

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και
Γεωχημείας



Διπλωματική εργασία με θέμα:

**“Συγκριτική μελέτη των
συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων
(Pb,Zn,Cu,Cr,Mn,Ni) σε δείγματα
οικιακών σκονών από τις πόλεις
Αθήνα και Βόλος”**

Τριανταφυλλοπούλου Ιωάννα

AM:1114201700109

Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Κελεπερτζής Ευστράτιος ,
Επικ. Καθηγητής

Περιεχόμενα

Περίληψη:.....	4
Abstract:	6
Ευχαριστίες	7
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή	8
1.1:Εισαγωγή-Στόχοι.....	8
1.2:Εποπτική περιγραφή περιοχής ενδιαφέροντος, Αθήνα	10
1.2.1: Γεωλογία Αττικής	12
1.3:Εποπτική περιγραφή περιοχής ενδιαφέροντος, Βόλος	14
1.3.1: Γεωλογία Βόλου.....	15
1.3.2:Βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή του Βόλου	16
Κεφάλαιο 2 ^ο : Βιβλιογραφική ανασκόπηση	17
2.1: Ιχνοστοιχεία-Δυνητικά τοξικά στοιχεία στα περιβάλλον	17
2.2: Ιχνοστοιχεία μελέτης.....	19
2.2.1: Μαγγάνιο (Mn).....	19
2.2.2: Μόλυβδος (Pb)	21
2.2.3: Νικέλιο (Ni).....	23
2.2.4: Χαλκός (Cu)	25
2.2.5: Χρώμιο (Cr)	27
2.2.6: Ψευδάργυρος (Zn)	29
2.3: Οικιακή σκόνη και βιοπροσβασιμότητα	31
2.4: Τοξικότητα των ιχνοστοιχείων.....	34
Κεφάλαιο 3 ^ο : Μεθοδολογία-Επεξεργασία αποτελεσμάτων	36
3.1: Δειγματοληψία-προετοιμασία δειγμάτων-μέτρηση αποτελεσμάτων.....	36
3.2: Στατιστική επεξεργασία δεδομένων	40
3.3: Αξιοποίηση δεδομένων.....	42
Κεφάλαιο 4 ^ο :Αποτελέσματα-Συζήτηση	43
4.1: Σύγκριση των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων	44
4.2: Σύγκριση των συντελεστών εμπλουτισμού σε Αθήνα και Βόλο ..	46
4.3: Σύγκριση βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων σε Αθήνα και Βόλο	49

4.4: Σύγκριση της βιοπροσβασιμότητας (%) σε Αθήνα και Βόλο	51
4.5: Σύγκριση της βιοπροσβασιμότητας (%) των ιχνοστοιχείων που προέρχονται από το έδαφος και την οικιακή σκόνη	53
4.6: Συγκριτικές μελέτες με άλλες χώρες.....	55
Κεφάλαιο 5ο: Συμπεράσματα- Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	58
Βιβλιογραφία	60
Παράρτημα.....	68

Περίληψη:

Η διπλωματική εργασία που ακολουθεί, πραγματεύεται ένα σύνολο δειγμάτων οικιακών σκονών που συλλέχθηκαν από δύο πόλεις της Ελλάδος, με σκοπό την έμμεση σύγκρισή τους. Πιο συγκεκριμένα, αξιοποιήθηκαν τα δεδομένα από 43 δείγματα οικιακών σκονών από την περιοχή της Αθήνας και 24 δειγμάτων οικιακών σκονών αντίστοιχα, από την περιοχή του Βόλου. Η σύσταση των παραπάνω δειγμάτων αποτελεί ένα ετερογενές μείγμα που περιλαμβάνει ένα πλήθος διαφόρων ιχνοστοιχείων. Τα ιχνοστοιχεία στα οποία περιορίζεται το ερευνητικό μέρος της παρακάτω εργασίας, αποτελούν: ο μόλυβδος Pb, ο χαλκός Cu, ο ψευδάργυρος Zn, το χρώμιο Cr, το νικέλιο Ni και το μαγγάνιο Mn. Η διεξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις δύο πόλεις παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον, καθώς τα χαρακτηριστικά μεταξύ τους είναι αντιδιαμετρικά. Η Αθήνα αποτελεί μία πόλη έντονα αστικοποιημένη αλλά και πυκνοκατοικημένη με βιομηχανική δραστηριότητα προς την Ελευσίνα. Από την άλλη πλευρά ο Βόλος, αποτελεί ένα μικρότερο αστικό κέντρο το οποίο είναι πιο αραιοκατοικημένο αλλά παρόλα αυτά διέπεται από έντονη βιομηχανική δραστηριότητα καθώς εντοπίζουμε στην ευρύτερη περιοχή του την χαλυβουργία του Βελεστίνου αλλά και εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου. Δεδομένου λοιπόν ότι τα στοιχεία συγκεντρώθηκαν από δύο διαφορετικά περιβάλλοντα, ως επακόλουθο οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων δύναται διαφέρουν σημαντικά. Επίκεντρο μελέτης της διπλωματικής αυτής αποτελεί η μελέτη τόσο των ολικών όσο και των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων. Οι ολικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων προσδιορίστηκαν σε όλα τα δείγματα των οικιακών σκονών, (43 για την Αθήνα και 24 για το Βόλο). Η βιοπροσβασιμότητα προσδιορίστηκε στα 43 δείγματα οικιακών σκονών της Αθήνας και σε 15 από τα 24 συνολικά δείγματα οικιακών σκονών από την περιοχή του Βόλου. Με τη χρήση του προγράμματος στατιστικής επεξεργασίας minitab, δημιουργήθηκαν θηκογράμματα όπου επέτρεψαν την άμεση σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στις δύο πόλεις. Τα πιο σημαντικά πορίσματα αποτελούν τα εξής ακόλουθα:

- Τα δείγματα οικιακών σκονών στην περιοχή της Αθήνας είναι σημαντικά πιο εμπλουτισμένα σε Pb, Cu σε αντίθεση με το Βόλο, όπου παρατηρούνται υψηλότερες τιμές στα ιχνοστοιχεία

Mn και Cr, τα οποία είναι άμεσα συνυφασμένα με το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής.

- Το ποσοστό βιοπροσβασιμότητας στα ιχνοστοιχεία Pb (77%), Mn (64%), Ni (43%), και Cr (27%) είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση της Αθήνας ενώ για τον Βόλο σημαντικά υψηλότερα είναι τα ποσοστά βιοπροσβασιμότητας των ιχνοστοιχείων Zn (80%) και Cu (37%).
- Σε όλα τα ιχνοστοιχεία μελέτης και για τις δύο πόλεις Αθήνα και Βόλο, οι διάμεσες τιμές της βιοπροσβασιμότητας (%) είναι μεγαλύτερες στα δείγματα που προέρχονται από τις οικιακές σκόνες σε σχέση με τα δείγματα που προέρχονται από το εδαφικό υλικό. Τις μεγαλύτερες τιμές βιοπροσβασιμότητας (%) στα δείγματα οικιακών σκονών, τις εντοπίζουμε στα ιχνοστοιχεία Pb και Zn και για τις δύο πόλεις.

Λέξεις κλειδιά:

ιχνοστοιχεία, δυννητικά τοξικά στοιχεία , οικιακή σκόνη, έδαφος , βιοπροσβασιμότητα , βιομηχανική περιοχή, αστικό περιβάλλον.

Abstract:

The dissertation that follows, deals with a set of samples of household dust collected from two cities in Greece, for the purpose of their indirect comparison. More specifically, we utilized the data from 43 samples of household dust from the area of Athens and 24 samples of household dust from the area of Volos. The composition of the above samples is a heterogenous mixture comprising a plurality of different trace elements. The trace elements that the research part of this study is limited, are: lead Pb, copper Cu, zinc Zn, chromium Cr, nickel Ni, and manganese Mn. Drawing conclusions about these cities is extremely interesting, as the characteristics between them are diametrically opposed. Athens is a city highly urbanized but also densely populated, with industrial activity towards Elefsina. Volos on the other hand is a smaller urban center, which is more sparsely populated but nevertheless is governed by intense industrial activity, because in its wider area Velestino industry it is located. Therefore, since the data were collected from two different environments, as a consequence the concentrations of the trace elements may differ significantly. The focus of this dissertation is the study of both total and bioaccessible concentrations of trace elements. The total concentrations of trace elements were determined in all samples of household dust (43 for Athens and 24 for Volos). Bioaccessibility was determined in the 43 samples of household dust in Athens and only in the 15 of the 24 total samples of household dust in Volos. Using the minitab, which is a statistical processing program, it were created several graphs that allowed the direct comparison between the concentrations of the two cities. The most important findings are the following:

- The samples of household dust in the area of Athens are significantly richer in Pb and Cu in contrast to Volos, where higher values are observed in the trace elements Mn and Cr which are directly related to the geological background of the area.
- The percentage of bioaccessibility in the trace elements Pb (77%), Mn (64%), Ni (43%) and Cr (27%) is higher in the case of Athens, while in Volos the bioaccessibility percentages of the trace elements Zn (80%) and Cu (37%) are significantly higher.

- All the trace elements of this study show higher median values in their bioaccessibility (%) at the household dust samples than the soil dust samples. The highest values of bioaccessibility (%) for the household dust samples, are marked at Pb and Zn.

Key words:

Trace elements, potentially toxic elements, household dust, soil, bioaccessibility, industrial area, urban environment.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2020-2021 μία κρίσιμη περίοδο για όλη την ανθρωπότητα εξαιτίας του ξεσπάσματος του ιού COVID-19. Εξαιτίας λοιπόν όλων των περιοριστικών μέτρων, η εργασία στο ύπαιθρο ή σε οποιοδήποτε εργαστηριακό περιβάλλον του ΕΚΠΑ και όχι μόνο, κατέστη ουτοπική. Παρόλες τις δύσκολες και πρωτόγνωρες αυτές συνθήκες, υλοποιήθηκε η τελική εργασία και για αυτό νιώθω την ανάγκη να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέπων καθηγητή Ευστράτιο Κελεπερτζή, ο οποίος είχε την πλήρη επίβλεψη αλλά και καθοδήγησή μου, αφού παρείχε ουσιαστική βοήθεια ώστε να την φέρω εις πέρας!

Ακόμα ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και τους φίλους μου για την συνεχή στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια!

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

1.1:Εισαγωγή-Στόχοι

Τις τελευταίες δεκαετίες το αστικό τοπίο φαίνεται να εμφανίζεται ιδιαίτερα ποικιλόμορφο εξαιτίας των διαφόρων συνιστωσών που το επηρεάζουν ενεργά. Είναι γεγονός, ότι με άξονα την αναζήτηση καλύτερων συνθηκών ζωής, το ενδιαφέρον του ελλαδικού πληθυσμού έχει στραφεί στις μεγαλουπόλεις, με συνέπεια να παρατηρείται εκτενώς το φαινόμενο της αστικοποίησης. Παράλληλα, η έντονη βιομηχανική ανάπτυξη, η χρήση οχημάτων των κατοίκων των μεγαλουπόλεων, τα αστικά απορρίμματα και πολλοί ακόμα παράγοντες έχουν οδηγήσει στην απότομη υποβάθμιση του αστικού περιβάλλοντος. Οι ρύποι που προκύπτουν από όλα τα προαναφερθέντα, μπορούν να αποδειχτούν ιδιαίτερα επιβλαβείς για την υγεία του ανθρώπου και ιδιαίτερα για την υγεία των παιδιών, όταν μεταφέρονται σε εσωτερικούς χώρους, πράγμα το οποίο είναι εφικτό μέσω της αιολικής δράσης, των ρούχων και των υποδημάτων του ανθρώπου, με την μορφή μικροσωματιδίων σκόνης.

Η οικιακή σκόνη όπως θα αναλυθεί και στο Κεφάλαιο 2 διεξοδικά αποτελεί ένα ετερογενές μείγμα από οργανικό και ανόργανο υλικό που στην σύστασή της φέρει δυνητικά τοξικά στοιχεία (Kurt-Karakus, 2012). Δεδομένου λοιπόν ότι οι άνθρωποι δαπανούν περισσότερο από το 75% της μέρας τους σε εσωτερικούς χώρους, (Lil et al., 2016), έχει αρχίσει να αποκτά αύξουσα προσοχή τόσο σε τοπική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα, η μελέτη της βιοπροσβασιμότητας των ιχνοστοιχείων σε δείγματα σκονών που προέρχονται από το οικιακό περιβάλλον.

Η μελέτη που θα πραγματοποιηθεί στην παρούσα διπλωματική εργασία, περιορίζεται σε δύο πόλεις της Ελλάδος, την Αθήνα και το Βόλο. Η σύγκριση των δειγμάτων από οικιακές σκόνες στις δύο αυτές περιπτώσεις παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον καθώς το περιβάλλον διαμόρφωσης της οικιακής σκόνης είναι διαφορετικό με συνέπεια να εντοπίζουμε μεγάλες διαφορές και στη χημική της σύσταση αλλά και στις ποσότητες των δυνητικά τοξικών στοιχείων (βαρέων μετάλλων, μεταλλοειδών) που περιλαμβάνει.

Η Αθήνα αποτελεί σήμερα μια σύγχρονη μητροπολιτική περιοχή που υφίσταται έντονη και συνεχή μεταμόρφωση σε λειτουργική αστική περιφέρεια, καθώς τα τελευταία 30 χρόνια ,σε συνέπεια των αλλαγών οικονομίας και του παραγωγικού συστήματος της πόλης, μετασχηματίζεται τόσο ως προς την εσωτερική της διάρθρωση όσο και προς τα γεωγραφικά της όρια (Κουρσάρη, 2008) . Αυτό έχει ως συνέπεια την ραγδαία αστική διάχυση και την δημιουργία μιας πυκνοκατοικημένης πόλης, σε αντιδιαστολή με τον Βόλο, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως ένα σημαντικά πιο αραιοκατοικημένο κέντρο. Ως λογικό επακόλουθο του υψηλού πληθυσμιακού φορτίου , παρατηρείται έντονη κυκλοφορία οχημάτων τόσο στη λεκάνη της Αττικής όσο και στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά.

Μία ακόμη ωστόσο ειδοποιός διαφορά είναι ότι η βιομηχανική δραστηριότητα που παρατηρούμε στον Βόλο είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με την Αθήνα. Σήμερα , λειτουργούν κάποιες βιομηχανίες όπως το εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου, η Χαλυβουργία στην περιοχή του Βελεστίου και το εργοστάσιο παραγωγής απορρυπαντικών (volonres.gr).

Κύριος στόχος της μελέτης αποτελεί η σύγκριση του ολικού και του βιοπροσβάσιμου περιεχομένου των δειγμάτων οικιακής σκόνης σε ιχνοστοιχεία, για αυτό στα πλαίσια της μελέτης αυτής πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συγκρίσεις:

- 1) Σύγκριση των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα δείγματα οικιακής σκόνης.
- 2) Σύγκριση των συντελεστών εμπλουτισμού με βάση το σίδηρο (Fe).
- 3) Σύγκριση του βιοπροσβάσιμου περιεχομένου στα δείγματα οικιακών σκονών.
- 4) Σύγκριση της βιοπροσβασιμότητας επί τοις εκατό των ιχνοστοιχείων στα δείγματα των οικιακών σκονών.
- 5) Σύγκριση βιοπροσβασιμότητας των ιχνοστοιχείων από το υλικό του εδάφους και των ιχνοστοιχείων στα δείγματα των οικιακών σκονών.
- 6) Σύγκριση με αποτελέσματα ερευνών από άλλες πόλεις-χώρες , στα ακόλουθα δυνητικά τοξικά στοιχεία,

✓ Μαγγάνιο (Mn)

- ✓ Μόλυβδος (Pb)
- ✓ Νικέλιο (Ni)
- ✓ Χαλκός (Cu)
- ✓ Χρώμιο (Cr)
- ✓ Ψευδάργυρος (Zn)

Μελετώντας λοιπόν τα παραπάνω πρόκειται να διεξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το μέρος της οικιακής σκόνης που μπορεί να εισχωρήσει στο ανθρώπινο σώμα, μέσω της κατάποσης, να περάσει στην κυκλοφορία του αίματος, προκαλώντας ακόμα και ανεπανόρθωτες συνέπειες στην υγεία του.

1.2:Εποπτική περιγραφή περιοχής ενδιαφέροντος, Αθήνα

Η Αθήνα, είναι η πρωτεύουσα και μεγαλύτερη πόλη της Ελλάδας. Θεωρείται από τις αρχαιότερες πόλεις του κόσμου, με την ιστορία της να φθάνει έως το 3200 π.Χ. Βρίσκεται στην Περιφέρεια Αττικής με 3.181.000 κατοίκους (ELSTAT), και με έκταση 412 km² , σύμφωνα με την απογραφή του 2011, συγκεντρώνει σχεδόν το 1/3 του πληθυσμού της χώρας. Εκτός από την Αθήνα, στην περιφέρεια Αττικής ανήκουν και οι πόλεις του Πειραιά, της Ελευσίνας, των Μεγάρων, του Λαυρίου, και Μαραθώνα, καθώς και ένα μικρό μέρος της Πελοποννήσου και τα νησιά Σαλαμίνα, Αίγινα, Πόρος, Ύδρα, Σπέτσες, Κύθηρα και Αντικύθηρα.

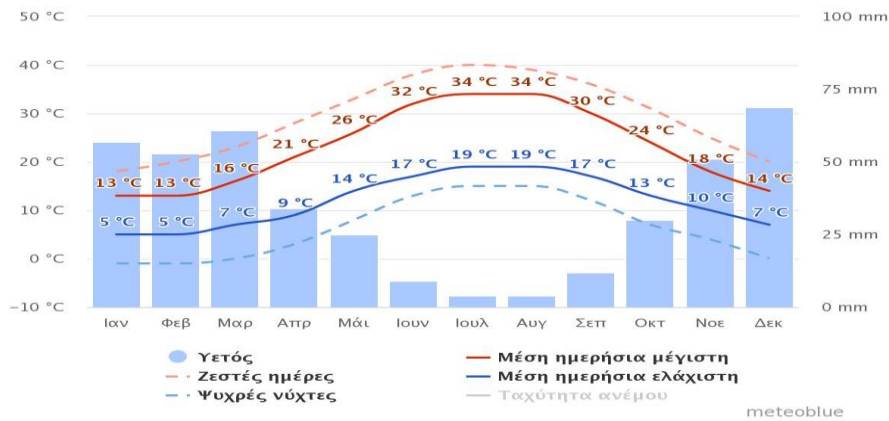
Για την πλήρη περιγραφή της θα πρέπει να εξεταστούν:

(α) Η γεωμορφολογία: Το Λεκανοπέδιο Αττικής, στο οποίο απλώνεται η Αθήνα και ο Πειραιάς, περικλείεται από πέντε βουνά: το Όρος Αιγάλεω και το Ποικίλο Όρος στα δυτικά, την Πάρνηθα και την Πεντέλη στα βόρεια και τον Υμηττό στα ανατολικά, ενώ στα νότια η Αθήνα οριοθετείται από τον Σαρωνικό Κόλπο. Η γεωμορφολογία που σχηματίζεται εξαιτίας του πολυσχιδούς αυτού αναγλύφου, είναι υπεύθυνη για την δημιουργία ενός ιδιαίτερου φαινομένου ,εκείνου της θερμοκρασιακής αναστροφής (Lekkas et al.,1998), που σε συνδυασμό με την αδυναμία του ελληνικού κράτους να ελέγξει την εκπομπή ρυπών

ευθύνεται για την όξυνση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι ιστορικοί ποταμοί της πόλης αποτελούν ο Ιλισός, ο Ηριδανός και ο Κηφισός, των οποίων το μεγαλύτερο τμήμα της κοίτης τους έχει καλυφθεί από συγκοινωνιακά έργα (Ενοποιημένο μετεωρολογικό αρχείο Αθηνών).

(β) Το κλίμα, το οποίο κατά Koppen είναι Csa, όπως άλλωστε είναι για το μεγαλύτερο τμήμα της χώρας, δηλαδή ηπειρωτικό-χερσαίο, μεσογειακού τύπου με ξηρά και θερμά καλοκαίρια. Γενικά οι ηλιόλουστες ημέρες αποτελούν πολύ συνηθισμένο φαινόμενο ακόμα και τον χειμώνα κατά τις αλκυονίδες ημέρες. Βροχές σημειώνονται κυρίως από τον Οκτώβριο έως και τον Απρίλιο αλλά συνολικά ολόκληρο τον χρόνο τα ύψη βροχής είναι πολύ χαμηλά και δεν ξεπερνούν τα 400-450mm. Οι βροχές είναι σχετικά λίγες, αλλά πολλές φορές αρκετά ραγδαίες, κάτι που επιβεβαιώνεται πλέον από τις καταγραφές των μετεωρολογικών σταθμών εντός του λεκανοπεδίου. Το μεγαλύτερο διάστημα του έτους το κλίμα είναι ήπιο, ωστόσο κατά διαστήματα σημειώνονται και ακραίες τιμές, άλλοτε σε θερμές και άλλοτε σε ψυχρές θερμοκρασίες. Εν γένει το φαινόμενο αυτό είναι σπάνιο. Χιονόπτωση σημειώνεται κάθε χρόνο, αλλά σημαντική χιονόπτωση σημειώνεται μόνο κάθε 2-3 χρόνια. Ο επικρατών άνεμος όλο το έτος έχει φορά βόρεια-βόρειοανατολικά σύμφωνα με τα δεδομένα που αντλούνται από τους σταθμούς Αθηνών, Τατοΐου, Ελευσίνας και Νέας Φιλαδέλφειας, (Ενοποιημένο μετεωρολογικό αρχείο Αθηνών). Η πόλη της Αθήνας επηρεάζεται από το φαινόμενο της αστικής θερμνησίδας σε μερικές περιοχές, που προκαλείται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, αυξάνοντας τις θερμοκρασίες τους σε σχέση με τις γύρω αδόμητες περιοχές και επιφέρει αρνητικές συνέπειες στην κατανάλωση ενέργειας, τις δαπάνες για δροσιά και την υγεία, (Lekkas et al., 1998).

