



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

**ΧΡΗΣΗ SDS ΚΑΙ EDTA ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ
ΚΑΔΜΙΟΥ ΑΠΟ ΡΥΠΑΣΜΕΝΑ ΕΛΑΦΗ**

ΣΚΟΥΤΑ ΑΝΤΙΓΟΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΧΑΝΙΑ 2007

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτήν την εργασία πραγματοποιείται μελέτη της απόδοσης απομάκρυνσης του καδμίου με την μέθοδο της ηλεκτροκινητικής σε συνδυασμό με την εδαφική έκπλυση καθώς και μελέτη της φυτοτοξικότητας του εδάφους που προκύπτει μετά την αποκατάστασή του με την προαναφερόμενη μέθοδο. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων, το δείγμα του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε, ρυπάνθηκε με συγκεκριμένη ποσότητα καδμίου (200ppm). Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν, τόσο ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα, όσο και ως διαλύματα έκπλυσης, είναι το Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) και το EDTA. Τα πειράματα φυτοτοξικότητας διεξήχθησαν για τα εδάφη που προέκυψαν μετά από ηλεκτροκινητική επεξεργασία χρησιμοποιώντας το EDTA.

Η χρήση του SDS ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν συνέβαλε στην απομάκρυνση του καδμίου καθώς δεν μπορούσε να κινηθεί μέσα στο έδαφος. Αντίθετα η χρήση του SDS σαν διάλυμα έκπλυσης είχε πολύ καλύτερα αποτελέσματα. Ειδικότερα, όταν χρησιμοποιήθηκε 10^{-2}M SDS, παρατηρήθηκε 65% απόδοση απομάκρυνσης του καδμίου τις πρώτες 7 ημέρες επεξεργασίας, ενώ μετά από 18 ημέρες επεξεργασίας η απόδοση απομάκρυνσης έφτασε το 91%. Αλλά και η προσθήκη 10^{-3}M SDS στο έδαφος, αν και τις πρώτες 7 ημέρες δεν φάνηκε να απομακρύνεται το κάδμιο από το έδαφος, μετά από 18 ημέρες επεξεργασίας η απόδοση απομάκρυνσης έφτασε το 88%.

Η χρήση του EDTA τόσο ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα όσο και ως διάλυμα έκπλυσης δεν έδωσε καλά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του καδμίου. Το EDTA σε συνθήκες υψηλού pH σχημάτιζε σύμπλοκα Cd-EDTA^- τα οποία λόγω του αρνητικού τους φορτίου μετανάστευαν προς την άνοδο. Στην άνοδο όμως λόγω του χαμηλού pH που είχε επικρατήσει το κάδμιο υπήρχε στην μορφή Cd^{2+} , το οποίο σαν κατιόν κινιόταν προς την κάθοδο. Τελικά παρατηρήθηκε συσσώρευση του καδμίου στην περιοχή του εδάφους που βρισκόταν κοντά στην κάθοδο λόγω της επικράτησης χαμηλών τιμών pH σε όλο το έδαφος.

Για τον έλεγχο της φυτοτοξικότητας του εδάφους χρησιμοποιήθηκαν τα φυτά *Sorghum saccharatum*, *Lepidium sativum* και *Sinapis alba*. Μετρώντας την σχετικά ανάπτυξη το βλαστού και την σχετική επιμήκυνση τις ρίζες εκτιμήθηκε ο δείκτης ανάπτυξης (Germination Index, GI). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φυτοτοξικότητα αυξήθηκε μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία. Αυτό οφειλόταν κυρίως στην επικράτηση χαμηλών τιμών pH στο έδαφος παρά στην παρουσία του καδμίου, καθώς αν και στα δύο τρίτα του εδάφους το κάδμιο είχε απομακρυνθεί σημαντικά δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη των σπόρων.

ABSTRACT

In the present work it is realized the evaluation of the cadmium removal attribution by using the electrokinetics in combination with soil washing as well as the evaluation of phytotoxicity of the soil that result after treatment with the method mentioned above. In order to conduct the experiments, the soil sample that was used, it was polluted with a settled volume of cadmium (200ppm). The solutions that was used, as purging solution and as washing solution, was Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and EDTA. The phytotoxicity experiments was conducted for the soil that resulted after electrokinetic treatment with EDTA.

The use of SDS as purging solution did not contribute in the removal of cadmium as it couldn't migrate towards the soil. On the contrary, when it was used as washing solution the results was much better. Especially, when it was used 10^{-2} M SDS, it was observed 65% removal of cadmium during the first 7 days of treatment, whereas after 18 days of treatment the removal percentage reached 91%. Also the addition of 10^{-3} M in the soil, although during the first 7 days it didn't seem to remove cadmium from the soil, after 18 days of treatment the removal reached 88%.

The results that came up from the use of EDTA as a purging solution as well as a washing solution wasn't good. The EDTA under high pH conditions formed Cd-EDTA^- complexes which due to their negative load they were migrating towards the anode compartment. However at the anode compartment due to low pH conditions that had been prevailed there, cadmium was existed as Cd^{2+} , which as a cation it was moving towards the cathode. At the end, it was observed accumulation of cadmium in the soil region that was near the cathode because of the prevalence of low pH values in the soil.

For the phytotoxicity experiments it was used the *Sorghum saccharatum*, *Lepidium sativum* and *Sinapis alba* plants. Measuring seed germination and shoot elongation it was evaluated the Germination Index, GI. The results showed that phytotoxicity increased after electrokinetic process. This was due to the prevalence of low pH conditions rather than the presence of cadmium, as although at the two thirds of the soil had been considerably removed, it wasn't observed germination of the plants.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
--------------------------	----------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΚΑΔΜΙΟ	3
2.1 Ρύπανση εδαφών με βαρέα μέταλλα	3
2.2 Κάδμιο	3
2.2.1 Εισαγωγή	3
2.2.2 Φυσικά χαρακτηριστικά	4
2.2.3 Χημικά χαρακτηριστικά	5
2.2.4 Παραγωγή καδμίου	6
2.2.5 Χρήσεις	6
2.2.6 Πηγές ρύπανσης με κάδμιο	8
2.2.6.1 Ρύπανση αέρα με κάδμιο	8
2.2.6.2 Ρύπανση νερών με κάδμιο	8
2.2.6.3 Ρύπανση εδαφών με κάδμιο	9
2.3 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στα εδάφη	12
2.3.1 Χημικές μορφές καδμίου στο διάλυμα του εδάφους	12
2.3.2 Μηχανισμοί μεταφοράς του καδμίου στα εδάφη	12
2.3.2.1 Προσρόφιση	13
2.3.2.1.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφιση καδμίου	15
2.3.2.2 Εκρόφιση	16
2.3.2.3 Κατακρήμνιση	16
2.3.2.4 Συμπλοκοποίηση	18
2.3.2.5 Αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής	19
2.3.2.6 Αντιδράσεις οξέος-βάσεως	19

2.3.3 Μηχανισμοί κινητοποίησης του καδμίου στα εδάφη	20
2.3.3.1 Ιδιότητες του εδάφους που επηρεάζουν την κινητικότητα των μετάλλων .	20
2.4 Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων με έμφαση στο κάδμιο	21
2.4.1 Τοξική δράση των βαρέων μετάλλων	21
2.4.2 Τοξικότητα καδμίου	23
2.4.2.1 Τοξική δράση του καδμίου	23
2.4.2.2 Επίδραση του καδμίου στα φυτά και τα ζώα	23
2.4.2.3 Επιδράσεις του καδμίου στην υγεία	25
2.4.2.4 Παρουσία του καδμίου στην τροφή	26
2.4.2.5 Ανώτατα επιτρεπτά όρια για το κάδμιο	27
2.4.3 Φυτοτοξικότητα	29
2.4.3.1 Μηχανισμοί πρόσληψης καδμίου από τα φυτά	30
2.4.3.2 Τοξική δράση του καδμίου μέσα στα φυτά	32
2.5 Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα	34
2.5.1 Εισαγωγή	34
2.5.2 Απομόνωση (Isolation)	34
2.5.3 Ακινητοποίηση (Immobilization)	34
2.5.4 Μείωση της τοξικότητας και/ ή της κινητικότητας (Toxicity and/or Mobility Reduction)	35
2.5.5 Φυσικός διαχωρισμός (Physical Separation)	35
2.5.6 Εκχύλιση (extraction)	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ... 37

3.1 Χρήση της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας στην απομάκρυνση του καδμίου από ρυπασμένη περιοχή	37
3.1.1 Εισαγωγή	37
3.1.2 Είδη ρύπων που απομακρύνονται με εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας	38

3.1.3 Διεργασίες μεταφοράς κατά την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής αποκατάσταση	38
3.1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της τεχνική	43
3.1.5 Περιορισμοί της τεχνικής	47
3.1.6 Προβλήματα και εμπλουτισμός	48
3.1.7 Κόστος	49
3.1.8 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα	49
3.2 Εδαφική Έκπλυση	50
3.2.1 Περιγραφή	50
3.2.2 Είδη ρύπων που απομακρύνονται με εφαρμογή της εδαφικής έκπλυσης	51
3.2.3 Διαλύματα έκπλυσης	52
3.2.4 Απόδοση	52
3.2.5 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα	53
3.2.6 Εφαρμογή της τεχνολογίας της εδαφικής έκπλυσης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	54
3.2.6.1 Απορρυπαντικά	54
3.2.6.2 Χειλικά μέσα και οξέα	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	62
4.1 Προετοιμασία του εδάφους	62
4.1.1 Προεπεξεργασία	62
4.1.2 Εδαφικές αναλύσεις	62
4.1.3 Ρύπανση εδάφους	63
4.2 Διεξαγωγή πειραμάτων	64
4.2.1 Πειράματα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας ενισχυμένη από την εδαφική έκπλυση	64
4.2.1.1 Εδαφική έκπλυση	64
4.2.1.1.1 Διαλύματα έκπλυσης	65
4.2.1.1.2 Εφαρμογή της εδαφικής έκπλυσης	67

4.2.1.2 Ηλεκτροκινητική επεξεργασία	67
4.2.1.3 Μετρήσεις και όργανα μέτρησης	69
4.2.1.3.1 Μέτρηση του pH	70
4.2.1.3.2 Μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox)	70
4.2.1.3.3 Μέτρηση του ρεύματος	70
4.2.1.3.4 Μέτρηση της συγκέντρωσης καδμίου του εδάφους	70
4.2.2 Πειράματα Φυτοτοξικότητας	71
4.2.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων	71
4.2.2.2 Διεξαγωγή πειραμάτων φυτοτοξικότητας	71
4.2.2.3 Πειραματικές μετρήσεις	73

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	75
5.1 Πειράματα επίδρασης του SDS τόσο ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα όσο και ως διάλυμα έκπλυσης	77
5.1.1 Μεταβολές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ρεύματος	77
5.1.2 Κατανομή της συγκέντρωσης του καδμίου μέσα στο έδαφος με την χρήση του SDS	89
5.2 Πειράματα επίδρασης του EDTA τόσο ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα όσο και ως διάλυμα έκπλυσης	93
5.2.1 Μεταβολές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ρεύματος	93
5.2.2 Κατανομή της συγκέντρωσης του καδμίου μέσα στο έδαφος με χρήση του EDTA	105
5.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων	109
5.3.1 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε το SDS και απόδοση αυτών	109
5.3.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε το EDTA και απόδοση αυτών	111
5.3.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραμάτων για την μελέτη της δράσης του SDS και του EDTA	112

5.4 Αποτελέσματα των πειραμάτων Φυτοτοξικότητας	114
5.4.1 Πειράματα φυτοτοξικότητας	114

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	118
6.1 Συμπεράσματα	118
6.2 Προτάσεις	119

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	120
------------------------------	-----

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

I. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ	-1-
II. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	-17-

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<u>Σχήμα 2.1:</u> Κύκλοι καδμίου και ψευδαργύρου	4
<u>Σχήμα 2.2:</u> Η διανομή του ελεύθερου μεταλλικού ιόντος μεταξύ προσρόφημένου, συμπλοκοποιημένου, κατακρήμνισμένου και διαλυμένου ιόντος στο έδαφος και στο διάλυμα του εδάφους	13
<u>Σχήμα 2.3:</u> Σχηματική απεικόνιση των τύπων των δεσμών που επιδρούν στην	

προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στις επιφάνειες των εδαφικών μορίων	14
<u>Σχήμα 2.4:</u> Τα είδη που δημιουργούνται σε υψηλές τιμές pH κατά την κατακρήμνιση του καδμίου	17
<u>Σχήμα 3.1:</u> Γραφική απεικόνιση της αρχής της ηλεκτροκινητικής μεθόδου επεξεργασίας εδαφών	38
<u>Σχήμα 3.2:</u> Μεταφορά των φορτισμένων ειδών στο έδαφος μέσω ηλεκτρομετανάστευσης (#1), ηλεκτροώσμωσης (#2) και ηλεκτροφόρεσης (#3), συνοδευόμενη με ηλεκτρολυτική παραγωγή και μεταφορά OH^- και H^+	40
<u>Σχήμα 3.3 :</u> Σχηματική απεικόνιση ενός μορίου ενός απορρυπαντικού	55
<u>Σχήμα 3.4:</u> Σχηματική απεικόνιση των κολλοειδών σωματιδίων (micelle)	56
<u>Σχήμα 3.5:</u> Συγκέντρωση του μολύβδου, καδμίου και ψευδαργύρου εφαρμόζοντας τροποποιημένα συστήματα με προσθήκη απορρυπαντικό	58
<u>Σχήμα 4.1:</u> Ανάδευση των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε για την προσρόφηση του καδμίου στο έδαφος κατά τη διαδικασία της ρύπανσης	64
<u>Σχήμα 4.2:</u> Διάταξη των συμπλόκων μετάλλου-EDTA	66
<u>Σχήμα 4.3:</u> Διαγραμματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης	68
<u>Σχήμα 4.4:</u> Η πειραματική διάταξη στο εργαστήριο	69
<u>Σχήμα 4.5:</u> Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων φυτοτοξικότητας	72
<u>Σχήμα 4.6:</u> Σχηματική απεικόνιση ενός πειράματος με τυπική ανάπτυξη των σπόρων μετά στο τέλος της φυτοτοξικότητας	73

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

<u>Πίνακας 2.1:</u> Φυσικές ιδιότητες του καδμίου	4
<u>Πίνακας 2.2:</u> Υπολογισμένες ατμοσφαιρικές εκπομπές Cd από κύριες πηγές στην Ευρώπη το 1979 (t/yr)	8
<u>Πίνακας 2.3:</u> Οριακές τιμές των βαρέων μετάλλων που ισχύουν για την	

Ευρωπαϊκή Ένωση	28
<u>Πίνακας 4.1:</u> Περιγραφή του εδάφους	63
<u>Πίνακας 4.2:</u> Χαρακτηριστικά του SDS	65
<u>Πίνακας 4.3:</u> Σταθερές αντίδρασης για τον σχηματισμό συμπλόκων μετάλλου-EDTA	67
<u>Πίνακας 4.4:</u> Πειράματα που διεξήχθησαν	69
<u>Πίνακας 5.1:</u> Συντελεστές ευστάθειας του καδμίου για τις κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στο διάλυμα του εδάφους	76
<u>Πίνακας 5.2:</u> Συντελεστές ευστάθειας του καδμίου κατά τον σχηματισμό συμπλόκων με EDTA	105
<u>Πίνακας 5.3:</u> Ποσοστά απομάκρυνσης κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων για την μελέτη της δράσης του SDS	112
<u>Πίνακας 5.4:</u> Ποσοστά απομάκρυνσης κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων για την μελέτη της δράσης του EDTA	112

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

<u>Διάγραμμα 5.1:</u> Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 1 ^{ου} πειράματος .	78
<u>Διάγραμμα 5.2:</u> Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 1 ^{ου} πειράματος	79
<u>Διάγραμμα 5.3:</u> Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 1 ^{ου} πειράματος	80
<u>Διάγραμμα 5.4:</u> Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 2 ^{ου} πειράματος .	81
<u>Διάγραμμα 5.5:</u> Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 2 ^{ου} πειράματος	82

<u>Διάγραμμα 5.6:</u> Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 2 ^{ου} πειράματος	83
<u>Διάγραμμα 5.7:</u> Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 3 ^{ου} πειράματος .	84
<u>Διάγραμμα 5.8:</u> Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 3 ^{ου} πειράματος	85
<u>Διάγραμμα 5.9:</u> Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 3 ^{ου} πειράματος	86
<u>Διάγραμμα 5.10:</u> Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 4 ^{ου} πειράματος	87
<u>Διάγραμμα 5.11:</u> Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 4 ^{ου} πειράματος	88
<u>Διάγραμμα 5.12:</u> Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 4 ^{ου} πειράματος	89
<u>Διάγραμμα 5.13:</u> Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 1 ^{ου} πειράματος την 7 ^η , 13 ^η και 18 ^η ημέρα	90
<u>Διάγραμμα 5.14:</u> Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 2 ^{ου} πειράματος την 7 ^η , 13 ^η και 18 ^η ημέρα	91
<u>Διάγραμμα 5.15:</u> Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 3 ^{ου} πειράματος την 7 ^η , 13 ^η και 18 ^η ημέρα	92
<u>Διάγραμμα 5.16:</u> Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 4 ^{ου} πειράματος την 7 ^η , 13 ^η και 18 ^η ημέρα	93
<u>Διάγραμμα 5.17:</u> Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 5 ^{ου} πειράματος	94
<u>Διάγραμμα 5.18:</u> Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 5 ^{ου} πειράματος	95
<u>Διάγραμμα 5.19:</u> Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 5 ^{ου} πειράματος	96
<u>Διάγραμμα 5.20:</u> Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 6 ^{ου} πειράματος	97
<u>Διάγραμμα 5.21:</u> Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 6 ^{ου} πειράματος	98
<u>Διάγραμμα 5.22:</u> Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 6 ^{ου} πειράματος	99
<u>Διάγραμμα 5.23:</u> Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 7 ^{ου} πειράματος	100

<u>Διάγραμμα 5.24:</u> Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 7 ^{ου} πειράματος	101
<u>Διάγραμμα 5.25:</u> Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 7 ^{ου} πειράματος	102
<u>Διάγραμμα 5.26:</u> Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 8 ^{ου} πειράματος	103
<u>Διάγραμμα 5.27:</u> Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 8 ^{ου} πειράματος	104
<u>Διάγραμμα 5.28:</u> Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 8 ^{ου} πειράματος	105
<u>Διάγραμμα 5.29:</u> Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 5 ^{ου} πειράματος την 7 ^η , 13 ^η και 18 ^η ημέρα	106
<u>Διάγραμμα 5.30:</u> Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 6 ^{ου} πειράματος την 7 ^η , 13 ^η και 18 ^η ημέρα	107
<u>Διάγραμμα 5.31:</u> Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 7 ^{ου} πειράματος την 7 ^η , 13 ^η και 18 ^η ημέρα	108
<u>Διάγραμμα 5.32:</u> Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 8 ^{ου} πειράματος την 7 ^η , 13 ^η και 18 ^η ημέρα	109
<u>Διάγραμμα 5.33:</u> Τελική συγκέντρωση του Cd των πειραμάτων 1, 2, 3 και 4	110
<u>Διάγραμμα 5.34:</u> Κατανομή των συγκεντρώσεων Cd την 18 ^η ημέρα των πειραμάτων 1, 2, 3 και 4	111
<u>Διάγραμμα 5.35:</u> Κατανομή της συγκέντρωσης του Cd την τελευταία ημέρα διεξαγωγής όλων των πειραμάτων	113
<u>Διάγραμμα 5.36:</u> Κατανομή των GI σε όλα τα δείγματα του εδάφους του πειράματος 5	115
<u>Διάγραμμα 5.37:</u> Κατανομή των GI σε όλα τα δείγματα του εδάφους του πειράματος 6	115
<u>Διάγραμμα 5.38:</u> Κατανομή των GI σε όλα τα δείγματα του εδάφους του πειράματος 7	116
<u>Διάγραμμα 5.39:</u> Κατανομή των GI σε όλα τα δείγματα του εδάφους του πειράματος 8	116

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κάδμιο αποτελεί ένα από τα πιο τοξικά και επικίνδυνα μέταλλα που υπάρχουν στην φύση. Συνήθως συνυπάρχει με τον ψευδάργυρο. Το περιεχόμενό του στον εξωτερικό φλοιό της γης κατανέμεται μεταξύ 0,08 και 0,5 ppm, ενώ στην επιφάνεια συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 1 ppm. Μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Έχει αναφερθεί ότι στο παρελθόν η μεγάλη συσσώρευση καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό είναι υπεύθυνη για μία θανατηφόρα ασθένεια, την itai-itai. Τις μεγαλύτερες ποσότητες της προσλαμβάνει ο άνθρωπος από την τροφή του. Η κύρια πηγή εισαγωγής του στην τροφική αλυσίδα είναι τα φυτά και συνεπακόλουθα το έδαφος. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητο να μειωθεί η εμφάνισή του στο έδαφος. Για τον σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές in-situ και ex-situ. Μία νέα και πολλά υποσχόμενη μέθοδο αποτελεί η ηλεκτροκινητική τεχνική.

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιείται η μέθοδος της ηλεκτροκινητικής ενισχυμένη με την μέθοδο της εδαφικής έκπλυσης με σκοπό να μελετηθεί η απόδοσή της στην απομάκρυνση του καδμίου. Πιο συγκεκριμένα μελετάται η χρήση του SDS και του EDTA τόσο ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα όσο και ως διαλύματα έκπλυσης.

Ακολουθεί συνοπτικά η δομή της εργασίας.

Στο **2^ο κεφάλαιο** παρατίθενται κάποια βασικά στοιχεία για το κάδμιο όπως είναι τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, η βιομηχανική παραγωγή του, οι χρήσεις του και οι πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος με αυτό. Επίσης παρουσιάζεται η χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος, δηλαδή οι μορφές με τις οποίες απαντάται στο έδαφος καθώς και οι μηχανισμοί μεταφοράς και κινητοποίησής του μέσα στο έδαφος. Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό του καδμίου είναι η τοξική του δράση στα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο. Εδώ συμπεριλαμβάνεται και η παρουσία του καδμίου στην τροφή καθώς είναι η κύρια πηγή εισαγωγής καδμίου στην τροφική αλυσίδα και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια που έχουν θεσπιστεί σε διάφορες χώρες του κόσμου. Η τοξικότητα του καδμίου μετράται συχνά από τον βαθμό της φυτοτοξικότητάς του, η οποία εξαρτάται από την πρόσληψή του από τις ρίζες καθώς και από την μεταφορά αυτού στον βλαστό των φυτών. Τέλος, σε αυτό το κεφάλαιο συμπεριλαμβάνονται και οι διάφορες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του καδμίου από το ρυπασμένο έδαφος.

Στο **3^ο κεφάλαιο** παρουσιάζονται οι τεχνικές της ηλεκτροκινητικής και της εδαφικής έκπλυσης. Πιο συγκεκριμένα, για την ηλεκτροκινητική μέθοδο αναφέρονται τα είδη των ρύπων

που μπορούν να απομακρυνθούν με αυτήν την τεχνική, οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοσή της, οι περιορισμοί της, τα προβλήματα που παρουσιάζει και οι τρόποι εμπλουτισμού της, οι τρόποι λειτουργίας της, το κόστος που μπορεί να έχει και τέλος τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που μπορεί να παρουσιάζει. Για την εδαφική έκπλυση παρατίθεται μία περιγραφή της μεθόδου και αναφέρονται οι ρύποι που δύναται να απομακρυνθούν με αυτήν την τεχνική, τα διαλύματα έκπλυσης που μπορούν χρησιμοποιηθούν, η απόδοσή της και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά της. Τέλος αναφέρονται κάποια στοιχεία για την εφαρμογή της εδαφικής έκπλυσης για την απομάκρυνση του καδμίου και συγκεκριμένα γίνεται αναφορά στα απορρυπαντικά και στα χημικά μέσα και οξέα και στην χρήση αυτών σε πειράματα εδαφικής έκπλυσης.

Στο **4^ο κεφάλαιο** αναφέρεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων απομάκρυνσης του καδμίου με την μέθοδο της ηλεκτροκινητικής σε συνδυασμό με την εδαφική έκπλυση και των πειραμάτων φυτοτοξικότητας του καδμίου.

Στο **5^ο κεφάλαιο** αναλύονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για την μελέτη της απόδοσης της ηλεκτροκινητικής, η οποία ενισχύεται με την εδαφική έκπλυση καθώς επίσης και των μετρήσεων που διεξήχθησαν για την μελέτη της φυτοτοξικότητας του καδμίου. Στην πρώτη περίπτωση οι μετρήσεις που έγιναν περιλαμβάνουν το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής στα εκάστοτε ηλεκτρολυτικά διαλύματα της ανόδου και καθόδου και στο δείγμα του εδάφους σε τρία σημεία τα οποία απέχουν 5.5 cm, 9.5 cm και 13.5 cm από την άνοδο. Επίσης μετράται το ρεύμα που διαπερνά το έδαφος και οι συγκεντρώσεις του καδμίου σε απόσταση πάλι 5.5 cm, 9.5 cm και 13.5 cm από την άνοδο. Για την μελέτη της φυτοτοξικότητας του καδμίου μετράται ο δείκτης ανάπτυξης (Germination Index, GI).

Τέλος, στο **6^ο κεφάλαιο** αναφέρονται τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα πειράματα που έγιναν και κάποιες προτάσεις για περαιτέρω μελλοντική έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΚΑΔΜΙΟ

2.1 Ρύπανση εδαφών με βαρέα μέταλλα

Ο όρος ‘βαρέα μέταλλα’, αν και δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί, αναγνωρίζεται και χρησιμοποιείται ευρέως. Ο όρος αυτός συνήθως αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84 (πολόνιο) τα οποία βρίσκονται στα φυσικά ύδατα. Στη βιβλιογραφία ο όρος “βαρέα μέταλλα” συχνά αναφέρεται και για τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου [1, 2].

Με τον όρο ρύπανση εδαφών εννοείται η παρουσία στο έδαφος αερίων, υγρών ή στερεών ουσιών σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια, που να μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και άλλων ζωντανών οργανισμών καθώς και αρνητικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα που αποτελούν το έδαφος, με τρόπο τέτοιο, που να το καθιστά ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις [3].

Η ρύπανση από μέταλλα είναι ένα επίμονο πρόβλημα σε πολλές περιοχές. Η παρουσία μετάλλων στα υπόγεια νερά και εδάφη μπορεί να αποτελέσει σημαντική απειλή για την ανθρώπινη υγεία και τα οικολογικά συστήματα [4]. Τα μέταλλα που συναντώνται πιο συχνά είναι ο μόλυβδος, το αρσενικό, το χρώμιο, το κάδμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Άλλα μέταλλα που συχνά αναγνωρίζονται ως ρύποι είναι ο χαλκός και ο υδράργυρος [5].

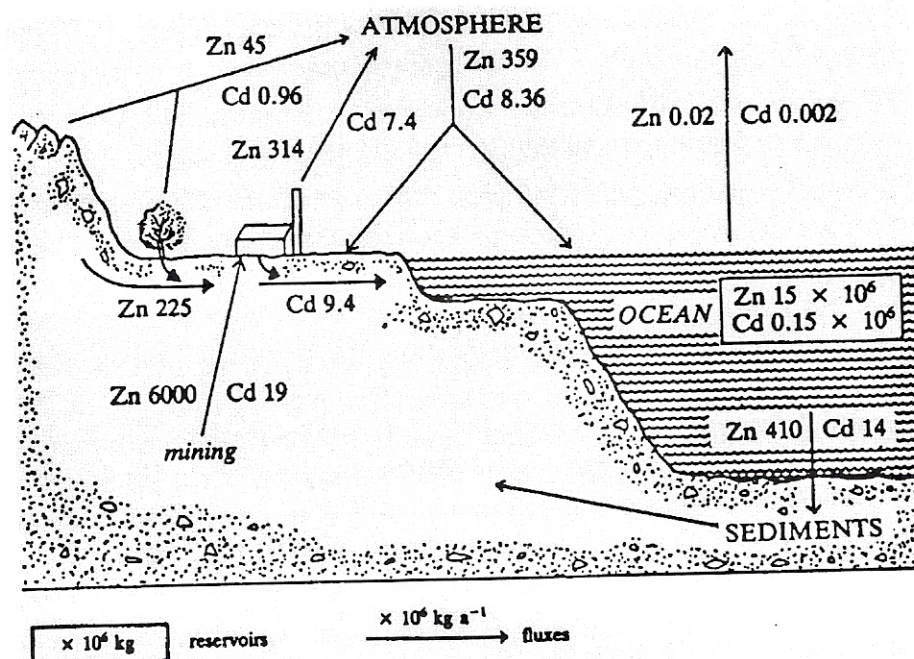
2.2 Κάδμιο

2.2.1 Εισαγωγή

Το κάδμιο είναι από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα, συμβολίζεται ως Cd και έχει ατομικό αριθμό 48, ενώ η κατάσταση οξείδωσής του είναι +2. Ανήκει στην ομάδα IIB του περιοδικού πίνακα και είναι ένα αρκετά σπάνιο μέταλλο, 67^ο στη σειρά εμφάνισης στοιχείων, καθώς επίσης δεν είναι απαραίτητο στη βιολογική λειτουργία. Υπάρχουν 8 φυσικά ισότοπα του καδμίου με ατομικούς αριθμούς που κυμαίνονται από 106-116. Σε μεγαλύτερες ποσότητες εμφανίζονται τα ¹¹⁴Cd (29%) και ¹¹²Cd (24%). Υπάρχουν επίσης διάφορα σχεδόν ασταθή ισότοπα. Το κάδμιο συνδέεται στενά με την γεωχημεία του Zn. Και τα δύο στοιχεία έχουν παρόμοια ιονική μορφή

και ηλεκτροαρνητικότητες (μια ιδιότητα συνδεδεμένη με το ιοντικό δυναμικό) και είναι ισχυρά χαλκόφιλα, αν και το Cd έχει υψηλότερη συγγένεια για το S απ' ότι ο Zn [1].

Ο κύκλος του καδμίου και του ψευδαργύρου παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1 [6].



Σχήμα 2.1: Κύκλοι καδμίου και ψευδαργύρου [6]

2.2.2 Φυσικά χαρακτηριστικά

Το κάδμιο είναι ένα μαλακό, όλκιμο μέταλλο με ασημί-άσπρο χρώμα. Όταν κάμπτεται κάνει έναν ήχο που μοιάζει με αυτόν που δημιουργεί ένα τενεκεδάκι όταν κάμπτεται.

Η κινητικότητα του καδμίου στο περιβάλλον και οι επιδράσεις του στο οικοσύστημα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των ενώσεών του [7].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του καδμίου (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1: Φυσικές ιδιότητες του καδμίου.

Μρ		320.9 °C
Βρ		767 ± 2 °C
Πίεση ατμού στους	218 °C	0.133 Pa
	302 °C	6.666 Pa
	392 °C	133.32 Pa
	485 °C	1333.2 Pa

	611 °C	13.332 kPa
	727 °C	66.660 kPa
	765 °C	101.33 kPa
Πυκνότητα	8.64 g/cm ³	
Ειδική θερμότητα στους 20 °C	0.230 J g ⁻¹ K ⁻¹	
Θερμότητα τήξης	55 J/g	
Θερμότητα εξάτμισης στους 767 °C	890 J/g	
Θερμική αγωγιμότητα στους 18 °C	92 J m ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹	
Ηλεκτρική ειδική αντίσταση στους 18 °C	7.5×10 ⁻⁶ Ω cm	
Σκληρότητα Brinell	22 – 24	
Συντελεστής γραμμικής		
διαστολής στους 20 °C	31×10 ⁻⁶ K ⁻¹	
Δυνατότητα ιονισμού	8.96 V	
Ηλεκτροχημική δυνατότητα	– 0.40 V	
Αντιπροσωπευτικό δείγμα των θερμικών νετρονίων	2450 × 10 ⁻²⁸ m ²	

Η κρυσταλλική δομή του έχει τη μορφή συμπιεσμένου εξαγώνου.

2.2.3 Χημικά χαρακτηριστικά

Το κάδμιο γενικά είναι σταθερό στον αέρα, εμφανίζεται μόνο μία μικρή απώλεια στην ακτινοβολία μετά από μία εκτεταμένη χρονική περίοδο στον αέρα. Αρχικά, όταν θερμαίνεται αναπτύσσονται κίτρινα έως καφετί χρώματα, σαν μορφές ενός λεπτού στρώματος οξειδίων. Όταν το μέταλλο θερμαίνεται στην αεριοποίηση τότε διαμορφώνεται το καφετί οξείδιο του καδμίου, καθώς καίγεται με μία κόκκινη-κίτρινη φλόγα. Το καφετί αυτό οξείδιο του καδμίου είναι δηλητηριώδες.

Γενικά το κάδμιο διαλύεται εύκολα σε νιτρικό οξύ, με αργό ρυθμό σε υδροχλωρικό ή θεικό οξύ και καθόλου στις βάσεις, ενώ ο ψευδάργυρος εκτοπίζει το κάδμιο από το διάλυμα.

Μερικές ενώσεις του καδμίου, όπως το σουλφίδιο του καδμίου, το ανθρακικό κάδμιο και το οξείδιο του καδμίου, είναι πρακτικά αδιάλυτες στο νερό. Αυτές οι αδιάλυτες στο νερό ενώσεις μπορούν να μετατραπούν σε διαλυτά στο νερό άλατα στη φύση υπό την επίδραση του οξυγόνου και οξέων. Το θειικό κάδμιο, το νιτρικό κάδμιο και οι ρίζες του καδμίου είναι διαλυτά στα νερό.

Το περισσότερο κάδμιο που βρίσκεται στα θηλαστικά, στα πουλιά και στα ψάρια πιθανόν ενώνεται με μόρια πρωτεϊνών [7].

2.2.4 Παραγωγή καδμίου

Η παγκόσμια παραγωγή καδμίου το 1987 ήταν 18.566 Mt [7].

Περίπου το 80% της παγκόσμιας παραγωγής καδμίου προέρχεται από την μετάλλευση, το λιώσιμο και τον καθαρισμό του ψευδαργύρου και το υπόλοιπο 20% από το λιώσιμο του χαλκού και του μολύβδου και από την ανακύκλωση των προϊόντων του καδμίου [8].

Ο διαχωρισμός του καδμίου πραγματοποιούταν σε 30 χώρες το 1998. Οι πέντε μεγαλύτεροι παραγωγοί, σε μειωμένη σειρά ήταν η Ιαπωνία, ο Καναδάς, η Κίνα, οι Ηνωμένες Πολιτείες και το Βέλγιο. Σε αυτές τις χώρες υπολογίζεται ότι παράγεται το 50% της παγκόσμιας παραγωγής [8].

Το κάδμιο λαμβάνεται κυρίως ως παραπροϊόν από τον διαχωρισμό του Zn και άλλων βασικών μετάλλων, και κανένα ορυκτό δεν χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως πηγή Cd [1].

Το μέταλλο του καδμίου είναι εμπορικά διαθέσιμο με τιμές καθαρότητας που κυμαίνονται από 99,9 σε 99,9999% στις ακόλουθες μορφές: σκόνη, καθαροί ράβδοι, πλινθώματα, πλάκες, υψηλής καθαρότητας κρύσταλλοι (<10 ppm ακάθαρτου καδμίου) και υπό μια μορφή που ονομάζεται mossy και χρησιμοποιείται στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση [9].

2.2.5 Χρήσεις

Οι κύριες χρήσεις του καδμίου είναι: ως προστατευτικό επιμετάλλωσης του χάλυβα, σε διάφορα κράματα μετάλλων, σε βαφικές ύλες (για πλαστικά, μπογιές και γυαλιστικά), ως σταθεροποιητές σε πλαστικά, σε μπαταρίες Ni – Cd και άλλες ποικίλες χρήσεις, συμπεριλαμβανομένου φωτοβολταϊκά κελιά και ράβδους ελέγχου για πυρηνικούς αντιδραστήρες [1].

Οι επικαλύψεις καδμίου είναι ανώτερες από άλλες μεταλλικές επικαλύψεις λόγω βέλτιστου συνδυασμού των ιδιοτήτων του: προστασία από διάβρωση, ολκιμότητα, συμπεριφορά της τριβής και δυνατότητα συγκόλλησης. Οι επιμεταλλώσεις καδμίου έχουν ιδιαίτερη σημασία στην κατασκευή αυτοκινούμενων μηχανών, όπως οι δίσκοι φρένων, τα διάφορα είδη ρουλεμάν, οι βίδες, τα παξιμάδια, τα μπουλόνια, τα ελατήρια, οι συνδετήρες σωληνώσεων, οι συνδέσεις και τα μέρη του πηδαλίου τα οποία όλα καλύπτονται από κάδμιο. Στην κατασκευή μηχανών και την κατασκευή εργοστασίων, η επιφάνεια των στερεών στοιχείων, ειδικά οι βίδες, είναι επικαλυμμένες με κάδμιο. Τα μέρη αεροσκαφών επίσης, τα οποία δεν κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα, καλύπτονται συνήθως από κάδμιο. Η επένδυση με κάδμιο απαιτείται συχνά

στις στρατιωτικές συμβάσεις προμήθειας για να εξασφαλιστεί ότι τα όπλα και ο εξοπλισμός θα λειτουργούν αξιόπιστα για πολλά χρόνια.

Το μέταλλο του καδμίου σχηματίζει σταθερά κράματα με τον χαλκό, τον κασσίτερο και διάφορα άλλα μη-σιδηρούχα μέταλλα. Όταν το αλουμίνιο, ο ορείχαλκος, ο χαλκός και ο χάλυβας επικαλυφθούν με το μέταλλο του καδμίου γίνονται πιο ανθεκτικά στη διάβρωση, ειδικά σε θαλάσσιο και αλκαλικό περιβάλλον [8].

Επίσης οι βαφές που περιέχουν κάδμιο είναι πιο σταθερές από άλλες, σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν αλλοιώνονται εύκολα από το φως. Λόγω των άριστων ιδιοτήτων χρωματισμού του καδμίου, οι βαφές που περιέχουν αυτό το μέταλλο χρησιμοποιούνται ευρέως στη θερμοπλαστική, την κεραμική, τα βερνίκια και τα χρώματα ζωγραφικής. Αναμιγνύοντας διαφορετικές ποσότητες σουλφιδίου του καδμίου και σελινίου του καδμίου και σχετικά ανόργανες βαφές είναι δυνατόν να παραχθεί ένα ευρύ φάσμα λαμπερών, ισχυρά διάφανων χρωμάτων. Τα οργανικά που χρησιμοποιούνται εναλλακτικά δεν μπορούν ακόμα να παρουσιάσουν πολλές από τις πιο δημοφιλείς ιδιότητες των βαφών με κάδμιο, ειδικότερα τη λαμπρότητα του χρώματος, την αδιαφάνεια και την επεξεργασιμότητα [8].

Σήμερα, η μεγαλύτερη χρήση του καδμίου είναι στην παραγωγή μπαταριών νικελίου-καδμίου η οποία αποτελεί την δεύτερη ευρύτερα χρησιμοποιημένη μπαταρία αποθήκευσης. Οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου διατηρούν σχεδόν το 100% της αγοράς για φως έκτακτης ανάγκης, συναγερμούς, εργαλεία ηλεκτρισμού και επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και η χρήση τους αυξάνεται με έναν ρυθμό μεταξύ 2 και 4% το χρόνο [8].

Στα γενικά πλεονεκτήματα των συσσωρευτών, περιλαμβάνεται και το γεγονός ότι τα κύτταρα νικελίου-καδμίου έχουν μακρά ζωή και είναι ανθεκτικά στη χαμηλή θερμοκρασία και στην αποθήκευση σε συνθήκες μη φόρτισης. Μη σφραγισμένοι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου χρησιμοποιούνται στα αεροπλάνα, στο τηλέφωνο και τους σταθμούς ραντάρ, στις εγκαταστάσεις υπολογιστών και στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος έκτακτης ανάγκης. Αεροστεγή κύτταρα χρησιμοποιούνται στους φορητούς υπολογιστές τσέπης, στα ξυράφια, στους φακούς, κλπ.

Αν και δεν υπάρχουν οριστικά δεδομένα κατανάλωσης η International Cadmium Association (ICDA) έχει κάνει τις ακόλουθες εκτιμήσεις κατανάλωσης καδμίου για διάφορες τελικές χρήσεις: 72% για μπαταρίες, 13% για βαφική ύλη, 8% για επικαλύψεις και επιμεταλλώσεις, 6% για σταθεροποιητές πλαστικών και άλλων παρόμοιων συνθετικών προϊόντων και 1% για μη-σιδηρούχα κράματα μετάλλων και άλλες χρήσεις [8].

2.2.6 Πηγές ρύπανσης με κάδμιο

Η ρύπανση του περιβάλλοντος με Cd έχει αυξηθεί ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες, ως αποτέλεσμα αυξανόμενης χρήσης Cd από την βιομηχανία. Οι ενώσεις καδμίου απελευθερώνονται στο περιβάλλον κυρίως από τα χυτήρια χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου και τους δημοτικούς κλιβάνους αποτέφρωσης και από την απόθεση φωσφορικών λιπασμάτων ή τις λάσπες λυμάτων στο έδαφος. Επίσης ανεπαρκής απόθεση απορριμμάτων που περιέχουν κάδμιο σε βιομηχανικές περιοχές τις προηγούμενες δεκαετίες έχουν ρυπάνει το έδαφος και το υπόγειο νερό [1, 10].

2.2.6.1 Ρύπανση αέρα με κάδμιο

Οι κύριες πηγές ατμοσφαιρικών εκπομπών είναι από μη σιδηρούχα μεταλλική παραγωγή, καύση φυσικού καυσίμου, αποτέφρωση απορριμμάτων και παραγωγή σιδήρου και χάλυβα (Πίνακας 2.2) [1]. Οι κύριες φυσικές πηγές καδμίου που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα είναι η μεταφορά των σωματιδίων του εδάφους μέσω του ανέμου, οι φωτιές των δασών και οι ηφαιστειακές εκπομπές [11]. Στην EEC και σε μία παγκόσμια κλίμακα, περίπου το 10-15% των ολικών αερομεταφερόμενων εκπομπών καδμίου προερχόταν από τις φυσικές διεργασίες, με κυριότερη πηγή να είναι η ηφαιστειακή δράση [7].

Πίνακας 2.2: Υπολογισμένες ατμοσφαιρικές εκπομπές Cd από κύριες πηγές στην Ευρώπη το 1979 (t/yr) [1].

Πρωτογενής παραγωγή μη-σιδηρούχων μετάλλων	1631.4
Κατανάλωση κάρβουνου	143.7
Κατανάλωση πετρελαίου	108.2
Υπολείμματα αποτέφρωσης	83.6
Βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα	59
Βιομηχανικές εφαρμογές μετάλλων	19.7

Το κάδμιο παρουσιάζεται στο αέριο περιβάλλον σε μορφές μορίων στις οποίες το οξείδιο του καδμίου είναι πιθανώς ένα σημαντικό συστατικό. Τα επίπεδα καδμίου είναι γενικά υψηλότερα στην περιοχή γύρω από μεταλλουργικές εγκαταστάσεις.

Το κάπνισμα αυξάνει τις συγκεντρώσεις καδμίου μέσα στα σπίτια. Η μέση ετήσια εκπομπή από το κάπνισμα (20 τσιγάρα την ημέρα) είναι 2-4μg καδμίου [12].

2.2.6.2 Ρύπανση νερών με κάδμιο

Τα ορυκτά μη-σιδηρούχων μετάλλων αποτελούν μία σημαντική πηγή καδμίου που απελευθερώνεται στο υδάτινο περιβάλλον. Η ρύπανση μπορεί να προέρχεται από τα υγρά

απόβλητα των μεταλλουργείων, τα υγρά απόβλητα από την επεξεργασία των ορυκτών, την υπερχειλίση από τα απομεινάρια εκμετάλλευσης δεξαμενών και την απομάκρυνση του νερού της βροχής από την γενικότερη περιοχή των ορυκτών. Η απελευθέρωση αυτών των στοιχείων σε τοπικά ποτάμια μπορεί να οδηγήσει σε υπερβολική ρύπανση των υπογείων υδάτων. Το περιεχόμενο του καδμίου στα ορυκτά και οι πολιτικές διαχείρισης των ορυχείων, όπως επίσης και οι κλιματικές και οι γεωγραφικές συνθήκες, επηρεάζουν τις ποσότητες του καδμίου που απελευθερώνονται στις διάφορες περιοχές. Οι εισαγωγές καδμίου σε υγρή μορφή δεν απαγορεύονται σε ενεργές εγκαταστάσεις ορυχείων, και ορυχεία παρατημένα πολλά χρόνια μπορούν να είναι ακόμα υπεύθυνα για την συνεχή ρύπανση των παρακείμενων ποταμών. Σε παγκόσμια επίπεδα, η χύτευση μη-σιδηρούχων μεταλλικών ορυκτών έχει εκτιμηθεί ότι είναι η μεγαλύτερη ανθρωπογενή πηγή καδμίου που απελευθερώνεται στο υδάτινο περιβάλλον [7].

Το κάδμιο είναι ένα φυσικό συστατικό των φωσφορικών πετρωμάτων και οι αποθέσεις από μερικές περιοχές του κόσμου περιέχουν σημαντικά αυξημένα επίπεδα του μετάλλου. Η βιομηχανία των φωσφορικών λιπασμάτων έχει σαν αποτέλεσμα την αναδιανομή του καδμίου στα φωσφορικά πετρώματα μεταξύ των προϊόντων του φωσφορικού οξέος και των αποβλήτων γύψου. Σε πολλές περιπτώσεις, ο γύψος αποφορτίζεται μετά την απόρριψή του στα παράλια ύδατα και αυτό οδηγεί σε σημαντικές εισαγωγές καδμίου στα επιφανειακά νερά. Μερικές χώρες, παρόλα αυτά, ανακτούν το γύψο για χρήση ως υλικού κατασκευής και γι' αυτό έχουν μηδαμινές αποφορτίσεις καδμίου [7].

Επίσης τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα του καδμίου σε επιφανειακά νερά αντιπροσωπεύουν μία σημαντική πηγή εισαγωγής καδμίου σε παγκόσμιο επίπεδο [7].

Επίσης, η οξείδωση των εδαφών και των λιμνών ίσως έχουν ως αποτέλεσμα την αυξημένη κινητικότητα του καδμίου από τα εδάφη και τα ιζήματα και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένα επίπεδα καδμίου στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα [7].

2.2.6.3 Ρύπανση εδαφών με κάδμιο

Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές καδμίου στα εδάφη είναι τα στερεά απόβλητα, τα ορυχεία και τα χυτευτήρια μη-σιδηρούχων μετάλλων, τα φωσφορικά λιπάσματα, οι ιλύς από τα υγρά απόβλητα, οι ατμοσφαιρικές εναποθέσεις και άλλες διάφορες πηγές.

Στερεά απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα που προέρχονται από μία ποικιλία ανθρώπινων δραστηριοτήτων εναποτίθενται σε χωματερές. Αυτό οδηγεί σε μεγάλες εισαγωγές καδμίου σε εθνικό και τοπικό επίπεδο όταν εκφράζεται σε συνολική χωρητικότητα. Παρόλα αυτά, αυτή η απλή προσέγγιση μεγεθύνει την σημασία του καδμίου που εναποτίθεται σε χωματερές σε συγκεκριμένους

μεγάλους όγκους αποβλήτων με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις καδμίου. Παραδείγματα αυτών περιλαμβάνουν την τέφρα από την χρήση φυσικού καυσίμου, τα απόβλητα από βιομηχανίες τσιμέντου και την απόθεση δημοτικών απορριμμάτων και λασπών λυμάτων. Μεγαλύτερης ενδεχόμενης περιβαλλοντικής σημασίας είναι τα στερεά απόβλητα από την παραγωγή μη-σιδηρούχων μετάλλων και από την βιομηχανική παραγωγή αντικειμένων που περιέχουν κάδμιο, όπως επίσης και τα υπολείμματα στάχτης από τα απορρίμματα αποτέφρωσης [7].

Ορυχεία και χυτευτήρια μη σιδηρούχων μετάλλων

Η ρύπανση των εδαφών με κάδμιο είναι ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα γύρω από ορυχεία και χυτευτήρια μη-σιδηρούχων μετάλλων, ειδικότερα στην περίπτωση εκείνων που διαχειρίζονται τα ορυκτά του ψευδαργύρου. Γενικά, η ρύπανση από την μεταλλουργία είναι τοπική αλλά μπορεί να επεκταθεί και σε περιοχές μεγαλύτερης απόστασης. Η ρύπανση των εδαφών από χυτευτήρια είναι γενικά μεγαλύτερη δίπλα από την πηγή και μειώνεται εκθετικά με την απόσταση, αν και οι συγκεντρώσεις καδμίου μπορούν να παραμένουν πάνω από το επίπεδο υποβάθρου 20km από την πηγή [7].

Φωσφορικά λιπάσματα

Η εφαρμογή των φωσφορικών λιπασμάτων στην γεωργία αντιπροσωπεύει μία άμεση πηγή εισαγωγής καδμίου των καλλιεργήσιμων εδαφών. Το περιεχόμενο του καδμίου στα φωσφορικά λιπάσματα ποικίλει κατά πολύ και εξαρτάται από την προέλευση των φωσφορικών ορυκτών.

Ο ετήσιος ρυθμός εισαγωγής καδμίου στα καλλιεργήσιμα εδάφη από φωσφορικά λιπάσματα είχε εκτιμηθεί για τις χώρες της EEC, λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορές στους ρυθμούς εφαρμογών και τα περιεχόμενα σε κάδμιο των λιπασμάτων που χρησιμοποιούνται. Η μέση εισαγωγή καδμίου (5 g/ha) αντιπροσωπεύει μόνο το 1% του φορτίου του καδμίου της επιφάνειας του εδάφους. Παρά το σχετικά μικρό ποσοστό αυτής της εισαγωγής, η μακροχρόνια συνεχής εφαρμογή των φωσφορικών λιπασμάτων έχει δείξει να προκαλεί αυξημένες συγκεντρώσεις καδμίου στο έδαφος [7].

Ιλύς από υγρά απόβλητα

Οι λάσπες περιέχουν Cd από ανθρώπινες απεκκρίσεις, αστικά προϊόντα που περιέχουν Zn και βιομηχανικές απορροές. Σχεδόν όλο το Cd συσσωρεύεται στην ιλύ που παράγεται από την επεξεργασία των λυμάτων. Ένα μεγάλο εύρος από περιεχόμενα σε Cd βρίσκονται στην ιλύ. Οι συγκεντρώσεις ποικίλουν από < 1 ως 3650 mg/kg Cd σε ξηρή μάζα αναφερόμενη σε ιλύ από την Δυτική Ευρώπη και την Βόρεια Αμερική. Οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις Cd στην λάσπη που ισχύουν στις αγροτικές εκτάσεις της Ευρώπης ποικίλουν από 5 mg/kg (στην Ολλανδία) ως 20 mg/kg (στην Γερμανία και Γαλλία). Η προτεινόμενη μέγιστη συγκέντρωση Cd

στις ιλύς από το European Communities Draft Directive είναι 20 mg/kg (σε ξηρή μάζα) με υποχρεωτικά μέγιστη ως 40 mg/kg [1].

Οι συγκεντρώσεις μετάλλων στις ιλύες είναι αρκετά μεταβαλλόμενες, εξαιτίας των συνεχών αλλαγών στην έκθεση και ποσότητα των απορροών που ελευθερώνονται στους υπονόμους. Ο συντελεστής ποικιλότητας είναι γύρω στο 70 % για τις περιεχόμενες σε Cd ιλύες. Τις τελευταίες δεκαετίες οι συγκεντρώσεις Cd στην λάσπη μειώθηκαν σε μερικές χώρες ως αποτέλεσμα βελτίωσης του ελέγχου της ρύπανσης, ώστε μερικές τιμές του 1970 να είναι υψηλότερες απ' ότι σήμερα [1].

Ατμοσφαιρική εναπόθεση

Το κάδμιο απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω της ξηρής απόθεσης και μέσω της καθίζησης. Οι ολικοί ρυθμοί εναπόθεσης έχουν μετρηθεί σε διάφορες περιοχές του κόσμου και οι τιμές τους έχουν γενικά βρεθεί να αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά: περιοχές σε μεγάλο βάθος < αγροτικές περιοχές < αστικές περιοχές < βιομηχανικές περιοχές [7].

Η ολική εισροή του Cd από ξηρή εναπόθεση και βροχή κυμαίνεται από 2.6 ως 19 g/ha/yr στις αγροτικές περιοχές, με 3 g/ha/yr να θεωρείται μία αντιπροσωπευτική τιμή για τις αγροτικές περιοχές της ΕΕ. Η ολική εναπόθεση στις αστικές περιοχές βρέθηκε ότι κυμαίνεται από 3.9 – 29.6 g/ha/y και <150 g/ha/yr στα περίχωρα των μεταλλουργικών βιομηχανιών [1].

