

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ**

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ

**«ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»**

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ : Κράββαρης Βασίλειος

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ:

1) ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΜΑΥΡΙΔΗΣ

2) ΓΙΑΝΝΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΠΑΤΡΑ, ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πάτρας και αναφέρεται στις επιδράσεις που επιφέρουν τα βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον, η συμπεριφορά κάποιων μεταλλικών δομών αλλά και η απομάκρυνση των μετάλλων από το περιβάλλον. Είναι γνωστό ότι στο περιβάλλον καταλήγουν μια πληθώρα από βαρέες μέταλλα είτε με φυσικό τρόπο, είτε ως αποτέλεσμα της δραστηριότητας των ανθρώπων και των βιομηχανιών, τα οποία στις κατάλληλες συγκεντρώσεις μπορεί να αναχθούν σε άκρως επικίνδυνα για την υγεία των ανθρώπων, των ζώων και των φυτών.

Στην αρχή μελετάται η τοξικότητα και οι πηγές κάποιων βαρέων μετάλλων, καθώς και των ραδιονουκλεϊδίων στο περιβάλλον. Στη συνέχεια, αναλύεται η συμπεριφορά και οι επιπτώσεις που έχουν στο περιβάλλον τα κατεργασθέντα μέταλλα και τα νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλου. Τέλος, επιχειρείται μια ανάλυση των μεθόδων απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων με ιδιαίτερη έμφαση στην απομάκρυνση μέσω της παραγωγής κυανοβακτηρίων.

Ευχαριστώ θερμά τους Επιβλέποντες Καθηγητές μου κ. Κων/νο Μαυρίδη και κ. *Ιωάννη Γιαννάκη*, Καθηγητή και Συνεργάτη του Τμήματος Μηχανολογίας αντίστοιχα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφεραν για την πραγματοποίηση της Εργασίας.

ΒΑΣΙΛΗΣ ΚΡΑΒΒΑΡΗΣ

Ιούνιος 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία αναφέρεται στις επιδράσεις των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, οι οποίες όταν πρόκειται για μικρές συγκεντρώσεις μετάλλων, μπορεί να είναι μη βλαβερές ή ακόμα και οφέλιμες για τους ανθρώπους και τα ζώα, ενώ η υπερβολική έκθεση στα βαρέα μέταλλα μπορεί να προκαλέσει ακόμα και το θάνατο. Είναι γνωστό ότι τα βαρέα μέταλλα είναι στενά συνδεδεμένα με τη φθορά του περιβάλλοντος και της ποιότητας ζωής των ανθρώπων και τα τελευταία χρόνια γίνεται μια προσπάθεια ελέγχου και περιορισμού της μόλυνσης από τα βαρέα μέταλλα.

Η ανάπτυξη του θέματος γίνεται σε τρία κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις επιπτώσεις που έχει η έκθεση σε βαρέα μέταλλα όπως είναι ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο υδράργυρος και το χρώμιο. Ακόμα αναφέρονται οι επιπτώσεις της μόλυνσης από ουράνιο, ραδόνιο και αρσενικό. Μελετάται η ύπαρξη των βαρέων μετάλλων στον υδροφόρο ορίζοντα καθώς και τεχνικές απομάκρυνσής τους από αυτόν. Τέλος, γίνεται εκτενής αναφορά στις πηγές μόλυνσης από βαρέα μέταλλα και ιδιαίτερα στην αποροή οξέων ορυχείων, τις εργασίες μεταλλικού φινιρίσματος, τη διαδικασία βυρσοδεψίας, τις βιομηχανίες σιδηρούχων μετάλλων και την ηλεκτροπαραγωγή με καύση άνθρακα, οι οποίες αποτελούν και τις βασικές πηγές μόλυνσης.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσεται η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων οξειδίων μετάλλου στο περιβάλλον. Ιδιαίτερα, εστιάζουμε στην χρήση, τις ιδιότητες, την απελευθέρωση, τη συμπεριφορά, την ύπαρξη στο περιβάλλον και τις επιπτώσεις στους οργανισμούς, των ανόργανων νανοσωματιδίων. Ακόμα, αναλύεται και ο ρόλος του nZVI στην αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων.

Στο τρίτο και τελευταίο κεφάλαιο, αναλύονται διάφοροι μέθοδοι για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το περιβάλλον. Αναφέρονται κάποιες τεχνικές με χρήση συμβατικών τεχνολογιών, χρήση μικροοργανισμών και η μικροβιακή βιορρόφηση. Ακόμα, παρουσιάζονται τα κυανοβακτήρια και η χρήση τους για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το περιβάλλον και οι μέθοδοι απομάκρυνσης μετάλλων σε πολυμεταλλικά διαλύματα. Τέλος, παρουσιάζονται δύο περιπτώσεις μελέτης χρήσης κυανοβακτηρίων για την απομάκρυνση μετάλλων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ Pb, Cd, Hg, Hg, Cr, As ΚΑΙ ΤΩΝ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΕΪΔΕΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	10
1.1 Η τοξικότητα των μετάλλων	10
1.1.1 Επιλεγμένα βαρέα μέταλλα	10
1.1.1.1 Μόλυβδος	11
1.1.1.1.1 Η έκθεση	11
1.1.1.1.2 Συνέπειες για την υγεία	12
1.1.1.1.3 Οξεία και χρόνια έκθεση	12
1.1.1.2 Κάδμιο	13
1.1.1.2.1 Η εμφάνιση του καδμίου	13
1.1.1.2.2 Θέματα Υγείας	14
1.1.1.2.3 Τοξικές επιδράσεις	15
1.1.1.3 Υδράργυρος	16
1.1.1.3.1 Εμφάνιση	16
1.1.1.3.2 Επιπτώσεις την υγεία	17
1.1.1.3.3 Η κατανομή και ο μεταβολισμός	17
1.1.1.3.4 Τοξικότητα	18
1.1.1.4 Χρώμιο	20
1.1.2 Ραδιονουκλίδια	20
1.1.2.1 Ουράνιο	20
1.1.2.1.1 Βιολογικά θέματα	21
1.1.2.1.2 Χημική τοξικότητα	21
1.1.2.2 Ραδόνιο	22
1.1.2.2.1 Έκθεση	22

1.1.2.2.2 Επιπτώσεις στην υγεία -----	23
1.1.3 Μόλυνση από Αρσενικό -----	23
1.1.3.1 Ειδογένεση και τοξικότητα του Αρσενικού -----	24
1.1.3.2 Χώρες μολυσμένες από Αρσενικό -----	24
1.1.3.3 Κλινικές επιπτώσεις -----	24
1.2 Τα μέταλλα στα υπόγεια ύδατα -----	25
1.2.1 Τα βαρέα μέταλλα στον υδροφόρο ορίζοντα -----	25
1.2.2 Περιπτώσεις και αποκατάσταση -----	33
1.3 Πηγές μόλυνσης από βαρέα μέταλλα -----	34
1.3.1 Απορροή οξέων ορυχείων -----	34
1.3.1.1 Η χημεία του όξινου νερού των ορυχείων -----	35
1.3.1.2 Η έκταση της καταστροφής -----	36
1.3.1.3 Ραδιενεργός απορροή όξινου νερού ορυχείων -----	37
1.3.1.4 Αντιμετώπιση της απορροής όξινου νερού ορυχείων -----	38
1.3.1.4.1 Προσθήκη άσβεστου -----	38
1.3.1.4.2 Φυτοκάλυψη -----	39
1.3.1.4.3 Υγρά εμπόδια και υγρότοποι -----	39
1.3.2 Εργασίες μεταλλικού φινιρίσματος και επεξεργασίας της επιφάνειας -----	39
1.3.2.1 Μία τυπική διαδικασία ηλεκτροεπιμετάλλωσης -----	44
1.3.2.2 Μελλοντικές τάσεις στην ηλεκτροεπιμετάλλωση -----	46
1.3.3 Διαδικασία βυρσοδεψίας -----	47
1.3.3.1 Απόβλητα που δημιουργούνται από τη διαδικασία της βυρσοδεψίας -----	48
1.3.3.2 Επεξεργασία λυμάτων -----	48
1.3.4 Βιομηχανίες σιδηρούχων μετάλλων -----	48
1.3.4.1 Επεξεργασία σιδηρούχων μετάλλων -----	49
1.3.4.1.1 Πρωτογενής παραγωγή σιδήρου και ατσαλιού -----	50
1.3.4.1.2 Παραγωγή σιδηροκραμάτων και σιδηρούχων χυτών -----	51
1.3.5 Ηλεκτροπαραγωγή με καύση άνθρακα -----	52
1.3.5.1 Τύποι σταθμών καύσης άνθρακα -----	53
1.3.5.2 Χρήση νερού σε σταθμό παραγωγής -----	56

1.3.5.3 Συμπεράσματα -----	58
2. Η ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΘΕΝΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥ -----	59
2.1 Εισαγωγή -----	59
2.2 Ταξινόμηση των νανοσωματιδίων -----	60
2.3 Χρήση, ιδιότητες και ύπαρξη των ανόργανων νανοσωματιδίων-----	61
2.3.1 Φυσικά ανόργανα νανοσωματίδια -----	61
2.3.2 Ανόργανα νανοσωματίδια που παράγονται ακούσια -----	62
2.3.3 Τεχνητά ανόργανα νανοσωματίδια -----	63
2.4 Το nZVI για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων -----	64
2.5 Η απελευθέρωση των ανόργανων νανοσωματιδίων στο περιβάλλον -----	67
2.6 Η συμπεριφορά των ανόργανων νανοσωματιδίων στο περιβάλλον -----	68
2.6.1 Η συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του νερού και των λυμάτων -----	68
2.6.2 Η συμπεριφορά στο νερό -----	69
2.6.3 Η συμπεριφορά σε πορώδες μέσο -----	70
2.6.4 Τα νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων ως προσροφητικά -----	71
2.7 Η ύπαρξη ανόργανων νανοσωματιδίων στο περιβάλλον -----	71
2.7.1 Μετρήσεις -----	71
2.7.2 Μοντελοποίηση της έκθεσης -----	71
2.8 Οι επιπτώσεις των ανόργανων νανοσωματιδίων, στους οργανισμούς -----	72
2.8.1 Τοξικολογία -----	72
2.8.2 Οικοτοξικολογία -----	74
2.8.3 Επιπτώσεις του «Δούρειου Ίππου»-----	75
2.9 Συμπεράσματα -----	76
3. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΥΑΝΟΒΑΚΤΥΡΙΩΝ -----	77
3.1 Εισαγωγή -----	77
3.1.1 Η μόλυνση από βαρέα μέταλλα σε μάζες νερού: μια αυξανόμενη ανησυχία για την ανθρώπινη υγεία -----	77
3.1.2 Απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων: Συμβατικές τεχνολογίες -----	78
3.1.2.1 Χημική καθίζηση -----	78

3.1.2.2 Πήξη-Κροκίδωση -----	78
3.1.2.3 Επίπλευση -----	79
3.1.2.4 Φιλτράρισμα μεμβράνης -----	79
3.1.2.5 Ανταλλαγή ιόντων -----	80
3.1.2.6 Τεχνικές ηλεκτροχημικής επεξεργασίας -----	80
3.1.3 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων: χρήση μικροοργανισμών -----	80
3.1.4 Μοντελοποίηση της μικροβιακής βιορρόφησης -----	83
3.1.4.1 Η ισόθερμη προσρόφηση κατά Freundlich -----	83
3.1.4.2 Ισόθερμο προσρόφησης Langmuir -----	84
3.1.4.3 Ισόθερμο προσρόφησης BET -----	84
3.2 Κυανοβακτήρια -----	85
3.2.1 Τα γενικά χαρακτηριστικά των κυανοβακτηρίων -----	85
3.2.2 Τα χαρακτηριστικά του κυτταρικού τοίχους των κυανοβακτηρίων -----	85
3.2.3 Τα χαρακτηριστικά των πολυσακχαριδιακών εξωτερικών δομών στα κυανοβακτήρια -----	86
3.3 Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων με κυανοβακτήρια -----	88
3.3.1 Υποτιθέμενος μηχανισμός προσρόφησης μετάλλων με κυανοβακτήρια-----	88
3.3.2 Απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων με κυανοβακτήρια -----	90
3.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη μετάλλων από τα Κυανοβακτήρια -----	97
3.4 Απομάκρυνση μετάλλων σε πολυμεταλλικά διαλύματα -----	98
3.4.1 Μοντελοποίηση της μικροβιακής βιορρόφησης σε πολυμεταλλικά διαλύματα -----	98
3.4.2 Η βιορρόφηση των μετάλλων από τα κυανοβακτήρια στα πολυμεταλλικά διαλύματα -----	100
3.4.3 Εκλεκτικότητα στην απομάκρυνση μετάλλων σε πολυμεταλλικά διαλύματα -----	102
3.5 Πεδία εφαρμογής: Περιπτώσεις προς μελέτη -----	104
3.5.1 Περίπτωση μελέτης 1: Το <i>Cyanospira capsulate</i> για την απομάκρυνση μετάλλων από τα βιομηχανικά λύματα -----	104
3.5.2 Περίπτωση μελέτης 2: EPS παραγόμενα κυανοβακτήρια για την απομάκρυνση του Cr(VI) από λύματα των βιομηχανιών επιμετάλλωσης-----	105

3.6 Συμπεράσματα -----106

ΑΝΑΦΟΡΕΣ -----108

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστό ότι, πολλά μέταλλα, στις σωστές συγκεντρώσεις, είναι σημαντικά για τη ζωή και τα οικοσυστήματα. Η χαμηλή έκθεση σε μέταλλα μπορεί να οδηγήσει σε δυσμενή αποτελέσματα για το περιβάλλον και την υγεία. Ομοίως, η υπερβολική έκθεση μπορεί να είναι δηλητηριώδης. Η κύρια απειλή των μετάλλων σχετίζεται με τα βαρέα μέταλλα όπως, ο μόλυβδος, το αρσενικό, το κάδμιο και ο υδράργυρος. Σε αντίθεση με πολλούς οργανικούς ρύπους, οι οποίοι τελικά αποδομούνται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, τα βαρέα μέταλλα, τείνουν να συσσωρεύονται στο περιβάλλον, ιδιαίτερα σε λίμνες, εκβολές ποταμών ή θαλάσσια ιζήματα. Τα μέταλλα μπορούν επίσης να μεταφέρονται από το ένα περιβαλλοντικό διαμέρισμα στο άλλο, γεγονός που κάνει πιο περίπλοκο το πρόβλημα της συγκέντρωσης τους και την καταπολέμηση τους.

Τα βαρέα μέταλλα είναι στενά συνδεδεμένα με τη φθορά του περιβάλλοντος και την ποιότητα της ζωής των ανθρώπων και επιπλέον έχουν προκαλέσει την παγκόσμια ανησυχία. Όλο και περισσότερες χώρες έχουν υπογράψει συνθήκες για να ελέγξουν και να περιορίσουν τη μόλυνση από τα βαρέα μέταλλα. Επιπρόσθετα, αυτό το πεδίο έρευνας κερδίζει όλο και περισσότερο την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας, εξαιτίας των αρνητικών επιπτώσεων που έχει για τη ζωή. Έχει ανακαλυφθεί πως τα μέταλλα συγκεντρώνονται στα κύτταρα των ζώων και των φυτών, οδηγώντας σε σοβαρές αρνητικές συνέπειες. Η μεταφορά και συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο νερό, τον αέρα και το έδαφος, αποτελεί επίσης ένα καυτό θέμα προς έρευνα. Έχει ανακαλυφθεί πως σε ορισμένες περιπτώσεις, η μόλυνση εξαπλώθηκε σε παγκόσμια κλίμακα. Ένα άλλο σχετικό θέμα έρευνας, ήταν ο έλεγχος της μόλυνσης από βαρέα μέταλλα και η πρόβλεψη κρίσιμων επιπέδων και φορτίων, τα οποία οδήγησαν σε εθνικούς και διεθνείς κανονισμούς όπως την οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις επικίνδυνες ουσίες, το EPA των ΗΠΑ για το νερό, την οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το πλαίσιο ποιότητας του αέρα και τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας για τον αέρα.

Έχει δημοσιευτεί ένα μεγάλο μέρος ερευνών που ασχολείται με την καταπολέμηση της μόλυνσης από μέταλλα, με διάφορες μεθόδους, όπως προσρόφηση, ενεργοποιημένη λάσπη, φυτοεξαγωγή, ηλεκτροκινητικές μεθόδους, ηλεκτρώσμωση και ανταλλαγή ιόντων.

Σήμερα, οι ερευνητές πραγματοποιούν πιο ουσιαστικές μελέτες για την μόλυνση βαρέων μετάλλων, οδηγώντας έτσι σε ένα ασυνήθιστο εύρος από θέματα. Παρά το αυξανόμενο ενδιαφέρον, έχουν γίνει λίγες προσπάθειες για τη συστηματική συλλογή δεδομένων στη φύση και έρευνα για την έκταση της μόλυνσης των μετάλλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ Pb, Cd, Hg, Cr, As ΚΑΙ ΤΩΝ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΕΪΔΕΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.1 Η τοξικότητα των μετάλλων

Από τα 106 γνωστά στοιχεία που υπάρχουν, τα 80 είναι μέταλλα. Αυτά τα μεταλλικά στοιχεία χωρίζονται σε δύο ομάδες: αυτά που είναι απαραίτητα για την επιβίωση, όπως ο σίδηρος και το ασβέστιο και αυτά που δεν είναι απαραίτητα ή ακόμα και τοξικά, όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος. Αυτά τα τοξικά μέταλλα, σε αντίθεση με κάποια οργανικά συστατικά, δεν αποικοδομούνται με τον μεταβολισμό και η συγκέντρωσή τους σε ζωντανούς ιστούς μπορεί να προκαλέσει θανατηφόρες ή σοβαρές ασθένειες. Επιπλέον, αυτά τα μέταλλα, διαλυόμενα σε υγρά απόβλητα και καθώς εκχέονται στα επιφανειακά ύδατα, συγκεντρώνονται, καθώς ταξιδεύουν, στην τροφική αλυσίδα. Τελικά, εξαιρετικά δηλητηριώδη επίπεδα τοξινών, μπορούν να μεταφερθούν στο άμεσο περιβάλλον των ανθρώπων και των οργανισμών. Τα μέταλλα που διεισδύουν στα υπόγεια ύδατα, μολύνουν τα πηγάδια του πόσιμου νερού, και βλάπτουν όσους καταναλώνουν αυτό το νερό.

Η μόλυνση από ανθρώπινους παράγοντες μπορεί εύκολα να δημιουργήσει, τοπικά, τις συνθήκες για την αυξημένη παρουσία μετάλλων, η οποία με τη σειρά της μπορεί να έχει καταστροφικές συνέπειες στα ζώα και τους ανθρώπους. Στην πραγματικότητα, η εκμετάλλευση από τους ανθρώπους, των ορυκτών πόρων σε όλο τον κόσμο και οι τεχνολογικές τους δραστηριότητες, τείνουν να ξεθάψουν, εκτοπίσουν και να διασπείρουν χημικά, και ιδιαίτερα, μεταλλικά στοιχεία, τα οποία πρόσφατα εμφανίστηκαν στο περιβάλλον σε ποσότητες και συγκεντρώσεις άνευ προηγουμένου και σε ακραίες τιμές. Οι νέες τεχνολογίες των ανθρώπων, που αφορούν την πυρηνική σχάση, αποτέλεσαν μία νέα περιοχή ελπίδας αλλά και ταυτόχρονα ανησυχίας. Ραδιενεργά ισότοπα των στοιχείων και καινούρια στοιχεία, έχουν ανακαλυφθεί σε ιστορικές, άνευ προηγουμένου ποσότητες και συγκεντρώσεις. Ο κρυφός και θανάσιμος κίνδυνος της ραδιενέργειας, η οποία σχετίζεται ιδιαίτερα με τα μακρόβια και υψηλής ακτινοβολίας ισότοπα, αποτελεί μία σκιά στη ζωή μας. Ουσιαστικά, τα προβλήματα της διάθεσης των ραδιενεργών ισότοπων, τα οποία προέρχονται άμεσα ή έμμεσα από την λειτουργία των εγκαταστάσεων παραγωγής πυρηνικών, έχουν προκαλέσει μία επιβράδυνση της ανάπτυξης αυτής της τεχνολογίας, η οποία μετά από όλα αυτά, μπορεί να είναι μία παροδική φάση, παρωχημένη, εξαιτίας των κινδύνων που δημιουργεί.

1.1.1 Επιλεγμένα Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να οριστούν με διάφορους τρόπους. Ένας πιθανός ορισμός είναι ο επόμενος: Τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν θετικά ιόντα σε διάλυμα και έχουν πυκνότητα πέντε φορές μεγαλύτερη από την πυκνότητα του νερού. Έχουν ιδιαίτερη σημασία από τοξικολογικής πλευράς. Πολλά μεταλλικά στοιχεία παίζουν έναν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των ζωντανών οργανισμών, συνιστούν μια διατροφική απαίτηση και εκπληρώνουν ένα φυσιολογικό ρόλο. Ωστόσο, η υπεραφθονία από απαραίτητα ιχνοστοιχεία και ιδιαίτερα η αντικατάστασή τους από άλλα όχι τόσο απαραίτητα, όπως για παράδειγμα το κάδμιο, το νικέλιο ή το ασήμι, μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα τοξικότητας ή και θάνατο. Οι άνθρωποι παίρνουν τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία από την τροφή και το νερό. Ένας απαραίτητος κρίκος στην τροφική αλυσίδα είναι η χλωρίδα ή οποία υποστηρίζει με τη σειρά της και την πανίδα. Είναι πλέον αδιαμφισβήτητο γεγονός ότι η αφομοίωση των μετάλλων παίρνει μέρος στον κόσμο των μικροβίων όπως και των φυτών, και αυτά τα στοιχεία τείνουν να συγκεντρώνονται καθώς προχωρούν στην τροφική αλυσίδα. Έχει αποδειχθεί ότι μπορούν

να παρατηρηθούν στα κύτταρα, θεαματικοί συντελεστές εμπλουτισμού μετάλλου, της τάξεως των 10^5 - 10^7 . Ανισορροπίες ή υπερβολικές ποσότητες κάποιου μετάλλου, κατά μήκος αυτής της διαδρομής, μπορεί να οδηγήσει σε συμπτώματα τοξικότητας, διαταραχές στη λειτουργία των κυττάρων, μακροπρόθεσμες εξουθενωτικές αναπηρίες στους ανθρώπους και τελικά θάνατο.

1.1.1.1 Μόλυβδος

Ο Μόλυβδος είναι από τα πιο κοινά βαρέα μέταλλα. Στη φύση υπάρχουν πολλά σταθερά ισότοπα, με το ^{208}Pb να βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία. Το μέσο μοριακό βάρος του μολύβδου είναι 207,2. Ο μόλυβδος είναι ένα μαλακό μέταλλο το οποίο αντιστέκεται στην διάβρωση και έχει ελάχιστο σημείο τήξης τους 327°C . Από την πλευρά του πόσιμου νερού, η σχεδόν καθολική χρήση του μολύβδου, είναι στις ενώσεις των εξαρτημάτων των ειδών υγιεινής και ως συγκολλητής, είναι σημαντικός για τα συστήματα διανομής του νερού. Τα συστήματα διανομής και τα υδραυλικά που έχουν τοποθετηθεί πριν το 1945, έχουν κατασκευαστεί με σωλήνες από μόλυβδο. Στα στερεά και υγρά απόβλητα, υπολογίζεται ότι πάνω από το 50% του μολύβδου, εκχέεται στο περιβάλλον, συνήθως σε χώρους υγειονομικής ταφής, αλλά ο μόλυβδος διασκορπίζεται σε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό στο γενικότερο περιβάλλον μέσω των εκπομπών στην ατμόσφαιρα, κυρίως από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων. Με την εμφάνιση της αμόλυβδης βενζίνης, οι εκπομπές του μολύβδου από αυτή την πηγή, μειώθηκαν. Η ετήσια κατανάλωση του μολύβδου είναι τρία εκατομμύρια τόνοι, από τους οποίους το 40% χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικών συσσωρευτών και μπαταριών, το 20% χρησιμοποιείται στην βενζίνη ως άκλυο πρόσθετα, το 12% στον κατασκευαστικό τομέα, το 6% στα επιχρίσματα των καλωδίων, το 5% στα πυρομαχικά και το 17% σε άλλες χρήσεις. Υπολογίζεται ότι περίπου δύο εκατομμύρια τόνοι εξορύσσονται κάθε χρόνο. Πιθανώς το 10% του συνόλου, χάνεται κατά την επεξεργασία των ορυκτών για την παραγωγή των συμπυκνωμάτων και ένα ακόμα 10% χάνεται κατά την παραγωγή ράβδων χυτού μολύβδου. Η ποσότητα του μολύβδου που διαχέεται στο περιβάλλον, είναι ίση με την ποσότητα από τα πυριγενή πετρώματα. Από τα επίπεδα μολύβδου σε παγκόσμια κλίμακα, η βιομηχανία των μπαταριών αποθήκευσης ενέργειας, ίσως έχει μία σχετικά μικρή επιρροή στο περιβάλλον εξαιτίας του γεγονότος ότι το 80% των μπαταριών που ανακυκλώνονται.

1.1.1.1.1 Η έκθεση

Ο μόλυβδος εμφανίζεται στο πόσιμο νερό ως αποτέλεσμα διάλυσης από φυσικές πηγές ή από τα οικιακά συστήματα των υδραυλικών, όπου μόλυβδος υπάρχει στις σωληνώσεις. Η ποσότητα του μολύβδου στα συστήματα των υδραυλικών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η οξύτητα του νερού, την σκληρότητα του νερού και του χρόνου όπου το νερό παραμένει μέσα στις σωληνώσεις. Οι τροφές μπορούν να μολυνθούν από το μόλυβδο που υπάρχει στο έδαφος όπως επίσης και από άλλες πηγές, όπως το ατμοσφαιρικό νέφος, ή το νερό που χρησιμοποιούμε στη μαγειρική.

Η συνολική πρόσληψη μολύβδου από όλες τις πηγές είναι 29,5 και 12,5 $\mu\text{g}/\text{d}$, αντίστοιχα για παιδιά και 63,7 και 6,7 $\mu\text{g}/\text{d}$ αντίστοιχα για τους ενήλικες, στις αστικές περιοχές. Η συνεισφορά του νερού στη μέση πρόσληψη μολύβδου εκτιμάται στο 9,8% και 11,3% για παιδιά και ενήλικες αντίστοιχα. Η συνολική πρόσληψη μολύβδου από τις τρεις από τις τέσσερις κύριες πηγές πρόσληψης-αέρας, τροφή και σκόνη- εμφανίζεται να έχει μειωθεί σημαντικά από τα μέσα της δεκαετίας του 1980, ως αποτέλεσμα ρυθμιστικών και εθελοντικών δράσεων για τον περιορισμό του μολύβδου στον αέρα (από τη βενζίνη) και στα τρόφιμα (από τις συσκευασίες).

Άλλες πηγές πρόσληψης μολύβδου είναι τα κεραμικά, δραστηριότητες που συμμετέχουν οι τέχνες και οι χειροτεχνίες, το ξεφλούδισμα της μπογιάς, ανακαινίσεις που

έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία σκόνης ή αναθυμιάσεις από τις μπογιές. Καμία απαγόρευση δεν έχει γίνει για να περιοριστεί ο μόλυβδος από αυτές τις πηγές, καθώς η πρόσληψη από αυτές τις πηγές γίνεται πολύ sporadικά και δεν υπάρχουν διαθέσιμα ποσοτικά στοιχεία. Έχει παρατηρηθεί ότι η μπογιά από χρόνια, είναι μία σημαντική πηγή για την υπερβολική πρόσληψη μολύβδου από παιδιά που ζουν σε παλιά κτήρια. Παρότι η μόλυνση από μόλυβδο, που προκαλείται από δραστηριότητες εξόρυξης, εμφανίζεται ως ένα τοπικό πρόβλημα, το μέγεθός της είναι σημαντικό, ιδιαίτερα στην μόλυνση του νερού, η οποία επιδεινώνεται από την ύπαρξη και άλλων βαρέων μετάλλων. Ο προφανής κίνδυνος της μόλυνσης από τις διεργασίες τήξης έχει αναγνωριστεί εδώ και καιρό. Τα πρωτογενή χυτήρια επεξεργάζονται τα ορυκτά και είναι συνήθως μεγάλα αλλά λίγα σε αριθμό, ενώ τα δευτερογενή χυτήρια επεξεργάζονται τα θραύσματα από παλιές μπαταρίες, το περιτύλιγμα των καλωδίων κτλ, και συμβάλουν λιγότερο στην μόλυνση από βαρέα μέταλλα.

1.1.1.1.2 Συνέπειες για την υγεία

Ο μόλυβδος απορροφάται από το σώμα, με την εισπνοή, με την κατάποση, με την επαφή με το δέρμα (ως αποτέλεσμα της απευθείας έκθεσης), ή μεταφέρεται μέσω του πλακούντα. Στους ενήλικες, περίπου το 10% από τον μόλυβδο που εισέρχεται στον οργανισμό με την κατάποση, απορροφάται τελικά από αυτόν. Τα νεαρά παιδιά απορροφούν το 40% από το 53% του μολύβδου που εισέρχεται στον οργανισμό τους, με την κατανάλωση των τροφίμων. Όταν ο μόλυβδος απορροφάται από τον οργανισμό, είτε μπαίνει σε μία βιολογική «πισίνα» με γρήγορη ροή και διαχέεται στα μαλακά σημεία του σώματος (το αίμα, το συκώτι, τους πνεύμονες, το σπλήνα, τα νεφρά και το μυελό των οστών) είτε σε μία με αργούς ρυθμούς κατεύθυνση στο σκελετό του σώματος. Από το σύνολο του μολύβδου στο σώμα, περίπου το 80-95% στους ενήλικες και το 73% στα παιδιά, συσσωρεύεται στο σκελετό. Η βιολογική ημιζωή του μολύβδου είναι περίπου 16-14 ημέρες στο αίμα και περίπου 17-27 χρόνια στα κόκκαλα.

1.1.1.1.3 Οξεία και χρόνια έκθεση

Ίσως για κανένα άλλο μέταλλο, ούτε καν το αρσενικό, δεν έχει γίνει τόσο μεγάλη έρευνα και μελέτη, όσο για το μόλυβδο. Η δηλητηρίαση από μόλυβδο έχει στην πραγματικότητα συνδεθεί με την πτώση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας. Η υψηλή συγκέντρωση μολύβδου στα κόκκαλα, κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο, ενισχύει την υπόθεση ότι η χρήση δοχείων για κρασί και άλλα υγρά, από μόλυβδο, η χρήση σωλήνων νερού από μόλυβδο, τα κεραμικά τζάμια και τα πήλινα δοχεία, συνεισέφεραν στην αποδεδειγμένη της άρχουσας τάξης, η οποία μπορούσε και να αντέξει οικονομικά τη χρήση δοχείων από μόλυβδο. Η μόλυνση των παιδιών από μόλυβδο συνδέεται με τις σύγχρονες κεραμικές γυάλινες επιφάνειες και με τις χρωστικές ουσίες από παλιές μπογιές. Η τοξικολογία του μολύβδου έχει μελετηθεί ευρέως. Ο ανόργανος μόλυβδος είναι ένα γενικό μεταβολικό δηλητήριο και αναστολέας ενζύμου (όπως και τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα). Ο οργανικός μόλυβδος είναι ακόμα πιο δηλητηριώδης από τον ανόργανο. Τα πρώτα συμπτώματα της δηλητηρίασης από μόλυβδο φαίνονται ως φυσικά (π.χ έξαψη, κατάθλιψη, ευερεθιστότητα). Τα μικρά παιδιά επηρεάζονται ιδιαίτερα και μπορεί να υποφέρουν από πνευματική καθυστέρηση και ημιμόνιμες δυσλειτουργίες του εγκεφάλου. Ένα από τα πιο ύπουλα αποτελέσματα του ανόργανου μολύβδου είναι η ικανότητά του να αντικαθιστά το ασβέστιο στα κόκκαλα και να παραμένει εκεί, σχηματίζοντας ημιμόνιμες αποθήκες για μελλοντική χρήση, πολύ μετά από την αρχική απορρόφηση από τον οργανισμό. Αυτό που μας δείχνει το βαθμό της μόλυνσης από μόλυβδο, στους ανθρώπους, είναι η περιεκτικότητα αυτού του στοιχείου στο αίμα. Διάφορες αρχές προτείνουν ως ασφαλές επίπεδο περιεκτικότητας σε μόλυβδο τα 0,2-0,8 ppm. Το 0,2 ppm αποτελεί το ελάχιστο όριο παγκοσμίως. Είναι ενοχλητικό το γεγονός ότι τα φυσιολογικά επίπεδα του μολύβδου στο αίμα, είναι πολύ κοντά σε αυτά που θεωρούνται λογικά, από τοξικολογικής άποψης, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν περιθώρια για περεταίρω έκθεση στο μόλυβδο.

Ο μόλυβδος είναι ένα δηλητήριο, με τα έμβρυα, βρέφη, παιδιά άνω των έξι ετών και τις εγκύους (εξαιτίας των εμβρύων) να είναι περισσότερο ευαίσθητοι στα δυσμενή αποτελέσματα που για την υγεία. Τα εμφανή σημάδια της οξείας δηλητηρίασης περιλαμβάνουν κομμάρες, ταραχή, ευερεθιστότητα, έλλειψη προσοχής, πονοκεφάλους, τρέμουλο των μυών, ψευδαισθήσεις και απώλεια μνήμης, με πρόκληση εγκεφαλοπάθειας όταν το επίπεδο του μολύβδου στο αίμα είναι 100-120 $\mu\text{g dL}^{-1}$ στους ενήλικες και 80-100 $\mu\text{g dL}^{-1}$ στα παιδιά. Τα σημάδια της χρόνιας τοξικότητας σε μόλυβδο, όπως η κούραση, η αύπνία, η ευερεθιστότητα, οι πονοκέφαλοι, ο πόνος στις αρθρώσεις και τα γαστρεντερικά συμπτώματα, μπορούν να εμφανιστούν στους ενήλικες, όταν τα επίπεδα του μολύβδου στο αίμα είναι 50-80 $\mu\text{g dL}^{-1}$. Μετά από ένα ή δύο χρόνια έκθεσης, η αδυναμία των μυών, οι γαστρεντερικές παρενέργειες, οι χαμηλές επιδόσεις στα ψυχομετρικά τεστ, οι διαταραχές στη διάθεση, και συμπτώματα περιφερειακής νευροπάθειας, παρατηρήθηκαν σε πληθυσμούς που εκτίθεται συστηματικά, σε επίπεδα συγκέντρωσης στο αίμα 40-60 $\mu\text{g dL}^{-1}$. Στα επίπεδα των 30-50 $\mu\text{g dL}^{-1}$, υπήρξε σημαντική μείωση της ταχύτητας αγωγής των νεύρων. Η πάθηση των νεφρών σχετίζεται με την μόλυνση από μόλυβδο, ωστόσο, η χρόνια νευροπάθεια στους ενήλικες και στα παιδιά, δεν έχει ανιχνευτεί σε επίπεδα συγκέντρωσης στο αίμα μικρότερα των 40 $\mu\text{g dL}^{-1}$. Έχει αποδειχθεί ότι η αλληλεπίδραση του ασβεστίου με τον μόλυβδο είναι υπεύθυνη για μία σημαντική μερίδα των διαφορών που παρουσιάζονται στα σκορ των ποσοστών νοημοσύνης, καθώς το ασβέστιο είχε σημαντική επίδραση στις βλαβερές επιπτώσεις του μολύβδου. Από διάφορα στοιχεία αποδεικνύεται ότι τόσο το κεντρικό όσο και το περιφερειακό νευρικό σύστημα αποτελούν πρωτεύοντες στόχους της τοξικότητας του μολύβδου. Αυτά περιλαμβάνουν νευρολογικές υποεγκεφαλοπάθειες και επιπτώσεις στην συμπεριφορά των ενηλίκων, και ηλεκτροφυσικές αποδείξεις της επίδρασης του κεντρικού και περιφερειακού νευρικού συστήματος των παιδιών όταν τα επίπεδα του μολύβδου στο αίμα είναι πολύ παρακάτω από 30 $\mu\text{g dL}^{-1}$. Η καρκινογένεση που προκαλεί ο μόλυβδος στους ανθρώπους έχει ανακαλυφθεί σε πολλές μελέτες της επιδημιολογίας, για τους συστηματικά εκτεθειμένους εργαζόμενους. Η Διεθνής Αντιπροσωπία Έρευνας του Καρκίνου θεωρεί πως το σύνολο των στοιχείων που υπάρχουν για την καρκινογένεση στους ανθρώπους εξαιτίας του μολύβδου, είναι ανεπαρκής.

1.1.1.2 Κάδμιο

Το κάδμιο είναι ένα μέταλλο, χρώματος ασημί-λευκό, στιλπνό αλλά χωρίς λάμψη. Μαλακό και ελατό και με σχετικά υψηλή πίεση εξάτμισης. Το κάδμιο είναι σχεδόν πάντα διασπαστικό. Από χημικής πλευράς μοιάζει πολύ με τον ψευδάργυρο, επιδρά πάνω σε όλα τα μεταλλεύματα ψευδαργύρου, με ισόμορφη αντικατάσταση. Το κάδμιο εμφανίζεται στα φυσικά αποθέματα ως ορυκτό που περιέχει άλλα στοιχεία. Η κυριότερη χρήση του καδμίου είναι κυρίως για την ηλεκτρόλυση, στις χρωστικές των βαφών, στα πλαστικά, στις μπαταρίες ασημιού-καδμίου και σε λειτουργίες επίχρυσης, συμπεριλαμβανομένων του εξοπλισμού μεταφοράς, τα μηχανήματα και τα ψημένα εμαγιέ, στην φωτογραφία και στις φωσφορίζουσες τηλεοράσεις. Επίσης, χρησιμοποιείται στις μπαταρίες νικελίου-καδμίου, στις ηλιακές μπαταρίες και στις χρωστικές ουσίες. Σε μία αναθεώρηση, παρατηρήθηκε ότι η χρήση των προϊόντων από κάδμιο έχει επεκταθεί τα τελευταία χρόνια σε ένα ποσοστό 5-10% ετησίως και το ενδεχόμενο για περαιτέρω αύξηση, είναι πολύ μεγάλο. Η συνολική ετήσια παραγωγή καδμίου σε όλο τον κόσμο είναι περίπου 20.000 τόνοι. Η εισχώρηση του καδμίου στα φυσικά ύδατα, προέρχεται εν μέρει από τη βιομηχανία ηλεκτρόλυσης, η οποία ευθύνεται για το 50% της ετήσιας κατανάλωσης καδμίου. Άλλες πηγές της μόλυνσης των υδάτων, είναι η βιομηχανία παραγωγής μπαταριών νικελίου-καδμίου και οι εργασίες των χυτηρίων, οι οποίες εμφανίζονται να είναι λιγότερες σε αριθμό, αλλά από άποψη σημαντικότητας ως πηγή, συχνά επιδρούν στο περιβάλλον, σε αποστάσεις της τάξεως μεγέθους των 100 χιλιομέτρων.

1.1.1.2.1 Η εμφάνιση του καδμίου

Το κάδμιο είναι ένα σχετικά σπάνιο στοιχείο. Είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στο φλοιό της γης, όπου υπολογίζεται ότι βρίσκεται σε μια μέση συγκέντρωση μεταξύ 0,15 και 0,25 mg kg⁻¹. Το κάδμιο υπάρχει στη φύση με τη μορφή διάφορων οργανικών ενώσεων και συγκροτημάτων με φυσική παρουσία χηλικών παραγόντων. Οι ενώσεις οργανικού καδμίου είναι υπερβολικά ασταθής και δεν εμφανίζονται στο φυσικό περιβάλλον. Τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα είναι η κύρια πηγή μόλυνσης από κάδμιο. Η διαλυτότητα του καδμίου στο νερό επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την οξύτητα του μέσου. Η διάλυση του αιωρούμενου ή του δεσμευμένου στα ιζήματα καδμίου, μπορεί να συμβεί όταν υπάρχει αύξηση της οξύτητας. Σημαντική είναι η ανάγκη να προσδιοριστούν τα επίπεδα του καδμίου τόσο στα αέρια όσο και στα ιζήματα ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός της μόλυνσης σε μία υδάτινη μάζα. Η συγκέντρωση του καδμίου σε καθαρά νερά είναι γενικά λιγότερη από 0,001 mg L⁻¹. Η συγκέντρωση στο νερό της θάλασσας είναι κατά μέσο όρο 0,00015 mg L⁻¹. Τα επιφανειακά ύδατα τα οποία περιέχουν το πολύ, λίγα μικρογραμμάρια καδμίου ανά λίτρο, πιθανών έχουν μολυνθεί από τα βιομηχανικά απόβλητα που προέρχονται από μεταλλουργικές εγκαταστάσεις, εργασίες επιμετάλλωσης, μονάδες παραγωγής χρωστικών καδμίου, εργασίες υφαντουργίας, το κάδμιο που χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής στα πλαστικά, ή μπαταρίες νικελίου-καδμίου ή από τα απόβλητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αποβλήτων.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις του καδμίου στον αέρα σχετίζεται με μεγάλες βιομηχανικές πόλεις, ιδιαίτερα με αυτές όπου υπάρχουν διυλιστήρια και χυτήρια, όπου τα επίπεδα είναι μερικές εκατοντάδες φορές μεγαλύτερα από αυτά που υπάρχουν σε μη μολυσμένες περιοχές.

Η παρουσία του καδμίου στη βλάστηση μπορεί να προκύψει από τα αεροζόλ που περιέχουν κάδμιο και έρχονται σε επαφή απευθείας με τα φυτά και την απορρόφηση του καδμίου μέσω των ριζών. Τα φυτά διαφέρουν στην αντοχή που έχουν απέναντι στη μόλυνση από κάδμιο και στις ποσότητες που μπορούν να συσσωρευτούν. Βασικά οστρακοειδή, όπως τα καβούρια και τα στρείδια, μπορούν να συγκεντρώσουν το κάδμιο σε εξαιρετικά υψηλά επίπεδα στους βασικούς ιστούς τους, ακόμα και αν κατοικούν σε νερά με πολύ μικρή συγκέντρωση καδμίου. Οι συγκεντρώσεις του καδμίου στα τρόφιμα που έχουν αναφερθεί, διαφέρουν πολύ. Οι συγκεντρώσεις στα τρόφιμα κυμαίνονται περίπου στα 0,05 mg kg⁻¹ σε νωπό βάρος. Άλλα νωπά κρέατα γενικά περιέχουν λιγότερα από 0,05 mg kg⁻¹. Η συγκέντρωση του καδμίου στα ψάρια είναι συνήθως λιγότερο από 0,02 mg kg⁻¹. Σε περιοχές μολυσμένες από κάδμιο, η συγκέντρωση του καδμίου είναι αυξημένη. Ρύζι και σιτάρι που προέρχονται από μολυσμένες περιοχές της Ιαπωνίας, εμφανίστηκαν να περιέχουν συγκεντρώσεις καδμίου κοντά στο 1 mg kg⁻¹, οι οποίες είναι τουλάχιστον δέκα φορές μεγαλύτερες από αυτές που υπάρχουν σε άλλες περιοχές του κόσμου.

1.1.1.2.2 Θέματα Υγείας

Το κάδμιο δεν θεωρείται ως ουσιώδης και θρεπτικό για τους ανθρώπους και τα ζώα. Διάφορες έρευνες σε ανθρώπους δείχνουν πώς το 4-7% του καδμίου που εισέρχεται στο σώμα απορροφάται από το έντερο. Η απορρόφηση του νιτρικού ή χλωριούχου καδμίου στα ζώα κυμαίνεται από 0,5% έως 3%. Η συνολική ποσότητα του καδμίου που απορροφάται από τους ανθρώπους εκτιμάται στα 0,0002-0,005 mg/ημέρα.

Το κάδμιο που απορροφάται από τον οργανισμό συσσωρεύεται κυρίως στο νεφρικό φλοιό και στο συκώτι. Το πάγκρεας, ο θυρεοειδής, η χοληδόχος κύστη και οι όρχεις, μπορούν επίσης να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις. Διάφορες έρευνες υποδεικνύουν, ότι η συσσώρευση του καδμίου στο ανθρώπινο σώμα, εξαρτάται από την ηλικία. Έρευνα ισχυρίζεται ότι υπάρχει 200-πλάσια αύξηση της περιεκτικότητας του καδμίου στο σώμα, τα τρία πρώτα χρόνια της ζωής του ανθρώπου, και αυτή σε αυτή τη νεαρή ηλικία των ανθρώπων, συσσωρεύει σχεδόν το ένα τρίτο του συνολικού βάρους του σώματος. Το

κάδμιο συσσωρεύεται με τα χρόνια μέχρι να φτάσει σε ένα μέγιστο επίπεδο, στην ηλικία των πενήντα. Το συνολικό βάρος του καδμίου στο σώμα ενός ανθρώπου πενήντα χρονών, κυμαίνεται από 5 έως 40 mg. Περίπου το μισό από το βάρος σώματος του καδμίου βρίσκεται στα νεφρά και το συκώτι. Η συγκέντρωση του καδμίου στο φλοιό των νεφρών κυμαίνεται από 0,005 έως 0,1 mg g⁻¹. Οι συγκεντρώσεις του καδμίου στο φλοιό των νεφρών είναι συνήθως 5 έως 20 φορές αυτών που υπάρχουν στο συκώτι.

1.1.1.2.3 Τοξικές επιδράσεις

Εξαιτίας της έντονης τοξικότητάς του, η οποία πολύ πρόσφατα ερευνήθηκε, το κάδμιο εντάσσεται μαζί με το μόλυβδο και τον υδράργυρο στην πιο τοξική κατηγορία των βαρέων μετάλλων, με το μεγαλύτερο δυνητικό κίνδυνο για τους ανθρώπους και το περιβάλλον. Το κάδμιο είναι ένα από τα μέταλλα, το οποίο απορροφάται, εξαιρετικά πολύ, από τα ζωντανά κύτταρα και συσσωρεύεται από τη βλάστηση. Είναι επίσης ανάμεσα στα πιο τοξικά για τους ζωντανούς οργανισμούς και πιο πιθανό να εκλυθεί από τα βιομηχανικά απόβλητα. Η οξεία θανατηφόρα δόση καδμίου προερχόμενη δια στόματος, δεν έχει ακόμα προσδιοριστεί. Εικάζεται ότι είναι μερικές εκατοντάδες मिलिग्रामμάρια. Δόσεις τόσο χαμηλές όσο τα 15-30 mg από τοξικά τρόφιμα, οι οποίες αποθηκεύονται εκεί που αποθηκεύεται το κάδμιο, έχουν οδηγήσει σε οξεία γαστρεντερίτιδα. Η κατανάλωση από τους ανθρώπους, υγρών που περιέχουν 13-15 mg καδμίου ανά λίτρο, προκαλεί εμετούς και γαστρεντερικές κράμπες.

Η οξεία δηλητηρίαση από κάδμιο οφείλεται σε συνεχόμενη εκπομπή σε αέρια που προέρχονται από το λιώσιμο ή την περιχύση μετάλλων καδμίου. Έχουν προκληθεί θάνατοι έπειτα από έκθεση για πέντε ώρες σε 8mg m⁻³, ενώ κάποιοι άλλοι έχουν αναρρώσει μετά από δύο ώρες έκθεση σε 11mg m⁻³. Οξείες πνευμονίες, προκλήθηκαν από εισπνοή συγκεντρώσεων μεταξύ 0,5 έως 2,5 mg m⁻³ για τρεις μέρες. Τα συμπτώματα της οξείας δηλητηρίασης περιλαμβάνουν πνευμονικό οίδημα, πονοκεφάλους, ναυτία, εμετό, κρυάδες, αδυναμία και διάρροια. Το κάδμιο καθιερώθηκε ως ένα πολύ τοξικό βαρύ μέταλλο. Μια ασθένεια με την ονομασία "Itai-Itai" στην Ιαπωνία, σχετίζεται ειδικά με την δηλητηρίαση από κάδμιο, προκαλώντας αύξηση πολλαπλών καταγμάτων από την οστεομαλακία. Τα συμπτώματα της ασθένειας, η οποία εμφανίζεται πιο συχνά σε νεαρές γυναίκες που έχουν πολλά παιδιά, είναι ίδια με αυτά της οστεομαλακίας (μαλακώνουν τα κόκαλα). Το σύνδρομο χαρακτηρίζεται από πόνο της οσφυϊκής μοίρας, μυαλγία και περιοδικά κατάγματα με δυσμορφία του σκελετού. Συνοδεύεται από τις κλασικές επιπτώσεις στα νεφρά, της βιομηχανικής μόλυνσης από κάδμιο (πρωτεϊνουρία, συχνά γλυκοζουρία και αμεινοζουρία).

Το κάδμιο τείνει να συσσωρεύεται στο ανθρώπινο σώμα (30 mg σε έναν μέσο άντρα), με 33% στα νεφρά και 14% στο συκώτι. Η χρόνια δηλητηρίαση από κάδμιο δημιουργεί πρωτεϊνουρία και προκαλεί το σχηματισμό πέτρας στα νεφρά. Υπάρχουν στοιχεία που συνδέουν το κάδμιο με την υπέρταση. Το κύριο πρόβλημα που προκαλεί το κάδμιο στους ανθρώπους, είναι ότι το σώμα από μόνο του εκκρίνει όσο κάδμιο απορροφά. Δεν υπάρχει μεγάλη συμφωνία γύρω από τα αποδεκτά ασφαλή όρια του καδμίου που μπορούν να προσληφθούν. Στις ΗΠΑ το ασφαλές επίπεδο του καδμίου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 10 ppb. Η δειγματοληψία επιφανειακών υδάτων, αποκάλυψε μερικά επικίνδυνα υψηλά επίπεδα καδμίου. Η χρόνια έκθεση σε κάδμιο που αιωρείται, προκαλεί έναν αριθμό τοξικών επιδράσεων. Τα δύο κύρια συμπτώματα είναι εμφύσημα των πνευμόνων και πρωτεϊνουρία. Το εμφύσημα εμφανίζεται μετά από περίπου 20 χρόνια έκθεσης. Το επίπεδο της έκθεσης που προκαλεί ανικανότητα, δεν έχει συστηματικά οριστεί. "Έχει προταθεί ότι το ελάχιστο κρίσιμο όριο του καδμίου στα νεφρά, που απαιτείται για να προκαλέσει ζημία του σωληνοειδούς του νεφρού, είναι περίπου 0,2 mg g⁻¹. Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας συστήνει ότι η προσωρινή αποδεκτή πρόσληψη καδμίου δεν υπερβαίνει τα 0,4-0,5 mg τη βδομάδα ή 0,057-0,071 mg ανά ημέρα.

1.1.1.3 Υδράργυρος

Ο υδράργυρος είναι ένα πυκνό, ασημί-λευκό μέταλλο που λιώνει στους $-38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ο υδράργυρος εμφανίζεται στον φλοιό της γης σε μια μέση συγκέντρωση των $0,08\text{ mg kg}^{-1}$. Το κιννάβρι (θειούχος υδράργυρος, HgS) είναι το πιο κοινό ορυκτό υδραργύρου. Τα πυριγενή, μεταμορφικά και ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν υδράργυρο σε συγκέντρωση πάνω από $0,25$, $0,40$ και $3,25\text{ mg kg}^{-1}$. Ο υδράργυρος και οι ενώσεις του, χρησιμοποιούνται στην οδοντοτεχνική, στα θερμόμετρα, στις φθοριούχες και υπεριώδεις λάμπες, στη φαρμακευτική, ως μυκητοκτόνα στην βιομηχανική παραγωγή νερού και για επικάλυψη σπόρων. Η βιομηχανία πολτού και χαρτιού, επίσης καταναλώνει υδράργυρο σε μεγάλες ποσότητες με τη μορφή οξεικού φαιλυδράργυρου, ένα μυκητοκτόνο, και στην καυστική σόδα, η οποία μπορεί να περιέχει πάνω από 5 mg kg^{-1} .

1.1.1.3.1 Εμφάνιση

Πολλές ενώσεις του υδραργύρου είναι πτητικές και μερικές αποσυντίθεται σε μορφή ατμού υδραργύρου. Ο στοιχειώδης υδράργυρος έχει μια σημαντική πίεση ατμού ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά, εκτός από τις περιπτώσεις όπου υπάρχουν αυξανόμενες θερμοκρασίες, δεν αντιδρά με το οξυγόνο του αέρα. Ο υδράργυρος μπορεί να υπάρχει ως μονοσθενή και δισθενή ιόντα. Ο υδράργυρος(I) είναι πάντα στο $2+$ και όλες οι ενώσεις του είναι σε διμερή μορφή. Ο υδράργυρος(II), Hg^{2+} , σχηματίζει τόσο ομοιοπολικές όσο και ιονικές ομοιογενείς. Το HgCl_2 , για παράδειγμα, είναι ομοιοπολικό. Αυτό προκαλεί τη σχετικά μικρή διαλυτότητα του HgCl_2 στο νερό και υψηλότερη διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες. Ο υδράργυρος (II) μπορεί επίσης να σχηματίσει συμπλέγματα, δεχόμενος ζευγάρια ηλεκτρονίων από συνδέτες. Η ομοιοπολική ιδιότητα του υδραργύρου (II) επιτρέπει την ύπαρξη μιας σταθερής ομοιογενούς υδραργύρου-άνθρακα και το σχηματισμό οργανομεταλλικών ενώσεων. Τα οργανοϋδραργυρικά άλατα είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες και ενώσεις όπως ο διμέθυλο υδράργυρος, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, ο οποίος μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από τα ανόργανα άλατα, ακόμα και από το HgCl_2 . Ως HgCl_2 μπορεί πρώτα να δημιουργήσει συμπλέγματα μορφής $2+$ με υπερβολικό χλωριούχο. Η συνεισφορά του υδραργύρου στα τρία στάδια οξειδωσης καθορίζεται από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και την παρουσία των ανιόντων.

Ο υδράργυρος μπορεί να εισέλθει στην ατμόσφαιρα, με απλή μεταφορά ως ατμός μεταλλικού υδραργύρου ή ως οργανικές ενώσεις υδραργύρου μετά από εξάτμισή τους. Ο σχηματισμός πτητικών οργανοϋδραργυρικών μπορεί να συμβεί από τη μεταβολική δραστηριότητα μικροβίων, ζώων ή φυτών. Αυτές οι φυσικές διαδικασίες έχουν ως αποτέλεσμα τη στιγμιαία κυκλοφορία σημαντικών ποσοτήτων υδραργύρου στο περιβάλλον της ατμόσφαιρας. Ο οργανισμός προστασίας περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (EPA) εκτιμά ότι οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου στον αέρα αγροτικών περιοχών είναι $0,000005\text{ mg m}^{-3}$, στις αστικές περιοχές είναι $0,00003\text{ mg m}^{-3}$ και σε εσωτερικούς χώρους $0,0001-0,0002\text{ mg m}^{-3}$. Η μέση συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα, εκτιμάται σε $0,00002\text{ mg m}^{-3}$ και οι συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα είναι απίθανο να υπερβούν μια μέση τιμή των $0,00005\text{ mg m}^{-3}$. Ο υδράργυρος στην ατμόσφαιρα μπορεί να απομακρύνεται από αυτή με τη βροχή. Σε βιομηχανικές περιοχές έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις του υδραργύρου στη βροχή της τάξεως των $0,0002\text{ mg L}^{-1}$. Στα περισσότερα επιφανειακά ύδατα, από τα πιο επικρατέστερα είδη του υδραργύρου είναι το $\text{Hg}(\text{OH})_2$ και HgCl_2 . Στα ιζήματα, ωστόσο ο περισσότερος από τον υδράργυρο είναι ακινητοποιημένος όπως το σουλφίδιο. Οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου στα επιφανειακά ύδατα και στο πόσιμο νερό είναι γενικά κάτω από $0,001\text{ mg L}^{-1}$. Η παρουσία υψηλότερων επιπέδων υδραργύρου στο νερό, οφείλεται στα λύματα από την βιομηχανία χλωρίου-αλκαλίων, στη βιομηχανία πολτοποίησης

και χαρτιού, στην εξόρυξη, στο χρυσό και άλλες διαδικασίες εξόρυξης και άρδευσης ή από την αποχέτευση περιοχών όπου χρησιμοποιούνται γεωργικά φυτοφάρμακα.

Ο ανόργανος υδράργυρος στα ιζήματα, κάτω από αναερόβιες συνθήκες, μπορεί να μετατραπεί από μικροοργανισμούς, σε οργανικές ενώσεις υδραργύρου, η πιο κοινή από τις οποίες είναι ο μέθυλο-υδράργυρος. Αυτές οι ενώσεις μπορούν εύκολα να συνδεθούν με αιωρούμενα και οργανικά σωματίδια και να προσληφθούν από υδρόβιους οργανισμούς. Ο μέθυλο-υδράργυρος παρουσιάζει μεγάλη τάση για τα λιπίδια και διανέμεται στους λιπαρούς ιστούς των ζωντανών οργανισμών. Παρά το γεγονός ότι ο μέθυλο-υδράργυρος εκτιμάται ότι αποτελεί μόνο το 1% του συνολικού υδραργύρου που υπάρχει στο νερό, περισσότερο από το 90% του υδραργύρου στους ζωντανούς οργανισμούς, είναι με τη μορφή του μέθυλο-υδραργύρου. Εκτιμάται ότι περίπου 5000 τόνοι υδραργύρου ελευθερώνονται κάθε χρόνο στο περιβάλλον, από τις δραστηριότητες των ανθρώπων. Ο υδράργυρος διαχωρίζεται εύκολα από την οργανική ύλη. Τα άλατα υδραργύρου που προέρχονται από τα βιομηχανικά απόβλητα, αποθηκεύονται στα ιζήματα των ποταμών και των λιμνών και ενεργοποιούνται από αναερόβια βακτήρια, τα οποία τα μετατρέπουν σε τοξικό μέθυλο-υδράργυρο και διμέθυλο-υδράργυρο. Οι πιο σημαντικές επιπτώσεις της μόλυνσης από υδράργυρο αφορούν την υδρόσφαιρα. Ο διαλυτός υδράργυρος ενσωματώνεται εύκολα στους οργανισμούς του υδάτινου περιβάλλοντος και τελικά βρίσκει το δρόμο του για τους ανώτερους οργανισμούς της τροφικής αλυσίδας, όπως είναι ο άνθρωπος. Η πρόοδος του υδραργύρου στην τροφική αλυσίδα, διαδοχικά αυξάνει τις συγκεντρώσεις του σε τέτοια έκταση που τα φυσικά επίπεδα σε ορισμένα εμπορικά ψάρια είναι τόσο κοντά, ή υπερβαίνουν, τα χαμηλότερα επίπεδα που έχουν οριστεί από τους οργανισμούς υγείας, σε πολλές χώρες. Είναι επομένως προφανές ότι μία επιπλέον μικρή συνιστώσα στη μόλυνση, μπορεί να προκαλέσει δημόσιο κίνδυνο για την υγεία, κάτω από ορισμένες συνθήκες. Αυτή η περίπτωση συνέβη ήδη για τον υδράργυρο και το μόλυβδο και σύντομα μπορεί να συμβεί και για το κάδμιο. Οι αναλύσεις από τους πάγους της Γροιλανδίας αποκάλυψαν ότι ενώ τα παγκόσμια επίπεδα του υδραργύρου ήταν σταθερά από το 800 π.χ, από το 1950 οι ποσότητες που εμφανίζονται έχουν διπλασιαστεί.

