



**ΕΘΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ**

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΒΙΟΠΡΟΣΒΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΔΥΝΗΤΙΚΑ ΤΟΞΙΚΩΝ
ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) ΜΕΣΩ
ΤΗΣ ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗΣ ΟΔΟΥ ΣΤΟ
ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΟ ΚΛΑΣΜΑ <10 μm ΑΠΟ ΕΛΑΦΙΚΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ: ΤΟ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ
ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ**

**ΣΤΑΥΡΟΥΛΑ ΜΕΝΕΓΑΚΗ
ΑΜ: 1114201900064**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:
ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ ΚΕΛΕΠΕΡΤΖΗΣ
ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ
2023**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευστράτιο Κελεπερτζή για την πολύτιμη βοήθεια και την καθοδήγηση που μου προσέφερε, τον χρόνο που διέθεσε, καθώς και για την εκτίμηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Ζαχαρένια Κυπριτίδου, μέλος Ε.ΔΙ.Π του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, για την σημαντική της βοήθεια στην προετοιμασία και ανάλυση των εργαστηριακών δειγμάτων. Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω την κα. Ελίζαμπεθ Σταθοπούλου μέλος Ε.ΔΙ.Π του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, για την εξέταση των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κοντινούς μου ανθρώπους, για την κατανόηση και την υποστήριξη κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αλλά και για το ενδιαφέρον που έδειξαν ως προς το περιεχόμενό της.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το έδαφος των αστικών περιοχών είναι ο κύριος αποδέκτης της μόλυνσης. Είναι γνωστό ότι υπάρχει ισχυρή σχέση ανάμεσα στη βιοπροσβασιμότητα των δυνητικά τοξικών στοιχείων μέσω της αναπνευστικής οδού και την ανθρώπινη υγεία. Σωματίδια με μέγεθος <100 μm μπορούν να εισέλθουν στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα μέσω της αναπνοής, όμως το κρίσιμο κλάσμα μεγέθους είναι το <10 μm , αφού φτάνουν μέχρι την τραχειοβρογχική περιοχή. Στην παρούσα έρευνα εξετάζεται η βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) με μέγεθος κόκκων <10 μm για 10 εδαφικά δείγματα από την Αθήνα, η οποία είναι αστικοποιημένη περιοχή. Για το διαχωρισμό του κλάσματος <10 μm του εδάφους χρησιμοποιήθηκε υγρή κοσκίνιση και ο νόμος του Stokes. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος EPA 3050B για τον προσδιορισμό του ψευδο-ολικού περιεχομένου των μεταλλοειδών ενώ για το βιοπροσβάσιμο κλάσμα μέσω της αναπνευστικής οδού χρησιμοποιήθηκε το Artificial Lysosomal Fluid (ALF). Εφαρμόστηκε η τεχνική της XRD ανάλυσης για να προσδιοριστούν τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά. Επίσης, δύο δείγματα εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για να εξεταστεί η ακρίβεια της μεθόδου διαχωρισμού του κλάσματος <10 μm . Με βάση τα αποτελέσματα υπάρχει συσχέτιση του βιοπροσβάσιμου ποσοστού για κάποια δυνητικά τοξικά στοιχεία μέσω της αναπνευστικής οδού με το pH. Το βιοπροσβάσιμο ποσοστό των δυνητικά τοξικών στοιχείων μέσω της αναπνευστικής οδού στο κλάσμα <10 μm είναι μεγαλύτερο από το βιοπροσβάσιμο ποσοστό μέσω της προφορικής οδού στο κλάσμα <100 μm . Ακόμα, έχουμε μεγαλύτερη ψευδο-ολική συγκέντρωση δυνητικά τοξικών στοιχείων στο κλάσμα <10 μm σε σχέση με το κλάσμα <100 μm . Η αστική γεωχημεία έχει γνωρίσει μεγάλη εξέλιξη παγκοσμίως, αλλά στην Ελλάδα η έρευνα είναι περιορισμένη. Έτσι, αυτή η έρευνα στοχεύει στο να εμπλουτίσει την επιστημονική γνώση σχετικά με τις επιπτώσεις των εισπνεόμενων δυνητικά τοξικών στοιχείων στην υγεία και να βοηθήσει για περεταίρω έρευνα προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα ζωής στις αστικές περιοχές.

Λέξεις κλειδιά: Βιοπροσβασιμότητα, Δυνητικά τοξικά στοιχεία, Έδαφος, 10 μm , Ανθρώπινη υγεία, Αστική περιοχή

ABSTRACT

Soil in urban areas is one of the main sinks of pollutants. It is well known that there is a strong link between potential toxic elements bioaccessibility by inhalation pathway and human health. Particles with size < 100 μm can enter human respiratory system via inhalation; however, the critical size fraction is <10 μm since they approach to the tracheobronchial region. In the current study we examine the bioaccessibility of potentially toxic elements (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) in <10 μm particle size of ten soil samples from Athens which is a highly urbanized area. For the separation of the <10 μm soil fraction we used wet sieving and Stokes' Law. We used the EPA 3050B method to access the pseudototal metal(loid) content while the respiratory bioaccessible fraction was extracted using the Artificial Lysosomal Fluid (ALF). We applied XRD analysis technique to determine the principal mineralogical constituents. Furthermore, two samples were examined under scanning electron microscopy (SEM) to assess the accuracy of the <10 μm fraction separation method. Based on the results, there is correlation between the bioaccessible percentage of some potentially toxic elements through the respiratory pathway and the pH. The respiratory bioaccessible percentage of potentially toxic elements at <10 μm size fraction is higher than the bioaccessible percentage through the oral pathway at <100 μm . Additionally, we observed greater pseudo-total concentrations of potentially toxic elements in the <10 μm fraction compared to the <100 μm fraction. Urban Geochemistry has known great development worldwide but in Greece research is limited. So, this study aims to enrich the scientific knowledge about inhalable PTEs health impact and to help for further research in order to improve the quality of life in urban areas.

Keywords: Bioaccessibility, Potentially toxic elements, Soil, 10 μm , Human health, Urban area

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1.1 Σκοπιμότητα της έρευνας	6
1.2 Αντικείμενο και στόχοι.....	6
1.3 Περιγραφή περιοχής μελέτης.....	7
1.3.1 Φυσικογεωγραφικά χαρακτηριστικά.....	7
1.3.2 Γεωλογία της περιοχής.....	8
1.3.3 Χρήσεις γης.....	11
2.1 Έδαφος.....	13
2.2 Δυνητικά τοξικά στοιχεία	15
2.2.1 Αρσενικό As	16
2.2.2 Κάδμιο Cd.....	17
2.2.3 Χρώμιο Cr.....	19
2.2.4 Χαλκός Cu.....	20
2.2.4 Μαγγάνιο Mn	22
2.2.6 Νικέλιο Ni.....	24
2.2.7 Μόλυβδος Pb.....	26
2.2.8 Ψευδάργυρος Zn	28
2.3 Βιοπροσβασιμότητα	29
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	33
3.1 Δειγματοληψία.....	33
3.2 Διαχωρισμός του κοκκομετρικού κλάσματος <10 μm	34
3.3 Μέθοδος ψευδό-ολικού περιεχομένου EPA 3050B.....	36
3.4 Μέθοδος Artificial Lysosomal Fluid (ALF).....	37
3.5 Ορυκτολογική ανάλυση - Μέθοδος Περιθλασιομετρίας Ακτίνων X (XRD)	39
3.6 Μέθοδος Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	41
3.7 Μέθοδος Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)	43
3.8 Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-MS	44
3.9 Πρόγραμμα στατιστικής επεξεργασίας.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ SEM ΚΑΙ XRD	47
4.1 Αποτελέσματα SEM	47
4.2 Αποτελέσματα XRD	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	52
5.1 Αποτελέσματα ποιοτικού ελέγχου	52
5.1.1 Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς.....	52

5.1.2 Επαναληψιμότητα	54
5.1.3 Όριο ανίχνευσης (limit of detection-LOD).....	55
5.2 Πίνακες αποτελεσμάτων	56
5.3 Ποσοστό Βιοπροσβασιμότητας.....	59
5.4 Προσδιορισμός σχέσης βιοπροσβάσιμου περιεχομένου με ψευδο-ολικό περιεχόμενο και εδαφικές παραμέτρους	60
5.4.1 Συσχέτιση ALF με Pseudo-total (ppm)	60
5.4.1 Συσχέτιση ALF % με Pseudo-total	61
5.4.3 Συσχέτιση ALF με Εδαφικές παραμέτρους (ppm και %)	62
5.5 Συγκρίσεις με προηγούμενη έρευνα	63
5.5.1 Σύγκριση ψευδο-ολικού περιεχομένου στα 100µm και στα 10µm	63
5.5.2 Σύγκριση ποσοστού βιοπροσβασιμότητας μέσω της προφορικής οδού με ποσοστό βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνευστικής οδού.....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ -ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	67
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:	68
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι:.....	72
1. Δειγματοληψία.....	72
2. Μέθοδος Artificial Lysosomal Fluid (ALF)	72
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ:	74
1. Αποτελέσματα SEM	74
2. Αποτελέσματα XRD:	78
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ:.....	80
1. Αποτελέσματα μετρήσεων AAS:	80
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV:.....	81
1. Αποτελέσματα συντελεστή συσχέτισης Pseudo-total – ALF	81
2. Αποτελέσματα συντελεστή συσχέτισης Pseudo-total – ALF %	81
3. Αποτελέσματα συντελεστή συσχέτισης ALF (ppm) – Earth parameter	81
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V:	83
1. Ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις ανά θέση δειγματοληψίας.....	83
2. Βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις μέσω της αναπνευστικής οδού ανά θέση δειγματοληψίας	84

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σκοπιμότητα της έρευνας

Για πρώτη φορά στην ιστορία ζουν περισσότεροι άνθρωποι σε πόλεις παρά σε αγροτικές περιοχές και μικρούς οικισμούς. Τα ποσοστά αστικοποίησης αυξάνονται ταχύτατα παγκοσμίως, το ίδιο συμβαίνει και στην Ελλάδα ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες. Η μεγέθυνση του αστικού πληθυσμού στην Ελλάδα δεν συνδέεται με την ανάπτυξη της βιομηχανικής δραστηριότητας, όπως συνέβη στις αναπτυγμένες βιομηχανικές χώρες, αλλά με αιτίες όπως η εισροή Μικρασιατών προσφύγων, οι μετακινήσεις πληθυσμού εξαιτίας του εμφυλίου πολέμου και η αδυναμία της αγροτικής οικονομίας να συγκρατήσει τον αυξανόμενο τοπικό πληθυσμό της (Μυωφά, 2019). Οι πόλεις αποτελούν κέντρα ανάπτυξης, καινοτομίας και δημιουργικότητας, ενώ ταυτόχρονα βρίσκονται στην πρώτη γραμμή της υποβάθμισης του φυσικού περιβάλλοντος.

Η συγκέντρωση μεγάλου αριθμού πληθυσμού σε συνδυασμό με τις αυξημένες ανθρώπινες δραστηριότητες και ανάγκες (πχ. η κυκλοφορία οχημάτων, η καύση ορυκτών καυσίμων, η βιομηχανική δραστηριότητα κ.α.) αποτελούν σημαντικούς παράγοντες μόλυνσης του εδάφους. Το έδαφος είναι ο τελικός αποδέκτης υλικών και στοιχείων που προέρχονται τόσο από το φυσικό όσο και από το ανθρωπογενές περιβάλλον. Τα συστήματα της βιόσφαιρας και της λιθόσφαιρας είναι αλληλένδετα, συνεπώς επιβλαβείς ουσίες που βρίσκονται στο έδαφος μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής, της κατάποσης και της επαφής. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια τόσο πιο εσωτερικά ταξιδεύουν στον ανθρώπινο οργανισμό (Kastury et al., 2017). Η μόλυνση των εδαφών με δυνητικά τοξικά στοιχεία όπως το Αρσενικό, το Κάδμιο, το Χρώμιο, ο Σίδηρος, ο Μόλυβδος, το Νικέλιο, ο Ψευδάργυρος κ.α. λόγω της ανθρωπογενούς δραστηριότητας είναι ένα ζήτημα το οποίο απασχολεί σε παγκόσμιο επίπεδο, την τελευταία δεκαετία την αστική περιβαλλοντική γεωχημεία, καθώς απειλεί την υγεία και τη ζωή των ανθρώπων. Πάρα τη σοβαρότητα και την επικινδυνότητα του θέματος, στην Ελλάδα έχει πραγματοποιηθεί μόνο μια ερευνά για τη βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων μέσω της αναπνευστικής οδού για το κοκκομετρικό κλάσμα <100 μm στην περιοχή του Βόλου (Kelepertzis et al., 2021).

Η παρούσα έρευνα έχει ως αντικείμενο τον προσδιορισμό της βιοπροσβασιμότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων μέσω της αναπνευστικής οδού, για το κοκκομετρικό κλάσμα <10 μm από εδαφικά δείγματα της αστικής περιοχής της Αθήνας. Επιλέχθηκε το κοκκομετρικό κλάσμα <10 μm , διότι οι κόκκοι με διάμετρο 10-100 μm συνήθως παγιδεύονται στην ανώτερη αναπνευστική οδό και αποβάλλονται, ενώ οι κόκκοι με διάμετρο <10 μm μπορούν να ταξιδέψουν βαθύτερα μέσα στους πνεύμονες. Συνεπώς, είναι σημαντικό να προσδιοριστεί ο σύνθετος μηχανισμός δράσης της κοκκομετρίας στον ανθρώπινο οργανισμό και ο βαθμός επικινδυνότητας του βιοπροσβάσιμου κλάσματος για τον άνθρωπο στο αστικό περιβάλλον προκειμένου μελλοντικά να βελτιώσει την ποιότητα ζωής του, το ευρύτερο περιβάλλον, αλλά και να προστατέψει την υγεία του.

1.2 Αντικείμενο και στόχοι

Η παρούσα έρευνα βασίζεται σε μια προηγούμενη μελέτη στα πλαίσια της οποίας συλλέχθηκαν 45 επιφανειακά εδαφικά δείγματα από την αστική περιοχή της Αθήνας, τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για πέντε χημικές αναλύσεις (Kelepertzis & Argyraki, 2015). Οι αναλύσεις

πραγματοποιήθηκαν στο κοκκομετρικό κλάσμα των 100 μm και ήταν οι εξής: προσδιορισμός ψευδο-ολικού περιεχομένου (pseudototal, aqua regia), φυτοδιαθεσιμότητας (potentially phytoavailable, 0.05M EDTA), κινητικότητας (mobilizable, 0.43M HAc), βιοπροσβασιμότητας (bioaccessible 0.4 M glycine) και του χημικά ενεργού κλάσματος (reactive pools 0.43M HNO₃). Στην παρούσα έρευνα επιλέχθηκαν 10 από αυτά τα δείγματα με σκοπό τον προσδιορισμό της βιοπροσβασιμότητας για το κοκκομετρικό κλάσμα των 10 μm λόγω της κρισιμότητάς του για την ανθρώπινη υγεία.

Οι στόχοι της έρευνας είναι οι εξής:

α) Προσδιορισμός του ποσοστού της βιοπροσβασιμότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων μέσω της αναπνευστικής οδού για το κοκκομετρικό κλάσμα των 10 μm , σε εδαφικά δείγματα αστικής περιοχής.

β) Συσχέτιση των αποτελεσμάτων με το ολικό περιεχόμενο και με διάφορες εδαφικές παραμέτρους (pH, κοκκομετρία κ.α.)

γ) Σύγκριση των αποτελεσμάτων της βιοπροσβασιμότητας των δυνητικά τοξικών στοιχείων μέσω της αναπνευστικής οδού στο κλάσμα <10 μm , με τα αποτελέσματα της βιοπροσβασιμότητας μέσω της προφορικής οδού στο κλάσμα <100 μm της αρχικής έρευνας (Kelepertzis & Argyraki, 2015).

δ) Σύγκριση των αποτελεσμάτων του ψευδο-ολικού περιεχομένου σε δυνητικά τοξικά στοιχεία στο κλάσμα <10 μm και στο <100 μm από την αρχική έρευνα (Kelepertzis & Argyraki, 2015).

Αναλυτικότερα, κατά την εργαστηριακή επεξεργασία θα εξεταστεί η βιοπροσβασιμότητα των εξής στοιχείων: το Αρσενικό (As), το Κάδμιο (Cd), το Χρώμιο (Cr), ο Χαλκός (Cu), ο Μόλυβδος (Pb), το Μαγγάνιο (Mn), το Νικέλιο (Ni), και ο Ψευδάργυρος (Zn) με τη βοήθεια προσομοιωτικού υγρού του αναπνευστικού συστήματος του ανθρώπου (Artificial Lysosomal Fluid ALF). Τα παραπάνω στοιχεία στο εξής θα αναφέρονται ως δυνητικά τοξικά στοιχεία, αφού μπορούν δυνητικά να προκαλέσουν προβλήματα υγείας. Μέσω αυτής της πειραματικής διαδικασίας θα προσδιοριστεί το βιοπροσβάσιμο ποσοστό τους και ο τρόπος με τον οποίο μπορούν να επηρεάσουν την ανθρώπινη υγεία. Τέλος, αυτή η έρευνα αποσκοπεί κυρίως στην ενίσχυση του πληροφοριακού επιστημονικού υλικού σχετικά με τους κινδύνους που διατρέχει η ανθρώπινη υγεία από τα δυνητικά τοξικά στοιχεία τα οποία περιέχονται στα αστικά εδάφη.

1.3 Περιγραφή περιοχής μελέτης

1.3.1 Φυσικογεωγραφικά χαρακτηριστικά

Η Αθήνα είναι από τις αρχαιότερες πόλεις του κόσμου και αποτελεί πρωτεύουσα της σύγχρονης Ελλάδας από το 1834. Βρίσκεται στην Αττική, στην ανατολική Στερεά Ελλάδα και έχει έκταση 39km². Το Λεκανοπέδιο των Αθηνών αποτελεί ένα μεγάλο βύθισμα με έκταση 412km² το οποίο περικλείεται από: το Όρος Αιγάλεω και το Ποικίλο Όρος στα δυτικά, την Πάρνηθα στα βορειοδυτικά, την Πεντέλη στα βορειοανατολικά και τον Ύμηττο στα ανατολικά, ενώ προς τα ΝΔ ανοίγεται στον Σαρωνικό Κόλπο όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1. Στο εσωτερικό του λεκανοπεδίου αναπτύσσεται μια σειρά από λόφους (Λυκαβηττός, Ακρόπολη, Φιλοπάππου κ.α.) (Δ. Παπανικολάου et al., 2018). Η πληθυσμιακή αύξηση της σύγχρονης Αθήνας ξεκίνησε κατά το 1920, με αποτέλεσμα να αποτελεί την μεγαλύτερη και την πιο

πυκνοκατοικημένη πόλη της χώρας επί σειρά ετών. Το λεκανοπέδιο της Αθήνας μαζί με τον Πειραιά σήμερα έχει πληθυσμό περίπου 3.200.000 κατοίκους.



Εικόνα 1.1: Χάρτης περιοχής μελέτης

Η Αθήνα έχει εύκρατο μεσογειακό κλίμα και σύμφωνα με την Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία το Λεκανοπέδιο της Αθήνας είναι η θερμότερη περιοχή της χώρας με μια μέση ετήσια θερμοκρασία στους 19,8°C (<http://climatlas.hnms.gr/sdi/>). Το κυριότερο χαρακτηριστικό του αθηναϊκού κλίματος είναι η εναλλαγή παρατεταμένων ζεστών και ξηρών καλοκαιριών και ήπιων, υγρών χειμώνων. Με μέση ετήσια βροχόπτωση 433,1 χιλιοστών, χαρακτηριστικά χαμηλότερη από ότι σε άλλα μέρη της Ελλάδας, βροχές εμφανίζονται μεταξύ των μηνών Οκτωβρίου και Απριλίου. Τους θερινούς μήνες ο Ιούλιος και ο Αύγουστος αποτελούν τους ξηρότερους μήνες με τη θερμοκρασία να ξεπερνά συχνά και τους 40°C. Όσο για τον χειμώνα, οι χιονοπτώσεις είναι συχνότερες στα βόρεια προάστια της πόλης και οι χαμηλότερες θερμοκρασίες σημειώνονται κυρίως τον Ιανουάριο (<http://www.emy.gr/emv/el/>).

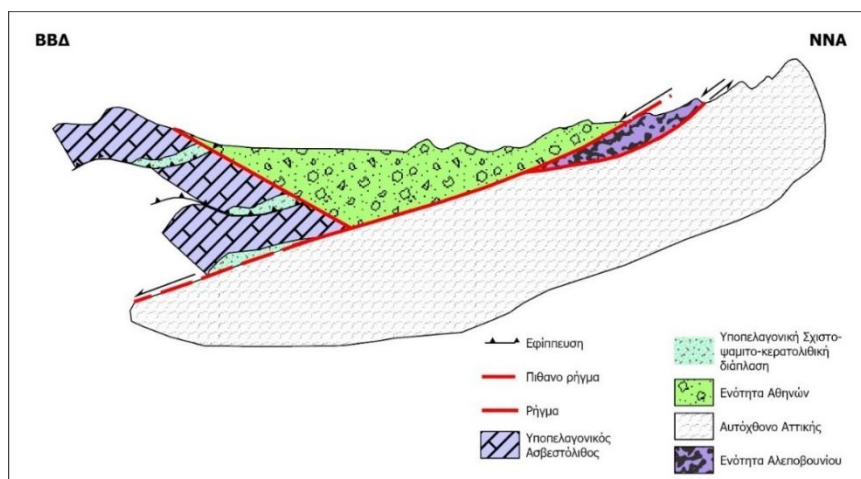
1.3.2 Γεωλογία της περιοχής

Όσον αφορά τη γεωλογική δομή του Λεκανοπεδίου Αθηνών οι σχηματισμοί που λαμβάνουν μέρος χωρίζονται σε αλπικούς και μεταλπικούς, με ηλικίες Ανώτερο Παλαιοζωικό έως σήμερα. Οι αλπικοί σχηματισμοί περιλαμβάνουν τέσσερις ενότητες: την Ενότητα Αττικής (Κατώτερο Υπόβαθρο), την Ενότητα Αλεποβούνι, την Ενότητα Αθήνα και την Υπο-Πελαγονική Ενότητα, οι οποίες εντοπίζονται στους ορεινούς όγκους που περιβάλλουν το λεκανοπέδιο και σε μικρούς λόφους που αναπτύσσονται μέσα σε αυτό. Οι μεταλπικοί σχηματισμοί περιλαμβάνουν,

θαλάσσια και ηπειρωτικά ιζήματα Νεογενούς και αλλούβιες προσχώσεις Τεταρτογενούς, οι οποίοι αποτίθενται ασύμφωνα πάνω από τους αλπικούς σχηματισμούς και εντοπίζονται στο εσωτερικό του λεκανοπεδίου (Δ. Ι. Παπανικολάου et al., 2004).

Οι ορεινοί όγκοι του Υμηττού και της Πεντέλης δομούνται από μεταμορφωμένα πετρώματα της σχετικά αυτόχθονης Ενότητας Αττικής, ενώ οι ορεινοί όγκοι του Αιγάλεω, του Ποικίλου και της Πάρνηθας δομούνται από αμεταμόρφωτους σχηματισμούς της Υπο-Πελαγονικής Ενότητας (Marinos & Petracheck 1956, Παπανικολάου 1986).

Οι μεταμορφωμένοι σχηματισμοί του σχετικά Αυτόχθονου της Αττικής και της ενότητας Αλεποβουνίου εντοπίζονται στο δάπεδο (footwall) ενός μεγάλου ρήγματος εφελκυστικής αποκόλλησης ενώ οι ενότητες Υπο-Πελαγονικής και Αθηνών εντοπίζονται αντίστοιχα στη στέγη (hangingwall) (Δ. Ι. Παπανικολάου et al., 2004), όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση της γεωλογικής δομής του Λεκανοπεδίου Αθηνών. (Τροποποίηση της αρχικής τομής Δ. Ι. Παπανικολάου et al., 2004.)

Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή όλων των αλπικών και μεταλπικών σχηματισμών (Παπανικολάου, Δ. Ι. (2015). *Γεωλογία της Ελλάδας*. Αθήνα: Εκδόσεις Πατάκη) κατά σειρά ηλικίας από τους παλαιότερους προς τους νεότερους και απεικόνισή τους στην περιοχή ενδιαφέροντος στην Εικόνα 1.3:

ΑΛΠΙΚΟΙ:

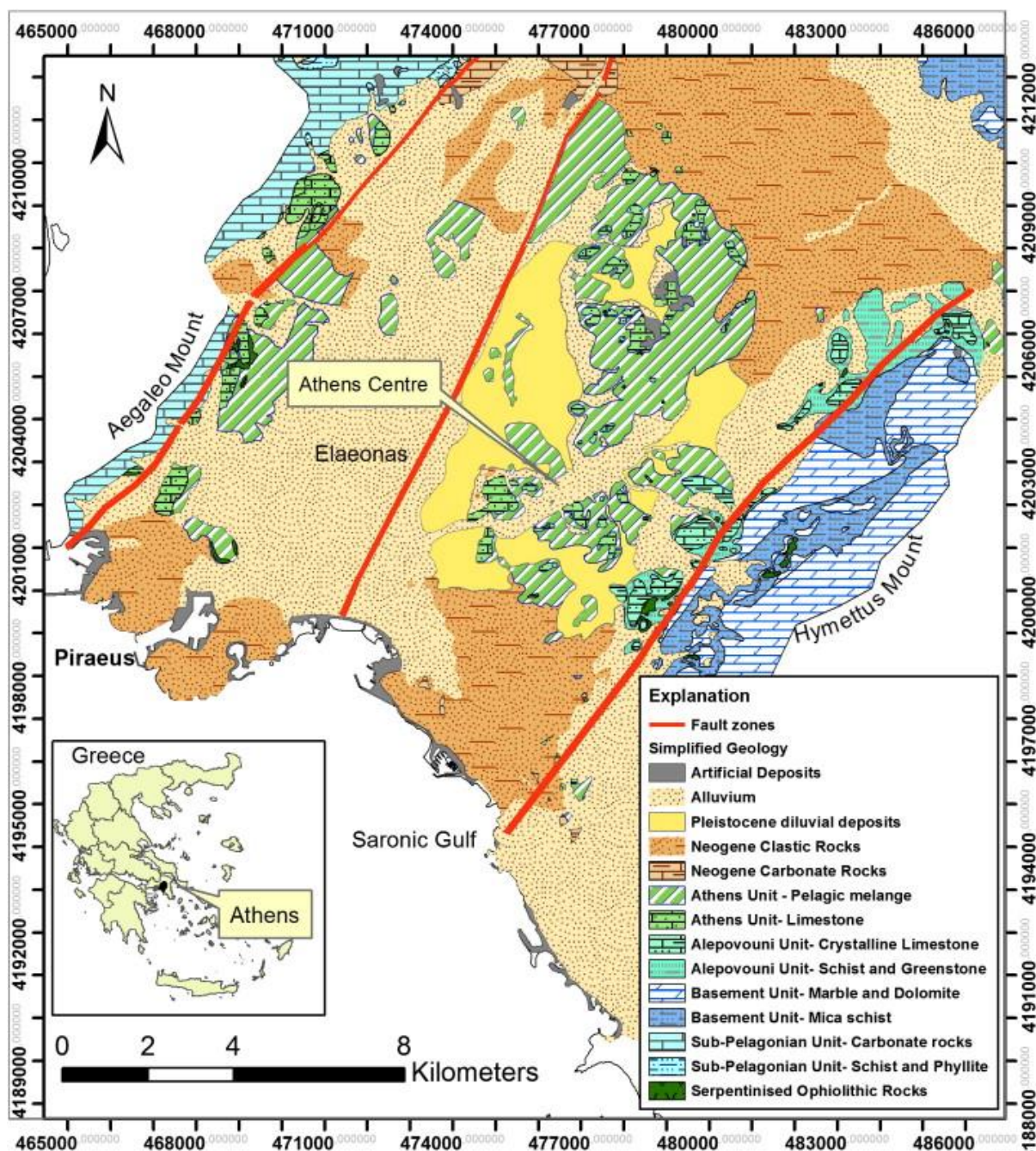
- **Ενότητα Αττικής, Κατώτερο Υπόβαθρο (Αν.Τριαδικό-Κατ.Ιουρασικό?), (Basement Unit):** Είναι μεταμορφωμένη και έντονα παραμορφωμένη. Αποτελείται από μια μεγάλη μάζα μαρμάρων (συχνά δολομιτικά) και από μαρμαρυγιακούς και αμφιβολιτικούς σχιστόλιθους με λεπτούς ορίζοντες ενδιάμεσων μαρμάρων. Μέσα στους σχιστόλιθους υπάρχουν και βασικά - υπερβασικά μεταμορφωμένα πετρώματα.
- **Ενότητα Αλεποβουνίου (Τριαδικό?), (Aleponouni Unit):** Είναι μεταμορφωμένη και διακρίνεται σε δυο κύρια λιθολογικά σύνολα: το ανώτερο σύνολο περιλαμβάνει συμπαγείς κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους, λευκούς έως ερυθρίζαντες, άστρωτους έως παχυστρωματώδεις. Το κατώτερο σύνολο αποτελείται από μεταμορφωμένα έως ημι-μεταμορφωμένα ψαμμιτικά, σχιστομαργαϊκά στρώματα και φυλλίτες, έντονα πτυχωμένους και σχιστοποιημένους. Εντός αυτών παρεμβάλλονται τεφροί-καστανοί πλακώδεις ασβεστόλιθοι και πλακώδεις ερυθροί/κιτρινωποί μικροκοκκώδεις χαλαζίτες. Συχνή

παρουσία μεταμορφωμένων βασικών και υπερβασικών πυριγενών πετρωμάτων (πρασινίτες).

- **Υπο-Πελαγονική Ενότητα (Τριαδικό-Ιουρασικό), (Sub-Pelagonian Unit):** Είναι μη μεταμορφωμένη με νηριτικού τύπου πετρώματα μιας ασβεστολιθικής πλατφόρμας η οποία συμπληρώνεται από τις σχιστο-ψαμμιτο-κερατολιθικές διαπλάσεις.
- **Ενότητα Αθηνών (Αν. Κρητιδικό), (Athens Unit):** Είναι αμεταμόρφωτη και χωρίζεται σε δυο κύρια λιθολογικά σύνολα, το πρώτο περιλαμβάνει λευκούς-γκριζωπούς έως καστανόχρωμους, συμπαγείς, άστρωτους έως παχυστρωματώδεις, νεριτικούς ασβεστόλιθους και κατά θέσεις δολομιτικούς ασβεστόλιθους (Κενομάνιο-Σαντόνιο). Το δεύτερο περιλαμβάνει κλαστικά ιζήματα όπως ψαμμίτες, άργιλοι, γραουβάκες, τοφικά ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα, πηλίτες, αργιλικοί σχίστες και πλακώδεις μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι οι οποίες περιέχουν πυριτικές ενδιαστρώσεις και κονδύλους πυριτόλιθων (Ανω- Κρητιδικό).

ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ:

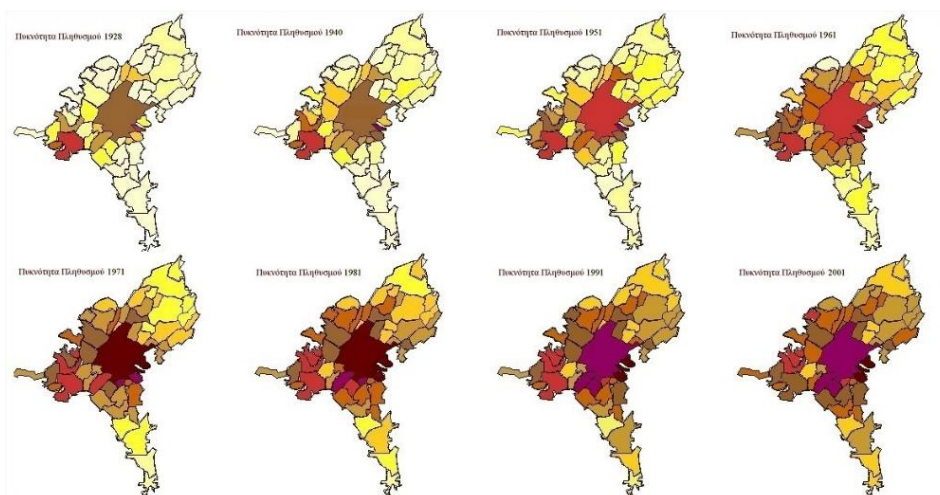
- **Νεογενείς σχηματισμοί (Αν. Μειόκαινο-Πλειόκαινο), (Neogene):** Περιλαμβάνουν μάργες, ψαμμίτες, κροκαλοπαγή, λατυποπαγή ασβεστόλιθους, αργίλους, ιλύες θαλάσσιας, λιμναίας και ηπειρωτικής προέλευσης.
- **Τεταρτογενείς σχηματισμοί (Pleistocene diluvial deposits, Alluvium):** Πρόκειται για πλευρικά κορήματα και ριπίδια που τροφοδοτούνται από τους ορεινούς όγκους που οριοθετούν το λεκανοπέδιο της Αθήνας.



Εικόνα 1.3: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης (Πηγή: Argyraki and Kelepertzis, 2014).

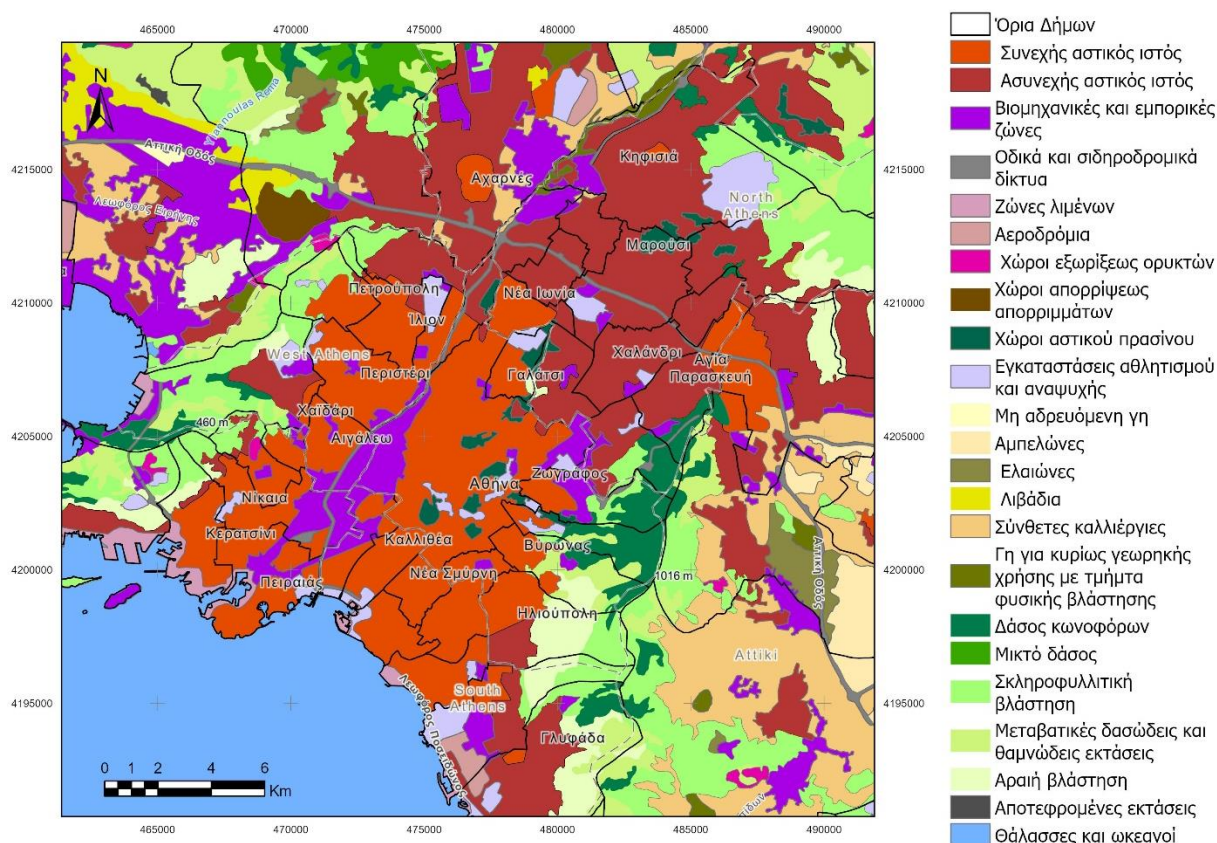
1.3.3 Χρήσεις γης

Η πληθυσμιακή αύξηση της Αθήνας συνδέεται με την μικρασιατική καταστροφή, διότι μετακινήθηκαν μεγάλες μάζες μεταναστών από τη Μικρά Ασία στην Αθήνα το 1920. Μέχρι το 1950 ο πληθυσμός της Αθήνας είχε ξεπεράσει το 1εκ. κατοίκους και συνέχισε με αυξητική πορεία μέχρι και το 2011 (Εικόνα 1.4), ενώ σύμφωνα με τα νεότερα στοιχεία της ΕΛΣΤΑΤ (Ελληνική Στατιστική Αρχή) από την απογραφή του 2021 παρουσιάζει σταθεροποίηση και μείωση.



Εικόνα 1.4: Εξέλιξη της πυκνότητας πληθυσμού της Αττικής 1928–2001 (Πηγή: ΕΛΣΤΑΤ)

Η Αθήνα σήμερα χαρακτηρίζεται ως αστική περιοχή υψηλής κυκλοφορίας. Αποτελείται από εκτεταμένο οικιστικό ιστό ο οποίος περιλαμβάνει πολυκατοικίες και από οδικούς άξονες οι οποίοι συνδέουν την Αθήνα με άλλες μεγάλες αστικές και περιαστικές περιοχές, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.5, με αποτέλεσμα να υπάρχει συχνά κυκλοφοριακή συμφόρηση. Επίσης, περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό αρχαιολογικών και πολιτιστικών χώρων οι οποίοι προσελκύουν τουρίστες. Υπάρχουν φυσικοί χώροι πράσινου, πάρκα αλλά και χώροι ψυχαγωγίας. Τέλος, αποτελεί οικονομικό κέντρο, διότι πολλές εταιρίες και επιχειρήσεις έχουν την έδρα τους στην Αθήνα.



