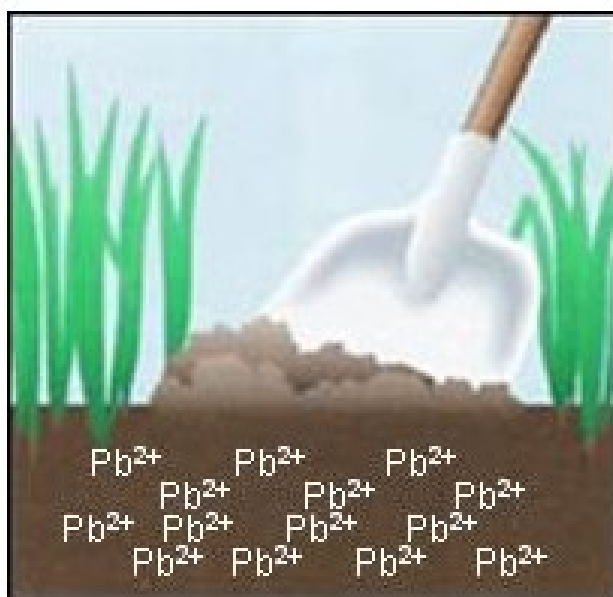


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΥΚΛΟΥ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ



ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΕΠΙΒΑΡΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΜΟΛΥΒΔΟ.
ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ - ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ -
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΑΠΑΝΩΝ.

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

ΑΝΔΡΟΝΙΚΗ ΠΑΠΑΦΙΛΙΠΠΑΚΗ

ΧΑΝΙΑ 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	3
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
1 ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	8
1.1 Ατμόσφαιρα	8
1.2 Υδάτινοι Πόροι	8
1.3 Έδαφος.....	9
1.4 Φυτά	11
2 ΜΟΛΥΒΔΟΣ	13
2.1 Γενικά	13
2.2 Ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα	13
2.3 Ο μόλυβδος στο έδαφος	14
2.4 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με μόλυβδο και χημική συμπεριφορά του μολύβδου στο έδαφος	15
2.5 Τοξικότητα μολύβδου	18
2.5.1 Γενικά	18
2.5.2 Οι επιπτώσεις του Pb στον άνθρωπο	19
2.5.3 Οι επιπτώσεις στα πειραματόζωα	21
2.5.4 Τοξικότητα μολύβδου στα φυτά	22
3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ	24
3.1 Απομάκρυνση και καταστροφή της πηγής ρύπανσης	24
3.2 Επεξεργασίες ακινητοποίησης	25
3.2.1 Απομόνωση και συγκράτηση.....	25
3.2.2 Τεχνολογίες στερεοποίησης/ σταθεροποίησης (S/S)	27
3.2.3 In situ S/S επεξεργασία	28
3.2.4 In Situ Υαλοποίηση (In Situ Vitrification)	31
3.2.5 Σταθεροποίηση/ στερεοποίηση του μολύβδου στο έδαφος	32
3.3 Πυρομεταλλουργικός διαχωρισμός	37
3.4 Χημική αποκατάσταση του εδάφους	42
3.5 Εδαφική έκπλυση (soil flushing).....	45
3.5.1 Απομάκρυνση του μολύβδου από ρυπασμένα εδάφη με εδαφική έκπλυση	49
3.6 Πλύσιμο εδάφους (Soil washing ή chemical leaching)	53
3.7 Ηλεκτροκινητικές μέθοδοι επεξεργασίας	56

3.7.1	Απομάκρυνση των μετάλλων	64
3.7.2	Ηλεκτροκινητικές διαδικασίες αποκατάστασης εδαφών.....	65
3.7.3	Απομάκρυνση μολύβδου από το έδαφος.....	71
3.7.4	Μετανάστευση Pb στα εδάφη	72
3.7.5	Αποδοτικότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη	73
3.8	Βιολογική αποκατάσταση του εδάφους (από μικροοργανισμούς)	74
3.8.1	Βιοαποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με μόλυβδο από μικροοργανισμούς.....	80
3.8.2	In situ τεχνικές βιο-αποκατάστασης του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα	81
3.9	Φυτοεξυγίανση	83
3.9.1	Φυτοεξυγίανση με δενδρώδεις καλλιέργειες.....	89
3.9.2	Φυτοεξυγίανση με ποώδεις καλλιέργειες	94
3.9.3	Καλλιεργητικές τεχνικές για την βελτιστοποίηση της φυτοεξυγίανσης	95
3.9.4	Πρόσληψη μολύβδου από τα φυτά και φυτοεξυγίανση.....	98
4	ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ	107
4.1	Γενικά κριτήρια για την επιλογή της τεχνολογίας.....	107
4.2	Ειδικά κριτήρια για την επιλογή της τεχνολογίας.....	111
4.3	Τεχνικές στη διαχείριση οργανομεταλλικών συμπλόκων.....	120
4.3.1	Επιδράσεις των μετάλλων στη βιοαποκατάσταση των οργανικών ουσιών	120
4.3.2	Επιδράσεις των μετάλλων στην αποτέφρωση των οργανικών ουσιών	122
4.3.3	Στερεοποίηση / σταθεροποίηση των μικτών οργανικών και ανόργανων αποβλήτων (βασιζόμενες στο τσιμέντο).....	125
5	ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ..	128
5.1	Κόστη των κυριότερων τεχνολογιών.....	131
6	ΕΠΙΒΑΡΥΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ Pb ΚΑΙ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ..	135
7	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	145

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Μέσες συγκεντρώσεις του Pb (mg Pb/Kg) στους κυριότερους τύπους πετρωμάτων	14
Πίνακας 2. Ολικές συγκεντρώσεις Pb (mg Pb/kg) σε επιφανειακά εδάφη υπολογισμένα σε παγκόσμια κλίμακα	15
Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις του Pb(mg/Kg) σε διάφορα γεωργικά υλικά	16
Πίνακας 4. Διακύμανση, αριθμητικός Μ.Ο. και γεωμετρικός Μ.Ο. συγκεντρώσεων Pb (ppm) σε εδάφη περιφερειακά και σε απόσταση 20m από κύριους δρόμους της Αθήνας.	16
Πίνακας 5. Συγκεντρώσεις του Pb ανάλογα με τις χρήσεις γης.....	17
Πίνακας 6. Συγκεντρώσεις του Pb (ppm) στο έδαφος γύρω από κτίρια διαφορετικής ηλικίας	17
Πίνακας 7. Θερμοκρασία αστάθειας για μέταλλα και τα κύρια πτητικά είδη για τα απόβλητα με και χωρίς ιόντα χλωριδίων.....	124
Πίνακας 8. Κόστη των διαφόρων τεχνολογιών αποκατάστασης εδάφους.	134
Πίνακας 9. Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με μόλυβδο.....	135
Πίνακας 10. Εύρος κύμανσης Αριθμητικός Μ.Ο. και Γεωμετρικός Μ.Ο. των συγκεντρώσεων Pb σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας.	138
Πίνακας 11. Προτεινόμενες τεχνολογίες αποκατάστασης του εδάφους σε ρυπασμένες με μόλυβδο περιοχές.	144

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 Κινητικότητα των μετάλλων σε σχέση με το pH του εδάφους	11
Σχήμα 2 Διαχρονική μεταβολή των μέσων ετήσιων τιμών μολύβδου.....	14
Σχήμα 3 Περιεκτικότητα του Pb στο γκαζόν <i>Bromus unioloides</i> σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα	22
Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση της <i>in situ</i> στερεοποίησης / σταθεροποίησης ...	30
Σχήμα 5. Διάγραμμα που παρουσιάζει στάδια της διαδικασίας της υαλοποίησης για τα μέταλλα	32
Σχήμα 6 Επίδραση του άνυδρου Na_2S όπως προσδιορίζεται κατά την S/S επεξεργασία με τσιμέντο θειικού πολυμερούς σε ρυπασμένα εδάφη με PbO και PbSO_4	33
Σχήμα 7 Επίδραση του άνυδρου Na_2SO_3 όπως προσδιορίζεται κατά την S/S επεξεργασία με τσιμέντο θειικού πολυμερούς σε ρυπασμένα εδάφη με PbO και PbSO_4	34
Σχήμα 8 Επίδραση του άνυδρου NaOH όπως προσδιορίζεται κατά την S/S επεξεργασία με τσιμέντο θειικού πολυμερούς σε ρυπασμένα εδάφη με PbO ...	34
Σχήμα 9 Επίδραση του άνυδρου NaNO_2 όπως προσδιορίζεται κατά την S/S επεξεργασία με τσιμέντο θειικού πολυμερούς σε ρυπασμένα εδάφη με PbO ...	35
Σχήμα 10. Προσρόφηση μολύβδου και ελάττωση εκχύλισης α) 500mg/Kg, b) 1000mg/Kg, c) 5000mg/Kg.....	36
Σχήμα 11 Διεργασία αντιδραστήρα φλόγας.	40
Σχήμα 12. Διάγραμμα της διαδικασίας εδαφικής έκπλυσης που χρησιμοποιεί την έγχυση του νερού ή το διάλυμα που περιέχει τις χημικές ουσίες συμπεριλαμβανομένων των οξέων και των χηλικών ενώσεων	48
Σχήμα 13 Κατακρήμνιση μολύβδου (μέθοδος 1).	50
Σχήμα 14 Κατακρήμνιση μολύβδου (μέθοδος 2).	52
Σχήμα 15 Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών του εδαφικού πλυσίματος.....	54
Σχήμα 16 Η μεταφορά των φορτισμένων ειδών στο έδαφος μέσω ηλεκτρομετανάστευσης, ηλεκτροόσμωσης και ηλεκτροφόρησης, συνοδεύεται με ηλεκτρολυτική παραγωγή και μεταφορά OH^- και H^+	59
Σχήμα 17 Σχηματική αναπαράσταση αποκατάστασης εδάφους από επικίνδυνα απόβλητα ενσωματώνοντας ξέπλυμα της καθόδου και καθαρισμό της ανόδου με μη-τοξικό ρευστό.	61
Σχήμα 18 Ηλεκτροκινητικό κελί με κατιόν-επιλεκτική μεμβράνη.....	66
Σχήμα 19 Ηλεκτρολυτικό κελί με κεραμική κάσα	68

Σχήμα 20. (α) Οριζόντια διάταξη Lasagna™. (β) Κατακόρυφη διάταξη Lasagna™.....	69
Σχήμα 21 Ηλεκτροκινητική βιοαποκατάσταση	70
Σχήμα 22 Απομάκρυνση Pb από τα εδάφη.	73
Σχήμα 23. Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών πρόσληψης βαρέων μετάλλων της φυτοεξυγίανσης	89
Σχήμα 24 Απορόφηση μολύβδου από τα φυτά	98
Σχήμα 25. Επιδράσεις των καινοτόμων τεχνολογιών στο κόστος και την αποδοτικότητα.....	131
Σχήμα 26. Περιοχές ρύπανσης με Pb στην Θεσσαλονίκη	140
Σχήμα 27. Ρύπανση με Pb στον Ελαιώνα	141
Σχήμα 28. Κατανομή ρύπανσης μολύβδου στο Θριάσιο Πεδίο.....	142

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. In situ επεξεργασία S/S ρυπασμένου εδάφους	31
Εικόνα 2 Χημικά συστήματα επεξεργασίας - Λεπτομέρειες του συστήματος.....	45
Εικόνα 3. Γενική άποψη της λειτουργίας της χημικής επεξεργασίας	45
Εικόνα 4. Εδαφική έκπλυση	48
Εικόνα 5 Πλύσιμο του εδάφους.....	56
Εικόνα 6. Εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων επεξεργασίας	74
Εικόνα 7 Βιοαποκατάσταση εδάφους με χρήση μυκήτων.	76
Εικόνα 8. Ο μύκητας <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	77
Εικόνα 9. Βιοαποκατάσταση του εδάφους με μικροοργανισμούς.	82
Εικόνα 10 Φυτά σε εγκατάσταση rhizofiltration	87
Εικόνα 11 Το ριζικό σύστημα των δένδρων σε σχέση με άλλα φυτά	90
Εικόνα 12. Φυτά του γένους <i>Salix</i> στις πλευρές αυτοκινητόδρομου.	91
Εικόνα 13 <i>Brassica juncea</i>	99
Εικόνα 14 <i>Zea mays</i>	100
Εικόνα 15 <i>Ambrosia artemisifolia</i>	101
Εικόνα 16 <i>Brassica hirta</i>	102
Εικόνα 17 <i>Helianthus annuus</i>	103
Εικόνα 18 <i>Brassica nigra</i>	103
Εικόνα 19 <i>Cannabis sativa</i>	103
Εικόνα 20 <i>Phaseolus vulgaris</i>	104
Εικόνα 21 <i>Medicago sativa</i>	104
Εικόνα 22 <i>Vicia faba</i>	105
Εικόνα 23 <i>Pisum sativum</i>	105
Εικόνα 24 <i>Pisum sativum</i>	105
Εικόνα 25 <i>Raphanus sativus</i>	106
Εικόνα 26 <i>Arabidopsis thaliana</i>	106
Εικόνα 27. <i>Thlaspi</i> sp.	144

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα και οφείλεται κυρίως στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως στη καύση του άνθρακα και στις βιομηχανίες. Ένα ιδιαίτερα τοξικό μέταλλο είναι ο μόλυβδος ο οποίος έχει αρνητικές επιδράσεις τόσο στον άνθρωπο όσο στα ζώα και τα φυτά.

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνολογίες αποκατάστασης του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα. Οι τεχνολογίες που εφαρμόζονται συνήθως ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τις φυσικοχημικές τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην απομάκρυνση των μετάλλων με την χρήση χημικών αντιδραστηρίων ή στην απομόνωση και συγκράτηση τους σε μικρή έκταση μέσα στο έδαφος για την αποφυγή της μετανάστευσης τους προς τα κατώτερα εδαφικά στρώματα και τον υδροφόρο ορίζοντα. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει την βιολογική αποκατάσταση από ανώτερους και κατώτερους οργανισμούς (φυτά και μικροοργανισμούς). Ορισμένες από τις εφαρμοζόμενες τεχνολογίες κατατάσσονται στις καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας (Innovative treatment technologies) σύμφωνα με την Ε.Ρ.Α.

Στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστούν οι κυριότερες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση των εδαφών τα κριτήρια επιλογής τους καθώς και τα κόστη τους. Επίσης γίνεται αναφορά στα βαρέα μέταλλα και ιδιαίτερα στο μόλυβδο και στις επιβαρυνμένες περιοχές της Ελλάδας με μόλυβδο ενώ παράλληλα προτείνονται τεχνολογίες με βάση την βιβλιογραφία.

1 ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

1.1 Ατμόσφαιρα

Το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα (>90%) έχει ανθρωπογενή προέλευση και προέρχεται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες (βαριά βιομηχανία, καύση του κάρβουνου), τις εγκαταστάσεις εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευμάτων και την κίνηση των αυτοκινήτων (Simonetti et al., 2000). Είναι γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια η ραγδαία τεχνολογική και βιομηχανική ανάπτυξη σε συνδυασμό με την εντατική εκμετάλλευση των πηγών πρώτων υλών και ενέργειας, οδήγησαν σε μια σταθερή παγκόσμια αύξηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στον αέρα. Έτσι ορισμένα στοιχεία όπως Se, Au, Pb, Sn, Cd, Br και Te εμφανίζουν συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα ακόμα και χίλιες φορές υψηλότερες από τις φυσιολογικές τιμές. Το ποσοστό των βαρέων μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης είναι υψηλότερο στο Βόρειο ημισφαίριο (80%) απ' ότι στο Νότιο ημισφαίριο (30%) (Alloway, 1995). Εκτός από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες σημαντικά ποσά βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα μπορεί να προστεθούν από φυσικές πηγές και κυρίως από τα ηφαίστεια.

Το μέγεθος των βαρέων μετάλλων που συνήθως παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα με την μορφή σωματιδίων, κυμαίνεται από 5 - 20 μm . Τα περισσότερα έχουν διάμετρο μεταξύ 0,1 και 10 μm και χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα 10 - 30 ημέρες (Bowen, 1979). Η ατμοσφαιρική εναπόθεση των βαρέων μετάλλων αποτελεί σημαντικό παράγοντα ρύπανσης όλων των υπολοίπων συστατικών της βιόσφαιρας, δηλαδή του νερού, του εδάφους και της βλάστησης.

1.2 Υδάτινοι Πόροι

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα αυξάνονται συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Οι πηγές ρύπανσης των υδάτινων πόρων σχετίζονται τόσο με τις φυσικές διεργασίες όσο και με τις δραστηριότητες του ανθρώπου. Οι βασικές φυσικές διεργασίες που συμβάλλουν στην ρύπανση αυτή, είναι η χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων και των ορυκτών καθώς και η έκπλυση των εδαφών. Οι διεργασίες αυτές ελέγχονται σημαντικά από βιολογικούς και μικροβιολογικούς παράγοντες. Οι ανθρωπογενείς πηγές των βαρέων μετάλλων οφείλονται κυρίως στις μεταλλουργικές δραστηριότητες, στις βιομηχανίες και στα αστικά λύματα. Τα κυριότερα ιχνοστοιχεία - μέταλλα που ρυπαίνουν με την

παρουσία τους τα ύδατα είναι τα ακόλουθα: As, Au, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, Se, Sr & Zn (Brundin and Selinus, 1987).

Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα δεν παραμένουν σε διαλυτές μορφές για μεγάλο χρονικό διάστημα στα νερά, αλλά βρίσκονται κυρίως σαν αιωρούμενα κolloειδή ή προσροφώνται στην οργανική ουσία και την άργιλο ή απορροφώνται από τις ρίζες των υδροβίων φυτών. Το φυτοπλαγκτόν και τα ανώτερα υδρόβια φυτά συγκεντρώνουν βαρέα μέταλλα στους ιστούς τους εκλεκτικά, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα νερά να ελαττώνονται κάποιες εποχές και να αυξάνεται η διαλυτότητά τους κατά τη σήψη των φυτών.

1.3 Έδαφος

Το έδαφος είναι ένα πολύ ειδικό συστατικό της βιόσφαιρας γιατί δεν αποτελεί μόνο ένα γεωχημικό αποδέκτη για τους διάφορους ρύπους αλλά συμπεριφέρεται και ως ένας φυσικός ρυθμιστής που ελέγχει τη μεταφορά των χημικών στοιχείων και ουσιών στην ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και τους ζωντανούς οργανισμούς. Εξάλλου θεωρείται ένα δυναμικό σύστημα στήριξης της ζωής (Life - Support System) με την παραγωγή προϊόντων απαραίτητων για την ύπαρξη των ζώων και του ανθρώπου.

Τα βαρέα μέταλλα, τα οποία προέρχονται από διάφορες πηγές, μπορούν να φτάσουν τελικά στην επιφάνεια του εδάφους και η περαιτέρω συμπεριφορά τους εξαρτάται από τις εδαφικές ιδιότητες. Η παραμονή των ρυπαντών στο έδαφος είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι σε άλλα στοιχεία της βιόσφαιρας και η ρύπανση του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα μπορεί να θεωρηθεί μόνιμη. Απώλειες των μετάλλων από το έδαφος μπορούν να θεωρηθούν η έκπλυση και η πρόσληψη τους από τα φυτά. Οι κυριότερες πηγές ανθρωπογενούς ρύπανσης των εδαφών με βαρέα μέταλλα είναι:

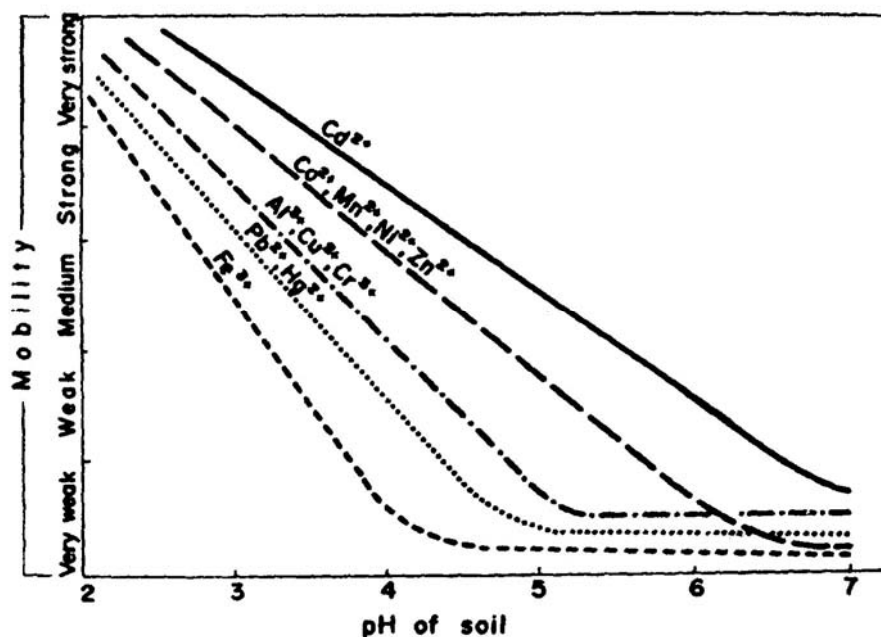
- Ορυχεία και χυτήρια των μετάλλων.
- Γεωργικά υλικά.
- Ενεργός λάσπη.
- Καύση κάρβουνου και υγρών καυσίμων.
- Μεταλλουργικές βιομηχανίες - παραγωγή, χρήση και διάθεση των προϊόντων τους.
- Ηλεκτρονικά - παραγωγή, χρήση και διάθεση τέτοιων προϊόντων.
- Χημικές βιομηχανίες.
- Διάθεση αποβλήτων.
- Χώροι σκοποβολής και στρατιωτικής εκπαίδευσης.

Σε παγκόσμια κλίμακα παρατηρείται μια αύξηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια του εδάφους που φαίνεται να συνδέεται άμεσα με τις συνεχώς αυξανόμενες βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες. Υπάρχουν ενδείξεις ότι η ρύπανση του εδάφους εξαρτάται τόσο από τις σημειακές πηγές εκπομπής όσο και από την μεταφορά των ρύπων μέσω της ατμόσφαιρας (long range transport).

Η σημειακή ρύπανση των εδαφών παρατηρείται κυρίως σε βιομηχανικές περιοχές, περιοχές με παρουσία (ή ιστορικό) ορυχείων και μεταλλείων, σε αστικά κέντρα εξαιτίας της κυκλοφορίας οχημάτων και σε χώρους διάθεσης αποβλήτων (sewage sludge - waste disposal). Επίσης σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων προσθέτουν στο έδαφος τα λιπάσματα και τα εντομοκτόνα.

Εκτός από τις σημειακές πηγές ρύπανσης του εδάφους ο άνεμος και τα νερά της βροχής διαδραματίζουν αποφασιστικό ρόλο στη μετακίνηση και μεταφορά των βαρέων μετάλλων (κυρίως των αρκετά πτητικών όπως As, Se, Sb, Hg) ακόμα και σε μεγάλες αποστάσεις.

Τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα κολλοειδή του εδάφους και έτσι συγκεντρώνονται στον επιφανειακό ορίζοντα (Sterckeman et al., 2000). Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί έκπλυση και απομάκρυνση των μετάλλων από το επιφανειακό στρώμα του εδάφους σε ποσά όμως που δεν μπορούν εύκολα να προσδιορισθούν. Σημαντικός παράγοντας που επιδρά στη μετακίνηση των μετάλλων μέσα στην εδαφοτομή θεωρείται το pH και μάλιστα όσο αυτό μειώνεται η κινητικότητα των μετάλλων αυξάνεται (Σχήμα 1). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ενώσεις των μετάλλων γίνονται πιο ευδιάλυτες σε όξινες συνθήκες (McBride, 1994). Άλλοι παράγοντες του εδάφους που παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο έδαφος είναι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους (I.A.K.), τα ανθρακικά άλατα, τα οξείδια Fe και Mn και τα αργιλικά ορυκτά (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).



Σχήμα 1 Κινητικότητα των μετάλλων σε σχέση με το pH του εδάφους (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

1.4 Φυτά

Η μεταφορά των βαρέων μετάλλων από το έδαφος στα φυτά εξαρτάται από τις διαθέσιμες μορφές τους, τον εδαφικό τύπο, το pH του εδάφους, τα φυτικά είδη και από τη λίπανση (Stalikas et al, 1997). Τα φυτά που αναπτύσσονται σε ρυπασμένα περιβάλλοντα συσσωρεύουν αξιοσημείωτα υψηλά ποσά βαρέων μετάλλων στους ιστούς τους. Τα βαρέα μέταλλα τα οποία απορροφούνται από τα φυτά προέρχονται κυρίως από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι οι βιομηχανικές, μεταλλουργικές και γεωργικές δραστηριότητες, οι εκπομπές των τροχοφόρων οχημάτων και τα απόβλητα.

Τα φυτά μπορούν να συσσωρεύουν ιχνοστοιχεία και ιδιαίτερα βαρέα μέταλλα στους ιστούς τους, εξαιτίας της μεγάλης ικανότητάς τους να προσαρμόζονται στα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος που αναπτύσσονται (Kabata-Pendias and Pendias, 1992). Οι ρυπαντές εισέρχονται στους φυτικούς ιστούς και συμμετέχουν στις μεταβολικές δραστηριότητες του φυτού καθώς επίσης αποθηκεύονται και σαν αδρανή συστατικά στα κύτταρα και τις μεμβράνες. Τα φυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανακύκλωση των ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον διότι κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους απορροφούν ορισμένα ιχνοστοιχεία, τα οποία τα αποδίδουν στο περιβάλλον κατά την αποσύνθεσή τους (Pichtel et al., 2000).

Τα φυτά προσλαμβάνουν τα βαρέα μέταλλα από τις ρίζες και τα φύλλα τους με διάφορους μηχανισμούς (Kloke et al., 1994). Η απορρόφηση των βαρέων μετάλλων από τις ρίζες είναι είτε παθητική είτε ενεργητική (μεταβολική) και οφείλεται στη ρύπανση του εδάφους και των νερών, ενώ η απορρόφησή τους από τα φύλλα οφείλεται στην ατμοσφαιρική ρύπανση (Devkota and Schmidt, 2000). Τα φυτά χρησιμοποιούνται και σαν δείκτες ρύπανσης των περιοχών που αναπτύσσονται. Τα κατώτερα φυτά όπως είναι τα βρύα και οι λειχήνες είναι οι πιο ευαίσθητοι δείκτες στην ατμοσφαιρική ρύπανση (Jenkis, 1987).

Οι υπερβολικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα φυτά προκαλούν τοξικότητες και μείωση της παραγωγής τους, όμως παράλληλα προκαλούν και ρύπανση της τροφικής αλυσίδας. Τα βαρέα μέταλλα είναι επιβλαβή τόσο για τον άνθρωπο όσο και τα ζώα, και η δράση τους είναι αθροιστική. Ο άνθρωπος προσλαμβάνει τα βαρέα μέταλλα κυρίως μέσω της τροφικής αλυσίδας καταναλώνοντας ρυπασμένα προϊόντα ζωικής και φυτικής προέλευσης. Τα φυτά λοιπόν θεωρούνται ως οι ενδιάμεσες δεξαμενές μέσω των οποίων τα βαρέα μέταλλα, κυρίως από το έδαφος και μερικώς από τα νερά και την ατμόσφαιρα, εισέρχονται στον άνθρωπο και τα ζώα και τους δημιουργούν σοβαρά προβλήματα υγείας (Mielke et al., 1999). Οι ποσότητες των μετάλλων που συσσωρεύονται στα φυτικά μέρη και χρησιμοποιούνται ως τροφή, αποτελεί ένα από τα βασικά περιβαλλοντικά προβλήματα και πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην κατανομή των βαρέων μετάλλων στους διάφορους ιστούς.

2 ΜΟΛΥΒΔΟΣ

2.1 Γενικά

Ο μόλυβδος δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη των ζώων και των φυτών. Είναι γνωστό ότι είναι τοξικό στοιχείο για τα θηλαστικά, ενώ εκφράζονται φόβοι ότι συγκεντρώσεις ακόμα και κάτω από τα όρια της τοξικότητας μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές διανοητικές διαταραχές στα παιδιά.

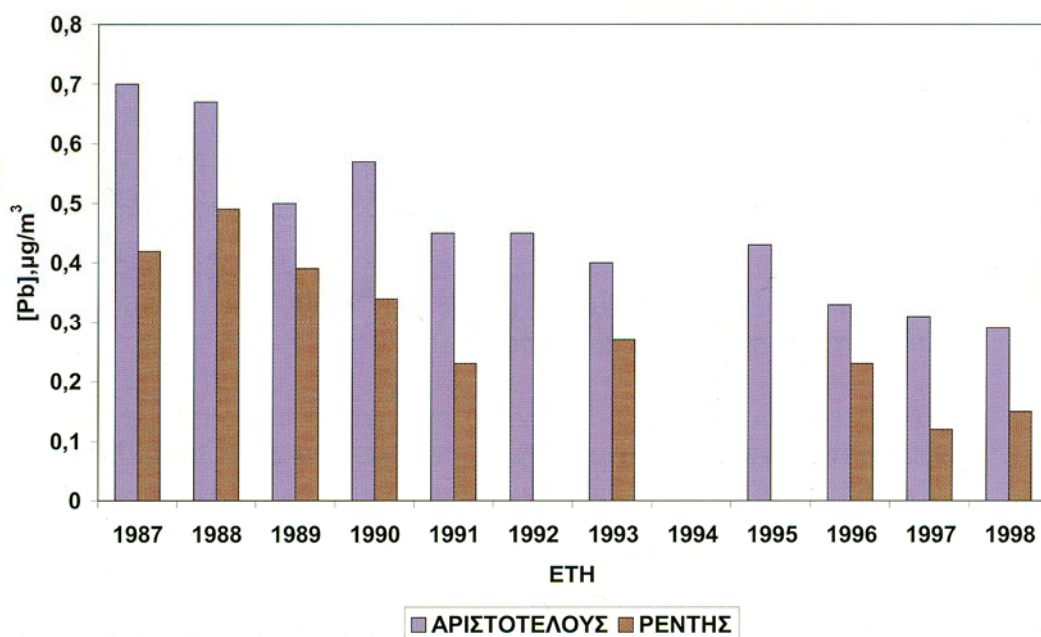
Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται σε ποικιλία βιομηχανικών και εμπορικών προϊόντων, όπως στους συσσωρευτές, στις συγκολλήσεις, στα χρώματα, στα πηλίνα σκεύη, σε υδραυλικά είδη, στη βενζίνη ως αντικροτικό με τη μορφή του τετρααιθυλιούχου και τετραμεθυλιούχου μολύβδου (Alloway, 1995) καθώς και σε πυρομαχικά (Wainnera et al., 2001).

2.2 Ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα

Η μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης της ατμόσφαιρας με μόλυβδο είναι τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, ενώ πολύ μικρό είναι το ποσοστό από τις βιομηχανίες χρωμάτων, τα κυτήρια κ.λ.π. Η χρήση του Pb ως προσθετικό στη βενζίνη ξεκίνησε το 1923 στις ΗΠΑ και από τότε ο ρόλος των αυτοκινήτων όσον αφορά την επιβάρυνση του περιβάλλοντος παρουσιάζει παγκοσμίως όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα εμφανίζεται με τη μορφή σωματιδίων από τα οποία τα βαρύτερα καθιζάνουν στο έδαφος, ενώ τα ελαφρύτερα αιωρούνται και αποτελούν μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων. Ποσοστό στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν τα σωματίδια του μολύβδου, τα οποία αρχικά είχαν καθιζάνει στο έδαφος, αλλά αργότερα επιστρέφουν στην ατμόσφαιρα είτε με τη μηχανική δράση της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων είτε από τον άνεμο. Ο μόλυβδος ο οποίος προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες υπολογίζεται ότι αποτελεί το 96-99% του ολικού μολύβδου στην ατμόσφαιρα (Alloway, 1995).

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μείωση των τιμών μολύβδου στις μεγαλουπόλεις που αποδίδεται κυρίως στη χρήση της αμόλυβδης βενζίνης. Στο σχήμα 2 φαίνεται η διαχρονική μεταβολή των μέσων ετήσιων τιμών μολύβδου στην Αθήνα για την περίοδο 1987-1998 σε δύο σταθμούς μέτρησης (Αριστοτέλους και Ρέντη) (Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 2000)



Σχήμα 2 Διακριτική μεταβολή των μέσων ετήσιων τιμών μολύβδου (Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 2000)

2.3 Ο μόλυβδος στο έδαφος

Το έδαφος αποτελεί σημαντικό αποδέκτη για το μόλυβδο που προέρχεται από τις ανθρωπογενείς πηγές. Αρκετοί ερευνητές έχουν επισημάνει ότι η εισπνοή σκόνης έχει μεγαλύτερη σημασία από την είσοδο του στοιχείου στην τροφική αλυσίδα μέσω των φυτών. Έχει αποδειχθεί ότι το έδαφος και η σκόνη είναι σημαντικές πηγές μολύβδου ειδικά για τα παιδιά και οι συγκεντρώσεις μολύβδου στο αίμα έχουν συσχετισθεί με τις συγκεντρώσεις μολύβδου στο έδαφος (Alloway, 1995).

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις του Pb στους κυριότερους τύπους πετρωμάτων.

Πίνακας 1. Μέσες συγκεντρώσεις του Pb (mg Pb/Kg) στους κυριότερους τύπους πετρωμάτων (Alloway, 1995).

	Υπερβασικά	Βασικά	Γρανίτης	Ασβεστόλιθος	Ψαμμίτης	Σχιστόλιθος
Pb	14	3	24	5.7	10	23 (<400)

Οι εκτιμήσεις για τις συγκεντρώσεις του μολύβδου σε μη επιβαρυμένα εδάφη ποικίλουν. Ο Nriagu (1978) αναφέρει μέση τιμή τα 17mg/Kg, ενώ οι Kabata-Pendias and Pendias (1992) τα 20mg/Kg.

Οι μέσες συγκεντρώσεις μολύβδου σε διάφορες κατηγορίες εδαφών κυμαίνονται από 22 έως 28ppm (DW). Μόνο τα Histosols παρουσιάζουν υψηλές τιμές Pb της τάξεως των 44ppm (Πίνακας 2).

Πίνακας 2. Ολικές συγκεντρώσεις Pb (mg Pb/kg) σε επιφανειακά εδάφη υπολογισμένα σε παγκόσμια κλίμακα (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

	Podzols		Cambisols		Histosols	
Στοιχείο	Αμώδη εδάφη		Πηλώδη εδάφη		Οργανικά εδάφη	
Pb	<i>Εύρος</i>	<i>Μ.Ο.</i>	<i>Εύρος</i>	<i>Μ.Ο.</i>	<i>Εύρος</i>	<i>Μ.Ο.</i>
	2.3-70	22	1.5-70	28	1.5-176	44

2.4 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με μόλυβδο και χημική συμπεριφορά του μολύβδου στο έδαφος

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του εδάφους με μόλυβδο είναι οι δραστηριότητες του ανθρώπου και μπορούν να συνοψισθούν στην ατμοσφαιρική εναπόθεση, στην χρήση ενεργούς λάσπης στη γεωργία, στην εξόρυξη ορυκτών και μεταλλευμάτων, στις εκπομπές καυσαερίων από τα τροχοφόρα οχήματα στην ανακύκλωση των συσσωρευτών μολύβδου, στην εξάπλωση της τέφρας των κλιβάνων καθώς και στην παρουσία εργαστηρίων μετάλλων. Επίσης σημαντική πηγή ρύπανσης είναι η σκόνη που προέρχεται από τη φθορά των τοίχων των κτιρίων που έχουν βαφεί με χρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε μόλυβδο. Οι κυριότερες ενώσεις μολύβδου που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν από τις βιομηχανίες χρωμάτων ήταν ο «κόκκινος μόλυβδος» (Pb_3O_4), ο $PbCrO_4$ και ο $PbCrO_4 \cdot PbO$ για την παραγωγή του κίτρινου χρώματος καθώς και άλλες ενώσεις μολύβδου όπως $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, $3PbO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ και $4PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 \cdot PbO$ (Guy et al., 2002).

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του μολύβδου σε διάφορα γεωργικά υλικά.

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις του Pb(mg/Kg) σε διάφορα γεωργικά υλικά (Alloway, 1995)

Στοιχείο	Ενεργός λάσπη	Αζωτούχα λιπάσματα	Φωσφορικά λιπάσματα	Κτηνοτροφικά απόβλητα	Γεωργικά φάρμακα
Pb	50-3.000	2-27	7-225	6.6-15	60

Υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός εργασιών που αναφέρουν ότι εδάφη και φυτά τα οποία βρίσκονται κοντά σε δρόμους μεγάλης κυκλοφορίας περιέχουν ασυνήθιστα υψηλά ποσά Pb (Zurancic, 1999; Garcia and Millan, 1998; Chronopoulos et al., 1997). Υπάρχει μια ζώνη περίπου 5 - 15 μέτρων και από τις δύο πλευρές των περισσότερων δρόμων, όπου οι συγκεντρώσεις του μολύβδου υπερβαίνουν τα τοπικά φυσιολογικά επίπεδα.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ποσότητες του Pb στο έδαφος (μg Pb/g εδάφους) που βρέθηκαν περιφερειακά και σε απόσταση 20m από κεντρικούς δρόμους της Αθήνας που χαρακτηρίζονται από έντονη κυκλοφοριακή πυκνότητα και συνορεύουν με τον Εθνικό Κήπο (Chronopoulos et al., 1997).

Πίνακας 4. Διακύμανση, αριθμητικός Μ.Ο. και γεωμετρικός Μ.Ο. συγκεντρώσεων Pb (ppm) σε εδάφη περιφερειακά και σε απόσταση 20m από κύριους δρόμους της Αθήνας.

Οδοί	Απόσταση (m)	Εύρος κύμανσης	Αριθμητικός μέσος όρος	Γεωμετρικός μέσος όρος
Λεωφ. Βασ. Σοφίας	0	538-592	565	565
Λεωφ. Βασ. Σοφίας	20	215-238	224	219
Οδός Ηρ. Αττικού	0	172-195	186	191
Οδός Ηρ. Αττικού	20	83-102	91	88
Λεωφ. Αμαλίας	0	532-578	550	540
Λεωφ. Αμαλίας	20	177-218	199	202

Είναι γνωστό ότι οι ανθρωπογενείς επιδράσεις και οι χρήσεις γης παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή του μολύβδου στο έδαφος.

Στον πίνακα που ακολουθεί απεικονίζονται οι τιμές του μολύβδου σε 4 κατηγορίες εδαφών σύμφωνα με μελέτη που έγινε σε εδάφη του Βιετνάμ. Η κατηγορία 1 περιελάμβανε αγροτικά ακαλλιέργητα εδάφη που δεν είχαν δεχθεί ανθρωπογενείς επιδράσεις. Η κατηγορία 2 περιελάμβανε αστικά εδάφη από κατοικημένες και εμπορικές περιοχές. Η κατηγορία 3 περιελάμβανε γεωργικά καλλιεργούμενα εδάφη στα οποία υπήρχε ανθρωπογενής επίδραση με διάφορα υλικά λίπανσης και φυτοπροστασίας και τέλος η κατηγορία 4 περιελάμβανε βιομηχανικά εδάφη όπου τα εδαφικά δείγματα συλλέχθηκαν από βιομηχανικές περιοχές και από μεγάλα βιομηχανικά πάρκα. Υπερβολικά υψηλά επίπεδα Pb παρατηρήθηκαν στα βιομηχανικά εδάφη ενώ στα αγροτικά – ακαλλιέργητα εδάφη οι συγκεντρώσεις του Pb βρέθηκαν χαμηλότερες σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες εδαφών (Thuy et al.,2000).

Πίνακας 5. Συγκεντρώσεις του Pb ανάλογα με τις χρήσεις γης (Thuy et al.,2000)

Pb (μg/g)	Κατηγορία 1	Κατηγορία 2	Κατηγορία 3	Κατηγορία 4
Εύρος κύμανσης	0,8-3,2	0,4-20,1	0,8-5,3	136,6-742,7
Αριθμητικός Μ.Ο.	1,9	3,6	2,5	327,4
Γεωμετρικός Μ.Ο.	1,4	1,8	2,3	215,1

Στις μη βιομηχανικές πόλεις εκτός από τους πολυσύχναστους δρόμους άλλη πηγή ρύπανσης των εδαφών με Pb είναι και τα παλιά κτίρια (πίνακας 6) που έχουν βαφεί με χρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε Pb (Kelly et al., 1996).

Πίνακας 6. Συγκεντρώσεις του Pb (ppm) στο έδαφος γύρω από κτίρια διαφορετικής ηλικίας (Kabata-Pendias and Pendias,1992).

Ηλικία κτιρίων (χρόνια)	Pb (ppm)
<20	171
20-100	1.316
>100	3.910

Ο μόλυβδος απαντά κυρίως ως Pb^{2+} , ενώ άλλες μορφές στις οποίες εμφανίζεται είναι $Pb(OH)^+$, PbO , $Pb(OH)_2$ και $PbCO_3$. Παρουσιάζει την τάση να συγκεντρώνεται στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα με τα οργανικά κολλοειδή. Οι μέσες συγκεντρώσεις Pb για τα επιφανειακά εδάφη σε παγκόσμια κλίμακα υπολογίζονται στα 25 ppm (Alloway, 1995). Η συγκέντρωση του Pb στην επιφάνεια του εδάφους έχει μεγάλη οικολογική σημασία καθώς επηρεάζει τη βιολογική δραστηριότητα των εδαφών. Αυξανόμενα επίπεδα Pb στο έδαφος πιθανώς περιορίζουν την ενζυματική δραστηριότητα των μικροοργανισμών και συνεπώς αυξάνουν την συσσώρευση οργανικής ουσίας στο έδαφος που δεν έχει αποσυντεθεί πλήρως, κυρίως υλικών που δεν αποσυντίθενται εύκολα όπως η κυτταρίνη (Hughes et al., 1980).

Οι Tyler et al. (1989) δίνοντας την παρακάτω σειρά ηλεκτραρνητικότητας των μετάλλων $Pb > Cu > Zn > Cd$ υποστηρίζουν ότι ο μόλυβδος σχηματίζει τα πιο σταθερά σύμπλοκα και γι' αυτό φαίνεται να μην μετακινείται μέσα στο εδαφικό προφίλ. Ο Pb αναφέρεται σαν το λιγότερο κινητό στοιχείο σε σχέση με τα άλλα βαρέα μέταλλα. Σχετίζεται κυρίως με τα αργιλικά ορυκτά, τα οξείδια Mn, τα υδροξείδια Fe και Al και την οργανική ουσία. Ωστόσο σε μερικά εδάφη ίσως παρατηρηθούν υψηλές περιεκτικότητες Pb σε τεμαχίδια $CaCO_3$ ή σε συγκεντρώσεις P. Η διαλυτότητα του μολύβδου μπορεί να μειωθεί με ασβεστοποίηση. Οι υψηλές τιμές pH ίσως προκαλέσουν καθίζηση του Pb ως υδροξείδιο (φωσφόρου ή ανθρακικό) καθώς επίσης μπορούν να προκαλέσουν σχηματισμό συμπλόκων του Pb με την οργανική ουσία, τα οποία είναι πολύ σταθερά (Alloway, 1995). Καθώς αυξάνεται η οξύτητα του εδάφους, αυξάνεται και η διαλυτότητα του Pb (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Λόγω της χαμηλής του διαλυτότητας, ο μόλυβδος έχει μεγάλο χρόνο παραμονής στο έδαφος (Alloway, 1995). Ο χρόνος ημιζωής του Pb στο έδαφος κυμαίνεται από 740 μέχρι 5900 χρόνια και εξαρτάται από το είδος του εδάφους, τη διαχείριση του νερού και την παρουσία οργανικής ουσίας (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

2.5 Τοξικότητα μολύβδου

2.5.1 Γενικά

Οι επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου από την έκθεση του στο μόλυβδο έχουν απασχολήσει αρκετούς ερευνητές. Ο μόλυβδος εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό είτε με εισπνοή των εκπομπών των αυτοκινήτων ή σωματιδίων σκόνης που προέρχονται από τη φθορά βαμμένων κτιρίων καθώς και ρινισμάτων σιδήρου, είτε

μέσω της τροφικής αλυσίδας. Διάφορες έρευνες έχουν δείξει ότι οι ενήλικες απορροφούν περίπου το 10% της ποσότητας του μολύβδου που περιλαμβάνεται στα τρόφιμα, ενώ τα μικρά παιδιά απορροφούν 4-5 φορές περισσότερο (W.H.O.,1996). Σημαντικές πηγές πρόσληψης μολύβδου για τα μικρά παιδιά είναι το χώμα και η σκόνη. Έχει βρεθεί ότι το 50% του προσλαμβανόμενου μολύβδου σε παιδιά ηλικίας 2 ετών προέρχεται από τη σκόνη (Hyo-Taek Chon et al.,1998).

Η ημιζωή του μολύβδου στο αίμα και τους ιστούς είναι περίπου 36-40 ημέρες για τους ενήλικες. Στο σκελετό, η ημιζωή του μολύβδου είναι περίπου 17-27 έτη. Το 90% του Pb που εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό συγκεντρώνεται στα οστά. Όμως ο μολυβδος βρίσκεται και σε άλλους ιστούς και όργανα των θηλαστικών. Η μεγάλη συγγένεια του Pb με την θειόλη και ουσίες που περιέχουν φωσφορικά, εμποδίζει τη βιοσύνθεση της αίμης και συνεπώς επηρεάζει την διαπερατότητα των μεμβρανών των νεφρών, του ήπατος και του εγκεφάλου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δυσλειτουργία των παραπάνω οργάνων ή την καταστροφή τους καθώς ο Pb είναι αθροιστικό δηλητήριο(Τσιούρης, 1999).

Η βιολογική ημιζωή του μολύβδου μπορεί να είναι αρκετά μακρύτερη στα παιδιά από τους ενηλίκους. Η συγκέντρωση του μολύβδου στο αίμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύλογα ως καλός δείκτης της έκθεσης από όλες τις πηγές ρύπανσης.

2.5.2 Οι επιπτώσεις του Pb στον άνθρωπο

Ο μολυβδος είναι ένα συσσωρευτικό γενικό δηλητήριο. Πιο ευαίσθητα είναι τα νήπια, τα παιδιά μέχρι 6 ετών, τα έμβρυα, και οι έγκυες. Οι επιδράσεις του στο κεντρικό νευρικό σύστημα μπορούν να είναι ιδιαίτερα σοβαρές (Τσιούρης, 1999). Η δηλητηρίαση από μολυβδο συχνά παραμένει αδιάγνωστη, αρχικά, γιατί τα συμπτώματα και τα σημεία της πρώτης εκδήλωσης δεν είναι σαφή και δεν τίθεται υποψία ότι το άτομο εκτέθηκε στην επίδραση του.

A) Οξεία και μακροπρόθεσμη έκθεση

Τα προφανή σημάδια της οξείας δηλητηρίασης περιλαμβάνουν τη νωθρότητα, την ανησυχία, την οξυθυμία, την έλλειψη προσοχής, τους πονοκέφαλους, τη σύσπαση μυών, τους κοιλιακούς πόνους, τις βλάβες στα νεφρά, τις παραισθήσεις, την απώλεια μνήμης και εγκεφαλοπάθεια που εμφανίζονται σε επίπεδα μολύβδου στο αίμα 100-120 $\mu\text{g}/\text{dl}$ στους ενηλίκους και 80-100 $\mu\text{g}/\text{dl}$ στα παιδιά. Τα σημάδια

της χρόνιας τοξικότητας μολύβδου, όπως η κούραση, η αϋπνία, η οξυθυμία, οι πονοκέφαλοι, οι πόνοι στις αρθρώσεις και τα γαστροεντερικά συμπτώματα, μπορούν να εμφανιστούν στους ενήλικους σε επίπεδα μολύβδου στο αίμα 50-80 $\mu\text{g}/\text{dl}$. Στους ανθρώπους που λόγω επαγγέλματος εκτίθενται σε υψηλά επίπεδα μολύβδου μετά από 1-2 έτη έκθεσης παρατηρήθηκαν αδυναμία μυών, γαστροεντερικά συμπτώματα, χαμηλότερα αποτελέσματα στα ψυχομετρικά τεστ, διαταραχές στη διάθεση και συμπτώματα περιφερειακής νευροπάθειας και τα επίπεδα μολύβδου στο αίμα τους κυμαίνονται από 40-60 $\mu\text{g}/\text{dl}$. Η νεφρική νόσος έχει συνδεθεί αρκετά με την δηλητηρίαση μολύβδου, εντούτοις, χρόνια νευροπάθεια στους ενήλικους και τα παιδιά δεν έχει ανιχνευθεί για επίπεδα μολύβδου στο αίμα κάτω από 40 $\mu\text{g}/\text{dl}$ (W.H.O.,1996).

Β) Επιδράσεις στην αναπαραγωγή

Η γεννητική δυσλειτουργία στα άτομα, έχει συνδεθεί με επίπεδα μολύβδου στο αίμα 40-50 $\mu\text{g}/\text{dl}$. Η αναπαραγωγική δυσλειτουργία μπορεί να εμφανιστεί τόσο στους άντρες όσο και στις γυναίκες που εκτίθενται επαγγελματικά στο μόλυβδο. Οι επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι η έκθεση των εγκύων γυναικών στο μόλυβδο αυξάνει τον κίνδυνο πρόωρου τοκετού.

