



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ**

ΚΑΛΟΓΙΑΝΝΗ ΕΛΕΝΗ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (Επιβλέπων Καθηγητής)
ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ
ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ**

ΧΑΝΙΑ, ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2007

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ευκαιρία της ολοκλήρωσης της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου Νικόλαο Νικολαΐδη για την επίβλεψη και τη συμπαράστασή του, καθώς και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου παραχωρώντας μου αυτή την εργασία.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Κωνσταντίνα Τυροβολά για το χρόνο που μου διέθεσε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές της.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στον κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο για την παραχώρηση του εργαστηρίου του για τις αναλύσεις των δειγμάτων με το όργανο TXRF.

Επιπλέον, ευχαριστίες αρμόζουν στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Ευάγγελο Γιδάράκο και κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο για τη διάθεση του πολύτιμου χρόνου τους για τη διόρθωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξη τους στην προσπάθειά μου και όλους όσοι συνέβαλαν στην αποπεράτωση της εργασίας αυτής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλη ανησυχία για τη ρύπανση των υπόγειων νερών και των εδαφών με αρσενικό λόγω της επίδρασής του στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Το αρσενικό είναι ένα τοξικό μεταλλοειδές στοιχείο που προκαλεί καρκίνο. Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στο έδαφος και στο πόσιμο νερό έχουν παρατηρηθεί σε πολλά μέρη του κόσμου, όπως στην Αργεντινή, στο Μεξικό, στην Κίνα, στην Ουγγαρία, στο Μπαγκλαντές, στη Δυτική Βεγγάλη (Ινδία), στο Βιετνάμ, στην Ταϊβάν, στις Η.Π.Α., σε μεταλλευτικές περιοχές στην Αυστρία, στη Φινλανδία, στη Ρουμανία, στην Ελβετία, στη Σλοβακία, στη Γερμανία, καθώς και στην Ελλάδα.

Στην παρούσα διπλωματική έγινε μελέτη της κινητικότητας του αρσενικού σε εδαφικά δείγματα από την ευρύτερη περιοχή της Τρίγλιας Χαλκιδικής, περιοχή με γνωστό πρόβλημα αρσενικού στο έδαφος και το υπόγειο νερό, λόγω των γεωθερμικών νερών. Συγκεκριμένα:

1. Πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των φυσικών χαρακτηριστικών του εδάφους των δειγμάτων (προσδιορισμός υγρασίας, pH, πυκνότητας και περιεκτικότητας σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο) και προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού σε αυτά.
2. Πραγματοποιήθηκε μια σειρά κινητικών πειραμάτων εκχύλισης τύπου batch για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αρσενικού που μπορεί να εκχυλιστεί από το εδαφικό δείγμα στο υδατικό διάλυμα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ισορροπίας για την εκτίμηση της επίδρασης του pH στην εκχύλιση του αρσενικού από τα εδάφη. Η συγκέντρωση του αρσενικού που εκχυλίζεται από το εδαφικό δείγμα στο υδατικό διάλυμα στο κινητικό πείραμα βρέθηκε περίπου ίδια μετά την επίτευξη ισορροπίας για pH=6 και pH=8. Η συγκέντρωση των φωσφορικών που εκχυλίζονται βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη για pH=6. Από τα πειράματα ισορροπίας, βρέθηκε ότι το pH επηρεάζει την εκχύλιση του αρσενικού, με το αρσενικό να εκχυλίζεται περισσότερο με την αύξηση του pH. Η θερμοκρασία δεν επηρεάζει την εκχύλισή του σε μεγάλο βαθμό. Επίσης, βρέθηκε ότι το pH επηρεάζει την εκχύλιση των φωσφορικών. Πιο συγκεκριμένα, η εκχύλισή τους μειώνεται με την αύξηση του pH. Αντίθετα, η θερμοκρασία δεν επηρεάζει την εκχύλισή τους σε μεγάλο βαθμό.
3. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθεροποίησης (stabilization) του εκχυλιζόμενου αρσενικού με ρινίσματα σιδήρου, τα οποία έχουν την ιδιότητα να απομακρύνουν το αρσενικό με προσρόφηση. Στα πειράματα αυτά, παρατηρήθηκε

μείωση της συγκέντρωσης του αρσενικού που απομένει στο διάλυμα μετά την προσρόφησή του από τα ρινίσματα σιδήρου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ii
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΧΑΡΤΩΝ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	x
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΑΡΣΕΝΙΚΟ.....	7
2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του αρσενικού	7
2.2 Πηγές του αρσενικού στο περιβάλλον	8
2.2.1 Φυσικές πηγές.....	8
2.2.1.1 Πετρώματα	8
2.2.1.2 Εδάφη και Ωκεανοί	10
2.2.2 Ανθρωπογενείς πηγές	10
2.2.2.1 Μεταλλευτικές δραστηριότητες.....	11
2.2.2.2 Γεωργικές χρήσεις.....	11
2.2.2.3 Βιομηχανικές χρήσεις	12
2.2.2.4 Απόβλητα από αποχετεύσεις.....	12
2.3 Το αρσενικό στα εδάφη και τα γεωλογικά πετρώματα	13
2.3.1 Η συγκέντρωση του αρσενικού στα φυσικά (μη-ρυπασμένα) εδάφη	13
2.3.1.1 Σχηματισμοί του αρσενικού στο έδαφος.....	14
2.3.1.2 Μορφές του αρσενικού στο έδαφος	15
2.3.1.3 Ο κύκλος του αρσενικού	16
2.3.2 Η συγκέντρωση του αρσενικού στα ρυπασμένα με αρσενικό εδάφη.....	17
2.4 Ρύπανση των υπογείων υδάτων με αρσενικό	18
2.5 Το αρσενικό στα φυτά	18
2.5.1 Το αρσενικό σε φυτά φυσικών εδαφών	18
2.5.2 Το αρσενικό σε φυτά εδαφών ρυπασμένων με αρσενικό	19
2.5.3 Ανθεκτικότητα των φυτών στο αρσενικό	19
3. ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΕΚΘΕΣΗ – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	21

3.1 Εισαγωγή	21
3.2 Ανθρώπινη έκθεση	21
3.2.1 Ατμόσφαιρα	21
3.2.2 Τροφές και ποτά.....	22
3.2.3 Πόσιμο νερό.....	23
3.2.4 Έδαφος	25
3.2.5 Έκθεση σε εργασιακούς χώρους	25
3.2.6 Άλλες μορφές έκθεσης	26
3.3 Βιοδείκτες έκθεσης σε αρσενικό	26
3.3.1 Το αρσενικό στα μαλλιά και τα νύχια.....	26
3.3.2 Το αρσενικό στο αίμα.....	27
3.3.3 Αρσενικό και μεταβολίτες στα ούρα	28
3.4 Επιπτώσεις στην υγεία.....	28
3.4.1 Άμεσες επιπτώσεις	29
3.4.2 Χρόνια έκθεση σε αρσενικό	29
3.4.2.1 Αγγειακές ασθένειες.....	30
3.4.2.2 Υπέρταση.....	30
3.4.2.3 Καρκίνος του πνεύμονα	30
3.4.2.4 Καρκίνος και προκαρκινικές βλάβες του δέρματος	31
3.4.2.5 Διαβήτης	32
3.4.2.6 Νευρολογικές επιπτώσεις	32
3.4.2.7 Επιπτώσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα.....	33
3.4.2.8 Νεφρικές βλάβες	33
4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ AsRT.....	35
4.1 Εισαγωγή	35
4.2 Περιγραφή της τεχνολογίας	35
4.3 Πειραματικές μελέτες	36
4.4 Πιλοτικές μονάδες AsRT	38
5. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ, ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΚΑΙ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	45
5.1 Εισαγωγή	45
5.2 Περιγραφή τεχνολογιών για την απομάκρυνση του αρσενικού από το έδαφος και τα απόβλητα.....	46
5.2.1 Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση (Solidification/Stabilization Treatment for Arsenic)	46

5.2.2 Υαλοποίηση (Vitrification for Arsenic)	49
5.2.3 Πλύση Εδάφους /Εξαγωγή Οξέων (Soil Washing/Acid Extraction for Arsenic)	51
5.2.4 Πυρομεταλλουργική Επεξεργασία (Pyrometallurgical Recovery for Arsenic)	54
5.2.5 In situ Πλύση Εδάφους (In Situ Soil Flushing for Arsenic)	55
5.3 Περιγραφή τεχνολογιών για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό	56
5.3.1 Καθίζηση/Συγκρατύθιση (Precipitation/Coprecipitation for Arsenic)	56
5.3.2 Διήθηση με Μembrάνες (Membrane Filtration for Arsenic)	58
5.3.3 Προσρόφηση (Adsorption Treatment for Arsenic)	61
5.3.4 Ιοντοανταλλαγή (Ion Exchange Treatment for Arsenic)	62
5.3.5 Διαπερατά και Ενεργά Φράγματα (Permeable Reactive Barriers for Arsenic - PRBs)	65
5.4 Περιγραφή τεχνολογιών για την απομάκρυνση του αρσενικού από το έδαφος, τα απόβλητα και το νερό	67
5.4.1 Ηλεκτροκινητική Επεξεργασία (Electrokinetic Treatment of Arsenic)	67
5.4.2 Φυτοεξυγίανση (Phytoremediation Treatment of Arsenic)	69
5.4.3 Βιολογική Επεξεργασία (Biological Treatment for Arsenic)	71
6. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ – ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ	74
6.1 Εισαγωγή	74
6.2 Η έννοια του γεωθερμικού συστήματος – γεωθερμικού πεδίου	74
6.3 Γεωθερμική δραστηριότητα - γεωθερμικά πεδία στην Ελλάδα	77
6.4 Περιοχή μελέτης - Κεντρική Μακεδονία - Τρίγλια - Δυτική Χαλκιδική	77
6.4.1 Κεντρική Μακεδονία	77
6.4.2 Τρίγλια - Δυτική Χαλκιδική - Περιοχή μελέτης	78
6.4.3 Πιλοτική μονάδα απομάκρυνσης αρσενικού (AsRT) στην Τρίγλια	80
7. ΦΩΣΦΟΡΟΣ	84
7.1 Εισαγωγή	84
7.2 Αρσενικό και φωσφορικά ιόντα	84
7.3 Είδη φωσφορικών	85
7.4 Βιογεωχημικοί κύκλοι	85
7.4.1 Ο κύκλος του φωσφόρου	86
7.5 Το φαινόμενο του ευτροφισμού	87
8. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ - ΕΚΧΥΛΙΣΗ	90
8.1 Θεωρία της προσρόφησης	90
8.1.1 Κινητική προσρόφησης	91

8.2 Εκχύλιση	92
9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	93
9.1 Δειγματοληψία.....	93
9.2 Εργαστηριακές αναλύσεις.....	94
9.2.1 Χαρακτηρισμός του εδάφους των δειγμάτων	94
9.2.2 Χώνευση.....	97
9.2.3 Τιτλοδότηση	99
9.2.4 Κινητικό πείραμα εκχύλισης τύπου Batch (kinetic)	100
9.2.5 Πείραμα ισορροπίας τύπου Batch (equilibrium).....	101
9.2.6 Σταθεροποίηση με ρινίσματα σιδήρου (Stabilization)	102
9.3 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων	104
9.3.1 pH-μετρο.....	104
9.3.2 Αναδευτήρες.....	105
9.3.3 Ζυγαριά.....	106
9.3.4 Φθορισμομετρία ολικής ανάκλασης ακτίνων-X (Total Reflection X-Ray Fluorescence – TXRF)	106
9.3.5 Συσκευή χώνευσης Microwave 3000.....	107
9.3.6 Φασματοφωτόμετρο	108
9.3.7 Nanoband Explorer.....	111
10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	115
10.1 Χαρακτηρισμός του εδάφους των δειγμάτων.....	115
10.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού μετά από χώνευση και ανάλυση με το όργανο TXRF	117
10.3 Τιτλοδότηση.....	118
10.4 Κινητικό πείραμα εκχύλισης τύπου Batch (kinetic).....	119
10.5 Πείραμα ισορροπίας τύπου Batch (equilibrium)	123
10.6 Σταθεροποίηση με ρινίσματα σιδήρου (Stabilization)	129
11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	130
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	131
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:	135

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Γενικές Ιδιότητες του Αρσενικού [3]	7
Πίνακας 2.2: Φυτικοχημικές Ιδιότητες του Αρσενικού [10]	8
Πίνακας 2.3: Αναλογία Συγκέντρωσης Αρσενικού στα Φυσικά Αποθέματα [11]	9
Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις ολικού αρσενικού σε διάφορες τροφικές ομάδες στον Καναδά [16]	23
Πίνακας 4.1: Ποιότητα του νερού εισροής των δύο φρεατίων [20]	41
Πίνακας 5.1: Τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αρσενικού και καταλληλότητά τους [6]	45
Πίνακας 6.1: Μέση ποιότητα νερού κατά την πρώτη μέρα λειτουργίας της μονάδας [19]	81
Πίνακας 6.2: Μέση ποιότητα νερού κατά την είσοδο και την έξοδο της πιλοτικής μονάδας την 20η και 27η ημέρα λειτουργίας της [19]	82
Πίνακας 9.1: Χημική σύσταση νερού Τρίγλιας [1]	103
Πίνακας 9.2: Άλατα παρασκευής συνθετικού νερού Τρίγλιας	104
Πίνακας 10.1: Υγρασία των 5 δειγμάτων σε gr και ποσοστό %	115
Πίνακας 10.2: Το pH των 5 δειγμάτων	116
Πίνακας 10.3: Αποτελέσματα για την πυκνότητα και το πορώδες των δειγμάτων	116
Πίνακας 10.4: Αποτελέσματα περιεκτικότητας (%) των δειγμάτων σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο	117
Πίνακας 10.5: Αποτελέσματα της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού στο έδαφος	117
Πίνακας 10.6: Αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης (t-Test Analysis) για το αρσενικό στο πείραμα ισορροπίας	125
Πίνακας 10.7: Αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης (t-Test Analysis) για τα φωσφορικά στο πείραμα ισορροπίας	128

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.2: Επιπτώσεις του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία κατοίκων του Bangladesh (BFD) [4]	2
Εικόνα 1.2: Διάφορες μορφές του αρσενικού στη φύση [9]	6
Εικόνα 2.1: Το αρσενικό [3]	7
Εικόνα 2.2: Η <i>Pteris vittata</i> , ένα φυτό που συσσωρεύει το αρσενικό στα φύλλα της [14]	20
Εικόνα 6.1: Πιλοτική μονάδα AsRT στην Τρίγλια Χαλκιδική [19]	80
Εικόνα 9.1: Φορητό pH-μετρο της εταιρίας ORION	104
Εικόνα 9.2: Μηχανικός αναδευτήρας	105
Εικόνα 9.3: Μαγνητικός αναδευτήρας της εταιρίας Yellowline	105
Εικόνα 9.4: Η συσκευή χώνευσης Microwave 3000	107
Εικόνα 9.5: Φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Hach	108
Εικόνα 9.6: Το όργανο Nanoband Explorer της εταιρίας Trace Detect	114

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Οι χημικοί σχηματισμοί του αρσενικού και οι μετασχηματισμοί τους στα εδάφη [11]	15
Σχήμα 2.2: Ένας απλοποιημένος και κατανοητός κύκλος μεταφοράς του αρσενικού [11]	17
Σχήμα 5.1: Το μοντέλο ενός συστήματος Στερεοποίησης/Σταθεροποίησης [6]	48
Σχήμα 5.2: Το μοντέλο ενός in situ συστήματος Υαλοποίησης [6]	50
Σχήμα 5.3: Το μοντέλο του συστήματος Πλύσης Εδάφους [6]	53
Σχήμα 5.4: Το μοντέλο ενός in situ συστήματος Πλύσης Εδάφους [6]	56
Σχήμα 5.5: Το μοντέλο ενός συστήματος Καθίζησης/Συγκρατύθισης [6]	58
Σχήμα 5.6: Το μοντέλο ενός συστήματος Διήθησης με Μεμβράνες [6]	60
Σχήμα 5.7: Το μοντέλο ενός συστήματος Προσρόφησης [6]	62
Σχήμα 5.8: Το μοντέλο ενός συστήματος Ιοντοανταλλαγής [6]	64
Σχήμα 5.9: Το μοντέλο ενός συστήματος Διαπερατού και Ενεργού Φράγματος [6]	66
Σχήμα 5.10: Το μοντέλο ενός συστήματος Ηλεκτροκινητικής Επεξεργασίας [6]	68
Σχήμα 5.11: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της Φωτοεξυγίανσης [6]	70
Σχήμα 5.12: Το μοντέλο ενός συστήματος Βιολογικής Επεξεργασίας [6]	72
Σχήμα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός ιδανικού γεωθερμικού συστήματος [25]	76
Σχήμα 7.1: Αναπαράσταση του κύκλου του φωσφόρου σε υδατικά περιβάλλοντα [29]	87
Σχήμα 7.2: Εξέλιξη της τροφικής κατάστασης μιας λίμνης στο χρόνο [30]	88
Σχήμα 7.3: Σχηματική παράσταση του ευτροφισμού σε μια παράκτια περιοχή [27]	89

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΧΑΡΤΩΝ

Χάρτης 1.1: Περιοχές με πρόβλημα παρουσίας As στα υδάτινα σώματα που οφείλεται σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές [5]	4
Χάρτης 4.1: Περιοχή ρυπασμένη με αρσενικό (ενδεχόμενες υπερβάσεις του παλιότερου ορίου των 50 µg/l) [23]	40
Χάρτης 6.1: Υπόγεια νερά της Τρίγλιας με υψηλό περιεχόμενο αρσενικού και βορίου λόγω των γεωθερμικών πεδίων [1]	79
Χάρτης 9.1: Τα σημεία από τα οποία έγινε δειγματοληψία	93

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 4.1: Χρονική σειρά της εισροής και της εκροής του αρσενικού, του σιδήρου και του φωσφόρου της μονάδας Α της τεχνολογίας AsRT (φρεάτιο 4133) [20].....	42
Διάγραμμα 4.2: Χρονική σειρά της εισροής και της εκροής του αρσενικού, του σιδήρου και του φωσφόρου της μονάδας Β της τεχνολογίας AsRT (φρεάτιο 4146) [20].....	43
Διάγραμμα 6.1: Συγκέντρωση αρσενικού στην είσοδο και την έξοδο της πιλοτικής μονάδας σε σχέση με τον ολικό όγκο αντιδραστήρα (bed volume) [1].....	83
Διάγραμμα 10.1: Αποτελέσματα αναλύσεων για συγκέντρωση ολικού αρσενικού στα εδαφικά δείγματα	118
Διάγραμμα 10.2: Αποτελέσματα αναλύσεων για συγκέντρωση σιδήρου στα εδαφικά δείγματα.....	118
Διάγραμμα 10.3: Αποτελέσματα τιτλοδότησης του δείγματος ΕΛ-1 με προσθήκη οξέως.....	119
Διάγραμμα 10.4: Η συγκέντρωση του αρσενικού στο κινητικό πείραμα για pH=6 στους 20°C.....	119
Διάγραμμα 10.5: Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο κινητικό πείραμα για pH=6 στους 20°C.....	120
Διάγραμμα 10.6: Η συγκέντρωση του αρσενικού στο κινητικό πείραμα για pH=8 στους 20°C.....	120
Διάγραμμα 10.7: Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο κινητικό πείραμα για pH=8 στους 20°C.....	121
Διάγραμμα 10.8: Γραμμικοποιημένη μορφή του κινητικού πειράματος για pH=6 στους 20°C.....	121
Διάγραμμα 10.9: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης αρσενικού στο κινητικό πείραμα σε pH=6 και pH=8, στους 20°C.....	122
Διάγραμμα 10.10: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης των φωσφορικών στο κινητικό πείραμα σε pH=6 και pH=8, στους 20°C.....	122
Διάγραμμα 10.11: Η συγκέντρωση του αρσενικού στο πείραμα ισορροπίας στους 10°C.....	123
Διάγραμμα 10.12: Η συγκέντρωση του αρσενικού στο πείραμα ισορροπίας στους 20°C.....	124
Διάγραμμα 10.13: Η συγκέντρωση του αρσενικού στο πείραμα ισορροπίας στους 40°C.....	124
Διάγραμμα 10.14: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης του αρσενικού στο πείραμα ισορροπίας στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C.....	124
Διάγραμμα 10.15: Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο πείραμα ισορροπίας στους 10°C.....	126
Διάγραμμα 10.16: Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο πείραμα ισορροπίας στους 20°C.....	126
Διάγραμμα 10.17: Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο πείραμα ισορροπίας στους 40°C.....	127
Διάγραμμα 10.18: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης των φωσφορικών στο πείραμα ισορροπίας στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C.....	127
Διάγραμμα 10.19: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης του αρσενικού στο πείραμα σταθεροποίησης με ρινίσματα σιδήρου στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C στο διάλυμα.....	129

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλη ανησυχία για τη ρύπανση των υπόγειων νερών και των εδαφών με αρσενικό λόγω της επίδρασής του στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Το αρσενικό είναι ένα τοξικό μεταλλοειδές στοιχείο που προκαλεί καρκίνο. Η τοξική δράση του στον άνθρωπο εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του και το χρόνο έκθεσης του ανθρώπου σε αυτό. Πρόσφατα η U.S. EPA, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) και η Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν προτείνει τη μείωση του μέγιστου επιπέδου ρύπανσης για το αρσενικό στο πόσιμο νερό από 50 $\mu\text{g/L}$ σε 10 $\mu\text{g/L}$. Τυπικές συγκεντρώσεις αρσενικού στο πόσιμο νερό κυμαίνονται από 0,5 $\mu\text{g/L}$ έως πάνω από 5000 $\mu\text{g/L}$. Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στο έδαφος και στο πόσιμο νερό έχουν παρατηρηθεί σε πολλά μέρη του κόσμου, όπως στην Αργεντινή, στο Μεξικό, στην Κίνα, στην Ουγγαρία, στο Μπαγκλαντές, στη Δυτική Βεγγάλη (Ινδία), στο Βιετνάμ, στην Ταϊβάν, στις Η.Π.Α., σε μεταλλευτικές περιοχές στην Αυστρία, στη Φινλανδία, στη Ρουμανία, στην Ελβετία, στη Σλοβακία, στη Γερμανία, καθώς και στην Ελλάδα. [1], [2]

Η ύπαρξη του αρσενικού στο πόσιμο νερό οφείλεται σε φυσικές και σε ανθρωπογενείς πηγές. Στην Ελλάδα έχουν παρατηρηθεί τέσσερις γενικές κατηγορίες περιοχών τοξικών σε αρσενικό. Αυτές περιλαμβάνουν:

- Ιζηματογενείς αποθέσεις - Αυτές οι αποθέσεις βρίσκονται στα δέλτα των ποταμών φυσικής προέλευσης
- Ηφαιστειογενή πεδία, γεωθερμικά πεδία και νεοτεκτονικές περιοχές με ενεργά ρήγματα
- Περιοχές που είναι κοντά σε λιμναίες ή θαλάσσιες αποθέσεις
- Βιομηχανικά απόβλητα και εξόρυξη μεταλλευμάτων [2]

Αρσενικό ελευθερώνεται στο έδαφος και στα υπόγεια νερά και από ανθρωπογενή αίτια όπως είναι:

- Οι αγροτικές δραστηριότητες
- Η εξόρυξη μεταλλευμάτων
- Η χρήση διάφορων βιομηχανικών προϊόντων
- Η διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων [1]

Το As είναι πολύ γνωστό για το γεγονός ότι σε μεγάλες ποσότητες είναι ένα από τα πιο επικίνδυνα δηλητήρια. Η μακροχρόνια έκθεση σε ποσότητες αρσενικού προκαλεί καρκίνο, διαβήτη, ασθένειες του ήπατος, πεπτικά προβλήματα και πάχυνση του δέρματος. Στο

νευρολογικό σύστημα μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες της ακοής, απώλεια της αίσθησης στα μέλη και μυρμηγκιάσματα. Τα υψηλά επίπεδα αρσενικού στο πόσιμο νερό έχουν σχετιστεί με την πρόκληση καρκίνου της ουροδόχου κύστης. Σύμφωνα με μελέτες που έκαναν πρόσφατα ερευνητές από την Καλιφόρνια, τη Χιλή και την Αργεντινή, οι καρκίνοι της ουροδόχου κύστης που προκαλούνται από το αρσενικό είναι πιο επιθετικοί, διότι χαρακτηρίζονται από περισσότερες ανωμαλίες χρωμοσωμάτων και κατά συνέπεια προκαλούν περισσότερους θανάτους. Οι επιστήμονες βρήκαν ότι όσο πιο υψηλή ήταν η περιεκτικότητα στο πόσιμο νερό σε 128 ασθενείς που εξέτασαν, τόσο πιο πολλές ήταν και οι ανωμαλίες που είχαν οι καρκίνοι της ουροδόχου κύστης. Οι ασθενείς που είχαν μία ετήσια έκθεση στο αρσενικό μικρότερη από 10 $\mu\text{g/L}$ είχαν τα λιγότερα προβλήματα. Αυτοί που είχαν ετήσια έκθεση μεγαλύτερη από 300 $\mu\text{g/L}$ είχαν τις περισσότερες ανωμαλίες. Έτσι είναι σημαντικό να υπάρχει ένα σύστημα συνεχούς παρακολούθησης των επιδράσεων των διαφόρων χημικών στοιχείων και ενώσεων που επιδρούν στον ανθρώπινο οργανισμό και μπορεί να έχουν νοσηρές επιδράσεις. [3]



Εικόνα 1.2: Επιπτώσεις του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία κατοίκων του Bangladesh (BFD) [4]

Έχουν γίνει έρευνες παγκοσμίως για την έκταση του προβλήματος του As. Συγκεκριμένα :

- Στο Μπαγκλαντές ο εκτεθειμένος πληθυσμός εκτιμάται στα 80-90 εκατομμύρια και η συγκέντρωση του As φτάνει τα 2500 $\mu\text{g/L}$. Τα υπόγεια νερά στην περιοχή αυτή χαρακτηρίζονται ως ισχυρά αναγωγικά, με ουδέτερο pH, υψηλή αλκαλικότητα και χαμηλές τιμές ταχύτητας ροής.
- Στην Ταϊβάν ο εκτεθειμένος πληθυσμός εκτιμάται στις 200.000 και η συγκέντρωση του As φτάνει τα 1820 $\mu\text{g/L}$. Το πρόβλημα εντοπίζεται κυρίως στις νοτιοδυτικές και ανατολικές παράκτιες ζώνες.

- Στο Μεξικό και συγκεκριμένα στην περιοχή Lagunera, ο εκτεθειμένος πληθυσμός εκτιμάται στις 400.000 με συγκεντρώσεις που φτάνουν τα 600 µg/L. Η περιοχή αυτή είναι άγονη και τα υπόγεια νερά αποτελούν μια σημαντική πηγή ύδρευσης με αποτέλεσμα την εμφάνιση χρόνιων ασθενειών στους κατοίκους.
- Στη Χιλή ο εκτεθειμένος πληθυσμός εκτιμάται στις 400.000 και η συγκέντρωση του As κυμαίνεται από 100 έως και 1000 µg/L. Το πρόβλημα εντοπίστηκε αρχικά στη νότια Χιλή, στην Antofagasta, το 1962. Στους κατοίκους της περιοχής έχουν παρατηρηθεί ασθένειες όπως η κεράτωση, ο καρκίνος του δέρματος, καρδιοαγγειακά προβλήματα και αναπνευστικές δυσλειτουργίες. Πρόσφατα, το πρόβλημα του As έχει συνδεθεί άμεσα με τον καρκίνο του αίματος και των πνευμόνων.
- Στην Αργεντινή ο εκτεθειμένος πληθυσμός εκτιμάται στις 200.000 και η συγκέντρωση του As ξεπερνάει τα 1000 µg/L. Συγκεκριμένα, η πεδιάδα Chaco-Pampean της κεντρικής Αργεντινής αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες περιοχές σε έκταση με υψηλές συγκεντρώσεις As (10^6 km²). Η παρουσία του As οφείλεται κυρίως σε τεταρτογενή ηφαιστειακή δραστηριότητα.
- Στην Ουγγαρία ο εκτεθειμένος πληθυσμός εκτιμάται στις 400.000 και η συγκέντρωση του As κυμαίνεται από 2 έως 176 µg/L. Παρουσία As έχουμε κυρίως σε αρτεσιανά πηγάδια σε τυρφώδη και ιζηματογενή εδάφη.
- Στις νοτιοδυτικές Η.Π.Α. ο εκτεθειμένος πληθυσμός σε συγκεντρώσεις άνω των 50 µg/L εκτιμάται στις 200.000, ενώ ο εκτεθειμένος πληθυσμός σε συγκεντρώσεις άνω των 25 µg/L αγγίζει τα 2,5 εκατομμύρια. Το As εμφανίζεται στα υπόγεια νερά και σε ορισμένα ποτάμια (California) που τροφοδοτούνται από γεωθερμικές πηγές.
- Στη Γκάνα ο εκτεθειμένος πληθυσμός εκτιμάται στις 100.000. Σε ορισμένα αβαθή πηγάδια και ρεύματα παρατηρούνται χαμηλές και μέσες συγκεντρώσεις As. Η Γκάνα θεωρείται μία σημαντική χώρα εξόρυξης χρυσού, καλύπτοντας περίπου το 1/3 της συνολικής ποσότητας εξόρυξης του παγκοσμίως. Οι ποσότητες As στο περιβάλλον οφείλονται στην οξείδωση αρσеноπυρίτη, η οποία λαμβάνει χώρα κατά την εξόρυξη.
- Στην Ελλάδα, στην κεντρική Μακεδονία περίπου 30.000 κάτοικοι καταναλώνουν πόσιμο νερό που περιέχει αρσενικό πάνω από το επιτρεπτό όριο των 10 µg/L - η περιεκτικότητά του πολλές φορές ξεπερνάει τα 70 µg/L. Η παρουσία του αρσενικού αποδίδεται σε αιτίες όπως ορισμένες αργιλικές στρώσεις σε αποθέσεις δέλτα ποταμών, σε γεωθερμικά νερά καθώς και σε ανθρωπογενή αίτια όπως είναι τα νερά μεταλλείων. [2], [5]



Χάρτης 1.1: Περιοχές με πρόβλημα παρουσίας As στα υδάτινα σώματα που οφείλεται σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές [5]

Το πρόβλημα του αρσενικού στον κόσμο έχει δημιουργήσει την επιτακτική ανάγκη της ανάπτυξης τεχνολογιών για την απομάκρυνσή του από τα εδάφη, τα απόβλητα και το νερό. Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνολογίες, όπως οι εξής:

- Στερεοποίηση/ Σταθεροποίηση (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το έδαφος και τα απόβλητα)
- Υαλοποίηση (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το έδαφος και τα απόβλητα)
- Πλύση Εδάφους/ Εξαγωγή Οξέων (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το έδαφος και τα απόβλητα)

- Πυρομεταλλουργική Επεξεργασία (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το έδαφος και τα απόβλητα)
- In situ Πλύση Εδάφους (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το έδαφος και τα απόβλητα)
- Καθίζηση/ Συγκρατύθιση (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το νερό)
- Διήθηση με Μεμβράνες (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το νερό)
- Προσρόφηση (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το νερό)
- Ιοντοανταλλαγή (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το νερό)
- Διαπερατά και Ενεργά Φράγματα (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το νερό)
- Ηλεκτροκινητική Επεξεργασία (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το έδαφος, τα απόβλητα και το νερό)
- Φυτοεξυγίανση (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το έδαφος, τα απόβλητα και το νερό)
- Βιολογική Επεξεργασία (Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση του As από το έδαφος, τα απόβλητα και το νερό) [6], [7], [8]

Τέλος, μια νέα τεχνολογία απομάκρυνσης αρσενικού από το νερό και τα εδάφη έχει αναπτυχθεί στο Πανεπιστήμιο του Connecticut σε συνεργασία με τον Οργανισμό United Technologies (The Arsenic Remediation Technology, AsRT). Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί ρινίσματα σιδήρου και άμμο για την μείωση του ανόργανου αρσενικού χωρίς να είναι απαραίτητο το αρχικό στάδιο της οξειδωσης του As(III) σε As(V). [1]

Στόχος της παρούσας διπλωματικής είναι η μελέτη της κινητικότητας του αρσενικού σε εδαφικά δείγματα. Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν 5 δείγματα από την ευρύτερη περιοχή της Τρίγλιας Χαλκιδικής, περιοχή με γνωστό πρόβλημα αρσενικού στο έδαφος και το υπόγειο νερό, λόγω των γεωθερμικών νερών. Η μελέτη θα γίνει στα εξής στάδια:

1. Αρχικά, γίνεται προσδιορισμός των φυσικών χαρακτηριστικών του εδάφους των 5 δειγμάτων (προσδιορισμός υγρασίας, pH, πυκνότητας και περιεκτικότητας σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο) και στη συνέχεια προσδιορίζεται η συγκέντρωση του ολικού αρσενικού σε αυτά.
2. Στη συνέχεια, επιλέγουμε ένα δείγμα, το ΕΛ-1 για τη διεξαγωγή μιας σειράς πειραμάτων εκχύλισης (leaching). Τα πειράματα που διεξάγονται είναι πρώτα απ' όλα κινητικά για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αρσενικού που μπορεί να

εκχυλίζεται από το εδαφικό δείγμα στο υδατικό διάλυμα και κατ' επέκταση από το έδαφος στο επιφανειακό και υπόγειο νερό της περιοχής. Στη συνέχεια, διεξάγονται πειράματα ισορροπίας για την εκτίμηση της εξάρτησης της συγκέντρωσης του αρσενικού που εκχυλίζεται από το pH μετά την επίτευξη ισορροπίας. Τα πειράματα αυτά διενεργούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στην ανάλογη θερμοκρασία του εδάφους το χειμώνα (10°C), το καλοκαίρι (40°C) και στις ενδιάμεσες εποχές (20°C - 25 °C).

3. Τέλος, γίνεται σταθεροποίηση (stabilization) με ρινίσματα σιδήρου, τα οποία έχουν την ιδιότητα να απομακρύνουν το αρσενικό με προσρόφηση. Προσδιορίζεται έτσι η συγκέντρωση του αρσενικού που απομένει στο διάλυμα μετά από την προσρόφηση του από τα ρινίσματα σιδήρου και κατ' επέκταση εκτιμάται η αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου απορρύπανσης.

	Αρσενικό
	Σφαιροειδή συσσωματώματα αρσενικού
	Αυτοφυές αρσενικό (12 cm)
	Αρσενικό
	Αρσενικό με προυσίτη (κόκκινο)

Εικόνα 1.2: Διάφορες μορφές του αρσενικού στη φύση [9]

2. ΑΡΣΕΝΙΚΟ

Οι γενικές ιδιότητες του αρσενικού παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.



Εικόνα 2.1: Το αρσενικό [3]

Πίνακας 2.1: Γενικές Ιδιότητες του Αρσενικού [3]

ΑΤΟΜΙΚΟ ΣΥΜΒΟΛΟ	As
Ατομικός Αριθμός (Z)	33
Ατομικό Βάρος	74.9216 g/mol
Ταξινόμηση	Μεταλλοειδή
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	2, 8, 18, 5 - [Ar].3d ¹⁰ .4s ² .4p ³
Χρονολογία ανακάλυψης - απομόνωσης	Γνωστό από την αρχαιότητα
Πληροφορίες για την ονομασία	From the Greek word "arsenikon" meaning "yellow orpiment"

2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του αρσενικού

Το αρσενικό είναι ημιμεταλλικό κρυσταλλικό ψαθυρό στερεό χρώματος ασημο-γκρί, το οποίο συναντάται επίσης σε μαύρους ή κίτρινους άμορφους σχηματισμούς. Εμφανίζεται στην ομάδα

15 του περιοδικού πίνακα στην πρώτη μεγάλη περίοδο, με μια υποστοιβάδα πριν την κύρια στοιβάδα σθένους. Υπάρχει στη φύση ελεύθερο και ενωμένο σε άλλα ορυκτά. Οι καταστάσεις σθένους του αρσενικού είναι -3 , 0 , $+1$, $+3$ και $+5$. Οι μορφές που εντοπίζονται πιο συχνά είναι $+3$ και $+5$. Η κατάσταση σθένους επηρεάζει την τοξικότητα των ενώσεων του αρσενικού. Σε υψηλή οξειδωτική κατάσταση, το αρσενικό παρουσιάζει ομοιοπολικές τάσεις, ενώ σε χαμηλή οξειδωτική κατάσταση ιοντικές τάσεις. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του αρσενικού. [10]

Πίνακας 2.2: Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Αρσενικού [10]

Αριθμός CAS	7740-38-2
Σημείο τήξεως σε 28 atm	817° C
Σημείο βρασμού	613° C
Κρίσιμη θερμοκρασία	1400° C
Θερμότητα εξατμίσεως	11,2 kcal/g-atom
Κρίσιμη πίεση	22,3 MPa
Πυκνότητα στους 14° C	5,727 g/cm ³
Πιο σταθερό ισότοπο	⁷⁵ As
Ομοιοπολική ακτίνα	1,19 angstroms
Ατομική ακτίνα	1,39 angstroms
Ιοντική ακτίνα	2,22 angstroms
Πίεση ατμών	1 mm (375° C)
	10 mm (437° C)
	100 mm (518° C)

2.2 Πηγές του αρσενικού στο περιβάλλον

2.2.1 Φυσικές πηγές

2.2.1.1 Πετρώματα

Πάνω από 99% του συνολικού αρσενικού στο περιβάλλον συναντάται στα πετρώματα. Η συγκέντρωση του αρσενικού σε αυτά εξαρτάται από τον τύπο του πετρώματος. Έτσι τα

ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αρσενικού σε σχέση με τα εκρηξιγενή ή μαγματικά και τα μεταμορφωμένα ή κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα. [11]

Πίνακας 2.3: Αναλογία Συγκέντρωσης Αρσενικού στα Φυσικά Αποθέματα [11]

Αποθέματα	Αναλογία Συγκέντρωσης Αρσενικού στα Φυσικά Αποθέματα
Πετρώματα	25000
Ωκεανοί	4
Έδαφος	1
Χλωρίδα, πανίδα, άνθρωπος, μικρόβια	0,0005
Ατμόσφαιρα	0,000001

Εκρηξιγενή ή μαγματικά πετρώματα

Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στα εκρηξιγενή ή μαγματικά πετρώματα είναι γενικά χαμηλές. Οι Ure και Berrow (1982) έδωσαν μία μέση τιμή για όλα τα μαγματικά πετρώματα η οποία είναι 1,5 mg/kg. Οι τιμές συγκέντρωσης σε αρσενικό για τύπους μαγματικών πετρωμάτων οι οποίοι χαρακτηρίζονται από την παρουσία χαλαζία, είναι λίγο υψηλότερες από την παραπάνω τιμή, αλλά γενικά είναι μικρότερες από 5 mg/kg. Γενικά υπάρχουν σχετικά μικρές διαφορές ανάμεσα στους διαφορετικούς τύπους μαγματικών πετρωμάτων. Παρόλο που δεν έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε αρσενικό, τα ηφαιστειακά πετρώματα, κυρίως οι στάχτες, συναντώνται συχνά σε νερά με υψηλή περιεκτικότητα σε αρσενικό. Αυτό το γεγονός ίσως σχετίζεται με την αντιδραστική φύση του όξινου ηφαιστειακού υλικού (κυρίως της στάχτης) και με την τάση του να εμπλουτίζει τα υπόγεια νερά με νάτριο και να ανεβάζει το pH τους. [5]

Μεταμορφωμένα ή κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα

Οι τιμές των συγκεντρώσεων αρσενικού στα μεταμορφωμένα πετρώματα προσεγγίζουν τις τιμές των συγκεντρώσεων αρσενικού στα μαγματικά και ιζηματογενή πετρώματα προ-μεταμόρφωσης – μεταμορφωμένα πετρώματα ονομάζονται τα πετρώματα αυτά που προέρχονται από τη μεταβολή, μεταμόρφωση ενός ήδη προϋπάρχοντος πετρώματος, που πραγματοποιείται σε συγκεκριμένο βάθος κάτω από συνθήκες πίεσης P και θερμοκρασίας T

μεγαλύτερες από αυτές της επιφάνειας. Τα περισσότερα από αυτά περιέχουν περίπου 5 mg/kg ή και λιγότερο. Οι φυλλίτες και οι σχιστόλιθοι έχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αρσενικό με μια μέση τιμή περίπου 18 mg/kg. [5]

Ιζηματογενή πετρώματα

Οι τιμές της συγκέντρωσης του αρσενικού στα ιζηματογενή πετρώματα κυμαίνονται από 5 έως 10 mg/kg. Ο αμμοχάλικας έχει συγκέντρωση αρσενικού γύρω στα 4 mg/kg, αν και οι Ure και Berrow (1982) έδωσαν μια μικρότερη τιμή, 1 mg/kg. Οι σιδηρίτες και τα πλούσια σε σίδηρο πετρώματα έχουν μια από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αρσενικό που έχουν παρατηρηθεί. Ο James (1966) συνέλεξε δείγματα για τους σιδηρίτες από διάφορα μέρη του κόσμου και βρήκε ότι οι τιμές της συγκέντρωσης σε αρσενικό ήταν πάνω από 800 mg/kg. [5]

2.2.1.2 Εδάφη και Ωκεανοί

Τα εδάφη και οι ωκεανοί είναι τα εναπομείναντα κύρια αποθέματα στα οποία υπάρχει αρσενικό, αν εξαιρέσουμε τη χλωρίδα, την πανίδα, τον άνθρωπο και τα μικρόβια, καθώς και την ατμόσφαιρα που έχουν πολύ μικρές ποσότητες αρσενικού. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του αρσενικού στα εδάφη στον κόσμο είναι 7,2 ppm. Παρόλα αυτά η συνολική ποσότητα του αρσενικού είναι πολύ μικρότερη στα εδάφη σε σχέση με τα πετρώματα.

Το αρσενικό στο φυσικό περιβάλλον υπάρχει στα εδάφη σε μία μέση τιμή συγκέντρωσης 5 έως 6 mg/kg, όμως αυτή ποικίλει ανάλογα με τη γεωγραφική θέση. Η συνύπαρξη του αρσενικού με το θείο έχει ως αποτέλεσμα σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις του αρσενικού στην ιλύ (λάσπη), στα υπόγεια νερά και σε γεωθερμικά εδάφη. [11].

2.2.2 Ανθρωπογενείς πηγές

Το αρσενικό απελευθερώνεται από ανθρωπογενείς πηγές σε χερσαία και υδατικά οικοσυστήματα καθώς και στην ατμόσφαιρα μέσω των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων, της γεωργίας, της δασοκομίας και της βιομηχανίας.

2.2.2.1 Μεταλλευτικές δραστηριότητες

Το αρσενικό μπορεί να ανακτηθεί από δύο από τα μεταλλεύματά του (arsenopyrite and lollingite) με τήξη παρουσία αέρα στους 600-700 °C ή από το τριοξείδιο του αρσενικού (As_2O_3), το οποίο συλλέγεται από τη σκόνη των καπναγωγών κατά την εξόρυξη του μολύβδου και του χαλκού. Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού εμφανίζονται κοντά σε σύγχρονες ή παλαιότερες μεταλλευτικές δραστηριότητες. Θειούχα πετρώματα εξορύσσονται συχνά για χρυσό, μολύβδο, ψευδάργυρο και χαλκό και το αρσενικό βρίσκεται συχνά σαν πρόσμιξη στα θειούχα μεταλλεύματα αυτών των ορυκτών. Τα απόβλητα από τα εγκαταλελειμμένα μεταλλεία-ορυχεία είναι όξινα και οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου αρσενικού σε αυτά μπορεί να ξεπεράσει τα 48.000 $\mu\text{g/L}$. [10], [11]

2.2.2.2 Γεωργικές χρήσεις

Το αρσενικό και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται ευρέως ως γεωργικά φάρμακα εδώ και εκατοντάδες χρόνια, αλλά η χρήση τους μειώθηκε. Στη δεκαετία 1970-1980 η χρήση τους μειώθηκε σχεδόν στο μισό. Οι φυτοτοξικές ιδιότητες των ενώσεων του αρσενικού τις καθιστούν χρήσιμες για το ξεβοτάνισμα και ως ξηραντικό υλικό, έτσι ώστε να γίνει πιο εύκολη η συγκομιδή του βαμβακιού μετά την αποφύλλωσή του.

Το αρσενικό χρησιμοποιείται ως συστατικό των γεωργικών φαρμάκων στις Η.Π.Α. Η χρήση του στα γεωργικά χημικά βρίσκεται υπό την λεπτομερή εξέταση της EPA (Environmental Protection Agency) εδώ και αρκετά χρόνια. Πολλά γεωργικά χημικά με συστατικό τους το αρσενικό ή τις ενώσεις του έχουν απαγορευτεί από την EPA. Το 1985 η συνολική χρήση του αρσενικού ήταν 52.230 mg από τα οποία τα 17.300 mg χρησιμοποιούνταν στη γεωργία. Τέσσερα χρόνια αργότερα, το 1989 η χρήση του αρσενικού ήταν 52.390 mg, από τα οποία μόνο τα 5.500 mg χρησιμοποιούνταν για γεωργικά χημικά.

Τα ανόργανα γεωργικά φάρμακα τα οποία έχουν ως κύριο συστατικό τους το αρσενικό έχουν χρησιμοποιηθεί σε γεωργικές καλλιέργειες. Η εφαρμογή αυτών των χημικών μόλυνε το έδαφος με υπολείμματα αρσενικού. Η χρήση του αρσενικού μολύβδου (lead arsenate) σαν εντομοκτόνο για τα σκουλήκια και άλλα έντομα είχε ως αποτέλεσμα τη μόλυνση του εδάφους στην καλλιέργεια μηλιών. Επίσης, η χρήση του αρσενικού του νατρίου (sodium arsenate) σε καλλιέργεια πατάτας, αύξησε την τιμή της συγκέντρωσης του αρσενικού στο έδαφος.

Το οργανικό αρσενικό είναι ένα συστατικό των προσθετικών στην τροφή των πουλερικών και των χοίρων, το οποίο χρησιμοποιείται για αύξηση βάρους και για προφύλαξη από ασθένειες. Οι τιμές της συγκέντρωσης του αρσενικού στα απόβλητα των ζώων κυμαίνονται από 4 έως 40 mg/kg. [10], [11], [12]

2.2.2.3 Βιομηχανικές χρήσεις

Το αρσενικό και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μπαταριών και για το σχηματισμό κάποιων κραμάτων χαλκού. Το κρυσταλλικό αρσενίδιο του γαλλίου (crystalline gallium arsenide), το οποίο περιέχει αρσενικό, είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό που χρησιμοποιείται στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές και σε άλλες ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Οι βιομηχανικές διαδικασίες συμπεριλαμβανομένου της καύσης καυσίμων, της καύσης αποβλήτων (επικίνδυνων και μη επικίνδυνων), των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων, της παρασκευής χαρτιού και της παραγωγής γυαλιού και τσιμέντου, έχουν ως αποτέλεσμα την εκπομπή αρσενικού στο περιβάλλον. Αυτές οι εκπομπές πολλές φορές εναποτίθενται στο έδαφος και στα επιφανειακά νερά.

Το αρσενικό μπορεί επίσης να υπάρχει στο κάρβουνο κυρίως ως αρσеноπυρίτης σε συγκεντρώσεις από 1 έως 90 mg/kg. [10], [11]

2.2.2.4 Απόβλητα από αποχετεύσεις

Το αρσενικό μπορεί να βρίσκεται και στα απόβλητα αποχετεύσεων. Ερευνητές έχουν αναφέρει συγκεντρώσεις από 3 έως 46 mg/kg στα απόβλητα των Η.Π.Α. και της Ολλανδίας. Από την άλλη πλευρά, τα απόβλητα συνήθως περιέχουν μεγάλες ποσότητες φωσφόρου – από $0,5 \pm 0,4\%$ έως $1,6 \pm 0,3\%$, γεγονός που μειώνει τις δυσάρεστες συνέπειες της παρουσίας του αρσενικού. [11], [12]

2.3 Το αρσενικό στα εδάφη και τα γεωλογικά πετρώματα

2.3.1 Η συγκέντρωση του αρσενικού στα φυσικά (μη-ρυπασμένα) εδάφη

Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, το αρσενικόδης [As(III)] μπορεί να κυριαρχεί στα εδάφη, μπορεί όμως να είναι παρών και το στοιχειακό αρσενικό, καθώς και η αρσίνη (AsH_3)(- 3), η τοξικότερη μορφή του αρσενικού. Συνήθως όταν το έδαφος είναι όξινο, το αρσενικό παρουσιάζεται ως $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$, ενώ εάν είναι αλκαλικό παρουσιάζεται ως HAsO_4^{-2} .

Από έρευνες που έχουν διεξαχθεί, τυπικές συγκεντρώσεις αρσενικού στα φυσικά μη-ρυπασμένα εδάφη ποικίλουν από 5 έως 6 mg/kg στην Αυστρία και πάνω από 11 mg/kg στην Ολλανδία και τον Καναδά. Παρόλα αυτά, η διαφορά μεταξύ των εδαφών μπορεί να είναι μεγάλη όσον αφορά τις τιμές συγκέντρωσης του αρσενικού. Για παράδειγμα στα εδάφη της Χιλής παρατηρήθηκαν από 21 έως 231 mg/kg αρσενικό. Μερικές από αυτές τις διαφορές στις τιμές έχουν να κάνουν με το είδος των πετρωμάτων στο έδαφος. Έτσι, τα ασβεστολιθικά εδάφη έχουν περισσότερο αρσενικό σε σχέση με τα μη ασβεστολιθικά. Το αρσενικό ασβέστιο, αν και δεν βρίσκεται άφθονο στα εδάφη, είναι άμεσα διαλυτό και μπορεί να αποτελεί αιτία για τις υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού. Έχει βρεθεί ότι κάποιες εποχιακές μεταβολές στο αρσενικό σχετίζονται με την υγρασία του εδάφους. Έτσι κάτω από συνθήκες πλημμύρας βρέθηκε ότι το αρσενικόδης [As(III)] κυριαρχεί, ενώ οι αερόβιες συνθήκες ευνοούν την οξείδωση του As(III) σε As(V). Επίσης, το συνολικό αρσενικό στα φυσικά εδάφη βρίσκεται ομοιόμορφα κατανεμημένο σε όλο το βάθος τους.

Τα εδάφη που προέρχονται από σχιστόλιθο και γρανίτη παρατηρήθηκε ότι έχουν υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού, πάνω από 250 mg/kg. Επίσης, από έρευνες στα Αυστραλιανά εδάφη που προέρχονται από χαλαζία έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις αρσενικού από 100 έως 200 mg/kg, γεγονός που επέδρασε αρνητικά στις καλλιέργειες μπανάνας – μικρό μέγεθος δέντρων, τοξικά συμπτώματα στα φύλλα τους.

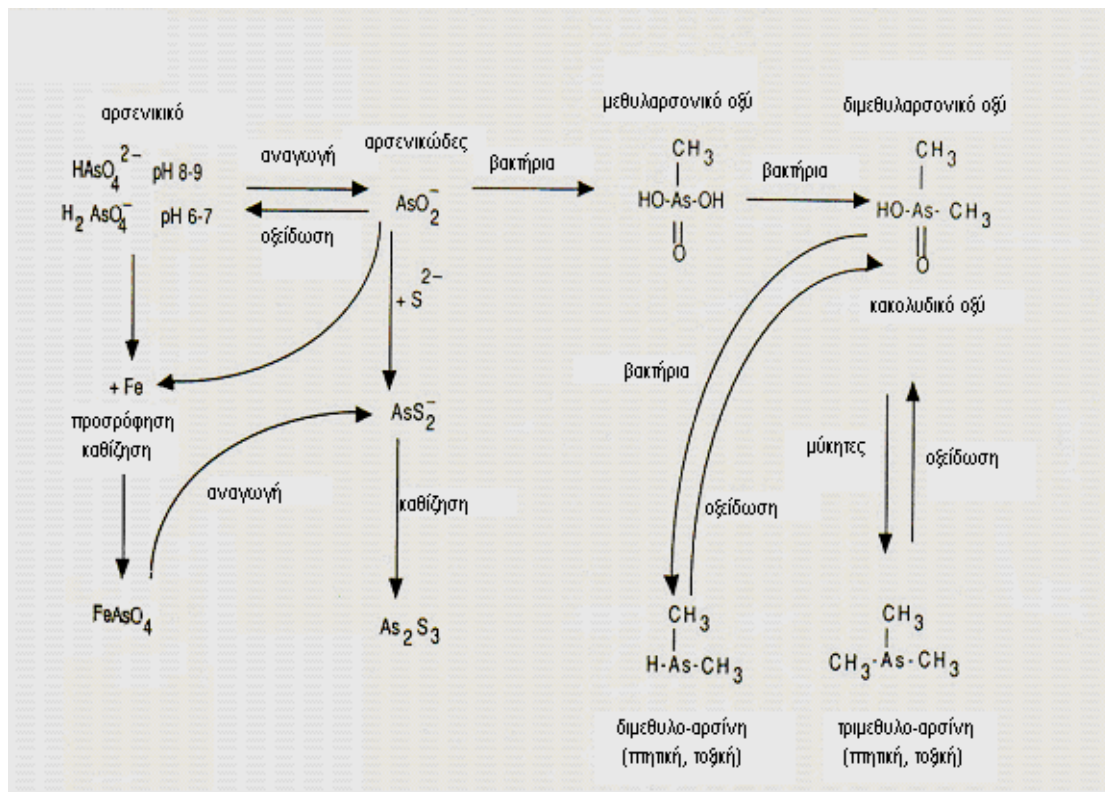
Τα εδάφη σε περιοχές με γεωθερμική δραστηριότητα έχουν τόσο υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού, έτσι ώστε η υγεία των ζώων ελευθέρως βοσκής να επηρεάζεται σοβαρά. Εδάφη που περιέχουν το στοιχείο σελήνιο στη Βόρεια Ντακότα μπορεί να έχουν συγκέντρωση αρσενικού από 7 έως 18 mg/kg, όμως δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του αρσενικού και του σεληνίου στα εδάφη ή στα φυτά. Τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε αυτά τα εδάφη παρατηρήθηκε ότι είχαν συγκέντρωση αρσενικού από 1 έως 4 mg/kg. [11]

2.3.1.1 Σχηματισμοί του αρσενικού στο έδαφος

Στα εδάφη το αρσενικό σχηματίζει στερεά με το σίδηρο (Fe), το αργίλιο (Al), το ασβέστιο (Ca), το μαγνήσιο (Mg) και το νικέλιο (Ni). Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν στερεά του αρσενικού – εκτός από το As_2S_3 – που να έχουν διαλυτότητα μικρότερη των 0,05 mg/kg. Η μείωση της κινητικότητας του αρσενικού στα εδάφη σχετίζεται με τη συγκέντρωση του φωσφόρου - ο οποίος βρίσκεται στο έδαφος από τη χρήση λιπασμάτων και την εναπόθεση αποβλήτων σε αυτό - και δεν σχετίζεται με τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις των Cl^- , των NO_3^- και των SO_4^{2-} . Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού αρσενικού ελέγχονται συνήθως από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες, το pH, τη βιολογική δραστηριότητα και τις αντιδράσεις της προσρόφησης, αλλά όχι από την ισορροπία της διαλυτότητας. Και στο έδαφος και στα νερά, τα είδη του αρσενικού υπόκεινται χημικά και μικροβιολογικά σε οξείδωση και αναγωγή. Σε υψηλές τιμές οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Eh), το As(V) (αρσενικό) εμφανίζεται ως H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} και AsO_4^{3-} , ενώ σε χαμηλές τιμές Eh, το As(III) (αρσενικό) συνυπάρχει με το AsS_2^- . Τα συστατικά του εδάφους που συνεισφέρουν στην προσρόφηση του αρσενικού είναι οξείδια του αργιλίου (Al), του σιδήρου (Fe) και του μαγγανίου (Mn), η ορυκτολογία του εδάφους, καθώς και το οργανικό υλικό.

