

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## Κύκλοι Βαρέων Μετάλλων

### Βαρέα Μέταλλα στα Παράκτια Συστήματα

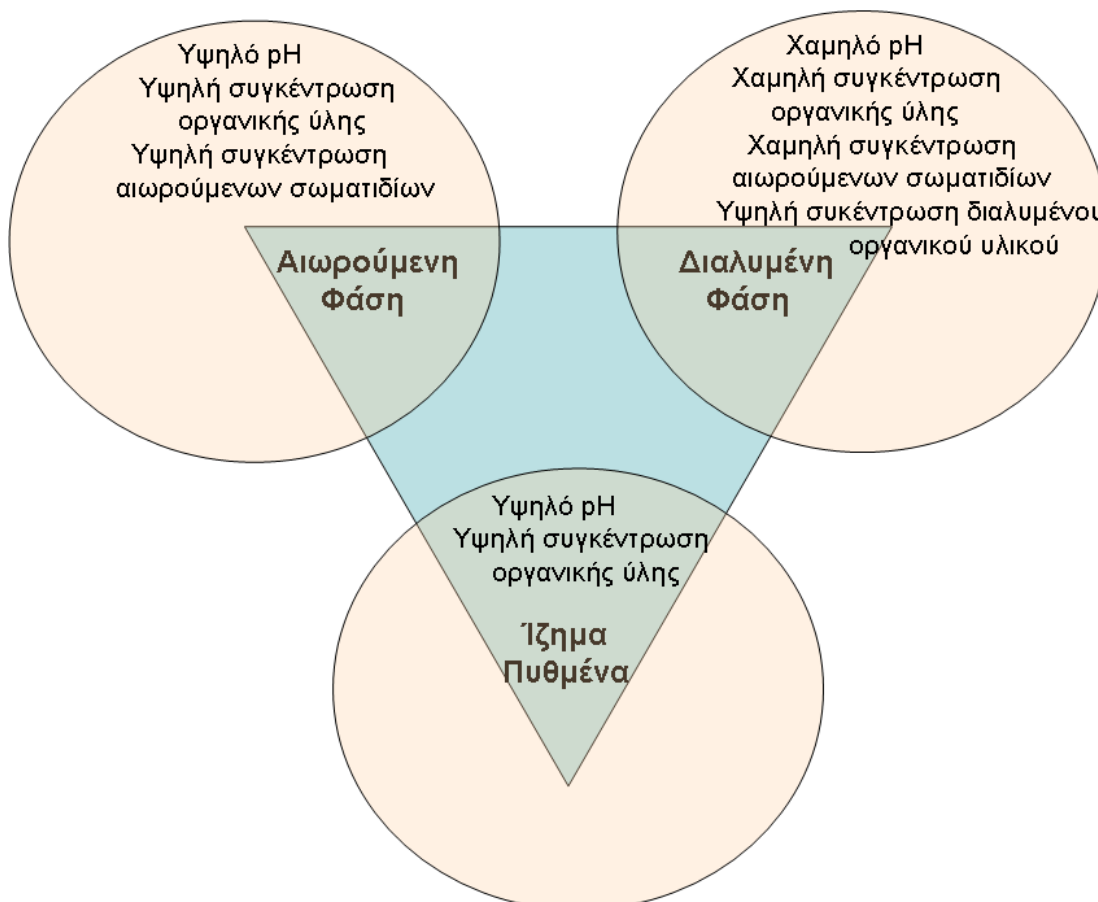
Ο όρος 'βαρέα μέταλλα' (heavy metals, trace metals, toxic metals, trace elements) χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη παρουσία των βαρέων μετάλλων στα παράκτια υδατικά συστήματα. Σύμφωνα με πρόσφατο ορισμό των βαρέων μετάλλων, πρόκειται για σύμπλοκα μετάλλων που ανήκουν στις Ομάδες 3 έως 16 του περιοδικού πίνακα, υπάρχουν στο γήινο φλοιό και απελευθερώνονται στο έδαφος και το νερό κατά τη διάρκεια των διεργασιών φυσικής και χημικής αποσάθρωσης των ηφαιστειακών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Γενικά, τα γεωλογικά χαρακτηριστικά μίας λεκάνης απορροής καθορίζουν τη φυσική παρουσία των διαφόρων βαρέων μετάλλων. Ορισμένα μέταλλα, όπως ο σίδηρος και το αλουμίνιο έχουν φυσική παρουσία σε υψηλές σχετικά συγκεντρώσεις, ενώ άλλα είναι ιδιαίτερα σπάνια και βρίσκονται συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις όπως ο υδράργυρος, το κάδμιο, το σελήνιο, κλπ. Αυτά τα μέταλλα καλούνται ιχνοστοιχεία (trace elements) ή ακόμη και μικρο-θρεπτικά (καθώς η παρουσία τους είναι σημαντική για την ανάπτυξη των φυτικών και ζωικών οργανισμών). Ωστόσο, διάφορα μέταλλα όπως ο υδράργυρος και ο μόλυβδος, μπορούν σε υψηλές συγκεντρώσεις να διαθέτουν υψηλή τοξικότητα επηρεάζοντας σημαντικά τις βιολογικές διεργασίες των οργανισμών. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες αυξάνουν τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων πάνω από τα φυσικά τους επίπεδα. Ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων περιλαμβάνουν βιομηχανικά και αστικά απόβλητα, γεωργικά υπολείμματα, λεπτόκοκκα ιζήματα προϊόντα διάβρωσης, ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, υφαλοχρώματα πλοίων, παραπροϊόντα μεταλλείων, κλπ.