1.1.1.3.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Η απορρόφηση μεταλλικού υδραργύρου έπειτα από κατάποση, είναι αμελητέα. Για παράδειγμα, λιγότερο από το 0,01% της χορηγούμενης δόσης μεταλλικού υδραργύρου, απορροφάται από τα ζώα. Στους ανθρώπους, η κατάποση, κατά λάθος, μερικών γραμμαρίων μεταλλικού υδραργύρου, αυξάνει τα επίπεδα του υδραργύρου στο αίμα, αλλά μόνο σπάνια, δόσεις των 100-500g προκαλούν κλινικά συμπτώματα (στοματίτιδες και διάρροια). Τα μεταλλικά ανόργανα άλατα υδραργύρου(II), απορροφώνται σε μικρή έκταση, 7-15% στους ανθρώπους, και ακόμα λιγότερο, τα υδροδιαλυτά άλατα υδραργύρου(I), απορροφώνται σε ακόμα μικρότερο βαθμό. Τα ιόντα υδραργύρου(I) ωστόσο, μπορούν να βιομετασχηματιστούν σε ιόντα υδραργύρου(II) 'εν ζωή'. Από την άλλη πλευρά ο οργανικός υδράργυρος που εισέρχεται στον οργανισμό με την κατάποση, απορροφάται εύκολα από αυτόν. Στους ανθρώπους το ποσοστό που απορροφάται είναι 95% ή και περισσότερο. Η απορρόφηση εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, την διαλυτότητα και το βαθμό της αποσύνθεσης των αλάτων στα βιολογικά υγρά. Ένα κλάσμα των εισπνεόμενων υδραργυρικών αλάτων θα καθαριστεί μέσω της πεπτικής οδού και θα απορροφηθεί με την κατάποση. Γενικά, τα αεροζόλ από ανόργανες ενώσεις υδραργύρου, απορροφώνται σε μικρότερο βαθμό από τον υδράργυρο σε μορφή ατμού.

1.1.1.3.3 Η κατανομή και ο μεταβολισμός

Η παγκόσμια ετήσια κατανάλωση του υδραργύρου είναι κατά μέσο όρο 10.000 τόνοι, και το μισό της συνολική κατανάλωσης, χρησιμοποιείται για την παραγωγή χλωρίου για την

λεύκανση του χαρτιού. Ως αποτέλεσμα του υφιστάμενου κινδύνου από τον υδράργυρο, οι μεγαλύτερη κατανάλωση υδραργύρου, που οφείλεται στην ανθρώπινη δραστηριότητα γύρω από την παρασκευή χλωρίου, περιορίστηκε από την χρήση εναλλακτικών τεχνολογιών που δεν περιέχουν ηλεκτρόδια υδραργύρου. Η επόμενη μεγαλύτερη κατανάλωση υδραργύρου (περίπου το 35%) γίνεται από την παραγωγή των γκραναζιών ταχυτήτων και των μπαταριών.

Οι ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου, συσσωρεύονται γρήγορα στα νεφρά, τα οποία αποτελούν και τον κύριο στόχο αυτών των ενώσεων. Ο υδράργυρος στα νεφρά έχει τη μορφή ενώσεων μεταλλοθειονίνης. Ο δεσμός του υδραργύρου με την πρωτεΐνη μεταλλοθειονίνη, ενισχύεται από την παρουσία του καδμίου. Τα φαίνυλο και μεθοξυαιθύλιο υδραργυρικά άλατα, γρήγορα υποβαθμίζονται σε υδραργυρικά άλατα και διανέμονται ως τέτοια στα σώματα των ανθρώπων και των ζώων. Η τοξικότητα αυτών των οργανοϋδραργυρικών εξαρτάται από την συχνότητα της μετατροπής τους (βιομετασχηματισμός) σε ανόργανο υδράργυρο. Επειδή αυτή η μετατροπή είναι γρήγορη, η τοξικότητα αυτών των ενώσεων στην περίπτωση της χρόνιας έκθεσης είναι ίδια με αυτή που παρατηρείται μετά από την έκθεση σε ανόργανο υδράργυρο. Ο στοιχειώδης ατμός υδραργύρου που εισπνέεται, γρήγορα διαχέεται μέσω της κυψελιδικής μεμβράνης στο σώμα, οξειδώνεται σε υδραργυρικά ιόντα, τα οποία προκαλούν τις τοξικές επιπτώσεις.

Η απορρόφηση του μέθυλο-υδραργύρου από τα τρόφιμα (δεσμευμένο σε πρωτεΐνες) ή το νερό (ως χλωριούχο άλας), είναι σχεδόν καθολική στα ζώα και τους ανθρώπους. Ο μέθυλο-υδράργυρος έχει ιδιαίτερη σταθερότητα στο σώμα και κυκλοφορεί για ορισμένο χρόνο αμετάβλητος στο αίμα. Διανέμεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα νεφρά και σε λίγο μικρότερες στο συκώτι. Στα νεφρά, το 40% παρουσιάζεται σε ανόργανη μορφή. Στους ανθρώπους, ο μέθυλο-υδράργυρος έχει αναλογία 20:1 ανάμεσα στα ερυθρά αιμοσφαίρια και το πλάσμα, σε αντίθεση με την αναλογία 1:1 μετά την έκθεση σε ανόργανο ή φαίνυλο υδράργυρο. Η πιο αξιόπιστη ένδειξη της έκθεσης στον μέθυλο-υδράργυρο και της κατακράτησής του από το κεντρικό νευρικό σύστημα, είναι η ύπαρξη μέθυλο-υδραργύρου στα ερυθρά αιμοσφαίρια. Τα επίπεδα του υδραργύρου στα μαλλιά, αντικατοπτρίζει την έκθεση κατά το παρελθόν και εξαρτάται από το βαθμό που μακραίνουν τα μαλλιά. Υπάρχει σχεδόν μία γραμμική σχέση μεταξύ της ποσότητας του μέθυλο-υδραργύρου στο αίμα και αυτής στα μαλλιά, που σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια της έκθεσης. Η αναλογία μεταξύ των επιπέδων στα μαλλιά και στο αίμα είναι διαρκώς στα 230-300:1. Σε σταθερή κατάσταση, το επίπεδο του υδραργύρου στο αίμα είναι αναλογικό με την καθημερινή πρόσληψη μέθυλο-υδραργύρου. Η σταθερή αναλογία για έναν ενήλικα που ζυγίζει 70kg, εκτιμάται μεταξύ 0,3 και 1,0 (ημερήσιες μονάδες ανά λίτρο).

1.1.1.3.4 Τοξικότητα

Με εξαίρεση, πιθανόν, του μολύβδου, ο υδράργυρος, ως στοιχείο μόλυνσης, έχει μελετηθεί τόσο πολύ, όσο κανένα άλλο ιχνοστοιχείο, τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Παρά το γεγονός ότι είναι γνωστό εδώ και πολλούς αιώνες ότι ο υδράργυρος είναι δηλητηριώδης για τους ανθρώπους, δεν ήταν πριν το 1953, όποτε και εκτιμήθηκε η εξαιρετικά μεγάλη τοξικότητά του για τους ανθρώπους και το γεγονός αυτό αποτέλεσε θέμα σε πολλά πρωτοσέλιδα σε όλο τον κόσμο. Το 1953, ο μυστηριώδης θάνατος 52 ανθρώπων που ζούσαν σε χωριά με αλιεία στο Minamata Bay της Ιαπωνίας, συνδέθηκε χωρίς αμφιβολία με δηλητηρίαση από υδράργυρο. Τα υψηλά επίπεδα του υδραργύρου προερχόταν από ένα γειτονικό εργοστάσιο πλαστικών, και ο υδράργυρος είχε καταποθεί από τα οστρακοειδή, τα οποία στη συνέχεια αποτέλεσαν τροφή για τους κατοίκους των χωριών. Η ασθένεια 'minimata', δηλητηρίαση από υδράργυρο, συνδέθηκε από τότε με πολλούς περισσότερους θανάτους παγκοσμίως και τα συμπτώματα της αναπηρίας από μόλυνση υδραργύρου, είναι ακόμα περισσότερα. Προηγμένες αναλυτικές μέθοδοι, κατέστησαν ικανό να ελεγχθούν, σχετικά πρόσφατα, τα επίπεδα του υδραργύρου στο περιβάλλον, τα οποία, ωστόσο, είναι ικανά να προκαλέσουν, σε ευρεία κλίμακα, αυτά τα σοβαρά προβλήματα.

Ένα ιδιαίτερα ενοχλητικό χαρακτηριστικό της δηλητηρίασης από υδράργυρο, είναι ότι οι επιπτώσεις της δεν είναι άμεσα εμφανείς. Ο μέθυλο-υδράργυρος είναι ιδιαίτερα τοξικός επειδή περνά εύκολα, με την κυκλοφορία του αίματος στην παρεγκεφαλίδα και το φλοιό, προκαλώντας ζημιά, η οποία έχει ως συμπτώματα το μούδιασμα, την αδεξιότητα στο βάδισμα και θολωμένη όραση. Κλινικές εξετάσεις για να προσδιορίσουν την δηλητηρίαση από τον υδράργυρο, βασίζονται κυρίως στα επίπεδα αυτού του στοιχείου στο αίμα, συνολικά. Εμφανή συμπτώματα της μόλυνσης από υδράργυρο, προκαλούνται με επίπεδα στα 0,2-0,6 ppm. Τέτοια επίπεδα μπορούν να επιτευχθούν με ημερήσια πρόσληψη 0,3-1,0 mg υδραργύρου, από έναν υγιή άντρα. Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας έχει προτείνει ως αποδεκτή ποσότητα πρόσληψης υδραργύρου τα 0,3 mg, από τα οποία όχι περισσότερο από 0,2 mg πρέπει να είναι στην μορφή του μέθυλο-υδραργύρου. Καθώς ο περισσότερος από τον υδράργυρο που βρίσκεται στο περιβάλλον προέρχεται από φυσικές πηγές, η επιπλέον επιβάρυνση από τον άνθρωπο είναι καθοριστικής σημασίας. Η εμφάνιση, ο χαρακτήρας και η έκταση των τοξικών επιπτώσεων του υδραργύρου, εξαρτώνται από έναν αριθμό παραγόντων: η χημική μορφή του υδραργύρου, η ένωση του υδραργύρου και το δυναμικό ιονισμού, η δόση και η διάρκεια της έκθεσης καθώς επίσης και ο τρόπος της χορήγησης, και τα διαιτητικά επίπεδα των αλληλεπιδρώντων στοιχείων, ιδιαίτερα το σελήνιο. Όταν δίδεται σε οξείες μαζικές δόσεις, ο υδράργυρος, σε οποιαδήποτε χημική μορφή, μετουσιώνει τις πρωτεΐνες, απενεργοποιεί τα ένζυμα και προκαλεί σοβαρή διαταραχή οποιουδήποτε ιστού με τους οποίους έρχεται σε επαφή με επαρκής συγκεντρώσεις.

Οι δύο κύριες επιπτώσεις της δηλητηρίασης είναι οι νευρολογικές και νεφρικές διαταραχές. Το πρώτο είναι χαρακτηριστικό της δηλητηρίασης από αίθυλο και μέθυλο υδραργυρικά άλατα, από τα οποία οι ζημιές στο συκώτι και τα νεφρά, έχουν, σχετικά, μικρή σημασία. Το δεύτερο είναι χαρακτηριστικό της μόλυνσης από ανόργανο υδράργυρο. Γενικά, ωστόσο, οι οξείες τοξικά θανατηφόρες δόσεις με την κατάποση οποιασδήποτε μορφής του υδραργύρου, έχει ως αποτέλεσμα τα ίδια τελικά σημάδια και συμπτώματα, τα οποία αποτελούνται από σοκ, καρδιαγγειακή κατάρρευση, οξεία νεφρική ανεπάρκεια και σοβαρές γαστρεντερικές ζημιές. Μετά από την έντονη χορήγηση ιοντιζόμενων ανόργανων υδραργυρικών αλάτων στα ζώα ή σε ανθρώπους, τα μεγαλύτερα επίπεδα υδραργύρου βρίσκονται στα νεφρά, παρά το γεγονός ότι η οξεία στοματική μόλυνση προκαλεί αρχικά αιμορραγία του γαστρεντερικού συστήματος και κολίτιδες, η μεγαλύτερη ζημιά γίνεται στα νεφρά. Τα κλινικά συμπτώματα της οξείας δηλητηρίασης περιλαμβάνουν, φαρυγγίτιδες, δυσφαγίες, κοιλιακούς πόνους, ναυτία και εμετοί, αιμορραγική διάρροια και σοκ. Τα επόμενα συμπτώματα είναι οίδημα των σιελογόνων αδένων, στοματίτιδες, απώλεια των δοντιών, νεφρίτιδες, ανουρία και παθήσεις του ήπατος. Η κατάποση 500mg χλωριούχου υδραργύρου, προκαλεί σοβαρή δηλητηρίαση και μερικές φορές ακόμα και θάνατο. Η οξεία έκθεση προκαλείται από την εισπνοή αέρα που περιέχει ατμούς υδραργύρου σε ποσότητα 0,05-0,35 mg m⁻³. Η έκθεση για λίγες ώρες σε μία συγκέντρωση μεταξύ 1 και 3 mg m⁻³, μπορεί να αυξήσει τον ερεθισμό των πνευμόνων και καταστροφή των ιστών των πνευμόνων και περιστασιακά δυσλειτουργίες του κεντρικού νευρικού συστήματος. Χρόνια έκθεση συμβαίνει σε επαγγελματικά εκτιθέμενους ανθρώπους που εκτίθεται σε μεγάλες ποσότητες υδραργύρου, περιστασιακά, και έχει ως αποτέλεσμα την εκτεταμένη χρήση θεραπείας. Οι αλκυλικές ενώσεις του υδραργύρου, είναι οι πιο τοξικές για τον άνθρωπο, προκαλώντας ασθένειες, ανεπανόρθωτες νευρολογικές ζημιές ή θάνατο από την πρόσληψη ποσότητας μιλιγραμμάτων. Οι εστίες μόλυνσης από αυτά τα οργανικά παράγωγα, έχουν αποτελέσει την αιτία για ατυχήματα ή μόλυνση του περιβάλλοντος, σε κάποιες χώρες: Ιράκ, Γουατεμάλα, Πακιστάν, Ιαπωνία (Minamata και Niigata) και Ηνωμένες Πολιτείες.

Τα συμπτώματα μπορεί να εμφανιστούν εβδομάδες ή και μήνες μετά την έκθεση σε τοξικές συγκεντρώσεις είτε μέθυλο-υδράργυρου, είτε έθυλο-υδράργυρου. Ωστόσο, δεν μπορεί να υπάρξουν ευδιάκριτες διαφορές στα συμπτώματα μεταξύ της οξείας και της χρόνιας μόλυνσης. Στις περιπτώσεις της σοβαρής μόλυνσης, σαφής απώλεια βάρους, μπορεί να συμβεί, χωρίς να υπάρξουν εντερικά συμπτώματα. Τα νευρολογικά συμπτώματα περιλαμβάνουν διανοητική υστέρηση, ακαμψία και υπερκινητικότητα, σιελόρροια και

εφίδρωση. Ο άλκυλο υδράργυρος εύκολα διαπερνά τον πλακούντα χωρίς να μεταβάλλεται και συγκεντρώνεται στους ιστούς του εμβρύου. Αυτό ως αποτέλεσμα έχει, τα έμβρυα από μητέρες που έχουν εκτεθεί στον υδράργυρο, μπορεί να υποφέρουν από διανοητική καθυστέρηση, εγκεφαλική παράλυση και σπασμούς. Το έμβρυο είναι πολύ πιο ευαίσθητο στη μόλυνση από μέθυλο υδράργυρο, από ένα παιδί και τα παιδιά κάτω των δέκα ετών είναι πιο επιρρεπείς στη μόλυνση από τους ενήλικες. Παρά το γεγονός ότι ο μέθυλο υδράργυρος επιδρά στα βασικά γενετικά συστήματα όπως στο μηχανισμό των ινών της ατράκτου και το DNA, το μεταλλαξιογόνο δυναμικό του είναι μικρό. Δεν έχουν υπάρξει ακόμα αποδείξεις για γενετικές, τερατογενετικές ή καρκινογενετικές επιδράσεις του ανόργανου υδραργύρου.

1.1.1.4 Χρώμιο

Όπως και κάθε άλλο μέταλλο μεταπτώσεως, το χρώμιο, μπορεί να βρεθεί σε τέτοιο βαθμό οξειδωσης που κυμαίνεται από (-II) σε (+VI). Ωστόσο, τα πιο κοινά στάδια οξειδωσης του χρωμίου είναι (0), (III) και (VI). Σε φυσικά αποθέματα το χρώμιο εμφανίζεται σε συγκροτήματα κυβικών ισόμορφων ορυκτών που ονομάζονται σπινέλιο. Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που βρίσκεται στη φύση, έχει τρισθενή μορφή (η πιο σταθερή μορφή), αλλά έχουν βρεθεί μικρές ποσότητες εξασθενείς χρωμίου στο στάδιο της δισθενούς οξειδωσης. Το χρώμιο έχει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και λειωμένο με άλλα μέταλλα για την παραγωγή κραμάτων ή για επικάλυψη. Τα κράματα χρωμιούχου χάλυβα παρέχουν υψηλή αντοχή στη διάβρωση και μεγάλη ανθεκτικότητα. Άλλες εφαρμογές του χρωμίου είναι ως παράγοντες μαυρίσματος, σε χρωστικές βαφών και ως καταλύτες στη διάλυση του εμποτισμού ξύλων ή φωτογραφίας. Η παραγωγή ορυκτών χρωμίου σε όλο τον κόσμο, είναι μερικές χιλιάδες τόνοι κάθε χρόνο. Το σιδηροχρώμιο λαμβάνεται απευθείας από την αναγωγή μεταλλευμάτων, κατά τη διάρκεια της παραγωγής του μεταλλικού χρωμίου, είτε με τη χημική αναγωγή (αργιλοθερμική διαδικασία) ή με την ηλεκτρόλυση του οξειδίου του χρωμίου (CrO_3), είτε με τα διαλύματα συτυπτηρίας του χρωμίου.

1.1.2 Ραδιονουκλίδια

1.1.2.1 Ουράνιο

Το ουράνιο (U), είναι ένα σκληρό, ασημί- λευκό αμφοτερικό μέταλλο και ένα ραδιενεργό στοιχείο. Στη φυσική κατάσταση, αποτελείται από ισότοπα ^{238}U (99,28%), ^{234}U (0,006%) και ^{235}U (0,714%). Το ουράνιο υπάρχει φυσικά σε +2, +3, +4, +5 ή +6 σθενής μορφή, αλλά πιο συχνά στην εξασθενής μορφή. Στη φύση, το εξασθενές ουράνιο κοινώς σχετίζεται με το οξυγόνο ως ιόντα ουρανιλίου, UO^{2+}_2 . Υπάρχουν πάνω από 100 ορυκτά ουρανίου: αυτά που έχουν εμπορική σημασία είναι τα οξείδια και τα οξυγενή άλατα. Παρά το γεγονός ότι το ουράνιο ανήκει σε μία οικογένεια 15 ραδιοϊσοτόπων, μόνο τρία από αυτά συναντώνται φυσικά. Τα επίπεδα της ακτινοβολίας από όλα αυτά τα τρία, είναι πολύ χαμηλά, εξαιτίας δύο παραγόντων: (1) η ακτινοβολία που αυτά εκπέμπουν δεν είναι τόσο διεισδυτική και εκπέμπεται σε μικρή αναλογία και (2) η υψηλή πυκνότητα του ουρανίου (1,7 φορές της πυκνότητας του μολύβδου και 2,5 αυτής του χάλυβα) ενεργεί ως ασπίδα ενάντια στην ίδια του την ακτινοβολία. Μεγάλες ποσότητες φυσικού ουρανίου μπορεί ωστόσο να διαχειριστούν χωρίς ιδιαίτερες προφυλάξεις όπως η θωράκιση ή η απομάκρυνση. Το ουράνιο εμφανίζεται στα αποθέματα νερού ως αποτέλεσμα της έκπλυσης των φυσικών αποθεμάτων, απελευθερώνεται από την επεξεργασία των απορριμμάτων, από τις εκπομπές από την βιομηχανία πυρηνικών και από την καύση άνθρακα και άλλων καυσίμων. Τα φωσφορικά λιπάσματα, τα οποία περιέχουν ουράνιο σε συγκεντρώσεις τόσο υψηλές όσο τα 150mg kg^{-1} , μπορεί ακόμα να συνεισφέρουν στην περιεκτικότητα του ουρανίου στο υπέδαφος.

1.1.2.1.1 Βιολογικά θέματα

Το ουράνιο εμφανίζεται στο σώμα των θηλαστικών σε διαλυτή μορφή, μόνο ως τετρασθενές ουράνιο ή εξασθενές ουράνιο, σε συμπλέγματα ουρανίου. Τόσο το εξασθενές και το τετρασθενές ουράνιο σχηματίζουν στο σώμα συμπλέγματα με ιόντα ανθρακικών αλάτων και πρωτεΐνες. Η οξειδωση του τετρασθενούς ουρανίου σε εξασθενές ουράνιο, είναι πιθανό να συμβεί στον οργανισμό. Η απορρόφηση των αλάτων ουρανίου μπορούν να συμβούν από την εισπνοή ή την κατάποση. Το 95% του ουρανίου που διατηρείται στο σώμα, αποθηκεύεται στα κόκαλα. Η έκκριση του ουρανίου συμβαίνει κυρίως διαμέσου των νεφρών. Καθώς όλα τα ισότοπα ουρανίου είναι ραδιενεργά, οι ζημιές που προκαλεί η πρόσληψη μια μεγάλης ποσότητας ουρανίου, είναι διπλές: χημική τοξικότητα και ακτινολογική βλάβη. Δεν υπάρχει καμία ένδειξη ότι το ουράνιο έχει κάποια μεταβολική δραστηριότητα στον οργανισμό των θηλαστικών.

1.1.2.1.2 Χημική τοξικότητα

Το κρίσιμο όργανο για χημική τοξικότητα είναι το εγγύς σωληνάριο των νεφρών. Οι χημικές επιπτώσεις αποκαλύπτονται, στους ανθρώπους, από την αυξημένη έκκριση καταλάσης στα ούρα και από την πρωτεϊνουρία. Τέτοιες αλλαγές μπορεί αν συμβούν όταν οι συγκεντρώσεις του ουρανίου στα νεφρά υπερβαίνουν το 1mg kg^{-1} . Η συγκέντρωση του ουρανίου στα νεφρά εξαρτάται κυρίως από την διαλυτότητα των ενώσεων του ουρανίου, στις οποίες εκτίθεται το άτομο. Η οριακή καθημερινή πρόσληψη του ουρανίου είναι της τάξεως των $1,5\mu\text{g d}^{-1}$ και διανέμεται κυρίως από τα τρόφιμα, όπως είναι τα λαχανικά, τα δημητριακά και το επιτραπέζιο αλάτι. Η επαγγελματική έκθεση περιλαμβάνει την εισπνοή σωματιδίων σκόνης, διαφορετικών μεγεθών και πυκνότητας, τα οποία περιλαμβάνουν ενώσεις ουρανίου με διαφορετική διαλυτότητα.

Η πιο σημαντική επίπτωση του ουρανίου, είναι η πρόκληση βλάβης στα νεφρά. Οι υψηλές δόσεις ουρανίου, προκαλούν καταστροφή των ιστών των νεφρών, οδηγώντας στην απώλεια της λειτουργίας τους, όπως αυτό αποδεικνύεται από την αποτυχία τους να επαναρροφήσουν στα ούρα πρωτεΐνη, γλυκόζη, καταλάση, φωσφορικό άλας, κιτρικό άλας και κρεατινίνη, προκαλώντας αργό θάνατο, με την καταστολή της αναπνοής. Η υψηλή δοσολογία ουρανίου επηρεάζει επίσης τα αιμοφόρα αγγεία του σώματος. Η διαπερατότητα των τριχοειδών, η πίεση και το οίδημα μπορεί να αυξηθούν και η πιθανότητα θρόμβωσης να μειωθεί. Το ουράνιο μπορεί να καταστρέψει την τριχοειδή μεμβράνη και είναι επίσης γνωστό ότι επιφέρει κάποιες ζημιές στο συκώτι και στους ιστούς των μυών. Οι επιπτώσεις του ουρανίου στο νευρικό σύστημα μπορεί να είναι παρόμοιες με αυτές της μόλυνσης από άλλα μέταλλα. Μία μελέτη γύρω από την χημική τοξικότητα του ουρανίου αποκάλυψε ότι, ένα σώμα βάρους $0,1\text{ mg kg}^{-1}$ του συνολικού βάρους σώματος, προκαλεί σαφής νεφροτοξικές επιπτώσεις. Οι τοξικές επιπτώσεις του ουρανίου αξιολογήθηκαν από μια ομάδα επιφανών τοξικολόγων και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1.1: Οι επιπτώσεις του ουρανίου για την υγεία

Επιπτώσεις στην υγεία	Ουράνιο/kg βάρους σώματος (mgUkg^{-1})	Ουράνιο(mg) σε έναν άνθρωπο 70 κιλών	Πρόσληψη ουρανίου (mg) από έναν άνθρωπο 70 κιλών
-----------------------	---	--------------------------------------	--

50% Θνησιμότητα	1.63	114	230
Κατώφλι για μόνιμη νεφρική βλάβη	0.3	21	40
Κατώφλι για παροδική νεφρική βλάβη ή επίπτωση	0.658	4.06	8.3
Καμία επίπτωση	0.03	2.1	4.3

1.1.2.2 Ραδόνιο

Το ραδόνιο είναι ένα χημικό, αδρανές αέριο, που σχηματίζεται από την ραδιενεργό διάσπαση του ^{266}Ra . Και τα δύο είναι μέλη της ^{238}U σειράς διάσπασης. Παρότι είναι αέριο, ασχολούμαστε εδώ με το ραδόνιο εξαιτίας των τοξικών του επιπτώσεων και της λαθραίας παρουσίας του σε δομές. Το ραδόνιο είναι διαλυτό στο νερό και η διαλυτότητά του μειώνεται δραστικά με μια αύξηση της θερμοκρασίας (510, 230 και $169\text{ cm}^3\text{ kg}^{-1}$ στους $0\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$ και $30\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα.) Το ραδόνιο είναι ιδιαίτερα πτητικό και εύκολα απελευθερώνεται από το νερό.

Το ουράνιο και το ράδιο εμφανίζεται σε διάφορες ποσότητες στα πετρώματα και τα εδάφη. Παρά το γεγονός ότι το περισσότερο από το ραδόνιο παράγεται στο έδαφος από το ράδιο που διατηρείται στη γη, όπου και διασπάται, μια μικρή ποσότητα διαχέεται στους χώρους πόρων και συνεπώς στην ατμόσφαιρα. Άλλες πηγές του ραδονίου είναι τα υπόγεια ύδατα όπου διαπερνά διαμέσου των ραδιούχων πετρωμάτων και εδαφών, τα παραδοσιακά οικοδομικά υλικά όπως η γυψοσανίδα και οι τσιμεντόλιθοι, τα απορρίμματα ουρανίου, τα υπολείμματα άνθρακα και η καύση ορυκτών καυσίμων.

1.1.2.2.1 Έκθεση

Το ραδόνιο είναι η κύρια πηγή της φυσικής έκθεσης σε ακτινοβολία, για τους ανθρώπους. Η έκθεση συμβαίνει διαμέσου την κατάποσης ραδονίου διαλυμένου στο νερό και της εισπνοής αιωρούμενου ραδονίου.

Οι συγκεντρώσεις του ραδονίου σε εξωτερικούς χώρους, ποικίλει ανά εποχή και κατά τη διάρκεια της ημέρας και επηρεάζεται από το επίπεδο ύψους πάνω από το έδαφος και τις μετεωρολογικές συνθήκες, όπως είναι η ταχύτητα του ανέμου και η θερμοκρασία. Ενισχυμένα επίπεδα παρατηρούνται πέριξ των ορυχείων και των εργοστασίων ουρανίου και στα υπολείμματα των εργοστασίων. Τα επίπεδα του ραδονίου στους εσωτερικούς χώρους είναι πολύ πιο υψηλά και ποικίλουν σε σχέση με αυτά των εξωτερικών χώρων. Το ραδόνιο που εισέρχεται στα κτήρια προέρχεται κυρίως από το έδαφος και τα πετρώματα κάτω από τα κτήρια. Το ραδόνιο που βρίσκεται στο νερό, στα οικοδομικά υλικά και στα φυσικά αέρια, μπορεί επίσης να συνεισφέρει στα επίπεδα του ραδονίου στους εσωτερικούς χώρους, ιδιαίτερα σε περιορισμένους χώρους με μικρή ροή ανανέωσης του αέρα (π.χ. σπίτια που είναι στεγανά κλεισμένα για την εξοικονόμηση ενέργειας).

Η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων του ραδονίου στην παροχή νερού με τις συγκεντρώσεις του ραδονίου στους εσωτερικούς χώρους, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, περιλαμβανομένου του ρυθμού και της χρήσης του νερού (π.χ. για κατανάλωση, για ντους ή για πλύσιμο), η απώλεια της μεταφοράς του ραδονίου από το νερό στον αέρα και ο χαρακτηριστικός αερισμός του σπιτιού. Γενικά κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, η πρόσληψη ραδονίου από τον αέρα που βρίσκεται σε εσωτερικούς χώρους και

στο περιβάλλον, ξεπερνούν κατά πολύ την πρόσληψη ραδονίου από το πόσιμο νερό είτε μέσω της κατάποσης είτε μέσω της εισπνοής.

1.1.2.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Το ραδόνιο που καταναλώνεται με το νερό, φαίνεται πως γρήγορα εισέρχεται στη ροή του αίματος μέσω του στομαχιού και διαχέεται σε όλα τα κύτταρα του σώματος. Καθώς είναι λιποδιαλυτό, διανέμεται ομοιόμορφα σε όλο το σώμα. Η εκκαθάριση του ραδονίου από το αίμα, είναι σχετικά γρήγορη με ένα χρόνο ημιζωής της τάξεως των λεπτών.

Το ραδόνιο απομακρύνεται από το σώμα κυρίως με την εκπνοή, μέσω των πνευμόνων. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι το ραδόνιο απομακρύνεται από το σώμα με ένα βασικό χρόνο ημιζωής μεταξύ 30 και 70 λεπτών, με ένα μικρότερο μέρος (πιθανόν να σχετίζεται με τους λιπαρούς ιστούς) να έχει χρόνο ημιζωής της τάξεως κάποιων ωρών. Ο ρυθμός της αποβολής του ραδονίου από έναν άνθρωπο που αναπαύεται, είναι αργότερος από τον ρυθμό σε έναν άνθρωπο σε δράση. Το περισσότερο από το ραδόνιο που εισπνέεται από τον αέρα εσωτερικού χώρου, εκπνέεται και παραμένει στους πνεύμονες για ένα μικρό χρονικό διάστημα.

Επιδημιολογικά δεδομένα που προέρχονται από ανθρακωρύχους διαφόρων μεταλλευμάτων, έχουν δείξει μία σχετικά συνεπή σχέση μεταξύ του καρκίνου των πνευμόνων και της έκθεσης σε απογόνους του ραδονίου. Οι περιορισμοί των μελετών των μεταλλωρύχων περιλαμβάνουν, εκτιμήσεις έκθεσης, ανεπαρκή περιόδους παρακολούθησης και αδυναμία να δώσουν απαντήσεις για τον καπνό του τσιγάρου που αποτελεί παράγοντα σύγχυσης. Συγκριτικά λίγες επιδημιολογικές μελέτες διερεύνησαν την έκθεση σε φυσικά επίπεδα ραδονίου και αυτές που είναι διαθέσιμες δεν έδειξαν καμία αύξηση των θανάτων από καρκίνο των πνευμόνων, από την έκθεση, μέσω της εισπνοής, σε φυσικά υφιστάμενα επίπεδα ραδονίου και των απογόνων του ραδονίου. Επίσης, δεν υπάρχουν καθόλου εμπειρικά ή επιδημιολογικά δεδομένα διαθέσιμα, που να συνδέουν την κατάποση του ραδονίου με κάποια από τις γνωστές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων. Είναι αποδεκτό ότι δεν υπάρχει ανάγκη να οριστεί μια μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση του ραδονίου στο πόσιμο νερό. Ωστόσο, οποιοσδήποτε του οποίου οι συγκεντρώσεις σε ραδόνιο στον αέρα στον εσωτερικό χώρο υπερβαίνουν τα αποδεκτά επίπεδα (800 Bq m^{-1} ως μία ετήσια μέση κατανάλωση σε μία φυσιολογική κατοικήσιμη περιοχή) πρέπει να εξετάσει την πιθανότητα τα υπόγεια ύδατα επίσης να περιέχουν υψηλά επίπεδα ραδονίου. Τα άτομα που επιθυμούν να απομακρύνουν το ραδόνιο από την παροχή νερού τους και χρησιμοποιούν εξωτερικές συσκευές που περιέχουν ενεργό άνθρακα, θα πρέπει να προειδοποιούνται σχετικά με τις δυσκολίες για τη διάθεση του ραδιενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται.

1.1.3 Μόλυνση από Αρσενικό

Το ιδιαίτερα δηλητηριώδες Αρσενικό είναι ευρέως καταμετρημένο στη φύση και συναντάται με τη μορφή ανόργανων ή οργανικών ενώσεων. Η πιο τοξική μορφή του αρσενικού είναι το τρισθενές κατιόν As^{+3} . Μόλυνση από αρσενικό, έχει αναφερθεί σε διάφορα μέρη του κόσμου όπως είναι οι Ηνωμένες Πολιτείες, το Ηνωμένο Βασίλειο, ο Καναδάς και η Αυστραλία: ωστόσο από την άποψη της σοβαρότητας του προβλήματος, στην κορυφή της λίστας βρίσκεται το Μπαγκλαντές και ακολουθούν η Ινδία και η Κίνα. Με αυτό που ονομάστηκε «η μεγαλύτερη δηλητηρίαση στην ιστορία του ανθρώπινου είδους», εκτιμήθηκε ότι 40-60 χιλιάδες άνθρωποι υπέφεραν από οξεία μόλυνση που προκλήθηκε από αρσενικό, στο Μπαγκλαντές και στην ανατολική Ινδία μόνο. Τα γνωστά προβλήματα υγείας προκλήθηκαν από οξεία μόλυνση από αρσενικό, το οποίο υπάρχει σε μεγάλη κλίμακα σε

αυτά τα μέρη του κόσμου, όπου τα υψηλά επίπεδα του αρσενικού υπάρχουν φυσικά στον υδροφόρο ορίζοντα, ο οποίος αξιοποιείται για κατανάλωση και άρδευση.

1.1.3.1 Ειδογένεση και τοξικότητα του Αρσενικού

Το αρσενικό είναι ένα δηλητηριώδες χημικό το οποίο είναι ευρέως καταμετρημένο στη φύση και συναντάται στη μορφή ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Αυτό κατατάσσεται εικοστό σε αφθονία μεταξύ των στοιχείων στο φλοιό της γης. Το αρσενικό υπάρχει σε τέσσερα σθένη: -3, 0, +3 και +5. Κάτω από αναγωγικές συνθήκες το τρισθενές As(III), είναι η επικρατέστερη μορφή, το πεντασθενές As(V), είναι γενικά η σταθερή μορφή σε οξυγονωμένα περιβάλλοντα. Το στοιχειώδες αρσενικό, δεν είναι διαλυτό στο νερό. Τα άλατα αρσενικού παρουσιάζουν μια μεγάλη σειρά από διαλυτότητες, που εξαρτώνται από το pH και το ιοντικό περιβάλλον.

Οι ανόργανες ενώσεις αποτελούνται από υδροδιαλυτό As(III), την πιο τοξική μορφή και As(V), λιγότερο τοξική μορφή και τέτοιοι ρύποι σχετίζονται με πολλά προβλήματα υγείας όπως αλλοιώσεις του δέρματος, κεράτωση (σκλήρυνση του δέρματος), καρκίνος των πνευμόνων και καρκίνο της ουροδόχου κύστης. Τα είδη του οργανικού αρσενικού, άφθονα στα θαλασσινά, είναι πολύ λιγότερο επιβλαβή για την υγεία και εύκολα αποβάλλονται από το σώμα. Η απελευθέρωση του αρσενικού στο περιβάλλον γίνεται με διάφορους τρόπους μέσω των βιομηχανικών αποβλήτων, των φυτοφαρμάκων, των συντηρητικών των ξύλων, της καύσης των ορυκτών καυσίμων και των δραστηριοτήτων εξόρυξης. Στην πραγματικότητα, εντομοκτόνα που περιέχουν αρσενικό, χρησιμοποιούνται στην γεωργία εδώ και αιώνες και συγκεκριμένα ο αρσενικούχος μόλυβδος χρησιμοποιούνταν ευρέως στην Αυστραλία, τη Νέα Ζηλανδία, τον Καναδά και τις Ηνωμένες Πολιτείες.

1.1.3.2 Χώρες μολυσμένες από Αρσενικό

Η μόλυνση από αρσενικό έχει αναφερθεί σε διάφορα μέρη του κόσμου όπως είναι οι Ηνωμένες Πολιτείες, το Ηνωμένο Βασίλειο, ο Καναδάς και η Αυστραλία. Ωστόσο από την πλευρά της σοβαρότητας του προβλήματος, στην κορυφή της λίστας βρίσκεται το Μπαγκλαντές και ακολουθούν η Κίνα και η Ινδία. Σε αυτές τις χώρες το αρσενικό απελευθερώνεται από τα υπόγεια ύδατα με την οξειδωση του αρσενοπυρίτη (το αρσενικό εμφανίζεται σε πάνω από 200 είδη ορυκτών, το πιο κοινό από τα οποία είναι ο αρσενοπυρίτης) από το υπέδαφος ή από την αναγωγή του οξυυδροξειδίου. Εκτιμάται ότι περίπου το ένα τρίτο της ατμοσφαιρικής ροής του αρσενικού, είναι φυσικής προέλευσης. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα είναι η πιο σημαντική φυσική πηγή αρσενικού, ακολουθούμενη από την εξαέρωση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το ανόργανο αρσενικό γεωλογικής προέλευσης, βρίσκεται στα υπόγεια ύδατα που χρησιμοποιούνται ως πόσιμο νερό σε διάφορα μέρη του κόσμου, όπως το Μπαγκλαντές.

Εκτός από το να καταναλώνουν τα μολυσμένα υπόγεια ύδατα, οι άνθρωποι σε αυτές τις χώρες χρησιμοποιούν αυτό το νερό και για την άρδευση των καλλιεργειών. Ωστόσο, οι ενώσεις του αρσενικού βρίσκουν το δρόμο τους μέσα στο έδαφος που χρησιμοποιείται για την καλλιέργεια ρυζιού (*Oryza sativa*), μέσω του μολυσμένου νερού που χρησιμοποιείται για πότισμα και διαμέσου των μολυσμένων φυτοφαρμάκων που βασίζονται στο αρσενικό. Η μόλυνση από αρσενικό δημιουργεί μια ειδική πρόκληση, καθώς αυτός ο ρύπος μπορεί να εισχωρήσει στα φυτά μέσω του φωσφορικού μεταφορέα τους και η μόλυνσή τους είναι εμφανής και δεν έχει καμία γεύση ή μυρωδιά.

1.1.3.3 Κλινικές επιπτώσεις

Ασθένειες του δέρματος, συμπεριλαμβανομένου υπερ/υποχρωματικές αλλαγές και κεράτωση, είναι οι πιο κοινές εξωτερικές εκδηλώσεις, αν και ο καρκίνος του δέρματος αναγνωρίζεται επίσης. Περίπου 5000 ασθενείς έχουν διαγνωστεί με προβλήματα υγείας που σχετίζονται με το αρσενικό, στη δυτική Βεγγάλη (περιλαμβανομένου των αλλαγών στην

απόχρωση του δέρματος), παρά το γεγονός ότι κάποιες εκτιμήσεις θέτουν τον αριθμό των ασθενών με αρσενίκωση, πάνω από 200.000. Σε κάποιες περιοχές του Μπαγκλαντές, οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα μπορεί να φτάνουν τα 2mg L^{-1} (10ppb). Εκτιμάται ότι στο Μπαγκλαντές 65 χιλιάδες άνθρωποι εκτίθεται στον κίνδυνο της μόλυνσης από αρσενικό, πίνοντας νερό και προς έκπληξη όλων, τουλάχιστον 32 χιλιάδες Αμερικάνοι καταναλώνουν νερό που περιέχει περισσότερο από 2ppb αρσενικού. Ο οργανισμός προστασίας περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών, θεωρεί ένα καινούριο μέτρο της τάξεως των 2-20 ppb.

1.2 Τα μέταλλα στα υπόγεια ύδατα

Παρά το γεγονός ότι το ενδιαφέρον για τα υπόγεια ύδατα επικεντρώνονταν κυρίως στην παροχή νερού, συνέβη μια μετατόπιση του ενδιαφέροντος στην ποιότητα των υπόγειων υδάτων. Προς το παρόν τα αποθέματα γλυκού νερού που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια της γης, σταδιακά υποβαθμίζονται εξαιτίας των δραστηριοτήτων των ανθρώπων. Αυτό δημιούργησε μια τάση στην παροχή πόσιμου νερού, ειδικά σε αγροτικές περιοχές όπου η εκμετάλλευση του εδάφους για νερό, αποτελεί μια κοινή πρακτική. Οι κανονισμοί και η εισαγωγή προτύπων για την ποιότητα του νερού έχουν περιορίσει την χειροτέρευση αυτού του φαινομένου. Ωστόσο, η μόλυνση των υπόγειων υδάτων προχωρά συχνά, χωρίς να γίνεται αντιληπτή ή είναι συχνά μη ανιχνεύσιμη εξαιτίας των ετερογενειών του υπεδάφους, μέχρις ότου η ζημιά να έχει εξαπλωθεί. Η ελπίδα για το μέλλον βρίσκεται στην κατανόηση την κίνησης του νερού και των προσμίξεων των υδροφορέων, ένα πορώδεις και διαπερατός γεωλογικός σχηματισμός που κρατάει και οδηγεί την ροή των υπόγειων υδάτων.

Η εστίαση στους ανόργανους ρύπους, είναι σχετικά πρόσφατη καθώς οι οργανικοί χρησιμοποιούνται πιο συχνά στη βιομηχανία και δημιουργούν ένα πιο σοβαρό πρόβλημα. Πολλοί ανόργανοι ρύποι, ειδικά τα βαρέα μέταλλα, είναι τοξικοί και δημιουργούν μεγάλα προβλήματα για την υγεία και το περιβάλλον ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Εξαιτίας της αυξανόμενης κινητικότητας των βαρέων μετάλλων στον υδροφόρο ορίζοντα, που προκαλείται από τις αυξανόμενες τεχνολογικές δραστηριότητες των ανθρώπων, τα μέταλλα φτάνουν στους υδροφορείς του υπεδάφους σε αυξημένες ποσότητες. Ενώ κάποια μέταλλα μπορεί να απομακρύνονται μερικώς από την ανταλλαγή ιόντων με τα συστατικά του εδάφους πριν φτάσουν στον υδροφόρο ορίζοντα, ο κίνδυνος μόλυνσης του τελευταίου είναι υπαρκτός. Η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στον υδροφόρο ορίζοντα εξαρτάται από το πώς τα βαρέα μέταλλα επιδρούν στο υδάτινο περιβάλλον. Αυτές οι εκτιμήσεις περιλαμβάνουν και το pH, την υδρόλυση, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και το σχηματισμό των ενώσεων. Η κινητικότητα του μετάλλου γενικά τείνει να μειωθεί με το pH, όπου ένα στερεό, τυπικά ένα υδροξείδιο του μετάλλου, ένα ανθρακικό μέταλλο, ένα σουλφίδιο μετάλλου ή άλλες ενώσεις γίνονται μια πιο κυρίαρχη φάση.

1.2.1 Τα βαρέα μέταλλα στον υδροφόρο ορίζοντα

Η μεταφορά διαλυμένων ουσιών σε πορώδη υλικά, όπως είναι ο υδροφόρος ορίζοντας, μπορεί να θεωρηθεί ως ροή μέσω ενός στοιχείου σταθερού όγκου και μπορεί να φανεί από το ακόλουθο ισοζύγιο μάζας:

(καθαρό ποσοστό μεταβολής της μάζας μέσα σε ένα στοιχείο) = (ροή της διαλυμένης ουσίας έξω από το στοιχείο) - (ροή της διαλυμένης ουσίας μέσα στο στοιχείο) ± (απώλεια ή κέρδος της μάζας της διαλυμένης ουσίας που οφείλεται στην αντίδραση.)

Διαδικασίες που προστάζουν την ροή μέσα και έξω, είναι η μεταγωγή και η υδροδυναμική διασπορά. Η μεταγωγή είναι ένα συστατικό της κίνησης της διαλυμένης ουσίας και αποδίδεται στους τομείς ροής των υπόγειων υδάτων. Η διασπορά αναφέρεται στην εξάπλωση των ρύπων που προκαλείται από το γεγονός ότι όλοι οι ρύποι δεν κινούνται στην πραγματικότητα με την ίδια ταχύτητα, με την μέση γραμμική ταχύτητα. Η μέση

γραμμική ταχύτητα δίνεται από το (v/n) , όπου v είναι η ειδική εκκένωση και n είναι η αραιότητα της ύλης. Η εξίσωση μεταγωγής-διασποράς, περιγράφει τη μεταφορά των διαλυμένων συστατικών που αντιδρούν με τα κορεσμένα ισοτοπικά και πορώδη μέσα:

$$(d/dx)*(T_x*(dh/dx)) + (d/dy)*(T_y*(dh/dy)) = S*(dh/dy)-R+L, \quad (1.1)$$

όπου $L=(-K'h_{πηγής}-h)/b'$.

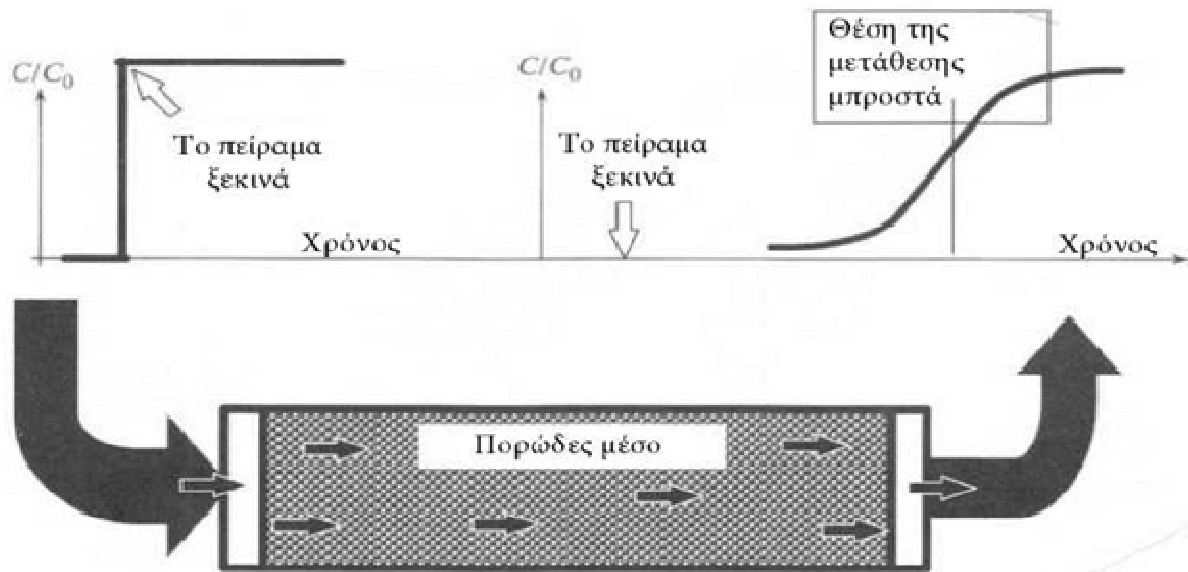
Αυτή η εξίσωση βασίζεται στη βασική υπόθεση ότι το νερό στον υδροφόρο ορίζοντα έχει την τάση να ρέει οριζόντια, το οποίο είναι, στις x και y κατευθύνσεις, και κάθετα ως διαρροές από στρώματα περιορισμού. Η υδραυλική αγωγιμότητα, είναι η ικανότητα ενός υδροφόρου ορίζοντα να μεταδίδει το νερό και η μεταβιβαστικότητα (T) είναι η μέση μετάδοση. T_x και T_y είναι τα συστατικά της μεταβιβαστικότητας, h είναι το υδραυλικό φορτίο, S είναι ο συντελεστής αποθήκευσης, R είναι ένας συντελεστής βύθισης/αποθήκευσης και L είναι η διαρροή μεταξύ των στρωμάτων. Το K' είναι η κάθετη υδραυλική αγωγιμότητα των στρωμάτων περιορισμού, b' είναι το πάχος και $h_{πηγής}$ το φορτίο της αποθήκης στην άλλη πλευρά των στρωμάτων περιορισμού.

Ένας εγκλωβισμένος υδροφορέας επικαλύπτεται από μια ομάδα πορώδων υλικών που τείνουν να επιβραδύνουν την κίνηση του νερού και η μεταβιβαστικότητα θα παραμείνει σταθερή, εάν ο υδροφορέας είναι τόσο ομοιόμορφος στο πάχος του, όσο και ομογενοποιημένος στη φύση, όπου αυτό είναι σπάνιο. Για να απλοποιήσουμε περισσότερο την μεταγωγή-διασπορά, παίρνουμε την περίπτωση τη ροής, για μη αντιδραστικά κορεσμένα διαλυμένα συστατικά, ομογενοποιημένα ισοτοπικά υλικά σε σταθερή κατάσταση. Η εξίσωση οριζόντιας μεταγωγής-διασποράς γίνεται:

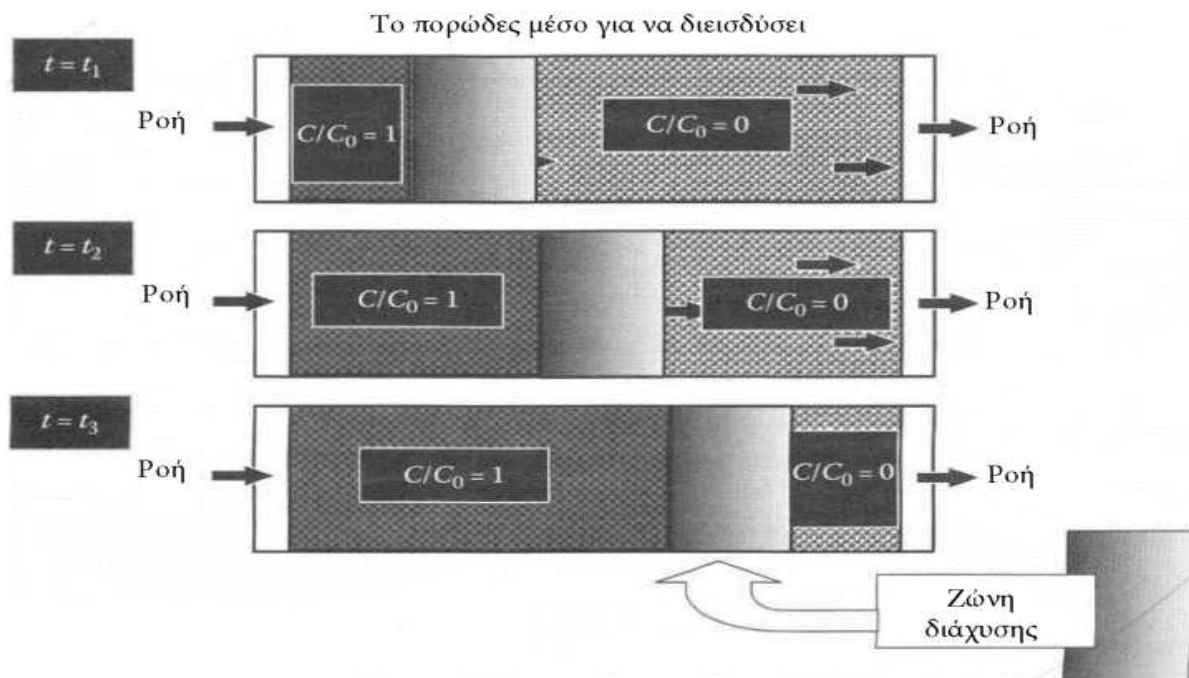
$$D_1(d^2C/dl^2) - \tilde{v}_l(dC/dl) = (dC/dt), \quad (1.2)$$

όπου l είναι μια κάμπυλη γραμμική συντεταγμένη που παίρνεται αν είναι στις διευθύνσεις της γραμμής της ροής, D_1 είναι ο συντελεστής της υδροδυναμικής διασποράς στην κατεύθυνση του γεωγραφικού μήκους, ο οποίος εξαρτάται από την διασκορπισσιμότητα και τις ιδιότητες του πορώδους μέσου και C είναι η συγκέντρωση των διαλυτών ουσιών. Ακόμα και με αυτή την απλοποιημένη εξίσωση, η ροή των ρύπων με το νερό στους υδροφορείς, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες.

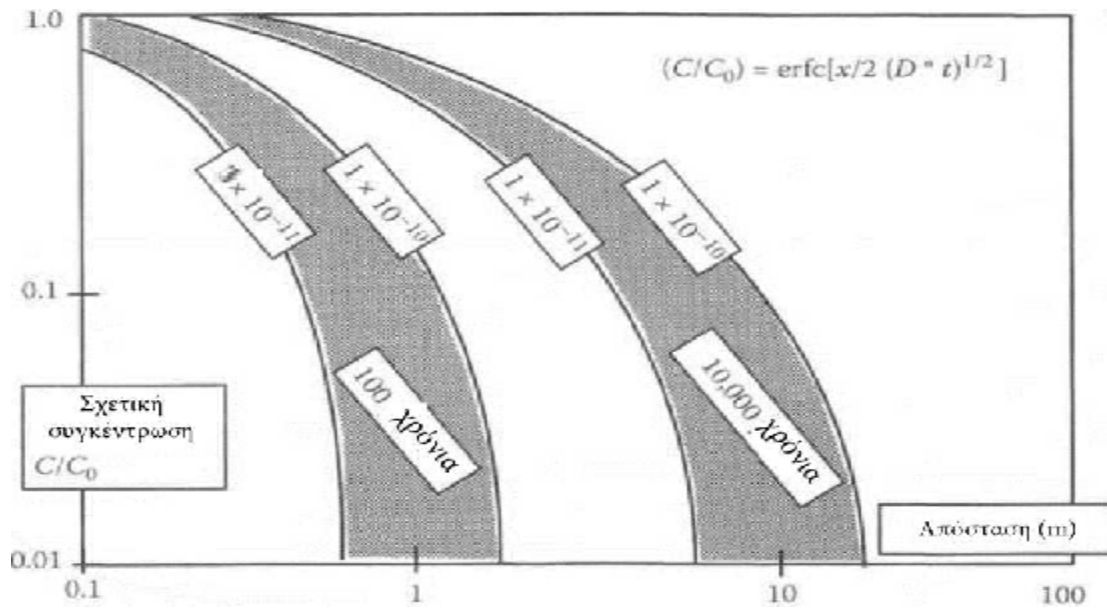
Μια καλή εξομοίωση της εξίσωσης μεταφοράς-διασποράς σε μία κατεύθυνση, είναι το πέρασμα από έναν διαδραστικό ιχνηθέτη (C_0) από ένα ομογενοποιημένο κοκκώδες μέσο και να κοιτάξουμε την σχετική συγκέντρωσή του στην εκροή όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες. Η υπόθεση του βύσματος ροής, θα έχει τη διαλυμένη ουσία να εξάγεται ως μια διαδικασία με σκαλοπάτια, υποδεικνύεται από την ένδειξη της γραμμής 'μπροστινή θέση στη μεταγωγή. Στην πραγματικότητα η μηχανική διασπορά και η μοριακή διάχυση κάνει τη ροή να αποκλίνει από αυτό. Κάποια μόρια θα κινηθούν πιο γρήγορα και κάποια πιο αργά από τη μέση γραμμική ταχύτητα ($\tilde{v} = Q/nA$), η οποία είναι ο ρυθμός ροής διαιρεμένος από το παράγωγο του πορώδους και την περιοχή διατομής. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση για τη ροή, τόσο μεγαλύτερη είναι και η εξάπλωση των ρύπων. Σε χαμηλές ταχύτητες η διάχυση είναι κυρίαρχη και σε μεγάλες ταχύτητες η διασπορά είναι κυρίαρχη.



Εικόνα 1.1: Πειραματική συσκευή που αντικατοπτρίζει τη διασπορά σε μια στήλη. Το Τεστ ξεκινά με την εισαγωγή στον ιχνηλάτη μιας συγκέντρωσης $C/C_0=1$ στο τέλος της εισροής. Η συνάρτηση της σχετικής συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου στην έξοδο, χαρακτηρίζει τη διασπορά στη στήλη.



Εικόνα 1.2 : Σχηματική απεικόνιση της διασποράς στο πορώδες μέσο σε τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές. Μια σταδιακά μεγαλύτερη ζώνη ανάμειξης, σχηματίζει ανάμεσα στα δύο υγρά ($C/C_0=1$ και $C/C_0=0$) αντικαθιστώντας το ένα το άλλο.

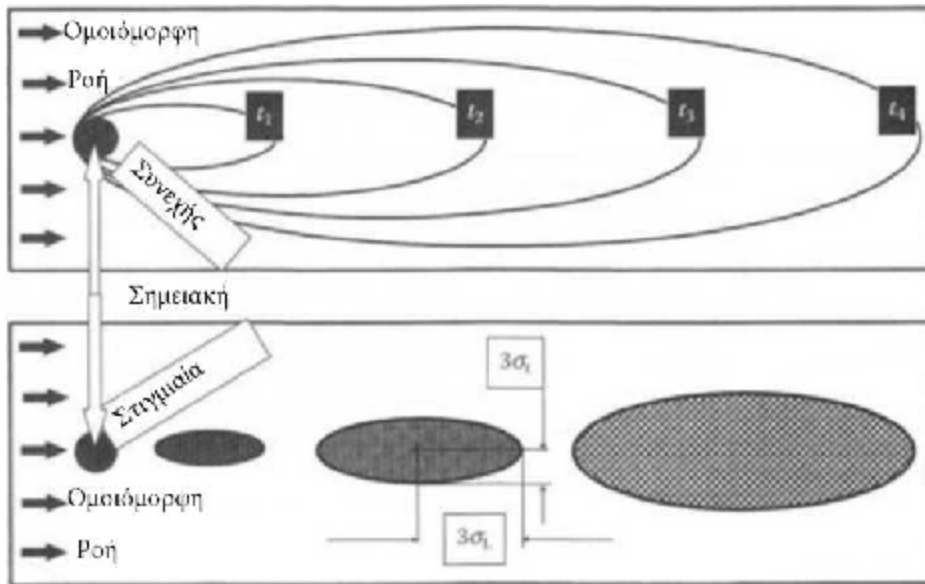


Εικόνα 1.3 : Η θέση των ρύπων μπροστά, μεταναστεύοντας με μοριακή διάχυση μακριά από την πηγή, όπου $c=c_0$ για $t>0$. Οι χρόνοι μετανάστευσης είναι 100 και 10000 χρόνια.

Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα, η διάχυση των ρύπων μπορεί να μεταφραστεί ως κίνηση μεγάλων αποστάσεων ακόμα και μέσα από πετρώματα χαμηλής διαπερατότητας και μπορεί να θεωρηθεί ως ένας σημαντικός παράγοντας στην κίνηση των ανόργανων τοξικών ρύπων. Η συνολική εξάπλωση των ειδών θα εξαρτηθεί από το εάν η πηγή της μόλυνσης είναι διαρκείς ή στιγμιαία όπως αποτυπώνεται στην εικόνα 1.4. Παρά το γεγονός ότι το μέσο είναι ισοτοπικό, η διάχυση γίνεται ανισότροπα. Είναι ισχυρότερη από το φυσιολογικό στην κατεύθυνση της ροής. Οι συνεχείς ρύποι εξαπλώνονται περισσότερο από την πηγή όσο περνά ο χρόνος. Το σημείο που αποτελεί πηγή μόλυνσης, περιέχει μια σταθερή μάζα και ακόμα εξαπλώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό με το χρόνο. Οι υδροφορείς που υπαγορεύουν αυτή την κίνηση, χρησιμοποιούνται ως μια αρχική εκτίμηση. Η συγκέντρωση της μόλυνσης σε ένα συγκεκριμένο σημείο ένα συγκεκριμένο χρόνο δίνεται από:

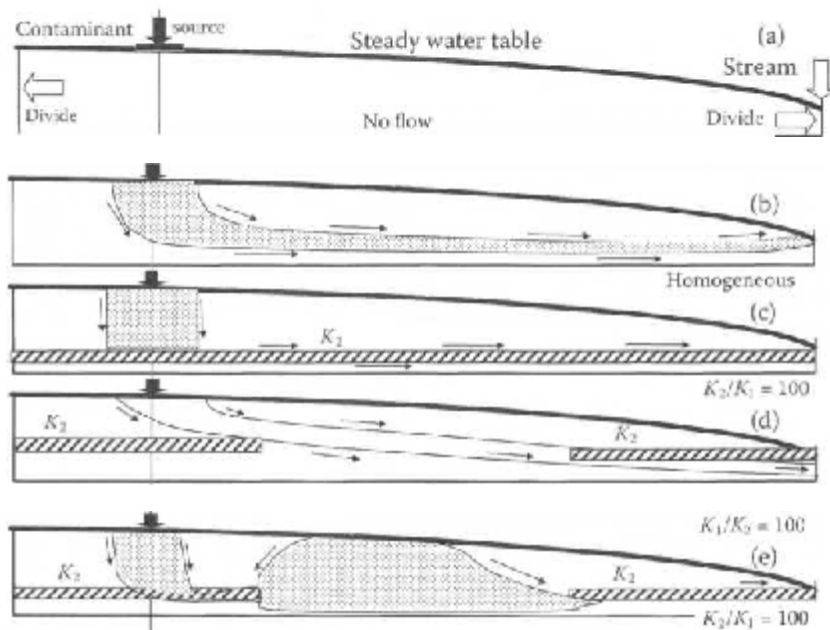
$$C_{(x,y,z,t)} = M / (8\pi t)^{3/2} D_x D_y D_z ((\exp -X^2 - Y^2 - Z^2) / 4D_x t 4D_y t 4D_z t) \quad (1.3)$$

όπου M είναι η μάζα του ρύπου, D είναι ο συντελεστής διάχυσης στις x,y,z κατευθύνσεις και $X=(x-vt)$, $Y=y$, $Z=z$.



Εικόνα 1.4: Εξαπλώνοντας έναν ιχνηλάτη σε ένα ομοιόμορφο πεδίο ροής δύο διαστάσεων, σε μια ισοτοπική άμμο. (α) Ο συνεχής ιχνηλάτης τροφοδοτεί με τις αρχικές συνθήκες της διαδικασίας, (β) στιγμιαίο σημείο πηγή

Η πυκνότητα έχει ένα ρόλο κλειδί για την καθοδική κίνηση των ρύπων. Όσο η πυκνότητα αυξάνεται, σχετικά με το νερό, το μολυσματικό νέφος το οποίο ήταν αβαθής και κοντά στον υδροφόρο ορίζοντα, θα βυθιστεί στα υπόγεια ύδατα. Η υπόθεση του ομογενοποιημένου μέσου δεν είναι αληθής στην πραγματικότητα. Τα περισσότερα γεωλογικά μέσα έχουν περισσότερη ανομοιογένεια. Η εικόνα 1.5 δείχνει διαφοροποιήσεις στο ανομοιογενές μέσο. K_1 φαίνεται στο βαθύ γκρι και K_2 στο πιο αχνό γκρι στην τρίτη περίπτωση. Ένα λεπτό οριζόντιο επίπεδο με υψηλή αγωγιμότητα, εκτείνεται κατά μήκος του αρχικού τομέα, το μεγαλύτερο μέρος της ροής συμβαίνει σε αυτό το επίπεδο, και ο συνολικός χρόνος ταξιδιού είναι το ένα πέμπτο από αυτό της τέταρτης περίπτωσης. Το διάγραμμα τέσσερα αναπαριστά ένα ασυνεχές επίπεδο ροής αγωγιμότητας, η μόλυνση κινεί το πρώτο και κάτω από το δεύτερο κάτοπτρο, (ε) υποδεικνύει τη ασυνέχεια ενός λεπτού και υψηλής αγωγιμότητας επιπέδου. Οι διαφορές στην στρατόσφαιρα είναι σημαντικές για να κατανοήσουμε την κίνηση του νερού στους υδροφορείς.



Εικόνα 1.5: Οι επιδράσεις των επιπέδων και των φακών στη ροή ρηχών σταθερών συστημάτων ροής υπόγειων υδάτων. (α)οριακές συνθήκες, (β)ομοιογενής συνθήκες, (γ)απλό επίπεδο υψηλότερης αγωγιμότητας, (δ) δύο φακοί χαμηλότερης αγωγιμότητας, (ε) δύο φακοί υψηλότερης αγωγιμότητας

Οι ανομοιομορφίες συνήθως καθορίζονται από προσεκτικές γεωτρήσεις και χαρτογραφήσεις. Αυτό εφαρμόζονται κυρίως σε ανομοιομορφίες μεγάλης κλίμακας. Αλλαγές στην υδραυλική αγωγιμότητα μπορούν να αποδοθούν σε μικρής κλίμακας ανομοιομορφίες, όπως αλλαγές σε κοκκώδεις υδροφορείς (αλλαγές στο περιεχόμενο λάσπης ή πηλού). Τέτοιες ανομοιομορφίες δεν μπορούν να προσδιοριστούν από τις γεωτρήσεις, από γεώτρηση σε γεώτρηση. Αυτό το γεγονός οδηγεί σε λάθη στη διασπορά μέχρι μια τάξης μεγέθους, σε σχέση με αυτές που προσδιορίζονται πειραματικά. Ως εκ τούτου η διασπορά παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην μεταφορά της μόλυνσης. Περισσότερο περίπλοκο γίνεται όταν συμβαίνουν αντιδράσεις στα υπόγεια ύδατα, κατά τη διάρκεια της μεταφοράς της μόλυνσης, κάνοντας τη συγκέντρωση των συστατικών να διαφέρει. Τέτοιες αντιδράσεις είναι οι αντιδράσεις προσρόφησης/εκρόφησης, οι αντιδράσεις διάλυσης /καθίζησης, οι αντιδράσεις οξειδωτικής/αναγωγικής, οι αντιδράσεις ιοντο-ζευγαρώματος ή σχηματισμού συμπλεγμάτων και η σύνθεση μικροβιακών κυττάρων. Με την επίδραση των αντιδράσεων, ειδικά της προσρόφησης/εκρόφησης, η εξίσωση οριζόντιας μεταγωγής-διασποράς γίνεται:

$$D_1(d^2C/dl^2) - \tilde{v}_1(dC/dl) + (P_b/n)(dS/dt) = dC/dt \quad (1.4)$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα μάζας του πορώδους υλικού, n είναι το πορώδες, S είναι η μάζα του χημικού που απορροφάται από το πορώδες υλικό και $\rho/n (dS/dt)$ είναι η αλλαγή της συγκέντρωσης σύμφωνα με την εξίσωση προσρόφησης/εκρόφησης που ακολουθεί:

$$-dS/dt = -(dS^*dC)/(dCdt) \text{ και } -P_b dS/ndt = -(P_b/n)((dS^*dC)/dCdt) \quad (1.5)$$

Ο όρος dS/dC αντιπροσωπεύει τη στεγανοποίηση της μόλυνσης μεταξύ των διαλυμάτων και του εδάφους. Στο εργαστήριο η μάζα που απορροφάται από κάθε μονάδα μάζας στεγνού εδάφους, παριστάνεται γραφικά απέναντι από την συγκέντρωση του συστατικού σε διάλυση, σε έναν γράφο \log/\log . Το αποτέλεσμα φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$\log s = b \log C + \log K \quad \text{ή} \quad S = K_d C^b \quad (\text{Εξίσωση του Freundlich}) \quad (1.6)$$

η οποία αναπαριστά τη σχέση μεταξύ της μάζας των διαλυτών στοιχείων που απορροφώνται (S) και τη διαλυτή συγκέντρωση (C) όπου K και b είναι σταθερές που εξαρτώνται από τα διαλυτά είδη, το είδος του πορώδους μέσου και άλλες συνθήκες.

Οι αντιδράσεις γενικά επιβραδύνουν το ρυθμό με τον οποίο το επάνω μέρος των ρύπων να κινείται. Η εξίσωση επιβράδυνσης δίνεται από:

$$\tilde{v}/\tilde{v}_0 = 1 + Pb (K_d/n), \quad (1.7)$$

όπου \tilde{v} είναι η μέση γραμμική ταχύτητα και \tilde{v}_0 είναι η ταχύτητα του $C/C_0=0,5$ σημείου.

Για παράδειγμα, για ενοποιημένα πορώδη ιζήματα, τα πορώδες, τυπικά, είναι μεταξύ 0,2 και 0,4 και η μέση πυκνότητα μάζας είναι 2,65 για τα ενοποιημένα ιζήματα. Για τα πορώδες η δεδομένη ποσότητα μάζας (ρ) είναι 1.6-2.1 g cm^{-3} , χρησιμοποιούνται P_b/n τιμές από 4 έως 10 g cm^{-3} . Εάν $K_b = 1 \text{ mLg}^{-1}$ τότε η ροή των υπόγειων υδάτων θα επιβραδυνθεί κατά ένα παράγοντα 5-11 φορές. Εάν $K_b = 10 \text{ mLg}^{-1}$ τότε τα μολυσμένα είδη δεν θα μετακινηθούν μακριά από το σημείο από το οποίο εισήλθαν στον υδροφόρο ορίζοντα. Ένα μείγμα ρύπων θα χωριστούν σε ζώνες μετά από κάποιο χρόνο, που δίνονται από το \tilde{v}/\tilde{v}_0 για κάθε είδος. Αυτές οι ζώνες θα ταξιδέψουν με τη δική τους ταχύτητα η καθεμία. Αργότερα, όταν η αποφόρτιση των ρύπων διακοπεί, νερό με χαμηλότερη συγκέντρωση ρύπων θα διαπεράσει και οι απορροφημένοι ρύποι θα μεταφερθούν στην υγρή φάση. Εάν οι αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές, τότε με το χρόνο, όλα τα στοιχεία της μόλυνσης θα είναι αμελητέα. Παρά το γεγονός ότι αυτό μπορεί να είναι μη αναστρέψιμο σε ρεαλιστικό χρόνο, όταν οι ρύποι αντιδρούν πιο αργά από την πραγματική κίνηση του νερού, ο χρόνος επιβράδυνσης μπορεί να είναι ακόμα πιο αργός από την περίπτωση της γρήγορης αντίδρασης. Οι πληροφορίες της κίνησης των ρύπων σε πορώδη μέσα, δύσκολα βρίσκονται και η χρήση εξισώσεων επιβράδυνσης θα αποδώσει λάθη στην πρόβλεψη του ρυθμού της 'μετανάστευσης' των ρύπων.

Τα βαρέα μέταλλα σε μολυσμένα νερά, σπάνια υπάρχουν σε συγκεντρώσεις πάνω από 1 mg L^{-1} . Οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές εξαιτίας της διαλυτότητας, λαμβάνοντας υπόψη ότι άλλα ορυκτά είναι διαλυμένα στο ίδιο νερό όπως επίσης η πιθανότητα της απορρόφησης από ορυκτά πυλού ή υδροξειδία του σιδήρου και μαγγανίου ή οργανικά υλικά. Ισόμορφα υποκατάστατα συγκαταβύθισης με ορυκτά ή άμορφα εδάφη μπορεί επίσης να έχουν κάποιο ενδιαφέρον. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα από υδρολυμένα είδη και περίπλοκες μορφές ειδών από το συνδυασμό με ανόργανα ανιόντα, όπως το HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , και NO_3^- . Η δημιουργία συμπλέγματος με οργανικές ενώσεις μπορεί να είναι σημαντική όταν συμβαίνει.

Μια εξίσωση που συγκεντρώνει όλες τις ποσότητες των συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων, που σχηματίζουν σύμπλεγμα με διάφορα ανιόντα, θα δώσει την συνολική ποσότητα των μετάλλων που εμφανίζονται σε όλες τις μορφές. Εάν το σύνολο είναι γνωστό, τότε η ποσότητα του κάθε είδους μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας εξισώσεις

ενεργούς μάζας. Τα υδρολυόμενα και ανόργανα είδη με υδράργυρο, για παράδειγμα, περιλαμβάνουν τα $HgOH^+$, $Hg(OH)_2$, $HgCl_2$, HgS , HgO και $Hg(HS)_2$. Στην εκτίμηση της κινητικότητας του υδραργύρου και κάθε άλλου βαρέως μετάλλου, η γνώση αυτών και άλλων ειδών πρέπει να εξεταστεί. Όπως αναφέρθηκε και πριν, το αυξανόμενο pH των υπόγειων υδάτων οδηγεί στην αυξανόμενη υδρόλυση των βαρέων μετάλλων. Καθώς οι συγκεντρώσεις τους στους υδροφορείς αυξάνονται, αυξάνεται και η πιθανότητα σχηματισμού συμπλέγματος με ανιόντα όπως το CN^- και HS^- . Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας δεδομένα που λαμβάνονται από εργαστηριακές αναλύσεις. Η ικανότητα να προβλέπεις την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο υπέδαφος εξαρτάται από την ευκολία με την οποία η συγκέντρωση του κυρίαρχου συμπλέγματος που σχηματίζεται, μπορεί εύκολα να προβλεφθεί.

Ένας γενικευμένος πίνακας με τις κινητικότητες των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, είναι ο πίνακας 1.2. Αυτό εφαρμόζεται άμεσα στους υδροφορείς καθώς είναι σχετικός και δεν δίνονται καθόλου νούμερα.

Πίνακας 1.2 Σχετικές κινητικότητες των βαρέων μετάλλων

Σχετική κινητικότητα	Οξειδωτικά	Οξέα	Ουδέτερα (αλκαλικά)	Αναγωγικά
Πολύ υψηλή			Se	
Υψηλή	Se	Se,Hg		
Μέτρια	Hg,As,Cd	As,Cd	As,Cd	Tl
Χαμηλή	Pb,As,Sb,Tl	Pb,Bi,Sb,Tl	Pb,Bi,Sb,Tl,In	
Πολύ χαμηλή	Te	Te	Te,Hg	
				Te,Se,Hg,As,Cd,Pb,Bi,Tl

Όλα τα ίχνη μετάλλων που βρίσκονται στα υπόγεια ύδατα, επηρεάζονται από συνθήκες οξειδοαναγωγής, σύμφωνα με τις αλλαγές στην κατάσταση οξειδωσης των συμπλεγμάτων μετάλλων. Οι συνθήκες οξειδοαναγωγής, με κάποιο τρόπο, μπορεί να επηρεάσουν την συγκέντρωση των ιχνών μετάλλων στη στερεή κατάσταση του πορώδους υλικού που προκαλεί την απορρόφηση του ίχνους του μετάλλου. Το διάγραμμα Eh προς pH για τα βαρέα μέταλλα στο νερό δείχνει τις κύριες περιοχές σταθερότητας των συγκεκριμένων συμπλεγμάτων βαρέων μετάλλων.

Στα αναερόβια υπόγεια ύδατα, η αδιαλυτότητα των ορυκτών σουλφιδίου, μπορεί να περιορίσει τα ίχνη μετάλλων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Στα υπόγεια ύδατα, τα οποία είναι μη όξινα και έχουν υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου ανόργανου άνθρακα, η διαλυτότητα συγκεκριμένων ανθρακούχων υλικών, εάν επιτευχθεί ισορροπία, θα περιορίσουν τα επίπεδα των ιχνών μετάλλων, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τα οποία είναι Cd και Pb. Αυτό είναι αλήθεια, εάν υπερβολικές ποσότητες ανόργανων ή οργανικών συστατικών, τα οποία τείνουν να σχηματίσουν συμπλέγματα με τα βαρέα μέταλλα στο νερό, δεν εμφανιστούν. Η απορρόφηση αποτελεί έναν μηχανισμό κλειδί, ο οποίος τείνει να κρατάει τις συγκεντρώσεις πολύ χαμηλότερα από αυτές που υπαγορεύονται από τη διαλυτότητα. Συμβαίνει εξαιτίας της παρουσίας αργιλικών ορυκτών, οργανικών στοιχείων, κρυσταλλικών στερεών και άλλων άμορφων στερεών σε πορώδη υλικά. Ορισμένα οξείδια, για παράδειγμα

ο σίδηρος Fe και το μαγγάνιο, όχι μόνο δεν ελέγχουν αλλά ενισχύουν την απορρόφηση στο μέσο για το οποίο σχηματίζουν ένα κάλυμμα.

1.2.2 Περιπτώσεις και αποκατάσταση

Το 1947, η πόλη της Βαβυλωνίας στην νέα Υόρκη αποτέλεσε την αρχή για την υγειονομική ταφή. Η διάθεση, συμπεριλαμβανομένου και των αστικών απορριμμάτων, καμένων σκουπιδιών, των βόθρων αποβλήτων και βιομηχανικών απορριμμάτων. Τα απόβλητα εναποτίθενται κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα και οι βόθροι τοποθετούνται σε λιμνοθάλασσες. Η επιφάνεια και οι υδροφορείς είναι πάχους περίπου 27.5 μέτρα και έχουν υδραυλική αγωγιμότητα $1,7 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Οι ρύποι των υδροφορέων περιλαμβάνουν τα βασικά ιόντα Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ και NO_3^- , βαρέα μέταλλα (ιδιαίτερα σίδηρο και μαγγάνιο) και οργανικές ενώσεις. Η εκροή του Cl^- ξεκινάει 9.1 μέτρα κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα και συνεχίζει 12.1 μέτρα κάτω. Δεν αντιδρά και έτσι η μεταφορά της μάζας συνεχίζεται. Η ταχύτητα της οριζόντιας μεταφοράς καθορίζεται στα $2.9 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, η οποία είναι της τάξεως που αναμενόταν για ένα αμμώδη υδροφορέα. Οι διασπορές στους άξονες x, y και z είναι 18.6, 3.1 και 0.6 μέτρα αντίστοιχα. Οι δοκιμές με ιχνηθέτη εκτίμησαν ότι η τιμή στον άξονα x θα ήταν 6 φορές αυτής του άξονα y και η απόσταση στον άξονα z θα ήταν σημαντικά μικρότερη. Η ποσότητα του Cl^- μακριά από την πηγή μειώνεται σταθερά, δείχνοντας πως το σημείο της πηγής είναι συνεχής, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.4. Το περισσότερο από το άζωτο εμφανίζεται ως NH_4^+ , υποδεικνύοντας συνθήκες αναγωγής κοντά στην πηγή. Η ανάμιξη φέρνει το οξυγόνο στην εκροή, παράγοντας NO_3^- -N, καθώς αυξάνεται η απόσταση από την πηγή. Παρακολουθώντας τα είδη του αζώτου, επιτρέπει ένα να εισέλθει σε συνθήκες οξειδοαναγωγής.

Η περιοχή που μειώνεται αποτελεί μια εξήγηση για την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων, του σιδήρου και του μαγγανίου. Το διάγραμμα Eh-pH δείχνει ότι το Fe^{2+} είναι η σταθερή μορφή για το σίδηρο σε μέτριες συνθήκες αναγωγής και σε ένα pH 6. Αυτό ισχύει επίσης και για το Mn^{2+} επίσης. Η σταδιακή αύξηση στις συνθήκες οξειδωσης κάτω από την εκροή, μειώνει την κινητικότητα με το σχηματισμό στερεών (π.χ. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και $\text{MnO}(\text{OH})$). Μια κοινή πρακτική αποτελεί η εφαρμογή παρόμοιων περιπτώσεων για περιοχές που έχουμε ελάχιστη πληροφορία: για παράδειγμα, στην περιοχή γύρω από το Saint-Laurent Basin (Κεμπέκ, Καναδάς), όπου υπάρχουν τέσσερα είδη υδροφορέων και ένα είναι παρόμοιο με αυτό που αναφέρθηκε στην περίπτωση της Βαβυλωνίας. Αυτό είναι ένα από τα ενοποιημένα αποθέματα άμμου και χαλικιού. Πρακτικές αποκατάστασης, είναι διαθέσιμες, για την απομάκρυνση ανόργανων στοιχείων από τα υπόγεια ύδατα. Αυτές περιλαμβάνουν χημικά πρόσθετα, την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών, την ανταλλαγή ιόντων και πολυμερή σύνδεση με μικροδιήθηση. Η αλλαγή του pH του νερού με χημικά πρόσθετα, θα προκαλέσει με την κατακρήμιση των βαρέων μετάλλων. Για να ρυθμίσεις το όξινο νερό, πέρασε ένα στρώμα ασβεστόλιθου αναμεμιγμένο με πολλούς ασβεστίου, προσέθεσε καυστική σόδα (NaOH), ή ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3). Για να περιορίσεις το αλκαλικό νερό, ανακάτεψε διοξείδιο του άνθρακα σε νερό ή πρόσθεσε ένα δυνατό οξύ. Είναι σπάνιο να έχεις νερό το οποίο είναι πολύ αλκαλικό. Οξέα προστίθενται για να ρυθμίσουν το pH πίσω στα φυσιολογικά επίπεδα, μετά από ένα υψηλό pH που υπάρχει με την κατακρήμιση. Μερικά μέταλλα σε υψηλό pH κατακάθονται έξω από το διάλυμα και ίσως πρέπει να κατακαθίσει ως σουλφίδιο παρά ως ένα υδροξείδιο, καθώς είναι διαλυτά.

Τα βαρέα μέταλλα, όπως είναι το εξασθενές χρώμιο, είναι διαλυτά στο νερό για υψηλό pH. Αυτό το μέταλλο χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές δραστηριότητες και δεν υπάρχει με φυσικό τρόπο στα υπόγεια ύδατα. Η ανθρωπογενής του εξάπλωση μέσω των φυσικών υδροφορέων, μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις για την υγεία του πληθυσμού που επηρεάζεται από αυτή (όπως δείχνει και η ταινία Erin Brockovich). Το εξασθενές χρώμιο μετατρέπεται τέλεια σε μια λιγότερο διαλυτή τρισθενής μορφή για την απομάκρυνσή του. Το pH μειώνεται σε pH 2, προστίθεται ένας χημικός παράγοντας αναγωγής όπως το διοξείδιο του θείου, το pH είναι αυξημένο και το τρισθενές χρώμιο κατακάθεται. Ο υδράργυρος

κατακάθεται με την προσθήκη σουλφιδίου. Το χαμηλό όριο επεξεργασιμότητας για τον υδράργυρο είναι $10-20 \text{ mg L}^{-1}$ με την καθίζηση του σουλφιδίου, $1-5 \text{ mg L}^{-1}$ με την ανταλλαγή ιόντων, $1-10 \text{ mg L}^{-1}$ με την πήξη στυπτηρίας, $0.5-5 \text{ mg L}^{-1}$ με την πήξη σιδήρου και 0.25 mg L^{-1} με τον ενεργό άνθρακα. Το αρσενικό στα υπόγεια ύδατα μπορεί να εμφανίζεται ως AsO^{2-} ή AsO^{4-} . Το οξυγόνο οξειδώνει το AsO^{2-} σε AsO^{4-} και η κυριότερη από της μολύνσεις των επιφανειακών υδάτων είναι της μορφής AsO^{4-} . Εάν η μόλυνση συμβαίνει σε βαθύ και αναερόβιο υδροφόρα, η AsO^{2-} ή AsO^{4-} μορφή πρέπει με κάποιο τρόπο να οξειδωθούν καθώς το AsO^{4-} είναι πιο εύκολο να απομακρυνθεί. Για να απομακρύνεις το αρσενικό, πρέπει να σχηματιστεί μια νιφάδα υδροξειδίου. Ένα πολυσθενές μεταλλικό πτητικό, πρέπει να προστεθεί για να παράγει μια νιφάδα υδροξειδίου. Μια σχετικά νέα μέθοδος καθίζησης είναι η προσθήκη σιδήρου στο νερό με ηλεκτροχημικές μεθόδους για να ενισχύσει την καθίζηση άλλων ανόργανων στοιχείων. Το σύστημα χρησιμοποιεί ηλεκτρόδια για να παράγει ένα μη διαλυτό σιδηρούχο ιόν, το οποίο απορροφά και κατακαθίζει τα βαρέα μέταλλα.

Τα αιωρούμενα στερεά μπορούν να απομακρυνθούν με την κροκίδωση, πρόσθεση χημικών και ρύθμιση του pH, η οποία μετατρέπει τους ανόργανους ρύπους σε μη διαλυτές μορφές. Αυτό μαζί με ένα από τα διάφορους τύπους αποίκων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Η ανταλλαγή ιόντων, είναι η ανταλλαγή ενός ιόντος με υψηλή συγγένεια με την προσρόφηση ενός ιόντος με μικρότερη συγγένεια. Όλα τα βαρέα μέταλλα, σε ένα υδατικό περιβάλλον, είναι σε διασπαστή ή τρισθενή μορφή, με την εξαίρεση του εξασθενούς χρωμίου. Μια μονάδα ανταλλαγής ιόντων νατρίου, θα απομακρύνει όλες τις ενώσεις. Η ανταλλαγή ιόντων δεν είναι φθηνή και η άλμη με βαρέα μέταλλα θα πρέπει να διατεθούν. Η διαδικασία με τα ιόντα, έχει την καλύτερη χρήση σε χαμηλές συγκεντρώσεις η τελική επεξεργασία πριν την χρήση του ως πόσιμο. Η πολυμερική σύνδεση και η μικροδιήθηση, είναι μια μέθοδος δύο βημάτων, η οποία επιλεκτικά απομακρύνει τα μέταλλα από τα υπόγεια ύδατα. Πρώτα η πρόσθεση ενός υδροδιαλυτού πολυμερούς διασυνδέει την μεταλλική άμμο, η οποία στη συνέχεια ακολουθείται από μικροδιήθηση. Το αγαπημένο πολυμερές για τα βαρέα μέταλλα είναι πολυαιθύλο-ιμίτι με χαμηλό pH.

1.3 Πηγές μόλυνσης από βαρέα μέταλλα

Εξαιτίας των ανθρώπινων βιομηχανικών δραστηριοτήτων, οι συγκεντρώσεις κάποιων βαρέων μετάλλων φτάνουν σε υψηλά επίπεδα, δημιουργώντας κίνδυνο για την δημόσια υγεία. Ενώ η φύση των εσωτερικών υδάτων είναι σχετικά σταθερή, η υπερβολικά μεγάλη διασπορά των βιομηχανικών αποβλήτων ζητά μια ατομική προσέγγιση για να διαχειριστεί κάθε τύπου βιομηχανία και συχνά συνεπάγεται τη χρήση ειδικών διαδικασιών θεραπείας. Ωστόσο, μια κατανόηση σε βάθος των βαρέων μετάλλων λειτουργεί αντίθετα για τις διαδικασίες παραγωγής και η συνολική οργάνωση του συστήματος παραγωγής είναι κρίσιμη.

1.3.1 Απορροή οξέων ορυχείων

Η κύρια πηγή των υγρών αποβλήτων στη βιομηχανία εξόρυξης είναι η απορροή οξέων ορυχείων (ACID MINE DRAINAGE). Η απορροή οξέων από τα ορυχεία είναι κατά πολύ το πιο διαδεδομένο και σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που σχετίζεται με τις δραστηριότητες εξόρυξης, τόσο τώρα όσο και στο παρελθόν.

Πολύτιμα μέταλλα και ορυχεία ουρανίου περιέχουν ορυκτά σουλφιδίου, είτε στο ορυκτό, είτε στα γύρω απόβλητα. Η AMD συμβαίνει σε περιοχές όπου τα ανοίγματα εξόρυξης τέμνουν τον υδροφόρο ορίζοντα και όπου τα πετρώματα περιέχουν σιδηροπυρίτη και/ή άλλα σουλφίδια. Όταν αυτά τα μεταλλικά σουλφίδια, ιδιαίτερα ο σιδηροπυρίτης και ο πυροτίτης, είναι εκτεθειμένα στο νερό και το οξυγόνο, λαμβάνει χώρα μια διαδικασία μετατροπής του σουλφιδίου σε θειικό άλας. Το νερό ερχόμενο σε επαφή με αυτά τα οξειδωμένα ορυκτά, γίνεται όξινο και το νερό μεταφέρει μαζί του τοξικά μέταλλα και

αυξημένα επίπεδα διαλυμένων αλάτων. Καθώς η αντίδραση προχωρά, η θερμοκρασία και η οξύτητα αυξάνονται, έχοντας ως αποτέλεσμα έναν αυξημένο ρυθμό αντίδρασης. Μεταξύ των επιπέδων pH 2 και 4, τα βακτήρια και ο τρισθενής σίδηρος, καταλύουν το ρυθμό αντίδρασης. Η βροχόπτωση και το λιώσιμο των χιονών ξεπλένουν τα τοξικά διαλύματα από τα απόβλητα στο περιβάλλον. Εάν η όξινη απορροή μείνει ανεξέλεγκτη και δεν καταπολεμηθεί, μπορεί να μολύνει τα υπόγεια ύδατα και τις τοπικές διαδρομές του νερού, καταστρέφοντας την υγεία των φυτών, της άγριας φύσης και των ψαριών και τελικά δημιουργεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, ιδιαίτερα μέσω της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων που αυτό μεταφέρει.

Σε ενεργά ορυχεία (και μερικά ανενεργά), οι εταιρίες εξόρυξης χρησιμοποιούν ολοκληρωμένα συστήματα για να συλλέξουν και να καταπολεμήσουν τα απόβλητα και τη διαρροή από όλες τις πηγές. Αυτές οι εγκαταστάσεις, όταν λειτουργούν σωστά, είναι αρκετές για να εμποδίσουν τις επιπτώσεις στο κατώτερο περιβάλλον. Ωστόσο, μια γενιά οξέων μπορεί να διαρκέσει εκατοντάδες χρόνια μετά το κλείσιμο των ορυχείων. Το πρόβλημα επιδεινώνεται από την εξαφάνιση των πρωτότυπων φορέων εξόρυξης.

Η λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας για μεγάλο χρονικό διάστημα, είναι μη επιθυμητή, σε αντίθεση με τις αρχές και τους στόχους της βιώσιμης ανάπτυξης. Επιπλέον, η συμβατική διαδικασία επεξεργασίας άσβεστου, παράγει λάσπες που περιέχουν ένα πολύ χαμηλό ποσοστό του βάρους των στερεών. Σε μερικές σοβαρές περιπτώσεις, σε λίγα χρόνια η ένταση της λάσπης άσβεστου θα υπερβαίνει την ένταση των απορριμμάτων ή των στερεών αποβλήτων, παράγοντας την όξινη απορροή.

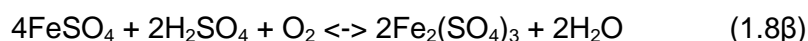
1.3.1.1 Η χημεία του όξινου νερού των ορυχείων

Οι αρχές της απορροής οξέων από τα ορυχεία, είναι σήμερα καλά κατανοητές. Ο σιδηροπυρίτης και άλλα μεταλλικά σουλφίδια, στην έκθεσή τους στο οξυγόνο και το νερό και με την παρουσία βακτηρίων οξειδωσης, όπως είναι το *Thiobacillus ferrooxidans*, οξειδώνονται για να παράγουν διαλυμένα μέταλλα και οξύτητα (θειικό οξύ), σύμφωνα με τα παρακάτω βήματα.

Η πρώτη από αυτές τις αντιδράσεις είναι η οξείδωση του σιδηροπυρίτη:

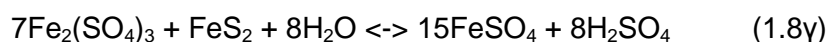


Το επόμενο σήμα είναι η οξείδωση των ιόντων δισθενούς σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου:

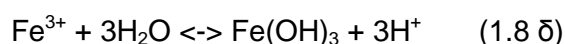


Αυτή η διαδικασία συμβαίνει πολύ αργά σε χαμηλές τιμές pH που βρίσκονται στο όξινο νερό εξόρυξης. Πάνω από pH 3.5, η οξείδωση του σιδήρου καταλύεται από το βακτήριο οξειδωσης σιδήρου *T. ferrooxidans* και σε pH 3.5-4.5, μπορεί να καταλυθεί από το *Metallogenium*, ένα νηματοειδή βακτήριο οξειδωσης σιδήρου. Άλλα βακτήρια που συμμετέχουν στο σχηματισμό όξινου νερού εξόρυξης, είναι το *T. Thiooxidans* και το *Ferrobacillus ferrooxidans*.

Το ιόν τρισθενούς σιδήρου διαλύει επιπλέον τον σιδηροπυρίτη:



Η οποία σε συνδυασμό με την αντίδραση 1.8β αποτελούν ένα κύκλο για την διάλυση του σιδηροπυρίτη. Σε τιμές pH πολύ πάνω από 3, ο σίδηρος (III) κατακάθεται όπως το ενυδατωμένο οξείδιο του σιδήρου (III):



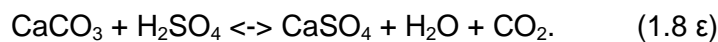
Τα στρώματα ρευμάτων που έρχονται σε επαφή με την AMD συνήθως καλύπτονται με «yellowbo» ένα άσχημο, ίζημα από άμορφο και ημιζελατινώδες $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Το πιο καταστροφικό συστατικό του όξινου νερού εξόρυξης, ωστόσο, είναι το θειικό οξύ. Είναι άμεσα τοξικό και έχει άλλες ανεπιθύμητες επιπτώσεις. Παρά το ότι το δυναμικό καταστροφής της AMD είναι πολύ υψηλό, διαχέεται φυσικά και οι μεγάλες περιοχές που συμβάλουν στην παραγωγή της, αποτελούν ένα τρομερό πρόβλημα στην επινόνηση ενός κατάλληλου και αποτελεσματικού τρόπου ελέγχου. Αυτός είναι ο λόγος που διάφορες τεχνικές που επινοήθηκαν για να καταπολεμήσουν την AMD, είχαν ελάχιστη επιτυχία. Οι τεχνικές βασίζονται στις ακόλουθες μεθοδολογίες:

Χημική ουσία: εφαρμογή ασβεστόλιθου/ασβέστη για την ενίσχυση της αλκαλικότητας. Καταβύθιση σουλφιδίου ή μετατόπιση. Εφαρμογή των βακτηριοκτόνων.

Φυσικοχημική: εμπόδιο ανταλλαγής ιόντων και εφαρμογή μιας βλαστικής ή/και γεωλογικής μεμβράνης για την αποφυγή διάχυσης οξυγόνου.

Βιολογική: εκτός από τους υγροτόπους, δεν υπάρχουν πολλές γνωστές βιολογικές θεραπείες.

Μια προσέγγιση για την εξάλειψη της αύξησης της οξύτητας, περιλαμβάνει τη χρήση ανθρακικών πετρωμάτων. Όταν το όξινο νερό των ορυχείων, αντιμετωπίζεται με ασβεστόλιθο, συμβαίνει η ακόλουθη αντίδραση:



Δυστυχώς, επειδή ο σίδηρος(III) είναι γενικά παρόν, η αντίδραση 2.8d συμβαίνει καθώς το pH αυξάνεται. Το υδρογονωμένο οξείδιο σιδήρου (III) που σχηματίζεται ως αποτέλεσμα του αυξανόμενου pH, σύντομα καλύπτει τα σωματίδια του ανθρακικού βράχου με ένα σχετικά αδιαπέραστο στρώμα. Αυτό το αποτέλεσμα θωράκισης προλαμβάνει την περαιτέρω εξουδετέρωση του οξειδίου.

1.3.1.2 Η έκταση της καταστροφής

Το όξινο νερό τελικά αλληλεπιδρά με άλλα ορυκτά και διαλύει τα βαρέα μέταλλα όπως είναι ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το κάδμιο και το νικέλιο, τα οποία μπορεί να υπάρχουν ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες. Ο πίνακας 1.3 παρουσιάζει τις ποσότητες των βασικών κατιόντων και ανιόντων που περιλαμβάνονται στο νερό εξόρυξης και τα στερεά μίας τυπικής απορροής όξινου νερού από τα ορυχεία.

Η απορροή όξινου νερού δεν δημιουργείται μόνο μέσα και γύρω από εγκαταλελειμμένα ορυχεία, αλλά επίσης και σε ενεργές επιχειρήσεις. Η πρωταρχική πηγή της απορροής όξινου νερού είναι οι σωροί των πετρωμάτων απόβλητα (πετρώματα που δεν περιέχουν χρήσιμα ορυκτά), τα οποία περιέχουν σιδηροπυρίτη, το οποίο εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, στην βροχή και στην απορροή των νερών κατά την άνοιξη. Ο ρυθμός της δημιουργίας μόλυνσης από βαρέα μέταλλα είναι πιθανό να αυξηθεί καθώς η εκτεταμένη εξόρυξη χαμηλού βαθμού μεταλλευμάτων, χρησιμοποιεί την μέθοδο των ανοιχτών λάκκων, οι οποίοι συχνά πέφτουν πάνω στα υπόγεια ρεύματα. Κατά τη διάρκεια της εξόρυξης, το νερό ξεπηδά έξω από το ορυχείο. Ωστόσο, όταν ένα ορυχείο κλείσει, το νερό ρέει μέσα στο λάκκο(γεμίζοντάς τον), και σχηματίζει μια λίμνη.

Η κίνηση του νερού που μεταφέρει απόβλητα, μακριά από τις περιοχές εξόρυξης και στις εφαιπόμενες επιφάνειες και στο σύστημα ροής των υπόγειων υδάτων, συνιστά ένα ακόμα μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα με πραγματικά μνημειώδεις διαστάσεις. Το βασικό πρόβλημα είναι ότι είναι δύσκολο, σε πολλές περιπτώσεις αδύνατο, να αναχαιτίσεις ή να περικόψεις την απορροή του όξινου νερού από τα ορυχεία. Είναι το πιο επίμονο, και δυστυχώς και σε πολλές περιπτώσεις, το βασικότερο προβλήματα μόλυνσης σε περιοχές εξόρυξης. Δεν υπάρχει χαρακτηριστικό όξινο νερό από ορυχείο, ο ρυθμός μετατροπής του

τρισθενής σιδήρου σε ιόντα δισθενούς σιδήρου ποικίλοι, και πολλά άλλα ιόντα όπως είναι το πυρίτιο, το αργίλιο, το ασβέστιο ή το μαγνήσιο μπορούν να υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες, σε αντίθεση με άλλα διαλυμένα τοξικά βαρέα μέταλλα. Η απορροφή όξινου νερού μολύνει τα ρεύματα και τους υδροφορείς που λαμβάνουν το νερό αυτό. Η επίδραση στο περιβάλλον μπορεί να είναι σοβαρή, οδηγώντας σε μια εικονική εξαφάνιση της υδρόβιας ζωής, σε ένα χαμηλό pH του νερού και την επικάλυψη του πυθμένα των ποταμών με ένα στρώμα από σωματίδια που μοιάζουν με σκουριά. Οι εργασίες επεξεργασίας περιλαμβάνουν τον κατακερματισμό και τη συγκέντρωση ορυκτών. Τα πετρώματα-απόβλητα και το νερό από αυτές τις εργασίες χύνεται σε μεγάλες λεκάνες που ονομάζονται «ταμιευτήρες». Παρότι τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα εμφανίζονται με τη μορφή αιωρούμενων στερεών που μετοικούν στον πυθμένα των λεκανών, η υπερχειλίση από αυτές τις λίμνες ακόμα περιέχει μικρές αλλά σημαντικές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων. Επίσης, τα φράγματα αυτών των λεκανών συχνά κατασκευάζονται από πετρώματα-απόβλητα. Επιπρόσθετα, η διαρροή από τους ταμιευτήρες, συνεισφέρει στην απορροφή όξινου νερού.

Πίνακας 1.3 : Ποσοτική ανάλυση των ICP-AES και ιονική χρωματογραφία των βασικών κατιόντων και ανιόντων στο νερό και τα στερεά εξόρυξης

Στοιχείο	Είσοδος	Έξοδος	P-απόθεμα (είσοδος) (mg kg ⁻¹)	P'-απόθεμα (έξοδος)(mg kg ⁻¹)
Fe (mg L ⁻¹)	98.57	34.10	600 x 10 ³	610 x 10 ³
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	88.00	22.00	-	-
Cr	2.79	1.98	25.80	82.00
As	47.42	10.61	438.00	460.00
Ba	5.55	12.99	39.00	456.00
Nd	9.14	9.29	18.70	41.23
Ce	32.07	33.85	32.43	95.63
La	13.83	14.33	12.25	38.39
U	561.80	634.00	91.55	213.70
Cu	4.38	7.40	8.80	27.60
Pb	1.23	4.39	12.00	21.40
Zn	107.63	142.00	15.20	88.90
Ni	62.87	75.22	13.70	31.90
Co	44.87	56.51	4.27	17.50
SO ₄ ⁻ (mg L ⁻¹)	1938.00	1888.00	nd	nd
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	177.00	157.00	nd	nd
F ⁻ (mg L ⁻¹)	25.00	24.20	nd	nd

1.3.1.3 Ραδιενεργός απορροφή όξινου νερού ορυχείων

Η βιομηχανία εξόρυξης ουρανίου, παράγει μια μεγάλη ποσότητα, χαμηλής ραδιενέργειας, αποβλήτων, τα οποία προέρχονται από την επεξεργασία και από τις διαδικασίες εξουδετέρωσης και αποθηκεύονται σε μεγάλες λεκάνες αποδοχής αποβλήτων. Όπως αναφέρεται σε πολλές περιπτώσεις, τα ορυκτά σχετίζονται με μεταλλικά σουλφίδια, όπως είναι ο σιδηροπυρίτης, ο μαρκασίτης και ο πυροτίτης, τα οποία δεν είναι επιθυμητά και απελευθερώνονται στις λεκάνες απορροής ως μέρος των αποβλήτων από τα χυτήρια. Από τις καιρικές συνθήκες, αυτά τα μεταλλικά σουλφίδια εύκολα οξειδώνονται, παράγοντας

συνθήκες απορροής όξινου νερού από αυτούς τους σωρούς απορριμμάτων, με επακόλουθο ξέπλυμα των αποβλήτων, προκαλώντας πολύ όξινο νερό που περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις σιδήρου, θειικού άλατος, βαρέων μετάλλων, ίχνων ραδιονουκλιδίων. Η μετακίνηση τέτοιου νερού χαμηλής ποιότητας, είτε με την επιφανειακή ροή των υδάτων είτε μέσω των υπόγειων υδάτων, μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή αλλοίωση της ποιότητας του νερού των γειτονικών συστημάτων.

Η βιομηχανία εξόρυξης έχει επιπλέον να αντιμετωπίσει το δύσκολο θέμα της επινόησης μακροχρόνιων προγραμμάτων εγκατάλειψης, τα οποία ελαχιστοποιούν την οξειδωση του σιδηροπυρίτη και προλαμβάνουν την απελευθέρωση ρύπων στο περιβάλλον. Αυτά τα προγράμματα, θα πρέπει να είναι αποτελεσματικά χωρίς να χρειάζονται συντήρηση ή έλεγχο στο μέλλον. Μερικά ραδιονουκλίδια που βρίσκονται στο νερό, ιδιαίτερα το ουράνιο, το θόριο και το ράδιο, προέρχονται από φυσικές πηγές, ιδιαίτερα από το ξέπλυμα τους από τα ορυκτά. Τα επίπεδα των ραδιονουκλιδίων που βρίσκονται στο νερό, τυπικά μετρώνται σε μονάδες των *picocuries* ανά λίτρο (ένα *picocurie* είναι ίσο με 2.2 διασπάσεις το λεπτό). Οι προδιαγραφές των δημόσιων υπηρεσιών υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών, ορίζουν ότι τα αποθέματα νερού δεν πρέπει να περιέχουν περισσότερο από 3 *picocuries* ανά λίτρο ραδίου-226 που υπάρχει με φυσικό τρόπο. Τα απόβλητα του ουρανού απαιτούν κατάλληλη τεχνολογία διαχείρισης, χωρίς μεγάλη ανάμειξη του ανθρώπου στη δημιουργία συνεχόμενης θεραπείας και ελέγχου, για τον περιορισμό της απελευθέρωσης ρύπων στο περιβάλλον. Η εξόρυξη και το λιώσιμο των ορυκτών που φέρουν ουράνιο, έχει ως αποτέλεσμα τέσσερα είδη αποβλήτων: τα πετρώματα-απόβλητα, νερό εξόρυξης, επεξεργασμένα απόβλητα και στερεά απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα εμφανίζονται ως το πιο σοβαρό πρόβλημα διάθεσης αποβλήτων από τις εργασίες εξόρυξης και άλεσης και τα χημικά που προστίθενται στη διαδικασία άλεσης απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή. Τα στερεά απόβλητα αντιπροσωπεύουν ένα πρόβλημα τόσο εξαιτίας του μεγέθους τους, όσο και της ραδιενέργειάς τους. Κατά την εγκατάλειψη, η περιεκτικότητα της ραδιενέργειας είναι ζωτικής σημασίας, εξαιτίας των κινδύνων των μακρόβιων ραδιοϊσοτόπων στα υγρά απόβλητα.

1.3.1.4 Αντιμετώπιση της απορροής όξινου νερού ορυχείων

Ο έλεγχος και η πρόληψη των ραδιονουκλεϊδίων και της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα, είναι καλύτερο να γίνεται κατά τη διαδικασία επεξεργασίας των ορυκτών και πριν τη διάθεση των αποβλήτων στις λεκάνες όπου κατακρατούνται. Ιδανικά, εξαιτίας της επίμονης φύσης τους στο περιβάλλον και της τοξικότητάς τους, η τελική επεξεργασία των βαρέων μετάλλων στα λύματα, θα μπορούσε να είναι η σταθερή ορυκτοποίηση και κατάθεση, είτε η πλήρη ανάκτηση (και ανακύκλωση). Ωστόσο, καθώς αυτές οι εναλλακτικές, με δυσκολία θα μπορούσαν να είναι εφικτές και εύλογα αναμενόμενες, προσεκτικά κατασκευασμένα κανονιστικά όρια για την εκπομπή των μετάλλων στο περιβάλλον, θα πρέπει να είναι προσεκτικά και να τηρούνται με αυστηρή επιβολή.

1.3.1.4.1 Προσθήκη άσβεστου

Κατά τη διάθεση των λυμάτων στις λεκάνες που τα συγκρατούν, χλωριούχος άσβεστος και χλωριούχο βάριο, προστίθενται για να μειώσουν την οξύτητα και να προωθήσουν τη χημική κατακρήμνιση των βαρέων μετάλλων και των ραδιονουκλεϊδίων. Ωστόσο, αυτή η λειτουργία επεξεργασίας είναι μια μη νόμιμη λύση, επειδή τα απορρίμματα υπόκεινται σε συνεχή φιλτραρίσματα από τη βροχή και μια παροχή οξυγόνου αυξάνει την οξύτητα του νερού εξαιτίας της οξειδωσης του σουλφιδίου και προωθεί το σχηματισμό στραγγισμάτων των βαρέων μετάλλων και των ραδιονουκλεϊδίων. Ωστόσο ο ασβέστης πρέπει να προστίθεται συνεχώς. Έτσι, ο αυξανόμενος όγκος της λάσπης με το χρόνο, ο όγκος λάσπης από την προσθήκη άσβεστου, θα είναι μεγαλύτερη από τον όγκο των αποβλήτων. Είναι ξεκάθαρο ότι αυτό δεν αποτελεί μια μακροπρόθεσμη λύση για να μειωθεί η απορροή όξινου νερού από τα ορυχεία.

1.3.1.4.2 Φυτοκάλυψη

Η πιο υποσχόμενη μακροπρόθεσμη συμβιβαστική λύση, τοποθετεί φυτοκάλυψη κατευθείας στα υλικά των απορριμμάτων. Η φυτοκάλυψη των απορριμμάτων, παρέχει μεγαλύτερη επιφανειακή ευστάθεια, με το να ελέγχει τη διάβρωση και να βελτιώνει την γενικότερη αισθητική της περιοχής. Συνολικά επιδρά στην παραγωγή οξέων και στην ποιότητα των υπολειμμάτων νερού της περιοχής, ωστόσο δεν μπορεί να προσδιοριστεί μέχρι σήμερα. Δεν υπάρχουν καθόλου αποδείξεις της βελτίωσης της ποιότητας του νερού που αφήνει στο χώρο απορριμμάτων, μολονότι μια περιοχή μπορεί να έχει βλάστηση για πάνω από δέκα χρόνια.

1.3.1.4.3 Υγρά εμπόδια και υγρότοποι

Υγρά εμπόδια, όπως είναι το κάλυμμα νερού και/ή υγροτόπου των αποβλήτων, θεωρείτε πως είναι αποτελεσματικό στην πρόληψη της παραγωγής οξέων, με το να αποκόπτει την παροχή οξυγόνου στα απορρίμματα. Οι ανοξικές συνθήκες που παράγονται έτσι, υποστηρίζουν περαιτέρω την ανάπτυξη αναερόβιων ετερότροφων όπως είναι οι μετατροπείς θειικού άλατος, οι οποίοι με τη διάσπαση των θειικών αλάτων, παράγουν υδρόθειο, έτσι κατακάθονται τα διαλυμένα μέταλλα ως σουλφίδια. Τα υγρά εμπόδια είναι ωστόσο τεχνητά, ενώ οι υγρότοποι είναι φυσικοί. Η ανάλυση φυκιών από έναν υγρότοπο τα οποία μετέφεραν μαγγάνιο από νερό εξόρυξης, κατέδειξε εκπληκτική πρόσληψη φυτικών και καταγράφηκαν συγκεντρώσεις μαγγανίου στα 56.000 ppm (στεγνού βάρους). Βακτήρια οξειδωσης σιδήρου και μαγγανίου είναι επίσης πολύ ενεργά σε αυτούς τους όξινους υγροτόπους. Τόσο πολύ ώστε κάποιοι ερευνητές πιστεύουν ότι είναι η πιο κρίσιμη άποψη της απομάκρυνσης των μετάλλων από τα έλη. Στο οργανικά εμπλουτισμένο υπόστρωμα, άλλα βακτήρια είναι ενεργά. Το *Desulfonivibrio desulfuricans*, για παράδειγμα, μετατρέπει τις ενώσεις του θειικού άλατος του νερού εξόρυξης σε υδρόθειο. Αυτό με τη σειρά του, αντιδρά με διαλυμένα μέταλλα, με μέταλλα που έχουν απορροφηθεί και με μέταλλα που έχουν κατακαθίσει και σχηματίζουν αδιάλυτα σουλφίδια μετάλλου. Αυτή είναι η τελική μοίρα όλων των μετάλλων που απομακρύνονται με το όξινο νερό, όπως οι νεκροί φυτικοί οργανισμοί βυθίζονται στον πυθμένα και αντικαθίσταται από νέα βλάστηση. Η απορρόφηση από το οργανικό υπόστρωμα (ειδικά η τύρφη) μπορεί να είναι επίσης πολύ υψηλή. Τελικά, υπάρχουν γεωχημικοί οργανισμοί απομάκρυνσης που εμφανίζονται στους υγροτόπους και οι οποίοι μπορεί να είναι σημαντικοί. Για παράδειγμα, τα έλη που είναι τα πιο επιτυχημένα στην απομάκρυνση του μαγγανίου, έχουν όλα ένα ενσωματωμένο επίπεδο ασβεστόλιθου κάτω από το οργανικό υπόστρωμα. Αυτό παράγει ένα περιβάλλον με σχεδόν ουδέτερο pH και υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα (σύμφωνα με τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης) και μπορεί να έχει επιπτώσεις στην καταβύθιση του ανθρακικού μαγγανίου. Οι τεχνητοί υγρότοποι που κατασκευάζονται για την καταπολέμηση των λυμάτων του AMD, έχουν διαφορετικές κατασκευαστικές εκτιμήσεις από αυτά για τον έλεγχο των πλημμυρών, καταιγίδων ή τη διαχείριση της άγριας ζωής.

1.3.2 Εργασίες μεταλλικού φινιρίσματος και επεξεργασίας της επιφάνειας

Το φινιρίσμα των μετάλλων αποτελείται από διάφορα χημικά και φυσικές διεργασίες, περιλαμβανομένου της ηλεκτρόλυσης, η οποία αλλάζει την επιφάνεια ενός προϊόντος ή ενισχύει την εμφάνισή του, αυξάνει την αντίστασή του στη διάβρωση ή παράγει χαρακτηριστικά της επιφάνειας, ουσιώδη για μεταγενέστερες εργασίες. Οι βασικότερες εργασίες φινιρίσματος της επιφάνειας αποτελούνται από προεπεξεργασία, ηλεκτρόλυση, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, ανοδίωση, χρωμίσωση (μετατροπή του καλύμματος), κυανιούχο σκλήρυνση και απόσβεση. Οι επικρατέστερες διεργασίες φινιρίσματος της επιφάνειας είναι η ηλεκτρόλυση, η ανοδίωση και ο γαλβανισμός εν θερμώ. Ο πίνακας 1.4 δίνει μια λίστα από εργασίες φινιρίσματος μετάλλου από συγκεκριμένες βιομηχανίες.

Η επεξεργασία της επιφάνειας, εφαρμόζεται κυρίως σε μεταλλικά μέρη, καθώς επίσης και σε ορισμένα συνθετικά υλικά. Συνεπάγεται τα ακόλουθα:

- Μια προκαταρκτική προετοιμασία της επιφάνειας (απολίπανση και αποξειδωση)
- Μια επικάλυψη με τη βοήθεια της ηλεκτρόλυσης
- Μια επικάλυψη με χημικά μέσα

Πίνακας 1.4

Ανάλυση της αγοράς του επιφανειακού φινιρίσματος	
Βιομηχανία	% της αγοράς
Μέρη αυτοκινήτων	26.0
Ατσάλινες λωρίδες	14.0
Hardware	12.0
Ηλεκτρικές συσκευές	10.0
Συρμάτινα προϊόντα	10.0
Ηλεκτρικά είδη υγιεινής	6.0
Ηλεκτρικός εξοπλισμός	5.0
Έπιπλα	5.0
Κοντάρια και βαρύ ατσάλι	5.0
Ηλεκτρονικά	4.0
Μηχανικά και φθαρμένα αντικείμενα	2.0
Κοίλα και μαχαιροπήρουνα	0.5
Κοσμήματα	0.5

Ανταλλακτικά αυτοκινήτων: τα τελευταία χρόνια, η χρήση γαλβανισμένων μετάλλων για τη διακόσμηση, στη βιομηχανία αυτοκινήτων, έχει μειωθεί δραματικά. Τα αίτια αυτής της αλλαγής είναι η τάση για μικρότερα αυτοκίνητα και η προτίμηση των σχεδιαστών για υλικά άλλα εκτός του νικελίου και του χρωμίου. Η βιομηχανία προφυλακτήρων, είναι οι βασικοί πελάτες για τις διακοσμητικές επιφάνειες φινιρίσματος. Παρά το γεγονός ότι η τάση για μαλακά πλαστικά καλύμματα και βαφές φινιρίσματος στους προφυλακτήρες, έχει μειώσει αυτή την αγορά, η ζήτηση στις Ηνωμένες Πολιτείες για αυτές τις υπηρεσίες επιμετάλλωσης, είναι μεγαλύτερη από την υπάρχουσα ικανότητα παραγωγής. Συνεπώς, αυξημένη επιμετάλλωση νικελίου και χρωμίου, στον Καναδά, αναμένεται για τα επόμενα χρόνια. Η ζήτηση για λειτουργικά τελειώματα, έχει αυξηθεί με την πίεση για μείωση της διάβρωσης και την αύξηση της ζωής των οχημάτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η επιμετάλλωση με ψευδάργυρο, να συνεχίσει να αυξάνεται 10-20% κάθε χρόνο καθώς η χρήση επεκτείνεται σε περισσότερα εξαρτήματα αυτοκινήτων.

Μύλοι με ατσάλινες λωρίδες: ψυχρής έλασης χάλυβας σε μορφή λωρίδας, επιμεταλλώνεται με ψευδάργυρο ή κασσίτερο. Οι επιμεταλλωμένες λωρίδες με ψευδάργυρο, χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των τμημάτων που απαιτούν πρόσθετη προστασία από τη διάβρωση στην εσωτερική τους επιφάνεια. Οι επιμεταλλωμένες λωρίδες με κασσίτερο, χρησιμοποιούνται κυρίως στην κατασκευή τενεκεδένιων κουτιών. Ωστόσο, το αλουμίνιο αντικαθιστά τα τενεκεδάκια από κασσίτερο, σε όλο και περισσότερες εφαρμογές.

Σκεύη: η ζήτηση για προϊόντα hardware έρχεται απευθείας από τη βιομηχανία στέγασης και κατασκευής και η ποσότητα του φινιρίσματος επιφανειών που απαιτείται, κυμαίνεται

ανάλογα. Οι τύποι επιφανειακού φινιρίσματος που απαιτούνται είναι νικελίου-χρωμίου, ψευδαργύρου, ορείχαλκου και μπρούντζου.

Ηλεκτρικές συσκευές: Η κύρια βιομηχανία συσκευών, περιλαμβανομένου των κατασκευαστών σομπών και ψυγείων, έχουν μια διαρκή απαίτηση για επιφανειακό φινιρίσμα, κυρίως για διακοσμητική επένδυση νικελίου-χρωμίου στις λαβές και τα τελειώματα. Δεν αναμένεται αύξηση της ζήτησης επιφανειακού φινιρίσματος, από αυτή τη βιομηχανία.

Συρμάτινα αγαθά: αυτά τα προϊόντα περιλαμβάνουν την επιφάνεια των racks, ράφια και καρτσάκια για ψώνια. Το τυπικό φινιρίσμα της επιφάνειας είναι γαλβανισμένο νικέλιο, χρώμιο και ορείχαλκος. Οι εφαρμογές των συρμάτινων αγαθών είναι πολλές και οι δυνατότητες ανάπτυξης είναι της τάξεως των 5-8% κάθε χρόνο.

Υδραυλικές εγκαταστάσεις: σε αυτά τα προϊόντα περιλαμβάνονται οι βρύσες και τα είδη υγιεινής και έπιπλα κουζίνας. Τα βασικά μέταλλα είναι είτε ο γαλβανισμένος ψευδάργυρος είτε το γαλβανισμένο χρώμιο. Η ζήτηση εξαρτάται από τη βιομηχανία στέγασης και κατασκευής.

Ηλεκτρικός εξοπλισμός: Τα προϊόντα που περιλαμβάνονται σε αυτή την κατηγορία είναι κουτιά υπηρεσιών, σωλήνες οδήγησης και μέρη μετατροπών. Χρησιμοποιείται γαλβανισμένος ψευδάργυρος και κασσίτερος. Οι τιμές της παραγωγής επιφανειακών φινιρισμάτων μεταβάλλονται ανάλογα με τη βιομηχανία στέγασης και κατασκευής.

Έπιπλα: τα ατσάλνια έπιπλα συνήθως επενδύονται με νικέλιο και χρώμιο, νικέλιο και ορείχαλκο, ή μόνο ορείχαλκο. Η αύξηση σε αυτό τον τομέα διαφέρει πολύ και είναι δύσκολο να προβλεφτεί καθώς εξαρτάται από τις τοπικές τάσεις και τις προτιμήσεις των σχεδιαστών.

Υλικό στηλών και βαρύ ατσάλι: προϊόντα όπως προστατευτικά κιγκλιδώματα εθνικών οδών, πύργοι μετάδοσης και μερικές βαριές κατασκευές από ατσάλι, οι οποίες χρησιμοποιούνται στις κατασκευές, περιλαμβάνονται σε αυτή την κατηγορία. Χρησιμοποιείται γαλβανισμός εν θερμώ καθώς τα μέρη είναι πολύ μεγάλα για να χρησιμοποιηθεί ηλεκτρόλυση.

Ηλεκτρονικά: η παραγωγή τυπωμένων κυκλωμάτων, αρχικά απαιτεί επιχάλκωση, αλλά επίσης χρησιμοποιούνται και διαδικασίες με χρυσό, με κασσίτερο και με κασσίτερο-μόλυβδο. Παρότι ο ρυθμός παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων αναμένεται να αυξηθεί στα επόμενα χρόνια, η μείωση των επιφανειών που γαλβανίζονται και η τάση να μειωθεί η χρήση του νερού και η ανάκτηση του μετάλλου, υποδηλώνουν ότι οι ρυθμοί παραγωγής ρύπων από τη βιομηχανία αυτή, δεν θα αυξηθούν.

