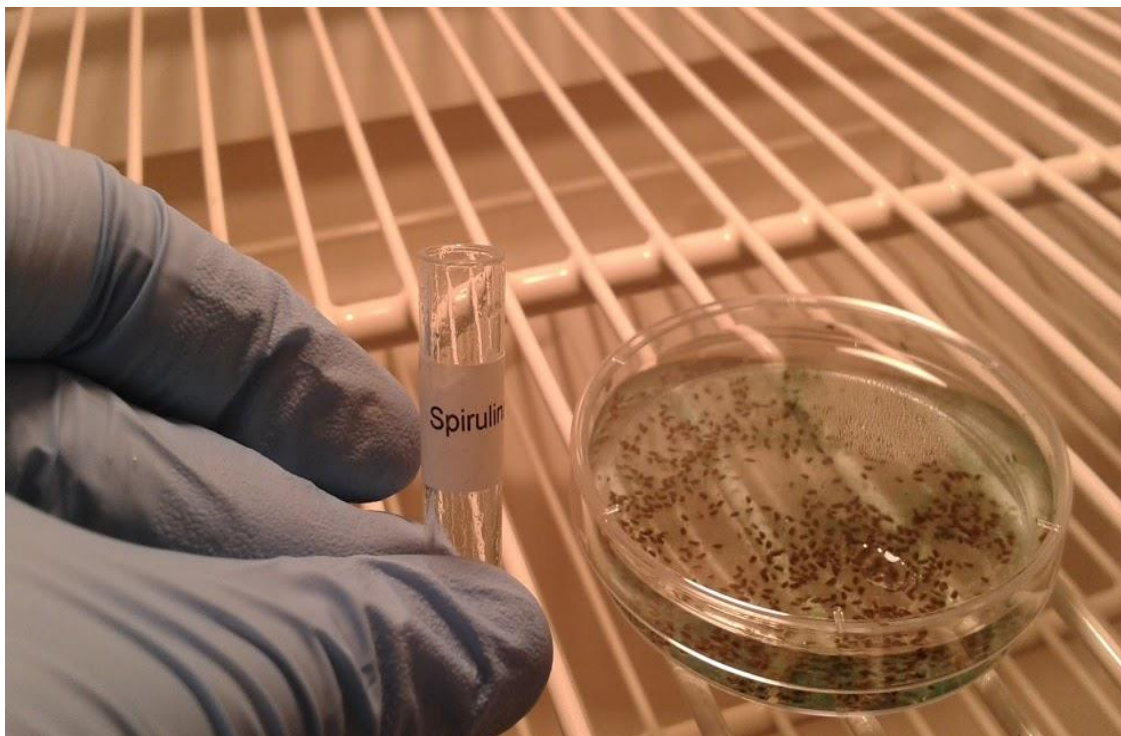




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

**«Αξιολόγηση οικοτοξικότητας μεταλλευτικών αποβλήτων με
χρήση γεωχημικών δοκιμών και βιοδοκιμών»**



Ευθαλία Αποστολοπούλου

Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

«Αξιολόγηση οικοτοξικότητας μεταλλευτικών αποβλήτων με χρήση γεωχημικών δοκιμών και βιοδοκιμών»

Ευθαλία Αποστολοπούλου

Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

/ 07/2017

Ν. Παπασιώπη, Καθηγήτρια ΕΜΠ,

Α. Ξενίδης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ,

Α. Αδάμ, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ,

Αθήνα, Ιούλιος 2017

*Copyright © 2017 Ευθαλία Αποστολοπούλου
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.*

*«Η πράξη είναι η πλατύτερη θύρα της λύτρωσης»
Νίκος Καζαντζάκης*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	iv
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	vi
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	ix
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	x
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xii
ABSTRACT	xiv
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	2
1. Νομοθετικό πλαίσιο για τον χαρακτηρισμό των εξορυκτικών αποβλήτων	2
1.1. Επικίνδυνες ιδιότητες των αποβλήτων (Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 1357/2014, Υ.Α 62952/5384/2016, Παράρτημα ΙΙΙ)	5
2. Περιβαλλοντικός Χαρακτηρισμός Εξορυκτικών Αποβλήτων	11
2.1. Μέγεθος κόκκων	11
2.2. Γεωχημικά χαρακτηριστικά	11
2.3. Διαδοχικές Εκχυλίσεις.....	19
2.4. Δοκιμές Διαλυτότητας.....	24
3. Οικοτοξικότητα.....	27
3.1. Στοιχεία τοξικολογίας.....	27
3.2. Οικοτοξικολογία – Περιβαλλοντική τοξικολογία	28
3.3. Υδατική τοξικολογία	29
4. Δοκιμές Οικοτοξικότητας	31
4.1. Βιοδοκιμές	31
4.2. <i>Daphnia magna</i>	32
4.3. <i>Pseudokirchneriella Subcapitata</i>	33
4.4. <i>Vibrio Fischeri</i>	33
4.5. Δοκιμές Φυτοτοξικότητας.....	34
4.6. Δοκιμές Toxkits.....	36
4.7. Τοξικότητα Στοιχείων	37
4.8. Δοκιμές για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας των αποβλήτων	46
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	53
1. Εισαγωγή.....	53
2. Πειραματική Διαδικασία.....	55
2.1. Προετοιμασία του Υλικού.....	55
2.2. Χημική Ανάλυση.....	55

2.3.	Ορυκτολογική ανάλυση.....	56
2.4.	Μέτρηση pH πολφού.....	56
2.5.	Δοκιμή εκπλυσιμότητας ΕΛΟΤ EN 12457.02.....	57
2.6.	Δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων.....	62
2.7.	Δοκιμές Διαλυτότητας.....	63
2.8.	Βιοδοκιμές.....	65
3.	Αποτελέσματα.....	75
3.1.	Χαρακτηρισμός δείγματος Σαβούρας.....	75
3.2.	Δοκιμές Οικοτοξικότητας.....	90
3.3.	Δοκιμή φυτοτοξικότητας.....	94
4.	Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων.....	98
4.1.	Αξιολόγηση οικοτοξικότητας με βάση τον Κανονισμό 2017/997.....	99
4.2.	Αξιολόγηση οικοτοξικότητας με βάση τα προτεινόμενα κριτήρια κατά U.S. EPA 101	
4.3.	Αξιολόγηση της οικοτοξικότητας με βάση τις βιοδοκιμές με <i>Daphnia magna</i> 104	
	Δοκιμή <i>Daphnia magna</i> στα διαλύματα των δοκιμών διαλυτότητας.....	105
4.4.	Αξιολόγηση των δοκιμών φυτοτοξικότητας.....	105
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	107
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	110
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	115
	Παράρτημα Α: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμών διαλυτότητας.....	115
	Παράρτημα Β: Αναλυτικά αποτελέσματα βιοδοκιμών με <i>Daphnia magna</i>	120
	Παράρτημα Γ: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμής φυτοτοξικότητας.....	127

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χαρακτηρισμός των αποβλήτων, Απόφαση 2009/360/EK	3
Πίνακας 2: Επικίνδυνες ιδιότητες αποβλήτων (Υ.Α 62952/5384/2016 Παράρτημα ΙΙΙ).....	5
Πίνακας 3: Κατηγορίες ταξινόμησης για ουσίες επικίνδυνες για το υδάτινο περιβάλλον (Κανονισμός CLP).....	9
Πίνακας 4: Βρετανικό σύστημα κατάταξης των μηχανικών κλασμάτων	11
Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά ευρωπαϊκών πρότυπων δοκιμών εκπλυσιμότητας και ειδικών δοκιμών προσδιορισμού κατανομής μετάλλων	17
Πίνακας 6: Οριακές τιμές για τα αδρανή, μη επικίνδυνα και επικίνδυνα απόβλητα (απόφαση 2003/33/EK)	19
Πίνακας 7: Χημικές μορφές, γεωχημικές φάσεις και εκχυλιστικά αντιδραστήρια της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων	22
Πίνακας 8: Κριτήρια οικοτοξικότητας για την αξιολόγηση του υδάτινου περιβάλλοντος (US EPA, 2017)	25
Πίνακας 9: Συνθήκες πειραμάτων για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας του As (Silva et al., 2013)	38
Πίνακας 10: Τιμές παραμέτρων EC ₅₀ , NOEC, LOEC για το As με βάση την εργασία των Silva et al., 2013	39
Πίνακας 11: Αποτελέσματα μελέτης Fargasova (2004) για την τοξικότητα ιχνοστοιχείων στο φυτό Sinapis Alba.....	41
Πίνακας 12: Παραδείγματα ερευνητικών εργασιών όσον αφορά την τοξικότητα του Pb για το καρκινοειδές <i>Daphnia magna</i>	43
Πίνακας 13: Δοκιμές χαρακτηρισμού της οικοτοξικότητας των αποβλήτων, όπως προτάθηκε από το Υπουργείο Περιβάλλοντος της Γαλλίας (Pandard et al., 2006).....	47
Πίνακας 14: Πρότυπες δοκιμές για τη διερεύνηση της οικοτοξικότητας των αποβλήτων (Moser & Kessler, 2009)	48
Πίνακας 15: Βιοδοκιμές για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου από τη διάθεση/χρήση των αποβλήτων (Federal Environmental Agency of Germany, 2013)	50
Πίνακας 16: Δοκιμές που εφαρμόζονται για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας στις χώρες της Ε.Ε. (BIO by Deloitte, 2015).....	51
Πίνακας 17: Κριτήρια οικοτοξικότητας που έχουν θεσπιστεί ή προτείνονται σε χώρες της Ε.Ε. (BIO by Deloitte, 2015).....	52
Πίνακας 18: Μέθοδοι μέτρησης και ανάλυσης διαλυμάτων περιβαλλοντικής δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02.....	60
Πίνακας 19: Τα πέντε κλάσματα των διαδοχικών προσβολών (Tessier et al., 1979)	62
Πίνακας 20: Σύσταση γλυκού νερού που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο εκχύλισης στις δοκιμές διαλυτότητας.....	64
Πίνακας 21: Συνθήκες δοκιμών διαλυτότητας.....	64
Πίνακας 22: Μέθοδοι μέτρησης και ανάλυσης διαλυμάτων δοκιμών διαλυτότητας.....	65
Πίνακας 23: Ποσότητες διαλυμάτων άλατος για την παρασκευή 2 L γλυκού νερού	65
Πίνακας 24: Χημική ανάλυση δείγματος «Σαβούρα».....	75
Πίνακας 25: Αποτελέσματα περιβαλλοντικής δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02.....	78
Πίνακας 26: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/kg) στα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων (1 ^η Δοκιμή)	79
Πίνακας 27: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/kg) στα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων (2 ^η Δοκιμή)	81
Πίνακας 28: Σύγκριση ανθρακικού και αναγωγίμου κλάσματος για τις 2 δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων.....	83
Πίνακας 29: Σύγκριση χημικής ανάλυσης – διαδοχικών εκχυλίσεων για τα μέταλλα As, Cd, Pb, Zn.....	83
Πίνακας 30: Τελικές τιμές pH και συγκέντρωσης μετάλλων για τη δοκιμή 7 ημερών και 28 ημερών σε αρχικό pH: 8 και pH: 6	90
Πίνακας 31: Αποτελέσματα της δοκιμής <i>Daphnia magna</i> στο K ₂ Cr ₂ O ₇	91

Πίνακας 32: Αποτελέσματα δοκιμών με <i>Daphnia magna</i> στα εκπλύματα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02 (1 ^η και 2 ^η δοκιμή)	92
Πίνακας 33: Αποτελέσματα δοκιμής με <i>Daphnia magna</i> στο διάλυμα της δοκιμής διαλυτότητας με pH: 8	93
Πίνακας 34: Αποτελέσματα δοκιμής με <i>Daphnia magna</i> στα διαλύματα των δοκιμών διαλυτότητας με pH: 6 (7 και 28 ημερών).....	93
Πίνακας 35: Ανάπτυξη σπόρων για το φυτό <i>Lepidium Sativum</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή).....	95
Πίνακας 36: Ανάπτυξη ριζών (mm) για το φυτό <i>Lepidium Sativum</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή)	95
Πίνακας 37: Ανάπτυξη σπόρων για το φυτό <i>Sinapis Alba</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή).....	96
Πίνακας 38: Ανάπτυξη ριζών (mm) για το φυτό <i>Sinapis Alba</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή)	96
Πίνακας 39: Ανάπτυξη σπόρων για το φυτό <i>Sorghum Saccharatum</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή)	97
Πίνακας 40: Ανάπτυξη ριζών (mm) για το φυτό <i>Sorghum Saccharatum</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή)...	97
Πίνακας 41: Ταξινόμηση των ενώσεων που περιέχονται στο απόβλητο «Σαβούρα» κατά CLP	99
Πίνακας 42: Συγκέντρωση στοιχείων για την αξιολογηση της οικοτοξικότητας με βάση τον Κανονισμό 2017/997	100
Πίνακας 43: Δείκτες μετατροπής για τα διαλυτοποιημένα μέταλλα στο γλυκό νερό	101
Πίνακας 44: Παράμετροι για τον υπολογισμό των κριτηρίων των διαλυμένων μετάλλων για το γλυκό νερό που εξαρτώνται από τη σκληρότητα	102
Πίνακας 45: Όρια συγκεντρώσεων CMC, CCC για γλυκό νερό σκληρότητας 250 mg CaCO ₃ /l	102
Πίνακας 46: Όρια συγκεντρώσεων CMC, CCC για γλυκό νερό σκληρότητας 25 mg CaCO ₃ /L	103
Πίνακας 47: Δείκτης ανάπτυξης GI (%) για τα φυτά που χρησιμοποιήθηκαν στη δοκιμή φυτοτοξικότητας.....	106
Πίνακας 48: Διαλυτότητα στοιχείων (As, Cd, Pb, Zn) στη δοκιμή διαλυτότητας 7 ημερών – pH: 8	116
Πίνακας 49: Διαλυτότητα στοιχείων (As, Cd, Pb, Zn) στη δοκιμή διαλυτότητας 28 ημερών – pH: 8	117
Πίνακας 50: Διαλυτότητα στοιχείων (As, Cd, Pb, Zn) στη δοκιμή διαλυτότητας 7 ημερών – pH: 6	118
Πίνακας 51: Διαλυτότητα στοιχείων (As, Cd, Pb, Zn) στη δοκιμή διαλυτότητας 28 ημερών – pH: 6	119
Πίνακας 52: Αναλυτικά αποτελέσματα 1 ^{ης} δοκιμής με <i>Daphnia magna</i> στο απόβλητο ΕΛΟΤ EN 12457.02.....	121
Πίνακας 53: Αναλυτικά αποτελέσματα 2 ^{ης} δοκιμής με <i>Daphnia magna</i> στο απόβλητο ΕΛΟΤ EN 12457.02.....	122
Πίνακας 54: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμής με <i>Daphnia magna</i> στο απόβλητο της δοκιμής διαλυτότητας (28 ημέρες – pH: 8).....	123
Πίνακας 55: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμής με <i>Daphnia magna</i> στο απόβλητο της δοκιμής διαλυτότητας (7 ημέρες – pH: 6).....	124
Πίνακας 56: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμής με <i>Daphnia magna</i> στο απόβλητο της δοκιμής διαλυτότητας (28 ημέρες – pH: 6).....	125
Πίνακας 57: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμής ελέγχου με <i>Daphnia magna</i> σε K ₂ Cr ₂ O ₇	126
Πίνακας 58: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Αναφοράς με χρήση του φυτού <i>Lepidium Sativum</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή)	128
Πίνακας 59: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Σαβούρα με χρήση του φυτού <i>Lepidium Sativum</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή)	129
Πίνακας 60: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Αναφοράς με χρήση του φυτού <i>Sinapis Alba</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή).....	130
Πίνακας 61: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Σαβούρα με χρήση του φυτού <i>Sinapis Alba</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή).....	131
Πίνακας 62: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Αναφοράς με χρήση του φυτού <i>Sorghum Saccharatum</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή).....	132

Πίνακας 63: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Σαβούρα με χρήση του φυτού <i>Sorghum Saccharatum</i> (1 ^η και 2 ^η δοκιμή)	133
Πίνακας 64: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησεις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού <i>Lepidium Sativum</i> στο έδαφος Αναφοράς (1 ^η και 2 ^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις)	134
Πίνακας 65: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησεις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού <i>Lepidium Sativum</i> στο έδαφος Σαβούρα (1 ^η και 2 ^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις)	136
Πίνακας 66: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησεις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού <i>Sinapis Alba</i> στο έδαφος Αναφοράς (1 ^η και 2 ^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις)	139
Πίνακας 67: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησεις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού <i>Sinapis Alba</i> στο έδαφος Σαβούρα (1 ^η και 2 ^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις)	141
Πίνακας 68: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησεις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού <i>Sorghum Saccharatum</i> στο έδαφος Αναφοράς (1 ^η και 2 ^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις).....	144
Πίνακας 69: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησεις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού <i>Sorghum Saccharatum</i> στο έδαφος Σαβούρα (1 ^η και 2 ^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις).....	146

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Μεθοδολογία προσδιορισμού της συμπεριφοράς αποβλήτων ως προς την εκχυλισιμότητα (EN 12920:2006)	15
Σχήμα 2: Μεθοδολογία για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων με κατοπτρική καταχώρηση στον ΕΚΑ ως προς το κριτήριο της οικοτοξικότητας, H14 (Moser & Kessler, 2009)	49
Σχήμα 3: Πειραματικές μέθοδοι για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας.....	54
Σχήμα 4: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του δείγματος αποβλήτου «Σαβούρα»....	76
Σχήμα 5: Κατανομή μετάλλων (100%) στα 5 κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων (1 ^η δοκιμή).....	80
Σχήμα 6: Κατανομή μετάλλων (100%) στα 5 κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων (2 ^η δοκιμή).....	82
Σχήμα 7: Μεταβολή συγκέντρωσης Cd (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 8	84
Σχήμα 8: Μεταβολή συγκέντρωσης Pb (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 8	85
Σχήμα 9: Μεταβολή συγκέντρωσης Zn (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 8	85
Σχήμα 10: Μεταβολή συγκέντρωσης Cd (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 6	87
Σχήμα 11: Μεταβολή συγκέντρωσης Pb (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 6	87
Σχήμα 12: Μεταβολή συγκέντρωσης Zn (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 6	88
Σχήμα 13: Ακίνητοποίηση (%) που προκαλεί η συγκέντρωση K ₂ Cr ₂ O ₇ στα <i>Daphnia magna</i>	91
Σχήμα 14: Μεθοδολογία και κριτήρια για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας	98

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώνεται ο κύκλος των σπουδών μου στη σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσοι συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της εργασίας και την περάτωση των σπουδών μου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κυρία Νυμφοδόρα Παπασιώπη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος και πρωτότυπου θέματος.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Υ.Δ.κυρία Ευαγγελία Μυλωνά, χωρίς τη συμβολή της οποίας δε θα είχε ολοκληρωθεί η συγκεκριμένη εργασία. Θέλω να την ευχαριστήσω ιδιαίτερα καθώς λειτούργησε ως παράδειγμα επιστήμονα, με τη συνεχή μετάδοση γνώσεων και την εμφύσηση ενός νέου τρόπου σκέψης.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό και τους ερευνητές του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας για την ευχάριστη συνεργασία. Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους Αποστολή Κούρτη και Κώστα Κόλλια για τη βοήθειά τους κατά τη διενέργεια των πειραματικών δοκιμών και την κυρία Αδαμαντία Χαροκόπου για τις αναλύσεις των υδατικών διαλυμάτων. Ένα ξεχωριστό και μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στη Λευκή, στην Κατερίνα Μ. στην Κατερίνα Τ., στον Κώστα και το Δημήτρη για την ψυχολογική υποστήριξη και την παρέα όσο καιρό βρισκομουνα στο εργαστήριο.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υπεύθυνους και τους ερευνητές του Εργαστηρίου Επιστήμης & Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία & Τεχνολογία Υλικών για την παροχή του εξοπλισμού κατά την εκτέλεση των βιοδοκιμών. Επίσης ευχαριστώ τους υπεύθυνους του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για την παροχή του οπτικού μικροσκοπίου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ αξίζει στους δικούς μου ανθρώπους και τους φίλους μου που με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια. Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τους φίλους που απέκτησα κατά τα φοιτητικά μου χρόνια και αυτούς που συνέβαλαν με κάθε τρόπο στη διεκπαιρέωση αυτής της εργασίας.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ αξίζει η οικογένεια μου, χωρίς τη στήριξη των οποίων δε θα είχα καταφέρει να ολοκληρώσω τις σπουδές μου. Ιδιαίτερα θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την αμέριστη στήριξη τους κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Σας ευχαριστώ, Έλια Αποστολοπούλου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η οικοτοξικότητα αποτελεί μία από τις επικίνδυνες ιδιότητες των αποβλήτων και πρέπει να εξετάζεται για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων και την ταξινόμησή τους σε επικίνδυνα ή μη επικίνδυνα. Η συγκέντρωση των μετάλλων στο απόβλητο επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την οικοτοξικότητα και επομένως η αξιολόγηση της συγκεκριμένης ιδιότητας αποκτά ιδιαίτερη σημασία για τα απόβλητα που προκύπτουν από την επεξεργασία ορυκτών που περιέχουν μέταλλα. Στην παρούσα φάση δεν υπάρχει ενιαία πειραματική μεθοδολογία σε επίπεδο ΕΕ για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας των στερεών αποβλήτων και δεν έχουν θεσπιστεί συγκεκριμένες προδιαγραφές για τις δοκιμές που πρέπει να διεξαχθούν καθώς και αντίστοιχα όρια τοξικότητας.

Στην παρούσα διπλωματική εφαρμόστηκαν γεωχημικές δοκιμές και βιοδοκιμές για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας των μεταλλευτικών αποβλήτων «Σαβούρα» από την περιοχή του Λαυρίου. Για το γεωχημικό χαρακτηρισμό του αποβλήτου πραγματοποιήθηκε χημική – ορυκτολογική ανάλυση, πρότυπες και μη δοκιμές εκχυλισιμότητας καθώς και δοκιμές διαλυτότητας με χρήση διαλυμάτων που προσομοιώνουν τη σύσταση του γλυκού νερού σε pH: 8 και pH: 6. Οι βιοδοκιμές που εφαρμόστηκαν περιλαμβάνουν τη δοκιμή της ακινητοποίησης του καρκινοειδούς *Daphnia magna* και τη δοκιμή φυτοτοξικότητας σε φυτά - δείκτες *Lepidium Sativum*, *Sinapis Alba* και *Sorghum Saccharatum*. Η πρώτη δοκιμή επιλέχθηκε καθώς το καρκινοειδές *Daphnia magna*, είναι ο πλέον χρησιμοποιούμενος οργανισμός για τον έλεγχο της τοξικότητας διαφόρων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον. Περαιτέρω, η εφαρμογή της δοκιμής φυτοτοξικότητας κρίθηκε σκόπιμη καθώς η «Σαβούρα» έχει χρησιμοποιηθεί στο Λαύριο ως κηπευτικό έδαφος.

Το συμπέρασμα που προέκυψε από την εφαρμογή των πειραματικών δοκιμών είναι ότι όταν η ταξινόμηση του αποβλήτου στηρίζεται μόνο στη χημική ανάλυση του στερεού ή των εκπλυμάτων του, χαρακτηρίζεται ως χρόνιας τοξικότητας ανεξαρτήτως των συνθηκών. Αντιθέτως, η οικοτοξικότητα επηρεάζεται από την αλλαγή του pH και της σύστασης του υδάτινου περιβάλλοντος με βάση τις δοκιμές οικοτοξικότητας με *Daphnia magna*. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι το δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» είναι οικοτοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς σε περίπτωση που αποτεθεί σε υδάτινο περιβάλλον με ελαφρά όξινο pH. Τα νερά με αλκαλικό pH, όπου απαντώνται σχετικά υψηλές

συγκεντρώσεις Ca, λειτουργούν προστατευτικά μειώνοντας την οικοτοξικότητα του δείγματος στους υδρόβιους οργανισμούς. Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν στα φυτά προκύπτει ότι το απόβλητο δεν είναι φυτοτοξικό.

ABSTRACT

Ecotoxicity is one of the hazardous properties of wastes and should be evaluated for the characterization and classification of waste as hazardous or non hazardous. The concentration of metals in the wastes has a major impact on ecotoxicity therefore the evaluation of this property is particularly important for the wastes produced from processing of metalliferous minerals. Today there is no common approach in European Union for the evaluation of ecotoxicity in terms of biotests which should be performed and respective limits.

In this study, a combination of chemical and biological tests was applied for ecotoxicity evaluation of mineral processing wastes “Savoura” that were disposed in the past in Lavrion area. The geochemical characterization included the execution of chemical-mineralogical analysis, European standard leachability tests, specific leaching tests as well as transformation/dissolution tests using fresh water medium at pH: 8 and 6. The biotests performed include *Daphnia magna* (acute) test and phytotoxicity test using the plants *Lepidium Sativum*, *Sinapis Alba* and *Sorghum Saccharatum*. The test on *Daphnia Magna* is commonly applied in European countries for ecotoxicity evaluation of wastes. The selection of phytotoxicity test was based on the fact that the waste under examination has been used for agricultural purposes.

The results on the tests performed showed that when the characterization is based on the chemical analysis of the waste and its leachates, the waste is classified as ecotoxic under all conditions. However, the ecotoxicity on *Daphnia magna* depends on pH and the composition of the aquatic medium. Specifically, it was found that the waste “Savoura” is ecotoxic for the aquatic organisms, in case of its disposal to natural water bodies with slightly acidic pH. The aquatic ecotoxicity of waste is reduced in alkaline waters having increased Ca concentration. Based on the results of the phytotoxicity tests, no phytotoxic effect of waste on test plants was observed.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πλαίσιο μιας ολοκληρωμένης προσέγγισης για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής επίδρασης των στερεών αποβλήτων καθίσταται αναγκαία η εφαρμογή δοκιμών οικοτοξικότητας (βιοδοκιμών), συμπληρωματικά των γεωχημικών δοκιμών και αναλύσεων. Η οικοτοξικότητα αποτελεί μία από τις ιδιότητες των επικίνδυνων αποβλήτων (ιδιότητα HP 14) και πρέπει να εξετάζεται για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων για την ταξινόμησή τους σε επικίνδυνα ή μη επικίνδυνα. Παρόλα αυτά, ακόμα δεν υπάρχει ενιαία μεθοδολογία σε επίπεδο Ε.Ε. για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας των στερεών αποβλήτων και δεν έχουν θεσπιστεί συγκεκριμένες προδιαγραφές για τις δοκιμές που πρέπει να διεξαχθούν καθώς και αντίστοιχα όρια τοξικότητας.

Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στην αξιολόγηση της οικοτοξικότητας μεταλλευτικών αποβλήτων λαμβάνοντας υπόψη:

- την περιεκτικότητα των αποβλήτων σε ενώσεις που περιλαμβάνονται στον κατάλογο των επικίνδυνων ουσιών και έχουν ταξινομηθεί με κωδικούς δήλωσης επικινδυνότητας που σχετίζονται με την οικοτοξικότητα (κανονισμός CLP),
- τη διαθεσιμότητα των περιεχόμενων επικίνδυνων ουσιών, όπως προκύπτει από πρότυπες δοκιμές εκπλυσιμότητας και ειδικές δοκιμές εκχύλισης και
- τα αποτελέσματα επιλεγμένων δοκιμών οικοτοξικότητας.

Το απόβλητο που θα εξεταστεί είναι ανθρακικά απορρίμματα Λαυρίου (Σαβούρα). Η ανάλυση πραγματοποιείται με 3 μεθόδους:

- Χημική – Ορυκτολογική ανάλυση.
- Δοκιμές εκπλυσιμότητας και σύγκριση με περιβαλλοντικά κριτήρια.
- Δοκιμές οικοτοξικότητας.

Οι βιοδοκιμές που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία είναι η δοκιμή της ακινητοποίησης του καρκινοειδούς *Daphnia magna* και δοκιμή φυτοτοξικότητας σε φυτά - δείκτες. Η πρώτη δοκιμή επιλέχθηκε καθώς το καρκινοειδές *Daphnia magna*, είναι ο πλέον χρησιμοποιούμενος οργανισμός για τον έλεγχο της τοξικότητας διαφόρων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον. Η εφαρμογή της δοκιμής φυτοτοξικότητας επιλέχθηκε καθώς η «Σαβούρα» έχει χρησιμοποιηθεί στο Λαύριο ως κηπευτικό έδαφος.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Νομοθετικό πλαίσιο για τον χαρακτηρισμό των εξορυκτικών αποβλήτων

Στο παρόν κεφάλαιο, παρατίθεται η ελληνική και η ευρωπαϊκή νομοθεσία που έχει θεσπιστεί για τον χαρακτηρισμό των εξορυκτικών αποβλήτων με έμφαση στην ταξινόμησή τους και την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας.

Η διαχείριση των μεταλλευτικών αποβλήτων καλύπτεται από την απόφαση υπ' αριθμ. 39624/2209/E103 (ΦΕΚ 2076/25-10-09) «Μέτρα, όροι και περιορισμοί για τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας», σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2006/21/EK της 15^{ης} Μαρτίου 2006 «σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας και την τροποποίηση της οδηγίας 2004/35/EK» του Συμβουλίου της 25^{ης} Μαρτίου 2006.

Περαιτέρω, κατ' εφαρμογή του άρθρου 22 της οδηγίας 2006/21/EK η Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων έχει εκδώσει τις παρακάτω αποφάσεις σχετικά με το χαρακτηρισμό των εξορυκτικών αποβλήτων:

- 2009/359/EK: Απόφαση της Επιτροπής της 30^{ης} Απριλίου 2009 «για τη συμπλήρωση του ορισμού των αδρανών αποβλήτων κατ' εφαρμογή του άρθρου 22 παράγραφος 1 στοιχείο στ) της οδηγίας 2006/21/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας»
- 2009/360/EK: Απόφαση της Επιτροπής της 30^{ης} Απριλίου 2009 «για τη συμπλήρωση των τεχνικών απαιτήσεων όσον αφορά το χαρακτηρισμό των αποβλήτων, τις οποίες ορίζει η οδηγία 2006/21/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας»

Σύμφωνα με την απόφαση 2009/360/EK, ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων πρέπει να καλύπτει ένα σύνολο κατηγοριών πληροφοριών, όπως δίνονται στον **Πίνακα 1**.

Πίνακας 1: Χαρακτηρισμός των αποβλήτων, Απόφαση 2009/360/EK

Κατηγορία πληροφοριών	Περιγραφή
Γενικές πληροφορίες	-
Γεωλογικό υπόβαθρο του προς εκμετάλλευση κοιτάσματος	-
Είδος των αποβλήτων και προβλεπόμενος χειρισμός αυτών	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Προέλευση αποβλήτων ▪ Ποσότητα αποβλήτων ▪ Περιγραφή του χρησιμοποιούμενου συστήματος μεταφοράς αποβλήτων ▪ Περιγραφή των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία ▪ Ταξινόμηση των αποβλήτων σύμφωνα με την απόφαση 2000/532/EK, συμπεριλαμβανομένων των επικίνδυνων ιδιοτήτων τους ▪ Είδος προβλεπόμενης εγκατάστασης αποβλήτων
Γεωτεχνική συμπεριφορά αποβλήτων	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Κοκκομετρία, πλαστικότητα, πυκνότητα και περιεκτικότητα σε νερό, βαθμός συμπίεσης, διατμητική αντοχή και γωνία τριβής, διαπερατότητα και λόγος κενών, συμπίεστικότητα και στερεοποίηση
Γεωχημικά χαρακτηριστικά και συμπεριφορά των αποβλήτων	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Προσδιορισμό της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των αποβλήτων καθώς και όλων των πρόσθετων ή υπολειμμάτων που παραμένουν στα απόβλητα ▪ Πρόβλεψη της χημικής σύστασης των στραγγισμάτων σε βάθος χρόνου, λαμβανομένης υπόψη της προβλεπόμενης επεξεργασίας, ιδίως: <ul style="list-style-type: none"> – Αξιολόγηση της εκπλυσιμότητας των μετάλλων, οξυανιόντων και αλάτων σε βάθος χρόνου μέσω δοκιμής έκπλυσης/εξάρτησης από το pH, ή/και δοκιμής διήθησης (percolation test) ή/και αποδέσμευσης σε συνάρτηση με το χρόνο ή/και άλλων κατάλληλων δοκιμών, – Για τα απόβλητα που περιέχουν θειούχες ενώσεις, διεξαγωγή στατικών ή κινητικών δοκιμών προκειμένου να προσδιοριστεί η παραγωγή οξύτητας και η έκπλυση μετάλλων σε βάθος χρόνου.

Σύμφωνα με το Παράρτημα II της οδηγίας 2006/21/EK και της ΚΥΑ 39624/2209/E103 για τα απόβλητα της εξορυκτικής βιομηχανίας καθώς και την απόφαση 2009/360/EK που αφορά στο χαρακτηρισμό των αποβλήτων, τα απόβλητα πρέπει να ταξινομούνται σύμφωνα με την αντίστοιχη καταχώρησή τους στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων.

Ο Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (ΕΚΑ) αντικαταστάθηκε πρόσφατα από την Απόφαση 2014/955/ΕΕ για την τροποποίηση της απόφασης 2000/532/EK όσον αφορά τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο των Αποβλήτων. Ο ΕΚΑ περιλαμβάνεται στο Παράρτημα II της απόφασης Υ.Α. οικ. 62952/5384/2016 (ΦΕΚ 4326/Β/30.12.2016) – Έγκριση Εθνικού

Σχεδίου Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΕΣΔΕΑ), σύμφωνα με το άρθρο 31 του ν. 4342/2015.

Ο Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων αποτελείται από 20 κατηγορίες αποβλήτων. Κάθε ένα από τα 20 κεφάλαια του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων χωρίζεται σε υποκεφάλαια στα οποία γίνεται περιγραφή της παραγωγικής δραστηριότητας ή του τύπου του αποβλήτου. Ο Κατάλογος των Αποβλήτων περιλαμβάνει τρεις τύπους καταχωρήσεων:

- Επικίνδυνα απόβλητα: Τα απόβλητα αυτά έχουν επικίνδυνες ιδιότητες και επισημαίνονται με αστερίσκο.
- Μη επικίνδυνα απόβλητα: Τα απόβλητα αυτά δεν έχουν επικίνδυνες ιδιότητες και δεν επισημαίνονται με αστερίσκο.
- Κατοπτρικές καταχωρήσεις: Τα απόβλητα αυτά έχουν την ίδια προέλευση και μπορεί να χαρακτηρίζονται επικίνδυνα ή μη επικίνδυνα ανάλογα με την περίπτωση και τη σύσταση του αποβλήτου.

Για τα απόβλητα όπου υπάρχουν κατοπτρικές καταχωρήσεις απαιτείται η εξέταση των επικίνδυνων ιδιοτήτων βάσει του Κανονισμού 1357/2014, προκειμένου να προσδιοριστεί ο εξαψήφιος κωδικός. Η εξέταση των επικίνδυνων ιδιοτήτων για τα απόβλητα που επισημαίνονται με αστερίσκο είναι επίσης απαραίτητη για τον προσδιορισμό του(ων) τύπου(ων) επικινδυνότητας και τη λήψη των κατάλληλων μέτρων διαχείρισης για την προστασία του περιβάλλοντος και τη διασφάλιση της ανθρώπινης υγείας.

Τα απόβλητα από εξερεύνηση, εξόρυξη, εργασίες λατομείου, φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών περιλαμβάνονται στο κεφάλαιο 01 του ΕΚΑ. Ειδικότερα για τα απόβλητα από την εξόρυξη και επεξεργασία ορυκτών που περιέχουν μέταλλα διακρίνονται οι παρακάτω κατηγορίες:

- 01 01 απόβλητα από την εκσκαφή ορυκτών
- 01 01 01 απόβλητα από την εκσκαφή ορυκτών που περιέχουν μέταλλα
- 01 01 02 απόβλητα από την εκσκαφή ορυκτών που δεν περιέχουν μέταλλα
- 01 03 απόβλητα από τη φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών που περιέχουν μέταλλα
- 01 03 04* οξεοπαραγωγά υπολείμματα από την επεξεργασία θειούχου μεταλλεύματος
- 01 03 05* άλλα υπολείμματα που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες

01 03 06 υπολείμματα εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στα σημεία 01 03 04 και 01 03 05

01 03 07* άλλα υπολείμματα που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες από τη φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών που περιέχουν μέταλλα

Με βάση τα παραπάνω, για τα απόβλητα που προέρχονται από τη φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών που περιέχουν μέταλλα υπάρχουν κατοπτρικές καταχωρήσεις και επομένως είναι αναγκαία η εξέταση των επικίνδυνων ιδιοτήτων του για τον προσδιορισμό του εξαψήφιου κωδικού.

1.1. Επικίνδυνες ιδιότητες των αποβλήτων (Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 1357/2014, Υ.Α 62952/5384/2016, Παράρτημα ΙΙΙ)

Οι επικίνδυνες ιδιότητες των αποβλήτων σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΕ) αριθ. 1357/2014 της Επιτροπής της 18ης Δεκεμβρίου 2014 για την αντικατάσταση του παραρτήματος ΙΙΙ της οδηγίας 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών δίνονται στον **Πίνακα 2**. Οι επικίνδυνες ιδιότητες των αποβλήτων περιλαμβάνονται στο Παράρτημα ΙΙΙ της Υ.Α 62952/5384/2016.

Πίνακας 2: Επικίνδυνες ιδιότητες αποβλήτων (Υ.Α 62952/5384/2016 Παράρτημα ΙΙΙ)

HP	Περιγραφή
HP1	« Εκρηκτικό »: απόβλητα που είναι ικανά με χημική αντίδραση να παραγάγουν αέριο σε τέτοια θερμοκρασία και πίεση και σε τέτοια ταχύτητα ώστε να προκαλέσουν βλάβη στο περιβάλλον. Περιλαμβάνονται τα πυροτεχνικά απόβλητα, τα απόβλητα εκρηκτικών οργανικών υπεροξειδίων και τα εκρηκτικά αυτοαντιδρώντα απόβλητα.
HP2	« Οξειδωτικό »: απόβλητα που είναι ικανά, γενικά με την παροχή οξυγόνου, να προκαλέσουν ή να συμβάλουν στην καύση άλλων υλικών.
HP3	« Εύφλεκτο »: – εύφλεκτα υγρά απόβλητα: υγρά απόβλητα που έχουν σημείο ανάφλεξης όχι πάνω από 60 °C ή απόβλητα πετρελαίου εσωτερικής καύσης, πετρελαίου ντίζελ ή ελαφρών πετρελαίων θέρμανσης που έχουν σημείο ανάφλεξης > 55 °C και ≤ 75 °C· – εύφλεκτο πυροφορικό υγρό και στερεά απόβλητα: στερεά ή υγρά απόβλητα που, ακόμα και σε μικρές ποσότητες, μπορούν να αναφλεγούν εντός πέντε λεπτών από την επαφή με αέρα· – εύφλεκτα στερεά απόβλητα: στερεά απόβλητα που είναι άμεσα δυνατό να καούν ή μπορούν να προκαλέσουν ή να συμβάλουν σε ανάφλεξη λόγω τριβής· – εύφλεκτα αέρια απόβλητα: αέρια απόβλητα που είναι αναφλέξιμα στον αέρα σε θερμοκρασία 20 °C και σταθερή πίεση 101,3 kPa· – απόβλητα που αντιδρούν με το νερό: απόβλητα που, σε επαφή με το νερό, εκλύουν εύφλεκτα αέρια σε επικίνδυνες ποσότητες· – άλλα εύφλεκτα απόβλητα: εύφλεκτα αερολύματα, εύφλεκτα αυτοθερμαινόμενα απόβλητα, εύφλεκτα οργανικά υπεροξειδία και εύφλεκτα αυτοαντιδρώντα απόβλητα.

HP	Περιγραφή
HP4	«Ερεθιστικό — ερεθισμός του δέρματος και οφθαλμική βλάβη»: απόβλητα, η εφαρμογή των οποίων μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του δέρματος ή οφθαλμική βλάβη.
HP 5	«Ειδική τοξικότητα στα όργανα-στόχους (ΕΤΟΣ)/ Τοξικότητα από αναρρόφηση»: απόβλητα που μπορεί να προκαλέσουν ειδική τοξικότητα στα όργανα- στόχους είτε από εφάπαξ έκθεση, είτε από επανειλημμένη έκθεση, ή που προκαλούν οξείες τοξικές επιδράσεις λόγω αναρρόφησης.
HP 6	«Οξέως Τοξικό»: απόβλητα που μπορούν να προκαλέσουν οξείες τοξικές επιδράσεις μέσω πρόσληψης από το στόμα ή το δέρμα, ή διά της εισπνοής.
HP 7	«Καρκινογόνο»: απόβλητα που προκαλούν καρκίνο ή αυξάνουν τη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου.
HP 8	«Διαβρωτικό»: απόβλητα η εφαρμογή των οποίων μπορεί να προκαλέσει διάβρωση του δέρματος.
HP 9	«Μολυσματικό»: απόβλητα που περιέχουν ανθεκτικούς μικροοργανισμούς ή τις τοξίνες τους, οι οποίοι είναι γνωστό ή υπάρχουν σοβαροί λόγοι να πιστεύεται ότι προκαλούν ασθένειες στον άνθρωπο ή σε άλλους ζώντες οργανισμούς
HP 10	«Τοξικό για την αναπαραγωγή»: απόβλητα που έχουν δυσμενείς επιδράσεις για τη σεξουαλική λειτουργία και τη γονιμότητα σε ενήλικους άνδρες και γυναίκες, καθώς και τοξικότητα στην ανάπτυξη των απογόνων.
HP 11	«Μεταλλαξιογόνο»: απόβλητα που μπορεί να προκαλέσουν μετάλλαξη, δηλαδή μόνιμη μεταβολή στην ποσότητα ή τη δομή του γενετικού υλικού ενός κυττάρου.
HP 12	«Έκλυση αερίου οξείας τοξικότητας»: Απόβλητα που εκλύουν αέρια οξείας τοξικότητας (Οξεία Τοξ. 1, 2 ή 3) σε επαφή με το νερό ή με ένα οξύ.
HP 13	«Ευαισθητοποιητικό»: απόβλητα που περιέχουν μία ή περισσότερες ουσίες οι οποίες είναι γνωστό ότι έχουν ευαισθητοποιητικές επιδράσεις στο δέρμα ή στα αναπνευστικά όργανα.
HP 14	«Οικοτοξικό»: απόβλητα που παρουσιάζουν ή είναι δυνατόν να παρουσιάσουν άμεσο ή μελλοντικό κίνδυνο για έναν ή περισσότερους τομείς του περιβάλλοντος.
HP 15	Απόβλητο ικανό να επιδείξει μια επικίνδυνη ιδιότητα που αναφέρεται ανωτέρω, που δεν είναι άμεσα εμφανής στο αρχικό απόβλητο

Σημειώνεται ότι με βάση τον Κανονισμό (ΕΕ) 1357/2014 δίνονται συγκεκριμένες οδηγίες ή/και οριακές τιμές για τις ιδιότητες HP1-HP 13 και HP 15 σε εναρμόνιση με τον Κανονισμό CLP 1272/2008/ΕΚ. Ο ορισμός της επικίνδυνης ιδιότητας HP 14 «οικοτοξικό» δεν τροποποιήθηκε με τον Κανονισμό (ΕΕ) 1357/2014, δεδομένου ότι ήταν απαραίτητη μια συμπληρωματική μελέτη προκειμένου να διασφαλιστούν η πληρότητα και η αντιπροσωπευτικότητα όσον αφορά πληροφορίες σχετικά με τις πιθανές επιπτώσεις από την ευθυγράμμιση της εκτίμησης της επικίνδυνης ιδιότητας HP 14 με τα κριτήρια που καθορίζονται στον Κανονισμό CLP 1272/2008/ΕΚ. Η εν λόγω μελέτη ολοκληρώθηκε και στις 14 Ιουνίου 2017 δημοσιεύτηκε στην επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ο Κανονισμός 2017/997 του Συμβουλίου της 8^{ης} Ιουνίου 2017 για την τροποποίηση του παραρτήματος III της οδηγίας 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με την επικίνδυνη ιδιότητα HP 14 «οικοτοξικό». Ο Κανονισμός θα εφαρμοστεί από 5 Ιουλίου 2018.

Κανονισμός (ΕΕ) 2017/997

Με βάση τον Κανονισμό (ΕΕ) 2017/997 ως HP14 «Οικοτοξικό» ορίζεται το απόβλητο που παρουσιάζει ή είναι δυνατόν να παρουσιάσει άμεσο ή μελλοντικό κίνδυνο για έναν ή περισσότερους τομείς του περιβάλλοντος. Τα απόβλητα που πληρούν οποιαδήποτε από τις ακόλουθες προϋποθέσεις πρέπει να ταξινομούνται ως επικίνδυνα σύμφωνα με την HP14:

- Το απόβλητο που περιέχει ουσία που ταξινομείται ως καταστροφική για το όζον και έχει χαρακτηριστεί με τον κωδικό δήλωσης επικινδυνότητας H420 σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1272/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου και η συγκέντρωση της ουσίας αυτής είναι ίση ή μεγαλύτερη από το όριο συγκέντρωσης 0,1 %.

$$[c (H420) \geq 0,1\%]$$

- Το απόβλητο που περιέχει μία ή περισσότερες ουσίες που ταξινομούνται ως οξείας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον και έχει χαρακτηριστεί με τον κωδικό δήλωσης επικινδυνότητας H400 σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1272/2008 και το άθροισμα των συγκεντρώσεων αυτών των ουσιών είναι ίσο ή μεγαλύτερο από το όριο συγκέντρωσης 25 %. Για τις ουσίες αυτές ισχύει τιμή διαχωρισμού 0,1 %.

$$[\Sigma c (H400) \geq 25 \%]$$

- Το απόβλητο που περιέχει μία ή περισσότερες ουσίες που ταξινομούνται ως χρόνιας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον 1, 2, ή 3 και έχουν χαρακτηριστεί με τον/τους κωδικό/κούς δήλωσης επικινδυνότητας H410, H411 ή H412 σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) 1272/2008, και το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των ουσιών ταξινομείται ως χρόνιας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον 1 (H410) πολλαπλασιαζόμενο με το 100 και προστιθέμενο στο άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των ουσιών που ταξινομούνται ως χρόνιας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον 2 (H411) πολλαπλασιαζόμενο με το 10 και προστιθέμενο στο άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των ουσιών που ταξινομούνται ως χρόνιας τοξικότητας 3 (H412) είναι ίσο ή μεγαλύτερο από το όριο συγκέντρωσης 25%. Για ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως H410 ισχύει τιμή διαχωρισμού 0,1 % και για ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως H411 ή H412 ισχύει τιμή διαχωρισμού 1 %.

$$[100 \times \Sigma c (H410) + 10 \times \Sigma c (H411) + \Sigma c (H412) \geq 25\%]$$

- Το απόβλητο που περιέχει μία ή περισσότερες ουσίες που ταξινομούνται ως χρόνιας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον 1, 2, 3 ή 4 και έχει χαρακτηριστεί με τον/τους

κωδικό/-κούς δήλωσης επικινδυνότητας H410, H411, H412 ή H413 σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1272/2008 και το άθροισμα των συγκεντρώσεων αυτών των ουσιών που ταξινομούνται ως χρόνιας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον είναι ίσο ή μεγαλύτερο από το όριο συγκέντρωσης 25 %. Για ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως H410 ισχύει τιμή διαχωρισμού 0,1 % και για ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως H411, H412 ή H413 ισχύει τιμή διαχωρισμού 1 %.

$$[\Sigma c (H410) + \Sigma c (H411) + \Sigma c (H412) + \Sigma c (H413) \geq 25 \%]$$

όπου: Σ = άθροισμα και c = συγκεντρώσεις των ουσιών.