Τα βαρέα μέταλλα εμφανίζονται στα παράκτια υδατικά συστήματα σε διαλυμένη φάση, σε αιωρούμενη φάση, στα ιζήματα πυθμένα και στους υδρόβιους οργανισμούς. Οι κύριες διεργασίες μετασχηματισμού τους περιλαμβάνουν τη προσρόφηση (adsorption), τη συμπλοκοποίηση (complexation), τη κατακρήμνιση (precipitation) και τη βιολογική πρόσληψη (biological uptake). Η προσρόφηση είναι συνήθως η κυρίαρχη διεργασία καθώς τα μέταλλα έχουν τη τάση συμμετοχής τους στα οξειδία σιδήρου και μαγγανίου, τη προσρόφηση τους από το οργανικό υλικό και τα λεπτόκοκκα αιωρούμενα όπως η ιλύς και η άργιλος. Αυτό σημαίνει ότι τα βαρέα μέταλλα τείνουν να συσσωρεύονται στα

ιζήματα πυθμένα. Η διαλυμένη φάση των μετάλλων αντιπροσωπεύει τη κύρια βιολογικά διαθέσιμη πηγή μετάλλων για ένα παράκτιο σύστημα. Η διαλυμένη φάση ευνοείται σε συνθήκες χαμηλού pH, χαμηλού φορτίου αιωρούμενων σωματιδίων και υψηλών συγκεντρώσεων διαλυμένου οργανικού υλικού. Το χαμηλό pH είναι ιδιαίτερα σημαντικό διότι:

1. η διαλυτοποίηση των υδροξειδίων των μετάλλων αυξάνει όσο το pH μειώνεται,
2. η προσρόφηση των στερεών επιφανειών των αιωρούμενων σωματιδίων μειώνεται, και
3. τα κατιόντα υδρογόνου ανταγωνίζονται με τα μέταλλα για τη συμμετοχή τους στα μόρια οργανικών ουσιών.