Μηχανικά και φθαρμένα εξαρτήματα: Τα μέρη που απαιτούν επιφανειακό φινιρίσμα προέρχονται από πετρελαιοκινητήρες, κινητήρες υγραερίου, από ρολά επεξεργασμένου χαρτιού κλπ. Τα μέρη ποικίλουν στο μέγεθος και απαιτούν μεγάλα αποθέματα χρωμίου για να ανακτήσουν τις αρχικές διαστάσεις και να παρέχουν μια διαρκή επιφανειακή κάλυψη.

Κοίλα και μαχαιροπίρουνα: τα κοίλα παράγωγα περιλαμβάνουν μπρίκια, μπολ πάγου, σκεύη για καφέ και ζάχαρη, κατσαρόλια και βάζα. Αυτά τα προϊόντα συχνά γαλβανίζονται με ασήμι χρησιμοποιώντας κυανιούχο ασήμι. Μικρή αύξηση αναμένεται σε αυτή την αγορά. Τα μαχαιροπήρουνα περιλαμβάνουν μαχαίρια, πιρούνια και κουτάλια. Αυτά τα προϊόντα κατασκευάζονται είτε από ανοξείδωτο χάλυβα, είτε από χάλυβα ψυχρής έλασης, τα οποία και γαλβανίζονται με ένα διάλυμα κυανιούχου ασημιού. Η ζήτηση των προϊόντων αυτών εξαρτάται από την αύξηση του πληθυσμού και τη δημιουργία νέων νοικοκυριών. Συνεπώς αναμένεται μικρή αύξηση στο μέλλον.

Κοσμήματα: Όλα τα κοσμήματα υπάγονται σε αυτή την κατηγορία. Το τυπικό φινιρίσμα είναι ένα αστραφτερό κάλυμμα πολύτιμων μετάλλων, όπως είναι ο χρυσός ή το ρόδιο σε μια βάση από νικέλιο. Η ετήσια αύξηση αναμένεται να είναι 1 έως 3%.

Τα λύματα από τη βιομηχανία φινιρίσματος, πρέπει να διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Συμπυκνωμένα χρησιμοποιημένα λουτρά
- Νερό πλυσίματος που περιέχει μια μέση συγκέντρωση συστατικών, πιθανά για ιζηματοποίηση (σαπούνια, γράσα, μεταλλικά άλατα)
- Αραιωμένο νερό πλυσίματος το οποίο μπορεί να είναι ανακυκλώσιμο μετά από επεξεργασία

Για να εξασφαλιστεί και να διευκολυνθεί η θεραπεία, όξινα και χρωμικά-φορτωμένα λήμματα, πρέπει να διαχωριστούν από αλκαλικά και κυανιούχα λήμματα. Η μέση σύνθεση των νερών που αποβάλλεται από τις διεργασίες επιφανειακού φινιρίσματος, παρουσιάζεται στον πίνακα 1.5

Πίνακας 1.5

Κύρια συστατικά ακατέργαστων αποβλήτων από βασική διαδικασία φινιρίσματος μετάλλου. Σύνθεση των λυμάτων από τις βιομηχανίες φινιρίσματος επιφανειών.							
Είδη	Επιμετάλλωση ατσαλιού	Ψευδάργυρου	Ορείχαλκου	Πλαστικού	Ανοδίωση	Συγκέντρωση (mg L ⁻¹)	
Fe ²⁺	x	x	x	x		1-10	
Cu ²⁺	x	x	x	x	x	5-50	
Ni ²⁺	x	x	x	x	x	2-15	
Cr ⁶⁺	x	x	x	x	x	10-120	
Cr ³⁺	x	x	x			0,1-1	
Zn ²⁺	x		x			10-50	
Cd ²⁺	x		x	x		10-50	
Sn ²⁺	x	x	x			0,1-20	
CN ⁻	x	x	x		x	1-50	
SO ₄ ²⁻	x	x	x	x		15-25	
Cl ⁻	x	x	x			1-250	
CO ₃ ²⁻	x	x	x	x		10-50	
Si ₃ ²⁻	x	x	x	x	x	30-50	
PO ₄ ³⁻	x	x	x			20-50	
Organics	x	x	x	x		0,1-1	

Οι ρύποι μπορούν να χωριστούν σε διάφορες οικογένειες:

- Τοξικοί ρύποι όπως τα CN⁻, Cr(VI) και F⁻

- Ρύποι που αλλάζουν το pH, οι οποίοι είναι όξινες ή βασικές ουσίες
- Ρύποι οι οποίοι αυξάνουν το SS επίπεδο, όπως είναι τα υδροξείδια, τα ανθρακικά και τα φωσφορικά
- Ρύποι καλυμμένοι με μια συγκεκριμένη ρυθμιστική ουσία, S^{2-} και Fe^{2+}
- Οργανικοί ρύποι (αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ), ειδικά αυτοί που προέρχονται από την απολίπανση.

Όλα τα συστατικά των λουτρών, βρίσκονται στο νερό από το ξέπλυμα, το οποίο μπορεί επίσης να περιέχουν μεταλλικά ιόντα (Ni, Cr, Cu, Zn, Sn, Cd, Au, Ag, Pb, Fe και κάποια άλλα) διαλυμένα από τα κατεργασμένα τμήματα. Τα πρότυπα των όρων διάθεσης στο περιβάλλον ποικίλουν πολύ, ανάλογα με τη χώρα, και γρήγορα γίνονται ολοένα και πιο αυστηρά, όπως η συγκέντρωση των ρύπων καθώς και οι ροές των υδάτων έκπλυσης. Μια μεγάλη μερίδα από αυτά τα λήμματα προέρχεται από τους δημοτικούς υπονόμους (78%). Τα βαρέα μέταλλα απομακρύνονται με τη διαδικασία της ενεργούς λάσπης και γίνονται μέρος της βιολογικής λάσπης που προκύπτει. Οι ευεργετικές ιδιότητες της λάσπης, η οποία συχνά χρησιμοποιείται ως λίπασμα στη γεωργία, περιορίζονται εξαιτίας της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα.

Οι γενικές οδηγίες για τον περιορισμό των απορρίψεων των ρύπων από το επιφανειακό φινίρισμα, εξαρτώνται από τους νόμους κάθε χώρας. Στη Γαλλία, για παράδειγμα, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων (Zn + Cu + Ni + Al + Fe + Cr + Cd + Pb + Sn) σε συνδυασμό, θα πρέπει να είναι λιγότερο από 15 mg L^{-1} . Συγκεκριμένα, τα κατώφλια τα οποία συνοψίζονται στον πίνακα 1.6 δεν θα πρέπει να τα υπερβαίνουν.

Οι ομοσπονδιακές Καναδικές οδηγίες για τα υγρά απόβλητα από το μεταλλικό φινίρισμα, οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 1.7, παρέχουν ένα βασικό πρότυπο για τα υδάτινα λύματα.

Μια γρήγορη σύγκριση των πινάκων 1.5 και 1.7 δείχνει ότι η συγκέντρωση των μετάλλων στα απόβλητα καταστημάτων επένδυσης, μπορεί να είναι 120 φορές μεγαλύτερη από αυτή που επιτρέπεται από το νόμο. Σαφώς, τα ανεπεξέργαστα ρεύματα λημμάτων από την επιμετάλλωση, μπορεί να συνεισφέρουν σε μια μεγάλη ποσότητα μεταλλικών ρύπων, στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, το χρώμιο είναι πιο πιθανό να βρεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις στα ρεύματα λημμάτων.

Πίνακας 1.6

Γαλλικοί κανονισμοί για τα υγρά απόβλητα από το μεταλλικό φινίρισμα					
Cr VI		0.1	Zn		5.0
Cr III		3.0	Fe		5.0
Cd		0.2	Al		5.0
Ni		5.0	Pb		1.0
Cu		2.0	Sn		2.0

Πίνακας 1.7

Ομοσπονδιακοί κανονισμοί για τα υγρά απόβλητα από το μεταλλικό φινίρισμα							
Μέταλλο		Cu	Zn	Cd	Cr	Ni	TSS
Μέγιστη συγκέντρωση	συνολική	1.0	2.0	1.5	1.0	2.0	30.0

1.3.2.1 Μια τυπική διαδικασία ηλεκτροεπιμετάλλωσης

Η ηλεκτροεπιμετάλλωση είναι η ηλεκτρο-εναπόθεση μια προσκολλημένη μεταλλικής επίστρωσης από ένα ηλεκτρόδιο, η οποία είναι ο σκοπός της απόκτησης μια επιφάνειας με ιδιότητες ή διαστάσεις διαφορετικές από αυτές των βασικών μετάλλων. Αυτές οι ιδιότητες μπορεί να περιλαμβάνουν βελτίωση της εμφάνισης, αντιδιαβρωτική προστασία, αντίσταση στη φθορά και ούτω καθεξής. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε υδατικά διαλύματα τα οποία περιλαμβάνουν τα μεταλλικά ιόντα που πρόκειται να επιμεταλλωθούν. Οι εργασίες είναι καθοδικές και στις περισσότερες περιπτώσεις το μεταλλικό ιόν αναπληρώνεται από μια άνοδο που περιέχει το μέταλλο. Μια αξιοσημείωτη εξαίρεση είναι το χρώμιο, όπου η άνοδος είναι αδιάλυτη και τα μεταλλικά ιόντα αντικαθίστανται με την προσθήκη χρωμικού οξέως. Η ηλεκτροεπιμετάλλωση πρέπει να προηγείται ο καθαρίσματος και η ενεργοποίηση και μια τυπική ακολουθία των ενεργειών θα έπρεπε να περιλαμβάνει τα ακόλουθα:

1. Ατμός απολίπανσης ή μούλιασμα σε ένα γαλάκτωμα ή καθαριστικό απορρυπαντικό
2. Καθαρισμός με σπρέι σε ένα καθαριστικό απορρυπαντικό
3. Ηλεκτροκαθαρισμός σε ένα αλκαλικό καθαριστικό. (η διαδικασία της ηλεκτροεπιμετάλλωσης είναι να αφαιρέσεις το εναπομείναν διάλυμα και να κάνεις την επιφάνεια χημικώς ενεργή)
4. Βύθιση θειικού οξέως
5. Γαλβανισμός
6. Ηλεκτροκαθαρισμός
7. Βύθιση θειικού οξέως
8. Δεύτερος γαλβανισμός. Η πλήση ακολουθεί κάθε βήμα της διαδικασίας εκτός από το πρώτο.

Το επιφανειακό φινίρισμα παράγει και εκθέτει μια ποικιλία από ρεύματα αποβλήτων, περιλαμβανομένου της διαδικασίας των λυμάτων, λάσπες και εκπομπές αέρα. Για να συμβεί η κατάλληλη επιμετάλλωση, τα μέρη θα πρέπει είναι καθαρά και να απαλλαγούν από τους ρύπους, με τις προηγούμενες διαδικασίες. Σημαντικές ποσότητες ακατέργαστου νερού χρησιμοποιούνται ακόμα για να ξεπλύνουν τα μέρη. Ανάλογα με τη διαδικασία για την οποία θα γίνει το ξέπλυμα, το νερό-απόβλητο που παράγεται μπορεί να είναι όξινο ή αλκαλικό και μπορεί να περιέχει συγκεκριμένα μέταλλα ή συνδυασμούς, διαλύτες ή καθαριστικά διαλύματα και/ή σωματίδια. Μια άλλη πηγή της μόλυνσης των υγρών λυμάτων, είναι και οι αποχετεύσεις. Συχνά, μέσω των φτωχών νοικοκυριών, τα διαλύματα επιμετάλλωσης, επιτρέπεται να στάζουν καθώς η ράβδος του κυλίνδρου διέρχεται από δεξαμενή σε δεξαμενή και αυτό το διάλυμα βρίσκει το δρόμο του στο αποχετευτικό σύστημα. Διάφορα ρεύματα λυμάτων, περιλαμβανομένου διαλύματα από διαδικασίες και λάσπη, θεωρούνται επιβλαβή.

Κάθε ουσία ή μείγμα που διαχέεται στο περιβάλλον, θεωρείται επιβλαβή, εάν αυτό είναι εύφλεκτο, καρκινογόνο, τοξικό, διαβρωτικό και εκρήγνυται ή πληροί και άλλα κριτήρια που τέθηκαν. Τα διαλύματα που προέρχονται από μια κατεργασία, περιλαμβάνουν τα ακόλουθα:

- Όξινα απόβλητα μετά από αποξείδωση, χαλκογραφία, φωτεινή εμβάπτιση και ηλεκτροσίλβωση.
- Αλκαλικά λουτρά και λουτρά ηλεκτρολυτικού καθαρισμού
- Διαλυτά απόβλητα από την απολίπανση
- Διαλύματα αφαλάτωσης
- Τα ίδια τα λουτρά όταν αυτά δεν μπορούν άλλο να αποκατασταθούν

Τα όξινα απόβλητα περιέχουν υψηλά επίπεδα διαλυμένων μετάλλων, έλαια και αιωρούμενα σωματίδια. Ο μεγάλος αριθμός των διαφορετικών ενώσεων και των πρόσθετων στα καθαριστικά διαλύματα, συχνά κάνουν την ανάκτηση των μετάλλων ή των χημικών από τα διαλύματα μετά από κάποια διεργασία, μη πρακτική. Τα διαλυμένα απόβλητα περιέχουν ρύπους και ελαιώδεις συσσωρεύσεις. Τα αναλωμένα ηλεκτρολυτικά διαλύματα και διαλύματα επικάλυψης, παράγονται κατά τη διάρκεια του γαλβανισμού, της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, της εμβάπτισης σε θερμή επίστρωση, της ανοδίωσης και της λειτουργίας της χημικής μετατροπής της επίστρωσης. Αυτά τα απόβλητα και το σχετικό νερό που ξεπλένονται, μπορεί να είναι όξινο ή αλκαλικό και μπορεί να περιέχει εξασθενές ή τρισθενές χρώμιο, κυανιούχες ή άλλες τοξικές ενώσεις.

Ένας αριθμός από λειτουργίες μεταλλικού φινιρίσματος, αφήνει στον πυθμένα των δεξαμενών επιμετάλλωσης, λάσπες. Μεγάλες ποσότητες λάσπης επίσης, σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του καθαρισμού, της επιμετάλλωσης και της επεξεργασίας των λυμάτων. Η λάσπη από την επεξεργασία των αποβλήτων είναι μόνο 1-5% στερεή και μπορεί να αφυδατωθεί για να μειώσει την έντασή της. Οι λάσπες συνήθως περιέχουν επιβλαβή στοιχεία, τα οποία μπορούν να ανατρέψουν την μονάδα επεξεργασίας, εάν διοχετευτούν στον υπόνομο. Η εικόνα 1.6 δείχνει μια σχηματική απεικόνιση της ροής του συστήματος επιμετάλλωσης χαλκού-νικελίου-χρωμίου, χωρίς την επεξεργασία των αποβλήτων. Θα πρέπει να σημειωθούν οι πολλές ευκαιρίες που έχουν τα νερά-απόβλητα να μαζέψουν τους ρύπους.

- Χρήση μετάγγισης για τη μείωση της έκθεσης του χειριστή και η χρήση διαμορφώσεων που βελτιστοποιούν την απόδοση της διαδικασίας και αποδίδει και ελαχιστοποιεί τα απόβλητα.
- Χρήση αυτοματοποιημένων διαδικασιών και συστημάτων ελέγχου για τη βελτιστοποίηση της χρήσης των υλικών και τη απόδοση.
- Διαδικασία μοντελοποίησης για την βελτιστοποίηση

Παραδείγματα διαδικασιών που χρησιμοποιούν τα μέταλλα με ανησυχία για την υγεία και την ασφάλεια του περιβάλλοντος που μπορούν να προσεγγίσουν τη μηδαμινή εκπομπή, περιλαμβάνουν:

- Επιμετάλλωση χρωμίου
- Χρωμική ανοδίωση
- Επιμετάλλωση νικελίου
- Επιμετάλλωση νικελίου με ηλεκτρόλυση
- Επιμετάλλωση καδμίου
- Επιμετάλλωση μολύβδου
- Επιμετάλλωση κασσίτερου-μολύβδου

Εκατοντάδες εγκαταστάσεις επιφανειακού φινιρίσματος, έχουν ήδη συμπεριλάβει έργα βελτιστοποίησης της διαδικασίας, οι οποίες έχουν αποτέλεσμα τη σχεδόν μηδενική εκπομπή. Οι βελτιώσεις κατά κανόνα έχουν αποφέρει εξοικονόμηση κόστους, καθώς η βελτιστοποιημένες διαδικασίες έχουν καλύτερη επίδοση, μαζί με μικρότερη χρήση υλικών και μειωμένη παραγωγή αποβλήτων. Επιπλέον, ένα μικρό κλάσμα από τις υπάρχουσες εγκαταστάσεις επιφανειακού φινιρίσματος περικλείουν αυτοματοποιημένες γραμμές παραγωγής με συστήματα ελέγχου του αερισμού και των εκπομπών αέρα, που παρέχουν σχεδόν μηδενικό κίνδυνο έκθεσης. Βιομηχανίες όπως είναι αυτή της τύπωσης πινάκων καλωδίων αποτελούν παραδείγματα όπου τέτοια συστήματα έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί.

1.3.3 Διαδικασία βυρσοδεψίας

Η βυρσοδεψία είναι η διαδικασία κατά την οποία μετατρέπεται το ακατέργαστο δέρμα ζώων ή τα δέρματα σε δέρμα. Το ακατέργαστο δέρμα ζώων και τα δέρματα γενικότερα, έχουν την ικανότητα να απορροφούν το δεψικό οξύ και άλλες χημικές ουσίες που τα αποτρέπουν από το να σαπίσουν, τα κάνει ανθεκτικά στο νερό και τα κρατά εύπλαστα και ανθεκτικά. Η επιφάνεια των δερμάτων των ζώων περιέχει τους αδένες των μαλλιών και πετρελαίου και είναι γνωστοί ως η πλευρά της υφής. Η πλευρά της σάρκας του δέρματος είναι πιο λεπτή και πιο απαλή. Οι τρεις τύποι δερμάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των δερμάτων είναι από βοοειδή, από πρόβατα και γουρούνια. Το μαύρισμα είναι ουσιαστικά η αντίδραση του κολλαγόνου του δέρματος με τις τανίνες, το χρώμιο, τη στυπτηρία ή άλλα χημικούς παράγοντες. Οι παράγοντες μαυρίσματος που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι το τρισθενές χρώμιο και οι τανίνες λαχανικών που προέρχονται από συγκεκριμένους φλοιούς δέντρων. Η στυπτηρία, οι σύντονες (χημικά φτιαγμένα από τον άνθρωπο), η φορμαλδεΰδη, η γλουταραλδεΰδη και τα βαριά λάδια, είναι κάποιοι άλλοι παράγοντες μαυρίσματος. Η διαδικασία της βυρσοδεψίας παράγει λύματα που περιέχουν χρώμιο, το οποίο, όταν εκπέμπεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να είναι τοξικό για το περιβάλλον. Η ανησυχία του κοινού για τους κινδύνους των βλαβερών αποβλήτων, έχει αυξηθεί από την προηγούμενη δεκαετία και η ανάγκη για αυστηρότερους περιβαλλοντικούς

κανονισμούς, έχει οδηγήσει πολλές βιομηχανίες που ασχολούνται με τέτοιες διαδικασίες, να βελτιώσουν δραματικά τα επικίνδυνα ρυπογόνα απόβλητα. Η ανάπτυξη της βιομηχανίας στο Δυτικό κόσμο είναι στάσιμη από τη δεκαετία του 80 εξαιτίας της επιρροής των πιο οικονομικών συνθετικών υποκατάστατων του δέρματος. Οι δυτικοί κανονισμοί που αφορούν τον έλεγχο των λυμάτων, είναι περισσότερο αυστηροί από αυτούς των αναπτυσσόμενων χωρών και αυτό μεταφράζεται σε υψηλότερο κόστος παραγωγής σε σχέση με αυτό των αναπτυσσόμενων χωρών.

1.3.3.1 Απόβλητα που δημιουργούνται από τη διαδικασία της βυρσοδεψίας.

Οι διαδικασίες καθαρισμού και προετοιμασίας των δερμάτων, φυσιολογικά συνεισφέρει στο 40% του νερού που παράγεται ως απόβλητο σε μια διαδικασία βυρσοδεψίας. Τα απόβλητα από αυτές τις αρχικές διαδικασίες, έχουν υψηλό pH 10-12 και περιέχουν υψηλές ποσότητες πρωτεϊνών και σουλφιδίων. Το άζωτο, η βιοχημική απαίτηση σε οξυγόνο (BOD) και τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) επίσης επικρατούν στα απόβλητα από αυτές τις διαδικασίες. Τα απόβλητα από το πρώτο στάδιο της πρόδεψης έχουν υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας και επίσης περιέχουν πρωτεΐνες και διαλυμένα μαλλιά. Το στάδιο της αποξείδωσης δημιουργεί πολύ όξινα απόβλητα (pH 2.5-3.5) τα οποία περιέχουν άλατα. Τα τοξικά επίπεδα του τρισθενούς χρωμίου σε αυξανόμενες θερμοκρασίες χαρακτηρίζουν τα όξινα απόβλητα από τη διαδικασία της κυρίως δέψης και της μετάδεψης. Η διαδικασία της μετάδεψης επίσης αποδίδει απόβλητα τα οποία περιέχουν βαφές και σουλφονωμένα έλαια, σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα απόβλητα της πρόδεψης, της κυρίως δέψης και της μετάδεψης έχουν σημαντικά υψηλά επίπεδα χημικής απαίτησης οξυγόνου (COD). Αυτά τα αυξημένα επίπεδα χημικής απαίτησης οξυγόνου προκαλούνται από τις υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας από το πρώτο στάδιο της πρόδεψης. Σε αντίθεση με την αζωτούχα χημική απαίτηση οξυγόνου, εάν χρησιμοποιείται ένα στάδιο συγκράτησης της φαινόλης στη διαδικασία, μπορεί να είναι υπεύθυνη για πάνω από 30% της συνολικής χημικής απαίτησης οξυγόνου. Το στάδιο φινιρίσματος της μετάδεψης, επίσης συνεισφέρει σε υψηλά επίπεδα COD. Αυτό οφείλεται στην εισαγωγή οργανικών βαφών, σουλφονωμένων ελαίων και επιστρώσεων.

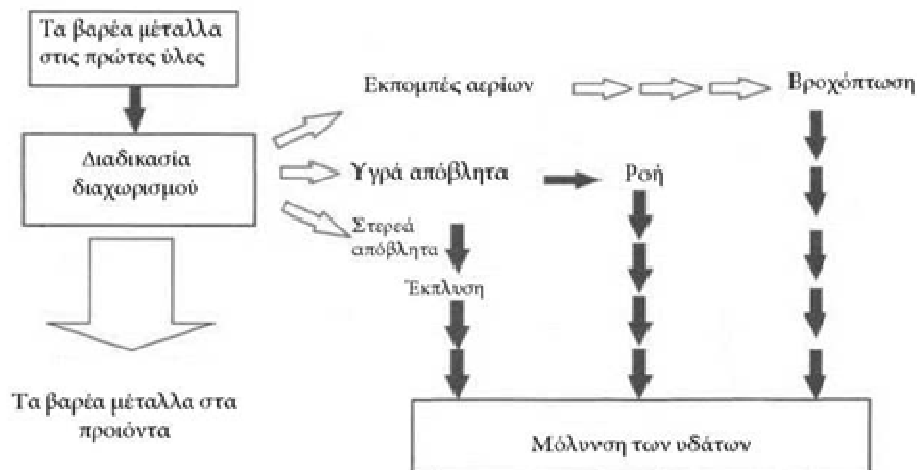
1.3.3.2 Επεξεργασία λυμάτων

Υπάρχουν πολλές επιλογές για να μειωθούν οι συγκεντρώσεις των λυμάτων χρωμίου κατά τη βυρσοδεψία δερμάτων. Η ανακύκλωση του χρωμίου κατά τη διαδικασία μπορεί να οφείλεται για την εξοικονόμηση χρημάτων σε σχέση με την ποσότητα των χημικών που απαιτούνται και μπορεί να επιτρέπει μικρότερη συγκέντρωση λυμάτων χρωμίου. Ιδανικά, η άμεση ανακύκλωση μπορεί να οδηγήσει σε μείωση 40% των αιωρούμενων στερεών, 50% της βιοχημικής απαίτησης οξυγόνου και 80% της τοξικότητας.

1.3.4 Βιομηχανίες σιδηρούχων μετάλλων

Η παραγωγή μετάλλων μέσω της εξαγωγής από ορυκτά μέταλλα, είναι μια από τις αρχαιότερες μεταλλουργικές διαδικασίες. Στη Ρωμαϊκή αυτοκρατορία, η παραγωγή μετάλλων γινόταν για την κατασκευή πιάτων, εργαλείων και όπλων. Κατά τη διάρκεια των επόμενων αιώνων, περισσότερο μέταλλο απαιτούνταν ως αποτέλεσμα της βιομηχανοποίησης και γεννήθηκε η βιομηχανία της μεταλλουργίας. Η σύγχρονη βιομηχανία μεταλλουργίας μπορεί να διαχωριστεί σε δυο βασικές κατηγορίες: τη σιδηρούχα και μη σιδηρούχα. Η σιδηρούχα μεταλλουργία ασχολείται με την παραγωγή σιδήρου και των κραμάτων του, ενώ η μη σιδηρούχα μεταλλουργία ασχολείται με την παραγωγή άλλων μετάλλων όπως είναι ο

χαλκός, το νικέλιο, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος. Αρχικά υπήρχε μικρή ανησυχία σχετικά με τις εκπομπές των βαρέων μετάλλων από τη βιομηχανία, λόγω της άγνοιας της επίδρασης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον. Σήμερα η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων είναι σχετικά καθιερωμένη και κανόνες κλειδιά για τη μόλυνση έχουν νομοθετηθεί για τις βιομηχανίες εξόρυξης και παραγωγής μετάλλων. Μελέτες έχουν δείξει ότι η μόλυνση των βαρέων μετάλλων που προέρχεται από την παραγωγή μετάλλων συνήθως μετατρέπεται σε μόλυνση των νερών. Για παράδειγμα τα βαρέα μέταλλα στις εκπομπές αέρα που πέφτουν στο νερό μέσω της βροχής, έχουν αποπλυθεί από το έδαφος με τα επιφανειακά ρεύματα και τα ποτάμια και τα απόβλητα από τις βιομηχανίες συνήθως εκπέμπονται απευθείας στα ποτάμια ή άλλες μάζες νερού της επιφάνειας της γης (εικόνα 1.7).



Εικόνα 1.7 : Πηγές βαρέων μετάλλων από την παραγωγή μετάλλων

2.3.4.1 Επεξεργασία σιδηρούχων μετάλλων

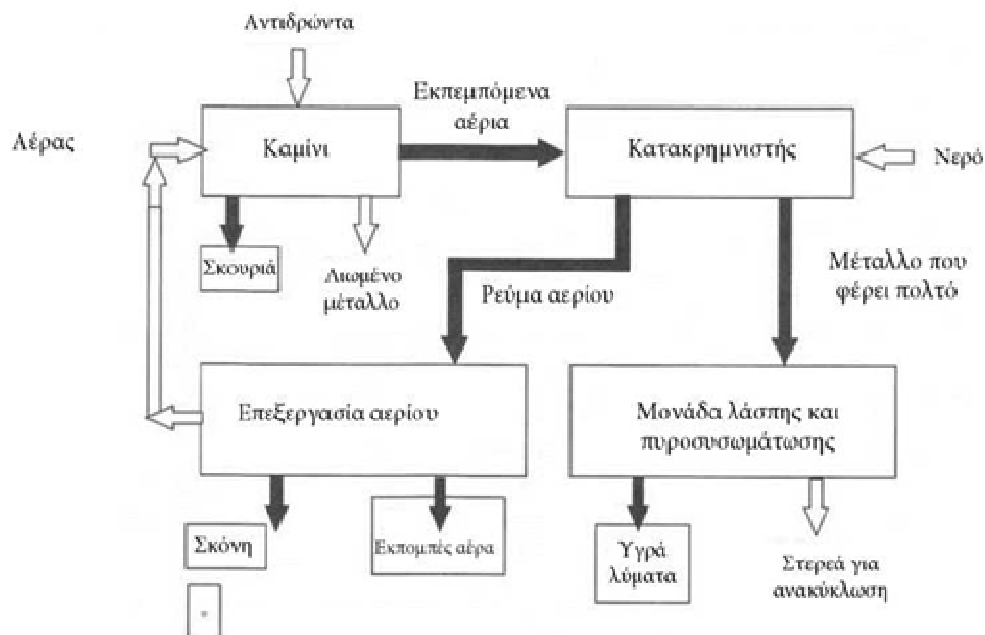
Η επεξεργασία σιδηρούχων μετάλλων μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες:

1. Πρωτογενής παραγωγή σιδήρου και χάλυβα
2. Παραγωγή κραμάτων σιδήρου
3. Παραγωγή σιδηρούχων χυτών

Η διαδικασία που χρησιμοποιείται στην παραγωγή σιδηρούχων μετάλλων είναι ίδια και για τους τρεις τύπους κατηγοριών παραγωγής και μπορεί γενικά να συνοψιστεί στο διάγραμμα της εικόνα 1.8.

Ανάλογα με τη κατηγορία της βιομηχανίας, το καμίνι και οι αντιδραστήρες παρουσιάζουν αλλαγές. Οι εκπομπές αέρα προέρχονται από την ανάκτηση των βαρέων μετάλλων που είναι στα καυσαέρια. Η ανάκτηση δεν είναι 100% αποτελεσματική. Ως εκ τούτου τα βαρέα μέταλλα διαχέονται στην ατμόσφαιρα. Ο εξοπλισμός ελέγχου της μόλυνσης του αέρα που χρησιμοποιείται θα είναι διαφορετικός, ανάλογα με τον τύπο του καμινιού που χρησιμοποιείται. Τα στερεά απόβλητα από τις βιομηχανίες διεργασίας σιδήρου εμφανίζονται με τη μορφή της σκουριάς και σκόνης. Σκόνες οι οποίες δεν μπορούν να ανακυκλωθούν πίσω στη διαδικασία, απορρίπτονται συνεχώς. Η σκουριά περιλαμβάνει απόβλητα οξειδίου και συνήθως απορρίπτονται σε χωματερή σκουριάς. Γενικά, η μόλυνση του νερού που προέρχεται από την επεξεργασία του νερού, επικοινωνεί με νερό φύξης. Ένα φυτό λάσπης συχνά χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των νερών-απόβλητα. Ο πίνακας 1.8 δείχνει τα

πιο κοινά βαρέα μέταλλα που μπορούν να βρεθούν στο νερό των αποβλήτων από τις τρεις διαφορετικές βιομηχανίες σιδήρου.



Εικόνα 1.8: Διάγραμμα ροής ενός τυπικού εργοστασίου παραγωγής σιδηρούχων μετάλλων

Πίνακας 1.8

Τα βαρέα μέταλλα στα λύματα σιδηρούχων βιομηχανιών														
Πρωτογενές σίδηρος	Sb	Bi	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Mo	Ni	Se	Zn
Σιδηροκράματα	-	-	X	X	X	X	X	X	-	X	-	X	-	X
Χυτά	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	-

1.3.4.1.1 Πρωτογενής παραγωγή σιδήρου και ατσαλιού

Ο σίδηρος παράγεται από μια διαδικασία έκρηξης στο φούρνο. Το ατσάλι παράγεται από ακατέργαστο σίδηρο που προέρχεται από το υψικάμινο. Συνήθως, η παραγωγή σιδήρου και ατσαλιού ενσωματώνεται στην ίδια μονάδα παραγωγής. Οι συνολικές εκπομπές από την παραγωγή σιδήρου και ατσαλιού εκτιμώνται στους 83 τόνους χαλκού κάθε χρόνο και 51 τόνους νικελίου κάθε χρόνο. Η μόλυνση από βαρέα μέταλλα είναι αποτέλεσμα τριών διαφορετικών εκπομπών: νερού, αέρα και στερεών. Ο πίνακας 1.9 παρουσιάζει μια σύγκριση μεταξύ της μόλυνση του νερού, της εκπομπής αέρα και της διάχυσης στερεών από

μια μονάδα παραγωγής σιδήρου και ατσαλιού. Από αυτόν τον πίνακα μπορεί εύκολα να φανεί ότι οι εκπομπές στερεών μολύνουν περισσότερο από τη διάχυση του νερού.

Πίνακας 1.9

Ποσότητες λυμάτων,εκπομπών αέρα και διάθεση στερεών για ένα παράδειγμα εργοστασίου κατασκευής σιδήρου			
Ρύπος	Υγρά απόβλητα(Kg/ h)	Εκπομπές αερίων(Kg/ h)	Στερεά απόβλητα(Kg/ h)
Cd	<0.023	-	-
Cr	<0.023	-	3
Cu	<0.023	1	7
Fe	0.517	-	422
Pb	<0.025	7.23	62
Mn	-	2.71	36
Ni	<0.023	0.41	-
Zn	<0.025	-	160

Πίνακας 1.10

Συγκεντρώσεις μετάλλων στα λύματα ενός εργοστασίου παραγωγής σιδηροχρωμίου				
Ρύπος	Ρεύμα #1(mg/L)	Ρεύμα #2(mg/L)	Ρεύμα #3(mg/L)	
Fe	<0.1	<0.1	0.3	
Cr	<0.1	<0.1	<0.1	
Cu	<0.01	<0.02	<0.01	
Pb	<0.11	<0.1	<0.1	
Mg	24	59	1.5	
Hg	<0.0005	<0.0005	<0.0005	
Cd	0.019	<0.005	<0.005	
Zn	61	0.3	0.02	
Ni	0.06	0.01	<0.05	

1.3.4.1.2 Παραγωγή σιδηροκραμάτων και σιδηρούχων χυτών

Ένα σιδηρόκραμα είναι ένα κράμα αποτελούμενο από σίδηρο και ένα ή περισσότερα υλικά. Διάφορα είδη παράγονται σε όλο τον κόσμο, κυρίως σιδηροπυρίτης, σιδηρομαγγάνιο και σιδηροχρώμιο. Ο πίνακας 1.10 δείχνει τη σύνθεση των αποβλήτων ενός εργοστασίου παραγωγής σιδηροχρωμίου.

Τα χυτήρια κυμαίνονται σε μέγεθος από μικρές μονάδες σε μεγάλο τύπου παραγωγή, τα οποία αποδεικνύουν τη χωρητικότητα της χύτευσης. Μερικά εργοστάσια παράγουν ειδικά χυτά φορέματα και χυτά που αντιστέκονται στη θερμότητα, τα οποία είναι συνήθως υψηλά σε κράματα. Άλλα εργοστάσια παράγουν το κανονικό γκρι σίδηρο και χυτά

όλκιμου σιδήρου, τα οποία μπορεί να ζυγίζουν από μερικά ουγκιά έως μερικούς τόνους. Εξαιτίας των διαφορετικών συνθηκών παραγωγής (ικανότητα και χρέωση), δεν υπάρχουν στάνταρ δεδομένα που μπορούν να θεωρηθούν ως αντιπροσωπευτικά του κλάδου αυτού της βιομηχανίας.

Συνοψίζοντας, στην παραγωγή μεταλλικών προϊόντων σιδήρου, τα στερεά απόβλητα περιέχουν τις υψηλότερες ποσότητες βαρέων μετάλλων ακολουθούμενη από τις εκπομπές αέρα και τα υγρά απόβλητα. Τα στερεά απόβλητα θεωρούνται σχετικά αδρανής. Η εκπομπή αέρα και τα υγρά απόβλητα που περιέχουν βαρέα μέταλλα είναι τα πιο επιβλαβή για το περιβάλλον, καθώς αυτές οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και τα ποσοστά απόρριψης είναι πολύ υψηλά και μπορούν εύκολα να φτάσουν στον υδροφόρο ορίζοντα ή να συσσωρευτούν απευθείας στο υδάτινο περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς.

1.3.5 Ηλεκτροπαραγωγή με καύση άνθρακα

Ολόκληρος ο βιομηχανικός τομέας παραγωγής ενέργειας, περιλαμβανομένου τόσο τα συμβατικά εργοστάσια παραγωγής, όσο και τα πυρηνικά, απέσυραν 64% της συνολικής υδροληψίας το 1996. Μετά από τα καύσιμα, το νερό είναι η πιο σημαντική πηγή που χρησιμοποιείται για την μεγάλη κλίμακα παραγωγή ενέργειας. Η παραγωγή 1kWh ηλεκτρικού ρεύματος, απαιτεί 140 λίτρα νερού για ένα εργοστάσιο ορυκτών καυσίμων και 205 λίτρα για εργοστάσια παραγωγής πυρηνικής ενέργειας. Ένα μέρος του νερού καλύπτεται στο ρεύμα, το οποίο οδηγεί τη γεννήτρια στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Το περισσότερο από το νερό, ωστόσο, χρησιμοποιείται για την ψύξη του συμπυκνωτή διότι οι σημερινές διεργασίες μπορούν να μετατρέψουν μόνο το 40% της ενέργειας των καυσίμων σε χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια. Το υπόλοιπο σπαταλιέται. Αυτό δείχνει το διπλό κόστος της χρήσης μη αποτελεσματικής ενέργειας: πρώτον, στην σπαταλούμενη ενέργεια και δεύτερον στο νερό που απαιτείται για να ψύξει τα απόβλητα που έχουν θερμοκρασία όπου μπορούν να ελευθερωθούν με ασφάλεια στο περιβάλλον. Αυτό απαιτεί μια διαρκή ροή κρύου νερού που ανακυκλώνεται μέσω του συμπυκνωτή. Όλο το κρύο νερό μετά επιστρέφει στο περιβάλλον πολύ πιο ζεστό. Ωστόσο η θερμοκρασία μπορεί να μειωθεί χρησιμοποιώντας πυλώνες ψύξης και άλλες τέτοιες συσκευές.

Οι σταθμοί παραγωγής μη πυρηνικής θερμικής ενέργειας, είναι λιγότερο γνωστές πηγές μια εκπομπής, ετησίως, τεράστιων ποσοτήτων μετάλλων. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη ροή του νερού που συμμετέχει στις διεργασίες του εργοστασίου. Από την άλλη πλευρά, η κατανάλωση άνθρακα, η οποία δείχνει ίχνη προσμίξων μετάλλων, είναι πραγματικά γιγαντιαία. Ένα μεγάλο τρένο άνθρακα που αποκαλείται «τρένο μονάδα», μπορεί να έχει μήκος 2 χιλιόμετρα, να περιέχει 100 αυτοκίνητα με 100 τόνους άνθρακα το κάθε ένα, συνολικού φορτίου 10.000 τόνοι. Ένα μεγάλο εργοστάσιο με πλήρη φορτίο, απαιτεί τουλάχιστον μια διανομή άνθρακα αυτού του μεγέθους, καθημερινά. Τα εργοστάσια λαμβάνουν τρία ή πέντε τρένα την ημέρα, ειδικά στην εποχή αιχμής τους, κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών, όταν η κατανάλωση ηλεκτρικού ρεύματος είναι υψηλή. Ένα μεγάλο θερμικό εργοστάσιο ενέργειας (π.χ το Nanticok στο Οντάριο του Καναδά) θα μπορούσε να αποθηκεύσει μερικές χιλιάδες τόνους άνθρακα για τη χρήση το χειμώνα, όταν η παροχή αντιμετωπίζει διακοπές.

Τα μέταλλα του άνθρακα, καθώς δεν καίγονται, καταλήγουν σε αεριώδη, υγρά και στερεά ρεύματα αποβλήτων. Ο άνθρακας επίσης περιέχει χαμηλά επίπεδα ουρανίου, θορίου και άλλων φυσικών ραδιενεργών ισοτόπων που δημιουργούνται φυσικά, των οποίων η διάχυση στο περιβάλλον οδηγεί σε ραδιενεργή μόλυνση. Ενώ τα συστατικά τους εμφανίζονται ως μικρές ακαθαρσίες, αρκετός άνθρακας καίγεται, ώστε να απελευθερώνονται σημαντικές ποσότητες αυτών των συστατικών. Ένα εργοστάσιο καύσης άνθρακα της τάξεως των 1000MW, μπορεί να απελευθερώσει 5,2 τόνους ουρανίου κάθε χρόνο (περιεκτικότητας 74 λίρες ουρανίου-235) και 12,8 τόνους θορίου κάθε χρόνο. Οι ραδιενεργές εκπομπές αυτών των εργοστασίων ενέργειας με άνθρακα, είναι δέκα φορές μεγαλύτερες από ένα εργοστάσιο πυρηνικής ενέργειας με τα ίδια αποτελέσματα στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Εάν

συμπεριλάβουμε τις εξόδους της επεξεργασίας, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ενός εργοστασίου παραγωγής ενέργειας με άνθρακα, είναι τρεις φορές μεγαλύτερη.

Ίχνη ψευδαργύρου υπάρχουν στον άνθρακα και σε άλλα ορυκτά καύσιμα. Όταν αυτά τα καύσιμα καίγονται, απελευθερώνεται τοξικός υδράργυρος, ο οποίος συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα και είναι ιδιαίτερα βλαβερός για το υδατικό περιβάλλον. Οι παγκόσμιες εκπομπές υδραργύρου από φυσικές και ανθρώπινες πηγές, το 2010 εκτιμηθήκαν στους 5500 τόνους.

Από τα τρία είδη εργοστασίων (ανθρακούχο καύσιμο, καύσιμο πετρελαίου και μίξη), αυτά με το καύσιμο άνθρακα, είναι οι χειρότεροι μολυντές εξαιτίας των υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, καύσης άνθρακα και των υψηλών ποσοστών κατανάλωσης νερού. Είναι πιθανό να μειωθούν σημαντικά οι εκπομπές μετάλλων, εάν κατάλληλες και άμεσα διαθέσιμες τεχνολογίες ενταχθούν στο σχήμα παραγωγής ενέργειας. Δυστυχώς, πολύ λίγα εργοστάσια έχουν κάνει οποιαδήποτε κίνηση για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, το οποίο είναι πιο ισχυρό από ποτέ.

1.3.5.1 Τύποι σταθμών καύσης άνθρακα

Υπάρχουν δύο τύποι γενικών τύπων σταθμών. Η σύνθεση των ρευμάτων αποβλήτων κάθε μοντέλου, εξαρτάται από τη σύνθεση του άνθρακα, το σχεδιασμό καθαρισμού και τη λειτουργία του συστήματος. Για παράδειγμα, ο τύπος εργοστασίων ενέργειας στον ανατολικό κόσμο χρησιμοποιεί καύσιμα ασφαλούχου άνθρακα, υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, ενώ στο δυτικό κόσμο χρησιμοποιούν καύσιμα λιγνίτη άνθρακα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Δυστυχώς οι διαθέσιμες πηγές αναφέρουν μόνο τις εκπομπές του σιδήρου από τα ρεύματα, ιδιαίτερα, ομαδοποιώντας όλα τα υπόλοιπα μέταλλα που υπάρχουν σε μια κατηγορία. Τα άλλα μέταλλα που μπορεί να εμφανίζονται είναι το αλουμίνιο, το αρσενικό, το βάριο, το βηρύλλιο, το βόριο, το κάδμιο, το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο μόλυβδος, το λίθιο, το μαγγάνιο, ο υδράργυρος, το μολυβδαίνιο, το νικέλιο, το σελίνιο, το ασήμι, το στρόντιο, το θόριο, το τιτάνιο, το βανάδιο, ο ψευδάργυρος και το ζιρκόνιο. Ωστόσο, τα μέταλλα τα οποία συνήθως εμφανίζονται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι το αλουμίνιο, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, το νικέλιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το βανάδιο.

Τα τυπικά χαρακτηριστικά του πρώτου μοντέλου είναι:

- 400MW ικανότητα παραγωγής
- Καύσιμα ασφαλούχου άνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο
- Σύστημα διαχείρισης ξηρής αιωρούμενης τέφρας
- Σύστημα χειρισμού της ανακυκλούμενης τέφρας
- Άπαξ ψύξη με θαλασσινό νερό
- Αποθείωση των καυσαερίων με βάση τον ασβεστόλιθο
- Χώρος διάθεσης της αιωρούμενης τέφρας και αυτής που κατακάθεται
- Διαχωρισμός του χώρου εναπόθεσης της λάσπης από την αποθείωση των καυσαερίων

Τα περιοδικά ρεύματα των λυμάτων περιέχουν μέταλλα από τα συστατικά που απομακρύνονται κατά τη διάρκεια του ετήσιου καθαρισμού του εξοπλισμού. Αυτά τα ρεύματα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλα (πίνακας 1.11). Μερικά συνεχόμενα ρεύματα λυμάτων περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Αυτά παράγονται από τις καθημερινές

δραστηριότητες των σταθμών από το κεντρικό σύστημα ψύξης, το σύστημα μεταφοράς της στάχτης και από τα συστήματα που παράγουν καυσαέρια λόγω της αποθείωσης. Ενώ οι συγκεντρώσεις μετάλλων σε άλλα συνεχόμενα ρεύματα, είναι σχετικά χαμηλή, από 1-10 mg L⁻¹, μερικά από αυτά τα ρεύματα έχουν μεγάλες ταχύτητες ροής.

Πίνακας 1.11

Πηγή	Ροή(L y-1)	Σίδηρος(Mg /L)	Άλλα μέταλλα(Mg /L)
Περιοδική:			
Πλήση προθερμαντήρα αέρα	500.000	7560	1320
Πλήση λέβητα φωτιάς	1,000,000	1060	935
Πλήση λέβητα ατμού	600.000	6900	1000
Συνεχόμενες:			
Σορός απορροής άνθρακα	0.6	5320	610
Φίλτρο έκπλησης	0.9	0.7	5.2
Αναγέννηση ανταλλαγής ιόντων	1.3		
Κατιόν		0.3	7.1
Ανιόν		6.2	0.5
Εναπόθεση αιωρούμενης/ιζηματοποιημένης στάχτης	1.5	0.7	17
Ψύξη της ιζηματοποιημένης στάχτης	23	23	20
Δεξαμενή μπόιλερ	20	13	60
Συμπικνώματα λουστραδώρου	0.4	0.2	<0.1
Νερό ψύξης	17.000	1.1	7.5
FGD εναπόθεση λάσπης	1.5	0.4	20
FGD σύστημα ψύξης	11	1.0	14

Τα περιοδικά ρεύματα λυμάτων, ετησίως εκπέμπουν 8980 kg σιδήρου και 2195 kg άλλων μετάλλων. Τα συνεχόμενα ρεύματα εκπέμπουν 715,957 kg y⁻¹ σιδήρου και 4,091,957

kg y^{-1} άλλων μετάλλων. Αυτό είναι ένα ετήσιο σύνολο σχεδόν 5000 kg εκπεμπόμενων μετάλλων στο περιβάλλον.

Το δεύτερο μοντέλο (Δυτικό)-στα τυπικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνει:

- 400 MW ικανότητα παραγωγής
- Καύσιμα λιγνίτη άνθρακα με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο.
- Μεταφορά συνδυασμού αιωρούμενης και ιζηματοποιημένης στάχτης με την διάθεση σε λιμνοθάλασσες.
- Πύργος ανακυκλοφορίας ψύξης
- Όχι FGD

Οι δυτικοί σταθμοί τείνουν να είναι πιο σύγχρονοι και να χρησιμοποιούν πιο εξελιγμένη τεχνολογία, ιδιαίτερα στον καθαρισμό των ρευμάτων. Δυστυχώς, δεν υπάρχουν καθόλου διαθέσιμα δεδομένα για τη σύνθεση των περιοδικών ρευμάτων από λύματα. Τα συνεχόμενα ρεύματα διάθεσης λυμάτων δείχνουν μια σημαντική μείωση στις συγκεντρώσεις των μετάλλων, εξαιτίας της χρήσης καυσίμων με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και εξαιτίας της παρουσίας πύργων ψύξης, οι οποίοι μειώνουν τη ροή του νερού (πίνακες 1.12 και 1.13). Με τη χρήση πύργων ψύξης, λιγότερο φρέσκο νερό χρησιμοποιείται και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων μπορούν να απομακρυνθούν πριν την εκπομπή. Δυστυχώς, υπάρχει ακόμα ο στρατσωνισμός νερού, ο οποίος παίρνεται από την ανακυκλοφορία του νερού για να ελέγξει την συσσώρευση των αιωρούμενων και διαλυμένων στερεών στο σύστημα.

Η ετήσια ποσότητα του σιδήρου που απελευθερώνεται στο περιβάλλον από τα συνεχόμενα ρεύματα είναι 22,889 kg, η ποσότητα άλλων μετάλλων είναι 94,027 kg. Αυτή είναι μια μείωση 96.8% και 97,7 % αντίστοιχα. Η πλειοψηφία αυτής της μείωσης οφείλεται στην χρήση πύργων ψύξης και πιο αποτελεσματικού καθαρισμού πριν την εκπομπή με τη χρήση της αντίθετης όσμωσης.

Πίνακας 1.12

Πηγή	Ροή(L y^{-1})	Σίδηρος(Mg /L)	Άλλα μέταλλα(Mg /L)
Περιοδική:			
Πλήση προθερμαντήρα αέρα	730.000		
Πλήση λέβητα φωτιάς	600.000		
Πλήση λέβητα ατμού	500.000		
Συνεχόμενες:			
Σορός απορροής άνθρακα	0.3	530	1670
Φίλτρο έκπλησης	0.9	0.7	5.2
Αναγέννηση ανταλλαγής ιόντων	3.4		
Κατιόν		0.3	7.1
Ανιόν		6.2	0.5

Συνδισσμένη υπερχείλιση λιμνοθάλασσας από τέφρα	30	0.4	15
Δωμάτιο δεξαμενής λέβητα	20	1.6	
λουστραδόρος συμπυκνωμάτων	0.4	0.2	0.1
Απόρριψη της άλμης με ανίστροφη όσμωση	1.5		
Στρατσωνισμός πύργων ψύξης	100	5	40

Πίνακας 1.13

Τα κριτήρια της διάθεσης των λυμάτων από τους σταθμούς παραγωγής θερμικής ενέργειας στον καναδά	
Παράμετροι	Αποδεκτά όρια
pH	6.0-9.5 mg L-1
Ολικά αιωρούμενα σωματίδια	25.0 mg L-1
Χρώμιο	0.5 mg L-1
Χαλκός	0.5 mg L-1
Σίδηρος	1.0 mg L-1
Νικέλιο	0.5 mg L-1
Ψευδάργυρος(σύστημα χωρίς ανακύκλωση)	0.5 mg L-1
Ψευδάργυρος(σύστημα με ανακύκλωση)	0.2 mg L-1

1.3.5.2 Χρήση νερού σε σταθμό παραγωγής

Η βιομηχανία ατμοηλεκτρικών, παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος είναι ένας από τους βασικούς χρήστες των επιφανειακών υδάτων. Παλαιότερα, το νερό χρησιμοποιούνταν σε μια άπαξ βάση για κάθε υποσύστημα του εργοστασίου. Ωστόσο, με την αύξηση του ανταγωνισμού για διαθέσιμα καθαρά επιφανειακά ύδατα, νέοι σχεδιασμοί έπρεπε να υιοθετηθούν από τα εργοστάσια για να μειώσουν το νερό που χρειαζόταν. Τα εργοστάσια επιχείρησαν να μεγιστοποιήσουν την επαναχρησιμοποίηση των ρευμάτων νερού χρήσης μέσω της επανακυκλοφορίας. Με μικρότερης έντασης λύματα να

επεξεργαστούν, η απομάκρυνση των ρύπων μπορεί να μεγιστοποιηθεί. Τα μέταλλα στα ρεύματα υδάτων προκαλούν διάβρωση και κλιμακωτά προβλήματα. Οι περισσότερες από τις απαιτήσεις για νερό αφορούν την ψύξη του κυρίως συμπυκνωτή. Το νερό επίσης χρησιμοποιείται για την ψύξη του βοηθητικού εξοπλισμού, ως νερό στο λέβητα και για τον καθαρισμό των μπόιλερ και του λοιπού εξοπλισμού. Ιδιαίτερα στα εργοστάσια καύσης άνθρακα, το νερό είναι απαραίτητο για τον ψεκασμό του άνθρακα και για την απομάκρυνση και μεταφορά των αποβλήτων της καύσης. Τα μέταλλα που εμφανίζονται στα απόβλητα των σταθμών, υπερβαίνουν πολλές κατευθυντήριες γραμμές, προέρχονται από την αφαλάτωση του νερού, τη διάβρωση του εξοπλισμού και την απολέπιση και ως απορροή από τους σωρούς άνθρακα-μια μεγάλη πηγή διαλυμένων μετάλλων- και από τον καθαρισμό των καυσαερίων μέσω της αποθείωσης ή της απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων στάχτης. Τα διάφορα βασικά ρεύματα λυμάτων στα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, δίνονται στον πίνακα 1.14.

Πίνακας 1.14

Παράμετροι	Φυσικές συγκεντρώσεις mg /L	Συγκεντρώσεις αποβλήτων mg /L
Αλουμίνιο	0.08	7.4
Μαγγάνιο	0.05	15.0
Σίδηρος	0.047	1300
Νικέλιο	0.005	55
Χαλκός	0.003	8.6
Ψευδάργυρος	0.001	4.3
Βάριο	0.10	7.9
Βανάδιο	-	20.0

Στρατσωνισμός λέβητα: οι ακαθαρσίες που εισέρχονται στο σύστημα παραγωγής ατμού με λέβητα ανακύκλωσης νερού και τα χημικά προστασίας από τη διάβρωση, συγκεντρώνονται ως ατμός στο λέβητα. Για να αποφευχθεί η υπερβολική συσσώρευση των ακαθαρσιών, η πλευρά του λέβητα ανακατεύεται όπως ένα στρατσωνισμένο ρεύμα λέβητα. Το νερό στρατσωνισμού του λέβητα διαχέεται στην τέφρα αναχωμάτων.

Εργοστάσια εξουδετέρωσης αποβλήτων με αφαλάτωση (DM): το ακατέργαστο νερό από την επεξεργασία λυμάτων επεξεργάζεται στο εργοστάσιο DM με τη βοήθεια των στρωμάτων ρητίνης ανταλλαγής ιόντων. Κατά την αναπαραγωγή και το πλύσιμο ξανά, παράγονται λύματα, τα οποία συγκεντρώνονται σε ένα λάκκο εξουδετέρωσης. Τα απόβλητα κατά τη διάρκεια της αναγέννησης ανιονικών και κατιονικών στρωμάτων αναμειγνύονται με άλλα απόβλητα και διαχέονται σε λίμνες από στάχτη, μετά την προσαρμογή του pH τους. Τα εργοστάσια εξουδετέρωσης αποβλήτων με αφαλάτωση μπορεί επίσης να διαχέουν ρύπους σε λίμνες από στάχτες, όπου επεξεργάζονται με άλλα απόβλητα πριν αυτά φτάσουν στο περιβάλλον (υπερχειλίση λιμνών στάχτης).

Στρατσωνισμός πύργων ψύξης: σε αυτό το σύστημα, το ζεστό νερό από τον συμπυκνωτή ψύχεται στον πύργο ψύξης και το κρύο νερό επανακυκλοφορεί στον συμπυκνωτή με τα CW μοτέρ μέσα από το σύστημα αγωγών νερού. Ο στρατσωνισμός του συστήματος ψύξης νερού, λαμβάνεται για ένα φρεάτιο με νερό από στάχτη για να ανταποκριθεί στην απαίτηση του εργοστασίου διαχείρισης της τέφρας.

Υπερχειλίση λίμνης υδάτων τέφρας: ο πολτός της τέφρας από τις μονάδες παραγωγής απορρίπτεται στην περιοχή αναχωμάτων από τέφρα. Αυτή η περιοχή αποτελείται από δύο διαμερίσματα. Το πρώτο αποτελεί το 80% της περιοχής όπου

εγκαθίσταται η περισσότερη από τη στάχτη και το νερό με καλή ροή της τέφρας στο δεύτερο διαμέρισμα (λίμνη όπου συγκεντρώνονται το ρυπογόνο νερό). Σε αυτή τη λίμνη τελικά εγκαθίσταται η τέφρα. Το νερό από την λίμνη αυτή ανακυκλώνεται μερικώς και διαχέεται μερικώς στα ανοιχτά κανάλια άρδευσης, μετά από κατάλληλη επεξεργασία.

Έξοδος λίμνης οξειδωσης: τα λύματα από τις κατοικημένες περιοχές, μαζί με τα λύματα που παράγονται στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς, οδηγούνται στα φυτά οξειδωσης. Το επεξεργασμένο νερό από τις λίμνες οξειδωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την άρδευση και την ανάπτυξη της πράσινης ζώνης.

Συλλογή της απορροής του σωρού άνθρακα: οι ανάμικτες απορροές που δημιουργούνται από τις περιοχές των σωρών άνθρακα, προέρχονται από την ατμοσφαιρική εκπομπή (βροχή και λιώσιμο του χιονιού), από το πλύσιμο και κυρίως από τον ψεκάσμο των σωρών άνθρακα (για να μειωθεί η σκόνη και η αυτανάφλεξη). Εξαιτίας της δράσης των μικροοργανισμών που παράγουν οξέα, η απορροή τείνει να είναι όξινη (όπως η όξινη απορροή ορυχείων), έχοντας ως αποτέλεσμα τη διακίνηση τεράστιων ποσοτήτων άνθρακα, με το ξέπλυμα της περιεκτικότητας των ιχνών μετάλλων. Ο συνδυασμός των εκροών που συλλέγονται με χαμηλό pH, συνήθως εξουδετερώνονται (ασβέστης) και τα ιζήματα που δημιουργούνται ως αποτέλεσμα, εγκαθίστανται ως τοξική λάσπη. Τα λύματα μπορεί να διαχυθούν ή να ανακυκλωθούν, εάν αυτό είναι εφικτό. Η υπόλοιπη συνολική ποσότητα των τοξικών βαρέων μετάλλων στα ρεύματα, ωστόσο, μπορεί να είναι αρκετά σημαντική.

1.3.5.3 Συμπεράσματα

Οι θερμοικοί σταθμοί που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα, από πάντα συνδεόταν στο μυαλό των ανθρώπων με την οξεία μόλυνση του αέρα. Τα υγρά απόβλητα από αυτά τα εργοστάσια δεν έχουν ποτέ τραβήξει πάνω τους τόση προσοχή. Έτσι το κοινό είχε μείνει με τη λανθασμένη αίσθηση ασφάλειας για την ποιότητα του νερού γύρω από τα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια. Ωστόσο είναι ξεκάθαρο ότι τα ρεύματα αποβλήτων που εκπέμπονται, θα μπορούσαν να χρησιμοποιούν περισσότερο καθαρισμό. Πολλά εργοστάσια ξεπερνούν τα κανονιστικά πρότυπα για τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον. Δυστυχώς, αυτά τα πρότυπα είναι πλασματικά καθώς οι επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον είναι περισσότερες από άποψη ποσότητας των μετάλλων στις υδάτινες μάζες, παρά από τις συγκεντρώσεις των αποβλήτων. Με τις τεράστιες ποσότητες του νερού που εκπέμπονται από αυτά τα εργοστάσια, ακόμα και αν αυτά ακολουθούν τα πρότυπα, θα εξακολουθούν να έχουν επιπτώσεις στη φύση. Μια καλύτερη λύση θα ήταν να δημιουργηθούν εργοστάσια που συμμορφώνονται κυρίως ως προς μια καθορισμένη ποσότητα εκπομπής μετάλλων ανά ημέρα, παρά με μια συγκεκριμένη συγκέντρωση ρευμάτων.