Άλλες πηγές Cd

Οι άλλες κύριες πηγές Cd, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν επιβάρυνση στα εδάφη είναι τα μεταλλεύματα και το λιώσιμο για τον διαχωρισμό τους εκ των οποίων τα σουλφιδικά μπορεί να περιέχουν πάνω από 5 % Cd. Η διασπορά των σωματιδίων από τις πηγές γίνεται είτε με την βαρύτητα από τα φθαρμένα σκουπίδια, είτε από τον άνεμο, είτε από το νερό μέσω της διάβρωσης των ορυκτών από τους ποταμούς. Εδάφη που βρέθηκαν να έχουν ρυπανθεί από μεταλλεύματα Pd – Zn μεταλλεύματα, έχουν βρεθεί να περιέχουν 540 mg/kg Cd [1].

Σύνολο εισαγωγής Cd στα εδάφη

Για συγκεκριμένες δυτικές χώρες η σχετική διασπορά του Cd από τις κύριες ανθρωπογενείς πηγές έχουν υπολογιστεί σε: φωσφορικά λιπάσματα 54 – 58 %, ατμοσφαιρική εναπόθεση 39 – 41 % και επεξεργασμένη ιλύς 2 – 5 %. Ωστόσο, αρκετά υψηλότερες εισροές παρουσιάζονται κοντά σε περιοχές μεταλλουργικών εργασιών όπου γίνεται διαχωρισμός ορυκτών παραγωγής Cd ή η επεξεργασμένη ιλύς εναποτίθεται στο έδαφος [1].

2.3 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στα εδάφη

2.3.1 Χημικές μορφές καδμίου στο διάλυμα του εδάφους

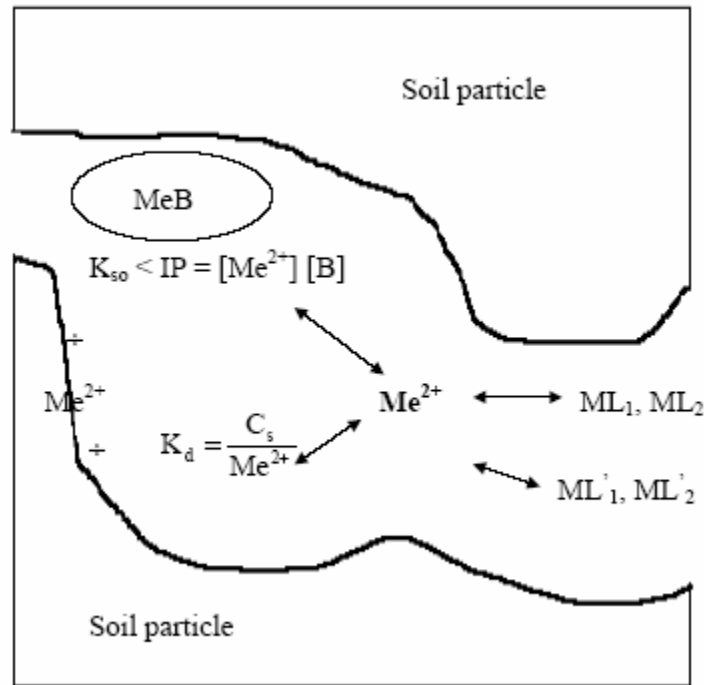
Είναι σημαντικό να γίνει ταυτοποίηση της μορφής των μετάλλων στο έδαφος, κυρίως στο διάλυμα του εδάφους, με σκοπό να γίνουν περισσότερο κατανοητές οι δυναμικές του μετάλλου στα φυσικά οικοσυστήματα. Η τοξική επίδραση ενός μετάλλου υπολογίζεται περισσότερο από την μορφή του παρά από την συγκέντρωσή του. Τα ελεύθερα ιόντα Cd^{2+} είναι πιθανότερο να προσροφηθούν από στερεά στην επιφάνεια των εδαφών σε σχέση με άλλα είδη, όπως ουδέτερα ή ανιονικά είδη. Τα κυριότερα είδη Cd στο διάλυμα του εδάφους είναι Cd^{2+} , αλλά το μέταλλο μπορεί επίσης να σχηματίσει τα ακόλουθα σύμπλοκα ιόντων: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ μαζί με οργανικά σύμπλοκα [1].

Οι συγκεντρώσεις και η μορφή του μετάλλου, όπως το Cd, στο διάλυμα του εδάφους θα εξαρτηθεί μερικώς από την συγκέντρωση των υποκαταστατών στο διάλυμα του εδάφους και στις σταθερές των συμπλόκων υποκαταστάτη-μέταλλου. Υπάρχουν πολλά μοντέλα διαθέσιμα για την πρόβλεψη των ειδών που παρουσιάζονται στα υδατικά συστήματα, όπως η GEOCHEM που έχει αναπτυχθεί από τους Mattigod και Sposito ειδικά για τα εδάφη. Το μοντέλο περιέχει μια βάση δεδομένων με τυπικές τιμές των σταθερών για χαρακτηριστικούς συνδυασμούς μετάλλου-υποκαταστατών. Η εισαγωγή παραμέτρων, όπως είναι το pH, οργανικός άνθρακας, συγκέντρωση κατιόντων και ανιόντων ενδυναμώνουν την πρόβλεψη για τα επικρατούν είδη. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο αυτό έχει προβλεφθεί ότι τα κύρια χημικά είδη του Cd σε όξινα διαλύματα εδάφους είναι (κατά μειωμένη σειρά): Cd (II), CdSO_4 (0) και CdCl^+ , και Cd (II), CdCl^+ , CdSO_4 (0) και CdHCO^+ σε αλκαλικά εδάφη [1].

2.3.2 Μηχανισμοί μεταφοράς του καδμίου στα εδάφη

Η υδρογεωχημεία των μετάλλων επηρεάζεται από διάφορα γεωχημικά και βιοχημικά φαινόμενα συμπεριλαμβανομένου της χημείας οξέος-βάσεως, της συμπλοκοποίησης, της κατακρήμνισης/ διάλυσης, της προσρόφησης/ εκρόφησης και της οξείδωσης/ αναγωγής [4].

Στο σχήμα 2.2 απεικονίζεται η ισορροπία μεταξύ ενός μετάλλου που έχει υποστεί κατακρήμνιση, ρόφηση, συμπλοκοποίηση και διάλυση στο έδαφος [13].



Σχήμα 2.2: Η διανομή του ελεύθερου μεταλλικού ιόντος μεταξύ προσρόφημένου, συμπλοκοποιημένου, κατακρήμνισμένου και διαλυμένου ιόντος στο έδαφος και στο διάλυμα του εδάφους [13].

2.3.2.1 Προσρόφηση

Οι πιο σημαντικές χημικές διαδικασίες που επηρεάζουν την συμπεριφορά και διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος είναι αυτές που αφορούν την προσρόφηση των μετάλλων από την υγρή φάση στην στερεή φάση. Αυτές οι διαδικασίες ελέγχουν τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών ιόντων και συμπλόκων στο διάλυμα του εδάφους με αποτέλεσμα να επιδρούν και στην πρόσληψή τους από τις ρίζες των φυτών [1].

Τα βαρέα μέταλλα και άλλα θετικά φορτισμένα είδη προσελκύονται ισχυρά και προσροφούνται στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των αργίλων. Τα μέταλλα έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά και μηχανισμούς ρόφησης περιλαμβανομένου της επιφανειακής συμπλοκοποίησης (προσρόφηση) ή της ιοντοεναλλαγής. Αν και τα επιλεκτικά επεισόδια είναι γενικά μία συνάρτηση του μεγέθους και του σθένους των κατιόντων, ο τύπος των αργλικών ορυκτών είναι επίσης ένας παράγοντας που συμβάλει [14].

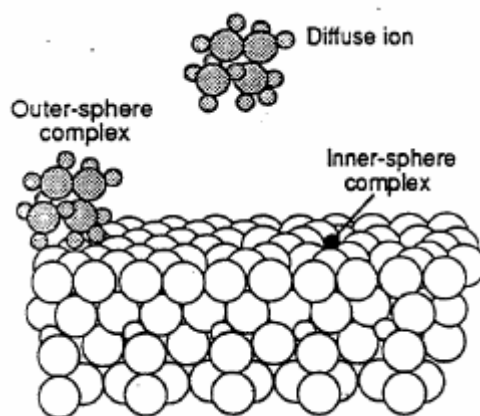
Η προσρόφηση του Cd είναι κανονικά ραγδαία με περισσότερο από 90 % να πραγματοποιείται τα πρώτα 10 min. Η δυναμική ισορροπία μεταξύ του Cd στο διάλυμα του εδάφους και σε αυτό που προσροφήθηκε από την στερεά φάση του εδάφους, εξαρτάται από το pH, την χημική φύση των μεταλλικών ειδών, την σταθερότητα των συμπλόκων Cd, την δύναμη δεσμού των λειτουργικών μονάδων και την ιοντική ισχύ του διαλύματος και τα συναγωνιζόμενα

ίοντα. Η προσρόφηση κάθε βαρύ μετάλλου στο έδαφος είναι σπάνια μια απλή σχέση μεταξύ του συντελεστή διασποράς και των ιδιοτήτων του μετάλλου, επειδή περισσότερα από ένα είδη από κάθε μέταλλο βρίσκονται στο διάλυμα του εδάφους ως αποτέλεσμα σχηματισμού ανόργανων και οργανικών συμπλόκων [1].

Το Cd τείνει να είναι περισσότερο ευκίνητο στα εδάφη και κατά συνέπεια πιο διαθέσιμο στα φυτά, από πολλά άλλα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου Pb και Cu. Η επιλεκτικότητα κάποιων εδαφών προσροφητές σε Cd ήταν χαμηλότερη από αυτή του Cu ή Pb. Παρόλα αυτά, οι μηχανισμοί προσρόφησης εξακολουθούν να είναι σημαντικοί στις δυναμικές του Cd στα εδάφη [1].

Οι διαδικασίες προσρόφησης σε σχέση με την κατακρήμνιση, εμφανίζονται να ελέγχουν την διασπορά του Cd μεταξύ διαλυτών και συνδεδεμένων με το έδαφος μορφών σε συγκεντρώσεις που κανονικά συναντώνται στην πλειονότητα των ρυπασμένων εδαφών. Ωστόσο, σε ακραίες υψηλές συγκεντρώσεις Cd, φωσφορικά και ανθρακικά κατακρημνίσματα Cd αναμένεται να σχηματιστούν [1].

Πολλοί διαφορετικοί μηχανισμοί συμμετέχουν στην προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων, συμπεριλαμβανομένου της ανταλλαγής κατιόντων (ή μη-ειδική προσρόφηση), ειδική προσρόφηση, συν-κατακρήμνιση και οργανική συμπλεγματοποίηση (Σχήμα 2.3). Ωστόσο, αν και η έκταση της προσρόφησης μπορεί να μετρηθεί και ισόθερμες να αποκομισθούν είναι συχνά δύσκολο να διαπιστωθεί ποια συγκεκριμένη διαδικασία είναι υπεύθυνη για την συγκράτηση των μετάλλων από κάθε έδαφος [1].



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση των τύπων των δεσμών που επιδρούν στην προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στις επιφάνειες των εδαφικών μορίων [13]

2.3.2.1.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση καδμίου

- **Επίδραση του pH.**

Το pH του εδάφους είναι ο προ-διαπρεπής παράγοντας ελέγχου της χημικής συμπεριφοράς των μετάλλων και πολλών άλλων σημαντικών διαδικασιών του εδάφους. Γενικότερα, τα βαρέα μέταλλα είναι πιο ευκίνητα υπό όξινες συνθήκες και αυξάνοντας το pH μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητά τους [1].

Με αύξηση του pH, οι συγκεντρώσεις Cd στο διάλυμα μειώνονται λόγω της αύξησης: (i) της υδρόλυσης, (ii) της έντασης προσρόφησης, (iii) των pH-ανεξάρτητα αρνητικών φορτίων. Χρησιμοποιώντας πολλαπλές μεταβλητές, οι Alloway et al. [1] έδειξαν ότι το pH είναι ένας από τους παράγοντες κλειδιά, μαζί με το οργανικό υλικό και τα ένυδρα οξείδια, ελέγχοντας την ειδική προσρόφηση του Cd σε 22 διαφορετικά εδάφη. Το ποσό του Cd που προσροφήθηκε από τα ένυδρα οξείδια του Mn βρέθηκε να αυξάνει σχεδόν γραμμικά με το pH πάνω από το μέγιστο, και αυτή η pH-εξαρτημένη διαδικασία προσρόφησης είναι κατά μεγάλο βαθμό αναστρέψιμη [1].

- **Επίδραση του ανταγωνισμού με άλλα μεταλλικά ιόντα**

Ο ανταγωνισμός με άλλα μεταλλικά ιόντα, όπως το Ca, Co, Cr, Cu, Ni και Pb επιδρά στην προσρόφηση του Cd. Ο Christensen βρήκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης του Ca στο διάλυμα κατά ένα παράγοντα του 10 (10^{-3} σε 10^{-2} M) μειώνει την ικανότητα προσρόφησης των αμμοπηλωδών (sandy loam) εδαφών κατά 67%. Οι Cowan et al. παρατήρησαν έναν ισχυρό ανταγωνισμό μεταξύ Cd και Ca για προσρόφηση σε ένυδρα οξείδια Fe και θεώρησαν ότι αυτό συμβαίνει μέσω μαζικής δράσης στα κοινά προσιτά σημεία. Ο Christensen βρήκε ότι ο Zn έχει μεγαλύτερη ανασταλτική επίδραση στην προσρόφηση του Cd και αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το ανταγωνιστικό μοντέλο Langmuir. Ακόμα και αν η προσρόφηση του Cd μειώνεται, το σχήμα των ισόθερμων προσρόφησης παραμένει το ίδιο [1].

- **Προσρόφηση στον ασβεστίτη**

Οι Alloway et al. έδειξαν ότι εδάφη που περιέχουν ελεύθερο CaCO_3 μπορούν να προσροφούν Cd και να μειώνουν την βιοδιαθεσιμότητά του. Η προσρόφηση του Cd στον ασβεστίτη έχει μελετηθεί λεπτομερώς από τους McBride, και Παπαδόπουλο και Rowell. Βρέθηκε ότι ο ασβεστίτης έχει υψηλή σχέση για Cd και δίνει γραμμικές ισόθερμες προσρόφησης σε χαμηλές συγκεντρώσεις Cd ($< 1 \mu\text{mol/g}$). Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις Cd επικρατεί η κατακρήμνιση CdCO_3 . Η χημειορόφηση Cd σε χαμηλές συγκεντρώσεις θεωρείται να συνδέεται με την αντικατάσταση του Ca από το Cd στα επιφανειακά κρύσταλλα του ασβεστίτη [1].

- **Επίδραση των οργανικών υποκαταστατών**

Η συμπλοκοποίηση του Cd από οργανικά υποκατάστατα στο διάλυμα του εδάφους μπορεί να έχει σημαντικές επιδράσεις στα ποσά που προσροφούνται. Οι άργιλοι δεν προσροφούν ανιονικά

μεταλλικά σύμπλοκα σε κανένα σημαντικό βαθμό και η προσρόφηση των κατιοντικών ειδών μειώνεται σημαντικά μέσω ανταγωνισμού με τους πρωτονικούς υποκαταστάτες. Όλες οι ισόθερμες προσρόφησης δείχνουν ότι ένα τυπικό εξαρτημένο pH με το μέγιστο γύρω στο pH 7. Με αύξηση της οξύτητας του διαλύματος, λιγότερο μέταλλο συμπλοκοποιείται από τους υποκαταστάτες επειδή τα H^+ προτιμούν να δεσμεύονται σε χαμηλό pH. Αν και το Cd σχηματίζει ανιονικά σύμπλοκα με χουμικά και φουλβικά οξέα, είναι λιγότερο σταθερά από αυτά που σχηματίζονται με Cu και Pb.

Οι οργανικοί υποκαταστάτες όχι μόνο επαυξάνουν τις διαλυτότητες των ιχνομετάλλων, αλλά επίσης μειώνουν τις τοξικές επιδράσεις στα φυτά, επειδή τα ελεύθερα (ένυδρα) ιόντα εμφανίζονται να είναι περισσότερο τοξικά από τα πολύ σταθερά ανόργανα σύμπλοκα, όπως το $CdCl$ και οργανικά σύμπλοκα [1].

- **Επιδράσεις των χλωριόντων**

Το κάδμιο σχηματίζει πολύ σταθερά διαλυτά σύμπλοκα με υποκαταστάτες Cl^- και πολλοί ερευνητές έχουν αναφέρει μια μείωση στην προσρόφηση/ αύξηση της κινητοποίησης στα εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτών Cl^- στο νερό, όπως είναι τα αλμυρά εδάφη, άρδευση από αλμυρά εδάφη, και ρύπανση από εκχυλίσματα χωματερών. Οι Evans et al. βρήκαν ότι η μείωση της προσρόφησης των μετάλλων στην παρουσία Cl^- είναι: $Zn < Pb < Cd < Hg$ και αυτό άμεσα συνδέεται με την ικανότητα των μετάλλων να σχηματίζουν σύμπλοκα με Cl^- [1].

2.3.2.2 Εκρόφηση

Οι Kjeldsen και Christensen (1996) θεωρούν ότι η προσρόφηση στο χώμα είναι αναστρέψιμη και ότι η εκρόφηση μπορεί να συμβεί στον ίδιο βαθμό όπως η προσρόφηση [13]. Όταν η συγκέντρωση ενός ρύπου στο υπόγειο νερό έχει μειωθεί και η προσροφημένη ποσότητα αυτού στα εδαφικά σωματίδια είναι μεγάλη, λαμβάνει χώρα εκρόφηση, δηλαδή «αποδέσμευση» του ρύπου από τα εδαφικά σωματίδια και διάλυσή του στο υπόγειο νερό [15]. Η εκρόφηση των κατιόντων από τις αργιλικές επιφάνειες είναι κυρίως η απόσπασή τους από τα λεπτόκοκκα εδάφη με υψηλές κατιοεναλλακτικές ικανότητες [14]. Η εκρόφηση μπορεί να διαρκέσει πολύ και να έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό λεπτού και επιμήκους πλουμίου [15].

2.3.2.3 Κατακρήμνιση

Τα μέταλλα μπορούν να κατακρημνιστούν στα εδάφη υπό την μορφή στερεών. Αυτά τα στερεά ιζήματα μπορούν να είναι 'καθαρά' στερεά (π.χ. $CdCO_3$, $Pb(OH)_2$, ZnS_2) ή μικτά στερεά (π.χ. $(Fe_xCr_{1-x})(OH)_3$, $Ba(CrO_4,SO_4)$). Τα μικτά στερεά διαμορφώνονται όταν λαμβάνει χώρα συν-κατακρήμνιση (co-precipitation) διάφορων στοιχείων, δηλαδή ταυτόχρονη κατακρήμνιση

του χημικού μέσου και κάποιων άλλων στοιχείων. Ο σχηματισμός στερεών, εμφανίζεται όταν το μέταλλο είναι συμβατό με τα στοιχεία των μητρικών ορυκτολογικών επιφανειών, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα αντικατάστασης αυτών σε όλη την ορυκτολογική επιφάνεια. Παράδειγμα του σχηματισμού ενώσεων μετάλλων στερεής μορφής, αποτελεί η περίπτωση αντικατάστασης του ασβεστίου από το Cd στην επιφάνεια ανθρακικού άλατος ασβεστίου (ασβεστίτης). Το κάδμιο και το ασβέστιο έχουν σχεδόν τις ίδιες ιοντικές ακτίνες, με αποτέλεσμα το Cd να μπορεί εύκολα να αντικαταστήσει το ασβέστιο στο συγκεκριμένο μέταλλευμα [9].

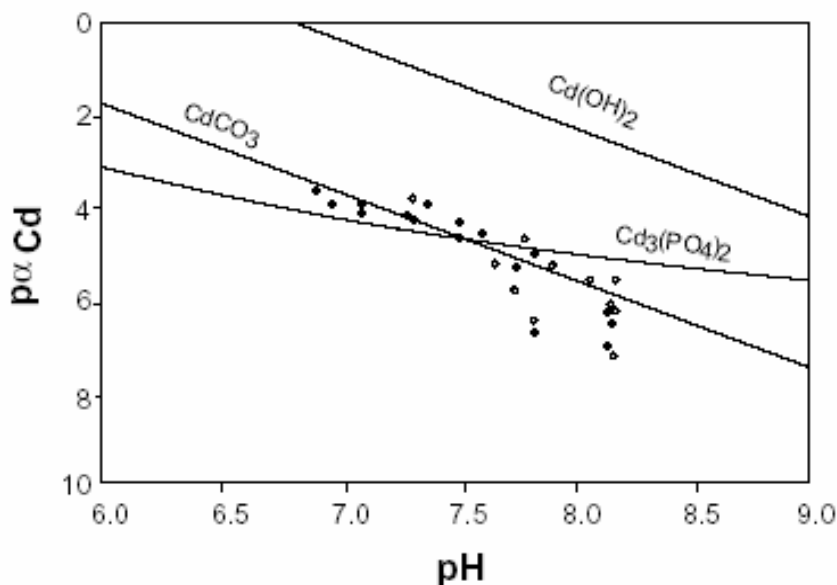
Πολλά βαρέα μέταλλα θα σχηματίσουν αδιάλυτα κατακρημνίσματα, τα οποία παίζουν ρόλο στον έλεγχο της διαλυτότητάς τους στην υδατική φάση. Σε ουδέτερα και αλκαλικά pH, πολλά βαρέα μέταλλα θα σχηματίσουν για παράδειγμα σύμπλοκα με το υδροξύλιο, όπως το malachite.

Η εξίσωση κατακρήμνισης μπορεί να γραφεί ως ακολούθως:

$$K_{50} = IP = [Me^{2+}]^a[B]^b$$

Όπου K_{50} είναι το προϊόν της διαλυτότητας, Me^{2+} είναι το μεταλλικό ιόν και B είναι το ανιόν με το οποίο κατακρημνίζεται το μεταλλικό ιόν. Όταν το ποσοστό του προϊόντος στην ιοντική μορφή (IP) είναι υψηλότερο από αυτό του προϊόντος της διαλυτότητας, τότε θα λάβει χώρα κατακρήμνιση [13].

Όπως φαίνεται και από το σχήμα που δίνεται παρακάτω, η κινητικότητα του καδμίου ρυθμίζεται από τον σχηματισμό $CdCO_3$ και $Cd_3(PO_4)_2$ ή κάποιου μικτού ιζήματος Cd σε $pH < 7.5$. Σε υψηλότερο pH, το σύστημα, όσον αφορά τις ενώσεις Cd, είναι εξεταζόμενο [9].



Σχήμα 2.4: Τα είδη που δημιουργούνται σε υψηλές τιμές pH κατά την κατακρήμνιση του καδμίου [8].

Κάτω από την επίδραση κατάλληλων φυσικοχημικών συνθηκών και υψηλών συγκεντρώσεων μεταλλικών ιόντων, το κάδμιο μπορεί να σχηματίζει αδιάλυτα (στερεής φάσης) κατακρημνίσματα. Εντούτοις, ο σχηματισμός στερεών κατακρημνισμάτων (ιζήματα) στα φυσικά εδάφη, δεν αποτελεί σημαντικό μηχανισμό της δέσμευσης των μετάλλων, όπως αυτός της προσρόφησης, εξαιτίας των μικρών συγκεντρώσεων των μεταλλικών ιχνοστοιχείων που υπάρχουν σε αυτά τα συστήματα. Οι αντιδράσεις κατακρήμνισης χρήζουν μεγαλύτερης σημασίας σε ρυπασμένα τμήματα εδαφών, όπου οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι υψηλές [9].

2.3.2.4 Συμπλοκοποίηση

Οι χουμικές ενώσεις στην στερεά μορφή, όπως τα χουμικά και φουλβικά οξέα, μπορούν να σχηματίσουν χειλικά σύμπλοκα με τα βαρέα μέταλλα [13].

Ο σχηματισμός διαλυμένων συμπλόκων με βαρέα μέταλλα αυξάνει τη διαλυτότητα και την κινητικότητα των μετάλλων. Τα πιθανά σύμπλοκα που μπορεί να σχηματίσει ένα μέταλλο, εξαρτώνται από τον αριθμό συντονισμού των ιόντων των βαρέων μετάλλων, π.χ. ο αριθμός των υποκαταστατών L (ligand) που μπορεί να είναι συνδεδεμένοι με τα μεταλλικά ιόντα. Οι υποκαταστάτες L που σχηματίζουν περισσότερους από έναν δεσμούς με ένα μεταλλικό ιόν καλούνται χειλικοί (chelate). Ένα από τα πιο γνωστά chelates είναι το EDTA, το οποίο περικυκλώνει αποτελεσματικά το ιόν του μετάλλου, μετατρέποντάς το σε ένα πολύ σταθερό σύμπλοκο. Άλλοι υποκαταστάτες L για την συμπλοκοποίηση των βαρέων μετάλλων μπορεί να είναι διάφορες οργανικές και ανόργανες ουσίες [13].

Ο σχηματισμός ενός συμπλόκου μπορεί να γραφεί ως ακολούθως:



Το αριστερό μέλος της αντίδρασης αντιπροσωπεύει το κεντρικό μεταλλικό ιόν (M) και τον υποκαταστάτη L (L) και το δεξί μέλος αντιπροσωπεύει το ιοντικό σύμπλοκο (ML). Στους υποκαταστάτες L μπορεί επίσης να έχει προστεθεί ένα πρωτόνιο (HL) ή ο υποκαταστάτης L μπορεί να έχει ιονίσει ένα πρωτόνιο το οποίο δεν θα ιονιζόταν με την απουσία του μεταλλικού ιόντος (H⁻¹) [13].

Η διαλυτότητα του βαρύ μετάλλου θα αυξηθεί με την συμπλοκοποίηση επειδή η παρουσία της συμπλοκοποίησης θα αλλάξει την κατεύθυνση της ρόφησης προς την υγρή φάση, αυξάνοντας την συγκέντρωση του ελεύθερου μεταλλικού ιόντος στην υγρή φάση και αυτό έχει σαν συνέπεια την κίνηση του μετάλλου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2 [13].

Χαμηλού μοριακού βάρους οργανικοί υποκαταστάτες, όχι απαραίτητα χουμικοί σε προέλευση, μπορούν να σχηματίσουν διαλυτά σύμπλοκα με τα μέταλλα και αποτρέποντάς τα να

προσροφηθούν και να κατακρημνιστούν. Χουμικές ενώσεις με κατάλληλα ενεργές ομάδες, όπως ύδροξυ-, φαίνοξυ- και κάρβοξυ- σχηματίζουν συντονισμένα σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα. Οι καρβοξύ ομάδες παίζουν ένα κυρίαρχο ρόλο στο μεταλλικό δέσιμο τόσο με χουμικά όσο και με φουλβικά οξέα. Το μέγιστο ποσό από κάθε μέταλλο που μπορεί να συνδεθεί βρέθηκε να είναι ίσο με τον αριθμό των καρβοξύ ομάδων [1].

2.3.2.5 Αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής

Οι διεργασίες της οξείδωσης και της αναγωγής αφορούν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και άλλων ιόντων. Συγκεκριμένα, με τον όρο οξείδωση εννοείται η απώλεια ηλεκτρονίων και με τον όρο αναγωγή η λήψη ηλεκτρονίων. Οι δύο αυτές διεργασίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, δεδομένου ότι τα ηλεκτρόνια που χάνονται από ένα συστατικό λαμβάνονται από κάποιο άλλο. Επομένως οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής θεωρούνται ημιαντιδράσεις [15].

Τα εδάφη υπόκεινται σε διάφορες οξειδο-αναγωγικές καταστάσεις (redox) και αυτό κυρίως επηρεάζει τα στοιχεία C, N, O, S, Fe και Mn, επίσης τα Ag, As, Cr, Cd, Cu, Hg και Pb μπορούν να επηρεαστούν. Η ισορροπία redox ελέγχεται από την υδάτινη δραστηριότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων, η οποία μπορεί να εκφραστεί από την τιμή pE (ο αρνητικός λογάριθμος της δραστηριότητας του ηλεκτρονίου) ή από το Eh (η millivolt διαφορά του δυναμικού μεταξύ ενός ηλεκτροδίου Pt και ενός ηλεκτροδίου H). Μεγάλες θετικές τιμές του pE (ή Eh) ευνοούν την ύπαρξη οξειδωτικών ειδών, και χαμηλές ή αρνητικές τιμές του pE (ή Eh) συνδέονται με αναγωγικά είδη. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στα εδάφη είναι συνήθως αργές αλλά καταλύονται από μικροοργανισμούς του εδάφους, οι οποίοι είναι ικανοί να ζουν σε όλο το εύρος συνθηκών pH και pE που βρίσκονται στα εδάφη (pH 3 – 10 και pE από +12.7 έως -6.0) [1].

Το κάδμιο έχει δύο οξειδωτικές καταστάσεις Cd^+ και Cd^{2+} . Η εμφάνισή του ωστόσο ως Cd^+ είναι σπάνια με αποτέλεσμα οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις να μην επιδρούν σε διαδικασίες δέσμευσής του από τα εδάφη [9].

2.3.2.6 Αντιδράσεις οξέος-βάσεως

Η χημική συμπεριφορά του Cd στο έδαφος, μπορεί να ερμηνευτεί βάση της αρχής του Lewis για σκληρά-μαλακά οξέα και βάσεις. Τα σκληρά οξέα Lewis προτιμούν να αντιδρούν ή να συμπλοκοποιούν με τις σκληρές βάσεις Lewis, και τα μαλακά οξέα με τις μαλακές βάσεις. Ο όρος ‘σκληρό’ υποδηλώνει υψηλή ηλεκτρο-αρνητικότητα, χαμηλή ικανότητα πόλωσης και μικρή ιοντική ακτίνα, και ‘μαλακό’ υπονοεί τα αντίθετα από αυτά. Το Cd είναι ένα μαλακό κατά Lewis οξύ, το οποίο θα αντιδρά και θα συμπλοκοποιείται με μαλακές κατά Lewis βάσεις, όπως ομάδες χλωριόντων και υδροξυλίωντων [1].

2.3.3 Μηχανισμοί κινητοποίησης του καδμίου στα εδάφη

Τα βαρέα μέταλλα συγκρατούνται στο έδαφος με διαφορετικούς μηχανισμούς. Για το λόγο αυτό, υπάρχουν πολλές μέθοδοι, οι οποίες μπορούν να επιτύχουν την κινητοποίησή τους [16].

Η πιο κρίσιμη παράμετρος για την κινητοποίηση των βαρέων μετάλλων είναι η τιμή του pH του εδαφικού υλικού. Σε ουδέτερο περιβάλλον τα βαρέα μέταλλα κινητοποιούνται στο μικρότερο δυνατό βαθμό. Σε τιμές pH μικρότερες από 7, λαμβάνει χώρα διάλυση των υδροξειδίων, των ανθρακικών αλάτων και των οξειδίων [16].

Ο τελευταίος αυτός μηχανισμός χρησιμοποιείται ευρέως στις έρευνες για τον καθαρισμό εδαφών με οξέα. Σε αντίθεση με κάποιες άλλες έρευνες, χρησιμοποιείται υπερκρίσιμο υδατικό διάλυμα διοξειδίου του άνθρακα για τη μείωση του pH. Οι μηχανισμοί είναι:

- Διάλυση των υδροξειδίων: $\text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Διάλυση των ανθρακικών αλάτων: $\text{MeCO}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- Διάλυση των οξειδίων: $\text{MeO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Me}(\text{OH})_2$
 $\text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Ανταγωνισμός για τα σημεία ρόφησης στην επιφάνεια: $\text{MeX} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Me}_2 + \text{H}_2\text{X}$ [16].

2.3.3.1 Ιδιότητες του εδάφους που επηρεάζουν την κινητικότητα των μετάλλων

Οι χημικές και οι φυσικές ιδιότητες της ρυπασμένης μήτρας επηρεάζουν την κινητικότητα των μετάλλων στα εδάφη και τα υπόγεια νερά [4].

Χημικές ιδιότητες

Η παρουσία ανόργανων ανιόντων (ανθρακικά και φωσφορικά άλατα, σουλφίδια κλπ.) στο εδαφικό νερό μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα του εδάφους να δεσμεύσει χημικά τα μέταλλα. Αυτά τα ανιόντα μπορούν να σχηματίσουν σχετικά αδιάλυτα σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα και να αναγκάσει τα μέταλλα να εκροφηθούν και/ ή να κατακρημνιστούν.

Οι τιμές του pH γενικά κυμαίνονται μεταξύ 4.0 και 8.5 λόγω της ρυθμιστικής ικανότητας από το Al σε χαμηλό pH και από το CaCO_3 σε υψηλό pH. Τα μεταλλικά κατιόντα είναι πιο ευκίνητα υπό όξινες συνθήκες, ενώ τα ανιόντα τείνουν να προσροφηθούν στα οξείδια των ορυκτών σε αυτό το εύρος pH. Σε υψηλά pH, τα κατιόντα κατακρημνίζονται ή προσροφούνται στις επιφάνειες των ορυκτών και τα μεταλλικά ανιόντα είναι πιο ευκίνητα. Η παρουσία των ένυδρων μεταλλικών οξειδίων του Fe, του Al και του Mn μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό τις συγκεντρώσεις των μετάλλων επειδή αυτά μπορούν να απομακρύνουν τα κατιόντα και τα ανιόντα από το διάλυμα μέσω ιονανταλλαγής, ειδικής προσρόφησης και επιφανειακής κατακρήμνισης. Η προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων στα ένυδρα οξείδια γενικά αυξάνεται απότομα με το pH και είναι πιο σημαντική σε τιμές pH πάνω από το εύρος των ουδέτερων τιμών,

ενώ η προσρόφηση των μεταλλικών ανιόντων είναι μεγαλύτερη σε χαμηλά pH και μειώνεται καθώς το pH αυξάνεται. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) αναφέρεται στη συγκέντρωση των εύκολα ανταλλάξιμων κατιόντων σε μία ορυκτή επιφάνεια και συχνά χρησιμοποιείται για να δείξει την συγγένεια των εδαφών για την λήψη κατιόντων όπως τα μέταλλα. Η ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων (AEC) δείχνει την συγγένεια των εδαφών για την λήψη των ανιόντων και είναι συχνά κατά πολύ χαμηλότερη από την CEC του εδάφους. Επιπρόσθετα με τα ένυδρα οξείδια, οι άργιλοι είναι επίσης σημαντικά υλικά ανταλλαγής ιόντων για τα μέταλλα [4].

Φυσικές ιδιότητες

Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων μπορεί να επηρεάσει το επίπεδο ρύπανσης των εδαφών από μέταλλα. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια (<100 μm) είναι πιο ενεργά και έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια απ' ό,τι τα χονδρόκοκκα σωματίδια. Συνεπώς, το λεπτόκοκκο κλάσμα ενός εδάφους συχνά περιέχει την πλειονότητα της ρύπανσης. Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων με τα οποία συνδέεται ένας μεταλλικός ρύπος μπορεί να καθορίσει την αποτελεσματικότητα των διαφόρων τεχνολογιών αποκατάστασης των εδαφών ρυπασμένων με μέταλλα, π.χ. εδαφική πλύση [4].

Η υγρασία του εδάφους επηρεάζει την χημεία των ρυπασμένων εδαφών. Η ποσότητα των διαλυμένων ορυκτών, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής εξαρτώνται από την περιεχόμενη υγρασία του εδάφους [4].

Η δομή του εδάφους περιγράφει το μέγεθος, το σχήμα, την διευθέτηση και τον βαθμό ανάπτυξης των εδαφών στις δομικές μονάδες. Η δομή του εδάφους μπορεί να επηρεάσει την κινητικότητα των ρύπων περιορίζοντας τον βαθμό επαφής ανάμεσα στο υπόγειο νερό και τους ρύπους [4].

2.4 Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων με έμφαση στο κάδμιο

2.4.1 Τοξική δράση των βαρέων μετάλλων

Τοξική είναι μία δόση ή συγκέντρωση ουσίας που προκαλεί αναστολή σε κάποια φυσιολογική λειτουργία ενός οργανισμού [17].

Τα μέταλλα - σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις - δεν αποικοδομούνται και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τελικά ένα μέρος αυτών καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα έως τον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες [18].

Τα βαρέα μέταλλα ως ρύποι τυπικά υπάρχουν σε μία από τις τέσσερις μορφές:

- Σωματίδια μεταλλικών στοιχείων
- Υδροξείδια μετάλλων και ανθρακικά κατακρημνίσματα
- Κατιόντα μετάλλων τα οποία προσροφούνται στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων
- Διαλυμένα ιόντα ή ιοντικές ενώσεις στο νερό των πόρων [19].

Η χημική μορφή των μετάλλων επηρεάζει τη διαλυτότητά τους, την κινητικότητα τους και την τοξικότητά τους στα συστήματα των υπόγειων νερών. Η χημική μορφή των μετάλλων εξαρτάται από την πηγή των αποβλήτων και τη χημεία των εδαφών και των υπόγειων νερών στην περιοχή [4].

Βιοχημικά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων με το θείο [18]. Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος αριθμός των ενζύμων στα ζώντα κύτταρα, τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο. Μέταλλα που προκαλούν τοξικές δράσεις επιδρούν σε ένα ευρύ φάσμα ενεργών ομάδων ενζύμων, ιδιαίτερα σε άμινο-, ίμινο- και σουλφυδρυλο- ομάδες. Με αυτό τον τρόπο παρεμποδίζουν ή αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων [2].

Υπάρχουν επίσης και άλλοι λόγοι για την τοξική δράση των στοιχείων αυτών. Τοξικά στοιχεία που εμφανίζονται με τη μορφή ανιόντων (π.χ. αρσενικά, αντιμονιακά, σεληνιακά, βορικά ιόντα) μπορούν να δράσουν ως “αντιμεταβολίτες” παίρνοντας τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων. Μπορούν επίσης να σχηματίσουν με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού σταθερά ιζήματα ή σύμπλοκα. Αντιδρούν τέλος με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητά τους (π.χ. τα μέταλλα Cd, Cu, Hg, Pb) με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ή να διακόπτεται τελείως η μεταφορά Na, K, Cl ή οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις σε σύγκριση με το μεταλλικό ιόν τους είναι άλλοτε περισσότερο (όπως στην περίπτωση του αιθυλοχλωριούχου υδραργύρου) και άλλοτε λιγότερο τοξικές (όπως στην περίπτωση της σαλικυλικής αλδοξίμης του Cu) [2].

Τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα τους. Αν χορηγηθούν συγχρόνως σε έναν οργανισμό αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε προστίθεται συνήθως η δράση τους. Σύμφωνα με ορισμένες μελέτες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni+Zn, Cu+Zn, Cu+Cd), έχει παρατηρηθεί μία αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων [2].

Κανένα μέχρι τώρα μέταλλο δεν έχει διεισδύσει στο περιβάλλον σε τέτοια έκταση, ώστε να αποτελέσει εκτεταμένο κίνδυνο. Εν τούτοις μερικά από αυτά έχουν ανιχνευθεί σε τοξικά επίπεδα σε συγκεκριμένα μέρη τα τελευταία χρόνια [18].

2.4.2 Τοξικότητα καδμίου

2.4.2.1 Τοξική δράση του καδμίου

Το κάδμιο γενικά θεωρείται ένας ρύπος παγκοσμίου ενδιαφέροντος. Το μέταλλο έχει εξεταστεί από το International Register of Potentially Toxic Chemicals του United Nations Environment Programme. Σαν αποτέλεσμα, το κάδμιο έχει συμπεριληφθεί στην λίστα των χημικών ενώσεων και διεργασιών που θεωρούνται ενδεχομένως επικίνδυνες σε διεθνές επίπεδο [7].

Το κάδμιο μπορεί να είναι μία πιθανή απειλή για μία μεγάλη ποικιλία συστημάτων χλωρίδας και πανίδας επειδή:

- (i) είναι μη απαραίτητο και μη μεταβολικό,
- (ii) είναι τοξικό στους ανθρώπους σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από αυτές που είναι τοξικές για τα φυτά,
- (iii) είναι πιο κινητικό και πιο βιοδιαθέσιμο απ' ό,τι άλλα μέταλλα και
- (iv) οι επιδράσεις του στους ανθρώπους είναι συσσωρευτικές.

Η κύρια πηγή Cd στο ανθρώπινο σώμα είναι η τροφή, αλλά και το κάπνισμα και η έκθεση σε Cd στην εργασία είναι επίσης σημαντικές πηγές αυτού του μετάλλου. Η ανάπτυξη καλλιεργειών σε εδάφη ρυπασμένα με Cd ή σε εδάφη πλούσια σε αυτό το μέταλλο από φυσικές πηγές (για παράδειγμα, οι μαύροι σχιστόλιθοι) είναι οι κύριες πηγές του φορτίου σε Cd στο ανθρώπινο σώμα [20].

Το κάδμιο είναι γνωστό ότι είναι ένας ανταγωνιστής του Zn σε πολλά βιολογικά συστήματα και θεωρείται ότι αντικαθιστά τον Zn ή άλλα απαραίτητα μεταλλικά συνένζυμα στα ενζυμικά συστήματα. Όταν το Cd δεσμεύεται με τις ενεργές περιοχές, τα ένζυμα όπως το αλκαλικό φωσφορικό άλας ενεργοποιούνται και ο μεταβολισμός διαλύεται [20].

2.4.2.2 Επίδραση του καδμίου στα φυτά και τα ζώα

Το κάδμιο είναι γνωστό ότι δεν είναι απαραίτητο στοιχείο, έτσι δεν υπάρχει ενδεχομένως καμία θετική επίδραση αυτού του μετάλλου στα βιολογικά συστήματα. Από την άλλη μεριά, μπορούν να λάβουν χώρα αρνητικές επιπτώσεις του Cd, ανάλογα με το φορτίο και την κινητικότητα του Cd στο έδαφος. Το τελευταίο εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους. Έτσι, οι οριακές τιμές για τις επιδράσεις που αποτιμήθηκαν από την ολική

συγκέντρωση Cd θα ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο έδαφος. Η έρευνα που σχετίζεται με τις επιδράσεις του Cd στα πιο βιοδιαθέσιμα κλάσματα μπορεί να ξεπεράσει αυτό το πρόβλημα, αλλά μέχρι σήμερα αυτές οι έρευνες είναι πολύ σπάνιες [20].

Το κάδμιο προσροφάται ισχυρά στην οργανική ύλη των εδαφών. Όταν το κάδμιο εμφανίζεται στα εδάφη μπορεί να είναι πολύ επικίνδυνο, καθώς η λήψη μέσω της τροφής θα αυξηθεί. Τα εδάφη τα οποία είναι οξινισμένα ενισχύουν την λήψη του καδμίου από τα φυτά. Αυτός είναι ένας ενδεχόμενος κίνδυνος για τα ζώα τα οποία εξαρτώνται από τα φυτά για την επιβίωσή τους. Το κάδμιο μπορεί να συσσωρευτεί στο σώμα τους, ειδικότερα όταν τρώνε σύνθετα φυτά. Οι αγελάδες μπορεί να έχουν μεγάλες ποσότητες καδμίου στα νεφρά τους λόγω αυτού [21].

Οι Chaudri et al. (1992) [20] πρόσθεσαν θειικό κάδμιο σε ένα αμμώδες έδαφος και δεν βρήκαν καμία επίδραση στην επιβίωση του *Rhizobium leguminosarum* bv. *trifolii* σε συγκέντρωση μέχρι 4 mg Cd kg^{-1} εδάφους. Παρόλα αυτά, από 7 mg kg^{-1} και πάνω ολόκληρος ο πληθυσμός σκοτώθηκε μετά από 18 μήνες [20]. Η ακαριαία τοξικότητα του Cd υπολογίστηκε από το κιτρίνισμα των φύλλων, το μαρασμό και τη μειωμένη ανάπτυξη, αλλά σπάνια παρουσιάζεται [1].

Τα δεδομένα για τις επιδράσεις του Cd στα σκουλήκια και στα άλλα ασπόνδυλα είναι λίγα και τα περισσότερα προέρχονται από εργαστηριακές έρευνες [20]. Τα σκουλήκια και άλλοι εδαφολογικοί οργανισμοί είναι πολύ ευαίσθητοι στην δηλητηρίαση από κάδμιο. Αυτοί μπορεί να πεθάνουν σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και αυτό έχει συνέπειες στην δομή του εδάφους. Όταν οι συγκεντρώσεις καδμίου στο έδαφος είναι πολύ υψηλές μπορεί να επηρεάσουν τις διεργασίες των μικροοργανισμών στο έδαφος και απειλούν ολόκληρο το εδαφολογικό οικοσύστημα [21].

Στα υδρόβια οικοσυστήματα το κάδμιο μπορεί να βιοσυσσωρευτεί στα μύδια, τα στρείδια, τις γαρίδες, τους αστακούς και τα ψάρια. Η ευαισθησία στο κάδμιο μπορεί να ποικίλει σε μεγάλο βαθμό ανάμεσα στους υδρόβιους οργανισμούς. Οι οργανισμοί των αλμυρών νερών είναι γνωστό ότι είναι πιο ανθεκτικοί στη δηλητηρίαση από κάδμιο απ' ό,τι οι οργανισμοί των γλυκών νερών [21].

Τα ζώα που τρώνε ή πίνουν κάδμιο μερικές φορές έχουν υψηλή πίεση αίματος, προσβάλλονται από ασθένεια του ύπαρ και βλάβες στα νεύρα ή στον εγκέφαλο [21].

Οι ενώσεις του καδμίου έχουν μία μέτρια οξεία στοματική τοξικότητα· οι τιμές του LD_{50} δια στόματος για τα ποντίκια και τους αρουραίους κυμαίνονται από 60 έως πάνω από 5000 mg/kg σωματικού βάρους. Οι κύριες επιδράσεις είναι η δυσλεπίδωση του επιθυλίου, η νέκρωση της γαστρικής και της εντερικής βλεννώδους μεμβράνης και οι δυστροφικές αλλαγές στο συκώτι, την καρδιά και τα νεφρά [12].

Μετά από επανειλημμένη δια στόματος προσθήκη, η κρίσιμη επίδραση στα ζώα είναι η χαρακτηριστική βλάβη των κεντρικών σωληνίσκων των νεφρών οδηγώντας σε μειωμένη εκρόφιση στα σωληνοειδή και στην επακόλουθη ουρική έκκριση των χαμηλού μοριακού βάρους πρωτεϊνών [12].

2.4.2.3 Επιδράσεις του καδμίου στην υγεία

Τις μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου τις προσλαμβάνει ο άνθρωπος από την τροφή (περίπου 50μg ανά ημέρα) [6]. Παραδείγματα τροφών με υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου είναι το συκώτι, τα μανιτάρια, τα μαλάκια, τα μύδια, το κακάο σε σκόνη και τα ξηρά φύκια [21]. Το κάπνισμα και οι επαγγελματικές εκπομπές με ατμούς CdO είναι επίσης σημαντικές πηγές του μετάλλου. Οι ποσότητες που προσλαμβάνονται από την τροφή παραμένουν κατά 5% στο σώμα, ενώ αυτές που εισπνέονται κατά 40%. Τα ποσοστά αυτά διαφέρουν για ανθρώπους που ζουν μακριά από τις πόλεις και αυξάνονται για καπνιστές. Ένα πακέτο τσιγάρα προσφέρει 2-4 μg. Η θανατηφόρα δόση του καδμίου είναι πάνω από 350mg [1, 6].

Η τοξική του δράση εκδηλώνεται με πολλούς τρόπους. Ένας από αυτούς είναι και η αντικατάσταση του ψευδαργύρου, ο οποίος είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο, σε διάφορα βιολογικά συστήματα. Σαν ένας γενικός κανόνας, ο ψευδάργυρος εμποδίζει την λήψη καδμίου [6, 8].

Το κάδμιο συσσωρεύεται στο ήπαρ, στη σπλήνα, και στο θυροειδή αδένα, όπου προκαλεί σοβαρές παθήσεις [2]. Επίσης το κάδμιο μπορεί να επηρεάσει αρνητικά το νεφρικό και αναπνευστικό σύστημα, ανάλογα με τον χρόνο και την συγκέντρωση έκθεσης, και δεν αποβάλλεται εύκολα [8]. Η συσσώρευση του καδμίου αυξάνει με την ηλικία μιας και ο χρόνος ημιζωής στο σώμα είναι περί τα 20-30 χρόνια [6].

Το κύριο πρόβλημα στην ανθρώπινη υγεία από το κάδμιο είναι η χρόνια συσσώρευση στα νεφρά, όπου μπορεί να προκληθεί υπολειτουργία εάν η συγκέντρωσή του στο περίβλημα του νεφρού ξεπεράσει τα 200 mg/kg φρέσκου βάρους [1]. Το κάδμιο μεταφέρεται αρχικά στο συκώτι μέσω του αίματος. Εκεί, δεσμεύεται με πρωτεΐνες για να σχηματίσει σύμπλοκα τα οποία μεταφέρονται στα νεφρά. Το κάδμιο συσσωρεύεται στα νεφρά, όπου βλάπτει τους μηχανισμούς διήθησης. Αυτό προκαλεί την έκκριση σημαντικών πρωτεϊνών και σακχάρων από το σώμα και την περαιτέρω βλάβη των νεφρών. Χρειάζεται πολύς χρόνος προτού το κάδμιο, που έχει συσσωρευτεί στα νεφρά, εκκριθεί από ένα ανθρώπινο σώμα [21].

Υψηλή έκθεση στον εισπνεόμενο καπνό του οξειδίου του καδμίου οδηγεί σε οξεία πνευμονίτιδα με πνευμονικό οίδημα, το οποίο μπορεί να είναι θανατηφόρο. Υψηλή έκθεση σε απορροφούμενα διαλυτά άλατα καδμίου προκαλούν οξεία γαστρεντερίτιδα [7]. Επανειλημμένη

έκθεση σε υπερβολικά επίπεδα σκόνης ή καπνού μπορεί να βλάψει αμετάκλητα τους πνεύμονες, προκαλώντας δύσπνοια και εμφύσημα [8].

Ο καπνός του τσιγάρου μεταφέρει το κάδμιο στους πνεύμονες. Το αίμα θα το μεταφέρει μέσα στο υπόλοιπο σώμα όπου μπορεί να αυξήσει τις επιδράσεις ενδυναμώνοντας το κάδμιο που ήδη υπάρχει στις τροφές πλούσιες σε κάδμιο [21].

Η δερματική επαφή με κάδμιο οδηγεί σε αμελητέα απορρόφηση [8].

Πολλές περιπτώσεις της ασθένειας itai-itai (οστεομαλάκυνση με διαφορετικούς βαθμούς οστεοπόρωσης συνδυαζόμενη με διάφορες ασθένειες των νεφρικών σωληνίσκων) και της παρουσίας στα ούρα χαμηλού μοριακού βάρους πρωτεϊνών έχουν αναφερθεί σε ανθρώπους που ζουν σε ρυπασμένες περιοχές στην Ιαπωνία και εκτίθενται σε κάδμιο μέσω της τροφής και του πόσιμου νερού. Η καθημερινή λήψη καδμίου στις πιο βαριά ρυπασμένες περιοχές ανερχόταν στα 600-2000 $\mu\text{g/day}$. Σε άλλες λιγότερο βαριά ρυπασμένες περιοχές, έχουν βρεθεί καθημερινές λήψεις των 100-390 $\mu\text{g/day}$ [12].

Επιδημιολογικές μελέτες σε ανθρώπους με χρόνια έκθεση σε κάδμιο μέσω της τροφής σαν αποτέλεσμα της ρύπανσης του περιβάλλοντος δεν έχουν δείξει αύξηση του κινδύνου του καρκίνου. Τα αποτελέσματα ερευνών για τη χρωμοσωματική μετάλλαξη στα εξωτερικά λεμφοκύτταρα των ασθενών με itai-itai που εκτέθηκαν χρόνια στο κάδμιο μέσω της τροφής ήταν αλληλοσυγκρουόμενα. Επιδημιολογικές μελέτες σε άτομα που εκτέθηκαν σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου μέσω της αναπνοής στο χώρο εργασίας έδειξαν μερικά στοιχεία αυξημένου κινδύνου για καρκίνο του πνεύμονα άλλα ένα οριστικό αποτέλεσμα δεν μπορούσε να συναχθεί [12]. Για τον καρκίνο του προστάτη, τα στοιχεία δεν έχουν καταλήξει σε κάποιο συμπέρασμα αλλά δεν συνηγορούν στην πρόταση προηγούμενων ερευνών για αιτιώδη σχέση [7].

