



# Βιολογικοί Μηχανισμοί Διαμόρφωσης της Συμπεριφοράς Οργανομεταλλικών Συμπλόκων σε Υδάτινο Περιβάλλον



**Μάριος Τσέζος (Καθηγητής Ε.Μ.Π.), Ρόζα Βιδάλη (Υ.Δ.)**

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΩΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών**

**Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών**  
Τηλ.: 210 – 7722271, Fax: 210 – 7722173, e-mail: tsezos@metal.ntua.gr, vidali@metal.ntua.gr

## Εισαγωγή

Η διαλελυμένη οργανική ύλη (DOM) στα υδάτινα συστήματα (περίπου 90% είναι χουμικές ενώσεις), είναι δυνατό να αλληλεπιδρά με μέταλλα (σχηματισμός συμπλόκων) και να επιδρά στη διαμόρφωση της συμπεριφοράς τους και στην «τελική τύχη» τους. Για παράδειγμα, η γνώση των αλληλεπιδράσεων των οργανικών ενώσεων με μέταλλα αποτελεί ένα εργαλείο πρόγνωσης της βιοδιαθεσιμότητας και της τοξικότητας των μετάλλων στο υπό μελέτη σύστημα.

Κύριες τάξεις οργανικών συμπλοκοποιητικών ενώσεων:

- Ήπια συμπλοκοποιητικά μέσα (π.χ. απλά οργανικά οξέα)
- Μέτρια συμπλοκοποιητικά μέσα (π.χ. χουμικές ενώσεις)
- Ισχυρά συμπλοκοποιητικά μέσα (π.χ. EDTA, NTA κ.α.)

## Σκοπός

- ✓ Η μελέτη της αλληλεπίδρασης των οργανικών και κυρίως των χουμικών ενώσεων με μέταλλα σε υδάτινο περιβάλλον.
- ✓ Η ανάπτυξη πρωτότυπης αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό του ελεύθερου χουμικού και του σχηματιζόμενου συμπλόκου χουμικού – μετάλλου.
- ✓ Η πειραματική διερεύνηση της δυνατότητας παρακολούθησης των αλληλεπιδράσεων συμπλόκων χουμικού – μετάλλου με ανενεργή και ενεργή μικροβιακή βιομάζα.
- ✓ Ο εντοπισμός προβλημάτων για την πειραματική παρακολούθηση των αλληλεπιδράσεων αυτών.

**Το παρόν έργο αποτελεί την αρχή μιας διεξοδικής μελέτης του φαινομένου της συμπλοκοποίησης μετάλλων από χουμικές ενώσεις και της αλληλεπίδρασής τους με μικροβιακή βιομάζα με σκοπό την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν το φαινόμενο στα φυσικά νερά.**

## Μεθοδολογία

Η ποιοτική και ποσοτική παρακολούθηση του φαινομένου της συμπλοκοποίησης μετάλλων από χουμικές ενώσεις επιτεύχθηκε με την ανάπτυξη πρωτότυπης αναλυτικής μεθόδου.

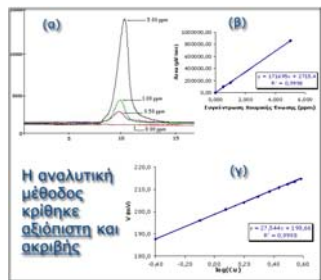
Η επιλεγμένη μεθοδολογία είναι συνδυασμός:

- Υγρής χρωματογραφίας με στήλη αποκλεισμού μεγέθους (HPLC – SEC): Προσδιορισμός ελεύθερης χουμικής ένωσης.
- ΕΚλεκτικού ηλεκτροδίου χαλκού (ISE – Cu): Προσδιορισμός ελευθέρων ιόντων χαλκού.



