



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ
ΒΙΟΠΡΟΣΒΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΓΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΤΑΣΙΟΠΟΥΛΟΣ

ΑΜ:1114200900077

Επιβλέπουσα
Αριάδνη Αργυράκη
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ 2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ως βασικός στόχος έχει τεθεί η μελέτη της σχέσης μεταξύ της μαγνητικής επιδεκτικότητας και συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο περιβαλλοντικά ευκίνητο κλάσμα κονιαμάτων. Η προέλευση των βαρέων μετάλλων στα υλικά που εξετάστηκαν ποικίλει. Πιο συγκεκριμένα τα υλικά αυτά περιλαμβάνουν:

- Φυσικά υλικά
- Τεχνογενή υλικά
- Μικτά υλικά φυσικής και τεχνογενούς προέλευσης

Στην εργασία έγινε προσδιορισμός των βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων Pb, Cu, Cr, Ni και Mn για τα εξεταζόμενα υλικά με την *in vitro* μέθοδο SBET καθώς και μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας στα διάφορα δείγματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το στοιχείο με τις μέγιστες συγκεντρώσεις στα δείγματα είναι ο μόλυβδος καθώς επίσης και ότι οι βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις των στοιχείων που μελετήθηκαν διαφέρουν σημαντικά τόσο μεταξύ τους όσο και ανάλογα με το είδος του υλικού. Η μαγνητική επιδεκτικότητα παρουσίασε επίσης μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των υλικών που εξετάστηκαν. Τέλος προκύπτει πως το πλέον μαγνητικό υλικό που μελετήθηκε, είναι αυτό με τη μέγιστη βιοπροσβάσιμη συγκέντρωση Pb και το οποίο αποτελεί σημαντικό εύρημα ως προς τη δυνατότητα χρήσης των μετρήσεων μαγνητικής επιδεκτικότητας ως δείκτη επικινδυνότητας εδαφών που έχουν επηρεαστεί από τέτοιου είδους απόβλητα.

Συνοπτικά, στα κεφάλαια που θα ακολουθήσουν θα πραγματευτούμε αρχικά τις βασικές έννοιες της βιοπροσβασιμότητας και της μαγνητικής επιδεκτικότητας, ενώ στην συνέχεια ακολουθεί μια αναλυτική περιγραφή των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν αφού πρώτα τα δείγματα χωριστούν σε μαγνητικό και μη μαγνητικό κλάσμα. Έπειτα γίνεται λόγος για την διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την διάρκεια των μετρήσεων στο εργαστήριο, καθώς και μια παρουσίαση της μεθόδου SBET. Εν συνεχεία γίνεται σχολιασμός των διαγραμμάτων που προκύπτουν από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα δείγματα μας για το μαγνητικό και μη μαγνητικό σκέλος. Τέλος σαν συμπέρασμα προκύπτει πως η μέθοδος της μαγνητικής επιδεκτικότητας στα συγκεκριμένα δείγματα εμφανίζεται αποτελεσματικότερη στην περίπτωση που εξετάζουμε την συγκέντρωση του μόλυβδου όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα τα οποία απεικονίζουν την συσχέτιση των δύο παραγόντων.

Θεματική περιοχή: Γεωχημεία, ρύπανση περιβάλλοντος
Λέξεις κλειδιά: Μαγνητική επιδεκτικότητα, Βιοπροσβασιμότητα, SBET μέθοδος, Περιβάλλον, Ρύπος.

ABSTRACT

The major aim of this study is to explore the relationship between the magnetic susceptibility and the concentration of heavy metals in finely grained materials of different origin. More specifically, these materials consist of:

- Natural materials
- Technogenic materials
- Mixed materials (natural and technogenic)

The heavy metals' Pb, Cu, Cr, Ni and Mn bioaccessible concentration was measured in the examined materials by an in-vitro laboratory method (SBET). The magnetic susceptibility of the various materials was also measured. The results showed that the samples are enriched in Pb and also that the bioaccessible concentrations of the elements that have been studied, are essentially different among them as well as with the kind of the material. The magnetic susceptibility also presented great differentiation among the examined materials. Finally, it occurs that the most of the examined magnetic material, is the one of the most bioaccessibility concentration Pb, which forms a major finding as for possibility of the use of measurements magnetic susceptibility as a rate of solid riskiness that has been affected from these kinds of wastes.

All in all, in the following chapters we will initially describe the basic principles of bioaccessibility and magnetic susceptibility, while there will be an analytical description of the used samples. Then, there will be reference of the procedure used during the laboratory measurements, as well as the presentation of the SBET method. Finally, there will be a comment on the diagrams from the measured samples' concentrations for the magnetic and non-magnetic part and the abstracted conclusions from this specific project. As a result, we can say that the magnetic susceptibility method seems to be more efficient when we examine the Pb concentration in the samples according to the diagrams that depicted these two parameters.

Thematic area : Geochemistry, Environmental pollution.

Key words: Magnetic susceptibility, Bioaccessibility , SBET method, Environment, Contaminants.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ευκαιρία που μου δίνεται μέσα από την παρούσα εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά την επιβλέπουσα της διπλωματικής μου κ. Αριάδνη Αργυράκη αναπληρώτρια καθηγήτρια του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος για την συνεργασία και την βοήθεια που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης, καθώς και τον Δρ. Ευστράτιο Κελεπερτζή μέλος του εργαστηριακού διδακτικού προσωπικού για την βοήθεια του όσον αφορά τις μετρήσεις συγκεντρώσεων στοιχείων με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Φωτεινή Μπότσου μέλος του εργαστηριακού διδακτικού προσωπικού στο Εργαστήριο Περιβάλλοντικής Χημείας του ΕΚΠΑ για τις μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας στα υλικά.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1.1 Σκοπιμότητα και στόχοι	8-9
1.2 Βιοπροσβασιμότητα – Βιοδιαθεσιμότητα	9-12
1.3 Μαγνητική Επιδεκτικότητα	12
1.3.1 Γενικά	12-14
1.3.2 Πρόσημο της επιδεκτικότητας	14-15
1.3.3 Σχέση μαγνητικής επιδεκτικότητας με την θερμοκρασία	15-17
1.3.4 Σχέση μαγνητικής επιδεκτικότητας με την συχνότητα	18-19
1.3.5 Μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας	19-20
1.3.6 Σχέση μεταξύ μαγνητικής επιδεκτικότητας βαρέων μετάλλων	20-21
1.3.7 Ο ρόλος της μαγνητικής επιδεκτικότητας στις επιστήμες περιβάλλοντος	21-22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ	23
2.1 Γενικά	23-24
2.2 Φυσικά υλικά	24
2.2.1 Ρυπασμένο έδαφος από αστική περιοχή του Λαυρίου	24-26
2.2.2 Ρυπασμένο έδαφος από πρώην πεδίο βολής	26-27

2.3	Τεχνογενή υλικά	27
2.3.1	Ιπτάμενη και καθιζάνουσα τέφρα από αποτεφρωτήρα ιατρικών αποβλήτων	27-32
2.3.2	Δευτερογενές στερεό απόβλητο από ανακύκλωση συσσωρευτών μόλυβδου οξέος	32-34
2.4	Μεικτά υλικά	34
2.4.1	Οικιακή σκόνη	34-36
2.4.2	Σκόνη οδοστρώματος από κεντρικό δρόμο της Αθήνας	36-37
2.5	Ο ρόλος των βαρέων μετάλλων και η επίδραση τους στην ανθρώπινη υγεία	38-39
2.6	Ο ρόλος του Pb στην ανθρώπινη υγεία	39-41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΒΙΟΠΡΟΣΒΑΣΙΜΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ

3.1	Γενικά	42
3.2	Διαχωρισμός Δειγμάτων	42-45
3.3	Μέθοδος SPBET	45-48
3.4	Χημική Ανάλυση	48

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1	Αποτελέσματα γεωχημικής ανάλυσης	49-54
4.2	Σύγκριση αποτελεσμάτων για κάθε μετρημένο στοιχείο μεταξύ μαγνητικού και μη μαγνητικού κλάσματος	54
4.2.1	Pb	55-56
4.2.2	Cr	56-57

4.2.3	Ni	57-58
4.2.4	Mn	58-59
4.2.5	Cu	59-61
4.3	Μελέτη της σχέσης συγκεντρώσεων και μεγέθους μαγνητικής επιδεκτικότητας ανά υλικό	62-65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ		66
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		67-70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σκοπιμότητα και στόχοι

Η παρούσα εργασία έχει ως βασικό σκοπό τη διερεύνηση της σχέσης μεταξύ της μαγνητικής επιδεκτικότητας και συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο περιβαλλοντικά ευκίνητο κλάσμα κονιαμάτων, όπως αυτή προσδιορίζεται πειραματικά στο εργαστήριο. Η προέλευση των βαρέων μετάλλων στα υλικά που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία ποικίλει. Συγκεκριμένα τα υλικά που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν: φυσικά υλικά (ρυπασμένο έδαφος από πρώην πεδίο βολής και ρυπασμένο έδαφος από την αστική περιοχή του Λαυρίου), τεχνογενή υλικά (ιπτάμενη και καθιζάνουσα τέφρα από αποτεφρωτήρα ιατρικών αποβλήτων, δευτερογενές στερεό απόβλητο από ανακύκλωση συσσωρευτών μολύβδου-οξέος), μικτά υλικά φυσικής και τεχνογενούς προέλευσης (οικιακή σκόνη, σκόνη οδοστρώματος από κεντρικό δρόμο της Αθήνας).

Το περιβαλλοντικά ευκίνητο κλάσμα της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων είναι αυτό που σχετίζεται άμεσα με την επικινδυνότητα για την υγεία του ανθρώπου και του οικοσυστήματος. Έρευνες έχουν δείξει ότι η ολική συγκέντρωση των στοιχείων σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα όπως π.χ. στο έδαφος δεν δίνει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την επικινδυνότητά τους (Luo et al. 2012). Αντιθέτως το ευκόλως κινητοποιήσιμο κλάσμα της συγκέντρωσης είναι αυτό που καθορίζει την συγκέντρωση που τελικά θα προσληφθεί από τα φυτά, θα διηθηθεί στα υπόγεια νερά ή θα προσληφθεί από το ανθρώπινο σώμα. Ο προσδιορισμός του κινητοποιήσιμου κλάσματος της συγκέντρωσης γίνεται συνήθως πειραματικά με χρήση κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων και πολύπλοκων μεθόδων (π.χ. Kelepertzis and Argyraki, 2015), οι οποίες αρκετές φορές είναι δαπανηρές από άποψη χρημάτων και χρόνου. Σε αυτό το πλαίσιο, η χρήση της παραμέτρου της μαγνητικής επιδεκτικότητας, μίας φυσικής ιδιότητας των υλικών η οποία μπορεί να μετρηθεί με σχετικά εύκολο, σύντομο και οικονομικό τρόπο μπορεί να προταθεί ως εναλλακτικός τρόπος προσδιορισμού του ευκίνητου κλάσματος στοιχείων ενδιαφέροντος από άποψη ρύπανσης, υπό την προϋπόθεση να υπάρχει συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις που εξάγονται μέσω χημικής διαλυτοποίησης. Στην

παρούσα εργασία επιλέχθηκε να ελεγχθεί μία συγκεκριμένη χημική μέθοδος μερικής εξαγωγής μετάλλων η οποία προσομοιάζει τις συνθήκες που επικρατούν στο γαστρικό υγρό. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως Simplified Physiologically Based Extraction Test (SBET) (Ruby et al. 1996) και οι συγκεντρώσεις που προσδιορίζονται αντιστοιχούν στο βιοπροσβάσιμο κλάσμα των μετάλλων.

Πιο συνοπτικά οι στόχοι της εργασίας είναι οι εξής:

- Ο προσδιορισμός βιοπροσβάσιμων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Cr, Ni, Mn) στα εξεταζόμενα υλικά.
- Η μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας στα διάφορα υλικά.
- Η μελέτη της σχέσης συγκεντρώσεων και μεγέθους μαγνητικής επιδεκτικότητας ανά υλικό.

Συνοπτικά, στα κεφάλαια που ακολουθούν θα πραγματευτούμε αρχικά τις βασικές έννοιες της βιοπροσβασιμότητας και της μαγνητικής επιδεκτικότητας, ενώ στην συνέχεια ακολουθεί μια αναλυτική περιγραφή των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Έπειτα γίνεται λόγος για την διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την διάρκεια των μετρήσεων στο εργαστήριο, καθώς και μια παρουσίαση της μεθόδου SBET. Εν συνεχεία γίνεται σχολιασμός των διαγραμμάτων που προκύπτουν από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα δείγματα μας για το μαγνητικό και μη μαγνητικό σκέλος και τέλος αναφέρονται τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν μέσα από το παρόν εκ πόνημα.

1.2 Βιοπροσβασιμότητα και Βιοδιαθεσιμότητα

Αρχικά, στο σημείο αυτό δημιουργείται η ανάγκη αποσαφήνισης του συγκεκριμένου όρου χάριν αποφυγής τυχόν σύγχυσης λόγω της χρήσης του σε διάφορους κλάδους της επιστήμης όπως για παράδειγμα σε αυτόν της τοξικολογίας, της φαρμακολογίας καθώς και σε αυτόν των περιβαλλοντολογικών επιστημών.

Προφανώς, η ύπαρξη διαφορετικών ορισμών δημιουργεί πρόβλημα για τους επιστήμονες περιβαλλοντικής μελέτης και είναι λογικό αυτή η ασάφεια να είναι ανεπιθύμητη. Οι παρακάτω προτάσεις έχουν διατυπωθεί από τους (Ehlers and Luthy 2004) στα πλαίσια της

διευθέτησης του όλου προβληματισμού. Αρχικά, πρέπει να ξεκινήσουμε από την ορολογία που δίνεται διεθνώς για τις μολυσμένες περιοχές γενικότερα και η οποία είναι η εξής:

“ονομάζεται η περιοχή που φαίνεται να βρίσκεται σε τέτοια κατάσταση από ορισμένες χημικές ουσίες είτε αυτές βρίσκονται στην επιφάνεια αυτής είτε στο εσωτερικό του εδάφους της η οποία έχει προκαλέσει ή υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να προκαλέσει μεγάλη βλάβη” (Klaassen 1986). Έτσι, η παρουσία και μόνο βλαβερών χημικών ουσιών δεν είναι επαρκής λόγω του ότι θα πρέπει να υπάρξει επιβλαβής αντίδραση μεταξύ της ουσίας και ενός οργανισμού. Επίσης, πρέπει να εξεταστεί ο βαθμός στον οποίο οι ουσίες δεσμεύονται σε σωματίδια εδάφους ή είναι διαθέσιμες για να προκαλέσουν βλάβη.

Όπως αναφέρεται από τους (Kramer and Ryan 2000) ο όρος βιοπροσβασιμότητα χρησιμοποιείται για να καθοριστεί το συνολικό ποσό μιας επιβλαβούς ουσίας η οποία εκροφάται από το έδαφος και είναι διαθέσιμη προς πρόσληψη στο κυκλοφοριακό σύστημα του εκάστοτε οργανισμού. Παρά το γεγονός ότι ο παραπάνω ορισμός είναι χρήσιμος, το να κάνει κάποιος έναν άμεσο παραλληλισμό της ερμηνείας αυτής με την χρήση που αποκτά η βιοπροσβασιμότητα στην φαρμακολογία μπορεί να αποβεί προβληματικό λόγω του ότι για παράδειγμα οι μικροοργανισμοί δεν διαθέτουν εκ φύσεως πεπτικό σύστημα, όργανα στόχους για τα βλαβερά χημικά στοιχεία και δεν παρουσιάζουν κυκλοφοριακό σύστημα. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί και το γεγονός πως στην τοξικολογία διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο και παράγοντες που σχετίζονται με μεταβολικές διεργασίες των οργανισμών.

Ως παράδειγμα για τον παραπάνω ισχυρισμό θα μπορούσε να λειτουργήσει το ότι αν ένα μικρής ηλικίας παιδί κατά λάθος πάνω στο παιχνίδι του καταπιεί χώμα τότε ορισμένες επιβλαβείς χημικές ουσίες θα εισέλθουν στο κυκλοφοριακό του σύστημα και οι οποίες μπορεί να αποθηκευτούν στο λίπος του για δεκαετίες αντί να εισβάλουν σε κύρια όργανα όπως το συκώτι ή ο εγκέφαλος. Για τον λόγο αυτό πρέπει να συμφωνήσουμε ότι η έννοια της βιοπροσβασιμότητας έτσι όπως παρουσιάζεται μέσα από την πλευρά της φαρμακολογίας είναι αδόκιμη για περιπτώσεις όπου εξετάζουμε μολυσματικές χημικές ενώσεις που σχετίζονται με ιζήματα και έδαφος γενικότερα.

Το ίδιο ανακριβής και ασαφής παρουσιάζεται και η έννοια της βιοδιαθεσιμότητας όσον αφορά εδαφικά αλλά και υδάτινα συστήματα. Πιο συγκεκριμένα ως βιοδιαθεσιμότητα αναφέρεται η ικανότητα μιας χημικής ουσίας να αντιδρά με το βιοσύστημα ενός οργανισμού καθώς και ως η διαθεσιμότητα της χημικής ουσίας που μπορεί να αφομοιωθεί από έναν οργανισμό με αρνητικές συνέπειες για τον ίδιο (Van Leeuwen and Hermens 1995). Επίσης ορισμένες φορές σαν βιοδιαθεσιμότητα προβάλλονται ορισμένες ουσίες που διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη ενός οργανισμού, εισβάλλουν στο ίδιο το κύτταρο και συμμετέχουν στην λειτουργία του. Άρα είναι εύλογο και σε αυτή την περίπτωση να δημιουργείται ασάφεια ως προς έναν συγκεκριμένο ορισμό της υπό εξέταση έννοιας.

Στο σημείο αυτό παρουσιάζεται η πρόταση των (Ehlers and Luthy 2004) η τοποθέτηση των οποίων έχει ως στόχο την διαλεύκανση των δύο εννοιών και αποφυγή περεταίρω σύγχυσης.

Αρχικά, με τον ορισμό της διαθεσιμότητας με την ευρεία χρήση του όρου συχνά αναφερόμαστε στο τι είναι διαθέσιμο στο παρόν δηλαδή άμεσα. Σύμφωνα πάλι με τους (Ehlers και Luthy 2004) ως **βιοδιαθέσιμη** χημική ένωση ορίζεται αυτή που μπορεί ελεύθερα να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη ενός οργανισμού μέσω του εδάφους (όπου το έδαφος υποδηλώνει το μέσο) σε μια δεδομένη στιγμή. Αφού έχει μεταφερθεί στο εσωτερικό της μεμβράνης τότε μπορεί να γίνει αποθήκευση, μεταφορά και αφομοίωση αυτής εντός του οργανισμού. Ωστόσο, αυτές οι διαδικασίες είναι προφανώς διακριτές ανάλογα με τη μεταφορά μεταξύ του μέσου (π.χ., έδαφος) και του οργανισμού.

Όσον αφορά τον ορισμό της βιοπροσβασιμότητας, πρέπει καταρχήν να παρατηρήσουμε πως ο ορισμός εκ φύσεως παραπέμπει στο ότι κάτι είναι προσιτό αλλά δεν αναφέρεται στο πλαίσιο ενός συγκεκριμένου τόπου ή χρόνου. Στον ορισμό που δίνεται από τους προαναφερθέν επιστήμονες ως **βιοπροσβάσιμη** ονομάζεται μια ουσία που μπορεί να εισέλθει στην κυτταρική μεμβράνη ενός οργανισμού από το περιβάλλον εφόσον ο οργανισμός έχει πρόσβαση σε αυτήν. Παρόλαυτά, η επιβλαβής για τον οργανισμό ουσία μπορεί να απομακρυνθεί είτε με φυσικό τρόπο (όπου ως φυσικός τρόπος αναφέρεται σε

μια ουσία η οποία απορροφάται από το έδαφος σαν οργανική ύλη και έπειτα δεν είναι πλέον διαθέσιμη για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα) είτε μπορεί να είναι διαθέσιμη μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Αξίζει να σημειωθεί πως οι ρυπογόνες ουσίες μπορεί να είναι ξανά διαθέσιμες ακόμη και έπειτα από ορισμένα δευτερόλεπτα ή μετά από πολύ μεγαλύτερο διάστημα όσον αφορά την νέα βάση του χρονικού πλαισίου που έχει τεθεί. Άρα τελικώς, στον ορισμό βιοδιαθεσιμότητας περικλείεται ότι είναι διαθέσιμο στο περιβάλλον τώρα καθώς και ότι είναι δυνητικά βιοδιαθέσιμο στο μέλλον.

Συμπερασματικά, είναι ευρέως διαδεδομένο ότι το ποσοστό των χημικών που βρίσκεται σε βιοδιαθεσιμότητα στο έδαφος μπορεί να διαφέρει ουσιαστικά για κάθε οργανισμό ξεχωριστά. Ένα καθαρό πλεονέκτημα των ορισμών που δόθηκαν παραπάνω είναι η πολύ-λειτουργικότητα που τους διακρίνει όσον αφορά το δόκιμο τους σε περιπτώσεις σαν και αυτές της κλίμακας των μικροοργανισμών, των μυκήτων καθώς και στην κλίμακα των ασπόνδυλων και ανωτέρων οργανισμών γενικότερα, πράγμα που δημιουργούσε σύγχυση με την μέχρι πρότινος διαθέσιμη ορολογία. Χορηγώντας στην προσφερθείσα ορολογία επιτυγχάνεται μια εκ βαθέων αλλαγή στην μέχρι τώρα αντίληψη σε διεθνές επίπεδο αφού οι στερεότυπες χημικές τεχνικές που περιγράφονται στη διεθνή βιβλιογραφία υπολογίζουν περισσότερο το βιοπροσβάσιμο παρά το βιοδιαθέσιμο κλάσμα ενώ στην προτεινόμενη ορολογία γίνεται σαφής διάκριση μεταξύ τους. Επιπλέον, οι προτεινόμενοι ορισμοί μας δημιουργούν ένα θεμελιώδες ερώτημα το οποίο συνοψίζεται ως εξής: μπορεί μια βιοδιαθέσιμη ποσότητα μιας ουσίας η οποία εισέρχεται σ ένα οργανισμό να μετρηθεί και αν ναι με ποια μεθοδολογία;

1.3 Μαγνητική Επιδεκτικότητα

1.3.1 Γενικά

Όταν σε ένα υλικό εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο H , η απόκριση του υλικού ονομάζεται μαγνητική επαγωγή B . Η σχέση μεταξύ H και B εξαρτάται από τις ιδιότητες του ίδιου του υλικού. Σε μερικά υλικά, όπως και στο κενό, το B είναι γραμμικά ανάλογο του H , αλλά στην πραγματικότητα η σχέση τους είναι πολύ πιο πολύπλοκη. Η σχέση που συνδέει τα δύο μεγέθη σε μονάδες SI είναι:

$$\mathbf{B} = \mu(\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

Όπου μ ορίζεται ως η μαγνητική ροπή m ανά μονάδα όγκου V : μ η μαγνητική διαπερατότητα του κενού και M η μαγνήτιση του μέσου. Το πεδίο ενός υλικού παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ονομάζεται μαγνήτιση

$$\mathbf{M} = \mathbf{m}/V$$

Η μαγνήτιση του μέσου είναι ιδιότητα του υλικού και εξαρτάται τόσο από τις επιμέρους μαγνητικές ροπές των ατόμων, όσο και από τον τρόπο αλληλεπίδρασης αυτών των ροπών. Όλα τα υλικά είναι μαγνητικά ως ένα βαθμό. Η απόκρισή τους εξαρτάται από την ατομική τους δομή, την θερμοκρασία και το πεδίο. Παρουσία μαγνητικού πεδίου, οι μαγνητικές ροπές των ατόμων τείνουν να διευθετηθούν παράλληλα με αυτό, αλλά η τάση αυτή αντισταθμίζεται από τις θερμικές τους κινήσεις. Ο βαθμός απόκρισης ενός υλικού σε ένα εφαρμοζόμενο πεδίο ποσοτικοποιείται μέσα από τη **μαγνητική επιδεκτικότητα (χ)**.

