεΐνες (40 - 60 %), υδατάνθρακες (25 - 50 %) και λιπίδια (10 %), όπως και η ουρία, που όμως ανιχνεύεται πολύ δύσκολα λόγω της μεγάλης ταχύτητας διάσπασής της. Εκτός από τα κύρια οργανικά συστατικά τα λύματα περιέχουν επίσης μικρές ποσότητες ενός μεγάλου αριθμού συνθετικών ενώσεων, όπως τασιενεργά, φαινόλες και εντομοκτόνα (Tchobanoglous 1979). Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου γίνεται με μέτρηση του οξυγόνου που απαιτείται για την αποικοδόμηση του. Οι κυριότερες μέθοδοι προσδιορισμού είναι το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), με το οποίο εκτιμάται η βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη, και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), με το οποίο προσδιορίζεται η απαίτηση σε οξυγόνο για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών, ανεξάρτητα αν είναι βιοδιασπτάσιμες ή όχι. Αν και η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου είναι μάλλον μικρή σε απόλυτες τιμές, η σημασία της είναι πολύ μεγάλη για την ποιότητα του αποδέκτη, ειδικά αν πρόκειται για κλειστές θαλάσσιες περιοχές μικρού όγκου και μικρού ρυθμού ανανέωσης των νερών, για εκβολές ποταμών (Saiz Salinas 1997), για λίμνες ή για ποτάμια χαμηλής ροής σε σχέση με τη ροή των λυμάτων (Escritt 1984, WHO/UNEP 1984, Bickford 1996). Εκτός από τα προβλήματα ευτροφισμού που μπορεί να προκαλέσει στον αποδέκτη η κατανάλωση οξυγόνου για την οξείδωση της οργανικής ύλης (WHO/UNEP 1984), τα διάφορα οργανικά χημικά μόρια επιδρούν έμμεσα στη χημική κατανομή των μετάλλων μέσω μηχανισμών προσρόφησης, κροκίδωσης ή συμπλοκοποίησης (Sholkovitz and Copland 1981, Shine and Wallace 1995) Με τον τρόπο αυτό επιδρούν στην τοξικότητα των μετάλλων, αφού η βιοδιαθεσιμότητα τους εξαρτάται όχι τόσο από την ολική συγκέντρωση όσο από τη χημική μορφή στην οποία βρίσκονται (Campbell et al 1988). Τα περιεχόμενα ορισμένων μετάλλων (Cu, Pb, Zn, Cd και Ag) στα λύματα αστικών κέντρων μπορούν να φθάσουν σε πολύ μεγάλες τιμές, ακόμη και 200

φορές υψηλότερες από το μέσο όρο των συγκεντρώσεων του στερεού φλοιού της Γης (Förstner and Wittman 1983). Μια πολύ σημαντική αιτία της παρουσίας υψηλών περιεχομένων Cu, Pb και Zn στα οικιακά λύματα είναι η διάβρωση του δικτύου υδροδότησης, άκομη και σε δίκτυα που έχουν προβλεφθεί μέτρα για τον περιορισμό της, με το φαινόμενο να εμφανίζεται περισσότερο έντονο σε όξινα από ότι σε βασικά νερά (Neff et al 1987, Isaac et al. 1997). Εκτός όμως από τον εμπλουτισμό του νερού σε Cu, Pb και Zn λόγω της διάβρωσης των σωληνώσεων, μια μεγάλη σειρά από απλές καθημερινές διαδικασίες που συμβαίνουν στα νοικοκυριά διοχετεύει στα λύματα σημαντικές ποσότητες μετάλλων. Οι ανθρώπινες στερεές απεκρίσεις έχουν αξιοσημείωτα περιεχόμενα βαρέων μετάλλων (Zn: 250 μg/g, Cu: 68 pg/g, Pb: 11 pg/g, Cd: 2 μg/g) (Stephenson 1987) Επιπλέον ένας μεγάλος αριθμός αποσμητικών, καλλυντικών, φαρμάκων, βερνικιών και καθαριστικών για ατομική ή οικιακή εφαρμογή περιέχουν διάφορες χημικές ενώσεις μετάλλων. Στις Η.Π.Α υπολογίστηκε ότι περίπου 1.000.000 Kg κασσίτερου διοχετεύονται ετησίως στα οικιακά λύματα προερχόμενα από την προσθήκη φθοριούχου κασσίτερου (II) στις οδοντόπαστες (Crosby 1982). Ακόμη, ο εντοπισμός του As σε μεγάλο αριθμό ενζυμικών οικιακών απορρυπαντικών και βοηθητικών πλυσίματος συνδέθηκε με την παρουσία του στοιχείου σε οικιακά λύματα και υδάτινους αποδέκτες (Angino et al. 1970) Στον Πίνακα 1.2 συνοψίζονται διάφορα προϊόντα που συνιστούν πηγές μετάλλων στα αστικά λύματα (Stephenson 1987).

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
Προϊόντα αυτοκίνησης	X	X		X	X		X				X		X
Κολλητικές ουσίες	X			X	X		X				X		X
Καθαριστικά	X	X			X	X	X						X
Καλλυντικά	X		X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Απολυμαντικά								X					
Πυροσβεστήρες	X				X		X						X
Καύσιμα						X					X		
Εντομοκτόνα	X	X	X		X	X	X	X	X		X		X
Μελάνια	X					X							X
Λιπαντικά					X						X		X
Φάρμακα	X	X		X		X	X						X
Αλοιφές	X			X		X		X					X
Χρώματα	X	X		X	X		X	X	X		X		X
Φωτογραφικά	X				X		X	X			X	X	
Χρωστικές	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Βερνίκια	X					X							X
Συντηρητικά							X				X		X
Υπόθετα													X

Πίνακας 1.2 : Πηγές μετάλλων στα αστικά λύματα (επιλογή από Stephenson 1987).

1.8 Σκοπός εργασίας

Ο σκοπός της προπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η ανίχνευση, ο προσδιορισμός, η

διερεύνηση και η πιθανή επίδραση των αστικών επιφανειακών ιζημάτων της δυτικής περιοχής του Δήμου Βόλου στα παράκτια επιφανειακά ιζήματα του Παγασητικού κόλπου από τα χημικά στοιχεία Cr, Fe και Co.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Περιοχή έρευνας

Η έρευνα και το πείραμα πραγματοποιήθηκαν στον Βόλο Μαγνησίας. Ο Βόλος είναι πόλη της Θεσσαλίας, κτισμένη στον μυχό του Παγασητικού κόλπου, κοντά στη θέση της αρχαίας Ιωλκού και στους πρόποδες του βουνού των Κενταύρων, του Πηλίου. Αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες πόλεις και ένα από τα σημαντικότερα λιμάνια της Ελλάδας. Ο μόνιμος πληθυσμός της Δημοτικής Ενότητας Βόλου ανέρχεται σε 86.046 κατοίκους, σύμφωνα με την Απογραφή του 2011, ενώ ολόκληρο το πολεοδομικό συγκρότημα αριθμεί 125.248 κατοίκους. Ο πληθυσμός του διευρυμένου "Καλλικρατικού" Δήμου Βόλου ανέρχεται σε 144.449 κατοίκους. Η προέλευση του ονόματος Βόλος δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένη. Κατά ορισμένους, η λέξη Βόλος αποδίδεται σε παραφθορά του αρχαίου ονόματος. Άλλοι πάλι υποστηρίζουν ότι η ονομασία Βόλος προήλθε από το όνομα Φόλος, που κατά την μυθολογία ήταν πλούσιος γαιοκτήμονας της περιοχής. Κατά μία τρίτη εκδοχή η λέξη Βόλος ή Βόλος προέρχεται από την σλαβική θεότητα "Βόλος" ή "Βέλες" και είναι αντίστοιχη της ελληνικής αρχαίας θεότητας Δήμητρα, όπως και λεγόταν η πόλη παλιότερα "Δημητριάδα".