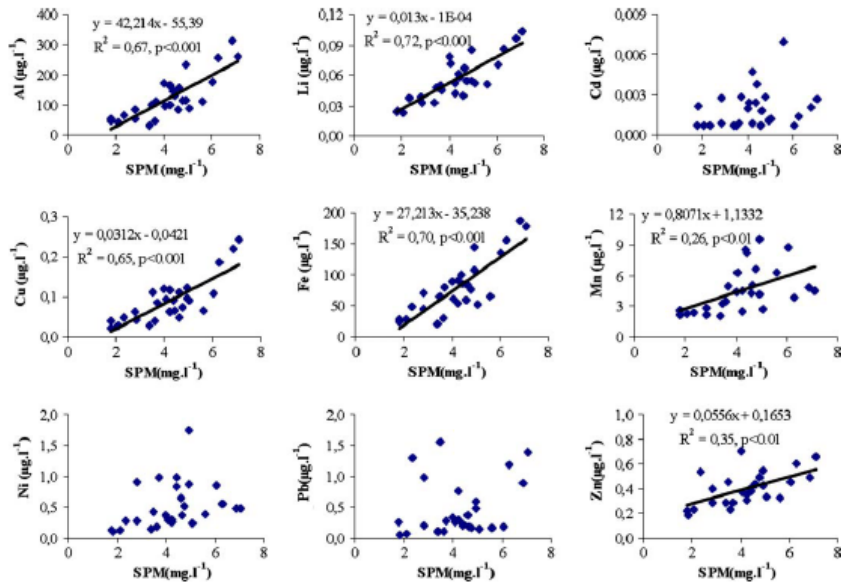
Επιπλέον, η αύξηση της αλατότητας συνήθως οδηγεί σε μείωση των διαλυμένων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, καθώς τα λεπτόκοκκα αιωρούμενα υλικά και τα οργανικά μόρια σχηματίζουν συσσωματώματα αποκτώντας υψηλή ταχύτητα καταβύθισης. Η παρουσία υψηλών τιμών pH και οι αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενου οργανικού υλικού ευνοούν την αιωρούμενη φάση των βαρέων μετάλλων και έτσι τη τελική μεταφορά τους στο πυθμένα.



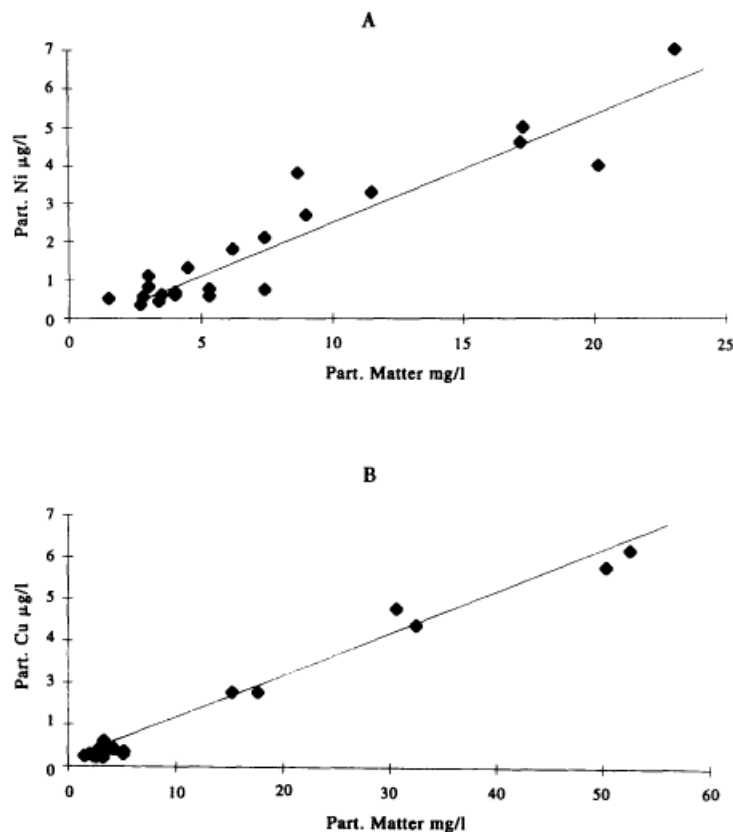
Σχήμα 1. Φάσεις παρουσίας βαρέων μετάλλων και ευνοϊκές συνθήκες ανά φάση.