Οι χημικοί σχηματισμοί του αρσενικού και η μεταφορά τους στο έδαφος φαίνονται στο Σχήμα 2.1. Λαμβάνουν χώρα διεργασίες όπως η οξείδωση, η αναγωγή, η προσρόφηση, η διάλυση, η καθίζηση και η εξαέρωση του αρσενικού. Μερικές αντιδράσεις στο έδαφος σχετίζονται με βακτηριακούς και μυκητιακούς μικροοργανισμούς. Η πτητική οργανική αρσίνη (AsH_3)(- 3) είναι ιδιαίτερα τοξική.

Η αποσύνθεση οποιουδήποτε οργανικού υλικού που περιέχεται στα εδάφη (π.χ. απόβλητα αποχετεύσεων, υπολείμματα από καλλιέργειες, κοπριά, κομπόστ, πριονίδι) έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή οργανικών ουσιών ικανών να προσροφήσουν αρσενικό. Επίσης, ουσίες που περιέχουν αργίλιο (Al), σίδηρο (Fe), ή ασβέστιο (Ca), μπορούν να σχηματίσουν διαλυτές ενώσεις με το αρσενικό, οι οποίες ενεργούν ανασταλτικά στην ανάπτυξη των φυτών. [11], [13]



Σχήμα 2.1: Οι χημικοί σχηματισμοί του αρσενικού και οι μετασχηματισμοί τους στα εδάφη [11]

2.3.1.2 Μορφές του αρσενικού στο έδαφος

As(III) – αρσενικόδες:

Είναι το ανόργανο αρσενικό με οξειδωτική κατάσταση +3. Επικρατεί κάτω από αναγωγικές συνθήκες και είναι τοξικό για το περιβάλλον. Είναι πολύ περισσότερο τοξικό και διαλυτό (4 με 10 φορές περισσότερο) από την οξειδωμένη μορφή του αρσενικού, το αρσενικό [As(V)]. [8], [11], [13]

As(V) – αρσενικό:

Είναι το ανόργανο αρσενικό με οξειδωτική κατάσταση +5. Επικρατεί υπό οξειδωτικές συνθήκες. Η βακτηριακή δράση οξειδώνει επίσης ορυκτά (π.χ. As_2S_3 , FeAsS , Cu_3AsS_4) απελευθερώνοντας αρσενικό.

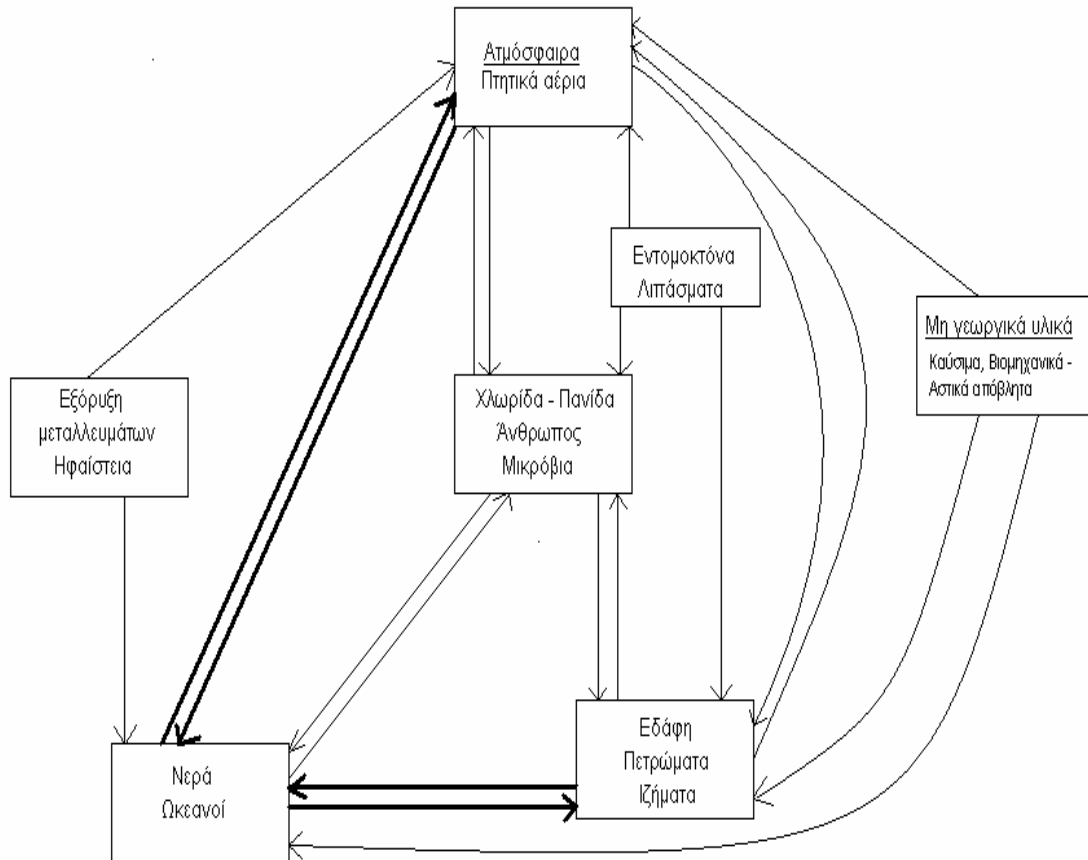
Οι μικροοργανισμοί μπορούν να οξειδώσουν το αρσενικό As(III) σε αρσενικό As(V), να ανάγουν το αρσενικό σε αρσενικό ή να ανάγουν το αρσενικό σε αρσίνη (AsH_3) (- 3). [8], [11], [13]

Οργανικό αρσενικό:

Το μονομεθυλαρσονικό οξύ (monomethylarsonic acid-MMAA), το διμεθυλαρσονικό οξύ (dimethylarsonic acid-DMAA) και το τριμεθυλαρσινικό οξύ (trimethylarsine acid-TMAO) συναντώνται κυρίως στο έδαφος. Παρόλα αυτά, κάποια από αυτά συναντώνται και στα νερά (κυρίως σε επιφανειακά, όχι σε υπόγεια). Το οργανικό αρσενικό παράγεται φυσικά στο περιβάλλον, στο φυσικό αέριο (αιθυλο-μεθυλο-αρσίνες), σε πετρέλαιο σχιστολιθικής προέλευσης, στο νερό όταν οι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν το ανόργανο αρσενικό και στο ανθρώπινο σώμα ως αποτέλεσμα της ενζυματικής δραστηριότητας στο ήπαρ. [8], [11], [13]

2.3.1.3 Ο κύκλος του αρσενικού

Έχουν προταθεί πάρα πολλοί κύκλοι για το αρσενικό. Χρησιμοποιώντας πληροφορίες από πολλούς από αυτούς δημιουργήθηκε ένας απλοποιημένος και κατανοητός κύκλος, που φαίνεται στο Σχήμα 2.2, στο οποίο με έντονα βέλη αναπαρίσταται η κύρια ροή του αρσενικού. Τα κύρια συστατικά αυτού του κύκλου είναι ο αέρας, η εξόρυξη μεταλλευμάτων, η χλωρίδα και η πανίδα συμπεριλαμβανομένου του ανθρώπου και των μικροβίων, τα εντομοκτόνα και τα λιπάσματα, τα νερά και οι ωκεανοί, τα εδάφη, τα πετρώματα και τα ιζήματα, καθώς και τα μη γεωργικά υλικά (καύσιμα, βιομηχανικά και αστικά απόβλητα). [11]



Σχήμα 2.2: Ένας απλοποιημένος και κατανοητός κύκλος μεταφοράς του αρσενικού [11]

2.3.2 Η συγκέντρωση του αρσενικού στα ρυπασμένα με αρσενικό εδάφη

Το 41% του αρσενικού στο έδαφος προέρχεται από απόβλητα προϊόντων εμπορίου, το 14% από ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, το 10% από υπολείμματα εξόρυξης μεταλλευμάτων, το 7% από χυτήρια, το 3% από τη γεωργία και το 2% από κατασκευές, αστικά και δασοκομικά απόβλητα.

Εδάφη τα οποία βρίσκονται κοντά σε χυτήρια έχουν μολυνθεί με αρσενικό. 33 τοποθεσίες σε 23 οικοσυστήματα στην Καλιφόρνια, το Κολοράντο, το Τέξας, τη Νότια Ντακότα και τη Μοντάνα έχουν μολυνθεί με αρσενικό συγκέντρωσης πάνω από 218 mg/kg, όπως αυτό βρέθηκε από μετρήσεις σε δείγματα εδάφους, νερών και ιζημάτων. Σε εδάφη τα οποία περιείχαν κακολυδικό οξύ (cacolydic acid) βρέθηκε ότι το αρσενικό ήταν πολύ πτητικό (60%) υπό αερόβιες συνθήκες.

Η φυτοτοξικότητα του αρσενικού στα εδάφη εξαρτάται από τη μορφή στην οποία αυτό βρίσκεται. Η περισσότερο φυτοτοξική μορφή του αρσενικού είναι το αρσενικόδες [As(III)], μετά το αρσενικό [As(V)], μετά το μεθανοαρσενικό νάτριο (monosodium methanearsonate-MSMA) και τέλος το κακολυδικό οξύ (CA). Παρόλα αυτά, όταν το CA ψεκάζεται στα φύλλα των φυτών είναι το πιο φυτοτοξικό από όλα. Εδάφη τα οποία περιέχουν πηλό αυξάνουν την τοξικότητα του αρσενικού. Αυτό ίσως οφείλεται στη προσρόφηση του αρσενικού στον πηλό, γεγονός που το καθιστά ανασταλτικό παράγοντα στην ανάπτυξη των φυτών. Τέλος, τα παραπροϊόντα της καύσης του κάρβουνου (π.χ. ιπτάμενη τέφρα) όταν βρίσκονται στο έδαφος το μολύνουν με αρσενικό και η συγκέντρωσή του παραμένει σε υψηλά επίπεδα για τρία ή και περισσότερα χρόνια. [11]

2.4 Ρύπανση των υπογείων υδάτων με αρσενικό

Η κινητικότητα του αρσενικού στα εδάφη είναι αρκετά μεγάλη, έχοντας ως αποτέλεσμα την πιθανή ρύπανση των υπογείων υδάτων. Η κατακράτηση του αρσενικού από τα εδάφη μπορεί να συμβεί μέσω της προσρόφησης, ιδιαίτερα αν τα εδάφη περιέχουν οξείδια του σιδήρου ή του αλουμινίου. Αυτό συμβαίνει σε πολύ όξινα πυριτικά εδάφη. Σε όξινα θειούχα εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις FeO στην Αλμπέρτα και στον Καναδά, έχει παρατηρηθεί 100 φορές περισσότερο αρσενικό από το αναμενόμενο.

Η συγκέντρωση του αρσενικού σε δείγματα νερού από πηγάδια σε μια αλουβιακή υδατοκαλλιέργεια στη Μοντάνα (Madison River Valley) κυμαινόταν από 26 έως 150 mg/L. Αν και το Madison River προέρχεται από το Yellowstone National Park με μια συγκέντρωση αρσενικού 51 mg/L, αυτή αυξάνεται στην κοιλάδα. Το γεγονός αυτό έχει συσχετιστεί με την άρδευση σε αυτή την ημιάγονη περιοχή. [11]

2.5 Το αρσενικό στα φυτά

2.5.1 Το αρσενικό σε φυτά φυσικών εδαφών

Το αρσενικό είναι χημικά όμοιο με το φώσφορο, ο οποίος είναι ένα κύριο θρεπτικό συστατικό για τα φυτά. Συμπεριφέρεται παρόμοια με αυτόν στα φυτικά εδαφικά συστήματα, με τη διαφορά ότι είναι φυτοτοξικό. Το αρσενικό [As(V)] μπορεί να αντικαταστήσει το φώσφορο στις αντιδράσεις με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση στην ανάπτυξη των φυτών. [11]

2.5.2 Το αρσενικό σε φυτά εδαφών ρυπασμένων με αρσενικό

Το αρσενικό συσσωρεύεται στα φυτά σε εδάφη ρυπασμένα με αρσενικό (κυρίως από μικροβιοκτόνα). Παρόλα αυτά, επειδή δεν μεταφέρεται άμεσα στους βλαστούς η μεγαλύτερη ποσότητά του βρίσκεται στις ρίζες. Για να φτάσει ένα φυτό τη συγκέντρωση αρσενικού του 1 mg/kg, τα επίπεδα του εδάφους σε αρσενικό πρέπει να ξεπερνούν τα 200 με 300 mg/kg. Από την άλλη πλευρά, μερικές καλλιέργειες μπορούν να συσσωρεύουν αρσενικό σε μεγάλες συγκεντρώσεις, αν και το έδαφος δεν το περιέχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Για παράδειγμα, το τριφύλλι και το χορτάρι βρέθηκε ότι απορρόφησαν από 6 έως 12 mg/kg, ενώ το έδαφος ήταν ρυπασμένο με αρσενικό συγκέντρωσης 25 έως 50 mg/kg. Επίσης, φυτά τα οποία μεγαλώνουν σε εδάφη που έχει εναποτεθεί τέφρα (από καύση κάρβουνου), έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε αρσενικό [11].

2.5.3 Ανθεκτικότητα των φυτών στο αρσενικό

Μερικά φυτά έχουν ανθεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού. Για παράδειγμα, το φυτό 'cynodon dactylon' είχε αναπτυχθεί σε έδαφος με απόβλητα μεταλλείων που περιείχαν αρσενικό σε συγκέντρωση 1980 mg/kg. Άλλα φυτά, όπως το 'agrostis tenuis' και το 'agrostis stolonifera' έχουν αναπτυχθεί σε εδάφη με απόβλητα χυτηρίων στη βορειοδυτική Αγγλία. Αυτά τα φυτά είναι ανθεκτικά σε υψηλές συγκεντρώσεις του αρσενικού, αλλά όχι του αρσενικόδους [As(III)].

Ένα είδος φτέρης που ανακαλύφθηκε σε εγκαταλειμμένες εγκαταστάσεις επεξεργασίας ξύλου στο Γκέινσβιλ, στη Φλόριντα έχει τη μοναδική ιδιότητα να απορροφά από το έδαφος το αρσενικό. Οι επιστήμονες του Πανεπιστημίου της Φλόριντα που δημοσιεύουν την ανακάλυψή τους στο περιοδικό Nature θεωρούν ότι η *Pteris vittata*, όπως ονομάζεται το φυτό, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την απορρύπανση μολυσμένων εδαφών και υδάτων. Η *Pteris vittata* ενδημεί στην Αφρική, την Ασία και την Αυστραλία, έχει όμως μεταφερθεί και στην Καλιφόρνια και τις νοτιανατολικές πολιτείες των ΗΠΑ. Αν και οι περισσότερες φτέρες προτιμούν τη σκιά, το συγκεκριμένο φυτό αναπτύσσεται καλύτερα στο άμεσο ηλιακό φως. Όταν το έδαφος δεν είναι μολυσμένο, η συγκέντρωση του αρσενικού στα φύλλα της *Pteris vittata* κυμαίνεται από 11,8 έως 64,0 ppm (μέρη ανά εκατομμύριο). Όταν όμως καλλιεργήθηκε σε μολυσμένη με αρσενικό τοποθεσία της Φλόριντα, η συγκέντρωση αυξήθηκε μέχρι τα 7.526

ρη και μάλιστα με πολύ γοργούς ρυθμούς. Ο ρόλος του αρσενικού στο μεταβολισμό του φυτού παραμένει άγνωστος.

Η καλλιέργεια της φτέρης θα μπορούσε να αποτελέσει ένα ιδιαίτερα απλό μέσο απορρύπανσης του εδάφους από το αρσενικό. Οι ερευνητές προσπαθούν αφενός να διαπιστώσουν αν το φυτό μπορεί να αναπτυχθεί σε μολυσμένο νερό, αφετέρου να αναπτύξουν μία μέθοδο για την ασφαλή καύση της φτέρης, ώστε το αρσενικό να συλλέγεται υπό μορφή αερίου.

Για τα φυτά τα οποία δεν έχουν ανθεκτικότητα στο αρσενικό, αυτό είναι πολύ τοξικό. Όμως η τοξικότητα αυτή μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη φωσφόρου υψηλής συγκέντρωσης. Όταν οι συγκεντρώσεις του φωσφόρου P και του αρσενικού [As(V)] είναι παρόμοιες, ή το αρσενικό βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, δεν υπάρχει ιδιαίτερη μείωση της τοξικότητας. Σε χαμηλά επίπεδα φωσφόρου, τα φυτά απορροφούν αρσενικό, αλλά όταν η συγκέντρωση του φωσφόρου αυξάνεται, ο φώσφορος ανταγωνίζεται το αρσενικό και αναστέλλει την απορρόφησή του από τα φυτά [11], [14].



Εικόνα 2.2: Η *Pteris vittata*, ένα φυτό που συσσωρεύει το αρσενικό στα φύλλα της [14]

3. ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΕΚΘΕΣΗ – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Η έκθεση σε περιβαλλοντικούς ρυπαντές πραγματοποιείται μέσω της εισπνοής, της κατάποσης τροφών και ποτών και της δερματικής απορρόφησης. Στην περίπτωση του αρσενικού, τα υπάρχοντα στοιχεία δείχνουν ότι η έκθεση λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο μέσω της κατάποσης. Η εισπνοή δεν αποτελεί βασικό συντελεστή στην ολική πρόσληψη αρσενικού. Σε αντίθεση, η τροφή αποτελεί το βασικότερο συντελεστή, αν εξαιρέσουμε τις περιοχές όπου το πόσιμο νερό περιέχει σχετικά υψηλά ποσοστά αρσενικού. Η απορρόφηση μέσω του δέρματος, γενικά, θεωρείται αμελητέα.

Η βραχυπρόθεσμη έκθεση σε αρσενικό μπορεί να προκαλέσει προβλήματα υγείας, όπως γαστρεντερικές ασθένειες, αιματολογικές ασθένειες και νευροπάθεια, όταν οι συγκεντρώσεις του αρσενικού είναι υψηλές (0,04 mg/kg/day).

Η μακροπρόθεσμη έκθεση (χρόνια έκθεση) σε αρσενικό με συγκέντρωση μικρότερη από 0,04 mg/kg/day, μπορεί να προκαλέσει πολλά προβλήματα υγείας όπως:

- Καρκίνο: του δέρματος, των πνευμόνων, του οισοφάγου, του στομάχου, του λεπτού εντέρου, του λάρυγγα, των οστών, του προστάτη, καθώς και λευχαιμία.
- Άλλες ασθένειες, όπως: υπέρταση, καρδιο-αγγειακές παθήσεις, πνευμονικές και νευρολογικές παθήσεις, καθώς και διαβήτη [15], [16].

3.2 Ανθρώπινη έκθεση

3.2.1 Ατμόσφαιρα

Η ανθρώπινη έκθεση σε αρσενικό σε αστικά περιβάλλοντα αφορά κυρίως τις ανόργανες μορφές του αρσενικού, ενώ οι συγκεντρώσεις των οργανικών μορφών του αρσενικού, θεωρούνται αμελητέες στα σωματίδια της ατμόσφαιρας, αν εξαιρέσουμε τις περιοχές με σημαντική χρήση μικροβιοκτόνων και τις περιοχές με υψηλή βιολογική δραστηριότητα. Η έκθεση εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων. Τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια θεωρούνται τα σημαντικότερα. Βασιζόμενοι σε μετρήσεις του αρσενικού σε αστικά περιβάλλοντα, εκτιμάται ότι η εισπνοή των σωματιδίων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα θα είχε ως αποτέλεσμα μια έκθεση των πνευμόνων της τάξης του 1 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$ για τους μη-καπνιστές. Σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση αρσενικού στην ατμόσφαιρα (π.χ. στις γύρω περιοχές των βιομηχανιών) η ποσότητα είναι πολύ μεγαλύτερη. [16]

3.2.2 Τροφές και ποτά

Όλες οι τροφές περιέχουν αρσενικό, αλλά σε μικρές συγκεντρώσεις. Η συγκέντρωση του ολικού αρσενικού στις τροφές ποικίλλει από χώρα σε χώρα και εξαρτάται από το είδος της τροφής, τις συνθήκες ανάπτυξης (τύπος εδάφους, νερό, γεωχημικές δραστηριότητες, χρήση μισροβιοκτόνων με αρσενικό), καθώς και από τις τεχνικές μεθόδους επεξεργασίας. Όμως, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αρσενικού εντοπίζονται στα θαλασσινά και ακολουθούν το κρέας και τα δημητριακά. Τα φρούτα, τα λαχανικά και τα γαλακτοκομικά προϊόντα έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τυπικές συγκεντρώσεις ολικού αρσενικού σε διάφορες τροφικές ομάδες στον Καναδά. Η ανάλυση διάφορων ποτών από τη Δανία έδειξε χαμηλά επίπεδα αρσενικού (3 - 11 ug/L).

Υπάρχουν λίγα στοιχεία για τη συγκέντρωση του αρσενικού στο γάλα κατά τη γαλουχία. Γενικά όμως τα επίπεδα είναι χαμηλά. Για παράδειγμα, ο Grandjean και η ομάδα του (1995) ανέφεραν χαμηλές συγκεντρώσεις αρσενικού σε πληθυσμό που κατανάλωνε μεγάλες ποσότητες θαλασσινών. Μια έρευνα 10 γυναικών κατά την περίοδο της γαλουχίας έδειξε συγκεντρώσεις αρσενικού από 0,83 έως 7,6 ug/kg (με μέσο όρο τα 2,3 ug/kg) στο γάλα του στήθους. Οι γυναίκες αυτές κατανάλωναν πόσιμο νερό που περιείχε αρσενικό σε ποσότητα 200 ug/L.

Το αρσενικό στις τροφές βρίσκεται ως ένα μίγμα ανόργανων ειδών και λιγότερο τοξικών οργανικών ενώσεων του αρσενικού, συμπεριλαμβανομένων των τριμεθυλιωμένων μορφών, όπως η αρσеноβταΐνη (arsenobetaine). Προκαταρκτικά στοιχεία δείχνουν ότι οι ανόργανες μορφές του αρσενικού αποτελούν το 75% του ολικού αρσενικού στο κρέας, το 65% στα πουλερικά, το 75% στα γαλακτοκομικά προϊόντα και το 65% στα δημητριακά. Αντιθέτως, στα φρούτα, στα λαχανικά, καθώς και στα θαλασσινά, κυρίαρχα είδη είναι τα οργανικά, με τα ανόργανα να συνεισφέρουν μόλις στο 10%, 5% και 0-10% αντιστοίχως.

Έχουν γίνει μελέτες με σκοπό την εύρεση της αναλογίας του οργανικού και του ανόργανου αρσενικού στις τροφές. Οι Edmonds και Francesconi (1993) σε έρευνα που έκαναν για το ανόργανο αρσενικό στα θαλασσινά, βρήκαν ότι αυτό αντιπροσωπεύει λιγότερο από 1% του ολικού αρσενικού. Ο Mohri και η ομάδα του εκτίμησαν ότι η τυπική διατροφή των Γιαπωνέζων περιέχει 5,7% ανόργανο αρσενικό. Η αντίστοιχη ποσότητα που εισβάλλει στον οργανισμό τους υπολογίζεται στα 27-376 ug ολικού αρσενικού/day. Σε μία άλλη μελέτη, οι Toa και Bolger (1998) ανέφεραν μία συγκέντρωση ανόργανου αρσενικού της τάξης των 12,5 και 9,7 ug /day για γυναίκες και άντρες των Η.Π.Α. ηλικίας 60-65 αντίστοιχα.

Προκαταρκτικές μελέτες, επίσης, δείχνουν ότι περίπου το 25% της ημερήσιας πρόσληψης αρσενικού είναι ανόργανο. Αυτό όμως εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος και το εύρος της καταναλούμενης τροφής. [16]

Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις ολικού αρσενικού σε διάφορες τροφικές ομάδες στον Καναδά [16]

Κατηγορία τροφών	Μέγεθος δείγματος	Μέσος όρος (gr As/kg υγρού βάρους)	Διακύμανση (gr As/kg υγρού βάρους)
Γαλακτοκομικά προϊόντα	89	3,8	0,4 - 26
Κρέας και πουλερικά	124	24,3	1,3 - 536,0
Θαλασσινά	40	1662,4	77,0 - 4830,0
Σούπες	28	4,2	0,2 - 11,0
Προϊόντα αρτοποιίας και δημητριακά	177	24,5	0,1 - 365,0
Λαχανικά	262	7,0	0,1 - 84,0
Φρούτα και χυμοί	176	4,5	0,1 - 37,0
Λίπη και λάδι	21	19,0	1,0 - 57,0
Ζάχαρη, ζαχαρωτά	49	10,9	1,4 - 105
Ποτά	45	3,0	0,4 - 9,0

3.2.3 Πόσιμο νερό

Παρόλο που τα επίπεδα του αρσενικού στα φυσικά νερά είναι συνήθως χαμηλά (της τάξης των μερικών $\mu\text{g/L}$), το πόσιμο νερό σε ορισμένες περιοχές του κόσμου περιέχει συγκεντρώσεις ολικού αρσενικού υψηλότερες των $100 \mu\text{g/L}$. Αυτές οι αυξημένες συγκεντρώσεις είναι γενικά το αποτέλεσμα της φυσικής γεωχημικής δραστηριότητας. Το αρσενικό $[\text{As(V)}]$ αποτελεί συνήθως το κυρίαρχο είδος. Παρόλα αυτά, ορισμένα υπόγεια

νερά έχει βρεθεί ότι περιέχουν έως και 50% αρσενικώδες [As(III)]. Οι συγκεντρώσεις των μεθυλιωμένων μορφών σε φυσικά νερά είναι συνήθως χαμηλές, μικρότερες από 0,3 µg/L.

Στοιχεία από έλεγχο ποιότητας του νερού κατά τη διάρκεια των ετών 1976-1993 στις Η.Π.Α., έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις αρσενικού στο πόσιμο νερό κυμαίνονται από 2,5 έως 28 µg/L στα επιφανειακά νερά και από 5 έως 48 µg/L στα υπόγεια νερά. Βασιζόμενοι σε αυτά τα δεδομένα, υπολογίζεται ότι περίπου το 2% του πληθυσμού των Η.Π.Α. εκτίθεται σε πόσιμο νερό που περιέχει περισσότερο από 10 µg/L αρσενικό. Περιοχές με ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού έχουν προσδιοριστεί από την US EPA από τα στοιχεία ελέγχου ποιότητας του πόσιμου νερού το 1978. Σε αυτές τις περιοχές περιλαμβάνονται και τμήματα της Καλιφόρνια και της Νεβάδα, όπου τα επίπεδα του αρσενικού στο έδαφος είναι υψηλά. Έχουν αναφερθεί μέσες συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 80 µg/L και ανώτατες συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1.400 µg/L. Αρσενικό έχει ανιχνευτεί στο 67% των 3.834 δειγμάτων πόσιμου νερού που συλλέχθηκαν σε αυτό το έτος. Η μέση συγκέντρωση ήταν 2,4 µg/L.

Έλεγχος ποιότητας νερού έχει γίνει και σε έξι Καναδικές επαρχίες για μία περίοδο 4 ετών (1985- 1988) και τα δεδομένα έχουν αναλυθεί. Βρέθηκε ότι το ποσοστό των δειγμάτων πόσιμου νερού που είχαν συγκεντρώσεις ολικού αρσενικού μεγαλύτερες από 5 µg/L, κυμαίνονταν από 0 έως 32%. Παρόλα αυτά, όταν 28 δείγματα από 7 πηγές υπογείου νερού στη Nova Scotia συλλέχθηκαν, το ποσοστό μειώθηκε σε 0 έως 12%. Σε περιοχές στις οποίες κυριαρχούσαν ορυκτά που περιείχαν αρσενικό, ή σε περιοχές στις οποίες είχε γίνει εξόρυξη χρυσού, οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στο πόσιμο νερό κυμαίνονταν από 150 έως 500 µg/L.

Στη Δυτική Βεγγάλη της Ινδίας, έχει υπολογιστεί ότι πάνω από ένα εκατομμύριο άνθρωποι καταναλώνουν πόσιμο νερό που περιέχει αρσενικό σε συγκεντρώσεις πάνω από 50 µg/L. Σε περιοχές του Μπαγκλαντές που συνορεύουν με την Ινδία, το 38% των δειγμάτων υπογείου νερού σε 27 περιφέρειες βρέθηκε να περιέχει αρσενικό σε επίπεδα μεγαλύτερα από 50 µg/L. Στη Βορειοδυτική Ταϊβάν, περίπου 100.000 άνθρωποι έχουν εκτεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού μέσω του πόσιμου νερού (από 10 έως 1800 µg/L, με μέση συγκέντρωση τα 500 µg/L). Παρόμοια προβλήματα έχουν αναφερθεί και στη Χιλή, όπου 100.000 άνθρωποι κατανάλωναν πόσιμο νερό που περιείχε 800 µg/L αρσενικό για περισσότερο από 12 χρόνια. Στο Βορειοκεντρικό Μεξικό, 200.000 άνθρωποι έχουν εκτεθεί σε συγκέντρωση αρσενικού πάνω από 50 µg/L. Τέλος, στην Αυστραλία έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις πάνω από 15 µg/L. Παρόλα αυτά, οι τυπικές συγκεντρώσεις εκεί κυμαίνονται συνήθως στα 5 µg/L περίπου.

[16]

3.2.4 Έδαφος

Αν και η πρόσληψη αρσενικού από κατάποση εδάφους ή λάσπης είναι σχεδόν απίθανο να αποτελεί σημαντική πηγή για τους ενήλικες, μπορεί να είναι σημαντική για τα παιδιά, ιδιαίτερα κοντά σε περιοχές εναπόθεσης βιομηχανικών και επικίνδυνων αποβλήτων. Υπάρχουν μαρτυρίες σύμφωνα με τις οποίες παιδιά που κατοικούν κοντά σε τέτοιες περιοχές έχουν αυξημένο φορτίο σε σχέση με άλλα παιδιά που ζουν κοντά σε μη ρυπασμένα εδάφη. Η βιοδιαθεσιμότητα του αρσενικού σε αυτά τα εδάφη είναι συνήθως χαμηλή. Παρόλα αυτά, χρειάζονται περισσότερα δεδομένα για τη βιοδιαθεσιμότητα του αρσενικού από τέτοιες πηγές, για ακριβή ανάλυση επικινδυνότητας από την έκθεση στο έδαφος. [16]

3.2.5 Έκθεση σε εργασιακούς χώρους

Σε ορισμένες βιομηχανίες η έκθεση στο αρσενικό είναι σημαντική, ιδιαίτερα σε βιομηχανίες ηλεκτρονικών, σε μη σιδηρούχα χυτήρια, στη συντήρηση ξύλου, σε βιομηχανίες παρασκευής γυαλιού και σε βιομηχανίες παραγωγής παρασιτοκτόνων. Η έκθεση πραγματοποιείται κυρίως μέσω της εισπνοής των σωματιδίων που περιέχουν αρσενικό. Παρόλα αυτά, η κατάποση και η δερματική απορρόφηση μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντικές σε αυτές τις περιπτώσεις. Είναι σπάνια η έκθεση στο αρσενικό μόνο, αλλά συνήθως παρατηρείται έκθεση σε συνδυασμό με άλλες ουσίες. Προς το παρόν, ορισμένα κράτη έχουν θεσπίσει όρια για τα επιτρεπόμενα επίπεδα του ανόργανου αρσενικού σε χώρους εργασίας, τα οποία ποικίλουν από 0,01 έως 0,1 mg/m³.

Η έκθεση των εργατών σε αρσενικό σε ένα ορυχείο-χυτήριο χαλκού στη Χιλή μελετήθηκε από τον Ferreccio και την ομάδα του (1996). Χρησιμοποιώντας δεδομένα από το 1952 έως το 1991, ανέφερε ότι η έκθεση των εργατών σε αρσενικό κυμαινόταν από 1,6 έως 201,7 ug As/m³. Οι εργάτες που εργάζονταν στη διοίκηση είχαν τα χαμηλότερα επίπεδα αρσενικού, ενώ αυτοί που δούλευαν στα χυτήρια τα υψηλότερα. Ομοίως, ο Offergelt (1992) ανέφερε επίπεδα αρσενικού από 6 έως 502 ug/m³ σε ένα φυτό που περιείχε θειικό οξύ. Ως μέρος μιας επιδημιολογικής έρευνας για το θάνατο των εργατών από καρκίνο του πνεύμονα σε μη-σιδηρούχα ορυχεία, οι Liu και Chen (1996) πήραν μετρήσεις για τη συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού αρσενικού το 1978, το 1981 και το 1988. Με χρονολογική σειρά οι συγκεντρώσεις ήταν: 0,23 mg/m³ (διακύμανση 0,004-0,577, 6 δείγματα), 0,06 mg/m³ (διακύμανση 0,003-0,166, 14 δείγματα) και 0,32 mg/m³ (διακύμανση 0,028-1,442, 8 δείγματα).

Πρέπει να σημειωθεί ότι κάποιες από τις παραπάνω έρευνες αναφέρονται σε μετρήσεις που έγιναν 20 έως και 40 χρόνια πριν και είναι πολύ πιθανό τα επίπεδα του αρσενικού να είναι πολύ υψηλότερα από αυτά που αναφέρθηκαν. Σήμερα, τα επίπεδα του αρσενικού στους χώρους εργασίας με σύγχρονο εξοπλισμό και υγιεινή είναι γενικά κάτω από $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (για το οκτάωρο εργασίας). [16]

3.2.6 Άλλες μορφές έκθεσης

Οι καπνιστές εκτίθενται στο αρσενικό μέσω της εισπνοής του καπνού του τσιγάρου. Έχει εκτιμηθεί ότι στην Αμερική εάν ένα άτομο καπνίζει 40 τσιγάρα την ημέρα, εισπνέει περίπου $10 \mu\text{g}$ αρσενικού. Επίσης, κάποια συμπληρώματα διατροφής μπορεί να περιέχουν ανεπιθύμητες συγκεντρώσεις αρσενικού. [16]

3.3 Βιοδείκτες έκθεσης σε αρσενικό

Οι τρεις πιο κοινοί βιοδείκτες που χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν και να ποσοτικοποιήσουν την έκθεση σε αρσενικό είναι:

- Τα μαλλιά και τα νύχια
- Το αίμα
- Τα ούρα (ειδικοί μεταβολίτες αρσενικού στα ούρα)

3.3.1 Το αρσενικό στα μαλλιά και τα νύχια

Επειδή το αρσενικό (η τρισθενής μορφή του) συσσωρεύεται στους πλούσιους σε κερατίνη ιστούς όπως είναι η επιδερμίδα, τα μαλλιά και τα νύχια, η παρουσία αρσενικού στα μαλλιά και τα νύχια αποτελεί ένδειξη παλαιότερης έκθεσης. Αυτά έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να συλλεχθούν ως δείγμα άμεσα, όμως μπορεί να υπάρξουν προβλήματα εξωτερικής μόλυνσης. Στην περίπτωση των μαλλιών, αν το δείγμα συλλεχθεί από λιγότερο μολυσμένες περιοχές, κοντά στο κρανίο (π.χ. από την ινιακή περιοχή ή από το σβέρκο), πολλά από αυτά τα προβλήματα μπορούν να ελαχιστοποιηθούν.

Κάποιες μελέτες αναφέρουν επίπεδα αρσενικού στα μαλλιά, σε περιπτώσεις που δεν ήταν γνωστή η έκθεση σε αρσενικό. Σε μια τέτοια μελέτη, μετρήθηκαν τα επίπεδα του αρσενικού στα μαλλιά κινέζου εφήβου, ο οποίος πέθανε από ατύχημα και βρέθηκε αρσενικό της τάξης

των $0,40 \pm 0,22$ ug/g. Επίσης, έχει αναφερθεί μια σημαντική θετική συσχέτιση ($r=0,75$) του αρσενικού στα μαλλιά, με τα επίπεδα του αρσενικού στο περίβλημα-φλοιό των νεφρών, αλλά όχι στον πνεύμονα ή στο συκώτι.

Σε οξεία δηλητηρίαση, τα επίπεδα του αρσενικού στα μαλλιά και τα νύχια αυξάνονται μέσα σε μία με λίγες εβδομάδες και επανέρχονται στα κανονικά επίπεδα μέσα σε λίγους μήνες. Γνωρίζοντας ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των μαλλιών είναι περίπου 1 cm ανά μήνα, η διανομή του αρσενικού σε αυτά χρησιμοποιείται για την διάκριση μεταξύ οξείας και χρόνιας δηλητηρίασης, όπως και για την εκτίμηση του χρόνου που πέρασε από ένα συμβάν δηλητηρίασης.

Τα επίπεδα του αρσενικού στα μαλλιά και τα νύχια μπορούν επίσης να επηρεαστούν από ασθένειες που προκαλούνται από αρσενικό. Ο Lin και η ομάδα του ανέφεραν ότι το αρσενικό στα νύχια των χεριών και στα μαλλιά αυξάνεται σε ασθενείς που νοσούν από BFD (Black Foot Disease), ενώ ο Armienta (1997) ανέφερε ότι τα επίπεδα του αρσενικού στα μαλλιά ήταν σημαντικά αυξημένα σε ασθενείς που επιδείκνυαν υπερκεράτωση (οφειλόμενη σε αρσενικό), σε σχέση με ασθενείς που έδειχναν μόνο υπερ- και υπο-χρωμάτωση.

Η παρουσία αρσενικού στα νύχια των χεριών και των ποδιών αποτελεί επίσης ένδειξη παλαιότερης έκθεσης.

Τα νύχια των ποδιών προσφέρουν μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος σε σχέση με τα νύχια των χεριών, γι' αυτό το λόγο και προτιμάται η χρήση τους σε μερικές έρευνες. Τα νύχια των ποδιών έχουν πρόσθετα πλεονεκτήματα όπως βραδύτερη ανάπτυξη (και έτσι αποκαλύπτουν εκθέσεις σε μεγαλύτερο εύρος χρόνου στο παρελθόν) και λιγότερα προβλήματα εξωτερικής μόλυνσης. Όπως αναφέρει ο Karagas (1996) σε έρευνά του, η μέση ποσότητα αρσενικού στα νύχια των ποδιών ήταν σημαντικά υψηλότερη σε άτομα που χρησιμοποιούσαν νερό από πηγάδια με υψηλή συγκέντρωση αρσενικού ($0,39 \pm 0,12$ ug/g), σε σχέση με άτομα που χρησιμοποιούσαν νερό από πηγάδια με χαμηλή συγκέντρωση αρσενικού ($0,14 \pm 0,02$ ug/g). Εμπειρικά, μια αύξηση 10 μονάδων στη συγκέντρωση του αρσενικού στο νερό ισοδυναμεί με μια αύξηση 2 μονάδων στα επίπεδα αρσενικού στα νύχια των ποδιών. [16]

3.3.2 Το αρσενικό στο αίμα

Το ανόργανο αρσενικό απομακρύνεται πολύ γρήγορα από το αίμα. Γι' αυτό το λόγο το αρσενικό στο αίμα χρησιμοποιείται μόνο ως βιοδείκτης πολύ πρόσφατης και υψηλού επιπέδου έκθεσης, όπως σε περιπτώσεις δηλητηρίασης ή σε περιπτώσεις χρόνιας σταθερής έκθεσης (από πόσιμο νερό).

Μελέτες έχουν δείξει ότι γενικά η συγκέντρωση του αρσενικού στο αίμα δεν σχετίζεται απόλυτα με τη συγκέντρωση του αρσενικού στο πόσιμο νερό, ιδιαίτερα σε χαμηλά επίπεδα. Σε πέντε κοινότητες στην Καλιφόρνια με μέσες συγκεντρώσεις των 6, 51, 98, 123 και 393 $\mu\text{g/L}$ αρσενικού στο νερό που πίνουν οι κάτοικοι, οι συγκεντρώσεις αρσενικού στο αίμα ήταν $0,49 \pm 0,12$, $0,51 \pm 0,65$, $0,29 \pm 0,18$, $0,42 \pm 0,17$ και $1,33 \pm 1,18$ $\mu\text{g/dL}$ αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, τα επίπεδα αρσενικού στο πόσιμο νερό συσχετίζονται άμεσα με την αυξημένη ποσότητα As στα μαλλιά και στην ουρία. [16]

3.3.3 Αρσενικό και μεταβολίτες στα ούρα

Όπως και με τους υπόλοιπους βιοδείκτες αρσενικού, τα επίπεδα αρσενικού στα ούρα μπορεί να προέρχονται από εισπνοή ή κατάποση φαγητού, νερού ή χώματος. Έτσι παρέχουν μια εκτίμηση της ολικά απορροφούμενης ποσότητας αρσενικού. Στην ανάλυση ούρων, οι υψηλές ολικές συγκεντρώσεις αρσενικού μπορεί να είναι αποτέλεσμα μιας υψηλής λαμβανόμενης δόσης, αλλά μπορεί να οφείλεται και σε λήψη οργανικού αρσενικού (όπως από θαλασσινά), το οποίο είναι σχετικά μη-τοξικό. Για την απεικόνιση του επιπέδου της πρόσληψης ολικού και ανόργανου αρσενικού, χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις του ολικού αρσενικού καθώς και των μεταβολιτών του ανόργανου αρσενικού στα ούρα (MMAA, DMAA), αντίστοιχα. Επειδή το αρσενικό μεταβολίζεται γρήγορα και εξέρχεται με την ουρία, τα επίπεδα αρσενικού σε αυτή χρησιμοποιούνται ως βιοδείκτης πρόσφατης έκθεσης. Έτσι, το ολικό, το ανόργανο αρσενικό και οι μεταβολίτες As στα ούρα χρησιμοποιούνται ως βιοδείκτες πρόσφατης έκθεσης. [16]

3.4 Επιπτώσεις στην υγεία

Το αρσενικό έχει συσχετισθεί με τοξικές επιπτώσεις στην υγεία μετά από κατάποση ή εισπνοή, οι οποίες ποικίλουν από τον άμεσο θάνατο έως και χρόνιες επιπτώσεις. Έρευνες σε πειραματόζωα έχουν δείξει ότι η τοξικότητα του αρσενικού εξαρτάται από τη μορφή και την οξειδωτική του κατάσταση. Θεωρείται ότι οι διαλυτές μορφές του ανόργανου αρσενικού είναι πιο τοξικές από τις οργανικές, καθώς και ότι το αρσενικόδες (AsIII) είναι πιο τοξικό από το αρσενικό (AsV). Το αρσενικό λοιπόν μπορεί να προκαλέσει ασθένειες, όπως καρκίνο του δέρματος, των πνευμόνων, του οισοφάγου, του στομάχου, του λεπτού εντέρου, του λάρυγγα, των οστών, του προστάτη, λευχαιμία, υπέρταση, καρδιο-αγγειακές παθήσεις, πνευμονικές και νευρολογικές παθήσεις, καθώς και διαβήτη. [16]

3.4.1 Άμεσες επιπτώσεις

Η κατάποση υψηλών δόσεων αρσενικού συνήθως προκαλεί συμπτώματα που εκδηλώνονται εντός 30 έως 60 λεπτών. Παρόλα αυτά, μπορεί να καθυστερήσουν επειδή η κατάποση γίνεται μέσω της τροφής. Η οξεία δηλητηρίαση με αρσενικό ξεκινά με μια μεταλλική γεύση ή γεύση σκόρδου, κάψιμο στα χείλη και δυσφαγία. Είναι πιθανό να εμφανιστούν και κρίσεις εμετού. Αυτά τα γαστρεντερικά συμπτώματα είναι το αποτέλεσμα εντερικών τραυματισμών που προκαλούνται από την διαστολή των σπλαγχνικών αγγείων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση κυστιδίων. Η ρήξη αυτών των κυστιδίων μπορεί να προκαλέσει αιμορραγία, διάρροια και καταστροφή πρωτεϊνών. Αυτά τα γαστρεντερικά συμπτώματα συχνά προκαλούν αφυδάτωση και μπορεί να οδηγήσουν στην εμφάνιση υπότασης και υποξίας. Οι επιζώντες από οξεία δηλητηρίαση με αρσενικό εμφανίζουν πρήξιμο του ήπατος, μελάνωση, αιμόλυση και νευροπάθεια που οφείλεται σε βλάβη του περιφερειακού νευρικού συστήματος.

Θανατηφόρες δηλητηριάσεις με αρσενικό έχουν καταγραφεί μετά από στοματική λήψη σε ποσότητες των 2, 8 και 21 g. Μη θανατηφόρες δηλητηριάσεις έχουν παρατηρηθεί μετά από στοματικές δόσεις των 1-4 g έως και των 8-16 g. Για τα παιδιά, μη θανατηφόρα, αλλά πολύ επικίνδυνα άμεση δηλητηρίαση έχει παρατηρηθεί σε πολύ μικρότερη συγκέντρωση, της τάξης των 0,7 mg As_2O_3 . [16]

3.4.2 Χρόνια έκθεση σε αρσενικό

Η χρόνια έκθεση σε χαμηλά επίπεδα αρσενικού έχει συσχετισθεί με δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Στα τέλη του 19ου αιώνα, η εκδήλωση δερματικών παθήσεων συνδέθηκε με την κατανάλωση φαρμάκων και πόσιμου νερού. Από τις παλαιότερες περιπτώσεις χρόνιας δηλητηρίασης με αρσενικό είναι εκείνη της Blackfoot disease (BFD) ή Wu Chia Ping όπως αναφέρεται, η οποία ίσως να είναι και η πιο γνωστή. Αυτή η περιφερειακή αγγειακή ασθένεια, που οδηγεί σε σταδιακά αναπτυσσόμενη γάγγραινα στα πόδια, έχει παρατηρηθεί στην Ταϊβάν από το 1920. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1950, η διάδοση της αυξήθηκε σημαντικά, με αποτέλεσμα να γίνει αντικείμενο εντατικής μελέτης. [16]

3.4.2.1 Αγγειακές ασθένειες

Η έκθεση σε αρσενικό έχει συνδεθεί με διάφορες αγγειακές παθήσεις, που επηρεάζουν τα μικρά αλλά και τα μεγάλα αιμοφόρα αγγεία. Οι παλαιότερες έρευνες για το αρσενικό και τις αγγειακές παθήσεις επικεντρώνονταν μόνο στα μικρά αγγεία (όπως στην BFD και σε άλλες περιφερειακές αγγειακές ασθένειες), ενώ οι πιο πρόσφατες μελέτες επικεντρώνονται κυρίως στις επιπτώσεις στα μεγαλύτερα αγγεία (καρδιαγγειακές και εγκεφαλοαγγειακές ασθένειες). [16]

3.4.2.2 Υπέρταση

Έχουν διεξαχθεί μόνο τρεις μελέτες για τη συσχέτιση της υπέρτασης με την έκθεση σε αρσενικό. Δύο από αυτές αφορούν σε περιβαλλοντική έκθεση ενώ η τρίτη αφορά έκθεση σε εργασιακό χώρο.

Ο Chen (1995) μελέτησε ένα δείγμα από 382 άντρες και 516 γυναίκες που κατοικούσαν σε χωριά σε BFD-ενδημικές περιοχές της Ταϊβάν. Οι περισσότεροι από τους κατοίκους που είχαν εκτεθεί σε αρσενικό ανέπτυξαν υπέρταση σε σύγκριση με κατοίκους σε μη-ενδημικές περιοχές. Αυτή η μελέτη έδειξε ότι η χρόνια έκθεση σε αρσενικό ίσως προκαλεί υπέρταση. Επίσης ο Rahman (1999) μελέτησε δείγμα κατοίκων στο Μπαγκλαντές με και χωρίς έκθεση σε αρσενικό. Από τα αποτελέσματα της έρευνάς του συμπεράνε μια σχέση ανάμεσα στην έκθεση σε αρσενικό και στην αυξημένη πίεση του αίματος. [16]

3.4.2.3 Καρκίνος του πνεύμονα

Μια επιδημιολογική μελέτη σε κατοίκους μιας περιοχής γύρω από εργοστάσιο παρασιτοκτόνων βρήκε σημαντικά αυξημένο κίνδυνο για καρκίνο του πνεύμονα. Ο κίνδυνος φαίνεται να αυξάνει ταχύτερα με την πρόσληψη αρσενικού σε μικρές αθροιστικές δόσεις. Χρησιμοποιώντας συντηρητικά μαθηματικά πρότυπα η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ υπολόγισε ότι η έκθεση επί 24 ώρες την ημέρα επί 70 χρόνια σε μια ατμόσφαιρα που περιέχει 20 ng/m³ θα προκαλούσε μία επιπλέον περίπτωση καρκίνου του πνεύμονα ανά 10.000 άτομα. Ο ρόλος του καπνίσματος έχει μελετηθεί, επίσης, αλλά δε βρέθηκε ότι αποτελεί την αιτία για την αύξηση στα κρούσματα καρκίνου του πνεύμονα. Βρέθηκε πάντως, ότι αποτελεί συνεργιστικό παράγοντα στην αύξηση του κινδύνου εμφάνισης

καρκίνου του πνεύμονα. Εξάλλου, η κατανάλωση ύδατος με υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού έχει συσχετισθεί με αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του δέρματος σε διάφορες χώρες (Ταϊβάν, Χιλή, Αργεντινή, Μεξικό), ενώ υπάρχουν πολύ λιγότερα στοιχεία για πιθανή αιτιολογική σχέση με καρκίνο του πνεύμονα. [17]

3.4.2.4 Καρκίνος και προκαρκινικές βλάβες του δέρματος

Κάποιες μελέτες έχουν δείξει ότι το αρσενικό από τη φαρμακευτική χρήση, το πόσιμο νερό και την έκθεση σε εργασιακούς χώρους, μπορεί να σχετίζεται με δερματικές παθήσεις, συμπεριλαμβανομένου και του καρκίνου του δέρματος. Η έκθεση σε αρσενικό μέσω του πόσιμου νερού έχει συνδεθεί με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου καθώς και άλλων δερματικών παθήσεων.

Ο καρκίνος του δέρματος συχνά προκαλείται από μια κερατωτική αλλαγή, οι ανεπτυγμένες μορφές της οποίας χαρακτηρίζονται ως “ασθένεια του Bowen” (“Bowen’s disease”). Η κεράτωση μπορεί να προκληθεί από διαταραχές στη χρωμάτωση του δέρματος (υπερ- και/ή υποχρωμάτωση). Ο καρκίνος του δέρματος που προκαλείται από αρσενικό είναι συνήθως λεπιδωτός (με λεπιδοειδή επιθηλιακά κύτταρα) ή βασικός από ιστολογική άποψη και εμφανίζεται πρωταρχικά σε μη εκτεθειμένα μέρη του σώματος (όπως πόδια, παλάμες). Έχει υποθεθεί ότι το αρσενικό ενώνεται με σουλφιδρύλια στους ιστούς του σώματος, μηχανισμός ο οποίος συνδέεται με τον καρκίνο του δέρματος.

Σε δύο πόλεις του Μεξικού, όπου η μέση συγκέντρωση αρσενικού σε δείγματα νερού ήταν 0,41 mg/L, βρέθηκε να είναι διαδεδομένες προκαρκινικές βλάβες του δέρματος σε σύγκριση με μία πόλη με μέση συγκέντρωση 0,005 mg/L. Στις “εκτεθειμένες” πόλεις παρατηρήθηκαν 52 περιπτώσεις (ή 17,6%) υποχρωμάτωσης, 36 περιπτώσεις (ή 12,2%) υπερχρωμάτωσης, 48 περιπτώσεις (ή 16,3%) κεράτωσης και 4 περιπτώσεις (ή 1,4%) ελκοποιημένων ζωνών (καρκίνοι). Στην “πόλη ελέγχου” οι αναλογίες ήταν σημαντικά χαμηλότερες: 7 περιπτώσεις υποχρωμάτωσης, 6 περιπτώσεις υπερχρωμάτωσης, 1 περίπτωση κεράτωσης και καμία περίπτωση ελκοποιημένων ζωνών. Οι βλάβες του δέρματος βρέθηκε ότι αυξάνονταν με την ηλικία. Συμπτώματα όπως η ναυτία, οι επιγαστρικοί πόνοι, οι κοιλιακοί πόνοι, η διάρροια και ο πονοκέφαλος βρέθηκε να επικρατούν στις “εκτεθειμένες” πόλεις και κυρίως σε άτομα με κάποια από τις παραπάνω δερματικές βλάβες. [16]

3.4.2.5 Διαβήτης

Μια μορφή διαβήτη, ο “diabetes mellitus” έχει συνδεθεί με την έκθεση σε αρσενικό μέσω του πόσιμου νερού. Ο Lai (1994) μελέτησε τη σχέση μεταξύ του απορροφώμενου ανόργανου αρσενικού και αυτής της μορφής διαβήτη σε δείγμα 891 εφήβων που κατοικούσαν στη Νότια Ταϊβάν. Στους κατοίκους των BFD-ενδιμικών περιοχών παρατηρήθηκε σε διπλάσιο ποσοστό diabetes mellitus σε σχέση με τους κατοίκους της Ταϊπέι και ολόκληρου του πληθυσμού της Ταϊβάν.