Παγασητικός Κόλπος

Ο Παγασητικός Κόλπος είναι κλειστή και σχετικά αβαθής θάλασσα που σχηματίζεται ανάμεσα στην κύρια ελληνική χερσόνησο και την χερσόνησο του Πηλίου. Στον μυχό του κόλπου, βρίσκεται το λιμάνι του Βόλου. Ο κόλπος έχει έκταση περίπου 175 τετρ. χλμ. και μέγιστο βάθος 101 μ. Το άνοιγμα (είσοδος) του κόλπου περιορίζεται νότια, προς τον Ευβοϊκό κόλπο και το Αιγαίο πέλαγος, ανάμεσα στο ακρωτήριο Τρίκερι, της Μαγνησίας, (ανατολικά), και το ακρωτήριο Σταυρός της βορειοανατολικής χερσαίας λωρίδας της Φθιώτιδας (δυτικά), διατηρώντας άνοιγμα μόνον 4 χλμ. Ο Παγασητικός Κόλπος υπέφερε για πολλά χρόνια από βιομηχανική, γεωργική και αστική ρύπανση. Τα τελευταία χρόνια, η κατάσταση έχει βελτιωθεί μετά την έναρξη λειτουργίας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων στον Βόλο και την διακοπή της απορροής των ομβρίων υδάτων της αποξηραμένης λίμνης Βοιβηίδας (Κάρλα).



Εικόνα 2.1 Χάρτης της ευρύτερης περιοχής μελέτης και των επιμέρους τοποθεσιών δειγματοληψίας (Γεωγραφικό υπόβαθρο Google Earth)

2.2 Δειγματοληψία

Έπειτα από προκαταρκτική επισκόπηση επιλέχθηκαν σταθμοί κοντά στο λιμάνι του Βόλου οι οποίοι γειτνιάζουν με τις περιοχές όπου εν συνεχεία θα συγκριθούν με τις τιμές ιζημάτων του Παγασητικού κόλπου. Συλλέχθηκαν 15 δείγματα με την βοήθεια ειδικής πλαστικής βούρτσας επιφανειακά του δρόμου και τοποθετήθηκαν επίσης με ένα ειδικό πλαστικό φαράσι μέσα σε αριθμημένες πλαστικές σακούλες.



Εικόνα 2.2 Χάρτης σημείων δειγματοληψίας της περιοχής μελέτης.(Γεωγραφικό υπόβαθρο Google Earth)

Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο Γεωχημείας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας όπου τηρήθηκαν όλα τα πρωτόκολλα υγιεινής και εξασφαλίστηκε η ασφάλεια των δειγμάτων (ποδιά, γάντια, μάσκες και γυαλιά). Στην συνέχεια, ανοίχθηκαν οι πλαστικές σακούλες, αφαιρέθηκαν τα ογκώδη και αιχμηρά αντικείμενα ώστε να παραμείνει η σκόνη. Έπειτα, έγινε σε όλα τα δείγματα κονιοποίηση με κόσκινο των 2mm & <math><63\mu\text{m}</math> εις διπλούν και απέμεινε η καθαρότερη σκόνη προκειμένου να μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός των χημικών στοιχείων του χρωμίου (Cr), του κοβαλτίου (Co) και του σιδήρου (Fe). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν με την βοήθεια ανοξειδωτής σπάτουλας σε αριθμημένα αεροστεγή πλαστικά βάζα τα οποία ζυγίζονταν. Τα δείγματα στάλθηκαν σε πιστοποιημένο εργαστήριο του εξωτερικού όπου αναλύθηκαν με την μέθοδο ICP/OES. Επίσης αναλύθηκαν και με την μέθοδο την τεχνική φλόγας , AAS στο Εργαστήριο Γεωχημείας του Τμήματος Γεωπονίας, Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Η διαφορά στο περιεχόμενο των αναλυθέντων στοιχείων ήταν <math><10\%</math> οπότε θεωρήθηκαν αποδεκτά.

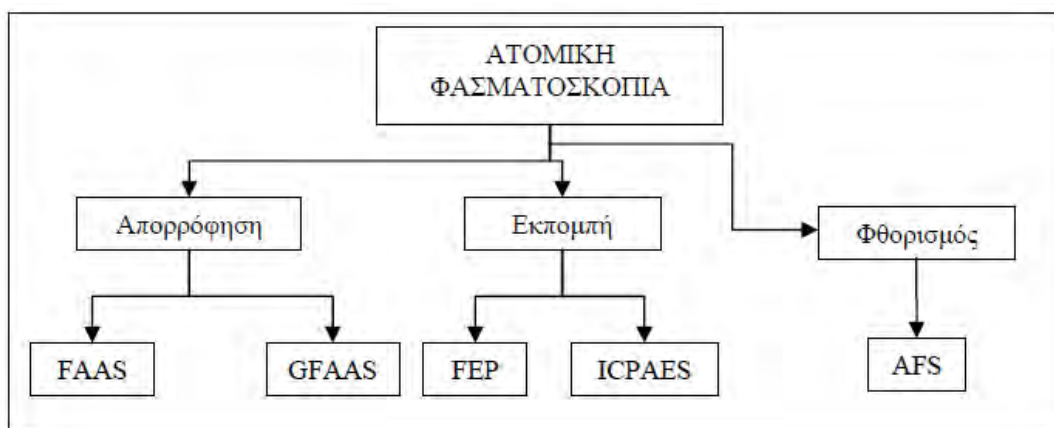


Εικόνα 2.3: Κόσκινο 2mm, διαδικασία κονιοποίησης και τοποθέτηση σε αεροστεγή βάζα

2.3 Μέθοδοι προσδιορισμού χημικών στοιχείων

2.3.1. Προσδιορισμός στοιχείων

Η φασματομετρία μάζας (MS) εφαρμόστηκε στην ανάλυση στερεών δειγμάτων και έπειτα εξελίχθηκε σε φασματομετρία μάζας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή ιονισμού (ICP-MS) με εφαρμογή στην ανάλυση διαλυμάτων. Σήμερα η μέθοδος αυτή καθώς έχει εξελιχθεί χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων με χαμηλά περιεχόμενα χημικών στοιχείων. Οι πιο διαδεδομένες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη χημική ανάλυση διαλυμάτων είναι η ατομική φασματοσκοπία (AS) η φασματοσκοπία μάζας (MS). Ανάλογα με τον τρόπο αλληλεπίδρασης των ατόμων με το φως, οι τεχνικές AS κατηγοριοποιούνται σε απορρόφησης, εκπομπής και φθορισμού (Εικόνα 2.4).