Στον ηλεκτρομαγνητισμό, η μαγνητική επιδεκτικότητα (χ) είναι ένα μέτρο των μαγνητικών ιδιοτήτων ενός υλικού. Η έννοια της επιδεκτικότητας που εμφανίζεται σ' ένα υλικό μας δείχνει αν αυτό έλκεται ή απωθείται από ένα μαγνητικό πεδίο. Οι ποσοτικές μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρέχουν επίσης ιδέες για τη δομή ενός υλικού, δίνοντας εικόνες για τους δεσμούς και τα ενεργειακά επίπεδα. Ουσιαστικά η μαγνητική επιδεκτικότητα (χ) είναι μια αδιάστατη σταθερά αναλογικότητας που δείχνει τον βαθμό μαγνήτισης ενός υλικού συνάρτησή ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Αξίζει στο σημείο αυτό να αναφερθεί ένας σχετικός όρος αυτός της **μαγνητισιμότητας (magnetizability)** που ορίζεται ως η αναλογία μεταξύ μαγνητικής ροπής και πυκνότητας μαγνητικής ροής. Μια στενά σχετική παράμετρος είναι η **μαγνητική διαπερατότητα (μ)**, που εκφράζει τη συνολική μαγνήτιση του υλικού και του όγκου.

Μια άλλη παράγουσα έννοια της μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι αυτή της μαγνητικής επιδεκτικότητας όγκου που συμβολίζεται με κ (συχνά με χ_v , μερικές φορές με χ_m —μαγνητική, για να διακριθεί από την ηλεκτρική επιδεκτικότητα) και ορίζεται στο Διεθνές σύστημα μονάδων από την παρακάτω σχέση (O'Handley and Robert 2000) :

$$M = \kappa H$$

Όπου:

M= είναι η μαγνήτιση του υλικού (η μαγνητική διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου) μετρούμενη σε A ανά μέτρο και

H= είναι το ενεργό μαγνητικό πεδίο, που μετράτε επίσης σε A/m.

Υπάρχουν δυο άλλα μέτρα επιδεκτικότητας, αυτό της **μαγνητικής επιδεκτικότητας μάζας** (χ_{mass}) που μετριέται σε $m^3 \cdot kg^{-1}$ στο SI και αυτό της **γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας** (χ_{mol}) που μετριέται σε $m^3 \cdot mol^{-1}$ στο SI και ορίζονται ως εξής:

$$\chi_{mass} = \kappa / \rho$$

$$\chi_{mol} = M \chi_{mass} = M \kappa / \rho$$

Όπου ρ είναι η πυκνότητα σε $kg \cdot m^{-3}$ στο SI και M η γραμμομοριακή μάζα σε $kg \cdot mol^{-1}$ στο SI. Από τα δύο μεγέθη αυτό το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των δειγμάτων στην συγκεκριμένη εργασία είναι αυτό της μαγνητικής επιδεκτικότητας μάζας.

1.3.2 Πρόσημο της επιδεκτικότητας

Όσον αφορά το πρόσημο της επιδεκτικότητας αν το (χ) είναι θετικό, ένα υλικό μπορεί να είναι **παραμαγνητικό**. Στο σημείο αυτό να διευκρινιστεί πως παραμαγνητισμός παρατηρείται σε άτομα που έχουν μονήρη ηλεκτρόνια και πως παρουσία πεδίου παρατηρείται μικρή ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών ενώ απουσία πεδίου η μαγνητική ροπή έχει τυχαίες διευθετήσεις. Σε αυτήν την περίπτωση, το μαγνητικό πεδίο στο υλικό ισχυροποιείται από επαγόμενη μαγνήτιση. Εναλλακτικά, αν το (χ) είναι αρνητικό, το υλικό είναι **διαμαγνητικό**. Όπου διαμαγνητικά είναι τα άτομα που δεν έχουν μαγνητική ροπή δηλαδή οι εξωτερικές τους στοιβάδες είναι συμπληρωμένες χωρίς μονήρη ηλεκτρόνια. Ο διαμαγνητισμός υπάρχει σε όλα τα άτομα. Στην περίπτωση λοιπόν που το (χ) είναι αρνητικό, το μαγνητικό πεδίο στο υλικό εξασθενεί από την επαγόμενη

μαγνήτιση. Γενικά, τα μη μαγνητικά υλικά λέγεται ότι είναι παραμαγνητικά ή διαμαγνητικά, επειδή δεν έχουν μόνιμη μαγνήτιση χωρίς εξωτερικό πεδίο. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν θετική επιδεκτικότητα και διαθέτουν μόνιμη μαγνήτιση ακόμα και χωρίς εξωτερικό πεδίο.

Στην συνέχεια περιγράφονται οι σχέσεις που υφίστανται μεταξύ της μαγνητικής επιδεκτικότητας και άλλων φυσικών παραμέτρων, και ο τρόπος που μετράται καθώς και η χρήση της μαγνητικής επιδεκτικότητας στην επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Επιβάλλεται να αναφερθεί ότι η πλειονότητα των θεωρητικών στοιχείων προέρχεται από το βιβλίο (Thompson and Oldfield 1986), Environmental Magnetism.

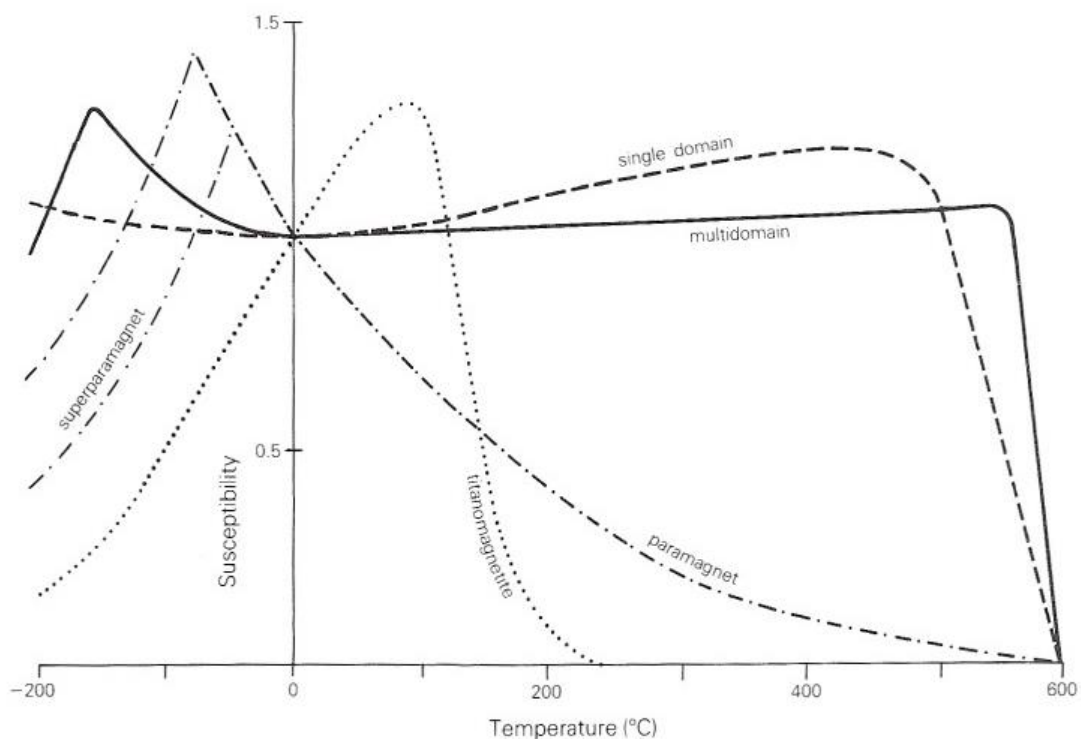
Στο στάδιο του πειραματικού προσδιορισμού της μαγνητικής επιδεκτικότητας όγκου αυτή προσδιορίζεται από την μεταβολή της δύναμης σε μια ουσία όταν εφαρμόζεται βαθμιδωτή ένταση του μαγνητικού πεδίου. Οι πρώτες μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας το ζυγό Gouy, όπου ένα δείγμα κρεμιέται μεταξύ των πόλων ενός ηλεκτρομαγνήτη και η μεταβολή του βάρους όταν στρέφεται ο μαγνήτης είναι ανάλογη προς την επιδεκτικότητα. Σήμερα, ακριβή συστήματα μέτρησης χρησιμοποιούν έναν υπεραγωγίμο μαγνήτη. Όπου υπεραγωγοί είναι υλικά που έχουν δύο χαρακτηριστικές ιδιότητες: 1) άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα χωρίς ηλεκτρική αντίσταση κάτω από μία θερμοκρασία, που ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασία T_c και 2) Κάτω από την T_c εκβάλλουν όλη την πυκνότητα μαγνητική ροής από το εσωτερικό τους, $B = 0$. Ένας εναλλακτικός τρόπος είναι η μέτρηση της μεταβολής της δύναμης σε έναν ισχυρό συμπαγή μαγνήτη κατά την εισαγωγή του δείγματος. Αυτό το σύστημα, που χρησιμοποιείται ευρέως σήμερα, λέγεται ζυγός Evans (Evans balance). Για υγρά δείγματα, η επιδεκτικότητα μπορεί να μετρηθεί από την εξάρτηση της συχνότητας του NMR του δείγματος από το σχήμα του ή τον προσανατολισμό του.

1.3.3 Σχέση μαγνητικής επιδεκτικότητας με την θερμοκρασία

Όσον αφορά την σχέση της μαγνητικής επιδεκτικότητας με την θερμοκρασία (T) γνωρίζουμε πως η τιμή της μεταβάλλεται συναρτήσει της T και αυτό οφείλεται στις εσωτερικές τάσεις και στην ύπαρξη ανισοτροπίας στους κρυστάλλους στο πλέγμα των υλικών.

Στην **Εικόνα (1)** παρουσιάζονται τυπικές μεταβολές της μαγνητικής επιδεκτικότητας κρυστάλλων μαγνητίτη διαφόρων μεγεθών/σύστασης. Οι καμπύλες έχουν κανονικοποιηθεί, έτσι ώστε η τιμή της επιδεκτικότητας στους 0°C να ισούται με την μονάδα.

Στην διαδικασία της θερμομαγνητικής ανάλυσης το δείγμα υποβάλλεται σε θέρμανση μέχρι τους 700°C ενώ ταυτόχρονα γίνεται μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητάς του. Τα ορυκτά, στη **θερμοκρασία Curie (T_c)** και πάνω από αυτήν, χάνουν την ικανότητά τους να φέρουν σταθερή μαγνήτιση και μετατρέπονται σε παραμαγνητικά ορυκτά άσχετα με την προηγούμενη τους κατάσταση. Παρόλα αυτά, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, η παραμένουσα μαγνήτιση μπορεί να χαθεί κάτω από την T_c σε μία άλλη θερμοκρασία, που καλείται **θερμοκρασία φραγμού TB** (η οποία είναι η θερμοκρασία κατά την οποία αποκτάται η παραμένουσα μαγνήτιση). Σε πολλά πετρώματα η παραμένουσα μαγνήτιση εκδηλώνεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών φραγμού το οποίο αντανακλά και τις διαφορετικές ιδιότητες των υλικών που φέρουν τη μαγνήτιση. Αυτό εκδηλώνεται με την εξασθένηση της παραμένουσας μαγνήτισης καθώς το πέτρωμα θερμαίνεται διαδοχικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αν η θερμοκρασία φραγμού είναι περίπου ίδια με τη θερμοκρασία Curie τότε η θερμοπαραμένουσα θα χαθεί και θα επανακτηθεί σε ένα στενό θερμοκρασιακό διάστημα ακριβώς κάτω από το σημείο Curie. Το δείγμα μετά τη θέρμανσή του ψύχεται σε μηδενικό πεδίο και επαναμαγνητίζεται σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι παράγεται μία δεύτερη καμπύλη. Η πρώτη καμπύλη μας δίνει τις θερμοκρασίες φραγμού των ορυκτών που είναι παρόντα στο δείγμα, ενώ η δεύτερη δείχνει τις θερμοκρασίες φραγμού των ορυκτών που δημιουργήθηκαν κατά τη θέρμανση. Με αυτόν τον τρόπο λοιπόν ανιχνεύονται και τα νέα ορυκτά.



Εικόνα (1): Καμπύλες μαγνητικής επιδεκτικότητας σε σχέση με την (T) για διαφορετικού μεγέθους και σύστασης κρυστάλλους μαγνητίτη: Τιτανομαγνητίτης (σικτή), μικρού μεγέθους κόκκοι <20μm (διακεκομμένη), μεγάλου μεγέθους κόκκοι >20μm (συμπαγής), υπερ-μαγνητικοί κόκκοι (διακεκομμένη με τελείες) (Thompson and Oldfield 1986),



Εικόνα (2): Θερμομαγνητική διάταξη

1.3.4 Σχέση μαγνητικής επιδεκτικότητας με την συχνότητα

Όσον αφορά την σχέση της μαγνητικής επιδεκτικότητας με την συχνότητα είναι αποδεκτό γενικά πως η χρονική καθυστέρηση μεταξύ της εφαρμογής ενός μαγνητικού πεδίου και της απόκρισης της μαγνήτισης δημιουργεί εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ'') από την συχνότητα. Η μεταβολή αυτή είναι γνωστή με τον όρο φάσμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας. Στις υψηλές συχνότητες τα φαινόμενα αποκατάστασης (relaxation phenomena) προκαλούν ελάττωση της μαγνητικής επιδεκτικότητας και απώλειες ενέργειας με την μορφή θερμότητας.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα μετριέται συνήθως με την μέθοδο a.c (θα αναφερθούμε στην συνέχεια σε αυτήν) και έχει δύο συνιστώσες, την σε φάση (in phase) και την φανταστική συνιστώσα (Quadrature or out of phase).

Η χρονική καθυστέρηση μεταξύ της εφαρμογής ενός μαγνητικού πεδίου και της πλήρους μαγνητικής απόκρισης, ερευνάται με μέτρηση της φανταστικής συνιστώσας της μαγνητικής επιδεκτικότητας. Όσο πιο έντονη είναι η μετατόπιση της μαγνητικής απόκρισης τόσο πιο σημαντική αποδεικνύεται η φανταστική συνιστώσα της μαγνητικής επιδεκτικότητας.

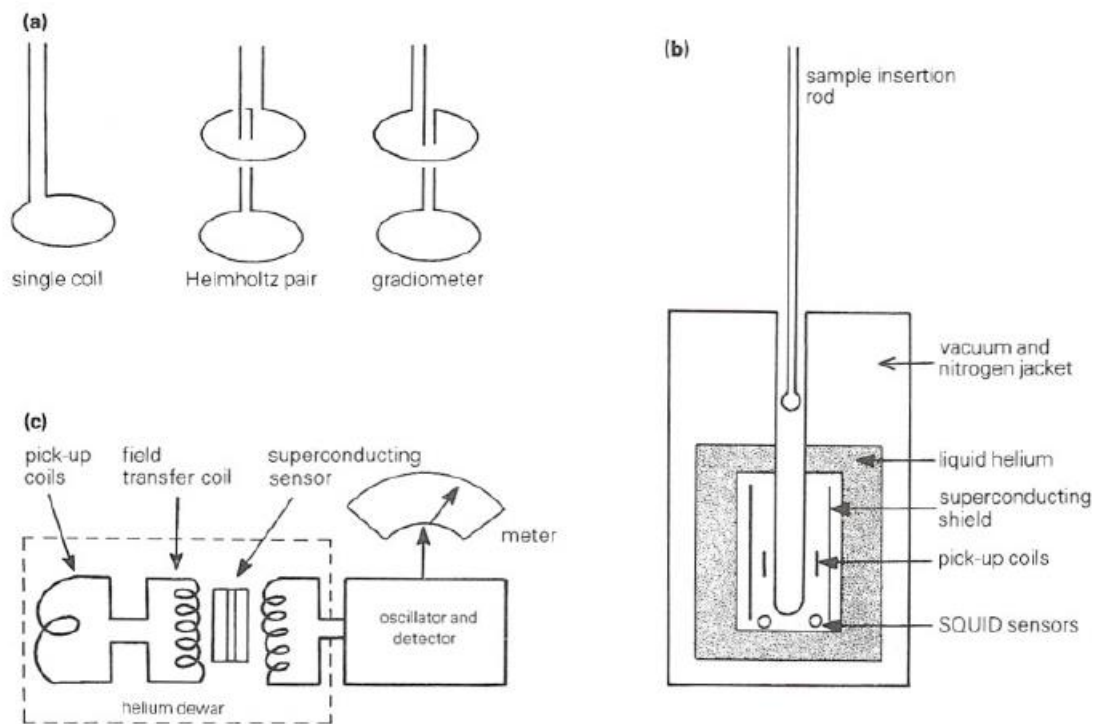
Στις χαμηλές συχνότητες η σε φάση συνιστώσα της μαγνητικής επιδεκτικότητας έχει τιμή πλησίον της πραγματικής. Καθώς όμως η συχνότητα αυξάνεται τα φαινόμενα αποκατάστασης γίνονται πιο σημαντικά και η σε φάση συνιστώσα μετά από μια μικρή αύξηση (Snoek, 1948), μειώνεται σταθερά ενώ η τιμή της φανταστικής συνιστώσας αυξάνει, φτάνει σε μία μέγιστη τιμή και στην συνέχεια μηδενίζεται. Η μέγιστη τιμή της φανταστικής συνιστώσας και η απότομη μείωση της πραγματικής θεωρητικά συμβαίνουν στην ίδια συχνότητα. Παρόλα αυτά η γενική τάση που εμφανίζεται είναι μείωση της μαγνητικής επιδεκτικότητας με αύξηση της συχνότητας.

Με προσεκτική επιλογή της συχνότητας είναι δυνατόν να διερευνηθεί το φάσμα της επιδεκτικότητας, κάνοντας απλά και μόνο δύο μετρήσεις. Το όργανο της Bartington, μετράει σε συχνότητες 1 και 10KHz και σε μια μέγιστη ένταση εναλλασσόμενου

μαγνητικού πεδίου 3×10^{-4} T (30e). Η εισαγωγή του δείγματος μέσα στο πηνίο ανίχνευσης προκαλεί μια μικρή μετατόπιση της συχνότητας. Η διαφορά στην μετατόπιση στα 1 και 10 KHz λαμβάνεται ως μέτρηση της εξαρτώμενης από την συχνότητα μαγνητικής επιδεκτικότητας, η οποία συμβολίζεται με (χ_{fd}). Συνήθως το εύρος των τιμών για την εξαρτώμενη από την συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα εκφράζεται ως ποσοστό επί της ολικής επιδεκτικότητας (χ_{fd}/χ) και κυμαίνεται μεταξύ 0 και 24%.

1.3.5 Μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας

Συνήθως η μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας γίνεται με την μέθοδο a.c (**Εικόνα 3**). Το δείγμα τοποθετείται σε ένα μαγνητικό πεδίο που παράγεται από ένα πηνίο. Ένα δεύτερο πηνίο χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της επαγόμενης μαγνήτισης, που είναι ανάλογη της επιδεκτικότητας του δείγματος. Το σήμα που λαμβάνεται, ενισχύεται και μετράται σε millivolts. Τα μοντέρνα όργανα μαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιούν μαγνητικά πεδία της τάξης 0.1mT (10e) σε συχνότητες μεταξύ 1-10KHz. Η A.C μετρούμενη μαγνητική επιδεκτικότητα μπορεί να διακριθεί στην “in phase” και την “quadrature”. Επίσης η επιδεκτικότητα μετράται σε διάφορες συχνότητες. Η μεταβολή της επιδεκτικότητας με την συχνότητα είναι γνωστή ως φάσμα επιδεκτικότητας. Σε χαμηλές συχνότητες η μαγνήτιση του δείγματος είναι σε φάση με το εφαρμοζόμενο πεδίο, οπότε η “in phase” επιδεκτικότητα έχει μια τιμή κοντά στην απευθείας επιδεκτικότητα του δείγματος, ενώ η “quadrature” συνιστώσα πλησιάζει το μηδέν. Καθώς αυξάνει η συχνότητα η “in phase” επιδεκτικότητα μετά από μια μικρή αύξηση, ελαττώνεται σταθερά, ενώ η “quadrature” επιδεκτικότητα αυξάνει.



Εικόνα (3): Μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας (Thompson and Oldfield 1986).

1.3.6 Σχέση μεταξύ μαγνητικής επιδεκτικότητας και βαρέων μετάλλων

Λόγω του ότι η διερεύνηση της σχέσης μεταξύ της μαγνητικής επιδεκτικότητας και της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων (στο περιβαλλοντικά ευκίνητο κλάσμα κονιαμάτων) αποτελεί έναν από τους βασικούς στόχους της παρούσας εργασίας, αξίζει να αναφερθούμε σε προηγούμενη μελέτη που έχει γίνει στα πλαίσια αυτού του θέματος από επιστήμονες και να παρατηρήσουμε τα αποτελέσματα που αυτοί εξήγαγαν.