Μελέτες έχουν επίσης πραγματοποιηθεί στο Μπαγκλαντές και στη Σουηδία, από τις οποίες προέκυψε ότι η έκθεση σε αρσενικό μέσω του πόσιμου νερού ή στον εργασιακό χώρο μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο εμφάνισης του diabetes mellitus. Παρόλα αυτά, για τη διεξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων πρέπει να γίνουν περισσότερες έρευνες. [16]

3.4.2.6 Νευρολογικές επιπτώσεις

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η άμεση δηλητηρίαση από αρσενικό προκαλεί νευρολογικές επιπτώσεις, ιδιαίτερα στο περιφερειακό νευρικό σύστημα. Παρόλα αυτά, δεν έχει μελετηθεί αρκετά αν η μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλότερα επίπεδα αρσενικού μπορεί να προκαλέσει νευρολογικές επιπτώσεις. Από τις περιορισμένες μελέτες πάνω σε αυτό το θέμα, έχει περιγραφεί η εκδήλωση διαφόρων νευρολογικών συμπτωμάτων σε άτομα που είχαν εκτεθεί σε αρσενικό. Ο Hindmarsh (1977) ανέφερε μια σαφή σχέση μεταξύ ανωμαλιών που παρατηρήθηκαν σε ηλεκτρομυογράφημα (EMG) και επιπέδων αρσενικού στο πόσιμο νερό και σε δείγματα μαλλιών σε κατοίκους στο Waverley, στη Nova Scotia και στον Καναδά. Στους κατοίκους που χρησιμοποιούσαν νερό με περιεκτικότητα σε αρσενικό πάνω από 1 mg/L, η συχνότητα των EMG-ανωμαλιών ήταν 50%. Επίσης έχει εξεταστεί η συσχέτιση της έκθεσης σε τριοξείδιο του αρσενικού με την εμφάνιση νευροπάθειας του περιφερειακού συστήματος σε δείγμα 70 εργατών εκτεθειμένων σε αρσενικό και 41 εργατών μη-εκτεθειμένων. Από τα δεδομένα έχει προκύψει ότι η έκθεση στο αρσενικό συνδέεται με μια αύξηση σε νευροπαθολογικές δυσλειτουργίες (αισθητήρια και κινητική νευροπάθεια) και με ανωμαλίες όπως μειωμένη ταχύτητα μετάδοσης νευρικών ρευμάτων. Παρόλα αυτά, έχουν γίνει και μελέτες από τις οποίες δεν προέκυψε κάποια συσχέτιση μεταξύ της έκθεσης σε αρσενικό και των νευρολογικών επιπτώσεων. [16]

3.4.2.7 Επιπτώσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα

Η έκθεση σε αρσενικό έχει επίσης συνδεθεί με επιπτώσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα. Ένας αριθμός μελετών έχει προσπαθήσει να ερευνήσει αυτήν την πιθανή συσχέτιση, τα αποτελέσματα των οποίων δείχνουν μια αύξηση στην εμφάνιση εμβρυϊκής θνησιμότητας, χαμηλού βάρους του νεογνού καθώς και σε αποβολές και εκ γενετής δυσμορφίες.

Μια σειρά μελετών με εργάτες και τις οικογένειές τους οι οποίοι ζούσαν στα περίχωρα ενός χυτηρίου χαλκού στη Σουηδία, έδειξε ότι υπήρχε αύξηση στα παιδιά που γεννιόντουσαν με χαμηλό βάρος, καθώς και αύξηση στις αποβολές και τις εκ γενετής δυσμορφίες σε γυναίκες εργάτριες και σε γυναίκες που ζούσαν κοντά στο χυτήριο, σε σχέση με αυτές που ζούσαν μακριά από αυτό. Επίσης, τα επίπεδα αρσενικού στον πλακούντα των εμβρύων των γυναικών δίπλα στο χυτήριο ήταν υψηλότερα σε σχέση με αυτά των γυναικών που ζούσαν μακριά.

Μελέτες με έκθεση σε αρσενικό μέσω πόσιμου νερού έδωσαν αντιφατικά αποτελέσματα. Ο Zierler (1988) στις έρευνές του δε βρήκε αυξημένη συχνότητα εκ γενετής καρδιακών παθήσεων σε παιδιά γεννημένα από γυναίκες, οι οποίες κατανάλωναν πόσιμο νερό που περιείχε αρσενικό σε επίπεδα από 0,8 - 22 $\mu\text{g/L}$. Παρόλα αυτά, αυξημένες αποβολές σημειώθηκαν σε γυναίκες οι οποίες κατανάλωναν πόσιμο νερό που περιείχε αρσενικό σε επίπεδα μεγαλύτερα των 100 $\mu\text{g/L}$ στη Νοτιοανατολική Ουγγαρία.

Προς το παρόν, είναι γενικά αποδεκτό ότι δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι το αρσενικό μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αναπαραγωγικότητας στον άνθρωπο. Γι' αυτό το λόγο πρέπει να διεξαχθούν περισσότερες μελέτες. [16]

3.4.2.8 Νεφρικές βλάβες

Η έκθεση στα βαρέα μέταλλα και κυρίως στο αρσενικό μπορεί να προκαλέσει τις παρακάτω νεφρικές βλάβες: α) Οξεία σωληνιακή δυσλειτουργία, β) χρόνια διάμεση νεφρίτιδα, γ) ολιγουρική οξεία νεφρική ανεπάρκεια, δ) νεφρωσικό σύνδρομο και ε) συνδυασμούς αυτών. Η δυνατότητα νεφροτοξικότητας από βαρέα μέταλλα και κυρίως από αρσενικό σχετίζεται με τη ικανότητα του οργανισμού να σχηματίζει μεταλλοπρωτεΐνες, που έχουν σαν σκοπό τους την μεταφορά του μετάλλου και την αποτοξίνωση του οργανισμού από αυτό. Το αρσενικό μπορεί να προκαλέσει δηλητηρίαση σε ατυχήματα, σε αυτοχειρίες, αλλά και στις πετρελαϊκές βιομηχανίες του όπου χρησιμοποιείται, όπως επίσης σε βιομηχανίες λιπασμάτων και χρωμάτων. Η εισπνοή του προκαλεί ταχύτατα ναυτία, εμέτους, διάρροια, λήθαργο, ανορεξία,

κοιλιακά άλγη και μέσα σε λίγες ώρες προκαλεί μαζική αιμόλυση, αιματουρία και ίκτερο. Το δέρμα εμφανίζεται κίτρινο-καφέ και οι τρίχες της κεφαλής μπορεί να γίνουν γκρίζες μέσα σε 24 ώρες. Έχει διαπιστωθεί ότι μετά από μερικές ημέρες με οξεία σκληροληνική νέκρωση και οξεία φλοιϊκή νέκρωση, σε άτομα που είχαν ατύχημα με αέριο αρσενικού (AsH_3) και επιβίωσαν, σε πολλές περιπτώσεις παρέμεινε χρόνια νεφρική ανεπάρκεια. Τα ούρα περιέχουν λευκωματίνη, κυλίνδρους, ερυθρά αιμοσφαίρια και πυοσφαίρια. Η διάγνωση της δηλητηρίασης αυτής τίθεται από τον προσδιορισμό του αρσενικού στο αίμα, στις τρίχες της κεφαλής ή στα ούρα. Το BAL αποτελεί τη θεραπεία εκλογής της οξείας δηλητηρίασης με αρσενικό, ωστόσο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε ασθενείς με φυσιολογική νεφρική λειτουργία (το αρσενικό αποβάλλεται από τον οργανισμό κυρίως διαμέσου των ούρων). Η αιμοκάθαρση και η αφαιμαζομετάγγιση μπορούν να αποβούν σωτήριες, αφαιρώντας το αρσενικό που είναι συνδεδεμένο με την αιμοσφαιρίνη υπό μορφή συμπλόκου και κυκλοφορεί στο αίμα. Μπορεί ωστόσο να παραμείνει μία υπολειπόμενη νεφρική βλάβη, λόγω επίμονης και χρόνιας διάμεσης νεφροπάθειας από δράση του μετάλλου αυτού. [18]

4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ AsRT

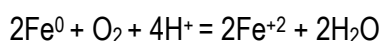
4.1 Εισαγωγή

Μια νέα τεχνολογία απομάκρυνσης αρσενικού από το νερό και τα εδάφη έχει αναπτυχθεί στο Πανεπιστήμιο του Connecticut σε συνεργασία με τον Οργανισμό United Technologies (The Arsenic Remediation Technology, AsRT). Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί ρινίσματα σιδήρου και άμμο για την μείωση του ανόργανου αρσενικού χωρίς να είναι απαραίτητο το αρχικό στάδιο της οξειδωσης του As(III) σε As(V). [1]

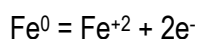
4.2 Περιγραφή της τεχνολογίας

Η τεχνολογία απομάκρυνσης αρσενικού AsRT χρησιμοποιεί ένα φτηνό προϊόν της ανακύκλωσης, ρινίσματα σιδήρου (στοιχειακός σίδηρος) και άμμο για τη μείωση του ανόργανου αρσενικού προς το σχηματισμό ιζημάτων σιδήρου-αρσενικού, μικτών ιζημάτων και σε συνδυασμό με θειικά προς το σχηματισμό αρσеноπυρίτη. Το ρυπασμένο με αρσενικό νερό, διέρχεται από ένα “φίλτρο-στήλη” που περιέχει ρινίσματα σιδήρου και άμμο 1:1 κατά βάρος (μονάδα απομάκρυνσης αρσενικού) και έτσι το αρσενικό απομακρύνεται από το διάλυμα.

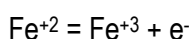
Ο στοιχειακός σίδηρος οξειδώνεται σε σιδηρούχο σίδηρο (Fe(II)). Εάν υπάρχει οξυγόνο στο διάλυμα (αερόβιες συνθήκες), θα καταναλωθεί σύμφωνα με την αντίδραση:



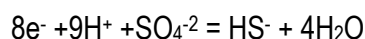
Αυτή η αντίδραση απομακρύνει όλο, ή σχεδόν όλο, το οξυγόνο από το υδατικό διάλυμα, συντελώντας σε μια προσωρινή μείωση στο pH του διαλύματος. Όταν όλο το οξυγόνο έχει καταναλωθεί, το υδατικό διάλυμα γίνεται αναερόβιο. Υπό αναερόβιες συνθήκες, λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:



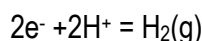
Οξείδωση σιδήρου



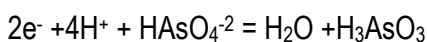
Οξείδωση σιδήρου



Αναγωγή θειικών



Υδρόλυση νερού



Αναγωγή του As(V)

Έτσι η οξείδωση του σιδήρου συνδέεται με την υδρόλυση του νερού και την αναγωγή των θειικών και των αρσενικών ιόντων. Επιπλέον τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων μπορεί να σχηματίσουν κατακρημνίσματα, π.χ. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeAsO_4 , FeAsS κ.α. Τα είδη του ανόργανου αρσενικού μπορούν επίσης να απομακρυνθούν από το υδατικό διάλυμα μέσω του σχηματισμού συγκαταβυθιζόμενων ιζημάτων, μικτών ιζημάτων και μέσω της προσρόφησης στο στερεό υδροξείδιο του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{III})$). Επίσης η δημιουργία συγκαταβυθιζόμενων ιζημάτων σιδήρου-αρσενικού ενισχύεται από την εισαγωγή θειικών ιόντων στο διάλυμα προκαλώντας έτσι τον πιθανό σχηματισμό αρσеноπυρίτη. Το νερό μετά από το “φίλτρο” που περιέχει ρινίσματα σιδήρου και άμμο, διέρχεται από μια μονάδα απομάκρυνσης του διαλυμένου σιδήρου. Η μονάδα αυτή περιλαμβάνει μια συσκευή αερισμού για την άμεση οξείδωση του $\text{Fe}(\text{II})$ σε $\text{Fe}(\text{III})$ και την περαιτέρω καθίζηση του υδροξειδίου του $\text{Fe}(\text{III})$ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) και μια συσκευή διήθησης για την συγκράτηση του στερεού υδροξειδίου του σιδήρου. [1], [2], [19], [20], [21]

4.3 Πειραματικές μελέτες

Τα τελευταία χρόνια έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες για τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας της τεχνολογίας απομάκρυνσης αρσενικού AsRT. Έτσι, πολλοί ερευνητές χρησιμοποίησαν το στοιχειακό σίδηρο (ρινίσματα σιδήρου) για την απομάκρυνση του αρσενικού και κατέληξαν στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ο Lackovic και η ομάδα του (2000) χρησιμοποιώντας το Fe^0 στις πειραματικές τους μελέτες συμπέραναν ότι:
 - Και το $\text{As}(\text{III})$ και το $\text{As}(\text{V})$ απομακρύνονται αποτελεσματικά από το διάλυμα ύδατος χρησιμοποιώντας στοιχειακό σίδηρο.
 - Η αποδοτικότητα της απομάκρυνσης συσχετίζεται με την περιοχή επιφάνειας ή τον τύπο σιδήρου που χρησιμοποιείται και βελτιώνεται κατά τη διάρκεια του χρόνου, ενδεχομένως λόγω της διάβρωσης της επιφάνειας του σιδήρου και της αυξανόμενης επιφάνειας προσρόφησης λόγω της διάβρωσης του σιδήρου και της προσρόφησης/ καθίζησης του δισθενούς σιδήρου.
 - Είναι δυνατό με τον κατάλληλο σχεδιασμό να απομακρυνθεί το αρσενικό σε επίπεδα κάτω των 5 ppb.

- Μόνο ένα μικρό μέρος των σχηματιζόμενων ιζημάτων σιδήρου-αρσενικού που καθιζάνει, διαλύεται πάλι μέσα στο διάλυμα, καθιστώντας τα ιζήματα αρκετά ακινητοποιημένα, όπως καθορίζεται από τα πειράματα διάλυσης.
- Οι Su and Puls (2001) πραγματοποίησαν batch μελέτες για να αξιολογήσουν την αποτελεσματικότητα τεσσάρων μετάλλων Fe^0 για να απομακρύνουν το αρσενικό και το αρσενικόδες από το νερό. Η μελέτη τους έδειξε ότι ο Fe^0 είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην απομάκρυνση του αρσενικού από το διάλυμα και προτείνανε ότι το αρσενικό σχηματίζει τα ισχυρότερα σύμπλοκα επιφανείας ή τα σύμπλοκα μεταναστεύουν στη δομή σιδήρου με την αύξηση του χρόνου.
- Οι Farrell (2001) ερεύνησαν ηλεκτροχημικά και φασματοσκοπικά την απομάκρυνση του αρσενικού άλατος μέσω του στοιχειακού σιδήρου. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η απομάκρυνση αρσενικού από Fe^0 περιλαμβάνει μόνο επιφανειακή σύμπλοκοποίηση και δεν σχετίζεται με την μείωση στη μεταλλική μορφή. Αυτές οι μελέτες παρουσιάζουν καθαρά ότι η απομάκρυνση του αρσενικού από Fe^0 είναι μια βιώσιμη μέθοδος που πρέπει να θεωρηθεί ως εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας πόσιμου νερού. Ως εκ τούτου, και οι δύο μορφές οξείδωσης του αρσενικού μπορούν να αντιμετωπιστούν μ' αυτό τον τρόπο.
- Μελέτες προτείνουν ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης αρσενικού από τον στοιχειακό σίδηρο είναι ένας συνδυασμός αβιοτικής επιφανειακής καθίζησης και προσρόφησης. Το ίζημα που δημιουργείται στην επιφάνεια του σιδήρου συσχετίζεται με το περιεχόμενο του θείου πάνω στην επιφάνεια των ρινισμάτων σιδήρου. Παρατηρήθηκε αποτελεσματική απομάκρυνση και των δύο ειδών αρσενικού (III και V) κάτω από ανοξικές συνθήκες, χωρίς να είναι απαραίτητο το αρχικό στάδιο της οξείδωσης του As(III) σε As(V) .
- Επίσης αποτελέσματα πειραμάτων διαλυτοποίησης (Toxicity Leaching Characteristic Procedure, TCLP) δείχνουν ότι ένα μικρό κλάσμα από τα ιζήματα αρσενικού-σιδήρου που παράγονται μπορούν να διαλυθούν πίσω στο διάλυμα, καθιστώντας έτσι τα εναπομείναντα στερεά ακινητοποιημένα. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν απαιτείται ειδική διεργασία για την διάθεση του χρησιμοποιημένου “φίλτρου” στο περιβάλλον.

Έτσι η απομάκρυνση του αρσενικού είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από την επιφάνεια και τον τύπο των ρινισμάτων σιδήρου, τον ρυθμό διάβρωσης των ρινισμάτων σιδήρου, το pH και τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες. [19], [22]

4.4 Πιλοτικές μονάδες AsRT

Η τεχνολογία απομάκρυνσης αρσενικού AsRT έχει ευρύτατα χρησιμοποιηθεί σε διάφορες περιοχές ανά τον κόσμο. Αυτό όμως που καθιστά μοναδική τη συγκεκριμένη τεχνολογία είναι ότι δεν απαιτεί συντήρηση, είναι οικονομικά αποτελεσματική και χρησιμοποιείται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η τεχνολογία AsRT είναι οικονομικά ανεκτή αφού το κόστος των ρινισμάτων σιδήρου είναι μόλις 350\$/τόνο, ευπροσάρμοστη αφού χρησιμοποιείται για μετρήσεις μικρής και μεγάλης κλίμακας, καθώς και σε οικιακές μονάδες και γενικά είναι μια αποτελεσματική τεχνολογία διαχείρισης του αρσενικού.

Πιλοτικές μονάδες έχουν εγκατασταθεί σε πολλά μέρη του κόσμου όπως στο Maine (U.S) (Nikolaidis et al., 2002), στο New Jersey (U.S.) (Vlassopoulos et al., 2002), στο Μπαγκλαντές (Dhar et al., 1997), στην Χαλάστρα (Κεντρική Μακεδονία) (Meladiotis, Veranis, Nikolaidis, 2002), στην Τρίγλια (Δυτική Χαλκιδική) (Nikolaidis et al., 2002). Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτική περιγραφή της πιλοτικής μονάδας AsRT στο Μπαγκλαντές.

Πιλοτική μονάδα AsRT στο Μπαγκλαντές

Το Μπαγκλαντές είναι από τις χώρες που παρουσιάζουν τεράστιο πρόβλημα με το αρσενικό. Η μόλυνση του υπόγειου νερού με αρσενικό έχει δημιουργήσει κρίση στη δημόσια υγεία. Το υπόγειο νερό είναι η βασική πηγή πόσιμου νερού για τους κατοίκους του αγροτικού Μπαγκλαντές. Περίπου το 95% του νερού που καταναλώνεται προέρχεται από πηγάδια. Συντηρητικές μετρήσεις δείχνουν ότι πάνω από 21 εκατομμύρια άνθρωποι καταναλώνουν νερό που περιέχει αρσενικό σε συγκεντρώσεις άνω των 50 µg/L (παλαιότερο ανώτατο επίπεδο ρύπανσης για το αρσενικό). Μέχρι σήμερα έχουν διαγνωσθεί συμπτώματα δηλητηρίασης από αρσενικό σε 150.000 ασθενείς στο Μπαγκλαντές, με πολυάριθμους θανάτους να είναι συνδεδεμένοι με επιπλοκές οφειλόμενες σε δηλητηρίαση από αρσενικό.

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει με σκοπό να ανακουφίσουν τους ανθρώπους που καταναλώνουν ρυπασμένο με αρσενικό νερό. Η Κυβέρνηση του Μπαγκλαντές σε συνεργασία με εθνικούς αλλά και διεθνείς φορείς στην προσπάθεια τους να βρουν δυνατές λύσεις για το μετριασμό της συγκέντρωσης του αρσενικού στο πόσιμο νερό, κατακλύστηκαν με τεχνολογίες

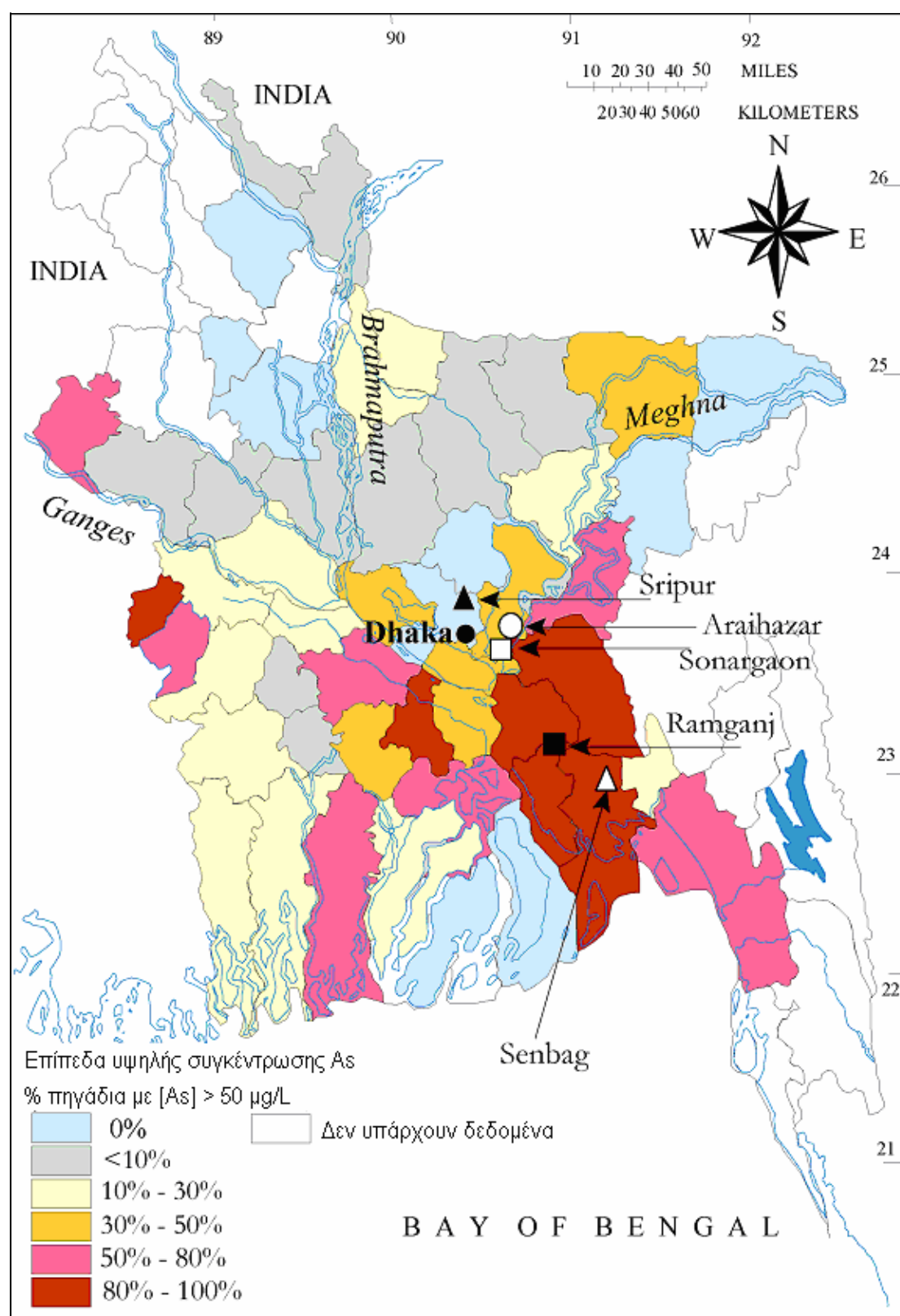
από πωλητές και ινστιτούτα. Μερικές τεχνολογίες από αυτές υιοθετήθηκαν χωρίς ιδιαίτερες δοκιμές, με αποτέλεσμα να αποτύχουν στην εφαρμογή τους στο πεδίο. Η αποτυχία τους είχε σοβαρές κοινωνικές συνέπειες. Πολλές κοινότητες έχασαν την πίστη τους, ενώ τα πρακτορεία που παρείχαν τα μέσα για την εφαρμογή αυτών των τεχνολογιών έγιναν επιφυλακτικά απέναντι στις τεχνολογίες απομάκρυνσης αρσενικού. Αυτή η αποτυχία είχε ως αποτέλεσμα και την απροθυμία πολλών οργανισμών να χρηματοδοτήσουν τις προσπάθειες αυτές. Υπήρχε λοιπόν επείγουσα ανάγκη να αναπτυχθεί μια αποτελεσματική, αξιόπιστη και προσιτή τεχνολογία για την απομάκρυνση του αρσενικού από το υπόγειο νερό.

Στον Χάρτη 4.1 παριστάνονται οι ενδεχόμενες υπερβάσεις του παλιότερου ορίου των 50 µg/l. Έτσι, τον Ιανουάριο του 2001, δύο πιλοτικές μονάδες της τεχνολογίας AsRT πραγματοποιήθηκαν στο χωριό Shatyabandhi του Μπαγκλαντές (Ένωση Duplara, περιοχή Araihaazar Thana, Narayanganj). Οι δύο πιλοτικές μονάδες αποτελούνταν από έναν αντιδραστήρα απομάκρυνσης του αρσενικού, ο οποίος ακολουθήθηκε από έναν αντιδραστήρα απομάκρυνσης του σιδήρου. Η μονάδα AsRT περιείχε 1,9 kg άμμο και 2,4 kg ρινίσματα σιδήρου (50-50 κατ' όγκο). Ο συνολικός όγκος των μέσων ήταν 2,7 L με ένα κατ' εκτίμηση πορώδες 0,45. Η ταχύτητα ροής στη μονάδα A του AsRT ήταν 150 ml/min (χρόνος παραμονής του ύδατος 8 min) και για τη μονάδα B 130 ml/min (χρόνος παραμονής του ύδατος 9 min).

Η χημική ανάλυση έδωσε τα εξής αποτελέσματα:

Σίδηρος: 89,8%	Μαγγάνιο: 0,6%	Θείο: 0,1%	Χαλκός: 0,2%.
Άνθρακας: 2,9%	Φώσφορος: 0,1%	Πυρίτιο: 1,9%	

Η άμμος πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα #4 Q- Rock που εξήχθη από την U.S. Silica στο Berkley Springs, WV. Η απομάκρυνση του σιδήρου είχε μια μονάδα αερισμού και μια μονάδα διήθησης φίλτρων 0,05 micron filter. Δείγματα ελήφθησαν από την είσοδο του συστήματος, αμέσως μετά από τη μονάδα AsRT (ενδιάμεση θέση) και από την έξοδο της μονάδας απομάκρυνσης του σιδήρου.



Χάρτης 4.1: Περιοχή ρυπασμένη με αρσενικό (ενδεχόμενες υπερβάσεις του παλιότερου ορίου των 50 µg/l) [23]

Ο Πίνακας 4.1 παρουσιάζει την ποιότητα του νερού εισροής των δύο φρεατίων και τα αποτελέσματα της εφαρμογής της τεχνολογίας AsRT για διάστημα 10 ημερών. Τα υπόγεια νερά εισροής των δύο φρεατίων είχαν παρόμοιο pH, αγωγιμότητα, διαλυμένο οξυγόνο και θερμοκρασία, αλλά το φρεάτιο 4146 ήταν πολύ πιο αναγωγικό από το φρεάτιο 4133.

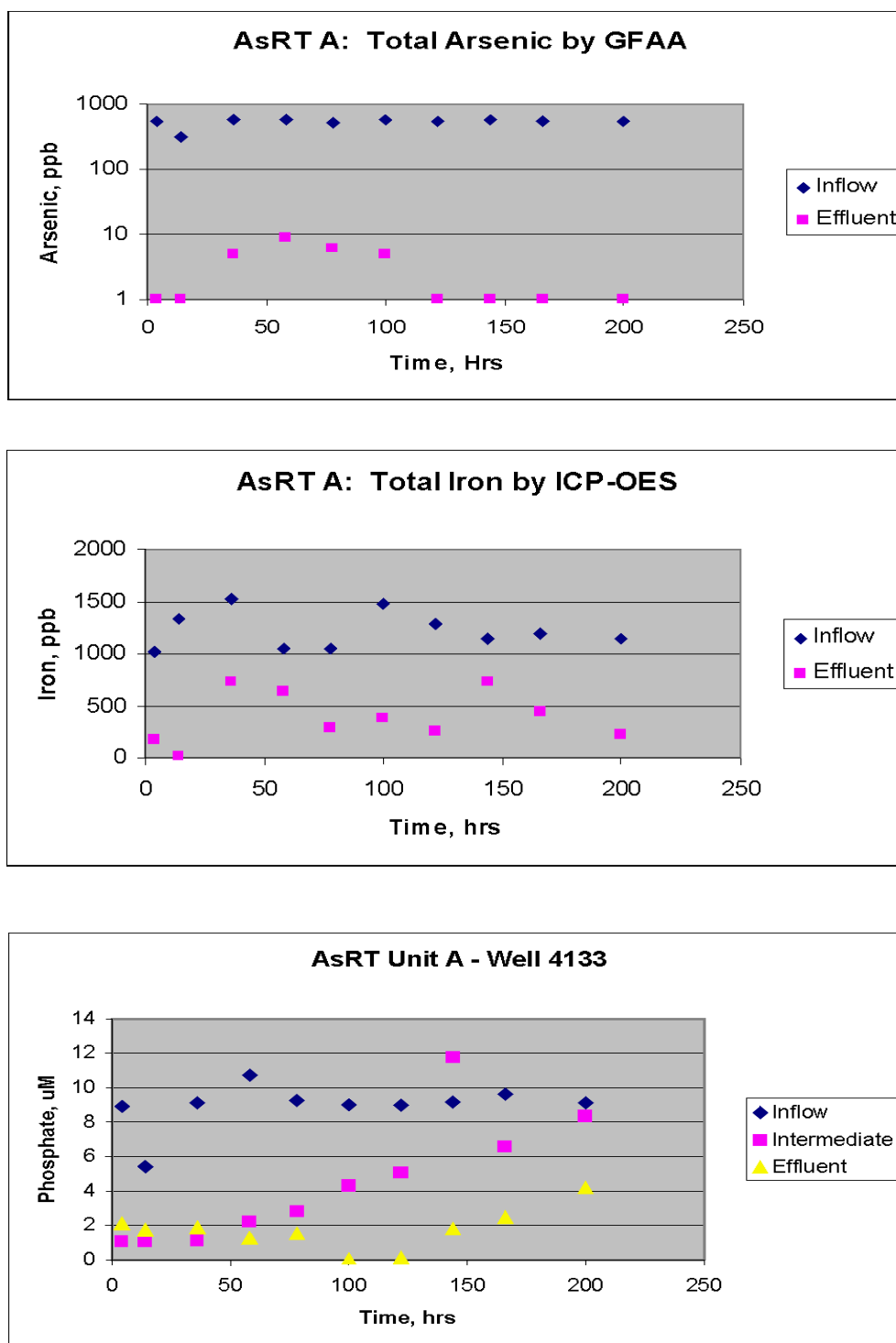
Πίνακας 4.1: Ποιότητα του νερού εισροής των δύο φρεατίων [20]

	AsRT A - 4133		AsRT B - 4146	
Παράμετρος	Είσοδος	Έξοδος	Είσοδος	Έξοδος
PH	6,8	7,1	7,1	7,4
Θερμοκρασία, °C	23,8	21,2	24,7	22,3
Αγωγιμότητα, $\mu\text{S}/\text{cm}$	653,3	612,3	724,4	649,6
D.O., mg/L	2,1	7,3	1,1	7,6
Eh, mV	-20,9	109,8	-130,4	67,1
As-GFAA, ppb	533	3	308	45
Fe-ICP, ppb	1219	386	7249	394
PO_4 , μM	8,9	1,7	19,2	1,6
PO_4 , $\mu\text{g}/\text{L}$	846	161	1819	154

Το Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζει τη χρονική σειρά της εισροής και της εκροής του αρσενικού, του σιδήρου και του φωσφόρου της μονάδας A της τεχνολογίας AsRT (φρεάτιο 4133). Η καμπύλη του αρσενικού στην εκροή δείχνει ότι εμφανίζεται μια χαρακτηριστική συγκέντρωση του αρσενικού στα αρχικά στάδια εφαρμογής της AsRT (>10 ppb) και έπειτα η συγκέντρωση μειώνεται μέχρι η συγκέντρωση του As να μην γίνεται ανιχνεύσιμη. Αυτό είναι ένα κοινό φαινόμενο της τεχνολογίας AsRT και έχει παρατηρηθεί και στο παρελθόν. Οφείλεται στο γεγονός ότι στα αρχικά στάδια της διαδικασίας η διάβρωση αυξάνει την περιοχή επιφάνειας των ρινισμάτων σιδήρου. Δεδομένου ότι η περιοχή επιφάνειας αυξάνεται, η ικανότητα για την απομάκρυνση του αρσενικού αυξάνεται όπως παρατηρήθηκε σε αυτήν την μελέτη. Ο σίδηρος στα ύδατα της εκροής ήταν πιο μεταβλητός και η αποδοτικότητα της απομάκρυνσής του δεν ήταν και η καλύτερη δυνατή. Επιλέχτηκε όμως, λόγω της ευκολίας του ως φορητή μονάδα. Η συγκέντρωση του σιδήρου στην εκροή ήταν κάτω από τα όρια που προτείνει η WHO. Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων μειώθηκε στη μονάδα AsRT από 846 ppb στην εισροή

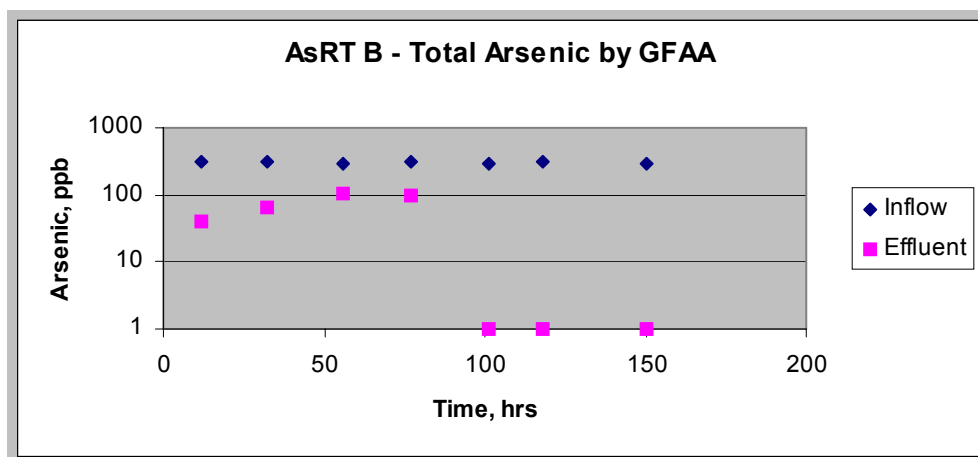
σε 161 ppb στην εκροή. Η μείωση του φωσφορικού άλατος πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της τεχνολογίας AsRT λόγω της παραγωγής οξειδίων σιδήρου και της προσρόφησης των φωσφορικών στα οξείδια.

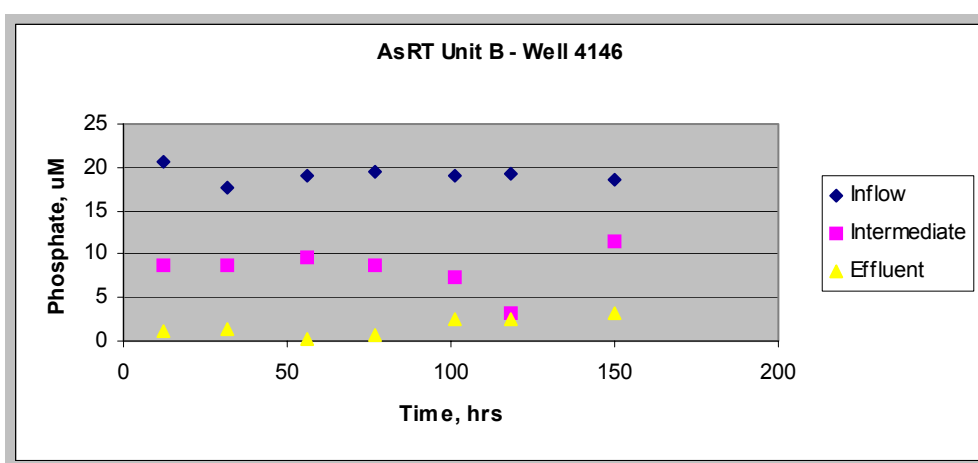
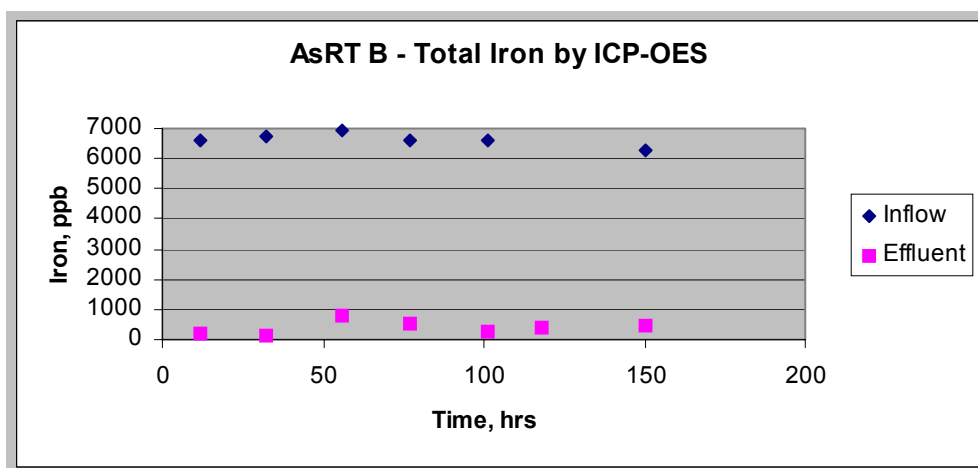
Διάγραμμα 4.1: Χρονική σειρά της εισροής και της εκροής του αρσενικού, του σιδήρου και του φωσφόρου της μονάδας A της τεχνολογίας AsRT (φρεάτιο 4133) [20]



Το Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζει τη χρονική σειρά της εισροής και της εκροής του αρσενικού, του σιδήρου και του φωσφόρου της μονάδας B της τεχνολογίας AsRT (φρεάτιο 4146). Με την AsRT παράχθηκε μια μέση συγκέντρωση αρσενικού στην εκροή του φρεατίου της τάξης των 45 ppb, μια μέση συγκέντρωση σιδήρου της τάξης των 394 ppb και μειώθηκε η συγκέντρωση των φωσφορικών στα 154 ppb. Η καμπύλη του αρσενικού στην εκροή ήταν παρόμοια με αυτήν του φρεατίου 4133. Στα αρχικά στάδια της εφαρμογής εμφανίστηκε αρσενικό (>100 ppb) και έπειτα η συγκέντρωση του μειώθηκε μέχρις ότου δεν ήταν ανιχνεύσιμο. Ο σίδηρος των υδάτων εκροής ήταν παρόμοιος με αυτόν του προηγούμενου φρεατίου. Η συγκέντρωση του σιδήρου στην εκροή ήταν κάτω από τα όρια που προτείνει η WHO. Η συγκέντρωση των φωσφορικών μειώθηκε στη μονάδα AsRT από 1819 ppb στην εισροή σε 154 ppb στην εκροή. Μετά από τα αρχικά στάδια (3-4 ημέρες) της εφαρμογής, δεν παρατηρήθηκε αρσενικό στην εκροή των μονάδων και η συγκέντρωση του σιδήρου ήταν κάτω από τα πρότυπα ποιότητας νερού. Τα δύο συστήματα μεταχειρίστηκαν με επιτυχία 1830 και 1140 L ύδατος αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η τεχνολογία AsRT πρέπει να θεωρηθεί ως μια από τις εναλλακτικές λύσεις στο πρόβλημα της ποιότητας του νερού στο Μπαγκλαντές.

Διάγραμμα 4.2: Χρονική σειρά της εισροής και της εκροής του αρσενικού, του σιδήρου και του φωσφόρου της μονάδας B της τεχνολογίας AsRT (φρεάτιο 4146) [20]





Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, τα ρινίσματα του σιδήρου μπορούν αποτελεσματικά να αφαιρέσουν το αρσενικό από τα ρυπασμένα υπόγεια νερά σε ποικίλες συνθήκες πεδίου. Πιο συγκεκριμένα οι πειραματικές μελέτες προτείνουν τα εξής:

- Το αρσενικό μπορεί να αφαιρεθεί αποτελεσματικά από υδατικά διαλύματα κάτω από ανοξικές συνθήκες, χωρίς τη χρήση ενός βήματος προ-οξείδωσης.
- Τα επίπεδα απομάκρυνσης του αρσενικού κάτω από τα προτεινόμενα όρια του πόσιμου νερού της WHO των 10 ppb μπορούν να επιτευχθούν στο πεδίο.
- Οι απλές τεχνολογίες απομάκρυνσης του σιδήρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν το σίδηρο που εξάγεται από τα φίλτρα AsRT σε επίπεδα ικανοποιητικά για το πόσιμο νερό. [2], [20], [22], [23], [24]

5. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ, ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΚΑΙ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

5.1 Εισαγωγή

Το αρσενικό υπάρχει σε πολλά βιομηχανικά υλικά, προϊόντα και απόβλητα και αποτελεί έναν ρυπαντή μεγάλου ενδιαφέροντος στο έδαφος και το υπόγειο νερό. Επειδή το αρσενικό εύκολα αλλάζει την κατάσταση σθένους του και αντιδρά ως προς το σχηματισμό ειδών με διαφορετική τοξικότητα και κινητικότητα, η αποτελεσματική διαχείριση του αρσενικού μπορεί να είναι δύσκολη. Πολλοί επιστήμονες έχουν ασχοληθεί με τη ανάπτυξη τεχνολογιών ικανών για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό, το έδαφος και τα απόβλητα. Οι τεχνολογίες αυτές βασίζονται σε κάποιες χημικές διεργασίες. Όλες οι τεχνολογίες έχουν το επιπλέον όφελος της απομάκρυνσης και άλλων ανεπιθύμητων συστατικών εκτός του αρσενικού. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αρσενικού και η καταλληλότητα αυτών ως προς την εφαρμογή τους στο νερό, το έδαφος και τα απόβλητα. [6], [7]

Πίνακας 5.1: Τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αρσενικού και καταλληλότητά τους [6]

Τεχνολογίες	Έδαφος ^a	Απόβλητα ^b	Νερό		
			Υπόγειο και Επιφανειακό νερό ^c	Πόσιμο νερό	Υγρά Απόβλητα ^d
Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση	*	*			
Υαλοποίηση	*	*			
Πλύση Εδάφους/Εξαγωγή Οξέων	*				
Πυρομεταλλουργική Επεξεργασία	*	*			
In situ Πλύση Εδάφους	*				
Καθίζηση/Συγκρατύθιση			*	*	*
Διήθηση με Μembrάνες			*	*	
Προσρόφηση			*	*	
Ιοντοανταλλαγή			*	*	

Διαπερατά και Ενεργά Φράγματα			*		
Ηλεκτροκινητική Επεξεργασία	*	*	*		
Φυτοεξυγίανση	*		*		
Βιολογική Επεξεργασία			*		*

* = Υποδεικνύει την επεξεργασία που έχει διεξαχθεί σε πλήρη κλίμακα (full scale).

a = Το “έδαφος” περιλαμβάνει το έδαφος, τη λάσπη, τα ιζήματα, τα μπάζα, καθώς και άλλα περιβαλλοντικά μέσα που βρίσκονται σε στερεή φάση.

b = Τα “απόβλητα” περιλαμβάνουν μη-επικίνδυνα και επικίνδυνα στερεά απόβλητα που παράγονται από βιομηχανίες.

c = Το “υπόγειο” και το “επιφανειακό νερό” συμπεριλαμβάνουν και τις αποστραγγίσεις των μεταλλείων.

d = Τα “υγρά απόβλητα” περιλαμβάνουν μη-επικίνδυνα και επικίνδυνα βιομηχανικά υγρά απόβλητα και προϊόντα διήθησης.

Οι τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αρσενικού θα χωριστούν σε τρεις ενότητες:

- Τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αρσενικού από το έδαφος και τα απόβλητα
- Τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό
- Τεχνολογίες για την απομάκρυνση του αρσενικού από το έδαφος, τα απόβλητα και το νερό

5.2 Περιγραφή τεχνολογιών για την απομάκρυνση του αρσενικού από το έδαφος και τα απόβλητα

5.2.1 Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση (Solidification/Stabilization Treatment for Arsenic)

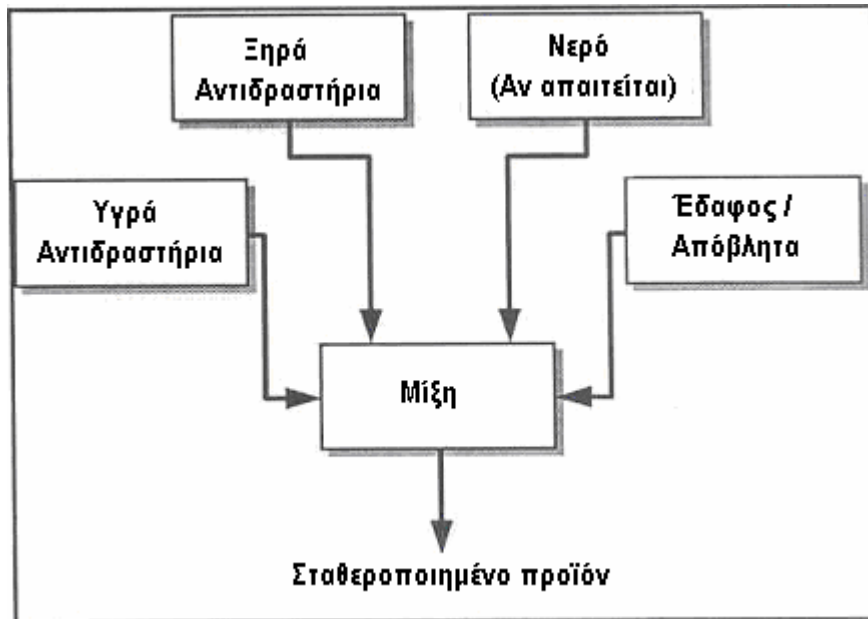
Η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση (S/S) είναι μια τεχνολογία συχνά χρησιμοποιούμενη για τη μείωση της κινητικότητας του αρσενικού στο έδαφος και τα απόβλητα. Τα υλικά που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι ποζολανικά (σκόνη πυριτίου-αλουμινίου), όπως το τσιμέντο και ο ασβέστης. Η τεχνολογία αυτή μπορεί να παράγει ένα σταθερό προϊόν που ικανοποιεί το όριο των 5 mg/L εκχυλίσιμου αρσενικού όπως μετρήθηκε από τεστ εκχύλισης. Παρόλα αυτά, τα τεστ εκχύλισης δεν είναι πάντα ακριβείς δείκτες της εκχύλισης του αρσενικού για κάποια απόβλητα σε συγκεκριμένες συνθήκες.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση (S/S) μειώνει την κινητικότητα των επικίνδυνων ουσιών και ρυπαντών στο περιβάλλον μέσω φυσικών και χημικών μέσων. Η τεχνολογία αυτή εσωκλείει ρυπαντές μέσα σε μια σταθερή μάζα και χημικά μειώνει την επικινδυνότητα ενός απόβλητου μετατρέποντας τους ρυπαντές σε λιγότερο διαλυτούς ή τοξικούς σχηματισμούς.

Η σταθεροποίηση περιλαμβάνει τη μίξη εδάφους ή αποβλήτων με υλικά όπως τσιμέντο, ασβέστη, ιπτάμενη τέφρα ή πολυμερή ως προς το σχηματισμό πολτού-πάστας ή άλλης ημίρρευστης μορφής, που απαιτεί κάποιο χρονικό διάστημα για να μετατραπεί στη στερεή του μορφή. Όταν υπάρχουν υγρά, πολλές φορές η τεχνολογία αυτή απαιτεί ένα στάδιο προεπεξεργασίας (στερεοποίηση), στο οποίο το απόβλητο απορροφάται ή συμπυκνώνεται, σχηματίζοντας έτσι ένα στερεό υλικό. Το τσιμέντο και η ιπτάμενη τέφρα είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο στην τεχνολογία αυτή. Η διαδικασία μπορεί να περιλαμβάνει την προσθήκη ρυθμιστικών μέσων για το pH, φωσφορικών αλάτων ή θείου για τη μείωση του χρόνου που απαιτείται για τη μετατροπή στη στερεή μορφή, για την αύξηση της συμπιεστικής δύναμης, ή τη μείωση της εκχύλισης των ρυπαντών.

Η τεχνολογία της στερεοποίησης/σταθεροποίησης συχνά περιλαμβάνει τη χρήση πρόσθετων ή προεπεξεργασίας για τη μετατροπή του αρσενικού ή των ενώσεων του αρσενικού σε πιο σταθερούς και λιγότερο διαλυτούς σχηματισμούς. Πριν την εφαρμογή της τεχνολογίας, το έδαφος ή το απόβλητο μπορεί να χρειάζεται ένα στάδιο προεπεξεργασίας που περιλαμβάνει χημική οξείδωση, για να καταστήσει το αρσενικό λιγότερο διαλυτό, μετατρέποντάς το σε αρσενικό [As(V)]. Στο Σχήμα 5.1 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6]



Σχήμα 5.1: Το μοντέλο ενός συστήματος Στερεοποίησης/Σταθεροποίησης [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της Στερεοποίησης/Σταθεροποίησης

- Η κατάσταση σθένους - Η συγκεκριμένη ένωση του αρσενικού ή η κατάσταση σθένους του αρσενικού μπορεί να επηρεάσει την διηθητικότητα του υλικού που επεξεργαζόμαστε, επειδή αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν την διαλυτότητα του αρσενικού.
- Το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό - Το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του απόβλητου και του περιβάλλοντος που αυτό διατίθεται, μπορεί να επηρεάσει την διηθητικότητα του υλικού που επεξεργαζόμαστε, επειδή αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν την διαλυτότητα του αρσενικού και μπορεί να προκαλέσει την αντίδραση αυτού ως προς το σχηματισμό πιο διαλυτών ενώσεων ή να φτάσει σε μια πιο διαλυτή κατάσταση σθένους.
- Η παρουσία οργανικών - Η παρουσία πτητικών ή ημιπτητικών οργανικών ενώσεων, λαδιού και λίπους, φαινολών και άλλων οργανικών ρυπαντών μπορεί να μειώσει τη συμπιεστική δύναμη ή την αντοχή του προϊόντος της τεχνολογίας, ή μπορεί να συντελέσει στην εξασθένηση των δεσμών μεταξύ των μερών του απόβλητου και των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην τεχνολογία για την παραγωγή του σταθερού προϊόντος.
- Τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων - Η παρουσία ενώσεων αλογόνου, κυανιδίου, αλάτων ή εστέρων θειικού οξέος, ασβεστίου, ή διαλυτών αλάτων του μαγγανίου, του

κασσίτερου, του ψευδάργυρου, του χαλκού ή του μολύβδου μπορεί να μειώσει τη συμπίεστική δύναμη ή την αντοχή του προϊόντος της τεχνολογίας, ή μπορεί να συντελέσει στην εξασθένηση των δεσμών μεταξύ των μερών του απόβλητου και των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην τεχνολογία για την παραγωγή του σταθερού προϊόντος.

- Η μίξη - Για την επικάλυψη των μερών του απόβλητου από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην τεχνολογία για την παραγωγή του σταθερού προϊόντος απαιτείται πολύ καλή μίξη. [6]

5.2.2 Υαλοποίηση (Vitrification for Arsenic)

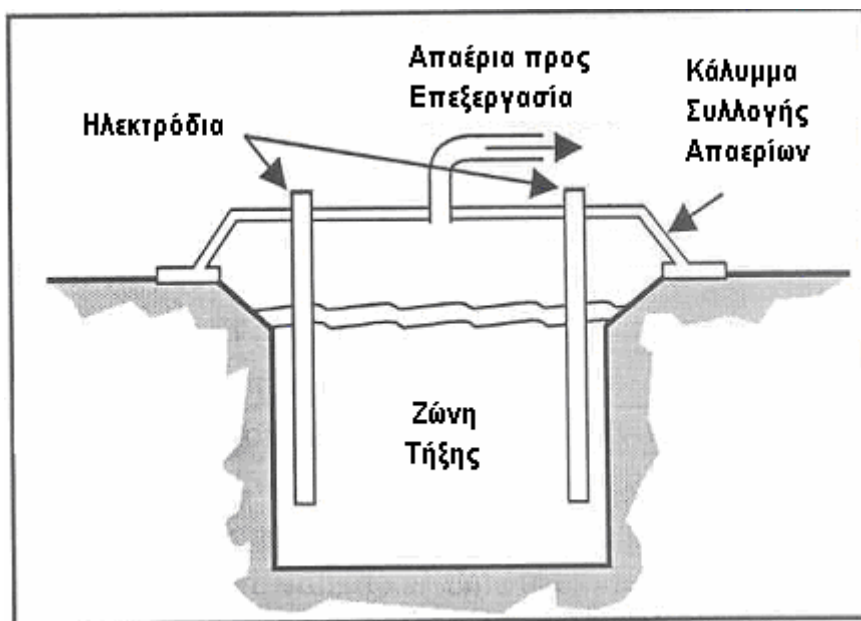
Η υαλοποίηση έχει εφαρμοστεί σε ένα περιορισμένο αριθμό ερευνητικών έργων για την επεξεργασία των ρυπασμένων με αρσενικό εδαφών και αποβλήτων. Για την επεξεργασία του εδάφους, η διαδικασία μπορεί να εφαρμοστεί είτε *in situ* είτε *ex situ*. Αυτή η τεχνολογία απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας για να επιτύχει τις θερμοκρασίες υαλοποίησης, συνεπώς απαιτεί μεγάλο κόστος για τη λειτουργία της. Τα απαέρια που παράγονται από αυτή την τεχνολογία μπορεί να απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία για την εξαγωγή των επικίνδυνων ουσιών.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Η υαλοποίηση είναι μια υψηλής θερμοκρασίας επεξεργασία που αποσκοπεί στη μείωση της κινητικότητας των μετάλλων, ενσωματώνοντας αυτά μέσα σε μία χημικά ανθεκτική υαλώδη μάζα. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να προκαλέσει στους ρυπαντές θερμική καταστροφή, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τη συγκέντρωσή τους στο έδαφος ή τα απόβλητα.