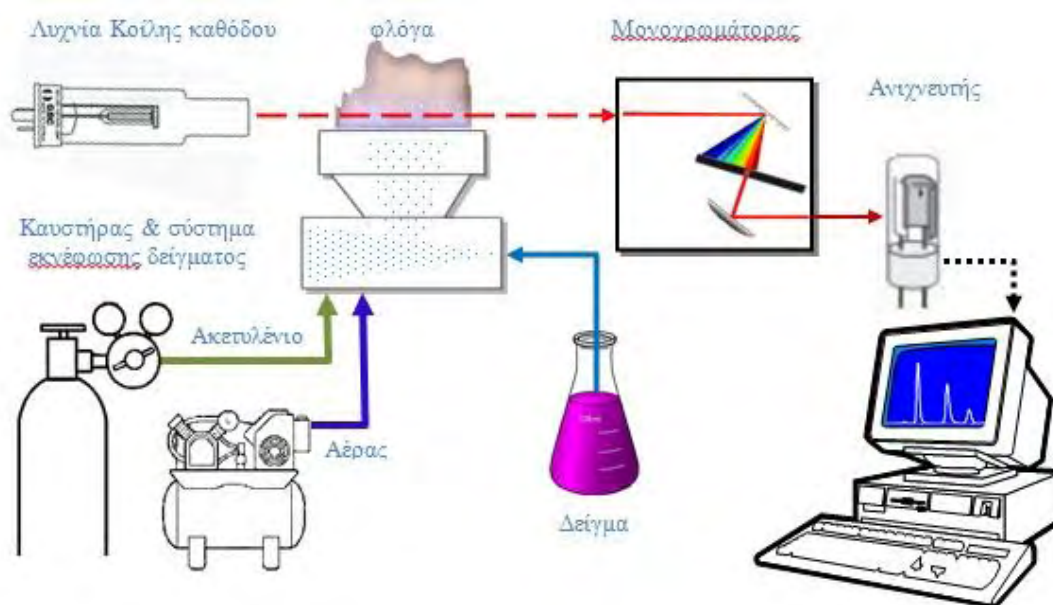


Εικόνα 2.4 Τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας

Η ατομική απορρόφηση σχετίζεται με το ποσό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απορροφάται στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, καθώς και αυτό που διαπερνά το νέφος των ατόμων. Όταν ο αριθμός των ατόμων που συμμετέχουν στο νέφος αυξάνει, αυξάνει και το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από αυτό. Με αυτό τον τρόπο η απορροφούμενη ακτινοβολία μπορεί να γίνει ποσοτικός προσδιορισμός του περιεχόμενου του στοιχείου που μελετάται. Η χρήση ειδικών πηγών ακτινοβολίας και η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος στη δέσμη επιτρέπει ακόμα τον προσδιορισμό μετάλλων παρουσία και άλλων στοιχείων (Μαυρομάτης, 2003). Στο δείγμα διοχετεύεται θερμική ενέργεια, η οποία διασπά τις ενώσεις σε ελεύθερα άτομα και έτσι δημιουργείται το νέφος το οποίο απαιτείται για τις μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης. Τα άτομα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθούν παραμένουν στη θεμελιώδη κατάσταση και έτσι έχουν την δυνατότητα να απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος προερχόμενο από μια πηγή.

Ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα εξής: (Εικόνα 2.5, 2.6)

- 1) την πηγή (εκπέμπει ατομικό φάσμα ενός ή περισσότερων συγκεκριμένων στοιχείων)
- 2) τον ατμοποιητή (φούρνος γραφίτη ή φλόγα). Η φλόγα είναι ένα μίγμα αερίων που δημιουργείται στον καυστήρα, μέσα στην οποία διοχετεύεται το δείγμα μέσω συστήματος αναρρόφησης, εκνεφώνεται (ατμοποιείται) και απορροφά την διερχόμενη από αυτή δέσμη φωτός, και ο φούρνος γραφίτη, στον οποίο εισάγεται το δείγμα, αποτεφρώνεται και μετά ατμοποιείται υπό συγκεκριμένες για κάθε στοιχείο συνθήκες.
- 3) τον μονοχρωμάτορα (παίζει το ρόλο του διαχωριστή του χαρακτηριστικού μήκους του στοιχείου που μελετάται από τα υπόλοιπα μήκη κύματος).
- 4) έναν ανιχνευτή (που παράγει ρεύμα ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας που δέχεται).
- 5) και τέλος την συσκευή που ενισχύει και επεξεργάζεται το σήμα και στέλνει τα αποτελέσματα σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 1996).



Εικόνα 2.5: Διάταξη ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectroscopy - AAS) (Μαυρομάτης, 2003).

2.3.2 Ατομική απορρόφηση με φλόγα (FAAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα αναπτύχθηκε από τον Αυστραλό επιστήμονα Alan Walsh στα μέσα της δεκαετίας του 1950. Συγκεκριμένα, τα περισσότερα φασματόμετρα φλόγας χρησιμοποιούν έναν καυστήρα προανάμειξης, μέσα στον οποίο το καύσιμο, το δείγμα και το οξειδωτικό αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα. Το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στον πνευματικό εκνεφωτή μέσω της γρήγορης ροής οξειδωτικού (συνήθως αέρα) από το ένα άκρο του τριχοειδούς δείγματος. Στη συνέχεια το υγρό διασπάται σε πολύ λεπτά σταγονίδια καθώς εξέρχεται από τον τριχοειδή. Τα σταγονίδια κατευθύνονται σε ένα γυάλινο σφαιρίδιο, πάνω στο οποίο διασπώνται σε ακόμη μικρότερα σωματίδια. Ο σχηματισμός μικρών σταγόνων ονομάζεται εκνέφωση. Το λεπτόκοκκο αιώρημα υγρού (ή στερεού) σε ένα αέριο ονομάζεται αερόλυμα. Ο εκνεφωτής δημιουργεί ένα αερόλυμα από το υγρό δείγμα. Οι σταγόνες, το καύσιμο και το οξειδωτικό ρέουν μέσω διαφραγμάτων που επιταχύνουν τη μείξη και εμποδίζουν τη διέλευση στις μεγάλες σταγόνες υγρού. Η περίσσεια του υγρού συλλέγεται στο κάτω μέρος του θαλάμου εκνέφωσης και ρέει εκτός του οργάνου. Τελικά το αερόλυμα που φτάνει στη φλόγα περιέχει μόνο το 5% περίπου του αρχικού δείγματος.



Εικόνα 2.6: Ατομική Απορρόφηση με φλόγα (FAAS)

Συνηθέστερος συνδυασμός καυσίμου-οξειδωτικού είναι το ακετυλένιο με αέρα, συνδυασμός που παράγει φλόγα με θερμοκρασία 2.125 ως 2.400 °C. Το πόσο θερμή φλόγα χρειάζεται εξαρτάται από το σημείο ζέσης του στοιχείου έτσι ώστε να επιτευχθεί η ατμοποίηση. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται ο συνδυασμός ακετυλένιου-υποξειδίου του αζώτου. Τα σταγονίδια εξατμίζονται καθώς εισέρχονται στη φλόγα και στη συνέχεια εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα, και διασπάται σε άτομα (Harris, 2011). Με αυτή την τεχνική αναλύονται περιεχόμενα της τάξεως (>1ppm).

Τα πλεονεκτήματα του συστήματος ομοιόμορφης διασποράς του δείγματος στην φλόγα :

- Εξασφαλίζει την εισαγωγή του δείγματος στην φλόγα με σταθερό και ομοιόμορφο τρόπο
- Πολύ καλή επαναληψιμότητα
- Και μικρά σταγονίδια (< 10 μm) εισέρχονται στην φλόγα.

Το μοναδικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι :

- Η μικρή ποσότητα του δείγματος φτάνει στην φλόγα με αποτέλεσμα να έχει μικρή ευαισθησία.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ	FAAS
Αριθμός προσδιοριζόμενων στοιχείων	60+ (μέταλλα)
Πολυστοιχειασκή	Όχι
Ταχύτητα ανάλυσης	Ταχεία (για <5 στοιχεία το δείγμα)
Ημι-ποσοτική ανάλυση	Όχι
Ισοτοπική ανάλυση	Όχι
Όρια αντίληψης	Καλά
Εύρος προσδιοριζόμενης συγκέντρωσης	10 ³
Επαναληψιμότητα	<1%
Αναλυόμενος όγκος	Μεγάλος
Φασματικές παρεμποδίσεις	Πολύ λίγες
Χημικές παρεμποδίσεις	Πολλές
Ανάπτυξη μεθοδολογίας	Εύκολη
Ευρησιτία	Πολύ εύκολη
Κόστος	Χαμηλό

Πίνακας 2.1: Συνοπτική αναφορά της φασματοσκοπικής αναλυτικής τεχνικής με φλόγα για την ανάλυση διαλυμάτων (Αργυράκη, 2007).

2.3.3 Αρχή Λειτουργίας ICP-AES

Η τεχνική εισήχθη το 1975 για τον προσδιορισμό σειράς ιχνοστοιχείων. Η πηγή του πλάσματος επαγωγικής σύζευξης (ICP) αποτελείται από 3 συγκεντρικούς χαλαζιακούς κυλίνδρους μέσω των οποίων διοχετεύεται το ιονιζόμενο αέριο αργού με μεγάλη ταχύτητα, φτάνοντας σε θερμοκρασίες 6000- 10000 K .mΤο προς ανάλυση διάλυμα εισάγεται στο πλάσμα με μορφή αεροζόλ περνώντας από τον εκνεφελωτή. Η υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος διεγείρει τα άτομα του δείγματος τα οποία εκπέμπουν ακτινοβολία σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Οι γραμμές του φάσματος εκπομπής των στοιχείων είναι σχετικά στενές, οπότε δεν αλληλεπικαλύπτονται, και έτσι γίνεται δυνατός ο σύγχρονος προσδιορισμός πολλαπλών χημικών στοιχείων στο δείγμα. Ένας πολυχρωμάτορας, απομονώνει στη συνέχεια τα διαφορετικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας της οποίας η ένταση μετριέται σε ένα σύστημα ανιχνευτών.

Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκέντρωσης στοιχείων

Η τεχνική ICP-AES χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για την ανάλυση διαλυμάτων. Ωστόσο είναι δυνατή και η εισαγωγή στερεών δειγμάτων η οποία όμως απαιτεί τη χρήση τεχνικών ακριβείας υψηλού κόστους όπως αυτή της θερμικής αποσύνθεσης με laser (laser ablation). Το αναλυτικό εύρος της ICP-AES καλύπτει περίπου 60 χημικά στοιχεία συμπεριλαμβανομένων και ορισμένων μη μετάλλων όπως το θείο και ορισμένα αλογόνα, τα οποία σημειώνεται ότι δεν μπορούν να προσδιορισθούν με AAS. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των στοιχείων και σε αυτή την τεχνική γίνεται με χρήση καμπύλων βαθμονόμησης οι οποίες είναι γραμμικές για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών ατομοποίησης ακόμη και τα ανθεκτικότερα χημικά στοιχεία (B, P, Sn, U, Zr, Nb) ατομοποιούνται. Ως αποτέλεσμα, τα όρια ανίχνευσης αυτών αλλά και των περισσοτέρων στοιχείων είναι πολύ χαμηλότερα από αυτά της FAAS. Στα μειονεκτήματα της τεχνικής καταλογίζονται τα συχνά προβλήματα φασματικών παρεμποδίσεων που προκύπτουν λόγω της αφθονίας φασματικών γραμμών που παράγονται από το υπέρθερμο πλάσμα. Για την εξουδετέρωσή τους χρησιμοποιούνται φασματομέτρα υψηλής ευκρίνειας ή γίνεται προσδιορισμός εναλλακτικής γραμμής φάσματος του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Σε αντίθεση, οι χημικές παρεμποδίσεις, λόγω του υλικού της μήτρας, είναι περιορισμένες σε σχέση με άλλες τεχνικές.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ	ICP-AES
Αριθμός προσδιοριζόμενων στοιχείων	70+ (μέταλλα και ορισμένα αμέταλλα)
Πολυστοιχειακή	Ναι
Ταχύτητα ανάλυσης	Ταχεία (σύγχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων)
Ημι-ποσοτική ανάλυση	Ναι
Ισοτοπική ανάλυση	Όχι
Όρια ανίχνευσης	Πολύ καλά
Εύρος προσδιοριζόμενης συγκέντρωσης	10^5
Επαναληψιμότητα	<2%
Αναλύμενος όγκος	Μικρός
Φασματικές παρεμποδίσεις	Πολλές
Χημικές παρεμποδίσεις	Λίγες
Ανάπτυξη μεθοδολογίας	Σχετικά εύκολη
Ευρησιμότητα	Εύκολη
Κόστος	Υψηλό

Πίνακας 2.2 Συνοπτική αναφορά της φασματοσκοπικής αναλυτικής τεχνικής για την ανάλυση διαλυμάτων.

2.3.4 Αρχή Λειτουργίας ICP-OES

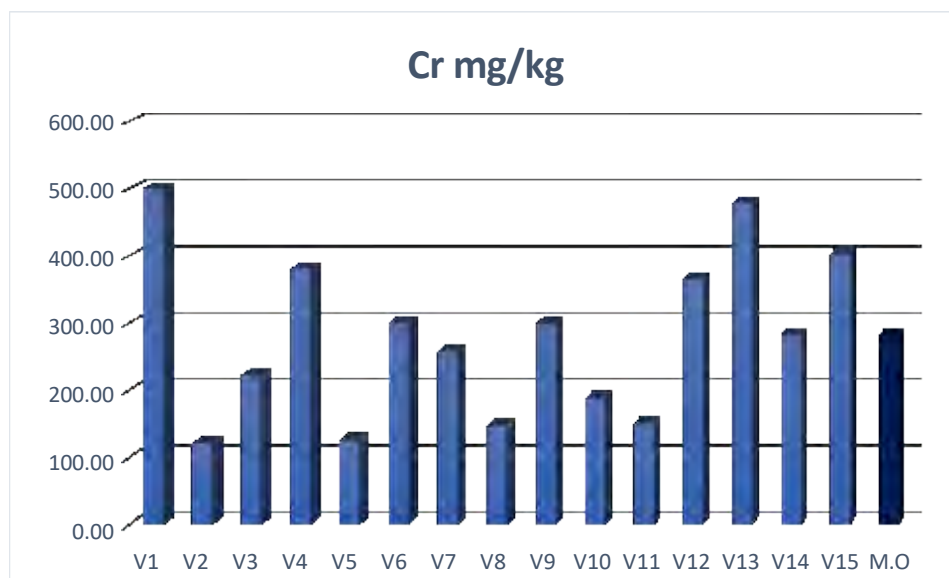
Το ICP-OES (επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα - φασματομετρία οπτικών εκπομπών) είναι μια τεχνική στην οποία η σύνθεση των στοιχείων σε (κυρίως υδατοδιαλυτά) δείγματα μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας πλάσμα και ένα φασματόμετρο. Η τεχνική είναι διαθέσιμη στο εμπόριο από το 1974 και χάρη στην αξιοπιστία της, τις επιλογές πολλαπλών στοιχείων και την υψηλή απόδοση, έχει εφαρμοστεί ευρέως τόσο στην έρευνα ρουτίνας όσο και σε πιο συγκεκριμένους σκοπούς ανάλυσης. Ένα πλεονέκτημα της ICP-OES επιτυγχάνεται όταν πρέπει να αναλυθούν 17 στοιχεία ή περισσότερα. Σε περιπτώσεις όπου το νιτρώδες οξείδιο πρέπει να χρησιμοποιηθεί ως οξειδωτικό, το σημείο ισοτιμίας έχει φτάσει ακόμη πολύ νωρίτερα. Το ICP, έχει ένα πλεονέκτημα κόστους, όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός των στοιχείων που πρέπει να αναλυθούν, το κόστος παραμένει το ίδιο, ανεξάρτητα από τον αριθμό των στοιχείων που πρέπει να αναλυθούν. Προφανώς ένας πολύ μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων μπορεί να υποβληθεί σε επεξεργασία ανά ημέρα και, επιπλέον, το ICP μπορεί να αυτοματοποιηθεί εύκολα και επειδή δεν εμπλέκονται εύφλεκτα αέρια, το όργανο μπορεί να μείνει χωρίς επίβλεψη.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Από τον πίνακα 3.1 φαίνεται η διακύμανση των σημαντικότερων βαρέων μετάλλων Cr, Co, Fe στους δεκαπέντε διαφορετικούς σταθμούς δειγματοληψίας, καθώς και ο μέρος όρος αυτών.

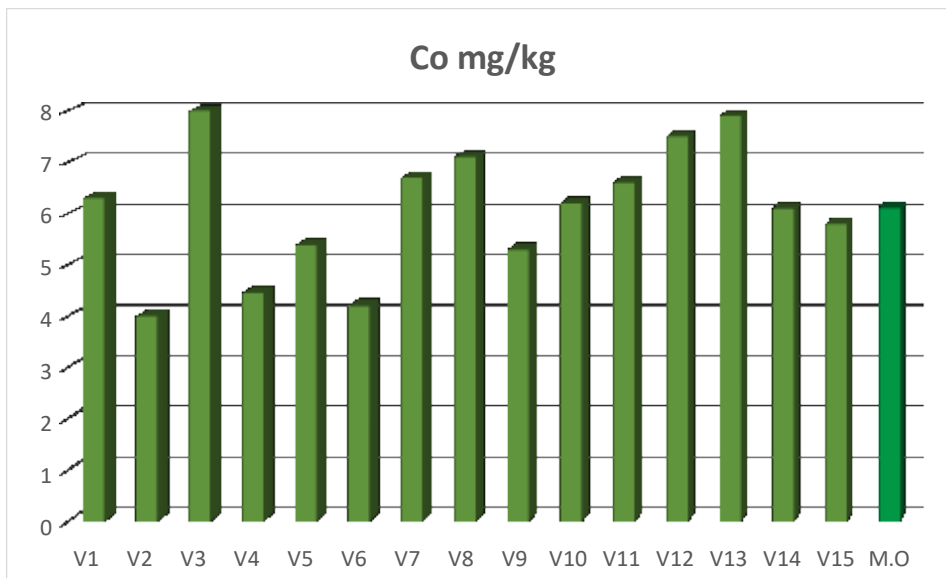
Sample	Cr mg/kg	Co mg/kg	Fe %
V1	500,24	6,3	2,70
V2	121,24	4	1,16
V3	222,69	8	1,96
V4	380,74	4,5	2,43
V5	125,6	5,4	1,57
V6	300,40	4,2	1,39
V7	257,19	6,7	2,58
V8	147,36	7,1	1,45
V9	299,30	5,3	1,84
V10	187,90	6,2	2,20
V11	150,45	6,6	2,40
V12	364,89	7,5	1,35
V13	478,65	7,9	2,00
V14	281,85	6,1	1,49
V15	402,30	5,8	1,94
M.O	281,39	6,1	1,90