Άλλες επιδράσεις στην υγεία που μπορούν να προκληθούν από το κάδμιο είναι [21]:

- Διάρροια, πόνοι στο στομάχι και εμετός σε μεγάλο βαθμό
- Σπασίμο των κόκαλων
- Ανεπάρκεια στην αναπαραγωγή και ενδεχομένως ακόμη και στειρότητα
- Βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα
- Βλάβη στο ανοσοποιητικό σύστημα
- Ψυχολογικές αναταραχές.

2.4.2.4 Παρουσία του καδμίου στην τροφή

Όπως προαναφέρθηκε, το φορτίο του καδμίου στην τροφή είναι η κύρια πηγή έκθεσης για τους περισσότερους ανθρώπους. Η μέση ημερήσια πρόσληψη καδμίου μέσω της τροφής στις περισσότερες μη ρυπασμένες με κάδμιο περιοχές είναι μεταξύ 10-40 μg . Σε ρυπασμένες περιοχές

έχει βρεθεί να είναι μερικές εκατοντάδες μg ανά ημέρα [7]. Το περισσότερο από το κάδμιο που βρίσκεται σε ένα γεύμα δεν απορροφάται από τον άνθρωπο επειδή η πλειοψηφία του Cd που υπάρχει είναι σε μη διαθέσιμες μορφές οι οποίες δεν μπορούν να απορροφηθούν από τα μεμβρανώδη κύτταρα μέσα στην γαστροεντερική διαδρομή ή να διασχίσουν τα μεμβρανώδη κύτταρα και να εισαχθούν μέσα στο ρεύμα του αίματος [20]. Η γαστροεντερική απορρόφηση του καδμίου στους ανθρώπους ανέρχεται στο 5% περίπου αλλά μπορεί να αυξηθεί από θεραπευτικούς παράγοντες (μέχρι 15% όταν υπάρχει έλλειψη σιδήρου). Η μέση ποσότητα καδμίου που απορροφάται μέσω της τροφής μπορεί έτσι να εκτιμηθεί σε περίπου 1 $\mu\text{g/day}$ [22]. Το κάδμιο που είναι δεσμευμένο με την μεταλλοθειονίνη στις τροφές δεν φαίνεται να απορροφάται και/ή να κατανέμεται με τον ίδιο τρόπο όπως οι ενώσεις ανόργανου καδμίου [7].

Το περιεχόμενο σε κάδμιο στις αγροτικές περιοχές ποικίλει σύμφωνα με τα είδη, την ποικιλία που καλλιεργείται και την εποχή. Τα αποτελέσματα μιας εκτεταμένης παγκόσμιας έρευνας για το κάδμιο σε διαφορετικές κατηγορίες αρχικών καλλιεργειών από μη ρυπασμένες τοποθεσίες δείχνουν την διακύμανση των τιμών που μετρήθηκαν μέσα και μεταξύ των ειδών των καλλιεργειών. Αποδεικνύεται ότι το κάδμιο είναι ένα φυσιολογικό συστατικό των περισσότερων τροφών [7].

Η μικρότερη συγκέντρωση καδμίου βρέθηκε στο γάλα (περίπου 1 $\mu\text{g/kg}$). Η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 1-50 $\mu\text{g/kg}$ στο κρέας, τα ψάρια και τα φρούτα και 10-300 $\mu\text{g/kg}$ στα ευσταθή φαγητά όπως το σιτάρι, το ρύζι και οι πατάτες. Τα υψηλότερα επίπεδα καδμίου (100-1000 $\mu\text{g/kg}$) βρίσκονται στα εσωτερικά όργανα (τα νεφρά και το συκώτι) των θηλαστικών και σε συγκεκριμένα είδη μυδιών, πίνων και στρειδιών. Όταν μεγαλώνουν σε ένα έδαφος ρυπασμένο με κάδμιο, μερικές καλλιέργειες, όπως το ρύζι, μπορούν να συσσωρεύσουν μεγάλες ποσότητες καδμίου (περισσότερο από 1000 $\mu\text{g/kg}$) [22].

Η προετοιμασία του φαγητού μπορεί να οδηγήσει σε απομάκρυνση καδμίου από τα είδη που βασίζονται στα φυτά. Η άλεση των κόκκων του σιταριού οδηγεί σε μία μείωση κατά 50% περίπου του καδμίου που περιέχει το άσπρο αλεύρι. Η πλύση, η αποφλοιώση και το μαγείρεμα των λαχανικών μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μείωση της συγκέντρωσης του καδμίου αλλά, γενικά, αυτή είναι σχετικά μικρή [7].

Η χρήση γυάλινων κεραμικών δοχείων για την φύλαξη των τροφών μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική ρύπανση με κάδμιο, ειδικότερα στην περίπτωση των όξινων υγρών [7].

2.4.2.5 Ανώτατα επιτρεπτά όρια για το κάδμιο

Ο FAO/WHO συστήνουν μέγιστη ανεκτή κατανάλωση Cd στα 400 με 500 $\mu\text{g/week}$, που ισοδυναμεί με 70 $\mu\text{g/day}$ [1].

Τα όρια του εδάφους για το κάδμιο που προσδιορίζεται από το Council of European Communities για την πρόσθεση των βαρέων μετάλλων σε εδάφη με λάσπη αποβλήτων με pH 6.0-7.0 είναι 1-3 ppm [11].

Τα επίπεδα καδμίου (σε ppm ξηρού βάρους) που θεωρούνται φυτοτοξικά είναι 5 (Βιέννη), 3-5 (Βαρσοβία) και 8 (Οντάριο). Η ελάχιστη συγκέντρωση καδμίου στο έδαφος που προκαλεί φυτοτοξικότητα είναι 3-5 ppm [11].

Στον πίνακα 2.3 δίνονται οι οριακές τιμές των βαρέων μετάλλων που ισχύουν για την Ευρωπαϊκή Ένωση [18].

Πίνακας 2.3: Οριακές τιμές των βαρέων μετάλλων που ισχύουν για την Ευρωπαϊκή Ένωση [18]

Μέταλλο	Οριακή τιμή
Αρσενικό	50
Κάδμιο	5
Υδράργυρος	1
Νικέλιο	50
Μόλυβδος	50 (στο τρεχ. νερό)
Σελήνιο	10
Χρώμιο	50

Το Βέλγιο και η Γερμανία έχουν θεσπίσει τα 40 ng/m³ καδμίου ως ετήσιο μέσο όρο για την ποιότητα του αέρα του περιβάλλοντος. Η Γερμανία έχει θέσει ως τιμή στόχο το 1,7 ng/m³. Η Αυστρία και η Γερμανία έχουν ορίσει, αντιστοίχως, ως ανώτατες τιμές απόθεσης τα 2 μg ανά m² και ανά ημέρα και 5 μg ανά m² και ανά ημέρα. Στη Σουηδία, το ανώτατο όριο συγκέντρωσης στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι 1,5 ng/m³ και το ανώτατο όριο απόθεσης 2 μg ανά m² και ανά ημέρα. Οι τιμές στόχοι όσον αφορά την απόθεση του καδμίου ποικίλουν μεταξύ των κρατών μελών και κυμαίνονται μεταξύ 0,27 έως 20 μg ανά m² και ανά ημέρα. Στις ΗΠΑ δεν υπάρχει προς το παρόν ανώτατο όριο συγκέντρωσης στον αέρα και απόθεσης για το κάδμιο [23].

Βάσει μελετών σε συγκεκριμένους εργασιακούς κλάδους, ο ΠΟΥ όρισε ως LOAEL¹ για τη νεφρική δυσλειτουργία τα 100 μg/m³ πολλαπλασιαζόμενα επί τα έτη έκθεσης. Εάν αυτή η τιμή χρησιμοποιηθεί ως βάση για τον υπολογισμό του NOAEL² λαμβάνοντας υπόψη τη δια βίου έκθεση και τις αποκλίσεις μεταξύ οργανισμών του ίδιου είδους, ο ΠΟΥ συνιστά τα 5 ng/m³ ως ανώτατο ασφαλές όριο για τη μη εμφάνιση καρκίνου [23].

¹ (LOAEL = Lowest-observed-adverse-effect level) Το ελάχιστο επίπεδο στο οποίο παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία, όπως ορίζεται στις κατευθυντήριες γραμμές του ΠΟΥ για την ποιότητα του αέρα στην Ευρώπη

² (NOAEL = No-observed-adverse-effect level) Επίπεδο στο οποίο δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις, όπως ορίζεται στις κατευθυντήριες γραμμές του ΠΟΥ για την ποιότητα του αέρα στην Ευρώπη

Μολονότι το κάδμιο και οι ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες ουσίες από τον IARC, ο ΠΟΥ δεν ήταν σε θέση να συστήσει αξιόπιστο μοναδιαίο κίνδυνο λόγω της επιρροής της ταυτόχρονης έκθεσης σε αρσενικό στις διαθέσιμες επιδημιολογικές μελέτες. Μη λαμβάνοντας υπόψη ενδεχόμενη σύγχυση των στοιχείων, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) των ΗΠΑ συνιστά ως μοναδιαίο κίνδυνο το $1,8 \times 10^{-3}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)⁻¹. Θεωρώντας τον επιπλέον συνολικό κίνδυνο ίσο προς ένα στο εκατομμύριο, η αντίστοιχη συγκέντρωση είναι $0,24 \text{ ng}/\text{m}^3$ [23].

Τα επίπεδα μέσης ετήσιας απόθεσης του καδμίου πρέπει να μην υπερβαίνουν τα 2,5-5 μg ανά m^2 και ανά ημέρα. Αυτό το εύρος τιμών βασίζεται σε ανεκτή ημερήσια δόση ίση με 0,75 – 0,95 μg ανά χιλιόγραμμο σωματικού βάρους και ανά ημέρα. Η σύσταση αυτή δεν λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι το κάδμιο συσσωρεύεται στο έδαφος εδώ και αρκετές δεκαετίες [23].

2.4.3 Φυτοτοξικότητα

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, το κάδμιο είναι πολύ τοξικό μέταλλο. Τα φυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν βιοδείκτες για την εκτίμηση της τοξικότητάς του στα υδάτινα και γήινα οικοσυστήματα [24].

Ο Youn-Joo An (2004) [24] μελέτησε την ανάπτυξη τεσσάρων φυτών σε εδάφη ρυπασμένα με κάδμιο. Τα φυτά αυτά είναι το καλαμπόκι (*Zea mays*), το σιτάρι (*Triticum aestivum*), το αγγούρι (*Cucumis sativus*) και το ζαχαρόχορτο (*Sorghum bicolor*). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανάπτυξη των φυτών επηρεάζεται αρνητικά σε εδάφη εμπλουτισμένα με Cd. Η ανάπτυξη των ριζών του ζαχαρόχορτου ήταν οι πιο ευαίσθητες, ακολουθούμενες από το αγγούρι και το σιτάρι και το καλαμπόκι ήταν το λιγότερο ευαίσθητο. Οι ρίζες ήταν πιο ευαίσθητες στο κάδμιο απ' ό,τι οι βλαστοί. Υπήρξε λιγότερη μεταφορά καδμίου από τις ρίζες προς τους βλαστούς. Γενικά η μεταφορά μέσα στα φυτά εξαρτάται από τους ρύπους. Για παράδειγμα, ενώσεις όπως το MTBE έδειξε το αντίθετο, με τους βλαστούς να είναι πιο ευαίσθητοι στο MTBE απ' ό,τι οι ρίζες.

Επίσης παρατηρήθηκε βιοσυσσώρευση του καδμίου σε όλα τα φυτά που χρησιμοποιήθηκαν. Η βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου εξαρτιόταν από την συγκέντρωση. Το περιεχόμενο σε Cd στους ιστούς όλων των φυτών αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cd. Η βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου εξαρτιόταν επίσης από το είδος του καδμίου. Σε όλα τα είδη που χρησιμοποίησε ο Youn-Joo An, το Cd συσσωρεύτηκε κυρίως στις ρίζες και μόνο μικρή ποσότητα αυτού μεταφέρθηκε στον βλαστό. Αξιοσημείωτη κινητικότητα του Cd από τις ρίζες αναφέρθηκε σε άλλα φυτά συμπεριλαμβανομένου του σκόρδου, *Allium sativum* L., και του γρασιδιού *Agrostis tenuis* [24].

Ανάμεσα στα φυτά που χρησιμοποιήθηκαν, το ζαχαρόχορτο και το αγγούρι ήταν ευαίσθητα στο Cd και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν βιοδείκτες του Cd [24].

Επομένως είναι σημαντικό να διευκρινιστούν οι τρόποι πρόσληψης καδμίου από τα φυτά και η μεταφορά του μέσα σε αυτό. Οι μηχανισμοί που ελέγχουν την πρόσληψη Cd από τις ρίζες των φυτών και τη συσσώρευσή του στα φυτά-τροφές δεν είναι πλήρως κατανοητοί [20].

2.4.3.1 Μηχανισμοί πρόσληψης καδμίου από τα φυτά

Τα φυτά προσλαμβάνουν Cd(II) περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο μέταλλο με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10-150 µg/kg [25]. Τα φυτά προσλαμβάνουν κάδμιο από το έδαφος, το υπόγειο νερό, την λάσπη αποβλήτων, τα βιοκτόνα και την αέρια ρύπανση [11].

Οι διεργασίες των ριζών περιλαμβάνουν:

- i) εκροή των ιόντων H^+ από τα κύτταρα των ριζών,
- ii) απελευθέρωση του αναπνεόμενου διοξειδίου του άνθρακα,
- iii) εκροή των αναγωγικών μέσων από τις ρίζες (π.χ. οι φαινολικές ενώσεις),
- iv) δράση των αναγωγικών μέσων στην πλασματική μεμβράνη των κυττάρων των ριζών τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της διαθεσιμότητας του Fe στις ρίζες μη-χλόης,
- v) εκροή από τις ρίζες των οργανικών οξέων (π.χ. κιτρικό, malate) και μη πρωτεϊνικών αμινοξέων (π.χ. τα φυτοσιδηροφόρα ή τα φυτομεταλλοφόρα στα δημητριακά),
- vi) απορρόφηση των μακροθρεπτικών κατιόντων και ανιόντων (π.χ. K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH^+ , NO^{3-} και H_2PO^-) και
- vii) πρόσληψη μικροθρεπτικών κατιόντων (π.χ. Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} και Cu^{2+}) και Cl^- [20].

Αυτές οι διεργασίες των ριζών επηρεάζουν την διαθεσιμότητα και την απορρόφηση του Cd σε διάφορους βαθμούς ανάλογα με τα είδη των φυτών, τον γενότυπο και τις περιβαλλοντικές συνθήκες [20].

Από την στιγμή που η κύρια πηγή έκθεσης σε κάδμιο για τον γενικό πληθυσμό είναι η τροφή και το κάπνισμα, είναι σημαντικό να εκτιμηθούν αυτοί οι παράγοντες του εδάφους και των φυτών που επηρεάζουν την πρόσληψη καδμίου από τα καλλιεργήσιμα φυτά [7].

Το ποσό του Cd που προσλαμβάνεται από τα φυτά εξαρτάται από συνδυασμό παραγόντων εδάφους και φυτών, οι οποίοι αναφέρονται παρακάτω.

Οι παράγοντες εδάφους που επηρεάζουν την πρόσληψη Cd από τα φυτά είναι:

- το περιεχόμενο Cd στο έδαφος
- το pH του εδάφους
- η προσροφητική ικανότητα των εδαφών
- οι συνθήκες οξειδοαναγωγής

Οι παράγοντες των φυτών που επηρεάζουν την πρόσληψη Cd από τα εδάφη είναι:

- ο γονότυπος του φυτού
- η διασπορά του Cd στα φυτά [1].

Οι περισσότερες έρευνες στην πρόσληψη του καδμίου έχουν εστιαστεί στην εκρόφηση και την μεταφορά του Cd^{2+} στην διαλυμένη μορφή. Πολλή λιγότερη προσοχή έχει δοθεί σε άλλες μορφές του Cd στο διάλυμα. Τα ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα του Cd συνεισφέρουν συγκεκριμένα στην διαλυτότητα του Cd και μερικά από αυτά τα σύμπλοκα μπορεί να συμμετέχουν άμεσα στην πρόσληψη από τις ρίζες [20].

Το κάδμιο εισάγεται στα βακτήρια και στα άλλα κύτταρα μέσω συστημάτων δισθενής ιοντικής μεταφοράς και μεταφέρεται μαζί με το μαγνήσιο $[\text{Mn(II)}]$ μέσα στο *Lactobacilli plantarum*. Τα συστήματα μεταφοράς δισθενών ιόντων κανονικά απαιτούνται για την μεταφορά σημαντικών μετάλλων όπως το μαγνήσιο, ο φώσφορος και το θείο. Τα συστήματα μεταφοράς θρεπτικών μετάλλων συχνά ελέγχονται, όταν χρειάζεται. Μία αρνητική συνέπεια αυτού είναι η συμμεταφορά άλλων κατιόντων τα οποία μπορεί να είναι τοξικά στους οργανισμούς. Τα ευαίσθητα βακτήρια μπορούν να συσσωρεύσουν 3 με 15 φορές περισσότερο Cd(II) απ' ό τι τα ανθεκτικά βακτήρια [25].

Η κατευθυντήρια δύναμη για την απορρόφηση του Cd^{2+} προς την πλασματική μεμβράνη των κυττάρων των ριζών παράγεται από την διαφορά του ηλεκτροχημικού δυναμικού μεταξύ της κινητικότητας του Cd^{2+} στο cytosol και αυτής στο απόπλασμα της ρίζας. Λόγω του πολύ αρνητικού ηλεκτρικού δυναμικού που υπάρχει στην εξωτερική επιφάνεια της πλασματικής μεμβράνης και της πιθανώς πολύ μικρής κίνησης του κυτοσολικού Cd^{2+} , δεν είναι αναγκαίο, από θερμοδυναμικής απόψεως, να επικαλεσθούν τα συγκεκριμένα ενεργά συστήματα μεταφορέων Cd^{2+} για να διασχίσει την πλασματική μεμβράνη των κυττάρων των ριζών. Αυτό το πολύ αρνητικό δυναμικό της μεμβράνης από μόνο του παρέχει περισσότερη από αρκετή ενέργεια για να οδηγήσει στην πρόσληψη Cd^{2+} ακόμα και σε μικρές κινητικότητες του Cd^{2+} στο διάλυμα του εδάφους [20].

Στα περισσότερα φυτά, η πρόσληψη καδμίου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία ψευδαργύρου στο έδαφος. Σαν γενικός κανόνας, ο ψευδάργυρος εμποδίζει την πρόσληψη καδμίου [8]. Θεωρείται ότι ο Zn συγκεκριμένα συχνά ανταγωνίζεται με το Cd για τις θέσεις πρόσληψης και ο λόγος Zn:Cd είναι συχνά μεγάλος στο περιβάλλον. Όπως με τον Zn, η κίνηση των διαλυμένων ειδών του καδμίου μέσα στην ριζόσφαιρα στις περιοχές απορρόφησης της επιφάνειας της ρίζας πρέπει να περιοριστεί κυρίως από την διάχυση. Το pH του διαλύματος του εδάφους θα επηρεάσει τους ρυθμούς διάχυσης σε μεγάλο βαθμό λόγω της μεγάλης επίδρασης που έχει το pH στην διαλυτότητα του Cd μέσα στα εδάφη [20].

Λόγω των χημικών ομοιοτήτων μεταξύ του Cd^{2+} και του Zn^{2+} , είναι πολύ πιθανό το Cd^{2+} να ακολουθεί ένα παρόμοιο μονοπάτι για την εισαγωγή του [20]. Λόγω της ομοιότητάς του με τον ψευδάργυρο, τα φυτά απορροφούν κάδμιο από το νερό άρδευσης. Το επίπεδο του καδμίου στο έδαφος και στα φυτά που αναπτύσσονται σε αυτό αυξάνεται από τα φωσφορικά λιπάσματα που περιέχουν ιονικό κάδμιο σαν φυσικό ρυπαντή και από την ύλη των αποβλήτων που έχει ρυπανθεί με κάδμιο [18].

Ο σχηματισμός συμπλόκων που αυξάνουν την διαλυτότητα του καδμίου θα συνεισφέρει σημαντικά στην μεταφορά μέσω της διάχυσης και της συµμεταφοράς. Η δραστηριότητα της ρίζας που αυξάνει την διαλυτότητα του καδμίου μέσα στη ριζόσφαιρα θα επηρεάσει επίσης κατά πολύ την ποσότητα του καδμίου που διαχέεται στις επιφάνειες της ρίζας [20].

2.4.3.2 Τοξική δράση του καδμίου μέσα στα φυτά

Η έκταση της μεταφοράς Cd μέσα στους οργανισμούς-τροφές διαφέρει ευρέως ανάμεσα στους σπόρους. Αυτές οι διαφορές φαίνονται από δεδομένα που συλλέχθηκαν από τους Li et al. (1997) για εφτά διαφορετικές καλλιέργειες δημητριακών. Η μέση συγκέντρωση Cd σε αυτούς τους σπόρους και τα δημητριακά διαφέρει από περίπου 100 μονάδες μεταξύ των σπόρων, όπως το ρύζι ή το καλαμπόκι, τα οποία συσσωρεύουν σχετικά λίγο Cd, και των σπόρων όπως το ηλιοτρόπιο και το λινάρι, τα οποία συσσωρεύουν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες. Αν και αυτά τα δεδομένα παρατηρήθηκαν από καλλιέργειες που αναπτύχθηκαν σε περιοχές με διαφορετικό περιβάλλον, άλλες έρευνες έχουν δείξει παρόμοια μεγάλες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των καλλιεργειών που αναπτύχθηκαν στην ίδια περιοχή [20].

Στα φυτά, το κάδμιο τείνει να συγκεντρώνεται περισσότερο στα φύλλα, απ' ότι στις ρίζες και στους βολβούς [26].

Στα φύλλα του καπνού, τα σύμπλοκα Cd(II)-φυτοχειλικών αναφέρθηκαν να εγκαθίστανται στις κοιλότητες των κυττάρων των φύλων που είναι κενές σε πρωτόπλασμα. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι τα φυτοχειλικά συντίθενταν εκτός της κοιλότητας και μετά τα σύμπλοκα Cd(II)-φυτοχειλικών μεταφέρονται, στο σύνολό τους, μέσα στην κοιλότητα [20].

Οι βασικοί μηχανισμοί που ελέγχουν την συσσώρευση του καδμίου μέσα στα φυτά είναι ελάχιστα κατανοητοί [20].

Το συμπλοκοποιημένο Cd μπορεί να δεσμευτεί με οργανικά υλικά μεγάλου μοριακού βάρους ή με διασκορπισμένα μεταλλικά κolloειδή όπως τα υδροξυλικά πολυμερή του Fe και του Al [20].

Πιθανώς, τα φυτοχειλικά και τα φυτομεταλλοφόρα παίζουν ρόλο στην κίνηση του Cd μέσα στο φλοιώμα και στην φόρτιση του Cd μέσα στους σπόρους και τους κόκκους αλλά η έρευνα πρέπει να επιβεβαιώσει αυτές τις απόψεις [20].

Όπως με όλα τα ορυκτά στοιχεία, η εισαγωγή του καδμίου στα φαγώσιμα τμήματα των σπόρων περιλαμβάνει την μεταφορά και την εναπόθεση. Για τους περισσότερους σπόρους, η μεταφορά περιλαμβάνει την μετακίνηση του Cd από τις ρίζες στους βλαστούς, ξεκινώντας με την φόρτωση του Cd στα στοιχεία του ξυλήματος από τα συμπλασματικά σύνολα μέσα στα κύτταρα των παρενζύμων τα οποία είναι δίπλα από τα αγγεία του ξυλήματος μέσα στον ενδοχώρο της ρίζας (μία διεργασία μεταφοράς διαμέσου μιας μεμβράνης). Μέσα στο ξύλημα, το Cd κινείται μαζί με το ρεύμα διαπνοής και αφαιρείται το φορτίο του από το ξύλημα μέσα στον αποπλασματικό κενό χώρο του μεσοφυλλικού κυττάρου των φύλλων. Όταν αφαιρεθεί το φορτίο του, το κάδμιο θα πρέπει να απορροφηθεί διαμέσου μιας πλασματικής μεμβράνης για να εισέλθει ξανά μέσα στο σύμπλασμα. Για να μπει στους σπόρους ή τους κόκκους, το Cd πρέπει να περάσει μία ομάδα από κυτταρικά πρωτοπλάσματα δίπλα σε έναν πορώδη σωλήνα από στοιχεία με σκοπό να εισαχθεί στο φλοιώμα για μεταφορά. Αυτό συμβαίνει επειδή δεν υπάρχει κανένα ώριμο στοιχείο ξυλήματος στους ιστούς παρέχοντας άμεσα ορυκτά στοιχεία για την ανάπτυξη των σπόρων και των κόκκων μέσα σε ένα όργανο αναπαραγωγής. Όταν φτάσει στην περιοχή εκφόρτωσης του φλοιώματος μέσα σε ένα όργανο αναπαραγωγής, το Cd θα πρέπει να μεταφερθεί προς ένα στρώμα κυτταρικού πρωτοπλάσματος των κυττάρων που σχετίζεται με τους αναπτυσσόμενους εμβριονικούς ιστούς του αναπτυσσόμενου σπόρου ή κόκκου. Έτσι, υπάρχουν πολλά εμπόδια κυτταρικών μεμβρανών τα οποία το Cd πρέπει να διαπεράσει για να εισέλθει στους οργανισμούς των φυτών και αυτό είναι ιδιαίτερα αληθινό για τους σπόρους και τους κόκκους [20].

Το κάδμιο μέσα στο ξύλημα ενός δέντρου μπορεί να κινηθεί σαν ένα ανόργανο κατιόν όπως επίσης και σαν σύμπλοκα με οργανικά μόρια, αλλά μέσα στο φλοιώμα ουσιαστικά όλο το Cd^{2+} παρουσιάζεται υπό μορφές συμπλόκου [20].

Το κάδμιο αντιδρά με τις μεμβράνες, προκαλώντας την διαστολή τους, και αυτό μπορεί να είναι η βιοχημική βάση για τις τοξικές επιδράσεις στα μιτοχόνδρια [20].

Οι πλασματικές μεμβράνες των κυττάρων των ριζών που παρουσιάζουν έλλειψη ψευδαργύρου διαλύονται με τέτοιο τρόπο που οδηγεί στην συσσώρευση ανώμαλα υψηλών επιπέδων διαφόρων στοιχείων στις κορυφές των φυτών συμπεριλαμβανομένου των P, Fe και Mn. Αυτό θα μπορούσε να εφαρμοστεί στην πρόσληψη του Cd. Η διόρθωση της έλλειψης του Zn θα οδηγήσει στην μείωση της ποσότητας του Cd που συσσωρεύεται στα φυτά επαναφέροντας την ακεραιότητα των πλασματικών μεμβρανών των κυττάρων των ριζών [20].

Γενικά, υπό συνθήκες έλλειψης Zn, αυξάνοντας την παροχή Zn συνήθως μειώνεται η συσσώρευση Cd σε διάφορα όργανα των φυτών συμπεριλαμβανομένου των ριζών και των βλαστών. Παρόλα αυτά όταν παρέχεται αρκετός Zn, η πρόσθεση επιπλέον Zn κανονικά οδηγεί σε αύξηση της συσσώρευσης του Cd στους βλαστούς και τα φύλλα άλλων ειδών [20].

Ένας πιθανός μηχανισμός για την αναστολή της κίνησης του Cd μέσω του Zn μέσα στο φλοιώμα μπορεί να σχετίζεται με την ικανότητα του Zn να ανταγωνίζεται με το Cd για τους ευκίνητους υποκαταστάτες συμπλοκοποίησης μέσα στο φλοιώμα [20].

2.5 Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα

2.5.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα. Αυτές οι τεχνολογίες χωρίζονται σε πέντε κατηγορίες: απομόνωση (isolation), ακινητοποίηση (immobilization), μείωση της τοξικότητας, φυσικός διαχωρισμός (physical separation) και εκχύλιση (extraction). Ο συνδυασμός μιας ή περισσότερων από αυτές χρησιμοποιείται συχνά για πιο οικονομικά αποδοτική εξυγίανση ενός ρυπασμένου πεδίου [4].

2.5.2 Απομόνωση (Isolation)

Οι τεχνολογίες απομόνωσης στοχεύουν στην παρεμπόδιση της μεταφοράς ρύπων μέσω της συγκράτησης αυτών μέσα σε μία καθορισμένη περιοχή. Αυτές οι τεχνολογίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποτροπή περαιτέρω ρύπανσης του υπόγειου νερού όταν άλλες μέθοδοι αποκατάστασης δεν είναι φυσικά ή οικονομικά εφικτές για ένα πεδίο. Ρυπασμένες περιοχές μπορούν επίσης να απομονωθούν προσωρινά προκειμένου να περιοριστεί η μεταφορά των ρύπων κατά τη διάρκεια αξιολόγησης και αποκατάστασης της περιοχής.

Η τεχνολογία απομόνωσης περιλαμβάνουν:

- την κάλυψη (Capping) και
- τα υποεπιφανειακά φράγματα (Subsurface Barriers)

2.5.3 Ακινητοποίηση (Immobilization)

Οι τεχνολογίες ακινητοποίησης σχεδιάζονται για την μείωση της κινητικότητας των ρύπων αλλάζοντας τα φυσικά χαρακτηριστικά του ρυπασμένου εδάφους ή τα χαρακτηριστικά διήθησης αυτού. Η κινητικότητα συνήθως μειώνεται περιορίζοντας με φυσικό τρόπο την επαφή μεταξύ του ρύπου και του περιβάλλοντος υπογείου νερού, ή μεταβάλλοντας με χημικό τρόπο τον ρύπο

μετατρέποντάς τον σε πιο σταθερό, με σκοπό να μειωθεί η διαλυτότητά τους στα υπόγεια νερά. Η χημεία της υδατικής και στερεάς φάσης των μετάλλων συντελεί στην ακινητοποίηση μέσω αυτών των τεχνολογιών. Μία ποικιλία από μεθόδους για την ακινητοποίηση των μεταλλικών ρύπων, περιλαμβανομένων εκείνων που χρησιμοποιούν χημικά αντιδραστήρια και/ ή θερμική επεξεργασία για την φυσική δέσμευση του ρυπασμένου εδάφους ή λάσπης. Οι περισσότερες τεχνολογίες ακινητοποίησης μπορούν να διενεργηθούν *ex situ* ή *in situ*. Προτιμούνται οι *in situ* διεργασίες λόγω των μικρότερων απαιτήσεων σε εργασία και ενέργεια, αλλά η διεξαγωγή των *in situ* τεχνολογιών θα εξαρτηθούν από τις συνθήκες που επικρατούν στο εκάστοτε πεδίο [4].

Οι τεχνολογίες της ακινητοποίησης περιλαμβάνουν:

- την σταθεροποίηση/ στερεοποίηση (Solidification/ Stabilization) και
- την υαλοποίηση (Vitrification) [4].

2.5.4 Μείωση της τοξικότητας και/ ή της κινητικότητας (Toxicity and/or Mobility Reduction)

Χημικές και/ ή βιολογικές διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μεταβάλλουν την μορφή των μεταλλικών ρύπων προκειμένου να μειωθεί η τοξικότητα και/ ή κινητικότητα [4].

Οι τεχνολογίες μείωσης της τοξικότητας και/ ή της κινητικότητας περιλαμβάνουν:

- την χημική επεξεργασία (Chemical Treatment)
- τους ενεργούς τοίχους (Permeable Treatment Walls) και
- τη βιολογική επεξεργασία (Biological Treatment) [4].

2.5.5 Φυσικός διαχωρισμός (Physical Separation)

Ο φυσικός διαχωρισμός είναι μία *ex situ* διεργασία η οποία στοχεύει στον διαχωρισμό των ρύπων από το υπόλοιπο έδαφος εκμεταλλευόμενες συγκεκριμένα υλικά του μετάλλου και του εδάφους. Οι τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού που είναι διαθέσιμες διεξάγονται βασιζόμενες στο μέγεθος των σωματιδίων, την πυκνότητα των σωματιδίων και στις ιδιότητες της επιφάνειας και τις μαγνητικές ιδιότητες του ρυπασμένου εδάφους. Αυτές οι τεχνολογίες είναι πιο αποτελεσματικές όταν το μέταλλο είναι είτε στην μορφή των ξεχωριστών σωματιδίων του εδάφους ή αν το μέταλλο είναι προσροφημένο στα σωματίδια του εδάφους το οποίο συμβαίνει σε ένα συγκεκριμένο κλάσμα μεγέθους των σωματιδίων του εδάφους. Ο φυσικός διαχωρισμός συχνά χρησιμοποιείται ως μία μορφή προεπεξεργασίας προκειμένου να μειωθεί η ποσότητα των υλικών που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία [4].

Διάφορες τεχνολογίες είναι διαθέσιμες για φυσικό διαχωρισμό των ρυπασμένων εδαφών περιλαμβανομένου:

- κοσκίνισμα (Screening)
- ταξινόμηση (Classification)
- συγκέντρωση λόγω βαρύτητας (Gravity Concentration)
- μαγνητικός διαχωρισμός (Magnetic Separation) και
- επίπλευση αφρού (Froth Flotation)

2.5.6 Εκχύλιση (extraction)

Περιοχές ρυπασμένες με μέταλλα μπορούν να αποκατασταθούν χρησιμοποιώντας τεχνολογίες κατάλληλα σχεδιασμένες για την εκχύλιση των ρυπασμένων εδαφικών κλασμάτων από το υπόλοιπο έδαφος, είτε *in situ* είτε *ex situ*. Η εκχύλιση των μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί φέρνοντας σε επαφή το ρυπασμένο έδαφος με ένα διάλυμα που περιέχει μέσα εκχύλισης (εδαφική πλύση ή *in situ* εδαφική έκπλυση) ή μέσω ηλεκτροκινητικών διεργασιών. Το ρυπασμένο κλάσμα του εδάφους και/ ή η διεργασία του νερού διαχωρίζονται από το εναπομείναν έδαφος και εναποτίθενται ή επεξεργάζονται [4].

Οι τεχνολογίες απόσπασης περιλαμβάνουν:

- την εδαφική πλύση (Soil Washing)
- την πυρομεταλλουργική εκχύλιση (Pyrometallurgical Extraction)
- την *in situ* εδαφική έκπλυση (In situ Soil Flushing) και
- την ηλεκτροκινητική επεξεργασία (Electrokinetic Treatment) [4].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

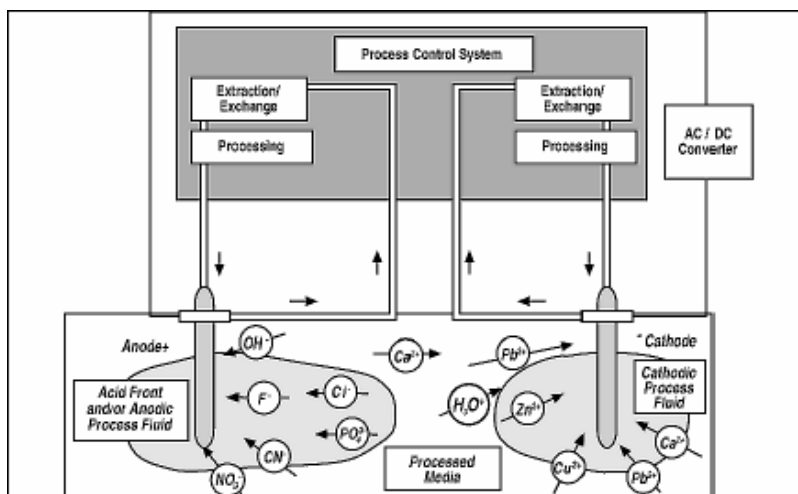
3. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

3.1 Χρήση της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας στην απομάκρυνση του καδμίου από ρυπασμένη περιοχή

3.1.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτροκινητική μέθοδος αποτελεί μία νέα και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί in-situ και να δώσει υψηλή απόδοση αποκατάστασης [15]. Η ηλεκτροκινητική διαδικασία του εδάφους ονομάζεται επίσης ηλεκτροκινητική αποκατάσταση (electrokinetic remediation), ηλεκτροεπανόρθωση (electro-reclamation), ηλεκτροχημική απορρύπανση (electrochemical decontamination). Χρειάζεται χαμηλού μεγέθους συνεχές ρεύμα της τάξης mA/cm^2 για το πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων ώστε να απομακρυνθούν οι ρυπογόνες ουσίες από το έδαφος. Το χαμηλού μεγέθους συνεχές ρεύμα επιδρά με φυσικο-χημικές και υδρολογικές αλλαγές στη μάζα του εδάφους, ξεκινώντας τη μεταφορά των ρύπων με συνδυασμένους μηχανισμούς [16].

Η κύρια ιδέα της τεχνολογίας της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας εδαφών είναι η εισαγωγή ηλεκτροδίων (ανόδου και καθόδου) στο έδαφος και η εφαρμογή χαμηλής τάσης συνεχούς ρεύματος, με στόχο τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου. Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού αυτού πεδίου τα φορτισμένα είδη του εδάφους κινητοποιούνται, με αποτέλεσμα τόσο τα υπάρχοντα ιόντα, όσο και το νερό να κινούνται προς τα κατάλληλα ηλεκτρόδια. Συγκεκριμένα, μεταλλικά κατιόντα, όπως αμμωνιακά κατιόντα, και θετικά φορτισμένα οργανικά συστατικά θα κινηθούν προς την κάθοδο, ενώ ανιόντα (π.χ. χλωρίου, φθορίου και κυανίου) και αρνητικά φορτισμένα οργανικά συστατικά θα κινηθούν προς την άνοδο, δημιουργώντας ένα βασικό και ένα όξινο μέτωπο κοντά στα ηλεκτρόδια, αντίστοιχα [15]. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Γραφική απεικόνιση της αρχής της ηλεκτροκινητικής μεθόδου επεξεργασίας εδαφών [5].

3.1.2 Είδη ρύπων που απομακρύνονται με εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας

Οι ρύποι που επηρεάζονται από την ηλεκτροκινητική διεργασία περιλαμβάνουν:

- Βαρέα μέταλλα (μόλυβδος, υδράργυρος, κάδμιο, νικέλιο, χαλκός, ψευδάργυρος, χρώμιο)
- Ραδιενεργά στοιχεία (Cs_{137} , Sr_{90} , Co_{60} , Ur)
- Τοξικά ανιόντα (νιτρικά, θειικά)
- Πυκνά μη-υδατικής φάσης υγρά (DNAPLs)
- Κυανίδια
- Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (πετρέλαιο diesel, βενζίνη, κηροζίνη και λάδια λίπανσης)
- Εκρηκτικά
- Μείγματα οργανικών/ ιοντικών ρύπων
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες (TCE)
- Μη- αρωματικοί οργανικοί ρύποι (BTEx) και
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) [27].

3.1.3 Διεργασίες μεταφοράς κατά την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης

Οι σημαντικότερες διαδικασίες μεταφοράς ρύπων, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, δημιουργούνται εξαιτίας της ροής μάζας μέσω της διάχυσης, της ηλεκτρομετανάστευσης, της ηλεκτροώσμωσης και της ηλεκτροφόρησης [16].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

Τα κύρια φαινόμενα μεταφοράς των ρύπων συνοψίζονται παρακάτω, και σχηματικά φαίνονται στο σχήμα 3.2:

Διάχυση

Είναι η μεταφορά μάζας από μία περιοχή μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε μία περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης.

Ηλεκτρομετανάστευση

Είναι η μεταφορά ιόντων και συμπλόκων ιόντων προς το ηλεκτρόδιο του αντίθετου φορτίου. Όταν ηλεκτρική τάση εφαρμόζεται σε ρυπασμένο έδαφος μέσω ηλεκτροδίων που τοποθετούνται στο έδαφος πραγματοποιείται μετανάστευση των φορτισμένων ιόντων. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα προσελκύονται από την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο, και τα αρνητικά ιόντα κινούνται προς την θετικά φορτισμένη άνοδο.

-Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρομετανάστευση

Ο ρυθμός ηλεκτρομετανάστευσης στο έδαφος εξαρτάται από:

- Την πυκνότητα έντασης του ρεύματος
- Το μέγεθος των κόκκων
- Την ευκινησία των ιόντων
- Τη συγκέντρωση των ρύπων
- Την ολική συγκέντρωση των ιόντων

Η απόδοση της διαδικασίας δεν εξαρτάται από την διαπερατότητα του ρευστού στο έδαφος, όσο από την ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού των πόρων και το μήκος της διαδρομής. Αμφότεροι αποτελούν συνάρτηση της περιεχόμενης υγρασίας του εδάφους. Όσο η ηλεκτρομετανάστευση δεν εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, είναι εξίσου εφαρμόσιμη σε χονδρόκοκα και λεπτόκοκα εδάφη [16].

Ηλεκτροώσμωση

Είναι η μετακίνηση της υγρασίας του εδάφους ή του υπόγειου νερού από την άνοδο στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού [16]. Αυτή η γενική κίνηση του υπόγειου νερού μεταφέρει τα μη-ιονισμένα είδη μαζί με το νερό και με αυτόν τον τρόπο καθαρίζεται περαιτέρω το ρυπασμένο πλούμιο [28].

-Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροώσμωση

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροοσμωτική μεταφορά των ρύπων στο σύστημα του εδάφους είναι:

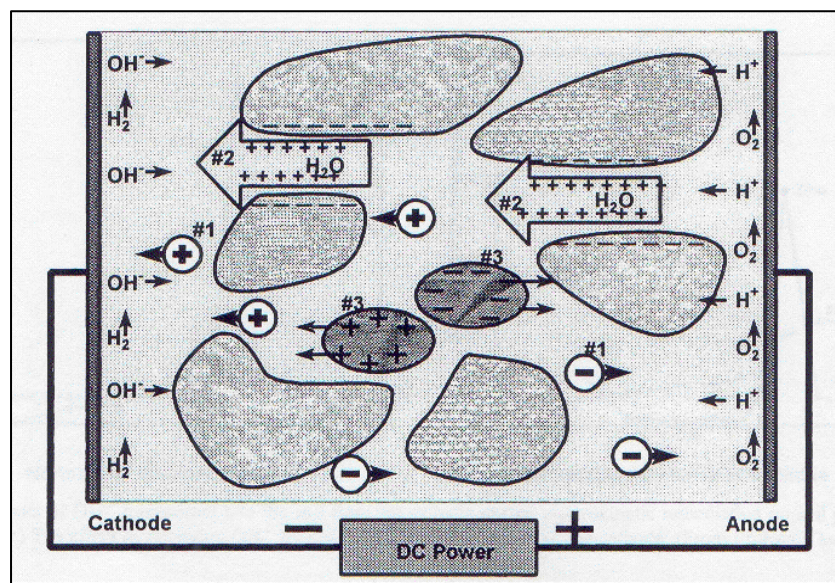
- Η κινητικότητα και ενυδάτωση των ιόντων και των φορτισμένων σωματιδίων στην υγρασία του εδάφους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

- Η συγκέντρωση ιόντος.
- Η διηλεκτρική σταθερά, εξαρτώμενη από την ποσότητα των οργανικών και ανόργανων σωματιδίων στο διάλυμα των πόρων [16].

Ηλεκτροφόρηση

Είναι η μεταφορά των φορτισμένων σωματιδίων ή κολλοειδών υπό την επίδραση του ηλεκτρικού δυναμικού. Οι ρύποι συνδέονται με τα κινούμενα σωματίδια, μεταφέροντάς τα με αυτό τον τρόπο [16].



Σχήμα 3.2: Μεταφορά των φορτισμένων ειδών στο έδαφος μέσω ηλεκτρομετανάστευσης (#1), ηλεκτροώσμωσης (#2) και ηλεκτροφόρησης (#3), συνοδευόμενη με ηλεκτρολυτική παραγωγή και μεταφορά OH^- και H^+ [16].

Άλλοι μηχανισμοί

Άλλοι μηχανισμοί που επηρεάζουν την διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι οι αντιδράσεις προσρόφησης-εκρόφησης, κατακρήμνισης και διαλυτοποίησης. Αυτή είναι η αιτία γιατί όλες οι κατάλληλες διαδικασίες πρέπει να ληφθούν υπό θεώρηση και εξέταση πριν λάβει χώρα η εφαρμογή της τεχνικής [16].

Η ηλεκτρομετανάστευση και η ηλεκτροώσμωση είναι οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης στην εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας. Η ηλεκτροώσμωση είναι πιο αποτελεσματική στην απομάκρυνση κατιόντων απ' ότι ανιόντων. Από την άλλη μεριά, η ηλεκτρομετανάστευση είναι εξαιρετικής σημασίας και για τα ανιόντα και για τα κατιόντα. Η διάχυση παίζει έναν σχετικά σταθερό και συχνά μη σημαντικό ρόλο για την μεταφορά και των

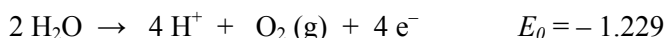
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

ανιόντων και των κατιόντων. Η ηλεκτροφόρηση, η οποία αναφέρεται στην μεταφορά των φορτισμένων σωματιδίων υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού ρεύματος, μπορεί να είναι ένας σημαντικός μηχανισμός για τις ιλύες, αλλά δεν είναι σημαντική για την μεταφορά των ρύπων μέσα στο έδαφος [29].

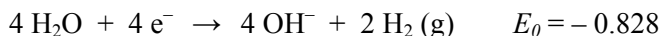
Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των κολλοειδών αιωρημάτων, τα φορτισμένα σωματίδια ελκούνται ηλεκτροστατικά από το ένα ηλεκτρόδιο και απωθούνται από το άλλο. Τα αρνητικά φορτισμένα αργιλικά σωματίδια κινούνται προς την άνοδο και τα θετικά φορτισμένα σωματίδια κινούνται προς την κάθοδο όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Αυτό το φαινόμενο καλείται ηλεκτροφόρηση. Η διαφορά μεταξύ ηλεκτροφόρησης και ηλεκτροώσμωσης είναι ότι η ηλεκτροφόρηση περιλαμβάνει την μεταφορά ξεχωριστών σωματιδίων μέσω του νερού ενώ η ηλεκτροώσμωση περιλαμβάνει την μεταφορά του νερού μέσω ενός δικτύου συνεχών εδαφικών σωματιδίων [29].

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία του εδάφους βασίζεται σε μηχανισμούς αλληλεπίδρασης, συμπεριλαμβανομένου της συµμεταφοράς, η οποία δημιουργείται από την ηλεκτροσµωτική ροή και την εξωτερικά εφαρµοζόµενη υδραυλική πίεση, της διάχυσης του όξινου µετώπου προς την κάθοδο, και της µετανάστευσης των κατιόντων και ανιόντων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Οι κύριες και πιο σηµαντικές αντιδράσεις µεταφοράς ιόντων που λαµβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας είναι λόγω ηλεκτρόλυσης του νερού [30]:

Στην άνοδο:

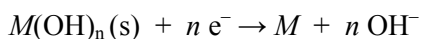
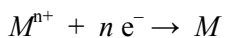
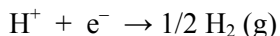


Στην κάθοδο:



όπου, E_0 είναι ο βαθμός μείωσης του ηλεκτροχημικού δυναμικού, το οποίο είναι μια μονάδα μέτρησης της τάσης των αντιδρώντων να παράγουν προϊόντα σε κανονικές συνθήκες [16].

Οι δευτερογενείς αντιδράσεις εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων ειδών, για παράδειγμα:



όπου, M αναφέρεται σε μέταλλα. Ο τύπος της ηλεκτρόλυσης που συμβαίνει στα ηλεκτρόδια εξαρτάται από την διαθεσιμότητα των χημικών ειδών και από το ηλεκτροχημικό δυναμικό αυτών των αντιδράσεων [16]. Παρ' όλα αυτά μερικές δευτερογενής αντιδράσεις ευνοούνται στην κάθοδο εξαιτίας του χαμηλού ηλεκτροχημικού δυναμικού αυτών των αντιδράσεων [14].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω αντιδράσεις, όταν από τα ηλεκτρόδια περάσει ρεύμα, η ηλεκτρόλυση του νερού οδηγεί στο σχηματισμό ιόντων H^+ στην άνοδο και ιόντων OH^- στην κάθοδο. Στην ουσία κάθε άνοδος είναι μία πηγή οξέων (H^+) και κάθε κάθοδος μία πηγή βάσεων (OH^-). Τα ηλεκτρόδια και οι κυκλοφορούντες ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται για να προμηθεύσουν και να απομακρύνουν τα ιόντα από το μείγμα εδάφους/ νερού [31].

Τα υδρογονοκατιόντα που παράγονται στην άνοδο και τα υδροξυλιόντα που παράγονται στην κάθοδο, δημιουργούν ένα πρωτονικό και ένα υδροξυλικό μέτωπο στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Το pH στην άνοδο θα πέσει κάτω από 2 και στην κάθοδο θα αυξηθεί πάνω από 12 ανάλογα με το ολικό ρεύμα που εφαρμόζεται. Και τα δύο μέτωπα οδεύουν στα αντίθετα ηλεκτρόδια με ηλεκτρομετανάστευση, διάχυση και συμμεταφορά, συμπεριλαμβανομένου της ηλεκτροοσμωτικής ροής. Όταν τα δύο μέτωπα συναντηθούν, το έδαφος μεταξύ των ηλεκτροδίων θα χωριστεί σε δύο ζώνες, στην χαμηλή και υψηλή ζώνη pH, με απότομη αναπήδηση του pH μεταξύ τους. Ένας παράγοντας που επηρεάζει την τοποθεσία αναπήδησης του pH είναι η ευκινησία των υδρογονοκατιόντων και των υδροξυλιόντων. Το υδρογονοκατιόν έχει δυο φορές υψηλότερη ευκινησία από το υδροξύλιο. Η ηλεκτροοσμωτική ροή τυπικά ευνοεί την μεταφορά προς την κάθοδο και γι' αυτό ευνοείται η προαγωγή του όξινου μετώπου. Οι συγκεντρώσεις και οι ευκινησίες των άλλων ιόντων που παρουσιάζονται στο διάλυμα επιδρούν επίσης στην τοποθεσία αναπήδησης του pH, επηρεάζοντας την διανομή του ηλεκτρικού πεδίου και σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα υδρογονοκατιόντα και τα υδροξυλιόντα [14, 16].

Η ηλεκτρολυτική παραγωγή του H^+ στη άνοδο και η μεταφορά του μέσα στην μάζα του εδάφους μέσω μετανάστευσης θα συμβάλει στην εκρόφιση των κατιόντων. Μία αύξηση στην συγκέντρωση των H^+ οδηγεί σε εκρόφιση των κατιόντων από μία ποσότητα που ελέγχεται από τον τύπο του εδάφους [14]. Οι Acar et al. (1990) [32] και Hamed et al. (1991)[33] έδειξαν ότι η μετακίνηση αυτού του όξινου μετώπου μαζί με τη μετανάστευση και τη μετατόπιση των κατιόντων και ανιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικών κλίσεων αποτελεί τους μηχανισμούς απομάκρυνσης των ρύπων από τα εδάφη [34]. Η κίνηση του όξινου μετώπου και η ενέργεια των H^+ θα οδηγήσουν στην ανταλλαγή αυτής της ενέργειας με άλλα ανταλλάξιμα κατιόντα στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών. Αυτή η ανταλλαγή ιόντων θα οδηγήσει στην απελευθέρωση των προσροφημένων κατιόντων στο υγρό των πόρων [34].

Αν δεν ουδετεροποιηθεί από την άφιξη του όξινου μετώπου, το βασικό μέτωπο που παράγεται στην κάθοδο από την ηλεκτρόλυση θα προκαλέσει κατακρήμνιση των περισσότερων βαρέων μετάλλων και των ραδιενεργών στοιχείων, σχηματίζοντας υδροξείδια τα οποία είναι διαλυτά στο νερό. Το ποσοστό της κατακρήμνισης θα διαφέρει για κάθε είδος και θα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του εδάφους και του υγρού των πόρων που θα καταλήξει και από

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

την συγκέντρωση των ειδών. Σημειώνεται επίσης ότι οι συνθήκες υψηλού pH στην κάθοδο και οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό ενός αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου. Η μετανάστευση του αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου από την κάθοδο στην άνοδο και η μεταφορά των θετικά φορτισμένων ειδών προς την κάθοδο μπορεί να συσσωρεύσουν αυτά τα είδη στην στενή ζώνη της απότομης αλλαγής του pH [14].

Όταν οι ρύποι διαλυθούν, μπορούν ελεύθερα να μεταναστεύσουν προς την άνοδο ή την κάθοδο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, οι ρύποι περνούν μέσω της μεμβράνης των ηλεκτροδίων και μέσα στο διάλυμα των ηλεκτροδίων και απομακρύνονται από το έδαφος για περαιτέρω επεξεργασία και ανάκτηση [31].