Εικόνα 1.5: Χρήσεις γης ευρύτερης περιοχής της Αθήνας και του Πειραιά (Πηγή: Corine 2018)

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

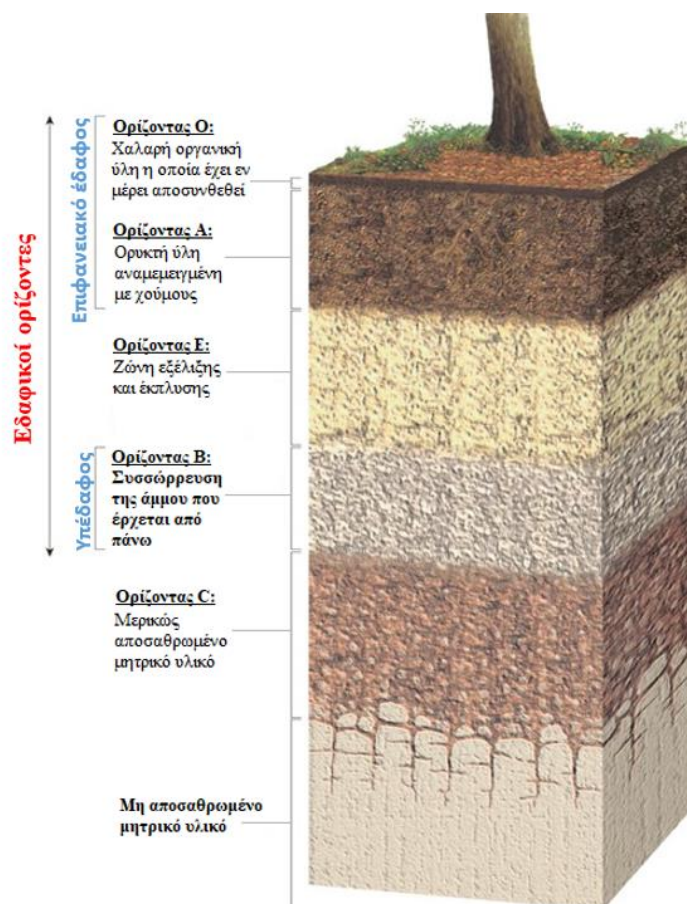
2.1 Έδαφος

Σύμφωνα με τον Dr. David Russell το έδαφος είναι ένας σύνθετος, δυναμικός και ζωντανός οργανισμός, ο οποίος αποτελείται από ορυκτά και οργανικά συστατικά, καθώς και από αέρα και νερό. Σε πολύ γενικές γραμμές, τα ορυκτά συστατικά συνίστανται σε σωματίδια όπως άμμο, ιλύ και άργιλο, τα οποία αποτελούνται από διάφορα χημικά συστατικά, ενώ τα οργανικά συστατικά προέρχονται από ζώντες οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των φυτών, των βακτηρίων, των μυκήτων, της πανίδας και των υπολειμμάτων τους.

Το έδαφος χωρίζεται σε εδαφικούς ορίζοντες, δηλαδή σε χαρακτηριστικά στρώματα του εδάφους τα οποία διαφέρουν σε φυσική και χημική σύσταση, οργανικό υλικό και δομή όπως φαίνονται στην Εικόνα 2.1. Οι εδαφικοί ορίζοντες διαμορφώνονται από τις κλιματικές μεταβολές, τους ζώντες στο έδαφος οργανισμούς και την επιφανειακή διαμόρφωση της χέρσου. Συνήθως δημιουργούνται από την εκλεκτική συγκέντρωση ή απομάκρυνση συγκεκριμένων ιόντων και χημικών ενώσεων. Τέλος, οι εδαφικοί ορίζοντες χωρίζονται σε δύο τύπους, τους οργανικούς και τους ανόργανους.

- Οι οργανικοί ορίζοντες που χαρακτηρίζονται με το γράμμα O, υπέρκεινται των ανόργανων οριζόντων και σχηματίστηκαν από την συγκέντρωση οργανικού υλικού προερχόμενο από τα ζώα και κυρίως από τα φυτά.
- Οι ανόργανοι ορίζοντες υπόκεινται των οργανικών οριζόντων και χαρακτηρίζονται με τα γράμματα A, E, B και C. Το ριζικό σύστημα των φυτών διεισδύει στους ορίζοντες A, E, και B, επηρεάζοντας τις διεργασίες σχηματισμού τους. Ο ανώτερος, A ανόργανος ορίζοντας είναι πλούσιος σε οργανικό υλικό, που οφείλεται στην παρουσία του ριζικού συστήματος των φυτών και στο εκπλυμένο χούμους από τους ανώτερους οργανικούς ορίζοντες. Στον ορίζοντα E συγκεντρώνονται κόκκοι μεγέθους αργίλου και οξείδια του αργιλίου και του σιδήρου απομακρύνονται από αυτόν προς τα βαθύτερα εξαιτίας της έκπλυσής τους από το κατεισδύων νερό. Στον ορίζοντα αυτόν απομένουν καθαροί κόκκοι άμμου και χονδρόκοκκης ιλύος. Ο τελευταίος εδαφικός ορίζοντας είναι ο B στον οποίο κόκκοι αργίλου, οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου καθώς και οργανικό υλικό που εκπλύθηκαν από τους ορίζοντες A και E αποτίθενται σε κρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση. Είναι εξαιρετικά πυκνό και συνεκτικό στρώμα εξαιτίας της πλήρωσης των διάκενων των κόκκων με οξείδια Fe, Mn και άργιλο. Κάτω από τον ορίζοντα B βρίσκεται ο C ο οποίος δεν θεωρείται εδαφικός ορίζοντας. Ουσιαστικά πρόκειται για μια ενδιάμεση στρώση μεταξύ εδάφους και μητρικού πετρώματος, στην οποία λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες της αποσάθρωσης. Κάτω από τον ορίζοντα C βρίσκεται το μητρικό πέτρωμα ή τα ιζήματα πολύ παλαιότερης ηλικίας από τον σχηματισμό του εδάφους.

Ένας βασικός τρόπος ταξινόμησης των εδαφών είναι με βάση την κοκκομετρία, στον παρακάτω πίνακα (Πίνακα 2.1) παρουσιάζεται το υλικό το οποίο αντιστοιχεί σε κάθε κοκκομετρικό κλάσμα με βάση τους Moris-Johnson, 1967.



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

Εικόνα 2.1: Εδαφικοί ορίζοντες και συνοπτική περιγραφή (Τροποποίηση από Pearson Prentice Hall, Inc. 2005)

Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση των εδαφών με βάση την κοκκομετρία (Moris-Johnson, 1967)

Υλικό	Μέγεθος κόκκων σε mm
Αργίλος	<0,004
Ιλύς	0,004-0,062
Πολύ λεπτόκοκκη άμμος	0,062-0,125
Λεπτόκοκκη άμμος	0,125-0,25
Μεσόκοκκη άμμος	0,25-0,5
Χονδρόκοκκη άμμος	0,5-1,0
Πολύ χονδρόκοκκη άμμος	1,0-2,0
Πολύ μικρά χαλίκια	2,0-4,0
Μικρά χαλίκια	4,0-8,0
Χαλίκια μεσαίου μεγέθους	8,0-16,0
Χαλίκια μεγάλου μεγέθους	16,0-32,0
Χαλίκια πολύ μεγάλου μεγέθους	32,0-64,0

Όπως θα αναφερθεί εκτενώς στη συνέχεια, τα δυνητικά τοξικά στοιχεία μπορούν να δεσμευτούν στα αργιλικά ορυκτά, στην άμμο, στα υδροξείδια Fe και Mn, στα οξείδια Fe και Mn και στα χουμικά υλικά. Η διασπορά των δυνητικά τοξικών στοιχείων στους εδαφικούς ορίζοντες μπορεί να μας υποδείξει την πιθανή πηγή προέλευσης τους. Στην περίπτωση που

προέρχονται από ανθρωπογενή πηγή, ειδικά μέσω ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων, τα δυνητικά τοξικά στοιχεία συγκεντρώνονται κυρίως στο επιφανειακό έδαφος. Ωστόσο, αυτή η παρατήρηση δεν ισχύει πάντα, για παράδειγμα στην περίπτωση παλαιότερων ανθρώπινων αποβλήτων θα βρίσκονται σε μεγαλύτερα βάθη. Στην περίπτωση που τα δυνητικά τοξικά στοιχεία έχουν γεωλογική προέλευση η συγκέντρωσή τους θα αυξάνεται με το βάθος. Και σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν εξαιρέσεις, διότι λιθολογικής προέλευσης στοιχεία μπορεί μέσω του ριζικού συστήματος των φυτών να μεταφερθούν σε ανώτερους ορίζοντες.

2.2 Δυνητικά τοξικά στοιχεία

Η τοξικότητα είναι μια μέτρηση της δόσης που χρειάζεται μια συγκεκριμένη ουσία για να βλάψει έναν ζωντανό οργανισμό. Μια ουσία γίνεται τοξική με τη δόση που αρχίζει να βλάπτει έναν οργανισμό. Όλες οι ουσίες έχουν μια ορισμένη τοξικότητα. Επιπλέον, διαφορετικά είδη βιώνουν τις τοξίνες με διαφορετικούς τρόπους (Shreeves, K., Alexander, L., & Lewis, J. (2008). *The Encyclopedia of Recreational Diving (3rd ed.)*. Rancho Santa Margarita: PADI.).

Τα ιχνοστοιχεία είναι μέταλλα (π.χ. ο Σίδηρος, ο Φώσφορος, ο Χαλκός, ο Ψευδάργυρος, ο Μόλυβδος κ.α) που υπάρχουν στους ιστούς των ζωντανών οργανισμών σε μικρές ποσότητες. Διαδραματίζουν σημαντικούς ρόλους σε διάφορες σωματικές λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένου του μεταβολισμού, της ανάπτυξης και του ανοσοποιητικού συστήματος (Bhattacharya et al., 2016).

Όλα τα ιχνοστοιχεία είναι τοξικά εάν καταναλωθούν σε αρκετά υψηλά επίπεδα ή για αρκετά μεγάλα χρονικά διαστήματα. Συνεπώς, τα Δυνητικά Τοξικά Στοιχεία (Potential Toxic Elements - PTEs) είναι χημικά στοιχεία τα οποία έχουν την ικανότητα να βλάψουν ζωντανούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένου και των ανθρώπων, όταν υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις. Σημαντικά δυνητικά τοξικά στοιχεία είναι ο Μόλυβδος, ο Υδράργυρος, το Κάδμιο, το Αρσενικό, το Χρώμιο, το Νικέλιο, το Αργίλιο και ο Χαλκός. Αυτά τα στοιχεία μπορούν προέλθουν από πολλές πηγές, κυριότερες πηγές αποτελούν το νερό, ο αέρας, το έδαφος και τα προϊόντα κατανάλωσης. Η έκθεση των οργανισμών σε αυτά τα στοιχεία μπορεί να γίνει όπως θα αναφερθεί παρακάτω, μέσω της αναπνοής, της κατάποσης ή της δερματικής επαφής, και μπορεί να προκαλέσει μια σειρά επιπτώσεων στην υγεία. Οι επιπτώσεις περιλαμβάνουν βλάβες στο νευρικό και αναπαραγωγικό σύστημα στα νεφρά αλλά και αύξηση της πιθανότητας για ορισμένες μορφές καρκίνου.

Με βάση το χρόνο έκθεσης υπάρχουν δύο ειδών επιδράσεις, η οξεία επίδραση η οποία περιγράφεται από μικρό χρονικό διάστημα έκθεσης και συνήθως σχετικά υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης της ουσίας. Και η χρόνια επίδραση η οποία περιγράφεται από μακροχρόνια έκθεση και συνήθως σχετικά χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης της ουσίας (Shreeves, K., Alexander, L., & Lewis, J. (2008). *The Encyclopedia of Recreational Diving (3rd ed.)*. Rancho Santa Margarita: PADI).

Για την προέλευση των δυνητικά τοξικών στοιχείων ευθύνονται 4 πηγές (Σαββίδης, 2019)

1. **Γεωλογία της περιοχής:** Κυρίως σε περιοχές με μεταλλοφόρα κοιτάσματα ή πετρώματα, βασικά, υπερβασικά πετρώματα και μεταμορφωμένα πετρώματα.
2. **Μεταλλουργική δραστηριότητα:** Κατά την εξόρυξη αλλά και την επεξεργασία των μεταλλευμάτων προκύπτουν αιωρούμενα σωματίδια τα οποία διαφεύγουν στην

ατμόσφαιρα και στη συνέχεια μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων καταλήγουν στο έδαφος. Επίσης υπάρχει διαφυγή μετάλλων προς το περιβάλλον με τη μορφή υγρών αποβλήτων.

3. **Βιομηχανική, γεωργική, βιοτεχνική και ατομική χρήση:** Πολλές φορές στους διάφορους κλάδους της βιομηχανίας χρησιμοποιούνται δυνητικά τοξικά στοιχεία τα οποία άμεσα ή έμμεσα καταλήγουν στο περιβάλλον. Στην γεωργική παραγωγή δυνητικά τοξικά στοιχεία χρησιμοποιούνται για την προστασία των φυτών, ωστόσο λόγω της επιβλαβής τους φύσης τα τελευταία χρονιά έχουν μειωθεί σημαντικά.
4. **Υγρά απόβλητά και απόβρα ΧΥΤΑ:** Τα απορρίμματα των πόλεων περιέχουν μικρές ποσότητες δυνητικά τοξικών στοιχείων τα οποία μπορούν να διαφύγουν στο έδαφος και στα επιφανειακά νερά.

Στις υποενότητες 2.2.1 έως 2.2.8 παρουσιάζονται οι φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές προέλευσης, οι χρήσεις, οι πιθανές μολύνσεις και η θετική και αρνητική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό των δυνητικά τοξικών στοιχείων τα οποία εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία.

2.2.1 Αρσενικό As

Γενικά: Το As έχει τέσσερις κύριες καταστάσεις οξειδωσης +5, +3, 0 και -3. Στο έδαφος και στο νερό υπάρχει στις εξής καταστάσεις οξειδωσης +3 και +5. Βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία στα αργιλικά ιζήματα σε σχέση με άλλα πετρώματα. Φυσικά απαντώμενο βρίσκεται σε περίπου 245 ορυκτά είδη συμπεριλαμβανομένων των αρσενιδίων, σουλφιδίων, σουλφοαλάτων και προϊόντων οξειδωσης όπως οξείδια, αρσενίτες και αρσενικά. Αυτά συνδέονται γενικά με λεκάνες απόθεσης, προσχλωσιγενούς προέλευσης, και ηφαιστειακά κοιτάσματα. Το πιο κοινό ορυκτό As, είναι ο Θειούχος Αρσеноπυρίτης (FeAsS). Άλλα κοινά ορυκτά είναι η Κίτρινη Σανδαράχη (As_2S_3), η Κόκκινη Σανδαράχη (AsS), το Τριοξείδιο του Αρσενικού (As_2O_3), ο Δομεϊκίτης (Cu_3As), ο Νικελίνης (NiAs), ο Σπερρυλλίτης (PtAs_2) και ο Εναργίτης (Cu_3AsS_4) (Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton).

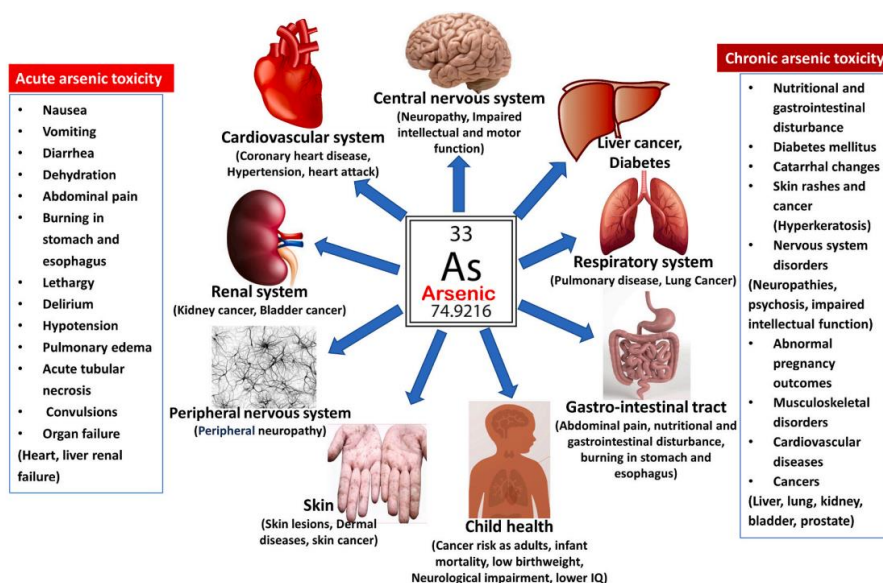
Φυσική προέλευση: Η κύρια φυσική πηγή είναι η διάβρωση από μητρικά υλικά. Οι σχιστόλιθοι, οι άργιλοι και οι φωσφορίτες (φωσφορικά άλατα) συνήθως περιέχουν αυξημένα συγκεντρώσεις As, ενώ οι ψαμμίτες, ασβεστόλιθοι και πυριγενή πετρώματα παρουσιάζουν τυπικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Επιπλέον πηγή αρσενικού αποτελούν και τα ηφαιστειακά. Τα επίπεδα As στα επιφανειακά εδάφη είναι γενικά χαμηλά, αν και πολλές φορές υπερβαίνουν εκείνα των πετρωμάτων (Wenzel, W.W. (2013). Arsenic. In Alloway B.J (ed.): *Heavy metals in soils (3rd edition)*. Springer, pp: 242-249.).

Χρήσεις: Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία, την ιατρική και τη γεωργία. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται σε φωτοηλεκτρικές συσκευές, γυάλινα σκεύη, μπαταρίες Pb-acid, για τη βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση, την αντοχή σε εφελκυσμό των κραμάτων Cu και στη βυρσοδεψία, στη γεωργία ως συστατικό εντομοκτόνων, ζιζανιοκτόνων, μυκητοκτόνων, φυτοκτόνων, συντηρητικών ξύλου, σε αποπαρασιτώσεις για ζώα και σε εμβόλια για πουλερικά και χοίρους.

Ανθρωπογενής πηγές και μόλυνση: Λόγω της κοινής μόλυνσης As, τα επίπεδα του είναι πιθανό να είναι αυξημένα στα επιφανειακά εδάφη. Ακόμα μερικές φορές, τα εύρη του As που αναφέρονται ως τιμές υποβάθρου αντιστοιχούν και σε ρυπασμένα εδάφη. Σημαντικές

ανθρωπογενείς πηγές As σχετίζονται με βιομηχανικές δραστηριότητες (επεξεργασία μετάλλων, καύση άνθρακα) και στη γεωργική χρήση. Μεγάλες εκτάσεις ανά τον κόσμο έχουν ρυπανθεί με αρσενικό (Arai, Y. 2010. Arsenic and Antimony. Hooda P.S (ed.): *Trace Elements in Soils*. Blackwell Publishing, Ltd, pp 384.)

Επίδραση στην υγεία: Σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, το As φαίνεται να είναι απαραίτητο στα ζώα και ευεργετικό στα φυτά. Ωστόσο, είναι πιο γνωστό για τις ανεπιθύμητες τοξικές και καρκινογενείς επιπτώσεις του και αποτελεί απειλή για την ανθρώπινη υγεία και το ευρύτερο περιβάλλον. Είναι γνωστό ότι το As(III), είναι γενικά πιο τοξικός από το As(V). Το ασταθές As(III) ως οξείδιο του αρσενικού (As_2O_3) απορροφάτε μέσω των πνευμόνων και των εντέρων. Η χρόνια επίδραση του αρσενικού μέσω της αναπνευστικής οδού συνδέεται με την εμφάνιση καρκίνου του πνεύμονα, βρογχίτιδα και λαρυγγίτιδα, ενώ η οξεία επίδραση συνδέεται με βρογχίτιδα (Curtis, K. and Watkins, J., 2015. *Casarett & Doull Βασική Τοξικολογία*, Παριζιάνου Α.Ε, Αθήνα).



Εικόνα 2.2: Επιδράσεις από την έκθεση σε αρσενικό στο ανθρώπινο σώμα (Πηγή: Rahaman et al., 2021)

2.2.2 Κάδμιο Cd

Γενικά: Οι συγκεντρώσεις Cd είναι γενικά υψηλότερες σε ιζηματογενή πετρώματα σε σχέση με τα πυριγενή πετρώματα, γενικά η συγκέντρωση του αυξάνεται με την αύξηση των συγκεντρώσεων P, S και C στα πετρώματα. Το κάδμιο στα εδάφη υπάρχει σχεδόν αμετάβλητο σε κατάσταση οξειδωσης Cd(II). Το μέταλλο απαντάται σπάνια στη φύση σε καθαρή μορφή. Τα κοινά ορυκτά του είναι ο Γρηνοκίτης (CdS) και ο Μοντεπονίτης (CdO). Το Cd σχετίζεται με κοιτάσματα μεταλλεύματος Zn και Pb και τα ορυκτά του ξενιστές είναι ο Σφαλερίτης, ο Βιοτίτης, οι Αμφίβολοι και ο Σμισθονίτης (Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*, Fourth Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton).

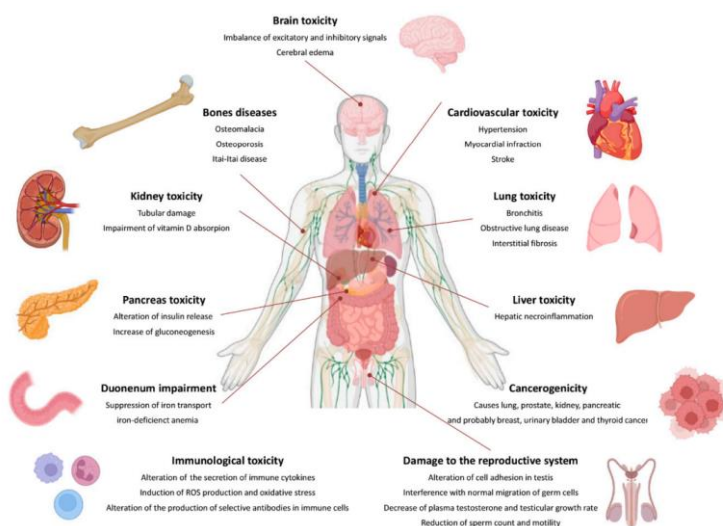
Φυσική προέλευση: Κατά τη διάρκεια της διάβρωσης, το Cd μπορεί να σχηματίσει διάφορους τύπους συμπλεγμάτων ιόντων και οργανικών χημικών ενώσεις. Η κοκκομετρία του εδάφους είναι ένας σημαντικός παράγοντας που διέπει την περιεκτικότητα του εδάφους σε Cd. Η μέση περιεκτικότητα του Cd αυξάνεται με την περιεκτικότητα του κλάσματος αργίλου του εδάφους.

Το Cd είναι το πιο κινητό σε όξινα εδάφη εντός της περιοχής pH 4,55 ενώ στο αλκαλικό έδαφος το Cd είναι μάλλον ακίνητο.

Χρήσεις: Η κύρια χρήση του είναι στον τομέα της παραγωγής μπαταριών Ni–Cd και Ag–Cd. Σχετικά υψηλές ποσότητες του χρησιμοποιούνται ως χρωστικές (κίτρινες) για επικαλύψεις. Λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του, αυτό το μέταλλο προστίθεται επίσης σε κράματα, χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής για διάφορα πλαστικά, επίσης βρίσκεται στα φωσφορούχα λιπάσματα και τη λυματολάσπη (Chaney, RL. 2010. Cadmium and Zinc. Hooda P.S (ed.): *Trace Elements in Soils*. Blackwell Publishing, Ltd, pp: 410-411.).

Ανθρωπογενής πηγές και μόλυνσης: Οι πιο σημαντικές πηγές μόλυνσης του εδάφους με Cd είναι ανθρωπογενείς από απόβλητα ορυχείων, εκπομπές μεταλλουργείων, απόβλητα Cd επιμετάλλωσης και απόβλητα παραγωγής μπαταριών Cd–Ni. Ακόμα, οι κοπριές ζώων αποτελούν πηγή του, επειδή εφαρμόζονται σε υψηλές σωρευτικές ποσότητες στη γεωργική γη μπορεί να αποτελέσουν την πιο σημαντική πηγή εμπλουτισμού του εδάφους με την πάροδο του χρόνου (Wenzel, W.W. (2013). Cadmium. In Alloway B.J (ed.): *Heavy metals in soils* (3rd edition). Springer, pp: 287.).

Επίδραση στην υγεία: Θεωρείται ως ένα από τα πιο οικοτοξικά μέταλλα που εμφανίζει δυσμενείς επιπτώσεις σε όλες τις βιολογικές διεργασίες του ανθρώπου, των ζώων και των φυτών. Η μόλυνση του εδάφους με Cd πιστεύεται ότι είναι ο πιο σοβαρός κίνδυνος για την υγεία. Το Cd είναι άμεσα διαθέσιμο για πρόσληψη από τις καλλιέργειες τροφίμων και την τροφική αλυσίδα. Η μόλυνση με Cd από το έδαφος οδηγεί σε επιπτώσεις στη λειτουργία των νεφρών στον άνθρωπο, φτάνοντας ακόμη και σε θανατηφόρα επίπεδα (Εικόνα 2.3). Η εισπνοή του είναι τοξική για το αναπνευστικό σύστημα, κατά τρόπο εξαρτώμενο από τη δόση και τη διάρκεια έκθεσης. Η επαγόμενη από Cd αποφρακτική πνευμονοπάθεια μπορεί να έχει αργή εκδήλωση και να οφείλεται σε χρόνια βρογχίτιδα, προϊούσα ινώδη των κατώτερων αεραγωγών και τη σύνοδο κυψελιδική βλάβη που οδηγεί σε εμφύσημα. Η πνευμονική λειτουργία μειώνεται και εμφανίζεται δύσπνοια, μειωμένη ζωτική χωρητικότητα και αυξημένος υπολειμματικός όγκος (Curtis, K. and Watkins, J., 2015. *Casarett & Doull Βασική Τοξικολογία*, Παριζιάνου Α.Ε, Αθήνα).



Εικόνα 2.3: Συνέπειες στο ανθρώπινο σώμα από την έκθεση σε κάδμιο (Πηγή: Peana et al., 2022)

2.2.3 Χρώμιο Cr

Γενικά: Το Cr είναι ισχυρά λιθόφιλο και έχει ένα ευρύ φάσμα πιθανών καταστάσεων οξείδωσης. Οι πιο κοινές καταστάσεις οξείδωσης με τις οποίες εμφανίζεται στη φύση είναι οι εξής Cr^{3+} και Cr^{6+} . Το Cr^{3+} να είναι πιο σταθερό στο έδαφος ενώ το Cr^{6+} είναι πολύ ασταθές και κινητικό σε όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα. Βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε βασικά και υπερβασικά πυριγενή πετρώματα (σερπεντίνη, πυρόξενοι, αμφιβολίτες) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις σε όξινα πυριγενή πετρώματα (μαρμαρυγίες, γάββροι) και σε αργιλικά ιζήματα (σχιστόλιθοι, μαύροι σχιστόλιθοι, άργιλοι). Όλα τα χρωμιούχα ορυκτά έχουν αντοχή στην χημική αποσάθρωση και λόγω του ειδικού τους βάρους συγκεντρώνονται σε διεισδύσεις και χώρους απόθεσης. Ο Χρωμίτης (FeCr_2O_4) και ο Κροκίτης (PbCrO_4) είναι τα πιο κοινά ορυκτά του (Ma Y.B. & Hooda P.S 2010. Chromium, Nickel and Cobalt. Hooda P.S (ed.): *Trace Elements in Soils*. Blackwell Publishing, Ltd, pp: 461-464.).

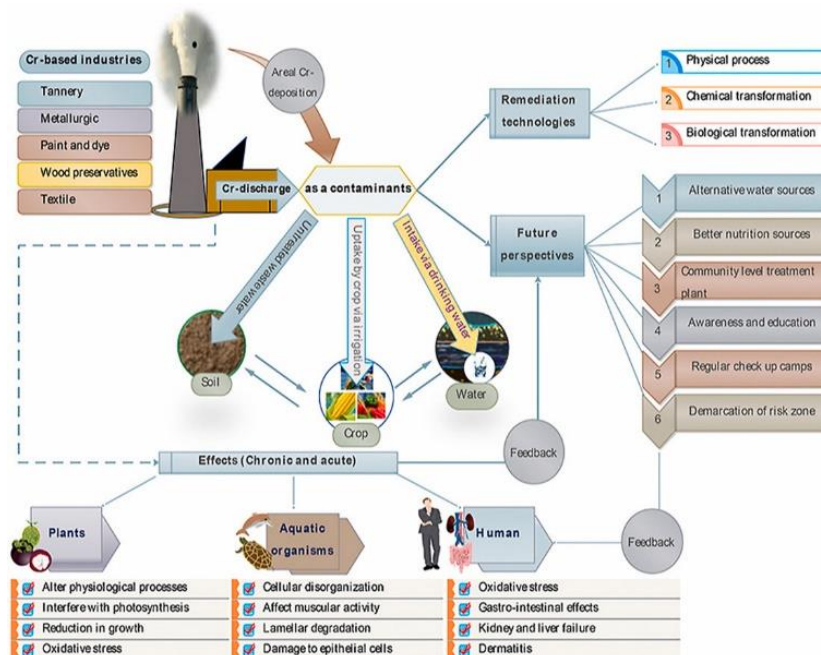
Φυσική προέλευση: Προέρχεται γενικά από μητρικά πετρώματα, συνεπώς βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα εδάφη που έχουν προέλθει από μαφικά πετρώματα και αργιλικά ιζήματα. Ιδιαίτερα εδάφη που προέρχονται από σερπεντίνη παρουσιάζουν σημαντικά υψηλές τιμές σε Cr. Τα επίπεδα Cr στα εδαφικά προφίλ είναι υψηλά στους ορίζοντες A και O. Συναντάται κυρίως στην ακίνητη μορφή του (Cr^{3+}) στα εδάφη, επιπλέον η συγκέντρωση του συνδέεται θετικά με το λεπτό κοκκομετρικό κλάσμα με υψηλότερες τιμές σε εδάφη ιλύος και αργίλου σε σχέση με αμμώδη. Γενικά το εδαφικό pH, το περιεχόμενο σε Fe/Mn οξείδια, σε οργανική ύλη και σε αργιλικά ορυκτά είναι σημαντικοί παράγοντες που ελέγχουν την κατανομή του χρωμίου μεταξύ της φάσης στερεού και διαλύματος του εδάφους και κατά συνεπεία την βιοπροσβασιμότητα και την οικοτοξικότητά του (Gonnelli C. and Renella G. (2013). Chromium and Nickel. In Alloway B.J (ed.): *Heavy metals in soils (3rd edition)*. Springer, pp: 242-249.).

Χρήσεις: Οι κυριότερες χρήσεις του είναι στη μεταλλουργία (ανοξείδωτο ατσάλι, κράματα, επιμετάλλωση) στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών, στις χημικές βιομηχανίες (φινίρισμα μετάλλου, συντηρητικά ξύλου) και στις βαφές (πράσινο χρώμα, βερνίκια, γυαλιστικά, μελάνια. Επίσης, μεγάλες ποσότητες χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία δερμάτων και στην βιομηχανία χαρτιού (Gonnelli C. and Renella G. (2013). Chromium and Nickel. In Alloway B.J (ed.): *Heavy metals in soils (3rd edition)*. Springer, pp: 242-249.).

Ανθρωπογενής πηγή και μόλυνση: Η μόλυνση των εδαφών με Cr προέρχεται κυρίως από τις ανεξέλεγκτες εκπομπές των μεταλλουργικών βιομηχανιών και την ακατάλληλη απόρριψη βιομηχανικών απορριμμάτων βαφής, βυρσοδεψίας και μεταλλουργίας όπως φαίνεται στις Εικόνες 2.5 και 2.7. Μια ακόμα πηγή μόλυνσης αποτελούν και οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων από βιομηχανικές και οικιακές πηγές καθώς απορρίπτουν σημαντικές ποσότητες Cr. Επιπλέον πηγές στα γεωργικά εδάφη, αποτελούν τα φωσφορικά λιπάσματα και η κοπριά πουλερικών.

Επίδραση στην υγεία: Η τρισθενής μορφή του (Cr^{3+}) θεωρείται ευεργετική θρεπτική ουσία για τον άνθρωπο και τα ζώα όταν καταναλώνεται σε μικροποσότητες. Ενισχύει τη δράση της ινσουλίνης και θεωρείται ότι εμπλέκεται άμεσα στον μεταβολισμό των υδατανθράκων, των λιπών και των πρωτεϊνών. Αντιθέτως το Cr^{6+} είναι εξαιρετικά τοξικό για τα ζώα και τον άνθρωπο. Από επιδημιολογικές μελέτες, διαπιστώθηκε ότι η χρόνια επίδραση Cr^{6+} μέσω της εισπνοής συνδέεται με την εμφάνιση καρκίνου του πνεύμονα και ίνωση, ενώ οξεία επίδραση

συνδέεται με ρινικό ερεθισμό και βρογχίτιδα. (Curtis, K. and Watkins, J., 2015. *Casarett & Doull Βασική Τοξικολογία*, Παριζιάνου Α.Ε, Αθήνα).



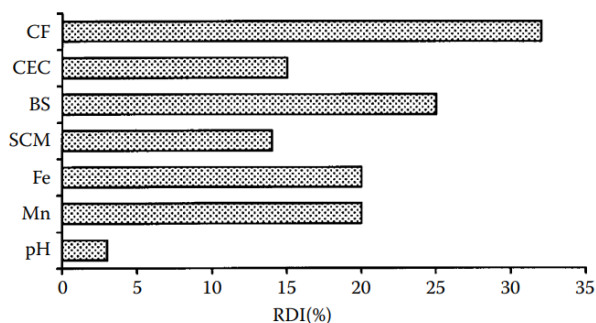
Εικόνα 2.3: Οι πηγές του Χρωμίου, οι οδοί πρόσληψης και η επίδραση του στους οργανισμούς (Πηγή: Prasad et al., 2021)

2.2.4 Χαλκός Cu

Γενικά: Ο Cu συναντάται κυρίως με δυο αριθμούς οξείδωσης +1 και +2 και είναι χαλκόφιλο. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του συνδέονται με μαφικά πετρώματα και με και αργιλώδη ιζήματα. Έχει παρατηρηθεί ότι τα βασαλτικά πυριγενή πετρώματα έχουν μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση Cu από τα γρανιτικά πετρώματα. Η συγκέντρωση του στα ιζηματογενή πετρώματα (άργιλοι, σχιστόλιθοι, άμμος και ασβεστόλιθος) που σχηματίζονται από τη διάβρωση των πυριγενών πετρωμάτων συνδέεται με τη συγκέντρωση του στο μητρικό πέτρωμα. Ο Cu είναι ένα από τα λίγα μέταλλα που απαντώνται φυσικά ως μη σύνθετο ορυκτό (δηλαδή, φυσικός χαλκός). Έχει ισχυρή έλξη με το θείο, ως εκ τούτου τα κύρια ορυκτά του είναι ο Χαλκοπυρίτης (CuFeS_2), ο Βορνίτης (Cu_5FeS_4), ο Χαλκοσίτης (Cu_2S), και ο Κοβελίνης (CuS). Κατά τη διάβρωση του θειούχου χαλκού, ο Cu ενσωματώνεται σε οξείδια και ανθρακικά ορυκτά από τα οποία σχηματίζεται ο Κυπρίτης (Cu_2O), ο Τενορίτης (CuO), Μαλαχίτης ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), και ο Αζουρίτης ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) είναι τα πιο κοινά. Ο Cu συνδέεται συχνά με Σφαλερίτη (ZnS), Σιδηροπυρίτη (FeS) και Γαληνίτη (PbS). Τα μεταλλεύματά του βρίσκονται συνήθως σε όξινα πυριγενή πετρώματα και διάφορα ιζηματογενή κοιτάσματα (Oorts, K. (2013). Copper. In Alloway B.J (ed.): *Heavy metals in soils (3rd edition*). Springer, pp: 368-369.).

Φυσική προέλευση: Η περιεκτικότητα του εδάφους σε χαλκό συνδέεται στενά με την υφή του, συνήθως είναι χαμηλότερη σε ελαφρά αμμώδη εδάφη και υψηλότερη σε αργιλώδη εδάφη. Η συγκέντρωση του χαλκού έχει παρατηρηθεί ότι εξαρτάται από δύο κύριους παράγοντες, το μητρικό υλικό και τις διαδικασίες σχηματισμού του εδάφους. Επίσης, το κλάσμα αργίλου συνεισφέρει σημαντικά για την περιεκτικότητα σε Cu των εδαφών όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα μαζί με άλλες ιδιότητες του εδάφους οι οποίες συνεισφέρουν σε μικρότερο

βαθμό (Εικόνα 2.5) (Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton).



Εικόνα 2.4: Στατιστικά σχέσης μεταξύ περιεκτικότητας Cu και εδαφικές παραμέτρους (σε επίπεδο εμπιστοσύνης 99%). Παράμετροι εδάφους: CF—κλάσμα αργίλου <0,02 mm, CEC — ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. BS — κορεσμός βάσης. SOM—οργανική ύλη του εδάφους. Fe — συνολικό περιεχόμενο, Mn—συνολικό περιεχόμενο. pH—στο νερό (αναλογία εδάφους/νερού 1:2,5). (Πηγή: Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton)

Γενικά, ο Cu συσσωρεύεται στα ανώτερα λίγα εκατοστά των εδαφών ωστόσο, λόγω της τάσης του να προσροφάτε σε ορυκτά αργίλου, οξειδία σιδήρου και μαγγανίου και οργανική ύλη μπορεί επίσης να συσσωρεύεται σε βαθύτερα στρώματα εδάφους (ορίζοντες που έχουν μεγαλύτερη οργανική περιεκτικότητα). Το κοινό χαρακτηριστικό της κατανομής του στα εδαφικά προφίλ είναι η συσσώρευσή του στους κορυφαίους ορίζοντες. Η κατανομή του στο έδαφος σχετίζεται κυρίως με την περιφερειακή και τοπική γεωλογία, τα εδάφη που περιέχουν υψηλές ποσότητες αργιλικών ορυκτών και οργανικής ύλης έχουν γενικά υψηλότερες φυσικές συγκεντρώσεις Cu υποβάθρου. Ο χαλκός μπορεί να απελευθερωθεί στο περιβάλλον από φυσικές πηγές μέσω ποικίλων διεργασιών, όπως ηφαιστειακή έκρηξη, πυρκαγιές δασών και θάμνων, αιώρημα σκόνης και θαλασσινού αλατιού από τον άνεμο. Οι ατμοσφαιρικές εισροές Cu στα εδάφη από τη βροχή και την ξηρή εναπόθεση ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με την εγγύτητα των σημειακών πηγών, τα ρεύματα αέρα και τη φύση και τις ποσότητες της σκόνης που εκτοξεύεται από τον άνεμο (Hough, RL. 2010. Cooper and Lead. Hooda P.S (ed.): *Trace Elements in Soils*. Blackwell Publishing, Ltd, pp 443.).

Χρήσεις: Λόγω των ευέλικτων ιδιοτήτων του, ο Cu έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ο μεταλλικός Cu και το οξείδιό του χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, κυρίως οξείδωσης, ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό του γυαλιού, για την παρασκευή φελλίγγειου υγρού, καλώδια, ηλεκτρονικά εξαρτήματα, πηνία, ηλεκτρομαγνήτες, για δημιουργία κραμάτων. Κυριότερα κράματά του είναι ο ορείχαλκος και ο μπρούντζος, που χρησιμοποιούνται σε ποικίλες κατασκευές, όπως εργαλεία, κατασκευή όπλων, γλυπτική, διακοσμητικών σκευών, οργάνων μέτρησης και μουσικών οργάνων. Χρησιμοποιείται και για την παραγωγή λιπασμάτων, φυτοφάρμακων. Τέλος, είναι βιοστατικό στοιχείο με αντιμικροβιακή δράση, έχει, δηλαδή, την ιδιότητα να παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά του. Λόγω αυτής της ιδιότητας χρησιμοποιείται στην ιατρική με σημαντικότερες εφαρμογές.