Στο παρακάτω γράφημα, εικόνα 1.1, εμφανίζονται συγκεντρωτικά τα δεδομένα των μέσων θερμοκρασιών και βροχοπτώσεων που αφορούν την περιοχή της Αθήνας.



Εικόνα 1.1:Γράφημα απεικόνισης μέσου όρου θερμοκρασιών και βροχοπτώσεων για την Αθήνα (πηγή: meteoblue, latest access:2021).

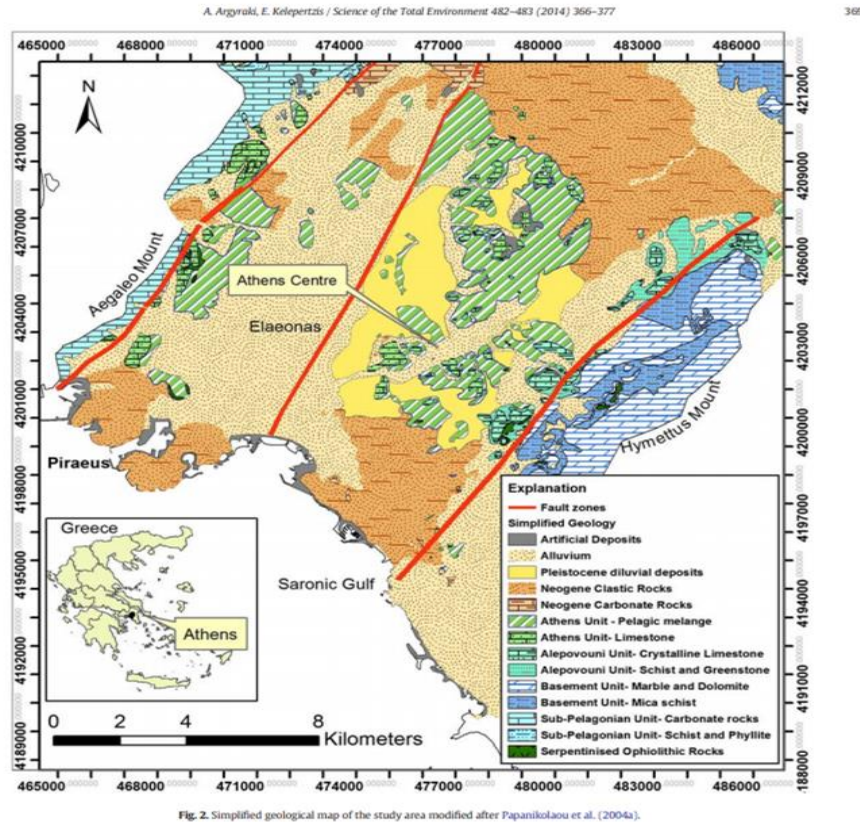
1.2.1: Γεωλογία Αττικής

Το λεκανοπέδιο της Αθήνας, εικόνα 1.2, διαμορφώθηκε κατά το ανώτερο Μειόκαινο, όταν έδρασαν τα περιθωριακά του ρήγματα, BBA-NNΔ διεύθυνσης, στους πρόποδες των σημερινών ορεινών όγκων που το περιβάλλουν, διαμορφώνοντας μια σύνθετη μορφή ασύμμετρης τεκτονικής τάφρου. Το δυτικό περιθώριο (Αιγάλεω - Πάρνηθα) ήταν πολύ πιο έντονο σε σχέση με το ανατολικό (Υμηττός - Πεντέλη). Ταυτόχρονα, οι φάσεις των νεογενών σχηματισμών μέσα στις υπολεκάνες ιζηματογένεσης του λεκανοπεδίου ήταν ηπειρωτικές - λιμναίες προς το βόρειο τμήμα του και θαλάσσιες προς το νότιο τμήμα που επικοινωνούσε με το Σαρωνικό κόλπο, (Paranikolaou et al.,2004).

Μια μεγάλη ρηξιγενής ζώνη διεύθυνσης Α-Δ διέκρινε το βόρειο άνω τμήμα του λεκανοπεδίου - όπου επικρατούσαν λίμνες τόσο κατά το Άνω Μειόκαινο όσο και κατά το Πλειόκαινο - από το νότιο τμήμα, όπου μόνο στο νοτιοδυτικό τμήμα είχαμε λιμναίες φάσεις κατά το Άνω Μειόκαινο ενώ κατά το Πλειόκαινο είχαμε ανύψωση και διάβρωση του αναγλύφου. Το κεντρικό και ανατολικό τμήμα του λεκανοπεδίου χαρακτηρίζεται από έλλειψη σημαντικών νεογενών αποθέσεων και εκτεταμένη επιφανειακή εμφάνιση του αλπικού υποβάθρου, με εξαίρεση το νοτιοδυτικό άκρο όπου είχαμε την παράκτια θαλάσσια ιζηματογένεση.

Στο Μέσο Πλειστόκαινο διανοίγεται ο Κηφισός ποταμός ανάμεσα στους κεντρικούς λόφους που δρούσαν σαν φράγμα και ενώνει τα

προηγούμενα υδρογραφικά δίκτυα του βόρειου τμήματος με το νότιο, αποστραγγίζοντας τις προηγούμενες λίμνες. Ταυτόχρονα παχιά ριπίδια καλύπτουν τα περιθώρια των ορεινών όγκων, (Papanikolaou et al., 2004).



Εικόνα 1.2: Γεωλογικός χάρτης της Αθήνας (Argyragi and Kelepertzis, 2014).

Ενότητα Αττικής:

Η ενότητα αυτή είναι σχετικά αυτόχθονη, και αποτελεί την κατώτερη τεκτονική ενότητα της Αττικής, πάνω στην οποία βρίσκονται επωθημένες διάφορες άλλες τεκτονικές ενότητες όπως της Ανατολικής Ελλάδας, του Λαυρίου και του Αλμυροπόταμου. Η ενότητα είναι μεταμορφωμένη και έντονα παραμορφωμένη, με αρχικές δομές σε διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ και νεότερες ΒΔ-ΝΑ, (Mariolakos, 1971, Μαριολάκος και Παπανικολάου, 1973), και αποτελείται από μία μάζα μαρμάρων (δολομιτικών), και από διάφορα είδη σχιστόλιθων μαρμαρυγιακών, αμφιβολιτικών με λεπτούς οριζοντες ενδιάμεσων μαρμάρων. Η θέση της Αττικής ενότητας είναι προβληματική μέσα στις Ελληνίδες, καθώς δεν είναι γνωστή η ηλικία οροφής στη στήλη, (Lekkas & Lozios, 2000).

1.3:Εποπτική περιγραφή περιοχής ενδιαφέροντος, Βόλος

Ο Βόλος, αποτελεί την πρωτεύουσα του Νομού Μαγνησίας και τοποθετείται γεωγραφικά στην περιοχή της κεντρικής Ελλάδας. 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 Πήλιου. 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 (ELSTAT), σύμφωνα με την απογραφή του 2011, ενώ ολόκληρο το πολεοδομικό συγκρότημα αριθμεί 125.248 κατοίκους. Ο πληθυσμός του διευρυμένου “Καλλικρατικού Δήμου” ανέρχεται σε 144.449 κατοίκους (ELSTAT).

Για την πλήρη περιγραφή του αξίζει να εξεταστούν:

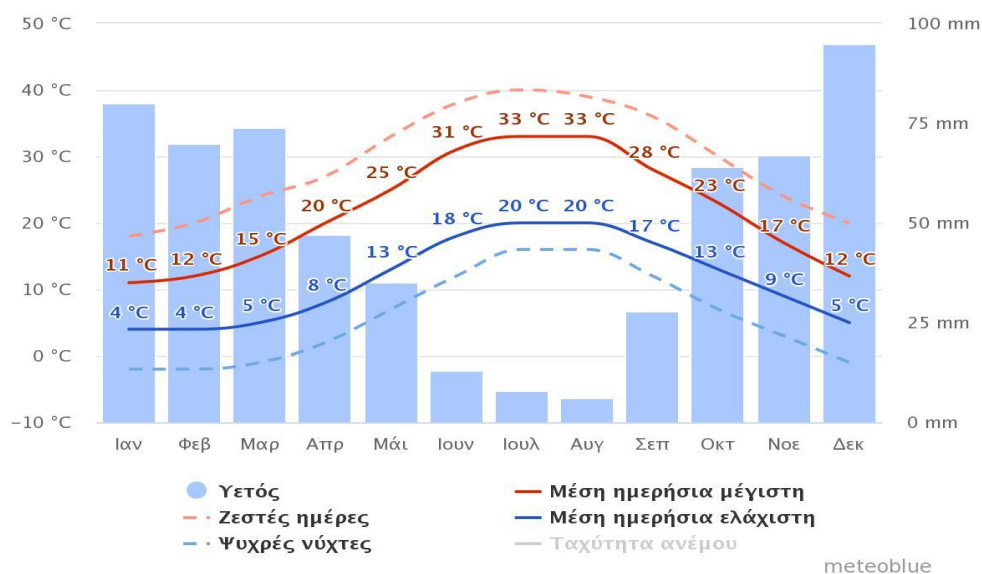
(α)Η γεωμορφολογία: Το ανάγλυφο του νομού Μαγνησίας διαμορφώνεται από τους ορεινούς όγκους Μαυροβουνίου -Πηλίου και του βόρειου τμήματος της Όθρυς, μεταξύ των οποίων σχηματίζονται οι πεδιάδες του Αλμυρού και του Βελεστίνου, τις οποίες χωρίζει η χαμηλή βουνοσειρά του Χαλκοδόνιου. Το Μαυροβούνι, αποτελεί ένα ασβεστολιθικό και κρυσταλλικό όρος με πολλά δάση και ιδίως στο νότιο τμήμα του, καταλαμβάνει το βορειότερο τμήμα του νομού και συνεχίζεται στον νομό Λαρίσης, όπου βρίσκεται και η ψηλότερη κορυφή του (1.054 μ.). Προέκτασή του προς τα νότια αποτελεί το Πήλιο, το βασικό βουνό του νομού Μαγνησίας. Η Όθρυς κλείνει τον νομό Μαγνησίας προς τα νότια και τον χωρίζει από τον νομό Φθιώτιδος. Η πεδιάδα του Αλμυρού, που απλώνεται μεταξύ του Χαλκοδόνιου και της Όθρυς, είναι η βασική πεδιάδα του νομού Μαγνησίας. Η πεδιάδα Βόλου-Βελεστίνου, χαμηλή περιοχή μεταξύ Χαλκοδόνιου και Πηλίου, αποτελεί συνέχεια της μεγάλης πεδιάδας της Λάρισας. Στην περιοχή αυτή βρίσκεται και η αποξηραμένη σήμερα λίμνη Κάρλα.

Το υδρογραφικό δίκτυο της Μαγνησίας είναι περιορισμένο. Η Όθρυς διαρρέεται από μικρούς ποταμούς, οι οποίοι αποχετεύουν συγχρόνως και την πεδιάδα του Αλμυρού, (βάση δεδομένων Δημοκρίτειου Πανεπιστήμιου).

(β) Το κλίμα, το οποίο στην περιοχή του Βόλου είναι γενικά μεσογειακό με υγρούς, ήπιους χειμώνες και ξηρά, ζεστά καλοκαίρια (Παραϊοαννου

et al., 2010). Το κλίμα της Μαγνησίας παρουσιάζει αρκετές διαφοροποιήσεις στις διάφορες περιοχές της, γενικά όμως είναι εύκρατο, επειδή η περιοχή δέχεται την ευεργετική επίδραση της θάλασσας. Ο Βόλος έχει μέση ετήσια θερμοκρασία 16,9°C, με μέση Ιανουαρίου 7,6°C και Ιουλίου 26,6°C. Οι βροχοπτώσεις δεν είναι μεγάλες (500-600 χιλιοστά) εξαίρεση αποτελεί το ανατολικό Πήλιο, (βάση δεδομένων Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου).

Στο παρακάτω γράφημα, εικόνα 1.4, εμφανίζονται συγκεντρωτικά τα δεδομένα των μέσων ετήσιων θερμοκρασιών και βροχοπτώσεων που αφορούν την περιοχή του Βόλου.



Εικόνα 1.3:Γράφημα απεικόνισης μέσων θερμοκρασιών και βροχοπτώσεων για το Βόλο (πηγή:meteoblue, latest access,2021).

1.3.1: Γεωλογία Βόλου

Η ενότητα Βόλου συγκαταλέγεται στο ευρύτερο πλαίσιο εξέλιξης της Πελαγονικής ενότητας, (Κουκουβέλας, 2015).

Τα στρώματα της ευρύτερης περιοχής του Βόλου δομούνται από μεταμορφωμένα πετρώματα με σύσταση γνευσιακή, μοσχοβιτική είτε στρώματα αποτελούμενα από μαρμαρυγιακούς-χλωριτικούς σχιστόλιθους, με κάποιες παρεμβολές από μάρμαρα, βασικά

ηφαιστειακά πετρώματα αλλά και διάφορα κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα. Τα τελευταία σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζονται με πράσινο χρώμα καθώς έχουν υποστεί εξαλλοίωση και πιο συγκεκριμένα σερπεντινίωση.

Στην λοφώδη περιοχή του Αγίου Ταξιάρχη , που βρίσκεται ανατολικά - βορειοανατολικά της περιοχής του Βόλου και δίπλα από το εργοστάσιο παραγωγής Τσιμέντου , μέσα στους σχιστόλιθους και στα μάρμαρα εντοπίζονται και σουλφίδια (Tasiou & Kaminari, 2016).

Οι ιζηματογενείς αποθέσεις νεότερης γεωλογικής εποχής, αποτελούμενες από κόκκινο πηλό, λάσπη, αργιλόδες υλικό με breccia και συσσωματώματα, εμφανίζονται κατεξοχήν στα χαμηλότερα υψόμετρα της περιοχής μελέτης, που εκτείνονται μεταξύ του Βόλου και του Αλμυρού. Ένα σύνολο αλλουβιακών αποθέσεων αποτελούμενο από άμμο, λάσπη και πηλό με χαμηλό ποσοστό χονδροειδούς υλικό καλύπτει το κεντρικό τμήμα της πόλης του Βόλου, αλλά και ποτάμια αναβαθμίδες με συσσωματώματα . Ο κυρίαρχος τύπος εδάφους στην περιοχή του Βόλου είναι το Cambisol του καφέ χρώματος (Antoniadis et al. 2019).

1.3.2:Βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή του Βόλου

Ο Βόλος αποτελεί περιοχή με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα ήδη από το 1969 μέχρι και το 1980 όπου σημειώθηκε αποβιομηχάνιση της περιοχής. Τα επίκεντρα γύρω από τα οποία αναπτύσσεται σήμερα η βιομηχανική ζώνη του Βόλου αποτελούν εργοστάσια χάλυβα και τσιμέντου, εργοστάσια με μεταλλουργικά, γεωργικά προϊόντα , πλαστικά και εργοστάσια με τρόφιμα. Στην περιοχή του Βελεστίου, που αποτελεί κωμόπολη του νομού Μαγνησίας, πραγματοποιείται υψηλή βιομηχανική δραστηριότητα μέσω της λειτουργίας της χαλυβουργίας και εντοπίζεται περίπου 20 km από το δυτικό κομμάτι της πόλης. Το εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου (ΑΓΕΤ Ηρακλής) απέχει 3 km ανατολικά από το κέντρο της πόλης. Στο δυτικό περιθώριο της πόλης, το οποίο είναι λιγότερο αστικοποιημένο, παρατηρείται πιο χαμηλή βιομηχανική δραστηριότητα.

Κεφάλαιο 2^ο: Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1: Ιχνοστοιχεία-Δυνητικά τοξικά στοιχεία στα περιβάλλον

Επίκεντρο μελέτης και στις δύο πόλεις, αποτελούν τα **ιχνοστοιχεία** που βρίσκονται τόσο στο έδαφος όσο και στο ευρύτερο περιβάλλον, και προέρχονται από φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη (5-100 mg/kg) και έχουν καταλυτικό ρόλο στην ανάπτυξη των φυτικών, των ζωικών οργανισμών αλλά και του ανθρώπου. Ουσιαστικά, πρόκειται για χημικά στοιχεία που διέπονται από διαφορετικά χαρακτηριστικά και ασκούν διαφορετική επίδραση στους εκάστοτε οργανισμούς.

Τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν αρκετό ενδιαφέρον από περιβαλλοντική άποψη είναι τα εξής: As, B, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, F, Hg, I, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, U, V, Zn, (Alloway, 2008).

Τα ιχνοστοιχεία που προαναφέρθηκαν μπορούν να μεταφερθούν στο περιβάλλον μέσω της ατμοσφαιρικής απόθεσης που αποτελεί ίσως την πιο εκτεταμένη μορφή μόλυνσης εδάφους, και έχει τη δυνατότητα να τα μεταφέρει σε αποστάσεις της τάξεως μερικών χιλιομέτρων (Δασενάκης, 2015).

Η διακίνηση των μετάλλων στη φύση γενικά επιτυγχάνεται με ποικίλους τρόπους μέσα από: ωκεάνια ιζήματα, ιζήματα εκβολών, ιζήματα ποταμών, εδαφικού υλικού, νερών θάλασσας-ποταμών-βροχής-εκβολών και φυσικά μέσω της ατμόσφαιρας. Σημαντικό είναι ωστόσο να γίνει λόγος, σχετικά με το ποιες μπορεί να είναι οι πηγές από τις οποίες μπορούν να προέλθουν τα ιχνοστοιχεία αυτά στο περιβάλλον (Spurgeon, 2010).

Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η διάκριση σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τις πηγές προέλευσης τούς οι οποίες είναι είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς.

Διάκριση φυσικών και ανθρωπογενών πηγών των ιχνοστοιχείων (Δασενάκης, 2015):

α) σε **φυσικές**, στις οποίες συγκαταλέγονται όσα ιχνοστοιχεία προέρχονται από:

Ηφαιστειακές εκρήξεις

Αποσάθρωση εδαφών

Θαλάσσια αερολύματα

Αερολύματα, σκόνη και ατμοσφαιρικά σωματίδια

β) σε **ανθρωπογενείς**, στις οποίες συγκαταλέγονται όσα ιχνοστοιχεία προέρχονται από: (Δασενάκης Εμ., 2015)

Ορυχεία, (σε λειτουργία και εγκαταλελειμμένα) και οι δραστηριότητες για την κατεργασία των ορυκτών και την παραλαβή μετάλλων

Αγροτικά υλικά που αποτελούν μη σημειακή πηγή μετάλλων. Μέταλλα περιέχονται σαν προσμίξεις σε λιπάσματα (πχ. Cd & U σε φωσφορικά λιπάσματα), σε ζιζανιοκτόνα (πχ. Μυκητοκτόνα Cu, Zn ή Mn) , σε συντηρητικά ξύλου (Cu, As, Cr), σε compost και κοπριές (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As)

Καύση ορυκτών καυσίμων, καθώς στα καύσιμα εντοπίζονται μέταλλα τα οποία είτε απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σαν σωματίδια κατά τις καύσεις είτε συσσωρεύονται στην τέφρα. Από την καύση βενζίνης που περιέχει σωματίδια μολύβδου παράγονται σωματίδια μολύβδου. Η καύση κάρβουνου παράγει U και Cr. Το αργό πετρέλαιο περιέχει σημαντικά ποσοστά V.

Μεταλλουργικές βιομηχανίες, εφόσον σε κράματα και χάλυβες χρησιμοποιούνται πολλά μέταλλα και άρα η παραγωγή, απόρριψη ή ανακύκλωση αυτών των υλικών οδηγεί σε περιβαλλοντική ρύπανση από διάφορα μέταλλα. Το ίδιο αποτέλεσμα έχει και η παραγωγή μη σιδηρούχων μεταλλικών προϊόντων.

Ηλεκτρονικά, πολλά βαρέα μέταλλα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ημιαγωγών και άλλων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Μέταλλα απελευθερώνονται και κατά την παραγωγή αυτών των υλικών και από την απόρριψή τους ως απόβλητα μετά τη χρήση τους.

Σημαντικές ακόμα πηγές μετάλλων σε στάδια παραγωγής και απόρριψης είναι: -μπαταρίες, χρώματα, καταλύτες, σταθεροποιητικά πολυμερών και ιατρικές χρήσεις.

2.2: Ιχνοστοιχεία μελέτης

Τα ιχνοστοιχεία στα οποία περιορίζεται η διπλωματική εργασία και υπάρχουν στα δείγματα οικιακών σκονών ,αποτελούν τα εξής ακόλουθα: 1)Μαγγάνιο (Mn) 2)Μόλυβδος (Pb) 3) Νικέλιο (Ni) 4) Χαλκός (Cu) 5) Χρώμιο (Cr) 6) Ψευδάργυρος (Zn) .

Στην εικόνα 2.1, διακρίνεται η θέση των ιχνοστοιχείων στον περιοδικό πίνακα:

Periodic Table of the Elements

Legend:

- hydrogen
- alkali metals
- alkali earth metals
- transition metals
- post-transition metals
- nonmetals
- noble gases
- halogens
- metalloids

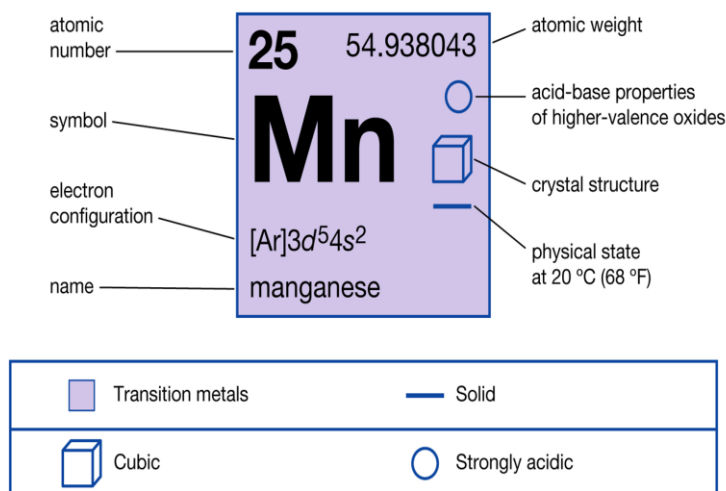
Elements highlighted in yellow: Mn, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb.