Κατά τη διάρκεια της υαλοποίησης, τα μέταλλα περιβάλλονται από ένα γυάλινο καλούπι, μέσα στο οποίο δημιουργούν χημικούς δεσμούς. Η *ex situ* μέθοδος παρέχει θερμότητα σε ένα δοχείο τήξης μέσω μιας ποικιλίας πηγών, όπως η καύση φυσικού αερίου και η εισαγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που προέρχεται από άμεση θέρμανση. Η θερμότητα μεταφέρεται μέσω ηλεκτρικών τόξων (arcs), δαυλών πλάσματος (plasma torches) και μικροκυμάτων. Η *in situ* υαλοποίηση χρησιμοποιεί θερμότητα αντιστάσεων, περνώντας ηλεκτρικό ρεύμα διαμέσου του εδάφους με τη χρήση μιας παράταξης ηλεκτροδίων. Η *in situ* υαλοποίηση μπορεί να επεξεργαστεί 1000 τόνους εδάφους με μία εφαρμογή.

Η υαλοποίηση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες από 2000 έως 3600°F. Αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν την εξάτμιση του αρσενικού, οπότε και τη μόλυνση των απαερίων με αυτό στην μονάδα υαλοποίησης. Οι μονάδες υαλοποίησης συνήθως διαθέτουν μηχανισμούς ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (baghouses) για τον έλεγχο και την διαχείριση των απαερίων. Πολλές φορές όμως, γίνεται προεπεξεργασία του απόβλητου που πρόκειται να υποστεί υαλοποίηση, διότι αυτή η διαδικασία μπορεί να μειώσει την μόλυνση των απαερίων με αρσενικό. Πρέπει να σημειωθεί ότι το μέγιστο βάθος επεξεργασίας σε μία in situ υαλοποίηση είναι περίπου τα 20 feet. Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6]



Σχήμα 5.2: Το μοντέλο ενός in situ συστήματος Υαλοποίησης [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της Υαλοποίησης

- Η παρουσία αλογονούχων οργανικών ενώσεων - Η καύση των αλογονούχων οργανικών ενώσεων μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την ατελή καύση και την απόθεση των χλωριδίων, γεγονός που συντελεί στη μεγαλύτερη κινητικότητα του αρσενικού στο υαλοποιημένο προϊόν.
- Η παρουσία πτητικών μετάλλων - Η παρουσία πτητικών μετάλλων, όπως ο υδράργυρος και το κάδμιο, καθώς και άλλων πτητικών ανόργανων ενώσεων, όπως του αρσενικού, απαιτεί επεξεργασία των απαερίων για τη μείωση των αερίων εκπομπών με επικίνδυνες ουσίες.

- Το μέγεθος των σωματιδίων - Κάποιες μονάδες υαλοποίησης απαιτούν τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων τροφοδοσίας. Για τα απόβλητα που περιέχουν δύσστηκτες ενώσεις οι οποίες λιώνουν πάνω από τη θερμοκρασία της μεθόδου, όπως ο χαλαζίας ή η αλουμίνα, απαιτείται μείωση του μεγέθους, έτσι ώστε να επιτευχθεί ομοιογενής τήξη. Η υψηλής θερμοκρασίας μέθοδοι, όπως η μέθοδος με χρήση ηλεκτρικών τόξων (arcing) και δαυλών πλάσματος (plasma torches), δεν απαιτούν μείωση του μεγέθους στην τροφοδοσία.
- Η έλλειψη υλικών που συντελούν στους σχηματισμούς υάλου - Αν τα υλικά που συντελούν στους σχηματισμούς υάλου ($\text{SiO}_2 > 30\%$ κατά βάρος) και τα συνδυασμένα αλκαλικά υλικά ($\text{Na} + \text{K} > 1,4\%$ κατά βάρος) είναι ανεπαρκή στα απόβλητα, το υαλοποιημένο προϊόν μπορεί να είναι λιγότερο ανθεκτικό. Η προσθήκη συγκολλητικών υλικών μπορεί να εξισορροπήσει αυτή την έλλειψη (frit or flux additives).
- Υποεπιφανειακά κενά αέρος - Στην in situ υαλοποίηση, τα υποεπιφανειακά κενά αέρος μπορεί να προκαλέσουν το σχηματισμό φουσκαλών και το διασκορπισμό του υπό τήξη υλικού, με αποτέλεσμα τον άμεσο κίνδυνο.
- Η αναλογία των μετάλλων - Στην in situ υαλοποίηση, μια αναλογία μετάλλων μεγαλύτερη του 15% κατά βάρος μπορεί να προκαλέσει την εναπόθεση των υπό τήξη μετάλλων στον πυθμένα, με αποτέλεσμα ηλεκτρικό βραχυκύκλωμα.
- Η αναλογία των οργανικών - Στην in situ υαλοποίηση, μια αναλογία οργανικών μεγαλύτερη του 10% κατά βάρος μπορεί να προκαλέσει υπερθέρμανση του υπό τήξη υλικού, με αποτέλεσμα την καταστροφή του εξοπλισμού της μεθόδου. Οι υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών συντελούν επίσης στο μεγάλο όγκο των αερίων και μπορεί να κατακλύσουν τα συστήματα ελέγχου των αερίων εκπομπών. [6]

5.2.3 Πλύση Εδάφους /Εξαγωγή Οξέων (Soil Washing/Acid Extraction for Arsenic)

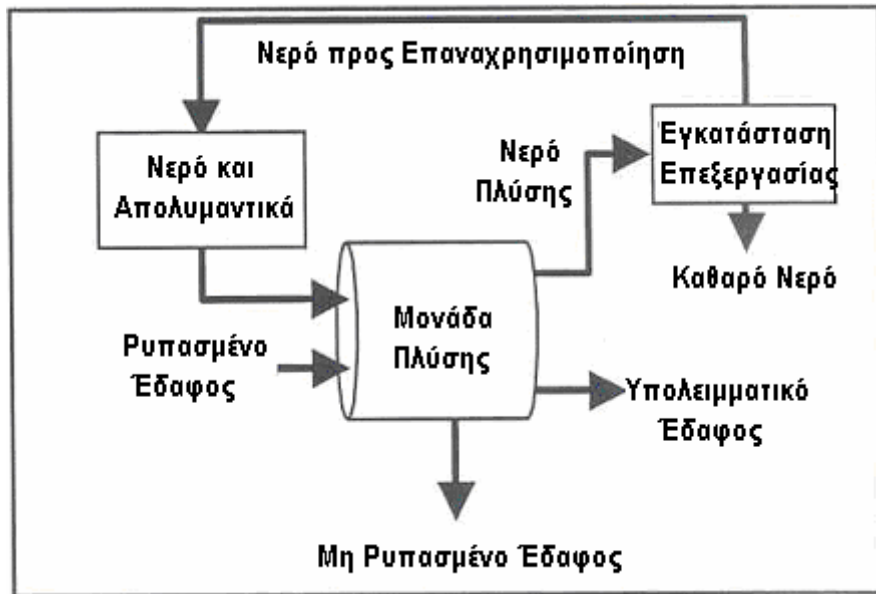
Η πλύση εδάφους έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία του ρυπασμένου με αρσενικό εδάφους σε ένα περιορισμένο αριθμό εφαρμογών. Η μέθοδος περιορίζεται στα εδάφη, όπου οι ρυπαντές προσροφώνται επιλεκτικά στα μικρότερα σωματιδιακά μέρη του εδάφους.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Η πλύση εδάφους είναι μία *ex situ* μέθοδος που χρησιμοποιεί διαχωρισμό του μεγέθους των σωματιδίων για τη μείωση της συγκέντρωσης των ρυπαντών στο έδαφος. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στο σκεπτικό ότι οι περισσότεροι ρυπαντές τείνουν να δημιουργήσουν δεσμούς περισσότερο με τα μικρότερα σωματιδιακά μέρη του εδάφους (χώμα, ιλύς), παρά με τα μεγαλύτερα σωματιδιακά μέρη (άμμος, χαλίκια). Επειδή τα μικρότερα σωματιδιακά μέρη του εδάφους προσκολλώνται στα μεγαλύτερα σωματιδιακά μέρη μέσω φυσικών διεργασιών (συμπίεση, συγκόλληση), φυσικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται και για το διαχωρισμό των σχετικά καθαρών μεγαλύτερων σωματιδιακών μερών του εδάφους από τα μικρότερα, συλλέγοντας με αυτό τον τρόπο τα μικρότερα ρυπασμένα σωματιδιακά μέρη για περαιτέρω επεξεργασία.

Στη μέθοδο αυτή, το έδαφος αρχικά κοσκινίζεται έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα υπερμεγέθη σωματίδια και στη συνέχεια ομογενοποιείται. Το έδαφος αναμιγνύεται με ένα διάλυμα πλύσης που αποτελείται από νερό ή νερό με χημικά πρόσθετα (παράγοντες εκχύλισης, απολυμαντικά, οξέα), έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα οργανικά και τα βαρέα μέταλλα. Τα σωματίδια διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος (κυκλώνας και/ή διαχωρισμός με βάση τη βαρύτητα - εξαρτάται από τον τύπο των ρυπαντών στο έδαφος και το σωματιδιακό μέγεθος) και συλλέγονται τα μικρότερα με τους ρυπαντές. Επειδή η μέθοδος της πλύσης εδάφους απομακρύνει και συλλέγει τους ρυπαντές αλλά δεν τους καταστρέφει, τα ρυπασμένα σωματιδιακά μέρη απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία. Τα μεγαλύτερα σωματιδιακά μέρη του εδάφους είναι σχετικά “καθαρά” και δεν απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία. Το νερό πλύσης υποβάλλεται σε επεξεργασία και είτε επαναχρησιμοποιείται για τη μέθοδο, είτε απορρίπτεται.

Η πλύση εδάφους είναι μία τεχνολογία που χρησιμοποιείται σε εδάφη ρυπασμένα με SVOCs, καύσιμα, βαρέα μέταλλα, παρασιτοκτόνα, και μερικά VOCs και λειτουργεί καλύτερα σε ομογενοποιημένα μίγματα. Αυτή η τεχνολογία έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την επεξεργασία εδάφους ρυπασμένου με αρσενικό. Στο Σχήμα 5.3 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6]



Σχήμα 5.3: Το μοντέλο του συστήματος Πλύσης Εδάφους [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της Πλύσης Εδάφους

- Η ομογένεια του εδάφους - Τα εδάφη που διαφέρουν σε χαρακτηριστικά, όπως ο τύπος του εδάφους, ο τύπος του ρυπαντή και η συγκέντρωσή του, και η ομογενοποίησή τους δεν είναι εφικτή, δεν είναι κατάλληλα για την εφαρμογή της πλύσης εδάφους.
- Πολλαπλοί ρυπαντές - Οι πολύπλοκες, ετερογενείς και με πολλαπλούς ρυπαντές συνθέσεις του εδάφους μπορεί να καταστήσουν δύσκολη τη δημιουργία ενός απλού διαλύματος πλύσης, απαιτώντας τη χρήση πολλαπλών και διαδοχικών διαδικασιών πλύσης για την απομάκρυνση των ρυπαντών.
- Η αναλογία υγρασίας - Η αναλογία υγρασίας του εδάφους μπορεί να καταστήσει την εφαρμογή της τεχνολογίας πιο δύσκολη. Η αναλογία υγρασίας πρέπει να ελέγχεται με την κάλυψη της εκσκαφής, τους αποθηκευτικούς χώρους και τους χώρους επεξεργασίας, έτσι ώστε να μειώνεται το ποσοστό υγρασίας στο έδαφος.
- Η θερμοκρασία - Ο κρύος καιρός μπορεί να προκαλέσει την ψύξη του διαλύματος πλύσης και μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό εκχύλισης. [6]

5.2.4 Πυρομεταλλουργική Επεξεργασία (Pyrometallurgical Recovery for Arsenic)

Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι χρησιμοποιούν τη θερμότητα για να μετατρέψουν απόβλητα που περιέχουν αρσενικό σε προϊόντα με υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού, τα οποία μπορεί να διατεθούν για επαναχρησιμοποίηση ή πώληση. Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την επεξεργασία εδάφους, λάσπης και βιομηχανικών αποβλήτων ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα, όπως αρσενικό και μόλυβδο. Οι τεχνολογίες αυτές όμως έχουν περιορισμένη εφαρμογή λόγω του κόστους τους (\$208-\$458 ανά τόνο το 1991) και επειδή η εισαγωγή του αρσενικού έχει χαμηλότερο κόστος σε σχέση με την ανάκτησή του μέσω διαδικασιών ανακύκλωσης. Το κόστος του εισαγόμενου αρσενικού το 1999 ήταν περίπου \$0,45/round. Για να γίνει η ανάκτηση του αρσενικού οικονομικά εφικτή, η συγκέντρωσή του στα απόβλητα πρέπει να ξεπερνά τα 10.000 mg/kg.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Μία ποικιλία μεθόδων έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση του αρσενικού από το έδαφος και τα απόβλητα. Η ανάκτηση μετάλλων με τη χρήση υψηλής θερμοκρασίας (High Temperature Metals Recovery - HTMR) περιλαμβάνει τη χρήση θερμότητας για την εξαέρωση των μετάλλων. Έτσι τα μέταλλα απομακρύνονται με τα απαιρία και ανακτώνται, ενώ τα εναπομείναντα στερεά απορρίπτονται. [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της Πυρομεταλλουργικής Επεξεργασίας

- Το μέγεθος των σωματιδίων - Τα μεγαλύτερα σωματίδια δεν επιτρέπουν τη μεταφορά της θερμότητας ανάμεσα στην αέρια και τη στερεή φάση κατά τη διάρκεια της ανάκτησης μετάλλων με τη χρήση υψηλής θερμοκρασίας (HTMR).
- Η αναλογία υγρασίας - Μια υψηλή αναλογία νερού μειώνει την απόδοση της τεχνολογίας HTMR, διότι αυξάνει τις ενεργειακές απαιτήσεις.
- Η θερμική αγωγιμότητα - Η υψηλή θερμική αγωγιμότητα των αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη μεταφορά της θερμότητας στα απόβλητα κατά τη διάρκεια της τεχνολογίας HTMR.

- Η παρουσία επιπρόσθετων ρυπαντών - Η παρουσία επιπρόσθετων ρυπαντών (όπως άλλα βαρέα μέταλλα) αυξάνει την πολυπλοκότητα της μεθόδου, γι' αυτό το λόγο πρέπει να απομακρύνονται. [6]

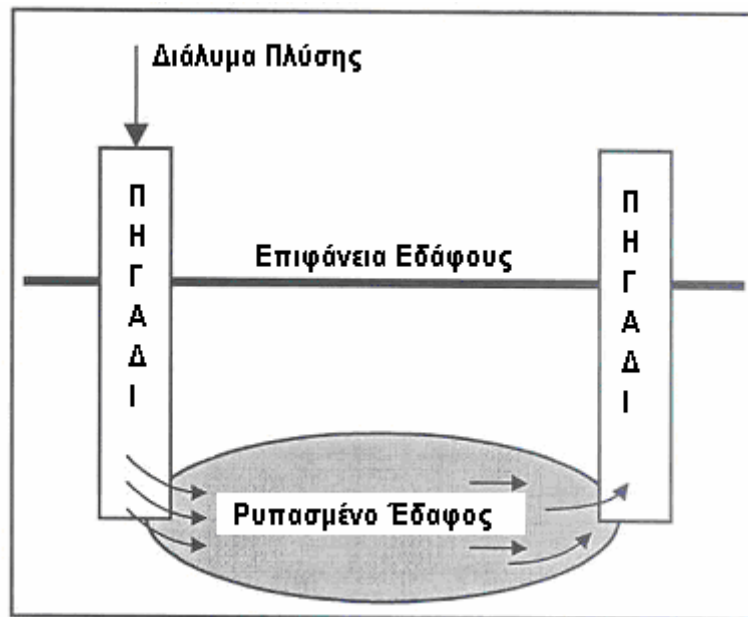
5.2.5 In situ Πλύση Εδάφους (In Situ Soil Flushing for Arsenic)

Η in situ πλύση εδάφους χρησιμοποιείται για την in situ επεξεργασία εδαφών ρυπασμένων με οργανικούς, ανόργανους και μεταλλικούς ρυπαντές, συμπεριλαμβανομένου και του αρσενικού. Η τεχνολογία αυτή όμως έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία του ρυπασμένου με αρσενικό εδάφους σε ένα περιορισμένο αριθμό εφαρμογών.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Η in situ πλύση εδάφους είναι μία τεχνολογία η οποία εξαγει οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές από το έδαφος χωρίς να εκσκάπτει το ρυπασμένο υλικό, χρησιμοποιώντας νερό ή ένα διάλυμα νερού και χημικών ως διάλυμα πλύσης, το οποίο βοηθά στην εκρόφηση ή διάλυση των στοχευμένων ρυπαντών. Το διάλυμα πλύσης εγχέεται μέσα ή ψεκάζεται πάνω στη ρυπασμένη περιοχή έχοντας ως αποτέλεσμα τη διάλυση των ρυπαντών. Αφού περάσει διαμέσου της ρυπασμένης ζώνης, το διάλυμα πλύσης που φέρει το ρυπαντή, συλλέγεται μέσω πηγαδιών για αφαίρεση, επεξεργασία ή επανέγχυση.

Πολλές φορές, σε συνδυασμό με το διάλυμα πλύσης χρησιμοποιούνται υποεπιφανειακά φράγματα ή άλλοι υδραυλικοί έλεγχοι για βοήθεια στον έλεγχο της ροής των ρευστών πλύσης, καθώς και στην αιχμαλώτιση των ρευστών που περιέχουν το ρυπαντή. Επίσης, σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται μη διαπερατές μεμβράνες, έτσι ώστε να περιορίσουν τη διείσδυση του υπόγειου νερού, το οποίο μπορεί να προκαλέσει διάλυση των διαλυμάτων πλύσης και απώλεια του υδραυλικού ελέγχου. Στο Σχήμα 5.4 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6]



Σχήμα 5.4: Το μοντέλο ενός in situ συστήματος Πλύσης Εδάφους [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της In situ Πλύσης Εδάφους

- Ο αριθμός των ρυπαντών προς επεξεργασία - Η απόδοση της τεχνολογίας είναι μεγαλύτερη όταν στοχεύουμε μόνο σε ένα ρυπαντή. Εξάλλου, ο προσδιορισμός ενός διαλύματος πλύσης το οποίο να αφαιρεί αποτελεσματικά πολλαπλούς ρυπαντές, είναι δύσκολος.
- Τα χαρακτηριστικά του εδάφους - Κάποια χαρακτηριστικά του εδάφους μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση της τεχνολογίας. Για παράδειγμα, ένα όξινο διάλυμα πλύσης μπορεί να έχει μειωμένη αποτελεσματικότητα μέσα σε ένα αλκαλικό έδαφος.
- Καθίζηση - Η πλύση εδάφους μπορεί να προκαλέσει καθίζηση, με αποτέλεσμα το φράξιμο των πόρων του εδάφους και την παρεμπόδιση της ροής μέσω αυτού.
- Η θερμοκρασία - Οι χαμηλές θερμοκρασίες μπορούν να παγώσουν το διάλυμα πλύσης, ιδιαίτερα όταν για την εφαρμογή αυτού στο ρυπασμένο έδαφος χρησιμοποιούνται ρηχές στοές διείσδυσης ή ψεκασμός με σπρέι. [6]

5.3 Περιγραφή τεχνολογιών για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό

5.3.1 Καθίζηση/Συγκатаβύθιση (Precipitation/Coprecipitation for Arsenic)

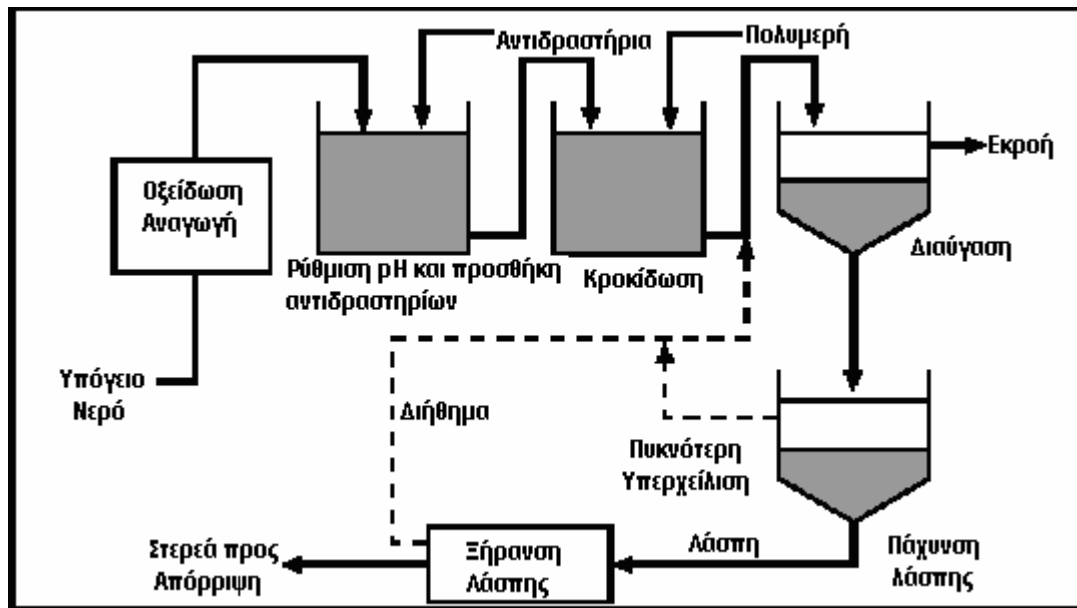
Η καθίζηση/συγκатаβύθιση είναι η πιο συχνή μέθοδος για την επεξεργασία του ρυπασμένου με αρσενικό νερού. Η τεχνολογία της καθίζησης/συγκатаβύθισης μπορεί να επεξεργαστεί

νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση, καθώς και επιφανειακά και υπόγεια νερά, βιομηχανικά υγρά απόβλητα και στραγγίσματα. Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι ικανή να μειώσει τη συγκέντρωση του αρσενικού σε επίπεδα κάτω από το επιτρεπόμενο όριο των 10 $\mu\text{g/L}$.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Η τεχνολογία της καθίζησης/συγκатаβύθισης χρησιμοποιεί χημικά για να μετατρέψει τους διαλυμένους ρυπαντές σε αδιάλυτα στερεά. Στη συγκатаβύθιση, οι ρυπαντές μπορεί να είναι είτε σε διάλυση, είτε σε κolloειδή μορφή ή να αιωρούνται στο διάλυμα. Οι διαλυμένοι ρυπαντές δεν καθιζάνουν, αλλά προσροφώνται σε άλλες ενώσεις οι οποίες καθιζάνουν. Τα κolloειδή ή αιωρούμενα συστατικά συμπλοκοποιούνται με άλλα είδη τα οποία κατακρημνίζονται, ή απομακρύνονται μέσω διεργασιών όπως η κροκίδωση και η συσσωμάτωση. Πολλές διαδικασίες απομάκρυνσης του αρσενικού από το νερό είναι συνδυασμός της καθίζησης και της συγκатаβύθισης. Τα καθιζάνοντα ή συγκатаβυθιζόμενα στερεά απομακρύνονται από την υγρή φάση μέσω των μηχανισμών της απόσταξης ή της διήθησης. Η τεχνολογία αυτή συνήθως χρειάζεται ένα προκαταρκτικό στάδιο οξείδωσης του αρσενικώδους As(III) σε αρσενικό As(V) . Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η ρύθμιση του pH του επεξεργαζόμενου νερού. Γενικά για το χαρακτηρισμό μιας τεχνολογίας ως καθίζηση/συγκатаβύθιση πρέπει αυτή να περιλαμβάνει τα παρακάτω: (1) την προσθήκη χημικών απαραίτητων για την επεξεργασία στο νερό, (2) το σχηματισμό στερεών μέσω των μηχανισμών της καθίζησης, της συγκатаβύθισης, ή του συνδυασμού τους και (3) το διαχωρισμό του στερεού από την υγρή φάση.

Ένα από τα πλεονεκτήματα της καθίζησης/συγκатаβύθισης είναι ότι αποτελεί μία πολύ αποτελεσματική *ex situ* μέθοδο επεξεργασίας νερού, η οποία χρησιμοποιεί κάποια χημικά, τα οποία δεν είναι ιδιαίτερα σπάνια ή ακριβά. Ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή λάσπης ως παραπροϊόν της διαδικασίας επεξεργασίας, η οποία περιέχει επικίνδυνες ενώσεις και είναι απαραίτητη η επεξεργασία της πριν από την τελική απόρριψη. Στο Σχήμα 5.5 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6], [8]



Σχήμα 5.5: Το μοντέλο ενός συστήματος Καθίζησης/Συγκαταβύθισης [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της Καθίζησης/Συγκαταβύθισης

- Η κατάσταση σθένους του αρσενικού - Η παρουσία του ευδιάλυτου τρισθενή αρσενικού μπορεί να μειώσει την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης. Η διαλυτότητα του αρσενικού εξαρτάται από την κατάσταση σθένους, το pH και την παρουσία άλλων χημικών με τα οποία το αρσενικό αντιδρά. Η οξείδωση του τρισθενές αρσενικού στο λιγότερο διαλυτό πεντασθενές, ενισχύει την απομάκρυνση του αρσενικού μέσω της καθίζησης/συγκαταβύθισης.
- Το pH - Γενικά η απομάκρυνση του αρσενικού μπορεί να μεγιστοποιηθεί σε pH στα οποία τα καθιζάνοντα είδη είναι λιγότερο διαλυτά. Το βέλτιστο pH ποικίλλει στην καθίζηση/συγκαταβύθιση και εξαρτάται από το προϊόν προς επεξεργασία και από την τεχνολογία απομάκρυνσης.
- Η παρουσία άλλων συστατικών - Η παρουσία άλλων μετάλλων και ρυπαντών μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της καθίζησης/συγκαταβύθισης. [6], [8]

5.3.2 Διήθηση με Μεμβράνες (Membrane Filtration for Arsenic)

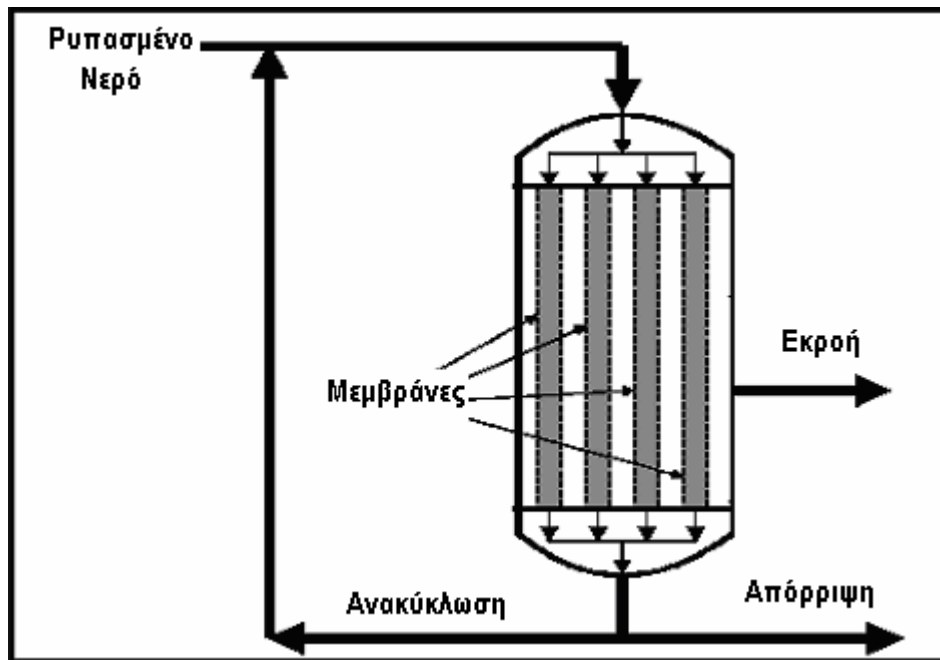
Η διήθηση με μεμβράνες είναι μία τεχνολογία που μπορεί να απομακρύνει ποικίλους ρυπαντές από το νερό. Η τεχνολογία αυτή έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση του αρσενικού σε επίπεδα κάτω των 50 µg/L και σε ορισμένες περιπτώσεις σε επίπεδα κάτω από

το επιτρεπόμενο όριο των 10 µg/L. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιείται λιγότερο συχνά από την καθίζηση/συγκатаβύθιση, την προσρόφηση και την ιοντοανταλλαγή, διότι παράγει μεγάλο ποσοστό καταλοίπων και τείνει να είναι πιο ακριβή από άλλες τεχνολογίες επεξεργασίας του αρσενικού στο νερό. Χρησιμοποιείται όμως σε συνδυασμό με την τεχνολογία της καθίζησης/συγκатаβύθισης για την απομάκρυνση στερεών που περιέχουν αρσενικό.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Η διήθηση με μεμβράνες διαχωρίζει τους ρυπαντές από το νερό, περνώντας το νερό μέσα από ένα ημιδιαπερατό φράγμα ή μεμβράνη. Η μεμβράνη έχει τέτοια δομή ώστε να επιτρέπει σε ορισμένα συστατικά να διέλθουν από το εσωτερικό της, ενώ εμποδίζει τη διέλευση άλλων. Η διήθηση με μεμβράνες χρησιμοποιείται, συνήθως, για την επεξεργασία του υπόγειου, του επιφανειακού και του πόσιμου νερού, καθώς και των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Οι μέθοδοι διήθησης μεμβρανών που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής: (1) μικροδιήθηση (microfiltration-MF), (2) νανοδιήθηση (nanofiltration-NF), (3) υπερδιήθηση (ultrafiltration-UF) και (4) διήθηση αντίστροφης όσμωσης (reverse osmosis-RO).

Η διήθηση με μεμβράνες έχει το πλεονέκτημα ότι απομακρύνει και άλλους ρυπαντές από το νερό, εκτός του αρσενικού, όπως βακτήρια, άλατα και βαρέα μέταλλα. Όμως, παράγει δύο κατάλοιπα επεξεργασίας από το αρχικά ρυπασμένο νερό: το επεξεργασμένο εκρέον νερό και το ρεύμα των αποβλήτων με τις αυξημένες συγκεντρώσεις των ρυπαντών. Στο Σχήμα 5.6 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6], [7], [8]



Σχήμα 5.6: Το μοντέλο ενός συστήματος Διήθησης με Μεμβράνες [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της Διήθησης με Μεμβράνες

- Τα αιωρούμενα στερεά, το μεγάλο μοριακό βάρος, τα διαλυμένα στερεά, τα οργανικά και τα κολλοειδή - Η παρουσία αυτών των συστατικών στην τροφοδοσία μπορεί να προκαλέσει “fouling” της μεμβράνης, δηλαδή φράξιμο των πόρων της επιφάνειάς της. Για το λόγο αυτό, συχνά προηγείται ένα στάδιο προκαταρκτικής διήθησης, της οποίας όμως το κόστος είναι μεγάλο.
- Η οξειδωτική κατάσταση του αρσενικού - Ένα προκαταρκτικό στάδιο οξείδωσης του αρσενικώνδους $As(III)$ σε αρσενικό $As(V)$ προκαλεί αύξηση του αρσενικού που απομακρύνεται, διότι το $As(V)$ είναι γενικά μεγαλύτερο και κατακρατείται από τη μεμβράνη πιο αποτελεσματικά απ’ ότι το $As(III)$.
- Το pH - Το pH μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση του αρσενικού πάνω στη μεμβράνη, δημιουργώντας ένα ηλεκτροστατικό φορτίο στην επιφάνειά της.
- Η θερμοκρασία - Οι χαμηλές θερμοκρασίες στο εισρέον νερό μειώνουν τη ροή στην μεμβράνη. Η αύξηση της πίεσης του συστήματος ή η αύξηση της επιφάνειας της μεμβράνης μπορούν να αντισταθμίσουν τις χαμηλές θερμοκρασίες του εισρέοντος νερού. [6], [8]

5.3.3 Προσρόφηση (Adsorption Treatment for Arsenic)

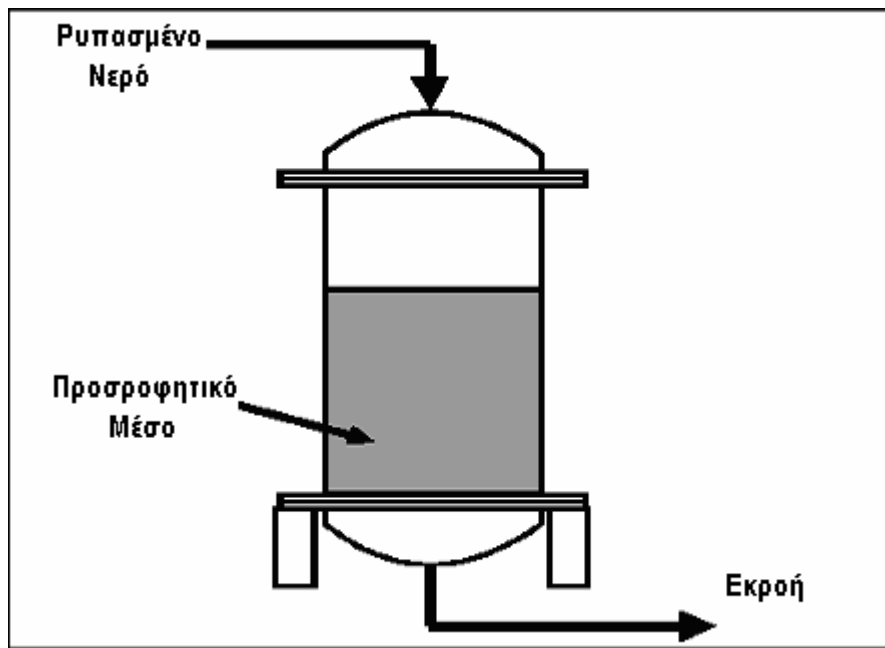
Η τεχνολογία της προσρόφησης χρησιμοποιείται για την επεξεργασία υπόγειου νερού, ή πόσιμου νερού, το οποίο περιέχει αρσενικό. Η τεχνολογία αυτή έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση του αρσενικού σε επίπεδα κάτω των 50 µg/L και σε ορισμένες περιπτώσεις σε επίπεδα κάτω από το επιτρεπόμενο όριο των 10 µg/L.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Με την τεχνολογία της προσρόφησης, οι διαλυμένες ουσίες (ενώσεις του αρσενικού) συγκεντρώνονται στην επιφάνεια ενός προσροφητή, μειώνοντας τη συγκέντρωσή τους στην υγρή φάση. Η διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται συνήθως σε μια στήλη, στην οποία τοποθετείται το προσροφητικό μέσο. Το νερό προς επεξεργασία διέρχεται μέσα από τη στήλη και το αρσενικό προσροφάται από τον προσροφητή και έτσι απομακρύνεται. Συγχρόνως, απομακρύνονται και άλλα διαλυμένα μέταλλα ή ανεπιθύμητες οργανικές ουσίες. Όταν οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης του προσροφητικού μέσου γεμίσουν, η στήλη πρέπει να αντικατασταθεί ή το παλιό προσροφητικό μέσο να απορριφθεί και να αντικατασταθεί με καινούριο.

Η επεξεργασία του νερού μέσω της τεχνολογίας της προσρόφησης μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση πολλών στηλών σε σειρά. Με αυτόν το σχεδιασμό, αυξάνεται ο απαραίτητος χρόνος για αλλαγή του προσροφητικού μέσου, ενώ παράλληλα γίνεται δυνατή η συνεχής λειτουργία της μονάδας, καθώς κατά την αλλαγή του προσροφητικού μέσου μιας στήλης, δε διακόπτεται η λειτουργία του υπόλοιπου συστήματος.

Τα είδη των προσροφητικών μέσων που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα είναι τα εξής: (1) ενεργοποιημένη αλουμίνα (activated alumina-AA), (2) ενεργός άνθρακας (activated carbon-AC), (3) κόκκοι χαλκού-ψευδαργύρου, (4) υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου σε μορφή κόκκων ή επικαλυπτόμενο με πολτό χαρτιού, (5) οξείδια του σιδήρου επικαλυπτόμενα με άμμο, (6) ρινίσματα σιδήρου αναμεμειγμένα με άμμο (τεχνολογία AsRT), (7) πράσινη άμμος, (8) επιφανειακά-μετατρεπόμενος ζεόλιθος και (9) διάφορα προσροφητικά μέσα που κατασκευάζονται από ιδιώτες. Στο Σχήμα 5.7 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6], [8]



Σχήμα 5.7: Το μοντέλο ενός συστήματος Προσρόφησης [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της Προσρόφησης

- “Fouling” - Η παρουσία αιωρούμενων στερεών, οργανικών, στερεών, άμμου ή μίκας μπορεί να προκαλέσει “fouling” στο προσροφητικό μέσο, δηλαδή φράξιμο των πόρων της επιφάνειάς του.
- Η οξειδωτική κατάσταση του αρσενικού - Η προσρόφηση καθίσταται πιο αποδοτική για την απομάκρυνση του αρσενικού As(V) απ’ ότι για την απομάκρυνση του αρσενικού As(III) .
- Ο ρυθμός ροής - Ένας αυξημένος ρυθμός ροής μπορεί να μειώσει την απόδοση του συστήματος.
- Το pH του νερού προς επεξεργασία - Το βέλτιστο pH για τη μεγιστοποίηση της προσρόφησης του αρσενικού σε ενεργή αλουμίνα είναι όξινο ($\text{pH}=6$). Για το λόγο αυτό, χρειάζεται προεπεξεργασία του νερού το οποίο εισέρχεται στη στήλη. [6],[8]

5.3.4 Ιοντοανταλλαγή (Ion Exchange Treatment for Arsenic)

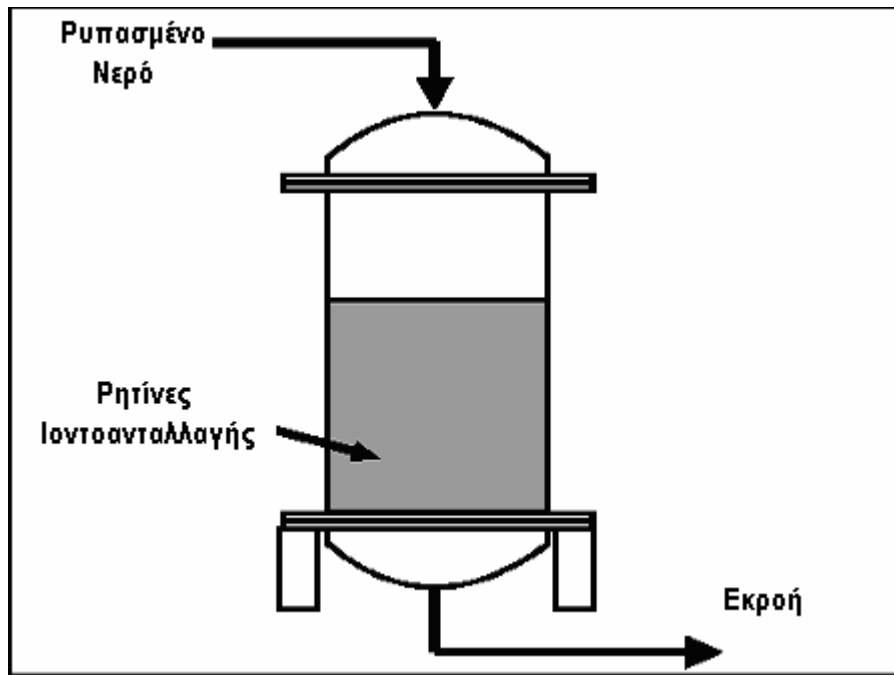
Η τεχνολογία της ιοντοανταλλαγής χρησιμοποιείται για την επεξεργασία υπόγειου νερού, καθώς και πόσιμου νερού, το οποίο περιέχει αρσενικό. Η τεχνολογία αυτή έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση του αρσενικού σε επίπεδα κάτω των $50 \mu\text{g/L}$ και σε

ορισμένες περιπτώσεις σε επίπεδα κάτω από το επιτρεπόμενο όριο των 10 $\mu\text{g/L}$. Χρησιμοποιείται λιγότερο συχνά απ' ό,τι η καθίζηση/συγκρατύθιση, χρησιμοποιείται όμως ως ένα στάδιο σε άλλες τεχνολογίες επεξεργασίας νερού.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Η ιοντοανταλλαγή είναι μια φυσικοχημική διεργασία στην οποία τα ιόντα που συγκρατούνται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις στην επιφάνεια της στερεάς φάσης, ανταλλάσσονται με ιόντα ίδιου φορτίου από την υδάτινη φάση. Τα ιόντα απομακρύνονται από την υδάτινη φάση με την ανταλλαγή κατιόντων και ανιόντων μεταξύ του μέσου ανταλλαγής και του ρυπασμένου ύδατος. Το μέσο ιονανταλλαγής που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του αρσενικού είναι ρητίνες υψηλής ανιονικής ανταλλαγής, οι οποίες τοποθετούνται σε μία στήλη. Οι ρητίνες αποτελούνται από συνθετικά οργανικά και ανόργανα υλικά, ή από φυσικά πολυμερή υλικά αποτελούμενα από ιοντικές ομάδες και προεπεξεργάζονται ώστε πάνω σε αυτές τις ιοντικές ομάδες να προσκολληθούν ιόντα αντίθετου φορτίου που μπορούν στη συνέχεια να αντικατασταθούν. Οι ρητίνες στην ιοντοανταλλαγή πρέπει περιοδικά να αναγεννούνται, έτσι ώστε να απομακρύνονται οι προσροφημένοι ρυπαντές και να ανανεώνονται τα αναταλασσόμενα ιόντα. Τα μέσα ιοντοανταλλαγής χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες: (1) τα ισχυρά όξινα, (2) τα ασθενώς όξινα, (3) τα ισχυρά βασικά και (4) τα ασθενώς βασικά.

Συχνά, προηγείται της τεχνολογίας ένα προκαταρκτικό στάδιο διήθησης ή διαχωρισμού νερού-ελαίων για την απομάκρυνση των οργανικών, των αιωρούμενων στερεών, καθώς και των υπόλοιπων ενώσεων που μπορεί να εμποδίσουν την απομάκρυνση του αρσενικού από το διάλυμα, λόγω της καθίζησής τους στην επιφάνεια των ρητινών. Στο Σχήμα 5.8 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6], [8]



Σχήμα 5.8: Το μοντέλο ενός συστήματος ιοντοανταλλαγής [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της ιοντοανταλλαγής

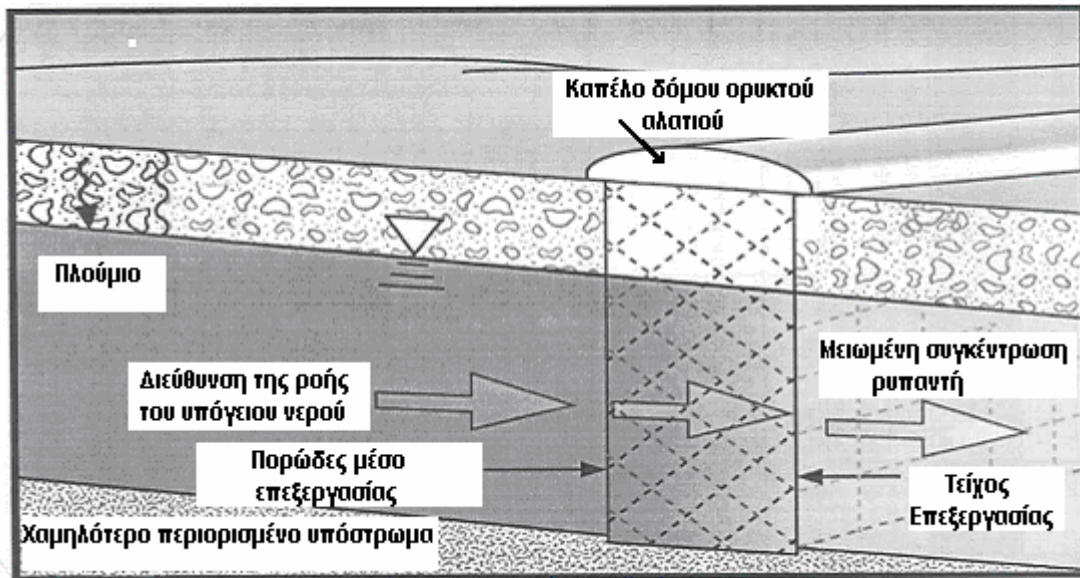
- Η κατάσταση σθένους - Το αρσενικόδες $As(III)$ δεν απομακρύνεται μέσω της τεχνολογίας ιοντοανταλλαγής .
- Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων - Η ανταγωνιστικότητα των ιόντων ανταλλαγής μπορεί να μειώσει την αποτελεσματικότητα της ιοντοανταλλαγής, αν τα ιόντα της ρητίνης αντικαθίστανται από άλλα ιόντα εκτός του αρσενικού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάγκη για συχνότερη αλλαγή του μέσου ιοντοανταλλαγής - ρητίνης.
- “Fouling” - Η παρουσία οργανικών, αιωρούμενων στερεών, ασβεστίου ή σιδήρου μπορεί να προκαλέσει “fouling” της ρητίνης ανταλλαγής.
- Η παρουσία του τρισθενή σιδήρου - Η παρουσία του $Fe(III)$ μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό συμπλόκων με το αρσενικό, τα οποία δεν απομακρύνονται με την τεχνολογία της ιοντοανταλλαγής.
- Το pH - Το βέλτιστο pH για ρητίνες ισχυρής βάσης ποικίλλει από 6,5 έως 9. Πέρα από αυτό το εύρος, η αποδοτικότητα της απομάκρυνσης του αρσενικού μειώνεται αισθητά. [6], [8]

5.3.5 Διαπερατά και Ενεργά Φράγματα (Permeable Reactive Barriers for Arsenic - PRBs)

Τα διαπερατά και ενεργά φράγματα χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του αρσενικού από το υπόγειο νερό in situ. Τοποθετούνται σε βάθη έως κα 30ft με συμβατικές μεθόδους εγκατάστασης, ενώ για μεγαλύτερα βάθη απαιτείται η χρήση νέων, πιο εξειδικευμένων τεχνικών.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Τα διαπερατά και ενεργά φράγματα είναι τείχη που περιέχουν ένα χημικώς ενεργό πληρωτικό μέσο και τοποθετούνται κατά μήκος της διαδρομής του υπόγειου νερού, παρεμβαίνοντας στην κίνηση του πλουμίου της ρύπανσης. Επιτρέπουν τη διέλευση του νερού, ενώ ταυτόχρονα, απομακρύνουν τους ρυπαντές μέσω της καθίζησης, της αποικοδόμησης, της προσρόφησης και της ιοντοανταλλαγής. Τα PRBs είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε να λειτουργούν για μεγάλο χρονικό διάστημα καταναλώνοντας ελάχιστη ενέργεια. Παράγουν πολύ λιγότερα απόβλητα από άλλες τεχνολογίες, αφού οι ρυπαντές ακινητοποιούνται στην υποεπιφάνεια. Τα PRBs μπορούν, επίσης, να επεξεργάζονται πολλούς ρυπαντές σε διάφορες συγκεντρώσεις. Όμως, σε περιπτώσεις που η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα είναι χαμηλή, η χρονική περίοδος που απαιτείται για την επεξεργασία του υπόγειου νερού είναι μεγάλη. Επίσης, τα PRBs δεν αποκαθιστούν όλον τον όγκο του πλουμίου, αλλά μόνο το τμήμα εκείνο που διέρχεται μέσα από αυτά. Τυπικά πληρωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι ο στοιχειακός σίδηρος (μηδενικού σθένους), ο ασβεστόλιθος, ο επιφανειακά τροποποιημένος ζεόλιθος, οι ρητίνες ιοντοανταλλαγής, μικροοργανισμοί και άλλα. Στο Σχήμα 5.9 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6]



Σχήμα 5.9: Το μοντέλο ενός συστήματος Διαπερατού και Ενεργού Φράγματος [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των Διαπερατών και Ενεργών Φραγμάτων

- Το είδος των πετρωμάτων - Η παρουσία διαπερατών πετρωμάτων σε επαφή με τα PRBs μπορεί να παρεμποδίσει τη διέλευση του νερού μέσα από τα φράγματα.
- Το βάθος του υπόγειου υδροφορέα - Σε περιπτώσεις που το βάθος του υδροφορέα είναι μεγάλο (>70ft), είναι δύσκολη η τοποθέτηση του φράγματος.
- Η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα - Η υδραυλική αγωγιμότητα του φράγματος πρέπει να είναι μεγαλύτερη από εκείνη του υδροφορέα, έτσι ώστε να εμποδίζεται η ροή του νερού περιφερειακά του φράγματος.
- Η στρωματογραφία της ρυπασμένης περιοχής - Η στρωματογραφία της ρυπασμένης περιοχής μπορεί να επηρεάσει την εγκατάσταση του διαπερατού και ενεργού φράγματος. Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια της τοποθέτησης ενός PRB είναι δυνατόν να προκληθεί θραύση σε κάποια αργιλικά στρώματα, οπότε μειώνεται η υδραυλική αγωγιμότητα στην περιοχή γύρω από το φράγμα.
- Το φράξιμο της επιφάνειας του φράγματος - Η ανάπτυξη μικροοργανισμών ή η καθίζηση συσσωματωμάτων στο φράγμα μπορεί να προκαλέσει μείωση στην διαπερατότητα ή στη δραστικότητα του. [6]

5.4 Περιγραφή τεχνολογιών για την απομάκρυνση του αρσενικού από το έδαφος, τα απόβλητα και το νερό

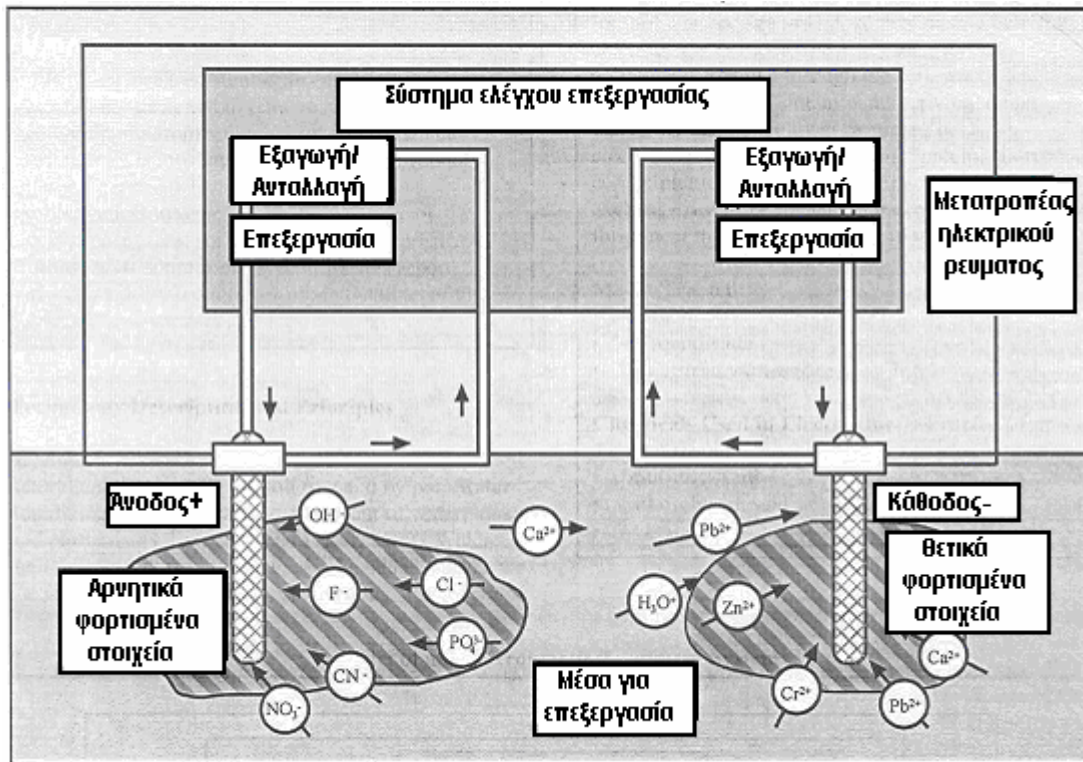
5.4.1 Ηλεκτροκινητική Επεξεργασία (Electrokinetic Treatment of Arsenic)

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία είναι μια ανερχόμενη τεχνολογία απορρύπανσης σχεδιασμένη έτσι ώστε να απομακρύνει τα βαρέα μέταλλα από το έδαφος και το υπόγειο νερό. Η τεχνολογία αυτή είναι μια *in situ* τεχνολογία, οπότε για την εφαρμογή της δεν είναι απαραίτητη η εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους ή η άντληση του υπόγειου νερού. Μπορεί όμως να εφαρμοστεί και ως *ex situ* τεχνολογία για την επεξεργασία του υπόγειου νερού. Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται περισσότερο σε εδάφη με μικρό μέγεθος σωματιδίων (λεπτόκκοκα εδάφη). Παρόλα αυτά, η απόδοση της περιορίζεται από μια σειρά χαρακτηριστικών του εδάφους και των ρυπαντών.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία βασίζεται στη θεωρία ότι το ηλεκτρικό ρεύμα έχει την ικανότητα να κινητοποιεί τους ρυπαντές με τη μορφή φορτισμένων ειδών. Ηλεκτρικό ρεύμα αναπτύσσεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια και προκαλεί την κίνηση των ιόντων και των σωματιδίων διαμέσου του εδάφους, του αποβλήτου ή του νερού. Οι ρυπαντές που συγκεντρώνονται στα δύο ηλεκτρόδια απομακρύνονται μέσω της ηλεκτροαπόθεσης, της καθίζησης/συγκαταβύθισης, της προσρόφησης, της ιοντοανταλλαγής ή με απλή άντληση του νερού (ή άλλου υγρού) γύρω από τα ηλεκτρόδια. Τα θετικά φορτισμένα μέταλλα (όπως το αρσενικό) οδηγούνται στο αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (κάθοδος), ενώ τα αρνητικά φορτισμένα στοιχεία συγκεντρώνονται στο θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (άνοδος).