Ανθρωπογενείς πηγές: Οι κύριες ανθρωπογενείς εκπομπές Cu στην ατμόσφαιρα είναι από την παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων και την καύση καυσίμων (βιομηχανική και οικιακή θέρμανση, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας). Από σύγχρονες μελέτες έχει βρεθεί ότι η

κυκλοφορία των οχημάτων είναι υπεύθυνη για ορισμένες σημαντικές τοπικές εισροές Cu στο έδαφος. Αυτό οφείλεται τόσο στις σιδηροδρομικές μεταφορές (διάβρωση των εναέριων καλωδίων) όσο και στις οδικές μεταφορές (φθορά των φρένων και των ελαστικών). Υψηλή συγκέντρωση παρατηρείται στα γεωργικά εδάφη που έχει προκληθεί από την αυξημένη εισροή Cu μέσω της χρήσης λιπασμάτων και ιλύος καθαρισμού λυμάτων και της χρήσης βιοκτόνων και φυτοφαρμάκων. Εκτός από τη γεωργική δραστηριότητα, η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι υπεύθυνη για την κύρια εισροή του στο έδαφος. Οι εκπομπές του στον αέρα και η επακόλουθη ατμοσφαιρική εναπόθεση στην ξηρά είναι αποτελέσματα τόσο φυσικών όσο και ανθρωπογενών διεργασιών (Oorts, K. (2013). Copper. In Alloway B.J (ed.): *Heavy metals in soils* (3rd edition). Springer, pp: 370-374.).

Επίδραση στην υγεία: Ο Cu είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο ζωτικής σημασίας για την υγεία όλων των ζωντανών οργανισμών (ανθρώπων, φυτών, ζώων και μικροοργανισμών). Μετά τον Zn και τον Fe, ο Cu είναι το τρίτο πιο άφθονο ιχνοστοιχείο στο ανθρώπινο σώμα. Έχει επίσης τη δυνατότητα να είναι τοξικό. Στα ζώα και στον άνθρωπο βρίσκεται κυρίως στην κυκλοφορία του αίματος, σε διάφορα ένζυμα, και σε χρωστικές με βάση τον Cu, για παράδειγμα τουρακοβερδίνη και τουρασίνη. Τουλάχιστον τριάντα ένζυμα που περιέχουν Cu (ανθρώπινο και ζωικό) είναι γνωστά και λειτουργούν όλα ως καταλύτες οξειδοαναγωγής ή φορείς διοξυγόνου. Η τοξικότητα του στους χερσαίους οργανισμούς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη βιοδιαθεσιμότητά του στο έδαφος και την ευαισθησία των οργανισμών. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις Cu στο έδαφος μπορεί να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς του εδάφους (φυτά, ασπόνδυλα, μικροοργανισμούς) και μπορεί να επηρεάσουν τη λειτουργία του εδαφικού οικοσυστήματος. Κατανάλωση σε υπερβολικές ποσότητες από τα ζώα ή τον άνθρωπο μπορεί να είναι δηλητηριώδης ακόμη και θανατηφόρος για τους οργανισμούς. Ωστόσο, η έκθεση μέσω της αναπνευστικής οδού δεν συνδέεται με κίνδυνο για την υγεία (Curtis, K. and Watkins, J., 2015. *Casarett & Doull Βασική Τοξικολογία*, Παριζιάνου Α.Ε, Αθήνα).

2.2.4 Μαγγάνιο Mn

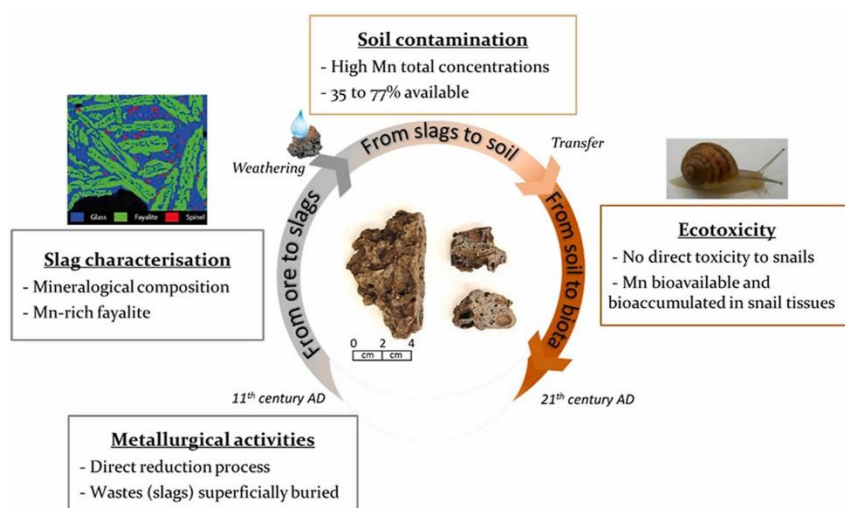
Γενικά: Το Mn στη φύση συναντάται ως ελεύθερο στοιχείο συχνά σε συνδυασμό με τον Fe και ως συστατικό πολλών ορυκτών. Μπορεί να εμφανιστεί σε καταστάσεις οξείδωσης από +1 έως +7. Ωστόσο, το Mn^{+2} είναι η πιο σταθερή κατάσταση οξείδωσης και είναι κοινή στα πετρογενετικά ορυκτά. Είναι από τα πιο άφθονα ιχνοστοιχεία στη λιθόσφαιρα και παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις στα μαφικά πετρώματα, πιο συγκεκριμένα παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση στα υπερβασικά και βασικά πετρώματα όπως ο σερπεντίνης και ο βασάλτης αντίστοιχα και λιγότερο στα όξινα πετρώματα όπως ο γρανίτης. Στα ιζηματογενή πετρώματα οι συγκεντρώσεις Mn είναι ευμετάβλητες, αλλά κατά κανόνα είναι υψηλότερες στα λεπτόκοκκα ιζήματα όπως οι σχιστόλιθοι, και χαμηλότερες σε χονδρόκοκκα ιζήματα όπως οι ψαμμίτες. Οι διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις του Mn στα μεταμορφωμένα πετρώματα είναι εξίσου μεγάλες με εκείνες στα μητρικά πετρώματα. Τέλος, τα πιο κοινά μαγγανιούχα ορυκτά είναι τα εξής, Πυρολουσίτης (MnO_2), Χαουσμανίτης ($\text{Mn}^{+2}\text{Mn}^{+3}\text{O}_4$), Μαγγανίτης ($\text{MnO}(\text{OH})$), Ροδοχρωσίτης (MnCO_3) (Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton).

Φυσική προέλευση: Το μεγαλύτερο μέρος του Mn στο έδαφος προέρχεται από μητρικά πετρώματα. Άλλες πηγές του στο έδαφος περιλαμβάνουν την ατμοσφαιρική εναπόθεση, το νερό άρδευσης και τη χρήση λιματολάσπης, λιπασμάτων, ασβεστοποιητικών υλικών και

κοπριάς. Κατά τη διάρκεια της διάβρωσης, τα πρωτογενή ορυκτά που περιέχουν Mn είναι κυρίως σιδηρομαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά, όπως ο Βιοτίτης ($K(Mg,Fe)_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$), ο Χλωρίτης ($(Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Li, Mg, Mn, Ni)_{5-6}(Al, Fe^{3+}, Si)_4O_{10}(OH)_8$) και η Κεροσίλβη ($Ca_2[(Fe^{+2}Mg)_4Al](Si_7Al)O_{22}(OH)_2$) οξειδώνονται υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, το Mn^{+2} απελευθερώνεται και μετατρέπεται σε οξείδια ή/και υδροξείδια όπως ο Βιρνεσίτης ($MnO_2 \cdot nH_2O$), ο Πυρολουσίτης και ο Μαγγανίτης (δευτερεύοντα ορυκτά) και συσσωρεύεται στα εδάφη σε διάφορα στρώματα ιζημάτων με τη μορφή soil concretions και κονδύλων.

Χρήσεις: Χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία μετάλλων για την παραγωγή ατσαλιού και άλλων κραμάτων. Τα κράματα του μαγγανίου χρησιμοποιούνται κυρίως στην ηλεκτρική βιομηχανία (π.χ. κατασκευή συσσωρευτών ηλεκτρικής ενέργειας). Επίσης, χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή χρωστικών, κεραμικών και γυαλιού. Το θειικό μαγγάνιο χρησιμοποιείται ως λίπασμα και ως διατροφικό συμπλήρωμα στην κτηνοτροφία. Τα σύνθετα παράγωγα του χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα σε καλλιέργειες. Από το 1970 χρησιμοποιείται στη βενζίνη ως υποκατάστατο του μόλυβδου με την μορφή οργανικής ένωσης *Mythylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl* (MMT). Ένα ακόμα παράγωγο του το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) χρησιμοποιείται ως οξειδωτικός καταλύτης σε χημικές διεργασίες, για απολύμανση στην ιατρική και για τον καθαρισμό νερού. Πολλά παράγωγα του χρησιμοποιούνται και στην φαρμακευτική παραγωγή (Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*, Fourth Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton).

Ανθρωπογενής πηγές και μόλυνση: Το Mn δεν θεωρείται ρυπαντής του εδάφους, ωστόσο οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές προέλευσής του είναι τα οικιακά απόβλητα, η λυματολάσπη και οι διεργασίες τήξης μετάλλων. Μικρότερης σημασίας πηγές είναι η καύση προσθετικών των καυσίμων (MMT) παρόλο που σε ορισμένες περιοχές οι αλλουβιακές αποθέσεις μπορούν να συσσωρεύσουν μεγάλες ποσότητες μαγγανίου. Τέλος, σε εδάφη που διαποτίζονται με νερό που προέρχεται από όξινη απορροή μεταλλείων το κλάσμα διαλυτού μαγγανίου αυξάνεται (Εικόνα 2.6).



Εικόνα 2.6: Προέλευση, πορεία και οικοτοξικότητα του μαγγανίου από όξινη απορροή μεταλλίων (Πηγή: Petitjean et al., 2021)

Επίδραση στην υγεία: Το Mn είναι απαραίτητο για τους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των μικροοργανισμών, των φυτών, των ζώων και των ανθρώπων (He, Z.L., Shentu, J. and Yang, X.E. 2010. Manganese and Selenium. Hooda P.S (ed.): *Trace Elements in Soils*.

Blackwell Publishing, Ltd, pp. 490.). Στον ανθρώπινο οργανισμό το Mn εμπλέκεται στον μεταβολισμό των αμινοξέων, της χοληστερόλης, της γλυκόζης και των υδατανθράκων, στον σχηματισμός οστών, στην αναπαραγωγή και στην ανοσοαπόκριση. Έχει επίσης ρόλο στην πήξη του αίματος και την αιμόσταση. Ωστόσο, η χρόνια επίδραση του μέσω της αναπνευστικής οδού συνδέεται με την εμφάνιση υποτροπιάζουσας πνευμονίας, ενώ η οξεία επίδραση συνδέεται με οξεία πνευμονία και είναι συχνά θανατηφόρα (Curtis, K. and Watkins, J., 2015. *Casarett & Doull Βασική Τοξικολογία*, Παριζιάνου Α.Ε, Αθήνα)..

2.2.6 Νικέλιο Ni

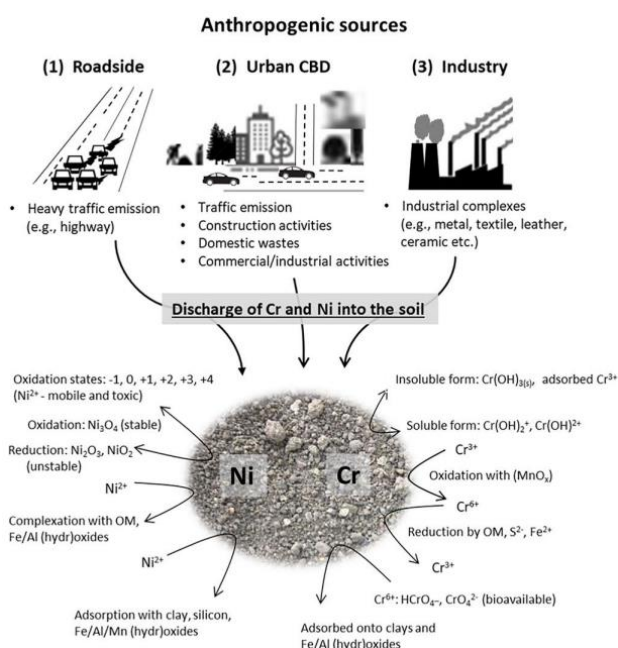
Γενικά: Το Ni είναι σιδηρόφιλο στοιχείο και μπορεί να εμφανιστεί σε καταστάσεις οξειδωσης από +1 έως +4, αλλά μόνο το Ni^{+2} είναι σταθερό σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών pH και οξειδοαναγωγής που επικρατούν στο εδαφικό περιβάλλον. Το συναντάμε σε διάφορους τύπους πετρωμάτων σε πυριγενή, σχιστόλιθους, αργίλους, μαύρους σχιστόλιθους, ασβεστόλιθους και ψαμμίτη ωστόσο, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του παρουσιάζονται στα υπερμαφικά πυριγενή πετρώματα. Ισχύει ότι με την αύξηση της οξύτητας του πετρώματος η συγκέντρωση του νικελίου μειώνεται. Σημαντικές ποσότητες Ni υπάρχουν επίσης στον άνθρακα και το πετρέλαιο. Έχει μεγάλη έλξη με το θείο (S), αυτό οδηγεί στο σχηματισμό πολλών διαφορετικών σουλφιδίων όπως ο Μιλλερίτης (NiS), αρσενιδίων όπως ο Νικελίνης (NiAs), καθώς και αντιμονίων όπως ο Ουλμαννίτης (NiSbS). Μπορεί επίσης να συσχετιστεί με ανθρακικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα. Οι κύριοι τύποι κοιτασμάτων του μεταλλεύματος περιέχουν Πεντλανδίτη ($(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$), ο οποίος είναι το πιο σημαντικό εμπορικά ορυκτό που περιέχει Ni, και Πυρροτίτη (FeS) (Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton).

Φυσικές πηγές: Οι συγκεντρώσεις του γηγενούς Ni στα εδάφη εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα μητρικά υλικά του εδάφους. Η συγκέντρωση του στα εδάφη ποικίλλει ευρέως, σε ορισμένα εδάφη που προέρχονται από σερπεντίνη η συγκέντρωση είναι ιδιαίτερα υψηλή. Μετά τη διάβρωση, το μεγαλύτερο μέρος του Ni ενώνεται με οξείδια Fe και Mn και συμπεριλαμβάνεται στο σχηματισμό Γκαιτίτη ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$), Λειμωνίτη ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Σερπεντινίτη και άλλων ορυκτών του Fe. Κατά τη διάρκεια της διάβρωσης των πετρωμάτων που είναι πλούσια σε Ni (κυρίως σε τροπικά κλίματα), δημιουργείται ο Γαρνιερίτης, $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ο οποίος είναι ένα μείγμα ορυκτών της αργίλου. Η κατανομή του Ni στο εδαφικό προφίλ σχετίζεται είτε με το οργανικό υλικό είτε με τα άμορφα οξείδια και το αργιλικό κλάσματα, ανάλογα με τον τύπο του εδάφους. Το pH του εδάφους και η περιεκτικότητα σε οξείδια Fe/Mn, οργανική ύλη και ορυκτά αργίλου είναι σημαντικοί παράγοντες που ελέγχουν την κατανομή του μεταξύ της στερεής και διαλυμένης φάσης στο έδαφος και κατά συνέπεια ελέγχει τη βιοδιαθεσιμότητα και την οικοτοξικότητά του. Η διαλυτότητα του μειώνεται με την αύξηση του pH του εδάφους. Επίσης, χαμηλά ποσοστά Ni συνδέονται με έδαφος με χαμηλή περιεκτικότητα σε άργιλο, υψηλά ποσοστά Ni στο έδαφος συνδέονται με υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο. Το Ni κινητοποιείται εύκολα κατά την διάβρωση, είναι σχετικά σταθερό σε υδατικά διαλύματα και είναι ικανό να μεταναστεύει εντός των διαφόρων οριζόντων του εδαφικού προφίλ (Ma Y.B. & Hooda P.S 2010. Chromium, Nickel and Cobalt. Hooda P.S (ed.): *Trace Elements in Soils*. Blackwell Publishing, Ltd, pp: 462-464.).

Χρήσεις: Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου Ni χρησιμοποιείται στην κατασκευή ανοξειδωτου χάλυβα (65 %) και κραμάτων (21 %). Χρησιμοποιείται επίσης ευρέως για μαγνητικά εξαρτήματα, ηλεκτρικό εξοπλισμό, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, χυτήριο,

επιμετάλλωση, κοπή νομισμάτων, καταλύτες και άλλα χημικά. Τα νικελιούχα κράματα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διαφόρων εργαλείων και δοχείων που χρησιμοποιούνται στην ιατρική και στην τεχνολογία τροφίμων, καθώς και για εξοπλισμός κουζίνας (π.χ. μαχαιροπήρουνα). Οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται ως βαφές στην κατασκευή κεραμικών και γυαλιού και σε μπαταρίες που περιέχουν ενώσεις Ni–Cd.

Ανθρωπογενής προέλευση και μόλυνση: Η μόλυνση των εδαφών με Ni είναι ένα σοβαρό πρόβλημα το οποίο αποτελεί αποτέλεσμα ανθρωπίνων δραστηριοτήτων (Εικόνα 2.7). Γενικά, η τοπική μόλυνση συμβαίνει κοντά σε ένα μεταλλουργείο ή σχετίζεται με τη δραστηριότητα εξόρυξης. Μια σημαντική πηγή του στο έδαφος αποτελούν τα φωσφορούχα λιπάσματα, η κοπριά των ζώων (κυρίως σε γεωργικά εδάφη), η ατμοσφαιρική εναπόθεση, τα απόβλητα και η λυματολάσπη. Η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι εκτεταμένη και συνδέεται με η καύση πετρελαίου και άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις Ni στη βροχή αντιπροσωπεύουν ένα ποσοστό ετήσιας εισροής στο φυτικό έδαφος. Συνεπώς, οι ανθρωπογενείς πηγές έχουν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας σε Ni στα εδάφη (Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton).



Εικόνα 2.7: Σχηματικό διάγραμμα των πηγών και της χημείας του Cr και του Ni σε ανθρωπογενή εδάφη (Πηγή: Lwin et al., 2022)

Επίδραση στην υγεία: Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο σε ορισμένα βακτήρια, φυτά και οικόσιτα ζώα, ωστόσο η σημασία του για τον άνθρωπο δεν είναι ακόμη πολύ σαφής. Είναι γνωστό ότι αποτελεί ένα μικροθρεπτικό συστατικό απαραίτητο για την καλή λειτουργία του ανθρώπινου σώματος, καθώς αυξάνει την ορμονική δραστηριότητα και εμπλέκεται στο μεταβολισμό των λιπιδίων. Μεγάλες δόσεις Ni ή παρατεταμένη επαφή με αυτό θα μπορούσε να προκαλέσει ποικίλες παρενέργειες. Η χρόνια επίδραση του μέσω της αναπνευστικής οδού συνδέεται με την εμφάνιση καρκινώματος από πλακώδη κύτταρα της ρινικής κοιλότητας και του πνεύμονα, ενώ οξεία επίδραση συνδέεται με πνευμονικό οίδημα (Curtis, K. and Watkins, J., 2015. *Casarett & Doull Βασική Τοξικολογία*, Παριζιάνου Α.Ε, Αθήνα)..

2.2.7 Μόλυβδος Pb

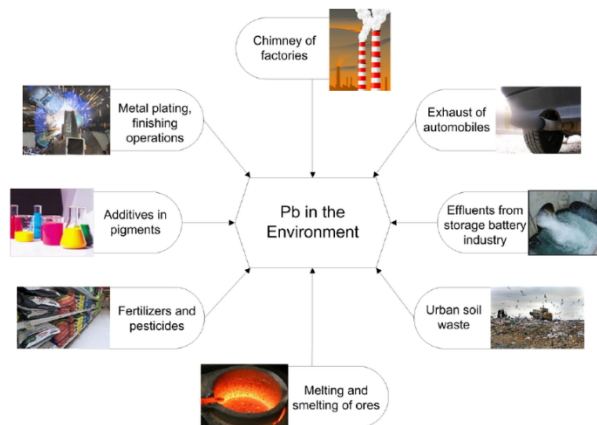
Γενικά: Ο Pb εμφανίζεται στο περιβάλλον με δυο σταθερές καταστάσεις οξείδωσης Pb^{+2} που κυριαρχεί και Pb^{+4} . Έχει ιδιαίτερα χαλκοφιλικές ιδιότητες και έτσι η κυρίαρχη μορφή που λαμβάνει στη φυσική του κατάσταση είναι ο Γαληνίτης (PbS) ο οποίος είναι και το κύριο ορυκτό μεταλλεύματος του. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του σε πετρώματα συνδέονται με την όξινη σειρά πυριγενών πετρωμάτων και με αργιλικά ιζήματα. Σε υπερμαφικά πετρώματα και ασβεστούχα ιζήματα εμφανίζεται σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Υπάρχουν δυο γνωστά είδη Pb: ο πρωτογενής και ο δευτερογενής Pb. Ο πρωτογενής Pb είναι γεωλογικής προέλευσης και ενσωματώθηκε σε ορυκτά τη στιγμή του σχηματισμού τους και ο δευτερογενής Pb είναι ραδιογενής προέλευσης από τη διάσπαση των U και Th. Τα κοινά ορυκτά του είναι ο Αγγλεσίτης (PbSO_4), ο Κερουσίτης (PbCO_3), το Οξίδιο του Μολύβδου (Pb_3O_4), ο Πυρομορφίτης ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), και ο Μιμητίτης ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$). Στα πυριτικά πετρώματα ο μόλυβδος έχει μια τάση να αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Si. Έχει επίσης ισχυρή συγγένεια με το S, και επομένως συγκεντρώνεται σε θειούχες φάσεις στα πετρώματα (Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton).

Φυσική προέλευση: Στα εδάφη υπάρχει κυρίως σε κατάσταση οξείδωσης +2. Γενικά, ο Pb συσσωρεύεται κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, κυρίως λόγω της προσρόφησής του από την εδαφική οργανική ύλη. Έρευνα που διεξήχθη από τους Sipos et al. (2005) αναφέρει ότι η εδαφική οργανική ύλη παίζει καθοριστικό ρόλο στην προσρόφηση Pb, αλλά η σταθεροποίηση από ορυκτά της αργίλου είναι πολύ ισχυρότερη. Ο Pb είναι ο λιγότερο ευκίνητος μεταξύ των άλλων ιχνοστοιχείων στα εδάφη, αν και η προσρόφησή του αναφέρεται από Vega et al. (2007) να είναι χαμηλότερο από αυτό των Zn και Cu. Το είδος του Pb μπορεί να διαφέρει σημαντικά από ο ένας τύπος εδάφους στον άλλο. Ο Pb είναι ιχνοστοιχείο σε πετρώματα και εδάφη. Οι φυσικές πηγές του στο επιφανειακό περιβάλλον προκύπτουν από τη διάβρωση των πετρωμάτων, τις εκπομπές στην ατμόσφαιρα από τα ηφαίστεια, τις σκόνες που μεταφέρονται με τον άνεμο, την αύρα της θάλασσας, το βιογένη υλικό και τις δασικές πυρκαγιές. Το ποσοστό που προέρχεται από φυσικές πηγές είναι σημαντικά μικρότερο από την ιστορική ανθρωπογενή ροή Pb στην ατμόσφαιρα (Hough, RL. 2010. Arsenic and Antimony. Hooda P.S (ed.): *Trace Elements in Soils*. Blackwell Publishing, Ltd, pp: 446-448.).

Χρήσεις: Στη σύγχρονη εποχή, η πρωταρχική χρήση του Pb ήταν στην παραγωγή ενώσεων αλκυλίων Pb για προσθετικό για την καταπολέμηση της κρουστικής καύσης της βενζίνης (anti-knock agents in gasoline), ως χρωστικές σε χρώματα και σε μπαταρίες αυτοκινήτων. Η μεγαλύτερη παγκοσμίως χρήση του είναι για μπαταρίες. Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε συγκολλήσεις, κράματα, καλώδια, χημικά και για πολλούς άλλους σκοπούς. Σήμερα, το προσθετικό για την καταπολέμηση της κρουστικής καύσης της βενζίνης στις ανεπτυγμένες χώρες έχει καταργηθεί σταδιακά προκειμένου να μειωθεί η ατμοσφαιρική μόλυνση από Pb. Συνεπώς, και η συνολική αγορά έχει μειωθεί σημαντικά, αλλά εξακολουθεί να υπάρχει χρήση αυτών των χημικών ουσιών στις αναπτυσσόμενες χώρες.

Ανθρωπογενής πηγές και μόλυνση: Λόγω της εκτεταμένης μόλυνσης από Pb, τα περισσότερα εδάφη είναι πιθανό να εμπλουτιστούν σε αυτό το μέταλλο, ειδικά στον κατακόρυφο ορίζοντα μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.8. Η μόλυνση του εδάφους από εξορυκτικές και βιομηχανικές δραστηριότητες δεν είναι νέο πρόβλημα, σε βάθος χρόνου έχει οδηγήσει σε εκτεταμένη μόλυνση των επιφανειακών εδαφών σε τοπική κλίμακα, που

σχετίζεται κυρίως με την εξόρυξη και την τήξη του μετάλλου και την προσθήκη οργανικών ενώσεων Pb στη βενζίνη. Άλλες πηγές μόλυνσης του εδάφους από το μόλυβδο είναι τα πεδία βολής και οι λυματολάσπες. Η απελευθέρωση Pb στην ατμόσφαιρα από διάφορες διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας έχει οδηγήσει σε επιφανειακή μόλυνση σε περιφερειακή ακόμη και παγκόσμια κλίμακα. Από την αρχή της βιομηχανικής περιόδου, ο Pb έχει συσσωρευτεί σε υλικά επιφανείας της γης, με αποτέλεσμα συχνά να προκαλεί σημαντική μόλυνση των επιφανειακών εδαφών. Μελέτες από άλλες χώρες έχουν επιβεβαιώσει σημαντικά υψηλότερα επίπεδα στο επιφανειακό έδαφος σε σύγκριση με τους χαμηλότερους εδαφικούς ορίζοντες. Σε εδάφη πολύ μολυσμένα με Pb, παρατηρείται ο σχηματισμός Πυρομορφίτη ($Pb_5Cl(PO_4)_3$) (Steinnes, E. (2013). Lead. In Alloway B.J (ed.): *Heavy metals in soils (3rd edition)*. Springer, pp: 400-402.).



Εικόνα 2.8: Πηγές μολύβδου στο περιβάλλον (Πηγή: Ristić et al., 2013)

Επίδραση στην υγεία: Οι διάφορες χρήσεις του Pb και των ενώσεων του οδήγησαν σε σημαντική έκθεση μεγάλων ομάδων πληθυσμού και υπάρχουν φόβοι ότι η επιβάρυνση του ανθρώπινου σώματος, η οποία εμφανίζει κλινικά συμπτώματα τοξικότητας, μπορεί να προκαλέσει διανοητική αναπηρία σε μικρά παιδιά. Στο περιβάλλον, ο Pb και οι ενώσεις του τείνουν να συσσωρεύονται σε εδάφη και ιζήματα, όπου μπορεί να παραμείνουν βιοδιαθέσιμα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Γενικά, δεν θεωρείται απαραίτητο στοιχείο για τον άνθρωπο ή τα ζώα. Κατά τη διάρκεια της χρόνιας έκθεσης φαίνεται να επιτυγχάνεται μια σταθερή κατάσταση στην οποία η μεταβολική απέκκριση (μέσω απέκκρισης στα ούρα και στα κόπρανα) ισούται περίπου με την απορρόφηση (Curtis, K. and Watkins, J., 2015. *Casarett & Doull Βασική Τοξικολογία*, Παριζιάνου Α.Ε, Αθήνα). Αυτό συμβαίνει αφού επιτευχθεί το αρχικό επίπεδο κορεσμού των ιστών. Ως εκ τούτου, τα επίπεδα Pb σε πολλούς ιστούς και σωματικά υγρά έχει αποδειχθεί ότι αυξάνονται με την αυξανόμενη έκθεση στο Pb. Η απορρόφηση του Pb στα βρέφη έχει αποδειχθεί ότι συμβαίνει σε σημαντικά υψηλότερους ρυθμούς από ότι στους ενήλικες.

Ο μόλυβδος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς ρύπους και έχει ενοχοποιηθεί ως αιτία τυχαίας δηλητηρίασης σε κατοικίδια ζώα περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη ουσία. Αυτό το μέταλλο είναι επικίνδυνο για τον άνθρωπο και τα ζώα από δύο πηγές: την τροφική αλυσίδα και την εισπνοή σκόνης του εδάφους. Οι τοξικές του επιδράσεις μπορούν να προκαλέσουν μεγάλη ποικιλία δυσμενών επιδράσεων στον άνθρωπο, ανάλογα με τη δόση και τη διάρκεια της έκθεσης. Οι τοξικές επιδράσεις του ποικίλουν, από αναστολή της δράσης ορισμένων ενζύμων μέχρι την πρόκληση σοβαρών παθήσεων ή και του θανάτου. Τα παιδιά είναι πιο ευαίσθητα σε επιδράσεις στο ΚΝΣ (Κεντρικό Νευρικό Σύστημα), ενώ στους ενήλικους προκαλεί μεγαλύτερη ανησυχία ο κίνδυνος περιφερειακής νευροπάθειας, χρόνιας

νεφροπάθειας και υπέρτασης. Άλλοι ιστοί - στόχοι είναι το γαστρεντερικό, το ανοσοποιητικό, το σκελετικό και το γεννητικό σύστημα. Οι επιδράσεις του Pb πάνω στη βιοσύνθεση της αίμης αποτελούν ευαίσθητο βιοχημικό δείκτη, ακόμη κι όταν δεν υπάρχουν άλλες εμφανείς επιδράσεις.

2.2.8 Ψευδάργυρος Zn

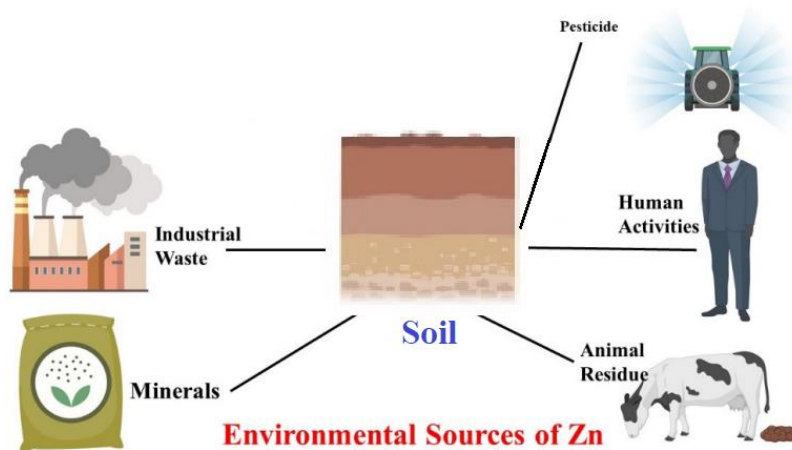
Γενικά: Ο Zn έχει αριθμό οξείδωσής μόνο +2. Έχει συγκριτικά υψηλές τιμές ηλεκτραρνητικότητας και σχηματίζει εύκολα δεσμούς με άλλα στοιχεία, ειδικά με ανιόντα θείου και με οργανικές ενώσεις. Έχει τεράστια βιολογική σημασία. Η παρουσία του συνδέεται κυρίως με μαγματικά πετρώματα ενώ στα ιζηματογενή πετρώματα συγκεντρώνεται κυρίως σε αργιλώδη ιζήματα. Είναι πολύ ευκίνητος κατά τη διάβρωση και οι ευδιάλυτες ενώσεις του διαλύονται από αντιδράσεις με ανθρακικά άλατα ή απορροφώνται από μέταλλα και οργανικές ενώσεις, ιδιαίτερα παρουσία ανιόντων θείου. Τα κοινά ορυκτά Zn είναι ο Σφαλερίτης (αZnS), ο Βουρτσίτης (βZnS), το Οξείδιο του Ψευδάργυρου (ZnO), ο Σμιθσονίτης (ZnCO_3), ο Βιλεμίτης (Zn_2SiO_4) και ο Ημιμορφίτης ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$). Όλα αυτά τα ορυκτά περιέχουν περίπου 50% Zn. Τα κύρια μεταλλεύματα ψευδαργύρου είναι ο Σφαλερίτης, ο Βουρτσίτης και ο Σμιθονίτης. Τα μεταλλεύματα Zn περιέχουν ιχνοστοιχεία, όπως Pb, Cu, Ag και Cd, εκ των οποίων το Cd είναι πιο στενά συνδεδεμένη με τον Zn και είναι επίσης δυνητικά τοξικό στοιχείο (Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*, Fourth Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton).

Φυσική προέλευση: Ο Zn υπάρχει φυσικά σε όλα τα εδάφη. Τα εδάφη τα οποία σχηματίζονται σε περιοχές με μητρικά πετρώματα πλούσια σε Zn μπορεί να έχουν εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις συγκριτικά με το υπόβαθρο. Γενικά, η περιεκτικότητα του συνδέεται στενά με την υφή του εδάφους και υψηλότερη περιεκτικότητα παρουσιάζεται σε αργιλικά λόγω της υψηλότερης αυτοφυούς συγκέντρωσης του και της υψηλότερης ικανότητάς τους να προσροφούν και να τον συγκρατούν, ενώ σε αμμώδη εδάφη παρουσιάζονται χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Επίσης, αυξημένη συγκέντρωσή του συχνά παρατηρείται σε ασβεστολιθικά και οργανικά εδάφη. Φυσικές διεργασίες όπως ηφαιστειακές δραστηριότητες, δασικές πυρκαγιές ή άνεμος αντιπροσωπεύουν περίπου το 40% των συνολικών ετήσιων εκπομπών Zn (Mertens, J. & Steinnes, E. (2013). Zinc. In Alloway B.J (ed.): *Heavy metals in soils (3rd edition)*. Springer, pp: 467-469.).

Χρήσεις: Παράγεται βιομηχανικά από τα τέλη του δέκατου όγδοου αιώνα και η παραγωγή του συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι και σήμερα. Το 50% χρησιμοποιείται για σκοπούς γαλβανισμού και το υπόλοιπο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ορείχαλκου και άλλων κραμάτων με βάση τον Zn, ελαστικών αυτοκινήτων, καουτσούκ και καλλυντικών. Χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης σε διάφορες χημικές παρασκευές (π.χ. καουτσούκ, χρωστικές ουσίες, πλαστικό, λιπαντικά και φυτοφάρμακα). Χρησιμοποιείται επίσης σε μπαταρίες, εξοπλισμό αυτοκινήτου, σωλήνες και οικιακές συσκευές. Τέλος, οι διάφορες ενώσεις του έχουν οδοντιατρικές και ιατρικές εφαρμογές (Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*, Fourth Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton).

Ανθρωπογενής πηγές και μόλυνση: Οι πιο σημαντικές πηγές μόλυνσης του εδάφους με Zn είναι οι ανθρωπογενείς αποτελούν το 60%. Τέτοιες πηγές είναι οι εξής: απόβλητα ορυχείων, εκπομπές μεταλλουργείων, παραγωγή και χρήση χρωστικής, εκπομπές παραγωγής χάλυβα, φωσφορικά λιπάσματα, φωσφορούχος γύψος, χρήση γαλβανισμένου χάλυβα και προϊόντα από καουτσούκ. Κυρίως στις καλλιεργήσιμες εκτάσεις υπάρχει επιπλέον επιβάρυνση από τα

φωσφορικά λιπάσματα, τα μυκητοκτόνα σπρέι Zn και την κοπριά των ζώων. Άλλες σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές μόλυνσης με υψηλή περιεκτικότητα Zn περιλαμβάνουν απόβλητα επιμετάλλωσης και τα συντρίμια των ελαστικών κατά μήκος των δρόμων καθώς, μέρος τους απελευθερώνεται σε χώματα στην άκρη του δρόμου (Εικόνα 2.9). Ο ατμοσφαιρικός Zn μπορεί να αποτεθεί ξανά στο έδαφος μέσω ξηρής (καθίζησης) ή υγρής (βροχής) εναπόθεσης (Chaney, R.L. 2010. Cadmium and Zinc. Hooda P.S (ed.): *Trace Elements in Soils*. Blackwell Publishing, Ltd, pp: 410-414.).



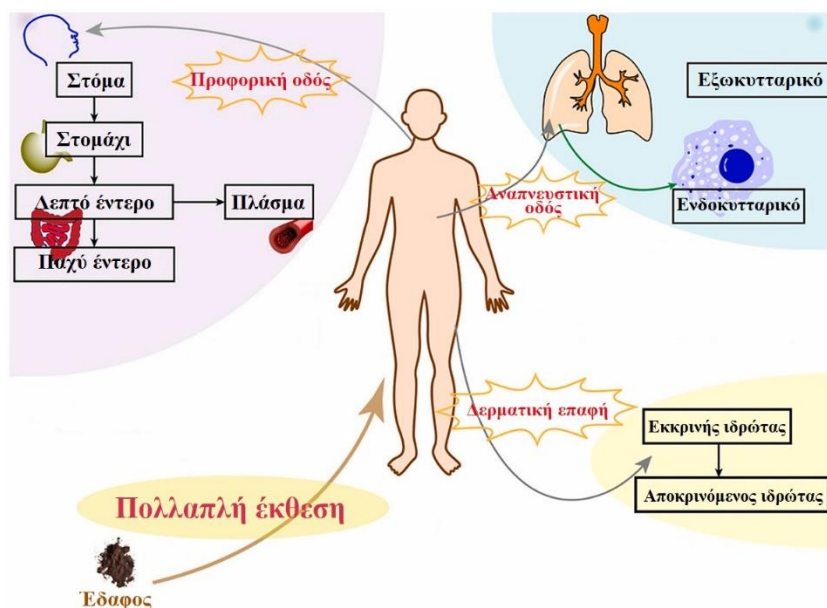
Εικόνα 2.9: Πηγές Zn (Τροποποίηση από Al Jabri et al., 2022)

Επίδραση στην υγεία: Τα μολυσμένα με Zn εδάφη είναι απίθανο να αποτελούν κίνδυνο για τον άνθρωπο, επειδή οι φυτοτοξικές επιδράσεις περιορίζουν τη μεταφορά υπερβολικού Zn στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα. Ωστόσο, μετά από εισπνοή οξειδίου του ψευδάργυρου και σε μικρότερο βαθμό, άλλων ενώσεων του, η πιο συχνή επίδραση είναι «ο πυρετός από αναθυμιάσεις μετάλλων», που χαρακτηρίζεται από πυρετό, στηθάγχη, ρίγη, βήχα, δύσπνοια, ναυτία, μυαλγίες, κόπωση και λευκοκυττάρωση. Η οξεία εισπνοή υψηλών επιπέδων χλωριούχου ψευδάργυρου, όπως συμβαίνει κατά τη χρήση καπνογόνων για στρατιωτικούς σκοπούς, οδηγεί σε σοβαρότερη βλάβη των βλεννογόνων με διάμεσο οίδημα, ίνωση, πνευμονίτιδα, οίδημα του βρογχικού βλεννογόνου και εξέλκωση. Μετά από μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλές δόσεις ψευδάργυρου, συνήθως εκδηλώνονται συμπτώματα λόγω της μειωμένης απορρόφησης χαλκού από την τροφή, με αποτέλεσμα να σημειώνονται τα πρώτα συμπτώματα ανεπάρκειας χαλκού, όπως ο μειωμένος αριθμός ερυθροκυττάρων και η μείωση του αιματοκρίτη (Curtis, K. and Watkins, J., 2015. *Casarett & Doull Βασική Τοξικολογία*, Παριζιάνου Α.Ε, Αθήνα).