Γ) Καρκινογένεση

Γενικά η καρκινογένεση λόγω του μολύβδου στους ανθρώπους έχει εξεταστεί σε διάφορες επιδημιολογικές μελέτες, οι οποίες είτε είναι αρνητικές ή έχουν εμφανίσει υπερβολικά μικρές θνησιμότητες από καρκίνους. Όμως μια μελέτη για 700 εργαζομένους χυτηρίων και τους εργαζομένους εργοστασίων πυρομαχικών έδειξε μια υπερβολική αύξηση των θανάτων από τον καρκίνο του πεπτικού και του αναπνευστικού συστήματος.

Δ) Διανοητικά προβλήματα στα παιδιά

Τα παιδιά είναι μια ομάδα ιδιαίτερα ευαίσθητη στην έκθεση σε μόλυβδο εξαιτίας των υψηλών μεταβολικών τους ρυθμών και παρουσιάζουν το υψηλότερο ποσοστό δηλητηριάσεων –ειδικά οι ηλικίες 1-6 χρονών. Σημαντικά είναι τα ευρήματα στη Φιλαδέλφεια των ΗΠΑ όπου η μέση περιεκτικότητα του μολύβδου στα δόντια των

παιδιών που ζούσαν στα προάστια της μεγαλούπολης ήταν 11 ppm ενώ στο κέντρο ακόμα και 5 φορές πιο υψηλή. Σχετική έρευνα πραγματοποιήθηκε και στη Βοστώνη. Οι ερευνητές αντί να κάνουν μετρήσεις στο αίμα των παιδιών από τις οποίες μπορεί να αποδειχθεί μόνο η πρόσφατη δηλητηρίαση με μόλυβδο, εξέτασαν τα δόντια τους όπου μπορεί να ανιχνευτεί η μακροχρόνια επίδραση του στοιχείου στον οργανισμό. Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Λαύριο και περιελάμβανε 509 μαθητές δημοτικού που έμεναν κοντά σε ένα χυτήριο μολύβδου, καταγράφηκαν επίπεδα μολύβδου στο αίμα μεταξύ 7,4 και 63,9 $\mu\text{g}/\text{dl}$ (M.O.23,7 $\mu\text{g}/\text{dl}$). Τα παιδιά του Λαυρίου σε μεγάλο ποσοστό παρουσίαζαν υπερκινητικότητα, ελαττωμένη δυνατότητα προσοχής, μειωμένη επίδοση, χαμηλό δείκτη νοημοσύνης (IQ) καθώς και διαταραχές στη συμπεριφορά (W.H.O.,1996).

2.5.3 Οι επιπτώσεις στα πειραματόζωα

A) Νευρολογικές επιδράσεις

Διάφορες έρευνες που έγιναν στα θηλαστικά έδειξαν ότι η έκθεση τους στο μόλυβδο οδηγεί σε σημαντικά προβλήματα συμπεριφοράς και σε γνωστικά ελλείμματα, π.χ. εξασθένηση της προσοχής, της προσαρμοστικότητας, της δυνατότητας εκμάθησης, της μνήμης, καθώς επίσης και της δραστηριότητας. Τέτοιες επιδράσεις έχουν παρατηρηθεί μετά από τη μεταγεννητική έκθεση των πιθήκων σε μόλυβδο για 29 εβδομάδες σε επίπεδα τέτοια ώστε τα επίπεδα μολύβδου στο αίμα να κυμαίνονται από 10,9 έως 33 $\mu\text{g}/\text{dl}$. Οι επιπτώσεις αυτές διατηρήθηκαν για τα επόμενα 8-9 έτη, ακόμα και μετά που είχαν πέσει τα επίπεδα μολύβδου στο αίμα των πιθήκων σε 11-13 $\mu\text{g}/\text{dl}$.

B) Τοξικότητα αναπαραγωγής, τερατογένεση και μεταλλάξεις

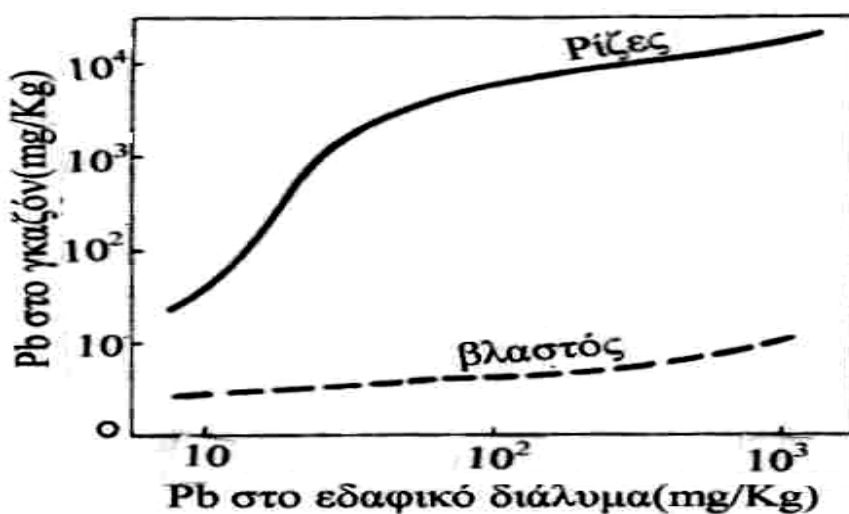
Τα αποτελέσματα μελετών για τη γενετική τοξικότητα του μολύβδου είναι συγκρουόμενα, αλλά τα πιο πολλά αναφέρουν ότι μερικά άλατα μολύβδου είναι γενετικά τοξικά και προκαλούν τερατογενέσεις και μεταλλάξεις.

Γ) Καρκινογένεση

Διάφοροι νεφρικοί όγκοι έχουν προκληθεί στους αρουραίους, τα ποντίκια και τα χάμστερ που εκτίθενται για μεγάλο χρονικό διάστημα σε υψηλά τροφικά επίπεδα αιθυλικού μολύβδου (lead ethanoate), υποοξικού μολύβδου (lead subacetate), ή φωσφορικού άλατος μολύβδου. Οι επιπτώσεις αυτές παρατηρούνται κυρίως όταν οι δόσεις του Pb είναι μεγαλύτερες των 500mg/kg σωματικού βάρους (W.H.O.,1996).

2.5.4 Τοξικότητα μολύβδου στα φυτά

Ο μόλυβδος θεωρείται ως το “τοξικό στοιχείο των ριζών”, διότι οι ρίζες των φυτών παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα στο να προσλαμβάνουν και να συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες μολύβδου από το εδαφικό διάλυμα, ενώ η μεταφορά του στο υπέργειο τμήμα του φυτού είναι περιορισμένη (Σχήμα 3).



Σχήμα 3 Περιεκτικότητα του Pb στο γκαζόν *Bromus unioloides* σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Η περιεκτικότητα του μολύβδου στα φυτά εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του στο έδαφος. Ο μόλυβδος απορροφάται κυρίως από τα ριζικά τριχίδια και δεσμεύεται κατά μεγάλο βαθμό στα κυτταρικά τους τοιχώματα, γι' αυτό το λόγο παρατηρείται διαφορά των συγκεντρώσεων του στους διάφορους φυτικούς ιστούς. Η μεγαλύτερη βιοσυσσώρευση Pb αναφέρεται για τα φυλλώδη λαχανικά και κυρίως για το μαρούλι. Οι ρίζες των φυτών έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν μεγάλα ποσά μολύβδου.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου στα εδάφη (της τάξεως των 100-500mg/Kg), προκαλούν τοξικά συμπτώματα στα φυτά, τα οποία εκδηλώνονται με μικροφυλλία και καχεκτική ανάπτυξη, τα φύλλα γίνονται χλωρωτικά και εμφανίζουν κοκκινωπούς χρωματισμούς και νεκρώσεις, ενώ οι ρίζες μαυρίζουν. Επίσης, δρουν τοξικά σε διαδικασίες όπως η φωτοσύνθεση, η μίτωση και η πρόσληψη νερού από τα φυτά (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

3.1 Απομάκρυνση και καταστροφή της πηγής ρύπανσης

Το πρώτο στάδιο στην εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών και περιοχών είναι η απομάκρυνση της πηγής ρύπανσης. Αυτή συνίσταται στην εκσκαφή της πηγής και καταστροφή της ή επεξεργασία της σε μη τοξικά ή λιγότερο τοξικά προϊόντα και στη διάθεση των προϊόντων αυτών σε κάποιον αποδέκτη, που συχνά είναι οι ΧΥΤΑ. Εάν η επεξεργασία του υλικού της πηγής ρύπανσης είναι αδύνατη, το υλικό αυτό θα πρέπει να μεταφερθεί σε κατάλληλα σχεδιασμένο ΧΥΤΑ.

Όταν η τοξικότητα και η ποσότητα των ρυπαντών της πηγής είναι πολύ μεγάλη, η εκσκαφή, η επεξεργασία και η διάθεση τους καθίσταται απαγορευτική. Στη περίπτωση αυτή είναι δυνατόν να εφαρμοσθεί εγκλωβισμός της πηγής με χρήση αδιαπέρατων διαφραγματικών τοίχων (slurry walls) και καλυμμάτων (covers).

Η τεχνολογία που επιλέγεται για την επεξεργασία ή την καταστροφή της πηγής ρύπανσης, αλλά και γενικότερα για την επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών, εξαρτάται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ρυπαντή και τα χαρακτηριστικά του εδάφους (Βουδριάς, 2000).

Οι τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών μπορούν γενικά να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες. Η πρώτη είναι η βιολογική αποκατάσταση, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για αποτοξίνωση των οργανικών ρυπαντών, ενώ πρόσφατα βρίσκει εφαρμογές και για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων (βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλεϊδίων) και περιλαμβάνει τη βιολογική αποκατάσταση από μικροοργανισμούς και την φυτοεξυγίανση. Η άλλη είναι η φυσικοχημική αντιρύπανση και συνήθως εφαρμόζεται για απομάκρυνση των ανόργανων ρυπαντών (βαρέα μέταλλα). Αυτή συμπεριλαμβάνει, τις χημικές μεθόδους, την εδαφική έκπλυση (soil flushing), το εδαφικό πλύσιμο (soil washing), την στερεοποίηση/σταθεροποίηση και τις ηλεκτροκινητικές διαδικασίες εδάφους. Αν και πολλές τεχνικές έχουν προταθεί για απομάκρυνση των ρυπαντών από επιβαρημένες περιοχές, οι περισσότερες πάσχουν από διάφορα τεχνικά και οικονομικά μειονεκτήματα.

Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες τεχνολογίες αποκατάστασης του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα. Η στερεοποίηση/σταθεροποίηση, η χημική αποκατάσταση, η εδαφική έκπλυση, το πλύσιμο του εδάφους, η βιολογική αποκατάσταση από μικροοργανισμούς και η φυτοεξυγίανση κατατάσσονται

σύμφωνα με την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (E.P.A.), στις λεγόμενες καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας (Innovative treatment technologies) (U.S.E.P.A.,2000).

3.2 Επεξεργασίες ακινητοποίησης

Οι επεξεργασίες ακινητοποίησης μειώνουν την κινητικότητα των ρυπαντών σε μια στερεά μήτρα (έδαφος) ή τη μετακίνηση και τη μεταφορά των ρυπασμένων υπόγειων νερών με τους ακόλουθους τέσσερις μηχανισμούς: α). μειώνοντας τη διήθηση των ρευστών στα ρυπασμένα μέσα με τη χρησιμοποίηση των εμποδίων (φραγμάτων), β). μειώνοντας τη διήθηση των ρευστών με την τροποποίηση της διαπερατότητας της ρυπασμένης μήτρας (δηλαδή του εδάφους), γ). μειώνοντας τη διαλυτότητα και κατά συνέπεια την κινητικότητα του ρυπαντή στα υπόγεια νερά ή σε άλλα ρευστά με τις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, και δ). γίνεται έλεγχος της ροής του ρυπασμένου νερού και απομάκρυνση από την περιοχή για να γίνει αποτελεσματική συλλογή και επεξεργασία (Smith et al., 1995).

3.2.1 Απομόνωση και συγκράτηση

Οι ρύποι μπορούν να απομονωθούν και να συγκρατηθούν, για να αποτραπεί η περαιτέρω μετακίνηση τους και για να μειωθεί η διαπερατότητα του εδάφους σε λιγότερο από 1×10^{-7} m/s (όπως απαιτείται από την U.S.EPA). Τα φυσικά εμπόδια (φράγματα) φτιάχνονται από τοίχους χάλυβα, τσιμέντου, μπετονίτη και ρευστοκονιάματος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομόνωση, καθώς και την κάθετη και οριζόντια συγκράτηση των ρύπων. Το σύστημα κάλυψης είναι μια συγκεκριμένη αποδεδειγμένη τεχνολογία για να μειώσει τη διήθηση του νερού. Οι συνθετικές μεμβράνες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για αυτόν το λόγο.

A) Συστήματα κάλυψης (Capping Systems)

Τα συστήματα κάλυψης έχουν σχεδιαστεί για να μειώσουν την διήθηση του επιφανειακού νερού, τον έλεγχο αερίων και οσμών, να βελτιώσουν την αισθητική και να παρέχουν μια σταθερή επιφάνεια πέρα από τα απόβλητα. Ποικίλα σχέδια συστημάτων κάλυψης και υλικά κάλυψης είναι διαθέσιμα. Ανάλογα με τις απαιτήσεις της περιοχής, τα συστήματα κάλυψης μπορούν να είναι σύνθετα,

πολυστρωματικά συστήματα, με ή χωρίς σταθερότερο κάλυμμα, ή σύστημα απλών στρώσεων.

Η επιλογή ενός κατάλληλου συστήματος κάλυψης θα εξαρτηθεί από τους στόχους αποκατάστασης, τους παράγοντες κινδύνου, και τους ακριβείς σκοπούς καθαρισμού για την περιοχή. Τα συστήματα κάλυψης απομονώνουν χαρακτηριστικά ή παρέχουν μια στεγανή κάλυψη για τις υψηλές συγκεντρώσεις αποβλήτων και ρύπων. Όπου οι επεξεργασίες αποκατάστασης δεν συστήνονται (βασισμένες στο κόστος, τον κίνδυνο, και τις αξιολογήσεις εφαρμογής), τα μόνιμα καλύμματα μπορούν να παρέχουν τη συνεχή απομόνωση των ρύπων και να αποτρέψουν την κινητοποίηση των διαλυτών ενώσεων μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα συστήματα κάλυψης θεωρούνται αποδεδειγμένες τεχνολογίες για την επανόρθωση περιοχών. Τα συστήματα κάλυψης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για προσωρινό έλεγχο, για να συγκρατήσουν τους ρύπους μέχρι την επιλογή των τελικών τεχνολογιών επεξεργασίας.

Η επιλογή των υλικών κάλυψης και του σχεδίου του συστήματος κάλυψης επηρεάζεται από ειδικούς παράγοντες όπως η τοπική διαθεσιμότητα και οι δαπάνες των υλικών κάλυψης, οι επιθυμητές λειτουργίες των υλικών κάλυψης, η φύση των αποβλήτων που θα καλυφτούν, το τοπικό κλίμα και η υδρογεωλογία, καθώς και η προβλεπόμενη μελλοντική χρήση της περιοχής. Οι τεχνολογίες ελέγχου του επιφανειακού νερού όπως οι τάφροι και τα αναχώματα επίσης συνδέονται με την κάλυψη, δεδομένου ότι αυτές οι δομές συχνά σχεδιάζονται για να ελέγξουν την αποξήρανση όμβριων υδάτων από τα συστήματα κάλυψης. Δύο άλλες τεχνολογίες ελέγχου του επιφανειακού νερού είναι η βαθμολόγηση και η επαναβλάστηση, οι οποίες ενσωματώνονται στα πολυστρωματικά καλύμματα (Mulligan et al., 2001).

Τα συστήματα κάλυψης πρέπει να πληρούν κάποιες προδιαγραφές (πρότυπα) οι οποίες περιλαμβάνουν την ελάχιστη υγρή μετακίνηση των αποβλήτων, τις χαμηλές απαιτήσεις συντήρησης της κάλυψης, την αποδοτική αποξήρανση των περιοχών, την υψηλή αντίσταση στη ζημία από την καθίζηση, και την χαμηλή διαπερατότητα. Αυτά τα πρότυπα απόδοσης δεν μπορούν πάντα να είναι κατάλληλα, ιδιαίτερα όταν το σύστημα κάλυψης προορίζεται για προσωρινό, σε μέρη όπου η κατακρήμνιση είναι πολύ χαμηλή και όταν τα καλυμμένα απόβλητα δεν εκκυλίζονται με τη διήθηση των όμβριων υδάτων.

Η διαθεσιμότητα των υλικών κάλυψης είναι συγκεκριμένη, επειδή τα τοπικά εδάφη χαρακτηριστικά χρησιμοποιούνται με προσμίξεις για να αποτελέσουν τα μέρη του συστήματος κάλυψης. Οι συνθετικές μεμβράνες, που είναι διαθέσιμες σε διάφορα μεγέθη, μπορούν να επικαλυφθούν και να συνδεθούν στο πεδίο. Γενικά, η

κάλυψη πρέπει να είναι μια διαθέσιμη τεχνολογία για οποιαδήποτε περιοχή απελευθέρωσης ρύπων (Smith et al., 1995).

B) Κάθετα εμπόδια (Vertical barriers)

Τα κάθετα εμπόδια χρησιμοποιούνται για την προστασία των υπογείων νερών διότι μειώνουν τη μετακίνηση των ρυπασμένων υπόγειων νερών ή των μη ρυπασμένων υπόγειων νερών προς μία ρυπασμένη περιοχή. Για να αποτραπεί η μεταφορά των ρυπαντών μετά από το εμπόδιο, το εμπόδιο πρέπει να επεκταθεί με ένα αργιλώδες ή μητρικό στρώμα χαμηλής διαπερατότητας. Εάν αυτό δεν μπορεί να γίνει, ένα σύστημα εξαγωγής υπόγειων νερών θα απαιτούταν για να αποφευχθεί η μετάβαση τους κάτω από το εμπόδιο. Συνήθως χρησιμοποιούνται οι τοίχοι πηλού (slurry walls), το ρευστοκονίαμα ή οι γεωμεμβράνες και οι κουρτίνες. Οι τοίχοι πηλού είναι πιο οικονομικοί και είναι έτσι οι πιο κοινοί. Αν και υπάρχουν πολλές παραλλαγές, μια κάθετη τάφρος κατασκευάζεται πάντα κάτω από έναν τοίχο πηλού όπως μπεντονίτης και νερό (Mulligan et al., 2001).

Γ) Οριζόντια εμπόδια (Horizontal barriers)

Τα οριζόντια εμπόδια μέσα στο χώμα (τάφροι ή φρεάτια) είναι υπό ανάπτυξη και δεν έχουν αποδειχθεί ως αποτελεσματικά αλλά θεωρούνται χρήσιμα στον περιορισμό της προς τα κάτω μετακίνησης των μεταλλικών ρυπαντών χωρίς να απαιτείται εκσκαφή. Η έγχυση ρευστοκονιάματος είτε με κάθετο τρύπημα είτε με οριζόντια μετατόπιση διατρήσεων και φραγμών είναι οι κύριοι τύποι οριζόντιων εμποδίων. Έχουν υπάρξει προβλήματα με την εδαφική συμπίεση και οι κάθετες γεωτρήσεις μπορούν να αυξήσουν την πιθανότητα της μετανάστευσης των μεταλλικών ρύπων (Mulligan et al., 2001).

3.2.2 Τεχνολογίες στερεοποίησης/ σταθεροποίησης (S/S)

Οι μέθοδοι στερεοποίησης και σταθεροποίησης (S/S) εφαρμόζονται στα ρυπασμένα απόβλητα ή σε ρυπαντές για να αλλάξουν τα φυσικά ή χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων ή των ρύπων ή για να μειώσουν την τοξικότητά τους. Κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης οι ρύποι εσωκλείονται φυσικά συνδεδεμένοι μέσα σε μια σταθεροποιημένη μάζα, ενώ κατά την σταθεροποίηση προκαλούνται χημικές αντιδράσεις μεταξύ του μέσου σταθεροποίησης και των

ρυπαντών για να μειωθεί η κινητικότητα τους (FRTR, 2003). Δηλαδή η μέθοδος της στερεοποίησης/ σταθεροποίησης αναφέρεται στις διαδικασίες επεξεργασίας που αναμιγνύουν ή εγχέουν τα μέσα επεξεργασίας στο ρυπασμένο υλικό για την επίτευξη ενός ή περισσότερων από τους ακόλουθους στόχους, α). να βελτιώσουν τα φυσικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων με την παραγωγή ενός στερεού από τα υγρά ή ημιστερεού αποβλήτου, β). να μειώσουν την διαλυτότητα των ρύπων, γ). να μειώσουν την εκτεθειμένη επιφάνεια, για να μην αυξηθεί περαιτέρω η ρύπανση και δ). να περιορίσουν την επαφή των μετακινούμενων ρευστών και των ρύπων.

Η επεξεργασία στερεοποίησης/ σταθεροποίησης μειώνει την κινητικότητα των ρύπων στο έδαφος. Η S/S επεξεργασία μπορεί να ολοκληρωθεί από την επεξεργασία με ανόργανους συνδέσμους (συνδετικά υλικά) όπως τσιμέντο, ή υπτάμενη τέφρα, ή από οργανικούς συνδέσμους όπως πίσσα. (Smith et al., 1995).

Η τεχνολογία S/S συνήθως εφαρμόζεται με τη μίξη των ρυπασμένων εδαφών ή των υπολειμμάτων επεξεργασίας με έναν φυσικό παράγοντα σύνδεσης για να διαμορφώσει ένα κρυστάλλινο, υαλώδες, ή πολυμερές πλαίσιο που περιβάλλει τα μόρια των αποβλήτων. Εκτός από τη μικροενθυλάκωση, μερικοί χημικοί μηχανισμοί μπορούν επίσης να βελτιώσουν την αντίσταση εκχύλισης των μεταλλικών ρύπων.

3.2.3 In situ S/S επεξεργασία

Η in situ στερεοποίηση/ σταθεροποίηση (S/S) μειώνει την κινητικότητα των επικίνδυνων ουσιών και των ρύπων στο περιβάλλον μέσω των φυσικών και χημικών μέσων. Αντίθετα από άλλες τεχνολογίες αποκατάστασης, η S/S επιδιώκει να παγιδέψει ή να ακινητοποιήσει τους ρύπους μέσα στο ίδιο το μέσο που ρυπαίνουν (δηλ., το έδαφος, την άμμο, ή άλλα υλικά που τους περιέχουν), αντί της αφαίρεσης τους μέσω της χημικής ή φυσικής επεξεργασίας (FRTR, 2003).

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της in situ S/S επεξεργασίας των ρυπασμένων εδαφών είναι ότι δεν έχει δαπάνες εργασίας και ενέργειας για την εκσκαφή, την μεταφορά, και την αντικατάσταση ή τη διάθεση του ρυπασμένου εδάφους. Ένα άλλο πρακτικό πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα εφαρμογής της τεχνολογίας σε οριοθετημένες (περιορισμένες) περιοχές, όπως μεταξύ κτηρίων, ή γύρω από δεξαμενές, καθώς και γύρω από άλλες κατασκευές. Εντούτοις, υπάρχει μια σημαντική αμφισβήτηση που αφορά την εφαρμογή της S/S τεχνολογίας για τα ρυπασμένα εδάφη, όπως για παράδειγμα αν μπορεί να επιτευχθεί η πλήρης και ομοιόμορφη μίξη του συνδετικού υλικού με τη ρυπασμένη μήτρα (έδαφος). Άλλα μειονεκτήματα των μεθόδων των γεωτρύπανων είναι, ότι δεν μπορούν να εφαρμοστούν παρουσία

στρώματος βράχου ή λίθων, ή εμποδίζονται από την παρουσία αργίλων, ελαιούχων άμμων και συνεκτικών εδαφών. Τα χαμηλά ποσοστά επίτευξης της τεχνολογίας κάτω από αυτές τις συνθήκες μπορούν να επιβάλουν την υπέργεια επεξεργασία του εδάφους. Οι τρεις βασικοί τύποι για τη μίξη του συνδετικού υλικού με τη μήτρα (έδαφος) είναι η επιτόπου ανάμιξη (In-place mixing) ή (Caisson and Reagent), η μίξη κάθετου γεωτρύπανου (Vertical auger mixing) και η έγχυση ιζήματος πχ τοιμέντου (Injection grouting).

A) Επιτόπου ανάμιξη

Η επιτόπου μίξη περιλαμβάνει την επίστρωση και τη μίξη των συνδετικών αντιδραστηρίων με τα απόβλητα. Η τεχνολογία ισχύει μόνο στην επιφάνεια του εδάφους ή για ρηχές αποθέσεις ρύπανσης.

B) Μίξη κάθετου γεωτρύπανου

Η μίξη κάθετου γεωτρύπανου, είναι ένα σύστημα τρυπανιών που χρησιμοποιείται για να εγχύσει και να αναμίξει το συνδετικό υλικό στο έδαφος. Κατ' αρχήν, τα κάθετα τοποθετημένα τρυπάνια χαλαρώνουν (αποταρατσώνουν) το έδαφος και αναμειγνύουν το συνδετικό υλικό. Η διάτρηση του εδάφους είτε ρηχή (10 έως 20 πόδια), είτε βαθιά (150 πόδια). Η ρηχή μίξη περιλαμβάνει συνήθως ένα μονό τρυπάνι διαμέτρου 12 ποδών που τοποθετείται σε έναν γερανό αντλιοσθητικών αλυσίδων. Τα αντιδραστήρια και το νερό διασκορπίζονται πνευματικά στο έδαφος. Η βαθιά σταθεροποίηση χρησιμοποιεί ένα σύστημα 2 έως 4 τρυπάνων, κάθε ένα διαμέτρου μέχρι 3 πόδια για να χαλαρώσει το υπέδαφος και να αναμίξει το συνδετικό υλικό (Smith et al., 1995).

Γ) Έγχυση Ιζήματος

Για την έγχυση ιζήματος το συνδετικό υλικό που περιέχει διαλυμένα τα μέσα επεξεργασίας μέσω εφαρμογής πίεσης διαπερνάει το έδαφος. Τα βάθη που πραγματοποιείται η μέθοδος εξαρτώνται από τα εδαφολογικά τρυπάνια.

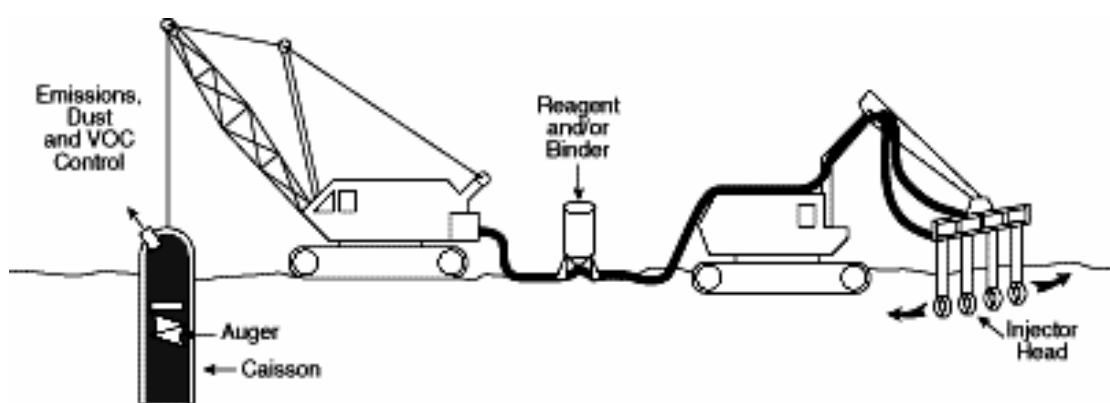
Έχει αποδειχτεί ότι οι παραπάνω τύποι έχουν την ικανότητα να μειώσουν τη κινητικότητα των ρύπων κατά ποσοστό μεγαλύτερο από 95%. Οι επιδράσεις μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα, της διάβρωσης (π.χ. εναλλαγή πήξης και τήξης, όξινη κατακρήμνιση και αιολική διάβρωση), της διήθησης του υπόγειου νερού και της φυσικής διατάραξης που συνδέεται με την ανεξέλεγκτη μελλοντική χρήση εδάφους μπορούν να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην ακεραιότητα της

σταθεροποιημένης μάζας και στη κινητικότητα των ρύπων με τρόπους που δεν μπορούν να προβλεφθούν από τις εργαστηριακές δοκιμές.

Οι παράγοντες που ενδέχεται να περιορίσουν τη δυνατότητα εφαρμογής και την αποτελεσματικότητα της *in situ* S/S επεξεργασίας είναι οι ακόλουθοι (FRTR, 2003):

- Το βάθος των ρύπων μπορεί να περιορίσει μερικούς τύπους εφαρμογής της τεχνολογίας.
- Η μελλοντική χρήση της περιοχής μπορεί να αλλοιώσει τα υλικά και να έχει επιπτώσεις στη διατήρηση της ακινητοποίησης των ρύπων.
- Μερικές διαδικασίες οδηγούν σε μια σημαντική αύξηση στον όγκο του εδάφους (διπλασιασμός του αρχικού όγκου).
- Ορισμένα απόβλητα είναι ασυμβίβαστα με τις μεταβολές αυτής της διαδικασίας. Γενικά πρέπει να γίνονται μελέτες αποκατάστασης πριν την εφαρμογή της μεθόδου.
- Το σταθεροποιημένο υλικό μπορεί να εμποδίσει τη μελλοντική χρήση των περιοχών.
- Για την επεξεργασία της ρύπανσης κάτω από τη στάθμη νερού μπορεί να απαιτείται η απομάκρυνση του νερού.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η *in situ* στερεοποίηση/ σταθεροποίηση



4-7 94P-2110 8/22/94

Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση της *in situ* στερεοποίησης / σταθεροποίησης

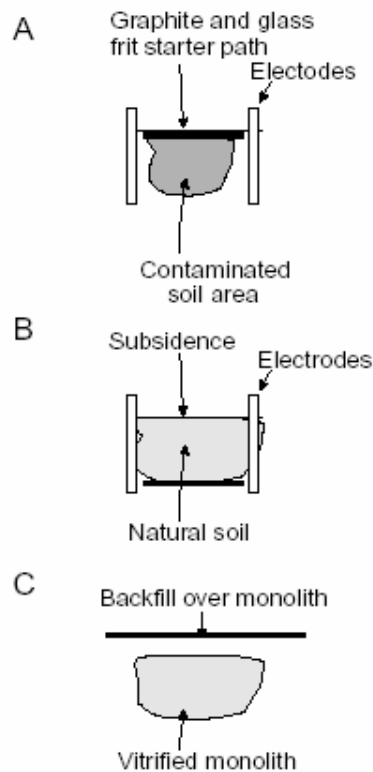


Εικόνα 1. In situ επεξεργασία S/S ρυπασμένου εδάφους
(http://www.eng.fsu.edu/departments/civil/research/arsenicremedia/soil_solid.doc).

3.2.4 In Situ Υαλοποίηση (In Situ Vitrification)

Η in situ υαλοποίηση (ISV) είναι μια άλλη in situ διαδικασία σταθεροποίησης/στερεοποίησης (S/S) που χρησιμοποιεί ηλεκτρικό ρεύμα για να λειώσει (τήξει) το έδαφος ή άλλα εδαφικά υλικά σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (1.600 έως 2.000 °C ή 2.900 έως 3.650 °F) και με αυτόν τον τρόπο να ακινητοποιήσει κυρίως τα ανόργανα στοιχεία και να καταστρέψει τους οργανικούς ρύπους με πυρόλυση. Οι ανόργανοι ρύποι ενσωματώνονται μέσα στο υαλοποιημένο γυαλί και την κρυστάλλινη μάζα. Ο υδρατμός και τα οργανικά προϊόντα της πυρόλυσης συλλέγονται σε μια κουκούλα, η οποία οδηγεί τους ρύπους σε ένα off-gas σύστημα επεξεργασίας που αφαιρεί τα μόρια και άλλους ρύπους από το αέριο. Το προϊόν της υαλοποίησης είναι χημικά σταθερό, ανθεκτικό στην εκχύλιση και κρυσταλλικό παρόμοιο με οψιδιανό ή πέτρωμα βασαλτών. Η διαδικασία καταστρέφει ή αφαιρεί τα οργανικά υλικά. Τα ραδιονουκλείδια και τα βαριά μέταλλα διατηρούνται μέσα στο τετηγμένο χώμα. Τα στάδια της διαδικασίας της υαλοποίησης είναι τρία και περιλαμβάνουν την εισαγωγή των ηλεκτροδίων και τη τοποθέτηση του γραφίτη και του γυαλιού για να αρχίσει η υαλοποίηση, την καθίζηση του εδάφους κατά τη διάρκεια της υαλοποίησης και τέλος

τη τοποθέτηση γεμίσματος (backfill) πάνω από τον υαλοποιημένο μονόλιθο (σχήμα 5), (Mulligan et al., 2001).



Σχήμα 5. Διάγραμμα που παρουσιάζει στάδια της διαδικασίας της υαλοποίησης για τα μέταλλα (Mulligan et al., 2001).

3.2.5 Σταθεροποίηση/ στερεοποίηση του μολύβδου στο έδαφος

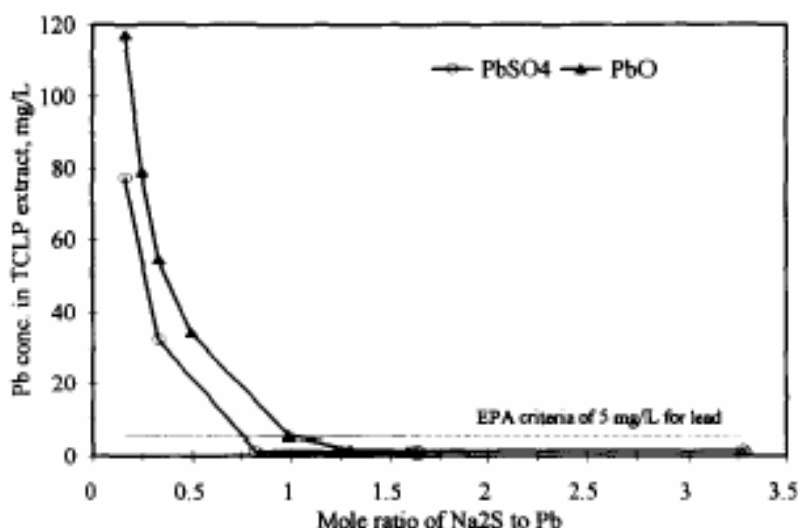
A) Με τη χρήση τσιμέντου θειικού πολυμερούς

Το τσιμέντο θειικού πολυμερούς αποτελεί ένα αποτελεσματικό συνδετικό υλικό σταθεροποίησης /στερεοποίησης και χρησιμοποιείται σε ρυπασμένα με μόλυβδο εδάφη διότι είναι δομικό υλικό άριστης αντίστασης στα όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα. Επίσης διάφορες πρόσθετες ουσίες όπως το θειούχο ή το θειώδες νάτριο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ενισχύσουν τη δυνατότητα του τσιμέντου να αντιδρά χημικά με τις ρυπογόνες ενώσεις του μολύβδου και τις δεσμεύει φυσικοχημικά. Το τσιμέντο θειικού πολυμερούς αποτελείται από ένα σύστημα

τροποποιητών θείου δικυκλοπενταδιενίου και ολιγομερών κυκλοπενταδιενίου σε ισομοριακή αναλογία.

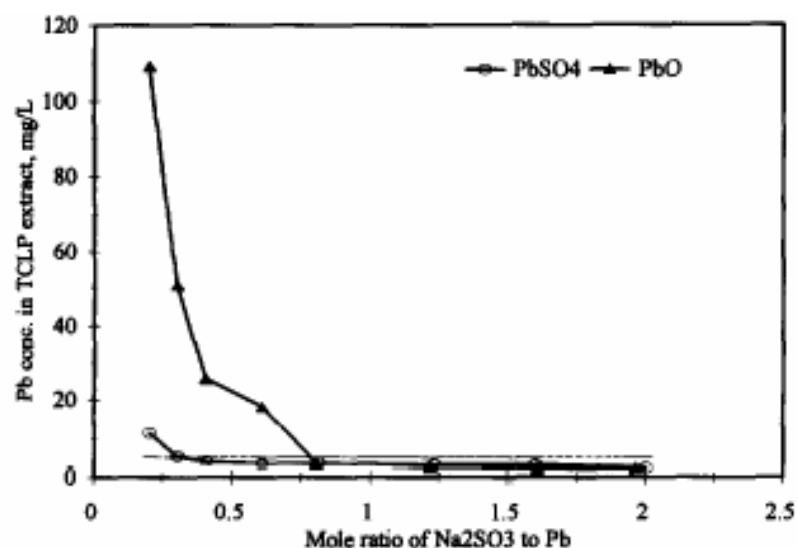
Τα εδάφη που μελετήθηκαν ήταν ρυπασμένα με PbO και PbSO₄, ενώ οι πρόσθετες χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν και συγκρίθηκαν ήταν το θειούχο νάτριο, το θειώδες νάτριο, το υδροξείδιο του νατρίου και το νιτρώδες νάτριο.

Η προσθήκη άνυδρου Na₂S ουσιαστικά βελτιώνει τα χαρακτηριστικά εκχύλισης των ρυπασμένων με μόλυβδο εδαφών. Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στο έδαφος μειώνονται δραστικά καθώς αυξάνεται η μοριακή αναλογία του Na₂S και του Pb σε εδάφη ρυπασμένα με PbO, ενώ σε εδάφη ρυπασμένα με PbSO₄ ο μόλυβδος σταθεροποιείται σε χαμηλότερη αναλογία Na₂S και Pb (σχήμα 6). Ο μόλυβδος κατακρημνίζεται και σταθεροποιείται ως PbS (Sheng-Lung et al., 1995).



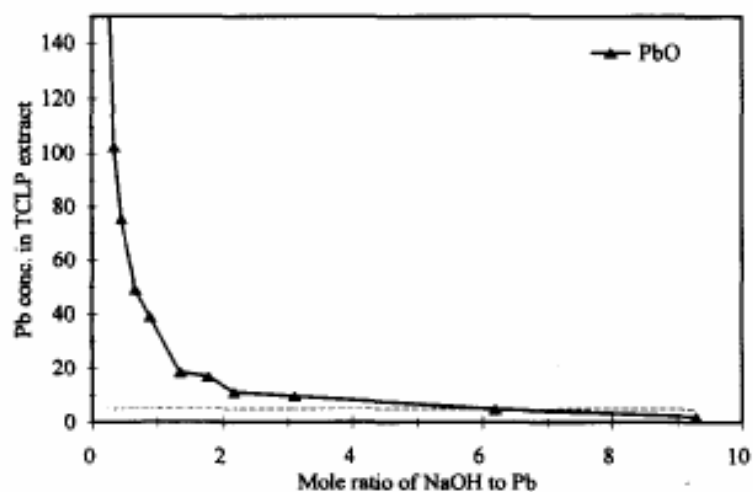
Σχήμα 6 Επίδραση του άνυδρου Na₂S όπως προσδιορίζεται κατά την S/S επεξεργασία με τσιμέντο θειικού πολυμερούς σε ρυπασμένα εδάφη με PbO και PbSO₄ (Sheng-Lung et al., 1995).

Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και με την προσθήκη άνυδρου Na₂SO₃. Έτσι, οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στο έδαφος μειώνονται με την αύξηση της μοριακής αναλογίας του Na₂SO₃ και του Pb σε εδάφη ρυπασμένα με PbO, ενώ σε εδάφη ρυπασμένα με PbSO₄ ο μόλυβδος σταθεροποιείται σε χαμηλότερη αναλογία Na₂S και Pb (σχήμα 7).

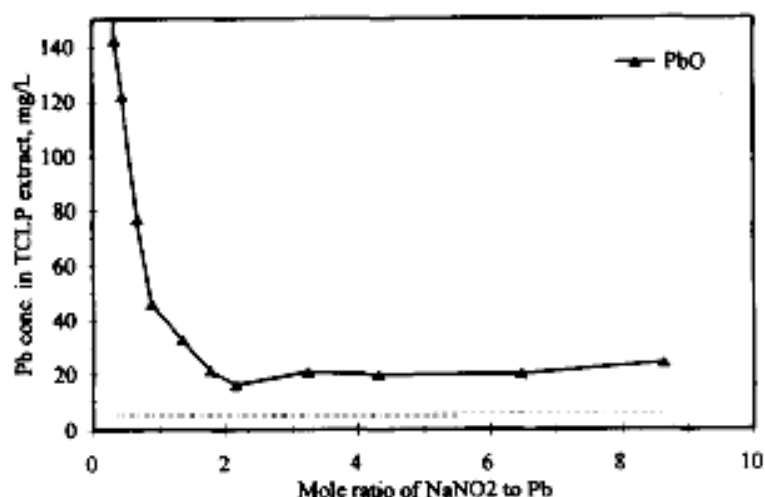


Σχήμα 7 Επίδραση του άνυδρου Na_2SO_3 όπως προσδιορίζεται κατά την S/S επεξεργασία με τσιμέντο θειικού πολυμερούς σε ρυπασμένα εδάφη με PbO και PbSO_4 (Sheng-Lung et al., 1995).

Το υδροξείδιο του νατρίου και το νιτρόδες νάτριο είναι ισχυρά αναγωγικά μέσα. Με προσθήκη αυτών των χημικών ενώσεων, οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στο έδαφος μειώνονται με αύξηση της μοριακής αναλογίας τους, όπως φαίνεται και στα σχήματα που ακολουθούν.



Σχήμα 8 Επίδραση του άνυδρου NaOH όπως προσδιορίζεται κατά την S/S επεξεργασία με τσιμέντο θειικού πολυμερούς σε ρυπασμένα εδάφη με PbO (Sheng-Lung et al., 1995).



Σχήμα 9 Επίδραση του άνυδρου NaNO₂ όπως προσδιορίζεται κατά την S/S επεξεργασία με τσιμέντο θειικού πολυμερούς σε ρυπασμένα εδάφη με PbO (Sheng-Lung et al., 1995).

B) Με την χρήση φυσικού ζεόλιθου

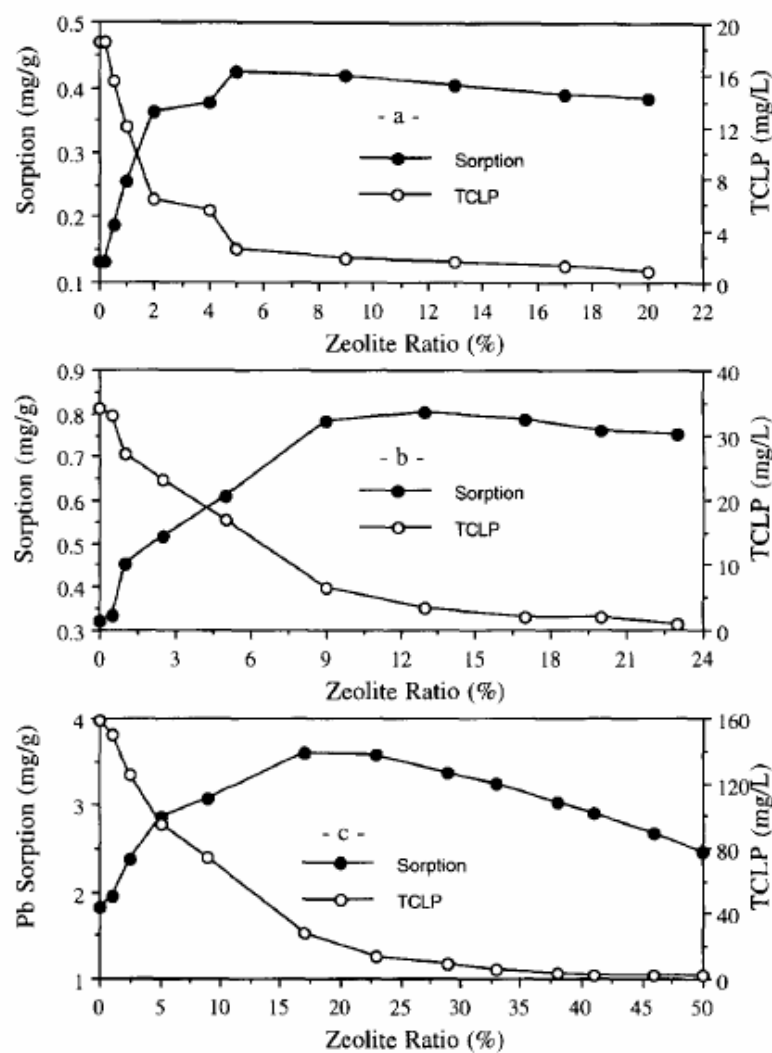
Τα συνδετικά υλικά που χρησιμοποιούνται για τις επεξεργασίες σταθεροποίησης /στερεοποίησης του Pb είναι ο ασβεστόλιθος, τα ποντζολικά υλικά, τα κουμικά, τα φουλβικά και άλλα οργανικά οξέα και οι ζεόλιθοι.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ευρέως διαθέσιμοι σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα. Οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μειώσουν την διήθηση επιλεγμένων ιόντων σε ρυπασμένα εδάφη. Κατά την διαδικασία της διήθησης, τα ιόντα των μετάλλων κινούνται από τα εδαφικά τεμαχίδια προς τους πρόσθετους ζεόλιθους όπου η μετακίνησή τους σταματά και σταθεροποιούνται. Γενικά με την χρήση ζεόλιθων, ο Pb²⁺ αφαιρείται ευκολότερα έναντι πολλών άλλων δισθενών κατιόντων, όπως των Ca²⁺, Ni²⁺ και Cd²⁺. Συνήθως η σειρά επιλεκτικότητας των ιόντων που αφορά την απομάκρυνση τους, χρησιμοποιώντας ως μέσα σταθεροποίησης τους ζεόλιθους είναι η ακόλουθη: Pb²⁺> Ca²⁺>Ni²⁺>Cd²⁺> Mg²⁺> Na⁺ > H⁺. Τα διάφορα κατιόντα είναι πιθανό να ανταγωνιστούν για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης στο υλικό σταθεροποίησης ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους και την επιλεκτικότητα του υλικού που αναμιγνύεται.

Η χρησιμοποίηση του ζεόλιθου ως μέσο σταθεροποίησης, σύμφωνα με διάφορες μελέτες ενισχύει την ικανότητα προσρόφησης των διαφόρων ιόντων στο έδαφος και ιδιαίτερα του μολύβδου.

Από πειράματα που έγιναν σε εδάφη της Ιορδανίας βρέθηκε ότι η χρήση φυσικού ζεόλιθου πέτυχε μείωση της εκκύλισης και συνεπώς και της διήθησης του μολύβδου στο έδαφος σε ποσοστό μεγαλύτερο από 97% χρησιμοποιώντας ένα ελάχιστο της

πρόσθετης ουσίας (ζεόλιθου) περίπου 25%. Σύμφωνα με αυτό το πείραμα, η ελάχιστη ποσότητα ζεόλιθου που απαιτήθηκε για να μειώσει την εκχύλιση του Pb σε ποσό κάτω από 5mg/l, ήταν 5% στο χαμηλότερο επίπεδο ρύπανσης του εδάφους, που αντιστοιχούσε σε 500mg Pb / kg, 13% ζεόλιθο για ρύπανση 1000mg Pb / kg και 35% για ρύπανση 5000 mg Pb/ kg. Για τον υπολογισμό της εκχυλίσιμης ποσότητας χρησιμοποιήθηκαν οι TCLP μέθοδοι εκχύλισης και υπολογίστηκε το ποσό του στοιχείου που περνά στο εδαφικό διάλυμα και μπορεί εύκολα να διηθηθεί. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η προσρόφηση του μολύβδου και η μείωση της εκχύλισης για τα τρία επίπεδα ρύπανσης που μελετήθηκαν στο πείραμα (Shanableh et al., 1996).



Σχήμα 10. Προσρόφηση μολύβδου και ελάττωση εκχύλισης a)500mg/Kg, b)1000mg/Kg, c) 5000mg/Kg.

3.3 Πυρομεταλλουργικός διαχωρισμός

Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι επεξεργασίας χρησιμοποιούν διαδικασίες υψηλής θερμοκρασίας για να διαχειριστούν τα ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα εδάφη για την ανάκτηση των διαφόρων μετάλλων ως μέταλλο, μεταλλικό οξείδιο, κεραμικό προϊόν, ή άλλη χρήσιμη μορφή.

Ο όρος πυρομεταλλουργία περιλαμβάνει τις τεχνικές διαχείρισης των μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες. Η επεξεργασία με υψηλή θερμοκρασία αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης και καθιστά συχνά την ισορροπία της αντίδρασης ευνοϊκότερη, χαμηλώνοντας τον απαραίτητο όγκο αντιδραστηρίων ανά παραγωγή μονάδας. Είναι η παλαιότερη μέθοδος επεξεργασίας των μετάλλων και χρονολογείται ότι προέρχεται από την περίοδο εξαγωγής των χρήσιμων μετάλλων από τα ορυκτά. Η παλαιότερη χρήση της πυρομεταλλουργίας ήταν η μετατροπή των μεταλλευμάτων οξειδίων χαλκού σε μεταλλικό χαλκό με την θέρμανση τους με ξυλάνθρακα και χρονολογείται περίπου στο 3000 π.Χ.