Στην περίπτωση που η ηλεκτροκινητική επεξεργασία εφαρμόζεται ως *ex situ* τεχνολογία για την επεξεργασία του υπόγειου νερού περνώντας το νερό ανάμεσα από τα ηλεκτρόδια, το ηλεκτρικό ρεύμα που αναπτύσσεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια προκαλεί την κίνηση του αρσενικού προς αυτά, ενώ διαφοροποιεί τις τιμές του pH και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του νερού, προκαλώντας την καθίζηση/συγκαταβύθιση του αρσενικού. Τα στερεά τότε, απομακρύνονται από το νερό με τη χρήση της διήθησης. Στο Σχήμα 5.10 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6]



Σχήμα 5.10: Το μοντέλο ενός συστήματος Ηλεκτροκινητικής Επεξεργασίας [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της Ηλεκτροκινητικής Επεξεργασίας

- Οι ιδιότητες των ρυπαντών - Η εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας σε εδάφη και νερό που περιέχουν αρσενικό, εξαρτάται από τη διαλυτότητα των συγκεκριμένων ενώσεων του αρσενικού. Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία εφαρμόζεται για όξινες διαλυτές ενώσεις, δεν εφαρμόζεται όμως για αδιάλυτα μέταλλα.
- Η αλατότητα και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων - Η τεχνολογία είναι πιο αποτελεσματική όταν οι τιμές της αλατότητας και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων είναι χαμηλές.
- Η υγρασία του εδάφους - Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία απαιτεί επαρκή υγρασία εδάφους. Επομένως, πολλές φορές χρειάζεται η προσθήκη κάποιου υγρού για τη ρύθμισή της. Η τεχνολογία εφαρμόζεται περισσότερο για κορεσμένα εδάφη. Παρόλα αυτά, η προσθήκη του υγρού μπορεί να προκαλέσει τη διασπορά των ρυπαντών εκτός της περιοχής προς επεξεργασία.
- Η πολικότητα και το μέγεθος των ιοντικών φορτίων - Αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τη διεύθυνση και την ταχύτητα του ρυπαντή.

- Το είδος του εδάφους - Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία είναι πιο αποτελεσματική όταν εφαρμόζεται σε ομοιογενή εδάφη. Η εφαρμογή της είναι αποδοτικότερη σε λεπτόκοκκα εδάφη, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που έχουν, η οποία παρέχει έναν μεγάλο αριθμό θέσεων για την πραγματοποίηση των ηλεκτροκινητικών διεργασιών.
- Το pH - Το pH επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου προκαλώντας την καθίζηση των ρυπαντών και τη μείωση της διαπερατότητας του εδάφους, γεγονός που εμποδίζει την αποκατάσταση. Η απόθεση των στερεών μπορεί να αποφευχθεί με την έκπλυση της καθόδου με νερό ή με κάποιο διαλυμένο οξύ. [6]

5.4.2 Φυτοεξυγίανση (Phytoremediation Treatment of Arsenic)

Η φυτοεξυγίανση είναι μια ανερχόμενη τεχνολογία, η οποία χρησιμοποιεί φυτά για την απομάκρυνση των ρυπαντών από το έδαφος, τα ιζήματα και το υπόγειο νερό. Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται σε όχι τόσο βαθιά εδάφη ή υπόγειο νερό, έτσι ώστε να είναι προσβάσιμα από τις ρίζες των φυτών. Επιπροσθέτως, τα φυτά που χρησιμοποιούνται σε αυτή την τεχνολογία είναι πιθανό να συσσωρεύσουν υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού, με αποτέλεσμα να χρειάζονται κάποια επιπλέον επεξεργασία πριν τη διάθεσή τους.

Περιγραφή της τεχνολογίας

Η φυτοεξυγίανση είναι μια τεχνολογία, η οποία χρησιμοποιεί φυτά έτσι ώστε να μειώσει, να ακινητοποιήσει ή να απομακρύνει τους ρυπαντές από το έδαφος, τα ιζήματα και το υπόγειο νερό. Μπορεί να εφαρμοστεί είτε *in situ* είτε *ex situ*. Η τεχνολογία αυτή μπορεί να χρησιμοποιήσει όλες τις πιθανές βιολογικές, φυσικές και χημικές διεργασίες που επηρεάζονται από τα φυτά και τη ριζόσφαιρα και οι οποίες στοχεύουν στην εξυγίανση των ρυπαντών. Οι μηχανισμοί της περιλαμβάνουν φυτοσυσσωρευση (αναρρόφηση των ρυπαντών, οργανικών ή/και ανόργανων, από τις ρίζες των φυτών και συγκέντρωσή τους στους βλαστούς και στα φύλλα των φυτών), βιοαποικοδόμηση (λαμβάνει χώρα στις ρίζες των φυτών), φυτοαποδόμηση (μεταβολισμός των ρυπαντών στους ιστούς των φυτών) και φυτοσταθεροποίηση (παραγωγή χημικών ενώσεων από τα φυτά έτσι ώστε να ακινητοποιήσουν τους ρυπαντές στην επιφάνεια των ριζών και του εδάφους)

Η επιλογή των ειδών των φυτών για φυτοεξυγίανση εξαρτάται από την ικανότητά τους να επεξεργάζονται τον εκάστοτε ρύπο, καθώς και από το βάθος της ρύπανσης. Τα φυτά με

ορισμένες φορές οι αυξημένες συγκεντρώσεις των ρυπαντών μπορεί να είναι τοξικές για τα φυτά που χρησιμοποιούνται.

- Οι κλιματολογικές συνθήκες - Οι κλιματολογικές συνθήκες μπορεί να δράσουν θετικά ή αρνητικά στην ανάπτυξη των φυτών, να επιβραδύνουν την εξυγίανση ή να παρατείνουν το χρονικό διάστημα αυτής.
- Η μορφή του ρυπαντή - Με τη φυτοσυσσώρευση απομακρύνονται οι ρυπαντές οι οποίοι είναι διαλυμένοι στην υγρή φάση. Οπότε, η διεργασία αυτή δεν είναι αποτελεσματική για ρυπαντές οι οποίοι είναι δυσδιάλυτοι ή ισχυρά ενωμένοι με σωματίδια του εδάφους .
- Γεωργικοί παράγοντες - Γεωργικοί παράγοντες όπως η παρουσία ζιζανίων και παράσιτων, καθώς και η παροχή των απαιτούμενων θρεπτικών συστατικών και νερού, επηρεάζουν την ανάπτυξη και υγεία των φυτών, οπότε και την φυτοεξυγίανση.

[6]

5.4.3 Βιολογική Επεξεργασία (Biological Treatment for Arsenic)

Η βιολογική επεξεργασία είναι μία ανερχόμενη τεχνολογία, η οποία απομακρύνει το αρσενικό από το έδαφος, τα απόβλητα, ή το νερό. Αυτή η τεχνολογία έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση/συγκαταβύθιση του αρσενικού στο νερό και την εκχύλιση αυτού από το έδαφος, ή τα απόβλητα.

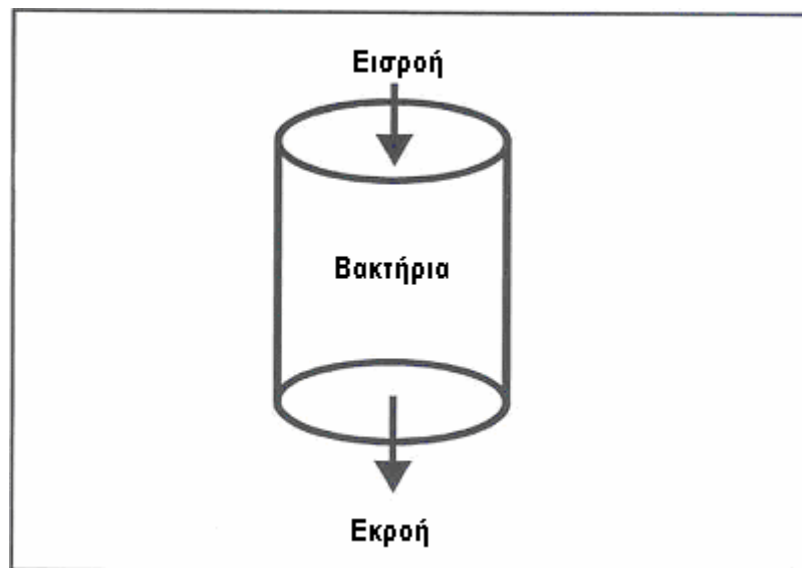
Περιγραφή της τεχνολογίας

Η βιολογική επεξεργασία βασίζεται στη θεωρία ότι κάποιοι μικροοργανισμοί επιδρούν άμεσα στα είδη του αρσενικού, ή δημιουργούν κατάλληλες συνθήκες για την καθίζηση/συγκαταβύθιση του αρσενικού στο νερό και την εκχύλισή του από το έδαφος, ή τα απόβλητα. Οι μικροοργανισμοί μπορούν να αιωρούνται στο νερό ή να είναι προσκολλημένοι σε ένα καταβυθιζόμενο στερεό υπόστρωμα. Μπορεί να χρειασθεί η προσθήκη σιδήρου ή υδρόθειου.

Μία μέθοδος για την επεξεργασία του νερού βασίζεται στη βιολογική δραστηριότητα για την παραγωγή και απόθεση οξειδίων του σιδήρου σε ένα φίλτρο, το οποίο παρέχει μεγάλη ειδική επιφάνεια για την επαφή του αρσενικού με τα οξείδια του σιδήρου. Η υδατική φάση διέρχεται διαμέσου του φίλτρου, όπου το αρσενικό απομακρύνεται μέσω της συγκαταβύθισης ή της

προσρόφησης πάνω στα οξείδια του σιδήρου. Σε αυτή τη διεργασία παράγεται συνεχώς λάσπη, η οποία περιέχει αρσενικό.

Μία άλλη μέθοδος χρησιμοποιεί αναερόβια βακτήρια που ανάγουν τα θειικά ιόντα (sulfate-reducing bacteria), ή βακτήρια που ανάγουν απευθείας το αρσενικό (arsenic-reducing bacteria) για καθίζηση ως αδιάλυτα συμπλόκα αρσενικού-σουλφιδίων. Το νερό που περιέχει αρσενικό αντλείται και διοχετεύεται σε έναν αντιδραστήρα-στήλη, όπου συσσωρεύονται τα κατακρημνίσματα, μέχρι να κορεσθεί η στήλη. Το αρσενικό τότε αφαιρείται και η στήλη αναγεννάται. Το υδρόθειο χρησιμοποιείται επίσης, σε αντιδραστήρες για τη βιολογική καθίζηση του αρσενικού σε ένα υγρό διάλυμα. Αυτοί οι αντιδραστήρες χρησιμοποιούν συμβατικές τεχνικές διαχωρισμού υγρής-στερεής φάσης για την απομάκρυνση των κατακρημνισμάτων. Στο Σχήμα 5.12 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας. [6]



Σχήμα 5.12: Το μοντέλο ενός συστήματος Βιολογικής Επεξεργασίας [6]

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της Βιολογικής Επεξεργασίας

- Το pH - Κάποια επίπεδα του pH μπορούν να εμποδίσουν μικροβιακή ανάπτυξη. Για παράδειγμα, τα βακτήρια που ανάγουν τα θειικά ιόντα δρουν αποτελεσματικά σε τιμές του pH με διακύμανση από 6,5 έως 8.
- Η συγκέντρωση του ρυπαντή - Οι υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού μπορεί να είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία.

- Τα διαθέσιμα θρεπτικά συστατικά - Συγκεκριμένες ποσότητες θρεπτικών συστατικών πρέπει να είναι διαθέσιμες στους μικροοργανισμούς για τη σωστή ανάπτυξή τους. Άν λοιπόν, οι αρχικές συγκεντρώσεις θρεπτικών είναι χαμηλές, είναι απαραίτητη η προσθήκη επιπλέον ποσοτήτων.
- Η θερμοκρασία - Οι χαμηλές θερμοκρασίες μειώνουν τους ρυθμούς της βιοαποικοδόμησης. Οπότε μπορεί να χρειασθεί θέρμανση του συστήματος για τη διατήρηση της μικροβιακής δραστηριότητας.
- Η συγκέντρωση του σιδήρου - Για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό μέσω βακτηριδίων που ευνοούν την καθίζησή του με οξείδια του σιδήρου, πρέπει να υπάρχει κάποια ποσότητα σιδήρου στο νερό. Η ποσότητα αυτή εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αρσενικού. [6]

6. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ – ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ

6.1 Εισαγωγή

Η ύπαρξη του αρσενικού στο πόσιμο νερό οφείλεται σε φυσικές και σε ανθρωπογενείς πηγές. Στην Ελλάδα έχουν παρατηρηθεί τέσσερις γενικές κατηγορίες περιοχών τοξικών σε αρσενικό. Αυτές περιλαμβάνουν:

- Ιζηματογενείς αποθέσεις – Αυτές οι αποθέσεις βρίσκονται στα δέλτα των ποταμών φυσικής προέλευσης
- Ηφαιστειογενή πεδία, γεωθερμικά πεδία και νεοτεκτονικές περιοχές με ενεργά ρήγματα
- Περιοχές που είναι κοντά σε λιμναίες ή θαλάσσιες αποθέσεις
- Βιομηχανικά απόβλητα και εξόρυξη μεταλλευμάτων [2]

Αρσενικό ελευθερώνεται στα υπόγεια νερά και από ανθρωπογενή αίτια όπως είναι:

- Οι αγροτικές δραστηριότητες
- Η εξόρυξη μεταλλευμάτων
- Η χρήση διάφορων βιομηχανικών προϊόντων
- Η διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων [1]

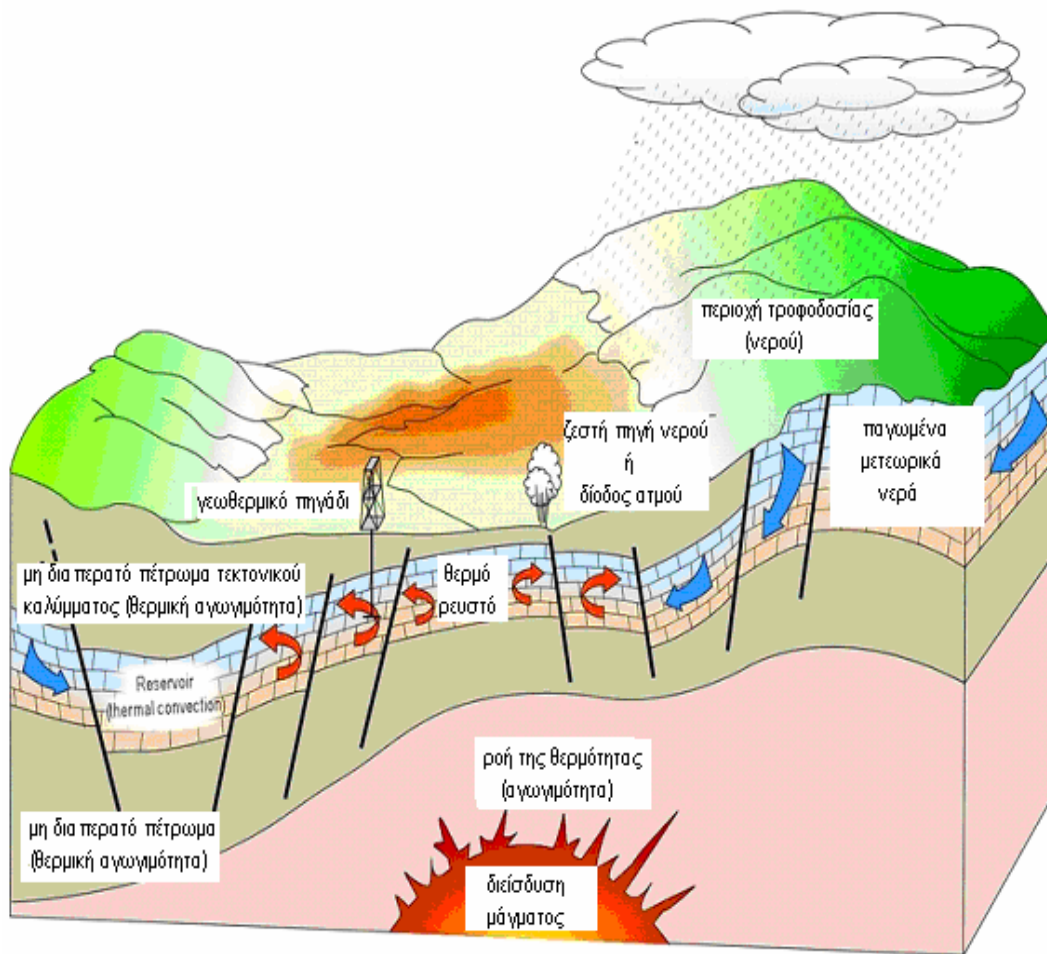
6.2 Η έννοια του γεωθερμικού συστήματος – γεωθερμικού πεδίου

Η γεωθερμική ενέργεια είναι η θερμότητα που περιέχεται στο εσωτερικό της γης, η οποία προκαλεί τη δημιουργία διαφόρων γεωλογικών φαινομένων σε παγκόσμια κλίμακα. Συνήθως όμως, ο όρος “γεωθερμική ενέργεια” χρησιμοποιείται σήμερα για να δηλώσει εκείνο το τμήμα της γήινης θερμότητας που μπορεί να ανακτηθεί και να αξιοποιηθεί από τον άνθρωπο.

Τα γεωθερμικά συστήματα εντοπίζονται στις περιοχές με κανονική ή λίγο μεγαλύτερη από τη μέση γήινη γεωθερμική βαθμίδα - η γεωθερμική βαθμίδα ορίζεται ως ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας της γης σε συνάρτηση με το βάθος, μέσα στο γήινο φλοιό - και κυρίως στις περιοχές γύρω από τα περιθώρια των τεκτονικών πλακών, όπου η βαθμίδα μπορεί να είναι σημαντικά υψηλότερη της μέσης τιμής. Στην πρώτη περίπτωση, τα γεωθερμικά συστήματα χαρακτηρίζονται από χαμηλές θερμοκρασίες, που συνήθως δεν ξεπερνούν τους 100°C. Στη δεύτερη περίπτωση, οι θερμοκρασίες μπορεί να καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα, από σχετικά χαμηλές τιμές μέχρι και μεγαλύτερες από 400°C. Σχηματικά μπορεί να περιγραφεί ως “ένα

σύστημα” που βρίσκεται σε περιορισμένο χώρο στον ανώτερο φλοιό της γης και αποτελείται από “κινούμενο νερό” το οποίο μεταφέρει θερμότητα από μια “πηγή” σε μια “δεξαμενή” θερμότητας, που συνήθως είναι μια ελεύθερη επιφάνεια. Έτσι λοιπόν, ένα γεωθερμικό σύστημα αποτελείται από τρία στοιχεία: την εστία θερμότητας, τον ταμιευτήρα και το ρευστό, το οποίο λειτουργεί ως μέσο μεταφοράς της θερμότητας. Η εστία θερμότητας μπορεί να είναι είτε μια πολύ υψηλής (>600°C) θερμοκρασίας μαγματική διείσδυση που έχει φτάσει σε σχετικά μικρά βάθη (5-10 km), ή στα χαμηλής θερμοκρασίας συστήματα η κανονική θερμοκρασία των πετρωμάτων του εσωτερικού της γης, η οποία αυξάνεται με το βάθος. Ο ταμιευτήρας είναι ένας σχηματισμός από θερμά υδατοπερατά πετρώματα, που επιτρέπει την κυκλοφορία των ρευστών μέσα σε αυτόν και από τον οποίο τα ρευστά αντλούν θερμότητα. Πάνω από τον ταμιευτήρα βρίσκεται συνήθως ένα κάλυμμα αδιαπέρατων πετρωμάτων. Ο ταμιευτήρας πολλές φορές συνδέεται με μια επιφανειακή περιοχή τροφοδοσίας, δια μέσου της οποίας μετεωρικό ή επιφανειακό γενικά νερό κατεβαίνει και αντικαθιστά μερικώς ή ολικώς τα ρευστά που φεύγουν από τον ταμιευτήρα και εξέρχονται στην επιφάνεια με τη μορφή θερμών πηγών ή αντλούνται από γεωτρήσεις. Το γεωθερμικό ρευστό συνήθως είναι νερό, στις περισσότερες περιπτώσεις μετεωρικής προέλευσης, το οποίο, ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν στον ταμιευτήρα, βρίσκεται σε υγρή ή αέρια κατάσταση. Συχνά το ρευστό είναι εμπλουτισμένο με χημικά στοιχεία και αέρια, όπως CO₂, H₂S, κλπ. Στο Σχήμα 6.1 αποτυπώνεται σε πολύ απλουστευμένη μορφή ένα πρότυπο γεωθερμικό σύστημα.

Συχνά γίνεται διάκριση ανάμεσα στα γεωθερμικά συστήματα όπου το κυρίαρχο ρευστό είναι το νερό στην υγρή φάση και σε εκείνα όπου το κυρίαρχο ρευστό είναι ο ατμός. Στα συστήματα όπου επικρατεί το νερό, η υγρή φάση είναι αυτή που ελέγχει συνεχώς την πίεση. Μέσα στη φάση αυτή μπορεί να περιέχονται και κάποια αέρια με τη μορφή μικρών φυσαλίδων. Αυτά τα γεωθερμικά συστήματα, των οποίων οι θερμοκρασίες κυμαίνονται από 125°C μέχρι 225°C, είναι τα πλέον συνηθισμένα παγκοσμίως. Ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, μπορούν να παράγουν θερμό νερό, μίγμα νερού και ατμού, υγρό ατμό, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις ξηρό ατμό.



Σχήμα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός ιδανικού γεωθερμικού συστήματος [25]

Ο όρος “γεωθερμικό πεδίο” αποτελεί ένα γεωγραφικό προσδιορισμό, που συνήθως χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια περιοχή στην οποία παρουσιάζεται κάποια επιφανειακή γεωθερμική δραστηριότητα. Στις περιπτώσεις όπου δεν παρατηρείται δραστηριότητα στην επιφάνεια, ο όρος αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει μια περιοχή που αντιστοιχεί στο γεωθερμικό ταμειυτήρα, ο οποίος βρίσκεται στο υπέδαφος ακριβώς κάτω από αυτήν.

Οι άμεσες χρήσεις της θερμότητας των γεωθερμικών ρευστών για θέρμανση είναι οι παλαιότερες, οι πιο πολύπλευρες και οι πλέον συνηθισμένες μορφές αξιοποίησης της γεωθερμικής ενέργειας. Η λουτροθεραπεία, η θέρμανση και η ψύξη χώρων, οι αγροτικές εφαρμογές, η θέρμανση θερμοκηπίων, οι υδατοκαλλιέργειες και κάποιες βιομηχανικές χρήσεις είναι οι πιο γνωστές μορφές χρήσεις.

Παρόλα αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει τρόπος παραγωγής ενέργειας ή μετατροπής της από μια μορφή σε άλλη για να χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο που να μην

προκαλεί κάποιες άμεσες ή έμμεσες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Τα γεωθερμικά ρευστά συνήθως περιέχουν αέρια, όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), υδρόθειο (H_2S), αμμωνία (NH_3), μεθάνιο (CH_4) και ίχνη από άλλα αέρια, καθώς και διαλυμένες χημικές ενώσεις, των οποίων η συγκέντρωση συνήθως αυξάνει με τη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, το χλωριούχο νάτριο (NaCl), το βόριο (B), το αρσενικό (As) και ο υδράργυρος (Hg) αποτελούν πηγές ρύπανσης αν διατεθούν στο επιφανειακό περιβάλλον. [25]

6.3 Γεωθερμική δραστηριότητα - γεωθερμικά πεδία στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, γεωθερμικά πεδία υπάρχουν σε διάφορα ηφαιστειογενή νησιά (Μήλος, Σαντορίνη, Νίσυρος, κ.α.) καθώς και στην ηπειρωτική Ελλάδα κατά μήκος του Ελληνικού Ηφαιστειακού Τόξου στο Νότιο Αιγαίο. Το Ελληνικό Ηφαιστειακό Τόξο εκτείνεται σε μήκος 450 km από την περιοχή της Κορίνθου στην ηπειρωτική Ελλάδα έως το νησί Κω στο ανατολικό Αιγαίο. Γεωθερμικά πεδία στην Κεντρική Μακεδονία βρίσκονται στην Αγία Παρασκευή στη χερσόνησο Κασσάνδρα, στην περιοχή Τρίγλια-Πετράλωνα στη Δυτική Χαλκιδική, στο Λουτράκι στην Αριδαία, στο Λαγκαδά και στη Νυμφόπετρα-Απολλώνια στο λεκανοπέδιο Μυγδωνία, καθώς και στη Θέρμα και το Σιδηρόκαστρο στις Σέρρες. Τα γεωθερμικά αυτά πεδία συνδέονται με ενεργά ρήγματα (του Μειοκένου ή νεότερης περιόδου). Στη Θράκη, γεωθερμικά πεδία υπάρχουν στο Αριστινί της Αλεξανδρούπολης, στις Σάππες και στη Λίμνη Μητρικού στο νομό Ροδόπης, καθώς και στο Ερατικό και στην Κεσσάρη στο νομό Ξάνθης. [1], [2], [19]

6.4 Περιοχή μελέτης - Κεντρική Μακεδονία - Τρίγλια - Δυτική Χαλκιδική

6.4.1 Κεντρική Μακεδονία

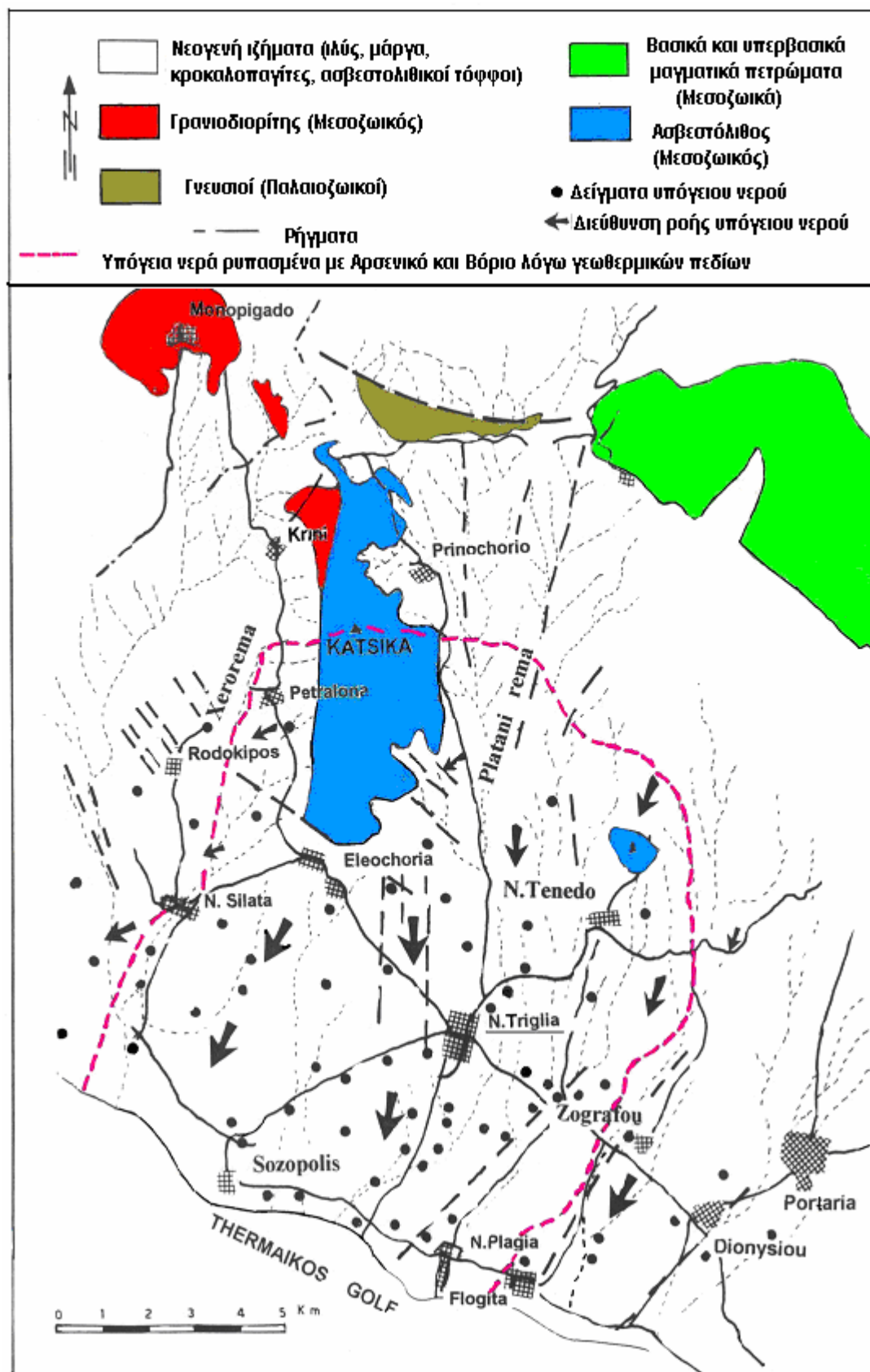
Η περιοχή της Κεντρικής Μακεδονίας δομείται από μεταμορφικά πετρώματα (Παλαιοζωικά ή μεγαλύτερης ηλικίας), τα οποία διακόπτονται από γρανιτικά (Μεσοζωικής ηλικίας) και ηφαιστειακά πετρώματα (της Τριτογενούς ηλικίας). Τα ιζηματογενή πετρώματα εντοπίστηκαν στο ανάγλυφο των κατώτερων περιοχών των ποταμών Στρυμόνα, Αξιού, Λουδία και Αλιάκμονα, καθώς και στις λεκάνες της Μυγδωνίας, στη Δυτική Χαλκιδική, στον κόλπο της Κασσάνδρας και στη λίμνη της Δοϊράνης.

Στην Κεντρική Μακεδονία περίπου 30.000 κάτοικοι καταναλώνουν πόσιμο νερό που περιέχει αρσενικό πάνω από το επιτρεπτό όριο των 10 $\mu\text{g/L}$ - η περιεκτικότητά του πολλές φορές ξεπερνάει τα 70 $\mu\text{g/L}$. [2]

6.4.2 Τρίγλια - Δυτική Χαλκιδική - Περιοχή μελέτης

Η πόλη της Τρίγλιας (Δυτική Χαλκιδική) έχει 8000 κατοίκους. Στην πόλη καταναλώνονται περίπου 2500 m^3/day πόσιμου νερού από 5 υδρευτικές γεωτρήσεις. Η ρύπανση με αρσενικό στην Τρίγλια οφείλεται στο καρστικό γεωθερμικό νερό (29-41 $^{\circ}\text{C}$) της περιοχής Κατσικά, όπου η συγκέντρωση του αρσενικού κυμαίνεται από 1000 έως 4000 $\mu\text{g/L}$. Το θερμό νερό διηθείται στα περιβάλλοντα Νεογενή ιζήματα και μέσω της διαδικασίας της ανάμιξης ρυπαίνει τα υπόγεια νερά στα παράκτια ιζήματα. Στα πηγάδια άρδευσης μη περιορισμένου υδροφορέα, το αρσενικό είναι της τάξης των 60-70 ppb . Τα εμπλουτισμένα με αρσενικό νερά περιέχουν επίσης υψηλές τιμές βορίου. Η ευρύτερη περιοχή της Δυτικής Χαλκιδικής παρουσιάζει ραγδαία αστικοποίηση και υπάρχει άμεση ανάγκη πόσιμου νερού. Τα Δημοτικά Διαμερίσματα Ν.Τρίγλιας (3000 μόνιμοι κάτοικοι) και Ν.Πλάγια (1200 μόνιμοι κάτοικοι) επηρεάζονται από τις σχετικά αυξημένες τιμές του αρσενικού (40-160 ppb) στο πόσιμο νερό. Λόγω των υψηλών τιμών σε αρσενικό, δύο υδρευτικές γεωτρήσεις στην Τρίγλια και τρεις υδρευτικές γεωτρήσεις στα Πλάγια έχουν τεθεί εκτός λειτουργίας. Κατά τους θερινούς μήνες ο πληθυσμός στα Πλάγια αυξάνεται στους 15.000 κατοίκους με αποτέλεσμα οι ανάγκες για πόσιμο νερό να ανέρχονται στα 4500 m^3/day . Κάθε χρόνο τα υπόγεια νερά εμπλουτίζονται με $4,96 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ νερού πλούσιου σε αρσενικό. Δυστυχώς, τα υπόγεια νερά στην ευρύτερη περιοχή του Δήμου Τρίγλιας και Χαλάστρας περιέχουν συγκεντρώσεις αρσενικού πάνω από τα επίπεδα που έχουν θεσπιστεί για το πόσιμο νερό (10 ppb). Για τον λόγο αυτόν, είναι ανάγκη να εφαρμοστεί μια αποτελεσματική τεχνολογία απομάκρυνσης του αρσενικού από το πόσιμο νερό.

Στο Χάρτη 6.1 παρουσιάζεται η περιοχή της Τρίγλιας όπου τα υπόγεια νερά περιέχουν αρσενικό (> 20 ppb) και βόριο (> 1000 ppb) εξαιτίας των γεωθερμικών πεδίων στο βουνό Κατσικά. Το γεωθερμικό πεδίο εκεί σχετίζεται με τα ενεργά ρήγματα (Μειοκαινικών και νεότερης ηλικίας) που διατέμνουν τα σκληρά πετρώματα και ιζήματα. Στο γεωθερμικό νερό η συγκέντρωση του αρσενικού κυμαίνεται από 1000-4000 ppb και μετά την ανάμιξη με τα κρύα νερά των υδροφορέων, η συγκέντρωσή του μειώνεται σταδιακά. Στην παράκτια περιοχή η συγκέντρωσή του κυμαίνεται από 20-150 ppb . [1], [2], [19]



Χάρτης 6.1: Υπόγεια νερά της Τρίγλιας με υψηλό περιεχόμενο αρσενικού και βορίου λόγω των γεωθερμικών πεδίων [1]

6.4.3 Πιλοτική μονάδα απομάκρυνσης αρσενικού (AsRT) στην Τρίγλια

Μια νέα τεχνολογία απομάκρυνσης αρσενικού (AsRT) εφαρμόστηκε αποτελεσματικά σε γεώτρηση του Δήμου Τρίγλιας. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί ρινίσματα σιδήρου και άμμο για την μείωση του ανόργανου αρσενικού χωρίς να είναι απαραίτητο το αρχικό στάδιο της οξείδωσης του As(III) σε As(V). Εκτενέστερα, η τεχνολογία αυτή περιγράφεται στην Παράγραφο 4.2. Έτσι μια πιλοτική μονάδα AsRT εγκαταστάθηκε σε ένα πηγάδι στην Τρίγλια τον μήνα Σεπτέμβριο 2002 με συνολικό χρόνο λειτουργίας 30 ημερών. Η πιλοτική μονάδα περιλαμβάνει την μονάδα απομάκρυνσης του αρσενικού που ακολουθείται από την μονάδα απομάκρυνσης του σιδήρου (II). Η μονάδα απομάκρυνσης του σιδήρου αποτελείται από μία μονάδα αερισμού και από μία μονάδα φιλτραρίσματος. Η μονάδα απομάκρυνσης του αρσενικού περιλαμβάνει δύο στήλες σε σειρά που περιέχουν ρινίσματα σιδήρου και άμμο (1:1 κατ' όγκο). Ο ολικός όγκος (Bed Volume, BV) της μονάδας απομάκρυνσης του αρσενικού είναι 5,4 L. Η μέση παροχή είναι 9,5 L/hr (ή 1,76 BV/hr) κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων ημερών λειτουργίας και 6 L/hr (ή 1,11 BV/hr) τις υπόλοιπες ημέρες.



Εικόνα 6.1: Πιλοτική μονάδα AsRT στην Τρίγλια Χαλκιδική [19]

Το αρσενικό μετρήθηκε με το φασματοφωτόμετρο Hach 2000 με την μέθοδο Mo-blue. Χημικός διαχωρισμός των ειδών του αρσενικού (III & V) πραγματοποιήθηκε με ρητίνες. Στο πεδίο το pH μετρήθηκε με πεχάμετρο τύπου ORION, ενώ το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ORION ORP ηλεκτρόδιο.

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι τιμές του pH, θερμοκρασίας, ORP, DO, και αγωγιμότητας την πρώτη μέρα λειτουργίας στην είσοδο και έξοδο της μονάδας.

Πίνακας 6.1: Μέση ποιότητα νερού κατά την πρώτη μέρα λειτουργίας της μονάδας [19]

Παράμετρος	Είσοδος	Έξοδος
PH	6,78	7,28
Θερμοκρασία, °C	20,8	20,8
ORP, mV	88,2	-30,1
DO,mg/L	8,4	3,15
Αγωγιμότητα, $\mu\text{S}/\text{cm}$	1137	1238
Αρσενικό (ολικό), $\mu\text{g}/\text{L}$	137	7

Από την πρώτη μέρα λειτουργίας της μονάδας παρατηρήθηκε διάβρωση των ρινισμάτων σιδήρου και απομάκρυνση του αρσενικού. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε pH και θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι δεν μεταβλήθηκαν για να εκτιμηθεί έτσι η λειτουργία της τεχνολογίας AsRT κάτω από συνθήκες πεδίου. Κατά την διάρκεια απομάκρυνσης του αρσενικού, το διαλυμένο οξυγόνο (Dissolved Oxygen, DO) μειώθηκε λόγω της αντίδρασης του οξυγόνου με τον στοιχειακό σίδηρο. Το pH αυξήθηκε στο σύστημα, ενώ το δυναμικό οξειδοαναγωγής μειώθηκε. Την πρώτη ημέρα, η συγκέντρωση του ολικού αρσενικού μειώθηκε από 137 $\mu\text{g}/\text{L}$ σε 7 $\mu\text{g}/\text{L}$ (κάτω από το επιτρεπτό όριο - 10 $\mu\text{g}/\text{L}$).

Ο Πίνακας 6.2 παρουσιάζει την μέση ποιότητα νερού κατά την είσοδο και την έξοδο της πιλοτικής μονάδας την 20η και 27η ημέρα λειτουργίας της μονάδας. Όλες οι παράμετροι έχουν προσδιορισθεί στο εργαστήριο. Το αρσενικό προσδιορίσθηκε με ατομική απορρόφηση με γεννήτρια υδριδίων χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης PERKIN ELMER M2100. Όλα τα ιόντα προσδιορίσθηκαν με ιοντικό χρωματογράφο (METROHM Ion Chromatograph). Το υπόγειο νερό στην είσοδο της μονάδας είχε παρόμοια σύσταση σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Από την ανάλυση των χημικών ειδών του αρσενικού προέκυψε ότι την 27η ημέρα η είσοδος περιείχε 4,44% As(III) και 95,6% As(V). Στην έξοδο της μονάδας, η συγκέντρωση του αρσενικού ήταν κάτω από το όριο των 10 $\mu\text{g}/\text{L}$. Ανάλυση των χημικών ειδών του αρσενικού στην έξοδο δεν ήταν εφικτή λόγω της μικρή περιεκτικότητας σε ολικό αρσενικό. Όπως ήταν αναμενόμενο τα φωσφορικά ιόντα μειώθηκαν κατά την διεργασία απομάκρυνσης του αρσενικού αφού μπορούν να προσροφηθούν πάνω στην επιφάνεια ρινισμάτων σιδήρου σχηματίζοντας σύμπλοκα ή να κατακρημνιστούν σχηματίζοντας διακριτές στερεές φάσεις πάνω σε επιφάνειες μετάλλων.

Πίνακας 6.2: Μέση ποιότητα νερού κατά την είσοδο και την έξοδο της πιλοτικής μονάδας την 20η και 27η ημέρα λειτουργίας της [19]

Παράμετρος	Είσοδος (23/9/2002)	Έξοδος (23/9/2002)	Είσοδος (30/9/2002)	Έξοδος (30/9/2002)
pH	6,94	7,29	7,05	7,25
Αγωγιμότητα (μS/cm)	1386	1330	1359	1220
Ca ²⁺ (mg/L)	108,21	93,78	105,81	93,30
Mg ²⁺ (mg/L)	81,50	79,01	83,44	86,34
Na ⁺ (mg/L)	100,0	110,0	100,0	100,0
K ⁺ (mg/L)	7,0	6,0	7,0	6,0
NH ₄ ⁺ (mg/L)	0,026	-	0,110	4,370
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	634,4	622,2	627,0	536,8
Cl ⁻ (mg/L)	163,1	173,7	159,6	173,7
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	42,6	41,3	44,0	40,3
NO ₃ ⁻ (mg/L)	43,8	40,0	42,8	9,8
NO ₂ ⁻ (mg/L)	<0,001	-	<0,001	0,425
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0,478	0,045	0,600	0,165
B(mg/L)	1,8	1,6	1,7	1,6
F(mg/L)	0,25	0,36	0,42	0,66
SiO ₂ (mg/L)	24,3	11,0	27,7	11,0
Fe (mg/L)	0,04	0,018	<0,001	0,002
Mn (mg/L)	<0,001	0,130	0,032	0,091
As (Total) (μg/L)	140	8	135	<1

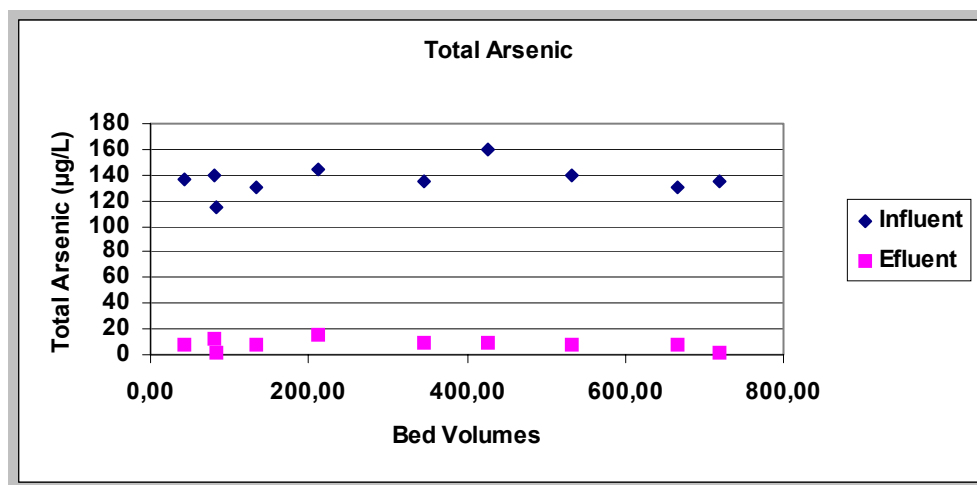
* - Ατύχημα Εργαστηρίου

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.2 δείχνουν μια αύξηση στη συγκέντρωση των NH₄⁺ και μια μείωση στη συγκέντρωση των NO₃⁻ κατά την διάρκεια του πειράματος. Πιο συγκεκριμένα, η μοριακή διαφορά των συγκεντρώσεων μεταξύ εισόδου και εξόδου ήταν 236,67 μmol/L για την αμμωνία, 9,22 μmol/L για τα νιτρώδη και -532,26 μmol/L για τα νιτρικά κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας της περιόδου 30/9/2002. Η μοριακή διαφορά των συγκεντρώσεων μεταξύ

εισόδου και εξόδου ήταν $-61,26 \mu\text{mol/L}$ για τα νιτρικά κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας της περιόδου 23/9/2002. Το γεγονός ότι η ποσότητα νιτρικών μειώθηκε μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης δειγματοληψίας, μπορεί να εξηγηθεί από την αύξηση της διάβρωσης των ρινισμάτων του σιδήρου με το χρόνο. Τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν από την αναγωγή των νιτρικών από τα ρινίσματα του σιδήρου. Επειδή η αναγωγή των νιτρικών ήταν μεγαλύτερη από την αύξηση των νιτρωδών και της αμμωνίας, υποθέτουμε ότι ένα τμήμα των νιτρικών απονιτροποιήθηκε, και ένα άλλο μετατράπηκε σε νιτρώδη και αμμωνία.

Το Διάγραμμα 6.1 παρουσιάζει την συγκέντρωση του αρσενικού στην είσοδο και έξοδο της μονάδας σε σχέση με τον ολικό όγκο αντιδραστήρα (bed volume). Η συγκέντρωση του αρσενικού στην είσοδο κυμαινόταν από $115 \mu\text{g/L}$ έως $160 \mu\text{g/L}$, ενώ στην έξοδο από $1 \mu\text{g/L}$ έως $16 \mu\text{g/L}$. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του αρσενικού στην έξοδο ήταν $7,9 \mu\text{g/L}$, τιμή που είναι κάτω από το επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό. [1], [19]

Διάγραμμα 6.1: Συγκέντρωση αρσενικού στην είσοδο και την έξοδο της πιλοτικής μονάδας σε σχέση με τον ολικό όγκο αντιδραστήρα (bed volume) [1]



7. ΦΩΣΦΟΡΟΣ

7.1 Εισαγωγή

Ο φώσφορος είναι ένα θρεπτικό συστατικό το οποίο χρησιμοποιείται από όλους τους οργανισμούς για τη φυσική εξέλιξη της ζωής. Είναι ένα φυσικό στοιχείο το οποίο συναντάται στους βράχους, το έδαφος και την οργανική ύλη. Λόγω του ότι προσκολλάται σφιχτά στα σωματίδια του χώματος και χρησιμοποιείται από τα φυτά, η συγκέντρωσή του στα γλυκά νερά είναι γενικά πολύ χαμηλή. Παρόλα αυτά, ο φώσφορος χρησιμοποιείται εκτενώς στα λιπάσματα και σε άλλα χημικά, γι' αυτό μπορεί να βρεθεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε περιοχές με ανθρώπινες δραστηριότητες. Φαινομενικά αυτές οι δραστηριότητες είναι ακίνδυνες, αλλά το άθροισμα αυτών είναι αρκετά καταστροφικό για τα υδάτινα οικοσυστήματα.

Όλες οι ενώσεις του φωσφόρου συναντώνται στα νερά είτε διαλυτές, είτε σαν σωματίδια, είτε στο σώμα των υδρόβιων οργανισμών. Ο φώσφορος όπως και το άζωτο, είναι βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη των αλγών και η περιεκτικότητά τους στα νερά αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στον ευτροφισμό των επιφανειακών υδάτων. Η μεγαλύτερη ποσότητα ανόργανου φωσφόρου οφείλεται στα ανθρώπινα λύματα και προέρχεται από τη διάσπαση των πρωτεϊνών κατά το μεταβολισμό.

Ο λόγος που εξετάζεται ο φώσφορος, είναι η ενδεχόμενη ανταγωνιστική δράση που μπορεί να παρουσιάζουν τα φωσφορικά ιόντα στην απομάκρυνση του αρσενικού. [26]

7.2 Αρσενικό και φωσφορικά ιόντα

Η παρουσία φωσφορικών ιόντων μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την απόδοση της διεργασίας της απομάκρυνσης του αρσενικού. Τα φωσφορικά ιόντα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη δέσμευση του αρσενικού, καθώς είναι περισσότερο άφθονα από ότι το αρσενικό κατά έναν παράγοντα 50 ή μεγαλύτερο (σε μοριακή βάση) και προσροφώνται ισχυρά στην επιφάνεια των οξειδίων. Σε pH 7 τα αρσενικά ιόντα προσροφώνται το ίδιο ισχυρά με τα φωσφορικά ιόντα.

Η ενδεχόμενη αύξηση του pH στο έδαφος προκαλεί την εκρόφηση (εκχύλιση) μιας μεγάλης ποικιλίας οξυανιόντων, όπως τα φωσφορικά ιόντα, τα οποία έχουν την τάση να συσσωρεύονται. Τα ιόντα αυτά αλληλεπιδρούν με τις θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια

των οξειδίων με ανταγωνιστικό τρόπο και με αυτόν τον τρόπο επηρεάζουν τη δέσμευσή τους. [5]

7.3 Είδη φωσφορικών

Οι ενώσεις του φωσφόρου που έχουν ιδιαίτερη σημασία για τον ευτροφισμό είναι οι ορθοφωσφορικές, όπως PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} και H_2PO_4^- , οι οποίες αφομοιώνονται, χωρίς περαιτέρω διάσπαση, από τους μικροοργανισμούς και ως εκ τούτου συμμετέχουν στον κύκλο του φωσφόρου. Ο φώσφορος απαντάται επίσης υπό τη μορφή πολυφωσφορικών ενώσεων, όπως $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, οι οποίες υδρολύονται σταδιακά σε ορθοφωσφορικές. Οι παραπάνω ενώσεις του φωσφόρου ανήκουν στα ανόργανα φωσφορικά, δηλαδή στα φωσφορικά που δεν σχετίζονται με την οργανική ύλη. Υπάρχουν τέλος και οι οργανικές μορφές του φωσφόρου (εντοπίζονται στους ιστούς των φυτών και των ζώων), οι οποίες, αν και έχουν μικρή παρουσία στα φυσικά νερά, αποτελούν σημαντικό συστατικό των λασπών από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και αποβλήτων. [26],[27]

7.4 Βιογεωχημικοί κύκλοι

Παρά το γεγονός ότι η ενέργεια είναι απαραίτητη για τη λειτουργία ενός οικοσυστήματος, εν τούτοις από μόνη της δεν επαρκεί για να προκαλέσει τη λειτουργία αυτή. Προκειμένου λοιπόν να διατηρηθεί η ζωή σε ένα οικοσύστημα, είναι αναγκαία - πέρα από τις ενεργειακές ροές - και τα βασικά χημικά στοιχεία του πρωτοπλάσματος. Η κυκλοφορία αυτών των χημικών ουσιών ξεπερνά κατά κανόνα τα όρια των επιμέρους οικοσυστημάτων. Τα διάφορα οικοσυστήματα δεν είναι κλειστά, αλλά διασυνδέονται και σχηματίζουν ένα πλανητικό δίκτυο οικοσυστημάτων, τα οποία αναπτύσσονται στο έδαφος, στα νερά και στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, γύρω από την επιφάνεια της Γης. Το δίκτυο αυτό αποτελεί τη βιόσφαιρα. Τα χημικά στοιχεία κυκλοφορούν σε αυτή ακολουθώντας μια καθορισμένη πορεία, μεταφερόμενα από το αβιοτικό περιβάλλον προς τους οργανισμούς και από τους οργανισμούς (μέσω των απεκκρίσεων και απορριμμάτων τους), στο αβιοτικό περιβάλλον. Οι πορείες αυτές ή δρόμοι των στοιχείων που είναι κατά κανόνα κυκλικές, αποτελούν τους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων. Ο όρος αυτός σημαίνει ότι η ανακύκλωση πραγματοποιείται μέσα από το αβιοτικό (βιο-) και το αβιοτικό (γεω-) περιβάλλον. Οι παραγωγοί δηλαδή, μεταφέρουν μέσω της τροφικής τους αλυσίδας τα απαραίτητα στοιχεία στα φυτοφάγα και από αυτά μεταφέρονται στα σαρκοφάγα ζώα. Προκειμένου να επιστρέψουν τα στοιχεία αυτά ξανά στους παραγωγούς

και να κλείσει ο κύκλος, υπεισέρχονται στην κυκλική διαδικασία οι αποικοδομητές (βακτήρια, μύκητες κ.α.), οι οποίοι διασπούν απεκκρίσεις, περιττώματα και νεκρά συστατικά σε απλούστερα, τα οποία προσλαμβάνονται και επαναχρησιμοποιούνται από τους παραγωγούς. Όταν η αποθήκη ενός στοιχείου βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, ο κύκλος ανήκει στην αέρια φάση, ενώ όταν βρίσκεται στην λιθόσφαιρα ή υδρόσφαιρα, ανήκει στην ιζηματογενή φάση. Σημειώνεται ότι η κυκλοφορία των χημικών ουσιών στα οικοσυστήματα, όπως και η ροή ενέργειας, είναι φαινόμενα που συνδέονται και με τη ρύπανση, π.χ. με τη συγκέντρωση τοξικών ουσιών στις τροφικές αλυσίδες. [28], [29]

7.4.1 Ο κύκλος του φωσφόρου

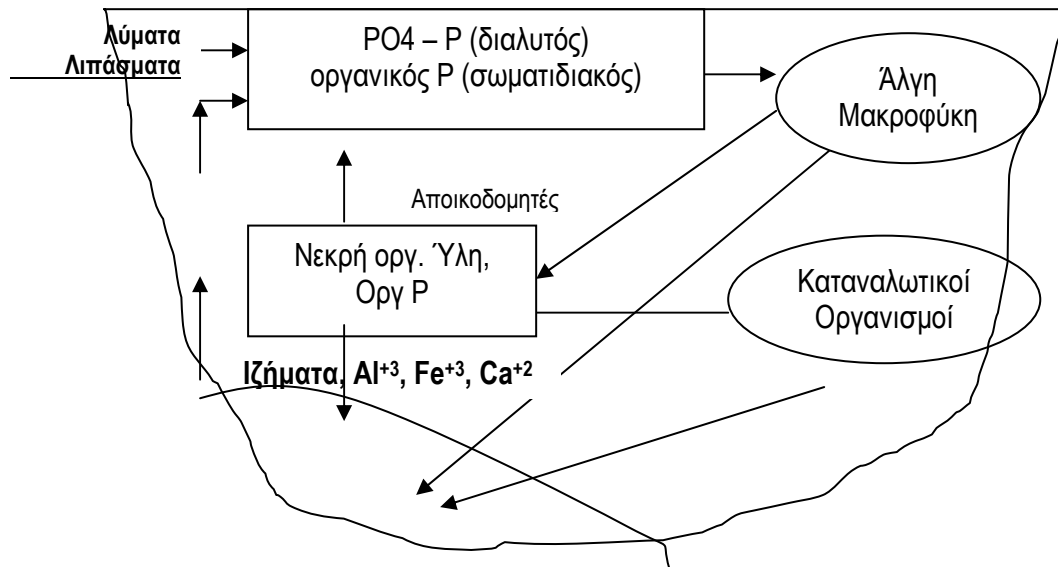
Ο φώσφορος είναι σημαντικό συστατικό της ζωντανής ύλης και η σχετική σπανιότητά του τον καθιστά συχνά περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των οργανισμών. Η παραγωγή πολλών οικοσυστημάτων ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το φώσφορο, γι' αυτό και θεωρείται ο μεγάλος ρυθμιστής των άλλων βιογεωχημικών κύκλων. Πολλοί επιστήμονες θεωρούν το φώσφορο ως τον αδύνατο κρίκο στην αλυσίδα της ζωής πάνω στη Γη, διότι ο κύκλος του είναι σχετικά ατελής και ανοικτός.