Πίνακας 3.1: Περιεχομένων των τριών σημαντικότερων ανιχνεύσιμων στοιχείων στους σταθμούς δειγματοληψίας



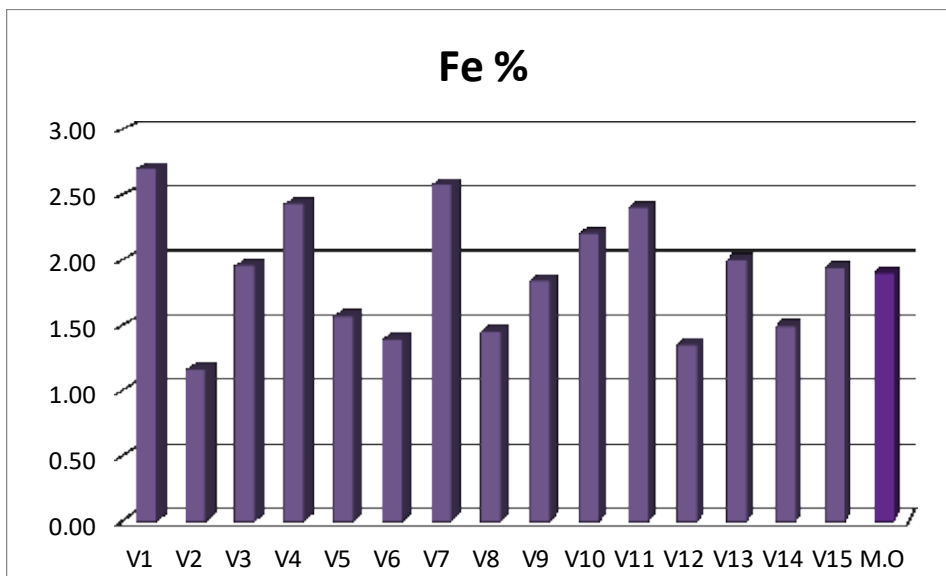
Διάγραμμα 3.1: Περιεχόμενο χρωμίου

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 1 το περιεχόμενο του χρωμίου κυμαίνεται από 121,24 mg/kg στη περιοχή δειγματοληψίας V2 έως 500,24 mg/kg στη περιοχή δειγματοληψίας V1 με μέση τιμή 281,39 mg/kg.



Διάγραμμα 3.2: Περιεχόμενο κοβαλτίου

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 2 το περιεχόμενο του κοβαλτίου κυμαίνεται από 4 mg/kg στη περιοχή δειγματοληψίας V2 έως 8 mg/kg στη περιοχή δειγματοληψίας V3 με μέση τιμή 6,1 mg/kg.



Διάγραμμα 3.3: Περιεχόμενο σιδήρου

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3 το περιεχόμενο του σιδήρου κυμαίνεται από 1,16 % στη περιοχή δειγματοληψίας V2 έως 2,7 % στη περιοχή δειγματοληψίας V1 με μέση τιμή 1,9 % .

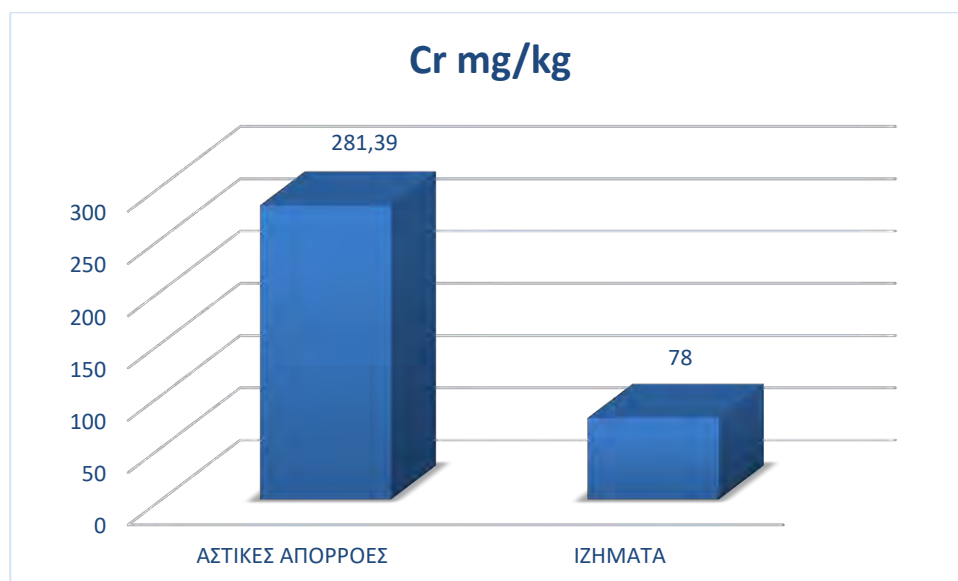
4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το περιεχόμενο των στοιχείων των ιζημάτων του Παγασητικού κόλπου μπορεί να επηρεαστεί από την διάχυση των αστικών απορροών και για αυτό το λόγο θα τα συγκρίνουμε με τα αποτελέσματα της παρακάτω έρευνας. Από τα αποτελέσματα της μελέτης << Βαρέα Μέταλλα Στα Επιφανειακά Θαλάσσια Ιζήματα Του Παγασητικού Κόλπου Στο Νομό Μαγνησίας, Σκόρδας Κ., Νεοφύτου Ν., Τζιάντζιου Λ., Βαφείδης Δ., Νεοφύτου Χ., Θεσσαλία, 2009>> παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του χρωμίου στο ίζημα είναι 78 mg/kg, στο κοβάλτιο 11 mg/kg και στον σίδηρο 2,09%.

ELEMENT	Cr mg/kg	Co mg/kg	Fe %
S 1	66	15	2,07
S 2	82	11	2,26
S 3	86	7	1,93
MO	78	11	2,09

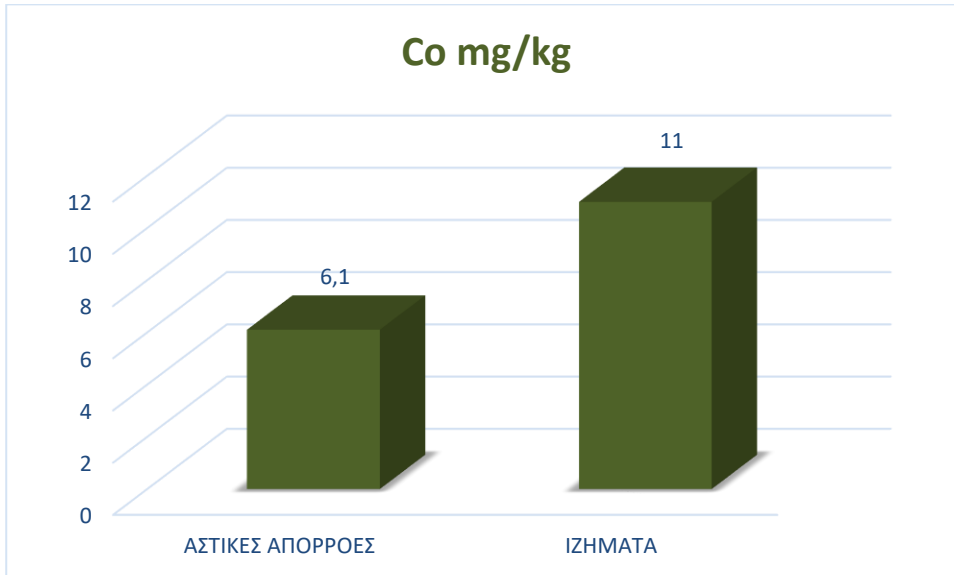
Πίνακας 4.1: Περιεχόμενο των τριών σημαντικότερων ανιχνεύσιμων στοιχείων στους σταθμούς δειγματοληψίας των ιζημάτων. (Σκόρδας Κ., Νεοφύτου Ν., Τζιάντζιου Λ., Βαφείδης Δ., Νεοφύτου Χ. 2009)

Όπως φαίνεται παρακάτω, συγκρίνοντας τον μέσο όρο του χρωμίου από τον Πίνακα 3.1 με τον αντίστοιχο του Πίνακα 4.1 διαπιστώνουμε ότι υπάρχει μεγάλη απόκλιση της τάξεως του 203,39 mg/kg.