Τα βαρέα μέταλλα έχουν υψηλή περιβαλλοντική σημασία καθώς τείνουν να συσσωρεύονται στους έμβιους οργανισμούς των παράκτιων υδατικών συστημάτων (όπως η παρόχθια βλάστηση ποταμών και λιμνοθαλασσών και τα μακροφύκη πυθμένα). Το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς βρίσκονται συνήθως αρκετές τάξεις μεγέθους υψηλότερες από αυτές του νερού (διάλυμένη και αιωρούμενη φάση) έχει οδηγήσει στην άποψη ότι τα μέταλλα συσσωρεύονται σταδιακά στα υψηλότερα τροφικά επίπεδα της υδρόβιας τροφικής αλυσίδας. Τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στους υδρόβιους οργανισμούς μέσω του ιστού αναπνοής τους καθώς και κατά τη προσρόφηση και διήθηση αιωρούμενου υλικού και νερού. Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εκδηλώνεται ως δυσλειτουργία της λειτουργίας του μεταβολισμού, με τις πιθανές αλλαγές στην κατανομή και την αφθονία των πληθυσμών. Θανατηφόρες επιπτώσεις μπορεί να περιλαμβάνουν αλλαγές στη μορφολογία, τη φυσιολογία, τη βιοχημεία, τη συμπεριφορά και την αναπαραγωγή των υδρόβιων οργανισμών. Μαζικοί θάνατοι ψαριών μπορούν να προκύψουν από την ενεργοποίηση ιόντων αλουμινίου και σιδήρου κατά την απορροή μέσα από όξινα θειούχα εδάφη. Η έκταση της πρόσληψης βαρέων μετάλλων από τους οργανισμούς, η τοξικότητα και η βιο-συσσώρευσή τους εξαρτάται από τον κάθε οργανισμό, καθώς και από παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, το pH, η θολερότητα, το διαλυμένο οξυγόνο και οι συγκεντρώσεις των άλλων διαλυμένων βαρέων μετάλλων. Η συσσώρευση βαρέων μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς (όπως τα δίθυρα, δηλ. μύδια, στρείδια και τα καβούρια) μπορεί να αποτελέσει σημαντικό δείκτη της παρουσίας βαρέων μετάλλων στις βιολογικά διαθέσιμες μορφές του. Σε περίπτωση κατά την οποία οι συγκεντρώσεις μετάλλων στη σάρκα των οργανισμών υπερβαίνει συγκεκριμένα όρια, η κατανάλωση μυδιών, στρειδιών και λοιπών διθύρων απαγορεύεται.

Γενικά, τα βαρέα μέταλλα έχουν τη τάση να συσσωρεύονται στα λεπτόκοκκα ιζήματα. Οι συγκεντρώσεις μετάλλων ελέγχονται κατά συνέπεια σε μεγάλο βαθμό από διεργασίες όπως η μεταφορά και η απόθεση των αιωρούμενων υλικών στα ιζήματα. Συνήθως τα αιωρούμενα υλικά παγιδεύονται και καταβυθίζονται σε σχετικά ήρεμες λεκάνες όπως οι λιμνοθάλασσες και οι παράκτιοι υγρότοποι. Η εκσκαφή του πυθμένα κατά τη διάρκεια της αλιείας με μηχανότρατες μπορεί να ενεργοποιήσει τα βαρέα μέταλλα που έχουν αποθεθεί στα ιζήματα πυθμένα και να τα επαναφέρει στην υδάτινη στήλη.