Στον κύκλο του φωσφόρου απουσιάζει η ατμοσφαιρική φάση, ενώ είναι ανεπτυγμένη η ιζηματογενής φάση. Η φάση αυτή χρησιμοποιεί ως δεξαμενή τα φωσφορικά πετρώματα, τα οποία αποσυντίθενται, ελευθερώνουν φωσφορικά ιόντα. Τα ιόντα αυτά (και κυρίως τα ορθοφωσφορικά H_2PO_4^- και HPO_4^{2-}) εισέρχονται στις ρίζες των φυτών και μέσω αυτών στη φυτοφάγα τροφική αλυσίδα. Μέρος των φωσφορικών ιόντων καθιζάνει στον πυθμένα των λιμνών και των θαλασσών. Φώσφορος επίσης αποβάλλεται από τα περιττώματα ορισμένων θαλασσοπουλιών που έχουν ειδικές τροφικές προτιμήσεις (πλαγκτόν, ψάρια).

Τα φυτά καταναλώνουν το φώσφορο με τον οποίο συνθέτουν την τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP) που παίζει ειδικό ρόλο στην αποθήκευση και μεταφορά ενέργειας σε κυτταρικό επίπεδο. Τα φυτά στη συνέχεια καταναλώνονται από ζώα που με την αποσύνθεσή τους, ελευθερώνουν φώσφορο ο οποίος επιστρέφει έτσι στο περιβάλλον. Ο φώσφορος δηλαδή, αν και υπάρχει σε μικρές ποσότητες στις οργανικές ουσίες, παίζει σημαντικό ενεργειακό, καταλυτικό και γενετικό ρόλο στη βίωση.

Οι παραπάνω φάσεις του κύκλου του φωσφόρου βρίσκονται σε ισορροπία όταν απουσιάζουν οι έντονες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και φυσικές αιτίες. Σήμερα, ο κύκλος του έχει διαταραχθεί στα υδάτινα οικοσυστήματα λόγω της αφθονίας χρήσης στη γεωργία των φωσφορικών λιπασμάτων και της χρήσης απορρυπαντικών. Αποτέλεσμα είναι να αυξάνεται

υπέρμετρα η φυτική βιομάζα στο νερό και να ενισχύεται το φαινόμενο του ευτροφισμού. [28], [29]



Σχήμα 7.1: Αναπαράσταση του κύκλου του φωσφόρου σε υδατικά περιβάλλοντα [29]

7.5 Το φαινόμενο του ευτροφισμού

Ως ευτροφισμός αναφέρεται η διαδικασία εμπλουτισμού των νερών με τροφικά συστατικά, κυρίως φώσφορο και άζωτο, η οποία ενισχύει την πρωτογενή παραγωγικότητα. Η έντονη προσθήκη τροφικών υλικών έχει ως αποτέλεσμα την υπερβολική ανάπτυξη της βιομάζας των φυτών (πλαγκτονικής μορφής και φυτά με ρίζες) σε επίπεδο που θεωρείται ότι λειτουργεί ανασταλτικά στις επιθυμητές χρήσεις του νερού.

Ο εμπλουτισμός των λιμνών με θρεπτικά στοιχεία είναι ένα φυσικό φαινόμενο και μια βαθμιαία διαδικασία κατά την περίοδο της ζωής τους. Αυτή η διαδικασία του ευτροφισμού απαιτεί μεγάλες χρονικές περιόδους (π.χ. αιώνες), αν και πρόσφατα σε μερικές λίμνες παρατηρήθηκε η δημιουργία ευτροφικών συνθηκών σε λίγες δεκαετίες ή και σε ακόμα μικρότερο χρονικό διάστημα. Αυτός ο επιταχυνόμενος ευτροφισμός, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην έκπλυση του φωσφόρου και του αζώτου από τα εδάφη προς τα υδάτινα σώματα. Η εντατικοποίηση της γεωργίας με την αύξηση της χρησιμοποίησης των λιπασμάτων του φωσφόρου και του αζώτου και η διοχέτευση των υγρών αποβλήτων των οικισμών (τα απορρυπαντικά έχουν ως βάση το φώσφορο) είναι οι κυριότερες πηγές των θρεπτικών στοιχείων.

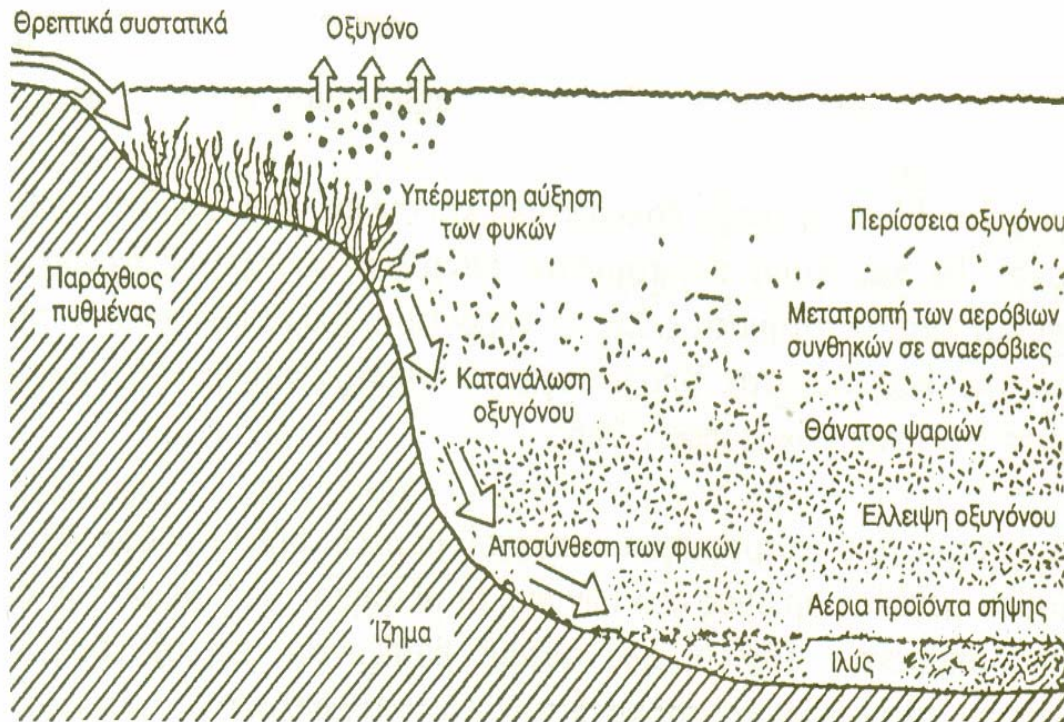
Η διαδικασία του ευτροφισμού περιγράφει τον εμπλουτισμό του νερού των λιμνών με θρεπτικά στοιχεία. Η βαθμιαία προσθήκη θρεπτικών στοιχείων σε μια αρχικά φτωχή σε θρεπτικά στοιχεία λίμνη (ολιγοτροφική) δημιουργεί βαθμιαία συσσώρευση θρεπτικών στοιχείων (τόσο στη μάζα του νερού όσο και στα ιζήματα του πυθμένα), με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του νερού (ευτροφική λίμνη). Η εξέλιξη της τροφικής κατάστασης μιας λίμνης στο χρόνο φαίνεται στο Σχήμα 7.1.



Σχήμα 7.2: Εξέλιξη της τροφικής κατάστασης μιας λίμνης στο χρόνο [30]

Η διαδικασία αυτή έχει αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα του νερού, όπως (1) την υπερβολική ανάπτυξη φυτών με άμεση συνέπεια το πράσινο χρώμα των υδάτων, τη μειωμένη διαφάνεια και τον υπερβολικό αριθμό ζιζανίων, (2) την απώλεια του διαλυμένου οξυγόνου στο υπολίμνιο με άμεση συνέπεια τη δημιουργία ανοξικών συνθηκών, (3) την απώλεια βιοποικιλότητας, δηλαδή θάνατος των ψαριών. Λόγω του θανάτου των αλγών δημιουργούνται βακτήρια που τα αποσυνθέτουν, τα οποία χρησιμοποιούν το διαλυμένο οξυγόνο και μειώνουν τη συγκέντρωση αυτού σε υπερβολικό βαθμό με αποτέλεσμα την εξάλειψη των ψαριών και (4) δημιουργία οσμής και γεύσης. Στο Σχήμα 7.2 αναπαρίσταται ο ευτροφισμός σε μια παράκτια περιοχή.

Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για να βρεθεί τρόπος πρόβλεψης του τροφικού επιπέδου του νερού σαν συνάρτηση είτε του φορτίου των θρεπτικών στοιχείων που εισέρχεται μέσα στις λίμνες, είτε κάποιων άλλων μετρήσιμων ποσοτήτων. Για το σκοπό αυτό ο Vollenweider (1976) χρησιμοποίησε τη συγκέντρωση του φωσφόρου. Σύμφωνα με αυτόν, λίμνες που έχουν συγκέντρωση φωσφόρου μεταξύ 10 και 20 mg/m³ θεωρούνται μεσοτροφικές, ενώ λίμνες με συγκέντρωση κάτω από 10 mg/m³ είναι ολιγοτροφικές και οι λίμνες που περιέχουν φώσφορο περισσότερο από 20 mg/m³ θεωρούνται ευτροφικές.



Σχήμα 7.3: Σχηματική παράσταση του ευτροφισμού σε μια παράκτια περιοχή [27]

Όπως αναφέρθηκε, για την ανάπτυξη των αλγών απαιτείται η ύπαρξη πρωτογενών θρεπτικών συστατικών, κυριότερα από τα οποία είναι ο άνθρακας, το άζωτο, ο φώσφορος και το πυρίτιο. Είναι γνωστό, ότι η σχέση αζώτου-φωσφόρου στους ιστούς των φυτοπλαγκτονικών και υδρόβιων φυτικών οργανισμών είναι, 1 άτομο φωσφόρου προς 16 άτομα αζώτου ($N/P=16:1$) και οι οργανισμοί αυτοί καταναλώνουν θρεπτικά υλικά με αυτή την αναλογία για να αναπτυχθούν.

Ο φώσφορος λοιπόν, παρόλο ότι χρησιμοποιείται σε μικρή σχετικά αναλογία στη δημιουργία της βιομάζας, έχειδειχθεί από πλήθος μελετών ότι αποτελεί τον ρυθμιστικό παράγοντα του ευτροφισμού λιμναίων οικοσυστημάτων και ποταμών. Αυτό είναι βασικό συμπέρασμα καθ' όσον καθιστά δυνατό τον έλεγχο του ευτροφισμού του αποδέκτη αποκλειστικά και μόνο μέσω της διαχείρισης των φορτίων φωσφόρου. [27], [30], [31], [32].

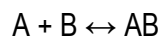
8. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ - ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Η προσρόφηση είναι η πιο σημαντική χημική διαδικασία που επηρεάζει την κινητικότητα θρεπτικών ουσιών και ρυπαντών στα εδάφη και υπόγεια νερά, καθώς και τη χημική διάβρωση ορυκτών στο υπέδαφος.

Με τον όρο “προσρόφηση” εννοούμε την αύξηση της συγκέντρωσης σε μία διεπιφάνεια υγρού-στερεού ή αέριου-στερεού. Ένας πιο γενικευμένος ορισμός της προσρόφησης είναι η συσώρευση διαλυτών ουσιών στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται “προσρόφημα” και το στερεό στην επιφάνεια του οποίου γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται “προσροφητικό υλικό” ή “προσροφητής”. [33], [34]

8.1 Θεωρία της προσρόφησης

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παριστάνεται με μία χημική αντίδραση:



όπου: A, το προσρόφημα

B, ο προσροφητής

AB, η ένωση προσρόφησης

Τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια με διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου, αλληλοεπιδράσεις δίπολων, δυνάμεις Van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξης. Έτσι, οι μηχανισμοί της προσρόφησης σύμφωνα με τον Drever (1997) που ενεργούν για να μεταφέρουν την διαλυτή ουσία στην διεπιφάνεια είναι οι εξής τρεις:

1. Φυσική προσρόφηση: Είναι η προσρόφηση που οφείλεται σε δυνάμεις Van der Waals. Κατά την προσρόφηση αυτή, τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. Η φυσική προσρόφηση παρατηρείται περισσότερο σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης.
2. Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Είναι ο μηχανισμός της προσρόφησης που οφείλεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξης (περίπτωση ιονανταλλαγής). Τα ιόντα συγκρατούνται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.
3. Χημική προσρόφηση: Είναι ο μηχανισμός της προσρόφησης κατά την οποία το προσρόφημα αντιδρά χημικά με την επιφάνεια του προσροφητή και υπάρχει χημικός

δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφάνειας. Η χημική προσρόφηση παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλές ενέργειες προσρόφησης.

Η διαλυτότητα μιας ουσίας είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την προσρόφησης της στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Εάν δεν έχει χημική συμβατότητα το διαλυμένο μόριο με το νερό, θα κινηθεί προς τη στερεά φάση. Επομένως, οι υδρόφοβες ουσίες προσροφώνται ευκολότερα από τα υδατικά διαλύματα, σε αντίθεση με τις υδρόφιλες που προσροφώνται δυσκολότερα.

Στη διαδικασία της προσρόφησης καθοριστικό ρόλο παίζουν οι ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, όπως είναι η ειδική επιφάνεια, οι επιφανειακές ενεργές θέσεις, οι σταθερές πρόσληψης και αποβολής πρωτονίων από την επιφάνεια και η ανάπτυξη του φορτίου της επιφάνειας.

Η προσρόφηση ελέγχει την κινητικότητα των ανιόντων, κατιόντων και βαρέων μετάλλων στο υπέδαφος. Γνώση αυτής της αντίδρασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της κινητικότητας των μετάλλων στο υπέδαφος, καθώς και για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. [33], [34]

8.1.1 Κινητική προσρόφησης

Η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων με προσρόφηση σε πορώδη προσροφητή ακολουθεί ορισμένα στάδια:

- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή
- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων δια μέσου του λεπτού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή
- Διάχυση δια μέσου των πόρων, όταν το προσροφητικό υλικό είναι πορώδες
- Προσρόφηση των μορίων από την ενεργή επιφάνεια, δημιουργία του δεσμού προσρόφησης.

Το πρώτο και το τέταρτο στάδιο είναι πολύ γρήγορα. Το δεύτερο ή το τρίτο είναι περιοριστικό στάδιο. Το μέγεθος του στρώματος του υγρού, που είναι προσκολλημένο στην επιφάνεια, εξαρτάται από το καθεστώς ροής. Η διάχυση δια μέσου των πόρων εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των πόρων, όσο και από το μέγεθος των μορίων. [34]

8.2 Εκχύλιση

Η εκχύλιση είναι η αντίθετη διαδικασία από αυτή της προσρόφησης και ορίζεται ως η χημική διαδικασία μέσω της οποίας ανόργανοι και οργανικοί ρύποι απελευθερώνονται από τη στερεά φάση στην υγρή φάση μέσω της διάλυσης, διεργασία η οποία επηρεάζεται από παράγοντες όπως το pH, η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των ρύπων, το διαλυμένο οργανικό υλικό και η βιολογική δραστηριότητα. Η εκχύλιση είναι επίσης το πρώτο στάδιο σε πολλές μεθόδους χημικού διαχωρισμού. Παρόλα αυτά, η προσρόφηση δεν είναι αντιστρέψιμη αντίδραση, δηλαδή δεν μπορεί να εκχυλιστεί όλος ο όγκος του προσροφήματος, αλλά μόνο ένα ποσοστό του. Η αντιστρεψιμότητα αυτή ονομάζεται υστέρηση.

Για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειου νερού απαραίτητη είναι η αξιολόγηση του βαθμού ρύπανσης των εδαφών της ακόρεστης ζώνης και η πιθανότητα τα εδάφη αυτά να αποτελέσουν δευτερογενή πηγή ρύπανσης. Η αξιολόγηση αυτή μπορεί να γίνει μέσω πειραμάτων εκχύλισης τύπου batch των βαρέων μετάλλων από τα εδάφη της ακόρεστης ζώνης. Από τα πειράματα αυτά αντλούνται πληροφορίες όπως ο ρυθμός και το ποσοστό εκχύλισης. Αν η εκχύλιση είναι μικρή και η διαδικασία είναι αργή, η κίνηση του ρύπου στο υπόγειο νερό δεν αποτελεί πρόβλημα. Αν, από την άλλη μεριά, η εκχύλιση είναι γρήγορη ή γίνεται σε μεγάλο ποσοστό, έχουμε έντονη κινητικότητα του ρύπου στο υπόγειο νερό, οπότε αντιμετωπίζουμε πρόβλημα. [33], [35], [36].

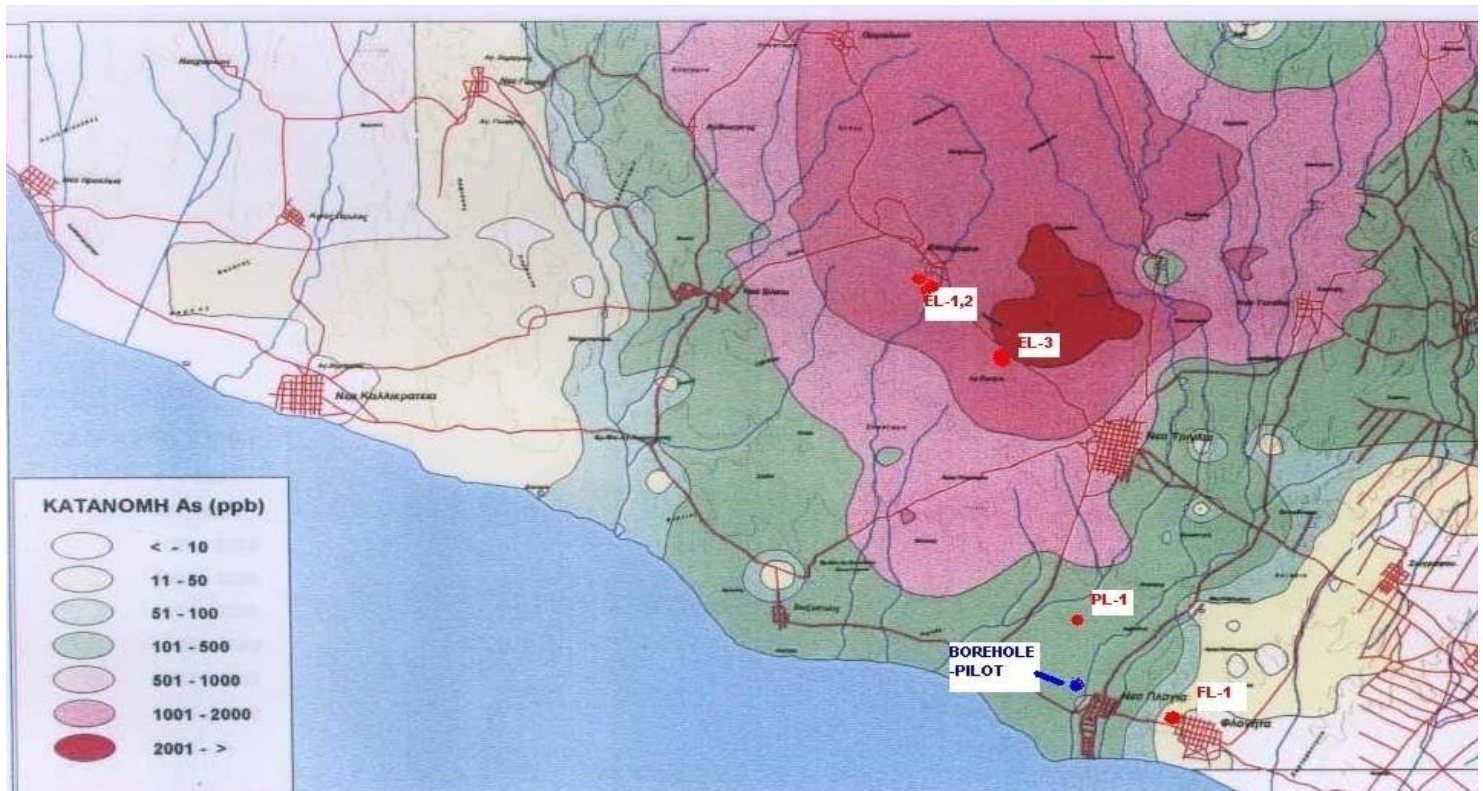
9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

9.1 Δειγματοληψία

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε από τη δυτική Χαλκιδική, γύρω από την πόλη της Τρίγλιας. Όπως φαίνεται από το Χάρτη 9.1, τα σημεία από τα οποία έγινε δειγματοληψία είναι τα εξής:

1. 300μ νότια των Ελαιοχωρίων, από καλλιέργεια καλαμποκιού (ΕΛ-1)
2. 100μ νότια των Ελαιοχωρίων (ΕΛ-2)
3. Ανατολικά των Ελαιοχωρίων, στο δρόμο Τρίγλιας–Ελαιοχωρίων, από καλλιέργειες ελαιόδενδρων και αμπελιών. Σε αυτές τις καλλιέργειες είναι γνωστό ότι έχει γίνει χρήση νιτρικών λιπασμάτων. (ΕΛ-3)
4. Στην περιοχή Πλάγια, 700μ βόρεια της γεώτρησης δοκιμών (PL-1)
5. Δυτικά της περιοχής Φλογητά, από καλλιέργεια ντομάτας (FL-1)

Μετά τη λήψη των δειγμάτων πραγματοποιείται ομογενοποίηση και ξήρανση στο περιβάλλον του εργαστηρίου (air-dried).



Χάρτης 9.1: Τα σημεία από τα οποία έγινε δειγματοληψία

9.2 Εργαστηριακές αναλύσεις

Στόχος της παρούσας διπλωματικής ήταν ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αρσενικού στα πέντε δείγματα. Επιλέξαμε ένα δείγμα, το ΕΛ-1, για τη διεξαγωγή πειραμάτων εκχύλισης (leaching). Τα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας. Σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν ο προσδιορισμός της κινητικότητας του αρσενικού. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε διάφορες θερμοκρασίες και διαφορετικά pH. Αναλυτικότερα:

- Έγινε χαρακτηρισμός του εδάφους όλων των δειγμάτων (προσδιορισμός υγρασίας, pH, πυκνότητας και περιεκτικότητας σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο (C,H,N)).
- Στη συνέχεια έγινε προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού: μετά από χώνευση όλα τα δείγματα αναλύθηκαν με το όργανο TXRF.
- Στο δείγμα ΕΛ-1 έγινε τιτλοδότηση για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου σημείου K_A .
- Με τη χρήση του ιδίου δείγματος έγιναν κινητικά πειράματα εκχύλισης τύπου Batch (kinetic) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αρσενικού που απομένει στην υδατική φάση σε σχέση με τον χρόνο λόγω εκχύλισης (σε pH=6 και pH=8 καθώς και σε συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασίας δωματίου 20°C)
- Έγιναν πειράματα ισορροπίας τύπου Batch (equilibrium) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αρσενικού που απομένει στην υδατική φάση σε σχέση με το pH αφού επιτευχθεί ισορροπία (σε pH=6, pH=7 και pH=8 καθώς και σε συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασιών των 20°C, των 40°C και των 10°C).
- Τέλος, έγινε σταθεροποίηση στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C με ρινίσματα σιδήρου, τα οποία έχουν την ιδιότητα να απομακρύνουν το αρσενικό με προσρόφηση (απορρύπανση).

9.2.1 Χαρακτηρισμός του εδάφους των δειγμάτων

Προσδιορισμός υγρασίας

Η μέθοδος αυτή καλύπτει τον εργαστηριακό προσδιορισμό του περιεχόμενου νερού (υγρασίας) σε δείγματα εδάφους, πετρωμάτων και παρόμοιων υλικών, βάσει της μάζας τους και βασίζεται στη μέθοδο D2216 της American Society for Testing and Materials (ASTM). Το περιεχόμενο υγρασίας του υλικού καθορίζεται από τη μέθοδο αυτή ως ο λόγος, εκφρασμένος

σε ποσοστό, της μάζας του “ελεύθερου νερού” σε μία δοσμένη μάζα υλικού προς τη μάζα του στερεού αυτού του υλικού.

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του υλικού ζυγίζεται και ξηραίνεται στους 110°C σε φούρνο έως ότου σταθεροποιηθεί η μάζα του (πρακτικά για 16 ώρες). Η απώλεια μάζας του δείγματος μετά την ξήρανση θεωρείται ότι οφείλεται στην απώλεια ελεύθερου νερού. Το περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται από τη διαφορά των μαζών των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση. Να σημειωθεί ότι ζυγίστηκαν περίπου 500gr από κάθε δείγμα και αφού είχε προηγηθεί ομογενοποίηση για να είναι τα δείγματα αντιπροσωπευτικά.

Προσδιορισμός pH

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μέθοδο 9045A της EPA και είναι ηλεκτρομετρική διαδικασία που έχει γίνει αποδεκτή για την μέτρηση του pH σε ασβεστολιθικά και μη εδάφη. Το pH είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου και καθορίζεται ποτενσιομετρικά κάνοντας χρήση είτε συνδυασμού ενός ηλεκτροδίου αναφοράς και ενός ενδεικτικού ηλεκτροδίου είτε ενός συνδυαστικού ηλεκτροδίου. Το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο είναι συνήθως ένα γυάλινο ηλεκτρόδιο και η ηλεκτροκινητική δύναμη που παράγεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια μεταβάλλεται γραμμικά με το pH. Τυπικά, το πεχάμετρο βαθμονομείται ποτενσιομετρικά με χρήση δύο διαλυμάτων αναφοράς με γνωστές τιμές pH (Fisher Scientific Buffer solution pH=4 and pH=7).

Πρώτα απ’ όλα, πρέπει να προσδιοριστεί αν τα εδάφη είναι καρστικά ή μη καρστικά, δηλαδή αν περιέχουν μεγάλη ποσότητα ανθρακικών ή όχι. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

Τοποθετούμε μία μικρή ποσότητα από το δείγμα εδάφους σε ένα κομμάτι αλουμινόχαρτο. Στη συνέχεια προσθέτουμε μία ή δύο σταγόνες από 1:3 HCl στο δείγμα. Η παρουσία CaCO₃ υποδεικνύεται από φυσαλίδες ή από αναβρασμό του δείγματος. Αν στο δείγμα δημιουργούνται φυσαλίδες ή αναβρασμός, το δείγμα εδάφους είναι καρστικό, ενώ αν δεν εμφανίζονται φυσαλίδες το δείγμα εδάφους είναι μη καρστικό. Στην περίπτωση μας, και τα πέντε δείγματα εδάφους είναι καρστικά. Η διαδικασία που ακολουθείται για την προετοιμασία των δειγμάτων και τη μέτρηση του pH για καρστικά εδάφη είναι η εξής:

Προσθέτουμε 10gr δείγματος εδάφους σε ένα beaker των 50mL και προσθέτουμε 20mL από το διάλυμα 0,01M CaCl₂. Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 λεπτά (172 rpm). Βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο μέσα στο αιώρημα πάνω από το ίζημα, μετράμε το pH του δείγματος. Πρόκειται για το pH μετρούμενο σε 0,01M CaCl₂.

Από κάθε δείγμα εδάφους παίρνουμε 2 μετρήσεις pH. Δηλαδή από το ίδιο δείγμα εδάφους φτιάχνουμε 2 beakers (διπλές δειγματος). Αν οι τιμές του pH προκύπτουν παραπλήσιες παίρνουμε τον μέσο όρο τους. Κάθε 10 μετρήσεις θα πρέπει να γίνεται έλεγχος του πεχάμετρου με τα διαλύματα αναφοράς. Τα ηλεκτρόδια θα πρέπει να πλένονται με απιονισμένο νερό πολύ καλά μεταξύ των μετρήσεων.

Προσδιορισμός πυκνότητας

Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι ο προσδιορισμός της υγρής πυκνότητας, της ξηρής πυκνότητας και του πορώδους ενός ακατέργαστου κοκκώδους υλικού. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις ογκομετρικές και βαρυτικές σχέσεις (Bowles, 1986). Ο όγκος, το βάρος του ξηρού και υγρού δείγματος εδάφους μετρούνται. Από αυτές τις παραμέτρους υπολογίζονται η πυκνότητα και το πορώδες.

Η απαραίτητη ποσότητα υγρού εδαφικού δείγματος ξηραίνεται στους 60°C σε ένα φούρνο για 24 ώρες και κοσκινίζεται μέσω ενός κόσκινου 2mm. Το κλάσμα κάτω από 2mm ομογενοποιείται, ενώ το κλάσμα πάνω από 2mm απορρίπτεται. Η ξήρανση μπορεί να γίνει και στους 110°C, όπως έγινε στην περίπτωση μας, με κίνδυνο όμως σε εδάφη με υψηλό ποσοστό οργανικών αυτά να εξατμιστούν με την θερμοκρασία.

Βαθμονομούμε ένα beaker σε γνωστό όγκο (200, 100 ή 50ml) προσθέτοντας νερό το οποίο έχουμε μετρήσει πριν σε ογκομετρική φιάλη. Ζυγίζουμε το beaker και καταγράφουμε το ξηρό βάρος του. Γεμίζουμε το beaker με έδαφος μέχρι τον όγκο που επιθυμούμε, στην περίπτωση μας μέχρι τα 50ml. Ζυγίζουμε και καταγράφουμε το ξηρό βάρος του εδάφους. Προσθέτουμε νερό βρύσης στο beaker προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση νερού στην επιφάνεια του χώματος ή η παγίδευση αέρα μέσα στο έδαφος. Όταν επέλθει κορεσμός, γεμίσουν δηλαδή όλα τα κενά του εδάφους με νερό, σταματάμε να προσθέτουμε νερό. Πρακτικά, σταματάμε όταν δούμε το νερό να έχει καλύψει όλη την επιφάνεια του χώματος που είναι εμφανής από το beaker, και δεν απαιτούμε να είναι γεμάτοι νερό οι πόροι του χώματος γιατί σε αυτήν την περίπτωση το δείγμα γίνεται υπερκορεσμένο. Καταγράφουμε τον όγκο του νερού που απαιτήθηκε για τον κορεσμό του δείγματος. Ζυγίζουμε και καταγράφουμε το υγρό βάρος του δείγματος. Οι υπολογισμοί γίνονται βάσει των σχέσεων:

$$\Xi\eta\rho\acute{\eta} \text{ πυκνότητα} = \frac{M_{\text{dry soil}}}{V_{\text{beaker}}} \% = \frac{M_{\text{dry soil+beaker}} - M_{\text{beaker}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

$$\text{Υγρή πυκνότητα} = \frac{M_{\text{wet soil}}}{V_{\text{beaker}}} \% = \frac{M_{\text{wet soil+beaker}} - M_{\text{beaker}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

$$\text{Πορώδες} = \frac{V_{\text{water added}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο (CHN)

Για τον προσδιορισμό περιεκτικότητας % σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο χρησιμοποιήθηκε το όργανο CHN-600 (LECO). Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

Σε ένα beaker των 50ml βάζουμε 4gr χώματος ΕΛ-1 και προσθέτουμε σιγά σιγά 20% HCl έως ότου σταματήσει να αφρίζει. Προσθέτουμε nanopure νερό μέχρι τα 50ml, το αφήνουμε στο beaker για ένα εικοσιτετράωρο και στη συνέχεια το τοποθετούμε στο φούρνο για ξήρανση. Μετά την ξήρανση παίρνω μέτρηση στο CHN (δύο φορές για αξιοπιστία στις μετρήσεις μας). Πρέπει να σημειωθεί ότι η τιμή που θα πάρουμε για τον άνθρακα, θα είναι το ποσοστό του οργανικού άνθρακα.

9.2.2 Χώνευση

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού απαραίτητη είναι η χώνευση σε όλα τα δείγματα με το χωνευτή Microwave 3000 ακολουθώντας τη μέθοδο 3051 EPA για αρσενικό. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για χώνευση δειγμάτων εδάφους, ιζήματος και ελαίων για πλήθος στοιχείων. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα:

1. Ανοίγουμε το όργανο και από την οθόνη του από το main menu πατάμε F1 και επιλέγουμε Library.
2. Από το Library επιλέγεται η μέθοδος 3051 EPA για αρσενικό.
3. Αφού έχουμε ζυγίσει τα vessels, τα καπάκια και τις βαλβίδες, ζυγίζουμε 0,5gr από κάθε δείγμα με ακρίβεια χιλιοστού και τα τοποθετούμε στους άσπρους κυλίνδρους (οι οποίοι θα τοποθετηθούν μέσα στα vessels).
4. Προσθέτουμε 10±0,1ml νιτρικού οξέος, εισάγουμε τους άσπρους κυλίνδρους μέσα στα vessels και τα ζυγίζουμε.
5. Κάνουμε διαστολή στα seals και κλείνουμε τα vessels με το χέρι, όχι σφικτά.

6. Κλείνουμε τη βαλβίδα αποσυμπίεσης με το χέρι μαλακά και δεξιόστροφα.
 7. Το vessel που κλείνει με τον αισθητήρα το βιδώνουμε δεξιόστροφα μαλακά και κατόπιν το ανοίγουμε στη θέση 30° για να ισορροπήσει η πίεση.
 8. Τοποθετούμε τα vessels στο ρότορα σε θέσεις αντιδιαμετρικές. Χρησιμοποιήσαμε τον μέγιστο αριθμό των 8 vessels, 5 εδαφικά δείγματα (0,5gr+10ml HNO₃) και 3 τυφλά διαλύματα (10ml HNO₃). Σημειώσαμε ποιο δείγμα βρίσκεται σε ποια θέση. Πρέπει να σημειωθεί ότι η τοποθέτηση των vessels στο ρότορα γίνεται με τη βαλβίδα εξαερισμού προς την έξω μεριά και ότι ο αισθητήρας μπαίνει πάντα στη θέση 1.
 9. Κλείνουμε το ρότορα και τον τοποθετούμε στη συσκευή χώνευσης. Κλείνουμε την πόρτα του χωνευτή και αρχίζουμε τη χώνευση πατώντας το START. Η διάρκεια της χώνευσης είναι 30min.
 10. Αφού τελειώσει η χώνευση, μεταφέρουμε το ρότορα στον απαγωγό για την αποσυμπίεση των vessels. Ανοίγουμε τα vessels, τα ζυγίζουμε και ξεπλένουμε τα καπάκια με απιονισμένο νερό ρίχνοντας το έκπλυμα μέσα στους άσπρους κυλίνδρους.
 11. Τα δείγματα μεταφέρονται σε καθαρά φιαλίδια και γίνεται διήθηση με φίλτρα των 0,45mm, διότι μπορεί να περιέχονται στερεά που θα μας δώσουν μη ικανοποιητικά αποτελέσματα στις μετρήσεις μας.
 12. Τέλος, τοποθετούμε τα δείγματα στο ψυγείο (η αραίωση θα προσδιοριστεί αργότερα). Πρέπει να σημειωθεί ότι για να διαπιστώσουμε αν η συσκευή χώνευσης λειτουργεί σωστά, έγινε έλεγχος στο βάρος πριν και μετά τη χώνευση. Η διαφορά του βάρους του δείγματος με το νιτρικό οξύ πριν και μετά τη χώνευση πρέπει να είναι $\pm 10\%$, όπως και ήταν. Διαφορετικά το δείγμα απορρίπτεται. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι πήραμε διπλές δειγμάτων.
- Πριν τη μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού προσθέτουμε στα δείγματα που πήραμε από τη χώνευση λίγο πυκνό NaOH, έτσι ώστε το pH να ρυθμιστεί περίπου στο pH=2. Επειδή έχουν καθιζάνει σωματίδια κάνουμε φυγοκέντρωση. Αρχικά κάνουμε αραίωση στα 50ml με προσθήκη απιονισμένου νερού σε όλα τα δείγματα και στη συνέχεια τοποθετούνται για φυγοκέντρωση ανά 4 δείγματα για 15min (στη φυγοκέντρωση τα απέναντι δείγματα πρέπει να έχουν τον ίδιο όγκο). Στη συνέχεια κάνουμε διήθηση στα δείγματα με φίλτρα των 0,45mm και τα διατηρούμε στο ψυγείο για να γίνουν οι μετρήσεις του ολικού αρσενικού με το όργανο TXRF.

9.2.3 Τιτλοδότηση

Ο όρος “τιτλοδότηση” υποδηλώνει τον υπολογισμό του όγκου ενός αντιδρώντος διαλύματος, το οποίο θα είναι στοιχειομετρικά ισοδύναμο με ένα γνωστό όγκο κάποιου άλλου διαλύματος. Δηλαδή, θέλουμε να ξέρουμε ποιός είναι ο όγκος ενός τιτλοδότη που απαιτείται για να έχουμε ισοδύναμες ποσότητες οξέος και βάσεως μέσα στο διάλυμα.

Το pH του διαλύματος όπου έχουμε ισοδύναμες ποσότητες ονομάζεται “ισοδύναμο σημείο”. Η συμπεριφορά του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο είναι διαφορετική από τα άλλα σημεία. Συνήθως, η αλλαγή του pH σε αυτό το σημείο γίνεται πιο αισθητή. Το σημείο στο οποίο η αλλαγή αυτή τελειώνει ονομάζεται “τελικό σημείο” ή end point της τιτλοδότησης. Το τελικό σημείο της τιτλοδότησης είναι πλησίον του ισοδυναμίου σημείου, αλλά όχι και το ίδιο. Το ισοδύναμο σημείο είναι το θεωρητικό σημείο ισοδυναμίας και το τελικό σημείο είναι το πρακτικό. [33]

Στην περίπτωση μας, κάναμε τιτλοδότηση του εδαφικού δείγματος ΕΛ-1 με προσθήκη οξέος (HCl) για τον προσδιορισμό του ισοδυναμίου σημείου K_A . Από τη γραφική παράσταση pH - ΣV HCl βρίσκουμε τα σημεία στα οποία γίνεται αλλαγή της καμπυλότητας, δηλαδή τα pK_A . Πρέπει να σημειωθεί ότι στο ισοδύναμο σημείο ισχύει $pH=pK_A$.

Συγκεκριμένα ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Βάζουμε σε μία κωνική φιάλη 5gr χώματος ΕΛ-1 και προσθέτουμε 100ml 0,1M $NaNO_3$ ηλεκτρολύτη. Για την παρασκευή του $NaNO_3$ χρειαστήκαμε 0,8501gr σκόνη νιτρικού νατρίου και 100ml nanopure (αναλυτικότερα χρειαστήκαμε $0,1\text{mol/l} \cdot 0,1\text{lt} = 0,01\text{mol} \cdot 85,01\text{gr/mol} = 0,8501\text{gr } NaNO_3$)
2. Βάζουμε ένα μαγνητάκι στην κωνική φιάλη και την τοποθετούμε στον μαγνητικό αναδευτήρα στις 200 rpm.
3. Μετά από 5min μετράμε το pH με τη βοήθεια του πεχάμετρου. Αυτό είναι το αρχικό μας pH.
4. Προσθέτουμε υδροχλωρικό οξύ 3,7% (για την παρασκευή χρησιμοποιήσαμε το νόμο της αραίωσης $C_1V_1=C_2V_2$ και χρειαστήκαμε 10ml από διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού οξέος HCl 37% σε ογκομετρική φιάλη των 100ml και 90ml nanopure νερό) και αναδεύουμε για περίπου 4-5min. Μετράμε πάλι το pH και ξαναπροσθέτουμε υδροχλωρικό οξύ. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου το pH φτάσει σε μία αρκετά χαμηλή τιμή, περίπου ίσο με 2.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος, κάθε δύο περίπου ώρες, πρέπει να γίνεται βαθμονόμηση του πεχάμετρου με τη βοήθεια των δύο διαλυμάτων αναφοράς με γνωστές τιμές pH (Fisher Scientific Buffer solution pH=4 and pH=7).

9.2.4 Κινητικό πείραμα εκχύλισης τύπου Batch (kinetic)

Σκοπός του πειράματος αυτού είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αρσενικού που απομένει στην υδατική φάση σε σχέση με τον χρόνο λόγω εκχύλισης. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε pH=6 και pH=8 καθώς και σε συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασίας δωματίου 20°C και διήρκεσαν 3 εικοσιτετράωρα. Σε 26 πλαστικά φιαλίδια βάζουμε 5gr χρώματος από το εδαφικό δείγμα ΕΛ-1 (air-dried). Τα 14 από αυτά θα χρησιμοποιηθούν για πείραμα σε pH=6 και τα άλλα 12 για πείραμα σε pH=8.

- Στα πρώτα 14 πλαστικά φιαλίδια (για το πειράματα σε pH=6) προσθέτουμε 100ml διαλύματος NaNO_3 0,1N. Το NaNO_3 χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης. Μετράμε το pH ενός από τα διαλύματα για να το ρυθμίσουμε κοντά στο 6 με προσθήκη HCl 37% ή NaOH 5N ή 10N και το τοποθετούμε στην ανάδευση. Αυτή τη χρονική στιγμή τη λαμβάνουμε ως $t=0$ στο πείραμά μας. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο έλεγχος του pH γίνεται σε ένα μόνο δείγμα και ό,τι ρύθμιση γίνεται σε αυτό γίνεται και στα υπόλοιπα, καθώς και ότι το pH ελέγχεται και ρυθμίζεται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, έτσι ώστε να διατηρείται σταθερό στο 6. Κατά τη διάρκεια του πειράματος σε συγκεκριμένους χρόνους t γίνονται δειγματοληψίες: τα δείγματα βγαίνουν από την ανάδευση και το μέρος της υδατικής φάσης τοποθετείται σε ειδικά φιαλίδια για φυγοκέντρωση. Η φυγοκέντρωση διαρκεί 15min στις 15000rpm και ο χρόνος της προσμετράται. Η υδατική φάση λαμβάνεται με σύριγγα και γίνεται διήθηση με φίλτρα των 0,45mm. Τέλος, οξινίζουμε το διήθημα (έτσι ώστε το pH να γίνει περίπου 2) και το τοποθετούμε στο ψυγείο για περαιτέρω ανάλυση. Οι δειγματοληψίες έγιναν στους εξής χρόνους: $t=1,5\text{h}$, $t=2,5\text{h}$, $t=3,5\text{h}$, $t=4,5\text{h}$, $t=6,5\text{h}$, $t=8,5\text{h}$, $t=23\text{h}$, $t=34\text{h}$, $t=48,5\text{h}$ και $t=74,5\text{h}$. Οι πρώτες έξι δειγματοληψίες έγιναν την πρώτη ημέρα, οι επόμενες δυο την δεύτερη ημέρα, η επόμενη μία την τρίτη ημέρα και η τελευταία την τέταρτη. Αυτό έγινε διότι την πρώτη ημέρα έχουμε ταχύτερη μεταβολή της συγκέντρωσης σε σχέση με τις επόμενες όπου η συγκέντρωση σταθεροποιείται με την πάροδο του χρόνου. Για $t=23\text{h}$, για $t=48,5\text{h}$ και για $t=74,5\text{h}$ έγιναν επιπλέον δειγματοληψίες για το διαχωρισμό του As(V) και του As(III) (speciation): μετά τη φυγοκέντρωση του δείγματος λαμβάνονται με σύριγγα 50ml της υδατικής φάσης και διέρχονται από ρητίνη, η οποία κατακρατεί το As(V), οπότε στο διήθημα παραμένει το As(III) Η κίνησή μας πρέπει να είναι

αργή και σταθερή, έτσι ώστε το διήθημα να εξέρχεται από τη ρητίνη με ροή $60 \pm 20 \text{ ml}$ το λεπτό (δηλαδή η κάθε φίλτρανση δείγματος πρέπει να διαρκεί περίπου ένα λεπτό).

- Στα επόμενα 12 πλαστικά φιαλίδια (για τα πειράματα σε $\text{pH}=8$) προσθέτουμε επίσης 100ml διαλύματος NaNO_3 0,1N. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι όμοια με αυτή του πειράματος για $\text{pH}=6$, με τη διαφορά ότι αυτή τη φορά το pH ελέγχεται και ρυθμίζεται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, έτσι ώστε να διατηρείται σταθερό στο 8. Οι δειγματοληψίες έγιναν στους εξής χρόνους: $t=1\text{h}$, $t=2\text{h}$, $t=3\text{h}$, $t=4\text{h}$, $t=6\text{h}$, $t=8\text{h}$, $t=24\text{h}$, $t=32\text{h}$, $t=49\text{h}$ και $t=73\text{h}$. Για $t=3\text{h}$, για $t=24\text{h}$ και για $t=73\text{h}$ έγιναν επιπλέον δειγματοληψίες για το διαχωρισμό του As(V) και του As(III) (speciation).

Οι αναλύσεις των δειγμάτων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αρσενικού που εκχυλίζεται έγιναν φασματοσκοπικά με φασματοφωτόμετρο. Επίσης, μετρήθηκε και η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων.

9.2.5 Πείραμα ισορροπίας τύπου Batch (equilibrium)

Σκοπός του πειράματος αυτού είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αρσενικού που απομένει στην υδατική φάση σε σχέση με το pH αφού επιτευχθεί ισορροπία. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε $\text{pH}=6$, $\text{pH}=7$ και $\text{pH}=8$ καθώς και σε συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασιών των 10°C , των 20°C και των 40°C και διήρκεσαν 3 εικοσιτετράωρα. Σε 27 πλαστικά φιαλίδια βάζουμε 5gr χώματος από το εδαφικό δείγμα ΕΛ-1 (air-dried):

- τα 9 πλαστικά φιαλίδια θα χρησιμοποιηθούν για πείραμα στους 10°C : 3 για $\text{pH}=6$, 3 για $\text{pH}=7$ και 3 για $\text{pH}=8$
- τα 9 θα χρησιμοποιηθούν για πείραμα στους 20°C : 3 για $\text{pH}=6$, 3 για $\text{pH}=7$ και 3 για $\text{pH}=8$
- και τα υπόλοιπα 9 για πείραμα στους 40°C : 3 για $\text{pH}=6$, 3 για $\text{pH}=7$ και 3 για $\text{pH}=8$

Σε όλα τα πλαστικά φιαλίδια προσθέτουμε 100ml διαλύματος NaNO_3 0,1N και τα τοποθετούμε στον αναδευτήρα για 3 εικοσιτετράωρα. Και σε αυτό το πείραμα (όπως και στο κινητικό) το pH των διαλυμάτων ελέγχεται και ρυθμίζεται στην τιμή που πρέπει με προσθήκη HCl 37% ή NaOH 5N ή 1N. Μετά τη διέλευση των 3 εικοσιτετράωρων κάνουμε τις δειγματοληψίες από όλα τα διαλύματα μαζί: τα δείγματα βγαίνουν από την ανάδευση και το μέρος της υδατικής φάσης τοποθετείται σε ειδικά φιαλίδια για φυγοκέντρωση. Η φυγοκέντρωση διαρκεί 15min στις

15000rpm. Η υδατική φάση λαμβάνεται με σύριγγα και γίνεται διήθηση με φίλτρα των 0,45mm. Τέλος, οξινίζουμε τα διηθήματα (έτσι ώστε το pH να γίνει περίπου 2) και τα τοποθετούμε στο ψυγείο για περαιτέρω ανάλυση. Εκτός από τις βασικές, έγιναν και επιπλέον δειγματοληψίες για το διαχωρισμό του As(V) και του As(III) (speciation).

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος, κάθε δύο περίπου ώρες, πρέπει να γίνεται βαθμονόμηση του πεχάμετρου με τη βοήθεια των δύο διαλυμάτων αναφοράς με γνωστές τιμές pH (Fisher Scientific Buffer solution pH=4 and pH=7).

Οι αναλύσεις των δειγμάτων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αρσενικού που απομένει στην υδατική φάση σε σχέση με το pH αφού επιτευχθεί ισορροπία, έγιναν φασματοσκοπικά με φασματοφωτόμετρο. Επίσης, μετρήθηκε και η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων.

9.2.6 Σταθεροποίηση με ρινίσματα σιδήρου (Stabilization)

Σκοπός του πειράματος αυτού είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αρσενικού που απομένει στο διάλυμα μετά από την προσρόφησή του από ρινίσματα σιδήρου. Το πείραμα διεξήχθη σε συνθήκες ανάδευσης και για τρεις θερμοκρασίες: θερμοκρασία δωματίου 20-25°C, 40°C και 10°C και διήρκεσε 4 ώρες. Σε 24 πλαστικά φιαλίδια βάζουμε 20gr χώματος από το εδαφικό δείγμα ΕΛ-1 (air-dried). Τα 8 από αυτά θα χρησιμοποιηθούν για πείραμα στους 20-25°C, τα άλλα 8 για πείραμα στους 40°C και τα υπόλοιπα 8 για πείραμα στους 10°C. Σε κάθε ένα από αυτά προσθέτουμε 100ml συνθετικό H₂O Τρίγλιας, το οποίο παρασκευάστηκε στο εργαστήριο. Τα ρινίσματα σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν και έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν το αρσενικό με προσρόφηση, είναι ένας κοκκώδης σίδηρος που αγοράστηκε από το Connolly-GPM (Chicago, IL), η χημική σύσταση του οποίου είναι: Σίδηρος: 89,8%, Άνθρακας: 2,9%, Μαγγάνιο: 0,6%, Θείο: 0,1%, Φώσφορος: 0,1%, Πυρίτιο: 1,9% και Χαλκός: 0,2%. Αυτή η ποικιλία του σιδήρου επιλέχτηκε λόγω του αρκετά ομοιόμορφου μεγέθους των κόκκων της και επειδή έχει σχετικά υψηλή επιφάνεια προσρόφησης (1,8 m²/g) καθώς και υψηλή ικανότητα άμεσης αντίδρασης με το αρσενικό.

Τα πρώτα 4 πλαστικά φιαλίδια από κάθε θερμοκρασία περιέχουν:

- 1^ο πλαστικό φιαλίδιο: 20gr από το εδαφικό δείγμα + 100ml συνθετικό H₂O Τρίγλιας
- 2^ο πλαστικό φιαλίδιο: 20gr από το εδαφικό δείγμα + 100ml συνθετικό H₂O Τρίγλιας + 1gr ρινίσματος σιδήρου

- 3^ο πλαστικό φιαλίδιο: 20gr από το εδαφικό δείγμα + 100ml συνθετικό H₂O Τρίγλιας + 3gr ρινίσματος σιδήρου
- 4^ο πλαστικό φιαλίδιο: 20gr από το εδαφικό δείγμα + 100ml συνθετικό H₂O Τρίγλιας + 5gr ρινίσματος σιδήρου

Δημιουργούμε διπλές για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Μετράμε το pH σε ένα από τα διαλύματα και τοποθετούμε τα πλαστικά φιαλίδια στον αναδευτήρα για 4 ώρες χωρίς να κάνουμε ρύθμιση του pH και μετά τη διέλευση αυτού του χρονικού διαστήματος μετράμε το pH και κάνουμε τις δειγματοληψίες από όλα τα διαλύματα μαζί: τα δείγματα βγαίνουν από την ανάδευση και το μέρος της υδατικής φάσης τοποθετείται σε ειδικά φιαλίδια για φυγοκέντρωση. Η φυγοκέντρωση διαρκεί 15min στις 15000rpm και ο χρόνος της δεν προσμετράται στις 4 ώρες. Η υδατική φάση (περίπου 50ml) λαμβάνεται με σύριγγα και γίνεται διήθηση με φίλτρα των 0,45mm. Τέλος, οξινίζουμε τα διηθήματα (έτσι ώστε το pH να γίνει περίπου 2) και τα τοποθετούμε στο ψυγείο για περαιτέρω ανάλυση. Για τις αναλύσεις των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία και πιο συγκεκριμένα το όργανο Nanoband Explorer της εταιρίας Trace Detect.

Το συνθετικό νερό Τρίγλιας που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα παρασκευάστηκε στο εργαστήριο. Η χημική σύσταση του νερού της Τρίγλιας παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.1:

Πίνακας 9.1: Χημική σύσταση νερού Τρίγλιας [1]

Παράμετρος	Τιμή παραμέτρου
pH	6,94
Ca ²⁺	108,21 mg/L
Mg ²⁺	81,50 mg/L
HCO ₃ ⁻	634,4 mg/L
SO ₄ ⁻	42,6 mg/L
NO ₃ ⁻	72 mg/L
PO ₄ ⁻	0,478 mg/L
As total	140 µg/L

Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του συνθετικού νερού Τρίγλιας παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2:

Πίνακας 9.2: Άλατα παρασκευής συνθετικού νερού Τρίγλιας

Άλατα	Ποσότητα άλατος (gr) στο 1L H ₂ O Τρίγλιας
CaF ₂	0,0002
MgCl ₂	0,681
NaHCO ₃	0,873
K ₂ SO ₄	0,0773

9.3 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων

9.3.1 pH-μετρο

Για τον υπολογισμό του pH χρησιμοποιήθηκε φορητό pH-μετρο της εταιρίας ORION, το οποίο παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.1. Πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε δύο ώρες περίπου πρέπει να γίνεται βαθμονόμηση με τη βοήθεια των δύο διαλυμάτων αναφοράς με γνωστές τιμές pH (Fisher Scientific Buffer solution pH=4 and pH=7).



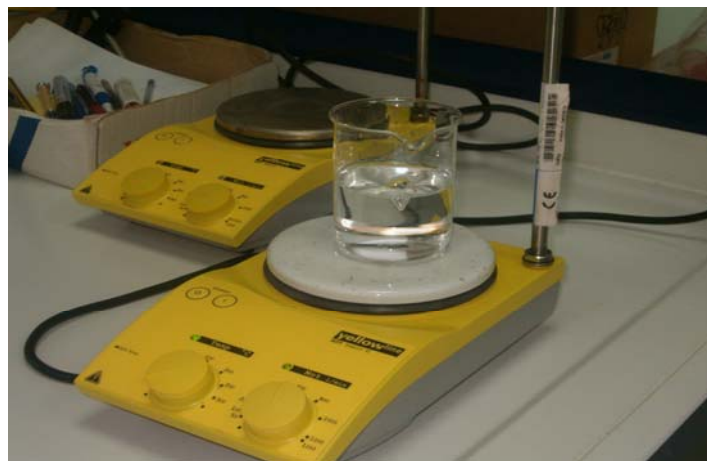
Εικόνα 9.1: Φορητό pH-μετρο της εταιρίας ORION

9.3.2 Αναδευτήρες

Οι αναδευτήρες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματά μας ήταν δύο ειδών: μηχανικοί και μαγνητικοί. Μηχανικοί αναδευτήρες χρησιμοποιήθηκαν στα κινητικά πειράματα, στα πειράματα ισορροπίας καθώς και στο πείραμα σταθεροποίησης με ρινίσματα σιδήρου για συνεχή ανάδευση των διαλυμάτων. Μαγνητικοί αναδευτήρες χρησιμοποιήθηκαν για την τιτλοδότηση του εδαφικού δείγματος ΕΛ-1. Ένας μηχανικός και ένας μαγνητικός αναδευτήρας παρουσιάζονται αντίστοιχα στις Εικόνες 9.2 και 9.3.



