



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Χημεία Περιβάλλοντος

Ενότητα 2: Ρύπανση Υδάτων

Εμμανουήλ Δασενάκης

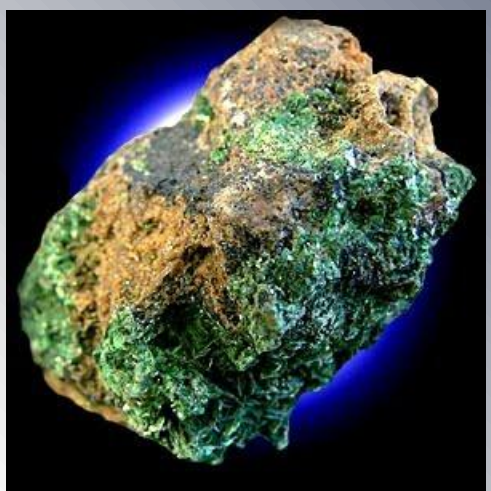
Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος



HEAVY METALS



Main-group Elements		Transition Metals										Main-group Elements					
H																	
Li	Be															H	He
Na	Mg											B	C	N	O	F	Ne
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	106	107	108	109				Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Ο όρος “βαρέα μέταλλα” χρησιμοποιείται για μια μεγάλη ομάδα στοιχείων, μετάλλων και μεταλλοειδών, με πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g/cm³. Ειδικότερα εφαρμόζεται στα στοιχεία Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn που σχετίζονται με προβλήματα ρύπανσης και τοξικότητας. Ένας εναλλακτικός και περισσότερο αποδεκτός όρος για αυτά τα στοιχεία, είναι “ιχνημέταλλα” αλλά χρησιμοποιείται λιγότερο.

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ
ΕΞΑΤΜΙΣΗ

ΑΕΡΑΣ
ΘΑΛΑΣΣΑ
ΤΙΖΗΜΑ

ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

ΔΙΑΛΥΣΗ
ΑΠΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ
ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ
ΝΕΡΟ

ΠΡΟΣΛΗΨΗ
ΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ

ΔΙΑΒΡΩΣΗ
ΕΠΑΝΑΙΩΡΗΣΗ
ΚΑΘΙΖΗΣΗ

ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗ
ΔΙΑΠΙΔΗΣΗ
ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ

ΕΠΑΝΑΙΩΡΗΣΗ
ΚΑΘΙΖΗΣΗ

ΙΖΗΜΑΤΑ

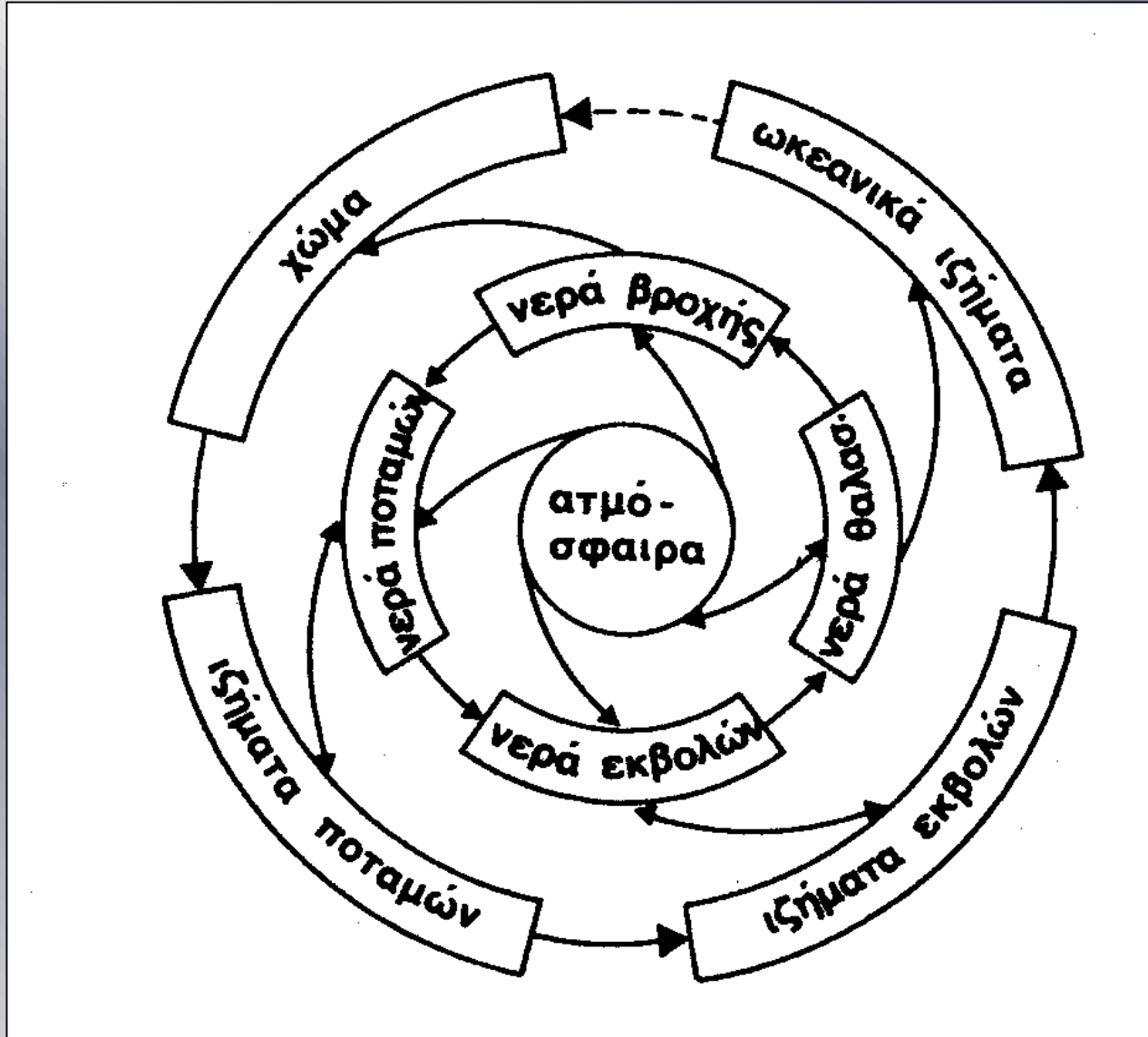
ΔΙΑΛΥΣΗ
ΑΠΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ
ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ
ΝΕΡΟ
ΙΖΗΜΑΤΩΝ

ΑΠΟΛΕΣΜΕΥΣΗ
ΔΕΣΜΕΥΣΗ

ΒΙΟΓΕΝΗ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

ΔΙΑΚΙΝΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗ ΦΥΣΗ



ΠΗΓΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΦΥΣΙΚΕΣ

- ◆ Ηφαιστειακές εκπομπές
- ◆ Αποσάθρωση εδαφών

- ◆ Θαλάσσια αερολύματα

- ◆ Αερολύματα, σκόνη & ατμοσφαιρικά σωματίδια

Σύγκριση της ανθρώπινης παραγωγής μετάλλων και των φυσικών γεωλογικών σε ποτάμια και την θάλασσα (σε χιλιάδες τόνους ετησίως)

Μέταλλο	Γεωλογική προσθήκη	Ανθρωπογενής παραγωγή
Fe	25.000	319.000
Mn	440	1.600
Cu	375	4.460
Zn	370	3.930
Ni	300	358
Pb	180	2.330
Mo	13	57
Ag	5	7
Hg	3,5	7
Sn	1,5	166
Sb	1,3	40

Ανθρωπογενείς πηγές:

- Τα ορυχεία (σε λειτουργία και εγκαταλελειμμένα) και οι δραστηριότητες για την κατεργασία των ορυκτών και την παραλαβή μετάλλων.
- Αγροτικά υλικά: αποτελούν μη σημειακή πηγή μετάλλων. Μέταλλα περιέχονται σαν προσμίξεις σε λιπάσματα (πχ. Cd και U σε φωσφορικά λιπάσματα), σε ζιζανιοκτόνα (πχ. μυκητοκτόνα Cu, Zn ή Mn), σε συντηρητικά ξύλου (Cu, As, Cr), απόβλητα μονάδων χοιροτροφίας και εκτροφής πουλερικών (Cu, As, Zn), σε compost και κοπριές (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As) κλπ.
- Καύση ορυκτών καυσίμων: Στα καύσιμα υπάρχουν μέταλλα που είτε απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σαν σωματίδια κατά τις καύσεις ή συσσωρεύονται στην τέφρα. Από την καύση βενζίνης που περιέχει πρόσθετα μολύβδου παράγονται σωματίδια μολύβδου. Η καύση κάρβουνου παράγει U και Cr. Το αργό πετρέλαιο περιέχει σημαντικά ποσά V.
- Μεταλλουργικές βιομηχανίες: Σε κράματα και χάλυβες χρησιμοποιούνται πολλά μέταλλα και άρα η παραγωγή, απόρριψη ή ανακύκλωση αυτών των υλικών οδηγεί σε περιβαλλοντική ρύπανση από διάφορα μέταλλα. Το ίδιο ισχύει και για την παραγωγή μη σιδηρούχων μεταλλικών προϊόντων.
- Ηλεκτρονικά: Πολλά βαρέα μέταλλα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ημιαγωγών και άλλων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Μέταλλα απελευθερώνονται και κατά την παραγωγή αυτών των υλικών και από την απόρριψή τους ως απόβλητα μετά τη χρήση τους.

Σημαντικές πηγές μετάλλων σε στάδια παραγωγής και απόρριψης είναι:

-μπαταρίες (Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg)

-χρώματα (Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co, I, Ti)

-καταλύτες (Pt, Ni)

-σταθεροποιητικά πολυμερών (Cd, Zn, Pb)

-ιατρικές χρήσεις: οδοντιατρικά κράματα (Ag, Sn, Hg, Cu, Zn), φάρμακα και φαρμακευτικά παρασκευάσματα (As, Bi, Sb, Se, Ba, Ta, Li, Pt)

	Al	Cd	Cu	Fe
Φλοιός	8,2%	0,1 mg/kg	50 mg/kg	4,1%
Θαλασσινό νερό (μg/L)/(μM)	0,2-0,5 5,4-13,5	0,001-0,1 0,11-11	0,008-0,02 0,51-1,27	10-400 559-22340
Γλυκό νερό (μg/L)/(μM)	1 μg/L 27	<1-700 μg/L <112-78400	1-10 63,5-635	100-1000 559×10²-559×10³
	Pb	Mn	V	Zn
Φλοιός (mg/kg)	14	950	160	75
Θαλασσινό νερό (μg/L)/(μM)	0,002-0,02 0,41-4,10	0,06-0,17 3,3-9,3	1 51	0,05-0,5 3,3-33
Γλυκό νερό (μg/L)/(μM)	Φυσικό 1-10 Ρυπασμένο 20-200 Εξορύξεις 100-1000	5,2-10 285-549	<1 μg/L <51	10 654

ΜΟΡΦΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΥΔΑΤΙΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΜΟΡΦΕΣ

- ⊗ ελεύθερα (ενυδατωμένα) ιόντα ($Me^{n+}aq$)
- ⊗ ιονικά ζεύγη, ανόργανα σύμπλοκα ($CdCl^+$, $CuCO_3$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $Fe(OH)_2Cl$)
- ⊗ σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις μικρού ΜΒ
- ⊗ σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις μεγάλου ΜΒ
- ⊗ διεσπαρμένα κολλοειδή ($FeOOH$, $Fe(OH)_3$, οξειδία Mn^{4+} , σουλφίδια Me_2S)

ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ

- ❖ Προσροφημένα στην επιφάνεια σωματιδίων
- ❖ Ενωμένα με οξειδία-υδροξειδία σιδήρου-μαγγανίου, λόγω συγκαταβύθισης
- ❖ Ενωμένα με οργανική ύλη και θειούχες ενώσεις, λόγω συμπλοκοποίησης και εγλωβισμού
- ❖ Μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών που προέρχονται από την αποσάθρωση των ηπείρων.

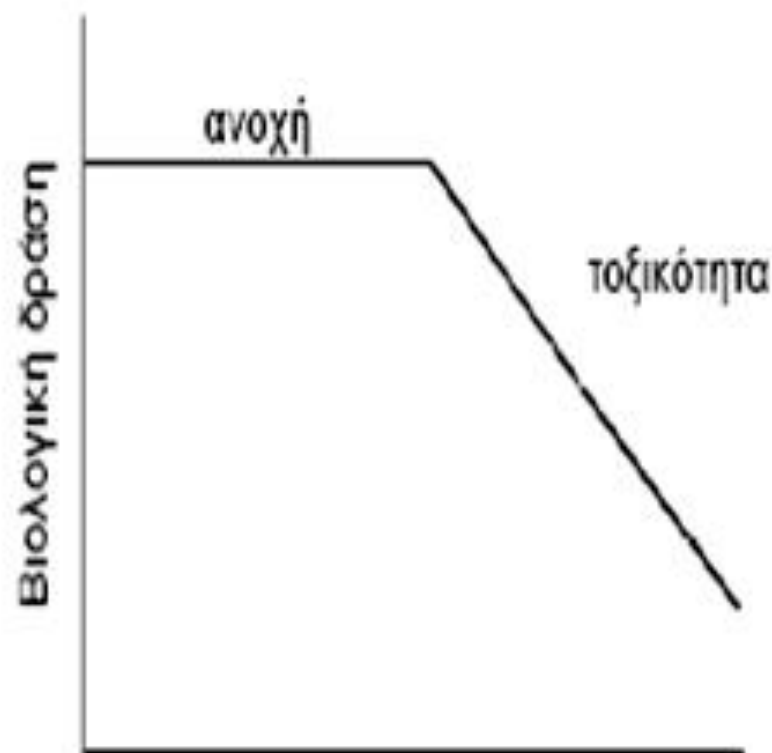
Ο ρόλος και η επίδραση των βαρέων μετάλλων στους οργανισμούς

Τα μέταλλα είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς γιατί αυτά περιέχονται στις **μεταλλοπρωτεΐνες** τους. Το ποσοστό των βαρέων μετάλλων που εισέρχεται στους οργανισμούς που βρίσκονται ακόμη και στο ίδιο περιβάλλον είναι διαφορετικό για το κάθε είδος οργανισμό και για το κάθε μέταλλο.

Σύμφωνα με μια μεγάλη σειρά στοιχείων από έρευνες σε διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς η τοξικότητα και η τάση βιοσυσσωρεύσης για τα ιχνημέταλλα είναι η ακόλουθη: **Hg²⁺ > Ag⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Pb²⁺ > Cd²⁺ > As³⁺ > Cr³⁺ > Sn²⁺ > Fe³⁺ > Mn²⁺ > Al³⁺ > Be²⁺ > Li⁺**

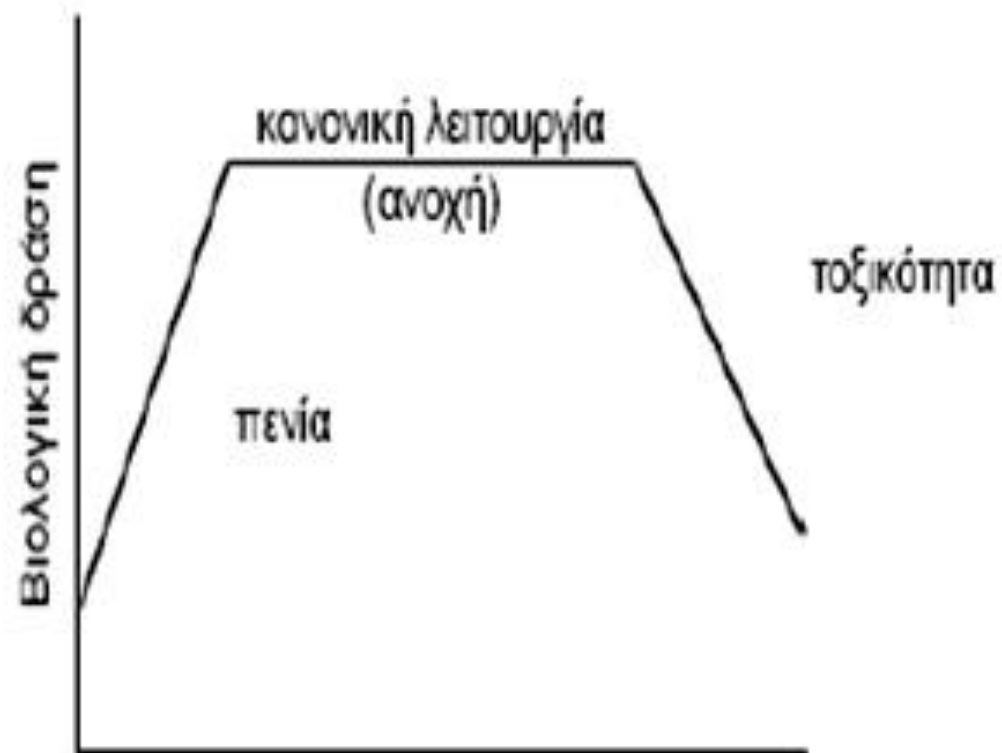
Οι **βασικότεροι μηχανισμοί** με τους οποίους τα μέταλλα μπορούν να επηρεάσουν ένα οργανισμό δεν είναι ακριβώς γνωστοί αλλά έχουν αναφερθεί οι παρακάτω :

- Η διαπερατότητα των μεμβρανών τροποποιείται, οι πόροι των μεμβρανών συμπιέζονται λόγω εισόδου μεταλλικών ιόντων οπότε και μειώνεται η διαπερατότητα και καταστρέφεται η συνέχεια της δομής της μεμβράνης.
- Αναστέλλεται η δράση και η λειτουργία κάποιων ενζυμικών συστημάτων λόγω συμμετοχής κάποιου άλλου, μη απαραίτητου μετάλλου, στο βασικό κέντρο του ενζύμου με αποτέλεσμα την ανικανότητα της δράσης του ενζύμου.
- Τα τοξικά μέταλλα δρουν σαν αλλεργιογόνα και σαν καρκινογόνα .
- Λόγω της σημαντικής επίδρασης στα ένζυμα και στη λειτουργία των ορμονών είναι δυνατόν να προκληθούν γενετικές μεταλλάξεις (Endocrine disruptors).



Συγκέντρωση του μετάλλου

Μη χρήσιμα



Συγκέντρωση του μετάλλου

Χρήσιμα

Μηχανισμοί αποβολής και προσλήψης των μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον εισέρχονται στους οργανισμούς κυρίως με τους εξής τρόπους:

- ✓ με την αναπνοή, μέσω της επιδερμίδας και των βραγχίων από το νερό
- ✓ με την διατροφή

Η ποσότητα όμως των μετάλλων όπως και άλλων τοξικών ουσιών δεν παραμένει σταθερή στους ιστούς καθ'όλη την διάρκεια ζωής του οργανισμού γιατί όλοι οι οργανισμοί έχουν μεθόδους αποβολής. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι:

- ✓ απέκκριση μέσω του ουροποιητικού συστήματος
- ✓ απώλεια κατά την έκδυση του εξωσκελετού
- ✓ συσσώρευση στα αυγά

Υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της ποσότητας που προσλαμβάνεται και αυτής που αποβάλλεται. Έχουν βρεθεί τρεις διαφορετικοί τύποι συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους οργανισμούς και των συγκεντρώσεων στο περιβάλλον:

- ✓ Αποβολή μετάλλων με ρυθμό ανάλογο με το μέγεθος του σώματος του ζώου και η συγκέντρωση να τείνει να είναι ανάλογη αυτής του περιβάλλοντος
- ✓ Οι οργανισμοί να μην αποβάλλουν σε σημαντικό βαθμό τα βαρέα μέταλλα οπότε και αυτά να αποθηκεύονται με μακροχρόνιο αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων με την ηλικία οπότε και ανάλογη με την συγκέντρωση των μετάλλων στο περιβάλλον .
- ✓ Η αποβολή να γίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό από εκείνο της πρόσληψης και η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων να είναι ανεξάρτητη αυτή του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται ο οργανισμός

Παράγοντες που επιδρούν στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων

- **Αβιοτικοί παράγοντες**, αλατότητα, θερμοκρασία, διαλυμένο οξυγόνο, pH και φως, που μπορούν να επιδράσουν στην μορφή και τον τρόπο σύμπλεξης των μεταλλικών ιόντων
- Η φυσιολογική κατάσταση και η διατροφή του ζώου .
- Η φάση του βιολογικού του κύκλου .
- Η ηλικία και το φύλλο.
- Το μέγεθος του οργανισμού .
- Ο εθισμός και οι γενετικές μεταβολές, που αυξάνουν την αντοχή ορισμένων οργανισμών.
- Το είδος του ιστού που δέχεται την επίδραση και το είδος του μετάλλου που επιδρά σε αυτόν.
- Η μορφή του μετάλλου π.χ. αν βρίσκεται σε οξειδωτική ή αναγωγική κατάσταση.
- Η διαλυτότητά του και η συγκέντρωση του μετάλλου
- Η ταυτόχρονη παρουσία πολλών μετάλλων σε αυξημένες συγκεντρώσεις

Επίπεδο βιολογικής οργάνωσης	Πρωτεύουσα επίπτωση	Δευτερεύουσα επίπτωση
Μοριακό / Βιοχημικό	Βιοσυσσώρευση	Αποτοξίνωση (Λυσοσώματα, μεταλλοθειονίνες)
		→ Αδυναμία προσαρμογής
Φυσιολογία	Αλλαγή ή διακοπή βιοχημικών διεργασιών	← Αποτοξίνωση (Εγκλιματισμός, προσαρμογή αναπαραγωγικού κύκλου)
		→ Αδυναμία προσαρμογής
Οργανισμός	Stress (ασθενή άτομα, μείωση αναπαραγωγής, αύξηση ευαισθησίας)	← Αποτοξίνωση (επιβίωση ενήλικων οργανισμών)
		→ Αδυναμία προσαρμογής
Πληθυσμός	← Τα ενήλικα άτομα δεν μπορούν να επιβιώσουν ή να αναπαραχθούν	Αποτοξίνωση (μερική ανοχή, μετανάστευση)
	Εξαφάνιση του είδους από τη συγκεκριμένη περιοχή	← Αδυναμία προσαρμογής

Επιδράσεις των μετάλλων από το βιοχημικό επίπεδο μέχρι το επίπεδο των πληθυσμών

Ιζήματα µg/g dry weight			Υδάτινη Στήλη µg/l	
	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	Τιμή Αναφοράς	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	Τιμή Αναφοράς
Cu	40	10	10	0.5
Zn	150	40	100	1
Cd	1.2	0.1	1	0.1
Hg	0.15	0.01	1	0.1
Pb	50	10	10	0.5

ΟΡΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΓΙΑ ΥΠΑΡΞΗ ΚΑΛΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΨΑΡΙΑ			ΜΥΔΙΑ	
µg/kg wet weight	Τιμή Αναφοράς	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	Τιμή Αναφοράς	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ
Hg	35	500	10	500
Cd	25	1000	120	1000
Pb	25	1500	160	1500

ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ

Hg

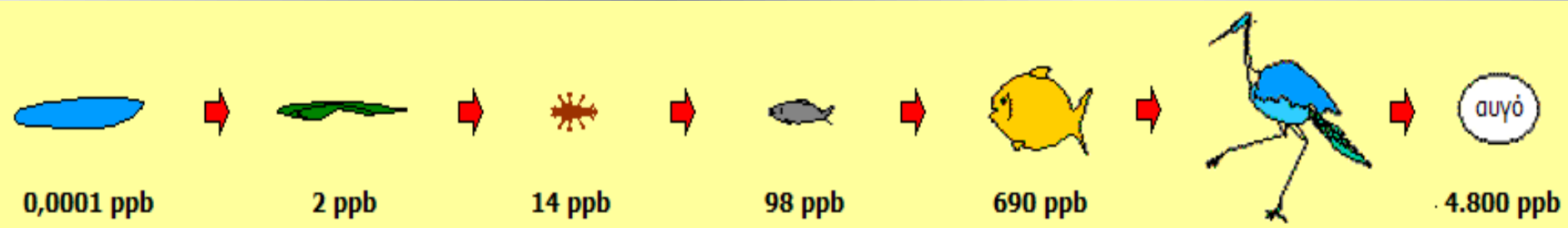
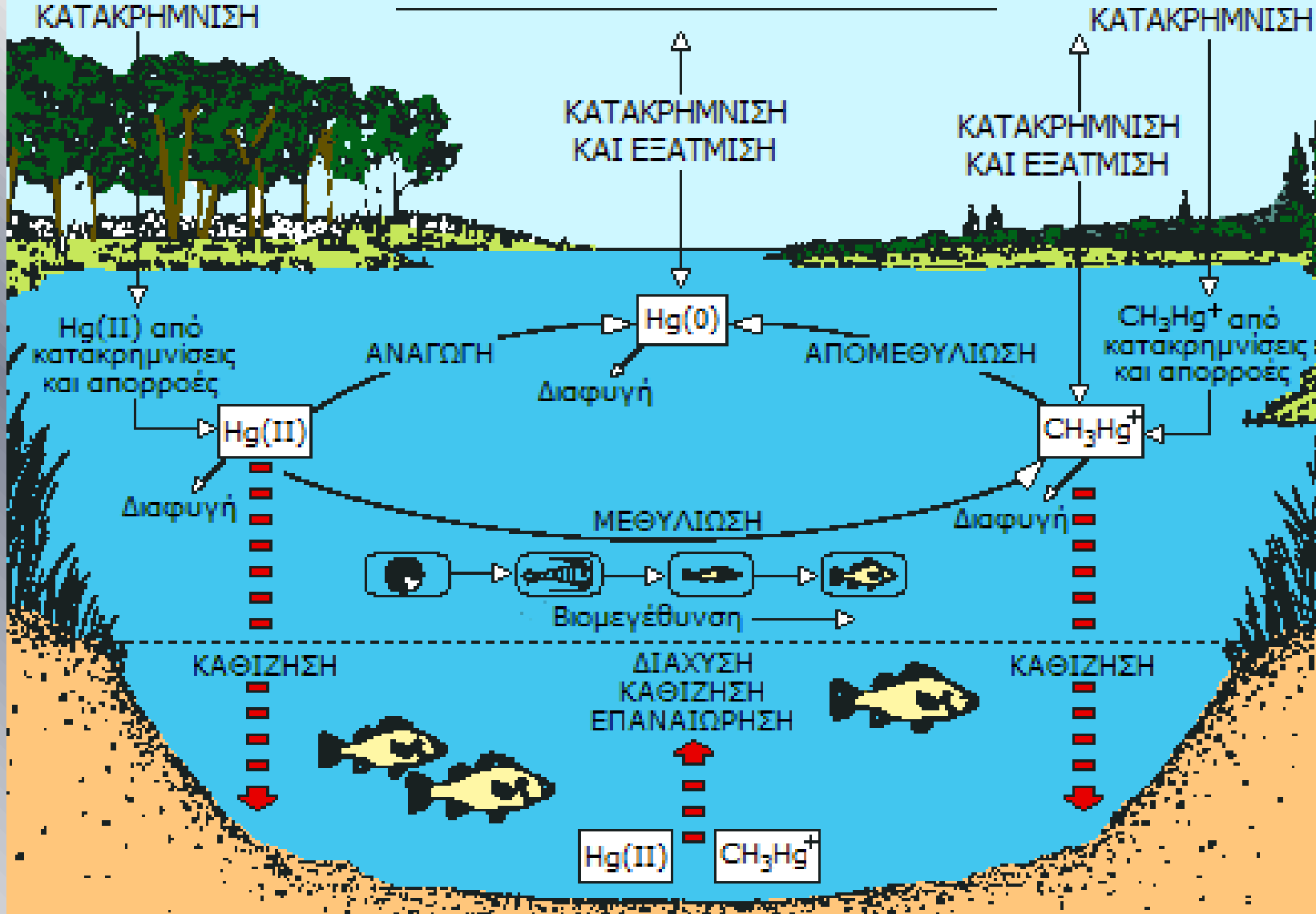
Πηγές υδραργύρου (βιομηχανικές εγκαταστάσεις, προϊόντα, χρήσεις)

Μονάδες παραγωγής χλωροαλκαλίων
Μονάδες παραγωγής κιννάβαρης (HgS)
Μονάδες παραγωγής χαρτοπολτού και χαρτιού
Μονάδες παραγωγής φωτογραφικού εξοπλισμού και αναλωσίμων
Μονάδες επεξεργασίας χρυσού ή ασημιού
Μονάδες παραγωγής ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών
Μεταλλεία και μονάδες επεξεργασίας μόλυβδου, χαλκού και ψευδάργυρου
Βιομηχανίες και μονάδες παραγωγής χημικών ουσιών
Μονάδες παραγωγής τσιμέντου
Μονάδες δευτεροβάθμιας παραγωγής υδραργύρου
Υποπροϊόντα άνθρακα
Μονάδες παραγωγής άνθρακα
Εγκαταστάσεις ανακύκλωσης λαμπών φθορισμού
Μονάδες παραγωγής χρωμάτων
Μονάδες παραγωγής λαμπών φωτός
Φούρνοι
Μονάδες παραγωγής μπαταριών
Μονάδες παραγωγής εκρηκτικών υλών (Κατασκευή και χρήση εκρηκτικών υλών)
Εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού / επεξεργασίας αποβλήτων
Καταλύτης στην παραγωγή αλκαλικών προϊόντων
Αμαλγάματα (κυρίως οδοντιατρική χρήση)
Αισθητήρες
Μπαταρίες
Ταλαντωτές
Κατασκευή και χρήση των πυροτεχνημάτων
Διαλύματα καθαρισμού
Χρήση σε χημικά εργαστήρια
Χρήση σε συντηρητικά
Καταστροφή λαμπών φωτός
Καλλυντικά και φάρμακα
Μετασχηματιστές
Εντομοκτόνα
Φάρμακα για ζώα και πουλερικά
Φάρμακα αγροκτημάτων

Παγκόσμιες εκπομπές υδραργύρου στην ατμόσφαιρα ανά ήπειρο για το έτος 2005.