Τα φαινόμενα συμβαίνουν όταν το έδαφος φορτίζεται με χαμηλό-ηλεκτρικό δυναμικό συνεχούς ρεύματος. Η διαδικασία εντείνεται με την χρήση απορρυπαντικών ή αντιδραστηρίων για να αυξήσουν του ρυθμούς μετακίνησης των ρύπων στα ηλεκτρόδια [30].

3.1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της τεχνικής

- Παράγοντες που επηρεάζουν γενικά την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση

Η βαθμός απορρύπανσης εξαρτάται από δυο σημαντικούς παράγοντες:

- Την συγκέντρωση των ρύπων στο διάλυμα του εδάφους που συνδέεται με πολλαπλές πιθανές αλληλεπιδράσεις στερεού/ υγρού (προσρόφηση/ εκρόφηση, συμπλοκοποίηση, κατακρήμνιση, διαλυτοποίηση κ.α.) και του προσδιορισμού των ειδών που μας ενδιαφέρουν.
- Την ταχύτητα στους πόρους του διαλύματος όταν οι ουσίες είναι στο διάλυμα του εδάφους και δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις και αλληλεπιδράσεις. Η ταχύτητα εξαρτάται από διαφορετικές κινητικές δυνάμεις (μέγεθος ηλεκτρικού δυναμικού, διαφορά στην υδραυλική πίεση και μέγεθος της συγκέντρωσης) και δεν είναι στενά συνδεδεμένη με τις ιδιότητες του εδάφους, εκτός από το ηλεκτροοσμωτικό φαινόμενο [30].

Η επιτυχία της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης εξαρτάται από τις εκάστοτε συνθήκες που συναντώνται στο πεδίο, συμπεριλαμβανομένου του τύπου και της ποσότητας του ρύπου, το είδος του εδάφους, το pH και το οργανικό περιεχόμενο [16].

Οι πιθανές μεταβλητές, οι οποίες επιδρούν στην απόδοση απομάκρυνσης των ρύπων, είναι [16]:

- Οι χημικές διαδικασίες στα ηλεκτρόδια.
- Η περιεκτικότητα νερού στο έδαφος.
- Ο τύπος και η δομή εδάφους.
- Ο κορεσμός του εδάφους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

- Το pH και η μεταβολή του pH.
- Ο τύπος και η συγκέντρωση των χημικών ουσιών στο έδαφος.
- Η εφαρμοζόμενη τάση ρεύματος.
- Η προετοιμασία δείγματος.

Παρακάτω αναλύονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της ηλεκτροκινητικής:

Έδαφος

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία εφαρμόζεται σε κορεσμένα ή ακόρεστα εδάφη, σε διαλύματα ιλύος και σε ιζήματα [5].

Τα εδάφη στα οποία μπορεί να εφαρμοστεί η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση πρέπει να έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα
- Υδατοδιαλυτούς ρύπους (εάν υπάρχουν κάποιοι δύσκολα διαλυτοί ρύποι ίσως είναι απαραίτητο να προστεθούν αντιδραστήρια)
- Σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ιονικών υλικών στο έδαφος [16].

Ο υψηλότερος βαθμός απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων (πάνω από 90 % του αρχικού ρυπαντή) έχει επιτευχθεί για αργιλικά, χαμηλής διαπερατότητας εδάφη, ενώ για πορώδη, υψηλής διαπερατότητας εδάφη, όπως τύρφη, ο βαθμός της απομάκρυνσης ήταν μόνο 65 %. Εργαστηριακά αποτελέσματα έδειξαν, ότι η ηλεκτροκινητική εκκαθάριση των εστέρων και φαινολών από κορεσμένους καολινίτες επέφεραν περισσότερο από 94 % απομάκρυνση των αρχικών ρύπων. Ωστόσο, αυτή η μεθοδολογία χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση, επειδή οι φαινόλες αναφέρονται ως τοξικές στους ανθρώπους και στο περιβάλλον [30].

Οι τεχνικές ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης έχουν επιδείξει 85 – 95 % ικανότητα απομάκρυνσης αρσενικού, καδμίου, χρωμίου, καβαλτίου, υδραργύρου, νικελίου, μαγγανίου, μολυβδενίου, ψευδαργύρου, αντιμονίου και μολύβδου από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη, π.χ. άργιλο, τύρφη, καολινίτη, υψηλής καθαρότητας λεπτόκοκκο χαλαζία, μίγμα Na και αμμώδους μοντιμοριλονίτη, όπως επίσης και αργιλική άμμος [16].

Μια χαμηλή τιμή pH για λεπτόκοκκα εδάφη ίσως επιφέρει υψηλότερη αποδοτικότητα απομάκρυνσης των μεταλλικών ρύπων. Επιπλέον, η χαμηλή ρυθμιστική ικανότητα του καολινίτη επίσης επιφέρει υψηλότερη αποδοτικότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων σε αυτού του τύπου το έδαφος. Εδάφη με υψηλό περιεχόμενο χουμικών ουσιών έχουν υψηλή ικανότητα εναλλαγής κατιόντων και ρυθμιστική ικανότητα, με αποτέλεσμα η ηλεκτροκινητική απόδοση αποκατάστασης να μειώνεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

Είναι σημαντικό να βελτιωθεί η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από αργίλους με υψηλή προσροφητική ικανότητα, όπως μείγμα ιλίτη. Παρά τις προηγούμενες επιτυχίες, η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση τέτοιων εδαφών χρειάζεται ακόμα υψηλότερη τάση ρεύματος, χρόνο αποκατάστασης, έξοδα ενέργειας και δαπάνες σε σύγκριση με τον καολινίτη [16].

Αγωγιμότητα

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος της μεθόδου ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης του εδάφους είναι η αγωγιμότητα. Μαζί με το ρευστό των πόρων και του εδάφους, η αγωγιμότητα επηρεάζει τον βαθμό ηλεκτροοσμωτικής ροής. Η αγωγιμότητα του εδάφους εξαρτάται από την συγκέντρωση και την ευκινήσια των ιόντων που παρουσιάζονται π.χ. η απόδοση απομάκρυνσης των ρύπων μειώνεται με την μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων. Αυτό γίνεται λόγω ανταλλαγής ιόντων υδρογόνου με κατιοντικούς ρύπους στην επιφάνεια του εδάφους, με αποδέσμευση των ρύπων. Όσο οι ρύποι απομακρύνονται, η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο ρευστό των πόρων αυξάνεται, οπότε αυξάνεται το κλάσμα του ρεύματος που μεταφέρεται από τα ιόντα υδρογόνου παρά από τους κατιοντικούς ρύπους [16].

Βαθμός κορεσμού

Σε πολλές τεχνικές αποκατάστασης ένας σημαντικός παράγοντας είναι ο κορεσμός του εδάφους [28]. Ανάλογα με τον στόχο του μηχανισμού μεταφοράς, ο βαθμός κορεσμού επιδρά και στην ηλεκτροοσμωση και στην μετανάστευση των ιόντων [35]. Σύμφωνα με πειράματα που διεξήχθησαν, η ηλεκτροκινητική δεν απαιτεί οι ρύποι να βρίσκονται πολύ κοντά στο υπόγειο νερό. Μερικές φορές μάλιστα εμφανίζεται να λειτουργεί καλύτερα σε μη κορεσμένα εδάφη. Αυτό θα βοηθήσει στον καθαρισμό της ζώνης που απαντάται κάτω από το υπόγειο νερό, η οποία είναι συχνά μία πηγή ανησυχίας κατά την διαδικασία εξυγίανσης καθώς είναι πολύ δύσκολο η αποκατάσταση αυτής της περιοχής [28].

Οργανική ύλη στο έδαφος

Αδιάλυτα οργανικά όπως μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, είναι ουσιαστικά μη ιονισμένοι, και το έδαφος σε επαφή με αυτούς δεν φορτίζεται. Η απομάκρυνση των αδιάλυτων οργανικών από το έδαφος μέσω του ηλεκτρικού πεδίου με ηλεκτροοσμωτική εκκαθάριση του ρευστού είναι περιορισμένη και γίνεται, είτε με νερό και απορρυπαντικό για να διαλυτοποιηθεί το περιεχόμενο, είτε ωθώντας το περιεχόμενο μπροστά στο μέτωπο του νερού [16].

Υγρασία

Πειράματα έχουν δείξει ότι υπάρχει μία ελάχιστη περιεχόμενη υγρασία στην οποία μπορεί να λάβει χώρα η ηλεκτρομετανάστευση και η οποία σχετίζεται με την εναπομείνουσα περιεχόμενη υγρασία, καλούμενη επίσης και ακίνητο νερό, από την οποία μπορεί και να εκτιμηθεί. Η

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

περιεχόμενη υγρασία του εδάφους πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να μπορεί να διεξαχθεί η ηλεκτρομετανάστευση, αλλά για βέλτιστα αποτελέσματα, πρέπει να είναι μικρότερη από την περιεχόμενη υγρασία κορεσμού για την αποφυγή των ανταγωνιστικών αποτελεσμάτων της στρεβλότητας και της περιεκτικότητας των πόρων σε νερό [27]. Έχει βρεθεί ότι η ελάχιστη περιεχόμενη υγρασία είναι περίπου 3.5% κ.β. και η βέλτιστη περιεχόμενη υγρασία είναι μεταξύ 14 και 18% σε αμμώδη εδάφη [18].

Τύπος και συγκεντρώσεις των ρύπων

Όταν ο ρύπος είναι κάποιο βαρύ μέταλλο, η απόδοση της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης εξαρτάται κατά πολύ από τον τύπο των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν. Για παράδειγμα, το χρώμιο μπορεί να υπάρξει σε μία από τις δύο μορφές, εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)] και τρισθενές χρώμιο [Cr(III)]. Το Cr(VI) υπάρχει ως ανιονικό σύμπλοκο, ενώ το Cr(III) υπάρχει ως κατιονικό και/ ή υδροξοκατιονικό σύμπλοκο. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, το Cr(VI) μεταναστεύει προς την άνοδο ενώ το Cr(III) μεταναστεύει προς την κάθοδο. Η γεωχημεία του Cr(VI) και του Cr(III) είναι αρκετά διαφορετική. Για παράδειγμα, η προσρόφηση του Cr(VI) στο έδαφος είναι αμελητέα σε υψηλό pH, ενώ η προσρόφηση/ κατακρήμνιση του Cr(III) στο έδαφος είναι σημαντική σε υψηλό pH. Η τοξικότητα των Cr(VI) και Cr(III) είναι επίσης αρκετά διαφορετική. Το Cr(VI) είναι γνωστό ότι είναι τοξικό, ενώ η τοξικότητα του Cr(III) δεν έχει αποδειχθεί [36].

Η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση είναι επίσης αποτελεσματική στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων όπως φαινολών, υδρογονάνθρακες βενζίνης και TCE από ρυπασμένα εδάφη. Παρά το ότι η απομάκρυνση των ελεύθερης φάσης μη-πολικών οργανικών ουσιών είναι αμφισβητήσιμη, ο Mitchell (1991) δήλωσε ότι αυτό μπορεί να είναι πιθανό αν αυτές παρουσιαστούν σαν μικρές φουσκάλες που θα μπορούσαν να παρασυρθούν μαζί με την κίνηση του νερού μέσω ηλεκτροόσμωσης [35].

Διαφορά δυναμικού και ρεύμα

Οι εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες αναφερόμενες μελέτες είναι της τάξης μερικών Amps/m². Αν και υψηλά επίπεδα ρεύματος παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες οξέων τα οποία θα ενισχύσουν τη διεργασία, αυξάνουν την συνολική συγκέντρωση των ιόντων η οποία θα μειώσει την ολική ηλεκτροοσμωτική ροή. Η επιλογή της καταλληλότερης τάσης ρεύματος και της διαφοράς δυναμικού εξαρτάται από τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του εδάφους, ειδικότερα τις ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Εδάφη με υψηλότερες ηλεκτρικές αγωγιμότητες απαιτούν περισσότερο φορτίο και υψηλότερα ρεύματα απ' ότι εδάφη με χαμηλότερη αγωγιμότητα. Μία διαφορά δυναμικού της τάξης των 100 V/m μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μία αρχική προσέγγιση για την αρχική διεργασία. Αυξάνοντας τις τάσεις

ρεύματος (ή τις διαφορές δυναμικού) θα αυξηθούν οι ρυθμοί μεταφοράς υπό την επιρροή της μετανάστευσης ιόντων. Παρόλα αυτά, αυξάνοντας τις τάσεις ρεύματος θα αυξηθεί η κατανάλωση ενέργειας και το κόστος της διεργασίας. Μία βέλτιστη τάση ρεύματος ή διαφορά δυναμικού μπορεί προσεγγιστικά να επιλεγεί με βάση τις ιδιότητες του εδάφους, την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και τις χρονικές απαιτήσεις της διεργασίας. Παρέχεται μία διεργασία για την επιλογή των κατάλληλων τάσεων ρεύματος [35].

Κατά την διάρκεια πολυάριθμων πειραμάτων παρατηρήθηκε μείωση στην τάση του ρεύματος. Οι πιθανές αιτίες είναι οι ακόλουθες:

- Ενεργοποίηση πόλωσης: κατά την διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, φυσαλίδες αερίων (O_2 και H_2) καλύπτουν τα ηλεκτρόδια. Οι φυσαλίδες είναι εξαιρετικά μονωτικά και μειώνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα, με ταυτόχρονη μείωση του ρεύματος.
- Αντίσταση πόλωσης: μετά την διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, ένα λευκό στρώμα παρατηρήθηκε στην επιφάνεια της καθόδου. Αυτό το στρώμα ίσως είναι αδιάλυτο άλας και άλλες ακαθαρσίες που όχι μόνο προσελκύονται από την κάθοδο, αλλά επιδρούν στην αγωγιμότητα, με ταυτόχρονη μείωση του ρεύματος.
- Συγκέντρωση πόλωσης: τα ιόντα H^+ που δημιουργήθηκαν στην άνοδο έλκονται από την κάθοδο και τα OH^- που δημιουργήθηκαν στην κάθοδο έλκονται από την άνοδο. Αν σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες δεν εξουδετερώνονται, η τάση του ρεύματος πέφτει [30].

3.1.5 Περιορισμοί της τεχνικής

Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ηλεκτροκινητικής τεχνικής έχει μερικούς περιορισμούς, οι οποίοι έχουν ευρέως αναλυθεί από πολλούς επιστήμονες και ερευνητές. Για παράδειγμα, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου προσελκύει το αέριο που απελευθερώνεται από την ηλεκτρολυτική διαδικασία αποχωρισμού κατά την εξέλιξη της αντίδρασης, η οποία όμως μειώνει σημαντικά την διαδικασία αποκατάστασης. Είναι φανερό ότι η αντίδραση του εδάφους είναι χαμηλότερη στα πρώιμα στάδια της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας, επομένως απαιτείται λιγότερη ηλεκτρική τάση. Όσο η ηλεκτροκινητική διαδικασία συνεχίζεται, φυσαλίδες αέρος από τον ηλεκτρολυτικό διαχωρισμό καλύπτουν όλη την επιφάνεια της καθόδου και η αντίδραση συνεχίζεται. Συνεχίζοντας την διαδικασία αποκατάστασης του εδάφους, η εισερχόμενη ηλεκτρική τάση πρέπει να αυξηθεί για να διατηρηθεί το ίδιο ρεύμα, το οποίο επίσης αυξάνει την μεταβολή του ρεύματος. Τα ιόντα OH^- τα οποία σχηματίζονται αντιδρούν με τα κατιόντα και σχηματίζουν ίζημα, το οποίο βουλώνει τους πόρους μεταξύ των

σωματιδίων του εδάφους, ταυτοχρόνως εμποδίζει το ηλεκτρικό ρεύμα και μειώνει την διάχυτη ροή με το χρόνο [30].

3.1.6 Προβλήματα και εμπλουτισμός

Όπως προαναφέρθηκε, η κίνηση των ιόντων υδρογόνου προς την κάθοδο συμβάλλει στην εκρόφιση των ειδών από τις επιφάνειες των αργίλων και στην διάλυση των αλάτων στο έδαφος. Η αντίστροφη μετανάστευση των ιόντων υδροξυλίου που παράγονται στην κάθοδο μπορεί να οδηγήσει σε πρόωρη κατακρήμνιση των κατιόντων που μεταφέρονται σ' αυτήν την περιοχή. Οι τεχνικές εμπλουτισμού είναι απαραίτητες για την παρεμπόδιση αυτής της πρόωρης κατακρήμνισης. Επίσης η μη πόλωση της αντίδρασης της καθόδου χρησιμοποιώντας οξικό οξύ χαμηλών συγκεντρώσεων ξεπερνούν αποτελεσματικά την κατακρήμνιση των ιόντων ουρανίου [14].

Οι Acar et al. έχουν προτείνει την χρήση διάφορων τεχνικών εμπλούτισης για την απομάκρυνση ή την αποτροπή των κατακρημνίσεων στην περιοχή της καθόδου:

- το κατακρήμνισμα πρέπει να διαλυτοποιηθεί και/ ή να αποφευχθεί η κατακρήμνιση,
- κατά προτίμηση, η ιονική αγωγιμότητα κατά μήκος του δείγματος δεν πρέπει να αυξηθεί υπερβολικά σε μικρή χρονική περίοδο για να αποφευχθεί μια πρόωρη μείωση της ηλεκτροοσμωτικής μεταφοράς και για να επιτραπεί η μεταφορά των ενδιαφερόμενων ειδών,
- η αντίδραση της καθόδου πρέπει να πολωθεί για να αποφευχθεί η δημιουργία υδροξειδίων και η μεταφορά τους μέσα στο δείγμα,
- στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται συνθήκες συνεχούς ρεύματος, μη-πόλωση θα μειώσει την διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού κατά μήκος των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα μία χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση,
- εάν χρησιμοποιηθεί κάποιο χημικό, η κατακρήμνιση του μετάλλου με αυτό το νέο χημικό πρέπει να είναι τέλεια διαλυτή μέσα στο εύρος του pH που επιτεύχθηκε,
- κάθε χημικό είδος που εισάγεται δεν πρέπει να επιφέρει καμία αύξηση στο τοξικό υπόλειμμα στη μάζα του εδάφους, και
- το κόστος αποδοτικότητας της διαδικασίας πρέπει να διατηρείται, όταν συμπεριλαμβάνεται το κόστος εμπλουτισμού [14].

Είναι φανερό ότι ένα εμπλουτισμένο ρευστό αυξάνει την αποδοτικότητα της επεξεργασίας ρυπασμένου εδάφους. Ωστόσο, υπάρχει έλλειψη δεδομένων τα οποία διευκρινίζουν περισσότερο τις αλληλεπιδράσεις εδάφους και ρύπων με την παρουσία του ρευστού [30].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

Η χρήση ενός εμπλουτισμένου ρευστού πρέπει να εξεταστεί με μεγάλη προσοχή για να εμποδίζει:

- Την εισαγωγή ενός δευτερογενούς ρύπου κάτω από τη επιφάνεια του εδάφους.
- Την δημιουργία αποβλήτων ή παραπροϊόντων ως αποτέλεσμα ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, και
- Την έγχυση ενός ανάρμοστου εμπλουτισμένου ρευστού που θα αυξήσει το ήδη επιβαρημένο πρόβλημα [30].

3.1.7 Κόστος

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν το κόστος της διαδικασίας ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης. Οι ακόλουθες είναι:

- Τα χαρακτηριστικά εδάφους και η περιεχόμενη υγρασία.
- Οι συγκεντρώσεις ρύπων.
- Οι συγκεντρώσεις των μη-ενδιαφερόμενων ιόντων και η αγωγιμότητα του νερού των πόρων.
- Το βάθος του εδάφους αποκατάστασης.
- Οι απαιτήσεις για προετοιμασία του χώρου.
- Το κόστος ηλεκτρισμού και εργαστηρίου [30].
- Η υπόλοιπη επεξεργασία αποβλήτων [27].

Κατά την διάρκεια εργαστηριακών πειραμάτων υπολογίστηκε, ότι εάν η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ήταν 1–1.5 m, για ολική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη θα χρειαζόταν περίπου 500 kWh/m³ ενέργειας. Το άμεσο κόστος θα είναι περίπου \$25/m³ σε αυτό το επίπεδο κατανάλωσης ενέργειας. Η κατανάλωση ενέργειας είναι άμεσα ανάλογη της ολικής απομάκρυνσης των ρύπων από το έδαφος, π.χ. χρόνος αποκατάστασης. Η ολική ενεργειακή κατανάλωση μπορεί να μειωθεί εάν χρησιμοποιηθούν κατάλληλες καθοδικές τεχνικές πόλωσης. Ο ρυθμός μετανάστευσης των ρύπων διαμέσου του εδάφους είναι περίπου 2–3 cm/day. Εάν η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 2–3 m, ο χρόνος που χρειάζεται για επιτυχή αποκατάσταση θα ήταν πάνω από 100 ημέρες. Ωστόσο, η χρήση μιας κατιονικής επιλεγμένης μεμβράνης θα μείωνε την περίοδο αποκατάστασης σε 10 – 20 ημέρες [27, 30].

3.1.8 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι:

- ❖ Η δυνατότητα εφαρμογής της σε ένα μεγάλο εύρος ρύπων, οργανικών και ανόργανων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

- ❖ Το μεγάλο εύρος εφαρμογής σε κάθε ειδική τοποθεσία, επειδή η επεξεργασία του εδάφους συμβαίνει μόνο μεταξύ των ηλεκτροδίων
- ❖ Η ικανότητα επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών χωρίς να είναι απαραίτητη η εκσκαφή
- ❖ Η ικανότητα απομάκρυνσης ρύπων από ετερογενή φυσικά ιζήματα
- ❖ Η εφαρμογή τόσο σε κορεσμένα όσο και σε ακόρεστα εδάφη
- ❖ Το χαμηλό λειτουργικό κόστος

Ωστόσο ανεξάρτητα από τα υποσχόμενα αποτελέσματα, αυτή η μέθοδος έχει και μειονεκτήματα. Πρώτα απ' όλα, ολόκληρη η διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι εξαρτώμενη από τις όξινες συνθήκες κατά την διάρκεια εφαρμογής της. Ωστόσο, η επίτευξη των όξινων συνθηκών είναι δύσκολη υπόθεση, όταν η ρυθμιστική ικανότητα (buffering capacity) του εδάφους είναι υψηλή. Επιπλέον, η οξύνιση του εδάφους δεν είναι μια περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδος. Δεύτερον, η αποκατάσταση του εδάφους είναι μία αρκετά χρονοβόρα διαδικασία. Η συνολική διαδικασία μπορεί να διαρκεί από μερικές μέρες ως και λίγα χρόνια. Υπάρχουν και μερικοί άλλοι περιορισμοί της προτεινόμενης τεχνικής που πρέπει να ξεπεραστούν, π.χ. η διαλυτότητα των ρύπων και η εκρόφησή τους στο έδαφος, η χαμηλή συγκέντρωση των ενδιαφερόμενων ιόντων και η υψηλή συγκέντρωση των μη-ενδιαφερόμενων ιόντων, η απαίτηση για ένα αγωγίμο ρευστό στους πόρους ώστε να κινητοποιηθούν οι ρυπογόνες ουσίες, και τέλος οι ετερογεννέσεις και οι ανωμαλίες που εμφανίζονται στα πεδία, όπως οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ή οξειδίων του σιδήρου [16].

3.2 Εδαφική Έκπλυση

Η εδαφική έκπλυση αποτελεί μία καινοτόμο in situ τεχνολογία αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με συγκεκριμένους οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Στόχος της εδαφικής έκπλυσης είναι η μεταφορά των ρύπων που είναι προσροφημένοι στο έδαφος σε ένα υγρό διάλυμα και στη συνέχεια η απομάκρυνσή τους με την άντληση του ρυπασμένου πλέον διαλύματος. Η εδαφική έκπλυση ουσιαστικά αποτελεί τεχνολογία εξυγίανσης εδαφών και υπογείων υδάτων, καθώς μπορεί να εφαρμοστεί και για την απευθείας εξυγίανση υδροφορέων, παρέχοντας ολοκληρωμένη αποκατάσταση ενός ρυπασμένου πεδίου [15].

3.2.1 Περιγραφή

Η εδαφική έκπλυση χρησιμοποιεί την εκχύλιση και την έγχυση υδατικών διαλυμάτων στο έδαφος για να απομακρύνει τους ρύπους από το υπέδαφος χωρίς εκσκαφή των ρυπασμένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

υλικών. Τα εκχειλίστηκα διαλύματα διηθούνται στο έδαφος χρησιμοποιώντας την επιφανειακή κατάκλιση, τους ψεκαστήρες, τα συστήματα λεκανών διήθησης, τις επιφανειακές τάφρους και τους οριζόντιους ή τους κάθετους αγωγούς [16].

Αφού το διάλυμα έκπλυσης εισαχθεί στο ρυπασμένο έδαφος οι ρύποι κινητοποιούνται λόγω της διαλυτότητας, του σχηματισμού γαλακτωμάτων ή με χημική αντίδραση που γίνεται με το διάλυμα έκπλυσης [16]. Γενικά, η διεργασία της εδαφικής έκπλυσης ενεργοποιεί μία ή περισσότερες γεωχημικές διεργασίες, που μπορούν να λάβουν χώρα στο υπέδαφος, μεταξύ των οποίων είναι η προσρόφιση και η εκρόφιση, η οξείδωση και η αναγωγή, η διάλυση και η καθίζηση, η συμπλοκοποίηση και η βιοαποικοδόμηση. Με αυτούς τους μηχανισμούς το διάλυμα έκπλυσης απομακρύνει τους ρύπους από το έδαφος και τους μεταφέρει στην υγρή υδατική φάση του εδάφους. Αφού μεταφερθεί στο υπόγειο νερό ή στο διάλυμα έκπλυσης, θα μεταφερθεί προς ένα φρεάτιο άντλησης υπό την επίδραση των ακόλουθων μηχανισμών μεταφοράς μάζας [15]:

- Συμμεταφορά
- Διασπορά
- Διάχυση
- Εξάτμιση.

Αφού οι ρύποι σε μία συγκεκριμένη περιοχή εκπλυνθούν από το διηθημένο διάλυμα, το ρυπασμένο πλέον υγρό πρέπει να εξαχθεί. Οι τεχνικές εξαγωγής περιλαμβάνουν μεθόδους αφαίρεσης υπό κενό στην ακόρεστη ζώνη και συστήματα άντλησης και επεξεργασίας στην κορεσμένη ζώνη. Τα ανακτημένα υπόγεια νερά και διαλύματα έκπλυσης που περιέχουν τους εκροφημένους ρύπους μπορεί να απαιτούν επεξεργασία έτσι ώστε να επιτευχθούν κατάλληλες τιμές εκφόρτισης προτού αυτά τα υγρά ανακυκλωθούν ή απελευθερωθούν στις δημόσιες εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ή στα ρεύματα που δέχονται αυτού του είδους τα απόβλητα. Αν οι κρατικοί κανονισμοί το επιτρέπουν, τα ανακτημένα υγρά πρέπει να ξαναχρησιμοποιηθούν στην διεργασία έκπλυσης για την μείωση του κόστους εναπόθεσης [5].

3.2.2 Είδη ρύπων που απομακρύνονται με εφαρμογή της εδαφικής έκπλυσης

Οι ρύποι που μπορούν να επεξεργαστούν και να απομακρυνθούν με επιτυχία, εφαρμόζοντας την τεχνολογία εδαφικής έκπλυσης, είναι είτε ανόργανοι είτε οργανικοί και περιλαμβάνουν πτητικά και μη πτητικά μέταλλα, διαβρωτικές ουσίες, ραδιενεργά στοιχεία, VOC, NAPL, PCB κυανίδια, διοξίνες και φουράνια [15].

3.2.3 Διαλύματα έκπλυσης

Το διάλυμα εκχύλισης πρέπει να επιλεγεί για να απομακρύνει τους ρύπους *in situ*, χωρίς να επιβαρύνει το περιβάλλον [16]. Τα διαλύματα αυτά είναι κυρίως το νερό, όξινα διαλύματα (όπως τα θειικά, υδροχλωρικά, νιτρικά, φωσφορικά ή ανθρακικά οξέα), βασικά διαλύματα (όπως το υδροξείδιο του νατρίου), χηλικές ενώσεις ή μέσα συμπλοκοποίησης (όπως EDTA), υδατοδιαλυτοί διαλύτες (όπως μεθανόλη) καθώς και οξειδοαναγωγικά μέσα [16].

Η επιλογή του διαλύματος έκπλυσης γίνεται βάσει του υφιστάμενου ρύπου. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που το προς επεξεργασία έδαφος περιέχει διαλυτούς (υδρόφιλους) ρύπους (π.χ. χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες) ακόμη και το καθαρό νερό ίσως να αποδειχτεί αποτελεσματικό. Αντίθετα, στην περίπτωση αδιάλυτων (υδρόφοβων) οργανικών ρύπων (π.χ. πετρελαϊκά προϊόντα) απαιτείται η χρήση απορρυπαντικών ή ειδικών διαλυτών οργανικών ενώσεων, που θα καταφέρουν να τους μεταφέρουν στην υγρή φάση. Τέλος, για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων έχει αποδειχτεί απαραίτητη η χρήση όξινων διαλυμάτων έκπλυσης [15].

3.2.4 Απόδοση

Σύμφωνα με το Scientific Ecology Group, Inc., η τεχνολογία εξαγωγής μετάλλων έχει δείξει αποδόσεις απομάκρυνσης έως 90%. Συγκεντρώσεις ουρανίου από 5 έως 20 mg/L στο υπόγειο νερό μειώθηκαν στο 1 με 2 mg/L. Το υπόγειο νερό που είναι ρυπασμένο με 250 έως 500 mg/L αμμωνίου περιείχε μόνο 10 με 50mg/L μετά την επεξεργασία [5].

Το επιτεύξιμο επίπεδο επεξεργασίας με την τεχνολογία της εδαφικής έκπλυσης ποικίλει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του εδάφους όπου εφαρμόζεται η μέθοδος και το διάλυμα έκπλυσης που χρησιμοποιείται. Οι παράγοντες με το σημαντικότερο ρόλο αναλύονται παρακάτω [16].

Η απόδοση της τεχνικής επηρεάζεται σημαντικά από τα χημικά είδη και τη συγκέντρωση του μετάλλου, τους συντελεστές προσρόφησης στο έδαφος, από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, όπως την υδραυλική αγωγιμότητα, από το pH, την ορυκτολογική σύσταση, την κατιοεναλλακτική ικανότητα, το μέγεθος των κόκκων του εδάφους καθώς και τις συγκεντρώσεις όλων των οργανικών και ανόργανων ειδών που υπάρχουν στο έδαφος [16].

Έχει βασική σημασία να επιλέγεται το κατάλληλο διάλυμα έκπλυσης ανάλογα με το ρύπο και να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή επαφή μεταξύ ρύπων και διαλύματος. Βασική επομένως παράμετρος που καθορίζει την επιλογή του διαλύματος είναι η υδρογεωλογία της περιοχής, συμπεριλαμβανομένης της υποεπιφανειακής κατακόρυφης και οριζόντιας ροής και ταχύτητας. Η εφαρμοσιμότητα της εδαφικής έκπλυσης *in situ* εξαρτάται από την υδραυλική αγωγιμότητα, γιατί

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

αυτή επηρεάζει την ικανότητα του διαλύματος να έρθει σε επαφή με τους ρύπους και να ανακτηθεί από τα συστήματα άντλησης και επεξεργασίας. Μάλιστα η εδαφική έκπλυση θεωρείται ότι δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε εδάφη με υδραυλική αγωγιμότητα μικρότερη από 10^{-4} cm/s. Σε αυτές τις περιπτώσεις ενδείκνυται και on site εδαφική έκπλυση [16].

Επίσης η υψηλή διαπερατότητα του εδάφους και η υψηλή διαλυτότητα του ρύπου αυξάνουν την απόδοση έκπλυσης (CEC) του εδάφους και το περιεχόμενο σε άργιλο και οργανικό άνθρακα, που επηρεάζουν την προτίμηση των ρύπων για το εκάστοτε διάλυμα έναντι επαναπροσρόφησης ή επανασυμπλοκοποίησης. Υψηλές ποσότητες αργίλου και οργανικών μειώνουν την απόδοση έκπλυσης, γιατί ευνοούνται διεργασίες προσρόφησης και συμπλοκοποίησης [16].

Η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων, η παρουσία ανόργανων συστατικών και το πόσο παλιά είναι η ρύπανση επηρεάζουν την κινητικότητα των μετάλλων. Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου επηρεάζει την μέση ενέργεια δέσμευσης μέσω προσρόφησης και καθορίζει κατά πόσο σχηματίζεται ένα αδιάλυτο υδροξείδιο του μετάλλου. Η παρουσία ανόργανων συστατικών, όπως τα θειικά και τα ανθρακικά, επηρεάζει τον σχηματισμό του μεταλλικού στερεού. Γενικά, καθώς η ρύπανση του εδάφους παλιώνει, το μέταλλο που είναι συνδεδεμένο με το έδαφος θα γίνει λιγότερο διαλυτό επειδή σχηματίζονται περισσότερα επιφανειακά σύμπλοκα ή στερεά [37].

3.2.5 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα

Η τεχνολογία της εδαφικής έκπλυσης παρουσιάζει τα ακόλουθα βασικά πλεονεκτήματα, σε σχέση με άλλες τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών:

- είναι in situ διεργασία, η οποία δεν απαιτεί την εκσκαφή και τη μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους σε ειδικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας, μειώνοντας σημαντικά το κόστος εφαρμογής της
- μπορεί να εφαρμοστεί και στην κορεσμένη ζώνη του εδάφους
- μπορεί να συνδυαστεί με άλλες τεχνολογίες αποκατάστασης (π.χ. άντλησης και επεξεργασίας – pump-and-treat), επιτυγχάνοντας πιο ολοκληρωμένη εξυγίανση ενός ρυπασμένου πεδίου
- μπορεί να αντιμετωπίσει ένα μεγάλο αριθμό εδαφικών ρύπων [15].

Τα βασικότερα μειονεκτήματα της εδαφικής έκπλυσης περιλαμβάνουν τα εξής:

- δεν είναι αποτελεσματική στην εξυγίανση εδαφών χαμηλής διαπερατότητας
- απαιτεί σχετικά μεγάλους χρόνους εξυγίανσης, λόγω της αργής διεργασίας της διήθησης του διαλύματος έκπλυσης μέσα στο έδαφος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

- οι υδρογεωλογικές συνθήκες του προς επεξεργασία πεδίου πρέπει να είναι πλήρως γνωστές, προκειμένου να είναι δυνατή η επιτυχής εφαρμογή της
- το εισαγόμενο διάλυμα έκπλυσης είναι δυνατόν να επηρεάσει αρνητικά τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του εδάφους
- αντιμετωπίζει νομοθετικούς περιορισμούς στην εφαρμογή της, λόγω του κινδύνου που εμπεριέχει η εισαγωγή χημικών ουσιών (διαλύματος έκπλυσης) στο υπέδαφος
- είναι δύσκολο να προβλεφθεί η απόδοση και ο απαιτούμενος χρόνος εφαρμογής της [15]
- είναι δυσκολότερη η εφαρμογή σε εδάφη ρυπασμένα με περισσότερους από έναν μεταλλικό ρύπο
- έχει εφαρμοστεί περισσότερο για οργανικά και υδρόφοβες ενώσεις παρά για μέταλλα και οι τεχνικές (απορρυπαντικά) που έχουν αναπτυχθεί για τις ενώσεις αυτές είναι ακατάλληλες για εφαρμογή σε ανόργανα συστατικά, τα οποία χρειάζονται ειδικά διαλύματα έκπλυσης, όπως χηλικές ενώσεις ή οξέα για επιτυχή απομάκρυνση.
- έκπλυση εδάφους με υψηλό περιεχόμενο αργίλου δίνει εκχύλισμα που περιέχει λεπτά αιωρούμενα στερεά και είναι δυσκολότερο να καθαριστεί [16].

3.2.6 Εφαρμογή της τεχνολογίας της εδαφικής έκπλυσης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Πολλές μελέτες έχουν επιχειρηθεί για να βελτιωθεί η εκχύλιση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη χρησιμοποιώντας διάφορα διαλύματα πλύσης, συμπεριλαμβανομένου ισχυρά ανόργανα οξέα, αναγωγικά μέσα, απορρυπαντικά, και ένα πλήθος χηλικών μέσων, όπως nitriloacetic acid (NTA), ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA), ethylene glycol (-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid (EGTA), pyridine-2,6-dicarboxylic acid (PDA), και 1,2-diaminocyclohexane N,N,N',N'-tetraacetic acid (DCyTA) [38].

3.2.6.1 Απορρυπαντικά

Ο όρος «απορρυπαντικά» περιλαμβάνει υδατοδιαλυτές, τασενεργούς ενώσεις, που χρησιμοποιούνται για καθαρισμό (διαβροχή, γαλακτωποίηση, διασπορά) [18].

Τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά καθαρισμού είναι οι σάπωνες, που είναι άλατα των λιπαρών οξέων (στεατικό, παλμιτικό, ελαϊκό) με νάτριο ή κάλιο. Επειδή οι σάπωνες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολύ σκληρά νερά, από το 1940 άρχισε η αντικατάσταση αυτών από τα λεγόμενα «συνθετικά» απορρυπαντικά [18].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

Προϋπόθεση για την επιφανειακή δραστηριότητα που εμφανίζουν οι ενώσεις αυτές είναι μία ασύμμετρη δομή του μορίου τους, το οποίο αποτελείται από ένα υδρόφοβο κι ένα υδρόφιλο τμήμα [19]. Συμβολικά, ένα μόριο ενός απορρυπαντικού μπορεί να παρασταθεί σαν ένα πολικό “κεφάλι” και μία μη πολική “ουρά” όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3 [39].



Σχήμα 3.3 : Σχηματική απεικόνιση ενός μορίου ενός απορρυπαντικού [39]

Η υδρόφοβη ομάδα αποτελείται συνήθως από έναν υδρογονάνθρακα 8 έως 18 ατόμων άνθρακα και μπορεί να είναι αλειφατικό, αρωματικό ή ένα μείγμα και των δύο. Οι πηγές των υδρόφοβων ομάδων είναι κανονικά φυσικά λίπη και έλαια, μέρη πετρελαίου, σχετικά μικρά συνθετικά πολυμερή ή σχετικά υψηλού μοριακού βάρους συνθετικές αλκοόλες [40].

Η υδρόφιλη ομάδα είναι πολική και μπορεί να είναι είτε ιοντική είτε μη ιοντική [41]. Βάση αυτής τα απορρυπαντικά ταξινομούνται σε:

- Ανιονικά απορρυπαντικά: τα υδρόφιλα κεφάλια είναι αρνητικά φορτισμένα,
- Κατιοντικά απορρυπαντικά: τα υδρόφιλα κεφάλια είναι θετικά φορτισμένα,
- Αμφοτερικά απορρυπαντικά: τα μόρια έχουν ομάδες που έχουν την δυνατότητα να είναι και θετικές και αρνητικές. Το φορτίο εξαρτάται από το pH του μέσου, και
- Μη ιοντικά απορρυπαντικά: τα υδρόφιλα κεφάλια είναι πολικά και όχι πλήρως φορτισμένα [17, 39].

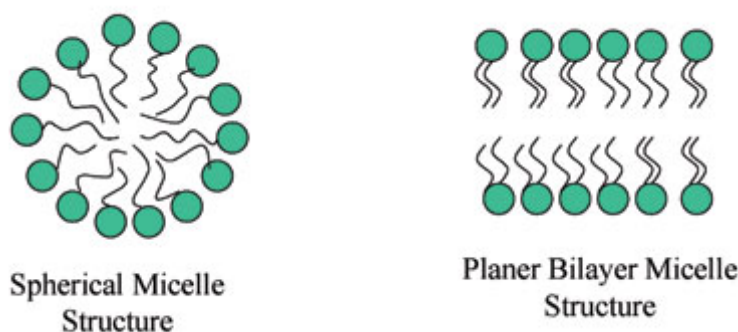
Τα κατιονικά απορρυπαντικά χαρακτηρίζονται από βακτηριοστατικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ως αντισηπτικά συστατικά σε καλλυντικά και φάρμακα. Επίσης χρησιμοποιούνται ως αντιστατικά, μαλακτικά υφασμάτων, παρεμποδιστές διάβρωσης, αντιαφριστικά, κ.α. Η κατανάλωσή τους μόλις φθάνει το 5% του συνόλου των απορρυπαντικών [18].

Τα ανιονικά απορρυπαντικά ήταν τα πρώτα που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν και συνεχίζουν να αποτελούν τον κύριο τύπο που περιέχεται στις περισσότερες σκόνες πλυσίματος. Μέχρι το 1960 τα ανιονικά απορρυπαντικά ήταν τύπου ABS (Alkyl Benzene Sulfonate) [18].

Από την στιγμή που τα μόρια των απορρυπαντικών έχουν και υδρόφιλα και υδρόφοβα μέρη, το πιο ελκτικό μέρος αυτών στο νερό είναι στην επιφάνεια όπου οι δυνάμεις έλξης και απόθησης μπορούν να ικανοποιηθούν. Ένας άλλος τρόπος με τον οποίο τα απορρυπαντικά αντιδρούν για να ικανοποιήσουν τις φυσικές δυνάμεις έλξης και απόθησης μεταξύ των μορίων είναι με τον

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

σχηματισμό κολλοειδών σωματιδίων (micelle). Τα κολλοειδή σωματίδια αποτελούνται από υδρόφοβες εσωτερικές περιοχές, όπου οι υδρόφοβες ουρές αντιδρούν η μία με την άλλη. Αυτές οι υδρόφοβες περιοχές περιτριγυρίζονται από υδρόφιλες περιοχές όπου τα κεφάλια των μορίων των απορρυπαντικών αντιδρούν με το νερό [39]. Μία σχηματική απεικόνιση των κολλοειδών σωματιδίων φαίνεται στο σχήμα 3.4



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση των κολλοειδών σωματιδίων (micelle) [41]

Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις νερού, τα μόρια του νερού δεν συνδέονται. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις απορρυπαντικών στο νερό σχηματίζονται τα κολλοειδή σωματίδια. Η συγκέντρωση στην οποία συμβαίνει αυτό καλείται κρίσιμη συγκέντρωση κολλοειδών σωματιδίων (critical micelle concentration, CMC). Η επιφανειακή τάση του νερού υφίσταται μία απότομη μείωση και ο καθαρισμός αυξάνεται δραματικά στην CMC [39].

Όπως προαναφέρθηκε τα απορρυπαντικά είναι αμφιφιλικά μόρια και μπορούν να βελτιώσουν την μεταφορά μάζας των υδρόφοβων ρύπων από την στερεά ή μη υδατική φάση στην υδατική φάση μειώνοντας την τάση της διεπιφάνειας και διαλυτοποιώντας τις υδρόφοβες ενώσεις μέσα στα κολλοειδή σωματίδια [42].

Τα κατιονικά απορρυπαντικά έχουν μικρή βιοαποικοδομησιμότητα και υψηλή τάση ρόφησης στο έδαφος λόγω του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας του εδάφους. Τα ανιονικά απορρυπαντικά έχουν μικρότερο βαθμό προσρόφησης απ' ό,τι τα κατιονικά και τα μη ιονικά. Τα μη ιονικά απορρυπαντικά είναι γενικά οικονομικά και οι ικανότητες διαλυτοποίησής τους είναι υψηλές [42].

Γενικά, τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των απορρυπαντικών περιλαμβάνουν βιοαποικοδομησιμότητα, μικρή τοξικότητα, διαλυτότητα στις θερμοκρασίες του υπόγειου νερού, αποτελεσματικότητα σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 3%, μικρή διασπορά του εδάφους, χαμηλή επιφανειακή τάση και μικρό CMC. Τα ανιονικά απορρυπαντικά μπορούν να κατακρημνιστούν. Παρόλα αυτά, η ταυτόχρονη εισαγωγή με ένα μη ιοντικό απορρυπαντικό

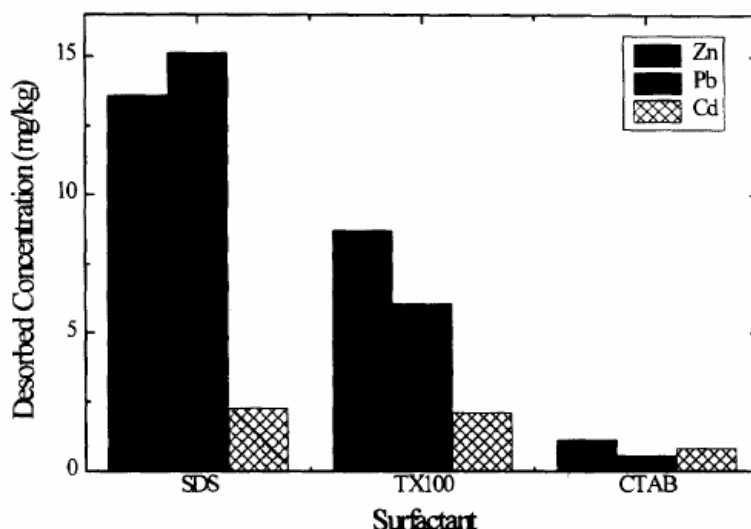
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

μπορεί να μειώσει την κατακρήμνιση και επίσης την τιμή του CMC. Τα βιοαπορρυπαντικά μπορεί να είναι περισσότερο βιοαποικοδομήσιμα, πιο ανθεκτικά στις αλλαγές του pH, της αλατότητας και της θερμοκρασίας και σε ορισμένες περιπτώσεις πιο φθηνά [43].

- Χρήση απορρυπαντικών σε πειράματα εδαφικής έκπλυσης

Τα απορρυπαντικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενίσχυση της απομάκρυνσης διαφόρων ειδών υδρογονανθράκων. Μόνο πρόσφατα, έχειδειχθεί ότι τα απορρυπαντικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ενισχύσουν την απομάκρυνση των μετάλλων. Τα βιολογικά παραγόμενα απορρυπαντικά, surfactin, rhamnolipids και sophorolipids ήταν ικανά να απομακρύνουν τον χαλκό και τον ψευδάργυρο από εδάφη ρυπασμένα με υδρογονάνθρακες. Αυτό οφείλεται στον ανιονικό χαρακτήρα αυτών των απορρυπαντικών. Μία σειρά πλύσεων παρουσιάστηκε με το surfactin και συγκρίθηκαν με ένα πρότυπο έδαφος. Οι αρχικές συγκεντρώσεις πετρελαίου και λίπους ήταν 12.6% και το αρχικό περιεχόμενο του εδάφους σε χαλκό ήταν 550mg/kg. Παρουσιάστηκαν πέντε διαδοχικές πλύσεις που η καθεμία διαρκούσε 24h. Για τον χαλκό, το πρότυπο έδειξε μία διαδοχική απομάκρυνση 20%, ενώ περίπου 70% απομακρύνθηκε με την προσθήκη surfactin [43].

Το σχήμα 3.5 παριστάνει την συγκέντρωση του ψευδαργύρου, του καδμίου και του μολύβδου που έχει εκχυλιστεί με εφαρμογή τροποποιημένων συστημάτων με προσθήκη απορρυπαντικών υπό ουδέτερες συνθήκες. Το SDS φάνηκε να είναι καλύτερο απορρυπαντικό από το Triton X-100 στην απόσπαση των βαρέων μετάλλων. Η απόδοση της εκρόφησης αυξήθηκε με την ακόλουθη σειρά: μολύβδος>ψευδάργυρος>κάδμιο, απεικονίζοντας ότι η εκρόφηση του μολύβδου επιτυγχάνεται πιο εύκολα υπό την παρουσία ανιονικών και/ή μη ιοντικών απορρυπαντικών [44].



Σχήμα 3.5: Συγκέντρωση του μολύβδου, καδμίου και ψευδαργύρου εφαρμόζοντας τροποποιημένα συστήματα με προσθήκη απορρυπαντικού [44].

Οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-SDS ακολουθούν τη σειρά $Pb^{2+} > Ni^{2+}$, $Co^{2+} > Cd^{2+}$ [45].

3.2.6.2 Χειλικά μέσα και οξέα

Τα οξέα και τα χειλικά μέσα είναι τα πιο διάσημα αντιδραστήρια εκχύλισης που χρησιμοποιούνται για την εδαφική πλύση/ έκπλυση. Η πλύση με οξέα αλλάζει τις ιδιότητες του εδάφους και οδηγεί σε μεγάλους όγκους υγρών που πρέπει να επεξεργαστούν πριν την εκφόρτιση. Η χρήση των χειλικών μέσων για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα ρυπασμένα εδάφη είναι μία πιο ελκυστική επιλογή [46]. Τα χειλικά μέσα έχουν φανεί να σχηματίζουν ισχυρές ενώσεις συνένωσης μετάλλου-υποκαταστάτη [47]. Τα συνθετικά χειλικά μέσα απομακρύνουν τα βαρέα μέταλλα με την μικρότερη επίδραση στις ιδιότητες του εδάφους απ' ό,τι άλλα συστήματα απορρύπανσης [48].

Τα χειλικά μέσα όταν παρουσιάζονται στο νερό που περνά διαμέσου του ρυπασμένου εδάφους, είναι ικανά να διαλυτοποιήσουν τα βαρέα μέταλλα, αυξάνοντας την προς τα κάτω κινητικότητα στο υπόγειο νερό, καθώς σχηματίζουν υδατοδιαλυτά και αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα [49].

Τα χειλικά μέσα προσροφούνται σχηματίζοντας μεταλλικά υδρόφοβα σύμπλοκα τα οποία χαρακτηρίζονται από δομές δακτυλίων. Οι δύο βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να έχει ένα μόριο για να σχηματίσει μεταλλικές χειλικές ενώσεις είναι:

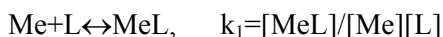
- (1) πρέπει να έχει κατάλληλες λειτουργικές ομάδες και
- (2) οι λειτουργικές ομάδες πρέπει να είναι τοποθετημένες με τέτοιο τρόπο που να επιτρέπουν το σχηματισμό δακτυλίων με τα μέταλλα [50].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

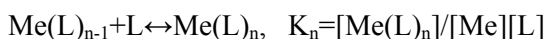
Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι μία χειλική ένωση πρέπει, κατά προτίμηση, να είναι ουδέτερη εάν πρέπει να λειτουργήσει σαν ένας συλλέκτης και να είναι φορτισμένη για να λειτουργήσει σαν ένα καταπραϋντικό. Η επιλεκτικότητα στο σχηματισμό χειλικών ενώσεων επιτυγχάνεται κάνοντας χρήση των διαφορών μεταξύ των συντελεστών ευστάθειας των μεταλλικών χειλικών ενώσεων και βελτιώνοντας τις ιδιότητες του διαλύματος όπως το pH και η ιοντική ισχύ [50].

Ο σχηματισμός χειλικών ενώσεων (chelation) ορίζεται ως η διεργασία δέσμευσης των κατιόντων ενώνοντας τις βάσεις που ανήκουν στο ίδιο βασικό μόριο, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ενός συμπλόκου δακτυλίων, γενικά, με ένα κεντρικό μεταλλικό άτομο. Οι υποκαταστάτες (ligand) είναι βάσεις οι οποίες συμπλοκοποιούνται με μεταλλικά κατιόντα ή μέσω ιοντικού ή μέσω ομοιοπολικού δεσμού. Τα χειλικά μέσα περιέχουν πολλά άτομα υποκαταστατών, τα οποία δεσμεύονται με μεταλλικά κατιόντα σε διάφορες θέσεις. Έτσι, ο σχηματισμός χειλικών ενώσεων παράγει ένα σύμπλοκο πιο σταθερό από αυτό που παράγεται από την συμπλοκοποίηση με οποιοδήποτε άλλο απλό άτομο υποκαταστάτη [51].

Η αντίδραση μετάλλου και υποκαταστάτη μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:



όπου το Me αντιπροσωπεύει ένα μεταλλικό κατιόν, το L αντιπροσωπεύει έναν ανιονικό υποκαταστάτη και το K_1 είναι η σταθερά της αντίδρασης. Ένας βηματικός σχηματισμός λαμβάνει χώρα με την προσθήκη του υποκαταστάτη.



Ανάλογα με τον τύπο του υποκαταστάτη, το σύμπλοκο μετάλλου-υποκαταστάτη μπορεί να είναι διαλυτό ή αδιάλυτο στο νερό. Για ένα διαλυτό σύμπλοκο μετάλλου-υποκαταστάτη, το φορτίο του υποκαταστάτη υπαγορεύει αν το σύμπλοκο που σχηματίζεται τελικά θα είναι +ve, -ve ή ουδέτερο [52].