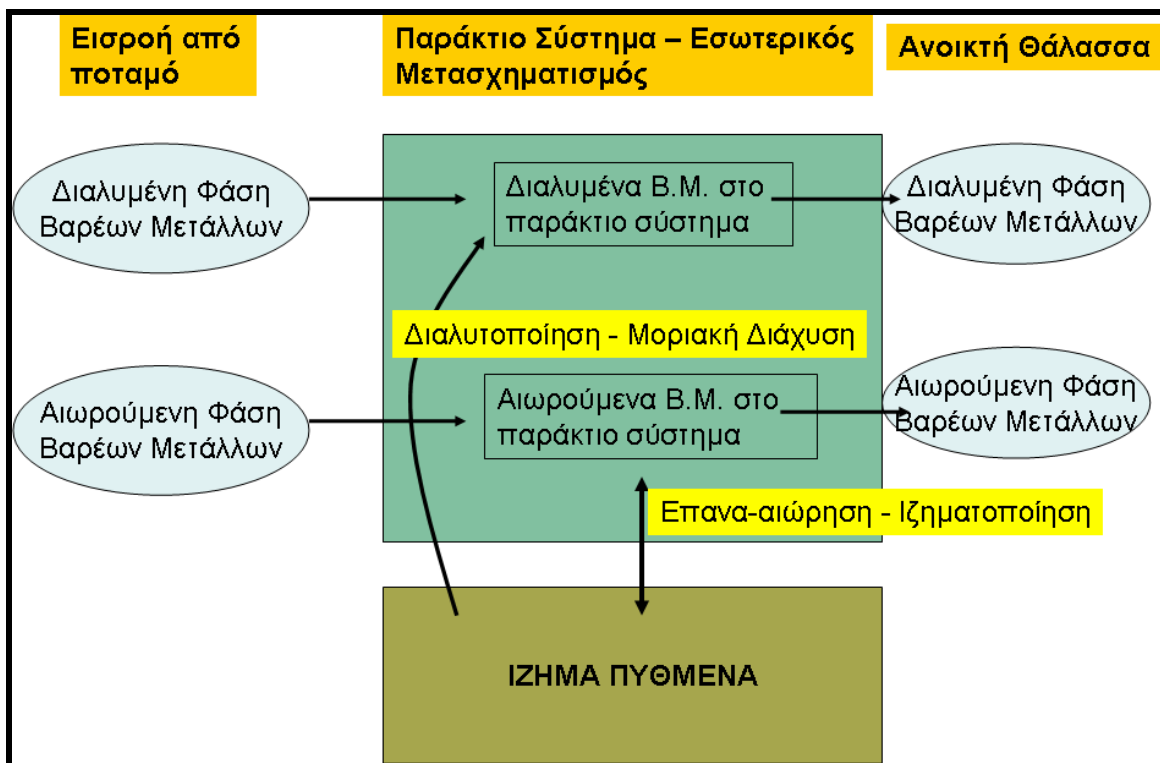


Σχήμα 2. Συσχετίσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στην αιωρούμενη φάση και της συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων (Κόλπος Καλλονής, Μυτιλήνη, Γαννίιλ & Angelidis, 2005).



Σχήμα 3. Συσχετίσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (Cu & Ni) στην αιωρούμενη φάση και της συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων (Εκβολές Αξιού, Dasenakis et al., 1997).

Σε κάθε παράκτιο σύστημα, η καταγραφή των βαρέων μετάλλων θα πρέπει να περιλαμβάνει τη συλλογή δειγμάτων σε διαλυμένη και αιωρούμενη φάση. Μελέτες βιογεωχημείας των παράκτιων συστημάτων θα πρέπει να περιλαμβάνουν επίσης και αξιόπιστες μετρήσεις pH. Οι συγκεντρώσεις της διαλυμένης φάσης των βαρέων μετάλλων εκφράζονται σε  $\mu\text{g/l}$  ενώ στο αιωρούμενο υλικό και το ίζημα σε  $\mu\text{g/g}$  ή σε  $\text{mg/kg}$  ξηρού δείγματος. Οι διεργασίες μεταφοράς, μετασχηματισμού, απόθεσης, επανα-αιώρησης και εξόδου των βαρέων μετάλλων από ένα παράκτιο υδατικό σύστημα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4. Διαδρομή βαρέων μετάλλων στα παράκτια υδατικά συστήματα.