Ήπειρος	Εκπομπές Hg (τόνοι)	Ποσοστό % εκπομπών Hg
Αφρική	95	5,0
Ασία	1.281	66,5
Ευρώπη	150	7,8
Β. Αμερική	153	7,9
Ωκεανία	39	2,0
Ρωσία	74	3,9
Ν. Αμερική	133	6,9
Σύνολο	1.930	100

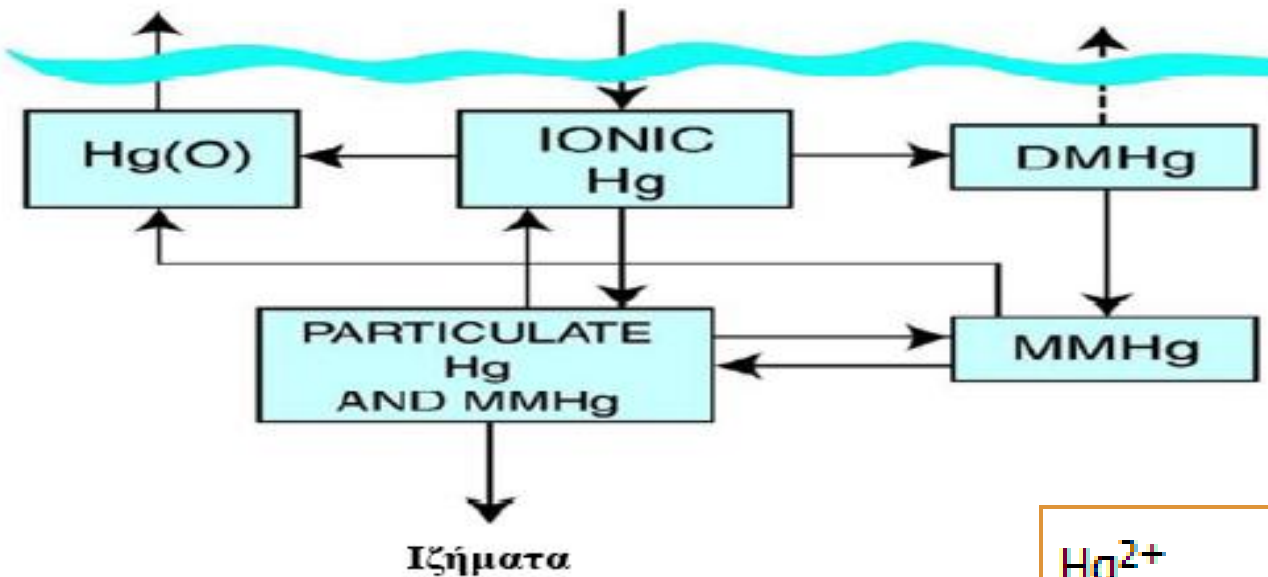
Είδος πηγής	Εκπομπές Hg (τόνοι)	Ποσοστό % εκπομπών Hg
Καύση ορυκτών καυσίμων για ενέργεια και θέρμανση	878	45,6
Παραγωγή μετάλλων (σιδηρούχων και μη σιδηρούχων, εκτός του χρυσού)	200	10,4
Παραγωγή χρυσού μεγάλης κλίμακας	111	5,8
Παραγωγή χρυσού μικρής κλίμακας	350	18,2
Παραγωγή τσιμέντου	189	9,8
Μονάδες παραγωγής χλωροαλκαλίων	47	2,4
Αποτέφρωση αποβλήτων	125	6,5
Οδοντιατρικά αμαλώματα	26	1,3
Σύνολο	1.930	100



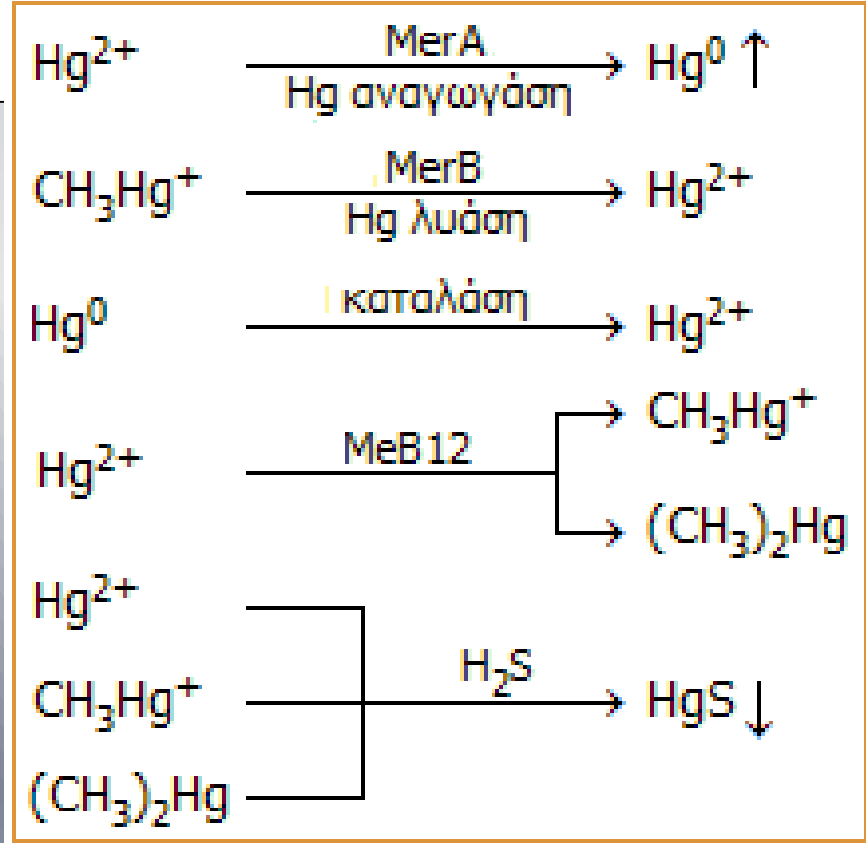
Ελευθέρωση

Απόθεση

ς, DMHg : διμεθυλοϋδράργυρος, MMHg: μονομεθυλοϋδράργυρος.

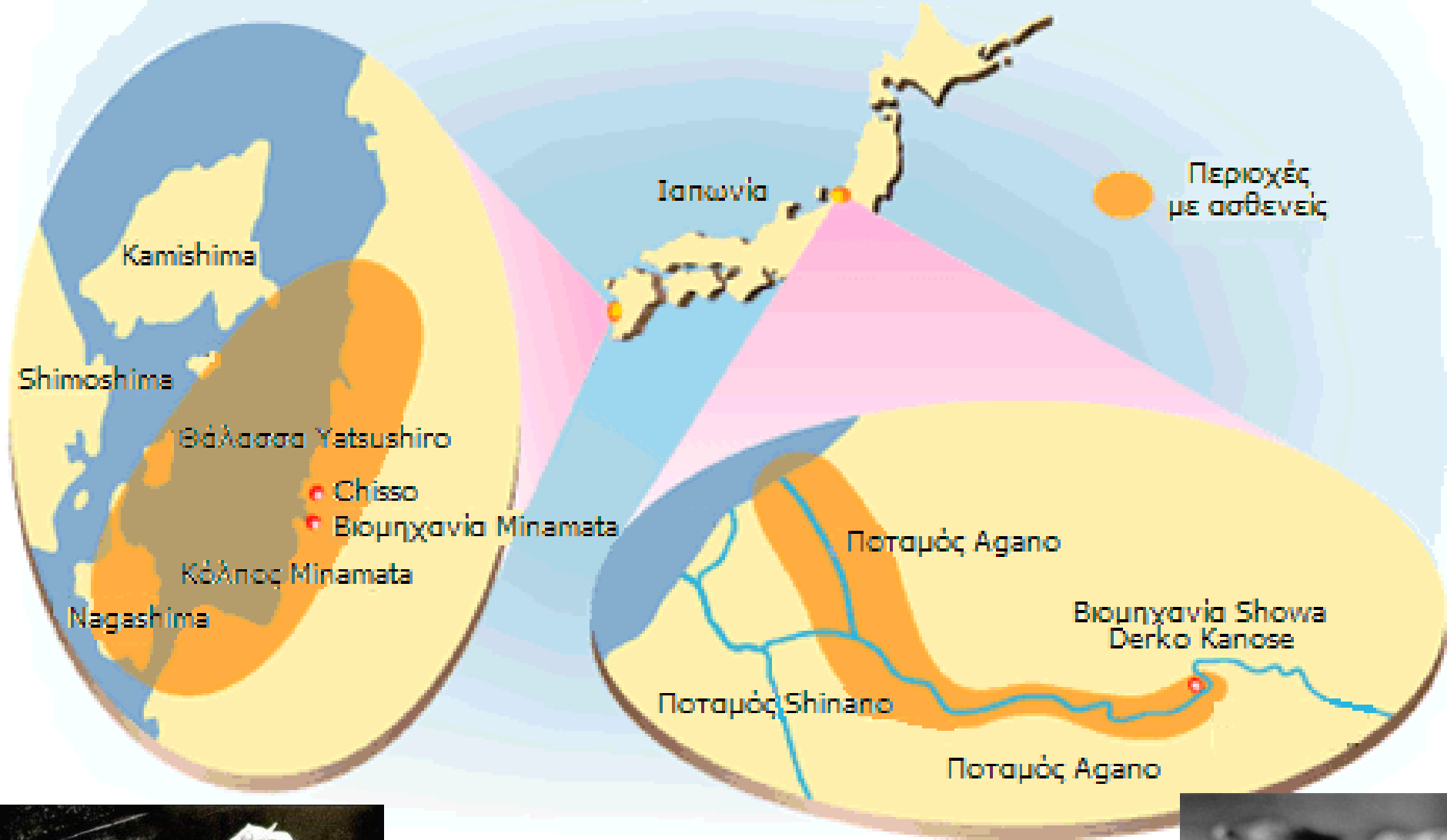


ΜΟΡΦΕΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



- Ο **υδράργυρος** μπορεί να προσληφθεί από τους οργανισμούς: **α) ως στοιχείο**, **β) ως ανόργανη ένωση** και **γ) ως οργανομεταλλική ένωση**.
- Στη στοιχειακή μορφή είναι επικίνδυνος στη μορφή των ατμών του. Οι ατμοί του εισπνεόμενοι μεταφέρονται στα ερυθρά αιμοσφαίρια και από εκεί σε ολόκληρο το σώμα και κυρίως στον εγκέφαλο.
- Τα πρώτα συμπτώματα δηλητηρίασης από ατμούς υδραργύρου είναι πονοκέφαλος, σιελόρροια και μια έντονη μεταλλική γεύση. Η αποβολή του είναι βραδεία (χρόνος ημιζωής 8 ημέρες). Σε περιπτώσεις χρόνιας εισπνοής ατμών υδραργύρου παρουσιάζεται ποικιλία συμπτωμάτων: αναπνευστική δυσκολία, βήχας, ίλιγγοι, πόνοι στα άκρα, αιμορραγίες στα ούλα και απώλεια οδόντων, στοματίτιδα, απώλεια μνήμης και ψυχολογικές διαταραχές, όπως αδυναμία συγκροτημένης σκέψης, άγχος, νευρικότητα και αγοραφοβία.
- Στη μορφή ανόργανων ενώσεων ο υδράργυρος παρουσιάζει την τυπική τοξικότητα των ενώσεων των βαρέων μετάλλων, δηλ. είναι ισχυρότατα νεφροτοξικός.
- Περιστατικά δηλητηρίασης από ιοντικές ενώσεις υδραργύρου μπορούν να αντιμετωπισθούν με την έγκαιρη χορήγηση χηλικών φαρμακευτικών ουσιών (κυρίως πολυθειόλες). Ο υδράργυρος σχηματίζει με τις ενώσεις αυτές σταθερά σύμπλοκα υπό τη μορφή των οποίων και αποβάλλεται με τα ούρα, πριν προλάβει να δεσμευτεί από πρωτεΐνες του οργανισμού και αχρηστέψει τους νεφρούς.

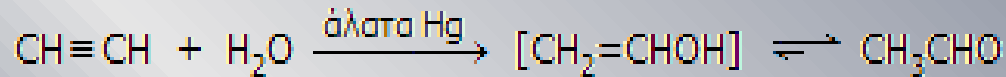
- Οι οργανοϋδραργυρικές ενώσεις είναι πιο επικίνδυνες από τις ανόργανες
- Η ισχυρή τοξική δράση των ενώσεων του μεθυλοϋδραργύρου, οφείλεται στο ό,τι οι ουσίες αυτές διαπερνούν τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό (ο οποίος κανονικά προστατεύει τον εγκέφαλο από τοξικές ουσίες), πιθανόν με τη δημιουργία συμπλόκων - φορέων με το αμινοξύ κυστεΐνη. Αντίστοιχα, μπορούν να διαπεράσουν και τον πλακούντα και να προσβάλλουν τα εμβρυικά κύτταρα.
- Οι οργανοϋδραργυρικές ενώσεις προσβάλλουν το νευρικό σύστημα και τον εγκέφαλο. Ένα πολύ επικίνδυνο χαρακτηριστικό τους είναι η καθυστερημένη δράση τους, δηλ. τα συμπτώματα μπορεί να εμφανισθούν μετά από εβδομάδες και μήνες από την πρόσληψη των ενώσεων αυτών από τον οργανισμό, οπότε μπορεί να είναι πολύ αργά για κάποια θεραπεία.
- Σε τοξικές ποσότητες οδηγούν σε αναισθησία των άκρων, δυσκολία στην ομιλία και στον γενικότερο συντονισμό του σώματος, τύφλωση, κώφωση, απώλεια γεύσης και οσμής και έντονα ψυχολογικά προβλήματα (ατονία, άνοια, απάθεια, παραισθήσεις).
- Οι οργανοϋδραργυρικές ενώσεις απομακρύνονται από τον οργανισμό με εξαιρετικά αργό ρυθμό και έτσι σε περιπτώσεις χρόνιας δηλητηρίασης συσσωρεύονται σε αυτόν και κυρίως στον εγκέφαλο. Οι ίδιες οι ενώσεις απορροφούνται εύκολα από το δέρμα.
- Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι σε δηλητηριάσεις με ενώσεις μεθυλο-ϋδραργύρου, η αναλογία της συγκέντρωσης υδραργύρου στον εγκέφαλο σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στο αίμα κυμαίνεται από 5 έως 10:1.



Η ασθένεια Minamata και ο υδράργυρος



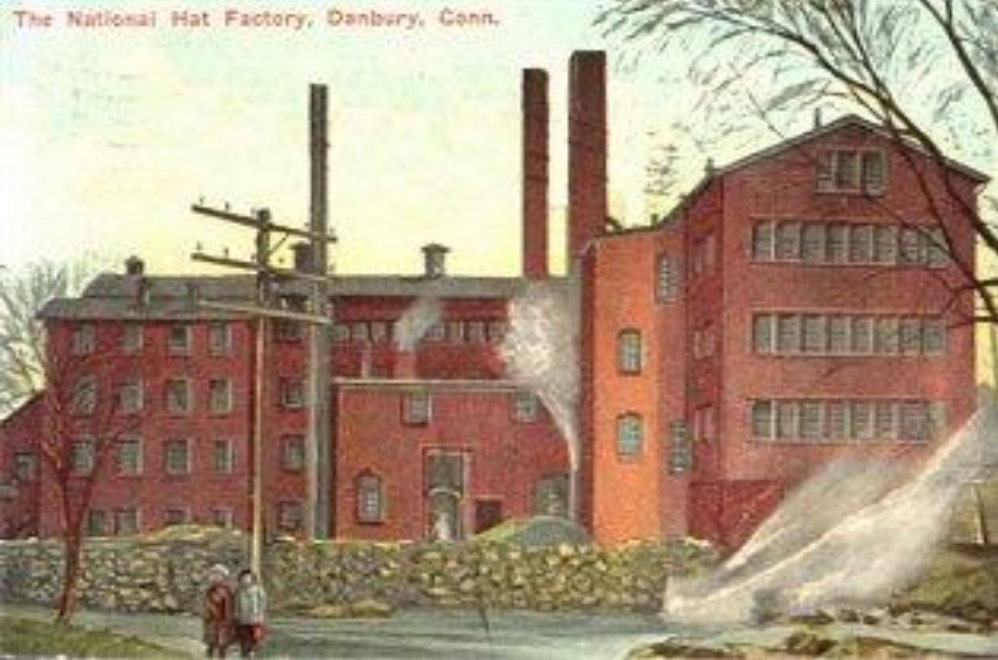
Η μικρή παραθαλάσσια πόλη Minamata βρίσκεται στο νησί Kyushu. Η πόλη ήταν παραδοσιακά αγροτική με καλλιέργειες ρυζιού και παραγωγή αλατιού. Η διατροφή των κατοίκων ήταν κυρίως ψάρια και άλλα θαλασσινά. Μετά τον πόλεμο ιδρύθηκε η χημική εταιρεία Chisso που παρήγαγε ακεταλδεΐδη και βινυλοχλωρίδιο. Στις συνθέσεις αυτές των βιομηχανικών προϊόντων χρησιμοποιούνταν ενώσεις υδραργύρου ως καταλύτες:



Τα υγρά απόβλητα του εργοστασίου χωρίς κάποια κατεργασία κατέληγαν στα νερά του κόλπου. Στις αρχές του 1950 οι κάτοικοι παρατήρησαν μια περίεργη συμπεριφορά των ζώων της περιοχής και ιδιαίτερα στις γάτες. Παρουσίαζαν δείγματα τρέμουλου, κραύγαζαν με πόνο, έκαναν παράξενες κινήσεις και ορισμένες φορές "αυτοκτονούσαν" πέφτοντας στην θάλασσα. Ψάρια άρχισαν να πεθαίνουν σε μεγάλες ποσότητες και ορισμένα θαλασσοπούλια έπεφταν νεκρά.

Η ασθένεια δεν άργησε να επεκταθεί και στους ανθρώπους που κατανάλωναν θαλασσινά. Μέχρι το 2001 παρουσιάσθηκαν 2.265 περιπτώσεις νευρολογικής ασθένειας στην περιοχή του κόλπου Minamata και 690 στην περιοχή του ποταμού Agano.

Το 1968 η εταιρεία Chisso έκλεισε το εργοστάσιο ακεταλδεΐδης, όταν άλλαξε η τεχνολογία και η σύνθεσή άρχισε να πραγματοποιείται βιομηχανικά χωρίς την χρήση υδραργυρικών ενώσεων ως καταλυτών. Το 1963 ξεκίνησε η δίκη των υπευθύνων του εργοστασίου, ενώ από το 1959 ο γιατρός της εταιρείας σε πειράματα με γάτες βρήκε ότι τα υγρά απόβλητα ήταν υπεύθυνα για την νευρολογική ασθένεια. Η εταιρεία στην αρχή προσπάθησε να αποζημιώσει τους ασθενείς και τις οικογένειές τους με περιορισμένες οικονομικές αποζημιώσεις, αλλά το 1970, μετά από 7 χρόνια δικαστικών μαχών, οι δικαστές κήρυξαν την εταιρεία υπεύθυνη και ζήτησαν αποζημίωση 3,2 εκατομμυρίων \$ για την πρώτη ομάδα ασθενών, που παρουσίαζαν τα σοβαρότερα συμπτώματα της νευρολογικής ασθένειας.



Πιλοποιία στο Danbury του Connecticut. Τοπικά υπήρχε μια ασθένεια γνωστή ως το "τρεμούλα του Danbury" (Danbury shakes). Από το 1941 απαγορεύθηκε η χρήση υδραργύρου στη βιομηχανία πιλήματος (τσόχας) στις ΗΠΑ

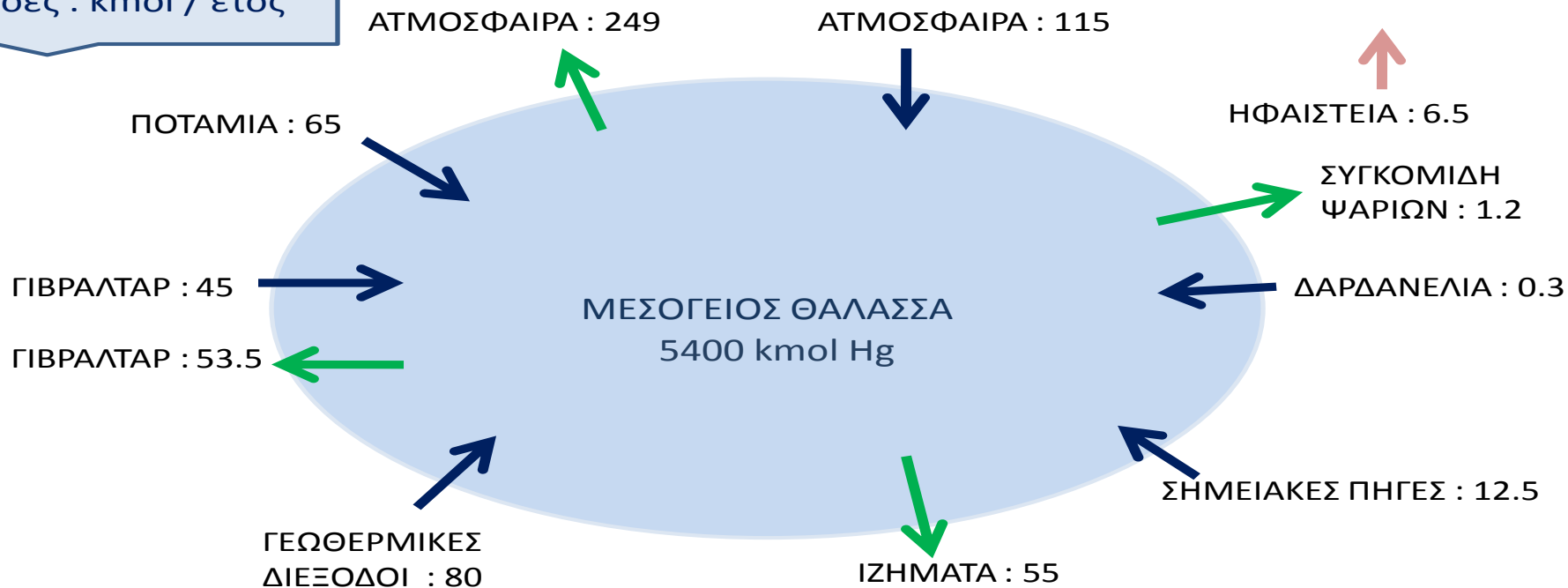
Η ασθένεια των πιλοποιών Οι ενώσεις του υδραργύρου (ιδιαίτερα διαλύματα $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) άρχισαν να χρησιμοποιούνται πριν 200 χρόνια στην κατασκευή καπέλων. Τα καπέλα κατασκευάζονταν από πύλημα (τσόχα), ένα είδος μη-πλεκτού υφάσματος από αλληλοπλεγμένες τρίχες μαλλιού. Οι γούνες από λαγούς και κάστορες δεν έδιναν σταθερά πιλήματα και για να "κατσαρώσουν" οι τρίχες τους τις βύθιζαν σε διάλυμα νιτρικού οξέος.

Οι πιλοποιοί διαπίστωσαν ότι αν διέλυαν υδράργυρο στο νιτρικό οξύ, τα λαμβανόμενα πιλήματα είχαν καλύτερη ποιότητα. Ωστόσο, μετά τη ξήρανση του πιλήματος, έμενε σ' αυτό μια λεπτή σκόνη που περιείχε υδράργυρο και οι πιλοποιοί την ανέπνεαν. Τα συμπτώματα ήταν τρεμούλα των άκρων, έντονη σιελορροια, κακή άρθρωση στην ομιλία, νευρικότητα, ατολμία, αντικοινωνικότητα. Η νόσος αυτή ήταν γνωστή και ως ασθένεια των πιλοποιών. Τα συμπτώματα είναι τυπικά συμπτώματα μακροχρόνιας δηλητηρίασης από υδράργυρο.

Μεσόγειος Θάλασσα

- ✓ Πλούσια σε Hg από τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές.
- ✓ Τα ποτάμια είναι η πιο σημαντική πηγή Hg από τη γη προς τη θάλασσα.
- ✓ Τα ιζήματα δρουν ως κύριες παγίδες του ολικού Hg.
- ✓ Τα επίπεδα συγκεντρώσεων του Hg παρουσιάζουν αύξηση κοντά στο βυθό, ιδιαίτερα σε περιοχές ενεργής ηφαιστειακής και τεκτονικής δραστηριότητας (Ιόνιο Πέλαγος). Αυτό πιθανότατα οφείλεται σε υπόγειες πηγές Hg, εξ' αιτίας της ηφαιστειακής δραστηριότητας και των γεωθερμικών ρευμάτων.
- ✓ Η γεωτεκτονική δραστηριότητα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη λεκάνη της Μεσογείου. Οι κύριες ζώνες σεισμικής δραστηριότητας στην περιοχή της Μεσογείου είναι το Ιόνιο πέλαγος (ιδιαίτερα ΝΔ, Ν, ΝΑ της Ελλάδας), η περιοχή μεταξύ Ισπανίας, Γιβραλτάρ, Μαρόκου και Βαλεαρίδων και η νότιος Τυρρηνική Θάλασσα.
- ✓ Κάποια από τα πιο πλούσια μεταλλεία του κόσμου βρίσκονται στην περιοχή, όπως το Almaden στην Ισπανία, το Idrija στη Σλοβενία και το Monte Amiata στην Ιταλία.
- ✓ Η λεκάνη της Μεσογείου φαίνεται να αποτελεί φυσική πηγή Hg μέσω της εξάτμισης από τη θαλάσσια επιφάνεια και την ανταλλαγή θαλάσσιων μαζών με τον Ατλαντικό Ωκεανό.