2.3 Βιοπροσβασιμότητα

Η μόλυνση των εδαφών δεν απειλεί μόνο το φυσικό περιβάλλον, αλλά και την ανθρώπινη υγεία. Η πρόσληψη των επιβλαβών ουσιών που βρίσκονται στο έδαφος μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαφόρων οδών έκθεσης οι οποίες φαίνονται στην Εικόνα 2.10. Οι οδοί έκθεσης μπορούν να διακριθούν σε άμεσες και έμμεσες. Στις άμεσες οδούς έκθεσης πραγματοποιείται πρόσληψη του ρύπου απευθείας από το μέσο (σκόνη, έδαφος κ.α) στον άνθρωπο, τέτοιες διαδρομές είναι η στοματική πρόσληψη των ρύπων, η ρινική πρόσληψη των ρύπων (εισπνοή, κατάποση) και η δερματική επαφή. Στις έμμεσες οδούς έκθεσης πραγματοποιείται από τον άνθρωπο κατανάλωση κάποιου προϊόντος το οποίο έχει εκτεθεί

στους ρύπους. Τέτοιες οδοί είναι η κατανάλωση φυτικών και ζωικών προϊόντων τα οποία προέρχονται από μολυσμένα εδάφη και κατανάλωση πόσιμου νερού το οποίο έχει προέλθει από έκπλυση ρύπων προς τον υδροφόρο ορίζοντα (Σαββίδης, Σ. Γ., 2019. *Θεωρητική, Εφαρμοσμένη και Αναλυτική Γεωχημεία*).



Εικόνα 2.10: Οδοί έκθεσης (Τροποποίηση από Yu et al., 2022)

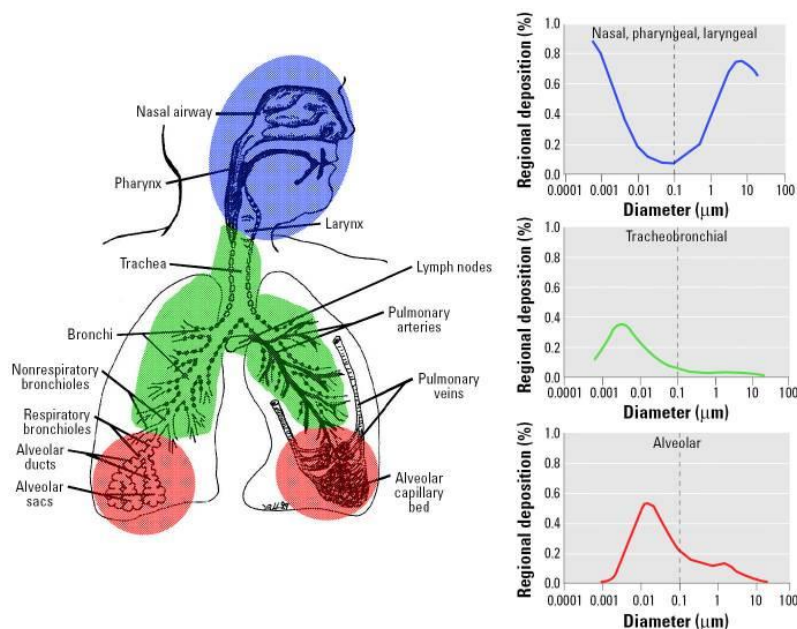
Δύο εννοιές οι οποίες συχνά συγχέονται είναι η βιοδιαθεσιμότητα και η βιοπροσβασιμότητα. Προκειμένου να αποφευχθεί η παραπάνω σύγχυση σε αυτήν την ερευνά θα ορίσουμε τη βιοδιαθεσιμότητα ως εξής: Το κλάσμα της συνολικής συγκέντρωσης μιας ουσίας που εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα μέσω της κατάποσης, της εισπνοής, ή της δερματικής επαφής στη συνέχεια απορροφάται εισέρχεται στην κυκλοφορία του αίματος και μεταφέρεται στα διάφορα μέρη του σώματος έχοντας τοξική δράση. Ενώ η βιοπροσβασιμότητα θα οριστεί ως εξής: περιγράφει το κλάσμα της χημικής ουσίας που διαλύεται από τα γαστρεντερικά και αναπνευστικά υγρά και είναι διαθέσιμο για απορρόφηση. Επιπλέον, ισχύει ότι το βιοπροσβάσιμο κλάσμα είναι μικρότερο από τη βιοδιαθέσιμο.

Παράγοντες που ελέγχουν την βιοπροσβασιμότητα αποτελούν η ολική συγκέντρωση, η κινητικότητα και η κοκκομετρία του χημικού στοιχείου. Ισχύει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ολική συγκέντρωση ενός χημικού στοιχείου τόσο μεγαλύτερη είναι η βιοπροσβάσιμη συγκέντρωσή του. Η κινητικότητα των χημικών στοιχείων έχει ιδιαίτερη σημασία γιατί μόνο τα κινητικά στοιχεία είναι διαθέσιμα για πρόσληψη από το νερό τα φυτά και τον άνθρωπο, ενώ τα λιγότερο κινητικά είναι δεσμευμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών και παραμένουν στο έδαφος. Η κινητικότητα των στοιχείων μπορεί να επηρεαστεί από το pH και την περιεκτικότητα του εδάφους σε αργιλικά ορυκτά, άμμους και χουμικά υλικά. Για το pH ισχύει ότι όσο πιο όξινο είναι τόσο πιο ευκίνητα είναι τα συστατικά του εδάφους. Τα αργιλικά ορυκτά, οι άμμοι, τα υδροξείδια Fe και Mn, τα οξείδια Fe και Mn και τα χουμικά υλικά μέσω τις ιοντοανταλλαγής μπορούν να δεσμεύσουν τα δυνητικά τοξικά στοιχεία αλλά και να τα αποδεσμεύσουν με αλλαγή συνθήκων (Σαββίδης, Σ. Γ., 2019. *Θεωρητική, Εφαρμοσμένη και Αναλυτική Γεωχημεία*). Όσον αφορά την κοκκομετρία έχει διαπιστωθεί από προηγούμενες έρευνες ότι με μείωση του κοκκομετρικού κλάσματος αυξάνεται η συγκέντρωση των περισσότερων χημικών στοιχείων (X. Li et al., 2020; Y. Li et al., 2021; Padoan et al., 2017)

Η εισπνοή πραγματοποιείται μέσω της ρινικής και της στοματικής κοιλότητας. Η ρινική κοιλότητα, η στοματική κοιλότητα, ο φάρυγγας και ο λάρυγγας αποτελούν την ρινοφαρυγγική κοιλότητα. Σωματίδια έως 100 μm μπορούν να εισέλθουν στο αναπνευστικό σύστημα μέσω της μύτης και του στόματος. Με βάση την European Committee for Standardization έχουν οριστεί τα εξής:

- Εισπνεόμενο (Inhalable): ονομάζεται το κλάσμα που εισπνέεται από τη ρινική και τη στοματική κοιλότητα (<100 μm)
- Εξωθωρακικό (Extra thoracic): ονομάζεται το κλάσμα του Inhalable που φτάνει μέχρι και τον λάρυγγα
- Θωρακικό (Thoracic): ονομάζεται το κλάσμα του Inhalable που φτάνει πέρα από τον λάρυγγα (<10 μm)
- Αναπνεόμενο (Respirable): ονομάζεται το κλάσμα που φτάνει μέχρι τους αεροφόρους (<4 μm)

Από τα παραπάνω διαπιστώνουμε ότι το μέγεθος των σωματιδίων είναι ο κρίσιμος παράγοντας που καθορίζει την περιοχή της αναπνευστικής οδού στην οποία θα εναποτεθεί ένα σωματίδιο. Τα μεγαλύτερα σωματίδια συνήθως κατανέμονται στους ανωτέρους αεραγωγούς ενώ τα μικρότερα σωματίδια μεταφέρονται μέχρι τις κυψελίδες όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.11 (Kastury et al., 2017).

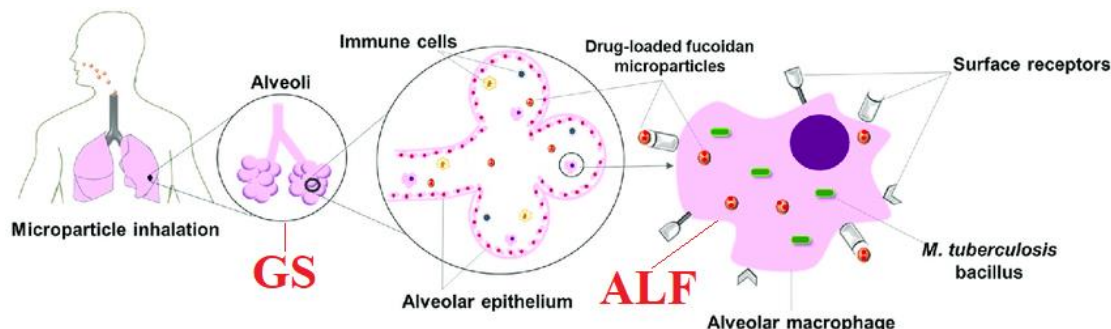


Εικόνα 2.11: Προβλεπόμενη κλασματική εναπόθεση των εισπνεόμενων σωματιδίων στη ρινοφαρυγγική, τραχειοβρογχική και κυψελιδική περιοχή του ανθρώπινου αναπνευστικού συστήματος κατά τη διάρκεια της αναπνοής από τη μύτη (Πηγή: Oberdörster et al., 2005)

Η έκθεση σε δυνητικά τοξικά στοιχεία μέσω της εισπνοής μπορεί να επηρεάσει τους πνευμονικούς ιστούς και τα απομακρυσμένα όργανα στα οποία τα τοξικά στοιχεία φτάνουν λόγω της βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνευστικής οδού.

Για τον υπολογισμό του ποσοστού της βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνοής και του στομάχου σε πειράματα in vitro χρησιμοποιούνται τεχνικές οι οποίες προσεγγίζουν τις συνθήκες στο ανθρώπινο σώμα-οργανισμό. Για τον υπολογισμό της βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνευστικής οδού υπάρχουν δύο κοινά προσομοιωτικά υγρά, το Gambles Solution (GS)

που προσομοιάζει το εξωκυτταρικό περιβάλλον του βαθιού πνεύμονα (alveoli) με ουδέτερο pH (7,4). Και το Artificial Lysosomal Fluid (ALF) το οποίο προσομοιάζει το εσωκυτταρικό περιβάλλον του μακροφάγου (macrophage) με όξινο pH (4,5) (Εικόνα 2.12).



Εικόνα 2.12: Οι περιοχές του πνεύμονα που προσομοιάζουν το Gamble Solution και το Artificial Lysosomal Fluid (Τροποποίηση από (Cunha et al., 2018))

Το Gamble Solution αποτελείται από κατιόντα (sodium, potassium, calcium, magnesium) και ανιόντα (bicarbonate, chloride, monohydrogen phosphate, sulfate, organic acids, proteins) τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία. Επίσης, περιέχει χαμηλές συγκεντρώσεις από ανθρακικό οξύ και μη ηλεκτρολύτες. Δημιουργήθηκε για πρώτη φορά το 1952 και στη συνέχεια ακολούθησαν αρκετές παραλλαγές με διαφοροποιήσεις και βελτιώσεις στη σύσταση. Ο ορός του προσομοιωτικού υγρού για την περιοχή του πνεύμονα (Simulated interstitial lung fluid) δόθηκε από Dennis et al. το 1982 και αφορούσε τη διορθωμένη σύσταση. Το Gamble Solution υιοθετήθηκε από τους περισσότερους ερευνητές που πραγματοποιούν έρευνες για τη βιοπροσβασιμότητα των μεταλλοειδών και χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα (Kastury et al., 2017).

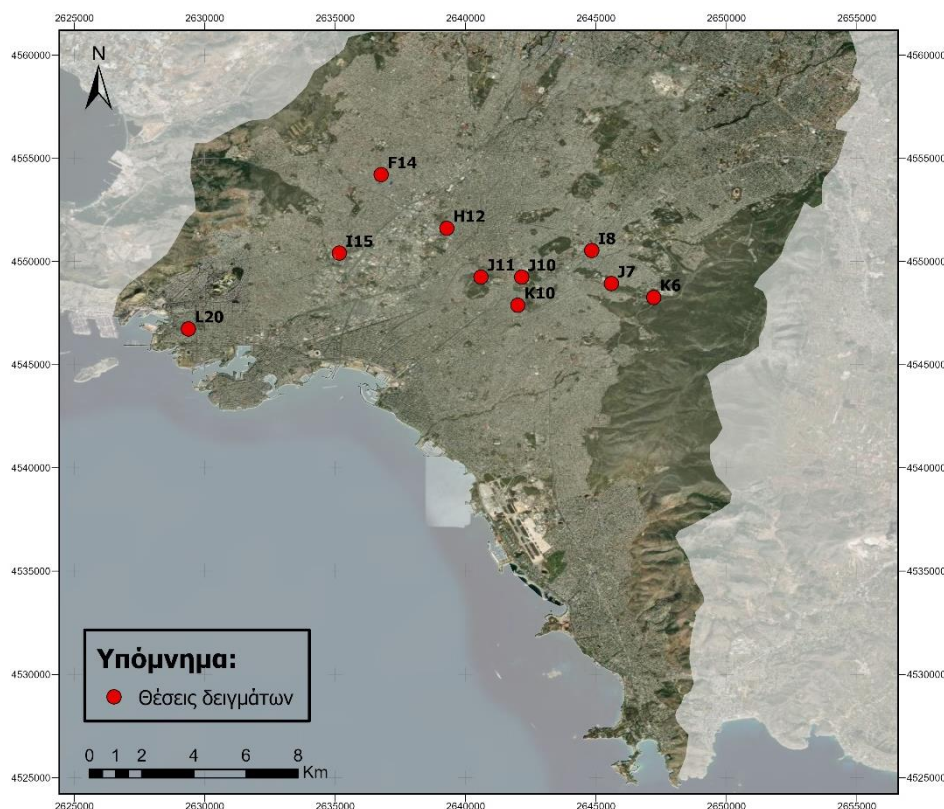
Στην κυψελιδική περιοχή του μακροφάγου το περιβάλλον είναι πιο όξινο και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το ποσοστό των διαλυμένων μεταλλοειδών να είναι μεγαλύτερο σε σχέση με την εξωκυτταρική περιοχή. Παρόλο που τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες από τις οποίες αποτελείται το ενδοκυτταρικό υγρό ήταν γνωστές η έλλειψη της ιοντικής σύνθεσης οδήγησε τους ερευνητές το 1998 στην προσαρμογή του pH του Gamble Solution από 7,4 σε 4,5 με την προσθήκη υδροχλωρικού οξέος ή χρησιμοποιώντας ρυθμιστικά. Στη συνέχεια ακολούθησαν κι άλλες διαφοροποιήσεις, το 2003 έγινε γνωστό ως Artificial Lysosomal Fluid (ALF) από Turner et al. και το 2007 απέκτησε την τελική του σύνθεση από Midander et al. η οποία είναι ευρέως αποδεκτή και χρησιμοποιείται στις περισσότερες έρευνες που σχετίζονται με την ενδοκυτταρική περιοχή του πνεύμονα (Kastury et al., 2017).

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Δειγματοληψία

Για την παρούσα έρευνα εξετάστηκαν 10 εδαφικά δείγματα από την ευρύτερη αστική περιοχή της Αθήνας. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια προηγούμενης έρευνας (Argyraiki & Keleperetzis, 2014). Το πρωτόκολλο δειγματοληψίας που ακολουθήθηκε είναι το εξής, με τη βοήθεια κάναβου δειγματοληψίας με 218 κελιά διάστασης 1·1km καλύφθηκε συνολική περιοχή 220km², η περιοχή που καλύφθηκε φαίνεται στην Εικόνα 3.1. Ως θέση δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκε το κέντρο κάθε κελιού με την προϋπόθεση να υπάρχει πρόσβαση σε έδαφος, σε περίπτωση που αυτό δεν ήταν εφικτό η θέση δειγματοληψίας μετακινούνταν στο κοντινότερο σημείο όπου καθίστατο δυνατή η λήψη δείγματος. Οι συνήθειες χώροι δειγματοληψίας ήταν πάρκα, περιοχές αναψυχής, παιδικές χαρές, αυλές σχολείων και περιθώρια δρόμων, ο χάρτης με όλες τις θέσεις δειγματοληψίας παρατίθεται στο Παράρτημα Ι.

Η διαδικασία της δειγματοληψίας διεξήχθη την άνοιξη και το καλοκαίρι του 2012 και συνολικά συλλέχθηκαν 238 δείγματα (218 δείγματα και 20 διπλά) από επιφανειακό έδαφος (0-10cm) (Εικόνα 3.2). Για κάθε θέση δειγματοληψίας δημιουργήθηκε ένα τετράγωνο με μήκος πλευράς 10m και συλλέχθηκαν 5 υπο-δείγματα, από τις κορυφές και το κέντρο του, με τη χρήση πλαστικής σπάτουλας. Στη συνέχεια το δείγμα αποθηκεύτηκε σε πλαστική σακούλα.



Εικόνα 3.1: Οι θέσεις δειγματοληψίας των 10 δειγμάτων.

Στα πλαίσια της εργαστηριακής επεξεργασίας τα δείγματα ξηράθηκαν σε φούρνο στους 50°C για 3 ημέρες. Έπειτα, ακολούθησε η διαδικασία της αποσβόλωσης, σε πορσελάνινο γουδί κονιοποιήθηκαν τα δείγματα και κατόπιν κοσκινίστηκαν σε κόσκινο των 2mm προκειμένου να απομακρυνθεί το χονδρόκοκκο υλικό. Τέλος, το κλάσμα των 2mm κοσκινίστηκε διαδοχικά σε

κόσκινα των 200 μm και των 100 μm . Όλα τα σκεύη καθαρίστηκαν επιμελώς μεταξύ των δειγμάτων για να αποφευχθεί η επιμόλυνσή τους.



Εικόνα 3.2: Εικόνες θέσεων δειγματοληψίας (Πάνω αριστερά: Δείγμα H12, Πάνω δεξιά: Δείγμα J7, Κάτω αριστερά: Δείγμα J11, Κάτω δεξιά: Δείγμα F14.

Από τα 238 δείγματα της αρχικής έρευνας είχαν επιλεγεί 45 δείγματα για περαιτέρω μελέτη του βιοπροσβάσιμου κλάσματος στα πλαίσια μεταγενέστερης έρευνας, (Kelepertzis & Argyraki, 2015). Από τα 45 αυτά δείγματα επιλέχθηκαν για την παρούσα ερευνά 10 δείγματα τα οποία παρουσίαζαν υψηλές τιμές βιοπροσβασιμότητας μέσω της προφορικής οδού για το μόλυβδο ή/και τον ψευδάργυρο και επάρκεια ποσότητας (Εικόνα 3.1).

Αφού συγκεντρώθηκαν οι ποσότητες <200 μm και <100 μm για τα επιλεγμένα δείγματα, ζυγίστηκαν 40g από το κλάσμα <100 μm σε ζυγό ακριβείας. Για τα δείγματα τα οποία δεν υπήρχε επαρκής ποσότητα από το κοκκομετρικό κλάσμα <100 μm η υπολειπόμενη ποσότητα συμπληρώθηκε από το κλάσμα <200 μm . Στη συνέχεια η ζυγισμένη ποσότητα μεταφέρθηκε σε πλαστικά σακουλάκια στα οποία αναγράφονταν οι κωδικοί των δειγμάτων.

3.2 Διαχωρισμός του κοκκομετρικού κλάσματος <10 μm

Ο διαχωρισμός του κοκκομετρικού κλάσματος <10 μm πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια υγρής κοσκίνισης και εφαρμογής του νόμου του Stokes, συνθέτοντας κατάλληλες μεθοδολογίες από παρόμοιες έρευνες (Boim et al., 2021; Boisa et al., 2014; Ljung et al., 2008, 2011). Ο νομός του Stokes αναφέρεται στην κίνηση σφαιρικού σώματος σε υγρό και ορίζεται ως εξής:

$t = \frac{18\eta \cdot h}{(\rho_s - \rho_l) d^2 g}$, με τη βοήθεια του υπολογίστηκε ότι ο χρόνος που χρειάζονται τα σωματίδια διαμέτρου >10 μm για να καθιζάνουν είναι περίπου 17min.

Όπου:

η : το ιξώδες =0,89 mPa*s =0.00089 kg/m*s

h : το ύψος από την επιφάνεια του αιωρήματος =0,10m

ρ_s : η πυκνότητα των στερεών =2650kg/m³

ρ_l : η πυκνότητα του νερού =1000kg/m³

g : η επιτάχυνση της βαρύτητας =9.81m/s²

d : η διάμετρος των σωματιδίων =10 μm

Αρχικά, τα 40g του δείγματος υποβάλλονται σε υγρή κοσκίνιση με μεμβράνη 32 μm μέχρι το νερό που θα διέρχεται να είναι διαυγές. Το αιώρημα συγκεντρώνεται σε ποτήρι ζέσεως του 1L το οποίο μετά την ολοκλήρωση της υγρής κοσκίνισης αναδεύεται και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 5min.

Στη συνέχεια το αιώρημα με το κλάσμα των <32 μm μεταφέρεται σε ογκομετρικό κύλινδρο του 1L ο οποίος σφραγίζεται και ανακινείται καλά. Ο κύλινδρος σημειώνεται στα 10cm από τη στάθμη του αιωρήματος και αφήνεται για 17 min σε ηρεμία (Εικόνα 3.3). Μετά το πέρας των 17min με τη βοήθεια σιφωνίου πλήρωσης 20ml και πουαρ απομακρύνονται τα πρώτα 10cm αιωρήματος και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως του 1L. Τα 10 cm συμπληρώνονται με απιονισμένο νερό και το αιώρημα αφήνεται ξανά σε ηρεμία για 17min. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι το διάστημα των 10cm να είναι σχεδόν διαυγές.

Όταν συλλεχθεί όλο το αιώρημα στο ποτήρι ζέσεως διαμοιράζονται από 40ml σε σωλήνες φυγοκέντρου 50ml και φυγοκεντρούνται για 5min στις 3000rpm. Στη συνέχεια, απομακρύνεται το υπερκείμενο διάλυμα και το υπολειπόμενο ίζημα τοποθετείται στο φούρνο στους 60°C. Μετά την ξήρανση το ίζημα του κλάσματος των <10 μm ζυγίζεται και αποθηκεύεται σε πλαστικά σακουλάκια στα οποία αναγράφεται ο κωδικός του δείγματος.

Όλα τα γυάλινα αντικείμενα και η μεμβράνη των 32 μm τοποθετήθηκαν σε διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO₃) 10M, στη συνέχεια πλυθήκαν με νερό και σαπούνι και ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό για την αποφυγή επιμολύνσεων.



Εικόνα 3.3: Ο κύλινδρος σημειώνεται στα 10cm από τη στάθμη του αιωρήματος και αφήνεται για 17 min σε ηρεμία

3.3 Μέθοδος ψευδό-ολικού περιεχομένου EPA 3050B

Η μέθοδος EPA 3050B πραγματοποιήθηκε ανά 6 δείγματα σε 18 δείγματα συνολικά, τα 10 εδαφικά δείγματα, 3 διπλά δείγματα, 3 πιστοποιημένα δείγματα αναφοράς (Standard Reference Materials SRM) και 2 τυφλά (Blank). Αρχικά, όλα τα δείγματα κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί και ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας με σφάλμα απόκλισης 0,0010g, 1g από το κάθε εδαφικό δείγμα και το πιστοποιημένο δείγμα αναφοράς NIST 2709a ενώ από το NIST 27011a ζυγίστηκαν 0,25gr. Οι ζυγισμένες ποσότητες τοποθετούνται σε ποτήρια ζέσεως στα οποία αναγράφεται ο κωδικός του αντίστοιχου δείγματος.

Έξι από τα ποτήρια ζέσεως μεταφέρονται κάτω από την απαγωγό και στο καθένα προστίθενται από 10ml διαλύματος HNO_3 1:1. Στη συνέχεια τοποθετούνται σε θερμαινόμενη τράπεζα με θερμοκρασία $95^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ που βρίσκεται κάτω από την απαγωγό, καλύπτονται με υέλους ωρολογίου και τα αφήνονται να ζεσταθούν για 15min, με προσοχή να μην αναβράσουν όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4.

Αφού, περάσουν τα 15min προστίθενται 5 ml πυκνού διαλύματος HNO_3 65% και τα ποτήρια ζέσεως αφήνονται στη θερμοτράπεζα για ακόμα 30min (Εικόνα 3.5). Σε περίπτωση που παρατηρηθεί αναβρασμός του διαλύματος μειώνεται η θερμοκρασία. Στα τελευταία 10 λεπτά της μισής ώρας τα ποτήρια καλύπτονται με υέλους ωρολογίου. Αν στα τοιχώματα εμφανίζονται ενδείξεις καστανοκόκκινου χρώματος, τότε η διαδικασία επαναλαμβάνεται, γιατί η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί. Έτσι, μετά το πέρας του μισάωρου τα ποτήρια απομακρύνονται από την τράπεζα και αφήνονται να κρυώσουν, όταν έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου προστίθενται ακόμα 5 ml πυκνού HNO_3 και επανατοποθετούνται στην τράπεζα για 30 min. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να μην εμφανίζονται χρωματικές ενδείξεις στα τοιχώματα τους, όταν επιτευχθεί αυτό αφήνονται στην θερμοτράπεζα για περίπου 2h μέχρι να μείνει τελικός όγκος διαλύματος περίπου 5ml σε κάθε ποτήρι. Υστέρα τα ποτήρια απομακρύνονται από την τράπεζα και αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 3.4: Τα 6 ποτήρια ζέσεως της δεύτερης σειράς δειγμάτων στη θερμαινόμενη τράπεζα σε θερμοκρασία $95^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ κάτω από την απαγωγό καλυμμένα με υέλους ωρολογίου.

Αφού, ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία και κρυώσουν προστίθενται 2ml απιονισμένο νερό και 3ml 30% H_2O_2 και τοποθετούνται πάλι στην τράπεζα. Την στιγμή εκείνη παρατηρείται ο σχηματισμός φυσαλίδων στο διάλυμα. Ακολουθεί σταδιακή προσθήκη 1ml 30% H_2O_2 μέχρι

το διάλυμα να σταματήσει να αναβράζει. Δεν προστίθενται συνολικά πάνω από 10 ml 30% H_2O_2 . Τα ποτήρια αφήνονται στην θερμοτράπεζα μέχρι να μείνει τελική ποσότητα 5ml.



Εικόνα 3.5: *Αφού προστεθούν 5 ml πυκνού διαλύματος HNO_3 65% τα ποτήρια ζέσεως αφήνονται στη θερμοτράπεζα για ακόμα 30min*

Ακολουθεί η διήθηση των διαλυμάτων με τη χρήση φίλτρων No.41 (125mm) σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml και των 25ml για το πιστοποιημένο δείγμα αναφοράς NIST 27011a. Το περιεχόμενο των ποτηριών αδειάζεται σε γυάλινα χωνιά στα οποία έχουν τοποθετηθεί τα φίλτρα προκειμένου να μείνει μόνο το ίζημα στα φίλτρα όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.6. Προστίθεται απιονισμένο νερό μέχρι η στάθμη του διαλύματος να φτάσει τη χαραγή της φιάλης, με σκοπό την αραίωση του. Τέλος, τα διαλύματα που προκύπτουν αποθηκεύονται σε πλαστικά μπουκαλάκια των 100ml στα οποία αναγράφεται ο κωδικός του δείγματος και φυλάσσονται στο ψυγείο μέχρι να γίνει η μέτρηση.



Εικόνα 3.6: *Το περιεχόμενο των ποτηριών αδειάζεται σε γυάλινα χωνιά στα οποία έχουν τοποθετηθεί φίλτρα προκειμένου να μείνει μόνο το ίζημα στα φίλτρα*

Όλα τα γυάλινα αντικείμενα που χρησιμοποιήθηκαν τα είχαν τοποθετηθεί σε διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) 10M, στη συνέχεια πλύθηκαν με νερό και σαπούνι και ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό για την αποφυγή επιμολύνσεων.

3.4 Μέθοδος Artificial Lysosomal Fluid (ALF)

Για τον προσδιορισμό της βιοπροσβασιμότητας των δυνητικά τοξικών στοιχείων μέσω της αναπνευστικής οδού πρέπει να προσομοιαστούν εργαστηριακά οι συνθήκες στο εσωτερικό του

ανθρώπινου πνεύμονα. Για να πραγματοποιηθεί αυτό παρασκευάστηκε το προσομοιωτικό υγρό Artificial Lysosomal Fluid (ALF). Για την παρασκευή του ζυγίστηκαν σε ζυγό ακρίβειας με σφάλμα απόκλισης 0,0010g οι παρακάτω ποσότητες από τα εξής αντιδραστήρια: MgCl 20,05g/L, NaCl 3,21g/L, CaCl 20,128g/L, Na_2SO_4 0,039g/L, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,134g/L, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,0905g/L, NaOH 6,00g/L, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 20,8g/L, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,059g/L, $\text{C}_6\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,110g/L, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}$ 30,085g/L, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$ 0,086g/L (Guney et al., 2016). Οι ζυγισμένες ποσότητες των αντιδραστηρίων τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως. Η μέθοδος Artificial Lysosomal Fluid (ALF) πραγματοποιήθηκε συνολικά σε 18 δείγματα, τα 10 εδαφικά δείγματα, 5 διπλά δείγματα και 3 τυφλά (Blank). Σε ζυγό ακριβείας 0,4g ζυγίστηκαν από κάθε κονιοποιημένο δείγμα με σφάλμα απόκλισης 0,0010g και τοποθετήθηκε σε σωλήνες φυγοκέντρου των 50ml.

Με τη βοήθεια γυάλινου χωνιού και απιονισμένου νερού μεταφέρθηκαν τα αντιδραστήρια από το ποτήρι ζέσεως σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1L. Προστέθηκε απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή του 1L και η φιάλη ανακινήθηκε καλά μέχρι να διαλυθούν όλα τα στερεά αντιδραστήρια και να ομογενοποιηθεί το διάλυμα. Σε θερμαινόμενη τράπεζα ζεστάθηκαν τα πρότυπα διαλύματα με pH 4 και 7 προκειμένου να βαθμονομηθεί το πεχάμετρο. Το διάλυμα ALF μεταφέρθηκε από την ογκομετρική φιάλη σε ποτήρι ζέσεως το οποίο στη συνέχεια τοποθετήθηκε μαζί με ένα θερμόμετρο στην θερμαινόμενη τράπεζα μέχρι να φτάσει θερμοκρασία 37°C. Όταν έφτασε στην κατάλληλη θερμοκρασία με τη βοήθεια του πεχάμετρου μετρήθηκε το pH, το οποίο πρέπει να είναι 4,5. Στην περίπτωση που το pH δεν είναι 4,5 προστίθεται NaOH και αναδεύεται με γυάλινη ράβδο μέχρι να διαλυθεί κατόπιν μετράτε το pH 5 (Εικόνα 3.7). Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι το διάλυμα να φτάσει σε pH 4,5.



Εικόνα 3.7: Ρύθμιση pH με προσθήκη NaOH

Αφού, ρυθμιστεί το pH με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου μεταφέρονται 40ml διαλύματος ALF στους σωλήνες φυγοκέντρου που περιέχουν 0,4g εδαφικού δείγματος και αναγράφουν τον κωδικό του δείγματος. Οι σωλήνες σφραγίζονται και ανακινούνται καλά. Οι σωλήνες

τοποθετούνται σε περιστρεφόμενη τράπεζα, η οποία περιστρέφεται με 250 rpm. Στη συνέχεια, η περιστρεφόμενη τράπεζα τοποθετείται μαζί με τους σωλήνες σε θερμοθάλαμο με θερμοκρασία 37 °C για 24 h (Εικόνα 3.8).

Μετά το πέρας των 24 ωρών οι σωλήνες στη φυγοκεντρούνται για 15min στις 3000rpm. Αφού, ολοκληρωθεί η φυγοκέντριση ακολουθεί η διήθηση. Με τη βοήθεια σύριγγας απομακρύνεται το υπερκείμενο διάλυμα με προσοχή να μην εισχωρήσει ίζημα. Τοποθετείτε φίλτρο 0,45 μm στο στόμιο της σύριγγας και το διάλυμα μεταφέρεται σε νέους σωλήνες φυγοκέντρου στους οποίους αναγράφεται ο αντίστοιχος κωδικός δείγματος. Τέλος, σε κάθε σωλήνα προστίθεται 1 σταγόνα πυκνού νιτρικού οξέος HNO_3 65%. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες φυλάχτηκαν στο ψυγείο μέχρι να πραγματοποιηθεί η μέτρηση των στοιχείων.

Όλα τα γυάλινα αντικείμενα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν τοποθετηθεί σε διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) 10M, στη συνέχεια πλυθήκαν με νερό και σαπούνι και ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό για την αποφυγή επιμολύνσεων.



Εικόνα 3.8: Τοποθέτηση σωλήνων στο θερμοθάλαμο.

3.5 Ορυκτολογική ανάλυση - Μέθοδος Περιθλασιομετρίας Ακτίνων X (XRD)

Είναι γνωστό ότι τα εδάφη αποτελούνται από ορυκτά και χημικές ενώσεις, προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων της έρευνας και να τη συσχετίσουμε με την γεωλογία της περιοχής δειγματοληψίας εφαρμόστηκε η μέθοδος της Περιθλασιομετρίας Ακτίνων X (XRD). Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών υλικών. Στην παρούσα έρευνα επιλέχθηκε η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση, δηλαδή η ορυκτολογική ταυτοποίηση κατά την οποία προσδιορίζονται τα ορυκτά από τα οποία αποτελείται το υλικό.

Η λειτουργία της μεθόδου στηρίζεται σε τρεις βασικές έννοιες: την πλεγματική απόσταση, την περίθλαση ακτίνων X και το νόμο του Bragg. Πλεγματική απόσταση (d-spacing) σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα είναι η απόσταση d σε Angstrom ($\text{\AA}$) μεταξύ δύο παράλληλων διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων που έχουν τους ίδιους δείκτες Miller ή (hkl) και είναι χαρακτηριστική του κρυστάλλου. Το φαινόμενο της περίθλασης παρατηρείται όταν μια δέσμη παράλληλων ακτίνων συναντά μια οπή ή ένα λεπτό εμπόδιο, τότε ανακλάται από αυτό, υπό διάφορες κατευθύνσεις και η διερχόμενη ακτίνα δεν έχει ευθεία πορεία αλλά διαχέεται στο χώρο με μορφή τοξοειδή (περιθλάται). Για να υπάρξει περίθλαση, πρέπει το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος της οπής. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενισχυτικής συμβολής υπό συγκεκριμένες γωνίες πρόσπτωσης της ακτινοβολίας (μέγιστο ανακλώμενης ακτινοβολίας που οδηγεί μέγιστο έντασης). Για να έχουμε ενισχυτική συμβολή πρέπει να ικανοποιείται ο νόμος του Bragg. Ο νόμος του Bragg ισχύει όταν πάνω σε έναν κρύσταλλο προσπέσει ακτινοβολία μήκους κύματος λ κατά μια συγκεκριμένη διεύθυνση και υπάρχει στον κρύσταλλο ομάδα παραλλήλων κρυσταλλικών επιπέδων απόστασης μεταξύ τους d, τα οποία βρίσκονται υπό γωνία θ ως προς την προσπίπτουσα (Εικόνες 3.9 και 3.10).

Νόμος του Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$

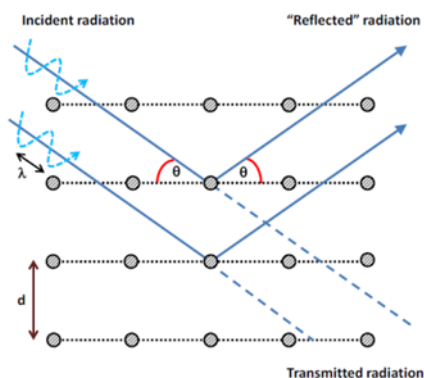
n: ένας ακέραιος αριθμός (στην απλούστερη περίπτωση ίσος με 1)

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X (σταθερό και γνωστό)

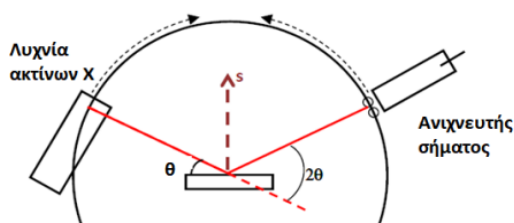
d: η απόσταση ανάμεσα στα κρυσταλλικά επίπεδα με ίδιους δείκτες Miller (παράλληλα επίπεδα)

θ : η γωνία ανάμεσα στην ανακλώμενη γωνία και το κρυσταλλικό επίπεδο

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εφαρμογή της μεθόδου είναι η εξής: αρχικά το δείγμα κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί, ώστε να έχει μέγεθος κόκκων από 1 έως $10\mu\text{m}$ και στη συνέχεια τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα <2gr σε δειγματοφορέα προσέχοντας η επιφάνεια του δείγματος να είναι επίπεδη και τέλος μεταφέρθηκε στο περιθλασιόμετρο. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στο περιθλασιόμετρο είναι στροφή 1° ανά δευτερόλεπτο από 3° έως 65° .