**HPLC – SEC**  
Σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας (Metrohm) με στήλη αποκλεισμού μεγέθους (TSKgel G3000PW TOSOH BIOSEP 7.5 mm x 30 cm) και ανιχνευτή UV

**ISE – Cu**  
Συνδυασμός εκλεκτικού ηλεκτροδίου χαλκού και ηλεκτροδίου αναφοράς (Metrohm)



(α) Αντιπροσωπευτικά χρωματογράφημα χουμικών ενώσεων (HPLC – SEC), (β) Αντιπροσωπευτική καμπύλη αναφοράς (HPLC – SEC), (γ) Αντιπροσωπευτική καμπύλη αναφοράς (ISE – Cu)

## Αποτελέσματα – Σχολιασμός

### Ισχυρά Συμπλοκοποιητικά Μέσα

EDTA NTA

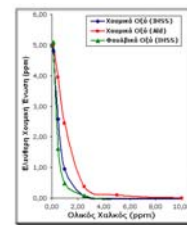
✓ Επιβεβαιώθηκε πειραματικά ότι τα EDTA/NTA συμπλοκοποιούν τον προστιθέμενο χαλκό στο διάλυμα με γραμμομοριακή αναλογία 1:1.

✓ Επιτεύχθηκε ποιοτικός προσδιορισμός των σχηματιζόμενων συμπλόκων, αλλά παρατηρήθηκε αδυναμία ποσοτικού προσδιορισμού με την επιλεγμένη μέθοδο.

### Μέτρια Συμπλοκοποιητικά Μέσα

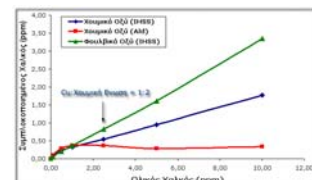
Χουμικό Οξύ (IHSS) Φουλβικό Οξύ (IHSS)  
Χουμικό Οξύ (Ald.)

✓ Σε αναλογία μαζών Cu:Χουμική ένωση 1:2, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν την πλήρη κατανάλωση της χουμικής ένωσης για τη δέσμευση των μετάλλων (Σχήμα 1).



**Σχήμα 1.** Μέωση της ποσότητας της ελεύθερης χουμικής ένωσης σε συνάρτηση με την ποσότητα του ολικού χαλκού στο διάλυμα.

✓ Τα μόρια των Χουμικών Ενώσεων (IHSS), σε αντίθεση με του Χουμικού οξέος (Ald.), που ήδη έχουν δεσμεύσει μια ποσότητα Cu έχουν δυνατότητα περαιτέρω δέσμευσης μετάλλου (Σχήμα 2).



**Σχήμα 2.** Επίδραση της φάσης της χουμικής ένωσης στην κατανόηση του χαλκού (Συγκέντρωση χουμικής ένωσης: 5 ppm).

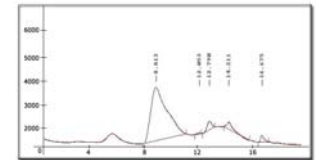
✓ Η σειρά της συμπλοκοποιητικής ικανότητας των χουμικών ενώσεων είναι (Σχήμα 2):

Φουλβικό Οξύ (IHSS) > Χουμικό Οξύ (IHSS) > Χουμικό Οξύ (Ald.)

## Αποτελέσματα – Σχολιασμός (συνέχεια)

### Αλληλεπίδραση Συμπλόκων Χουμικού – Μετάλλου με Μικροβιακή Βιομάζα

Κατά την προκαταρκτική πειραματική διερεύνηση της δυνατότητας παρακολούθησης της αλληλεπίδρασης των συμπλόκων χουμικού – μετάλλου με ανενεργή και ενεργή μικροβιακή βιομάζα, εμφανίζονται παρεμβολές κατά τη μέτρηση του ελεύθερου χουμικού οξέος με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται ο προσδιορισμός του (Εικόνα 1).



**Εικόνα 1.** Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα διαλύματος χουμικής ένωσης – χαλκού παρουσία βιομάζας.

## Προοπτικές

- Ανάπτυξη νέας μεθοδολογίας παρακολούθησης των αλληλεπιδράσεων χουμικών ενώσεων – μετάλλων – μικροβιακής βιομάζας.
- Εντοπισμός των θέσεων που διατίθενται από τις χουμικές ενώσεις για δέσμευση μετάλλων με χρήση εξειδικευμένων φασματοσκοπικών μεθόδων.
- Δημοσίευση δύο επιστημονικών άρθρων:

1. Ανάπτυξη αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού χουμικών ενώσεων με χρήση HPLC.
2. Μελέτη της κινητικής της δέσμευσης χαλκού από χουμικές ενώσεις.

## Ευχαριστίες

Το παρόν ερευνητικό έργο χρηματοδοτήθηκε από το Πρόγραμμα Ενίσχυσης Βασικής Έρευνας (Π.Ε.Β.Ε.) «**ΘΑΛΗΣ**».