Ροές : kmol / έτος



Μέση συγκέντρωση Hg στη Μεσόγειο
1.5pM ή 0.30 ng/l

Επιφάνεια : $2.51 \cdot 10^6 \text{ km}^2$

Όγκος : $3.60 \cdot 10^6 \text{ km}^3$

ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΙΣΟΔΟΣ Hg : 317.8 kmol/ έτος

ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΞΟΔΟΣ Hg : 358.7 kmol/έτος

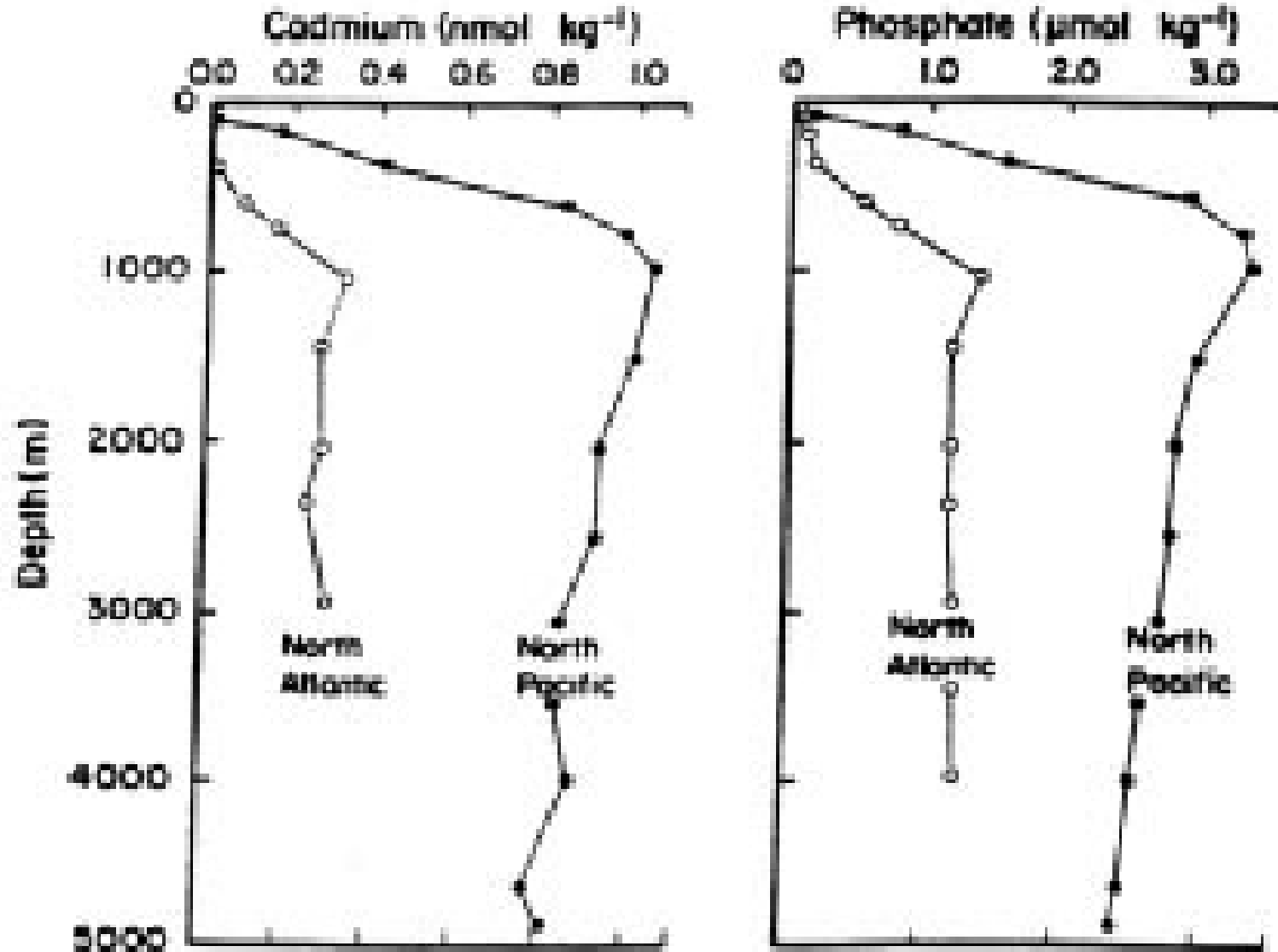
ΚΑΘΑΡΗ ΕΚΡΟΗ Hg : 40.9 kmol/έτος

Κάδμιο (Cd)

- Αποτελεί **σπάνιο στοιχείο** του γήινου φλοιού με μέση συγκέντρωσή περίπου 0,1mg/kg. Τοπικά υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να ανιχνευθούν σε ορυκτά ψευδαργύρου ή μικτά ορυκτά Cu – Pb - Zn. Απαντάται επίσης σε φωσφορίτες.
- Οι **ανθρωπογενείς** προσθήκες Cd περιλαμβάνουν τη χρήση του στις **μπαταρίες Cd-Ni**, σε **χρωστικές** και σταθεροποιητικά για **πλαστικά**, σε **επιμεταλλώσεις**, σε **συγκολλήσεις και κράματα**, στην παραγωγή και χρήση χάλυβα ψευδαργύρου, λιπασμάτων, τσιμέντου, κάρβουνο και πετρελαίου καθώς και από την αποτέφρωση και την επεξεργασία αποβλήτων.
- Ειδικά στο θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν το Cd, **ο Zn και το Co διαδραματίζουν παρόμοιο βιολογικό ρόλο**. Στα διάτομα, τα μέταλλα αυτά σχετίζονται με τη λειτουργία της καρβονικής ανυδράσης, ενός ενζύμου που καταλύει την αντίδραση μετατροπής του ανθρακικού οξέος προς CO₂ και νερό,
- Σε υψηλές συγκεντρώσεις το Cd επιδρά δυσμενώς σε ζωτικές βιολογικές λειτουργίες όπως η ιονανταλλαγή, η παραγωγή ενέργειας και η πρωτεϊνοσύνθεση, κυρίως λόγω αλληλεπίδρασής του στο μεταβολισμό άλλων ιχνημετάλλων όπως π.χ. του ασβεστίου.
- Ο ανθρώπινος πληθυσμός μπορεί να εκτεθεί σε κάδμιο μέσω της κατανάλωσης ρυπασμένου νερού και τροφής καθώς και με το κάπνισμα. Η τοξικότητα του μπορεί να εκδηλωθεί με διάφορα σύνδρομα και επιδράσεις όπως ρινικές δυσλειτουργίες, υπέρταση, ηπατικές, πνευμονικές και αναπαραγωγικές βλάβες, τερατογενέσεις, ατέλειες στα οστά και καρκινογένεση

Nutrient-type elements

This behavior indicates that the element is associated with the living and death of biological materials



Η διατροφή είναι η πιο σημαντική πηγή έκθεσης καδμίου στους μη καπνιστές. Η ημερήσια πρόσληψη από τις τροφές είναι κατά μέσο όρο 10-25 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$.

Το κάδμιο στα τρόφιμα προέρχεται σε μεγάλο βαθμό από την ατμόσφαιρα λόγω της απορρόφησης του από το φύλλωμα των φυτών ή/και από τις ρίζες τους που προσλαμβάνουν το κάδμιο που εναποτίθεται στο έδαφος.

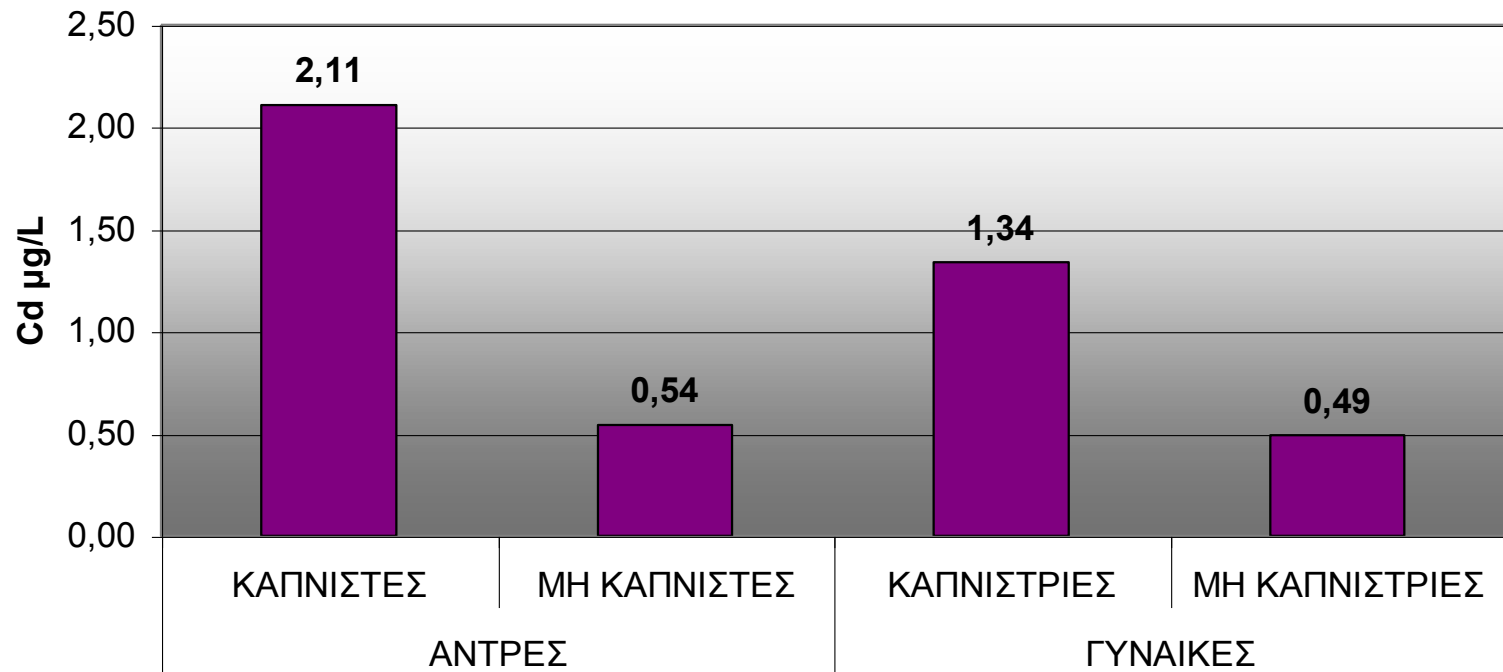
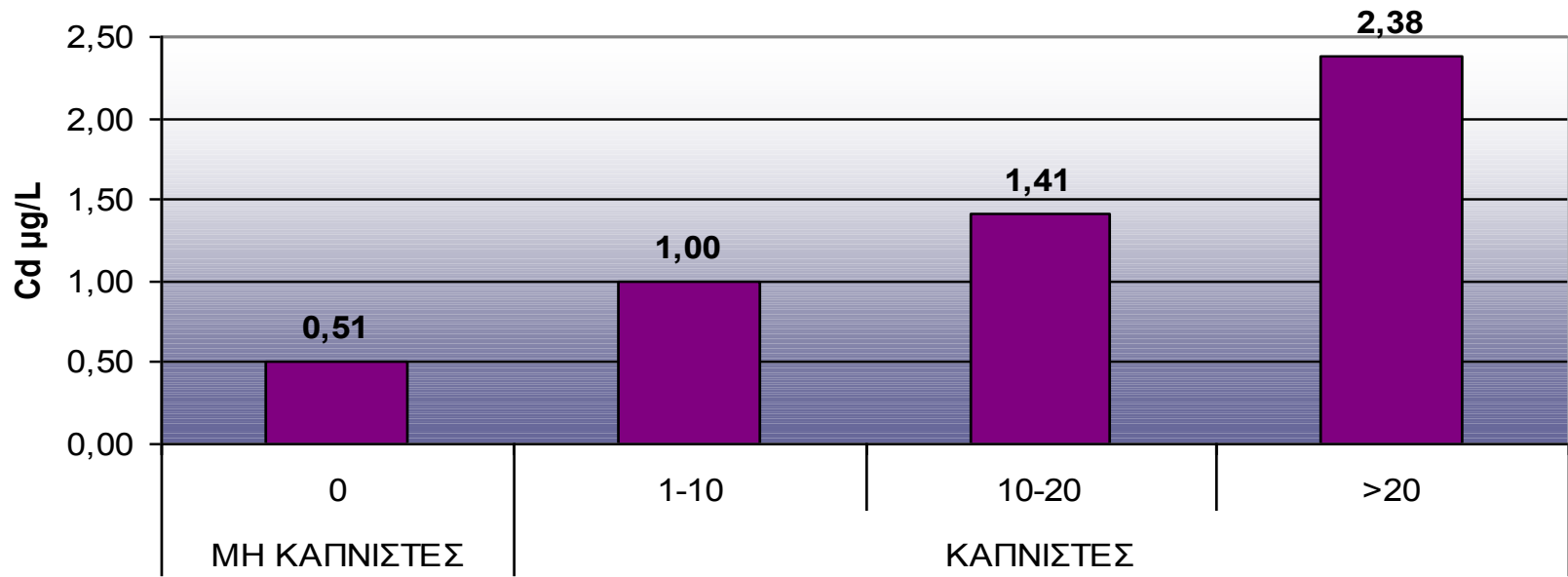
Τα πιο ψηλά επίπεδα καδμίου (100-1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$) βρίσκονται στα εσωτερικά όργανα των θηλαστικών και σε ορισμένα είδη μυδιών, οστράκων και στρειδιών.

Η ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη (PTWI) για το κάδμιο είναι 500 μg .

Η ρύπανση του πόσιμου νερού είναι αποτέλεσμα της παρουσίας του καδμίου στους γαλβανισμένους σωλήνες ψευδαργύρου ή στα υλικά συγκολλήσεως κατά τη συναρμολόγηση σε θερμοσίφωνες, ψύκτες και βρύσες.

ΚΑΠΝΙΣΜΑ

- Κάθε τσιγάρο περιέχει 1 με 2 μg καδμίου και γύρω στο 10% αυτού εισπνέεται κατά τη διάρκεια του καπνίσματος.**
- Το 50% περίπου του εισπνεόμενου, από τον καπνό του τσιγάρου καδμίου απορροφάται από τους πνεύμονες.**
- Ένα άτομο που καπνίζει ένα πακέτο τσιγάρα τη μέρα απορροφάει 1-2 μgCd .**
- Οι καπνιστές εμφανίζουν ψηλές συγκεντρώσεις καδμίου σε αίμα, ούρα, ήπαρ, νεφρούς.**



Itai-itai disease was caused by [cadmium poisoning](#) due to mining in Toyama Prefecture.. Regular mining for [silver](#) started in 1589, and soon thereafter, mining for [lead](#), [copper](#), and [zinc](#) began. Increased demand for raw materials during the [Russo-Japanese War](#) and [World War I](#), as well as new mining technologies from Europe, increased the output of the mines, putting the Kamioka Mines in Toyama among the world's top mines. Starting in 1910 and continuing through 1945, cadmium was released in significant quantities by mining operations, and the disease first appeared around 1912. Prior to World War II the mining, controlled by the Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd., increased to satisfy the wartime demand. This subsequently increased the pollution of the [Jinzū River](#) and its tributaries. The river was used mainly for [irrigation](#) of rice fields, but also for drinking water, washing, fishing, and other uses by downstream populations. Due to the cadmium poisoning, the fish in the river started to die. This water was then used to irrigate the rice fields. The rice absorbed heavy metals, especially the cadmium. The cadmium accumulated in the people eating contaminated rice. The population complained to the Mitsui Mining. The company built a basin to store the mining waste water before leading it into the river. It was too little, too late as many people were already sick. The causes of the poisoning were not well understood and, up to 1946, it was thought to be simply a regional disease or a type of bacterial infection.

Itai-itai disease ("it hurts-it hurts disease"), was the documented case of mass [cadmium poisoning](#) in [Toyama Prefecture, Japan](#), starting around 1912. The [cadmium](#) poisoning caused [softening of the bones](#) and kidney failure. The disease is named for the severe pains caused in the joints and spine. The term "*itai-itai* disease" was coined by locals. The cadmium was released into rivers by [mining](#) companies in the mountains. The mining companies were successfully sued for the damage.

One of the main effects of cadmium poisoning is weak and brittle bones. Spinal and leg pain is common, and a waddling gait often develops due to bone deformities caused by the cadmium. The pain eventually becomes debilitating, with fractures becoming more common as the bone weakens. Other complications include coughing, [anemia](#), and [kidney failure](#), leading to death.¹

Medical tests started in the 1940s and 1950s, searching for the cause of the disease. Initially, it was expected to be lead poisoning due to the lead mining upstream. Only in 1955 did Dr. Hagino and his colleagues suspect cadmium as the cause of the disease. Toyama prefecture also started an investigation in 1961, determining that the Mitsui Mining and Smelting's Kamioka Mining Station caused the cadmium pollution and that the worst affected areas were 30 km downstream of the mine. In 1968 the Ministry of Health and Welfare issued a statement about the symptoms of *itai-itai* disease caused by the cadmium poisoning.^[3]

The reduction of the levels of cadmium in the water supply reduced the number of new disease victims; no new victim has been recorded since 1946. The mines are still in operation and cadmium pollution levels remain high, although improved nutrition and medical care has reduced the occurrence of Itai-itai disease

Μόλυβδος (Pb)

- Το πιο διαδεδόμενο ορυκτό του είναι ο γαληνίτης PbS.
- Οι ιδιότητες του Pb, μικρή σκληρότητα, χαμηλό σημείο τήξης και αντίσταση στη διάβρωση, έχουν οδηγήσει σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές.
- Ο μόλυβδος μεταφέρεται και μέσω της ατμόσφαιρας, εντονότερα σε σχέση με άλλα μέταλλα. Για το λόγο αυτό η κατανομή του παρουσιάζει μέγιστο στα επιφανειακά ύδατα.
- Οι ποταμοί τροφοδοτούν τη θάλασσα με μόλυβδο υπό μορφή κολλοειδώς διαλυτών συμπλόκων με οργανικούς υποκαταστάτες και ευδιάλυτων ιονικών ζευγών και συμπλόκων με ανόργανους υποκαταστάτες. Το συντριπτικό ποσοστό των μορφών αυτών καταβυθίζεται με σωματιδιακές φάσεις στα παράκτια ύδατα και **μόνο ένα μικρό μέρος του διαλυτού μολύβδου φθάνει στην ανοιχτή θάλασσα.**

- Οι **ανθρωπογενείς προσθήκες** του στις θάλασσες είναι πολλαπλάσιες αυτών που προέρχονται από τη φυσική διάβρωση των πετρωμάτων.
- Ο μόλυβδος είναι μέταλλο **ιδιαίτερα τοξικό**. Εμφανίζει γενικότερη δράση μέσα στον οργανισμό, επενεργώντας σε μοριακό επίπεδο, αναστέλλοντας τη δράση πολλών ενζύμων. Το μαγνήσιο και ο χαλκός μπορούν να αντισταθμίσουν τις διαταραχές που προκαλεί λόγω ανταγωνισμού για την κατάληψη των ενεργών κέντρων των ενζύμων
- Ο άνθρωπος μπορεί να εκτεθεί στο μόλυβδο μέσω της αναπνοής καθώς και μέσω της κατανάλωσης ρυπασμένης τροφής και νερού. Οι επιδράσεις του περιλαμβάνουν προβλήματα ακοής, νεφροπάθειες, στειρότητα, βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, αλλαγές στη σύνθεση της αιμοσφαιρίνης, αναιμία, εγκεφαλοπάθειες, μέχρι και θάνατο στα μικρά παιδιά

ΠΗΓΕΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

- Οι εργασίες εξόρυξης, χύτευσης και τήξης του μετάλλου
- Η παραγωγή και χρήση μολυβδούχων χρωμάτων και βερνικιών
- Η παραγωγή και χρήση σμάλτων για την κεραμική
- Η παραγωγή και συντήρηση συσσωρευτών (μπαταριών αυτοκινήτων)
- Η παραγωγή και χρήση μολυβδούχων ηλεκτροδίων για συγκολλήσεις
- Η παραγωγή κρυστάλλων και υαλικών
- Η παραγωγή μολυβδούχων κραμάτων για σφαίρες και σκάγια
- Οι τυπογραφικές εργασίες με μολυβδούχα στοιχεία
- Οι εργασίες φανοποιείας και επιδιόρθωσης μηχανών αυτοκινήτου
- Η χρήση του Pb σαν σταθεροποιητικό στην βιομηχανία πλαστικών
- Η παραγωγή ηλεκτρικών καλωδίων

Κύριοι Χρήστες/Καταναλωτές Μολύβδου

Χώρα	Τόνοι ετησίως
ΗΠΑ	1 626 000
Γερμανία	342 000
Ιαπωνία	330 000
Κίνα	310 000
Νότιος Κορέα	290 000

Πηγή: Key World Statistics, 1996, M. Scoullos et al 2001.

Κύριοι Ανακυκλωτές Μολύβδου

Χώρα	Τόνοι ετησίως
ΗΠΑ	1 025 000
Μεγάλη Βρετανία	177 000
Γαλλία	163 000
Γερμανία	149 000
Ιταλία	149 000

Πηγή: LDA, 1988, M. Scoullos et al 2001.

Να βλέπει κανείς τον κόσμο σαν μια μεγάλη μηχανή καθρουκάζει. Οι μηχανές έχουν ένα προτέρημα. Κάνουν ακριβώς αυτό για το οποίο κατασκευάστηκαν ή έτσι μας αρέσει να πιστεύουμε. Για κάθε πρόβλημα υπάρχει μια τεχνική λύση για κάθε βλάβη, ένα ανταλλακτικό.

Όμως η τυφλή εμπιστοσύνη στην τεχνολογία είναι αυταπάτη. Ούτε η φύση, ούτε οι μηχανές είναι προβλέψιμες. Ιδιαίτερα από την στιγμή που για κάποιο λόγο έχουν αρχίσει να ρετάρουν.

Διδακτικότητα, εν προκειμένω, είναι η ιστορία του Αμερικανού εφευρέτη Thomas Midgley, του ανθρώπου που με τις ανακαλύψεις του προκάλεσε το μεγαλύτερο ίσως κακό στον πλανήτη που έχει προκαλέσει άνθρωπος από μόνος του - πάντα πιστεύοντας ακράδαντα ότι με την δραστηριότητά του συμβάλλει στην πρόοδο της ανθρωπότητας. Την ιστορία αυτή θα άξιζε, λοιπόν, να την διηγηθούμε.

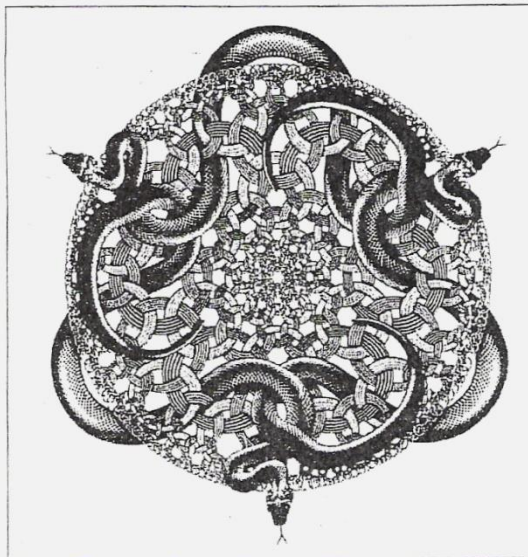
Ο Midgley ήταν ένας καλός μηχανικός. Το κακό άρχισε, όταν καταπιόστηκε με τις βιομηχανικές εφαρμογές της χημείας. Πρώτη του ανακάλυψη ήταν ότι αν στην βενζίνη προστεθεί τετρα-αιθυλιούχος μολύβδος, οι κινητήρες των αυτοκινήτων λειτουργούν πιο ομαλά.

Βέβαια, οι επιπτώσεις του μολύβδου στην ανθρώπινη υγεία ήταν ήδη γνωστές. Όμως ο Midgley δεν ήταν γιατρός. Ήταν τεχνικός που αναζητούσε μια τεχνική λύση σε ένα τεχνικό πρόβλημα. Αυτό που τον ενδιέφερε ήταν να μειώσει το ενοχλητικό κτύπημα των βενζινοκινητήρων και τίποτε άλλο. Το γεγονός ότι ο μολύβδος είναι εξαιρετικά τοξικός και ότι επιδρά στο κεντρικό νευρικό σύστημα, προκαλώντας από κοινές αιτιώσεις έως τύφλωση, παράλυση και καρκίνο, τον άφηνε παγερά αδιάφορο.

Η λύση του Midgley εφαρμόστηκε σε βιομηχανική κλίμακα από μεγάλες εταιρείες πετρελαίου και αυτοκινήτων, που για τον σκοπό αυτόν ίδρυσαν το 1923 μια κοινή εταιρεία παραγωγής μολυβδωμένης βενζίνης, την «Ethyl Corogation» (που έγινε γνωστή στην Ελλάδα από την μεγάλη και εξαιρετικά επικίνδυνη πυρκαγιά που ξέσπασε στις εγκαταστάσεις της στην Θεσσαλονίκη το 1986).

Στο μεγάλο χρονικό διάστημα που μεσολάβησε από τότε που άρχισε να χρησιμοποιείται ο τετρα-αιθυλιούχος μολύβδος ως αντικροτικό στην βενζίνη και μέχρι να εμφανιστεί και να επικρατήσει στην αγορά η αμόλυβδη, τεράστιες ποσότητες τοξικού μολύβδου έχουν συσσωρευτεί σε όλα τα οικοσυστήματα του πλανήτη. Παράλληλα δεν έπαυσαν να πληθαίνουν και οι κριτικές φωνές που επεσήμαναν τις αρνητικές επιπτώσεις του τετρα-αιθυλιούχου μολύβδου στην δημόσια υγεία.

Όμως ο Midgley δεν ήταν μόνο εφευρέτης, αλλά και άνθρωπος με αρχές - έτοιμος να θυσιαστεί για το κοινό καλό. Κάθε είδους κινδυνολογία του ήταν ξένη και την απέρριπτε. Έτσι λοιπόν, για να πείσει τους δημοσιογράφους, που είχαν αρχίσει να ανησυχούν και να αμφιβάλλουν για το πόσο ακίνδυνη ήταν η εφεύρεσή του, οργάνωσε μια συνέντευξη τύπου, όπου έλυσε τα



χέρια του σε μολυβδωμένη βενζίνη και, στην συνέχεια έχωσε την μύτη του σε ένα δοχείου και ανέπνευσε τις αναθυμιάσεις τετρα-αιθυλικού μολύβδου επί εζήντα δευτερόλεπτα.. Και αυτό μολονότι ήδη έπασχε από μολυβδίαση και γιατροί του είχαν απαγορεύσει να έρχεται σε επαφή με τον μολύβδο. Σε πείσμα των γιατρών του ο Midgley επέζησε. Το τι τελικά έπαθε και πώς πέθανε θα το αποκαλύψουμε στο τέλος της ιστορίας μας.

Έκοντας βρει λύση για τον κτύπημα τους βενζινοκινητήρες, ο δαιμόνιος εφευρέτης δεν μπορούσε να μείνει αδρανής. Με ανανεωμένη την ορμή του στράφηκε σε ένα άλλο μεγάλο πρόβλημα της εποχής του. Τα ηλεκτρικά ψυγεία. Τα ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούσαν έως τότε ήταν τοξικές ουσίες, εύφλεκτες και διαβρωτικές που έφθειραν τους ψυκτικούς μηχανισμούς που παρουσίαζαν συχνά επικίνδυνες διαρροές.

Ο Midgley ανέλαβε να βρει λύση και σύντομα η επιτυχία ήρθε να στεφανώσει τον ακούραστο εφευρέτη. Οι ουσίες που θα αντικαθιστούσαν έκτοτε όλα τα άλλα ψυκτικά μέσα ήταν οι κλωροφθοράνθρακες, μια ομάδα χημικών ενώσεων με εκπληκτικές, ομολογουμένως, ιδιότητες. Δεν είναι εύφλεκτες, δεν είναι τοξικές ή και διαβρωτικές και, γενικά, δεν αντιδρούν, παρά πολύ δύσκολα, με άλλες χημικές ενώσεις.

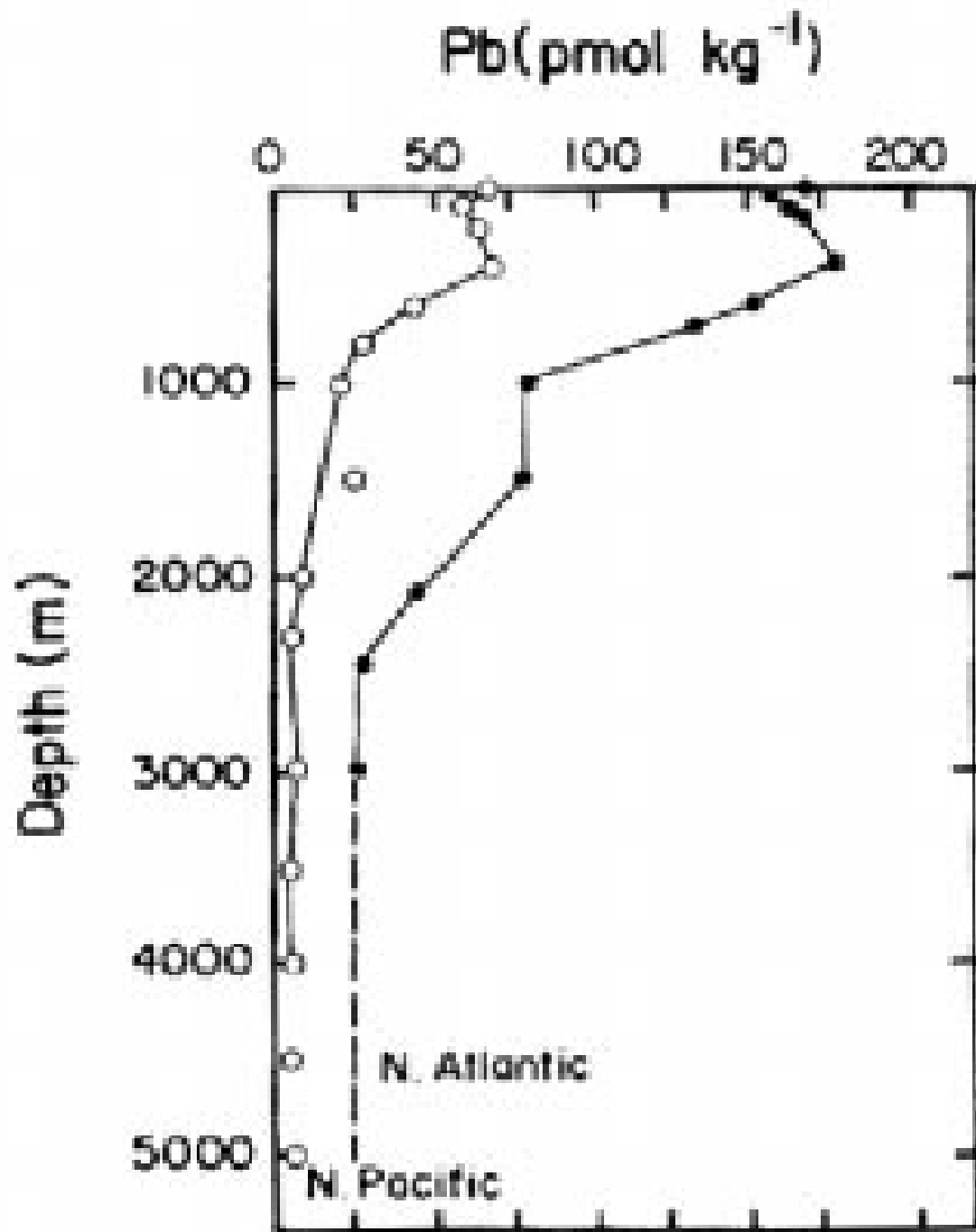
Ο Midgley δεν έζησε για να μάθει ότι έκανε την χειρότερη ανακάλυψη για τον πλανήτη. Οι κλωροφθοράνθρακες ή «CFC», όπως είναι η εμπορική τους ονομασία, χρησιμοποιήθηκαν όχι μόνο στα ψυγεία, αλλά σε ένα πλήθος άλλες εφαρμογές, από τους αφρούς ζυριματός, ως τα κλιματιστικά και τους ηλεκτρικούς μετασχηματιστές.

Όπου ξάφνου διαπιστώθηκε ότι τα υπεράνω πάσης υποψίας CFC ενέχονται στην καταστροφή της στoιβάδας του όζοντος στην στρατόσφαιρα που προστατεύει. Χωρίς την προστασία που παρέχει το όζον, που μας προστατεύει την βίωση από την δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας του ήλιου.