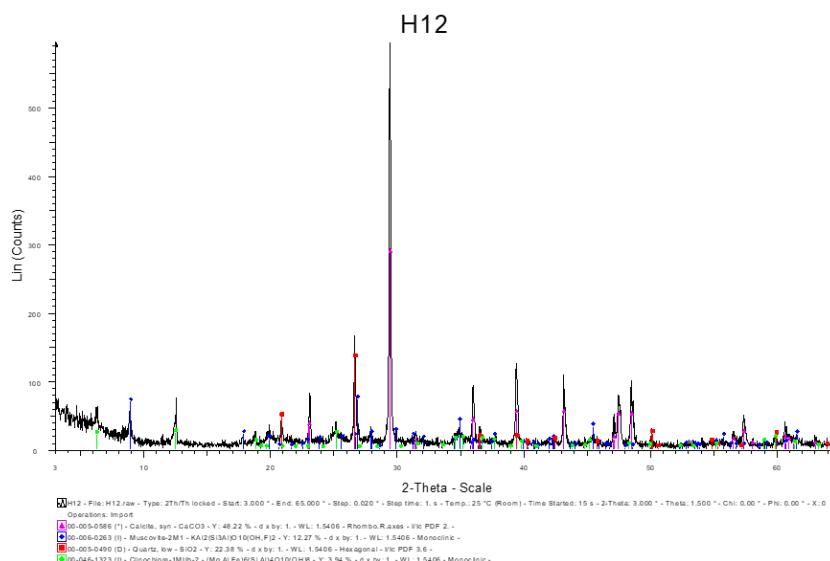
Εικόνα 3.9: Γραφική απεικόνιση του νόμου του Bragg



Εικόνα 3.10: Διάταξη οργάνου XRD

Μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων ακολουθεί η τελική επεξεργασία των δεδομένων και διαγραμμάτων με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος EVA 10.0. Με τα λογισμικά αυτά πραγματοποιούνται οι εξής διεργασίες στα διαγράμματα: Διορθώσεις θορύβου και οριζόντιας μετατόπισης, ορυκτολογική ταυτοποίηση των δειγμάτων μέσω σύγκρισης των διαγραμμάτων με άλλα διαγράμματα γνωστών ορυκτών σε βάσεις δεδομένων, ορυκτολογικός προσδιορισμός μέσω ταύτισης (fitting) του ύψους και πλάτους των κορυφών των ακτινοδιαγραμμάτων (Εικόνα

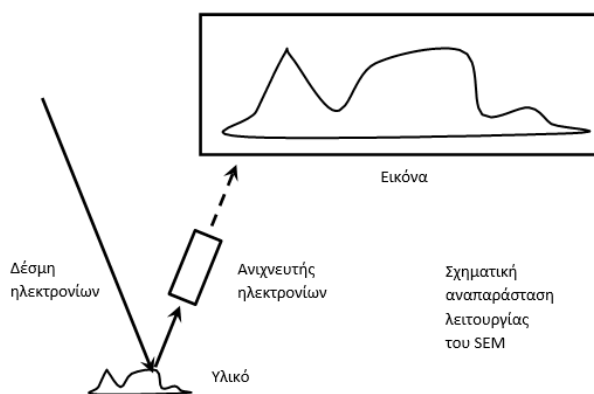
3.11) με αντίστοιχα της βάσης δεδομένων, σύγκριση των διαγραμμάτων μεταξύ τους και προσθήκη κειμένου και άλλων πληροφοριών προς τελική παρουσίαση (Σημειώσεις Επικ. Καθηγητή Ιωάννη Μήτση, *Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) ως ορυκτοδιαγνωστική μέθοδος*. Πανεπιστήμιο Αθηνών)



Εικόνα 3.11: Παράδειγμα ακτινοδιαγράμματος μετά από επεξεργασία στο λογισμικό EVA 10.0

3.6 Μέθοδος Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου του διαχωρισμού του κοκκομετρικού κλάσματος <10 μm χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα με μέγιστη μεγέθυνση 10.000 – 50.000. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλοεπιδρά. Μετά την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων στο συγκεκριμένο σημείο, από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X τα οποία συλλέγονται από συγκεκριμένο ανιχνευτή, παρουσιάζεται διαγραμματικά στην Εικόνα 3.12. Και προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως την μορφολογία και την σύσταση της επιφανείας.



Εικόνα 3.12: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας του SEM

Ο τρόπος λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι ο ακόλουθος: Αρχικά, παράγονται τα ηλεκτρόνια είτε από θερμιονική εκπομπή με την βοήθεια νήματος που διαρρέεται από υψηλό ρεύμα (όπως στις παλαιές ηλεκτρικές λάμπες) είτε από εκπομπή πεδίου, εξαγωγή δηλαδή από λεπτή ακίδα με την εφαρμογή μεγάλης θετικής τάσης που εφαρμόζεται σε κοντινό σημείο. Η δέσμη των ηλεκτρονίων επιταχύνεται μόλις εξέλθουν τα ηλεκτρόνια μέχρι και την άνοδο λόγω της τάσης. Για την επίτευξη υψηλής ανάλυσης στην εικόνα του SEM, είναι απαραίτητο να γίνει η δέσμη όσο πιο λεπτή γίνεται. Αυτή είναι η δουλειά του συμπτυκνωτή φακού και του αντικειμενικού ανοίγματος. Επίσης, το δείγμα πρέπει να είναι καλά εστιασμένο όπως λέγεται στην οπτική μικροσκοπία, αυτή είναι η δουλειά του αντικειμενικού φακού. Μέσω των δύο φακών πραγματοποιείται και η ρύθμιση ρεύματος και διαμέτρου της δέσμης. Όσο η διάμετρος της δέσμης d είναι μικρότερη ή ίση του d τότε έχουμε καθαρή εικόνα στην οθόνη. Αντιθέτως εάν η δέσμη είναι μεγαλύτερη από d , τότε η εικόνα θα είναι θολή γιατί η δέσμη θα αντιστοιχεί σε περισσότερα του ενός pixels. Αυτό ονομάζεται βάθος πεδίου. Σε αυτή τη φάση εκπέμπονται τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και οι ακτίνες X και καταλλήλουν στους ανιχνευτές. Η δουλειά των ανιχνευτών των ηλεκτρονίων είναι αφενός να ανιχνεύουν τα ηλεκτρόνια και αφετέρου να ενισχύουν το σήμα γιατί συνήθως είναι αδύναμο (Σημειώσεις Καθηγητή Κουζούδη Δημήτριου, *Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscope) S.E.M.*. Πανεπιστήμιο Πατρών).

Η προετοιμασία που ακολουθεί το δείγμα για να εξεταστεί στο Ηλεκτρικό Μικροσκόπιο Σάρωσης είναι η εξής: αρχικά, το δείγμα κονιοποιείται και κολλάτε στο αυτοκόλλητο του δειγματοφορέα. Στη συνέχεια, στο δείγμα πραγματοποιείται η επιμετάλλωση με παλλάδιο και χρυσό προκειμένου να αποκτήσει το δείγμα αγωγιμότητα. Τέλος, το δείγμα τοποθετείται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Η εικόνα εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή και μέσω του κατάλληλου λογισμικού μπορούν να ρυθμιστούν οι παρακάτω παράμετροι:

- Τάση επιτάχυνσης V (γνωστή και ως HIGH TENSION, HT)
- BEAM SIZE
- FOCUS (και AUTO-FOCUS)
- CONTRAST και BRIGHTNESS (και AUTO- CONTRAST- BRIGHTNESS)
- STIGMATISM (και AUTO- STIGMATISM)
- Μετακινήσεις X, Y, Z, R, T
- Μεγέθυνση MAGNIFICATION

- Μέγεθος ανοίγματος APPERTURE SIZE (συνήθως 3 προκαθορισμένα μεγέθη)

3.7 Μέθοδος Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

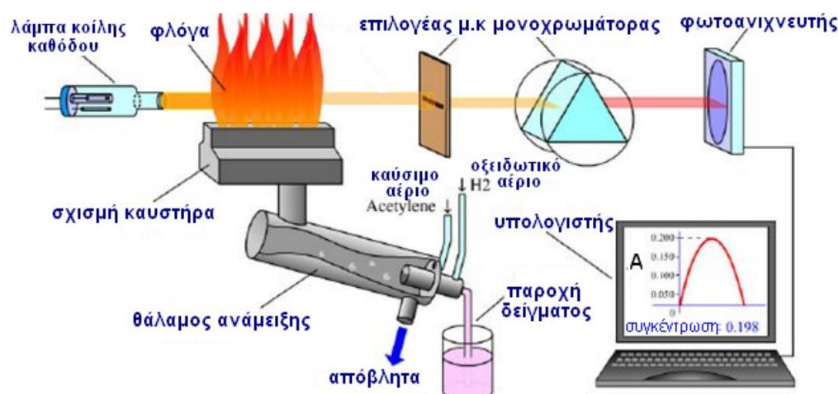
Προκειμένου να μετρηθούν οι βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις των στοιχείων Pb, Zn, Cr και Ni στα διαλύματα ALF και ψευδό-ολικού περιεχομένου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS). Η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης μετράει την απορρόφηση ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός χημικού στοιχείου, που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Μια πηγή πολυχρωματικού φωτός εκπέμπει φως συγκεκριμένης έντασης και διαφόρων μηκών κύματος. Η δέσμη της φωτεινής ακτινοβολίας διέρχεται μέσω μιας μονάδας ατομοποίησης, στην οποία τα συστατικά του αναλυόμενου δείγματος ατομοποιούνται, δηλαδή μετατρέπονται σε αέρια άτομα θεμελιώδους κατάστασης. Η ατομοποίηση, στην παρούσα έρευνα, συντελείται σε φλόγα αερίων και το διάλυμα του δείγματος ατμοποιείται εντός ενός μείγματος που αποτελείται από ένα οξειδωτικό και ένα καύσιμο αέριο και κατόπιν οδηγείται στη φλόγα όπου συντελείται η ατομοποίηση σε θερμοκρασία έως 3000°C. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στην ατομοποίηση. Τα άτομα απορροφούν συγκεκριμένη ακτινοβολία, το μήκος κύματος της οποίας είναι χαρακτηριστικό για κάθε χημικό στοιχείο. Η απορρόφηση αυτής της φωτεινής ενέργειας προκαλεί τη μετάβαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (θεμελιώδη κατάσταση) σε διεγερμένα ηλεκτρόνια υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου (διεγερμένη κατάσταση). Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου (Σαββίδης, Σ.Γ., 2019. *Θεωρητική, Εφαρμοσμένη και Αναλυτική Γεωχημεία*. Αλέξανδρος Ι.Κ.Ε., Κοζάνη).

Οι βασικές μονάδες των φασματοφωτόμετρων ατομικής απορρόφησης είναι:

- Η πηγή ακτινοβολίας
- Το σύστημα ατομοποίησης που αποτελείται από τον εκνεφωτή, τον καυστήρα, τα αέρια καύσης και οξείδωσης και τη φλόγα.
- Ο μονοχρωμάτορας
- Ο ανιχνευτής
- Ο ενισχυτής
- Τα όργανα μέτρησης και καταγραφής

Η προετοιμασία που ακολουθούν τα δείγματα ALF και ψευδό-ολικού περιεχομένου απορρόφησης είναι η εξής: πραγματοποιείτε αραιώση στο αρχικό διάλυμα σε αναλογία 1:10, προκειμένου να διεξαχθούν οι μετρήσεις στο Φλογοφασματοφωτόμετρο ατομικής δέγματος. Με τη βοήθεια πιπέτας μεταφέρονται 1ml δείγματος και 9ml απιονισμένου νερού και τα σε δοκιμαστικό σωλήνα των 15ml με τον αντίστοιχο κωδικό δείγματος και αποθηκεύονται στο ψυγείο μέχρι να διεξαχθεί η μέτρηση. Για την πραγματοποίηση της μέτρησης αρχικά επιλέγετε το στοιχείο που θα μετρηθεί κάθε φορά και στη συνέχεια με τη βοήθεια πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φτιάχνεται η καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου. Αφού, ανακινηθεί καλά το δείγμα τοποθετείτε στην παροχή δείγματος, επιλέγεται η εντολή Calculate Sample στο όργανο και πραγματοποιούνται 3 μετρήσεις και να εμφανίζεται ο μέσος ορός στην οθόνη ο οποίος και καταγράφεται στην αντίστοιχη θέση για κάθε δείγμα. Αν κάποιο δείγμα παρουσιάσει υψηλότερη τιμή από τα όρια της καμπύλης βαθμονόμησης επαναλαμβάνεται η

μέτρηση με το αραιωμένο δείγμα. Περίπου ανά 10 μετρήσεις πραγματοποιείται βαθμονόμηση του οργάνου.



Εικόνα 3.13: Φλογοφασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (Τροποποίηση από Premkumar M.P et al., (2017). *Eco-Friendly Treatment Strategies for Wastewater Containing Dyes and Heavy Metals*. In Tarun Gupta (ed.): *Environmental Contaminants Measurement, Modelling and Control*. Springer, pp: 317-360)

3.8 Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-MS

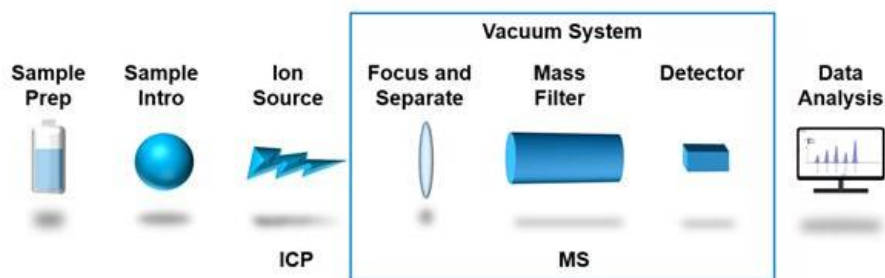
Η μέθοδος της Φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ταυτοποιεί μεγάλο αριθμό χημικών στοιχείων σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, επιπλέον λόγω των πολύ χαμηλών ορίων ανίχνευσης της αποτελεί μια από τις επικρατέστερες μεθόδους ανάλυσης ιχνοστοιχείων. Η μέθοδος στηρίζεται στον ιονισμό της ύλης του δείγματος σε θερμοκρασίες 5.000-10.000°C και σε συνθήκες και περιβάλλον πλάσματος. Ως πλάσμα ορίζεται ένα μερικώς ιονισμένο αέριο υψηλής θερμοκρασίας, ικανό να ατομοποιήσει και να διεγείρει τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Το πλάσμα δημιουργείται από την επίδραση ισχυρά επαγωγικού ρεύματος υψηλής συχνότητας σε ιονισμένο αέριο Αργό (Σαββίδης, Σ.Γ., 2019. *Θεωρητική, Εφαρμοσμένη και Αναλυτική Γεωχημεία*. Αλέξανδρος Ι.Κ.Ε., Κοζάνη).

Με αυτή τη μέθοδο μετράτε η μάζα των σωματιδίων. Ο φασματογράφος μάζας με επαγωγικός συζευγμένο πλάσμα αποτελείται από τα παρακάτω επιμέρους εξαρτήματα τα οποία φαίνονται και στην Εικόνα 3.14:

- Εισαγωγή - Εκνεφωτής δείγματος
- Θάλαμος δημιουργίας πλάσματος- ιονισμού δείγματος
- Σύστημα διασύνδεσης – σύζευξης πλάσματος και φασματοσκοπίου μάζας
- Σύστημα εστίασης ιόντων
- Σύστημα διαχωρισμού και ταξινόμησης ιόντων – ανάλυσης μαζών
- Σύστημα ανίχνευσης ιόντων
- Σύστημα επεξεργασίας σήματος, καταγραφής (πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων) και απεικόνισης φάσματος μαζών.

Η διαδικασία ανάλυσης δείγματος είναι η εξής: Αρχικά, εισάγεται το δείγμα στον εκνεφωτή όπου μετατρέπεται σε αεροζόλ με συνολικά διαλυμένα στερεά 0,2%. Στη συνέχεια ψεκάζεται στο θάλαμο ιονισμού όπου διεγείρεται και ατομοποιείται με την επίδραση του πλάσματος Αργού. Με τη μορφή πλάσματος το δείγμα εισέρχεται στο σύστημα σύζευξης πλάσματος και αναλυτή μάζας ο οποίος αποτελείται από δύο διαφράγματα, τον δειγματολήπτη και τον

αφροποιητή. Μετά, η δέσμη των ιόντων υφίσταται οπτική εστίαση και φθάνει στον αναλυτή μάζας, που γίνεται ο διαχωρισμός των ιόντων με βάση τη μάζα τους. Τέλος, γίνεται η ανίχνευση των ιόντων, η επεξεργασία και η καταγραφή τους (Σαββίδης, Σ.Γ., 2019. *Θεωρητική, Εφαρμοσμένη και Αναλυτική Γεωχημεία*. Αλέξανδρος Ι.Κ.Ε., Κοζάνη).



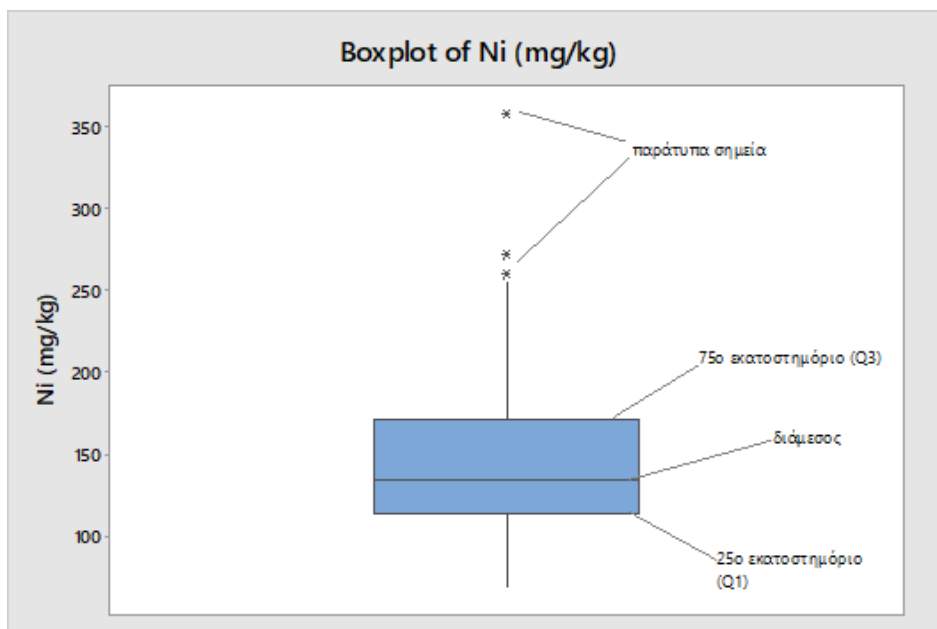
Εικόνα 3.14: Διαγραμματική απεικόνιση αρχή λειτουργίας ICP-MS (Πηγή: <https://www.agilent.com>)

Η προετοιμασία που ακολουθούν τα δείγματα ALF και ψευδό-ολικού περιεχομένου προκειμένου να διεξαχθούν οι μετρήσεις στο ICP-MS είναι η εξής: πραγματοποιείται αραιώση στο αρχικό διάλυμα σε αναλογία 1:10 δείγμα προς νερό. Με τη βοήθεια πιπέτας μεταφέρονται 1ml δείγματος και 9ml νερού σε δοκιμαστικό σωλήνα των 15ml με τον αντίστοιχο κωδικό δείγματος και τα αποθηκεύονται στο ψυγείο μέχρι να διεξαχθεί η μέτρηση.

3.9 Πρόγραμμα στατιστικής επεξεργασίας

Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα Excel και Minitab 17. Αρχικά, τα δεδομένα συγκεντρώθηκαν στο Excel στο οποίο πραγματοποιήθηκε ο ποιοτικός έλεγχος και διαμορφώθηκαν οι πίνακες τελικών αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια τα δεδομένα εισήχθησαν στο Minitab 17 εκεί κατασκευάστηκαν θηκογράμματα και υπολογίστηκαν οι συντελεστές συσχέτισης των διαφόρων παραμέτρων.

Το θηκόγραμμα (boxplot) αποτελεί έναν βολικό τρόπο γραφικής απεικόνισης πέντε βασικών περιγραφικών μέτρων μιας κατανομής: της μικρότερης παρατήρησης, του πρώτου τεταρτημόριου (Q1), της διαμέσου (δ) του τρίτου τεταρτημόριου (Q3), και της μεγαλύτερης παρατήρησης. Η μορφή του γραφήματος είναι ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο, το ύψος του οποίου αντιστοιχεί στο ενδοτεταρτημοριακό εύρος (Q3-Q1). Η κάτω οριζόντια πλευρά του παραλληλογράμμου αντιστοιχεί στο 25ο εκατοστημόριο (Q1), ενώ η πάνω οριζόντια πλευρά στο 75ο εκατοστημόριο (Q3). Στο εσωτερικό του υπάρχει μια οριζόντια γραμμή η οποία αντιστοιχεί στη διάμεσο της μεταβλητής. Οριζόντιες γραμμές (φράκτες) φέρονται σε αποστάσεις ίσες το πολύ με 1.5 (Q3-Q1). Αν η μικρότερη (minimum) ή μεγαλύτερη τιμή (maximum) βρίσκονται εντός των περιοχών αυτών, τότε οι φράκτες φέρονται ακριβώς στο ύψος αυτών. Τιμές που βρίσκονται εκτός των φρακτών ονομάζονται παράτυπα σημεία (outliers). Το θηκόγραμμα δείχνει διαφορές μεταξύ των πληθυσμών. Οι αποστάσεις μεταξύ των διαφόρων τμημάτων του θηκογράμματος βοηθούν να φανεί το μέγεθος της διασποράς και η ασυμμετρία των δεδομένων.



Εικόνα 3.15: Απεικόνιση θηκογράμματος

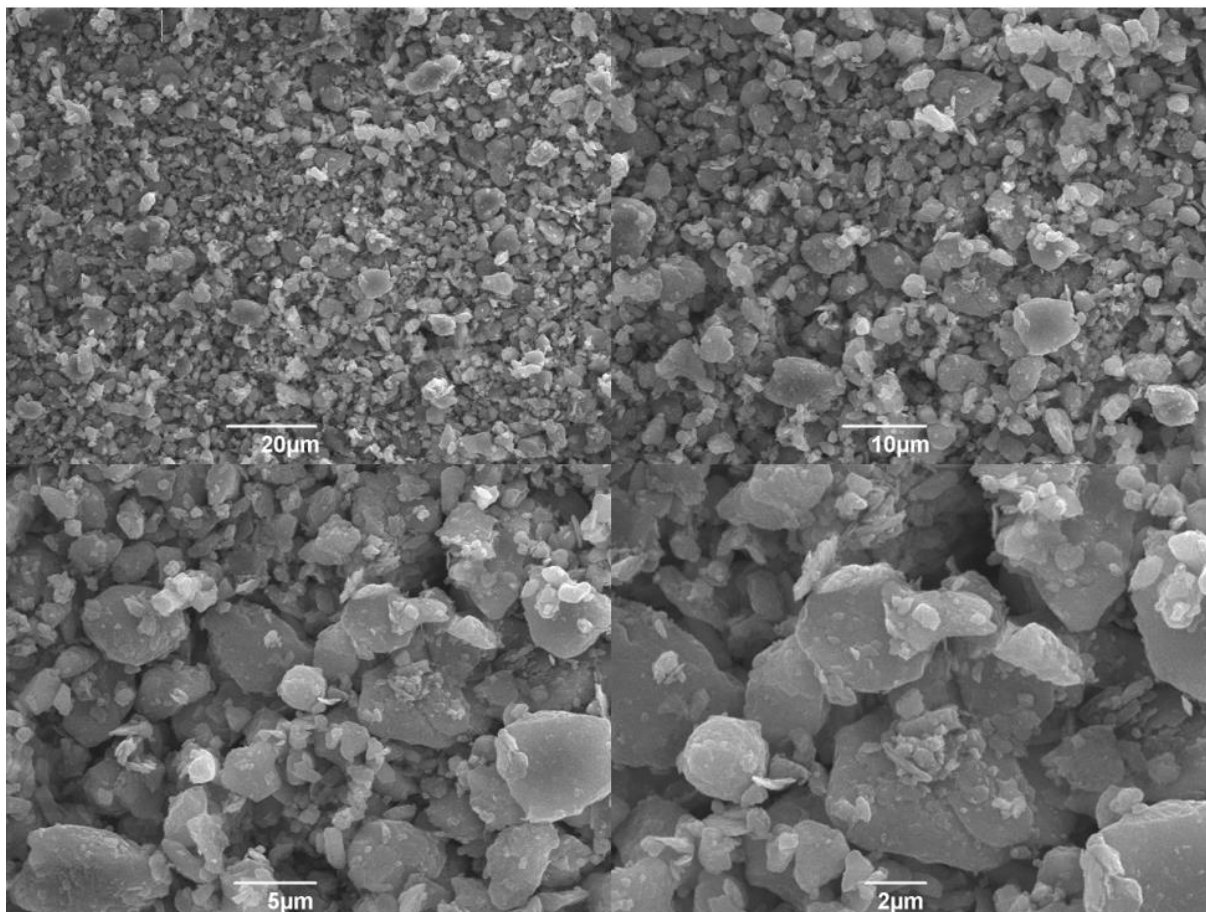
Ο συντελεστής συσχέτισης χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί πόσο ισχυρή είναι η σχέση μεταξύ δύο μεταβλητών. Η συσχέτιση δύο ποσοτικών μεταβλητών προσδιορίζεται αριθμητικά μέσω του συντελεστή συσχέτισης του Pearson (r). Οι τιμές της μπορεί να κυμαίνονται από -1.0 έως 1.0. Όταν οι τιμές της μιας μεταβλητής τείνουν να αυξάνουν όσο αυξάνουν και οι αντίστοιχες τιμές της άλλης, η τιμή του συντελεστή συσχέτισης είναι θετική. Στην αντίθετη περίπτωση, όταν οι τιμές της μίας μεταβλητής ελαττώνονται όσο οι τιμές της άλλης αυξάνουν, ο συντελεστής συσχέτισης παίρνει αρνητικές τιμές. Λαμβάνει υπόψη τις σχετικές κινήσεις των μεταβλητών και στη συνέχεια καθορίζει εάν υπάρχει σχέση μεταξύ τους. Τέλεια θετική συσχέτιση υπάρχει όταν ο συντελεστής συσχέτισης είναι 1, ενώ τέλεια αρνητική συσχέτιση όταν είναι -1. Αν $-0,8 < r \leq -0,7$ ή $0,7 \leq r < 0,8$ υπάρχει ισχυρή γραμμική συσχέτιση. Αν $-1 < r \leq -0,8$ ή $0,8 \leq r < 1$ υπάρχει πολύ ισχυρή γραμμική συσχέτιση. Αν $-0,3 \leq r < 0,3$ δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση. Επιπλέον, πρέπει να ληφθεί υπόψη και η τιμή της p value αποτελεί έναν δείκτη της αξιοπιστίας του αποτελέσματος. Μια p value μικρότερη από 0.05 δείχνει ότι υπάρχει πιθανότητα μικρότερη από 5% η σχέση μεταξύ των μεταβλητών να είναι 'ψευδής'.

Στην περίπτωση που οι τιμές δεν ακολουθούν την κανονική κατανομή χρησιμοποιείται ο συντελεστής συσχέτισης του Spearman. Ο συντελεστής Spearman λαμβάνει τιμές από -1 έως 1. Το 1 υποδηλώνει τέλεια θετική συσχέτιση, το -1 υποδηλώνει τέλεια αρνητική συσχέτιση και το 0 υποδηλώνει απουσία συσχέτισης. Το p -value σχετίζεται με το επίπεδο σημαντικότητας και δείχνει την πιθανότητα να παρατηρηθεί η συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών τυχαία. Αν το p -value είναι χαμηλό συνήθως κάτω από 0,05, τότε συμπεραίνεται ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική συσχέτιση.

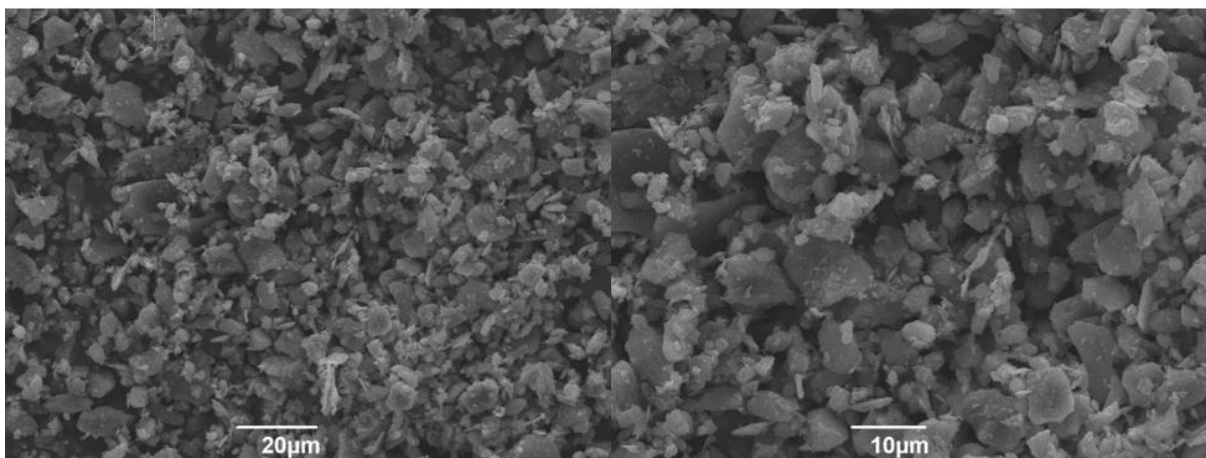
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ SEM ΚΑΙ XRD

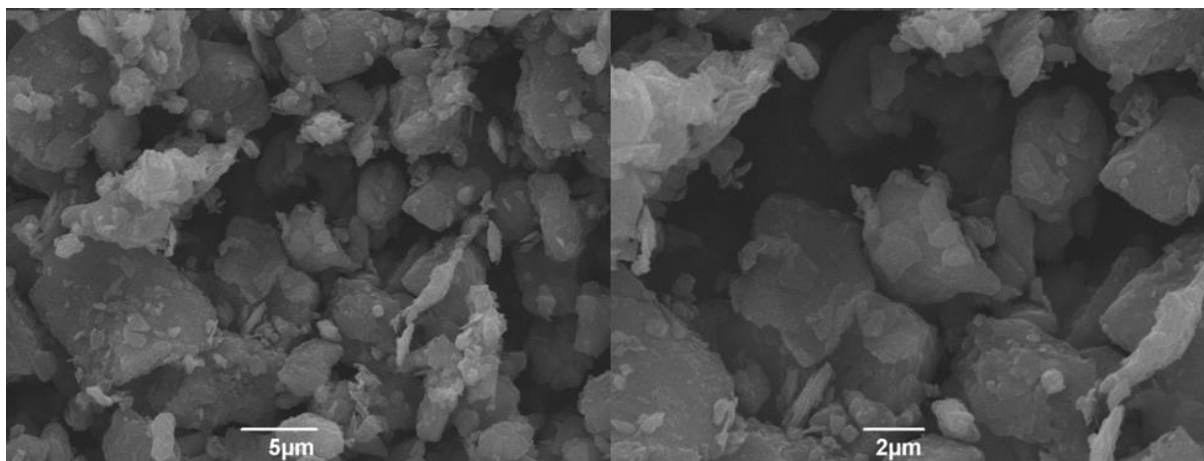
4.1 Αποτελέσματα SEM

Προκειμένου να διαπιστωθεί η ακρίβεια της μεθόδου του διαχωρισμού του κοκκομετρικού κλάσματος <10 μm εξετάστηκαν δύο δείγματα (H12, I15) στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Μέρους των αποτελεσμάτων για τα δυο δείγματα φαίνονται στις εικόνες 4.1 και 4.2, τα πλήρη αποτελέσματα παρατίθενται στο Παράρτημα II.



Εικόνα 4.1: Εικόνες SEM για το δείγμα H12

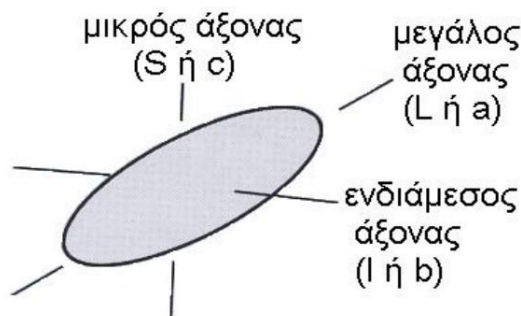




Εικόνα 4.2: Εικόνες SEM για το δείγμα I15

Όπως φαίνεται και στις παραπάνω εικόνες οι περισσότεροι κόκκοι, σχεδόν σε ποσοστό 90%, έχουν μέγεθος <10 μm συνεπώς η μέθοδος διαχωρισμού του κοκκομετρικού κλάσματος <10 μm κρίνεται ακριβής. Πιθανές αιτίες που μπορεί να οδήγησαν στη διέλευση κόκκων με μεγαλύτερη διάμετρο είναι:

1. Οι κόκκοι έχουν τρεις άξονες, τον μεγάλο, τον ενδιάμεσο και τον μικρό όπως φαίνονται και στην Εικόνα 4.3. Κατά την καθίζηση στη μέθοδο διαχωρισμού του κοκκομετρικού κλάσματος <10 μm είναι πιθανό ο κόκκος καθιζάνοντας να είχε την κατάλληλη διάμετρο (<10 μm) στον μικρό ή/και στον ενδιάμεσο άξονα αλλά όχι στον μεγάλο ή και στον ενδιάμεσο, με αποτέλεσμα στην εικόνα από το SEM να παρατηρούνται κόκκοι με διάμετρο >10 μm .

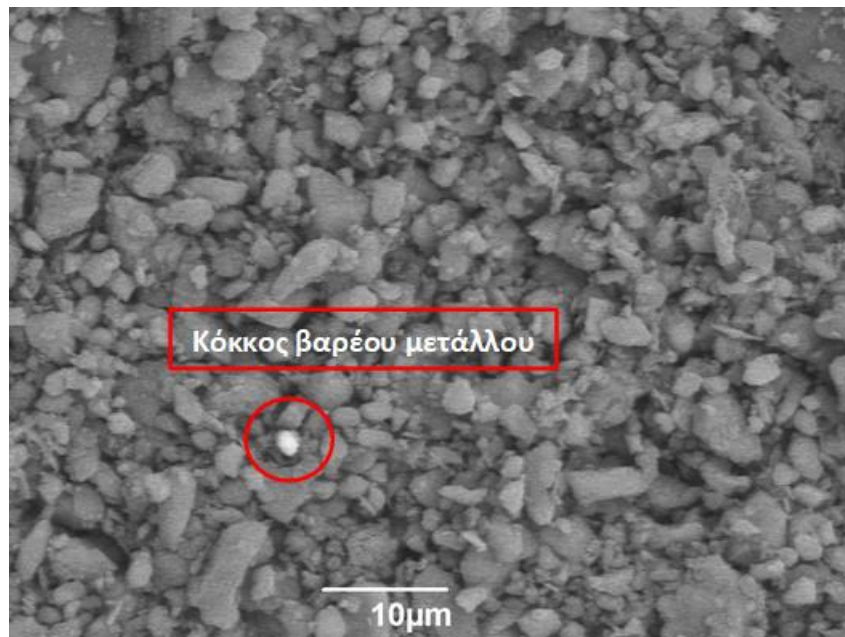


Εικόνα 4.3: Άξονες κόκκου (Πηγή: Σημειώσεις Πετρολογίας Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Επικ. Καθηγήτρια Κατή Μαριάννα, 2021. Πανεπιστήμιο Αθηνών)

2. Κατά την απομάκρυνση των 10cm αιωρήματος με το σιφόνιο πλήρωσης στη μέθοδο διαχωρισμού του κοκκομετρικού κλάσματος <10 μm πιθανώς να απομακρύνθηκε υλικό και κάτω από τη γραμμή των 10 cm.

Ακόμα, μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) πραγματοποιήθηκε ένας πρώτος έλεγχος παρουσίας ορυκτολογικών φάσεων που περιέχουν δυνητικά τοξικά στοιχεία μέσω των οπισθοσκεδαζόμενων (backscattered) ηλεκτρονίων. Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία

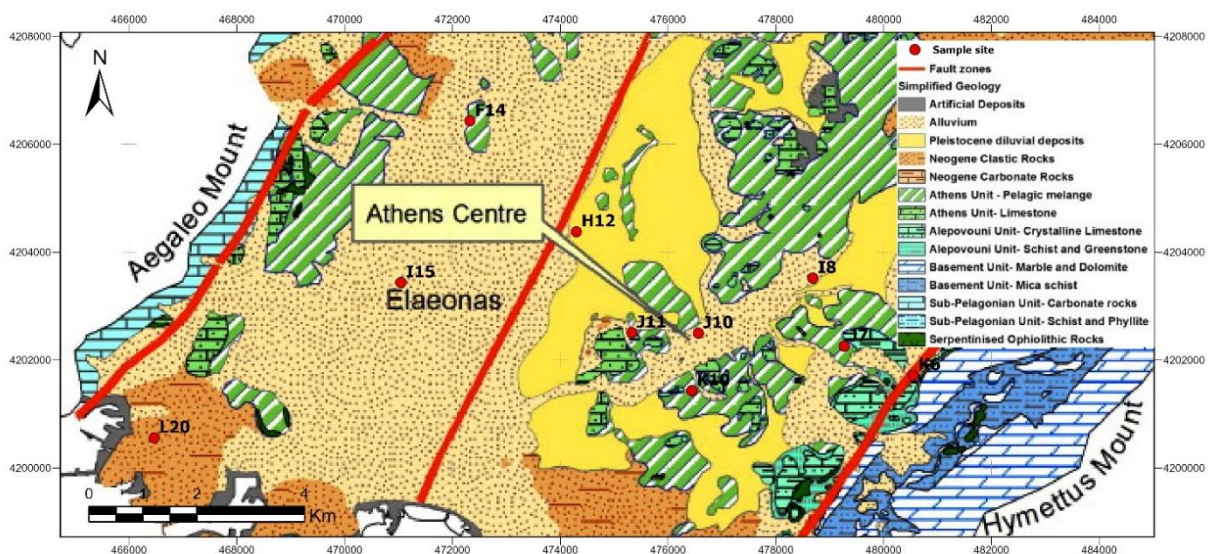
ξεχωρίζουν διότι, οι κόκκοι που τα περιέχουν φαίνονται πιο φωτεινοί στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπως φαίνεται και στο παράδειγμα της Εικόνας 4.4.



Εικόνα 4.4: Εικόνα ορυκτολογικής φάσης η οποία περιέχει δυνητικά τοξικά στοιχεία στο SEM από το δείγμα H12

4.2 Αποτελέσματα XRD

Η μέθοδος της Περιθλασιομετρίας Ακτίνων Χ (XRD) πραγματοποιήθηκε προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων και να συσχετιστεί με την γεωλογία της περιοχής δειγματοληψίας. Η μέθοδος XRD πραγματοποιήθηκε και στα 10 δείγματα. Στον παρακάτω χάρτη (Εικόνα 4.5) φαίνονται οι θέσεις δειγματοληψίας και οι αντίστοιχοι γεωλογικοί σχηματισμοί σε αυτές τις θέσεις.



