

### 3 - Συμπεριφορά του μολύβδου στο έδαφος και τα ιζήματα.

Ο προσορισμός του μολύβδου στο έδαφος ερευνήθηκε κυρίως σε αντιστοιχία με σφαιρίδια σκοποβολής, περιοχές εξόρυξης όπου εξορύσσονται ορυκτά που περιέχουν μόλυβδο, χωματερές και οδικές αρτηρίες. Ανεξάρτητα από την πηγή διασποράς, όταν βρίσκεται στο έδαφος, ο μεταλλικός μόλυβδος τείνει να συμπεριφέρεται με παρόμοιο τρόπο, κάτω από τις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες. Στη συζήτηση που παρακάτω επιλέξαμε να δείξουμε τι συμβαίνει σε αντιστοιχία με τα πεδία βολής που χρησιμοποιούνται για αθλητικούς σκοπούς, τα οποία, από πολλές απόψεις, θυμίζουν τις σταθερές θέσεις κυνηγιού: οι τρόποι διασποράς του μολύβδου στο περιβάλλον είναι πολύ παρόμοιες, αν και οι ποσότητες που χύνονται μπορεί να διαφέρουν σε σχέση με τη συχνότητα χρήσης.

Μελέτες που έγιναν σε διάφορες περιβαλλοντικές πραγματικότητες δείχνουν πώς τα σφαιρίδια στα πεδία βολής τείνουν να πέφτουν πίσω στο έδαφος σε απόσταση 25-200 μ. από τις θέσεις βολής, με μέγιστες συγκεντρώσεις γύρω 80-150 μ. συσσωρεύονται στο έδαφος στα πρώτα 5 cm βάρους και σε κάθε περίπτωση όχι περισσότερο από 10-15 cm (Rooney et al., 1999; Vyas et al., 2000; Craig et al., 2002).

Όταν εκτοξεύονται σφαίρες και σφαιρίδια, τρίβονται στην κάννη του όπλου και προσκρούουν στο έδαφος. Αυτό προκαλεί γδαρσίματα που οδηγούν στο σχηματισμό μιας λεπτής σκόνης μολύβδου που μεταβάλλεται γρήγορα και μετατρέπεται σε αντιδραστικές ενώσεις.

Για το λόγο αυτό, σημαντικά επίπεδα μόλυνσης μπορούν ήδη να ανιχνευθούν στα εδάφη των πεδίων βολής που λειτουργούν για μικρό χρονικό διάστημα (Craig et al., 2002· Hardison et al., 2004).

Μόλις στο έδαφος, η σφαίρα ή τα σφαιρίδια, σε επαφή με τον αέρα, το νερό και τα διάφορα συστατικά του εδάφους, τείνουν να αλλοιώνονται αργά, ξεκινώντας από το πιο επιφανειακό μέρος. Ο μεταλλικός μόλυβδος οξειδώνεται, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται οξειδία, υδροξείδια, ανθρακικά ή θειικά άλατα που σχηματίζουν μια εξωτερική κρούστα.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εξαρτώνται από τη χημική σύνθεση του υποστρώματος και την επακόλουθη διαθεσιμότητα στοιχείων στη μήτρα του εδάφους (βλ. κεφ. 1). γενικά παράγονται υδροκερυσίτης<sup>9</sup>, κηροσίτης<sup>10</sup>, γωνιοσίτης<sup>11</sup> και μασικότο<sup>12</sup>, αν και σε διαφορετικές αναλογίες.

Στη συνέχεια, αυτές οι ενώσεις διαλύονται, απελευθερώνοντας διαλυτά δισθενή κατιόντα (Pb<sup>2+</sup>), τα οποία τείνουν να συνδέονται με την οργανική ουσία του εδάφους. Ο χρόνος που απαιτείται για να διαλυθεί όλος ο μόλυβδος σε μια βολή ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό σε σχέση με τις χημικές συνθήκες του εδάφους και μπορεί να διαρκέσει από 30 έως 300 χρόνια. Η αποσάθρωση συμβαίνει πιο γρήγορα παρουσία οξυγόνου και με υψηλή οξύτητα (Lin et al., 1995· Scheuhammer and Norris, 1996· Cao et al., 2003· Vantelon et al., 2005).

Ως αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας οξείδωσης, η ποσότητα ανόργανου μολύβδου που μπορεί να κινητοποιηθεί στο έδαφος τείνει να αυξάνεται σε περιοχές όπου η πυροδότηση είναι συχνή με την πάροδο των ετών.