Οι συνδυασμοί επεξεργασίας που χρησιμοποιούν τον πυρομεταλλουργικό διαχωρισμό είναι κοινοί. Η πυρομεταλλουργική διαδικασία παράγει ένα ομοιόμορφο υλικό και αναβαθμίζει την περιεκτικότητα σε μέταλλα. Η επεξεργασία στερεών σε έναν φούρνο υψηλής θερμοκρασίας απαιτεί την αποδοτική μεταφορά θερμότητας μεταξύ των αερίων και των στερεών φάσεων ελαχιστοποιώντας τις αέριες εκπομπές. Η παρουσία μεγάλων μαζών ή φερτών υλών επιβραδύνει τη μεταφορά θερμότητας, έτσι απαιτείται προεπεξεργασία για να αφαιρεθούν τα υπερμεγέθη υλικά. Τα λεπτά μόρια παρασύρονται από τη ροή του αερίου, αυξάνοντας τον όγκο της τέφρας που αφαιρείται από τους αέριους αγωγούς. Το εισερχόμενο υλικό συχνά μετατρέπεται σε σφαιρική μορφή για να δώσει ένα ομοιόμορφο μέγεθος και να βελτιώσει τη ροή αερίου στον αντιδραστήρα. Σε πολλές περιπτώσεις ένα αναγωγικό μέσο και μια ροή μπορούν να αναμειχθούν μέσα πριν από την σφαιροποίηση για να εξασφαλίσουν καλή επαφή μεταξύ των μέσων επεξεργασίας και του ρυπασμένου υλικού.

Σε πολλά εδάφη οι μεταλλικοί ρύποι είναι συνδεδεμένοι στα μικρότερα μόρια σε μια εδαφική μήτρα. Έτσι οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να διαχωρίσουν ένα καθαρό χονδρόκοκκο υλικό από ένα ρυπασμένο λεπτόκοκκο μέρος. Οι πυρομεταλλουργικές διαδικασίες για την επεξεργασία αποβλήτων περιλαμβάνουν την:

- αρχική επεξεργασία για την μετατροπή των ενώσεων στη μήτρα αποβλήτων σε μέταλλο ή τη μεταλλική ένωση και τη μεταφορά των ανεπιθύμητων συστατικών σε μια χωριστή φάση.

- επόμενη επεξεργασία για την αναβάθμιση ενός μετάλλου ή μιας μεταλλικής ένωσης.

Ποικίλοι τύποι εξοπλισμού όπως οι περιστροφικοί κλίβανοι, οι περιστροφικοί φούρνοι ή οι φούρνοι τόξων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πυρομεταλλουργική επεξεργασία. Οι πυρομεταλλουργικοί διαχωρισμοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένα, σε αλληλουχία, ή σε συνδυασμό με την φυσική, βιολογική, ή ηλεκτροκινητική επεξεργασία ανάλογα με τους τύπους των επεξεργαζόμενων υλικών.

Οι πυρομεταλλουργικοί διαχωρισμοί απαιτούν χαρακτηριστικά έναν αναγωγικό παράγοντα, που ρευστοποιεί τα μέσα για την διευκόλυνση της τήξης και την απομάκρυνση των ρύπων, καθώς και μια πηγή θερμότητας. Αν και η ρευστή μάζα συχνά καλείται <<λειωμένη>>, η θερμοκρασία λειτουργίας παρόλο που είναι αρκετά υψηλή, είναι συχνά κάτω από τα σημεία τήξης των επεξεργαζόμενων πυρίμαχων ενώσεων. Το ρευστό συμπεριφέρεται ως υλικό του σημείου τήξης λόγω της παρουσίας ενός μέσου ρευστοποίησης όπως του ασβεστίου. Τα πιητικά μέταλλα όπως το αρσενικό, το κάδμιο και ο μόλυβδος εισάγονται στο ρεύμα αέριων εκπομπών όπου οξειδώνονται και ανακτώνται με διήθηση. Τα αμετάβλητα μέταλλα όπως το νικέλιο ή το χρώμιο παραμένουν στο φούρνο και καθαρίζονται με εκχύλιση.

Η πυρομεταλλουργική επεξεργασία στους συμβατικούς περιστροφικούς κλίβανους, τους περιστροφικούς φούρνους, ή τους φούρνους τόξων ισχύσει κυρίως για μεγάλους όγκους υλικού που περιέχει συγκεντρώσεις μετάλλων (ιδιαίτερα ψευδαργύρου, καδμίου, νικελίου και χρωμίου) υψηλότερες από 5-20%. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων μπορούν να είναι αποδεκτές αν το μέταλλο είναι ιδιαίτερα εύκολο να αναχθεί και να εξαχνωθεί (π.χ. υδράργυρος) ή είναι ιδιαίτερα πολύτιμο (π.χ. χρυσός ή λευκόχρυσος).

Η πυρομεταλλουργική επεξεργασία διαχωρισμού για όλα τα μέταλλα εκτός από τον υδράργυρο πραγματοποιείται σε σταθερές εγκαταστάσεις. Η διαδικασία αντιδραστήρων φλόγας έχει τη δυνατότητα να επιτρέψει τις χαμηλότερες κύριες δαπάνες. Η πυρομεταλλουργική επεξεργασία μικρότερων όγκων σε εγκαταστάσεις on site μπορεί να είναι εφικτή με νεότερες τεχνολογίες. Για την αποκατάσταση του υδραργύρου είναι διαθέσιμες τόσο οι κινητές θερμικές μονάδες εκρόφησης όσο και οι σταθερές εγκαταστάσεις.

Λόγω του μεγάλου όγκου των φούρνων ηλεκτρικών τόξων ελέγχου εκπομπής αποβλήτων, έχει αναπτυχθεί ευρέως η δυνατότητα επεξεργασίας για την ανάκτηση του καδμίου, του μολύβδου και του ψευδαργύρου από τις μήτρες στερεών αποβλήτων. Οι διαθέσιμες σήμερα τεχνολογίες πυρομεταλλουργικής διαδικασίας περιλαμβάνουν τον κλίβανο Waelz (Waelz kiln), την πύρωση μεταλλεύματος (calcination), την διαδικασία

αντιδραστήρα φλόγας (flame reactor process), την καταλυτική επεξεργασία εξαγωγής (catalytic extraction processing), την δευτεροβάθμια τήξη μολύβδου (secondary lead smelting), την τήξη βυθιζόμενων βολταϊκών τόξων (submerged arc smelting) και την αποκατάσταση υδραργύρου (mercury recovery).

A) Διαδικασία κλίβανου Waelz

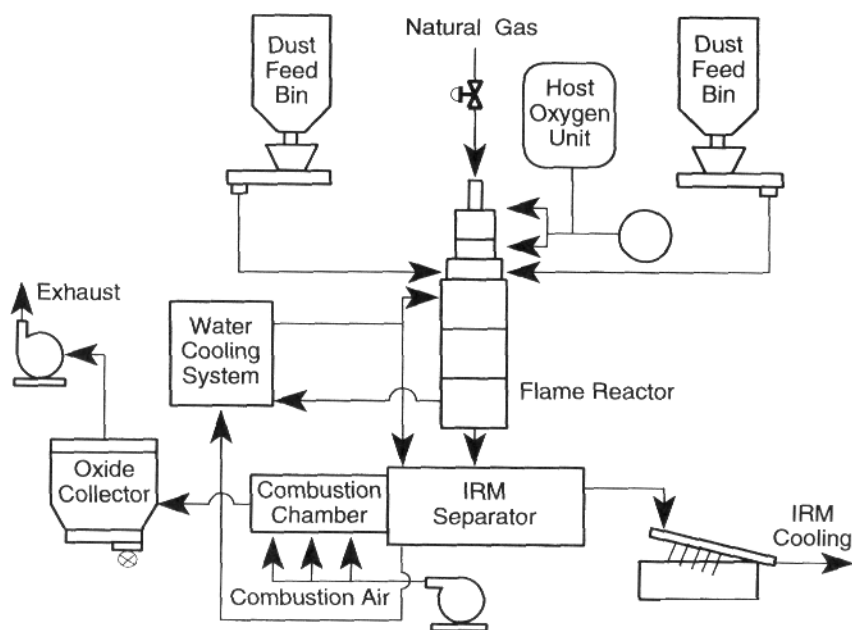
Η διαδικασία κλιβάνων Waelz εφαρμόζει την τεχνολογία των περιστροφικών κλιβάνων για την αποκατάσταση του καδμίου, του μολύβδου και του ψευδάργυρου από τα μοριακά απόβλητα. Τα υλικά που περιέχουν ψευδάργυρο επεξεργάζονται εκ των προτέρων για να δώσουν μια περιεκτικότητα σε υγρασία 8- 12% και συγκεντρώσεις CaO/MgO στο SiO_2 σε αναλογία μεγαλύτερη του 1,35. Τα επεξεργασμένα εκ των προτέρων υλικά συνδυάζονται με μια πηγή άνθρακα όπως άνθρακα (κάρβουνο) ή κοκ. Περίπου 1 τόνος άνθρακα χρησιμοποιείται για κάθε 5 τόνους υλικού ρυπασμένου με ψευδάργυρο. Το υλικό εισάγεται σε ένα περιστροφικό κλίβανο. Κατά τη διάρκεια της μετάβασης του κατά μήκος του κλιβάνου, το υλικό σε επαφή με την πηγή άνθρακα θερμαίνεται για να ανάγει και να εξατμίσει το κάδμιο, τον μόλυβδο, και τον ψευδάργυρο. Τα εξατμισμένα μέταλλα μαζεύονται κατά μήκος του άξονα του κλιβάνου από τη ροή του αερίου. Η ροή του αερίου μετατρέπει τα μέταλλα σε οξείδια που συλλέγονται ως εμπλουτισμένο προϊόν αέριων εκπομπών. Το εμπλουτισμένο προϊόν καδμίου-μολύβδου- ψευδάργυρου στέλνεται για την περαιτέρω επεξεργασία σε δευτεροβάθμιες εγκαταστάσεις καθαρισμού ή σε έναν κλίβανο ασβεστοποίησης (πύρωσης μεταλλεύματος). Τα στερεά βγαίνουν από το κατώτατο σημείο του κλιβάνου ως υλικά εμπλουτισμένα με σίδηρο.

B) Διαδικασία ασβεστοποίησης

Ένας κλίβανος ασβεστοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθαρίσει περαιτέρω τις εμπλουτισμένες εκπομπές των μετάλλων από έναν κλίβανο Waelz. Με τον έλεγχο της θερμοκρασίας στον κλίβανο και τη χρησιμοποίηση οξειδωτικών συνθηκών, το κάδμιο και ο μόλυβδος εξατμίζονται και οξειδώνονται ενώ το οξείδιο ψευδάργυρου παραμένει ως στερεό. Οι εκπομπές καδμίου και μολύβδου συλλέγονται για τον περαιτέρω καθαρισμό σε κάδμιο και μόλυβδο και για την επαναχρησιμοποίησή τους.

Γ) Διαδικασία αντιδραστήρα φλόγας

Η τεχνολογία αντιδραστήρα φλόγας υψηλής θερμοκρασίας είναι μια μέθοδος επεξεργασίας δύο σταδίων και χρησιμοποιείται για μεταλλικά απόβλητα. Η διαδικασία περιγράφεται στο ακόλουθο σχήμα. Στο πρώτο στάδιο, τα ανθρακούχα καύσιμα καίγονται με αέρα εμπλουτισμένο με οξυγόνο κάτω από πλούσιες συνθήκες καύσιμου (τμήμα καυστήρων). Τα εύφλεκτα απόβλητα εγχέονται πνευματικά στην καυτή (2200- 2500°C) αναγωγική φλόγα στο δεύτερο στάδιο (τμήμα αντιδραστήρων). Οι έντονες συνθήκες διαδικασίας επιτρέπουν τους χρόνους αντίδρασης να είναι σύντομοι (λιγότερο από μισό δευτερόλεπτο) και να επιτραπεί μια υψηλή ρυθμοαπόδοση αποβλήτων. Ο έλεγχος των παραμέτρων λειτουργίας επιτρέπει την εξαγωγή των πολύτιμων μετάλλων και την καταστροφή των επικίνδυνων οργανικών συστατικών.



Σχήμα 11 Διεργασία αντιδραστήρα φλόγας (Smith et al., 1995).

Η θερμοκρασία διαδικασίας μέσα στο τμήμα αντιδραστήρων είναι 1400-1850°C. Στην υψηλής θερμοκρασίας αναγωγική ατμόσφαιρα, τα μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το αρσενικό, και το κάδμιο ατμοποιούνται μαζί με τα πτητικά συστατικά όπως οι ενώσεις αλκαλίων και αλογονιδίων. Τα λιγότερο πτητικά μέταλλα όπως ο χαλκός, το νικέλιο, και το κοβάλτιο, συγχωνεύονται ως λειωμένο κράμα.

Τα αέρια της διαδικασίας εξέρχονται από τον οριζόντιο κυκλώνα μέσω του συστήματος αέριων εκπομπών όπου οι ατμοί μαζί με τον περιβαλλοντικό αέρα συμπυκνώνονται ως μεταλλικά οξείδια, ενώ τα αέρια H_2 και CO που απομένουν καίγονται με τον υδρατμό και το CO_2 . Τα αέρια, στη συνέχεια ψύχονται και τα μικτά μόρια των μεταλλικών οξειδίων συλλέγονται. Το καθαρισμένο αέριο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

Δ) Καταλυτική επεξεργασία εξαγωγής

Η τεχνολογία λειωμένων μετάλλων χρησιμοποιεί ένα υψηλής θερμοκρασίας λουτρό λειωμένων μετάλλων για να επεξεργαστεί τα απόβλητα που ρυπαίνονται με οργανικές ουσίες και μέταλλα. Το λουτρό λειωμένων μετάλλων λειτουργεί κοντά στους $3000^{\circ}F$. Οι υψηλές θερμοκρασίες και η καταλυτική δράση του λουτρού μετάλλων μετατρέπουν τα υλικά στη στοιχειακή τους μορφή.

Ε) Δευτεροβάθμια τήξη μολύβδου

Η δευτεροβάθμια τήξη μολύβδου είναι μια τεχνολογία ανάκτησης του μολύβδου από τα υλικά που περιέχουν μολύβδο σε ποσοστό πάνω από 40%. Τα εμπορικά δευτεροβάθμια χυτήρια μολύβδου χρησιμοποιούν χαρακτηριστικά τους ανακλώμενους φούρνους για να θερμάνουν μια ρυπασμένη μήτρα και να αφαιρέσουν το μολύβδο με έναν συνδυασμό τήξης και αναγωγής.

ΣΤ) Φούρνος τήξης βυθιζόμενων βολταϊκών τόξων

Τα στερεά απόβλητα διαμορφώνονται σφαιρικά και εισάγονται σε ένα περιστροφικό φούρνο για να αναχθούν τα άλατα μετάλλων στη μεταλλική τους μορφή. Ένας φούρνος βυθιζόμενων βολταϊκών τόξων επεξεργάζεται έπειτα τα επεξεργασμένα εκ των προτέρων απόβλητα. Το χρώμιο, ο σίδηρος και το νικέλιο ανακτώνται με την παραπάνω διαδικασία. Το κάδμιο, ο μολύβδος και ο ψευδάργυρος συλλέγονται ως σκόνη από το φούρνο βυθιζόμενων βολταϊκών τόξων. Η σκόνη στέλνεται σε ένα άλλο σημείο για την αποκατάσταση των μετάλλων.

Ζ) Αποκατάσταση υδραργύρου

Σχετικά λίγα μεταλλικά οξείδια μετατρέπονται εύκολα σε μεταλλική κατάσταση παρουσία οξυγόνου. Κατά συνέπεια, οι αντιδράσεις αναγωγής απαιτούν την παρουσία

ενός αναγωγικού μέσου όπως του άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο υδράργυρος είναι από τις λίγες εξαιρέσεις. Πολλές ενώσεις υδραργύρου μετατρέπονται στο μέταλλο σε ατμοσφαιρική πίεση και 300°C ή σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Στο σημείο βρασμού 357°C, ο υδράργυρος είναι πιο πτητικός από τα περισσότερα μέταλλα. Κατά συνέπεια, ο υδράργυρος και οι ενώσεις του μπορούν να διαχωριστούν ευκολότερα σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με άλλα μέταλλα (Smith et al., 1995).

3.4 Χημική αποκατάσταση του εδάφους

Οι ρυπαντές μέσα στο εδαφικό σύστημα υφίστανται διάφορες χημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα να σχηματίζονται προϊόντα που είναι λιγότερο ή περισσότερο τοξικά από τα αρχικά, ενώ παράλληλα επηρεάζεται και η κινητικότητα τους μέσα στο εδαφικό προφίλ. Υπάρχουν διάφορα χημικά μέσα επεξεργασίας που μπορούν να προστεθούν για να ρυθμίσουν τις συνθήκες στο ρυπασμένο έδαφος και να δημιουργήσουν λιγότερο τοξικές μορφές μεταλλικών ρυπαντών (Smith et al., 1995).

Οι γενικοί τύποι των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη χημική αποκατάσταση είναι η οξείδωση, η αναγωγή, και η εξουδετέρωση (Mulligan et al., 2001).

A) Χημική οξείδωση

Οι αντιδράσεις οξείδωσης αλλάζουν την κατάσταση οξείδωσης ενός ατόμου μέσω της απώλειας ηλεκτρονίων. Ένας ευρύτερος ορισμός περιλαμβάνει την αύξηση του αριθμού οξείδωσης του μετάλλου που συνοδεύεται από μια αντίστοιχη μείωση του αριθμού οξείδωσης ενός οξειδωτικού αντιδραστηρίου. Τέτοιες αντιδράσεις μπορούν να κατακρημνίσουν, ή να διαλυτοποιήσουν τα μέταλλα. Κατά την οξείδωση οι στοιχειακές μορφές των μετάλλων μετατρέπονται σε κατιόντα σύμφωνα με την γενική αντίδραση:



Για παράδειγμα τα ακόλουθα τοξικά βαρέα μέταλλα με οξείδωση μετατρέπονται σε δισθενή κατιόντα:

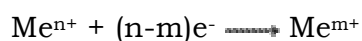




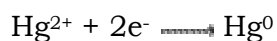
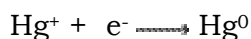
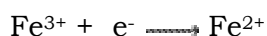
Τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά αντιδραστήρια οξείδωσης είναι κυρίως το υπερμαγγανικό κάλιο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το υποχλωριώδες οξύ, και το αέριο χλώριο. Η οξείδωση χρησιμοποιείται ως προεπεξεργασία για μέταλλα τα οποία είναι προσροφημένα στην οργανική ουσία. Η οξείδωση μπορεί να καταστρέψει τις σταθερές χηλικές ενώσεις, επιτρέποντας κατά συνέπεια στο μέταλλο να κατακρημνιστεί, ή γενικά να διαχειριστεί (Smith et al., 1995).

B) Χημική αναγωγή

Η αναγωγή είναι η διαδικασία κατά την οποία ο αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου μειώνεται. Τα αναγωγικά μέσα είναι δότες ηλεκτρονίων ενώ τα μέταλλα είναι δέκτες ηλεκτρονίων. Όπως και με την οξείδωση, αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να κατακρημνίσουν, ή να διαλυτοποιήσουν τα μέταλλα. Κατά την αναγωγή παρατηρείται μείωση του αριθμού οξείδωσης σε διάφορα κατιόντα μετάλλων σύμφωνα με την γενική χημική αντίδραση:



Για παράδειγμα τα κυριότερα τοξικά μέταλλα ανάγονται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Τα πιο γνωστά αναγωγικά μέσα είναι τα αλκαλικά μέταλλα (νάτριο ή κάλιο), το διοξείδιο του θείου, τα θειώδη άλατα, το σιδηρούχο θειικό άλας, ο σίδηρος, το αργίλιο και ο ψευδάργυρος (Smith et al., 1995).

Γ) Χημική εξουδετέρωση

Η εξουδετέρωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διαχείριση των εδαφών που είναι υπερβολικά όξινα ή βασικά, ως προεπεξεργασία για άλλα βήματα επεξεργασίας όπως η οξείδωση ή η αναγωγή, ή για να προκαλέσουν την κατακρήμνιση των αδιάλυτων μεταλλικών αλάτων. Σε όξινα εδάφη χρησιμοποιούνται αλκαλικά διαλύματα ενώ σε βασικά εδάφη χρησιμοποιούνται όξινα διαλύματα. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την εξουδετέρωση είναι της γενικής μορφής:



Τα άλατα των μετάλλων που παράγονται κατά την αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι αδιάλυτα και κατακρημνίζονται.

Η χημική αποκατάσταση των εδαφών μπορεί εφαρμόζεται είτε *ex situ* είτε *in situ*. Διάφορα μειονεκτήματα περιορίζουν τη χρήση των χημικών μέσων επεξεργασίας στη διαχείριση των ρυπασμένων εδαφών. Η οξειδοαναγωγική δράση ορισμένων ενώσεων δεν είναι εξειδικευμένη με αποτέλεσμα οι ενώσεις αυτές να αντιδρούν και με άλλα συστατικά του εδαφικού συστήματος και πολλές φορές υπάρχει η πιθανότητα της επιπλέον ρύπανσης του εδάφους. Η οξειδοαναγωγή μπορεί να μετατρέψει τα μέταλλα σε τοξικότερες ή σε πιο κινητές μορφές. Για αυτό το λόγο τα χημικά μέσα επεξεργασίας πρέπει να είναι συμβατά με το περιβάλλον (Smith et al., 1995).

Η χημική επεξεργασία αρκετές φορές χρησιμοποιείται ως προεπεξεργασία στο έδαφος για τη στερεοποίηση/ σταθεροποίηση ή για άλλες μεθόδους επεξεργασίας (Mulligan et al., 2001).

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται τα χημικά συστήματα επεξεργασίας, λεπτομέρειες καθώς και μια γενική άποψη της τεχνολογίας.



Εικόνα 2 Χημικά συστήματα επεξεργασίας



Λεπτομέρειες του συστήματος



Εικόνα 3. Γενική άποψη της λειτουργίας της χημικής επεξεργασίας

3.5 Εδαφική έκπλυση (soil flushing)

Η εδαφική έκπλυση χρησιμοποιεί την εκχύλιση και την έγχυση υδατικών διαλυμάτων στο έδαφος για να απομακρύνει τους ρυπαντές από την υποεπιφάνεια χωρίς ανασκαφή των ρυπασμένων υλικών. Το διάλυμα εκχύλισης πρέπει να επιλεχτεί για να απομακρύνει τους ρυπαντές *in situ*, χωρίς να επιβαρύνει το περιβάλλον (Smith et al., 1995).

Τα εκχυλιστικά διαλύματα διηθούνται στο έδαφος χρησιμοποιώντας την επιφανειακή κατάκλιση, τους ψεκαστήρες, τα συστήματα διήθησης λεκανών, τις επιφανειακές τάφρους και τους οριζόντιους ή τους κάθετους αγωγούς (Mulligan et al., 2001).

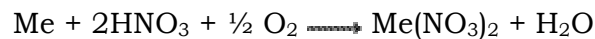
Κατά τη διάρκεια της εδαφικής έκπλυσης, η ζώνη της ρύπανσης είναι κορεσμένη με ένα κατάλληλο διάλυμα έκπλυσης για να αφαιρέσει τους οργανικούς ή ανόργανους ρυπαντές από το έδαφος. Νερό ή υδατικό διάλυμα εγχέεται ή ψεκάζεται πάνω στην ρυπασμένη επιφάνεια, και το εκπλενόμενο διάλυμα συλλέγεται και αντλείται στην επιφάνεια για την απομάκρυνση, την επανακυκλοφορία, ή την επί τόπου επεξεργασία και την επαναχρησιμοποίηση του.

Οι ρυπαντές κινητοποιούνται λόγω της διαλυτοποίησης, του σχηματισμού γαλακτωμάτων, ή με χημική αντίδραση που γίνεται με το διάλυμα έκπλυσης. Μετά που θα περάσει το διάλυμα από τη ζώνη ρύπανσης, το ρυπασμένο ρευστό συλλέγεται από κατάλληλα τοποθετημένα φρεάτια για τη διάθεση και την επεξεργασία του (Smith et al., 1995).

Η εδαφική έκπλυση χρησιμοποιεί το νερό, υδατικά διαλύματα χημικών ουσιών, ή ένα οργανικό μέσο εκχύλισης για την εξυγίανση των ρυπασμένων με βαριά μέταλλα εδαφών. Για να είναι αποδοτική η λειτουργία ενός συστήματος εδαφικής έκπλυσης πρέπει να είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του διαλύματος έκπλυσης. Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες επεξεργασίας του διαλύματος έκπλυσης που μπορούν να εφαρμοστούν για να αφαιρέσουν τα ανακτημένα μέταλλα και να καταστήσουν το ρευστό εκχύλισης κατάλληλο για επαναχρησιμοποίηση (Smith et al., 1995). Οι κυριότερες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται είναι η κατακρήμνιση υδροξειδίου του νατρίου ή θειικού νατρίου, η ιονική ανταλλαγή, η προσρόφηση ενεργού άνθρακα, η μακροδιήθηση, η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτρόλυση/ ηλεκτροδιάλυση και τα βιολογικά μέσα (Patterson, 1985). Σε συνδυασμό με το σύστημα εδαφικής έκπλυσης χρησιμοποιούνται υποεπιφανειακά φράγματα για την αποφυγή της κατακόρυφης διήθησης των ρευστών έκπλυσης προς τα βαθύτερα στρώματα και τον υδροφόρο ορίζοντα (Smith et al., 1995).

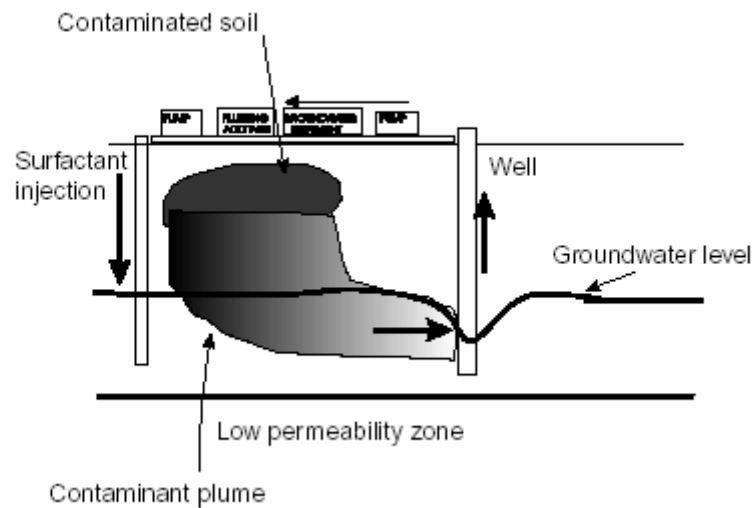
Η εδαφική έκπλυση απαιτεί τον προσδιορισμό ενός διαλύματος έκπλυσης που θα είναι διαθέσιμο σε επαρκή ποσότητα με λογικό κόστος. Τα διαλύματα αυτά είναι κυρίως το νερό, τα όξινα διαλύματα (όπως τα θειικά, υδροχλωρικά, νιτρικά, φωσφορικά, ή ανθρακικά οξέα), βασικά διαλύματα (όπως το υδροξείδιο νατρίου), χηλικές ενώσεις ή μέσα συμπλοκοποίησης όπως EDTA, υδατοδιαλυτοί διαλύτες όπως μεθανόλη καθώς και

οξειδοαναγωγικά μέσα (Mulligan et al., 2001). Για παράδειγμα η αντίδραση με νιτρικό οξύ παριστάνεται παρακάτω:



Το νερό θα εκκυλίσει τις υδατοδιαλυτές μορφές των μετάλλων. Οι πρόσθετες χημικές ουσίες χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν την αποδοτικότητα της μεθόδου. Από μια μελέτη βρέθηκε ότι 400 έτη θα απαιτούνταν για να διαχειριστούν μια περιοχή με καθαρό νερό ενώ με κάποιο διάλυμα ενισχυμένο με χημική ουσία απαιτούνται περίπου 4 έτη (ΑΑΕΕ, 1993). Η ρύθμιση του pH με αραιά διαλύματα οξέων ή βάσεων μπορεί να ελέγξει την κινητικότητα και την απομάκρυνση των ανόργανων μορφών των μετάλλων. Τα όξινα διαλύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να απομακρύνουν τα κατιονικά μέταλλα ή τα αλκαλικά οργανικά υλικά, ενώ τα βασικά διαλύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μερικά μέταλλα και μερικές φαινόλες.

Η τεχνολογία μπορεί να είναι εύκολο ή δύσκολο να εφαρμοσθεί, ανάλογα με τη δυνατότητα διήθησης του νερού στο έδαφος, το διάλυμα έκπλυσης και την εγκατάσταση φρεατίων συλλογής ή αγωγών κάτω από την επιφάνεια για να ανακτήσουν όλα τα εφαρμοσμένα υγρά. Μέτρα πρέπει επίσης να ληφθούν για την τελική διάθεση του ρυπασμένου υγρού. Το επιτεύξιμο επίπεδο επεξεργασίας ποικίλλει και εξαρτάται από την επαφή του διαλύματος έκπλυσης με τους ρυπαντές, την καταλληλότητα του διαλύματος για τους ρυπαντές και την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους (Smith et al., 1995). Η υψηλή διαπερατότητα (μεγαλύτερη από $1 \times 10^{-3} \text{cm/s}$) δίνει καλύτερα αποτελέσματα έκπλυσης. Η διαλυτότητα των ρύπων και εάν ο ρύπος διαλυτοποιήθηκε αρχικά στο νερό ή όχι επηρεάζει την αποδοτικότητα της απομάκρυνσης. Αν έχει προηγηθεί μηχανική μίξη του εδάφους μπορεί να διαταράξει τη διήθηση του μέσου εκκύλισης. Σημαντικό ρόλο στην εδαφική έκπλυση παίζει η μορφή του ρυπαντή στο έδαφος και η υδρογεωλογία της περιοχής (USEPA, 1987). Επίσης άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την εδαφική έκπλυση είναι το εδαφικό pH, ο εδαφικός τύπος, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και το μέγεθος των κόκκων του εδάφους. Η υψηλή περιεκτικότητα αργίλου και οργανικής ουσίας είναι ιδιαίτερα δεν ευνοούν την αποδοτικότητα της μεθόδου (Mulligan et al., 2001). Στο σχήμα που ακολουθεί παριστάνεται διαγραμματικά η διαδικασία εδαφικής έκπλυσης.



Σχήμα 12. Διάγραμμα της διαδικασίας εδαφικής έκπλυσης που χρησιμοποιεί την έγχυση του νερού ή το διάλυμα που περιέχει τις χημικές ουσίες συμπεριλαμβανομένων των οξέων και των χηλικών ενώσεων (Mulligan et al., 2001).



Εικόνα 4. Εδαφική έκπλυση
(<http://www.eng.fsu.edu/departments/civil/research/arsenicremedia.doc>)

3.5.1 Απομάκρυνση του μολύβδου από ρυπασμένα εδάφη με εδαφική έκπλυση

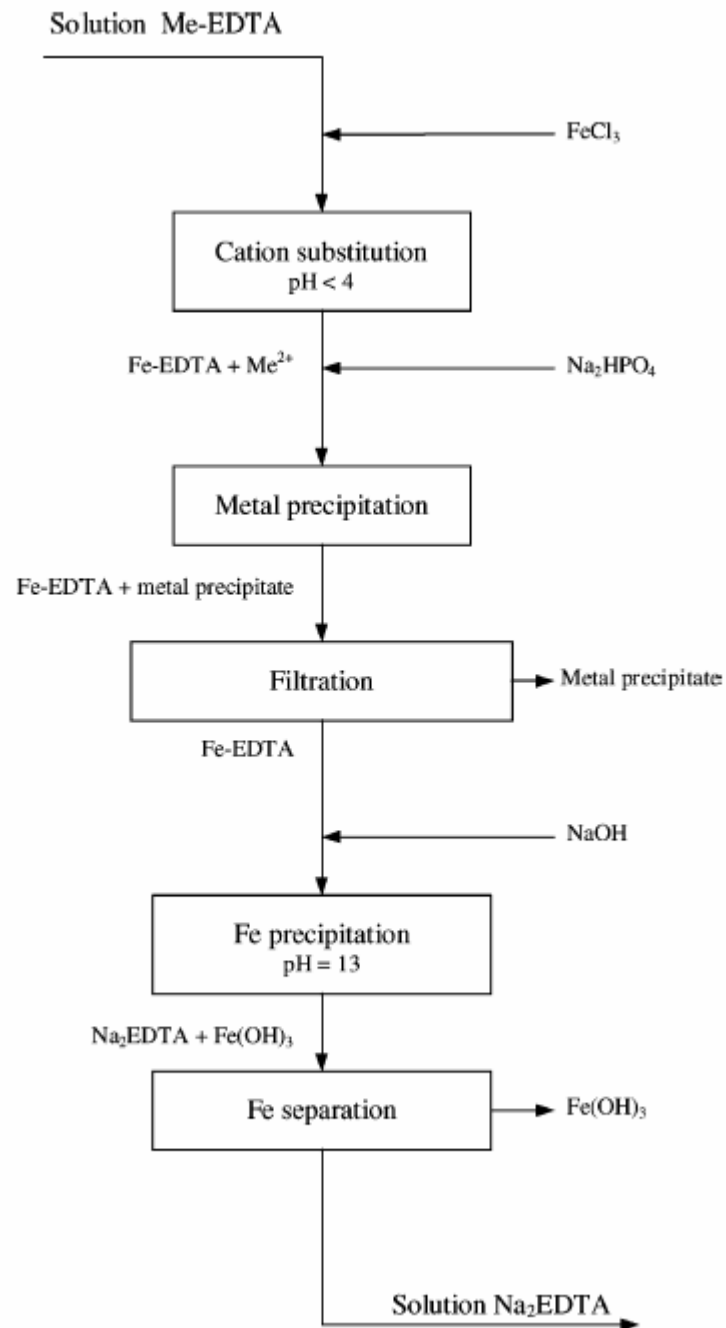
Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της εδαφικής έκπλυσης για τον μολύβδο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το διάλυμα έκπλυσης. Πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε εδάφη που είχαν ρυπανθεί τεχνικά με μολύβδο, έδειξαν ότι 0,05 Μ αλατούχου υδατικού διαλύματος EDTA (Na_2EDTA) έχει αποδοτικότητα εξαγωγής μολύβδου από το έδαφος 98%. Αρχικά πραγματοποιήθηκε επεξεργασία εξάτμισης του μολύβδου για την μείωση του όγκου του διαλύματος έκπλυσης κατά περίπου 75% (Palma et al., 2003).

Η ρύπανση του εδάφους με μολύβδο πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 0.5 l υδατικού διαλύματος χλωριούχου μολύβδου (PbCl_2) σε 1 kg εδάφους και κατόπιν ακολούθησε μηχανική ανάμιξη. Η ρύπανση του εδάφους είναι αντιπροσωπευτική εδαφών που υπάρχουν σε βιομηχανικές περιοχές.

Ο μολύβδος με το EDTA σχηματίζει οργανομεταλλικά σύμπλοκα (Pb-EDTA) τα οποία σε συνθήκες χαμηλού εδαφικού pH είναι λιγότερο σταθερά από τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα του σιδήρου. Παρακάτω περιγράφονται δύο διαφορετικές μέθοδοι κατακρήμνισης του μολύβδου.

Η πρώτη μέθοδος απεικονίζεται στο σχήμα 13. Τα ιόντα του σιδήρου προστέθηκαν ως χλωριούχος σίδηρος. Ο μολύβδος εξάγεται ως κατιόν.





Σχήμα 13 Κατακρήμνιση μολύβδου (μέθοδος 1) (Palma et al., 2003).

Ο μολύβδος κατακρημνίστηκε έπειτα, σε ένα pH μεταξύ 4 και 5 ως φωσφορικό άλας Pb με προσθήκη φωσφορικού άλατος νατρίου (Na₂HPO₄).

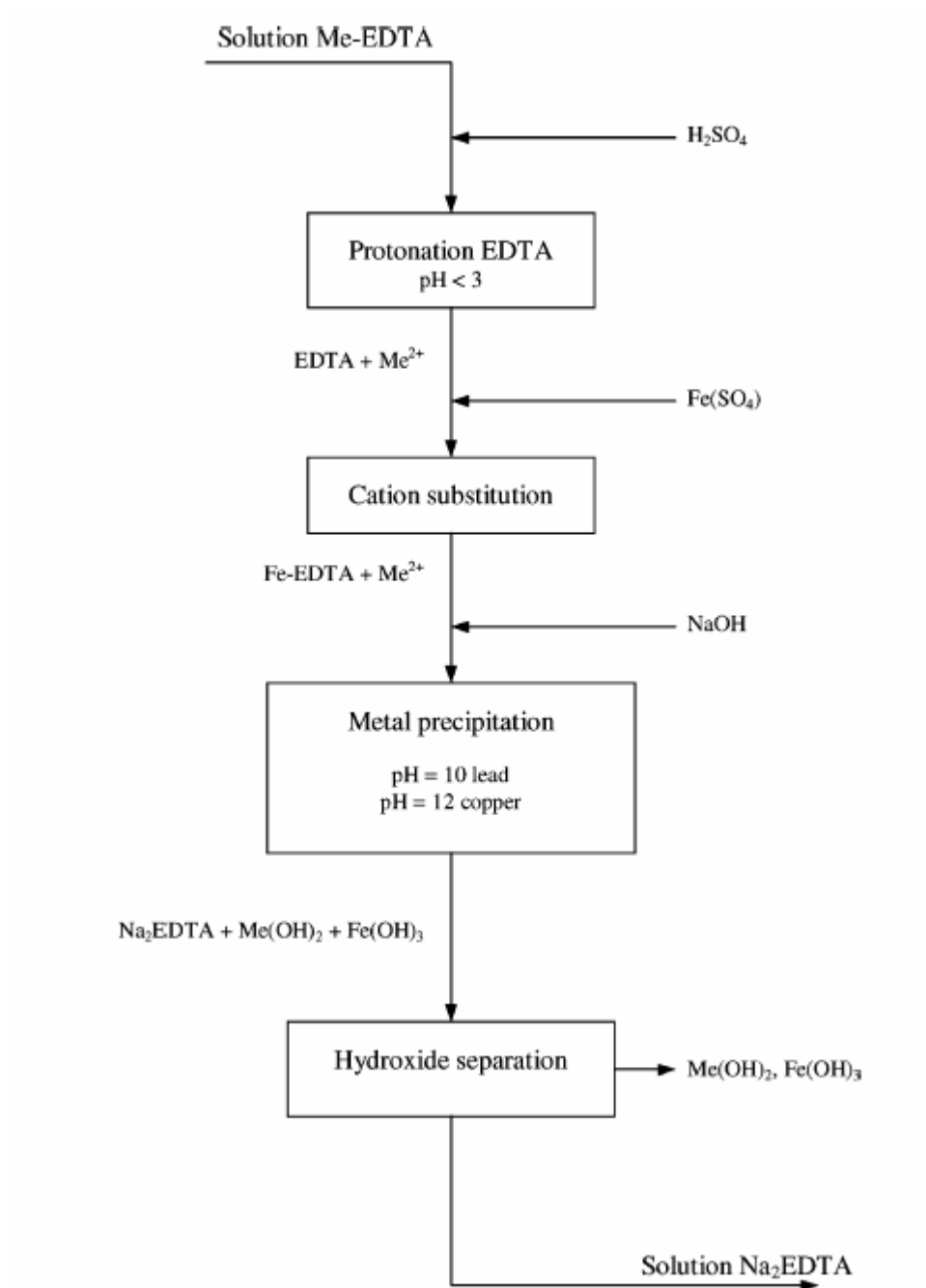


Μετά από προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου μέχρι ένα pH 13, επιτυγχάνεται τελικά κατακρήμνιση του υδροξειδίου του σιδήρου.



Οι πειραματικές δοκιμές της κατακρήμνισης του μολύβδου έγιναν σε διάφορες αναλογίες Fe/EDTA και Na₂HPO₄/ Pb για να καθορίσουν τις βέλτιστες συνθήκες για την αφαίρεση μετάλλων από το διάλυμα.

Η δεύτερη μέθοδος κατακρήμνισης απεικονίζεται στο σχήμα 14. Μια προκαταρκτική προσθήκη θεικού οξέος ήταν απαραίτητη για να χαμηλώσει το pH του εδάφους (pH < 3). Τα ιόντα του σιδήρου προστέθηκαν ως θεικός σίδηρος. Η αναλογία Fe/ Pb ήταν 3. Ο μολύβδος κατακρημνίστηκε έπειτα υπό αλκαλικές συνθήκες μετά από προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου. Η κατακρήμνιση του μολύβδου επιτεύχθηκε σε pH 10 για να αποφευχθεί ο σχηματισμός διαλυτού Pb(OH)₂⁴(Palma et al., 2003).



Σχήμα 14 Κατακρήνιση μολύβδου (μέθοδος 2) (Palma et al., 2003).

3.6 Πλύσιμο εδάφους (Soil washing ή chemical leaching)

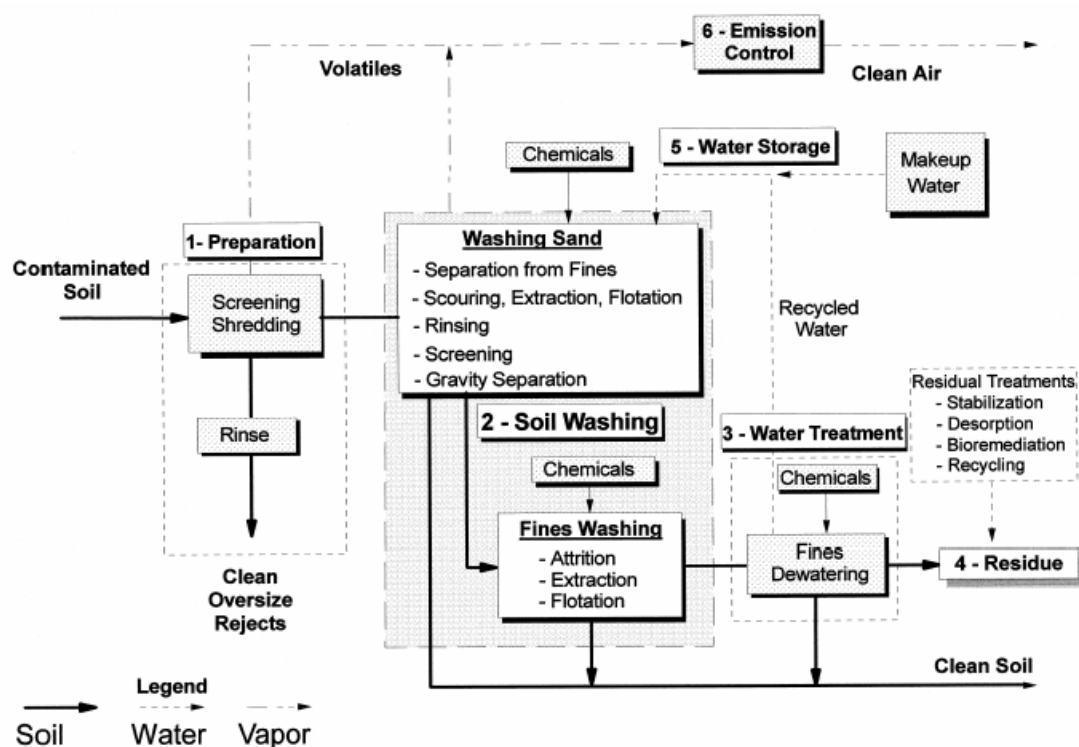
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα βαριά μέταλλα μπορούν να απομακρυνθούν από το έδαφος με τη προσθήκη διαφόρων χημικών ουσιών σε αυτό. Αυτό μπορεί να γίνει και σε αντιδραστήρες ή με εκχύλιση όγκων εδάφους. Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι: ανόργανα οξέα όπως τα θειικά και υδροχλωρικά οξέα με pH χαμηλότερο του 2, τα οργανικά οξέα συμπεριλαμβανομένων του οξικού και κιτρικού οξέος (pH μεγαλύτερο του 4), χηλικές ενώσεις όπως το αιθυλο-διάμινο-τετραοξικό οξύ (EDTA) και το νιτριλοτριοξικό άλας (NTA), καθώς και διάφοροι συνδυασμοί τους (USEPA, 1991). Το καθαρισμένο έδαφος μπορεί έπειτα να επιστραφεί στην αρχική περιοχή. Το πλύσιμο του εδάφους είναι αποτελεσματικότερο στα αμμώδη εδάφη. Η επιλογή του εκχυλιστικού μέσου εξαρτάται από τον εδαφικό τύπο. Γενικά, τα εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε κυανιούχα, φθοριούχα και θειικά άλατα, με Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (ΙΑΚ) 50–100 meq/kg, με μέγεθος εδαφικών σωματιδίων 0,25–2 mm και διαλυτότητα ρύπων στο νερό μεγαλύτερη από 1000 mg/l, μπορούν αποτελεσματικότερα να καθαριστούν με εδαφικό πλύσιμο (Hazardous Waste Consultant, 1996). Οι ιδιότητες των ρυπαντών όπως η πυκνότητα, η μαγνητική ευαισθησία και οι χημικές ιδιότητες επιφάνειας είναι πολύτιμες στις διαδικασίες αποκατάστασης του εδάφους.

Το πλύσιμο του εδάφους δεν είναι μια μεμονωμένη διαδικασία, αλλά ένας συνδυασμός τεχνικών που καθαρίζουν το έδαφος και χρησιμοποιείται για έναν περιορισμένο αριθμό διαχείρισης. Στο σχήμα 15 απεικονίζονται οι διάφορες ενότητες που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία του εδαφικού πλυσίματος.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα το πλύσιμο του εδάφους αποτελείται από έξι διεργασίες οι οποίες είναι οι ακόλουθες:

1. Η πρώτη διεργασία συνίσταται στην προετοιμασία του εδάφους, στην απομάκρυνση και τον καθαρισμό του από τα υπερμεγέθη υλικά και τις φερτές ύλες.
2. Μετά ακολουθεί η διεργασία του πλυσίματος του εδάφους.
3. Επεξεργασία των απόβλητων νερών (εκχυλιστικού διαλύματος μετά το πλύσιμο) τα οποία περιέχουν τους ρυπαντές και απομάκρυνση των ρυπαντικών στοιχείων.

4. Διεργασία υπολειμματικής διαχείρισης. Το πλύσιμο του εδάφους είτε αφαιρεί τους ρυπαντές από το έδαφος είτε τους συγκεντρώνει στα λεπτά κλάσματα. Κατά συνέπεια, το ρυπασμένο υλικό πρέπει είτε να ανακυκλωθεί, να εκροφηθεί, να βιοαποκατασταθεί είτε σταθεροποιηθεί για επικωμάτωση.
5. Διεργασία ελέγχου των πτητικών εκπομπών.
6. Διεργασία αποθήκευσης και διαχείρισης του νερού του πλυσίματος.



Σχήμα 15 Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών του εδαφικού πλυσίματος.

Κατά την διαδικασία του εδαφικού πλυσίματος αρχικά χρησιμοποιείται ένα μηχάνημα που λειοτριβεί το έδαφος και το διαχωρίζει στα εδαφικά κλάσματα. Αρχικά εκπλένεται η άμμος με αντίρροπο ψεκασμό του εδάφους. Αυτή η διαχείριση ελαχιστοποιεί τον όγκο του νερού που χρησιμοποιείται. Κατόπιν, με επίπλευση αντίθετου ρεύματος εκπλένεται το εδαφικό κλάσμα μεγέθους 20- 70 μm (ιλύς). Τέλος, το αντίρροπο πλύσιμο χρησιμοποιείται κυρίως για την εξαγωγή των μετάλλων από το αργιλώδες κλάσμα του εδάφους.

Υπάρχουν τρία αξιώματα στο πλύσιμο του εδάφους:

1. Τα περισσότερα προγράμματα περιλαμβάνουν στο πλύσιμο του εδάφους την οργανική ουσία και την άργιλο (δηλαδή κανονικό έδαφος).
2. Γενικά η άμμος είναι το κλάσμα που καθαρίζει ευκολότερα, όμως και τα λεπτότερα κλάσματα μπορούν επίσης να καθαριστούν και
3. Η διαδικασία απαιτεί λιγότερο νερό, ενέργεια και εξοπλισμό αφού είναι μια διαδικασία αντίρροπου πλυσίματος. Αυτό είναι σημαντικό, δεδομένου ότι τα περισσότερα προγράμματα δεν είναι αρκετά μεγάλα ή οι τιμές τους είναι αρκετά υψηλές για να δικαιολογήσουν το σύνθετο εξοπλισμό, την μακροχρόνια οργάνωση, ή το μόνιμο εργατικό δυναμικό.

Κατά συνέπεια, ο εξοπλισμός του εδαφικού πλυσίματος:

1. δεν είναι απαραίτητο να αφαιρεθεί από τα φορτηγά
2. καθαρίζει το έδαφος διατηρώντας τη συνοχή της αργίλου και της οργανικής ουσίας
3. χρησιμοποιεί νερό λιγότερο από 200 gal/min (gpm)
4. χρησιμοποιεί ιπποδύναμη 125 hp και
5. χρησιμοποιεί τρεις αντλίες.

Οι χημικές τεχνικές για την αποκατάσταση των μεταλλο-ρυπασμένων εδαφών εξαρτώνται από την ατομική δομή των μετάλλων η οποία ελέγχει τη διαλυτότητα και τη χημεία τους. Το σθένος του ατόμου αντιπροσωπεύει τον αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων. Τα άτομα με το ίδιο σθένος έχουν παρόμοια χημεία. Για παράδειγμα, τα μέταλλα με σθένος δύο είναι γενικά διαλυτά στο όξινο pH και ανακτώνται με όξινα διαλύματα ως θειικά άλατα. Σε βασικό pH ανακτώνται ως ανθρακικά άλατα ή υδροξείδια. Κατά συνέπεια, ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb) ή το κάδμιο (Cd) μπορούν να αποκατασταθούν χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό όξινης εξαγωγής, εκχύλισης και ιονικής ανταλλαγής. Η ιονική ανταλλαγή ενισχύει την όξινη εξαγωγή, δεδομένου ότι η εξαγωγή των περισσότερων εδαφικών μετάλλων όπως το ασβέστιο (Ca), ο σίδηρος (Fe) και το αργίλιο (Al) καταστέλλεται. Όταν τα μέταλλα απορροφούνται στην άργιλο μέσω της ιονικής ανταλλαγής, μπορούν να εξαχθούν

από την άργιλο με την αντιστροφή της διαδικασίας με αποτέλεσμα την εύκολη αφαίρεση του μολύβδου, του υδραργύρου και του καδμίου από όλο το έδαφος.

Ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn), το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), το μαγγάνιο (Mn), το χρώμιο (Cr) και άλλα μέταλλα μπορούν να αναμειχθούν με το σίδηρο στο έδαφος και να σχηματίσουν κράματα. Η συγκέντρωση των μεταλλικών ρυπαντών συσχετίζεται με την αυξανόμενη συγκέντρωση σιδήρου στο έδαφος. Η αποκατάσταση των κραμάτων γίνεται με φυσικές και όχι με χημικές μεθόδους επεξεργασίας (Kuhlman et al., 1999).

Ο μόλυβδος προσροφάται έντονα στα εδαφικά κολλοειδή ή σχηματίζει στο έδαφος αδιάλυτα ιζήματα. Με χρήση απιονισμένου- καθαρού νερού ως υγρό πλύσιματος διαλυτοποιείται μόνο το 12% του συνολικού ποσού του μολύβδου που είναι προσροφημένο στο έδαφος. Για το λόγο αυτό, για την απόσπαση του μολύβδου από το έδαφος απαιτείται η χρήση ενός ισχυρού εκχυλιστικού διαλύματος για πλύσιμο του εδάφους όπως το Na_2EDTA . Η χρησιμοποίηση του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα απομάκρυνσης του Pb (Abumaizar et al., 1999).



Εικόνα 5 Πλύσιμο του εδάφους

3.7 Ηλεκτροκινητικές μέθοδοι επεξεργασίας

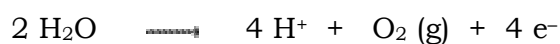
Η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση του εδάφους σκοπεύει να απομακρύνει ρυπογόνα βαρέα μέταλλα από ρυπασμένα εδάφη χαμηλής διαπερατότητας, κάτω από την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Οι ηλεκτροκινητική διαδικασία χρειάζεται χαμηλού μεγέθους συνεχές ρεύμα της τάξης mA/cm^2 για το πεδίο μεταξύ των

ηλεκτροδίων ώστε να απομακρυνθούν οι ρυπογόνες ουσίες από το έδαφος. Το χαμηλού μεγέθους συνεχές ρεύμα επιδρά με φυσικοχημικές και υδρολογικές αλλαγές στη μάζα του εδάφους, ξεκινώντας τη μεταφορά των ουσιών με συνδυασμένους μηχανισμούς. Με την ηλεκτρόλυση του νερού παράγονται υδρογονοκατίοντα στην περιοχή της ανόδου, και το όξινο μέτωπο μεταναστεύει διαμέσου του εδάφους προκαλώντας τις ρυπασμένες ουσίες να προσροφούνται στην επιφάνεια του εδάφους και προκαλώντας την έναρξη της ηλεκτρο-μετανάστευσης, π.χ. την μεταφορά των ιόντων και πολικών μορίων με ηλεκτρικό δυναμικό. Το ηλεκτρικό δυναμικό επίσης συντελεί στην ηλεκτρο-όσμωση, π.χ την ροή ενός ιοντικού ρευστού κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Η ηλεκτρομετανάστευση και η ηλεκτροόσμωση είναι οι κύριοι μηχανισμοί της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας του εδάφους, οι οποίοι απομακρύνουν τις ρυπογόνες ουσίες από το έδαφος.

Όταν τάση ηλεκτρικών πεδίων 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. Έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι τα μη-ιονισμένα είδη μεταφέρονται κατά μήκος με την ηλεκτροοσμωτική ροή του νερού. Η κατεύθυνση και η ποσότητα των μετακινούμενων ρύπων επηρεάζεται από την συγκέντρωση των ρυπαντών, τον τύπο και την δομή του εδάφους, και την κινητικότητα των ρυπαντικών ιόντων, όπως επίσης και την χημική αλληλεπίδραση και την αγωγιμότητα του εδαφικού νερού. Η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση είναι ίδια για κορεσμένα και μη κορεσμένα εδάφη.

Οι κύριες και πιο σημαντικές αντιδράσεις μεταφοράς ιόντων που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας είναι από την ηλεκτρόλυση του νερού:

Στην άνοδο,



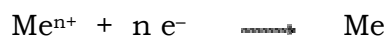
$$E_0 = - 1.229$$

Στην κάθοδο,



$$E_0 = - 0.828$$

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



όπου, Me 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. Παρ' όλα αυτά μερικές δευτερογενείς αντιδράσεις ευνοούνται στην κάθοδο εξαιτίας του χαμηλού ηλεκτροχημικού δυναμικού αυτών των αντιδράσεων (Acar and Alshawabkeh, 1993).

Τα υδρογονοκατιόντα που παράγονται στην άνοδο και από τα υδροξυλόνια που παράγονται στην κάθοδο, θα δημιουργήσουν ένα πρωτονικό και ένα υδροξυλικό μέτωπο στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Και τα δύο μέτωπα οδεύουν στα αντίθετα ηλεκτρόδια με ηλεκτρομετανάστευση, διάχυση και κίνηση του ρευστού (συμπεριλαμβανομένου 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 σχετική κινητικότητα των υδρογονοκατιόντων και των υδροξυλόντων. Το υδρογονοκατιόν έχει δυο φορές υψηλότερη ιονική κινητικότητα 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 κινητικότητες των άλλων ιόντων που παρουσιάζονται στο διάλυμα επιδρούν επίσης στην περιοχή αναπήδησης του pH, επηρεάζοντας την κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου και σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα υδρογονοκατιόντα και τα υδροξυλόνια. Επίσης, η ρυθμιστική ικανότητα του pH, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και οι αλληλεπιδράσεις του διαλύματος με το έδαφος επιδρούν στην ταχύτητα προώθησης του όξινου και βασικού μετώπου και στην περιοχή αναπήδησης του pH (Li et al., 1997).

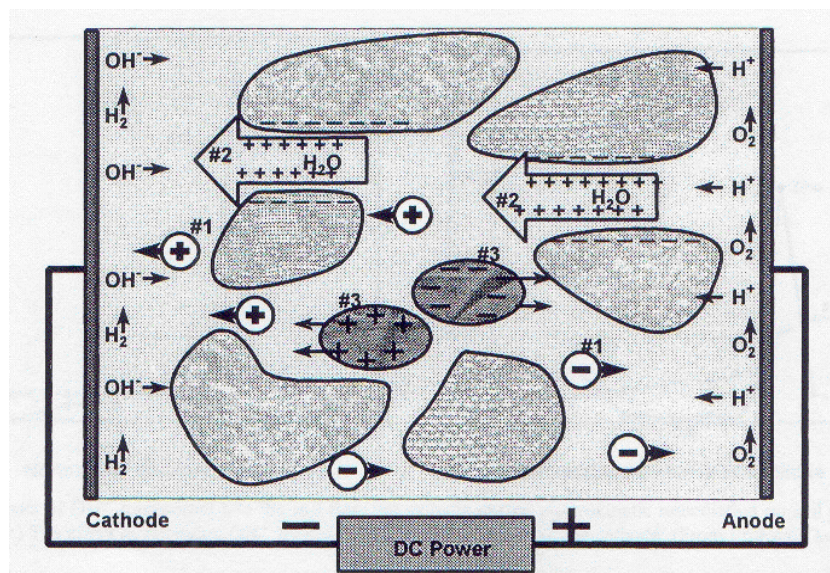
Τα ιόντα υδρογόνου που παράγονται μειώνουν το pH κοντά στην άνοδο. Την ίδια στιγμή, μία αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξυλόντων προκαλεί αύξηση του pH κοντά στην κάθοδο. Με σκοπό να αυξηθεί η διαλυτότητα των μεταλλικών υδροξειδίων είναι απαραίτητη η προσθήκη οξέος μέσα στο έδαφος. Ωστόσο, η προσθήκη οξέος

έχει μερικά σημαντικά μειονεκτήματα, τα οποία κυρίως επηρεάζουν την αποδοτικότητα της διαδικασίας επεξεργασίας. Η προσθήκη οξέος οδηγεί σε έντονη όξινηση του ρυπασμένου εδάφους με αποτέλεσμα να το υποβαθμίζει.

Οι σημαντικότερες διαδικασίες μεταφοράς ρυπαντών, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, δημιουργούνται εξαιτίας της ροής της μάζας μέσω της διάχυσης, της ηλεκτρο-μετανάστευσης, της ηλεκτρο-όσμωσης και της ηλεκτρο-φόρεσης. Οι περιβαλλοντικές μεταβλητές που επηρεάζουν την συμβολή κάθε ροής στην ολική ροή μάζας είναι τα εδαφικά ορυκτά, η σύνθεση και η αγωγιμότητα του ρευστού των πόρων και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ρυπαντών.

Τα κύρια φαινόμενα μεταφοράς των ρυπαντών συνοψίζονται παρακάτω, και αναπαρίστανται στο σχήμα 16.

- Ηλεκτρομετανάστευση είναι η μεταφορά ιόντων και σύμπλοκων ιόντων στο ηλεκτρόδιο του αντίθετου φορτίου.
- Ηλεκτροόσμωση είναι η μετακίνηση της υγρασίας του εδάφους ή του υπόγειου νερού από την άνοδο στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού.
- Ηλεκτροφόρεση είναι η μεταφορά των φορτισμένων σωματιδίων ή κολλοειδών κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού φορτίου. Οι ρύποι συνδέονται με τα κινούμενα σωματίδια, μεταφέροντάς τα με αυτό τον τρόπο.



Σχήμα 16. Η μεταφορά των φορτισμένων ειδών στο έδαφος μέσω ηλεκτρομετανάστευσης, ηλεκτροόσμωσης και ηλεκτροφόρεσης, συνοδεύεται με ηλεκτρολυτική παραγωγή και μεταφορά OH^- και H^+ .

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 τους ρυθμούς απομάκρυνσης των ρυπαντών στα ηλεκτρόδια. Με την μετανάστευσή τους προς τα ηλεκτρόδια, οι ρυπαντικές ουσίες μπορούν να απομακρυνθούν με γαλβανισμό, κατακρήμνιση/συν-κατακρήμνιση, άντληση κοντά στο ηλεκτρόδιο και με συμπλοκοποίηση με ανταλλαγή ιόντων ρετινών.

Η ηλεκτρομετανάστευση παίρνει μέρος όταν ισχυρά διαλυτά ιονισμένα ανόργανα είδη, συμπεριλαμβανομένου μεταλλικά κατίοντα, χλωρίδια, νιτρικά και φωσφορικά, παρουσιάζονται σε περιβάλλοντα υγρών εδαφών.

Άλλοι μηχανισμοί που επηρεάζουν την διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι η ηλεκτροόσμωση, οι αντιδράσεις απορρόφησης, κατακρήμνισης και διαλυτοποίησης.

Μόλις η διαδικασία αποκατάστασης τελειώσει, η εξαγωγή και η απομάκρυνση των ρυπογόνων βαρέων μετάλλων επιτελείται με γαλβανισμό του ηλεκτροδίου, κατακρήμνιση ή συν-κατακρήμνιση του ηλεκτροδίου, άντληση νερού κοντά στο ηλεκτρόδιο, ή συμπλοκοποίηση με ανταλλαγή ιόντων ρετινών. Η προσρόφηση πάνω στο ηλεκτρόδιο μπορεί επίσης να είναι εφικτή, επειδή μερικά είδη ιόντων θα αλλάξουν το σθένος τους κοντά στο ηλεκτρόδιο (εξαρτάται από το pH του εδάφους), κάνοντάς τα περισσότερο πιθανά να προσροφηθούν (Van Cauwenberghe, 1997).

Η πρόβλεψη για την διάρκεια της απορρύπανσης είναι ιδιαίτερα σημαντική ώστε να υπολογιστεί η πιθανή ενεργειακή κατανάλωση και να αποφευχθεί η εμφάνιση αντίστροφης οσμωτικής ροής, π.χ. από την κάθοδο προς την άνοδο, κατά την διάρκεια της διαδικασίας (Baraud et al., 1997, 1998). Το φαινόμενο της αντίστροφης ηλεκτροοσμωτικής ροής δεν είναι καλά γνωστό και πρέπει να ερευνηθεί περαιτέρω.

Η ταχύτητα απορρύπανσης εξαρτάται από δυο σημαντικούς παράγοντες (Baraud et al., 1997, 1998):

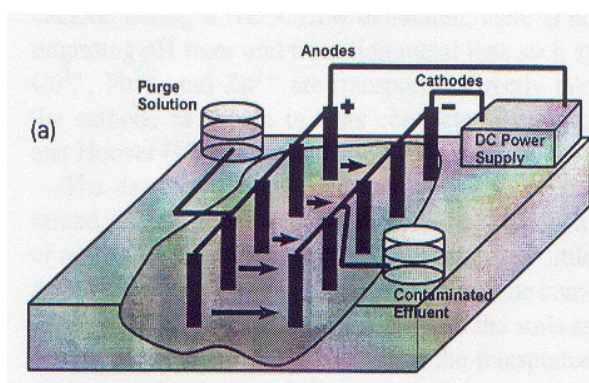
- Την συγκέντρωση των ρυπαντών στο διάλυμα του εδάφους, οι οποίες συνδέονται με πολλαπλές πιθανές αλληλεπιδράσεις στερεού/ υγρού (προσρόφηση/ απορρόφηση, συμπλοκοποίηση, κατακρήμνιση, διαλυτοποίηση κ.α.) και ο προσδιορισμός των στοχευόντων ειδών.
- Τη ταχύτητα στους πόρους του διαλύματος όταν οι ουσίες είναι στο διάλυμα του εδάφους και δεν συνδέονται με αντιδράσεις και αλληλεπιδράσεις. Η ταχύτητα

εξαρτάται από διαφορετικές κινητικές δυνάμεις (από το μέγεθος ηλεκτρικού δυναμικού, την διαφορά στην υδραυλική πίεση και το μέγεθος της συγκέντρωσης) και δεν είναι στενά συνδεδεμένη με τις ιδιότητες του εδάφους, εκτός από το ηλεκτροοσμωτικό φαινόμενο.

Η επιτυχία της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης εξαρτάται από τις εκάστοτε συνθήκες που συναντώνται στο πεδίο, συμπεριλαμβανομένου του τύπου και της ποσότητας του ρυπαντή, του είδους του εδάφους, του pH και του οργανικού περιεχομένου (Acar and Alshawabkeh, 1993).

Η τοποθέτηση των ηλεκτροδίων μπορεί να γίνει είτε απευθείας στην υγρή μάζα του εδάφους είτε σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αποκατάστασης πρέπει να είναι αδρανή για την ανοδική διαλυτοποίηση. Καταλληλότερα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στους ερευνητικούς σκοπούς περιλαμβάνουν γραφίτη, πλάτινα, χρυσό και άργυρο. Ωστόσο, για πιλοτικές μελέτες, είναι περισσότερο κατάλληλο να χρησιμοποιείται το πιο φτηνό, αλλά αξιόπιστο, τιτάνιο, ανοξείδωτος χάλυβας, ή ακόμα πλαστικά ηλεκτρόδια.

Πειράματα έχουν δείξει ότι όταν τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται σε βασικές συνθήκες, προσροφούνται στα σωματίδια του εδάφους και κατακρημνίζονται ως υδροξείδια, οξυδροξείδια κ.α., και σε όξινες συνθήκες τα ιόντα τους απελευθερώνονται, διαλυτοποιούνται και μεταναστεύουν. Για να αποφευχθούν οι βασικές συνθήκες, γίνεται απομάκρυνση των OH^- με ξέπλυμα της καθόδου είτε με νερό είτε με ρυθμιστικές ενώσεις (Σχήμα 17).



Σχήμα 17 Σχηματική αναπαράσταση αποκατάστασης εδάφους από επικίνδυνα απόβλητα ενσωματώνοντας ξέπλυμα της καθόδου και καθαρισμό της ανόδου με μη-τοξικό ρευστό.

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης του εδάφους είναι η αγωγιμότητα η οποία επηρεάζει τον βαθμό ηλεκτροοσμωτικής ροής και εξαρτάται από την συγκέντρωση και κινητικότητα των ιόντων που παρουσιάζονται π.χ. η απόδοση απομάκρυνσης των ρυπαντών μειώνεται με την μείωση της συγκέντρωσης των ρυπαντών. Αυτό γίνεται λόγω εναλλαγής ιόντων υδρογόνου με κατιοντικούς ρυπαντές στην επιφάνεια του εδάφους, με αποδέσμευση των ρυπαντών. Όσο οι ρυπαντές 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 κατιοντικούς ρυπαντές.

Οι πιθανές μεταβλητές, οι οποίες επιδρούν στην απόδοση απομάκρυνσης των ρυπαντών, είναι οι χημικές διαδικασίες στα ηλεκτρόδια, η περιεκτικότητα νερού στο έδαφος, ο τύπος και δομή του εδάφους, ο κορεσμός του εδάφους, το pH και μεταβολή του, ο τύπος και η συγκέντρωση των χημικών ουσιών στο έδαφος, η εφαρμοζόμενη τάση ρεύματος και η προετοιμασία του δείγματος.

Επιπρόσθετα, τα 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 μέσω του ηλεκτρικού πεδίου από το έδαφος με ηλεκτροοσμωτική εκκαθάριση του ρευστού είναι περιορισμένη και γίνεται, είτε με νερό και απορρυπαντικό για να διαλυτοποιήσει το περιεχόμενο, είτε ωθώντας το περιεχόμενο μπροστά στο μέτωπο του νερού.

Η ιονική μετανάστευση είναι η κίνηση των ιόντων με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Ο ρυθμός ηλεκτρομετανάστευσης στο υπέδαφος εξαρτάται από την τάση ρεύματος στο νερό των πόρων, το μέγεθος των κόκκων, την ιοντική κινητικότητα, τη συγκέντρωση ρυπαντών και την ολική συγκέντρωση ιόντων.

Η απόδοση της διαδικασίας δεν εξαρτάται από την διαπερατότητα του ρευστού στο έδαφος, όσο από την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδαφικού νερού και το μήκος της διαδρομής, αμφότεροι είναι συνάρτηση της περιεχόμενης υγρασίας του εδάφους. Όσο η ηλεκτρομετανάστευση δεν εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, είναι εξ ίσου εφαρμόσιμη σε χοντρόκοκκα και λεπτόκοκκα εδάφη.

Η ηλεκτροόσμωση σε κορεσμένα εδάφη είναι η μετακίνηση του νερού κάτω από την επίδραση ενός επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Όταν συνεχές ρεύμα εφαρμόζεται σε πόρους γεμάτους ρευστό, αυτό κινείται σε σχέση με τη σταθερή φορτισμένη επιφάνεια. Όταν η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη, το ρευστό ρέει προς την κάθοδο.

Μια υπερβολικά φορτισμένη επιφάνεια υπάρχει σε όλα τα είδη των εδαφών. Για παράδειγμα, πολλά χώματα είναι ιονικοί, κολλοειδείς πολύ-ηλεκτρολύτες. Η επιφανειακά φορτισμένη πυκνότητα αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά: άμμος < κατακάθια ιλύος < καολινίτης < ιλλίτης < μοντιμοριλονίτης. Έγχυση με καθαρό υγρό, ή απλά με καθαρό νερό, στην άνοδο μπορεί να βελτιώσει την αποδοτικότητα απομάκρυνσης των ρυπαντών.

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροοσμωτική μεταφορά των ρυπαντών στο σύστημα του εδάφους είναι:

- Η κινητικότητα και η ενυδάτωση των ιόντων και των φορτισμένων σωματιδίων μέσα στην υγρασία του εδάφους.
- Η συγκέντρωση του ιόντος.
- Η διηλεκτρική σταθερά, εξαρτώμενη από την ποσότητα των οργανικών και ανόργανων σωματιδίων στο διάλυμα των πόρων και
- Η θερμοκρασία.

Τα περισσότερα σωματίδια της επιφάνειας είναι αρνητικά φορτισμένα ως αποτέλεσμα της ισόμορφης αντικατάστασης του εδάφους.

Οι αλληλεπιδράσεις των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα ελέγχονται με διάφορες διαδικασίες όπως με την ανόργανη και οργανική συμπλοκοποίηση, με αντιδράσεις οξέος-βάσεως, με αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, με αντιδράσεις κατακρήμνισης και διαλυτοποίησης καθώς και με αντιδράσεις αλληλεπίδρασης.

Τα εδάφη που χρησιμοποιούνται για ηλεκτροκινητική αποκατάσταση πρέπει να έχουν:

- Χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα.
- Υδατοδιαλυτούς ρυπαντές (αν υπάρχουν κάποιοι δύσκολα διαλυτοί ρυπαντές, ίσως είναι απαραίτητο να προστεθούν αντιδραστήρια διαλυτότητας) και
- Σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ιονικών υλικών στο έδαφος.

Έχει αναφερθεί ότι για εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία, τα περισσότερα κατάλληλα εδάφη για αποκατάσταση βαρέων μετάλλων είναι τα εδάφη τα οποία αποτελούνται από το αργιλικό ορυκτό καολινίτη καθώς και τα λασπώδη και τα αμμώδη εδάφη. Όπως συνίσταται, το λασπώδες έδαφος έχει χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα, μειωμένο δυναμικό οξειδοαναγωγής, ελαφρά αλκαλικό pH (το οποίο είναι κατάλληλο για αποκατάσταση από διάφορους ρυπαντές βαρέων μετάλλων), υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και υψηλή πλαστικότητα. Κάτω από

κανονικές συνθήκες, η μετανάστευση των ιόντων είναι πολύ αργή, αλλά επαυξάνεται με ηλεκτρικό πεδίο και υδραυλική πίεση.

Ο υψηλότερος βαθμός απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων (πάνω από 90 % του αρχικού ρυπαντή) έχει επιτευχθεί στα αργιλώδη εδάφη, στα χαμηλής διαπερατότητας εδάφη, ενώ για πορώδες, υψηλής διαπερατότητας εδάφη, όπως τύρφη, ο βαθμός της απομάκρυνσης ήταν μόνο 65 %.

3.7.1 Απομάκρυνση των μετάλλων

Αν τα βαρέα μέταλλα του εδάφους είναι σε ιονική μορφή, έλκονται από μία στατική ηλεκτρική δύναμη των αρνητικά φορτισμένων κολλοειδών του εδάφους. Η έλξη των μεταλλικών ιόντων από τα κολλοειδή του εδάφους εξαρτάται από την ηλεκτροαρνητικότητα του. Αν υπάρχουν κατάλληλες συνθήκες pH, τα βαρέα μέταλλα πιθανόν να προσροφηθούν στα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του εδάφους. Οι κύριοι μηχανισμοί απορρόφησης περιλαμβάνουν την προσρόφηση και την ιοντοεναλλαγή. Η απελευθέρωση των κατιόντων από την επιφάνεια του εδάφους είναι απαραίτητη για την απόσπαση ουσιών από λεπτόκοκκα εδάφη που εναποτίθενται με υψηλή κατιόν-εναλλακτική ικανότητα.

Οι μηχανισμοί απορρόφησης εξαρτώνται σημαντικά από το pH του εδάφους. Όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα του εδάφους σε ανθρακικά και οργανικά υλικά, τόσο χαμηλότερη είναι η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων. Οι αλληλεπιδράσεις των ρυπαντών με το έδαφος επηρεάζουν επίσης την διαδικασία αποκατάστασης.

Μερικές φορές ο ρυθμός ηλεκτροοσμωτικής ροής είναι πολύ αργός, και είναι απαραίτητο να ξεπλένονται τα ηλεκτρόδια με ένα μέσο καθαρισμού, ή απλά με νερό βρύσης. Επιπρόσθετα, το ηλεκτρόδιο μπορεί να περικυκλωθεί από υλικά ιοντοεναλλαγής παγιδεύοντας τους ρυπαντές και εμποδίζοντας την κατακρήμνισή τους. Είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την ρυθμιστική ικανότητα με σκοπό να μεταβληθεί το pH με κατάλληλα διαλύματα ή καθαρό νερό. Πολλά υπόγεια νερά περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις όξινων ανθρακικών, ή υδροξυλικά ιόντα σχηματίζοντας ανθρακικά ιόντα. Είναι σημαντικό να δοθεί προσοχή στην περιορισμένη διαλυτότητα των ανθρακικών μετάλλων, όπως η ανάγκη αποτίμησης των επιδράσεων των θεικών, χλωριόντων και αμμωνίας, που λαμβάνουν χώρα όταν

αυτές οι ενώσεις εισάγονται στο σύστημα του εδάφους κατά την διαδικασία αποκατάστασης.

Όσον αφορά την διαδικασία μεταφοράς των ρυπαντών και των παραγώγων τους, δύο κύρια φαινόμενα σημειώνονται (Chilingar et al., 1997):

1. Η ροή του διαλύματος των ρυπαντών διαμέσου του εδάφους λόγω του νόμου του Darcy και
2. Χωρική αναδιανομή των διαλυμένων ουσιών σε σχέση με το μετακινούμενο ρευστό, λόγω διάχυσης και μετανάστευσης των φορτισμένων σωματιδίων.

Πειράματα έχουν αποδείξει ότι η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στη φυσική θέση του εδάφους οδηγεί σε μία αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία σε αντίθεση μειώνει το ιξώδες των ρευστών που περιέχουν υδρογονάνθρακες (Chilingar et al., 1997). Η μείωση του ιξώδους του ρευστού οδηγεί σε μία αύξηση του ολικού ρυθμού ροής.

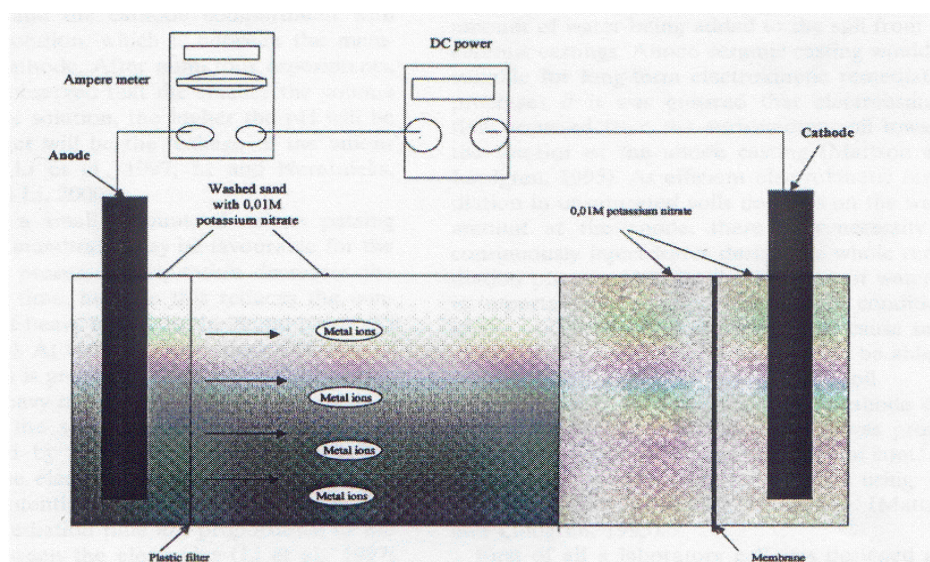
Από πολυάριθμα εργαστηριακά και στο πεδίο πειράματα και μελέτες που έγιναν, είναι πιθανό να καταλήξουμε ότι ο ρυθμός μετανάστευσης των ιόντων των βαρέων μετάλλων (π.χ. αποδοτικότητα απομάκρυνσης) είναι υψηλά εξαρτώμενος από την περιέχομενη υγρασία του εδάφους, το μέγεθος των κόκκων, την ιονική κινητικότητα, το ποσό νερού στους πόρους, την ένταση τους ρεύματος και την συγκέντρωση των ρυπαντών (Chilingar et al., 1997; Sah et al., 1998). Επίσης, για να είναι εγγυημένη η αποτελεσματικότητα και η επιτυχία της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από το έδαφος, ένα από τα κύρια προβλήματα αυτής της διαδικασίας που πρέπει να λυθεί είναι η πρόωρη κατακρήμνιση των μεταλλικών ειδών κοντά στο τμήμα της καθόδου.

3.7.2 Ηλεκτροκινητικές διαδικασίες αποκατάστασης εδαφών

A) Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων χρησιμοποιώντας κατιόν-επιλεκτική μεμβράνη

Σε αλκαλικές συνθήκες, τα βαρέα μέταλλα πιθανότατα προσροφούνται πάνω σε σωματίδια εδάφους και σχηματίζουν αδιάλυτα κατακρημνίσματα. Η περιοχή με υψηλό pH κοντά στην κάθοδο είναι το κύριο εμπόδιο απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων (Li and Li, 2000; Yeung et al., 1997). Ωστόσο, πρόσφατες πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι το πρόβλημα είναι πιθανό να αντιμετωπιστεί (Li and Li, 2000).

Λόγω της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσης, τα ιόντα μετακινούνται προς τα ηλεκτρόδια, σύμφωνα με το φορτίο τους. Η κατιόν-επιλεκτική μεμβράνη τοποθετείται μεταξύ του εδάφους και της καθόδου, επιτρέποντας τα κατιόντα και πολύ λίγα ανιόντα να διέλθουν αυτή. Γι' αυτό το λόγο σχεδόν όλα τα υδροξυλιόντα που παράγονται στην κάθοδο, παραμένουν στην καθοδική πλευρά της μεμβράνης. Τα υδρογονοκατιόντα που παράγονται στην άνοδο περνούν μέσα από το έδαφος και από την μεμβράνη. Το βασικό μέτωπο δεν μπορεί να περάσει διαμέσου της μεμβράνης, όπου και συναντά το όξινο μέτωπο. Οι κυριότερες αλλαγές pH συμβαίνουν κοντά στην μεμβράνη. Είναι λογικό ότι η μεμβράνη καθορίζει την αναπήδηση του pH και ελέγχει τον όγκο του διαλύματος της καθόδου. Μια κατιόν-επιλεκτική μεμβράνη διατηρεί το έδαφος σε χαμηλό pH κατά την διάρκεια της διαδικασίας αποκατάστασης και μειώνει σημαντικά το μήκος του αγώγιμου διαλύματος που απαιτείται. Οπότε, το προτεινόμενο ηλεκτροκινητικό κελί αποτελείται από το επεξεργασμένο έδαφος, ένα αγώγιμο διάλυμα, το οποίο τοποθετείται μεταξύ του εδάφους και της μεμβράνης και τον θάλαμο της καθόδου με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ο οποίος είναι μεταξύ της μεμβράνης και της καθόδου. Μετά από πολυάριθμα πειράματα, παρατηρήθηκε ότι όσο μικρότερος είναι όγκος του αγώγιμου διαλύματος, τόσο υψηλότερο θα είναι το pH και τόσο περισσότερη θα είναι η ποσότητα των ανιόντων που θα διέλθουν (Li and Li, 2000).



Σχήμα 18 Ηλεκτροκινητικό κελί με κατιόν-επιλεκτική μεμβράνη (Li and Li, 2000).

Ωστόσο, ένα μικρό ποσό ανιόντων που περνά διαμέσου της μεμβράνης, είναι ευνοϊκό για την διαδικασία αποκατάστασης. Η κατακρήμνιση μειώνει τον χρόνο αποκατάστασης, επειδή ελαττώνεται η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στην υγρή

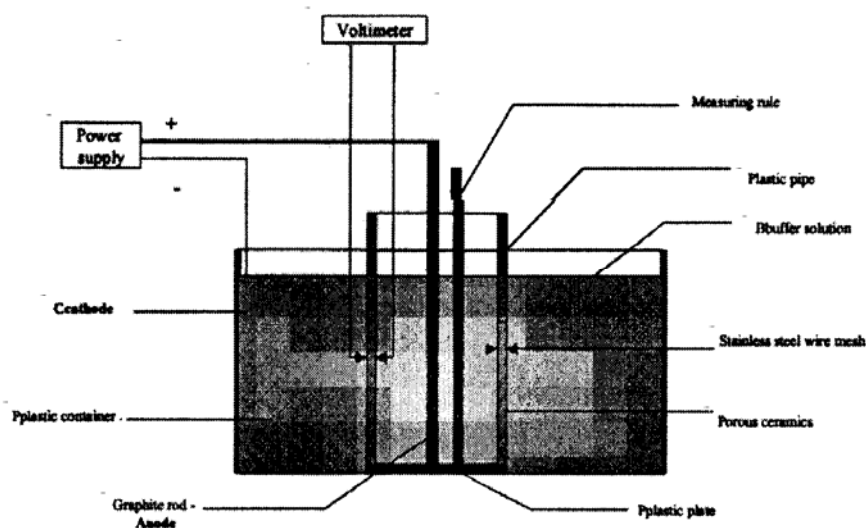
φάση (Li and Li, 2000). Την ίδια στιγμή, η διάχυση των βαρέων μειώνεται σημαντικά, αφού η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων κοντά στην μεμβράνη δεν υπερβαίνει την διαλυτότητα των μετάλλων. Έχει αποδειχτεί από πειράματα, ότι η κατακρήμνιση μειώνει την ενεργειακή κατανάλωση, επειδή το δυναμικό πέφτει μεταξύ των ηλεκτροδίων και ο χρόνος αποκατάστασης είναι ανάλογος της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Β) Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων χρησιμοποιώντας κεραμική κάσα με επικάλυψη απορρυπαντικού

Για πολλά χρόνια, η κύρια έμφαση ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης εδαφών ήταν για κορεσμένα, λεπτόκοκκα και αργιλώδη εδάφη, το οποίο οδήγησε στην παρανόηση ότι οι ηλεκτροκινητικές δεν ήταν κατάλληλες για μη-κορεσμένα, αμμώδη εδάφη. Εργαστηριακά πειράματα επέδειξαν ότι με κατάλληλη τεχνολογία και καλά σχεδιασμένες μεθόδους, είναι πιθανή η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από μη-κορεσμένα και αμμώδη εδάφη. Η επεξεργασία των μη-κορεσμένων εδαφών έχει αρκετούς περιορισμούς. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους εξαρτάται από την συγκέντρωση της υγρασίας. Κατά την διάρκεια της ηλεκτροοσμωτικής μετακίνησης διαμέσου του εδάφους, το περιεχόμενο νερό κοντά στην άνοδο μειώνεται. Όσο η υγρασία μειώνεται, η αγωγιμότητα του εδάφους γίνεται αρκετά χαμηλή την για εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης. Με σκοπό να ελεγχθεί η υδραυλική ροή του νερού στο επεξεργασμένο έδαφος, έχει προταθεί η χρήση πορώδους κεραμικής κάσας. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας η κατεύθυνση της ηλεκτροοσμωτικής ροής στο πορώδες κεραμικό μέσο επηρεάζεται από την ποσότητα του νερού που προστίθεται στο έδαφος. Η άνοδος της κεραμικής κάσας είναι κατάλληλη για μακροχρόνια διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, αν είναι εξασφαλισμένο ότι η ηλεκτροοσμωτική ροή συμβαίνει από το έδαφος προς το εσωτερικό της ανοδικής κάσας. Επειδή η απόδοση της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης σε μη-κορεσμένα εδάφη εξαρτάται από την ποσότητα του νερού στην άνοδο, υπάρχει η ανάγκη για συνεχόμενη έγχυση νερού καθ' όλη την διάρκεια της διαδικασίας αποκατάστασης. Παρόλη την προσθήκη νερού, είναι σημαντικό να διατηρηθούν μη-κορεσμένες συνθήκες στο έδαφος, επειδή το υπερβολικό νερό μπορεί να προκαλέσει κορεσμό και οι ρυπαντές να μεταναστεύσουν σε βαθύτερα στρώματα εδαφους.

Το εργαστηριακό κελί αποτελείται από ένα πλαστικό κλωβό καλυμμένο με ρυθμιστικό διάλυμα, ένα πιάτο PVC που είναι κολλημένο στο πάτο του κλωβού, την

πορώδες κεραμική κάσα, ένα πλεγμένο καλώδιο για κάθοδο και γραφίτη για άνοδο (Σχήμα 19). Το καταλληλότερο ρυθμιστικό διάλυμα γι' αυτό το πείραμα είναι ένα φωσφορικό διάλυμα με pH περίπου στο 6. Για να ξεπεραστεί η υδραυλική αντίθετη ροή, το πείραμα πρέπει να διεξάγεται μόνο έως ότου η διαφορά στο επίπεδο ρευστών της εσωτερικής και εξωτερικής δεξαμενής είναι > 1 cm.



Σχήμα 19 Ηλεκτρολυτικό κελί με κεραμική κάσα (Mattson and Lindgren, 1995).

Γ) Η διεργασία *Lasagna*TM

Αυτή η μέθοδος είναι χρήσιμη για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ετερογενή, χαμηλής διαπερατότητας εδάφη (Ho *et al.*, 1997, 1999).

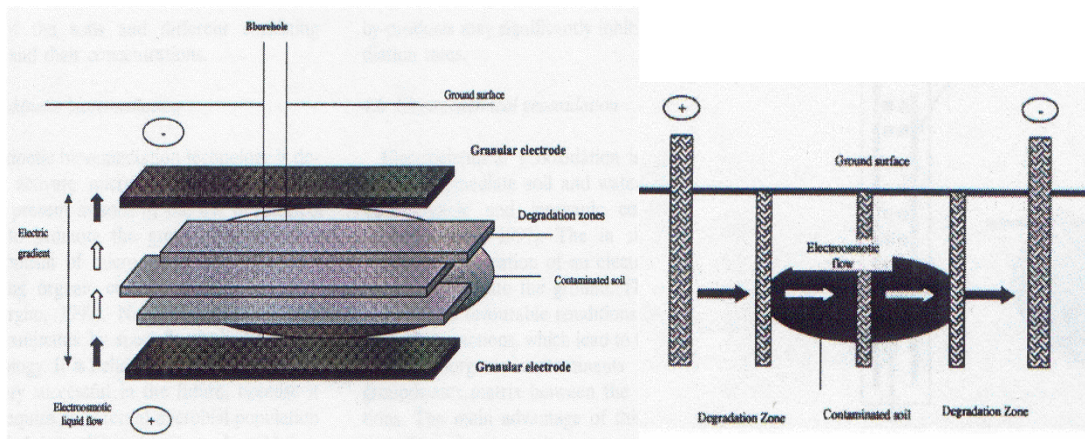
Συνοπτικά, η διαδικασία *Lasagna*TM περιλαμβάνει τις ακόλουθες αρχές:

- Την δημιουργία πολλαπλών διαπερατών ζωνών ‘επεξεργασίας’ με στενή εγγύτητα διαμέσου του εδάφους, με την προσθήκη απορροφητικών υλικών, καταλυτών, ρυθμιστικών διαλυμάτων, οξειδωτικών μέσων κ.α.
- Εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης με σκοπό την μεταφορά των ρυπαντών εντός της ζώνης ‘επεξεργασίας’ που δημιουργήθηκε.

Η διαδικασία *Lasagna*TM έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες τεχνικές. Πρώτα απ’ όλα, είναι δυνατή η ανακυκλοφορία εκροής της καθόδου, επιστρέφοντάς την στο θάλαμο της ανόδου, στον οποίο ευνοείται η ουδετεροποίηση του pH και απλοποιείται η διαχείριση του νερού. Επιπλέον, η ροή του ρευστού

αντιστρέφεται απλώς αλλάζοντας την πολικότητα (Ho et al., 1999). Η αλλαγή της πολικότητας προωθεί πολλαπλά περάσματα των ρυπαντών διαμέσου της ζώνης ‘επεξεργασίας’ και βοηθά να μειωθεί η πιθανότητα μη-ομογενοποιημένου δυναμικού και αναπήδησης του pH στο σύστημα του εδάφους.

Δυο πρότυπα σχήματα Lasagna™ παρουσιάζονται παρακάτω: οριζόντιο (Σχήμα 20α) και κατακόρυφο (Σχήμα 20β).



Σχήμα 20. (α) Οριζόντια διάταξη Lasagna™. (β) Κατακόρυφη διάταξη Lasagna™ (Ho et al., 1997).

Η διαδικασία ονομάζεται ‘Lasagna’ λόγω στρωμάτωσης των ζωνών επεξεργασίας μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ο σχηματισμός των οριζοντίων θραυσμάτων σε υπερενισχυμένη άργιλο λόγω των οριζοντίων ηλεκτροδίων και της κατακόρυφης συμπίεσης του συστήματος, κάνουν την μέθοδο ιδιαίτερως αποτελεσματική στην απομάκρυνση των ρυπαντών από τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους (Ho et al., 1999). Επιπρόσθετα, για ρηχή ρύπανση, η οποία δεν ξεπερνά τα 15 m και σε μη υπερενισχυμένα εδάφη, ο σχηματισμός κατακόρυφης επεξεργασίας είναι πιο κατάλληλος.

Ένα από τα κύρια τεχνολογικά μειονεκτήματα είναι η παγίδευση των αερίων που σχηματίζονται κατά την ηλεκτρόλυση και η εγγύηση για καλή ηλεκτρική σύνδεση των ηλεκτροδίων.

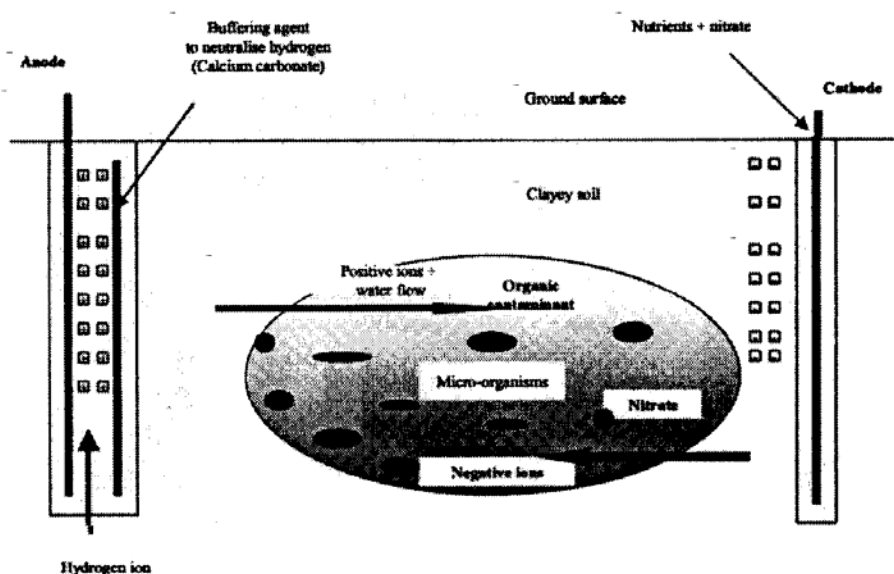
Δ) Ηλεκτρικός διαχωρισμός με *Electro-Klean™*

Είναι μια νέα τεχνολογία, η οποία χρησιμοποιείται για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, ραδιονουκλεϊδίων και ειδικών πτητικών οργανικών ρυπαντών από κορεσμένη και ακόρεστη άμμο, ιλύ, άργιλο και ιζήματα. Η τεχνολογία αυτή

χρησιμοποιεί δυο ηλεκτρόδια για εφαρμογή της τάσης στη μάζα του ρυπασμένου εδάφους. Για να βελτιωθεί η απόδοση της αποκατάστασης, προστίθενται στο έδαφος ρευστά εμπλουτισμού, κυρίως οξέα. Ο κύριος περιορισμός αυτής της τεχνικής είναι η υψηλή ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους και τα διάφορα συνυπάρχοντα χημικά.

Ε) Ηλεκτροκινητική βιοαποκατάσταση

Η τεχνολογία ηλεκτροκινητικής βιοαποκατάστασης σχεδιάστηκε για ενεργά μικρόβια και άλλους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο έδαφος, με την χρήση επιλεγμένων θρεπτικών που προωθούν την ανάπτυξη, αναπαραγωγή και μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Τα θρεπτικά φτάνουν τους οργανικούς ρυπαντές με ειδική βιοηλεκτρική τεχνολογία. Πιστεύεται ότι αυτή η τεχνολογία θα έχει μεγάλη επιτυχία στο μέλλον, γιατί δεν απαιτεί εξωτερικό μικροβιακό πληθυσμό να προστεθεί στο σύστημα του εδάφους. Επιπλέον, τα θρεπτικά διασκορπίζονται ομοιόμορφα στο ρυπασμένο έδαφος ή απευθείας στην ειδική τοποθεσία, αποφεύγοντας προβλήματα που συνδέονται με την μεταφορά των μικροοργανισμών διαμέσου των λεπτόκοκκων εδαφών (Σχήμα 21).



Σχήμα 21 Ηλεκτροκινητική βιοαποκατάσταση (Thevanayagam and Rishindran, 1998)

Η τεχνολογία έχει μερικούς κύριους περιορισμούς. Μερικές φορές η συγκέντρωση των οργανικών ρυπαντών υπερβαίνει το τοξικό όριο για τους μικροβιακούς πληθυσμούς και οι μικροοργανισμοί πεθαίνουν. Ταυτόχρονα, η βιοαποκατάσταση από ποικίλους οργανικούς ρυπαντές δημιουργεί υποπροϊόντα, τα

οποία είναι πολύ τοξικά για τους μικροοργανισμούς. Αυτά τα υποπροϊόντα επιδρούν σημαντικά στον ρυθμό βιοαποκατάστασης.

ΣΤ) Ηλεκτροχημική γεω-οξείδωση

Η ηλεκτροχημική γεω-οξείδωση χρησιμοποιείται στη Γερμανία για αποκατάσταση εδάφους και νερού, επιβαρυσμένων με οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Η επί τόπου επεξεργασία περιλαμβάνει την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης από αισθητήρες που τοποθετούνται στο έδαφος. Η εφαρμοζόμενη τάση δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν σε ακινητοποίηση των ανόργανων ρυπαντών στο έδαφος ή στο υπόγειο νερό μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι δεν χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί καταλύτης για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, επειδή σχεδόν σε όλα τα εδάφη υπάρχουν φυσικοί καταλύτες, όπως σίδηρος, μαγνήσιο, τιτάνιο και στοιχειακός άνθρακας. Οι περιορισμοί αυτής της τεχνολογίας είναι η μεγάλη διάρκεια αποκατάστασης και η έλλειψη πιστοποιημένων αποτελεσμάτων.

Ζ) Ηλεκτροχημική ιόν-εναλλαγή

Αυτή η τεχνολογία απασχολεί μια σειρά από ηλεκτρόδια, τοποθετημένα σε πορώδεις κάσες, τα οποία τροφοδοτούνται με περιστρεφόμενους ηλεκτρολύτες. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας αποκατάστασης, οι ιοντικοί ρυπαντές συλλαμβάνονται σε αυτούς τους ηλεκτρολύτες και αντλούνται στην επιφάνεια, απ' όπου και περνάνε διαμέσου ενός ηλεκτροχημικού ιόν-εναλλάκτη. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, αλογόνων και ειδικών οργανικών ειδών από διάφορα είδη εδαφών. Ο σημαντικότερος περιορισμός αυτής της τεχνολογίας είναι ότι είναι πολύ δαπανηρή διαδικασία για καθαρισμό εκροών που περιέχουν χαμηλά επίπεδα ρυπαντών.

3.7.3 Απομάκρυνση μολύβδου από το έδαφος

Κάτω από αλκαλικές συνθήκες, ο μολύβδος στα εδάφη καθίσταται ως ίζημα υδροξειδίων $[Pb(OH)_2]$ και ανθρακικά ($PbCO_3$). Το pH του εδάφους καθορίζει τις συγκεντρώσεις των υδροξειδίων και των ανθρακικών στο διάλυμα του εδάφους, το οποίο παίζει κρίσιμο ρόλο στον σχηματισμό συμπλόκων βαρέων μετάλλων στο έδαφος, για να διαπιστωθεί η μετανάστευση του Pb μεταξύ ηλεκτρισμένων και μη-

ηλεκτρισμένων δειγμάτων εδαφών κάτω από διαφορετικούς χρόνους, τοποθεσίες και τύπους. Επίσης, λόγω ποικίλης σταθερότητας των διαφορετικών βαρέων μετάλλων στο έδαφος, υπάρχει ανάγκη να καθοριστούν κατάλληλες χρονικές εφαρμογές της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης και του pH του εδάφους.

Πειράματα του πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι η συγκέντρωση Pb του εδάφους είναι συνήθως αρκετά δύσκολο να αποκατασταθεί. Ωστόσο, υψηλοί ρυθμοί απομάκρυνσης για τον Pb, παρατηρήθηκαν όταν χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCl.

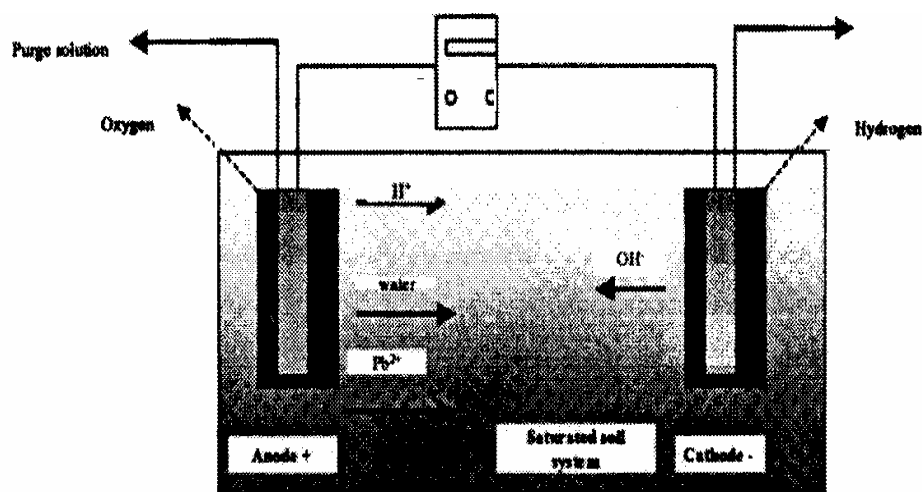
Για να βελτιωθεί ο ρυθμός απομάκρυνσης του Pb από τα εδάφη, πρέπει να μελετηθούν οι ακόλουθες προτάσεις:

- Πειράματα έδειξαν ότι το έδαφος μπορεί να προσροφάει μεγάλες ποσότητες Pb
- Η χρήση HCl αυξάνει τον ρυθμό απομάκρυνσης του Pb. Για να επιτευχθούν καταλληλότερα αποτελέσματα απομάκρυνσης, διάλυμα οξέος πρέπει να προστεθεί στο εδαφικό διάλυμα.

3.7.4 Μετανάστευση Pb στα εδάφη

Κατιονικά βαρέα μέταλλα, όπως ο Pb, είναι περισσότερο διαλυτά σε χαμηλό pH. Όταν τα H^+ παράγονται από την άνοδο μετακινούνται κατά μήκος του δείγματος, τα κατιονικά μέταλλα τα οποία απορροφούνται ή κατακρημνίζονται πάνω στα σωματίδια του εδάφους έχουν, σε πολλές περιπτώσεις, αυξημένη διαλυτότητα και είναι ικανά να υποβάλλονται σε μεταφορά λόγω διάχυσης, όπως επίσης μέσω διαδικασίας ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, όπως κίνηση μάζας με ηλεκτροοσμωτική ροή και ηλεκτρολυτική μετανάστευση. Διάχυση και ηλεκτρολυτική μετανάστευση των OH^- που παράγονται από την κάθοδο αυξάνει το pH του συστήματος κοντά στην κάθοδο και ίσως κατακρημνίζονται προσροφημένα ιόντα.

Πειράματα έδειξαν ότι σε pH πάνω από 4- 4.5, ο Pb είτε προσροφάται πάνω στο έδαφος ή κατακρημνίζεται ως $Pb(OH)_{2(s)}$, το οποίο μειώνει την αγωγιμότητα του εδάφους, απομακρύνοντας κατιόντα από το ρευστό (Viadero et al., 1998). Σε υψηλό pH, ο περισσότερος Pb διατηρείται σε υδροξυλική και ανθρακική φάση.



Σχήμα 22 Απομάκρυνση Pb από τα εδάφη.

3.7.5 Αποδοτικότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη

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. τύρφη, υψηλής καθαρότητας ψιλού quartz, μίγματος Na και μοντιμοριλονίτη, όπως επίσης αργλικής άμμου (Young *et al.*, 1997). Επίσης, υψηλή απόδοση απομάκρυνσης, πάνω από 90 % των βαρέων μετάλλων, παρατηρήθηκε στον καολινίτη. Ωστόσο, για πορώδες, υψηλής διαπερατότητας έδαφος, όπως η τύρφη και το ίζημα ποταμού, η ικανότητα απομάκρυνσης ήταν περίπου 65 % (Chilingar *et al.*, 1997).

Μια χαμηλή τιμή pH για λεπτόκοκκα εδάφη ίσως επιφέρει υψηλότερη αποδοτικότητα απομάκρυνσης των μεταλλικών ρυπαντών. Επιπλέον, η χαμηλή οξυ-βασική ικανότητα ουδεροποίησης του καολινίτη ίσως επιφέρει υψηλότερη αποδοτικότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων σε αυτού του τύπου το έδαφος. Εδάφη με υψηλό περιεχόμενο χουμικών ουσιών έχουν υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και ρυθμιστική ικανότητα με αποτέλεσμα η ηλεκτροκινητική απόδοση αποκατάστασης να μειωθεί. (Γιαννής, 2003; Virkutyte *et al.*, 2002)



**Εικόνα 6. Εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων
επεξεργασίας([http://www.eng.fsu.edu/departments/civil/research/arsenicremedia/
electrokinetics.doc](http://www.eng.fsu.edu/departments/civil/research/arsenicremedia/electrokinetics.doc))**

3.8 Βιολογική αποκατάσταση του εδάφους

(από μικροοργανισμούς)

Τα μέταλλα και τα άλατά τους έχουν την ικανότητα να επηρεάζουν τη βιολογική δραστηριότητα. Ορισμένα μέταλλα όπως το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, και ο ψευδάργυρος είναι κύρια μικροθρεπτικά στοιχεία, όμως μπορούν να γίνουν τοξικά στους μικροοργανισμούς σε υψηλότερες από τις ιχνοστοιχιακές συγκεντρώσεις, με ευαισθησία που εξαρτάται από το είδος των μικροοργανισμών. Μερικοί μικροοργανισμοί έχουν αναπτύξει μηχανισμούς για να προστατευθούν από τα τοξικές επιδράσεις των μετάλλων, καθώς και από την προσρόφηση, την οξειδοαναγωγή και την μεθυλίωση.

Οι βιολογικές τεχνολογίες αποκατάστασης του εδάφους έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στην επεξεργασία των διάφορων τύπων οργανικών ρυπαντών, ενώ πρόσφατα χρησιμοποιούνται και για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων από βαρέα μέταλλα.

Οι βιολογικές διαδικασίες μπορούν να αλλάξουν τη χημική κατάσταση, τη μορφή, ή τη κατανομή των μετάλλων στο έδαφος με διάφορους τρόπους. Η αποκατάσταση μπορεί να εφαρμοστεί *in situ* ή με περισσότερο ελεγχόμενα αντιδραστήρια.

Οι πιο κοινοί βιολογικοί μηχανισμοί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εξυγίανση από βαρέα μέταλλα περιλαμβάνουν την προσρόφηση, την πρόσληψη, τις αντιδράσεις οξείδωσης, τις αντιδράσεις αναγωγής, και τις αντιδράσεις μεθυλίωσης / απομεθυλίωσης. Οι τεχνολογίες που ενσωματώνουν αυτούς τους μηχανισμούς περιλαμβάνουν την βιοεκκύλιση και βιοαπομάκρυνση, την βιολογική αναγωγή, την βιοπροσρόφηση και την βιολογική οξείδωση.

Η βιολογική επεξεργασία οξειδοαναγωγής αποφεύγει την προσθήκη των περιβαλλοντικά μη φιλικών χημικών ουσιών σε αντίθεση με τη χημική οξειδοαναγωγή ή την έκπλυση όπου χρησιμοποιούν ισχυρές χημικές ουσίες. Οι βιολογικοί μηχανισμοί μπορούν να επιτύχουν την έκπλυση, την οξείδωση, ή την αναγωγή χωρίς την προσθήκη οξέων, βάσεων, ή οξειδοαναγωγικών μέσων (Smith et al., 1995).

Οι διάφοροι βιολογικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την βιολογική επεξεργασία συνοψίζονται παρακάτω.

A) Βιοσυσσώρευση ή Βιοπροσρόφηση

Η βιοσυσσώρευση ή βιοπροσρόφηση είναι η μεταφορά ενός μετάλλου από μια ρυπασμένη μήτρα (έδαφος) στη βιομάζα. Τα μέταλλα μπορούν να συσσωρευτούν σε επιλεγμένους ζωντανούς οργανισμούς ή πάνω σε αδρανοποιημένη (νεκρή) βιομάζα (Smith et al., 1995).

Η βιοπροσρόφηση περιλαμβάνει τους φυσικοχημικούς μηχανισμούς με τους οποίους τα μέταλλα απομακρύνονται από το εδαφικό διάλυμα, από τη μικροβιακή βιομάζα ή τα προϊόντα της. Η απομάκρυνση των μετάλλων από τη μικροβιακή βιομάζα επιτυγχάνεται με διάφορες αντιδράσεις και κάτω από ορισμένες φυσικές και χημικές συνθήκες (Saraj et al., 1999)

Ορισμένα είδη μικροοργανισμών μπορούν ενεργά να συσσωρεύσουν μέταλλα. Τα ζωντανά κύτταρα μπορούν επίσης να προσροφούν τα μέταλλα και να συγκεντρώσουν ανόργανα στοιχεία. Τα περισσότερα βαριά μέταλλα δεν είναι απαραίτητα στο μεταβολισμό, όμως προσλαμβάνονται από τη βιομάζα σε ενδιάμεσο στάδιο της κανονικής μεταβολικής δραστηριότητας των κυττάρων. Η ενεργά μεταβολιζόμενη βιομάζα μπορεί να συγκεντρώσει τα μέταλλα με διάφορους μηχανισμούς όπως με ιοντική ανταλλαγή η οποία πραγματοποιείται στα τοιχώματα των κυττάρων, με αντιδράσεις συμπλοκοποίησης στα κυτταρικά τοιχώματα και με οσμωτικά φαινόμενα. Το καθαρό αποτέλεσμα από αυτές τις διαδικασίες είναι ο διαχωρισμός των μετάλλων από το διάλυμα.

Η αδρανοποιημένη βιομάζα αφαιρεί τα μέταλλα αρχικά μέσω της προσρόφησης τους στις ιοντικές ομάδες, είτε στην κυτταρική επιφάνεια, είτε στο επίστρωμα των πολυσακχαριτών που βρίσκεται στις περισσότερες μορφές βακτηριδίων. Η ανενεργός βιομάζα δεσμεύει τα μέταλλα από την ανταλλαγή των λειτουργικών ομάδων ή από την προσρόφηση στα πολυμερή. Οι μηχανισμοί δέσμευσης θα κρατήσουν τα μέταλλα στην ανενεργή βιομάζα, επιτρέποντας την απομάκρυνση των διαλυμένων μετάλλων από το διάλυμα και μια υψηλή συγκέντρωση μετάλλων στη βιομάζα. Οι περιοχές συγκόλλησης στην επιφάνεια κυττάρων είναι χαρακτηριστικά καρβοξυλικά υπολείμματα, υπολείμματα φωσφορικού άλατος, ομάδες S-H, ή ομάδες υδροξυλίου (Smith et al., 1995).

Οι κυριότεροι μικροοργανισμοί που προσροφούν τοξικά μέταλλα είναι βακτήρια, μύκητες και άλγη. Τα πιο γνωστά βακτήρια είναι το *Pseudomonas aeruginosa* και το *Pseudomonas putida* και χρησιμοποιούνται για τη βιοπροσρόφηση των Pb, Cu και Cd από το έδαφος, με σειρά προσρόφησης Pb>Cu>Cd. (Chang, 1999). Οι πιο γνωστοί μύκητες που προσροφούν τοξικά βαρέα μέταλλα είναι ο *Saccharomyces cerevisiae*, ο *Rhizopus oligosporus*, ο *Aspergillus niger* και ο *Phanerochaete chrysosporium* ο οποίος είναι γνωστός ως μύκητας λευκής σήψης (Saglam et al. 1999).



Εικόνα 7 Βιοαποκατάσταση εδάφους με χρήση μυκήτων
(<http://www.hortresearch.co.nz/products/bioremediation/>).

Η δραστηριότητα προσρόφησης του Pb στα δομικά κυτταρικά τοιχώματα των πολυσακχαριτών του μύκητα *Aspergillus niger* εξαρτάται από την αναλογία χιτίνης/ σακχάρων [Tereshina, 1999].

Επίσης ο *Aspergillus niger* μπορεί να παράγει κιτρικό και γλουκονικό οξύ τα οποία μειώνουν το εδαφικό pH (pH=3.5) και διαλυτοποιούν τα μέταλλα (Mulligan et al., 2001). Τα άλγη χρησιμοποιούνται για τη βιοπροσρόφηση τοξικών μετάλλων σε υδατικά περιβάλλοντα.

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται ο μύκητας *Phanerochaete chrysosporium*.



Εικόνα 8. Ο μύκητας *Phanerochaete chrysosporium* <http://tomvolkfungi.net/>).

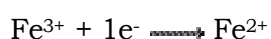
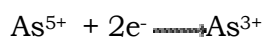
Β) Βιολογική οξείδωση/ αναγωγή

Επιλεγμένοι μικροοργανισμοί μπορούν να οξειδώσουν ή να ανάγουν τα μέταλλα. Η οξείδωση ή η αναγωγή ενός μετάλλου μπορεί να εκτελεσθεί άμεσα από τον οργανισμό, ή μπορεί να είναι αποτέλεσμα ενός οξειδοαναγωγικού μέσου που παράγεται από τον οργανισμό.

Οι μικροβιακές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ορίζονται ως οι αντιδράσεις μέσω των οποίων μια ανταλλαγή των ηλεκτρονίων οδηγεί σε μια αλλαγή του σθένους του μετάλλου. Αυτοί οι τύποι αντιδράσεων μπορούν να ταξινομηθούν ως είτε αντιδράσεις οξείδωσης που περιλαμβάνουν την αφαίρεση των ηλεκτρονίων από το μέταλλο και οδηγούν σε μια αύξηση του αριθμού οξείδωσης, είτε ως αντιδράσεις αναγωγής στις οποίες τα ηλεκτρόνια προστίθενται στο άτομο των μετάλλων και ο αριθμός οξείδωσης μειώνεται. Για παράδειγμα κατά την οξείδωση οι στοιχειακές μορφές των Pb, Cd μετατρέπονται σε δισθενή κατιόντα.



Κατά την αναγωγή παρατηρείται μείωση του αριθμού οξείδωσης σε διάφορα κατιόντα μετάλλων όπως του αρσενικού και του σιδήρου.



Ένα αποτέλεσμα της μικροβιακής οξείδωσης των μετάλλων είναι η αύξηση της κινητικότητας τους και μπορεί να αξιοποιηθεί για την αποκατάσταση εδαφών. Η διαλυτοποιημένη μορφή του μετάλλου είναι εύκολο να αποσπαστεί από το ρυπασμένο έδαφος και μπορεί να συλλεχθεί για την επόμενη επεξεργασία, τη διάθεση, ή την αποκατάσταση. Η χρησιμοποίηση αυτού του τύπου βιολογικής δραστηριότητας για να επηρεάσει την αύξηση της κινητικότητας είναι ανάλογη της εδαφικής έκπλυσης ή της χημικής εκχύλισης. Τα κυριότερα είδη οξειδωτικών βακτηρίων είναι το *Thiobacillus ferrooxidans* και το *Thiobacillus thiooxidans* τα οποία όταν εμπλουτίζονται σε ρυπασμένο έδαφος διαχωρίζουν μεγαλύτερο από το 50% των μεταλλικών ρυπαντών (As, Cd, Co, Cu, Ni, V, Zn, B και Be). Αν και η βιωσιμότητα του γένους *Thiobacillus* είναι μικρή, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του 69% του Pb, Zn και Cu από το έδαφος. Τα βακτήρια αυτά δραστηριοποιούνται υπό αεροβικές και όξινες συνθήκες (pH 4) σε θερμοκρασίες μεταξύ 15 και 55°C, ανάλογα με την πίεση, ενώ αδρανοποιούνται σε pH πάνω από 5.5 και επιπλέον χρειάζονται μια πηγή άνθρακα. Επίσης ο μύκητας *Aspergillus niger* παράγει κιτρικό και γλουκονικό οξύ με αποτέλεσμα να μειώνεται το εδαφικό pH (pH 3.5) και να διαλυτοποιούνται τα μέταλλα.

Η μικροβιακή παραγωγή οργανικών οξέων, είναι σημαντική για την επεξεργασία και την αποκατάσταση των εδαφών, και επίσης αποτελεί πηγή λίπανσης και συντελεί στην αύξηση της παραγωγικότητας των φυτών. Στο έδαφος, η ετερότροφη κινητοποίηση των μετάλλων οδηγεί στην απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων θρεπτικών στοιχείων [Gadd, 1999].

Η βιολογική αναγωγή όπως και η χημική, μειώνει την κινητικότητα και τη τοξικότητα των μετάλλων και προκαλεί την κατακρήμνιση τους.

Ένα παράδειγμα μιας έμμεσης μικροβιακής μεταβολής των μετάλλων είναι το αποτέλεσμα της αναγωγής του θειικού άλατος. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, τα βακτήρια οξειδώνουν τα απλά υποστρώματα άνθρακα με το θειικό άλας που χρησιμεύει ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. Το καθαρό αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι η παραγωγή σουλφιδίου του υδρογόνου- υδρόθειου (H₂S) και αλκαλική ρίζα (HCO).



Η αναγωγή του θειικού άλατος είναι αυστηρά μια αναερόβια διαδικασία και γίνεται μόνο με έλλειψη οξυγόνου. Η διαδικασία απαιτεί επίσης μια πηγή άνθρακα για να υποστηρίξει τη μικροβιακή αύξηση, μια πηγή θειικού άλατος και έναν

πληθυσμό αναγωγικών βακτηρίων. Το H₂S που παράγεται από την αντίδραση μπορεί να αντιδράσει με πολλούς τύπους μεταλλικών ρυπαντών με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση τους ως αδιάλυτα σουλφίδια μετάλλων. Η διαδικασία αυτή ακολουθεί την αντίδραση



Η παραγωγή της αλκαλικής ρίζας από τις αντιδράσεις αναγωγής του θειικού άλατος προκαλεί μια αύξηση στο pH που μπορεί να οδηγήσει στην απομάκρυνση των μετάλλων μέσω του σχηματισμού αδιάλυτων υδροξειδίων ή οξειδίων μετάλλων σύμφωνα με την αντίδραση:



Η in situ επεξεργασία των μετάλλων με την αναγωγή του θειικού άλατος οδηγεί στην κατακρήμνιση των μετάλλων και αποτρέπει την περαιτέρω μετακίνηση τους στα στο εδαφικό προφίλ ή στα υπόγεια νερά (Smith et al., 1995).

Τα κυριότερα βακτήρια που συμμετέχουν στην αναγωγική διαδικασία είναι τα *Desulfuromonas acetooxidans*, *Desulfovibrio desulfuricans* και *Bacillus subtilis* (Gadd, 2000; Mulligan et al., 2001).

Γ) Μεθυλίωση/ Απομεθυλίωση

Η βιολογική μεθυλίωση αναφέρεται στη διαδικασία μέσω της οποίας οι οργανισμοί συνδέουν μια μεθυλική ομάδα (-CH₃) με μια ανόργανη μορφή ενός μετάλλου. Το αποτέλεσμα της μεθυλίωσης είναι ο σχηματισμός οργανομεταλλικών ενώσεων (συμπλοκών) που είναι πιο πιητικές από τις ανόργανες μορφές τους. Τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα μπορούν να αφαιρεθούν από το ρυπασμένο έδαφος με αεριοποίηση και να συλλεχθούν από ρεύμα αερίου.

Η μεθυλίωση αυξάνει την αεριοποίηση ενός μεταλλικού ρυπαντή, οδηγεί όμως σε ένα τοξικότερο υποπροϊόν, το οποίο χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στη διαχείριση του.

Η μεθυλίωση ενός μετάλλου έχει επιπτώσεις άμεσα στην κινητικότητα του. Τα μέταλλα που υφίστανται μεθυλίωση ή απομεθυλίωση από τους μικροοργανισμούς είναι κυρίως ο υδράργυρος, το αρσενικό, το κάδμιο, και ο μόλυβδος. Οι μεθυλιωμένες μορφές αυτών των μετάλλων είναι συνήθως πιο κινητικές από τις άλλες

μορφές τους. Οι μεθυλιωμένες μορφές μπορούν να διηθηθούν από μια ρυπασμένη περιοχή προς τα κατώτερα στρώματα ή τα υπόγεια νερά ή μπορούν να δημιουργήσουν πρόβλημα εκπομπής αερίων.

Η πιο κοινή τεχνολογική εφαρμογή της βιολογικής δραστηριότητας για την αποκατάσταση των ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα περιοχών είναι η *in situ* εξυγίανση σε κατασκευασμένους υγρότοπους. Οι κατασκευασμένοι υγρότοποι ακινητοποιούν ένα ευρύ φάσμα μετάλλων με κατακρήμνιση, προσρόφηση, καθώς και άλλους μηχανισμούς.

Η αποκατάσταση της ρύπανσης στους υγρότοπους περιλαμβάνει την κατασκευή καθώς και την διαχείριση τους έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η συγκέντρωση και η ακινητοποίηση των μεταλλικών ρυπαντών. Οι υγρότοποι χρησιμοποιούν τις φυσικές, γεωχημικές και βιολογικές διεργασίες για να συσσωρεύουν και να αφαιρούν τα μέταλλα από τα εισρέοντα νερά. Το σύστημα επεξεργασίας βασίζεται στα κύρια τμήματα του οικοσυστήματος του υγρότοπου, συμπεριλαμβανομένων των οργανικών εδαφών, της μικροβιακής πανίδας, των αλγών, και των αγγειοσπέρμων φυτών.

Τα βιολογικά συστήματα που στηρίζονται στην άμεση δράση των ζωντανών οργανισμών είναι λιγότερο ανεκτικά σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων και λειτουργούν με πιο αργούς ρυθμούς εξυγίανσης σε σχέση με τους χημικούς μηχανισμούς. Όμως αξίζει να σημειωθεί ότι οι βιολογικές μέθοδοι είναι πιο οικονομικές για χαμηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών ρυπαντών και αρκετά φιλικές προς το περιβάλλον.

Η δυνατότητα εφαρμογής οποιασδήποτε μορφής βιοαποκατάστασης και η απόδοση της εξαρτώνται από ορισμένους παράγοντες οι οποίοι είναι ο τύπος και η συγκέντρωση του μετάλλου, το εδαφικό υλικό, το pH του εδάφους, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση οξυγόνου, η αλκαλικότητα, η διαθεσιμότητα υποστρωμάτων για τους μικροοργανισμούς, οι θρεπτικές συγκεντρώσεις, η παρουσία γηγενών μικροοργανισμών, η πυκνότητα πληθυσμών, η ηλικία των κυττάρων των μικροοργανισμών, η χρήση ενεργού ή ανενεργού βιομάζας καθώς και ο χρόνος επαφής του ρυπαντή με τους μικροοργανισμούς (Smith et al., 1995).

3.8.1 Βιοαποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με μόλυβδο από μικροοργανισμούς

Για τη βιοπροσρόφηση του Pb, τα πιο γνωστά βακτήρια που χρησιμοποιούνται είναι το *Pseudomonas aeruginosa* και το *Pseudomonas putida*.

Δραστηριότητα προσρόφησης του Pb αναπτύσσεται στα δομικά κυτταρικά τοιχώματα των πολυσακχαριτών του μύκητα *Aspergillus niger*.

Η βιοαποκατάσταση γίνεται και με αντιδράσεις οξείδωσης που περιλαμβάνουν την αφαίρεση των ηλεκτρονίων από το μέταλλο



Το γένος βακτηρίων *Thiobacillus* αν και έχει μικρή βιωσιμότητα επιτυγχάνει απομάκρυνση του 69% του Pb.

3.8.2 In situ τεχνικές βιο-αποκατάστασης του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα

Το εδαφικό προφίλ αποτελείται από παράλληλες εδαφικές στρώσεις που ονομάζονται ορίζοντες και διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την μορφολογία και τις ιδιότητες τους (δομή, μηχανική σύσταση, χρώμα, κ.α.). Στην επιφάνεια του εδάφους διακρίνεται ο επιφανειακός ορίζοντας A, αμέσως μετά ακολουθεί ο υποεπιφανειακός ορίζοντας B, βαθύτερα ο ορίζοντας Γ και κατόπιν το μητρικό πέτρωμα (Χαϊντούτη, 1999).

Τα βαρέα μέταλλα που οφείλονται κυρίως στην ανθρωπογενή δραστηριότητα συσσωρεύονται στον επιφανειακό ορίζοντα A. Για την εφαρμογή των in situ βιολογικών μεθόδων οι γεωλογικές και υδρογεωλογικές συνθήκες της περιοχής πρέπει να είναι κατάλληλες. Δηλαδή το μητρικό υλικό να έχει πολύ μικρή διαπερατότητα, για παράδειγμα να είναι συμπαγές πλουτώνιο πέτρωμα όπως γάββρος ή διορίτης και ο υδροφόρος ορίζοντας να βρίσκεται σε μεγάλο βάθος για να αποφευχθεί η ρύπανση των υπογείων υδάτων.

Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται συνήθως στην in situ βιοαποκατάσταση σχετίζονται με την αρχική διαλυτότητα των μεταλλικών ρυπαντών. Αρχικά χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα θειικού οξέος (για την μείωση του εδαφικού pH στο 3,5- 4,5) και για την εκχύλιση των μεταλλικών ενώσεων. Όμως η διαλυτότητα είναι κυρίως αποτέλεσμα της δραστηριότητας της γηγενούς εδαφικής μικροχλωρίδας και ιδιαίτερα της δραστηριότητας των οξεόφιλων βακτηρίων. Αυτά τα βακτήρια οξειδώνουν τα θειικά ορυκτά και να διαλυτοποιούν τα μέταλλα τους. Αυτή η δραστηριότητα ενισχύεται από τις κατάλληλες αλλαγές στα επίπεδα μερικών ουσιαστικών περιβαλλοντικών παραγόντων, όπως το νερό, το οξυγόνο και την περιεκτικότητα του εδάφους σε θρεπτικά συστατικά. Δηλαδή το έδαφος πρέπει περιοδικά να οργώνεται για να ενισχύεται ο φυσικός αερισμός, να αρδεύεται για να διατηρείται η βέλτιστη εδαφική υγρασία και να προσθέτονται διάφορα θρεπτικά στοιχεία. Ο αριθμός και η δραστηριότητα των οξεόφιλων βακτηρίων στο έδαφος περιορίζονται από το σχετικά

υψηλό εδαφικό pH, την έλλειψη οξυγόνου μέσα στους εδαφικούς ορίζοντες, την ανεπαρκή εδαφική υγρασία και την απουσία μερικών σημαντικών θρεπτικών στοιχείων όπως το άζωτο και ο φώσφορος.

Οι *in situ* μέθοδοι βιοαποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα βασίζονται είτε στην απομάκρυνση των διαλυμένων ρυπαντών από το έδαφος μέσω των εδαφικών απορροών είτε στη μεταφορά των ρυπαντών σε έναν βαθιά τοποθετημένο εδαφολογικό ορίζοντα B₂, όπου και ακινητοποιούνται κυρίως ως αποτέλεσμα της δραστηριότητας των γηγενών βακτηρίων αναγωγής των θεικών αλάτων. Για την απομάκρυνση των διαλυμένων ρυπαντών από το έδαφος χρησιμοποιείται ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από διάφορους τάφρους και φρεάτια και συλλέγει τα διαλύματα των εδαφικών αποστραγγίσεων για να αποφεύγεται η διαρροή τους και η διανομή τους στο περιβάλλον. Οι εδαφικές απορροές συλλέγονται από αυτό το σύστημα και κατόπιν αντιμετωπίζονται από ένα σύστημα κατασκευασμένων υγρότοπων και τα απορυπασμένα διαλύματα που προκύπτουν ανακυκλώνονται στο έδαφος. Για την ενίσχυση της δραστηριότητας των βακτηρίων αναγωγής των θεικών αλάτων στον τοποθετημένο εδαφικό ορίζοντα B₂, εγχέονται υδατικά διαλύματα οργανικών ενώσεων και φωσφορικού αμμωνίου μέσω κάθετων γεωτρήσεων. Ο μικροβιακός πληθυσμός που αναπτύσσεται στο εδαφικό προφίλ με τη μέθοδο του εδαφικού ορίζοντα B₂ είναι αρκετά μεγαλύτερος (Groudev et al., 2001).



Εικόνα 9. Βιοαποκατάσταση του εδάφους με μικροοργανισμούς
(<http://www.intergeo-consulting.com/remediation/in-situ.htm>).

3.9 Φυτοεξυγίανση

Η φυτοεξυγίανση είναι μια τεχνολογία που περιλαμβάνει την χρήση ανώτερων φυτών για την αποκατάσταση του εδάφους, των επιφανειακών και υπογείων νερών καθώς και των ιζημάτων που έχουν ρυπανθεί από ανόργανους και οργανικούς ρυπαντές. Ορισμένα είδη δέντρων, θάμνων, καθώς και ποώδη φυτά έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν, να υποβαθμίζουν και να μετατρέπουν τους επιβλαβείς ρύπους σε λιγότερο τοξικούς ή ακόμα και να τους ακινητοποιούν στο έδαφος.

Η φυτοεξυγίανση είναι μια μέθοδος που προέκυψε από τη μελέτη της ανοχής των βαρέων μετάλλων στα φυτά προς το τέλος της δεκαετίας του '80. Η ανακάλυψη ορισμένων φυτών-υπερσυσσωρευτών (hyperaccumulators) μετάλλων που είχαν την δυνατότητα να συσσωρεύουν υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων που ήταν ιδιαίτερα τοξικά σε άλλα φυτά, προέτρεψε στην ιδέα της χρησιμοποίησης ορισμένων ειδών φυτών για να εξάγουν τα μέταλλα από το έδαφος και να το εξυγιάσουν (Domgy, 1999).

Οι φυσικοχημικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ακινητοποίηση ή την εξαγωγή των ρύπων από το έδαφος είναι συνήθως ακριβές και συχνά κατάλληλες μόνο για μικρές εκτάσεις που απαιτείται γρήγορη και πλήρης απορρύπανση. Μερικές άλλες μέθοδοι, όπως το εδαφικό πλύσιμο, έχουν δυσμενείς συνέπειες στη βιολογική δραστηριότητα, στην δομή και τη γονιμότητα του εδάφους και επιπλέον απαιτούνται σημαντικές δαπάνες εκμηχάνισης και μεγάλο κόστος λειτουργίας των μηχανημάτων. Σε αντίθεση, η φυτοεξυγίανση είναι μία τεχνολογία χαμηλού κόστους, ενώ παράλληλα βελτιώνει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, διότι ενισχύει την μικροβιακή δραστηριότητα συντελεί στη διατήρηση της καλής εδαφικής δομής, της γονιμότητας και της σταθερότητας, συγκρατεί το εδαφικό νερό και παρεμποδίζει την διάβρωση του εδάφους (Pulford et al., 2003).

Υπάρχουν πέντε μηχανισμοί φυτοεξυγίανσης, οι οποίοι εφαρμόζονται σε οργανικούς και ανόργανους ρύπους και είναι οι ακόλουθοι: α)φυτοεξαγωγή (phytoextraction), β)φυτοσταθεροποίηση (phytostabilization), γ)ριζοφιλτράρισμα (rhizofiltration), δ)φυτοεξάτμιση (phytovolatilization) και ε)φυτουποβάθμιση (Phytodegradation). Η φυτουποβάθμιση εφαρμόζεται για την υποβάθμιση των οργανικών ρυπαντών και την μετατροπή τους σε λιγότερο τοξικές ενώσεις. Οι υπόλοιποι τέσσερις μηχανισμοί εφαρμόζονται στην φυτοεξυγίανση εδαφών ρυπασμένων από μέταλλα και περιγράφονται παρακάτω (Pulford et al., 2003).

A) Φυτοεξαγωγή

Για να απομακρυνθούν τα βαρέα μέταλλα από το έδαφος, χρησιμοποιούνται φυτά τα οποία έχουν την ικανότητα να απορροφούν, να συγκεντρώνουν και να εναποθέτουν τα τοξικά μέταλλα από τα ρυπασμένα εδάφη στην υπέργεια βιομάζα τους (βλαστούς, φύλλα κτλ).

Τα φυτά που χρησιμοποιούνται στη φυτοεξαγωγή ονομάζονται υπερσυσσωρευτές μετάλλων (hyperaccumulators) και μπορούν να συσσωρεύσουν στους υπέργειους ιστούς τους 10-500 φορές πιο υψηλά επίπεδα μετάλλων από άλλα φυτά που δεν έχουν αυτή την δυνατότητα. Επιπλέον τα φυτά- υπερσυσσωρευτές συγκεντρώνουν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες μετάλλων στους βλαστούς τους από ότι στο ριζικό τους σύστημα και τις χρησιμοποιούν για να προστατεύονται από μυκητολογικές και εντομολογικές προσβολές. Για παράδειγμα τέτοια φυτά περιλαμβάνουν τα είδη του γένους *Thlaspi* (οικ. Brassicaceae), που μπορούν να συσσωρεύσουν τον Zn σε ποσοστό μεγαλύτερο από 3%, τον Pb σε 0,5% και το Cd σε 0,1% στους βλαστούς τους. Αυτά τα φυτά ευδοκιμούν σε χώρους εγκαταλελειμμένων ορυχείων και γενικά σε περιοχές με υψηλά επίπεδα ρύπανσης από βαριά μέταλλα.

Η χρήση των υπερσυσσωρευτών για φυτοεξαγωγή περιορίζεται από τον αργό ρυθμό ανάπτυξης των φυτών, το ρηχό ριζικό σύστημα και την μικρή παραγωγή βιομάζας. Επιπλέον η καλλιέργεια φυτών σε ρυπασμένα εδάφη μπορεί να οδηγήσει σε μια ενδεχομένως επικίνδυνη φυτική βιομάζα η οποία πρέπει να συλλέγεται και να διατίθεται σωστά.

Για να είναι η μέθοδος της φυτοεξαγωγής εφαρμόσιμη, τα φυτά πρέπει να αποσπούν μεγάλα ποσά μετάλλων στις ρίζες και να τα μεταφέρουν στην υπέργεια βιομάζα τους σε υψηλά ποσοστά. Επιπλέον τα φυτά πρέπει να παράγουν μεγάλη ποσότητα φυτικής βιομάζας και να έχουν αναπτύξει μηχανισμούς αποτοξίνωσης ή να έχουν ανθεκτικότητα στην συσσώρευση υψηλών ποσοτήτων μετάλλων στους βλαστούς τους.

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που δρουν περιοριστικά στη διαδικασία της φυτοεξαγωγής. Οι κυριότεροι από αυτούς είναι η βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου στη ριζόσφαιρα, το ποσοστό πρόσληψης του μετάλλου από τις ρίζες, η αναλογία του μετάλλου που σταθεροποιείται στις ρίζες, η μεταφορά του και το ποσοστό αποθήκευσης του στους βλαστούς καθώς και η ανθεκτικότητα των φυτικών κυττάρων στα τοξικά μέταλλα.

Συγκεκριμένα, για την φυτοεξαγωγή του μολύβδου από το έδαφος υπάρχουν δύο σημαντικοί περιορισμοί οι οποίοι είναι η χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα του στο έδαφος και η μικρή διακίνηση του από τις ρίζες στους βλαστούς. Οι Huang et al. (1997)

ερευνήσαν τη δυνατότητα προσθήκης χηλικών ενώσεων σε ρυπασμένα εδάφη με μόλυβδο για να αυξήσουν τη συσσώρευση Pb στα φυτά και έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στους βλαστούς καλαμποκιού και μπιζελιών αυξήθηκαν πολύ. Το αιθυλοδιαμινωτετραοξικό οξύ (EDTA) ήταν η αποτελεσματικότερη χηλική ένωση στην διαλυτοποίηση του μολύβδου στο έδαφος και επίσης αύξησε πολύ τη δυνατότητα διακίνησης του Pb από τις ρίζες στους βλαστούς με την παρεμπόδιση της συγκράτησης του από τα κυτταρικά τοιχώματα. Υπάρχει, όμως πιθανότητα το EDTA που προστίθεται στο έδαφος να κινητοποιήσει τα βαριά μέταλλα και να προκαλέσει επιπλέον ρύπανση της περιοχής με την μετακίνηση τους προς τα κατώτερα εδαφικά στρώματα και τον υδροφόρο ορίζοντα. Για να αποφευχθεί αυτού του είδους η ρύπανση πρέπει η ποσότητα των εκχυλιστικών διαλυμάτων που προστίθεται να είναι ίση με τις ανάγκες των φυτών σε νερό και να εγκατασταθούν σωλήνες αποστράγγισης που να συλλέγουν τα υγρά εκχύλισης, όταν είναι απαραίτητο.

Ένα σημαντικό όφελος αυτού του είδους φυτοεξυγίανσης είναι ότι ο ρύπος απομακρύνεται μόνιμα από το έδαφος και είναι δυνατόν το μέταλλο να ανακυκλωθεί από την φυτική βιομάζα (Pulford et al., 2002; Ralinda et al., 1996; Chaney et al., 1997).

B) Φυτοσταθεροποίηση

Η φυτοσταθεροποίηση χρησιμοποιείται για την εξυγίανση εδαφών, ιζημάτων και λασπωδών αποβλήτων, όπου η συγκέντρωση των μετάλλων είναι πολύ υψηλή και η απομάκρυνση τους χρησιμοποιώντας φυτά –υπερσυσσωρευτές θα έπαιρνε πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα και είναι πρακτικά αδύνατη.

Η φυτοσταθεροποίηση είναι η χρήση φυτών ανθεκτικών στα μέταλλα για την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων μέσω της απορρόφησης, της συσσώρευσης καθώς και της προσρόφησης τους πάνω στις ρίζες, ή της κατακρήμνισης τους μέσα στη ριζόσφαιρα. Αυτή η διεργασία μειώνει την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος.

Τα φυτά που επιλέγονται για την φυτοσταθεροποίηση πρέπει να είναι μη ξηρικά, να αναπτύσσονται γρήγορα, να δίνουν μεγάλη φυτοκάλυψη και να είναι ανθεκτικά σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων και ανεπαρκών σε θρεπτικά στοιχεία (Wong, 2003). Άλλα χαρακτηριστικά αυτών των φυτών είναι η υψηλή παραγωγή ριζικής βιομάζας ικανή να ακινητοποιήσει τα μέταλλα μέσω της

πρόσληψης και της κατακρήμνισης και συγκράτηση τους στις ρίζες, σε αντιδιαστολή με τη μεταφορά τους στους βλαστούς, για να αποφεύγεται ο ειδικός χειρισμός και η διάθεση των βλαστών.

Επομένως τα φυτά μειώνουν το ποσό του νερού που διηθείται στο εδαφικό σώμα και αποφεύγεται η μεταφορά των ρύπων προς τον υδροφόρο ορίζοντα, συμπεριφέρονται ως φράγμα και εμποδίζουν την άμεση επαφή με το ρυπασμένο έδαφος και τέλος εμποδίζουν την διάβρωση του εδάφους και την διαφυγή των μετάλλων σε άλλες περιοχές.

Η φυτοσταθεροποίηση μπορεί να γίνει με το μηχανισμό της προσρόφησης-απορρόφησης, καθίζησης, συμπλοκοποίησης, ή άλλης δημιουργίας δεσμού του μετάλλου. Είναι χρήσιμη διαδικασία για το χειρισμό εδαφών με μόλυβδο Pb, αρσενικό As, κάδμιο Cd, χρώμιο Cr, χαλκό Cu και ψευδάργυρο Zn.

Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι δεν χρειάζεται απομάκρυνση των επικίνδυνων ρύπων. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική όταν απαιτείται γρήγορη ακινητοποίηση για να προστατευτούν τα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Η παρουσία των φυτών επίσης μειώνει τη διάβρωση του εδάφους και το ποσό του νερού που είναι διαθέσιμο στο σύστημα. Παρόλα αυτά, αυτή η μέθοδος έχει τα εξής μειονεκτήματα. Οι ρύποι παραμένουν στο έδαφος, απαιτείται η χρήση επιπλέον λίπανσης ή προσθήκης εδαφοβελτιωτικών ουσιών, η σταθεροποίηση των ρύπων μπορεί να οφείλεται πρωτίστως στα εδαφοβελτιωτικά και τέλος είναι αναγκαίος ο έλεγχος και η παρακολούθηση (με μετρήσεις) σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Η φυτοσταθεροποίηση χρησιμοποιείται κυρίως για να εξυγιανθούν περιοχές κοντά σε εγκαταλελειμμένα μεταλλεία.

Τα κυριότερα φυτικά είδη που χρησιμοποιούνται και υπάρχουν στο εμπόριο σε ορισμένες χώρες όπως στην Αγγλία και στην Αυστραλία είναι τα *Cynodon dactylon*, *Festuca rubra*, *Typha latifolia* και *Phragmites australis* (Wong, 2003).

Γ) Ριζοφιλτράρισμα

Το ριζοφιλτράρισμα είναι η απομάκρυνση των ρυπαντών από τα επιφανειακά νερά με την βοήθεια φυτών ή από μικροοργανισμούς που σχετίζονται με τη ριζόσφαιρα (Wong, 2003). Επίσης το ριζοφιλτράρισμα χρησιμοποιείται για να εξυγιάνει υπόγεια νερά και απόβλητα με χαμηλές συγκεντρώσεις σε ρύπους.



Εικόνα 10 Φυτά σε εγκατάσταση rhizofiltration (<http://www.phytotech.com/index.html>).

Τα επιφανειακά νερά μπορούν να διαχειριστούν *in situ*, με φυτά που αναπτύσσονται άμεσα στην ρυπασμένη μάζα νερού. Εάν τα υπόγεια νερά βρίσκονται μέσα στη ριζόσφαιρα (ζώνη ρίζας), η διαχείριση τους μπορεί επίσης να είναι *in situ*. Το ριζοφιλτράρισμα μπορεί ακόμα να περιλαμβάνει την άντληση των ρυπασμένων υπόγειων νερών μέσα σε τάφρους όπου αναπτύσσονται φυτικά είδη με μεγάλο ριζικό σύστημα. Οι μεγάλες ριζικές επιφάνειες που παρέχονται από αυτά τα ριζικά συστήματα επιτρέπουν την αποδοτική απορρόφηση των μετάλλων από τα ρυπασμένα υπόγεια νερά στους ιστούς της ρίζας. Εκτός από την απομάκρυνση μέσω της απορρόφησης, τα μέταλλα αφαιρούνται επίσης από τα υπόγεια νερά μέσω της κατακρήμνισης που προκαλείται από τα εκκρίματα (υγρά που απελευθερώνονται από τους ιστούς των φυτών). Αυτά τα ιζήματα φιλτράρονται από τα υπόγεια νερά αφότου περάσουν από τις τάφρους με τα φυτά. Οι ρίζες συγκομίζονται, και ανάλογα με τα είδη των φυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί, τα μοσχεύματα των βλαστών μπορούν να μεταφυτευτούν για να αναπτυχθούν νέες ρίζες. Τα φυτά μπορούν να αντικατασταθούν στο σύστημα για να εξασφαλίσουν σταθερά αποτελέσματα λειτουργίας (Ralinda et al., 1996).

Τα φυτά που χρησιμοποιούνται είναι υδροχαρή και είναι κυρίως ο ηλιάνθος, το σινάπι, το ρύζι, το καλαμπόκι, τα λέμνα, ο υάκινθος, τα καλάμια και τα βούρλα. Έχει παρατηρηθεί ότι μέσα σε μερικές ώρες, μικρά ποσά ριζών των υδροπονικώς αναπτυσσόμενων φυτών- ηλιάνθων ήταν σε θέση να αφαιρέσουν διάφορα μέταλλα (Pb, Cu, U, Sr, Cs, Co και Zn) από το νερό και να φθάσουν στις συγκεντρώσεις που

ανταποκρίνονται στα αποδεκτά πρότυπα νερού. Διάφορα άλλα χερσαία φυτά έχουν αποδειχθεί ότι συσσωρεύουν τον Pb στις ρίζες τους όταν αναπτύσσονται υδροπονικώς, π.χ., ινδική μουστάρδα, *Brassica juncea* όπου η απομάκρυνση του Pb βασίζεται στην απορρόφηση του ιστού και στην κατακρήμνιση του Pb λόγω της ρίζας, με τη μορφή αδιάλυτων ανόργανων ενώσεων (φωσφορικός μολύβδος) (Wong, 2003).

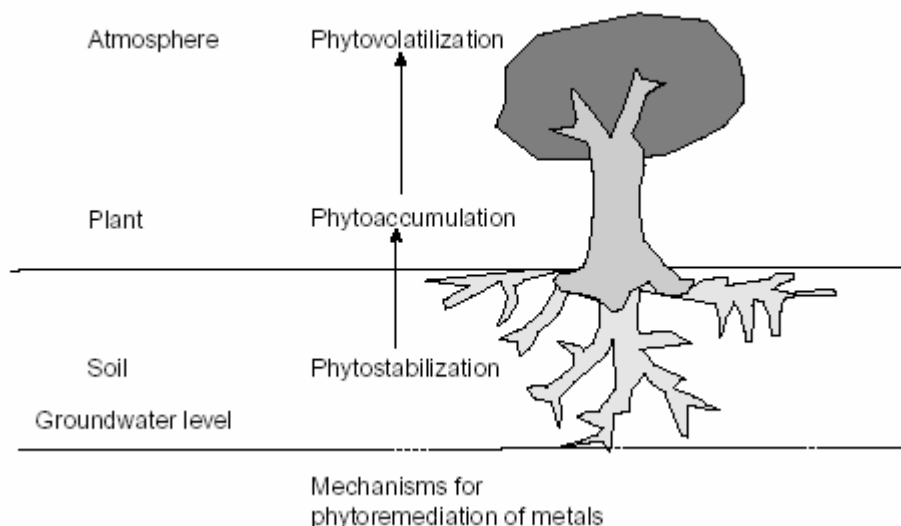
Τα συγκομιζόμενα φυτά ανακυκλώνονται και λαμβάνονται τα βαριά μέταλλα. Τα φυτά τοποθετούνται μέσα σε ένα χύτη μετάλλων, καίγεται όλη η οργανική ουσία και απομακρύνεται, και παραμένουν τα ορυκτά μέταλλα τα οποία μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν .

Δ) Φυτοεξάτμιση

Η φυτοεξάτμιση περιλαμβάνει τη χρήση φυτών για την πρόσληψη των ρύπων από το έδαφος και την μετατροπή τους σε πτητικές μορφές οι οποίες αεριοποιούνται και διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα με την διαπνοή των φυτών. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στον υδράργυρο και στο σελήνιο που είναι πτητικά μέταλλα.

Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι ρύποι μετατρέπονται σε μια λιγότερο τοξική μορφή (στις στοιχειακές μορφές τους). Το μειονέκτημα είναι ότι οι ρύποι που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα μπορεί με ανακύκλωση να επιστρέψουν πάλι στη γη και να εναποτεθούν στις υδάτινες μάζες, με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν τοξικότερες μορφές. Για παράδειγμα όταν ο στοιχειακός υδράργυρος εναποτίθεται στα επιφανειακά νερά δημιουργείται μέθυλο- Hg από τα αναερόβια βακτήρια (Henry, 2001).

Τα φυτά όταν ρυπανθούν, θα πρέπει να απομακρυνθούν από το έδαφος. Μερικές τεχνικές διαχείρισης περιλαμβάνουν την ξήρανση, αποτέφρωση, αεριοποίηση, πυρόλυση, όξινη εκχύλιση, αναερόβια κώνευση, εκχύλιση πετρελαίου και τις ίνες χλωροφύλλης από τα φυτά. Η διάθεση και η διαχείριση των φυτών είναι ευκολότερη από του εδάφους. Πρέπει να τονιστεί ότι η φυτοεξυγίανση είναι μια αποδοτική μέθοδος για μικρά βάθη εδάφους και με χαμηλά επίπεδα ρύπανσης (2.5–100 mg/kg). Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζονται οι μηχανισμοί πρόσληψης των βαρέων μετάλλων από τα φυτά (Mulligan et al., 2001).



Σχήμα 23. Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών πρόσληψης βαρέων μετάλλων της φυτοεξυγίανσης (Mulligan et al., 2001).

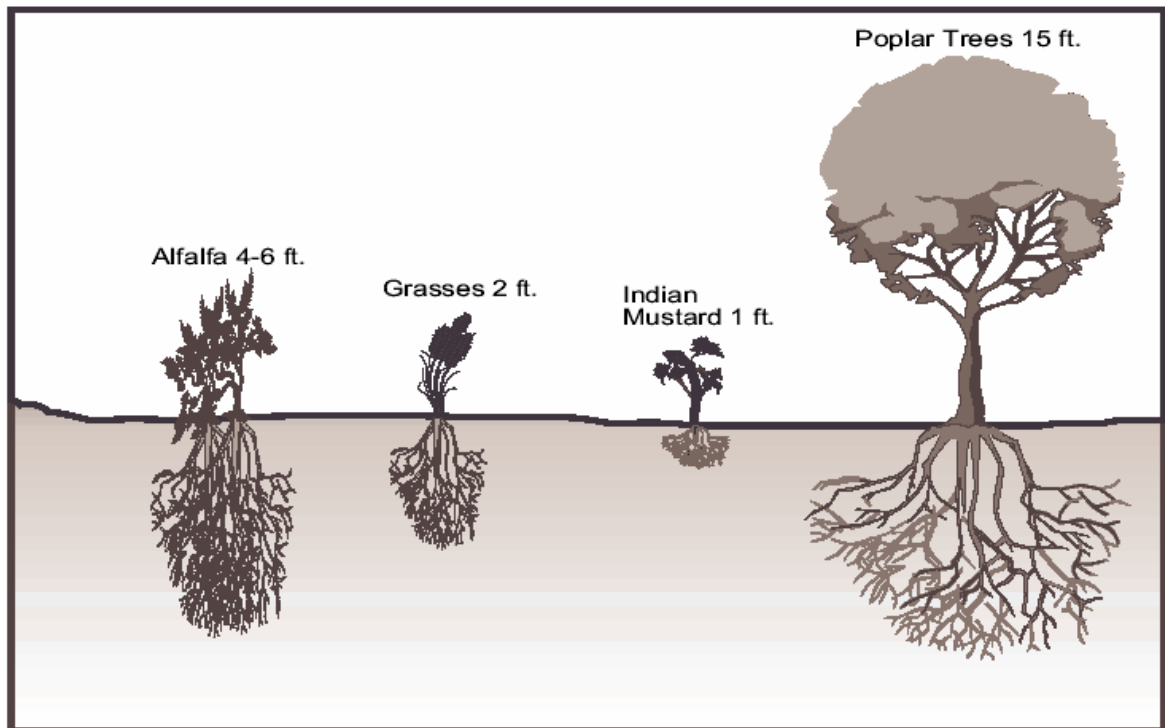
3.9.1 Φυτοεξυγίανση με δενδρώδεις καλλιέργειες

Η χρήση δέντρων ως φυτοκάλυψη για την φυτοεξυγίανση του εδάφους που έχει ρυπανθεί από βαριά μέταλλα, αποκτά ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία (EPA, 2000). Τα δέντρα αποτελούν μία οικολογικά υγιή και βιώσιμη λύση χαμηλού κόστους, για την αποκατάσταση του εδάφους, ειδικά όταν είναι αντισυμβατικό να χρησιμοποιηθούν άλλες μέθοδοι επεξεργασίας ή όταν δεν υπάρχει καμία χρονική πίεση για την επαναχρησιμοποίηση του εδάφους. Τα οφέλη μπορούν να προκύψουν κυρίως από τη σταθεροποίηση του εδάφους και των αποβλήτων, ή από την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος (Pulford, 2003).

Σε πολύ ρυπασμένα εδάφη, ή σε περιοχές μεταλλίων, η φύτευση δέντρων μπορεί να παρεμποδιστεί από τις υψηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων. Κάτω από τέτοιες συνθήκες η ακινητοποίηση της ρίζας, που θα προστάτευε κανονικά το φυτό, μπορεί να μην είναι σε θέση να αποτρέψει τη μεταφορά υψηλών συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων στα εναέρια μέρη των φυτών. Σε λιγότερο ρυπασμένα εδάφη άλλοι παράγοντες μπορούν να περιορίσουν την ανάπτυξη των φυτών όπως είναι η ανεπάρκεια θρεπτικών στοιχείων κυρίως αζώτου, φωσφόρου και καλίου, η μικρή ιδατοϊκανότητα, ο φτωχός αερισμός ή παρεμπόδιση στη διεύδυση της ρίζας δηλαδή

η συμπίεση του εδάφους, η οξύτητα και η αλατότητα. Όμως ορισμένα είδη δένδρων αναπτύσσονται κάτω από οριακές κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες, όπως για παράδειγμα η ιτιά η οποία επιβιώνει σε φτωχά εδάφη με έλλειψη νερού και θρεπτικών στοιχείων αναστέλλοντας την ανάπτυξη της.

Τα δέντρα συνεισφέρουν στη σταθεροποίηση του εδάφους διότι έχουν ογκώδες ριζικό σύστημα και δεσμεύουν το έδαφος, μειώνοντας τη διάβρωση του υποστρώματος από τον αέρα και το νερό. Επιπλέον, η προσρόφηση νερού από τα δέντρα μειώνει την επιφανειακή απορροή και την κατακόρυφη διήθηση του νερού με αποτέλεσμα να μειώνεται η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων προς τα κατώτερα εδαφικά στρώματα και τα υπόγεια και επιφανειακά νερά.



Εικόνα 11 Το ριζικό σύστημα των δένδρων σε σχέση με άλλα φυτά (Mulligan et al., 2001).

Τα δέντρα μπορούν να σταθεροποιήσουν τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος προκαλώντας χημικές αλλαγές και μετατρέποντας τα σε λιγότερο βιοδιαθέσιμες μορφές. Για παράδειγμα ο μόλυβδος μπορεί να ακινητοποιηθεί από το σχηματισμό χλωροπυρομορφίτη (φωσφορικό άλας μολύβδου) στο έδαφος και μέσα στις ρίζες των δέντρων.

Τα δέντρα τα οποία χρησιμοποιούνται για φυτοεξυγίανση εδαφών από βαρέα μέταλλα πρέπει να μπορούν να αναπτύσσονται σε φτωχά εδάφη από άποψης θρεπτικών στοιχείων, να έχουν βαθύ ριζικό σύστημα, γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης και μεγάλη ανθεκτικότητα στα τοξικά μέταλλα.

Τα κυριότερα είδη δέντρων που χρησιμοποιούνται στη φυτοεξυγίανση ανήκουν στα γένη *Salix* (ιτιά), *Betula* (σημύδα), *Populus* (Λεύκα), *Alnus* (σκληθήρα) και *Acer* (συκιά, πλάτανος) (Pulford, 2003).

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται η φύτευση δένδρων (κυρίως ιτιές και λεύκες) στις νησίδες και περιφερειακά των αυτοκινητόδρομων για την μείωση της τοξικής οδικής ρύπανσης που οφείλεται στην κίνηση των τροχοφόρων οχημάτων. Τα κύρια μέταλλα που προκαλούν ρύπανση είναι ο μόλυβδος και το κάδμιο.



Εικόνα 12. Φυτά του γένους *Salix* στις πλευρές αυτοκινητόδρομου.

A) Ανθεκτικότητα των δένδρων στα βαρέα μέταλλα

Οι δενδρώδεις καλλιέργειες είναι πιο ανθεκτικές από τις ποώδεις καλλιέργειες στις υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Τα δέντρα, σε αντίθεση με τα ποώδη φυτά, μπορούν να επιβιώσουν σε ρυπασμένα εδάφη χωρίς να εμφανίζουν συμπτώματα τοξικότητας και να αναπτύσσονται με ένα πολύ μειωμένο ποσοστό αύξησης.

Η ανθεκτικότητα των δένδρων οφείλεται στην περιορισμένη θέση των μετάλλων στις ρίζες και τη χαμηλή μετακίνηση τους προς στο φύλλωμα. Τα δένδρα αναπτύσσουν μηχανισμούς ανθεκτικότητας που έχουν γενετική βάση. Ο γονότυπος των δέντρων επιτρέπει την ανακατανομή των ριζών στις λιγότερες ρυπασμένες ζώνες του εδάφους και συντελεί στην επιβίωση των δέντρων στις μεταλλορυπασμένες περιοχές. Επίσης διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι η προσαρμογή των δέντρων στο εδαφικό περιβάλλον τους έχει μεγάλη σπουδαιότητα και είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την επιβίωση των δέντρων. Άλλοι παράγοντες που αυξάνουν την ανθεκτικότητα των δένδρων είναι η επάρκεια θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος και οι μυκόριζες (μύκητες που συμβιώνουν στις ρίζες των φυτών) οι οποίες διαχωρίζουν τα μεταλλικά ιόντα και επηρεάζουν τη πρόσληψη τους από τα φυτά.

Εκτός όμως από την ανθεκτικότητα των δένδρων για τους σκοπούς της φυτοεξυγίανσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η ικανότητα συσσώρευσης των μετάλλων στους ιστούς (δηλαδή το ποσό του μετάλλου που απορροφάται από το έδαφος) καθώς και η παραγωγή βιομάζας του δένδρου. Η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα δέντρα και η συσσώρευση τους στους φυτικούς ιστούς δέντρων ποικίλει σημαντικά σύμφωνα με την πηγή ρύπανσης των μετάλλων και τις συνθήκες της περιοχής (Pulford, 2003).

B) Κατανομή των βαρέων μετάλλων στα μέρη του δένδρου

Τα δέντρα διαφέρουν στη δυνατότητά τους να μεταφέρουν τα βαριά μέταλλα από τη ρίζα στο βλαστό. Σε σπορόφυτα συκιάς, που αναπτύσσονται σε εδάφη εγκαταλελειμμένων ορυχείων που έχουν βελτιωθεί με ενεργό λάσπη, βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στους μίσχους και τα φύλλα ήταν μικρότερες από αυτές της ρίζας. Επίσης από αναλύσεις που έγιναν στον ιστό συκιών και σημύδων βρέθηκε ότι το χρώμιο, ο μόλυβδος και ο χαλκός συσσωρεύονται κυρίως στις ρίζες δέντρων. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου ήταν υψηλότερες στο φλοιό. Από πολυάριθμες μελέτες που έχουν γίνει σε φυτά λεύκας παρουσιάζεται συσσώρευση καδμίου και ψευδαργύρου στο φύλλωμα. Για διάφορα είδη ιτιάς μεγαλύτερη συγκέντρωση χαλκού, μόλυβδου και χρωμίου βρέθηκε κυρίως στους μίσχους, ενώ ο ψευδάργυρος, το χρώμιο και το νικέλιο ήταν στα φύλλα (Hasselgren 1999).

Η κατανομή των μετάλλων μέσα στο μίσχο του δένδρου μπορεί να ποικίλει. Από ταξινόμηση που έγινε σε 20 ποικιλίες ιτιάς οι οποίες αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένα εδάφη, οι ιτιές χωρίστηκαν σε δύο ομάδες, σε αυτές που συσσωρεύσαν χαλκό και νικέλιο στην υπέργεια βιομάζα τους και είχαν μειωμένη παραγωγικότητα και σε άλλες που δεν συσσωρεύαν. Οι συγκεντρώσεις στους φλοιούς όλων των βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν βρέθηκαν να είναι μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις στο ξύλο του ίδιου φυτού (Pulford et al. 2002).

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού και του ψευδαργύρου βρέθηκαν για να ποικίλλουν μεταξύ των μερών του δένδρου σε οκτώ είδη *Salix* που μελετήθηκαν (Nissen et al. 1997). Τα είδη δεν παρουσίασαν το ίδιο τρόπο πρόσληψης των δύο μετάλλων. Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου ήταν αρκετά υψηλότερες στα φύλλα και στο φλοιό. Η κατανομή των μετάλλων μεταξύ των ιστών μπορεί να αλλάξει καθώς αυξάνονται τα επίπεδα των μετάλλων στο έδαφος.

Το ξύλο, ο φλοιός και ο ετήσιος ιστός αύξησης αποτελούν σημαντικούς αποθηκευτικούς χώρους για τα βιοδιαθέσιμα μέταλλα. Τα συσσωρευμένα μέταλλα μπορούν να ακινητοποιηθούν στα ανενεργά τμήματα του φυτού, όπως είναι το ξύλο για μεγάλες χρονικές περιόδους (Lepp, 1996).

Γ) Φυτοεξυγίανση με ιτιά (*Salix spp.*)

Το γένος *Salix* ανήκει στη βοτανική οικογένεια *Salicaceae*. Υπάρχουν 400 είδη ιτιάς, με περισσότερα από 200 υβρίδια. Η πλειοψηφία του γένους *Salix* αναπτύσσεται σε πεδινούς βιότοπους. Ο μεγάλος αριθμός ειδών και υβριδίων *Salix* συνιστούν μια ευρεία γενετική παραλλακτικότητα μέσα στο γένος. Υπάρχουν αναρριχώμενες μορφές όπως το *Salix repens* και θαμνώδεις όπως το *Salix aurita*. Τα περισσότερα είδη είναι μικρά πολύμιστα δέντρα όπως το *Salix caprea* και το *Salix cinerea*. Μερικά είδη είναι μεγάλα μονόκορμα δέντρα και φθάνουν σε ύψος πάνω από 20 μέτρα όπως το *Salix alba*. Σχεδόν όλοι, οι κλάδοι και οι βλαστοί μπορούν εύκολα να ριζοβολήσουν στο έδαφος.

Πολλά είδη, όπως το *S. caprea* και το *S. cinerea*, καθώς και το υβρίδιο *S. viminalis*, είναι ανθεκτικά σε ακραίες εδαφολογικές συνθήκες και αυτό συμβαίνει διότι τα περισσότερα είδη είναι σε θέση να ανεχτούν τις μεγάλες περιόδους ξηρασίας. Οι χαμηλές απαιτήσεις του μόνιμου ριζικού συστήματος για νερό μειώνουν τον

κίνδυνο εκχύλισης των βαρέων μετάλλων. Τα θαμνώδη είδη *Salix*, παρουσιάζουν ταχεία ανάπτυξη, καλή ριζοβολία, μεγάλη παραγωγή βιομάζας, υψηλή πρόσληψη θρεπτικών στοιχείων, μεγάλο ποσοστό εξατμισοδιαπνοής και ορισμένα είδη συγκεντρώνουν και σταθεροποιούν υψηλές ποσότητες βαρέων μετάλλων κατά τις περιόδους ξηρασίας.

Διακρίνονται δύο κατηγορίες *Salix* όσο αφορά την πρόσληψη των μετάλλων. Οι ιτιές που συσσωρεύουν σχετικά υψηλά ποσά μετάλλων στην εναέρια βιομάζα τους και πρέπει να συγκομίζονται και οι ιτιές που επιζούν στο ρυπασμένο έδαφος με ελάχιστη πρόσληψη μετάλλων στους εναέριους ιστούς τους. Για εδάφη με υψηλά επίπεδα ρύπανσης βαρέων μετάλλων είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται είδη ιτιάς που σταθεροποιούν τα βαρέα μέταλλα στο ριζικό τους σύστημα. Αντίθετα σε εδάφη με χαμηλότερα επίπεδα ρύπανσης πρέπει να χρησιμοποιούνται είδη ιτιάς που συσσωρεύουν τα μέταλλα στους εναέριους ιστούς τους και κατόπιν να συγκομίζονται και να διατείθονται κατάλληλα, διαφορετικά τα βαρέα μέταλλα θα επιστρέφουν στο έδαφος και θα ανακυκλώνονται λόγω της αποσύνθεσης των βλαστών και των φύλλων.

3.9.2 Φυτοεξυγίανση με ποώδεις καλλιέργειες

Τα ποώδη φυτά είναι κυρίως μονοετή φυτά με υδαρό μη ξυλοποιημένο βλαστό και σχετικά ρηχό ριζικό σύστημα. Η ανάπτυξη αυτών των φυτών σε ρυπασμένη περιοχή από μέταλλα περιορίζεται από την τοξικότητα που πιθανώς μπορεί να προκαλέσει το μέταλλο, καθώς και από την έλλειψη θρεπτικών στοιχείων και ιδιαιτέρως του αζώτου, του φωσφόρου και του καλίου. Τα φυτά που επιλέγονται για φυτοεξυγίανση πρέπει να είναι ανθεκτικά στα μέταλλα και να έχουν περιορισμένες απαιτήσεις σε θρεπτικά στοιχεία και νερό. Επίσης, επειδή τα ποώδη φυτά έχουν γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης πολλές φορές κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη βελτιωτικών εδάφους όπως οργανικής ουσίας και λιπάσματος.

Πολλά είδη από τα ποώδη φυτά που αναπτύσσονται σε ρυπασμένες από βαρέα μέταλλα περιοχές είναι αυτοφυή. Τα κυριότερα είδη ανήκουν στις βοτανικές οικογένειες Graminae, Poaceae, Violaceae, Fabaceae και Brassicaceae (Brooks et al., 1998). Τα είδη που συναντιούνται πιο συχνά είναι τα *Anthoxanthum odoratum*, *Agrostis canina*, *Agrostis capillaries*, *Agrostis stolonifera*, *Holcus lanatus*, *Silene vulgaris* και *Viola calaminaria*. Τα ποώδη φυτά έχουν μικρό βιολογικό κύκλο και

πρέπει να απομακρύνονται έγκαιρα από το έδαφος, πριν την μάρανση τους διότι η παραμονή τους οδηγεί στην ανακύκλωση των μετάλλων στο έδαφος με την αποσύνθεση της βιομάζας τους μετά την ολοκλήρωση του βιολογικού τους κύκλου.

3.9.3 Καλλιεργητικές τεχνικές για την βελτιστοποίηση της φυτοεξυγίανσης

A) Επιλογή φυτού

Η επιλογή φυτών για φυτοεξυγίανση είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που επιδρά στην έκταση της απομάκρυνσης των μετάλλων. Η φυτοεξυγίανση πρέπει να είναι συμβατή με την προστασία του οικοσυστήματος. Τα γηγενή φυτικά είδη προτιμώνται γιατί εξασφαλίζουν αρμονία στο οικοσύστημα. Για να αποφευχθεί η διάδοση των ζιζανίων, προτιμώνται οι καλλιέργειες αν και μερικές αποτελούν τροφή για τα ζώα. Το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων εξαρτάται από τη βιομάζα των καλλιεργειών, από τη συγκέντρωση των μετάλλων στη συγκομιζόμενη βιομάζα καθώς και από τα φυτά αν είναι υπερσυσσωρευτές βαρέων μετάλλων ή όχι. Τα φυτά υπερσυσσωρευτές έχουν τη δυνατότητα να συγκεντρώνουν υψηλά επίπεδα μετάλλων. Όμως, η χρήση τους περιορίζεται από το μικρό τους μέγεθος και τον αργό ρυθμό ανάπτυξης. Στα κοινά είδη, η μικρή δυνατότητα για βιοσυσσώρευση μετάλλων αντισταθμίζεται συχνά από την παραγωγή σημαντικής ποσότητας βιομάζας (Ebbs et al., 1997). Η χρήση υπερσυσσωρευτών αποτελεί πλεονέκτημα, γιατί τα φυτά αυτά παράγουν χαμηλότερη βιομάζα και η διάθεση της είναι πιο εύκολη.

Για τον μόλυβδο δεν έχει βρεθεί κανένα φυτικό είδος υπερσυσσωρευτή, αλλά κάποια φυτά όπως το *Apocynum cannabinum*, το *Carduus nutans*, το *Ambrosia artemisiifolia*, και το *Commelina communis* δείχνουν να έχουν ιδιότητες συσσώρευσης (Berti and Cunningham, 1993). Διάφορες τεχνικές, όπως η προσθήκη χηλικών ενώσεων, εφαρμόζονται προκειμένου να αυξηθεί η δυνατότητα πρόσληψης του μολύβδου από τα φυτά.

Τα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους είναι επίσης σημαντικά για την επιλογή των φυτών που θα εξυγιάνουν το έδαφος. Για παράδειγμα, για την επανόρθωση επιφανειακών εδαφών χρησιμοποιούνται φυτά με ρηχό ριζικό σύστημα, ενώ τα βαθύρριζα φυτά χρησιμοποιούνται για βαθύτερη ρύπανση.

B) Εδαφική λίπανση και βελτίωση

Η φυτοεξυγίανση εξαρτάται κυρίως από τις αγρονομικές πρακτικές που εφαρμόζονται στο πεδίο εφαρμογής της. Η οξύνιση του εδάφους οδηγεί σε μεγαλύτερη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων, η οποία μπορεί να επιτευχθεί για παράδειγμα με την χρήση $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ως εδαφική προσθετική ουσία και παρέχει πολύτιμα θρεπτικά στοιχεία (N και S) στο έδαφος. Πρέπει να σημειωθεί ότι ενδέχεται να υπάρξουν μερικές αρνητικές συνέπειες που συνδέονται με την εδαφική οξύνιση. Για παράδειγμα, λόγω της αυξανόμενης διαλυτότητας μερικά τοξικά μέταλλα μπορεί να διηθηθούν προς τα υπόγεια νερά δημιουργώντας έναν πρόσθετο περιβαλλοντικό κίνδυνο.

Το έδαφος για να επαναφυτευτεί πρέπει να ασβεστωθεί για να αυξηθεί το pH του. Η προσθήκη ασβεστίου όμως μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα, διότι μειώνει την διαλυτότητα των μετάλλων στο έδαφος. Μια παρόμοια επίδραση αναμένεται μετά από την προσθήκη οργανικών λιπασμάτων. Επιπλέον η αύξηση του pH μπορεί να ευνοήσει επίσης, το σχηματισμό υδροξυδίωντων των μετάλλων, που είναι ιδιαίτερα δυσδιάλυτες μορφές στο έδαφος.

Ο φώσφορος είναι ένα σημαντικό μακροθρεπτικό στοιχείο για τα φυτά και αυτά αντιδρούν θετικά στην προσθήκη φωσφορικών λιπασμάτων, με αποτέλεσμα την αύξηση της παραγόμενης βιομάζας. Ωστόσο η προσθήκη P εμποδίζει την πρόσληψη κάποιων μετάλλων, όπως του μολύβδου, εξαιτίας της καθίζησης του με την μορφή πυρομορφίτη και χλώροπυρομορφίτη. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με προσθήκη φυτικών υπολειμμάτων στο έδαφος, ως λίπανση.

Όπως έχει αναφερθεί για να αυξηθεί η διαλυτότητα και η βιοδιαθεσιμότητα ορισμένων δυσμετακίνητων μετάλλων στο έδαφος όπως ο μολύβδος προστίθενται χηλικές ενώσεις και κυρίως EDTA. Η προσθήκη τέτοιων ενώσεων απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή διότι υπάρχει πιθανότητα διήθησης των τοξικών μετάλλων προς τον υδροφόρο ορίζοντα.

Γ) Σπορά

Η έκταση της εξαγωγής των μετάλλων εξαρτάται από το ποσό της βιομάζας που παράγεται. Ένας σημαντικός παράγοντας που ελέγχει την παραγωγή βιομάζας είναι πυκνότητα της φυτείας (αριθμός φυτών/ m^2). Η πυκνότητα έχει επιπτώσεις και στην παραγωγή ανά φυτό και στην παραγωγή ανά στρέμμα. Γενικά, η υψηλότερη

πυκνότητα τείνει να ελαχιστοποιήσει την παραγωγή ανά φυτό και να μεγιστοποιήσει την παραγωγή ανά στρέμμα. Η πυκνότητα είναι επίσης πιθανό να έχει επιπτώσεις στην ανάπτυξη των φυτών. Για παράδειγμα, σε υψηλότερη πυκνότητα, τα φυτά θα ανταγωνιστούν εντονότερα για το φως. Κατά συνέπεια, περισσότεροι πόροι (θρεπτικές ουσίες και ενέργεια) θα διατεθούν για την αύξηση των φυτών εις βάρος των αναπτυξιακών διαδικασιών (άνθιση). Επιπλέον, η απόσταση μεταξύ των φυτών είναι πιθανό να έχει επιπτώσεις στην διαμόρφωση του ριζικού συστήματος, με επακόλουθες επιπτώσεις στην πρόσληψη μετάλλων.

Δ) Αμειψισπορά (Εναλλαγή καλλιεργειών)

Μια άλλη καλλιεργητική τεχνική, είναι η αμειψισπορά. Λόγω του πολλαπλασιασμού των ζιζανίων, των εχθρών και των ασθενειών, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν σημαντική μείωση της παραγωγής, οι καλλιέργειες, συμπεριλαμβανομένου εκείνων που χρησιμοποιούνται για φυτοεξυγίανση, πρέπει να εναλλάσσονται. Για μακροχρόνιες εφαρμογές, όπως είναι η φυτοεξυγίανση, είναι δύσκολο να επιτευχθεί αποτελεσματική απομάκρυνση των μετάλλων, με χρήση φυτών σε μονοκαλλιέργεια. Η εναλλαγή των φυτών είναι ακόμη πιο σημαντική, όταν φυτεύονται πολλές καλλιέργειες ετησίως (Lasat, 2001).

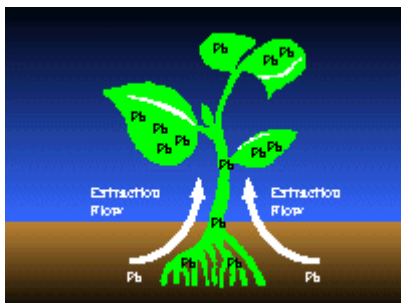
Ε) Διατήρηση της καλλιέργειας: έλεγχος των ζιζανίων και άρδευση

Ο έλεγχος των ζιζανίων και η άρδευση είναι σημαντικές καλλιεργητικές τεχνικές. Τα ζιζάνια μπορούν να ελεγχθούν με μηχανικές ή χημικές μεθόδους. Τα ζιζανιοκτόνα μπορούν να εφαρμοστούν πριν ή μετά την φύτευση. Η εφαρμογή των προφυτρωτικών ζιζανιοκτόνων εξασφαλίζει τον καλό έλεγχο των ζιζανίων, την γρήγορη εμφάνιση, και την ανάπτυξη των επιλεγμένων φυτών. Τα μεταφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα ελέγχουν τα ζιζάνια που εμφανίζονται αργότερα, στην εποχή ανάπτυξης.

Επειδή η λήψη μετάλλων από τις ρίζες εξαρτάται από τη μετακίνηση του εδαφικού διαλύματος από το έδαφος στην επιφάνεια της ρίζας, η διατήρηση μιας επαρκούς εδαφολογικής υγρασίας, είναι σημαντική. Ανάλογα με το τοπικό κλίμα της περιοχής, η άρδευση απαιτείται για να επιτευχθεί επαρκής εδαφική υγρασία. Ο όγκος του νερού πρέπει να αντισταθμίσει τις απώλειες της εξατμισοδιαπνοής. Η υπερβολική παροχή νερού μπορεί επίσης να περιορίσει την ανάπτυξη της ρίζας και να μειώσει τον ρυθμό πρόσληψης των μετάλλων.

3.9.4 Πρόσληψη μολύβδου από τα φυτά και φυτοεξυγίανση

Η διαλυτότητα, η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα του μολύβδου στο έδαφος είναι χαμηλές (Alloway, 1995). Ο μολύβδος συσσωρεύεται κυρίως στις ρίζες ενώ η μεταφορά του στο υπέργειο τμήμα του φυτού είναι περιορισμένη.



Σχήμα 24 Απορόφηση μολύβδου από τα φυτά(<http://www.phytotech.com/index.html>).

Η πρόσληψη του μολύβδου από τα φυτά, εξαρτάται εκτός από τη συγκέντρωση του στο εδαφικό διάλυμα και από τις συγκεντρώσεις των άλλων μετάλλων. Μεταξύ του μολύβδου και των άλλων βαρέων μετάλλων όπως είναι το κάδμιο (Cd) και ο ψευδάργυρος (Zn), έχουν παρατηρηθεί αρνητικές αλληλεπιδράσεις. Έντονος ανταγωνισμός παρατηρείται κυρίως μεταξύ του μολύβδου και του ψευδαργύρου (Zn) και αφορά τη μεταφορά και των δύο αυτών στοιχείων από τις ρίζες προς το υπέργειο τμήμα των φυτών. Επίσης, ανταγωνιστικές σχέσεις εμφανίζονται μεταξύ του μολύβδου και του ασβεστίου (Ca) λόγω παρόμοιας φυσιολογικής συμπεριφοράς μέσα στο φυτό. Οι επιθυμητές συγκεντρώσεις φωσφόρου (P) μειώνουν την τοξικότητα του μολύβδου εξαιτίας της ικανότητας του Pb να σχηματίζει αδιάλυτες φωσφορικές ενώσεις στους φυτικούς ιστούς όπως και στο έδαφος, ενώ το θείο (S) παρεμποδίζει τη μετακίνηση του μολύβδου από τις ρίζες προς τους βλαστούς. Η έλλειψη θείου αυξάνει σε μεγάλο βαθμό την κινητικότητα του μολύβδου στο υπέργειο τμήμα του φυτού (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Ελάχιστα είναι τα φυτικά είδη που συσσωρεύουν μολύβδο στην υπέργεια βιομάζα τους. Τα κυριότερα φυτά που χρησιμοποιούνται για την φυτοεξυγίανση των ρυπασμένων με μολύβδο εδαφών είναι τα ακόλουθα. Είδη της βοτανικής οικογένειας Brassicaceae (σταυρανθή) και κυρίως φυτά που ανήκουν στο γένος *Brassica*, με πιο γνωστό το είδος *Brassica juncea* (ινδικό σινάπι) και τα *Brassica nigra* και *Brassica hirta*. Άλλα είδη αυτής της οικογένειας είναι το *Arabidopsis thaliana* (κάρδαμο) και το *Raphanus sativus* (κοινώς ραπάνι). Από την οικογένεια Poaceae το πιο γνωστό είδος είναι το *Zea mays* (αραβόσιτος). Επίσης ένα ιδιαίτερα ανθεκτικό φυτό στον μολύβδο είναι το *Cannabis sativa* (κάνναβη) της οικογένειας Cannabaceae. Από την

οικογένεια Asteraceae τα πιο γνωστά είδη είναι τα *Helianthus annuus* (ηλιοτρόπιο) και *Abrosia artemisifolia* (αμβροσία). Από την οικογένεια των ψυχανθών (Fabaceae ή Leguminosae) τα πιο γνωστά είδη που χρησιμοποιούνται για την εξυγίανση του εδάφους από μόλυβδο είναι τα *Medicago sativa* (μηδική), *Vicia faba* (κίτρινο λούπινο), *Pisum sativum* (αρακάς) και *Phaseolus vulgaris* (κοινό φασόλι) (Piechalak et al., 2002).

Παρακάτω απεικονίζονται τα φυτά που χρησιμοποιούνται για την φυτοεξυγίανση του μλύβδου.



Εικόνα 13 *Brassica juncea* (www.mobot.org/gardeninghelp/plantfinder/codea/A669.shtml)



Εικόνα 14 Zea mays ([www.grains.org/grains/ corn.html](http://www.grains.org/grains/corn.html))



Εικόνα 15 *Ambrosia artemisifolia*
([http://botit.botany.wisc.edu:16080/images/401/Magnoliophyta/Magnoliopsida/Asteridae/Asteraceae_\(Compositae\)/Ambrosia/Ambrosia_artemisiifolia/Plant_KS.html](http://botit.botany.wisc.edu:16080/images/401/Magnoliophyta/Magnoliopsida/Asteridae/Asteraceae_(Compositae)/Ambrosia/Ambrosia_artemisiifolia/Plant_KS.html))



Εικόνα 16 Brassica hirta
(http://botit.botany.wisc.edu/images/401/Magnoliophyta/Magnoliopsida/Dilleniidae/Brassicaceae/Brassica/Brassica_hirta/inflorescence_RK.html)



Εικόνα 17 *Helianthus annuus* (www.botgard.ucla.edu/.../Helianthus/b1235tx.html, www.kepu.com.cn/gb/lives/plant/interest/ydzw004.html)



Εικόνα 18 *Brassica nigra*
(<http://linnaeus.nrm.se/flora/di/brassica/brass/brasnig1.jpg>)



Εικόνα 19 *Cannabis sativa*
(www.usdoj.gov/dea/pubs/intel/99024/99024.html)



Εικόνα 20 *Phaseolus vulgaris* (www.g-netz.de/gartenbohne/gartenbohne_bilder.shtml)



Εικόνα 21 *Medicago sativa* (www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/gallery/pictures/medsat.htm)



Εικόνα 22 Vicia faba
 (linnaeus.nrm.se/flora/di/
 faba/vicia/vicifab1.jpg)



Εικόνα 23 Pisum sativum
 (linnaeus.nrm.se/flora/di/
 faba/pisum/pisusat.html)



Εικόνα 24 Pisum sativum (www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/gallery/
 pictures/pisumsat.htm)



Εικόνα 25 *Raphanus sativus* ([www.css.orst.edu/weeds/ Wild_raddish/plant.jpg](http://www.css.orst.edu/weeds/Wild_raddish/plant.jpg))



Εικόνα 26 *Arabidopsis thaliana* (www.enn.com/news/enn-stories/2001/05/05102001/mars_43345.as)

4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ

Η αξιολόγηση των μεθόδων αποκατάστασης πρέπει να περιλάβει διάφορες προσεγγίσεις για την διαχείριση των τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων. Η πιο επιθυμητή προσέγγιση είναι να αποτραπεί η ρύπανση, να αποφευχθεί η παραγωγή αποβλήτων, ή να ανακυκλώνονται μέσα στη διαδικασία. Η αμέσως επόμενη επιθυμητή προσέγγιση είναι να υποβληθούν σε επεξεργασία τα απόβλητα για να δώσουν ένα χρήσιμο προϊόν. Οι προσεγγίσεις επεξεργασίας πρέπει να επιλεχθούν μόνο αν δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί η ελαχιστοποίηση και η ανακύκλωση της ρύπανσης.

Οι συμβατικές τεχνολογίες για την αποκατάσταση των περιοχών από τα βαρέα μέταλλα είναι τα εμπόδια συγκράτησης και επεξεργασία S/S που χρησιμοποιεί τσιμέντο πόρτλαντ ή τους παρόμοια συνδετικά υλικά. Όταν εφαρμόζονται σωστά, αυτές οι τεχνολογίες μειώνουν αποτελεσματικά την κινητικότητα των μεταλλικών ρυπαντών. Αυτές οι τεχνολογίες ακινητοποίησης, εντούτοις, ταξινομούνται χαμηλότερα στην ιεραρχία της διαχείρισης αποβλήτων. Κανένα από τα απόβλητα δεν ανακυκλώνεται, και ο όγκος αυξάνεται στις περισσότερες εφαρμογές. Όμως σύμφωνα με την Ε.Ρ.Α. οι παραπάνω τεχνολογίες μπορούν να θεωρηθούν καινοτόμες λόγω των καινοτόμων συνδετικών υλικών που χρησιμοποιούν.

Γενικά είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται οι καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας διότι στοχεύουν στην ανακύκλωση των αποβλήτων καθώς και στη μείωση του όγκου, της τοξικότητας και της κινητικότητας τους. Η αξιολόγηση των καινοτόμων τεχνολογιών πρέπει να εξετάσει την αποτελεσματικότητα, την εφαρμοσημότητα, και το κόστος. Μια καινοτόμος τεχνολογία πρέπει να επιλεχτεί αν μπορεί να εφαρμοστεί: (1) με λιγότερο κόστος, (2) με τις λιγότερο δυσμενείς επιδράσεις και (3) για να επιτευχθεί η διαχείριση μιας περιοχής αποτελεσματικότερα από άλλες μεθόδους. Η εφαρμογή των καινοτόμων τεχνολογιών πρέπει επίσης να εξετάσει τους πρόσθετους κινδύνους των ελλειμμάτων αποδοτικότητας ή των απροσδόκητων δαπανών.

4.1 Γενικά κριτήρια για την επιλογή της τεχνολογίας

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα γενικά κριτήρια που απαιτούνται για την επιλογή της τεχνολογίας για την αποκατάσταση των μεταλλορυπασμένων περιοχών. Οι πληροφορίες που παρέχουν τα κριτήρια χρησιμοποιούνται σε διάφορα στάδια

κατά τη διάρκεια ενός προγράμματος. Τα κριτήρια παρουσιάζονται για να δώσουν γενικές πληροφορίες για τις τεχνολογίες, πληροφορίες για τη δειγματοληψία των αποβλήτων, το χαρακτηρισμό αποβλήτων, τα χαρακτηριστικά περιοχών και για την εξασφάλιση ποιότητας και τον ποιοτικό έλεγχο. Παρακάτω περιγράφονται οι πέντε μεγάλες κατηγορίες που κατατάσσονται τα γενικά κριτήρια επιλογής της τεχνολογίας.

A) Γενικές πληροφορίες για την επιλογή της τεχνολογίας

1. Οι επιλεγμένες μέθοδοι πρέπει να προστατεύουν την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.
2. Οι επιλεγμένες μέθοδοι πρέπει να καλύπτουν τις εφαρμόσιμες, σχετικές ή κατάλληλες απαιτήσεις.
3. Οι επιλεγμένες μέθοδοι πρέπει να μειώνουν την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων, την τοξικότητα και τον όγκο τους.
4. Οι επιλεγμένες μέθοδοι πρέπει να ελαχιστοποιούν τις επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.
5. Οι επιλεγμένες μέθοδοι πρέπει να διατηρούν χαμηλό υπολειμματικό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.
6. Οι επιλεγμένες μέθοδοι πρέπει να επιτρέπουν την αποτελεσματική και οικονομικά αποδοτική εφαρμογή στο πεδίο.
7. Οι επιλεγμένες μέθοδοι πρέπει να λαμβάνουν την κρατική αποδοχή.
8. Οι επιλεγμένες μέθοδοι πρέπει να λαμβάνουν την κοινοτική αποδοχή.
9. Οι παρεμβάσεις και τα χημικά ασυμβίβαστα πρέπει να εξετάζονται ως τμήμα της τεχνολογίας επεξεργασίας.
10. Τα επεξεργασμένα απόβλητα πρέπει να είναι συμβατά με την προγραμματισμένη τελική χρήση.
11. Οι δαπάνες επεξεργασίας να είναι γνωστές και να είναι ανταγωνιστικές με άλλες μεθόδους επεξεργασίας και διάθεσης.

12. Η διαδικασία επεξεργασίας να έχει ένα αποδεδειγμένο αρχείο διαδρομής σε παρόμοια απόβλητα.

13. Πρέπει να υπάρχει ένα περιθώριο ασφάλειας στη πληροφορία αποδοτικότητας σε σύγκριση με τα κριτήρια απόδοσης.

14. Η διαδικασία πρέπει να είναι εφαρμόσιμη στο πεδίο.

15. Τα απόβλητα πρέπει να υπόκεινται σε ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση.

Β) Γενική δειγματοληψία αποβλήτων

1. Πρέπει να γίνονται προκαταρκτικές μελέτες στο πεδίο.

2. Για την δειγματοληψία αποβλήτων - τα δείγματα των αποβλήτων να απεικονίζουν ακριβώς τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά ολόκληρου του όγκου τους.

3. Οι διαδικασίες δειγματοληψίας αποβλήτων να τεκμηριώνονται σύμφωνα με την καθοδήγηση SW-846.

4. Οι θέσεις δειγματοληψίας να οργανώνονται στατιστικά.

5. Η μεταβλητότητα των δειγμάτων να εξετάζεται με βάση τη στατιστική ανάλυση.

6. Να γίνεται σύνθεση των δειγμάτων πριν από την ανάλυση.

7. Να προϋπάρχει καθαρισμός των δειγμάτων πριν από την ανάλυση.

8. Διαθέσιμο υλικό ικανοποιητικό για πιλοτικής κλίμακας εξέταση.

9. Το υλικό να αρχειοθετείται για πιθανές πρόσφατες δοκιμές.

Γ) Χαρακτηρισμός αποβλήτων

1. Χαρακτηρισμός αποβλήτων - πρέπει να υπάρχει μια επαρκής, στατιστικά έγκυρη βάση δεδομένων για να υποστηρίξει την επιλογή των τεχνολογιών επεξεργασίας.

2. Να υπάρχουν διαθέσιμες ιστορικές πληροφορίες.

3. Ο χαρακτηρισμός περιλαμβάνει μια "συνολική ανάλυση αποβλήτων" και για τους οργανικούς και τους ανόργανους ρύπους.

4. Πρέπει να γίνονται οι αναγκαίες χημικές αναλύσεις για να καθιερώσουν πιθανές παρεμβάσεις.

5. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των μη επεξεργασμένων αποβλήτων να έχουν μετρηθεί.

6. Αν το αρσενικό και το χρώμιο είναι μεταξύ των ρύπων, οι αριθμοί του σθένους τους πρέπει να έχουν καθοριστεί.

7. Να είναι γνωστά τα χαρακτηριστικά της υφής των αποβλήτων.

8. Να είναι γνωστό πόσο ετερογενής είναι η κατανομή του ρυπαντή μέσα στα απόβλητα.

9. Πρέπει να είναι γνωστό αν τα απόβλητα περιέχουν άλλους ειδικούς ρύπους υψηλού κινδύνου ή, όπως PCBs, διοξίνες, φυτοφάρμακα, ραδιονουκλείδια, ή κυανίδιο.

10. Αν ο υδράργυρος, το νικέλιο, ο κασσίτερος, το αρσενικό ή ο μόλυβδος είναι μεταξύ των ρύπων, οι αναλύσεις προγραμματίζονται και για οργανικές ουσίες.

Δ) Χαρακτηριστικές πληροφορίες της περιοχής

1. Χαρακτηρισμός περιοχών - τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά περιοχών να καθιερώνονται.

2. Ιστορικές πληροφορίες περιοχών (τύπος περιοχής, προηγούμενες δραστηριότητες, χημική χρήση, κ.λπ.).

3. Οι χρησιμότητες, η υποδομή και οι υπηρεσίες στο πεδίο να υποστηρίζουν την οργάνωση και τη λειτουργία του εξοπλισμού επεξεργασίας.

4. Να είναι οι απαραίτητοι πόροι κοντά στην περιοχή

- νερό, αέριο, ηλεκτρική ενέργεια

- προμήθειες και χημικές ουσίες
- εξοπλισμός
- διαδρομές πρόσβασης
- εγκαταστάσεις διάθεσης.

5. Το ποσοστό των αποβλήτων να εμφανίζεται πάνω από τον ανώτατο υδροφόρο ορίζοντα.

6. Ο συνολικός όγκος αποβλήτων να έχει υπολογιστεί.

7. Να είναι γνωστό αν η περιοχή είναι κοντά σε ευαίσθητες περιβαλλοντικά περιοχές όπως σε κοίτες, υδροβιότοπους, ή σε μέρη αναπαραγωγής προστατευμένων ειδών.

Ε) Εξασφάλιση ποιότητας /ποιοτικός έλεγχος

1. Εξασφάλιση ποιότητας /ποιοτικός έλεγχος -να είναι επαρκής για να καθορίσει και να τεκμηριώσει την ποιότητα των στοιχείων.

2. Το εργαστήριο που εκτελεί τις αναλύσεις στα μη επεξεργασμένα απόβλητα να κατέχει τα κατάλληλα προσόντα και πιστοποιήσεις.

3. Τα στοιχεία χαρακτηρισμού να συλλέγονται στο πλαίσιο ενός κατάλληλου προγράμματος εξασφάλισης ποιότητας /ποιοτικός έλεγχος.

4. Να υπάρχει ένας ικανοποιητικός αριθμός αντιγραφών που να αναλύεται για να επιτρέψει μια στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

4.2 Ειδικά κριτήρια για την επιλογή της τεχνολογίας

Τα χαρακτηριστικά των διαφόρων τεχνολογιών επηρεάζουν την αξιολόγηση της τεχνολογίας και αποτελούν μέρος των ειδικών κριτηρίων αξιολόγησης. Παρακάτω περιγράφονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα (χαρακτηριστικά) των τεχνολογιών που αναπτύχθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

A) Χαρακτηριστικά των φραγμάτων (εμποδίων)

i) Πλεονεκτήματα

- Τα καλύμματα επιφάνειας και τα κάθετα εμπόδια είναι σχετικά απλά και γρήγορα να εφαρμοστούν με χαμηλότερο κόστος (τα οριζόντια εμπόδια είναι χαρακτηριστικά δύσκολο να τοποθετηθούν κάτω από τα υπάρχοντα απόβλητα).
- Εφαρμόζονται για μεγάλες περιοχές ή όγκους αποβλήτων.
- Ο έλεγχος εφαρμοσμένης μηχανικής (συγκράτηση) επιτυγχάνεται.
- Το χαμηλό κύριο κόστος εφαρμογής, είναι πιο οικονομικό από την ανασκαφή και την αφαίρεση των αποβλήτων.
- Ποικίλα υλικά εμποδίων είναι εμπορικώς διαθέσιμα.

ii) Μειονεκτήματα

- Αποτελούν ένα προσωρινό μέτρο παρά μια μόνιμη αποκατάσταση, αλλά μπορεί να είναι μια τελική δράση αν τα μέταλλα είναι καλά ακινητοποιημένα και οι πιθανοί αποδέκτες (υδροφόρος ορίζοντας) βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση.
- Δεν αφαιρούν τη ρύπανση.
- Απαιτούν μακροπρόθεσμη συντήρηση και έλεγχο.
- Η κατασκευαστική διάρκεια του σχεδίου είναι αβέβαιη.
- Η κανονική επιθεώρηση και η συντήρηση απαιτούνται για να βεβαιώσουν τη μακροπρόθεσμη ακεραιότητα.

B) Χαρακτηριστικά της επεξεργασίας σταθεροποίησης / στερεοποίησης

i) Πλεονεκτήματα

- Μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε in situ είτε ex situ.

- Μπορεί να είναι (αλλά όχι πάντα) σχετικά ανέξοδη.
- Η *ex situ* επεξεργασία παρέχει υψηλή απόδοση (100 έως 200 κυβικές υάρδες /ημέρα ανά αναμίκτη) χρησιμοποιώντας χαμηλό εξοπλισμό κύριων δαπανών.
- Μπορεί ταυτόχρονα να διαχειριστεί μια ευρεία ποικιλία διαφορετικών ρύπων (αλλά η δυνατότητα για αλληλεπιδράσεις και ασυμβατότητα πρέπει να εξεταστεί).
- Μπορεί να αυξήσει το μέσο μέγεθος των μορίων για να μειώσει τη δυνατότητα για μοριακές εκπομπές.
- Η διαπερατότητα της αντιμετωπισμένης περιοχής μειώνεται σημαντικά. Η επαναβλάστηση απαιτεί την τοποθέτηση μιας εδαφολογικής κάλυψης ικανοποιητικού βάθους. Εντούτοις, οι ιδιότητες του σταθεροποιημένου υλικού μπορούν να κατασκευαστούν για να παραγάγουν μια άριστη υποβάση ή μια πλάκα για την επόμενη βιομηχανική χρήση στο πεδίο.
- Για την *in situ* S/S υπάρχουν λιγότερες εκπομπές αερίων και οι εκπομπές αερίων ελέγχονται ευκολότερα.

ii) Μειονεκτήματα

- Η χημεία των συνδετικών υλικών δεν είναι αποτελεσματική για όλα τα μέταλλα. Μπορεί να σταθεροποιήσει ένα μέταλλο και να αυξήσει ταυτόχρονα τη διαλυτότητα σε ένα άλλο (π.χ., το τσιμέντο θα ακινητοποιήσει τον Pb αλλά μπορεί να αυξήσει την κινητικότητα του As).
- Δεν μειώνει την ολική περιεκτικότητα των μετάλλων στα απόβλητα.
- Αύξηση του όγκου κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.
- Οι αμετάβλητες και οι ημιπτητικές οργανικές ουσίες είναι δύσκολο να διαχειριστούν και οι πτητικές οργανικές ουσίες δεν είναι εύκολο να αποκατασταθούν.

- Η αεριοποίηση και η εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων μπορούν να θέσουν έναν κίνδυνο κατά τη διάρκεια της μίξης των διαδικασιών. Η θερμότητα από τις εξωθερμικές αντιδράσεις ενυδάτωσης των συνδετικών υλικών μπορεί να επιταχύνει την απελευθέρωση των πτητικών ουσιών.
- Οι ξένες ύλες πρέπει να αφαιρεθούν πριν από την επεξεργασία.
- Τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα είναι δύσκολο να ακινητοποιηθούν.

Γ 1) Χαρακτηριστικά της ex situ υαλοποίησης

i) Πλεονεκτήματα

- Μπορεί ταυτόχρονα να διαχειρίζεται μια ευρεία ποικιλία οργανικών και ανόργανων ρύπων.
- Οι οργανικές ουσίες μπορούν να καταστραφούν από την πυρόλυση και την καύση κατά τη διάρκεια της υαλοποίησης.
- Το υαλοποιημένο προϊόν είναι ένα αδρανές, στεγανό στερεό που μειώνει την εκχύλιση των μετάλλων για τις μεγάλες χρονικές περιόδους.
- Ο όγκος των επεξεργασμένων υπολειμμάτων θα είναι χαρακτηριστικά μικρότερος από τον αρχικό όγκο αποβλήτων.
- Το υαλοποιημένο προϊόν αποβλήτων μπορεί ενδεχομένως να επαναχρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους.
- Έναντι της in situ υαλοποίησης, η ex situ υαλοποίηση επιτρέπει μεγαλύτερο έλεγχο των παραμέτρων επεξεργασίας.

ii) Μειονεκτήματα

- Η περιεκτικότητα σε υψηλή υγρασία αυξάνει τις δαπάνες αλλά δεν έχει επιπτώσεις στη δυνατότητα εφαρμογής. Γενικά, 20 -25% περιεκτικότητα σε υγρασία έχει προσδιοριστεί ως οικονομικώς συμφέρουσα.

- Απαιτείται προεπεξεργασία για τη μείωση του μεγέθους και την ταξινόμηση πριν από την υαλοποίηση με χαμηλή ένταση μίξης.
- Η περιεκτικότητα των αποβλήτων σε αρσενικό μπορεί να απαιτήσει την προεπεξεργασία για να παράγει μια λιγότερο πτητική μορφή.
- Οι αλογονομένες ενώσεις, τα αναγωγικά μέσα, και τα μέταλλα διαφορετικών τύπων ή υψηλών συγκεντρώσεων μπορούν να έχουν επιπτώσεις στην επεξεργασία ή την ποιότητα των προϊόντων. Ο υδράργυρος και το κάδμιο είναι δύσκολο να ενσωματώσουν και μειώνουν την ποιότητα των προϊόντων.

Γ 2) Χαρακτηριστικά της in situ υαλοποίησης

i) Πλεονεκτήματα

- Μπορεί ταυτόχρονα να διαχειριστεί μια ευρεία ποικιλία οργανικών και ανόργανων ρύπων.
- Γενικά εφαρμόσιμη μέθοδος στην επεξεργασία της ακόρεστης ζώνης.
- Οι οργανικές ουσίες μπορούν να καταστραφούν από την πυρόλυση και την καύση κατά τη διάρκεια της υαλοποίησης.
- Άριστη μακροπρόθεσμη διάρκεια του υαλοποιημένου προϊόντος.
- Ο όγκος των επεξεργασμένων υπολειμμάτων θα είναι χαρακτηριστικά μικρότερος από τον αρχικό όγκο αποβλήτων.

ii) Μειονεκτήματα

- Ακριβή και σύνθετη διαδικασία.
- Περιορισμένος αριθμός εμπορικών προμηθευτών.

- Η παρουσία ενός υδροφόρου στρώματος με υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα περιορίζει την δυνατότητα πραγματοποίησης της μεθόδου λόγω της υπερβολικής ενέργειας που απαιτείται για την απομάκρυνση του νερού.
- Τα θαμμένα μέταλλα μπορούν να οδηγήσουν σε μια αγωγή πορεία προκαλώντας ένα σύντομο κύκλωμα μεταξύ των ηλεκτροδίων.
- Τα σκουπίδια ή ο θαμμένος άνθρακας, μπορεί να προκαλέσουν μια υπόγεια πυρκαγιά.
- Τα πτητικά βαριά μέταλλα κοντά στην επιφάνεια μπορούν να παρασυρθούν από τα αέρια προϊόντα καύσης και να μην διατηρηθούν στο τήγμα.
- Οι πτητικοί ρύποι που περιλαμβάνονται στα απόβλητα ή που παράγονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας δεν μπορούν να συλλεχτούν αποτελεσματικά και να επεξεργαστούν. Η μετανάστευση των πτητικών ουσιών στις παρακείμενες ζώνες και οι εκπομπές από τις παρακείμενες περιοχές προκαλούν ανησυχία.
- Οι υψηλές οργανικές συγκεντρώσεις μπορούν να παραγάγουν υπερβολικές εκπομπές αερίων στην καύση.
- Μη εφαρμόσιμη μέθοδος σε βάθος κάτω από 20 πόδια

Δ) Χαρακτηριστικά των χημικών μεθόδων επεξεργασίας

i) Πλεονεκτήματα

- Μερικές μορφές χημικής επεξεργασίας, όπως η οξείδωση, η αναγωγή, και η εξουδετέρωση είναι αρκετά απλές και φθηνές μέθοδοι για να εφαρμοστούν, ιδιαίτερα για απόβλητα που περιέχουν απλούς ρυπαντές

ii) Μειονεκτήματα

- Υπάρχει μεγάλη ασυμβατότητα της μεθόδου, π.χ., η οξείδωση του Hg, και του Pb μπορεί να οδηγήσει αυτά τα μέταλλα σε τοξικότερες ή πιο κινητές μορφές

- Οι πολυάριθμες πιθανές παρεμβάσεις, π.χ., αντιδράσεις οξειδοαναγωγής δεν είναι επιλεκτικές και τα οργανικά υλικά θα καταναλώσουν το οξειδωτικό.
- Ένα χαμηλό pH (<2) μπορεί να παρεμποδίσει τα οξειδοαναγωγικά αντιδραστήρια.
- Η περιεκτικότητα σε πετρέλαιο και λιπών μεγαλύτερου από 1% από το βάρος παρεμποδίζει την επαφή αντιδραστηρίου /αποβλήτων.

Ε) Χαρακτηριστικά της εδαφικής έκπλυσης

i) Πλεονεκτήματα

- Εξαγωγική τεχνολογία, σύμφωνη με την αποκατάσταση και την ανακύκλωση και οδηγεί στην αφαίρεση και τη μείωση της περιεκτικότητας των μετάλλων.
- Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την τεχνολογία κατασκευάζεται και χρησιμοποιείται σχετικά εύκολα.
- Δεν περιλαμβάνει ανασκαφή, επεξεργασία, και διάθεση, οι οποίες μπορούν να είναι ακριβές και να συνδέονται με ορισμένους κινδύνους

ii) Μειονεκτήματα

- Οι ρύποι δεν καταστρέφονται. Το διάλυμα έκπλυσης πρέπει να συλλεχτεί και να επαναχρησιμοποιηθεί για οικονομικούς λόγους και για να μειώσει την περιβαλλοντική επίδραση.
- Απαιτεί ευνοϊκές υδρογεωλογικές συνθήκες όπου το διάλυμα έκπλυσης με τους διαλυμένους ρύπους να μπορούν να συλλεχτούν και να ανακτηθούν.
- Οι εργαζόμενοι πρέπει να εκπαιδευθούν στην διαχείριση του διαλύματος έκπλυσης.
- Η τεχνολογία μπορεί να εισάγει τοξίνες μέσω του διαλύματος έκπλυσης στο έδαφος.

- Το διάλυμα έκπλυσης μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδαφικού συστήματος
- Υπάρχει δυνατότητα μεταφοράς των ρύπων με τα υγρά έκπλυσης σε μη ρυπασμένες περιοχές.
- Μεγάλη χρονική διάρκεια για επεξεργασία για να επιτευθούν τα πρότυπα καθαρισμού.
- Ρευστά με υψηλό ιξώδες διαχέονται αργά στο έδαφος.

Ζ) Χαρακτηριστικά των ηλεκτροκινητικών μεθόδων

ι) Πλεονεκτήματα

- Οι ηλεκτροκινητικές μέθοδοι είναι πολύ στοχεύσιμες σε κάθε ειδική τοποθεσία, επειδή η επεξεργασία του εδάφους συμβαίνει μόνο μεταξύ των ηλεκτροδίων.
- Οι ηλεκτροκινητικές είναι ικανές να επεξεργαστούν ρυπασμένα εδάφη χωρίς να είναι απαραίτητη η εκσκαφή.
- Οι ηλεκτροκινητικές είναι περισσότερο αποτελεσματικές στο έδαφος, γιατί έχουν αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, και ειδικότερα σε εδάφη με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Οι ηλεκτροκινητικές μέθοδοι είναι εφικτές σε κορεσμένα και ακόρεστα εδάφη.
- Οι ηλεκτροκινητικές είναι ικανές να επεξεργαστούν οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές, όπως βαρέα μέταλλα, νιτρικά κ.α.
- Οι ηλεκτροκινητικές επιδεικνύουν την ικανότητα να απομακρύνουν ρυπαντές από ετερογενή φυσικά ιζήματα.
- Έχουν καλό κόστος και αποδοτικότητα.

ii) Μειονεκτήματα

- Η διαλυτότητα των ρυπαντών εξαρτάται πολύ από τις καταστάσεις pH του εδάφους.
- Υπάρχει αναγκαιότητα εφαρμογής διαλύματος εμπλουτισμού.
- Όταν εφαρμόζεται υψηλότερο δυναμικό στο έδαφος, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας μειώνεται λόγω αύξησης της θερμοκρασίας.
- Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μειώνεται σημαντικά αν το έδαφος περιέχει ανθρακικά και αιματίτη, όπως επίσης μεγάλους βράχους ή χαλίκια.

Η) Χαρακτηριστικά της βιοαποκατάστασης και φυτοεξυγίανσης

i) Πλεονεκτήματα

- Είναι μια οικονομική και αποδοτική τεχνολογία που μειώνει την κινητικότητα των μετάλλων σε μεγάλης έκτασης περιοχή που είναι ρυπασμένη με το χαμηλό έως μέτριο επίπεδο μετάλλων
- Ποικίλες βιολογικά αντιδράσεις είναι διαθέσιμες για την ακινητοποίηση των μετάλλων, συμπεριλαμβανομένης της οξείδωσης, της αναγωγής, της κατακρήμνισης και της προσρόφησης.
- Οι περισσότερες διαδικασίες χρησιμοποιούν τους φυσικούς οργανισμούς.

ii) Μειονεκτήματα

- Τα φυτοφάρμακα, οι υψηλές διαλυτές συγκεντρώσεις των μετάλλων, τα ακραία pH, και άλλες χημικές συνθήκες μπορούν να είναι τοξικές στους οργανισμούς.
- Οι βιολογικοί μηχανισμοί είναι συνήθως πιο αργοί και λιγότερο αποδοτικοί από τους ανάλογους χημικούς μηχανισμούς επεξεργασίας.
- Πολύ αργός ρυθμός επεξεργασίας σε περιβαλλοντικές θερμοκρασίες < 15° C.

- Διαδικασία ευαίσθητη στην εδαφική άργιλο στις οργανικές συγκεντρώσεις, στο πολύ χαμηλό και υψηλό pH, στα θρεπτικά επίπεδα, στις βροχοπτώσεις, στα ποσοστά διείσδυσης, και στις συγκεντρώσεις των ρύπων.

4.3 Τεχνικές στη διαχείριση οργανομεταλλικών συμπλόκων

Οι περισσότερες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την διαχείριση των οργανικών ενώσεων δεν εξυγιαίνουν τους μεταλλικούς ρυπαντές. Τα μέταλλα όταν αναμιγνύονται με οργανικές ενώσεις μπορεί να έχουν ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις. Τα μέταλλα ή τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα μπορεί να παρεμποδίσουν τη διαδικασία αποκατάστασης των οργανικών ουσιών, ή να προκληθούν ανεπιθύμητες αλλαγές στη χημική μορφή του μετάλλου. Οι μεταλλικοί ρυπαντές μπορεί να έχουν σημαντικές επιδράσεις στην αποδοτικότητα της βιοαποκατάστασης ή της αποτέφρωσης των οργανικών υλικών.

4.3.1 Επιδράσεις των μετάλλων στη βιοαποκατάσταση των οργανικών ουσιών

Οι μεταλλικοί ρυπαντές στο έδαφος μπορούν να συμμετέχουν στις δραστηριότητες των μικροοργανισμών ως ωφέλημα θρεπτικά στοιχεία ή να ενεργήσουν ως τοξίνες. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, οι επιλεγμένες μεταβολικές διαδικασίες ή τα βιολογικά υλικά μπορούν να εφαρμοστούν για την αποκατάσταση της ρύπανσης από τα βαρέα μέταλλα. Όταν η βιοεξυγίανση κατευθύνεται προς την καταστροφή των οργανικών ρυπαντών, η παρουσία μεταλλικών ρύπων γενικά θα έχει ουδέτερες ή δυσμενείς επιδράσεις. Τα μέταλλα ή οι ενώσεις μετάλλων μπορούν να γίνουν τοξικές στους εδαφικούς οργανισμούς, μειώνοντας κατά συνέπεια τη δυνατότητα των οργανισμών να υποβιβάζουν τις οργανικές ουσίες. Σε άλλες περιπτώσεις, οι μεταβολικές αντιδράσεις μπορούν να αυξήσουν την κινητικότητα ενός μετάλλου, και να έχει θετική επίδραση στην καταστροφή κάποιου οργανικού ρύπου.

Πολλά μέταλλα ή μεταλλικά σύμπλοκα είναι τοξικά στα βιολογικά συστήματα. Για παράδειγμα, το αρσενικό, το βάριο, το κάδμιο, το χρώμιο, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το νικέλιο, το σελήνιο, το θάλλιο και το βανάδιο καθώς και οι ενώσεις τους περιλαμβάνονται στα τοξικά και επικίνδυνα απόβλητα σύμφωνα με τη U.S. EPA. Λόγω της ποικιλομορφίας των τύπων των μετάλλων και των μεταλλικών συμπλόκων, της χημικής μορφής και της συγκέντρωσής τους, καθώς και των μεταβολικών διαδικασιών των μικροοργανισμών, ο πληθυσμός των οργανισμών που

αναπτύσσεται σε ρυπασμένα περιβάλλοντα θα ποικίλει. Η τοξική φύση αυτών των στοιχείων ή των συμπλόκων τους μπορεί να έχει επιπτώσεις σε κάποιο μέρος του μικροβιακού πληθυσμού. Άλλοι οργανισμοί ή ομάδες οργανισμών μπορούν να είναι σε θέση να οξειδώσουν, να ανάγουν, να μεθυλιώσουν, ή να μετασχηματίσουν αυτά τα στοιχεία έτσι ώστε να αλλάξει η διαλυτότητα, η προσρόφηση, ή η αστάθειά τους.

Οι χημικές ουσίες δρουν με ποικίλους τρόπους παρεμποδίζοντας τις μεταβολικές δραστηριότητες των μικροοργανισμών. Υπάρχουν χημικές ουσίες που είναι γενικά τοξικές στους περισσότερους οργανισμούς, ενώ άλλες είναι τοξικές σε μια περιορισμένη κατηγορία οργανισμών. Οι επιδράσεις των χημικών ουσιών στους μικροοργανισμούς είναι παρόμοιες με αυτές των βαρέων μετάλλων. Τα μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο και το κοβάλτιο είναι μικροθρεπτικά ιχνοστοιχεία σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά είναι τοξικά σε πιο υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης.

Η τοξική δράση των μετάλλων στους μικροοργανισμούς εμφανίζεται χαρακτηριστικά λόγω (1) ζημίας στη δομή των κυττάρων, (2) παρεμπόδισης της αναπνοής και (3) παρεμπόδισης της πορείας της βιοσύνθεσης. Ο τρόπος δράσης εξαρτάται από την χημική μορφή του ρύπου καθώς επίσης και από τον αριθμό οξείδωσης και την συγκέντρωση του. Οι λιποπρωτεϊνικές μεμβράνες, ιδιαίτερα οι ημιδιαπερατές κυτταρικές μεμβράνες, συνήθως καταστρέφονται από τη χημική δράση. Τα μέταλλα που είναι ιδιαίτερα επιρρεπή και έχουν την τάση να μετουσιώνουν τις πρωτεΐνες περιλαμβάνουν τον υδράργυρο, το χαλκό και τον μόλυβδο. Η παρουσία μεταλλικών ιόντων μπορεί επίσης να σταματήσει τον ενεργειακό ανεφοδιασμό στα κύτταρα με την παρεμπόδιση της αναπνοής. Παραδείγματος χάριν, το πεντασθενές κατιόν του αρσενικού παρεμποδίζει την οξειδωτική φωσφορλίωση. Τα ιόντα υδραργύρου σε χαμηλές συγκεντρώσεις εμποδίζουν τα ένζυμα που συμμετέχουν στην αναπνοή και την πρωτεϊνική σύνθεση. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των ιόντων υδραργύρου μπορούν να μετουσιώσουν τις πρωτεΐνες.

Άλλοι παράγοντες όπως το pH και η θερμοκρασία παρουσιάζουν συνεργιστικές επιδράσεις στην τοξικότητα των μετάλλων στους μικροοργανισμούς. Για παράδειγμα, η τοξικότητα του χλωριδίου του υδραργύρου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας στους μικροοργανισμούς του γένους *Salmonella*. Οι μικροοργανισμοί μπορούν επίσης να μετατρέψουν τα μέταλλα σε πιο κινητές μορφές. Η αυξανόμενη κινητικότητα μπορεί να προκύψει από αλλαγές στην κατάσταση του σθένους του

μετάλλου ή λόγω του σχηματισμού πιητικών οργανομεταλλικών ενώσεων. Τα βακτήρια μπορούν να μετατρέψουν τις ανόργανες ή οργανικές μορφές του αρσενικού σε πιητικές μεθυλιωμένες μορφές. Ο μεταλλικός υδράργυρος ή τα σύμπλοκα του μπορούν επίσης να μεθυλιωθούν με βιολογικές διαδικασίες.

4.3.2 Επιδράσεις των μετάλλων στην αποτέφρωση των οργανικών ουσιών

Υπό ιδανικές συνθήκες, τα κύρια προϊόντα της αποτέφρωσης των επιβλαβών αποβλήτων θα ήταν διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμός, και αδρανής τέφρα. Αν και οι κύριες αντιδράσεις για την οργανική καύση είναι απλές, οι αντιδράσεις που εμφανίζονται σε έναν πραγματικό αποτεφρωτήρα περιπλέκονται από διάφορους παράγοντες. Η πορεία της αντίδρασης και τα τελικά προϊόντα επηρεάζονται από μια σειρά αλληλεπιδράσεων στερεών, υγρών, και αερίων που υποβάλλονται στην ταυτόχρονη μεταφορά μάζας και ενέργειας. Η πολυπλοκότητα της διαδικασίας αυξάνεται περαιτέρω από τις παραλλαγές στη σύνθεση των προστιθέμενων υλικών.

Η αποτέφρωση είναι μια χρήσιμη μέθοδος για την καταστροφή των οργανικών ρυπαντών. Όταν ο αποτεφρωτήρας είναι κατάλληλα κατασκευασμένος και λειτουργεί σύμφωνα με τις κατασκευαστικές προδιαγραφές, η αποτέφρωση είναι σε θέση να μετατρέψει τις οργανικές ουσίες στα βασικά ορυκτά συστατικά. Παρόλο που η φυσική και χημική μορφή των μετάλλων και των αλάτων τους μεταβάλλεται από την αποτέφρωση, τα μέταλλα δεν καταστρέφονται. Κατά συνέπεια, η συνολική ποσότητα του μετάλλου που εισάγεται στη ζώνη καύσης θα αποβάλλεται είτε στην κατώτατη τέφρα είτε στην ιπτάμενη τέφρα. Για τις εκπομπές μετάλλων κατά τη διάρκεια της αποτέφρωσης των επιβλαβών αποβλήτων, η U.S. EPA ανέπτυξε κανονισμούς σχετικά με τις εκπομπές αερίων από την καύση επιβλαβών αποβλήτων στους λέβητες και τους βιομηχανικούς φούρνους. Αυτοί οι κανόνες ελέγχουν τις εκπομπές των τοξικών οργανικών ενώσεων, του αερίου χλωρίου και μοριακών ουσιών.

Η κύρια περιβαλλοντική ανησυχία λόγω των μετάλλων σε έναν αποτεφρωτήρα είναι ο χωρισμός και η χημική μορφή των μετάλλων αφήνοντας τη ζώνη καύσης. Τα μέταλλα θα διαχωριστούν σε διάφορους βαθμούς στην κατώτατη τέφρα, στα υπολείμματα ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης, ή στις αέριες εκπομπές. Οι διαδικασίες οξείδωσης υψηλής θερμοκρασίας που χρησιμοποιούνται για την μεταχείριση των οργανικών ουσιών σε έναν αποτεφρωτήρα παράγουν έναν σημαντικό όγκο αερίων εκπομπών. Τα μέταλλα ή τα ανιόντα τους στα απόβλητα μπορεί να εισαχθούν στις αέριες εκπομπές, αυξάνοντας τη διαβρωτική ικανότητα και την τοξικότητα με αποτέλεσμα να απαιτείται πιο σύνθετη επεξεργασία αερίων εκπομπών. Τα αμετάβλητα μέταλλα ή τα άλατα τους μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό ενός

εκχυλίσματος στους αποτεφρωτήρες που δεν σχεδιάζονται για τη τήξη των στερεών, ή να αυξήσουν τη δυνατότητα των στερεών αποβλήτων να προσκολληθούν στο εσωτερικό των κλιβάνων.

Τα πτητικά μέταλλα όπως το αρσενικό, το κάδμιο, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το σελήνιο, ο κασσίτερος, ή ο ψευδάργυρος μπορούν να ατμοποιηθούν στον αποτεφρωτήρα. Μερικά μέταλλα, κυρίως ο υδράργυρος και το σελήνιο, είναι αρκετά πτητικά και απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Εντούτοις, τα περισσότερα μέταλλα είναι παρόντα ως μόρια. Τα μέταλλα ατμοποιούνται στις πιο ζεστές περιοχές της ζώνης καύσης, αλλά συνήθως συμπυκνώνονται πριν βγουν από τον αποτεφρωτήρα. Τα ιόντα μετάλλων παρόντα ως άλατα μπορούν να αναχθούν και να ατμοποιηθούν στις περιοχές υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα ακόμα κι αν η γενική διαδικασία λειτουργεί κάτω από οξειδωτικές συνθήκες. Οι ατμοί των μετάλλων θα μετατραπούν σε μορφές οξειδίων καυσαερίων όταν εισαχθούν στην οξειδωτική περιοχή. Το μέγεθος των μορίων του καπνού είναι μικρό, έτσι ώστε τα οξείδια παρασύρονται συνήθως με τη ροή των αέριων εκπομπών.

Όταν τα άλατα των μετάλλων εκτίθενται σε οξειδωτικές συνθήκες σε υψηλή θερμοκρασία, μπορούν να εξατμιστούν ή να αποσυντεθούν για να σχηματίσουν μεταλλικά οξείδια και όξινες εκπομπές. Τα άλατα αλογόνων είναι μια κατηγορία ενώσεων ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Μερικά αλογονίδια μετάλλων είναι πτητικά, και πολλά άλλα αποσυνθέτονται και σχηματίζουν ορυκτούς όξινους ατμούς. Η έξοδος των αλογονιδίων των μετάλλων αυξάνει το ποσό των αέριων εκπομπών καθώς επίσης και τη διαβρωτική ικανότητα της ιπταμένης τέφρας. Τα μεταλλικά οξεία, όπως το HCl , είναι διαβρωτικά και πρέπει να αφαιρεθούν με υγρό τρίψιμο. Οι ενώσεις θείου ή αζώτου στα απόβλητα είναι επίσης ιδιαίτερης ανησυχίας. Αυτά τα υλικά μπορούν να οξειδωθούν σε SO_x και NO_x . Αυτά τα οξείδια είναι κοινοί αέριοι ρύποι και είναι δύσκολο να αφαιρεθούν από το ρεύμα αέριων εκπομπών.

Ο διαχωρισμός των μετάλλων σε έναν αποτεφρωτήρα εξαρτάται από την αστάθεια του μετάλλου. Οι βασικοί νόμοι της φυσικής και της χημείας επιτρέπουν την πρόβλεψη της θερμοκρασίας της αεριοποίησης. Η θερμοκρασία αστάθειας μπορεί να ληφθεί ως θερμοκρασία στην οποία η ένωση του μετάλλου ενδιαφέροντος έχει πίεση ατμού $1 \times 10^{16} \text{ atm}$. Στην πράξη, το ποσό απομάκρυνσης των μετάλλων εξαρτάται από τη φυσική και χημική μορφή του ρυπαντή και της μήτρας καθώς και από τη μεταφορά θερμότητας και μάζας στον αποτεφρωτήρα. Εντούτοις, η θερμοκρασία αστάθειας είναι μια καλή σχετική ένδειξη της ροπής ενός μετάλλου που διαχωρίζεται στο ρεύμα αερίου ως ατμός, καπνός, ή λεπτά μόρια. Ο πίνακας 7 δίνει τη θερμοκρασία αστάθειας για διάφορα μέταλλα και τα κύρια πτητικά είδη για

τα απόβλητα με και χωρίς ιόντα χλωριδίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρουσία ενώσεων χλωρίου στα απόβλητα μπορεί να αυξήσει το διαχωρισμό μερικών μετάλλων (π.χ. του μολύβδου και του νικελίου).

Πίνακας 7. Θερμοκρασία αστάθειας για μέταλλα και τα κύρια πτητικά είδη για τα απόβλητα με και χωρίς ιόντα χλωριδίων.

Metal	No Chloride Present		10 Percent Chloride Present	
	Volatility Temperature (°C)	Principal Species	Volatility Temperature (°C)	Principal Species
Chromium	1613	CrO ₂ /CrO ₃	1610	CrO ₂ /CrO ₃
Nickel	1210	Ni(OH) ₂	693	NiCl ₂
Beryllium	1054	Be(OH) ₂	1054	Be(OH) ₂
Silver	904	Ag	627	AgCl
Barium	849	Ba(OH) ₂	904	BaCl ₂
Thallium	721	Tl ₂ O ₃	138	TlOH
Antimony	660	Sb ₂ O ₃	660	Sb ₂ O ₃
Lead	627	PbO ₂	-15	PbCl ₄
Selenium	318	SeO ₂	318	SeO ₂
Cadmium	214	Cd	214	Cd
Osmium	41	OsO ₄	41	OsO ₄
Arsenic	32	As ₂ O ₃	32	As ₂ O ₃
Mercury	14	Hg	14	Hg

Η θερμική επεξεργασία σε έναν παραδοσιακό, αποτεφρωτήρα έχει τη δυνατότητα να αυξήσει την κινητικότητα και την τοξικότητα των μετάλλων στην κατώτατη τέφρα. Η διαδικασία αποτέφρωσης οξειδώνει τα μέταλλα. Για τα περισσότερα μέταλλα, η οξειδωμένη μορφή είναι τοξικότερη και πιο κινητή. Η τέφρα από τους παραδοσιακούς αποτεφρωτήρες μπορεί να απαιτήσει επιπλέον επεξεργασία για να μειώσει την κινητικότητα των μετάλλων πριν τη διάθεση και η συνηθέστερη μέθοδος επεξεργασίας που χρησιμοποιείται είναι η στερεοποίηση/ σταθεροποίηση. Οι σημαντικές ποσότητες αλκαλίων ή γήινων αλκαλικών μετάλλων, του βορίου, ή του φωσφόρου στα απόβλητα περιπλέκουν επίσης τη λειτουργία των αποτεφρωτήρων. Αυτές οι χημικές ουσίες μειώνουν το σημείο τήξης ή και αυξάνουν τη διαβρωτική ικανότητα των στερεών υπολειμμάτων στον αποτεφρωτήρα. Οι ιδιότητες ροής των στερεών στον αποτεφρωτήρα αλλάζουν.

4.3.3 Στερεοποίηση / σταθεροποίηση των μικτών οργανικών και ανόργανων αποβλήτων (βασιζόμενες στο τσιμέντο)

Οι υψηλές συγκεντρώσεις των οργανικών ρύπων είναι δύσκολο να ακινητοποιηθούν με τσιμέντο ή με παρόμοια συνδετικά υλικά. Τα ανόργανα συνδετικά υλικά έχει αποδειχτεί ότι μειώνουν την οργανική κινητικότητα. Τα συμπεράσματα είναι βασισμένα στη δοκιμή διηθητικότητας των μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων αποβλήτων που χρησιμοποιούν τις TCLP μεθόδους ή άλλη παρόμοια δοκιμή με υδατικό εκχυλιστικό μέσο. Ένα ανόργανο συνδετικό υλικό μπορεί να ακινητοποιήσει τις οργανικές ουσίες με την προσρόφηση ή την ενθυλάκωση.

Οι μηχανισμοί σταθεροποίησης των οργανικών ενώσεων δεν είναι πλήρως κατανοητοί. Η χημική κατακρήμνιση ως υδροξείδιο, οξείδιο ή πυριτικό άλας, ή η ενσωμάτωση σε μια μήτρα πυριτικών αλάτων είναι κοινοί μηχανισμοί ακινητοποίησης για τα κατιονικά μέταλλα στα συνδετικά υλικά από τσιμέντο. Οι οργανικές ουσίες είναι πιθανότερο να ακινητοποιηθούν με προσρόφηση ή να τοποθετηθούν σε κάψα μέσα στους πόρους. Οι πρόσθετες ουσίες περιέχουν υδρόφοβες ομάδες και προστίθενται στα συνδετικά υλικά για να αυξήσουν τη δεσμευτική συγγένεια για τους οργανικούς ρύπους.

Για τα απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών ρύπων γενικά είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία οι καταστρεπτικές διαδικασίες όπως η αποτέφρωση, η βιοδιάσπαση, η χημική οξείδωση και η αποχλωρίωση. Εντούτοις, πολλά βιομηχανικά απόβλητα και ρυπασμένα υλικά περιέχουν οργανικές ουσίες σε χαμηλές συγκεντρώσεις, που αναμιγνύονται με τις ανόργανες. Η εφαρμογή των τεχνικών επεξεργασίας να καταστραφούν οι οργανικές ουσίες σε τέτοια απόβλητα μπορεί να είναι πολύ ακριβή μέθοδος και επιπλέον να μην είναι αποτελεσματική.

Για την αξιολόγηση της επεξεργασίας S/S για την διαχείριση των οργανικών αποβλήτων απαιτούνται για την έναρξη της διαδικασίας, οι ακόλουθες πληροφορίες:

- η ποσότητα του οργανικού υλικού που σχετίζεται με τους ανόργανους ρύπους καθώς και πληροφορίες για τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά τους.
- ο τύπος και το ποσό των ανόργανων ενώσεων που θα παραμείνουν αν όλες οι οργανικές ουσίες απομακρυνθούν.

- Τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά των υπολοίπων από τις αφαιρούμενες οργανικές ουσίες.

Το πρώτο βήμα είναι να αξιολογηθούν αν οι οργανικοί ρύποι αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον. Αρχικά πρέπει να καθοριστεί αν τα οργανικά απόβλητα ανήκουν στα τοξικά και επικίνδυνα απόβλητα. Επίσης πρέπει να προσδιοριστεί η οργανική ένωση που θέτει τον υψηλότερο κίνδυνο στην υγεία ή στο περιβάλλον και η συγκέντρωση της (ποσότητα και τοξικότητα).

Μετά τον καθορισμό των αποβλήτων που περιέχουν τους οργανικούς ρύπους που απαιτούν επεξεργασία, αντιμετωπίζονται τα τέσσερα σημαντικά θέματα σχετικά με τη δυνατότητα πραγματοποίησης και την πρακτικότητα της χρησιμοποίησης μιας προσέγγισης επεξεργασίας S/S στα οργανικά απόβλητα:

1. αν υπάρχει μια εφαρμόσιμη τεχνολογία που είτε θα καταστρέφει είτε θα αφαιρέσει τους οργανικούς ρύπους.
2. αν οι οργανικοί ρύποι είναι πτητικοί πιθανόν να απελευθερωθούν ως εκπομπές αερίων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας S/S.
3. αν οι οργανικοί ρύποι έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό.
4. αν η επεξεργασία S/S θα προκαλέσει υποβάθμιση των οργανικών ρύπων ή τη μετατροπή τους σε τοξικά υποπροϊόντα.

A) Καταστρεπτικές τεχνολογίες ή τεχνολογίες αφαίρεσης

Η επεξεργασία S/S δεν χρησιμοποιείται σε περιοχές που έχουν υψηλή οργανική ρύπανση. Συνήθως χρησιμοποιούνται τεχνολογίες που καταστρέφουν ή μειώνουν το ποσό των οργανικών ρύπων και κυρίως τεχνολογίες που μετατρέπουν τις οργανικές ενώσεις στα ορυκτά συστατικά ή προκαλούν μείωση της τοξικότητάς τους.

Β) Πτητικοί οργανικοί ρύποι

Πολλά οργανικά συστατικά στα επιβλαβή απόβλητα είναι πτητικές ενώσεις. Όταν οι πτητικές ουσίες αναμιγνύονται με μέταλλα, ή με άλατα μετάλλων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η S/S τεχνολογία χωρίς εκ των προτέρων να υπάρξει επεξεργασία για να αφαιρεθούν οι οργανικές ουσίες αρκεί να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα για να ελαχιστοποιηθεί η αεριοποίηση . Όμως οι τοξικοί και επικίνδυνοι πτητικοί ρύποι δεν αντιμετωπίζονται αποτελεσματικά με τις S/S τεχνολογίες επεξεργασίας.

Γ) Άπολοι οργανικοί ρυπαντές

Οι πολικοί οργανικοί ρύποι όπως τα καρβοξυλικά οξέα, οι αλκοόλες και οι φαινόλες είναι χαρακτηριστικά πολύ διαλυτοί στο νερό. Η ποσοτικοποίηση του βαθμού ακινητοποίησης των οργανικών ρύπων δεν είναι τόσο απλή όσο για τους ανόργανους ρύπους. Οι δοκιμές διαχωρισμού των μεταλλικών ενώσεων μπορούν να παρέχουν μια εκτίμηση της ροπής για τον οργανικό ρύπο που μεταφέρεται στα υπόγεια νερά ως διαλυτή ουσία, αλλά δεν παρέχουν ένα καλό μέτρο της οργανικής ακινητοποίησης για τις μη πολικές οργανικές ουσίες που έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό.

Δ) Υποβάθμιση και σχηματισμός υποπροϊόντων

Ο χημικός μετασχηματισμός ή η υποβάθμιση των οργανικών ενώσεων μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό υποπροϊόντων τα οποία μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο τοξικά από την αρχική ένωση. Η ταυτότητα των υποπροϊόντων και η τοξικότητα τους πρέπει επίσης να χαρακτηριστούν, για την χρησιμοποίηση των S/S μεθόδων επεξεργασίας (Smith et al., 1995).

5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ

Το συνολικό κόστος ενός προγράμματος αποκατάστασης περιλαμβάνει τις δαπάνες υποστήριξης, τις άμεσες και έμμεσες δαπάνες, καθώς και τις δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης. Οι δαπάνες υποστήριξης περιλαμβάνουν τον προγραμματισμό, τη διοίκηση, τη τήρηση αρχείων, και τον χαρακτηρισμό της περιοχής. Οι δαπάνες υποστήριξης είναι πραγματικές δαπάνες και συχνά αποτελούν ένα σημαντικό μέρος του πραγματικού κόστους αποκατάστασης. Οι δαπάνες υποστήριξης είναι σημαντικές και πρέπει να εξεταστούν στη γενική σύνταξη προϋπολογισμού για τη χρηματοδότηση του προγράμματος. Οι δαπάνες υποστήριξης είναι κατά ένα μεγάλο μέρος ανεξάρτητες από την ιδιαίτερη τεχνολογία που επιλέγεται. Οι αξιολογήσεις του κόστους των τεχνολογιών δεν παρέχουν συνήθως τις εκτιμήσεις των δαπανών υποστήριξης. Η χαρακτηριστική αναμενόμενη ακρίβεια της εκτίμησης των δαπανών κυμαίνεται από 30- 50%.

Η Ε.Ρ.Α. έχει διαιρέσει τις δραστηριότητες εξυγίανσης των ρυπασμένων περιοχών σε δύο φάσεις: (1) στα μέτρα αποκατάστασης και (2) στη λειτουργία και συντήρηση. Οι δαπάνες που αναλαμβάνονται κατά τη διάρκεια των μέτρων αποκατάστασης θεωρούνται ως το κύριο κόστος. Οι δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης αναλαμβάνονται για τις δραστηριότητες μετά από την κατασκευή και γίνονται για να εξασφαλίσουν την συνεχή αποτελεσματικότητα των μέτρων αποκατάστασης.

Οι άμεσες δαπάνες περιλαμβάνουν τις:

- **δαπάνες κατασκευής μέτρων αποκατάστασης:** συνδέονται με τον εξοπλισμό, την εργασία και τα αρχικά υλικά των μέτρων αποκατάστασης όπως για παράδειγμα την εγκατάσταση ενός τοίχου πηλού, την κατασκευή ενός συστήματος άντλησης, την εγκατάσταση και παρακολούθηση του εξοπλισμού, τους ελέγχους επιφάνειας, κ.λπ.
- **δαπάνες σύστασης εξοπλισμού:** συνδέονται με την απόκτηση του απαραίτητου εξοπλισμού για αποκατάσταση, δηλαδή το αντλητικό σύστημα, το σύστημα επεξεργασίας, τον εξοπλισμό ελέγχου και δειγματοληψίας, κ.λπ.
- **δαπάνες ανάπτυξης εδάφους και περιοχής:** συνδέονται με την αγορά νέου εδάφους και την ανάπτυξη της υπάρχουσας ιδιοκτησίας, δηλαδή την ανάπτυξη δρόμων πρόσβασης, την ενσωμάτωση του ελέγχου πρόσβασης, την προετοιμασία της περιοχής, κ.λπ.

- **δαπάνες κτηρίου και υπηρεσιών:** συνδέονται με την κατασκευή προσωρινών και μόνιμων κτηρίων, καθώς επίσης και με την σύσταση των υπηρεσιών υποστήριξης.
- **δαπάνες μετακίνησης πληθυσμού:** συνδέονται με την μετακίνηση του ανθρώπινου πληθυσμού μακριά από την περιοχή (όταν αυτό απαιτείται).
- **δαπάνες διάθεσης αποβλήτων:** συνδέονται με τη διάθεση των αποβλήτων όπως απομάκρυνση της ενεργούς λάσπης, της τέφρας, του άνθρακα, των υλικών ανασκαφής αποβλήτων, κ.λπ.

Οι έμμεσες κύριες δαπάνες περιλαμβάνουν τις:

- **δαπάνες εφαρμοσμένης μηχανικής:** είναι βοηθητικές δαπάνες στις άμεσες δαπάνες αποκατάστασης και περιλαμβάνουν τα κόστη για διαχείριση, επίβλεψη, σχεδίαση, ανάπτυξη, σύνταξη, έλεγχο, δοκιμή, και πρόγραμμα εφαρμοσμένης μηχανικής.
- **απρόβλεπτες δαπάνες:** αναφέρονται σε απρόβλεπτες καταστάσεις που μπορούν να οδηγήσουν σε συμπληρωματικές δαπάνες, όπως οι δυσμενείς καιρικές συνθήκες, οι απεργίες, κ.λπ., και αποτελούν το 15- 25% των συνολικών δαπανών.
- **δαπάνες διαχείρισης του προγράμματος:** σχετίζονται με τη γενική διαχείριση και την επίβλεψη των δραστηριοτήτων αποκατάστασης, συμπεριλαμβανομένης της υποστήριξης της διοικητικής υποδομής, για παράδειγμα η δυνατότητα διοίκησης γενικών εξόδων και ο έλεγχος προϋπολογισμού. Ανάλογα με το μέγεθος του προγράμματος αποκατάστασης αντιπροσωπεύονται και οι τρέχουσες έμμεσες δαπάνες καθ' όλη τη διάρκεια του προγράμματος.

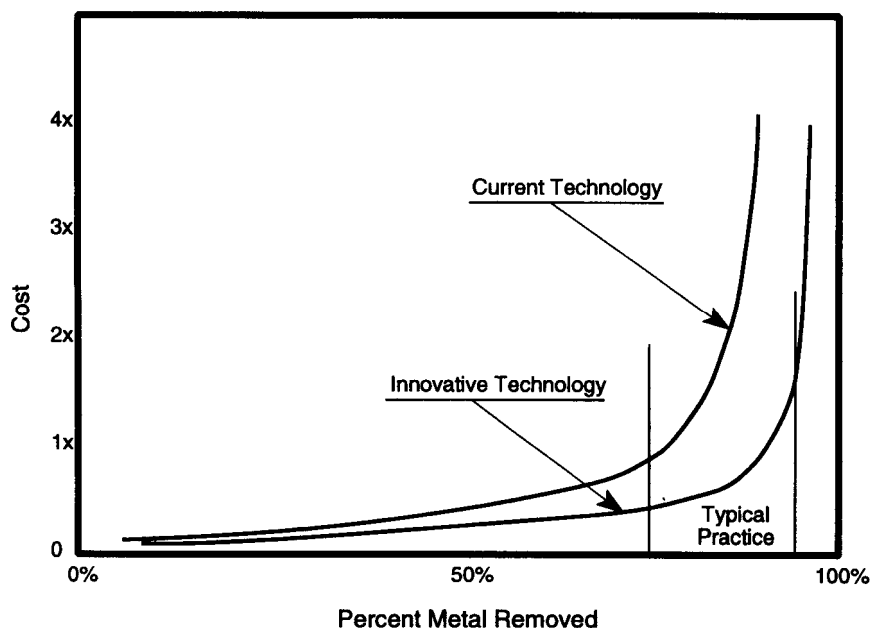
Οι δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης είναι εκείνες που προκύπτουν μετά από την κατασκευή, κατά τη διάρκεια της φάσης αποκατάστασης, για να εξασφαλίσουν την συνεχή αποδοτικότητα της διαδικασίας της επεξεργασίας. Οι σημαντικότερες δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης είναι οι ακόλουθες:

- **εργασία λειτουργίας:** περιλαμβάνουν αμοιβές εργαζόμενου προσωπικού, εκπαίδευση, και γενικά έξοδα του προσωπικού που σχετίζονται με την μετακατασκευαστική φάση.
- **υλικά και εργασία συντήρησης:** αφορά το κόστος της εργασίας και υλικών που απαιτούνται για την συντήρηση των εξοπλισμών.
- **βοηθητικά υλικά και ενέργεια:** περιλαμβάνει δαπάνες όπως η ηλεκτρική ενέργεια, οι χημικές ουσίες, οι υπηρεσίες ύδρευσης, οι δαπάνες καυσίμων, κ.λπ.

- **υπηρεσίες αγοράς:** αφορούν δαπάνες δειγματοληψίας, εργαστηριακές αναλύσεις και άλλες επαγγελματικές υπηρεσίες.
- **διοικητικά έξοδα:** είναι όλα τα διοικητικά έξοδα που συνδέονται με τη διοίκηση της λειτουργίας της τεχνολογίας αποκατάστασης.
- **ασφάλεια, φόροι και άδειες:** αφορά δαπάνες για ασφάλιση, φόρους και χορήγησης αδειών για ορισμένες τεχνολογίες, κ.λπ.
- **απρόβλεπτες δαπάνες συντήρησης:** αφορούν δαπάνες για επανοικοδόμηση, αντικατάσταση εξοπλισμού και γενικά όλες τις απρόβλεπτες δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης.

Οι εκτιμήσεις του κόστους αποκατάστασης μιας τεχνολογίας περιλαμβάνουν τις προφανείς άμεσες δαπάνες για την επεξεργασία όπως την αγορά εξοπλισμού ή τις δαπάνες χρήσης, τις δαπάνες αντιδραστηρίων και τις δαπάνες εργασίας. Πολλές από τις εκτιμήσεις δεν περιλαμβάνουν δαπάνες για λιγότερο προφανή έξοδα όπως τον προγραμματισμό, την εκπαίδευση, και τον εξοπλισμό υγείας και ασφάλειας. Οι προϋπολογισμοί των δαπανών που αναφέρονται είναι σπάνια σαφείς ως προς τα ακριβή στοιχεία που περιλαμβάνονται στις ολικές δαπάνες. Κατά συνέπεια, είναι δύσκολο να συγκριθούν οι προϋπολογισμοί δαπανών σε σταθερή βάση.

Για μια σταθερή τεχνολογική βάση, η αύξηση των δαπανών που απαιτείται για να βελτιώσει την απομάκρυνση ή την ακινητοποίηση των μετάλλων είναι πολύ μεγαλύτερη από την αναμενόμενη που βασίζεται σε μια γραμμική παρεμβολή. Εντούτοις, οι τεχνολογικές εξελίξεις κινούνται στην κατεύθυνση μεγαλύτερης αποδοτικότητας απομάκρυνσης των μετάλλων με χαμηλότερο κόστος. Τα αποτελέσματα αυτής της ιδέας στην επιλογή της τεχνολογίας παριστάνονται γραφικά στο σχήμα 18, όπου απεικονίζεται το κόστος σε σχέση με την εκατοστιαία αναλογία των μετάλλων που απομακρύνονται με βάση την τεχνολογία. Η καμπύλη για τις μη καινοτόμες τεχνολογίες παρουσιάζει περίπου αποδοτικότητα απομάκρυνσης 70-85%, ενώ η καμπύλη για τις καινοτόμες τεχνολογίες παρουσιάζει αποδοτικότητα απομάκρυνσης περίπου 95% με το ίδιο κόστος. Η βιομηχανία θα προσπαθήσει στο μέλλον να επιτύχει αποδοτικότητα 98 - 99% με αποδεκτό κόστος.



Σχήμα 25. Επιδράσεις των καινοτόμων τεχνολογιών στο κόστος και την αποδοτικότητα (Smith et al.,1995).

5.1 Κόστη των κυριοτέρων τεχνολογιών

Για την εκσκαφή και την απομάκρυνση του ρυπασμένου εδάφους το κόστος κυμαίνεται από 100-400€/m³. Για τις περισσότερες χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες απαιτείται η κινητοποίηση των μετάλλων στο έδαφος. Το πάγιο κόστος για την κινητοποίηση των μετάλλων ανεξάρτητα από την τεχνολογία που επιλέγεται κυμαίνεται από 10000 € έως 20000 €.

Τα κόστη για την σταθεροποίηση/ στερεοποίηση ποικίλουν ανάλογα με τα υλικά ή τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται, τη διαθεσιμότητα τους, το μέγεθος της ρυπασμένης περιοχής και τη φύση του ρυπαντή. Οι in situ τεχνικές ανάμιξης του εδάφους με χρήση γεωτρήσεων κυμαίνονται από 50-80 € ανά m³ για εφαρμογές σε μικρά βάθη και 190-330 € ανά m³ για τα μεγάλα βάθη. Το κόστος για την έκχυση ιζήματος εξαρτάται από τις ειδικές συνθήκες της περιοχής. Το κόστος των γεωτρήσεων κυμαίνεται από 50-150€/ft και η έκχυση ιζήματος από 50-75€/ft και δεν περιλαμβάνει την κινητοποίηση, το πλύσιμο ή τις ειδικές συνθήκες της περιοχής (FRTR 2003). Γενικά οι λειτουργικές δαπάνες για την in situ σταθεροποίηση/ στερεοποίηση κυμαίνονται από 117- 379 € ανά κυβικό μέτρο και περιλαμβάνουν τον απαιτούμενο εξοπλισμό, το εργατικό δυναμικό, το χρησιμοποιούμενο συνδετικό

υλικό, την επίβλεψη της διαδικασίας, τον έλεγχο, τις δειγματοληψίες και τις αναλύσεις.

Η *in situ* υαλοποίηση είναι μια τεχνολογία ιδιαίτερα δαπανηρή. Το σταθερό κόστος της τεχνολογίας κυμαίνεται από 40000- 80000€ ενώ οι λειτουργικές δαπάνες από 589 – 1177 € ανά κυβικό μέτρο.

Το λειτουργικό κόστος του πυρομεταλλουργικού διαχωρισμού κυμαίνεται από 6,5 έως 117 € ανά κυβικό μέτρο εδάφους. Στο συνολικό κόστος συμπεριλαμβάνεται η εκσκαφή του εδάφους, ο εξοπλισμός, το εργατικό δυναμικό, η επίβλεψη της διαδικασίας, ο έλεγχος, οι δειγματοληψίες και οι αναλύσεις.

Οι λειτουργικές δαπάνες για την χημική αποκατάσταση του εδάφους έχουν υπολογιστεί ότι ανέρχονται στα 135- 450 € και περιλαμβάνουν την εκσκαφή, τις χημικές ουσίες, το εργατικό δυναμικό, τον εξοπλισμό, την επίβλεψη της διαδικασίας, τον έλεγχο, τις δειγματοληψίες και τις αναλύσεις. Το πάγιο κόστος για αυτή την τεχνολογία κυμαίνεται από 15000- 25000 €.

Το κόστος για την εδαφική έκπλυση (*soil flushing*) κυμαίνεται από 131-393 € ανά κυβικό μέτρο. Στις κύριες δαπάνες υπολογίζονται οι εγκαταστάσεις των πηγαδιών και η αντλία, το διάλυμα έκπλυσης και τα διάφορα χημικά που χρησιμοποιούνται το εργατικό δυναμικό, η επίβλεψη της διαδικασίας, ο έλεγχος, οι δειγματοληψίες και οι αναλύσεις.

Το λειτουργικό κόστος του εδαφικού πλυσίματος (*soil washing*) κυμαίνεται από 117 € έως 523 € ανά κυβικό μέτρο. Οι κυριότερες δαπάνες που περιλαμβάνονται στον προϋπολογισμό του πλυσίματος του εδάφους είναι η εκσκαφή, η εκμίσθωση του ανθρώπινου δυναμικού και του εξοπλισμού, οι πρόσθετες ουσίες πλυσίματος, η επίβλεψη της περιοχής, οι δειγματοληψίες, οι αναλύσεις και ο έλεγχος της επεξεργασίας. Στο συνολικό κόστος του εδαφικού πλυσίματος πρέπει να υπολογιστεί και το σταθερό κόστος για την κινητοποίηση των μετάλλων στο έδαφος.

Η *in situ* μικροβιολογική αποκατάσταση του εδάφους κοστίζει περίπου από 1- 25 € ανά λίβρα ρυπαντή (μετάλλου) που απομακρύνεται. Στις συνολικές δαπάνες υπολογίζονται η χρησιμοποίηση μικροοργανισμών, ο εμπλουτισμός του εδάφους με θρεπτικά στοιχεία, το εργατικό δυναμικό, η επίβλεψη της περιοχής, οι δειγματοληψίες, οι αναλύσεις και ο έλεγχος της επεξεργασίας.

Η ανάλυση των δαπανών της φυτοεξαγωγής παρεμποδίζεται λόγω έλλειψης πληροφοριών. Μέχρι σήμερα καμία μεταλλορυπασμένη περιοχή δεν αποκαταστάθηκε εντελώς με την χρήση φυτών. Επομένως, τα στοιχεία δαπανών περιορίζονται σε βραχυπρόθεσμες (δύο ή τριών ετών) μελέτες πεδίου. Είναι αβέβαιο το κατά πόσο αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν να υπολογίσουν

ακριβώς το κόστος ενός πραγματικού προγράμματος που μπορεί να διαρκέσει μέχρι και 15 έτη. Το ενδεικτικό κόστος για μια τέτοια εφαρμογή, υπολογίζεται να είναι δύο με τέσσερις φορές μικρότερο σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές εξυγίανσης (Lasat, 2001). Για την φυτοεξαγωγή το κόστος έχει βρεθεί ότι κυμαίνεται από 15- 40€/m³ εδάφους και για χρόνο αποκατάστασης 18-60 μήνες (Schnoor, 1997). Γενικά η εγκατάσταση φυτών- υπερσυσσωρευτών που έχουν την δυνατότητα να συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων στους ιστούς τους υπολογίζεται ότι κοστίζει από 18750-37500 ανά στρέμμα και περιλαμβάνει τα χρησιμοποιούμενα φυτά και την φύτευση τους, τον εμπλουτισμό του εδάφους με τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία, την άρδευση της καλλιέργειας, το εργατικό δυναμικό, την επίβλεψη της διαδικασίας, τον έλεγχο, τις δειγματοληψίες και τις αναλύσεις.

Το κόστος της διαδικασίας της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως τα χαρακτηριστικά εδάφους και τη θερμοκρασία, τις συγκεντρώσεις των ρυπαντών, τις συγκεντρώσεις των μη-ενδιαφερόμενων ιόντων, την αγωγιμότητα του νερού των πόρων, το βάθος του εδάφους αποκατάστασης, τις απαιτήσεις για προετοιμασία χώρου και το κόστος ηλεκτρισμού και εργαστηρίου. (Van Cauwenberghe, 1997). Έχει υπολογιστεί ότι το κόστος κυμαίνεται από 196-1570 € ανά κυβικό μέτρο. Στον πίνακα 8 απεικονίζονται συνοπτικά τα κόστη των τεχνολογιών που έχουν περιγραφεί.

Όπως έχει αναφερθεί η αποδοτικότητα των τεχνολογιών αποκατάστασης του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα δεν είναι σταθερή για κάθε τεχνολογία αλλά εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους και την συμπεριφορά του ρυπαντικού μετάλλου στο έδαφος. Η υψηλή περιεκτικότητα αργίλου στο έδαφος μειώνει την αποδοτικότητα των περισσότερων τεχνολογιών, ενώ αντίθετα στα αμμώδη εδάφη η αποδοτικότητα αυξάνεται λόγω της ασθενέστερης συγκράτησης των ιόντων. Ακόμα η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους, το μέγεθος των κόκκων και το χαμηλό εδαφικό pH επηρεάζουν την αποδοτικότητα των διάφορων τεχνολογιών. Επίσης η υψηλή περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία επιδρά αρνητικά στην αποδοτικότητα διότι τα μεταλλικά κατιόντα συγκρατούνται ισχυρότερα. Για την βιολογική αποκατάσταση τόσο από μικροοργανισμούς όσο και από τα ανώτερα φυτά, η αποδοτικότητα εξαρτάται από την διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος. Σημαντικό ρόλο στην αποδοτικότητα των τεχνολογιών παίζει και η κινητικότητα των μετάλλων στο έδαφος.

Πίνακας 8. Κόστη των διαφόρων τεχνολογιών αποκατάστασης εδάφους.

Τεχνολογία	Κόστος (€)
Εκσκαφή	100- 400/m ³
In situ S/S ⁽¹⁾	117- 379/m ³
In situ υαλοποίηση ⁽²⁾	588- 1177/m ³
Πυρομεταλλουργικός διαχωρισμός ⁽¹⁾	6,5- 117/ m ³
Χημική αποκατάσταση ⁽³⁾	135- 523/m ³
Εδαφική έκπλυση	131- 392/m ³
Πλύσιμο εδάφους ⁽¹⁾	117- 523/m ³
Μικροβιολογική αποκατάσταση	1-25/pound
Φυτοεξυγίανση	18750- 37500/στρ
Φυτοεξαγωγή ⁽⁴⁾	15- 40/ m ³
Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση ⁽⁵⁾	196- 1570/m ³

(1). Σταθερό κόστος 10000-20000€

(2). Σταθερό κόστος 40000-80000€

(3). Σταθερό κόστος 15000- 25000€

(4). Διάρκεια αποκατάστασης 18- 60 μήνες

(5). Κόστος οξύνισης εδάφους

6 ΕΠΙΒΑΡΥΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ Pb ΚΑΙ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ

Οι τεχνολογίες αποκατάστασης των εδαφών ρυπασμένων με μόλυβδο που αναπτύχθηκαν παραπάνω απεικονίζονται συνοπτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 9. Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με μόλυβδο
(<http://enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/main>).

Τεχνολογία	Εφαρμογή	Κατάσταση
Σταθεροποίηση/ στερεοποίηση	In situ	Καινοτόμος
Υαλοποίηση	In situ	Καινοτόμος
Πυρομεταλλουργικός διαχωρισμός	Ex situ	Συμβατική
Χημική αποκατάσταση	In situ, Ex situ	Καινοτόμος
Εδαφική έκπλυση	In situ	Καινοτόμος
Πλύσιμο εδάφους	Ex situ	Καινοτόμος
Μικροβιολογική αποκατάσταση	In situ	Καινοτόμος
Φυτοεξυγίανση	In situ	Καινοτόμος
Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση	In situ	Απροσδιόριστη

Η in situ S/S επεξεργασία μειώνει την κινητικότητα του μολύβδου στο έδαφος και εφαρμόζεται σε οριοθετημένες περιοχές (μικρής έκτασης) με υψηλά επίπεδα ρύπανσης. Για την εφαρμογή της τεχνολογίας απαιτούνται ελαφριά χονδρόκοκκα εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και αργιλικά ορυκτά. Για την ακινητοποίηση του μολύβδου στο έδαφος χρησιμοποιούνται συγκεκριμένα συνδετικά υλικά. Ο ζεόλιθος αποτελεί ένα από τα καλύτερα συνδετικά υλικά διότι μειώνει την κινητικότητα του μολύβδου σε ποσοστό πάνω από 97%. Άλλα συνδετικά υλικά είναι το τσιμέντο πόρτλαντ (το κοινό τσιμέντο) καθώς και το τσιμέντο θεικού πολυμερούς.

Η in situ υαλοποίηση παρόλο που αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με μόλυβδο, λόγω του πολύ υψηλού κόστους της, πρακτικά θεωρείται ασύμφορη τεχνολογία για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών τόσο με μόλυβδο όσο και για άλλα βαρέα

μέταλλα. Η *in situ* υαλοποίηση χρησιμοποιείται κυρίως για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με ραδιονουκλείδια.

Ο πυρομεταλλουργικός διαχωρισμός χρησιμοποιείται συνήθως σπάνια για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με μόλυβδο και κυρίως για μεγάλους όγκους εδάφους που περιέχουν πολύ υψηλή συγκέντρωση μολύβδου.

Κατά την χημική αποκατάσταση του εδάφους ο μόλυβδος με την προσθήκη κατάλληλων χημικών ουσιών οξειδώνεται στο δισθενές κατιόν του και καθίσταται πιο ευκίνητος. Η χημική οξείδωση χρησιμοποιείται ως προεπεξεργασία για τον μόλυβδο που είναι προσροφημένος στην οργανική ουσία του εδάφους διότι μπορεί να καταστρέψει τις σταθερές χηλικές ενώσεις, επιτρέποντας κατά συνέπεια στο μέταλλο να κατακρημνιστεί, ή γενικά να διαχειριστεί.

Για την απόσπαση του μολύβδου από το έδαφος τόσο με την τεχνολογία της εδαφικής έκπλυσης όσο και με την τεχνολογία του εδαφικού πλυσίματος απαιτείται η χρήση ενός ισχυρού εκχυλιστικού διαλύματος όπως για παράδειγμα του Na_2EDTA διότι ο μόλυβδος είναι το πιο δυσμετακίνητο στοιχείο στο έδαφος. Στην εδαφική έκπλυση για την εφαρμογή του εκχυλιστικού διαλύματος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η υδρογεωλογία της περιοχής και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους. Η εφαρμογή της τεχνολογίας δεν συνίσταται για αργιλώδη εδάφη ή εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία.

Ο μόλυβδος στο έδαφος είναι συνήθως αρκετά δύσκολο να αποκατασταθεί με τις ηλεκτροκινητικές μεθόδους διότι σε αλκαλικές συνθήκες σχηματίζει ίζημα υδροξειδίων $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ και ανθρακικά άλατα μολύβδου (PbCO_3), ενώ για την διαλυτοποίηση του απαιτούνται ισχυρά όξινες συνθήκες. Για την εφαρμογή των ηλεκτροκινητικών μεθόδων αποκατάστασης του εδάφους συνήθως χρησιμοποιείται αρχικά όξινο διάλυμα (π.χ. HCl) για την μείωση του εδαφικού pH, ενώ το έδαφος πρέπει να είναι αργιλώδες με μικρή διηθητικότητα και οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στο έδαφος σχετικά χαμηλές.

Οι κυριότεροι μικροοργανισμοί που προσροφούν τον μόλυβδο από το έδαφος είναι τα βακτήρια *Pseudomonas aeruginosa* και *Pseudomonas putida* καθώς και οι μύκητες *Aspergillus niger* και *Phanerochaete chrysosporium*. Κατά την βιολογική οξείδωση οι κυριότεροι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν τον μόλυβδο στο δισθενές κατιόν του, είναι βακτήρια του γένους *Thiobacillus*. Οι μικροοργανισμοί είναι γενικά ευαίσθητοι σε ακραίες εδαφολογικές ιδιότητες και περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί αναστέλλουν την μικροβιακή τους δραστηριότητα σε πολύ όξινες ή αλκαλικές συνθήκες όπως και σε χαμηλές ή υψηλές εδαφικές

θερμοκρασίες καθώς και στην έλλειψη οξυγόνου όταν πρόκειται για αερόβιους οργανισμούς. Τα καταλληλότερα εδάφη για την μικροβιολογική αποκατάσταση είναι τα ελαφριά έως μέσης κοκκομετρικής σύστασης με επαρκείς συγκεντρώσεις θρεπτικών στοιχείων.

Τα φυτά γενικά αποτελούν μία οικολογικά υγιή και βιώσιμη λύση χαμηλού κόστους, για την αποκατάσταση του εδάφους, ειδικά όταν είναι αντισυμβατικό να χρησιμοποιηθούν άλλες μέθοδοι επεξεργασίας. Συγκεκριμένα για τον μόλυβδο υπάρχουν αρκετά φυτικά είδη τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών και έχουν αναφερθεί παραπάνω. Τα ανώτερα φυτά είναι γενικά ανθεκτικότερα σε ακραίες εδαφικές και κλιματολογικές συνθήκες από τους μικροοργανισμούς. Τόσο η φυτοεξυγίανση όσο και η βιολογική αποκατάσταση από μικροοργανισμούς βρίσκουν εφαρμογές σε εδάφη με χαμηλά επίπεδα ρύπανσης μολύβδου.

Οι πόλεις της Ελλάδας που παρουσιάζουν ρύπανση με μόλυβδο είναι η Αθήνα, η Θεσσαλονίκη, ο Βόλος και η Καβάλα οι οποίες χαρακτηρίζονται από μεγάλη αστική ανάπτυξη και έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Άλλες βιομηχανικές περιοχές που βρίσκονται κοντά στην Αθήνα είναι τα Οινόφυτα βόρεια της Αθήνας και το Θριάσιο Πεδίο, που βρίσκεται 20Km δυτικά της Αθήνας και είναι μια βασική βιομηχανική περιοχή με σημαντικές βιομηχανίες όπως εγκαταστάσεις καθαρισμού, εγκαταστάσεις χάλυβα, ναυπηγεία, εγκαταστάσεις τσιμέντου καθώς και άλλες βιοτεχνίες (NATO 1998, Nakos 1982). Στα Οινόφυτα (περιοχή Σχηματαρίου) εδρεύουν σημαντικές βιομηχανίες μηχανολογικού εξοπλισμού, χυτήρια μετάλλων, εργοστάσια κατασκευής χάλκινων αντικειμένων, βιομηχανίες φαρμάκων και καλλυντικών καθώς και μεταποιητικές βιομηχανίες τροφίμων.

Επίσης μια ιδιαίτερα επιβαρημένη περιοχή που βρίσκεται πολύ κοντά στο κέντρο της Αθήνας είναι ο Ελαιώνας και αποτελεί την πιο υποβαθμισμένη ζώνη του λεκανοπεδίου. Σύμφωνα με στοιχεία του 1990 στην περιοχή η οποία καταλαμβάνει 9000 στρέμματα εργάζονται 50.000 άνθρωποι σε 2.400 βιομηχανίες -βιοτεχνίες, επιχειρήσεις και πρακτορεία, ενώ 5.000 κάτοικοι ζουν μόνιμα σε μικρούς αστικούς πυρήνες που έχουν αναπτυχθεί στην περιοχή. Μέσα στο χώρο αυτό υπάρχουν βυρσοδεψεία, επιμεταλλωτήρια, χυτήρια, κεραμοποιεία, μονάδες έτοιμου σκυροδέματος, βιομηχανίες, πρακτορεία μεταφορών, νεκροταφεία αυτοκινήτων, συσκευαστήρια, βαφεία, μάντρες υλικών, εγκαταλελειμμένα οικοπέδα χωρίς χρήση και σκουπιδότοποι (Gasparatos et.al., 2001a).

Επιπλέον ιδιαίτερη ρύπανση παρουσιάζουν περιοχές που βρίσκονται κοντά σε πολυμεταλλικά ορυχεία τα οποία είτε λειτουργούν (π.χ. Κασσάνδρας) είτε έχουν εγκαταλειφθεί (π.χ. Λαυρίου, Θάσσου και Ερμιόνης) αλλά εξακολουθούν να αποτελούν σημαντική πηγή ρύπανσης με βαριά μέταλλα και κυρίως με μόλυβδο (NATO, 1998).

Το Λαύριο είναι μια μικρή πόλη και βρίσκεται 54 χλμ νοτιοανατολικά της Αθήνας. Η πόλη του Λαυρίου θεωρείται η πιο ρυπασμένη περιοχή της Ελλάδας με βαρέα μέταλλα και ιδιαίτερα με μόλυβδο λόγω των μακροχρόνιων μεταλλουργικών δραστηριοτήτων. Τα ορυχεία και μεταλλεία του Λαυρίου λειτουργούσαν από το 3000 π.Χ έως το 1977. Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στο έδαφος σε περιοχές γύρω από τα εγκαταλελειμμένα μεταλλεία βρέθηκαν μετά από αναλύσεις 213 εδαφικών δειγμάτων κατά μέσο όρο 7410 ppm. Οι κάτοικοι της πόλης προσλαμβάνουν υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου μέσω της τροφικής αλυσίδας και ιδιαίτερα με την κατανάλωση φρούτων και λαχανικών που αναπτύσσονται στη περιοχή (Tristan et al., 2000).

Στον πίνακα που ακολουθεί απεικονίζονται τα επίπεδα ρύπανσης μολύβδου σε διάφορες επιβαρυμένες περιοχές.

Πίνακας 10. Εύρος κύμανσης Αριθμητικός Μ.Ο. και Γεωμετρικός Μ.Ο. των συγκεντρώσεων Pb σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας. (Gasparatos et al., 2001a; Voutsas et al., 1996; Nakos, 1982).

Περιοχή	Τιμές	Pb (μg/g)
Ελαιώνας	Εύρος κύμανσης	54-279
	Αριθμητικός Μέσος Όρος	112,11
	Γεωμετρικός Μέσος Όρος	90.40
Θριάσιο Πεδίο	Εύρος κύμανσης	14-595
	Αριθμητικός Μέσος Όρος	89
Θεσσαλονίκη	Εύρος κύμανσης	15.5-37.0
	Αριθμητικός Μέσος Όρος	24.2
Λαύριο (Ορυχείο)	Εύρος κύμανσης	70-152000
	Γεωμετρικός Μέσος Όρος	7410
Μη ρυπασμένα εδάφη	Εύρος κύμανσης	4-19,2

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 10 το επίπεδο ρύπανσης στη Θεσσαλονίκη είναι σχετικά χαμηλό και διπλάσιο περίπου από το επίπεδο του μολύβδου σε μη ρυπασμένα εδάφη. Στο Θριάσιο Πεδίο η ρύπανση του εδάφους με μόλυβδο είναι κατά μέσο όρο περίπου οκταπλάσια από το επίπεδο του μολύβδου σε μη ρυπασμένα εδάφη, ενώ στον Ελαιώνα είναι κατά μέσο όρο πάνω 10 φορές υψηλότερη. Στα λειτουργούντα ορυχεία επίσης υπάρχει υψηλή ρύπανση του εδάφους με μόλυβδο όπως και στα μη λειτουργούντα. Στο Λαύριο οι συγκεντρώσεις μολύβδου είναι έως και 400 φορές υψηλότερες από αυτές των μη ρυπασμένων εδαφών.

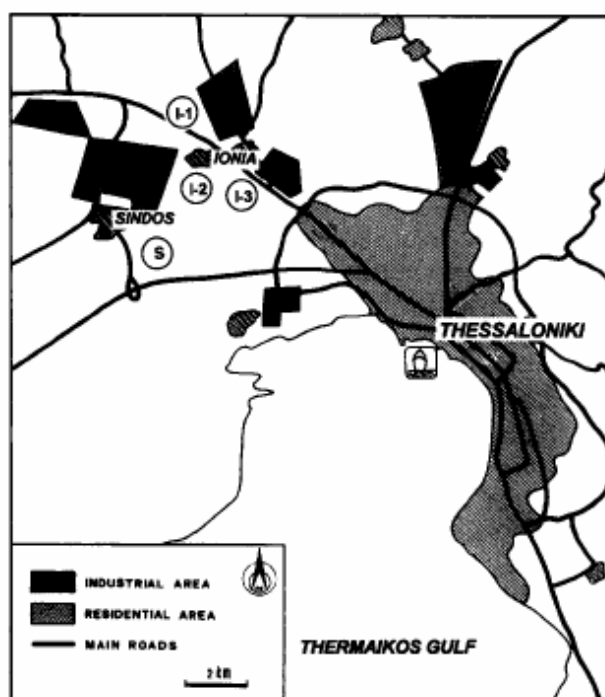
Γενικά για την αποκατάσταση των ρυπασμένων περιοχών είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται οι καινοτόμες τεχνολογίες γιατί είναι αποδοτικότερες και πιο φιλικές με το περιβάλλον. Για χαμηλά επίπεδα ρύπανσης μολύβδου μπορούν να χρησιμοποιηθούν η φυτοεξυγίανση και η βιοαποκατάσταση από μικροοργανισμούς. Βέβαια, όπως έχει αναφερθεί, η φυτοεξυγίανση υπερτερεί της μικροβιολογικής αποκατάστασης διότι τα ανώτερα φυτά είναι ανθεκτικότερα στην έλλειψη θρεπτικών στοιχείων και στις ακραίες περιβαλλοντικές και εδαφικές συνθήκες. Επιπλέον αποτελούν μια φθηνή και οικολογική λύση όταν τα επίπεδα ρύπανσης είναι χαμηλά και η ρύπανση είναι συγκεντρωμένη σε μικρό βάθος από την επιφάνεια του εδάφους.

Για μέτρια ρύπανση μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ηλεκτροκινητικές μέθοδοι επεξεργασίας, αφού προηγουμένως το έδαφος εκπλυθεί με διάλυμα HCl για την μείωση του εδαφικού pH και την διαλυτοποίηση του μολύβδου στο έδαφος. Όμως το σχετικά υψηλό κόστος και η υπερβολική οξύνιση του εδάφους αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες, ιδιαίτερα αν είναι αναγκαία η άμεση επαναχρησιμοποίηση του εδάφους.

Για υψηλά επίπεδα ρύπανσης χρησιμοποιούνται κυρίως οι φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας όπως τα διάφορα εμπόδια (φράγματα), η τεχνολογία σταθεροποίησης /στερεοποίησης, η εδαφική έκπλυση (soil flushing) και το εδαφικό πλύσιμο (soil washing). Η S/S επεξεργασία θεωρείται κατάλληλη τεχνολογία επεξεργασίας γύρω από τους βιομηχανικούς χώρους ή σε περιοχές με πολύ υψηλή ρύπανση όπου είναι ασύμφορη η εφαρμογή άλλων τεχνολογιών.

Τα εδάφη στη Θεσσαλονίκη είναι αλουβιακά εδάφη, ελαφριάς σύστασης κυρίως αμμοπηλώδη και ιλυοπηλώδη. Το εδαφικό pH κυμαίνεται από 6,7- 8,8 και χαρακτηρίζονται ελαφρώς όξινα έως αλκαλικά. Επίσης έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Voutsas et al.,1996). Τα επίπεδα ρύπανσης μολύβδου τόσο στις βιομηχανικές περιοχές όσο και στην αστική ζώνη (σχήμα 26) δεν είναι ιδιαίτερα

υψηλά και έτσι η φυτοεξυγίανση θεωρείται η καταλληλότερη τεχνολογία αποκατάστασης του εδάφους. Η βιολογική αποκατάσταση του εδάφους από μικροοργανισμούς ίσως να μην είναι αποτελεσματική σε ορισμένες περιοχές λόγω του υψηλού pH σε κάποια σημεία ($pH=8,8$). Παρόμοια επίπεδα ρύπανσης παρουσιάζουν ο Βόλος και η Καβάλα. Τα εδάφη είναι μέσης σύστασης και δεν παρουσιάζουν ακραίες εδαφικές ιδιότητες, άρα ως κατάλληλες τεχνολογίες αποκατάστασης προτείνονται η φυτοεξυγίανση και η βιοαποκατάσταση από μικροοργανισμούς αρκεί να μην χρησιμοποιηθούν οργανισμοί που αρέσκονται σε υπερβολικά όξινα περιβάλλοντα.



Σχήμα 26. Περιοχές ρύπανσης με Pb στην Θεσσαλονίκη (Voutsas et al., 1996)

Ο Ελαιώνας είναι μια ιδιαίτερα επιβαρυνόμενη περιοχή της Αθήνας στην οποία επιβάλλεται η απομάκρυνση όλων εκείνων των δραστηριοτήτων που υποβαθμίζουν την περιοχή όπως των διαφόρων βιομηχανιών και των σκουπιδότοπων. Για την περιοχή του Ελαιώνα ο ρόλος του πράσινου είναι καθοριστικός τόσο για φυτοεξυγίανση, όσο και για την βελτίωση των συνθηκών περιβάλλοντος δεδομένου ότι, οι χώροι πράσινου πέρα από τα οφέλη τους στο κοινωνικό σύνολο συμβάλουν στη μείωση της θερμοκρασίας, στην αύξηση της υγρασίας, στη συγκράτηση των ρυπαντικών στοιχείων που μεταφέρουν οι αέριες μάζες και στη μείωση των θορύβων. Επίσης είναι καθοριστικός ο ρόλος των χώρων πρασίνου στην εξισορρόπηση των θερμομετρικών συνθηκών μιας περιοχής, αν ληφθεί υπόψη ότι περιοχές

Περιοχές Α
Υπάρχουσα Βιομ.-Βιοτεχνία και από μετεγκατάσταση

Περιοχές Β
(επιχειρησιακό κέντρο)
γραφεία, εμπόριο, χονδρεμπόριο, αποθήκες, εμπορ. εκθέσεις, κτίρια στάθμευσης, πρατήρια βενζίνης-υγραερίου, Επιπλέον υπάρχουσα βιομηχ.-βιοτεχνία και συνεργ. αυτοκινήτων και μετεγκατάστασή τους από την ίδια περιοχή.

Περιοχές Γ
(επιχειρησιακό κέντρο)
γραφεία, εμπόριο, χονδρεμπόριο, εμπορ. εκθέσεις, κτίρια στάθμευσης, πρατήρια βενζίνης-υγραερίου, υφιστάμενα συνεργεία αυτοκινήτων και μετεγκατάσταση απ' τη περιοχή.

Περιοχές Δ (Δ1, Δ2)
γραφεία, εμπόριο, εμπορ. εκθέσεις, κτίρια πολιτισμού εκπαίδευσης, πρατήρια βενζίνης, κατοικία.

Περιοχές Ε
πρακτορεία μεταφορών.

ΕΤΜΑ, ΣΟΦΤΕΞ, κ.λ.π.

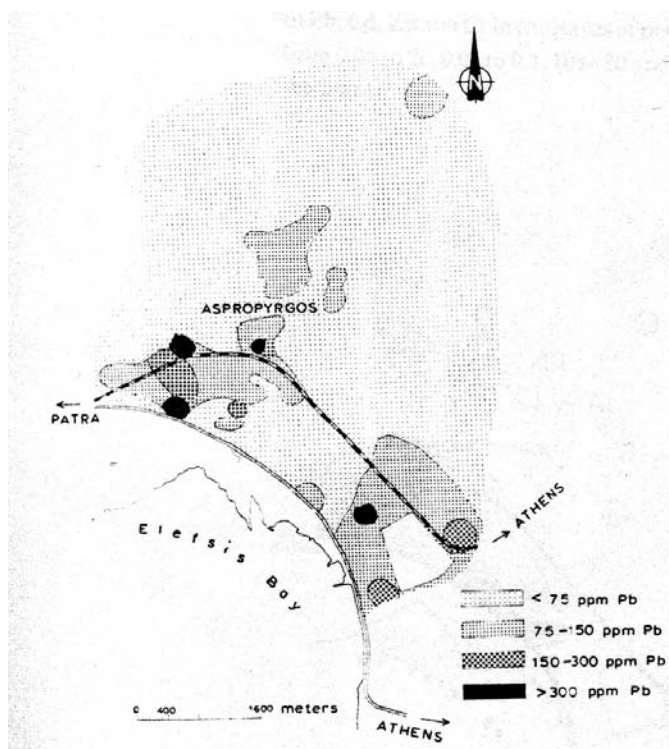
κατοικία με οργανωμένη δόμηση

Κοινωφελείς εγκ/σεις

Κοινόχρηστο πράσινο
Πολιτισμός
Αναψυχή εκπαίδευση

141

Τα εδάφη στο Θριάσιο Πεδίο είναι χονδρόκοκκα, αλκαλικά (pH από 7,0- 8,5) με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Στο σχήμα 28 φαίνεται η κατανομή των συγκεντρώσεων του μολύβδου. Στις περιοχές με υψηλή ρύπανση μολύβδου >300 ppm προτείνεται η τεχνολογία S/S αφού προηγουμένως χρησιμοποιηθούν οι χημικές μέθοδοι επεξεργασίας ως προεπεξεργασία για την καταστροφή των χηλικών ενώσεων και την αποδέσμευση του μολύβδου από την οργανική ουσία. Για επίπεδα ρύπανσης από 150- 300 ppm προτείνεται η τεχνολογία της εδαφικής έκπλυσης ή του εδαφικού πλυσίματος αφού το έδαφος είναι αμμώδες. Για επίπεδα ρύπανσης από 75- 150 ppm θα μπορούσαν να προταθούν οι ηλεκτροκινητικές μέθοδοι επεξεργασίας, όμως η σύσταση και το pH του εδάφους αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες για την εφαρμογή τους. Οι ηλεκτροκινητικές μέθοδοι είναι μια αποδοτική τεχνολογία αποκατάστασης σε αργιλώδη εδάφη. Επιπλέον η χρησιμοποίηση όξινου διαλύματος για την μείωση του pH εκτός του ότι είναι μια δαπανηρή διαδικασία για αλκαλικά εδάφη, προκαλεί υποβάθμιση της δομής τους, με αποτέλεσμα για την επαναχρησιμοποίησή τους να απαιτείται βελτίωση με άλλα υλικά (π.χ. ασβέστωση). Επομένως προτείνεται η εδαφική έκπλυση ή το πλύσιμο του εδάφους με διαλύματα που δεν οξυνίζουν υπεβολικά το έδαφος. Στις περιοχές που οι συγκεντρώσεις μολύβδου είναι κάτω από 75 ppm μπορούν να χρησιμοποιηθούν η βιοαποκατάσταση από μικροοργανισμούς και η φυτοεξυγίανση λόγω ευνοϊκών εδαφικών ιδιοτήτων.



Σχήμα 28. Κατανομή ρύπανσης μολύβδου στο Θριάσιο Πεδίο (Nakos,1982)

Επίσης για τα εγκαταλελειμμένα μεταλλεία όπως του Λαυρίου, της Θάσσου και της Ερμιόνης, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα φυτά υπερσυσσωρευτές τα οποία αφαιρούν το μόλυβδο μέσω της διαδικασίας της φυτοεξαγωγής. Για παράδειγμα τέτοια φυτά περιλαμβάνουν τα είδη του γένους *Thlaspi* (οικ. Brassicaceae), που μπορούν να συσσωρεύσουν τον Pb σε ποσοστό μεγαλύτερο από 0,5% στους βλαστούς τους. Αυτά τα φυτά ευδοκίμουν σε χώρους εγκαταλελειμμένων ορυχείων και γενικά σε περιοχές με υψηλά επίπεδα ρύπανσης με μόλυβδο. Επίσης και η φυτοσταθεροποίηση χρησιμοποιείται κυρίως για να εξυγιανθούν περιοχές κοντά σε εγκαταλελειμμένα μεταλλεία. Τα κυριότερα φυτικά είδη που χρησιμοποιούνται είναι τα *Cynodon dactylon*, *Festuca rubra*, *Typha latifolia* και *Phragmites australis* (δενδρώδεις καλλιέργειες) και χαρακτηρίζονται από βραδύ ρυθμό ανάπτυξης. Σε πολύ ρυπασμένα εδάφη, ή σε περιοχές μεταλλίων, η φύτευση δέντρων μπορεί να παρεμποδιστεί από τις υψηλές συγκεντρώσεις του μολύβδου. Κάτω από τέτοιες συνθήκες η ακινητοποίηση της ρίζας, που θα προστάτευε κανονικά το φυτό, μπορεί να μην είναι σε θέση να αποτρέψει τη μεταφορά υψηλών συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων στα εναέρια μέρη των φυτών.

Συγκεκριμένα για το Λαύριο όπου τα επίπεδα μολύβδου είναι πολύ υψηλά είναι αναγκαίο σε περιοχές κοντά στα μεταλλεία να εφαρμοστούν οι φυσικοχημικές τεχνολογίες σε συνδυασμό με την τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης. Το Λαύριο είναι η πιο επιβαρυσμένη περιοχή της Ελλάδας με μόλυβδο. Τα εδάφη του Λαυρίου είναι αμμοπηλώδη, με pH κατά μέσο όρο 7,84 και πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Theodoratos et al.,2002). Συνεπώς στα σημεία που εντοπίζεται πολύ μεγάλη ρύπανση είναι αναγκαίο να εφαρμοστεί η S/S τεχνολογία για την ακινητοποίηση του μολύβδου στο έδαφος αφού οποιαδήποτε άλλη μέθοδος θα ήταν οικονομικά ασύμφορη. Επίσης σε ορισμένα σημεία προτείνεται η εδαφική έκπλυση για την απομάκρυνση του Pb από το έδαφος.

Για λειτουργούντα μεταλλεία με υψηλά επίπεδα ρύπανσης μολύβδου είναι αναγκαία η χρησιμοποίηση φυσικών τεχνολογιών όπως για παράδειγμα η S/S επεξεργασία.

Στον πίνακα 11 φαίνονται συνοπτικά οι προτεινόμενες τεχνολογίες αποκατάστασης του εδάφους ανάλογα με το επίπεδο ρύπανσης μολύβδου της περιοχής και τις εδαφολογικές ιδιότητες όπως περιγράφηκαν παραπάνω.

Πίνακας 11. Προτεινόμενες τεχνολογίες αποκατάστασης του εδάφους σε ρυπασμένες με μόλυβδο περιοχές.

Περιοχή	Προτεινόμενη τεχνολογία
Ελαιώνας- Αθήνα	Εδαφική έκπλυση, Φυτοεξυγίανση
Θριάσιο Πεδίο	Χημική επεξ., S/S, Εδαφική έκπλυση, Φυτοεξυγίανση
Θεσσαλονίκη	Φυτοεξυγίανση
Βόλος- Καβάλα	Φυτοεξυγίανση, Βιοαποκατάσταση
Εγκαταλελειμμένα ορυχεία	Φυτοεξυγίανση (φυτοεξαγωγή <i>Thlaspi</i> , φυτοσταθεροποίηση)
Λειτουργούντα ορυχεία	S/S, Φυτοεξυγίανση(φυτοεξαγωγή <i>Thlaspi</i>)
Λαύριο	S/S, Εδαφική έκπλυση, Φυτοεξυγίανση(<i>Thlaspi</i> , φυτοσταθερ)



Εικόνα 27. *Thlaspi* sp.

(www.uku.fi/~holopain/thlaspi.jpg, www.stanford.edu/group/CCB/biodivcons.htm).

Οι προτάσεις για τις μεθόδους αποκατάστασης έγιναν κυρίως με βάση το επίπεδο ρύπανσης του μολύβδου. Βέβαια η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που απαιτεί πολλές γνώσεις καθώς πλήρη και λεπτομερειακή μελέτη της περιοχής και κυρίως των γεωλογικών και υδρολογικών χαρακτηριστικών (Pulford et al., 2003).

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abumaizar. R. J.,* and Smith. E. H., (1999). *Heavy metal contaminants removal by soil washing.* Journal of Hazardous Materials Volume 70, Issues 1-2 , pp. 71-86.

Acar. Y.B. and Alshawabkeh. A.N., (1993). *Principles of electrokinetic remediation.* Environ Sci Technol 27 13, pp. 2638-2647.

Alloway, B.J. (1995). *Heavy Metals in Soils.* Blackie Academic Professional, Second Edition.

American Academy of Environmental Engineers (AAEE), (1993). *Soil Washing/Soil Flushing, Innovative Site Remediation.* Anderson, W.C. (Ed.), vol. 3, WASTEC.

Baraud F., Tellier. S. and Astruc. M., (1997). *Ion velocity in soil solution during electrokinetic remediation.* J Hazard Mater 56 , pp. 315-332.

Baraud. F., Fourcade. M.C., Tellier. S. and Astruc. M., (1998), *Modelling of decontamination rate in an electrokinetic soil processing.* Int J Environ Anal Chem 68, pp. 105-121.

Berti WR, Cunningham SD. (1993). *Remediating soil Pb with green plants. Presented atThe Internatl Conf Soc Environ Geochem Health.* July 25-27, New Orleans, LA.

Bowen, H.J.M. (1979). *Environmental Chemistry of the Elements.* Academic Press, London.

Brooks, R.R. and Robinson, B.H., (1998). *Aquatic phytoremediation by accumulator plants.* In Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: Their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining. R.R. Brooks New York, pp. 203-226.

Brundin, N.H., Ek, J.I., and Selinus, O.C. (1987). *Biogeochemical studies of plants from stream banks in northern Sweden,* J. Geochem. Explor., **27**, pp.157.

Cauwenbergh. L. van (1997), *In: Electrokinetics: Technology Overview Report, Groundwater Remediation Technologies Analysis Centre,* pp. 1-17.

Chaneyt, R. L, Malikz M., Li Y. M., Brown S. L., Brewer E. P., Angle S J. * and Bake A. J.M.(1997). *Phytoremediation of soil metals.* Environmental biotechnology. pp.279-284.

Chang, J-S. and Chen, C-C., (1999). *Biosorption of lead, copper and cadmium with continuous hollow-fiber microfiltration processes.* Sep Sci Technol 34, pp. 1607-1627.

Chilingar. G.V., Loo. W.W., Khilyuk. L.F. and Katz. S.A., (1997).*Electrobioremediation of soils contaminated with hydrocarbons and metals: progress report.* Energy Sources 19, pp. 129-146.

Chronopoulos, I., C. Haidouti, A. Chronopoulou - Sereli, I. Massas. (1997). *Variations in plant and soil lead and cadmium content in urban park in Athens Greece.* Sci total Environ., **196**, pp.91-98.

Devkota, B., Schmidt, G.H. (2000). *Accumulation of heavy metals in food plants and grasshoppers from the Taigetos Mountains, Greece.* Agric. Ecos. Environ., **78**, pp.85-91.

Domy, A., (1999). *Phytoremediation research.* SREL phytoremediation research programs.

Ebbs DS, Lasat MM, Brady DJ, Cornish J, Gordon R, Kochian LV. (1997). *Phytoextraction of cadmium and zinc from a contaminated site.* J Environ Qual 26:1424-1430.

EPA, 2000. *Introduction to phytoremediation.* , U.S. Environmental Protection Agency, Washington EPA/600/R-99/107 .

Gadd, G. M., (2000). *Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization.* Current Opinion in Biotechnology. Volume 11, Issue 3, Pages 271-279.

Gadd, G.M., (1999). *Fungal production of citric and oxalic acid: importance in metal speciation, physiology and biogeochemical processes.* Adv Microb Physiol 41, pp. 47-92.

Garcia, R and Millan, E. (1998). *Assessment of Cd, Pb and Zn contamination in roadside soils and grasses from Gipuzkoa (Spain),* Chemosphere **37**, PP.1615-1625.

Gasparatos, D., C. Haidouti and I. Massas. (2001a). *Heavy metals distribution in soils from eleonas erea, Athens, Greece in relation to land use.* European Society for new Methods in

Agricultural Research, Maich, Hania, Greece, September 8-12. XXXI Annual Meeting.

Groudev, S. N., Spasova, I. I. and Georgiev, P. S. (2001). *In situ bioremediation of soils contaminated with radioactive elements and toxic heavy metals.* International Journal of Mineral Processing Volume 62, Issues 1-4 , pp. 301-308.

Guy Merciera,*, Jose' e Duchesneb, Andre' Carles-Gibergues(2002). A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead. *Environmental Pollution* 118, pp. 285-296

Hasselgren, K., (1999). *Utilisation of sewage sludge in short-rotation energy forestry: a pilot study.* Waste Manage Res. 17, pp. 251-262.

Hazardous Waste Consultant, (1996). *Remediating Soil and Sediment Contaminated with Heavy Metals* Nov/Dec, Elsevier Science, Netherlands.

Henry, R.J., (2001). *An overview of the phytoremediation of lead and mercury.* U.S.E.P.A.

Ho S.V., Athmer C.J., Sheridan P.W. and Shapiro A.P., (1997). *Scale-up aspects of the Lasagna™ process for in situ soil decontamination.* J Hazard Mater 55, pp. 39-60.

Ho. S.V., Athmer. Ch., Sheridan. P.W., Hughes. B.M., Orth. R., McKenzie. D., Brodsky. P.H., Shapiro. A., Thornton. R., Salvo J., Schultz. D., Landis. R., Griffith. R. and Shoemaker. S., (1999). *The Lasagna technology for in situ soil remediation.* 1. Small field test. *Environ Sci Technol* 33, pp. 1086-1091.

<http://www.frtr.gov/matrix2/>

Huang, J.W., Chen, J., Berti, W.R. and Cunningham, S.D., (1997). *Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction.* *Environ. Sci. Technol.* 31, pp. 800-805.

Hughes, M.K., Lepp, N.W., and Phipps D.A. (1980). *Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems,* *Adv.Ecol.Res.*11,p.217

Jenkis, D.A. (1987). *Trace elements in saxicolous lichens,* in *Pollutant Transport and Fate in Ecosystems,* Coughtrey, P.J., Martin,

M.H., and Unsworth, M.H., Eds., Blackwell Sci. Publ., Oxford, pp.249.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*, CRS Press, Boca Raton, Fl.

Kelly, J., Thornton, I. and Simpson, P. R. (1996). *Urban Geochemistry: A study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain.* Appl Geochem 11, pp.363-370.

Kloke A, Sauerbeck DR, Vetter H. (1994). In: Nriagu J, edotr. *Changing metal cycles and human health.* New York and Berlin: Springer - Verlag, pp.293.

Kuhlman M, Greenfield T. (1999). *Simplified soil washing processes for a variety of soils.* Journal of Hazardous Material 66, pp. 31-45.

Lasat, M.M.,(2001). *The Use of Plants for the Removal of Toxic Metals from Contaminated Soil.*American Association for the Advancement of Science Environmental Science and Engineering Fellow.

Lepp, N.W., (1996). *Uptake, mobility and loci of concentrations of heavy metals in trees.* In: Glimmerveen, I., Editor, , 1996. Heavy metals and trees. Proceedings of a Discussion Meeting, Glasgow, Institute of Chartered Foresters, Edinburgh, pp. 68-82.

Li. R.S., and Li. L.Y., (2000). *Enhancement of electrokinetic extraction from lead-spiked soils.* J Environ Eng 126 9 , pp. 849-857.

Mattson. E.D. and Lindgren. E.R. (1995). In: *Electrokinetic Extraction of Chromate from Unsaturated Soils*, American Chemical Society, pp. 11-20.

McBride, M.B. (1994). *Environmental chemistry of soils.* Oxford University Press, New York.

Mielke, H.W., Gonzales, C.R., Smith, M.K., Mielke, P.W. (1999). *The urban environment and childrens health: soil as an integrator of lead, zinc and cadmium in New Orleans, Louisiana, U.S.A.* Environ. Res. Section A, 81, pp. 117-129.

Mulligan. C. N. , Yong. R. N. and Gibbs. B. F., (2001) *Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation* Engineering Geology Volume 60, Issues 1-4 , June 2001, pp. 193-207.

Nakos, G. (1982). *Pollution of soil and vegetation in the Triasian Plain, Greece.* Plant and Soil, 66, pp.271-277.

NATO/CCMS Pilot Study(1998). *Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III)* 1998 ANNUAL REPORT, May.

Nissen, L.R. and Lepp, N.W., (1997). *Baseline concentrations of copper and zinc in shoot tissues of a range of Salix species.* Biomass Bioenergy 12, pp. 115–120.

Nriagu, J.O. (1978). In *The Biogeochemistry of Lead.* Ed. Nriagu, J.O. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, pp.18-88.

Palma, L. Di, Ferrantelli, P., Merli, C. and Biancifiori. F., (2003). *Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions.* Journal of Hazardous Materials, 103, Issues 1-2 , pp. 153-168.

Patterson, J.W., (1985). *Industrial Wastewater Treatment Technology* (2nd ed.), Butterworth, Boston.

Pichtel, J., Kuroiwa, K., Sawyerr, H.T. (2000). *Distribution of Pb,Cd and ba in soils and plants of two contaminated sites.* Environmental Pollution, **110**, pp.171-178.

Piechalaka, A., Tomaszewska B., Baralkiewicz, D., b and Malecka, A., (2002). *Accumulation and detoxification of lead ions in legumes.* Phytochemistry Volume 60, Issue 2 , pp. 153-162.

Pulford, I. D., and Watson, C. (2003). *Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—a review.* Environmental, Agricultural and Analytical Chemistry Section, Chemistry.

Pulford, I.D., Riddell-Black, D. and Stewart, C., (2002). *Heavy metal uptake by willow clones from sewage sludge-treated soil: the potential for phytoremediation.* Int. J. Phytoremediat. 4, pp. 59–72.

Ralinda R. Miller, P.G.(1996). *Phytoremediation.* Technology Overview Report.

Saglam N., Say R., Denizli A., Patir S. and Arica M.Y., (1999). *Biosorption of inorganic mercury and alkylmercury species onto Phanerochaete chrysosporium mycelium.* Process Biochem 34 pp. 725–730.

Sah. J.G. and Chen. J.Y., (1998). *Study of the electrokinetic process on Cd- and Pb-spiked soils.* J Hazard Mater 58, pp. 301–315.

Saraj, M. Al, AbdelLatif, M.S., I. Nahal, El and Baraka, R., (1999), *Bioaccumulation of some hazardous metals by sol-gel entrapped microorganisms.* J. Non-Crystalline Solids, **248**, pp. 137–140.

Shanableha. A., Kharabsheh. A., (1996). *Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite.* Journal of Hazardous Materials 45, pp. 207-217.

Sheng-Lung Lin, James S. Lai and Edward S. K. Chian, (1995). *Modifications of sulfur polymer cement spc) stabilization and solidification (s/s) process.* Waste Management, Vol. 15, Nos 5/6, pp. 441-147.

Simonetti, A., Gariery, C. and Carignan, J. (2000). *Pb and Sr isotopic evidence for sources of atmospheric heavy metals and their deposition budgets in northeastern North America.* Geochim. Cosmochim. Acta, **64**, pp.3439-3452.

Smith. A. L., Means. L.G., Chen. A., Alleman. B., Chapman. C.C., Tixier S.J., Brauning. E. S., Gavaskar A.R., Royer. M.D.,(1995). Remedial Options for Metals Contaminated Sites. CRS Press, Boca Raton.

Stalikas, C.D., Mantalovas, A.Ch., Pilidis, G.A. (1997). *Multiment concentrations in vegetables spieces grown in two typical agricultural areas of Greece,* Sci. Total Environ., **206**, pp.17-24.

Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier. H. (2000). *Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France.* Environmental Pollution, **107**, pp.377-389.

Tereshina, V.M., Marin, A.P., Kosyakov, V.N., Kozlov, V.P. and Feofilova, E.P., (1999). *Different metal sorption capacities of cell wall polysaccharides of Aspergillus niger.* Appl Biochem Microbiol **35**, pp. 389–392.

Theodoratos, P., Papassiopi, N., Xenidis, A., (2002).*Evalouation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion.* Journal of Hazardous materials, pp.135-146.

Thevanayagam, S. and Rishindran, T., (1998).*Injection of nutrients and TEAs in clayey soils using electrokinetics.* J Geotech Geoenviron Eng April, pp. 330–338.

Thuy, H.T.T., Tobschall, H.J., An, P.V. (2000). *Distribution of heavy metals in urban soils - case study of Danang-Hoian Area (Vietnam).* Environmental Geology, **39**, pp.603-610.

Tristan E., Demetriades A., Ramsey M. H., Rosenbaum M. S., Stavrakis P., Thornton I., Vassiliades E., and Vergou K., (2000) *Spatially Resolved Hazard and Exposure Assessments: An Example of Lead in Soil at Lavrion, Greece*. Environmental Research Section A 82, pp. 33-45

Tyler, G., Balsberg, M.A., Bengtsson, G., Baath, E. and Trannk, L. (1989). *Heavy metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates*, Water Air, Soil Pollut., **47**, pp.189-215.

USEPA, (1987). Teatability Studies Under CERCLA: An Overview. OSWER Directive 9380.3-02FS.

USEPA, (1991). *Innovative Treatment Technologies*. Semi-annual status report (third edition) EPA/540/2-91/001, U.S. EPA Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.

USEPA, (2000). Citizen's Guides to Understanding Innovative Treatment Technologies. News room.

Viadero, R.C., Jr., Reed, B.E., Berg, M. and Ramsay, J., (1998). *A laboratory-scale study of applied voltage on the electrokinetic separation of lead from soils*. Sep Sci Technol 33 12, pp. 1833-1859.

Virkutyte, J., Sillanpää, M. and Latostenmaab, P. (2002). *Electrokinetic soil remediation -- critical overview*. The Science of The Total Environment Volume 289, Issues 1-3, pp. 97-121.

Voutsas, D., Grimanis, A. and Samara, C. (1996). *Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter*, Environ Pollut., 94, pp.325-335.

Wainnera, R.T., R.S. Harmonb, A.W. Mizioleka,_, K.L. McNesbya, P.D. Frenchc(2001). *Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments*. Spectrochimica Acta Part B 56, pp. 777_793

Wong, M. H. (2003). *Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils*. Chemosphere Volume 50, Issue 6, pp. 775-780.

World Health Organization (1996) .Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol.2. Health criteria and other supporting information. Geneva, pp. 254-275.

Yeung. A., Hhsu. C. and Menon. R.M., (1997). *Physicochemical soil - contaminant interactions during electrokinetic extraction.* J Hazard Mater 55, pp. 221-237.

Zupancic, N. (1999). *Lead contamination in the roadside soils of Slovenia.* Environmental Geochemistry and Health, 21, pp.37-50.

Βουρδιάς, Ε., (2000). *Εξυγίανση εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνα απόβλητα.* Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη.

Γιαννής, Α., (2003). *Ηλεκτροκινητικές μέθοδοι.* Πολυτεχνείο Κρήτης.

Οργανισμός Ρυθμιστικού Σχεδίου και Προστασίας Περιβάλλοντος Αθήνας. (2000).

Τσιούρης, Δ.,(1999). Θέματα προστασίας περιβάλλοντος Α.Π.Θ.

Υ.Π.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. (2000). Γενική Δ/νση Περιβάλλοντος, Δ/νση ΕΑΡΘ.

Χαϊντούτη, Κ., (1999). *Γένεση ταξινόμηση εδαφών.* Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Χρονόπουλος, Ι. (2001). Επιστημονική ημερίδα από την HELLASOD. Γεωργία-Κτηνοτροφία. Μάρτιος 2001, 64-66.

<http://enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/main>.

<http://www.frtr.gov>

www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/gallery/pictures/medsat.htm

<http://botit.botany.wisc.edu/>

www.botgard.ucla.edu/

<http://www.phytotech.com/index.html>

<http://www.eng.fsu.edu/departments/civil/research/>

www.grains.org/grains/corn.html

www.css.orst.edu/weeds/Wild_raddish/plant.jpg

<http://tomvolkfungi.net/>

<http://www.intergeo-consulting.com/remediation/in-situ.htm>

www.mobot.org/gardeninghelp/plantfinder/codea/A669.shtml

www.kepu.com.cn/gb/lives/plant

www.usdoj.gov/

<http://linnaeus.nrm.se/flora/di/brassica/brass/brasnig1.jpg>

www.g-netz.de/gartenbohne/gartenbohne_bilder.shtml

www.enn.com/news/

www.stanford.edu/group/CCB/biodivcons.htm