Ας τελειώσουμε την ιστορία! ας για να δούμε πώς κατέληξε ο μεγάλος εφευρέτης. Χτυπημένος από παράλυση κατασκεύασε μια μηχανή για να τον ανασήκωνε στο κρεβάτι. Όμως μια ημέρα, η μηχανή αντέδρασε απρόβλεπτα. Ο Midgley προσπάθησε να απαλλαγεί από τον θανάσιμο εναγκαλισμό της Εις μάτην. Οι ιμάντες της μηχανής έγιναν βρόγχος γύρο από τον λαιμό του. Η εφεύρεση έπνιξε τελικά τον εφευρέτη. Ποιος θα το περίμενε από μία μηχανική κατασκευή!

1 Ο Descartes δεν θα το περίμενε. Ο Spinoza θα το θεωρούσε, αν μη τι άλλο, φυσικό.

Pb- Scavenged element



Pb. The shape of the profile is dominated by the surface input process (dust, sewage, rivers etc) and the concentration reduce to very low levels in the deep layer



**Η ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΗΣ ΛΑΥΡΕΩΤΙΚΗΣ ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΑ-
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ
ΤΟΥ ΤΟΠΙΚΟΥ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ**

Αλ. Δημητριάδης, Αικ. Βέργου, και Ν. Βλαχογιάννης

Η εργασία είναι υπό δημοσίευση στα
Πρακτικά της Θ' Επιστημονικής Συνάντησης Νοτιοανατολικής Αττικής
Λαύριον, 13 - 16 Απριλίου 2000

από την

Εταιρεία Μελετών Λαυρεωτικής

Η εργασία ανακοινώθηκε την Κυριακή, 16 Απριλίου 2000
στο Παλιό Μηχανουργείο της Ελληνικής Εταιρείας

2. ΙΣΤΟΡΙΚΟ

Η πρώτη δραστηριότητα εξόρυξης και εκκαμίνευσης των οξειδωμένων και θειούχων μεταλλευμάτων της Λαυρεωτικής χερσονήσου άρχισε, σύμφωνα με τον κλασσικό ιστορικό Ξενοφώντα, πριν το 3500 π.Χ., με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν τα πρώτα απορρίμματα. Η επέμβαση του ανθρώπου στο ανάγλυφο της Λαυρεωτικής άρχισε, όμως, συστηματικά από το 3500 π.Χ. παρουσιάζοντας έξαρση μεταξύ του 6ου και 4ου αιώνα π.Χ. (Κονοφάγος 1980, 1997, Μάνθος 1990, Δερμάτης 1994, Τσαίμου 1997). Στα τέλη του 2ου π.Χ. αιώνα τα περισσότερα μεταλλεία έκλεισαν και ελάχιστη εκμετάλλευση έγινε κατά τον 1ο αιώνα π.Χ.

Μετά από δεκαεννιά αιώνες εγκατάλειψης, ο Ανδρέας Κορδέλας, το 1860, ήταν ο πρώτος που διέβλεψε την προοπτική της αξιοποίησης των αρχαίων σκουριών και εκβολάδων, οι οποίες ανέρχονταν σε πολλά εκατομμύρια τόνους (Κορδέλλας 1993). Η νεότερη ιστορία της εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων άρχισε το 1864 μ.Χ., όταν ο Ιταλός Σερπιέρη ίδρυσε στη θέση «Εργαστήρι» στο λιμάνι του Λαυρίου τη μεταλλουργική εταιρεία Roux Serpieri Fressynet C.A. Έτσι, δημιουργήθηκε η πρώτη μεταλλουργική βιομηχανία με καμίους τύπου καστιλλάνου, μικρά πλυντήρια, μηχανουργεία και σιδηρόδρομο. Το 1865 μ.Χ. άρχισε πάλι η παραγωγή αργυρούχου μολύβδου από την επεξεργασία των αρχαίων σκουριών και εκβολάδων και μετά από δύο χρόνια ακολούθησαν νέες εξορύξεις.

Το 1873 μ.Χ. η Roux Serpieri Fressynet C.A. αγοράστηκε από τον εκπρόσωπο της Τράπεζας Κωνσταντινουπόλεως Ανδρέα Συγγρό και μετονομάστηκε σε Εταιρεία των Μεταλλουργείων Λαυρίου. Το 1876 μ.Χ. ο Σερπιέρη ίδρυσε στη θέση «Κυπριανός», μία μεγαλύτερης δυναμικότητας εταιρεία, τη Γαλλική Εταιρεία Μεταλλείων Λαυρίου, στην οποία γινόταν κατεργασία θειούχων κ.ά. μεταλλευμάτων, όπως σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, γαληνίτη, κερουσίτη και σμιθσονίτη. Το 1930 η Γαλλική Εταιρεία αγοράστηκε από το επίσης γαλλικό συγκρότημα «Penarroya». Με όλα αυτά το Λαύριο αναβίωσε και έγινε ένα από τα σπουδαιότερα μεταλλευτικά-μεταλλουργικά κέντρα στην Ευρώπη. Τα κύρια κέντρα εξόρυξης αυτής της περιόδου ήταν στην Καμάριζα-Σούριζα-Πλάκα (Σχ. 2).

Η Καμάριζα (ο σημερινός Άγιος Κωνσταντίνος) ήταν το κέντρο των μεταλλευτικών εργασιών, όχι μόνο στην αρχαιότητα, αλλά και στα νεότερα χρόνια. Εδώ κατασκευάστηκε το 1869 μ.Χ. η πρώτη υπόγεια σήραγγα για να περάσει η πρώτη σιδηροδρομική γραμμή της Ελλάδας, που μετέφερε τα μεταλλεύματα στο λιμάνι του Λαυρίου (Μάνθος 1990).

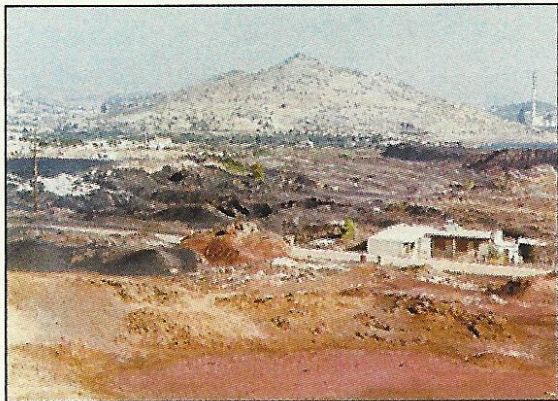
Οι συνθήκες εργασίας και διαβίωσης των μεταλλωρύχων ήταν ιδιαίτερα σκληρές. Γι' αυτό το λόγο έγιναν αλληπάλληλες απεργίες των εργατών για διεκδίκηση καλύτερων συνθηκών εργασίας. Τα «Λαυρεωτικά» αποτελούν μία κορυφαία στιγμή για το σύγχρονο εργατικό κίνημα στη χώρα μας, που δίνουν μία ιδιαίτερη αξία στην πόλη του Λαυρίου (Μάνθος 1990).

Το 1977 έκλεισαν οριστικά τα μεταλλεία και το 1989 η μεταλλουργία. Το 1992 οι εγκαταστάσεις της Γαλλικής εταιρείας αγοράστηκαν από το Ελληνικό Κράτος, με σκοπό τη δημιουργία ενός Τεχνολογικού-Πολιτιστικού Πάρκου, εγχείρημα που το ανέλαβε το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Πολύζος 1996).

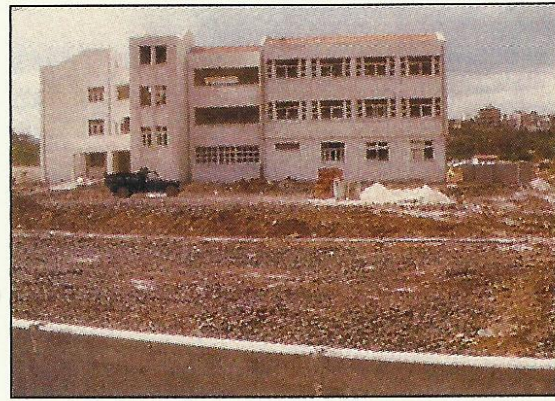
Όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, αν και οι αρχαίες εργασίες της εξόρυξης και εκκαμίνευσης ήταν σημαντικότερες σε έκταση και ένταση, δεν μπορούν σε καμμία περίπτωση να συγκριθούν με τις καταστροφικές συνέπειες της νεότερης εκμετάλλευσης, που άρχισε το 1865 και τελείωσε το 1989. Τα μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απορρίμματα καλύπτουν ένα μεγάλο τμήμα της Λαυρεωτικής χερσονήσου και της αστικής



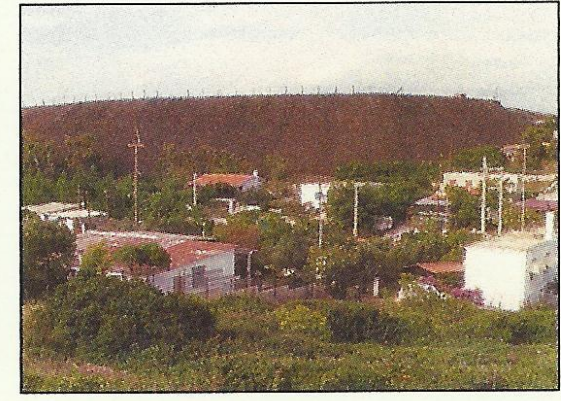
Φωτ. 1. Το κεντρικό τμήμα της φωτογραφίας καλύπτεται από τα απορρίμματα εμπλουτισμού/επίπλευσης (σαβούρα).



Φωτ. 2. Πυρίτης (κόκκινο) και σκουριές (μαύρο).



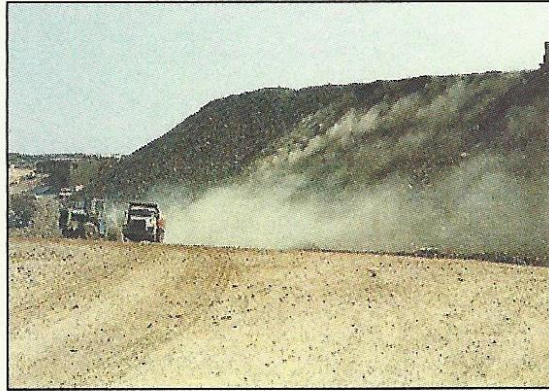
Φωτ. 3. Σκουριές ως υπόστρωμα στην αυλή σχολείου.



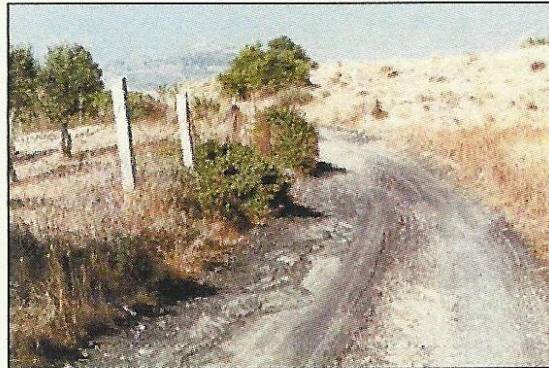
Φωτ. 4. Σκουριές και κατοικίες.



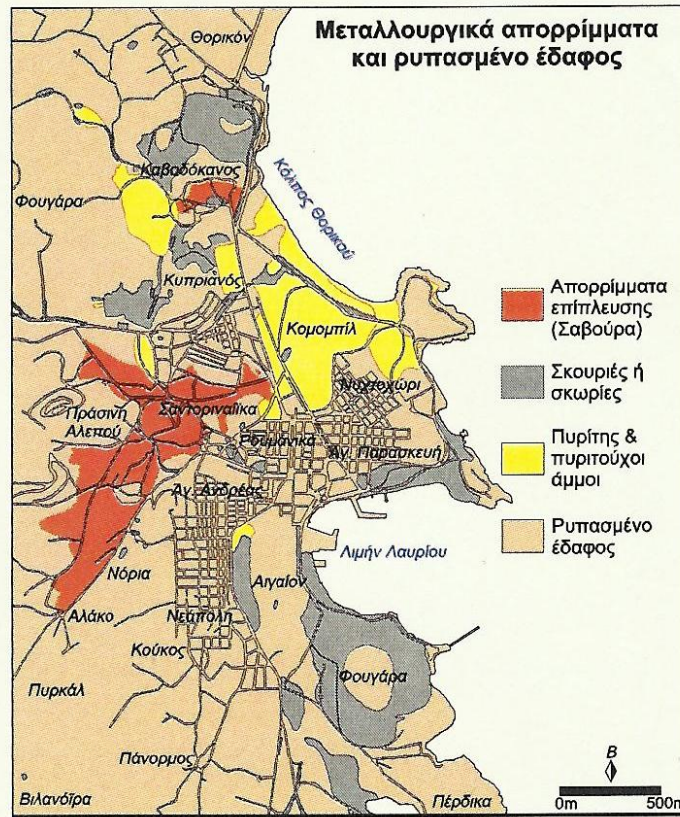
Φωτ. 5. Σκουριές και παραλία.



Φωτ. 7. Σκουριές και σκόνη.



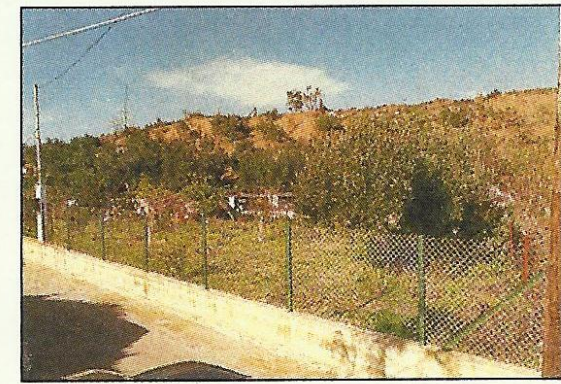
Φωτ. 9. Σκουριές και δρόμοι.



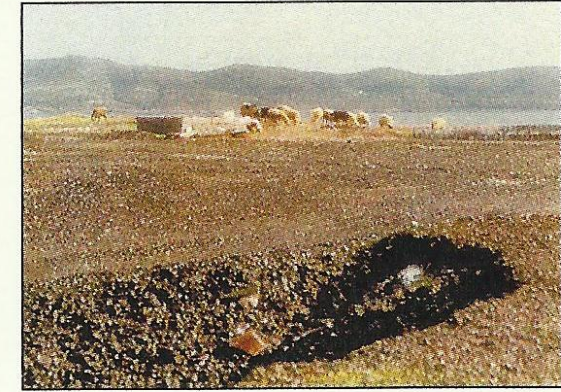
Σχ. 4. Μεταλλουργικά απορρίμματα και ρυπασμένο έδαφος.



Φωτ. 10. Σκουριές και γαιώδες υλικό.



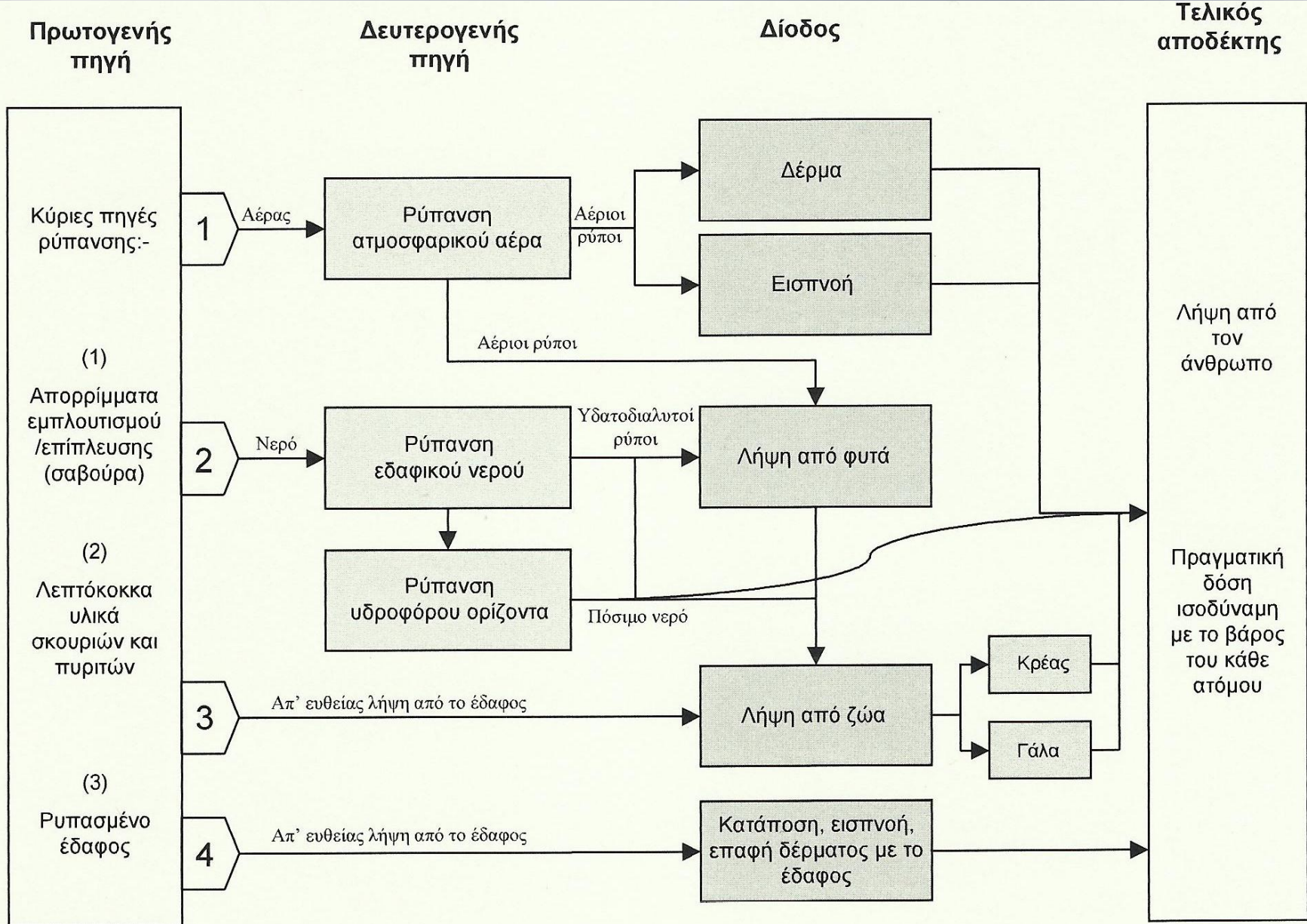
Φωτ. 6. Σαβούρα και κήπος.



Φωτ. 8. Σκουριές και πρόβατα.

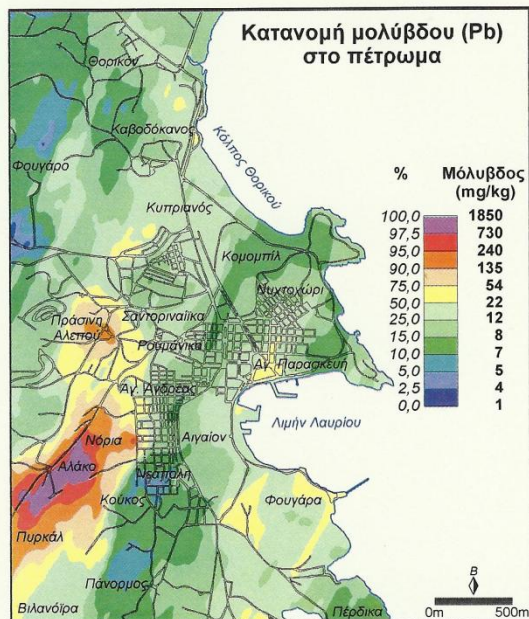


Φωτ. 11. Πυρίτης και σπίτι.

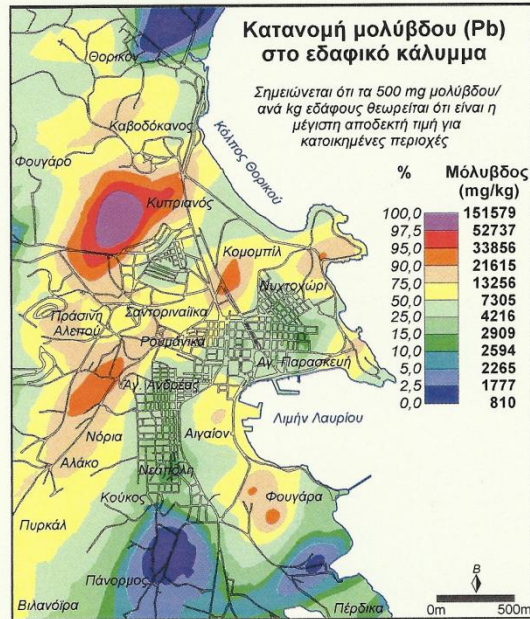


Σύνθεση από Αλ. Δημητριάδη

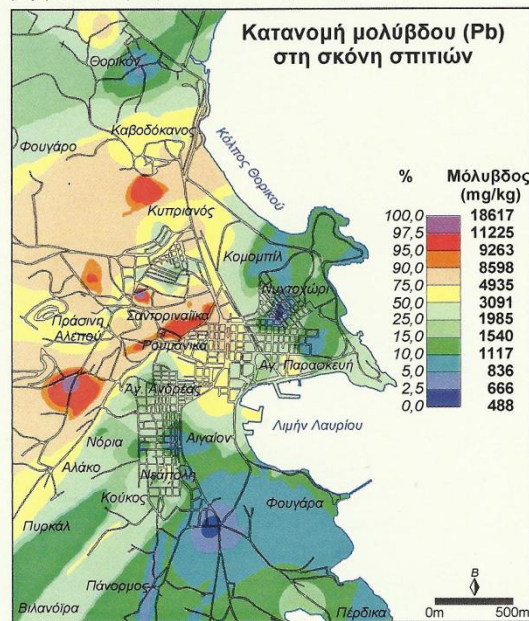
Σχηματικό μοντέλο «πηγής ρύπανσης-διόδου-αποδέκτη» για την αστική περιοχή του Λαυρίου.



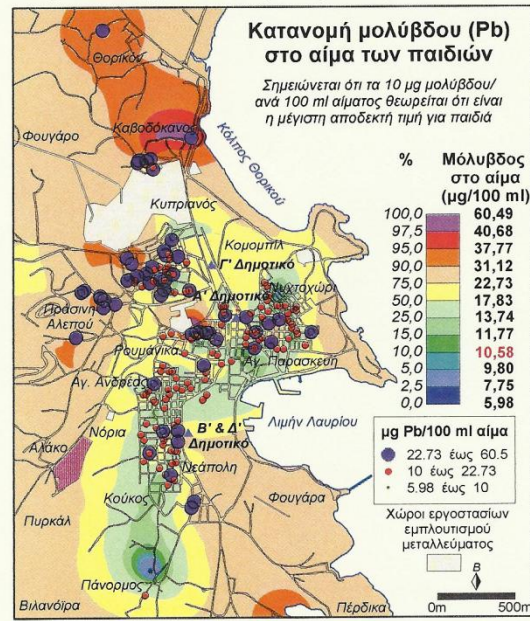
Σχ. 5. Γεωγραφική κατανομή του μολύβδου στα ηφαιρικά πετρώματα του Λαυρίου (n=140)



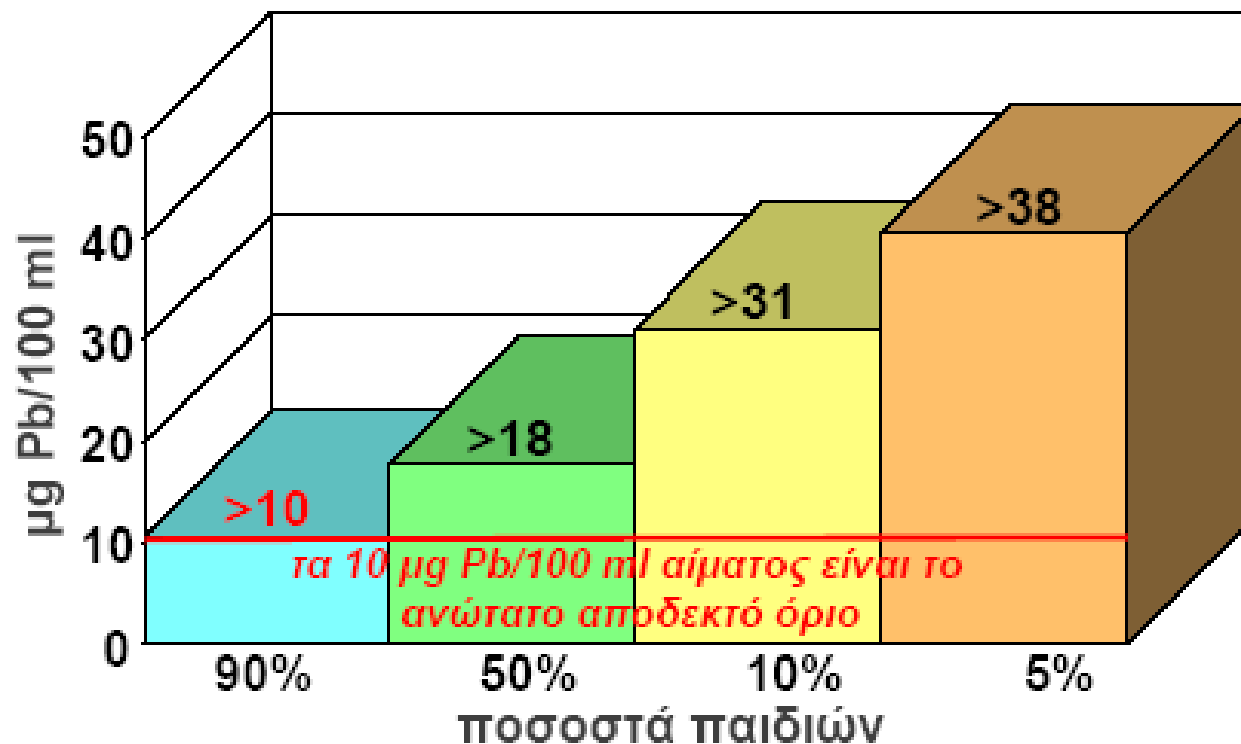
Σχ. 6. Γεωγραφική κατανομή του μολύβδου στο εδαφικό κάλυμμα του Λαυρίου (n=224).



Σχ. 7. Γεωγραφική κατανομή του μολύβδου στη σκόνη σπιτιών του Λαυρίου (n=127).



Σχ. 8. Γεωγραφική κατανομή του μολύβδου στο αίμα των παιδιών του Λαυρίου (n=235).



Σχ. 9. Κατανομή του μολύβδου (Pb) στο αίμα 235 παιδιών του Λαυρίου.

Σημειώνεται ότι το ανώτατο αποδεκτό όριο μολύβδου (Pb) στο αίμα των παιδιών είναι 10 εκατομμυριοστά του γραμμαρίου μολύβδου ανά 100 χιλιοστόλιτρα αίματος (δηλ., 10 μg/100 ml ή 10 μg Pb/dl ή 100 μg Pb/λίτρο αίματος). Συνεπώς, το 90% των παιδιών του Λαυρίου έχουν μόλυβδο στο αίμα τους πάνω από το ανώτατο αποδεκτό όριο.

12. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Παρακάτω συνοψίζονται τα πιο σημαντικά πρακτικά και γεωπεριβαλλοντικά επιστημονικά συμπεράσματα και προτάσεις αυτής της πολυστοιχειακής περιβαλλοντικής μελέτης, που έγινε στη Λαυρεωτική χερσόνησο και στην αστική περιοχή του Λαυρίου. Για πιο λεπτομερή συμπεράσματα και προτάσεις ο αναγνώστης πρέπει να ανατρέξει στις δύο εξάτομες μελέτες του έργου ΣΠΑ «Περιβαλλοντική Γεωχημική Μελέτη Λαυρεωτικής Χερσονήσου Αττικής» (Σταυράκη κ.ά. 1994, Δημητριάδης κ.ά. 1994α, β, γ, Ταρενίδης και Περδικάτης 1994, Τσόμπος κ.ά. 1994) και του έργου LIFE «Αποκατάσταση Εδάφους στο Δήμο Λαυρίου» (Δημητριάδης 1999α, β, γ, δ, ε, Ε.Μ.Π. 1999).

Η εκατοστιαία αναλογία της έκτασης του εδάφους της Λαυρεωτικής χερσονήσου (170 km²) με δυνητικά επικίνδυνες συγκεντρώσεις των τοξικών στοιχείων για την ανθρώπινη υγεία είναι:

- Από 52-65% για αρσενικό (As>55 mg/kg), μόλυβδο (Pb>500 mg/kg), κάδμιο (Cd>4 mg/kg) και ψευδάργυρο (Zn>300 mg/kg),
- 26% για αντιμόνιο (Sb>27 mg/kg),
- 12-14% για χαλκό (Cu>150 mg/kg) και χρώμιο (Cr>600 mg/kg) και
- 3% νικέλιο (Ni>150 mg/kg).