Εικόνα 2.1:Θέση ιχνοστοιχείων μελέτης στον περιοδικό πίνακα (elementsbase.com).

2.2.1: Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο, εικόνα 2.2, αποτελεί χημικό στοιχείο με σύμβολο Mn και αριθμό 25. Ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης και βρίσκεται σε στερεή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου. Βρίσκεται σαν ελεύθερο στοιχείο στη φύση σε συνδυασμό με το σίδηρο Fe και σχηματίζει πολλά ορυκτά, (He et al., 2010).

Manganese



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Εικόνα 2.2: Χαρακτηριστικά του χημικού στοιχείου Mn (πηγή:Britannica.com).

Στον παρακάτω πίνακα 2.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά του.

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά του μαγγανίου (πηγή:Britannica.com).

Ατομική Μάζα	54.938043 g/mol
Ηλεκτρονιακή δόμηση	$[Ar] 3d^5 4s^2$
Αριθμοί Οξειδωσης	+7, +4, +3, +2
Έτος ανακάλυψης	1774

Το Mn αποτελεί το πιο άφθονο στοιχείο στη λιθόσφαιρα, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 350-2000 mg/kg, (Kabata-Pendias, 2001). Κατά την ανάπτυξη του εδάφους, το Mn σχηματίζει υδροξείδια και οξείδια και η συνολική συγκέντρωση του είναι μεγαλύτερη από εκείνη των στοιχείων Cu, Zn στα περισσότερα γεωργικά εδάφη. Τα ορυκτά του μαγγανίου τα συναντάμε κυρίως με οξείδια, με πυριτικά ορυκτά αλλά και ανθρακικά άλατα. Η μέση περιεκτικότητα του στα εδάφη κυμαίνεται στα 488 mg/kg, (Kabata-Pendias, 2011). Ο πυρρολοσίτης (MnO_2), που αποτελεί περίπου το 0,14% του φλοιού της γης, αλλά και ο ροδοχρωσίτης ($MnCO_3$) είναι από τα πιο κοινά ορυκτά μαγγανίου. Το Mn συνδέεται

κυρίως με πρωτογενή ορυκτά στα εδάφη και στα ιζήματα, ενώ μεγάλες ποσότητες κόνδυλων μαγγανίου απαντώνται και στον πυθμένα των ωκεανών. Ως προς τη χημική τους σύσταση περιέχουν περίπου 24% μαγγάνιο και πολλά άλλα στοιχεία αλλά σε μικρότερη αφθονία, (Κίλιας, 2020).

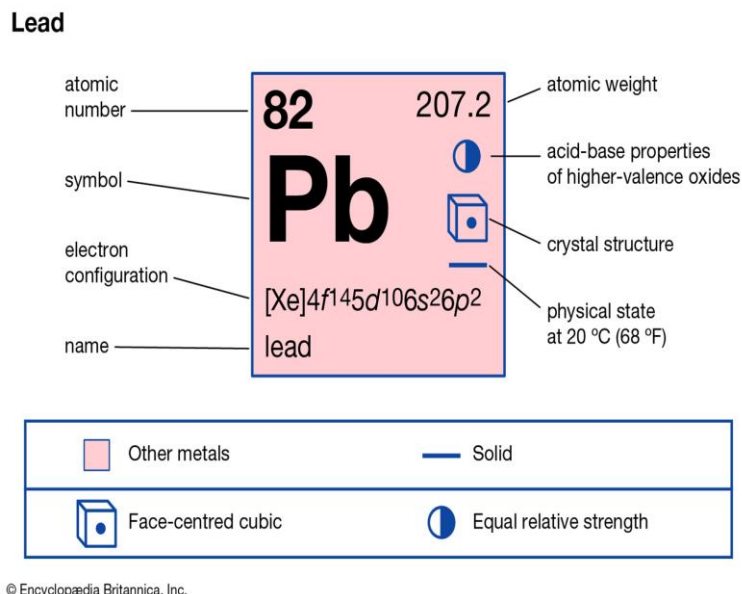
Στα πυριγενή πετρώματα το Mn βρίσκεται σε διοθενή κατάσταση. Οι διοθενείς ακτίνες τους, επιτρέπουν την άμεση αντικατάσταση των χημικών στοιχείων: (σίδηρο) Fe^{2+} και (μαγνήσιο) Mg^{2+} κυρίως στα σιδηρομαγνητικά ορυκτά, για αυτό το συναντάμε σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε υπερβασικά και βασικά πετρώματα. Το Mn είναι τοξικό σε εδάφη που προέρχονται από πετρώματα που περιέχουν υψηλές αναλογίες σιδηρομαγνητικών ορυκτών, (Toner & Sposito, 2005). Σε ιζηματογενή πετρώματα από την άλλη μεριά, το συναντάμε σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε λεπτά κοκκώδη ιζήματα (Goldschmidt, 1958).

Οι άνθρωποι παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για την προέλευση του Mn αποτελούν οι μεταλλευτικές δραστηριότητες, οι εκπομπές των οχημάτων και οι αγροτικές δραστηριότητες. Σχεδόν το 90% του συνόλου του μαγγανίου που παράγεται κάθε χρόνο χρησιμοποιείται στην παραγωγή χάλυβα, ενώ μικρότερο ποσοστό χρησιμοποιείται για την παραγωγή υάλου και άλλων χημικών προϊόντων.

Το μαγγάνιο προσβάλλει το κεντρικό νευρικό σύστημα, τους πνεύμονες, την καρδιά και το ήπαρ, ενώ παρατηρείται και τοξικότητα στο αναπαραγωγικό σύστημα ανάλογα με τη δόση και τη διάρκεια της έκθεσης, (Gebrekidan et al., 2013).

2.2.2: Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος, εικόνα 2.3, αποτελεί χημικό στοιχείο με σύμβολο Pb και ατομικό αριθμό 82. Πιστεύεται, ότι είναι το πρώτο μέταλλο που εξήχθη από τον άνθρωπο και τα μεταλλεύματα του χρησιμοποιήθηκαν ευρέως σε όλη την αρχαιότητα για μια μεγάλη ποικιλία αντικειμένων και σκοπών (Nriagu, 1983).



Εικόνα 2.3: Χαρακτηριστικά του στοιχείου Pb (πηγή:Britannica.com).

Στον παρακάτω πίνακα 2.2, παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά του.

Πίνακας 2.2:Χαρακτηριστικά του μόλυβδου (πηγή:Britannica.com).

Ατομική Μάζα	207.2 g/mol
Ηλεκτρονιακή δόμηση	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Αριθμοί Οξειδωσης	4, 3, 2, 1
Έτος ανακάλυψης	Από τα αρχαία χρόνια

Ο μόλυβδος λαμβάνεται κυρίως από το γαληνίτη αλλά και διάφορα ακόμα ορυκτά όπως αγγλεσίτη και κερουσίτη. Η αφθονία του Pb στον ηπειρωτικό φλοιό είναι 14,8 mg /kg (Wedepohl, 1995). Στα ποριτικά πετρώματα ο Pb έχει την τάση να αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Si. Ανάμεσα στα ιζηματογενή πετρώματα που εμφανίζεται, έχει τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες στους σχιστόλιθους από ότι στους ψαμμίτες (Mielke & Reagan,1998). Η μέση περιεκτικότητα του Pb στα εδάφη είναι 29,2 mg /kg με εύρος τιμών από 1 έως 888 mg /kg, (McLaughlin et al.,2010).

Οι φυσικές πηγές του Pb περιλαμβάνουν τα πετρώματα , τις ηφαιστειακές εκρήξεις ενώ οι ανθρωπογενείς προέρχονται από την εξόρυξη των μεταλλευμάτων, βιομηχανικές δραστηριότητες, δυλιστήρια,

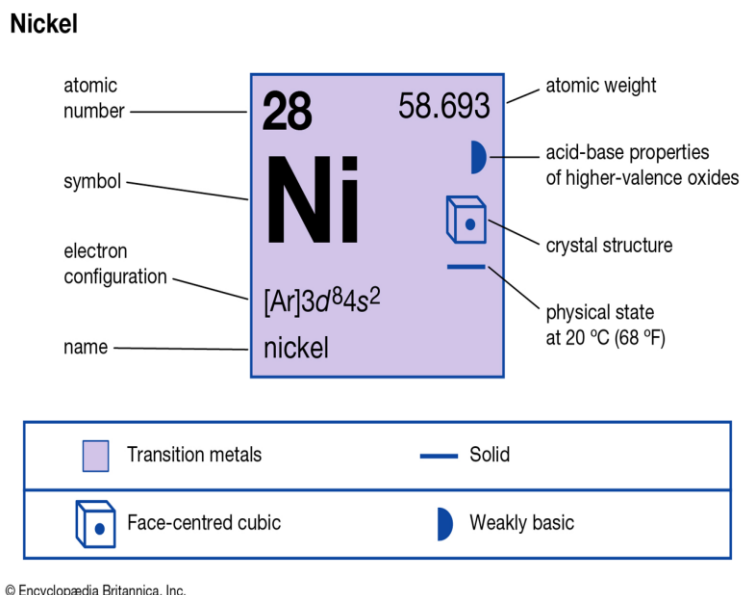
ανακύκλωση μετάλλων, γεωργικές δραστηριότητες (χρήση εντομοκτόνων και λιπασμάτων) αλλά και αστικές δραστηριότητες (μέσα μεταφοράς, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και άλλα), (Reddy et al., 2005).

Ο Pb είναι ένα μαλακό, ελατό και ανθεκτικό στη διάβρωση υλικό. Σχηματίζει πολλές χρήσιμες ενώσεις όπως: 1) το μονοξείδιο του μολύβδου (PbO), επίσης γνωστό ως litharge, 2) το διοξείδιο του μολύβδου (PbO₂) 3) το τετραοξείδιο του Pb, Trilead (Pb₃O₄), 4) το αρσενικό μολύβδο (Pb₃(AsO₄)₂) 5) το ανθρακικό μολύβδο (PbCO₃), επίσης γνωστό ως κερουσίτης, 6) το θεικό μολύβδο (PbSO₄), επίσης γνωστό ως αγγλεσίτης και 7) τον πυριτικό μολύβδο (PbSiO₃). Πολλές από τις παραπάνω ενώσεις φαίνονται ωφέλιμες σε διάφορες εφαρμογές. Είναι χρήσιμο ως ασπίδα κατά της ακτινοβολίας γάμμα και χρησιμοποιείται σε μηχανήματα ακτίνων X και σε πυρηνικούς αντιδραστήρες. Ο μολύβδος χρησιμοποιείται επίσης ως κάλυμμα σε ορισμένα σύρματα και καλώδια για την προστασία τους από τη διάβρωση, ως υλικό για την απορρόφηση κραδασμών και ήχων και για την κατασκευή πυρομαχικών. Το μεγαλύτερο μέρος του μολύβδου σήμερα χρησιμοποιείται ωστόσο στην παραγωγή μπαταριών αποθήκευσης μολύβδου-οξέος, όπως οι μπαταρίες που βρίσκονται στα αυτοκίνητα, (Britannica.com).

Το 35-50% του εισπνεόμενου Pb απορροφάται στο αίμα, με αποτέλεσμα τη διατάραξη του αιμοποιητικού συστήματος στον ανθρώπινο οργανισμό, εμποδίζοντας κάποιες ενζυματικές λειτουργίες. Άλλη μία επιβλαβής επίπτωση του Pb στον ανθρώπινο οργανισμό είναι η διατάραξη που προκαλεί στο νευρικό σύστημα και το συκώτι. Τα παιδιά είναι ιδιαίτερα ευπαθή στις συγκεντρώσεις μολύβδου διότι έρχονται σε άμεση επαφή με το χώμα και τη σκόνη των σπιτιών που είναι προσβεβλημένα από το ιχνοστοιχείο του μολύβδου (Reddy et al., 2005).

2.2.3: Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο, εικόνα 2.4, αποτελεί χημικό στοιχείο με σύμβολο Ni. Υπάρχουν 10 σταθερά ισότοπα του Ni στη φύση αλλά το πιο σταθερό είναι αυτό με ατομικό αριθμό 28 (Gonelli & Renella, 2013).



Εικόνα 2.4: Χαρακτηριστικά του στοιχείου Ni (πηγή: Britannica.com).

Στον παρακάτω πίνακα 2.3, παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά του.

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά του νικελίου (πηγή: Britannica.com).

Ατομική Μάζα	58.693
Ηλεκτρονιακή δόμηση	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Αριθμοί Οξειδωσης	+3, +2
Έτος ανακάλυψης	1751

Το Ni είναι ένα ασημί λευκό, σκληρό, ελαστικό μέταλλο. Το σύνηθες Ni είναι μείγμα 5 ισοτόπων και ανήκει στη κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα. Είναι παρόν στα πυριγενή πετρώματα και ιδιαίτερα στα υπερμαφικά (περιδοτίτες, δουνίτες, πυροξενίτες), όπου σημειώνουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις 270-3600 mg/kg (Andriano, 2001). Εμφανίζεται ως το 24ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης με μέση συγκέντρωση 75 mg/kg στα πετρώματα (Alloway, 1995). Υπάρχουν δύο κοιτασματολογικοί τύποι που διαθέτουν εμπορικά εκμεταλλεύσιμα αποθέματα νικελίου: 1) Οι λατερίτες (Fe, Ni)O(OH) και 2) ένυδροι νικελιούχοι γαρνερίτες ((Mg, Ni)₃(OH)₄[Si₂O₅]).

Η φυσική προέλευση το Ni αποδίδεται στη σύσταση των πετρωμάτων, στην καύση της βλάστησης λόγω πυρκαγιάς αλλά και από εκρήξεις ηφαιστειών (Iyaka, 2011). Ανθρωπογενείς πηγές του είναι η χρήση

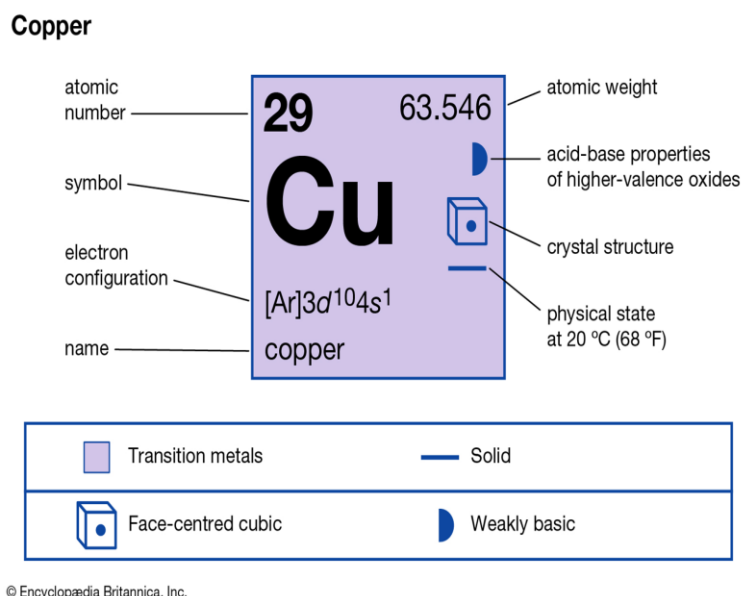
φωσφορικών λιπασμάτων, τα αστικά απόβλητα και η καύση αυτών, οι βιομηχανικές δραστηριότητες όπως η βιομηχανία αυτοκινήτων και οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης, η μεταλλευτική δραστηριότητα, η καύση κάρβουνου, η κατασκευή χάλυβα, οι στρατιωτικοί εξοπλισμοί, η κατασκευή μπαταριών Ni-Cd και άλλα, (Kabata - Pendia and Mukherjee, 2007).

Το νικέλιο χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στη σύγχρονη βιομηχανία, από νομίσματα, αυτοκίνητα έως και κοσμήματα. Η μεγαλύτερη χρήση Ni είναι μακράν η κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα, ενός κράματος που αποτελείται από 8% Ni, 18% Cr και 74% Fe. Επιπλέον, το Ni είναι ένας εξαιρετικός καταλύτης για πολλές αντιδράσεις και έτσι χρησιμοποιείται σε πλήθος βιομηχανικών και ερευνητικών εφαρμογών σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα, (Gonnelli and Renella., 2013).

Το Ni είναι απαραίτητο σε ορισμένα βακτήρια, φυτά και ζώα. Η αναγκαιότητα για τον άνθρωπο δεν είναι ακόμη πολύ σαφής, καθώς μπορεί να εκδηλωθεί τοξικότητα λόγω υψηλών δόσεων Ni αλλά και της δυνατότητάς του να βλάπτει τις πρωτεΐνες και τα νουκλεϊκά οξέα (James, 1996). . Μπορεί να προκαλέσει στον άνθρωπο καρκίνο του πνεύμονα, προβλήματα στην καρδιά, δερματοπάθειες και γενετικές ανωμαλίες.

2.2.4: Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός, εικόνα 2.5, αποτελεί χημικό στοιχείο με σύμβολο Cu και ατομικό αριθμό 29. Είναι σε στερεή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου. Ο χαλκός έχει κοκκινωπό χρώμα, είναι όλκιμος και ελατός και μπορεί να βρεθεί σε καθαρή μορφή ή σε πολλές μορφές κραμάτων (μπρούντζος, ορείχαλκος και άλλα).



Εικόνα 2.5: Χαρακτηριστικά του στοιχείου Cu (πηγή:Britannica.com).

Στον παρακάτω πίνακα 2.4, παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά του.

Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά του χαλκού (πηγή:Britannica.com).

Ατομική Μάζα	63.55 g/mol
Ηλεκτρονιακή δόμηση	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰
Αριθμοί Οξειδωσης	+2 , +1
Έτος ανακάλυψης	Ήδη από τα αρχαία χρόνια

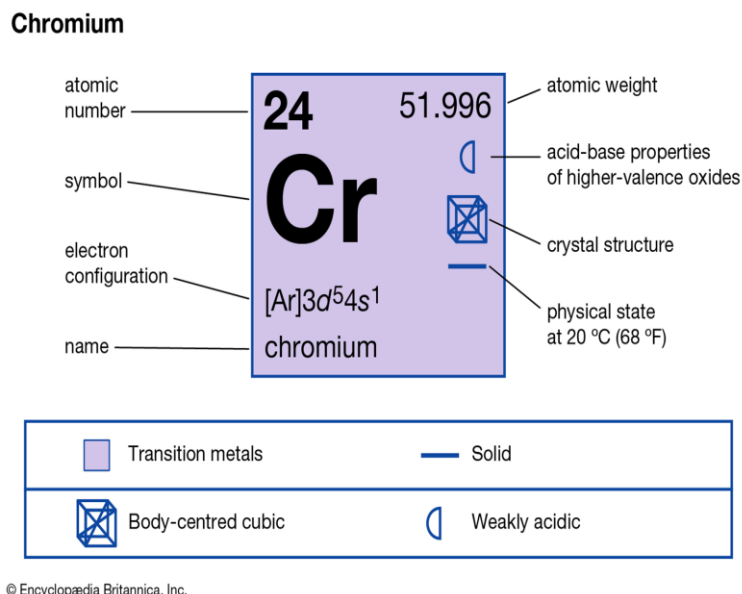
Ο χαλκός συναντάται σε παραγενέσεις μαλαχίτη, κυπρίτη , αζουρίτη αλλά και σε ορυκτά όπως χαλκοκυρίτης και βορνίτης. Σε όξινο περιβάλλον από τις ενώσεις του (σουλφίδια) απελευθερώνονται θειικά άλατα και ανθρακικές ενώσεις, ενώ σε αναγωγικό περιβάλλον βρίσκεται κυρίως με τη μεταλλική του μορφή. Στα εδαφικά κολλοειδή, βρίσκεται κυρίως με τη μορφή ανταλλάξιμων κατιόντων και το μεγαλύτερο ποσοστό του Cu στο εδαφικό διάλυμα βρίσκεται με τη μορφή συμπλόκων με την οργανική ουσία. Η μέση συγκέντρωσή του στο στερεό φλοιό της γης ανέρχεται στα 50 mg/kg (Alloway, 1990). Μεγάλα αποθέματα χαλκού συναντάμε στις Η.Π.Α. , στην Χιλή, στην Ζάμπια , στο Περού και στον Καναδά, (Κίλιας, 2020).

Χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες από την ηλεκτρική βιομηχανία με τη μορφή σύρματος. Ο χαλκός είναι ο δεύτερος μετά το ασήμι στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αντέχει στη διάβρωση από τον αέρα, την υγρασία και το θαλασσινό νερό. Ο χαλκός έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στα νομίσματα. Χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή σωλήνων, κοσμημάτων, καθώς και άλλων αντικειμένων. Τα δύο πιο γνωστά κράματα χαλκού είναι ο χαλκός και ορείχαλκος. Ο χαλκός, το πρώτο κράμα που δημιουργήθηκε από ανθρώπους, είναι ένα μείγμα χαλκού που περιέχει έως και 25% κασσίτερο. Οι πρώτοι άνθρωποι χρησιμοποίησαν χαλκό για να φτιάξουν εργαλεία, όπλα, δοχεία και διακοσμητικά είδη.

Η πρόσληψη εξαιρετικά μεγάλων ποσοτήτων χαλκού από τον άνθρωπο προκαλεί ηπατικές και νεφρικές βλάβες καθώς και διαταραχές στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Εμφανίζονται επίσης γαστρεντερικοί ερεθισμοί και προβλήματα στο σκώτι ακόμα και καρκίνος.

2.2.5: Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο, εικόνα 2.6, αποτελεί χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 24 και είναι σε στερεή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου. Είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας 6 με (σχετικά) υψηλή θερμοκρασία τήξης. Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο ευρέως διαδεδομένο στο στερεό φλοιό της γης. Είναι μέταλλο χρώματος ασημί, σκληρό και εύθραυστο, ισχυρά αντιδιαβρωτικό και αντιοξειδωτικό.



Εικόνα 2.6: Χαρακτηριστικά του στοιχείου Cr (πηγή:Britannica.com).