Σημειώνεται ότι η εκτίμηση της επικίνδυνης ιδιότητας HP 14 μπορεί να γίνει με σχετικές δοκιμές. Είναι σκόπιμο να εφαρμοστούν οι μέθοδοι που θεσπίζονται στον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 440/2008 της Επιτροπής ή άλλες διεθνώς αναγνωρισμένες μέθοδοι δοκιμών και κατευθυντήριες γραμμές. Σύμφωνα με την απόφαση 2000/532/ΕΚ, όταν μια επικίνδυνη ιδιότητα των αποβλήτων έχει εκτιμηθεί με δοκιμή και με τη χρήση των συγκεντρώσεων επικίνδυνων ουσιών που ορίζονται στο παράρτημα III της οδηγίας 2008/98, τα αποτελέσματα της δοκιμής πρέπει να υπερισχύουν.

Τα κριτήρια για την ταξινόμηση και την κατηγοριοποίηση ουσιών ως «επικίνδυνων για το υδάτινο περιβάλλον» σύμφωνα με τον Κανονισμό CLP 1272/2008/ΕΚ συνοψίζονται στον **Πίνακα 3**.

Πίνακας 3: Κατηγορίες ταξινόμησης για ουσίες επικίνδυνες για το υδάτινο περιβάλλον
(Κανονισμός CLP)

Οξύς (βραχυπρόθεσμος) κίνδυνος για το υδάτινο περιβάλλον	
Κατηγορία 1 οξέος κινδύνου	
96 hr LC ₅₀ (για ψάρια)	≤1 mg/L και/ή
48 hr EC ₅₀ (για μαλακόστρακα)	≤1 mg/L και/ή
72 hr 96 hr ErC ₅₀ (για φύκια ή άλλα υδρόβια φυτά)	≤1 mg/L.
Χρόνιος (μακροπρόθεσμος) κίνδυνος για το υδάτινο περιβάλλον	
Κατηγορία 1 χρόνιου κινδύνου	
96 hr LC ₅₀ (για ψάρια)	≤ 1 mg/L και/ή
48 hr EC ₅₀ (για μαλακόστρακα)	≤ 1 mg/L και/ή
72 ή 96 hr ErC ₅₀ (για φύκια ή άλλα υδρόβια φυτά)	≤ 1 mg/L
και η ουσία δεν είναι ταχέως αποικοδομήσιμη και/ή ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης BCF που έχει προσδιοριστεί πειραματικά είναι ≥ 500 (ή, σε περίπτωση απουσίας το log Kow ≥ 4).	
Κατηγορία 2 χρόνιου κινδύνου	
96 hr LC ₅₀ 5 (για ψάρια)	>1 έως ≤10 mg/L και/ή
48 hr EC ₅₀ (για μαλακόστρακα)	>1 έως ≤10 mg/L και/ή
72 ή 96 hr ErC ₅₀ (για φύκια ή άλλα υδρόβια φυτά)	>1 έως ≤10 mg/L
και η ουσία δεν είναι ταχέως αποικοδομήσιμη και/ή ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης BCF που έχει προσδιοριστεί πειραματικά είναι ≥ 500 (ή, σε περίπτωση απουσίας το log Kow ≥ 4), εκτός εάν η χρόνια τοξικότητα των NOEC είναι > 1 mg/L.	
Κατηγορία 3 χρόνιου κινδύνου	
96 hr LC ₅₀ (για ψάρια)	>10 έως ≤100 mg/L και/ή
48 hr EC ₅₀ (για μαλακόστρακα)	>10 έως ≤100 mg/L και/ή
72 ή 96 hr ErC ₅₀ (για φύκια ή άλλα υδρόβια φυτά)	>10 έως ≤100 mg/L
και η ουσία δεν είναι ταχέως αποικοδομήσιμη και/ή ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης BCF που έχει προσδιοριστεί πειραματικά είναι ≥ 500 (ή, σε περίπτωση απουσίας το log Kow ≥ 4), εκτός εάν η χρόνια τοξικότητα των NOEC είναι > 1 mg/L.	
Ταξινόμηση «δικτύου ασφαλείας»	
Κατηγορία 4 χρόνιου κινδύνου	
Περιπτώσεις για τις οποίες τα δεδομένα δεν καθιστούν δυνατή την ταξινόμηση σύμφωνα με τα παραπάνω κριτήρια αλλά ωστόσο προκύπτουν λόγοι ανησυχίας. Περιλαμβάνονται, για παράδειγμα, ασθενώς διαλυτές ουσίες για τις οποίες δεν έχει καταγραφεί οξεία τοξικότητα σε επίπεδα μέχρι το επίπεδο της διαλυτότητας στο νερό και οι οποίες δεν είναι ταχέως αποικοδομήσιμες και έχουν συντελεστή βιοσυσσώρευσης BCF που έχει προσδιοριστεί πειραματικά ≥ 500 (ή, σε περίπτωση απουσίας, log Kow ≥ 4), με δυνατότητα βιοσυσσώρευσης, ταξινομούνται στην εν λόγω κατηγορία, εκτός εάν υφίστανται άλλα επιστημονικά στοιχεία που δείχνουν ότι δεν απαιτείται ταξινόμηση. Τα εν λόγω στοιχεία περιλαμβάνουν τις μακροχρόνιες επιδράσεις NOEC της χρόνιας τοξικότητας > διαλυτότητα στο νερό ή > 1 mg/L, ή στοιχεία ταχείας αποικοδόμησης στο περιβάλλον.	

Λαμβάνοντας υπόψη την πρόσφατη νομοθεσία για το χαρακτηρισμό των εξορυκτικών αποβλήτων σημειώνονται τα ακόλουθα:

- Τα απόβλητα είναι απαραίτητο να ταξινομούνται και να προσδιορίζεται ο εξαψήφιος κωδικός τους.
- Τα απόβλητα που απαντώνται με καταπτρικές καταχωρίσεις στον ΕΚΑ πρέπει να εξετάζονται ως προς τις επικίνδυνες ιδιότητες ώστε να προσδιοριστεί ο εξαψήφιος κωδικός τους.
- Η οικοτοξικότητα είναι μια από τις επικίνδυνες ιδιότητες των αποβλήτων. Η αξιολόγηση της οικοτοξικότητας αφορά στην εξέταση των κινδύνων για το

υδάτινο περιβάλλον καθώς και για το στρώμα του όζοντος, ενώ για το χερσαίο περιβάλλον δεν υπάρχουν κριτήρια. Το υδάτινο περιβάλλον εξετάζεται ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς που ζουν στο νερό και ως προς το υδάτινο οικοσύστημα του οποίου αποτελούν μέρος (ψάρια, μαλακόστρακα, φύκια ή άλλα υδρόβια φυτά).

Η οικοτοξικότητα αποτελεί την επικίνδυνη ιδιότητα που εμφανίζεται πιο συχνά στα απόβλητα, λόγω της περιεκτικότητάς τους σε μέταλλα. Ακολουθώντας μια σταδιακή προσέγγιση εκτίμησης των επικίνδυνων ιδιοτήτων του αποβλήτου προτείνεται να αξιολογηθεί πρώτα η ιδιότητα HP 14 και στη συνέχεια, εάν το απόβλητο δεν ταξινομηθεί ως επικίνδυνο, αξιολογούνται άλλες ιδιότητες όπως HP 7, HP 10 και HP 4 (Hennebert et al., 2014).

Για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας των αποβλήτων με βάση τις εξισώσεις που δίνονται στον Κανονισμό (ΕΕ) 2017/997 είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των ουσιών που τυχόν περιέχονται στο απόβλητο και έχουν ταξινομηθεί ως καταστροφικές για το όζον ή οξείας ή/και χρόνιας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον. Για το σκοπό αυτό απαιτείται η εκτέλεση μιας σειράς αναλύσεων και δοκιμών στο εξεταζόμενο απόβλητο και ο προσδιορισμός κρίσιμων φυσικών και γεωχημικών παραμέτρων. Οι δοκιμές και αναλύσεις που πραγματοποιούνται για τον περιβαλλοντικό χαρακτηρισμό των εξορυκτικών αποβλήτων περιγράφονται στο **Κεφάλαιο 2**. Η αξιολόγηση της οικοτοξικότητας με βάση βιοδοκιμές αναλύεται στο **Κεφάλαιο 3**.

2. Περιβαλλοντικός Χαρακτηρισμός Εξορυκτικών Αποβλήτων

Ο χαρακτηρισμός των εξορυκτικών αποβλήτων με βάση την Απόφαση 2009/360/ΕΚ περιλαμβάνει τον προσδιορισμό μιας σειράς κρίσιμων φυσικών-γεωτεχνικών και γεωχημικών παραμέτρων. Οι δοκιμές και αναλύσεις που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό κρίσιμων φυσικών και γεωχημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την οικοτοξικότητα των αποβλήτων περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

2.1. Μέγεθος κόκκων

Το μέγεθος κόκκων καθορίζει την υδρο-μηχανική συμπεριφορά των αποβλήτων και επηρεάζει τα γεωχημικά τους χαρακτηριστικά, καθώς οι κόκκοι μικρότερης διαμέτρου είναι περισσότερο ενεργοί σε σύγκριση με τα χονδρομερή τεμάχια. Με βάση τη συμβολή του μεγέθους των κόκκων στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών έχουν τεθεί κάποια όρια στα μεγέθη των μηχανικών κλασμάτων. Το βρετανικό σύστημα ταξινόμησης των μηχανικών κλασμάτων, το οποίο τείνει να γίνει γενικά αποδεκτό στην ευρωπαϊκή κοινότητα, δίνεται στον **Πίνακα 4** (Καββαδάς, 2005).

Η μηχανική σύσταση του υλικού αναφέρεται συνήθως στις σχετικές αναλογίες των συστατικών του (άμμος, ιλύς, άργιλος).

Πίνακας 4: Βρετανικό σύστημα κατάταξης των μηχανικών κλασμάτων

Κατηγορία μηχανικών κλασμάτων	Σχετική διάμετρος (mm)
Χαλίκια:	>2
Λεπτή γη: Χονδρή άμμος	2-0,2 (2000-200μm)
Λεπτή άμμος	0,2-0,06 (200-60μm)
Ιλύς	0,06-0,002 (60-2μm)
Άργιλος	<0,002 (<2μm)

Το βρετανικό σύστημα ταξινόμησης χρησιμοποιεί τα 60 μm ως όριο μεταξύ λεπτής άμμου και ιλύος. Το αμερικάνικο σύστημα χρησιμοποιεί ως όριο τα 50μm. Για πρακτικούς λόγους η χονδρή και λεπτή άμμος χαρακτηρίζονται με τον όρο άμμος.

2.2. Γεωχημικά χαρακτηριστικά

Ο γεωχημικός χαρακτηρισμός των αποβλήτων περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των ακόλουθων παραμέτρων:

- Χημική-ορυκτολογική σύσταση
- Αλκαλικότητα-οξύτητα
- Εκπλυσιμότητα/εκχυλισιμότητα μετάλλων και ανιόντων

2.2.1. Χημική-ορυκτολογική ανάλυση

Η χημική ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό κύριων στοιχείων όπως Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Si και ιχνοστοιχείων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος όπως As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn, τα οποία επιλέγονται λαμβάνοντας υπόψη και τα χαρακτηριστικά της διαδικασίας παραγωγής των αποβλήτων. Άλλα στοιχεία που εξετάζονται περιλαμβάνουν το ολικό θείο και το θείο με τη μορφή θεικών ενώσεων, κυρίως για τα θειούχα απόβλητα, την ανάλυση ολικού άνθρακα, άνθρακα με τη μορφή ανθρακικών ενώσεων και οργανικού άνθρακα.

Η συγκέντρωση των μετάλλων στο απόβλητο καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την οικοτοξικότητα, ενώ οι οργανικές ουσίες έχουν ελάχιστη σημασία για την εκτίμηση του κριτηρίου HP 14 (Hennebert et al., 2014). Τα στοιχεία που επηρεάζουν την ταξινόμηση του αποβλήτου στην κατηγορία HP 14 κατά σειρά σπουδαιότητας είναι Zn, Cu, Pb, Cr, Cd και Hg. Η αξιολόγηση της ιδιότητας HP 14 βασίζεται συνήθως στη συγκέντρωση των στοιχείων σε σχέση με τη συγκέντρωση των ουσιών. Ο λόγος είναι ότι οι οικοτοξικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (που αποτελούν το μεγαλύτερο κίνδυνο) εκφράζονται ως συγκεντρώσεις στοιχείων σε διαλύματα (WasteVal, 2013).

Μια σειρά από τεχνικές είναι διαθέσιμες για τη χημική ανάλυση των ανόργανων συστατικών των αποβλήτων. Οι κύριες τεχνικές που εφαρμόζονται περιλαμβάνουν:

α) μη καταστροφικές μεθόδους που περιλαμβάνουν απευθείας μέτρηση των στοιχείων στο στερεό, όπως Φθορισμός ακτίνων-X (X-ray Fluorescence, XRF)

β) καταστροφικές μεθόδους που περιλαμβάνουν διαλυτοποίηση του στερεού και μέτρηση των στοιχείων στο διάλυμα. Οι μέθοδοι διαλυτοποίησης που χρησιμοποιούνται οδηγούν στη μερική ή πλήρη διαλυτοποίηση του στερεού. Στις περιβαλλοντικές αναλύσεις, η διαλυτοποίηση του στερεού γίνεται συνήθως με βασιλικό νερό, το οποίο παρόλα αυτά δεν διαλυτοποιεί τις πυριτικές ενώσεις. Για την πλήρη διαλυτοποίηση του στερεού εφαρμόζεται κατεργασία με υδροφθόριο ή/και σύντηξη, π.χ. με τετραβορικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Παρόλα αυτά, πολλές θειούχες ενώσεις και οξείδια μετάλλων διασπώνται

μερικώς με τη μέθοδο της σύντηξης. Επίσης, στοιχεία όπως Cd και Zn μπορεί να εξαχθούν κατά τη διαδικασία της σύντηξης, οπότε και αυτή η μέθοδος δεν ενδείκνυται για τον προσδιορισμό αυτών των στοιχείων. Η ανάλυση των στοιχείων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος στο διάλυμα πραγματοποιείται συνήθως με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrophotometry, AAS) φασματομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (Inductively Coupled Plasma, Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) ή φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (Inductively Coupled Plasma, Mass Spectrometry, ICP-MS).

Η γνώση της ορυκτολογικής σύστασης των αποβλήτων είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση της χημικής σύστασης καθώς και της εκπλυσιμότητας των μετάλλων από τα απόβλητα και της πρόβλεψης της ποιότητας των εκπλυμάτων/στραγγισμάτων μακροπρόθεσμα. Τα στοιχεία που παρέχει η ορυκτολογική ανάλυση είναι επίσης σημαντικά για την αξιολόγηση του δυναμικού παραγωγής και κατανάλωσης οξύτητας, ιδίως για τα θειούχα απόβλητα, και τον προσδιορισμό τυχόν αντιδράσεων οξείδωσης, διαλυτοποίησης, υδρόλυσης, ρόφησης που λαμβάνουν χώρα στα εξεταζόμενα υλικά.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για την ορυκτολογική ανάλυση των αποβλήτων είναι η περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-ray diffraction), η οπτική μικροσκοπία διερχόμενου και ανακλώμενου φωτός και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Άλλες ειδικές τεχνικές που μπορεί να εφαρμοστούν στα πλαίσια της μελέτης της ορυκτολογικής σύστασης των αποβλήτων περιλαμβάνουν τη θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA), τη διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis, DTA), την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (transmission electron microscopy, TEM), τη φασματοσκοπία υπερύθρου (infrared spectroscopy, IR) και Raman, φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) κ.α (WasteVal, 2013).

2.2.2. Αλκαλικότητα-οξύτητα

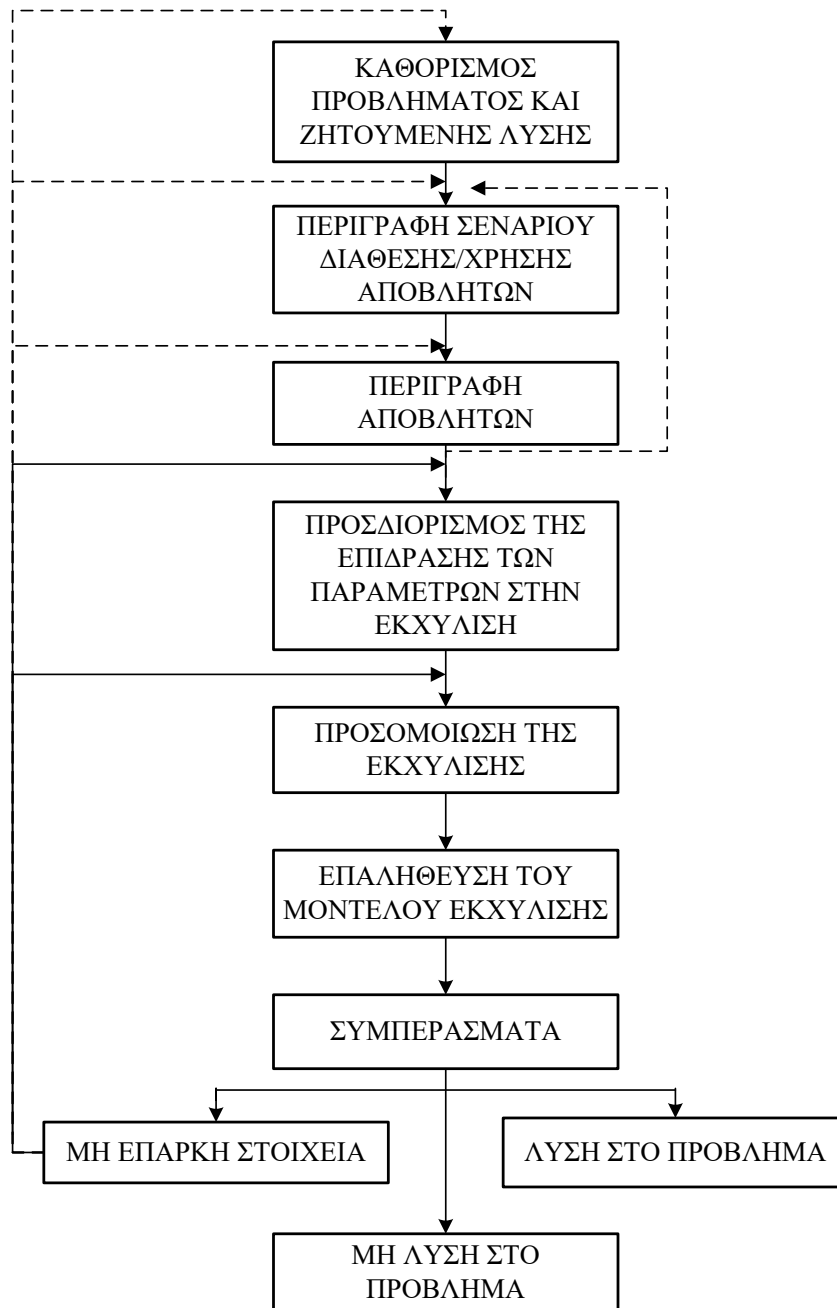
Η οξύτητα/αλκαλικότητα των εξεταζόμενων υλικών καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τη γεωχημική συμπεριφορά τους. Πρότυπες δοκιμές όπως η δοκιμή CEN/TS 15364: «Χαρακτηρισμός αποβλήτων-Δοκιμές συμπεριφοράς τους κατά την αποστράγγιση-

Δοκιμή ικανότητας της εξουδετέρωσης οξέος και βάσης» εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό της ιδιότητας αυτής. Η δοκιμή περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της ποσότητας του οξέος (mol H⁺/kg ξηρού δείγματος) ή της βάσης (-mol H⁺/kg) που απαιτείται για τη ρύθμιση του pH του υδατικού διαλύματος του δείγματος σε τουλάχιστον 8 διαφορετικές τιμές στο εύρος τιμών από pH: 4,0 έως 12,0. Η ρύθμιση του pH γίνεται με προσθήκη οξέος (HNO₃) ή βάσης (NaOH) σε τελική αναλογία υγρού:στερεού 10:1 L/kg. Η χρονική διάρκεια της δοκιμής για κάθε τιμή pH είναι 48 ώρες. Η εφαρμογή άλλων μεθόδων όπως CEN/TS 14429 και CEN/TS 14997 επιτρέπουν παράλληλα την διερεύνηση της εκχυλισιμότητας των μετάλλων σε συνάρτηση με το pH.

Το δυναμικό παραγωγής/εξουδετέρωσης οξύτητας είναι μια ιδιότητα πολύ σημαντική για τα θειούχα μεταλλευτικά απόβλητα. Οι δοκιμές που εφαρμόζονται για τα θειούχα απόβλητα περιλαμβάνουν τη δοκιμή προσδιορισμού ισοζυγίου οξέος-βάσεως (Acid Base Accounting, ABA) και τη δοκιμή NAG (Net Acid Generation) (WasteVal, 2013).

2.2.3. Εκχυλισιμότητα/Εκπλυσιμότητα

Βασικό στοιχείο περιβαλλοντικού χαρακτηρισμού και ταξινόμησης των αποβλήτων αποτελεί η εκπλυσιμότητα των στοιχείων από αυτά, που προσδιορίζεται με την εφαρμογή δοκιμών εκχυλισιμότητας/εκπλυσιμότητας (leaching tests). Οι δοκιμές εκχυλισιμότητας συχνά εφαρμόζονται έτσι ώστε να προσομοιάζουν σενάρια εκχύλισης επί τόπου ή για να προσδιορίσουν ειδικές ιδιότητες του υλικού, όπως για παράδειγμα την κινητικότητα των ρύπων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος, την αποδέσμευση συστατικών που σχετίζονται με τη γονιμότητα του εδάφους (διαθεσιμότητα θρεπτικών) κ.λπ. Η μεθοδολογία προσδιορισμού της συμπεριφοράς αποβλήτων ως προς την εκχυλισιμότητα, όταν αυτά βρεθούν υπό συγκεκριμένες συνθήκες διάθεσης ή χρήσης για συγκεκριμένο χρόνο, καθορίζεται στο πρότυπο EN 12920:2006 με τίτλο «*Characterization of waste - Methodology for the determination of the leaching behavior of waste under specified conditions*». Η μεθοδολογία περιλαμβάνει συγκεκριμένα βήματα, τα οποία πρέπει να ακολουθηθούν, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1**.



Σχήμα 1: Μεθοδολογία προσδιορισμού της συμπεριφοράς αποβλήτων ως προς την εκχυλισσιμότητα (EN 12920:2006)

Κατά τη διεξαγωγή των δοκιμών εκχύλισης υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός παραμέτρων που μπορεί να επηρεάσουν την εκχυλισσιμότητα των ρύπων και οι οποίοι λαμβάνονται υπόψη όταν σχεδιάζεται, επιλέγεται ή υλοποιείται μια δοκιμή εκχυλισσιμότητας. Οι πιο σημαντικοί είναι (Van Der Sloot et al., 1997):

- Ο τύπος του εκχυλιστικού μέσου. Χρησιμοποιούνται συνήθως διάφορα υδατικά διαλύματα, όπως για παράδειγμα απιονισμένο νερό, οξικό οξύ, νιτρικό οξύ,

συνθετική όξινη βροχή, κ.λπ. Η εκχύλιση με οξικό οξύ χρησιμοποιείται στις ΗΠΑ για την προσομοίωση των συνθηκών σε χώρο απόθεσης αστικών αποβλήτων.

- Η τιμή pH του εκχυλιστικού μέσου. Σε πολλές δοκιμές εκχύλισης, η τιμή του pH δεν ελέγχεται και έτσι η τελική τιμή του pH του εκχυλιστικού μέσου διαμορφώνεται από τα χαρακτηριστικά του υλικού που υπόκειται σε εκχύλιση. Σε άλλες δοκιμές, χρησιμοποιείται ένα ρυθμιστικό διάλυμα για τη διατήρηση της τιμής του pH γύρω από μία συγκεκριμένη τιμή, ή η τιμή του pH ρυθμίζεται με τη χρήση οξέων ή/και βάσεων.
- Η αναλογία υγρού προς στερεό (Liquid/Solid, L/S). Είναι ο όγκος του εκχυλιστικού μέσου (L) ο οποίος είναι σε επαφή με τη συγκεκριμένη ποσότητα υλικού που εξετάστηκε, προς την ξηρή μάζα (S) του υλικού πριν από την εκχύλιση. Οι πιο κοινές αναλογίες L/S είναι 10 ή 20 L/kg.
- Το μέγεθος κόκκων του υλικού. Αν το υλικό είναι λεπτομερές τότε παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφάνεια η οποία είναι εκτεθειμένη σε εκχύλιση και επομένως χαρακτηρίζεται από υψηλότερους ρυθμούς διαλυτοποίησης ρύπων.
- Ο χρόνος επαφής. Όταν η διαλυτοποίηση των στοιχείων εξαρτάται από την κινητική, τότε ο χρόνος επαφής επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα της εκχύλισης.
- Η θερμοκρασία. Η εκχύλιση συνήθως λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου.
- Ο βαθμός ανάδευσης.
- Ο αριθμός επαφών με φρέσκο διάλυμα.

Οι δοκιμές εκχύλισης που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση εξαρτώνται από τη φύση των ερωτημάτων που πρέπει να απαντηθούν. Τα βασικά θέματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι η πραγματική ή η πιθανή εκχύλιση σε σχέση με το χρόνο, η αναλογία υγρού/στερεού και η επίδραση διαφόρων παραγόντων στην εκχυλισσιμότητα. Επίσης, χρειάζεται να δοθεί έμφαση στο αν η εκχύλιση ελέγχεται από συνθήκες ισορροπίας ή σταθερής κατάστασης ή από τη διάχυση της μάζας στερεού στην υδατική φάση. Οι μέθοδοι εκχύλισης μπορούν να διαιρεθούν σε 3 γενικές κατηγορίες:

- **Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου (Single extraction tests)**, στις οποίες η εκχύλιση λαμβάνει χώρα με συγκεκριμένο όγκο εκχυλιστικού μέσου,
- **Δυναμικές δοκιμές εκχύλισης (Dynamic extraction tests)**, στις οποίες το εκχυλιστικό μέσο ανανεώνεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής
- **Ειδικές δοκιμές (Specific tests)** που εστιάζονται στη χημική διαφοροποίηση ή σε θέματα βιοδιαθεσιμότητας.

Μία σύνοψη των προτύπων δοκιμών εκχύλισης που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη δίνεται στον **Πίνακα 5**.

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά ευρωπαϊκών πρότυπων δοκιμών εκπλυσιμότητας και ειδικών δοκιμών προσδιορισμού κατανομής μετάλλων

Πρότυπη δοκιμή	Εφαρμογή	Εκχυλιστικό μέσο	Μέγιστο μέγεθος	Αναλογία Υ/Σ (L/kg)	Αριθμός σταδίων	Διάρκεια δοκιμής
<i>Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου</i>						
EN 12457- 1	Κοκκώδη απόβλητα και ιλύες	Απιονισμένο νερό	95% <4 mm	2:1	1	24 h
EN 12457- 2	Κοκκώδη απόβλητα και ιλύες	Απιονισμένο νερό	95% <4 mm	10:1	1	24 h
EN 12457- 3	Κοκκώδη απόβλητα και ιλύες	Απιονισμένο νερό	95% <4 mm	2:1 & 8:1	2	24 h
EN 12457- 4	Κοκκώδη απόβλητα και ιλύες	Απιονισμένο νερό	95% <10 mm	10:1	1	24 h
CEN/TS 15862	Συμπαγή απόβλητα (μονόλιθοι)	Απιονισμένο νερό	Ελάχιστο μέγεθος 40 mm	12 cm ³ /cm ²	1	
<i>Δυναμικές δοκιμές</i>						
CEN/TS 14405	Δοκιμή διύλισης με ανοδική ροή	Απιονισμένο νερό	<4 mm ή <10 mm	0,1 - 0,3 - 0,5 - 1 - 3 και 5	7	1 μήνας
CEN/TS 15863 & 15864	Εκτίμηση εκπλυσιμότητας μονόλιθων σε συγκεκριμένες συνθήκες ή συνθήκες σχετικές με συγκεκριμένο σενάριο χρήσης/ διάθεσης των αποβλήτων (Περιοδική ή συνεχής ανανέωση του εκχυλιστικού μέσου)	Απιονισμένο νερό	Ελάχιστο μέγεθος 40 mm	8 cm ³ /cm ²	8	36 ημέρες
<i>Ειδικές δοκιμές</i>						
CEN/TS 14997	Επίδραση pH στην εκχυλισσιμότητα με συνεχή έλεγχο pH	Απιονισμένο νερό ρυθμ. με HNO ₃ και NaOH σε 8 διαφορετικές τιμές pH στην περιοχή pH: 4-12	1 mm	10:1	1	48h σε κάθε τιμή pH
CEN/TS 14429	Επίδραση pH στην εκχυλισσιμότητα με αρχική προσθήκη οξέος/ βάσεως	Απιονισμένο νερό ρυθμ. με HNO ₃ και NaOH σε 8 διαφορετικές τιμές pH στην περιοχή pH: 4-12	1 mm	10:1	1	48h σε κάθε τιμή pH
Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων (Tessier et al., 1979)	Προσδιορισμός της κατανομής των μετάλλων σε κλάσματα διαφορετικής	Επιλεγμένα αντιδραστήρια	250 μm	8:1 to 20:1	5	2 ημέρες

Πρότυπη δοκιμή	Εφαρμογή	Εκχυλιστικό μέσο	Μέγιστο μέγεθος	Αναλογία Υ/Σ (L/kg)	Αριθμός σταδίων	Διάρκεια δοκιμής
	διαθεσιμότητας					

Για τις ευρωπαϊκές πρότυπες δοκιμές έκπλυσης (EN 12457 1-4 και CEN /TS 14405) έχουν αναπτυχθεί συγκεκριμένα κριτήρια. Σύμφωνα με την 2003/33/EK «για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/EK», οι οριακές τιμές για τα κοκκώδη αδρανή, μη επικίνδυνα και επικίνδυνα απόβλητα, υπολογιζόμενες σε L/S = 2 και 10 L/kg για τη συνολική διαρροή και εκφραζόμενες άμεσα σε mg/L για τη δοκιμή C0 (πρώτο έκπλυμα της δοκιμής διήθησης ΕΛΟΤ CEN/TS 14405 σε L/S = 0,1 L/kg) δίνονται στον **Πίνακα 6**. Τα κράτη μέλη καθορίζουν τις μεθόδους δοκιμής και τις αντίστοιχες οριακές τιμές που πρέπει να χρησιμοποιούνται, με βάση τον **Πίνακα 6**.

Πίνακας 6: Οριακές τιμές για τα αδρανή, μη επικίνδυνα και επικίνδυνα απόβλητα
(απόφαση 2003/33/ΕΚ)

Παράμετρος	Αδρανή			Μη επικίνδυνα			Επικίνδυνα		
	L/S	L/S	C0	L/S	L/S	C0	L/S	L/S	C0
	2 L/kg	10 L/kg	δοκιμή διήθησης	2 L/kg	10 L/kg	δοκιμή διήθησης	2 L/kg	10 L/kg	δοκιμή διήθησης
	mg/kg ξηρά ουσία		mg/L	mg/kg ξηρά ουσία		mg/L	mg/kg ξηρά ουσία		mg/L
As	0,1	0,5	0,06	0,4	2	0,3	6	25	3
Ba	7	20	4	30	100	20	100	300	60
Cd	0,03	0,04	0,02	0,6	1	0,3	3	5	1,7
Cr σύνολο	0,2	0,5	0,1	4	10	2,5	25	70	15
Cu	0,9	2	0,6	25	50	30	50	100	60
Hg	0,003	0,01	0,002	0,05	0,2	0,03	0,5	2	0,3
Mo	0,3	0,5	0,2	5	10	3,5	20	30	10
Ni	0,2	0,4	0,12	5	10	3	20	40	12
Pb	0,2	0,5	0,15	5	10	3	25	50	15
Sb	0,02	0,06	0,1	0,2	0,7	0,15	2	5	1
Se	0,06	0,1	0,04	0,3	0,5	0,2	4	7	3
Zn	2	4	1,2	25	50	15	90	200	60
Ιόντα χλωρίου	550	800	450	10000	15000	8500	17000	25000	15000
Ιόντα φθορίου	4	10	2,5	60	150	40	200	500	120
Θειικά ανιόντα	560	1000	1500	10000	20000	7000	25000	50000	17000
Δείκτης φαινόλης	0,5	1	0,3	–	–	–	–	–	–
DOC (*)	240	500	160	380	800	250	480	1000	320
TDS (**)	2500	4000	–	40000	60000	–	70000	100000	–

(*) Εάν τα απόβλητα δεν ανταποκρίνονται στις τιμές για την παράμετρο DOC στην δική τους τιμή pH, είναι δυνατόν να αποτελούν αντικείμενο δοκιμών σε L/S =10 L/kg για pH 7,5-8,0. Τα απόβλητα μπορεί να θεωρείται ότι ανταποκρίνονται στα κριτήρια αποδοχής για την παράμετρο DOC, εάν τα αποτελέσματα του ως άνω ποσοτικού προσδιορισμού δεν υπερβαίνουν τα 800 mg/kg.

(**) Οι τιμές για την παράμετρο TDS μπορούν να χρησιμοποιούνται εναλλακτικά προς τις τιμές για τα θειικά ανιόντα και τα ιόντα χλωρίου.

2.3. Διαδοχικές Εκχυλίσεις

Η εκχύλιση του εδάφους με κατάλληλους διαλύτες εφαρμόζεται για να διαχωρισθούν οι ευδιάλυτες/διαθέσιμες μορφές των μεταλλικών ρύπων από τις σταθερές/αδρανείς μορφές.

Οι απλούστερες μέθοδοι περιλαμβάνουν ένα μόνο στάδιο και τα μέταλλα διαχωρίζονται σε δύο κλάσματα: το ευδιάλυτο και το σταθερό. Οι μέθοδοι ενός σταδίου είναι σύντομες

και αρκετά απλές, αλλά έχουν το μειονέκτημα της δυσκολίας εξεύρεσης ενός αντιδραστηρίου αποτελεσματικού να διαλύει ποσοτικά όλες τις ευδιάλυτες μορφές του μετάλλου χωρίς να προσβάλλει τις υπολειμματικές μορφές.

Οι μέθοδοι πολλαπλών σταδίων προσδιορίζουν την κατανομή των μετάλλων σε πολλαπλά κλάσματα διαφορετικής διαθεσιμότητας. Συνίστανται στην διαδοχική εκχύλιση του εδάφους με κατάλληλα επιλεγμένους διαλύτες. Είναι πιο χρονοβόρες από τις μεθόδους ενός σταδίου, αλλά δίνουν περισσότερες πληροφορίες για την προέλευση, τη βιολογική και φυσικοχημική διαθεσιμότητα και τους κινδύνους διασποράς των ρύπων. Οι διαδοχικές εκχυλίσεις απαντούν στα ακόλουθα ερωτήματα:

α) Σε ποιά χημική μορφή βρίσκονται οι ρύποι, π.χ. προσροφημένα ιόντα, ανθρακικές ενώσεις κλπ.

β) Σε ποιές γεωχημικές φάσεις του εδάφους (π.χ. οξειδία Fe-Mn, οργανική ουσία, ανθρακικά ορυκτά, θειούχα ορυκτά κλπ.) παρατηρείται η μεγαλύτερη συσσώρευση των μεταλλικών ρύπων

γ) Ποιά είναι η τάση διαλυτοποίησης/αποδέσμευσης των ρύπων σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες, κυρίως όσον αφορά τις μεταβολές του pH και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού.

2.3.1. Η κατανομή των μετάλλων σε κλάσματα

Με την ανάπτυξη μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων έχουν ασχοληθεί πολλοί ερευνητές. Οι προτεινόμενες μέθοδοι παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς:

- τον αριθμό των κλασμάτων των τοξικών μετάλλων τα οποία προσδιορίζουν.
- τα αντιδραστήρια και τις συνθήκες που χρησιμοποιούν σε κάθε στάδιο εκχύλισης.
- την διαδοχή των σταδίων.

Για την καλύτερη κατανόηση των όρων: κλάσμα, χημική μορφή του μετάλλου και γεωχημική φάση του εδάφους δίνονται οι παρακάτω ορισμοί:

Κλάσμα είναι το ποσοστό του μετάλλου που διαλύεται στο συγκεκριμένο εκχυλιστικό διάλυμα του κάθε σταδίου

Η **χημική μορφή του μετάλλου** (species) αντιστοιχεί είτε στον ειδικό μηχανισμό με τον οποίο τα μεταλλοκατιόντα συνδέονται με τα συστατικά του εδάφους: ιοντοεναλλαγή και ειδική προσρόφηση, είτε στις διακριτές χημικές ενώσεις των μετάλλων, π.χ. ανθρακικές, οξειδία, θειούχες, κλπ.

Οι αναφερόμενες *γεωχημικές φάσεις του εδάφους* αντιστοιχούν στα βασικά συστατικά του εδάφους, όπως ανθρακικά ορυκτά, π.χ. CaCO_3 , οξείδια Fe και Mn, οργανική ουσία κλπ. Έχει διαπιστωθεί ότι σε ορισμένες φάσεις όπως τα οξείδια Fe-Mn και την οργανική ουσία, παρατηρείται η μεγαλύτερη συσσώρευση των μετάλλων.

Στις διάφορες μεθόδους ορισμένα κλάσματα αντιστοιχίζονται με συγκεκριμένη χημική μορφή των μετάλλων (π.χ. εναλλαγής, προσρόφησης, ανθρακικό, κλπ.) και άλλα με γεωχημικές φάσεις (π.χ. οξείδια Fe-Mn, οργανικό, κλπ.).

Σε πολλές πρόσφατες δημοσιεύσεις έχει αμφισβητηθεί η δυνατότητα ποσοτικής συσχέτισης των κλασμάτων με συγκεκριμένες χημικές μορφές των μετάλλων. Υπάρχει πειραματική απόδειξη ότι η ανάκτηση της κάθε χημικής μορφής (π.χ. ανθρακικό) διαφοροποιείται ανάλογα με: α) το μεταλλοκατιόν (π.χ. Pb, Zn, Cd, κλπ) και β) την διαδοχή των αντιδραστηρίων. Οι περισσότεροι ερευνητές σήμερα συμφωνούν ότι η κατανομή των μετάλλων σε κλάσματα έχει συμβατικό και λειτουργικό χαρακτήρα, αλλά δεν αποτελεί ακριβή ποσοτική ανάλυση των ιδιαίτερων χημικών μορφών ή της συσσώρευσης των μετάλλων στις συγκεκριμένες γεωχημικές φάσεις. Παρά την κριτική που έχει ασκηθεί στην τεχνική, όσον αφορά την αναλυτική ακρίβεια και ερμηνεία των μετρήσεων, η μέθοδος εξακολουθεί να θεωρείται ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση της τάσης διαλυτοποίησης των μετάλλων σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες, π.χ. αυξημένη αλατότητα, ελαφρώς όξινο περιβάλλον, ανοξικές ή οξειδωτικές συνθήκες.

Χαρακτηριστικά πεδία εφαρμογής της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων αναφέρονται στην συνέχεια:

- **Εδάφη.** Οι μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων αναπτύχθηκαν αρχικά για την μελέτη των εδαφών με κύριο στόχο τον προσδιορισμό του ποσοστού των μετάλλων που είναι “ευκίνητο” και διαθέσιμο στα φυτά. Εφαρμόστηκε στην συνέχεια σε πολλά διαφορετικά υλικά, όπως :
- **Λάσπες από αερόβια ή αναερόβια κατεργασία αστικών λυμάτων,** για να προσδιορισθεί η κινητικότητα των μετάλλων και να αποφασισθεί η καταλληλότερη τελική διάθεση των λασπών, π.χ. απόθεση στο έδαφος (αερόβιες/οξειδωτικές συνθήκες) ή ποντισμός στην θάλασσα (αναερόβιες/μη οξειδωτικές συνθήκες).

- **Ιζήματα ποταμών, λιμνών και θαλασσών** για να αποτιμηθούν οι κίνδυνοι για το βιοτικό περιβάλλον. Σε περιπτώσεις τα ιζήματα πρέπει να απομακρυνθούν από τον πυθμένα (dredging) γιατί είναι ιδιαίτερα μολυσμένα, με συσσώρευση κυρίως βαρέων μετάλλων, και επιβάλλεται η λεπτομερής εξέταση της επικινδυνότητας τους πριν αποφασισθεί η τελική απόθεσή τους.
- **Μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απορρίμματα.** Μολονότι η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων δεν είναι προσαρμοσμένη για τον χαρακτηρισμό μεταλλουργικών και μεταλλευτικών απορριμάτων, υπάρχουν παραδείγματα εφαρμογής της σε αντίστοιχα υλικά (Clevenger, 1990).

2.3.2. Η μέθοδος κατά Tessier et Al

Σύμφωνα με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων που αναπτύχθηκε από τους Tessier et al. (1979), χρησιμοποιούνται πέντε στάδια εκχύλισης, με τα οποία προσδιορίζονται τα ακόλουθα κλάσματα: εναλλαγής, ανθρακικό, αναγωγίμο, οξειδώσιμο και υπόλειμμα. Στον **Πίνακα 7** παρουσιάζονται συνοπτικά οι πιθανές χημικές μορφές για την περίπτωση του Pb, οι γεωχημικές φάσεις και τα εκχυλιστικά αντιδραστήρια που αντιστοιχούν σε κάθε κλάσμα.

Πίνακας 7: Χημικές μορφές, γεωχημικές φάσεις και εκχυλιστικά αντιδραστήρια της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων

Κλάσμα	Χημική Μορφή	Γεωχημική Φάση	Εκχυλιστικό Αντιδραστήριο
Εναλλαγής	Pb ²⁺	/	MgCl ₂
Ανθρακικό	PbCO ₃	CaCO ₃	CH ₃ COOH
Αναγωγίμο	PbO ₂	Fe(II,III)-(O,OH), Mn(II,IV,VI)-(O,OH)	NH ₂ OH.HCl
Οξειδώσιμο	PbS	Οργανική ουσία	H ₂ O ₂
Υπολειμματικό	Pb ₂ SiO ₄	Αργιλοπυριτικές ενώσεις	HF/HClO ₄

Κλάσμα εναλλαγής

Στο κλάσμα αυτό περιλαμβάνονται τα μεταλλοκατιόντα που συγκρατούνται με απλούς μηχανισμούς ιοντοεναλλαγής στην επιφάνεια των συστατικών του εδάφους. Η εκρόφιση αυτών των μετάλλων από την επιφάνεια των στερεών σωματιδίων επιτυγχάνεται με την ανάμιξη του εδάφους με κατάλληλα διαλύματα αλάτων, π.χ. MgCl₂. Δύο είναι οι σημαντικότεροι μηχανισμοί εκρόφισης: α) αντικατάσταση των προσροφημένων

μετάλλων από το κατιόν του διαλυμένου άλατος, π.χ. αντικατάσταση προσροφημένου Pb^{2+} από το Mg^{2+} , β) δημιουργία ισχυρών *υδατοδιαλυτών* συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ανιόντων του άλατος, π.χ. $PbCl_4^{2-}$.

Ανθρακικό κλάσμα

Στο κλάσμα αυτό περιλαμβάνονται οι ανθρακικές ενώσεις των μεταλλικών ρύπων και τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται εγκλωβισμένα στα ανθρακικά συστατικά του εδάφους. Για την εκλεκτική διαλυτοποίηση του ανθρακικού κλάσματος χρησιμοποιείται μίγμα οξικού νατρίου (NaOAc) και οξικού οξέως (HOAc) με $pH = 5,0$. Δεν γίνεται χρήση καθαρού οξικού οξέως ($pH \approx 2,0$) για να αποφευχθεί η ταυτόχρονη διαλυτοποίηση οξειδίων. Τα κλάσματα εναλλαγής και ανθρακικό θεωρούνται **βιοδιαθέσιμα**, δηλαδή άμεσα ή έμμεσα προσλήψιμα από τα έμβια όντα: φυτά, ζώα και ανθρώπους.

Αναγωγικό κλάσμα

Περιλαμβάνει τα μέταλλα που βρίσκονται είτε στην μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων είτε εγκλεισμένα στα οξείδια Fe-Mn. Σημειώνεται ότι συνήθως είναι δυσδιάλυτα τα οξείδια κατιόντων που βρίσκονται σε υψηλή οξειδωτική βαθμίδα, π.χ. τα οξείδια/υδροξείδια τρισθενούς σιδήρου είναι περισσότερο δυσδιάλυτα από τα αντίστοιχα του δισθενούς σιδήρου. Τα κλάσματα αυτά χαρακτηρίζονται σαν αναγωγίμα, διότι αποδεσμεύονται με την αναγωγή των μεταλλοκατιόντων σε χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα. Ως αναγωγικό αντιδραστήριο χρησιμοποιείται η υδροξυλαμίνη $NH_2OH.HCl$. Το διάλυμα εκχύλισης περιέχει επίσης οξικό οξύ HOAc (25% v/v) για την δημιουργία όξινου περιβάλλοντος.

Οξειδώσιμο κλάσμα

Περιλαμβάνει τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται στη μορφή οξειδώσιμων χημικών ενώσεων, π.χ. θειούχα ορυκτά, ή προσροφώνται στις οργανικές ενώσεις με την δημιουργία ισχυρών χηλικών συμπλόκων. Το οξειδώσιμο κλάσμα παραλαμβάνεται με προσβολή του υπολείμματος του τρίτου σταδίου σε έντονες οξειδωτικές συνθήκες (H_2O_2 30%, $pH=2,0$ και $85^\circ C$) για την ταυτόχρονη προσβολή οργανικών και θειούχων ενώσεων. Παρολαυτά τα δυσκατέργαστα θειούχα παραμένουν πιθανόν στην υπολειμματική φάση.

Υπόλειμμα

Στο τελευταίο κλάσμα παραμένουν οι σταθερές μορφές των μετάλλων. Πρόκειται κυρίως για τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται στη δομή των δυσδιάλυτων πυριτικών ορυκτών. Είναι όμως πιθανόν να απομένουν στο κλάσμα αυτό και άλλα δυσδιάλυτα ορυκτά των μετάλλων, τα οποία δεν έχουν παραληφθεί ποσοτικά στα προηγούμενα στάδια προσβολής. Για την ποσοτική παραλαβή τους χρησιμοποιείται μίγμα ισχυρών οξέων και διαδοχικές προσβολές μέχρι ξηρού. Σημειώνεται ότι πυριτικές ενώσεις διαλυτοποιούνται μόνο με HF (Πασπαλιάρης κ.α, 2003).

2.4. Δοκιμές Διαλυτότητας

Ο οδηγός για την εφαρμογή του Κανονισμού CLP, ο οποίος έχει αναπτυχθεί από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Χημικών Προϊόντων (European Chemical Agency, ECHA) (ECHA, 2017) περιλαμβάνει την εφαρμογή ειδικών δοκιμών που μπορεί να εκτελεστούν για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας των ουσιών, όπως οι δοκιμές διαλυτότητας (Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD No 29). Οι δοκιμές διαλυτότητας στοχεύουν στον καθορισμό του ρυθμού και της έκτασης στην οποία τα μέταλλα και οι ελάχιστα διαλυτές μεταλλικές ενώσεις μπορούν να παράγουν ιόντα σε υδατικά μέσα υπό εργαστηριακές συνθήκες αντιπροσωπευτικές των πραγματικών περιβαλλοντικών συνθηκών.

Η αξιολόγηση της βραχυπρόθεσμης και μακροπρόθεσμης τοξικότητας των μετάλλων και των ελάχιστα διαλυτών μεταλλικών ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον επιτυγχάνεται με σύγκριση της συγκέντρωσης του μεταλλικού ιόντος στο διάλυμα που παράγεται κατά τη διάρκεια των δοκιμών διαλυτότητας με οριακές τιμές οικοτοξικότητας (τιμές για οξεία και χρόνια τοξικότητα).

Οι κύριες παράμετροι των δοκιμών διαλυτότητας περιλαμβάνουν:

- Εκχύλιση του εξεταζόμενου στερεού σε πολύ μεγάλους λόγους υγρού/στερεού (L/S) και συγκεκριμένα 10000 L/kg (100 mg/L), 100.000 L/kg και 1000000 L/kg (1 mg/L) σε συμφωνία με τα κριτήρια του **Πίνακα 3**.
- Το μέγεθος κόκκων του εξεταζόμενου υλικού πρέπει να είναι < 1 mm.

- Η εκχύλιση πραγματοποιείται για τουλάχιστον 48 ώρες. Επίσης πραγματοποιούνται δοκιμές για 7 και 28 ημέρες προκειμένου να αξιολογηθεί ο ρυθμός διαλυτοποίησης των εξεταζόμενων στοιχείων.
- Το εκχυλιστικό μέσο είναι πρότυπο γλυκού νερού ή διάλυμα προσομοίωσης θαλασσινού νερού. Το pH του εκχυλιστικού μέσου ρυθμίζεται σε τιμές pH 5,5–8,5.
- Στο τέλος της εκχύλισης γίνεται διαχωρισμός υγρού/στερεού και στα διαλύματα πραγματοποιούνται αναλύσεις στα στοιχεία ενδιαφέροντος. Η συγκέντρωση των στοιχείων στα διαλύματα μπορεί να συγκριθεί με σχετικά κριτήρια οιοτοξικότητας. Περαιτέρω, τα διαλύματα μπορεί να χρησιμοποιηθούν για τη διενέργεια βιοδικών και την άμεση αξιολόγηση της οικοτοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς.

Προκειμένου για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των δοκιμών διαλυτότητας, τα κριτήρια οικοτοξικότητας που συστήνονται από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ για κρίσιμα μέταλλα που απαντώνται συνήθως στα μεταλλευτικά απόβλητα δίνονται στον **Πίνακα 8**.

Πίνακας 8: Κριτήρια οικοτοξικότητας για την αξιολόγηση του υδάτινου περιβάλλοντος (US EPA, 2017)

Στοιχείο	CAS No.	Γλυκό νερό		Θαλασσινό νερό		Έτος δημοσίευσης
		CMC (µg/L)	CCC (µg/L)	CMC (µg/L)	CCC (µg/L)	
As	7440382	340	150	69	36	1995
Cd	7440439	1,8	0,72	33	7,9	2016
Cr (VI)	18540299	16	11	1100	50	1995
Cu	7440508	-	-	4,8	3,1	2007
Pb	7439921	65	2,5	210	8,1	1980
Zn	7440666	120	120	90	81	1995

CMC: Κριτήριο Μέγιστης Συγκέντρωσης, για οξεία τοξικότητα

CCC: Κριτήριο Συνεχούς Συγκέντρωσης, για χρόνια τοξικότητα

Σύμφωνα με τα παραπάνω, για τον χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων αλλά και των υγρών εκχυλισμάτων τους, προσδιορίζονται οι παράμετροι που στηρίζονται στη μέτρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Οι αναλύσεις αυτές δίνουν ορισμένες τιμές συγκεντρώσεων των βασικών στοιχείων, χωρίς να δίνουν την πραγματική περιβαλλοντική επίδραση που θα προκύψει από τη διάθεση των υλικών αυτών σε ένα οικοσύστημα και

στους ζωντανούς οργανισμούς που υπάρχουν σε αυτό. Επίσης, η εκτίμηση της πιθανής οικοτοξικής δράσης των διαφόρων συστατικών που υπάρχουν στα αρχικά υλικά είναι πολύ δύσκολη λόγω της πληθώρας των οργανικών και ανόργανων συστατικών που περιέχονται σε αυτά. Έτσι, με τις χημικές αναλύσεις δεν λαμβάνονται υπόψη η βιοδιαθεσιμότητα και οι πιθανές σφρευτικές, συνεργιστικές και ανταγωνιστικές δράσεις μεταξύ των συστατικών, που ενδεχομένως να αυξάνουν την περιβαλλοντική επίδραση σε επίπεδα μεγαλύτερα από αυτά που εκτιμώνται από την αθροιστική δράση των μεμονωμένων συστατικών. Με βάση τα παραπάνω, η εφαρμογή δοκιμών οικοτοξικότητας (βιοδοκιμών), συμπληρωματικά των γεωχημικών δοκιμών και αναλύσεων καθίσταται αναγκαία για μία ολοκληρωμένη προσέγγιση σχετικά με την εκτίμηση της περιβαλλοντικής επίδρασης των στερεών αποβλήτων προκειμένου για την ορθή διαχείρισή τους και την αξιοποίησή τους σε διάφορες εφαρμογές (WasteVal, 2013).

Η έννοια της οικοτοξικότητας θα αναλυθεί εκτενώς στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

3. Οικοτοξικότητα

Η **τοξικολογία** (toxicology) στη γενική της περίπτωση, και πιο συγκεκριμένα η ανθρώπινη τοξικολογία, ήταν γνωστή από τα αρχαία χρόνια. Από την εποχή των αρχαίων Αιγυπτίων και πιθανόν ακόμα νωρίτερα ο άνθρωπος χρησιμοποιούσε δηλητηριώδεις ουσίες για να σκοτώσει τους εχθρούς του ή να απαλλαγεί από ανεπιθύμητα ζώα (π.χ. ποντίκια) (Κούγκολος, 2007).

Στις τοξικές ουσίες, αναφερόμαστε πάντα σε δόση ή συγκέντρωση της τοξικής ουσίας. Για τους οργανισμούς της ξηράς η δόση μετράται πάντα σε mg τοξικής ουσίας/kg βάρους του οργανισμού. Για υδρόβιους οργανισμούς (ψάρια, ζωοπλαγκτόν, φυτοπλαγκτόν), το κριτήριο για την τοξικότητα μιας ουσίας είναι η συγκέντρωσή της στο νερό σε mg/L ή µg/L της ουσίας. Μια δόση ή συγκέντρωση συνήθως θεωρείται τοξική όταν προκαλεί το θάνατο κάποιων οργανισμών. Όμως σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από αυτή που προκαλεί το θάνατο, είναι δυνατό να προκαλέσει κάποια βλάβη στον οργανισμό. Έτσι, ως τοξική δόση ή συγκέντρωση ορίζεται εκείνη που προκαλεί αναστολή σε κάποια φυσιολογική λειτουργία ενός οργανισμού (π.χ. αναστολή στην ικανότητα αναπαραγωγής) (Κούγκολος, 2007).

3.1. Στοιχεία τοξικολογίας

Οι επικρατέστεροι και ευρέως χρησιμοποιούμενοι τοξικολογικοί όροι είναι οι εξής (Βαγή, 2007, Βαλαβανίδης, 2007):

- **LD₅₀ (Lethal Dose)**: δόση της χημικής ουσίας (σε mg τοξικής ουσίας/kg σωματικού βάρους), που προκαλεί το θάνατο στο 50% του πληθυσμού που εκτίθεται σε αυτή.
- **ED₅₀ (Effective Dose)**: δόση της χημικής ουσίας που προκαλεί κάποιο επιθυμητό αποτέλεσμα (πχ. αναισθησία), στο 50% του πληθυσμού που εκτίθεται σε αυτή.
- **TD₅₀ (Toxic Dose)**: δόση της χημικής ουσίας που προκαλεί κάποιο τοξικό αποτέλεσμα (π.χ. βλάβη στο συκώτι), στο 50% του πληθυσμού που εκτίθεται σε αυτή.
- **LT₅₀ (Lethal Time)**: χρόνος που απαιτείται για το θάνατο του 50% του πληθυσμού εκτέθηκε σε τοξική ουσία.

- LC₅₀ (Lethal Concentration): συγκέντρωση της χημικής ουσίας που προκαλεί το θάνατο στο 50% του πληθυσμού που εκτίθεται σε αυτή.
- EC₅₀ (Effective Concentration) ή IC₅₀ (Inhibition Concentration): συγκέντρωση της χημικής ουσίας που μειώνει ή αναχαιτίζει κατά 50% τη μετρούμενη παράμετρο (ανάπτυξη, αναπνοή, κ.ο.κ.).
- NOEC (No Observed Effect Concentration): υψηλότερη συγκέντρωση της χημικής ουσίας η οποία δεν είναι επιβλαβής σε σχέση με την καλλιέργεια αναφοράς.
- LOEC (Lowest Observed Effect Concentration): χαμηλότερη συγκέντρωση της χημικής ουσίας η οποία επιφέρει δυσμενή επίπτωση σε σχέση με την καλλιέργεια αναφοράς.

3.2. Οικοτοξικολογία – Περιβαλλοντική τοξικολογία

Η **περιβαλλοντική τοξικολογία** μελετά την έκθεση, τις τοξικοκινητικές και τοξικοδυναμικές μεταβολές, καθώς και τις αρνητικές επιπτώσεις των επικίνδυνων χημικών παραγόντων σε ζωντανούς οργανισμούς στα περιβαλλοντικά διαμερίσματα (Βλαχογιάννη & Βαλαβανίδης, 2010).

Η **οικοτοξικολογία** (ecotoxicology) ως ανεξάρτητη επιστήμη αναπτύχθηκε κατά τις 3-4 τελευταίες δεκαετίες του εικοστού αιώνα (Κούγκολος, 2007). Η οικοτοξικολογία, μελετά τις επιδράσεις των τοξικών χημικών ουσιών στο οικοσύστημα και βασίζεται στην επιστημονική έρευνα που χρησιμοποιεί τόσο εργαστηριακές μεθόδους όσο και μελέτες πεδίου. Γενικά, η οικοτοξικολογία λαμβάνει υπόψη της, τις οικολογικές διαστάσεις και την πολυπλοκότητα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των βιολογικών οργανισμών και των οργανισμών με το φυσικό περιβάλλον μέσα στο οποίο αναπτύσσονται. Ο προσδιορισμός των βιολογικών επιπτώσεων των τοξικών χημικών ενώσεων στους βιολογικούς οργανισμούς επιτυγχάνεται είτε με τη μελέτη συγκεκριμένων επιδράσεων σε συγκεκριμένα είδη (species specific responses), είτε με τη μελέτη επιδράσεων σε ανώτερα επίπεδα βιολογικής οργάνωσης σε μεμονωμένους οργανισμούς ή πληθυσμούς. Η οικοτοξικολογία βασίζεται στην επιστήμη της τοξικολογίας και στις βασικές αρχές των τοξικολογικών δοκιμασιών, με έμφαση όμως στο επίπεδο των πληθυσμών, κοινωνιών ή οικοσυστημάτων (Βλαχογιάννη & Βαλαβανίδης, 2010).

Για μια πλήρη μελέτη των φαινομένων τα οποία μελετά η οικοτοξικολογία απαιτεί συνεργασία διαφόρων επιστημονικών κλάδων (Βιολογία, Οικολογία, Κτηνιατρική, Γεωπονική, Χημεία, Περιβαλλοντική Μηχανική, Μαθηματικά και Στατιστική) (Κούγκολος, 2007).

Οι κυριότερες έρευνες Περιβαλλοντικής Τοξικολογίας αφορούν σε οργανισμούς που μπορούν να βρεθούν στη φύση σε αφθονία, που είναι εύκολη η εκτροφή και ανάπτυξή τους στο εργαστήριο και τα βιολογικά τους χαρακτηριστικά υποβοηθούν τις τοξικολογικές αναλύσεις, χωρίς να επεκτείνονται στο οικολογικό υπόβαθρο. Παραδείγματα τέτοιων ερευνών αφθονούν στην επιστημονική βιβλιογραφία και τα αποτελέσματα των τοξικολογικών αναλύσεων χρησιμοποιούνται για την καθιέρωση νομοθετικών διατάξεων προστασίας του περιβάλλοντος, περιβαλλοντικά πρότυπα για ανεκτά όρια ρύπων στον αέρα, τα νερά και το έδαφος. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει σημαντικές ανακαλύψεις για τη δράση τοξικών ρύπων στο περιβάλλον και ιδιαίτερα σε συγκεκριμένους οργανισμούς. Η επιστημονική επιβεβαίωση του χημικού παράγοντα που προκαλεί την περιβαλλοντική ρύπανση και των μηχανισμών μέσω των οποίων συσσωρεύεται ή δρα στους βιολογικούς οργανισμούς αποδείχθηκε αρκετά επίπονη και χρονοβόρα (Βαλαβανίδης, 2007).

3.3. Υδατική τοξικολογία

Η **υδατική τοξικολογία** (aquatic toxicology) είναι το κομμάτι εκείνο της τοξικολογίας που ασχολείται με την τοξικότητα ουσιών που βρίσκονται διαλυμένες ή εν αιωρήσει στα νερά. Έτσι, οι οργανισμοί που χρησιμοποιούνται ως δείκτες στην υδατική τοξικολογία είναι υδρόβιοι οργανισμοί (Κούγκολος, 2007).

Οι αναλύσεις που μπορούν να γίνουν σε ένα δείγμα υγρών αποβλήτων είναι 4 (Κούγκολος, 2007):

1. Φυσικές αναλύσεις οι οποίες προσδιορίζουν τις φυσικές ιδιότητες του δείγματος όπως χρώμα, θολότητα, ολικά στερεά, οσμή κ.λ.π.
2. Χημικές αναλύσεις οι οποίες προσδιορίζουν ποιες είναι οι χημικές ουσίες που βρίσκονται στο δείγμα και σε ποιες συγκεντρώσεις. Με τις χημικές αναλύσεις προσδιορίζονται μέταλλα όπως μαγνήσιο, ασβέστιο, σίδηρος, κάδμιο κ.α., ιόντα

- όπως νιτρικά φωσφορικά κ.α., οργανικές ουσίες όπως έλαια, φαινόλες, οργανοχλωριωμένες ενώσεις κ.λπ.
3. Μικροβιολογικές αναλύσεις οι οποίες προσδιορίζουν ποιοι μικροοργανισμοί και σε ποιες συγκεντρώσεις υπάρχουν στο δείγμα.
 4. Οικοτοξικολογικές αναλύσεις οι οποίες προσδιορίζουν κατά πόσο το συγκεκριμένο δείγμα είναι τοξικό σε κάποιους ευαίσθητους οργανισμούς που χρησιμοποιούνται ως δείκτες τοξικότητας.

Στην Ελλάδα γίνονται συνήθως μόνο τα τρία πρώτα ήδη αναλύσεων και σχεδόν ποτέ οι οικοτοξικολογικές αναλύσεις. Αυτό δημιουργεί ένα σημαντικό κίνδυνο να υπάρχουν τοξικές ουσίες (σε επικίνδυνες συγκεντρώσεις) και να μην ανιχνευθούν.

Οι οικοτοξικολογικές αναλύσεις είναι αναγκαίες και πρέπει να γίνονται συμπληρωματικά προς τις χημικές αναλύσεις για τους παρακάτω λόγους (Κούγκολος, 2007):

- Είναι τεχνικά αδύνατο σε ένα δείγμα νερών ή αποβλήτων να γίνει μεγάλος αριθμός αναλύσεων. Οι οικοτοξικολογικές αναλύσεις μπορούν να δείξουν ποια δείγματα είναι τοξικά ώστε να γίνουν περαιτέρω αναλύσεις στα δείγματα και να ανακαλυφθεί η πηγή της τοξικότητας.
- Μόνο οι οικοτοξικολογικές αναλύσεις δίνουν το αποτέλεσμα της ύπαρξης τοξικών ουσιών σε ένα δείγμα. Ενώ, λοιπόν, οι χημικές αναλύσεις δίνουν την αιτία της ρύπανσης (ύπαρξη τοξικών ουσιών σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις), οι οικοτοξικολογικές δίνουν το αποτέλεσμα (επίδραση σε ζωντανούς οργανισμούς).
- Πολλές φορές συμβαίνει το φαινόμενο του συνεργισμού, όπου δύο τοξικές ουσίες, σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, συνδυάζονται αλλά η μια επιτείνει το τοξικό αποτέλεσμα της άλλης και η συνολική επίδραση του δείγματος είναι ιδιαίτερα τοξική. Κάτι τέτοιο είναι αδύνατο να προβλεφθεί με χημικές αναλύσεις.
- Διαφορετικοί οργανισμοί (φύκη, ψάρια, μαλάκια, ζωοπλαγκτόν) έχουν διαφορετική ευαισθησία. Χρειάζεται, λοιπόν, μια σειρά πειραμάτων με διαφορετικούς οργανισμούς ώστε να διαπιστωθεί η τοξικότητα κάποιου δείγματος.

4. Δοκιμές Οικοτοξικότητας

4.1. Βιοδοκιμές

Στα πειράματα της οικοτοξικολογίας το ζητούμενο είναι να προστατευθούν τα οικοσυστήματα. Στην οικοτοξικολογία και στην υδατική τοξικολογία γίνονται κάποια πειράματα, όπου έμβιοι οργανισμοί χρησιμοποιούνται ως δείκτες για τη μέτρηση της τοξικότητας χημικών ουσιών ή μειγμάτων στα οικοσυστήματα. Τα πειράματα αυτά λέγονται βιοδοκιμές (Κούγκολος, 2007).

Οι βιοδοκιμές διακρίνονται στις δοκιμές οξείας τοξικότητας (acute toxicity tests) και χρόνιας τοξικότητας (chronic toxicity tests). Οι δοκιμές οξείας και χρόνιας τοξικότητας σχεδιάστηκαν για τον προσδιορισμό των βραχυπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων, αντίστοιχα, επιδράσεων κατόπιν έκθεσης σε χημικές ουσίες για μια ποικιλία τελικών παραμέτρων, όπως η επιβίωση, η αναπαραγωγή, οι φυσιολογικές και βιοχημικές επιδράσεις. Οι δοκιμές αυτές αποτελούν τη βάση για την αξιολόγηση της έκθεσης και της επίδρασης των βιολογικών οργανισμών σε συγκεκριμένες χημικές ουσίες. Τα αποτελέσματα των δοκιμών οξείας και χρόνιας τοξικότητας δύναται να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των παθολογικών επιδράσεων των ρύπων (Βλαχογιάννη & Βαλαβανίδης, 2010).

Οι Francois-Férard & Ferrari, (2005) προτείνουν τα παρακάτω κριτήρια επιλογής των βέλτιστων βιοδοκιμών για τη μέτρηση της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων:

- Χαμηλό κόστος.
- Οι οργανισμοί που χρησιμοποιούνται να μην ανήκουν στα ίδια επίπεδα της τροφικής αλυσίδας.
- Να καλύπτονται κατά το δυνατό περισσότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας, καθώς και να μελετώνται διάφορες επιδράσεις (θνησιμότητα, αναστολή ανάπτυξης και αναπνοής).
- Να έχουν υψηλή ευαισθησία.
- Να έχουν πρότυπη μέθοδο μέτρησης.
- Να είναι σχετικά γρήγορες, απλές και να δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα.
- Να έχουν οικολογική σπουδαιότητα (π.χ. να σχετίζονται με τις πραγματικές συνθήκες έκθεσης).

- Να μην περιλαμβάνουν σπονδυλωτούς οργανισμούς.

Με τις βιοδοκιμές διαπιστώνεται σε ποιες συγκεντρώσεις τοξικών ουσιών σκοτώνονται οι έμβιοι οργανισμοί ή προκαλείται βλάβη σε κάποια ζωτική τους λειτουργία. Είναι σημαντικό να γίνονται πειράματα με περισσότερους από έναν οργανισμούς, οι οποίοι είναι αντιπροσωπευτικοί των κρίκων της τροφικής αλυσίδας. Μερικά από τα πιο γνωστά πειράματα που χρησιμοποιούνται στην υδατική τοξικολογία είναι (Κούγκολος, 2007):

- Το πείραμα της ακινητοποίησης του καρκινοειδούς *Daphnia magna* (24 hour acyte immobilization test). Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτού του πειράματος είναι ότι πραγματοποιείται με γυμνό οφθαλμό.
- Το πείραμα της επίδρασης στην ανάπτυξη του μικροφύκου *Pseudokirchneriella subcapitata*, το οποίο συνήθως διαρκεί 3 ημέρες και απαιτεί ειδικό όργανο (φωτόμετρο) για τις μετρήσεις και
- Το Microtox test. Είναι ένα πολύ σύντομο τεστ (15-30 λεπτά), στο οποίο μετράται η αναστολή στη βιοφωταύγεια του βακτηρίου *Vibrio fischeri*.

4.2. *Daphnia magna*

Το *Daphnia magna* είναι καρκινοειδές, είδος ζωοπλαγκτού, πολυκύτταρος οργανισμός. Κατά τη γέννηση έχει μήκος περί τα 0,5 mm και το ενήλικο ζώο περί τα 5 mm (Κούγκολος, 2007). Για δοκιμές οξείας αλλά και χρόνιας τοξικότητας χρησιμοποιείται ο οργανισμός *Daphnia magna* με ηλικία μικρότερη από 24 h, επειδή θεωρείται πως οι νεαροί οργανισμοί είναι πιο ευαίσθητοι. Η δοκιμή οξείας τοξικότητας *Daphnia magna* (48 h) είναι μια από τις πιο διαδεδομένες δοκιμές για τον έλεγχο της τοξικότητας διαφόρων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον.

Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτών των πειραμάτων είναι ότι πραγματοποιούνται με γυμνό οφθαλμό καθώς έχουν μέγεθος περί τα 5 mm. Επιπλέον, το *Daphnia magna* είναι ευαίσθητο στις πιο πολλές τοξικές ουσίες (η ευαισθησία ενός πειράματος προσδιορισμού τοξικότητας εξαρτάται και από τον οργανισμό δείκτη και από την τοξική ουσία) (Κούγκολος, 2007). Επίσης, τα πλεονεκτήματα της μεθόδου φαίνονται στη συντομία της, το μικρό κόστος καθώς και τη δημιουργία μικρών ποσοτήτων τοξικών αποβλήτων (Βλαχογιάννη & Βαλαβανίδης, 2010). Το κυριότερο μειονέκτημα αυτής της βιοδοκιμής έγκειται στο ότι είναι δύσκολο σε ένα πείραμα να χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός ζώων με αποτέλεσμα η επαναληψιμότητα να μην είναι πολλές φορές καλή (Κούγκολος, 2007).

Ένα ακόμη μειονέκτημα είναι η δυσκολία διατήρησης των οργανισμών για τις δοκιμές και ευαισθησία των οργανισμών στην ποιότητα του νερού (Βλαχογιάννη & Βαλαβανίδης, 2010).

4.3. Pseudokirchneriella Subcapitata

Τα μικροφύκη χρησιμοποιούνται σε πολλές δοκιμές τοξικότητας ως αντιπροσωπευτικοί οργανισμοί του υδρόβιου περιβάλλοντος. Απαντώνται σχεδόν σε όλα τα υδρόβια οικοσυστήματα, όπου μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα (φωτοσύνθεση), παράγουν οξυγόνο, συμμετέχουν σε διεργασίες ανακύκλωσης θρεπτικών συστατικών και αποτελούν τροφή για διάφορους οργανισμούς. Τα μικροφύκη, λόγω του σημαντικού ρόλου που έχουν στα υδρόβια οικοσυστήματα και της ευαισθησίας που παρουσιάζουν σε πολλές χημικές ουσίες (κυρίως σε φυτοφάρμακα και βαρέα μέταλλα), χρησιμοποιούνται ευρέως σε πειράματα προσδιορισμού τοξικότητας.

Η μέθοδος περιλαμβάνει την προσθήκη θρεπτικών αλάτων στο δείγμα, τον “εμβολιασμό” του δείγματος με ένα συγκεκριμένο είδος μικροφυκών και επώαση κάτω από κατάλληλες συνθήκες (θερμοκρασίας και φωτισμού) για τη μελέτη των διαφορών στην ανάπτυξη των μικροφυκών μεταξύ του δείγματος και ενός μάρτυρα (Τσιρίδης, 2011).

4.4. Vibrio Fischeri

Οι βιοδοκιμές αυτές είναι απλές. Χρησιμοποιούν ως κριτήριο τη μείωση της βιοφωταύγειας που εκπέμπουν κάποια βακτήρια, η οποία προκαλείται από την τοξική επίδραση κάποιας χημικής ουσίας ή αποβλήτου. Είναι εύχρηστες σε εμπορική βάση, γρήγορες, συγκριτικά φθηνές, αξιόπιστες και μπορούν να μετρήσουν την τοξικότητα σε ένα ευρύ φάσμα υδατικών, στερεών αλλά και αέριων δειγμάτων.

Το βακτήριο που χρησιμοποιείται πιο συχνά, σε αυτού του είδους τα πειράματα, είναι το *Vibrio Fischeri*, το οποίο εμφανίζεται να συμβιώνει με θαλάσσιους οργανισμούς.

Οι λόγοι που κάνουν το *Vibrio Fischeri* κατάλληλο για τη χρήση σε βιοδοκιμές είναι οι εξής:

- Είναι εύκολα προσβάσιμα, καθώς ο τρόπος απομάκρυνσής τους από ψάρια και θαλασσινά είναι απλός.

- Έχουν χαμηλές διατροφικές απαιτήσεις και το μέσο ανάπτυξής τους είναι εύκολα παρασκευάσιμα διαλύματα.
- Έχουν χαμηλές απαιτήσεις σε συνθήκες επώασης, καθώς δε χρειάζονται ειδικοί επωαστήρες και αρκεί ακόμα και η θερμοκρασία δωματίου για την επώασή τους.
- Έχουν υψηλό ρυθμό ανάπτυξης. Η φωταύγεια τους μπορεί να παρατηρηθεί μέσα στις πρώτες ώρες επώασης και να κορυφωθεί σε 24 με 48 ώρες.
- Δεν είναι επικίνδυνα, καθώς δεν είναι παθογόνα και όπως οι περισσότεροι θαλάσσιοι οργανισμοί δεν μπορούν να εξαπλωθούν εύκολα σε εργαστηριακούς χώρους.

Το πιο γνωστό πείραμα που χρησιμοποιεί το βακτήριο *Vibrio Fischeri* είναι το Microtox Test. Η συσκευή του Microtox μετράει την ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος που προσπίπτει πάνω στους μικροοργανισμούς του δείγματος πριν και μετά την εισαγωγή του στα φιαλίδια όπου είναι εγκλιματιζόμενοι οι μικροοργανισμοί (Κούγκολος, 2007).

4.5. Δοκιμές Φυτοτοξικότητας

Παρά το γεγονός ότι τα ανώτερα φυτά αποτελούν ουσιαστικό μέρος ενός υγιούς χερσαίου οικοσυστήματος και είναι απαραίτητοι πρωτογενείς παραγωγοί, η χρήση τους για την αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου έχει κερδίσει την προσοχή μόνο τις τελευταίες δεκαετίες (Σακαβέλη, 2016). Οι περισσότερες δοκιμές φυτοτοξικότητας έχουν διεξαχθεί με μέτρηση του μήκους της ρίζας σε πρώιμες μετρήσεις ανάπτυξης χερσαίων ή υδρόβιων φυτών. Μέχρι σήμερα, εξετάστηκαν εμπορικές χημικές ουσίες, βιομηχανικά και δημοτικά απόβλητα, επικίνδυνα απόβλητα, εκχυλίσματα, ρυπασμένα εδάφη και ιζήματα. Αν και τα φυτά παρέχουν ενδείξεις των τοξικών επιδράσεων των ρυπασμένων εδαφών/ιζημάτων, επηρεάζονται από την ύπαρξη θρεπτικών ουσιών (Czerniawska-Kusza & Kusza, 2011). Η χρήση αυτών των δοκιμών σιγά-σιγά αυξάνεται λόγω της οικολογικής σημασίας των φυτών, της υψηλής ευαισθησίας τους και του αυξανόμενου αριθμού των περιβαλλοντικών κανονισμών που απαιτούν τη χρήση τους. Επιπλέον, η απόδοση και η ποιότητα των καλλιεργειών είναι σημαντικά κριτήρια για την επιτυχία στον τομέα της γεωργίας. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να εντοπιστούν οι δυνητικές φυτοτοξίνες και να κατανοηθεί το μέγεθος των επιπτώσεών τους στο οικοσύστημα. Οι φυτοτοξικές επιδράσεις που παράγονται από απόβλητα είναι το αποτέλεσμα ενός συνδυασμού πολλών παραγόντων. Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν την παρουσία βαρέων μετάλλων,

αμμωνίας, αλάτων και μικρού μοριακού βάρους οργανικών οξέων, τα οποία έχουν ανασταλτικές επιδράσεις (Σακαβέλη, 2016).

Οι μετρήσεις φυτοτοξικότητας έχουν δοκιμαστεί κυρίως στη μέτρηση της ανάπτυξης που παρατηρείται σε τρία είδη φυτών (Γιαννουλάκη κ.α, 2008). Τα φυτά δείκτες που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της φυτοτοξικότητας είναι: *Lepidium Sativum* (κάρδαμο), *Sinapis Alba* (σινάπι) και *Shorghum Saccharatum* (σόργο).

- **Lepidium Sativum:** Πρόκειται για ένα δικοτυλήδονο μικρό φυτό (ποώδες με ύψος 15-45 cm). Είναι αυτοφυές, αλλά και καλλιεργούμενο και ανήκει στην οικογένεια Brassicaceae. Προέρχεται κατά κύριο λόγο από την περιοχή της Αιθιοπίας και της Ερυθραίας, συναντάται σε λιβάδια, κοντά σε καλλιέργειες όπου υπάρχει υγρασία (πηγές, ποτάμια, λίμνες) και σε μεγάλο υψόμετρο. Ζει από ένα έως δύο χρόνια και έχει πολύ μικρά και λογχοειδή φύλλα. Ανθίζει τους καλοκαιρινούς μήνες και έχει χαρακτηριστική μυρωδιά. Όταν είναι ανθισμένο έχει και περισσότερες θεραπευτικές ιδιότητες, τις οποίες χάνει με τον καιρό. Είναι μια σημαντική φαρμακευτική καλλιέργεια στην Ινδία. Τα χρήσιμα μέρη του *Lepidium Sativum* είναι η ρίζα, το ριζώμα, οι μίσχοι και τα φύλλα. Στο εμπόριο κυκλοφορεί με τη μορφή σπόρων ή σε σκόνη (Κονταλή, 2011).
- **Sinapis Alba:** Πρόκειται για αγγειόσπερμα, δικότυλο, μονοετές και ποώδες φυτό (κοινή ονομασία: άσπρο σινάπι), το οποίο ανήκει στην οικογένεια Brassicaceae με 10 είδη της Ασίας, της Ευρώπης και της βορείου Αμερικής. Τα περισσότερα είδη είναι ζιζάνια των αγρών. Τα σημαντικότερα είδη είναι τα *Arvensis*, *Alba*, *Nigra* (μαύρη μουστάρδα) και *Brassica juncea* (καφέ μουστάρδα). Το *Sinapis Alba* είναι φυτό που φτάνει μέχρι τα 80 cm, με μικρά κίτρινα λουλούδια που ανθίζουν από τον Ιούνιο έως και τον Οκτώβριο και ευδοκίμει σε ηλιόλουστα, ασβεστώδη εδάφη και όπου βρέχει ελάχιστα. Συναντάται κυρίως στις Ευρωπαϊκές χώρες (Κονταλή, 2011).
- **Sorghum Saccharatum:** Είναι γένος Αγγειόσπερμων μονοκότυλων φυτών της οικογένειας Αγρωστώδη ή Αγρωστίδες (Graminae) που ανήκει στην ομάδα των σιτηρών. Το γένος σόργο περιλαμβάνει 60 περίπου είδη ποωδών φυτών που είναι ιθαγενή των τροπικών και υποτροπικών περιοχών. Όλες ωστόσο οι καλλιεργούμενες μορφές σόργου προέρχονται από ένα είδος, το *Sorghum vulgare*, που πιθανόν κατάγεται από την Αφρική. Το γένος περιλαμβάνει ψηλά μονοετή όσο και ριζωματώδη πολυετή φυτά με ισχυρό πλήρη βλαστό ύψους 0,5-4,5 m, που αναγνωρίζονται εύκολα από τις πυκνές επάκριες ταξιανθίες τους, καθώς και από τα

πλατιά επίπεδα φύλλα τους μήκους 75 και πλάτους 5 cm. Το φυτό εμφανίζει πλάγιους βλαστούς οι οποίοι στο είδος *Sorghum Vulgare* φύονται μετά την άνθιση του κύριου στελέχους (Κονταλή, 2011).

Άλλα είδη φυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μελέτες για την αξιολόγηση της τοξικότητας του εδάφους είναι: το μαρούλι, το σέλινο, το σιτάρι, η παπαρούνα, ο λιναρόσπορος και το αγγούρι (Pinto et al., 2004).

4.6. Δοκιμές Toxkits

Τα πειράματα προσδιορισμού της τοξικότητας πραγματοποιούνταν μέχρι πριν από λίγα χρόνια σε ελάχιστα εξειδικευμένα εργαστήρια, τα οποία καλλιεργούσαν ευαίσθητους μικροοργανισμούς, για να είναι σε θέση όταν χρειασθεί να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις. Η καλλιέργεια αυτή κόστιζε πολύ σε χρόνο και χρήμα και απαιτούσε προσωπικό με σχετική κατάρτιση. Για αυτούς τους λόγους τα εργαστήρια που πραγματοποιούσαν αυτές τις αναλύσεις ήταν ελάχιστα (Κούγκολος, 2007).

Πριν από μερικά χρόνια, κάποιοι επιστήμονες από εργαστήρια του Βελγίου ανέπτυξαν τα τεστ τοξικότητας, Toxkits. Έτσι, τα Toxkits περιέχουν όλα τα υλικά για την πραγματοποίηση οικοτοξικολογικών αναλύσεων οι οποίες γίνονται εύκολα και με ελάχιστο κόστος σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους (Κούγκολος, 2007).

Μερικά από τα πλεονεκτήματα που έχουν τα Toxkits είναι τα εξής (Κούγκολος, 2007):

- Είναι εύχρηστα και με πολύ αναλυτικές οδηγίες ώστε να μπορούν να γίνουν οι μετρήσεις και από άτομα χωρίς εξειδίκευση στη μελέτη τοξικότητας.
- Έχουν μικρό κόστος.
- Ακολουθούν τις οδηγίες διεθνών οργανισμών όπως ο OECD και ο ISO.
- Έχουν υψηλή ευαισθησία.
- Απαιτούν ελάχιστο έως καθόλου εργαστηριακό εξοπλισμό.

Τα μειονεκτήματα που έχουν τα Toxkits μπορούν να συνοψισθούν ως εξής (Κούγκολος, 2007):

- Τα περισσότερα δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία αναφέρονται σε κλασσικές βιολογικές δοκιμές κι όχι σε Toxkits.

- Οι οργανισμοί δείκτες που χρησιμοποιούνται είναι εργαστηριακοί με αποτέλεσμα να είναι απομακρυσμένοι από το φυσικό τους περιβάλλον.
- Σε κάποιες χώρες, όπως στη Γερμανία, η πλειοψηφία των επιστημόνων δε θεωρεί τα αποτελέσματα των βιοδοκιμών με Toxkits αξιόπιστα.

Τα τεστ τοξικότητας περιλαμβάνουν οργανισμούς-δείκτες σε απενεργοποιημένη μορφή στη συσκευασία τους και μπορούν να διατηρηθούν εντός ψυγείου για πολλούς μήνες. Πριν από την πραγματοποίηση κάποιου πειράματος μπορούν να ενεργοποιηθούν και πάλι με τη βοήθεια επωαστή, αποφεύγοντας έτσι την ανάγκη συνεχούς καλλιέργειας οργανισμών σε εξειδικευμένα εργαστήρια. Τα Toxkits μπορούν να χρησιμοποιηθούν (Κούγκολος, 2007):

- Για τον έλεγχο της τοξικότητας ουσιών όπως εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, βαριά μέταλλα κ.α. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της συνδυασμένης τοξικότητας δύο ή περισσότερων οργανισμών.
- Για τον έλεγχο της τοξικότητας λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων.
- Για τον έλεγχο της τοξικότητας επιφανειακών νερών (ποταμών, λιμνών, θαλασσών) ιδιαίτερα σε περιοχές όπου εκρέουν τοξικά απόβλητα.
- Για τον έλεγχο τοξικότητας εδαφών (με τη μέθοδο εκχύλισης) και επιφανειακών νερών.

4.7. Τοξικότητα Στοιχείων

Ορισμένα από τα μέταλλα και τα τοξικά στοιχεία θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος. Κι αυτό επειδή δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν στο περιβάλλον και πολλές φορές βιοσυσσωρεύονται (Κουϊμτζής κ.α, 2004). Τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα που συμπεριλαμβάνονται σε έναν τυπικό έλεγχο περιβαλλοντικής μελέτης είναι τα έξης: αντιμόνιο (Sb), αργίλιο (Al), άργυρος (Ag), αρσενικό (As), βανάδιο (V), βάριο (Ba), βηρύλλιο (Be), θάλλιο (Tl), κάδμιο (Cd), κασσίτερος (Sn), κοβάλτιο (Co), λίθιο (Li), μαγγάνιο (Mn), μαγνήσιο (Mg), μολυβδαίνιο (Mo), μόλυβδος (Pb), νικέλιο (Ni), σίδηρος (Fe), σελήνιο (Se), στρόντιο (Sr), τιτάνιο (Ti), υδράργυρος (Hg), χαλκός (Cu), χρώμιο (Cr), ψευδάργυρος (Zn) (Σακελλαριάδου, 2007). Πολλά από τα παραπάνω στοιχεία είναι απαραίτητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις για την κανονική ανάπτυξη των ζώντων οργανισμών και είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία. Η έλλειψη τους μπορεί να προκαλέσει διάφορες παθήσεις στους οργανισμούς. Αντίθετα, όταν τα

στοιχεία αυτά βρεθούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά και επικίνδυνα. Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι ο προσδιορισμός τους σε διάφορα περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον έλεγχο της ρύπανσης του περιβάλλοντος (Κουϊμτζής κ.α, 2004). Η τοξικότητα επιλεγμένων στοιχείων που απαντώνται συνήθως στα μεταλλευτικά απόβλητα περιγράφεται στις επόμενες παραγράφους.

4.7.1. Αρσενικό

Το As είναι μεταλλοειδές που συναντάται στο νερό, το έδαφος, τον αέρα και προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές. Η έκθεση στο As είναι καθημερινό φαινόμενο λόγω της διασποράς του στο περιβάλλον και συναντάται σε πολλές διαφορετικές χημικές μορφές και οξειδωτικές βαθμίδες. Το As μπορεί να προκαλέσει χρόνια προβλήματα στην υγεία, συμπεριλαμβανομένου και του καρκίνου (Hughes, 2002). Επίσης, το As και οι ενώσεις του, ενδέχεται να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς, για αυτό έχουν θεσπιστεί κριτήρια για την προστασία των οργανισμών και του περιβάλλοντος (Bhattacharya et al., 2007). Σύμφωνα με τον εναρμονισμένο κατάλογο των επικίνδυνων ουσιών (CLP), το As είναι τοξικό σε περίπτωση κατάποσης και εισπνοής και επίσης παρουσιάζει οξεία και χρόνια τοξικότητα για το υδάτινο περιβάλλον.

4.7.2. Αρσενικό και οικοτοξικότητα

Στη μελέτη των Silva et al. (2013) πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διάφορους οργανισμούς και συγκεντρώσεις As. Οι συνθήκες των πειραμάτων φαίνονται στον **Πίνακα 9**.

Πίνακας 9: Συνθήκες πειραμάτων για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας του As (Silva et al., 2013)

Εξεταζόμενος οργανισμός	Συγκεντρώσεις As (mg/L)
Αχινοειδές <i>L. variegates</i>	0,06 - 0,12 - 0,25 - 0,5 - 1 - 2 - 4
Βακτήριο <i>V. fisheri</i>	0,12 - 0,25 - 0,5 - 1 - 2 - 4 - 8
Φύκια <i>S. costatum</i>	0,12 - 0,25 - 0,5 - 1 - 2 - 4 - 8
Καρκινοειδές <i>D. magna</i>	0,06 - 0,12 - 0,25 - 0,5 - 1 - 2 - 4

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών, Οι τιμές EC₅₀, NOEC και LC50 δείχνουν ότι οι οργανισμοί *D. magna* και *L. variegatus* είναι πιο ευαίσθητοι σε σύγκριση με τους οργανισμούς *V. fisheri* και *S. costatum*. (Πίνακας 10):

Πίνακας 10: Τιμές παραμέτρων EC₅₀, NOEC, LOEC για το As με βάση την εργασία των Silva et al., 2013

Οργανισμός	EC ₅₀	NOEC (mg/L)	LOEC
Αχινοειδής <i>L. variegatus</i>	1,33	0,12	0,25
Βακτήριο <i>V. fisheri</i>	3,85	0,25	0,5
Φύκια <i>S. costatum</i>	4,46	0,25	0,5
Καρκινοειδής <i>D. magna</i>	1,13	0,12	0,25

Τα αποτελέσματα για τους οργανισμούς του γλυκού νερού (*D. Magna*) και του θαλάσσιου (*L. variegatus*) ήταν της ίδιας τάξης, με μικρές μεταβολές λόγω του περιβάλλοντος.

4.7.3. Κάδμιο

Το Cd είναι ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία που προκαλούν ανησυχία για τη ρύπανση της τροφικής αλυσίδας, είναι μη απαραίτητο μέταλλο για τους οργανισμούς και εμφανίζεται από διάφορες γεωργικές, εξορυκτικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Επίσης, σημειώνεται ότι το Cd απελευθερώνεται και από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Το Cd αποτελεί έναν εξαιρετικά σημαντικό ρύπο λόγω της υψηλής τοξικότητάς του και της μεγάλης διαλυτότητας στο νερό.

Η γνώση της αλληλεπίδρασης μεταξύ μετάλλων και φυτών είναι σημαντική για την ασφάλεια του περιβάλλοντος και τη μείωση των κινδύνων για την εισαγωγή τους στην τροφική αλυσίδα (Pinto et al., 2004).

Σύμφωνα με τον εναρμονισμένο κατάλογο επικίνδυνων ουσιών, το Cd ταξινομείται ως τοξικό σε περίπτωση εισπνοής και πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς με μακροχρόνιες επιδράσεις. Αυτή η ουσία μπορεί να προκαλέσει καρκίνο ή βλάβη στα όργανα κατά την παρατεταμένη έκθεση και γενετικές ανωμαλίες. Επίσης το Cd ενδεχομένως επηρεάζει τη γονιμότητα ή το έμβρυο.

4.7.4. Κάδμιο και οικοτοξικότητα

Το Cd παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή μπορεί να συσσωρευτεί στα φυτά σε επίπεδα τα οποία είναι τοξικά για ανθρώπους και ζώα, αλλά δεν είναι τοξικά για το ίδιο το φυτό (Pinto et al., 2004). Ένας μεγάλος αριθμός μελετών έδειξε ότι το Cd διανέμεται στα φυτά πιο εύκολα από τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα (Nwosu et al., 1995). Τα φυτικά είδη που τείνουν να συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες Cd περιλαμβάνουν το μαρούλι, το σέλινο, το σιτάρι, την παπαρούνα και το λιναρόσπορο. Το κάδμιο μπορεί να οδηγήσει σε αναστολή της φωτοσύνθεσης, του αναπνευστικού και άλλων μεταβολικών διεργασιών σε αυτά τα φυτά (Pinto et al., 2004). Τα ιόντα του καδμίου απορροφώνται εύκολα από τις ρίζες πολλών φυτικών ειδών. Το κάδμιο αναστέλλει τη βλάστηση των σπόρων, την ανάπτυξη των φυτών, τη διανομή θρεπτικών συστατικών και τη φωτοσύνθεση (Fargasova, 2004).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα σε μέταλλα είναι μεγαλύτερη στις ρίζες από ότι στους υπερκείμενους ιστούς. Η ρίζα δρα ως φραγμός για την πρόσληψη και τη μεταφορά βαρέων μετάλλων. Γενικά, η περιεκτικότητα το Cd στα φυτά μειώνεται με τη σειρά: ρίζες > κορμός > φύλλα > καρποί > σπόροι (Pinto et al., 2004).