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Η ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΘΕΝΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

2.1 Εισαγωγή

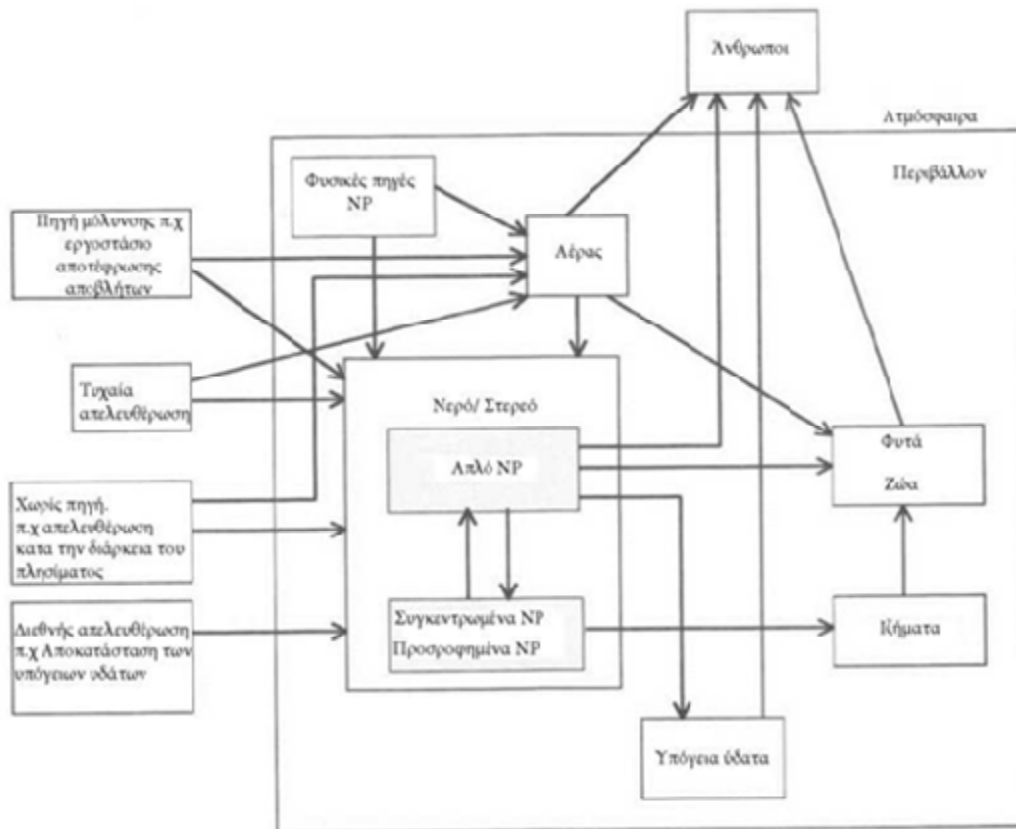
Τα σωματίδια της σειράς μορφή νανομεγέθους, υπάρχουν στη γη εδώ και χιλιάδες χρόνια και χρησιμοποιούνται από το ανθρώπινο είδος εδώ και εκατοντάδες χρόνια. Ωστόσο πρόσφατα, τα νανοσωματίδια (NPs) έχουν τραβήξει την προσοχή εξαιτίας της αυξανόμενης ικανότητάς μας να συνθέτουμε και να χειριζόμαστε τέτοια υλικά. Σήμερα, τα υλικά της νανοκλίμακας, χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές εφαρμογές όπως στην ηλεκτρονική, στην βιοϊατρική, στη φαρμακευτική, στην κοσμετολογία, στην ενέργεια, στο περιβάλλον, στους καταλύτες και σε εφαρμογές των υλικών. Εξαιτίας του δυναμικού αυτής της τεχνολογίας, υπάρχει μια παγκόσμια αύξηση στις παγκόσμιες επενδύσεις στην έρευνα γύρω από τη νανοτεχνολογία και την ανάπτυξη.

Η τεράστια αύξηση στις κατασκευές και της χρήσης νανοσωματιδίων, κάνει πιθανό το ενδεχόμενο της αύξησης της έκθεσης των ανθρώπων και του περιβάλλοντος στα νανοσωματίδια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα νανοσωματίδια να υπόκεινται σε έλεγχο και η συζήτηση γύρω από τις πιθανές αρνητικές επιπτώσεις των νανοσωματιδίων, αυξάνεται σταθερά τα τελευταία χρόνια. Στην πραγματικότητα, αποτελεί βασική προτεραιότητα των κυβερνήσεων, του ιδιωτικού τομέα και του κοινού σε όλο τον κόσμο.

Η περισσότερη προσοχή έχει συγκεντρωθεί στην τοξικολογία και στις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, των νανοσωματιδίων και πρόσφατα, η συμπεριφορά και οι επιπτώσεις των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον.

Τα τεχνητά νανοσωματίδια, μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον από μια ποικιλία διαφορετικών διαδικασιών και μονοπατιών. Τα πιο σημαντικά απεικονίζονται στην εικόνα 2.1. Τα νανοσωματίδια εισέρχονται στο περιβάλλον είτε σκόπιμα είτε άσκοπα. Όταν τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του νερού και την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων ή του εδάφους, προστίθενται σε μεγάλες ποσότητες κατευθείαν στο περιβάλλον. Οι μη σκόπιμες απελευθερώσεις νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, μπορεί να έρχονται από σημεία πηγές, όπως είναι εγκαταστάσεις παραγωγής, χώρους υγειονομικής ταφής ή εργοστάσια επεξεργασίας λυμάτων ή από πηγές χωρίς συγκεκριμένο σημείο, όπως είναι το τρίψιμο υλικών που περιέχουν νανοσωματίδια. Η τυχαία απελευθέρωση νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, κατά τη διάρκεια της παραγωγής ή των μεταφορών, είναι επίσης πιθανό να συμβεί.

Στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι να δώσει μια επισκόπηση της ύπαρξης, της συμπεριφοράς και των επιπτώσεων των μετάλλων και των νανοσωματιδίων οξειδίων μετάλλου, στο περιβάλλον.



Εικόνα 2.1: Τα μονοπάτια των νανοσωματιδίων από την ατμόσφαιρα στο περιβάλλον, οι αντιδράσεις στο περιβάλλον και η έκθεση των ανθρώπων.

2.2 Ταξινόμηση των νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια συνήθως ορίζονται ως σωματίδια με διαστάσεις περίπου 1-100 nm, μια τάξη μεγέθους όπου οι μοναδικές ιδιότητες κάνουν πιθανές τις καινοτόμες εφαρμογές (EPA 2007). Μπορεί να είναι σφαιρικά, σωληνοειδή ή ακαθόριστου σχήματος και μπορεί να υπάρχουν σε λιωμένες, συγκεντρωμένες ή συσσωματωμένες μορφές. Οι βασικές ιδιότητες ενός υλικού αλλάζουν ανάλογα με το μέγεθος και επομένως και η αντιδραστικότητα ενός σωματιδίου σε μια χημική αντίδραση. Τα στοιχεία που έχουν μέγεθος περίπου από λίγα έως μερικά δέκατα των νανομέτρων είναι στη μεταβατική σειρά όπου οι ιδιότητες αναμένεται να ποικίλουν και να αποκλίνουν από την κοινή συμπεριφορά. Τα σωματίδια του αιματίτη με διάμετρο 7nm, για παράδειγμα, απορροφούν ιόντα Cu σε χαμηλότερα pH από ότι τα σωματίδια με 25 ή 88 nm διάμετρο, υποδεικνύοντας τη μοναδικότητα της επιφανειακής αντιδραστικότητας για τα σωματίδια οξειδίων σιδήρου με μειωμένη διάμετρο. Μια ανακάλυψη της απορρόφησης του Pb από TiO_2 - νανοσωματιδίων, έδειξε ότι τα χύδην υλικά επιδεικνύουν ισχυρότερη απορροφητικότητα και υψηλότερη ικανότητα απορρόφησης από τα υλικά με νανοσωματίδια.

Τα νανοσωματίδια μπορούν να χωριστούν σε φυσικά και ανθρωπογενή σωματίδια (Πίνακας 2.1). Τα σωματίδια μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω, βάση της χημικής τους σύνθεσης, σε αυτά που περιέχουν άνθρακα και σε ανόργανα νανοσωματίδια. Παραδείγματα από φυσικά ανόργανα νανοσωματίδια είναι ο βιογενής μαγνητίτης ή τα ατμοσφαιρικά αεροζόλ, όπως το θαλασσινό αλάτι. Τα ανθρωπογενή νανοσωματίδια είναι ακούσια σχηματισμένα ως βιοπροϊόντα, κυρίως κατά τη διάρκεια της καύσης, ή παράγονται σκόπιμα,

εξαιτίας των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών τους. Στη δεύτερη περίπτωση, συχνά αναφέρονται ως τεχνητά ή κατασκευασμένα νανοσωματίδια. Αυτά τα τεχνητά ανόργανα νανοσωματίδια αποτελούν το αντικείμενο αυτού του κεφαλαίου και απεικονίζονται στον πίνακα 2.1 με γκρι χρώμα.

Πίνακας 2.1

Ταξινόμηση των νανοσωματιδίων				
		Σχηματισμός		Παραδείγματα
Φυσικά	Που περιέχουν C	Βιογενή	Οργανικά κολλοειδή	Χουμικά, φουβλικά οξέα
			Οργανισμοί	Ιοί
		Γεωγενή	Αιθάλη	Φουλερένια
		Ατμοσφαιρικά	Αεροζόλ	Οργανικά οξέα
		Πυρετογόνα	Αιθάλη	CNT
				Νανοσφαιρίδια
				Νανόσφαιρες σε σχήμα κρεμμυδιού
	Ανόργανα	Βιογενή	Οξείδια	Μαγνητικά
			Μέταλλα	Ag, Au
		Γεωγενή	Οξείδια	Fe οξείδια
		Άργιλοι	Αλλοφανή	
Ατμοσφαιρικά		Αεροζόλ	Θαλασσινό αλάτι	
Ανθρωπογενή (κατασκευασμένα τεχνητά)	Που περιέχουν C	Υποπροιοντα	Καύση	CNT
			Υποπροιοντα	Νανόσφαιρες σε σχήμα κρεμμυδιού
		Τεχνητά	Αιθάλη	Αιθάλη
				Νανοσφαιρίδια
				Λειτουργικά CNT, φουλερένια
	Ανόργανα		Πολυμερή NPs	Πολυεθυλενοχλωκωικά NPs (PEG)
		Υποπροιοντα	Καύση	Μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου
			Υποπροιοντα	
		Τεχνητά	Οξείδια	TiO ₂ , SiO ₂ , Fe ₂ O ₃
			Μέταλλα	Ag, σίδηρος
	Άλατα	Φωσφορικά μέταλλων		
		Αργυλοπυριτικά	Τεόλιθοι, άργιλοι, κεραμικά	

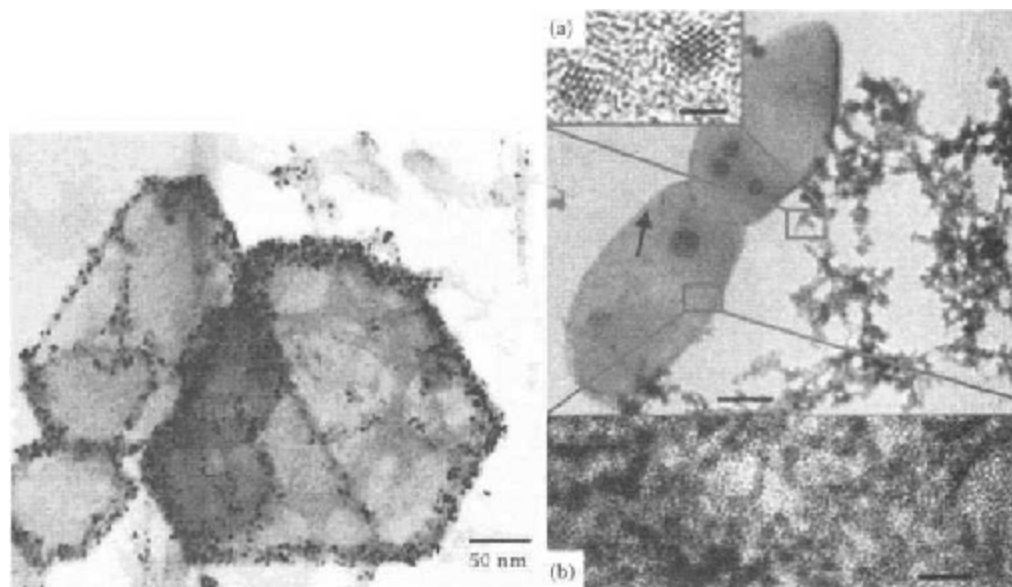
2.3 Χρήση, ιδιότητες και ύπαρξη των ανόργανων νανοσωματιδίων

2.3.1 Φυσικά ανόργανα νανοσωματίδια

Τα φυσικά ανόργανα νανοσωματίδια μπορούν να έχουν ατμοσφαιρική, γεωγενική ή βιογενή προέλευση. Τα ανόργανα νανοσωματίδια υπάρχουν παντού στο έδαφος και τα γεωλογικά συστήματα. Η χημική αποσάθρωση των πυριτικών αλάτων, των οξειδίων και άλλων στοιχείων, συχνά παράγει νανοσωματίδια όπως το άμορφο πυρίτιο, ένυδρα πυριτικά ορυκτά αργιλίου όπως είναι ο αλλοφανής, άργιλος, η αλλοσίτη και οξείδια όπως είναι ο μαγνητίτης και ο αιματίτης. Στην όξινη αποστράγγιση των ορυχείων, τα διαλύματα με πολύ χαμηλό pH που προέρχονται από την αποσάθρωση των πετρωμάτων που είναι πλούσια σε σουλφίδια, σχηματίζουν μια ποικιλία από διαφορετικά νανοσωματίδια, όταν αυτά αναμειχθούν με φυσικά νερά ανάλογα με τις μεταβολές θερμοκρασίας, το pH και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις οξυγόνου. Τα Ferrihydrite (Fh), άμορφα οξείδια του σιδήρου, και ο γκαϊτίτης (α-FeOOH), είναι τυπικά παραδείγματα νανοσωματιδίων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας. Επίσης τα νανοσωματίδια των βαρέων μετάλλων μπορούν να σχηματιστούν φυσικά. Για παράδειγμα, UO₂-NPs σχηματίζονται από την αντίδραση του ουρανιού με πράσινη σκουριά, μια Fe(II)-Fe(III) φάση (εικόνα 2.2).

Πολυπυρηνικά συμπλέγματα και νανοσυστάδες αλουμινίου, για παράδειγμα, Al_{13} ή Al_{30} και σουλφιδίων, για παράδειγμα, Cu_4S_6 νανοσυστάδες, έχουν βρεθεί σε φυσικά νερά.

Μικροοργανισμοί μπορούν επίσης να δημιουργήσουν νανοσωματίδια μετάλλων, μέσω της παραγωγής της μεταβολικής ενέργειας από μονοπάτια που περιλαμβάνουν ανόργανα ιόντα, τα οποία συμμετέχουν στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Η οξείδωση του $Fe(II)$ έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου. Διαφορετικά βιογενές νανοσωματίδια οξειδίου του μαγγανίου μπορούν να σχηματιστούν, τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό του κυττάρου. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια σουλφιδίου μετάλλου, μπορούν να παραχθούν, από τη δράση των βακτηρίων που μειώνουν τα θειικά άλατα, για παράδειγμα το ZnS . Τα βιογενή UO_2 -NPs έχουν παρατηρηθεί στην επιφάνεια των βακτηρίων με τη μορφή διαλυμένου ουρανίου (εικόνα 2.2). Μερικά φυτά, φαίνεται ότι μετατρέπουν τον χαλκό σε νανοσωματίδια μεταλλικού χαλκού μέσα και κοντά στις ρίζες, με απόδειξη της συνδρομής των ενδομυκορριζικών μυκήτων, όταν αυτά αναπτύσσονται σε μολυσμένο έδαφος στο φυσικό περιβάλλον.



Εικόνα 2.2: Φυσικά ανόργανα νανοσωματίδια: Αριστερά: UO_2 σχηματισμένα από αντίδραση με το $U(VI)$ με πράσινη σκουριά. Δεξιά: UO_2 σχηματισμένα με τη βακτηριακή αναγωγή με ουράνιο.

2.3.2 Ανόργανα νανοσωματίδια που παράγονται ακούσια

Τα νανοσωματίδια που παράγονται ακούσια, σχηματίζονται ως ένα βιοπροϊόν από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Αυτά είναι κυρίως σωματίδια που περιέχουν άνθρακα, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των διαδικασιών καύσης. Ένα μικρό κλάσμα αυτών των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, επίσης αποτελείται από οξείδια μετάλλου. Τα νανοσωματίδια μετάλλων μπορούν επίσης να σχηματιστούν από άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες, για παράδειγμα, τη συγκόλληση, όπου κυρίως μέταλλα και σωματίδια οξειδίων μετάλλου, πολλά από αυτά στο μέγεθος των νανοσωματιδίων, παράγονται. Μια ειδική τάξη νανοσωματιδίων που παράγονται ακούσια, αποτελείται από σωματίδια που περιέχουν πλατίνα και ρόδιο, τα οποία παράγονται από τους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων. Παρότι το περισσότερο από το Pt και Rh συνδέεται με χοντρότερα σωματίδια, περίπου το 17% σχετίζεται με τα καλύτερα κλάσματα αεροζόλ ($<0.43\mu m$) και πολλά ως εκ τούτου, περιλαμβάνουν νανοσωματίδια.

2.3.3 Τεχνητά ανόργανα νανοσωματίδια

Τα τεχνητά ανόργανα νανοσωματίδια καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα συστατικών, περιλαμβανομένου των στοιχειωδών μετάλλων, των οξειδίων μετάλλου και τα μεταλλικά άλατα. Το στοιχειώδης ασήμι χρησιμοποιείται σε πολλά προϊόντα ως βακτηριοκτόνο, ενώ ο στοιχειώδης χρυσός έχει διευρυνθεί σε πολλές πιθανές εφαρμογές εξαιτίας της καταλυτικής του δραστηριότητας. Το νανο-ασήμι είναι ένα από τα πιο υποσχόμενα νανοσωματίδια για μελλοντικές εφαρμογές, εξαιτίας της αντιμικροβιακής, της αντιμυκητιασικής και της περιστασιακής αντι-ιικής του ιδιότητας, και αυτό χρησιμοποιείται κυρίως στα πολυμερή υφάσματα και τα πολυμερή αντιμικροβιακά. Μια φωτογραφία του εναιωρήματος νανο-ασημιού φαίνεται στην εικόνα 2.3. Η χρήση σιδήρου μηδενικού δυναμικού νανοκλίμακας (nZVI) για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων, κατατάσσεται ως η πιο ευρέως διερευνημένη εφαρμογή νανοτεχνολογίας και αναλύεται με λεπτομέρειες στην ενότητα 2.4. Μια φωτογραφία του nZVI φαίνεται στην εικόνα 2.3.

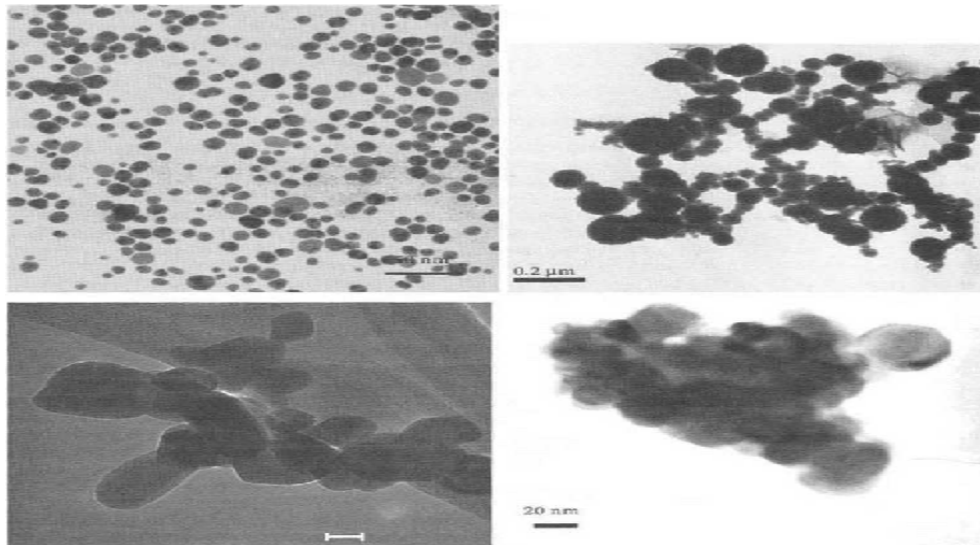
Τα νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλου, είναι τα πιο χρησιμοποιημένα νανοσωματίδια. Τα χύδην υλικά των TiO_2 , SiO_2 , του αλουμινίου και των οξειδίων του σιδήρου, παράγονται εδώ και πολλά χρόνια. Ωστόσο, πρόσφατα, αυτά κατασκευάζονται επίσης σε μορφή νανομεγέθους και έχουν ειδη εισέλθει στην αγορά. Στην εικόνα 2.3 φαίνονται οι φωτογραφίες των νάνο-ZnO και νάνο-TiO. Μια πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο νανοσωματίδιο μετάλλου, στην βιομηχανία, είναι τα $\text{TiO}_2 > \text{Fe} > \text{SiO}_2 > \text{ZnO} \gg \text{Ag}$ (Schmid και Riediker 2008). Η συνεισφορά των νανοσωματιδίων στα προϊόντα καταναλωτών είναι $\text{Ag} \gg \text{Zn} = \text{SiO}_2 = \text{Ti} > \text{Au}$. Ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα νανοσωματίδια στα προϊόντα των καταναλωτών είναι το TiO_2 , το οποίο χρησιμοποιείται για εφαρμογές όπως η φωτοκατάλυση, οι χρωστικές ουσίες και τα καλλυντικά πρόσθετα. Οι χρήσιμες ιδιότητες του νάνο- TiO_2 είναι ο αυτοκαθαρισμός, η αντιρρυπαντική του ιδιότητα και η αντιμικροβιακή του δραστηριότητα και η ισχυρή απορρόφηση UV. Στην Αυστραλία μόνο υπάρχουν πάνω από 300 αντηλιακά προϊόντα που περιέχουν διοξείδιο του τιτανίου σε μέγεθος της νανοκλίμακας. Ένα άλλο νανοσωματίδιο οξειδίου του μετάλλου, που χρησιμοποιείται στα προϊόντα κατανάλωσης είναι το ZnO στα αντηλιακά.

Το TiO_2 έχει επίσης μελετηθεί εκτενώς για την οξειδωτική ή αναγωγική απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Ο φωτισμός προωθεί ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας μια τρύπα στη ζώνη σθένους. Αυτή η διαδικασία παράγει ένα ισχυρό αναγωγικό και οξειδωτικό παράγοντα. Στο νερό, η φωτοοξειδωση συμβαίνει κυρίως μέσω των ριζών υδροξυλίου. Επειδή το TiO_2 απαιτεί UV φως για τη διέγερση, αυτό έχει ευαισθητοποιηθεί στο ορατό φως από τα μάτια, μέσω της ενσωμάτωσης των ιόντων μετάλλων μεταπτώσεως ή με το ντοπάρισμα με άζωτο. Ο ρυθμός αποικοδόμησης διάφορων χρωστικών από το νάνο- TiO_2 , είναι 1.6-20 φορές υψηλότερος από τα χύδην σωματίδια TiO_2 . Διάφοροι τύποι ενώσεων όπως είναι οι χρωστικές και οργανικά οξέα έχει αποδειχθεί ότι υποβαθμίζονται γρήγορα. Ένας ειδικός τύπος TiO_2 -φωτοκατάλυσης αποτελείται από τιτανίων νανοσωληνών υλικά, τα οποία φαίνονται να έχουν ανώτερη δραστηριότητα.

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια προσφέρουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τα μη μαγνητικά σωματίδια, επειδή αυτά μπορούν εύκολα να χωριστούν από το νερό με ένα μαγνητικό πεδίο. Ο διαχωρισμός με τη χρήση μαγνητικής κλίσης, ο οποίος ονομάζεται μαγνητικός διαχωρισμός υψηλής κλίσης (HGMS), είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται ευρέως στη φαρμακευτική και στην επεξεργασία ορυκτών. Αυτή η τεχνική επιτρέπει σε κάποιον να σχεδιάζει διεργασίες όπου τα σωματίδια όχι μόνο απομακρύνουν τις ενώσεις από το νερό, αλλά όπου είναι εύκολο να απομακρυνθούν και στη συνέχεια ανακυκλώνονται ή αναγεννιούνται.

Οι κβαντικές τελείες (QDs) που προέρχονται από ημιαγώγιμα υλικά όπως είναι το CdSe, CdTe ή το ZnS έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον σε περιοχές όπως είναι η τεχνολογία της πληροφορίας, η μοριακή βιολογία και η φαρμακευτική, εξαιτίας των

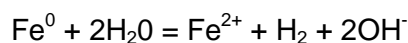
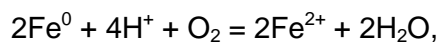
εξαιρετικών φωτοφυσικών ιδιοτήτων τους. Αυτά είναι ιδιαίτέρως υποσχόμενα για εφαρμογές στη φαρμακευτική.



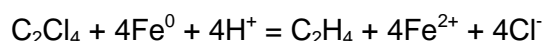
Εικόνα 2.3: Παραδείγματα από τεχνητά μέταλλα και νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλου: Πάνω αριστερά: Νάνο-Ag. Πάνω δεξιά: νανοσίδηρος, μηδενικού σθένους. Κάτω αριστερά: Νάνο-ZnO. Κάτω δεξιά: Nano-TiO₂.

2.4 Το nZVI για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων.

Η χρήση του nZVI είναι μια από τις πιο μελετημένες εφαρμογές των μεταλλικών νανοσωματιδίων στο περιβάλλον. Ο μεταλλικός σίδηρος νανοκλίμακας, επιδρά στην καταστροφή μιας μεγάλης ποικιλίας ρύπων όπως είναι το χλωριωμένο μεθάνιο, τα βρωμιούχα, μεθάνια, τα τριαλομεθάνια, τα χλωριούχα αιθένια, τα χλωριούχα βενζόλια και οι χρωστικές. Η βάση για την αντίδραση του nZVI είναι η διάβρωσή του στο περιβάλλον:



Ρύποι όπως το τετραχλωροαιθάνιο, μπορούν εύκολα να δεχτούν τα ηλεκτρόνια από την οξείδωση του σιδήρου και να αναχθούν σε αιθένιο:



Ωστόσο, το nZVI μπορεί να μειώσει όχι μόνο τους οργανικούς ρύπους αλλά επίσης και τα νιτρικά άλατα, τα οποία μετατρέπονται σε αμμωνία, υπερχλωρικά (συν τα χλωριούχα άλατα ή τον χλωρίτη), τα οποία μετατρέπονται σε χλωριούχα, σεληνικά, αρσενικούχα και χρωμιούχα. Το nZVI είναι επίσης αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των διαλυμένων μετάλλων από τα διαλύματα, όπως για παράδειγμα, του Pb και Ni.

Ο ρυθμός αντίδρασης του nZVI μπορεί να είναι πολλές τάξεις μεγέθους ταχύτερος σε μια μαζική βάση, από αυτού των κόκκων ZVI. Ο ρυθμός αντίδρασης για το nZVI είναι τουλάχιστον 25-30 φορές γρηγορότερος και επίσης η ικανότητα ρόφησης είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση αυτό των κόκκων σιδήρου. Τα μέταλλα μετατρέπονται είτε σε μέταλλα μηδενικού σθένους ή σε ακόμα μικρότερες καταστάσεις οξείδωσης, όπως για παράδειγμα το Cr(III), είτε δημιουργούν συμπλέγματα επιφανειακά με τα οξείδια του σιδήρου, τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Μερικά μέταλλα μπορούν να αυξάνουν το ρυθμό αποχλωρίωσης των οργανικών και επίσης να οδηγούν σε πιο καλοήγη προϊόντα, ενώ άλλα μέταλλα μειώνουν την αντιδραστικότητα.

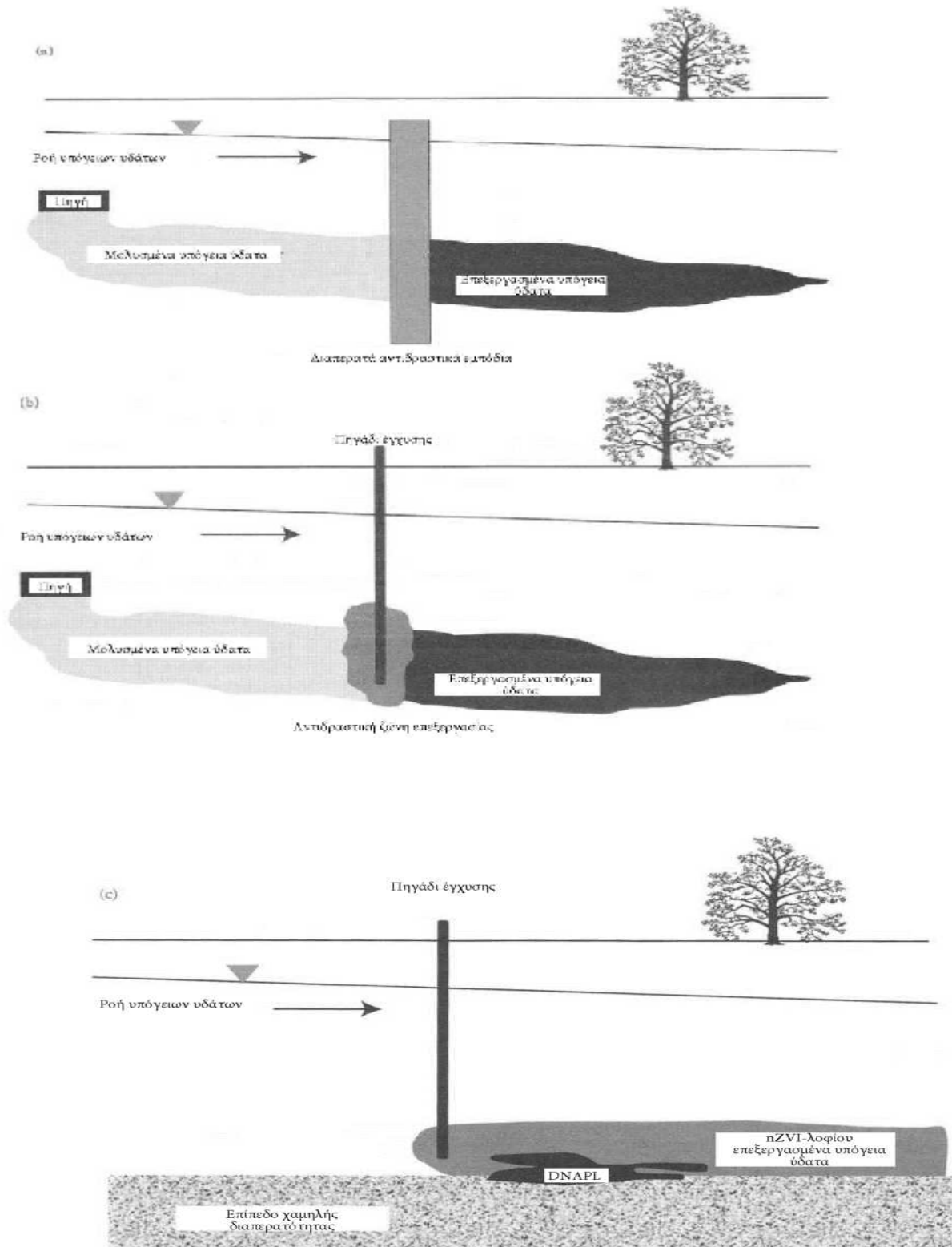
Επειδή η αντιδραστικότητα του ZVI προς τις ελαφρώς χλωριωμένες και βρωμιούχες ενώσεις, είναι χαμηλή και επειδή ο σχηματισμός ενός στρώματος παθητικοποίησης μειώνει την αντιδραστικότητα με το χρόνο, πολλές προσεγγίσεις διερευνήθηκαν όπου η επιφάνεια ντοπάρεται με ένα καταλύτη (π.χ Pd, Pt, Cu, Ni) για να μειώσει την ενέργεια ενεργοποίησης. Η ίδια προσέγγιση δοκιμάστηκε και για το nZVI. Επιφανειακά κανονικοποιημένοι ρυθμοί αντίδρασης για τέτοια υλικά βρέθηκαν να είναι πάνω από 100 φορές πιο γρήγοροι από το χύδην ZVI.

Σωματίδια σιδήρου νανοκλίμακας, μπορούν να παραχθούν είτε με μια προς τα κάτω προσέγγιση (π.χ λιώσιμο των ρινισμάτων σιδήρου) είτε με απευθείας χημική σύνθεση. Μια κοινή μέθοδος για τη σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου είναι η μετατροπή υδατικών διαλυμάτων σιδήρου, με παράγοντες αναγωγής όπως είναι το ένυδρο άλας του βορίου ή το υπερφωσφορώδες νάτριο.

Η χρήση του nZVI για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων αντιπροσωπεύει την πιο διερευνημένη τεχνική της περιβαλλοντικής νανοτεχνολογίας. Το κοκκώδες ZVI στη μορφή των εμποδίων αντίδρασης, έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια σε πολλά μέρη σε όλο τον κόσμο για την αποκατάσταση των οργανικών και ανόργανων ρύπων των υπόγειων υδάτων (βλέπε εικόνα 2.4α). Με το nZVI, δύο πιθανές τεχνικές χρησιμοποιούνται: ακινητοποιημένο nZVI εγχύεται για να σχηματίσει μια ζώνη από σωματίδια σιδήρου τα οποία απορροφώνται από τα στερεά σώματα του υδροφόρου ορίζοντα (εικόνα 2.4 β), ή κινητό nZVI εγχύεται για να σχηματίσει ένα λοφίο από σωματίδια ενεργού σιδήρου τα οποία καταστρέφουν κάθε οργανικό ρύπο που διαλύεται σε μια πηγή από πυκνό υγρό, σε μη υδατική φάση (DNAPL), στον υδροφόρο ορίζοντα (εικόνα 2.4γ). Με αυτή την τεχνική ο σχηματισμός ενός λοφίου από ρύπους, αναστέλλεται.

Ενώ η περισσότερη από την έρευνα της χρήσης ZVI έχει αφιερωθεί στα υπόγεια ύδατα, πολύ λιγότερη έχει δημοσιευτεί σχετικά με την αποκατάσταση του εδάφους. Αυτές οι έρευνες έχουν κατά κύριο λόγο διενεργηθεί σε πολτούς στερεών και έχει γίνει αναφορά για αποτελεσματική απομάκρυνση των PAH από το nZVI. Για τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB), επιτεύχθηκε μόνο μια απομάκρυνση του 40%, εξαιτίας της ισχυρής απορρόφησης των PCB στις διαστάσεις των στερεών και περιορισμένη μεταφορά στα ZVI σωματίδια. Το nZVI χρησιμοποιήθηκε επίσης για να ακινητοποιήσει το Cr(VI) στα κατάλοιπα επεξεργασίας ορυκτών χρωμίου.

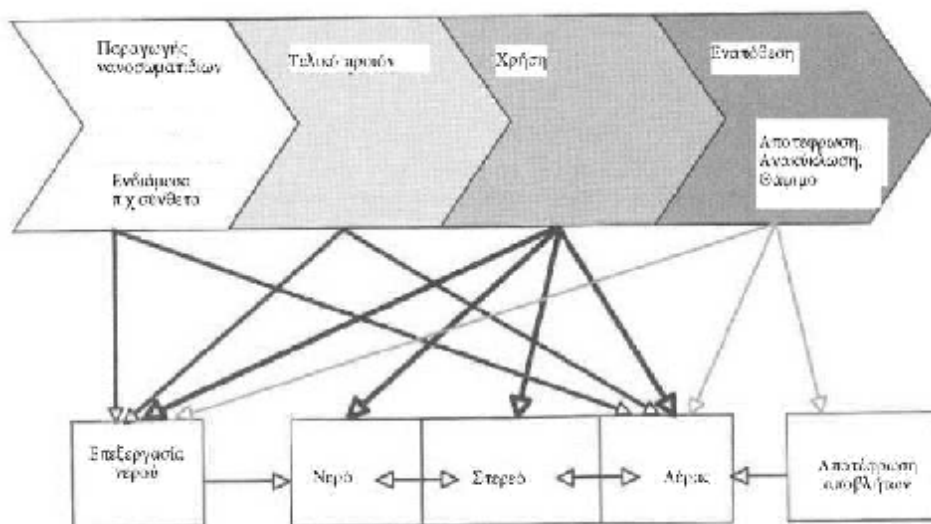
Επειδή τα σωματίδια του σιδήρου έχουν την ισχυρή τάση να συναθροίζονται και να απορροφώνται στις επιφάνειες των ορυκτών, μεγάλη προσπάθεια έχει επικεντρωθεί σε αυτές τις μεθόδους οι οποίες διαχέουν τα σωματίδια στο νερό και τα καταστούν κινητά.



Εικόνα 2.4: Τρεις προσεγγίσεις της εφαρμογής του ZVI για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων. (α)συμβατικό αλληλεπιδραστικό εμπόδιο χρησιμοποιώντας μοριακό ZVI, (β)εισαγωγή nZVI για το σχηματισμό μιας ακίνητης αντιδραστικής ζώνης και (c)εισαγωγή κινητού nZVI.

2.5 Η απελευθέρωση των ανόργανων νανοσωματιδίων στο περιβάλλον

Ενώ το μέγεθος και η πηγή των νανοσωματιδίων είναι γνωστή για την σκόπιμη απελευθέρωση στο περιβάλλον, για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια της αποκατάστασης των υπόγειων υδάτων, αυτή δεν είναι η περίπτωση για την ακούσια απελευθέρωση. Η ακούσια απελευθέρωση των νανοσωματιδίων, μπορεί να συμβεί καθόλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής. Ο κύκλος ζωής ενός νανο-προϊόντος και η πιθανή απελευθέρωσή του στο περιβάλλον φαίνονται στην εικόνα 2.5. Κρίσιμα σημεία είναι τα ακόλουθα: α) κατά τη διάρκεια της παραγωγής και της φόρτωσης των νανοσωματιδίων, όπου η απελευθέρωση στον αέρα είναι πιο πιθανή, β) κατά τη διάρκεια της παραγωγής του τελικού προϊόντος, γ) κατά τη διάρκεια της χρήσης και δ) τελικά κατά τη διάρκεια της διάθεσης ή της ανακύκλωσης. Η ποσότητα των νανοσωματιδίων που απελευθερώνονται από τις διάφορες διαδικασίες, εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες: το απόθεμα των νανοσωματιδίων στο αντικείμενο, η διάρκεια ζωής του αντικειμένου, ο τρόπος με τον οποίο τα νανοσωματίδια ενσωματώνονται στο υλικό και η πραγματική χρήση του αντικειμένου. Προϊόντα με μεγάλη διάρκεια ζωής, μια χαλαρή ενσωμάτωση και/ή μια εντατική χρήση (π.χ μέσω συχνού καθαρισμού), είναι πιο πιθανό να μην περιέχουν νανοσωματίδια τη στιγμή της διάθεσης. Από την άλλη πλευρά, παράγοντες όπως μια σύντομη διάρκεια ζωής, ένας χαμηλός ρυθμός χρήσης και μια δυνατή στερέωση των νανοσωματιδίων, αυξάνουν την πιθανότητα τα σωματίδια να μην απελευθερωθούν πριν τη διάθεση.



Εικόνα 2.5: Ο κύκλος ζωής των νανοπροϊόντων και η πιθανή απελευθέρωση των νανοσωματισίων στο τεχνητό σύστημα και το περιβάλλον.

Πειραματικά δεδομένα σχετικά με την απελευθέρωση νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια της χρήσης ή της διάθεσης, είναι πολύ σπάνια. Η απελευθέρωση νανο- TiO_2 από την επιφάνεια των ξύλων, τα πολυμερή και τα κεραμικά, ήταν η υψηλότερη από τα επικαλυμμένα κεραμίδια και η ακτίνα UV αύξησε την απελευθέρωση των σωματιδίων. Το ασήμι επίσης απελευθερώνεται με την ιονική μορφή από τα νανοσωματίδια και αυτό θεωρείται ότι είναι η βασική διαδικασία απελευθέρωσης Ag από τα πλαστικά και τα υφάσματα.

Η απελευθέρωση νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, μπορεί επίσης να συμβεί στο τέλος της ζωής των νανοπροϊόντων, όταν αυτά απορρίχνονται στις χλωματερές ή καίγονται στα εργοστάσια αποτέφρωσης αποβλήτων (WIPs). Παρότι τα σωματίδια που φιλτράρονται από τα WIPs είναι πολύ αποτελεσματικά, μικρές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων μπορούν

αν φύγουν από το σωρό και να διανεμηθούν με τον αέρα. Ωστόσο οι μεγαλύτερες εισροές νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, είναι πολύ πιθανό να προέρχονται από τα προϊόντα των καταναλωτών τα οποία καταλήγουν στα λύματα, όπως για παράδειγμα τα αντηλιακά. Όλα τα νανοσωματίδια που περιέχονται στα αντηλιακά, θα εμφανιστούν στο νερό, είτε από το απευθείας ξέπλυμά τους από το δέρμα στα ανοιχτά νερά ή από την απομάκρυνσή τους από το πλύσιμο των υφασμάτων. Αυτός ο δρόμος είναι πολύ σημαντικός για τα νανο-TiO₂ καθώς επίσης και για το νανο-Ag.

2.6 Η συμπεριφορά των ανόργανων νανοσωματιδίων στο περιβάλλον

2.6.1 Η συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του νερού και των λυμάτων.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.5 το μονοπάτι των νανοσωματιδίων από την παραγωγή στο περιβάλλον συχνά οδηγείται μέσω των εργοστασίων επεξεργασίας αποβλήτων (STP) ή των WIP . Αυτές οι εγκαταστάσεις δρουν σαν φίλτρα μεταξύ του προϊόντος και του περιβάλλοντος και εξαρτώνται από την ικανότητά τους να απομακρύνουν τα νανοσωματίδια, μπορούν να σταματούν ή τουλάχιστον να μειώνουν τη διάθεση των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον.

Τα περισσότερα WIPs είναι εξοπλισμένα με διαφορετικούς τύπους φίλτρων, αλλά τα περισσότερα έχουν ένα σύστημα καθαρισμού των καυσαερίων , με πολλά στάδια, αποτελούμενα από ηλεκτροφίλτρα, ένα μηχάνημα πλυσίματος των καυσαερίων, ένα καταλυτικό μηχάνημα απομάκρυνσης NO_x/φουρανίου/διοξειδίου και πιθανώς ένα υφασμάτινο φίλτρο. Η συγκέντρωση σωματιδίων μικρότερων από 100 nm είναι μικρότερη από τέτοια φίλτρα περίπου κατά 99% και από το υποκείμενο υγρό φίλτρο, περίπου 95%. Δεν υπάρχει διαθέσιμη πληροφορία σχετικά με τη συμπεριφορά των τεχνητών νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια της αποτέφρωσης των αποβλήτων. Είναι άγνωστο ποια κλάσματα νανοσωματιδίων παραμένουν στη σκουριά και ποιο ποσοστό γίνεται αερομεταφερόμενο. Ωστόσο μπορούμε να υποθέσουμε ότι ακόμα και αν τα νανοσωματίδια γίνουν αερομεταφερόμενα κατά τη διάρκεια της καύσης, απομακρύνονται αποτελεσματικά στα φίλτρα.

Δεν γνωρίζουμε πολλά για τη μοίρα των νανοσωματιδίων στα εργοστάσια επεξεργασίας λυμάτων. Υπάρχουν μερικές πληροφορίες, διαθέσιμες, για την απομάκρυνση των νανοσωματιδίων πυριτίου που προέρχονται από τη χημική-μηχανική βαφή από τη βιομηχανία ημιαγωγών. Έχει αποδειχθεί ότι η βιολογική επεξεργασία ήταν σχεδόν ολοκληρωτικά αναποτελεσματική στην απομάκρυνση των νανοσωματιδίων. Ακόμα και η προσθήκη Al-πτητικού, απομάκρυνε μόνο το 9% των νανοσωματιδίων πυριτίου. Για τα QDs βρέθηκε ότι η προσθήκη Al-πτητικού απομάκρυνε πάνω από το 90% των νανοσωματιδίων με την καθίζηση. Για μια ποικιλία από νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλου (TiO₂, Fe₂O₃, ZnO, NiO και πυριτίου), βρέθηκε ότι απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 20-60% μετά την προσθήκη στυπτηρίων και την καθίζηση. Τα νανοσωματίδια του πυριτίου ήταν αυτά με τη μικρότερη απομάκρυνση από το νερό.

Η ικανότητα να ακινητοποιεί τα σωματίδια με τις διαδικασίες σε ένα STP θα εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων και το χρόνο αντίστασης στο STP. Τα σωματίδια που είναι μικρότερα από 0.1 μm απομακρύνονται αποτελεσματικά (97%) στα φίλτρα συσκευασμένων στρωμάτων. Η μέση αποδοτικότητα απομάκρυνσης για τα αιωρούμενα σωματίδια, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, είναι 97-99%. Η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων CeO₂ σε ένα μοντέλο εργοστασίου επεξεργασίας λυμάτων, καθορίστηκε από τη συσσώρευση και περισσότερο από το 95% των σωματιδίων, απομακρύνθηκαν από το νερό.

Δεν επεξεργάζονται όλα τα λύματα και ακόμα και αν η σύνδεση με ένα εργοστάσιο επεξεργασίας είναι στο 100%, υπάρχει ακόμα μια ποσότητα λυμάτων τα οποία διαχέονται στο περιβάλλον, χωρίς καμία επεξεργασία, κατά τη διάρκεια της υψηλής ροής του νερού. Η υπερχειλίση κατά τη διάρκεια δυνατής βροχής, διαφέρει πολύ ανάμεσα στα STPs και αναφέρθηκαν τιμές της συνολικής εισροής, μεταξύ 2% και 10%. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι η συγκέντρωση σωματιδίων στην υπερχειλίση είναι ίση με τη συγκέντρωση στην εισροή και επιπλέον σημαντικές εισροές, νανοσωματιδίων με λύματα, στα ρεύματα, είναι πιθανές, ακόμα και αν η απομάκρυνση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, είναι καλή.

2.6.2 Η συμπεριφορά στο νερό

Στο περιβάλλον, φυσικά κολλοειδή ή νανοσωματίδια, επιδρούν στον εαυτό τους και με άλλα φυσικά νανοσωματίδια ή μεγαλύτερα σωματίδια. Ο σχηματισμός αδρανών υλικών στα φυσικά συστήματα, μπορεί αν γίνει κατανοητός λαμβάνοντας υπόψη φυσικές διαδικασίες, οι οποίες είναι, η διάχυση κατά Brown, η ρευστή κίνηση και η βαρύτητα. Η συσσωμάτωση είναι η εξάρτηση σωματιδίων της νανοκλίμακας και έχει ως αποτέλεσμα την αποτελεσματική απομάκρυνση μικρών σωματιδίων στα περιβαλλοντικά συστήματα. Για να ποσοτικοποιήσεις την σταθερότητα των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, πρέπει να προβλέψεις τη σταθερότητα των αναστολέων του και την τάση τους να συναθροίζονται ή να αντιδρούν με άλλα σωματίδια. Για παράδειγμα, σωματίδια nZVI μεγέθους 20nm συναθροίζονται μέσα σε δέκα λεπτά σε συστάδες μεγέθους της τάξεως των μικρομέτρων. Η φύση των νανοσωματιδίων τροποποιείται από τις διαδικασίες απορρόφησης και ιδιαίτερα το επιφανειακό φορτίο, παίζει ένα κυρίαρχο ρόλο. Οι διαδικασίες συμπλοκοποίησης μεταξύ των νανοσωματιδίων και πολυηλεκτρολυτών, είναι μια σημαντική άποψη για να περιγράψει κανείς τη σταθεροποίηση/αποσταθεροποίηση και έχει μοντελοποιηθεί με λεπτομέρεια.

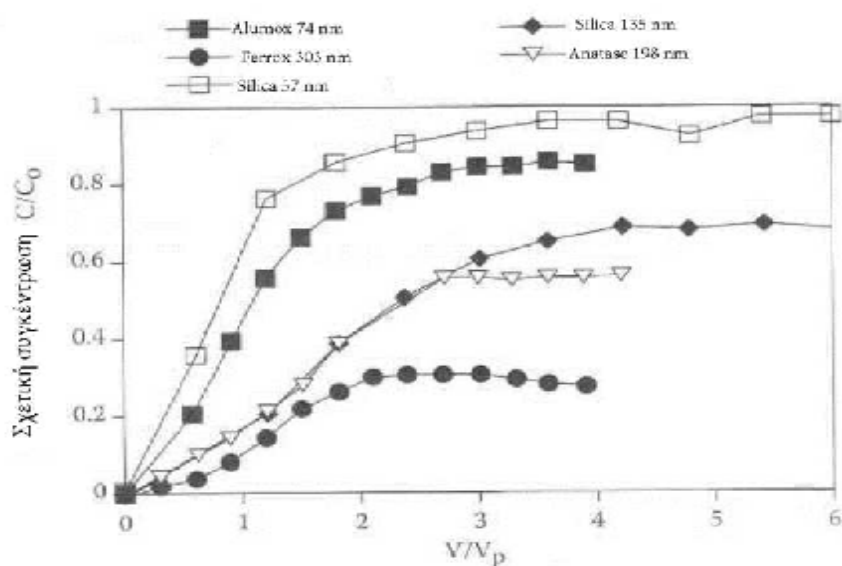
Πολύ συχνά, νανοσωματίδια οξειδίων που λαμβάνονται από τον κατασκευαστή δεν μπορούν να διασκορπιστούν ξανά σε απλά νανοσωματίδια, αλλά παραμένουν ως αδρανή υλικά, ακόμα και κάτω από πολύ άγριες συνθήκες εκτεταμένων υπέρηχων. Αυτά τα αδρανή υλικά, με μέγεθος των λίγων εκατοντάδων μικρομέτρων, έχουν μια διαφορετική συμπεριφορά από τους πραγματικούς νανοσωματιδιακούς αναστολείς.

Ακόμα και αν τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ως ένα απλό νανοσωματίδιο σε ένα προϊόν, δεν απελευθερώνονται απαραίτητα και ως μεμονωμένα νανοσωματίδια. Σε πολλές εφαρμογές, τα νανοσωματίδια ενσωματώνονται σε μια διάσταση και η απελευθέρωση των νανοσωματιδίων μπορεί να συμβεί μέσα από την απελευθέρωση μιας δέσμης διάστασης νανοσωματιδίων. Καθώς πολλά νανοσωματίδια ενεργοποιούνται, είναι πιθανή και η απελευθέρωση των ενεργοποιημένων νανοσωματιδίων. Στο περιβάλλον, τα νανοσωματίδια που έχουν ελευθερωθεί, επηρεάζονται από περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως είναι το φως, τα οξειδωτικά ή οι μικροοργανισμοί. Αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη χημική ή βιολογική τροποποίηση ή την υποβάθμιση της λειτουργικότητας της επιφάνειας ή τις ενσωματωμένες διαστάσεις και μπορεί να οδηγήσει σε ελεύθερα νανοσωματίδια. Η επιφάνεια των παρθένων νανοσωματιδίων μπορεί επίσης να τροποποιηθεί από περιβαλλοντικούς παράγοντες (π.χ η κάλυψη με οργανικό υλικό) ή να ενεργοποιηθεί με χημικές ή βιολογικές διαδικασίες. Το ZnO σε μορφή νανοσωματιδίων, το οποίο καλύφθηκε με το επιφανειακό δωδεκυλοθειικό νάτριο, ήταν σταθερό στην αναστολή του εδάφους, για 14 ημέρες χωρίς αλλαγές στη διανομή με μέγεθος σωματιδίου.

Τα QDs περιλαμβάνουν μια άλλη ομάδα νανοσωματιδίων τα οποία είναι στις περισσότερες περιπτώσεις είναι καλυμμένο με οργανικά προσδέματα. Τα προσδέματα κάλυψης είναι ο παράγοντας κλειδί για την μοίρα τους στο νερό. Ενώ τα καλυμμένα QDs είναι σταθερά σε απλά ιονικά μέσα, δισθενή και τρισθενή μέταλλα όπως το Ca και το Al επάγουν την συνάθροιση και την καθίζηση. Τα μέταλλα αντιδρούν με τα προσδέματα κάλυψης με την εξουδετέρωση του φορτίου τους και το σχηματισμό συμπλεγμάτων που αποτελούν γέφυρα μεταξύ των QDs.

2.6.3 Η συμπεριφορά σε πορώδες μέσο

Η μεταφορά των κολλοειδών σε πορώδες μέσο και η μεταφορά, που διευκολύνεται με κολλοειδή, των ρύπων, έχουν αποσπάσει πολύ προσοχή στο παρελθόν. Η κίνηση των κολλοειδών στο πορώδες μέσο- και κατά συνέπεια των νανοσωματιδίων επίσης, τα οποία είναι του ίδιου μεγέθους- παρεμποδίζεται από δύο διαδικασίες: στράγγισμα ή φυσικό φιλτράρισμα, όπου το σωματίδιο είναι μεγαλύτερο από τον πόρο και παγιδεύεται και πραγματικό φιλτράρισμα, όπου το σωματίδιο απομακρύνεται από το διάλυμα με υποκροπή, διάχυση και καθίζηση. Ωστόσο, τα σωματίδια που απομακρύνονται από το διάλυμα με τέτοιες διαδικασίες μπορούν εύκολα να ανασταλούν με τις αλλαγές στις φυσικές ή χημικές συνθήκες (π.χ αλλαγές στο pH, ιονική δύναμη και ρυθμός ροής).



Εικόνα 2.6: Καμπύλες για τα νανοσωματίδια των μεταλλικών οξειδίων σε μια στήλη με σφαιρικές γυάλινες χάντρες.

Πολλές έρευνες έχουν ερευνήσει τη μεταφορά μιας μεγάλης σειράς από τεχνητά νανοσωματίδια, μέσω πορώδων μέσων. Σωματίδια μικρότερα από 100nm, προβλέπεται να έχουν πολύ υψηλή αποτελεσματικότητα στη μεταφορά στις επιφάνειες συλλέκτες, σύμφωνα με τη διάχυση κατά Brown. Εάν όλες οι σωματίδια-συλλέκτες επαφές οδηγούσαν στην προσάρτηση στο συλλέκτη των σωματιδίων, αυτά τα μικρά σωματίδια θα διατηρούνταν για πολύ από το πορώδες μέσο. Ωστόσο, τα νανοσωματίδια πυριτίου δεν απομακρύνθηκαν αισθητά και επίσης τα νανοσωματίδια ανατασίου, απομακρύνθηκαν μεταξύ 55% και 70%, ανάλογα με την ταχύτητα της ροής. Η εικόνα 2.6 δείχνει τις καμπύλες νανοσωματιδίων διαφόρων οξειδίων, σε ένα πορώδες μέσο, φτιαγμένο από στρώματα χαντρών. Οι επιπτώσεις του μεγέθους των σωματιδίων και του τύπου των σωματιδίων είναι ξεκάθαρα εμφανής. Η πιο αποτελεσματική απομάκρυνση παρατηρήθηκε, για ένα νανοσωματίδιο οξειδίου σιδήρου. Αυτές οι έρευνες δείχνουν ότι η αποτελεσματικότητα των συλλεκτών για τα νανοσωματίδια, μπορεί να διαφέρει κατά πολύ και ιδιαίτερα ότι, τα νανοσωματίδια τροποποίησης της επιφάνειας, εμφανίζουν υψηλές κινητικότητες. Επίσης οι περιβαλλοντικές συνθήκες είναι σημαντικές και η αποτελεσματική απομάκρυνση των νανοσωματιδίων τιτανίου, παρατηρήθηκαν κοντά στο pH στο σημείο μηδενικού φορτίου. Το pH επίσης παίζει

ένα κυρίαρχο ρόλο στη μεταφορά νανοσωματιδίων μεταλλικού Al με πολύ μεγαλύτερη μεταφορά όταν το pH είναι 4 παρά όταν είναι 7.

Επειδή τα σωματίδια του nZVI που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων έχουν μια πολύ ισχυρή τάση να συναθροίζονται και να απορροφώνται από τις επιφάνειες των στοιχείων, μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στις μεθόδους διασποράς των σωματιδίων στο νερό και στο να καταστούν κινητά. Σε μια προσέγγιση, το υδροδιαλυτό άμυλο χρησιμοποιήθηκε ως σταθεροποιητής.

2.6.4 Τα νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων ως προσροφητικά

Εξαιτίας της μεγάλης επιφάνειάς τους, τα νανοσωματίδια μεταλλικών οξέων έχουν μεγάλη ικανότητα ρόφησης για μεταλλικά ιόντα και ανιόντα, όπως είναι το αρσενικό, το χρώμιο και ο μόλυβδος. Η κατάσχεση των ρύπων, επιτυγχάνεται κυρίως με την επιφανειακή συμπλοκοποίηση, αλλά η συσσωμάτωση των σωματιδίων, ενσωματώνει απορροφημένα είδη επιφανειών. Αυτή η ισχυρή αντίδραση των μεταλλικών ιόντων και νανοσωματιδίων οξέων, είναι πολύ σημαντική για τη συμπεριφορά και την κυκλοφορία των μετάλλων στο περιβάλλον, αλλά επίσης και τα τεχνητά νανοσωματίδια έχουν τις ίδιες ιδιότητες. Ένα παράδειγμα αποτελεί το νανοσωματίδιο ανατασίου (TiO_2), επικαλυμμένο με ένα Cu-αιθυλενοδιαμίνη- σύμπλεγμα συνδετών, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ακινητοποιήσει ανιόντα όπως είναι το TcO_4 από τα υπόγεια ύδατα. Από την ομάδα των οξειδίων σιδήρου, τα νανοσωματίδια του Fe_3O_4 , του $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και του MnFe_2O_4 , έχουν προταθεί για την απομάκρυνση του Cr(VI) από τα λύματα. Αυτές οι ιδιότητες των τεχνητών νανοσωματιδίων πρέπει πάντα να λαμβάνονται υπόψη όταν γίνεται συζήτηση για τη σημασία τους για το περιβάλλον και τη συμπεριφορά τους.

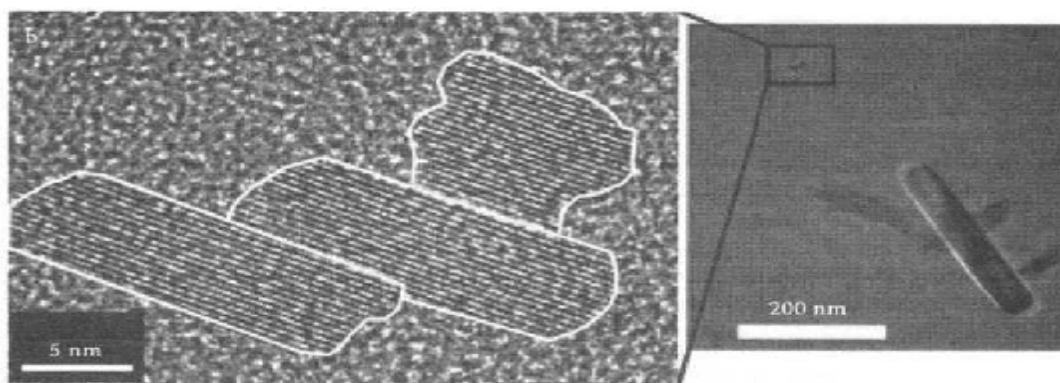
2.7 Η ύπαρξη ανόργανων νανοσωματιδίων στο περιβάλλον

2.7.1 Μετρήσεις

Σήμερα, δεν υπάρχουν διαθέσιμες ποσοτικές μετρήσεις τεχνητών νανοσωματιδίων στο περιβάλλον. Αυτή η έλλειψη ερευνών οφείλεται στην απουσία αναλυτικών μεθόδων ικανών να ποσοτικοποιήσουν τα ίχνη συγκεντρώσεων των νανοσωματιδίων κάτω από περιβαλλοντικές συνθήκες. Σήμερα οι περισσότερες έρευνες που εστιάζουν στα φυσικά νανοσωματίδια, έχουν χρησιμοποιήσει μεθόδους μικροσκοπίου, κλασμάτωση της ροής του πεδίου (FFF) ή φασματοσκοπία με χρήση λειζερ.