Αρχικά, αν και η σχέση μαγνητικών οξειδίων και βαρέων μετάλλων στην ιπτάμενη τέφρα και τις βιομηχανικές εκπομπές αερίων έχει κατανοηθεί έως τώρα πολύ λίγο, ωστόσο κάποια βασικά συμπεράσματα που έχουν αποδειχτεί από έρευνες παρουσιάζονται παρακάτω.

Οι Petronsky et al. (2001) ανέλυσαν δείγματα από αλλουβιακό έδαφος γύρω από μια περιοχή που λειτουργούσε χυτήριο μόλυβδου, για να καθορίσουν την μαγνητική επιδεκτικότητα αλλά και τις συγκεντρώσεις μόλυβδου, ψευδαργύρου και καδμίου.

Κατέληξαν ότι υπάρχει σχέση ανάμεσα στην μαγνητική επιδεκτικότητα και τις συγκεντρώσεις των παραπάνω βαρέων μετάλλων και ότι η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό ρυπασμένων και μη περιοχών.

Οι Lecoanet et al. (2003) μελέτησαν δείγματα εδάφους από μια περιοχή της νότιας Γαλλίας η οποία περικλείει αυτοκινητόδρομο, αεροδρόμιο και βιομηχανίες σιδήρου και χάλυβα με στόχο να καθορίσουν τους συνδυασμούς των μαγνητικών παραμέτρων που απαιτούνταν για τον χαρακτηρισμό τους. Για την ακρίβεια μελέτησαν τις σχέσεις SIRM-χ, IRM_200mT/SIRM-IRM_20mT/SIRM και ARM_40mT/SARM-χ και κατάφεραν να καθορίσουν τις πηγές ρύπανσης αλλά και να παρακολουθήσουν την μεταβολή της μαγνητικής επιδεκτικότητας με το βάθος.

Οι Boyko et al. (2004) προσπάθησαν να παρακολουθήσουν την χρονική μεταβολή της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε ένα εμβαδόν επιφάνειας 10x10 Km² στην βόρεια και νότια Αυστρία. Πραγματοποίησαν δειγματοληψίες σε δύο χρονικές φάσεις (καλοκαίρι 2000 και 2001) και κατέληξαν ότι η επαναληπτικότητα των μετρήσεων επηρεάζεται από την ανομοιογένεια του σημείου μέτρησης, την ακρίβεια καθορισμού της θέσης, τον εξοπλισμό την βλάστηση και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

1.3.7 Ο ρόλος της μαγνητικής επιδεκτικότητας στις επιστήμες περιβάλλοντος

Η μαγνητική επιδεκτικότητα παρουσιάζεται διεθνώς ως θεμελιώδης και εύκολα μετρήσιμη έννοια στις περιβαλλοντικές επιστήμες καθώς αντανακλά την παρουσία ισχυρών μαγνητικών σωματιδίων. Η υψηλή ευαισθησία της συγκεκριμένης μεθόδου απέναντι στα σιδηρομαγνητικά ορυκτά επιτρέπει μια λεπτομερέστερη καταγραφή των μεταβαλλόμενων εστιών, του βαθμού καθίζησης, το μέγεθος των σωματιδίων σκόνης καθώς και την σύστασή τους. Αξίζει σε αυτό το σημείο να τονιστεί πως σημαντικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι το μικροκλίμα της εκάστοτε περιοχής ενδιαφέροντος, και παράγουσες από αυτό έννοιες όπως η ταχύτητα του ανέμου, η υγρασία και η βροχόπτωση. Προκειμένου, να βρεθεί αντιπροσωπευτική εκτίμηση της μαγνητικής συμπεριφοράς των υπό εξέταση δειγμάτων

σκόνης σε μια περιοχή έρευνας, θα πρέπει ο ερευνητής να αποφύγει αλλοίωση των αποτελεσμάτων από τους παραπάνω παράγοντες. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες, εφόσον ληφθούν υπόψιν, καθιστούν την στρατηγική που θα ακολουθηθεί για την περισυλλογή δειγμάτων αποτελεσματικότερη, άρα και την χρήση της μαγνητικής μεθόδου ως ένα σημαντικό εργαλείο για τις περιβαλλοντικές επιστήμες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1 Γενικά

Στο τμήμα αυτό της εργασίας θα παρουσιαστούν τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά την διαδικασία του συγκεκριμένου εγχειρήματος χωρισμένα σε τρεις κατηγορίες (φυσικά, τεχνογενή και μεικτά υλικά). Αυτή η διάταξη γίνεται διότι τα δείγματά αυτά δεν προέρχονται από κάποια καθορισμένη περιοχή έρευνας. Αντιθέτως, αντιπροσωπεύουν διάφορες περιοχές/χώρους μελέτης με διαφορετικά χαρακτηριστικά κάθε μια/κάθε ένας. Ακόμη ένας περεταίρω σκοπός εκτός από την απλή παρουσίαση αυτών, είναι και η περιγραφή ορισμένων επιπλέον χαρακτηριστικών τους όπως η γεωχημεία της ευρύτερης περιοχής από όπου συλλέχθηκαν, το αν η ίδια τους η σύσταση αποτελεί παράγοντα ανησυχίας για την βιοποικιλότητα καθώς και το γεγονός πως ορισμένα δείγματα βρίσκονται σε εργαστήρια επεξεργασίας οπότε πρέπει να εξεταστούν τα οφέλη που μπορούν να προκύψουν μέσα από την κατεργασία τους αυτή. Περιγραφικά τα δείγματα στον αριθμό τους είναι επτά (αλλά τα δείγματα της ιπτάμενη και καθιζάνουσας τέφρα έχουν ληφθεί σε κοινό αριθμό λόγο της κοινής τους προέλευσης και γι' αυτό εμφανίζονται έξι στην αρίθμηση) και εκπορεύονται από τις εξής περιοχές και εργαστήρια μελέτης:

Φυσικά υλικά

1. Ρυπασμένο έδαφος από πρώην πεδίο βολής
2. Ρυπασμένο έδαφος από την αστική περιοχή του Λαυρίου

Τεχνογενή υλικά

3. Ιπτάμενη και καθιζάνουσα τέφρα από αποτεφρωτήρα ιατρικών αποβλήτων
4. Δευτερογενές στερεό απόβλητο από ανακύκλωση συσσωρευτών μόλυβδου οξέος

Μεικτά υλικά

5. Οικιακή σκόνη από την περιοχή της Αθήνας
6. Σκόνη οδοστρώματος από κεντρικό δρόμο της Αθήνας

Τέλος, θα γίνει μια συνοπτική αναφορά στον ρόλο που διαδραματίζουν τα βαρέα μέταλλα στην ανθρώπινη υγεία, ώστε να οριστεί σαφέστερα ένας από τους βασικούς στόχους της παρούσας εργασίας, ο οποίος είναι η ανάδειξη μολυσματικών χημικών στοιχείων και κατά πόσο αυτά είναι βιοπροσβάσιμα. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στον ρόλο που διαδραματίζει το στοιχείο του Pb διότι εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην πλειονότητα των δειγμάτων.

2.2 Φυσικά υλικά

2.2.1 Ρυπασμένο εδάφους από αστική περιοχή του Λαυρίου

Σε αυτό το σημείο θα παραθέσουμε ορισμένα στοιχεία για την γενική εικόνα της περιοχής αλλά και γεγονότα που της έδωσαν μερικά ιδιότυπα χαρακτηριστικά όσον αφορά τις γεωλογικές διεργασίες που έλαβαν χώρα μέσα στο πέρασ του χρόνου. Διότι κατανοώντας την γεωλογία που συνδέεται με την συγκεκριμένη τοποθεσία θα αποκτήσουμε την εμπειρία να αναμένουμε και τα ανάλογα αποτελέσματα μετά το πέρασ των χημικών αναλύσεων.

Η περιοχή βρίσκεται στο νοτιοανατολικό άκρο του Νομού Αττικής. Το Λαύριο είναι μία βιομηχανική πόλη στην ανατολική ακτή της Λαυρεωτικής και βρίσκεται 55 km νοτιοανατολικά της Αθήνας. Οι μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες στη Λαυρεωτική χερσόνησο, οι οποίες άρχισαν πριν από το 3500 π.Χ. μέχρι το 1989 μ.Χ. (Μάνθος 1990) ,(Δερμάτης 1994), (Τσαϊμού 1997). ευθύνονται για την πολυστοιχειακή ρύπανση του εδάφους. Το Λαύριο είναι ένα από τα παλαιότερα και σημαντικότερα μεταλλευτικά κέντρα στον κόσμο του οποίου οι πόροι από τα πλούσια σε άργυρο μεταλλεύματα μόλυβδου ήταν ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες της ευημερίας και της ανάπτυξης των Αθηνών. Η απόληψη αργύρου την αρχαιότητα ανήλθε σε 3500 tn και αργότερα σε 1000 tn. Το ενδιαφέρον των αρχαίων μεταλλευτών εντοπιζόταν σε πρωτογενή ή και οξειδωμένη μεταλλοφορία Ag-Pb. Σε νεότερους χρόνους εξορύχθηκαν θειούχα μεταλλεύματα Pb-Ag-Zn, σιδηρομετάλλευμα και καλαμίνα (όπου ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για μετάλλευμα ψευδαργύρου από υπεργενετικά ορυκτά όπως για παράδειγμα ο σμιθσονίτης με χημικό τύπο $ZnCO_3$).

Με μεθόδους εμπλουτισμού και μεταλλουργικής κατεργασίας έγινε παραγωγή Pb, Ag και περιστασιακά ενώσεων As καθώς επίσης παραγωγή συμπυκνωμάτων σφαλερίτη, φρυγμένης καλαμίνας και σιδηρομεταλλεύματος. Η μεγαλύτερη ποσότητα των παραγόμενων προϊόντων πωλούνταν στο εξωτερικό.

Οι επιδημιολογικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν τη δεκαετία του 1980 έδειξαν ότι τα παιδιά και οι ενήλικες στο Λαύριο παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις **μολύβδου** στο αίμα και **αρσενικού** στα ούρα (Δρόσος et al 1982), (Benetou-Marantidou et al. 1985), (Hatzakis et al. 1987), (Maravelias et al. 1989), (Eikmann et al. 1991), (Makropoulos et al. 1991, 1992a, b), (Kafourou et al. 1997).

Οι επιπτώσεις και τα προβλήματα που προκύπτουν στο γύρο περιβάλλον είναι αρκετά μεγάλες. Τα μεταλλουργικά απόβλητα σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει (Demetriades and Vergou-Vichou 1999b) καλύπτουν το 25% που έχει μελετηθεί (7,235 km²) και αποτελούν την κύρια πηγή ρύπανσης. Οι τρεις κύριες κατηγορίες των μεταλλουργικών απορριμμάτων είναι τα απορρίμματα επίπλευσης, οι σκουριές και οι σιδηροπυρίτες ή πυρίτες της επιφάνειας του Λαυρίου. Ως συνέπεια των παραπάνω ρύπων και λόγω των περεταίρω φυσικών και ανθρωπογενών επιδράσεων το έδαφος του Λαυρίου έχει επιβαρυνθεί και καταστραφεί. Από τα παραπάνω στοιχεία είναι επόμενο να περιμένουμε στα δείγματα εδάφους της περιοχής να περιέχουν υψηλές περιεκτικότητες σε μέταλλα όπως As, Sb, Pb, Zn, Cu, Cd, V, οι οποίες είναι επικίνδυνες για την υγεία των κατοίκων. Σύμφωνα με έρευνες οι περιεκτικότητες μολύβδου στο αίμα των παιδιών κυμαίνεται μεταξύ 5,6 μg/100ml και 60,49μg/100ml καθώς και πως στο 95% των παιδιών οι περιεκτικότητες αυτές βρίσκονται πάνω από το όριο ασφαλείας που είναι 10μg/100m (Maravelias et al. 1989), (Eikmann et al. 1991), (Makropoulos et al. 1991, 1992a, b), (Kafourou et al. 1997).

Άρα συμπερασματικά από τα παραπάνω καταλήγουμε στο πως πρέπει να αναμένουμε υψηλές συγκεντρώσεις στο προς ανάλυση δείγμα όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα αφού πρόκειται για περιοχή με καθαρά μεταλλευτικό χαρακτήρα για μεγάλο χρονικό διάστημα,

καθώς και υψηλό δείκτη επικινδυνότητας σε αγαθά όπως υπόγειο νερό, πηγές και καλλιέργειες γιατί περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βλαβερών χημικών στοιχείων.

2.2.2 Ρυπασμένο έδαφος από πρώην πεδίο βολής

Η περιοχή του σκοπευτηρίου Καισαριανής από όπου και λήφθηκε το υπό εξέταση δείγμα, πριν το 1922 χρησιμοποιήθηκε από τον στρατό ως χώρος σκόπευσης, ενώ αργότερα, με την εγκατάσταση των προσφύγων στην Αθήνα και μετά την απαλλοτρίωση του σκοπευτηρίου της Καλλιθέας, δημιουργήθηκε εκεί το σκοπευτήριο της Πανελληνίας Σκοπευτικής Εταιρείας (Π.Σ.Ε.) και αργότερα παραχωρήθηκε και στον Όμιλο Φιλάθλων Κυνηγετικού Όπλου (Ο.Φ.Κ.Ο.). Τον χώρο αυτό επέλεξαν οι Γερμανοί ως τόπο εκτέλεσης κατά την διάρκεια της κατοχής.

Γεωγραφικά, η περιοχή βρίσκεται εντός του Λεκανοπεδίου Αθηνών τρία χιλιόμετρα ανατολικά του κέντρου της Αθήνας, σε 130 μέτρα υψόμετρο, στις ΒΔ πλαγιές του Υμηττού. Όσον αφορά την γεωλογία της περιοχής, αυτή εντάσσεται στο πλαίσιο της ενότητας Αττικής με χαρακτηριστική λιθοστρωματογραφία που καθορίστηκε από τον (Lepsius 1893) και περιλαμβάνει από τα κατώτερα προς τα ανώτερα δομικά επίπεδα: σχιστόλιθοι της Βάρης, δολομίτες Πυρναρής, κατώτερο μάρμαρο, σχιστόλιθοι της Καισαριανής και ανώτερο μάρμαρο. Γενικότερα το όλο γεωδυναμικό σύστημα εντάσσεται στην εσωτερική τεκτονομεταμορφική ζώνη της δομής των Ελληνίδων.

Τα λιθολογικά στοιχεία έχουν σημασία για την παρούσα μελέτη, καθώς μπορεί να επηρεάζουν τη σύσταση του επιφανειακού εδάφους ως προς τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Για τον λόγο αυτό αναφέρεται και η δομή της στήλης καθώς και η καταλυτικής σημασίας παρουσία σωμάτων υπερβασικών πετρωμάτων συχνά σερπεντινωμένων τα οποία μπορούν να επιβαρύνουν επιπλέον την περιοχή μέσω της αποσάθρωσης τους και να την εμπλουτίσουν με μέταλλα όπως Cr και Ni τα οποία και εμπεριέχονται στην δομή τους, με γνωστές συνέπειες για την υγεία του ανθρώπου.

Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε πως έπειτα από την χρόνια χρήση της περιοχής για σκοπευτικούς και στρατιωτικούς σκοπούς το έδαφος θα είναι σημαντικά

εμπλουτισμένο στο χημικό στοιχείο του μολύβδου (λόγω της σύστασης των βλημάτων). Το γεγονός αυτό αποκτά ιδιαίτερη σημασία λόγω του ότι το σκοπευτήριο βρίσκεται σε πυκνό κατοικημένη περιοχή και μόλις λίγα χιλιόμετρα από το κέντρο της πόλης. Άρα όσον αφορά το υπό εξέταση δείγμα από το μέρος αυτό αναμένουμε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε Pb καθώς και εμπλουτισμό στα στοιχεία Cr και Ni λόγω της συνυπάρχουσας λιθολογίας στην γύρο περιοχή.

2.3 Τεχνογενή υλικά

2.3.1 Ιπτάμενη και καθιζάνουσα τέφρα από αποτεφρωτήρα ιατρικών αποβλήτων

Στο σημείο αυτό, θα περιγράψουμε την σύσταση αλλά και την επεξεργασία που έχουν υποστεί τα δύο δείγματα από αποτεφρωτήρα τα οποία απαντούν στους όρους ιπτάμενη (FA) και καθιζάνουσα (BA) τέφρα. Παρ' ότι μιλάμε για δύο ξεχωριστά δείγματα όσον αφορά την κατεργασία που αυτά υπέστησαν στις εργαστηριακές μετρήσεις παρουσιάζονται μαζί στην παρούσα υποενότητα λόγω της κοινής τους προέλευσης ως υλικά.

Όπως έχει αποδειχτεί από τους (Valavanidis et al 2008) τα δείγματα προέρχονται από ιατρικά απόβλητα νοσοκομείων και άλλων σχετιζόμενων με την υγεία ιδρυμάτων. Η σύνθεση των ιατρικών αποβλήτων (αν και δεν αναφέρεται με απόλυτη ακρίβεια) χαρακτηρίζεται σε ποσοστό άνω του 50% από την παρουσία ποικίλων πλαστικών υλικών όπως γάντια, σύριγγες, δοχεία από φάρμακα καθώς και από χειρουργικά απόβλητα όπως ανθρώπινο αίμα, ιστοί κ.α..

Στην Ελλάδα, τα ιατρικά απόβλητα έχουν μετατραπεί σ' ένα φλέγων περιβαλλοντικό ζήτημα λόγω της παραγωγής 14.000 τόνων κάθε χρόνο. Από το ποσό αυτό μόνο ένα μικρό μέρος αποτεφρώνεται. Στην περιοχή της Αττικής υπάρχει μόνο ένας σύγχρονος αποτεφρωτήρας από το 2004 στην περιοχή των Άνω Λιοσίων, στον οποίο συγκεκριμένα επιβλαβή ιατρικά απόβλητα καίγονται και ανέρχονται στο ποσό των 5-6 τόνων/ημέρα ενώ υπάρχει δυνατότητα και για περεταίρω ποσότητα. Τα υπολείμματα ιπτάμενης και

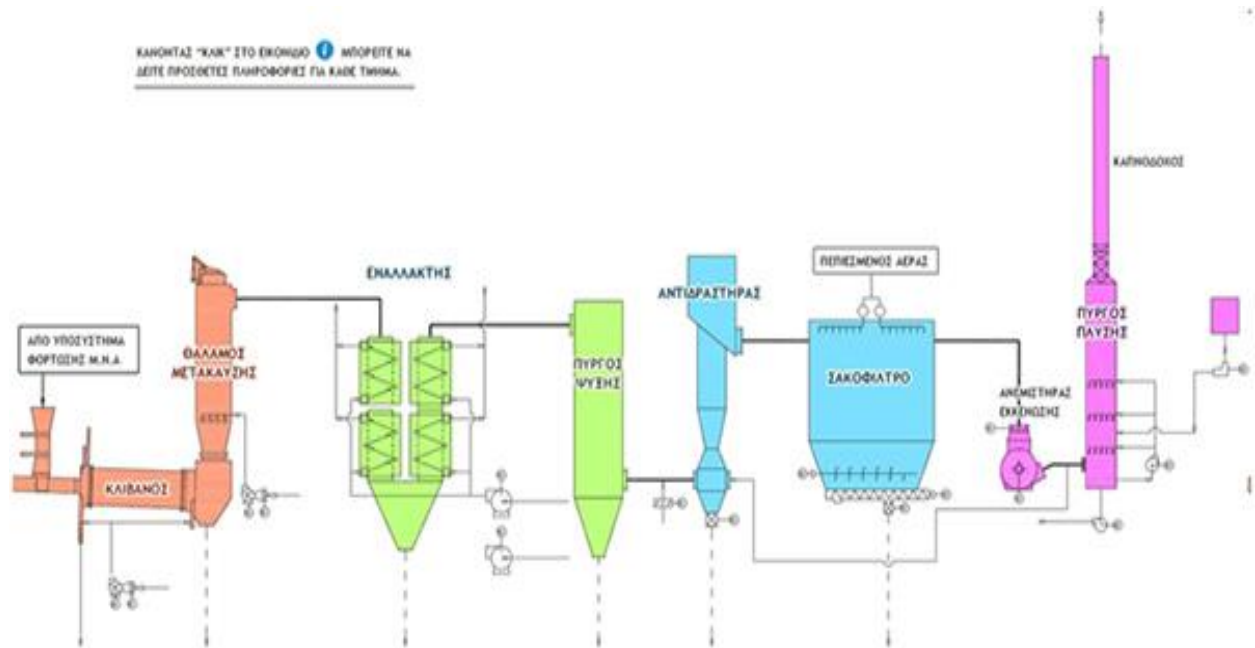
καθίζουσας τέφρας αποθηκεύονται προσωρινά σε βαρέλια. Επισημαίνεται, πως σε δείγματα τέφρας τέτοιας προέλευσης βρίσκονται συνήθως αυξημένες συγκεντρώσεις σε βαρεά μέταλλα όπως Pb, Cd, Ni, Cr, Cu, και Zn τα οποία όπως έχουμε ήδη αναφέρει είναι τοξικά. Αυτό που πρέπει να τονιστεί, είναι πως αυτά τα μέταλλα μπορούν να εμφανίσουν ένα διαλυτό/ευκίνητο χαρακτήρα σε περίπτωση που τα υπολείμματα τέφρας αποθηκευόντουσαν στο έδαφος. Το παραπάνω γεγονός περιορίζει την διαδικασία ταφής τους διότι η ιδιοσυγκρασία τους δεν συνάδει με την τροπολογία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για περιβαλλοντικούς κινδύνους.

Ένας ακόμη προβληματισμός είναι το υψηλό κόστος της αποτέφρωσης το οποίο στην Ελλάδα ανέρχεται σε 2€/kg όταν το αντίστοιχο κόστος σε άλλες ευρωπαϊκές χώρες είναι μόλις 0,5€/kg. Έτσι από την στιγμή που δεν υφίστανται κατάλληλες παροχές στα νοσοκομεία ώστε να μπορούν να ανταπεξέλθουν, αναλογικά περιορίζονται και οι διαθέσιμες εναλλακτικές λύσεις που μπορούν να δοθούν.