Στον παρακάτω πίνακα 2.5 παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά του.

Πίνακας 2.5: Χαρακτηριστικά χρωμίου (πηγή:Britannica.com).

Ατομική Μάζα	51.99 g/mol
Ηλεκτρονιακή δόμηση	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Αριθμοί Οξειδωσης	+6,+3,+2
Έτος ανακάλυψης	1798

Απαντάται στο περιβάλλον σαν μεταλλικό χρώμιο (0), σαν τρισθενές χρώμιο σε αναγωγικές συνθήκες (+3) και σαν εξασθενές χρώμιο (+6) σε οξειδωτικές συνθήκες. Τόσο στα εδάφη όσο και στα υπόγεια ύδατα συναντάμε και τα δύο σθένη του χρωμίου, ενώ όσον αφορά τις ανθρώπινες δραστηριότητες συναντάμε μόνο το δεύτερο, (Richard and Bourg, 1991). Εξάγεται κυρίως από τον χρωμίτη (FeCr₂O₄) ο οποίος και αποτελεί το βασικό μετάλλευμά του και δευτερευόντως από τον κροκοίτη (PbCrO₄). Η μέση του συγκέντρωση στο γήινο φλοιό ανέρχεται στα 100 mg/kg (Emsley, 2001). Σε ιζηματογενή πετρώματα βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις σε αντίθεση με ηφαιστειακά και ιδίως μαφικά και υπερμαφικά όπου απαντάται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, συνήθως με τη μορφή χρωμίτη (Utermann et al., 2006).

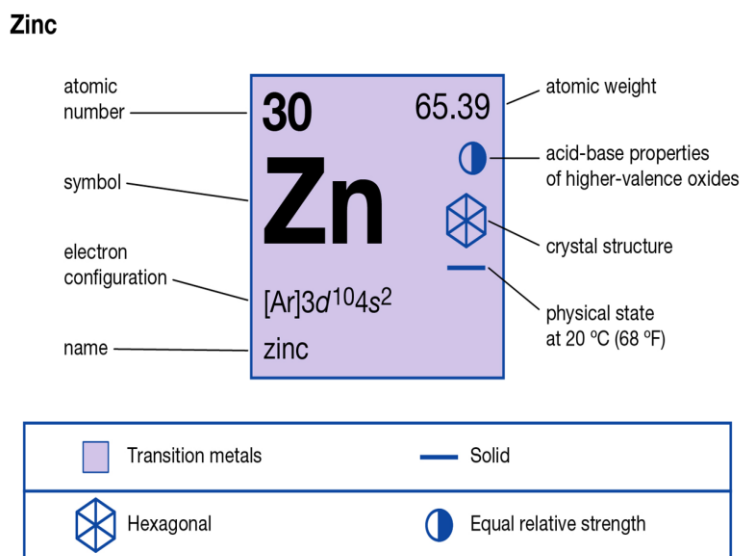
Το χρώμιο χρησιμοποιείται σε πολλούς βιομηχανικούς κλάδους συμπεριλαμβανομένων εκείνων της μεταλλουργίας, της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, της παραγωγή χρωμάτων και χρωστικών ουσιών, της βυρσοδεψίας, της συντήρησης ξύλου αλλά και χημικών αλλά και στην παραγωγή χαρτοπολτού και χαρτιού. Λόγω της υψηλής αντοχής στη διάβρωση και σκληρότητα, το χρώμιο χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για το σχηματισμό ανοξείδωτου χάλυβα. Αυτή η εφαρμογή αλλά και η ηλεκτρολυτική επίστρωση, αποτελούν τον μεγαλύτερο όγκο χρήσεων του μετάλλου. Απόβλητα από Cr σε πολλές βιομηχανίες Cr (π.χ. λάσπη, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία) έχουν χρησιμοποιηθεί ως υλικό πλήρωσης σε διάφορες τοποθεσίες (Salunkhe et al., 1998).

Το Cr απελευθερώνεται στο περιβάλλον από φυσικές πηγές που περιλαμβάνουν τη αποσάθρωση και τη διάβρωση των πετρωμάτων κυρίως των υπερβασικών αλλά και από ανθρωπογενείς πηγές που περιλαμβάνουν τις βιομηχανικές δραστηριότητες, τα απόβλητα αλλά και την απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Richard and Bourg, 1991).

Το Cr^{3+} είναι απαραίτητο για τον άνθρωπο και η ανεπάρκεια του μπορεί να φανεί επιβλαβής για τον μεταβολισμό της γλυκόζης και των λιπιδίων ενώ προκαλεί μειωμένη ανοχή στη γλυκόζη, αυξημένη ινσουλίνη, αυξημένη χοληστερόλη, τριγλυκερίδια και υπογλυκαιμικά συμπτώματα (Anderson, 1989). Από την άλλη μεριά, η κατάποση μεγάλων ποσοτήτων Cr^{3+} μπορεί προκαλούν προβλήματα υγείας όπως ο καρκίνος του πνεύμονα (Costa, 1997). Σε υψηλές συγκεντρώσεις το Cr^{6+} μπορεί να προκαλέσει στον άνθρωπο καρκίνο του πνεύμονα, βλάβη στο ήπαρ και στους νεφρούς, δερματίτιδες κ.ά. Όταν απελευθερωθεί στο περιβάλλον διεισδύει στο έδαφος και καταλήγει στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες.

2.2.6: Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος, εικόνα 2.7, είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Zn και ατομικό αριθμό 30. Είναι σε στερεή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου.



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Εικόνα 2.7: Χαρακτηριστικά του στοιχείου Zn (πηγή: Britannica.com).

Στον παρακάτω πίνακα 2.6, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του Zn.

Πίνακας 2.6: Χαρακτηριστικά ψευδαργύρου (πηγή: Britannica.com).

Ατομική Μάζα	65,39 g/mol
Ηλεκτρονιακή δόμηση	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
Αριθμοί Οξειδωσης	+2
Έτος ανακάλυψης	1746

Το Zn είναι το 24ο πιο άφθονο στοιχείο και υπάρχει σε όλα τα εδάφη σε συγκεντρώσεις με μέση συγκέντρωση να κυμαίνεται στα 70 mg/kg (Kabata and Pendias, 2011). Οι ανθρώπινες δραστηριότητες φαίνεται να έχουν εμπλουτίσει ακόμα περισσότερο τα εδάφη σε Zn μέσω της ατμοσφαιρικής απόθεσης.

Τα κύρια ορυκτά του ψευδαργύρου είναι ο σφαλερίτης (ZnS), ο σμιθονίτης (ZnCO₃), ο βουρτοίτης (ZnS), ο ψευδαργυρίτης (ZnO) και ο βιλεμίτης (ZnSiO₄). Τα εδάφη που έχουν σχηματιστεί σε βασικά πετρώματα, έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε Zn από ότι τα εδάφη που προέρχονται από γρανίτες και γνεύσιους. Χαμηλές περιεκτικότητες παρατηρούνται ακόμη σε αμμώδη εδάφη ενώ πιο αυξημένες σε ασβεστολιθικά και οργανικά. Οικονομικά σημαντικά μεταλλεύματα φέρουν 5-15% Zn ως σφαλερίτη (ZnS), ή σε μικρότερο βαθμό άλλα ορυκτά όπως ανθρακικά. Ο Zn βρίσκεται ομοιόμορφα κατανεμημένος

στα πυριγενή πετρώματα σε αντίθεση με τα ιζηματογενή όπου τείνει να συγκεντρώνεται στα πιο αργιλώδη. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις Zn στο έδαφος, μπορούν να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στα φυτά αλλά και τους μικροοργανισμούς που βρίσκονται σε αυτό, (Mertens & Smolders, 2013).

Τα εδάφη εμπλουτίζονται σε Zn μέσω της ατμοσφαιρικής απόθεσης και της χρήσης λιπασμάτων. Τα εδάφη που έχουν ρυπανθεί από την παρουσία του Zn προκαλούν ιδιαίτερα επιβλαβείς συνέπειες τόσο στους φυτικούς όσο και στους ζωικούς μικροοργανισμούς που ζουν στα εδάφη. Οι περιοχές στις οποίες παρατηρείται το φαινόμενο αυτό είναι γύρω από χυτήρια Zn, ορυχεία Zn και κάτω από γαλβανισμένες δομές. Ανθρωπογενείς πηγές του Zn αποτελούν η εξόρυξη των μεταλλευμάτων του, οι βιομηχανικές εφαρμογές του, όπως η παραγωγή αντιδιαβρωτικών επικαλυμμάτων για τον σίδηρο και το ατσάλι, η κατασκευή κραμάτων, οι μπαταρίες και άλλα (Freedman & Hutchinson, 1981).

Η κύρια χρήση του Zn επικεντρώνεται στην προστασία από τη διάβρωση του χάλυβα, ενώ παράλληλα αποτελεί βασικό συστατικό άλλων κραμάτων και χρησιμοποιείται και ως καταλύτης σε πλήθος χημικών διαδικασιών όπως χρωστικές ουσίες, πλαστικά και φυτοφάρμακα.

Στον ανθρώπινο οργανισμό εισέρχεται μέσω του αναπνευστικού ή του γαστρεντερικού συστήματος ή από το δέρμα και προκαλεί πονοκεφάλους, ναυτία, δερματίτιδες και άλλα (Solomons, 1980).

2.3: Οικιακή σκόνη και βιοπροσβασιμότητα

Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία δεν εντοπίζονται μόνο στο ευρύτερο περιβάλλον των μεγαλουπόλεων, αλλά έχουν την δυνατότητα να μεταφέρονται και σε εσωτερικούς χώρους. Σε αυτή την περίπτωση, με βασικό κριτήριο τη συγκέντρωση στην οποία βρίσκονται, μπορούν να θεωρηθούν ιδιαίτερα επιβλαβή για την υγεία του ανθρώπου δεδομένου ότι ο ίδιος δαπανά το μεγαλύτερο μέρος της μέρας του σε εσωτερικούς χώρους. Η μορφή με την οποία συναντάμε το πλήθος των δυνητικά τοξικών στοιχείων είναι η οικιακή σκόνη. Περίπου το 60% της σύστασης μάλιστα της οικιακής σκόνης προέρχεται από εξωτερικές πηγές (Paloma Beamer, 2009).

Με τον όρο “οικιακή σκόνη” αναφερόμαστε σε ένα μείγμα ετερογενές τόσο από οργανικά όσο και από ανόργανα σωματίδια που φέρουν μαζί και τα διάφορα δυνητικά τοξικά στοιχεία, (Kurt-Karakus, 2012).

Η κινητήριος δύναμη που μεταφέρει τα σωματίδια αυτά είναι κατά κύριο ρόλο ο άνεμος και κατά ακολουθία τα ρούχα και τα υποδήματα, στα οποία είναι εφικτή η προσκόλλησή τους. Οι συγκεντρώσεις λοιπόν των ιχνοστοιχείων προέρχονται από το έδαφος, την κυκλοφορία οχημάτων, διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, τα κτίρια αλλά και τα υλικά επίπλωσης και συχνά σχετίζονται με τις συνήθειες διαβίωσης (κάπνισμα, καθαρισμός κ.λπ.) και άλλους παράγοντες όπως η ηλικία του σπιτιού και η δραστηριότητα ανακαίνισης, (Rasmussen et al., 2013).

Τα σωματίδια σκόνης ποικίλουν στο μέγεθος και δύναται να είναι είτε ορατά είτε αόρατα με γυμνό μάτι. Τόσο οι φυσικές ιδιότητες (π.χ. αριθμός, κατανομή μεγέθους, όσο και η επιφάνεια των σωματιδίων) όσο και τα βιολογικά χαρακτηριστικά (πχ. παρουσία, αφθονία μυκήτων, φύση μυκήτων, ύπαρξη γύρης ή άλλων οργανισμών που περιέχουν αλλεργιογόνο ή παράγουν αλλεργιογόνα) είναι σημαντικοί παράγοντες όταν η σκόνη είναι αερομεταφερόμενη και εισπνεύσιμη, (Turner, 2011). Το μέγεθος και ο τύπος του σωματιδίου σκόνης καθορίζουν και το πόσο επιβλαβής θα είναι για την ανθρώπινη υγεία. Όσο μικρότερο είναι το σωματίδιο, τόσο περισσότερο μένει στον αέρα άρα τόσο περισσότερο μπορεί να ταξιδέψει διανύοντας αρκετά μεγάλες αποστάσεις. Παράλληλα, όσον αφορά τον τύπο σκόνης, εξαρτάται άμεσα από την τοποθεσία που εντοπίζεται αλλά και την ώρα της ημέρας. Οι πόλεις τείνουν να είναι πλούσιες σε σωματίδια καύσης από εκπομπές οχημάτων τα οποία θεωρούνται πιο επιβλαβή σε σχέση με την αιολική σκόνη από την επιφάνεια της γης. Τα μεγάλα σωματίδια σκόνης πέφτουν από τον αέρα σχετικά κοντά στο σημείο δημιουργίας τους, (Turner, 2011).

Η συνεχής έκθεση σε οικιακή σκόνη μπορεί να οδηγήσει στην κατάποση της από τους κατοίκους των αστικών περιοχών και κυρίως των παιδιών. Σε γενικές γραμμές, οι μελέτες έδειξαν ότι η προφορική κατάποση είναι η κύρια οδός έκθεσης στο σπίτι για τη σκόνη του ανθρώπου, σε σύγκριση με την εισπνοή και την επαφή με το δέρμα. Οι απορροφούμενες σκόνες φτάνουν στο γαστρεντερικό σωλήνα, όπου διαλύονται μερικώς τα βαρέα μέταλλα (Butte και Heinzow, 2002), ενώ κατόπιν μεταφέρονται

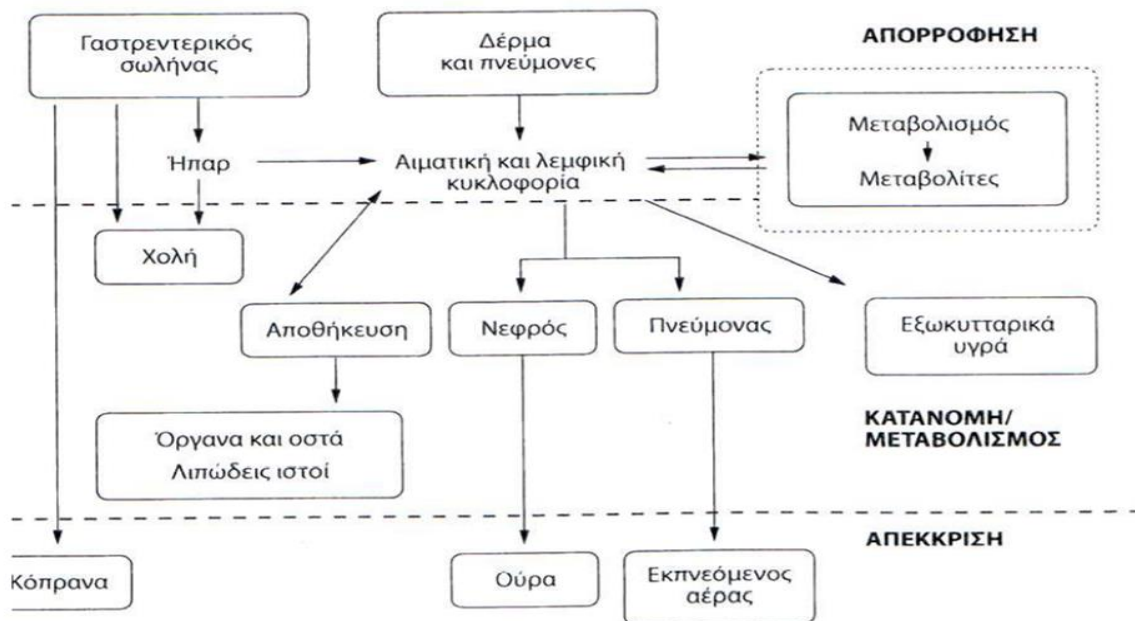
στο κυκλοφορικό σύστημα και τελικά συσσωρεύονται στους ιστούς και στα όργανα του ανθρώπινου σώματος.

Τα μεγάλα σωματίδια σκόνης τείνουν να παγιδεύονται στη μύτη και το στόμα όταν εισπνέονται με αποτέλεσμα να καθίστανται επιβλαβή. Πολύ μικρά σωματίδια σκόνης είναι πιο πιθανό να διεισδύσουν βαθύτερα στους πνεύμονες, ενώ τα εξαιρετικά λεπτά σωματίδια μπορούν να απορροφηθούν απευθείας στην κυκλοφορία του αίματος. Τα βασικά προβλήματα που μπορεί να προκληθούν από την εισπνοή των ιχνοστοιχείων που βρίσκονται στα σωματίδια σκόνης είναι ενοχλήσεις στα μάτια, φτέρνισμα, βήχας, πυρετός ή και κρίσεις άσθματος. Για άτομα με αναπνευστικές καταστάσεις όπως άσθμα, χρόνια αποφρακτική νόσος των αεραγωγών ή εμφύσημα, ακόμη και μικρές αυξήσεις στη συγκέντρωση σκόνης μπορούν να επιδεινώσουν τα συμπτώματά τους. Προς το παρόν δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί ότι η έκθεση στη σκόνη προκαλεί άσθμα, ωστόσο η αναπνοή σε υψηλές συγκεντρώσεις σκόνης για πολλά χρόνια θεωρείται ότι μειώνει τη λειτουργία των πνευμόνων μακροπρόθεσμα και συμβάλλει σε διαταραχές όπως χρόνια βρογχίτιδα και καρδιακές και πνευμονικές διαταραχές (TheAllergy.com).

Ο κίνδυνος που δημιουργεί ένα ιχνοστοιχείο εξαρτάται άμεσα από τη χημική του σύσταση και τη δυνατότητα του να κινητοποιηθεί στο ανθρώπινο γαστρεντερικό σύστημα. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να διευκρινιστεί μία ακόμη έννοια της στοματικής βιοπροσβασιμότητας, η οποία αντιπροσωπεύει την ποσότητα των ιχνοστοιχείων που μπορούν να διαλυτοποιηθούν από τα γαστρεντερικά υγρά (Γαλάνη, 2020).

Συνοπτικά η πορεία μιας ουσίας και πιο συγκεκριμένα ενός δυνητικά τοξικού στοιχείου μπορεί να περιγραφεί ως εξής. Το πρώτο στάδιο αποτελεί η απορρόφηση της ουσίας, κατά το οποίο εισέρχεται στον οργανισμό (δέρμα, πνεύμονες και γαστρεντερικός σωλήνας). Ακόλουθα, γίνεται η κατανομή της ουσίας, όπου παρατηρείται μετακίνηση της ουσίας στις υπόλοιπες περιοχές του σώματος (πνεύμονας, νεφρός, ή αποθήκευση σε όργανα και λιπώδεις ιστούς) ενώ κατόπιν πραγματοποιείται ο βιομετασχηματισμός της σε νέες χημικές ουσίες. Τελικό στάδιο αποτελεί η απέκκριση όπου έχουμε την απομάκρυνση της από τον οργανισμό (κόπρανα, ούρα και εκπνεόμενος αέρας), (Γαλάνη, 2020).

Στην παρακάτω εικόνα 2.8 συνοψίζονται όλα τα παραπάνω στάδια.



Εικόνα 2.8: Διάγραμμα ροής διόδων εξόδου μίας χημικής ουσίας από το ανθρώπινο σώμα, (Γαλάνη, 2020).

2.4: Τοξικότητα των ιχνοστοιχείων

Εκτός από τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία, υπάρχουν και ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν έντονη τοξική δράση στους ζώντες οργανισμούς. Τέτοια ιχνοστοιχεία είναι μεταξύ των άλλων τα Ag, Hg, Cd και Pb. Η τοξική τους δράση αφορά την παρεμπόδιση των ενζυμικών δράσεων, καταλαμβάνοντας τις ενεργές θέσεις των βιομορίων, εκτοπίζοντας από αυτές απαραίτητα ιχνοστοιχεία ή μετατρέποντας τις ίδιες τις ομάδες.

Πολλά από τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία όπως για παράδειγμα Zn, Cu, μπορούν να μετατραπούν σε τοξικά όταν βρίσκονται στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από ένα ανώτατο επιτρεπτό όριο. Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια, υπερβαίνονται μέσω της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Ο λόγος της τοξικής προς την απαραίτητη συγκέντρωση είναι συνήθως 50, (Wood, 1974).

Η κατάταξη των ιχνοστοιχείων με βάση την τοξικότητα και την διαθεσιμότητά τους μπορεί να γίνει σε τρεις κατηγορίες, (Wood, 1974).

(1) μη επικίνδυνα

(2) τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια

(3)τοξικά και διαθέσιμα.

Πολλά από τα ιχνοστοιχεία αυτά όπως προαναφέραμε , βρίσκονται στην οικιακή σκόνη και μπορούν να εισβάλλουν στο ανθρώπινο σώμα μέσω της εισπνοής , της κατάποσης ή της δερματικής επαφής. Οι αποδέκτες που εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία όταν βρίσκονται σε επαφή με μεγάλες συγκεντρώσεις τέτοιων ιχνοστοιχείων είναι τα παιδιά , των οποίων το ανοσοποιητικό σύστημα δεν είναι ακόμα ισχυρό. Εξαιτίας της συμμετοχής τους σε πολλές υπαίθριες δραστηριότητες τείνουν να μεταφέρουν και στις οικίες τους μέσω των υποδημάτων εδαφικό υλικό, το οποίο είναι πολλές φορές εμπλουτισμένο σε δυνητικά τοξικά στοιχεία. Ακόμα, μία αρκετά ευαίσθητη ηλικιακή ομάδα αποτελούν και οι ηλικιωμένοι, (Reid et al.,1992).