2.7.2 Μοντελοποίηση της έκθεσης

Επειδή οι αναλυτικές μετρήσεις των τεχνητών νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, είναι ελλιπείς, οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων πρέπει να μοντελοποιηθούν με τη βοήθεια παρεκτάσεων και αναλογιών. Η τιμή που προέρχεται από αυτή την μοντελοποίηση, είναι η προβλεπόμενη συγκέντρωση στο περιβάλλον (PEC). Μια πρόσφατη έρευνα, μοντελοποίησε τις εκπομπές Ag από βιολογικά προϊόντα που περιέχουν νανο-Ag και συνέκρινε τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις στο περιβάλλον, με μια αναφορά εκπομπών. Σε αυτή την έρευνα, το νανο-Ag υποτίθεται ότι είναι μια πηγή Ag^+ και δεν θεωρήθηκαν καθόλου σωματιδιακές εκπομπές Ag. Ωστόσο, δεν μοντελοποιήθηκαν καθόλου συγκεντρώσεις νανο-Ag στο περιβάλλον.



Εικόνα 2.7: HR-TEM εικόνα κρυσταλλικού TiO_2 νανοσωματιδίων.

Μια άλλη έρευνα χρησιμοποίησε μια άλλη προοπτική του κύκλου ζωής για να μοντελοποιήσει τις ποσότητες των τεχνητών νανοσωματιδίων, που απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Τα ανόργανα νανοσωματίδια ασημιού και τα νανο- TiO_2 , μελετήθηκαν. Η ποσοτικοποίηση βασίστηκε σε μια ανάλυση της ροής των ουσιών από τα προϊόντα στον αέρα, το έδαφος και το νερό στην Ελβετία. Οι ακόλουθοι παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν ως είσοδοι στο μοντέλο: εκτιμώμενο δυναμικό παραγωγής σε όλο τον κόσμο, κατανομή του δυναμικού παραγωγής σε κατηγορίες προϊόντων, τα σωματίδια που απελευθερώνονται από τα προϊόντα και συντελεστές ροής μέσα στα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Τα PECs που στη συνέχεια συγκρίθηκαν με τις προβλεπόμενες συγκεντρώσεις χωρίς επιπτώσεις (PNEC), διέφεραν από το θεωρητικό εκτιμώμενο ρίσκο. Ο πίνακας 2.2 δείχνει ότι οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις των τριών ειδών νανοσωματιδίων στα διαφορετικά περιβαλλοντικά διαμερίσματα, ποικίλει πολύ, προκαλούμενη από τους διαφορετικούς κύκλους ζωής των προϊόντων που περιέχουν νανοσωματίδια. Η μοντελοποίηση προτείνει τα τρέχοντα νανοσωματίδια ασημιού, θέτουν μικρό ή και καθόλου ρίσκο για τους οργανισμούς του εδάφους. Οι PEC τιμές για τα νανοσωματίδια TiO_2 στο νερό, είναι 0.7-16 $\mu\text{g/L}$.

Πίνακας 2.2

PEC του νανο-Ag και νανο- TiO_2 στον αέρα, το νερό και το έδαφος					
		Nano-Ag		Nano- TiO_2	
	Μονάδα	RE	HE	RE	HE
Αέρας	$\mu\text{g/m}^3$	1.7×10^{-3}	4.4×10^{-3}	1.5×10^{-2}	4.2×10^{-2}
Νερό	$\mu\text{g/L}$	0.03	0.08	0.7	16
Έδαφος	$\mu\text{g/Kg}$	0.02	0.1	0.4	4.8

Σημείωση: HE, είναι το σενάριο υψηλής εκπομπής, RE είναι το ρεαλιστικό σενάριο

2.8 Οι επιπτώσεις των ανόργανων νανοσωματιδίων, στους οργανισμούς

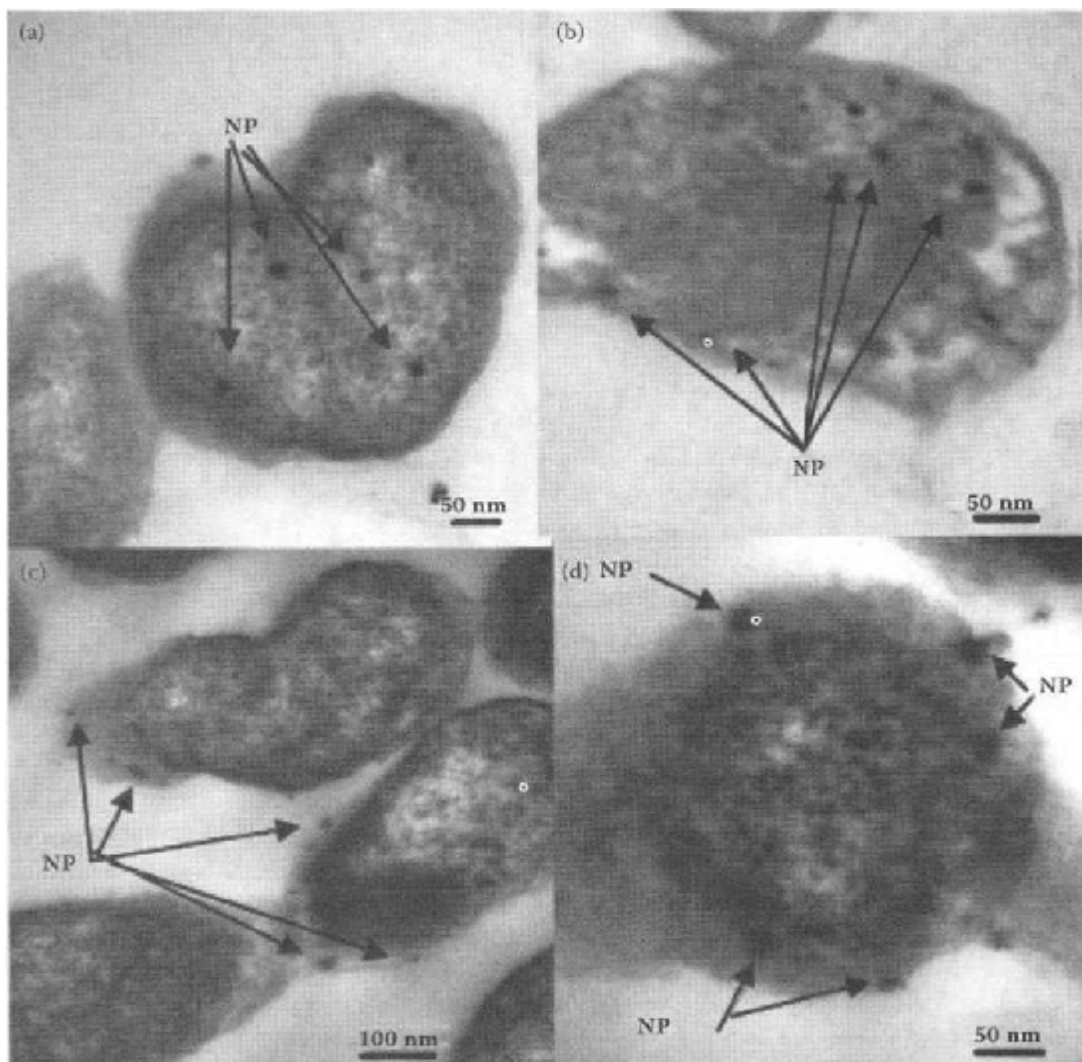
2.8.1 Τοξικολογία

Η ασφάλεια των νανοσωματιδίων έχει συζητηθεί εκτενώς, επειδή αυτά έχουν ιδιότητες οι οποίες σχετίζονται ξεκάθαρα με παθογένεια. Τα νανοσωματίδια μπορούν να εισέλθουν στο σώμα μέσω των πνευμόνων, του δέρματος ή του εντέρου, ανάλογα με το είδος της έκθεσης. Διάφορα, πρόσφατες εργασίες, έχουν επισημάνει αυτή την περιοχή της τοξικολογίας, τα κενά στην έρευνα και τις στρατηγικές δοκιμών για τα νανοσωματίδια.

Ένα συνεκτικό σύνολο των αποδεικτικών στοιχείων, δείχνει ότι τα νανοσωματίδια καταλαμβάνονται από μια μεγάλη ποικιλία ειδών κυττάρων των θηλαστικών, είναι ικανά να

διασχίσουν τη κυτταρική μεμβράνη και να εσωτερικεύονται. Η πρόσληψη των νανοσωματιδίων, εξαρτάται από το μέγεθος. Η συσσωμάτωση και η καθίζηση, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος, στα κύτταρα ή η διάχυση μέσω των κυττάρων, είναι οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την πρόσληψη. Η πρόσληψη συμβαίνει μέσω της ενδοκύττωσης ή της φαγοκυττάρωσης, σε εξειδικευμένα κύτταρα. Μια υπόθεση είναι ότι η επικάλυψη των νανοσωματιδίων με πρωτεΐνη στο μέσο ανάπτυξης, έχει ως αποτέλεσμα διαμορφωτικές αλλαγές της δομής της πρωτεΐνης, η οποία προκαλεί την πρόσληψη στο κύτταρο, από ειδικευμένες δομές, περιορίζοντας την πρόσληψη στα νανοσωματίδια κάτω από περίπου 120nm. Γενικά, στα κύτταρα μπορούν να επιβιώσουν χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων (<10mg/L). Ωστόσο, σε υψηλές δόσεις, κυτταροτοξικές επιπτώσεις, αναδύονται σε μια δόση-και τρόπο που εξαρτάται από το χρόνο, για πολλά νανοσωματίδια. Ενώ η αιτία για την αύξηση του θανάτου των κυττάρων παρατηρείται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και μεγαλύτεροι χρόνοι έκθεσης για συγκεκριμένο υλικό, η παραγωγή αντιδρώντων ειδών οξυγόνου και η επίδραση στην εσωτερίκευση του κυττάρων των νανοσωματιδίων, είναι δύο κοινά ευρήματα.

Μέσα στα κύτταρα, τα νανοσωματίδια αποθηκεύονται σε συγκεκριμένες τοποθεσίες (π.χ μέσα σε κυστίδια και μιτοχόνδρια) και είναι ικανά να ασκούν μια τοξική αντίδραση. Τα μικρά σωματίδια σε μέγεθος, μια μεγάλη σε επιφάνεια έκταση και η ικανότητα να παράγονται αντιδρώντα είδη οξυγόνου, παίζουν ένα κυρίαρχο ρόλο στην τοξικότητα των νανοσωματιδίων. Η φλεγμονή και η ίνωση είναι δύο επιπτώσεις που παρατηρούνται στο επίπεδο οργανισμού, ενώ η οξειδωτική πίεση, η αντιοξειδωτική δράση και η κυτταροτοξικότητα, είναι επιπτώσεις που παρατηρούνται σε επίπεδο κυττάρων.



2.8.2 Οικοτοξικολογία

Οι περισσότερες τοξικολογικές μελέτες, έχουν γίνει με κύτταρα θηλαστικών και τα νανοσωματίδια εκτέθηκαν σε ένα κυτταρικό μέσο που περιείχε ένα μείγμα από πρωτεΐνες και άλλες βιολογικές ενώσεις. Τα αποτελέσματα από τέτοιες *in vitro* μελέτες, δεν μπορούν να μεταφερθούν απευθείας στις περιβαλλοντικές συνθήκες, όπου η πρόσληψη των νανοσωματιδίων στους υδρόβιους ζωντανούς οργανισμούς, είναι μια βασική ανησυχία. Ωστόσο, η γνώση που βασίζεται στην οικοτοξικολογία των νανοσωματιδίων, εξαπλώνεται γρήγορα.

Δυνητικές διαδρομές πρόσληψης, σε οργανισμούς, περιλαμβάνουν απευθείας κατάποση, εισπνοή ή είσοδο μέσω των επιθηλιακών ορίων, όπως είναι τα βράγχια ή τα τοιχώματα του σώματος. Στο κυτταρικό επίπεδο, προκαρυωτικά, όπως τα βακτήρια μπορεί να είναι πολύ προστατευμένα ενάντια στην πρόσληψη πολλών ειδών νανοσωματιδίων, εφόσον δεν έχουν μηχανισμούς για μεταφορά των σωματιδίων των κolloειδών, κατά μήκος του κυτταρικού τοιχώματος. Ωστόσο, για τα ευκαρυωτικά, όπως για παράδειγμα τα πρώτιστα και τα μετάζωα, η κατάσταση είναι διαφορετική, καθώς αυτά έχουν διαδικασίες για την κυτταρική εσωτερική σωματιδίων της νανοκλίμακας ή της μικροκλίμακας, τα οποία ονομάζονται ενδοκύττωση και φαγοκυττάρωση.

Η πρόσληψη διαφορετικών νανοσωματιδίων, έχει στην πραγματικότητα παρατηρηθεί. ZnO νανομεγέθους, για παράδειγμα, εσωτερικεύθηκε από βακτήρια (βλέπε εικόνα 2.8). Επίσης να νανοσωματίδια CeO₂ απορροφήθηκαν από το κυτταρικό τοίχωμα του *Escherichia coli*, αλλά η μέθοδος μικροσκοπίου, δεν ήταν αρκετά ευαίσθητη για να διαχωρίσει εάν έλαβε μέρος η εσωτερική σωματιδίων. Τα ανόργανα νανοσωματίδια του TiO₂, SiO₂ και ZnO είχαν μια τοξική επίδραση στα βακτήρια και η παρουσία φωτός αποτέλεσε ένα σημαντικό παράγοντα αύξησης της τοξικότητας. Ενώ το χύδην TiO₂ δεν θεωρείται ότι έχει επιπτώσεις στην υγεία των υδρόβιων οργανισμών, αυτό είναι ξεκάθαρο ότι αφορά την περίπτωση του TiO₂ νανομεγέθους. Τα νανοσωματίδια που καταστρέφουν το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηριδίων, βρέθηκαν να είναι εσωτερικευμένα, ενώ εκείνα που δεν έχουν τέτοια δραστηριότητα, δεν έχουν παραληφθεί. Το LC50 για το *Daphnia magna* και το νανο- TiO₂, αναφέρθηκαν στην ποσότητα 5.5 mg/L με ολική θνησιμότητα στα 10 mg/L. Δεν ήταν τοξικό για το βακτήριο *Vibrio fischeri* και για το οστρακόδερμο *D. Magna*. Επίσης, μελέτες με το ψάρι ζέβρα δεν βρήκαν καμία τοξική επίπτωση του νανο-TiO₂ και του χύδην TiO₂ σε συγκέντρωση 500mg/L. Το νανο-TiO₂ δεν έχει καθόλου επιπτώσεις στη συμπεριφορά στο *D. Magna* σε συγκεντρώσεις των 2mg/L. Το νανο-TiO₂ μπορεί να επηρεάσει πολλά συστήματα του σώματος της ιριδιζουσας πέστροφας, για παράδειγμα, αναπνευστική τοξικότητα και διαταραχές στο μεταβολισμό μερικών ιχθυοστοιχείων. Επειδή το TiO₂ έχει μια φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, η επίδραση του φωτός στην τοξικότητα, πρέπει να διερευνηθεί. Μια διαφορά στην τοξικότητα στα φύκια και στις δαφνίνες, αναφέρεται ως φωτισμένα και μη φωτισμένα προϊόντα.

Με σεβασμό στα φυτά, η επίδραση των διαφόρων νανοσωματιδίων (αλουμίνιο, οξειδίο αλουμινίου, ψευδάργυρος και οξειδίο ψευδαργύρου) στη βλάστηση των σπόρων και την ανάπτυξη της ρίζας, διερευνήθηκε. Η βλάστηση των σπόρων επηρεάζεται μόνο από το νανο-ψευδάργυρο και το νανο-ZnO, σε συγκεντρώσεις των 2000 mg/L. Το 50% των συγκεντρώσεων των αναστολέων της ρίζας, είναι περίπου 50mg/L για το νανο-ψευδάργυρο και το νανο-ZnO. Επειδή τα φιλτραρισμένα υπερκείμενα από το διάλυμα, δεν έχουν την ίδια επίδραση, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η τοξικότητα δεν οφειλόταν στη διάλυση και το σχηματισμό του Zn²⁺, αλλά στο ίδιο το νανοσωματίδιο. Διάφορα άρθρα έχουν δείξει ότι το TiO₂ νανομεγέθους, μπορεί να έχει θετικές επιπτώσεις στην ανάπτυξη του σπανακιού, όταν χορηγείται στις ρίζες ή ψεκάζεται στα φύλλα. Το νανο- TiO₂ φαίνεται να αυξάνει την

δραστηριότητα διάφορων ενζύμων και να προωθεί την απορρόφηση του νιτρικού άλατος και να επιταχύνει την μετατροπή του ανόργανου σε οργανικό άζωτο. Το TiO_2 σε κανονικό μέγεθος δεν έχει αυτές τις επιπτώσεις. Τα νανοσωματίδια μαγνητικού σιδήρου διεσπαρμένα σε υγρούς μεταφορείς, προστίθενται σε θρεπτικά διαλύματα, τονώνοντας την ανάπτυξη των φυτών σε χαμηλές συγκεντρώσεις και αναστέλλοντας την ανάπτυξη των φυτών σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Επίσης προκάλεσε εκτροπές χρωμοσωμάτων. Δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες για την πρόσληψή τους, παρά το γεγονός ότι τα σωματίδια είχαν διεισδύσει στην κυτταρική μεμβράνη.

Αρκετές πληροφορίες είναι διαθέσιμες για τα νανοσωματίδια ασημιού, εξαιτίας της χρήσης τους ως βακτηριοκτόνα. Τα κύτταρα των βακτηρίων είναι κατεστραμμένα στην παρουσία του νανο-Ag, οδηγώντας τελικά στο θάνατο των οργανισμών. Η αντίδραση με τα κύτταρα εξαρτάται από το μέγεθος και φαίνεται επίσης να εξαρτάται από το σχήμα των σωματιδίων. Το νανο-Ag φαίνεται να είναι σημαντικά πιο τοξικό από τα ανιόντα Ag^+ προς το *E. Coli*.

Η τοξικότητα των νανοσωματιδίων δεν σχετίζεται πάντα με κάποιο νανόσωμα, αλλά μπορεί επίσης να οφείλεται στη διάλυση του νανοσωματιδίου. Αυτό έχει αποδειχθεί για το νανο-ZnO, το οποίο έχει τοξικότητα συγκρίσιμη με το χύδην ZnO και το διαλυμένο ψευδάργυρο. Η τοξικότητα είχε αποδοθεί στη διάλυση των νανοσωματιδίων και στην τοξικότητα του διαλυμένου Zn^{2+} . Επιπλέον, για το νανο-CuO, η τοξικότητα θα μπορούσε να αποδοθεί στο ελεύθερο Cu_{2+} . Ωστόσο, μια άλλη μελέτη με μεταλλικά νανοσωματίδια Cu και το ψάρι ζέβρα, έδειξε ότι μόνο ένα μικρό κομμάτι από τις τοξικές επιπτώσεις, μπορεί να αποδοθεί στο Cu_{2+} . Μια μικρή μείωση της επιμήκυνσης της ρίζας των φυτών, βρέθηκε υπό την παρουσία μη επικαλυμμένων νανοσωματιδίων αλουμίνας, αλλά όχι με καλυμμένα νανοσωματίδια με φαινανθρένιο. Προτάθηκε, ότι τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της αλουμίνας, παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην φυτοτοξικότητα και η απορρόφηση του φαινανθρενίου προστάτευε την επιφάνεια της τοξικής αλουμίνας από τη ρίζα των φυτών.

Αυτά τα, πολλές φορές, αντικρουόμενα δεδομένα, δείχνουν ότι ο τύπος των οργανισμών και τα ίδια τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων, είναι κυρίαρχοι παράγοντες στον καθορισμό της τοξικότητας των νανοσωματιδίων προς τους οργανισμούς.

2.8.3 Επιπτώσεις του «Δούρειου Ίππου»

Η αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων με τοξικές, οργανικές ενώσεις, μπορούν αμφότερες να ενισχύσουν και να ανακουφίσουν την τοξικότητα των ενώσεων. Στην περίπτωση της μεταφοράς των τοξικών ουσιών στα κύτταρα μέσω σωματιδίων και μια μεγαλύτερη τοξική επίπτωση, από ότι χωρίς νανοσωματίδια, ονομάζεται επίδραση του «Δούρειου Ίππου». Επειδή τα νανοσωματίδια μπορούν να προσληφθούν από τα κύτταρα, μπορεί να μεταφέρουν τοξικές ουσίες οι οποίες κατά τα άλλα δεν είναι βιοδιαθέσιμες στα κύτταρα.

Σε αντίθεση με τις επιβλαβείς επιπτώσεις, τα νανοσωματίδια, μπορούν επίσης να έχουν μια θετική επίδραση στις τοξικές ουσίες, στο περιβάλλον. Τα νανοσωματίδια μπορούν αν μειώσουν την συγκέντρωση των ελεύθερων τοξικών ουσιών, με την απορρόφηση στις επιφάνειες τους και επιπλέον, την μείωση της τοξικότητας των ρύπων. Εάν τα νανοσωματίδια με τους ρύπους που έχουν απορροφηθεί από αυτά, προσληφθούν από τα κύτταρα, τότε μια τοξική επίπτωση μπορεί να είναι το αποτέλεσμα που προκαλείται από τα νανοσωματίδια, τους ρύπους ή με ένα συνεργατικό τρόπο, και τα δύο. Ωστόσο, θα μπορούσε να είναι το γεγονός ότι καμία επίδραση δεν παρατηρείται, εάν οι δεσμευμένοι ρύποι δεν είναι βιοδιαθέσιμοι και τα νανοσωματίδια από μόνα τους, δεν είναι τοξικά.

Κάποιες πληροφορίες από πειράματα, είναι διαθέσιμες σχετικά με την επίδραση που έχουν τα οργανικά νανοσωματίδια στην πρόσληψη τοξικών ουσιών, αλλά για τα ανόργανα νανοσωματίδια, είναι πολύ λίγη. Μια μελέτη για τα ανόργανα νανοσωματίδια, έδειξε ότι ο

κυτρίνος που εκτίθεται σε νερό που περιέχει As(V), με την παρουσία TiO₂ νανομεγέθους, συσώρευσε πολύ περισσότερο As από την περίπτωση όπου δεν υπήρχαν τέτοια νανοσωματίδια. Οι νανοσυνθέσεις SiO₂/TiO₂, είχαν φορτωθεί με υδράργυρο και είχαν εκτεθεί σε ιζηματογενής μικροοργανισμούς. Η εργασία έδειξε ότι το απορροφημένο Hg μπορούσε να γίνει βιοδιαθέσιμο, όταν αυτό εισαχθεί σε φυσικά συστήματα.

2.9 Συμπεράσματα

Ενώ συχνά αναφέρεται ότι έχουμε μια πολύ περιορισμένη γνώση σχετικά με τη συμπεριφορά και τις επιπτώσεις των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, αυτό το κεφάλαιο δείχνει ότι έχουμε ήδη αποκτήσει πολύ γνώση. Μπορεί αν υπάρχουν κάποια κομμάτια με ελλείψεις πληροφορίες, όπως για παράδειγμα, η οικοτοξικότητα στα χερσαία είδη, αλλά ξεκινάμε να αποκτούμε μια εικόνα για τις σημαντικές διαδικασίες στο περιβάλλον. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων, είναι η τάση τους να συσσωματώνονται, το οποίο οδηγεί στην ιζηματοποίηση και την απομάκρυνση των λυμάτων ή των υπόγειων υδάτων από το νερό. Αναγνωρίζοντας τις παραμέτρους που καθορίζουν εάν τα νανοσωματίδια είναι συσσωματωμένα ή όχι, είναι επίσης σημαντικό, για την κατανόηση της μοίρας των νανοσωματιδίων στα φυσικά συστήματα. Σε σχέση με την οικοτοξικότητα, μπορούν ήδη να πούμε ότι παρά το γεγονός ότι πολλά νανοσωματίδια είναι τοξικά στους οργανισμούς, σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι περισσότερες έρευνες αναφέρουν μικρές οι καθόλου επιπτώσεις, στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Ωστόσο, σχεδόν όλες οι έρευνες, έχουν βραχυπρόθεσμα πειράματα και τα μακροπρόθεσμα πειράματα, σχεδόν εκλείπουν εντελώς.

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΥΑΝΟΒΑΚΤΗΡΙΩΝ

3.1 Εισαγωγή

3.1.1 Η μόλυνση από βαρέα μέταλλα σε μάζες νερού: μια αυξανόμενη ανησυχία για την ανθρώπινη υγεία

Τα βαρέα μέταλλα είναι μια από τις πιο διαδεδομένες αιτίες μόλυνσης, τόσο στο νερό, όσο και στο έδαφος και η παρουσία αυξανόμενων επιπέδων τέτοιων μετάλλων στο περιβάλλον, προκαλεί σοβαρή ανησυχία στην κοινή γνώμη. Λόγω της τοξικότητας που εμφανίζουν τα περισσότερα από αυτά.

Τα βαρέα μέταλλα συνήθως ορίζονται ως μέταλλα με πυκνότητα μεγαλύτερη από 4-5 gcm⁻³, αλλά στη βιβλιογραφία, είναι πιθανό να βρει κανείς τόσο πολλούς διαφορετικούς ορισμούς, που το IUPAC πρόσφατα, όρισε τον όρο «βαρέα μέταλλα», ως συγκεκριμένο και παραπλανητικό. Μιλώντας γενικά, τα μέταλλα είναι φυσικές ενώσεις του φλοιού της γης και μερικά από αυτά (π.χ χαλκός, σελίνιο και ψευδάργυρος), είναι ουσιώδη ως ιχνοστοιχεία για τη διατήρηση του μεταβολισμού του ανθρώπινου σώματος, ακόμα και αν, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, αυτά έχουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Πολλά άλλα μέταλλα (π.χ υδράργυρος, κάδμιο, μόλυβδος κλπ.) έχουν άμεσες τοξικές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων. Εξαιτίας των χημικών τους χαρακτηριστικών, τα μέταλλα παραμένουν στο περιβάλλον, σε πολλές περιπτώσεις αλλάζοντας μόνο από τη μια χημική κατάσταση σε κάποια άλλη και τελικά συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα. Αυτοί οι ρύποι εισέρχονται στο περιβάλλον, μέσω μιας ποικιλίας δραστηριοτήτων των ανθρώπων, όπως είναι η εξόρυξη, η διύλιση και οι βιομηχανίες ηλεκτρόλυσης. Τα απόβλητα που παράγονται από αυτές τις βιομηχανίες, περιέχουν μια ποικιλία βαρέων μετάλλων, όπως είναι το κάδμιο, ο χαλκός, το χρώμιο, το νικέλιο, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος και οι απελευθέρωσή τους στις υδάτινες μάζες, μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην αυξανόμενη παρουσία των τοξικών βαρέων μετάλλων, στο υδατικό περιβάλλον. Εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητάς τους στο νερό, τα βαρέα μέταλλα μπορούν αν απορροφηθούν εύκολα από τους ζωντανούς οργανισμούς και εξαιτίας της κινητικότητάς τους στα φυσικά υδάτινα οικοσυστήματα και της τοξικότητάς τους στις ζωντανούς οργανισμούς, κατατάσσονται ως ένας βασικός ανόργανος ρύπος στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Ακόμα και αν αυτά εμφανίζονται σε αραιές, σχεδόν μη ανιχνεύσιμες ποσότητες, η δυστροπία τους στην υποβάθμιση και κατά συνέπεια η επιμονή τους στις μάζες νερού, συνεπάγεται ότι, μέσω φυσικών διαδικασιών όπως η βιομεγέθυνση, η συγκέντρωσή τους μπορεί να αυξηθεί σε τέτοια έκταση που αρχίζουν να έχουν τοξικές επιπτώσεις. Από τα 35 μέταλλα που θεωρούνται επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία, τα 23 έχουν οριστεί ως βαρέα μέταλλα: αντιμόνιο, αρσενικό, βισμούθιο, κάδμιο, δημήτριο, χρώμιο, κοβάλτιο, χαλκός, γάλλιο, χρυσός, σίδηρος, μόλυβδος, μαγγάνιο, υδράργυρος, νικέλιο, πλατίνα, ασήμι, τελλούριο, θάλλιο, κασσίτερος, ουράνιο, βανάδιο και ψευδάργυρος. Ωστόσο, οι βασικές απειλές για την υγεία των ανθρώπων σχετίζονται με την έκθεση στο μόλυβδο, το κάδμιο, τον υδράργυρο και το αρσενικό (αυτό το στοιχείο είναι ένα μεταλλοειδή αλλά συχνά ορίζεται ως βαρέο μέταλλο). Μεγάλες ποσότητες οποιουδήποτε από αυτά τα μέταλλα, μπορεί αν προκαλέσει οξεία ή χρόνια τοξικότητα (δηλητηρίαση), έχοντας ως αποτέλεσμα το κατεστραμμένες ή μειωμένες ψυχικές και των κεντρικών νεύρων λειτουργίες, τροποποιούν τη σύνθεση του αίματος και καταστρέφουν τα πνευμόνια, τα νεφρά, το συκώτι και άλλα ζωτικά όργανα. Μακροχρόνια έκθεση στα βαρέα μέταλλα που αναφέρονται πιο πάνω, μπορεί να οδηγήσει σε αργές σταδιακές φυσικές, μυϊκές και

νευρολογικές εκφυλιστικές διαδικασίες που μιμούνται το Αλτσχάιμερ, το Πάρκινσον, τη μυϊκή δυστροφία και πολλαπλή σκλήρυνση. Οι αλλεργίες δεν είναι ασυνήθιστες και η επαναλαμβανόμενη μακροχρόνια επαφή με κάποια βαρέα μέταλλα ή ενώσεών τους, μπορεί να προκαλέσουν ακόμα και καρκίνο. Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο σώμα, μέσω της τροφής, του νερού και του αέρα, ή μπορούν να απορροφηθούν από το δέρμα όταν αυτά έρχονται σε επαφή με τους ανθρώπους στη γεωργία και σε κατασκευαστικές, φαρμακευτικές, βιομηχανικές ή κατοικημένες περιοχές.

Παρά τις κάποιες δυσμενείς επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων, στην υγεία, είναι γνωστό εδώ και καιρό ότι η έκθεση σε αυτά τα μέταλλα είναι συνεχόμενη και ακόμα και αυξανόμενη, σε μερικά μέρη του κόσμου. Επιπλέον, ο έλεγχος των βαρέων μετάλλων και η απομάκρυνσή των τοξικών βαρέων μετάλλων από τα νερά, αποτελεί μια πρόκληση για τον εικοστό πρώτο αιώνα.

3.1.2 Απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων: Συμβατικές τεχνολογίες

Ένας αριθμός από τεχνικές για την επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα, έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, με σκοπό τόσο να μειώσει την ποσότητα των λυμάτων που παράγονται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες και που περιέχουν μέταλλα, όσο και να βελτιώσει την ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων. Διάφορες θεραπείες, όπως η χημική καθίζηση, η πήξη-κροκίδωση, η επίπλευση, η ανταλλαγή ιόντων και το φιλτράρισμα μεμβράνης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να απομακρύνουν τα βαρέα μέταλλα από τα μολυσμένα λύματα, η καθεμία με τα δικά της πλεονεκτήματα και περιορισμούς στην εφαρμογή.

3.1.2.1 Χημική καθίζηση

Η χημική καθίζηση είναι η πιο κοινή τεχνολογία που χρησιμοποιείται για να απομακρύνει τα διαλυμένα (ιονικά) μέταλλα από τα διαλύματα νερού, όπως η κατεργασία λυμάτων που περιέχουν τοξικά μέταλλα. Τα ιονικά μέταλλα είναι καλυμμένα σε μια αδιάλυτη μορφή (σωματίδιο) από τη χημική αντίδραση μεταξύ των διαλυτών ενώσεων μετάλλων και των αντιδραστηρίων καθίζησης. Τυπικά, τα μέταλλα που κατακάθονται από τα διαλύματα, είναι στη μορφή του υδροξειδίου. Ο εννοιολογικός μηχανισμός της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τα χημικά που έχουν ιζηματοποιηθεί, παρουσιάζεται ως:



Όπου $M(OH)_n$ είναι αδιάλυτο υδροξείδιο μετάλλου και M^{n+} και OH^- αντιπροσωπεύουν διαλυμένα ιόντα μετάλλου και ιζήματα, αντίστοιχα. Ωστόσο, το βέλτιστο pH για καθίζηση ενός από τα μέταλλα, μπορεί να οδηγήσει ένα άλλο μέταλλο στη διαλυτοποίηση, ή να αρχίσει να πηγαίνει πίσω στο διάλυμα. Τα περισσότερα λύματα διαδικασιών, περιέχουν ανάμεικτα μέταλλα και έτσι η καθίζηση αυτών των διαφορετικών μετάλλων ως υδροξείδια, μπορεί να είναι μια δύσκολη διαδικασία. Η χημική καθίζηση απαιτεί μεγάλες ποσότητες χημικών για να μειώσει τη συγκέντρωση των μετάλλων σε ένα αποδεκτό επίπεδο για την εκφόρτωση των λυμάτων στο περιβάλλον. Άλλα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου σχετίζονται με την υπερβολική παραγωγή λάσπης, η οποία απαιτεί επιπλέον επεξεργασία, το κόστος εναπόθεσης της λάσπης, η αργή κίνηση της καθίζησης των μετάλλων, η κακή διευθέτηση των υδροξειδίων μετάλλων, η συσσωμάτωση των ιζημάτων των μετάλλων και η μακρόχρονη επιρροή της εναπόθεσης της λάσπης στο περιβάλλον.

3.1.2.2 Πήξη-Κροκίδωση

Η πήξη και η κροκίδωση συμβαίνουν σε διαδοχικά βήματα με στόχο να ξεπεράσουν τις δυνάμεις ακινητοποίησης των αιωρούμενων σωματιδίων, επιτρέποντας τη σύγκρουση των σωματιδίων και την ανάπτυξη ως κοπάδια. Εάν το πρώτο στάδιο δεν έχει ολοκληρωθεί,

το επόμενο θα είναι ανεπιτυχής. Η διαδικασία της πήξης αποσταθεροποιεί τα κολλοειδή σωματίδια, συστήνοντας ενώσεις που περιέχουν μέταλλα, με τη προσθήκη ενός πτητικού και έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση αυτών των ενώσεων. Για να αυξηθεί το μέγεθος των σωματιδίων, η πήξη ακολουθείται από την κροκίδωση των ασταθών σωματιδίων σε ογκώδη κροκιδώματα. Η γενική προσέγγιση για αυτή την τεχνική περιλαμβάνει μια προκαταρκτική προσαρμογή του pH και περιλαμβάνει την προσθήκη σιδηρούχων/ αλουμίνιο αλάτων ως πτητικά, για να υπερνικήσουν τις αποκρουστικές δυνάμεις, μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων. Όπως η χημική καθίζηση, ένα pH που κυμαίνεται από 11.0 έως 11.5 έχει βρεθεί να είναι το πιο αποτελεσματικό στη μεγιστοποίηση της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, που επιτυγχάνεται με αυτή τη διαδικασία. Η βελτιωμένη καθίζηση της λάσπης, τα χαρακτηριστικά αφυδάτωσης, η ικανότητα των ανενεργών δραστηριοτήτων των βακτηρίων και η σταθερότητα της λάσπης, αναφέρονται ότι είναι τα βασικά πλεονεκτήματα της πήξης που βασίζεται στον ασβέστη. Παρά τα πλεονεκτήματά της, η πήξη-κροκίδωση έχει περιορισμούς, όπως είναι το υψηλό κόστος λειτουργίας, εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων των χημικών. Σε αντίθεση με αυτό το μειονέκτημα, η υψηλή ένταση της λάσπης που παράγεται από τη διαδικασία πήξης-κροκίδωσης μπορεί να εμποδίσει την υιοθέτησή της ως μια παγκόσμια στρατηγική για την επεξεργασία των λυμάτων.

3.1.2.3 Επίπλευση

Αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τα στερεά ή διασκορπισμένα υγρά από μια υγρή φάση, χρησιμοποιώντας την προσάρτηση σε φούσκες. Η επίπλευση μπορεί να διαιρεθεί σε πέντε διαφορετικά είδη διαδικασιών: i) επίπλευση διεσπαρμένου αέρα, ii) επίπλευση διαλυμένου αέρα (DAF), iii) επίπλευση κενού αέρα, iv) ηλεκτροεπίπλευση και v) βιολογική επίπλευση. Από τα διάφορα είδη επίπλευσης, η δεύτερη (DAF) είναι αυτή που χρησιμοποιείται πιο συχνά για την επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν μέταλλα. Η προσροφητική φούσκα διαχωρισμού, χρησιμοποιεί αφρό για να διαχωρίσει τις μεταλλικές προσμίξεις.

3.1.2.4 Φιλτράρισμα μεμβράνης

Η τεχνολογία μεμβράνης, έχει γίνει μια αξιοπρεπής τεχνολογία διαχωρισμού από την περασμένη δεκαετία. Η βασική δύναμη της τεχνολογίας της μεμβράνης, είναι το γεγονός ότι δουλεύει χωρίς την προσθήκη χημικών, με μια σχετικά μικρή χρήση ενέργειας και εύκολη και καλά οργανωμένη διαδικασία αγωγής. Αυτή η τεχνολογία είναι ικανή να μετακινεί όχι μόνο τα αιωρούμενα σωματίδια και τις οργανικές ενώσεις, αλλά επίσης τους ανόργανους ρύπους, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα. Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που πρέπει να διατηρηθούν, διάφοροι τύποι τεχνικών φιλτραρίσματος (π.χ υπερδιήθηση UF, νανοφιλτράρισμα (NF) και αντίστροφη όσμωση (RO)), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα. Η UF χρησιμοποιεί διαπερατές μεμβράνες για να διαχωρίσουν τα βαρέα μέταλλα, μακρομόρια και αιωρούμενα σωματίδια από ανόργανα διαλύματα στη βάση του μεγέθους των πόρων (5-20nm) και του μοριακού βάρους (1000-100000 Da) των ενώσεων που πρέπει να διαχωριστούν. Η NF έχει μοναδικές ιδιότητες μεταξύ των UF και των RO μεμβρανών. Στην NF ο μηχανισμός διαχωρισμού περιλαμβάνει στερικές (κοσκίνισμα) και ηλεκτρικές (Donnan) επιπτώσεις. Ένα ενδεχόμενο Donnan δημιουργείται μεταξύ των ανιόντων στην NF μεμβράνη και τα μεταλλικά συν-ιόντα στα απόβλητα, δημιουργώντας έτσι συνθήκες για την απόρριψη των τελευταίων. Οι μεμβράνες NF, γενικά, μπορούν να «θεραπεύσουν» ανόργανα απόβλητα με συγκέντρωση μετάλλων 2000mgL^{-1} . Στη RO, το διάλυμα που περιέχει μέταλλα, αναγκάζεται από την εφαρμογή μιας πίεσης στο υγρό, να περάσει μέσα από τη μεμβράνη: τα βαρέα μέταλλα διατηρούνται και συσσωρεύονται στη μια πλευρά, ενώ καθαρισμένο νερό ανακτάται από την άλλη πλευρά της μεμβράνης. Γενικά, σε σχέση με τις UF και NF, η RO είναι πιο αποτελεσματική για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα ανόργανα διαλύματα, όπως αποδεικνύεται από το ποσοστό απόρριψης πάνω από 97%, με μια συγκέντρωση

μετάλλων να κυμαίνεται ανάμεσα σε 20 και 200 mgL⁻¹, αλλά το βασικό της μειονέκτημα σχετίζεται με το υψηλό κόστος λειτουργίας.

3.1.2.5 Ανταλλαγή ιόντων

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια αντιστρέψιμη χημική αντίδραση με την οποία, ένα ιόν σε ένα διάλυμα, ανταλλάσσεται με ια παρόμοια δομή ιόντων σε μια στάσιμη στερεή φάση (ρητίνη). Η ανταλλαγή ιόντων μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση χρήσιμων βαρέων μετάλλων από ανόργανα απόβλητα. Αφού διαχωριστεί η ρητίνη που υπάρχει, τα μέταλλα μπορούν να ανακτηθούν σε ένα πιο συγκεντρωμένο διάλυμα, με έκλυση με κατάλληλα αντιδραστήρια.

Καθώς οι όξινες λειτουργικές ομάδες ρητίνης, αποτελούνται από σουλφονικό οξύ, υποτίθεται ότι οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της απομάκρυνσης των μετάλλων, μπορούν να εκφραστούν ως:



(ρητίνη) (διάλυμα) (ρητίνη) (διάλυμα)

Όπου $-\text{RSO}_3^-$ και M^{n+} αντιπροσωπεύουν τις ομάδες ανιόντων που επισυνάπτονται στην ρητίνη ανταλλαγής ιόντων και στο μεταλλικό κατιών, αντίστοιχα, ενώ το n είναι ο συντελεστής της συνιστώσας που αντιδρά, ανάλογα με τη φάση οξειδωσης των μεταλλικών ιόντων. Η επιλογή του κατάλληλου επιπέδου δόσης, εξαρτάται από κυρίως από την ποιότητα του νερού που απαιτείται, λαμβάνοντας υπόψη οικονομικούς και λειτουργικούς παράγοντες. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του εναλλακτή ιόντων, η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την ανταλλαγή ιόντων, είναι αποτελεσματική σε όξινες συνθήκες με pH να κυμαίνεται από 2 έως 6 . Ωστόσο, η ανταλλαγή ιόντων έχει κάποιους περιορισμούς στην επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα. Πριν την ανταλλαγή ιόντων, απαιτούνται κατάλληλα συστήματα προεπεξεργασίας, για δευτερεύοντα απόβλητα, όπως η απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων από τα λύματα. Επίσης, ρητίνη κατάλληλη για ανταλλαγή ιόντων, δεν είναι διαθέσιμη για όλα τα βαρέα μέταλλα και το κεφάλαιο και το λειτουργικό κόστος, είναι υψηλό.

3.1.2.6 Τεχνικές ηλεκτροχημικής επεξεργασίας

Η ηλεκτροδιάλυση (ED) είναι μια τεχνική διαχωρισμού με μεμβράνη, στην οποία ιονισμένα είδη στο διάλυμα, περνάνε μέσα από μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων, εφαρμόζοντας ένα ηλεκτρικό δυναμικό. Οι μεμβράνες είναι λεπτά φύλλα από πλαστικά υλικά με φορτίο ανιόντων ή κατιόντων. Όταν ένα διάλυμα που περιέχει ιονικά είδη, περάσει μέσα από τα μέρη του κυττάρου, τα ανιόντα μεταναστεύουν προς την άνοδο και τα κατιόντα μεταναστεύουν προς την κάθοδο, διασχίζοντας τις μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων και κατιόντων. Καθώς η ED αποτελεί μια διαδικασία μεμβράνης, απαιτεί καθαρές τροφές, προσεκτική λειτουργία και περιοδική συντήρηση, για να προβλεφθεί οποιαδήποτε καταστροφή της μεμβράνης.

Συμπεραίνουμε ότι, είναι πιθανό να πούμε ότι η φυσικοχημική επεξεργασία, προσφέρει διάφορα πλεονεκτήματα, αλλά τα προνόμιά της αντισταθμίζονται από έναν αριθμό μειονεκτημάτων, όπως είναι το υψηλό κόστος λειτουργίας εξαιτίας των χημικών που χρησιμοποιούνται, υψηλή κατανάλωση ενέργειας και χειριστικό κόστους για την εναπόθεση της λάσπης.

3.1.3 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων: χρήση μικροοργανισμών

Η ιδιότητα της νεκρής μικροβιακής βιομάζας, να συσσωρεύει ιόντα βαρέων μετάλλων, μια μη μεταβολικά οδηγούμενη διαδικασία που ονομάζεται βιορρόφηση, είναι γνωστή εδώ και αρκετές δεκαετίες.

Αντίθετα, ο όρος βιοσυσσώρευση, περιγράφει μια ενεργή διαδικασία, όπου η απομάκρυνση των μετάλλων απαιτεί τη μεταβολική δραστηριότητα ενός ζωντανού οργανισμού. Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα στους μηχανισμούς βιορρόφησης έχει ενταθεί, εξαιτίας της βιομάζας που μπορεί επικερδώς να χρησιμοποιηθεί για να χωρίσει τα βαρέα μέταλλα από τα βιομηχανικά απόβλητα (π.χ αυτά που παράγονται από την εξόρυξη ή τις βιομηχανίες της ηλεκτροεπιμετάλλωσης) ή για να ανακτήσει πολύτιμα μέταλλα από διαλύματα επεξεργασίας.

Τα κύτταρα των μικροβίων μπορεί να αντιπροσωπεύουν εξαιρετικούς βιορροφείς εξαιτίας των υψηλών αναλογιών επιφάνεια-ένταση και ένα υψηλό περιεχόμενο δυνητικά ενεργών τόπων χημο-ρόφησης.

Η χρήση βιομάζας ως προσροφητικό, για τον έλεγχο της μόλυνσης εξαιτίας των βαρέων μετάλλων, μπορεί να παράξει έσοδα για αυτές τις μικροβιολογικές βιομηχανίες, οι οποίες σήμερα σπαταλούν τη βιομάζα που προέρχεται από τη βιομάζα που παράγεται ως απόβλητο. Εναλλακτικά, η βιομάζα μπορεί επίσης να αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας απλές τεχνικές ζύμωσης και φτηνά μέσα ανάπτυξης. Η χρήση της νεκρής βιομάζας στις βιομηχανικές εφαρμογές, προσφέρει ορισμένα πλεονεκτήματα για τα ζωντανά κύτταρα. Τα συστήματα που χρησιμοποιούν ζωντανά κύτταρα, πιθανώς είναι πιο ευαίσθητα στη συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων (τοξικές επιπτώσεις) και δυσμενής συνθήκες λειτουργίας (pH και θερμοκρασία). Επιπλέον μια διαρκή θρεπτική τροφοδοσία, απαιτείται για συστήματα που χρησιμοποιούν ζωντανά κύτταρα, έχοντας ως αποτέλεσμα το υψηλό λειτουργικό κόστος για ρεύματα λυμάτων που στερούνται θρεπτικά συστατικά και η ανάκτηση των μετάλλων και η αναγέννηση των βιορροφών, είναι πιο περίπλοκη για τα ζωντανά κύτταρα. Η νεκρή βιομάζα μπορεί να προσληφθεί από βιομηχανικές πηγές ως ένα προϊόν απόβλητο που προέρχεται από τις διαδικασίες ζύμωσης. Τα μικροβιακά κύτταρα μπορούν να σκοτωθούν από φυσικές μεθόδους επεξεργασίας που χρησιμοποιούν τη θερμική επεξεργασία, αυτόκαυστο, ξήρανση εν κενώ, με τη χρήση χημικών όπως είναι τα οξέα, τα αλκάλια, τα απορρυπαντικά και άλλες οργανικές ενώσεις (π.χ φορμαλδεΰδη) ή με μηχανική διάσπαση. Η βιορόφηση των μετάλλων, βασίζεται σε διάφορους μηχανισμούς που διαφέρουν ποσοτικά και ποιοτικά ανάλογα με τα είδη που χρησιμοποιούνται, την προέλευση της βιομάζας και τη μέθοδο επεξεργασίας τους. Η μεταλλική κατάσχεση που ακολουθεί τους μηχανισμούς συμπλοκοποίησης, βασίζεται κυρίως στην ανταλλαγή ιόντων, στην αποσιδήρωση, την απορρόφηση από φυσικές δυνάμεις και παγίδευση ιόντων στο εσωτερικό- και ενδοϊνιδικό τριχοειδή και τα διαστήματα του διαρθρωτικού πολύ-σακχαριδιακού δικτύου των εξωτερικών στρωμάτων των κυττάρων. Υπάρχουν διάφορες χημικές ομάδες που μπορούν να προσελκύσουν και να χωρίσουν τα μέταλλα στη βιομάζα, ανάλογα με τον αριθμό τον αριθμό των παραγόντων του εξωτερικού περιβάλλοντος, καθώς επίσης και στον τύπο του μετάλλου, της τοξικής του μορφής στο διάλυμα και τον τύπο των ενεργών θέσεων δέσμευσης, που είναι υπεύθυνοι για το διαχωρισμό του μετάλλου. Οι πιο σημαντικές ενώσεις δεσμών είναι οι ακεταμίδο ομάδες χιτίνης, διαρθρωτικές πολυσακχαρίδες μυκήτων, ομάδες άμινο και φωσφορικών αλάτων σε νουκλεϊκά οξέα, οι αμιδες, σουλφυδρυλική και καρβοξυλικές ομάδες σε πρωτεΐνες και καρβοξύλια, υδροξύλια και θειικά άλατα σε πολυσακχαρίδες (Πίνακας 4.1). Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι η παρουσία μια συγκεκριμένης λειτουργικής ομάδας, δεν εγγυάται την πρόσβαση στη ρόφηση, εξαιτίας των στερικών και διαμορφωτικών εμποδίων. Η έρευνα της βιορόφησης των βαρέων μετάλλων έχει οδηγήσει στην αναγνώριση ενός αριθμού από τύπους βιολογικής βιομάζας, οι οποίοι είναι εξαιρετικά αποτελεσματικοί στα συγκεντρωμένα μέταλλα. Κάποιοι τύποι βιομάζας είναι τα απόβλητα από μια εκτεταμένη βιομηχανική ζύμωση (π.χ το βακτήριο *Bacillus subtilis*). Άλλοι τύποι μικροβίων μεταλλικών δεσμών, όπως είναι ορισμένα άφθονα στελέχη κυανοβακτηρίων, μπορούν εύκολα να συλλέγονται από εξειδικευμένα περιβάλλοντα, όπως είναι οι λίμνες ή η θάλασσα, όπου σχηματίζουν επιφανειακά άνθη. Αυτά τα είδη βιομάζας μπορούν να συσσωρεύσουν μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων, όπως είναι τα Pb, Cd, U, Cu, Zn, Cr και άλλα.

Μεγάλες ποσότητες βιομάζας μικροβίων που παράγεται ως απόβλητο, παράγονται σε πολλές βιομηχανίες σαν αυτές που παράγουν κιτρικό οξύ ή πενικιλίνη. Ο Berkeley εκτίμησε ότι οι βιομηχανίες ζύμωσης, παράγουν περίπου 790000 τόνους μικροβιακών αποβλήτων κάθε χρόνο, με 41.000 τόνους να προέρχονται από τα απόβλητα της παραγωγής κιτρικού οξέως από το *Aspergillus niger*. Η χρήση της νεκρής παρά της ζωντανής βιομάζας, εξαλείφει το πρόβλημα της τοξικότητας των αποβλήτων και της θρεπτικής απαίτησης.

Μερικά είδη βιορροφητικών, θα μπορούσαν να έχουν ένα ευρύ φάσμα, δεσμεύοντας και συγκεντρώνοντας την πλειοψηφία των βαρέων μετάλλων χωρίς ιδιαίτερη προτεραιότητα, ενώ άλλα μπορεί να είναι συγκεκριμένα για συγκεκριμένα είδη μετάλλων.

Μια σημαντική θεώρηση στη μελέτη της βιορρόφησης, είναι η χημεία των διαλυμάτων, ιδιαίτερα καθώς σχετίζεται με τις διαδικασίες ενυδάτωσης και υδρόλυσης. Η βιορρόφηση των βαρέων μετάλλων, συχνά οδηγεί στην οξύνιση των διαλυμάτων, επειδή η βιομάζα συνήθως ενεργεί ένα εβδομαδιαίο εναλλακτική όξινων ιόντων. Καθώς η αποπρωτονίωση κάθε λειτουργικής ομάδας, εξαρτάται από το pH, η διαδικασία της βιορρόφησης εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το pH. Αυτό επιβεβαιώθηκε στα πειράματα βιορρόφησης, που διενεργήθηκαν σε διαφορετικές τιμές pH. Η συνεισφορά των λειτουργικών ομάδων στη διαδικασία βιορρόφησης, επιβεβαιώθηκε από τη χημική τροποποίηση των ομάδων. Χημικώς μπλοκαρισμένες ομάδες, δεν εμφανίζουν ικανότητες ούτε βιορρόφησης, ούτε ανταλλαγής ιόντων.

Πίνακας 3.1

Οι σημαντικότερες ομάδες δεσμών βαρέων μετάλλων στο εξωτερικό επίπεδο των μικροβιακών κυττάρων		
Ομάδες δεσμών	pKa	Εμφάνιση στα επιλεγμένα βιομόρια
Υδροξυλικές	9.5-13	PS, UA, SPS, AA
Ανθρακούχες (κετόνη)	-	Πεπτιδικού δεσμού
Ανθρακοξυλικές	1.7-4.7	UA, AA
Σουλφουρυλικές (θειόλη)	8.3-10.8	AA
Σουλφονικές	1.3	SPS
Θειαιθέρα	-	AA
Αμίνων	8-11	Cto, AA
Δευτερενουσών αμίνων	13	Cti, PG, πεπτιδικού δεσμού
Αμιδίου	-	AA
Ιμίνη	11.6-12.6	AA
Ιμιδαζολίου	6.0	AA
	0.9-2.1/6.1-	
Φωσφονικό	6.8	PL
Φωσφοροδιεσσερικά	1.5	TA, LPS

Σημείωση: AA= οξέα αμινών, Cti= σπίνη, Cto=χιτοζάνη, Lps=λιποσακχαρίτες, PG= πεπτιδογλυκάνη, PL= φωσφολιπίδια, PS=πολυσακχαρίτες, SPS=θειούχα PS, TA= τειχοϊκά οξέα, UA= ουρονικά οξέα.

3.1.4 Μοντελοποίηση της μικροβιακής βιορρόφησης

Η ρόφηση μπορεί να καθορισθεί, σε γενικές γραμμές, ως μια διαδικασία στην οποία ένα στερεό, που ονομάζεται ροφητικό, αντιδρά με χημικά είδη (σορβικό) που είναι διαλυμένα σε μια υγρή φάση (συνήθως νερό). Ως συνέπεια αυτής της αντίδρασης, το ροφητικό απομακρύνεται από την υγρή φάση με τέτοια αποτελεσματικότητα που εξαρτάται από τη συγγένεια του με το ροφητικό. Όταν το ροφητικό είναι ένα βιολογικό υλικό (π.χ μικροβιακά κύτταρα, κατάλοιπα λαχανικών, κατάλοιπα ξύλου κλπ.) αυτή η διαδικασία ορίζεται ως βιορρόφηση.

Για να εκτιμηθεί η ποιότητα ενός ροφούντος υλικού, η ικανότητά του να απομακρύνει από τα διαλύματα νερού το σορβικό που μας ενδιαφέρει, σε γενικές γραμμές συγκρίνεται με τις επιδόσεις που λαμβάνονται με άλλα ροφητικά, που έχουν αναφερθεί προηγουμένως στην βιβλιογραφία. Η παράμετρος που χρησιμοποιείται πιο συχνά για να περιγράψει τις επιδόσεις των ροφούντων υλικών, είναι η μεταλλική πρόσληψη q , που ορίζεται ως η ποσότητα του σορβικού δεσμού ανά μονάδα ροφητικού. Στις μελέτες που στοχεύουν στο να ορίσουν μια πρακτική διαδικασία για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, q εκφράζεται σε μιλιγραμμάρια μετάλλου που έχει απομακρυνθεί ανά γραμμάριο στεγνού βάρους του ροφητικού. Όταν η στοιχειομετρία της διαδικασίας πρέπει να οριστεί, η ποσότητα των μετάλλων που απομακρύνονται μπορεί καλύτερα να εκφράζεται σε millimoles (π.χ μιλιγραμμάρια σορβικού που απομακρύνονται διαιρούμενα από το ατομικό ή μοριακό τους βάρος) ή μιλιισοδύναμα (π.χ millimoles που απομακρύνονται διαιρεμένα από το σθένος του ιόντος του ροφητικού) ανά γραμμάριο στεγνού βάρους του ροφητικού.

Σε πολλές δημοσιεύσεις, είναι πιθανό να βρεις άλλες παραμέτρους, όπως είναι το ποσοστό του ροφητικού που απομακρύνεται στην ποσότητα που αρχικά υπήρχε στο διάλυμα. Ωστόσο, αυτές οι παράμετροι είναι περιορισμένης σημασίας για τη διεξαγωγή μια σύγκρισης με τις διαδικασίες ρόφησης που πραγματοποιούνται κάτω από διαφορετικές συνθήκες ή διαφορετικά ροφητικά. Σε αντίθεση με αυτές τις θεωρήσεις, πρέπει να τονισθεί ότι πολλοί παράγοντες επηρεάζουν τη διαδικασία ρόφησης (βλέπε παράγραφος 3.3.3), προτείνοντας έτσι, ότι ένας προσεκτικός έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας, χρησιμοποιούμενη πριν τη σύγκριση, λαμβάνεται σε διαφορετικά εργαστήρια. Στην πραγματικότητα, η διαδικασία της ρόφησης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Έτσι όλα τα πειράματα πρέπει να διεξάγονται κάτω από ελεγχόμενη θερμοκρασία και είναι δυνατό να συγκρίνει μόνο τα πειράματα που γίνονται στην ίδια θερμοκρασία. Επιπλέον, οι τιμές q είναι συγκρίσιμες, μόνο εάν αυτές μετρήθηκαν όταν η ισορροπία μεταξύ της ποσότητας του σορβικού στο ροφητικό και στην υγρή φάση, επιτεύχθηκε. Τελικά η διαδικασία ρόφησης επηρεάζεται πάρα πολύ από το pH και το ιονικό δυναμικό του διαλύματος. Έτσι οποιαδήποτε από αυτές τις παραμέτρους θα πρέπει να διατηρηθεί κάτω από αυστηρό έλεγχο, κατά τη διάρκεια του πειράματος, στοχεύοντας στο χαρακτηρισμό της διαδικασίας ρόφησης ενός νέου βιοροφητικού.

Τα δεδομένα που παρατηρούνται στη διαδικασία της βιορρόφησης των μετάλλων με μικροοργανισμούς, συνήθως εκφράζονται χρησιμοποιώντας τα ισοθερμικά Freundlich και Langmuir, τα πιο πολύ χρησιμοποιημένα μοντέλα ρόφησης για συστήματα με μονό διάλυμα.

3.1.4.1 Η ισόθερμη προσρόφησης κατά Freundlich

Η σχέση της ισόθερμης κατά Freundlich είναι μια εμπειρική εκθετική εξίσωση με την ακόλουθη μορφή:

$$q = K C_e^{1/n}, \quad (3.3)$$

η οποία μπορεί να γραμμικοποιηθεί ως

$$\ln q = \ln K + n^{-1} \ln C_e, \quad (3.4)$$

όπου q είναι το διαλυτό (μέταλλο) που απορροφάται ανά μάζα προσροφητικού, τυπικά εκφρασμένο ως mg g^{-1} , K είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την ικανότητα προσρόφησης, n είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της ρόφησης και C_e είναι το ισοζύγιο (τελικό) της συγκέντρωσης του διαλυτού (μέταλλο) στο διάλυμα, τυπικά εκφρασμένο σε mg L^{-1} .

Το ισόθερμο κατά Freundlich, δεν υποδεικνύει μια οριστική ικανότητα πρόσληψης, θα πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο σε ενδιάμεσες τιμές της τελικής συγκέντρωσης μετάλλου C_f .

3.1.4.2 Ισόθερμο προσρόφησης Langmuir

Το ισόθερμο προσρόφησης κατά Langmuir έχει την ακόλουθη μορφή:

$$q = bC_e q_{\max} (1 + bC_e)^{-1}, \quad (3.5)$$

η οποία μπορεί αν μετασχηματιστεί σε

$$C_e q^{-1} = (bq_{\max})^{-1} + C_e (q_{\max})^{-1} \quad (3.6)$$

Όπου q είναι το διαλυτό (μέταλλο) που έχει απορροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού, q_{\max} είναι το μέταλλο που έχει προσροφηθεί στον κόρο ανά μάζα του προσροφητικού, b είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης και C_e είναι το ισοζύγιο (τελικό) της συγκέντρωσης του διαλυτού (μέταλλο) στο διάλυμα.