Με σκοπό να είναι αποτελεσματικό στην εκχύλιση των μετάλλων από το έδαφος και συνεπώς στο σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων, ένας υποκαταστάτης πρέπει να ξεπεράσει τις ανταγωνιστικές διεργασίες περιλαμβανομένου: (i) κατακρήμνιση των μετάλλων ως ένυδρα οξείδια και/ ή ανθρακικά κατακρημνίσματα και (ii) επιφανειακή συμπλοκοποίηση και κατακρήμνιση στα σωματίδια του εδάφους [53]. Η ρόφηση του Me από τις αργίλους θα μειώσει την δράση του Me μετατοπίζοντας έτσι την αντίδραση προς τ' αριστερά με μία επακόλουθη μείωση στην δράση του MeL και επομένως την διαλυτότητα των μετάλλων [54].

Σημαντικοί παράγοντες στην επιλογή ενός χειλικού μέσου για εξυγίανση περιλαμβάνουν:

- οι υποκαταστάτες πρέπει να είναι πολύ σταθερά σε ένα μεγάλο εύρος pH και στην 1:1 υποκαταστάτη προς μέταλλο μοριακή αναλογία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

- ούτε τα χειλικά μέσα ούτε οι υποκαταστάτες δεν πρέπει να προσροφούνται στο έδαφος
- τα χειλικά μέσα πρέπει να έχουν μικρή τοξικότητα και μικρό ενδεχόμενο για περιβαλλοντική βλάβη
- τα χειλικά μέσα πρέπει να είναι οικονομικά αποδοτικά [55].

Επιπροσθέτως, το χειλικό μέσο πρέπει να έχει μία καλύτερη συγγένεια με τα μέταλλα-στόχους απ' ό,τι με τα άλλα είδη τα οποία μπορεί να υπάρχουν φυσικά στο έδαφος και ο χρόνος αντίδρασης για τον σχηματισμό συμπλόκων πρέπει να είναι μικρός. Επειδή τα χειλικά μέσα είναι σχετικά ακριβά, είναι σημαντικό να μπορούν να διαχωρίζονται γρήγορα από το μεταλλικό σύμπλοκο και να επαναχρησιμοποιηθούν. Στην περίπτωση της ηλεκτροαποκατάστασης, είναι επιθυμητό τα χειλικά μέσα και οι υποκαταστάτες τους να φορτιστούν έτσι ώστε να μπορούν να μεταφερθούν μέσω της ιοντικής μετανάστευσης [55].

- Χρήση χειλικών μέσων και οξέων σε πειράματα εδαφικής έκπλυσης

Το EDTA είναι η πιο κοινά χρησιμοποιούμενη χειλική ένωση λόγω της ισχυρής χειλικής ικανότητάς του [51]. Έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία εδαφών ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα χρησιμοποιώντας τις τεχνολογίες εδαφικής πλύσης/ έκπλυσης [56].

Λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει μεταλλικά σύμπλοκα τα οποία είναι πολύ πιο σταθερά από εκείνα που σχηματίζονται με την φυσική οργανική ύλη, το EDTA είναι αποτελεσματικό στην μετατόπιση οργανικά δεσμευμένων μετάλλων που παρουσιάζονται στα εδάφη [57].

Ωστόσο, υπάρχουν μερικά προβλήματα στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών με μεταλλικά χειλικά μέσα: (1) το EDTA ίσως συμπλοκοποιείται ισχυρά με ένα μεγάλο εύρος μετάλλων στα εδάφη, συμπεριλαμβανομένου γήινα αλκαλικά κατιόντα όπως Al, Ca, Fe και Mg, σε αντίθεση με τα στοχευόμενα ιχνοστοιχεία και ίσως αυτό έχει επιζήμιες επιδράσεις στην δομή και στις φυσικές ιδιότητες της μήτρας του εδάφους, (2) το EDTA ίσως σχηματίζει δεσμούς με την στερεά φάση του εδάφους και να μην είναι πλέον διαθέσιμο για την απομάκρυνση των ρύπων, (3) το συνθετικό EDTA είναι σχετικά ακριβό και οι τόνοι εδάφους που χρειάζεται να αποκατασταθούν, οδηγεί σε μια υπερβολικά δαπανηρή τεχνολογία αποκατάστασης. Οπότε το ενδιαφέρον είναι στην αποτελεσματική ανακύκλωση του EDTA, μείωση των αναγκών στην χρήση EDTA και βελτίωση του κόστους αποτελεσματικότητας της τεχνολογίας αποκατάστασης [58].

Μια αξιοπρόσεκτη εκχύλιση Cd από ρυπασμένο έδαφος με χρήση PDA παρατηρήθηκε ενώ μετριόταν η εκχυλιζόμενη μεταλλική συγκέντρωση στην υδατική φάση σε διαφορετικό pH,

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (Cd)

εδαφική διαθεσιμότητα, ολική συγκέντρωση υποκαταστάτη και ολική συγκέντρωση ανθρακικών. Πρόσφατα οι Hong και Pintauro (1995) δοκίμασαν τέσσερα διαφορετικά χηλικά, NTA, EDTA, EGTA και DCyTA, για την ικανότητά τους να απομακρύνουν κάδμιο από ρυπασμένο καολινίτη. Τα EGTA και DCyTA απομακρύνουν το 100 % του Cd σε ένα μεγάλο εύρος pH (2.5 – 12.5). Τα EDTA και NTA απομακρύνουν λιγότερο από το προσροφημένο Cd. Και οι τέσσερις chelator επιδεικνύουν μερική επιλεκτικότητα εκρόφησης για Cd, Cu και Pd που προσροφήθηκαν σε καολινίτη. Η παρατηρούμενη σειρά των μετάλλων για chelation και διάλυση ήταν $Cd > Cu > Pb$ (για EGTA), $Cd > Pb > Cu$ (για EDTA και DCyTA), και $Cu > Cd > Pb$ (για NTA) [38].

Ένας αριθμός μελετών έχει πραγματοποιηθεί για να υπολογιστεί η αποδοτικότητα εκχύλισης μετάλλων από ισχυρά ανόργανα οξέα, συμπεριλαμβανομένου HNO_3 και HCl . Στην περίπτωση εκχύλισης του Cd, 0.1 N HCl βρέθηκε να είναι περισσότερο αποτελεσματικό από 0.1 N HNO_3 . Αυτά τα ανόργανα χημικά έδειξαν ένα σημαντικό δυναμικό για εκχύλιση ιοντικών μετάλλων από το έδαφος. Ωστόσο, η χρήση τους συνδέεται με έναν αριθμό διατάραξης φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων [38].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σκοπός των πειραμάτων που διεξήχθησαν είναι να μελετηθεί ο βαθμός απομάκρυνσης του καδμίου από ρυπασμένα εδάφη εφαρμόζοντας την ηλεκτροκινητική μέθοδο σε συνδυασμό με την τεχνολογία της εδαφικής πλύσης και στην συνέχεια να εκτιμηθεί η φυτοτοξικότητα του εδάφους μετά την επεξεργασία του με τις παραπάνω μεθόδους. Για τον σκοπό αυτό συλλέχθηκε δείγμα εδάφους από το Μοναστήρι της Χρυσοπηγής των Χανίων στο οποίο γίνεται βιολογική καλλιέργεια με αποτέλεσμα το έδαφος να είναι μη ρυπασμένο.

4.1 Προετοιμασία του εδάφους

Πριν εφαρμοστεί η τεχνολογία της ηλεκτροκινητικής και της εδαφικής έκπλυσης, για την αποκατάσταση του εδάφους, πρέπει να γίνει κάποια προετοιμασία του χώματος. Αυτή περιλαμβάνει την προεπεξεργασία του εδάφους, την πραγματοποίηση εδαφικών αναλύσεων και την επιβάρυνση του δείγματος του εδάφους με κάδμιο γνωστής συγκέντρωσης.

4.1.1 Προεπεξεργασία

Το δείγμα λήφθηκε από βάθος μισού μέτρου και περιέχει επιπλέον πέτρες, ρίζες και βολβούς τα οποία απομακρύνονται. Στη συνέχεια ακολουθεί ομογενοποίηση, διαχωρισμός στους φυσικούς κόκκους του χώματος με διάλυση των συσσωματωμάτων χρησιμοποιώντας έναν αχάτι και τέλος το χώμα περνάει από ειδικό κόσκινο, διαμέτρου μικρότερη από 2mm.

4.1.2 Εδαφικές αναλύσεις

Πριν την έναρξη των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε μία σειρά εργαστηριακών αναλύσεων για τον προσδιορισμό των κύριων χαρακτηριστικών του εδάφους, δηλαδή της κατιονεναλλακτικής ικανότητας, του ειδικού βάρους, της κατανομής μεγέθους των κόκκων και της ορυκτολογικής σύστασης των αργιλικών ορυκτών. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.1: Περιγραφή του εδάφους

Συστατικά και ιδιότητες του εδάφους	Τιμές
Ορυκτολογία:	Χαλαζία 9.5 % (quartz) Ιλλίτης 46.5 % (illite) Καολινίτης 42 % (kaolinite) Αλβίτης 2 % (albite)
Κατανομή μεγέθους σωματιδίων (%) (ASTM D422):	
Άμμος	56
Ιλύς	35.5
Άργιλος	8.5
Οργανικό περιεχόμενο (%) (ASTM D2974):	1.53
pH (ASTM D4972):	7.02
Κατιονεναλλακτική ικανότητα CEC (EPA 9080):	0.62 meq/gr
Ειδικό βάρος (ASTM D854-92)	2.38

4.1.3 Ρύπανση εδάφους

Σε ειδικά ποττήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν 700gr κοσκινισμένου χώματος και στην συνέχεια προστίθενται 700ml διαλύματος νιτρικού καδμίου ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 200ppm. Το δείγμα αφήνεται να αναδευτεί σε ηλεκτρικό αναδευτήρα (Selectra) για 10 ημέρες με ταχύτητα 130rpm περίπου. Λόγω του ότι ο αναδευτήρας αυτός διαθέτει μεγάλες προπέλες, το μείγμα αρχίζει να αιωρείται και αυτό εξασφαλίζει την ομογενή διανομή του ρύπου στο χώμα (Σχήμα 4.1). Στη συνέχεια, το μείγμα αφήνεται να κατακαθίσει για περισσότερες από 5 ημέρες με σκοπό να επιτευχθεί ομοιόμορφη κατανομή και πλήρης προσρόφηση μέσα στο δείγμα του εδάφους. Κατόπιν, το ρυπασμένο έδαφος πλένεται με αποιονισμένο νερό τρεις φορές για να απομακρυνθεί το κάδμιο που δεν έχει προσροφηθεί. Η τελική συγκέντρωση καδμίου στο έδαφος ήταν περίπου 150 mg/kg. Τέλος, τα δείγματα τοποθετούνται σε φούρνο για την απομάκρυνση της υγρασίας στους 70°C.



Σχήμα 4.1: Ανάδευση των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε για την προσρόφηση του καδμίου στο έδαφος κατά τη διαδικασία της ρύπανσης.

4.2 Διεξαγωγή πειραμάτων

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής έγινε χρήση απορρυπαντικών (SDS) και χειλικών αντιδραστηρίων (EDTA) τόσο ως διαλύματα έκπλυσης όσο και ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα με σκοπό την μελέτη της συμπεριφοράς και την επίδραση στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του καδμίου από το έδαφος. Επίσης πραγματοποιήθηκαν τεστ τοξικότητας με σκοπό την μελέτη της τοξικής επίδρασης του καδμίου στα φυτά χρησιμοποιώντας σπόρους *Sorghum Saccharatum* (Sorgho), *Lepidium Sativum* (Garden Cress), *Sinapis alba* (mustard).

4.2.1 Πειράματα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας ενισχυμένη από την εδαφική έκπλυση

4.2.1.1 Εδαφική έκπλυση

Μετά την ξήρανση του δείγματος, προστίθεται στο έδαφος το διάλυμα έκπλυσης με σκοπό την ενίσχυση της απομάκρυνσης του καδμίου με εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. Όπως προαναφέρθηκε, τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι (1)το ανιονικό απορρυπαντικό SDS και (2)το χειλικό αντιδραστήριο EDTA. Σε περίπτωση που δεν εφαρμοστεί η τεχνολογία της εδαφικής έκπλυσης, γίνεται προσθήκη απιονισμένου νερού. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ομογενοποίηση του εδάφους.

4.2.1.1.1 Διαλύματα έκπλυσης

- SDS

Το SDS είναι ένα ανιονικό απορρυπαντικό το οποίο αποτελεί ένα κύριο συστατικό των απορρυπαντικών και των σαμπουάν [61].

Ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά του SDS συνοψίζονται στον πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά του SDS [62]

Χημικό όνομα	Sodium dodecyl sulfate
Τύπος	Ανιονικό
Χημικός τύπος	$C_{12}H_{25}SO_4Na$
CMC (mM)	8.0
Διαλυτότητα στο νερό	10% στο νερό

Οι πιθανοί μηχανισμοί εκχύλισης των βαρέων μετάλλων από απορρυπαντικά περιλαμβάνουν την ιονταναλλαγή, την κατακρήμνιση-διάλυση και έναν άλλο μηχανισμό που καλείται counterion exchange. Ο τελευταίος μηχανισμός είναι η ικανότητα των απορρυπαντικών να αντιδρούν με ιόντα αντίθετου φορτίου λόγω της δομής τους που αποτελείται από μία υδρόφιλη κεφαλή και μία υδρόφοβη ουρά. Η ανταλλαγή αντίθετων ιόντων θα μπορούσε να συμβάλει θετικά στην διάλυση των κατακρημνισμένων βαρέων μετάλλων όταν η συγκέντρωση του απορρυπαντικού υπερβεί την κρίσιμη συγκέντρωση κολλοειδών (CMC), αν και αυτός δεν είναι ο κύριος μηχανισμός εκχύλισης του καδμίου [44]. Σύμφωνα με μία έρευνα που διεξήγαγαν οι Ruey-an Doong, Ya-Wen Wu και Wen-gang Lei [44] η ιονανταλλαγή αποτελεί τον κύριο μηχανισμό εκχύλισης του καδμίου από ρυπασμένο έδαφος.

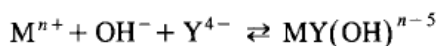
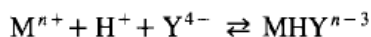
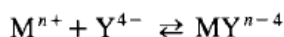
Τα απορρυπαντικά επιδρούν στις αλληλεπιδράσεις της διπλής ηλεκτρικής στοιβάδας και στις δυνάμεις Van der Waals. Τα ιονικά απορρυπαντικά επιφέρουν ηλεκτροστατικές αντιδράσεις [61].

Οι αλληλεπιδράσεις μετάλλων-SDS ακολουθούν την εξής σειρά: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$, $Co^{2+} > Cd^{2+}$ [45].

- EDTA

Το EDTA είναι ένα τετραπρωτικό οξύ το οποίο γράφεται εν συντομία ως H_4Y , όπου το Y υποδηλώνει το ιόν $EDTA^{4-}$. Είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό και διαχωρίζεται σε ιόντα H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} και Y^{4-} . Κάθε ιόν $EDTA^{4-}$ μπορεί να συνδεθεί με ένα μεταλλικό ιόν σε έξι διαφορετικές θέσεις από την στιγμή που καθεμία από τις τέσσερις οξικές ομάδες και τα δύο άτομα αζώτου έχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων διαθέσιμα για τον σχηματισμό δεσμών, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2. Στην πραγματικότητα, αυτός είναι ο λόγος για την μεγάλη σταθερότητα

των συμπλόκων μετάλλου-EDTA. Με ένα μεταλλικό ιόν M, μπορεί να σχηματίσει ένα σύμπλοκο MY, ένα πρωτονιακό σύμπλοκο MHY, ένα υδροξυ-σύμπλοκο MY(OH)_n και ένα μεικτό σύμπλοκο MYX όπου X είναι ένας μη οδοντοτός υποκαταστάτης. Σύμπλοκα της μορφής MY₂ ή μεγαλύτερα δεν έχουν παρατηρηθεί. Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης που περιλαμβάνονται είναι:



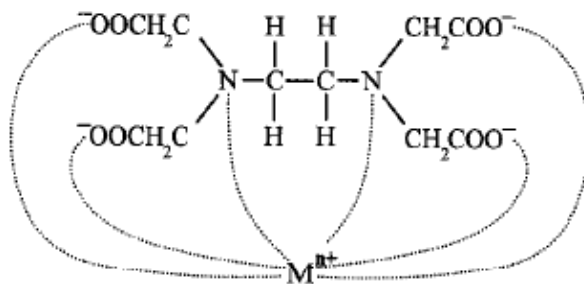
και οι σταθερές αντίδρασης αυτών ορίζονται από:

$$K_{MY} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

$$K_{MHY} = \frac{[MHY^{n-3}]}{[M^{n+}][H^+][Y^{4-}]}$$

$$K_{MY(OH)} = \frac{[MY(OH)^{n-5}]}{[M^{n+}][OH^-][Y^{4-}]}$$

όπου η μονάδα της συγκέντρωσης είναι mol l⁻¹. Τα logK_{MY}, logK_{MHY} και logK_{MY(OH)} για διάφορα μέταλλα δίνονται στον Πίνακα 4.3. Οι σχετικά υψηλές τιμές των σταθερών της αντίδρασης των μεταλλικών συμπλόκων του φανερώνει την σταθερότητα αυτών των υδατοδιαλυτών συμπλόκων και δείχνει την μεγάλη πιθανότητα του EDTA να ενισχύσει την απομάκρυνση των μετάλλων από τα ρυπασμένα εδάφη [63].



Σχήμα 4.2: Διάταξη των συμπλόκων μετάλλου-EDTA [63]

Πίνακας 4.3: Σταθερές αντίδρασης για τον σχηματισμό συμπλόκων μετάλλου-EDTA [63]

Μεταλλικό ιόν (1)	$\log K_{MY}$ (2)	$\log K_{MHY}$ (3)	$\log K_{MY(OH)}$ (4)
Al^{3+}	16.13	18.7	24.2
Ca^{2+}	10.7	13.8	-
Cd^{2+}	16.46	19.4	-
Co^{2+}	16.31	19.5	-
Cr^{3+}	23.0	25.3	29.6
Fe^{2+}	14.33	17.2	-
Mn^{2+}	14.04	17.2	-
Pb^{2+}	18.0	20.9	-
Zn^{2+}	16.5	20.9	19.5
Zr^{4+}	29.9	-	37.7

4.2.1.1.2 Εφαρμογή της εδαφική έκπλυσης

Για κάθε πείραμα, περίπου 1200 g ξηρού εδάφους πλένονται με 400 ml νερού ή απορρυπαντικών και αναμειγνύονται σε ένα δοχείο από PVC για αρκετά λεπτά με σκοπό να επιτευχθεί ομοιογένεια. Ο λόγος του βάρους του δείγματος προς τον όγκο του διαλύματος έκπλυσης ήταν 3 g:1 mL. Η έκπλυση δρα κινητοποιώντας το ρύπο, με σκοπό τη μείωση του απαιτούμενου χρόνου επεξεργασίας κατά την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής και έτσι της απαιτούμενης ενέργειας αλλά και του κόστους, για τον ίδιο επιθυμητό βαθμό καθαρισμού του εδάφους.

Μέσω της εφαρμογής των διαλυμάτων στα δείγματα του εδάφους, επιδιώκεται να γίνει η εκτίμηση του βαθμού στον οποίο, κάθε διάλυμα ξεχωριστά, συμβάλλει στην εκχύλιση του καδμίου.

4.2.1.2 Ηλεκτροκινητική επεξεργασία

Για την διεξαγωγή κάθε πειράματος χρησιμοποιήθηκε:

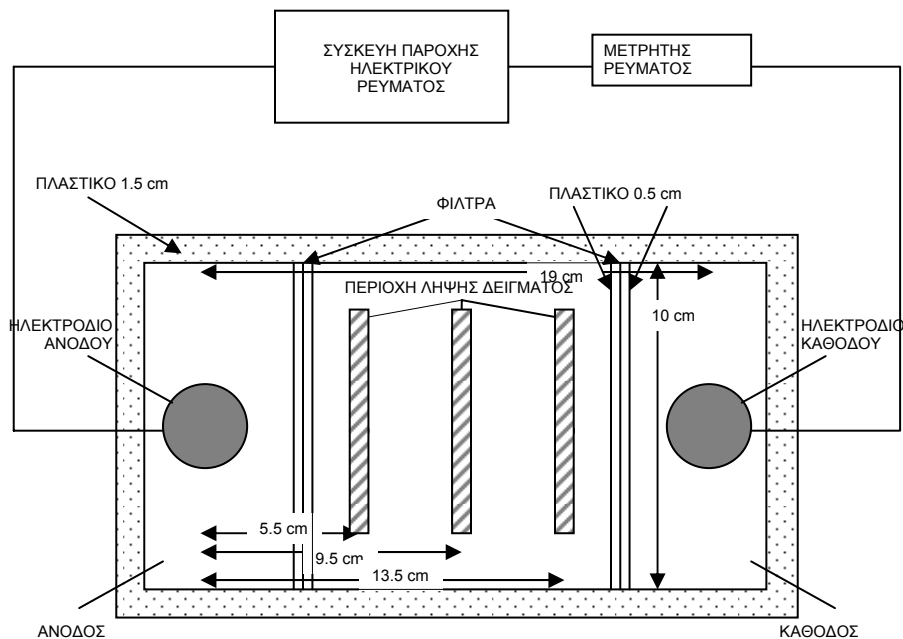
- ένα ορθογώνιο κελί από PVC
- δύο ηλεκτρόδια από γραφίτη
- τέσσερις διάτρητες πλάκες από PVC
- δύο φίλτρα από χαρτί και
- μία συσκευή παροχής ηλεκτρικού ρεύματος (Statron, 0–300V, 0–1.2A)

Διάταξη πειραμάτων

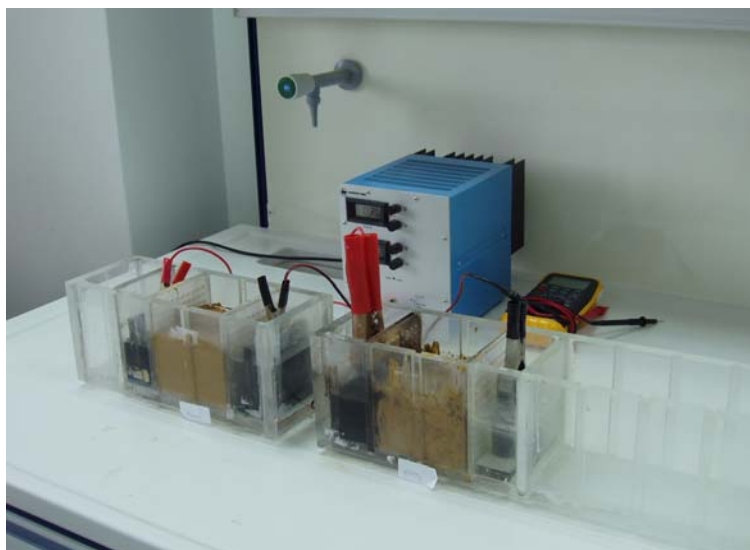
Το κελί που χρησιμοποιείται έχει διαστάσεις: εσωτερικό μήκος 21, πλάτος 10 και ύψος 13cm. Το κελί αυτό χωρίζεται σε τρία διαμερίσματα με εσωτερικό μήκος 5, 11 και 5cm σε σειρά. Το κάθε διαμέρισμα χωρίζεται από το επόμενο με δύο διάτρητες πλάκες ανάμεσα στις οποίες τοποθετείται ένα χάρτινο φίλτρο. Τα δύο ηλεκτρόδια τοποθετούνται στα δύο ακριανά τμήματα. Η μορφή των ηλεκτροδίων μπορεί να είναι κυλινδρική ή πλακοειδής και η απόσταση μεταξύ τους είναι 19cm. Στο μεσαίο τμήμα τοποθετείται το ρυπασμένο χώμα. Στην συνέχεια, στο αριστερό και δεξιό διαμέρισμα προστίθενται τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα και μετά τα ηλεκτρόδια συνδέονται με την συσκευή ηλεκτρικού ρεύματος έτσι ώστε το ένα να λειτουργεί σαν άνοδος και το άλλο σαν κάθοδος.

Το δείγμα του εδάφους ισοπεδώθηκε χρησιμοποιώντας έναν συμπιεστή χειρός έτσι ώστε η ποσότητα των κενών πόρων να ελαχιστοποιηθεί.

Δεδομένου ότι κύριο στόχο των πειραμάτων που διεξήχθησαν, αποτελεί η μελέτη του βαθμού ενίσχυσης της απόδοσης της ηλεκτροκινητικής μεθόδου μέσω του συνδυασμού της με την τεχνολογία της εδαφικής έκπλυσης, ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα επιλέχθηκαν τα ίδια που καθορίστηκαν και για την έκπλυση. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στα σχήματα 4.3 και 4.4.



Σχήμα 4.3: Διαγραμματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης



Σχήμα 4.4: Η πειραματική διάταξη στο εργαστήριο

Η συσκευή ηλεκτρικού ρεύματος που χρησιμοποιείται παρέχει τάση 38 Volt και το κάθε πείραμα ηλεκτροκινητικής διαρκεί 18 ημέρες. Όταν είναι απαραίτητο, η απώλεια του ηλεκτρολυτικού διαλύματος λόγω εξάτμισης εξισορροπείται με την προσθήκη νερού στην άνοδο ή την κάθοδο.

Οι συνθήκες των πειραμάτων που διεξήχθησαν φαίνονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Πειράματα που διεξήχθησαν

Πείραμα	Ηλεκτρόδια	Διάλυμα έκπλυσης	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα ανόδου	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθόδου	Διάρκεια πειράματος (ημέρες)
1ο	Ράβδοι γραφίτη	H ₂ O	10 ⁻² M SDS	H ₂ O	18
2ο	Ράβδοι γραφίτη	H ₂ O	H ₂ O	10 ⁻² M SDS	18
3ο	Ράβδοι γραφίτη	10 ⁻² M SDS	10 ⁻³ M SDS	10 ⁻² M SDS	18
4ο	Πλάκες γραφίτη	10 ⁻³ M SDS	10 ⁻³ M SDS	10 ⁻² M SDS	18
5ο	Ράβδοι γραφίτη	H ₂ O	10 ⁻³ M EDTA	10 ⁻¹ M EDTA	18
6ο	Ράβδοι γραφίτη	10 ⁻³ M EDTA	10 ⁻³ M EDTA	10 ⁻¹ M EDTA	18
7ο	Ράβδοι γραφίτη	H ₂ O	10 ⁻³ M EDTA	10 ⁻² M EDTA	18
8ο	Ράβδοι γραφίτη	10 ⁻² M EDTA	10 ⁻³ M EDTA	10 ⁻² M EDTA	18

4.2.1.3 Μετρήσεις και όργανα μέτρησης

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων γινόντουσαν καθημερινές μετρήσεις του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και του ρεύματος. Επίσης στην αρχή του κάθε πειράματος

καθώς και την 7η, 13η, και 18η ημέρα λαμβάνονταν δείγματα εδάφους για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης καδμίου στο χώμα.

4.2.1.3.1 Μέτρηση του pH

Το pH μετριέται καθημερινά σε πέντε σημεία: στην άνοδο, σε απόσταση 5.5, 9.5 και 13.5 cm από την άνοδο καθώς επίσης και στην κάθοδο. Οι μετρήσεις γίνονται με φορητό πεχάμετρο τύπου Crison pH 25. Καθημερινά, πριν την έναρξη των μετρήσεων, προηγείται βαθμονόμηση του οργάνου.

4.2.1.3.2 Μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox)

Η μέτρηση του Redox γίνεται στα ίδια σημεία όπου μετρήθηκε και το pH και με το ίδιο όργανο, το Crison pH 25, αφού πρώτα συνδεθεί με κατάλληλο ηλεκτρόδιο μέτρησης του δυναμικού οξειδοαναγωγής.

4.2.1.3.3 Μέτρηση του ρεύματος

Η μέτρηση της έντασης του ρεύματος που περνούσε μέσα από το έδαφος γινόταν επίσης καθημερινά με την χρήση ειδικού οργάνου MASTECH MY-67.

4.2.1.3.4 Μέτρηση της συγκέντρωσης καδμίου του εδάφους

Την 7η, 13η και 18η ημέρα συλλέγονται δείγματα χώματος από τις περιοχές που βρίσκονται σε απόσταση 5.5, 9.5 και 13.5 cm από την άνοδο (σχήμα 4.3). Δείγμα επίσης συλλέχθηκε και στην αρχή του κάθε πειράματος. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να παρατηρηθεί το πώς μεταναστεύει το κάδμιο μέσα στο έδαφος. Τα δείγματα αυτά αφήνονται να ξηραθούν σε φούρνο σε θερμοκρασία 105 °C για 24 ώρες και στην συνέχεια μετράται η συγκέντρωση του καδμίου στο κάθε δείγμα αφού πρώτα τα δείγματα υποστούν κατάλληλη προεπεξεργασία.

- Προεπεξεργασία δειγμάτων για την μέτρηση της συγκέντρωσης καδμίου

Πριν την έναρξη της μέτρησης της συγκέντρωσης του καδμίου στα δείγματα, το χώμα υφίσταται μία προεπεξεργασία με σκοπό την ομογενοποίησή του. Αυτή περιλαμβάνει χώνευση του εδάφους σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο US EPA 3051. Πιο συγκεκριμένα:

Από το κάθε δείγμα εδάφους ζυγίζονται περίπου 0.5gr μέσα σε ειδικά δοχεία από τεφλόν με την χρήση ζυγαριάς ασφαλείας. Σε αυτά προστίθενται 10ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO₃) και τα δοχεία κλείνονται με ένα ειδικό καπάκι επίσης από τεφλόν. Το διάλυμα που προκύπτει υφίσταται χώνευση σε φούρνο τύπου Multiwave 3000 της εταιρίας Anton Paar. Στον φούρνο τα

δείγματα θερμαίνονται έως 180°C με μέγιστη πίεση τα 20mbar και στην συνέχεια ψύχονται. Για λόγους ασφαλείας η όλη διεργασία επαναλαμβάνεται δύο φορές για κάθε δείγμα. Κάθε φορά στον φούρνο τοποθετούνται 8 δείγματα. Αφού τα δείγματα βγουν από τον φούρνο, φιλτράρονται και τοποθετούνται σε φιαλίδια falcon όπου συμπληρώνονται έως τα 50ml με απιονισμένο νερό.

- Υπολογισμός συγκέντρωσης καδμίου

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του καδμίου στα ομογενοποιημένα δείγματα χρησιμοποιείται η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Perkin- Eluer 100A).

4.2.2 Πειράματα Φυτοτοξικότητας

Μετά το τέλος των πειραμάτων στα οποία χρησιμοποιείται το EDTA, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φυτοτοξικότητας με την πρότυπη μέθοδο Phytotoxkit. Σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι να διαπιστωθεί κατά πόσο η παρουσία καδμίου στο χώμα επηρεάζει την ανάπτυξη των φυτών.

4.2.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Σε κάθε πείραμα, το επεξεργασμένο έδαφος διαχωρίστηκε σε τρία ίσα μέρη: το πρώτο κυμαίνεται σε απόσταση από την άνοδο από τα 3.5-7.5 cm, το δεύτερο από τα 7.5-11.5 cm από την άνοδο και το τρίτο από τα 11.5-15.5 cm από την άνοδο για κάθε πείραμα. Στην συνέχεια το κάθε τμήμα του εδάφους διατηρήθηκε σε γυάλινα δοχεία. Η μάζα του κάθε δείγματος αναδεύτηκε για λίγα λεπτά για την επίτευξη της ομοιογενοποίησης. Πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων, τα δείγματα υφίστανται ξήρανση στους 70°C.

4.2.2.2 Διεξαγωγή πειραμάτων φυτοτοξικότητας

Για την διεξαγωγή κάθε πειράματος φυτοτοξικότητας χρησιμοποιήθηκε:

- Πρότυπο δείγμα χώματος (Control soil) 90 cm³
- Σπόροι Sorghum Saccharatum (sorgho) οι οποίοι είναι μονοκοτυλίδωνα (10 σπόροι για κάθε πείραμα)
- Σπόροι Lepidium Sativum (garden cress) οι οποίοι είναι δικοτυλίδωνα (10 σπόροι για κάθε πείραμα)
- Σπόροι Sinapis Alba (mustard) οι οποίοι είναι δικοτυλίδωνα (10 σπόροι για κάθε πείραμα)
- Ειδικά πιάτα με κούμπωμα (test plate)
- Χάρτινα φίλτρα

Οι σπόροι που χρησιμοποιούνται επιτρέπουν την γρήγορη ανάπτυξη των βλαστών και των ριζών με αποτέλεσμα η ανάλυση να ολοκληρώνεται μετά από 3 ημέρες επώασης. Για την διεξαγωγή κάθε πειράματος ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Στα ειδικά πιάτα τοποθετείται στο ένα μέρος 90 cm³ χώμα. Το χώμα αυτό υφίσταται κορεσμό με 30 ml περίπου απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια το κορεσμένο αυτό χώμα καλύπτεται με ένα χάρτινο φίλτρο. Πάνω στο φίλτρο και σε απόσταση 1-2 cm από την μέση του πιάτου τοποθετούνται 10 ίδιοι σπόροι. Μετά το πιάτο κλείνεται με το κούμπωμά του. Το πιάτο φυλάσσεται στο θάλαμο επώασης σε θερμοκρασία 25°C, όπου αφήνεται για 3 ημέρες ώστε να αναπτυχθούν οι σπόροι. Μετά το πέρας των τριών ημερών μετράται το μήκος της ρίζας του κάθε σπόρου καθώς επίσης και η ανάπτυξη του βλαστού.

Τα πειράματα για όλα τα δείγματα διεξήχθησαν μία μόνο φορά, ενώ για τα δείγματα ελέγχου τρεις φορές. Σχηματικά η πειραματική διάταξη φαίνεται στο σχήμα 4.5. Στο σχήμα 4.6 φαίνεται το αποτέλεσμα ενός πειράματος με τυπική ανάπτυξη των σπόρων μετά από 3 ημέρες επώασης.



Σχήμα 4.5: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων φυτοτοξικότητας.



Σχήμα 4.6: Σχηματική απεικόνιση ενός πειράματος με τυπική ανάπτυξη των σπόρων μετά στο τέλος της φυτοτοξικότητας.

Το έδαφος που εξετάζεται ως προς την φυτοτοξικότητά του είναι αυτό που προκύπτει πριν και μετά από 18 ημέρες ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας υπό τις συνθήκες των πειραμάτων 5, 6, 7 και 8.

4.2.2.3 Πειραματικές μετρήσεις

Η ανάλυση της ανάπτυξης των σπόρων υπολογίστηκε σύμφωνα με τους Tam and Tiquia (1994) [65] και Komilis et al (2005) [65]. Η ανάπτυξη του βλαστού, η επιμήκυνση της ρίζας και ο δείκτης ανάπτυξης (germination index, GI) προσδιορίζονται ως εξής:

$$\text{Σχετική ανάπτυξη του βλαστού (\%)} = \frac{\text{Αριθμός βλαστών που αναπτύχθηκαν στο δείγμα}}{\text{Αριθμός βλαστών που αναπτύχθηκαν στο δείγμα ελέγχου}} \times 100$$

$$\text{Σχετική επιμήκυνση της ρίζας (\%)} = \frac{\text{Μέση επιμήκυνση της ρίζας στο δείγμα}}{\text{Μέση επιμήκυνση της ρίζας στο δείγμα ελέγχου}} \times 100$$

$$GI = \frac{(\% \text{ ανάπτυξη του βλαστού}) \times (\% \text{ επιμήκυνση της ρίζας})}{100\%}$$

Ένας σπόρος θεωρείται ανεπτυγμένος όταν το μήκος των ριζών του υπερβαίνει τα 5 mm. Για τις ρίζες με μήκος λιγότερο από 5 mm, το μήκος αυτό θεωρείται ίσο με το 0 και ο σπόρος δεν θεωρείται ανεπτυγμένος. Τα μήκη των ριζών μετρήθηκαν με την χρήση ενός απλού χάρακα και εκφράστηκαν σε mm [65].

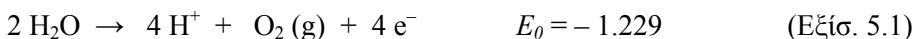
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

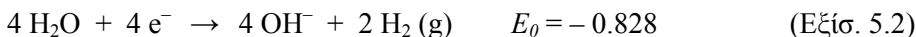
Αποτελέσματα των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής σε συνδυασμό με την εδαφική έκπλυση

Όπως προαναφέρθηκε, την μεγαλύτερη επίδραση για την απομάκρυνση του καδμίου από το έδαφος, με την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής μεθόδου, έχουν οι αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και την κάθοδο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, οι οποίες δίνονται από τις εξισώσεις 5.1 και 5.2.

Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:



όπου, E_0 είναι ο βαθμός μείωσης του ηλεκτροχημικού δυναμικού, το οποίο εκφράζει μια μονάδα μέτρησης της τάσης των αντιδρώντων να παράγουν προϊόντα σε κανονικές συνθήκες.

Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, τα ιόντα H^+ , που παράγονται στην άνοδο, μεταναστεύουν προς την κάθοδο ως ένα όξινο μέτωπο, λόγω του θετικού τους φορτίου, και τα ιόντα OH^- , που παράγονται στην κάθοδο, μεταναστεύουν προς την άνοδο ως ένα βασικό μέτωπο, λόγω του αρνητικού τους φορτίου, προσδίδοντας όξινο ή αλκαλικό pH, αντίστοιχα, στο έδαφος από το οποίο περνά το κάθε μέτωπο. Επειδή η κινητικότητα των ιόντων υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από αυτή των ιόντων υδροξυλίου, η μετανάστευση του όξινου μετώπου λαμβάνει χώρα πιο γρήγορα απ' ό,τι η μετανάστευση του βασικού μετώπου [66].

Η μεγάλη περιεκτικότητα σε OH^- υποδηλώνει αρνητικές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και αντίστροφα η μικρή περιεκτικότητα σε H^+ υποδηλώνει υψηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την άνοδο προκαλώντας οξειδωτικές συνθήκες και ωθούνται προς την κάθοδο. Γενικά, όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι πάνω από 200 mV, το σύστημα θεωρείται ελαφρώς οξειδωτικό και όταν είναι πάνω από 800 mV, θεωρείται πολύ οξειδωτικό. Επιπλέον, όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι κάτω από 200 mV, υποδηλώνονται ελαφρώς

αναγωγικές συνθήκες και όταν λαμβάνει τιμές κάτω από 100 mV, το περιβάλλον θεωρείται πολύ αναγωγικό [66].

Το ρεύμα που περνά μέσα από το έδαφος εξαρτάται από την αγωγιμότητα του εδάφους, η οποία με την σειρά της εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιοντικών ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα των πόρων. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση ιόντων, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το ρεύμα που διαπερνά το έδαφος [66].

Καθώς σε συνθήκες χαμηλού pH, που λαμβάνουν χώρα κοντά στο τμήμα της ανόδου, εννοείται η διαλυτοποίηση των ειδών Cd και αυτό έχει ως αποτέλεσμα το κάδμιο να μεταναστεύει προς το τμήμα της καθόδου [16]. Τα ιόντα OH^- που παράγονται στην κάθοδο αντιδρούν με τα ιόντα Cd^{2+} και σχηματίζουν ίζημα, το οποίο φράζει τους πόρους μεταξύ των σωματιδίων του εδάφους, ταυτοχρόνως εμποδίζει το ηλεκτρικό ρεύμα και μειώνει την ένταση του με το χρόνο [67]. Κυρίαρχος στόχος των μεθόδων αυτών είναι η εξουδετέρωση της αντίδρασης ηλεκτρόλυσης του νερού της καθόδου και κατ' επέκταση η αποφυγή παραγωγής και μεταφοράς μεγάλων ποσοτήτων υδροξυλιόντων εντός του εδάφους [15].

Για την ερμηνεία των μεταβολών της συγκέντρωσης του καδμίου, οι οποίες καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, κρίθηκε απαραίτητος ο καθορισμός των συντελεστών ευστάθειας ορισμένων αντιδράσεων. Μετά από βιβλιογραφική ανασκόπηση, οι συντελεστές ευστάθειας του καδμίου για τις κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στο διάλυμα του εδάφους συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1:

Πίνακας 5.1: Συντελεστές ευστάθειας του καδμίου για τις κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στο διάλυμα του εδάφους [9].

<i>Αντίδραση</i>	<i>logK, 25 °C, I = 0</i>
$\text{CdCO}_{3(\text{s})} \rightarrow \text{Cd}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	-13.74 (k=1.138)
$\text{Cd(OH)}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{Cd}^{+2} + 2\text{OH}^-$	-14.10 (k=1.149)
$\text{Cd}^{+2} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CdOH}^+$	3.9 (k=0.59)
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2^0$	7.7 (k=0.88)
$\text{Cd}^{+2} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_3^-$	10.3 (k=1.01)
$\text{Cd}^{+2} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_4^{-2}$	8.7 (k=0.94)
$2\text{Cd}^{+2} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}_2\text{OH}^{+3}$	4.6 (k=0.66)
$4\text{Cd}^{+2} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}_4(\text{OH})_4^{+4}$	23.2 (k=1.36)
$\text{Cd}^{+2} + \text{CO}_3^{-2} \rightarrow \text{CdCO}_3^0$	3.49 (k=0.54)
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{CO}_3^{-2} \rightarrow \text{Cd(CO}_3)_2^{-2}$	6.37 (k=0.804)
$\text{Cd}^{+2} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CdHCO}_3^+$	2.02 (k=0.3)
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	14.0 (k=1.15)
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2} \rightarrow \text{HCO}_3^-$	10.33 (k=1.01)
$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3^0$	6.35 (k=0.802)

Πηγή: Μπέλλα Ε., 2005 Διπλωματική Εργασία [9]

Για την διευκόλυνση της εξήγησης των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται η παρακάτω σύμβαση: Το τμήμα που απέχει 5.5 cm από την άνοδο καλείται 1^ο τμήμα. Αυτό που απέχει 9.5 cm από την άνοδο καλείται 2^ο τμήμα και αυτό που απέχει 13.5 cm καλείται 3^ο τμήμα.

5.1 Πειράματα επίδρασης του SDS τόσο ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα όσο και ως διάλυμα πλύσης

Τα απορρυπαντικά χρησιμοποιούνται για την αύξηση της διαλυτότητας και της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων κατά την διάρκεια της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης. Πολλοί ερευνητές αναφέρουν ενίσχυση της απόδοσης της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας εισάγοντας απορρυπαντικά. Αυτό συμβαίνει γιατί, όπως προαναφέρθηκε, τα απορρυπαντικά επιδρούν στις αλληλεπιδράσεις της διπλής ηλεκτρικής στοιβάδας και στις αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Τα ιονικά απορρυπαντικά προκαλούν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, αλλά τα μη ιονικά απορρυπαντικά προσροφούνται μόνο από στεरिकές αλληλεπιδράσεις (steric interactions) [61].

Όταν το SDS χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρολυτικό διάλυμα, δημιουργούνται δύο διατάξεις ανάλογα με την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου: η θετική (+E) και η αρνητική (-E). Η θετική (+E) ή η αρνητική (-E) κατεύθυνση αντιπροσωπεύει την περίπτωση που το SDS παρέχεται στην άνοδο ή την κάθοδο, αντίστοιχα. Όταν το SDS προστίθεται στην άνοδο (-E) παρατηρείται η ηλεκτροεναπόθεση των μορίων του SDS στην επιφάνεια της ανόδου, ενώ όταν προστίθεται στην κάθοδο (+E) το SDS μεταφέρεται προς την άνοδο σαν ανιονικό απορρυπαντικό που είναι [68].

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών αναγράφονται και στο άρθρο «Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium contaminated soil», Apostolos Giannis, Evangelos Gidarakos*, Antigoni Skouta, Desalination 211, (2007), 249-260.

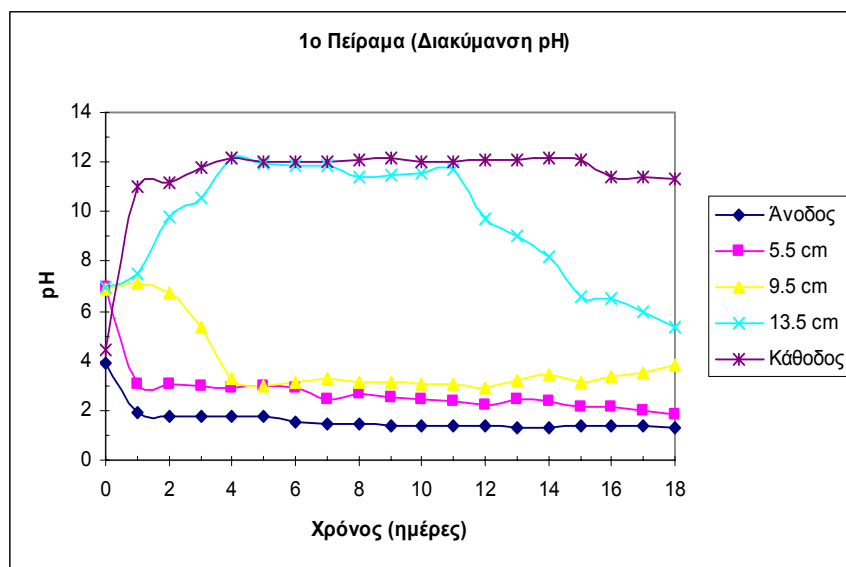
5.1.1 Μεταβολές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ρεύματος

1^ο Πείραμα

Στο πείραμα αυτό δεν γίνεται πλύση του εδάφους, ενώ στην άνοδο προστίθεται 10⁻²M SDS και στην κάθοδο προστίθεται απιονισμένο νερό. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από γραφίτη και είχαν κυλινδρική μορφή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

Το SDS, σαν ανιονικό απορρυπαντικό παραμένει στην άνοδο και δεν έχει καμία ρυθμιστική ικανότητα.

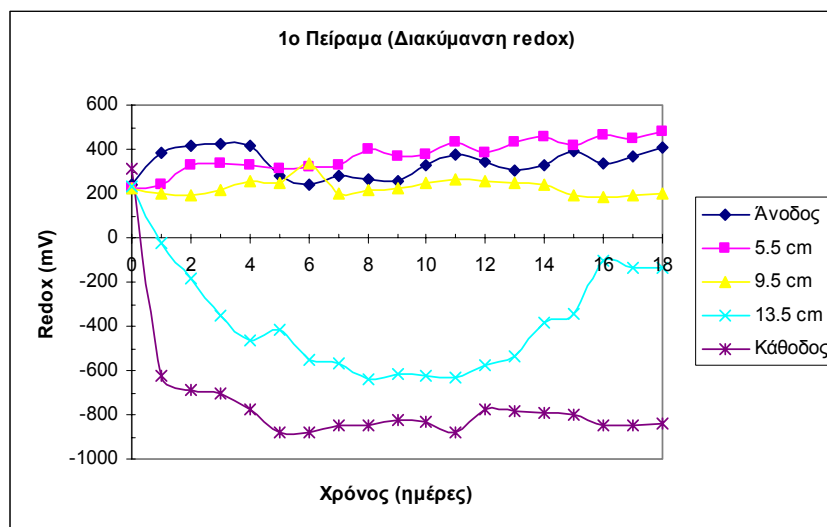
pH



Διάγραμμα 5.1: Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 1^{ου} πειράματος

Το pH στα τμήματα της ανόδου και της καθόδου στην αρχή είναι περίπου το ίδιο. Από την 1^η κιόλας ημέρα όμως, το pH της ανόδου μειώθηκε στο 2 όπου και διατηρήθηκε σε αυτήν την περιοχή, ενώ το pH της καθόδου αυξήθηκε απότομα και στην συνέχεια παρέμεινε στην περιοχή κοντά στο 12 μέχρι το τέλος του πειράματος. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά του pH της ανόδου και της καθόδου οφείλεται στην παραγωγή ιόντων H^+ στην άνοδο και στην παραγωγή ιόντων OH^- στην κάθοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού.

Στο έδαφος, το pH αρχικά είναι περίπου 7. Μετά παρουσιάζονται διαφορές στο κάθε τμήμα. Συγκεκριμένα στο 1^ο τμήμα το pH μειώνεται απότομα στο 3.09 από την 1^η κιόλας μέρα και στη συνέχεια παραμένει σταθερό περίπου στο 2.5. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επίδραση του όξινου μετώπου που μεταναστεύει από την άνοδο προς την κάθοδο. Στο 2^ο τμήμα το pH μειώνεται επίσης απότομα στο 3.30 από την 4^η ημέρα και στην συνέχεια παραμένει σταθερό στην περιοχή περίπου 3. Η μείωση αυτή του pH οφείλεται πάλι στην επίδραση του όξινου μετώπου, ενώ η καθυστέρηση στο χρόνο που συνέβη αυτή η μείωση είναι απόρροια του χρόνου που χρειάζεται το όξινο μέτωπο να φτάσει στο 2^ο τμήμα. Στο 3^ο τμήμα, το pH αρχίζει να αυξάνεται από την 2^η ημέρα. Η αύξηση αυτή συνεχίζεται μέχρι την 4^η ημέρα όπου το pH έφτασε το 12.14 και μέχρι την 11^η ημέρα παρέμεινε στην περιοχή κοντά στο 12. Μετά παρατηρείται πάλι μείωση του pH μέχρι και το τέλος του πειράματος. Η αρχική αύξηση του pH οφείλεται στην επίδραση του βασικού μετώπου που παράγεται στην κάθοδο και μεταναστεύει προς στην άνοδο. Μετά το pH αρχίζει να μειώνεται υπό την επίδραση του όξινου μετώπου που έχει φτάσει στο 3^ο τμήμα.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)

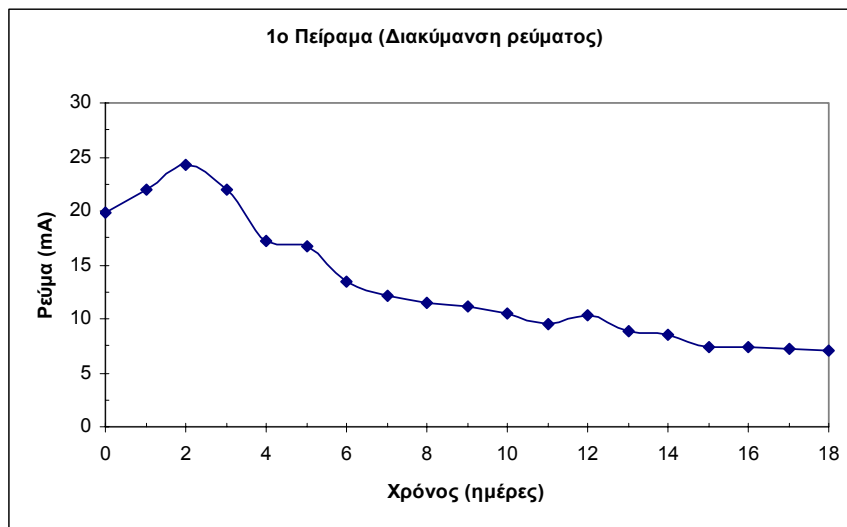
Διάγραμμα 5.2: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 1^{ου} πειράματος

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στην άνοδο καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος ήταν μεγαλύτερο από 200mV υποδηλώνοντας την συνεχή επικράτηση ελαφρώς οξειδωτικών συνθηκών. Αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση ιόντων H^+ στην άνοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Αντίθετα στην κάθοδο, ενώ αρχικά το δυναμικό οξειδοαναγωγής ήταν 309mV, από την 1^η κιόλας ημέρα έπεσε στο -625mV και διατηρήθηκε μέχρι το τέλος του πειράματος στην αρνητική περιοχή, με ελάχιστη τιμή τα -879mV την 11^η ημέρα, φανερώνοντας πολύ αναγωγικές συνθήκες στην περιοχή της καόδου. Αυτό οφείλεται στην παραγωγή OH^- από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού που πραγματοποιείται στην κάθοδο.

Στο έδαφος, στο 1^ο τμήμα, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στο όξινο μέτωπο που μεταναστεύει από την άνοδο προς την κάθοδο. Στο 2^ο τμήμα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής από την αρχή μέχρι το τέλος κυμαινόταν στη περιοχή κοντά στα 200mV. Οι ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν στο 2^ο τμήμα είναι αποτέλεσμα πάλι της παρουσία H^+ λόγω της μετανάστευσης του όξινου μετώπου προς την κάθοδο. Στο 3^ο τμήμα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής αρχικά ήταν 236 mV υποδηλώνοντας ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Όμως από την 1^η κιόλας μέρα πέφτει στο -22 mV και παραμένει στην αρνητική περιοχή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος υποδηλώνοντας πολύ αναγωγικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στην παρουσία OH^- λόγω της μετανάστευσης του βασικού μετώπου από την κάθοδο προς την άνοδο.