Ενώ σε φυσικές συνθήκες ή με ελαφρά ανθρωπογενή ρύπανση οι συγκεντρώσεις είναι γενικά πολύ χαμηλές, χαμηλότερες από 100 mg/kg (βλ. κεφάλαιο 1 και πλαίσιο 1), έχουν βρεθεί πολύ

υψηλότερες τιμές στα πεδία βολής, από 1 έως 150 g/kg (Manninen and Tanskanen, 1993; Rooney et al., 1999; Vantelon et al., 2005).

Οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες από αυτές που ορίζονται ως όρια ρύπανσης για γη για δημόσια, ιδιωτική και οικιακή χρήση πρασίνου (100 mg/kg) ή για εμπορική και βιομηχανική χρήση (1 g/kg) σύμφωνα με το Παράρτημα 5 του Νομοθετικού Διατάγματος αριθ. 152/2006, μέρος IV, τίτλος V<sup>13</sup>.

<sup>9</sup> Ορυκτό που σχηματίζεται από  $Pb_3 (CO_3)_2 (OH)_2$

<sup>10</sup> Ορυκτό που σχηματίζεται από ανθρακικό μόλυβδο  $PbCO_3$

<sup>11</sup> Ορυκτό που σχηματίζεται από θειικό μόλυβδο  $PbSO_4$

<sup>12</sup> Ορυκτό που σχηματίζεται από οξείδιο μολύβδου  $PbO$

<sup>13</sup> Προς το παρόν, δεν έχουν ακόμη αναφερθεί τιμές κατωφλίου για τη γεωργική γη, ωστόσο η νομολογία έχει παρέμβει στο θέμα επιβεβαιώνοντας την ακόλουθη αρχή: «καλλιέργεια που συνδέεται με γεωργική χρήση, που επιτρέπει την αφομοίωση των ρύπων σε προϊόντα που προορίζονται για τρόφιμα, υπερβαίνοντας τα όρια συγκέντρωσης εξίσου προληπτικά σε όσους κρίνονται επαρκείς για αστικούς χώρους πρασίνου» (βλ. TAR Umbria, Section I, Sentence 8 April 2004, π.168).



εικ. 3.1 – Σφαίρα μολύβδου στο έδαφος (φωτ. A. Andreotti). Μπορεί να φανεί πώς οι διαδικασίες αλλοίωσης της επιφάνειας σε αντιστοιχία με το βέλος οδήγησαν στο σχηματισμό μιας λευκωπής κρούστας ακανόνιστου σχήματος.

Η κινητικότητα του στοιχειακού μολύβδου και των ενώσεων που σχηματίζονται ως αποτέλεσμα της υποβάθμισης της βολής είναι γενικά πολύ χαμηλή, έτσι ώστε η μόλυνση συχνά παραμένει περιορισμένη στην περιοχή όπου η βολή

έπεσε στο έδαφος.

Ωστόσο, πολλοί παράγοντες, όπως η βροχόπτωση, η κλίση, η βλάστηση, η οξύτητα του εδάφους και η ποσότητα της οργανικής ουσίας που υπάρχει μπορεί να επηρεάσουν τη διάχυση του μολύβδου (Scheuhammer and Norris, 1996).

Ο μολύβδος σε ιοντική μορφή που υπάρχει στο έδαφος μπορεί να απορροφηθεί από τα φυτά και τους οργανισμούς που ζουν στο έδαφος, με αυτόν τον τρόπο εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα και μπορεί να ανέβει σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα, σε σημείο να επηρεάζει τον άνθρωπο.

Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στη Φινλανδία έχουν δείξει ότι η μόλυνση μπορεί να εμποδίσει τις διαδικασίες αποσύνθεσης της οργανικής ύλης και το σχηματισμό θρεπτικών ουσιών. Αυτό φαίνεται να συνδέεται με το γεγονός ότι ολόκληρες ομάδες οργανισμών (όπως τα βακτήρια και ορισμένα ασπόνδυλα) υφίστανται αρνητικές επιπτώσεις, τόσο πολύ που δεν είναι πλέον σε θέση να εκτελούν τις οικολογικές τους λειτουργίες (Rantalainen et al., 2006).