Κεφάλαιο 3^ο: Μεθοδολογία-Επεξεργασία αποτελεσμάτων

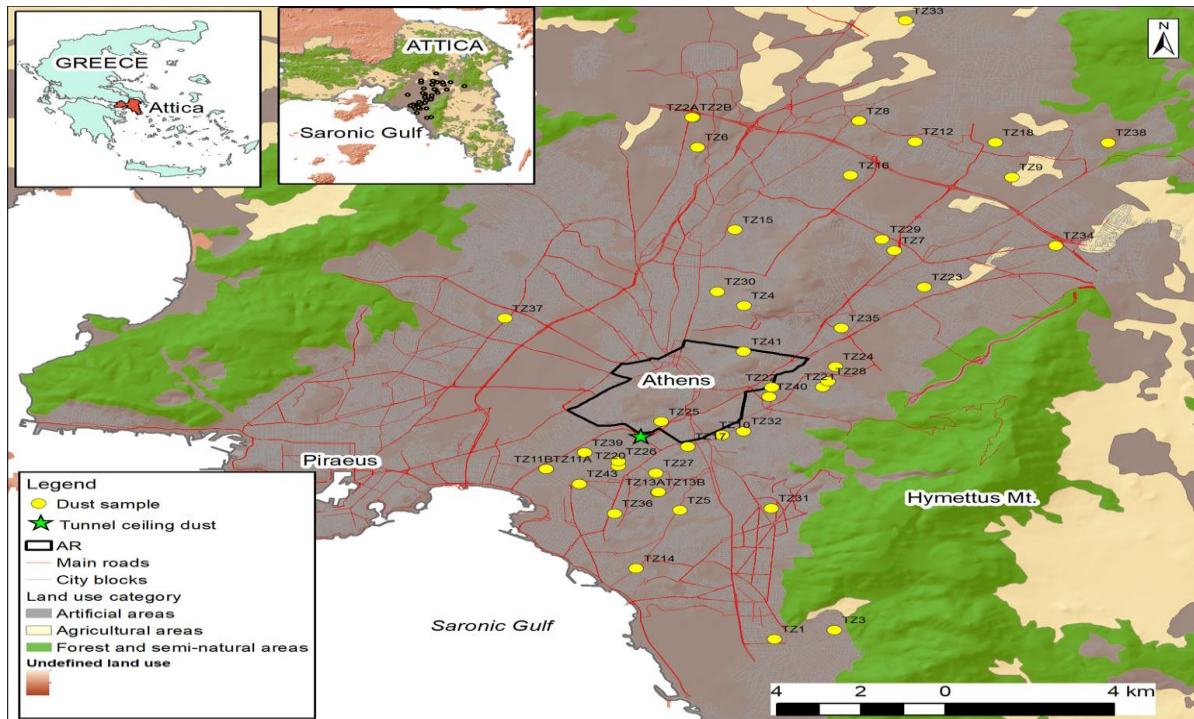
3.1: Δειγματοληψία-προετοιμασία δειγμάτων-μέτρηση αποτελεσμάτων

3.1.α: Στην περιοχή της Αθήνας

Η Αθήνα, τοποθετημένη στο νοτιοανατολικό άκρο της ηπειρωτικής Ελλάδος, αποτέλεσε το πρώτο επίκεντρο συλλογής δειγμάτων σε οικιακές σκόνες. Η λεκάνη της Αθήνας είναι ιδιαίτερα αστική, με έντονη κυκλοφορία οχημάτων στο κέντρο αλλά και στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά. Οι βιομηχανικές περιοχές βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη των 30 χιλιομέτρων στο βόρειο τμήμα του λεκανοπεδίου. Για την διεκπεραίωση ερευνητικής εργασίας, συλλέχθηκαν δείγματα οικιακής σκόνης από 43 κατοικίες από το πυκνό αστικό δίκτυο της Αθήνας. Η έρευνα έγινε ευρέως γνωστή από τα κοινωνικά δίκτυα, διάφορες ομάδες μέσω μαζικής ενημέρωσης, μεταξύ των εκπαιδευτικών, των φοιτητών αλλά και του υπόλοιπου προσωπικού του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα πλαίσια εθελοντισμού. Οι κάτοικοι του σπιτιού συνέλεξαν το σύνολο των δειγμάτων οι ίδιοι με ηλεκτρική σκούπα, από τις σκληρές επιφάνειες όλων των χώρων, συμπεριλαμβανομένης της κουζίνας του σπιτιού. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε εντός καθορισμένης χρονικής περιόδου, και πιο συγκεκριμένα σε οκτώ εβδομάδες, από τον Σεπτέμβριο του 2014 έως τον Νοέμβριο του 2014, πριν από την αρχή των βροχών. Δεδομένα βροχόπτωσης από 5 μετεωρολογικούς σταθμούς εντός της περιοχής μελέτης, έδωσαν κατά μέσο όρο 33 mm βροχόπτωσης για την περίοδο δειγματοληψίας (δεδομένα από τη βάση δεδομένων ανοιχτής πρόσβασης meteo.gr, Lagouvardos et al., 2017). Παράλληλα, κατά την τρέχουσα χρονική περίοδο δεν χρησιμοποιήθηκαν χαλιά. Μία ακόμα παραδοχή που λήφθηκε υπόψιν για να διεξαχθεί η έρευνα, ήταν η χρήση ηλεκτρικής σκούπας με ίδια επίπεδα ισχύος σε όλες τις οικίες. Οι κάτοικοι λοιπόν χρησιμοποίησαν μία νέα σακούλα εισαγωγής υλικού οικιακής σκόνης, στην αρχή του χρονικού διαστήματος που αναφέρθηκε. Παράλληλα, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι κάτοχοι κατοικίδιων εξαιρέθηκαν από την έρευνα καθώς μπορούν να διαταράξουν σημαντικά τη γενική εικόνα που διαμορφώνεται.

Κατά ακολουθία σχεδιάστηκε ένα ερωτηματολόγιο, το οποίο δόθηκε στους εθελοντές της έρευνας και αποσκοπούσε στην αξιολόγηση των χαρακτηριστικών του σπιτιού και των προσωπικών τους συνηθειών. Τα δεδομένα αφορούσαν κυρίως: τον όροφο του σπιτιού, τον αριθμό των ενηλίκων και τον αριθμό των παιδιών, πρόσφατη δραστηριότητα ανακαίνισης, συνήθειες των κατοίκων όπως κάπνισμα και την ηλικία του σπιτιού. Το δοχείο σκόνης που συλλέχθηκαν χρησιμοποιήθηκαν για ανάλυση. Στο εργαστήριο, ανοίχτηκαν οι σακούλες της ηλεκτρικής σκούπας κάτω από ένα ντουλάπι καπνού και ολόκληρο το περιεχόμενο κάθε δείγματος τοποθετήθηκε σε πλαστική σακούλα σφράγισης που έφερε ετικέτα. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε χειροκίνητη αφαίρεση μεγάλων αντικειμένων και σωματιδίων και κατόπιν σε κοσκίνισμα για να περάσουν από τα 2 μm στα 100 μm . Το κλάσμα που δεν ξεπερνούσε τα 100 μm χρησιμοποιήθηκε για χημική ανάλυση. Οι συνολικές συγκεντρώσεις Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn προσδιορίστηκαν σε 1,0 g υποδείγματα του κλάσματος μεγέθους σκόνης <100 μm μετά από διάλυση με $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ (US-EPA 3050B). Η βιοπροσβασιμότητα των ιχνοστοιχείων στο ίδιο κλάσμα σκόνης αξιολογήθηκε για το σύνολο δεδομένων με μια απλή δοκιμή εξαγωγής βιοπροσβασιμότητας (SBET). Με τον τρόπο αυτό επιτεύχθηκε η προσομοίωση των χαμηλών τιμών pH, που χαρακτηρίζουν τα ανθρώπινα γαστρεντερικά υγρά. Η βιοπροσβασιμότητα που εκτιμάται σε αυτή τη μελέτη, αναφέρεται μόνο στην προφορική βιοπροσβασιμότητα, μετά από κατάποση. Τα αποτελέσματα μετρήθηκαν με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS). Η παραπάνω διαδικασία έλαβε χώρα στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, στο Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Οι θέσεις δειγματοληψίας για την περιοχή της Αθήνας φαίνονται στην εικόνα 3.1.

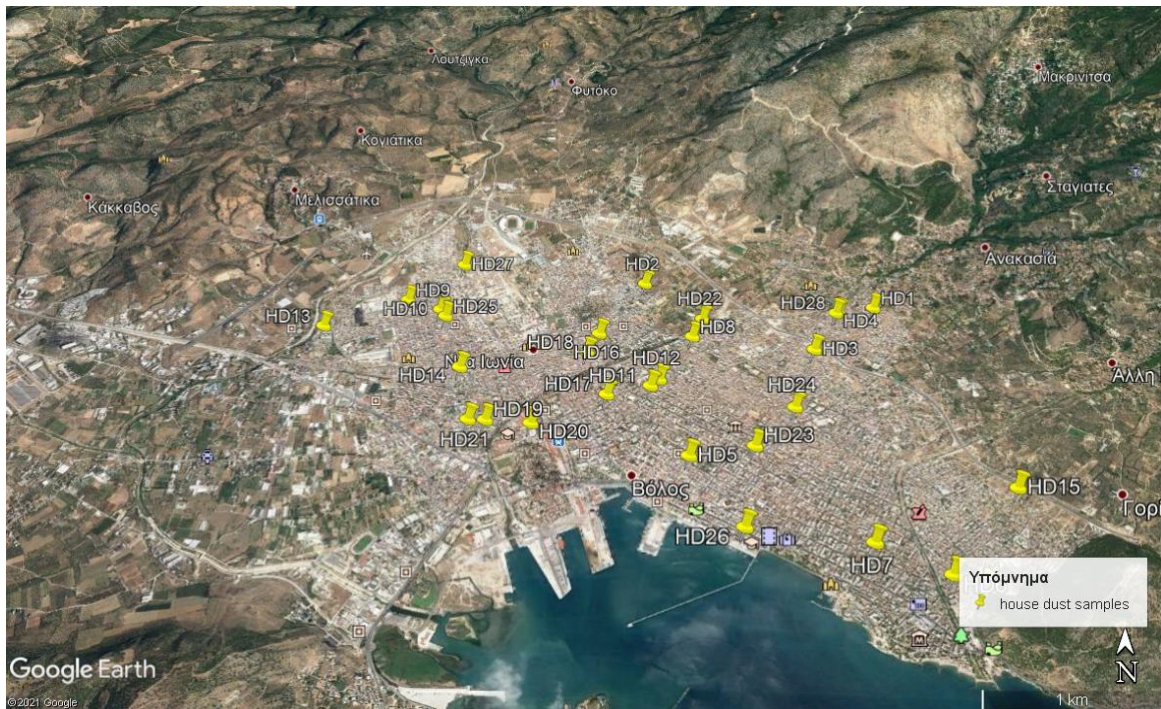


Εικόνα 3.1: Θέσεις δειγματοληψίας οικιακών σκονών για την περιοχή της Αθήνας (Kelepertzis et al., 2019).

3.1.β: Στην περιοχή του Βόλου

Το δεύτερο επίκεντρο στο οποίο στηρίζεται η μελέτη αποτελεί η περιοχή του Βόλου, ένα μικρό αστικό κέντρο στην κεντρική Ελλάδα με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Τα δείγματα σκόνης συλλέχθηκαν τον Ιανουάριο του 2019. Τα κριτήρια για την επιλογή του τόπου μελέτης περιλάμβαναν την παρουσία πηγών μόλυνσης όπως βιομηχανικές εκπομπές, αλλά και εκπομπές λόγω των καυσίμων των οχημάτων. Για την διεκπεραίωση της μελέτης συλλέχθηκαν δείγματα οικιακής σκόνης από 24 κατοικίες στην πόλη του Βόλου. Στην προσπάθεια αυτή συνέδραμαν τόσο το προσωπικό, όσο και οι φοιτητές του Τμήματος Ιχθυολογικού και Υδατικού Περιβάλλοντος (Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος). Από τα 24 δείγματα οικιακής σκόνης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μόλις στα 15, καθώς σε αυτά παρατηρήθηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων.

Οι κάτοικοι του σπιτιού συνέλεξαν οι ίδιοι τα δείγματα με ηλεκτρική σκούπα από τις σκληρές επιφάνειες του δαπέδου όλων των χώρων διαβίωσης στο σπίτι. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε κατά τον Οκτώβριο του 2018 πριν από την έναρξη των βροχών. Η περίοδος δειγματοληψίας προσδιορίστηκε για το χρονικό διάστημα 2 μηνών. Δεδομένου ότι δεν χρησιμοποιούνται χαλιά κατά τη δειγματοληπτική περίοδο, οι ίνες που ενδεχομένως να εμφανιζόντουσαν σε περίπτωση που υπήρχαν χαλιά, αναμένεται να είναι ελάχιστες. Οι ιδιοκτήτες κατοικίδιων ζώων αποκλείστηκαν από τη μελέτη. Επιπλέον, πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά του νοικοκυριού και τις προσωπικές συνήθειες κατοικίας πχ. κάπνισμα συλλέχθηκαν από τους κατοίκους που έλαβαν μέρος εθελοντικά στην έρευνα. Οι πληροφορίες που συγκεντρώθηκαν σχετικά με τους οικιακούς παράγοντες έδειξαν ότι το 50% των σπιτιών περιλάμβαναν καπνιστές, το μέσο μέγεθος σπιτιού ήταν σχετικά μικρό περίπου 60 m², η ηλικία του σπιτιού ήταν περίπου 20 χρόνια στην πλειονότητα των περιπτώσεων, το 88% των σπιτιών περιλάμβανε 1 έως 3 άτομα, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις οι άνθρωποι φορούσαν παπούτσια στα σπίτια τους. Όλα τα δείγματα οικιακών σκονών, υποβλήθηκαν σε ισχυρή χώνευση οξέος χρησιμοποιώντας ένα μείγμα νιτρικού, υπερχλωρικό και υδροφθορικό οξύ (HNO₃-HClO₄-HF) σε θερμή πλάκα. Μετά την πλήρη διάλυση του δείγματος, το εκχύλισμα μεταφέρθηκε σε προκαθαρισμένες φιάλες πολυπροπυλενίου με 0,5 M HNO₃ και αποθηκευμένες σε 4 ° C πριν από την ανάλυση. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, και Zn), προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους ICP-OES και ICP-MS. Οι θέσεις δειγματοληψίας οικιακών σκονών στην περιοχή του Βόλου, διακρίνονται στην εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2: Θέσεις δειγματοληψίας οικιακών σκονών από την ευρύτερη περιοχή του Βόλου (Kelepertzis et al., 2021).

3.2: Στατιστική επεξεργασία δεδομένων

Διαθέτοντας τα διαθέσιμα δεδομένα που έχουν προκύψει από την έρευνα στην Αθήνα και το Βόλο, σειρά έχει η στατιστική επεξεργασία προκειμένου να διεξάγουμε τα πορίσματα της έρευνας. Για την πραγματοποίηση του σκοπού αυτού χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα στατικής επεξεργασίας minitab, αλλά και το υπολογιστικό φύλλο excel, στο οποίο εμφανίζονται οι πλήρως καταγεγραμμένες τιμές των ποσοτήτων των ιχνοστοιχείων μελέτης. Αναλυτικά οι πίνακες με τις τιμές των ολικών και των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στις περιοχές Αθήνα και Βόλο εμφανίζονται στο παράρτημα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Γενικά, οι στατιστικοί πίνακες και οι γραφικές παραστάσεις αποτελούν χρήσιμα μέσα προκειμένου να παρουσιάζονται τα δεδομένα καθαρά, σύντομα και με σαφήνεια. Επίσης μπορούν να αποκαλύψουν σημαντικά χαρακτηριστικά των δεδομένων, όπως το εύρος τους, τη συμμετρικότητα τους ή την ύπαρξη ακραίων τιμών.

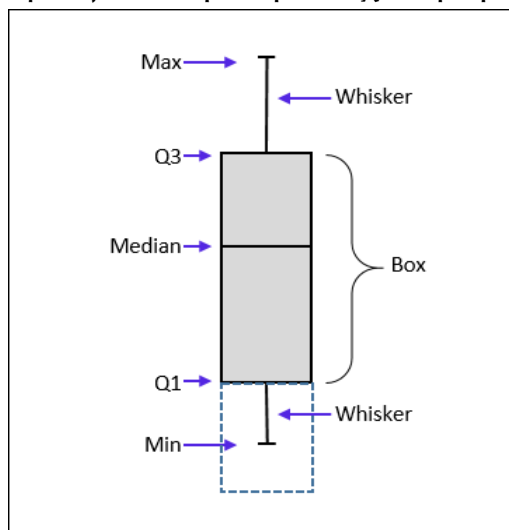
Το περιγραφικό μέτρο στατιστικών δεδομένων που κρίνεται ιδιαίτερα αναγκαίο για την μελέτη είναι η δειγματική διάμεσος (sample median).

Με τον όρο διάμεσο, ορίζουμε την κεντρική τιμή σε μία αλληλουχία μετρήσεων-τιμών αν διατάξουμε τα δεδομένα κατά αύξουσα σειρά.

Το σύνολο όλων των περιγραφικών μέτρων παρουσιάζονται συνοπτικά σε θηκογράμμα (Box-plot) , που αποτελεί γραφική παρουσίαση των μέτρων θέσης μίας μεταβλητής. Όταν δεν υπάρχουν έκτροπες παρατηρήσεις το θηκογράμμα αναπαριστά: τη μέγιστη και ελάχιστη τιμή, τη διάμεσο και το πρώτο και τέταρτο τεταρτημόριο.

Η περιγραφή ενός τυπικού θηκογράμματος , εικόνα 3.3, έχει ως εξής:

- Κατασκευάζεται ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο που το ύψος του συνδέει το πρώτο με το τρίτο τεταρτημόριο.
- Με μία οριζόντια γραμμή μέσα στο παραλληλόγραμμο παριστάνεται η διάμεσος.
- Ενώνουμε με κατακόρυφες γραμμές την πάνω πλευρά του ορθογωνίου με τη μέγιστη τιμή και την κάτω πλευρά του ορθογωνίου με την ελάχιστη τιμή.



Εικόνα 3.3: Απεικόνιση θηκογράμματος (box-plot) και των περιγραφικών στατιστικών δεδομένων (πηγή:biostats.com).

Μέσα στο ορθογώνιο πηγάζουν τα εξής δεδομένα:

- Όταν η διάμεσος βρίσκεται πιο κοντά στην κάτω πλευρά (πρώτο τεταρτημόριο), έχουμε ένδειξη για θετική ασυμμετρία.

- Ενώ όταν βρίσκεται πιο κοντά στην πάνω πλευρά (τρίτο τεταρτημόριο), έχουμε ένδειξη για αρνητική ασυμμετρία.
- Για συμμετρικά δεδομένα, η διάμεσος ισαπέχει από τα δύο τεταρτημόρια.

Στην περίπτωση που υπάρχουν ακραίες παρατηρήσεις, τότε οι κατακόρυφες γραμμές πάνω και κάτω από το ορθογώνιο δε φτάνουν μέχρι τη μέγιστη και ελάχιστη τιμή.

3.3: Αξιοποίηση δεδομένων

Από προηγούμενες έρευνες στην περιοχή της Αθήνας και του Βόλου, συλλέχθηκαν δεδομένα τα οποία αξιοποιήθηκαν προκειμένου να δημιουργηθεί μία εποπτική θεώρηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα δείγματα οικιακής σκόνης. Στην προσπάθεια αυτή, κρίθηκε αναγκαίο να δημιουργηθούν εκ νέου πίνακες που θα αναπαριστούν:

(α) Το ποσοστό των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων στα δείγματα οικιακής σκόνης, το οποίο υπολογίζεται από τον τύπο:

ποσοστό βιοπροσβάσιμο (%) = (βιοπροσβάσιμη συγκέντρωση ιχνοστοιχείου στο δείγμα)/(ολική συγκέντρωση ιχνοστοιχείου στο δείγμα)*100%

(β) Το ποσοστό των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων που προέρχονται από το έδαφος, το οποίο υπολογίζεται από τον τύπο:

ποσοστό βιοπροσβάσιμο (%) = (βιοπροσβάσιμη συγκέντρωση ιχνοστοιχείου στο έδαφος)/(ολική συγκέντρωση ιχνοστοιχείου στο έδαφος)*100%

(γ) Τον συντελεστή εμπλουτισμού των δειγμάτων των οικιακών σκονών.

Στην ουσία, ο συντελεστής εμπλουτισμού (Enrichment factor), συγκρίνει το περιεχόμενο ενός εδάφους σε ένα ιχνοστοιχείο σε σχέση με ένα λιθογενές στοιχείο (π.χ. Fe, Al, Ti) το οποίο δεν έχει ανθρωπογενή πηγή.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήσαμε ως στοιχείο αναφοράς το σίδηρο Fe. Ο λόγος αυτός κανονικοποιείται ως προς τον αντίστοιχο λόγο στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό, ή ακόμα καλύτερα, ως προς το γεωχημικό υπόβαθρο της υπό μελέτη περιοχής. Ο συντελεστής εμπλουτισμού υπολογίζεται από τον τύπο:

$$EF = \frac{[C_n(\text{sample})_{\text{σε οικιακή σκόνη}} / C_{Fe}(\text{sample})_{\text{σε οικιακή σκόνη}}]}{[C_n(\text{median})_{\text{έδαφος}} / C_{Fe}(\text{median})_{\text{έδαφος}}]}, (1)$$

- ✓ Για το έδαφος χρησιμοποιούμε ως υπόβαθρο, το έδαφος της κάθε περιοχής μελέτης, δηλαδή της Αθήνας και του Βόλου.
- ✓ Το n στην σχέση (1) αντιπροσωπεύει το εκάστοτε ιχνοστοιχείο μελέτης σε κάθε περίπτωση.

Τα διαθέσιμα δεδομένα των διάμεσων τιμών των ιχνοστοιχείων στο έδαφος από προηγούμενες έρευνες σε Αθήνα και Βόλο παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 3.1:

Πίνακας 3.1: Διάμεσες τιμές συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα εδαφικά δείγματα, (Argyrazi & Kelepertzis, 2014), (Kelepertzis et al., 2020).