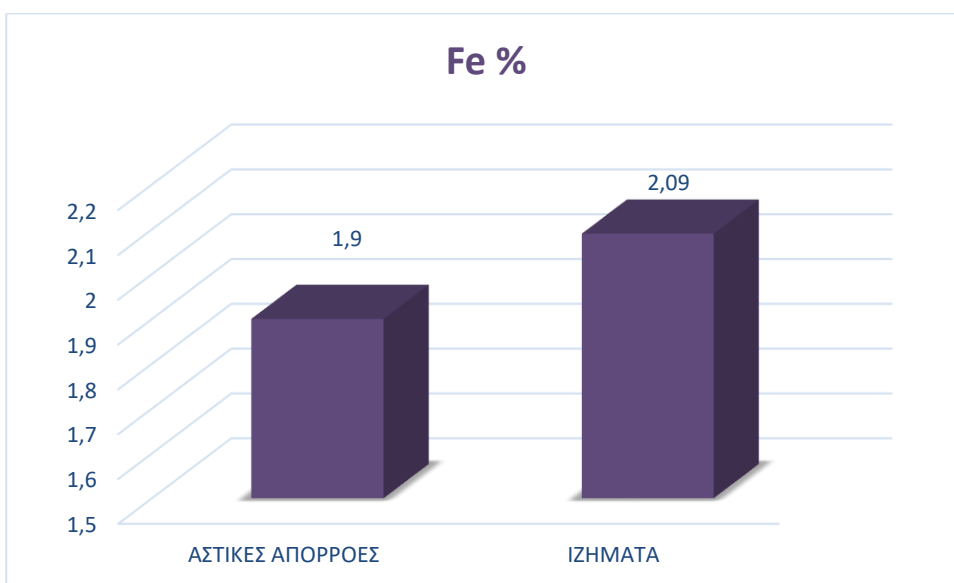
Διάγραμμα 4.1: Περιεχόμενο χρωμίου στις αστικές απορροές και στα ιζήματα

Σε σύγκριση με τον μέσο όρο του κοβαλτίου από τον Πίνακα 3.1 με τον αντίστοιχο του Πίνακα 4.2 διαπιστώνουμε ότι υπάρχει διαφορά της τάξεως του 4,9 mg/kg.



Διάγραμμα 4.2: Περιεχόμενο κοβαλτίου στις αστικές απορροές και στα ιζήματα

Τέλος, από την σύγκριση του μέσου όρου του σιδήρου από τον Πίνακα 3.1 με τον αντίστοιχο του Πίνακα 4.2 διαπιστώνουμε ότι δεν υπάρχει μεγάλη απόκλιση, σε ποσοστό 0,19, σε αντίθεση με τα άλλα στοιχεία.



Διάγραμμα 4.3: Περιεχόμενο σιδήρου στις αστικές απορροές και στα ιζήματα

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά στο ίζημα του Παγασητικού κόλπου παρατηρούμε υψηλότερο περιεχόμενο του χρωμίου σε σχέση με τα άλλα δύο στοιχεία. Η περιορισμένη βιβλιογραφία όσον αφορά τα στοιχεία σε σχέση με την διασπορά τους στις αστικές απορροές και το περιεχόμενο των βαρέων μετάλλων στο ίζημα μπορεί να δώσει το έναυσμα για περαιτέρω μελέτες. Επιπλέον, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μελέτη στα πλαίσια μιας διδακτορικής διατριβής για τη συγκέντρωση και τις μορφές δέσμευσης των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα του Παγασητικού κόλπου. Ακόμη, μπορούν να γίνουν μελέτες για τις πιθανές επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων και άλλων χημικών στοιχείων και στο οικοσύστημα. Τέλος, εξίσου σημαντικό είναι η διερεύνηση για το περιεχόμενο περισσότερων χημικών στοιχείων στις αστικές απορροές

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αρβανίτης Λ., (2006) Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας, Ειδίκευση Περιβαλλοντική Ωκεανογραφία, σελ.163 .

Αλούπη Μ., (2015) Μελέτη της επίδρασης αστικών απορροών στη Γεωχημεία των βαρέων μετάλλων στην παράκτια περιοχή της Μυτιλήνης. Πανεπιστήμιο Αιγαίου. Σχολή Περιβάλλοντος, Τμήμα Περιβάλλοντος σελ. 115

Αργυράκη Α., (2007) (Σημειώσεις) Αναλυτικής Γεωχημείας, ΕΚΠΑ, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας.

Αργυρού Μ., Αντωνιάδης Κ. , Απλικιώτη Μ., Δημητρίου Ε. , Ιωάννου-Κακούρη Ε., Σταμάτης Ν, Ορφανίδης Σ (2012).Επίπεδα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε δείγματα νερού, ιζήματος και ψαριών στην Κύπρο.Πρακτ. 10ου Παννελλήνιο Συνέδριο Ωκεανογρ. & Αλιείας

Βουτσινού -Ταλιαδούρη Φ, Σεπτέμβρης 1989, Ιζήματα δύο Συμπλεγμάτων Λιμνοθαλασσών του Ιονίου Πελάγους, Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Μυτιλήνη.

Γκαραγκούνη Αναστασία, (2005) Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων και Φυσικών Ραδιενεργών Νουκλιδίων στα Ιζήματα του Στενού Ψυτταλείας – Κερασινίου, Σαρωνικός Κόλπος , Μεταπτυχιακή διατριβή Τμήμα Βιολογίας , Πανεπιστήμιο Πατρών σελ.180.

Γρηγοροπούλου Ε., (2005), Επιστήμη και Τεχνολογία Υδάτινων Πόρων. Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων, Εκπαιδευτικές Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και τεχνολογία υδατικών πόρων, Ε.Μ.Π

Ευγενάκης Εμμανουήλ (2016) , Ανάπτυξη βελτιστοποίηση και επικύρωση αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε σκόνη γάλακτος με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, Μεταπτυχιακή διατριβή σελ. 161.

Δουκάκης Ευστράτιος , Duffus JH (2002), Φυσικές καταστροφές και παράκτια ζώνη, "Heavy Metals"—A Meaningless Term? , Pure and Applied Chemistry, vol. 74, no. 5, σελ. 793–807

Θεοδώρου Α.Ι.(2004) Ωκεανογραφία. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα, σελ. 137-189.

Καραγιαννίδης, Π. (1986):Τα χημικά στοιχεία και οι ενώσεις τους «Ανόργανη Χημεία», Εκδόσεις Ζήτη.

Κελεπερτζής Α. Ε. (2010) Εφαρμοσμένη Γεωχημεία. “Μακεδονικές Εκδόσεις”-Σ. Παρίκου & ΣΙΑ Ε.Ε.

Κελεπερτζής Α., Μητρόπουλος Π. (2013) Μαθήματα Γεωχημείας. Εκδόσεις Συμμετρία, σελ. 311.