Ο συντελεστής μετασχηματισμού  $K_d$  ορίζει το λόγο μεταξύ της συγκέντρωσης ενός μετάλλου στο αιωρούμενο υλικό και τη συγκέντρωσή του ίδιου μετάλλου στη διαλυμένη φάση. Ο συντελεστής περιγράφει τη κατανομή και ουσιαστικά τη προτίμηση των βαρέων μετάλλων μεταξύ της διαλυμένης και της αιωρούμενης φάσης.

$$K_d = \frac{C_{SPM} (\mu\text{g} / \text{g} \text{ SPM})}{C_{Dissolved} (\mu\text{g} / \text{g} \text{ seawater})} \quad (1)$$

Μία υψηλή τιμή του συντελεστή  $K_d$  δείχνει την υψηλή τάση του μετάλλου να συγκεντρώνεται στα αιωρούμενα σωματίδια του παράκτιου συστήματος. Για καλύτερη διαχείριση του συντελεστή, χρησιμοποιούμε τη τιμή ( $\log_{10} K_d$ ). Οι χαμηλές τιμές (4-5) της παραμέτρου ( $\log_{10} K_d$ ) δείχνουν ότι τα συγκεκριμένα μέταλλα προτιμούν τη

διαλυμένη φάση, ενδιάμεσες τιμές (5-6) δείχνουν τη διαμοίρασή τους και στις δύο φάσεις ενώ υψηλές τιμές (>6) σημαίνουν τη προτίμηση του μετάλλου προς την αιωρούμενη φάση.

## Δείκτες Ρύπανσης βαρέων μετάλλων

Η εκτίμηση των επιπέδων ρύπανσης στο ίζημα πυθμένα μίας παράκτιας περιοχής βασίζεται σε μία σειρά από δείκτες, όπως:

1. ο δείκτης συσσώρευσης ρύπανσης (pollution load index, PLI),
2. ο συντελεστής εμπλουτισμού (enrichment factor), και
3. ο δείκτης γεω-συσσώρευσης (geo-accumulation index,  $I_{geo}$ ).

Ο δείκτης συσσώρευσης ρύπανσης (PLI) προκύπτει ως η συγκέντρωση κάθε βαρέου μετάλλου ως προς τη τιμή συγκέντρωσης του μετάλλου σε ένα μέσο μη-ρυπασμένο ίζημα. Συνήθως χρησιμοποιούμε τη μέση παγκόσμια συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε ωκεάνεια ιζήματα, με βάση τις σχέσεις:

$$CF_{Metal} = \frac{C_{Metal}}{C_{Background}} \quad (2)$$

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n} \quad (3)$$

Όπου CF είναι ο δείκτης εμπλουτισμού για κάθε μέταλλο, n είναι ο συνολικός αριθμός βαρέων μετάλλων που αναλύθηκαν σε κάθε δείγμα και  $C_{background}$  είναι η συγκέντρωση κάθε μετάλλου σε ένα μέσο μη-ρυπασμένο ίζημα. Ο πίνακας 1 παρουσιάζει το σύστημα ταξινόμησης ιζημάτων με βάση τη ρύπανσή τους.

Πίνακας 1. Σύστημα Ταξινόμησης Ιζημάτων (PLI) ως προς τη ρύπανση σε βαρέα μέταλλα.

Κατηγορία	Τιμή Δείκτη	Ποιότητα Ιζήματος
1	PLI < 50	Χαμηλή ρύπανση – δεν απαιτούνται παρεμβάσεις μείωσης ρύπανσης
2	50 ≤ PLI ≤ 100	Μέτρια επίπεδα ρύπανσης – Απαιτείται συστηματική παρακολούθηση
3	PLI ≥ 100	Υψηλά επίπεδα ρύπανσης – Απαιτείται άμεση παρέμβαση.

Ο συντελεστής εμπλουτισμού (EF) υπολογίζεται με βάση τη παρακάτω εξίσωση:

$$EF = \frac{\left( \frac{\text{Tracer}}{\text{Normalizer}} \right)_{\text{Sample}}}{\left( \frac{\text{Tracer}}{\text{Normalizer}} \right)_{\text{Background}}} \quad (4)$$

Όπου  $(\text{tracer/normalizer})_{\text{Sample}}$  και  $(\text{tracer/normalizer})_{\text{background}}$  αντίστοιχα, είναι οι συγκεντρώσεις μετάλλων (σε  $\mu\text{g/g}$  ξηρού δείγματος) στο δείγμα και στη μη-ρυπασμένη περιοχή. Συνήθως ως normalizer χρησιμοποιούμε ένα μέταλλο αναφοράς του οποίου η συγκέντρωση δεν οφείλεται σε ανθρωπογενή επίδραση. Τέτοια μέταλλα είναι ο σίδηρος και το αλουμίνιο. Ο πίνακας 2 παρουσιάζει το σύστημα ταξινόμησης ιζημάτων με βάση το δείκτη ρύπανσης EF.