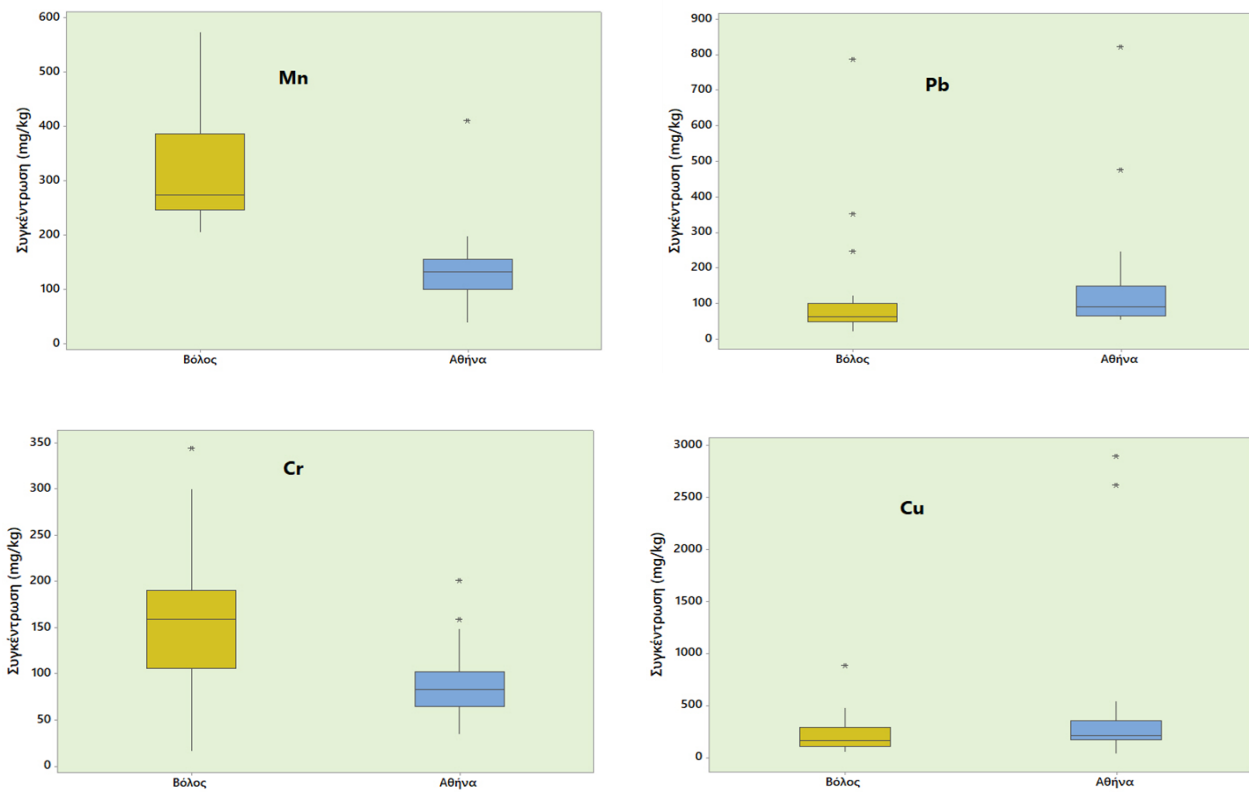
Ιχνοστοιχείο	Αθήνα (mg/kg)	Βόλος (mg/kg)
Cr	141	203
Cu	39	46
Pb	45	46,7
Fe	2,4*	3,28*
Mn	554	843
Ni	102	85,7
Zn	98	176

Σημείωση: Με (*) συμβολίζεται η συγκέντρωση σε ποσοστό επί τοις εκατό.

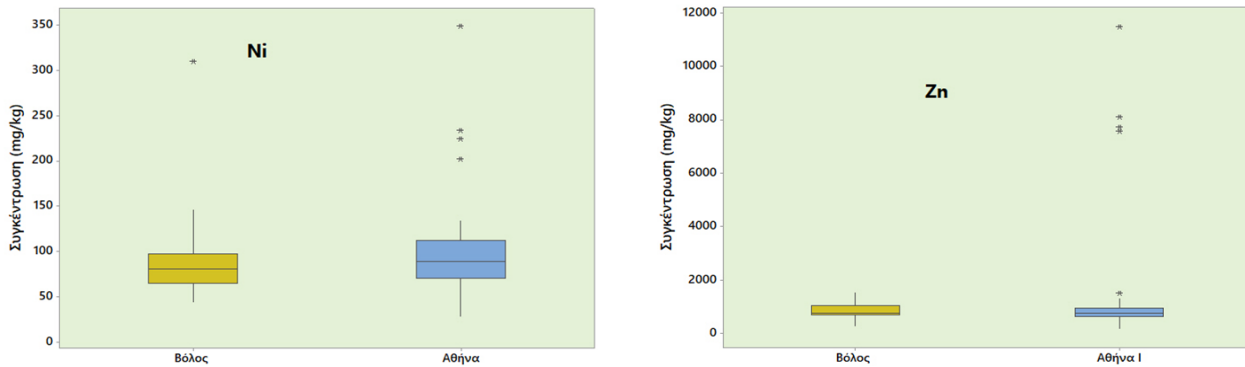
Κεφάλαιο 4^ο: Αποτελέσματα-Συζήτηση

4.1: Σύγκριση των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων

Με τη βοήθεια του προγράμματος minitab 17 , δημιουργήσαμε τα ακόλουθα θηκογράμματα, εικόνα 4.1, που παρουσιάζουν τις ολικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων μελέτης στα δείγματα οικιακής σκόνης.



Συγκριτική μελέτη των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων (Pb, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni) σε δείγματα οικιακών σκονών από τις πόλεις Αθήνα και Βόλο



Εικόνα 4.1: Θηκογράμματα παρουσίασης ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων: Μαγγάνιο (Mn) , Μόλυβδος (Pb) , Νικέλιο (Ni) , Χαλκός (Cu) , Χρώμιο (Cr) , Ψευδάργυρος (Zn) σε Αθήνα και Βόλο.

Παρατηρήσεις:

Στα παραπάνω θηκογράμματα παρουσιάζεται η συγκριτική μελέτη των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στις πόλεις της Αθήνας και του Βόλου. Παρατηρούμε ότι υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις όσον αφορά τις δύο αυτές πόλεις και πιο συγκεκριμένα:

Οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου (Mn) είναι υψηλότερες στην περιοχή του Βόλου σε σχέση με της Αθήνας καθώς η διάμεσος εντοπίζεται στην τιμή $275 \text{ mg/kg} > 132 \text{ mg/kg}$, που αντιστοιχεί στην τιμή διαμέσου της Αθήνας. Ακόμα, μεγάλη διαφορά μεταξύ των ολικών συγκεντρώσεων διακρίνουμε στην περίπτωση του χρωμίου (Cr), όπου η διάμεση τιμή στον Βόλο είναι σχεδόν διπλάσια της αντίστοιχης στην Αθήνα, ($162 \text{ mg/kg} > 83 \text{ mg/kg}$).

Σημείωση: Στην περίπτωση του Βόλου αξίζει να σημειωθεί ότι εξαιρέθηκε ένα δείγμα (δείγμα 3), για το ιχνοστοιχείο Cr από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, καθώς παρουσίαζε μεγάλη απόκλιση στην ολική του συγκέντρωση από τα υπόλοιπα δείγματα, κάτι που θα είχε εμφανή συνέπεια στην συνολική εικόνα.

Η Αθήνα απεναντίας, φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερες ολικές συγκεντρώσεις στις συγκεντρώσεις του μόλυβδου (Pb) σε σχέση με τον Βόλο, με διαφορά στις διάμεσες τιμές $92 \text{ mg/kg} > 63 \text{ mg/kg}$ αντίστοιχα, αλλά και στο χαλκό (Cu) με διάμεση τιμή $217 \text{ mg/kg} > 167 \text{ mg/kg}$. Στην περίπτωση του χαλκού βλέπουμε ότι στην περιοχή της Αθήνας υπάρχουν δύο δείγματα με τιμές (2902 mg/kg και 2619 mg/kg) που αποκλίνουν σημαντικά από τις ολικές συγκεντρώσεις του ιχνοστοιχείου, αλλά και στο Βόλο υπάρχει επίσης μία αποκλίνουσα τιμή 885 mg/kg .

Οι διάμεσες τιμές των ολικών συγκεντρώσεων σε νικέλιο (Ni) και ψευδάργυρο (Zn) σε Αθήνα και Βόλο κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι διάμεσες τιμές των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε Αθήνα και Βόλο:

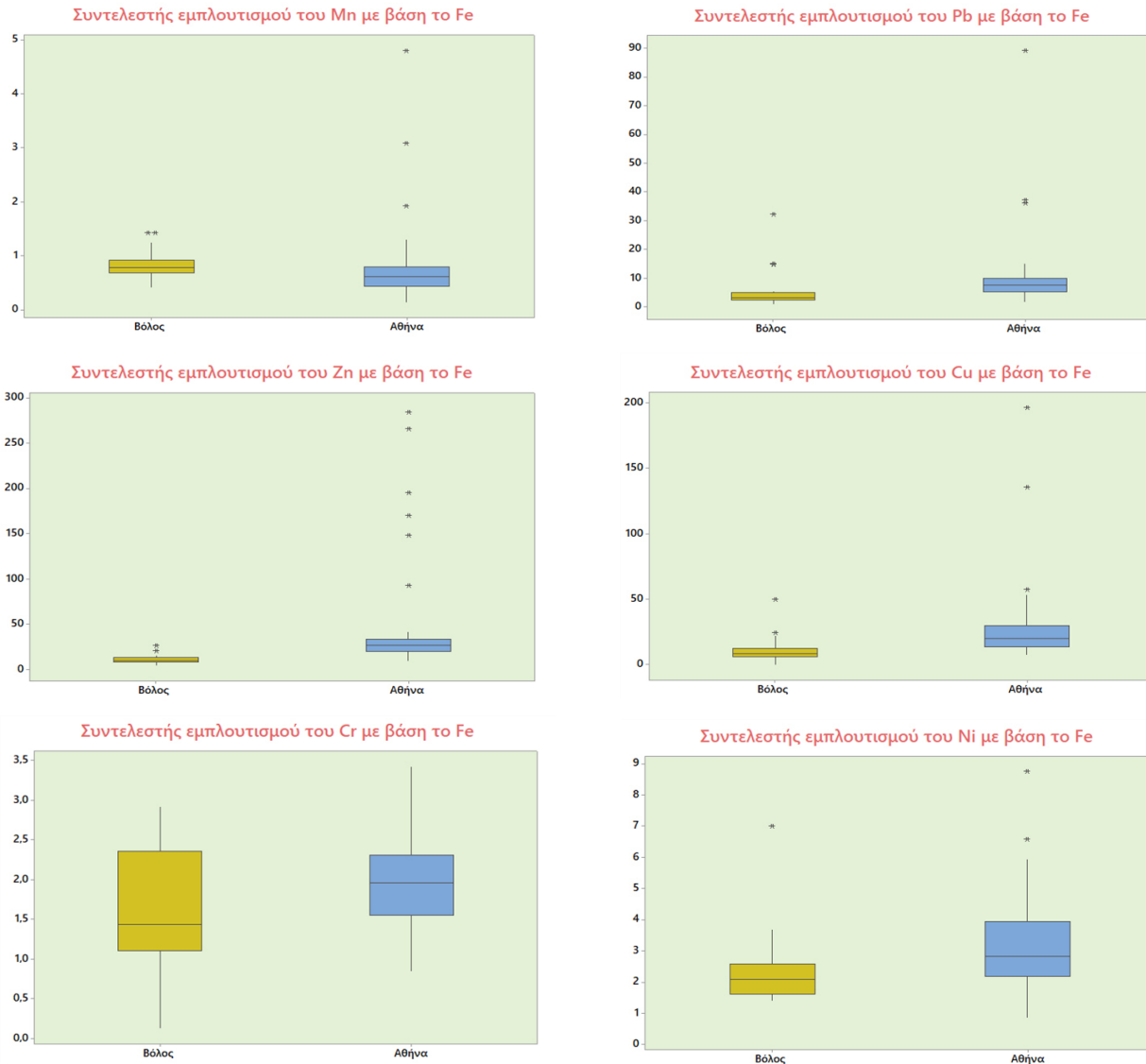
Πίνακας 4.1: Διάμεσες τιμές των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε Αθήνα και Βόλο.

Element	Athens median (mg/kg)	Volos median (mg/kg)
Mn	132	275
Pb	92	63
Ni	89	81
Cu	217	167
Cr	83	162
Zn	786	786

4.2: Σύγκριση των συντελεστών εμπλουτισμού σε Αθήνα και Βόλο

Με τη βοήθεια του προγράμματος minitab 17 , δημιουργήσαμε τα ακόλουθα θηκογράμματα, εικόνα 4.2, που παρουσιάζουν τον συντελεστή εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων στα δείγματα οικιακής σκόνης με βάση το λιθογενές στοιχείο Fe.

Συγκριτική μελέτη των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων (Pb, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni) σε δείγματα οικιακών σκονών από τις πόλεις Αθήνα και Βόλο



Εικόνα 4.2: Θηκογράμματα παρουσίασης του συντελεστή εμπλουτισμού με βάση το σίδηρο (Fe) των ιχνοστοιχείων: Μαγγάνιο (Mn) , Μόλυβδος (Pb) , Νικέλιο (Ni) , Χαλκός (Cu) , Χρώμιο (Cr) , Ψευδάργυρος (Zn) σε Αθήνα και Βόλο.

Παρατηρήσεις:

Στα παραπάνω θηκογράμματα εντοπίζουμε ορισμένες διαφοροποιήσεις σε σχέση με τους συντελεστές εμπλουτισμού όπως προέκυψαν για τις δύο πόλεις και πιο συγκεκριμένα:

Στην Αθήνα βλέπουμε ότι τα δείγματα σκόνης είναι περισσότερο εμπλουτισμένα στα στοιχεία Pb, Cu , Zn σε σχέση με το Βόλο και συγκεκριμένα συγκρίνοντας τις τιμές έπεται ότι $EF_{Zn} > EF_{Cu} > EF_{Pb}$.

Για τα χημικά στοιχεία Mn, Ni και Cr η απόκλιση μεταξύ των διάμεσων τιμών των συντελεστών εμπλουτισμού είναι σχετικά μικρή. Παράλληλα, οι τιμές των Mn και Cr είναι μικρές σχετικά με τις τιμές των υπόλοιπων ιχνοστοιχείων (<2), γεγονός που υποδεικνύει ότι η προέλευση τους στα δείγματα οικιακών σκονών αναμένεται να είναι κατεξοχήν φυσική, σε αντίθεση με τα στοιχεία Pb, Cu, Zn που είναι σημαντικά υψηλότερες και ως εκ τούτου η πηγή προέλευσης τους αναμένεται να είναι ανθρωπογενής.

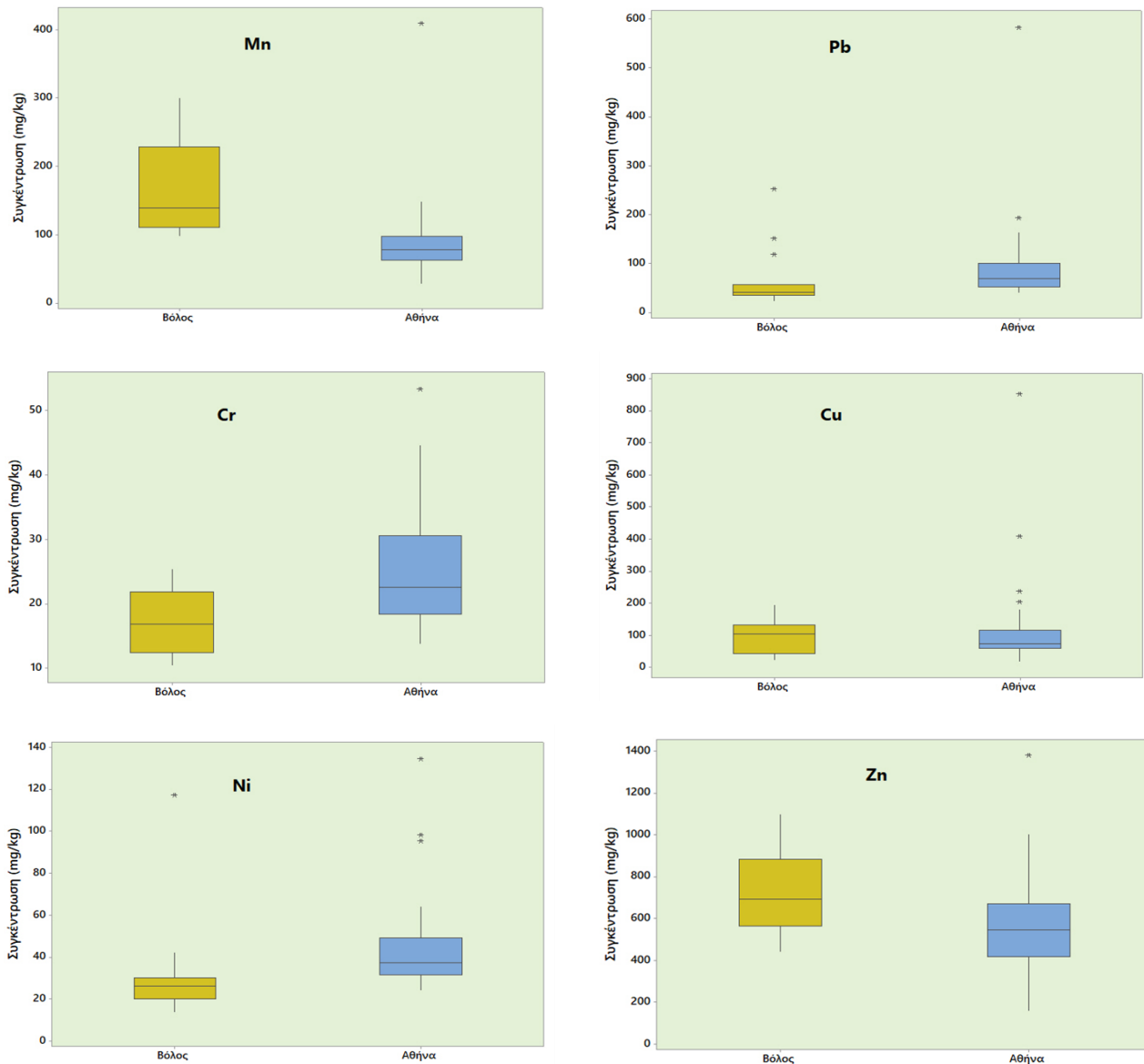
Στον παρακάτω πίνακα 4.2, μπορούμε να παρατηρήσουμε τις διάμεσες τιμές των συντελεστών εμπλουτισμού για το κάθε ιχνοστοιχείο.

Πίνακας 4.2: Διάμεσες τιμές των συντελεστών εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε Αθήνα και Βόλο.

Element	Athens median	Volos median
Mn	0,6	0,8
Pb	7,7	3,3
Ni	2,8	2,1
Cu	20	8,5
Cr	2	1,4
Zn	26	10

4.3: Σύγκριση βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων σε Αθήνα και Βόλο

Με τη βοήθεια του προγράμματος minitab 17 , δημιουργήσαμε τα ακόλουθα θηκογράμματα, εικόνα 4.3, που παρουσιάζουν τις βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων μελέτης στα δείγματα οικιακής σκόνης.



Εικόνα 4.3: Θηκογράμματα συγκριτικής μελέτης της βιοπροσβάσιμης συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων Μαγγάνιο (Mn) , Μόλυβδος (Pb) , Νικέλιο (Ni) , Χαλκός (Cu) , Χρώμιο (Cr) , Ψευδάργυρος (Zn) σε Αθήνα και Βόλο.

Παρατηρήσεις:

Στα παραπάνω θηκογράμματα, παρουσιάζεται η συγκριτική μελέτη των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στις πόλεις της Αθήνας και του Βόλου. Παρατηρούμε ότι υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις όσον αφορά τις δύο αυτές πόλεις και πιο συγκεκριμένα: Στην πόλη του Βόλου εμφανίζονται μεγαλύτερες βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις στα στοιχεία Mn, Cu και Zn σε σχέση με την Αθήνα, καθώς οι διάμεσες τιμές σε αυτές τις περιπτώσεις είναι σημαντικά υψηλότερες. Σε αντιδιαστολή, στην πόλη της Αθήνας, παρατηρούμε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε Ni και Pb. Για το χρώμιο τόσο στην Αθήνα όσο και στον Βόλο οι διάμεσες τιμές είναι παραπλήσιες. Παρόλο που έχουμε μεγαλύτερες ολικές συγκεντρώσεις χρωμίου στον Βόλο, η βιοπροσβάσιμη τελικά συγκέντρωση του είναι ελαφρώς μικρότερη σε σχέση με την Αθήνα. Γενικά παρατηρούμε ότι οι βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις στα στοιχεία Ni και Cr είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων ιχνοστοιχείων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η γεωχημική προέλευση των δύο προαναφερόμενων είναι κατά κύριο τα οφιολιθικά πετρώματα, άρα η πηγή τους είναι φυσική, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να διαλυτοποιηθούν από τα γαστρεντερικά υγρά του ανθρώπινου σώματος.