Κοκκόρης Β (2015) Βιοσυσσώρευση βαρέων μετάλλων από τους βασιδιομύκητες *Coprinus comatus* και *Psathyrella candolleana* σε διάφορες περιοχές του Λεκανοπεδίου της Αθήνας ,σελ. 163.
Κουϊμτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαράς Κωνσταντίνου Κ. (1998). Χημεία Περιβάλλοντος, σελ 223-238, σελ 245-252.

Κυριού Μ., (2010), Ανάλυση Φυσικοχημικών και μικροβιολογικών παραμέτρων ποιότητας των νερών παραποτάμων και πηγών της υδρολογικής λεκάνης του ποταμού Κερίτη, Πτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τομέας Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Χανιά σελ.61.

Λοϊζίδου Μ., (2006), (Σημειώσεις) Υγρά Απόβλητα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Αθήνα.

Μαρκαντωνάτος Γρηγόριος (1990), Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων Αστικά λύματα βιομηχανικά απόβλητα ζωικά απορρίμματα, 2η εκδ., σελ 783

Μαυρομάτης Β. (2003) Παρακολούθηση της συγκέντρωσης βαρών μετάλλων στο θαλασινό νερό και σε εμπορεύσιμα είδη οστράκων των κόλπων Καλλονής και Μούδρου του νομού Λέσβου, Πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Επιστημών της Θάλασσας, Μυτιλήνη.

Μπαμπάτσικου Άννα-Μαρία (2016), Περιβαλλοντική Και Γεωχημική Έρευνα Υπόγειων Υδάτων Και Εδαφών Στην Περιοχή Βελεστίνου Και Εκτίμηση Της Ρυπαντικής Επιδεκτικότητας Του Υδροφορέα, σελ. 118.

Παπαδογιάννης Ι., Σαμανίδου Β.Φ. (1996) Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Α΄ έκδοση, Εκδόσεις: Α. Σιμώνη –Σ. Χατζηπάνου Ο.Ε., Θεσσαλονίκη.

Παπαθεοδώρου, Γ., Χασιώτης, Θ., Φερεντίνος, Γ. και Βογιατζάκης, Ι., (1995). "Θαλάσσιες γεωλογικές και ανθρωπογενείς επικινδυνότητες και η επίδραση τους στην πόντιση αγωγών και καλωδίων. Γεωφυσικές έρευνες για τον εντοπισμό τους και την επιλογή της ασφαλέστερης οδού πόντισης". Επιστημονικές Εκδόσεις Εργαστηρίου Θαλάσσιας Γεωλογίας και Φυσικής Ωκεανογραφίας, Πανεπιστημίου Πατρών, τεύχος 2ο σελ. 1-150.

Σινάνης Κωνσταντίνος (1997) (Σημειώσεις) εδαφολογίας. Σ.ΤΕ.Γ. Τ.Ε.Ι. Κρήτης.

Σκόρδας Κ., Νεοφύτου Ν., Τζιάντζιου Λ., Βαφείδης Δ., Νεοφύτου Χ., (2009) Θεσσαλία, Βαρέα Μέταλλα Στα Επιφανειακά Θαλάσσια Ιζήματα Του Παρασητικού Κόλπου Στο Νομό Μαγνησίας 9th Symposium on Oceanography & Fisheries.

Σκόρδας, Κ. (2005): Περιβαλλοντική γεωχημική έρευνα εδαφών της ευρύτερης περιοχής του Δώτιου πεδίου Αγιάς- Λάρισας και επιπτώσεις στο περιβάλλον. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σελ. 284.

Συλαίος Γεώργιος 2017, (Σημειώσεις μαθήματος Περιβαλλοντικής ακτομηχανικής) Τεχνικές Περιβαλλοντικής Διαχείρισης και Οικονομικής Αποτίμησης Ι., σελ 127

Υψηλάντη Όλγα (2012), Πτυχιακή Εργασία, Βαρέα μέταλλα σε υγρά απόβλητα. Η περίπτωση του υδραργύρου, του καδμίου και του μολύβδου, Πανεπιστήμιο Αιγαίου σχολή Περιβάλλοντος τμήμα Επιστημών της Θάλασσας, σελ.146.

Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, (2014) (Σημειώσεις) Αθήνα, Οκτώβριος.

Φυτιανός Κ., (1996). Η Ρύπανση των Θαλασσών, Β' έκδοση, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ.337.

Χαραλαμπίδης Ε. Χ.Α., (2005). Γεωχημικές μελέτες στα λιμάνια του Πειραιά, του Λαυρίου και της Ραφήνας και στον κόλπο της Ελευσίνας, Διδακτορική Διατριβή, Πειραιάς, σελ.476.

Χρυσού Ε., (2007), Επιβάρυνση με βαρέα μέταλλα εδαφών της υδρολογικής λεκάνης Κεριτή- Ν. Χανίων, Πτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τομέας Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Χανιά, σελ.77.

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A AbiD, Mahmood M BrbootI, Najah M Al-ShuwaikI, (2002), Removal of heavy metals using chemicals precipitation Balasim, Eng. & Tech. Journal, Vol.29, No. 3

Alina Kabata-Pendias, Henryk Pendias, (2001) Trace elements in soils and plants, Department of Soil Science and Land Protection Institute of Soil Science and Cultivation of Plants Pulawy, Poland, CRC Press LLC, 3rd ed., p.403

Adeel Mahmood, Riffat Naseem Malik, (2014), Human health risk assessment of heavy metals via consumption of contaminated vegetables collected from different irrigation sources in Lahore, Pakistan, Volume 7, Issue 1, Pages 91-99

Amin Maher, Morteza Sadeghi, Ahmad Moheb Desalination, (2014), Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology, vol. 352, p. 166-173

Anders Baun, Lottee A Reitzel, Anna Ledin, Thomas H Christensen, Poul L Bjerg, (2003), Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume, Vejen, Denmark, Journal of Contaminant Hydrology, 65(3-4):269-291

Angino E. E., L. M. Magnuson, T. C. Waugh, O. K. Galle, J. Bredfeldt (1970), Arsenic in Detergents: Possible Danger and Pollution Hazard, Vol. 168, Issue 3929, pp. 389-390

Angelidis, M. and R.J. Gibbs (1990). The segregation of metals during the ocean dumping of sludge. The Science of Total Environment, 102: 129-145.

Aston S.R., I.Thornton, J.S.Webb, B.L.Milford, J.B.Purves, (1975), Arsenic in stream sediments

and waters of South West England, p. 347-358

Baldwin DR & Marshall WJ, (1999), 'Heavy metal poisoning and its laboratory investigation', *Annals of Clinical Biochemistry*, vol. 36, no. 3, pp. 267–300.

Boca Raton, FL, (1989), *CRC Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*, CRC Press, R.S., Carmichael (ed.), p.756

Bryan G.W. (1976) Heavy metal concentration in the sea. in: *Marine Pollution*, Johnston R (ed.), Academic Press, London and N.Y., pp185-302.

Campbell, P.G.C., Tessier, A., (1996), *Ecotoxicology of metals in the aquatic environment: geochemical aspects*. In: Newman, M.C., Jagoe, C.H. (Eds.), *Ecotoxicology: A Hierarchical Treatment*. CRC Press, Boca Raton, FL

Caritat P. de, C.Reimann, D.B.Smith, X.Wang, (2018), *Chemical Elements in the Environment, Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*, Vol. 89, p. 150-159

Cole, R.J., Blankenship, P.D., Hill, R.A. and Sanders, T.H. (1984) Effect of geocarposphere temperature on preharvest colonization of drought stressed peanuts by *Aspergillus flavus* and subsequent aflatoxin contamination. In: *Toxigenic Fungi—Their Toxins and Health Hazard* (H. Kurata and Y. Ueno, eds), pp. 44– 52. Tokyo: Kodansha Ltd.

Crosby, D.C. 1972. The photodecomposition of pesticides in water. In: R.F. Gould (Ed.), *Fate of organic pesticides in the aquatic environment*. *Advances in Chemistry Series No. 111*, American Chemical Society, Washington, D.C, pp. 173–188.

Diane M McKnight & Sabre Duren (2004), Biogeochemical processes controlling midday ferrous iron maxima in stream waters affected by acid rock drainage, *Applied Geochemistry* 19(7):1075-1084.