Εικόνα 9.2: Μηχανικός αναδευτήρας



Εικόνα 9.3: Μαγνητικός αναδευτήρας της εταιρίας Yellowline

9.3.3 Ζυγαριά

Για τη μέτρηση της ποσότητας των αντιδραστηρίων που ήταν απαραίτητα στα πειράματά μας χρησιμοποιήθηκε μία ψηφιακή ζυγαριά ακριβείας.

9.3.4 Φθορισμομετρία ολικής ανάκλασης ακτίνων-X (Total Reflection X-Ray Fluorescence – TXRF)

Για την ανάλυση των δειγμάτων της χώνευσης χρησιμοποιήθηκε φθορισμομετρία ολικής ανάκλασης ακτίνων-X με τη χρήση του οργάνου TXRF.

Θεωρία της φθορισμομετρίας ολικής ανάκλασης ακτίνων-X (TXRF)

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μία ειδική τεχνική φθορισμομετρίας ακτίνων-X για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται σε ένα διάλυμα, η φθορισμομετρία ολικής ανάκλασης ακτίνων-X. Σε αυτή την τεχνική, το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ένα ειδικό ανακλαστήρα (π.χ. επίπεδο γυαλί χαλαζία) και ακτινοβολείται υπό πολύ μικρή γωνία (μικρότερη της 1°). Υπό τις συνθήκες αυτές, οι πρωτογενείς ακτίνες-X υφίστανται ολική ανάκλαση πάνω στον χαλαζία και απομακρύνονται προς συγκεκριμένη κατεύθυνση. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται σημαντικά ο αριθμός των πρωτογενών ακτίνων-X που “εισχωρούν” στον ανιχνευτή, άρα και ο θόρυβος από αυτές. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνονται καλύτερα όρια ανίχνευσης που φτάνουν στην περιοχή των $\mu\text{g/kg}$.

Η ποιοτική ανάλυση (εύρεση των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα) είναι αρκετά ταχεία: μέσα σε 1-10 min είναι δυνατόν να προσδιοριστούν δεκάδες στοιχεία σε ένα δείγμα. Μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η πολυστοιχειακότητά της, δηλαδή η ταυτόχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων στο ίδιο φάσμα, που δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσης στοιχείων που δεν αναμένονταν σε ένα δείγμα.

Η ποσοτική ανάλυση είναι στις περισσότερες περιπτώσεις πιο περίπλοκη. Η ένταση των ακτίνων-X που καταγράφονται για ένα στοιχείο εξαρτώνται όχι μόνο από τη συγκέντρωσή του, αλλά και από τη βασική σύσταση (μήτρα) του δείγματος. Διαφορετική βασική σύσταση προξενεί διαφορετική απορρόφηση, δίνοντας διαφορετική ένταση ακόμη και εάν η συγκέντρωση του αναλυόμενου στοιχείου παραμένει η ίδια. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί είτε με τη χρήση κατάλληλων προτύπων, είτε με ανάπτυξη κατάλληλου υπολογιστικού λογισμικού για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων. Η ανάπτυξη αυτού του

υπολογιστικού λογισμικού απαιτεί ειδικές γνώσεις για τις ακτίνες-Χ και για αυτόν το λόγο συνήθως προσφέρεται έτοιμο από την εταιρεία-κατασκευαστή του οργάνου.

Η σταθερή σχετική απόκλιση κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 5-10% για τα μεσαίου και υψηλού ατομικού αριθμού στοιχεία, ενώ με πιο προσεκτική προετοιμασία και βαθμονόμηση μπορεί να φτάσει στο 0,3-1%. Για τα ελαφρύτερα στοιχεία τα αποτελέσματα είναι σαφώς υποδυέστερα. Ο χρόνος μέτρησης είναι συνήθως μερικά λεπτά της ώρας (min). Τα αποτελέσματα εξαρτώνται και από τον αριθμό των καταγραφόμενων ακτίνων-Χ και μπορούν να βελτιωθούν με επιμήκυνση του χρόνου μέτρησης. Τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης εξαρτώνται από το μετρούμενο στοιχείο όσο και από τη μήτρα του δείγματος και βρίσκονται συνήθως στην περιοχή των ppm (μέρη ανά εκατομμύριο). [37]

9.3.5 Συσκευή χώνευσης Microwave 3000

Ο χωνευτής Microwave 3000 είναι ένα ηλεκτρονικό όργανο 1400W, το οποίο στηρίζεται στην τεχνολογία μικροκυμάτων. Αποτελείται από 4 κύρια μέρη: την οθόνη, το ρότορα, τα vessels και τον αισθητήρα. Στα vessels τοποθετούνται τα δείγματα. Ο αισθητήρας εμπεριέχεται σε ένα vessel, το vessel αναφοράς όπως το ονομάζουμε, και είναι υπεύθυνος για τον έλεγχο της πίεσης και της θερμοκρασίας κατά τη διεξαγωγή της χώνευσης των δειγμάτων. Από την οθόνη μπορούμε να επιλέξουμε τη μέθοδο που θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε, καθώς και να παρακολουθήσουμε τη διεξαγωγή της χώνευσης. Ο περιστρεφόμενος ρότορας είναι υπεύθυνος για την ομογενή χώνευση όλων των δειγμάτων και η ελάχιστη ταχύτητά του είναι 3 rpm. Η συσκευή χώνευσης Microwave 3000 παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.4.



Εικόνα 9.4: Η συσκευή χώνευσης Microwave 3000

9.3.6 Φασματοφωτόμετρο

Τα φασματοφωτόμετρα είναι όργανα που χρησιμοποιούνται στη μελέτη της απορρόφησης ή εκπομπής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. Τα ουσιώδη εξαρτήματα ενός φασματοφωτόμετρου είναι: (1) μία σταθερή πηγή ακτινοβολίας, (2) ένα σύστημα φακών, καθρεφτών και σχισμών που ορίζουν, ευθυγραμμίζουν και εστιάζουν τη δέσμη, (3) ένας μονοχρωμάτορας για την ανάλυση της ακτινοβολίας σε επί μέρους μήκη κύματος ή “ζώνες” μηκών κύματος, (4) μια διαφανής κυψελίδα για το δείγμα και (5) ένας ανιχνευτής ακτινοβολίας με ένα σύστημα μέτρησης (ανάγνωση ή καταγραφή). Οι διάφορες ενώσεις απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης, σύμφωνα με το νόμο Lambert- Beer.

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις στα κινητικά πειράματα και στα πειράματα ισορροπίας είναι της εταιρίας Hach και είναι απλής δέσμης. Η αρχή λειτουργίας του είναι η εξής: μία δέσμη ακτινοβολίας από την πηγή εισέρχεται στο μονοχρωμάτορα και διαχωρίζεται από ένα πρίσμα ή φράγμα. Οι διάφορες ζώνες της ακτινοβολίας εστιάζονται στη σχισμή εξόδου, καθώς το στοιχείο διαχωρισμού περιστρέφεται. Η ακτινοβολία περνάει έπειτα από την κυψελίδα και εισέρχεται στον ανιχνευτή. Στην Εικόνα 9.5 παρουσιάζεται το φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Hach που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματά μας. [27], [38]



Εικόνα 9.5: Φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Hach

Μέθοδος για προσδιορισμό αρσενικού με το φασματοφωτόμετρο

Ο προσδιορισμός του αρσενικού και των φωσφορικών ιόντων έγινε με τη μέθοδο molybdenum-blue φασματοσκοπικά. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τρία αντιδραστήρια, τα

οποία παρασκευάζονται με τη χρήση αλάτων και οξέων ως εξής, κάθε φορά που πραγματοποιείται η ανάλυση διότι δεν μπορούν να συντηρηθούν:

1. Οξειδωτικό διάλυμα (Oxidizing solution). Παρασκευάστηκε με τη χρήση:

- 0,04gr KIO_3 (Potassium Iodate)
- 98ml H_2O
- 2ml HCl

2. Αναγωγικό διάλυμα (Reducing solution). Παρασκευάστηκε με τη χρήση:

- 5ml από το Συστατικό 1
- 10ml από το Συστατικό 2
- 10ml από το Συστατικό 3

Συστατικό 1	Συστατικό 2	Συστατικό 3
50ml H_2O	10ml H_2O	10ml H_2O
5ml H_2SO_4	1,4gr Na-meta-bisulfite	0,14gr Na-Thiosulfate

3. Διάλυμα ανάμιξης (Mixing solution). Παρασκευάστηκε με τη χρήση:

- 10ml από το Συστατικό 1
- 10ml από το Συστατικό 2
- 5ml από το Συστατικό 3
- 25ml από το Συστατικό 4

Συστατικό 1	Συστατικό 2	Συστατικό 3	Συστατικό 4
0,3gr Ammonium Molybdenum Hydrate	0,5gr Ascorbic Acid	0,07g Potassium Antimony Tartrate	50ml H_2O
10ml H_2O	10ml H_2O	50ml H_2O	6,0ml H_2SO_4

Η καμπύλη βαθμονόμησης (calibration curve) κατασκευάζεται από την απορρόφηση που παρουσιάζουν διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης, τα πρότυπα διαλύματα. Οι καμπύλες βαθμονόμησης επιτρέπουν τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ενός διαλύματος, όταν είναι γνωστή η απορρόφησή του. Είναι απαραίτητη λοιπόν, η κατασκευή δύο καμπυλών βαθμονόμησης, μία για το αρσενικό και μία για τα φωσφορικά. Για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν αρχικά δύο ενδιάμεσα διαλύματα αρσενικού και φωσφορικών. Από αυτά τα διαλύματα προέκυψαν τα πρότυπα.

Ενδιάμεσα διαλύματα:

1. Διάλυμα 1 As. Παρασκευάστηκε με την ανάμιξη:

- 40ml H₂O
- 1,25ml As(V) 1000 ppm
- 0,4166ml HCl Optima

Με τη βοήθεια του νόμου της αραίωσης ($C_{\text{τελ}} \cdot V_{\text{τελ}} = C_{\text{αρχ}} \cdot V_{\text{αρχ}}$) και με αντικατάσταση των παραπάνω ($C_{\text{αρχ}} = 1000 \text{ ppm As} = 1000 \text{ mg/l}$, $V_{\text{αρχ}} = 1,25 \text{ ml As}$, $V_{\text{τελ}} = 41,666 \text{ ml}$) υπολογίσαμε την τελική συγκέντρωση $C_{\text{τελ}} = 30 \text{ mg/l} = 30 \text{ ppm As(V)}$.

2. Διάλυμα 2 PO₄⁻³:

Έχουμε διάλυμα $1000 \text{ mg/L PO}_4^{-3} = (1000 \text{ mg/l} \cdot 10^{-3} \text{ gr/l}) / 94,97 \text{ gr/mol} = 10,529 \text{ mM}$.

Θέλουμε $C_{\text{τελ}} = 1 \text{ mM}$ και $V_{\text{τελ}} = 25 \text{ ml}$. Με τη βοήθεια του νόμου της αραίωσης ($C_{\text{τελ}} \cdot V_{\text{τελ}} = C_{\text{αρχ}} \cdot V_{\text{αρχ}}$) και με αντικατάσταση των παραπάνω ($C_{\text{αρχ}} = 10,529 \text{ mM}$, $C_{\text{τελ}} = 1 \text{ mM}$, $V_{\text{τελ}} = 25 \text{ ml}$) υπολογίσαμε τον αρχικό όγκο $V_{\text{αρχ}} = 2,374 \text{ ml}$.

Έτσι, τα πρότυπα διαλύματα που θα χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης έχουν τις εξής συγκεντρώσεις σε As(V) και PO₄⁻³:

Πρότυπο δ/μα 1: 150 μg/L As + 2,5 μM PO₄

Πρότυπο δ/μα 2: 300 μg/L As + 5 μM PO₄

Πρότυπο δ/μα 3: 600 μg/L As + 7,5 μM PO₄

Πρότυπο δ/μα 4: 1000 μg/L As + 10 μM PO₄

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα πρότυπα διαλύματα ακολουθούν όλη τη διαδικασία ανάλυσης.

Κάθε ένα δείγμα τοποθετείται σε δύο πλαστικά φιαλίδια. Στο ένα βάζουμε 300μL οξειδωτικό διάλυμα (oxidizing solution) και στο άλλο 300μL αναγωγικό (reducing solution) και

περιμένουμε 30min. Στη συνέχεια προσθέτουμε 300μL διαλύματος ανάμιξης (mixing solution) και περιμένουμε άλλες δύο ώρες. Τέλος, πραγματοποιούμε τις αναλύσεις μας με το φασματοφωτόμετρο επιλέγοντας τη μέθοδο “program 490 for PO₄” σε μήκος κύματος 890nm (αφού έχουμε κάνει zeroing με nanopure water) και διαβάζουμε απορρόφηση. Από την απορρόφηση του δείγματος στο οποίο έχει προστεθεί το αναγωγικό αντιδραστήριο, προκύπτει η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων. Από τη διαφορά στην απορρόφηση των δειγμάτων με το οξειδωτικό και το αναγωγικό αντιδραστήριο, προκύπτει η συγκέντρωση του ολικού αρσενικού.

Όλη τη διαδικασία της ανάλυσης ακολουθούν και δυο τυφλά δείγματα, τα οποία περιέχουν μόνο απιονισμένο νερό και τα αντιδραστήρια. Η απορρόφηση των τυφλών δειγμάτων αφαιρείται από την απορρόφηση των εξεταζόμενων διαλυμάτων. Έτσι για την παρασκευή των τυφλών δειγμάτων έχουμε:

Οξειδωτικό τυφλό	Αναγωγικό τυφλό
3ml H ₂ O	3ml H ₂ O
0,3ml οξειδωτικού διαλύματος	0,3ml αναγωγικού διαλύματος
0,3ml διαλύματος ανάμιξης	0,3ml διαλύματος ανάμιξης

9.3.7 Nanoband Explorer

Για τις αναλύσεις των δειγμάτων του πειράματος σταθεροποίησης (stabization) με ρινίσματα σιδήρου, δηλαδή για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αρσενικού που απομένει στο διάλυμα μετά από την προσρόφηση του από τα ρινίσματα σιδήρου, χρησιμοποιήθηκε ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία με το όργανο Nanoband Explorer της εταιρίας Trace Detect, το οποίο παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.6. Η ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία είναι μία ευαίσθητη ηλεκτροαναλυτική μέθοδος για τη μέτρηση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων μετάλλων και παρέχει πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης. Το Nanoband Explorer αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα: (1) το όργανο καταγραφής, (2) το λογισμικό για την εμφάνιση των αποτελεσμάτων, (3) ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα επικαλυμένο με χρυσό, (4) ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο, (5) ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, (6) έναν αισθητήρα θερμοκρασίας και (7) τα εξαρτήματα καθαρισμού του ηλεκτροδίου. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εκάστοτε μετάλλου, στην περίπτωση μας του αρσενικού, γίνεται με τη μέτρηση του ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει του αναπτυσσόμενου δυναμικού: Η επικάθιση των μεταλλικών ιόντων γίνεται στο

ηλεκτρόδιο μέτρησης, αφού η επιφάνειά του έχει επικαλυφθεί με ένα μέταλλο, χρυσό στην προκειμένη περίπτωση. Το μέταλλο αναδιαλύεται και λαμβάνουμε τη μέτρηση του ρεύματος καθώς σαρώνεται το δυναμικό. Οι κορυφές του ρεύματος εμφανίζονται σε συγκεκριμένες τιμές δυναμικού, οι οποίες σχετίζονται με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του αρσενικού. Το ύψος ή το εμβαδόν της κορυφής του ρεύματος μπορεί να συσχετιστεί γραμμικά με τη συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα.

Προετοιμασία για ανάλυση με το Nanoband Explorer

- Διάλυμα επικάλυψης χρυσού 50ppm (gold plating solution) από 1000ppm διάλυμα χρυσού (gold solution) σε 50ml ογκομετρική φιάλη

$$V_{αρχ} = \frac{50 \text{ ppm} \cdot 50 \text{ ml}}{1000 \text{ ppm}} = 2,5 \text{ ml}$$

- Διάλυμα 2M HCl από HCl 37% ή 12M σε ογκομετρική φιάλη των 100ml

$$V_{αρχ} = \frac{2 \text{ M} \cdot 100 \text{ ml}}{12 \text{ M}} = 16,66 \text{ ml} \approx 16,7 \text{ ml}$$

Βάζουμε 16,7ml σε περίπου 50ml nanopure νερού και κατόπιν προσθέτουμε nanopure νερό έως 100ml (καλή ανάμιξη).

- Τυφλό διάλυμα (blank solution) 0,14M HCl: Διάλυμα 0,14M HCl από 2M HCl

$$V_{αρχ} = \frac{0,14 \text{ M} \cdot 100 \text{ ml}}{2 \text{ M}} = 7 \text{ ml}$$

- Διάλυμα 0,5N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ σε ογκομετρική φιάλη των 10ml

MW=248,18gr/mol

Διάλυση m=1,25gr στερεού $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ με nanopure νερό έως τα 10ml.

Εναλλακτικά: διάλυση m=3,125gr στερεού $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ με nanopure νερό έως τα 25ml.

- Διάλυμα 10% HNO_3 (από το πυκνό 69,5%) για πλύση ηλεκτροδίων

$$V_{αρχ} = \frac{10\% \cdot 50 \text{ ml}}{69,5\%} = 7,2 \text{ ml}$$

- Πρότυπο διάλυμα 20ppm As(III) σε 10ml

Η παρασκευή γίνεται από το πρότυπο διάλυμα As(III) 1000ppm της εταιρείας Fluka (σε ογκομετρική φιάλη των 10ml) με οξύνιση σε 2% HNO₃.

$$\text{Για το As(III) η αραιώση γίνεται: } V_{\alpha\rho\chi} = \frac{20\text{ ppm} \cdot 10\text{ml}}{1000\text{ ppm}} = 0,2\text{ml} = 200\mu\text{L}$$

$$\text{Για το HNO}_3 \text{ η αραιώση γίνεται: } V_{\alpha\rho\chi} = \frac{2\% \cdot 10\text{ml}}{69,5\%} = 0,2877\text{ml} = 287,7\mu\text{L}$$

- Πρότυπα διαλύματα (standards) για την κατασκευή πρότυπων καμπυλών: 10ppb, 15ppb, 25ppb, 50ppb και 100ppb.

Η παρασκευή γίνεται ως εξής: Σε ογκομετρική φιάλη των 50ml βάζουμε 20ml nanopure νερό + 3,5ml διαλύματος HCl 2M + V_{αρχ} από As(III) 20ppm.

$$\text{Πρότυπο 100ppb As(III): } V_{\alpha\rho\chi} = \frac{100\text{ ppb} \cdot 50\text{ml}}{20000\text{ ppb}} = 0,25\text{ml} = 250\mu\text{L}$$

$$\text{Πρότυπο 50ppb As(III): } V_{\alpha\rho\chi} = \frac{50\text{ ppb} \cdot 50\text{ml}}{20000\text{ ppb}} = 0,125\text{ml} = 125\mu\text{L}$$

$$\text{Πρότυπο 25ppb As(III): } V_{\alpha\rho\chi} = \frac{25\text{ ppb} \cdot 50\text{ml}}{20000\text{ ppb}} = 0,0625\text{ml} = 62,5\mu\text{L}$$

$$\text{Πρότυπο 15ppb As(III): } V_{\alpha\rho\chi} = \frac{15\text{ ppb} \cdot 50\text{ml}}{20000\text{ ppb}} = 0,0375\text{ml} = 37,5\mu\text{L}$$

$$\text{Πρότυπο 10ppb As(III): } V_{\alpha\rho\chi} = \frac{10\text{ ppb} \cdot 50\text{ml}}{20000\text{ ppb}} = 0,025\text{ml} = 25\mu\text{L}$$

Πρότυπο 5ppb As(III) σε ογκομετρική φιάλη των 100ml:

$$V_{\alpha\rho\chi} = \frac{5\text{ ppb} \cdot 100\text{ml}}{20000\text{ ppb}} = 0,025\text{ml} = 25\mu\text{L}$$

Πρότυπο 2ppb As(III) σε ογκομετρική φιάλη των 100ml:

$$V_{\alpha\rho\chi} = \frac{2\text{ ppb} \cdot 100\text{ml}}{20000\text{ ppb}} = 0,01\text{ml} = 10\mu\text{L}$$

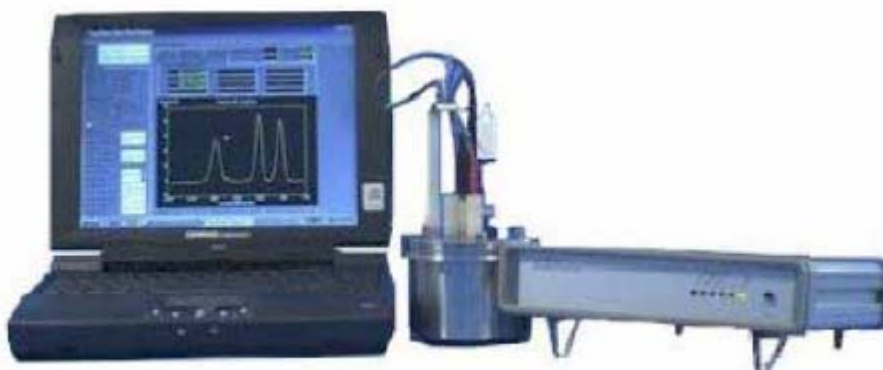
- Δείγματα

Όλα τα δείγματα πρέπει να έχουν τελικό όγκο 50ml, γι' αυτό το λόγο σε κάθε δείγμα αφού προσθέσουμε 0,6ml HCl 37% (600μL), προσθέτουμε και τον ανάλογο όγκο nanopure νερού. Σε όλα τα δείγματα προσθέτουμε 150μL Na₂S₂O₃ · 5H₂O 0,5N και αναδεύουμε σε μαγνητικό αναδευτήρα για 15min.

- Διαδικασία

Πρώτα απ' όλα πρέπει να γίνει καθαρισμός του ηλεκτροδίου όπως προβλέπει η μέθοδος. Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο τοποθετείται μέσα στο διάλυμα χρυσού. Στη συνέχεια γίνεται η επικάλυψή του με χρυσό για χρόνο επικάλυψης 5sec. Οι τιμές ρεύματος που προκύπτουν δεν θα πρέπει να ξεπερνούν τα 150nA, αλλιώς το ηλεκτρόδιο δεν είναι καθαρό. Στη συνέχεια γίνεται η επικάλυψη του ηλεκτροδίου με χρυσό για χρόνο επικάλυψης 55sec. Οι τιμές ρεύματος που προκύπτουν δεν θα πρέπει να ξεπερνούν τα 200nA, αλλιώς το ηλεκτρόδιο δεν είναι καθαρό και πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία καθαρισμού. Έπειτα, το ηλεκτρόδιο εισέρχεται στο τυφλό διάλυμα και επιλέγεται η συνεχής μέτρηση, λαμβάνοντας έτσι αυτόματη μέτρηση ανά 5sec. Μετά από μερικές επαναλήψεις και αφού διαπιστωθεί ότι δεν εμφανίζεται κανένα μέταλλο στο διάλυμα αυτό (γεγονός που υποδηλώνεται από την διατήρηση μηδενικού ρεύματος σε όλες τις τάσεις), διακόπτουμε τις μετρήσεις. Το ηλεκτρόδιο είναι καθαρό, οπότε μπορούν να αρχίσουν οι μετρήσεις των προτύπων διαλυμάτων και των δειγμάτων.

Αφού το ηλεκτρόδιο καθαριστεί με nanopure νερό, τοποθετείται διαδοχικά στα πρότυπα διαλύματα (standards) αρσενικού. Με τον ίδιο τρόπο κάνουμε τις μετρήσεις και στα δείγματά μας. Ανάμεσα σε κάθε μέτρηση, το ηλεκτρόδιο καθαρίζεται με nanopure νερό και ανά 10-15 μετρήσεις καθαρίζεται με τη χρήση του buffering rad. Η συχνότητα του καθαρισμού του ηλεκτροδίου με τον τρόπο αυτό, υποδεικνύεται από την έλλειψη επαναληψιμότητας στις μετρήσεις. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται ένα από τα πρότυπα διαλύματα για επιβεβαίωση της επαναληψιμότητας.



Εικόνα 9.6: Το όργανο Nanoband Explorer της εταιρίας Trace Detect

10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

10.1 Χαρακτηρισμός του εδάφους των δειγμάτων

Προσδιορισμός υγρασίας

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της υγρασίας των 5 δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.1.

Πίνακας 10.1: Υγρασία των 5 δειγμάτων σε gr και ποσοστό %

Δείγμα	Υγρασία (gr)	Υγρασία (%)
ΕΛ-1	89,9	22%
ΕΛ-2	80,6	18,7%
ΕΛ-3	57,3	13,01%
PL-1	54	12,34%
FL-1	72,6	17,23%

Παρατηρούμε ότι η υγρασία των δειγμάτων κυμαίνεται από 12,34% έως 22%. Τη μικρότερη υγρασία έχει το δείγμα PL-1 από την περιοχή Πλάγια, βόρεια της γεώτρησης δοκιμών, ενώ τη μεγαλύτερη υγρασία έχει το δείγμα ΕΛ-1 300μ νότια των Ελαιοχωρίων, από καλλιέργεια καλαμποκιού, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας. Ο μέσος όρος της υγρασίας των δειγμάτων είναι 16,66%.

Προσδιορισμός pH

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του pH των 5 δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.2. Παρατηρούμε ότι το pH των δειγμάτων κυμαίνεται από 7,99 έως 8,06. Το μεγαλύτερο pH που εμφανίζεται είναι του δείγματος ΕΛ-1, ενώ το μικρότερο pH είναι του δείγματος ΕΛ-3. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι τα δείγματά μας έχουν βασικό pH. Ο μέσος όρος του pH των δειγμάτων είναι 8,02. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι οι αποκλίσεις στις μετρήσεις του pH των διπλετών είναι πολύ μικρές, οπότε οι μετρήσεις μας ήταν ακριβείς.

Πίνακας 10.2: Το pH των 5 δειγμάτων

Δείγμα	pH(A)	pH(B)	Μ.Ο. pH(A),(B)	Απόκλιση (%)
ΕΛ-1	8,06	8,05	8,06	0,12%
ΕΛ-2	8,01	8,01	8,01	0%
ΕΛ-3	7,95	8,03	7,99	-1%
PL-1	8,02	8,01	8,06	0,12%
FL-1	8,02	8,04	8,03	-0,25%

Προσδιορισμός πυκνότητας

Τα αποτελέσματα για την πυκνότητα και το πορώδες των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.3.

Πίνακας 10.3: Αποτελέσματα για την πυκνότητα και το πορώδες των δειγμάτων

Δείγμα	Μέση ξηρή πυκνότητα (kg/m ³)	Μέση υγρή πυκνότητα (kg/m ³)	Μέσο πορώδες (%)
ΕΛ-1	1100	1560	46%
ΕΛ-2	1068	1468	40%
ΕΛ-3	1268	1719	45%
PL-1	1245	1794	55%
FL-1	1096	1547	45%

Παρατηρούμε ότι η ξηρή πυκνότητα των δειγμάτων κυμαίνεται από 1068 έως 1268 kg/m³. Ο μέσος όρος της είναι 1155,4 kg/m³. Η υγρή πυκνότητα των δειγμάτων κυμαίνεται από 1468 έως 1794 kg/m³ και ο μέσος όρος της είναι 1617,6 kg/m³. Όσον αφορά το πορώδες των δειγμάτων έχουμε διακύμανση από 40% έως 55% με μέσο όρο 46,2%.

Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο (CHN)

Τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας % σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.4. Πρέπει να σημειωθεί ότι η τιμή που πήραμε για τον άνθρακα, είναι το ποσοστό του οργανικού άνθρακα.

Πίνακας 10.4: Αποτελέσματα περιεκτικότητας (%) των δειγμάτων σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο

Στοιχείο	Ποσοστό (%)
C	1,02%
H	3,02%
N	0,34%

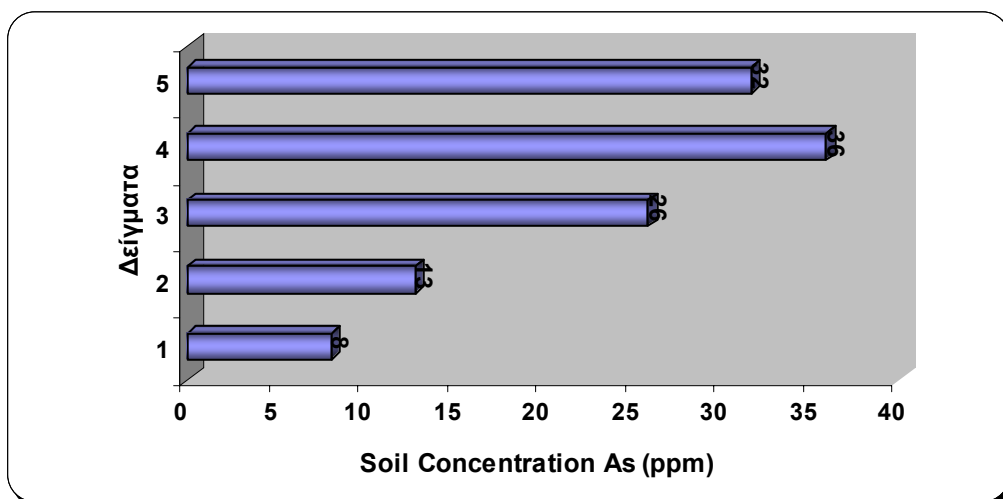
10.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού μετά από χώνευση και ανάλυση με το όργανο TXRF

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού στο έδαφος, καθώς και του σιδήρου παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.5 και αναπαριστώνται στα Διαγράμματα 10.1 και 10.2.

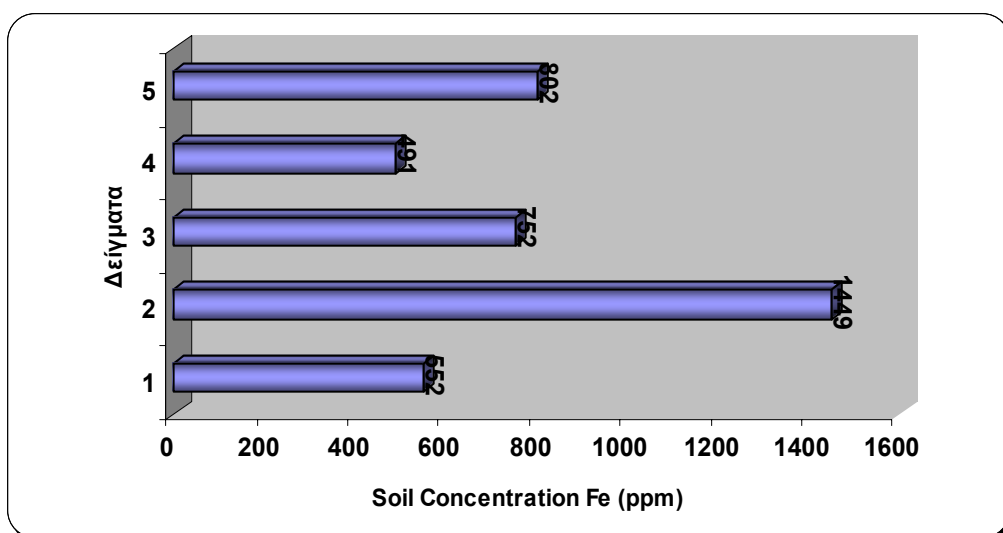
Πίνακας 10.5: Αποτελέσματα της συγκέντρωσης του ολικού αρσενικού στο έδαφος

Δείγμα	Δείγμα	Concentration soil As (ppm)	Concentration soil Fe (ppm)
1	ΕΛ-1	8	552
2	ΕΛ-2	13	1449
3	ΕΛ-3	26	752
4	PL-1	36	491
5	FL-1	32	802

Στο Διάγραμμα 10.1, παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του αρσενικού στα δείγματα κυμαίνεται από 8 ppm έως 36 ppm. Τη μεγαλύτερη συγκέντρωση αρσενικού έχει το δείγμα PL-1.



Διάγραμμα 10.1: Αποτελέσματα αναλύσεων για συγκέντρωση ολικού αρσενικού στα εδαφικά δείγματα

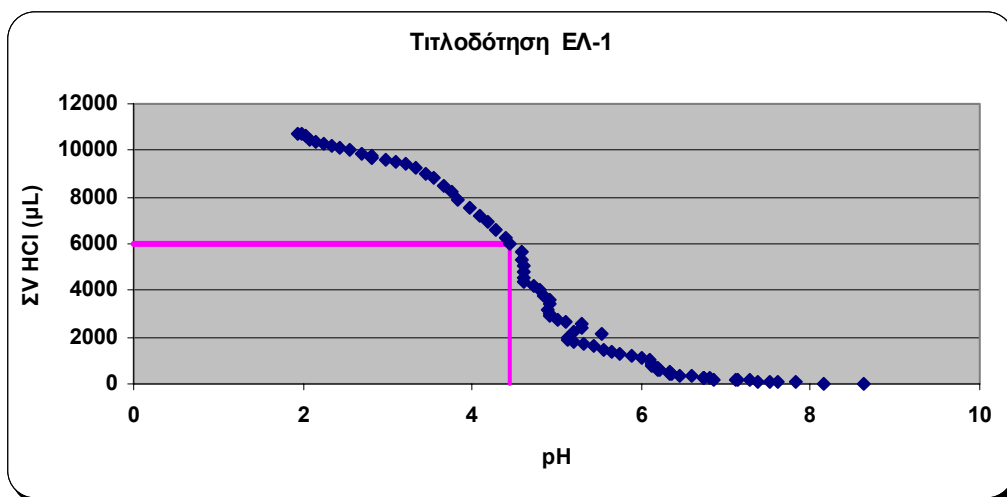


Διάγραμμα 10.2: Αποτελέσματα αναλύσεων για συγκέντρωση σιδήρου στα εδαφικά δείγματα

Στο Διάγραμμα 10.2, παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του σιδήρου στα δείγματα κυμαίνεται από 491 ppm έως 1449 ppm. Τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σιδήρου έχει το δείγμα ΕΛ-2.

10.3 Τιτλοδότηση

Τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης του δείγματος ΕΛ-1 συνοψίζονται στο Διάγραμμα 10.3.

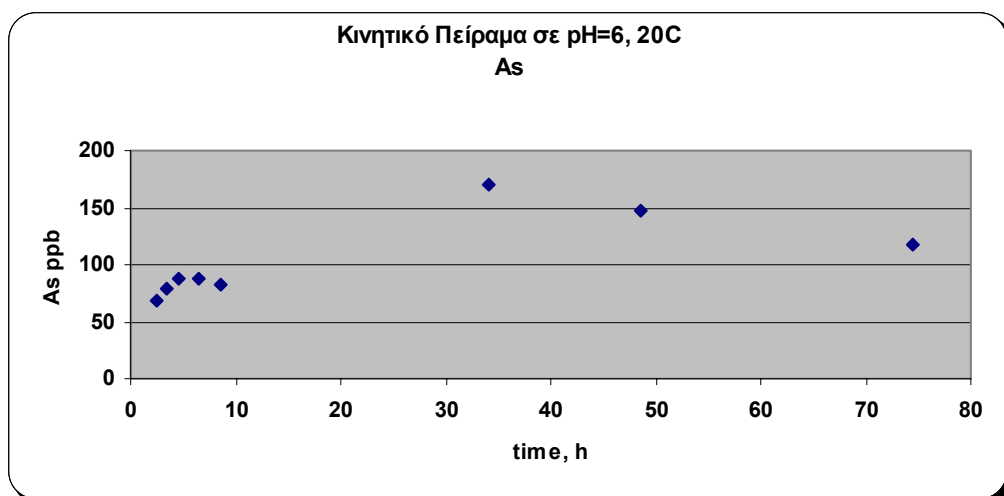


Διάγραμμα 10.3: Αποτελέσματα τιτλοδότησης του δείγματος ΕΛ-1 με προσθήκη οξέος

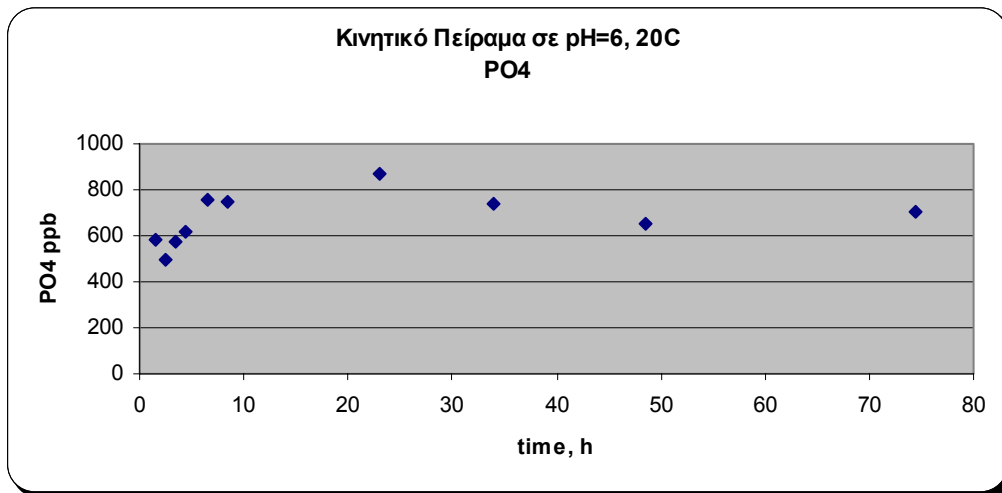
Από το Διάγραμμα 10.3 παρατηρείται ότι υπάρχει μόνο ένα σημείο αλλαγής της κυρτότητας της καμπύλης τιτλοδότησης. Κανονικά, έπρεπε να εμφανιστούν δύο σημεία αλλαγής της κυρτότητας, οπότε και δύο τιμές K_A . Το δείγμα μας λοιπόν έχει μόνο ένα K_A , το οποίο είναι περίπου ίσο με $10^{-4.44}$ ($pH=pK_A=4.44$) όπως προκύπτει από το διάγραμμα και αντιπροσωπεύει τα οργανικά.

10.4 Κινητικό πείραμα εκχύλισης τύπου Batch (kinetic)

Τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων για $pH=6$ και $pH=8$ σε θερμοκρασία δωματίου $20^{\circ}C$, τα οποία περιγράφονται στην παράγραφο 9.2.4, δίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



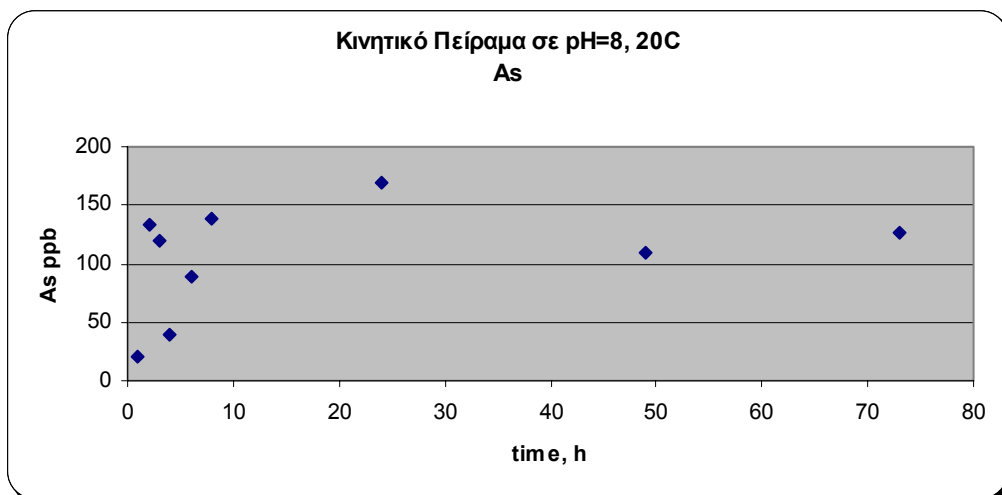
Διάγραμμα 10.4: Η συγκέντρωση του αρσενικού στο κινητικό πείραμα για $pH=6$ στους $20^{\circ}C$



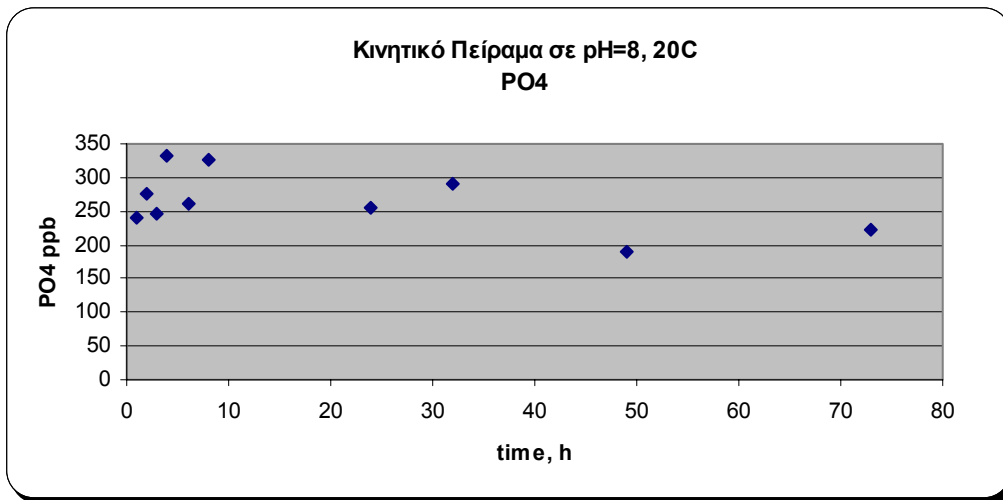
Διάγραμμα 10.5: Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο κινητικό πείραμα για pH=6 στους 20°C

Στο Διάγραμμα 10.4, για pH=6, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του αρσενικού με την πάροδο του χρόνου και επίτευξη σταθερών συνθηκών μετά από την πάροδο 34 περίπου ωρών. Η μέση συγκέντρωση του αρσενικού στην κατάσταση σταθερών συνθηκών είναι περίπου 145 ppb.

Στο Διάγραμμα 10.5, για pH=6, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών με την πάροδο του χρόνου και επίτευξη σταθερών συνθηκών μετά από την πάροδο 23 περίπου ωρών. Η μέση συγκέντρωση των φωσφορικών στην κατάσταση σταθερών συνθηκών είναι περίπου 740,3 ppb.



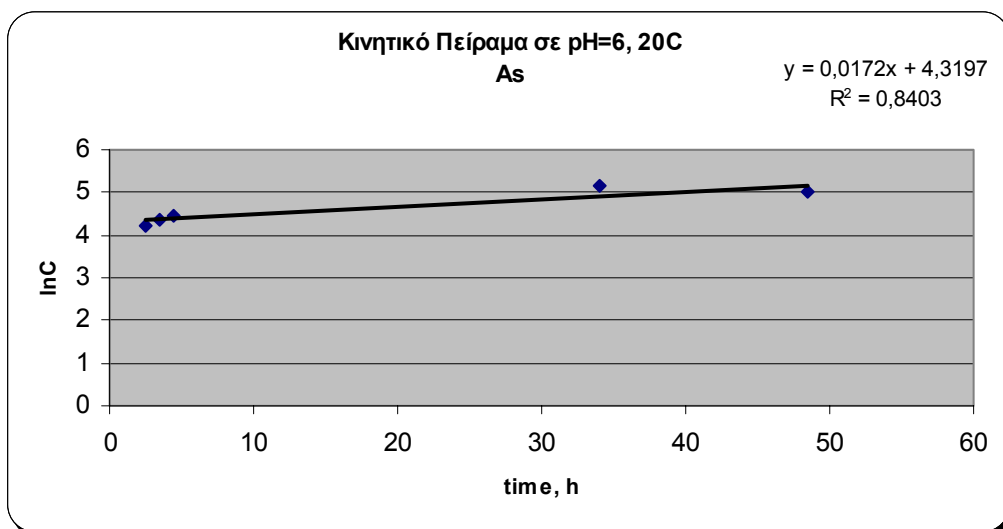
Διάγραμμα 10.6: Η συγκέντρωση του αρσενικού στο κινητικό πείραμα για pH=8 στους 20°C



Διάγραμμα 10.7: Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο κινητικό πείραμα για pH=8 στους 20°C

Στο Διάγραμμα 10.6, για pH=8, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του αρσενικού με την πάροδο του χρόνου και επίτευξη σταθερών συνθηκών μετά από την πάροδο 24 περίπου ωρών. Η μέση συγκέντρωση του αρσενικού στην κατάσταση σταθερών συνθηκών είναι περίπου 134,7 ppb.

Στο Διάγραμμα 10.7, για pH=8, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών με την πάροδο του χρόνου και επίτευξη σταθερών συνθηκών μετά από την πάροδο 32 περίπου ωρών. Η μέση συγκέντρωση των φωσφορικών στην κατάσταση σταθερών συνθηκών είναι περίπου 235,1 ppb.

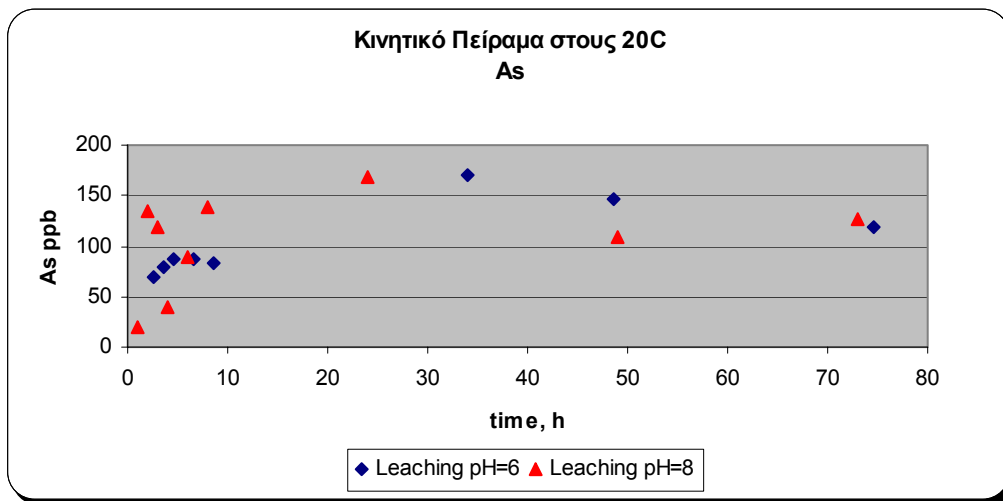


Διάγραμμα 10.8: Γραμμικοποιημένη μορφή του κινητικού πειράματος για pH=6 στους 20°C

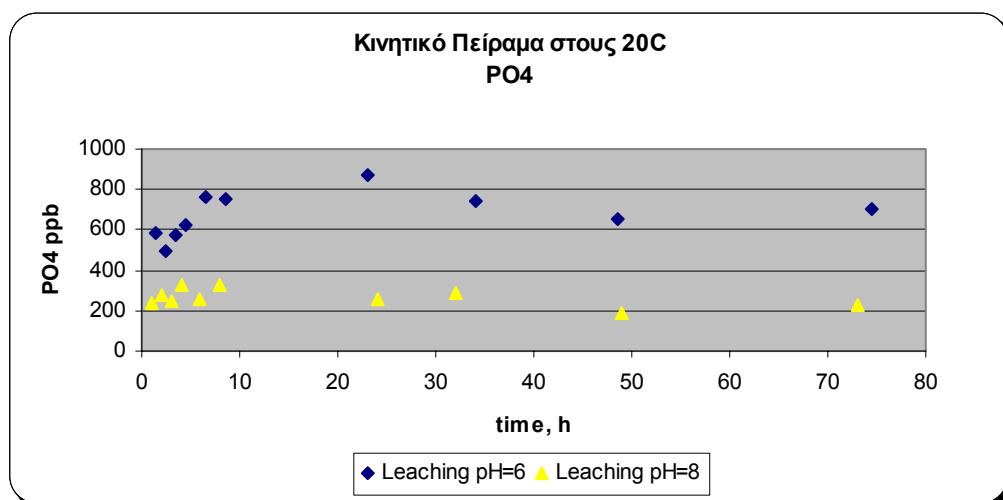
Όπως παρατηρείται από την εξίσωση στο Διάγραμμα 10.8 για pH=6, η τιμή της κινητικής σταθεράς k είναι $k=0,0172 \text{ hr}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ημίσειας ζωής υπολογίζεται:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 \Leftrightarrow t_{1/2} = 40,3 \text{ hr}$$

Η εκχύλιση του αρσενικού για pH=8 γίνεται πολύ γρήγορα, οπότε δεν ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Για αυτό το λόγο, δεν παρατίθεται η γραμικοποιημένη μορφή του κινητικού πειράματος για pH=8.



Διάγραμμα 10.9: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης αρσενικού στο κινητικό πείραμα σε pH=6 και pH=8, στους 20°C

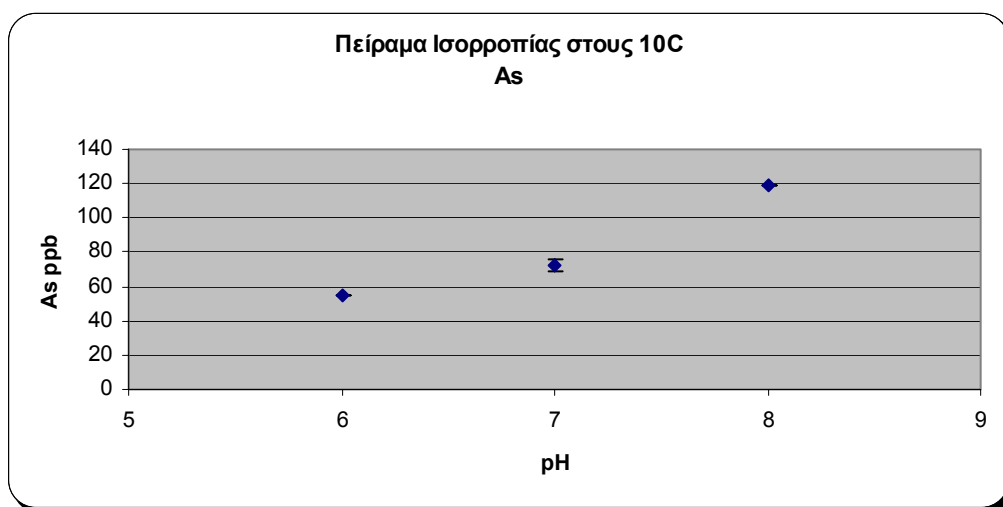


Διάγραμμα 10.10: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης των φωσφορικών στο κινητικό πείραμα σε pH=6 και pH=8, στους 20°C

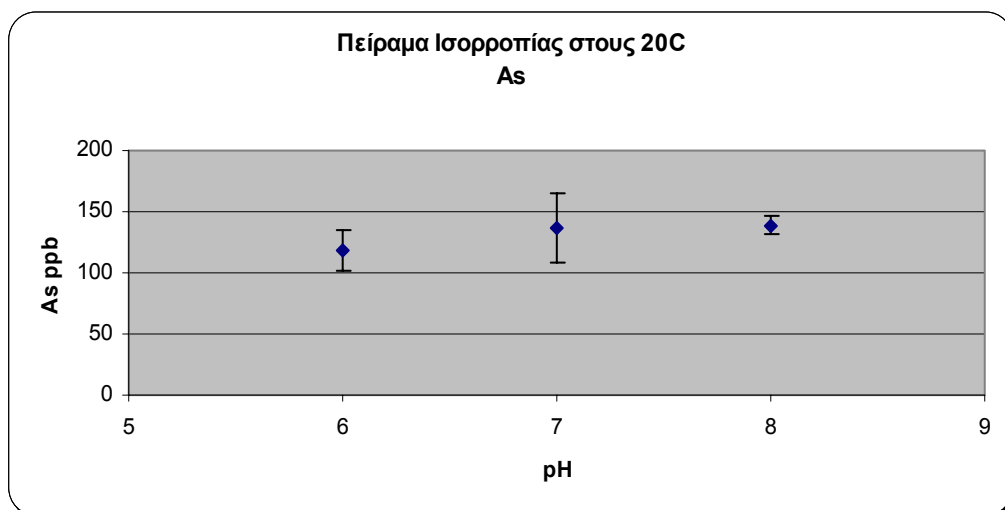
Από το Διάγραμμα 10.9 συμπεραίνουμε ότι η συγκέντρωση του αρσενικού που εκχυλίζεται από το εδαφικό δείγμα στο διάλυμα είναι περίπου ίδια μετά την επίτευξη ισορροπίας για $\text{pH}=6$ και $\text{pH}=8$. Συγκρίνοντας τις μέσες συγκεντρώσεις, για $\text{pH}=6$ έχουμε 130 ± 38 ppb As και για $\text{pH}=8$ έχουμε $135,8 \pm 25$ ppb As, δηλαδή οι μέσες συγκεντρώσεις είναι στατιστικά ισοδύναμες. Στο Διάγραμμα 10.10 αναμενόταν η συγκέντρωση των φωσφορικών που εκχυλίζονται να είναι μεγαλύτερη για $\text{pH}=8$. Παρατηρούμε όμως ότι η συγκέντρωσή τους είναι μεγαλύτερη για $\text{pH}=6$. Αυτό συμβαίνει διότι αφού γίνεται η εκχύλιση του αρσενικού από την επιφάνεια των οξειδίων του σιδήρου, τα φωσφορικά που είναι αρνητικά φορτισμένα σε μεγάλα pH , επαναπροσροφώνται.