Στη μελέτη των Pinto et al. (2004) χρησιμοποιήθηκαν σπόροι σόργου, που είναι ένα από τα σημαντικότερα δημητριακά και χρησιμοποιείται κυρίως ως ζωοτροφή. Οι σπόροι εκτέθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cd (0, 0,1, 1 και 10 mg/L) με ή χωρίς την προσθήκη οργανικής ύλης για διάρκεια 5 και 20 ημερών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκέντρωση Cd 10 mg/L προκάλεσε ορισμένες νεκρωτικές βλάβες στα φύλλα. Η συγκεκριμένη συγκέντρωση καδμίου έχει αναφερθεί ότι είναι τοξική και για άλλα φυτά όπως, το μαρούλι (Costa & Morel, 1994) και το αγγούρι (Moreno Caselles et al., 2000). Ακόμη, η συγκέντρωση του Cd στις ρίζες σόργου παρατηρήθηκε ότι ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τη συγκέντρωση στους βλαστούς. Οι συγκεντρώσεις Cd στα βρώσιμα μέρη του σόργου ήταν σημαντικά υψηλότερες από την επιτρεπόμενη συγκέντρωση για τις ζωοτροφές φυτικής προέλευσης (1 mg/kg) (Οδηγία 1999/29/EK), ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις καδμίου (Pinto et al., 2004).

Σύμφωνα με τη μελέτη του Fargasova (2004), οι χρόνιες οικοτοξικολογικές επιδράσεις του Cd, Cu, Pb, Se και Zn προσδιορίστηκαν σε σπόρους *Sinapis Alba*. Οι ενώσεις που

χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές μεταλλικών ιόντων ήταν $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και SeO_2 . Ένας από τους τρόπους προσδιορισμού της φυτοτοξικότητας που χρησιμοποιήθηκε είναι η αναστολή ανάπτυξης της ρίζας (Inhibitory Concentration, IC). Με βάση τις τιμές IC_{50} , τα μέταλλα μπορούν να ταξινομηθούν ως προς την αναστολή ανάπτυξης της ρίζας *Sinapis Alba* με την εξής σειρά: Cu , $\text{Se} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ (Πίνακα 11).

Πίνακας 11: Αποτελέσματα μελέτης Fargasova (2004) για την τοξικότητα ιχνοστοιχείων στο φυτό *Sinapis Alba*

Στοιχείο	Se	Cu	Cd	Zn	Pb
Τοξικότητα IC_{50} (mg/L)	3	3	6	15	100

4.7.5. Μόλυβδος

Ο Pb θεωρείται ισχυρά τοξικός και οι τοξικολογικές του εκδηλώσεις είναι γνωστές. Η έκθεση του ανθρώπου στο συγκεκριμένο μέταλλο γίνεται μέσω διάφορων πηγών. Η τοξικότητα του Pb είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη, με την πιθανότητα να προκαλέσει αναστρέψιμες επιπτώσεις στην υγεία καθώς παρεμβαίνει σε διάφορες λειτουργίες του σώματος επηρεάζοντας κυρίως το κεντρικό νευρικό, ηπατικό και νεφρικό σύστημα. Η οξεία τοξικότητα σχετίζεται με την επαγγελματική έκθεση και είναι αρκετά σπάνια. Η χρόνια τοξικότητα είναι πολύ συχνή και εμφανίζεται στο αίμα σε συγκέντρωση 40-60 $\mu\text{g}/\text{dL}$ (Flora et al., 2012).

Σύμφωνα με τον εναρμονισμένο κατάλογο επικίνδυνων ουσιών (CLP), ο Pb μπορεί να βλάψει τη γονιμότητα ή το έμβρυο και είναι πολύ τοξικός για τους υδρόβιους οργανισμούς με μακροχρόνιες επιπτώσεις. Επίσης, είναι επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης ή εισπνοής και μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα όργανα με παρατεταμένη ή επαναλαμβανόμενη έκθεση.

4.7.6. Μόλυβδος και οικοτοξικότητα

Οι Arambašić et al., (1995) πραγματοποίησαν δοκιμές οικοτοξικότητας σε σπόρους *Lepidium Sativum* και σε μικροοργανισμούς του γλυκού νερού *Daphnia Magna*. Οι

δοκιμές διήρκησαν 48 ώρες και η έκθεση των οργανισμών πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και άλλων ουσιών: CuSO₄, Pb(NO₃)₂, ZnSO₄, φαινόλη, Na₂SO₄ και NaCl (mmol/L).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η οξεία τοξικότητα των ουσιών στους οργανισμούς που εξετάζονται μειώνονται με την ακόλουθη σειρά:

- **Lepidium Sativum:** φαινόλη > Cu > Pb > Zn > Na₂SO₄ > NaCl.
- **Daphnia Magna:** Cu > Zn > φαινόλη > Pb > Na₂SO₄ > NaCl.

Οι Altindag et al. (2008), πραγματοποίησε μια μελέτη που αποσκοπούσε στην εξέταση της οξείας τοξικότητας του Pb σε *Daphnia Magna*. Οι δοκιμές τοξικότητας διεξήχθησαν σύμφωνα με το πρότυπο ISO 6341. Η τοξικότητα εκφράζεται με τη συγκέντρωση που αναστέλλει την κινητικότητα του 50% των *Daphnia* σε διάρκεια έκθεσης 24 ωρών (EC₅₀ 24h).

Οι δοκιμές οξείας τοξικότητας έδειξαν ότι ο μόλυβδος σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από 0,44 mg/L έχει επιβλαβή επίδραση στην επιβίωση των *Daphnia Magna*. Οι τιμές EC₅₀ που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Behrens-Kaber ήταν 0,51 mg/L.

Σύμφωνα με μελέτη των Theegala et al., (2007) διαπιστώθηκε ότι όταν *Daphnia magna* εκτείνονται σε Pb(NO₃)₂ σε συγκέντρωση 1 mg/L, ακινητοποιούνται πλήρως. Η τιμή που προκαλεί το θάνατο στο 50% του πληθυσμού (LC₅₀) για έκθεση σε νιτρικό μόλυβδο επί 48 ώρες είναι 4 mg/L, η οποία είναι πολύ υψηλή (Πίνακας 12). Ο LeBlanc (1982) βρήκε ότι η τιμή LC₅₀ του νιτρικού μολύβδου για τις 48 ώρες είναι 0,15 mg/L, ενώ οι Biesinger et al., (1972) βρήκαν την αντίστοιχη τιμή ίση με 0,45 mg/L. Έχει παρατηρηθεί ότι ο οργανισμός *Daphnia magna* είναι περισσότερο ανθεκτικός στα βαρέα μέταλλα στα πρώτα στάδια της ζωής του. Σύμφωνα με τη μελέτη των Bodar et al. (1989) υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικού μολύβδου (1, 10 και 25 mg/L) δεν έχουν σημαντική επίδραση στα αρχικά στάδια ζωής των *Daphnia magna*. Οι Gordillo et al., (1998) βρήκαν ότι η τιμή LC₅₀ για το νιτρικό μόλυβδο στις 24h είναι 4,92 mg/L. Όπως φαίνεται από τις παραπάνω μελέτες υπάρχουν μεγάλες διαφορές στα δημοσιευμένα αποτελέσματα, όσον αφορά στην τιμή της παραμέτρου LC₅₀ του νιτρικού μολύβδου για *Daphnia magna*.

Οι Khangarot & Ray (1985) βρήκαν ότι η τιμή EC₅₀ στις 24 και 48 ώρες για τον οξικό μόλυβδο στα *Daphnia magna* είναι 4,89 mg/L και 3,61 mg/L, αντίστοιχα. Ο Fargasova (1994) βρήκε ότι η τιμή EC₅₀ 24 ωρών για τον οξικό μόλυβδο στα *Daphnia magna* είναι 8,32 mg/L (Πίνακας 12). Οι τιμές LC₅₀ για τον οξικό μόλυβδο είναι πολύ υψηλές σε σύγκριση με το νιτρικό μόλυβδο, γεγονός που υποδεικνύει ότι ο οξικός μόλυβδος είναι λιγότερο τοξικός για το καρκινοειδές *Daphnia magna*.

Πίνακας 12: Παραδείγματα ερευνητικών εργασιών όσον αφορά την τοξικότητα του Pb για το καρκινοειδές *Daphnia magna*

Ένωση Pb	Τοξικότητα		Αναφορά
	LC ₅₀	EC ₅₀	
Pb(NO ₃) ₂	4 mg/L (48h)	-	Theegala et al., 2007
Pb(NO ₃) ₂	0,15 mg/L (48h)	-	LeBlanc, 1982
Pb(NO ₃) ₂	0,45 mg/L (48h)	-	Biesinger et al., 1972
Pb(NO ₃) ₃	4,92 mg/L (24h)	-	Gordillo et al., 1998
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	-	4,89 mg/L (24h)	Khangarot & Reay, 1989
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	-	3,61 mg/L (48h)	Khangarot & Reay, 1990
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	8,32 mg/L (24h)	-	Fargasova, 1994

Παρόλο που το καρκινοειδές *Daphnia magna* χρησιμοποιείται συχνά για της αξιολόγηση της οικοτοξικότητας μιας ουσίας στο υδάτινο περιβάλλον και έχουν αναπτυχθεί πρότυπες δοκιμές, εξακολουθούν να υπάρχουν αποκλίσεις μεταξύ διαφορετικών εργαστηρίων (Altindag et al., 2008).

Οι Lu et al. (1975) μελέτησαν την επίδραση του Pb στο υδάτινο και χερσαίο περιβάλλον. Εξετάστηκαν 3 διαφορετικοί τύποι εδαφών, στα οποία προστέθηκε χλωριούχος μόλυβδος. Σπόροι sorghum φυτεύτηκαν στο έδαφος και φύκη, *Daphnia Magna* και σαλιγκάρια εισήχθησαν στο νερό. Την 7η ημέρα, εισήχθησαν οργανισμοί salt marsh caterpillars για να τρέφονται με τους σπόρους sorghum και κατά την 27η ημέρα προστέθηκαν στο νερό mosquito larvae (προνύμφες κουνουπιών). Την 30η ημέρα, ορισμένες προνύμφες απομακρύνθηκαν για ανάλυση και προστέθηκαν ψάρια για να καταναλώσουν τις εναπομείνουσες προνύμφες. Το πείραμα τερματίστηκε την 33η ημέρα.

Τα αποτελέσματα διέφεραν σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με τον τύπο του εδάφους. Στο έδαφος που αποτελούνταν από πυριτική άμμο με φυσική συγκέντρωση μολύβδου 0,122 mg/kg, στο οποίο προστέθηκαν 10 mg/kg χλωριούχου μολύβδου παρατηρήθηκαν τα υψηλότερα επίπεδα μολύβδου στους οργανισμούς σε σύγκριση με τα υπόλοιπα εδάφη.

Για το συγκεκριμένο έδαφος, τα επίπεδα του μολύβδου ήταν τα εξής:

Νερό = 0,013 mg/kg

Φύκια = 275 mg/kg

Daphnia magna = 187 mg/kg

Σαλιγκάρια = 334 mg/kg

Mosquito larvae = 403 mg/kg

Ψάρια = 13 mg/kg

Φύλλα sorghum = 497 mg/kg

Ρίζες sorghum = 695 mg/kg

Στο έδαφος όπου έγινε χρήση πυριτικής άμμου με 10% αργιλώδη πηλό (φυσική περιεκτικότητα σε μόλυβδο 4,5 mg/kg) και συγκέντρωση χλωριούχου μολύβδου 10 mg/kg που προστέθηκε κατά το πρώτο στάδιο, η πρόσληψη για όλους τους οργανισμούς ήταν σημαντικά μικρότερη. Τα επίπεδα μολύβδου ήταν τα εξής:

Νερό = 0,002 mg/kg

Φύκια = 114 mg/kg

Daphnia magna = 85 mg/kg

Σαλιγκάρια = 56 mg/kg

Mosquito larvae = 80 mg/kg

Ψάρια = 1 mg/kg

Φύλλα sorghum = 1 mg/kg

Ρίζες sorghum = 5 mg/kg

Η πρόσληψη και η συσσώρευση του μολύβδου από υδρόβιους οργανισμούς του νερού και των ιζημάτων επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως θερμοκρασία, αλατότητα, το pH καθώς και το περιεχόμενο χουμικό και αλγινικό οξύ.

4.7.7. Ψευδάργυρος

Η τοξικότητα του Zn και των περισσότερων ενώσεών του είναι γενικά χαμηλή (Fargasova, 2004).

Σύμφωνα με τον κατάλογο επικίνδυνων ουσιών (CLP), ο ανθρακικός ψευδάργυρος, το υδροξείδιο και το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις. Ο θειικός ψευδάργυρος είναι επίσης επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης και προκαλεί σοβαρές οφθαλμικές βλάβες. Ο νιτρικός ψευδάργυρος, εκτός από τη μακροχρόνια τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς εντείνει τον κίνδυνο φωτιάς. Επίσης, μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του δέρματος και του αναπνευστικού συστήματος.

4.7.8. Ψευδάργυρος και οικοτοξικότητα

Αν και ο Zn αποτελεί ένα από τα βασικά μέταλλα για τους ζωντανούς οργανισμούς, εμφανίζει τοξικές επιδράσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις (Brita T.A. Muysen et al., 2006).

Από μελέτες έχει αποδειχθεί ότι η πρόσληψη Zn από τα ψάρια αναστέλλει την πρόσληψη ασβεστίου (Hogstrand et al., 1994, Hogstrand et al., 1995). Σε επίπεδα ενδιάμεσης έκθεσης (π.χ. LC₅₀ 96 h περίπου 800 µg/L σε μαλακό νερό) ο ψευδάργυρος μπορεί να ασκήσει τοξική επίδραση στα ψάρια με αναστολή της πρόληψης ασβεστίου (Spry & Wood, 1985). Η έλλειψη ασβεστίου μπορεί να είναι θανατηφόρα αν διατηρούνται επαρκώς υψηλά επίπεδα ψευδαργύρου για παρατεταμένο χρονικό διάστημα. Τα αυξημένα επίπεδα ψευδαργύρου αναστέλλουν την πρόσληψη ασβεστίου, ισχύει όμως και το αντίστροφο. Ως εκ τούτου, το ασβέστιο μπορεί να παράγει ισχυρό προστατευτικό αποτέλεσμα έναντι στην τοξικότητα του ψευδαργύρου, κάτι που παρατηρείται για τα ασπόνδυλα όπως τα *Daphnia magna* (Santore et al., 2002).

Οι B. T .A. Muysen & Janssen (2002) πραγματοποίησαν μελέτη για τον έλεγχο της οικοτοξικότητας στο καρκινοειδές *Daphnia magna*. Τα πειράματα διενεργήθηκαν σε διάστημα τριών εβδομάδων και η προσθήκη του ψευδαργύρου έγινε με τη μορφή ZnCl₂, σε συγκεντρώσεις 80, 115, 170, 250 και 340 µg/L, ακόμη χρησιμοποιήθηκε και ένα δείγμα ελέγχου, χωρίς την προσθήκη ψευδαργύρου.

Τα αποτελέσματα της πρώτης εβδομάδας έδειξαν ότι η θνησιμότητα των *Daphnia magna* σταδιακά αυξήθηκε στις δύο υψηλότερες συγκεντρώσεις (250 και 340 $\mu\text{g/L}$). Την 4^η ημέρα, παρατηρήθηκε επιβίωση του 82% και του 53% των οργανισμών, αντίστοιχα, ενώ την 7^η ημέρα τα ποσοστά μειώθηκαν σε 40% και 7%, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ακόμη, ότι ο ψευδάργυρος επηρέασε και την ανάπτυξη των οργανισμών. Συγκεκριμένα, τα *Daphnia magna*, ηλικίας 7 ημερών που εκτέθηκαν σε συγκέντρωση χλωριούχου ψευδαργύρου 340 $\mu\text{g/L}$ ήταν μόνο κατά το ήμισυ τόσο μεγάλα όσο οι οργανισμοί που εκτέθηκαν στο δείγμα ελέγχου. Είναι σημαντικό όμως να σημειωθεί, ότι η ανεπάρκεια ψευδαργύρου στο δείγμα ελέγχου επηρέασε αρνητικά διάφορες παραμέτρους, όπως το βάρος, σε σύγκριση με τη μικρότερη συγκέντρωση ψευδαργύρου (80 $\mu\text{g/L}$) όπου τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση της συγκέντρωσης ασβεστίου με την αύξηση της έκθεσης στον ψευδάργυρο. Συμπερασματικά, φαίνεται ότι οι οργανισμοί που εκτέθηκαν σε συγκέντρωση 80 $\mu\text{g/L}$ είχαν καλύτερα αποτελέσματα, ακόμη και από το δείγμα ελέγχου. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη ψευδαργύρου από το δείγμα ελέγχου καθώς είναι απαραίτητος σε μικρές συγκεντρώσεις για τους ζωντανούς οργανισμούς.

4.8. Δοκιμές για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας των αποβλήτων

Η οικοτοξικότητα είναι πολύ σημαντική ιδιότητα για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων, παρόλα αυτά δεν υπάρχει μέχρι σήμερα ενιαία πειραματική μεθοδολογία για την αξιολόγησή της σε επίπεδο Ε.Ε.

Για το χαρακτηρισμό της οικοτοξικότητας των αποβλήτων απαιτείται η εφαρμογή ενός πακέτου δοκιμών (battery test), που να στοχεύουν σε:

- διαφορετικά επίπεδα τροφικής αλυσίδας, π.χ. βακτήρια, άλγη, ψάρια και
- διαφορετικά είδη τοξικής δράσης, π.χ. οξεία, χρόνια, γονιδιοτοξικότητα, ενδοκρινική διατάραξη.

Το 1998, το Υπουργείο Περιβάλλοντος της Γαλλίας πρότεινε ένα πακέτο 6 πρότυπων δοκιμών για το χαρακτηρισμό της οικοτοξικότητας των στερεών αποβλήτων (**Πίνακας 13**). Έκτοτε, η πειραματική αυτή μεθοδολογία εφαρμόστηκε σε μια σειρά βιομηχανικών και οικιακών αποβλήτων (απόβλητα που προκύπτουν από οργανικές και ανόργανες χημικές διεργασίες, απόβλητα βυρσοδεψείων, απόβλητα από βιομηχανίες σιδήρου και

χάλυβα, απόβλητα υδρομεταλλουργίας μη σιδηρούχων μετάλλων, απόβλητα κατεργασίας υγρών αποβλήτων, κλπ.). Οι Pandard et al. (2006) επεξεργάστηκαν τα αποτελέσματα των δοκιμών του Πίνακα 13 για 40 τύπους αποβλήτων και συμπέραναν ότι ο βέλτιστος συνδυασμός δοκιμών για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων ως προς την οικοτοξικότητα (ιδιότητα H14) περιλαμβάνει τρεις δοκιμές, μία στη στερεή φάση (*Lactuca sativa*) και δύο στα εκπλύματα (*Vibrio fisheri* και *Ceriodaphnia dubia*).

Πίνακας 13: Δοκιμές χαρακτηρισμού της οικοτοξικότητας των αποβλήτων, όπως προτάθηκε από το Υπουργείο Περιβάλλοντος της Γαλλίας (Pandard et al., 2006)

Εξεταζόμενος οργανισμός	Τύπος τοξικότητας	Πρότυπη δοκιμή	Εξεταζόμενη παράμετρος	Έκφραση αποτελεσμάτων	Διάρκεια δοκιμής
Μικροάλγη <i>Pseudokirchneriella Subcapitata</i>	Χρόνια	NF T 90-375	Ανάπτυξη	EC ₂₀	3 ημέρες
Φυτά <i>Lactuca sativa</i>	Οξεία	ISO 11269-2	Ανάπτυξη	EC ₅₀	14 ημέρες
Μικροκαρκινοειδή <i>Daphnia magna</i> <i>Ceriodaphnia dubia</i>	Οξεία Χρόνια	EN ISO 6341 NF-T 90-376	Κινητικότητα Αναπαραγωγή	EC ₅₀ EC ₂₀	48 h 7 ημέρες
Γαιοσκώληκες <i>Eisenia fetida</i>	Οξεία	ISO 11268-1	Θνησιμότητα	EC ₅₀	14 ημέρες
Βακτήρια <i>Vibrio fisheri</i>	Οξεία	EN ISO 11348-3	Φωταύγεια	EC ₅₀	30 min

Οι Wilke et al., (2008) εφάρμοσαν δοκιμές οικοτοξικότητας που περιλαμβάνουν φυτά, γαιοσκώληκες, collembolans, μικροοργανισμούς, υδρόβια φυτά (duckweed) και φθορίζοντα βακτήρια για το χαρακτηρισμό της οικοτοξικότητας 4 τύπων αποβλήτων (σκωρία, ιλύες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, απόβλητα υγρών καυσίμων). Με βάση τα αποτελέσματα, ο χαρακτηρισμός της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων είναι προτιμότερο να βασίζεται σε χρήση δοκιμών χρόνιας τοξικότητας στις οποίες εξετάζεται η ανάπτυξη και η αναπαραγωγή σε σύγκριση με τις δοκιμές οξείας τοξικότητας. Για την εκτίμηση του κινδύνου από την διάθεση/χρήση των στερεών αποβλήτων είναι σκόπιμο να εφαρμόζονται δοκιμές γονιδιοτοξικότητας στα εκπλύματα και δοκιμές σε καταναλωτές στη στερεά φάση.

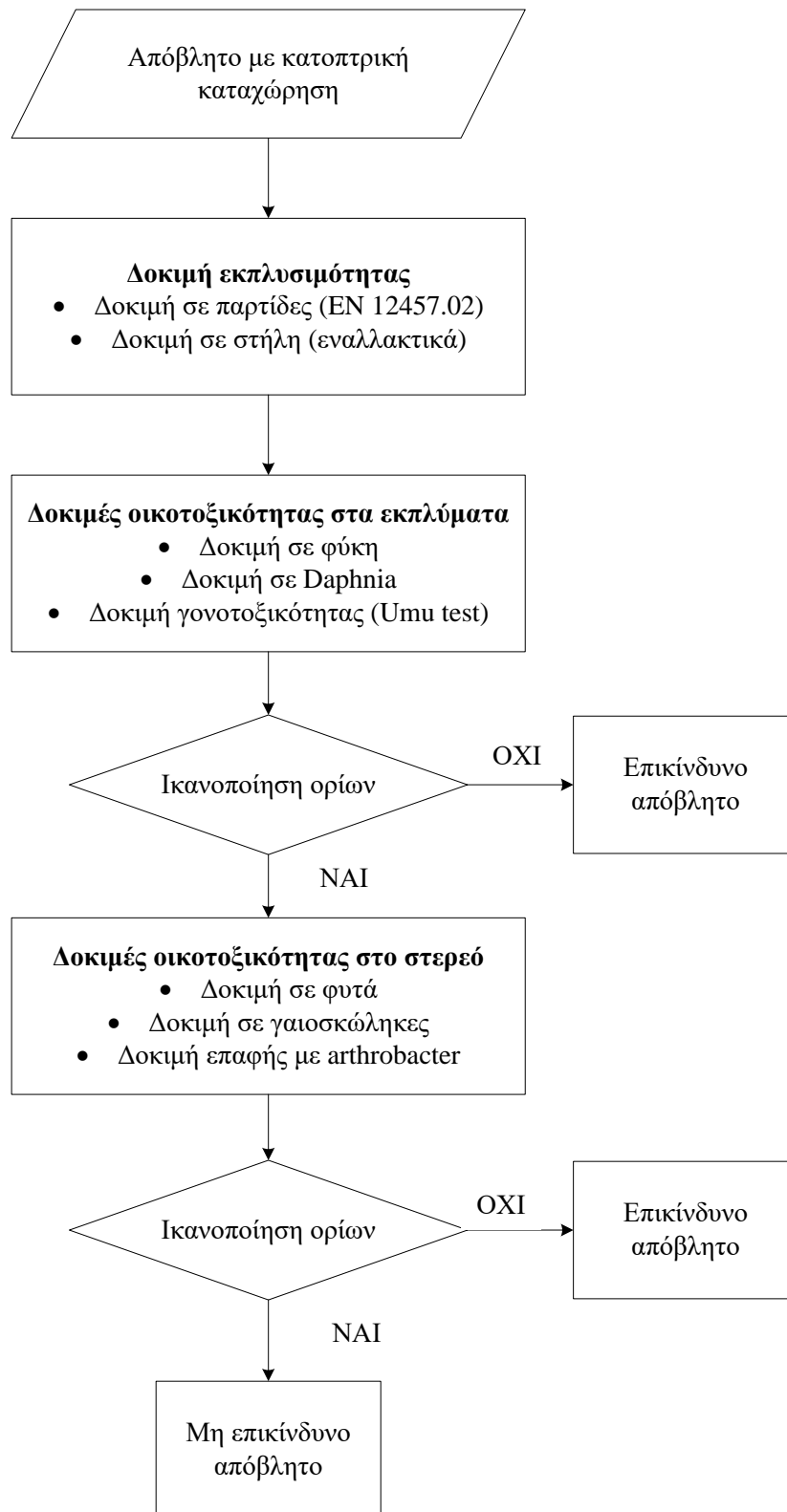
Με βάση τα αποτελέσματα μιας διεργαστηριακής έρευνας που πραγματοποιήθηκε το 2009 στην Ευρώπη σε συνεργασία με τις ΗΠΑ (Moser & Kessler, 2009) καθορίστηκε μια ομάδα έξι πρότυπων δοκιμών οικοτοξικότητας που εκτελούνται στα στερεά απόβλητα

καθώς και στα εκπλύματα των δοκιμών και προτάθηκαν κριτήρια οικοτοξικότητας για την ταξινόμηση των αποβλήτων σε επικίνδυνα ή μη επικίνδυνα (**Πίνακας 14**). Η μεθοδολογία που ακολουθείται για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων ως προς το κριτήριο της οικοτοξικότητας, H14 παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2**.

Πίνακας 14: Πρότυπες δοκιμές για τη διερεύνηση της οικοτοξικότητας των αποβλήτων (Moser & Kessler, 2009)

Πρότυπη δοκιμή	Εξεταζόμενος οργανισμός	Εξεταζόμενη παράμετρος	Κριτήριο τοξικότητας
Βιοδοκιμές σε εκπλύματα			
EN ISO 6341	<i>Daphnia magna</i>	Ακινητοποίηση	10%
EN ISO 8692	Άλγη (<i>Scenedesmus subspicatus</i> , <i>Pseudokirchneriella Subcapitata</i>)	Ανάπτυξη	20%
ISO 13829	<i>Salmonella choleraesius</i>	Επαγωγή γονιδίου	Dmin≥2
Δοκιμές στα στερεά απόβλητα			
ISO 11269-2	Χλωρίδα- <i>Brassica rapa</i>	Ανάπτυξη	30%
ISO 17512-1	Γαιοσκώληκες (<i>Eisenia fetida</i> / <i>Eisenia Andrei</i>)	Συμπεριφορά	20%
ISO 10871/ DIN 38412-48	<i>Arthrobacter globiformis</i>	Δραστηριότητα αφυδρογόνωσης	20%

Για την κατηγοριοποίηση του αποβλήτου ως προς την οικοτοξικότητα απαιτείται η θέσπιση οριακών τιμών οικοτοξικότητας. Οι τιμές αυτές αφορούν στη συγκέντρωση του δείγματος για την οποία δεν παρατηρείται υπέρβαση του κριτηρίου τοξικότητας, όπως δίνεται στον **Πίνακα 14** και αναφέρεται ως η χαμηλότερη συγκέντρωση χωρίς επίδραση (Lowest Ineffective Dilution, LID, ISO 17616). Στην περίπτωση που το εξεταζόμενο απόβλητο στη συγκεκριμένη συγκέντρωση (αραίωση) ή σε μικρότερη συγκέντρωση υπερβαίνει το κριτήριο τοξικότητας, τότε χαρακτηρίζεται οικοτοξικό και άρα επικίνδυνο.



Σχήμα 2: Μεθοδολογία για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων με κατοπτρική καταχώρηση στον ΕΚΑ ως προς το κριτήριο της οικοτοξικότητας, H14 (Moser & Kessler, 2009)

Οι βιοδοκιμές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου από το εξεταζόμενο σενάριο διάθεσης/χρήσης των αποβλήτων. Αναμφισβήτητα, οι δοκιμές εκτελούνται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και δεν προσομοιώνουν τις συνθήκες απόθεσης του υλικού. Παρόλα αυτά με χρήση π.χ. δεικτών ασφαλείας, τα αποτελέσματα των δοκιμών μπορούν να αξιολογηθούν κατάλληλα για την εκτίμηση τυχόν αρνητικών επιπτώσεων από τη διάθεση/χρήση των αποβλήτων στα εδάφη και στο υδάτινο περιβάλλον.

Μια σειρά βιοδοκιμών για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου από τη διάθεση/χρήση των αποβλήτων, όπως προτείνονται από την Ομοσπονδιακή Υπηρεσία Περιβάλλοντος της Γερμανίας δίνονται στον **Πίνακα 15** (Federal Environmental Agency of Germany, 2013).

Πίνακας 15: Βιοδοκιμές για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου από τη διάθεση/χρήση των αποβλήτων (Federal Environmental Agency of Germany, 2013)

Περιγραφή	Πρότυπη δοκιμή
<i>Δοκιμές σε εκπλύματα δοκιμών</i>	
Παρεμπόδιση της κινητικότητας <i>Daphnia magna</i> Straus (Cladocera, crustacea) - Δοκιμή οξείας τοξικότητας	ISO 6341
Παρεμπόδιση της ανάπτυξης <i>Desmodesmus subspicatus</i> and <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	ISO 8692
Τοξικότητα συστατικών νερού και αποβλήτων –Παρεμπόδιση της ανάπτυξης duckweed (<i>Lemna minor</i>)	ISO 20079
Γονιδιοτοξικότητα νερού και αποβλήτων (umu test)	ISO 13829
Μακροπρόθεσμη τοξικότητα ουσιών σε <i>Daphnia magna</i> Straus (Cladocera, Crustacea)	ISO 10706
Παρεμπόδιση της ανάπτυξης <i>pseudomonas putida</i>	ISO 10712
Χρόνια τοξικότητα σε <i>Brachionus calyciflorus</i> σε 48h	ISO 20666
Χρόνια τοξικότητα σε <i>Ceriodaphnia dubia</i>	ISO 20665
<i>Δοκιμές σε στερεά</i>	
Ποιότητα εδαφών και επίδραση χημικών στη συμπεριφορά-Δοκιμή σε γαιοσκώληκες (<i>Eisenia fetida/ Eisenia Andrei</i>)	ISO 17512-1
Επίδραση ρύπων στη χλωρίδα-Μέρος 2 ^ο	ISO 11269-2
Δοκιμή τοξικότητας με <i>Arthrobacter globiformis</i> για ρυπασμένα στερεά	ISO 18187
Επίδραση ρύπων σε γαιοσκώληκες (<i>Eisenia fetida</i>)-Επίδραση στην αναπαραγωγή	ISO 11268-2
Επίδραση ρύπων σε γαιοσκώληκες (<i>Eisenia fetida</i>)-Οξεία τοξικότητα με χρήση τεχνητού υποστρώματος	ISO 11268-1
Παρεμπόδιση αναπαραγωγής <i>Collembola (Folsomia candida)</i> από ρύπους εδαφών	ISO 11267
Επίδραση ρύπων σε <i>Enchytraeidae (Enchytraeus sp.)</i> -Επίδραση στην αναπαραγωγή και επιβίωση	ISO 16387

Οι δοκιμές που εφαρμόζονται σε διάφορες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας των αποβλήτων συνοψίζονται στον **Πίνακα 16**.

Πίνακας 16: Δοκιμές που εφαρμόζονται για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας στις χώρες της Ε.Ε. (BIO by Deloitte, 2015)

Δοκιμές σε εκπλύματα			Δοκιμές στα στερεά		
Χώρα	Οργανισμός	Πρότυπο	Οργανισμός	Πρότυπο	
Τσεχία	<i>Daphnia magna</i>	ISO 6341	-		
	<i>Sinapis alba</i>	Czech guidelines			
	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	ISO 8692			
	<i>Poecilia reticulata</i>	ISO 7346-2			
Γαλλία	<i>Daphnia magna (acute)</i>	ISO 6341	<i>E. fetida (acute)</i> <i>Lactuca sativa</i>	ISO 11 268-1 ISO 11269-2	
	<i>Vibrio fischeri</i>	ISO 11348-3			
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	NF EN ISO 8692			
	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	NF ISO 20665			
	<i>Brachionus calyciflorus</i>	NF ISO 20666			
Ισπανία	<i>Vibrio fischeri</i>	ISO 11348	-		
	OR <i>Daphnia magna</i>	ISO 6341			
Γερμανία	<i>Daphnia magna (acute)</i>	ISO 6341	<u>First version</u> <i>E. fetida (chronic)</i>	ISO 12268-1 ISO 11269-2 ISO/DIS 18187	
	<i>Daphnia magna (chronic)</i>	ISO 10706	<i>Brassica rapa</i> <i>Arthrobacter globiformis</i>		
	<i>Vibrio fischeri</i>	ISO 11348-1/2/3	<u>Second version</u> <i>E. fetida (chronic)</i>		
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata / Desmodesmus subspicatus</i>	NF EN ISO 8692	<i>Brassica rapa</i> <i>Arthrobacter globiformis</i>	ISO 12268-1 ISO 11269-2 ISO/DIS 18187	
	<i>Lemna minor</i>	ISO 20079	<i>Folsomia candida (chronic)</i>	ISO 11267	

Οι δοκιμές που εφαρμόζονται στη Γαλλία και τη Γερμανία περιλαμβάνουν την εξέταση υδρόβιων οργανισμών καθώς και οργανισμών που ζουν στη ξηρά. Στην Ισπανία και την Τσεχία πραγματοποιούνται δοκιμές μόνο σε υδρόβιους οργανισμούς. Η δοκιμή οξείας τοξικότητας σε *Daphnia Magna* είναι η μόνη δοκιμή που χρησιμοποιείται στα περισσότερα κράτη μέλη. Άλλες δοκιμές που χρησιμοποιούνται είναι η δοκιμή με το βακτήριο *Vibrio Fischeri* και η δοκιμή σε άλγη. Οι οριακές τιμές που χρησιμοποιούνται διαφέρουν μεταξύ των χωρών, όπως δίνονται στον **Πίνακα 17**.

Πίνακας 17: Κριτήρια οικοτοξικότητας που έχουν θεσπιστεί ή προτείνονται σε χώρες της Ε.Ε. (BIO by Deloitte, 2015)

Δοκιμή	Δοκιμή σε ψάρια	Δοκιμή σε μαλακόστρακα	Δοκιμή σε φύκια
Μέθοδος	ISO 7346	ISO 6341	ISO 8692
Εξεταζόμενος οργανισμός	<i>Poecilia reticulata</i>	<i>Daphnia magna</i>	<i>Desmodesmus subspicatus</i>
Παράμετρος	Θνησιμότητα	Κινητικότητα	Ανάπτυξη
Έκφραση αποτελεσμάτων	96 h LC ₅₀	48 h EC ₅₀	72 h EC ₅₀
Όριο τοξικότητας			
Τσεχία*	10 mL/L	10 mL/L	10 mL/L
Γαλλία, Γερμανία**	-	100 mL/L	100 mL/L

*Decree No 376/2001 Coll. on evaluation of hazardous properties of waste

**Προτεινόμενα κριτήρια

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

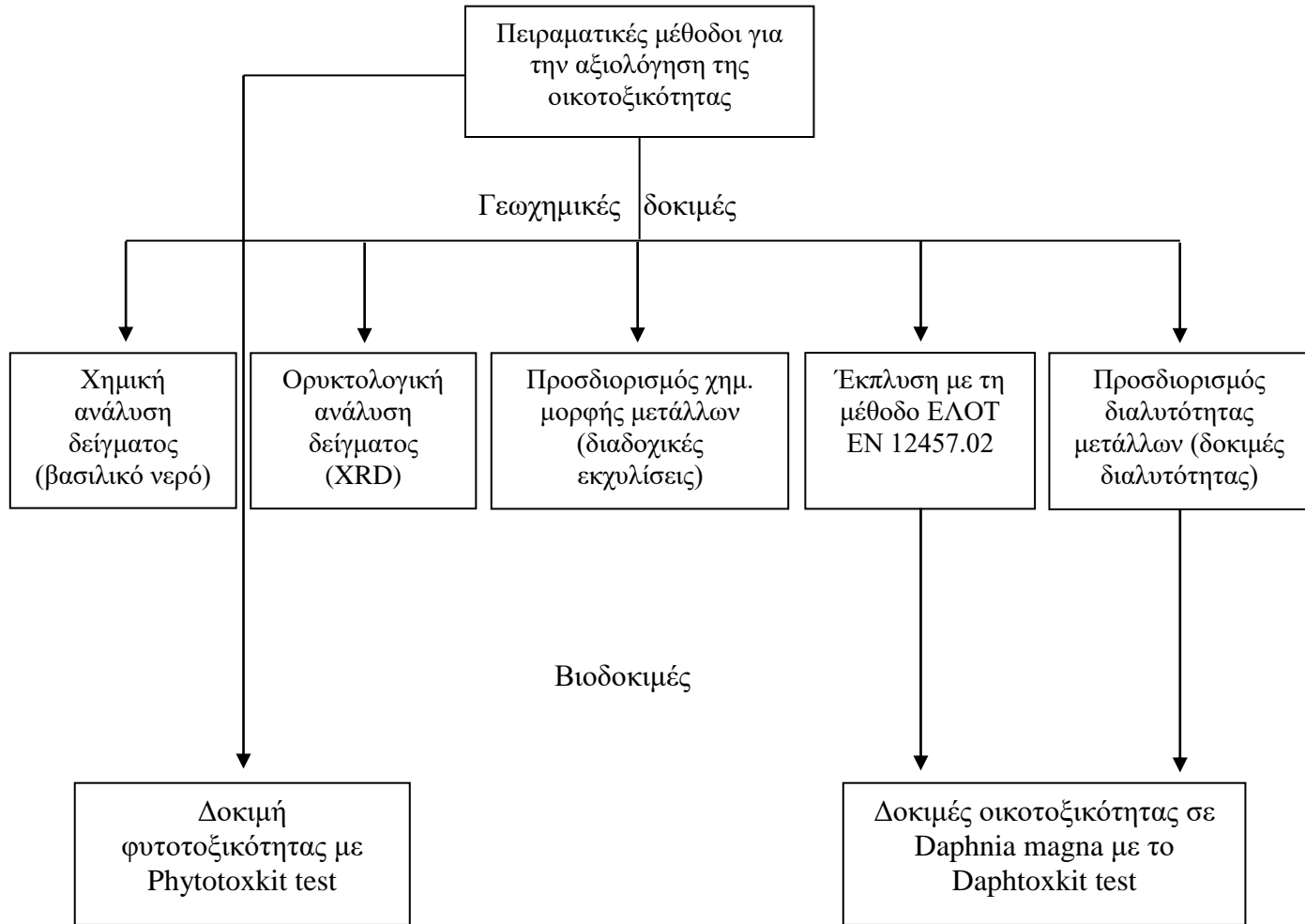
1. Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε μια σειρά εργαστηριακών δοκιμών για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας των μεταλλευτικών ανθρακικών αποβλήτων από την περιοχή του Λαυρίου (Σαβούρα).

Το Λαύριο βρίσκεται 60 χιλιόμετρα νοτιοανατολικά από το κέντρο της Αθήνας και αποτέλεσε κέντρο μεταλλευτικής δραστηριότητας για πάνω από 2700 χρόνια. Η εξορυκτική δραστηριότητα αφορούσε την παραγωγή αργύρου και μολύβδου από την εκμετάλλευση ανθρακικών ή θειούχων μεταλλευμάτων. Οι δραστηριότητες αυτές οδήγησαν στη δημιουργία τεράστιων όγκων αποβλήτων, τα οποία κατηγοριοποιούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες: θειούχα, ανθρακικά και σκωρίες. Το ανθρακικό απόβλητο «Σαβούρα», η ποσότητα του οποίου εκτιμάται σε 5 εκ. τόνους έχει προκύψει από τον εμπλουτισμό μεταλλεύματος οξειδίων του μολύβδου. Η «Σαβούρα» θεωρείται το πλέον επικίνδυνο μεταλλευτικό απόβλητο, εφ' όσον ένα μεγάλο τμήμα της πόλης του Λαυρίου είναι κτισμένο πάνω σ' αυτή και ο τοπικός πληθυσμός και κυρίως τα παιδιά, έρχονται σε άμεση επαφή με το ρυπασμένο αυτό υλικό. Επίσης, η «Σαβούρα» χρησιμοποιείται ως κηπευτικό έδαφος, δεδομένου ότι οι κάτοικοι φυτεύουν λαχανικά, αμπέλια, ελαιόδενδρα κ.ά. (Xenidis et. al., 2003, Δημητριάδης, κ.α., 2009).

Οι εργαστηριακές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών και περιελάμβαναν τον προσδιορισμό κύριων γεωχημικών παραμέτρων του αποβλήτου, όπως χημική-ορυκτολογική σύσταση, κατανομή των μετάλλων σε επιμέρους φάσεις και εκπλυσιμότητα μετάλλων, οι οποίες επηρεάζουν την οικοτοξικότητα του αποβλήτου καθώς και άμεσο προσδιορισμό της τοξικότητας του αποβλήτου σε κατάλληλους οργανισμούς δείκτες (υδρόβιους οργανισμούς και φυτά).

Στο **Σχήμα 3** απεικονίζονται οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας.



Σχήμα 3: Πειραματικές μέθοδοι για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας

2. Πειραματική Διαδικασία

2.1. Προετοιμασία του Υλικού

Τα στάδια προετοιμασίας του στερεού αποβλήτου περιλαμβάνουν:

- Διαχωρισμό του δείγματος
- Λειοτρίβιση

Διαχωρισμός του δείγματος: Ο διαχωρισμός του δείγματος πραγματοποιήθηκε με δειγματολήπτη Jones σε αρχικό δείγμα 16 kg και διαχωρίστηκε σε δείγμα βάρους 2 kg. Στη συνέχεια, με τη μέθοδο του σταυρού έγινε περαιτέρω διαχωρισμός του δείγματος σε μικρότερα κλάσματα για την εκτέλεση των απαιτούμενων εργαστηριακών δοκιμών.

Λειοτρίβιση: Η λειοτρίβιση πραγματοποιήθηκε σε επιμέρους δείγμα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση της χημικής-ορυκτολογικής ανάλυσης και των δοκιμών διαλυτότητας. Το δείγμα λειοτριβήθηκε σε μέγεθος κόκκων <250 μm με χρήση δισκόμυλου του οίκου The Labtechnics LMZ (Εργαστήριο Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων).

2.2. Χημική Ανάλυση

Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με διαλυτοποίηση του δείγματος με HCl και HNO₃ σε αναλογία 3:1 (βασιλικό νερό). Η διαδικασία, η οποία πραγματοποιήθηκε εις διπλούν στο δείγμα αποβλήτου, περιλαμβάνει:

- Ζύγιση 1 g ξηρού δείγματος σε ποτήρι Philips 250 mL και κάλυψη με ύαλο.
- Προσθήκη 5 mL HNO₃ (65%) στο δείγμα και χώνευση μέχρι να σταματήσει η έντονη δράση. Η προσθήκη επαναλαμβάνεται μέχρις ότου σταματήσουν να εκλύονται νιτρώδεις ατμοί (περίπου 4 φορές).
- Ήπια θέρμανση του δείγματος σε θερμαντική πλάκα σχεδόν μέχρι ξηρού, ψύξη και προσθήκη 30 mL HCl (37%), 10 mL HNO₃ (65%) και 20 mL απιονισμένο νερό. Επανάληψη της θέρμανσης σε συνθήκες ήπιου βρασμού και μέχρι να συμπυκνωθεί στο 1/3 του όγκου του.
- Ψύξη και προσθήκη 40 mL HCl (37%), νερό μέχρι τα 100 mL, βρασμός για 10 λεπτά. Ψύξη του δείγματος και διήθηση από ηθμό «μεσαίας ταχύτητας» σε ογκομετρική

φιάλη 200 mL. Γίνονται εκπλύσεις με ζεστό απιονισμένο νερό και αραιό διάλυμα HCl και συμπληρώνεται η ογκομετρική με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

- Μεταφορά του ηθμού σε πυρωμένο και προζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης για τον προσδιορισμό του αδιάλυτου υπολείμματος της διαλυτοποίησης.

Στα διαλύματα που προέκυψαν από τη διαλυτοποίηση του στερεού αποβλήτου πραγματοποιήθηκε ανάλυση σε 11 κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία (As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης Perkin Elmer 2100.

Επίσης πραγματοποιήθηκε ανάλυση ολικού θείου και άνθρακα σε συσκευή LECO CS 200.

2.3. Ορυκτολογική ανάλυση

Για τον προσδιορισμό των κύριων και δευτερευόντων ορυκτών που περιέχονται στο εξεταζόμενο δείγμα αποβλήτου πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X σε περιθλασίμετρο τύπου Bruker D8 Focus.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε λειοτριβημένο ομοιογενές δείγμα προκειμένου η διάταξη των κρυστάλλων να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζονται όλοι οι δυνατοί προσανατολισμοί, ανεξάρτητα από τη διεύθυνση πρόσπτωσης των ακτινών-X. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάζεται ένα μη προσανατολισμένο δείγμα, οπότε σε κάθε περίπτωση θα εμφανίζεται ένας τουλάχιστον κρύσταλλος σε κατάλληλο προσανατολισμό για να συμβεί η περίθλαση.

2.4. Μέτρηση pH πολφού

Η μέτρηση pH του πολφού πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο U.S. EPA 9045. Το δείγμα αναμιγνύεται με απιονισμένο νερό και μετράται το pH του διαλύματος που προκύπτει. Η διαδικασία έχει ως εξής:

- Σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL τοποθετούνται 30 g εδάφους και προστίθενται 30 mL απιονισμένου νερού. Το ποτήρι σκεπάζεται και τοποθετείται σε αναδευτήρα έτσι ώστε το αιώρημα να αναδεύεται συνεχόμενα επί 5 λεπτά.

- Το αιώρημα αφήνεται σε ηρεμία για 1 ώρα έως ότου το υπερκείμενο διάλυμα να διαυγάσει.
- Με συσκευή μέτρησης pH, γίνεται μέτρηση του pH, τοποθετώντας το ηλεκτρόδιο στο υπερκείμενο διάλυμα που έχει σχηματιστεί.

2.5. Δοκιμή εκπλυσιμότητας ΕΛΟΤ EN 12457.02

Η δοκιμή περιλαμβάνει την εκχύλιση δείγματος με απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού:υγρού 1:10 για 24 h και εφαρμόζεται σε δείγματα αποβλήτων ή ιλύων με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 4 mm (με ή χωρίς μείωση μεγέθους).

Με βάση τα αποτελέσματα της κοσκίνησης που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα αποβλήτου Σαβούρα, το ποσοστό του υλικού με μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 4 mm ήταν μικρότερο από 5%, οπότε και εφαρμόστηκε η μέθοδος ΕΛΟΤ EN 12457.02.