Τα φυτά που αναπτύσσονται στα μολυσμένα εδάφη των σκοπευτηρίων απορροφούν τον μολύβδο μέσω του ριζικού συστήματος και τον συσσωρεύουν στις ρίζες και, σε μικρότερο βαθμό, στα φύλλα. Η συσσώρευση μολύβδου ποικίλλει ανάλογα με το είδος και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Manninen and Tanskanen, 1993; Rooney et al., 1999; Labare et al., 2004). Οι συγκεντρώσεις που προκαλούν τοξικές επιδράσεις στους φυτικούς οργανισμούς δεν είναι εύκολο να προσδιοριστούν<sup>14</sup>.

Οι γαιοσκώληκες μπορούν να παίξουν πολύ σημαντικό ρόλο στις διεργασίες που συμβαίνουν σε μολυσμένα εδάφη. Αυτά τα σκουλήκια ευνοούν τη διάδοση τοξικών ουσιών, τόσο με μηχανική δράση (μπορούν να αυξήσουν το μακροπορώδες του εδάφους, βελτιώνοντας έτσι τον αερισμό και τη δυναμική του νερού), τόσο μέσω πεπτικών διεργασιών που αυξάνουν τη βιοδιαθεσιμότητα πολλών ουσιών. Δεδομένου ότι ορισμένα είδη γαιοσκώληκων καταφέρνουν να επιβιώσουν σε πολύ μολυσμένα εδάφη και μπορούν να συσσωρεύσουν τοξικά μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του μολύβδου, ορισμένοι συγγραφείς έχουν προτείνει τη χρήση αυτών των ζώων ως έγκυρων δεικτών της παρουσίας μολύβδου στο έδαφος (Pulliainen et al., 1986; Ruiz et al., 2009).

Γενικότερα, πολλές μελέτες έχουν δείξει πώς ο διασκορπισμένος μολύβδος στο έδαφος μπορεί να προσληφθεί από μια μεγάλη ποικιλία ειδών που ανήκουν σε διαφορετικές συστηματικές ομάδες: Δακτυλιοσκώληκες, Γαστροπόδα, Αρθρόποδα, Αμφίβια, Ερπετά, Θηλαστικά και Πουλιά (Eisler, 1988). Ο μολύβδος εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα του εδάφους, ωστόσο τα φαινόμενα βιομεγέθυνσης δεν είναι συχνά<sup>15</sup> (Migliorini et al., 2004). Έχει διαπιστωθεί ότι τα Στρουθιόμορφα που τρέφονται στο έδαφος και συχνάζουν στις περιοχές που χρησιμοποιούνται ως σκοπευτήρια παραμένουν μεθυσμένα από μολύβδο. είναι πιθανό να καταπίνουν τα σφαιρίδια που είναι διασκορπισμένα στο έδαφος και, ταυτόχρονα, μολυσμένα τρόφιμα (Vyas et al., 2000· Scheifler et al., 2006).

Τα μολυσμένα εδάφη αντιπροσωπεύουν μια σημαντική οδό μόλυνσης για τους ανθρώπους, μέσω των γεωργικών καλλιεργειών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Σε αντιστοιχία της γης που συνήθως συχνάζουν άνθρωποι, η πρόσληψη μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί απευθείας με κατάποση σκόνης, η οποία συμβαίνει συχνά στην περίπτωση των παιδιών (Mielke και Reagan, 1998).

Το επίπεδο μόλυνσης ποικίλλει ανάλογα με τον τρόπο έκθεσης, τις συνθήκες των εκτεθειμένων ατόμων και τους τύπους μορφών ρύπανσης (CDC, 1991).

<sup>14</sup> Γενικά, το όριο τοξικότητας για τα φυτά παρατηρείται με τιμές 100-500 mg ανά κιλό εδάφους ή μερικές εκατοντάδες mg ανά κιλό φυτικού υλικού (Rooney et al., 1999).

<sup>15</sup> Η τάση ορισμένων χημικών ουσιών να συγκεντρώνονται όλο και περισσότερο καθώς ανεβαίνετε επίπεδο στην τροφική αλυσίδα.