10.5 Πείραμα ισορροπίας τύπου Batch (equilibrium)

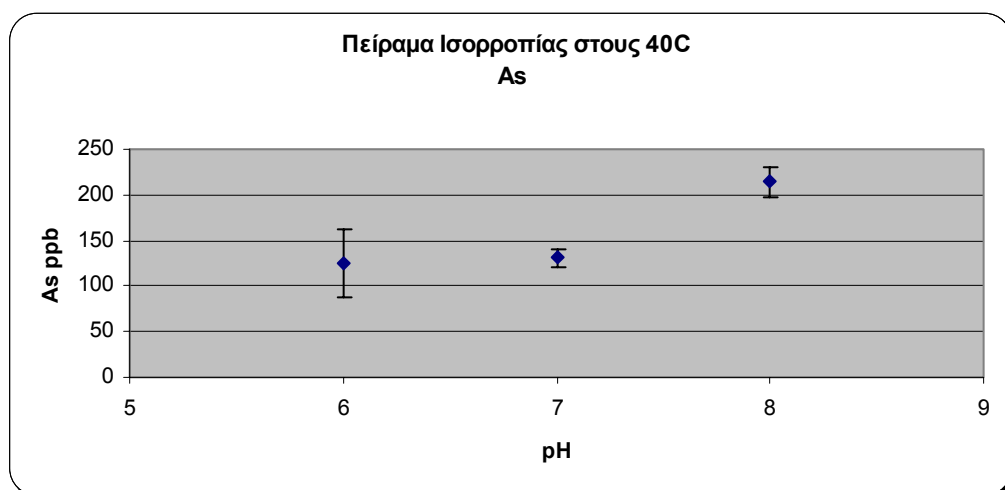
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας για $\text{pH}=6$, $\text{pH}=7$ και $\text{pH}=8$ σε θερμοκρασίες των 10°C , των 20°C και των 40°C , τα οποία περιγράφονται στην παράγραφο 9.2.5, δίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



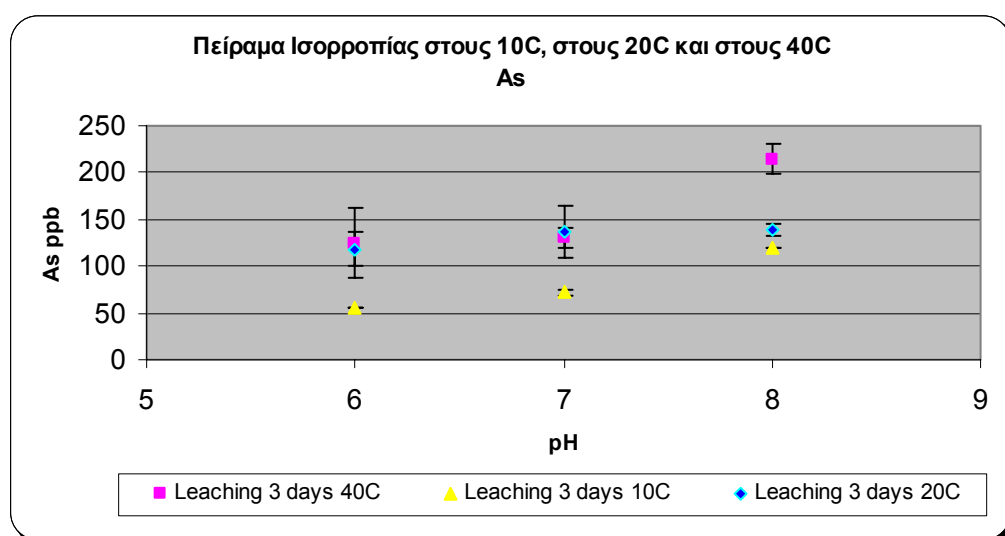
Διάγραμμα 10.11: Η συγκέντρωση του αρσενικού στο πείραμα ισορροπίας στους 10°C



Διάγραμμα 10.12: Η συγκέντρωση του αρσενικού στο πείραμα ισορροπίας στους 20°C



Διάγραμμα 10.13: Η συγκέντρωση του αρσενικού στο πείραμα ισορροπίας στους 40°C



Διάγραμμα 10.14: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης του αρσενικού στο πείραμα ισορροπίας στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C

Με βάση το διαχωρισμό του As(V) και του As(III) (speciation) που διενεργήσαμε, εκχυλίζεται το As(V) και όχι το As(III). Στα Διαγράμματα 10.11, 10.12, 10.13 και 10.14, παρατηρούμε μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του αρσενικού που εκχυλίζεται από το εδαφικό δείγμα στο διάλυμα, με την αύξηση του pH. Αυτό είναι αναμενόμενο, διότι με την αύξηση του pH οι επιφάνειες των οξειδίων του σιδήρου (Fe) που βρίσκονται στο έδαφος φορτίζονται αρνητικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απωθούν-απελευθερώνουν το αρνητικά φορτισμένο As(V). Για το λόγο αυτό έχουμε μεγαλύτερη εκχύλιση αρσενικού με την αύξηση του pH.

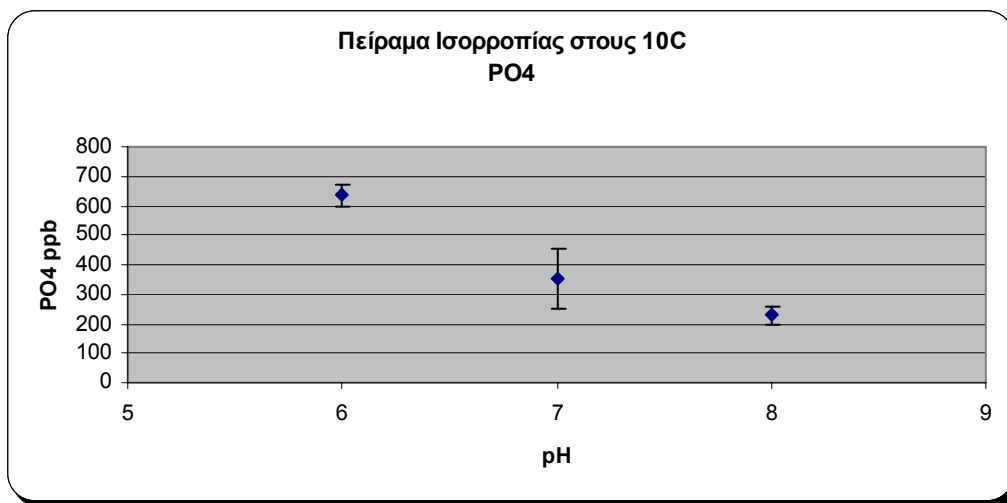
Στατιστική ανάλυση

Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων που μας έδωσαν τα παραπάνω διαγράμματα θα διενεργηθεί στατιστική ανάλυση (t-Test Analysis) συγκρίνοντας τις τιμές ανά ζεύγη. Τα αποτελέσματα του t-Test Analysis δίνονται στον Πίνακα 10.6.

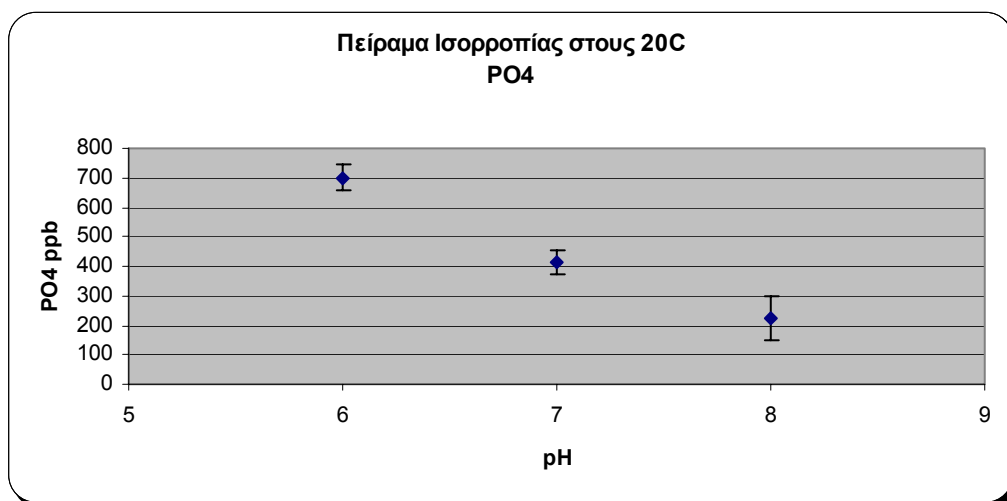
Πίνακας 10.6: Αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης (t-Test Analysis) για το αρσενικό στο πείραμα ισορροπίας

t-Test Analysis Σύγκριση ανά ζεύγη για το As			
	pH=6,7 10°C	pH=7,8 10°C	pH=6,8 10°C
t	-3,11	-4,25	-11,55
t_{critical}	2,92	2,92	2,92
	pH=6,7 20°C	pH=7,8 20°C	pH=6,8 20°C
t	-0,76	-0,13	-2,6
t_{critical}	2,92	2,92	2,92
	pH=6,7 40°C	pH=7,8 40°C	pH=6,8 40°C
t	-0,35	-6,77	-3,17
t_{critical}	2,92	2,92	2,92
	pH=6 40°C,20°C	pH=6 40°C,10°C	pH=6 10°C,20°C
t	0,36	-2,77	6,03
t_{critical}	2,92	2,92	2,92
	pH=7 40°C,20°C	pH=7 40°C,10°C	pH=7 10°C,20°C
t	-0,29	7,89	-4,17
t_{critical}	2,92	2,92	2,92
	pH=8 40°C,20°C	pH=8 40°C,10°C	pH=8 10°C,20°C
t	-7,9	-10,49	-1,65
t_{critical}	2,92	2,92	2,92

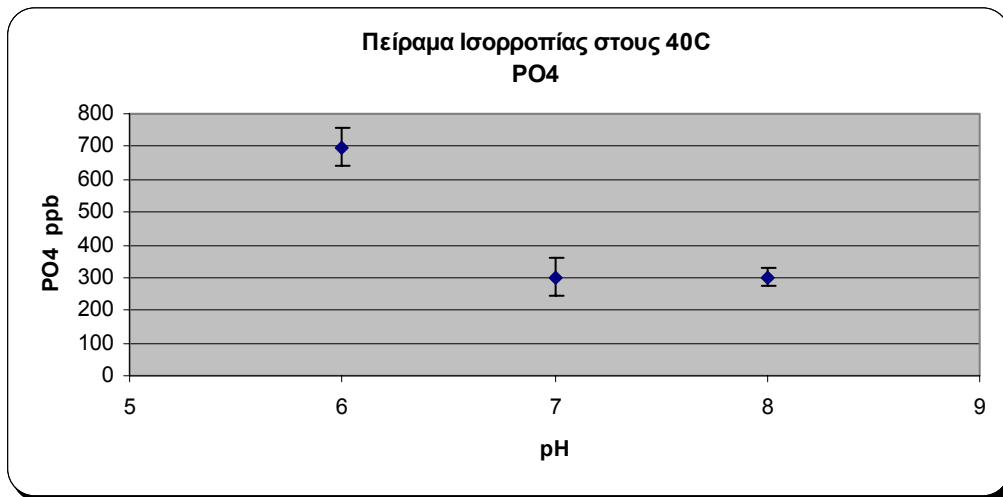
Για να είναι δύο ζεύγη τιμών στατιστικά ισοδύναμα, πρέπει $|t| \leq t_{\text{critical}}$. Από τον Πίνακα 10.6, παρατηρούμε ότι κάποια ζεύγη τιμών είναι στατιστικά ισοδύναμα και κάποια άλλα όχι. Δηλαδή δεν υπάρχει συγκεκριμένη τάση, διότι οι μέσοι όροι της συγκέντρωσης είναι πολύ κοντά στο όριο εκχύλισης και στη δυνατότητα εκχύλισης του αρσενικού από αυτό το έδαφος. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το pH επηρεάζει την εκχύλιση του αρσενικού, με το αρσενικό να εκχυλίζεται περισσότερο με την αύξηση του pH, ενώ η θερμοκρασία δεν την επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό.



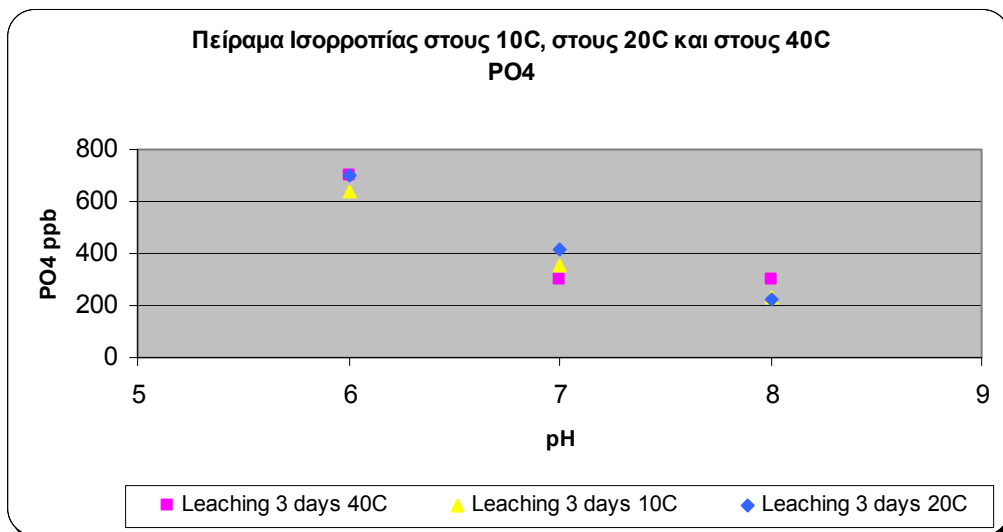
Διάγραμμα 10.15: Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο πείραμα ισορροπίας στους 10°C



Διάγραμμα 10.16: Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο πείραμα ισορροπίας στους 20°C



Διάγραμμα 10.17: Η συγκέντρωση των φωσφορικών στο πείραμα ισορροπίας στους 40°C



Διάγραμμα 10.18: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης των φωσφορικών στο πείραμα ισορροπίας στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C

Στα Διαγράμματα 10.15, 10.16, 10.17 και 10.18, αναμενόταν η συγκέντρωση των φωσφορικών που εκχυλίζονται να είναι μεγαλύτερη για pH=8. Παρατηρούμε όμως μείωση της συγκέντρωσής τους σε σχέση με το pH. Αυτό συμβαίνει διότι αφού γίνεται η εκχύλιση του αρσενικού από την επιφάνεια των οξειδίων του σιδήρου, τα φωσφορικά που είναι αρνητικά φορτισμένα σε μεγάλα pH, επαναπροσροφώνται.

Στατιστική ανάλυση

Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων που μας έδωσαν τα παραπάνω διαγράμματα θα διενεργηθεί στατιστική ανάλυση (t-Test Analysis) συγκρίνοντας τις τιμές ανά ζεύγη. Τα αποτελέσματα του t-Test Analysis δίνονται στον Πίνακα 10.7.

Πίνακας 10.7: Αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης (t-Test Analysis) για τα φωσφορικά στο πείραμα ισορροπίας

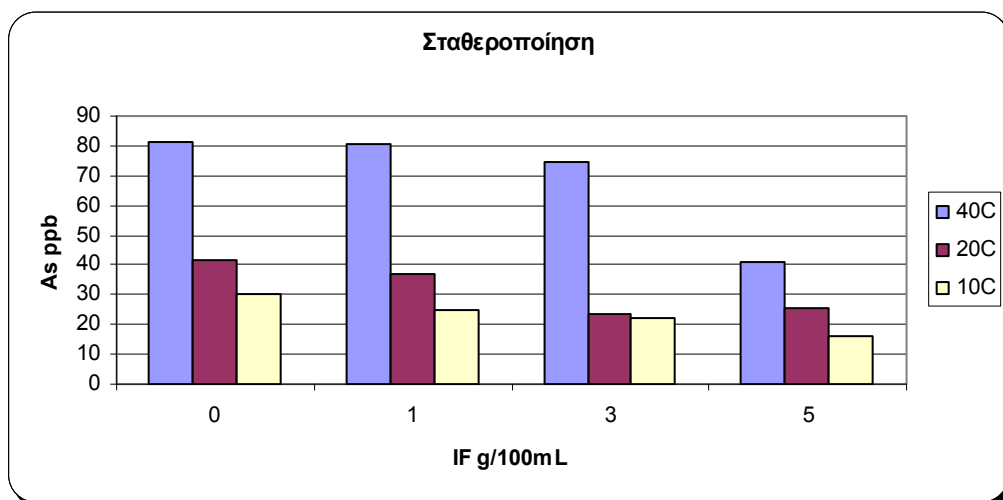
t-Test Analysis Σύγκριση ανά ζεύγη για τα PO₄			
	pH=6,7 10°C	pH=7,8 10°C	pH=6,8 10°C
t	6,43	2,07	10,58
t_{critical}	2,92	2,92	2,92
	pH=6,7 20°C	pH=7,8 20°C	pH=6,8 20°C
t	6,7	4,56	8,78
t_{critical}	2,92	2,92	2,92
	pH=6,7 40°C	pH=7,8 40°C	pH=6,8 40°C
t	25,53	-1,21E-15	9,65
t_{critical}	2,92	2,92	2,92
	pH=6 40°C,20°C	pH=6 40°C,10°C	pH=6 10°C,20°C
t	0,25	1,27	-1,43
t_{critical}	2,92	2,92	2,92
	pH=7 40°C,20°C	pH=7 40°C,10°C	pH=7 10°C,20°C
t	2,32	-1,02	1,05
t_{critical}	2,92	2,92	2,92
	pH=8 40°C,20°C	pH=8 40°C,10°C	pH=8 10°C,20°C
t	1,43	2,69	0,07
t_{critical}	2,92	2,92	2,92

Για να είναι δύο ζεύγη τιμών στατιστικά ισοδύναμα, πρέπει $|t| \leq t_{critical}$. Από τον Πίνακα 10.7, παρατηρούμε ότι κάποια ζεύγη τιμών είναι στατιστικά ισοδύναμα και κάποια άλλα όχι. Δηλαδή δεν υπάρχει συγκεκριμένη τάση.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το pH επηρεάζει την εκχύλιση των φωσφορικών. Πιο συγκεκριμένα, η εκχύλισή τους μειώνεται με την αύξηση του pH. Αυτό συμβαίνει διότι αφού γίνεται η εκχύλιση του αρσενικού από την επιφάνεια των οξειδίων του σιδήρου, τα φωσφορικά που είναι αρνητικά φορτισμένα σε μεγάλα pH, επαναπροσροφώνται. Αντίθετα, η θερμοκρασία δεν επηρεάζει την εκχύλιση των φωσφορικών σε μεγάλο βαθμό.

10.6 Σταθεροποίηση με ρινίσματα σιδήρου (Stabilization)

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων σταθεροποίησης με ρινίσματα σιδήρου σε θερμοκρασίες των 10°C, των 20°C και των 40°C, τα οποία περιγράφονται στην παράγραφο 9.2.6, συνοψίζονται στο Διάγραμμα 10.19.



Διάγραμμα 10.19: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης του αρσενικού στο πείραμα σταθεροποίησης με ρινίσματα σιδήρου στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C στο διάλυμα

Από το Διάγραμμα 10.19, για τις θερμοκρασίες των 10°C και των 40 °C παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του αρσενικού που απομένει στο διάλυμα μετά την προσρόφησης του από τα ρινίσματα σιδήρου σε σχέση με τα γραμμάρια ρινισμάτων σιδήρου. Δηλαδή, για 5gr ρινισμάτων σιδήρου παρατηρείται μικρότερη συγκέντρωση αρσενικού στο διάλυμα. Για τη θερμοκρασία των 20°C, αναμενόταν μείωση της συγκέντρωσης του αρσενικού. Έτσι για 5gr ρινισμάτων σιδήρου έπρεπε να παρατηρείται μικρότερη συγκέντρωση αρσενικού στο διάλυμα. Στην περίπτωση μας όμως, παρατηρείται περίπου ίδια συγκέντρωση για 3gr και για 5gr ρινισμάτων σιδήρου, με λίγο μεγαλύτερη συγκέντρωση για 3gr.

Στο Διάγραμμα 10.19, τα αποτελέσματα για την εκχύλιση του αρσενικού από το έδαφος (0 gr ρινισμάτων σιδήρου) βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα στο κινητικό πείραμα και το πείραμα ισορροπίας στο συγκεκριμένο pH και t. Οι μικρές διαφοροποιήσεις οφείλονται στη μέθοδο προσδιορισμού του αρσενικού, η οποία έχει μεγάλο όριο ανίχνευσης.

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική έγινε μελέτη της κινητικότητας του αρσενικού σε εδαφικά δείγματα από την ευρύτερη περιοχή της Τρίγλιας Χαλκιδικής, περιοχή με γνωστό πρόβλημα αρσενικού στο έδαφος και το υπόγειο νερό, λόγω των γεωθερμικών νερών. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειράματα παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- Στα κινητικά πειράματα, η συγκέντρωση του αρσενικού που εκχυλίζεται από το εδαφικό δείγμα στο υδατικό διάλυμα και κατέπεκταση από το έδαφος στο επιφανειακό και υπόγειο νερό της περιοχής είναι περίπου ίδια μετά την επίτευξη ισορροπίας για $\text{pH}=6$ και $\text{pH}=8$. Η συγκέντρωση των φωσφορικών που εκχυλίζονται είναι μεγαλύτερη για $\text{pH}=6$. Αυτό συμβαίνει διότι αφού γίνεται η εκχύλιση του αρσενικού από την επιφάνεια των οξειδίων του σιδήρου, τα φωσφορικά που είναι αρνητικά φορτισμένα σε μεγάλα pH , επαναπροσροφώνται.
- Από τα πειράματα ισορροπίας, συμπεραίνουμε ότι το pH επηρεάζει την εκχύλιση του αρσενικού, με το αρσενικό να εκχυλίζεται περισσότερο με την αύξηση του pH . Αυτό είναι αναμενόμενο, διότι με την αύξηση του pH οι επιφάνειες των οξειδίων του σιδήρου (Fe) που βρίσκονται στο έδαφος φορτίζονται αρνητικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απωθούν-απελευθερώνουν το αρνητικά φορτισμένο As(V) . Για το λόγο αυτό έχουμε μεγαλύτερη εκχύλιση αρσενικού με την αύξηση του pH . Αντίθετα, η θερμοκρασία δεν επηρεάζει την εκχύλισή του σε μεγάλο βαθμό.
- Επίσης, στα πειράματα ισορροπίας, το pH επηρεάζει την εκχύλιση των φωσφορικών. Πιο συγκεκριμένα, η εκχύλισή τους μειώνεται με την αύξηση του pH . Αυτό συμβαίνει διότι αφού γίνεται η εκχύλιση του αρσενικού από την επιφάνεια των οξειδίων του σιδήρου, τα φωσφορικά που είναι αρνητικά φορτισμένα σε μεγάλα pH , επαναπροσροφώνται. Αντίθετα, η θερμοκρασία δεν επηρεάζει την εκχύλιση των φωσφορικών σε μεγάλο βαθμό.
- Στο πείραμα σταθεροποίησης με ρινίσματα σιδήρου, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του αρσενικού που απομένει στο διάλυμα μετά την προσρόφσή του από τα ρινίσματα σιδήρου. Για να εκτιμηθεί όμως η αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης τεχνολογίας απομάκρυνσης του αρσενικού, θα πρέπει να διεξαχθούν περισσότερα πειράματα, έτσι ώστε να εκτιμηθεί ο τρόπος με τον οποίο τα διαφορετικά είδη εδάφους - διαφορετικές καλλιέργειες επηρεάζουν την απομάκρυνσή του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Tyrovola K., Nikolaidis N. and Veranis N. (2004): "Arsenic removal from groundwater using zero-valent iron: Pilot application in geothermal regions". Protection and Restoration of the Enviroment-Mykonos, Greece.
- [2] Meladiotis I., Veranis N. and Nikolaidis N. (2002): "Arsenic contamination in Central Macedonia, Nothern Greece: Extent of the problem and potential solutions". Conference on the Protection and Restoration of the Enviroment VI, 1-5 July, Skiathos Island, Greece.
- [3] "Arsenic-Related Chromosomal Alterations in Bladder Cancer". Journal of the National Cancer Institute 2002; 94:1688-1696, 20 Νοεμβρίου 2002.
- [4] Περουλάκη Ελπίδα: "Πιλοτική Εφαρμογή και Τεχνικοοικονομική Ανάλυση της Τεχνολογίας AsRT στα γεωθερμικά νερά". Διπλωματική Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, Οκτώβριος 2004.
- [5] Smedley P. L. and Kinniburgh D. G: "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters". Applied Geochemistry 17 (2002) 517-568.
- [6] EPA - "Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water". EPA-542-R-02-004 September 2002.
- [7] Johnston R., Heijnen H. and Wurzel P. (2001): "United Nations Synthesis Report Arsenic in Drinking Water"-Chapter 6: "Safe Water Technology".
- [8] EPA - "Proven Alternatives for Aboveground Treatment of Arsenic in Groundwater". EPA-542-S-02-002 October 2002.
- [9] www.geo.auth.gr/106/1_elements/arsenic.htm
- [10] EPA - "Arsenic Occurrence in Public Drinking Water Supplies". Washington, D.C. 20460 EPA-815-R-00-023 December 2000.

[11] Bhumbra D.K. and Keeter R.F. "Arsenic mobilization and bioavailability in soils", Charter 3 in "Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization". Edited by Jerome o. Nriagu. 1994 John Wiley & Sons, Inc.

[12] Dr B.J. Alloway: "Heavy metals in soils". Charter 5: "Arsenic". Senior Lecturer in Environmental Science, Queen Mary and Westfield College, University of London. 1990 John Wiley & Sons, Inc.

[13] Huang Yan-Chu: "Arsenic distribution in soils", Charter 2 in "Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization". Edited by Jerome o. Nriagu. 1994 John Wiley & Sons, Inc.

[14] news.in.gr (Επιστήμη-Τεχνολογία)

[15] Kenneth W Neely: "Arsenic Results from The Statewide Program, 1991-2001". Idaho Department of Water Resources. June 20, 2002.

[16] Abernathy Ch. and Morgan A. (2001): "United Nations Synthesis Report Arsenic in Drinking Water". Chapter 3: "Exposure and Health Effects".

[17] Παπαγιάννης Αντ.: "Περιβαλλοντικοί, μη επαγγελματικοί παράγοντες και καρκίνος του πνεύμονα". Πνευμονολόγος, Κλινική Άγιος Λουκάς, Θεσσαλονίκη. (www.mednet.gr/pneumon/pdf/16-1-3.pdf.)

[18] Μαυροματίδης Κώστας: "Νεφρός και Δηλητηριάσεις". Διευθυντής Νεφρολογικού Τμήματος ΓΝΝ Κομοτηνής. (http://www.renalkomotini.gr/gr_news8.htm)

[19] Νικολαΐδης Ν., Τυροβολά Κ., Βεράνης Ν.: "Απομάκρυνση αρσενικού από υπόγεια νερά γεωθερμικών πεδίων". Τεχνική Έκθεση στα Πλαίσια του Προγράμματος Ελληνο-Ουγκρικής Συνεργασίας, Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας, Υπουργείο Ανάπτυξης. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών.

- [20] Nikolaidis N., (2002): "Treatment of arsenic contaminated groundwater using iron fillings: field experiments". Conference on the Protection and Restoration of the Environment VI, 1-5 July, Skiathos Island, Greece.
- [21] Nikolaidis N. P., Lackovic J. A. and Dobbs G. M.: "Arsenic Remediation Technology - AsRT". Environmental Research Institute.
- [22] Nikolaidis N. P., Dobbs G. M. and Lackovic J. A., (2002): "Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies". Water Research, Vol. 37, p. 1417-1425.
- [23] Zheng Y., Stute M., van Geen A., Gavrieli I., Dhar R., Simpson H.J., Schlosser P. and Ahmed K.M.: "Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater". Zheng et al. Appl. Geochem. Aug.,28, 2002.
- [24] Boerschke R.K. and Stewart D.K.: "Evaluation of arsenic mitigation technologies for use in Bangladesh". Ontario Center for Environmental Technology Advancement (OCETA). "Technologies for arsenic removal from drinking water", p. 214-230.
- [25] Dickson M.H. and Fanelli M.: "What is Geothermal Energy?". IGA (International Geothermal Association), Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR, Pisa, Italy. (<http://iga.igg.cnr.it/geo/geoenergy.php>)
- [26] <http://bcn.boulder.co.us/basin/data/NUTRIENTS/info/TP.html> (General information on phosphorus)
- [27] Οικονομόπουλος Α. (2001): "Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών", Πρόχειρες Πανεπιστημιακές Παραδόσεις. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [28] Πολυράκης Γ.Θ.: Σημειώσεις Περιβαλλοντικής Γεωργίας στα πλαίσια του μαθήματος "Ποιότητα και Τεχνολογία Τροφίμων". Γεωπόνος, Διδάκτορας ΑΠΘ. Αθήνα 2002.
- [29] Κίμων Χατζημπίρος: "Οικολογία – Οικοσυστήματα και προστασία του περιβάλλοντος". Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2001

- [30] Τσακίρης Γ.: “Υδατικοί Πόροι: Ι. Τεχνική Υδρολογία”. Καθηγητής Ε.Μ.Π., Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 1995
- [31] Νικολαΐδης Ν.: “Εισαγωγή στα Περιβαλλοντικά Μοντέλα”. Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
- [32] Schnoor, J., L.: “Περιβαλλοντικά Μοντέλα. Τύχη και μεταφορά ρύπων στον αέρα, νερό και έδαφος”. Εκδόσεις Τζιόλα
- [33] Νικολαΐδης Ν.: “Υδατική Χημεία. Θεωρία, Μοντέλα και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές”. Εκδόσεις Ζήτη (2005).
- [34] Λέκκας Θ.Δ., (1996): “Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων”. Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος.
- [35] <http://en.wikipedia.org/wiki/Desorption>
- [36] www.reference.com/Encyclopedia/Leaching
- [37] Καλλίθρακας-Κόντος Ν.: “Πρόχειρες Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Αναλυτικής Χημείας”. Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [38] Pecson R.L., Shields L.D., Cairns T. and McWilliam I.G.: “Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση”. Απόδοση στα ελληνικά: Βολιώτης Σταύρος. Εκδόσεις: Γ.Α. Πνευματικός, Δεύτερη έκδοση (2000)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

1) Περαματικά δεδομένα για τον προσδιορισμό της υγρασίας των δειγμάτων

Δείγμα	Μάζα σκεύους (gr)	Μάζα σκεύους+χώμα (gr) πριν την ξήρανση	Χώμα (gr) πριν την ξήρανση
ΕΛ-1	314,2	812,8	498,6
ΕΛ-2	306,6	818,3	511,7
ΕΛ-3	308,9	806,5	497,6
PL-1	314,3	805,8	491,5
FL-1	313,6	807,6	494

Δείγμα	Μάζα σκεύους+χώμα (gr) μετά την ξήρανση	Χώμα (gr) μετά την ξήρανση
ΕΛ-1	722,9	408,7
ΕΛ-2	737,7	431,1
ΕΛ-3	749,2	440,3
PL-1	751,8	437,5
FL-1	735	421,4

2) Περαματικά δεδομένα για τον προσδιορισμό της ξηρής πυκνότητας, της υγρής πυκνότητας και του πορώδους των δειγμάτων

Δείγμα	Όγκος beaker (ml)	Μάζα beaker (gr)		Μάζα beaker+ξηρό χώμα (gr)	
ΕΛ-1	50	49,2	49,8	104,2	104,8
ΕΛ-2	50	49,2	49,8	102,7	103,1
ΕΛ-3	50	49,2	49,8	112,6	113,2
PL-1	50	49,2	49,8	111,5	112
FL-1	50	49,2	49,8	103,8	104,8

Ξηρό χώμα (gr)		Όγκος H ₂ O (ml)		Μάζα beaker+υγρό χώμα (gr)		Υγρό χώμα (gr)	
55	55	23	23	127,2	127,8	78	78
53,5	53,3	20	20	122,7	123,1	73,5	73,3
63,4	63,4	23	22	135,5	135,4	86,3	85,6
62,3	62,2	27,5	27,5	138,7	139,7	89,5	89,9
54,6	55	22,5	22,5	126,5	127,2	77,3	77,4

Δείγμα	Ξηρή πυκνότητα (kg/m ³)		Υγρή πυκνότητα (kg/m ³)		Πορώδες (%)	
ΕΛ-1	1100	1100	1560	1560	46	46
ΕΛ-2	1070	1066	1470	1466	40	40
ΕΛ-3	1268	1268	1726	1712	46	44
PL-1	1246	1244	1790	1798	55	55
FL-1	1092	1100	1546	1548	45	45

3) Περαματικά δεδομένα ανάλυσης των δειγμάτων με το όργανο TXRF

ID Δείγματος	ID Δείγματος	Conc soil As (ppm)	Conc soil Fe (ppm)
0,5gr xwmatos araiwsi sta 50mL	ΕΛ-1 b	5,449689	470,17434
0,5gr xwmatos araiwsi sta 50mL	ΕΛ-1 a Anodic	10,741416	634,64094
0,5gr xwmatos araiwsi sta 50mL	ΕΛ-2 a	13,381638	1931,19942
0,5gr xwmatos araiwsi sta 50mL	ΕΛ-2 c	12,242055	966,28566
0,5gr xwmatos araiwsi sta 50mL	ΕΛ-3 b	26,097579	579,16776
0,5gr xwmatos araiwsi sta 50mL	ΕΛ-3 a Anodic	25,713957	925,17708
0,5gr xwmatos araiwsi sta 50mL	4(PL-1)a	36,760014	552,5529
0,5gr xwmatos araiwsi sta 50mL	4(PL-1)b	34,9773	429,8082
0,5gr xwmatos araiwsi sta 50mL	5(FL-1)a	34,819338	624,5373
0,5gr xwmatos araiwsi sta 50mL	5(FL-1)b	28,512141	978,51978

4) Περαματικά δεδομένα τιτλοδότησης για το δείγμα ΕΛ-1

pH	V HCl (μL)	ΣV (μL)
8,64	20	20
8,15	20	40
7,83	20	60
7,62	20	80
7,51	20	100
7,38	20	120
7,27	20	140
7,15	20	160
7,12	20	180
6,85	20	200
6,8	20	220
6,74	20	240
6,73	20	260
6,73	40	300
6,6	40	340
6,45	40	380
6,35	40	420
6,34	40	460
6,34	60	520
6,22	60	580
6,2	60	640
6,2	80	720
6,13	80	800
6,13	100	900
6,1	100	1000
6	100	1100

pH	V HCl (μL)	ΣV (μL)
5,89	100	1200
5,74	100	1300
5,66	100	1400
5,55	100	1500
5,44	100	1600
5,32	100	1700
5,21	100	1800
5,13	100	1900
5,13	100	2000
5,53	120	2120
5,21	120	2240
5,3	140	2380
5,3	160	2540
5,1	120	2660
5,02	120	2780
4,92	120	2900
4,92	140	3040
4,9	160	3200
4,91	200	3400
4,91	220	3620
4,84	180	3800
4,79	200	4000
4,72	200	4200
4,61	180	4380
4,61	200	4580
4,6	220	4800
4,6	240	5040

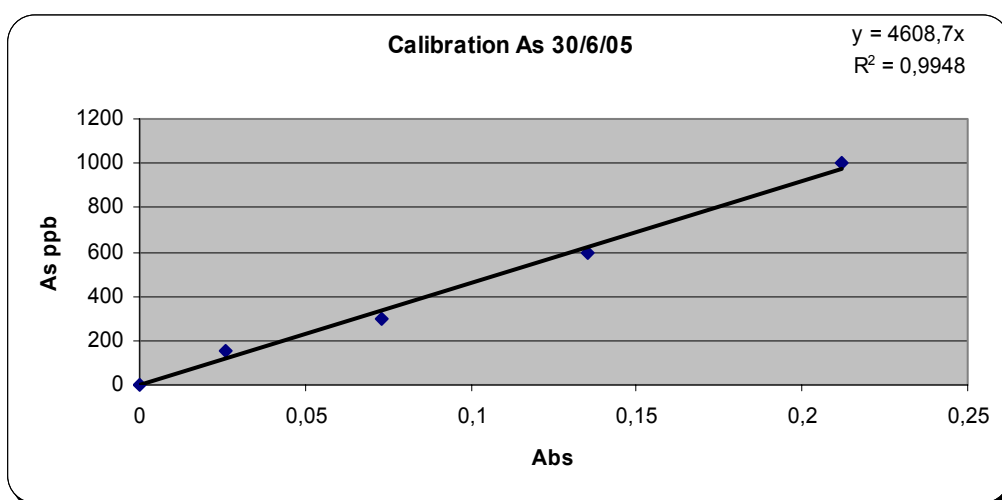
pH	V HCl (μL)	ΣV (μL)
4,59	280	5320
4,58	320	5640
4,44	320	5960
4,4	320	6280
4,28	320	6600
4,18	320	6920
4,08	320	7240
3,96	320	7560
3,82	320	7880
3,76	320	8200
3,66	320	8520
3,54	280	8800
3,44	240	9040
3,33	200	9240
3,21	160	9400
3,1	120	9520
2,97	80	9600
2,82	50	9650
2,81	50	9700
2,81	100	9800
2,69	100	9900
2,55	100	10000
2,43	100	10100
2,33	100	10200
2,24	100	10300
2,16	100	10400
2,09	100	10500

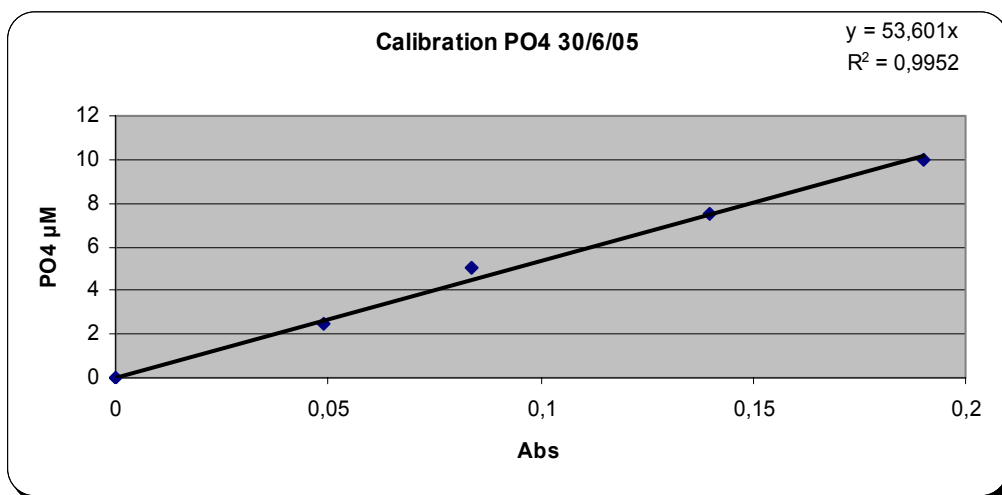
pH	V HCl (μL)	ΣV (μL)
2,04	100	10600
1,98	100	10700

5) Πειραματικά δεδομένα για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης του κινητικού πειράματος για pH=6 στους 20°C

ID Δείγματος	Conc προτύπων As (ppb)	Conc προτύπων PO4 (μM)
Π1(Πρότυπο 150ppb As, 2,5 μM PO4)	150	2,5
Π2(Πρότυπο 300 ppb As, 5 μM PO4)	300	5
Π3(Πρότυπο 600ppb As, 7,5 μM PO4)	600	7,5
Π4(Πρότυπο 1000ppb As, 10 μM PO4)	1000	10
SB	0	0

6) Καμπύλες βαθμονόμησης του κινητικού πειράματος για pH=6 στους 20°C





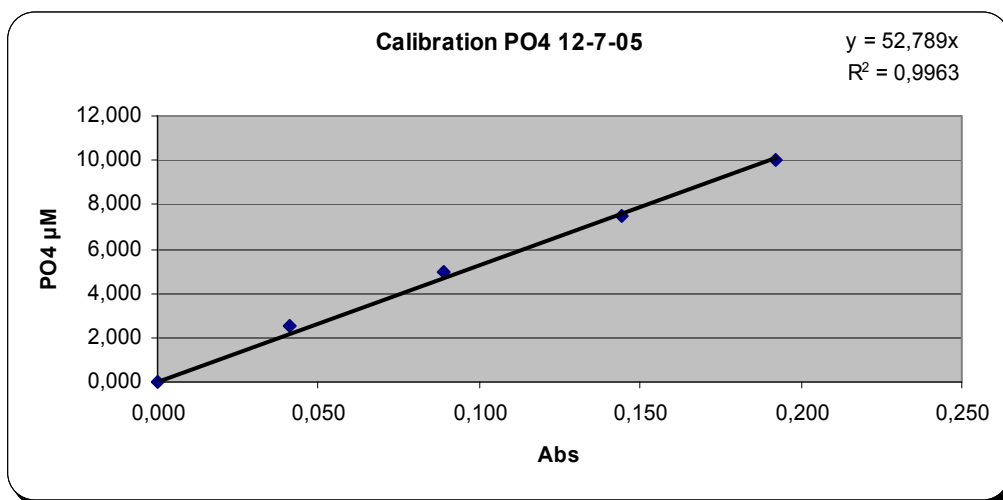
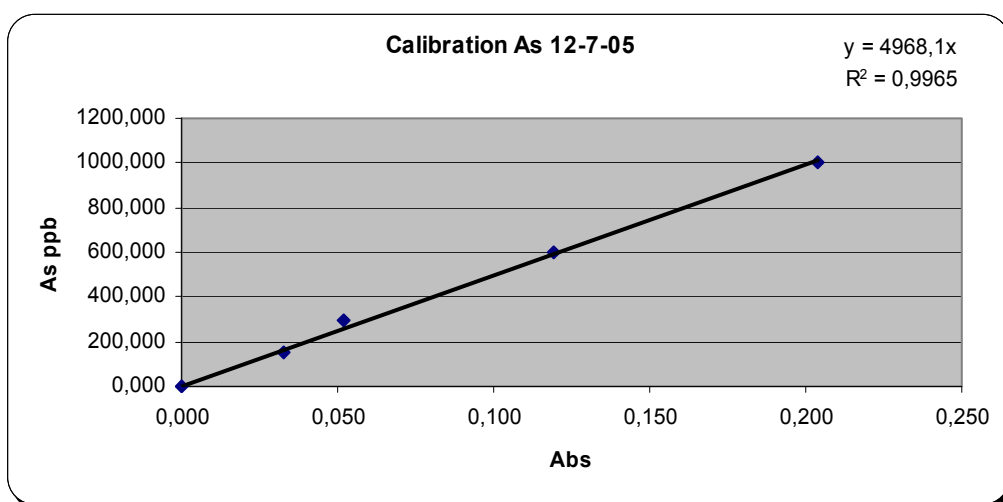
7) Πειραματικά δεδομένα κινητικού πειράματος για pH=6 στους 20°C

ID Δείγματος	Conc As ppb (Calibration)	PO4 μM	time, h
Leaching xwmatos ΕΛ-1(1,5h) pH=6	-	6,164115	1,5
Leaching xwmatos ΕΛ-1(2,5h) pH=6	69,1305	5,199297	2,5
Leaching xwmatos ΕΛ-1(3,5h) pH=6	78,3479	6,003312	3,5
Leaching xwmatos ΕΛ-1(4,5h) pH=6	87,5653	6,539322	4,5
Leaching xwmatos ΕΛ-1(6,5h) pH=6	87,5653	7,986549	6,5
Leaching xwmatos ΕΛ-1(8,5h) pH=6	82,9566	7,879347	8,5
Leaching xwmatos ΕΛ-1(23h) pH=6	-	9,165771	23
Leaching xwmatos ΕΛ-1(34h) pH=6	170,5219	7,772145	34
Leaching xwmatos ΕΛ-1(48,5h) pH=6	147,4784	6,860928	48,5
Leaching xwmatos ΕΛ-1(74,5h) a pH=6	110,6088	7,343337	74,5
Leaching xwmatos ΕΛ-1(74,5h) b pH=6	138,261	6,914529	74,5
Leaching xwmatos ΕΛ-1(74,5h) c pH=6	106,0001	7,879347	74,5

8) Πειραματικά δεδομένα για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης του
κινητικού πειράματος για pH=8 στους 20°C

ID Δείγματος	Conc προτύπων As (ppb)	Conc προτύπων PO4 (μM)
Π1(Πρότυπο 150ppb As, 2,5 μM PO4)	150	2,5
Π2(Πρότυπο 300 ppb As, 5 μM PO4)	300	5
Π3(Πρότυπο 600ppb As, 7,5 μM PO4)	600	7,5
Π4(Πρότυπο 1000ppb As,10 μM PO4)	1000	10
SB	0	0

9) Καμπύλες βαθμονόμησης του κινητικού πειράματος για pH=8 στους 20°C



10) Πειραματικά δεδομένα κινητικού πειράματος για pH=8 στους 20°C

ID Δείγματος	Conc As ppb (Calibration)	PO4 μM	time, h
Leaching xwmatos ΕΛ-1(1h) pH=8	19,8724	2,533872	1
Leaching xwmatos ΕΛ-1(2h) pH=8	134,1387	2,903395	2
Leaching xwmatos ΕΛ-1(3h) pH=8	119,2344	2,586661	3
Leaching xwmatos ΕΛ-1(4h) pH=8	39,7448	3,484074	4
Leaching xwmatos ΕΛ-1(6h) pH=8	89,4258	2,745028	6
Leaching xwmatos ΕΛ-1(8h) pH=8	139,1068	3,431285	8
Leaching xwmatos ΕΛ-1(24h) pH=8	168,9154	2,692239	24
Leaching xwmatos ΕΛ-1(32h) pH=8	-	3,061762	32
Leaching xwmatos ΕΛ-1(49h) pH=8	109,2982	2,005982	49
Leaching xwmatos ΕΛ-1(73h) a pH=8	134,1387	3,220129	73
Leaching xwmatos ΕΛ-1(73h) b pH=8	144,0749	2,058771	73
Leaching xwmatos ΕΛ-1(73h) c pH=8	99,362	1,794826	73

11) Πειραματικά δεδομένα για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης και καμπύλες βαθμονόμησης του πειράματος ισορροπίας για pH=6 και pH=7 στους 20°C και για pH=6, pH=7 και pH=8 στους 40°C

Τα πειραματικά δεδομένα για την κατασκευή καμπυλών βαθμονόμησης, καθώς και οι καμπύλες βαθμονόμησης που προκύπτουν είναι όμοιες με αυτές στις 30/6/05.

12) Πειραματικά δεδομένα για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης και καμπύλες βαθμονόμησης του πειράματος ισορροπίας για pH=8 στους 20°C και pH=6, pH=7 και pH=8 στους 10°C

Τα πειραματικά δεδομένα για την κατασκευή καμπυλών βαθμονόμησης, καθώς και οι καμπύλες βαθμονόμησης που προκύπτουν είναι όμοιες με αυτές στις 12/7/05.

13) Πειραματικά δεδομένα του πειράματος ισορροπίας για pH=6, pH=7 και pH=8
στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C

Leaching 3 days 10°C

ID	ID Δείγματος	pH	Conc As ppb (Calibration)
51	Leaching xwmatos ΕΛ-1 α 10 C 3 days pH=6	6	-
53	Leaching xwmatos ΕΛ-1 β 10 C 3 days pH=6	6	54,6491
54	Leaching xwmatos ΕΛ-1 γ 10 C 3 days pH=6	6	-
55	Leaching xwmatos ΕΛ-1 α 10 C 3 days pH=7	7	-
57	Leaching xwmatos ΕΛ-1 β 10 C 3 days pH=7	7	69,553
58	Leaching xwmatos ΕΛ-1 γ 10 C 3 days pH=7	7	74,5215
59	Leaching xwmatos ΕΛ-1 α 10 C 3 days pH=8	8	-
61	Leaching xwmatos ΕΛ-1 β 10 C 3 days pH=8	8	119,2344
62	Leaching xwmatos ΕΛ-1 γ 10 C 3 days pH=8	8	-

average As	std As	PO ₄ μM	average PO ₄	std PO ₄
54,6491	-	7,020937	6,686607	0,410036
		6,809781		
		6,229102		
72,03745	3,512977	4,909377	3,712826	1,036243
		3,115		
		3,114551		
119,2344	-	2,375505	2,393101	0,343467
		2,058771		
		2,745028		

Leaching 3 days 20°C

ID Δείγματος	pH	Conc As ppb (Calibration)
Leaching xwmatos ΕΛ-1 α 20 C 3 days pH=7	7	165,9132
Leaching xwmatos ΕΛ-1 β 20 C 3 days pH=7	7	110,6088
Leaching xwmatos ΕΛ-1 γ 20 C 3 days pH=7	7	133,6523
Leaching xwmatos ΕΛ-1(74,5h) α pH=6	6	110,6088
Leaching xwmatos ΕΛ-1(74,5h) β pH=6	6	138,261
Leaching xwmatos ΕΛ-1(74,5h) γ pH=6	6	106,0001
Leaching xwmatos ΕΛ-1(73h) α pH=8	8	134,1387
Leaching xwmatos ΕΛ-1(73h) β pH=8	8	144,0749
Leaching xwmatos ΕΛ-1(73h) γ pH=8	8	-

average As	std As	PO ₄	average PO ₄	std PO ₄
136,725	27,77992447	-	4,368482	0,416918
		4,663287		
		4,073676		
118,29	17,4482566	7,343337	7,379071	0,483401
		6,914529		
		7,879347		
139,1068	7,025954	3,220129	2,357909	0,758277
		2,058771		
		1,794826		

Leaching 3 days 40°C

ID	ID Δείγματος	pH	Conc As ppb (Calibration)
39	Leaching xwmatos ΕΛ-1 α 40 C 3 days pH=6	6	82,9566
41	Leaching xwmatos ΕΛ-1 β 40 C 3 days pH=6	6	156,6958
42	Leaching xwmatos ΕΛ-1 γ 40 C 3 days pH=6	6	133,6523
43	Leaching xwmatos ΕΛ-1 α 40 C 3 days pH=7	7	124,4349
45	Leaching xwmatos ΕΛ-1 β 40 C 3 days pH=7	7	142,8697
46	Leaching xwmatos ΕΛ-1 γ 40 C 3 days pH=7	7	124,4349
47	Leaching xwmatos ΕΛ-1 α 40 C 3 days pH=8	8	225,8263
49	Leaching xwmatos ΕΛ-1 β 40 C 3 days pH=8	8	202,7828
50	Leaching xwmatos ΕΛ-1 γ 40 C 3 days pH=8	8	-

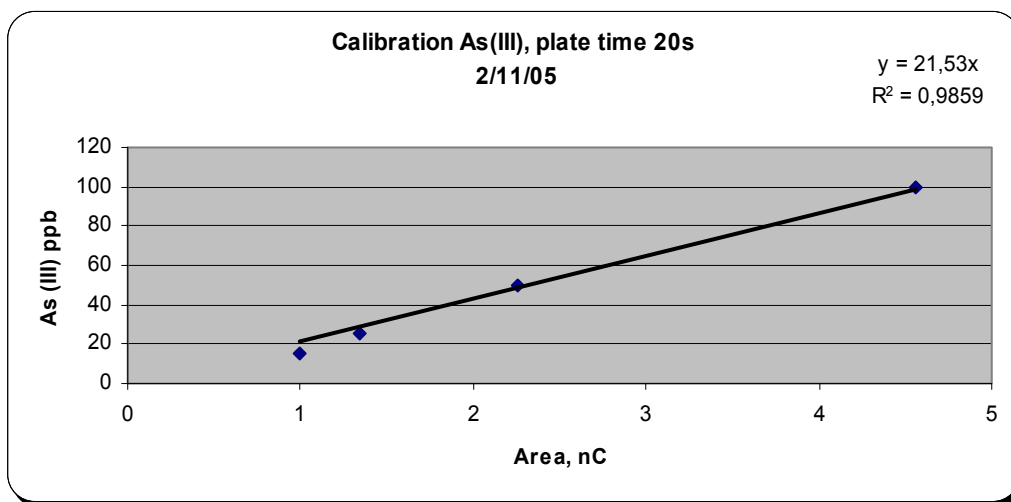
average As	std As	PO ₄ μM	average PO ₄	std PO ₄
124,435	37,72383532	7,396938	7,361204	0,590423
		6,753726		
		7,932948		
130,58	10,64333674	3,537666	3,180326	0,618931
		2,465646		
		3,537666		
214,3046	16,29422	2,894454	3,180326	0,269786
		3,430464		
		3,216		

14) Πειραματικά δεδομένα για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης του πειράματος σταθεροποίησης με ρινίσματα σιδήρου στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C

Calibration As(III)
plate time 20s - 24/10/2005

As(III) ppb	Average Area
25	1,345
50	2,255
100	4,56
15	0,99

15) Καμπύλη βαθμονόμησης του πειράματος σταθεροποίησης με ρινίσματα σιδήρου στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C



**16) Πειραματικά δεδομένα του πειράματος σταθεροποίησης με ρινίσματα σιδήρου
στους 10°C, στους 20°C και στους 40°C**

Σταθεροποίηση στους 10°C

plate time	ID Δείγματος	Final Conc Total As (ppb)	Average Total As (ppb) (a+b)	Iron Filings
20s	20gr edafos+ 0gr IF(4h) 10C a	22,35843696	30,0304	0
20s	20gr edafos+ 1gr IF(4h) 10C a	26,4025589	24,7093	1
20s	20gr edafos+ 3gr IF(4h) 10C a	19,87416618	22,3822	3
20s	20gr edafos+ 5gr IF(4h) 10C a	15,35078342	16,272	5
20s	20gr edafos+ 0gr IF(4h) 10C b	37,70246232	-	0
20s	20gr edafos+ 1gr IF(4h) 10C b	23,01603804	-	1
20s	20gr edafos+ 3gr IF(4h) 10C b	24,89019882	-	3
20s	20gr edafos+5gr IF(4h) 10C b	17,19311884	-	5

Σταθεροποίηση στους 20°C

plate time	ID Δείγματος	Final Conc Total As (ppb)	Iron Filings
20s	20gr edafos+ 0gr IF(4h) 20C b	41,68692508	0
20s	20gr edafos+ 1gr IF(4h) 20C b	36,8102066	1
20s	20gr edafos+ 3gr IF(4h) 20C b	23,2254875	3
20s	20gr edafos+ 5gr IF(4h) 20C b	25,19746285	5

Σταθεροποίηση στους 40°C

plate time	ID Δείγματος	Final Conc Total As (ppb)	Average Total As (ppb) (a+b)	Iron Filings
20s	20gr edafos+ 0gr IF(4h) 40C a	73,25523259	81,1253	0
20s	20gr edafos+ 1gr IF(4h) 40C a	82,60385649	80,3196	1
20s	20gr edafos+ 3gr IF(4h) 40C a	78,87901415	74,8803	3
20s	20gr edafos+ 5gr IF(4h) 40C a	39,34646504	41,2554	5
20s	20gr edafos+ 0gr IF(4h) 40C b	88,9953471	-	0
20s	20gr edafos+ 1gr IF(4h) 40C b	78,03532899	-	1
20s	20gr edafos+ 3gr IF(4h) 40C b	70,88155855	-	3
20s	20gr edafos+ 5gr IF(4h) 40C b	43,16434941	-	5