Γενικά παρατηρείται ότι τα δεδομένα από τις μετρήσεις του pH συμφωνούν με τα δεδομένα από τις μετρήσεις του redox.

Ρεύμα

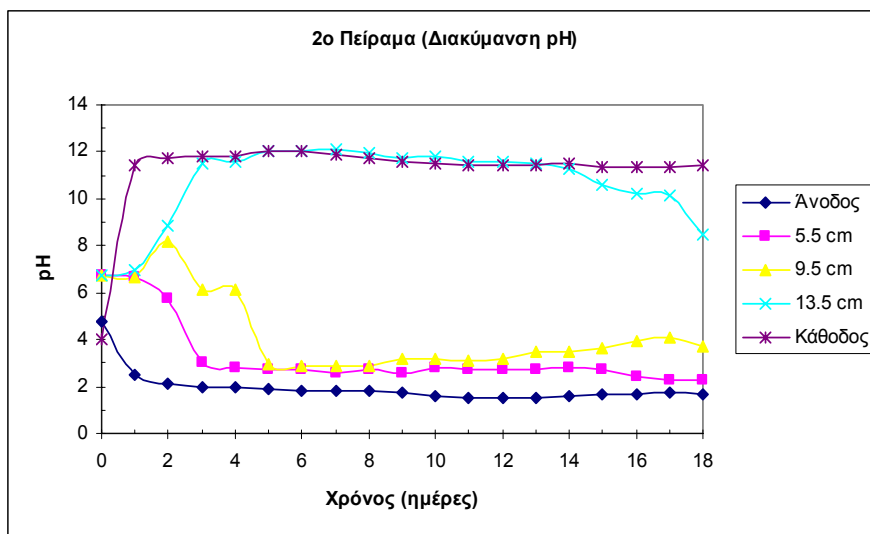


Διάγραμμα 5.3: Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 1^{ου} πειράματος

Το ρεύμα αρχικά μετρήθηκε 19.90 mA. Στη συνέχεια αυξήθηκε μέχρι την 2^η ημέρα όπου και έφτασε τα 24.30 mA. Αυτό δικαιολογείται από τους μηχανισμούς διαλυτοποίησης και/ή εκρόφησης του καδμίου μέσα στο έδαφος λόγω του χαμηλού pH που επικρατούσε στην άνοδο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παρουσία του ρύπου μέσα στο έδαφος σε ιοντική μορφή και επομένως την μεγαλύτερη διέλευση ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Γρήγορα όμως το ρεύμα άρχισε να μειώνεται φτάνοντας την 18^η ημέρα τα 7.10 mA. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό ιζημάτων από την αντίδραση των κατιόντων Cd^{2+} με τα παραγόμενα OH^- και τον φραγμό των πόρων του εδάφους με αποτέλεσμα να περνά λιγότερο ρεύμα μέσα στο έδαφος. Επίσης, άλλη αιτία στην οποία οφείλεται η παρατηρούμενη αυτή μείωση του ρεύματος είναι η παρουσία αέριων φυσαλίδων (O_2 και H_2) που καλύπτουν τα ηλεκτρόδια. Αυτές οι φυσαλίδες είναι καλά μονωτικά και μειώνουν την αγωγιμότητα και ακολούθως και το ρεύμα. Παράλληλα, κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, παρατηρείται η δημιουργία ενός άσπρου στρώματος στην επιφάνεια της καθόδου. Αυτό το στρώμα είναι αδιάλυτα άλατα και ακαθαρσίες οι οποίες όχι μόνο έλκονται προς την κάθοδο αλλά εμποδίζει και την αγωγιμότητα με μία επακόλουθη μείωση του ρεύματος. Τέλος, επειδή οι όξινες και οι αλκαλικές συνθήκες που παράγονται από την μετανάστευση των ιόντων H^+ και OH^- προς την κάθοδο και την άνοδο αντίστοιχα, δεν εξουδετερώνονται, παρατηρείται μία μείωση του ρεύματος [30].

2^ο Πείραμα

Στο πείραμα αυτό δεν γίνεται πλύση του εδάφους, ενώ στην άνοδο προστίθεται απιονισμένο νερό (Distilled water) και στην κάθοδο 10^{-2}M SDS. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από γραφίτη και είχαν κυλινδρική μορφή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

pH

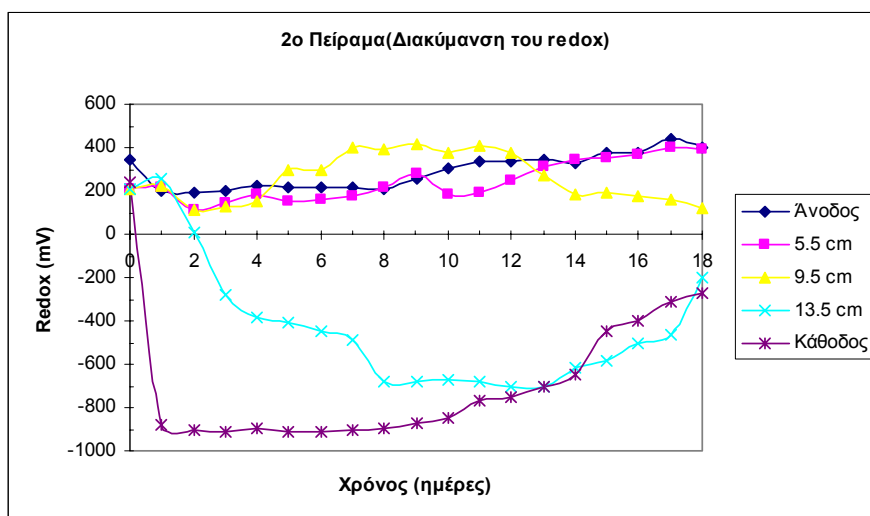
Διάγραμμα 5.4: Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 2^{ου} πειράματος

Το pH στα τμήματα της ανόδου και της καθόδου στην αρχή είναι περίπου το ίδιο. Από την 1^η κιόλας ημέρα όμως το pH της ανόδου μειώθηκε απότομα στο 2.53 και στην συνέχεια διατηρήθηκε στην περιοχή κοντά στο 2, ενώ το pH της καθόδου αυξήθηκε αμέσως και διατηρήθηκε κοντά στο 12. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά του pH της ανόδου και της καθόδου οφείλεται στην παραγωγή ιόντων H^+ στην άνοδο και ιόντων OH^- στην κάθοδο λόγω ηλεκτρόλυσης του νερού.

Στο έδαφος, το pH αρχικά ήταν παντού 6.70 και στη συνέχεια δημιουργήθηκαν δύο ζώνες pH, μία ζώνη χαμηλού pH και μία ζώνη υψηλού pH. Συγκεκριμένα στα δύο πρώτα τμήματα το pH μειώθηκε κοντά στο 3 όπου και διατηρήθηκε. Στο 3^ο τμήμα το pH άρχισε να αυξάνεται από την 2^η ημέρα και την 3^η ημέρα έφτασε στο 11.53 όπου και διατηρήθηκε κοντά στο 12 μέχρι την 14^η ημέρα και μετά άρχισε να μειώνεται μέχρι το 8.48 την 18η ημέρα. Η παρατηρούμενη αυτή μείωση του pH στα δύο πρώτα τμήματα οφείλεται στην επίδραση του όξινου μετώπου που μεταφέρεται από την άνοδο στην κάθοδο. Επίσης σημειώνεται ότι το pH στο 1^ο τμήμα μειώθηκε στο 2.99 την 3^η ημέρα ενώ στο 2^ο τμήμα το pH μειώθηκε 2.92 την 5^η ημέρα, γεγονός που

οφείλεται στο χρόνο που χρειάζεται το όξινο μέτωπο να φτάσει στο 2^ο τμήμα και να επηρεάσει την τιμή του pH σε αυτήν την περιοχή. Η αύξηση του pH στο 3^ο τμήμα οφείλεται στην επίδραση του βασικού μετώπου από την κάθοδο και η μετέπειτα μείωση οφείλεται στο όξινο μέτωπο που έχει φτάσει από την άνοδο στο 3^ο τμήμα. Το SDS, παρόλο που προστίθεται στην κάθοδο, δεν μπορεί να μεταναστεύσει μέσα στο έδαφος γιατί, λόγω του υψηλού pH που δημιουργήθηκε σε λιγότερο από μία ημέρα, κατακρημνίζεται ως άλας.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)



Διάγραμμα 5.5: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 2^{ου} πειράματος

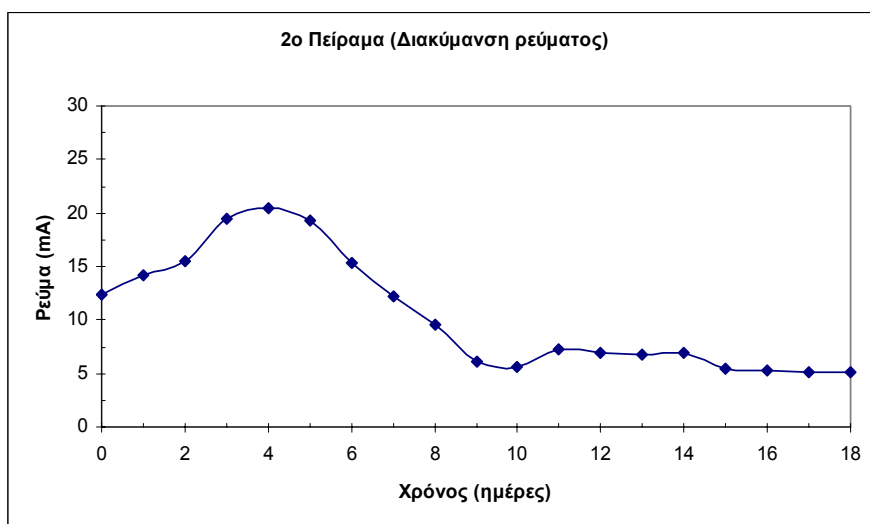
Αρχικά το redox στην άνοδο ήταν 347 mV και στην συνέχεια καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος διατηρήθηκε στην περιοχή 200 με 400 mV, με ελάχιστη τιμή τα 191 mV την 2^η ημέρα και μέγιστη τα 442 mV την 17^η ημέρα, δημιουργώντας ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες λόγω της απελευθέρωσης ιόντων H^+ από την ηλεκτρόλυση του νερού. Αντίθετα στην κάθοδο το redox, ενώ αρχικά ήταν 238 mV δημιουργώντας ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες, από την 1^η κιόλας ημέρα μειώθηκε στα -879 mV και διατηρήθηκε στην αρνητική περιοχή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος δημιουργώντας πολύ αναγωγικές συνθήκες που οφείλονται στην απελευθέρωση ιόντων OH^- από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού.

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στο 1^ο και 2^ο τμήμα ήταν αρχικά 212 mV και στην συνέχεια κυμαίνονταν στην περιοχή από 100 μέχρι 400 mV, δημιουργώντας, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, από ελαφρώς οξειδωτικές έως ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στην επίδραση του όξινου μετώπου που μεταναστεύει από την άνοδο στην κάθοδο. Στο 3^ο τμήμα το

δυναμικό οξειδοαναγωγής αρχικά ήταν 211 mV αλλά από την 2^η ημέρα άρχισε να μειώνεται και μέχρι το τέλος του πειράματος παρέμεινε στην αρνητική περιοχή υποδηλώνοντας πολύ αναγωγικές συνθήκες σε αυτό το τμήμα λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου που μεταναστεύει από την κάθοδο.

Και σε αυτό το πείραμα παρατηρείται ότι τα δεδομένα από τις μετρήσεις του pH συμφωνούν με τα δεδομένα από τις μετρήσεις του redox.

Ρεύμα

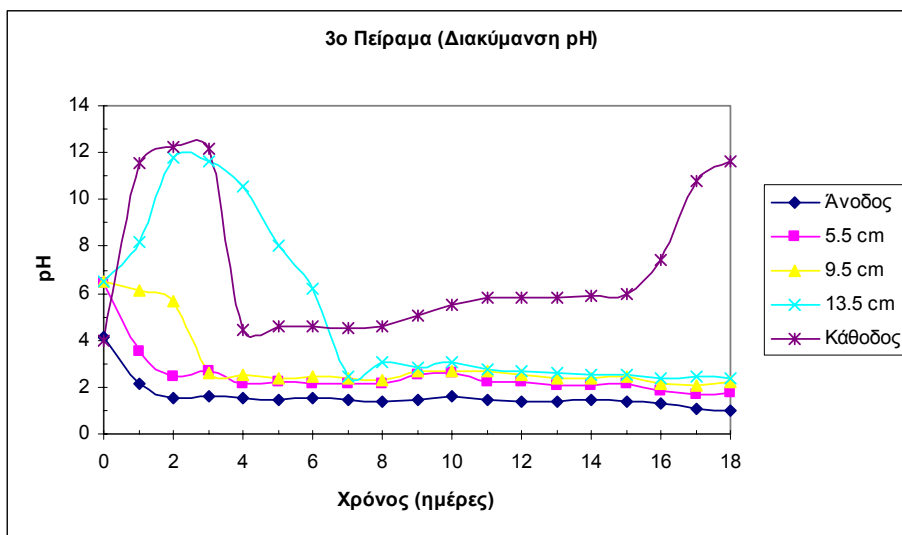


Διάγραμμα 5.6: Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 2^{ου} πειράματος

Το ρεύμα αρχικά μετρήθηκε 12.31 mA. Στη συνέχεια αυξήθηκε μέχρι την 4^η ημέρα όπου και έφτασε τα 20.41 mA και μετά άρχισε να μειώνεται φτάνοντας την 18η ημέρα τα 5.07 mA. Η αρχική αύξηση του ρεύματος δικαιολογείται από τους μηχανισμούς διαλυτοποίησης και/ ή εκρόφησης μέσα στο έδαφος γεγονός που αποδεικνύεται από την μείωση του pH του εδάφους κοντά στην άνοδο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το κάδμιο να υπάρχει μέσα στο έδαφος σε ιοντική μορφή και επομένως την μεγαλύτερη διέλευση ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα σχηματιζόμενα, όμως, κατιόντα καδμίου δεσμεύονται με τα ιόντα OH⁻ που κινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο και σχηματίζουν ιζήματα τα οποία φράζουν τους πόρους μεταξύ των σωματιδίων του εδάφους και με αυτό τον τρόπο μειώνουν το ρεύμα που διαπερνά το έδαφος. Άλλοι λόγοι που οδηγούν στην μείωση του ρεύματος είναι η παρουσία ακαθαρσιών που καλύπτουν την επιφάνεια της καθόδου καθώς και η δημιουργία, πάνω στα ηλεκτρόδια, φυσαλίδων O₂ και H₂.

3^ο Πείραμα

Στο πείραμα αυτό γίνεται πλύση του εδάφους με 10^{-2}M SDS, ενώ στην άνοδο προστίθεται 10^{-3}M SDS και στην κάθοδο 10^{-2}M SDS. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν κυλινδρική μορφή. Την 2^η και 3^η ημέρα προστέθηκε στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα της καόδου μικρή ποσότητα οξικού οξέος ώστε να μειωθεί περίπου στο 4.50. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και του ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

pH

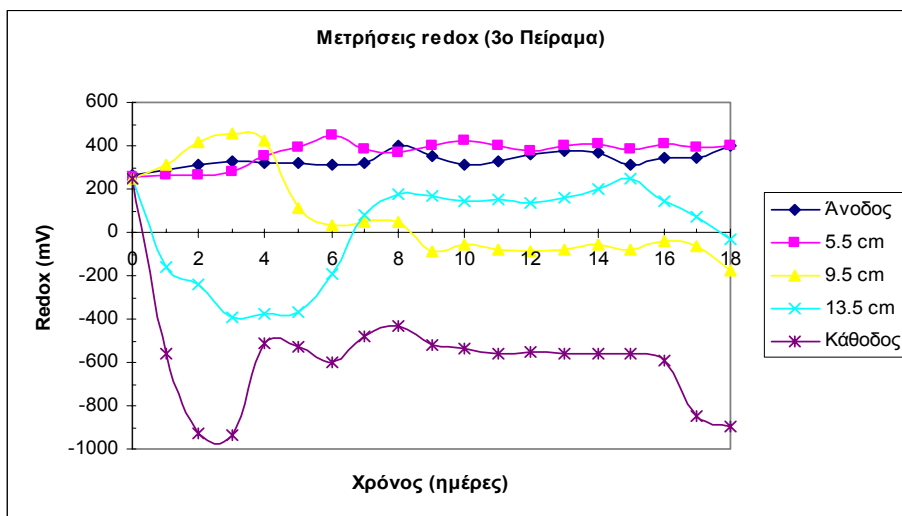
Διάγραμμα 5.7: Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 3^{ου} πειράματος

Το pH στην άνοδο και στην κάθοδο αρχικά ήταν 4. Στην συνέχεια το pH στην άνοδο μειώθηκε αμέσως και σταθεροποιήθηκε στο 2, ενώ στην κάθοδο αυξήθηκε στο 11.50 από την 1^η κιόλας ημέρα και διατηρήθηκε υψηλό μέχρι την 3^η ημέρα. Λόγω προσθήκης του οξικού οξέος το pH της καόδου μειώθηκε κοντά στο 5 μέχρι την 15^η ημέρα οπότε και άρχισε πάλι να αυξάνεται φτάνοντας την 18^η ημέρα το 11.60. Αυτό γίνεται με σκοπό την εξουδετέρωση των ιόντων OH^- που παράγονται στην κάθοδο και τη διαλυτοποίηση των υδροξυλικών ενώσεων ώστε τα θετικά ιόντα καδμίου να μεταναστεύσουν προς την κάθοδο.

Το pH στο έδαφος ήταν αρχικά περίπου 6.50. Στην συνέχεια στο 1^ο και 2^ο τμήμα το pH μειώθηκε στο 2 λόγω της επίδρασης του όξινου μετώπου που μεταναστεύει από την άνοδο στην κάθοδο. Ενώ το pH στο 1^ο τμήμα μειώθηκε από την 1^η ημέρα, στο 2^ο τμήμα το pH μειώθηκε την 3^η ημέρα. Αυτή η διαφορά στους χρόνους δικαιολογείται από τον χρόνο που απαιτείται για να φτάσει το όξινο μέτωπο στο τμήμα αυτό. Στο 3^ο τμήμα το pH αρχικά αυξάνεται λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου που παράγεται στην κάθοδο. Στην συνέχεια όμως, η προσθήκη

του οξικού οξέος στην κάθοδο εξουδετερώνει τα ιόντα OH^- που παράγονται εκεί με αποτέλεσμα να πάψει το βασικό μέτωπο να επηρεάζει το 3^ο τμήμα μειώνοντας, από την 3^η ημέρα, το pH και διατηρώντας το σταθερό στο 2.5.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)



Διάγραμμα 5.8: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 3^{ου} πειράματος

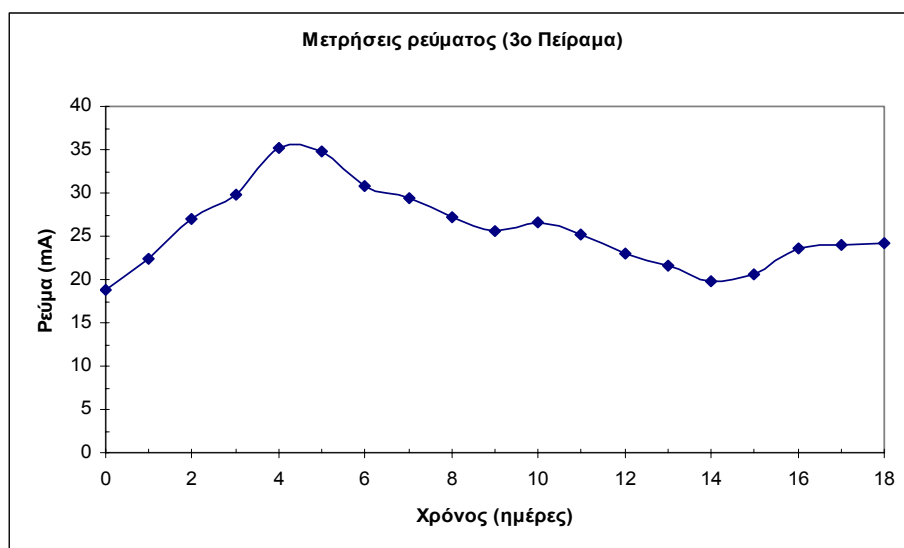
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής αρχικά στην άνοδο και την κάθοδο ήταν 250mV. Στη συνέχεια στην άνοδο το redox κυμαίνεται μεταξύ 250 και 400 mV δημιουργώντας ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση ιόντων H^+ από την ηλεκτρόλυση του νερού. Στην κάθοδο, όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.8, επικρατούν πολύ αναγωγικές συνθήκες καθώς το redox μειώθηκε από την 1^η κιόλας ημέρα στα -560 mV και συνέχισε να μειώνεται μέχρι την 3^η ημέρα λόγω της απελευθέρωσης ιόντων OH^- στην κάθοδο. Μετά λόγω της επίδραση του οξικού οξέος, που προστίθεται τότε, το redox αυξήθηκε και παρέμεινε σταθερό στην περιοχή -650 με -550 mV μέχρι την 16^η ημέρα οπότε και άρχισε πάλι να μειώνεται.

Στο έδαφος παρατηρούνται οι παρακάτω διακυμάνσεις του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Στο 1^ο τμήμα, το redox αρχικά ήταν 259 mV και καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος παρέμεινε στην περιοχή 250 με 450 mV. Στο 2^ο τμήμα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής ενώ αρχικά ήταν 248 mV και μέχρι την 4^η ημέρα αυξανόταν έως τα 428 mV, από την 5^η ημέρα άρχισε να μειώνεται φτάνοντας την 18^η ημέρα το -178 mV. Αυτό δείχνει ότι στο 2^ο τμήμα μέχρι την 4^η ημέρα επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες και στην συνέχεια μετατρέπονται απότομα σε πολύ αναγωγικές συνθήκες. Στο 3^ο τμήμα το δυναμικό οξειδοαναγωγής αρχικά ήταν 247 mV

αλλά από την 1^η κιόλας ημέρα μειώθηκε στο -159 mV. Οι πολύ αναγωγικές συνθήκες στο τμήμα αυτό διατηρήθηκαν μέχρι την 7^η ημέρα. Στην συνέχεια, μέχρι την 15^η ημέρα επικρατούσαν ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες, ενώ, μετά, το redox άρχισε να ξαναμειώνεται μέχρι την 18^η ημέρα δημιουργώντας πάλι πολύ αναγωγικές συνθήκες. Η μετέπειτα αύξηση του redox οφείλεται στην επίδραση του όξινου μετώπου που έχει φτάσει στο 3^ο τμήμα.

Γενικά, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 5.7 και 5.8, τα δεδομένα από τις μετρήσεις του pH συμφωνούν με τα δεδομένα από τις μετρήσεις του redox.

Ρεύμα



Διάγραμμα 5.9: Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 3^{ου} πειράματος

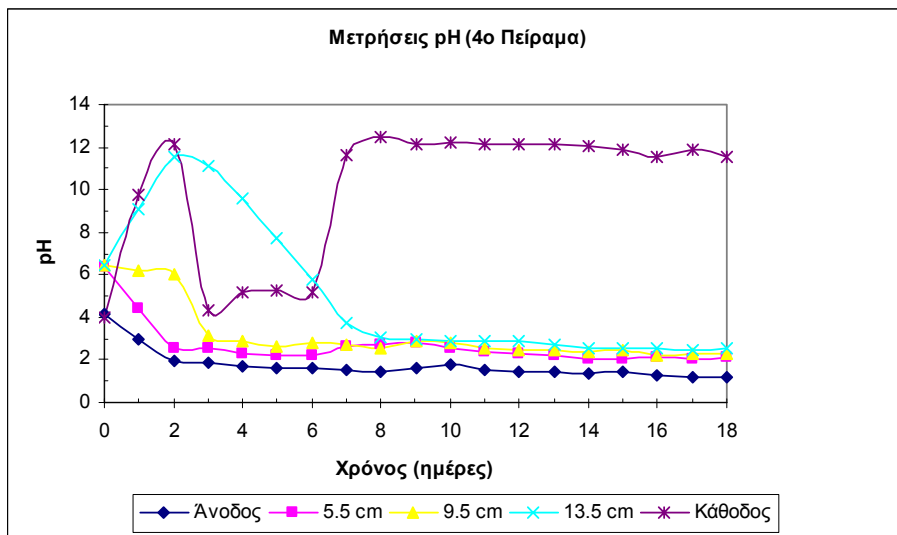
Το ρεύμα αρχικά ήταν 18.77 mA. Στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι την 4^η ημέρα όπου και παρουσιάζει μέγιστο στο 35.15 mA, μετά μειώνεται μέχρι την τιμή 19.81 mA την 14^η ημέρα και μετά αυξάνεται πάλι την 16^η ημέρα στην τιμή 23.54 όπου και διατηρείται μέχρι το τέλος του πειράματος. Η αρχική αύξηση δικαιολογείται από την διάλυση και την εκρόφιση του καδμίου, που πραγματοποιείται με την κίνηση του όξινου μετώπου μέσα στο έδαφος, και την παρουσία του ρύπου σε ιοντική μορφή με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη διέλευση ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Όμως η ταυτόχρονη διέλευση του βασικού μετώπου μέσα από το έδαφος έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων.

4^ο Πείραμα

Στο πείραμα αυτό γίνεται πλύση του εδάφους με 10⁻³M SDS, ενώ στην άνοδο προστίθεται 10⁻³M SDS και στην κάθοδο προστίθεται 10⁻²M SDS. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν

είχαν πλακοειδή μορφή. Την 2^η ημέρα προστίθεται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα της καθόδου ποσότητα οξικού οξέος μέχρι το pH να μειωθεί στην τιμή 4.50 περίπου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και του ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

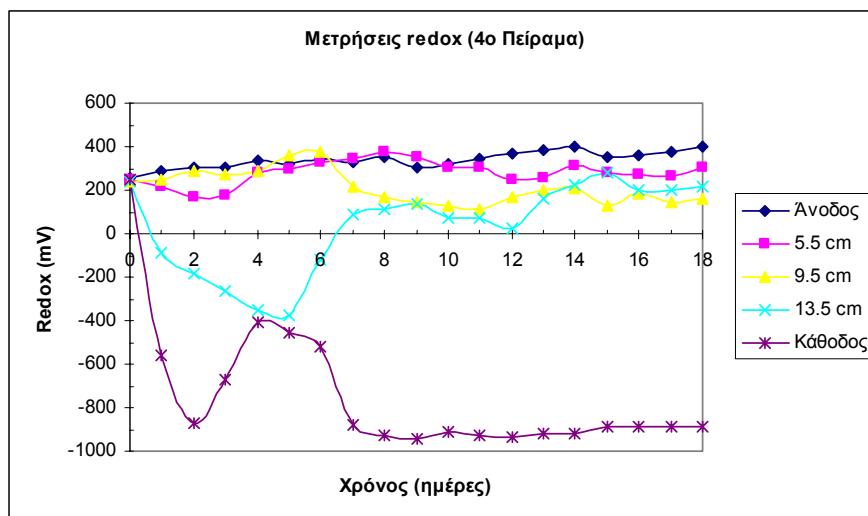
pH



Διάγραμμα 5.10: Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 4^{ου} πειράματος

Ενώ το pH στην άνοδο και την κάθοδο αρχικά ήταν 4, από την 1^η ημέρα διαφοροποιήθηκε. Πιο συγκεκριμένα στην άνοδο μειώθηκε λόγω της επίδρασης των ιόντων H^+ που παράγονται εκεί από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού. Αντίθετα, στην κάθοδο αυξήθηκε λόγω της επίδρασης των ιόντων OH^- που παράγονται εκεί από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Η μείωση του pH την 3^η ημέρα και η παραμονή του σε χαμηλά επίπεδα για λίγες ημέρες οφείλεται στην προσθήκη οξικού οξέος την 2^η και 5^η ημέρα.

Στο έδαφος, ενώ αρχικά ήταν παντού 6.4, στην συνέχεια μέχρι την 8^η ημέρα δημιουργήθηκαν δύο ζώνες, μία χαμηλού pH στο 1^ο και 2^ο τμήμα και μία υψηλού pH στο 3^ο τμήμα. Από την 8^η ημέρα και μέχρι το τέλος του πειράματος το pH ήταν παντού 2 με 3. Η χαμηλή τιμή του pH στο 1^ο και 2^ο τμήμα οφείλεται στην επίδραση του όξινου μετώπου που μεταναστεύει από την άνοδο στην κάθοδο. Στο 3^ο τμήμα το pH αυξάνεται λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου που μεταναστεύει από την κάθοδο στην άνοδο. Την 2^η όμως ημέρα προστίθεται στην κάθοδο οξικό οξύ το οποίο, όπως προαναφέρθηκε, εξουδετερώνει τα ιόντα OH^- που παράγονται στην κάθοδο με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η μετανάστευση του βασικού μετώπου μέσα στο έδαφος. Έτσι το pH στο 3^ο τμήμα μειώνεται σιγά σιγά και στην συνέχεια από την 7^η ημέρα και μετά έχει φτάσει στο τμήμα αυτό το όξινο μέτωπο και υπό την επίδραση αυτού το pH παραμένει χαμηλό.

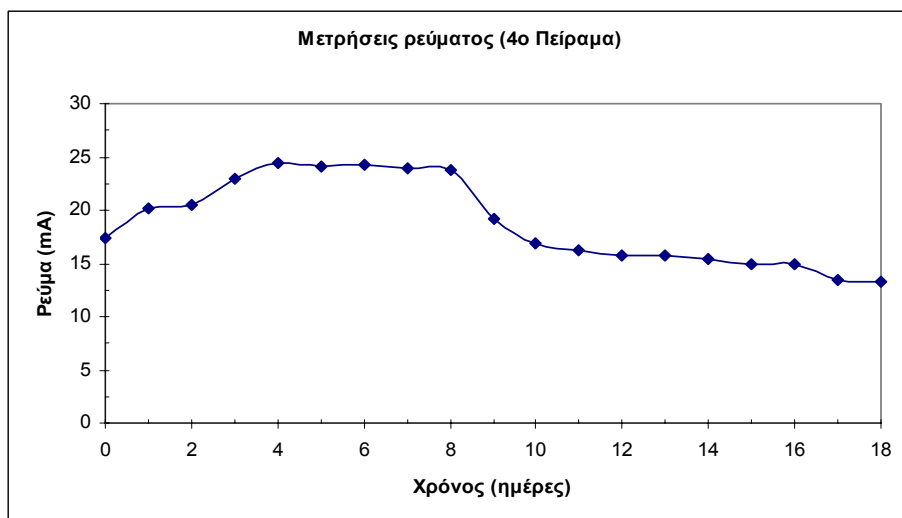
Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)

Διάγραμμα 5.11: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 4^{ου} πειράματος

Στην άνοδο και την κάθοδο το δυναμικό οξειδοαναγωγής ήταν, αρχικά, ελαφρώς οξειδωτικό με τιμή 250 mV περίπου. Από την 1^η κιόλας μέρα, το redox διαφοροποιείται αισθητά στα δύο ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Πιο συγκεκριμένα, στην άνοδο, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες λόγω της επίδρασης του όξινου μετώπου που μεταναστεύει από την άνοδο στην κάθοδο. Στην κάθοδο, από την 1^η κιόλας μέρα, επικράτησαν πολύ αναγωγικές συνθήκες και αυτές διατηρήθηκαν μέχρι το τέλος του πειράματος λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου που κινείται από την κάθοδο στην άνοδο. Η ελαφρά αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής που παρατηρείται την 3^η μέχρι την 6^η ημέρα οφείλεται στην προσθήκη οξικού οξέος στη κάθοδο.

Στο έδαφος, στο 1^ο τμήμα επικράτησαν, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες λόγω της επίδρασης του όξινου μετώπου που μεταναστεύει από την άνοδο. Στο 2^ο τμήμα, ενώ μέχρι την 7^η ημέρα, επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες, μετά, το δυναμικό οξειδοαναγωγής μειώθηκε και επικράτησαν ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες μέχρι το τέλος του πειράματος. Στο 3^ο τμήμα από την 1^η μέχρι την 5^η ημέρα το δυναμικό οξειδοαναγωγής μειωνόταν λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου από την κάθοδο. Στην συνέχεια το redox άρχισε να αυξάνεται λόγω της προσθήκης του οξικού οξέος με αποτέλεσμα στο τέλος του πειράματος να επικρατήσουν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες.

Κοιτώντας τα διαγράμματα 5.10 και 5.11 παρατηρείται ότι τα δεδομένα από τις μετρήσεις του pH και του redox συμφωνούν.

Ρεύμα

Διάγραμμα 5.12: Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 4^{ου} πειράματος

Ενώ το ρεύμα, στην αρχή του πειράματος, ήταν 17.30 mA, από την 1^η κιόλας μέρα άρχισε να αυξάνεται μέχρι την 4^η ημέρα όπου έφτασε τα 24.43 mA. Στην συνέχεια, μέχρι την 8^η ημέρα, παρέμεινε σταθερό στα 24 mA και μετά άρχισε να μειώνεται μέχρι το τέλος του πειράματος αλλά με πιο αργό ρυθμό. Η αρχική αύξηση του ρεύματος οφείλεται στους μηχανισμούς διάλυσης και εκρόφησης λόγω του όξινου μετώπου που περνάει μέσα από το έδαφος με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη διέλευση ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Στη συνέχεια το ρεύμα μειώνεται λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου που μεταναστεύει από την κάθοδο προς την άνοδο.

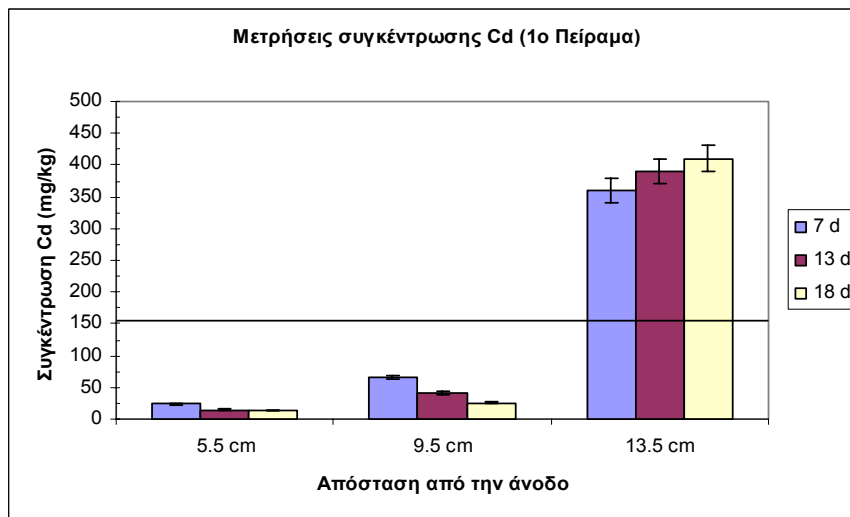
5.1.2 Κατανομή της συγκέντρωσης του καδμίου μέσα στο έδαφος με την χρήση του SDS

Η ικανότητα διαλυτοποίησης των απορρυπαντικών είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την επιτυχή εφαρμογή των ενισχυμένων με απορρυπαντικά διεργασιών. Τα χαρακτηριστικά ρόφησης των απορρυπαντικών πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη επειδή η ποσότητα των προσροφημένων απορρυπαντικών μπορεί να μειώσει την ικανότητα διαλυτοποίησής τους και να προκαλέσουν δευτερογενή ρύπανση [42].

Για την μελέτη της δράσης του SDS ως προς την απόδοση απομάκρυνσης του καδμίου μετρήθηκε η συγκέντρωσή του στα 5.5, 9.5 και 13.5 cm την 7^η, 13^η και 18^η ημέρα διεξαγωγής των πειραμάτων.

1^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα δεν έγινε πλύση του εδάφους και ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα στην άνοδο χρησιμοποιείται 10^{-2}M SDS και στην κάθοδο απιονισμένο νερό. Στο διάγραμμα 5.13 παρουσιάζεται η κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου στο δείγμα του εδάφους.

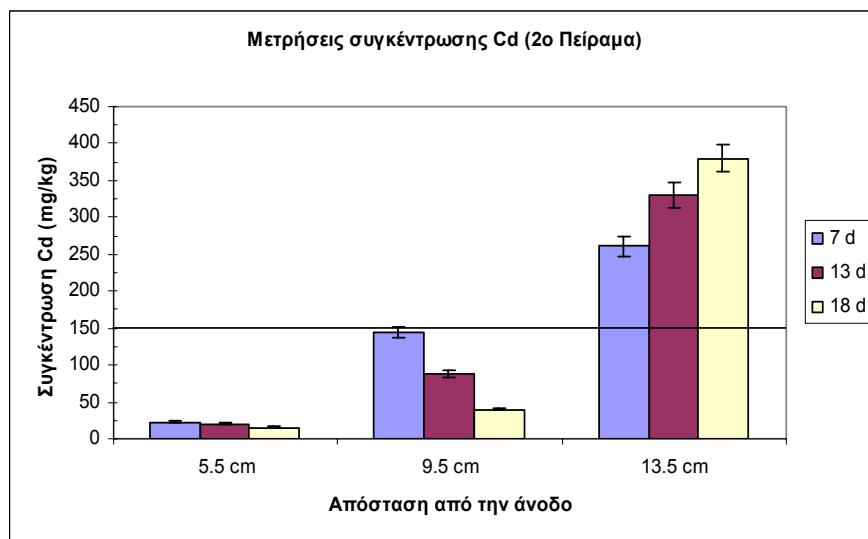


Διάγραμμα 5.13: Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 1^{ου} πειράματος την 7^η, 13^η και 18^η ημέρα

Από το διάγραμμα 5.13 προκύπτει ότι το κάδμιο μεταναστεύει από την άνοδο (απόσταση 5.5 cm) προς την κάθοδο (απόσταση 13.5 cm) όπου και συσσωρεύεται λόγω του υψηλού pH. Στο 1^ο και 2^ο τμήμα, το κάδμιο διαλυτοποιείται υπό την επίδραση του όξινου μετώπου που μεταναστεύει μέσα στο έδαφος από την άνοδο προς την κάθοδο. Η προσθήκη του SDS δεν επηρεάζει την απόδοση της επεξεργασίας επειδή, ως ανιονικό απορρυπαντικό, δεν μεταναστεύει προς την κάθοδο αλλά παραμένει στην άνοδο.

2^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα δεν έγινε πλύση του εδάφους και ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα στην άνοδο χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό και στην κάθοδο 10^{-2}M SDS. Στο διάγραμμα 5.14 παρουσιάζεται η κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου στο δείγμα του εδάφους.

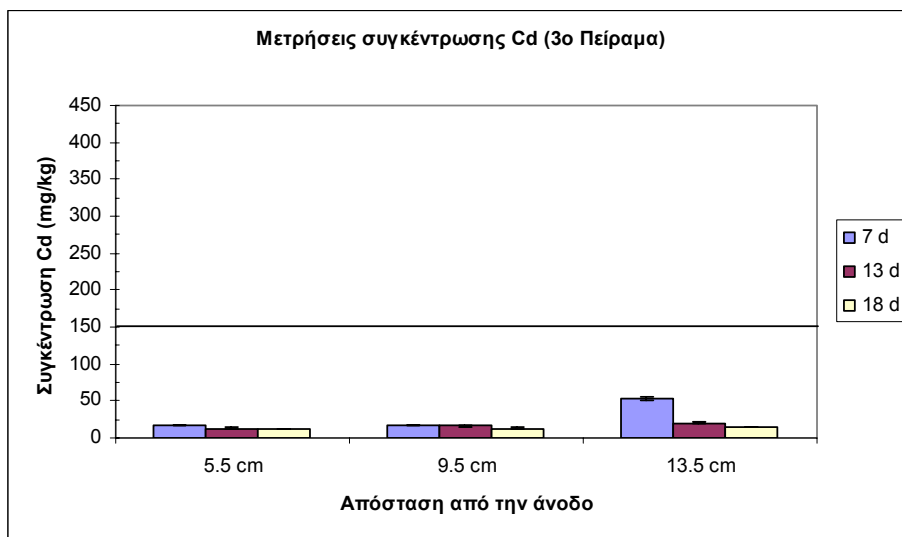


Διάγραμμα 5.14: Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 2^{ου} πειράματος την 7^η, 13^η και 18^η ημέρα

Και σε αυτό το πείραμα, παρόλο που το ανιονικό απορρυπαντικό (SDS) προστίθεται στην κάθοδο, λόγω του υψηλού pH που επικρατεί εκεί, το SDS κατακρημνίζεται ως άλας με αποτέλεσμα να μην μπορεί να μεταναστεύσει μέσα στο έδαφος προς την άνοδο για να ενισχύσει την διαλυτοποίηση του καδμίου. Έτσι, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.14, το κάδμιο μεταναστεύει από την άνοδο προς την κάθοδο και εκεί συσσωρεύεται λόγω της επικράτησης υψηλών τιμών pH. Σε αντίθεση όμως με το 1^ο πείραμα, τώρα την 7^η ημέρα η ποσότητα καδμίου που είχε μεταναστεύσει ήταν μικρότερη και καθώς η διεργασία βρισκόταν σε εξέλιξη, περισσότερο κάδμιο μεταναστεύει και συσσωρεύεται στην κάθοδο.

3^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα έγινε πλύση του εδάφους με 10^{-2} M SDS και ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα στην άνοδο χρησιμοποιείται 10^{-3} M SDS και στην κάθοδο 10^{-2} M SDS. Επίσης την 2^η και 3^η ημέρα προστέθηκε στην κάθοδο οξικό οξύ μέχρι το pH να μειωθεί στην τιμή περίπου 4.50. Στο διάγραμμα 5.15 παρουσιάζεται η κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου στο δείγμα του εδάφους.

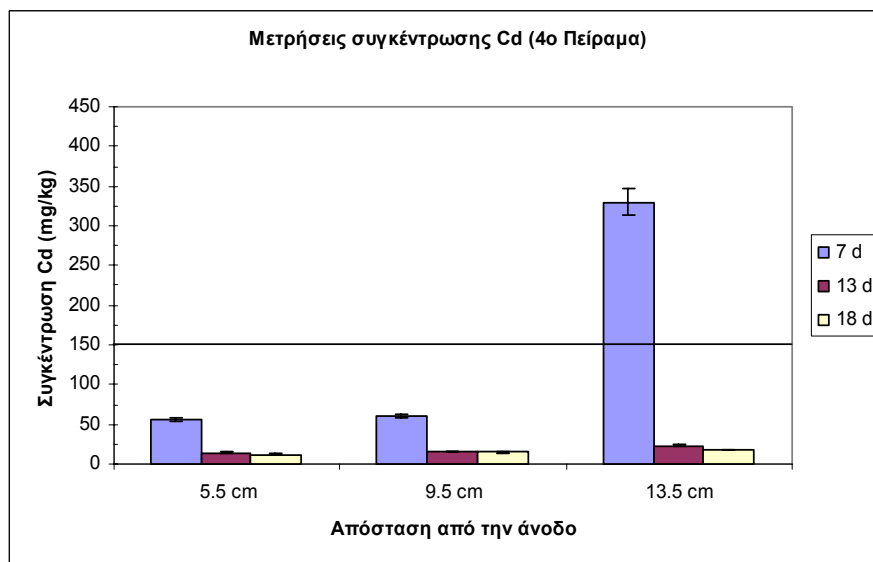


Διάγραμμα 5.15: Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 3^{ου} πειράματος την 7^η, 13^η και 18^η ημέρα

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.15 έχει απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα καδμίου. Αυτό υποδηλώνει ότι σχεδόν όλο το κάδμιο έχει διαλυτοποιηθεί και εκροφηθεί από την επιφάνεια του εδάφους. Σε αυτή την κατάσταση το κάδμιο είναι θετικά φορτισμένο και απαντάται υπό μορφή Cd^{2+} και CdAc^+ (λόγω της αντίδρασης με το οξικό οξύ). Έτσι το κάδμιο ως κατιόν μεταναστεύει προς την κάθοδο. Η απόδοση απομάκρυνσης του καδμίου μετά από 7, 13 και 18 ημέρες επεξεργασίας ήταν περίπου 81, 90 και 94% αντίστοιχα.

4^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα έγινε πλύση του εδάφους με 10^{-3}M SDS και ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα στην άνοδο χρησιμοποιείται 10^{-3}M SDS και στην κάθοδο 10^{-2}M SDS. Επίσης την 2^η ημέρα προστέθηκε στην κάθοδο οξικό οξύ μέχρι το pH να μειωθεί στην τιμή περίπου 4.50. Στο διάγραμμα 5.16 παρουσιάζεται η κατανομή των συγκεντρώσεων του καδμίου στο δείγμα του εδάφους.



Διάγραμμα 5.16: Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 4^{ου} πειράματος την 7^η, 13^η και 18^η ημέρα

Σε αυτό το πείραμα, παρατηρείται ότι μέχρι την 7^η ημέρα η προσθήκη 10^{-3} M SDS, ως διάλυμα έκπλυσης, δεν είχε επίδραση στην απομάκρυνση του καδμίου. Έτσι την 7^η ημέρα το κάδμιο μετανάστευσε από την άνοδο προς την κάθοδο και συσσωρεύτηκε εκεί. Στη συνέχεια την 13^η και 18^η ημέρα παρατηρείται απομάκρυνση του καδμίου με απόδοση 88 και 90% αντίστοιχα.

5.2 Πειράματα επίδρασης του EDTA τόσο ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα όσο και ως διάλυμα πλύσης

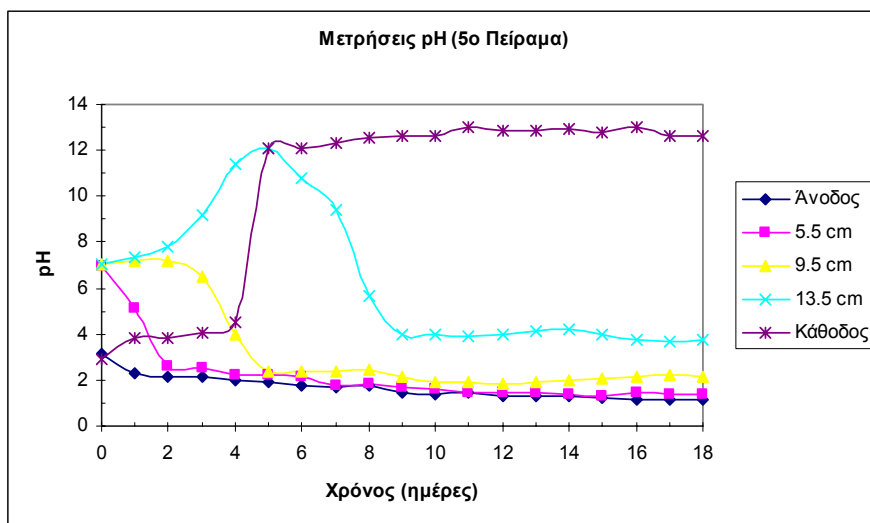
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών αναγράφονται και στο άρθρο «Transport of cadmium and assessment of phytotoxicity after electrokinetic remediation», Apostolos Giannis, Evangelos Gidarakos, Antigoni Skouta, Journal of Environmental Management, 2007.

5.2.1 Μεταβολές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ρεύματος

5^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα δεν πραγματοποιείται πλύση του εδάφους (το έδαφος υφίσταται κορεσμό με απιονισμένο νερό). Στην άνοδο προστίθεται 10^{-3} M EDTA και στην κάθοδο 10^{-1} M EDTA. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται είναι κυλινδρικής μορφής. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και του ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

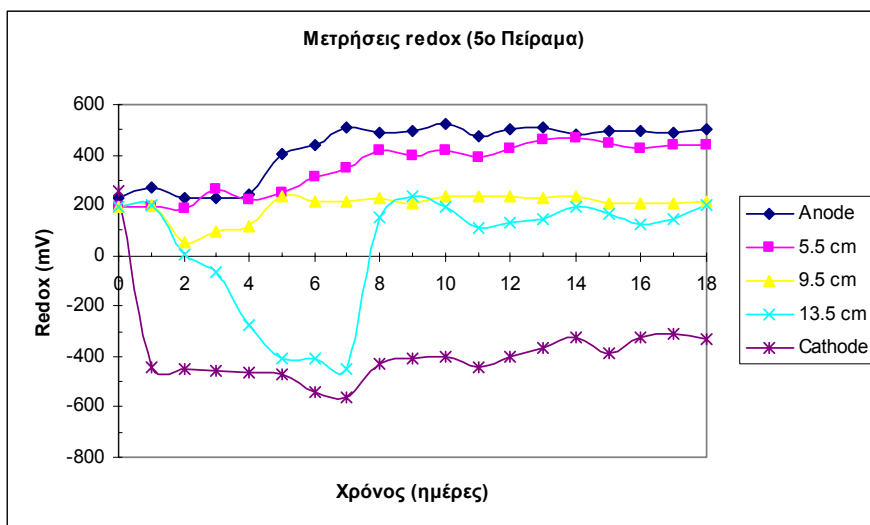
pH



Διάγραμμα 5.17: Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 5^{ου} πειράματος

Στην άνοδο και την κάθοδο το pH ήταν αρχικά 3. Στη συνέχεια του πειράματος, στην άνοδο, το pH παραμένει χαμηλό περίπου στο 2 μέχρι την 18^η ημέρα. Αυτό οφείλεται στα ιόντα H^+ που παράγονται στην άνοδο από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού. Στην κάθοδο, το pH παραμένει σταθερό στην τιμή 4 μέχρι την 4^η ημέρα. Την 5^η ημέρα αυξάνεται απότομα στην τιμή 12 και παραμένει σταθερό στην τιμή αυτή μέχρι το τέλος του πειράματος. Η αύξηση του pH στην κάθοδο συνέβει λόγω της παρουσίας OH^- που παράγονται από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού που λαμβάνει χώρα και της εξουδετέρωσης των H^+ που προέρχονται από την αντίδραση διάσπασης του EDTA.

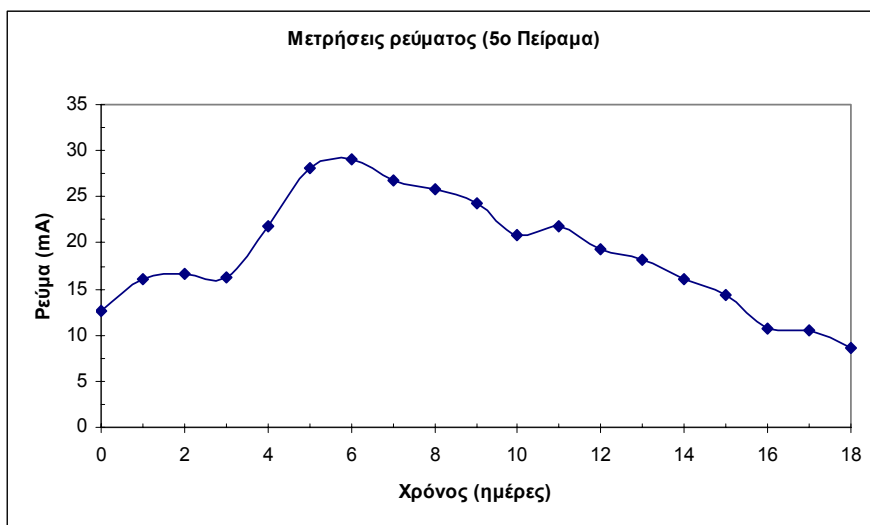
Στο έδαφος το pH αρχικά ήταν 7 αλλά στη συνέχεια μειώθηκε. Στο 1^ο και 2^ο τμήμα το pH μειώθηκε και σταθεροποιήθηκε μέχρι το τέλος του πειράματος στην περιοχή 2 με 2.50. Αυτό οφείλεται στην παρουσία ιόντων H^+ λόγω της μετανάστευσης του όξινου μετώπου από την άνοδο προς την κάθοδο. Επειδή το όξινο αυτό μέτωπο χρειάζεται χρόνο για να φτάσει μέχρι το 2^ο τμήμα, το pH τις πρώτες 2 ημέρες είναι 7. Από την 3^η ημέρα όμως, που το όξινο μέτωπο έχει φτάσει στο τμήμα αυτό, το pH αρχίζει να μειώνεται. Στο 3^ο τμήμα, ενώ τις πρώτες μέρες το pH αυξανόταν μέχρι την τιμή 12 (5^η ημέρα) λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου που παράγεται στην κάθοδο και κινείται μέσα στο έδαφος προς την άνοδο, από την 6^η ημέρα αρχίζει να μειώνεται μέχρι την 9^η ημέρα όπου και σταθεροποιείται στο 4 μέχρι το τέλος του πειράματος. Αυτό οφείλεται στην επίδραση του όξινου μετώπου που έχει φτάσει στο τμήμα αυτό.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)

Διάγραμμα 5.18: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 5^{ου} πειράματος

Στην άνοδο και στην κάθοδο το δυναμικό οξειδοαναγωγής αρχικά ήταν 200mV. Στη συνέχεια το redox στην άνοδο αυξάνεται μέχρι την 7^η ημέρα και μετά μέχρι το τέλος του πειράματος διατηρείται περίπου στα 500mV υποδηλώνοντας ότι στην άνοδο επικρατούν συνεχώς ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Αντίθετα με την άνοδο, στην κάθοδο το redox από την 1^η κιόλας μέρα έπεσε στο -445mV και μέχρι την 18^η ημέρα παρέμεινε στην αρνητική περιοχή. Οι πολύ αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στην κάθοδο, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, οφείλονται στην επίδραση των ιόντων OH⁻.