Η όλη δομή του αποτεφρωτήρα των Άνω Λιοσίων σύμφωνα με πληροφορίες από την ιστοσελίδα του οργανισμού (www.apotefrotiras.gr) παρουσιάζεται ως εξής: Αρχικά υπάρχουν εγκατεστημένες δύο όμοιες γραμμές αποτέφρωσης δυναμικότητας 15 τόνων ημερησίως η κάθε μία. Κάθε γραμμή αποτέφρωσης αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα :

- Σύστημα τροφοδοσίας των απορριμμάτων με ταινιόδρομους και εναλλακτικά με αναβατόριο
- Σύστημα εισαγωγής των απορριμμάτων εντός του κλιβάνου αποτελούμενο από υδραυλικά κινούμενους σύρτες.
- Περιστροφικό φούρνο Φ2,6μ X 6,5μ μήκος με ελαφριά γωνία κλίσης 2ο (τεχνολογία “rotarykiln”) για την καύση των απορριμμάτων σε θερμοκρασίες άνω των 900°C .

- Έναν καυστήρα φούρνου και δύο καυστήρες θαλάμου μετάκαυσης για την άνοδο των θερμοκρασιών στον φούρνο και στον θάλαμο μετάκαυσης από την εκκίνηση της γραμμής για την προετοιμασία της για καύση των απορριμμάτων.
- Θάλαμο τέφρας με εξολκέα τέφρας για την εξαγωγή της υγρής τέφρας από τον κλίβανο.
- Θάλαμο μετάκαυσης, όπου τα παραγόμενα καυσαέρια, βάσει της νομοθεσίας, παραμένουν για τουλάχιστον 2sec σε θερμοκρασίες άνω των 850oC.
- Σύστημα ψύξης των παραγόμενων καυσαερίων αποτελούμενο από εναλλάκτη φρέσκου αέρα και πύργο ψύξης με ακροφύσια ψεκασμού για την μείωση της θερμοκρασίας από τους 900-1000oC στους 200oC στην είσοδο του αντιδραστήρα.
- Σύστημα καθαρισμού των παραγόμενων καυσαερίων αποτελούμενο από αντιδραστήρα και σακκόφιλτρο. Εντός του αντιδραστήρα, πραγματοποιείται η ανάμιξη των καυσαερίων με φρέσκια υδράσβεστο, ενεργό άνθρακα και ανακυκλοφορούμενη τέφρα από το σακκόφιλτρο. Εντός του σακκόφιλτρου γίνονται οι περαιτέρω χημικές αντιδράσεις και η παρακράτηση των ρύπων με την βοήθεια των υφασμάτων των σάκκων.
- Σύστημα εκκένωσης της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται από τον εναλλάκτη, πύργο ψύξης και σακκόφιλτρο.
- Πύργο πλύσης, εντός του οποίου γίνεται ψεκασμός των καυσαερίων με ανακυκλοφορούμενο διάλυμα καυστικής σόδας, για την παρακράτηση των ρύπων που δεν έχει καταφέρει να παρακρατήσει το σακκόφιλτρο.
- Ανεμιστήρας απαγωγής των καπναερίων και καμινάδα.



Πίνακας (5): Απεικόνιση της διάταξης αποτεφρωτήρα.

Άρα, συμπεραίνουμε πως η παρουσία τοξικών μετάλλων με υψηλά επίπεδα στραγγισιμότητας, παραμένει ένας σημαντικός ανασταλτικός παράγοντας στην διαδικασία αποτέφρωσης ιατρικών αποβλήτων. Έτσι, είναι επιτακτική η ανάγκη εύρεσης εναλλακτικής τεχνικής μεθόδου που να είναι ικανή να προσπεράσει τους προαναφερθέντες προβληματισμούς.

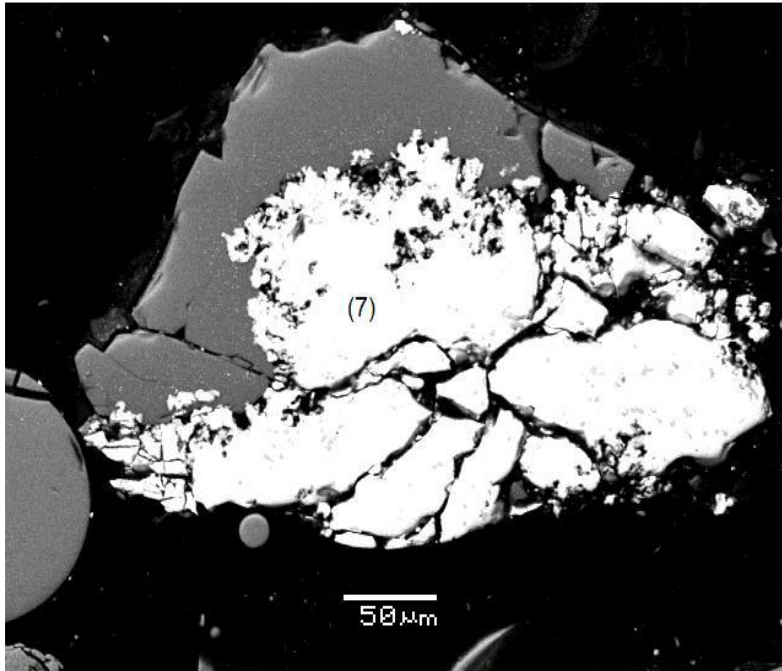
Όσον αφορά τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, αυτά ήδη έχουν επεξεργαστεί από το Εργαστήριο του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών στα πλαίσια του έργου "Ορυκτολογικός, μικρο-ορυκτολογικός προσδιορισμός στερεών φάσεων σε δείγματα στερεών αποβλήτων" (Αργυράκη 2012) με σκοπό την εκτέλεση ορυκτολογικών και μικρο-ορυκτολογικών αναλύσεων. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και με τη χρήση οργάνου τύπου SIEMENS D5005 X-RAY DIFFRACTOMETER.

Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας έδειξαν ότι στο εξεταζόμενο δείγμα καθιζάνουσας τέφρας (BA) επικρατούν κυρίως άμορφες φάσεις οι οποίες δίνουν τη χαρακτηριστική

μορφή του σήματος στο ακτινοδιάγραμμα (high background signal). Στο ίδιο δείγμα καταγράφονται οι φάσεις του **σπινελλίου** ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), **αιματίτη** (Fe_2O_3), καθώς και σε ίχνη η φάση του **χριστοβαλίτη** (SiO_2). Αντίστοιχα, στο δείγμα υπτάμενης τέφρας (FA) διαπιστώθηκαν κρυσταλλικές φάσεις με επικρατέστερη αυτή του **υδροξειδίου ασβεστίου-χλωρίου** (CaClOH). Το υλικό περιέχει ακόμη **πορτλανδίτη** ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), **ασβεστίτη** (CaCO_3), **αλίτη** (NaCl) και **χαλαζία** (SiO_2).

Περαιτέρω ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων έγινε με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM-EDS) σε δύο ειδών επιγραφισμένα παρασκευάσματα, τα οποία προέκυψαν από ελεύθερες επιφάνειες κόκκων προσκολλημένων σε ειδικά αγώγιμα αυτοκόλλητα επί αντικειμενοφόρων πλακιδίων καθώς και από στιλπνές τομές κόκκων οι οποίες περιβάλλονταν από ρητίνη. Το πρώτο σκέλος των παρασκευασμάτων σκοπό έχει την καλύτερη δυνατή μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας των κόκκων ενώ στο δεύτερο σκέλος παρασκευασμάτων επιτυγχάνεται καλύτερη απόδοση στη σημειακή χημική ανάλυση.

Ως προς τη χημική τους σύσταση, επικρατούν φάσεις πυριτικών αλάτων του ασβεστίου-αργιλίου οι οποίες περιέχουν μικρές ποσότητες και άλλων στοιχείων (Na, Mg, Al, Cl, K, Ti, Cr, Fe, Ba). Επίσης συχνά απαντούν και μη οξειδωμένες μεταλλικές φάσεις, οι οποίες πιθανά αντιστοιχούν σε κράματα μετάλλων Fe, Ni, Cr, Zn, Cu, Ti. Στο σημείο αυτό, αξίζει να τονισθεί πως κόκκοι πλούσιοι σε βαρέα μέταλλα διακρίνονται στις φωτογραφίες από το SEM εύκολα λόγω της φωτεινότητάς τους αφού κατ' αυτόν τον τρόπο το δείγμα αντιδρά στις δέσμες ηλεκτρονίων.



Εικόνα (6) : Κράματα μετάλλων Fe, Ti, Cr, Ni, Cu στην φωτεινή πλευρά της φωτογραφίας

Συμπερασματικά, όσον αφορά την μορφολογία των δειγμάτων σε μικροσκοπική κλίμακα διακρίθηκε πως οι κόκκοι της ιπτάμενης τέφρας (FA) παρουσιάζονται κυρίως ως συσσωματώματα μικρό-κρυσταλλικών φάσεων ενώ συχνά απαντούν και σφαιρικές μορφές οι οποίες εμφανίζονται με διαβρωμένη επιφάνεια. Αναφορικά με την χημική σύσταση διαπιστώθηκε ότι τα στοιχεία με υψηλότερη συγκέντρωση είναι τα Ca, Cl, Na ενώ μετρήσιμες συγκεντρώσεις έχουν επίσης τα Si, Mg, Al, S, Cu, Zn, Fe, Mn.

2.3.2 Δευτερογενές στερεό απόβλητο από ανακύκλωση συσσωρευτών μόλυβδου οξέος

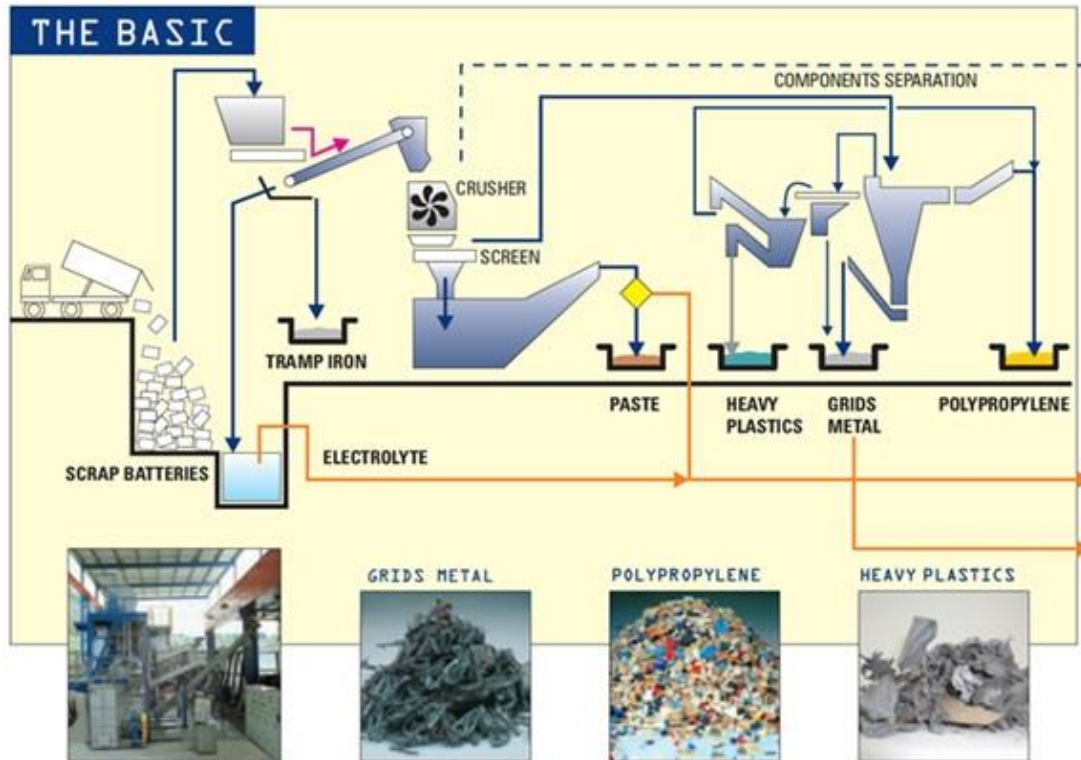
Μελετώντας κανείς την περίπτωση της ανακύκλωσης των μπαταριών παρατηρεί δύο σημαντικά οφέλη. Την περιβαλλοντική προστασία/αναβάθμιση της ποιότητας ζωής των πολιτών, διότι η περιβαλλοντικά ασφαλής συλλογή και η επεξεργασία των χρησιμοποιημένων συσσωρευτών θα επιτρέψουν μια μείωση κατά 75% των επικίνδυνων αποβλήτων (όπως είναι τα χημικά στοιχεία Pb, Cd) από την παρουσία τους στο περιβάλλον. Το δεύτερο όφελος που προκύπτει είναι κυρίως οικονομικό αλλά με σημαντικές διακλαδώσεις αυτού του όρου που έχουν να κάνουν με την εξοικονόμηση

ενέργειας, την εξοικονόμηση πρώτων υλών και την δημιουργία νέων θέσεων εργασίας. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως το υπό μελέτη δείγμα ανήκει στο υπόλοιπο 25% που είναι τα απόβλητα συσσωρευτών.

Στο θέμα του μόλυβδου, γνωρίζουμε πως πάνω από μια ορισμένη συγκέντρωση είναι τοξικός για τον άνθρωπο άρα η συνεχής και η υπερβολική έκθεση στον μόλυβδο μπορεί να προκαλέσει σοβαρά και σωρευτικά προβλήματα υγείας λόγω του ότι ο μόλυβδος επηρεάζει τα βασικά όργανα καθώς επίσης και το κεντρικό νευρικό και κυκλοφοριακό σύστημα. Έκτος από τον μόλυβδο άλλο ένα τοξικό παράγωγο από συσσωρευτή Pb είναι το θειικό οξύ που έπειτα από την απελευθέρωση του μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων εφόσον βρίσκεται κοντά σε πηγές ή σε υδροφόρο ορίζοντα. Η επίδραση του στην αμφίβια ζωή είναι άμεση με πρόκληση θανάτου σε ψάρια και σε κάθε άλλου είδους ζωή με την οποία μπορεί να έρθει σ' επαφή. Η συγκέντρωση του θειικού οξέος % κ.β. στον ηλεκτρολύτη των συσσωρευτών είναι της τάξης 12 - 25%.

Όσον αφορά την διαδικασία ανακύκλωσης συσσωρευτών, η ανάκτηση του μόλυβδου βασίζεται στην πυρομεταλλουργική διεργασία, η οποία ουσιαστικά είναι ο κλάδος της εξαγωγικής μεταλλουργίας που ασχολείται με την παραγωγή (εξαγωγή) μετάλλων, κραμάτων ή καθαρών χημικών ενώσεων μεταλλικών στοιχείων από ορυκτά ή πρώτες ύλες, με την χρήση υψηλών θερμοκρασιών. Αρχικά, οι μπαταρίες αυτές συλλέγονται στους ειδικούς κάδους συλλογής όπου στην συνέχεια παραλαμβάνονται από εξουσιοδοτημένους συλλέκτες και κατόπιν οδηγούνται σε ειδικές βιομηχανικές εγκαταστάσεις όπου εξουδετερώνεται ο ηλεκτρολύτης, λιώνεται και εξευγενίζεται ο μόλυβδος και οδηγείται ξανά στη βιομηχανία ενώ τα πλαστικά μέρη απαλλαγμένα από βλαβερές ουσίες αποστέλλονται στις βιομηχανίες πλαστικών για περαιτέρω επεξεργασία.

Από την παραπάνω διαδικασία ανακύκλωσης των συσσωρευτών προσφέρεται εξοικονόμηση ενέργειας, κατά 70% της παραγωγής ισοδύναμου πρωτογενούς μόλυβδου. Αντίστοιχο είναι και το όφελος από την ανακύκλωση των πλαστικών υλικών συσκευασίας των συσσωρευτών.



Εικόνα (4) : Απεικόνιση διαδικασίας ανακύκλωσης συσσωρευτών μολύβδου

Συμπερασματικά, η ανακύκλωση συσσωρευτών μολύβδου έχει μια πολυδιάστατη κερδοφορία για το περιβάλλον και την πολιτεία γενικότερα. Η Ελλάδα αξίζει να σημειωθεί πως κατέχει τη δεύτερη θέση σε αριθμό σημείων ανακύκλωσης μπαταριών μετά τη Γερμανία, αν και δεν υπάρχουν εργοστασιακές μονάδες ανακύκλωσης μπαταριών.

Μέχρι στιγμής έχουν συλλεχθεί 132.000.000 φορητές μπαταρίες και όπως αναφέρει η εταιρεία Α.Φ.Η.Σ. (Ανακύκλωση Φορητών Ηλεκτρικών Στηλών) έχει ξεπεράσει αρκετά το στόχο της ΕΕ.

2.4 Μεικτά υλικά

2.4.1 Οικιακή σκόνη

Σχετικά με το δείγμα από οικιακή σκόνη σε κατοικία της Αθήνας, αυτό ουσιαστικά υπάγεται σε μια μεγαλύτερη κατηγορία που είναι η σύσταση της σκόνης σε κάποιο αστικό περιβάλλον. Το να μπορέσει κάποιος να κάνει καταμερισμό των πηγών των βλαβερών

ουσιών σ' ένα αστικό περιβάλλον δεν είναι μια εύκολη υπόθεση και αυτό γιατί τα αίτια που συντελούν στην μόλυνση μπορούν να αναζητηθούν σε παραπάνω από μια από αυτές.

Ένας από τους λόγους (και ίσως και ο κυριότερος) που σε τέτοια περιβάλλοντα απαντούν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι η ανθρωπογενείς δραστηριότητα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού το οποίο είναι απόρροια μελέτης από τους (Cheng and Hu, 2010), (Erel et al., 1997), (Farmer et al., 2000) (Gulson et al., 1995), (Monna et al., 1997) είναι η αυξημένη συγκέντρωση Pb η οποία υφίσταται λόγω εκτεταμένης χρήσης της βενζίνης από μόλυβδο η οποία πλέον έχει καταργηθεί στις περισσότερες χώρες και έχει αντικατασταθεί από την αμόλυβδη βενζίνη. Όσον αφορά τα μεταφορικά μέσα τα καύσιμα που καταναλώνουν δεν είναι η μόνη πηγή μόλυνσης για το αστικό περιβάλλον, καθώς έχει παρατηρηθεί πως λόγω της σύστασης των ελαστικών εκλύεται μεγάλη ποσότητα προς την ατμόσφαιρα σε βλαβερά χημικά στοιχεία όπως Zn και Cd. Στο σημείο αυτό αξίζει να τονισθεί πως αφού έχουμε να κάνουμε μ' ένα τέτοιο δείγμα και αφού μιλάμε για μια πρωτεύουσα τότε τα μολυσματικά στοιχεία μπορεί να προέρχονται από σχεδόν κάθε συσκευή οικιακής χρήσης, από υλικά οικοδομών (όπως σωληνώσεις) καθώς και από την ίδια την δομή των κτηρίων και την πυκνή χωροταξική οικοδόμηση της όλης περιοχής.

Τα δείγματα σκόνης συλλέχθηκαν από 45 οικίες της πρωτεύουσας σε τυχαίες θέσεις από τους ίδιους τους κατοίκους με ηλεκτρική σκούπα. Οι συμμετέχοντες ακολούθησαν ένα πρωτόκολλο, σύμφωνα με το οποίο τους δινόταν ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα οκτώ εβδομάδων στο δίμηνο Σεπτεμβρίου – Νοεμβρίου 2014. Από τα δείγματα αυτά (κατά την επεξεργασία τους εργαστήριο) αφαιρέθηκαν διάφορα μεγάλα αντικείμενα μέσο κοσκινίσματος και το κλάσμα του δείγματος που τελικά προτιμήθηκε ήταν σε μέγεθος μεταξύ 2mm και 100μm.

Σύμφωνα με την παραπάνω έρευνα η οικιακή σκόνη ορίστηκε ως δείγμα ετερογενές αποτελούμενο από διάφορων μεγεθών μέρη. Τα κλάσματα αυτά μπορεί να έχουν προέλευση από εξωτερικές αλλά και από εσωτερικές πηγές και παρουσιάζονται ιδιαίτερα ευκίνητα και με ικανότητα προσκόλλησης στο ανθρώπινο δέρμα. Επιπροσθέτως, είναι εμπλουτισμένα σε βαρέα μέταλλα συγκριτικά με τα δείγματα εδάφους του αστικού

περιβάλλοντος με πρωταγωνιστικό ρόλο να διαδραματίζει ο ρόλος του μόλυβδου, ο οποίος όταν προέρχεται από οικιακά δείγματα εμφανίζεται σαν ρυθμιστές των επιπέδων συγκέντρωσής του στο ανθρώπινο αίμα και ειδικότερα στην περίπτωση των παιδιών που παρουσιάζονται περισσότερο ευάλωτα (Lanphear and Roghmann, 1997). Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι ένα σημαντικό κλάσμα του στοιχείου αυτού παραμένει σε μορφή που του επιτρέπει να μπορεί εύκολα να αντιδρά με το γύρο περιβάλλον και άρα να κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα βιοπροσβασιμότητας (Kelepertzis and Argyraki, 2015).

Συμπερασματικά τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από την παραπάνω έρευνα έδειξαν:

- Υψηλή βιοπροσβασιμότητα για τα στοιχεία μόλυβδου και ψευδαργύρου η οποία μάλιστα ανέρχεται σε επίπεδα άνω του 70%.
- Οικιακή σκόνη σπιτιών της Αθήνας περισσότερο εμπλουτισμένη σε βαρέα μέταλλα από την επιφάνεια του εδάφους της.
- Τυπικοί δείκτες ανθρωπογενούς μόλυνσης όπως Zn, Cu, Pb στο περιβάλλον της Αθήνας συνδέονται με σιδηρομαγνητικά ορυκτά.
- Η ηλικία των σπιτιών φαίνεται πως επηρεάζει την συγκέντρωση Pb.
- Τα μαγνητικά ορυκτά και τα ιχνοστοιχεία μετάλλων προέρχονται από κοινές διαδικασίες όπου μια εξ αυτών είναι η καύση.

Άρα από τα παραπάνω καλλιεργείται μια ιδέα για το τι μπορεί να αναμένουμε όσον αφορά την επεξεργασία του συγκεκριμένου δείγματος προσαρμοσμένη στα δεδομένα του παρόν εγχειρήματος αλλά και της συγκεντρώσεις των προαναφερθέντων βλαβερών για τον οργανισμό στοιχείων.

2.4.2 Σκόνη οδοστρώματος από κεντρικό δρόμο της Αθήνας

Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στη σκόνη που έχει επικαθήσει στο δρόμο αποτελεί μια από τις αντιπροσωπευτικές μετρήσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Όπως και στην περίπτωση της περισυλλογής σκόνης από το εσωτερικό των σπιτιών, έχουμε να κάνουμε με περίπτωση αστικών ρύπων. Σύμφωνα με ότι έχει αναφερθεί και στην παραπάνω περίπτωση της οικιακής σκόνης, οι εστίες ρύπανσης είναι αρκετές και

αλληλένδετες μεταξύ τους. Παρακάτω θα αναφερθούμε στις κυριότερες και θα αναλύσουμε την τεχνική δειγματοληψίας καθώς και το ποια βαρέα μέταλλα αναμένουμε να έχουν υψηλές συγκεντρώσεις.