Εικόνα 4.5: Γεωλογικός χάρτης με τις θέσεις δειγματοληψίας (Τροποποίηση από Argyraki & Kelepertzis, 2014)

Από τις διάφορες μεθόδους προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης των στέρεων υλικών επιλέχθηκε η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση, δηλαδή η ορυκτολογική ταυτοποίηση κατά την οποία προσδιορίζονται τα ορυκτά από τα οποία αποτελείται το υλικό. Τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα XRD

ΔΕΙΓΜΑ	Ασβεστίτης Calcite	Μοσχοβίτης (Moscovite)	Χαλαζίας (Quartz)	Κλινόχλωρο (Clinochlorite)	Αλβίτης (Albite)	Ιλίτης (Illite)	Γεωλογία
J7	✓	✓	✓	✓	✓		Πελαγικό melange Ενότητα Αθήνας
F14	✓	✓	✓	✓			
K10	✓	✓	✓	✓			
I8	✓	✓	✓	✓	✓		Αλλούβια
I15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
J10	✓	✓	✓	✓			
K6		✓	✓	✓			
J11	✓	✓	✓	✓			Ασβεστόλιθοι Ενότητα Αθήνας
L20	✓	✓	✓	✓			Νεογενείς σχηματισμοί
H12	✓	✓	✓	✓			Πλειστοκαινικές αποθέσεις

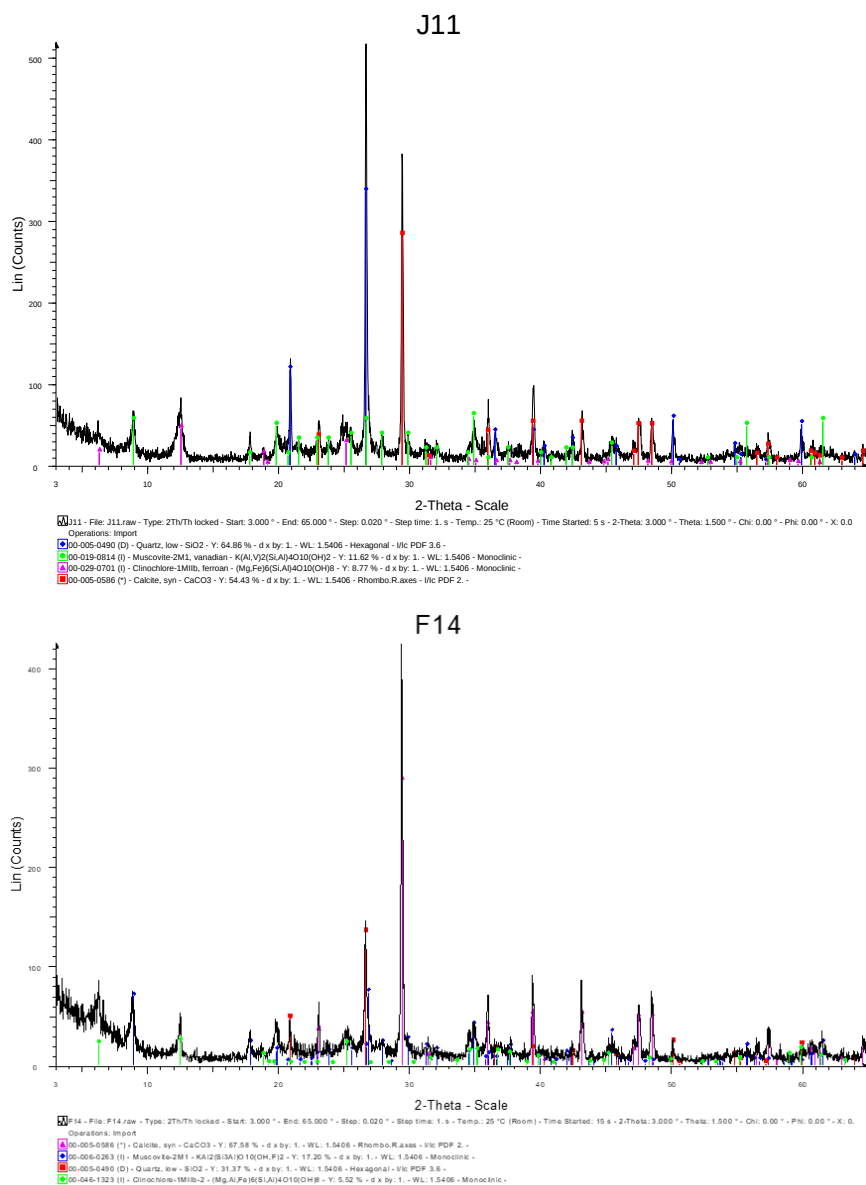
Με βάση τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης τα ορυκτά που επικρατούν είναι ο Ασβεστίτης (CaCO_3), ο Χαλαζίας (SiO_2), ο Μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) και το Κλινόχλωρο ($\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$).

- Ο Ασβεστίτης σχηματίζεται σε αρκετούς τύπους πετρωμάτων και αποτελεί το βασικό ορυκτό των ασβεστόλιθων και των μαρμάρων. Συνεπώς, η παρουσία του είναι δικαιολογημένη αφενός γιατί αποτελεί βασικό ορυκτό των ασβεστόλιθων της Ενότητας Αθήνας και αφετέρου γιατί όλοι οι υπόλοιποι σχηματισμοί περιέχουν τεμάχια από τους ορεινούς όγκους που οριοθετούν το λεκανοπέδιο της Αθήνας και αποτελούνται από ανθρακικά πετρώματα.
- Ο Χαλαζίας εμφανίζεται σε όλες τις κατηγορίες πετρωμάτων (πυριγενή, ιζηματογενή, μεταμορφωμένα) και είναι το πιο συνηθισμένο ορυκτό. Στην περιοχή μελέτης επικρατούν ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα, αρά η παρουσία του χαλαζία είναι δικαιολογημένη.
- Ο Μοσχοβίτης συνδέεται με πυριγενή πετρώματα κυρίως όξινης σύστασης και με μεταμορφικά πετρώματα όπως οι γνεύσιοι και οι σχιστόλιθοι. Επίσης, είναι γνωστό ότι ο μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος είναι ιδιαίτερα πλούσιος σε μοσχοβίτη. Άρα, τα αποτελέσματα για την παρουσία μοσχοβίτη επαληθεύονται από την γεωλογία την περιοχής, καθώς αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα και από λιθολογίες υποβάθρου που περιλαμβάνεται μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος, τεμάχια των οποίων μεταφέρθηκαν στους σχηματισμούς από τους οποίους προέρχονται τα δείγματα.
- Το Κλινόχλωρο σχηματίζεται στα μεταμορφικά πετρώματα, κυρίως στους σχιστόλιθους. Συνεπώς, η παρουσία του δικαιολογείται με όμοιο τρόπο με την παρουσία του μοσχοβίτη.
- Ο Αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) είναι βασικό συστατικό πολλών πυριγενών πετρωμάτων, όπως οι γρανίτες, οι πηγματίτες, οι ρυόλιθοι, οι ανδεσίτες και οι συηνίτες. Επίσης, μπορεί να βρεθεί

και σε μερικά μεταμορφωμένα πετρώματα όπως οι σχίστες και οι γνεύσιοι, και σε ιζηματογενή πετρώματα. Στην περιοχή μελέτης επικρατούν ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα, αρά η παρουσία του είναι δικαιολογημένη.

- Ιλλίτης ($\text{KAl}_4(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) πρόκειται για ομάδα αργιλικών φυλλοπυριτικών ορυκτών που περιλαμβάνει τον Τάλκη, τον Πυροφυλλίτη, το Μοσχοβίτη, το Βιοτίτης και το Φλογοπίτη. Όλα αυτά τα ορυκτά συνδέονται με μεταμορφωμένα πετρώματα και κυρίως σχιστόλιθους. Συνεπώς, η παρουσία του δικαιολογείται με όμοιο τρόπο με την παρουσία του μοσχοβίτη.

Τα αποτελέσματα έχουν προκύψει κατόπιν επεξεργασίας των ακτινοδιαγραμμάτων. Στην Εικόνα 4.6 παρατίθενται δύο παραδείγματα ακτινοδιαγραμμάτων όπως προέκυψαν μετά την επεξεργασία, το σύνολο των επεξεργασμένων ακτινοδιαγραμμάτων παρατίθεται στο Παράρτημα II.



Εικόνα 4.6: Επεξεργασμένα ακτινοδιαγράμματα για τα δείγματα J11 και F14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι μετρήσεις των ψευδο-ολικών και βιοπροσβάσιμων μέσω της αναπνευστικής οδού συγκεντρώσεων πραγματοποιήθηκαν με δυο μεθόδους όπως προαναφέρθηκε, με τη μέθοδο AAS και με τη μέθοδο ICP-MS. Με τη μέθοδο AAS μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις για τα στοιχεία Cr, Ni, Pb και Zn ενώ με τη μέθοδο ICP-MS μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn. Για τα κοινά στοιχεία οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων δεν είχαν μεγάλες αποκλίσεις, ωστόσο επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της μεθόδου ICP-MS λόγω μεγαλύτερης ακρίβειας και περισσότερων στοιχείων. Τα αποτελέσματα της μεθόδου AAS παρατίθενται στο Παράρτημα III.

5.1 Αποτελέσματα ποιοτικού ελέγχου

Για να διαπιστωθεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ποιοτικού ελέγχου. Τα δείγματα του ποιοτικού ελέγχου κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- α) πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (standard reference materials SRM)
- β) τυφλά δείγματα (blanks)
- γ) διπλά δείγματα (duplicate samples)

5.1.1 Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς

Τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (CRM/SRM) παράγονται από εταιρείες που έχουν πιστοποιηθεί ως κατασκευαστές υλικών αναφοράς και χρησιμοποιούνται ως πρότυπα για τη διασφάλιση της ποιότητας, τη βαθμονόμηση, τον προσδιορισμό της μετρολογικής ιχνηλασιμότητας, την επικύρωση της μεθόδου (ορθότητα και πιστότητα), τον ποιοτικό έλεγχο και την απόδοση τιμών σε άλλα υλικά. Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν δυο πιστοποιημένα υλικά αναφοράς, το πρώτο είναι το NIST 2709a το οποίο αξιοποιείται για την πιστοποίηση των χαμηλών συγκεντρώσεων των στοιχείων και χρησιμοποιήθηκε δύο φορές με μάζα 1g ανά φορά. Το δεύτερο είναι το NIST 2711a το οποίο αξιοποιείται για την πιστοποίηση των ενδιάμεσων συγκεντρώσεων των στοιχείων και χρησιμοποιήθηκε μια φορά με μάζα 0,25g. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.1) αναφέρονται οι Certified Values (Πιστοποιημένες τιμές) οι οποίες έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα εργαστήρια με αξιόπιστες αναλυτικές τεχνικές ολικής διαλυτοποίησης. Οι Reference Values (Τιμές αναφοράς) είναι μη πιστοποιημένες τιμές που έχουν προκύψει από ολική διαλυτοποίηση και προσεγγίζουν καλύτερα την πραγματική τιμή. Επίσης, αναφέρονται και οι Leachable Values οι οποίες είναι τιμές που έχουν μετρηθεί σε εργαστήρια εφαρμόζοντας τεχνικές μερικής διαλυτοποίησης.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα Πιστοποιημένων υλικών αναφοράς για το ψευδο-ολικό περιεχόμενο

Pseudo-Total									
SRM Name	Value	As ppm	Recovery As%	Cd ppm	Recovery Cd%	Cr ppm	Recovery Cr%	Cu ppm	Recovery Cu%
NIST 2709a(I)	ICP	8,8		0,315		72		30,8	
	Certified / Reference	10,5	84	0,371	85	130	55	33,9	91
	Leachable	7,8	113	0,4	79	53	136	27	114
NIST 2709a (II)	ICP	7,1		0,28		61		24,8	
	Certified / Reference	10,5	68	0,371	75	130	47	33,9	73
	Leachable	7,8	91	0,4	70	53	115	27	92

NIST 2711a	ICP	66		30		16,5		86	
	Certified	107	61	54,1	56	52,3	32	140	61
	Leachable	89	74	47	64	15	110	130	66

Pseudo-Total									
SRM Name	Value	Ni ppm	Recovery Ni%	Mn ppm	Recovery Mn %	Pb ppm	Recovery Pb %	Zn ppm	Recovery Zn%
NIST 2709a	ICP	74		452		22,8		114	
	Certified / Reference	85	87	529	86	17,3	132	103	110
	Leachable	66	112	420	108	9,2	248	79	144
NIST 2709a	ICP	60		373		10		84	
	Certified / Reference	85	70	529	71	17,3	58	103	82
	Leachable	66	91	420	89	9,2	108	79	106
NIST 2711a	ICP	13		344		990		266	
	Certified	21,7	60	675	51	1400	71	414	64
	Leachable	15	87	460	75	1300	76	350	76

Προκειμένου να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα από τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς υπολογίστηκε το Recovery % (Ποσοστό Ανάκτησης) χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$\text{Recovery \%} = \frac{\text{Μετρηθίσα τιμή (ICP)}}{\text{Πιστοποιημένη Τιμή (Certified, Reference, Leachable)}} * 100$$

Εκτός από τις Reference values χρησιμοποιήθηκαν και Leachable values, διότι η διαλυτοποίηση που πραγματοποιήθηκε δεν ήταν ολική.

Για το NIST 2909a:

- Για τα στοιχεία Zn, Ni, As, Cu και Mn το ποσοστό ανάκτησης βρίσκεται εντός του αποδεκτού εύρους του (80-120%). Αυτό σημαίνει πως στις μετρήσεις δεν εισέρχεται κάποιο συστηματικό σφάλμα.
- Για το Pb στην πρώτη μέτρηση (I) υπάρχει υπερεκτίμηση, ωστόσο για το ποσοστό ανάκτησης για του για την πιστοποιημένη τιμή είναι κοντά στο ανώτερο όριο του αποδεκτού εύρους. Όσον αφορά τη δεύτερη μέτρηση (II) παρουσιάζεται υποεκτίμηση, αλλά το ποσοστό ανάκτησης για το Leachable value είναι δεκτό. Συνεπώς, δεν υπάρχει περίπτωση η διαφορά στις μετρήσεις να οφείλεται σε κάποιο σφάλμα.
- Για το Cr το ποσοστό ανάκτησης για την πιστοποιημένη τιμή είναι αρκετά υποεκτιμημένο, ωστόσο για την τιμή Leachable στην πρώτη μέτρηση βρίσκεται αρκετά κοντά στο όριο ενώ στη δεύτερη μέτρηση βρίσκεται εντός του αποδεκτού εύρους. Η υποεκτίμηση πιθανώς οφείλεται στο ότι η διαλυτοποίηση είναι ψευδο-ολική.
- Για το Cd το ποσοστό ανάκτησης είναι εντός του επιτρεπτού εύρους στην πρώτη μέτρηση και στη δεύτερη βρίσκεται λίγο κάτω από το κατώτερο όριο. Η μέτρηση θεωρείται αξιόπιστη και δεν ενδέχεται να έχει επηρεαστεί από τυχόν σφάλμα.

Για το NIST 2911a:

- Παρατηρείται ένα συστηματικό σφάλμα υποεκτίμησης. Κάποιες τιμές του ποσοστού ανάκτησης βρίσκονται εντός του αποδεκτού εύρους και αρκετές κοντά σε αυτό. Η υποεκτίμηση

έχει προκληθεί από την μικρή ποσότητα του πιστοποιημένου υλικού αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε (0,25g).

5.1.2 Επαναληψιμότητα

Για τον προσδιορισμό της Επαναληψιμότητας της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν τα διπλά δείγματα. Υπολογίστηκε η Σχετική Ποσοστιαία Διαφορά (Relative Percent Difference) με τη σχέση: $RPD(\%) = \frac{|Πρώτη\ μέτρηση - Δεύτερη\ Μέτρηση|}{μέση\ τιμή\ των\ 2\ μετρήσεων} * 100$. Στη συνέχεια βρέθηκε ο μέσος όρος του RPD (%) για κάθε χημικό στοιχείο που αναλύθηκε. Αποδεκτές θεωρούνται οι τιμές $RPD < 20\%$. Στον Πίνακα 5.2 φαίνονται τα αποτελέσματα του RPD για κάθε διπλό δείγμα και το μέσο RPD κάθε στοιχείου για την Ψευδο-ολική διαλυτοποίηση.

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα επαναληψιμότητας για την Ψευδο-ολική διαλυτοποίηση

Pseudo-total								
Code	As ppm	Cd ppm	Cr ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
F14A	22	0,3	92	89	735	130	129	265
F14B	21	0,3	93	89	743	129	129	259
F14 mean	22	0,3	93	89	739	130	129	262
RPD%	3	2	1	0	1	1	0	2
I15A	33	0,4	128	132	825	137	182	314
I15B	34	0,4	133	138	860	143	183	328
I15mean	33	0,4	130	135	843	140	183	321
RPD%	3	10	3	4	4	4	1	4
L20A	33	1	147	80	836	155	175	425
L20B	26	1	109	62	650	122	141	340
L20 mean	29	1	128	71	743	138	158	383
RPD%	23	24	29	25	25	24	22	22
MEAN RPD%	10	12	11	10	10	10	8	10

- Τα δείγματα F14 και I15 έχουν πολύ καλή επαναληψιμότητα, καθώς οι τιμές RPD είναι κάτω από 20%.
- Το δείγμα L20 δεν έχει καλή επαναληψιμότητα ωστόσο για τα περισσότερα στοιχεία η τιμή του RPD βρίσκεται πολύ κοντά στο όριο.
- Το μέσο RPD% είναι κάτω από το όριο, συνεπώς υπάρχει μια καλή επαναληψιμότητα και οι μετρήσεις θεωρούνται αξιόπιστες.

Στον Πίνακα 5.3 φαίνονται τα αποτελέσματα του RPD για κάθε διπλό δείγμα και το μέσο RPD κάθε στοιχείου για την ALF διαλυτοποίηση.

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα επαναληψιμότητας για την ALF διαλυτοποίηση

ALF								
Code	As ppm	Cd ppm	Cr ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
F14A	6	0,4	10	43	650	17	106	130
F14B	6	0,4	10	43	656	16	103	119
F14 mean	6	0,4	10	43	653	16	104	125
RPD%	1	3	1	1	1	3	3	9
L20A	13	1	21	48	751	34	114	298
L20B	13	1	22	49	753	34	112	293
L20 mean	13	1	21	49	752	34	113	295
RPD%	0	3	2	1	0	0	2	2
J10A	17	0,4	11	41	951	35	131	118
J10B	14	0,3	9	34	797	29	105	98
J10 mean	15	0,4	10	38	874	32	118	108
RPD%	19	17	18	18	18	18	22	19
J7A	4	0,5	12	41	531	40	1181	44
J7B	4	0,5	11	38	494	38	1144	45
J7 mean	4	0,5	12	40	513	39	1163	45
RPD%	5	1	7	7	7	6	3	3
K6A	9	2	20	17	1149	66	147	107
K6B	7	2	14	12	863	47	108	80
K6 mean	8	2	17	14	1006	57	128	94
RPD%	31	31	31	32	28	34	31	28
MEAN RPD%	14	13	14	15	13	14	15	13

- Τα δείγματα F14, L20 και J7 έχουν πολύ καλή επαναληψιμότητα, καθώς οι τιμές RPD είναι κάτω από 20%.
- Το δείγμα J10 έχει καλή επαναληψιμότητα για όλα τα στοιχεία εκτός από το μόλυβδο στον οποίο η τιμή του RPD βρίσκεται πολύ κοντά στο όριο.
- Το δείγμα K6 δεν έχει καλή επαναληψιμότητα για όλα τα στοιχεία.
- Το μέσο RPD% είναι κάτω από το όριο συνεπώς, υπάρχει μια καλή επαναληψιμότητα και οι μετρήσεις θεωρούνται αξιόπιστες.

5.1.3 Όριο ανίχνευσης (limit of detection-LOD)

Με τη βοήθεια των συγκεντρώσεων των τυφλών δειγμάτων υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση (standard deviation). Στη συνέχεια υπολογίστηκε το όριο ανίχνευσης (LOD) χρησιμοποιώντας τη σχέση: $LOD = 3 * Standard Deviation$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 5.4 και 5.5) για την ψευδό-ολική και ALF διαλυτοποίηση αντίστοιχα:

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα ορίου ανιχνευσιμότητας για την ψευδο-ολική διαλυτοποίηση

Pseudo-total								
Code	As mg/L	Cd mg/L	Cr mg/L	Cu mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L
Blank 1	0,000	8,442*10 ⁻⁵	0,004	0,001	0,002	0,007	0,003	0,037
Blank 2	0,001	7,944*10 ⁻⁵	0,005	0,002	0,008	0,007	0,008	0,029
Standard Deviation	0,000	0,000	0,001	0,001	0,003	0,000	0,003	0,004
LOD	0,000	0,000	0,002	0,002	0,010	0,001	0,008	0,012

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα ορίου ανιχνευσιμότητας για την ALF διαλυτοποίηση

ALF								
Code	As mg/L	Cd mg/L	Cr mg/L	Cu mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L
Blank 1	0,004	0,0005	0,026	0,094	0,012	0,016	0,007	0,335
Blank 2	0,004	0,0004	0,031	0,178	0,015	0,163	0,011	0,298
Blank 3	0,004	0,0005	0,029	0,113	0,015	0,010	0,009	0,063
Standard Deviation	0,000	0,0000	0,002	0,036	0,002	0,071	0,002	0,121
LOD	0,000	0,0001	0,006	0,108	0,005	0,213	0,005	0,362

5.2 Πίνακες αποτελεσμάτων

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 5.6 και 5.7) παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα από τις μετρήσεις της ψευδο-ολικής διαλυτοποίησης και της ALF με τη με μέθοδο ICP-MS για τα 10 δείγματα.

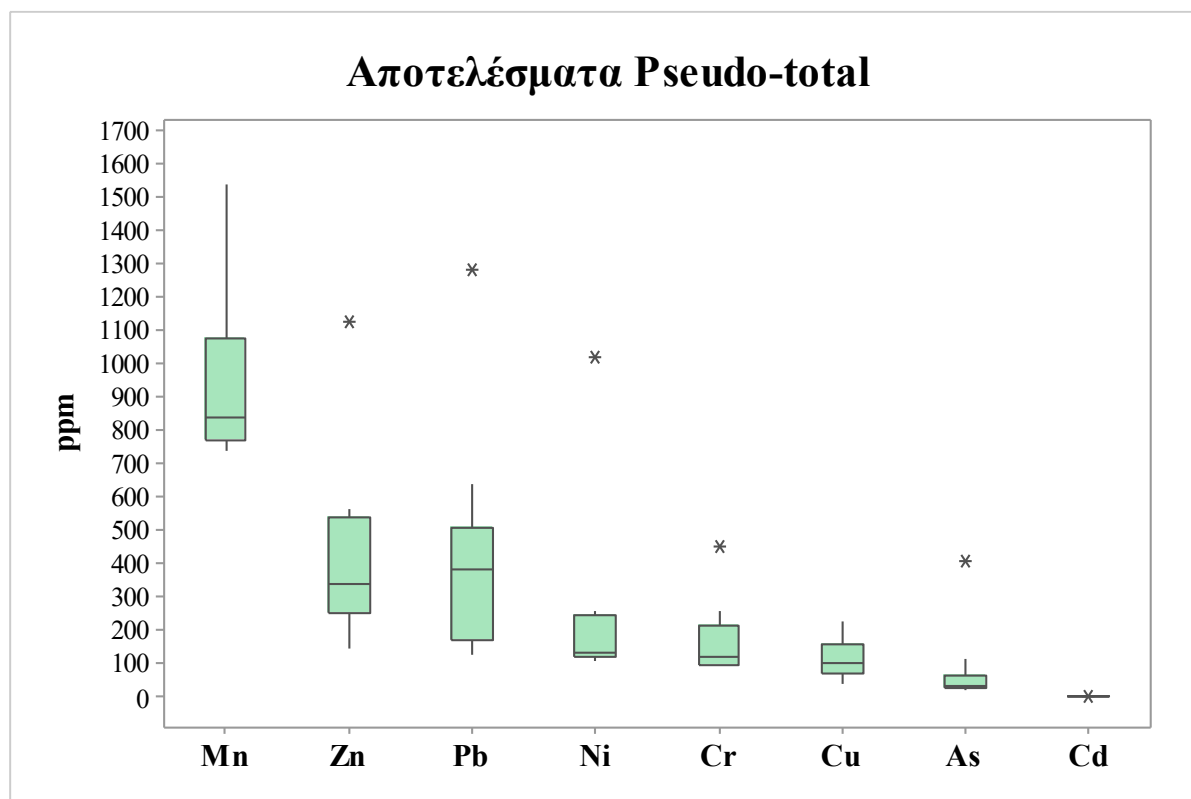
Πίνακας 5.6: Τελικά αποτελέσματα ψευδο-ολικής διαλυτοποίησης

Pseudo-total								
Code	As ppm	Cd ppm	Cr ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
F14	22	0,33	93	89	739	130	129	262
H12	36	0,90	98	224	786	118	325	561
I15	33	0,40	130	135	842	140	182	321
I8	27	0,98	104	179	925	124	638	529
J10	52	0,39	114	72	927	118	172	231
J11	408	0,63	98	153	775	106	461	360
J7	18	0,44	256	82	828	260	1281	143
K10	50	0,59	202	120	1530	241	458	298
K6	111	3,62	454	40	1540	1020	438	1128
L20	29	0,68	128	71	743	138	158	383

Πίνακας 5.7: Τελικά αποτελέσματα ALF διαλυτοποίησης

ALF								
Code	As ppm	Cd ppm	Cr ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
F14	6	0,39	10	43	653	16	104	125
H12	9	1,10	16	169	656	28	289	377
I15	10	0,44	11	88	675	25	147	246
I8	6	1,13	20	115	901	31	541	440
J10	15	0,38	10	38	874	32	118	108
J11	34	0,75	13	96	801	30	428	267
J7	4	0,48	12	40	513	39	1163	45
K10	9	0,71	13	48	1347	33	383	170
K6	8	1,99	17	14	1006	57	128	94
L20	13	0,78	21	49	752	34	113	295

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα θηκογράμματα των τελικών αποτελεσμάτων για όλα τα στοιχεία για κάθε μέθοδο (Εικόνα 5.1 και 5.2). Τα στοιχεία έχουν τοποθετηθεί με φθίνουσα σειρά.

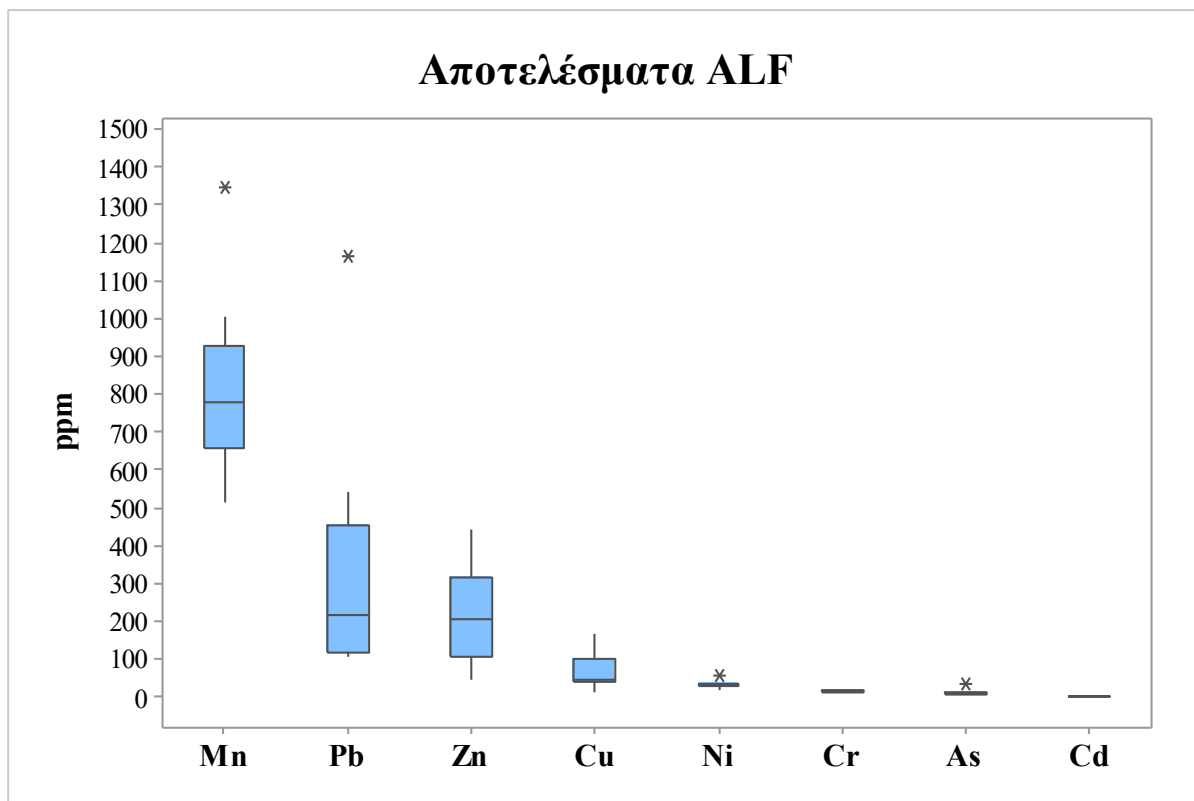


Εικόνα 5.1: Θηκογράμματα αποτελεσμάτων ψευδο-ολικής διαλυτοποίησης

Για την ψευδο-ολική διαλυτοποίηση παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Το Mn, ο Zn και ο Pb παρουσιάζουν συγκριτικά τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και τα μεγαλύτερα εύρη τιμών. Πιο συγκεκριμένα το Mn παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις με εύρος 767-1077 ppm, ακολουθούν ο Zn με εύρος 254-537 ppm και ο Pb με 168-505 ppm.

- Το Ni, το Cr και ο Cu παρουσιάζουν συγκριτικά ενδιάμεσες συγκεντρώσεις με εύρη 118-245ppm, 98-215ppm και 104-159ppm αντίστοιχα.
- Το As και το Cd παρουσιάζουν συγκριτικά πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις με τιμές 25-66ppm και 0,39-0,91ppm αντίστοιχα.



Εικόνα 5.2: Θηκογράμματα αποτελεσμάτων ALF διαλυτοποίησης

Για την ALF διαλυτοποίηση παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Το Mn, ο Zn και ο Pb παρουσιάζουν συγκριτικά τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και τα μεγαλύτερα εύρη τιμών. Πιο συγκεκριμένα το Mn παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις με εύρος 655-926 ppm, ακολουθούν ο Pb με εύρος 116-456 ppm και ο Zn με 104-316ppm..
- Ο Cu παρουσιάζει συγκριτικά ενδιάμεσες προς χαμηλές συγκεντρώσεις με εύρος 39-100ppm.
- Το Ni, το Cr, το As και το Cd παρουσιάζουν συγκριτικά πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις με εύρη 27-34ppm, 10-17ppm, 6-13ppm και 0,4-1,1ppm αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο διαλυτοποιήσεων φαίνεται πως υπάρχει αναλογία ανάμεσα στις ψευδο-ολικές και στις βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις των στοιχείων. Πιο συγκεκριμένα στοιχεία με συγκριτικά υψηλές ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις παρουσιάζουν συγκριτικά υψηλές βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις.

Στο Cd παρατηρείται μια ιδιαιτερότητα καθώς το εύρος τιμών των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων είναι μεγαλύτερο από αυτό των ψευδο-ολικών συγκεντρώσεων. Στην παρούσα έρευνα εξετάζονται οι ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις και παρόλο που οι τιμές τους είναι πολύ κοντά στις ολικές συγκεντρώσεις, οι ολικές συγκεντρώσεις παραμένουν υψηλότερες. Συνεπώς,

μπορεί να θεωρηθεί ότι η ολική συγκέντρωση του Cd είναι βιοπροσβάσιμη μέσω της αναπνευστικής οδού κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά από προγενέστερες έρευνες (Pelfrène et al., 2011, 2017)

5.3 Ποσοστό Βιοπροσβασιμότητας

Υπολογίστηκε το βιοπροσβάσιμο ποσοστό μέσω της αναπνευστικής οδού με την εξής σχέση:

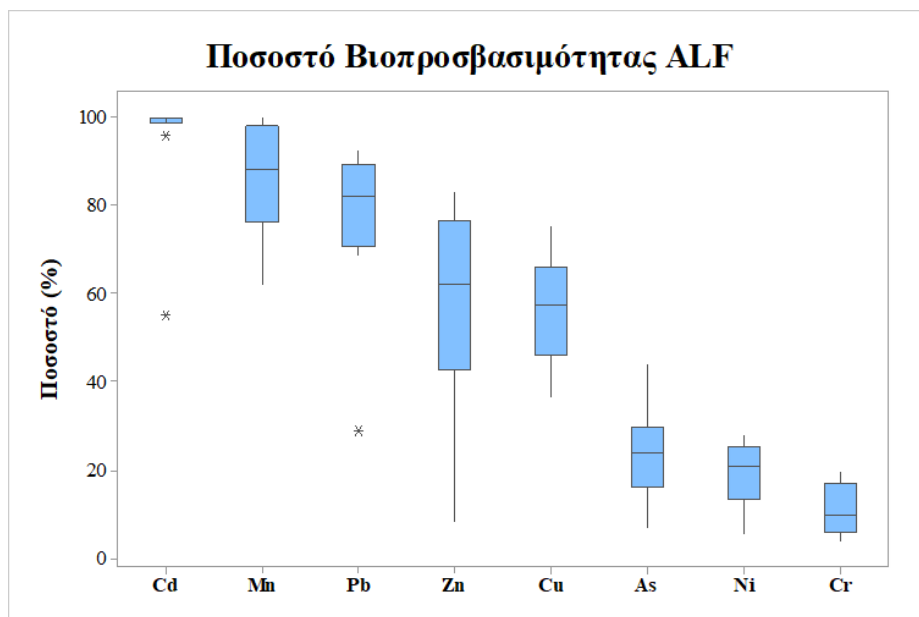
$$ALF\% = \frac{ALF(ppm)}{Pseudo - total(ppm)} * 100$$

Τα αποτελέσματα του βιοπροσβάσιμου ποσοστού φαίνονται στον Πίνακα 5.8.

Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα βιοπροσβάσιμου ποσοστού μέσω της αναπνευστικής οδού

Ποσοστό Βιοπροσβασιμότητας ALF %								
Code	As %	Cd %	Cr %	Cu %	Mn %	Ni %	Pb %	Zn %
F14	27	100	11	48	88	13	81	48
H12	24	100	17	75	83	24	89	67
I15	29	100	9	65	80	18	81	77
I8	24	100	19	64	97	25	85	83
J10	29	96	9	52	94	27	69	47
J11	8	100	13	63	100	28	93	74
J7	24	100	5	48	62	15	91	31
K10	19	100	6	40	88	13	84	57
K6	7	55	4	37	65	6	29	8
L20	44	100	17	68	100	24	71	77

Για την καλύτερη αποτύπωση των συμπερασμάτων χρησιμοποιήθηκε τα παρακάτω θηκογράμματα (Εικόνα 5.3).



Εικόνα 5.3: Θηκογράμματα ποσοστού βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνευστικής οδού

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν είναι τα εξής:

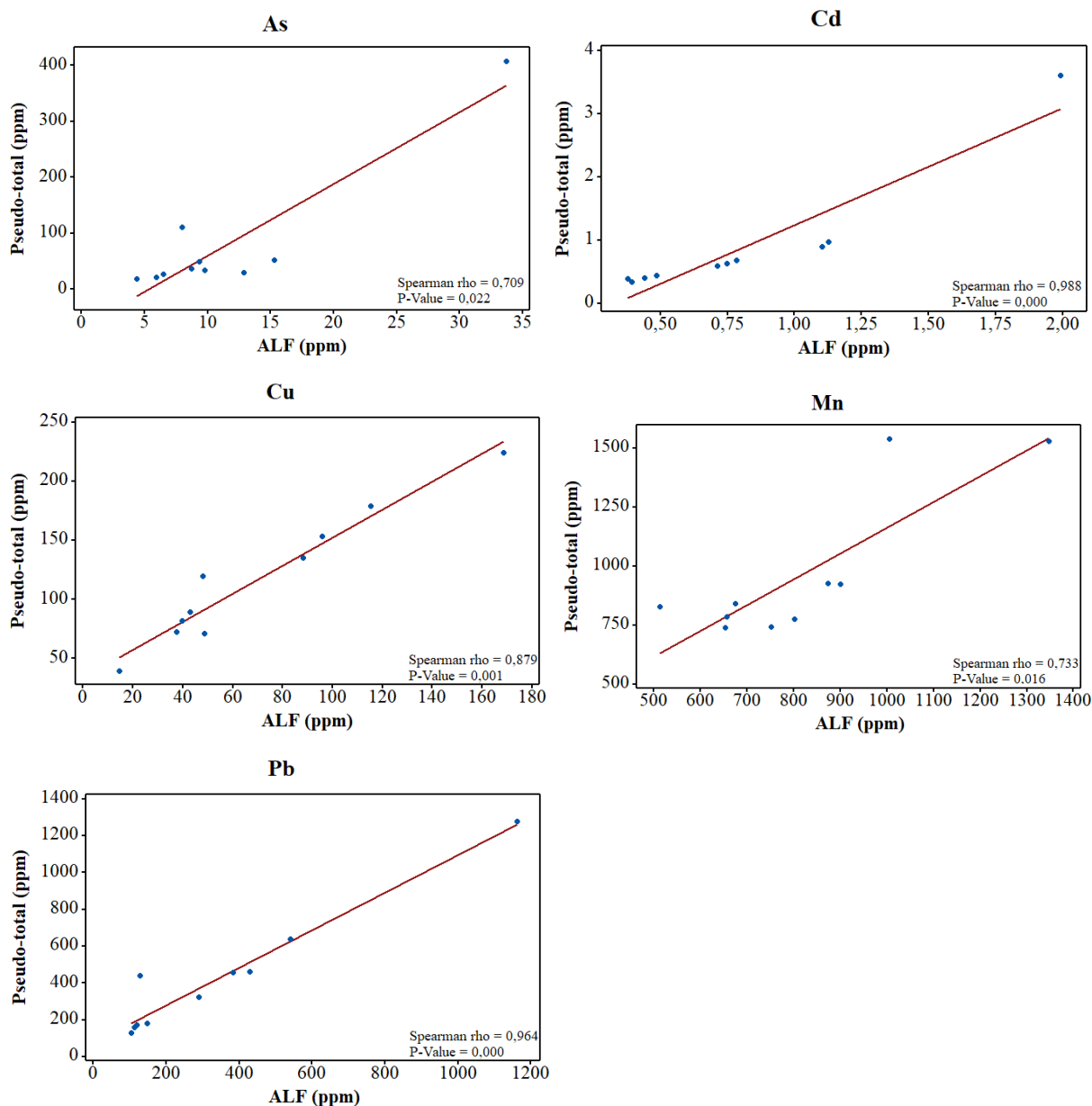
- Το Cd έχει το μεγαλύτερο ποσοστό βιοπροσβασιμότητας το οποίο ισούται με 100% δηλαδή είναι πλήρως βιοπροσβάσιμο μέσω της αναπνευστικής οδού, ακολουθούν το Mn και ο Pb με εύρη 76-98% και 70-89% αντίστοιχα.
- Ο Zn και ο Cu έχουν συγκριτικά ενδιάμεσα ποσοστά βιοπροσβασιμότητας. Επίσης στον Zn παρατηρείται ότι έχει πολύ μεγάλο εύρος το οποίο παίρνει τιμές 42-76% ενώ ο Cu έχει εύρος 46-66%.
- Το As, το Ni και το Cr παρουσιάζουν συγκριτικά πιο χαμηλά ποσοστά βιοπροσβασιμότητας. Τα εύρη των ποσοστών που παρουσιάζουν είναι τα εξής 16-29%, 13-25% και 5-16% αντίστοιχα.
- Συγκρίνοντας, τα θηκογράμματα βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνευστικής οδού σε ppm (Εικόνα 5.2) με τα θηκογράμματα ποσοστού βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνευστικής οδού (Εικόνα 5.3) παρατηρείται ότι το Cd ενώ έχει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις έχει το υψηλότερο ποσοστό βιοπροσβασιμότητας το οποίο φτάνει το 100%. Υψηλό ποσοστό βιοπροσβασιμότητας του Cd μέσω της αναπνευστικής οδού έχει παρατηρηθεί και σε άλλες έρευνες για παράδειγμα, οι Boim et al (2021) μέτρησαν μέγιστη βιοπροσβάσιμη συγκέντρωση Cd 89%, ομοίως οι Falta et al (2008) οι οποίοι μέτρησαν βιοπροσβάσιμη συγκέντρωση Cd $88 \pm 6,4\%$ που ήταν και η μεγαλύτερη συγκέντρωση στοιχείου. Όσον αφορά τα υπόλοιπα στοιχεία εμφανίζουν μια σχέση αναλογίας ανάμεσα στη βιοπροσβάσιμη συγκέντρωση και το ποσοστό βιοπροσβασιμότητας τους. Πιο συγκεκριμένα με αύξηση της βιοπροσβάσιμης συγκέντρωσης έχουμε αύξηση του βιοπροσβάσιμου ποσοστού.
- Η κατάταξη του βιοπροσβάσιμου ποσοστού των στοιχείων είναι η εξής: $\text{Cd} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Cr}$. Παρόμοια κατάταξη των ποσοστών βιοπροσβασιμότητας των στοιχείων δίνεται και σε άλλες έρευνες, για το σύνολο των στοιχείων (Boim et al., 2021) και για κάποια από τα στοιχεία (Huang et al., 2014; Padoan et al., 2017). Συνεπώς, τα στοιχεία Pb, Zn, Ni και Cu συνήθως παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό βιοπροσβασιμότητας ενώ τα στοιχεία As, Ni και Cr συνήθως παρουσιάζουν χαμηλό ποσοστό βιοπροσβασιμότητας.