Αρχικά το redox σε όλο το έδαφος ήταν 200mV. Μετά, στο 1^ο τμήμα άρχισε να αυξάνεται και την 18^η ημέρα έφτασε τα 442. Στο 2^ο τμήμα, αρχικά επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες, την 2^η όμως ημέρα το redox μειώθηκε δημιουργώντας πολύ αναγωγικές συνθήκες, αλλά στην συνέχεια άρχισε να αυξάνεται φτάνοντας την 5^η ημέρα τα 236mV και μετά, μέχρι το τέλος του πειράματος, διατηρήθηκε σταθερό στην περιοχή των 200mV. Οι ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες στο 2^ο τμήμα δικαιολογούνται από την επίδραση του όξινου μετώπου που έχει φτάσει εκεί. Στο 3^ο τμήμα, από την 2^η ημέρα μέχρι την 7^η, επικράτησαν πολύ αναγωγικές συνθήκες λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου που παράγεται στην κάθοδο και μεταναστεύει προς την άνοδο. Την 8^η ημέρα όμως, το redox αυξήθηκε απότομα και μέχρι την 18^η ημέρα επικρατούσαν ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες. Αυτό δικαιολογείται από την επίδραση του όξινου μετώπου που κινείται μέσα στο έδαφος από την άνοδο προς την κάθοδο.

Ρεύμα

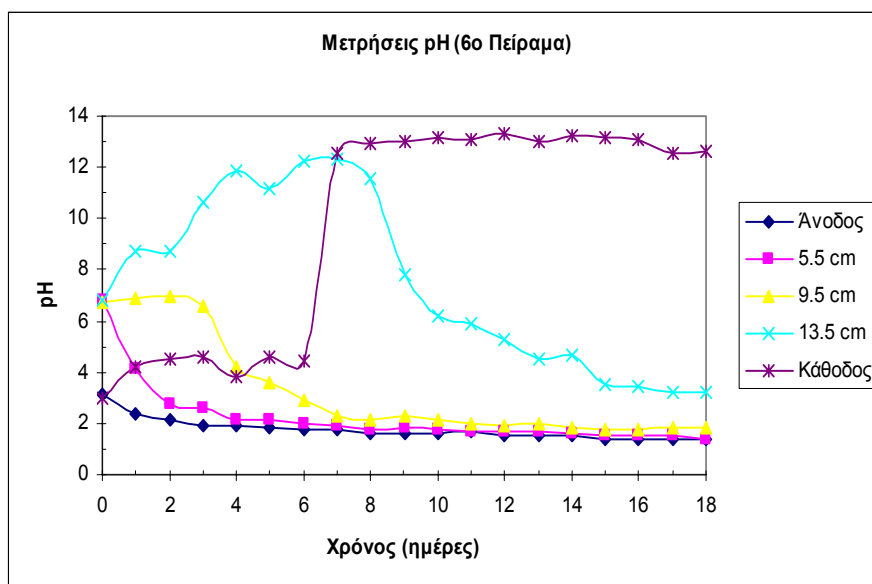
Διάγραμμα 5.19: Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 5^{ου} πειράματος

Το ρεύμα αρχικά ήταν 12.64 mA. Στην συνέχεια αυξάνεται μέχρι την 6^η ημέρα και μετά μειώνεται μέχρι το τέλος του πειράματος. Η αρχική αύξηση οφείλεται στην επίδραση του χαμηλού pH που ευνοεί του μηχανισμούς διάλυσης και εκρόφησης του καδμίου υπό την μορφή Cd^{2+} με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη διέλευση ρεύματος μέσα στο έδαφος. Το ρεύμα μειώνεται επίσης και λόγω της κάλυψης της καθόδου από ακαθαρσίες π.χ. άλατα πάνω στην κάθοδο. Επίσης, οι φυσαλίδες O_2 και H_2 που δημιουργούνται πάνω στα ηλεκτρόδια δρουν ως μονωτές και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του ρεύματος που περνά μέσα από το δείγμα του εδάφους.

6^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα πραγματοποιείται πλύση του εδάφους με 10^{-3}M EDTA. Στην άνοδο προστίθεται 10^{-3}M EDTA και στην κάθοδο 10^{-1}M EDTA. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται είναι κυλινδρικής μορφής. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και του ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

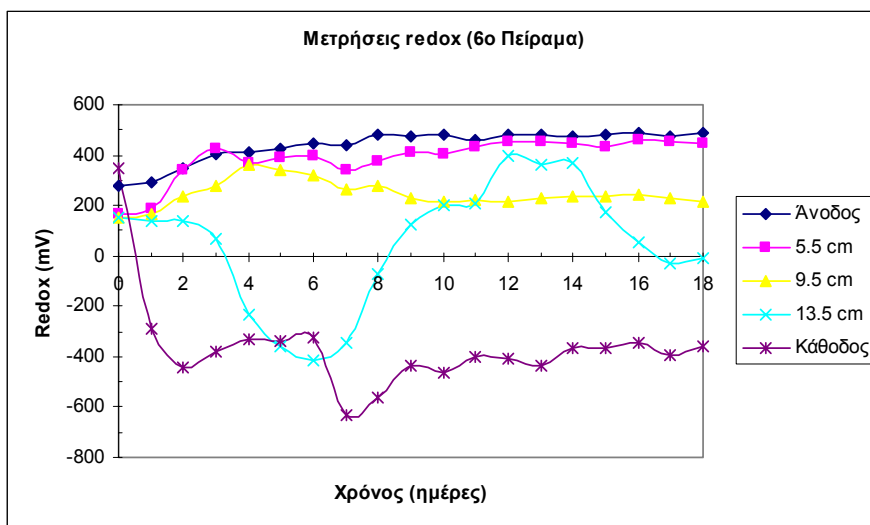
pH



Διάγραμμα 5.20: Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 6^{ου} πειράματος

Στην άνοδο αλλά και στην κάθοδο αρχικά το pH ήταν όξινο, με τιμή 3 περίπου. Μετά, στην άνοδο μειώνεται και από την 3^η ημέρα και μέχρι το τέλος του πειράματος σταθεροποιείται στην τιμή 2. Αντίθετα, στην κάθοδο το pH αυξανόταν με μικρό ρυθμό μέχρι την 6^η ημέρα και μετά την 7^η ημέρα αυξήθηκε απότομα στο 13 και στην τιμή αυτή παρέμεινε μέχρι την 18^η ημέρα.

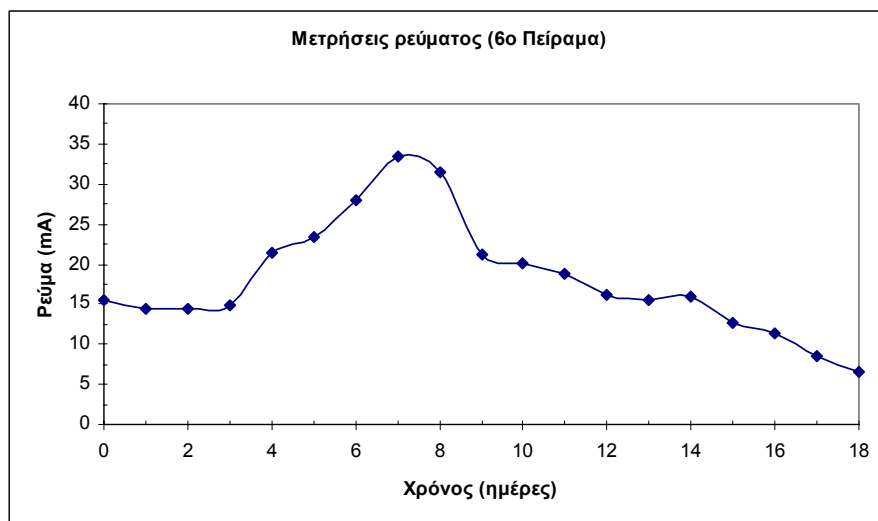
Στο έδαφος το pH αρχικά ήταν παντού περίπου 7 αλλά στη συνέχεια παρατηρείται διαφοροποίησή του. Πιο συγκεκριμένα, στο 1^ο και 2^ο τμήμα αρχίζει να μειώνεται την 1^η και 4^η ημέρα, αντίστοιχα, και την 2^η και 7^η, αντίστοιχα, ημέρα φτάνει την τιμή 2 όπου και σταθεροποιείται μέχρι το τέλος του πειράματος. Η μείωση αυτή του pH δικαιολογείται από την επίδραση του όξινου μετώπου που διαπερνά το έδαφος καθώς μεταναστεύει από την άνοδο προς την κάθοδο. Η διαφορά στους χρόνους μείωσης του pH οφείλεται, όπως και στα προηγούμενα πειράματα, στο γεγονός ότι απαιτείται κάποιος χρόνος για να φτάσει το όξινο μέτωπο στο 2^ο τμήμα και να το επηρεάσει. Στο 3^ο τμήμα όμως, τις πρώτες μέρες, το pH αυξήθηκε λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου το οποίο παράγεται στην κάθοδο και μεταναστεύει προς την άνοδο. Από την 9^η όμως ημέρα το pH άρχισε να μειώνεται μέχρι την 15^η ημέρα που έφτασε την τιμή 4 και στη συνέχεια μέχρι το τέλος του πειράματος παρέμεινε σταθερό στην τιμή αυτή. Η μείωση αυτή του pH είναι αποτέλεσμα της επίδρασης του όξινου μετώπου που έχει φτάσει στο 3^ο τμήμα.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)

Διάγραμμα 5.21: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 6^{ου} πειράματος

Στην άνοδο το δυναμικό οξειδοαναγωγής καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος ήταν ελαφρώς οξειδωτικό λόγω της επίδρασης των ιόντων H^+ που παράγονται εκεί. Στην κάθοδο, αντίθετα, το redox από την 1^η κιόλας ημέρα μειώθηκε δημιουργώντας πολύ αναγωγικές συνθήκες. Αυτό δικαιολογείται από την παρουσία των ιόντων OH^- που παράγονται εκεί.

Στο έδαφος, αρχικά επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Οι ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες συνεχίστηκαν, στο 1^ο και 2^ο τμήμα, μέχρι το τέλος του πειράματος λόγω της επίδρασης του όξινου μετώπου που κινείται μέσα στο έδαφος από την άνοδο προς την κάθοδο. Αντίθετα, στο 3^ο τμήμα και μέχρι την 8^η ημέρα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής άρχισε να μειώνεται λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου που παράγεται στην κάθοδο και μεταναστεύει προς την άνοδο. Στη συνέχεια επικρατούν ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες μέχρι την 14^η ημέρα οπότε αρχίζει πάλι η μείωση του redox.

Ρεύμα

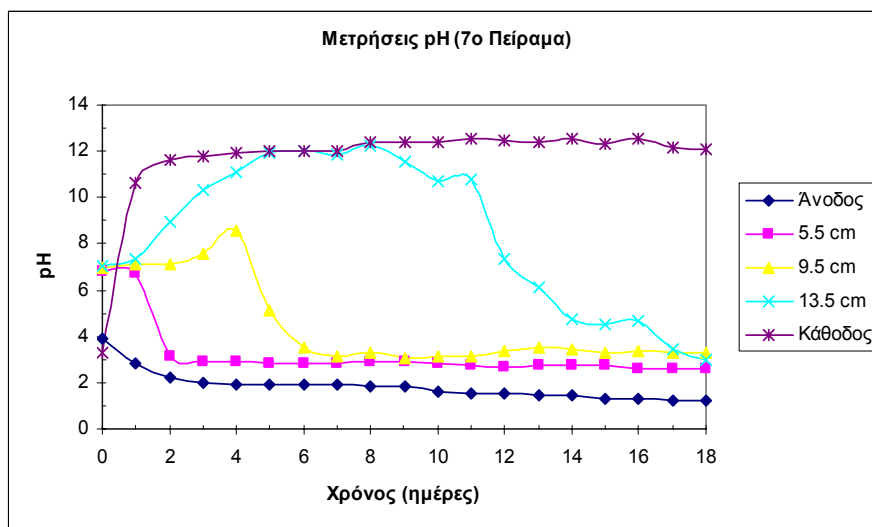
Διάγραμμα 5.22: Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 6^{ου} πειράματος

Το ρεύμα αρχικά ήταν 15.61 mA και μέχρι την 3^η ημέρα παρέμεινε σταθερό στην περιοχή κοντά στο 15. Μετά άρχισε να αυξάνεται μέχρι την 7^η ημέρα λόγω των μηχανισμών διαλυτοποίησης και εκρόφησης του καδμίου που λαμβάνουν χώρα εξαιτίας του χαμηλού pH που επικρατεί στην άνοδο. Στην συνέχεια το ρεύμα μειώνεται λόγω ακαθαρσιών και των φυσαλίδων H_2 και O_2 .

7^ο Πείραμα

Σε αυτό πείραμα δεν πραγματοποιείται πλύση του εδάφους και στην άνοδο προστίθεται $10^{-3}M$ EDTA και στην κάθοδο $10^{-2}M$ EDTA. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται είναι κυλινδρικής μορφής. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και του ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

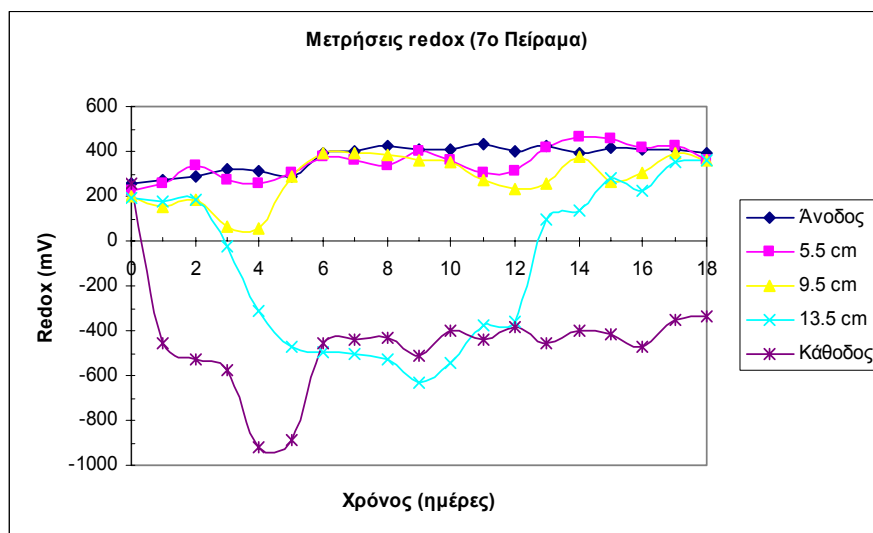
pH



Διάγραμμα 5.23: Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 7^{ου} πειράματος

Το pH στην άνοδο και την κάθοδο αρχικά ήταν όξινο αλλά, από την 1^η μέρα, στην άνοδο μειώθηκε και στην κάθοδο αυξήθηκε και παρέμεινε σταθερό στις τιμές 2 και 12, αντίστοιχα, μέχρι το τέλος του πειράματος. Η συμπεριφορά αυτή του pH οφείλεται στην παραγωγή ιόντων H^+ στην άνοδο και ιόντων OH^- στην κάθοδο.

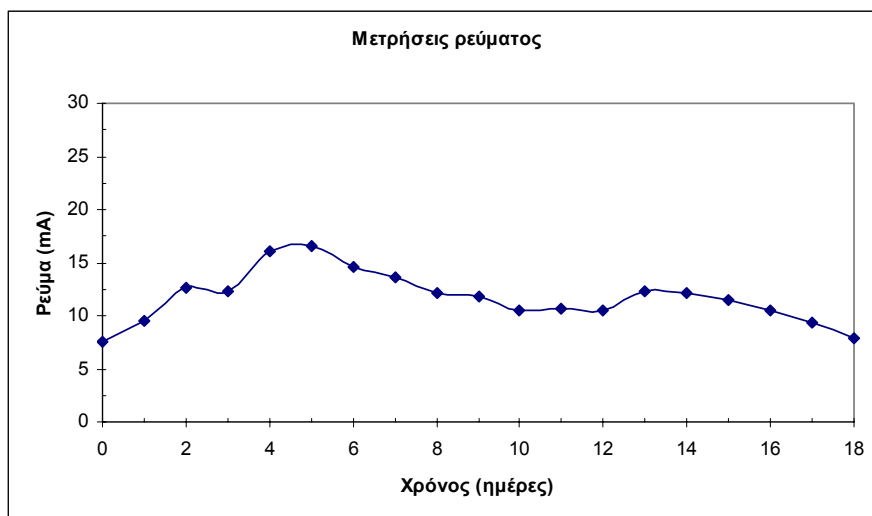
Στο έδαφος το pH αρχικά ήταν παντού 7. Στην συνέχεια, στο 1^ο τμήμα μειώθηκε από την 2^η ημέρα στο 3 και διατηρήθηκε σε αυτήν την τιμή μέχρι την 18^η ημέρα. Στο 2^ο τμήμα το pH έφτασε στο 3 την 6^η ημέρα. Στο 3^ο τμήμα το pH από την 2^η ημέρα μέχρι την 8^η αυξανόταν λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου και στην συνέχεια υπό την επίδραση του όξινου μετώπου το pH μειώνεται μέχρι την τιμή 3.02 την 18^η ημέρα.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)

Διάγραμμα 5.24: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 7^{ου} πειράματος

Αρχικά στην άνοδο και την κάθοδο επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Στη συνέχεια, στην άνοδο συνέχισαν να επικρατούν οι ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες λόγω της επίδρασης των ιόντων H^+ που παράγονται εκεί. Στην κάθοδο όμως, από την 1^η κιόλας ημέρα, επικράτησαν πολύ αναγωγικές συνθήκες και αυτό διατηρήθηκε μέχρι το τέλος του πειράματος. Το χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής της καθόδου δικαιολογείται από την παρουσία ιόντων OH^- που παράγονται εκεί.

Στο έδαφος αρχικά το δυναμικό οξειδοαναγωγής ήταν περίπου 200 mV. Στο 1^ο και 2^ο τμήμα οι ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες διατηρήθηκαν καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος λόγω της επίδρασης του όξινου μετώπου που παράγεται στην άνοδο και διαπερνά το έδαφος. Εξαίρεση υπήρξε την 3^η και 4^η ημέρα όπου δημιουργήθηκαν ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες στο 2^ο τμήμα. Στο 3^ο τμήμα το δυναμικό οξειδοαναγωγής άρχισε να μειώνεται από την 3^η ημέρα όπου μετρήθηκε ίσο με -22 mV. Οι πολύ αναγωγικές συνθήκες διατηρήθηκαν μέχρι την 13^η ημέρα με ελάχιστη τιμή τα -630 mV. Στη συνέχεια οι μετρήσεις του redox υπέδειξαν ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες την 14^η ημέρα και μετά μέχρι το τέλος του πειράματος επικράτησαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες.

Ρεύμα

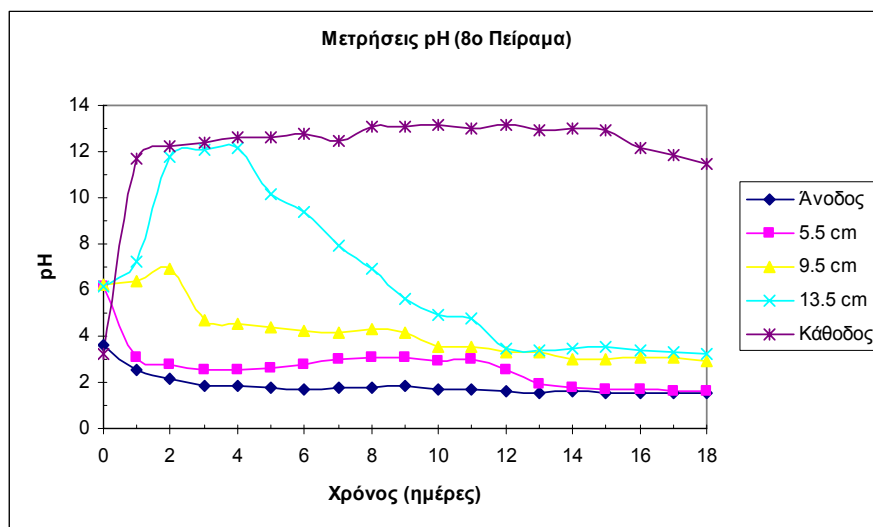
Διάγραμμα 5.25: Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 7^{ου} πειράματος

Το ρεύμα αρχικά ήταν 7.59 mA. Μετά αυξάνεται μέχρι την 5^η ημέρα και στην συνέχεια μειώνεται ξανά μέχρι την τιμή 7.80 mA. Η αρχική αύξηση του ρεύματος δικαιολογείται από την παρουσία ιόντων καδμίου (Cd^{2+}) που παράγονται από τους μηχανισμούς διάλυσης και εκρόφησης που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος λόγω του χαμηλού pH που επικρατεί αρχικά.

8^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα γίνεται πλύση του εδάφους με 10^{-2}M EDTA. Στην άνοδο προστίθεται 10^{-3}M EDTA και στην κάθοδο 10^{-2}M EDTA. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται είναι κυλινδρικής μορφής. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και του ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

pH

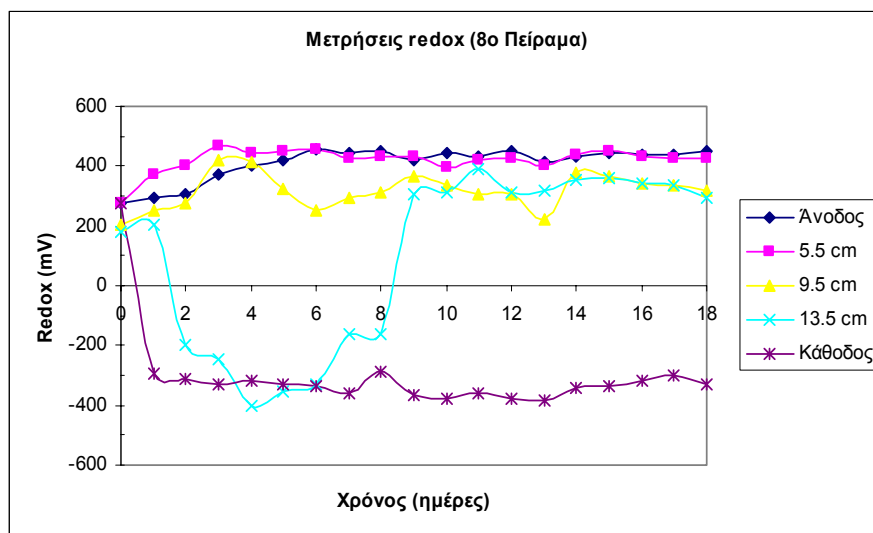


Διάγραμμα 5.26: Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 8^{ου} πειράματος

Το pH στην άνοδο και την κάθοδο αρχικά ήταν 3.50. Στη συνέχεια, στην άνοδο το pH μειώνεται μέχρι την τιμή 2, την 3^η ημέρα, και μετά, μέχρι το τέλος του πειράματος, διατηρείται σταθερό στην τιμή αυτή. Στην κάθοδο το pH αυξάνεται απότομα στο 12 την 1^η ημέρα και διατηρείται στην αλκαλική περιοχή μέχρι την 18^η ημέρα.

Στο έδαφος το pH αρχικά είχε παντού την τιμή 6 αλλά μετά διαφοροποιήθηκε. Έτσι, στο 1^ο τμήμα, το pH μειώθηκε αμέσως στην τιμή 3 και μετά την 13^η ημέρα έπεσε ακόμα περισσότερο στο 2 και διατηρήθηκε σε αυτήν την τιμή. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην επίδραση του όξινου μετώπου που μεταναστεύει από την άνοδο στην κάθοδο. Αυτό το όξινο μέτωπο είναι υπεύθυνο και για την μείωση του pH στο 2^ο τμήμα. Η καθυστέρηση που παρατηρείται οφείλεται στον χρόνο που απαιτείται για να φτάσει το όξινο μέτωπο στο 2^ο τμήμα. Στο 3^ο τμήμα, την 1^η και 2^η ημέρα παρατηρείται αύξηση του pH λόγω της επίδρασης του βασικού μετώπου που μεταναστεύει από την κάθοδο προς την άνοδο. Οι υψηλές τιμές pH διατηρούνται μέχρι την 4^η ημέρα οπότε έχει αρχίσει να επιδρά και το όξινο μέτωπο που έχει φτάσει στο 3^ο τμήμα.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)

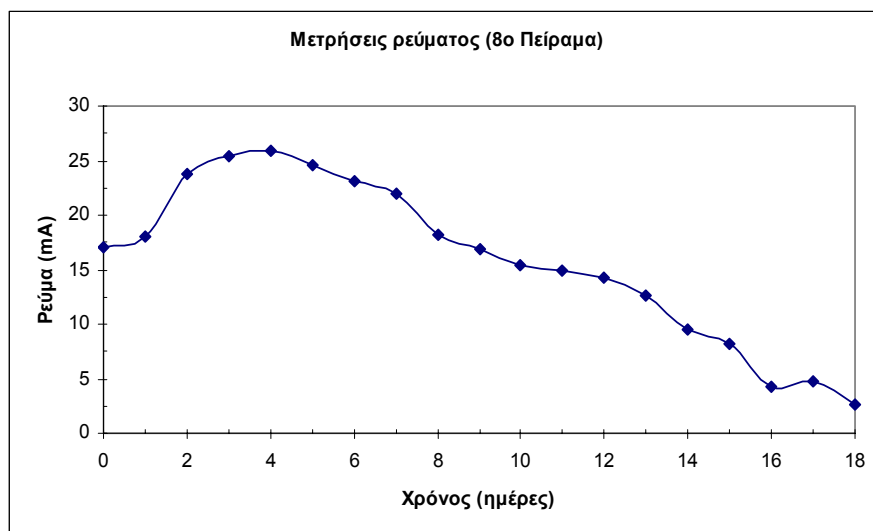


Διάγραμμα 5.27: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 8^{ου} πειράματος

Όπως παρατηρείται και από το διάγραμμα 5.27, αρχικά επικρατούσαν παντού ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Στην άνοδο, υπό την επίδραση του όξινου μετώπου που παράγεται εκεί, οι ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες παραμένουν. Στην κάθοδο, αντίθετα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής μειώνεται απότομα, υπό την επίδραση του βασικού μετώπου που παράγεται σε αυτό το διαμέρισμα, δημιουργώντας πολύ αναγωγικές συνθήκες καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος.

Στο έδαφος, το όξινο μέτωπο που παράγεται στην άνοδο κινείται προς την κάθοδο με αποτέλεσμα την συνεχή επικράτηση ελαφρώς οξειδωτικών συνθηκών στο 1^ο και 2^ο τμήμα. Στο 3^ο τμήμα επιδρά πρώτα το βασικό μέτωπο δημιουργώντας πολύ αναγωγικές συνθήκες. Από την 9^η όμως ημέρα το redox αυξάνεται απότομα στην τιμή 309 mV λόγω της επίδρασης του όξινου μετώπου που έχει φτάσει στην περιοχή αυτή.

Ρεύμα



Διάγραμμα 5.28: Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 8^{ου} πειράματος

Στην αρχή του πειράματος το ρεύμα που περνούσε μεταξύ των ηλεκτροδίων ήταν 17.09 mA. Στη συνέχεια άρχισε να αυξάνεται λόγω της παρουσίας μέσα στο έδαφος ιόντων Cd^{2+} που οφείλονται στους μηχανισμούς διάλυσης και εκρόφησης που λαμβάνουν χώρα υπό την επίδραση του χαμηλού pH του εδάφους. Την 5^η όμως ημέρα το ρεύμα που διέρχεται μέσα από το έδαφος άρχισε να μειώνεται μέχρι και την 18^η ημέρα οπότε και έλαβε την τιμή 2.56 mA.

5.2.2 Κατανομή της συγκέντρωσης του καδμίου μέσα στο έδαφος με χρήση του EDTA

Για τη μελέτη της επίδρασης του EDTA στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του καδμίου από το έδαφος, κρίθηκε απαραίτητος ο προσδιορισμός των συντελεστών ευστάθειας των αντιδράσεων που παρατίθενται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Συντελεστές ευστάθειας του καδμίου κατά τον σχηματισμό συμπλόκων με EDTA [56, 69].

H_4EDTA	2.0
H_3EDTA^-	2.68
$\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	6.11
HEDTA^{3-}	10.17
Cd EDTA^{2-}	18.2
CdHEDTA^-	21.5

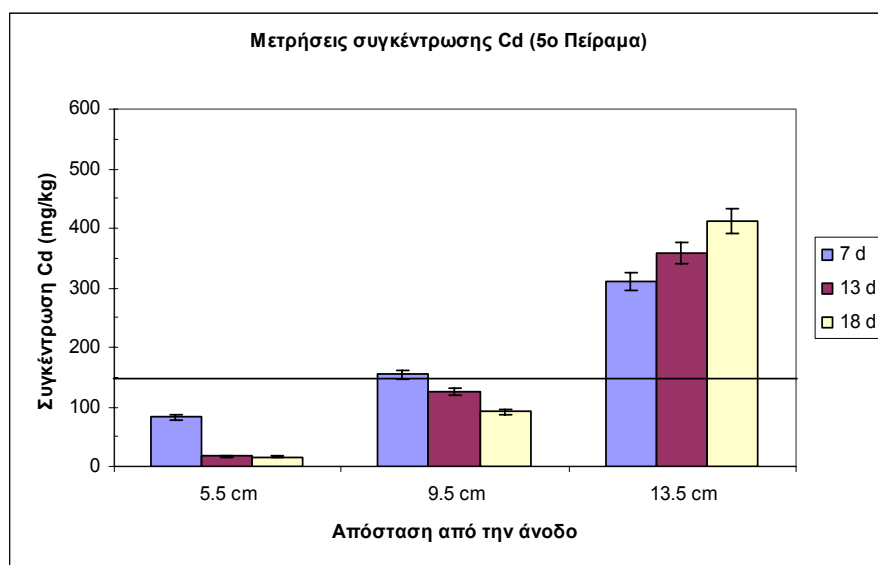
Γενικά, το EDTA είναι ένα ισχυρό χηλικό αντιδραστήριο το οποίο σχηματίζει 1:1 σύμπλοκα με το κάδμιο. Η λογαριθμική τιμή της σταθεράς της αντίδρασης του συμπλόκου $\text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}$ και CdHEDTA^- είναι 18.2 και 21.5 αντιστοίχως. Οι υψηλές τιμές της σταθεράς της αντίδρασης

δείχνει την χημική σταθερότητα του διαλυτού συμπλόκου και την μεγάλη ικανότητα του EDTA να ενισχύει την απομάκρυνση του καδμίου από ρυπασμένα εδάφη [70].

Για την μελέτη της δράσης του EDTA ως προς την απόδοση απομάκρυνσης του καδμίου μετρήθηκε η συγκέντρωσή του στο έδαφος που απέχει 5.5, 9.5 και 13.5 cm από την άνοδο. Οι μετρήσεις αυτές λήφθηκαν την 7^η, 13^η και 18^η ημέρα διεξαγωγής των πειραμάτων.

5^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα δεν πραγματοποιείται πλύση του εδάφους (το έδαφος υφίσταται κορεσμό με απιονισμένο νερό). Στην άνοδο προστίθεται 10^{-3} M EDTA και στην κάθοδο 10^{-1} M EDTA.



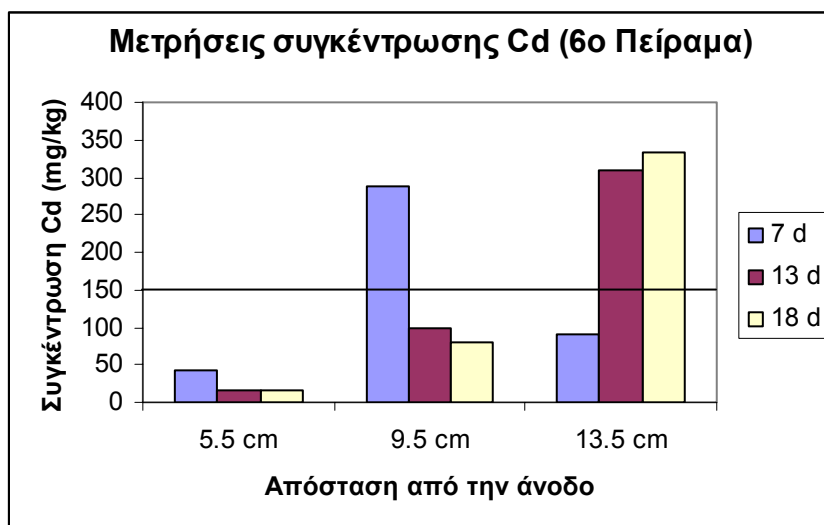
Διάγραμμα 5.29: Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 5^{ου} πειράματος την 7^η, 13^η και 18^η ημέρα

Στο διάγραμμα 5.29 φαίνεται ότι η μεγαλύτερη ποσότητα καδμίου κινείται προς την κάθοδο και συσσωρεύεται στο 3^ο τμήμα. Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος είναι τα ακόλουθα. Μετά από 7 ημέρες επεξεργασίας, το pH στο 1^ο και 2^ο τμήμα ήταν μικρότερο από 3. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την διαλυτοποίηση και την εκρόφιση του καδμίου και την παρουσία του στο έδαφος ως Cd^{2+} . Σε αυτήν την μορφή το κάδμιο κινείται προς την κάθοδο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Η συμπλοκοποίηση του Cd-EDTA^- δεν ήταν πολύ σημαντική στα πρώτα στάδια. Το κάδμιο που έχει μεταναστεύσει στο 3^ο τμήμα κατακρημνίζεται ως υδροξείδιο του καδμίου (Cd(OH)_2) λόγω του υψηλού pH που επικρατεί σε αυτήν την περιοχή. Στο τέλος του πειράματος, παρά το χαμηλό pH που έχει επικρατήσει στο έδαφος, το περισσότερο κάδμιο έχει συσσωρευτεί κοντά στην κάθοδο πιθανότατα λόγω του σχηματισμού ανιονικών

συμπλόκων Cd-EDTA^- στην κάθοδο τα οποία τείνουν να μετακινηθούν προς την άνοδο. Αυτές οι συνθήκες οδηγούν στη συσσώρευση του καδμίου στο 3^ο τμήμα.

6^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα πραγματοποιείται πλύση του εδάφους με 10^{-3}M EDTA. Στην άνοδο προστίθεται 10^{-3}M EDTA και στην κάθοδο 10^{-1}M EDTA.

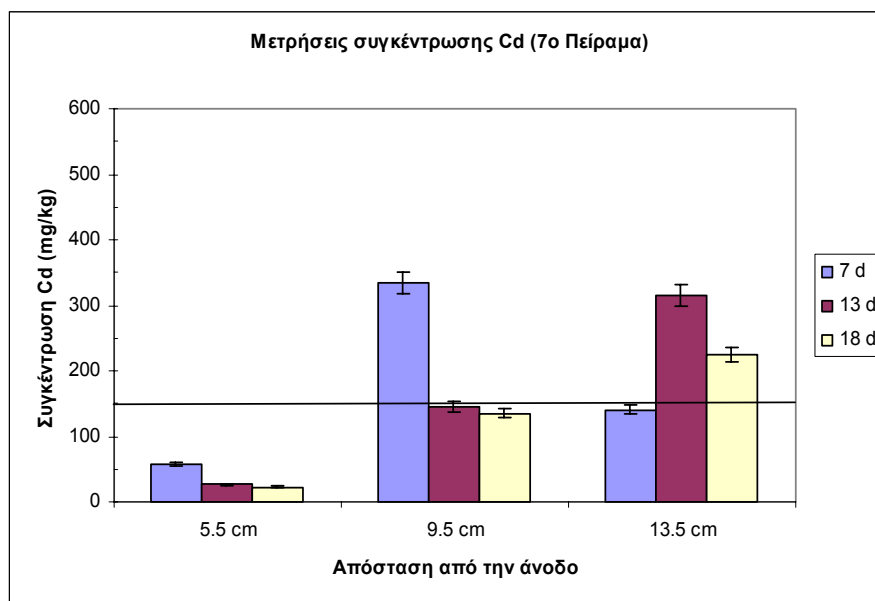


Διάγραμμα 5.30: Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 6^{ου} πειράματος την 7^η, 13^η και 18^η ημέρα

Σε αυτό το πείραμα η χρήση 10^{-3}M EDTA ως διάλυμα πλύσης ευνοεί την μετανάστευση ανιόντων EDTA προς την άνοδο λόγω της ηλεκτρομετανάστευσης. Ως ένα πολύ ισχυρό χηλικό μέσο, τα ιόντα EDTA συναγωνίζονται με το έδαφος για το κάδμιο. Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 5.30, τις πρώτες 7 ημέρες επεξεργασίας, το περισσότερο κάδμιο στο σύστημα συσσωρεύτηκε στη μέση (2^ο τμήμα) λόγω του σχηματισμού αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων Cd-EDTA^- στο 3^ο τμήμα και θετικά φορτισμένων Cd^{2+} στην διαλυμένη φάση του 1^{ου} τμήματος. Αυτές οι αντικρουόμενες κατευθύνσεις του καδμίου έχουν οδηγήσει σε ανεπιθύμητη μετακίνηση από το έδαφος. Στο τέλος του πειράματος, οι τιμές του pH του εδάφους ήταν μικρότερες από 4, σχεδόν όλο το κάδμιο υπήρχε σε διαλυμένη μορφή ως Cd^{2+} και μεταναστεύει προς την κάθοδο. Η χρήση του EDTA ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα στην κάθοδο εμπόδισε την απομάκρυνση του Cd^{2+} λόγω του σχηματισμού ανιονικών συμπλόκων Cd-EDTA^- και της τάσης τους να μεταναστεύουν προς την άνοδο. Έτσι, αν και το κάδμιο μεταναστεύει προς την κάθοδο και η συγκέντρωση μειώνεται σημαντικά από το 1^ο και 2^ο τμήμα, η ποσότητα του καδμίου που απομακρύνθηκε τελειώς από το έδαφος ήταν αμελητέα.

7^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα δεν πραγματοποιείται πλύση του εδάφους, ενώ στην άνοδο προστίθεται 10^{-3}M EDTA και στην κάθοδο 10^{-2}M EDTA.

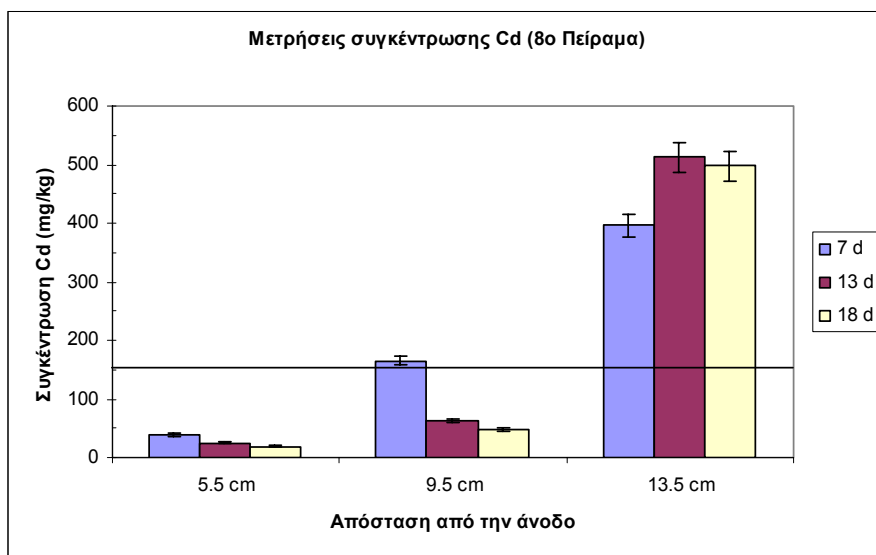


Διάγραμμα 5.31: Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 7^{ου} πειράματος την 7^η, 13^η και 18^η ημέρα

Σε αυτό το πείραμα παρατηρείται ότι, μετά από 7 ημέρες επεξεργασίας, η μεγαλύτερη ποσότητα καδμίου συσσωρεύεται στο μεσαίο τμήμα του εδάφους. Σύμφωνα με τον Yeung and Hsu [71], το EDTA ήταν πολύ αποτελεσματικό στο να δεσμεύει το κάδμιο στην διαλυμένη φάση σε εδάφη με pH μεγαλύτερο από 5. Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 5.23, κατά τις πρώτες 11 ημέρες το pH του εδάφους που βρίσκεται στο 3^ο τμήμα ήταν αλκαλικό. Έτσι, καθώς το EDTA μεταναστεύει προς την άνοδο, σχηματίζονται ανιονικά σύμπλοκα Cd-EDTA^- στη διαλυμένη φάση. Τα σύμπλοκα αυτά, λόγω του αρνητικού τους φορτίου, κινούνται προς την άνοδο μέσω του μηχανισμού της ηλεκτρομετανάστευσης. Επίσης, οι πολύ χαμηλές τιμές του pH στο 1^ο και 2^ο τμήμα οδηγούν στο σχηματισμό κατιόντων Cd^{2+} τα οποία μεταναστεύουν προς την κάθοδο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Η κίνηση των ανιονικών συμπλόκων Cd-EDTA^- προς την άνοδο και των κατιόντων Cd^{2+} προς την κάθοδο έχει σαν αποτέλεσμα την συσσώρευση του καδμίου στη μέση (2^ο τμήμα). Στο τέλος του πειράματος, λόγω των χαμηλών συνθηκών pH, το κάδμιο παρουσιάζεται υπό την μορφή κατιόντων Cd^{2+} στην διαλυμένη φάση και έτσι μεταναστεύει προς την κάθοδο και συσσωρεύεται στο 3^ο τμήμα όπως εξάλου φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα.

8^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα γίνεται πλύση του εδάφους με 10^{-2} M EDTA. Στην άνοδο προστίθεται 10^{-3} M EDTA και στην κάθοδο 10^{-2} M EDTA.



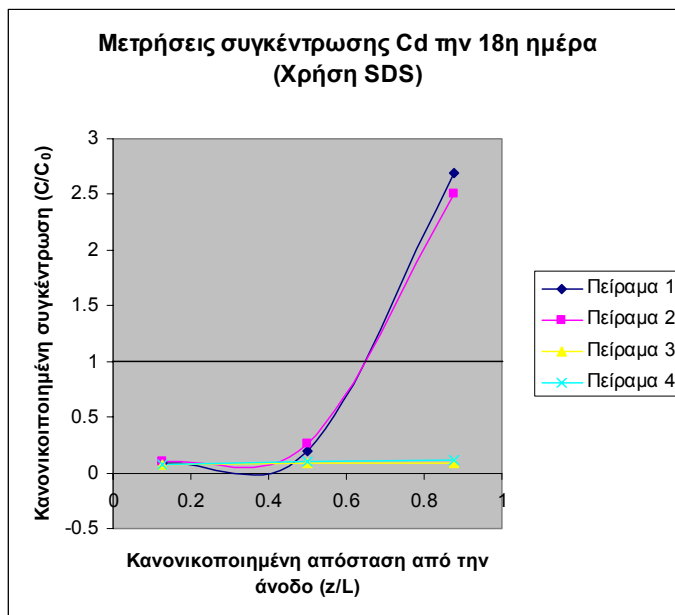
Διάγραμμα 5.32: Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 8^{ου} πειράματος την 7^η, 13^η και 18^η ημέρα

Οι χαμηλές τιμές του pH του εδάφους, όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.26, έχουν σαν αποτέλεσμα την παρουσία του καδμίου στο δείγμα υπό την μορφή κατιόντων Cd^{2+} στην διαλυμένη φάση και επομένως την μετανάστευσή του προς την κάθοδο. Ο σχηματισμός του Cd-EDTA^- δεν είναι θερμοδυναμικά πιθανός. Παρόλα αυτά, παρατηρείται πάλι συσσώρευση του καδμίου στο 3^ο τμήμα και το Cd^{2+} δεν μπορεί να μεταναστεύσει μέσα στην κάθοδο, πιθανώς λόγω του σχηματισμού ανιονικών συμπλόκων Cd-EDTA^- στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα της καθόδου τα οποία θα έχουν την τάση να μεταναστεύσουν πίσω προς την άνοδο. Στο τέλος του πειράματος, περισσότερο από το 85% της αρχικής συγκέντρωσης καδμίου κινητοποιήθηκε, μεταφέρθηκε προς την κάθοδο και συσσωρεύτηκε στο 3^ο τμήμα.

5.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων

5.3.1 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε το SDS και απόδοση αυτών

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης του SDS στην απομάκρυνση του Cd με την μέθοδο της ηλεκτροκινητικής, παριστάνεται ένα διάγραμμα όπου φαίνεται η κατανομή του Cd στο τέλος των πειραμάτων.



Διάγραμμα 5.33: Τελική συγκέντρωση του Cd των πειραμάτων 1, 2, 3 και 4

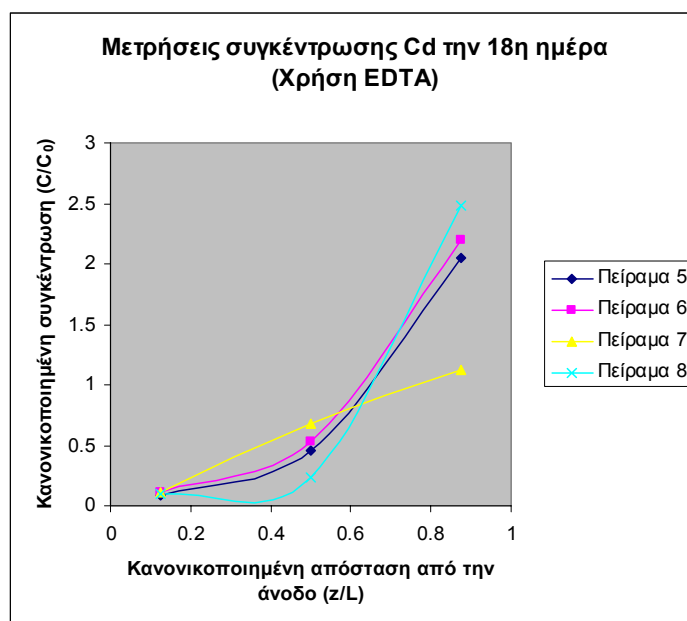
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.33, στο τέλος των πειραμάτων 1 και 2 το κάδμιο έχει μετακινηθεί από το 1^ο και το 2^ο τμήμα στο 3^ο τμήμα και συσσωρεύτηκε εκεί λόγω του υψηλού pH που επικρατούσε σε αυτό το τμήμα, το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την κατακρήμνιση του καδμίου ως υδροξείδιο ή την επαναπροσρόφηση στην επιφάνεια των σωματιδίων. Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι την 7^η ημέρα στο 1^ο πείραμα το κάδμιο που έχει μεταφερθεί στο 3^ο τμήμα ήταν μεγαλύτερο απ' ό,τι το αντίστοιχο στο 2^ο πείραμα. Αυτό συνέβη διότι το pH στο 2^ο τμήμα του 2^{ου} πειράματος παρέμεινε στην περιοχή του 6 μέχρι την 5^η ημέρα, ενώ στο 1^ο πείραμα το pH αυτές τις ημέρες άρχισε να μειώνεται αμέσως και την 4^η ημέρα είχε ήδη πέσει στο 3. Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι η απομάκρυνση του καδμίου δεν επηρεάζεται από την δράση του SDS ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Αυτό συμβαίνει διότι όταν προστίθεται στον θάλαμο της ανόδου, δεν μεταναστεύει και λόγω της ανιονικής του συμπεριφοράς έλκεται προς τη θετικά φορτισμένη άνοδο. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιείται στην κάθοδο, λόγω του υψηλού pH, που επικρατεί, κατακρημνίζεται ως άλας και δεν μπορεί να μεταναστεύσει μέσα στο έδαφος.

Ένα άλλο συμπέρασμα που εξάγεται από το διάγραμμα 5.33 είναι ότι τα πειράματα 3 και 4 είχαν τα ίδια τελικά αποτελέσματα. Αυτό σημαίνει ότι η χρήση του SDS σαν διάλυμα έκπλυσης ενισχύει την απομάκρυνση του καδμίου με την μέθοδο της ηλεκτροαπόλυσης. Αξιοσημείωτο όμως είναι ότι την 7^η ημέρα στο 4^ο πείραμα το κάδμιο είχε μεταφερθεί από το 1^ο και το 2^ο τμήμα και είχε συσσωρευτεί στο 3^ο τμήμα (διάγραμμα 5.16), ενώ στο 3^ο πείραμα το κάδμιο είχε αρχίσει

να απομακρύνεται από την 7^η κιόλας ημέρα. Συμπερασματικά λοιπόν, η συγκέντρωση του SDS που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να σημειωθεί απομάκρυνση του Cd σε μικρό χρονικό διάστημα είναι της τάξης του 10^{-2}M .

5.3.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε το EDTA και απόδοση αυτών

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας με EDTA στην απομάκρυνση του Cd, παριστάνεται ένα διάγραμμα όπου φαίνεται η κατανομή του Cd στο τέλος των πειραμάτων.



Διάγραμμα 5.34: Κατανομή των συγκεντρώσεων Cd την 18^η ημέρα των πειραμάτων 5, 6, 7 και 8

Συγκρίνοντας όλα τα πειράματα, προκύπτει ότι την 18^η ημέρα, το περισσότερο κάδμιο είχε συσσωρευτεί στο 3^ο τμήμα. Ο κύριος λόγος γι' αυτό ήταν το χαμηλό pH που επικρατούσε στο δείγμα του εδάφους. Παρότι παρατηρήθηκε μία πολύ σημαντική απομάκρυνση στο 1^ο και 2^ο τμήμα, δεν υπήρξε σημαντική μετανάστευση μέσα στην κάθοδο. Το κυριότερο εμπόδιο στην ολοκλήρωση της απομάκρυνσης ήταν ο σχηματισμός ανιονικών συμπλόκων Cd-EDTA^- , λόγω του υψηλού pH που επικρατεί στην κάθοδο, και της τάσης τους να κινηθούν προς την άνοδο.