**Τα σφαιρίδια που εκτοξεύονται στους υγροτόπους πέφτουν στον πυθμένα των υδάτινων σωμάτων και εναποτίθενται στο επιφανειακό στρώμα των ιζημάτων.**

Εδώ η μοίρα του μολύβδου εξαρτάται από τα ρεύματα, τις παραμέτρους του νερού (θερμοκρασία, pH, κ.λπ.) και τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος. Με την παρουσία σπάνιας καθίζησης και συμπαγών υποστρωμάτων, ο μόλυβδος παραμένει στην επιφάνεια, ενώ σε λασπώδεις βυθούς τείνει να φτάσει σε μεγαλύτερο βάθος με την πάροδο του χρόνου. Αυτές οι διαφορετικές μέθοδοι καθίζησης επηρεάζουν τους επακόλουθους χημικούς μετασχηματισμούς που συμβαίνουν στην επιφάνεια του μετάλλου: γενικά, τα σφαιρίδια σε μεγαλύτερα βάθη έρχονται λιγότερο σε επαφή με νερό και οξυγόνο και υφίστανται ευκολότερα διεργασίες αναγωγής.

Το βάθος στο υπόστρωμα επηρεάζει επίσης την πιθανότητα τα σφαιρίδια να καταποθούν από υδρόβια πτηνά (βλ. κεφ. 7). Εκτιμάται ότι μόνο εκείνα που υπάρχουν στα πρώτα 5 cm μπορούν να προσεγγιστούν από τα πουλιά (Mateo et al., 1997; Bianchi et al., 2011).



Εικ. 3.2 - Διαφορετικές φάσεις της δειγματοληψίας του βυθού ενός υγροτόπου (φωτ. F. Borghesi); το ίζημα συλλέγεται πρώτα με έναν κουβά, μετά εξάγεται και κοσκινίζεται. Στην εικόνα στα δεξιά, τα βέλη υποδεικνύουν δύο μολύβδινες βολές.

Σε υγρές περιοχές, οι μεταβολές του μολύβδου έχουν μελετηθεί λιγότερο από ό,τι σε χερσαία περιβάλλοντα, ωστόσο μπορεί να υποτεθεί ότι ακόμη και σε αυτά τα πλαίσια με την πάροδο του χρόνου, απελευθερώνονται διαλυτές μορφές, οι οποίες μπορούν να απορροφηθούν από τους ζωντανούς οργανισμούς. Προς υποστήριξη αυτής της υπόθεσης, τα αποτελέσματα ορισμένων ερευνών υπογραμμίζουν τη μόλυνση σε διαφορετικές ομάδες οργανισμών εντός υδάτινων σωμάτων που χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις κυνηγετικών σφαιριδίων.

Για παράδειγμα, στο Padule di Fucecchio (PT) και στο Massaciuccoli (LU), βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου στις κόκκινες γαρίδες (*Procambarus clarkii*) της Λουιζιάνας.

Σε αυτούς τους υγροτόπους, τα μέσα επίπεδα μολύβδου, που ανιχνεύθηκαν στο ίζημα και αποδίδονται στις υψηλές συγκεντρώσεις κυνηγετικών σφαιριδίων, ξεπέρασαν κατά πολύ τα φυσικά επίπεδα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, ξεπερνώντας την τιμή κατωφλίου των 30 mg/kg p.s. καθιερώθηκε ως πρότυπο ποιότητας για ιζήματα σε παράκτια και μεταβατικά θαλάσσια υδατικά συστήματα<sup>16</sup> (Bianchi et al., 2006; Bianchi et al., 2011).

Μόλις γίνει βιοδιαθέσιμος, ο μόλυβδος μπορεί να απορροφηθεί από μια μεγάλη ποικιλία υδρόβιων οργανισμών - από τα φύκια μέχρι τα ανώτερα φυτά, από τα ασπόνδυλα μέχρι τα ψάρια - εισερχόμενος έτσι στην τροφική αλυσίδα (Eisler, 1988).

## **Βιβλιογραφία**

BIANCHI N., S. ANCORA, N. DI FAZIO, C. LEONZIO, A. RENZONI 2006 - Επίπεδα μολύβδου, υδραργύρου και καδμίου στην υγρή περιοχή του Migliarino-S. Rossore-Massaciuccoli. Πρακτικά XVI Συνέδριο της Ιταλικής Εταιρείας της Οικολογίας. Πανεπιστήμιο της Tuscia.

<sup>16</sup> Παράρτημα 1 του Νομοθετικού Διατάγματος 152 της 3ης Απριλίου 2006, επικαιροποιημένο με τη Δ.Μ. "Περιβάλλον" n. 56 της 14ης Απριλίου 2009.

BIANCHI N., S. FORTINO, C. LEONZIO, S. ANCORA 2011- Ecotoxicological study on lead shot from hunting in the Padule di Fucecchio marsh (Tuscany, Italy). *Chemistry and Ecology*, 27 (Supplement 2): 153-166.