Συσκευές και αντιδραστήρια

- Πλαστικά δοχεία (υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο, HDPE, οίκου Nalgene) όγκου 1000 mL.
- Συσκευή ανάδευσης που περιλαμβάνει περιστροφή των δοχείων με ταχύτητα 10 rpm.
- Συσκευή διήθησης με εφαρμογή κενού (300-700 mbar).
- Φίλτρα νιτροκυτταρίνης με μέγεθος πόρων 0,45 μm.
- Κόσκινο με άνοιγμα βροχίδας 4 mm.
- Αγωγιμόμετρο.
- pHμετρο.
- Ζυγός με ακρίβεια τουλάχιστον 0,1 g.
- Ογκομετρικός κύλινδρος με ακρίβεια 1%.
- Διαιρέτης δείγματος.
- Απιονισμένο νερό με $5 < \text{pH} < 7,5$ και αγωγιμότητα $< 0,5 \text{ mS/cm}$.
- Θερμοζυγός.

Διαδικασία

Η δοκιμή εκτελείται σε θερμοκρασία δωματίου $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ και περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- Διαχωρισμός δείγματος συνολικού βάρους M_w , έτσι ώστε το ξηρό βάρος να αντιστοιχεί σε $0,090 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ (ζύγιση με ακρίβεια $0,1 \text{ g}$).

$$M_w = 100 \times \frac{M_D}{DR} \quad (1)$$

όπου

DR: Λόγος περιεκτικότητας σε ξηρά ουσία (%)

M_D : Ξηρό βάρος δείγματος (kg)

M_w : Υγρό βάρος δείγματος (kg)

Σημειώνεται ότι η υγρασία του δείγματος αποβλήτου Σαβούρα ήταν πολύ μικρή, δηλ. $0,29\%$.

- Τοποθέτηση του δείγματος σε πλαστική φιάλη χωρητικότητας 1000 mL . Προσθήκη απιονισμένου νερού ($5,0 < \text{pH} < 7,5$, αγωγιμότητα $< 0,5 \text{ mS/cm}$) όγκου τέτοιου ώστε ο λόγος υγρού:στερεού να ανέρχεται σε $10 \text{ L/kg} \pm 2\%$. Ο όγκος του εκχυλιστικού μέσου υπολογίζεται από τη σχέση (2).

$$L = \left(10 - \frac{MC}{100}\right) \times M_D \quad (2)$$

όπου

L: όγκος εκχυλιστικού μέσου

M_D : Ξηρό βάρος δείγματος (kg)

MC: περιεχόμενη υγρασία (%)

- Τοποθέτηση της κλειστής φιάλης με το δείγμα στη συσκευή ανάδευσης και ανακίνηση για $24 \text{ h} \pm 0,5 \text{ h}$.
- Μετά το τέλος της εκχύλισης, παραμονή της φιάλης με το δείγμα για $15 \text{ min} \pm 5 \text{ min}$ ώστε να επιτευχθεί καθίζηση των στερεών.
- Διήθηση υπό κενό ή πίεση του συνολικού δείγματος με φίλτρο με μέγεθος πόρων $0,45 \mu\text{m}$.
- Ογκομέτρηση του διηθήματος και άμεση μέτρηση pH, αγωγιμότητας και θερμοκρασίας.
- Λήψη δειγμάτων διηθήματος για ανάλυση στα στοιχεία ενδιαφέροντος. Στα δείγματα πραγματοποιούνται αραιώσεις $1:10$ και $1:100$.

Δοκιμή αναφοράς

Η εκτέλεση δοκιμής αναφοράς είναι απαραίτητη. Η δοκιμή περιλαμβάνει την τοποθέτηση 0,95 L του εκχυλιστικού μέσου σε πλαστική φιάλη των 1000 mL και εφαρμογή της ίδιας διαδικασίας που ακολουθήθηκε και για το δείγμα.

Το διήθημα της δοκιμής αναφοράς πρέπει να ικανοποιεί τις παρακάτω απαιτήσεις:

- Η συγκέντρωση των εξεταζόμενων στοιχείων να είναι μικρότερη από το 20% της αντίστοιχης συγκέντρωσης στο διήθημα του δείγματος ή
- Η συγκέντρωση των εξεταζόμενων στοιχείων να είναι μικρότερη από το 20% της οριακής τιμής με την οποία θα συγκριθεί η συγκέντρωση στο διήθημα του δείγματος

Εάν δεν ικανοποιούνται οι παραπάνω απαιτήσεις τότε είναι απαραίτητη η λήψη μέτρων για τη μείωση της ρύπανσης των χρησιμοποιούμενων υλικών και επανάληψη της δοκιμής. Τα αποτελέσματα της δοκιμής αναφοράς όσον αφορά στη συγκέντρωση των εξεταζόμενων στοιχείων στο διήθημα δεν αφαιρούνται από τα αντίστοιχα αποτελέσματα της δοκιμής στο δείγμα.

Υπολογισμοί

Από την ανάλυση του διηθήματος προκύπτουν οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων στοιχείων, εκφρασμένες σε mg/L. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ποσότητα του στοιχείου που διαλυτοποιήθηκε ανά συνολική ξηρή μάζα υλικού (mg/kg ξηράς ουσίας) με βάση τη σχέση (3).

$$A = C \times \left[\left(\frac{L}{M_D} \right) + \left(\frac{MC}{100} \right) \right] \quad (3)$$

όπου

A: η ποσότητα του στοιχείου που διαλυτοποιήθηκε σε λόγο υγρού-στερεού, L/S=10 L/kg (mg/kg ξηράς ουσίας)

C: Συγκέντρωση του στοιχείου στο διήθημα (mg/L)

L: Όγκος εκχυλιστικού μέσου (L)

MC: Περιεχόμενη υγρασία, MC (%)

M_D: Ξηρό βάρος δείγματος (kg)

Στα διαλύματα που προέκυψαν από τη δοκιμή εκπλυσιμότητας ΕΛΟΤ EN 12457.02 πραγματοποιήθηκε ανάλυση σε 17 κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία (Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Zn), μέτρηση pH, αγωγιμότητας και προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ανιόντων F⁻, Cl⁻ και SO₄²⁻. Οι μέθοδοι αναλύσεων δίνονται στον **Πίνακα 18**.

Πίνακας 18: Μέθοδοι μέτρησης και ανάλυσης διαλυμάτων περιβαλλοντικής δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02

Ιδιότητα/Ανάλυση	Συσκευή / Μέθοδος
pH	pHμετρο METROHM 654
Αγωγιμότητα	Φορητό αγωγιμόμετρο WTW LF95
Cu, Zn, Ca, K, Na, Mg, Si	AAS PE 2100, Φλόγα
Mo, Ni, Cr, Pb, Ba	ICP OES PE Optima 8000
As, Se	AAS PE 2100, Γεννήτρια υδριδίων
Cd	AAS PE 2100, Φούρνος γραφίτη
Sb	ICP MS
Ιόντα φθορίου	APHA 4500-F ⁻ SPADNS
Ιόντα χλωρίου	Τιτλοδότηση με AgNO ₃ , APHA, 4500-Cl ⁻ B
Θεικά ανιόντα	Βαρυτομετρικά, APHA, 4500-SO ₄ ⁻ C

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των ανιόντων περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

Προσδιορισμός θεικών ιόντων: Τα θεικά ιόντα καταβυθίζονται εν θερμώ με διάλυμα BaCl₂. Από το βάρος του σχηματιζόμενου BaSO₄ υπολογίζεται η περιεκτικότητα του διαλύματος σε θεικά ιόντα. Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

- Σε ποτήρι ζέσεως των 400 mL μεταφέρονται 50 mL από το δείγμα και συμπληρώνεται ο όγκος με νερό μέχρι τα 150 mL. Στο διάλυμα προστίθενται 2 mL HCl ώστε το διάλυμα να γίνει διαυγές. Το οξιμισμένο διάλυμα φέρεται σε βρασμό και στο ζέον διάλυμα προστίθενται 25 mL BaCl₂. Το δείγμα παραμένει σε βρασμό για σύντομο χρονικό διάστημα και αφήνεται για χώνευση. Την επόμενη ημέρα το υπερκείμενο υγρό και στη συνέχεια το ίζημα διηθούνται από μπλε ηθμό και γίνονται εκπλύσεις με ζεστό νερό μέχρι απουσίας χλωριούχων στα υγρά των εκπλύσεων (δοκιμή με AgNO₃). Το διήθημα απορρίπτεται.

- Ο ηθμός και το ίζημα μεταφέρονται σε προζυγισμένο χωνευτήριο, ο ηθμός καίγεται προσεκτικά και το ίζημα πυρώνεται στο λύχνο. Το χωνευτήριο με το ίζημα ψύχεται σε ξηραντήριο, ζυγίζεται και υπολογίζεται το βάρος του BaSO₄ από τον τύπο:

$$SO_4 \text{ (g/L)} = (\text{Βάρος BaSO}_4 \text{ (g)} / \text{Όγκος δείγματος (mL)}) * 411,5 \quad (4)$$

Προσδιορισμός χλωριόντων: Για τον προσδιορισμό των χλωριόντων πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση με νιτρικό άργυρο. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η παρακάτω:

- Λαμβάνονται 50 mL αποβλήτου και αραιώνονται με 50 mL απιονισμένου νερού. Μετράται το pH του διαλύματος και ρυθμίζεται στην περιοχή pH: 7-10 με την προσθήκη οξέος (H₂SO₄) ή βάσεως (NaOH). Προστίθεται 1 mL δείκτη K₂Cr₂O₇ και το διάλυμα χρωματίζεται κίτρινο. Το δείγμα τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα AgNO₃ (0,0141 N), μέχρι να αποκτήσει πορτοκαλί χρώμα.
- Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό. Λαμβάνονται 100 mL απιονισμένου νερού και ρυθμίζεται το pH με λίγες σταγόνες NaOH (0,1 N). Η συνήθης τιμή κατανάλωσης νιτρικού αργύρου του τυφλού δείγματος είναι 0,2 mL.
- Η περιεκτικότητα του αρχικού διαλύματος σε χλωριόντα δίνεται από τη σχέση:

$$Cl^- \text{ (mg/L)} = (V_1 - V_2) * N * 35,45 / S \quad (5)$$

όπου:

- V₁: mL του δ/τος AgNO₃ που καταναλώθηκαν για την τιτλοδότηση του δείγματος
- V₂: mL του δ/τος AgNO₃ που καταναλώθηκαν για την τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος
- N: η κανονικότητα του διαλύματος AgNO₃
- S: mL διαλύματος προσδιορισμού των χλωριόντων

Προσδιορισμός φθοριόντων: Η μέτρηση πραγματοποιείται σε φασματοφωτόμετρο SmartSpectro της εταιρίας LaMotte. Η μέτρηση είναι χρωματομετρική και βασίζεται στην αντίδραση των διαλυμάτων Acid-Zirconyl-SPADNS Reagent και Sodium Arsenite.

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην αντίδραση του φθορίου και της χρωστικής ουσίας ζirkονίου. Το φθόριο αντιδρά με τη χρωστική ουσία και διασπάται δημιουργώντας ένα άχρωμο ιόν (ZnF₆²⁻). Καθώς η συγκέντρωση φθορίου αυξάνεται, το χρώμα γίνεται

σταδιακά πιο ανοιχτό. Ο ρυθμός αντίδρασης μεταξύ των ιόντων φθορίου και ζirkονίου επηρεάζεται από την οξύτητα του μίγματος.

2.6. Δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων

Η δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο των Tessier et al. (1979), όπως περιγράφηκε αναλυτικά στην **παράγραφο 2.3 του Θεωρητικού Μέρους**. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε εις διπλούν σε 2,5 g λειοτριβημένου στερεού δείγματος. Η σύσταση και ποσότητα των εκχυλιστικών διαλυμάτων και οι συνθήκες εκχύλισης περιγράφονται στον **Πίνακα 19**. Οι εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν σε φυγοκεντρικούς σωλήνες προπυλενίου 100 mL, για να περιορισθούν οι απώλειες στερεού υλικού. Μεταξύ των διαδοχικών εκχυλίσεων ο διαχωρισμός του εκχυλιστικού διαλύματος έγινε με φυγοκέντρωση στις 2000 στροφές για 15 λεπτά. Μετά τη διαδικασία της φυγοκέντρωσης, λαμβανόταν το υπερκείμενο διάλυμα για αναλύσεις. Οι ποσότητες αυτές αραιώθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και στα διαλύματα που προσδιορίστηκε η συγκέντρωση τεσσάρων μετάλλων (As, Cd, Pb και Zn) στην Ατομική Απορρόφηση. Στη συνέχεια, το στερεό υπόλειμμα ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό και ακολουθούσε φυγοκέντρωση και απόχυση του νερού. Έπειτα, προστέθηκαν τα αντιδραστήρια του επόμενου σταδίου. Η ανάδευση και ρύθμιση της θερμοκρασίας εξασφαλίστηκε με την χρήση δονούμενου υδατόλουτρου. Το τελευταίο στάδιο της πλήρους προσβολής έγινε με διαλυτοποίηση με HCl και HNO₃ (βασιλικό νερό) όπως περιγράφεται στην **παράγραφο 2.2 του Πειραματικού Μέρους**.

Πίνακας 19: Τα πέντε κλάσματα των διαδοχικών προσβολών (Tessier et al., 1979)

Κλάσμα	Περιγραφή
Κλάσμα 1 ^ο : Εναλλαγής	20 mL 1M MgCl ₂ (pH 7) Θερμοκρασία δωματίου Συνεχής ανάδευση για 1 ώρα
Κλάσμα 2 ^ο : Ανθρακικό	<u>1^η δοκιμή</u> 20 mL 1M NaOAc (pH 5) Θερμοκρασία δωματίου Συνεχής ανάδευση για 5 ώρες
	<u>2^η δοκιμή</u> 20 mL 3M NaOAc (pH 5) Θερμοκρασία δωματίου Συνεχής ανάδευση για 5 ώρες

Κλάσμα	Περιγραφή
Κλάσμα 3 ^ο : Αναγωγίμο	50 mL 0.04M NH ₂ OH·HCl σε 25% (v/v) HOAc Θερμοκρασία 96±3 °C Περιστασιακή ανάδευση για 6 ώρες
Κλάσμα 4 ^ο : Οξειδώσιμο	α) 7,5 mL 0.02M HNO ₃ 12,5 ml 30% H ₂ O ₂ (pH 2) Θερμοκρασία 85±2 °C Περιστασιακή ανάδευση για 2 ώρες β) Προσθήκη: 7,5 mL 30% H ₂ O ₂ (pH 2) Θερμοκρασία 85±2 °C Περιστασιακή ανάδευση για 3 ώρες γ) Ψύξη δ) Προσθήκη: 12,5 mL 3.2M NH ₄ OAc 20% (v/v) HNO ₃ ε) Αραίωση σε 50 mL Συνεχής ανάδευση για 30 λεπτά
Κλάσμα 5 ^ο : Υπόλειμμα	Διαλυτοποίηση με HCl και HNO ₃ (βασιλικό νερό).

Σημειώνεται ότι ο προσδιορισμός του ανθρακικού κλάσματος πραγματοποιήθηκε με ρυθμιστικό διάλυμα οξικού νατρίου 1 M (pH: 5,0), σύμφωνα με τη μέθοδο των Tessier et al. (1979) καθώς και με διάλυμα οξικού νατρίου 3 M (pH: 5,0). Η εφαρμογή της δοκιμής με διάλυμα 3 M κρίθηκε σκόπιμη δεδομένου ότι κατά την εκχύλιση με διάλυμα συγκέντρωσης 1 M παρατηρήθηκε ότι το pH δεν παρέμεινε σταθερό στην τιμή pH: 5,0 αλλά αυξήθηκε σε pH >7,0 , λόγω της αλκαλικότητας του δείγματος, με αποτέλεσμα την υποεκτίμηση της εκχυλίσιμης ποσότητας του στοιχείου. Η μη πλήρης διαλυτοποίηση του ανθρακικού κλάσματος κατά την εκχύλιση με ρυθμιστικό διάλυμα οξικού νατρίου 1 M σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικές ενώσεις έχει παρατηρηθεί από άλλους ερευνητές (Mseddi et al., 2010).

2.7. Δοκιμές Διαλυτότητας

Οι δοκιμές διαλυτότητας στο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την οδηγία OECD No 29 (2001). Οι δοκιμές περιλαμβάνουν την εκχύλιση του στερεού με γλυκό νερό (fresh water). Η εξεταζόμενη ποσότητα στερεού είναι 100 mg λειοτριβημένου στερεού για 1 L γλυκού νερού και οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν για 7 και 28 ημέρες. Οι δοκιμές εκτελέστηκαν σε pH: 8 και pH: 6. Η σύσταση του γλυκού νερού που χρησιμοποιήθηκε ως εκχυλιστικό μέσο, όπως αναφέρεται στην οδηγία OECD No 29 (2001), δίνεται στον **Πίνακα 20**.

Πίνακας 20: Σύσταση γλυκού νερού που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο εκχύλισης στις δοκιμές διαλυτότητας

pH: 8		pH: 6	
Ένωση	Συγκέντρωση (mg/L)	Ένωση	Συγκέντρωση (mg/L)
NaHCO ₃	65,7	NaHCO ₃	6,5
KCl	5,75	KCl	0,58
CaCl ₂ *2H ₂ O	294	CaCl ₂ *2H ₂ O	29,4
MgSO ₄ *7H ₂ O	123	MgSO ₄ *7H ₂ O	12,3
		+ συγκέντρωση CO ₂	0,50%

Κατά την πειραματική διαδικασία, πραγματοποιήθηκε δοκιμή αναφοράς με διάλυμα γλυκού νερού σε pH: 8,0 χωρίς την προσθήκη στερεού. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε για διάστημα 7 ημερών. Οι συνθήκες των δοκιμών διαλυτότητας που πραγματοποιήθηκαν δίνονται στον **Πίνακα 21**.

Πίνακας 21: Συνθήκες δοκιμών διαλυτότητας

Συγκέντρωση στερεού (mg/L)	Διάρκεια (ώρες)	Αριθμός δειγμάτων
100	168	5 (2, 6, 24, 48, 168 h)
100	28 ημέρες	6 (1, 3, 7, 14, 22, 28 ημέρες)
-	168	2 (0, 168 h)

Χρησιμοποιήθηκαν γυάλινες κωνικές φιάλες χωρητικότητας 2 L. Η ανάδευση πραγματοποιήθηκε σε αναδευτήρα με έκκεντρη ανάδευση του οίκου Lab-Line σε συνθήκες 125 rpm. Σε συγκεκριμένους χρόνους των δοκιμών, όπως δίνονται στον **Πίνακα 21**, λαμβάνονταν δύο δείγματα διαλύματος (15 mL κάθε δείγμα). Στη συνέχεια γινόταν μικροδιήθηση υπό κενό με φίλτρο νιτροκυτταρίνης με μέγεθος πόρων 0,45 μm, μέτρηση pH και οξίνιση με HNO₃ σε pH < 2,0 για την εκτέλεση αναλύσεων As, Pb, Zn και Cd.

Οι μετρήσεις και οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα διαλύματα των δοκιμών διαλυτότητας έγιναν σύμφωνα με τις μεθόδους που δίνονται στον **Πίνακα 22**.

Πίνακας 22: Μέθοδοι μέτρησης και ανάλυσης διαλυμάτων δοκιμών διαλυτότητας

Ιδιότητα/Ανάλυση	Συσκευή / Μέθοδος
pH	pHμετρο METROHM 654
As	AAS PE 2100, Γεννήτρια υδριδίων, ICP MS
Pb	ICP OES PE Optima 8000, ICP MS
Cd	AAS PE 2100 Φούρνος γραφίτη, ICP MS
Zn	AAS PE 2100, ICP MS

2.8. Βιοδοκιμές

2.8.1. Δοκιμή σε *Daphnia magna* (Daphtoxkit F Magna)

Για τη διεξαγωγή της δοκιμής *Daphnia magna* χρησιμοποιήθηκε το Daphtoxkit το οποίο περιέχει φιαλίδια με εφίππια του καρκινοειδούς *Daphnia magna* (σε απενεργοποιημένη μορφή) και τα απαραίτητα υλικά για την εκτέλεση του πειράματος.

Η αναλυτική διαδικασία του πειράματος είναι η εξής:

Προετοιμασία πρότυπου διαλύματος γλυκού νερού (fresh water): Για την εκκόλαψη των αυγών, είναι αναγκαίο να παρασκευαστεί ένα πρότυπο διάλυμα γλυκού νερού, για να επιτευχθεί το κατάλληλο περιβάλλον (θρεπτικά συστατικά και σκληρότητα του νερού), μέσα στο οποίο θα αναπτυχθούν τα άτομα του καρκινοειδούς *Daphnia magna*. Το διάλυμα παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη των 2000 mL με την προσθήκη σε απιονισμένο νερό κατάλληλων αντιδραστηρίων (**Πίνακας 23**).

Πίνακας 23: Ποσότητες διαλυμάτων άλατος για την παρασκευή 2 L γλυκού νερού

Ένωση	Ποσότητα (mg)
NaHCO ₃	129,5
CaCl ₂ *2H ₂ O	588
MgSO ₄ *7H ₂ O	246,5
KCl	11,5

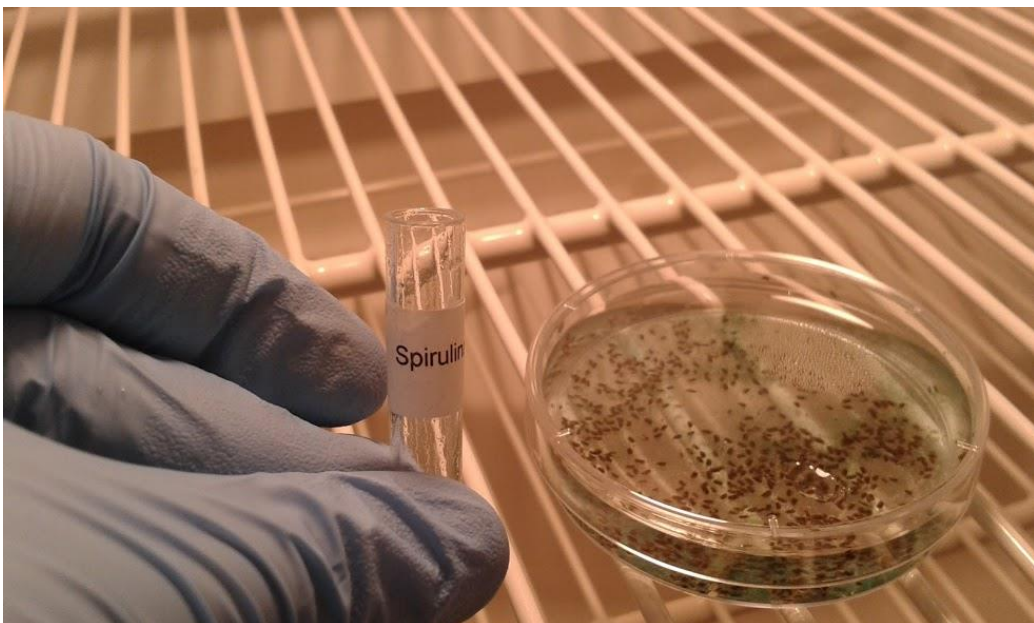
Εκκόλαψη των εφίππιων: Η εκκόλαψη των εφίππιων που περιέχονται σε ένα φιαλίδιο πραγματοποιείται σε μικρό τρυβλίο Petri. Τα αυγά τοποθετούνται σε μικροκόσκινο και πλένονται καλά με νερό βρύσης για να απομακρυνθεί το μέσο αποθήκευσης (**Εικόνα 1**). Στη συνέχεια τοποθετούνται προσεκτικά στο τρυβλίο και προστίθενται 15 mL προαερισμένου πρότυπου γλυκού νερού, έτσι ώστε να υπάρχει αρκετή ποσότητα

οξυγόνου για τα νεογνά. Από κάθε κύστη προκύπτουν, τουλάχιστον, 120 *Daphnia magna* τα οποία αρκούν για έναν πλήρη έλεγχο τοξικότητας.



Εικόνα 1: Προετοιμασία εφίππιων *Daphnia magna* για εκκόλαψη

Επάση και τροφοδοσία των εφίππιων: Η επάση των εφίππιων γίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία 20-22°C, κάτω από φως 6000 lux για διάρκεια 72-80 ωρών. Δύο ώρες πριν τη μεταφορά των νεογνών στην πλάκα των πολλαπλών δοκιμών πραγματοποιείται η τροφοδοσία τους με *Spirulina* (μικροφύκη) (**Εικόνα 2**).

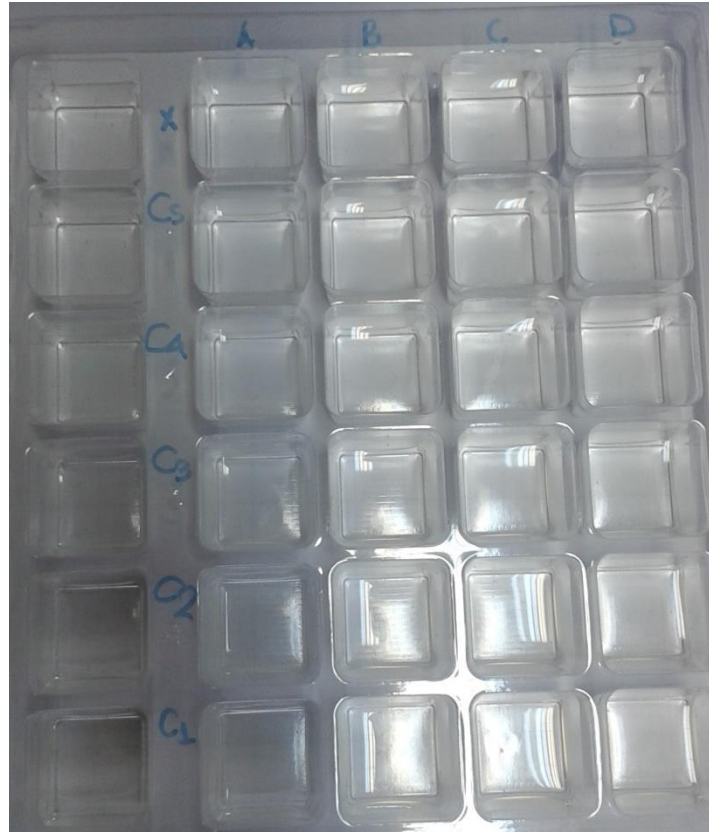


Εικόνα 2: Τροφοδοσία *Daphnia magna* με μικροφύκη *Spirulina*

Η επώαση των εφίππιων πραγματοποιήθηκε σε θερμοστατούμενο θάλαμο Aqualytic του Εργαστηρίου Επιστήμης & Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών.

Προετοιμασία των δειγμάτων: Για τον προσδιορισμό της τιμής EC₅₀, είναι απαραίτητο να εξεταστούν πέντε συγκεντρώσεις για το κάθε δείγμα, οι οποίες προκύπτουν από αραιώσεις της αρχικής συγκέντρωσης του αποβλήτου. Οι συγκεντρώσεις αποβλήτου που παρασκευάζονται είναι 100%, 50%, 25%, 12,5% και 6,25%. Για την παρασκευή των αραιώσεων χρησιμοποιούνται 5 ογκομετρικές φιάλες των 50 mL. Οι φιάλες επισημαίνονται με τις ενδείξεις C₁-C₅. Στην πρώτη φιάλη C₁ μεταφέρονται 100 mL του αποβλήτου (συγκέντρωση ουσίας 100%). Στις υπόλοιπες φιάλες (C₂-C₅) μεταφέρονται 50 mL προαερισμένου πρότυπου γλυκού νερού. Η φιάλη C₂ συμπληρώνεται έως τη χαραγή με το περιεχόμενο της φιάλης C₁, πωματίζεται και ανακινείται καλά. Ομοίως, η φιάλη C₃ συμπληρώνεται με το περιεχόμενο της φιάλης C₂. Η αντίστοιχη διαδικασία ακολουθείται για τις υπόλοιπες φιάλες.

Μεταφορά των δειγμάτων και των Daphnia magna στην πλάκα πολλαπλών δοκιμών: Τα δείγματα τοποθετούνται στην πλάκα πολλαπλών δοκιμών (**Εικόνα 3**) που περιέχει το Daphtoxkit, ξεκινώντας από το δείγμα αναφοράς (γλυκό νερό) και στη συνέχεια οι αραιώσεις κατά αυξανόμενη συγκέντρωση αποβλήτου. Σε κάθε πλάκα υπάρχουν 30 θήκες (6 σειρές x 5 στήλες) χωρητικότητας 10 mL η καθεμία. Οι θήκες κάθε σειράς πληρώνονται με διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης. Στις θήκες της πρώτης στήλης μεταφέρονται με μικροπιπέτα 20 Daphnia magna προκειμένου για την έκπλυση αυτών από το μέσο ανάπτυξης. Στη συνέχεια μεταφέρονται 5 Daphnia magna σε κάθε θήκη δοκιμής έτσι ώστε να αντιστοιχούν 20 Daphnia magna σε κάθε εξεταζόμενη συγκέντρωση (4 επαναλήψεις). Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία η πλάκα καλύπτεται με parafilm και καπάκι. Τέλος, η πλάκα μεταφέρεται στον επωαστήρα στους 20-22° C σε απόλυτο σκοτάδι για 48 ώρες.



Εικόνα 3: Πλάκα πολλαπλών δοκιμών για την εκτέλεση του πειράματος Daphtoxkit

Καταμέτρηση και καταγραφή των ακινητοποιημένων Daphnia magna: Μετά το πέρας 24 ωρών, πραγματοποιείται με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου η μέτρηση και η καταγραφή των ακινητοποιημένων Daphnia magna σε κάθε θήκη. Μετά από 48 ώρες γίνεται η τελική μέτρηση και καταγραφή των ακινητοποιημένων Daphnia magna. Στο σημείο αυτό ολοκληρώνεται η δοκιμή και όσοι οργανισμοί έχουν απομείνει στο τρυβλίο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε άλλο τεστ.

Επεξεργασία αποτελεσμάτων και εξαγωγή του EC_{50} : Ο αριθμός των ακινητοποιημένων Daphnia magna καταγράφεται για κάθε συγκέντρωση και υπολογίζεται η τιμή EC_{50} για τις 24 και τις 48 ώρες.

Για τον υπολογισμό της τιμής EC_{50} πραγματοποιείται ανάλυση Probit (Probability Unit). Η ανάλυση Probit είναι μια μαθηματική τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση της διωνιμικής απόκρισης μεταβλητών. Μέσω αυτής της ανάλυσης είναι δυνατή η μετατροπή της σιγμοειδούς καμπύλης δόσης-απόκρισης σε ευθεία γραμμή μέσω επεξεργασίας των δεδομένων είτε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, είτε με τη μέθοδο της μεγίστης

πιθανότητας. Η ανάλυση Probit στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού στατικής επεξεργασίας IBM SPSS Statistics.

Εγκυρότητα του τεστ: Προκειμένου να ελεγχθεί η ορθότητα της διαδικασίας και η ευαισθησία των οργανισμών, εκτελείται μια δοκιμή ελέγχου. Η δοκιμή ελέγχου πραγματοποιείται με την τοξική ουσία διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$). Για τη διεξαγωγή της δοκιμής παρασκευάζεται μια σειρά αραιώσεων 3,2 mg/L – 1,8 mg/L – 1 mg/L – 0,56 mg/L – 0,32 mg/L.

Για την παρασκευή των αραιώσεων χρησιμοποιούνται 7 ογκομετρικές φιάλες των 100 mL. Οι φιάλες επισημαίνονται με τις ενδείξεις Stock 1, Stock 2 και C₁-C₅. Στην πρώτη φιάλη C₁ μεταφέρονται 100 mg διχρωμικού καλίου και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Από τη φιάλη Stock 1, μεταφέρεται 1 mL στη φιάλη Stock 2 και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή, δημιουργώντας συγκέντρωση 10 mg/L. Στη συνέχεια, μεταφέρονται οι ακόλουθοι όγκοι διαλύματος από τη φιάλη Stock 2:

- 32 mL στη φιάλη C₁ δημιουργώντας συγκέντρωση 3,2 mg/L.
- 18 mL στη φιάλη C₂ δημιουργώντας συγκέντρωση 1,8 mg/L.
- 10 mL στη φιάλη C₃ δημιουργώντας συγκέντρωση 1 mg/L.
- 5,6 mL στη φιάλη C₄ δημιουργώντας συγκέντρωση 0,56 mg/L.
- 3,2 mL στη φιάλη C₅ δημιουργώντας συγκέντρωση 0,32 mg/L.

Οι φιάλες συμπληρώνονται με Πρότυπο Γλυκό νερό μέχρι τη χαραγή, πωματίζονται και ανακινούνται καλά για να ομογενοποιηθεί το περιεχόμενο.

Στην παρούσα εργασία, οι δοκιμές οικότοξικότητας με το καρκινοειδές *Daphnia magna* πραγματοποιήθηκαν σε πέντε δείγματα, εις διπλούν για το έκπλυμα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02 καθώς και για τρία από τα διαλύματα που προέκυψαν από τη δοκιμή διαλυτότητας (1. Για τη δοκιμή 28 ημερών με pH: 8, 2. για τη δοκιμή 7 ημερών με pH: 6 και 3. για τη δοκιμή 28 ημερών με pH: 6) και η δοκιμή ελέγχου με $K_2Cr_2O_7$.

2.8.2. Δοκιμή Φυτοτοξικότητας (Phytotoxkit)

Για τη δοκιμή φυτοτοξικότητας χρησιμοποιείται το Phytotoxkit microbiotest. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε στο απόβλητο της Σαβούρας καθώς και σε έδαφος αναφοράς (85% άμμος, 10% καολίνης και 5% τύρφη), το οποίο περιέχεται στο Phytotoxkit. Τα φυτά που

χρησιμοποιούνται είναι 3 ειδών: *Lepidium Sativum*, *Sinapis Alba* και *Sorghum Saccharatum*.



Εικόνα 4: Σπόροι που χρησιμοποιήθηκαν για τη δοκιμή φυτοτοξικότητας

Η αναλυτική διαδικασία έχει ως εξής:

Προετοιμασία δειγμάτων: Το αρχικό δείγμα κοσκινίζεται σε κόσκινο 2 mm, το διερχόμενο χωρίζεται σε 10 μέρη των 90 cm³ και τοποθετείται σε σακουλάκια.

Προσδιορισμός δυνατότητας συγκράτησης νερού εδαφών

1) Έδαφος αναφοράς

Για το έδαφος αναφοράς, η δυνατότητα συγκράτησης νερού έχει προσδιοριστεί πειραματικά. Ο λόγος νερό/στερεό (v/v) έχει υπολογιστεί πειραματικά και είναι ίσος με 0,39. Δηλαδή, 35 mL απιονισμένου νερού πρέπει να προστεθούν σε 90 cm³ εδάφους αναφοράς για να επιτευχθεί 100% κορεσμός.

Το phytotoxkit περιέχει 9 σακουλάκια (90 cm³ το καθένα) εδάφους αναφοράς.

2) Απόβλητο «Σαβούρα»

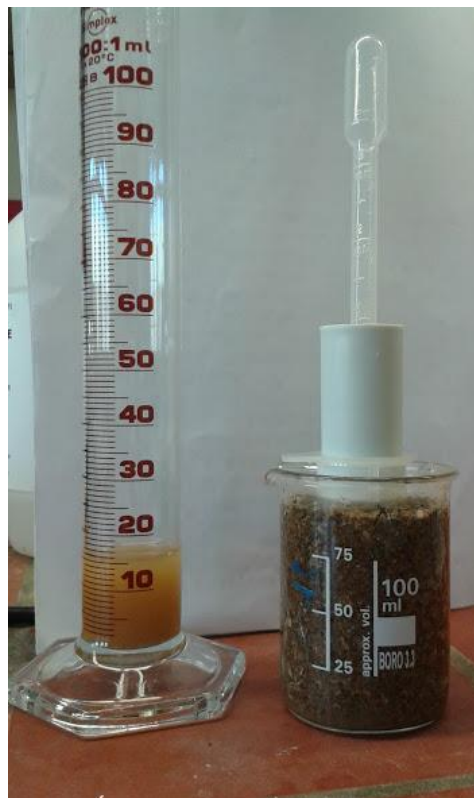
- Σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL, τοποθετούνται 90 cm³ απόβλητο Σαβούρα.

- Ογκομετρικός κύλινδρος συμπληρώνεται με 50 mL απιονισμένου νερού.
- Το ποτήρι ζέσεως συμπληρώνεται σταδιακά με το απιονισμένο νερό από τον κύλινδρο.
- Με τη βοήθεια σπαθίδας αναδεύεται το δείγμα έως ότου σχηματιστεί ένα υπερκείμενο στρώμα νερού.
- Μικροκόσκιο με προσαρμοσμένο κύλινδρο (**Εικόνα 5**) φέρεται κάθετα στο ποτήρι, έτσι ώστε σταδιακά να γεμίζεται με το υπερκείμενο υγρό (Το μικροκόσκιο με προσαρμοσμένο κύλινδρο παρέχονται από το Phytotoxkit).
- Το νερό ροφάται με σταγονόμετρο και μεταφέρεται σε ογκομετρικό κύλινδρο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να ροφηθεί όλη η ποσότητα του νερού.
- Υπολογίζεται ο όγκος του νερού που απαιτείται για τον κορεσμό του εδάφους της δοκιμής (V_{sat}). Ο όγκος αυτός είναι ίσος με την ποσότητα του νερού που έχει προστεθεί (50 mL) αφαιρώντας τον όγκο του υπερκείμενου νερού στο βαθμονομημένο κύλινδρο.

Από τη δοκιμή προέκυψε: $V_{sat} = 50 \text{ mL} - 15 \text{ mL} = 35 \text{ mL}$.

Ο λόγος νερό/ στερεό είναι ίσος με: $35/90 = 0,39$.

Παρατηρείται ότι ο λόγος νερό/στερεό είναι ίσος για το έδαφος αναφοράς και το έδαφος δοκιμής.



Εικόνα 5: Προσδιορισμός δυνατότητας συγκράτησης νερού για το απόβλητο «Σαβούρα»

Προσθήκη εδάφους στις δοκιμαστικές πλάκες και ενυδάτωση: Η διαδικασία είναι όμοια για το έδαφος αναφοράς και το απόβλητο «Σαβούρα».

- 90 cm³ δείγματος τοποθετούνται στο κάτω μέρος της πλάκας δοκιμής.
- Σύριγγα των 50 mL συμπληρώνεται έως τα 35 mL με απιονισμένο νερό.
- Το περιεχόμενο της σύριγγας αδειάζεται αργά σε όλη την επιφάνεια της πλάκας δοκιμής.
- Θα χρειαστούν λίγα λεπτά μέχρι το έδαφος αναφοράς να ενυδατωθεί πλήρως.
- Με τη χρήση σπάτουλας, το κορεσμένο υλικό απλώνεται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του πυθμένα της πλάκας δοκιμής για να ληφθεί ένα στρώμα ομοιόμορφου βάρους για να εξασφαλιστεί μια ομοιόμορφη ανάπτυξη των ριζών.
- Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για 18 πλάκες (9 για το έδαφος αναφοράς και 9 για το απόβλητο «Σαβούρα»).

Τοποθέτηση φίλτρου: Η διαδικασία είναι ίδια και για τα δύο είδη εδαφών.

Ειδικό μαύρο φίλτρο τοποθετείται πάνω από το ενυδατωμένο έδαφος σε κάθε πλάκα έως ότου ενυδατωθεί πλήρως. Αν έχουν σχηματιστεί φυσαλίδες κάτω από το διηθητικό χαρτί, απομακρύνονται με επανατοθέτηση του φίλτρου.

Τοποθέτηση σπόρων: Οι δοκιμές διεξάγονται σε 3 επαναλήψεις για τους 3 διαφορετικούς τύπους σπόρων και για τα δύο δείγματα:

- 10 σπόροι του ίδιου φυτού τοποθετούνται πάνω στο φίλτρο της δοκιμαστικής πλάκας, σε ευθεία γραμμή με ίση απόσταση μεταξύ τους. Οι σπόροι τοποθετούνται κοντά στην κορυφή του διηθητικού χαρτιού (**Εικόνα 6**).
- Προσεχτικά τοποθετείται το κάλυμμα της πλάκας.
- Οι λεπτομέρειες για τα στοιχεία της δοκιμαστικής πλάκας συμπληρώνονται στην ετικέτα με ανεξίτηλο στυλό, η οποία τοποθετείται στην αριστερή εξωτερική άκρη του πυθμένα της πλάκας, μεταξύ των ορθογώνιων κοιλοτήτων.
- Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε σπόρο, για 3 επαναλήψεις με έδαφος αναφοράς και απόβλητο «Σαβούρα».



Εικόνα 6: Τοποθέτηση σπόρων *Sorghum Saccharatum* στο έδαφος αναφοράς

Επώαση των δοκιμαστικών πλακών: Οι πλάκες δοκιμής τοποθετούνται για επώαση στους 25° C για 3 ημέρες, απουσία φωτός.

Λήψη εικόνων κατά το τέλος της επώασης: Μετά το τέλος της επώασης, γίνεται λήψη φωτογραφιών με ψηφιακή κάμερα.

Μέτρηση του αριθμού των σπόρων που έχουν βλαστήσει:

- Από τις αποθηκευμένες φωτογραφίες μετράται ο αριθμός των σπόρων που έχουν βλαστήσει και καταγράφονται τα αποτελέσματα.
- Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα φυτά και για τους δύο τύπους δειγμάτων.

Για λόγους ομοιομορφίας, μόνο οι σπόροι που έχουν αναπτύξει ρίζες τουλάχιστον 1 mm θεωρείται ότι έχουν βλαστήσει.

Μέτρηση του μήκους των ριζών των φυτρωμένων σπόρων: Η μέτρηση του μήκους των ριζών έγινε με δύο τρόπους:

- με χρήση χάρακα.
- με χρήση του προγράμματος Image J.

Επεξεργασία Δεδομένων:

- Αφού γίνει η μέτρηση του μήκους των ριζών, τα αποτελέσματα καταγράφονται σε αρχείο excel.
- Στη συνέχεια, υπολογίζεται το μέσο μήκος της ρίζας για τις πλάκες δοκιμής των 3 επαναλήψεων για το έδαφος αναφοράς (A) και το έδαφος δοκιμής (B) στα αντίστοιχα φύλλα αποτελεσμάτων.
- Τέλος, υπολογίζεται το ποσοστό αναστολής της ανάπτυξης των ριζών σύμφωνα με τον τύπο:

$$(A - B)/A * 100 = \dots\%$$

Κριτήρια εγκυρότητας δοκιμής: Τα 2 κριτήρια εγκυρότητας για τη δοκιμη Phytotoxkit έχουν επιλεγεί:

1) Η τρόπος της επιτυχημένης βλάστησης για τις πλάκες αναφοράς πρέπει να είναι τουλάχιστον 70% για κάθε ένα από τα 3 είδη φυτών.

2) Το μέσο ελάχιστο μήκος των ριζών στις πλάκες αναφοράς πρέπει να είναι τουλάχιστον 30 mm για κάθε ένα από τα 3 είδη φυτών.

Σε περίπτωση που μόνο η μεγαλύτερη ρίζα σε κάθε πλάκα δοκιμής μπορεί να μετρηθεί, το μέσο ελάχιστο μήκος στις πλάκες αναφοράς πρέπει να είναι τουλάχιστον 40 mm για κάθε ένα από τα 3 είδη φυτών.

3. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό του δείγματος αποβλήτου «Σαβούρα» παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους. Τα αναλυτικά αποτελέσματα δίνονται στο **Παράρτημα Α**.

3.1. Χαρακτηρισμός δείγματος Σαβούρας

3.1.1. Χημική – Ορυκτολογική Ανάλυση

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του δείγματος αποβλήτου «Σαβούρα» με βασιλικό νερό δίνονται στον **Πίνακα 24**.

Πίνακας 24: Χημική ανάλυση δείγματος «Σαβούρα»

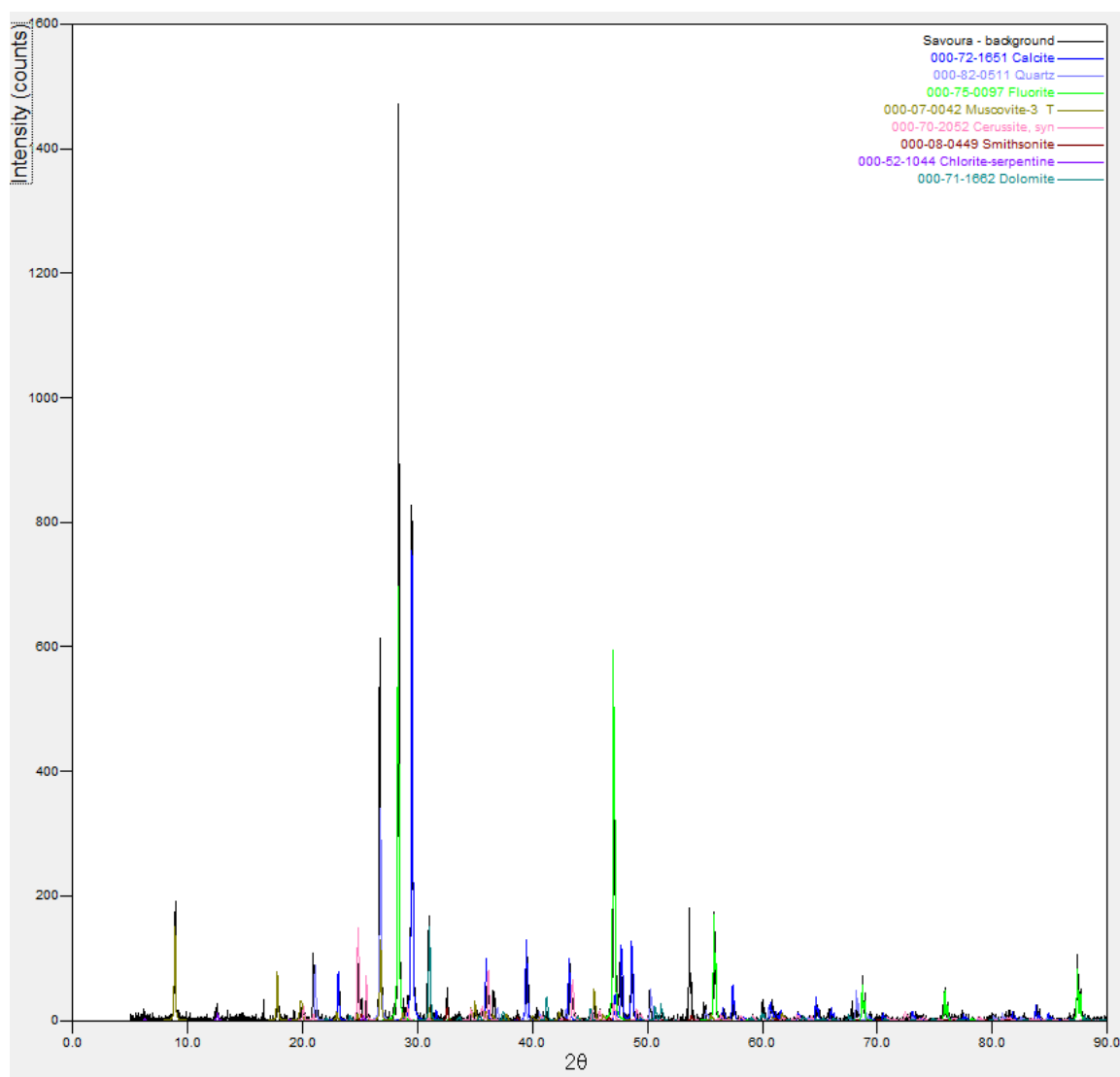
Χημικό Στοιχείο	Σύσταση (%)			Σχετική Ποσοστιαία Διαφορά (%)*
	#1	#2	Μέση Τιμή	
As	0,11	0,11	0,11	1,7
Ca	36	36	36	0,02
Cd	0,03	0,03	0,03	0,7
Cu	0,02	0,02	0,02	1,0
Cr	0,01	0,01	0,01	3,0
Fe	2,12	2,16	2,14	1,9
Mg	0,74	0,72	0,73	2,8
Mn	0,17	0,17	0,17	0,09
Ni	0,01	0,01	0,01	0,02
Pb	1,99	1,98	1,98	0,4
Zn	2,28	2,20	2,24	3,6
C	-	-	4,9	-
S	-	-	0,09	-
Αδιάλυτο υπόλειμμα	15,3	14,8	15,0	3,3

*Σχετική ποσοστιαία Διαφορά = $(| \text{Σύσταση \#1} - \text{Σύσταση \#2} |) * 100 / \text{Μέσος Όρος}$

Το εξεταζόμενο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» περιέχει Ca σε υψηλό ποσοστό (36%) και ακολουθούν τα στοιχεία Zn (2,24%), Fe (2,14%), Pb (1,98%), Mg (0,73%) και Mn (0,17%). Το δείγμα έχει σημαντική περιεκτικότητα σε C (4,9%) ενώ η περιεκτικότητα σε S είναι μηδαμινή (0,09%). Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων ακολουθεί τη σειρά As>Cd>Cu>Cr,Ni.