Το ισόθερμο Langmuir βασίζεται σε έναν αριθμό από υποθέσεις: 1) η διαδικασία ρόφησης περιέχει μια μονοστιβάδα στην επιφάνεια του ροφητικού, 2) υπάρχει μόνο ένας καθορισμένος αριθμός ενεργών τόπων στο ροφητικό, 3) όλοι οι ενεργοί τόποι είναι χημικά ισοδύναμοι, 4) μόνο ένα ροφητικό είναι παρόν, 5) ένας ενεργός τόπος, αντιδρά με ένα μόνο ενεργό μόριο και 6) δεν υπάρχουν καθόλου αντιδράσεις μεταξύ των μορίων των ροφητικών.

Πρέπει να τονισθεί ότι σε πολλές, εάν όχι σε όλες, τις πρακτικές περιπτώσεις, αυτές οι υποθέσεις είναι πολύ μακριά από την πραγματικότητα. Ωστόσο, τα δεδομένα από τα πειράματα των περισσότερων διαδικασιών βιορόφησης μέχρι στιγμής, που έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία, ταιριάζουν πολύ καλύτερα στο ισόθερμο Langmuir και έτσι η χρήση αυτού του μοντέλου επιτρέπει τον υπολογισμό τριών πολύ χρήσιμων παραμέτρων όπως το q , q_{\max} και b . Η τιμή q_{\max} μπορεί να θεωρηθεί ως η μέγιστη ποσότητα του ροφητικού που θεωρητικά απορροφάται από το ροφητικό (π.χ ο συνολικός αριθμός των τόπων δεσμών που είναι διαθέσιμοι στο ροφητικό,) ενώ q είναι ο αριθμός των τόπων δεσμών που πραγματικά καταβάλλονται από τα μόρια του ροφητικού. b είναι η παράμετρος που αντιστρόφως σχετίζεται με τη συγγένεια του ροφητικού με το σορβικό.

Άλλες πιο περίπλοκες σχέσεις ισόθερμων έχουν χρησιμοποιηθεί με σκοπό να αποκτηθούν πιο λεπτομερή μοντέλα της διαδικασίας ρόφησης, ακόμα και αν κανένα από αυτά δεν σχετίζεται στην πραγματικότητα με τον πραγματικό φυσικοχημικό μηχανισμό της διαδικασίας ρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο Brunauer-Emmett-Teller (BET), το οποίο βασίζεται στην υπόθεση ότι η ρόφηση είναι μια πολυεπίπεδη διαδικασία, όπου δεσμοί είναι ανεξάρτητοι ο ένας από τον άλλο, χρησιμοποιείται συχνά.

3.1.4.3 Ισόθερμο προσρόφησης BET

Το ισόθερμο προσρόφησης BET έχει την ακόλουθη μορφή:

$$q = BQC_f \{ (C_s - C_f)[1 + (B-1) C_f/C_s] \}^{-1}, \quad (3.7)$$

όπου q είναι εάν διαλυτό (μέταλλο) προσροφημένο ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1}), B είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της αντίδρασης του σορβικού με την επιφάνεια του ροφητικού, Q είναι ο αριθμός των moles του σορβικού που έχει προσροφηθεί ανά γραμμάριο ροφητικού σε ένα σχηματισμό μιας ολοκληρωμένης μονοστιβάδας και C_s είναι η σταθερά κορεσμού του σορβικού.

Άλλα πιο εξελιγμένα μοντέλα, έχουν προταθεί, αλλά αυτά είναι εμπειρικά μοντέλα. Πράγματι, η διαδικασία ρόφησης είναι πολύ περίπλοκη και μη αποδόσιμη σε ένα μοναδικό φαινόμενο. Ακόμα, στη περίπτωση της βιορόφησης των βαρέων μετάλλων, σε βιολογικά υλικά, έχει προταθεί η εμφάνιση μιας διαδικασίας σχηματισμού τζελ και η παρουσία ενός μηχανισμού ανταλλαγής μεταξύ των πρόσφάτως ροφημένων ιόντων και αυτών που προέρχονται από το τζελ. Για του παραπάνω λόγους, τα ισόθερμα που προτείνονται μπορούν να θεωρηθούν μόνο ως χρήσιμα μοντέλα για τον υπολογισμό των πιο σημαντικών παραμέτρων ρόφησης, όταν τα πειραματικά δεδομένα ταιριάζουν καλά με ένα από αυτά.

3.2 Κυανοβακτήρια

3.2.1 Τα γενικά χαρακτηριστικά των κυανοβακτηρίων

Τα κυανοβακτήρια είναι μια μεγάλη ομάδα από τα αρνητικά κατά Gram βακτήρια, φωτοτροπικά προκαρυωτικά, που χαρακτηρίζονται και τα δύο από την ικανότητα να εκτελούν μια οξυγονική φωτοσύνθεση που μοιάζει με αυτή των φυτών και από το αυτότροφο ως το βασικό τρόπο θρέψης τους, ακόμα και αν η πρόσθετη ικανότητα τους να μεγαλώνουν κάτω από ετεροτοφικές και/ή μίξη, συνθήκες ανάπτυξης, έχει αναφερθεί για έναν αριθμό από είδη. Επιπρόσθετα, κάποια στελέχη κυανοβακτηρίων, βρέθηκαν να είναι ικανά να αναπτύσσονται στο σκοτάδι σε οργανικές ουσίες ή κάτω από αναερόβιες συνθήκες, της διεξαγωγής ανοξυγονικής φωτοσύνθεσης, χρησιμοποιώντας ένα σουλφίδιο ως δότη ηλεκτρονίων. Ένας μεγάλος αριθμός ειδών, κατέχουν την ικανότητα του καθορισμού ατμοσφαιρικού διαζώτου, το οποίο ανάγεται σε αμμωνία και χρησιμοποιείται για τη βιοσύνθεση μοριακών ενώσεων που περιέχουν άζωτο. Ως αποτέλεσμα αυτών των μεταβολικών χαρακτηριστικών, τα κυανοβακτήρια μπορούν να θεωρηθούν ως η μικροβιακή ομάδα που έχει τις πιο απλές θρεπτικές απαιτήσεις, από όλους τους μικροοργανισμούς. Αυτή η τροφική ανεξαρτησία, μαζί με τη συγκριτική τους ικανότητα και τη σχετική ευκολία καλλιέργειας, κάνει τα κυανοβακτήρια κατάλληλα για χρήση στις διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων.

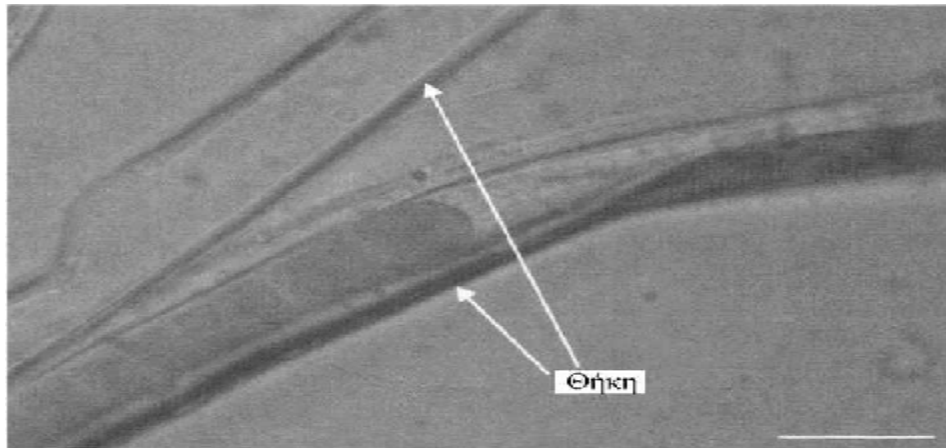
Τα κυανοβακτήρια χαρακτηρίζονται από μεγάλη μορφολογική ποικιλία. Περιλαμβάνονται στην ομάδα των μονοκύτταρων και νηματοειδών ειδών, με μεγάλες διαφορές στον κυτταρικό όγκο που κυμαίνεται πάνω από πέντε τάξεις μεγέθους. Έχουν βρεθεί στα περισσότερα από τα φυσικά φωτισμένα περιβάλλοντα, τόσο τα υδατικά όσο και τα επίγεια, ως αποτέλεσμα ενός ευρύ φάσματος φυσιολογικών ιδιοτήτων και ανοχής στην περιβαλλοντική πίεση.

3.2.2 Τα χαρακτηριστικά του κυτταρικού τοίχους των κυανοβακτηρίων

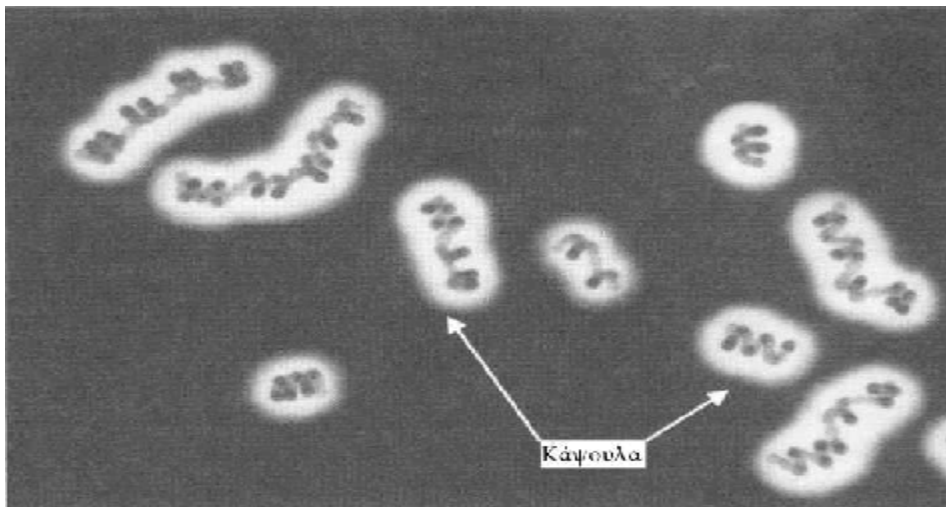
Τα κυανοβακτήρια ταξινομούνται ως προκαρυωτικά αρνητικά κατά Gram με σχέση με την οργάνωση των κυτταρικών τοιχωμάτων τους. Αυτοί οι μικροοργανισμοί έχουν ένα κυτταρικό τοίχωμα τεσσάρων επιπέδων που αποτελείται από ένα επίπεδο πεπτιδογλυκάνης περικυκλωμένο από ένα επίπεδο λιποπολυσακχαριδίου (εξωτερική μεμβράνη), όπως συμβαίνει στα αρνητικά κατά Gram βακτήρια. Ωστόσο, υπάρχουν μερικές ιδιαιτερότητες στο κυτταρικό τοίχωμα των κυανοβακτηρίων σε σύγκριση με αυτού των αρνητικών κατά Gram βακτηρίων. Πράγματι, το επίπεδο πεπτιδογλυκάνης είναι αρκετά πιο λεπτό και με ένα μεγαλύτερο βαθμό διασταυρώσεων μεταξύ των πολυσακχαριδιακών αλυσίδων, φτάνοντας τιμές κοντά σε αυτές που αναφέρονται για τα θετικά κατά Gram βακτήρια. Από την άλλη

πλευρά, τα περισσότερα κυανοβακτήρια δείχνουν την παρουσία του τυπικού αρνητικού κατά Gram βακτηριακού μεσο-διαμινοπιμελικού οξέως στα πεπτίδια που συνδέουν τις αλυσίδες πολυσακχαριδίων.

Κάποιες άλλες ιδιαιτερότητες του κυτταρικού τοιχώματος των κυανοβακτηρίων, που σχετίζονται με τη σύνθεση των λιποπολυσακχαριδίων (LPSs) και με την παρουσία ασυνήθιστων συστατικών (π.χ καροτενοειδή), διακρίνουν τα κυτταρικά τοιχώματα των κυανοβακτηρίων από τα τυπικά κυτταρικά τοιχώματα των αρνητικών κατά Gram κυανοβακτηρίων.



Εικόνα 3.1: Παράδειγμα θήκης στα κυανοβακτήρια.



Εικόνα 3.2: Παράδειγμα κάψουλας στα κυανοβακτήρια

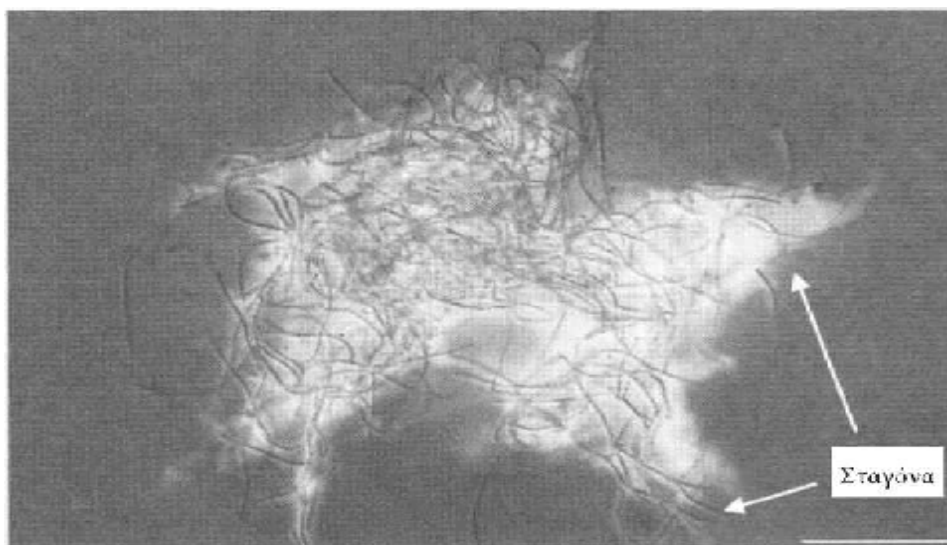
3.2.3 Τα χαρακτηριστικά των πολυσακχαριδιακών εξωτερικών δομών στα κυανοβακτήρια

Διάφορα κυανοβακτήρια κατέχουν, έξω από την εξωτερική τους μεμβράνη, επιπρόσθετες επιφανειακές δομές, κυρίως πολυσακχαριδιακής φύσης, οι οποίες συνήθως ορίζονται ως θήκες, κάψουλες και σταγόνες. Η θήκη ορίζεται ως ένα λεπτό στρώμα που περικλείει τα μονά κύτταρα, τα απλά νήματα ή ομάδες κυττάρων, αντικατοπτρίζοντας το σχήμα τους και είναι ορατά με το μικροσκόπιο, χωρίς καθόλου χρώση (εικόνα 3.1). Η θήκη δείχνει, στις περισσότερες περιπτώσεις, μια μικροϊνιδιακή δομή και χαρακτηρίζεται από σημαντική μηχανική και φυσικοχημική σταθερότητα. Η κάψουλα είναι ένα πολυσακχαριδιακό,

ζελατινώδη στρώμα, που σχετίζεται με την επιφάνεια του κυττάρου και χαρακτηρίζεται από κοφτερές εξωτερικές γραμμές (εικόνα 3.2). είναι δομικά συνεκτική έτσι ώστε να αποκλείει τα σωματίδια και αυτό το χαρακτηριστικό χρησιμοποιείται για την αρνητική του χρώση με μελάνι Ινδία. Η σταγόνα είναι ένα άμορφο, γλοιώδης κάλυμμα που χαρακτηρίζεται από μια όχι καλά ορισμένη δομή. Μπορεί να εσωκλείει ένα συγκεκριμένο αριθμό κυττάρων ή νημάτων, τα οποία δείχνουν την επιπρόσθετη παρουσία των καψουλών (εικόνα 4.3). Κατά τη διάρκεια την ανάπτυξης των κυττάρων σε δεσμίδες, κλάσματα του πολυσακχαριδιακού υλικού των θηκών, των καψουλών και των σταγόνων, μπορεί να είναι διαλυτά στο μέσο που τα περιβάλλει, συστήνοντας έτσι αυτό που ονομάζεται απελευθερωμένοι πολυσακχαρίτες (RPSs), τα οποία, ανάλογα με το μοριακό τους βάρος και τη συγκέντρωση, μπορεί να προκαλέσουν μια σημαντική αύξηση στο ιξώδες του μέσου.

Από τα δεδομένα που είναι διαθέσιμα μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία, βασιζόμενοι στο χαρακτηρισμό περισσότερων από 150 κυανοβακτηρίων RPSs, φαίνεται ότι αυτά μπορούν να οριστούν ως συμπλέγματα ετεροπολυμερών, που περιέχουν τρία έως δεκατέσσερα διαφορετικά είδη μονοσακχαριδίων. Πράγματι, περίπου το 80% των πολυμερών που περιγράφονται μέχρι τώρα, έδειξαν την παρουσία 6 ή περισσότερων διαφορετικών μονομερών. Ένα ιδιόμορφο χαρακτηριστικό αυτής της ομάδας των μικροοργανισμών, είναι ότι τους πολυσακχαρίτες που παράγονται από άλλες ομάδες μικροβίων, γενικά αποτελούνται από ένα πολύ μικρότερο αριθμό μονομερών. Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό των κυανοβακτηριακών πολυσακχαριτών, αντιπροσωπεύει τον ανιονικό τους χαρακτήρα, με περισσότερο από 90% από αυτούς να χαρακτηρίζεται από την παρουσία από ένα ή δύο ουρονικά οξέα, που ονομάζονται γαλακτουρονικά και/ή γλυκουρονικά οξέα. Περίπου από τα μισά RPSs που μελετήθηκαν, η ποσότητα των ουρονικών οξέων, είναι υψηλότερη από το 205 από το στεγνό βάρος των RPS. Ένας συγκεκριμένος αριθμός από μη σακχαριδιακά συστατικά, όπως το θειικό άλας και τις ομάδες πυροσταφυλοκετάλης, έχουν επίσης βρεθεί σε πολλά κυανοβακτηριακά RPSs, συνεισφέροντας στο παγκόσμιο αρνητικό φορτίο αυτών των μακρομορίων. Ένας ακόμα μεγαλύτερος αριθμός κυανοβακτηριακών RPSs επίσης δείχνουν την παρουσία πεπτιδικών τμημάτων, τα οποία, ανάλογα με την σύνθεση των αμινοξέων, μπορεί να συνεισφέρει είτε στο ηλεκτροστατικό φορτίο των μακρομορίων είτε στην υδροφοβικότητά τους.

Εξαιτίας της παρουσίας ενός μεγάλου αριθμού αρνητικών φορτίων στα εξωτερικά επίπεδα των κυανοβακτηρίων που παράγονται από εξοπολυσακχαρίτες, αυτοί οι μικροοργανισμοί και τα πολυμερή που αυτά παράγουν, θεωρούνται ως πολύ υποσχόμενοι χηλικοί παράγοντες, για την απομάκρυνση των θετικά φορτισμένων ιόντων βαρέων μετάλλων, από τα διαλύματα νερού.



Εικόνα 3.3: Παράδειγμα από σταγόνα στα κυανοβακτήρια

3.3 Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων με κυανοβακτήρια

3.3.1 Υποτιθέμενος μηχανισμός προσρόφησης μετάλλων με κυανοβακτήρια

Η ικανότητα των μικροοργανισμών να συσσωρεύουν και να απομακρύνουν βαρέα μέταλλα από το νερό, έχει αναφερθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία. Η πολυπλοκότητα της δομής των κυττάρων των μικροβίων συνεπάγεται ότι υπάρχουν πολλοί πιθανοί τρόποι για τα μέταλλα, για να αιχμαλωτιστούν από τα κύτταρα. Οι μηχανισμοί προσρόφησης είναι διάφοροι και σε μερικές περιπτώσεις δεν είναι ακόμα εντελώς κατανοητοί. Ωστόσο, μιλώντας γενικά, είναι δυνατό να ταξινομήσεις αυτές τις διαδικασίες ως 1) ενεργές, οδηγούμενες από το μεταβολισμό ή 2) παθητικές, μη οδηγούμενες από το μεταβολισμό διαδικασίες.

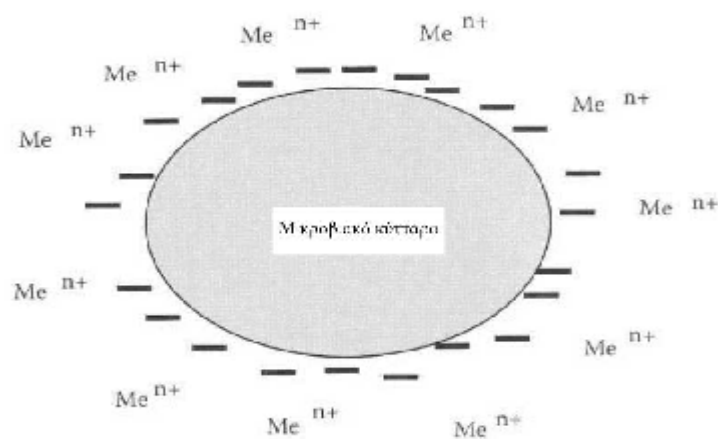
Στις ενεργές διαδικασίες, η ρόφηση, που ονομάζεται βιοσυσσώρευση, είναι ανάλογη με τη μετατροπή του μετάλλου κατά μήκος της κυτταρικής μεμβράνης, με συνέπεια μια ενδοκυτταρική συσσώρευση του μετάλλου, ανάλογα με το μεταβολισμό του κυττάρου. Ως αποτέλεσμα, η βιοσυσσώρευση συμβαίνει μόνο με βιώσιμα κύτταρα και συχνά σχετίζεται με ένα ενεργό αμυντικό σύστημα μικροοργανισμών, το οποίο αντιδρά με την παρουσία ενός τοξικού μετάλλου. Σε αυτή την περίπτωση, η ρόφηση του μετάλλου δεν είναι άμεση, καθώς αυτό απαιτεί χρόνο για αντίδραση του μικροοργανισμού στην παρουσία του μετάλλου. Έτσι η εμφάνιση της βιοσυσσώρευσης αποδεικνύεται από την κινητικότητα της ρόφησης του μετάλλου, η οποία είναι αργότερη σε αυτή τη διαδικασία που οδηγείται από το μεταβολισμό, σε σύγκριση με την απλή φυσικοχημική προσρόφηση στην επιφάνεια του κυττάρου. Όταν συμβαίνουν και οι δύο διαδικασίες, η κλίση της γραμμής που αντιπροσωπεύει την πρόσληψη του μετάλλου προς το χρόνο, δείχνει ένα σημείο καμπής του χρόνου, το οποίο οφείλεται στη χρονική συχνότητα της παθητικής προσρόφησης, η οποία χαρακτηρίζεται από μια απότομη κλίση, ακολουθούμενη από μια ενεργή βιοσυσσώρευση, χαρακτηριζόμενη από μια λιγότερο απότομη κλίση.

Στη περίπτωση των φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων (με βάση τη φυσική προσρόφηση, την ανταλλαγή των ιόντων και την συμπλοκοποίηση) ανάμεσα στο μέταλλο και στις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του κυττάρου, η διαδικασία της ρόφησης δεν εξαρτάται από το μεταβολισμό. Τα κυτταρικά τοιχώματα, που συνθέτονται κυρίως από πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και λιπίδια, προσφέρουν ιδιαίτερα πολλές πλευρές για διασύνδεση των μετάλλων. Αυτές οι η κατευθυνόμενες από το μεταβολισμό, φυσικοχημικές διαδικασίες, είναι σχετικά γρήγορες και συνήθως αντιστρέψιμες. Στη παρουσία αυτών των μηχανισμών, η μικροβιακή βιομάζα, ενεργεί ως μια ρητίνη ανταλλαγής ιόντων. Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια σημαντική ιδέα στη βιορόφηση, επειδή εξηγεί πολλές από τις παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πρόσληψης βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, πρέπει να τονισθεί ότι ο όρος ανταλλαγή ιόντων δεν αναγνωρίζει ρητά το μηχανισμό δέσμευσης. Ο ακριβής μηχανισμός μπορεί να διαφέρει από το φυσικό (π.χ ηλεκτροστατικές ή London-van der Waals δυνάμεις) έως το χημικό δέσιμο (π.χ ιονικό και ομοιοπολικό).

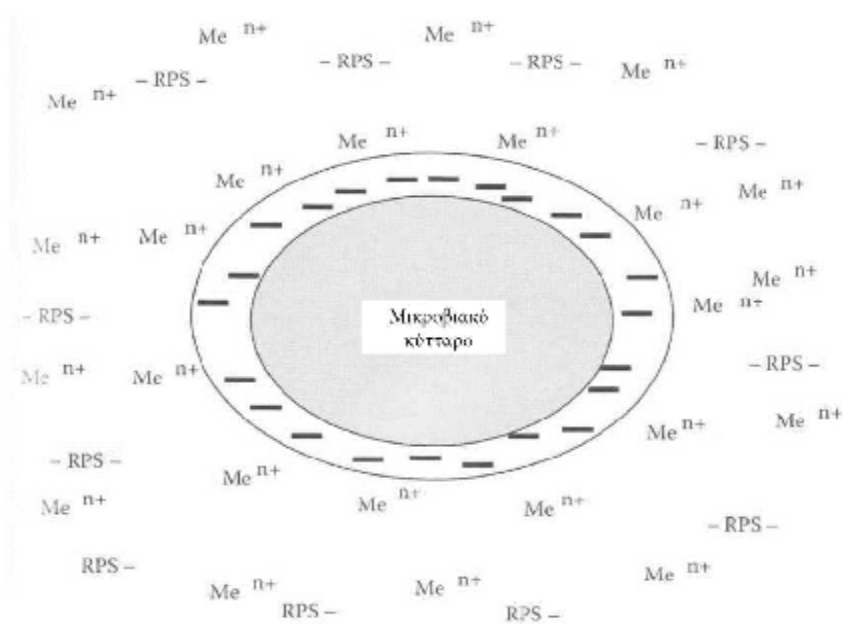
Όπως άλλες μικροβιακές βιομάζες που δοκιμάστηκαν, το κυανοβακτήριο επίσης έχει ένα κυτταρικό τοίχωμα που είναι ικανό να απορροφά παθητικά, υψηλά επίπεδα διαλυμένων μετάλλων, συνήθως μέσω μιας έλξης φορτίου-μέσου. Τα κυτταρικά τοιχώματα παρουσιάζουν, στην πραγματικότητα, λειτουργικές ομάδες, όπως καρβοξυλικές, υδροξυλικές, θειούχες, φωσφορικές και ομάδες αμίνων (βλέπε ενότητες 3.2.2 και 3.2.3). Επιπλέον, πολλά στελέχη χαρακτηρίζονται από την παρουσία εξόχως απόκεντρων πολυσακχαριδιακών φακέλων, συχνά σε συνδυασμό με την ικανότητα της απελευθέρωσης εξοκυτταρικών πολυσακχαριτών (EPSs) στο μέσο, κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του κυττάρου. Τα περισσότερα από αυτά τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ανιονική φύση, εξαιτίας της παρουσίας ουρονικών οξέων και/ή άλλων φορτισμένων ομάδων, οι οποίες συνεισφέρουν για να δώσουν σε αυτά τα μακρομόρια, μια ακόμα μεγαλύτερη ανιονική

πυκνότητα. Για αυτό το λόγο η βιομάζα των κυανοβακτηρίων που παράγονται από EPS, μπορεί να θεωρηθεί πολύ υποσχόμενη ως ένας χηλικός παράγοντας για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό, με ένα μεγαλύτερο αριθμό δεσμών για τα μεταλλικά ιόντα, σε σχέση με τη βιομάζα άλλων μικροοργανισμών.

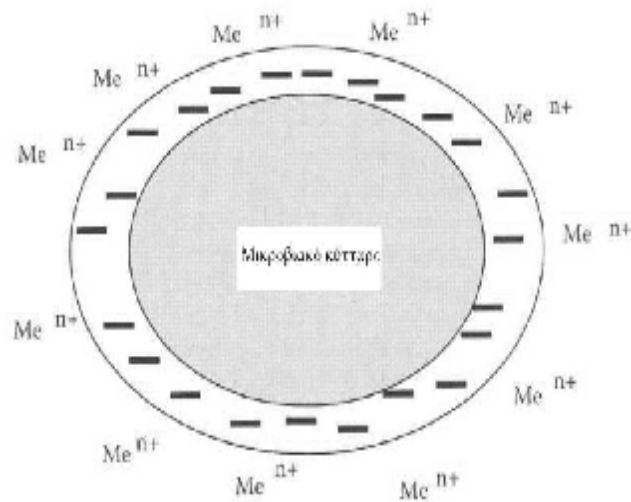
Στα κυανοβακτήρια που παράγονται από EPS, είναι πιθανό να υποτεθεί ένας πολύπλοκος μηχανισμός αλληλεπίδρασης με θετικά φορισμένα μεταλλικά ιόντα, εξαιτίας της παρουσίας περισσότερων από μια αρνητικά φορισμένη εξωτερική δομή κυττάρου. Πράγματι, τα μεταλλικά κατιόντα μπορούν να προσληφθούν από τις αρνητικά φορισμένες ομάδες που βρίσκονται στο κυτταρικό τοίχωμα (εικόνα 3.4), από αυτά που βρίσκονται στα πολυσακχαριδικά στρώματα που περικλείουν το κυτταρικό τοίχωμα (θήκες, κάψουλες και/ή σταγόνες) (εικόνα 3.5) και αυτά που υπάρχουν στα RPSs που απελευθερώνονται από τα κύτταρα στο γύρω περιβάλλον (εικόνα 3.6).



Εικόνα 3.4: Αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών κατιόντων με αρνητικά φορτία στην κυτταρική επιφάνεια



Εικόνα 3.5: Αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών κατιόντων με αρνητικά φορτία στα εξωκυτταρικά επίπεδα των πολυσακχαριτών



Εικόνα 3.6: Αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών κατιόντων με αρνητικά φορτία στους πολυσακχαρίτες που απελευθερώνονται στο νερό

3.3.2 Απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων με κυανοβακτήρια

Η ικανότητα της βιομάζας των κυανοβακτηρίων, να συσσωρεύουν και να απομακρύνουν βαρέα μέταλλα από διαλύματα νερό, έχει αναφερθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία. Μέχρι στιγμής ένας πολύ μεγάλος αριθμός στελεχών κυανοβακτηρίων έχει προβληθεί με αναφορά στην ικανότητά τους να απομακρύνουν τα βαρέα μέταλλα από τα διαλύματα μετάλλων, κυρίως εφαρμοζόμενα υπό συνθήκες εργαστηρίων με απλά διαλύματα μετάλλων. Όπως αποδεικνύεται από τον πίνακα 3.2, ένας μεγάλος αριθμός εργασιών περιγράφουν πειράματα, που γίνονται χρησιμοποιώντας κυανοβακτήρια για την απομάκρυνση των μετάλλων με ένα υψηλό επίπεδο τοξικότητας, όπως είναι τα Cd, Hg, Ni, Zn, Pb. Το *Tolypothrix tenuis* και το *Calothrix parietina* έδειξαν μια πολύ μεγάλη ικανότητα να απομακρύνουν το Hg, τα *Scytonema schmidlei*, *Anabaena cylindrical* και *A. Torulosa* απομάκρυναν το 96-98% του Cd από 1 mgL⁻¹ διάλυμα μετάλλου και τα *Gloeocapsa sp.*, *Nostoc paludosum*, *N. Piscinale*, *N. Punctiforme*, *N. Commune*, *Oscillatoria agardhii*, *Phormidium molle* και *Tolypothrix* απομάκρυναν το 90-96% του Pb από 1 mgL⁻¹ διαλύματος. Επιπρόσθετα με τις μελέτες για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων, η βιορόφηση μη τοξικών, αλλά οικονομικώς χρήσιμων μετάλλων, έχει επίσης μελετηθεί, συχνά χρησιμοποιώντας τα ίδια στελέχη κυανοβακτηρίων, που χρησιμοποιούνται με τα τοξικά βαρέα μέταλλα (πίνακας 3.2). Ωστόσο, όπως ήδη έχει συζητηθεί στις προηγούμενες ενότητες, ένα από τα προβλήματα που ανακύπτουν όταν ένα σκοπεύει να κάνει μια σύγκριση στην επίδοση των κυανοβακτηρίων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, που προέρχεται από τις διαφορετικές συνθήκες του πειράματος, συχνά χρησιμοποιούμενες από διαφορετικούς συγγραφείς και από την αβεβαιότητα, σε πολλές περιπτώσεις, ότι η ισορροπία στις διαδικασίες ρόφησης, στην πραγματικότητα επιτυγχάνεται, μια συνθήκη απαραίτητη για να δώσει νόημα στη σύγκριση των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικούς συγγραφείς.

Πίνακας 3.2

Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με κυανοβακτήρια: αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν με τα κυανοβακτήρια και τα μέταλλα που δοκιμάστηκαν μέχρι στιγμής.

Μέταλλο	Κυανοβακτήριο	Ρόφηση (mmol g ⁻¹) ^a ή αποδοτικότητα απομάκρυνση μετάλλου (%) ^b
Al	<i>Spirulina platensis</i>	0.0045 ^{a,c}
	<i>Spirulina maxima</i>	0.0145 ^{a,c}
	<i>Mastigocladus laminosus</i> #113	0.0284 ^{a,c}
Co	<i>Oscillatoria angustissima</i>	0.26 ^a
	<i>Spirulina</i> sp.	0.0002 ^a
Cd	<i>Phormidium valderianum</i> BDU 30501	n.r.
	<i>Anabaena nodosum</i>	0.087 ^a
	<i>Anabaena nodosum</i>	0.81 ^a
	<i>Anabaena</i> sp. BCC 2	85 ^b
	<i>Anabaena variabilis</i> NIES 23	57 ^b
	<i>Anacystis nidulans</i>	n.r.
	<i>Aphanocapsa halophytia</i>	n.r.
	<i>Calothrix</i> sp.	n.r.
	<i>Calothrix marchica</i> BCC 4	57 ^b
	<i>Calothrix marchica</i> BCC 6	87 ^b
	<i>Calothrix parietina</i> TISTR 8093	0.70 ^a
	<i>Calothrix</i> sp. BCC 8	88 ^b
	<i>Calothrix</i> sp. BCC 10	89 ^b
	<i>Calothrix</i> sp. TISTR 8130	82 ^b
	<i>Chlorococcus paris</i>	n.r.
	<i>Cylindrospermum</i> sp. BCC 20	65 ^b
	<i>Gloeocapsa</i> sp. BCC 25	96 ^b
	<i>Gloeotheca magna</i>	3.78 ^{a,c}
	<i>Hapalosiphon hibernicus</i> BCC 27	90 ^b
	<i>Hapalosiphon</i> sp. BCC 30	62 ^b
	<i>Hapalosiphon welwitschii</i> BCC 34	75 ^b
	<i>Lyngbya hieronymusii</i> BCC 41	97 ^b
	<i>Lyngbya spiralis</i> BCC 42	80 ^b
	<i>Lyngbya taylorii</i>	0.37 ^a
	<i>Mastigocladus laminosus</i> #113	0.0048 ^{a,c}
	<i>Mastigocladus</i> sp. BCC 36	78 ^b
	<i>Nostoc rivularis</i>	n.r.
	<i>Microcystis</i> sp.	1.28 ^a
	<i>Microcystis aeruginosa</i> f. <i>aeruginosa</i> NIES 44	95.3 ^b
	<i>Microcystis aeruginosa</i> f. <i>flos-aquae</i> C3-40	1.23 ^{a,c}
<i>Nostoc linckia</i>	n.r.	
<i>Nostoc</i> sp. BCC 50	94 ^b	
<i>Nostoc commune</i> . BCC 76	69 ^b	
<i>Nostoc micropicum</i> BCC 77	72 ^b	
<i>Nostoc piscinale</i> . BCC 47	82 ^b	
<i>Nostoc punctiforme</i> BCC 48	73 ^b	
<i>Nostoc punctiforme</i> BCC 49	84 ^b	
<i>Oscillatoria amoena</i> BCC 53	83 ^b	
<i>Oscillatoria jasorvensis</i> BCC 56	94 ^b	
<i>Oscillatoria agardhii</i> BCC 52	90 ^b	

Μέταλλο	Συνέχεια Κυανοβακτήριο	Ρόφηση (mmol g ⁻¹) ή αποδοτικότητα απομάκρυνση μετάλλου (%) ^b
	<i>Phormidium angustissimum</i> BCC 68	87 ^b
	<i>Phormidium molle</i> BCC 7193	95 ^b
	<i>Phormidium valderianum</i> BDU 30501	83 ^b
	<i>Rivularia</i> sp. BCC 80	88 ^b
	<i>Spirulina platensis</i>	0.0035 ^{a,c}
	<i>Spirulina maxima</i>	0.0017 ^{a,c}
	<i>Spirulina platensis</i>	0.33 ^a
	<i>Spirulina platensis</i>	1.07 ^a
	<i>Spirulina</i> sp.	0.004 ^a
	<i>Spirulina vulgaris</i>	1.00 ^a
	<i>Stigonema</i> sp. BCC 90	89 ^b
	<i>Stigonema</i> sp. BCC 92	80 ^b
	<i>Synechococcus</i> sp. PCC 7942	0.06 ^a
	<i>Tolypotrix tenuis</i> TISRT 8063	0.80 ^a
	<i>Tolypotrix tenuis</i>	0.18 ^a
	<i>Tolypotrix tenuis</i> BCC 100	53 ^b
Cr	<i>Aphanocapsa halophytia</i>	0.29 ^a
	<i>Cyanospyra capsulata</i>	0.36 ^a
	<i>Cyanothece</i> CE 4	1.83 ^a
	<i>Cyanothece</i> ET 5	0.59 ^a
	<i>Cyanothece</i> PE 14	0.26 ^a
	<i>Cyanothece</i> TI 4	1.29 ^a
	<i>Cyanothece</i> VI 13	0.93 ^a
	<i>Cyanothece</i> VI 22	1.08 ^a
	<i>Cyanothece</i> 16Som 2	3.77 ^a
	<i>Nostoc</i> PCC 7936	0.07 ^a
	<i>Spirulina</i> sp.	0.19 ^a
	<i>Synechococcus</i> sp. PCC 7942	0.10 ^a
Cu	<i>Anabaena variabilis</i> NIES 23	35.4 ^b
	<i>Anacystis nidulans</i>	n.r.
	<i>Aphanocapsa halophytia</i>	n.r.
	<i>Calothrix</i> sp.	n.r.
	<i>Chroococcus paris</i>	n.r.
	<i>Cyanospyra capsulata</i> PCC 9502	3.65 ^a
	<i>Cyanospyra capsulata</i>	1.97 ^a
	<i>Cyanospyra capsulata</i>	2.25 ^a
	<i>Cyanothece</i> CE 4	0.52 ^a
	<i>Cyanothece</i> ET 5	1.78 ^a
	<i>Cyanothece</i> PE 14	0.16 ^a
	<i>Cyanothece</i> TI 4	0.50 ^a
	<i>Cyanothece</i> VI 13	0.95 ^a
	<i>Cyanothece</i> VI 22	0.98 ^a
	<i>Cyanothece</i> 16Som 2	3.17 ^a
	<i>Gloeotheca</i> sp. PCC 6909	0.41 ^a
	<i>Microcystis</i> sp.	2.91 ^a
	<i>Microcystis aeruginosa</i> f. <i>flos-aquae</i> C3-40	4.1 ^{a,c}
	<i>Nostoc</i> PCC 7936	1.465 ^a
	<i>Oscillatoria angustissima</i>	4.22 ^a

Μέταλλο	Συνέχεια Κυανοβακτήριο	Ρόφηση (mmol g ⁻¹) ^a ή αποδοτικότητα απομάκρυνση μετάλλου (%) ^b
	<i>Phormidium laminosum</i>	97.5 ^c
	<i>Spirulina</i> , sp.	0.19 ^a
	<i>Synechococcus</i> sp. PCC 7942	0.18 ^a
	<i>Tolypotrix tenuis</i> TISTR 8063	0.18 ^a
Fe	<i>Phormidium laminosum</i>	94.8 ^b
Hg	<i>Anabaena</i> sp. BCC 2	68 ^b
	<i>Calothrix marchica</i> BCC 4	84 ^b
	<i>Calothrix</i> sp. BCC 8	86 ^b
	<i>Calothrix</i> sp. BCC 10	92 ^b
	<i>Calothrix parietina</i> TISTR 8093	50 ^b
	<i>Calothrix</i> sp. TISTR 8130	40 ^b
	<i>Cylindrospermum</i> sp. BCC 20	83 ^b
	<i>Gloeocapsa</i> sp. BCC 25	50 ^b
	<i>Hapalosiphon hibernicus</i> BCC 27	84 ^b
	<i>Hapalosiphon welwitschii</i> BCC 34	85 ^b
	<i>Lyngbya hieronymusii</i> BCC 41	92 ^b
	<i>Lyngbya spiralis</i> BCC 42	96 ^b
	<i>Mastigocladus laminosus</i> #113	0.005 ^{a,c}
	<i>Mastigocladus</i> sp. BCC 36	89 ^b
	<i>Nostoc</i> sp. BCC 50	86 ^b
	<i>Nostoc commune</i> sp. BCC 76	43 ^b
	<i>Nostoc micropicum</i> BCC 77	26 ^b
	<i>Nostoc piscinale</i> sp. BCC 47	22 ^b
	<i>Nostoc punctiforme</i> sp. BCC 48	66 ^b
	<i>Nostoc punctiforme</i> sp. BCC 49	49 ^b
	<i>Oscillatoria amoena</i> BCC 53	12 ^b
	<i>Oscillatoria jasarvensis</i> BCC 5689	89 ^b
	<i>Oscillatoria agardhii</i> BCC 52	73 ^b
	<i>Phormidium angustissimum</i> BCC 68	74 ^b
	<i>Phormidium molle</i> BCC 71	93 ^b
	<i>Rivularia</i> sp. BCC 80	86 ^b
	<i>Spirulina maxima</i>	0.00125 ^{a,c}
	<i>Spirulina platensis</i>	0.00055 ^{a,c}
	<i>Stigonema</i> sp. BCC 90	92 ^b
	<i>Stigonema</i> sp. BCC 92	94 ^b
	<i>Tolypotrix tenuis</i> BCC 100	94 ^b
Mn	<i>Microcystis aeruginosa</i> f. <i>flos-aquae</i> C3-40	2.84 ^{a,c}
Ni	<i>Aphanocapsa halophytia</i>	n.r.
	<i>Cyanospyra capsulata</i>	1.41 ^a
	<i>Cyanothece</i> CE 4	1.24 ^a
	<i>Cyanothece</i> ET 5	0.24 ^a
	<i>Cyanothece</i> PE 14	0.19 ^a
	<i>Cyanothece</i> TI 4	0.62 ^a
	<i>Cyanothece</i> VI 13	0.39 ^a
	<i>Cyanothece</i> VI 22	0.59 ^a
	<i>Cyanothece</i> 16Som 2	0.96 ^a
	<i>Lyngbya taylorii</i>	0.65 ^a
	<i>Microcystis aeruginosa</i>	4.26 ^a

Μέταλλο	Κυανοβακτήριο	Ρόφηση (mmol g ⁻¹) ^a ή αποδοτικότητα απομάκρυνση μετάλλου (%) ^b
Pb	<i>Nostoc</i> PCC 7936	0.032 ^a
	<i>Phormidium laminosum</i>	85 ^b
	<i>Spirulina</i> sp.	0.003 ^a
	<i>Synechococcus</i> sp. PCC 7942	0.05 ^a
	<i>Synechocystis</i> sp.	3.23 ^a
	<i>Anabaena</i> sp. BCC 2	29 ^b
	<i>Anabaena variabilis</i> NIES 23	48.92 ^b
	<i>Aphanothece halophytica</i>	22 ^b
	<i>Calothrix</i> sp. BCC 8	59 ^b
	<i>Calothrix</i> sp. BCC 10	13 ^b
	<i>Calothrix</i> sp. TISTR 8130	86 ^b
	<i>Calothrix</i> sp.	n.r.
	<i>Cylindrospermum</i> sp. BCC 20	52 ^b
	<i>Gloeocapsa</i> sp. BCC 25	96 ^b
	<i>Hapalosiphon hibernicus</i> BCC 27	13 ^b
	<i>Hapalosiphon welwitschii</i> BCC 34	47 ^b
	<i>Lyngbya heironymusii</i> BCC 41	80 ^b
	<i>Lyngbya spiralis</i> BCC 42	73 ^b
	<i>Lyngbya taylorii</i>	1.47 ^a
	<i>Mastogocladus</i> sp. BCC 36	29 ^b
	<i>Microcystis aeruginosa</i> f. <i>flos-aquae</i> C3-40	1.50 ^{a,c}
	<i>Nostoc</i> sp. BCC 50	58 ^b
	<i>Nostoc commune</i> BCC 76	94 ^b
	<i>Nostoc piscinale</i> BCC 47	94 ^b
	<i>Nostoc punctiforme</i> BCC 48	98 ^b
	<i>Nostoc punctiforme</i> BCC49	51 ^b
	<i>Oscillatoria agardhii</i> BCC 52 73	96 ^b
	<i>Oscillatoria amoena</i> BCC 53	89 ^b
	<i>Oscillatoria jasorvensis</i> BCC 56 89	85 ^b
	<i>Phormidium angustissimum</i> BC 68	77 ^b
	<i>Phormidium molle</i> BCC 71	90 ^b
	<i>Rivularia</i> sp. BCC 80	76 ^b
	<i>Spirulina maxima</i>	84 ^b
	<i>Spirulina platensis</i>	35 ^b
	<i>Spirulina platensis</i>	0.08 ^a
	<i>Spirulina</i> , sp.	0.00005 ^a
	<i>Stigonema</i> sp. BCC 90	52 ^b
	<i>Stigonema</i> sp. BCC 92	59 ^b
	<i>Synechococcus</i> sp. PCC 7942	0.15 ^a
	<i>Tolypothrix tenuis</i> TISTR 8063	88 ^b
	<i>Tolypothrix tenuis</i> BCC 100	90 ^b
	<i>Tolypothrix tenuis</i> TISTR 8063	0.15 ^a
Sn	<i>Aphanocapsa halophytia</i>	82 ^b
	<i>Anabaena variabilis</i> NIES 23	67.7 ^b
Zn	<i>Anacystis nidulans</i>	n.r.
	<i>Aphanocapsa halophytia</i>	n.r.
	<i>Aphanothece halophytia</i>	2.03 ^a
	<i>Chroococcus paris</i>	n.r.

Μέταλλο	Κυανοβακτήριο	Ρόφηση(mmol g-1) a ή αποδοτικότητα απομάκρυνση μετάλλου (%)b
	<i>Lyngbya taylorii</i>	0.49 ^a
	<i>Mastigocladus laminosus</i> #113	0.00856 ^{a,c}
	<i>Microcystis aeruginosa</i> f. <i>flos-aquae</i> C3-40	1.23 ^{a,c}
	<i>Microcystis</i> sp.	15.29 ^a
	<i>Nostoc linckia</i>	n.r.
	<i>Nostoc rivularis</i>	n.r.
	<i>Oscillatoria angustissima</i>	0.33 ^a
	<i>Oscillatoria angustissima</i>	9.81 ^a
	<i>Phormidium laminosum</i>	78.2 ^b
	<i>Spirulina maxima</i>	0.0023 ^{a,c}
	<i>Spirulina platensis</i>	0.0046 ^{a,c}
	<i>Spirulina platensis</i>	0.11 ^a
	<i>Spirulina</i> sp.	0.003 ^a
	<i>Tolypotrix tenuis</i> TISTR 8063	0.14 ^a

- 1) Η ρόφηση εκφράζεται σε millimoles μετάλλου που απομακρύνεται ανά γραμμάριο στεγνής βιομάζας
- 2) Η αποδοτικότητα απομάκρυνσης μετάλλου εκφράζεται ως το ποσοστό μετάλλου που απομακρύνεται από την αρχική συγκέντρωση
- 3) Η βιοαπομάκρυνση διεξάγεται με διαλύματα από καθαρό πολυσακχαρίτη παραγόμενο από το κυανοβακτήριο
- 4) n.r.= δεν αναφέρονται ποσοτικά δεδομένα

Παρά το μεγάλο αριθμό των δεδομένων που είναι διαθέσιμα για την ικανότητα των κυανοβακτηρίων να απομακρύνουν τα μέταλλα, η παρουσία και ο πιθανός ρόλος των εξωκυτταρικών πολυσακχαριδιακών στρωμάτων στην διαδικασία της βιορρόφησης, ήταν σχεδόν παραμελημένος, μέχρι πριν από λίγα χρόνια. Πράγματι, ακόμα και εάν από τα τέλη της δεκαετίας του '80, είχε γίνει η υπόθεση ότι η διαδικασία των μεταλλικών δεσμών, συμβαίνει με τη συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων με τους πολυσακχαρίτες, κολλώδη υλικά που καλύπτουν το κυτταρικό τοίχωμα ή απελευθερώνονται από την επιφάνεια των κυττάρων, οι περισσότερες από τις μελέτες για το ρόλο των πολυσακχαριτών στην πρόσληψη των μετάλλων, χρονολογούνται από την αρχή αυτού του αιώνα.

Η σύγκριση μεταξύ της μεταλλική βιορρόφησης στα έγκλειστα και μη έγκλειστα κύτταρα, από τα δείγματα και τις συνθήκες ανάπτυξης στο εργαστήριο του μονοκύτταρου κυανοβακτηρίου *Microcystis*, έδειξε μια υψηλότερη ικανότητα βιορρόφησης των κυττάρων

που περιβάλλονται από το πολυσακχαριδιακό θυλακώδες επίπεδο, επισημαίνοντας ένα σημαντικό ρόλο των πολυσακχαριτών, στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν από πειράματα τη βιορρόφησης Cu εργαστηριακές μονοκαλλιέργειες μικροφυκών και κυανοβακτηρίων, αποδεικνύοντας την σημαντικότητα της επιφάνειας της κολλώδους ουσίας, στη διαδικασία της προσρόφησης. Κολλώδεις είδη φυκών (π.χ *Anabaena* spp. Και *Eudorina elegans*), έδειξε μια υψηλότερη ρόφηση χαλκού, σε σύγκριση με τα μη κολλώδεις (*Chlorella vulgaris*), υποδηλώνοντας ότι αυτό το ζελατινώδη επίπεδο, αύξησε τον αριθμό των θέσεων δέσμευσης.

Μια μεγάλη διαφορά στην ικανότητα των μεταλλικών δεσμών και στα στελέχη μη θυλακωδών κυανοβακτηρίων, έχει καταδειχθεί. Ένα στέλεχος κυανοβακτηρίου, χαρακτηρισμένο από τη παρουσία από μια λεπτή κάψουλα που περιβάλλει το κύτταρο, έδειξε μεγαλύτερη ικανότητα δημιουργία μεταλλικών δεσμών από ότι τα στελέχη που περιέχουν μόνο μια λεπτή κάψουλα. Ωστόσο, η παρουσία ζελατινοδών καψουλών που περιβάλουν τα κύτταρα των κυανοβακτηρίων, μπορούν επίσης να προκαλέσουν την επιβράδυνση του ρυθμού διάχυσης των μεταλλικών ιόντων στη χηλική διάσταση του κυτταρικού τοιχώματος.

Ένας αριθμός από εργασίες έχουν αφιερωθεί στην αναγνώριση των λειτουργικών ομάδων που συμμετέχουν στην πρόσληψη των μεταλλικών κατιόντων. Οι λειτουργικές ομάδες που συμμετέχουν στα κυανοβακτήρια ρόφησης μετάλλων, έχουν αναγνωρισθεί από τη FTIR φασματοσκοπία, pH και ποτενσιομετρική τιτλοδότηση και ειδικές χημικές τροποποιήσεις της βιομάζας, με το μπλοκάρισμα των λειτουργικών ομάδων με εξειδικευμένα χημικά αντιδραστήρια. Υπάρχει μια γενική αποδοχή του πολύ σημαντικού ρόλου που έχουν οι ομάδες καρβοξυλίων στο δέσιμο των θετικά φορτισμένων μεταλλικών ιόντων, από τα κύτταρα των κυανοβακτηρίων και αυτός ο ρόλος είναι ιδιαίτερης σημασίας στα κυανοβακτήρια που παράγονται από πολυσακχαρίτες, τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις χαρακτηρίζονται από την παρουσία σημαντικών ποσοτήτων γαλακτουρονικού και/ή γλυκουρονικού οξέως (βλέπε ενότητα 3.2.3). Στο εγκλεισμένο *Microcystis*, έχει δείχθει ότι το γλοιώδες υγρό αντιδρά με τα Cd, Ni και Cu κατιόντα, εξαιτίας της παρουσίας του γλακτουρονικού οξέως. Η επικράτηση του γλακτουρονικού οξέως στην κάψουλα του *M. Flos-aquae*, υποδεικνύει ότι το δέσιμο των κατιόντων σιδήρου, ήταν εξαιτίας των ομάδων καρβοξυλίων, που υπάρχουν σε αυτό το πολυσακχαριδιακό επίπεδο. Ωστόσο, άλλες ομάδες, έχουν επίσης αναφερθεί ότι αναμειγνύονται στη διαδικασία δημιουργίας μεταλλικών δεσμών από τα κύτταρα των κυανοβακτηρίων. Για παράδειγμα, τα δεδομένα από τις υπέρυθρες (IR), έδειξαν ότι ομάδες αμινών και υδροξυλίων, παίζουν ένα πρωταρχικό ρόλο (σε υψηλό pH), στο δέσιμο του Pb από το *Spirulina maxima*. Ο Chojnacka βρήκε ότι η διαδικασία της απομάκρυνσης του χρωμίου με τη *Spirulina* sp. εμποδίστηκε, όταν ομάδες καρβοξυλίων και φωσφορικών αλάτων εστεροποιήθηκαν, δείχνοντας το σημαντικό ρόλο αυτών των ομάδων στη διαδικασία βιορρόφησης. Μια ασήμαντη μείωση των ιδιοτήτων βιορρόφησης της βιομάζας, μετά τη μεθυλίωση των ομάδων υδροξυλίων, έδειξε ότι αυτές οι ομάδες δεν συνεισφέρουν σημαντικά στη διαδικασία βιορρόφησης.

Τα αποτελέσματα που αναφέρονται πιο πάνω, ενισχύουν σημαντικά το συμπέρασμα, που αναφέρεται στην ενότητα 3.3.3, ότι σε χαμηλές τιμές pH, οι ομάδες καρβοξυλίων των EPSs, παίζουν ένα κυρίαρχο ρόλο στην ρόφηση των βαρέων μετάλλων από τα φύκια και τα κυανοβακτήρια. Άλλες λειτουργικές ομάδες, όπως ομάδες σουλφονικών και αμινών, παίζουν ένα σχετικά μικρότερο ρόλο, στη ρόφηση των μετάλλων, ακόμα και αν σε υψηλές τιμές pH, οι ομάδες αμινών, αρχίζουν να συνεισφέρουν σημαντικά στην πρόσληψη των μετάλλων.

Σε οποιαδήποτε περίπτωση, αξίζει να τονιστεί, ότι ο απλός καθορισμός της ποσότητας των φορτισμένων ομάδων, δεν είναι επαρκής για την πρόβλεψη ακριβώς της ικανότητας ενός πολυμερούς για μεταλλικούς δεσμούς, επειδή, ανάλογα με τη διάπλαση των μακρομορίων, μερικές από τις φορτισμένες ομάδες, μπορεί να είναι δύσκολα προσιτές από τα μεταλλικά ιόντα.

Έτσι είναι πιθανό να συμπεράνουμε ότι, παρότι διάφορες δυνητικές λειτουργικές ομάδες, έχουν καταδειχθεί ότι παρουσιάζονται στα εξωτερικά επίπεδα των κυττάρων των μικροφυκών και κυανοβακτηρίων, η απλή παρουσία τους δεν είναι επαρκής για να αποδείξει τη συμμετοχή τους στη βιορρόφηση των μετάλλων. Πράγματι, στερικά εμπόδια, διαμορφωτικές αλλαγές, ή διασταυρώσεις μπορεί να εμποδίσουν μερικές από τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, από το να αναμειχθούν στη δέσμευση των μεταλλικών ιόντων. Ως συνέπεια αυτού, ο μόνος τρόπος να αξιολογήσεις το δυναμικό ενός στελέχους κυανοβακτηρίου στη απομάκρυνση των μετάλλων, είναι η πειραματική εκτίμηση της επίδοσής του.

2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη μετάλλων από τα κυανοβακτήρια.

Η βιορρόφηση των μετάλλων έχει περιγραφεί ως εξαρτώμενη από τα είδη κυανοβακτηρίων που χρησιμοποιούνται και από τις διαφορές στη σύνθεση του κυτταρικού τους τοιχώματος. Ωστόσο, πολλοί άλλοι παράγοντες μπορεί να επηρεάσουν την βιορρόφηση των μετάλλων, επιπλέον της σύνθεσης του κυτταρικού τοιχώματος και της δομής, ξεκινώντας από διαφορές στο μέγεθος του κυττάρου και του σχήματος, ανάμεσα στα είδη. Επίσης η συγκέντρωση της βιομάζας στο διάλυμα φαίνεται ότι επηρεάζει ειδικά τη πρόσληψη, αυτή είναι η ειδική πρόσληψη μετάλλων, εκφρασμένη σε mg μετάλλου που απομακρύνεται, ανά γραμμάριο βιομάζας, η υψηλότερη στην ανταπόκριση με τη χαμηλότερη συγκέντρωση βιομάζας. Η μείωση της ειδικής μεταλλικής πρόσληψης, που παρατηρήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας, εξηγήθηκε από την υπόθεση ότι μια αύξηση στη συγκέντρωση βιομάζας, οδηγεί σε μια αρνητική παρεμβολή μεταξύ των θέσεων δέσμευσης.

Το pH του μεταλλικού διαλύματος, είναι ένα από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της βιορρόφησης: επηρεάζει τη χημεία του μετάλλου στο διάλυμα, τη δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων που εμφανίζονται στη βιομάζα και τον ανταγωνισμό μεταξύ των μεταλλικών ιόντων για τις θέσεις δέσμευσης. Η ποσότητα των δεσμευμένων ιόντων σε ένα δεδομένο pH, στην πραγματικότητα, καθορίζεται από τις σταθερές έλξης των λειτουργικών ομάδων μεταλλικών δεσμών. Η τιμή αυτών των σταθερών, εξαρτάται από το είδος και το σθένος του μεταλλικού ιόντος και στην τιμή του pK_a της λειτουργικής ομάδας (βλέπε πίνακα 3.1). Ανάλογα με το pH, διαφορετικές λειτουργικές ομάδες που συμμετέχουν στη διαδικασία δημιουργίας μεταλλικών δεσμών: σε pH ανάμεσα από 5 και 9, οι ενεργές λειτουργικές ομάδες είναι ομάδες καρβοξυλίων και φωσφορικών αλάτων, σε pH από 9 έως 12, οι ενεργές λειτουργικές ομάδες, είναι ομάδες καρβοξυλίων, φωσφορικών αλάτων και υδροξυλίων (ή αμινών).

Η ταυτόχρονη παρουσία περισσότερων του ενός μετάλλου στο διάλυμα, συνήθως οδηγεί σε περεταίρω ύφεση τη βιορρόφηση των μετάλλων που μας ενδιαφέρουν ή τη βιορρόφηση άλλων κατιόντων. Μια τέτοια επιρροή, μπορεί να εξηγηθεί από τη άποψη του ανταγωνισμού ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα για την ίδια θέση δέσμευσης, στη βιομάζα. Μελέτες για τις επιπτώσεις αυτού του ανταγωνισμού και για τη επιλεξιμότητα της βιορρόφησης σε μείγμα από μεταλλικά κατιόντα, θα συζητηθεί στην ενότητα 3.4.3

Η θερμοκρασία φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά την επίδοση της βιορρόφησης, όταν κυμαίνεται στους 20-35 °C. Για αυτό το λόγο, οι περισσότερες μελέτες για τη βιορρόφηση με μικροφύκια και κυανοβακτήρια, έγιναν σε θερμοκρασίες δωματίου, χωρίς τον αυστηρό έλεγχο αυτής της παραμέτρου. Ωστόσο, εάν ο στόχος των πειραμάτων είναι να συγκεντρώσει τα ισόθερμα βιορρόφησης της διαδικασίας απομάκρυνσης των μετάλλων και επίσης να επιτρέψει μια σύγκριση ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα που παρατηρούνται σε διαφορετικά εργαστήρια, τα πειράματα, θα πρέπει να διεξαχθούν σε ένα θερμοστατικό θάλαμο για να διατηρηθεί μια σταθερή θερμοκρασία.