Όσον αφορά την διαδικασία της λήψης ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος, αυτό λαμβάνεται με σκούπισμα τμήματος μήκους 10m του περιθωρίου του δρόμου, όπου αντικείμενα μεγάλης διαμέτρου όπως πέτρες και διάφορα απορρίμματα απομακρύνονται εφ' όσον μόνο το λεπτόκοκκο κλάσμα πρόκειται να αναλυθεί (Argyraiki et al 2016).

Σημαντικός παράγοντας τα αποτελέσματα που θα παρθούν από τις αναλύσεις είναι η μορφολογία του εδάφους σε συνδυασμό με τα καιρικά φαινόμενα. Αυτό εξηγείται ως εξής: έπειτα από μια ισχυρή βροχόπτωση σε μια κατηφορική περιοχή είναι σίγουρο ότι θα παρασυρθούν τα κλάσματα σκόνης του δρόμου σε κάποιο άλλο σημείο με αποτέλεσμα η δειγματοληψία να στερείται ενδεχομένων ορθότητας. Άρα ουσιαστικά οι συγκεντρώσεις θα παρουσιάζουν απόκλιση ανάλογα με την εποχή που πραγματοποιείται η δειγματοληψία.

Εξίσου σημαντικός παράγοντας είναι η δόμηση της εκάστοτε περιοχής. Αυτό συμβαίνει γιατί σε πυκνοκατοικημένες περιοχές με πολυόροφα κτίρια εγκλωβίζονται κατά περίπτωση τα αιωρούμενα σωματίδια των βαρέων μετάλλων που μεταφέρονται εκεί και έπειτα καθιζάνουν στο έδαφος/δρόμο, με αποτέλεσμα μεγαλύτερο εμπλουτισμό. Ακόμη, σ' ένα τέτοιο περιβάλλον που συνεπάγεται με αστικοποίηση άρα και συνάθροιση μεγάλου ποσού ανθρώπων, αυτό εξισώνεται με το μεγάλο ποσοστό αναλώσιμων που αυτοί καταναλώνουν με αποτέλεσμα την αύξηση των ρύπων από την πληθώρα των διαθέσιμων εστιών.

Τέλος η κυκλοφορία των οχημάτων σε μια αρκετά κατοικημένη περιοχή όπως αυτή της Καισαριανής, είναι παράγοντας που σίγουρα διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στην συγκέντρωση βαρέων μετάλλων όπως το στοιχείο του Pb.

2.5 Ο ρόλος των βαρέων μετάλλων και η επίδρασή τους στην ανθρώπινη υγεία

Οι πληροφορίες που παραθέτονται στην συνέχεια έχουν αντληθεί από την διαδικτυακή ιστοσελίδα (scientific-journal-articles.org). Τα τελευταία χρόνια η ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας, έχει αυξήσει εντυπωσιακά το γενικό περιβαλλοντικό "φορτίο" από τις τοξίνες βαρέων μετάλλων, που προκύπτουν από την παραγωγή και εξαγωγή των καθαρών και μη ενώσεων αυτών για εμπορικούς σκοπούς. Λόγω των παραπάνω η διεθνής και κατά κύριο λόγο η εγχώρια κοινότητα πρέπει να είναι ενήμερη πως τα βαρέα μέταλλα ανιχνεύονται στο πόσιμο νερό, στο χώμα αλλά και στον αέρα, λόγω της αυξανόμενης χρήσης αυτών των ενώσεων. Είναι παρόντα σε κάθε τομέα του σύγχρονου καταναλωτισμού, από τα δομικά υλικά μέχρι τα φάρμακα καλλυντικών, στις επεξεργασμένες πηγές καυσίμων, τροφίμων και στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Η τοξικότητα βαρέων μετάλλων αντιπροσωπεύει μια ασυνήθιστη, ωστόσο κλινικά σημαντική, ιατρική κατάσταση. Εάν η θεραπευτική προσέγγιση της τοξικότητας δεν αναγνωριστεί, ή χειρότερα αντιμετωπιστεί με λάθος τρόπο, δύναται να οδηγήσει σε σημαντική νοσηρότητα και να φέρει ακόμα και τον θάνατο. Μεταξύ των πιο κοινών βαρέων μετάλλων που εμπλέκονται σε οξείες ή/και χρόνιες καταστάσεις συμπεριλαμβάνεται: **ο μόλυβδος, το αρσενικό, ο υδράργυρος και ο χαλκός.**

Αναφορικά με την παθοφυσιολογία των βαρέων μετάλλων, αυτή παραμένει σχετικά σταθερή. Τα βαρέα μέταλλα δεσμεύονται από υδροθεϊκές ομάδες πρωτεϊνών, προκαλώντας αλλαγή της ενζυματικής τους δραστηριότητας. Σχεδόν όλα τα οργανικά συστήματα εμπλέκονται με την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων, με κυρίαρχα το Κεντρικό Νευρικό Σύστημα (ΚΝΣ), το Περιφερικό Νευρικό Σύστημα (ΠΝΣ), το αιματοποιητικό, το νεφρικό και το καρδιαγγειακό σύστημα. Η επιρροή στα οργανικά συστήματα καθώς και η δριμύτητα της τοξικότητας διαφέρουν ανάλογα με το συγκεκριμένο βαρύ μέταλλο το οποίο εμπλέκεται σε κάθε περίπτωση, την ηλικία του ατόμου και το επίπεδο τοξικότητας.

Όπως σημειώθηκε προηγουμένως, οι τοξικότητες βαρέων μετάλλων είναι σχετικά ασυνήθιστες. Εντούτοις, η αποτυχία ως προς την αναγνώριση και αντιμετώπισή τους, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική νοσηρότητα και θνησιμότητα. Η εγκεφαλοπάθεια για παράδειγμα είναι μία κύρια αιτία θνησιμότητας σε ασθενείς προσβεβλημένους από τοξικότητα βαρέων μετάλλων.

Τέλος όσον αφορά τον ρόλο που διαδραματίζει το χρώμιο, αυτό αποτελεί σημαντικό τοξικό παράγοντα για το περιβάλλον, ειδικότερα όταν βρίσκεται με την εξασθενή μορφή του (Cr^{+6}). Ενώ οι ενώσεις του χρωμίου είναι δυσδιάλυτες και ιζηματοποιούνται στο υδάτινο περιβάλλον, το εξασθενές χρώμιο παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα, με αποτέλεσμα να θεωρείται ιδιαίτερα τοξικό και καρκινογόνο μέταλλο. Συγκεκριμένα, αναφορικά με την επίδρασή του στην ανθρώπινη υγεία, υπάρχουν δεδομένα που εμπλέκουν την εξασθενή μορφή του μετάλλου με την πρόκληση στομαχικών διαταραχών, εμφάνιση στομαχικού έλκους, σπασμούς, καταστροφή των νεφρών και του ήπατος που μπορεί να αποβούν μοιραίες, ανάλογα με το βαθμό έκθεσης των οργανισμών.

2.6 Ο ρόλος του Pb στην ανθρώπινη υγεία

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας τα τελευταία χρόνια, έχει διασκορπίσει τον μόλυβδο παντού, όπως στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος, στα φυτά και στα ζώα. Συνήθως συναντάμε το μόλυβδο σαν πρόσθετο στη βενζίνη, στα τενεκεδάκια τροφίμων σαν συγκολλητικό, σε μπογιές και καλλυντικά. Αυτός είναι και ο λόγος που αποτελεί σοβαρή πηγή έκθεσης στα παιδιά και τους ενήλικες. Μπορεί να βρεθεί στο έδαφος, στη σκόνη που επικάθεται στο έδαφος και σε παλιές μπογιές και προπαντός κατά την αναπαλαίωση παλιών κτιρίων. Ο μεταβολισμός του μολύβδου είναι πολύπλοκος και εξαρτάται από την ηλικία. Το ανθρώπινο σώμα μπορεί να επηρεαστεί από την χρόνια ή την οξεία έκθεση στον μόλυβδο. Σύμφωνα με πληροφορίες που αντλήθηκαν από την ιστοσελίδα (scientific-journal-articles.org) τα βιοχημικά αποτελέσματα του μολύβδου στον οργανισμό ταξινομούνται σε τρεις ομάδες:

1. Ο μόλυβδος είναι θετικά φορτισμένος και ως εκ τούτου παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια με τις αρνητικά φορτισμένες θειουδρικές ομάδες. Αυτό σημαίνει ότι εξουδετερώνει τα ένζυμα εκείνα που εξαρτώνται από τις θειουδρικές ομάδες, όπως είναι η δεϋδράση του δ - αμινολεβουλινικού οξέος και η σιδηροτσελατάση, σημαντικά ένζυμα για τη βιοσύνθεση της αίμης.
2. Ο δισθενής μόλυβδος συμπεριφέρεται όπως το ασβέστιο και μιμείται τη δράση του σε διάφορα συστήματα, όπως είναι η αναπνοή των μιτοχονδρίων, και στη λειτουργία των νευρικών ινών. Οι ομοιότητες μεταξύ του ασβεστίου και του μολύβδου εξηγούν και το γεγονός γιατί ο μόλυβδος ανευρίσκεται στα οστά σε ποσοστό 90%.
3. Ο μόλυβδος επηρεάζει τα δύο νουκλεϊνικά οξέα DNA και RNA με μηχανισμούς, οι οποίοι αν και δεν είναι πλήρως γνωστοί πρέπει να έχουν σχέση με το δισθενές ιόν του μολύβδου. Η δράση του μετάλλου επί των νουκλεϊνικών οξέων είναι δυνατόν να έχει βιολογικές επιπτώσεις. Είναι γνωστό ότι τόσο ο ανόργανος όσο και ο οργανικός μόλυβδος έχουν καρκινογόνο δράση στα πειραματόζωα, χωρίς όμως αυτό να έχει αποδειχθεί επαρκώς για τον άνθρωπο.

Η πρόσληψη του μολύβδου από τον οργανισμό γίνεται με εισπνοή ή με κατάποση ή από το δέρμα. Τα παιδιά προσλαμβάνουν τον μόλυβδο ευκολότερα απ' ό,τι οι ενήλικες μετά από έκθεση σε αυτόν.

Αξίζει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι άλλος ένας από τους παράγοντες που συμβάλουν στην συγκέντρωση Pb στον ανθρώπινο οργανισμό είναι η ανεπάρκεια σιδήρου, ασβεστίου και ψευδάργυρου αυξάνει το ποσοστό απορρόφησης μολύβδου με το οποίο θα ασχοληθούμε περισσότερο αναλυτικά ευθύς αμέσως.

Συμπερασματικά, η τοξική επίδραση του μολύβδου στον οργανισμό μπορεί να επιφέρει σοβαρές και μόνιμες βλάβες στον οργανισμό του ανθρώπου. Η τοξικότητα του μολύβδου θα πρέπει να αναγνωρισθεί και να αντιμετωπισθεί με σοβαρότητα. Θα πρέπει να

θεσπιστούν πρόσθετοι περιορισμοί στην χρησιμοποίηση του μολύβδου σε διάφορα υλικά όπως παιχνίδια, ελαστικά, στην πρόσμιξή του με βενζίνη κα. Θα πρέπει η πολιτεία να θέσει σε δράση διάφορες πολιτικές αποφυγής και επεξεργασίας,(μέτρα αντιρρύπανσης), προκειμένου να μειωθεί η τοξική επίδραση του μολύβδου στην υγεία του ανθρώπου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΒΙΟΠΡΟΣΒΑΣΙΜΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ

3.1 Γενικά

Όσον αφορά την μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του βιοπροσβάσιμου κλάσματος αυτή περιλαμβάνει τρία στάδια:

- Διαχωρισμός Δειγμάτων
- Εφαρμογή μεθόδου SPBET
- Χημική Ανάλυση

Στο πρώτο στάδιο ουσιαστικά παρατίθεται η γενική τεχνοτροπία που εφαρμόστηκε στο χημικό εργαστήριο έτσι ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερα ο διαχωρισμός των δειγμάτων σε μαγνητικό και μη μαγνητικό κλάσμα. Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει το κάθε αυτό κύριο μέρος της όλης διαδικασίας όπου γίνεται η προσπάθεια προσομοίωσης των συνθηκών του ανθρώπινου στομάχου προσαρμοσμένη στις εργαστηριακές συνθήκες. Τέλος, το τρίτο στάδιο δίνει μια γενική περιγραφή της αναλυτικής χημικής μεθόδου που ακολουθήθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των υπό μελέτη στοιχείων. Τα στοιχεία που μετρήθηκαν με την αναλυτική τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος είναι τα εξής: Cr, Ni, Mn, Pb, Cu.

3.2 Διαχωρισμός μαγνητικού κλάσματος

Αρχικά, κατά το πρώτο στάδιο του πειράματος έγινε ο διαχωρισμός των δειγμάτων σ' ένα μαγνητικό μέρος και σ' ένα δεύτερο μη μαγνητικό. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στον συνολικό τους αριθμό επτά τα οποία και παρατίθενται ευθείς αμέσως με το κωδικό τους όνομα καθώς και με την πηγή προέλευσής τους:

1. **BAT1** – Δευτερογενές στερεό απόβλητο από ανακύκλωση συσσωρευτών μόλυβδου οξέος
2. **TZ11A** – Οικιακή σκόνη από την περιοχή της Αθήνας
3. **J4** - Ρυπασμένο έδαφος από πρώην πεδίο βολής
4. **FA** – Ιπτάμενη τέφρα από αποτεφρωτήρα ιατρικών αποβλήτων
5. **BA** – Καθιζάνουσα τέφρα από αποτεφρωτήρα ιατρικών αποβλήτων
6. **LA1** - Ρυπασμένο έδαφος από την αστική περιοχή του Λαυρίου
7. **DUK** – Σκόνη οδοστρώματος από κεντρικό δρόμο της Αθήνας

Για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερα ο διαχωρισμός, το καθένα από τα δείγματα χωριστά υποβλήθηκε σε διασπορά σε απεσταγμένο νερό.

Πιο συγκεκριμένα, για την διεκπεραίωση του διαχωρισμού χρησιμοποιήθηκαν:

- Δύο ποτήρια ζέσεως χωρητικότητας 500ml
- Ένας ισχυρός μαγνήτης
- 5g από το κάθε δείγμα
- Μια λαβίδα
- Υπέρηχος
- Μηχάνημα Φυγοκέντρωσης

Ακολουθεί η περιγραφή της όλης διαδικασίας.

Ως πρώτο βήμα, από το κάθε δείγμα ζυγίζονται 5g σε ζυγό ακριβείας τα οποία και εισάγονται σε ποτήρι ζέσεως στο οποίο βρίσκονται ήδη 200ml απιονισμένου νερού. Η όλη διαδικασία χρειάζεται προσοχή για τυχόν απώλειες που μπορεί να υπάρξουν από το μέσο μεταφοράς του δείγματος (στην συγκεκριμένη περίπτωση ήταν χαρτί λείας επιφάνειας).

Έπειτα, αφού το δείγμα αναδευθεί εισέρχεται στον υπέρηχο για περεταίρω αποσβόλωση με σκοπό την διευκόλυνση της όλης διεργασίας. Στον υπέρηχο το δείγμα αφήνεται για περίπου τρία λεπτά αφού πρώτα η συσκευή έχει γεμίσει με απεσταγμένο νερό μέχρι την χαραγή που αναγράφεται στα πλάγια του εσωτερικού δοχείου της.

Μετά το πέρας των τριών λεπτών το ποτήρι ζέσεως αφαιρείται από τον υπέρηχο και εντός του εισάγεται ο μαγνήτης. Για την συλλογή του μαγνητικού κλάσματος από το συνολικό δείγμα παρατηρήθηκε πως αποτελεσματικότερος τρόπος είναι ο μαγνήτης να παραμένει ακίνητος σε διαφορετικά σημεία στο εσωτερικό του ποτηριού ζέσεως ώστε να του παρέχεται περισσότερος χρόνος για την περισυλλογή του επιθυμητού υλικού, παρά η συλλογή να γίνεται με ταυτόχρονη ανάδευση.

Η όλη διαδικασία γίνεται μέχρι τελική εξάντληση του αρχικού μας δείγματος σε μαγνητικό μέλος πράγμα που μπορεί να φανεί χρονοβόρο ανάλογα με την περιεκτικότητα που έχει το εκάστοτε δείγμα σε μέταλλα. Ο μαγνήτης εισάγεται στο υδατικό διάλυμα αφού πρώτα ο ίδιος έχει εισαχθεί σε ένα στεγανό ηγλιον σάκο παρόμοιο με το διαμέτρημα του (5x5cm) ο οποίος κλείνει στο πάνω μέρος του διαβεβαιώνοντας πως δεν θα εισέλθει υγρό στο εσωτερικό του.

Με την βοήθεια λαβίδας αφού ο μαγνήτης περισυλλέξει μια ορισμένη ποσότητα μαγνητικού κλάσματος κάθε φορά αφαιρείται από τον σάκο ο οποίος εισάγεται σ' ένα δεύτερο ποτήρι ζέσεως στο οποίο έχουν προστεθεί 100ml απεσταγμένου νερού με σκοπό να απελευθερώσει την μαγνητική ποσότητα που πλέον καμία μαγνητική επίδραση δεν την εμποδίζει από το να απελευθερωθεί εντός του απιονισμένου νερού του δευτέρου ποτηριού ζέσεως. Αυτό ακριβώς το διάλυμα μετά από επαναλαμβανόμενες προσπάθειες θα αποτελέσει το μαγνητικό κλάσμα.

Τέλος, ο μαγνήτης επανατοποθετείται στο σακουλάκι έτοιμος για την επόμενη του χρήση. Έπειτα από το πέρας της όλης διαδικασίας σαν τελικό αποτέλεσμα έχουμε στα δύο ποτήρια ζέσεως το αρχικό μας δείγμα διαχωρισμένο σε ένα μαγνητικό κλάσμα και σ' ένα μη μαγνητικό. Εν συνεχεία, τοποθετούμε το δείγμα μας σε έξι πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες των 50ml, σε τέσσερις το μη μαγνητικό κλάσμα και σε δύο το μαγνητικό. Έπειτα τοποθετούμε τους σωλήνες αυτούς στο μηχάνημα φυγοκέντρου ανά τέσσερις για περίπου δέκα λεπτά. Η διαδικασία αυτή μας βοηθά στο να βοηθήσει τους διαλυμένους κόκκους του δείγματος να καθιζήσουν στον πυθμένα του δοκιμαστικού σωλήνα έτσι ώστε να επιτευχθεί ο φυσικός διαχωρισμός του δείγματος σε υγρό και στερεό.

Μετά το τέλος των δέκα λεπτών και αφού έχουμε βεβαιωθεί πως έχει επιτευχθεί ορθά ο διαχωρισμός, αφαιρούμε το υγρό μέρος του διαλύματος και κρατάμε το ίζημα εντός του δοκιμαστικού σωλήνα. Το επόμενο μας βήμα είναι να τοποθετήσουμε και τους έξι πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες σε έναν φούρνο έτσι ώστε να αποξηράνουμε εντελώς το δείγμα από οποιαδήποτε υγρή φάση βρίσκεται εντός των πόρων του γεω-υλικού. Εκεί το δείγμα μας θα παραμείνει για περίπου δύο ημέρες σε θερμοκρασία 50°C.

Η διαδικασία που περιεγράφηκε παραπάνω εκτελείται για όλα τα δείγματα και έτσι καταλήγουμε σε αριθμό δειγμάτων ίσο με 14, λόγω του ότι από το κάθε μητρικό δείγμα (που πλέον θα αποτελεί το μη μαγνητικό μέλος) έχουμε παράξει και ένα θυγατρικό (που αυτό με τη σειρά του θα αποτελεί το μαγνητικό μέλος). Άρα ο κωδικός των δειγμάτων πλέον μετά τον διαχωρισμό είναι:

BAT1, TZ11A, J4, FA, BA, LA1, DUK

Όπου είναι τα μη μαγνητικά κλάσματα.

BAT1-M, TZ11A-M, J4-M, FA-M, BA-M, LA1-M, DUK-M

Όπου είναι τα μαγνητικά κλάσματα.

Στην συνέχεια ακολουθεί με επεξηγηματικό τρόπο η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την διεκπεραίωση του πειράματος **SPBET**.

3.3 Μέθοδος SBET (Simplified Physiologically Based Extraction Test)

Αρχικά, η μέθοδος SBET ουσιαστικά στοχεύει στο να αναπαραστήσει τις συνθήκες που επικρατούν στο ανθρώπινο στομάχι και πιο συγκεκριμένα στοχεύει στην προσομοίωση των φυσικών και χημικών παραμέτρων (όπως θερμοκρασία, pH και χημική σύσταση του γαστρικού υγρού) στις εργαστηριακές συνθήκες, ώστε να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε το βιοπροσβάσιμο κλάσμα των βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Cr, Ni, Mn).

Για την επίτευξη του προαναφερθέν πειράματος αρχικά σαν εξοπλισμός, χρησιμοποιήθηκαν:

- Για το υγρό έκπλυσης: 1) δύο ποτήρια ζέσεως των 50ml και των 2L αντίστοιχα , 2) ογκομετρική φιάλη 1L
- Για τα ρυθμιστικά διαλύματα :δύο πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες
- Για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν: 1) δύο πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες των 50ml, 2) δύο μηχανικές πιπέτες μια των 5ml και μια των 10ml, 3) σύριγγα των 20cc, 4) φίλτρο διήθησης 0,22μm και διαμέτρου 25mm (που προσαρμόζεται σε σύριγγα)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι το πέρας της διαδικασίας είναι τα εξής: 1) Γλυκίνη η οποία είναι ένα αμινοξύ που παράγεται στο σώμα από τη σερίνη επίσης δρα σαν νευροδιαβιβαστής και είναι δομικό συστατικό των πρωτεϊνών 2) πυκνό HCl και 3) δύο ρυθμιστικά διαλύματα με pH 1.0 και 4.0 αντίστοιχα.