Η σχετική ποσοστιαία διαφορά των μετρήσεων κυμάνθηκε από 0,02% έως 3,6% και είναι εντός των αποδεκτών ορίων (<10%).

Στο **Σχήμα 4**, παρουσιάζεται το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X του δείγματος «Σαβούρα».



Σχήμα 4: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X του δείγματος αποβλήτου «Σαβούρα»

Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των ακτίνων X είναι: ασβεστίτης (CaCO_3), χαλαζίας (SiO_2), φθορίτης (CaF_2), κερουσίτης (PbCO_3), σμισθονίτης (ZnCO_3), χλωρίτης ($\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)_{10}(\text{OH})_2$) και δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD είναι σε συμφωνία με τη μελέτη των Xenidis et al. (2003), που αναφέρει ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις του αποβλήτου «Σαβούρα» το χαλαζία, το φθορίτη, το μοσχοβίτη, τον ασβεστίτη και το χλωρίτη. Ο μόλυβδος βρέθηκε εγκλεισμένος στα οξείδια του Fe ή με τη μορφή των ορυκτών κερουσίτη, υδροκερουσίτη ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) μιμητίτη, ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$) καρμινίτη ($\text{PbFe}^{3+}2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$) και γαληνίτη (PbS). Ομοίως και ο ψευδάργυρος βρέθηκε με τη μορφή σμισθονίτη, είτε εγκλεισμένος στα οξείδια αδαμίτη ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$), ημιμορφίτη ($\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), σπινελίου (MgAl_2O_4) και σφαλερίτη (ZnS).

Η απουσία θειούχων ορυκτών (γαληνίτη και σφαλερίτη) στο εξεταζόμενο δείγμα «Σαβούρα» ήταν αναμενόμενη λόγω της μικρής περιεκτικότητας του υλικού σε θείο.

Το pH πολφού του δείγματος αποβλήτου σταθεροποιήθηκε στην τιμή pH: 8,9.

3.1.2. Μέθοδος περιβαλλοντικής δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χημική ανάλυση των δειγμάτων της περιβαλλοντικής δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02 παρουσιάζονται στον **Πίνακα 25**.

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02, η εκχυλισιμότητα των στοιχείων από το εξεταζόμενο δείγμα εκφράστηκε σε mg/kg ξηρού δείγματος, η οποία υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη το λόγο υγρής προς στερεά φάση που είναι 10 L/kg. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα όρια για χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών, μη επικίνδυνων και επικίνδυνων αποβλήτων που έχουν θεσπισθεί με την απόφαση 2003/33/ΕΚ όπως έχουν περιγραφεί στην **παράγραφο 2.2.3** του **Θεωρητικού Μέρους**.

Πίνακας 25: Αποτελέσματα περιβαλλοντικής δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02

Παράμετρος	Δείγμα α	Δείγμα β	Δείγμα ελέγχου	Μέσος όρος	Δείγμα α	Δείγμα β	Μέσος όρος	Όρια για χώρους υγ. ταφής*		
								Αδρανών	Μη επικίνδ.	Επικίνδ.
pH _{τελ.}	8,75	8,87	5,62	8,81	8,75	8,87	8,81			
Αγωγιμ.τελ. (μS/cm)	96,6	97,9	1,7	97,3	96,6	97,9	97,3			
Στοιχείο	mg/l διαλύματος				mg/kg ξηρού δείγματος			mg/kg		
Al	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<13	<13	<13			
Ca	20,5	23	<1	21,8	205	230	218			
K	1,8	1,5	<0,1	1,7	18	15	17			
Na	1,4	1,0	<0,1	1,2	14	10	12			
Mg	1,2	1,2	<1	1,2	12	12	12			
Si	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<25	<25	<25			
As	0,019	0,021	<0,005	0,02	0,19	0,21	0,2	0,5	2	25
Ba	0,072	0,121	<0,05	0,096	0,72	1,21	0,96	20	100	300
Cd	0,0005	0,0005	<0,0004	0,0005	0,005	0,005	0,005	0,04	1	5
Cr σύνολο	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,5	<0,5	<0,5	0,5	10	70
Cu	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<1	<1	<1	2	50	100
Mo	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,5	<0,5	<0,5	0,5	10	30
Ni	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,4	<0,4	<0,4	0,4	10	40
Pb	0,11	0,11	<0,05	0,11	1,1	1,1	1,1	0,5	10	50
Sb	0,021	0,024	<0,0016	0,0225	0,21	0,24	0,225	0,06	0,7	5
Se	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,05	<0,05	<0,05	0,1	0,5	7
Zn	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,4	<0,4	<0,4	4	50	200
Ιόντα Cl	<7,1	<7,1	<7,1	<7,1	<71	<71	<71	800	15000	25000
Ιόντα F	3	1,9	0,0	2,45	30	19	24,5	10	150	500
Θειικά ανιόντα	16	12	<10	14	160	120	140	1000	20000	50000

Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02 (Πίνακας 25), το εξεταζόμενο δείγμα «Σαβούρα» παρήγαγε στραγγίσματα με αλκαλικό pH: 8,8 και μικρή αγωγιμότητα 97 μS/cm. Τα κύρια στοιχεία που διαλυτοποιήθηκαν περιλαμβάνουν Ca, K, Na, Mg και τα ιόντα φθορίου. Η εκχυλισσιμότητα των στοιχείων As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Zn καθώς και των ιόντων χλωρίου και των θεικών ανιόντων ικανοποιούν τα κριτήρια για την αποδοχή αποβλήτων σε ΧΥΤΑ αδρανών αποβλήτων. Η εκχυλισσιμότητα των στοιχείων Pb, Sb καθώς και των ιόντων φθορίου ικανοποιεί τα κριτήρια για ΧΥΤΑ μη επικίνδυνων αποβλήτων.

3.1.3. Διαδοχικές εκχυλίσεις

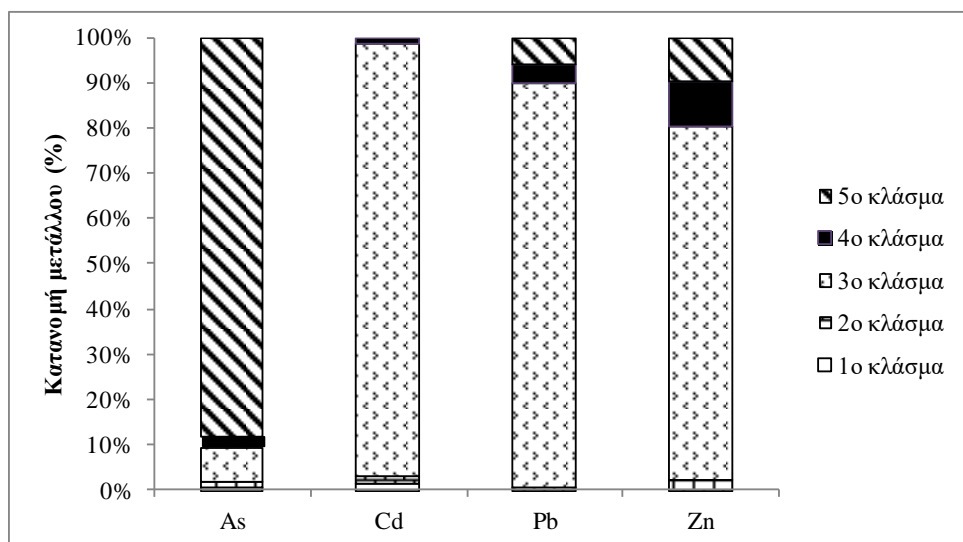
Τα αποτελέσματα της δοκιμής των διαδοχικών εκχυλίσεων που πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο των Tessier et al. (1979) (1^η δοκιμή) δίνονται στον **Πίνακα 26**.

Πίνακας 26: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/kg) στα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων (1^η Δοκιμή)

Συγκέντρωση	As	Cd	Pb	Zn
	(mg/kg)			
#1 – 1 ^ο κλάσμα	<10,4	4,96	104,8	27,67
#2 – 1 ^ο κλάσμα	<10,4	5,36	104,8	27,59
Μέση τιμή	<10,4	5,16	104,8	27,63
ΣΠΔ (%)	0,02	7,8	0,02	0,3
#1 – 2 ^ο κλάσμα	<10,4	4,8	18,4	496
#2 – 2 ^ο κλάσμα	<10,4	4,64	14,4	496
Μέση τιμή	<10,4	4,72	16,4	496
ΣΠΔ (%)	0,02	3,4	24,4	0,02
#1 – 3 ^ο κλάσμα	79,96	308	17632	17792
#2 – 3 ^ο κλάσμα	84,18	300	17775	17196
Μέση τιμή	82,07	304	17703	17494
ΣΠΔ (%)	5,1	2,6	0,8	3,4
#1 – 4 ^ο κλάσμα	<26	5,4	966	3399
#2 – 4 ^ο κλάσμα	<26	4,2	636	974
Μέση τιμή	<26	4,8	801	2186
ΣΠΔ (%)	0,02	25	41,2	111
#1 – 5 ^ο κλάσμα*	946	-	1111	677
#2 – 5 ^ο κλάσμα*	942	-	1301	3698
Μέση τιμή	944	-	1206	2187
ΣΠΔ (%)	0,45	-	15,8	138

*Η ποσότητα των στοιχείων στο πέμπτο κλάσμα προέκυψε υπολογιστικά λαμβάνοντας υπόψη τη χημική ανάλυση του στερεού και τη συγκέντρωση των στοιχείων στα πρώτα 4 κλάσματα. Η ανάλυση του 5^{ου} κλάσματος δεν πραγματοποιήθηκε λόγω ανεπαρκούς ποσότητας του στερεού δείγματος.

Στο **Σχήμα 5** παρουσιάζεται το ποσοστό των εξεταζόμενων μετάλλων σε κάθε ένα από τα 5 κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων.



Σχήμα 5: Κατανομή μετάλλων (100%) στα 5 κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων (1^η δοκιμή)

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 5**, το Cd, ο Pb και ο Zn βρίσκονται κυρίως στο αναγώγιμο κλάσμα. Συγκεκριμένα το ποσοστό του αναγώγιμου κλάσματος για το Cd, Pb, Zn αποτελεί το 96,9%, 89,4% και 80,3% αντίστοιχα της συνολικής ποσότητας του στοιχείου στο δείγμα. Αντίθετα, το μεγαλύτερο ποσοστό του As (88%) βρίσκεται στο 5^ο κλάσμα (υπόλειμμα), ενώ το αναγώγιμο κλάσμα του As αντιστοιχεί στο 7,7% της συνολικής ποσότητας του στοιχείου. Το βιοδιαθέσιμο κλάσμα (εναλλάξιμο και ανθρακικό κλάσμα) ήταν πολύ μικρό για όλα τα εξεταζόμενα στοιχεία (As: <20,8 mg/kg, Cd: 9,9 mg/kg, Pb: 121 mg/kg, Zn: 524 mg/kg).

Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής διαδοχικών εκχυλίσεων, όπως πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο των Tessier et al. (1979) (1^η δοκιμή), τα στοιχεία Cd, Pb και Zn βρίσκονται κυρίως με τη μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων είτε εγκλειμένα σε οξείδια/υδροξείδια του Fe και Mn. Η παρουσία στο απόβλητα «Σαβούρα» των στοιχείων Pb, Zn με τη μορφή εγκλεισμάτων σε οξείδια Fe έχει αναφερθεί από τους Xenidis et al. (2003), όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο **3.1.1** του **Πειραματικού Μέρους**.

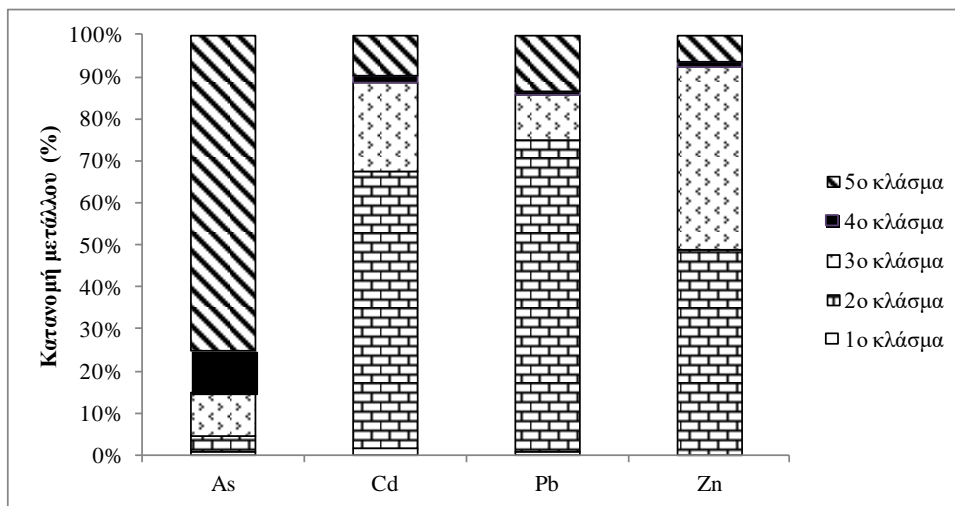
Η σχετική ποσοστιαία διαφορά των μετρήσεων, όπως προσδιορίστηκε με τη διενέργεια δύο επαναλήψεων της δοκιμής διαδοχικών εκχυλίσεων ήταν γενικά μικρότερη από 10%. Πολύ υψηλή σχετική ποσοστιαία διαφορά παρατηρήθηκε για το Pb και τον Zn στο 4^ο κλάσμα, με την τιμή του Zn να είναι μεγαλύτερη από το 100%.

Τα αποτελέσματα της 1^{ης} δοκιμής διαδοχικών εκχυλίσεων δεν ήταν τα αναμενόμενα, όσον αφορά στην περιεκτικότητα των μετάλλων (Pb, Zn) στο ανθρακικό κλάσμα, καθώς η ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ έδειξε ότι το δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» περιέχει σημαντικό ποσοστό PbCO₃ και ZnCO₃. Η ελλιπής διαλυτοποίηση των ανθρακικών ενώσεων μετά από εκχύλιση με οξικό νάτριο 1 M αποδίδεται στην υψηλή αλκαλικότητα του αποβλήτου «Σαβούρα». Σημειώνεται ότι το pH του διαλύματος στο 2^ο στάδιο δεν παρέμεινε στην τιμή 5, αλλά μετατοπίστηκε σε περισσότερο αλκαλικές τιμές λόγω της περίσσειας των ανθρακικών ορυκτών. Για τη διασφάλιση της διαλυτοποίησης των ανθρακικών ενώσεων που περιέχονται στο υλικό, η δοκιμή σταδιακών εκχυλίσεων επαναλήφθηκε με χρήση οξικού νατρίου 3 M στο δεύτερο στάδιο. Τα αποτελέσματα της 2^{ης} δοκιμής των διαδοχικών εκχυλίσεων δίνονται στον **Πίνακα 27**.

Πίνακας 27: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/kg) στα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων (2^η Δοκιμή)

Συγκέντρωση	As	Cd	Pb	Zn
	(mg/kg)			
#1 – 1 ^ο κλάσμα	<10,40	5,44	122	30
#2 – 1 ^ο κλάσμα	<10,40	4,32	128	34
Μέση τιμή	<10,40	4,88	125	32
ΣΠΑ (%)	0,01	22,9	4,5	14,0
#1 – 2 ^ο κλάσμα	52	205	15356	9357
#2 – 2 ^ο κλάσμα	47,4	194	14878	8559
Μέση τιμή	49,7	199,5	15116	8958
ΣΠΑ (%)	9,3	5,6	3,2	8,9
#1 – 3 ^ο κλάσμα	<130	67	2209	8898
#2 – 3 ^ο κλάσμα	<130	62	2150	7200
Μέση τιμή	<130	64,5	2180	8048
ΣΠΑ (%)	0,02	7,7	2,7	21,1
#1 – 4 ^ο κλάσμα	<130	<4,00	190	272
#2 – 4 ^ο κλάσμα	<130	<4,00	150	279
Μέση τιμή	<130	<4,00	170	275
ΣΠΑ (%)	0,02	0,02	23,5	2,6
#1 – 5 ^ο κλάσμα	<1022	<31,5	2910	1235
#2 – 5 ^ο κλάσμα	<923	<28,40	2485	1086
Μέση τιμή	<973	<29,95	2697	1160
ΣΠΑ (%)	10,2	10,2	15,8	12,8

Το ποσοστό των εξεταζόμενων μετάλλων σε κάθε ένα από τα 5 κλάσματα της δοκιμής διαδοχικών εκχυλίσεων παρουσιάζεται στο **Σχήμα 6**.



Σχήμα 6: Κατανομή μετάλλων (100%) στα 5 κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων (2^η δοκιμή)

Με βάση τα αποτελέσματα της 2^{ης} δοκιμής, τα στοιχεία Cd και Pb βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στο ανθρακικό κλάσμα (Cd: 66%, Pb: 74,5%), ενώ το αναγωγίμο κλάσμα αποτελεί το 21,3% και 10,7% για τα στοιχεία Cd και Pb αντίστοιχα. Σημαντικό ποσοστό του Zn βρέθηκε στο ανθρακικό και αναγωγίμο κλάσμα (40,0% και 35,9% αντίστοιχα). Τέλος, με βάση την 2^η δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων, το As βρίσκεται κυρίως στο υπολειμματικό στάδιο με τη μορφή δυσδιάλυτων ενώσεων, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της 1^{ης} δοκιμής.

Η σχετική ποσοστιαία διαφορά των μετρήσεων, όπως προσδιορίστηκε με την ανάλυση δύο δειγμάτων για κάθε κλάσμα των διαδοχικών εκχυλίσεων κυμάνθηκε από 0,01% έως 23,5%, υποδεικνύοντας την καλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων σε σύγκριση με την 1^η δοκιμή.

Για τα μέταλλα Cd, Pb και Zn παρατηρείται ότι το άθροισμα του ανθρακικού και του αναγωγίμου κλάσματος (2^ο και 3^ο κλάσμα) στη 2^η δοκιμή των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι σε συμφωνία με την αντίστοιχη τιμή στην 1^η δοκιμή, όπως δίνεται στον **Πίνακα 28**.

Πίνακας 28: Σύγκριση ανθρακικού και αναγωγίμου κλάσματος για τις 2 δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων

Δοκιμή	Cd	Pb (mg/kg)	Zn
1 ^η	308,61	17720,38	17989,85
2 ^η	263,65	17296,52	17006,50

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών διαδοχικών εκχυλίσεων, η αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού νατρίου από 1 Μ σε 3 Μ οδήγησε στην αύξηση του ανθρακικού κλάσματος και στην αντίστοιχη μείωση του αναγωγίμου κλάσματος. Σημειώνεται παρόλα αυτά ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του CH₃COONa είναι πιθανό να οδηγήσει στην διαλυτοποίηση υδροξειδίων/οξειδίων Fe, υπερεκτιμώντας το ποσοστό του ανθρακικού κλάσματος (Bauerek, et al., 2009).

Τέλος, η σύγκριση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στη χημική ανάλυση με το συνολικό ποσό που διαλυτοποιήθηκε κατά τη 2^η δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων δίνεται στον **Πίνακα 29**.

Πίνακας 29: Σύγκριση χημικής ανάλυσης – διαδοχικών εκχυλίσεων για τα μέταλλα As, Cd, Pb, Zn

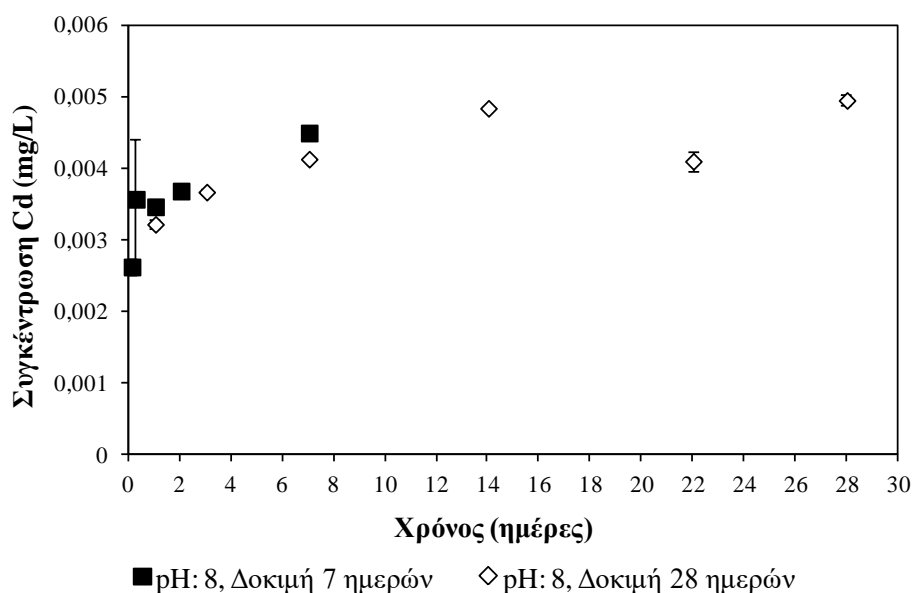
	As	Cd	Pb	Zn
	(mg/kg)			
Χημική ανάλυση	1072,57	302,88	19832,07	22391,08
Αθροίσμα 5 σταδίων 2 ^{ης} δοκιμής διαδοχικών εκχυλίσεων	1292,71	302,45	20289,09	18474,45
ΣΠΔ (%)	18,61	0,14	2,28	19,17

Όπως προκύπτει, η σχετική ποσοστιαία διαφορά μεταξύ της ολικής συγκέντρωσης των εξεταζόμενων στοιχείων, όπως προέκυψε από τη χημική ανάλυση του στερεού και του αθροίσματος των συγκεντρώσεων στα 5 κλάσματα με βάση τη δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων κυμάνθηκε από 0,14% έως 19,2%. Μικρότερη απόκλιση παρατηρήθηκε για το Cd και το Pb.

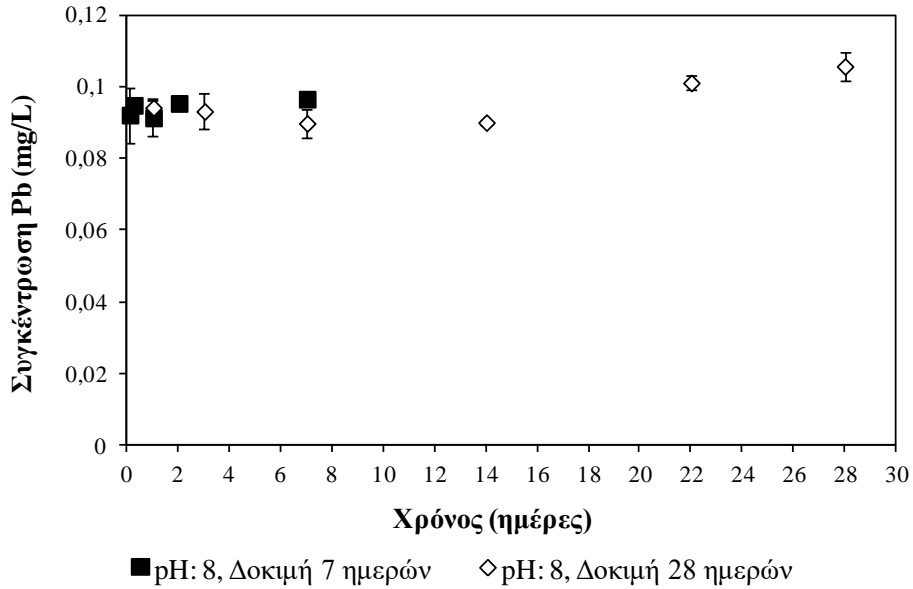
3.1.4. Δοκιμές διαλυτότητας

Δοκιμές με γλυκό νερό, συγκέντρωση στερεού 100 mg/L, pH: 8

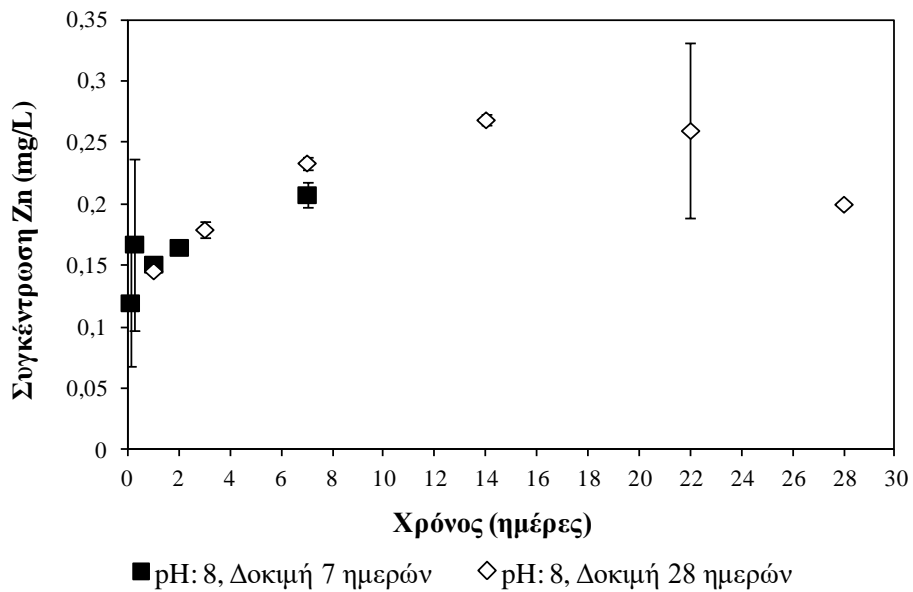
Η μεταβολή της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων στοιχείων Cd, Pb και Zn στο διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» σε συγκέντρωση στερεού 100 mg/L και pH: 8 για χρονική περίοδο 7 και 28 ημερών παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7, 8 και 9** αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση As στα διαλύματα είναι μικρότερη από το όριο ποσοτικοποίησης της τεχνικής ανάλυσης (δηλ. <0,006 mg/L).



Σχήμα 7: Μεταβολή συγκέντρωσης Cd (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 8



Σχήμα 8: Μεταβολή συγκέντρωσης Pb (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 8



Σχήμα 9: Μεταβολή συγκέντρωσης Zn (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 8

pH

Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής διαλυτότητας στο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» με γλυκό νερό σε συγκέντρωση στερεού 100 mg/L και pH: 8, το pH των διαλυμάτων κυμάνθηκε από pH: 7,85-8,04 για τη δοκιμή χρονικής διάρκειας 7 ημερών και pH: 7,75-

7,98 για τη δοκιμή χρονικής διάρκειας 28 ημερών, υποδεικνύοντας μηδαμινή μεταβολή της συγκεκριμένης παραμέτρου.

Κάδμιο

Η συγκέντρωση του Cd στο διάλυμα αυξήθηκε σημαντικά στις πρώτες ώρες της δοκιμής, δηλ. από <0,004 mg/L στην έναρξη της δοκιμής σε 0,0036 mg/L μετά από 6 h. Το επόμενο διάστημα, η συγκέντρωση Cd στο διάλυμα αυξήθηκε ελαφρά σε τιμή 0,0045 mg/L μετά από 7 ημέρες δοκιμής. Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής που πραγματοποιήθηκε για χρονικό διάστημα 28 ημερών, η τελική συγκέντρωση Cd στο διάλυμα βρέθηκε 0,005 mg/L, υποδεικνύοντας ότι η διαλυτοποίηση του στοιχείου είναι πολύ μικρή μεταξύ 7 και 28 ημερών.

Μόλυβδος

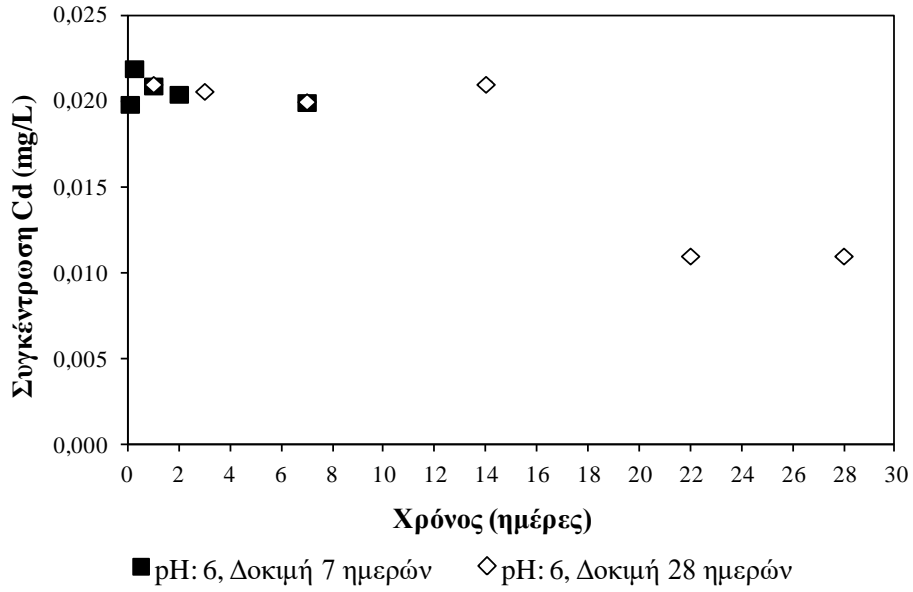
Όπως και στην περίπτωση του Cd, η συγκέντρωση του Pb αυξήθηκε σημαντικά τις πρώτες ώρες της δοκιμής, δηλ. από <0,010 mg/L σε 0,092 mg/L μετά από 2 h. Στη συνέχεια η συγκέντρωση του στοιχείου παρέμεινε σταθερή, δηλ. 0,09 mg/L μέχρι τις 14 ημέρες της δοκιμής και αυξήθηκε ελαφρά σε τιμή 0,1 mg/L μετά από 22 ημέρες δοκιμής.

Ψευδάργυρος

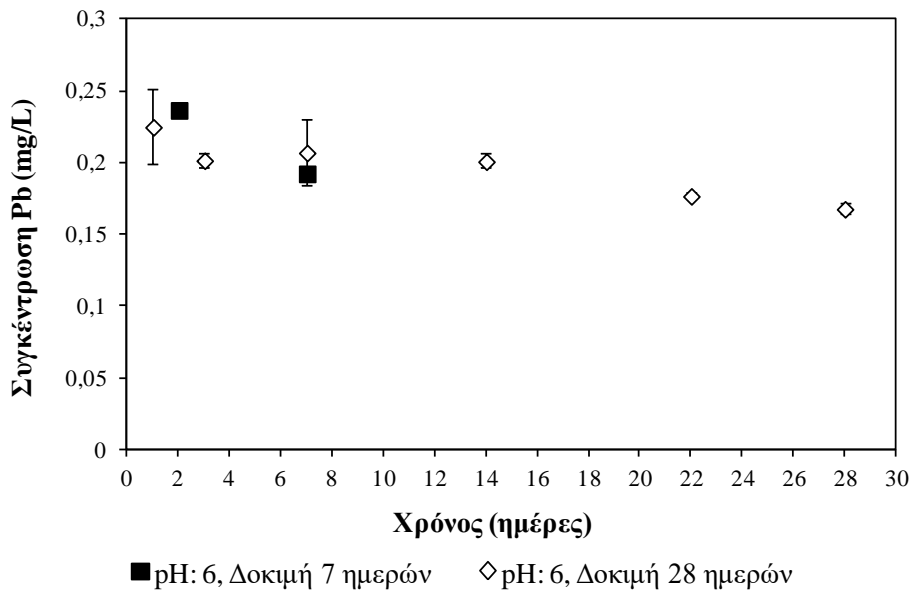
Η συγκέντρωση του Zn στα διαλύματα αυξήθηκε σταδιακά από <0,06 mg/L (έναρξη δοκιμής) μέχρι 0,27 mg/L μετά από 14 ημέρες δοκιμής. Στη συνέχεια η συγκέντρωση του στοιχείου μειώθηκε σε τιμή 0,2 mg/L μετά από 28 ημέρες δοκιμής.

Δοκιμές με γλυκό νερό, συγκέντρωση στερεού 100 mg/L, pH: 6

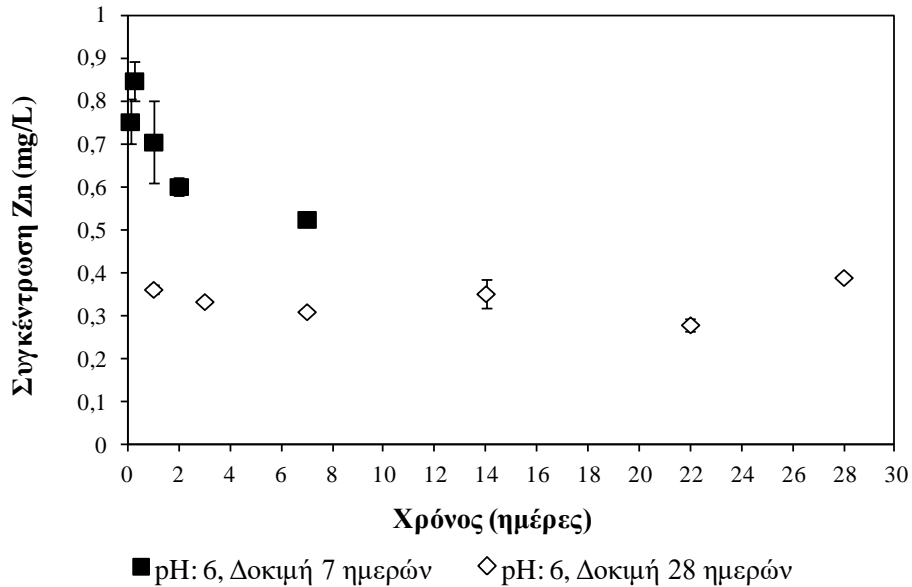
Η μεταβολή της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων στοιχείων Cd, Pb και Zn στο διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» σε συγκέντρωση στερεού 100 mg/L και pH: 6 για χρονική περίοδο 7 και 28 ημερών παρουσιάζονται στα **Σχήματα 10, 11 και 12** αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση As στα διαλύματα είναι μικρότερη από το όριο ποσοτικοποίησης της τεχνικής ανάλυσης (δηλ. <0,006 mg/L).



Σχήμα 10: Μεταβολή συγκέντρωσης Cd (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 6



Σχήμα 11: Μεταβολή συγκέντρωσης Pb (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 6



Σχήμα 12: Μεταβολή συγκέντρωσης Zn (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 6

pH

Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής διαλυτότητας στο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» με γλυκό νερό σε συγκέντρωση στερεού 100 mg/L και pH: 6, το pH των διαλυμάτων κυμάνθηκε από pH: 6,09-7,78 για τη δοκιμή χρονικής διάρκειας 7 ημερών και pH: 7,54-7,77 για τη δοκιμή χρονικής διάρκειας 28 ημερών. Όπως προκύπτει η τιμή του pH δεν παρέμεινε σταθερή σε pH: 6,0 κατά τη διάρκεια των δοκιμών διαλυτότητας. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι έγινε ρύθμιση του pH σε τιμή pH: 6,0 στην έναρξη του πειράματος με προσθήκη CO₂ (0,5%), σε συμφωνία με τη διαδικασία της δοκιμής OECD No 29 και στη συνέχεια το pH του διαλύματος καθορίστηκε από τις αντιδράσεις του υλικού με το διάλυμα γλυκού νερού με pH: 6,0. Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή αλκαλικότητα του εξεταζόμενου δείγματος «Σαβούρα», η διαλυτοποίηση των περιεχόμενων αλκαλικών ορυκτών κατά τη διάρκεια των δοκιμών διαλυτότητας οδήγησε σε αύξηση του pH σε τιμή ~8,0.

Κάδμιο

Η συγκέντρωση του Cd αυξήθηκε σημαντικά τις 2 πρώτες ώρες της δοκιμής, δηλαδή από <0,06 mg/L (έναρξη δοκιμής) σε 0,02 mg/L και παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τη 14^η ημέρα. Στη συνέχεια η συγκέντρωση του στοιχείου μειώθηκε σε 0,011 mg/L.

Μόλυβδος

Η συγκέντρωση του Pb αυξήθηκε σημαντικά στις πρώτες 24 ώρες της δοκιμής, δηλ. από <0,010 mg/L σε 0,23 mg/L. Στα επόμενα στάδια της δοκιμής παρατηρείται μικρή μείωση της συγκέντρωσης του στοιχείου μέχρι την 28^η ημέρα, όπου η τελική συγκέντρωση του Pb βρέθηκε 0,17 mg/L.

Ψευδάργυρος

Για τον Zn, παρατηρείται μεγάλη διαφοροποίηση για τις δοκιμές στις δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους. Στη δοκιμή των 7 ημερών, η συγκέντρωση του Zn στο διάλυμα αυξήθηκε σημαντικά τις πρώτες ώρες της δοκιμής, δηλ. από <0,06 mg/L (έναρξη δοκιμής) σε 0,85 mg/L μετά από 6 h. Στη συνέχεια η συγκέντρωση του Zn μειώθηκε μέχρι την τιμή 0,53 mg/L στη δειγματοληψία των 7 ημερών. Για τη δοκιμή των 28 ημερών η συγκέντρωση του Zn αυξήθηκε από <0,06 mg/L σε 0,36 mg/L μετά από 24 ώρες. Στα επόμενα στάδια της δοκιμής, η συγκέντρωση Zn παρέμεινε σχετικά σταθερή και κυμάνθηκε από 0,28 - 0,39 mg/L.

Επαναληψιμότητα/Αναπαραγωγιμότητα των δοκιμών

Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, όπως προσδιορίστηκε με την ανάλυση δύο δειγμάτων για κάθε περίοδο δειγματοληψίας ήταν γενικά μικρότερη από 10%, σε συμφωνία με τις απαιτήσεις της δοκιμής OECD No 29. Υψηλότερη τυπική απόκλιση παρατηρήθηκε σε 10 από τα 63 δείγματα που ελήφθησαν και τα 5 από αυτά αφορούν την ανάλυση Zn.

Η αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων, όπως προσδιορίστηκε από τη σύγκριση της συγκέντρωσης των στοιχείων στα διαλύματα που συλλέχθηκαν μετά από 24 h και 7 ημέρες δοκιμής μεταξύ των δοκιμών με συνολική χρονική διάρκεια 7 ημέρες και 28 ημέρες (υπολογισμός σχετικής τυπικής απόκλισης μετρήσεων) είναι <10%, υποδεικνύοντας την καλή αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου, σε συμφωνία με τις απαιτήσεις της δοκιμής (αναπαραγωγιμότητα: <20%). Μικρή αναπαραγωγιμότητα βρέθηκε για τον Zn στις δοκιμές διαλυτότητας σε pH: 6. Οι διαφορές στη συγκέντρωση του στοιχείου μεταξύ των δύο δοκιμών αποδίδονται σε διαφορές στο αρχικό pH των διαλυμάτων που επηρέασαν σημαντικά τη διαλυτότητα του στοιχείου.

Τα χαρακτηριστικά των διαλυμάτων που ελήφθησαν κατά την τελευταία δειγματοληψία των δοκιμών διαλυτότητας, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» σε συγκέντρωση στερεού 100 mg/L pH: 8 και 6 και διάρκεια 7 και 28 ημέρες δίνονται στον **Πίνακας 30**.

Πίνακας 30: Τελικές τιμές pH και συγκέντρωσης μετάλλων για τη δοκιμή 7 ημερών και 28 ημερών σε αρχικό pH: 8 και pH: 6

Χρόνος (ημέρες)	Αρχικό pH: 8		Αρχικό pH: 6	
	7	28	7	28
Τιμή pH	7,90	7,83	7,76	7,61
As (ppm)	<0,006	<0,005	<0,006	<0,006
Cd (ppm)	0,004	0,005	0,020	0,011
Pb (ppm)	0,10	0,11	0,19	0,17
Zn (ppm)	0,21	0,20	0,53	0,39

Επίσης, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του διαλελυμένου οξυγόνου στα τελικά διαλύματα των δοκιμών και η τιμή κυμάνθηκε από 7 – 11,5 mg/L, για θερμοκρασιακό εύρος 19,5 – 22,5° C. Οι τιμές αυτές δείχνουν ότι υπήρχε επαρκής ποσότητα οξυγόνου στα διαλύματα για την εκτέλεση βιοδοκιμών.

3.2. Δοκιμές Οικοτοξικότητας

3.2.1. Δοκιμή σε *Daphnia magna*

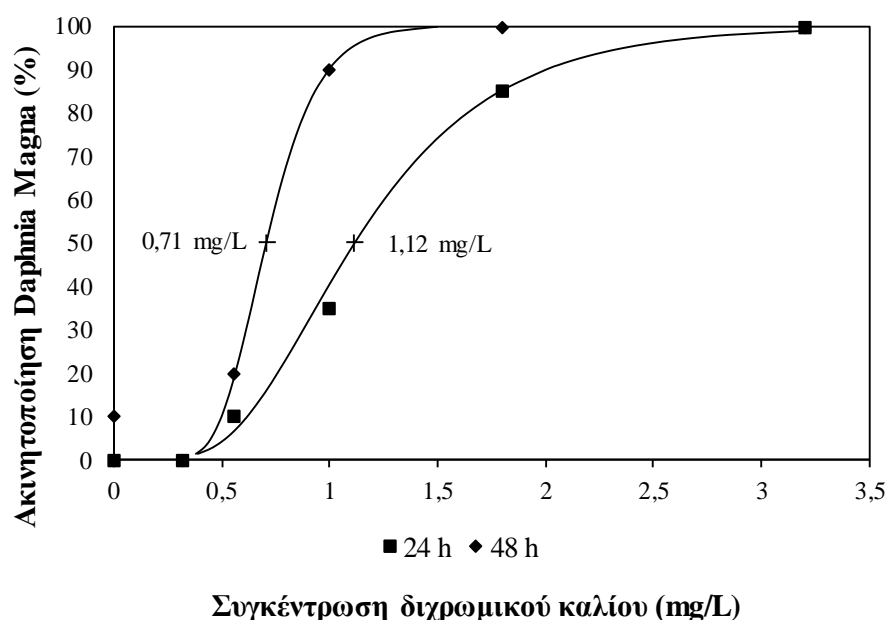
Δοκιμή ελέγχου

Τα αποτελέσματα των βιοδοκιμών με το καρκινοειδές *Daphnia magna* στα διαλύματα $K_2Cr_2O_7$ (δοκιμή ελέγχου) δίνονται στον **Πίνακα 31**.

Πίνακας 31: Αποτελέσματα της δοκιμής *Daphnia magna* στο $K_2Cr_2O_7$
(δοκιμή ελέγχου)

Συγκέντρωση αποβλήτου (mg/L)	Αριθμός <i>Daphnia</i> <i>magna</i>	Αριθμός ακινητοποιημένων <i>Daphnia magna</i>	
		24h	48h
3,2	20	20	20
1,8	20	17	20
1	20	7	18
0,56	20	2	4
0,32	20	0	0
0	20	0	2

Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ακινητοποίηση των οργανισμών *Daphnia magna*, σε ποσοστό 100% για τις δύο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Η ακινητοποίηση δύο οργανισμών στη μηδενική συγκέντρωση αποβλήτου είναι αποδεκτό αποτέλεσμα σύμφωνα με τη διαδικασία του *Daphtoxkit* και οφείλεται σε βιολογικούς παράγοντες (ασθενικοί οργανισμοί, παγίδευση νεογνών στην επιφάνεια του διαλύματος, έλλειψη τροφής κλπ.). Η ακινητοποίηση των οργανισμών *Daphnia magna* σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση $K_2Cr_2O_7$ μετά από 24 h και 48 h έκθεσης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 13**.



Σχήμα 13: Ακίνητοποίηση (%) που προκαλεί η συγκέντρωση $K_2Cr_2O_7$ στα *Daphnia magna*

Η τιμή της παραμέτρου EC₅₀ 24 h, όπως υπολογίστηκε με εφαρμογή του υπολογιστικού προγράμματος IBM SPSS Statistics, βρέθηκε 1,12 mg/L και βρίσκεται εντός της αποδεκτής περιοχής τιμών της δοκιμής, δηλ. 0,6-2,1 mg/L. Η τιμή της παραμέτρου EC₅₀ 48 h, βρέθηκε 0,71 mg/L και είναι σε συμφωνία με την αποδεκτή τιμή, 0,83 mg/L.

Δοκιμή *Daphnia magna* στα έκπλυματα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02

Τα αποτελέσματα των βιοδοκιμών με το καρκινοειδές *Daphnia magna* που πραγματοποιήθηκαν στα διαλύματα που προέκυψαν από την εκτέλεση της πρότυπης δοκιμής εκπλυσιμότητας ΕΛΟΤ EN 12457.02 στο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» δίνονται στον **Πίνακα 32**.