5.4 Προσδιορισμός σχέσης βιοπροσβάσιμου περιεχομένου με ψευδο-ολικό περιεχόμενο και εδαφικές παραμέτρους

5.4.1 Συσχέτιση ALF με Pseudo-total (ppm)

Προκειμένου να διερευνηθεί αν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του βιοπροσβάσιμου και του ψευδο-ολικού περιεχομένου σε ppm υπολογίστηκε ο συντελεστής συσχέτισης με τη βοήθεια του προγράμματος Minitab 17. Για όσα στοιχεία παρουσιάστηκε συσχέτιση ακολουθούν τα διαγράμματά τους, τα αποτελέσματα της συσχέτισης για όλες τις παραμέτρους παρουσιάζονται στο Παράρτημα IV.

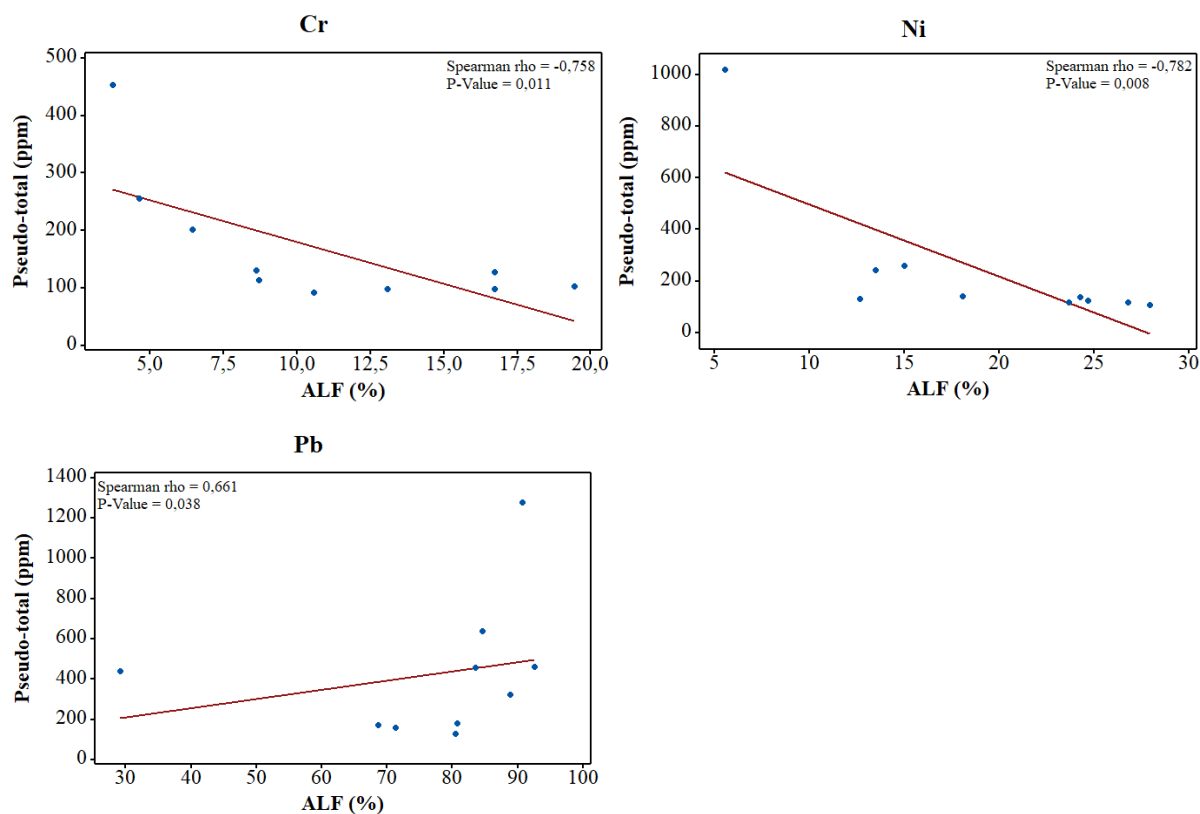
Τα στοιχεία τα οποία παρουσιάζουν συσχέτιση είναι το As, το Cd, ο Cu, το Mn και ο Pb. Πιο συγκεκριμένα το Cd, ο Cu, το Mn και ο Pb παρουσιάζουν πολύ ισχυρή θετική γραμμική συσχέτιση, ενώ το Cd παρουσιάζει ισχυρή θετική γραμμική συσχέτιση.



Εικόνα 5.4: Αποτελέσματα συσχέτισης ALF με Pseudo-total (ppm)

5.4.1 Συσχέτιση ALF % με Pseudo-total

Στα παρακάτω διαγράμματα παρατίθενται τα αποτελέσματα της συσχέτισης μεταξύ του βιοπροσβάσιμου και του ψευδό-ολικού περιεχομένου σε ποσοστό επί τις εκατό (%). Για τον προσδιορισμό της ακολουθήθηκε η προαναφερθείσα διαδικασία.



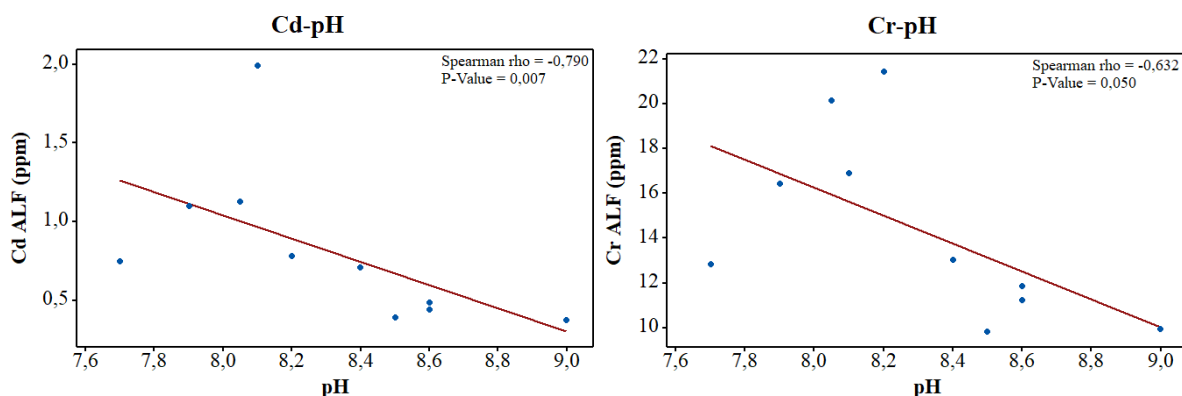
Εικόνα 5.5: Αποτελέσματα συσχέτισης ALF % με Pseudo-total

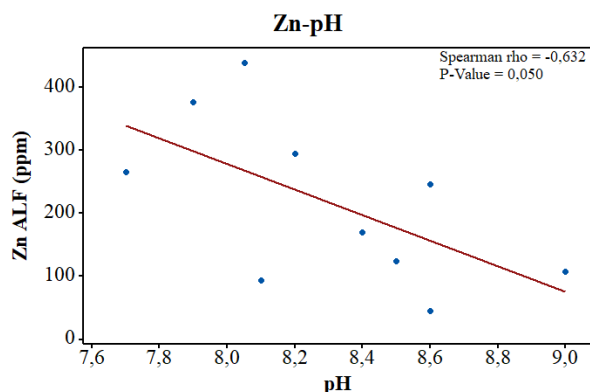
Από τα αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα στοιχεία τα οποία παρουσιάζουν συσχέτιση είναι το Cr, το Ni και ο Pb.
- Συγκεκριμένα το Cr και το Ni παρουσιάζουν ισχυρή αρνητική γραμμική συσχέτιση αφού ο συντελεστής συσχέτισης (r_s) παίρνει τιμή -0,758 και -0,782 αντίστοιχα.
- Ο Pb παρουσιάζει μέτρια θετική γραμμική συσχέτιση αφού ο συντελεστής συσχέτισης (r_s) παίρνει τιμή ίση με 0,661.

5.4.3 Συσχέτιση ALF με Εδαφικές παραμέτρους (ppm και %)

Δεν βρέθηκε κάποια συσχέτιση ανάμεσα στις βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις σε ppm από τη διαλυτοποίηση ALF και την κοκκομετρία του εδάφους αλλά βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ της βιοπροσβασιμότητας του Cd, του Cr και του Zn με το pH όπως φαίνεται στα ακόλουθα διαγράμματα.





Εικόνα 5.6: Αποτελέσματα συσχέτισης ALF % με Εδαφικές παραμέτρους

Και για τα τρία αυτά στοιχεία παρατηρείται μέτρια αρνητική γραμμική συσχέτιση με το pH. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι σε βασικό pH η βιοπροσβάσιμη συγκέντρωση των στοιχείων Cd, Cr και Zn μειώνεται, το οποίο είναι θετικό καθώς τα εδάφη της Αθήνας χαρακτηρίζονται αλκαλικά με μέση τιμή 8,3 (Argyaki & Kelepertzis, 2014).

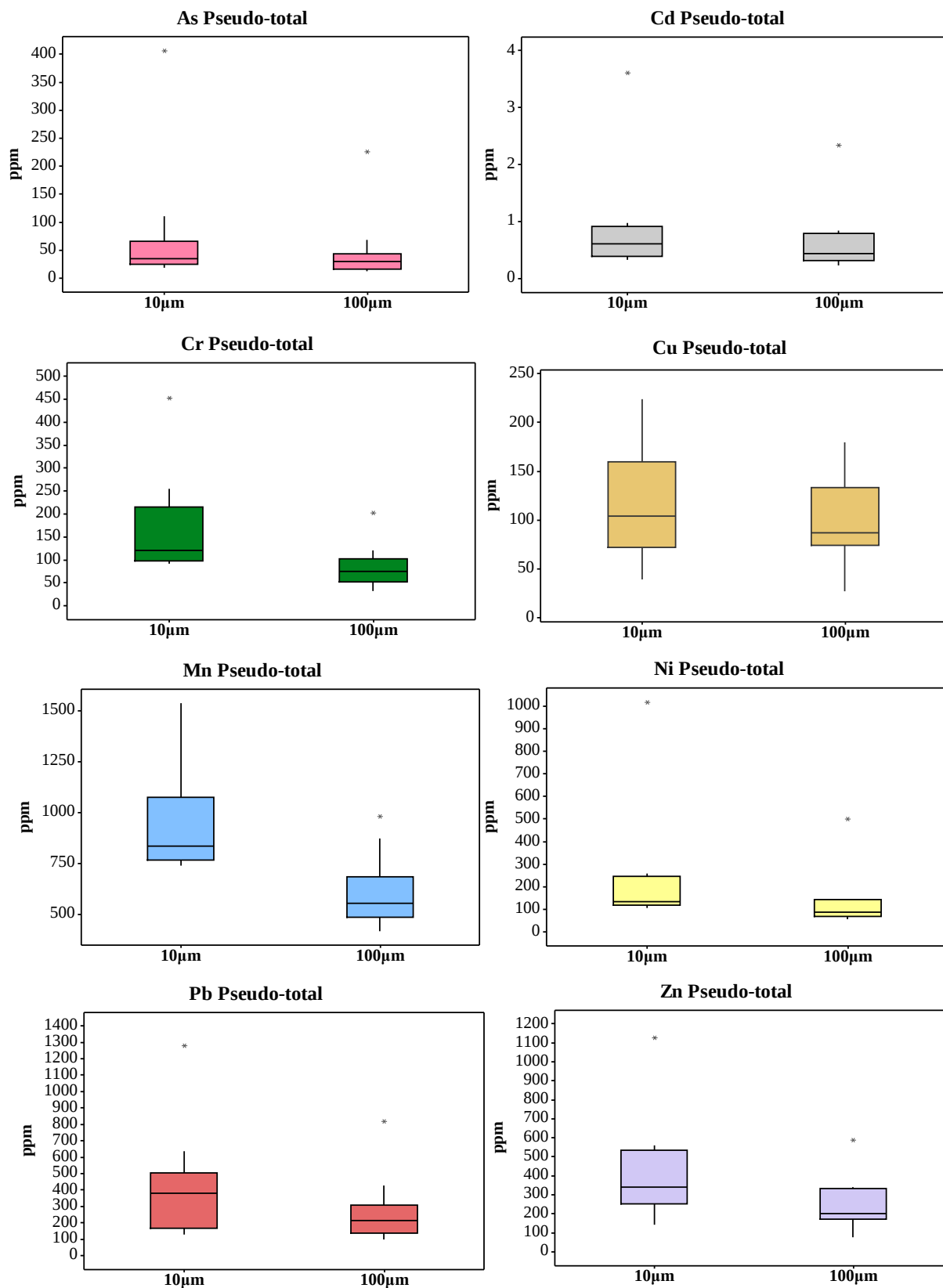
Προκειμένου να διερευνηθεί αν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του βιοπροσβάσιμου ποσοστού μέσω της αναπνευστικής οδού και των εδαφικών παραμέτρων επαναλάβουμε την παραπάνω διαδικασία. Δεν παρουσιάστηκε συσχέτιση μεταξύ των βιοπροσβάσιμων ποσοστών των στοιχείων και των εδαφικών παραμέτρων. Παρόμοιο αποτέλεσμα έχει προκύψει και σε άλλες έρευνες όπως Petruzzelli, et al (2020) που εξέτασαν τη σχέση της βιοπροσβασιμότητας μέσω της προφορικής οδού και δεν προέκυψε συσχέτιση. Επίσης ένας παράγοντας στον οποίο πιθανώς οφείλεται αυτό το αποτέλεσμα είναι ο μικρός αριθμός δειγμάτων (10) καθώς όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των δειγμάτων, τόσο πιο αξιόπιστη είναι η εκτίμηση του συντελεστή συσχέτισης.

5.5 Σύγκρισεις με προηγούμενη έρευνα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα αποτελέσματα της παρούσα έρευνας για το κοκκομετρικό κλάσμα <10 μm θα συγκριθούν με τα αποτελέσματα προηγούμενης έρευνας που πραγματοποιήθηκε στην Αθήνα και εξέτασε τη βιοπροσβασιμότητα της προφορικής οδού στο κοκκομετρικό κλάσμα των 100 μm (Kelepertzis & Argyaki, 2015).

5.5.1 Σύγκριση ψευδο-ολικού περιεχομένου στα 100 μm και στα 10 μm

Προκειμένου να είναι ευκρινή τα αποτελέσματα της σύγκρισης του ψευδο-ολικού περιεχομένου στα 10 μm με το ψευδο-ολικό περιεχόμενο στα 100 μm κατασκευάστηκαν τα παρακάτω θηκογράμματα.



Εικόνα 5.7: Αποτελέσματα της σύγκρισης του ψευδό-ολικού περιεχόμενου στα 10 μm με το ψευδο-ολικό περιεχόμενο στα 100 μm

Οι τιμές των μέσων συγκεντρώσεων είναι οι εξής:

	As (ppm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
10 μm	35	0,61	121	104	835	134	381	330
100 μm	30	0,44	103	134	554,5	88,5	214	203

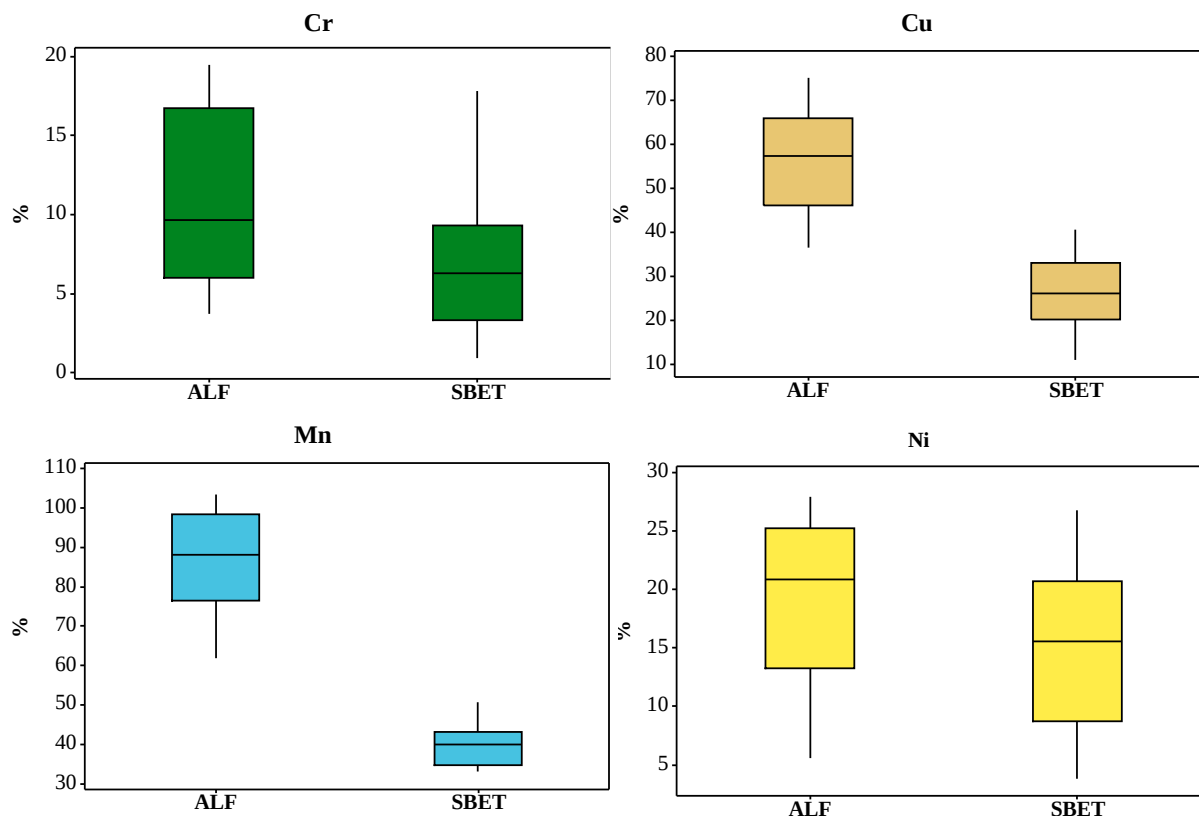
Από την παραπάνω σύγκριση προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

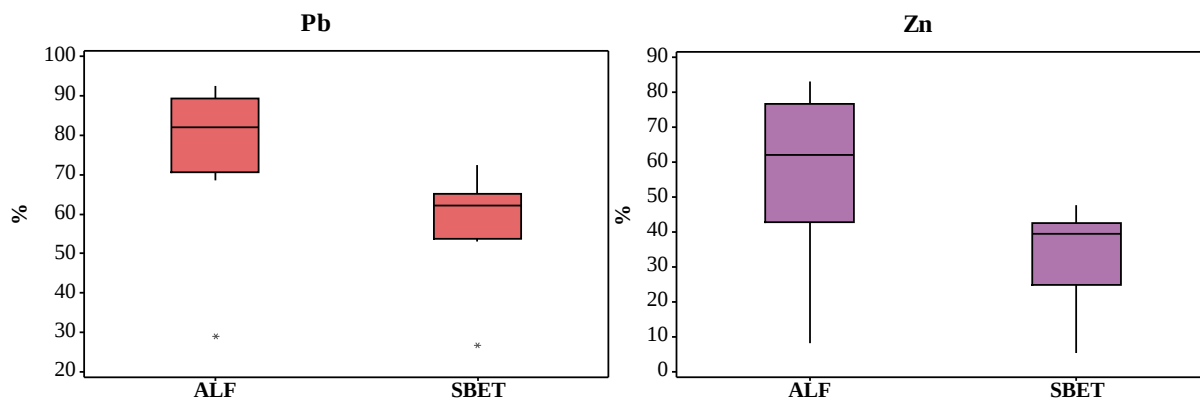
- Τα στοιχεία As, Cd, Cu, Zn και Pb παρουσιάζουν συγκρίσιμα εύρη συγκεντρώσεων και στα δύο κοκκομετρικά κλάσματα, αλλά οι μέσες συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες στο κοκκομετρικό κλάσμα των 10 μm .
- Το Cr, το Mn και το Ni παρουσιάζουν υψηλότερα εύρη συγκεντρώσεων στο κοκκομετρικό κλάσμα των 10 μm .
- Το Mn παρουσιάζει την υψηλότερη μέση συγκέντρωση από όλα τα στοιχεία στο κοκκομετρικό κλάσμα των 10 μm .

Συνολικά προκύπτει ότι, με μείωση του κοκκομετρικού κλάσματος έχουμε αύξηση των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων των δυνητικά τοξικών στοιχείων. Η παραπάνω πρόταση επιβεβαιώνεται και από άλλες παρόμοιες έρευνες (Guney et al., 2017; X. Li et al., 2020; Y. Li et al., 2021; Padoan et al., 2017; Pelfrène & Douay, 2018).

5.5.2 Σύγκριση ποσοστού βιοπροσβασιμότητας μέσω της προφορικής οδού με ποσοστό βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνευστικής οδού

Παρακάτω παρατίθενται τα θηκογράμματα στα οποία απεικονίζεται το βιοπροσβάσιμο ποσοστό μέσω της προφορικής οδού στα 100 μm (SBET) και το βιοπροσβάσιμο ποσοστό μέσω της αναπνευστικής οδού στα 10 μm (ALF).





Εικόνα 5.8: Βιοπροσβάσιμο ποσοστό μέσω της προφορικής διαλυτοποίησης στα 100 μm (SBET) και βιοπροσβάσιμο ποσοστό μέσω της αναπνευστικής οδού στα 10 μm (ALF)

Οι τιμές των μέσων ποσοστών είναι οι εξής:

	Cr (%)	Cu (%)	Mn (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
10 μm	10	57	88	21	82	62
100 μm	6	26	40	15,5	62	39

- Όπως φαίνεται από τα παραπάνω αποτελέσματα, τα βιοπροσβάσιμα ποσοστά μέσω της αναπνευστικής οδού παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος τιμών.
- Επίσης, τα βιοπροσβάσιμα ποσοστά μέσω της αναπνευστικής οδού στα 10 μm παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές από τα αντίστοιχα ποσοστά μέσω της προφορικής οδού στα 100 μm για όλα τα στοιχεία. Αυτό επιβεβαιώνεται και από άλλες έρευνες (Bourliva et al., 2020; Liu et al., 2022).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ -ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα έρευνα είναι τα ακόλουθα:

- Το Cd έχει το μεγαλύτερο ποσοστό βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνευστικής οδού, ακολουθούν το Mn και ο Pb, ο Zn και ο Cu έχουν συγκριτικά ενδιάμεσα ποσοστά. Ενώ το As, το Ni και το Cr παρουσιάζουν πιο χαμηλά ποσοστά βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνευστικής οδού.
- Για ορισμένα στοιχεία (As, Cd, Cu, Mn, Pb, Cr και Ni) υπάρχει συσχέτιση ανάμεσα στο ψευδο-ολικό και στο βιοπροσβάσιμο περιεχόμενο.
- Από τις εδαφικές παραμέτρους μόνο το pH φαίνεται να συσχετίζεται με το ποσοστό βιοπροσβασιμότητας μέσω της αναπνευστικής οδού για τα στοιχεία Cd, Cr και Zn.
- Όλα τα εξεταζόμενα δυνητικά τοξικά στοιχεία παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στο κλάσμα <10 μm σε σχέση με την ολική διαλυτοποίηση στο κλάσμα <100 μm .
- Η βιοπροσβασιμότητα μέσω της αναπνευστικής οδού στα 10 μm παρουσιάζει μεγαλύτερα ποσοστά και μεγαλύτερα εύρη από τη βιοπροσβασιμότητα μέσω της προφορικής οδού στα 100 μm για όλα τα στοιχεία.

Προτάσεις για μεταγενέστερες έρευνες:

- Να πραγματοποιηθεί η ίδια μεθοδολογία για τα υπολειπόμενα δείγματα.
- Να πραγματοποιηθεί η ίδια μεθοδολογία σε διαφορετικές περιοχές μελέτης και να συγκριθούν τα αποτελέσματα μεταξύ των διαφορετικών περιβαλλόντων.
- Επανάληψη δειγματοληψίας στις ίδιες θέσεις δειγματοληψίας, εφαρμογή της μεθοδολογίας και σύγκριση των αποτελεσμάτων.
- Εξέταση της βιοπροσβασιμότητας για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, δηλαδή μέτρηση του βιοπροσβάσιμου περιεχομένου μέσω της αναπνευστικής οδού για χρονικό διάστημα από 1 μέρα έως 1 μήνα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ:

- Al Jabri, H., Saleem, M. H., Rizwan, M., Hussain, I., Usman, K., & Alsafran, M. (2022). Zinc Oxide Nanoparticles and Their Biosynthesis: Overview. *Life*, 12(4), 594. <https://doi.org/10.3390/life12040594>
- Alloway, B. J. (Ed.). (2013). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (Vol. 22). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Argyaki, A., & Kelepertzis, E. (2014). Urban soil geochemistry in Athens, Greece: The importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Science of The Total Environment*, 482–483, 366–377. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.133>
- Bhattacharya, P. T., Misra, S. R., & Hussain, M. (2016). Nutritional Aspects of Essential Trace Elements in Oral Health and Disease: An Extensive Review. *Scientifica*, 2016, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2016/5464373>
- Boim, A. G. F., Patinha, C., Wragg, J., Cave, M., & Alleoni, L. R. F. (2021). Respiratory bioaccessibility and solid phase partitioning of potentially harmful elements in urban environmental matrices. *Science of The Total Environment*, 765, 142791. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142791>
- Boisa, N., Entwistle, J., & Dean, J. R. (2014). A new simple, low-cost approach for generation of the PM10 fraction from soil and related materials: Application to human health risk assessment. *Analytica Chimica Acta*, 852, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.038>
- Bourliva, A., Papadopoulou, L., Da Silva, E. F., & Patinha, C. (2020). In vitro assessment of oral and respiratory bioaccessibility of trace elements of environmental concern in Greek fly ashes: Assessing health risk via ingestion and inhalation. *Science of The Total Environment*, 704, 135324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135324>
- Cunha, L., Rodrigues, S., Rosa Da Costa, A., Faleiro, M., Buttini, F., & Grenha, A. (2018). Inhalable Fucoidan Microparticles Combining Two Antitubercular Drugs with Potential Application in Pulmonary Tuberculosis Therapy. *Polymers*, 10(6), 636. <https://doi.org/10.3390/polym10060636>
- Falta, T., Limbeck, A., Koellensperger, G., & Hann, S. (2008). Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM2.5 and PM10 samples: A model study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(4), 1149–1157. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1762-5>
- Guney, M., Chapuis, R. P., & Zagury, G. J. (2016). Lung bioaccessibility of contaminants in particulate matter of geological origin. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 24422–24434. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6623-3>
- Gupta, T., Agarwal, A. K., Agarwal, R. A., & Labhsetwar, N. K. (Eds.). (2018). *Environmental Contaminants: Measurement, Modelling and Control*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-7332-8>
- Hooda, P. (n.d.). *Trace Elements in Soils*.
- Huang, M., Wang, W., Chan, C. Y., Cheung, K. C., Man, Y. B., Wang, X., & Wong, M. H. (2014). Contamination and risk assessment (based on bioaccessibility via ingestion and inhalation) of metal(loid)s in outdoor and indoor particles from urban centers of Guangzhou, China. *Science of The Total Environment*, 479–480, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.115>

- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed). CRC Press.
- Kastury, F., Smith, E., & Juhasz, A. L. (2017). A critical review of approaches and limitations of inhalation bioavailability and bioaccessibility of metal(loid)s from ambient particulate matter or dust. *Science of The Total Environment*, 574, 1054–1074. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.056>
- Kelepertzis, E., & Argyraki, A. (2015). Geochemical associations for evaluating the availability of potentially harmful elements in urban soils: Lessons learnt from Athens, Greece. *Applied Geochemistry*, 59, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.03.019>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144827>
- Li, X., Gao, Y., Zhang, M., Zhang, Y., Zhou, M., Peng, L., He, A., Zhang, X., Yan, X., Wang, Y., & Yu, H. (2020). In vitro lung and gastrointestinal bioaccessibility of potentially toxic metals in Pb-contaminated alkaline urban soil: The role of particle size fractions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 190, 110151. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110151>
- Li, Y., Padoan, E., & Ajmone-Marsan, F. (2021). Soil particle size fraction and potentially toxic elements bioaccessibility: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 209, 111806. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111806>
- Liu, J., Wang, Y., Wang, Y., Li, Y., Li, H., Xu, J., & Liu, X. (2022). Novel insights into probabilistic health risk and source apportionment based on bioaccessible potentially toxic elements around an abandoned e-waste dismantling site. *Science of The Total Environment*, 838, 156372. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156372>
- Ljung, K., Siah, W. S., Devine, B., Maley, F., Wensinger, A., Cook, A., & Smirk, M. (2011). Extracting dust from soil: Improved efficiency of a previously published process. *Science of The Total Environment*, 410–411, 269–270. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.061>
- Ljung, K., Torin, A., Smirk, M., Maley, F., Cook, A., & Weinstein, P. (2008). Extracting dust from soil: A simple solution to a tricky task. *Science of The Total Environment*, 407(1), 589–593. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.007>
- Lwin, C. S., Kim, Y.-N., Lee, M., & Kim, K.-R. (2022). Coexistence of Cr and Ni in anthropogenic soils and their chemistry: Implication to proper management and remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(42), 62807–62821. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21753-2>
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., & Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*, 113:823–839 (2005), <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.7339>
- Padoan, E., Romè, C., & Ajmone-Marsan, F. (2017). Bioaccessibility and size distribution of metals in road dust and roadside soils along a peri-urban transect. *Science of The Total Environment*, 601–602, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.180>
- Peana, M., Pelucelli, A., Chasapis, C. T., Perlepes, S. P., Bekiari, V., Medici, S., & Zoroddu, M. A. (2022). Biological Effects of Human Exposure to Environmental Cadmium. *Biomolecules*, 13(1), 36. <https://doi.org/10.3390/biom13010036>

- Pelfrène, A., Cave, M., Wragg, J., & Douay, F. (2017). In Vitro Investigations of Human Bioaccessibility from Reference Materials Using Simulated Lung Fluids. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(2), 112. <https://doi.org/10.3390/ijerph14020112>
- Pelfrène, A., & Douay, F. (2018). Assessment of oral and lung bioaccessibility of Cd and Pb from smelter-impacted dust. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(4), 3718–3730. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0760-1>
- Pelfrène, A., Waterlot, C., Mazzuca, M., Nisse, C., Bidar, G., & Douay, F. (2011). Assessing Cd, Pb, Zn human bioaccessibility in smelter-contaminated agricultural topsoils (northern France). *Environmental Geochemistry and Health*, 33(5), 477–493. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9365-z>
- Petitjean, Q., Choulet, F., Walter-Simonnet, A.-V., Mariet, A.-L., Laurent, H., Rosenthal, P., De Vaufléury, A., & Gimbert, F. (2021). Origin, fate and ecotoxicity of manganese from legacy metallurgical wastes. *Chemosphere*, 277, 130337. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130337>
- Petruzzelli, G., Pedron, F., Rosellini, I., & Institute of Research on Terrestrial Ecosystem, National Council of Research, Via Moruzzi 1, 56124 Pisa, Italy. (2020). Bioavailability and bioaccessibility in soil: A short review and a case study. *AIMS Environmental Science*, 7(2), 208–225. <https://doi.org/10.3934/environsci.2020013>
- Prasad, S., Yadav, K. K., Kumar, S., Gupta, N., Cabral-Pinto, M. M. S., Rezaia, S., Radwan, N., & Alam, J. (2021). Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. *Journal of Environmental Management*, 285, 112174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174>
- Rahaman, Md. S., Rahman, Md. M., Mise, N., Sikder, Md. T., Ichihara, G., Uddin, Md. K., Kurasaki, M., & Ichihara, S. (2021). Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management. *Environmental Pollution*, 289, 117940. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117940>
- Ristić, M., Perić-Grujić, A., Antanasijević, D., Ristić, M., Urošević, M. A., & Tomašević, M. (2013). Plants as Monitors of Lead Air Pollution. In E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, & D. Robert (Eds.), *Pollutant Diseases, Remediation and Recycling* (Vol. 4, pp. 387–431). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02387-8_8
- Shreeves, K., Alexander, L., & Lewis, J. (2008). *The Encyclopedia of Recreational Diving* (3rd ed.). Rancho Santa Margarita: PADI.
- Udall, S. L. (n.d.). *UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR*.
- Yu, Y., Luo, H., & Yang, J. (2022). Health risk of fluorine in soil from a phosphorus industrial area based on the in-vitro oral, inhalation, and dermal bioaccessibility. *Chemosphere*, 294, 133714. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133714>

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- Curtis, K. and Watkins, J., 2015. Casarett & Doull Βασική Τοξικολογία, Παριζιάνου Α.Ε, Αθήνα
- Μωφά Ν. (2019), Η κοινωνική κατοικία στην Αθήνα. Μελέτη των προσφυγικών συννοικισμών Δουργούτιου και Ταύρου από το 1922 έως σήμερα, Διδακτορική Διατριβή, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, <https://estia.hua.gr/browse/21967>

Παπανικολάου, Δ. Ι., Λόζιος, Σ. Γ., Σούκης, Κ. Ι., & Σκούρτσος, Εμ. Ν. (2004). THE GEOLOGICAL STRUCTURE OF THE ALLOCHTHONOUS 'ATHENS SCHISTS'. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36(4), 1550. <https://doi.org/10.12681/bgsg.16513>

Παπανικολάου, Δ. Ι. (2015). Γεωλογία της Ελλάδας. Αθήνα: Εκδόσεις Πατάκη

Παπανικολάου, Δ., Μπάση, Ε. Κ., Κράνης, Χ., & Δανάμος, Γ. (2018). PALEOGEOGRAPHIC EVOLUTION OF THE ATHENS BASIN FROM UPPER MIOCENE TO PRESENT. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36(2), 816. <https://doi.org/10.12681/bgsg.16822>

Σαββίδης, Σ.Γ., 2019. Θεωρητική, Εφαρμοσμένη και Αναλυτική Γεωχημεία. Αλέξανδρος Ι.Κ.Ε., Κοζάνη

Σημειώσεις Πετρολογίας Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Επικ. Κθηγήτρια Κατή Μαριάννα, 2021. Πανεπιστήμιο Αθηνών

Σημειώσεις Καθηγητή Κουζούδη Δημήτριου, *Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscope) S.E.M.. Πανεπιστήμιο Πατρών*

Σημειώσεις Επικ. Καθηγητή Ιωάννη Μήτση, *Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) ως ορυκτοδιαγνωστική μέθοδος. Πανεπιστήμιο Αθηνών*

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ:

<http://www.emy.gr/emyl/>

<http://climatlas.hnms.gr/sdi/>

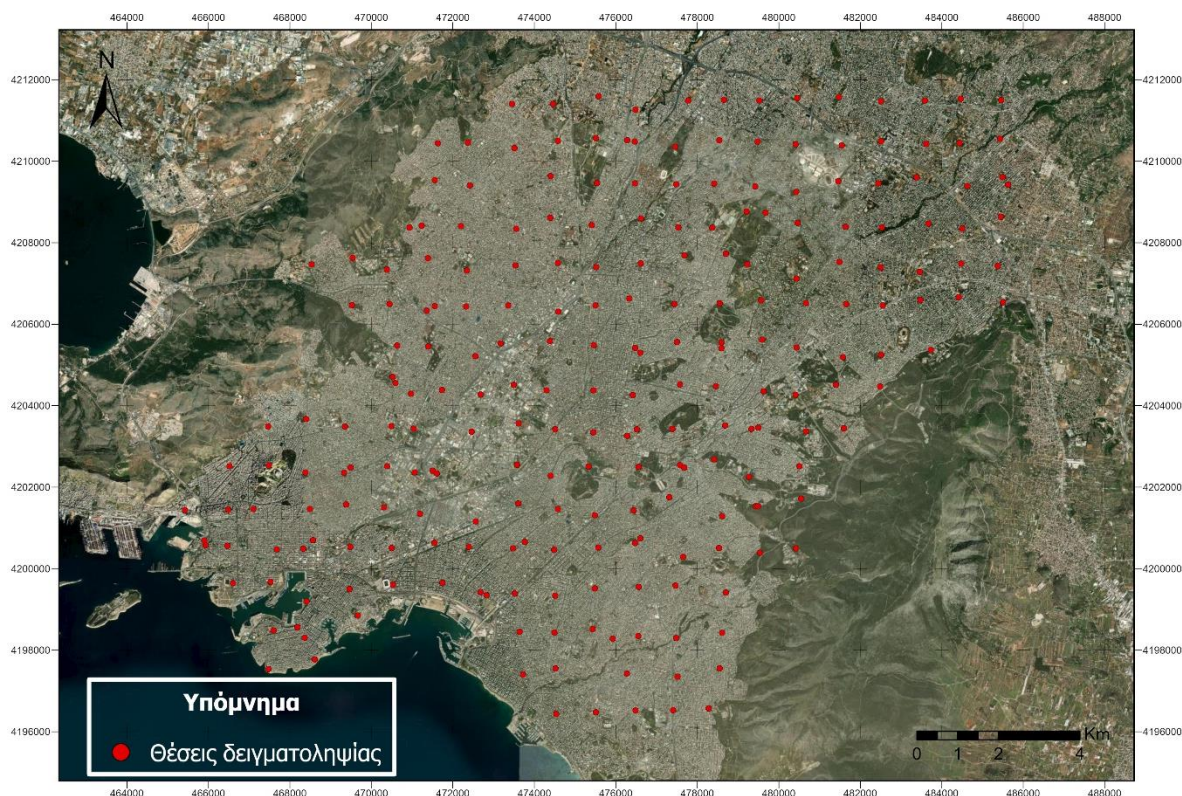
<https://www.agilent.com>

<https://www.statistics.gr/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι:

1. Δειγματοληψία

Στον παρακάτω χάρτη φαίνονται οι 218 θέσεις δειγματοληψίας η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια προηγούμενης έρευνας (Argyaki and Kelepertzis, 2014). Το πρωτόκολλο δειγματοληψίας που ακολουθήθηκε είναι το εξής, με τη βοήθεια κανάβρου δειγματοληψίας με 218 κελιά διάστασης 1*1km καλύφθηκε συνολική περιοχή 220km². Ως θέση δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκε το κέντρο κάθε κελιού με την προϋπόθεση να υπάρχει πρόσβαση σε έδαφος, σε περίπτωση που αυτό δεν ήταν εφικτό η θέση δειγματοληψίας μετακινούνταν στο κοντινότερο σημείο όπου καθίστατο δυνατή η λήψη δείγματος. Οι συνήθεις χώροι δειγματοληψίας ήταν πάρκα, περιοχές αναψυχής, παιδικές χαρές, αυλές σχολείων και περιθώρια δρόμων. Η διαδικασία της δειγματοληψίας διεξήχθη την άνοιξη και το καλοκαίρι του 2012 και συνολικά συλλέχθηκαν 238 δείγματα (218 δείγματα και 20 διπλά) από επιφανειακό έδαφος (0-10cm). Για κάθε θέση δειγματοληψίας δημιουργήθηκε ένα τετράγωνο με μήκος πλευράς 10m και συλλέχθηκαν 5 υπο-δείγματα, από τις κορυφές και το κέντρο του, με τη χρήση πλαστικής σπάτουλας.