Στο σημείο αυτό θα περιγραφεί σε δύο στάδια η διαδικασία που ακολουθήθηκε:

I. Προετοιμασία του υγρού έκπλυσης (αντίστοιχο με το γαστρικό υγρό του στομάχου) και σταθεροποίηση του Ph του.

Αρχικά, ζυγίζουμε 30,03g γλυκίνη και την τοποθετούμε σε ποτήρι ζέσεως των 50ml. Έπειτα σε ογκομετρική φιάλη 1L προσθέτουμε απεσταγμένο νερό μέχρι το μισό της αρχικής χωρητικότητας και εν συνεχεία προσθέτουμε τη ζυγισμένη ποσότητα γλυκίνης και συμπληρώνουμε με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Με την παραπάνω διαδικασία δημιουργούμε υδατικό διάλυμα γλυκίνης με συγκέντρωση 0,4M. Σαν επόμενο βήμα, αναδεύουμε καλά την ογκομετρική φιάλη έτσι ώστε να μην είναι ορατά τα σωματίδια της γλυκίνης που προσθέσαμε. Στη συνέχεια αδειάζουμε το περιεχόμενο της ογκομετρικής φιάλης σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 2L και το τοποθετούμε μέσα σε δονούμενο υδρόλουτρο οριζόντιας ανάδευσης, έχοντας πρώτα ρυθμίσει τη θερμοκρασία στους 37°C. Έπειτα σε δύο πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες προσθέτουμε τα ρυθμιστικά διαλύματα των pH 1.0 και 4.0 και μαζί τα τοποθετούμε μέσα στο υδρόλουτρο των 37°C. Την θερμοκρασία την ελέγχουμε με το ηλεκτρόδιο της συσκευής του ηλεκτρικού πεχαμέτρου Jenway 3040 Ion Analyzer.

Αφού η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στους 37°C , μετράμε το pH του υγρού έκπλυσης το οποίο και θέλουμε να κυμαίνεται στο 1,5 με απόκλιση +/- 0,05. Σε περίπτωση που το αρχικό μας pH δεν είναι στην προαπαιτούμενη τιμή τότε προσθέτουμε στο υδατικό μας διάλυμα HCl για να ταπεινώσουμε τα επίπεδα του το πολύ μέχρι 60ml. Τέλος αφαιρούμε το υγρό έκπλυσης από το υδρόλουτρο και τα ρυθμιστικά διαλύματα.

II. Διαδικασία έκπλυσης

Σε αυτό το στάδιο αφού αρχικά ζυγίσθηκαν 0,25gr από το κάθε δείγμα μετέπειτα προστέθηκαν σε πλαστικό δοκιμαστικό σωλήνα των 50ml. Χρησιμοποιώντας τις μηχανικές πιπέτες των 5 και 10ml προσθέτουμε στους πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες 25ml από το υγρό έκπλυσης που παρασκευάσαμε προηγουμένως. Αφού βεβαιωθήκαμε πως δεν υπήρχαν διαρροές από το καπάκι του δοκιμαστικού σωλήνα, αναδεύσαμε ελαφρώς ώστε να αποφευχθεί η καθίζηση του δείγματος μας στον πάτο του δοκιμαστικού σωλήνα.

Στην συνέχεια, τοποθετήσαμε τους δοκιμαστικούς σωλήνες απ' όλα τα δείγματα στο υδρόλουτρο για μια ώρα, προσέχοντας πάντα την τιμή της θερμοκρασίας να είναι σταθεροποιημένη στους 37°C καθώς και την οριζόντια ανάδευση να είναι στου 10rpm (max). Σε αυτό το σημείο πρέπει να προσέχουμε ανά τακτά χρονικά διαστήματα από την έναρξη της μιας ώρας να ελέγχουμε την τιμή του pH των δειγμάτων να είναι στην επιτρεπόμενη τιμή του 1.5 .Σε περίπτωση που το pH δεν κυμαινόταν μέσα στα παραπάνω όρια, η διαδικασία θα έπρεπε να επαναλαμβανόταν από την αρχή.

Έπειτα από το πέρας της μιας ώρας αφαιρέσαμε τα δείγματα από το υδρόλουτρο και στην συνέχεια με την βοήθεια σύριγγας των 20cc ,συλλέγουμε περίπου 12ml από την ολική ποσότητα των δειγμάτων που βρίσκονται εντός των δοκιμαστικών σωλήνων. Σε πρώτη φάση όμως πρέπει να προσαρμόσουμε στην αρχή της κάθε σύριγγας ένα φίλτρο διήθησης 0,22μm και διαμέτρου 25mm και διηθούμε το κάθε δείγμα χωριστά σε έναν νέο γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα χωρητικότητας 12ml.

Εν κατακλείδι, τα δείγματα φυλάχθηκαν σε ειδικό χώρο ψύξης μέχρις ότου αναλύθηκαν. Πρέπει να τονιστεί στο σημείο αυτό πως η ολική διαδικασία μετά το πέρας της μιας ώρας

στο υδρόλουτρο δεν ξεπέρασε την μιάμιση ώρα γιατί σε διαφορετική περίπτωση το πείραμα θα έπρεπε να επαναληφθεί.

Εν συνεχεία ο αριθμός των δειγμάτων μας ακολούθησε την Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης ως μέθοδο χημικής ανάλυσης για την μέτρηση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων.

3.4 Χημική Ανάλυση

Η αναλυτική τεχνική που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία είναι αυτή της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης η οποία είναι πλέον διαδεδομένη για την μέτρηση συγκεντρώσεων κατιόντων ιχνοστοιχείων σε διαλύματα ακριβώς όπως έχουμε να κάνουμε και στην συγκεκριμένη περίπτωση. Αξίζει να σημειωθεί πως η τεχνική AAS είναι μονοστοιχειακή που σημαίνει πως κάθε φορά που εισάγεται ένα δείγμα για ανάλυση είναι εφικτό να προσδιορισθεί η συγκέντρωση μόνο ενός χημικού στοιχείου.

Τα δείγματα μετατρέπονται αρχικά σε αεροζόλ στο σύστημα εκνεφέλωσης έτσι ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια τους και να διευκολυνθεί η διαδικασία εξάτμισης. Εν συνεχεία, οδηγούνται στην φλόγα όπου και ατμοποιείται το μεγαλύτερο μέρος των μεταλλικών ιόντων τους. Τα συνηθέστερα καύσιμα αέρια της φλόγας που χρησιμοποιούνται είναι το μίγμα αέρα και ασετιλίνης ή αυτό του οξειδίου του αζώτου και ασετιλίνης. Η πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι μια λυχνία καθόδου η οποία περιέχει έλασμα καθόδου του μετάλλου που αναλύεται και ευγενές αέριο (στην συγκεκριμένη περίπτωση αργό). Στην συνέχεια με την εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία σε συγκεκριμένο μήκος κύματος του αναλυόμενου μετάλλου, η οποία διέρχεται από τη φλόγα που προκαλεί διέγερση των ατόμων του αντίστοιχου μεταλλικού στοιχείου. Η γραμμή του φάσματος απορρόφησης του προσδιοριζόμενου μετάλλου απομονώνεται στην συνέχεια στον μονοχρωμάτορα και η έντασή της μετريέται στο σύστημα των φωτοπολλαπλασιαστών που με την σειρά τους μετατρέπουν την ακτινοβολία αυτή σ' ένα ηλεκτρικό σήμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Αποτελέσματα γεωχημικής ανάλυσης

Στο σημεία αυτό θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν μετά το πέρας των εργαστηριακών μετρήσεων καθώς και συζήτηση για την ορθότητα/εγκυρότητα τους. Επίσης θα γίνει μια λεπτομερής περιγραφή των βημάτων που ακολουθήθηκαν ώστε να προκύψουν οι παρακάτω πίνακες, καθώς και ένας σχολιασμός όσον αφορά την επαναληψιμότητα των διπλών δειγμάτων.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται μια πρώτη εικόνα για τις συγκεντρώσεις των υπό μελέτη βαρέων μετάλλων εκφρασμένες σε mg/L:

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Είδος	maza (g)	Cr mg/L	Ni mg/L	Mn mg/L	Pb mg/L	Cu mg/L
1	BAT	battery sludge	0,254	0,03	0,01	0,17	129,5	1,07
2	BA	bottom ash	0,254	4,05	3,3	1,06	0	8,03
3	J4	fire range soil	0,255	0,05	0,36	2,79	15,8	0,56
4	J42	fire range soil	0,253	0,04	0,38	2,94	15,8	0,59
5	FA	fly ash	0,255	0,19	0,07	0,3	2,1	4,3
6	TZ11A	house dust	0,254	0,2	0,26	0,72	0,6	0,64
7	BAT-M	m_battery sludge	0,252	0,06	0,05	0,44	396,0	1,2
8	BA-M	m_bottom ash	0,251	4,5	3,9	1,12	0,2	16,79
9	BA2-M	m_bottom ash	0,257	4,29	3,45	1,07	0,2	16,36
10	J4-M	m_fire range soil	0,251	0,06	0,62	3,65	23,3	0,99
11	FA-M	m_fly ash	0,1304	0,39	0,19	0,47	3,55	8,9
12	FA2-M	m_fly ash	0,255	0,37	0,2	0,45	3,52	8,45
13	TZ11A-M	m_house dust	0,254	0,54	0,92	2,23	1,6	1,99
14	LA1-M	m_mining soil	0,254	0,11	0,42	18,5	90,3	0,77
15	DUK-M	m_road dust	0,243	0,26	0,19	2,06	3,05	2,7
16	LA1	mining soil	0,251	0,06	0,22	7,41	40,7	0,35
17	DUK	road dust	0,255	0,12	0,15	1,27	2,05	0,73
18	DUK2	road dust	0,256	0,11	0,12	1,08	1,73	0,85
19	blank 1			0	0,01	0	0,01	0
20	blank 2			0,01	0	0	0	0,01
	meanblank			0,005	0,005	0	0,005	0,005
	Όριο Ανίχνευσης			0,015	0,015	0	0,015	0,015

Πίνακας (1) : Απεικόνιση αποτελεσμάτων χημικής συγκέντρωσης σε mg/L για τα στοιχεία:Cr, Ni, Mn, Pb, Cu.

Χάριν επεξήγησης πρέπει σε αυτό το σημείο να τονιστεί πως οι κωδικοί δειγμάτων blank 1 και blank 2 είναι “τυφλά” δείγματα δηλαδή περιέχεται μόνο αντιδραστήριο εντός

πλαστικών δοκιμαστικών σωλήνων καθώς και οι κωδικοί δειγμάτων J42, FA2, BA2, DUK2 είναι επαναληπτικά δείγματα (οι στήλες τους είναι χρωματισμένοι με κίτρινο).

Επίσης, η έννοια του mean blank εκφράζει τον μέσο όρο της συγκέντρωσης των τυφλών δειγμάτων και η έννοια του ορίου ανίχνευσης μας υποδεικνύει από ποιες τιμές και άνω μπορούμε να μιλάμε ότι εμφανίζονται συγκεντρώσεις για το εκάστοτε στοιχείο. Όσον αφορά την μαγνητική επιδεκτικότητα, αυτή μετρήθηκε στο εργαστήριο του τμήματος χημείας στο πανεπιστήμιό Αθηνών και οι τιμές για το κάθε δείγμα χωριστά είναι οι εξής:

	χ ($10^{-6} \text{m}^3/\text{kg}$)	xfd%
J4	0,695	4,72
LA1	2,038	4,22
DUK	2,990	1,82
BAT 1	82,455	0,60
FA	0,374	17,90
TZ11A	1,877	1,52
BA	1,820	4,39

Πίνακας (2): Τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας των δειγμάτων.

Οι μεταβλητές που απαρτίζουν τον παραπάνω πίνακα και εμφανίζονται με σκούρο χρώμα είναι: 1) η παράμετρος (**xfd%**) όπου εκφράζει την εξαρτημένη από την συχνότητα επιδεκτικότητα και 2) η φυσική παράμετρος (**χ**) με μονάδα μέτρησης τα m^3/kg που όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο εκφράζει την μαγνητική επιδεκτικότητα μάζας (mass magnetic susceptibility).

Ουσιαστικά η έννοια xfd% εκφράζει το ποσοστό της απώλειας της επιδεκτικότητας και υπολογίζεται γνωρίζοντας τις τιμές των συχνοτήτων στις οποίες υποβλήθηκαν τα δείγματα μας. Ο τύπος για τον υπολογισμό της είναι Dearing *et al.* (1996) :

$$\text{XFD} = 100(\text{XLF} - \text{XHF})/\text{XLF} (\%),$$

όπου **XLF** είναι η επιδεκτικότητα χαμηλών συχνοτήτων και **XHF** η επιδεκτικότητα υψηλών.

Εν συνεχεία, από τα αρχικά δείγματα που είναι εκφρασμένα σε mg/L έγινε μετατροπή των τιμών τους σε mg/Kg πολλαπλασιάζοντας την αρχική τους τιμή με τα 25ml του διαλύματος

που χρησιμοποιήθηκε (υγρό έκπλυσης) και η τιμή αυτή διαιρείται με την μετρημένη μάζα για το κάθε δείγμα χωριστά. Έτσι, καταλήγουμε στον παρακάτω πίνακα:

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Είδος	Cr mg/kg	Ni mg/kg	Mn mg/kg	Pb mg/kg	Cu mg/kg
1	BAT	battery sludge	3	1	17	12746	105
2	BA	bottom ash	399	325	104	0	790
3	J4	fire range soil	5	35	274	1549	55
4	J42	fire range soil	4	38	291	1561	58
5	FA	fly ash	19	7	29	204	422
6	TZ11A	house dust	20	26	71	61	63
7	BAT-M	m_battery sludge	6	5	44	39286	119
8	BA-M	m_bottom ash	448	388	112	20	1672
9	BA2-M	m_bottom ash	417	336	104	15	1591
10	J4-M	m_fire range soil	6	62	364	2321	99
11	FA-M	m_fly ash	75	36	90	681	1706
12	FA2-M	m_fly ash	36	20	44	345	828
13	TZ11A-M	m_house dust	53	91	219	157	196
14	LA1-M	m_mining soil	11	41	1821	8888	76
15	DUK-M	m_road dust	27	20	212	314	278
16	LA1	mining soil	6	22	738	4054	35
17	DUK	road dust	12	15	125	201	72
18	DUK2	road dust	11	12	105	169	83
19	blank 1		0	0,01	0	0,01	0
20	blank 2		0,01	0	0	0	0,01
	meanblank		0,005	0,005	0	0,005	0,005
	Όριο Ανίχνευσης		0,015	0,015	0	0,015	0,015

Πίνακας (3): Τιμές που έχουν μετατραπεί σε mg/kg για κάθε στοιχείο.

Έπειτα, ακολουθεί ο πίνακας επαναληψιμότητας όπου αναγράφονται τα διπλά δείγματα για το κάθε στοιχείο με τον μέσο όρο τους καθώς και με την παράμετρο %RPD όπου η διαφορά στις τιμές των δειγμάτων μας μπορεί να οφείλεται στην ετερογένεια του εκάστοτε δείγματος και αυτό έχει ως αποτέλεσμα (με μια πρώτη εκτίμηση) την κακή επαναληψιμότητα σε μεγάλες και στις μικρές συγκεντρώσεις. Ιδιαίτερα κακή επαναληψιμότητα εμφανίζεται στο μαγνητικό μέρος όπου έχουμε και τις μεγαλύτερες τιμές.

Η τιμή του **%RPD** υπολογίζεται από την διαφορά των δύο τιμών A1 και A2 πολλαπλασιαζόμενη με 100 και αυτήν την ποσότητα την διαιρούμε με τον μέσο όρο (mean).

Αξίζει να επισημάνουμε ότι στην περίπτωση που ο δείκτης %RPD είναι μικρότερος από 10% τότε έχουμε καλή επαναληψιμότητα όπως στα δείγματα:

- 1) J4 στις περιπτώσεις των στοιχείων Pb, Ni, Mn και Cu
- 2) BA-M στις περιπτώσεις των στοιχείων Cr, Ni, Mn και Cu
- 3) και DUK στην περίπτωση του Cr

Αντίθετα, εμφανίζεται κακή επαναληψιμότητα όταν ο προαναφερθέν δείκτης είναι μεγαλύτερος του 10% όπως στην περίπτωση των παρακάτω δειγμάτων:

- 1) J4 για το στοιχείο του Cr
- 2) BA-M για τα στοιχεία Pb και Ni
- 3) FA-M για όλα τα στοιχεία (Pb, Cr, Ni, Mn και Cu)
- 4) και DUK για τα στοιχεία Pb, Ni, Mn και Cu

Η κακή επαναληψιμότητα πιθανότατα να οφείλεται στην ετερογένεια των υλικών των δειγμάτων μας. Παρατηρούμε πως το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται περισσότερο στην περίπτωση των μαγνητικών υλικών και πιο συγκεκριμένα στο δείγμα FA-M (ιπτάμενης τέφρας) το οποία σε καμία από τις περιπτώσεις δεν εμφανίζεται να έχει καλή επαναληψιμότητα και μάλιστα οι τιμές του όλες κυμαίνονται σε υψηλές συγκεντρώσεις της τάξεως του 60-70%. Η διαφορά αποδίδεται στην ανομοιογένεια του δείγματος.

Αντιθέτως καλή επαναληψιμότητα δείχνουν οι τιμές του δείγματος J4 πράγμα που μας δείχνει να καταλάβουμε πως υπάρχει μια σχετική ομοιογένεια στο έδαφος του σκοπευτηρίου της Καισαριανής απ' όπου και προέρχεται το δείγμα μας.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ ΒΙΟΠΡΟΣΒΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΓΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Πίνακας επαναληψιμότητας					
	Pb				
duplicates	A1	A2	mean	%RPD	
J4	1549	1561	1555	0,79	
BA-M	20	15	17	30,88	
FA-M	681	345	513	65,42	
DUK	201	169	185	17,32	
	Cr				
J4	5	4	4	21,44	
BA-M	448	417	433	7,14	
FA-M	75	36	56	69,33	
DUK	12	11	11	9,09	
	Ni				
J4	35	38	36	6,19	
BA-M	388	336	362	14,60	
FA-M	36	20	28	60,03	
DUK	15	12	13	22,61	
	Mn				
J4	274	291	282	6,02	
BA-M	112	104	108	6,93	
FA-M	90	44	67	68,53	
DUK	125	105	115	16,56	
	Cu				
J4	55	58	57	6,00	
BA-M	1672	1591	1632	4,96	
FA-M	1706	828	1267	69,27	
DUK	72	83	77	14,80	

Πίνακας (4) :Τιμές επαναληψιμότητας των διπλών δειγμάτων.

Τέλος, ακολουθούν οι πίνακες με τις τιμές του μαγνητικού και μη μαγνητικού μέρους χωριστά. Μαζί με την κωδική ονομασία των δειγμάτων εμφανίζεται με λατινικούς χαρακτήρες η ονομασία που υποδεικνύει την πηγή προέλευσης του κάθε δείγματος. Για τα διπλά δείγματα ως τιμή για τις συγκεντρώσεις των στοιχείων έχει παρθεί ο αναμεταξύ μέσος όρος τους.

		MAGNETIC					
	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Είδος	Cr mg/kg	Ni mg/kg	Mn mg/kg	Pb mg/kg	Cu mg/kg
1	BA-M	m_bottom ash	433	362	108	17	1653
2	BAT-M	m_battery sludge	6	5	43	39286	118
3	DUK-M	m_road dust	27	20	212	314	278
4	FA-M	m_fly ash	56	28	67	513	1267
5	J4-M	m_fire range soil	6	62	364	2321	99
6	LA-M	m_mining soil	11	41	1821	8888	76
7	TZ11A-M	m_house dust	53	91	219	157	196

Πίνακας (5): Τιμές μαγνητικού μέρους

		NON-MAGNETIC					
	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Είδος	Cr mg/kg	Ni mg/kg	Mn mg/kg	Pb mg/kg	Cu mg/kg
1	BA	bottom ash	399	325	104	0	814
2	BAT	battery sludge	3	1	17	12746	106
3	DUK	road dust	11	13	115	185	77
4	FA	fly ash	19	7	29	204	422
5	J4	fire range soil	5	35	274	1555	55
6	LA	mining soil	6	22	738	4054	35
7	TZ11A	house dust	20	26	71	61	63

Πίνακας (6): Τιμές μη μαγνητικού μέρους.

4.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων για κάθε μετρημένο στοιχείο μεταξύ μαγνητικού και μη μαγνητικού κλάσματος

Σε αυτό το σημείο θα γίνει η παρουσίαση/σύγκριση των τιμών για το κάθε δείγμα μεταξύ του μαγνητικού και μη μαγνητικού μέλους. Για τον σκοπό αυτό το είδος διαγράμματος που χρησιμοποιήθηκε είναι το διάγραμμα σε στήλες, έτσι ώστε να μπορούν να εξαχθούν απευθείας συμπεράσματα απλά και μόνο με μια οπτική επαφή.

Επίσης, θα δοθεί μια ερμηνεία των αποτελεσμάτων με βάση το μοτίβο που ακολουθούν τα διαγράμματα, καθώς και μια αιτιολόγηση για το που μπορεί να οφείλονται οι εκάστοτε διακυμάνσεις τους. Στα παραπάνω, θα γίνει μια συσχέτιση μεταξύ των πηγών απ' όπου προέρχονται τα δείγματα (άρα και της συγκέντρωσης στα μετρημένα χημικά στοιχεία) με το κατά πόσο ορθολογικά είναι τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν.

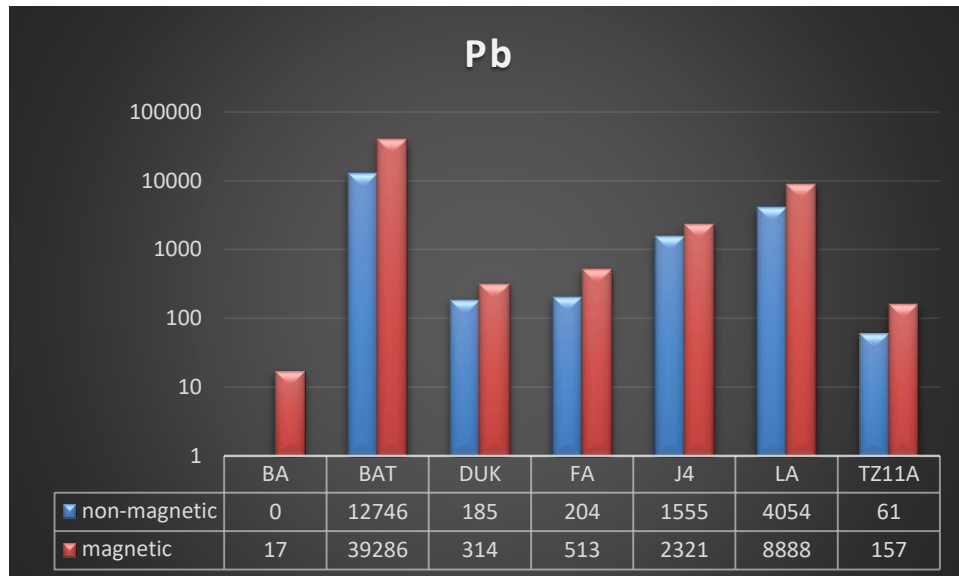
4.2.1 Pb

Παρακάτω απεικονίζεται το διάγραμμα Pb (σε λογαριθμική κλίμακα) στο οποίο γίνεται η σύγκριση για όλα τα δείγματα μεταξύ του μαγνητικού και μη μαγνητικού μέρους.