Davydov S, (2005), Heavy metals as toxicants in big cities, *Microchemical Journal*, volume 79, Issues 1–2, Pages 133-136

Duffus, J.H. (2002) Heavy Metal-A Meaningless Term? *Pure and Applied Chemistry*, p.793-807.

Escritt, L. B. (1984). *Sewerage and sewage treatment*. Chichester: Wiley Interscience

Evert Nieboer & David H.S. Richardson, January, March (1980), The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions, Volume 1, Pages 3-26

F.Albert Cotton & Geoffrey Wilkinson, (1980), *Advanced Inorganic Chemistry*, p.1401

Ferris, F.G., Hallberg, R.O., Lyven, B., Pedersen, K., (2000), Retention of strontium, cesium, lead and uranium by bacterial iron oxides from a subterranean environment. *Appl. Geochem.* 15, 1035-1042.

Fergusson J.E. (1990) *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon Press, New York, p. 614

- Förstner U. & G.T.W.Wittmann, (1983) *Metal Pollution in the Aquatic Environment – 2nd Revised Edition*, p.486
- Gaillardert J, Viers J, Dupri B (2003) Trace elements in river waters. In : Drever JI (ed). *Surface and ground water, weathering and soils* In : Holland HD, Turekian KK (eds) *Treatise on geochemistry*. Elsevier, Oxford 5:225-227
- Georgopoulos N., N.S.Thomaidis, A.Stasinakis, A.Grigoropoulos, T.D.Lekkas (2001). Monitoring of the pollution from heavy metals in surface waters of Greece. In *Proceedings of the 7th International Conference on environmental Science and Technology* Ermoupolis, Syros island.
- Hamidi A Aziz, Mohd N Adlan, Kamar S Ariffin, (2008), Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone, *Article in Bioresource Technology* 99(6):1578-83
- Hassan Sereshti, Yeganeh Entezari Heravi, Soheila Samadi, (2012), Optimized ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous trace multielement determination of heavy metals in real water samples by ICP-OES, *Volume 97, Pages 235-241*
- Hawkes SJ, (1997), 'What is a "Heavy Metal"?', *Journal of Chemical Education*, vol. 74, no. 11, p. 1374.
- Hedley and Lockley, (1975) Quality of water discharged from an urban motorway *Wat. Pollut. Control*, 74 (6) (1975), pp. 659-674
- Hübner R, Astin KB & Herbert RJH (2010), 'Heavy metal'—time to move on from semantics to pragmatics?', *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 12, pp. 1511–1514.
- Jeanine S. Geelhoed, Johannes C.L. Meeussen, Stephen Hillier, David G. Lumsdon, Rhodri P. Thomas, John G. Farmer, Edward Paterson, November (2002), Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr and other major elements from chromite ore processing residue, *Environ. Sci. Technol.* P 3206–3213
- Krauskopf, Konrad B, (1956), *Dissolution and precipitation of silica at low temperatures*, Stanford University, California USA, vol. 10, Issues 1–2, p. 1-26
- Kotas, J. and Stasicka, Z. (2000) Chromium Occurrence in the Environment and Methods of Its Speciation. *Environmental Pollution*, 107, p 263-283.
- Kyoko Nozaki, November (2005), Unsymmetric bidentate ligand in metal catalyzed carbonylation of alkenes, *The Chemical Record*, Volume 5, Issue 6, Pages 376-384
- Lertchai Chareerntanyarak (1999), Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation , *Volume 39, Issues 10–11, Pages 135-138*
- Mance G(1987), *Toxicity of Metals to Freshwater Invertebrates, Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environment*. Elsevier Science Publishing Co, New York, Pages 127-173
- Michigan Baudo R.; and Muntau H., Lesser (1990), Known in-place pollutants and diffuse source problems, Chap 1 in *sediments: Chemistry and Toxicity of In-place Pollutants*
- Matthew M Matlock, Brock S Howerton, David A Atwood (2002), *Chemical precipitation of heavy*

metals from acid mine drainage, Department of Chemistry, The University of Kentucky

Mahmoud A Hassanien, Amir M El Shahawy (2011), Environmental heavy metals and mental disorders of children in developing countries, p.1-25

National Research Council (1992),
Restoration of Aquatic Ecosystems : Science, Technology and Public Policy – The National Academies, Water Science and Technology Board Commission on Geosciences, Environment, and Resources, p.576

Neff, J.M., (1987), Biological effects of drilling fluids, drill cuttings and produced waters, in: "Long-Term Environmental Effects of Offshore Oil and Gas Development," D.F. Boesch and N.N. Rabalais, eds., Elsevier Applied Science, New York.

Qian Y 2009,
'Heavy metal-regulated gene expression', in K Ramos (ed.), Comprehensive Toxicology, vol. 2, Cellular and Molecular Toxicology, Elsevier, Amsterdam

Raka Mukherjee, Prasenjit Bhunia, Sirshendu De, (2016), Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane Chemical Engineering Journal, Volume 292, Pages 284-297

Sarita Sihna, Rohit Saxena & Shraddha Singh,(2002), Comparative Studies on Accumulation of Cr from Metal Solution and Tannery Effluent under Repeated Metal Exposure by Aquatic Plants : Its Toxic Effects, Article in Environmental Monitoring and Assessment 80(1):17-31

Sáiz-Salinas J.I. (1997), Quantitative analysis of macrobenthic soft-bottom assemblages in South Shetland waters (Antarctica), p. 393-400

Salomons W., Forstner U. (1984), Metals in the Hydrocycle, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp 349.

Sholkovitz E.R., D.Copland (1981), The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water, Volume 45, Issue 2, Pages 181-189

Shumilina E.N., Anikieva V.V., Goryacheva N.A. , Kassatkin A.P., Fazlullin S.M., (1993), Estimation of the role of biogeochemical barriers in trace metal migration in the river-sea system, vol. 43, Issues 1–4, p. 217-224

Skordas K., Alexakis D., Kelepertsis E., Kelepertsis A. (2007) Environmental geochemical research for the levels and the sources of toxic metals in the agricultural soils of DIMITRA-ELEFTERION and PLATYCAMPOS region, Thessaly, Greece. Research Journal of Chemistry and Environment, 11 (1): 7-18.

Skordas K., Kelepertsis A. (2005) Soil contamination by toxic metals in the cultivated region of Agia, Thessaly, Greece. Identification of sources of contamination. Environmental Geology, 48: 615-624.

Stephenson T., (1987), Heavy metals in wastewater, Volume 63, Pages 199-214

Szefer Piotr (2002), Metal pollutants and radionuclides in the Baltic Sea - An overview, Article in OCEANOLOGIA

Tessier A., Campbell P.G.C. (1988) Commentson the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Anal. Chem.*, 60: 1475-1476.

Tchobanoglous, G. (1979) *Waste Water Engineering: Treatment Disposal Reuse*. 2nd Edition, McGraw-Hill, New York.

Varnavas, S. and Papatheodorou, G. (1987): Marine mineral resources in the Mediterranean Sea. Iron, Titanium, Chromium, Nickel deposit in the Gulf of Corinth, Greece. *Marine Mining* 6:37-70.

Waldron H.A. (1980), *Metals in the Environment*, Academic Press, London, p.25-60

WB Saunders Company, New York, (2008), Agency for toxic substances and disease registry, case studies in environmental medicine Chromium Toxicity, p.62

Wooldrige C F., Tselentis B S., (1999), Environmental management of port operationsthe port sector's response to the European dimension, *Maritime Engineering and Ports*, ed C.A. Bebbia, WIT Press, pp. 227-242,.

Wood J.M., (1974), *Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment*, vol. 183, Issue 4129, p. 1049-1052

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

https://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm?fbclid=IwAR3-H4w_wg_oaQN28kdNMraIN_EUTnmBoTQiMecZrhh4ysWMV_aOMNRnu0s

https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B1%CF%81%CE%AD%CE%B1_%CE%BC%CE%AD%CF%84%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%B1?fbclid=IwAR00Inqweub_nAALKHGznNV-yF9GVowwEqDqc63A1skbc8lj4Xxz3ZYPRok#cite_note-1

<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12550&fbclid=IwAR1xvrVaxnMzeegfXXLXNgKYiganxhLx-dzruEc5byexb9Ju5ByT9rXq6pI>