Ενώ, η εκατοστιαία αναλογία της έκτασης του εδάφους της Λαυρεωτικής χερσονήσου με συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που υπερβαίνουν τα προτεινόμενα φυτοτοξικά επίπεδα είναι:

- από 85 έως 95% για μόλυβδο (Pb>200 mg/kg) και χρώμιο (Cr>100 mg/kg),
- από 52 έως 71% για αρσενικό (As>50 mg/kg), νικέλιο (Ni>100 mg/kg) και ψευδάργυρο (Zn>400 mg/kg),
- 43% για αντιμόνιο (Sb>10 mg/kg),
- 29% για κάδμιο (Cd>8 mg/kg) και
- από 15 έως 17% για χαλκό (Cu>125 mg/kg) και μαγγάνιο (Mn>3000 mg/kg).

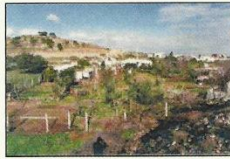
Η εκατοστιαία αναλογία της έκτασης του εδάφους της αστικής περιοχής του Λαυρίου (7,235 km²) με δυνητικά επικίνδυνες συγκεντρώσεις των τοξικών στοιχείων για την ανθρώπινη υγεία είναι:

- 100% για αρσενικό (As>55 mg/kg), μόλυβδο (Pb>500 mg/kg), κάδμιο (Cd>4 mg/kg) και ψευδάργυρο (Zn>300 mg/kg),
- από 90 έως 99% για άργυρο (Ag>2 mg/kg), βανάδιο (V>50 mg/kg) και αντιμόνιο (Sb>27 mg/kg),
- από 45 έως 68,8% για χαλκό (Cu>150 mg/kg) και μολυβδαίνιο (Mo>5 mg/kg) και
- από 13,8 έως 33% για βάριο (Ba>220 mg/kg), νικέλιο (Ni>150 mg/kg) και χρώμιο (Cr>600 mg/kg).

Ενώ, η εκατοστιαία αναλογία της έκτασης του εδάφους της αστικής περιοχής του Λαυρίου με συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που υπερβαίνουν τα προτεινόμενα φυτοτοξικά επίπεδα είναι:

- 100% για αρσενικό (As>50 mg/kg), μόλυβδο (Pb>200 mg/kg) και ψευδάργυρο (Zn>400 mg/kg),
- από 90 έως 99% για άργυρο (Ag>2 mg/kg), κάδμιο (Cd>8 mg/kg) και αντιμόνιο (Sb>10 mg/kg),

Μέχρι να ολοκληρωθεί η αποκατάσταση του περιβάλλοντος στο Λαύριο, πρέπει ο τοπικός πληθυσμός να αλλάξει ορισμένες συνήθειες και δραστηριότητες, όπως:



X

7 Να μην καλλιεργούνται λαχανικά, ελιές και αμπέλια. Είναι γνωστό, ότι όλα αυτά τα φυτά προσλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες τοξικών στοιχείων.

7 Να σταματήσει η συλλογή άγριων χόρτων από όλη την περιοχή, δεδομένου ότι και αυτά τα φυτά προσλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες τοξικών στοιχείων, οι οποίες είναι επικίνδυνες για την υγεία μας.

X



✓

✓ Το καθάρισμα του σπιτιού πρέπει να γίνεται με ηλεκτρική σκούπα ή με σφουγγάρισμα και όχι με τον παραδοσιακό τρόπο, δηλαδή με κοινή σκούπα, λόγω του ότι σηκώνεται σκόνη, η οποία εισπνέεται, και επί πλέον μεταφέρεται εύκολα σε άλλους χώρους του σπιτιού.

7 Να μην τινάζονται τα χαλιά και οι κουρελούδες.

X



✓

✓ Δεν πρέπει να γίνεται το ξεσκόνισμα με φτερό, αλλά να χρησιμοποιείται ελαφρώς βρεγμένο πανί.

7 Τα παιδιά δεν πρέπει να παίζουν με το χώμα, γιατί εκτός από την εισπνοή, τα τοξικά στοιχεία μπορούν να εισέλθουν στον οργανισμό τους με κατάποση, λόγω της συνήθειάς τους να βάζουν τα χέρια τους στο στόμα, καθώς και μέσω του δέρματος.

X



✓

✓ Τα παιδιά πρέπει να μάθουν να πλένουν συχνά τα χέρια τους και ιδιαίτερα πριν το φαγητό.

✓ Το φαγητό πρέπει να σκεπάζεται και να μην μένει ποτέ εκτεθειμένο στη σκόνη.

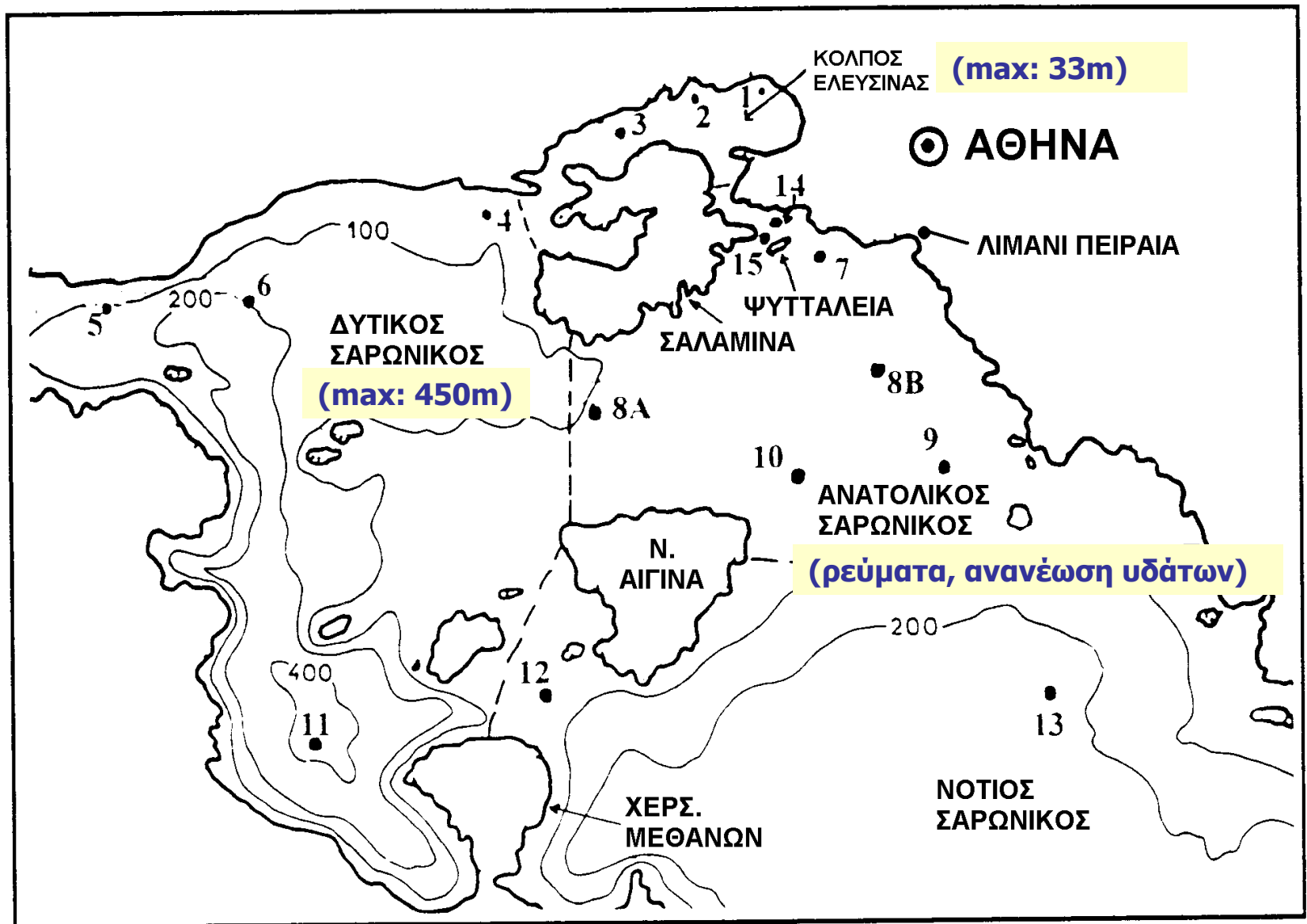
✓



Συγκεντρώσεις μεταλλων σε θαλάσσια δείγματα

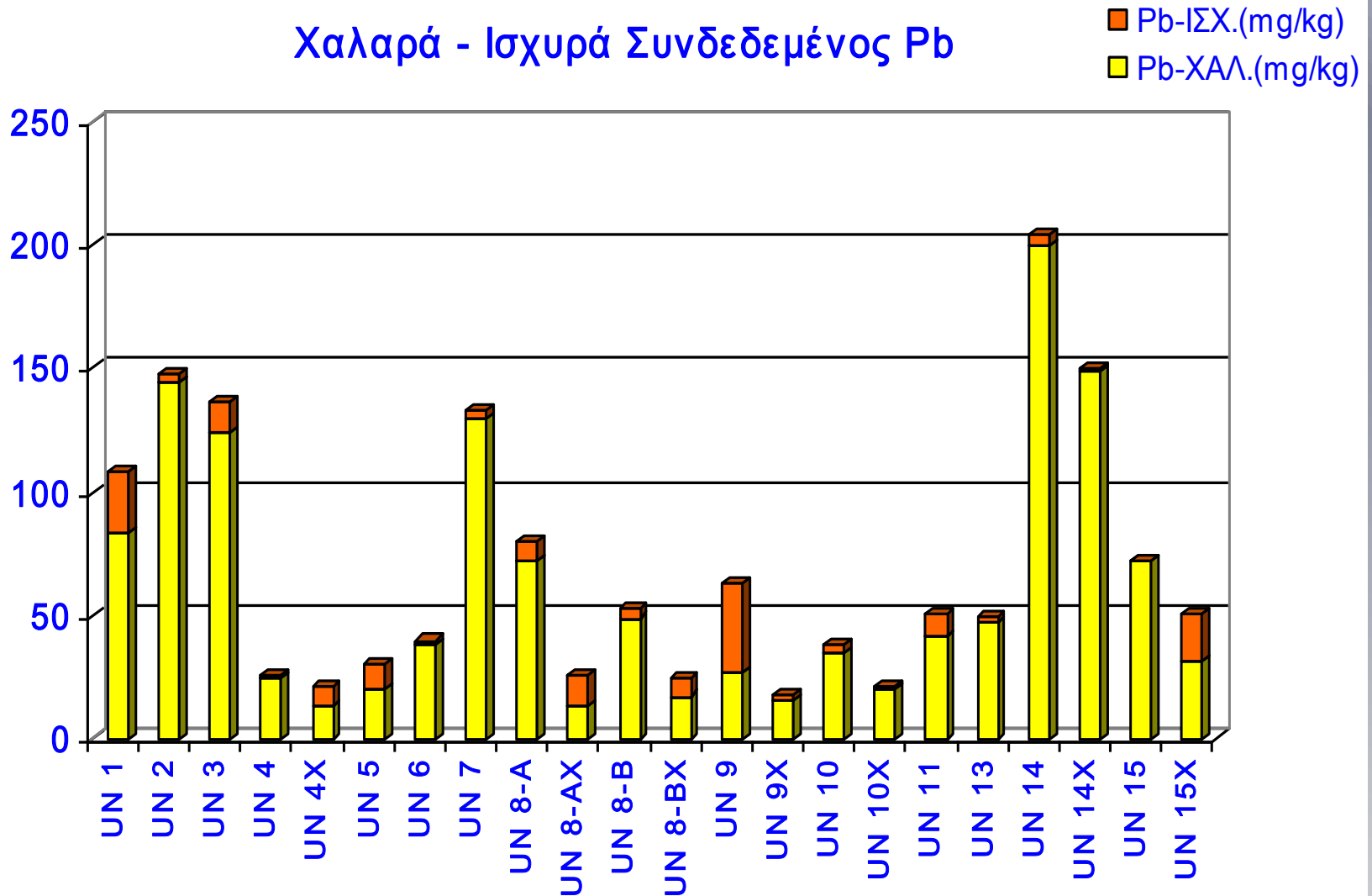
Περιοχή	Zn	Pb	Cu	Ni	Mn	Cd
Λαύριο (διαλ.)	7,5-30,7	3,31-42,9	0,45-3,86	1,43-6,45	0,97-7,41	0,11-0,35
	13,0	9,89	1,45	2,50	1,46	0,25
Λαύριο (σωμ.)	0,18-22,1	46-2326	0,33-7,59	0,16-1,16	0,46-6,98	0,02-0,59
	5,56	754	1,38	0,5	1,88	0,13
Πειραιάς ^{1,2} (διαλ.)	7,5-17,6	0,99-1,95	0,54-1,87	0,82-1,85	1,85-3,21	0,11-0,17
	12,4	1,42	0,96	1,56	2,70	0,14
Πειραιάς ^{1,2} (σωμ.)	1,57-5,59	0,74-2,34	0,67-2,27	0,24-0,58	0,85-2,48	0,02-0,11
	2,89	1,47	1,39	0,38	1,54	0,11
Ελευσίνα ⁴ (1999)	10,6	0,20	1,31	0,56	-	0,04
Ελευσίνας ⁵ (1997)	21,01	0,99	4,12	0,90	-	0,12

ΤΜΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΣΑΡΩΝΙΚΟΥ ΚΟΛΠΟΥ

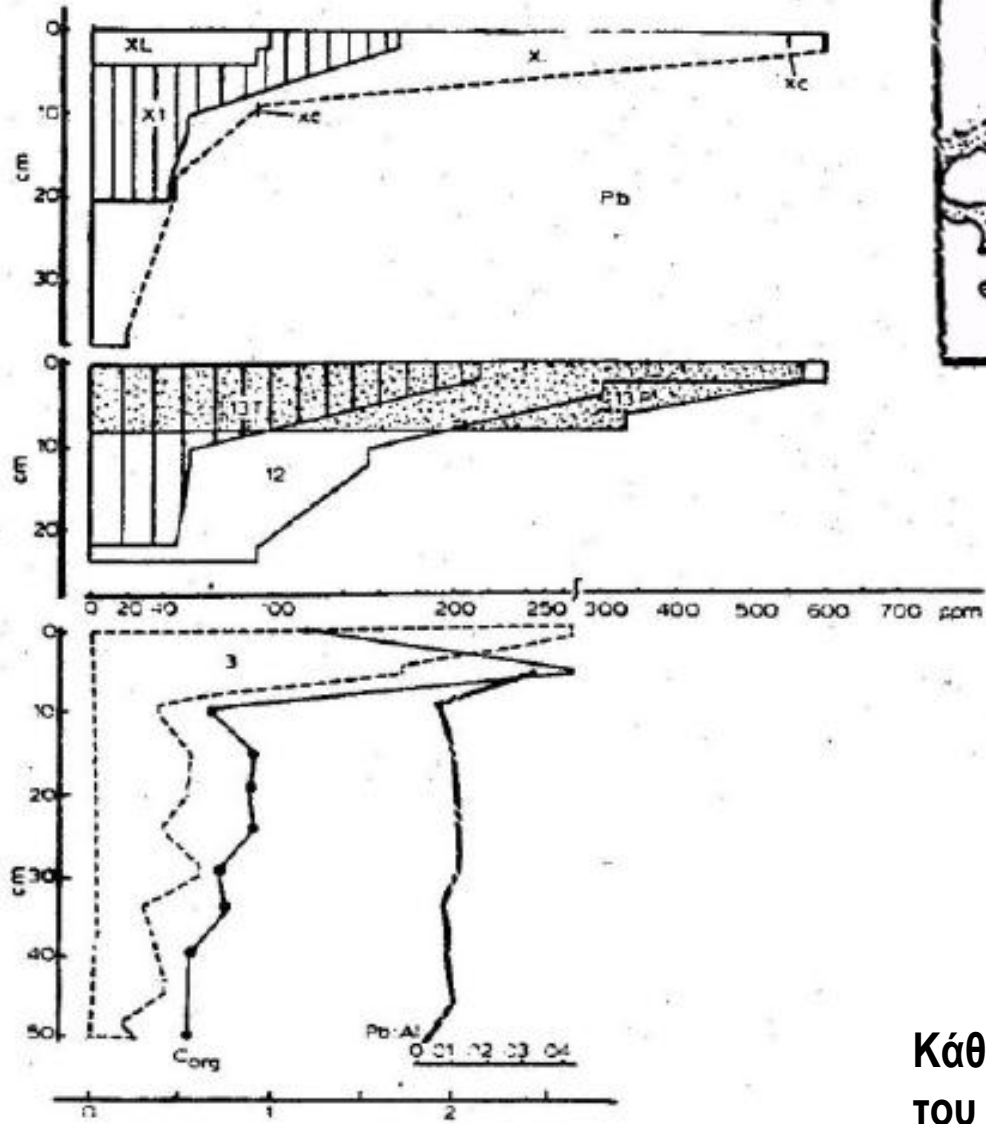


Αποτελέσματα στα Ιζήματα

Χαλαρά - Ισχυρά Συνδεδεμένος Pb



Επιφανειακή κατανομή Pb στα ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας

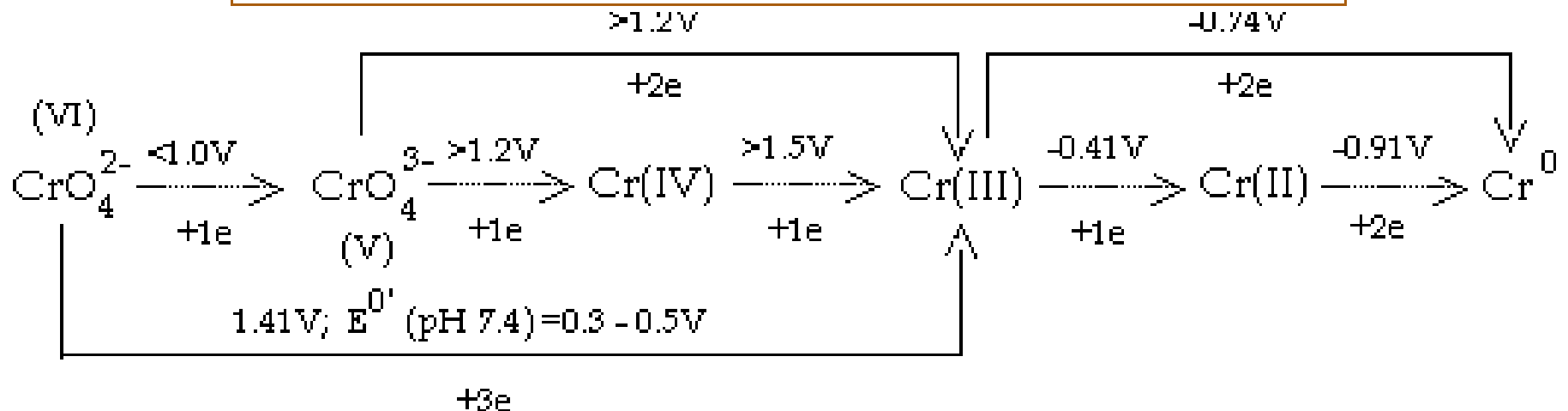
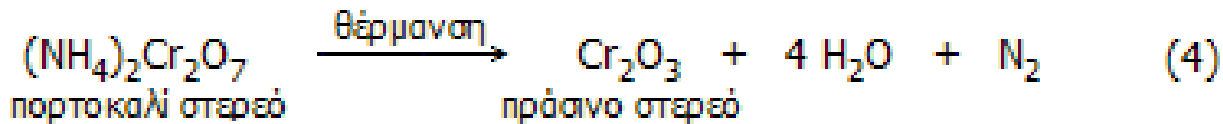
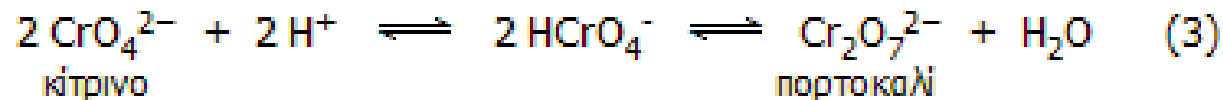
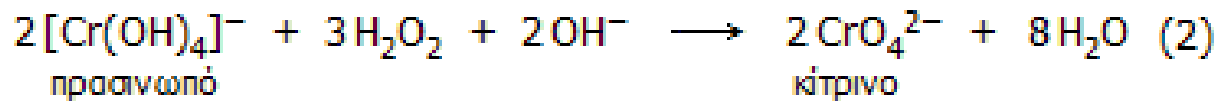
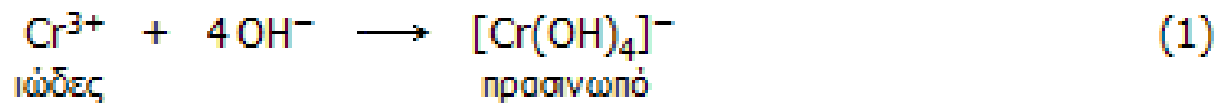


Κάθετες κατανομές μολύβδου σε στήλες ιζήματος του κόλπου της Ελευσίνας

ΧΡΩΜΙΟ-Cr

Οι τρεις κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις του είναι:

- Το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), ένα αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξεως, άοσμο, μη πτητικό που δεν συναντάται στη φύση.
- Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), η πλέον σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται στη φύση ως ορυκτό και είναι ένα βασικό διαιτητικό συστατικό για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης.
- Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται σπάνια στη φύση και είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

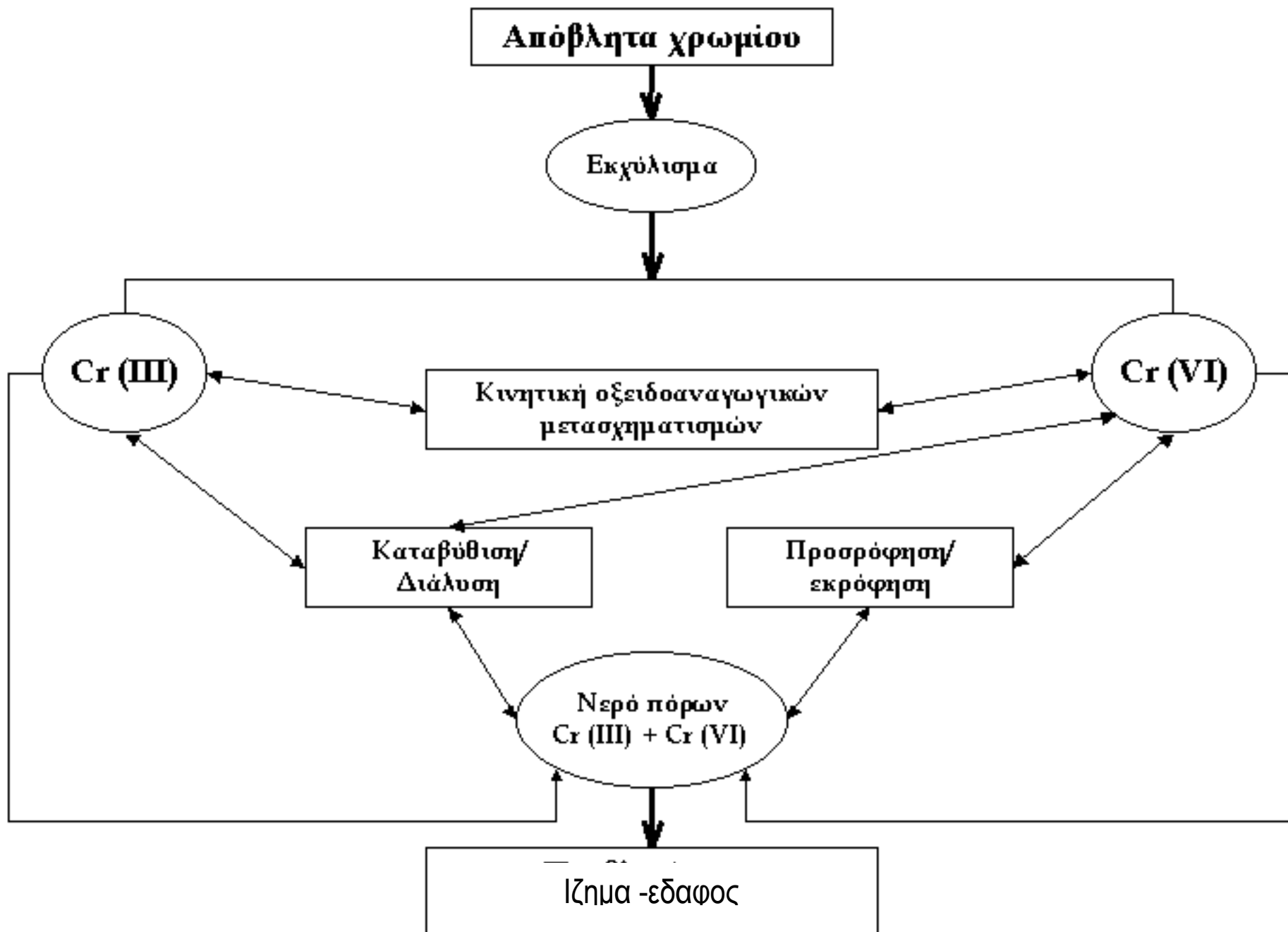


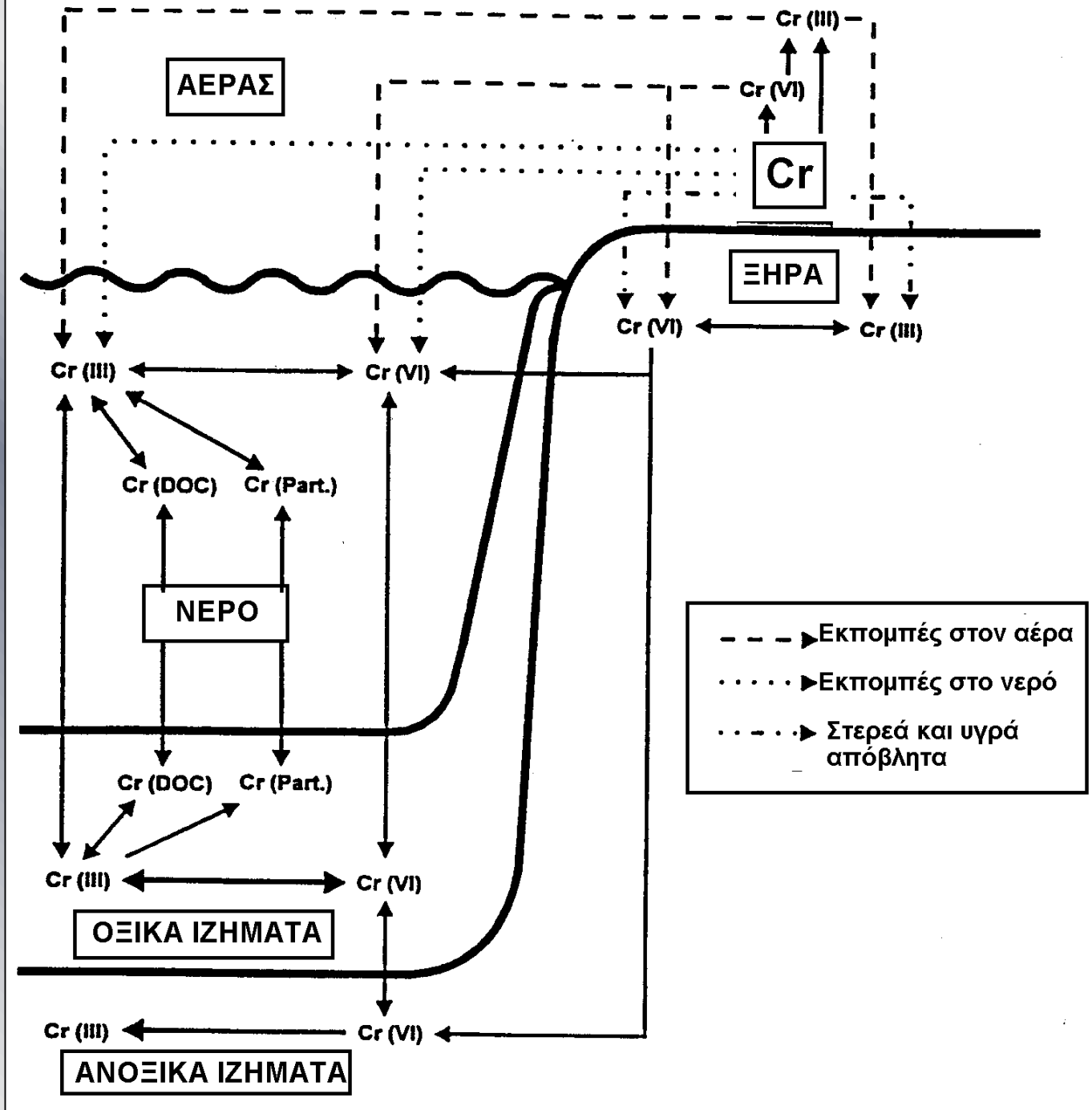
Χρήσεις χρωμίου και των ενώσεων του

Το χρώμιο και οι ενώσεις του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, γενικότερα, στη μεταλλουργία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και στη χημική βιομηχανία.