5.3.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραμάτων για την μελέτη της δράσης του SDS και του EDTA

Στους πίνακες που ακολουθούν φαίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης κατά την διάρκεια όλων των πειραμάτων

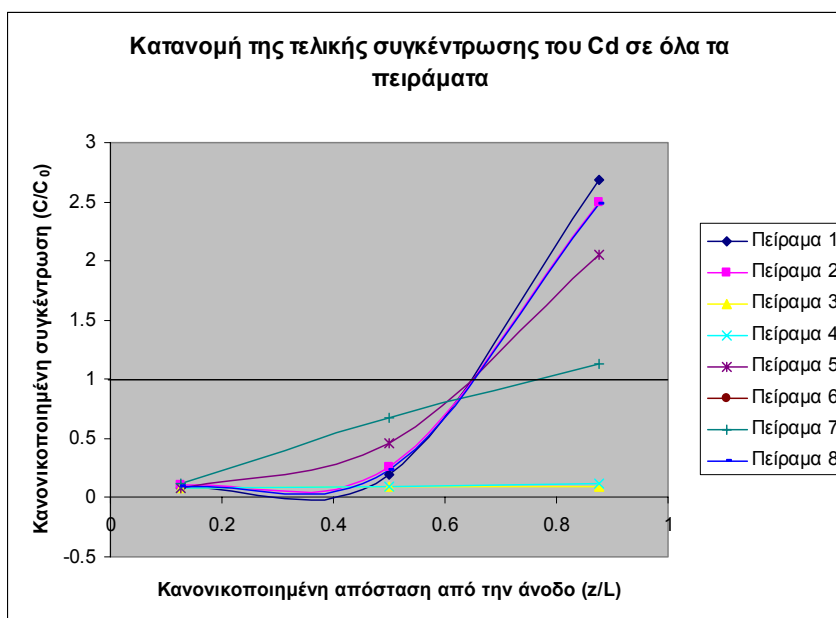
Πίνακας 5.3: Ποσοστά απομάκρυνσης κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων για την μελέτη της δράσης του SDS

		Απόσταση 5.5 cm από την άνοδο	Απόσταση 9.5 cm από την άνοδο	Απόσταση 13.5 cm από την άνοδο
7 ^η ημέρα				
	1 ^ο Πείραμα	84%	57%	-
	2 ^ο Πείραμα	85%	4%	-
	3 ^ο Πείραμα	89%	89%	65%
	4 ^ο Πείραμα	63%	60%	-
13 ^η ημέρα				
	1 ^ο Πείραμα	91%	73%	-
	2 ^ο Πείραμα	87%	42%	-
	3 ^ο Πείραμα	91%	89%	87%
	4 ^ο Πείραμα	90%	90%	85%
18 ^η ημέρα				
	1 ^ο Πείραμα	92%	80%	-
	2 ^ο Πείραμα	90%	74%	-
	3 ^ο Πείραμα	92%	91%	91%
	4 ^ο Πείραμα	92%	90%	88%

Πίνακας 5.4: Ποσοστά απομάκρυνσης κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων για την μελέτη της δράσης του EDTA

		Απόσταση 5.5 cm από την άνοδο	Απόσταση 9.5 cm από την άνοδο	Απόσταση 13.5 cm από την άνοδο
7 ^η ημέρα				
	5 ^ο Πείραμα	59%	23%	-
	6 ^ο Πείραμα	71%	-	40%
	7 ^ο Πείραμα	72%	-	30%

	8 ^ο Πείραμα	81%	17%	-
13 ^η ημέρα				
	5 ^ο Πείραμα	91%	38%	-
	6 ^ο Πείραμα	89%	35%	-
	7 ^ο Πείραμα	87%	27%	-
	8 ^ο Πείραμα	88%	68%	-
18 ^η ημέρα				
	5 ^ο Πείραμα	92%	54%	-
	6 ^ο Πείραμα	89%	47%	-
	7 ^ο Πείραμα	89%	33%	-
	8 ^ο Πείραμα	91%	76%	-



Διάγραμμα 5.35: Κατανομή της συγκέντρωσης του Cd την τελευταία ημέρα διεξαγωγής όλων των πειραμάτων

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα τα καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης παρατηρούνται στα πειράματα 3 και 4. Μελετώντας τα ποσοστά απομάκρυνσης αυτών, από τον πίνακα 5.3, παρατηρείται ότι στο πείραμα 4 τις πρώτες 7 ημέρες δεν είχε επιτευχθεί απομάκρυνση του καδμίου, ενώ στο πείραμα 3 η απομάκρυνση του καδμίου πραγματοποιείται σε αρκετά μεγάλο βαθμό από τις πρώτες κιόλας ημέρες της επεξεργασίας.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση του καδμίου πραγματοποιείται υπό τις συνθήκες του 3^{ου} πειράματος. Δηλαδή, η μέθοδος της ηλεκτροκινητικής στην απομάκρυνση του καδμίου έχει καλύτερα αποτελέσματα όταν το έδαφος εμπλουτίζεται με SDS με συγκέντρωση 10^{-2} M.

5.4 Αποτελέσματα των πειραμάτων Φυτοτοξικότητας

Στα πειράματα αυτά μελετάται η φυτοτοξικότητα του εδάφους που προκύπτει μετά από 18 ημέρες επεξεργασίας με την μέθοδο της ηλεκτροκινητικής, σε συνδυασμό με την εδαφική έκπλυση με χρήση EDTA. Όπως προαναφέρθηκε, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων, το επεξεργασμένο έδαφος χωρίστηκε σε τρία μέρη: το πρώτο απέχει από τα 3.5-7.5 cm από την άνοδο, το δεύτερο από τα 7.5-11.5 cm και το τρίτο από τα 11.5-15.5 cm για κάθε πείραμα. Πριν όμως την διεξαγωγή των πειραμάτων, έλαβαν χώρα κάποια πειράματα ελέγχου με σκοπό τον προσδιορισμό των επί τοις εκατό δεικτών βλάστησης (GI) των σπόρων που θα χρησιμοποιηθούν. Τα πειράματα ελέγχου επαναλαμβάνονται τρεις φορές. Οι δείκτες βλάστησης, με μια σχετική σταθερή απόκλιση μεταξύ των τριών επαναλήψεων, ήταν: $83 \pm 7\%$ για το *Sorghum saccharatum*, $96 \pm 6\%$ για το *Lepidium sativum* και $100 \pm 0\%$ για το *Sinapis alba*. Ο δείκτης ανάπτυξης είναι η πιο ευαίσθητη παράμετρος η οποία είναι ικανή να ερμηνεύσει την χαμηλή τοξικότητα που επηρεάζει την ανάπτυξη της ρίζας και του βλαστού [71].

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών αναγράφονται και στο άρθρο «Transport of cadmium and assessment of phytotoxicity after electrokinetic remediation», Apostolos Giannis, Evangelos Gidarakos, Antigoni Skouta, Journal of Environmental Management, 2007.

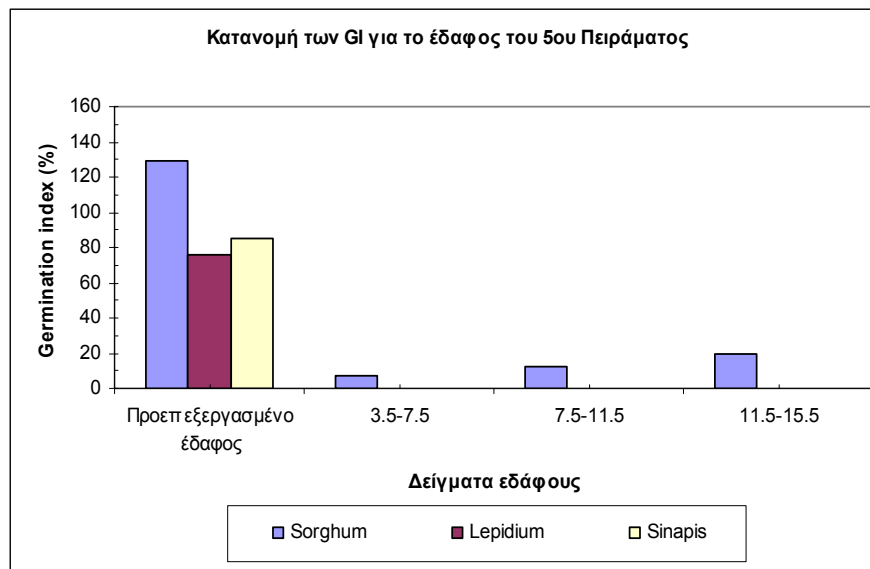
5.4.1 Πειράματα φυτοτοξικότητας

Στα διαγράμματα 5.36, 5.37, 5.38 και 5.39 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν εκθέτοντας τα τρία είδη σπόρων στο κάθε δείγμα του εδάφους.

Όπως προαναφέρθηκε, για την διεξαγωγή των πειραμάτων φυτοτοξικότητας χρησιμοποιήθηκε το έδαφος που προέκυψε μετά από 18 ημέρες ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας χρησιμοποιώντας το EDTA, δηλαδή το έδαφος που προέκυψε από τα πειράματα 5, 6, 7 και 8.

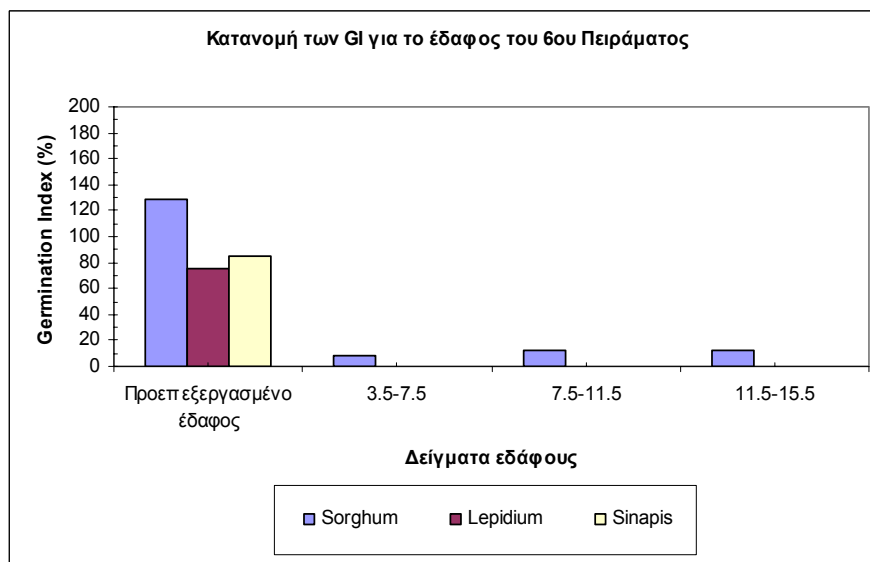
Γενικά, στο ανεπεξέργαστο έδαφος ο δείκτης βλάστησης για τον *S. saccharatum* ήταν υψηλότερος απ' ότι ο αντίστοιχος στο δείγμα ελέγχου. Αυτό συμβαίνει πιθανώς λόγω της διέγερσης που λαμβάνει χώρα στους σπόρους του *sorghum*. Αντίθετα, ο GI των *L. sativum* και *S. alba* μειώθηκε λόγω της παρουσίας του καδμίου που εμποδίζει την ανάπτυξη των σπόρων.

Πείραμα 5



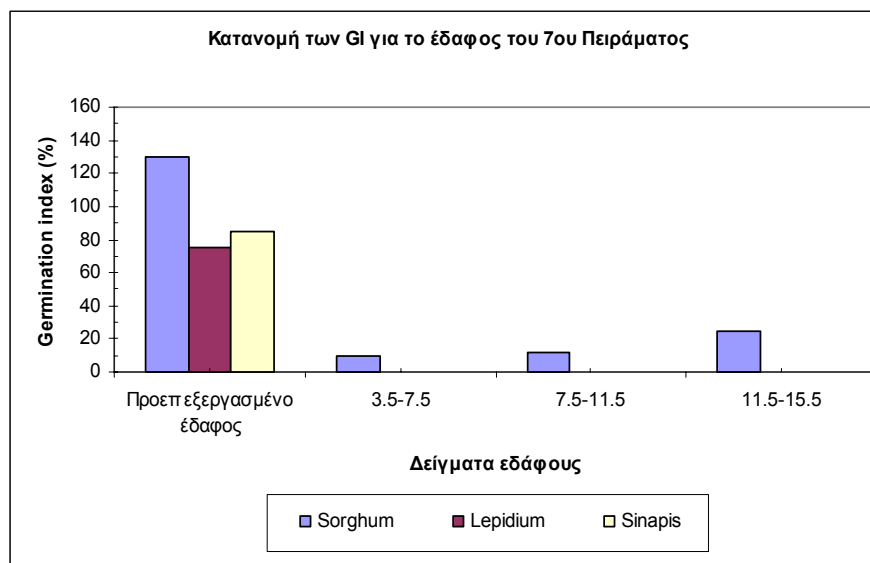
Διάγραμμα 5.36: Κατανομή των GI σε όλα τα δείγματα του εδάφους του πειράματος 5

Πείραμα 6



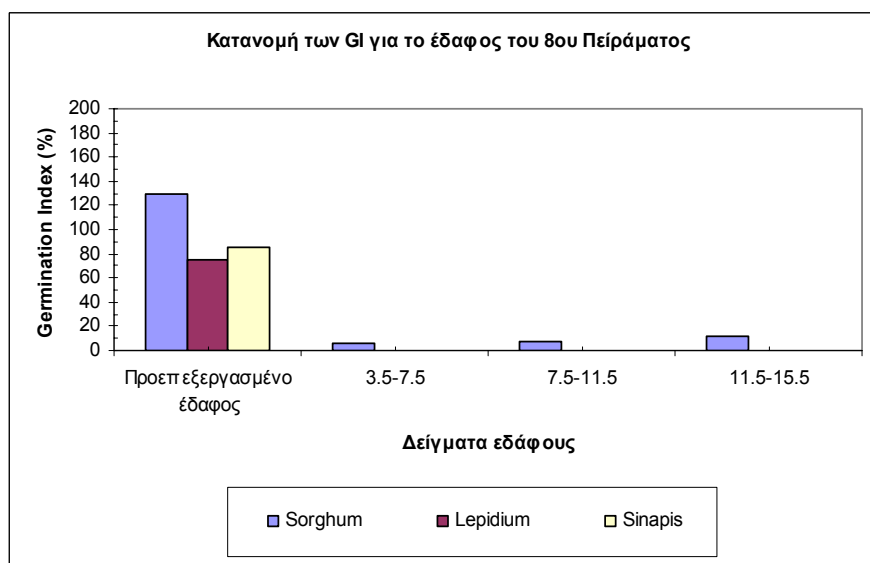
Διάγραμμα 5.37: Κατανομή των GI σε όλα τα δείγματα του εδάφους του πειράματος 6

Πείραμα 7



Διάγραμμα 5.38: Κατανομή των GI σε όλα τα δείγματα του εδάφους του πειράματος 7

Πείραμα 8



Διάγραμμα 5.39: Κατανομή των GI σε όλα τα δείγματα του εδάφους του πειράματος 8

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα, και στα τέσσερα πειράματα οι δείκτες GI παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα:

- Για τον σπόρο *S.saccharatum*, παρά την μεγάλη διαφορά που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις καδμίου μεταξύ των διαφόρων τμημάτων του εδάφους, οι δείκτες GI ήταν μικρότεροι από 20%. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο χαμηλό pH που επικρατεί στα διάφορα δείγματα του εδάφους μετά από 18 ημέρες επεξεργασίας αυτών με την μέθοδο της ηλεκτροκινητικής και το οποίο εμποδίζει την ανάπτυξη των σπόρων. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 5.17, 5.20, 5.23 και 5.26 το pH σε όλα τα δείγματα στο τέλος των πειραμάτων ήταν μικρότερο από 4. Επιπλέον συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5.36 έως 5.39 παρατηρείται ότι το 7^ο πείραμα παρουσιάζει τους μεγαλύτερους δείκτες βλάστησης και αυτό συμφωνεί με την παρατήρηση ότι στο πείραμα 7 πραγματοποιείται η μεγαλύτερη απομάκρυνση του καδμίου (διάγραμμα 5.31).

- Οι δείκτες GI για τους υπόλοιπους δύο σπόρους, *L. sativum* και *S. alba*, ήταν μηδέν για όλα τα πειράματα. Μόνο σε λίγες περιπτώσεις παρατηρήθηκε ανάπτυξη του σπόρου αλλά για πολύ λίγα cm, τόσο που θεωρείται μηδέν. Η μη ανάπτυξη των σπόρων οφείλεται πάλι στην επίδραση του χαμηλού pH που επικρατεί στα δείγματα του εδάφους. Το γεγονός ότι οι δύο αυτοί σπόροι δεν αναπτύχθηκαν καθόλου σε αντίθεση με τον *S. saccharatum* ο οποίος αναπτύχθηκε λίγο, υποδηλώνει ότι οι σπόροι *L. sativum* και *S. alba* είναι πιο ευαίσθητοι στις συνθήκες χαμηλού pH. Οι ρίζες γενικά είναι πιο ευπαθείς απ' ότι οι βλαστοί των φυτών. Μία άλλη παρατήρηση που μπορεί να διεξαχθεί είναι ότι σε αυτήν την περίπτωση δεν υπήρξε μεταφορά καδμίου από τις ρίζες στους βλαστούς.

Συμπερασματικά τα πειράματα φυτοτοξικότητας που διεξήχθησαν δείχνουν ότι τα εδάφη που έχουν υποστεί ηλεκτροκινητική επεξεργασία δεν είναι κατάλληλα για άμεση καλλιέργεια και ότι χρειάζονται περαιτέρω διαχείριση. Μία πιθανή μέθοδος είναι η προσθήκη ασβεστίου στο έδαφος που θα αυξήσει αμέσως το pH και θα το καταστήσει ασφαλή προς χρήση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετάται η ικανότητα απομάκρυνσης του καδμίου από το έδαφος με την μέθοδο της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. Η μέθοδος αυτή ενισχύεται με την χρήση απορρυπαντικών (SDS) και χηλικών αντιδραστηρίων (EDTA) τόσο ως διαλύματα έκπλυσης, όσο και ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Τα εδάφη που προέκυψαν μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία τους χρησιμοποιώντας το EDTA ελέγχθηκαν ως προς την ικανότητά τους να χρησιμοποιηθούν για μετέπειτα χρήση. Αυτό επιτυγχάνεται με την διεξαγωγή πειραμάτων φυτοτοξικότητας.

Πρώτ' από όλα, η χρήση του SDS ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα στα διαμερίσματα που τοποθετούνται τα ηλεκτρόδια, δεν ήταν σε θέση να διαλυτοποιήσει το κάδμιο καθώς δεν μπορούσε να μεταναστεύσει μέσα στο έδαφος. Όταν όμως το SDS χρησιμοποιήθηκε σαν διάλυμα έκπλυσης επιτεύχθηκε περισσότερο από 90% απομάκρυνση του καδμίου σε μικρό χρονικό διάστημα (18 ημέρες).

Με την χρήση του χηλικού αντιδραστηρίου EDTA τόσο ως διάλυμα έκπλυσης όσο και ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα παρατηρείται ότι η μετανάστευση του καδμίου προς την άνοδο ή την κάθοδο εξαρτιόταν από το pH του εδάφους. Το EDTA είναι πολύ αποτελεσματικό στην εκρόφιση του καδμίου το οποίο μεταναστεύει προς την άνοδο ως Cd-EDTA^- . Παρόλα αυτά, λόγω των χαμηλών τιμών pH στο έδαφος κοντά στην άνοδο, το κάδμιο υπάρχει στην μορφή Cd^{2+} και έτσι μεταναστεύει πίσω προς την κάθοδο. Στο τέλος των πειραμάτων, το περισσότερο κάδμιο έχει συσσωρευτεί στο τμήμα του εδάφους που βρίσκεται κοντά στην κάθοδο λόγω του χαμηλού pH που επικρατεί σε όλη τη μάζα του εδάφους.

Τέλος, η φυτοτοξικότητα μετά από ηλεκτροκινητική επεξεργασία αυξήθηκε κυρίως λόγω του χαμηλού pH. Παρά τα υψηλά επίπεδα απομάκρυνσης του καδμίου που επιτεύχθηκε στα δύο τρίτα του εδάφους, το χαμηλό pH του εδάφους προκάλεσε σημαντική αναστολή στην ανάπτυξη των ριζών και των σπόρων *Sorghum saccharatum*, *Lepidium sativum* και *Sinapis alba*.

6.2 Προτάσεις

Παρά το γεγονός ότι πραγματοποιήθηκαν ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνση του καδμίου (90%) χρησιμοποιώντας 10^{-2}M SDS σαν διάλυμα έκπλυσης για την ενίσχυση της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας, κρίνεται σκόπιμο να συνεχιστεί η έρευνα με σκοπό:

- την μελέτη απομάκρυνσης πολλαπλών βαρέων μετάλλων (Pb, Zn, Ni και Cu) και οργανικών ενώσεων (πετρελαιοειδή)
- την χρήση διαδοχικών εκχυλίσεων ώστε να διαπιστωθεί σε πιο κλάσμα του εδάφους βρίσκονται τα προσροφημένα βαρέα μέταλλα (εναλλάξιμα, ανθρακικά, οξείδια Fe/Mn, οργανικά, υπολειμματικά)
- την μελέτη της ηλεκτροκινητικής τεχνικής με εναλλαγές ανόδου-καθόδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]: B.J. Alloway, 1990. "Heavy Metals in Soils," Glasgow: Blackie, New York: Halsted Press.
- [2]: B. Γκέκας- N. Φραντζεσκάκη- E. Κατσίβελα, 2002. "Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών-Επικίνδυνων Αποβλήτων", Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [3]: Περισινάκη Α., 2004. Διπλωματική εργασία "Απομάκρυνση Φωσφορούχου Ψευδαργύρου (Zn_3P_2) από Ρυπασμένα Εδάφη με τη Μέθοδο της Ηλεκτροαπόπλυσης", Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [4]: Cynthia R. Evanko and David A. Dzambak, 1997. "Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater", Technology Evaluation Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Carnegie Mellon University, Department of Civil and Environmental Engineering, Pittsburgh, PA.
- [5]: US. EPA. "Recent Developments for in-situ Treatment of Metal Contaminated Soils", Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington D.C. 20460.
- [6]: Α. Οικονομόπουλος και Μ. Οικονομοπούλου, 2005. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις "Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών", Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [7]: World Health Organization (WHO), 1992, "Environmental Health Criteria 134: Cadmium," International Programme on Chemical Safety (IPCS) Monograph, Geneva.
- [8]: Jozef Plachy, Ahmad T. Jami, Regina R. Coleman, 1998. "Cadmium".
- [9]: Μπέλμπα Ε., 2005. Διπλωματική εργασία "Συνδυασμός Πλύσης και Ηλεκτροκινητικής Αποκατάστασης για την Απομάκρυνση Καδμίου από Ρυπασμένα Εδάφη", Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- [10]: Solucorp, "Cadmium".
- [11]: Roy J. Irwin, Mark Van Mouwerik, Lynette Stevens, Marion Dubler Seese and Wendy Basham, 1997. "Environmental Contaminants Encyclopedia: Cadmium Entry", National

- Park Service, Water Resources Divisions, Water Operations Branch, 1201 Oakridge Drive, Suite 250, Fort Collins, Colorado 80525.
- [12]: “Guidelines for Drinking-Water Quality. Health Criteria and other Supporting Information”, Second Edition, Volume 2, Office of Publication, WOW, Geneva 1966, Switzerland.
- [13]: Gunvor Marie Nyström, 2001. “Investigation of Soil Solution during Enhanced electro-dialytic Soil Remediation”, BYG · Danmarks Tekniske Universitet R-009.
- [14]: Yalcin B. Acar and Akram N. Alshawabkeh, 1993. “Principles of Electrokinetic Remediation”, Journal of Environmental Science and Technology, Volume 27, Issue 13, pp. 2638-2647.
- [15]: Ε. Γιδάρακος και Μ. Αϊβαλιώτη, 2005. “Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους”, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.
- [16]: Ε. Γιδάρακος, 2004. Πανεπιστημιακές Παραδόσεις “Τεχνολογίες Εξυγίανσης Εδαφών και Υπογείων Νερών”, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [17]: Α. Κούγκολος, 2005. “Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Μηχανική”, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [18]: Θ. Κουϊμτζής, Κ. Φυτιάνος, Κ. Σαμαρά, 1998. “Χημεία Περιβάλλοντος”, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- [19]: BADCAT Technologies, NFESC, 805-982-5560, DSN 551-5560.
- [20]: “Cadmium in Soils and Plants”. M. J. McLaughlin and B. R. Singh, Kluwer Academic Publishers, 1999 Netherland.
- [21]: Lenntech Water treatment & air purification Holding B.V., 1998-2005. “Cadmium-Cd”.
- [22]: World Health Organization (WHO) Regional Office for Europe, 2000. “Chapter 6.3: Cadmium”, Air Quality Guidelines-Second Edition, Copenhagen, Denmark.
- [23]: Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, Βρυξέλες, 16.7.2003, COM (2003) 423 τελικό, 2003/0164 (COD). Σχέδιο Πρότασης για “Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου”.
- [24]: Youn-Joo An, 2004. “Soil Ecotoxicity Assessment Using Cadmium Sensitive Plants”, Environmental Pollution 127, 21-26.
- [25]: Mark R. Bruins, Sanjay Kapil and Frederick W. Oehme, 2000. “Microbial Resistance to Metals in the Environment”, Ecotoxicology and Environment Safety 45, 198-207, Environmental Research, Section B.
- [26]: Dr Hilton Furness, 2003. “Cadmium in New Zealand. Its Presence and Management”, Fert Research.

- [27]: Liesbet Van Cauwenberghe, 1997. “Electrokinetics”, Technology Overview Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh.
- [28]: William J. Pack, 1997. “Electrokinetics as a Method of Contamination Remediation” Brigham Young University.
- [29]: “Chapter III. Electrokinetics”
- [30]: Jurate Virkutyte, Mika Sillanpää and Petri Latostenmaa, 2002. “Electrokinetic Soil Remediation-Critical Overview”, The Science of the Total Environment, Volume 289, Issues 1-3, pp.97-121.
- [31]: “Removal of Heavy Metals from Contaminated Soils at a former Naval Air Station. A Demonstration of Electrokinetic Remediation”, Geokinetics International, Inc., Berkeley, California and Naval Facilities Engineering Field Activity West, San Bruno, California, 1998.
- [32]: Y. B. Acar, R. J. Gale & G. Putnam, 1990. “Electrochemical Processing of Soil: Theory of pH Gradient Development by Diffusion and Linear Convection”, Journal of Environmental Science and Technology, Part A, 25, No. 6, pp. 687-714.
- [33]: J. T. Hamed, Y. B. Acar, and R. J. Gale, 1991. “Pb(II) Removal from Kaolinite Using Electrokinetics”. J. Geotech. Engng Div. Am. Soc. Civ. Engrs 117, No. 2, pp. 241-271.
- [34]: Y. B. Acar, J. T. Hamed, A. N. Alshawabkeh, and R. J. Gale, 1994. “Removal of Cadmium (II) from Saturated Kaolinite by the Application of Electrical Current”, Geotechnique 44. No. 2, pp. 239-254.
- [35]: Akram N. Alshawabkeh, Ph.D., PE, 2001. “Basics and Applications of Electrokinetic Remediation”, Federal University of Rio de Janeiro, Brazil.
- [36]: Krishna R. Reddy, and Supraja Chinthamreddy, 2003. “Sequentially Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals in Low Buffering Clayey Soils”, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering.
- [37]: Brian E. Reed, Patrick C. Carriere and Roderic Moore, 1996. “Flushing of a Pb(II) Contaminated Soil Using HCl, EDTA, and CaCl₂”, Journal of Environmental Engineering.
- [38]: Raman. Bassi, Shiv O. Prasner, B.K. Simpson, 2000, “Extraction of Metals from a Contaminated Sandy Soil Using Citric Acid,” Environmental Progress, Vol. 19, No. 4, pp. 275-282.
- [39]: Warren S. Perkins, 1998. “Surfactants-A Primer. An in-depth discussion of the behavior of common types of surfactants”, Dyeing, Printing & Finishing.

- [40]: Μάρακας Χαρίδημος, 2004. “Στερεά Απόβλητα Δυλιστηρίου και Ηλεκτροκινητική Επεξεργασία Ελαιώδους Λάσπης”
- [41]: JoAnn Quitmeyer, 2006. “Surfactants in Aqueous Cleaners”
- [42]: Ji-Won Yang, You-Jin Lee, Ji-Yeon Park, Sang-Joon Kim and Jae-Young Lee, 2005. “Application of APG and Calfax 16L-35 on Surfactant-Enhanced Electrokinetic Removal of Phenathrene from Kaolinite”, Engineering Geology 77, pp. 243-251.
- [43]: C. N. Mulligan, R. N. Yong and B. F. Gibbs, 2001. “Surfactant-Enhanced Remediation of Contaminated Soil: a review”, Engineering Geology 60, pp. 371-380.
- [44]: Ruey-an Doong, Ya-Wen Wu and Wen-gang Lei, 1998. “Surfactant Enhanced Remediation of Cadmium Contaminated Soils”, Department of Nuclear Science, National Tsing Hua University, Republic of China, Wat. Sci. Tech. Vol. 37, No. 8, pp. 65-71
- [45]: Symposium A: “Advanced Materials: from Fundamentals to Applications”
- [46]: Irene M. C. Lo and X. Y. Yang, 1999. “EDTA Extraction of Heavy Metals from Different Soil Fraction and Synthetic Soil”, Water, Air and Soil Pollution 109: pp.219-236, Netherlands.
- [47]: Chulsung Kim, Yongwoo Lee and Say Kee Ong, 2003 “Factors Affecting EDTA Extraction of Lead from Lead-Contaminated Soils”, Chemosphere 51, 845–853
- [48]: A. Barona, I. Aranguiz and A. Elías, 2001. “Metal associations in Soils before and after EDTA Extractive Decontamination: Implication for the Effectiveness of Further Clean-up Procedures”, Environmental Pollution 113, 79-85.
- [49]: Monica A. M. Kedziorek, Alain Dupuy, Alain C. M. Bourg and Fabric Compère, 1998. “Leaching of Cd and Pb from Polluted Soil during the Percolation of EDTA: Laboratory Column Experiments Modeled with a Non-Equilibrium Solubilization Step”, Environmental Science and Technology, 32, pp. 1609-1614.
- [50]: Darsh T. Wasan, Martin E. Ginn and Dinesh O. Shah. “Surfactants in Chemical/Process Engineering”, Surfactant Science Series, Volume 28, New York and Basel 1988, USA.
- [51]: Edward Macauley and Andrew Hong, 1995. “Chelation Extraction of Lead from Soil Using Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid”, Journal of Hazardous Materials 40, pp. 257-270
- [52]: Riyad Abumaizar and Luttful I. Khan, 1996. “Laboratory Investigation of Heavy Metal Removal by Soil Washing”, Cleveland State University, Journal of the Air and Waste Management Association, 46, pp. 765-768
- [53]: Riyad J. Abumaizar and Edward H. Smith, 1999. “Heavy metal contaminants removal by soil washing”, Southern Methodist University, Dallas, Journal of Hazardous Materials B70, pp. 71–86

- [54]: K.S. Jackson and G.B. Skippen, 1978. “Geochemical Dispersion of Heavy Metals via Organic Complexes: a Laboratory Study of Copper, Lead, Zinc and Nickel Behaviour at a Simulated Sediment-Water Boundary”, *Journal of Geochemical Exploration*, 10, pp 117-138.
- [55]: Joseph S.H. Wong, R. Edwin Hicks and Ronald F. Probst, 1997. “EDTA-Enhanced Electroremediation of Metal-Contaminated Soils”, Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, *Journal of Hazardous Materials* 55, pp. 61-79.
- [56]: Krishna R. Reddy, Swapna Danda and Richard E. Saichek, 2004. “Complicating Factors of Using Ethylenediamine Tetraacetic Acid to Enhanced Electrokinetic Remediation of Multiple Heavy Metals in Clayey Soils”, *Journal of Environment Engineering*, pp. 1357-1366.
- [57]: H. A. Elliott and N. L. Shastri. “Extractive Decontamination of Metal-Polluted Soils Using Oxalate”, *Water, Air & Soil Pollution* 1999, 110 (3-4), pp. 335-346.
- [58]: Q.R. Zeng, S. Sauve, H.E. Allen and W.H. Hendershot, 2005. “Recycling EDTA Solutions Used to Remediate Metal-Polluted Soils”, *Environmental Pollution* 133, 225–231.
- [59]: William H. Otto, W. Robert Carper and Cynthia K. Larive, 2001. “Measurement of Cadmium(II) and Calcium(II) Complexation by Fulvic Acids Using ^{113}Cd NMR”, *Environmental Science and Technology* 35, pp. 1463-1468
- [60]: V. P. Evangelou, M. Marsi and M. M. Vandiviere, 1999. “Stability of Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} -[illite-humic] complexes and pH influence”, *Plant and Soil* 213: pp. 63-74.
- [61]: Abidin Kaya and Yeliz Yukselen, 2005. “Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation”, *Journal of Hazardous Materials* B120, pp. 119–126.
- [62]: Ching Yyan, Chih-Huang Weng, 2004. “Remediating ethylbenzene-contaminated clayey soil by a surfactant-aided electrokinetic (SAEK) process”, *Chemosphere* 57, 225-232.
- [63]: Albert T. Yeung, Cheng-non Hsu and Rajendra M. Menon, 1997. “Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction”, *Journal of Hazardous Materials* 55, pp. 221-237
- [64]: Tam, N.F.Y., Tiquia, S., 1994. Assessment toxicity of spent pig litter using a seed germination technique. *Resources, Conservation and Recycling*. 11, 261–174.

- [65]: Dimitris P. Komolis, Emmanouil Karatzas and C.P. Halvadakis, 2005. “The Effect of Olive Mill Wastewater on Seed Germination after Various Pretreatment Techniques”, *Journal of Environmental Management* 74, pp. 339-348.
- [66]: Krishna R. Reddy, Supraja Chinthamreddy and Ashraf Al-Hamdani, 2001. “Synergistic Effects of Multiple Metal Contaminants on Electrokinetic Remediation of Soils”, John Wiley & Sons, Inc.
- [67]: L.G. Sah and I.Y. Chen, 1998. “Study of the Electrokinetic Process on Cd and Pb-Spiked Soils”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 58, pp. 301-315.
- [68]: Jaesup Kim and Kisay Lee, 1999. “Effects of Electric Field Directions on Surfactant Enhanced Electrokinetic Remediation of Diesel-Contaminated Sand Column”, *Journal Science Health A34(4)*, pp. 863-877.
- [69]: Evangelos Gidarakos and Apostolos Giannis, “Chelate Agents Enhanced Electrokinetic Remediation for Removal Cadmium and Zinc by Conditioning Catholyte pH”, Technical University of Crete, Chania, Greece
- [70]: Albert T. Yeung and Cheng-non Hsu, 2005. “Electrokinetic Remediation of Cadmium-Contaminated Clay”, *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING*, 298-304.
- [71]: Zucconi, F., Pera, A., Forte, M., de Bertoldi, M., 1981. Evaluating toxicity of immature compost. *Biocycle*. 22(2), 54–57.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

I. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

• Πείραμα 1

Μετρήσεις pH

Ημέρα/pH	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	3.91	6.94	6.91	6.99	4.40
1	1.90	3.09	7.09	7.49	11.00
2	1.78	3.05	6.73	9.78	11.16
3	1.75	3.00	5.35	10.55	11.78
4	1.73	2.91	3.30	12.14	12.14
5	1.74	2.95	3.00	11.96	11.98
6	1.54	2.90	3.16	11.89	12.01
7	1.48	2.47	3.27	11.88	12.03
8	1.46	2.67	3.17	11.37	12.07
9	1.41	2.49	3.12	11.49	12.15
10	1.40	2.45	3.08	11.55	12.00
11	1.35	2.40	3.06	11.74	12.00
12	1.37	2.20	2.88	9.69	12.12
13	1.29	2.42	3.21	8.99	12.06
14	1.29	2.35	3.45	8.16	12.13
15	1.40	2.16	3.12	6.55	12.11
16	1.35	2.16	3.35	6.48	11.41
17	1.35	2.00	3.55	6.00	11.40
18	1.33	1.81	3.8	5.33	11.32

Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

Ημέρα/redox (mV)	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	241	225	225	236	309
1	385	241	201	-22	-625
2	415	325	190	-180	-685
3	425	335	220	-350	-700
4	418	330	260	-461	-778
5	280	311	248	-416	-877
6	244	320	337	-555	-883
7	279	330	201	-571	-850
8	268	403	220	-638	-850

9	258	370	226	-614	-825
10	330	380	250	-620	-835
11	380	429	263	-634	-879
12	348	388	259	-579	-779
13	304	432	246	-538	-782
14	330	459	239	-385	-789
15	393	418	190	-344	-800
16	333	466	182	-101	-847
17	370	450	195	-135	-850
18	408	482	199	-138	-836

Μετρήσεις ρεύματος

Ημέρα	Ρεύμα (mA)
0	19.90
1	22.04
2	24.30
3	22.00
4	17.29
5	16.67
6	13.37
7	12.17
8	11.52
9	11.19
10	10.50
11	9.59
12	10.40
13	8.89
14	8.50
15	7.42
16	7.31
17	7.20
18	7.10

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd σε ppm

	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm
7^η ημέρα	24.54	65.9	360
13^η ημέρα	14.51	41.9	390
18^η ημέρα	13.85	25	410

• Πείραμα 2

Μετρήσεις pH

Ημέρα/pH	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	4.78	6.7	6.7	6.7	4
1	2.53	6.64	6.68	6.94	11.42
2	2.12	5.75	8.17	8.88	11.75
3	1.96	2.99	6.14	11.53	11.79
4	1.96	2.81	6.1	11.59	11.77
5	1.89	2.76	2.92	12.05	12.01
6	1.85	2.70	2.90	12.07	12
7	1.85	2.61	2.87	12.10	11.86
8	1.84	2.70	2.90	11.92	11.73
9	1.71	2.57	3.15	11.76	11.61
10	1.58	2.77	3.17	11.78	11.54
11	1.50	2.75	3.09	11.59	11.42
12	1.50	2.75	3.20	11.60	11.4
13	1.51	2.70	3.49	11.47	11.39
14	1.62	2.77	3.50	11.29	11.48
15	1.68	2.70	3.60	10.62	11.38
16	1.70	2.40	3.90	10.20	11.34
17	1.74	2.30	4.10	10.16	11.35
18	1.66	2.27	3.70	8.48	11.4

Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

Ημέρα/redox (mV)	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	347	212	212	211	238
1	198	213	221	256	-879
2	191	115	110	12	-905
3	203	145	126	-279	-910
4	222	187	156	-381	-899
5	220	150	293	-410	-913
6	215	160	300	-450	-910
7	216	173	398	-489	-900
8	210	217	394	-683	-892
9	256	280	419	-678	-872
10	305	186	373	-675	-844
11	338	190	411	-678	-768
12	340	250	380	-700	-750
13	343	310	269	-705	-702
14	328	347	187	-617	-650
15	377	350	193	-587	-450
16	380	365	180	-500	-400

17	442	397	158	-462	-310
18	402	389	122	-202	-269

Μετρήσεις ρεύματος

Ημέρα	Ρεύμα (mA)
0	12.31
1	14.22
2	15.47
3	19.49
4	20.41
5	19.34
6	15.40
7	12.20
8	9.61
9	6.16
10	5.55
11	7.21
12	7.00
13	6.78
14	7.00
15	5.50
16	5.30
17	5.09
18	5.07

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd σε ppm

	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm
7^η ημέρα	22.75	145.4	260.71
13^η ημέρα	20.19	88.6	330
18^η ημέρα	15.77	40.15	380

• Πείραμα 3

Μετρήσεις pH

Ημέρα/pH	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	4.15	6.45	6.52	6.54	4
1	2.15	3.51	6.12	8.15	11.52
2	1.55	2.44	5.69	11.79	12.21
3	1.63	2.67	2.63	11.60	12.20
4	1.56	2.17	2.49	10.57	4.40
5	1.45	2.19	2.38	8.04	4.56
6	1.54	2.13	2.46	6.22	4.59
7	1.44	2.18	2.36	2.45	4.55
8	1.37	2.12	2.30	3.08	4.60
9	1.42	2.55	2.68	2.80	5.07
10	1.59	2.57	2.68	3.04	5.47
11	1.49	2.23	2.64	2.77	5.79
12	1.35	2.19	2.51	2.68	5.82
13	1.37	2.08	2.40	2.57	5.78
14	1.42	2.04	2.35	2.52	5.87
15	1.39	2.12	2.41	2.54	5.93
16	1.29	1.86	2.17	2.34	7.40
17	1.07	1.70	2.09	2.41	10.80
18	0.97	1.77	2.21	2.35	11.60

Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

Ημέρα/redox (mV)	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	265	259	248	247	245
1	286	265	312	-159	-560
2	314	268	414	-236	-931
3	326	278	454	-394	-936
4	322	355	428	-379	-512
5	323	395	115	-371	-525
6	310	449	35	-189	-598
7	324	388	52	77	-476
8	400	369	45	174	-428
9	354	400	-87	165	-520
10	312	424	-59	145	-538
11	330	398	-79	153	-562
12	362	376	-84	140	-552
13	374	397	-79	158	-561
14	369	410	-56	200	-558
15	313	388	-78	252	-560
16	344	406	-41	141	-590

17	345	389	-65	69	-847
18	398	397	-178	-31	-897

Μετρήσεις ρεύματος

Ημέρα	Ρεύμα (mA)
0	18.77
1	22.45
2	27.08
3	29.81
4	35.15
5	34.77
6	30.78
7	29.42
8	27.16
9	25.65
10	26.52
11	25.12
12	22.93
13	21.53
14	19.81
15	20.59
16	23.54
17	23.98
18	24.15

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd σε ppm

	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm
7^η ημέρα	17.01	17.27	52.23
13^η ημέρα	12.96	16.52	19.82
18^η ημέρα	11.98	13.24	14.21

• Πείραμα 4

Μετρήσεις pH

Ημέρα/pH	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	4.19	6.34	6.45	6.45	4
1	2.98	4.42	6.23	9.12	9.78
2	1.95	2.58	6.00	11.52	12.10
3	1.86	2.57	3.14	11.09	4.31
4	1.68	2.31	2.87	9.60	5.14
5	1.57	2.22	2.60	7.71	5.26
6	1.60	2.20	2.80	5.80	5.15
7	1.53	2.60	2.74	3.77	11.65
8	1.45	2.69	2.56	3.03	12.45
9	1.65	2.82	2.88	3.00	12.12
10	1.75	2.57	2.76	2.91	12.18
11	1.54	2.41	2.58	2.90	12.15
12	1.42	2.25	2.50	2.85	12.12
13	1.45	2.19	2.47	2.71	12.16
14	1.33	2.04	2.34	2.55	12.06
15	1.48	2.03	2.44	2.55	11.86
16	1.31	2.08	2.24	2.54	11.50
17	1.18	2.07	2.28	2.43	11.84
18	1.19	2.08	2.25	2.57	11.51

Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

Ημέρα/redox (mV)	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	260	245	240	242	250
1	285	219	246	-89	-560
2	305	165	289	-184	-869
3	305	173	276	-267	-673
4	335	284	289	-349	-404
5	324	294	357	-375	-456
6	343	329	379	-118	-523
7	325	348	214	92	-883
8	351	378	168	109	-931
9	302	356	148	137	-940
10	323	301	128	74	-913
11	343	301	112	71	-928
12	369	245	165	27	-934
13	382	253	198	159	-917
14	398	312	206	224	-918
15	351	278	131	282	-889
16	357	269	182	200	-887

17	378	267	145	204	-888
18	398	308	158	215	-889

Μετρήσεις ρεύματος

Ημέρα	Ρεύμα (mA)
0	17.30
1	20.19
2	20.51
3	22.91
4	24.43
5	24.17
6	24.20
7	23.94
8	23.82
9	19.12
10	16.88
11	16.31
12	15.70
13	15.77
14	15.45
15	14.96
16	14.90
17	13.45
18	13.32

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd σε ppm

	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm
7^η ημέρα	56.23	60.13	330
13^η ημέρα	14.46	15.74	23.37
18^η ημέρα	11.82	14.89	18.11

• Πείραμα 5

Μετρήσεις pH

Ημέρα/pH	Άνοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	3.12	6.94	7.05	7.02	2.90
1	2.29	5.13	7.16	7.31	3.80
2	2.12	2.57	7.21	7.81	3.85
3	2.15	2.51	6.52	9.21	4.02
4	1.99	2.23	4.00	11.42	4.52
5	1.88	2.21	2.39	12.07	12.08
6	1.79	2.13	2.40	10.78	12.11
7	1.72	1.73	2.35	9.38	12.35
8	1.75	1.86	2.41	5.65	12.57
9	1.48	1.71	2.16	3.95	12.59
10	1.40	1.57	1.95	3.94	12.60
11	1.42	1.49	1.95	3.91	12.99
12	1.29	1.43	1.82	3.95	12.89
13	1.29	1.43	1.89	4.16	12.82
14	1.29	1.39	2.02	4.23	12.92
15	1.26	1.33	2.05	3.95	12.80
16	1.18	1.43	2.15	3.74	13.03
17	1.16	1.34	2.24	3.70	12.62
18	1.11	1.35	2.15	3.75	12.64

Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

Ημέρα/redox (mV)	Άνοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	226	196	192	192	260
1	272	194	198	204	-445
2	227	189	53	8	-449
3	227	266	95	-66	-458
4	246	225	115	-277	-463
5	407	248	236	-406	-473
6	436	311	215	-411	-541
7	507	346	212	-451	-560
8	490	415	231	154	-431
9	496	397	211	236	-410
10	521	418	233	195	-402
11	475	391	238	110	-444
12	499	425	233	130	-398
13	507	458	229	145	-363
14	484	467	237	195	-325
15	493	444	208	165	-385
16	498	427	205	124	-326

17	489	439	205	146	-307
18	505	442	214	199	-332

Μετρήσεις ρεύματος

Ημέρα	Ρεύμα (mA)
0	12.64
1	16.15
2	16.61
3	16.28
4	21.75
5	28.16
6	29.16
7	26.73
8	25.88
9	24.24
10	20.93
11	21.85
12	19.36
13	18.13
14	15.97
15	14.43
16	10.63
17	10.50
18	8.57

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd σε ppm

	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm
7^η ημέρα	82.59	154.66	310.69
13^η ημέρα	17.24	124.16	357.44
18^η ημέρα	16.25	91.25	411.51

• Πείραμα 6

Μετρήσεις pH

Ημέρα/pH	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	3.14	6.80	6.77	6.82	3.02
1	2.39	4.10	6.91	8.72	4.18
2	2.12	2.76	6.94	8.69	4.52
3	1.89	2.59	6.60	10.60	4.61
4	1.92	2.18	4.18	11.84	3.79
5	1.85	2.11	3.56	11.15	4.59
6	1.73	2.00	2.93	12.22	4.41
7	1.77	1.94	2.26	12.35	12.57
8	1.59	1.73	2.17	11.53	12.96
9	1.62	1.81	2.27	7.78	13.02
10	1.64	1.74	2.11	6.21	13.16
11	1.67	1.66	2.01	5.88	13.12
12	1.53	1.67	1.90	5.26	13.28
13	1.50	1.69	2.02	4.50	12.98
14	1.52	1.57	1.87	4.63	13.23
15	1.36	1.53	1.76	3.50	13.18
16	1.39	1.5	1.74	3.45	13.11
17	1.38	1.55	1.84	3.20	12.52
18	1.37	1.39	1.80	3.19	12.60

Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

Ημέρα/redox (mV)	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	278	164	155	150	347
1	292	189	164	139	-292
2	351	338	239	136	-441
3	403	423	281	69	-383
4	409	366	361	-231	-328
5	422	388	342	-356	-335
6	448	395	322	-418	-326
7	442	344	263	-344	-633
8	480	375	275	-70	-565
9	474	410	232	125	-439
10	482	405	213	198	-461
11	462	435	222	208	-404
12	480	453	212	394	-407
13	482	453	231	363	-437
14	474	444	239	372	-364
15	483	432	234	172	-364
16	489	461	242	54	-346

17	474	452	229	-32	-392
18	489	444	217	-12	-359

Μετρήσεις ρεύματος

Ημέρα	Ρεύμα (mA)
0	15.61
1	14.46
2	14.34
3	14.90
4	21.53
5	23.45
6	27.98
7	33.34
8	31.56
9	21.30
10	20.11
11	18.73
12	16.10
13	15.60
14	15.99
15	12.69
16	11.26
17	8.62
18	6.55

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd σε ppm

	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm
7 d	43,472	288,8	91,2
13 d	17,176	98,8	309,472
18 d	16,568	80,56	334,4

• Πείραμα 7

Μετρήσεις pH

Ημέρα/pH	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	3.91	6.83	6.93	7.02	3.30
1	2.84	6.73	7.11	7.32	10.63
2	2.21	3.11	7.15	8.94	11.60
3	1.97	2.90	7.59	10.31	11.78
4	1.92	2.88	8.56	11.08	11.92
5	1.92	2.83	5.14	11.97	12.04
6	1.90	2.84	3.49	12.00	12.01
7	1.93	2.84	3.15	11.88	11.99
8	1.84	2.90	3.28	12.25	12.42
9	1.80	2.94	3.06	11.53	12.37
10	1.63	2.85	3.15	10.72	12.40
11	1.51	2.74	3.10	10.81	12.57
12	1.50	2.64	3.35	7.31	12.48
13	1.45	2.77	3.53	6.15	12.40
14	1.42	2.72	3.42	4.75	12.54
15	1.29	2.78	3.28	4.50	12.28
16	1.30	2.61	3.35	4.70	12.52
17	1.24	2.62	3.29	3.43	12.19
18	1.25	2.57	3.32	3.02	12.05

Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

Ημέρα/redox (mV)	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	258	224	202	194	254
1	271	256	154	176	-456
2	289	335	185	181	-526
3	322	274	66	-22	-579
4	315	259	55	-314	-919
5	292	305	289	-471	-888
6	389	378	395	-493	-456
7	397	363	396	-505	-442
8	424	334	385	-531	-430
9	407	401	358	-630	-515
10	412	358	355	-547	-396
11	429	305	275	-377	-436
12	398	312	235	-357	-384
13	427	416	256	95	-458
14	393	462	374	135	-398
15	414	453	265	283	-415
16	410	413	301	228	-474

17	410	425	394	356	-353
18	395	359	360	360	-339

Μετρήσεις ρεύματος

Ημέρα	Ρεύμα (mA)
0	7.59
1	9.53
2	12.56
3	12.27
4	16.04
5	16.53
6	14.54
7	13.63
8	12.17
9	11.77
10	10.43
11	10.71
12	10.46
13	12.36
14	12.10
15	11.45
16	10.47
17	9.35
18	7.80

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd σε ppm

	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm
7 d	56,89	335,15	140,6
13 d	26,21	145,37	315,15
18 d	22,95	135,15	225,35

• Πείραμα 8

Μετρήσεις pH

Ημέρα/pH	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	3.62	6.12	6.20	6.13	3.20
1	2.51	3.10	6.37	7.26	11.68
2	2.19	2.74	6.91	11.74	12.24
3	1.81	2.57	4.69	12.05	12.39
4	1.85	2.57	4.57	12.16	12.61
5	1.76	2.61	4.35	10.12	12.65
6	1.70	2.79	4.24	9.41	12.76
7	1.80	3.01	4.19	7.90	12.48
8	1.76	3.05	4.32	6.94	13.10
9	1.82	3.09	4.12	5.59	13.08
10	1.70	2.91	3.52	4.89	13.14
11	1.70	2.98	3.54	4.80	12.99
12	1.65	2.57	3.33	3.47	13.16
13	1.57	1.96	3.31	3.38	12.90
14	1.59	1.78	3.00	3.46	13.03
15	1.51	1.67	3.01	3.57	12.92
16	1.55	1.68	3.06	3.38	12.16
17	1.51	1.64	3.08	3.30	11.84
18	1.51	1.61	2.95	3.24	11.46

Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

Ημέρα/redox (mV)	Ανοδος	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm	Κάθοδος
0	278	278	204	183	278
1	295	375	255	202	-295
2	306	404	277	-199	-313
3	370	470	419	-246	-328
4	401	442	412	-402	-319
5	422	450	326	-354	-330
6	458	454	254	-328	-337
7	443	425	297	-164	-357
8	453	435	311	-160	-285
9	418	434	369	309	-368
10	444	398	336	311	-375
11	433	418	308	389	-362
12	449	426	304	310	-380
13	412	404	220	316	-386
14	432	441	376	356	-339
15	447	450	366	361	-333
16	437	434	344	344	-316

17	438	424	335	338	-302
18	449	425	317	297	-329

Μετρήσεις ρεύματος

Ημέρα	Ρεύμα (mA)
0	17.09
1	18.09
2	23.81
3	25.39
4	25.88
5	24.56
6	23.15
7	21.89
8	18.19
9	16.88
10	15.45
11	14.99
12	14.30
13	12.61
14	9.50
15	8.27
16	4.32
17	4.74
18	2.56

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd σε ppm

	5.5 cm	9.5 cm	13.5 cm
7 d	38,86	165,6	395,56
13 d	24,77	63,65	512,61
18 d	18,6	47,55	497,74

II. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

• Πείραμα 5

GI (%)	Sorghum	Lepidium	Sinapis
Προεπεξεργασμένο έδαφος	129.4	75.65	85.27
3.5-7.5	7	0.4	0.4
7.5-11.5	12	0.4	0.4
11.5-15.5	20	0.4	0.4

• Πείραμα 6

GI (%)	Sorghum	Lepidium	Sinapis
Προεπεξεργασμένο έδαφος	129.4	75.65	85.27
3.5-7.5	7.63	0.4	0.4
7.5-11.5	12.21	0.4	0.4
11.5-15.5	12.66	0.4	0.4
Δείγμα ελέγχου	100	100	0.4

• Πείραμα 7

GI (%)	Sorghum	Lepidium	Sinapis
Προεπεξεργασμένο έδαφος	129.4	75.65	85.27
3.5-7.5	10	0.4	0.4
7.5-11.5	12	0.4	0.4
11.5-15.5	25	0.4	0.4

• Πείραμα 8

GI (%)	Sorghum	Lepidium	Sinapis
Προεπεξεργασμένο έδαφος	129.4	75.65	85.27
3.5-7.5	5.62	0.4	0.4
7.5-11.5	6.92	0.4	0.4
11.5-15.5	11.3	0.4	0.4
Δείγμα ελέγχου	100	100	100