Εικόνα Π1: Χάρτης των 218 θέσεων δειγματοληψίας από την έρευνα Argyaki and Kelepertzis, 2014

2. Μέθοδος Artificial Lysosomal Fluid (ALF)

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται τα αντιδραστήρια και οι απαιτούμενες ποσότητες για την παρασκευή 1l του προσομοιωτικού υγρού Artificial Lysosomal Fluid (ALF) με βάση τους Guney et al., 2016.

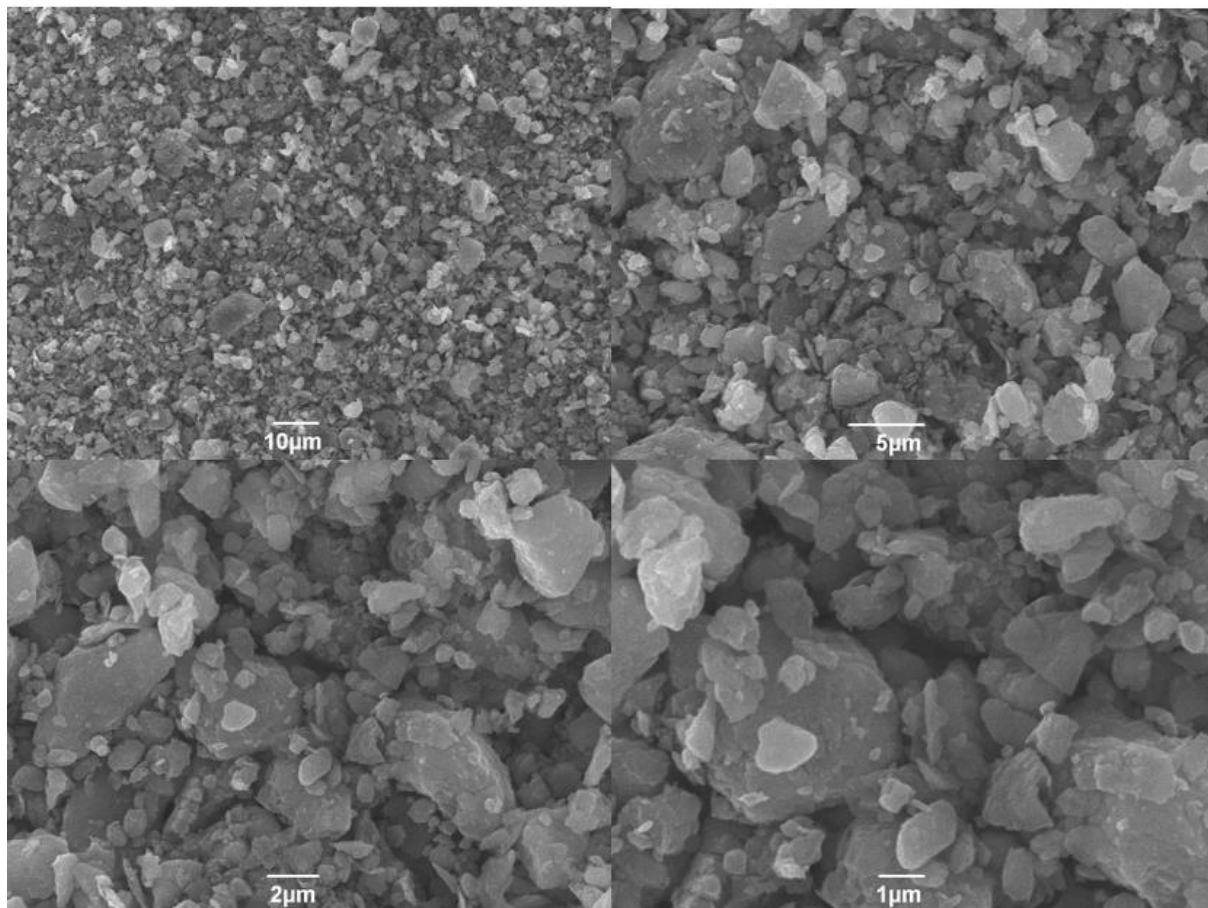
Πίνακας Π1: Τα χημικά αντιδραστήρια και οι ποσοτητές τους για την Παρασκευή του ALF

Αντιδραστήριο	Ποσότητα (g)
Χλωριούχο μαγνήσιο (Magnesium chloride) MgCl_2	0,0503
Χλωριούχο νάτριο (Sodium chloride) NaCl	3,2106
Χλωριούχο ασβέστιο (Calcium chloride) CaCl_2	0,1282
Θεικό νάτριο (Sodium sulfate) Na_2SO_4	0,0391
Όξινο φωσφορικό νάτριο (Disodium phosphate) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1342
Κιτρικό νάτριο (Sodium citrate dihydrate) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,0906
Υδροξείδιο του νατρίου (Sodium hydroxide) NaOH	6,0024
Κιτρικό οξύ (Citric acid) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	20,8010
Γλυκίνη (Glycine) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0,0593
Sodium tartrate dihydrate $\text{C}_6\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,1105
Γαλακτικό νάτριο (Sodium lactate) $\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}$	0,0852
Πυροσταφυλικό νάτριο $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$	0,0863

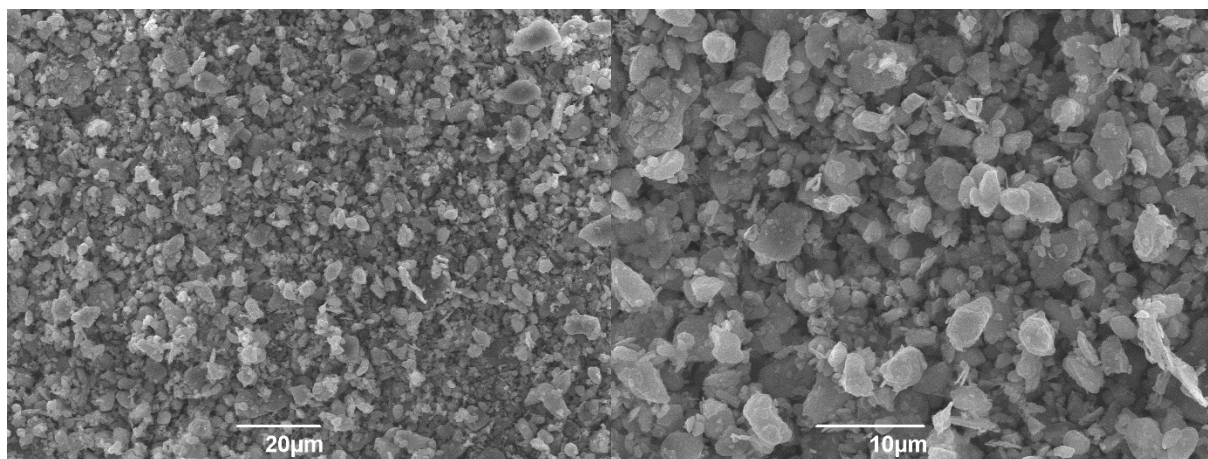
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II:

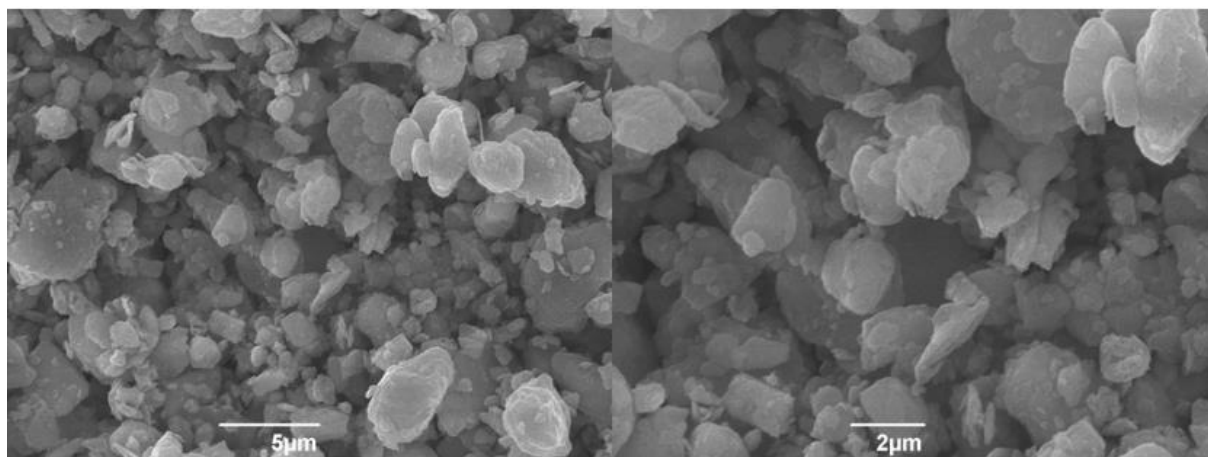
1. Αποτελέσματα SEM

Προκειμένου να διαπιστωθεί η ακρίβεια της μεθόδου του διαχωρισμού του κοκκομετρικού κλάσματος <10 μm εξετάστηκαν δυο δείγματα (H12, I15) στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Ακολουθούν τα αποτελέσματα των δύο δειγμάτων:

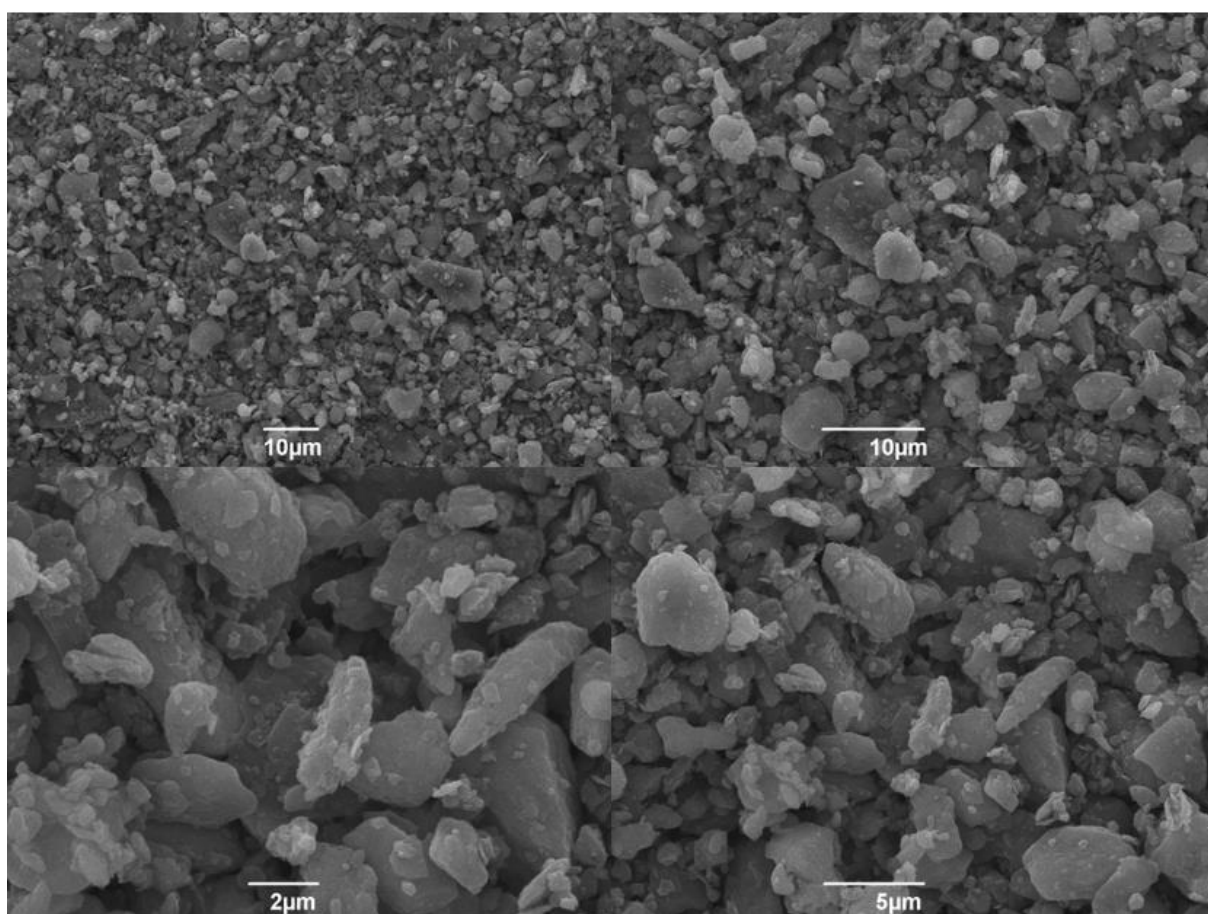


Εικόνα Π2: 1^η σειρά φωτογραφιών δείγματος H12

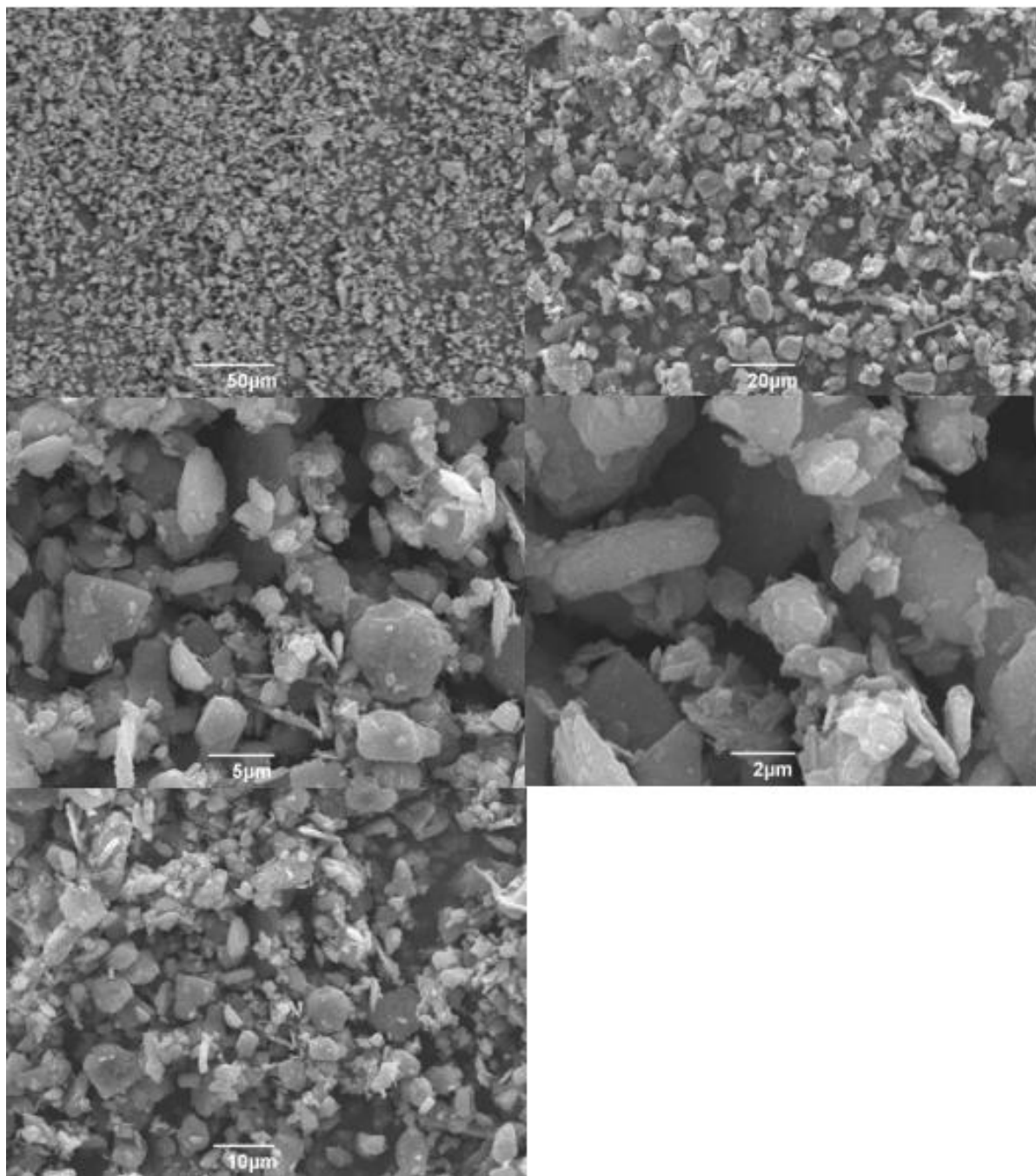




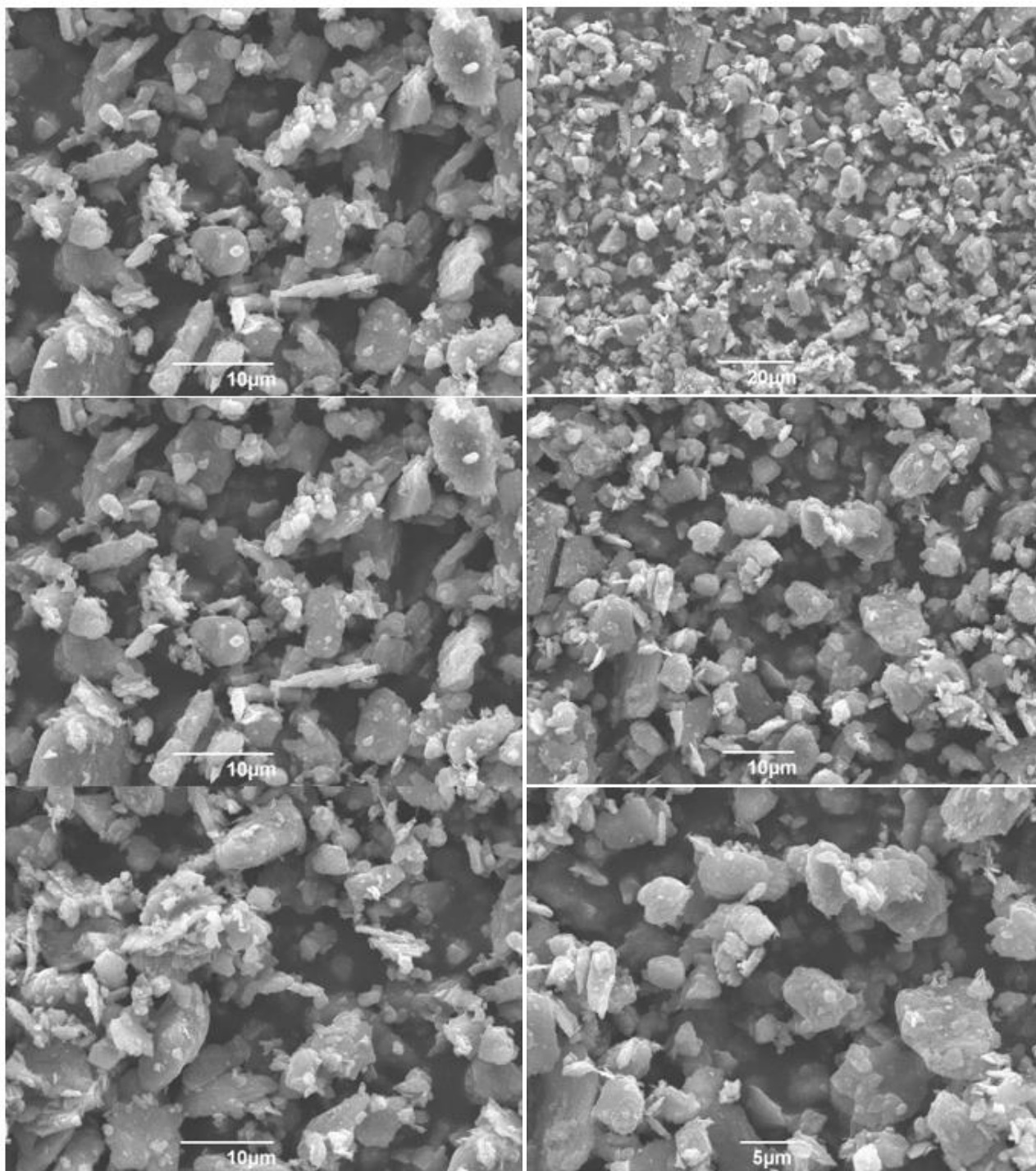
Εικόνα Π3: 2^η σειρά φωτογραφιών δείγματος H12



Εικόνα Π4: 3^η σειρά φωτογραφιών δείγματος H12



Εικόνα Π5: 1^η σειρά φωτογραφιών δείγματος Π15

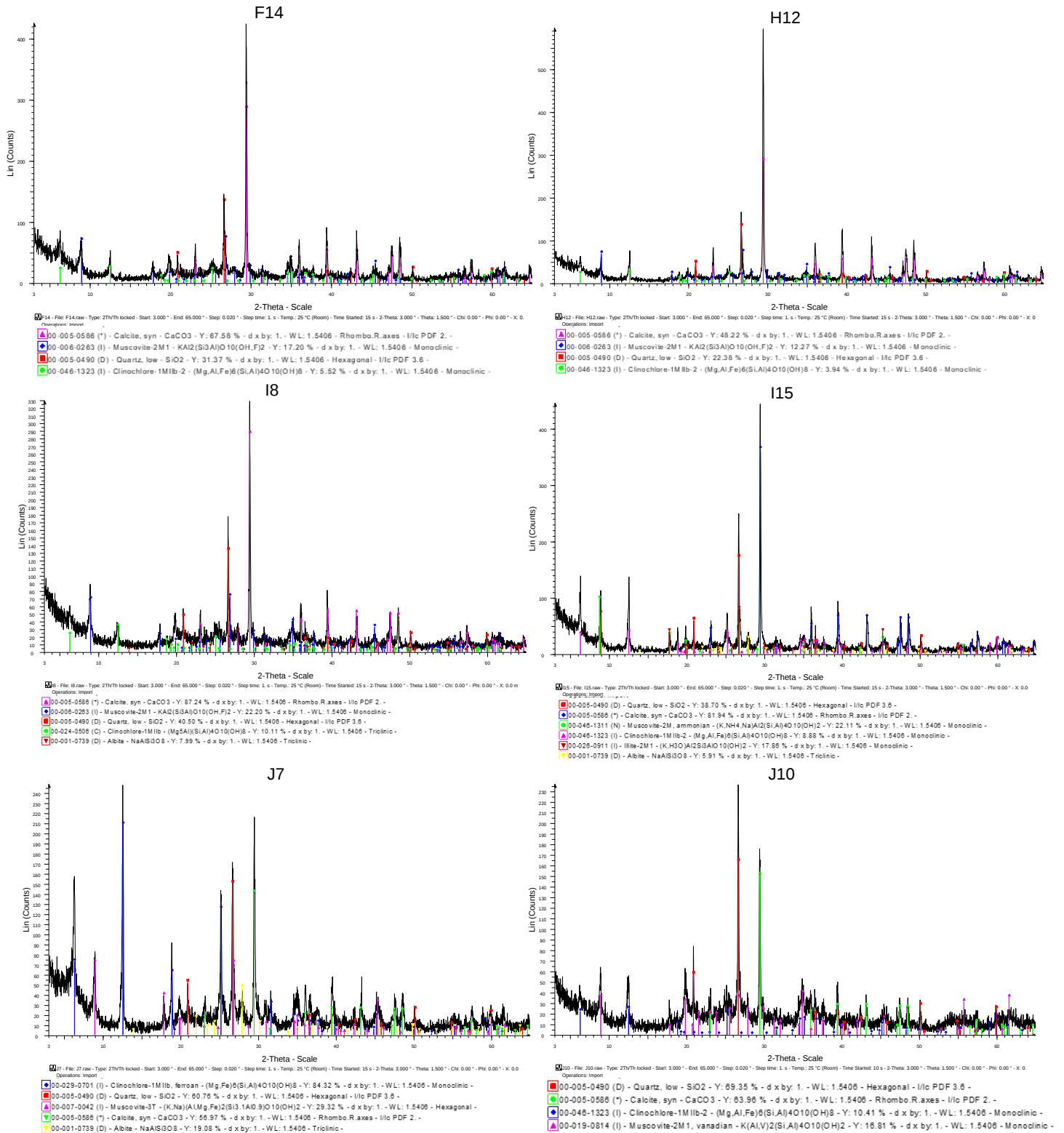


Εικόνα Π6: 2^η σειρά φωτογραφιών δείγματος I15

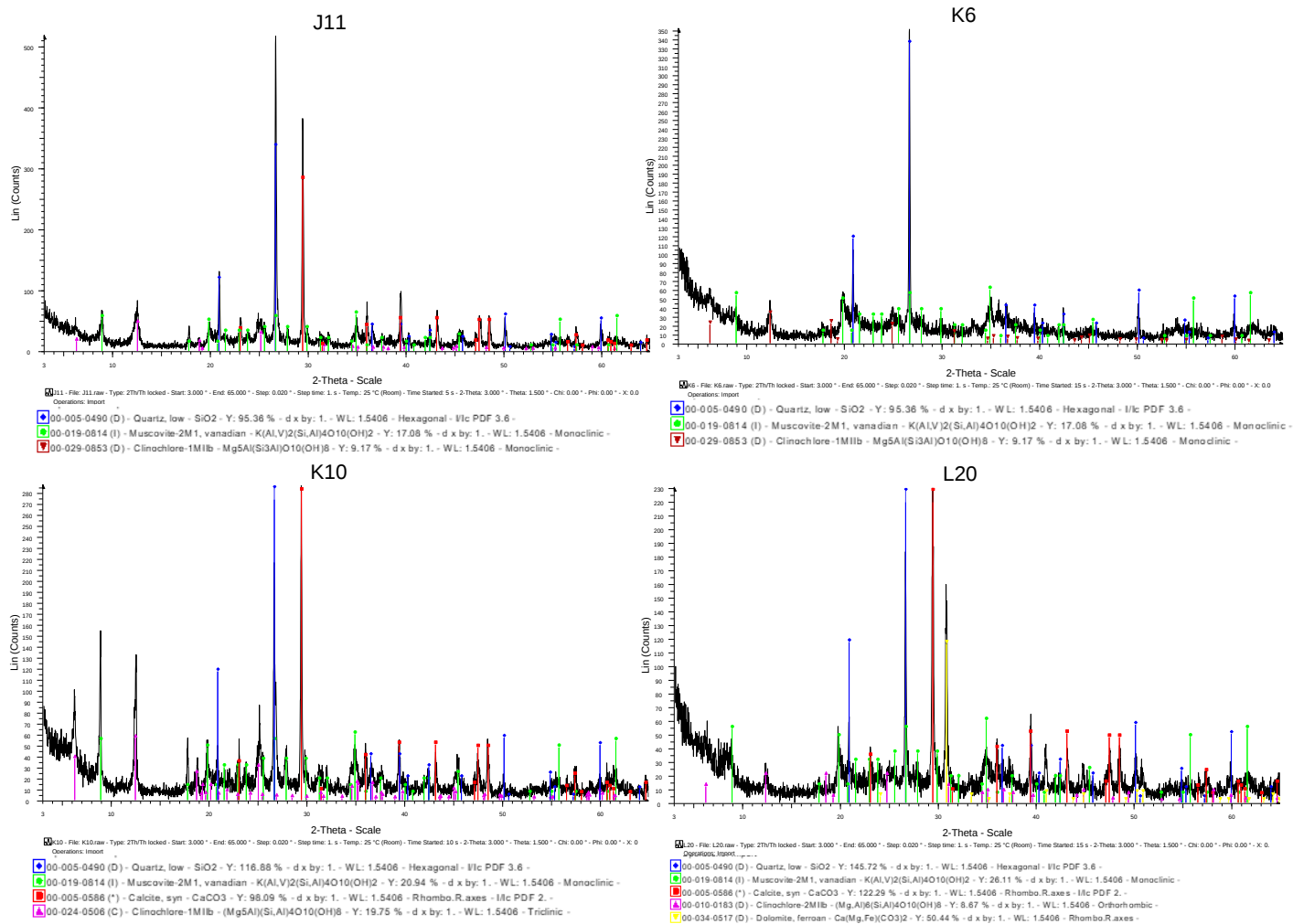
Εικόνα Π7: 3^η σειρά φωτογραφιών δείγματος I15

2. Αποτελέσματα XRD:

Τα αποτελέσματα έχουν προκύψει κατόπιν επεξεργασίας των ακτινοδιαγραμμάτων. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των επεξεργασμένων ακτινοδιαγραμμάτων.



ΒΙΟΠΡΟΣΒΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΔΥΝΗΤΙΚΑ ΤΟΞΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗΣ ΟΔΟΥ ΣΤΟ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΟ ΚΛΑΣΜΑ <10 μm ΑΠΟ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ: ΤΟ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ:

1. Αποτελέσματα μετρήσεων AAS:

AAS

Pseudo-total				
Code	Pb mg/Kg	Zn mg/Kg	Ni mg/Kg	Cr mg/Kg
H12	378,435	453,682	133,307	185,070
K6	445,288	285,800	1174,178	208,854
F14	159,362	354,805	144,071	292,836
I8	896,373	608,574	141,501	298,491
I15	215,450	388,001	155,050	561,377
L20	189,629	457,441	158,182	315,881
J11	502,549	443,778	123,038	262,169
J10	200,640	273,055	141,228	719,144
J7	1633,673	174,965	266,947	493,301
K10	472,742	368,110	256,077	384,715

ALF				
Code	Pb mg/Kg	Zn mg/Kg	Ni mg/Kg	Cr mg/Kg
F14	151,860	76,781	33,343	101,576
H12	354,300	429,000	50,800	120,500
I15	202,700	274,000	46,200	124,200
L20	154,681	294,463	50,790	151,228
I8	669,833	406,898	43,489	160,460
J10	152,279	75,291	43,595	111,842
J11	472,727	255,744	41,059	123,177
J7	1507,687	27,353	47,906	99,063
K10	444,356	17,183	42,957	130,869
K6	171,550	67,100	69,900	133,400

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV:

1. Αποτελέσματα συντελεστή συσχέτισης Pseudo-total – ALF

Spearman Rho: As mg/Kg PT - As mg/Kg ALF

Spearman rho = 0,709

P-Value = 0,022

Spearman Rho: Cd mg/Kg PT - Cd mg/Kg ALF

Spearman rho = 0,988

P-Value = 0,000

Spearman Rho: Cr mg/Kg PT - Cr mg/Kg ALF

Spearman rho = 0,248

P-Value = 0,489

Spearman Rho: Cu mg/Kg PT - Cu mg/Kg ALF

Spearman rho = 0,879

P-Value = 0,001

Spearman Rho: Mn mg/Kg PT - Mn mg/Kg ALF

Spearman rho = 0,733

P-Value = 0,016

Spearman Rho: Ni mg/Kg PT - Ni mg/Kg ALF

Spearman rho = 0,600

P-Value = 0,067

Spearman Rho: Pb mg/Kg PT - Pb mg/Kg ALF

Spearman rho = 0,964

P-Value = 0,000

Spearman Rho: Zn mg/Kg PT - Zn mg/Kg ALF

Spearman rho = 0,552

P-Value = 0,098

2. Αποτελέσματα συντελεστή συσχέτισης Pseudo-total – ALF %

Spearman Rho: As mg/Kg PT - As % ALF

Spearman rho = -0,418

P-Value = 0,229

Spearman Rho: Cd mg/Kg PT - Cd % ALF

Spearman rho = 0,055

P-Value = 0,881

Spearman Rho: Cr mg/Kg PT - Cr % ALF

Spearman rho = -0,758

P-Value = 0,011

Spearman Rho: Cu mg/Kg PT - Cu % ALF

Spearman rho = 0,503

P-Value = 0,138

Spearman Rho: Mn mg/Kg PT - Mn % ALF

Spearman rho = -0,394

P-Value = 0,260

Spearman Rho: Ni mg/Kg PT - Ni % ALF

Spearman rho = -0,782

P-Value = 0,008

Spearman Rho: Pb mg/Kg PT - Pb % ALF

Spearman rho = 0,661

P-Value = 0,038

Spearman Rho: Zn mg/Kg PT - Zn % ALF

Spearman rho = 0,321

P-Value = 0,365

3. Αποτελέσματα συντελεστή συσχέτισης ALF (ppm) – Earth parameter

Spearman Rho: ALF ppm – Earth parameters

	Cd mg/Kg	Cr mg/Kg	Cu mg/Kg	Mn mg/Kg	Ni mg/Kg	Pb mg/Kg	Zn mg/Kg
pH	-0,790 0,007	-0,632 0,050	-0,614 0,059	-0,231 0,521	0,061 0,868	-0,280 0,434	-0,632 0,050
TOC %	0,152 0,676	0,030 0,934	-0,236 0,511	0,285 0,425	-0,006 0,987	-0,248 0,489	-0,030 0,934
Sand %	0,006 0,987	0,103 0,777	0,297 0,405	-0,176 0,627	0,018 0,960	0,479 0,162	0,164 0,651
Silt %	0,122 0,736	0,067 0,853	-0,116 0,749	0,300 0,400	-0,043 0,907	-0,410 0,240	0,031 0,933
Clay %	-0,277 0,439	-0,474 0,166	-0,388 0,268	-0,049 0,893	-0,222 0,538	-0,523 0,121	-0,351 0,320

Cell Contents: Spearman rho
P-Value

4. Αποτελέσματα συντελεστή συσχέτισης ALF (%) – Earth parameter

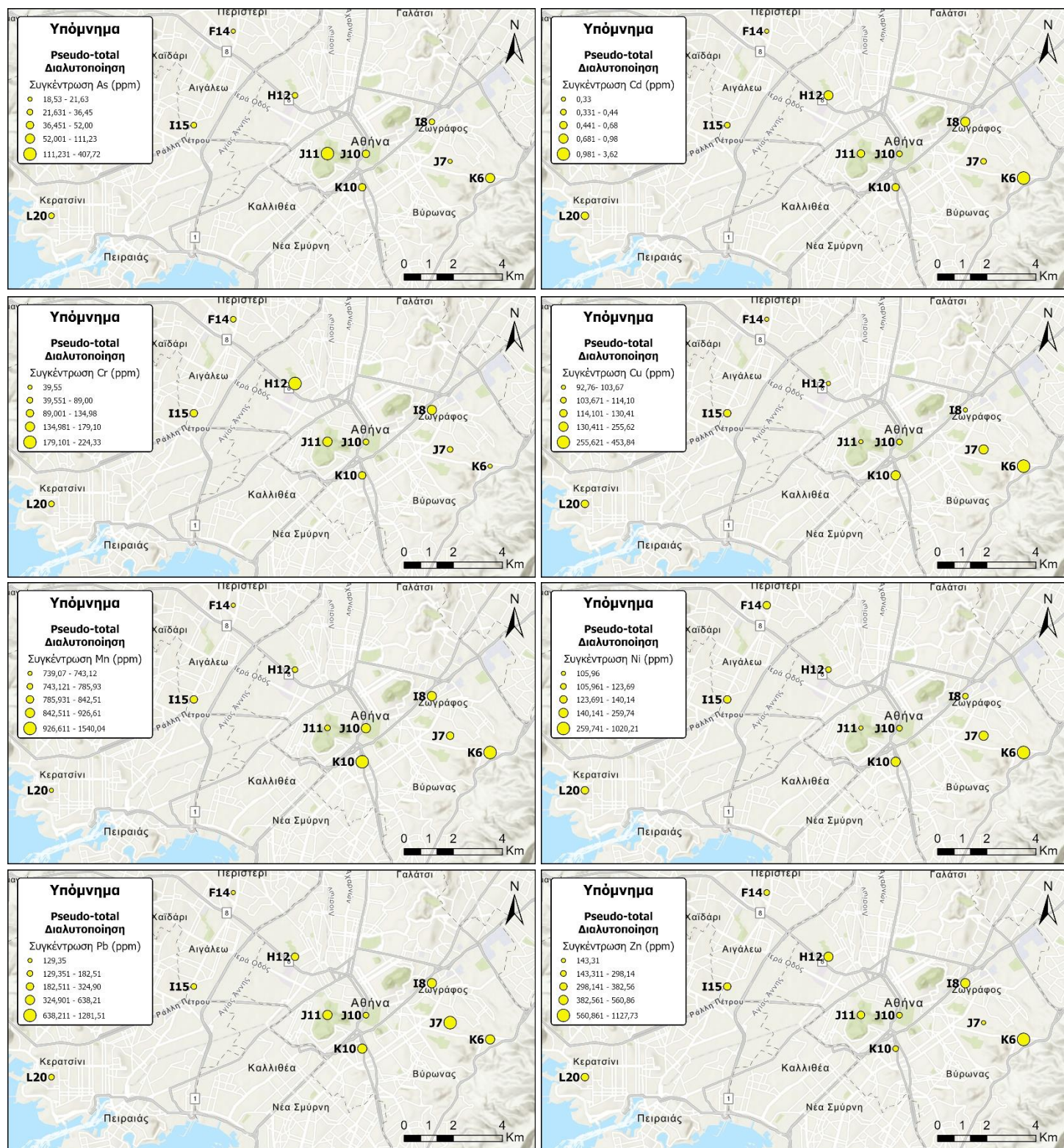
Spearman Rho: ALF % – Earth parameters

	As %	Cd %	Cr %	Cu %	Mn %	Ni %	Pb %	Zn %
pH	0,462 0,179	-0,547 0,102	-0,517 0,126	-0,261 0,466	-0,383 0,275	-0,231 0,521	-0,407 0,243	-0,383 0,275
TOC %	-0,273 0,446	-0,103 0,777	0,176 0,627	-0,442 0,200	0,442 0,200	-0,030 0,934	-0,273 0,446	-0,079 0,829
Sand %	-0,127 0,726	0,612 0,060	0,188 0,603	0,018 0,960	-0,067 0,855	-0,091 0,803	0,576 0,082	0,079 0,829
Silt %	0,086 0,814	-0,428 0,217	-0,110 0,762	0,037 0,920	0,202 0,576	0,110 0,762	-0,477 0,163	0,153 0,673
Clay %	0,142 0,696	-0,523 0,121	-0,228 0,527	-0,105 0,774	-0,154 0,671	-0,018 0,960	-0,535 0,111	-0,394 0,260

Cell Contents: Spearman rho
P-Value

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V:

1. Ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις ανά θέση δειγματοληψίας



2. Βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις μέσω της αναπνευστικής οδού ανά θέση δειγματοληψίας