Ειδικότερα ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία:

- Στη βιομηχανία χρωμάτων και χρωστικών
- Στη βιομηχανία επιμεταλλώσεων
- Στη βυρσοδεψία (κατά κύριο λόγο ενώσεις του Cr(III))
- Στην παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου
- Στην κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης
- Στην παρασκευή αντισκωριακών των μεταλλικών επιφανειών
- Στην κλωστοϋφαντουργία
- Στο μελάνι των φωτοτυπικών μηχανημάτων
- Στις μαγνητοταινίες
- Ως καταλύτης
- Στην τσιμεντοβιομηχανία

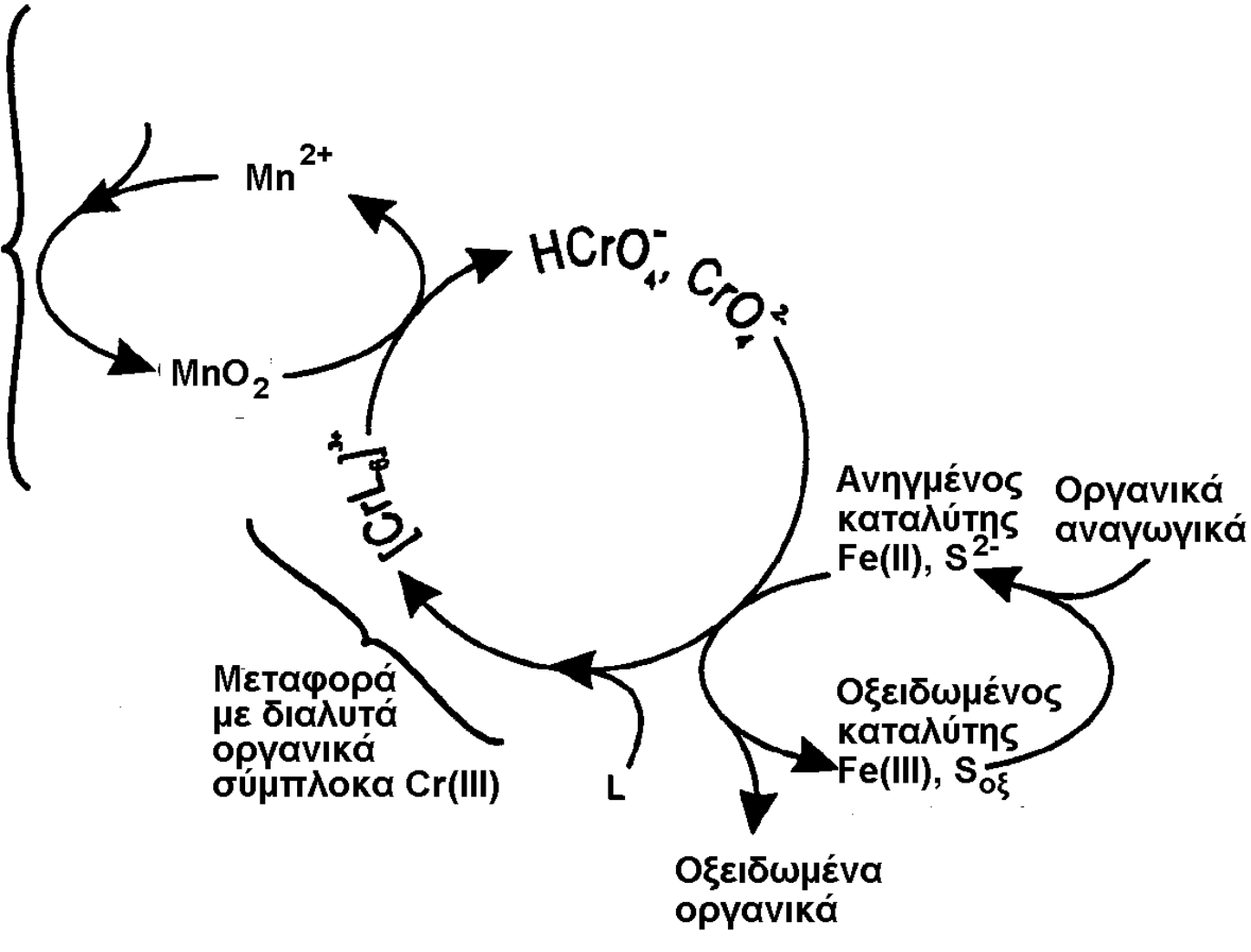




Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 100 ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 µg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 µg/m³. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο .

Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III). Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που συναντάται στο περιβάλλον, είναι σχεδόν όλο ανθρωπογενές (προέρχεται από δραστηριότητες του ανθρώπου). Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς

Θέση οξείδωσης



Θέση αναγωγής

- ❖ **Cr (III):** απαραίτητο μικροθρεπτικό
 - ❖ Συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη 50-200 μg
 - ❖ Τοξικολογία: οξειδωτική βλάβη, αντίδραση με DNA/RNA, σύνδεση σε πρωτεΐνες - ένζυμα, γονοτοξικότητα, κυττοτοξικότητα
 - ❖ Φυσιολογικά επίπεδα Cr: Ορός 0,1-0,2 $\mu\text{g/L}$, Ούρα <0,1 $\mu\text{g/L}$
 - ❖ Δείκτης έκθεσης - επίπεδα στα ούρα ως και 150 $\mu\text{g/L}$
 - ❖ Επιπτώσεις στην υγεία: Cr (VI) καρκίνος του αναπνευστικού, δερματικές αλλοιώσεις, ρινικές, ηπατικές, νεφρικές αλλοιώσεις
- Κατάποση: επείγον περιστατικό-χορήγηση ασκορβικού οξέος

ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΕΥΡΩΠΑΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Ολικό χρώμιο < 50 $\mu\text{g/L}$

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ

Μη καρκινογόνο χρώμιο < 25 $\mu\text{g/m}^3$

Καρκινογόνο χρώμιο < 1 $\mu\text{g/m}^3$

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται σαν στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) .

Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου.

Γι' αυτό το λόγο το Cr(VI) είναι η επικίνδυνη μορφή του χρωμίου και όχι το Cr(III). Οι δημοσιεύσεις αναφέρονται σε μηχανισμούς δράσης του Cr(VI), όταν εισέρχεται στο κύτταρο και του Cr(III), που παράγεται μέσα στο κύτταρο με αναγωγή του Cr(VI). Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA.

Έρευνες έδειξαν ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα, παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH. Οι ρίζες OH· προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG).

Υπόθεση Erin Brockovitch

Τον Δεκέμβριο του 1987, η εταιρεία παροχής ηλεκτρικού ρεύματος και φυσικού αερίου Pacific Gas Company (PG&E) ενημέρωσε τις αρχές της Καλιφόρνιας, ότι ανίχνευσαν εξασθενές χρώμιο σε επίπεδα 580 μg/L σε ένα σημείο ελέγχου των υπόγειων υδάτων. Το Cr(VI) χρησίμευε ως αντιδιαβρωτικό σε ψυκτικούς πύργους του σταθμού συμπίεσης του φυσικού αερίου της πόλης Hinkley. Οι κάτοικοι του Hinkley παρουσίαζαν προβλήματα υγείας: ηπατικά, καρδιακά, αναπνευστικά, αναπαραγωγικά, γυναικολογικούς καρκίνους, καρκίνους στον εγκέφαλο, στα νεφρά, στο γαστρεντερικό σύστημα, ασθένεια Hodgkins, αποβολές κ.ά.

Η PG&E ισχυρίστηκε ότι τα προβλήματα αυτά δεν είχαν σχέση με τα λύματα του σταθμού. Ωστόσο, μέχρι το 1972 η PG&E εν γνώσει της είχε απορρίψει 370 εκατομμύρια γαλόνια λυμάτων που περιείχαν Cr(VI) σε μη στεγανοποιημένες δεξαμενές με αποτέλεσμα το τοξικό Cr(VI) να ρυπάνει τα υπόγεια ύδατα του Hinkley.

Το 1993 οι κάτοικοι του Hinkley κατέθεσαν μήνυση κατά της PG&E. Η μήνυση αυτή ήταν αποτέλεσμα μιας επικοινωνιακής προσπάθειας της [Erin Brockovich](#), υπαλλήλου μιας δικηγορικής εταιρείας της περιοχής. Η Brockovich απεκάλυψε την παρανομία της PG&E και ξεκίνησε μια προσωπική έρευνα η οποία κατέληξε στο δαπανηρότερο δικαστικό διακανονισμό αστικής υπόθεσης. Η PG&E κατέβαλε στους 648 μηνυτές το ποσό των 333 εκατομμυρίων δολαρίων. Επιπλέον, η PG&E δέχτηκε να διακόψει τη χρήση Cr(VI) και να εκτελέσει εργασίες απορρύπανσης

Η υπόθεση δίχασε τους ειδικούς σε θέματα τοξικότητας του χρωμίου, κυρίως επειδή η έκθεση στο Cr(VI) έγινε μέσω του ύδατος. Πολλοί ισχυρίστηκαν ότι ο τρόπος αυτός έκθεσης είναι λιγότερο επικίνδυνος σε σχέση με την εισπνοή, επειδή στο στομάχι το Cr(VI) ανάγεται σε αδρανές Cr(III). Ακόμη ισχυρίστηκαν ότι οι εκθέσεις ήταν πολύ μικρές και ότι τα στοιχεία που τις συνδέουν με τις ασθένειες των κατοίκων του Hinkley ήταν ανεπαρκή. Ωστόσο, άλλοι υποστήριξαν ότι υπάρχουν πολλά κενά στο θέμα της τοξικότητας του Cr(III) και ότι η τοξική μορφή του Cr μπορεί να διεισδύσει σε κάθε τύπο κυττάρου και επομένως να προκαλέσει βλάβες σε πολλά και διαφορετικά όργανα. Έως ότου γίνει γνωστό το πώς οι διαφορετικές δόσεις και οι τρόποι έκθεσης σε Cr(VI) επιδρούν σε διαφορετικούς

Sample type	Criterion or guideline	Reference
Surface Inland Water	Yearly mean concentration Cr(VI)=3 µg/L	Hellenic Republic (2010)
	Yearly mean concentration of total Cr = 23–42- 50 µg/L (for hardness levels <40 – 40-50, >50 mg/L CaCO ₃)	
Fresh water	CMC (acute) Cr (VI) = 16 µg/L	Water.epa.gov (2013)
	CCC (chornic) Cr (VI) = 11 µg/L	
	CMC (acute) Cr (III) = 570µg/L	
	CCC (chornic) Cr (VI) = 54 µg/L	
Saltwater	CMC (acute) Cr (VI) = 1100 µg/L	
	CCC (chornic) Cr (VI) = 50 µg/L	
Drinking water	Param. value of tot.Cr = 50 µg/L	EU 98/83/EC

Criteria Maximum Concentration and Criterion Continuous Concentration

The Criteria Maximum Concentration (CMC) is an estimate of the highest concentration of a material in surface water to which an aquatic community can be exposed briefly without resulting in an unacceptable effect. The Criterion Continuous Concentration (CCC) is an estimate of the highest concentration of a material in surface water to which an aquatic community can be exposed indefinitely without resulting in an unacceptable effect. The CMC and CCC are just two of the six parts of an aquatic life criterion; the other four parts are the acute averaging period, chronic averaging period, acute frequency of allowed exceedence, and chronic frequency of allowed exceedence. The aquatic life criteria are intended to be protective of the vast majority of the aquatic communities

Sample type and location	Cr (VI) µg/L	Total Dis. Cr µg/L	Particulate Cr µg/g	reference
Services rendering				
Ground waters (Markopoulo Attiki)	0.67 - 67.9	<0.5 –77.6	-	-
Tap water (Loutraki)	16.1 - 17.5	22.0 – 22.7	-	-
Sea water (Agios Kosmas Attiki)	<0.5 – 0.6	-	-	-
Seawater (Mylaki Evoia)	-	0.10 – 0.60	-	-
SARONIKOS Gulf				
Seawater (NW coastal area) Range median	<0.5-0.7	0.10-0.72 0.27	7 - 472 53.5	Paraske- vopoulou 2009
Seawater (NW off shore) Range median		0.09-0.74 0.20	2.3-284 17.1	
Seawater (East Saronikos) Range Median	-	0.09-0.69 0.21	2.2-183 18.8	LEC (unpublished data) 2008-2010
Seawater (Elefsina) Range Median	-	0.10-0.55 0.29	5.6-130 19.2	
CENTRAL GREECE (THESSALY)				
Ground water (Pinios delta) Range Median	0.5-13.3 0.5	0.6 – 30,2 0.65	2.3-408 104	LEC (unpublished data) for Project Thales “Daphne” (2012- 2013)
River water (Pinios) Range Median	0.5-1.5 0.55	0.6-4.1 0.99	79.9-243 125	
Surface water (Pinios estuary) Range Median	0.5-1.0 0.57	0.6-1,2 0.68	95.5-251 168	
ASOPOS BASIN				
Surface water (Asopos) Range Median	<0.5-1.54 0.5		77.6-593 119	LEC (unpublished data) and Botsou 2007
Ground water (Asopos)	1.1-34.8	1.2-37.2	-	

Sediment Location	Total Cr (mg/kg)	Non lattice held Cr (mg/kg)	% Non lattice held Cr	Reference
SARONIKOS				
NW coast Range	682-5642	24.0-71.5	1-8	Paraskevopoulou 2009
NW offshore Range	182-922	20.2-71.5	5-11	
East Saronikos Range	49-301	7.0-85.0	7-37	LEC Official Monitoring Technical reports
Elefsina off shore Range	47.0-201	4.3-15.0	4-23	
CENTRAL GREECE (THESSALY-FTHIOTIDA)				
Outer Maliakos Gulf Range	187-203	-	-	Louropoulou 2012
Spercheios, Maliakos Range	238-293	18.6-21.4	7-8	Rouselaki 200
Pinios river - estuary Range	50.2-204	-	-	LEC for Project Thales "Daphne" (2012)
ASOPOS BASIN				
river Range	340-524	33.8-45.5	8.4-12.8	Botsou 2007
estuary Range	276-813	19.9-61.8	5.0-19.2 12.3	
South Evoikos Range	256-362	26.7-44.8	8.9-13.2	

ΦΥΤΙΚΟΙ ΙΣΤΟΙ

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg χρωμίου ανά κιλό ξηρού προϊόντος)
ΦΥΛΛΑ ΡΟΚΑΣ	0,40
ΚΟΤΣΑΝΙ ΡΟΚΑΣ	0,58
ΡΙΖΑ ΡΟΚΑΣ	1,36
ΜΑΡΟΥΛΙ	0,15
ΦΑΣΟΛΑΚΙΑ	0,11
ΠΙΠΕΡΙΕΣ	0,03
ΠΑΤΑΤΕΣ	0,09
ΝΤΟΜΑΤΑ	0,07
ΑΓΓΟΥΡΙ	0,04
ΚΑΡΟΤΟ	0,35
ΜΕΛΙΤΖΑΝΑ	0,08
ΚΟΛΟΚΥΘΑΚΙΑ	0,09
ΜΠΑΜΙΕΣ	0,02
ΓΟΥΛΑ	0,07

Το RfD (Reference Dose) για το χρώμιο είναι 1,5 mg ανά κιλό σωματικού βάρους ανά ημέρα.

Τα RfD's είναι η εκτίμηση ημερήσιας έκθεσης στην οποία μπορούν να υποβάλλονται οι άνθρωποι δια βίου χωρίς σημαντικό κίνδυνο εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων (EPA).

ΟΦΙΟΛΙΘΟΙ Σουσακίου

Σερπεντινωμένοι περιδοτίτες που αποτελούνται από: ολιβίνη, ορθοπυρόξενο, χρωμίτη, σερπεντίνη, δηλαδή ορυκτά Fe, Si, Ni, Cr)

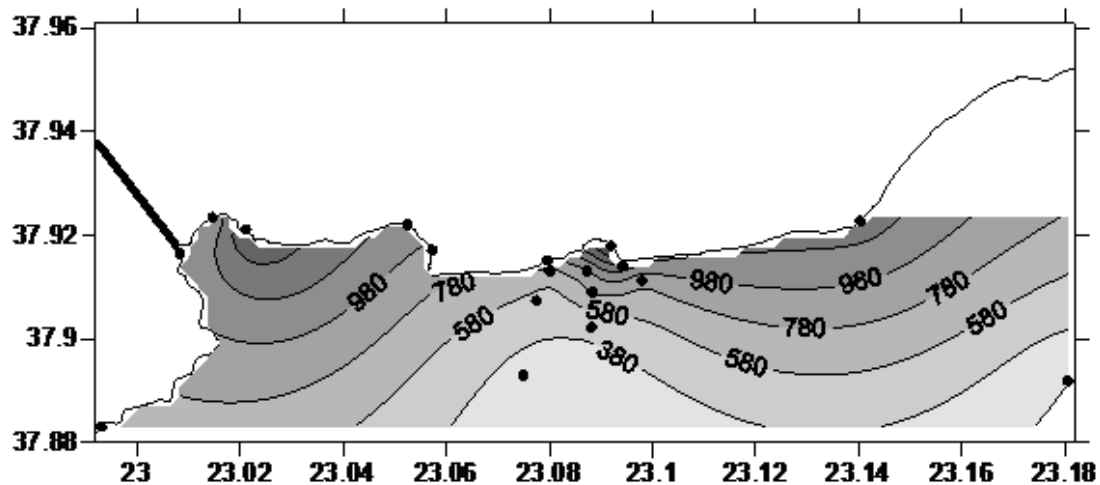
ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΤΗΤΑ: σύγχρονη ατμιδοϋδροθερμική δράση εξαλλοίωσης πρωτογενών ορυκτών με δημιουργία δευτερογενών (θειικά Fe και Ni)

Περιεκτικότητες μετάλλων στα εδάφη της περιοχής

Al 5900-42900 mg/kg, Fe 10400-76500mg/kg, Cr 163-2346 mg/kg, Ni 183-2665 mg/kg

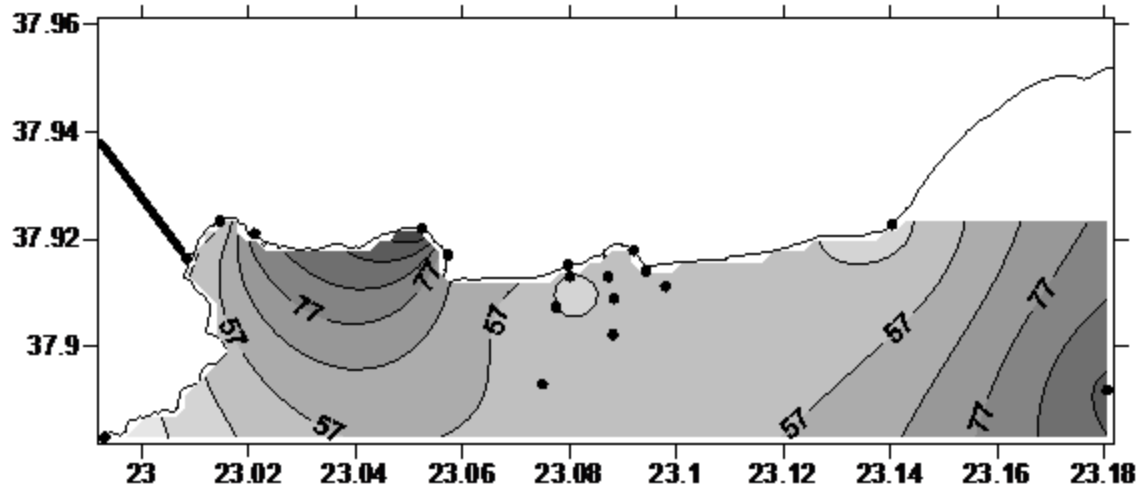
Mn 456-1434 mg/kg, Zn 21-604 mg/kg, V 21-84 mg/kg, Cu 11-63 mg/kg, Pb 5-256 mg/kg





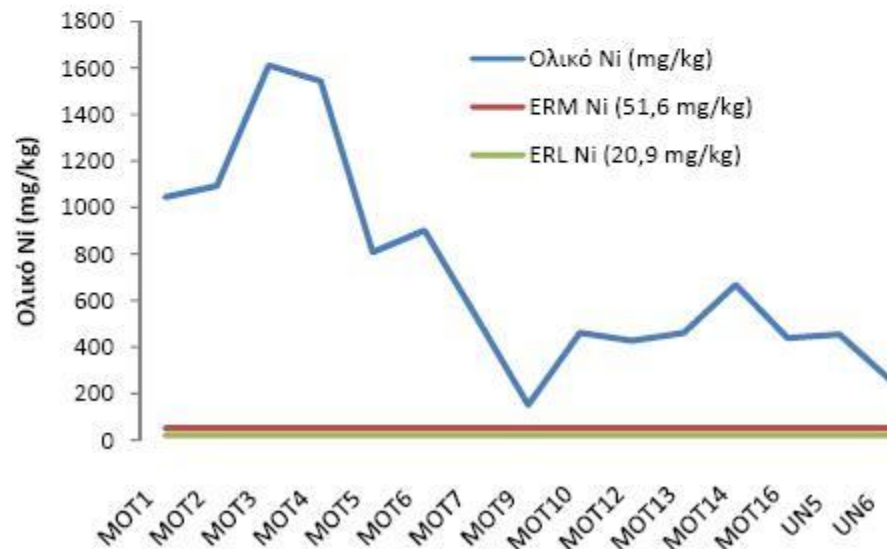
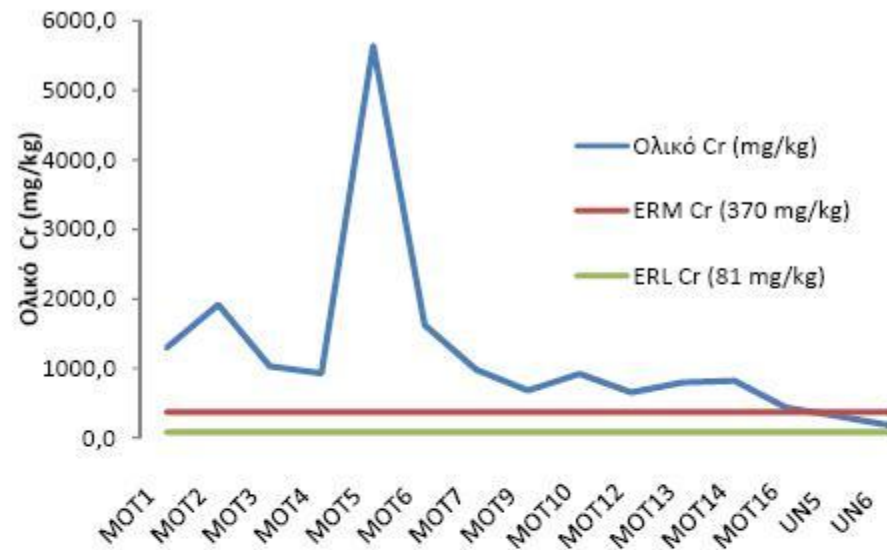
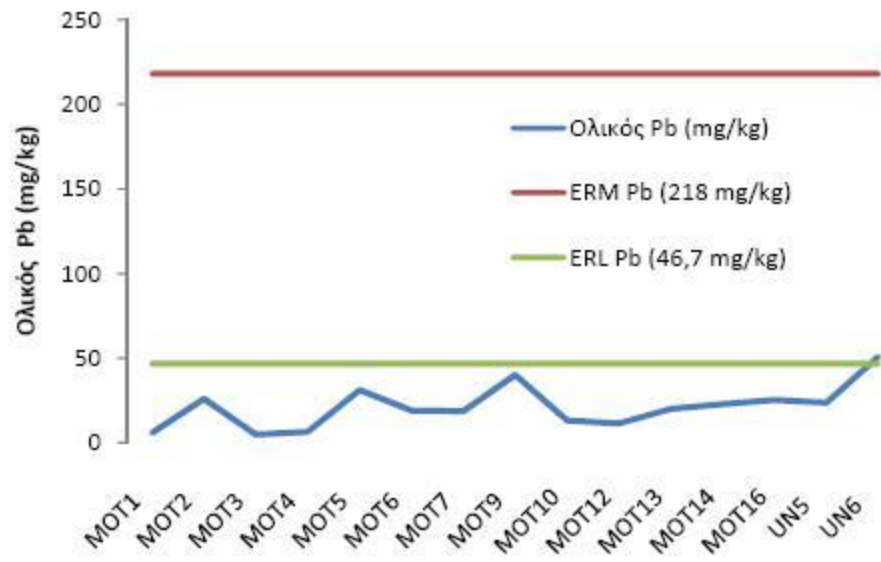
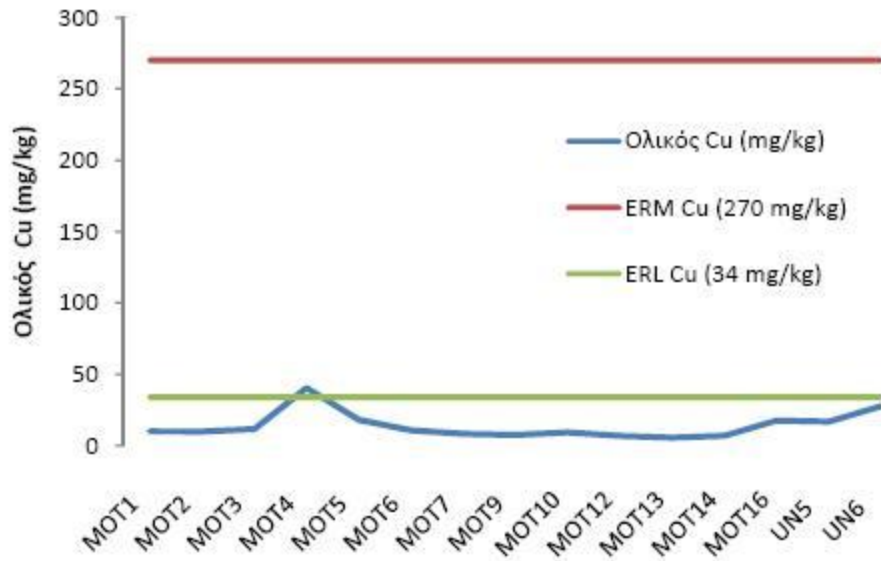
Cr (mg/kg) σε επιφανειακά ιζήματα