Πίνακας 32: Αποτελέσματα δοκιμών με *Daphnia magna* στα έκπλυματα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02 (1^η και 2^η δοκιμή)

Συγκέντρωση εκπλύματος (%)	Αριθμός <i>Daphnia magna</i>	Αριθμός ακινητοποιημένων <i>Daphnia magna</i> (48 h)	
		1 ^η δοκιμή	2 ^η δοκιμή
100	15	1	1
50	15	0	1
25	15	0	1
12,5	15	0	0
6,25	20	0	0
0	20	0	0

Με βάση τα αποτελέσματα, ο αριθμός των ακινητοποιημένων οργανισμών *Daphnia magna* στο έκπλυμα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02 είναι πολύ μικρός. Έτσι, κατά την πρώτη δοκιμή παρατηρήθηκε ακινητοποίηση σε ποσοστό μόλις 6,67% στη μεγαλύτερη συγκέντρωση εκπλύματος (100%). Το αντίστοιχο ποσοστό στη δεύτερη δοκιμή είναι 5%.

Δοκιμή *Daphnia magna* στα διαλύματα των δοκιμών διαλυτότητας

Τα αποτελέσματα των βιοδοκιμών με το καρκινοειδές *Daphnia magna* που πραγματοποιήθηκαν στα διαλύματα που προέκυψαν από την εκτέλεση των δοκιμών διαλυτότητας στο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» δίνονται στους **Πίνακες 33 και 34**.

Πίνακας 33: Αποτελέσματα δοκιμής με *Daphnia magna* στο διάλυμα της δοκιμής διαλυτότητας με pH: 8

Συγκέντρωση διαλύματος (%)	Αριθμός <i>Daphnia magna</i>	Αριθμός ακινητοποιημένων <i>Daphnia magna</i> (48 h)
100	20	0
25	20	1
12,5	20	0
6,25	20	1
0	20	0

Πίνακας 34: Αποτελέσματα δοκιμής με *Daphnia magna* στα διαλύματα των δοκιμών διαλυτότητας με pH: 6 (7 και 28 ημερών)

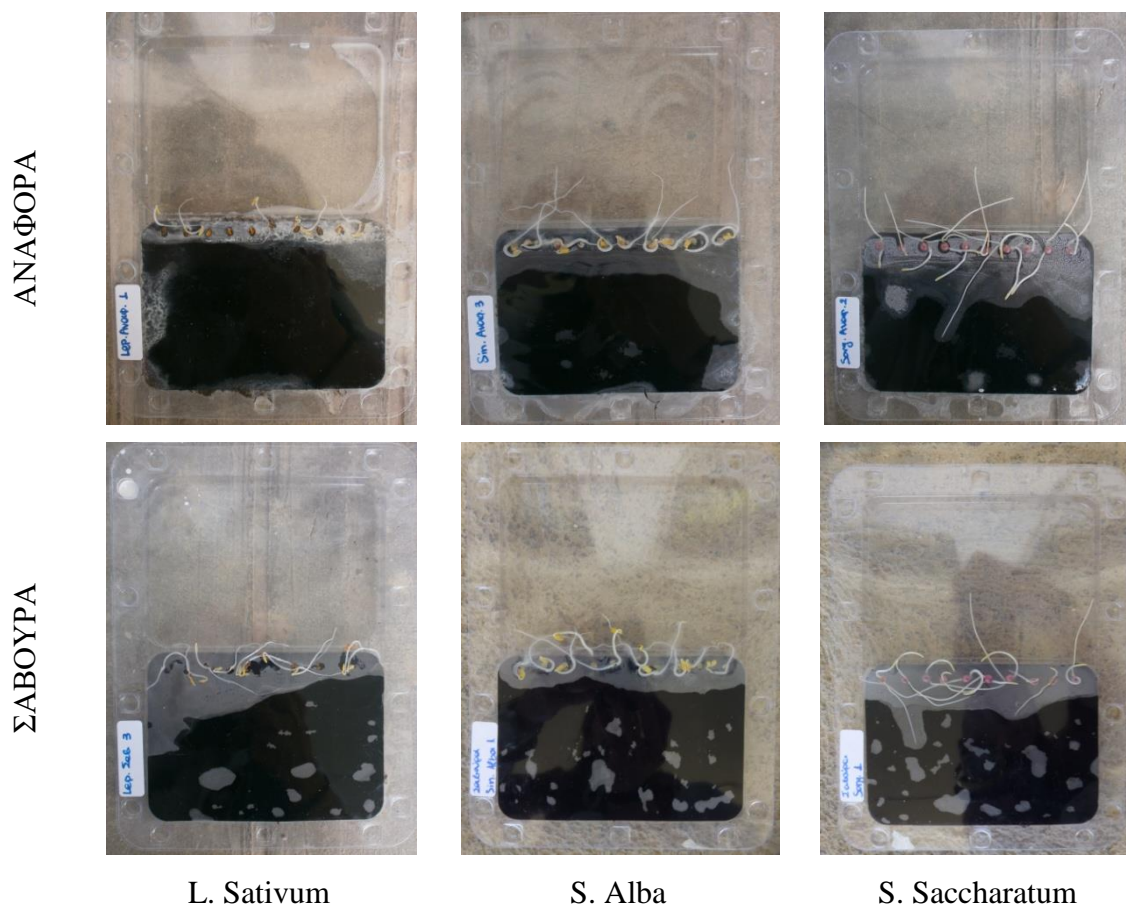
Συγκέντρωση διαλύματος (%)	Αριθμός <i>Daphnia magna</i>	Αριθμός ακινητοποιημένων <i>Daphnia magna</i> (48 h)	
		Δοκιμή 7 ημερών	Δοκιμή 28 ημερών
100	20	20	18
50	20	1	0
25	20	1	1
12,5	20	1	0
6,25	20	0	0
0	20	0	0

Από την εκτέλεση της δοκιμής με *Daphnia magna* στα διαλύματα των δοκιμών διαλυτότητας προκύπτει ότι:

- Ο αριθμός των ακινητοποιημένων οργανισμών στο διάλυμα που προέκυψε από τη δοκιμή 28 ημερών με pH: 8 είναι μηδενικός. Πολύ μικρή ακινητοποίηση (5%) παρατηρήθηκε στα διαλύματα συγκέντρωσης 6,25% και 25%, η οποία όπως προαναφέρθηκε αποδίδεται σε βιολογικούς παράγοντες και δεν σχετίζεται με την τοξικότητα του διαλύματος.
- Η ακινητοποίηση στη μέγιστη συγκέντρωση διαλύματος της δοκιμής διαλυτότητας 7 ημερών σε pH: 6 ανέρχεται σε ποσοστό 100%.
- Η ακινητοποίηση στη μέγιστη συγκέντρωση διαλύματος της δοκιμής διαλυτότητας 28 ημερών σε pH: 6 ανέρχεται σε ποσοστό 90%.

3.3. Δοκιμή φυτοτοξικότητας

Χαρακτηριστικές φωτογραφίες της ανάπτυξης των τριών φυτών στο εξεταζόμενο απόβλητο «Σαβούρα» σε σύγκριση με το έδαφος αναφοράς, σύμφωνα με τη δοκιμή Phytotoxkit παρουσιάζονται στην **Εικόνα 7**.



Εικόνα 7: Ανάπτυξη των φυτών *Lepidium Sativum*, *Sinapis Alba* και *Sorghum Saccharatum* στο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» και στο έδαφος αναφοράς, μετά από 3 ημέρες επώασης

Να σημειωθεί ότι κατά την μέτρηση του μήκους των ριζών έγιναν οι εξής παρατηρήσεις:

- Το φυτό *Lepidium Sativum* είχε την πιο λεπτή ρίζα από τα υπόλοιπα φυτά.
- Το φυτό *Sinapis Alba* είχε πολύ έντονη ανάπτυξη μικρών δευτερευουσών ριζών κάθετα στην κύρια ρίζα.
- Το φυτό *Sorghum Saccharatum* είχε τις ρίζες με τη μεγαλύτερη ανάπτυξη.

Τα αποτελέσματα της δοκιμής φυτοτοξικότητας, όσον αφορά στον αριθμό των σπόρων που αναπτύχθηκαν καθώς και την ανάπτυξη των ριζών για το απόβλητο «Σαβούρα» και για το έδαφος αναφοράς δίνονται στους Πίνακες 35, 36, 37, 38, 39 και 40.

Πίνακας 35: Ανάπτυξη σπόρων για το φυτό *Lepidium Sativum* (1^η και 2^η δοκιμή)

1 ^η δοκιμή				2 ^η δοκιμή			
Αναφορά		«Σαβούρα»		Αναφορά		«Σαβούρα»	
#1	9/10	#1	9/10	#1	6/10	#1	10/10
#2	7/10	#2	9/10	#2	9/10	#2	8/10
#3	9/10	#3	9/10	#3	9/10	#3	10/10
Άθροισμα	25/30	Άθροισμα	27/30	Άθροισμα	24/30	Άθροισμα	28/30
M.O. (A)	8,3	M.O. (B)	9	M.O. (A)	8,0	M.O. (B)	9,3
%	83%	%	90%	%	80%	%	93%
%Αναστολή βλάστησης σπόρων				%Αναστολή βλάστησης σπόρων			
				-8%			
				-17%			

Πίνακας 36: Ανάπτυξη ριζών (mm) για το φυτό *Lepidium Sativum* (1^η και 2^η δοκιμή)

1 ^η δοκιμή				2 ^η δοκιμή			
Αναφορά		«Σαβούρα»		Αναφορά		«Σαβούρα»	
#1	18,1	#1	26,8	#1	22,7	#1	18,6
#2	28,4	#2	15,3	#2	23,9	#2	19,8
#3	25,9	#3	29,1	#3	35,9	#3	29,7
M.O. (A)	24,1	M.O. (B)	23,7	M.O. (A)	27,5	M.O. (B)	22,7
% Αναστολή ανάπτυξης ριζών				% Αναστολή ανάπτυξης ριζών			
				2%			
				17%			

Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι αναπτύχθηκαν περισσότεροι σπόροι *Lepidium Sativum* στο απόβλητο Σαβούρα (1^η δοκιμή 27/30, 2^η δοκιμή 28/30) σε σύγκριση με το έδαφος αναφοράς (1^η δοκιμή 25/30, 2^η δοκιμή 24/30).

Η ανάπτυξη των ριζών για το σπόρο *Lepidium Sativum* στο έδαφος αναφοράς βρέθηκε 24,1 mm για την 1^η δοκιμή και 27,5 mm για τη 2^η δοκιμή. Σημειώνεται ότι οι τιμές αυτές είναι ελαφρώς μικρότερες από το όριο των 30 mm που αναφέρεται ως κριτήριο εγκυρότητας του Phytotoxkit. Η ανάπτυξη των ριζών στο απόβλητο «Σαβούρα» βρέθηκε 22,7-23,7 mm, μικρότερη σε σύγκριση με το έδαφος αναφοράς και σημειώθηκε αναστολή ανάπτυξης των ριζών και για τις δύο δοκιμές.

Πίνακας 37: Ανάπτυξη σπόρων για το φυτό *Sinapis Alba* (1^η και 2^η δοκιμή)

1 ^η δοκιμή				2 ^η δοκιμή			
Αναφορά		«Σαβούρα»		Αναφορά		«Σαβούρα»	
#1	9/10	#1	10/10	#1	10/10	#1	10/10
#2	10/10	#2	10/10	#2	10/10	#2	8/10
#3	10/10	#3	10/10	#3	10/10	#3	9/10
Άθροισμα	29/30	Άθροισμα	30/30	Άθροισμα	30/30	Άθροισμα	27/30
M.O. (A)	9,7	M.O. (B)	10	M.O. (A)	10	M.O. (B)	9
%	97%	%	100%	%	100%	%	90%
%Αναστολή βλάστησης σπόρων			-3%	%Αναστολή βλάστησης σπόρων			10%

Πίνακας 38: Ανάπτυξη ριζών (mm) για το φυτό *Sinapis Alba* (1^η και 2^η δοκιμή)

1 ^η δοκιμή				2 ^η δοκιμή			
Αναφορά		Σαβούρα		Αναφορά		Σαβούρα	
#1	29,3	#1	38	#1	22,9	#1	35,7
#2	25	#2	40,1	#2	25,5	#2	26,5
#3	35,2	#3	39,6	#3	43,4	#3	37,2
M.O. (A)	29,8	M.O. (B)	39,2	M.O. (A)	30,6	M.O. (B)	33,1
% Αναστολή ανάπτυξης ριζών			-31%	% Αναστολή ανάπτυξης ριζών			-8%

Για την 1^η δοκιμή του σπόρου *Sinapis Alba*, παρατηρείται εντονότερη βλάστηση για το απόβλητο «Σαβούρα» (30/30) σε σύγκριση με το έδαφος αναφοράς (29/30). Αντίθετα για τη 2^η δοκιμή παρατηρήθηκε αναστολή βλάστησης σπόρων για το απόβλητο «Σαβούρα» της τάξης του 10%.

Η ανάπτυξη των ριζών για το σπόρο *Sinapis Alba*, το κριτήριο βρέθηκε 29,8 mm για την 1^η δοκιμή και 30,6 mm για τη 2^η δοκιμή και οι τιμές ικανοποιούν οριακά το κριτήριο εγκυρότητας του Phytotoxkit. Η ανάπτυξη του σπόρου *Sinapis Alba* βρέθηκε μεγαλύτερη για απόβλητο «Σαβούρα» (39,2 mm για την 1^η δοκιμή και 33,1 mm για τη 2^η δοκιμή).

Πίνακας 39: Ανάπτυξη σπόρων για το φυτό Sorghum Saccharatum (1^η και 2^η δοκιμή)

1 ^η δοκιμή				2 ^η δοκιμή			
Αναφορά		«Σαβούρα»		Αναφορά		«Σαβούρα»	
#1	10/10	#1	10/10	#1	10/10	#1	10/10
#2	10/10	#2	10/10	#2	10/10	#2	10/10
#3	10/10	#3	10/10	#3	8/10	#3	10/10
Άθροισμα	30/30	Άθροισμα	30/30	Άθροισμα	28/30	Άθροισμα	30/30
M.O. (A)	10	M.O. (B)	10	M.O. (A)	9,3	M.O. (B)	10
%	100%	%	100%	%	93%	%	100%
%Αναστολή βλάστησης σπόρων				0%			
				%Αναστολή βλάστησης σπόρων			
				-7%			

Πίνακας 40: Ανάπτυξη ριζών (mm) για το φυτό Sorghum Saccharatum (1^η και 2^η δοκιμή)

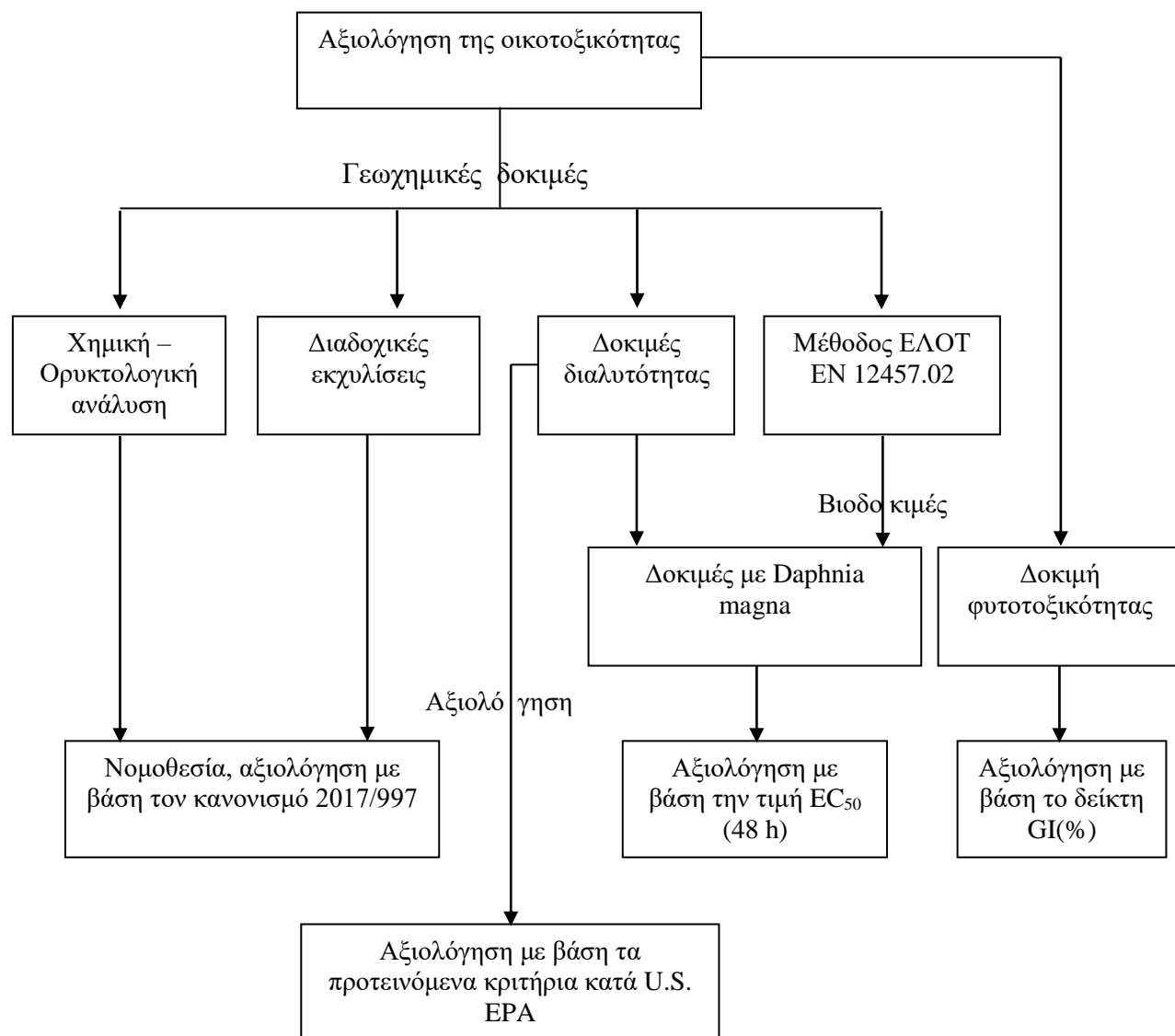
1 ^η δοκιμή				2 ^η δοκιμή			
Αναφορά		«Σαβούρα»		Αναφορά		«Σαβούρα»	
#1	41,5	#1	38,9	#1	38,3	#1	44,9
#2	45,9	#2	42,9	#2	50,2	#2	40,1
#3	49,1	#3	40,8	#3	38,6	#3	33
M.O. (A)	45,5	M.O. (B)	40,9	M.O. (A)	42,4	M.O. (B)	39,3
% Αναστολή ανάπτυξης ριζών				10%			
				% Αναστολή ανάπτυξης ριζών			
				7%			

Για την 1^η δοκιμή του σπόρου Sorghum Saccharatum, παρατηρείται ότι αναπτύχθηκαν όλοι οι σπόροι για το έδαφος αναφοράς και το απόβλητο «Σαβούρα». Για τη 2^η δοκιμή, για το απόβλητο «Σαβούρα» αναπτύχθηκαν όλοι οι σπόροι, ενώ για το έδαφος αναφοράς αναπτύχθηκαν 28 από τους 30 σπόρους.

Όσον αφορά την ανάπτυξη των ριζών, για το σπόρο Sorghum Saccharatum ικανοποιείται το κριτήριο που ορίζεται από το Phytotoxkit, καθώς η μέση τιμή ανάπτυξης των ριζών είναι μεγαλύτερη από 30 mm (45,5 mm για την πρώτη δοκιμή και 42,4 mm για τη δεύτερη). Η ανάπτυξη των ριζών για το σπόρο Sorghum Saccharatum ήταν μικρότερη για το απόβλητο «Σαβούρα» και σημειώθηκε αναστολή ανάπτυξης ριζών 7% για την 1^η δοκιμή και 10% για τη 2^η δοκιμή.

4. Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας του αποβλήτου «Σαβούρα» σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν και τη χρήση κριτηρίων, δεικτών και ορίων με βάση τη νομοθεσία και βιβλιογραφικά δεδομένα παρουσιάζεται στο **Σχήμα 14**.



Σχήμα 14: Μεθοδολογία και κριτήρια για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας

4.1. Αξιολόγηση οικοτοξικότητας με βάση τον Κανονισμό 2017/997

Για την αξιολόγηση σύμφωνα με τον Κανονισμό 2017/997 εφαρμόζονται οι εξισώσεις (6) - (9):

$$\text{➤ } [c (H420) \geq 0,1\%] \quad (6)$$

$$\text{➤ } [\Sigma c (H400) \geq 25 \%] \quad (7)$$

$$\text{➤ } [100 \times \Sigma c (H410) + 10 \times \Sigma c (H411) + \Sigma c (H412) \geq 25\%] \quad (8)$$

$$\text{➤ } [\Sigma c (H410) + \Sigma c (H411) + \Sigma c (H412) + \Sigma c (H413) \geq 25 \%] \quad (9)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τη χημική-ορυκτολογική ανάλυση του αποβλήτου «Σαβούρα», οι περιεχόμενες ενώσεις και τα στοιχεία που έχουν χαρακτηριστεί με κωδικούς δήλωσης επικινδυνότητας που σχετίζονται με την οικοτοξικότητα και περιλαμβάνονται στον εναρμονισμένο κατάλογο των επικίνδυνων ουσιών (CLP), δίνονται στον **Πίνακα 41**.

Πίνακας 41: Ταξινόμηση των ενώσεων που περιέχονται στο απόβλητο «Σαβούρα» κατά CLP

Ένωση/Στοιχείο	Cas No.	Index No.	Κωδικός Οικοτοξικότητας
CaCO ₃	471-34-1, 7440-70-2	Δεν ταξινομείται	-
SiO ₂	14808-60-7	Δεν ταξινομείται	-
CaF ₂	7789-75-5	Δεν ταξινομείται	-
Mg ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	-	Δεν ταξινομείται	-
KAl ₂ (AlSi ₃) ₁₀ (OH) ₂	1318-94-1	Δεν ταξινομείται	-
CaMg(CO ₃) ₂	16389-88-1	Δεν ταξινομείται	-
Ενώσεις Pb*	-	082-002-00-1	H400, H410
ZnCO ₃ **	3486-35-9	**	H400, H410
Ενώσεις Cd*	-	048-001-00-5	H400, H410
Ενώσεις As*	-	033-002-00-5	H400, H410

* Όλες οι ενώσεις του στοιχείου περιλαμβάνονται στον κατάλογο CLP και έχουν χαρακτηριστεί με τους κωδικούς δήλωσης επικινδυνότητας H400 και H410.

** Δεν υπάρχει εναρμονισμένη ταξινόμηση. Οι κωδικοί δήλωσης επικινδυνότητας αφορούν ταξινόμηση που παρέχεται από εταιρείες.

Με βάση τα στοιχεία του **Πίνακα 41** προκύπτει ότι οι ενώσεις που περιέχονται στο εξεταζόμενο δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» και συνδέονται με την οικοτοξικότητα αφορούν σε ενώσεις του As, Cd, Pb και Zn (ZnCO₃).

Για την εφαρμογή των εξισώσεων (6) - (9) θα ληφθούν υπόψη τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης καθώς και τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων, όσον αφορά στο βιοδιαθέσιμο κλάσμα. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που θα χρησιμοποιηθούν στους υπολογισμούς δίνονται στον **Πίνακα 42**.

Πίνακας 42: Συγκέντρωση στοιχείων για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας με βάση τον Κανονισμό 2017/997

Στοιχείο	Ολική συγκέντρωση με βάση τη χημική ανάλυση (%)	Βιοδιαθέσιμο κλάσμα (%)	
		1 ^η δοκιμή	2 ^η δοκιμή
As	0,11	<0,002	0,06
Cd	0,03	0,001	0,02
Pb	1,98	0,012	1,52
Zn	2,24	0,052	0,90

Σημειώνεται ότι σύμφωνα με τον Κανονισμό 2017/997 για την εφαρμογή των εξισώσεων και την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας λαμβάνονται υπόψη τα στοιχεία που έχουν συγκέντρωση >0,1%, για αυτό το λόγο δε θα εξεταστεί η οικοτοξικότητα για την 1^η δοκιμή των διαδοχικών εκχυλίσεων.

4.1.1. Αξιολόγηση οικοτοξικότητας με βάση τον Κανονισμό 2017/997 στα αποτελέσματα της Χημικής Ανάλυσης

Στους υπολογισμούς λαμβάνεται υπόψη η συγκέντρωση των στοιχείων As, Cd, Pb ενώ για τον Zn, θεωρήθηκε ως χειρίστο σενάριο ότι όλη η ποσότητα του Zn, βρίσκεται υπό τη μορφή ZnCO₃ επειδή δεν υπάρχει γενική ομάδα ταξινόμησης των ενώσεων του Zn.

- $\Sigma c (H400) = cAs + cPb + cZn = 0,11 + 1,98 + 4,31 = 6,4 (< 25)$
- $100 \times \Sigma c (H410) + 10 \times \Sigma c (H411) + \Sigma c (H412) = 100 \times (cAs + cPb + cZn) = 100 \times (0,11 + 1,98 + 4,31) = \mathbf{640 (> 25)}$
- $\Sigma c (H410) + \Sigma c (H411) + \Sigma c (H412) + \Sigma c (H413) = (cAs + cPb + cZn) = (0,11 + 1,98 + 4,31) = 6,4 (< 25)$

Με βάση τα παραπάνω, το απόβλητο «Σαβούρα», σύμφωνα με τη χημική ανάλυση, ταξινομείται ως χρόνιας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον.

4.1.2. Αξιολόγηση οικοτοξικότητας με βάση τον Κανονισμό 2017/997 στο βιοδιαθέσιμο κλάσμα της 2^{ης} δοκιμής διαδοχικών εκχυλίσεων

- $\Sigma_c (H400) = \Sigma_c Pb + \Sigma_c Zn = 1,52 + 0,90 = 2,42 (< 25)$
- $100 \times \Sigma_c (H410) + 10 \times \Sigma_c (H411) + \Sigma_c (H412) = 100 \times (\Sigma_c Pb + \Sigma_c Zn) = 100 \times (1,52 + 0,90) = 242 (> 25)$
- $\Sigma_c (H410) + \Sigma_c (H411) + \Sigma_c (H412) + \Sigma_c (H413) = \Sigma_c Pb + \Sigma_c Zn = 1,52 + 0,90 = 2,42 (< 25)$

Λαμβάνοντας υπόψη το βιοδιαθέσιμο κλάσμα των εξεταζόμενων στοιχείων **το απόβλητο «Σαβούρα» επίσης ταξινομείται ως χρόνιας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον.**

4.2. Αξιολόγηση οικοτοξικότητας με βάση τα προτεινόμενα κριτήρια κατά U.S. EPA

Για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας του αποβλήτου «Σαβούρα», η συγκέντρωση των κρίσιμων στοιχείων As, Cd, Pb, Zn στα διαλύματα των δοκιμών διαλυτότητας συγκρίθηκε με τα κριτήρια που έχουν αναπτυχθεί από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. EPA) και αναφέρονται στις μέγιστες τιμές συγκέντρωσης μετάλλων για την οξεία και χρόνια τοξικότητα στο γλυκό νερό.

Στον **Πίνακα 43** παρουσιάζεται ο δείκτης μετατροπής (CF) για τα 4 βαρέα μέταλλα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία. Ο δείκτης αυτός διαφέρει ανάλογα με το αν η συγκέντρωση αναφέρεται στην οξεία τοξικότητα (CMC: Κριτήριο Μέγιστης Συγκέντρωσης) ή στη χρόνια τοξικότητα (CCC: Κριτήριο Συνεχούς Συγκέντρωσης).

Πίνακας 43: Δείκτες μετατροπής για τα διαλυτοποιημένα μέταλλα στο γλυκό νερό

Στοιχείο	CF	
	CMC	CCC
As	1	1
Cd	$1,136672 - [\ln(\Sigma \kappa \lambda \eta \rho \acute{o} \tau \eta \tau \alpha \varsigma) * 0,041838]$	$1,101672 - [\ln(\Sigma \kappa \lambda \eta \rho \acute{o} \tau \eta \tau \alpha \varsigma) * 0,041838]$
Pb	$1,46203 - [\ln(\Sigma \kappa \lambda \eta \rho \acute{o} \tau \eta \tau \alpha \varsigma) * 0,145712]$	$1,46203 - [\ln(\Sigma \kappa \lambda \eta \rho \acute{o} \tau \eta \tau \alpha \varsigma) * 0,145712]$
Zn	0,978	0,986

Από τον **Πίνακα 44** φαίνεται ότι ο δείκτης μετατροπής είναι σταθερός για το As και τον Zn, ενώ μεταβάλλεται ανάλογα με τη σκληρότητα για το Cd και τον Pb. Επομένως, οι συγκεντρώσεις CMC και CCC για το As και τον Zn είναι σταθερές, ενώ για τα άλλα δύο μέταλλα υπολογίζονται σύμφωνα με τις εξισώσεις (10) και (11).

$$CMC = \exp\{mA * [\ln(\Sigma κληρότητας)] + bA\} * CF \quad (10)$$

$$CCC = \exp\{mC * [\ln(\Sigma κληρότητας)] + bC\} * CF \quad (11)$$

Οι παράμετροι mA, bA, mC και bC δίνονται στον **Πίνακα 44**.

Πίνακας 44: Παράμετροι για τον υπολογισμό των κριτηρίων των διαλυμένων μετάλλων για το γλυκό νερό που εξαρτώνται από τη σκληρότητα

Στοιχείο	mA	bA	mC	bC
Cd	0,9789	-3,866	0,7977	-3,909
Pb	1,273	-1,46	0,819	0,6848

- **Δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 8**

Για τις δοκιμές διαλυτότητας όπου παρασκευάστηκε γλυκό νερό με pH: 8, η σκληρότητα του νερού ήταν 250 mg CaCO₃/L. Τα όρια συγκέντρωσης (CMC, CCC) για το γλυκό νερό, σκληρότητας 250 mg CaCO₃/L κατά U.S. EPA φαίνονται στον **Πίνακα 45**.

Πίνακας 45: Όρια συγκεντρώσεων CMC, CCC για γλυκό νερό σκληρότητας 250 mg CaCO₃/L

Δοκιμή διαλυτότητας	As	Cd	Pb	Zn
pH:8, 7 ημέρες	<0,006	0,0045	0,0966	0,2078
pH:8, 28 ημέρες	<0,006	0,005	0,106	0,2
CMC (mg/l)	0,340	0,0042	0,172	0,120
CCC (mg/l)	0,150	0,0014	0,120	0,120

Από τη σύγκριση των ορίων του **Πίνακα 45** με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στις δοκιμές διαλυτότητας σε pH: 8, παρατηρείται ότι:

- Για το As, καμιά τιμή συγκέντρωσης δεν υπερβαίνει τα όρια CMC και CCC (χαρακτηριστικά η μέγιστη συγκέντρωση του αρσενικού βρέθηκε <0,006 mg/L, ενώ

τα όρια είναι 0,340 mg/L για την οξεία τοξικότητα και 0,150 mg/L για τη χρόνια τοξικότητα.

- Οι τιμές συγκέντρωσης του Cd, για τις δοκιμές 7 και 28 ημερών, ξεπερνούν τα όρια της οξείας και της χρόνιας τοξικότητας.
- Για το Pb, καμιά τιμή συγκέντρωσης δεν ξεπερνάει τα όρια χρόνιας και οξείας τοξικότητας.
- Για τον Zn, όλες οι τιμές συγκέντρωσης ξεπερνούν τα όρια της χρόνιας και της οξείας τοξικότητας.

Άρα, το διάλυμα που προκύπτει από τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 8, χαρακτηρίζεται ως οξείας και χρόνιας τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς.

- **Δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 6**

Για τις δοκιμές διαλυτότητας όπου παρασκευάστηκε γλυκό νερό με pH: 6, η σκληρότητα του νερού ήταν 25 mg CaCO₃/L. Τα όρια συγκέντρωσης (CMC, CCC) για το γλυκό νερό, σκληρότητας 25 mg CaCO₃/L κατά U.S. EPA φαίνονται στον **Πίνακα 46**.

Πίνακας 46: Όρια συγκεντρώσεων CMC, CCC για γλυκό νερό σκληρότητας 25 mg CaCO₃/L

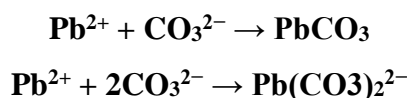
Δοκιμή Διαλυτότητας	As	Cd (mg/L)	Pb	Zn
pH:6, 7 ημέρες	<0,006	0,012	0,193	0,525
pH:6, 28 ημέρες	<0,006	0,011	0,168	0,39
CMC	0,340	0,00049	0,0139	0,120
CCC	0,150	0,00025	0,0275	0,120

Από τη σύγκριση των ορίων του **Πίνακα 46** με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στις δοκιμές διαλυτότητας σε pH: 6, παρατηρείται ότι:

- Για το As, καμμία τιμή συγκέντρωσης δεν υπερβαίνει τα όρια CMC και CCC καθώς η συγκέντρωσή του είναι μικρότερη από τα όρια ανίχνευσης σε όλα τα δείγματα που λήφθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.
- Όλες οι τιμές του Cd, του Pb και του Zn, για τις δοκιμές 7 και 28 ημερών, ξεπερνούν τα όρια οξείας και χρόνιας τοξικότητας.

Άρα, το διάλυμα που προκύπτει από τις δοκιμές διαλυτότητας με αρχική τιμή pH: 6, χαρακτηρίζεται ως οξείας και χρόνιας τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η επίδραση της σκληρότητας του νερού στην τοξικότητα του Pb αποδίδεται στην ανταγωνιστική σχέση μεταξύ Ca και Pb που αναστέλλει τη διαθεσιμότητα του Pb στους υδρόβιους οργανισμούς. Η αλκαλικότητα του διαλύματος επίσης μειώνει την τοξικότητα του στοιχείου λόγω του σχηματισμού ανθρακικών συμπλόκων του Pb που μειώνουν τη συγκέντρωση του ελεύθερου ιόντος Pb και επομένως μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής (Mager et al., 2010):



4.3. Αξιολόγηση της οικοτοξικότητας με βάση τις βιοδοκιμές με *Daphnia magna*

Δοκιμή *Daphnia magna* στα έκπλυμα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02

Για τις δύο βιοδοκιμές με το έκπλυμα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02 παρατηρήθηκαν μικρά ποσοστά ακινητοποίησης για τον οργανισμό *Daphnia magna*. Για καμία συγκέντρωση δε σημειώθηκε ακινητοποίηση του 50% του πληθυσμού. Σημειώνεται ότι η δοκιμή εκπλυσιμότητας ΕΛΟΤ EN 12457.02 περιλαμβάνει έκπλυση σε λόγο υγρού/στερεού 10 L/kg, επομένως το έκπλυμα της δοκιμής αντιστοιχεί σε συγκέντρωση στερεού 100 g/L.

Με βάση τον κανονισμό CLP, οι ουσίες ταξινομούνται ως επικίνδυνες για το υδάτινο περιβάλλον κατηγορίας 1, 2 ή 3, όταν η παράμετρος EC₅₀ 48 h της εξεταζόμενης ουσίας για τον οργανισμό *Daphnia magna* είναι 1, 10 και 100 mg/L. Στην περίπτωση του αποβλήτου «Σαβούρα», η παράμετρος EC₅₀ είναι πολύ μεγαλύτερη από 100 g/L, οπότε το απόβλητο δεν είναι οικοτοξικό για *Daphnia magna*.

Όπως αναφέρθηκε στην **παράγραφο 4.8 του Θεωρητικού Μέρους** σε ορισμένες χώρες της Ευρώπης έχουν προταθεί ή εφαρμόζονται ειδικά όρια για την αξιολόγηση της οικοτοξικότητας των αποβλήτων. Το όριο για την παράμετρο EC₅₀ 48 h σε *Daphnia magna*, όταν εφαρμόζεται σε έκπλυμα αποβλήτου για λόγο υγρού/στερεού 10 L/kg (όπως η δοκιμή ΕΛΟΤ EN 12457.02) είναι 10 mL/L (Τσεχία) και 100 mL/L (Γαλλία, Γερμανία).

Στην περίπτωση του εξεταζόμενου αποβλήτου «Σαβούρα», η παράμετρος EC₅₀ είναι πολύ μεγαλύτερη από 1000 mL/L, οπότε το απόβλητο δεν είναι οικότοξικό για *Daphnia magna*.

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει ότι το απόβλητο «Σαβούρα» δε χαρακτηρίζεται οικότοξικό για το καρκινοειδές *Daphnia magna* με βάση τις δοκιμές στο έκπλυμα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02.

Δοκιμή *Daphnia magna* στα διαλύματα των δοκιμών διαλυτότητας

Για τις βιοδοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στα διαλύματα των δοκιμών διαλυτότητας τα αποτελέσματα διαφέρουν. Στο διάλυμα της δοκιμής **28 ημερών**, με αρχική τιμή **pH: 8**, παρατηρήθηκαν μικρά ποσοστά ακινητοποίησης και για καμμία συγκέντρωση δε σημειώθηκε ακινητοποίηση του πληθυσμού κατά το ήμισι. Άρα το απόβλητο **δε θεωρείται οικότοξικό**. Για τη δοκιμή **7 ημερών** με αρχική τιμή **pH: 6**, σημειώθηκε ακινητοποίηση σε ποσοστό 100% των οργανισμών για τη μέγιστη συγκέντρωση διαλύματος. **Με βάση τα παραπάνω, η τιμή EC₅₀ 48 h για *Daphnia magna* του αποβλήτου «Σαβούρα» είναι 10 < EC₅₀ < 100 mg/L και με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 3 ταξινομείται ως τοξικό για υδάτινο περιβάλλον, κατηγορίας 3.**

Σημειώνεται παρόλα αυτά ότι το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τη δοκιμή διαλυτότητας σε pH: 6 έχει μικρή σκληρότητα (25 mg/L), σε σύγκριση με την συνιστώμενη σκληρότητα του νερού για την εξέταση της τοξικότητας σε *Daphnia magna*, δηλ. 140 - 250 mg/L (OECD/OCDE 202). Η απόκλιση αυτή ενδέχεται να επηρέασε την ακινητοποίηση των οργανισμών *Daphnia magna*.

4.4. Αξιολόγηση των δοκιμών φυτοτοξικότητας

Η αξιολόγηση της δοκιμής φυτοτοξικότητας θα γίνει σύμφωνα με το δείκτη ανάπτυξης GI (Germination Index) (Γιαννουλάκη κ.α., 2008). Ο δείκτης GI, εξαρτάται από την ανάπτυξη του βλαστού και την επιμήκυνση της ρίζας και υπολογίζεται από τις εξισώσεις (12), (13) και (14).

$$\text{Ανάπτυξη σπόρου (\%)} = \left(\frac{\text{Αριθμός σπόρων που βλάστησαν στο απόβλητο}}{\text{Αριθμός σπόρων που βλάστησαν στο έδαφος αναφοράς}} \right) \times 100 \quad (12)$$

$$\text{Ανάπτυξη ρίζας (\%)} = \left(\frac{\text{Μέση επιμήκυνση ρίζας στο απόβλητο}}{\text{Μέση επιμήκυνση ρίζας στο έδαφος αναφοράς}} \right) \times 100 \quad (13)$$

$$\text{GI (\%)} = (\% \text{Ανάπτυξη βλαστού}) \times (\% \text{Ανάπτυξη ρίζας}) / 100 \quad (14)$$

Για τον υπολογισμό του δείκτη GI (%), ένας σπόρος θεωρείται ανεπτυγμένος όταν το μήκος των ριζών του υπερβαίνει τα 5 mm. Για τις ρίζες με μήκος λιγότερο από 5 mm, το μήκος αυτό θεωρείται ίσο με το 0 και ο σπόρος δεν θεωρείται ανεπτυγμένος (Σκούτα, 2007).

Οι δείκτες GI (%) που υπολογίστηκαν για τα τρία είδη φυτών δίνονται στον **Πίνακα 47**.

Πίνακας 47: Δείκτης ανάπτυξης GI (%) για τα φυτά που χρησιμοποιήθηκαν στη δοκιμή φυτοτοξικότητας

Είδος φυτού	Δείκτης GI (%)
Lepidium Sativum	101,42
Sinapis Alba	116,41
Sorghum Saccharatum	94,39

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του **Πίνακα 47** η σειρά αύξησης του δείκτη GI είναι S. Alba > Lep. Sativum > S. Saccharatum. Η μείωση του δείκτη GI, δείχνει αύξηση της ευαισθησίας του φυτού, έτσι μεγαλύτερη ευαισθησία παρουσιάζει το φυτό S. Saccharatum. Με βάση τις τιμές του δείκτη ανάπτυξης GI, αξιολογείται η επίδραση του αποβλήτου στην ανάπτυξη των εξεταζόμενων φυτών, σύμφωνα με τα παρακάτω κριτήρια (Czerniawska-Kusza et al., 2006):

- i. GI: 0 – 90% → Αναστολή ανάπτυξης
- ii. GI: 90 – 110% → Καμμία επίδραση
- iii. GI: > 110% → Ευτροφισμός

Με βάση τα αποτελέσματα, για τα φυτά Lepidium Sativum και Sorghum Saccharatum δεν παρατηρείται καμμία επίδραση, ενώ για το φυτό S. Alba παρατηρείται ευτροφισμός. **Επομένως το απόβλητο «Σαβούρα» δε θεωρείται οικοτοξικό για τα εξεταζόμενα φυτά δείκτες.**

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Το δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία, αποτελεί ανθρακικό μεταλλευτικό απόβλητο από την περιοχή του Λαυρίου.

Το εξεταζόμενο δείγμα περιέχει Ca σε υψηλό ποσοστό (36%) και σημαντικές ποσότητες Zn, Fe και Pb. Τα κύρια ορυκτά που περιέχονται στο απόβλητο είναι ασβεστίτης (CaCO_3), χαλαζίας (SiO_2), φθορίτης (CaF_2), κερουσίτης (PbCO_3), σμισθονίτης (ZnCO_3), γλωρίτης ($\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)_{10}(\text{OH})_2$) και δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Από την εφαρμογή της δοκιμής εκπλυσιμότητας ΕΛΟΤ EN 12457.02 προκύπτει ότι η συγκέντρωση όλων των εξεταζόμενων στοιχείων (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn) καθώς και των ιόντων γλωρίου, φθορίου και θεικών ανιόντων ικανοποιεί τα κριτήρια για την αποδοχή αποβλήτων σε ΧΥΤΑ αδρανών έως μη επικίνδυνων αποβλήτων. Με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων τα στοιχεία Cd, Pb και Zn που εξετάστηκαν βρίσκονται είτε με τη μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων ή με τη μορφή ανθρακικών ενώσεων. Το As βρίσκεται κυρίως με τη μορφή δυσδιάλυτων ενώσεων. Η εκτέλεση των δοκιμών διαλυτότητας σε διαφορετικές συνθήκες pH (pH: 8 και pH: 6) και διαφορετικές χρονικές περιόδους (7 και 28 ημέρες) έδειξε ότι συγκέντρωση του As σε όλα τα διαλύματα είναι μικρότερη από το όριο ποσοτικοποίησης της αναλυτικής τεχνικής (δηλ. $<0,006 \text{ mg/L}$). Για το Cd, η συγκέντρωση στα διαλύματα με pH: 8 κυμάνθηκε από $0,0026 \text{ mg/L}$ έως $0,005 \text{ mg/L}$, ενώ η συγκέντρωση στα διαλύματα με pH: 6 ήταν σαφώς μεγαλύτερη ($0,011 - 0,022 \text{ mg/L}$). Για το Pb, το εύρος της συγκέντρωσης στο διάλυμα με pH: 8 ήταν $0,09 - 0,106 \text{ mg/L}$ και για το διάλυμα με pH: 6 $0,168 - 0,237 \text{ mg/L}$. Τέλος, για τον Zn σημειώθηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση στα διαλύματα με την τιμή να κυμαίνεται μεταξύ $0,12 - 0,269 \text{ mg/L}$ για το pH: 8 και $0,28 - 0,848 \text{ mg/L}$ για το pH: 6. Η έκθεση *Daphnia magna* στο έκπλυμα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02 δεν είχε καμία επίδραση στους οργανισμούς. Η εκτέλεση της δοκιμής με τα διαλύματα των δοκιμών διαλυτότητας είχε επίδραση στους οργανισμούς μόνο για τη χαμηλότερη τιμή pH (pH: 6) και οδήγησε στην ακινητοποίηση του 90 - 100% του πληθυσμού.

Σύμφωνα με την αξιολόγηση με κριτήρια και δείκτες διαφόρων κανονισμών, το απόβλητο «Σαβούρα»:

- ταξινομείται ως χρόνιας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον, σύμφωνα με τη χημική ανάλυση του στερεού.
- ταξινομείται ως χρόνιας τοξικότητας για το υδάτινο περιβάλλον σύμφωνα με το βιοδιαθέσιμο κλάσμα των διαδοχικών εκχυλίσεων.
- χαρακτηρίζεται ως οξείας και χρόνιας τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς, με βάση τη διαλυτοποίηση των μετάλλων στις δοκιμές διαλυτότητας σε διαλύματα που προσομοιάζουν γλυκό νερό με pH: 8 και 6.
- δε χαρακτηρίζεται οικοτοξικό για το καρκινοειδές *Daphnia magna* με βάση τις δοκιμές στο έκπλυμα της δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02 και σύμφωνα με τις δοκιμές στο διάλυμα της προσομοίωσης γλυκού νερού σε pH: 8.
- χαρακτηρίζεται ως χρόνιας οικοτοξικότητας κατηγορίας 3 για το υδάτινο περιβάλλον με βάση την έκθεση του καρκινοειδούς *Daphnia magna* στα διαλύματα της προσομοίωσης γλυκού νερού με pH: 6.

Το συμπέρασμα που προέκυψε από την εφαρμογή των προαναφερθέντων δοκιμών είναι ότι όταν η ταξινόμηση του δείγματος στηρίζεται μόνο στη χημική ανάλυση του στερεού ή των εκπλυμάτων του, χαρακτηρίζεται ως χρόνιας τοξικότητας ανεξαρτήτως των συνθηκών. Αντιθέτως, η οικοτοξικότητα επηρεάζεται από την αλλαγή του pH και της σύστασης του υδάτινου περιβάλλοντος με βάση τις δοκιμές οικοτοξικότητας με *Daphnia magna*. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι το δείγμα αποβλήτου «Σαβούρα» είναι οικοτοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς σε περίπτωση που αποτεθεί σε υδάτινο περιβάλλον με σχετικά όξινο pH. Τα νερά με αλκαλικό pH, όπου συναντούνται σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Ca, λειτουργούν προστατευτικά μειώνοντας την οικοτοξικότητα του δείγματος στους υδρόβιους οργανισμούς.

Η εκτέλεση της δοκιμής φυτοτοξικότητας και ο υπολογισμός του δείκτη GI, έδειξε ότι η σειρά αύξησης της ευαισθησίας των φυτών είναι *S. Saccharatum* > *Lep. Sativum* > *S. Alba*.