Όπως εύκολα διακρίνεται από το διάγραμμα οι συγκεντρώσεις του μαγνητικού μέρους σε όλα τα δείγματα είναι μεγαλύτερες εν συγκρίσει με τις αντίστοιχες που αναφέρονται στο μη μαγνητικό σκέλος. Αυτή η εικόνα εμφανίζεται για όλα τα χημικά στοιχεία.

Όσον αφορά τον σχολιασμό των δειγμάτων, φαίνεται πως η μεγαλύτερη συγκέντρωση στο στοιχείο του Pb εμφανίζεται στο δείγμα BAT, το οποίο αναφέρεται σε υλικό από ανακύκλωση μπαταριών. Το αποτέλεσμα είναι λογικό υπό την έννοια ότι το βασικό χημικό στοιχείο στην σύστασή τους είναι αυτό του μόλυβδου. Από την άλλη πλευρά, μικρότερη συγκέντρωση μόλυβδου εμφανίζεται να εμπεριέχει το δείγμα BA το οποίο αναφέρεται σε καθίζουσα τέφρα από αποτεφρωτήρα ιατρικών αποβλήτων. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον χαρακτήρα των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την συγκεκριμένη καύση από την οποία πάρθηκε τελικώς το υπό ανάλυση δείγμα.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα εμπλουτισμένα σε μόλυβδο εμφανίζονται τα δείγματα LA και J4 ενώ λιγότερες συγκεντρώσεις παρατηρούμε στην περίπτωση των TZ11A, DUK και FA.



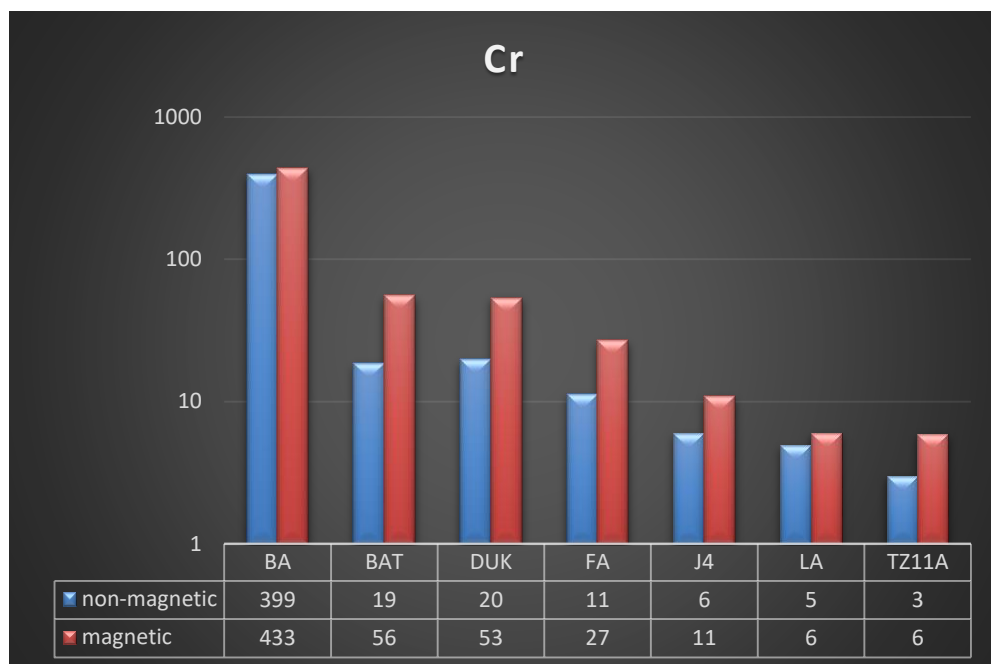
Πίνακας (7):

Διάγραμμα που απεικονίζει τις συγκεντρώσεις του Pb σε όλα τα δείγματα.

4.2.2 Cr

Όσον αφορά την περίπτωση του χρωμίου αυτό εμφανίζεται ως το πιο “φτωχό” σε συγκεντρώσεις στοιχείο. Από τα δείγματα αυτό που φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία είναι το δείγμα BA το οποίο αναφέρεται στη καθιζάνουσα τέφρα από αποτεφρωτήρα, ενδεχομένως λόγω του περιεχομένου σε βιομηχανικά απόβλητα πλούσια σε χρώμιο. Αντιθέτως αρκετά μικρή συγκέντρωση εμφανίζεται στα δείγματα LA και TZ11A. Στην πρώτη περίπτωση δικαιολογείται λόγω της όξινης χαρακτήρα σύστασης του εδάφους του Λαυρίου και στην δεύτερη μάλλον οι πηγές ρύπων στο δείγμα σκούπας δεν θα εμπειρείχαν υλικά με υψηλές συγκεντρώσεις CrH προέλευση του στοιχείου σε αυτά τα δείγματα είναι μάλλον γεωγενής οπότε το στοιχείο συνδέεται πιθανά με πυριτικά ορυκτά τα οποία δεν διαλύονται με τη μέθοδο PBET.

Τα υπόλοιπα δείγματα κυμαίνονται και αυτά σε χαμηλά επίπεδα.



Πίνακας (8) : Διάγραμμα που απεικονίζει τις συγκεντρώσεις του Cr σε όλα τα δείγματα.

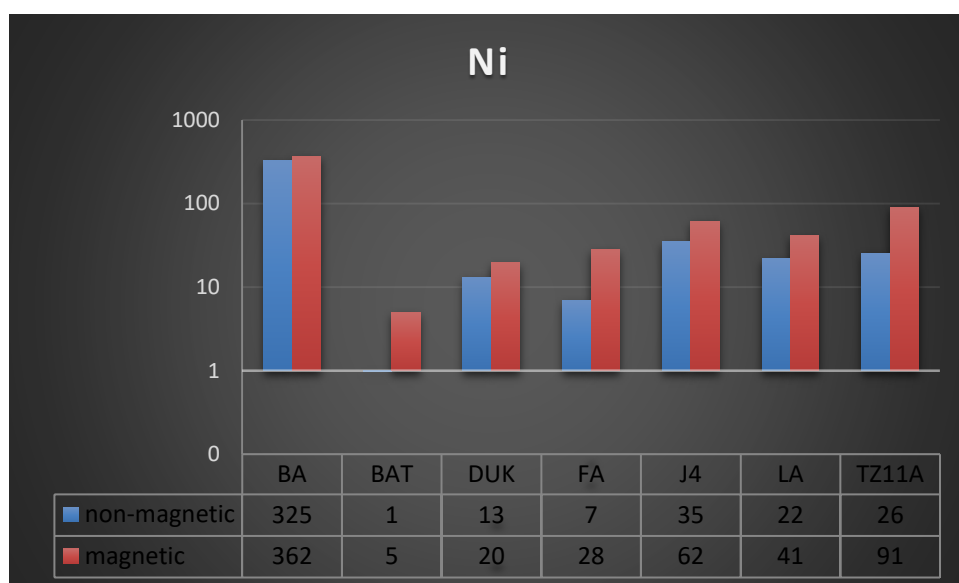
4.2.3 Ni

Στην περίπτωση του νικελίου, πάλι εμφανίζονται πιο εμπλουτισμένα όπως είναι λογικό τα μαγνητικά σκέλη των δειγμάτων. Γενικά, έχουμε συγκεντρώσεις σχετικά πιο εμπλουτισμένες σε σχέση με το Cr αλλά κατά πολύ μικρότερες συγκριτικά με τον μόλυβδο. Οι μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζονται στο δείγμα της καθίζουσας τέφρας BA όπου πάλι έχουμε να κάνουμε μ' ένα ετερογενές υλικό όπου οι πηγή προέλευσης δεν είναι μία αλλά πολλές.

Την μικρότερη συγκέντρωση την παρατηρούμε στο δείγμα από ανακύκλωση μπαταρίας η οποία είναι αμελητέα της τάξεως του 5ppm στο μαγνητικό και 1ppm στο μη μαγνητικό σκέλος. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το δείγμα αυτό προέρχεται από μπαταρίες μόλυβδου και όχι από συσσωρευτές τύπου νικελίου-καδμίου ή από υδρίδια μετάλλων νικελίου όπου προφανώς εκεί θα είχαμε να κάνουμε με αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις.

Το δείγμα από σκόνη σκούπας στην περιοχή της Αθήνας εμφανίζει την δεύτερη μεγαλύτερη συγκέντρωση το οποίο οφείλεται στις διάφορες εστίες ρύπανσης εντός του αστικού περιβάλλοντος.

Τα υπόλοιπα δείγματα κυμαίνονται σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξεως των 20-62ppm για τα μαγνητικά και σε ακόμα πιο μικρές τα μη μαγνητικά δηλαδή από 7ppm μέχρι 35ppm.



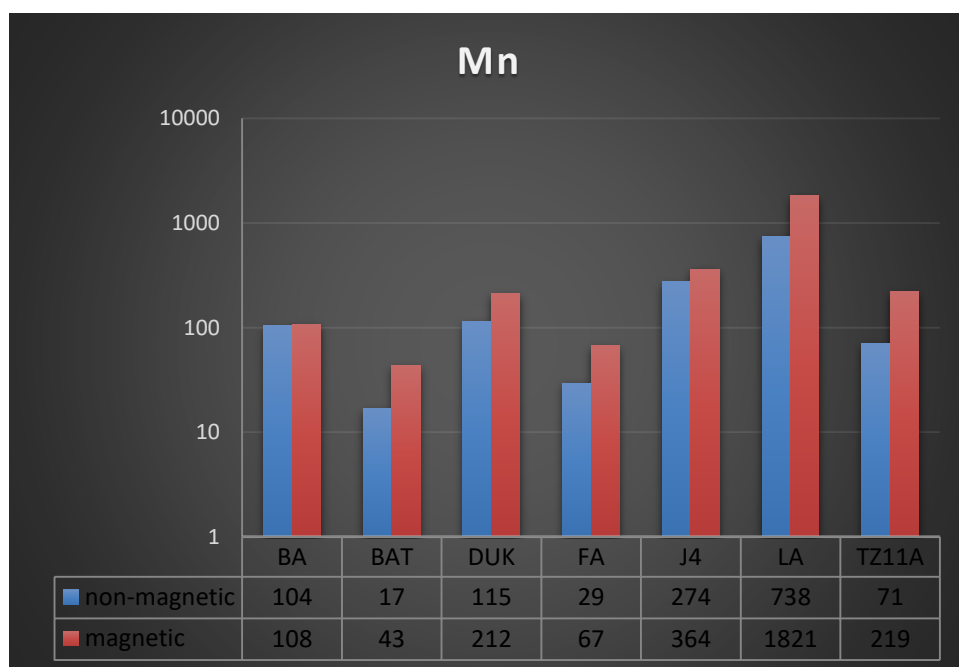
Πίνακας (9) : Διάγραμμα που απεικονίζει τις συγκεντρώσεις του Ni σε όλα τα δείγματα.

4.2.4 Mn

Όσον αφορά την περίπτωση του στοιχείου του μαγγανίου, αυτό σαν γενική εικόνα εμφανίζεται περισσότερο εμπλουτισμένο συγκριτικά με τα προηγούμενα στοιχεία Cr και Ni αλλά και πάλι μικρότερες από την περίπτωση του μόλυβδου ο οποίος εμφανίζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Την μεγαλύτερη συγκέντρωση την διακρίνουμε στο έδαφος από την περιοχή του Λαυρίου και πιθανά συνδέεται με την μεταλλοφορία και τα μεταλλουργικά απόβλητα καθώς η εκμετάλλευση των μεταλλείων κατά την αρχαιότητα έχει βοηθήσει στην περεταίρω επιβάρυνση του εδάφους.

Δεύτερη μεγαλύτερη συγκέντρωση με αρκετή όμως διαφορά από το έδαφος Λαυρίου εμφανίζεται στο δείγμα από το σκοπευτήριο Καισαριανής, ενώ στην συνέχεια αυξημένες συγκεντρώσεις παρατηρούμε και στο DUK από το δρόμο της προαναφερθείσας περιοχής καθώς και το δείγμα TZ11A που είναι από σκόνη σκούπας. Τα παραπάνω μπορεί να οφείλονται στον εμπλουτισμό του εδάφους σε οξείδια Mn κατά την πεδογένεση. Μικρότερη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο BAT. Τέλος η μικρή διαφορά μεταξύ του μαγνητικού και μη μαγνητικού μέλους στο δείγμα BA μπορεί να οφείλεται στον ατελή διαχωρισμό του αλλά τέτοια θέματα είναι λογικά πως θα υπάρχουν λόγω της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε.



Πίνακας (10) : Διάγραμμα που απεικονίζει τις συγκεντρώσεις του Mn σε όλα τα δείγματα.

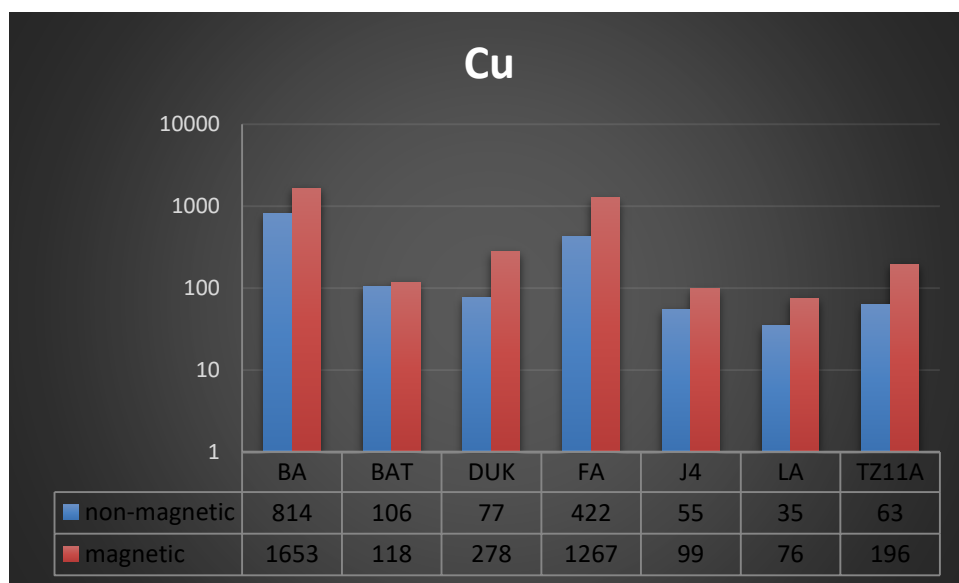
4.2.5 Cu

Αναφορικά με την περίπτωση του διαγράμματος του χαλκού βλέπουμε πως παρουσιάζει αρκετά καλές συγκεντρώσεις για τα δείγματα που προέρχονται από τον αποτεφρωτήρα BA και FA και χαμηλές συγκεντρώσεις στα δείγματα που προέρχονται από τα εδάφη J4 και LA.

Για τα δείγματα BA και FA μπορεί να εξηγηθεί η υψηλή τους συγκέντρωση από διάφορα ιατρικά σκεύη που ως απορρίμματα εισέρχονται στον κλίβανο για καύση. Ο χαλκός χρησιμοποιείται στην ιατρική διότι είναι βιοστατικό στοιχείο με αντιμικροβιακή δράση, έχει, δηλαδή την ιδιότητα να παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά του. Λόγω αυτής της ιδιότητας χρησιμοποιείται στον ιατρικό κλάδο με σημαντικότερες εφαρμογές.

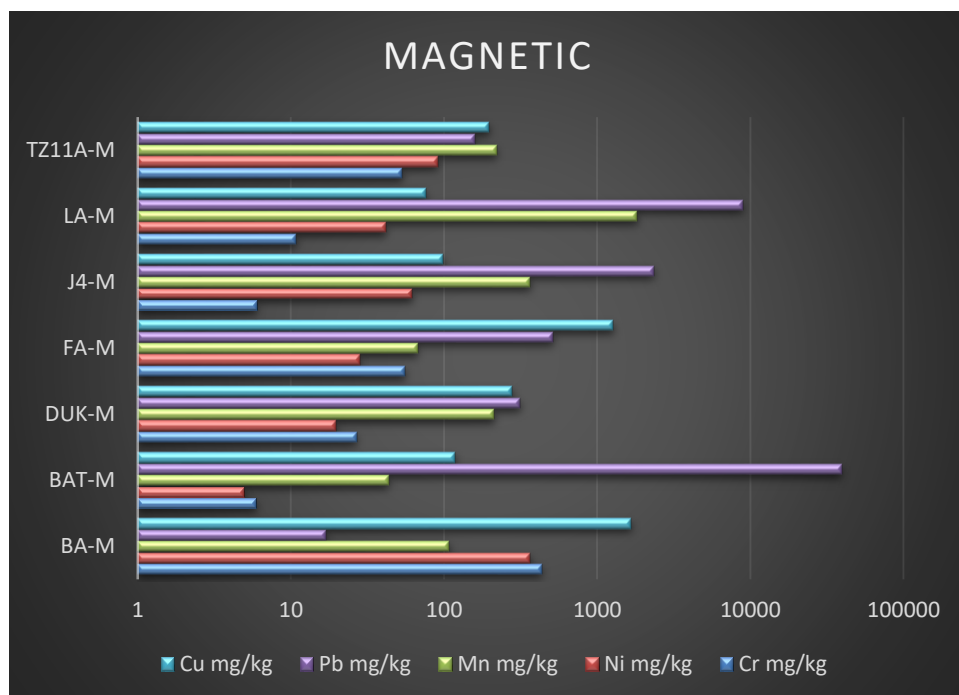
Τα δείγματα TZ11A και DUK εμφανίζουν συγκεντρώσεις αισθητά κατώτερες των προηγούμενων δειγμάτων αλλά παρ' όλα αυτά υπάρχει κάποιος εμπλουτισμός, πράγμα που δηλώνει την παρουσία του στοιχείου στο αστικό περιβάλλον.

Από την άλλη πλευρά η σχετικά μικρή σύσταση στα δείγματα J4 και LA είναι απόρροια της λιθολογίας των σχηματισμών στις συγκεκριμένες περιοχές.

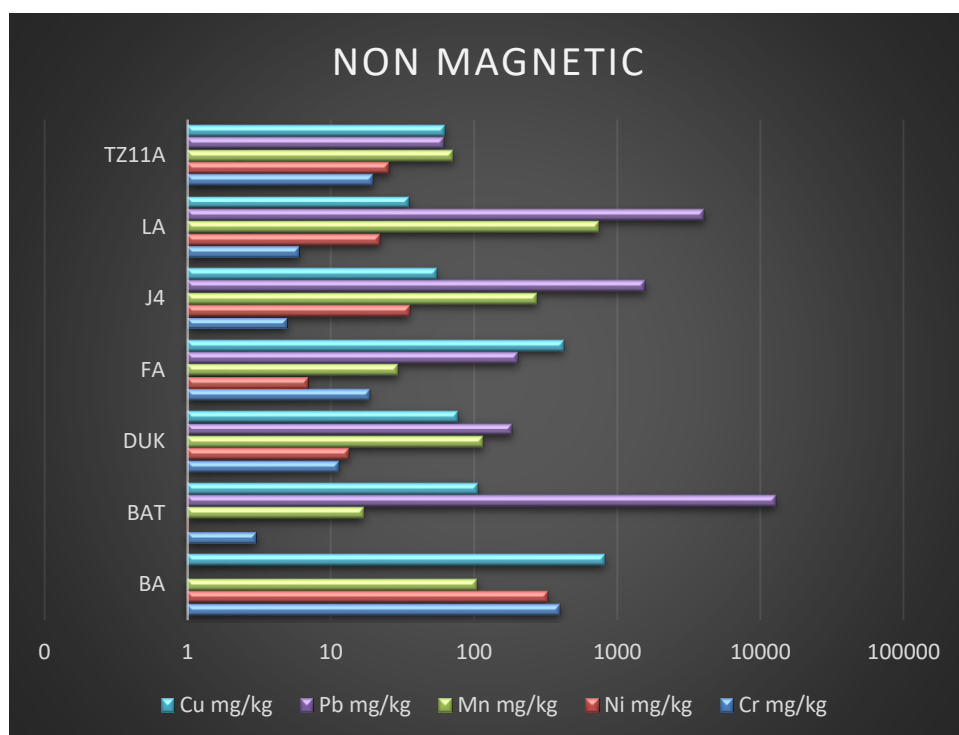


Πίνακας (11) : Διάγραμμα που απεικονίζει τις συγκεντρώσεις του Cu σε όλα τα δείγματα.

Έπειτα έχουμε δύο συγκεντρωτικά διαγράμματα καθένα για το κάθε κλάσμα (μαγνητικό και μη) όπου απεικονίζεται η με διαφορά επικράτηση της συγκέντρωσης του στοιχείου του μόλυβδου έναντι των υπολοίπων χημικών στοιχείων στα δείγματα BAT, LA, J4 και για τις δύο περιπτώσεις μαγνητικού μέρους και μη.



Πίνακας (12) : Συγκεντρωτική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των στοιχείων στα δείγματα για το μαγνητικό μέρος.



Πίνακας (13) : Συγκεντρωτική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των στοιχείων στα δείγματα για το μη μαγνητικό μέρος.

4.3 Μελέτη της σχέσης συγκεντρώσεων και μεγέθους μαγνητικής επιδεκτικότητας ανά υλικό

Στο σημείο αυτό της παρούσας εργασίας, θα γίνει σχολιασμός ενός συγκεντρωτικού διαγράμματος μαγνητικής επιδεκτικότητας (σε λογαριθμική κλίμακα) για όλα τα δείγματα, καθώς και μια παρουσίαση του κατά πόσο σχετίζονται η μετρημένες τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας του κάθε υλικού με τις τιμές των συγκεντρώσεων του κάθε χημικού στοιχείου.