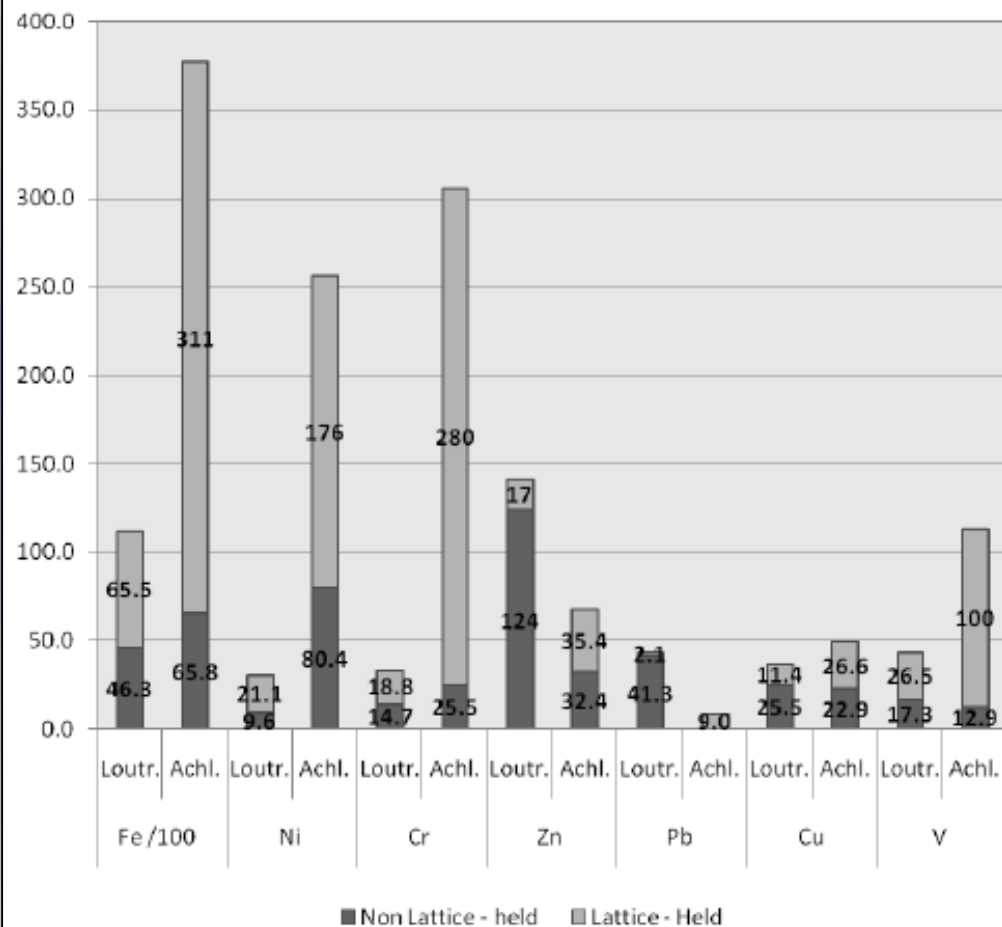
Ποσοστά Cr εκτός πλέγματος < 13%



Zn (mg/kg) σε επιφανειακά ιζήματα

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ





verage metal concentrations in sediments from Achladi and Loutropyrgos

Metal	Tissue	Concentration	
		Loutrop.	Achladi
Fe	Mantle	222	152
	Internal Organs	2125	5962
Ni	Mantle	0,69	0,58
	Internal Organs	10,1	47,9
Cr	Mantle	0,55	0,58
	Internal Organs	7,0	29,6
Zn	Mantle	166	19,7
	Internal Organs	68,6	39,6
Pb	Mantle	5,2	2,6
	Internal Organs	18,0	5,0
Cu	Mantle	5,2	1,3
	Internal Organs	19,0	17,3
V	Mantle	172	85,3
	Internal Organs	996	1034

metal concentrations in tissues of *Phallusia mammillata* (mg/kg -

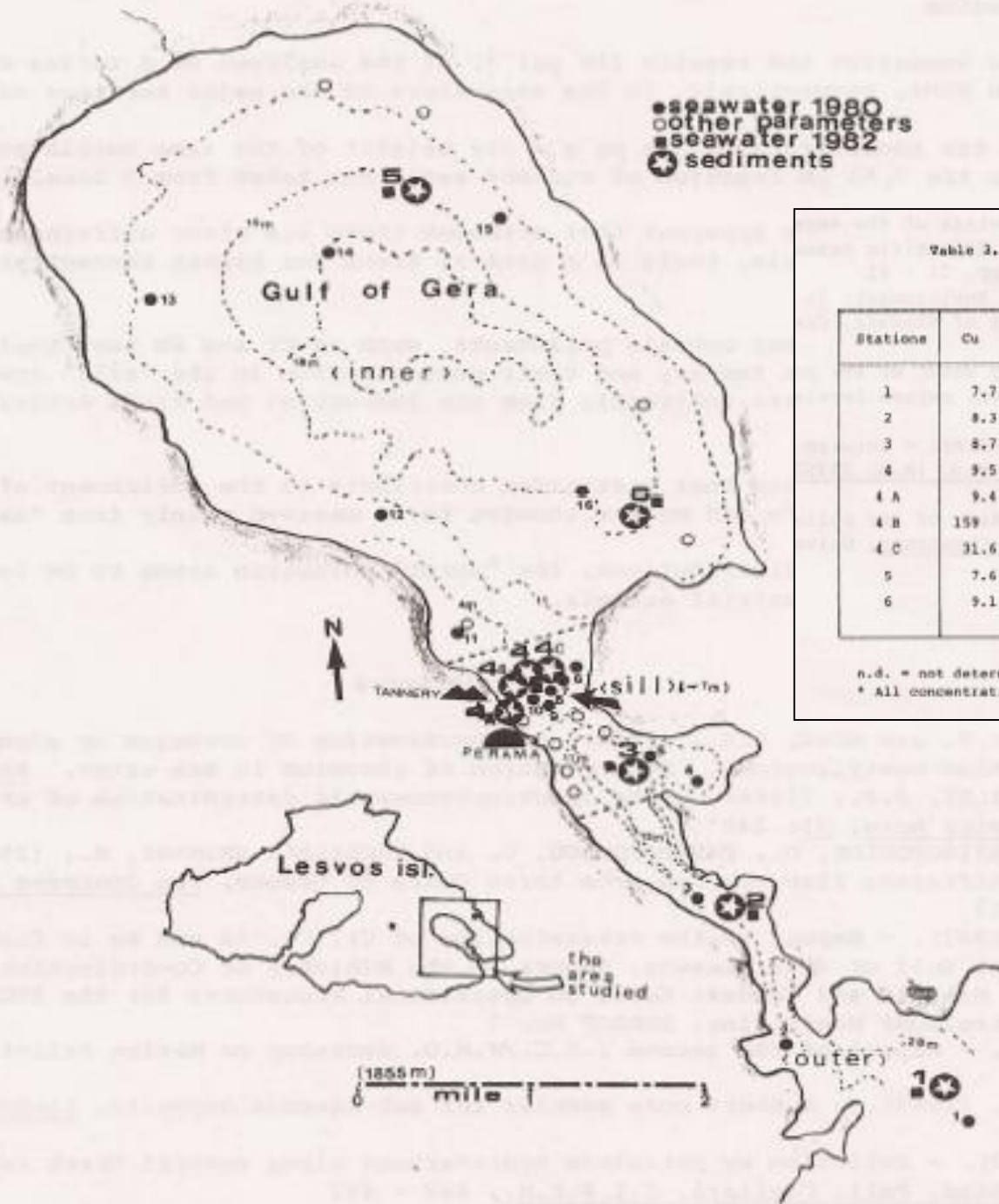


Table 3. Trace metals and PAM in surface seabottom sediments of the Gulf of Gera

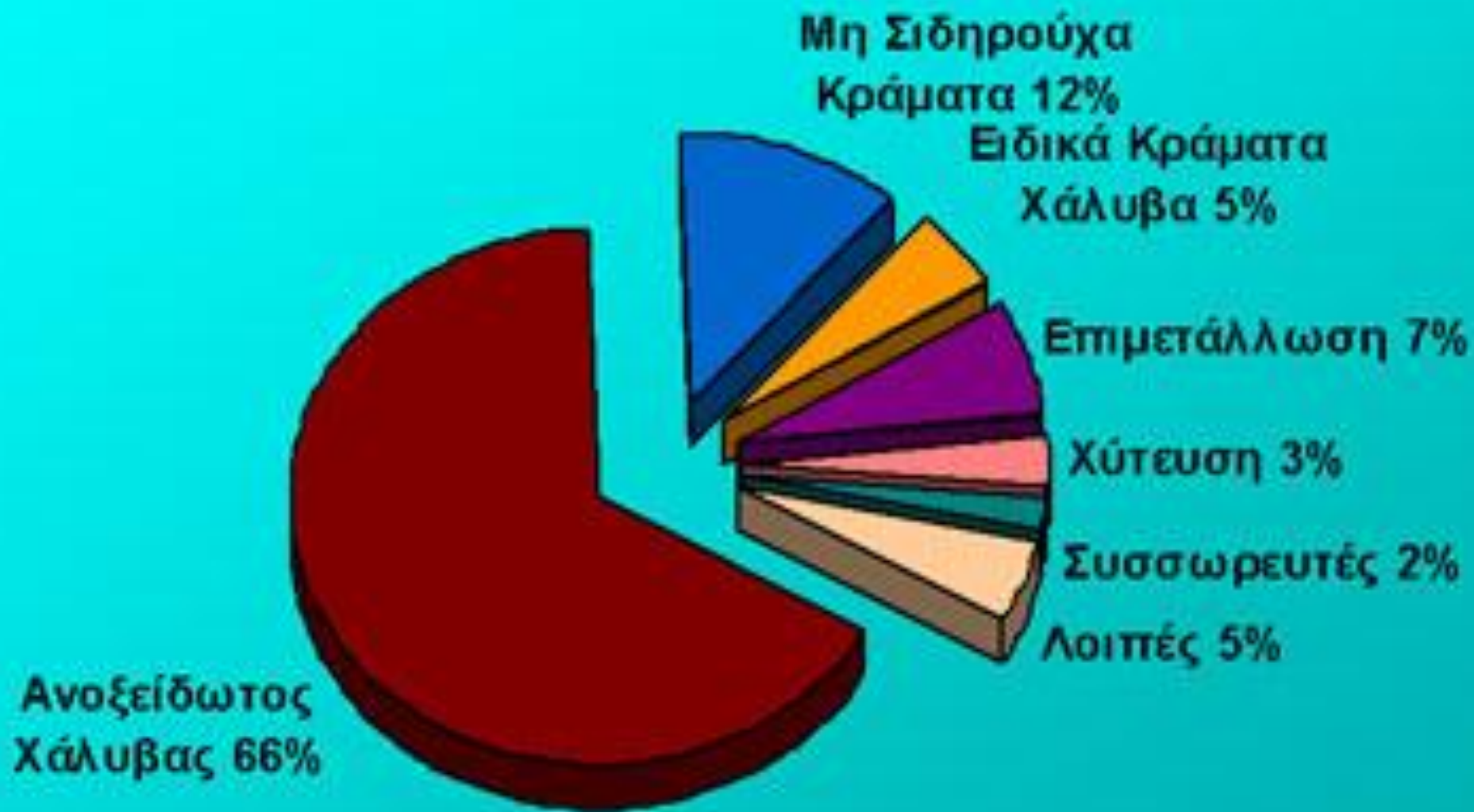
Stations	Cu	Zn	Pb	Cr	Fe	Mn	PAM*
1	7.7	13	8.6	7.9	5500	221	9.8
2	8.3	13	10.2	152	5370	178	17.0
3	8.7	14	10.4	195	5730	152	20.1
4	9.5	12	15.1	220	5250	228	23.6
4 A	9.4	110	14.4	81	1258	81	n.d.
4 B	159	393	122	922	5190	219	n.d.
4 C	31.6	56	35.1	1827	1326	135	n.d.
5	7.6	18	14.7	74	8040	572	7.4
6	9.1	19	14.4	100	7860	476	5.9

n.d. = not determined (The 4/A-C samples were taken during Oct. 1980 cruise).
 * All concentrations in $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight except PAM in wet weight

Νικέλιο

- Είναι το έβδομο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη (αποτελεί 10% του πυρήνα). Είναι σιδηρόφιλο και λιγότερο άφθονο στο φλοιό.
- Απαντάται σε οξειδία και θειούχα ορυκτά. Η αποσάθρωση των θειούχων ορυκτών ελευθερώνει Ni^{2+} που έχει παρόμοιο μέγεθος με το Mg^{2+} και το αντικαθιστά σε πυριτικά ορυκτά.
- Είναι σημαντικό σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα κράματα και επίσης χρησιμοποιείται για επιμεταλλώσεις. Οι φυσικές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις είναι γενικά χαμηλά αλλά μεγάλες περιεκτικότητες υπάρχουν σε σερπεντινιωμένα εδάφη και γύρω από περιοχές εξορύξεων και επεξεργασίας.
- Είναι απαραίτητο στοιχείο, αλλά στα θηλαστικά συμμετέχει μόνο σε ένα ένζυμο την ουρεάση που καταλύει την αποσύνθεση της ουρίας σε αμμωνία. Είναι πιο σημαντικό στα αναερόβια βακτήρια που λαμβάνουν ενέργεια από το μεταβολισμό H_2 και CH_4 . Το συνένζυμο F-430 περιέχει Ni σε δακτύλιο παρόμοιο με αυτό του Fe στην αίμη και καταλύει την αντίδραση σχηματισμού μεθανίου από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Συχνά υψηλές περιεκτικότητες Ni μπορεί να βρεθούν στο πετρέλαιο η προέλευση θεωρείται ότι είναι το συνένζυμο F-430 από τα μεθανογενή βακτήρια.
- Το Ni είναι αρκετά τοξικό, η έκθεση σε σκόνες με Ni έχει αναγνωριστεί ως πιθανή αιτία καρκίνου του πνεύμονα. Επίσης μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα (χρήση σε κοσμήματα) και κάποιοι άνθρωποι είναι περισσότερο ευαίσθητοι από άλλους

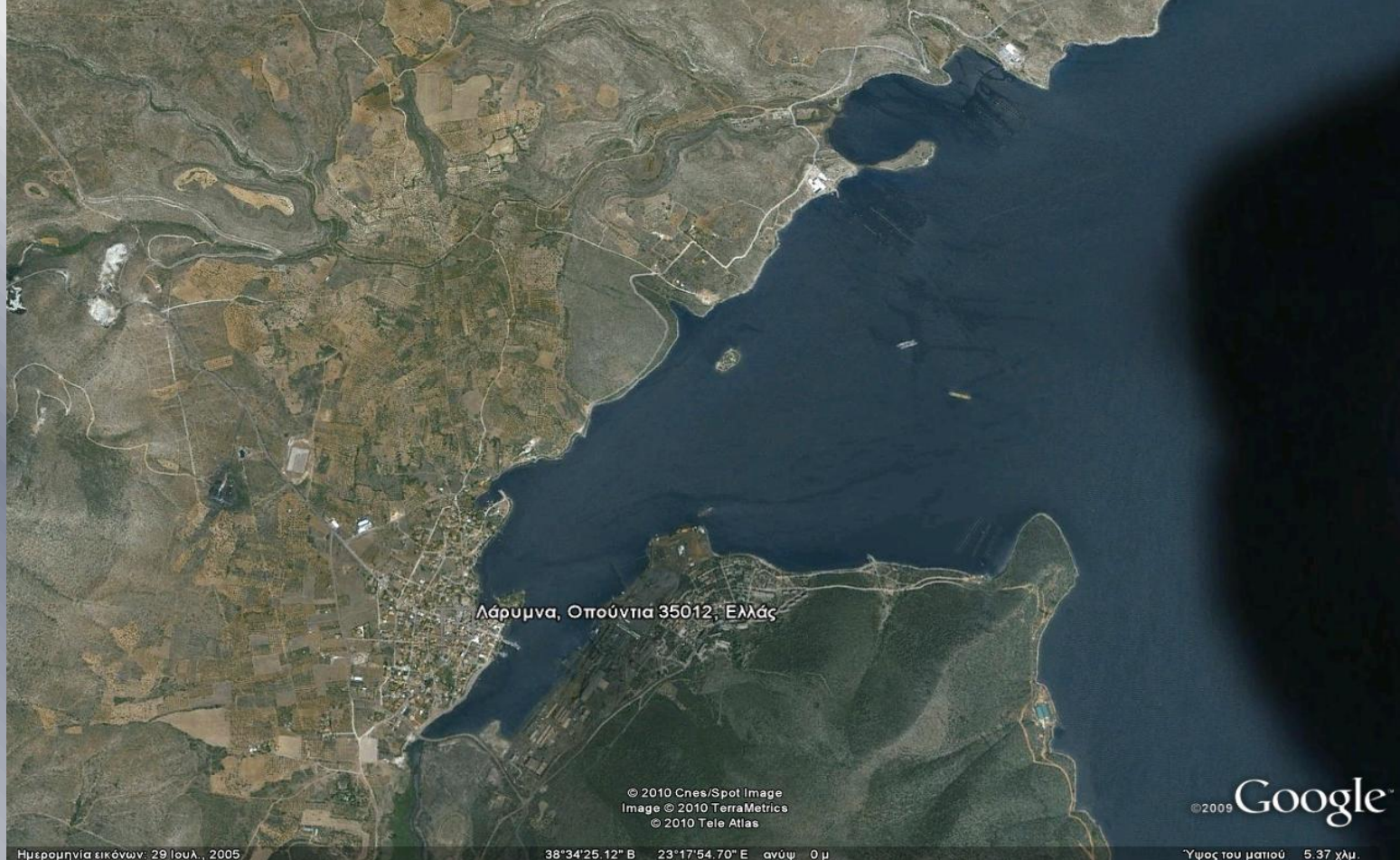
ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ



- Η ΛΑΡΚΟ ιδρύθηκε το [1963](#) από τον Πρόδρομο Αθανασιάδη Μποδοσάκη. Το [1966](#) ολοκληρώνεται η κατασκευή του εργοστασίου στη Λάρυμνα, 130 χλμ περίπου, Β/ΒΑ της Αθήνας. Τα μεταλλεία της Εύβοιας μπαίνουν σε πλήρη εκμετάλλευση το [1969](#) και το [1972](#) προτίθενται δύο νέες κάμινοι.
- Στο Μεταλλουργικό Εργοστάσιο γίνεται πυρομεταλλουργική επεξεργασία των Ελληνικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων (λατεριτών) με στόχο την παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi), περιεκτικότητας 18-24% σε νικέλιο που αποτελεί πρώτη ύλη για τις βιομηχανίες παραγωγής ανοξείδωτων χαλύβων στην Ευρωπη.
- Η ετήσια ποσότητα μεταλλεύματος που επεξεργάζεται το Εργοστάσιο της Λάρυμνας ανέρχεται στους 2.500.000 τόνους περίπου. Η ετήσια παραγωγή σε Νικέλιο ανέρχεται σε 18000 - 20000 τόνους και καλύπτει το 6% περίπου της ζήτησης της Ευρωπαϊκής Αγοράς σε νικέλιο.

- Τα αδιάθετα κατάλοιπα της σκουριάς η ΛΑΡΚΟ τα απορρίπτει στο μέσον του Β. Ευβοϊκού, σε μικρή απόσταση από την Λάρυμνα με φορηγίδες
- Περίπου 1 έως 1,5 εκατομμύρια τόνοι σκουριάς καταλήγουν στη θάλασσα, σε σημείο βάθους περίπου 95μ, ετησίως. Οι απορρίψεις έχουν ξεκινήσει από το 1966. Η σκουριά περιλαμβάνει βαρέα μέταλλα όπως νικέλιο, χρώμιο, κάδμιο και υδράργυρο. Η υποθαλάσσια έκτασή της φτάνει τα 20 τετρ. χλμ. και το πάχος της φτάνει τα 2,5 μέτρα.
- Η ΛΑΡΚΟ ισχυρίζεται ότι η σκουριά που είναι προϊόν τήξης και διαχωρισμού των φυσικών συστατικών του μεταλλεύματος, είναι «αδρανές υλικό» και δεν δημιουργεί κανένα κίνδυνο για το περιβάλλον. Ακόμη υποστηρίζει ότι συνεχείς και συστηματικές μελέτες και έρευνες, από το Ε.Μ.Π. Αθηνών και από το ΕΛΚΕΘΕ (Εθνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών) έχουν καταδείξει την αδρανή συμπεριφορά της σκουριάς προς το περιβάλλον.

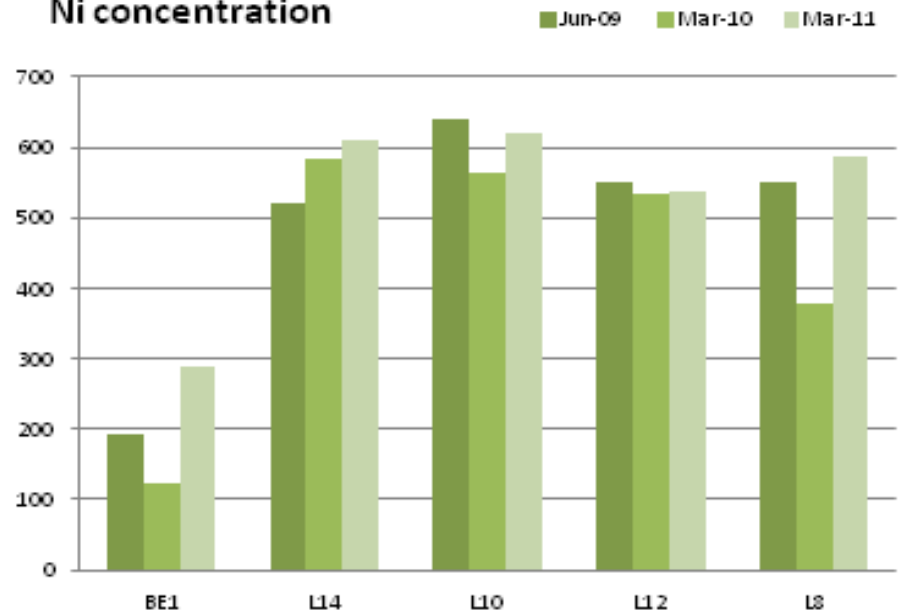




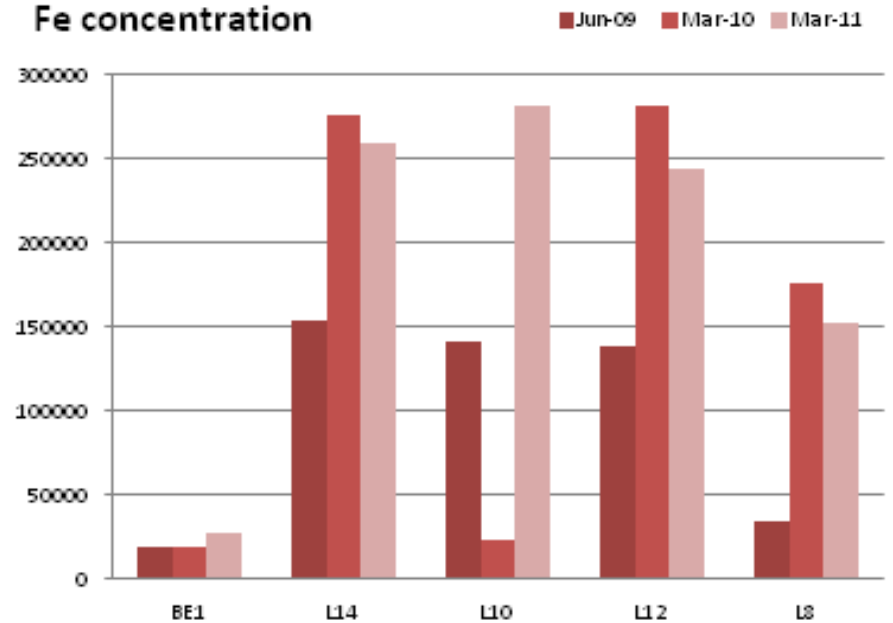
Since 1963 it receives the wastes of an important ferronickel smelting plant. LARCO (G.M.M.S.A) located in Larymna, (South Evoikos Gulf) process nickel ferrous ore (laterite) which is a raw material of the industrial production of stainless steel in Europe. Larco has a total nickel production capacity of 25000 t/y of nickel. The by-product of the smelting plant consists iron oxides, silicon dioxide as well as Fe, Al, Mn, Cr, Ni and Co and has the form of slag. The slag is deposited in sea at a restricted area, defined by the Greek authorities. The area is about 30km² and is located approximately 8 km far from the shore. The slag being dumped at a rate of about 600 tons per day, today has exceed of 2.5 m of thickness



Ni concentration



Fe concentration



ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ-ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ

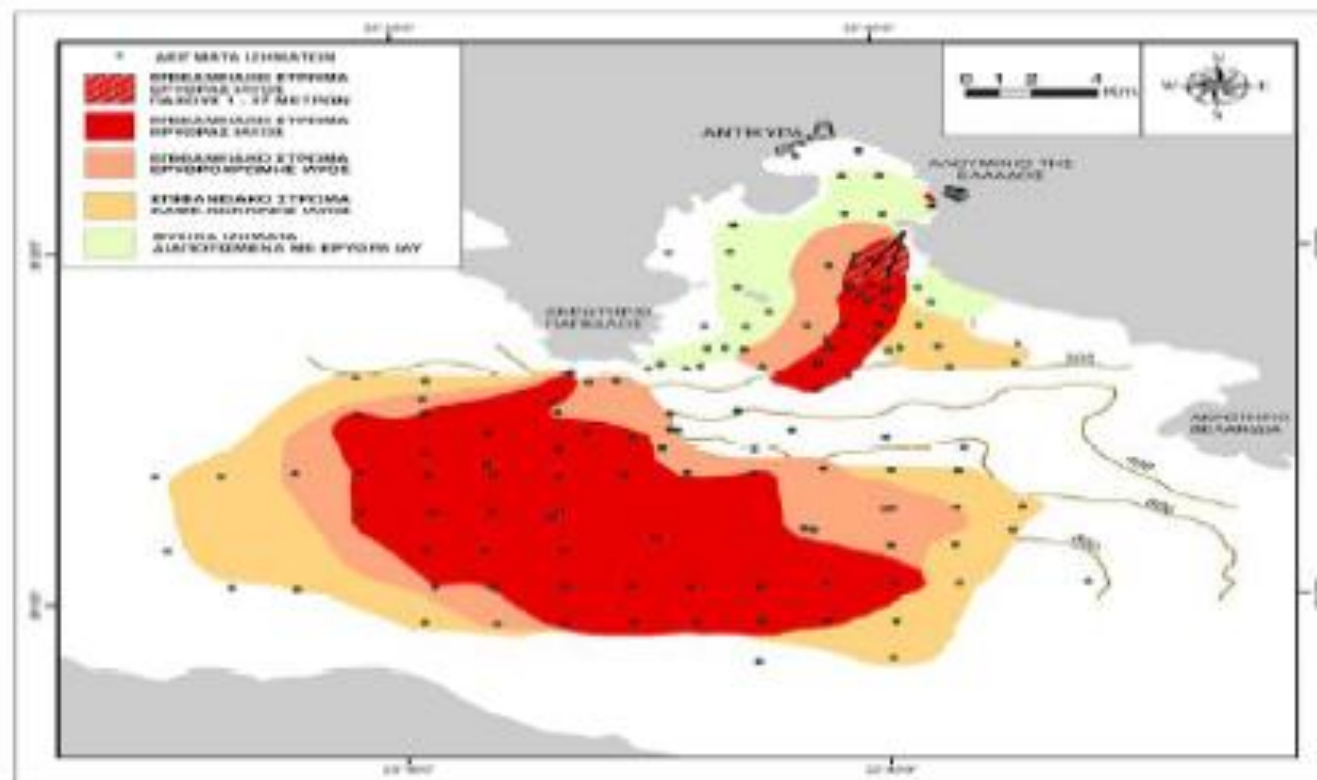


- **ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΑΠΟ ΒΩΞΙΤΗ**
- **ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ: ΤΟ ΣΤΕΡΕΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΚΧΥΕΤΑΙ ΣΤΟΝ ΚΟΛΠΟ ΤΗΣ ΑΝΤΙΚΥΡΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**
- **Η ΕΚΧΥΣΗ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΜΕΣΩ ΔΥΟ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΑΓΩΓΩΝ ΟΙ ΟΠΟΙΟΙ ΚΑΤΑΛΗΓΟΥΝ ΣΕ ΒΑΘΟΣ 120m.**
- **ΚΑΘΕ ΧΡΟΝΟ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΙ 1,06 ΤΟΝΟΙ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΑΝΑ ΤΟΝΟ ΠΑΡΑΓΩΜΕΝΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ. Η ΔΕ ΕΤΗΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΕΡΧΕΤΑΙ ΣΕ 503 ΤΟΝΟΥΣ**



ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ

- Οι αποθέσεις της ερυθράς ιλύος χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις **Fe₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, Ni, Co και Pb**, σε αντίθεση με τα φυσικά ιζήματα του κόλπου της Αντίκυρας και της κεντρικής λεκάνης του Κορινθιακού, τα οποία παρουσιάζουν αξιοσημείωτα χαμηλότερα συγκεντρώσεις των προαναφερθέντων μετάλλων αλλά υψηλότερες συγκεντρώσεις Mn, Zn και Cu από αυτές της ερυθράς ιλύος.



Η κόκκινη λάσπη (red mud) προκύπτει ως στερεό απόβλητο κατά τη διαδικασία παραγωγής αλουμίνας/αλουμινίου από βωξίτη. Στις εγκαταστάσεις της ΑΤΕ προκύπτουν 1.06 τόνοι ερυθράς ιλύος ανά τόνο παραγόμενης αλουμίνας και η μέση ετήσια παραγωγή κόκκινης λάσπης ανέρχεται σήμερα σε περίπου 800.000 τόνους. Για να καταλάβουμε το μέγεθος της καταστροφής αρκεί να σκεφτούμε πως η ποσότητα κόκκινης λάσπης που καταλήγει στον μικρό κόλπο των Αντικύρων είναι σχεδόν τριπλάσια της ποσότητας των φυσικών ιζημάτων των ποταμών που εκβάλουν στις νότιες ακτές του Κορινθιακού κόλπου¹⁴. Η ΑΤΕ έχει στο παρελθόν δεσμευτεί στην οριστική παύση της απόρριψης της κόκκινης λάσπης στη θάλασσα του Κορινθιακού, όμως κανείς δεν γνωρίζει τις επιπτώσεις από την κληρονομιά ρύπανσης που έχουν αφήσει πίσω τους οι εκατομμύρια τόνοι κόκκινης λάσπης που καλύπτουν τον βυθό του Κορινθιακού.