Για τα φυτά *Lepidium Sativum* και *Sorghum Saccharatum* δεν παρατηρείται αναστολή ανάπτυξης, ενώ το για το φυτό *S. Alba* παρατηρείται ευτροφισμός. Επομένως το απόβλητο «Σαβούρα» δε θεωρείται οικοτοξικό για τα εξεταζόμενα φυτά δείκτες.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Παρά το γεγονός ότι οι δοκιμές οικοτοξικότητας έγιναν στον υδρόβιο οργανισμό *Daphnia magna* και σε τρία φυτά δείκτες, ενδείκνυται η εφαρμογή δοκιμών οικοτοξικότητας και σε άλλους οργανισμούς για τον πλήρη έλεγχο της τοξικότητας του δείγματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

- Βαλαβανίδης, Α. (2007). *Οικοτοξικολογία και Περιβαλλοντική Τοξικολογία*. Αθήνα: Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Βλαχογιάννη, Θ., & Βαλαβανίδης, Α. (2010). *Δοκιμασίες τοξικότητας και οικοτοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς*. Αθήνα.
- Γιαννουλάκη, Α., Σπανομήτσιος, Μ.-Π., Γεωργέλλης, Π., Γιαννουλάκης, Θ., & Σπανομήτσιος, Σ. (2008a). Μελέτη ρύπανσης των εδαφών από φυτοφάρμακα, τοξικά στερεά και υγρά απόβλητα. In *4ο Συνέδριο ΠΕΕΚΠΕ, Ναύπλιο 12-14/12/2008* (p. 6).
- Γιαννουλάκη, Α., Σπανομήτσιος, Μ.-Π., Γεωργέλλης, Π., Γιαννουλάκης, Θ., & Σπανομήτσιος, Σ. (2008b). *Μελέτη της ρύπανσης των εδαφών από φυτοφάρμακα, τοξικά στερεά και υγρά απόβλητα*.
- Δημητριάδης, Α., Βέργου, Α., & Βλαχογιάννης, Ν. (2009). Η ρύπανση της Λαυρεωτικής χερσονήσου και του αστικού περιβάλλοντος του Λαυρίου από τα μεταλλευτικά-μεταλλουργικά απορρίμματα και οι επιπτώσεις στην υγεία του τοπικού πληθυσμού. In *Η ρύπανση της Λαυρεωτικής χερσονήσου* (pp. 573–624).
- Καββαδάς, Μ. (2005). *Στοιχεία εδαφομηχανικής*. Εκδόσεις ΕΜΠ.
- Κονταλή, Μ. (2011). *ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΤΕΛΙΚΩΝ ΕΚΡΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΣΤΑΘΜΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΗΣ ΠΑΤΡΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ (BIOTEST)*. Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Κούγκολος, Α. (2007). *Εισαγωγή στην περιβαλλοντική μηχανική*.
- Κουϊμπζής, Θ., Φυτιανός, Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ., & Βουτσά, Δ. (2004). *Έλεγχος ρύπανσης περιβάλλοντος*. Θεσσαλονίκη: University Studio Press.
- Πασπαλιάρης, Ι., Παπασιώπη, Ν., Ξενίδης, Α., Μυλωνά, Ε., Βαξεβανίδου, Κ., Γιαννοπούλου, Ι., & Μπάρτζας, Γ. (2003). *ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΛΑΦΩΝ - ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ*.
- Σακαβέλη, Φ. (2016). *Οικοτοξικότητα ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Σακελλαριάδου, Φ. (2007). *Ωκεανογραφία*. Σταμούλη Α.Ε.
- Σκούτα, Α. (2007). *ΧΡΗΣΗ SDS ΚΑΙ EDTA ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΑΠΟ ΡΥΠΑΣΜΕΝΑ ΕΛΑΦΗ*. Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Τσιρίδης, Β. (2011). *Μελέτη Τοξικότητας Ιπτάμενης Τέφρας*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο

Θεσσαλονίκης.

WasteVal, Ανάπτυξη και εφαρμογή ολοκληρωμένης μεθοδολογίας διαχείρισης, επεξεργασίας και αξιοποίησης στερεών επικίνδυνων αποβλήτων (2013). *Ερευνητικό πρόγραμμα "Θαλής"*.

Ξενόγλωσση

Altindag, A., Ergonul, B. M., Yigit, S., & Bayakan, O. (2008). *The acute toxicity of lead nitrate on Daphnia magna Straus*. Ankara.

Arambašić, M. B., Bjelić, S., & Subakov, G. (1995). Acute toxicity of heavy metals (copper, lead, zinc), phenol and sodium on *Allium cepa* L., *Lepidium sativum* L. and *Daphnia magna* St.: Comparative investigations and the practical applications. *Water Research*, 29(2), 497–503.

Bauerek, A., Cabala, J., & Smieja-Krol, B. (2009). Mineralogical Alterations of Zn-Pb Flotation Wastes of Mississippi Valley-Type Ores (Southern Poland) and Their Impact on Contamination of Rainwater Runoff. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18(5), 781–788.

Bhattacharya, P., Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., McLaughlin, M. J., Bundschuh, J., & Panaullah, G. (2007). Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of the Total Environment*, 379(2–3), 109–120.

Clevenger, T. E. (1990). Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air and Soil Pollution*, 50(3–4), 241–254.

Costa, G., & Morel, J. L. (1994). Water relations, gas exchange and amino acid content in Cd-treated lettuce. *Plant Physiology and Biochemistry*, 32 (4), 561–570.

Czerniawska-Kusza, I., Ciesielczuk, T., Kusza, G., & Cichon, A. (2006). *Comparison of the Phytotoxkit Microbiotest and Chemical Variables for Toxicity Evaluation of Sediments*.

Czerniawska-Kusza, I., & Kusza, G. (2011). The potential of the Phytotoxkit microbiotest for hazard evaluation of sediments in eutrophic freshwater ecosystems. *Environmental Monitoring and Assessment*, 179(1–4), 113–121.

Fargasova, A. (2004). *Toxicity comparison of some possible toxic metals (Cd, Cu, Pb, Se, Zn) on young seedlings of Sinapis alba L.* *Plant, Soil and Environment* (Vol. 50). Bratislava.

Federal Environmental Agency. (n.d.). Recommendations for the ecotoxicological characterization of wastes,. Germany.

- Flora, G., Gupta, D., & Tiwari, A. (2012). Toxicity of lead: a review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*, 5(2).
- Francois-Férard, J., & Ferrari, B. (2005). No Title. In C. Blaise & J.-F. Ferard (Eds.), *Small-scale Freshwater Toxicity Investigations Volume 2 - Hazard Assessment Schemes* (pp. 331–375). Springer.
- Hennebert, P., van der Sloot, H. A., Rebischung, F., Weltens, R., Geerts, L., & Hjelmar, O. (2014). Hazard property classification of waste according to the recent propositions of the EC using different methods. *Waste Management*, 34(10), 1739–1751.
- Hogstrand, C., Reid, S., & Wood, C. (1995). Ca²⁺ versus Zn²⁺ transport in the gills of freshwater rainbow trout and the cost of adaptation to waterborne Zn²⁺. *The Journal of Experimental Biology*, 198(Pt 2), 337–348.
- Hogstrand, C., Wilson, R. W., Polgar, D., & Wood, C. M. (1994). Effects of zinc on the kinetics of branchial calcium uptake in freshwater rainbow trout during adaptation to waterborne zinc. *The Journal of Experimental Biology*, 186, 55–73.
- Hughes, M. F. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 133(1), 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00084-X](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00084-X)
- Khargarot, B., & Ray, P. (1985). Investigation of correlation between physiochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, (18), 109–120.
- LeBlanc, G. (1982). Laboratory investigation into the development of resistance of *Daphnia magna* to environmental pollutants. *Environ. Poll.*, (27), 309–322.
- Mager, E., Brix, K., & Grosell, M. (2010). Influence of bicarbonate and humic acid on effects of chronic waterborne lead exposure to the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Aquatic Toxicology*, (96), 135–144.
- Moreno Caselles, J., Moral, R., Perez Espinosa, A., & Perez Murcia, M. D. (2000). Cadmium accumulation and distribution in cucumber plant. *Journal of Plant Nutrition*, 23(2), 243–250.
- Moser, H., & Kessler, H. (2009). Ecotoxicological characterization of waste as an instrument in waste classification and risk assessment. In *Ecotoxicological characterization of waste*.
- Mseddi, H., Mammou, A. B., & Oueslati, W. (2010). Methodology for the extraction of carbonate-bound trace metals from carbonate-rich soils: application to Lakhoutat soils, Tunis, Tunisia. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 22(3), 165–170.

- Muysen, B. T. . A., De Schamphelaere, K. A. C., & Janssen, C. R. (2006). Mechanisms of chronic waterborne Zn toxicity in *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, 77(4), 393–401.
- Muysen, B. T. . A., & Janssen, C. R. (2002). Accumulation and regulation of zinc in *Daphnia magna*: Links with homeostasis and toxicity. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43(4), 492–496.
- Nwosu, J. U., Harding, A. K., & Linder, G. (1995). *Cadmium and lead uptake by edible crops grown in a silt loam soil*.
- OECD No, 29. (2001). Guidance document on transformation/dissolution of metals and metal compounds in aqueous media.
- Pandard, P., Devillers, J. ., Charissou, A. M. ., Poulsen, V., Jourdain, M. J., Ferard, J. F., ... Bispo, A. (2006). *Selecting a battery of bioassays for ecotoxicological characterization fo wastes, Science of the Total Environment*.
- Pinto, A. P., Mota, A. M., De Varennes, A., & Pinto, F. C. (2004). Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants. *Science of the Total Environment*, 326(1–3), 239–247.
- Santore, R. C., Mathew, R., Paquin, P. R., & DiToro, D. (2002). Application of the biotic ligand model to predicting zinc toxicity to rainbow trout, fathead minnow, and *Daphnia magna*. *Comparative Biochemistry and Physiology - C Toxicology and Pharmacology Toxicology and Pharmacology*, 133(1–2), 271–285.
- Silva, V. C., Almeida, S. M., Resgalla, C., Masfarau, J. F., Cotelle, S., & Radetski, C. M. (2013). Arsenate (As V) in water: Quantitative sensitivity relationships among biomarker, ecotoxicity and genotoxicity endpoints. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 92, 174–179.
- Spry, D. J., & Wood, C. M. (1985). Ion Flux Rates, Acid–Base Status, and Blood Gases in Rainbow Trout, *Salmo gairdneri* , Exposed to Toxic Zinc in Natural Soft Water. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 42(8), 1332–1341.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
- Theegala, C. S., Suleiman, A. A., & Carriere, P. A. (2007). Toxicity and biouptake of lead and arsenic by *Daphnia pulex*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42(1), 27–31.
- United States Environmental Protection Agency (2017). National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria

- Van Der Sloot, H. A. Heasman, L., Quevauviller Ph. and Va Berg, M. J. A. (1997). Harmonization of Leaching/Extraction Tests. *Studies in Environmental Science*, 70.
- Wilke, B. M., Riepert, F., Koch, C., & Kühne, T. (2008). Ecotoxicological characterization of hazardous wastes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70(2), 283–293.
- Xenidis, A., Papassiopi, N., & Komnitsas, K. (2003). *Carbonate-rich mining tailings in Lavrion: Risk assessment and proposed rehabilitation schemes. Advances in Environmental Research* (Vol. 7).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα Α: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμών διαλυτότητας

Πίνακας 48: Διαλυτότητα στοιχείων (As, Cd, Pb, Zn) στη δοκιμή διαλυτότητας 7 ημερών – pH: 8

Αρχικό pH: 7,85				
2 ώρες - pH: 8,04				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0026	0,0867	0,0834
#2	<0,0061	0,0027	0,0977	0,156
M.O.	<0,0061	0,0026	0,0922	0,1197
Σ.Π.Α. (%)	0,00	5,71	11,90	60,62
6 ώρες - pH: 7,97				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0030	0,096	0,1181
#2	<0,0061	0,0042	0,0938	0,217
M.O.	<0,0061	0,0036	0,0949	0,1676
Σ.Π.Α. (%)	0,00	33,61	2,30	59,03
24 ώρες - pH: 8				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,00346	0,08796	0,15
#2	<0,0061	0,00347	0,09484	0,1524
M.O.	<0,0061	0,0035	0,0914	0,1512
Σ.Π.Α. (%)	0,00	0,29	7,53	1,59
48 ώρες - pH: 7,99				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0037	0,0959	0,1653
#2	<0,0061	0,0037	0,0950	0,1644
M.O.	<0,0061	0,0037	0,0954	0,1649
Σ.Π.Α. (%)	0,00	0,81	0,90	0,55
168 ώρες - pH: 7,9				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0045	0,0965	0,2008
#2	0,0065	0,0045	0,0967	0,2147
M.O.	<0,0063	0,0045	0,0966	0,2078
Σ.Π.Α. (%)	6,50	2,00	0,22	6,69

Πίνακας 49: Διαλυτότητα στοιχείων (As, Cd, Pb, Zn) στη δοκιμή διαλυτότητας 28 ημερών – pH: 8

Αρχικό pH: 7,75				
1η Ημέρα - pH: 7,8				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	0,0064	0,0032	0,0959	
#2	<0,0061	0,0033	0,0926	0,1457
M.O.	<0,0062	0,0032	0,0942	0,1457
Σ.Π.Α. (%)	4,49	2,48	3,47	
3η Ημέρα - pH: 7,86				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0037	0,0897	0,1749
#2	<0,0061	0,0037	0,0967	0,1838
M.O.	<0,0061	0,0037	0,0932	0,1794
Σ.Π.Α. (%)	0	1,09	7,51	4,96
7η Ημέρα - pH: 7,98				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	0,0066	0,0041	0,0871	0,23
#2	<0,0061	0,0041	0,0926	0,2372
M.O.	<0,0064	0,0041	0,0899	0,2336
Σ.Π.Α. (%)	7,87	0	6,15	3,08
14η Ημέρα - pH: 7,94				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0048	0,0905	0,2723
#2	<0,0061	0,0049	0,0897	0,2652
M.O.	<0,0061	0,0048	0,090	0,2688
Σ.Π.Α. (%)	0,00	0,41	0,84	2,64
22η Ημέρα - pH: 7,86				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	-	0,004	0,1026	0,21
#2	-	0,0042	0,0997	0,31
M.O.	-	0,0041	0,1012	0,26
Σ.Π.Α. (%)	-	4,88	2,85	38,46
28η Ημέρα - pH: 7,83				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,005	0,1028	0,2
#2	<0,0061	0,0049	0,1087	0,2
M.O.	<0,0061	0,0050	0,1058	0,2
Σ.Π.Α. (%)	0,00	2,02	5,58	0,00

Πίνακας 50: Διαλυτότητα στοιχείων (As, Cd, Pb, Zn) στη δοκιμή διαλυτότητας 7 ημερών

– pH: 6

Αρχικό pH: 5,5				
2 ώρες - pH: 6,09				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0200	-	0,7902
#2	<0,0061	0,0196	-	0,7151
M.O.	<0,0061	0,0198	-	0,7527
Σ.Π.Α. (%)	0,00	2,07	-	9,98
6 ώρες - pH: 6,43				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0219	-	0,8154
#2	<0,0061	0,0219	-	0,8804
M.O.	<0,0061	0,0219	-	0,8479
Σ.Π.Α. (%)	0,00	0,00	-	7,67
24 ώρες - pH: 7,78				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0210	-	0,7732
#2	<0,0061	0,0208	-	0,6372
M.O.	<0,0061	0,0209	-	0,7052
Σ.Π.Α. (%)	0,00	0,81	-	19,29
48 ώρες - pH: 7,73				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0204	0,2256	0,5879
#2	<0,0061	0,0204	0,2485	0,6156
M.O.	<0,0061	0,0204	0,2371	0,6018
Σ.Π.Α. (%)	0,00	0,29	9,66	4,60
168 ώρες - pH: 7,76				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0200	0,2033	0,5369
#2	<0,0061	0,0198	0,1823	0,5137
M.O.	<0,0061	0,0199	0,1928	0,5253
Σ.Π.Α. (%)	0,00	0,90	10,89	4,42

Πίνακας 51: Διαλυτότητα στοιχείων (As, Cd, Pb, Zn) στη δοκιμή διαλυτότητας 28 ημερών – pH: 6

Αρχικό pH: 5,6				
1η Ημέρα - pH: 7,54				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0208	0,2068	0,3693
#2	<0,0061	0,0212	0,2437	0,3555
M.O.	<0,0061	0,0210	0,2253	0,3624
Σ.Π.Α. (%)	0,00	1,76	16,38	3,81
3η Ημέρα - pH: 7,64				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0205	0,2054	0,3329
#2	<0,0061	0,0207	0,1985	0,3352
M.O.	<0,0061	0,0206	0,2020	0,3341
Σ.Π.Α. (%)	0,00	0,87	3,42	0,69
7η Ημέρα - pH: 7,77				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0197	0,1912	0,3086
#2	<0,0061	0,0203	0,2235	0,3123
M.O.	<0,0061	0,0200	0,2074	0,3105
Σ.Π.Α. (%)	0,00	2,90	15,58	1,19
14η Ημέρα - pH: 7,76				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,0211	0,1977	0,3747
#2	<0,0061	0,0209	0,2048	0,3299
M.O.	<0,0061	0,0210	0,2013	0,3523
Σ.Π.Α. (%)	0,00	1,05	3,53	12,72
22η Ημέρα - pH: 7,63				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	-	0,011	0,1758	0,27
#2	-	0,011	0,1784	0,29
M.O.	-	0,011	0,1771	0,28
Σ.Π.Α. (%)	-	0,00	1,47	7,14
28η Ημέρα - pH: 7,61				
	As (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
#1	<0,0061	0,011	0,1707	0,39
#2	<0,0061	0,011	0,1655	0,39
M.O.	<0,0061	0,011	0,1681	0,39
Σ.Π.Α. (%)	0,00	0,00	3,09	0,00

**Παράρτημα Β: Αναλυτικά αποτελέσματα βιοδοκιμών με
Daphnia magna**

Πίνακας 52: Αναλυτικά αποτελέσματα 1^{ης} δοκιμής με *Daphnia magna* στο απόβλητο

ΕΛΟΤ EN 12457.02

Συγκέντρωση αποβλήτου	Διάρκεια έκθεσης	
	48 ώρες	
		Αριθμός ακινητοποιημένων
0%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20
6,25%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20
12,50%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	-
	Σύνολο	0/15
25%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	-
	Σύνολο	0/15
50%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	-
	Σύνολο	0/15
100%	A	0/5
	B	1/5
	C	0/5
	D	-
	Σύνολο	1/15

Πίνακας 53: Αναλυτικά αποτελέσματα 2^{ης} δοκιμής με *Daphnia magna* στο απόβλητο

ΕΛΟΤ EN 12457.02

Συγκέντρωση αποβλήτου		Διάρκεια Έκθεσης	
		24 ώρες	48 ώρες
		Αριθμός ακινητοποιημένων	
0%	A	0/5	0/5
	B	0/5	0/5
	C	0/5	0/5
	D	0/5	0/5
	Σύνολο	0/20	0/20
6,25%	A	0/5	0/5
	B	0/5	0/5
	C	0/5	0/5
	D	0/5	0/5
	Σύνολο	0/20	0/20
12,50%	A	0/5	0/5
	B	0/5	0/5
	C	0/5	0/5
	D	0/5	0/5
	Σύνολο	0/20	0/20
25%	A	0/5	0/5
	B	0/5	0/5
	C	0/5	0/5
	D	1/5	1/5
	Σύνολο	1/20	1/20
50%	A	0/5	0/5
	B	0/5	0/5
	C	0/5	0/5
	D	0/5	0/5
	Σύνολο	0/20	0/20
100%	A	0/5	0/5
	B	0/5	0/5
	C	1/5	1/5
	D	0/5	0/5
	Σύνολο	1/20	1/20

Πίνακας 54: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμής με *Daphnia magna* στο απόβλητο της δοκιμής διαλυτότητας (28 ημέρες – pH: 8)

Συγκέντρωση αποβλήτου	Διάρκεια έκθεσης	
	48 ώρες	
		Αριθμός ακινητοποιημένων
0%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20
6,25%	A	0/5
	B	0/5
	C	1/5
	D	0/5
	Σύνολο	1/20
12,50%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20
25%	A	0/5
	B	0/5
	C	1/5
	D	0/5
	Σύνολο	1/20
50%	A	-
	B	-
	C	-
	D	-
	Σύνολο	-
100%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20

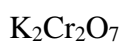
Πίνακας 55: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμής με *Daphnia magna* στο απόβλητο της δοκιμής διαλυτότητας (7 ημέρες – pH: 6)

Συγκέντρωση αποβλήτου	Διάρκεια έκθεσης	Αριθμός ακινητοποιημένων
	48 ώρες	
0%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20
6,25%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20
12,50%	A	0/5
	B	1/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	1/20
25%	A	0/5
	B	0/5
	C	1/5
	D	0/5
	Σύνολο	1/20
50%	A	0/5
	B	1/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	1/20
100%	A	5/5
	B	5/5
	C	5/5
	D	5/5
	Σύνολο	20/20

Πίνακας 56: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμής με *Daphnia magna* στο απόβλητο της δοκιμής διαλυτότητας (28 ημέρες – pH: 6)

Συγκέντρωση αποβλήτου	Διάρκεια έκθεσης	
	48 ώρες	
		Αριθμός ακίνητοποιημένων
0%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20
6,25%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20
12,50%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20
25%	A	0/5
	B	1/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	1/20
50%	A	0/5
	B	0/5
	C	0/5
	D	0/5
	Σύνολο	0/20
100%	A	5/5
	B	5/5
	C	3/5
	D	5/5
	Σύνολο	18/20

Πίνακας 57: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμής ελέγχου με *Daphnia magna* σε



Συγκέντρωση αποβλήτου		Διάρκεια Έκθεσης	
		24 ώρες	48 ώρες
		Αριθμός ακίνητοποιημένων	
0 mg/l	A	0/5	0/5
	B	0/5	0/5
	C	0/5	2/5
	D	0/5	0/5
	Σύνολο	0/20	2/20
0,32 mg/l	A	0/5	0/5
	B	0/5	0/5
	C	0/5	0/5
	D	0/5	0/5
	Σύνολο	0/20	0/20
0,56 mg/l	A	0/5	0/5
	B	1/5	2/5
	C	0/5	0/5
	D	1/5	2/5
	Σύνολο	2/20	4/20
1 mg/l	A	4/5	4/5
	B	2/5	5/5
	C	1/5	4/5
	D	0/5	5/5
	Σύνολο	7/20	18/20
1,8 mg/l	A	5/5	5/5
	B	4/5	5/5
	C	4/5	5/5
	D	4/5	5/5
	Σύνολο	17/20	20/20
3,2 mg/l	A	5/5	5/5
	B	5/5	5/5
	C	5/5	5/5
	D	5/5	5/5
	Σύνολο	20/20	20/20

**Παράρτημα Γ: Αναλυτικά αποτελέσματα δοκιμής
φυτοτοξικότητας**

➤ **Μέτρησηση ανάπτυξης ριζών**

Πίνακας 58: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Αναφοράς με χρήση του φυτού *Lepidium Sativum* (1^η και 2^η δοκιμή)

1η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	2,5	3,5	2,8
2	2,9	-	1,5
3	1,5	< 0,1	1,5
4	2	4,5	2,5
5	2,3	1,4	-
6	1,6	4,1	4,3
7	1	-	1,8
8	0	3,2	3,5
9	1,5	1,7	3,7
10	1	1,5	1,7

2η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	4,1	1,4	2,8
2	2,1	3	3,8
3	-	0,5	2,9
4	-	2,6	-
5	-	2,9	2,9
6	2,7	2,4	3,9
7	< 0,1	1,5	4,5
8	2,5	-	4,7
9	0,6	3,5	2,8
10	1,6	3,7	4

Πίνακας 59: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Σαβούρα με χρήση του φυτού *Lepidium Sativum* (1^η και 2^η δοκιμή)

1η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	2,1	-	-
2	2	1,7	3,1
3	1,9	1,1	4,1
4	2,8	1	3,6
5	3,1	1	3
6	-	2,7	2,1
7	2,8	1,3	2,6
8	3,5	2,1	2,9
9	4	1,2	1,5
10	1,9	1,7	3,3

2η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	1,6	2,1	3
2	1	2,7	2,6
3	2,4	1,7	4,4
4	1,1	2	3,6
5	1,4	1,6	1,7
6	1,6	2,5	3,8
7	3,5	-	3,2
8	2,2	-	2,2
9	1,9	1,7	2,5
10	1,9	1,5	2,7

Πίνακας 60: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Αναφοράς με χρήση του φυτού *Sinapis Alba* (1^η και 2^η δοκιμή)

1η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	6,7	2,6	4
2	1,5	2,9	2
3	4,6	2	1,8
4	-	1,6	5,2
5	3,5	2	6,4
6	1,2	2,2	2,6
7	1,5	3,9	2,9
8	2,2	2,5	5,5
9	3,2	2,4	1
10	2	2,9	3,8

2η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	2,2	5,1	5,3
2	2,6	2,1	4,3
3	1,9	2,6	1,1
4	4,2	1,5	3,3
5	3,2	2,1	6,1
6	1,9	0,6	4,2
7	1,9	1	3,9
8	1	6	3,8
9	1,9	0,5	5,6
10	1,6	4	5,8

Πίνακας 61: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Σαβούρα με χρήση του φυτού *Sinapis Alba* (1^η και 2^η δοκιμή)

1η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	2,7	2,8	7,4
2	5,1	6,5	4,5
3	1,5	4	3,5
4	6	4	1,5
5	5,4	3,8	3
6	3,5	0,5	7,4
7	2,7	3	4,5
8	5,3	7	2,7
9	3,2	3,6	2,6
10	2,6	4,9	2,5

2η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	4,1	2,3	0,2
2	2,9	4,9	78
3	1,6	2,6	3,5
4	2,2	-	3
5	4,6	4,6	4,4
6	4,9	2,2	3,6
7	3,6	1,2	2,5
8	2,9	-	6,9
9	3,2	1,8	1,6
10	5,7	1,6	-

Πίνακας 62: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Αναφοράς με χρήση του φυτού Sorghum Saccharactum (1^η και 2^η δοκιμή)

1η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	6,5	5,5	5,4
2	3,2	3,2	3,4
3	4,9	6	6,6
4	3,9	3,7	4,1
5	4	6	6,4
6	5,9	5,6	5,8
7	5,1	5,8	5,4
8	3,1	2,8	5,7
9	3,1	4,4	4,3
10	1,8	2,9	2

2η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	2,5	3,1	0,1
2	5,3	3,1	6,7
3	4,1	7	-
4	3,7	4,7	5,4
5	2,1	4,2	3,3
6	3	4,5	-
7	5	6,2	6
8	4,1	6,9	0,6
9	5,3	5,4	5,6
10	3,2	5,1	3,2

Πίνακας 63: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησης μήκους ριζών στο έδαφος Σαβούρα με χρήση του φυτού *Sorghum Saccharactum* (1^η και 2^η δοκιμή)

1η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	3,7	4,2	2,4
2	3,9	4,6	4,9
3	4,7	6,8	5,4
4	2,8	2	5,1
5	5,9	4,2	3,2
6	4	6	3,9
7	5,5	4,6	3,9
8	1,2	3,8	3,2
9	2,6	2,1	5,3
10	4,6	4,6	3,5

2η Δοκιμή			
Αύξων Αριθμός Σπόρων	Ανάπτυξη ρίζας (cm)		
	#1	#2	#3
1	3,6	3,3	3,9
2	5,6	4,5	3,6
3	4,5	3,5	5,1
4	6	3,1	3,6
5	5,2	5,9	2,3
6	3,7	6,2	3,1
7	3,7	3,9	2,8
8	4,7	3,5	3
9	3,8	3	4,1
10	4,1	3,2	1,5

➤ **Μέτρηση με το πρόγραμμα Image Analysis**

Πίνακας 64: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού *Lepidium Sativum* στο έδαφος Αναφοράς (1^η και 2^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις)

1^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	1.075	122.440	2.000	253.000	20.342
2	1.504	105.582	13.000	246.000	29.008
3	0.776	128.726	2.000	249.744	14.899
4	-	-	-	-	-
5	1.020	127.980	11.000	253.000	19.547
6	0.392	143.582	13.000	246.000	7.483
7	0.432	133.863	13.000	251.000	8.162
8	0.540	158.779	10.894	253.000	10.150
9	0.530	119.986	15.000	253.000	10.039
10	0.593	123.248	13.000	247.610	11.099

1^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.519	107.470	1.000	252	9.180
2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-
4	0.713	117.343	5.000	252	12.616
5	0.726	162.182	9.910	249	13.482
6	1.673	133.189	1.000	249	31.670
7					
8	0.708	103.314	5.000	248	12.399
9	1.569	100.789	2.000	242	28.918
10	0.337	178.038	35.080	249	6.088

1^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.780	132.256	1	246.000	13.782
2	1.147	110.828	1	239.000	20.296
3	1.555	93.345	1	236.000	28.877
4	-	-	-	-	-
5	0.234	160.582	15	246.000	4.156
6	0.767	112.104	1	239.000	14.112
7	2.240	121.928	1	245.000	41.877
8	1.794	112.416	1	236.000	32.710
9	1.634	126.757	1	237.000	29.981
10	0.976	103.312	1	228.256	18.013

2^η Δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	2.308	124.537	1.000	255.000	41.327
2	1.227	121.371	1.000	254.000	20.997
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-
6	1.496	126.911	1.000	255.000	26.526
7	-	-	-	-	-
8	1.499	107.687	5.000	248.889	25.560
9	0.365	117.275	3.000	222.000	6.336
10	0.856	103.844	7.000	236.000	14.717

2^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.828	117.599	12.000	252.390	13.975
2	1.656	88.569	2.000	253.000	27.914
3	0.296	95.455	2.000	223.000	4.840
4	1.519	101.328	1.000	255.000	25.639
5	1.653	117.062	1.000	255.000	28.945
6	1.332	106.037	1.000	246.760	23.355
7	0.877	150.044	21.150	254.000	15.256
8	-	-	-	-	-
9	1.962	121.691	2.000	255.000	34.355
10	2.157	122.478	5.000	246.000	37.006

2^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	1.661	106.217	2.470	249.000	28.067
2	2.236	120.786	1.000	255.000	38.197
3	1.149	124.435	1.000	245.000	20.023
4	-	-	-	-	-
5	1.698	133.964	4.360	252.000	29.077
6	2.162	128.823	1.000	255.000	37.934
7	2.180	116.505	1.000	252.000	38.262
8	2.659	151.514	1.000	252.000	46.258
9	1.453	135.198	1.000	252.000	25.554
10	2.309	131.126	1.000	252.000	40.376

Πίνακας 65: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού *Lepidium Sativum* στο έδαφος Σαβούρα (1^η και 2^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις)

1^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.346	103.584	7	221.498	6.471
2	0.769	91.431	1	227.000	13.987
3	0.535	79.422	7	234.000	9.994
4	0.743	107.384	7	248.000	14.303
5	0.624	74.297	1	234.000	11.862
6	0.575	77.979	1	232.000	11.082
7	0.631	79.758	1	234.000	11.799
8	-	-	-	-	-
9	0.621	120.729	1	247.000	11.796
10	0.629	132.965	24.055	248.000	11.752

1^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	-	-	-	-	-
2	0.592	86.424	1	232.880	10.357
3	0.570	89.408	7	239.000	10.633
4	0.468	100.098	7	239.000	9.048
5	0.691	118.055	1	239.000	12.763
6	1.415	77.096	1	253.590	27.173
7	0.741	79.172	1	229.380	13.760
8	0.595	85.032	5	217.000	11.034
9	0.560	88.368	13	227.000	10.315
10	0.979	92.961	1	242.000	18.782

1^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	-	-	-	-	-
2	0.503	64.485	1.000	246.000	10.100
3	1.485	77.948	1.000	248.000	30.201
4	0.258	160.458	6.000	227.000	5.211
5	1.450	73.600	1.000	247.000	29.715
6	1.026	60.300	1.000	253.000	20.918
7	1.238	84.328	1.000	247.000	25.245
8	1.040	97.850	1.000	248.000	21.244
9	0.719	109.806	1.000	253.000	14.581
10	1.541	108.703	1.000	253.000	31.346

2^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.190	140.500	7.000	231.000	3.231
2	0.187	140.154	7.000	226.000	3.369
3	0.520	91.604	7.000	247.000	9.161
4	0.345	96.507	30.000	249.000	6.237
5	0.374	140.755	38.120	247.188	6.583
6	0.672	126.820	15.000	250.000	11.950
7	1.674	115.754	7.000	253.197	30.069
8	1.236	118.801	1.000	231.000	21.456
9	1.169	111.494	7.000	230.000	20.567
10	1.064	121.580	25.653	230.000	18.778

2^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.363	108.082	1.000	243.640	6.273
2	1.470	115.708	1.000	255.000	26.605
3	0.731	112.635	14.000	249.000	13.015
4	0.585	123.038	10.000	254.000	10.609
5	0.941	124.020	1.000	251.000	16.658
6	1.369	131.952	1.000	255.000	24.033
7	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-
9	0.804	138.592	15.000	249.000	14.381
10	0.481	165.183	25.000	249.000	8.467

2^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.866	140.237	9.000	235.000	14.746
2	1.474	91.101	9.357	248.000	25.977
3	2.532	133.664	9.000	250.000	43.713
4	2.064	94.231	5.000	247.000	36.287
5	0.985	87.230	15.000	247.000	17.088
6	2.097	105.699	2.000	237.000	36.411
7	1.747	123.180	5.000	250.000	30.433
8	1.296	142.032	15.000	247.000	22.165
9	0.697	151.743	15.000	247.000	11.918
10	0.691	140.037	19.000	247.000	12.095

Πίνακας 66: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησεις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού *Sinapis Alba* στο έδαφος Αναφοράς (1^η και 2^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις)

1^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.438	133.602	11.000	252.000	7.788
2	0.608	114.672	3.000	237.000	10.797
3	-	-	-	-	-
4	1.250	65.964	3.000	254.000	22.243
5	1.887	120.256	3.000	255.000	34.999
6	0.685	111.966	3.000	254.000	12.476
7	0.879	81.198	3.000	215.000	15.651
8	1.080	88.114	17.000	236.000	19.688
9	1.789	112.655	3.000	243.040	31.987
10	1.091	91.748	11.000	215.054	19.235

1^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.790	61.166	3	251.000	14.252
2	0.550	44.041	3	215.000	9.811
3	1.464	105.631	2	254.000	27.036
4	0.888	103.723	3	251.700	16.136
5	1.215	102.310	3	249.000	21.037
6	0.415	136.767	5	215.000	7.496
7	0.367	61.805	2	254.000	6.140
8	0.042	27.786	3	207.000	0.741
9	1.480	56.620	3	254.000	26.873
10	1.939	114.983	3	254.000	34.619

1^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.918	112.929	1	250.000	17.654
2	0.438	67.414	1	241.000	8.572
3	0.612	91.823	1	250.000	11.564
4	0.436	94.630	1	241.000	8.211
5	1.135	132.040	1	250.000	21.264
6	1.468	69.825	1	241.000	28.374
7	0.490	139.154	1	255.000	9.210
8	0.789	112.582	7	248.790	15.398
9	0.518	117.052	35	248.000	9.720
10	0.152	142.469	34	254.611	2.885

2^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	1.226	107.376	5.000	234.000	21.565
2	1.483	104.812	1.000	250.000	26.353
3	2.315	108.668	2.000	249.480	41.548
4	0.773	123.385	2.000	253.000	13.450
5	1.898	134.099	1.000	253.000	32.314
6	1.128	98.830	3.000	253.000	19.587
7	0.289	104.529	5.000	233.160	5.047
8	0.585	129.651	3.000	253.000	10.576
9	0.498	111.042	3.950	235.000	8.906
10	1.214	160.217	15.000	246.000	20.744

2^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	2.915	117.455	1.000	255.000	51.067
2	1.204	105.915	1.000	251.000	21.028
3	1.448	58.859	1.000	255.000	25.573
4	0.802	126.454	5.348	255.000	14.352
5	1.082	93.015	1.000	250.000	19.224
6	0.355	119.098	2.000	236.150	6.312
7	0.584	113.862	13.400	248.000	10.329
8	3.475	117.108	1.000	254.430	60.161
9	0.328	101.132	15.000	248.000	5.653
10	2.226	122.913	1.000	254.000	39.186

2^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	3.046	120.911	11.570	234.000	53.708
2	2.512	105.000	1.000	234.000	43.301
3	0.654	99.569	1.000	234.000	11.502
4	1.861	107.178	1.000	240.299	32.774
5	3.636	107.212	6.000	235.000	62.223
6	2.411	109.074	10.291	232.700	42.466
7	2.322	113.467	13.000	247.000	40.012
8	2.150	140.314	1.000	234.000	38.073
9	3.258	105.130	2.000	247.000	55.877
10	3.353	96.396	13.000	253.000	57.904

Πίνακας 67: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού *Sinapis Alba* στο έδαφος Σαβούρα (1^η και 2^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις)

1^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.257	152.907	27.000	239.671	4.841
2	2.473	116.502	1.000	254.000	44.795
3	0.828	112.523	6.000	254.000	15.110
4	0.236	113.892	2.000	247.000	4.400
5	2.998	88.785	3.000	254.000	54.092
6	1.900	131.619	4.960	254.000	34.930
7	1.514	95.686	3.000	254.000	27.598
8	3.087	110.356	1.000	254.000	55.263
9	0.579	127.056	15.000	254.000	10.319
10	1.329	96.324	3.000	254.000	23.801

1^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.975	92.744	7.360	242	17.928
2	0.624	91.230	2.480	242	11.483
3	2.149	104.303	1.000	242	40.497
4	2.189	108.313	2.000	242	40.568
5	2.064	98.976	1.000	250	36.999
6	0.269	93.043	1.000	222	4.866
7	0.655	87.467	1.000	235	12.283
8	3.862	100.075	1.000	242	69.096
9	1.885	97.237	7.000	243	35.462
10	0.737	83.693	5.000	235	13.223

1^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	4.055	64.801	2	253.000	72.883
2	1.353	112.702	3	255.000	23.732
3	1.042	80.950	3	255.000	17.632
4	0.474	109.728	3	246.167	7.990
5	1.694	40.590	2	244.000	30.178
6	4.151	68.758	2	238.000	74.783
7	1.536	111.527	3	255.000	26.777
8	1.491	103.036	5	253.000	26.367
9	1.339	80.962	2	244.000	23.491
10	1.429	103.207	3	255.000	25.813

2^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	2.441	95.727	1.000	241.000	41.228
2	2.192	80.376	13.000	252.000	37.013
3	0.891	113.610	6.000	251.000	14.813
4	1.212	95.378	2.000	250.821	20.158
5	2.479	127.187	13.000	247.000	41.932
6	2.931	132.822	7.000	251.000	49.070
7	2.138	128.220	13.200	255.000	35.896
8	0.331	115.970	13.000	233.000	5.455
9	1.976	96.318	1.000	244.000	32.544
10	3.322	105.125	1.000	234.000	56.701

2^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.699	128.003	7.880	239.000	11.892
2	2.885	100.876	1.000	236.000	49.522
3	1.487	125.178	2.240	251.000	25.751
4	-	-	-	-	-
5	2.605	106.779	1.000	245.450	45.634
6	1.309	131.707	1.000	254.000	22.308
7	0.656	121.124	10.000	254.000	11.521
8	-	-	-	-	-
9	0.774	103.684	7.000	247.000	13.602
10	0.920	80.753	3.000	247.000	16.612

2^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	-	-	-	-	-
2	0.178	135.379	13	236.000	2.928
3	4.620	109.426	1	239.000	78.581
4	2.105	121.494	1	255.000	34.692
5	0.412	111.462	7	252.000	6.783
6	1.431	98.750	1	238.000	24.218
7	2.167	119.511	7	245.000	35.707
8	0.642	94.057	7	252.000	10.515
9	4.046	107.352	1	252.000	67.939
10	0.292	116.727	7	245.000	4.866

Πίνακας 68: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού Sorghum Saccharactum στο έδαφος Αναφοράς (1^η και 2^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις)

1^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	0.295	129.627	111.000	142.530	5.663
2	0.328	146.745	126.050	185.920	6.533
3	0.417	140.383	111.000	162.000	7.960
4	1.988	130.729	92.730	175.219	38.878
5	2.185	140.906	105.930	166.000	42.474
6	0.471	151.170	122.000	189.617	9.201
7	0.410	146.627	127.847	159.020	8.064
8	0.530	153.274	131.300	187.000	10.750
9	1.651	151.286	114.240	183.380	32.286
10	0.314	161.939	145.000	173.080	6.153

1^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	2.856	139.467	73.379	195.816	54.972
2	1.764	128.201	54.010	193.000	32.682
3	3.195	160.130	71.000	224.000	60.327
4	1.923	158.206	105.857	196.560	37.343
5	3.070	123.021	60.760	194.000	60.519
6	1.639	170.878	98.460	213.000	32.504
7	2.955	161.376	83.600	200.047	58.027
8	1.398	178.698	128.474	197.750	27.343
9	2.346	153.076	96.205	203.814	44.091
10	1.309	152.909	84.310	210.000	25.526

1^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	1.109	175.335	144.917	214.550	20.185
2	1.920	173.083	102.840	214.000	34.665
3	0.301	164.381	118.300	217.000	5.448
4	2.377	190.832	150.294	216.800	43.755
5	3.416	179.879	134.499	216.600	64.353
6	3.030	180.741	139.000	207.700	57.977
7	0.392	177.663	153.000	189.855	6.954
8	0.255	175.078	148.370	191.370	4.837
9	2.307	172.652	113.222	200.512	43.155
10	1.096	192.390	135.000	218.350	19.789

2^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	1.575	112.132	1.000	254.000	24.269
2	3.286	113.625	1.000	253.000	53.090
3	2.527	118.449	5.930	252.000	41.287
4	2.286	106.189	6.000	249.702	37.121
5	1.338	126.020	7.000	252.000	20.830
6	1.782	114.624	9.480	250.680	29.441
7	0.938	130.595	3.010	255.000	14.656
8	2.524	87.867	1.000	252.000	41.475
9	3.367	131.628	1.000	253.000	53.182
10	1.985	122.706	11.770	249.280	32.356

2^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	2.009	115.080	7.000	212.590	33.107
2	1.864	104.040	3.000	253.000	31.252
3	4.080	97.204	2.000	253.000	70.142
4	2.869	113.209	17.000	255.000	47.507
5	2.485	126.094	2.000	255.000	41.424
6	2.646	115.195	2.000	246.000	44.680
7	3.922	133.650	1.000	255.000	63.832
8	4.142	126.055	2.000	252.070	69.634
9	3.246	113.651	1.000	246.000	53.510
10	3.053	149.086	3.380	250.976	51.282

2^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	3.838	128.501	5.000	252.540	66.664
2	0.942	105.895	7.000	226.356	15.789
3	1.907	139.004	5.000	249.000	33.387
4	-	-	-	-	-
5	3.445	133.619	3.300	249.000	59.015
6	0.396	128.285	15.960	245.000	7.075
7	1.514	144.709	5.000	249.000	26.628
8	-	-	-	-	-
9	1.824	137.287	7.000	236.000	31.767
10	0.060	130.928	61.090	251.000	0.988

Πίνακας 69: Αναλυτικά αποτελέσματα μέτρησις μήκους ριζών με βάση το πρόγραμμα Image Analysis με χρήση του φυτού Sorghum Saccharatum στο έδαφος Σαβούρα (1^η και 2^η δοκιμή - 3 επαναλήψεις)

1^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	2.224	152.558	102.000	186.600	38.351
2	2.257	144.578	85.000	200.000	39.419
3	2.519	151.757	96.430	190.872	45.029
4	1.492	162.218	117.900	188.511	26.385
5	3.396	163.083	119.000	209.000	60.522
6	2.319	166.275	105.680	196.000	40.641
7	3.098	153.042	84.908	180.650	55.183
8	0.707	150.750	111.000	177.935	12.472
9	1.520	136.931	87.000	158.817	25.998
10	2.552	159.594	99.560	186.389	45.778

1^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	1.410	130.127	92.410	179.260	24.138
2	0.847	138.493	102.000	172.000	14.430
3	3.907	101.889	48.180	135.990	68.113
4	1.092	131.335	93.000	156.000	19.758
5	2.426	132.879	87.003	166.610	41.728
6	3.432	121.980	60.050	154.000	60.193
7	2.635	107.123	50.840	141.920	45.706
8	0.449	123.551	104.000	149.320	7.715
9	1.186	135.113	74.000	153.480	20.535
10	2.579	142.689	112.119	162.830	46.165

1^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	1.108	105.390	5.000	222.000	19.805
2	2.692	111.069	1.000	248.000	47.959
3	3.048	74.977	1.000	247.000	53.809
4	2.738	102.813	0.000	250.820	47.964
5	1.897	124.890	5.240	247.000	32.018
6	2.167	99.948	2.000	233.120	38.258
7	2.051	111.774	2.000	247.000	38.428
8	1.743	115.847	5.000	246.000	31.535
9	2.873	113.987	2.000	247.000	53.413
10	1.954	113.529	2.000	253.000	35.290

2^η δοκιμή - #1					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	2.034	109.651	4.900	255.000	34.304
2	3.328	116.051	9.000	255.000	56.841
3	2.682	108.087	3.000	255.000	45.695
4	3.651	110.137	6.000	244.770	60.000
5	3.077	129.619	3.000	240.000	51.890
6	2.222	130.684	6.000	240.000	36.716
7	2.181	149.543	5.000	240.000	36.904
8	1.617	119.502	5.000	255.000	27.868
9	0.893	124.488	11.458	229.980	15.220
10	2.463	121.506	2.000	252.000	41.570

2^η δοκιμή - #2					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	1.883	123.497	6.000	252.829	32.310
2	2.606	128.603	6.000	248.000	44.597
3	1.892	127.844	3.000	246.000	34.218
4	1.736	125.468	6.000	248.000	31.034
5	3.331	142.735	4.440	248.000	58.257
6	3.452	115.897	9.000	249.000	60.030
7	2.214	95.389	6.000	244.000	39.088
8	2.010	131.095	14.918	248.000	35.220
9	0.913	118.182	3.000	229.090	16.338
10	1.745	119.158	3.000	248.000	30.059

2^η δοκιμή - #3					
	Area	Mean	Min	Max	Length
1	1.985	127.390	6	255.000	34.434
2	1.146	92.288	6	243.000	19.647
3	3.192	113.848	6	255.000	52.958
4	2.040	123.554	5	239.000	34.348
5	1.073	136.059	14	255.000	18.837
6	1.742	111.730	5	255.000	30.441
7	1.718	113.649	5	239.000	28.430
8	1.833	111.087	2	244.000	31.580
9	1.240	115.656	6	239.000	21.434
10	0.410	118.162	31	219.860	6.641