Οι τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας μάζας για το κάθε δείγμα μας μπορεί να συσχετίζονται με τις τιμές της συγκέντρωσης του κάθε χημικού στοιχείου μέσω μίας μαθηματικής παραμέτρου. Αυτό συμβαίνει όταν επηρεάζει η μία την άλλη. Ο βαθμός της γραμμικής συσχέτισης δύο παραμέτρων μετριέται με τον **συντελεστή συσχέτισης (correlation coefficient) (ρ)**. Ο συντελεστής συσχέτισης ρ εκφράζει το βαθμό και τον τρόπο που οι δύο μεταβλητές συσχετίζονται, δηλαδή πως η μία τιμή μεταβάλλεται ως προς την άλλη.

Ο συντελεστής ρ παίρνει τιμές στο διάστημα $[-1, 1]$. Οι χαρακτηριστικές τιμές του ρ ερμηνεύονται ως εξής:

- $\rho = 1$: υπάρχει τέλεια θετική συσχέτιση μεταξύ των υπό εξέταση παραμέτρων
- $\rho = 0$: δεν υπάρχει καμιά (γραμμική) συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων
- $\rho = -1$: υπάρχει τέλεια αρνητική συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων

Όταν ο συντελεστής συσχέτισης είναι κοντά στο -1 ή 1 η γραμμική συσχέτιση των δύο τ.μ. είναι ισχυρή (συνήθως χαρακτηρίσουμε ισχυρές τις συσχετίσεις όταν $|\rho| > 0.9$) ενώ όταν είναι κοντά στο 0 οι τ.μ. είναι πρακτικά ασυσχέτιστες.

Παρακάτω εμφανίζονται τα αποτελέσματα της συσχέτισης μεταξύ των δύο παραμέτρων αρχικά για το μαγνητικό και εν συνεχεία για το μη μαγνητικό κλάσμα:

	MAGNETIC
	χ ($10^{-6} \text{m}^3/\text{kg}$)
χ ($10^{-6} \text{m}^3/\text{kg}$)	1
Cr magnetic	-0,221
Ni magnetic	-0,288
Mn magnetic	-0,246
Pb magnetic	0,976
Cu magnetic	-0,284

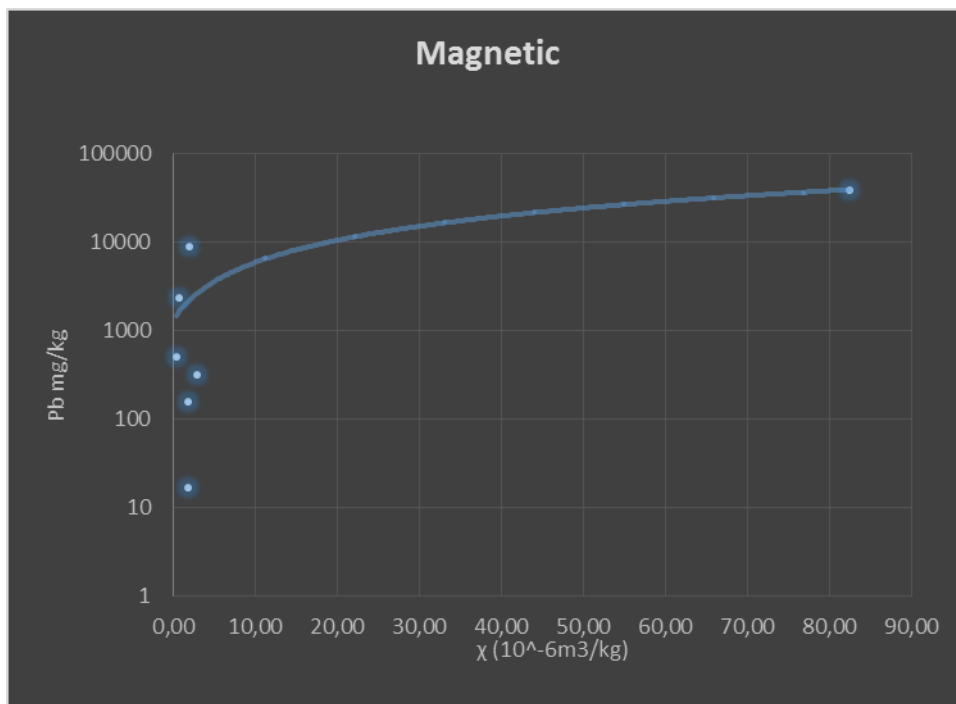
Πίνακας (14): Τιμές συσχέτισης μεταξύ μαγνητική επιδεκτικότητας μάζας και συγκέντρωσης των μετρημένων στοιχείων για το μαγνητικό κλάσμα.

	NON-MAGNETIC
	χ ($10^{-6} \text{m}^3/\text{kg}$)
χ ($10^{-6} \text{m}^3/\text{kg}$)	1
Cr non magnetic	-0,187
Ni non magnetic	-0,225
Mn non magnetic	-0,299
Pb non magnetic	0,950
Cu non magnetic	-0,184

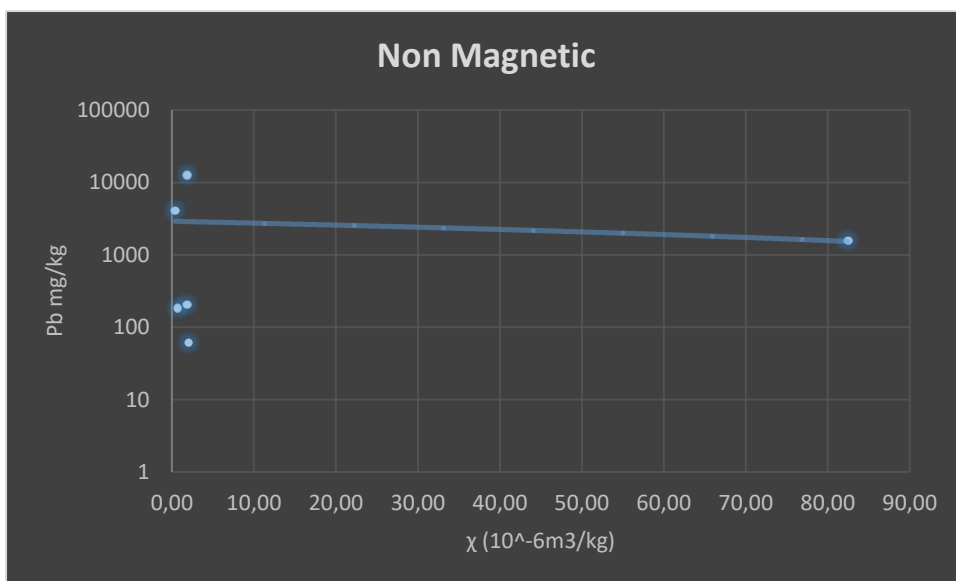
Πίνακας (15): Τιμές συσχέτισης μεταξύ μαγνητική επιδεκτικότητας μάζας και συγκέντρωσης των μετρημένων στοιχείων για το μη μαγνητικό κλάσμα.

Απ' ότι απεικονίζεται στους δύο πίνακες και με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί για τον συντελεστή συσχέτισης ρ , παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις (μαγνητικό και μη μέρος) το μόνο χημικό στοιχείο που δείχνει να έχει ένα καλό ποσοστό συσχέτισης είναι ο μόλυβδος με τιμή 0,976 στην περίπτωση του μαγνητικού κλάσματος και ελάχιστα μειωμένη τιμή 0,950 σε αυτήν του μη μαγνητικού. Τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία δίνουν πτωχή αρνητική συσχέτιση πράγμα που καθιστά την εφαρμογή της παραμέτρου της μαγνητικής επιδεκτικότητας μη αποτελεσματική όσον αφορά την περίπτωση τους, ενώ αντίθετα κατάλληλη για την περίπτωση του μόλυβδου.

Στην συνέχεια ακολουθεί η απεικόνιση των διαγραμμάτων διασποράς για το στοιχείο του μόλυβδου που απεικονίζει γραμμικώς την συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του στοιχείου αυτού και της μαγνητικής επιδεκτικότητας μάζας των δειγμάτων.



Πίνακας (16): Διάγραμμα διασποράς για το μαγνητικό κλάσμα (Pb- χ).



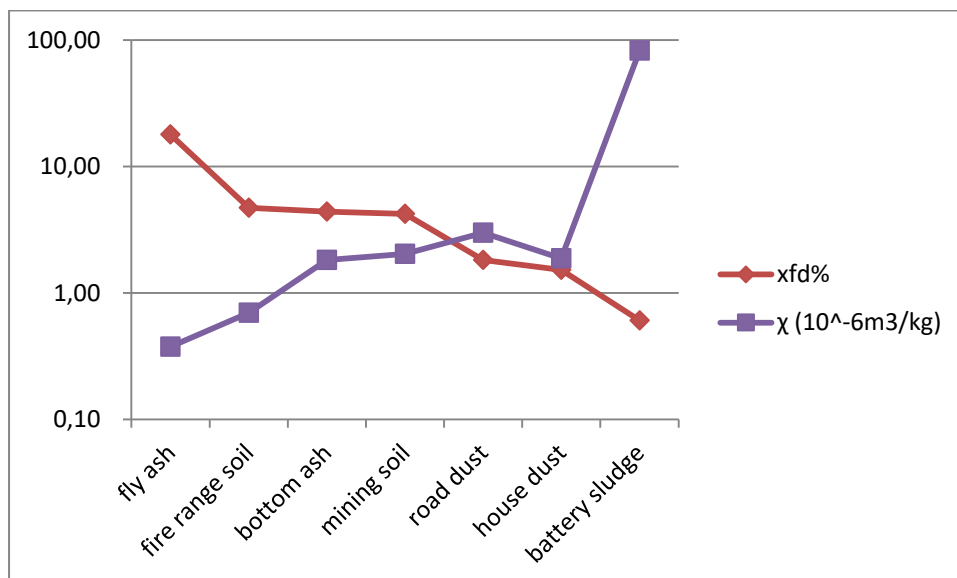
Πίνακας (17):: Διάγραμμα διασποράς για το μη μαγνητικό κλάσμα (Pb- χ).

Μελετώντας την περίπτωση του διαγράμματος μεταξύ της μαγνητικής επιδεκτικότητας μάζας και της εξαρτημένης από την συχνότητα επιδεκτικότητας δημιουργείται η ανάγκη αρχικά να ορίσουμε το ποιες τιμές της $x_{fd}\%$ θεωρούνται υψηλές και ποιες χαμηλές.

- Χαμηλές τιμές $x_{fd}\%$ < 2.0
- Μεσαίες τιμές $x_{fd}\%$ 2.0-10.0
- Υψηλές τιμές $x_{fd}\%$ 10.0-14.0
- Πολύ υψηλές τιμές $x_{fd}\%$ > 14.0

Άρα σύμφωνα με τα παραπάνω παρατηρούμε αρκετά υψηλές τιμές στην περίπτωση του δείγματος FA το οποίο αντιθέτως εμφανίζει την χαμηλότερη τιμή όσον αφορά την μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας μάζας. Ανάλογη εικόνα αντιστρόφως ανάλογων ποσών παρατηρούμε σε όλα τα δείγματα με πιο ακραία έκφραση στην περίπτωση του δείγματος BAT με αρκετά ψηλή τιμή στην παράμετρο (χ) και αντιστρόφως πολύ μικρή τιμή στην περίπτωση της παραμέτρου $x_{fd}\%$. Σχεδόν σταθερή τιμή παρουσιάζει το δείγμα TZ11A και στα δύο φυσικά μεγέθη.

Το γεγονός ότι το δείγμα BAT 1 που σχετίζεται με το δευτερογενές στερεό απόβλητο από ανακύκλωση συσσωρευτών μόλυβδου οξέος εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή μαγνητικής επιδεκτικότητας μάζας λογικά οφείλεται στην ορυκτολογική του σύσταση και στις διάφορες ορυκτές φάσεις που έχουν δημιουργηθεί (φάσεις μαγνητίτη)



Διάγραμμα (3): Συγκεντρωτικό διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας για όλα τα υπό εξέταση δείγματα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Συμπερασματικά, έπειτα από το πέρας των εργαστηριακών χημικών αναλύσεων και τον σχολιασμό των διαφόρων διαγραμμάτων που προηγήθηκαν, βρισκόμαστε πλέον στο σημείο να συνοψίσουμε τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν μέσα από τους στόχους που αρχικώς είχαν τεθεί στην εργασία.

Αρχικά παρατηρούμε πως οι βιοπροσβάσιμες συγκεντρώσεις των στοιχείων που μελετήθηκαν διαφέρουν σημαντικά τόσο μεταξύ των στοιχείων όσο και ανάλογα με το είδος του υλικού. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν για τον Pb στο δείγμα δευτερογενούς αποβλήτου συσσωρευτών μόλυβδου οξέος (3,9% στο μαγνητικό κλάσμα και 1,3% στο μη μαγνητικό), ενώ αξιοσημείωτα υψηλή είναι και η συγκέντρωση του ίδιο στοιχείου στο εδαφικό δείγμα από το Λαύριο (8900 mg/kg). Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν για τα στοιχεία Cr και Ni σε όλα τα υλικά με ελάχιστες τιμές κοντά στο όριο ανίχνευσης στο απόβλητο επεξεργασίας συσσωρευτών μόλυβδου οξέος.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα παρουσίασε επίσης μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των υλικών που εξετάστηκαν. Η μεταβολή της από το πλέον μαγνητικό στο λιγότερο μαγνητικό υλικό έχει ως εξής: απόβλητο επεξεργασίας συσσωρευτών μόλυβδου> σκόνη οδοστρώματος> έδαφος περιοχής Λαυρίου> οικιακή σκόνη> καθιζάνουσα τέφρα> έδαφος πεδίου βολής> ιπτάμενη τέφρα. Η μεταβολή αυτή εξαρτάται πιθανά από τη σύσταση της κύριας μάζας των υλικών, αλλά είναι γενικά ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις των υπό μελέτη στοιχείων όπως προσδιορίστηκαν κατά τη δοκιμή SBET. Ωστόσο το γεγονός ότι το πλέον μαγνητικό υλικό είναι αυτό με τη μέγιστη βιοπροσβάσιμη συγκέντρωση Pb αποτελεί σημαντικό εύρημα ως προς τη δυνατότητα χρήσης των μετρήσεων μαγνητικής επιδεκτικότητας ως δείκτη επικινδυνότητας εδαφών που έχουν επηρεαστεί από τέτοιου είδους απόβλητα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Argyrazi, A., Kelepertzis, E. (2014) Urban soil geochemistry in Athens, Greece: The importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Science of The Total Environment*, 482–483, 366–377.
- Benetou-Marantidou, A., Nalou, S. and Micheloyiannis, I., (1985). *The use of a battery of tests for the estimation of neurological effects of lead in children*. In: T.D. Lekkas (Editor), *International Conference Heavy Metals in the Environment, New Orleans, September, Vol. 1, CEP Consultants, Edinburgh, pp. 204-209*.
- Cheng, H., Hu, Y., (2010). *Lead (Pb) isotopic fingerprint and its application in lead pollution studies in China: a review*. *Environ. Pollut.* 158, 1ηγω 134e1146.
- Dearing, J.A., Dann, R.J.L., Hay, K., Lees, J.A., Loveland, P.J., Maher, B.A. & O’Grady, K., (1996). *Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials*, *Geophys. J. Int.*, 124, 228–240.
- Demetriades, A. and Vergou-Vichou, K., (1999b). Chemistry of metallurgical processing wastes. Στην: Αλ. Δημητριάδης (Συντάκτης), *Γεωχημικός Άτλας της Αστικής Περιοχής του Λαυρίου για Περιβαλλοντική Προστασία και Σχεδιασμό. Αποκατάσταση Εδάφους στο Δήμο Λαυρίου, Τόμος 1, Ερμηνευτικό Κείμενο: 101-128*.
- Ehlers, L. J.; Luthy, R. G. (2003) *Contaminant bioavailability in soil and sediment*. *Environ. Sci. Technol*, 37, 295A–302A.
- Erel, Y., Veron, A., Halicz, L., (1997). *Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotope ratios*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61,4495e4505.
- Farmer, J.G., Eades, L.J., Graham, M.C., Bacon, J.R., (2000). *The changing nature of the 206Pb/207Pb isotopic ratio of lead in rainwater, atmospheric particulates, pine needles and leaded petrol in Scotland, 1982e1998*. *J. Environ. Monit.* 2, 49e57.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., (1984) *Chemistry of Elements*, Pergamon Press, Oxford (Chapter 13).
- Gulson, B.L., Davis, J.J., Mizon, K.J., Korsch, M.J., Bawden-Smith, J., (1995). *Sources of lead in soil and dust and the use of dust fallout as a sampling medium*. *Sci. Total Environ.* 166, 245e262.
- Gupta, V.K., Saini, V.K., Jain, N., (2005) *Adsorption of As (III) from aqueous solutions by iron oxide-coated*
- Hatzakis, A., Kokkevi, A., Katsouyanni, K., Maravelias, C., Salaminios, F., Kalandidi, A., Koutselinis, A., Stefanis K. and Trichopoulos, D., (1987). *Psychometric intelligence and*

attentional performance deficits in lead-exposed children. In: S.E. Lindberg and T.C. Hutchinson (Editors), *International Conference Heavy Metals in the Environment, New Orleans, September. CEP Consultants, Edinburgh, Vol. 1: 204-209.*

<http://www.scientific-journal-articles.org/greek/free-online-journals/medical/medical-articles/saxinidis-pb/pb.htm>

Kafourou, A., Touloumi, G., Makropoulos, V., Loutradi, A., Papanagiotou, A. and Hatzakis, A., (1997). *Effects of lead on the somatic growth of children. Archives of Environmental Health, 52 (5): 377-383.*

Kelepertzis, E., Argyraki, A., (2015). *Geochemical associations for evaluating the availability of potentially harmful elements in urban soils: lessons learnt from Athens, Greece. Appl. Geochem. 59, 63e73.*

Klaassen, C.D. (1986), *Chapter 3. In Casarett and Doull's Toxicology, 3rd Edition. Klaassen, C. D., Amdur, M. O., Doull, J., Eds.; Macmillian Publishing Co.: New York, 1986; pp 33–63.*

Kramer, B. K.; Ryan, P. B. (2000) *Soxhlet and microwave extraction in determining the bioaccessibility of pesticides from soil and model solids. Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research, pp 196–210.*

Lanphear, B.P., Roghmann, K.J., (1997). *Pathways of lead exposure in urban children. Environ. Res. 74, 67e73.*

Lecoanet, H., Leveque, F., Ambrosi, J.-P., (2003), *Combination of magnetic parameters: an efficient way to discriminate soil-contamination sources, Environmental Pollution 122, 229-234.*

Lepsius, R., (1893). *Geologie von Attika. Ein Beitrag zur Lehre von Metamorphismus der Gesteine, Berlin Zeitschr. f. partkt. Geol., 4, 196 S.592 p*

Luo, X.-s., Yu, S. , Li X., -d. (2012) *The mobility, bioavailability and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. Appl. Geochem., 27, 995–1004.*

Makropoulos, V., Konteye, C., Eikmann, Th., Einbrodt, H.J., Hatzakis, A., Papanagiotou, G., (1991). *Cross-sectional epidemiological study on the lead burden of children and workers in Greece. Gordon and Breach Science Publ., U.K., Toxicological and Environmental Chemistry, 31-32: 467-477.*

Makropoulos, W., Jakobi, K., Stilianakis, N., Vlachogiannis, N., Pesch, T. and Tambakis, S., (1992b). *Blood and cadmium burden in pregnant women, newborns and schoolage children in Lavrion (Greece). Wissenschaft und Umwelt 3: 221-224 (in German with an abstract in English).*

- Makropoulos, W., Stilianakis, N., Eikmann, Th., Einbrodt, H.J., Hatzakis, A. and Nikolau-Papanagiotou, A., (1992a). *Cross-sectional epidemiological study of the effect of various pollutants on the health of children in Greece. Fresenius Envir.Bull 1: 117-122.*
- Maravelias, C., Hatzakis, A., Katsouyanni, K., Trichopoulos, D., Koutselinis, A., Ewers, U. and Brockhaus, A., (1989). *Exposure to lead and cadmium of children living near a lead smelter at Lavrion, Greece. The Science of the Total Environment, 84: 61-70.*
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., (1997). *Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. Environ. Sci. Technol. 31, 2277e2286.*
- O'Handley, Robert C. (2000). *Modern Magnetic Materials*. Hoboken, NJ: Wiley.
- Petrovsky, E., Kapicka, A., Jordanova, N., Borucka, L., (2001), *Magnetic Properties of alluvial soils, contaminated with lead, zinc and cadmium, Journal of Applied Geophysics 48, 127-136.*
- Ruby, M.V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S.S.C.M., (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol. 30, 422-430*
- Snoek, J.L., (1948), *Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one sand, J. Colloid Interf. Sci., 288 (1), 55-60.*
- Thompson, R. and Oldfield, F., (1986), *Environmental Magnetism, Allen &Unwin Ltd.*
- Valavanidis, A., Iliopoulos, N., Fiotakis, K., Gotsis, G., (2008). *Metal leachability, heavy metals, polycyclicaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in fly and bottom ashes of a medical waste incineration facility Waste Management & Research 2008: 26: 247-255.*
- Van Leeuwen, C. J.; Hermens, J. L. M, (1995). *Terrestrial toxicity. In Risk Assessment of Chemicals, An Introduction; Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, pp 211-216.*
- Αργυράκη, Α., (2012) Ορυκτολογικός, μικρό-ορυκτολογικός προσδιορισμός στερεών φάσεων σε δείγματα στερεών αποβλήτων. Τεχνική Έκθεση για την ENVIROMETRICS A.E., ΕΚΠΑ, Αθήνα.
- Δερμάτης, Γ.Ν., (1994). *Τοπίο και μνημεία της Λαυρεωτικής. Δήμος Λαυρεωτικής, Λαύριο, 298 σελ.*

Δρόσος, Χ., Παπαδοπούλου-Νταφιώτη, Ζ., Μαυροειδής, Κ., Μιχαλοδημητράκης, Δ., Σαλαμαλίκης, Λ., Γούναρης, Α. και Βαρώνος, Δ., (1982). *Η ρύπανση του περιβάλλοντος με μόλυβδο στον Ελληνικό χώρο. Παιδιατρική, 45: 114-124.*

Μάνθος, Γ.Κ., (1990). *Μεταλλευτικό μεταλλουργικό Λαύριο. Δήμος Λαυρεωτικής, Λαύριο, 168 σελ.*

Τσάιμου, Κ.Γ., (1997). *Αρχαιογνωσία των μετάλλων: Αρχαία μεταλλευτική και μεταλλουργική τεχνική. Κ.Γ. Τσάιμου, Αθήνα, 237 σελ.*