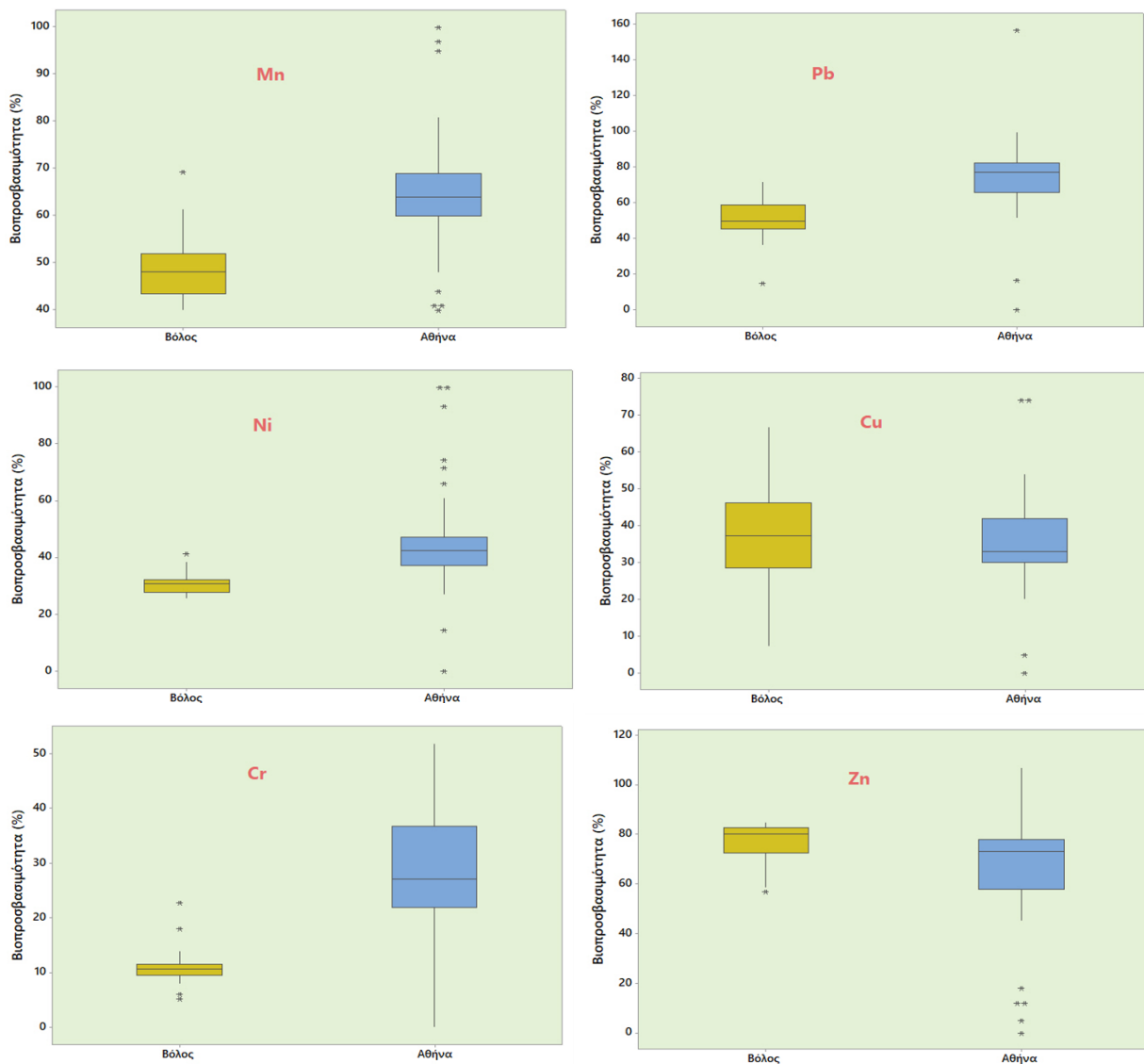
Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι διάμεσες τιμές των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε Αθήνα και Βόλο:

Πίνακας 4.3: Διάμεσες τιμές βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε Αθήνα και Βόλο.

Element	Athens median (mg/kg)	Volos median (mg/kg)
Mn	80	140
Pb	70	42
Ni	38	26
Cu	75	103
Cr	23	17
Zn	549	693

4.4: Σύγκριση της βιοπροσβασιμότητας (%) σε Αθήνα και Βόλο

Με τη βοήθεια του προγράμματος minitab 17 , δημιουργήσαμε τα ακόλουθα θηκογράμματα , εικόνα 4.4, που παρουσιάζουν το ποσοστό των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων μελέτης στα δείγματα οικιακής σκόνης.



Εικόνα 4.4: Θηκογράμματα συγκριτικής μελέτης της βιοπροσβασιμότητας (%) των ιχνοστοιχείων Μαγγάνιο (Mn) , Μόλυβδος (Pb) , Νικέλιο (Ni) , Χαλκός (Cu) , Χρώμιο (Cr) , Ψευδάργυρος (Zn) σε Αθήνα και Βόλο.

Παρατηρήσεις:

Στα παραπάνω θηκογράμματα, παρουσιάζεται η συγκριτική μελέτη της βιοπροσβασιμότητας (%) των ιχνοστοιχείων στα δείγματα οικιακής, στις πόλεις Αθήνα και Βόλο. Συγκρίνοντας τα δεδομένα που προκύπτουν για τις δύο αυτές πόλεις συνειδητοποιούμε ότι υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις και πιο συγκεκριμένα:

Στην περιοχή της Αθήνας εντοπίζουμε μεγαλύτερες διάμεσες τιμές για τα χημικά στοιχεία Mn, Pb, Ni αλλά και Cr. Ο Cu φαίνεται να έχει αρκετά κοντινές τιμές τόσο σε Αθήνα όσο και στο Βόλο. Ο Zn εμφανίζει μεγαλύτερη διάμεση τιμή στην περιοχή του Βόλου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το Mn καθώς ενώ η βιοπροσβάσιμη συγκέντρωση του με σημείο αναφοράς τη διάμεση τιμή 140 mg/kg στο Βόλο είναι υψηλότερη, ωστόσο το εκατοστιαίο ποσοστό βιοπροσβάσιμης είναι χαμηλότερο στην περιοχή του Βόλου. Παράλληλα παρατηρούμε ότι τις μεγαλύτερες πλέον τιμές βιοπροσβασιμότητας (%), τις παρουσιάζει το ιχνοστοιχείο Pb, του οποίου η πηγή προέλευσης είναι κατεξοχήν ανθρωπογενής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διαλυτοποιείται πολύ πιο εύκολα από τα γαστρεντερικά υγρά του ανθρώπινου σώματος, όταν εισέρχεται σε αυτό είτε μέσω της εισπνοής είτε μέσω της κατάποσης, σε αντίθεση με τα ιχνοστοιχεία τα οποία έχουν φυσική κυρίως προέλευση όπως είναι το Ni και το Cr.

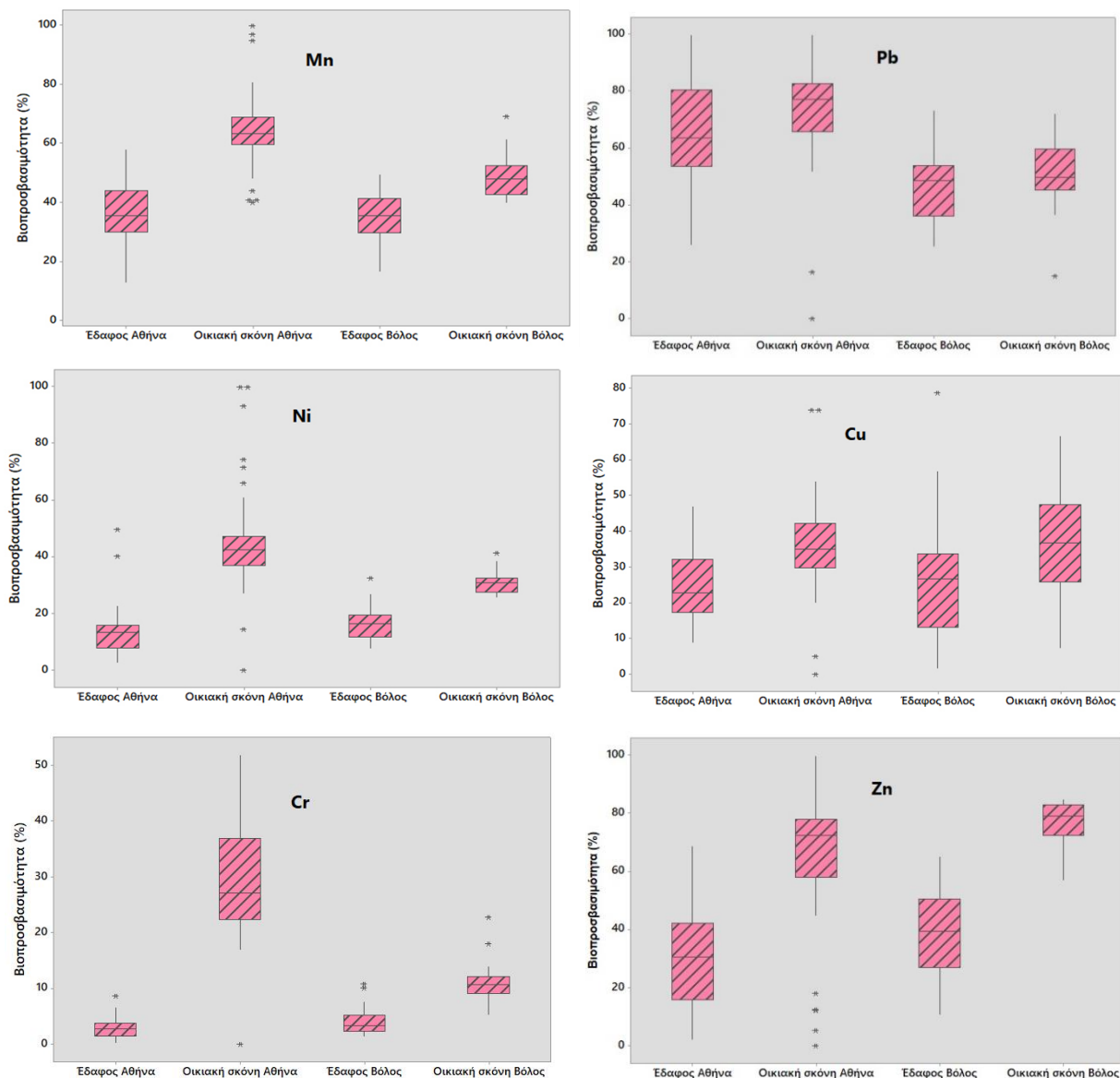
Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι διάμεσες τιμές της βιοπροσβασιμότητας (%) των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε Αθήνα και Βόλο:

Πίνακας 4.4: Διάμεσες τιμές βιοπροσβασιμότητας (%) των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων σε Αθήνα και Βόλο.

Element	Athens median (%)	Volos median (%)
Mn	64	48
Pb	77	50
Ni	43	30
Cu	33	37
Cr	27	10
Zn	73	80

4.5: Σύγκριση της βιοπροσβασιμότητας (%) των ιχνοστοιχείων που προέρχονται από το έδαφος και την οικιακή σκόνη

Με τη βοήθεια του προγράμματος minitab 17 , δημιουργήσαμε τα ακόλουθα θηκογράμματα ,εικόνα 4.5, που παρουσιάζουν την βιοπροσβασιμότητα (%) των ιχνοστοιχείων που προέρχονται από το έδαφος σε σχέση με την βιοπροσβασιμότητα (%) των ιχνοστοιχείων από την οικιακή σκόνη.



Εικόνα 4.5: Θηκογράμματα συγκριτικής μελέτης του βιοπροσβάσιμου ποσοστού των ιχνοστοιχείων σε έδαφος και οικιακή σκόνη των ιχνοστοιχείων Μαγγάνιο (Mn) , Μόλυβδος (Pb) , Νικέλιο (Ni) , Χαλκός (Cu) , Χρώμιο (Cr) , Ψευδάργυρος (Zn) σε Αθήνα και Βόλο.

Παρατηρήσεις:

Στα παραπάνω θηκογράμματα, παρουσιάζεται η συγκριτική μελέτη της βιοπροσβασιμότητας των ιχνοστοιχείων μελέτης τόσο στα δείγματα των οικιακών σκονών, όσο και στα δείγματα του εδαφικού υλικού από την κάθε πόλη. Μελετώντας τα παραπάνω θηκογράμματα, διαπιστώθηκε ότι και στις δύο πόλεις η διάμεση τιμή βιοπροσβασιμότητας (%) σε όλα τα ιχνοστοιχεία μελέτης που προέρχονται από τα δείγματα οικιακών σκονών είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με τις διάμεσες τιμές βιοπροσβασιμότητας (%) στα δείγματα που προέρχονται από το εδαφικό υλικό των δύο πόλεων αντίστοιχα. Στην περιοχή της Αθήνας μάλιστα, οι μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ των διάμεσων τιμών βιοπροσβασιμότητας (%) σε δείγματα οικιακής σκόνης και σε δείγματα εδαφικού υλικού εντοπίζονται στα ιχνοστοιχεία Mn ($64\% > 36\%$), Ni ($42\% > 13\%$), Cr ($27\% > 2,7\%$) και Zn ($73\% > 30\%$) ενώ για τα ιχνοστοιχεία Pb και Cu η διαφορά είναι μικρότερη $77\% > 63\%$ και $33\% > 23\%$ αντίστοιχα, με τη βιοπροσβασιμότητα (%) των ιχνοστοιχείων στα δείγματα των οικιακών σκονών πάλι να υπερισχύει.

Για την περιοχή του Βόλου οι μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ των διάμεσων τιμών βιοπροσβασιμότητας (%) σε δείγματα οικιακής σκόνης και σε δείγματα εδαφικού υλικού εντοπίζονται στα ιχνοστοιχεία Ni ($30\% > 16\%$), Cr ($10\% > 3,2\%$) και Zn ($80\% > 39\%$), ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι για την περίπτωση του Pb η διάμεση τιμή είναι ίδια και ίση με 50% και στις δύο περιπτώσεις.

Στον παρακάτω πίνακα 4.5, παρουσιάζονται οι διάμεσες τιμές της βιοπροσβασιμότητας (%) του κάθε ιχνοστοιχείου τόσο στα εδάφη, όσο και στις οικιακές σκόνες στις πόλεις Αθήνα και Βόλο.

Πίνακας 4.5: Διάμεσες τιμές βιοπροσβασιμότητας (%) συγκεντρώσεων σε Αθήνα και Βόλο στα εδαφικά δείγματα και στα δείγματα οικιακών σκονών.

Διάμεση τιμή βιοπροσβασιμότητας (%)				
Χημικό στοιχείο	Έδαφος Αθήνα	Οικιακή σκόνη Αθήνα	Έδαφος Βόλος	Οικιακή σκόνη Βόλος
Mn	36	64	36	48
Pb	63	77	50	50
Ni	13	42	16	30
Cu	23	33	27	37
Cr	2,7	27	3,2	10
Zn	30	73	39	80

4.6: Συγκριτικές μελέτες με άλλες χώρες

Προκειμένου να σχηματιστεί μία συνολική εικόνα σχετικά με την σύσταση των δειγμάτων οικιακής σκόνης, κρίθηκε αναγκαία η σύγκριση με δείγματα που διεξήχθησαν σε προηγούμενες έρευνες , με κέντρο μελέτης αυτή τη φορά αστικά κέντρα αλλά και επαρχιακές πόλεις των χωρών: Ελλάδα, Καναδά, Ιαπωνία, Τουρκία , Κίνα και Πορτογαλία. Στον παρακάτω πίνακα 4.6, σημειώνονται οι ολικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα δείγματα οικιακών σκονών από διάφορες χώρες.

Πίνακας 4.6: Συγκριτική μελέτη από δείγματα οικιακής σκόνης σε διάφορες χώρες, (πηγή: Rasmussen et al., 2013^a, Yoshinaga et al., 2014^b, Kurt-Karakus, 2012^c, Bi et al., 2015^d, Reis et al., 2016^e).

	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	Mn
Canada ^a	100	725	199	62.3	99	
Japan ^b	49.1	896	266	56.5	66.3	224
Istanbul (Turkey) ^c	28	832	156	263	55	136
Chinese village ^d	42	182	33	25	51	
Estarreja, Portugal ^e	118	1110			72	
Athens, Greece	92	786	217	89	83	132
Volos, Greece	63	786	167	81	162	275

Παρατηρήσεις:

Με βάση τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται μεγάλη διαφορά στις διάμεσες τιμές των χωρών του Καναδά, της Ιαπωνίας, της Τουρκίας και της Κίνας.

Γενικά παρατηρείται ότι:

Στην Αθήνα οι διάμεσες τιμές στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων κατά αύξουσα σειρά έχουν ως εξής: Zn>Cu>Mn>Pb>Ni>Cr, στον Βόλο: Zn>Mn>Cu>Cr>Ni>Pb, στον Καναδά: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni, στην Ιαπωνία: Zn>Mn>Cu>Cr>Ni>Pb, στην Κωνσταντινούπολη (Τουρκία): Zn>Cu>Mn>Cr>Ni>Pb, στην επαρχιακή πόλη της Κίνας: Zn>Cr>Pb>Cu>Ni, ενώ σε πόλη της Πορτογαλίας ισχύει: Zn>Pb>Cr. Σε όλες τις χώρες το μεγαλύτερο μέρος της οικιακής σκόνης απαρτίζεται από το χημικό στοιχείο Zn. Στην Αθήνα, το Βόλο, τον Καναδά, την Ιαπωνία, την Κωνσταντινούπολη αλλά και την Εσταρρέχα, οι τιμές του κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα ~1100-700 mg/kg, ενώ στην Κίνα παρόλο που σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία κατέχει υψηλότερη συγκέντρωση, οι τιμές του είναι αρκετά χαμηλές ~100 mg/kg. Τις χαμηλότερες διάμεσες τιμές όσον αφορά τις συγκεντρώσεις τις έχει το χημικό στοιχείο Ni στην Αθήνα, στον Καναδά και την Κίνα ενώ στο Βόλο, στην Ιαπωνία και την Κωνσταντινούπολη έχουμε το χημικό

στοιχείο Pb να λαμβάνει τις χαμηλότερες διάμεσες τιμές. Πρέπει να σημειωθεί ότι η σύγκριση μπορεί να μην είναι απόλυτα ενδεικτική, διότι η διάμετρος των σωματιδίων του δείγματος και η μέθοδος χώνευσης ήταν διαφορετική από μελέτη σε μελέτη, με επακόλουθο να επηρεάζουν τα αποτελέσματα της κάθε έρευνας.

Κεφάλαιο 5^ο: Συμπεράσματα- Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Στόχος της διπλωματικής εργασίας που εκπονήθηκε ήταν η σύγκριση των ολικών και των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων των δυνητικά τοξικών ιχνοστοιχείων στις πόλεις Αθήνα και Βόλου. Με βάση λοιπόν τα ήδη υπάρχουσα δεδομένα της παρούσας διπλωματικής, αλλά και τη συγκεντρωτική μελέτη των δειγμάτων οικιακής σκόνης που πραγματοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 4, διεξάγονται τα ακόλουθα πορίσματα:

- 1) Ως προς τις ολικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα δείγματα οικιακών σκονών στην Αθήνα, οι συγκεντρώσεις στα στοιχεία Pb και Cu είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τον Βόλο, ενώ στην περίπτωση του Βόλου έχουμε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα στοιχεία Mn και Cr. Όσον αφορά τα στοιχεία Zn και Ni, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα.
 - 2) Με κριτήριο το συντελεστή εμπλουτισμού με βάση το χημικό στοιχείο του σιδήρου (Fe), τα δείγματα οικιακής σκόνης για την περιοχή της Αθήνας είναι περισσότερο εμπλουτισμένα σε Pb, Cu και Zn, ενώ στην περιοχή του Βόλου είναι περισσότερο εμπλουτισμένα σε Mn. Για τα χημικά στοιχεία Cr και Ni οι συντελεστές εμπλουτισμού είναι σε πολύ κοντινά επίπεδα και για τις δύο πόλεις, και παρουσιάζουν πολύ μικρότερες διάμεσες τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία, γεγονός που δείχνει ότι η προέλευσή τους είναι κατεξοχήν φυσική.
 - 3) Το ποσοστό βιοπροσβασιμότητας στα ιχνοστοιχεία Cr, Ni, Pb και Mn είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση της Αθήνας ενώ για τον Βόλο εντοπίζονται μεγαλύτερες διάμεσες τιμές για τα ιχνοστοιχεία Zn και Cu.
 - 4) Τόσο στην περιοχή της Αθήνας όσο και του Βόλου, οι διάμεσες τιμές των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων από τις οικιακές σκόνες σε κάθε περίπτωση, είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με τις βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις των δειγμάτων που προέρχονται από το εδαφικό υλικό. Τις μεγαλύτερες τιμές για τα δείγματα οικιακών σκονών τόσο στον Βόλο όσο και στην Αθήνα, φαίνεται να τις σημειώνουν τα στοιχεία Pb και Zn.
- Μερικά μέτρα που θα μπορούσαμε να λάβουμε υπόψιν για να αντλήσουμε μεγαλύτερο πλήθος γνώσεων σχετικά με την έρευνα μας είναι τα εξής:

- ✓ Η διεξαγωγή περισσότερων ερευνών που αφορούν την οικιακή σκόνη, οι οποίες μάλιστα μπορούν να πραγματοποιηθούν και σε άλλα μεγάλα αστικά κέντρα της χώρας.
- ✓ Η δημιουργία μίας βάσης δεδομένων όπου θα περιέχει συνδυαστικά πληροφορίες σχετικά με τις κλιματικές αλλά και τις γεωλογικές παραμέτρους που χαρακτηρίζουν μία περιοχή και θα διευκολύνουν την πορεία της έρευνας προς τα πορίσματα.
- ✓ Η δημιουργία γεωχημικών χαρτών όπου θα απεικονίζονται οι περιβαλλοντολογικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις στην περιοχή ενδιαφέροντος.
- ✓ Η παροχή μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων από οικιακές σκόνες τόσο στην περιοχή του λεκανοπεδίου Αθηνών που επιβαρύνεται από το φαινόμενο της θερμοκρασιακής αναστροφής, όσο και από την ευρύτερη περιοχή στο Βελεστίνο.
- ✓ Να γίνει επανέλεγχος των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων στην περιοχή του Βόλου και της Αθήνας προκειμένου να εντοπιστούν τυχόν μεταβολές των συγκεντρώσεων στα δυνητικά τοξικά στοιχεία και σε ποιο βαθμό.
- ✓ Γενικότερα, επανέλεγχος τόσο των περιοχών του Βόλου (Βελεστίνο, αστικά κέντρο Βόλου κτλ.) αλλά και της Αθήνας, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, πχ. ανά δύο ή τρία χρόνια, προκειμένου να εντοπιστούν τυχόν μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων.
- ✓ Η διεύρυνση του φάσματος των παραμέτρων που απαρτίζουν τις μετρήσεις όπως δείγματα από οικίες με κατοικίδια.
- ✓ Η αλλαγή στην χρονική περίοδο συλλογής των δειγμάτων προκειμένου να εξακριβωθεί σε ποιο βαθμό επηρεάζει την συνολική έρευνα.