Πρέπει επίσης να τονισθεί ότι η βιολογική κατάσταση της βιομάζας, επηρεάζει σημαντικά την ικανότητά της να απομακρύνει τα μέταλλα. Μια μεγάλη διαφορά ανάμεσα στις

ποσότητες των μετάλλων που προσλαμβάνονται από νεκρή ή ζωντανή μικροβιακή βιομάζα, έχει αναφερθεί από πολλούς συγγραφείς. Στις περισσότερες μελέτες, η βιορόφηση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη με τη νεκρή βιομάζα όπως αυτή συγκρίνεται για ίσες ποσότητες ζωντανής βιομάζας. Όταν η βιομάζα είναι στην νεκρή κατάσταση, τα κύτταρα είναι διαπερατά και αυτή η διαπερατότητα, επιτρέπει στα μέταλλα να εισέλθουν στα κύτταρα και να προσκολληθούν σε εξωκυτταρικά συστατικά και επιφάνειες καθώς και σε εξωτερικές επιφάνειες, αυξάνοντας έτσι την ποσότητα του μετάλλου που προσλαμβάνεται. Επιπλέον, η πρόσληψη μετάλλου δεν επηρεάζεται από την τοξικότητα του μετάλλου, η οποία θα μπορούσε να επηρεάσει η ενεργό μετατροπή των μεταλλικών ιόντων σε ζωντανά κύτταρα.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την πρόσληψη μετάλλου, από τη μικροβιακή βιομάζα, είναι το ηλεκτρικό φορτίο και τα χημικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών ιόντων που αλληλεπιδρούν με τα κύτταρα.

Ένας άλλος πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την επίδοση της μικροβιακής βιομάζας στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, είναι η φυσική ή χημική προεπεξεργασία των κυττάρων πριν την επαφή τους με τα μεταλλικά ιόντα. Δεν έχει αφιερωθεί πολύ έρευνα σε αυτή την άποψη με τη βιομάζα κυανοβακτηρίων, αλλά έχει αποδειχθεί ξεκάθαρα, ότι η προετοιμασία μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την ικανότητα απομάκρυνσης των μετάλλων, της βιομάζας. Στην περίπτωση της βιομάζας *Oscillatoria* sp. μια όξινη προεπεξεργασία με 0,10 N HCl, προκάλεσε μια αύξηση κατά 10% της προσρόφησης Cu, σε σχέση με την πρόσληψη μετάλλων που παρατηρήθηκε με θετική βιομάζα. Έρευνα έδειξε την αυξημένη βιορόφηση νηματοειδών κυανοβακτηρίων *P. laminosum*, μετά την επεξεργασία με NaOH, ενώ η επεξεργασία με HCl, ήταν αναποτελεσματική. Μια εκτεταμένη έρευνα, που πραγματοποιήθηκε με διαφορετικούς παράγοντες προεπεξεργασίας (π.χ με οξύ, με αλκαλικές ή χηλικές ενώσεις), έδειξε ότι, στην περίπτωση της βιομάζας δύο επενδυμένων νηματοειδών κυανοβακτηρίων, *C. capsulate* και *Nostoc PCC7936*, οι καλύτερες επιδόσεις παρατηρήθηκαν μετά από μια προεπεξεργασία με 0,1 N NaOH διαλύματος, το οποίο προκάλεσε μια 10% αύξηση της απομάκρυνσης Cu από την επεξεργασμένη βιομάζα.

3.4 Απομάκρυνση μετάλλων σε πολυμεταλλικά διαλύματα

3.4.1 Μοντελοποίηση της μικροβιακής βιορόφησης σε πολυμεταλλικά διαλύματα

Η βιορόφηση έχει συχνά μελετηθεί σε απλά συστήματα ρόφησης, που συνήθως περιέχουν μόνο ένα βαρέο μέταλλο. Αυτή είναι μια ακατάλληλη απλοποίηση για την κατανόηση της πραγματικής διαδικασίας, επειδή τα βιομηχανικά λύματα, συνήθως ταυτόχρονα περιέχουν περισσότερα από ένα μεταλλικά ιόντα. Γι' αυτό το λόγο, στις μελέτες που έχουν ως στόχο τη ρεαλιστική αναπαράσταση της κατάστασης των λυμάτων που περιέχουν μέταλλα, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν μοντέλα για τη διαδικασία δημιουργίας μεταλλικών δεσμών, σε πολυμεταλλικά διαλύματα.

Η ρόφηση μετάλλου σε δυαδικά συστήματα μετάλλων, μπορεί να περιγραφεί από την εκτεταμένη εξίσωση του Langmuir με τρεις παραμέτρους, που δίνεται παρακάτω:

$$q_1 = (q_{\max 1} b_1 C_{f1}) / (1 + b_1 C_{f1} + b_2 C_{f2}), \quad (3.8)$$

όπου q_1 είναι το ισοζύγιο της ρόφησης (mmol g^{-1}) του πρώτου μετάλλου, $q_{\max 1}$ είναι η μέγιστη ρόφηση του πρώτου μετάλλου στην ισορροπημένη (τελικά) συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (C_{f1} και C_{f2} εκφρασμένα ως mM), b_1 και b_2 είναι σταθερές για το πρώτο και το δεύτερο μέταλλο, αντίστοιχα και οι συντελεστές 1 και 2 αντιπροσωπεύουν το μέταλλο του αρχικού ενδιαφέροντος και το δεύτερο μέταλλο αντίστοιχα.

Στα πολυμεταλλικά διαλύματα, q (mmol g^{-1}) μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας το πολυσύνθετο μοντέλο του Langmuir με τέσσερις παραμέτρους, όπως αναφέρεται από τον Chong και Volesky:

$$q(M) = (q_{\max}/K_1)C_f[M_i] / (1 + (1/K_1)C_f[M_1] + (1/k_2)C_f[M_2] + (1/K_3)C_f[M_3]), \quad (3.9)$$

όπου $i = 1, 2, 3$ αντιπροσωπεύει το μέταλλο που μας ενδιαφέρει και $C_f[M_1]$, $C_f[M_2]$ και $C_f[M_3]$ είναι οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις των μετάλλων 1, 2 και 3, αντίστοιχα. Οι τέσσερις παράμετροι (q_{\max} , K_1 , k_2 και K_3) του παραπάνω μοντέλου, μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο πακέτο λογισμικού. Παρότι, το παραπάνω μοντέλο είναι εμπειρικό, χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τα ισοσκελισμένα διδόμενα των ισόθερμων των πολυσύνθετων συστημάτων.

Ένα μοντέλο που αναπαριστάται στην εξίσωση 3.10, έχει επίσης προταθεί. Είναι ένας συνδυασμός του συμβατικού μοντέλου Langmuir και του μοντέλου Freundlich:

$$q_1 = (q_{\max} b_1 C_{f1}^{n_1}) / (1 + b_1 C_{f1}^{n_1} + b_2 C_{f2}^{n_2}), \quad (3.10)$$

Οι παράμετροι του παραπάνω μοντέλου (q_{\max} , b_1 , b_2 , n_1 , n_2) για τη ρόφηση μεταλλικών ιόντων από ένα πολυσύνθετο σύστημα, μπορεί να παρατηρηθεί ταιριάζοντας τα δεδομένα, με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού. Με παρόμοιο τρόπο, η ρόφηση του δεύτερου μετάλλου q_2 , μπορεί επίσης να αναπαρασταθεί.

Τα μοντέλα που εστιάζουν στο μηχανισμό ανταλλαγής ιόντων, αποτελούν μια πιο πιστή αναπαράσταση της ρόφησης μετάλλων, επιβεβαιώνοντας τα στοιχεία των πειραμάτων όπου η βιομάζα των κυανοβακτηρίων είναι πρωτονιωμένη ή περιέχει άλλα κατίοντα, που απελευθερώνονται, όταν ιόντα βαρέων μετάλλων, προσλαμβάνονται από τη βιομάζα. Το ισόθερμό της ανταλλαγής ιόντων αντιπροσωπεύει την αντίδραση της ανταλλαγής ιόντων ανάμεσα στα μεταλλικά είδη, M_1 και M_2 (μεταλλικά ιόντα ή κατίοντα που δεσμεύονται στο βιοροφητικό (X)). Η αντίδραση της ανταλλαγής ιόντων δίνεται από:



Για αυτή την αντίδραση, η ισοζυγισμένη σταθερά αναπαριστάται ως:

$$K_{M_1 M_2} = (q_{M_1}^n C_{fM_2}^m) / (q_{M_2}^m C_{fM_1}^n), \quad (3.11)$$

Υποθέτοντας την παραπάνω αντίδραση ανταλλαγής ιόντων, η εξίσωση του ισόθερμου ανταλλαγής ιόντων, μπορεί να προκύψει ως:

$$q_{M_1} = Q / (1 + C_{fM_2} / K_{M_1 M_2} C_{fM_1}),$$

$$q_{M_2} = Q / (1 + C_{fM_2} / K_{M_1 M_2} C_{fM_2}), \quad (3.12)$$

όπου M_1 και M_2 είναι ιόντα βαρέου μετάλλου για να ροφηθεί και δεσμεύεται ήδη στο βιοροφητικό, αντίστοιχα. m και n είναι τα σθένη των M_1 και M_2 αντίστοιχα. Q είναι ο συνολικός αριθμός των θέσεων δέσμευσης στη βιομάζα των φυκιών. C_{fM_1} και C_{fM_2} είναι η ισοζυγισμένη (τελική) συγκέντρωση των μετάλλων M_1 και M_2 , στο διάλυμα αντίστοιχα. q_{M_1} και q_{M_2} είναι τα περιεχόμενα του M_1 και M_2 στο βιοροφητικό. Σε αυτό το μοντέλο, το M_2 μπορεί να αντικατασταθεί από πρωτόνιο [H], εάν η βιομάζα είναι πρωτονιωμένη.

Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι σημαντικές διαφοροποιήσεις (όπως οι συγκεντρώσεις του μετάλλου και της βιομάζας, το pH και το ιονικό δυναμικό), δεν λαμβάνονται υπόψη σε τέτοια μοντέλα.

Υπάρχουν πολλά ισοζυγισμένα μοντέλα, των οποίων η ενσωματωμένη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων, το pH, το ιονικό δυναμικό και το πρήξιμο της βιομάζας. Ένα από αυτά είναι μοντέλο δύο πλευρών για την πρόβλεψη της ανταλλαγής ιόντων και τις

επιπτώσεις του pH. Αυτό το μοντέλο βασίζεται στο γεγονός ότι στη διαδικασία ανταλλαγής ιόντων, ιόντα $2H^+$, ελευθερώνονται από την προηγούμενη πρωτονιωμένη βιομάζα, για κάθε δυσθενής δομή μεταλλικών ιόντων. Το μοντέλο της ανταλλαγής ιόντων, δύο πλευρών, θεωρεί δύο τύπους θέσεων δέσμησης, τις ομάδες καρβοξυλίων (C) και τις θειούχες (S), να εμφανίζονται στη βιομάζα. Θεωρώντας την μεταλλική και πρωτονιακή δέσμηση σε αυτές τις δύο πλευρές, ο Schiewer και ο Volesky συμπλήρωσαν μια ισόθερμη εξίσωση, η οποία είναι ικανή να προβλέψει τη δέσμευση των πρωτονίων και των μεταλλικών ιόντων, ως μια λειτουργία της συγκέντρωσης μετάλλου και του pH:

$$q_H = C_i(K_{CH}[H]) / (1 + K_{CH}[H] + (K_{CH}[M])^{0.5}) + S_i(K_{SH}[H]) / (1 + K_{SH}[H] + (K_{SM}[M])^{0.5}), \quad (3.13)$$

$$q_M = C_i(K_{CM}[M]^{0.5}) / (1 + K_{CH}[H] + (K_{CM}[M])^{0.5}) + S_i(K_{SM}[M]^{0.5}) / (1 + K_{SH}[H] + (K_{SM}[M])^{0.5}), \quad (3.14)$$

όπου C_i και S_i είναι ο συνολικός αριθμός των καρβοξυλικών και θειούχων θέσεων, αντίστοιχα. Οι σταθερές K_{CH} και K_{SH} είναι ίσες με $10^{4.8}$ (pK_a για τις ομάδες καρβοξυλίων, 4.8) και $10^{2.5}$ (pK_a για τις θειούχες ομάδες, 2.5). Οι K_{CM} και K_{SM} αντιπροσωπεύουν σταθερές μεταλλικών δεσμών για τη δέσμηση των μετάλλων (M) στις ομάδες καρβοξυλίων και θειούχων, αντίστοιχα. Τα q_H και q_M αντιπροσωπεύουν την πρόσληψη πρωτονίων και μετάλλων, αντίστοιχα, από το βιοροφητικό. Οι τιμές των C_i και S_i πρέπει να καθοριστούν για διαφορετικά βιοροφητικά-φύκια. Οι σταθερές K_{CH} και K_{SH} μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δέσμηση οποιουδήποτε μετάλλου στο βιοροφητικό. Οι παράμετροι K_{CM} και K_{SM} πρέπει να καθοριστούν για τη δέσμηση ατομικών μετάλλων. Παρότι η εφαρμοστικότητα αυτού του μοντέλου δεν έχει δοκιμαστεί, εκτός από αυτόν που την ανέπτυξε, που τόνισε ότι με το να γίνει ευαίσθητο στο pH, το μοντέλο των δύο θέσεων, θα μπορούσε να προβλέψει με επιτυχία τη δέσμηση τόσο των πρωτονίων όσο και των μετάλλων, σε διαφορετικές τιμές pH και συγκεντρώσεις μετάλλων. Επειδή το μοντέλο των δύο θέσεων, θεωρεί την επίδραση της δέσμησης του pH και των πρωτονίων, έχει μεγαλύτερη ισχύ στην πρόβλεψη, σε σχέση με το μοντέλο του Langmuir.

3.4.2 Η βιορόφηση των μετάλλων από τα κυανοβακτήρια στα πολυμεταλλικά διαλύματα.

Πολλά βιομηχανικά απόβλητα, περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις, διαφόρων μεταλλικών ιόντων. Για παράδειγμα, τα λύματα που προκύπτουν από βιομηχανίες καθαρισμού γουνών και βαψίματος, έχει δείχθει ότι περιέχουν 7.04, 20.14, 0.17, 1.73 και 0.12 mgL^{-1} από Cu, Cr, Ni, Zn και Cd, αντίστοιχα. Παρομοίως, το Cr και το Cu συχνά απαντώνται μαζί στα βιομηχανικά λύματα, για παράδειγμα, από την εξόρυξη, τον καθαρισμό μετάλλου, την επιμετάλλωση, την ηλεκτροεπιμετάλλωση, την επεξεργασία μετάλλων, το βάψιμο και τις βιομηχανίες ελαίων. Στον καθαρισμό μετάλλων, στην επιμετάλλωση και στις βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλου, οι συγκεντρώσεις Cu και Cr, φτάνουν τα 100-120 $mg L^{-1}$ και 10-270 $g L^{-1}$, αντίστοιχα. Τα απόβλητα από τις διαδικασίες εξόρυξης, έχουν Cu, Zn, Pb, Cr, As και Se μαζί. Τα Cr, Ni, Cd και Zn, αναφέρονται ότι υπάρχουν μαζί στα απόβλητα που παράγονται κατά τη διάρκεια των διαδικασιών ηλεκτροεπιμετάλλωσης. Τα περισσότερα από τα βιομηχανικά απόβλητα, έχουν υψηλές συγκεντρώσεις του Al μαζί με άλλα μεταλλικά ιόντα. Παρότι το Al δεν αποτελεί ένα βασικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, η αφανής του παρουσία στο διάλυμα, παρεμβαίνει με τη ρόφηση πολλών άλλων μετάλλων. Ενώ η συσσώρευση απλών ειδών ιόντων βαρέων μετάλλων από κυανοβακτηριακή βιομάζα, έχει μελετηθεί εκτεταμένα, έχει δοθεί λιγότερη προσοχή στη μελέτη των πολυμεταλλικών διαλυμάτων. Η παρουσία ενός μετάλλου πολλαπλότητας, οδηγεί στο διαδραστικό αποτέλεσμα των φυσιολογικών και βιοχημικών διαδικασιών και στην ανάπτυξη και τη πρόσληψη μετάλλου, διάφορων οργανισμών. Οι μελέτες στα πολυμεταλλικά συστήματα αποκάλυψαν ξεκάθαρα, ότι η ρόφηση μπορεί να είναι ανά είδος και για συγκεκριμένο μέταλλο, καθώς επίσης και μεταβλητή σε απλά και πολυμεταλλικά διαλύματα, δείχνοντας, στις περισσότερες περιπτώσεις, ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μέταλλα, για τη δέσμηση στις θέσεις ρόφησης.

Έρευνα εξέτασε την ανταγωνιστική βιορόφηση των Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} και Cd^{2+} σε απλά, διμεταλλικά, τριμεταλλικά και πολυμεταλλικά μείγματα, χρησιμοποιώντας ως βιοροφείς, βιομάζες που προέρχονται από τομέα καλλιέργειας και καλλιέργεια σε εργαστήρια *Microcystis*. Στα διαλύματα με ένα μέταλλο, τα κυανοβακτηριακά στελέχη, παρουσίασαν την ακόλουθη σειρά στη βιορόφηση μετάλλου: $Pb > Cu > Zn > Cd$. Σε έντονη αντίθεση, η βιορόφηση του Cd ήταν μεγαλύτερη από του Zn στα τριμεταλλικά και πολυμεταλλικά διαλύματα. Όλα τα διμεταλλικά και τριμεταλλικά διαλύματα δοκιμασμένα με κάθε βιομάζα, έδειξαν ανταγωνιστική συμπεριφορά για τη βιορόφηση Cu , Zn και Cd , οδηγώντας σε μια μείωση της τάξεως του 12-49%, στην ποσότητα της πρόσληψης μετάλλου, σε σχέση με την απομάκρυνση σε διαλύματα με ένα μέταλλο. Στις δοκιμές βιορόφησης σε πολυμεταλλικά, η μείωση κυμαινόταν από 33.8% σε 59% σε σχέση με τα συστήματα με ένα μέταλλο. Πρέπει να τονιστεί ότι η βιορόφηση του Pb επηρεάστηκε λιγότερο ή και καθόλου, από την παρουσία άλλων μετάλλων. Η υψηλότερη βιορόφηση παρατηρήθηκε για το Cu , ακολουθούμενη από των Zn και Cd , τόσο στα απλά, όσο και στα πολυμεταλλικά διαλύματα. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώθηκε από το ισόθερμο βιορόφησης κατά Freundlich: Το Cu έδειξε την υψηλότερη τιμή K_f ($K_f = 45.18$), ακολουθούμενο από το Zn ($K_f = 16.71$) και το Cd ($K_f = 15.63$) σε διαλύματα με ένα μέταλλο. Η μείωση της βιορόφησης των Cu , Zn και Cd , παρατηρήθηκε στα διμεταλλικά και τριμεταλλικά διαλύματα, δείχνοντας ένα ανταγωνισμό στα μεταλλικά ιόντα για τις θέσεις δέσμευσης στην επιφάνεια των κυττάρων.

Η επόμενη έρευνα στο *Microcystis* sp. έδειξε ότι αυτό το κυανοβακτήριο διαθέτει την υψηλότερη έλξη για το σίδηρο, ακολουθούμενο από το Ni και το Cr , σε απλά, διμεταλλικά και τριμεταλλικά διαλύματα. Ο σίδηρος δεν προσροφάται κατά προτίμηση από τα τριμεταλλικά διαλύματα, αλλά επίσης η παρουσία των άλλων δύο μετάλλων, δεν προκάλεσε καμία μείωση στην βιορόφησης του. Τα πειραματικά δεδομένα της βιορόφησης του σιδήρου, ταιριάζουν καλά στο μοντέλο Langmuir, συστήνοντας την μονοεπίπεδη ρόφηση και την ύπαρξη μια συνεχούς ενέργειας ρόφησης, κάτω από τις συνθήκες πειράματος που χρησιμοποιούνται. Η μέγιστη πρόσληψη Fe , Ni και Cr , στην ισοζυγισμένη συγκέντρωση, ήταν 240, 100 και 65 mg (g στεγνού βάρους)⁻¹, αντίστοιχα. Η βιορόφηση δεν επηρεάστηκε πολύ από τα Ni και Cr στα διμεταλλικά και τριμεταλλικά διαλύματα. Αντίθετα, Η βιορόφηση του Ni μειώθηκε στα πολυμεταλλικά, σε σχέση με τα διαλύματα ενός μετάλλου. Η παρουσία του Ni και του Cr δεν επηρέασαν την ρόφηση του Fe , ενώ η παρουσία του Fe μείωσε τη ρόφηση του Ni και Cr . Σε αντίθεση με τη βιορόφηση του Fe και του Ni , η βιορόφηση του Cr αυξήθηκε στα τριμεταλλικά διαλύματα των $Cr-Ni-Fe$, σε σχέση με τα $Cr-Ni$ διαλύματα.

Έρευνα κατέδειξε ότι η σειρά με την οποία τα μέταλλα προστίθενται στα διαλύματα, μπορεί να παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην ικανότητα βιορόφησης, που προκύπτει από το ροφητικό. Σε αυτή τη μελέτη, η ρόφηση του καδμίου, του χαλκού, του μολύβδου, του μαγγανίου και του ψευδαργύρου από καθαρούς εγκλεισμένους πολυσακχαρίτες από τα στελέχη C3-40 κυανοβακτηρίων *M.aeruginosa* f. *Flos-aquae*, εκτιμήθηκαν. Ο ανταγωνισμός μεταξύ των διμεταλλικών διαλυμάτων, δοκιμάστηκε με ταυτόχρονες και διαδοχικές προσθήκες μετάλλων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, το κάδμιο και ο μόλυβδος, καθώς επίσης και ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος, ανταγωνίστηκαν σχεδόν ίσα και αμοιβαία, για τις πολυμερές θέσεις δέσμευσης. Αντίθετα, το μαγγάνιο ανέστειλε τη δέσμευση του καδμίου και μολύβδου, αλλά από μόνο του δεν αναστάληκε ουσιαστικά, από την προηγούμενη ή ταυτόχρονη προσρόφηση του καδμίου ή του μολύβδου. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι το μαγγάνιο μπορεί να επηρεάσει έμμεσα την πρόσβαση του μολύβδου και του καδμίου στις θέσεις τους, προκαλώντας ίσως έναν εναλλακτικό σχηματισμό πολυμερών ή μια διασταύρωση.

Ένας άλλος τρόπος να μελετήσεις τη συμπεριφορά του βιοροφητικού στα πολυμεταλλικά διαλύματα, είναι να λάβεις υπόψη τη συνολική ποσότητα των μεταλλικών ιόντων που ροφούνται σε αυτές τις συνθήκες και να συγκρίνεις τα αποτελέσματα με την υψηλότερη τιμή q που παρατηρείται σε διαλύματα με ένα μέταλλο. Ο Έρευνα δοκίμασε εννιά κυανοβακτήρια που παρήχθησαν από EPS, για την ικανότητά τους να απομακρύνουν

τα Cr, Cu και Ni σε απλά και πολυμεταλλικά διαλύματα. Η σύγκριση μεταξύ του συνολικού αριθμού των millimoles των τριών μετάλλων που έχουν προσροφηθεί ανά γραμμάριο στεγνής βιομάζας σε πολυμεταλλικά διαλύματα και ο αριθμός των millimoles των μετάλλων που απομακρύνθηκαν με την υψηλότερη τιμή q σε διαλύματα με ένα μέταλλο (συνήθως Cu), έδειξε διαφορετικές συμπεριφορές ανάμεσα στα στελέχη των κυανοβακτηρίων. Δύο στελέχη που απομάκρυναν τα ίδια millimoles μετάλλων σε διαλύματα με ένα και τρία μέταλλα, δείχνοντας μη αλληλεπιδραστική δραστηριότητα ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα, το οποίο φέρεται να διαβρέχει σταδιακά τις διαθέσιμες θέσεις δέσμευσης στη βιομάζα, χωρίς καμία σειρά προτίμησης και χωρίς κανένα αμοιβαίο εμπόδιο. Τέσσερις βροχές έδειξαν ανταγωνιστική δραστηριότητα ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα, το οποίο εξηγήθηκε υποθέτοντας την κατάρτιση ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα μέταλλα για τις θέσεις δέσμευσης στη βιομάζα. Στα άλλα τρία στελέχη, μια συνεργατική δράση μεταξύ μετάλλων, παρατηρήθηκε, η οποία προκάλεσε μια αύξηση στην παγκόσμια ποσότητα των μεταλλικών ιόντων που προσροφώνται. Αυτή η συμπεριφορά εξηγήθηκε υποθέτοντας ότι η ρόφηση στη βιομάζα των ιόντων, με την υψηλότερη έλξη, προκάλεσε μια τροποποίηση σε συγκεκριμένες θέσεις δέσμευσης για ιόντα, με τη χαμηλότερη έλξη, αυξάνοντας την ικανότητά τους για ρόφηση.

Οι μελέτες που αναφέρονται παραπάνω, ξεκάθαρα τονίζουν, ότι η διαδικασία ρόφησης από την κυανοβακτηριακή βιομάζα, μπορεί να είναι κατά είδος και συγκεκριμένων μετάλλων και ποικίλει στα διαλύματα με ένα μέταλλο και τα πολυμεταλλικά, οι συνδυασμένες επιπτώσεις δύο ή περισσότερων μετάλλων στην ικανότητα πρόσληψης μετάλλου των μικροοργανισμών, ανάλογα με τον αριθμό των μετάλλων που ανταγωνίζονται για τις θέσεις δέσμευσης, ο συνδυασμός μετάλλων, τα επίπεδα της συγκέντρωσης μετάλλων, η σειρά της προσθήκης των μετάλλων και επίσης στις συγκεκριμένες ιδιότητες της επιφάνειας του ροφητικού που χρησιμοποιείται.

3.4.3 Εκλεκτικότητα στην απομάκρυνση μετάλλων σε πολυμεταλλικά διαλύματα

Μια από τις δυσκολίες που συναντώνται πιο συχνά, στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα βιομηχανικά λύματα, συνδέεται με την πιθανή ταυτόχρονη παρουσία, διαφορετικών μεταλλικών ιόντων στα ρεύματα αποβλήτων που πρέπει να επεξεργαστούν. Αυτή η κατάσταση μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις στην επεξεργασία των λυμάτων, που περιέχουν βαρέα μέταλλα, επειδή η παρουσία διάφορων μετάλλων μπορεί να μειώσει την ικανότητα του βιοροφητικού, να προσλάβει τα επιθυμητά στοιχεία. Η πρόσφατη έρευνα στο πεδίο της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα λύματα και τα ιζήματα, έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη βιοϋλικών με αυξημένη έλξη, ικανότητα και επιλεκτικότητα για τα μέταλλα- στόχους.

Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, πολλές λειτουργικές ομάδες, όπως οι υδροξυλικές, οι φωσφορλικές, οι αμινο, οι καρβοξυλικές, σουλφυδρυλικές και ούτω καθεξής, που υπάρχουν στην επιφάνεια των κυττάρων ή σε εξωκυτταρικές δομές, μπορεί να προσδίδουν αρνητικό φορτίο στα κύτταρα, δίνοντάς τους την ικανότητα να δεσμεύουν κατιόντα σε διάλυμα.

Η έλξη διάφορων ειδών κυανοβακτηρίων, για τη δέσμευση μεταλλικών ιόντων, δείχνουν διαφορετικές ιεραρχίες. Γενικά, μεταλλικά ιόντα με μεγαλύτερη ηλεκτροαρνητικότητα και μικρότερη ιονική ακτίνα, προτιμούνται στη ρόφηση από βιομάζα φυκιών. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η χαμηλότερη έλξη βρέθηκε για το Ni, με εξαίρεση το *M. aeruginosa*, το οποίο διαθέτει μια πολύ υψηλή ικανότητα ρόφησης Ni.

Σε μια αναπαραστάση που έγινε με εννέα κυανοβακτήρια παραγόμενα από εξοπολυσακχαρίτες, δοκιμάστηκαν με στόχο την αξιολόγηση την ικανότητάς τους για επιλεκτική απομάκρυνση των Cu, Cr ή Ni, μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά παρατηρήθηκε, για τα στελέχη του *Nostoc PCC 7936*. Στα διαλύματα με τρία μέταλλα, αυτό το στέλεχος

απομάκρυνε το Cu για την ίδια τιμή q που παρατηρήθηκε στην απουσία των Cr και Ni, δείχνοντας μια πολύ υψηλή επιλεκτικότητα των θέσεων του δέσμευσης για το χαλκό. Η μεταλλική έλξη των εννέα κυανοβακτηρίων που δοκιμάστηκαν, γενικά μειώθηκε με τη σειρά $Cu > Cr > Ni$. Η ειδική πρόσληψη μετάλλου, για κάποια από τα στελέχη, ήταν πολύ υψηλή, ιδιαίτερα προς το χαλκό και το χρώμιο. Ένα άλλο στέλεχος, Cyanothece 16Som 2, έδειξε μια πολύ μεγάλη έλξη για το Cu και το Cr, τόσο στα διαλύματα με ένα μέταλλο, όσο και σε αυτά με τρία μέταλλα, ενώ τη τιμή q για το Ni, δραματικά μειώθηκε, στην παρουσία των άλλων δύο μετάλλων, τονίζοντας μια επιλεκτική έλξη των καλλιεργειών αυτών των στελεχών για τα Cr και Cu. Το 16Som 2 μπορεί να θεωρηθεί ως ένα πολλά υποσχόμενο ροφητικό για την επιλεκτική απομάκρυνση των Cu και Cr από υδατικά διαλύματα, δείχνοντας τιμές q προς αυτά τα δύο μέταλλα τα οποία είναι τα πιο υψηλά από αυτά που έχουν αναφερθεί για άλλα κυανοβακτήρια και μικροοργανισμούς.

Επίσης, το *Microcystis* έδειξε μεγάλη έλξη για το Cu σε διαλύματα με δύο και τρία μέταλλα, πιθανώς εξαιτίας της ύπαρξης, ενός μεγαλύτερου αριθμού ενεργών θέσεων με μεγάλη ειδικευση για αυτό το μέταλλο. Η βιορόφηση του Cd και Cu από διαλύματα με Cu-Cd, έδειξε μια μεγαλύτερη έλξη για το Cu και μια ισχυρή αναστολή της βιορόφησης Cd, η οποία οφείλεται στην παρουσία του Cu. Οι θέσεις υψηλής έλξης, περιλαμβάνουν μόνο τις ομάδες καρβοξυλίων, οι οποίες γρήγορα καταλαμβάνονται από το Cu. Σε μια επακόλουθη μελέτη, το *Microcystis* δοκιμάστηκε με Fe, Ni και Cr σε διαλύματα με ένα, δύο ή τρία μέταλλα. Αυτή η μελέτη έδειξε ότι η ειδική πρόσληψη μετάλλου του *Microcystis* ήταν μεγαλύτερη για το Fe, ακολουθούμενο από Ni και Cr. Η IR φασματοσκοπία, χρησιμοποιήθηκε για να καθοριστούν οι λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του *Microcystis*, τόνισε το ρόλο ενός μεγάλου αριθμού ομάδων COO και ενός περιορισμένου αριθμού ομάδων αμίνων, στη διαδικασία απομάκρυνσης μετάλλου. Επιπλέον παρουσία κορυφών στα φάσματα, παρατηρήθηκε με τα κύτταρα που αναλύθηκαν μετά την επαφή με Ni και Cr, υποδεικνύοντας ότι οι ομάδες αμίνων ήταν υπεύθυνες για τη βιορόφηση του Ni και Cr, ενώ οι ομάδες καρβοξυλίων ήταν υπεύθυνες για τη βιορόφηση του σιδήρου. Αυτή η μελέτη υποδεικνύει την άριστη δυνατή βιορόφηση της φυσικής άφθονης και φτηνής μικροβιακής βιομάζας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί οικονομικά και με επιτυχία στην επιλεκτική απομάκρυνση του Fe από τα λύματα.

Έρευνα χρησιμοποιώντας την τεχνική της διαφορικής παλμικής ανοδική βολτομετρίας, έδειξε μια σημαντική διαφορά στην αποδοτικότητα δέσμευσης των Pb, Cu, Zn και Cd, του μακρόφυτου *Lemna*, του αποικιακού κυανοβακτηρίου *Microcystis* και του νηματοειδούς πράσινου φυκιού *Spirogyra*. Η σειρά της μεταλλικής βιορόφησης ήταν $Pb > Cu > Zn > Cd$. Διαφορές στην αποδοτικότητα της βιορόφησης μετάλλου, οφείλονται στην παρουσία διάφορων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του ροφητικού, το οποίο αναγνωρίζεται από τα IR φάσματα. Σε αυτή την εργασία, δείχθηκε επίσης ότι η διαδικασία δέσμευσης διάφορων μεταλλικών ιόντων στα βιοϋλικά, έχουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, ανάλογα με τις ιδιότητες των μετάλλων (ηλεκτροαρνητικότητα, δυναμικό ιονισμού, ιονική ακτίνα και οξειδοαναγωγικό δυναμικό). Υποδείχθηκε ότι όσο υψηλότερη είναι η ηλεκτροαρνητικότητα του μετάλλου, τόσο υψηλότερη είναι η έλξη προς τα αρνητικά φορτισμένα ροφητικά, όπως υπαγορεύεται από τη μικρότερη πρόσληψη Cu (ηλεκτροαρνητικότητα 1.75, Pauling scale) σε σχέση με το Pb (ηλεκτροαρνητικότητα 1.8, Pauling scale). Ο Tobin et al πρότεινε ότι ιόντα με μικρότερη ιονική ακτίνα, μπορούν να απορροφώνται πιο γρήγορα σε μια σταθερή επιφάνεια του ροφητικού.

Έρευνα, χρησιμοποιώντας διαλύματα με δύο και τρία μέταλλα των Cd, Cu, Mn, Pb και Zn, έδειξε ότι η σειρά με την οποία τα μέταλλα προστίθενται στο διάλυμα νερού (ταυτόχρονα ή με ακόλουθες προσθήκες), μπορεί να επηρεάσει την έλξη και την επιλεκτικότητα του βιοροφητικού προς τα μέταλλα. Αυτοί οι συγγραφείς έδειξαν ότι ο μόλυβδος και το κάδμιο, σε συνθήκες κορεσμού, ανταγωνίζονται ίσα για παρόμοιες ή επικαλυπτόμενες θέσεις στο θυλακώδες πολυσακχαρίτη. Από την άλλη πλευρά, περίπου το 80% των θέσεων δέσμευσης για μαγγάνιο, στην κάψουλα, δεν είναι το ίδιο, ή επικαλύπτεται

ουσιαστικά με, αυτά του μολύβδου ή του καδμίου. Αυτή η επίπτωση εξηγήθηκε με τη υπόδειξη ότι το μαγγάνιο επηρεάζει έμμεσα την πρόσβαση του μολύβδου και του καδμίου στις θέσεις τους, ίσως μέσω μιας εναλλακτικής του σχηματισμού πολυμερούς ή με μια διασταύρωση των θέσεων δέσμευσης. Παρόμοια φαινόμενα, που περιλαμβάνουν διαμορφωτικές αλλαγές, γεφύρωση κατιόντων και τροποποιημένη ενυδάτωση, έχουν επικαλεστεί για να εξηγήσουν τις επιπτώσεις αυτών των ίδιων μετάλλων του ιξώδους του θυλακώδους πολυσακχαρίτη, που παράγεται από το στέλεχος C3-40. Έρευνα δοκίμασε την ικανότητα απομάκρυνσης των καλλιεργειών δύο κυανοβακτηρίων που παράγονται από εξοπολυσακχαρίτες, το *Cyanospira capsulate* και το *Nostoc PCC7936*. Μέρος αυτής της μελέτης επικεντρώθηκε στην παρεμβολή των Zn(II) και των Ni(II) ιόντων με την απομάκρυνση του χαλκού. Και τα δύο κυανοβακτήρια απομάκρυναν μέταλλα από το πολυμεταλλικό διάλυμα που περιείχε Cu, Zn, Ni, αλλά ο χαλκός απομακρύνθηκε σε μεγαλύτερες ποσότητες από ότι το Zn ή το Ni, δείχνοντας μια έλξη μεγαλύτερου βαθμού προς αυτό το ιόν.

3.5 Πεδία εφαρμογής: Περιπτώσεις προς μελέτη

Στη βιβλιογραφία υπάρχει διαθέσιμος, ένας μεγάλος αριθμός από μελέτες για την ρόφηση μετάλλων, διενεργηθήκαν με μικροβιακές βιομάζες, εφαρμοζόμενες σε εργαστηριακές συνθήκες, σε συστήματα με ένα μέταλλο. Από τη άλλη πλευρά, μόνο ένας περιορισμένος αριθμός μελετών, αφιερώθηκε στις ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στα μέταλλα, όταν η μικροβιακή βιομάζα, εφαρμόζεται σε πολυμεταλλικά διαλύματα (βλέπε ενότητα 3.4), ακόμα και αν αυτά τα συστήματα είναι παρόμοια με ότι συμβαίνει σε πολλά είδη βιομηχανικών αποβλήτων. Αυτές οι μελέτες κυρίως αφοσιώθηκαν, στη δοκιμή της βιοαπομάκρυνσης μετάλλων, που συμβαίνει σε απλά πολυμεταλλικά διαλύματα, κάτω από καλά ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες, ενώ πολύ λίγες μελέτες, έχουν αφιερωθεί στην βιοαπομάκρυνση μετάλλων από πραγματικά βιομηχανικά λύματα, χρησιμοποιώντας μικροβιακή βιομάζα. Συγκεκριμένα, η χρήση κυανοβακτηρίων για την πρόσληψη μετάλλου, από τα βιομηχανικά λύματα, έχει σχεδόν εντελώς παραμεληθεί και μόνο τα τελευταία λίγα χρόνια, ένας περιορισμένος αριθμός πατεντών για αυτή την εφαρμογή, έχει αναφερθεί, μαζί με κάποιες προκαταρκτικές περιπτώσεις για μελέτη.

3.5.1 Περίπτωση μελέτης 1: Το *Cyanospira capsulate* για την απομάκρυνση μετάλλων από τα βιομηχανικά λύματα

Τα παραγόμενα από EPS νηματοειδή, ετεροκυστικά κυανοβακτήρια *C. capsulata* δοκιμάστηκαν σε σχέση με την ικανότητά τους να απομακρύνουν βαρέα μέταλλα από δύο είδη βιομηχανικών λυμάτων. Τα πειράματα διεξήχθησαν με το φιλτράρισμα δυο διαφορετικών βιομηχανικών στερεών αποβλήτων που αποθηκεύονταν σε εξωτερικό χώρο για κάποιους μήνες. Τα δύο φιλτραρίσματα, που ονομάζονται A και B από τους συγγραφείς, περιείχαν αντίστοιχα έξι και δέκα διαφορετικά μέταλλα, σε διάφορες συγκεντρώσεις, που κυμαίνονταν από λιγότερο από 1 έως περίπου 10 mg L⁻¹ (πίνακας 3.3) και χαρακτηρίστηκαν από τιμές COD περίπου 1-15.000 mg L⁻¹. Για τη διεξαγωγή των δοκιμών, διάφορες ποσότητες φρέσκιας βιομάζας κυανοβακτηρίων, παρατηρήθηκαν από τη φυγοκέντριση των καλλιεργειών που υπάρχουν σε εργαστηριακές συνθήκες, ήταν απευθείας ελεύθερες στα λύματα σε pH 5.5. Όταν η βιομάζα του *C. capsulata* αιωρήθηκε, σε μια συγκέντρωση 140 mg(στεγνού βάρους) L⁻¹, στα λύματα A, μια μείωση περίπου 60% της αρχικής συγκέντρωσης κάθε μετάλλου, παρατηρήθηκε, με εξαίρεση το Ba, το οποίο έδειξε μια μείωση περίπου 40%. Μια αύξηση στη συγκέντρωση της βιομάζας, πάνω από 190 και 280 mg (στεγνού βάρους) L⁻¹, αύξησε τη συνολική ποσότητα του μετάλλου που αφαιρέθηκε. Ωστόσο, η συγκέντρωση μεταξύ της αύξησης της ποσότητας του βιοροφητικού και της αύξησης στην απομάκρυνση μετάλλου, δεν ήταν γραμμική, ένα φαινόμενο που εξηγήθηκε με τη υπόθεση μιας αύξησης των ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις θέσεις δέσμευσης, εξαιτίας της αυξημένης του εγγύτητας. Για την αύξηση της αποτελεσματικότητας

της επεξεργασίας, οι συγγραφείς επεξεργάστηκαν τα λύματα χρησιμοποιώντας τρεις διαδοχικούς κύκλους, που διεξήχθησαν με μικρές ποσότητες φρέσκιας κυανοβακτηριακής βιομάζας, εφαρμοζόμενη στο ίδιο δείγμα λυμάτων. Μετά το δεύτερο κύκλο, η ποσότητα των μετάλλων που απομακρύνθηκαν, έφτασε τις τιμές περίπου στο 80-90% της ποσότητας που υπήρχε πριν τη βιολογική επεξεργασία και μετά τον τρίτο κύκλο, η απομάκρυνση έφτασε τις τιμές που ανταποκρίνονται στο 95-97% της αρχική συγκέντρωσης μετάλλου, καταδεικνύοντας έτσι την καλή αποδοτικότητα του *C. capsulata* στη βιορόφηση μετάλλων, που περιέχονται στα λύματα Α. Μεταξύ των μετάλλων που εμφανίζονται, η υψηλότερη τιμή συγκεκριμένης πρόσληψης μετάλλου, παρατηρήθηκε για το σίδηρο (20.4 mg σιδήρου ανά γραμμάριο βιομάζας στεγνού βάρους).

Καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν όταν το *C. capsulata* χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα λύματα Β. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η ποσότητα των μετάλλων που απομακρύνθηκαν στο τέλος του πρώτου κύκλου, έφτασαν ήδη τιμές μεγαλύτερες από το 80% της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου. Μετά το δεύτερο κύκλο, η απομάκρυνση έφτασε τιμές μεγαλύτερες από το 97% για κάθε μέταλλο, καταδεικνύοντας έτσι ότι το σύστημα ήταν πολύ αποδοτικό, παρά την παρουσία μεγάλου αριθμού διαφορετικών μετάλλων. Σε ένα τέτοιο πολύπλοκο σύστημα, η υψηλότερη τιμή της ειδικής πρόσληψης μετάλλου, βρέθηκε και πάλι για το σίδηρο, με μια τιμή των 24.8 mg Fe ανά γραμμάριο βιομάζας στεγνού βάρους.

3.5.2 Περίπτωση μελέτης 2: EPS παραγόμενα κυανοβακτήρια για την απομάκρυνση του Cr(VI) από λύματα των βιομηχανιών επιμετάλλωσης

Ο στόχος αυτού του πειράματος ήταν να εκτιμηθεί η ικανότητα κάποιων EPS παραγόμενων κυανοβακτηρίων, να απομακρύνουν χρωμιούχα, από τα λύματα μιας βιομηχανίας επιμετάλλωσης, στο εργαστήριο και σε ημι-πιλοτικές συσκευές. Μια προκαταρκτική αναπαράσταση, που πραγματοποιήθηκε κάτω από εργαστηριακές συνθήκες με διάφορα EPS παραγόμενα κυανοβακτήρια, τόνισε την καλή αποδοτικότητα ενός στελέχους *Nostoc* για την απομάκρυνση χρωμιούχων από τα λύματα μιας βιομηχανίας επιμετάλλωσης. Στα εργαστηριακά πειράματα, ένας πολύπλοκος ρόλος της κυανοβακτηριακής βιομάζας αυτού του στελέχους, στην απομάκρυνση του Cr(VI), παρατηρήθηκε: τα κύτταρα, όταν υποβάλλονται σε επεξεργασία απομάκρυνσης τις εξωτερικές πολυσακχαριδικές δομές, προκάλεσαν τη μείωση του Cr(VI) και του Cr(III), ενώ τα κλάσματα πολυσακχαριτών, που προηγουμένως είχαν απελευθερωθεί και ενυδατωθεί από τα κύτταρα στο μέσο καλλιέργειας, ήταν ικανά να απομακρύνουν τα κατιόντα Cr(III), που σχηματίζονται στη διαδικασία μείωσης. Αυτή η συμπεριφορά επιβεβαιώθηκε και στο πεδίο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με τη κυανοβακτηριακή βιομάζα, περιορισμένα σε τρεις διαφορετικές πειραματικές συσκευές (ένα φίλτρο πίεσης, ένα φίλτρο στήλη και ένα σύστημα μεμβράνης διάλυσης) και λειτούργησε με λύματα που περιείχαν 50L Cr(VI), από μια βιομηχανία επιμετάλλωσης. Τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν, παρουσιάστηκαν στο τελευταίο Κογκρέσο της διεθνούς κοινότητας της εφαρμοσμένης φυκολογίας, που διεξήχθη στο Galway στην Ιρλανδία, τον Ιούνιο του 2008, έδειξαν το δυναμικό της χρήσης EPS παραγόμενων κυανοβακτηρίων, στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που παρουσιάζονται στην ανιονική μορφή σε διαλύματα νερού.

Πίνακας 3.3

Μεταλλική σύνθεση των δύο φιλτραρισμάτων των δύο αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανικές ζυμώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για πειράματα βιορόφησης με κυανοβακτήρια *Cyanospira capsulata* παραγόμενα από EPS

Μέταλλο	Συγκέντρωση μετάλλου(mg L-1)	
	Λύματα A	Λύματα B
Ba	1.87	1.39
Cr	1.60	3.84
Mn	6.54	6.32
Fe	44.00	57.10
Ni	0.61	0.80
Al	8.99	27.40
Cu	Δεν εμφανίζεται	9.39
Pb	Δεν εμφανίζεται	6.49
Zn	Δεν εμφανίζεται	6.54
Hg	Δεν εμφανίζεται	5.20

3.6 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα που αναφέρονται πιο πάνω, παρατηρήθηκαν από ένα μεγάλο αριθμό ομάδων έρευνας, που χρησιμοποίησαν κυανοβακτηριακή βιομάζα, για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα διαλύματα νερού, ανέδειξαν πολύ υποσχόμενες επιδόσεις για κάποια από τα είδη που δοκιμάστηκαν. Συγκεκριμένα, κάποια από τα EPS παραγόμενα κυανοβακτήρια, έδειξαν μια πολύ μεγάλη πρόσληψη θετικά φορτισμένων μεταλλικών ιόντων, σε σχέση με άλλα μικροβιακά ροφητικά που είχαν χρησιμοποιηθεί κατά το παρελθόν. Για παράδειγμα, τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν στη απομάκρυνση των ιόντων χαλκού με τις καλλιέργειες του *Cyanothece 16Som 2*, ένα μονοκυτταρικό κυανοβακτήριο που χαρακτηρίζεται από μια λεπτή πολυσακχαριδική κάψουλα, γύρω από τα κύτταρα, όπου η υψηλότερη, αναφέρθηκε για τα βακτηριακά, φυκιών και μυκητιακά βιοροφητικά (πίνακας 3.4).

Ωστόσο, όπως αποδεικνύεται από την ενότητα 3.5, πολύ λίγες περιπτώσεις μελέτης, έχουν δημοσιευτεί, δείχνοντας ότι αυτό το είδος βιομάζας είναι πολύ μακριά από το να χρησιμοποιείται σε βιομηχανικό επίπεδο, για την επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα. Δυο βασικοί λόγοι μπορούν να προταθούν για να εξηγήσουν αυτή την κατάσταση: 1) τα κόστη παραγωγής της κυανοβακτηριακής βιομάζας, τα οποία είναι ακόμα πολύ υψηλά για να είναι ελκυστικά για βιομηχανικές εφαρμογές αυτού του είδους βιοροφητικού και 2) μια έλλειψη έρευνας προσανατολισμένης για την ίδρυση μιας κατάλληλης συσκευής, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί με κυανοβακτήρια παραγόμενα από εξοπολυσακχαρίτες, για τη μεταλλική βιορόφηση. Μια πιθανή λύση για το παραπάνω πρόβλημα, μπορεί να εμμένει στη χρήση βιομάζας προερχόμενη από φυτά, η οποία είναι ελεύθερα διαθέσιμη χωρίς καθόλου κόστος. Πράγματι, σε πολλές υδάτινες μάζες υπάρχει

μια περιοδική ασυγκράτητη ανάπτυξη των μικροφυκών και κυανοβακτηριακών ανθών, εξαιτίας της εισαγωγής ανόργανων θρεπτικών συστατικών στο περιβάλλον. Μελέτες είναι τώρα σε εξέλιξη για τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών συνθηκών. Μια άλλη ενδιαφέρουσα ανακάλυψη, που θα μπορούσε να προσελκύσει το ενδιαφέρον στη χρήση της κυανοβακτηριακής βιομάζας προερχόμενης από EPS, είναι η χρήση αυτού του βιοροφητικού για την ανάκτηση των μετάλλων με υψηλή οικονομική αξία, όπως είναι ο χρυσός, το ρουθίνιο, το παλλάδιο, ο χαλκός και ούτω καθεξής. Σε αυτή τη σύνδεση, η ομάδα εργασίας μας, διεξάγει μια μελέτη με ένα μεγάλο αριθμό στελεχών κυανοβακτηρίων προερχόμενα από EPS, για την απομάκρυνση αυτών των πολύτιμων μετάλλων από τα λύματα και για την εύρεση των καλύτερων συνθηκών για την ανάκτηση των μετάλλων από τη βιομάζα.

Ως ένα γενικό συμπέρασμα, είναι πιθανό να πει κανείς ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κυανοβακτηρίων και μετάλλων, είναι πολύ πολύπλοκες, εξαρτώμενες από ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων, που σχετίζονται με τα χημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των μικροβιακών κυττάρων, με τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των μετάλλων που είναι προς απομάκρυνση και με τις λειτουργικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία. Για αυτούς τους λόγους, η επιλεκτικότητα, ένα χαρακτηριστικό που μπορεί να έχει μεγάλο ενδιαφέρον για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς επίσης η ικανότητα πρόσληψης καλώς μετάλλων που έδειξαν κάποια από τα κυανοβακτήρια που δοκιμάστηκαν στο εργαστήριο, πρέπει να επιβεβαιωθούν και κάτω από συνθήκες που αναπαράγουν τις συγκεκριμένες βιομηχανικές εφαρμογές που μας ενδιαφέρουν. Σε πολλές περιπτώσεις, τα υποσχόμενα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν μέχρι τώρα, η αύξηση των χημικών προϊόντων, η πιθανότητα χρήσης ελεύθερης κυανοβακτηριακής βιομάζας προερχόμενη από άνθη μικροφυκών και η αυξημένη δημόσια αντίληψη του ενδιαφέροντος στη χρήση πράσινων βιοτεχνολογιών για την επίλυση των προβλημάτων που προέρχονται από τη μόλυνση των μαζών νερού, φαίνεται να ανοίγει νέες προοπτικές στη χρήση των κυανοβακτηρίων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα λύματα.

Πίνακας 3.4

Σύγκριση των καλύτερων αποτελεσμάτων που παρατηρήθηκαν στη βιοαπομάκρυνση του Cu με μικροοργανισμούς και μακροφύκια		
Είδη	Q_{max} (mg g⁻¹)	Αναφορές
Cyanothece 16Som 2	201	[74]
Spirulina sp.	196	[72]
Oscillatoria sp.	165	[95]
Arthrobacter sp.	148	[120]
Cyanospira capsulata	143	[74]
Sargassum sp.	140	[27]
Candida tropicalis	107	[55]

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Abedin, M.J., Feldmann. J.. and Meharg, A.A. Uptake kinetics of arsenic species in rice plants. *Plant Physiol*, 128(3), 1120-1128,2002.
2. Abernathy, C., Calderson. R.L., and Chappel, W.R. *Arsenic Exposure and Health Effects*. Elsevier, London, UK, 1999.
3. Adams, L.K., Lyon, D.Y., and Alvarez, P.J. J Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Res.*, 40, 3527-3532, 2006.
4. Aitken, R.J., Chaudhry. M.Q., Boxall, A.B.A., and Hull, M. Manufacture and use of nanomaterials: Current status in the UK and global trends. *Occup. Med.*, 56, 300-306, 2006.
5. Alloway, B.J. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK. 1995.
6. Anderson, M.P. and Woessener, W.W. *Applied Groundwater Modeling*. Academic Press, California. 1992.
7. Azzazy. H.M.E., Mansour. M.M.H., and Kazinierczak, S.C. From diagnostics to therapy: Prospects of quantum dots. *Clin. Biochem.*, 40, 917-927, 2007.
8. Baalousha, M. and Lead, J.R. Size fractionation and characterization of natural aquatic colloids and nanoparticles. *Sci. Total Environ.*, 386, 93-102, 2007b.
9. Baun, A., Hartmann, N.B., Grieger, K., and Kusk, K.O. Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: A brief review and recommendations for future toxicity testing. *Ecotoxicology*, 17, 387-395, 2008a.
10. Beveridge, T.J. Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization. *Ann. Rev. Microbiol.*, 43, 147-171, 1989. *Biochem.*, 38, 605-613. 2002.
11. Biswas, P. and Wu, C.Y., Nanoparticles and the environment. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 55. 708-746, 2005. Blaser, S.A., Scheringer, M., MacLeod, M., and Hungerbuhler, K. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *Sci. Total Environ.*, 390, 396-409, 2008.
12. Boxall, A.B.A., Chaudhry, Q., Sinclair, C., Jones, A.D., Aitken, R., Jefferson, B., and Watts, C. Current and future predicted environmental exposure to engineered nanoparticles. Central Science Laboratory, Sand Hutton, 2007.
13. Cass, G.R., Hughes, L.A., Bhave, P., Kleeman, M.J., Allen, J.O., and Salmon, L.G. The chemical composition of atmospheric ultrafine particles. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 358, 2581-2592, 2000.

14. Cross, F.T., Harley, N.H., and Hofmann, W. Health effects and risks from ^{222}Rn in drinking water. *Health Phys.*, 48(5), 649-670, 1985
15. Davis, T.A., Volesky, B., and Mucci, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.*, 37, 4311-4330, 2003.
16. De Philippis, R., Paperi, R., Sili, C., and Vincenzini, M. Assessment of the metal removal capacity of two capsulated cyanobacteria, *Cyanospira capsulata* and *Nostoc PCC 7936*. *J. Appl. Phycol.*, 15, 155-161, 2003.
17. De Philippis, R., Paperi, R., and Sili, C. Heavy metal sorption by released polysaccharides and whole cultures of two exopolysaccharide-producing cyanobacteria. *Biodegradation*, 18, 181-187, 2007.
18. Department of Energy, U.S Mercury Emissions Control R&D. US. Department of Energy (2006-01-18) Washington, DC, 2006.
19. El-Enany, A.E. and Issa, A. A. Cyanobacteria as a biosorbent of heavy metals in sewage water. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 8, 95-101, 2000.
20. EPA. Nanotechnology White Paper. U.S. Environmental Protection Agency Report EPA 100/B-07/001, Washington, DC, 2007.
21. Forster, CF. and Wase, D.A.J. Biosorption of heavy metals: An introduction. In: *Biosorbents for Metal Ions*, [Chapter 1.] Wase, D.A.J. and Forster, C. (Ed), Taylor & Francis, London, 1997.
22. Gazea, B., Adam, K., and Kontopoulos, A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Miner. Eng.*, 9(1), 23-42, 1996.
23. Gosink. T.A., Baskaran, M., and Holleman, D.E Radon in the human body from drinking water. *Health Phys.*, 59(6), 919-924, 1990.
24. Hannah, W. and Thompson, P.B. Nanotechnology, risk and the environment: A review. *J. Environ. Monit.*, 10, 291-300, 2008
25. Hochella, M.F. and Madden, A.S. Earth's nano-compartment for toxic metals. *Elements*, 1. 199-203, 2005.
26. Hsu, L.Y. and Chein, H.M.. Evaluation of nanoparticle emission for TiO₂ nanopowder coating materials. *J. Nanopart. Res.*, 9, 157-163, 2007.
27. Hu, J., Chen, G.H., and Lo, I.M.C. Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: Performance and mechanisms. *J. Environ. Eng.*, 132, 709-715, 2006.
28. Kuyucak, N. Feasibility of biosorbents application. In: *Biosorption of Heavy Metals*, Volesky, B., Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 371-378, 1990.
29. Lee, H.S., Suh. J.H., Kim, B.I., and Yoon, T. Effect of aluminium in two-metal biosorption by an algal biosorbent. *Miner. Eng.*, 17, 487-493, 2004.
30. Naja, G., Mustin. C., Volesky, B., and Berthelin, J. Biosorption study in a mining wastewater reservoir. *Int. J. Environ. Pollut.*, 34(1/2/3/4), 14-27, 2008.
31. National Council on Radiation Protection and Measurements. *Measurement of*

- Radon and Radon Daughters in Air*. NCRP report no. 97. Bethesda, MD, 1988.
32. Navarro, E., Baun, A., Behra, R., Hartmann, N.B., Filser, J., Miao, A.J., Quigg, A., Santschi, P.H., and Sigg, L. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*, 17, 372-386, 2008.
 33. Ngomsik, A.F., Bee, A., Draye, M., Cote, G., and Cabuil, V. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: A review. *Comptes Rendus Chimie*, 8, 963-970, 2005.
 34. Nowack, B. and Bucheli, T.D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ. Pollut.*, 150, 5-22, 2007.
 35. Obare, S.O. and Meyer, G.J. Nanostructured materials for environmental remediation of organic contaminants in water. *J. Environ. Sci. Health A*, 39, 2549-2582, 2004.
 36. Peryea, F.J. and Kammereck, R. Phosphate-enhanced movement of arsenic out of lead arsenate- contaminated topsoil and through uncontaminated subsoil. *Water, Air, Soil Pollut.*, 93(1-4), 243-254, 1997.
 37. Pradhan, S., Singh, S., and Rai, L.C. Characterization of various functional groups present in the capsule of *Microcystis* and study of their role in biosorption of Fe, Ni and Cr. *Bioresour. Technol.*, 98, 595-601, 2007.
 38. R.D., van der Kammer, F., Lead, J.R., Hasselov, M., Owen, R., and Crane, M. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology*, 17, 287-314, 2008.
 39. Roco, M.C. Environmentally responsible development of nanotechnology. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 106A-112A, 2005.
 40. Streets, D.G., Hao, J., Wu, Y., Jiang, J., Chan, M., Tian, H., and Feng, X. Anthropogenic mercury emissions in China. *Atmos. Environ.*, 39(40), 7789-7806, 2005.
 41. Tien, C.J. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. *Process*
 42. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). *Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation*. Report to the General Assembly, New York, United Nations, 1988.
 43. Volesky, B. Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. *FEMS Microbiol. Rev.*, 14(4), 291-302, 1994.
 44. Volesky, B. and Holan, Z.R. Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.*, 11, 235-250, 1995.
 45. Volesky, B., Biosorption and me. *Water Res.*, 41, 4017-4029, 2007.
 46. Volesky, B. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 203-216, 2001.
 47. Wigginton, N.S., Haus, K.L., and Hochella, M.F. Aquatic environmental nanoparticles. *J. Environ. Monit.*, 9, 1306-1316, 2007.

48. World Health Organization (WHO). Arsenic and arsenic compounds. In: *Environmental Health Criteria* 224, 13, pp. 5940-5948, 2005. Available at: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>.
49. Zhang, W.X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.*, 5, 323-332, 2003.
50. Zhang, Y., Chen, Y., Westerhoff, P., Hristovski, K., and Crittenden, J.C. Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water. *Water Res.*, 42, 2204-2212, 2008a.
51. Zhang, Y., Chen, Y.S., Westerhoff, P., and Crittenden, J.C. Stability and removal of water soluble CdTe quantum dots in water. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 321-325, 2008b.
52. Zimmer, A.T. and Biswas, P. Characterization of the aerosols resulting from arc welding processes. *J. Aerosol Sci.*, 32, 993-1008, 2001.