Πίνακας 2. Σύστημα Ταξινόμησης Ιζημάτων (EF) ως προς τη ρύπανση σε βαρέα μέταλλα.

Κατηγορία	Τιμή Δείκτη	Ποιότητα Ιζήματος
1	$EF < 1$	Μηδενική επιβάρυνση
2	$1 \leq EF < 3$	Χαμηλή ρύπανση
3	$3 \leq EF < 5$	Μέτρια ρύπανση
4	$5 \leq EF < 10$	Μέτρια προς υψηλή ρύπανση
5	$10 \leq EF < 25$	Υψηλή ρύπανση
6	$25 \leq EF < 50$	Πολύ υψηλή ρύπανση
7	$EF > 50$	Εξαιρετικά υψηλή ρύπανση

Τέλος, ο δείκτης γεω-συσσώρευσης ( $I_{\text{geo}}$ ) συγκρίνει τις σημερινές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε ένα δείγμα με τις αντίστοιχες τιμές σε προ-βιομηχανικά επίπεδα. Ο υπολογισμός του δείκτη γίνεται με τη παρακάτω σχέση:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left( \frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (4)$$

Όπου  $C_n$  είναι η μετρούμενη συγκέντρωση του εξεταζόμενου μετάλλου  $n$  στο ίζημα,  $B_n$  είναι η γεωχημική συγκέντρωση αφοράς σε προβιομηχανικό ίζημα και ο παράγοντας

1,5 αποτελεί συντελεστή διόρθωσης. Ο πίνακας 3 παρουσιάζει το σύστημα ταξινόμησης ιζημάτων με βάση το δείκτη ρύπανσης  $I_{geo}$ .

Πίνακας 3. Σύστημα Ταξινόμησης Ιζημάτων ( $I_{geo}$ ) ως προς τη ρύπανση σε βαρέα μέταλλα.

Κατηγορία	Τιμή Δείκτη	Ποιότητα Ιζήματος
1	$< 0$	Μηδενική επιβάρυνση
2	$0 \leq I_{geo} < 1$	Από μηδενική ρύπανση έως μέτρια ρύπανση
3	$1 \leq I_{geo} < 2$	Μέτρια ρύπανση
4	$2 \leq I_{geo} < 3$	Από μέτρια προς υψηλή ρύπανση
5	$3 \leq I_{geo} < 4$	Υψηλή ρύπανση
6	$4 \leq I_{geo} < 5$	Από υψηλή προς εξαιρετικά υψηλή ρύπανση
7	$> 5$	Εξαιρετικά υψηλή ρύπανση

Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα μη-ρυπασμένα ιζήματα καθώς και τα όρια ανά μέταλλο που θέτει η Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Φυσική συγκέντρωση αναφοράς βαρέων μετάλλων (σε  $\mu\text{g/g}$ ) σε ιζήματα.

Μέταλλο	Φυσική Συγκέντρωση Αναφοράς	Ταξινόμηση Συστήματος EPA		
		Χαμηλή ρύπανση	Μέτρια ρύπανση	Υψηλή ρύπανση
Cu	$23.9 \pm 2.5$	$< 25$	25-50	$> 50$
Cr	$6.2 \pm 1.5$	$< 25$	25-75	$> 75$
Fe	$891.4 \pm 79.8$			
Ni	$17.4 \pm 3.4$	$< 20$	20-50	$> 50$
Pb	$14.4 \pm 0.8$	$< 40$	40-60	$> 60$
V	$2.7 \pm 0.5$			
Zn	$103.8 \pm 15.2$	$< 90$	90-200	$> 200$