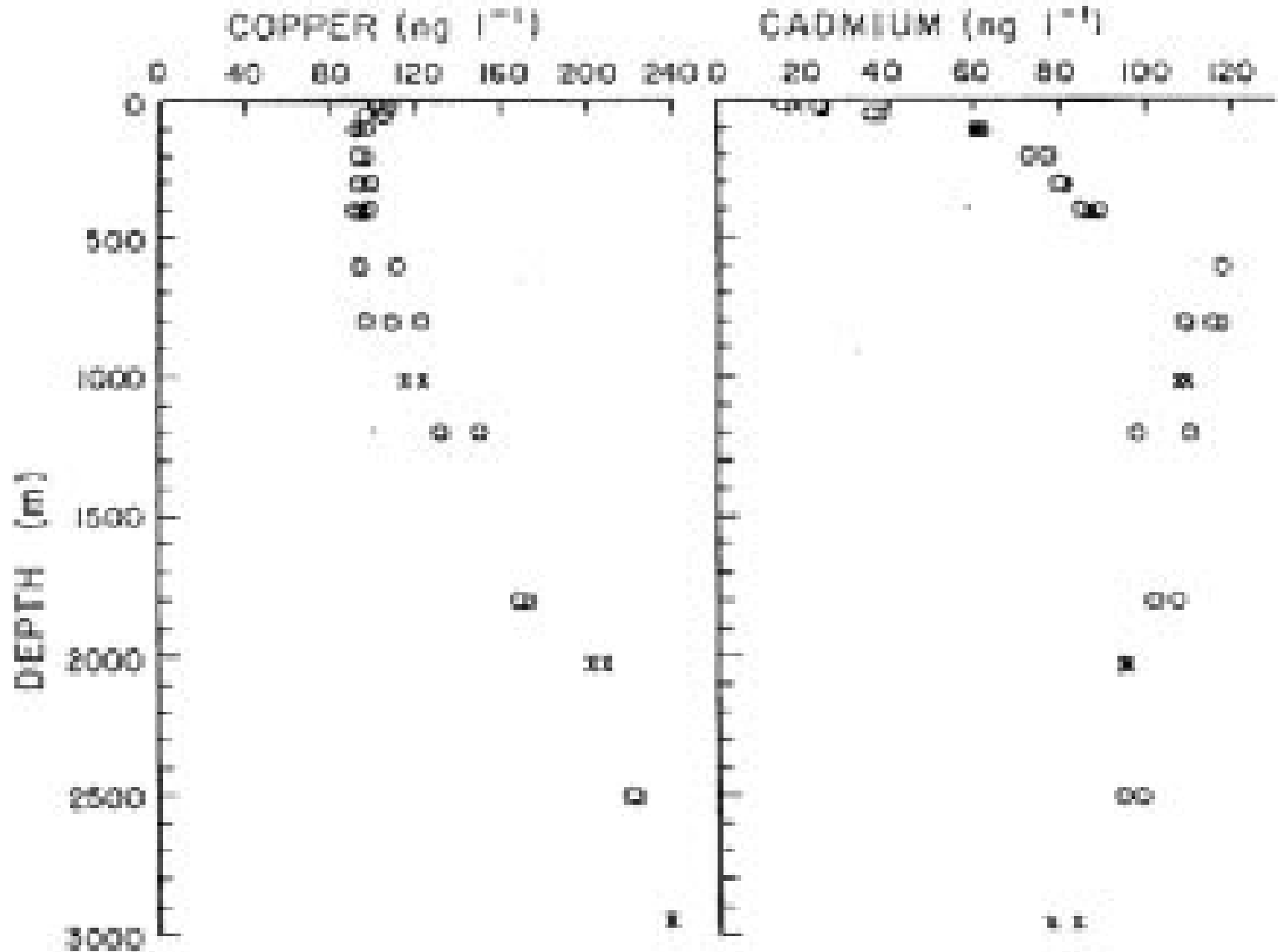
Σύσταση της ερυθράς ιλύος στην κρηπίδα και στην κεντρική λεκάνη

	ΚΡΗΠΙΔΑ max	ΚΡΗΠΙΔΑ min	ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΛΕΚΑΝΗ max	ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΛΕΚΑΝΗ min	ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ
Fe₂O₃	59,00%	11,20%	25,31%	19,98%	
TiO₂	9,94%	0,90%	-	-	
Cr₂O₃	0,37%	0,03%	-	-	
Ni ppm	1856	185	1053	559	
Co ppm	108	40	71	52	
Pb ppm	194	45	112	65	
Mn ppm	3372	525	4189	1678	
Fe₂O₃	10,61%	3,29%	14,86%	3,02%	ΦΥΣΙΚΑ ΙΖΗΜΑΤΑ
TiO₂	0,97%	0,41%	1,03%	0,58%	
Cr₂O₃	0,04%	0,02%	0,04%	0,03%	
Ni ppm	366	116	286	55	
Co ppm	66	7	47	13	
Pb ppm	60	0	35	0	
Mn ppm	1635	708	9296	354	

Χαλκός (Cu)

- Στη φύση απαντάται και ως αυτοφυής, αλλά και σε ορυκτά όπως ο **κυπρίτης** Cu_2O , ο **χαλκοκυρίτης** CuFeS_2 , ο πράσινος **μελαχίτης** $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ και ο κυανούς **αζουρίτης** $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Οι φυσικές αυτές πηγές τροφοδοτούν τα νερά με χαλκό μέσω της απόπλυσης του εδάφους και των ποταμών και της ατμοσφαιρας.
- Πλήθος βιομηχανικών διεργασιών όπως οι διάφορες **επιμεταλλώσεις**, οι **γαλβανοποιήσεις** καθώς και τα απόβλητα **διυλιστηρίων** πετρελαίου και βιομηχανιών **χημικών προϊόντων** συνεισφέρουν στη ρύπανση των θαλασσών με χαλκό. Η σπουδαιότερη προσθήκη προέρχεται από την ίδια την εξόρυξη και μεταλλουργία του. Η προσθήκη στη θάλασσα γίνεται κυρίως σε **σωματιδιακές μορφές** μέσα από κρυσταλλικά πλέγματα ορυκτών. Σε παραλιακά νερά καταβυθίζεται σε σωματιδιακή μορφή σχετικά κοντά στο σημείο εισόδου του στη θάλασσα.
- Η συμμετοχή του χαλκού τόσο σε βιοχημικές όσο και σε γεωχημικές διεργασίες, καθώς και η τάση του να σχηματίζει σταθερά **χημικά σύμπλοκα** με οργανικούς υποκαταστάτες κάνει τη χημική του συμπεριφορά ιδιαίτερα περίπλοκη.
- Ο χαλκός αποτελεί **απαραίτητο ιχνοστοιχείο** για τη διατήρηση της ζωής και συμμετέχει ενεργότατα σε διάφορους βιοχημικούς κύκλους. Σε υψηλότερες όμως συγκεντρώσεις εμφανίζει **τοξικότητα**, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις επηρεάζει την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού και κατά συνέπεια ολόκληρη την υπόλοιπη τροφική αλυσίδα.
- Ο μηχανισμός της τοξικής του δράσης έγκειται στην καταστροφή–δηλητηρίαση των ενζύμων που καταλύουν την πρόσληψη και αφομοίωση άλλων απαραίτητων ιχνοστοιχείων, όπως ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο. Μπορεί ακόμη να επηρεάσει τη μεμβράνη των κυττάρων και το μηχανισμό φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτού.
- Η πρόσληψη μεγάλων ποσοτήτων χαλκού από τον άνθρωπο προκαλεί ηπατικές και νεφρικές βλάβες καθώς και διαταραχές στο κεντρικό **νευρικό σύστημα**. Εμφανίζονται επίσης γαστρεντερικοί ερεθισμοί και προβλήματα στο συκώτι. Παρ' όλ' αυτά, οι επιδράσεις από την πρόσληψή του με την τροφή δεν εμφανίζονται συχνά λόγω της έντονης εμετικής του δράσης

Nutrient-type elements



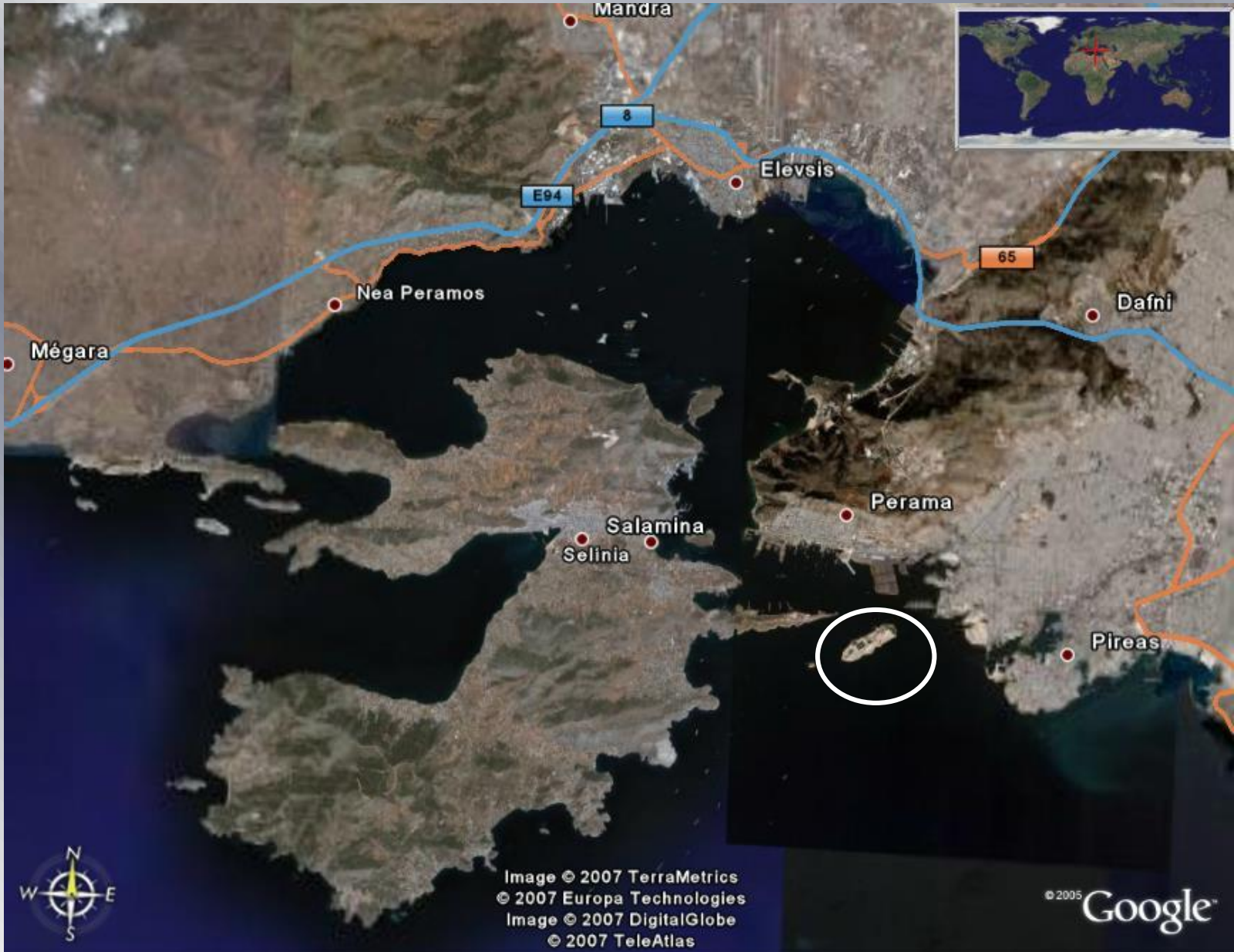


Image © 2007 TerraMetrics
© 2007 Europa Technologies
Image © 2007 DigitalGlobe
© 2007 TeleAtlas

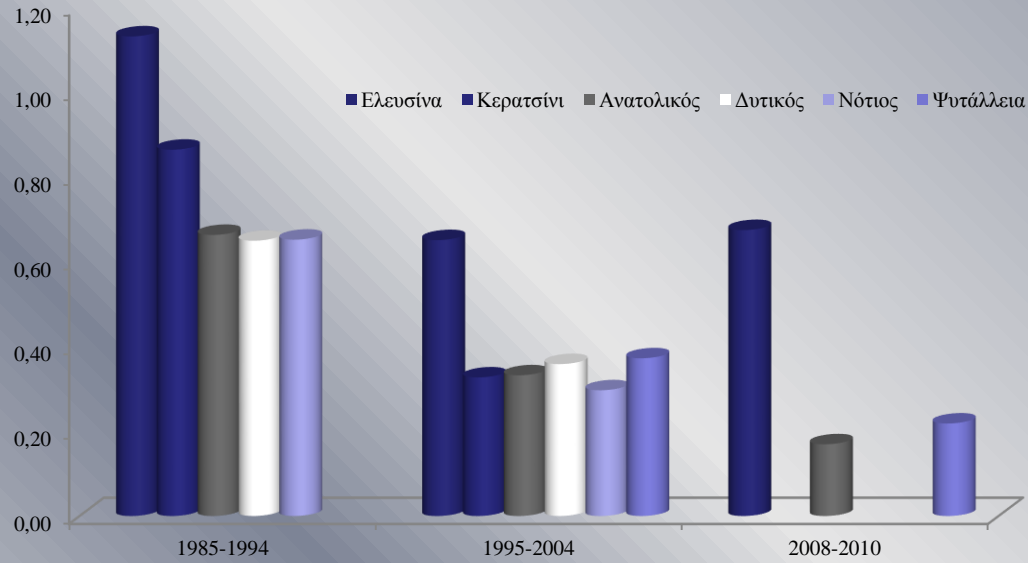
© 2005 Google

Pointer 37°58'20.47" N 23°30'59.65" E

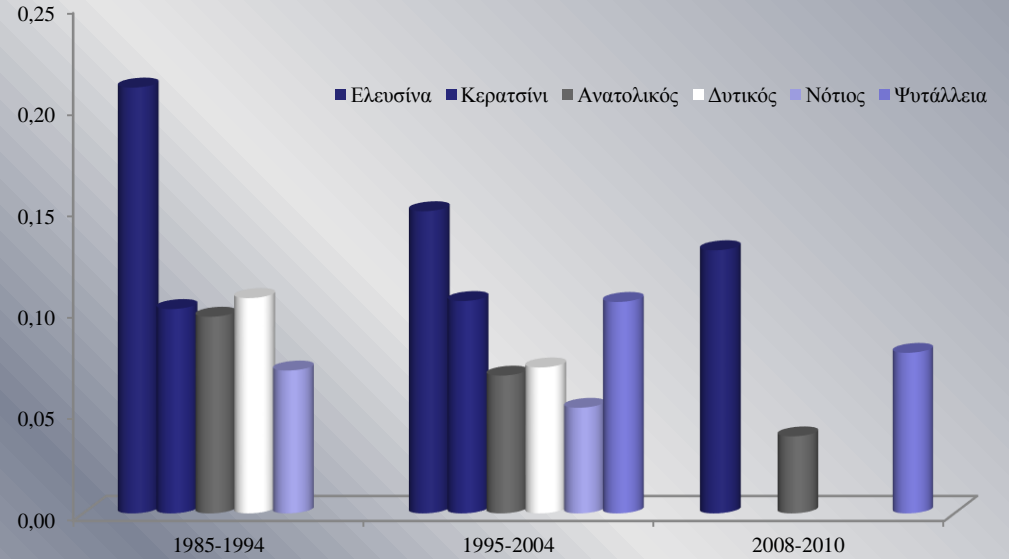
Streaming ||||| 100%

Eye alt 16.49 mi

Διαλυτός Cu (μg/L)



Σωματικός Cu (μg/L)



Ψευδάργυρος (Zn)

- ❖ Ο ψευδάργυρος απαντάται σε μέτρια ποσότητα στο γήινο φλοιό ενώ τα θειούχα ορυκτά, όπως ο σφαιερίτης (ZnS), αποτελούν τις κυριότερες γεωλογικές πηγές του.
- ❖ Ψευδάργυρος βρίσκεται επίσης σε βασάλτες, ενώ ενώνεται και με πυριτικά και ανθρακικά ιόντα (**σμισθονίτης-ZnCO₃**). Έτσι, με την αποσάθρωση και τη διάβρωση του γήινου φλοιού μεταφέρεται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω της απόπλυσης του εδάφους, των ποταμών και της ατμοσφαιρικής απόθεσης.
- ❖ Ο ψευδάργυρος εισέρχεται στο θαλάσσιο περιβάλλον σε διαλυτή ή σωματιδιακή μορφή. Σε κλειστούς ρυπασμένους κόλπους βρίσκεται κυρίως συνδεδεμένος με ανόργανους αλλά και οργανικούς υποκαταστάτες μέσω μηχανισμών **συμπλοκοποίησης, συγκαταβύθισης και απλής προσρόφησης**
- ❖ Ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο ιδιαίτερα σημαντικό για συγκεκριμένες βιοχημικές διεργασίες. Μετέχει ως καταλύτης σε ενζυμικές αντιδράσεις καταλύοντας αντιδράσεις οξέων-βάσεων και ενυδάτωσης-αφυδάτωσης. Ακόμη, καταλύει τον πολυμερισμό του DNA και RNA καθώς και την υδρόλυση οργανικών πολυμερών κατά τη διάρκεια της πέψης. Ο αριθμός των γνωστών μεταλλοπρωτεϊνών του είναι πολύ μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο αριθμό μεταλλοπρωτεϊνών του σιδήρου γεγονός που του προσδίδει ιδιαίτερο βιολογικό ρόλο
- ❖ Όπως κι άλλα μέταλλα εμφανίζει την τάση για βιομεγέθυνση και βιοσυσσώρευση, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει τοξική δράση στους θαλάσσιους οργανισμούς.
- ❖ Η τροφική αλυσίδα αποτελεί κύρια πηγή εισόδου του ψευδαργύρου στους θαλάσσιους οργανισμούς. Κύρια πηγή ψευδαργύρου για τον άνθρωπο αποτελούν τα θαλασσινά. Σε αυξημένες συγκεντρώσεις προκαλεί ερεθισμούς, μυϊκή δυσκαμψία και πόνο, απώλεια της όρεξης, ναυτία, πεπτικά έλκη και προβλήματα στο συκώτι

Nutrient-type elements

This behavior indicates that the element is associated with the living and death of biological materials

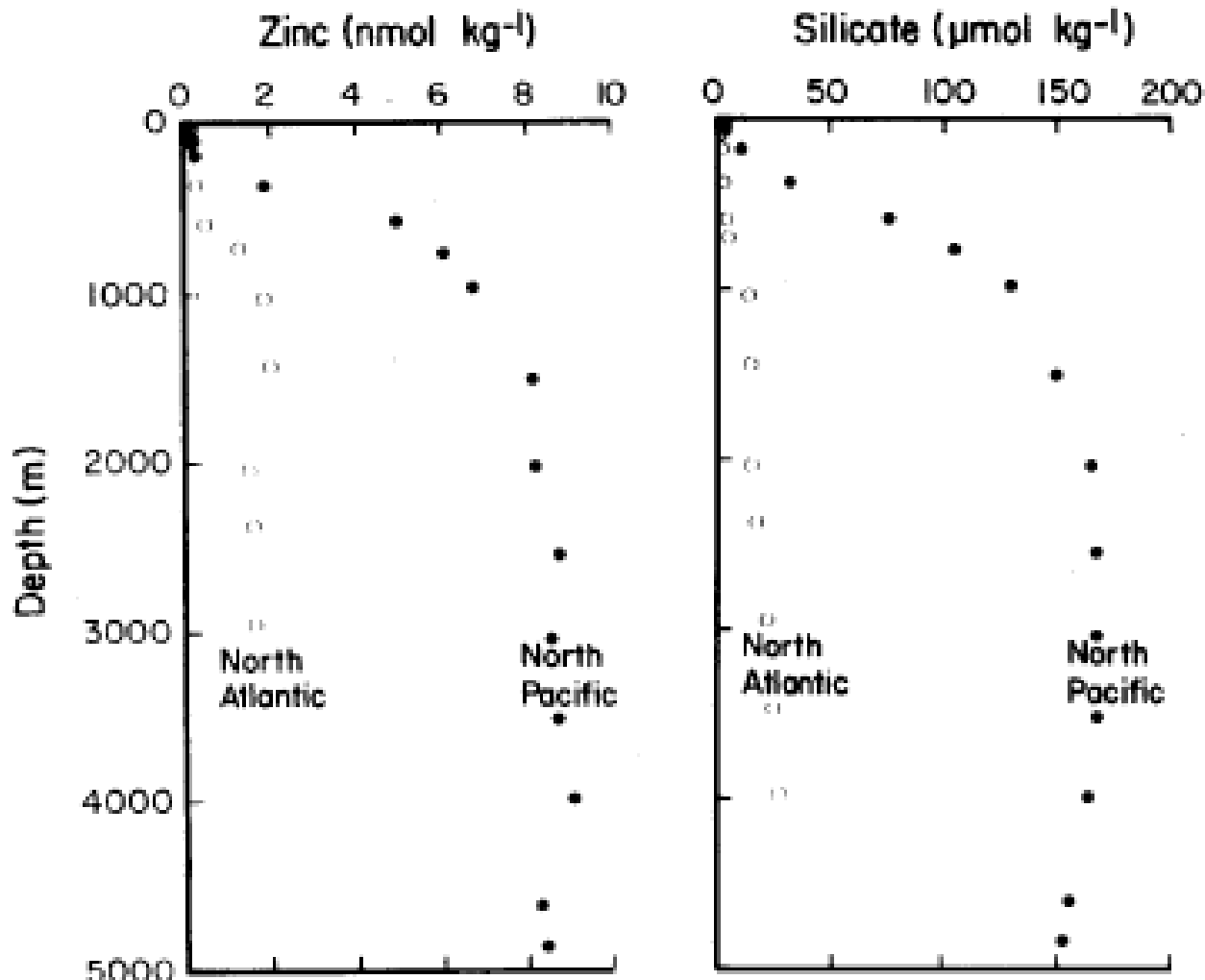


FIG. 45.6. Vertical profiles of zinc in the North Pacific and North Atlantic, from Bruland (1980) and Bruland and Franks (1983). Profiles of silicate are also shown for comparison.

OZZY OSBORN RATT DEF LEPPARD Lamb of god Slipknot TWISTED SISTER

MEGADETH Saxon Tuff Dazzy ANTHRAX

ALICE COOPER SCORPIONS Ted Nugent PEARL JAM PANTERA BLACK SABBATH

ACCEPT Nazareth

Judas Priest



POP MUSIC SUCKS WORSE THAN KATY PERRY ON A FRIDAY NIGHT



Dragonforce

MEGADETH

LED-ZEPPELIN

ROB ZOMBIE

METALLICA

Mötley Crüe Zeo

AC/DC

IRON MAIDEN

Poison

LAYER

3 Inches of Blood

DROWNING POOL

KISS

TESTAMENT

ALICE IN CHAINS

Deep Purple

KMFDM

Children Of Bodom

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



ΣΗΜΕΙΩΜΑΤΑ

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Εμμανουήλ Δασενάκης 2015. Εμμανουήλ Δασενάκης. «Χημεία Περιβάλλοντος. Heavy Metals». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM3/>.

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/9)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: [διαφάνεια 2 άνω αριστερά] Copyrighted. Σύνδεσμος:

<https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Introduction/metals.htm>. Πηγή: www.nde-ed.org.

Εικόνα 2: [διαφάνεια 2 άνω δεξιά] Copyrighted. Σύνδεσμος:

http://www.kaplanoglou.gr/greek2/products/metals-anodes_01.htm. Πηγή: www.kaplanoglou.gr.

Εικόνα 3: [διαφάνεια 2 κάτω αριστερά] Ουράνιο. Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://www.minefocus.com/2012/03/government-green-lights-talvivaara-uranium-extraction/>. Πηγή: www.minefocus.com.

Εικόνα 4: [διαφάνεια 2 κάτω δεξιά] Scrap metals. Copyrighted. Σύνδεσμος:

http://www.cleemetals.co.uk/#!Scrap_metals_ferrous_and_non_ferrous_metals.jpg/zoom/mainPage/image_ky. Πηγή: www.cleemetals.co.uk.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/9)

Εικόνα 5: [διαφάνεια 3] Periodic Table. Copyrighted.

Εικόνα 6: [διαφάνεια 18] Βιοχημικός κύκλος υδραργύρου. Copyrighted.
Σύνδεσμος: http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_Me2Hg.htm. Πηγή:
www.chem.uoa.gr.

Εικόνα 7: [διαφάνεια 22 άνω] Οι περιοχές της Ιαπωνίας όπου υπήρξαν θύματα της ασθένειας Minamata. Copyrighted. Σύνδεσμος:
http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_Me2Hg.htm. Πηγή:
www.chem.uoa.gr.

Εικόνες 8,9: [διαφάνεια 22 κάτω] Οι διάσημες φωτογραφίες (Tomoko Uemura in Her Bath) του William Eugene Smith, από το δράμα της Minamata..
Copyrighted. Σύνδεσμος:
http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_Me2Hg.htm. Πηγή:
www.chem.uoa.gr.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/9)

Εικόνα 10: [διαφάνεια 24] Πηλοποίηση στο Danbury του Connecticut.

Copyrighted. Σύνδεσμος:

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_Me2Hg.htm. Πηγή:

www.chem.uoa.gr.

Εικόνα 11: [διαφάνεια 28] Copyrighted.

Εικόνα 12: [διαφάνεια 37] Escher's last work, *Snakes*, 1969. Copyrighted.

Σύνδεσμος: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Escher_Snakes.jpg. Πηγή:

en.wikipedia.org.

Εικόνα 13: [διαφάνεια 38] Pb- Scavenged element. Copyrighted.

Εικόνα 14: [διαφάνεια 39] Ινστιτούτο Γεωλογικών κ' Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ). Copyrighted.

Εικόνα 15: [Slides 41] Μελέτη της ΕΜΕΛ το 2000 - περιβαλλοντική Ρύπανση Λαυρεωτικής. Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://www.slideshare.net/tassoulinho/2000-7382835>. Πηγή:

www.slideshare.net.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (4/9)

Εικόνα 16: [Slides 42] Μελέτη της ΕΜΕΛ το 2000 - περιβαλλοντική Ρύπανση Λαυρεωτικής. Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://www.slideshare.net/tassoulinho/2000-7382835>. Πηγή:
www.slideshare.net.

Εικόνα 17: [Slides 44] Μελέτη της ΕΜΕΛ το 2000 - περιβαλλοντική Ρύπανση Λαυρεωτικής. Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://www.slideshare.net/tassoulinho/2000-7382835>. Πηγή:
www.slideshare.net.

Εικόνα 18: [Slides 45] Μελέτη της ΕΜΕΛ το 2000 - περιβαλλοντική Ρύπανση Λαυρεωτικής. Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://www.slideshare.net/tassoulinho/2000-7382835>. Πηγή:
www.slideshare.net.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (5/9)

Εικόνα 18: [Slides 46] Μελέτη της ΕΜΕΛ το 2000 - περιβαλλοντική Ρύπανση Λαυρεωτικής. Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://www.slideshare.net/tassoulinho/2000-7382835>. Πηγή:
www.slideshare.net.

Εικόνα 19: [Slides 48] Μελέτη της ΕΜΕΛ το 2000 - περιβαλλοντική Ρύπανση Λαυρεωτικής. Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://www.slideshare.net/tassoulinho/2000-7382835>. Πηγή:
www.slideshare.net.

Εικόνα 20: [διαφάνεια 50] Τμήματα του Σαρωνικού κόλπου. Copyrighted.

Εικόνα 21: [διαφάνεια 52 δεξιά] Επιφανειακή κατανομή Pb στα ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας. Copyrighted.

Εικόνα 22: [διαφάνεια 52 αριστερά] Κάθετες κατανομές μολύβδου σε στήλες ιζήματος του κόλπου της Ελευσίνας. Copyrighted.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (6/9)

Εικόνα 23: [διαφάνεια 53] Λιμνοθάλασσα Mar Menor Spain. Copyrighted.

Εικόνα 24: [διαφάνεια 69] Περιοχή Διυλιστηρίων-Άγιοι Θεόδωροι. Copyrighted. Πηγή: www.google.gr/maps.

Εικόνα 25: [διαφάνεια 72 αριστερά] Average metal concentrations from Achladi and Loutropyrgos. Copyrighted.

Εικόνα 26: [διαφάνεια 72 δεξιά] Average metal concentrations in tissues of *Phallusia mammillata*. Copyrighted.

Εικόνα 27: [διαφάνεια 73] Seawater, golf of Gera, Lesvos island. Copyrighted.

Εικόνα 28: [διαφάνεια 75] Χρήσεις του Νικελίου. Copyrighted. Σύνδεσμος: http://www.oryktosploutos.net/2012/08/review-of-miningmetallurgical-industry.html#.Vkn_unYrKUk. Πηγή: www.oryktosploutos.net.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (7/9)

Εικόνα 29: [διαφάνεια 78 άνω] Μεταλλείο Αγ. Ιωάννη (ΛΑΡΚΟ Γενική Μεταλλευτική & Μεταλλουργική Α.Ε.). Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.xo.gr/profile/metalleutikieteria-larco/el/>. Πηγή: www.xo.gr.

Εικόνα 30: [διαφάνεια 78 κάτω αριστερά] Copyrighted.

Εικόνα 31: [διαφάνεια 78 κάτω δεξιά] Copyrighted. Σύνδεσμος: http://larkikanea.blogspot.gr/2010_09_01_archive.html. Πηγή: larkikanea.blogspot.gr.

Εικόνα 32: [διαφάνεια 79] Copyrighted. Πηγή: www.google.gr/maps.

Εικόνα 33: [διαφάνεια 80 αριστερά] Copyrighted. Πηγή: www.google.gr/maps.

Εικόνα 34: [διαφάνεια 81] Επίδραση εργοστασίου αλουμίνας-Ερυθρά ίλυς. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://viotikoskosmos.wikidot.com/pesine>. Πηγή: viotikoskosmos.wikidot.com.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (8/9)

Εικόνα 35: [διαφάνεια 82] Χημική σύσταση ερυθράς ίλυος. Copyrighted. Σύνδεσμος: http://gallery.flyertalk.com/gallery/MadMay2009-20090522Fri/dsc03623_Gladstone_red_mud_dam_1. Πηγή: www.flyertalk.com.

Εικόνα 36: [διαφάνεια 83] Κόλπος αντικύρων. Copyrighted. Σύνδεσμος: <https://iteanet.wordpress.com/tag/αντίκυρα>. Πηγή: iteanet.wordpress.com.

Εικόνα 37: [διαφάνεια 86] Nutrient-type elements. Copyrighted.

Εικόνα 38: [διαφάνεια 87] Copyrighted. Πηγή: www.google.gr/maps.

Εικόνα 39: [διαφάνεια 90] Nutrient-type elements. Copyrighted.

Εικόνα 40: [διαφάνεια 91] Copyrighted. Σύνδεσμος: <https://www.pinterest.com/pin/349943833517702189/>. Πηγή: www.pinterest.com.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων(9/9)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Πίνακες

Πίνακας 1: [διαφάνεια 36 άνω] Κύριοι Χρήστες / Καταναλωτές Μολύβδου.
Copyrighted. Πηγή: Key World Statistics, 1996, M. Scoullos et al 2001.

Πίνακας 2: [διαφάνεια 36 κάτω] Κύριοι Ανακυκλωτές Μολύβδου.
Copyrighted. Πηγή: LDA, 1988, M. Scoullos et al 2001.

Πίνακας 3: [διαφάνεια 49] Συγκεντρώσεις μεταλλων σε θαλάσσια δείγματα.
Copyrighted.