Βιβλιογραφία

- Alloway, B., J., 2013. Heavy Metals in soils, Environmental pollution 22, Third edition, Soil Research Centre Department of Geography and Environmental Science School of Human and Environmental Sciences University of Reading Whiteknights, Reading, UK.
- Alloway, B.J., 2008. Micronutrients in crop production: An introduction, Chapter 1. In B. J. Alloway (Ed.), Micronutrient deficiencies in global crop production (pp. 1–40). Dordrecht: Springer.
- Al-Momani, I. F., 2007. Trace elements in street and household dusts in Amman, Jordan. Soil and Sediment Contamination, 16, 485–496.
- Anderson, R., A., 1989. Essentiality of Cr in humans. Science of the Total Environment, 86, 75–81.
- Antoniadis, V., Golia, E.E., Liu, Y.-T., Wang, S.-L., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2019. Soil and maize contamination by trace elements and associated health risk assessment in the industrial area of Volos, Greece. Environ. Int. 124, 79–88.
- Araki, A.Y., Ait, Bamai, R., Ketema, M., Kishi R., 2018. House Dust and Its Adverse Health Effects, Hokkaido University Center for Environmental and Health Sciences, 73, 130–137.
- Argyraki, A., Kelepertzis, E., 2014. Urban soil geochemistry in Athens, Greece: the importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. Sci. Total Environ. 482–483, 366–377.
- Barbieri, M., 2016. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination, Journal of Geology & Geophysics.
- Bi, X., Liu, J., Han, Z., Yang, W., 2015. Lead in Chinese village house dust: Geographical variation and influencing factors. Environmental Pollution 207, 183–189.
- biostat.com
- Britannica.com

- Butte, W., Heinzow, B., 2002. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Reviews in Environmental Contamination and Toxicology*, 175, 1–46.
- Costa, M., 1997. Toxicity and carcinogenicity of Cr (VI) in animal models and humans. *Critical Reviews in Toxicology*, 27(5), 431–442.
- elements.com
- Emsley, J., 2001. Chromium. *Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements*. Oxford: Oxford University Press.
- Freedman, B., Hutchinson, T., 1981. Sources of Metal and Elemental Contamination of Terrestrial Environments Vol.2, pp.35-94.
- Gebrekidan, A., Weldegebriel, Y., Hadera, A., Bart Van der Bruggen, 2013. Toxicological assessment of heavy metals accumulated in vegetables and fruits grown in Ginfelriver near Sheba Tannery, Tigray, Northern Ethiopia. Vol. 95, pp.171-178.
- geokosmos.blogspot.com
- Goldschmidt, V., M., 1958. *Geochemistry*. London, Oxford University Press.
- Gonelli, C., Renella, G., 2013, Chapter 11: Chromium and Nickel, In B.J., Alloway (Ed): *Heavy Metals in soils, Trace Metals and Metalloids in soils and their bioavailability*, third edition, Springer, Environmental pollution 22.
- He, L. Z., Shentu, J., Yang, X. E., 2010, Manganese and selenium. In P.S. Hooda (Ed): *Trace elements in soils*, School of Geography, Geology and the Environment, Kingston University London, WILEY, UK.
- Health effects of dust, website: Department of health WA
- Hooda, P.S., Henry, C.J.K., Seyoum, T.A., Armstrong, D.M., Fowler, M.B., 2002. The potential impact of geophagia on bioavailability of iron, zinc and calcium in human nutrition; *Environ. Geochem. Health*, 24, 305–319.
- HOODA, S., Peter, 2010. *Trace elements in soils*, Wiley.
- Iyaka, Y., 2011. Nickel in soils: A review of its distribution and impacts. *Scientific Research and Essays* 6 (33): 6774-6777.

- James, B.R., 1996. The challenge of remediating chromium-contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, 30, 248–251.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 505P.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 505P.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A., 2007. *Trace Elements from soil to Human*. Springer, Berlin 550p.
- Kabata-Pendias, A., 2001, (Ed.), *Trace Elements in Soils and Plants*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kabata-Pendias, H., A., Mukherjee, A., B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*, Springer, Berlin, Germany.
- Kelepertzis, E., Chrastný, V., Botsou, F., Sigala, E., Kypritidou, Z., Komárek, M., , Skordas, K., Argyraki, A., 2021. Tracing the sources of bioaccessible metal(loid)s in urban environments: A multidisciplinary approach, *Science of the Total Environment* ,771 ,144827
- Kelepertzis, E., Argyraki, A., , Botsou, F., Aidona, E., Szab, A., Szabo, C., 2019. Tracking the occurrence of anthropogenic magnetic particles and potentially toxic elements (PTEs) in house dust using magnetic and geochemical analyses ,*Environmental Pollution* 245 , 909-920
- Kelepertzis, E., Chrastný, V., Botsou F., Sigala E., Kypritidou, Z., Komárek, M., , Skordas, K., Argyraki, A., 2021. Tracing the sources of bioaccessible metal(loid)s in urban environments: A multidisciplinary approach ,*Science of the Total environment* ,144827.
- Kelepertzis, E., Komarek, M., Argyraki, A., Sillerova, H., 2016. Metal(loid) distribution and Pb isotopic signatures in the urban environment of Athens, Greece, *Environmental Pollution*, 213, 420-431.
- Kurt-Karakus, P.B., 2012. Determination of heavy metals in indoor dust from Istanbul, Turkey: Estimation of the health risk. *Environment International* 50, 47-55.

- Lekkas, S., Lozios, S., 2000, Tectonic structure of Hymittos, Ann. Geol. Pays Hellen., 38 47-62.
- Mariolakos, I. & Papanikolaou, D., 1981, The Neogene Basins of the Aegean Arc from the Paleographic and the Geodynamic point of view, Intern. Symp. (HEAT) Hell. Arc and Trench 1981, Proceedings I, 383-399.
- McLaughlin, M.J., Stacey, S.P., Hettiarachchi M. G., 2010, Chapter 7: Fertilizer-Borne Trace Element Contaminants in Soils, In P.S. Hooda (Ed): Trace elements in soils, School of Geography, Geology and the Environment, Kingston University London, WILEY, UK.
- Mertens, J., Smolders, E., Division Soil and Water Management, Katholieke Universiteit Leuven, Kasteelpark Arenberg 20, 3001 Leuven, Belgium.
- Mertens, J., Smolders, E., 2013. Division Soil and Water Management, Katholieke Universiteit Leuven, Kasteelpark Arenberg 20, 3001 Leuven, Belgium.
- Mielke, H. W., & Reagan, P. L. 1998. Soil is an important pathway of human lead exposure. Environmental Health Perspectives, 106(Suppl. 1), 217-229.
- Mitro, S., M., Robin, E., Dodson, Singla, V., Adamkiewicz, G., Elmi, A., F., Tilly, M., Zota, A., Consumer Product Chemicals in Indoor Dust: A Quantitative Metaanalysis of U.S. Studies , Environmental Science and technology.
- Nriagu, J., O., 1983. Occupational exposure to lead in ancient times. Science of the Total Environment, 31, 105-116.
- Nriagu, J., O., 1978. The biogeochemistry of lead (pp. 18-88). Amsterdam: Elsevier.
- orykta.gr
- Paloma, I., Beamer, David, W., Layton, 2009. Environmental science & technology, 43 ,21,8199-8205.
- Papaioannou, A.B., Viras, L.G., Nastos, P.T., Paliatsos, A.G., 2010. Temporal evolution of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the city of Volos, Greece. Environ. Monit. Assess. 161, 485-494.

- Pilon-Smits, E.A., H., Quinn, C. F., Tapken, W., Malagoli, M., & Schiavon, M. ,2009. Physiological functions of beneficial elements. *Current Opinion in Plant Biology*, 12, 267–274.
- Rasmussen, P.E., Levesque, C., Chénier, M., Gardner, H.D., Jones-Otazo, H., Petrovic, S., 2013. Canadian house dust study: Population-based concentrations, loads and loading rates of arsenic, cadmium, chromium, copper, nickel, lead, and zinc inside urban homes. *Science of the Total Environment* 443, 520-529.
- Reid, R.M.,1992. Cultural and medical perspective on geophagia. *Med. Anthropol.*, 13, 337–351.
- Reis, P., M., Cave, J., Wragg, Y., Noack, C. Patinha, C., Costa, F., Rocha, 2016. Study on the solid-phase fractionation of potentially toxic elements in house dust within the human health. FRAMEWORK, 18th International Conference on Heavy Metals in the Environment.
- Richard, F.C., and Bourg A.C.M. ,1991. Aqueous geochemistry of chromium. A review”, *Journal of water Resources*, 25, 7, pp 807-816.
- Salunkhe, P. B., Dhakephalkar, P. K., & Paknikar, K. M. ,1998. Bioremediation of hexavalent Cr in soil microcosms. *Biotechnology Letters*, 20, 749–751.
- Scheidegger, A. M., Fendorf, M., & Sparks, D. L. ,1996. Mechanisms of nickel sorption on pyrophyllite: Macroscopic and microscopic approaches. *Soil Science Society of America Journal*, 60, 1763–1772.
- Sock, Y., T., Praveena, S., M., Abidin E., Z., and Cheema M., S., 2016. A review of heavy metals in indoor dust and its human health-risk implications, *Rev Environ Health*, 447–456.
- Solomons, N.W.,1980. Zinc and Copper in Medicine. In: Karcioğlu Z. and Sarper R.M. (eds), Charles C. Thomas, Springfield, Illinois, pp. 224-275.
- Spurgeon., D., J.,2010. Trace Metal Exposure and Effects on Soil-Dwelling Species and Their Communities. 155-174
- statistics.gr
- Tasiou, S., Kaminari, M., 2016. Geochemical Environmental Survey of the Urban-Suburban Area of Volos. Technical Report. Institute of Geology and Mineral Exploration, Greek.

- Toner, B., & Sposito, G. ,2005. Reductive dissolution of biogenic manganese oxides in the presence of a hydrated biofilm. *Geomicrobiology Journal*, 22, 171-180.
- Turner, A., KA-HEI, IP., Bioaccessibility of Metals in Dust from the Indoor Environment: Application of a Physiologically Based Extraction Test, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 7851-7856.
- Turner, A., Simmonds, L., Elemental concentrations and metal bioaccessibility in UK household dust, School of Earth, Ocean and Environmental Sciences, University of Plymouth, Drake Circus, Plymouth PL4 8AA, UK.
- Utermann, J., Duwel, O., & Nagel, I., 2006. Contents of trace elements and organic matter in European soils. In B. M. Gawlik & G. Bidoglio (Eds.), *Background values in European soils and sewage sludges. Results of a JRC-coordinated study on background values (Part II)*, European Commission DG-JRC., EUR 22265 EN. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.
- Vardoulakis, S., Dimitropoulou , C., Thornes, J., Ka-Ma ,Lai, Taylor, J., Myers, I., Heaviside, C., Mavrogianni, A., Shrubsole, C., Chaladi, Z., Davies, M., Wilkinson, P.,2015.Impact of climate change on the domestic indoor environment and associated health risks in the UK, *Environmental international* 85, 299-313.
- volovres.gr
- Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- Wood, J. M., 1974.Biological cycles for toxic elements in the environment, *Science*,183, 1049-1052.
- Yiwen L., Lu Pi., Wenli H., & Mengqin, C., & Yan Luo & Zhi Li & Shijun Su & Zhiwei Gan1 & Sanglan Ding1,Concentrations and health risk assessment of metal(loid)s in indoor dust from two typical cities of China.*Environ Sci Pollut Res* (2016) 23:9082-9092
- Yoshinaga, J., Yamasaki, K., Yonemura, A., Ishibashi, Y., Kaido, T., Mizuno, K., Takagi, M., Tanaka, A., 2014. Lead and other elements in house dust of Japanese residents- Source of lead and health risks due to metal exposure. *Environmental Pollution* 189, 223-228.

- Yoshinaga, J., Yamasaki, K., Yonemura A., Ishibashi Y., Kaido, T., M., Takagi, M., Tanaka, A., 2014. Lead and other elements in house dust of Japanese residences e Source of lead and health risks due to metal exposure, Environmental pollution 189, 223-228.
- Zhang, C., Liu-Jun Chen, Han-Han Li., Jian-Qing Lin, Zhan-Biao Yang, Yuan-Xiang Yang, Xiao-Xun Xu, Jun-Ren Xian, Ji-Rong Shao, Xue-Mei Zhu, 2018. Characteristics and health risk assessment of heavy metals exposure via household dust from urban area in Chengdu, China, Science of the Total Environment, 619-620, 621-629.
- Zhao, H., Xia, B., Fan, C., 2012. "Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China," Science of the Total Environment, vol. 417-418, pp. 45-54.
- Żukowska, J.M., Biziuk., 2008. Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake, J Food Sci, 73, pp. R21-R29
- Ανοικτά Ακαδημαϊκά μαθήματα, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, "Νικέλιο γενικά".
- Ανοικτή Βάση Δεδομένων Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου, τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πληροφορίες για τον νομό Μαγνησίας.
- Αντωνοπούλου, Μ., 2020. Μεταπτυχιακή διατριβή με θέμα: Μελέτη της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα εδαφών αστικών πάρκων της Θήβας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Γαλάνη Απ. Αγγελική, 2020. Παρουσιάσεις του μαθήματος Περιβαλλοντική Χημεία-Περιβαλλοντική Γεωχημεία, "Ανόργανα Μέταλλα στο περιβάλλον", Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Δασενάκης, Εμ., 2015. Παρουσιάσεις του μαθήματος Χημεία Περιβάλλοντος, Σχολή θετικών επιστημών ΕΚΠΑ.
- Ενοποιημένο Μετεωρολογικό αρχείο Αθηνών, Athens Astrophotography and storm chasing team.
- Ζαχαριάδης, Γ., Κεφάλαιο 5: Τα Μεταλλικά Στοιχεία στον Οργανισμό.
- Κατρίτσης, Σ., Δημήτριος-Χρ., 2016. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Κινητικότητα και Βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

- Κελεπερτζής Ε., 2020. Παρουσιάσεις του μαθήματος Γεωλογία περιβάλλοντος, "Περιβαλλοντική ποιότητα εδαφικών συστημάτων", ΕΚΠΑ.
- Κίλιας, Σ., 2020. Σημειώσεις μαθήματος Κοιτασματολογίας, Υποθαλάσσια κοιτάσματα και κόνδυλοι μαγγανίων.
- Κίλιας, Σ., 2020. Παρουσιάσεις μαθήματος Γένεση Κοιτασμάτων
- Κουκουβέλας, Ι., Καθηγητής Σχολής Θετικών Επιστημών Τμήμα Γεωλογίας, Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Πελαγονική Ζώνη, κεφάλαιο 9, 2007-2013.
- Κουρσάρη, Ε., Διπλωματική εργασία με θέμα "Αθήνα και αστική διάχυση: Νέες διαρθρώσεις του περιαστικού χώρου και αναδυόμενες γεωγραφίες της πόλης", Δεκέμβριος 2008.
- Λέκκας, Ε., Γεωλογία και Περιβάλλον, Αθήνα 1998
- Μαριολάκος, Η., Παπανικολάου, Δ., 1973, Παρατηρήσεις επί της τεκτονικής του Δυτικού Πεντελικού-Αττική, Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Έτ., Χ, 2, 134-179.
- Μουσουλιώτης, Α., 2020. Παρουσίαση "Σύσταση και φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους", Τμήμα Γεωργίας-κλάδος χρήσεις γης και ύδατος.
- Παπανικολάου, Δ., Μπάση, Ε.Κ., Κράνης Χ. και Δανάμος Γ. Τομέας Δυναμικής Τεκτονικής & Εφαρμοσμένης Γεωλογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.. 15784 Αθήνα, Παλαιογεωγραφική εξέλιξη του λεκανοπεδίου Αθηνών από το άνω Μειόκαινο έως σήμερα.
- Περιγραφική Στατιστική, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ανοικτά ακαδημαϊκά μαθήματα.
- Τσιπούρα-Βλάχου, Μ., Σημειώσεις του μαθήματος Πετρολογία Ιζηματογενών πετρωμάτων, Αθήνα 2017.
- Φιλλιπίδης, Α., 2006. Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Τμήμα εκδόσεων ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.

Παράρτημα

Για την υλοποίηση της παραπάνω εργασίας αξιοποιήθηκαν τα κάτωθι εργαστηριακά δεδομένα από τα δείγματα των οικιακών σκονών.

Ολικές και βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις για την Αθήνα (mg/kg):

Sample	Mn	Mn SBET	Pb	Pb SBET	Ni	Ni SBET	Cu	Cu SBET	Cr	Cr SBET	Zn	Zn SBET
TZ1	100	63	56	63	112	53	150	63		36	510	393
TZ10	182	115	175	100	103	32	281	73	110	25	917	443
TZ11A	107	87	100	87	82	61	147	80	63	30	429	383
TZ11B	172	113	108	79	80	32	227	90	77	22	774	561
TZ13A	148	92	89	69	107	37	463	141	105	23	1355	1004
TZ13B	41	28	65	50	50	29	168	55	48	17	383	279
TZ14	89	54	64	42	135	41	248	76	78	24	563	420
TZ15	77	50	81	53	62	25	319	75	63	15	711	495
TZ16	198	149	80	76	74	32	448	239	83	27	845	660
TZ17	138	81	100	70	113	33	175	57	70	15	759	464
TZ18	112	66	65	52	118	32	167	56	66	15	591	388
TZ19	140	106	202	105	71	32	382	143	70	14	837	691
TZ20	195	79	477	79	90	64	311	143	60	23	831	483
TZ21	162	67	67	53	83	31	207	66	98	42	364	274
TZ22	133	87	123	94	100	27	204	65	91	21	880	581
TZ23	410	410	62	62	40	44	70	52	51	20	160	160
TZ24	39	37	63	49	34	31	36	19	35	14	1045	575
TZ25	49	30	60	49	49	53	86	27	47	21	343	294
TZ26	180	111	175	152	73	41	355	77	114	31	678	358
TZ27	141	98	79	125	120	51	174	71	86	20	591	467
TZ28	103	71	165	108	225	95	189	72	112	19	8114	999
TZ29	155	107	227	164	113	51	364	133	102	21	7754	965
TZ2A	184	109	88	63	97	40	191	91	94	42	866	696
TZ2B	154	84	114	65	90	36	175	75	112	30	7589	1383
TZ3	114	78	92	79	82	39	262	83	90	33	857	639
TZ30	132	86	55	46	122	49	352	183	79	32	786	673
TZ31	175	72	822	585	110	36	2619	128	149	27	11497	602
TZ32	145	101	86	70	91	38	194	86	107	32	976	544
TZ33	109	61	66	53	234	98	489	206	159	45	809	705
TZ34	109	67	61	40	65	30	2902	853	84	17	928	673
TZ35	167	80	175	112	350	51	434	85	202	39	1032	630
TZ36	136	132	110	108	73	45	551	410	103	53	724	763
TZ37	114	76	95	80	203	134	213	67	87	24	708	544
TZ39	80	49	77	64	68	25	148	56	55	15	645	417
TZ4	96	63	87	68	76	34	117	48	55	15	688	530
TZ40	141	82	150	104	93	39	201	51	101	21	819	554
TZ41	114	69	65	51	71	32	203	77	83	26	634	462
TZ43	64	41	94	49	52	24	217	65	59	22	700	484
TZ5	99	44	249	194	116	48	279	67	76	21	957	716
TZ6	88	64	234		28		309		75		1523	
TZ7	145	97	135	91	96	42	460	114	88	23	1297	580
TZ8	114	71	73	57	83	33	148	55	81	20	632	673
TZ9	115	86	94	58	89	37	321	105	82	17	624	403

Ολικές Συγκεντρώσεις για το Βόλο (mg/kg):

Sample	Mn	Pb	Ni	Zn	Cr	Cu
HD 14	477	50	95	756	110	143
HD 20	384	61	53	931	97	289
HD 25	257	28	88	743	106	257
HD 16	266	98	78	714	130	159
HD 24	207	248	81	1304	94	362
HD 26	234	92	65	714	120	153
HD 22	276	82	110	885	108	287
HD 17	242	75	82	970	130	324
HD 19	454	104	76	1223	168	167
HD 9	409	123	84	1236	181	485
HD 18	387	90	65	567	210	99
HD 11	269	49	65	728	38	74
HD 10	285	788	311	1252	16	
HD 3	573	52	116	571	10958	76
HD 5	273	21	44	270	80	58
H 2	271	52	81	454	176	115
HD 8	247	57	65	793	191	111
HD 7	246	34	99	689	159	99
HD 13	285	352	61	777	180	197
HD 6	205	66	85	847	167	340
HD 1	365	59	147	689	300	206
HD 12	225	38	59	1565	344	119
HD 15	343	102	69	1076	239	885
HD 21	490	60	134	989	266	294

(*Το δείγμα HD3 για το χρώμιο παρουσίαζε μεγάλη διαφορά στην συγκέντρωσή του σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, για αυτό προκειμένου να μην επηρεαστούν τα πορίσματα της εργασίας εξαιρέθηκε από την παραπάνω μελέτη).

**Βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις στα δείγματα οικιακών σκονών του
Βόλου (mg/kg).**

Sample	Mn- SBET	Pb- SBET	Ni- SBET	Cu- SBET	Cr- SBET	Zn- SBET
HD6	99	33	26	128	19	693
HD9	185	56	26	181	26	896
HD10	114	119	117	101	22	1044
HD13	130	254	17	120	11	659
HD14	250	23	30	26	11	442
HD15	238	57	28	132	23	612
HD16	112	48	21	45	14	538
HD17	104	33	26	24	24	793
HD18	229	42	19	35	17	460
HD19	187	38	24	51	18	885
HD20	191	36	14	133	10	640
HD21	301	38	41	197	14	762
HD22	140	42	42	104	12	733
HD24	101	152	21	153	21	1101
HD26	112	48	20	79	14	566