CAO X., L. Q. MA, M. CHEN, D. W. HARDISON, G. HARRIS 2003 - Lead transformation and distribution in the soil of shooting ranges in Florida, USA. *The Science of the Total Environment*, 307: 179-189.

CDC (CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION) 1991- Preventing lead poisoning in young children, U.S. Department of Health and Human Services - CDC, Atlanta.

CRAIG J. R., D. EDWARDS, J. D. RIMSTIDT, P. F. SCANLON, T. K. COLLINS, O. SCHABENBERGER, J. B. BIRCH 2002 - Lead distribution on a public shotgun range. *Environmental Geology*, 41: 873-882.

EISLER R. 1988 - Lead hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report, 85(1.14).

HARDISON JR. D. W., L. Q. MA, T. LUONGO, W. G. HARRIS 2004 - Lead contamination in shooting range soil from abrasion of lead bullets and subsequent weathering. *Science of the Total Environment*, 328: 175-183.

LABARE M. P., M. A. BUTKUS, D. RIEGNER, N. SCHOMMER, J. ATKINSON 2004 - Evaluation of lead movement from the abiotic to biotic at small-arms firing range. *Environmental Geology*, 46: 750-754.

LIN Z., B. COMET, U. QVARFORT, R. HERBERT 1995 - The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden. *Environmental Pollution*, 89: 303-309.

MANNINEN S., N. TANSKANEN 1993 - Transfer of lead from shotgun pellets to humus and three plant species in a Finnish shooting range. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 24: 410-414.

MATEO R., A. MARTÍNEZ-VILALTA, R. GUITART 1997 - Lead shot pellets in the Ebro Delta, Spain: densities in sediments and prevalence of exposure in waterfowl. *Environmental Pollution*, 96: 335-341.

MIELKE H. W., P. L. REAGAN 1998 - Soil is an important pathway of human lead exposure. *Environmental Health Perspectives*, 106 Suppl.: 217-29.

- MIGLIORINI M., G. PIGINO, N. BIANCHI, F. BERNINI, C. LEONZIO 2004 - The effects of heavy metal contamination on the soil arthropod community of a shooting range. *Environmental Pollution*, 129: 331-40.
- PULLIAINEN E., L. H. J. LAJUNEN, J. ITÄMIES 1986 - Lead and cadmium in earthworms (*Oligochaeta*, *Lumbricidae*) in northern Finland. *Annales Zoologici Fennici*, 23: 303-306.
- RANTALAINEN M.-L., M. TORKKELI, R. STRÖMMER, H. SETÄLÄ 2006 - Lead contamination of an old shooting range affecting the local ecosystem - A case study with a holistic approach. *Science of The Total Environment*, 369: 99-108.
- ROONEY C. P., R. G. MCLAREN, R. J. CRESSWELL 1999 - Distribution and phytoavailability of lead in a soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 116: 535-548.
- RUIZ E., L. RODRÍGUEZ, J. ALONSO-AZCÁRATE 2009 - Effects of earthworms on metal uptake of heavy metals from polluted mine soils by different crop plants. *Chemosphere*, 75(8): 1035-41.
- SCHEIFLER R., M. COEURDASSIER, C. MORILHAT, N. BERNARD, B. FAIVRE, P. FLICOTEAUX, P. GIRAUDOUX, M. NOËL, P. PIOTTE, D. RIEFFEL, A. DE VAUFLEUR, P.-M. BADOT 2006 - Lead concentrations in feathers and blood of common blackbirds (*Turdus merula*) and in earthworms inhabiting unpolluted and moderately polluted urban areas. *The Science of the Total Environment*, 371(1-3): 197-205.
- SCHEUHAMMER A. M., S. L. NORRIS 1996 - The ecotoxicology of lead shot and lead fishing weights. *Ecotoxicology*, 5: 279-295.
- VANTELON D., A. LANZIROTTI, A. C. SCHEINOST, R. KRETZSCHMAR 2005 - Spatial Distribution and Speciation of Lead around Corroding Bullets in Shooting Range Soil Studied by Micro-X-ray Fluorescence and Absorption Spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 39: 4808-4815.
- VYAS N. B., J. W. SPANN, G. H. HEINZ, W. N. BEYER, J. A. JAQUETTE, J. M. MENDELKOCH 2000 - Lead poisoning of passerines at a trap and skeet range. *Environmental Pollution*, 107: