



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

**«ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΡΥΠΑΣΜΕΝΑ
ΕΔΑΦΗ ΧΡΗΣΕΙ ΕΔΑΦΙΚΗΣ ΠΛΥΣΗΣ ΜΕ ΤΡΥΓΙΚΟ ΟΞΥ»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΑ ΜΠΑΡΩΤΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ

ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ

ΧΑΝΙΑ 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, εξετάστηκε η απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από ρυπασμένο έδαφος, με τη μέθοδο της εδαφικής πλύσης. Τα μέταλλα που εξετάστηκαν ήταν ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων συλλέχθηκε ως δείγμα, ίζημα εδάφους από τον Βορειοδυτικό άξονα του κόλπου της Ελευσίνας. Η επεξεργασία του εδάφους έγινε χρησιμοποιώντας για διάλυμα πλύσης το τρυγικό οξύ, μια ουσία φιλική προς το περιβάλλον. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου (batch) προκειμένου να γίνει έλεγχος των παραγόντων που επηρεάζουν την αποκατάσταση ρυπασμένου εδάφους από τοξικά μέταλλα. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν η συγκέντρωση τρυγικού οξέος, το pH και η αναλογία στερεού/υγρού στο διάλυμα πλύσης. Ακόμη, εφαρμόστηκε ένα εμπειρικό μοντέλο με σκοπό την προσομοίωση της πιθανής συμπεριφοράς που ακολουθεί η εκρόφιση των τοξικών μετάλλων που εξετάζονται.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εδαφική πλύση με τη χρήση τρυγικού οξέος ως διάλυμα πλύσης ήταν αποτελεσματική στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου παρουσιάζοντας ποσοστό απομάκρυνσης της τάξης του 50%. Για τα άλλα δύο μέταλλα, το χαλκό και το μόλυβδο η χρήση της εδαφικής πλύσης και μόνο δεν ήταν αποτελεσματική καθώς τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν της τάξης του 4-5% για το χαλκό και λιγότερο από 1% για τον μόλυβδο. Τα αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί σε συνθήκες συγκέντρωσης τρυγικού οξέος 0,6 mol/L, τιμής pH 2,0, αναλογίας στερεού/υγρού 1:10 και χρόνου επαφής του εδάφους με το διάλυμα πλύσης 24 h. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας (k), που προέκυψε από την εφαρμογή του μοντέλου στο πρόγραμμα Sigmaplot, ήταν υψηλότερος για το ψευδάργυρο, με ακολουθούμενο αυτόν του χαλκού και χαμηλότερος αυτός του μολύβδου. Ο συντελεστής αυτός υποδηλώνει ότι ο ψευδάργυρος ήταν ο πιο εύκολα εκχυλίσσιμος σε σύγκριση με το χαλκό και το μόλυβδο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1	<u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	1
----------	------------------------	----------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2 **ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ**

2.1	Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ	3
2.2	ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΡΥΠΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ	3
2.3	ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	6
2.3.1	Γενικά	6
2.3.2	Χαλκός	7
2.3.3	Ψευδάργυρος	8
2.3.4	Μόλυβδος	10
2.4	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ	
2.4.1	Προσρόφηση (Adsorption) / Εκρόφηση (Desorption)	11
2.4.2	Ιοντοανταλλαγή	13
2.4.3	Καθίζηση/Διαλυτοποίηση	13
2.4.4	Οξειδωση/Αναγωγή	14
2.5	ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	16
2.5.1	Πηγές Ρύπανσης	16
2.5.2	Βιομηχανικές πηγές απόθεσης μετάλλων στο περιβάλλον	18
2.6	ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	19
2.7	ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗ ΧΛΩΡΙΔΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΑΝΙΔΑ	20
2.8	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΤΑΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ

ΑΠΟ ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	25
3.2 ΕΔΑΦΙΚΗ ΠΛΥΣΗ.....	25
3.2.1 Γενικά.....	25
3.2.2 Βασικά στάδια διαδικασίας εδαφικής πλύσης	26
3.2.3 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα.....	28
3.3 ΔΡΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΠΛΥΣΗΣ.....	29
3.3.1 Χηλικά μέσα.....	30
3.3.2 Οξέα.....	30
3.4 ΤΡΥΓΙΚΟ ΟΞΥ.....	31
3.4.1 Γενικά.....	32
3.4.2 Μορφές τρυγικού οξέος.....	33
3.5 ΒΑΣΙΚΑ ΣΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	
3.5.1 Προσδιορισμός της τάξης της αντίδρασης.....	35
3.5.2 Κινητικές Εξισώσεις Προσρόφησης για πειράματα διαλείποντος έργου.....	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	38
4.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ....	40
4.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	42
4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	45
4.4.1 Διαδικασία πλύσης.....	45
4.4.1.1 Προσδιορισμός βέλτιστης συγκέντρωσης διαλύματος τρυγικού οξέος.....	46

4.4.1.2	Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής pH διαλύματος τρυγικού οξέος.....	46
4.4.1.3	Προσδιορισμός βέλτιστης αναλογίας στερεού/υγρού.....	47
4.4.2	Πείραμα έκλυσης.....	47
4.4.3	Μελέτη κινητικής εκρόφησης.....	50
4.5	ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ (SPECIATION).....	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	52
5.2	ΤΕΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	53
5.2.1	Βέλτιστη συγκέντρωση διαλύματος τρυγικού οξέος.....	53
5.2.2	Βέλτιστη τιμή pH διαλύματος τρυγικού οξέος	54
5.2.3	Βέλτιστη αναλογία στερεού/υγρού.....	54
5.3	ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ.....	55
5.3.1	Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης.....	55
5.3.2	Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα διαλύματα διαφορετικής τιμής pH.....	58
5.3.3	Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα διαλύματα διαφορετικής αναλογίας στερεού/υγρού.....	61
5.4	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ....	65
5.5	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	78
6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7 <u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>.....	81
-----------------------------------	-----------

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	91
-----------------------	-----------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το παράκτιο περιβάλλον, που είναι μεταξύ των πλέον σημαντικών πηγών τροφής μας, είναι επίσης συχνά ο τελικός αποδέκτης των ρύπων (συμπεριλαμβανομένων των τοξικών μετάλλων). Η διάθεση των αποβλήτων σε ποταμούς και εκβολές ποταμών, ιδιαίτερα στις βιομηχανικές και αστικές περιοχές, έχει οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της ρύπανσης από μέταλλα [Maanan, 2008]. Τα μέταλλα σταδιακά συγκεντρώνονται στα υδάτινα συστήματα με αποτέλεσμα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις να αποδεικνύονται τοξικά για το θαλάσσιο βιόκοσμο, και τον άνθρωπο. Στην περίπτωση ενδεχόμενων καταστροφικών γεγονότων, μπορεί να προκληθεί η ξαφνική αύξηση των τοξικών μετάλλων, έχοντας σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Έτσι σήμερα, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τα τοξικά μέταλλα που προέρχονται από το θαλάσσιο περιβάλλον [Maanan et al., 2015]. Τα μέταλλα που συναντώνται πιο συχνά είναι ο μόλυβδος, το αρσενικό, το χρώμιο, το κάδμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Άλλα μέταλλα που συχνά αναγνωρίζονται ως ρύποι είναι ο χαλκός και ο υδράργυρος. Τα τοξικά μέταλλα έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται και είναι μη-διασπώμενα.

Με τον όρο ρύπανση εδαφών εννοείται η παρουσία στο έδαφος αερίων, υγρών ή στερεών ουσιών σε συγκέντρωση τέτοια, που να μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και άλλων ζωντανών οργανισμών καθώς και αρνητικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα με τρόπο τέτοιο, που να καθιστά το έδαφος που τα αποτελεί ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις [Περσινάκη, 2004]. Αντίστοιχα, ρύπανση υδάτων ονομάζεται οποιαδήποτε μεταβολή των φυσικών, χημικών και βιολογικών παραμέτρων του νερού (θαλασσών, ποταμών, λιμνών), λόγω της παρουσίας σε αυτό ουσιών σε ποσότητα που υπερβαίνει τα φυσιολογικά όρια, με τις ανάλογες αρνητικές επιπτώσεις της ρύπανσης του εδάφους.

Μολονότι ορισμένα τοξικά μέταλλα όπως ο χαλκός και ο ψευδάργυρος αποτελούν βασικά στοιχεία για τα φυτά και τον άνθρωπο ως καταλυτικά συστατικά των πρωτεϊνών και των ενζύμων, η μεγάλη πλειοψηφία τους δεν έχει καμία

ωφέλιμη φυσιολογική λειτουργία, και η περίσσεια συσσωρευση τους στο ανθρώπινο σώμα μπορεί να οδηγήσει σε πολλές ασθένειες [Godt et al., 2006].

Τα τοξικά μέταλλα δεν είναι επικίνδυνα μόνο για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία, αλλά μπορούν επίσης να οδηγήσουν στην υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του εδάφους, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε δυσμενείς συνθήκες για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών. Ακόμη, η κινητοποίηση των διαφόρων ιχνοστοιχείων σε τοξικά επίπεδα στο περιβάλλον, κυρίως στον τομέα της εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών, μπορεί να οδηγήσει σε βιοσυσσώρευση τους σε διάφορα τροφικά επίπεδα [Kribek et al., 2014]. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν και να εφαρμοστούν αποτελεσματικές, οικονομικές τεχνολογίες αποκατάστασης για την επεξεργασία του εδάφους που έχει μολυνθεί από τοξικά μέταλλα, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ότι η μηχανική συμπεριφορά του εδάφους δεν επηρεάζεται δυσμενώς και τα επεξεργασμένα εδάφη μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν [Du et al., 2014]. Κρίνεται λοιπόν αναγκαίο να μειωθούν οι συγκεντρώσεις των παραπάνω μετάλλων στο έδαφος.

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν οι συγκεντρώσεις τριών βασικών τοξικών μετάλλων. Αυτά είναι ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της εδαφικής πλύσης (soil washing) με σκοπό να μελετηθεί η απόδοσή της στην απομάκρυνση των μετάλλων αυτών από ρυπασμένο έδαφος, το οποίο συλλέχθηκε από τον κόλπο της Ελευσίνας. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η χρήση τρυγικού οξέος ως διάλυμα πλύσης. Επιλέξαμε το τρυγικό οξύ καθώς είναι ένα φυσικό οξύ, πράγμα που σημαίνει ότι οποιαδήποτε επεξεργασία του εδάφους με αυτό δεν θα το επιβαρύνει περισσότερο και επίσης φαίνεται να είναι ένα πολλά υποσχόμενο μέσο, αφού σύμφωνα με έρευνες μπορεί να διαλυτοποιήσει και να απομακρύνει αποτελεσματικά τοξικά μέταλλα που βρίσκονται σε μολυσμένα εδάφη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2 ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ

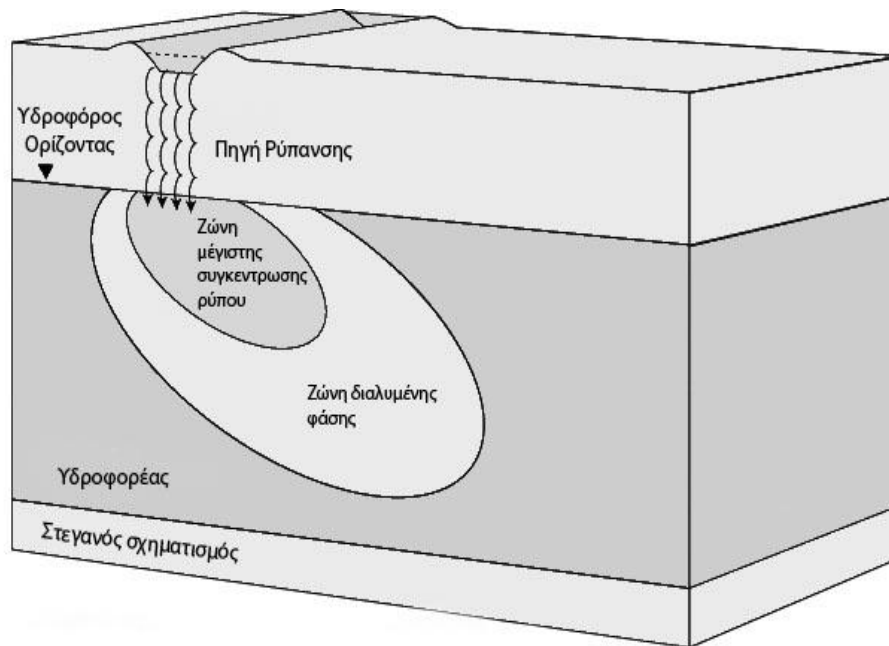
2.1 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Ως έδαφος νοούνται οι άνω στρώσεις του γήινου φλοιού που μπορούν να υποστηρίξουν την ανάπτυξη φυτών. Το υπέδαφος είναι οι υποκείμενες στρώσεις του εδάφους του ανώτερου φλοιού [Δερματάς, 2008]. Η σύσταση των εδαφών σε επίπεδο κοκκομετρίας αλλά και ορυκτολογίας προσδιορίζει τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες οι οποίες με τη σειρά τους καθορίζουν τη συμπεριφορά του εδάφους σε ό,τι αφορά τις αλληλεπιδράσεις με το νερό και άλλα στερεά και υγρά. Το έδαφος είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τη ρύπανση των υπογείων νερών και την ποιοτική υποβάθμισή τους. Η έκταση και το μέγεθος της υδατικής ρύπανσης αποτελεί άμεση συνάρτηση της εδαφικής ρύπανσης μιας και συνήθως από εκεί προέρχεται. Από τη στιγμή που η έκθεση των υποδοχέων (χλωρίδα, πανίδα, άνθρωπος) στους ρύπους γίνεται κυρίως μέσω του νερού, αυτό συνεπάγεται ότι και η αντιμετώπιση της ρύπανσης στην πηγή (έδαφος) συντείνει στην ελαχιστοποίηση του κινδύνου έκθεσης ευαίσθητων υποδοχέων. Σε αυτό το πνεύμα, η Οδηγία 2000/60/ΕΚ, εντάσσει στα πλαίσια της προστασίας της ποιότητας των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων, την παρακολούθηση της ρύπανσης του εδάφους και της ατμόσφαιρας ως πηγών επιβλαβών ουσιών [Δερματάς, 2008].

2.2 ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΡΥΠΩΝ ΣΤΟ

ΥΠΕΔΑΦΟΣ

Οι ρύποι, μετά τη διαφυγή τους στο έδαφος, κινούνται στην μερικώς κορεσμένη ζώνη και ένα μέρος τους συγκρατείται από τους εδαφικούς κόκκους. Οι διαλυμένοι ρύποι όταν φτάσουν στην κορεσμένη ζώνη, παρασύρονται από την υπόγεια ροή βαρυτικά και κατεισδύουν προς τα κατάντη [Μαγκανάς, 2004]. Η διαδικασία αυτή απεικονίζεται στην **Εικόνα 2.1** και στη συνέχεια περιγράφονται οι υδροδυναμικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος και εκφράζουν τον τρόπο μετακίνησης των ρύπων σε αυτό.



(Εικόνα 2.1: Κίνηση ρύπων στο έδαφος και το υπόγειο νερό [US EPA, 2000])

Συμμεταφορά

Ο όρος συμμεταφορά αναφέρεται στην κίνηση των ρύπων στο νερό ως αποτέλεσμα της υδραυλικής κλίσης του υδροφορέα. Ο ρύπος παρασύρεται από το υπόγειο νερό και ακολουθεί την κίνησή του, ανάλογα με τη διαπερατότητα του εδάφους, η οποία σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων του, τον τύπο και τη δομή του, το πορώδες και την περιεχόμενη υγρασία. Εάν στο υπέδαφος συμβαίνει μόνο συμμεταφορά, η μέση ταχύτητα του ρύπου θα ήταν ίση με τη μέση ταχύτητα των υπόγειων υδάτων.

Η ροή του υπόγειου νερού σε αυτήν την περίπτωση περιγράφεται από το νόμο του Darcy (σε περίπτωση στρωτής ροής, δηλαδή αριθμό Reynolds μεταξύ 1 και 10):

— —

Εξίσωση (2.1)

Όπου:

V_x = η οριζόντια ταχύτητα του υπόγειου νερού [L/T]

K = η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα [L/T]

ϵ = το πορώδες του υδροφορέα [αδιάστατο μέγεθος]

— = η υδραυλική κλίση του υδροφορέα [αδιάστατο μέγεθος]

Όταν λοιπόν, η μεταφορά ενός ρύπου στο υπέδαφος οφείλεται μόνο στο φαινόμενο της συμμεταφοράς, η ροή αυτού εκφράζεται από τον τύπο:

Εξίσωση (2.2)

Όπου:

= η ροή (flux) του ρύπου στη διεύθυνση x [$M/L^2/T$]

= ταχύτητα του υπόγειου νερού στη διεύθυνση x [L/T] (βλ. Εξίσωση 2.1)

= το πορώδες του υδροφορέα [αδιάστατο μέγεθος]

= η συγκέντρωση του ρύπου στο υπόγειο νερό [M/L^3] **[Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]**

Μοριακή Διάχυση (Molecular Diffusion)

Στην περίπτωση που οι ρύποι βρίσκονται σε ασυνεχείς εδαφικούς πόρους ίσως να μην έρθουν σε επαφή με την υπόγεια ροή του νερού. Κατ' επέκταση, θα αναγκαστούν να κινηθούν με άλλους τρόπους όπως η μοριακή διάχυση και στη συνέχεια με διασπορά ή συμμεταφορά. Η διαδικασία της διάχυσης αφορά στη μεταφορά ρύπων από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης και αποτελεί ένα φαινόμενο μεταφοράς μάζας το οποίο οφείλεται στην κινητική ενέργεια των μορίων, δηλαδή στην κίνηση Brown. Αποτέλεσμά της είναι η εξάπλωση ενός ρύπου από το σημείο εισαγωγής του σε ένα πορώδες μέσο, ακόμη και στην περίπτωση που δεν υπάρχει υπόγεια ροή ύδατος. Η διεργασία της διάχυσης περιγράφεται από το νόμο του Fick:

—

Εξίσωση (2.3)

Όπου:

= η ροή (flux) του ρύπου στη διεύθυνση x [$M/L^2/T$]

= ο συντελεστής μοριακής διάχυσης [L^2/T]

— = η μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου στη διεύθυνση x [$M/L^3/L$]

[Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]

Μηχανική Διασπορά (Mechanical Dispersion)

Αντιστοιχεί στην εξάπλωση ή τη διάλυση του ρύπου στο υπόγειο νερό ως αποτέλεσμα τόσο της μοριακής διάχυσης, η οποία εμφανίζεται πάντα όταν υπάρχει διαβάθμιση της συγκέντρωσης στο σύστημα, όσο και της μίξης του ρύπου, λόγω της αναταραχής και της ταχύτητας που επικρατεί στον υδροφόρο.

Η διασπορά που συμβαίνει κατά τη διεύθυνση της ροής λέγεται επιμήκης (longitudinal), ενώ αυτή που συμβαίνει κάθετα στη ροή εγκάρσια (transverse). Ο συνδυασμός αυτών λέγεται υδροδυναμική διασπορά. Η ροή ενός ρύπου λόγω υδροδυναμικής διασποράς μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$\text{—} \quad \text{Εξίσωση (2.4)}$$

Όπου:

= η ροή (flux) του ρύπου στη διεύθυνση z [$M/L^2/T$]

= ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς στη διεύθυνση z [L^2/T]

— = η μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου στη διεύθυνση z [$M/L^3/L$]

[Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]

2.3 ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.3.1 Γενικά

Τα βαρέα μέταλλα που υπάρχουν ακόμη και σε επίπεδο ιχνών σε φυσικά ύδατα έχουν αποδειχθεί τοξικά για τους ανθρώπους και τα ζώα προκαλώντας σοβαρά προβλήματα υγείας [Sekar et al., 2004]. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημάνουμε ότι υπάρχει μία έλλειψη επιστημονικής βάσης όσο αναφορά τον όρο 'βαρέα μέταλλα'. Ο όρος αυτός, ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον στη βιβλιογραφία τα τελευταία 30 χρόνια, και συνεχίζεται ακόμα και σήμερα να χρησιμοποιείται, την τελευταία δεκαετία έχει λάβει πολλές αναθεωρήσεις σχετικά με την ορθή χρήση του. Το 2002, ο **John H. Duffus** δημοσίευσε ένα άρθρο με τον τίτλο «Heavy metals; a meaningless term», σύμφωνα με το οποίο εξηγούσε πως πολλά από τα μέταλλα που θεωρούνται και εξετάζονται σαν «βαρέα» στην ουσία

έχουν ατομικό βάρος πολύ μικρότερο από αυτό του σιδήρου [Duffus, 2002]. Πρότεινε, άντ' αυτού, τη χρήση του όρου «τοξικά μέταλλα» ή «πιθανώς τοξικά μέταλλα» ο οποίος είναι πιο γενικός ενώ ταυτόχρονα διατηρεί τη συνέπεια και την ουσία του προηγούμενου [Χαχλαδάκης, 2014]. Συνεπώς, στη συνέχεια της παρούσης εργασίας, θα υιοθετηθεί ο όρος «τοξικά μέταλλα» αντί του όρου «βαρέα μέταλλα».

Τοξική είναι μία δόση ή συγκέντρωση ουσίας που προκαλεί αναστολή σε κάποια φυσιολογική λειτουργία ενός οργανισμού [Κούγκολος, 2005]. Τα μέταλλα - σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις - δεν αποικοδομούνται και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τελικά ένα μέρος αυτών καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα έως τον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες. Η χημική μορφή των μετάλλων επηρεάζει τη διαλυτότητά τους, την κινητικότητά τους και την τοξικότητά τους στα συστήματα των υπόγειων νερών και εξαρτάται από την πηγή των αποβλήτων και τη χημεία των εδαφών και των υπόγειων νερών της περιοχής [Evanko and Dzambak, 1997]. Παρακάτω αναλύονται τα τρία τοξικά μέταλλα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία.

2.3.2 Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο γνωστό ήδη από την αρχαιότητα. Είναι ένα μέταλλο σχετικά μαλακό, ελατό και όλκιμο με ερυθρή απόχρωση και αποτελεί τον καλύτερο αγωγό του ηλεκτρισμού αμέσως μετά τον άργυρο [Ευσταθίου, www.chem.uoa.gr/quali/quali_C02_Cu.htm]. Το σύμβολό του είναι Cu και ανήκει στην ομάδα της πρώτης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Παρά το γεγονός ότι ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό και ιχνοστοιχείο για τα έμβια όντα, δύναται να γίνει τοξικό αν βρεθεί σε μεγάλη συγκέντρωση. Το επιτρεπόμενο όριο του χαλκού στο νερό είναι 2 mg/L [Aman et al., 2011]. Μερικά στοιχεία του χαλκού φαίνονται στον Πίνακα 2.1 και η αυτοφυής μορφή του στην Εικόνα 2.2.

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά στοιχεία χαλκού

Γενικά	
Όνομα, σύμβολο	Χαλκός (Cu)
Ατομικός αριθμός (Z)	29
Κατηγορία	Στοιχεία μετάπτωσης
Ομάδα, περίοδος, τομέας	11 ,4, d
Σχετική ατομική μάζα (A _r)	63,546 g/mol
Σημείο τήξης	1084,6 °C
Σημείο βρασμού	2567 °C



(Εικόνα 2.2: Αυτοφυής χαλκός, προέλευση Η.Π.Α.)

2.3.3 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος, είναι ένα σχετικά εύθρυπτο μέταλλο με ελαφριά κυανή απόχρωση, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου. Το σύμβολό του είναι Zn. Ονομασία γερμανικής προέλευσης: "zink" ("τσίνγκος", υποδηλώνει συγγένεια με το "zinn": κασσίτερος) [Ευσταθίου, www.chem.uoa.gr/quali/quali_menu.htm]. Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100 και 150 °C. Άνω των 210 °C, το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Οξειδώνεται επιφανειακά στον αέρα και είναι ένα αρκετά δραστικό μέταλλο, καθώς

προσβάλλεται από όλα τα οξέα και τις ισχυρές βάσεις. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεων του είναι σχετικά μικρή, ωστόσο μερικές από τις ενώσεις του απεδείχθησαν πειραματικά καρκινογόνες [Ευσταθίου, www.chem.uoa.gr/quali/quali_menu.htm]. Ο ψευδάργυρος αποτελεί περίπου 75 ppm της επιφάνειας της γης, κάνοντάς τον το 24ο αφθονότερο στοιχείο σε αυτή. Το έδαφος περιέχει μέσο όρο 64 ppm ψευδαργύρου. Το νερό της θάλασσας έχει 30 ppb ψευδαργύρου και η ατμόσφαιρα περιέχει $0.1-4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Στα μεταλλεύματα το στοιχείο βρίσκεται σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα όπως ο χαλκός και ο μόλυβδος [el.wikipedia.org/wiki/Ψευδάργυρος]. Η μορφή του ψευδαργύρου φαίνεται στην **Εικόνα 2.3** και τα χαρακτηριστικά του στον **Πίνακα 2.2**:



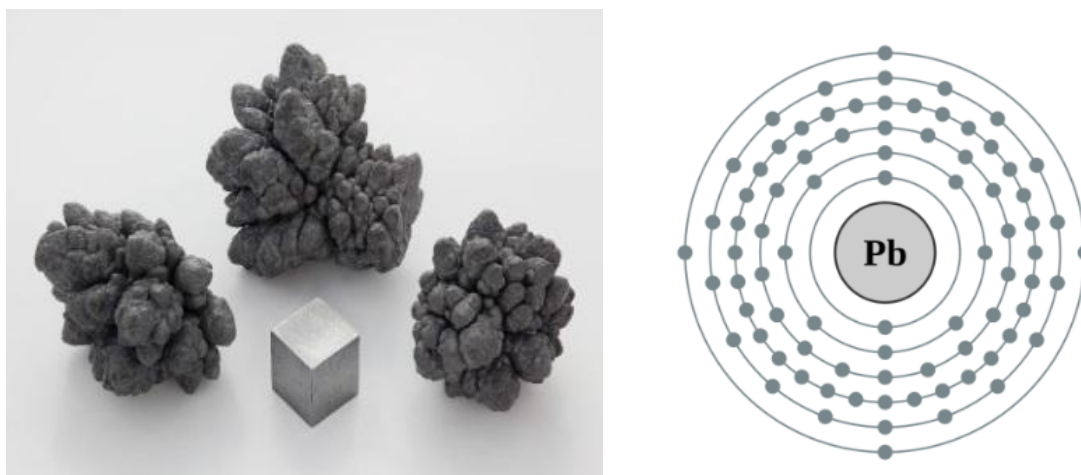
(Εικόνα 2.3: Ψευδάργυρος)

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά στοιχεία ψευδαργύρου.

Γενικά	
Όνομα, σύμβολο	Ψευδάργυρος (Zn)
Ατομικός αριθμός (Z)	30
Κατηγορία	στοιχεία μεταπτώσεως
Ομάδα, περίοδος, τομέας	12 ,4, d
Σχετική ατομική μάζα (A_r)	$65,38(2) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$
Σημείο τήξης	$692,68 \text{ K} - 419,53^\circ\text{C}$
Σημείο βρασμού	$1180 \text{ K} - 907^\circ\text{C}$

2.3.4 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος όταν κόβεται έχει κυανόλευκο χρώμα, αλλά εξασθενεί σε γκρι όταν βρίσκεται στον αέρα και σε γυαλιστερό ασημί όταν βρίσκεται σε υγρό. Το χημικό του σύμβολο είναι Pb και εξάγεται από το γαληνίτη. Χρησιμοποιείται ως υλικό κατασκευών (σωληνώσεις), σε μπαταρίες, χρώματα (αν και λόγω της τοξικότητάς τους, η χρήση τους έχει πλέον απαγορευθεί ή είναι περιορισμένη), ύαλους υψηλού δείκτη διάθλασης, καλώδια, κράματα, ακτινοπροστασία [Ευσταθίου, www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Pb.htm]. Θεωρείται αξιόλογο προστατευτικό απέναντι στη ραδιενέργεια. Λόγω της ανθεκτικότητάς του στη διάβρωση, χρησιμοποιείται εκτενώς στην οικοδόμηση κτιρίων. Οι ενώσεις του μολύβδου είναι τοξικές και έχουν τάση συσσώρευσης στον οργανισμό. Παγκοσμίως παράγονται περίπου 3,5 εκατομ. τόνοι μολύβδου τον χρόνο (στοιχεία 2007) με κυριότερες παραγωγούς χώρες την Κίνα, την Αυστραλία, τις ΗΠΑ και το Περού [Ευσταθίου, www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Pb.htm]. Τα χαρακτηριστικά του μολύβδου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3 και στην Εικόνα 2.4 η μορφή και ηλεκτρονιακή διαμόρφωσή του.



(Εικόνα 2.4 Αριστερά: Μόλυβδος, μεταλλικό γκρίζο χρώμα, Δεξιά: Σχηματική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση μολύβδου)

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά στοιχεία μολύβδου.

Γενικά	
Όνομα, Σύμβολο	Μόλυβδος (Pb)
Ατομικός αριθμός (Z)	82
Κατηγορία	Μέταλλα
Ομάδα, περίοδος, τομέας	14, 6, p
Σχετική ατομική μάζα (A_r)	207.2
Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Σημείο τήξης	600.61 K - 327.46 °C
Σημείο βρασμού	2022 K - 1749 °C

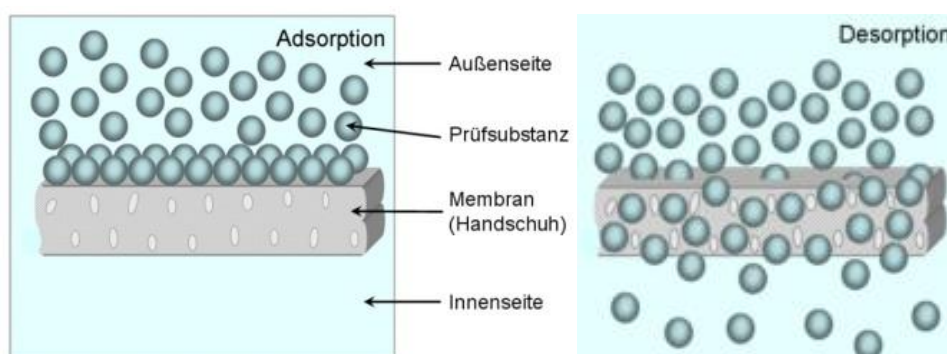
2.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ

2.4.1 Προσρόφηση (Adsorption) / Εκρόφηση (Desorption)

Προσρόφηση (βλ. **Εικόνα 2.5**) είναι η μεταβίβαση των διαλυτών ρύπων από το διάλυμα (ρευστό των πόρων) στη στερεά φάση (επιφάνεια εδάφους). Περιλαμβάνει τη μη-ειδική προσρόφηση και την ειδική προσρόφηση (ανταλλαγή ιόντων). Γενικότερα, αναφέρεται ως η έλξη των κατιονικών ειδών (πιθανώς τοξικά μέταλλα και άλλα θετικά φορτισμένα είδη) προς την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Τα εδάφη περιέχουν αρνητικά φορτισμένα σημεία. Τα πιθανώς τοξικά μέταλλα έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά και μηχανισμούς προσρόφησης και εξαρτώνται επίσης και από τον τύπο του προσροφητή [**Acar and Alshawabkeh, 1993**]. Στο σημείο όπου το pH του εδαφικού διαλύματος προκαλεί στο έδαφος μηδενικό φορτίο ονομάζεται σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, PZC). Εάν το pH στο νερό των πόρων είναι μικρότερο από το PZC, η προσρόφηση των ανιόντων θα είναι υψηλότερη λόγω της διαθεσιμότητας περισσότερων ιόντων υδρογόνου. Στην αντίθετη περίπτωση, εάν το pH του νερού των πόρων είναι μεγαλύτερο από το PZC, ευνοείται η προσρόφηση των κατιόντων. Η προσρόφηση εξαρτάται από τον

τύπο του ρύπου και του εδάφους, την ειδική επιφάνεια καθώς και το φορτίο της επιφάνειας του εδάφους, τη συγκέντρωση των κατιονικών ειδών, την παρουσία οργανικού υλικού και ανθρακικών στο έδαφος και τέλος τα χαρακτηριστικά του πορώδους ρευστού. Η προσρόφηση έχει αναπτυχθεί ως μια αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση των ιόντων των τοξικών μετάλλων από μολυσμένα νερά [Li, 2015].

Αντίθετα, η *εκρόφηση* (βλ. **Εικόνα 2.5**) είναι η αντίστροφη διαδικασία της προσρόφησης και είναι υπεύθυνη για την απελευθέρωση των ρύπων από την επιφάνεια του εδάφους. Όταν η συγκέντρωση ενός ρύπου στο υπόγειο νερό έχει μειωθεί και η προσροφημένη ποσότητα αυτού στα εδαφικά σωματίδια είναι μεγάλη, λαμβάνει χώρα εκρόφηση, δηλαδή «αποδέσμευση» του ρύπου από τα εδαφικά σωματίδια και διάλυσή του στο υπόγειο νερό. Η εκρόφηση μπορεί να διαρκέσει πολύ και να έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό λεπτού και επιμήκους πλουμίου [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]. Η εκρόφηση των κατιόντων από τις αργιλικές επιφάνειες είναι κυρίως η απόσπασή τους από τα λεπτόκοκκα εδάφη με υψηλές κατιοεναλλακτικές ικανότητες [Acar and Alshawabkeh, 1993]. Οι μηχανισμοί προσρόφησης/εκρόφησης επηρεάζονται ισχυρά από το pH και αποτελούν τις βασικές και σημαντικές ηλεκτροχημικές διεργασίες στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, ενώ έχει μελετηθεί πειραματικά η προσρόφηση των ιοντικών και μη-ιοντικών τασιενεργών στις διεπαφές στερεού-υγρού [Dabrowski, 2001].



(**Εικόνα 2.5** Αριστερά: Προσρόφηση , Δεξιά: Εκρόφηση [www.dguv.de])

2.4.2 Ιοντοανταλλαγή

Η ιοντοανταλλαγή θεωρείται ένα ειδικό είδος προσρόφησης που προκαλείται από το εκάστοτε προσροφητικό υλικό (π.χ. έδαφος) και οφείλεται στη συγγένεια που μπορεί να παρουσιάζει με τον υφιστάμενο ρύπο. Σύμφωνα με τη διεργασία της ιοντοανταλλαγής πραγματοποιείται ανταλλαγή πολυσθενών κατιόντων B^{n+} με μονοσθενή κατιόντα A^+ πάνω σε μια επιφάνεια R^- :

Εξίσωση (2.5)

Στο υπέδαφος η επιφάνεια πάνω στην οποία πραγματοποιείται η ιοντοανταλλαγή, είναι επιφάνεια φυσικών ορυκτών, όπως για παράδειγμα αργίλου, ο οποίος γενικά έχει παρατηρηθεί ότι παρουσιάζει πολύ μεγάλη τάση ιοντοανταλλαγής. Το φορτίο των υπεδάφινων επιφανειών εξαρτάται άμεσα από το pH, το οποίο καθορίζεται από το υπόγειο νερό και τον υφιστάμενο ρύπο. Συγκεκριμένα, σε χαμηλό pH (όπου παρατηρείται περίσσεια σε H^+) οι ορυκτές αυτές επιφάνειες παρουσιάζουν θετικό φορτίο, ενώ σε υψηλές τιμές pH (όπου παρατηρείται περίσσεια OH^-) παρουσιάζουν αρνητικό φορτίο. Βασικές παράμετροι της διεργασίας της ιοντοανταλλαγής είναι ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων που δεσμεύονται από τις υπεδάφινες επιφάνειες και ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η όλη διαδικασία. Ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων εξαρτάται άμεσα από το εύρος της υπάρχουσας επιφάνειας ιοντοανταλλαγής, που εκφράζεται γενικότερα μέσω του όρου «δυναμικό ιοντοανταλλαγής» (Cation Exchange Capacity – CEC) με μονάδες μέτρησης μιλι-ισοδύναμων ανταλλασόμενων κατιόντων ανά 100 g εδάφους (meq/100g). Σημαντικό ρόλο στο βαθμό προσρόφησης παίζει επίσης η ειδική επιφάνεια του εδάφους (Specific Surface Area – SSA), η οποία εκφράζεται σε μονάδες επιφάνειας ανά μάζα εδάφους (m^2/g). Τέλος, η ιοντοανταλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ως ένα είδος προσρόφησης, το οποίο επηρεάζει την τύχη των ρύπων στο υπέδαφος και περιορίζει την ταχύτητα μεταφοράς τους σε αυτό **[Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]**.

2.4.3 Καθίζηση/Διαλυτοποίηση

Η διαλυτοποίηση και η καθίζηση είναι δύο από τις πιο σημαντικές διεργασίες που

επηρεάζουν τη μεταφορά των ρύπων στο υπόγειο νερό, καθώς μπορούν να μεταβάλλουν κατά ένα μεγάλο βαθμό τη φυσική του σύσταση. Με τον όρο διαλυτοποίηση εννοείται η πλήρης διάλυση των συστατικών ενός ορυκτού στο νερό. Για παράδειγμα, η διαλυτοποίηση του γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) περιλαμβάνει τη μεταφορά ασβεστίου και θεικών στο υπόγειο νερό. Παρόμοια είναι η έννοια της «αποσύνθεσης» (weathering), η οποία περιλαμβάνει τη μερική διαλυτοποίηση ορυκτών στο υπόγειο νερό, όπως για παράδειγμα τη μεταφορά κατιόντων (π.χ. ασβεστίου, μαγνησίου, καλίου, κ.ά.) στο υπόγειο νερό από αργιλοπυριτικά ορυκτά. Μια πιθανή μεταβολή στις συνθήκες που επικρατούν στο υπέδαφος (π.χ. στο pH, στη θερμοκρασία, στο δυναμικό οξειδοαναγωγής, κ.ά.) είναι δυνατόν να προκαλέσει υπέρβαση του ορίου κορεσμού κάποιου χημικού συστατικού και κατ' επέκταση την καθίζησή του (απομάκρυνση από το υπόγειο νερό) [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]. Τα μέταλλα μπορούν να κατακρημνιστούν στα εδάφη υπό την μορφή στερεών. Αυτά τα στερεά ιζήματα μπορούν να είναι 'καθαρά' στερεά (π.χ. CdCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ZnS_2) ή μικτά στερεά (π.χ. $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})(\text{OH})_3$, $\text{Ba}(\text{CrO}_4, \text{SO}_4)$). Τα μικτά στερεά διαμορφώνονται όταν λαμβάνει χώρα συν-κατακρήμνιση (co-precipitation) διαφόρων στοιχείων, δηλαδή ταυτόχρονη κατακρήμνιση του χημικού μέσου και κάποιων άλλων στοιχείων. Ο σχηματισμός στερεών, εμφανίζεται όταν το μέταλλο είναι συμβατό με τα στοιχεία των μητρικών ορυκτολογικών επιφανειών, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα αντικατάστασης αυτών σε όλη την ορυκτολογική επιφάνεια [Μπέλμπα, 2005]. Το pH παίζει σημαντικό ρόλο στις κινητικές κατακρήμνισης/διαλυτοποίησης. Τα μέταλλα τείνουν να κατακρημνίζονται ως υδροξύλια όταν το pH είναι υψηλό, και τα κατακρημνίσματα να διαλυτοποιούνται όταν το pH γίνεται χαμηλό. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις, ίσως είναι απαραίτητη η εισαγωγή χημικών αντιδραστηρίων (π.χ. οξέων, χηλικές ενώσεις) εντός του εδάφους ώστε να αυξηθεί η διαλυτότητα και η μεταφορά των μεταλλικών ρύπων.

2.4.4 Οξείδωση/Αναγωγή

Οι διεργασίες της οξείδωσης και της αναγωγής αφορούν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και άλλων ιόντων. Συγκεκριμένα, με τον όρο οξείδωση εννοείται η απώλεια ηλεκτρονίων και με τον όρο αναγωγή η λήψη ηλεκτρονίων. Οι δύο αυτές

διεργασίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, δεδομένου ότι τα ηλεκτρόνια που χάνονται από ένα συστατικό λαμβάνονται από κάποιο άλλο. Επομένως, οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής θεωρούνται ημιαντιδράσεις. Χημικά στοιχεία που απαντώνται στο υπέδαφος φυσικά και επηρεάζονται σημαντικά από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι ο άνθρακας, το άζωτο, το οξυγόνο, το θείο, το μαγγάνιο και ο σίδηρος. Ρύποι που μπορούν να καταλήξουν στο υπέδαφος και είναι επιρρεπείς στις αντιδράσεις αυτές είναι το αρσενικό, το σελήνιο, το χρώμιο, ο υδράργυρος και ο μόλυβδος. Η δυνατότητα πραγματοποίησης αντιδράσεων οξειδοαναγωγής εκφράζεται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox potential), το οποίο καθορίζεται από τη συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων του υπεδάφους. Συγκεκριμένα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής pE ορίζεται ως ο λογάριθμος της συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων:

Εξίσωση (2.5)

Μεγάλες τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής αντιστοιχούν σε χαμηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων και ευνοούν την επικράτηση φτωχών σε ηλεκτρόνια (οξειδωμένων) ειδών. Αντίθετα, χαμηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής αντιστοιχούν σε υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων και ευνοούν την επικράτηση πλούσιων σε ηλεκτρόνια (ανηγμένων) ειδών. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής μπορεί να εκφραστεί και σε μονάδες διαφοράς δυναμικού, με χρήση της ακόλουθης εξίσωσης:

Εξίσωση (2.6)

Όπου:

= το δυναμικό οξειδοαναγωγής [volts]

= η σταθερά του νόμου ιδανικών αερίων [cal/°K mole]

= η θερμοκρασία [°K]

= η σταθερά του Faraday [cal/ volt mole] [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]

2.5 ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΑΠΟ ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Τα τοξικά μέταλλα θεωρούνται από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, καθώς αυτά και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τις οργανικές τοξικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν ή συσσωρεύονται στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα [Πασιαγιάννη, 2013].

Τα τοξικά μέταλλα είναι κοινοί περιβαλλοντικοί ρύποι που υπάρχουν όχι μόνο ατομικά αλλά συνυπάρχουν και με άλλους ρύπους. Ως εκ τούτου, οι επιπτώσεις των τοξικών μετάλλων έχουν προσελκύσει πολλή προσοχή τις τελευταίες δεκαετίες. Τα φαινόμενα της προσρόφησης και της εκρόφησης μεταξύ των διαφορετικών τοξικών μετάλλων, μπορεί να επηρεάσουν τη διανομή, τη βιοδιαθεσιμότητα και το επίπεδο της τοξικότητά τους στο έδαφος [Hu, 2014].

2.5.1 Πηγές ρύπανσης

Η ρύπανση του περιβάλλοντος οφειλέται τόσο σε φυσικές διεργασίες όσο και σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Όσον αφορά τις φυσικές πηγές ρύπανσης (όπως ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες), η φύση έχει αναπτύξει μηχανισμούς ανακύκλωσης, αναπαραγωγής και αυτοκαθαρισμού. Αντίθετα, η ρύπανση που προκαλείται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες δύναται να προκαλέσει μη αντιστρεπτές μεταβολές στο περιβάλλον [Πασιαγιάννη, 2013]. Τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή γενικότερα, μπορούν να φτάσουν σε τοξικά επίπεδα στο περιβάλλον μέσα από την φυσική αποσάθρωση των επιφανειακών κοιτασμάτων, καθώς και τις ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η εξόρυξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων [Kribek et al., 2014]. Κύριες πηγές ρύπανσης των εδαφών και υπογείων υδάτων λόγω ανθρωπογενών παραγόντων είναι:

- **Βιομηχανίες**

Συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στη ρύπανση του εδάφους κυρίως με τα υγρά και στερεά απόβλητα αλλά και με τα αέρια καθώς οι ατμοσφαιρικοί ρύποι καταλήγουν κι εκείνοι με τη σειρά τους στο έδαφος μέσω της βροχής. Οι βιομηχανίες αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ρύπανσης.

- **Αστικές δραστηριότητες**

Τα αστικά λύματα, τα στερεά και νοσοκομειακά απόβλητα δημιουργούν σοβαρά προβλήματα υποβάθμισης του περιβάλλοντος.

- **Ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα**

Λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, είναι προφανής η επιβάρυνση των υπόγειων υδροφορέων από ποτάμια ή λίμνες που επικοινωνούν με αυτούς και είναι ρυπασμένα. Αυτός ο τρόπος ρύπανσης είναι πιο εύκολος δεδομένου της έκθεσης των επιφανειακών υδάτων στον άνθρωπο και χρήζει άμεσης αντιμετώπισης [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]

- **Χώροι υγειονομικής ταφής απορριμάτων (ΧΥΤΑ)**

Το βασικό περιβαλλοντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζουμε από τους χώρους υγειονομικής ταφής είναι η ρύπανση των υπογείων υδάτων από στραγγίσματα [www.wegreen-usa.org]. Το μείζον θέμα που προκαλείται με τα στραγγίσματα είναι η διαρροή του μεγάλου αριθμού των τοξινών σε υδάτινες οδούς, μέσω των οποίων ρυπαίνεται γενικότερα ο υπόγειος υδροφόρας. Η ρύπανση αυτή είναι επίσης σοβαρά επιβλαβής για την πανίδα και τη χλωρίδα. Χρειάζεται μία μικρή ποσότητα στραγγισμάτων για να προκαλέσει ρύπανση και δυστυχώς λόγω κατασκευής του έργου η διαπίστωση μιας τέτοιας διαρροής καθίσταται αδύνατη.

- **Γεωργικές δραστηριότητες – χρήση φυτοφαρμάκων**

Τα σπουδαιότερα μέσα της σύγχρονης γεωργίας που είναι τα χημικά λιπάσματα και τα φυτοφάρμακα αποτελούν πηγές ρύπανσης. Επίσης, τα παράγωγα των καλλιεργειών και τα απόβλητα των ζώων αποτελούν πηγές ρύπανσης. Τα χημικά λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα και τα στερεά απόβλητα των ζώων που εφαρμόζονται στο έδαφος παρασύρονται από τα απορρέοντα νερά των βροχοπτώσεων και των χιονοπτώσεων προς τα στραγγιστικά δίκτυα και από εκεί στους ποταμούς [Σαχινίδης, 2012].

- **Υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης**

Στις δεξαμενές αυτές αποθηκεύονται διάφορα προϊόντα (βενζίνη, πετρέλαιο, κ.ά.). Συναντώνται συχνά στη βιομηχανία όπως για παράδειγμα σε

διυλιστήρια πετρελαίου, εργοστάσια παραγωγής βαφών, φυτοφαρμάκων και πολλά άλλα, αλλά και σε ιδιωτικές επιχειρήσεις μικρότερου μεγέθους όπως τα βενζινάδικα. Στην περίπτωση αυτή, ο έλεγχος για πιθανή αστοχία είναι δύσκολος [Γιδαρακός και Αϊβαλιώτη, 2005].

2.5.2 Βιομηχανικές πηγές απόθεσης μετάλλων στο περιβάλλον

Το χαλκό και τις ενώσεις του τα συναντάμε σε βασικές δραστηριότητες και υλικά, όπως είναι οι επιμεταλλώσεις, τα ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, απόσταξη άνθρακα, οξείδωση κυανιούχων, εντομοκτόνα και πλαστικά. Ψευδάργυρο θα συναντήσουμε στις συνθετικές ίνες, στις επιμεταλλώσεις επίσης, στο χαρτί/χαρτοπολτό και στην επεξεργασία αυτού. Τέλος, μόλυβδο συναντούμε στις μπαταρίες, στην τυπογραφία, σε εξατμίσεις αυτοκινήτων, στα εκρηκτικά, στα πυροτεχνήματα, στα εντομοκτόνα, στα χρώματα και στα διυλιστήρια [Αναστασιάδου, 2011].

Στον παρακάτω **Πίνακα 2.4** παρουσιάζονται τα όρια της συγκέντρωσης ορισμένων τοξικών μετάλλων στο έδαφος στην Ελλάδα, τα οποία αν ξεπεραστούν θα δημιουργήσουν σοβαρές οικολογικές επιπτώσεις αλλά και προβλήματα στον άνθρωπο.

Πίνακας 2.4: Όρια τοξικών μετάλλων στην Ελλάδα

Μέταλλο	Οριακές τιμές συγκέντρωσης (mg/kg ξηρού εδάφους)
Hg	1-1.5
Cd	1-3
Pb	50-300
Zn	150-300
Cu	50-140
Ni	30-75

Πηγή: Ευρωπαϊκή κοινότητα (86/287/EEC)

2.6 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Ο γενικός πληθυσμός εκτίθεται σε τοξικά μέταλλα σε διάφορες συγκεντρώσεις είτε εθελοντικά μέσω συμπληρωμάτων, είτε ακούσια μέσω της κατανάλωσης μολυσμένων τροφίμων και νερού, με την επαφή με μολυσμένο έδαφος, σκόνη, ή αέρα [Meeker et al., 2008]. Η έκθεση των ανθρώπων σε αυτά, συνδέεται με πολλές σοβαρές ασθένειες, όπως το Αλτσχάιμερ, η νόσος Πάρκινσον, ασθένειες του πεπτικού συστήματος, της καρδιάς, διαταραχές του ήπατος, των νεφρών, του στομάχου και καρκίνου του πνεύμονα [Turkez, 2012]. Ένας από τους κύριους μηχανισμούς εκτός από την τοξικότητα των μετάλλων είναι το «οξειδωτικό στρες» [Flora et al., 2008]. Στην πραγματικότητα, διάφορες μελέτες συνδέουν τοξικά μέταλλα με οξειδωτική βλάβη του DNA, δεδομένου ότι αυτά τα μέταλλα μπορεί να μειώσουν το επίπεδο των κύριων αντιοξειδωτικών ενώσεων σε διάφορους ιστούς των ζώων με την αδρανοποίηση ενζύμων και άλλων αντιοξειδωτικών μορίων [Chater et al., 2008 and Jihen et al., 2009].

Επίδραση χαλκού

Ο χαλκός όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς συμμετέχει στο σχηματισμό των οστών και του συνδετικού ιστού, έχει αντιμικροβιακή δράση και πολλά άλλα. Ωστόσο, μπορεί να γίνει τοξικός εάν η συγκέντρωσή του στον ανθρώπινο οργανισμό υπερβεί το όριο των 5.0 mg/kg βάρος σώματος. Σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να υπάρξει επαγόμενη γαστρεντερική μεταλλοθειονεΐνη με πιθανές διαφορετικές επιδράσεις για οξεία και χρόνια έκθεση [www.wikipedia.gr]. Σύμφωνα με την ιστοσελίδα 'MedlinePlus', τα συμπτώματα της τοξικότητας του χαλκού περιλαμβάνουν ναυτία, εμετό, πεπτικές ενοχλήσεις, μεταλλική γεύση, κίτρινο δέρμα και μάτια, κατάθλιψη, ανορεξία και μυϊκή αδυναμία. Η ημερήσια λήψη χαλκού πρέπει να κυμαίνεται από 2,5 έως 5 mg [www.beststrong.org].

Επίδραση ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος με τη σειρά του, αποτελεί κι εκείνος απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, με εξαίρεση την υπερβολική ποσότητά του που μπορεί να καταστεί

επιζήμια. Η αρκετά μεγάλη απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. **Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization, WHO)** έχει ορίσει προσωρινό όριο ψευδαργύρου τα 5mg/L.

Επίδραση μολύβδου

Ο μόλυβδος είναι πρώτος στον κατάλογο των περιβαλλοντικών απειλών, διότι, ακόμη και σε εξαιρετικά χαμηλή συγκέντρωση, έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί βλάβη του εγκεφάλου σε παιδιά [Ahmedna, 2004]. Επιπλέον, μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα, τα νεφρά και το αίμα [Tong et al., 2000]. Η παρουσία περίσσειας μολύβδου στο πόσιμο νερό προκαλεί ασθένειες όπως αναιμία, εγκεφαλοπάθεια, και ηπατίτιδα [Sekar et al., 2004]. Τα σημάδια της χρόνιας τοξικότητας μολύβδου, όπως η κούραση, η αϋπνία, η οξυθυμία, οι πονοκέφαλοι, οι πόνοι στις αρθρώσεις και τα γαστρεντερικά συμπτώματα, μπορούν να εμφανιστούν στους ενήλικους σε επίπεδα μολύβδου στο αίμα 50-80 µg/dL. Στους ανθρώπους που λόγω επαγγέλματος εκτίθενται σε υψηλά επίπεδα μολύβδου μετά από 1-2 έτη έκθεσης παρατηρήθηκαν αδυναμία μυών, γαστρεντερικά συμπτώματα, χαμηλότερα αποτελέσματα στα ψυχομετρικά τεστ, διαταραχές στη διάθεση και συμπτώματα περιφερειακής νευροπάθειας με τα επίπεδα μολύβδου στο αίμα τους να κυμαίνονται από 40-60 µg/dL [WHO 1996]. Γι' αυτό τα υλικά τα οποία περιέχουν μόλυβδο, όπως οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, επιβάλλεται να ανακυκλώνονται. Το επιτρεπόμενο όριο μολύβδου στο πόσιμο νερό είναι 0.05 mg/L [WHO].

2.7 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗ ΧΛΩΡΙΔΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΑΝΙΔΑ

Τα μέταλλα στο περιβάλλον προκύπτουν τόσο από φυσικές πηγές, όσο και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η παρουσία τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον έχει καταστεί ένα παγκόσμιο πρόβλημα. Είναι πιθανώς επικίνδυνα, για τους υδρόβιους οργανισμούς, τα ζώα και τα οικοσυστήματα γενικότερα, λόγω της τοξικότητάς τους αυτής, της βιοσυσσώρευσής τους, καθώς και της ιδιότητάς τους να

μη βιοαποικοδομούνται [Stankovic et al., 2014]. Οι κυριότερες επιπτώσεις των μεταλλοειδών ρύπων, μπορούν να διατυπωθούν συνοπτικά ως ρύπανση οικοσυστημάτων και προβλήματα υγείας του ανθρώπινου πληθυσμού που εκτίθενται σε αυτά, όπως αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗ ΧΛΩΡΙΔΑ

- **Χαλκός**

Τα μονοκυτταρικά και νηματοειδή φύκια και κυανοβακτηρία είναι ιδιαίτερα ευπαθή στις οξείες επιπτώσεις του χαλκού, που περιλαμβάνουν μείωση της φωτοσύνθεσης και της ανάπτυξης, την απώλεια των φωτοσυνθετικών χρωστικών ουσιών, διατάραξη της ρύθμισης του καλίου, και θνησιμότητα. Τα ευαίσθητα άλγη μπορούν να επηρεαστούν από το χαλκό σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεως ppb (μέρη ανά δισεκατομμύριο) στα γλυκά ύδατα. Υπάρχει μια μέτρια βιοσυσσώρευση στα φυτά και δεν υπάρχει βιομεγέθυνση.

- **Ψευδάργυρος**

Είναι γνωστό ότι τα φυτά δεν ευδοκιμούν σε εδάφη με περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο πάνω από 0,1% [Βαρβόγλης, 2001]. Όταν ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε συγκεντρώσεις στο έδαφος τέτοιες που να τον καθιστούν τοξικό, τότε υπάρχει ο κίνδυνος της αναστολής της ανάπτυξης των φυτών και της ανισορροπίας μεταξύ των θρεπτικών συστατικών. Ακόμη, μπορεί να αλλοιωθεί η πλασματική μεμβράνη και να μεταβληθεί η διαπερατότητα των βιο-μεμβρανών, με αποτέλεσμα τη βλάβη κατά τη φωτοσύνθεση και την παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS) [Cambrollé et al., 2012 and Upadhyaya et al., 2010]. Το μέταλλο προκαλεί οξειδωτικό στρες με αποτέλεσμα την παραγωγή ROS, την αύξηση της υπεροξειδικής δισμουτάσης (Superoxide dismutase, SOD) και τη δραστικότητα της λιποξυγενάσης. Αυτά τα ένζυμα είναι εξαιρετικά επιβλαβή για τα κύτταρα των φυτών και προκαλούν γήρανση.

- **Μόλυβδος**

Στα φυτά, η τοξικότητα του μολύβδου συνδέεται συχνά με (i) διάσπαση στην πρόσληψη και μεταφορά νερού και θρεπτικών συστατικών, (ii) μείωση στη φωτοσύνθεση, την ανάπτυξη των φυτών και την αναπνοή, (iii) αλλαγές στις καταλυτικές δραστηριότητες των διαφόρων ενζύμων και (iv) μεταβολή στην έκφραση των γονιδίων [Gupta et al., 2013; Kumar et al., 2012 and Pourrut et al., 2011]. 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.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΠΑΝΙΔΑ

- **Χαλκός**

Ο χαλκός αποτελεί ένα κοινό ρύπο στο υδάτινο περιβάλλον και έχει αναγνωριστεί ως ένα από τα τρία πιο τοξικά μέταλλα στα θαλάσσια ασπόνδυλα, επηρεάζοντας την αναπαραγωγή και την ανάπτυξή τους [Canning-Clode et al., 2011]. Οι επιπτώσεις που μπορεί να έχει ο χαλκός στους υδρόβιους οργανισμούς εξαρτώνται πρωτίστως από τις αυξημένες συγκεντρώσεις του στο νερό λόγω ανθρωπογενών εισαγωγών, της συχνότητας έκθεσής τους σε αυτές, από τις αλληλεπιδράσεις του με άλλα στοιχεία και φυσικά από τις ιδιαιτερότητες του οργανισμού του κάθε είδους και του περιβάλλοντος διαβίωσης [Ελευθεριάδου et al., 2004]. Η βιοσυσσώρευση στα στρείδια αλλά κυρίως στα κεφαλόποδα [Kim et al., 2008] που παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού στον χωνευτικό αδένα από όλα τα μαλάκια, έδωσε το έναυσμα, να χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε προγράμματα ελέγχου ως ένα άμεσο μέτρο αφθονίας και διαθεσιμότητας του χαλκού και γενικά των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, οδηγώντας έτσι στη υιοθέτηση του όρου του βιοενδείκτη [Ελευθεριάδου et al., 2004 and Kim et al., 2008].

- **Ψευδάργυρος**

Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι οι υψηλές δόσεις ψευδαργύρου (>480 mg/kg βάρους σώματος/ημέρα) μπορούν να προκαλέσουν αναιμία και μείωση του αιματοκρίτη – λόγω ανταγωνιστικής δράσης με το χαλκό και το σίδηρο – καθώς και μείωση του αριθμού των λευκών αιμοσφαιρίων στο αίμα και μείωση της δραστηριότητας σημαντικών ενζύμων σε διάφορους ιστούς. Επίσης σε δόσεις >200 mg/kg βάρους σώματος/ημέρα παρουσιάστηκε τοξική δράση στην αναπαραγωγική απόδοση των αρουραίων. Κανένα στοιχείο δεν έχει προσδιοριστεί για πρόκληση καρκινογένεσης και τερατογένεσης από το ψευδάργυρο σε πειραματόζωα [www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/evm_zinc.pdf]. Επισημαίνεται όμως ότι ο μεταλλικός ψευδάργυρος δεν θεωρείται τοξικός παρά μόνο τα ελεύθερα ιόντα αυτού (όπως τα ιόντα χαλκού ή σιδήρου) στα διαλύματα είναι ιδιαιτέρως τοξικά τόσο για τα υδρόβια ασπόνδυλα όσο και για τα σπονδυλωτά ψάρια [www.wikiwand.com/en/Zinc]. Σύμφωνα όμως με έρευνα η σκληρότητα του ύδατος μπορεί να ασκήσει σημαντική επίδραση στην τοξικότητα του ψευδαργύρου στα ψάρια.

- **Μόλυβδος**

Μεταξύ των τοξικών μετάλλων, ο μόλυβδος προκαλεί ολοένα και μεγαλύτερη ανησυχία λόγω της υψηλής περιβαλλοντικής επιμονής του, της σοβαρής τοξικότητάς του και της ευρείας διανομής του [Arshad et al., 2008; Giaccio et al., 2012 and Shahid et al., 2012]. Ο μόλυβδος αναφέρεται ως η δεύτερη πιο επικίνδυνη ουσία μετά το αρσενικό από την Υπηρεσία Καταγραφής Τοξικών Ουσιών και Ασθενειών Μητρικού [Pourrut et al., 2011]. Ως εκ τούτου, η συμπεριφορά του βιογεωχημικού Pb έχει μελετηθεί εκτενώς, ειδικότερα, με την προοπτική της αξιολόγησης των κινδύνων και την αποκατάσταση των μολυσμένων χώρων [Bech et al. 2012; Caverzan et al., 2014 and Foucault et al., 2013]. Ο μόλυβδος δεν έχει ουσιαστικό ρόλο στον μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών και προκαλεί διάφορες δυσμενείς επιπτώσεις στα φυτά, τα ζώα και τα ανθρώπινα όντα [Leveque et al., 2013 and Wahsha et al., 2012].

2.8 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Αρκετοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων σε σχέση με τη λειτουργία και την ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών αναφορικά με τις μεταβολικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και επιδρούν καθοριστικά σε αυτούς. Η παράμετρος θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το μεταβολισμό και την τοξικότητα των ξενοβιοτικών ουσιών και ιδιαίτερα των μετάλλων. Η αύξηση της θερμοκρασίας στα υδάτινα οικοσυστήματα έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς, ο βαθμός της οποίας εξαρτάται από το είδος του οργανισμού και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μετάλλου. Επίσης, το pH είναι σημαντικός αβιοτικός παράγοντας που προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό την πρόσληψη μετάλλων από φυτικούς οργανισμούς στο έδαφος, επηρεάζει τη διάχυση των μετάλλων υπό μορφή αλάτων μέσα από τα εδαφικά στρώματα και τα ιζήματα. Η τοξική δράση των μετάλλων στα νερά οφείλεται αρκετές φορές στις όξινες εναποθέσεις, οι οποίες οδηγούν στη μετατροπή των μετάλλων και των ενώσεών τους σε περισσότερο τοξικές δομές. Η τοξικότητα των μετάλλων αυξάνεται, όπως είναι φυσικό με την αύξηση των συγκεντρώσεων στο περιβάλλον και στους βιολογικούς ιστούς [Αναστασιάδου, 2011].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ

ΑΠΟ ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών μπορούν γενικά να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη είναι η βιολογική αποκατάσταση, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για αποτοξίνωση των οργανικών ρύπων, ενώ πρόσφατα βρίσκει εφαρμογές και για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων (τοξικών μετάλλων και ραδιονουκλεϊδίων) και περιλαμβάνει τη βιολογική αποκατάσταση από μικροοργανισμούς και την φυτοεξυγίανση. Η δεύτερη είναι η φυσικοχημική αντιρύπανση και συνήθως εφαρμόζεται για απομάκρυνση των ανόργανων ρύπων (τοξικά μέταλλα). Αυτή συμπεριλαμβάνει, τις χημικές μεθόδους, την εδαφική έκπλυση (soil flushing), την εδαφική πλύση (soil washing), την στερεοποίηση/σταθεροποίηση και τις ηλεκτροκινητικές διαδικασίες εδάφους. Η τελευταία είναι η θερμική επεξεργασία που έχει ως βασικό στόχο την καταστροφή οργανικών κυρίως ρύπων και τη μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς και ανόργανα τελικά προϊόντα [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005].

Η στερεοποίηση-σταθεροποίηση, η χημική αποκατάσταση, η εδαφική έκπλυση, η εδαφική πλύση, 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) [US EPA, 2000]. Η μέθοδος που επιλέξαμε στην παρούσα εργασία για την επεξεργασία ρυπασμένου εδάφους από τοξικά μέταλλα, είναι αυτή της εδαφικής πλύσης.

3.2 ΕΔΑΦΙΚΗ ΠΛΥΣΗ (Soil washing)

3.2.1 Γενικά

Σύμφωνα με τον Dermont (2008), το πλύσιμο του εδάφους είναι μία από τις ex situ μεθόδους αποκατάστασης για την αντιμετώπιση μολυσμένου εδάφους από

τοξικά μέταλλα, ιδίως για εδάφη υψηλής διαπερατότητας με χαμηλή περιεκτικότητα σε ιλύ και άργιλο. Ακόμη, η μέθοδος της πλύσης εδάφους αποτελεί μία από τις λίγες εναλλακτικές λύσεις για την αφαίρεση ρυπογόνων ουσιών από το έδαφος, ιδιαίτερα στην περίπτωση των μετάλλων, τα οποία δεν είναι αποικοδομήσιμα και έχουν ως επί το πλείστον υψηλές θερμοκρασίες εξάτμισης [Mohamed, 2013]. Υπήρξαν πολλές μελέτες σχετικά με την αντιμετώπιση μολυσμένου εδάφους, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς παράγοντες πλυσίματος όπως επιφανειοδραστικές ουσίες [Torres, 2012], οξέα [Isoyama, 2007] και χηλικών παραγόντων [Qiu, 2010], [Yang, 2012] και [Voglar, 2013].

Αποτελεί μία τεχνολογία επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών, που χρησιμοποιεί υγρά διαλύματα και μηχανικές διεργασίες, με στόχο την απομάκρυνση των υφιστάμενων ρύπων από μέρος του επεξεργαζόμενου εδάφους και τη συγκέντρωσή τους στο χρησιμοποιούμενο διάλυμα. Αποτέλεσμά της είναι η μείωση της ποσότητας του ρυπασμένου εδάφους, επιτρέποντας την μετέπειτα εφαρμογή κάποιας άλλης τεχνολογίας αποκατάστασης καθώς η εδαφική πλύση είναι περισσότερο μια μέθοδος διαχωρισμού, παρά μια μέθοδος εξουδετέρωσης και επεξεργασίας εδαφικών ρύπων [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]. Αυτή η μεθοδολογία έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τη θεραπεία των εδαφών ρυπασμένων με πιθανώς τοξικά μέταλλα, υδρογονάνθρακες και ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις, ενώ είναι λιγότερο αποτελεσματική για την επεξεργασία πτητικών οργανικών ενώσεων και φυτοφαρμάκων [Peters, 1999].

3.2.2 Βασικά στάδια διαδικασίας εδαφικής πλύσης

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να είναι γνωστά για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής και το σχεδιασμό ενός αντίστοιχου συστήματος είναι 1) ο τύπος του προς επεξεργασία εδάφους, 2) η κατανομή του μεγέθους των εδαφικών σωματιδίων, 3) η περιεχόμενη υγρασία και οργανική ύλη του εδάφους, 4) το είδος και η συγκέντρωση των εδαφικών ρύπων [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005].

Για τη διεργασία της πλύσης εδάφους είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός της ιλύος και του αργίλου από τα χονδροειδή σωματίδια άμμο και χαλίκι έτσι ώστε να διευκολυνθεί η μεταφορά των χημικών ρύπων από το έδαφος στο νερό, το οποίο θα

μπορέσει στη συνέχεια να επεξεργαστεί περαιτέρω [US EPA, 1996]. Τα βασικά στάδια της μεθόδου είναι:

- Εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους και μεταφορά του σε μία περιοχή προετοιμασίας για επεξεργασία
- Κοσκίνιση του εδάφους για την απομάκρυνση ογκωδών αντικειμένων (ξύλα, μπάζα, κ.ά.)
- Μεταφορά του εδάφους σε μια βασική μονάδα πλύσης, όπου αναμιγνύεται με το διάλυμα πλύσης και αναταράσσεται έντονα
- Διαχωρισμός του εδάφους από το διάλυμα πλύσης και καθάρισμα με νερό
- Διαχωρισμός των βαρέων σωματιδίων (άμμου και χαλικιών) από τα ελαφρύτερα (ιλύος και αργίλου) και έλεγχος της κατάστασης ρύπανσής τους
- Έλεγχος του χρησιμοποιούμενου διαλύματος πλύσης, προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς προηγούμενη επεξεργασία [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]

Ο απαιτούμενος χρόνος εξυγίανσης κατά την εφαρμογή της εδαφικής πλύσης, κυμαίνεται συνήθως από μερικές εβδομάδες έως μήνες, και εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: το ποσοστό ιλύος, αργίλου και ογκωδών αντικειμένων του εδάφους, το είδος και την ποσότητα των υφιστάμενων εδαφικών ρύπων καθώς και το μέγεθος της κεντρικής μονάδας πλύσης. Με βάση τις υπάρχουσες μονάδες μέχρι σήμερα, η μεγαλύτερη από αυτές δεν μπορεί να επεξεργαστεί περισσότερα από 76m³ εδάφους ανά ημέρα [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005].

Μετά το πλύσιμο του εδάφους συγκεντρώνονται τα εξής υπολείμματα:

- καθαρή άμμος και χαλίκι, που είναι μη τοξικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιθογόμωση,
- καθαρή ιλύς και άργιλος, που είναι μη τοξικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιθογόμωση,
- ένα μικρότερο όγκο εδάφους, το οποίο περιέχει τα περισσότερα σωματίδια ιλύος και αργίλου που με τη σειρά τους περιέχουν ρύπους και μπορούν να επεξεργαστούν περαιτέρω με άλλες μεθόδους (όπως αποτέφρωση ή βιοαποκατάσταση) ή να απορριφθούν σύμφωνα με τους κανονισμούς.

- νερό πλύσης, το οποίο μπορεί να επεξεργαστεί in-situ ή ex-situ μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων, ανάλογα με τον τύπο και τη συγκέντρωση των περιεχόμενων ρύπων [US EPA, 1996].

Η διαδικασία της εδαφικής πλύσης επιτυγχάνει την απομάκρυνση των υφιστάμενων ρύπων είτε α) με διάλυση ή αιώρησή τους μέσα στο διάλυμα πλύσης (με κατάλληλη ρύθμιση της σύστασης και του pH του διαλύματος), είτε β) με συγκέντρωσή τους σε μικρότερο όγκο εδάφους, μέσω διαχωρισμού και κατανομής των εδαφικών σωματιδίων βάσει μεγέθους. Η πρώτη τεχνική πλύσης περιλαμβάνει τη χημική επεξεργασία με τη χρήση νερού ή χημικών αντιδραστηρίων και στοχεύει στην επιλεκτική εκχύλιση των ρύπων από τα σωματίδια του εδάφους, ή την ολική διαλυτοποίηση των ρυπασμένων σωματιδίων. Η χημική επεξεργασία εφαρμόζεται κυρίως για την απομάκρυνση πιθανώς τοξικών μετάλλων με τη χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων εκχύλισης, όπως ανόργανα οξέα (υδροχλωρικό οξύ, θειικό οξύ), οργανικά οξέα (οξικό, γαλακτικό, κιτρικό οξύ), αντιδραστήρια συμπλοκοποίησης όπως EDTA, και Νιτριλο-τριοξικό οξύ (NTA), και συνδυασμό αυτών των αντιδραστηρίων. Στην περίπτωση οργανικών ρύπων η χρήση αντιδραστηρίων επιφανειακής ενεργοποίησης θα πρέπει να γίνεται με προσοχή αφού τα αντιδραστήρια αυτά αυξάνουν τη διαλυτότητα των οργανικών στα υδατικά διαλύματα [Βατσέρης et al., 2012].

Η μέθοδος αυτή επίσης, αποτελεί κυρίως ένα είδος προεπεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών, πριν την πλήρη αποκατάστασή τους από κάποια άλλη τεχνολογία εξυγίανσης, με στόχο τη μείωση του όγκου τους. Ως εκ τούτου, συνδυάζεται με πολλές τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών, επιτυγχάνοντας πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην επεξεργασία εδαφών με μεγάλο ποσοστό αργίλου και ιλύος, ενώ η ποικιλία των εδαφικών ρύπων που μπορεί να αντιμετωπίσει είναι ευρεία και περιλαμβάνει μέταλλα, βενζίνη, καύσιμα, φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005].

3.2.3 Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα

Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της εδαφικής πλύσης είναι ότι χρησιμοποιεί ένα κλειστό ex-situ σύστημα επεξεργασίας, το οποίο μπορεί να

ελεγχθεί πλήρως ανά πάσα στιγμή (π.χ. ως προς το pH και τη θερμοκρασία) και δεν επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες (π.χ. κλιματικές συνθήκες, κ.ά.). Ακόμη, η εδαφική πλύση έχει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί on-site, εξαλείφοντας την ανάγκη για εκσκαφή και μεταφορά των ρυπασμένων εδαφών σε ειδικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Έτσι μειώνεται σημαντικά το κόστος επεξεργασίας, προσεγγίζοντας τα οικονομικά πλεονεκτήματα μιας in-situ μεθόδου αποκατάστασης. Επιπλέον, με τη δοκιμή διαφορετικού διαλύματος πλύσης, μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση μεγάλης ποικιλίας εδαφικών ρύπων και τέλος, στην περίπτωση που χρησιμεύει ως προεπεξεργασία ρυπασμένου εδάφους, παρέχει οικονομικά οφέλη καθώς μειώνει σημαντικά τον όγκο που τελικά θα καταλήξει στην κύρια μέθοδο επεξεργασίας.

Όπως είναι λογικό, η μέθοδος της εδαφικής πλύσης παρουσιάζει και ορισμένα *μειονεκτήματα*. Το κυριότερο από αυτά είναι ότι με τη μέθοδο αυτή δεν μπορούμε να επεξεργαστούμε επιτυχώς πολύπλοκα μίγματα εδαφικών ρύπων, καθώς είναι δύσκολη η εύρεση του κατάλληλου διαλύματος πλύσης. Επίσης, δεν αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο για την απομάκρυνση προσροφημένων οργανικών ρύπων και δεν μπορεί να εφαρμοσθεί άμεσα στις περιπτώσεις που το έδαφος περιέχει υψηλό ποσοστό χουμικών ενώσεων, καθώς απαιτείται προεπεξεργασία του εδάφους. Ακόμη, παράγει υγρά απόβλητα, τα οποία περιέχουν πολύ μικρά σωματίδια εδάφους και απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία για την απομάκρυνσή τους και τέλος, η μέθοδος δε συμφέρει οικονομικά για την επεξεργασία ελαφριά ρυπασμένου εδάφους [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005].

3.3 ΔΡΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΠΛΥΣΗΣ

Ρύποι με χαμηλή υδατική διαλυτότητα, όπως πιθανώς τοξικά μέταλλα, συνήθως απαιτούν την παρουσία ενός οξέος ή χηλικού παράγοντα για την αποτελεσματική απομάκρυνσή τους [Moutsatsou et al., 2006]. Τα οξέα και τα χηλικά μέσα είναι τα πιο διάσημα αντιδραστήρια εκχύλισης που χρησιμοποιούνται για την εδαφική πλύση/έκπλυση. Η πλύση με οξέα αλλάζει τις ιδιότητες του εδάφους και οδηγεί σε μεγάλους όγκους υγρών που πρέπει να επεξεργαστούν πριν την εκφόρτιση. Η χρήση

των χηλικών μέσων για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από τα ρυπασμένα εδάφη είναι μία πιο ελκυστική επιλογή [Lo and Yang, 1999].

3.3.1 Χηλικά μέσα

Τα χηλικά μέσα έχουν φανεί να σχηματίζουν ισχυρές ενώσεις συνένωσης μετάλλου-υποκαταστάτη [Kim et al., 2003]. Τα συνθετικά χηλικά μέσα απομακρύνουν τα πιθανώς τοξικά μέταλλα με την μικρότερη επίδραση στις ιδιότητες του εδάφους απ' ότι άλλα συστήματα απορρύπανσης [Barona et al., 2001]. Όταν παρουσιάζονται στο νερό που περνά διαμέσου του ρυπασμένου εδάφους, είναι ικανά να διαλυτοποιήσουν τα πιθανώς τοξικά μέταλλα, αυξάνοντας την προς τα κάτω κινητικότητα στο υπόγειο νερό, καθώς σχηματίζουν υδατοδιαλυτά και αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα [Kedziorek et al., 1998]. Τα χηλικά μέσα προσροφούνται σχηματίζοντας μεταλλικά υδρόφοβα σύμπλοκα τα οποία χαρακτηρίζονται από δομές δακτυλίων.

3.3.2 Οξέα

Η εκχύλιση με οξέα είναι μια δοκιμασμένη τεχνολογία για επεξεργασία εδαφών, ιζημάτων και λασπών, ρυπασμένων με τοξικά μέταλλα. Το pH του διαλύματος πλύσης παίζει σημαντικό ρόλο στην εκχυλισιμότητα των τοξικών μετάλλων από εδάφη. Αρκετοί μηχανισμοί συνεισφέρουν στην εκχύλιση των μετάλλων με τη χρήση διαλύματος οξέων: (1) εκρόφηση των κατιονικών μετάλλων μέσω ιοντοανταλλαγής, (2) διαλυτοποίηση των μεταλλικών ενώσεων, (3) διαλυτοποίηση των ορυκτολογικών συστατικών (π.χ. οξειδία Fe-Mn), τα οποία περιέχουν μεταλλικούς ρύπους [Kuo et al., 2006]. Οι Kuo et al. (2006) απέδειξαν ότι η εκχύλιση με 0.1 M HCl συμβάλει σε σημαντική διαλυτοποίηση της επιφάνειας των οξειδίων Fe και Al, και των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Σε pH<2, η διαλυτοποίηση αντικαθιστά την ιοντοανταλλαγή στην εκχύλιση των μετάλλων. Η εκχύλιση με οξέα πραγματοποιείται με ισχυρά οξέα, όπως υδροχλωρικό (HCl), θειικό (H₂SO₄), νιτρικό (HNO₃), φωσφορικό (H₃PO₄), ή ασθενή οργανικά οξέα, όπως οξικό οξύ (HAc). Ένας αριθμός μελετών έχει πραγματοποιηθεί για να υπολογιστεί η αποδοτικότητα εκχύλισης μετάλλων από ισχυρά ανόργανα οξέα, συμπεριλαμβανομένου HNO₃ και HCl. Αυτά τα ανόργανα χημικά έδειξαν ένα σημαντικό δυναμικό για εκχύλιση

ιοντικών μετάλλων από το έδαφος. Ωστόσο, η χρήση τους συνδέεται με έναν αριθμό διατάραξης φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων του εδάφους [Bassi et al., 2000]. Οι Moutsatsou et al. (2001) έδειξαν ότι, η εκχύλιση των μετάλλων (As, Cu, Pb και Zn) σε εδάφη υψηλά ρυπασμένα με μεταλλουργικά απόβλητα, το HCl ήταν πιο αποτελεσματικό σε σχέση με H₂SO₄ και HNO₃. Αντίθετα, οι Ko et al. (2006) απέδειξαν ότι: (1) η εκχύλιση των κατιονικών Zn και Ni ήταν παρόμοια με τη χρήση HCl, H₂SO₄ και H₃PO₄, και (2) ο ρυθμός εκχύλισης του ανιονικού As ήταν υψηλότερος με τη χρήση H₂SO₄ και H₃PO₄ σε σχέση με το HCl. Αν και η χημική εκχύλιση είναι αποτελεσματική στην εκχύλιση τοξικών μετάλλων από εδάφη, σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές έχει μια σειρά μειονεκτημάτων: (1) τα ισχυρά οξέα καταστρέφουν τη βασική φύση και τη δομή του εδάφους, με αποτέλεσμα να επηρεάζουν τη μικροβιολογία και τη γονιμότητα του εδάφους, (2) το υγρό απόβλητο και το επεξεργασμένο έδαφος πρέπει να ουδετεροποιηθούν, (3) η ουδετεροποίηση του υγρού αποβλήτου παράγει σημαντικές ποσότητες από νέα τοξικά υπολείμματα, (4) η απόρριψη των στερεών/υγρών υπολειμμάτων και του επεξεργασμένου εδάφους μπορεί να είναι προβληματική, και (5) το κόστος αυξάνεται σημαντικά με την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου και την ουδετεροποίηση του εδάφους.

3.4 ΤΡΥΓΙΚΟ ΟΞΥ (Tartaric Acid)

Μεγάλο μέρος των προηγούμενων εργασιών για την πλύση εδάφους επικεντρώθηκε κυρίως στην χρήση ισχυρών οξέων ή χηλικών παραγόντων ως μέσα εξαγωγής για την αφαίρεση μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, η ισχυρή πλύση με οξύ οδηγεί σε μειωμένη παραγωγικότητα του εδάφους [Reed et al., 1996]. Έτσι, αρκετές εργαστηριακές μελέτες έδειξαν ότι τα χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά οξέα θα μπορούσαν επίσης να προκαλέσουν διαλυτοποίηση στα τοξικά μέταλλα μολυσμένων εδαφών μέσω αντιδράσεων συμπλοκοποίησης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το κιτρικό οξύ και το τρυγικό οξύ μπορούν να αφαιρέσουν τοξικά μέταλλα εξίσου αποτελεσματικά με το EDTA. Το EDTA (αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ), είναι μια ουσία πολύ σταθερή και μπορεί να παραμείνει προσροφημένη στο έδαφος μετά την πλύση. Αυτό μπορεί να κάνει το έδαφος ακατάλληλο για περαιτέρω χρήση διότι η εναπομένουσα ποσότητα EDTA

μπορεί να προκαλέσει βραδέως έκπλυση στα θρεπτικά συστατικά του εδάφους. Ως εκ τούτου, μπορεί να διαταράξει τις φυσικές, χημικές, και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους [Xin, 2006]. Στην παρούσα εργασία, επιλέχθηκε και μελετήθηκε η δράση του τρυγικού οξέος στην απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από ρυπασμένο έδαφος, καθώς είναι μια εύκολα βιοαποδομήσιμη ουσία και μέχρι στιγμής δεν έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για αυτό.

3.4.1 Γενικά

Το τρυγικό οξύ (tartaric acid) (2,3-διυδροξυ-βουτανδιοϊκό οξύ ή 2,3-διυδροξυ-ηλεκτρικό οξύ, $C_4H_6O_6$) είναι μια λευκή κρυσταλλική ουσία ευδιάλυτη στο νερό. Πρόκειται για ένα σχετικά ασθενές διπρωτικό οργανικό οξύ, που βρίσκεται σε πολλά φυτά και καρπούς και κυρίως στα σταφύλια. Το τρυγικό οξύ και τα άλατά του λαμβάνονται ως παραπροϊόντα κατά τη ζύμωση του γλεύκους και αποτελεί το κύριο οξύ το οποίο προσδίδει στους οίνους τη χαρακτηριστική τους οξύτητα. Η ολική οξύτητα των οίνων, εκφραζόμενη σε τρυγικό οξύ, βρίσκεται στην περιοχή 0,4-1,0%. Το όξινο τρυγικό κάλιο είναι σχετικά δυσδιάλυτο και αποτελεί τη μορφή υπό την οποία καθιζάνει το τρυγικό οξύ κατά την αλκοολική ζύμωση, καθώς η διαλυτότητά του περιορίζεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του γλεύκους (μούστου) σε αλκοόλη. Το ίζημα από όξινο τρυγικό κάλιο, μικρές ποσότητες τρυγικού ασβεστίου και διάφορες οργανικές προσμίξεις (που συνήθως του προσδίδουν κάποιο χρώμα) αποτελεί την τρυγία (tartar). Το τρυγικό οξύ έχει ελάχιστη τοξικότητα και χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία τροφίμων ως παράγοντας οξίνισης (acidulant), στα οποία προσδίδει μια ευχάριστη ήπια όξινη γεύση και επιπλέον δρα ως αντιοξειδωτικό (πρόσθετο E334). Λειτουργεί ως χηλικός παράγοντας και φαίνεται να είναι ένα πολλά υποσχόμενο μέσο, αφού σύμφωνα με έρευνες μπορεί να διαλυτοποιήσει και να απομακρύνει αποτελεσματικά τοξικά μέταλλα που βρίσκονται σε μολυσμένα εδάφη.

3.4.2 Μορφές τρυγικού οξέος

L(+)-τρυγικό οξύ:

Το φυσικό τρυγικό οξύ είναι το δεξιόστροφο τρυγικό οξύ ή (R,R)-(+)-τρυγικό οξύ ή L-τρυγικό οξύ ή απλά (+)-τρυγικό οξύ. Είναι η κυριότερη και πλέον φθηνή μορφή τρυγικού οξέος. Αποτελεί χρήσιμο παραπροϊόν της οينوποιίας και παρασκευάζεται (απομονώνεται) σε ποσότητες δεκάδων χιλιάδων τόνων ετησίως από την οινολάσπη (argols, lees), ένα είδος ακάθαρτης τρυγίας, που συλλέγεται από την υποστάθμη των οينوβάρελων. Η οινολάσπη θερμαίνεται με αραιό υδροχλωρικό οξύ και εξουδετερώνεται με υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζοντας δυσδιάλυτο τρυγικό ασβέστιο. Στο τρυγικό ασβέστιο που παράγεται, προστίθεται αραιό θειικό οξύ και με συμπύκνωση παραλαμβάνεται το ελεύθερο L-τρυγικό οξύ. Αναφέρονται και βιοτεχνολογικές μέθοδοι παρασκευής τρυγικού οξέος που βασίζονται στη ζύμωση σακχάρων [Βαλαβανίδης και Ευσταθίου, 2011].

D(-)-τρυγικό οξύ:

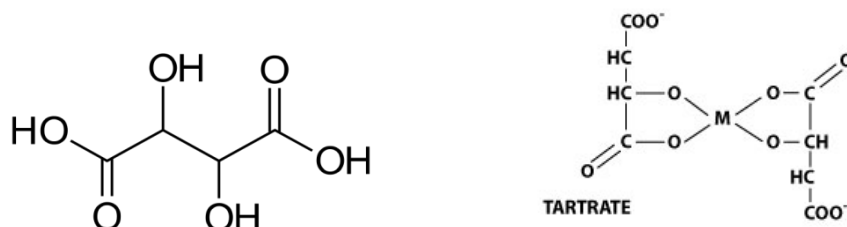
Το αριστερόστροφο τρυγικό οξύ ή (S,S)-(-)-τρυγικό οξύ ή D-τρυγικό οξύ ή απλά (-)-τρυγικό οξύ, σε αντίθεση με το δεξιόστροφο τρυγικό οξύ, δεν δημιουργείται από βιοχημικές διαδικασίες στη φύση. Παρασκευάζεται στο εργαστήριο σε μικρές ποσότητες μόνο με διαχωρισμό του DL-τρυγικού οξέος σε οπτικούς αντίποδες. Άλλοι τρόποι βασίζονται στη βακτηριακή καταστροφή του (+)-τρυγικού οξέος του DL-τρυγικού οξέος. Το (-)-τρυγικό οξύ αποτελεί την πιο "δυσεύρετη" μορφή του τρυγικού οξέος [Βαλαβανίδης και Ευσταθίου, 2011].

DL-τρυγικό οξύ:

Δεν αποτελεί ξεχωριστή χημική μορφή αφού πρόκειται για μίγμα. Το DL-τρυγικό οξύ ή ρακεμικό οξύ (racemic acid, από τη λατινική λέξη: racemus = τσαμπί σταφυλιών) ή rac-τρυγικό οξύ παλαιότερα αναφερόταν και ως παρατρυγικό οξύ (paratartaric acid). Σε παλαιά ελληνικά συγγράμματα το ρακεμικό οξύ αποδίδεται ως σταφυλικό οξύ. Συναντάται σε μικρές ποσότητες στα προϊόντα της ζύμωσης του γλεύκους [Βαλαβανίδης και Ευσταθίου, 2011].

Μεσο-τρυγικό οξύ:

Η τρίτη μορφή τρυγικού οξέος είναι το (R,S) - τρυγικό οξύ ή (συνηθέστερα) μεσο-τρυγικό οξύ (meso-tartaric acid). Παλαιότερη ονομασία του (εκ του τρόπου παρασκευής του) είναι πυροτρυγικό οξύ (pyrotartaric acid). Αυτή η μορφή του τρυγικού οξέος δεν απαντάται στη φύση. Παρασκευάζεται και αυτό εύκολα, π.χ. με θέρμανση του φυσικού τρυγικού οξέος με νερό σε αναλογία 8:1 στους 165 °C για περίπου δύο ώρες [Βαλαβανίδης και Ευσταθίου, 2011]. Στην **Εικόνα 3.1** φαίνεται η σκελετική δομή του L-τρυγικού οξέος και η τυπική δομή των δεσμών που δημιουργούνται στην ένωση μετάλλου με το τρυγικό οξύ.



[Εικόνα 3.1 Αριστερά: Σκελετική δομή L-τρυγικού οξέος, Δεξιά: Τυπική σκελετική δομή δεσμών μετάλλου με το τρυγικό οξύ (Tartrate)](http://www.jhbiotech.com/plant_products/chelation.htm)

Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του τρυγικού οξέος φαίνονται αναλυτικά στον **Πίνακα 3.1:**

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά στοιχεία τρυγικού οξέος.

Γενικά	
Όνομα	Τρυγικό οξύ (2,3-διυδροξυ-βουτανοδιοϊκό οξύ) Tartaric acid (2,3-Dihydroxybutanedioic acid)
Χημικός τύπος	C ₄ H ₆ O ₆
Μοριακό βάρος	150,09 g/mol
Εμφάνιση	Άχρωμοι κρύσταλλοι ή λευκή σκόνη
Ιδιότητες	
Σημείο τήξης	172°C (445,15 K)
Πυκνότητα	1,79
Διαλυτότητα στο νερό	1250 – 1330 g/l (20°C)

3.5 ΒΑΣΙΚΑ ΣΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

3.5.1 Προσδιορισμός της τάξης της αντίδρασης

Η τάξη μιας χημικής αντίδρασης αποτελεί ένα βασικό κινητικό μέγεθος και χαρακτηρίζει κάθε κινητική εξίσωση – έκφραση, ιδιαίτερα στην ομογενή χημική κινητική. Ο πειραματικός προσδιορισμός της τάξης της αντίδρασης διευκολύνει σημαντικά την όλη πορεία αποκάλυψης του μηχανισμού του οποίου ακολουθεί η αντίδραση. Υπάρχουν πολλοί τρόποι προσδιορισμού της τάξης μια χημικής αντίδρασης όπως η μέθοδος της ολοκλήρωσης, η μέθοδος απομόνωσης, η διαφορική μέθοδος και η μέθοδος του χρόνου υποδιπλασιασμού. Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η μέθοδος της ολοκλήρωσης με την γραφική της μορφή. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, δοκιμάζουμε τα πειραματικά δεδομένα (συγκέντρωσης-χρόνου) στις διάφορες γνωστές κινητικές εξισώσεις και εξετάζουμε σε πια από αυτές τα πειραματικά αποτελέσματα δίνουν ευθεία. Σύμφωνα με τα παραπάνω για το προσδιορισμό της κατάταξης της τάξης, ισχύουν τα ακόλουθα:

- αν η συγκέντρωση είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, τότε έχουμε αντίδραση μηδενικής τάξης,
- αν ο λογάριθμος της συγκέντρωσης είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, πρόκειται για αντίδραση πρώτης τάξης,
- αν το αντίστροφο του τετραγώνου της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος συστατικού, είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, τότε πρόκειται για αντίδραση τρίτης τάξης.

3.5.2 Κινητικές Εξισώσεις Προσρόφησης για πειράματα διαλείποντος έργου

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κ.λ.π. όταν μόνο ένα, δύο ή τρία μόρια, αντίστοιχα, λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή. Οι μονομοριακές αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, η ταχύτητα τους, είναι ανάλογη προς της συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος συστατικού. Μια διμοριακή αντίδραση είναι απαραίτητως δευτέρας τάξεως, ενώ το αντίθετο δεν ισχύει. Αυτό σημαίνει ότι, συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη

μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξισώσεως και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- διμό- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή. Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης [Χανδρινός, 1997].

Κινητικές εξισώσεις

- **Μηδενική τάξη**

Η εξίσωση μηδενικής τάξης έχει τη μορφή :

Εξίσωση (3.1)

Όπου:

q_t = η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t (mg/g) και

k_0 = η ταχύτητα της αντιδράσεως που είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος συστατικού.

- **Πρώτη τάξη (Pseudo – first order)**

Η εξίσωση πρώτης τάξης έχει τη μορφή :

Εξίσωση (3.2)

Όπου:

C_t = η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

C_{eq} = η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου στην ισορροπία (mg/g), και

k = η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως.

- **Δεύτερη τάξη (Pseudo – second order)**

Η εξίσωση δεύτερης τάξης έχει τη μορφή:

— — —

Εξίσωση (3.3)

Όπου:

C_t = η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

C_{eq} = η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου στην ισορροπία (mg/g) , και

k = η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Το δείγμα εδάφους που μελετήθηκε και επεξεργάστηκε στην παρούσα εργασία προέρχεται από τον Βορειοδυτικό άξονα του κόλπου της Ελευσίνας, περιοχή του Θριάσιου Πεδίου της Δυτικής Αττικής. Το Θριάσιο Πεδίο αποτελεί μια πεδιάδα και οριοθετείται από το Όρος Πατέρας στα δυτικά, την Πάρνηθα στα βόρεια και το Ποικίλο και Αιγάλεω Όρος στα νοτιοανατολικά. Στο νότο, βρέχεται από τον Κόλπο της Ελευσίνας. Οφείλει την ονομασία του στον αρχαίο αττικό Δήμο Θρίας που τοποθετείται στη σημερινή θέση της βιομηχανικής πόλης του Ασπροπύργου. Σήμερα η περιοχή αποτελεί μια από τις σημαντικότερες βιομηχανικές περιοχές της χώρας, αντιμετωπίζοντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, ενώ φιλοξενεί το Θριάσιο Νοσοκομείο και το Λάτσειο Κέντρο Εγκαυμάτων.

Οι κυριότεροι οικισμοί του Θριάσιου πεδίου είναι:

- η Ελευσίνα
- ο Ασπρόπυργος
- η Μάνδρα
- η Μαγούλα

Το Θριάσιο πεδίο διαρρέουν δύο μεγάλοι χείμαρροι, ο Σαρανταπόταμος (στην αρχαιότητα Θριάσιος Κηφισός), που συγκεντρώνει νερά από τα όρη Πατέρας και Πάστρα και εκβάλλει στη θάλασσα κοντά στην Ελευσίνα, και ο Κελάδωνας που πηγάζει από τη δυτική Πάρνηθα και διέρχεται από την περιοχή του Ασπροπύργου [el.wikipedia.org/wiki/Θριάσιο_Πεδίο].

Ο Κόλπος της Ελευσίνας ρυπαίνεται από τα βιομηχανικά απόβλητα γενικώς, τα απόβλητα που αποχετεύονται στο Ρέμα Αγίου Γεωργίου (κυρίως Βιοχαρτικής - μέχρι που έκλεισε) και καταλήγουν στη θάλασσα, από τα ναυπηγεία, τα διαλυτήρια πλοίων, τα παροπλισμένα πλοία και κινούμενα πλοία, τα αιωρούμενα σωματίδια

(ατμοσφαιρικά) και τα στραγγίσματα της Χωματερής Άνω Λιοσίων (χειμώννα). Επίσης ρυπαίνεται εξαιτίας ναυτικών ατυχημάτων και των παλιών ναυαγίων. Το πρόβλημα υπάρχει έντονα στο βυθό, όπου η βελτίωση είναι πιο δύσκολη. Τα ιζήματα του βυθού παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα, τοξικών μετάλλων και πετρελαιοειδών. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αργή μεν αλλά αισθητή βελτίωση στον Κόλπο Ελευσίνας, με τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων μετάλλων στο νερό να βρίσκονται κάτω από τα επικίνδυνα όρια και τις τιμές της διαφάνειας και του διαλυμένου οξυγόνου να βρίσκονται εντός των επιθυμητών ορίων [Χρησιτίδης, 2012]. Η βελτίωση αυτή οφείλεται στη λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού της Ψυτάλλειας αλλά και ορισμένων περιβαλλοντικών ελέγχων. Αξίζει να σημειωθεί ότι στη βελτίωση αυτή έχουν συμβάλει και έργα του κ. Γιδαράκου και του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης, όπως είναι ο «Περιορισμός της Υφιστάμενης Ρύπανσης (Ελεύθερης Ελαιώδους Φάσης) Περιμετρικά της Περιοχής της ΠΥΡΚΑΛ» και η «Παρακολούθηση Υδροφόρου Ορίζοντα / Υπεδάφους Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου».

Στην **Εικόνα 4.1** φαίνεται η περιοχή προέλευσης δείγματος:



(Εικόνα 4.1: Βορειοδυτικός άξονας του κόλπου Ελευσίνας, περιοχή προέλευσης δείγματος)

4.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Προεπεξεργασία

Το δείγμα εδάφους που μελετήθηκε ήταν αρχικά σε μορφή ιζήματος. Για το λόγο αυτό ήταν απαραίτητη η επεξεργασία του, προκειμένου να κατασκευασθούν διαλύματα τρυγικού οξέος. Έτσι λοιπόν, το εδαφικό δείγμα αρχικά ξηράνθηκε σε αέρα για διάρκεια 3 ημερών και έπειτα έγινε κοσκίνιση αυτού με κόσκινο του οποίου τα διάκενα ήταν μικρότερα των 2mm.

Υγρασία

Η υγρασία του δείγματος μετρήθηκε με ειδικό όργανο που ονομάζεται μετρητής υγρασίας εδάφους.

pH

Για τη μέτρηση του pH του εδάφους έγινε χρήση ενός πεχάμετρου 'Crison pH 25' με κατάλληλο ηλεκτρόδιο για μέτρηση σε εδαφικά δείγματα, Standard διάλυμα βαθμονόμησης pH 7.00 και Standard διάλυμα βαθμονόμησης pH 4.00, αντίστοιχα.

Συγκεκριμένη ποσότητα εδαφικού δείγματος τοποθετήθηκε σε ένα ποτήρι ζέσεως των 100 mL. Έπειτα, ογκομετρήθηκε η διπλάσια ποσότητα απιονισμένου νερού και τοποθετήθηκε επίσης στο ποτήρι ζέσεως. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάστηκε αιώρημα εδάφους/νερού (1/2). Στη συνέχεια έγινε περιοδική ανάδευση του δείγματος ανά 2-3 λεπτά για συνολικό χρόνο τουλάχιστον 30 λεπτά. Με το standard διάλυμα 7.00 βαθμονομήθηκε το πεχάμετρο για τιμή pH 7.00 και με το standard διάλυμα 4.00 βαθμονομήθηκε το πεχάμετρο για τιμή pH 4.00, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, έγινε η μέτρηση της τιμής του pH στο αιώρημα εδάφους/νερού (1/2). Λόγω της φύσης του δείγματος, η τιμή pH σταθεροποιήθηκε έπειτα από κάποιο χρόνο. Η τιμή αυτή αποτέλεσε και την τιμή pH του εδάφους.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Redox potential, reduction-oxidation potential)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του εδαφικού δείγματος μετρήθηκε με το ίδιο όργανο (πεχάμετρο 'Crison pH 25'), αφού πρώτα συνδέθηκε σε αυτό κατάλληλο ηλεκτρόδιο μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής.

Οργανικό περιεχόμενο

Η μέτρηση του οργανικού περιεχομένου στο εδαφικό δείγμα έγινε με βάση τη μέθοδο D2974 της ASTM. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, πρέπει να προσδιοριστεί η τέφρα (ash) του εδάφους προκειμένου να υπολογισθεί το οργανικό περιεχόμενό του.

- Υπολογισμός τέφρας:

Ζυγίστηκε ένα πορσελάνινο σκεύος και τοποθετήθηκε σε αυτό δείγμα εδάφους που είχε ήδη ξηρανθεί. Έπειτα, έγινε και πάλι ζύγιση και το σκεύος με το δείγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο του οποίου η θερμοκρασία έφτασε σταδιακά στους 440°C. Το δείγμα παρέμεινε στο φούρνο έως ότου αποτεφρωθεί. Τέλος, το σκεύος καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο, ψύχθηκε σε ξηραντήρα και καθορίστηκε και πάλι η μάζα του. Ο υπολογισμός της περιεχόμενης τέφρας έγινε με βάση τον τύπο:

$$\text{Περιεχόμενο τέφρας, \%} = (C \times 100)/B \quad \text{Εξίσωση (4.1)}$$

Όπου:

C = τέφρα, [g], και

B = ξηραμένο εδαφικό δείγμα, [g].

- Υπολογισμός οργανικού περιεχομένου:

Το οργανικό περιεχόμενο υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\text{Οργανικό περιεχόμενο, \%} = 100.0 - D \quad \text{Εξίσωση (4.2)}$$

Όπου:

D = περιεχόμενο τέφρας, [%] [American Society of Testing and Materials].

Ειδικό Βάρος

Μετρήθηκε το ειδικό βάρος του δείγματος εδάφους το οποίο ισούται με το λόγο του βάρους μιας ποσότητας εδάφους προς το βάρος ίσης ποσότητας νερού.

Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity, CEC)

Η ανταλλαγή κατιόντων είναι μία από τις σημαντικές χημικές δράσεις των εδαφών και ιζημάτων. Η δράση αυτή των ιζημάτων ή εδαφών εκφράζεται με τον όρο ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC, cation-exchange capacity), που εκφράζεται με τη σειρά της με την ποσότητα μονοσθενών κατιόντων που μπορούν να ανταλλαγούν ανά 100 γραμμάρια εδάφους και εξαρτάται από το pH ($-\log a_{H^+}$) και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό pE ($-\log a_e$) [Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/oikotoxikologia/oiktx_K05.pdf].

Μετράται σε meq/100g εδάφους (millequivalents per 100 grams of soil).

- Μέθοδος 9081, USEPA SW-846 9081:

Το εδαφικό δείγμα αναμιγνύεται με διάλυμα οξικού νατρίου σε περίσσεια, με αποτέλεσμα την ανταλλαγή των προστιθέμενων κατιόντων νατρίου. Έπειτα, το δείγμα πλένεται με ισοπροπυλική αλκοόλη. Ένα διάλυμα οξικού αμμωνίου προστίθεται στη συνέχεια, το οποίο αντικαθιστά το προσροφημένο νάτριο με αμμώνιο. Η συγκέντρωση του νατρίου που μετατοπίστηκε, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο ICP-MS. Απαιτούνται 10 g εδάφους και ένα γυάλινο δοχείο χωρητικότητας 60 mL.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των παραπάνω χαρακτηριστικών παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

4.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Ο έλεγχος της συγκέντρωσης των μετάλλων στο δείγμα πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Μάζας με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, ICP-MS). Η φασματοφωτομετρία μαζών είναι μια οικογένεια τεχνικών προσδιορισμού ενώσεων και στοιχείων, οι οποίες βασίζονται στον ιοντισμό ατόμων ή μορίων ή την

παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων μορίων και την καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο (m/z). Περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- 1) Ατομοποίηση
- 2) Ιοντισμός, παράγοντας δέσμη μονοφορτισμένων θετικών ιόντων
- 3) Διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z
- 4) Απαρίθμηση των ιόντων ή μέτρηση του ρεύματος κατάλληλου μεταλλάκτη

Με τα δύο πρώτα στάδια να πραγματοποιούνται στο ICP και τα δύο τελευταία σε αναλυτή MS, προκύπτει η συζευγμένη τεχνική ICP-MS [Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_01_ICP_ICPMS.pdf].

Ο όρος πλάσμα αναφέρεται σε αέρια υψηλού ιονισμού, στα οποία ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι προσεγγιστικά ίσος με τον αριθμό θετικά φορτισμένων ιόντων. Η ευρεία χρήση της μεθόδου βασίζεται στα χαμηλά όρια ανιχνευσιμότητας (LDO: Low Detection Limits) καθώς και την υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια που παρέχει. Συνήθως το μίγμα μελετάται σε υγρή μορφή για λόγους ομοιογένειας, ευκολίας χειρισμού και δυνατότητας παρασκευής προτύπων διαλυμάτων βαθμονόμησης (standard) [Αναστασιάδου, 2011].

Πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS σε σχέση με άλλες μεθόδους

Η μέθοδος αυτή παρέχει:

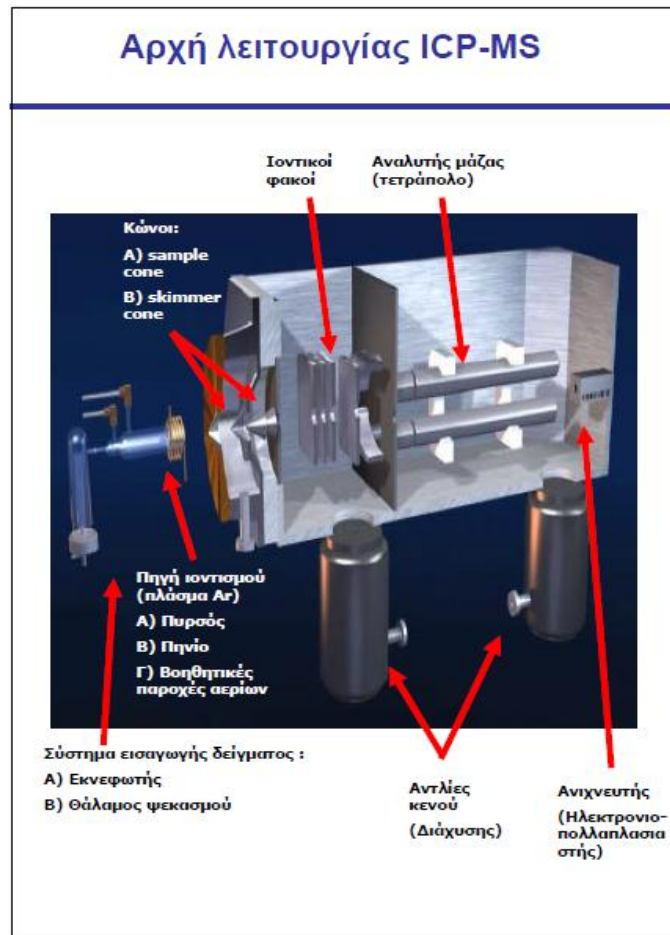
- ❖ Τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης (ppt)
- ❖ Τη μεγαλύτερη ταχύτητα (150 δείγματα x 72 στοιχεία / 8 ώρες = 10800 αναλύσεις ανά 8 ώρες)
- ❖ Αποκλειστική δυνατότητα ισοτοπικής ανάλυσης
- ❖ Ανάλυση σπανίων γαιών
- ❖ Μηδενικές χημικές παρεμποδίσεις
- ❖ Τη μεγαλύτερη δυναμική περιοχή (8-9 τάξεις μεγέθους)

Το μοναδικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος λειτουργίας της
[Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών,
www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_01_ICP_ICPMS.pdf].

Στην **Εικόνα 4.3** παρουσιάζεται το εσωτερικό ενός οργάνου ανάλυσης με τη μέθοδο ICP-MS και στην **Εικόνα 4.4** φαίνεται σχηματικά η αρχή λειτουργίας της μεθόδου.



(**Εικόνα 4.3:** Εσωτερικό Οργάνου Φασματοφωτομετρίας Μάζας με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα, ICP-MS)



(**Εικόνα 4.4:** Αρχή λειτουργίας της μεθόδου Φασματοφωτομετρίας Μάζας με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα, ICP-MS)

4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

4.4.1 Διαδικασία εδαφικής πλύσης

Προετοιμασία

Το εδαφικό δείγμα μετά την ανάλυσή του για περιεχόμενα μέταλλα, ελαιотριβίθηκε για 2-3 min προκειμένου να διευκολυνθεί η ομογενοποίηση του τελικού διαλύματος εδάφους - τρυγικού οξέος.

4.4.1.1 Προσδιορισμός βέλτιστης συγκέντρωσης διαλύματος τρυγικού οξέος

Το πρώτο βήμα που πραγματοποιήθηκε, ήταν η κατασκευή 4 διαλυμάτων τρυγικού οξέος διαφορετικής συγκέντρωσης το καθένα. Οι συγκεντρώσεις ήταν:

0.1, 0.3, 0.6 και 1 M

Παρασκευή διαλυμάτων πλύσης

Για τη συγκέντρωση 0.1 M, σε φιάλη των 100 mL προστέθηκε 1.5 g τρυγικού οξέος και απιονισμένο νερό. Αυτό προέκυψε με την απλή μέθοδο των τριών, έχοντας δεδομένο το μοριακό βάρος του τρυγικού οξέος (150). Σε φιάλες πάλι των 100 mL προστέθηκαν αντίστοιχα 4.5, 9 και 15 g τρυγικού οξέος και απιονισμένο νερό για τις συγκεντρώσεις 0.3, 0.6 και 1 M.

Για να προσδιοριστεί η βέλτιστη συγκέντρωση για την επεξεργασία του εδάφους ζυγίστηκε 1 g εδάφους και προστέθηκε σε μία σειρά από σωλήνες φυγοκέντρωσης. Έπειτα, προστέθηκαν 20 mL από τα διαλύματα τρυγικού οξέος με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις. Τα εναιωρήματα τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης για 24 h και στη συνέχεια, φυγοκεντρήθηκαν με μια ψυχόμενη φυγόκεντρο για 5 min στις 3900 rpm. Τα υπερκείμενα διηθήθηκαν μέσω ενός χαρτιού Whatman No. 42 και τα διηθήματα αναλύθηκαν για περιεχόμενα τοξικά μέταλλα. Η βέλτιστη συγκέντρωση προσδιορίστηκε ότι ήταν η 0.6 mol/L, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο.

4.4.1.2 Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής pH διαλύματος τρυγικού οξέος

Στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας, ετοιμάστηκαν και πάλι 4 διαλύματα τρυγικού οξέος συγκέντρωσης 0.6 M, αλλά διαφορετικής τιμής pH. Οι ανάλογες τιμές του pH ήταν:

2.0, 3.0, 4.0 και 5.0

Το pH των διαλυμάτων του τρυγικού οξέος ρυθμίστηκε με την προσθήκη διαλύματος NaOH. Το διάλυμα αυτό είχε συγκέντρωση 5M και κατασκευάστηκε προσθέτοντας 20 g NaOH και απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Στη συνέχεια, ζυγίστηκε 1 g εδάφους και προστέθηκε σε μία σειρά από σωλήνες φυγοκέντρωσης. Έπειτα, προστέθηκαν 20 mL από τα διαλύματα τρυγικού οξέος με

τις διαφορετικές τιμές pH (2.0, 3.0, 4.0 και 5.0) σε κάθε σωλήνα φυγοκέντρωσης. Τα ελαιώδη υαλίσματα τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης για 24 h. Μετά από αυτό, τα ελαιώδη υαλίσματα φυγοκεντρήθηκαν με μια ψυχόμενη φυγόκεντρο για 5 min στις 3900 rpm. Τα υπερκείμενα διηθήθηκαν μέσω ενός χαρτιού Whatman No. 42 και τα διηθήματα αναλύθηκαν για περιεχόμενα τοξικά μέταλλα. Η βέλτιστη τιμή pH προσδιορίστηκε στο 2.0.

4.4.1.3 Προσδιορισμός βέλτιστης αναλογίας στερεού/υγρού

Στη συνέχεια, έγιναν δοκιμές προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη αναλογία συγκέντρωσης στερεού (έδαφος)/υγρού (διάλυμα τρυγικού οξέος).

Παρασκευή διαλυμάτων πλύσης

Παρασκευάστηκαν τα εξής διαλύματα:

- 1 g εδάφους με 20 mL διαλύματος τρυγικού οξέος 0.6M και pH 2.0 (1:20)
- 2 g εδάφους με 20 mL διαλύματος τρυγικού οξέος 0.6M και pH 2.0 (1:10)
- 4 g εδάφους με 20 mL διαλύματος τρυγικού οξέος 0.6M και pH 2.0 (1:5)
- 10 g εδάφους με 20 mL διαλύματος τρυγικού οξέος 0.6M και pH 2.0 (1:2)

Βέλτιστη αναλογία στερεού/υγρού προσδιορίστηκε η 1:10.

4.4.2 Πείραμα έκπλυσης

Στο επόμενο βήμα της παρούσης εργασίας έλαβε χώρα μια σειρά μετρήσεων προκειμένου να προσδιοριστεί η εξίσωση της αντίδρασης (βλ. Εξίσωση 3.2) που περιγράφει την εκρόφιση των μετάλλων.

Παρασκευή διαλύματος έκπλυσης

Παρασκευάστηκε διάλυμα τρυγικού οξέος στις βέλτιστες τιμές συγκέντρωσης και pH που προσδιορίστηκαν από τα προηγούμενα πειράματα, δηλαδή συγκέντρωσης 0.6 M και pH 2.0. Το pH ρυθμίστηκε και πάλι με διάλυμα NaOH. Σε ογκομετρική φιάλη προστέθηκε εδαφικό δείγμα και διάλυμα τρυγικού οξέος στη βέλτιστη αναλογία 1:10. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε τράπεζα ανάδευσης για συνολικό χρονικό διάστημα 46 h. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τα χρονικά

διαστήματα των: 0.5, 1, 2, 4, 8, 20 και 46 h συλλέγοντας δείγμα από το διάλυμα με σύριγγα και διηθώντας το όπως και προηγουμένως σε χαρτί Whatman No. 42. Τα διηθήματα αναλύθηκαν για περιεχόμενα τοξικά μέταλλα. Στην **Εικόνα 4.2** φαίνεται το διάλυμα τρυγικού οξέος - εδάφους κατά τη διαδικασία της έκπλυσης και στο **Σχήμα 4.1** το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.



(Εικόνα 4.2: Διάλυμα τρυγικού οξέος-εδάφους)

Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.



4.4.3 Μελέτη κινητικής εκρόφησης

Στην παρούσα εργασία, για τη μελέτη της εκρόφησης χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Sigmaplot. Το πρόγραμμα αυτό περιγράφει τις εξισώσεις κινητικής που προσομοιώνουν καλύτερα την εκρόφηση του πειράματος και τα αποτελέσματα αυτού παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Εφαρμόστηκε ένα εμπειρικό μοντέλο πρώτης τάξης (first-order model). Το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν η εκρόφηση απορρέει από την κατανομή ισορροπίας και λαμβάνουν χώρα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ανάμεσα στις δύο φάσεις· η μία εκ των οποίων είναι η υγρή φάση και η άλλη η στερεή. Η θεωρητική βάση αυτού του μοντέλου είναι ότι στην ισορροπία, δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά μεταξύ των δύο φάσεων και οι συντελεστές κατανομής μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να παραστήσουν την αναλογία της συγκέντρωσης των ίδιων χημικών ειδών στις δύο φάσεις.

4.5 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ (SPECIATION)

Η γενική εμπειρία ότι η περιβαλλοντική συμπεριφορά και τοξικότητα ενός στοιχείου μπορεί να γίνει κατανοητή μόνο με την ακριβή γνώση της πραγματικής χημικής μορφής οδήγησε στην εισαγωγή του όρου «χημική κατανομή» (speciation) [Αρβανίτης, 2006]. Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται τόσο για την πειραματική διαδικασία που επιτρέπει τον προσδιορισμό των τυπικών μεταλλικών ειδών στα δείγματα, όσο και για την περιγραφή της κατανομής και των μηχανισμών αυτών των ειδών σε διάφορα υποστρώματα [Horowitz 1991].

Η γνώση της χημικής κατανομής στα ιζήματα είναι πολύ χρήσιμη, όχι μόνο γιατί δίνει πληροφορίες σχετικά με την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων, αλλά και γιατί παρέχει υποδείξεις για την προέλευση της ρύπανσης, συνεισφέροντας έτσι στον εντοπισμό των πηγών. Επιπλέον, είναι σημαντική για την λήψη αποφάσεων που αφορούν την θαλάσσια διάθεση ρυπασμένων υλικών, όπως ιλύες βιολογικών καθαρισμών ή ρυπασμένα ιζήματα από εκβαθύνσεις. Για τους λόγους αυτούς, για την εκλεκτική διάκριση της χημικής κατανομής των μετάλλων στα ιζήματα έχουν

προταθεί μέχρι σήμερα μια σειρά από μεθοδολογικά σχήματα που περιλαμβάνουν διάφορους συνδυασμούς αντιδραστηρίων και πειραματικών συνθηκών (**Tessier et al. 1979, Förstner and Stoffers 1981, Salomons and Förstner 1984**), με πιο δημοφιλές το αναλυτικό σχήμα των Tessier et al. 1979. Άλλα από τα σχήματα αυτά είναι πιο αναλυτικά και εκτεταμένα, καθώς περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό σταδίων, και άλλα πιο σύντομα και συνοπτικά. Γενικά, οι περισσότερες μεθοδολογίες επικαλύπτονται ως προς τα διαχωριζόμενα κλάσματα, που συνήθως είναι τα εξής:

1. Προσροφημένα μέταλλα - ιοντοεναλλάξιμο (exchangeable)
2. Ενωμένα με ανθρακικά – ανθρακικό (carbonated)
3. Αναγόμενα ή ενωμένα με οξείδια σιδήρου και μαγγανίου – οξείδια σιδήρου-μαγγανίου (Fe-Mn oxides)
4. Οξειδωμένα ή ενωμένα με οργανική ύλη και σουλφίδια – οργανικό (organic)
5. Δεσμευμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών - υπολειματικό (residual)

Οι δύο πρώτες μορφές είναι ευκίνητες και επομένως βιοδιαθέσιμες, ενώ οι τρεις τελευταίες είναι ακινητοποιημένες μορφές, εκτός από ορισμένες περιπτώσεις [**Αρβανίτης, 2006**]. Στην παρούσα εργασία, δεν εκπονήθηκε μελέτη για τον προσδιορισμό συγκέντρωσης μετάλλων σε καθένα από τα κλάσματα εδάφους με τη μέθοδο διαδοχικών εκχυλίσεων του Tessier, καθώς αποτελεί μια χρονοβόρα και δαπανηρή διαδικασία. Ωστόσο γίνεται αναφορά παρακάτω σε μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί από τους **Hahladakis et al. (2012)** και αφορά τη χημική κατανομή εδαφών της ίδιας περιοχής, με ίδια σύσταση, κοκκομετρία και χαρακτηριστικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΔΑΦΟΥΣ

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των χαρακτηριστικών του εδάφους που περιγράφηκαν στην παράγραφο 4.2, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1:

Πίνακας 5.1: Φυσικά χαρακτηριστικά του δείγματος.

Παράμετρος / Ιδιότητα	Έδαφος Ελευσίνας
Υγρασία (%)	20,8
pH	6,97
Redox, mV	18
Οργανικό περιεχόμενο (%)	5,64
Ειδικό βάρος	1,87
CEC, meq/100g	1,98

Αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων του εδαφικού δείγματος

Το δείγμα αναλύθηκε με τη μέθοδο ICP-MS ως προς την συγκέντρωση των περιεχόμενων μετάλλων. Εντοπίστηκαν περίπου δέκα μέταλλα και επιλέχθηκαν για απομάκρυνση τα τρία με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτά ήταν ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn) και ο μόλυβδος (Pb). Τα αποτελέσματα των αρχικών συγκεντρώσεων των προαναφερθέντων μετάλλων στο εδαφικό δείγμα παρατίθενται στον Πίνακα 5.2:

Πίνακας 5.2: Αρχικές συγκεντρώσεις στο εδαφικό δείγμα (mg/kg).

Μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση
Χαλκός (Cu)	25,18 ± 0,6
Ψευδάργυρος (Zn)	17,13 ± 0,16
Μόλυβδος (Pb)	60,02 ± 0,71

5.2 ΤΕΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Υπολογισμός τελικών συγκεντρώσεων

Τυπική απόκλιση:

$$SD = (\text{concentration mean} * RSD) / 100$$

Τελική τιμή συγκέντρωσης μετάλλου = concentration mean \pm SD

[http://en.wikipedia.org/wiki/Relative_standard_deviation]

5.2.1 Βέλτιστη συγκέντρωση διαλύματος τρυγικού οξέος

Τα αποτελέσματα του πειράματος, για τις τελικές τιμές συγκέντρωσης απομάκρυνσης των μετάλλων, προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη συγκέντρωση διαλύματος τρυγικού οξέος, φαίνονται στον **Πίνακα 5.3**:

Πίνακας 5.3: Τελικές συγκεντρώσεις περιεχόμενων μετάλλων στα διηθήματα για τις διάφορες συγκεντρώσεις διαλύματος τρυγικού οξέος (μg/kg).

Συγκέντρωση διαλύματος τρυγικού οξέος	Cu	Zn	Pb
0.1M	35.47 \pm 1.23	70.97 \pm 0.77	-
0.3M	747.17 \pm 22.86	3830.83 \pm 157.83	120.71 \pm 8.14
0.6M	845.74 \pm 28.42	4237.07 \pm 74.57	817.66 \pm 6.21
1M	877.82 \pm 32.5	3585.29 \pm 125.13	501.93 \pm 4.72

(- : Η συγκέντρωση μολύβδου είναι μικρότερη του ορίου ανίχνευσης του οργάνου)

Όπως παρατηρείται, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις απομάκρυνσης ψευδαργύρου και μολύβδου, εμφανίζονται για το διάλυμα τρυγικού οξέος συγκέντρωσης 0.6 mol/L. Διαπιστώνεται επίσης, ότι η απομακρυνόμενη

συγκέντρωση του χαλκού είναι μεγαλύτερη για το διάλυμα συγκέντρωσης 1 mol/L, αλλά πολύ κοντά με αυτή της συγκέντρωσης 0.6 M. Συμπερασματικά, λόγω του ότι αναζητείται η βέλτιστη συγκέντρωση του διαλύματος τρυγικού οξέος για τη μέγιστη απομάκρυνση και των τριών μετάλλων, επιλέγεται ως βέλτιστη συγκέντρωση αυτή της **0.6 mol/L**.

5.2.2 Βέλτιστη τιμή pH διαλύματος τρυγικού οξέος

Τα αποτελέσματα του πειράματος, για τις τελικές τιμές συγκέντρωσης απομάκρυνσης των μετάλλων, προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη τιμή pH του διαλύματος τρυγικού οξέος, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.4**:

Πίνακας 5.4: Τελικές συγκεντρώσεις περιεχόμενων μετάλλων για τις διάφορες τιμές pH διαλύματος τρυγικού οξέος (μg/kg).

Τιμές pH	Cu	Zn	Pb
2.0	453.16 ± 17.8	5980.33 ± 75.35	617.29 ± 26.36
3.0	449.10 ± 22.95	5072.83 ± 70	300.19 ± 26.84
4.0	441.54 ± 29.41	356.36 ± 25.69	64.56 ± 2.72
5.0	259.73 ± 10.52	153.25 ± 38.47	6.74 ± 3.08

Με βάση τα αποτελέσματα, οι μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης περιεχόμενων μετάλλων, διαπιστώνονται στην πλύση με διάλυμα τρυγικού οξέος συγκέντρωσης 0.6 mol/L και **pH 2.0**.

5.2.3 Βέλτιστη αναλογία στερεού/υγρού

Τα αποτελέσματα του πειράματος, για τις τελικές τιμές συγκέντρωσης απομάκρυνσης των μετάλλων, προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη τιμή pH του διαλύματος τρυγικού οξέος, παρουσιάζονται αναλυτικά στον **Πίνακα 5.5**:

Πίνακας 5.5: Τελικές συγκεντρώσεις περιεχόμενων μετάλλων για τις διάφορες αναλογίες στερεού/υγρού του διαλύματος τρυγικού οξέος (μg/kg).

Αναλογία στερεού/υγρού	Cu	Zn	Pb
1/20	772.68 ± 2.86	5059.19 ± 23.27	167.25 ± 4.7
1/10	999.44 ± 5.2	7852.45 ± 69.89	380.48 ± 9
1/5	210.15 ± 1.09	9008.98 ± 94.59	258.75 ± 3.12
1/2	40.03 ± 0.34	282.43 ± 4.49	7.14 ± 4.14

Από τον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται ότι η βέλτιστη αναλογία στερεού/υγρού είναι η 1:10.

5.3 ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ

Υπολογισμός ποσοστών απομάκρυνσης

Τα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων από το έδαφος, υπολογίστηκαν με βάση τον τύπο:

$$\text{Ποσοστό \%} = \frac{C_0 - C_{\text{εκρ}}}{C_0} \times 100 \quad (\text{Εξίσωση 5.1})$$

Όπου:

= η αρχική συγκέντρωση του δείγματος

= η συγκέντρωση του μετάλλου που απομένει στο έδαφος, δηλαδή ($C_0 - C_{\text{εκρ}}$), με $C_{\text{εκρ}}$ τη συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνθηκε.

5.3.1 Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης

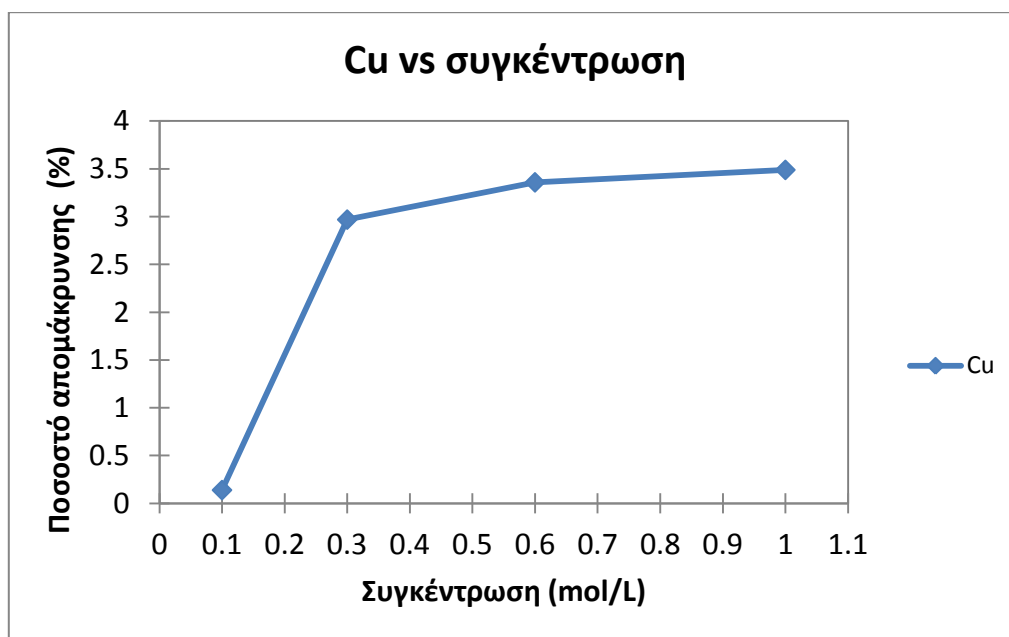
Τα ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων για τα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων τρυγικού οξέος, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.6** και σχηματικά στα **Διαγράμματα 5.1, 5.2 και 5.3**.

Πίνακας 5.6: Ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων για τα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων τρυγικού οξέος (%).

Συγκέντρωση (M)	Cu	Zn	Pb
0,1	0,14	0,41	0
0,3	2,97	22,13	0,2
0,6	3,36	24,48	1,36
1	3,49	20,71	0,86

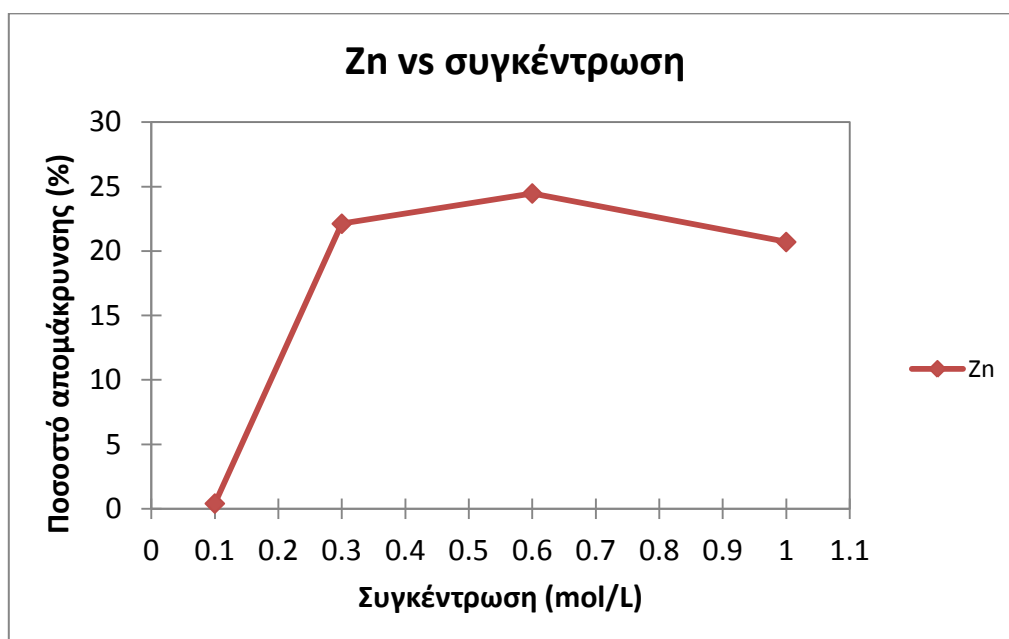
Γραφική αναπαράσταση ποσοστών απομάκρυνσης για τα τρία μέταλλα

Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει συγκέντρωσης τρυγικού οξέος:



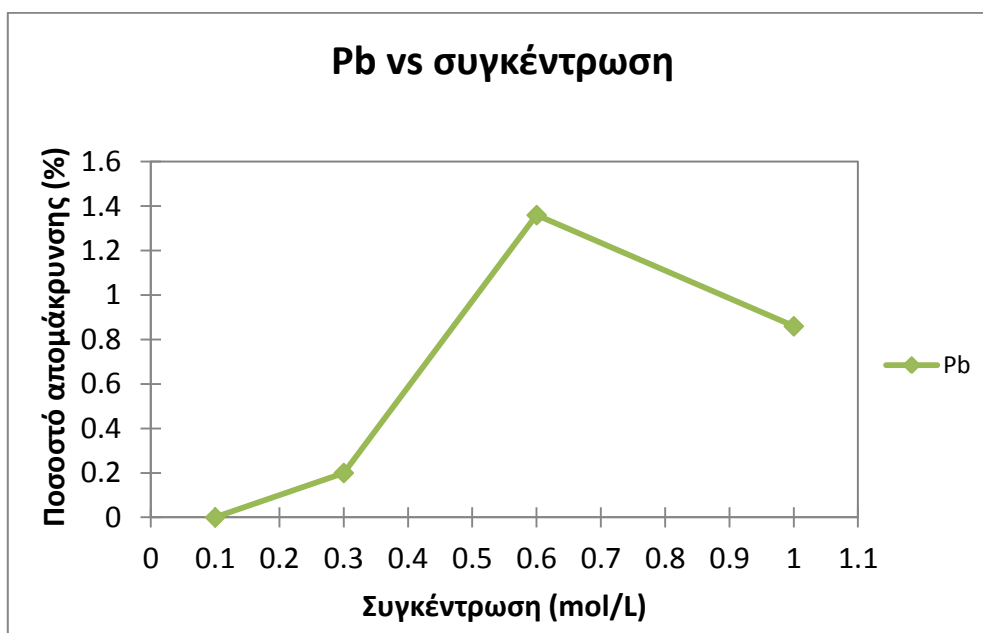
Διάγραμμα 5.1: Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει συγκέντρωσης τρυγικού οξέος

Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει συγκέντρωσης τρυγικού οξέος:



Διάγραμμα 5.2: Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει συγκέντρωσης τρυγικού οξέος

Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου συναρτήσει συγκέντρωσης τρυγικού οξέος:



Διάγραμμα 5.3: Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου συναρτήσει συγκέντρωσης τρυγικού οξέος

Συμπερασματικά, από τα παραπάνω διαγράμματα για τα τρία μέταλλα, διαπιστώνεται ότι η σχέση της απομάκρυνσης μετάλλων με την συγκέντρωση του τρυγικού οξέος στο διάλυμα πλύσης, δεν είναι αναλογική, καθώς τα δύο από τα τρία μέταλλα παρουσιάζουν τη μέγιστη δυνατή απομάκρυνση στη συγκέντρωση 0.6 mol/L.

5.3.2 Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα διαλύματα διαφορετικής τιμής pH

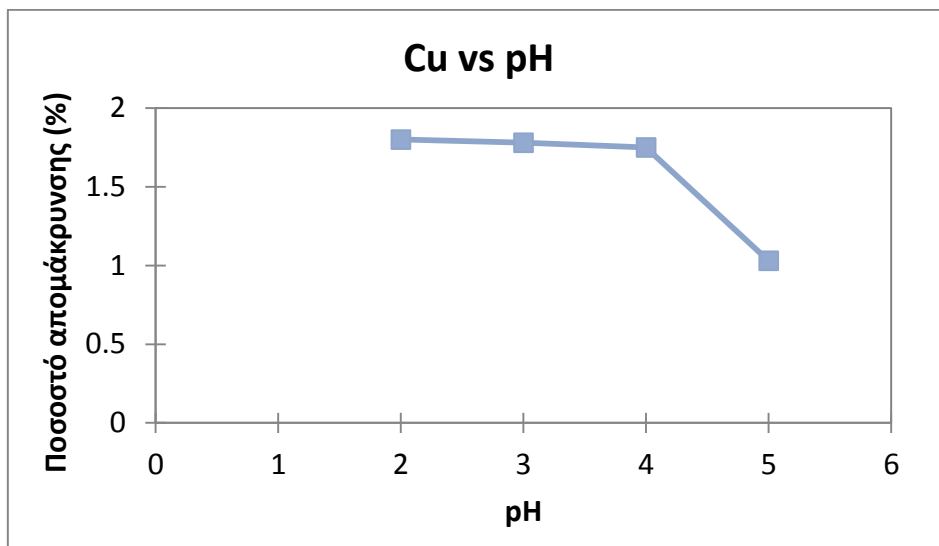
Τα ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων για τα διαλύματα τρυγικού οξέος διαφορετικών τιμών pH, παρουσιάζονται λεπτομερώς στον **Πίνακα 5.7** και αναπαριστώνται γραφικά στα **Διαγράμματα 5.4, 5.5 και 5.6**.

Πίνακας 5.7: Ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων για τα διαλύματα τρυγικού οξέος διαφορετικών τιμών pH (%).

Τιμή pH	Cu	Zn	Pb
2.0	1,8	34,55	1,03
3.0	1,78	29,3	0,5
4.0	1,75	2,06	0,11
5.0	1,03	0,89	0,01

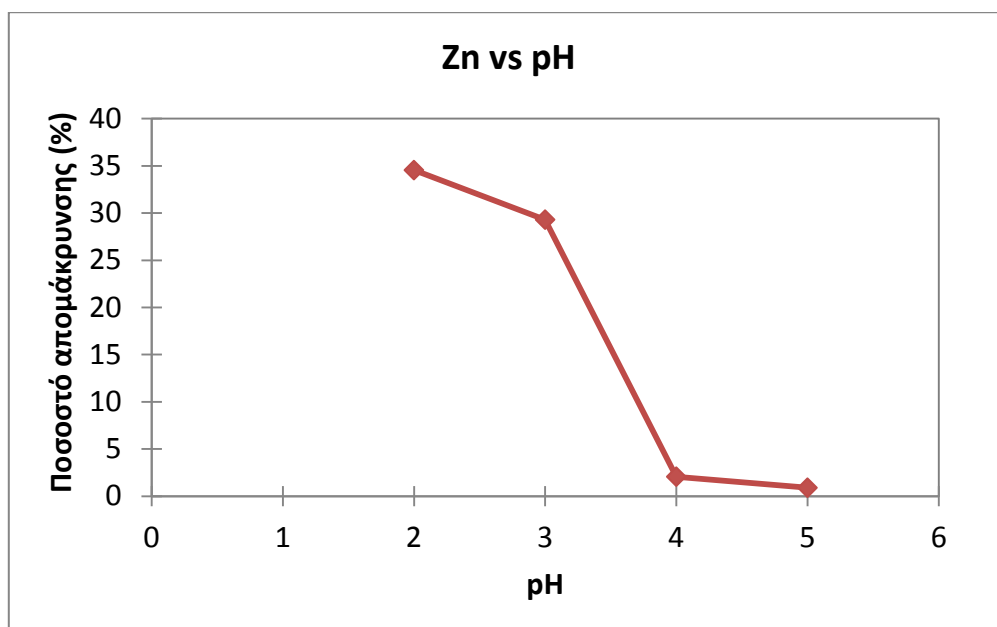
Γραφική αναπαράσταση ποσοστών απομάκρυνσης για τα τρία μέταλλα

Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει pH διαλύματος τρυγικού οξέος:



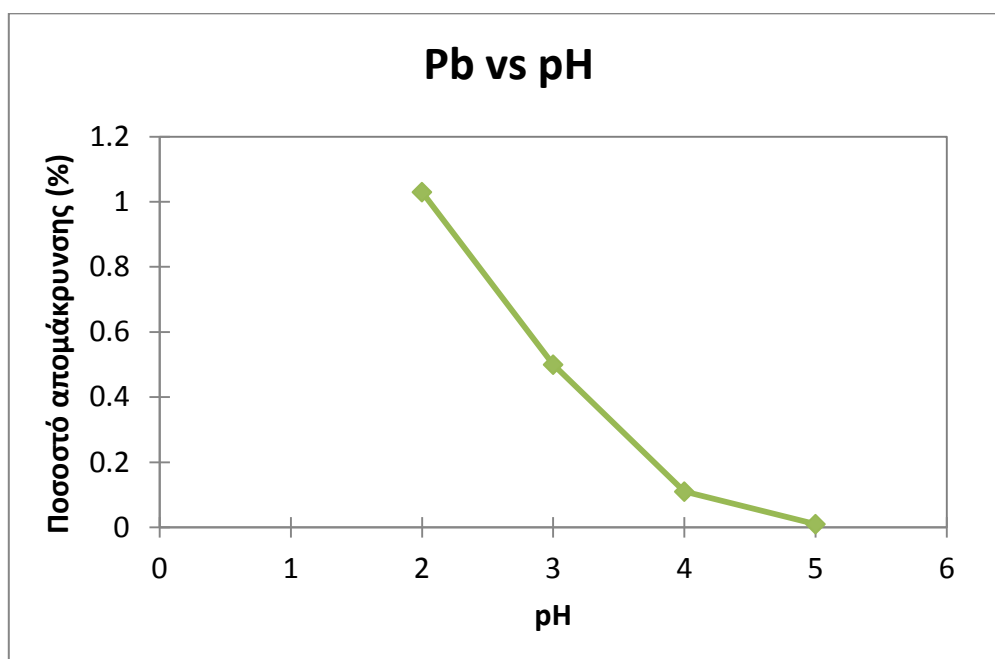
Διάγραμμα 5.4: Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει pH τρυγικού οξέος

Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει pH διαλύματος τρυγικού οξέος:



Διάγραμμα 5.5: Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει pH τρυγικού οξέος

Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου συναρτήσει pH διαλύματος τρυγικού οξέος:



Διάγραμμα 5.6: Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου συναρτήσει pH τρυγικού οξέος

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης και για τα τρία μέταλλα δίνονται στην τιμή pH 2.0 του διαλύματος τρυγικού οξέος, δηλαδή στο πιο όξινο διάλυμα.

Αυτό είναι λογικό, καθώς στις όξινες συνθήκες το μέταλλο διατηρείται στην ιονική του μορφή και είναι πιο εύκολο να κινηθεί και να εκροφηθεί. Τα πιθανώς τοξικά μέταλλα συγκρατούνται στο έδαφος με διαφορετικούς μηχανισμούς. Για το λόγο αυτό, υπάρχουν πολλές μέθοδοι, οι οποίες μπορούν να επιτύχουν την κινητοποίησή τους. Η πιο κρίσιμη παράμετρος για την κινητοποίηση των τοξικών μετάλλων είναι η τιμή του pH του εδαφικού υλικού. Σε ουδέτερο περιβάλλον τα πιθανώς τοξικά μέταλλα κινητοποιούνται στο μικρότερο δυνατό βαθμό. Σε τιμές pH μικρότερες από 7, λαμβάνει χώρα διάλυση των υδροξειδίων, των ανθρακικών αλάτων και των οξειδίων [Γιδαράκος, 2004]. Σε χαμηλό pH, τα πρωτόνια (H^+) αντιδρούν με τα ενεργά σημεία της επιφάνειας του εδάφους (στρώματα πυριτίου ή λειτουργικές ομάδες, όπως $Al-OH$, $Fe-OH$, $-COOH$) και αυξάνουν την εκρόφηση των μεταλλικών κατιόντων, τα οποία μεταφέρονται στο διάλυμα πλύσης. Γενικότερα, η ικανότητα εκχύλισης των περισσότερων κατιονικών τοξικών μετάλλων (Cd , Cu , Pb , Zn)

αυξάνεται όταν το pH του διαλύματος μειώνεται. Αντίθετα, η διαλυτότητα των μεταλλικών ανιόντων (As, Cr+6) αυξάνεται σε υψηλό pH. Άρα μεγαλύτερη οξύτητα (μικρό pH), προσδίδει μεγαλύτερη απομάκρυνση μετάλλων.

5.3.3 Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων για τα διαλύματα διαφορετικής αναλογίας στερεού/υγρού

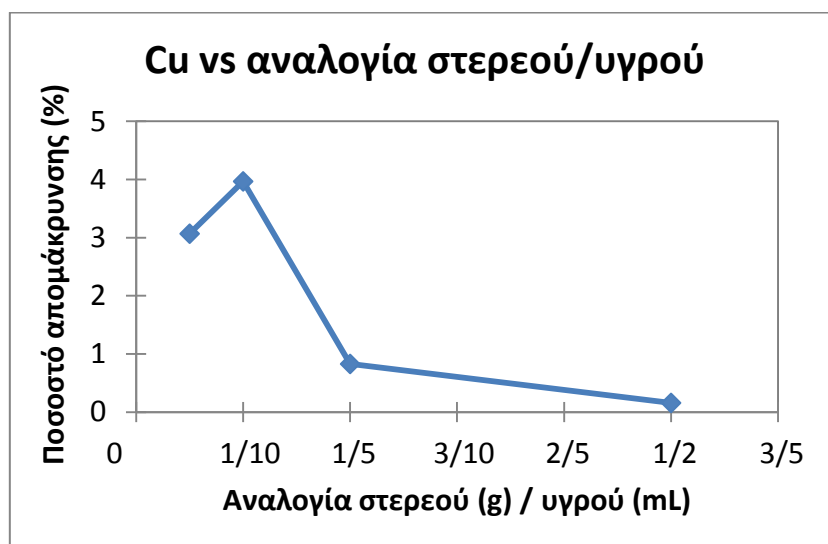
Τα ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων για τα διαλύματα τρυγικού οξέος διαφορετικών αναλογιών στερεού/υγρού, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.8** και σχηματικά στα **Διαγράμματα 5.7, 5.8 και 5.9**.

Πίνακας 5.8: Ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων για τα διαλύματα τρυγικού οξέος διαφορετικών αναλογιών στερεού/υγρού (%).

Αναλογία στερεού/υγρού	Cu	Zn	Pb
1/20	3,07	29,2	0,28
1/10	3,97	45,36	0,63
1/5	0,83	52,04	0,43
1/2	0,16	1,63	0,01

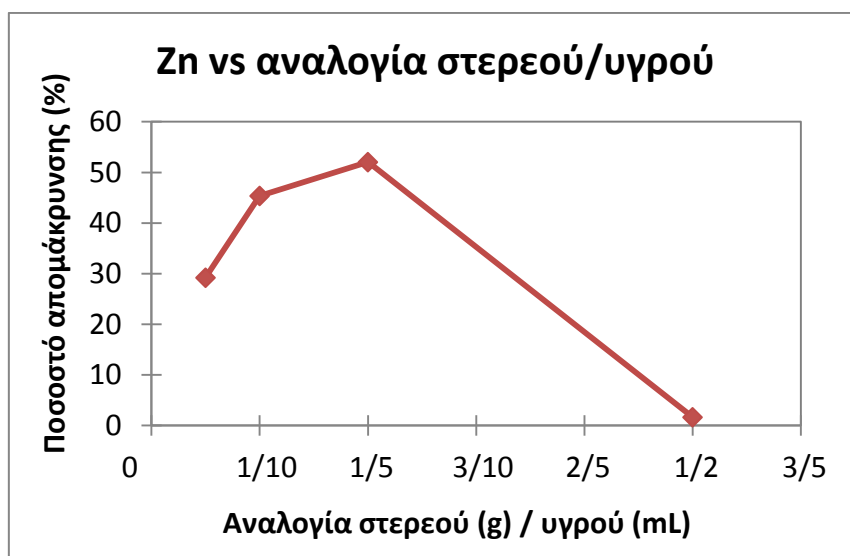
Γραφική αναπαράσταση ποσοστών απομάκρυνσης για τα τρία μέταλλα

Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει αναλογίας στερεού/υγρού διαλύματος τρυγικού οξέος:



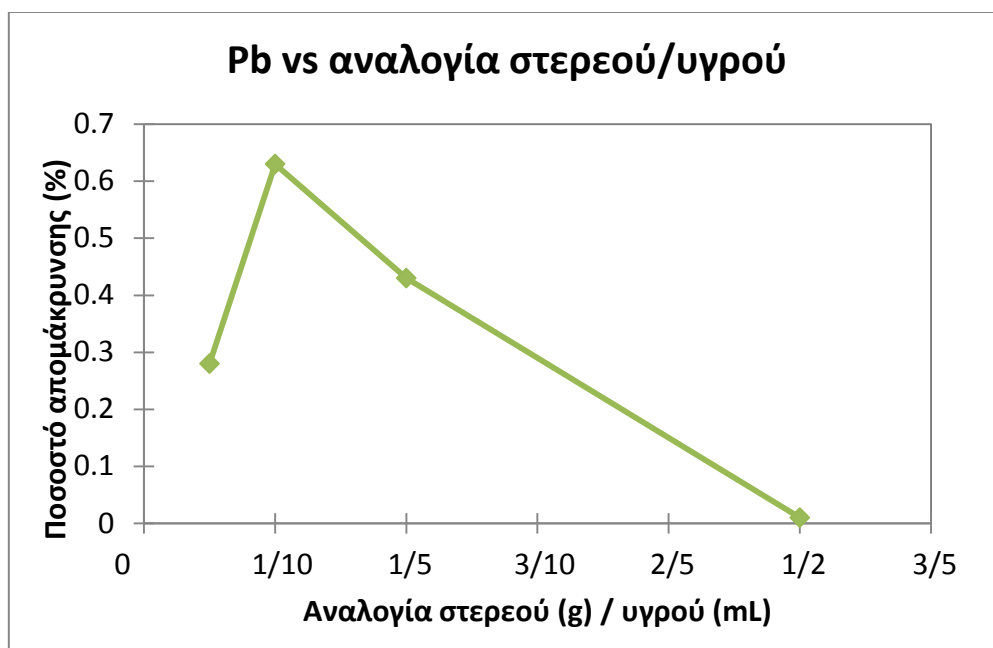
Διάγραμμα 5.7: Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει αναλογίας στερεού/υγρού

Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει αναλογίας στερεού/υγρού διαλύματος τρυγικού οξέος:



Διάγραμμα 5.8: Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου συναρτήσει αναλογίας στερεού/υγρού

Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου συναρτήσει αναλογίας στερεού/υγρού διαλύματος τρυγικού οξέος:



Διάγραμμα 5.9: Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου συναρτήσει αναλογίας στερεού/υγρού

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις απομάκρυνσης για το καθένα μέταλλο, ακόμα και στις βέλτιστες συνθήκες των παραμέτρων που εξετάζονται, παρατηρείται ότι ο χαλκός και ο μόλυβδος παρουσιάζουν πολύ μικρά ποσοστά απομάκρυνσης.

Η αποτελεσματικότητα της αφαίρεσης ενός μετάλλου από ρυπασμένο έδαφος εξαρτάται κυρίως από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους, τα χαρακτηριστικά των μετάλλων προς απομάκρυνση (π.χ. διαλυτότητα), τη χημεία του εκχυλιστή και τις συνθήκες επεξεργασίας [Mann, 1999 και Peters, 1999]. Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα του μετάλλου στο έδαφος περιλαμβάνουν το pH, την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, την ικανότητα ρόφησης του εδάφους, την περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, την ηλικία της ρύπανσης και την παρουσία διαφόρων ανόργανων ρύπων στο έδαφος [Reed et al., 1996]. Η ηλικία της ρύπανσης του εδάφους καθιστά τους δεσμούς μεταξύ εδάφους-

μετάλλου και των μετάλλων μεταξύ τους λιγότερο κινητικούς λόγω του σχηματισμού πολυάριθμων συμπλόκων στην επιφάνεια των στερεών. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι και η «γήρανση» (aging) των μετάλλων είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την βιοδιαθεσιμότητά τους, μιας και έχει αποδειχτεί ότι η ικανότητα εκρόφησης των μετάλλων από τα σωματίδια του εδάφους μειώνεται με το χρόνο, χωρίς ουσιαστικά να υπάρχει μείωση της ολικής τους συγκέντρωσης στο έδαφος, ως αποτέλεσμα των μακροχρόνιων χημικών διεργασιών. Όμως, η εκτίμηση του ρυθμού και του βαθμού της «γήρανσης» είναι δύσκολη, αφού η διεργασία αυτή επηρεάζεται ταυτόχρονα από διάφορες περιβαλλοντικές παραμέτρους, όπως είναι η θερμοκρασία, η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους, το pH και η ολική συγκέντρωση των μετάλλων [Naidu et al., 2003]. Επιπρόσθετα, το pH του δείγματος εδάφους βρέθηκε να είναι ουδέτερο (pH=6,97, βλ. Πίνακα 5.1) και η σχετικά υψηλή τιμή του ειδικού βάρους του (1,87, βλ. Πίνακα 5.1) αφορά την παρουσία πολυάριθμων μεταλλουργικών φάσεων. Ακόμη, στην παρούσα εργασία οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο εδαφικό δείγμα δεν χαρακτηρίζονται υψηλές, αφού κυμαίνονται από 17 έως 60 mg/kg (βλ. Πίνακα 5.2).

Ο παράγοντας με τη μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση της κινητοποίησης των ρύπων είναι η χημική κατανομή (Speciation) του εδάφους. Σύμφωνα με τους Hahladakis et al. (2012), όσο αναφορά εδάφη με προέλευση από την ίδια περιοχή, με ίδια σύσταση, κοκκομετρία και χαρακτηριστικά με το εδαφικό δείγμα της παρούσης εργασίας, ο μόλυβδος παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέρος του δεσμευμένο στο υπολειμματικό (residual) κλάσμα και λιγότερο στο οργανικό (organic) και στα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου (Fe-Mn oxides). Αυτό συνεπάγεται ότι είναι πολύ δύσκολα εκχυλίσιμος. Ο χαλκός με τη σειρά του, βρίσκεται δεσμευμένος κυρίως στο οργανικό κλάσμα και λιγότερο στο υπολειμματικό, αλλά παρουσιάζεται επίσης σε μικρά ποσοστά στα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου, στο ανθρακικό και σε ακόμα πιο μικρό ποσοστό στο εναλλάξιμο. Τέλος, ο ψευδάργυρος, βρίσκεται δεσμευμένος κυρίως στα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου, στο ανθρακικό κλάσμα και σε μικρό ποσοστό στο υπολειμματικό. Από τα τρία μέταλλα, το μεγαλύτερο ποσοστό στο ανθρακικό κλάσμα το έχει ο ψευδάργυρος γι' αυτό και παρουσιάζει τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις, καθώς το ανθρακικό και το εναλλάξιμο είναι τα πιο

εύκολα εκχυλίσιμα κλάσματα. Όταν όμως τα μέταλλα είναι συνδεδεμένα με το υπολλειματικό κλάσμα εδάφους, τοποθετημένα στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών, όπως ο μόλυβδος κυρίως στην παρούσα μελέτη, περιορίζεται η εφαρμοσιμότητα και αποτελεσματικότητα της χημικής εκχύλισης. Βιβλιογραφικά δεδομένα κάνουν αναφορά στο γεγονός ότι η εδαφική πλύση δύναται να επέμβει κυρίως στα εξωτερικά κλάσματα εδάφους, αυτό του εναλλάξιμου, του ανθρακικού και εν μέρει των Fe-Mn οξειδίων.

5.4 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ ΕΔΑΦΟΥΣ(Soil Leachate)

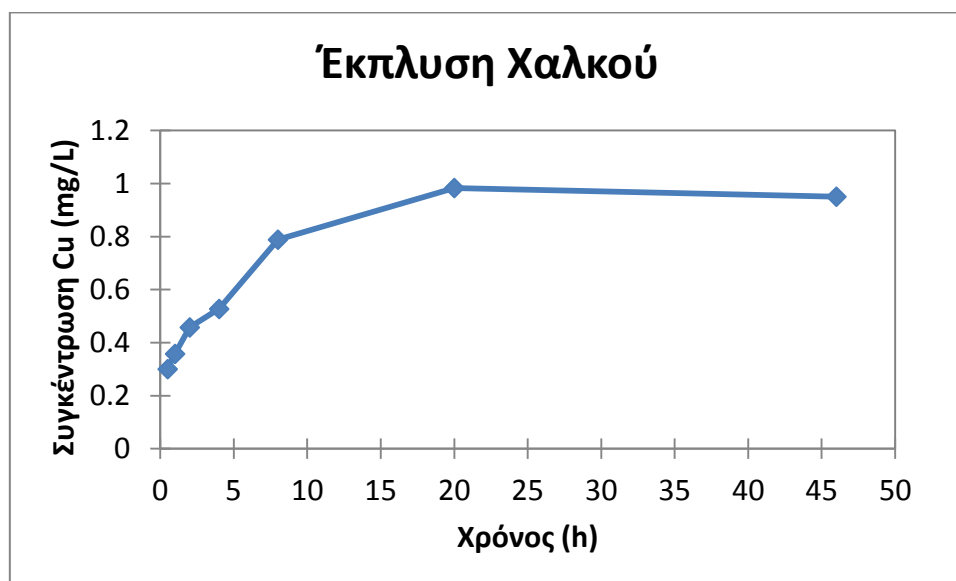
Οι τελικές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων στα εκπλύματα, απεικονίζονται στον Πίνακα 5.9 όπως και σχηματικά (βλ. Διάγραμμα 5.10, 5.11 και 5.12).

Πίνακας 5.9: Τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων στα εκπλύματα εδάφους (μg/kg).

Χρονικά διαστήματα (h)	Cu	Zn	Pb
0.5	300.37 ± 1.29	3815.14 ± 15.64	1.02 ± 0.02
1	357.78 ± 2.22	3930.77 ± 31.45	55.06 ± 0.91
2	457.65 ± 3.11	4264.41 ± 35.39	143.34 ± 1.51
4	527.23 ± 4.06	4351.32 ± 21.32	233.80 ± 2.22
8	788.52 ± 7.09	4521.45 ± 16.28	254.66 ± 4.23
20	983.34 ± 3.64	4675.38 ± 14.49	377.74 ± 3.74
46	950.56 ± 9.51	4608.34 ± 43.32	487.36 ± 5.6

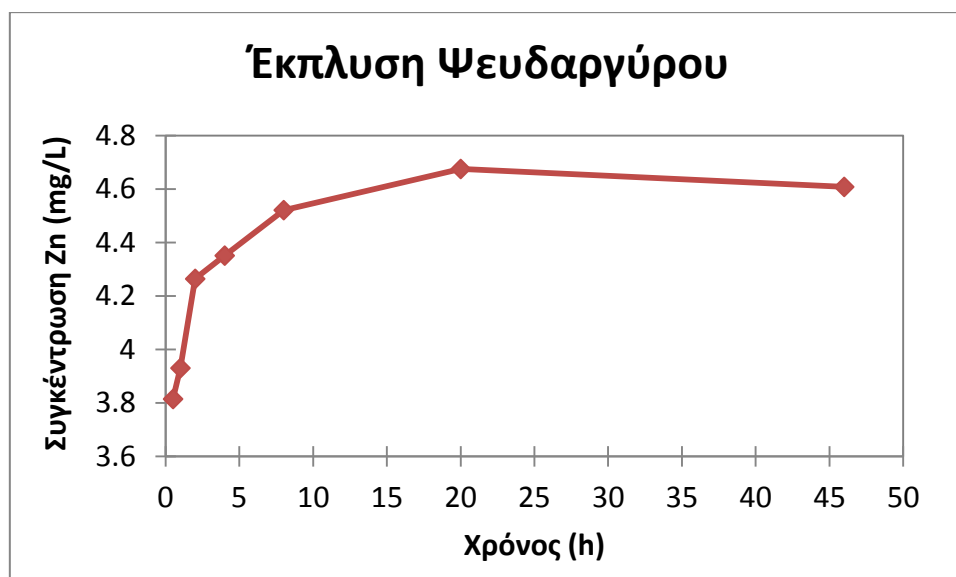
Γραφική αναπαράσταση της έκπλυσης των τοξικών μετάλλων:

Χαλκός:



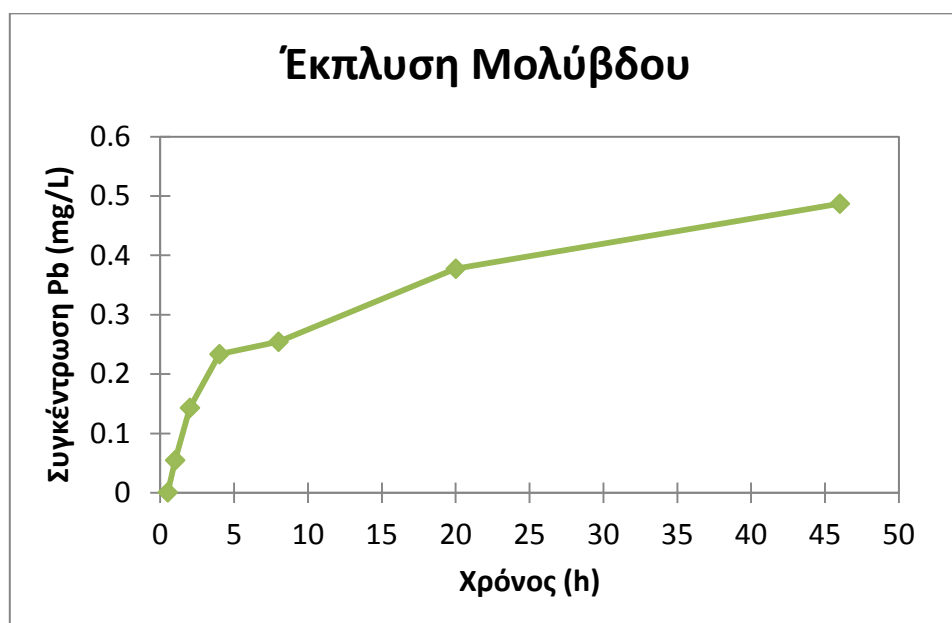
Διάγραμμα 5.10: Συγκέντρωση χαλκού συναρτήσει του χρόνου κατά τη διαδικασία της έκπλυσης

Ψευδάργυρος:



Διάγραμμα 5.11: Συγκέντρωση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου κατά τη διαδικασία της έκπλυσης

Μόλυβδος:



Διάγραμμα 5.12: Συγκέντρωση μολύβδου συναρτήσει του χρόνου κατά τη διαδικασία της έκπλυσης

Ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων κατά τη διαδικασία της έκπλυσης

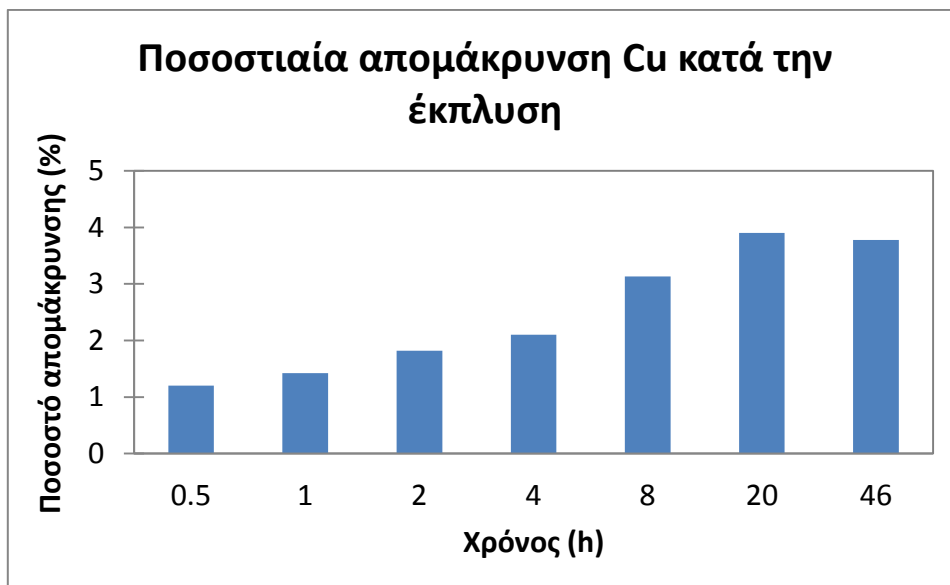
Τα ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων κατά τη διαδικασία της έκπλυσης δίνονται στον **Πίνακα 5.10** και αναπαριστώνται γραφικά στα **Διαγράμματα 5.13, 5.14 και 5.15**.

Πίνακας 5.10: Τελικά ποσοστά απομάκρυνσης μετάλλων κατά τη διαδικασία της έκπλυσης (%).

Χρονικά διαστήματα(h)	Ποσοστό απομάκρυνσης Cu	Ποσοστό απομάκρυνσης Zn	Ποσοστό απομάκρυνσης Pb
0.5	1.2	22.04	0.0017
1	1.42	22.71	0.092
2	1.82	24.6	0.24
4	2.1	25.14	0.39
8	3.13	26.12	0.42
20	3.9	27	0.63
46	3.78	26.62	0.81

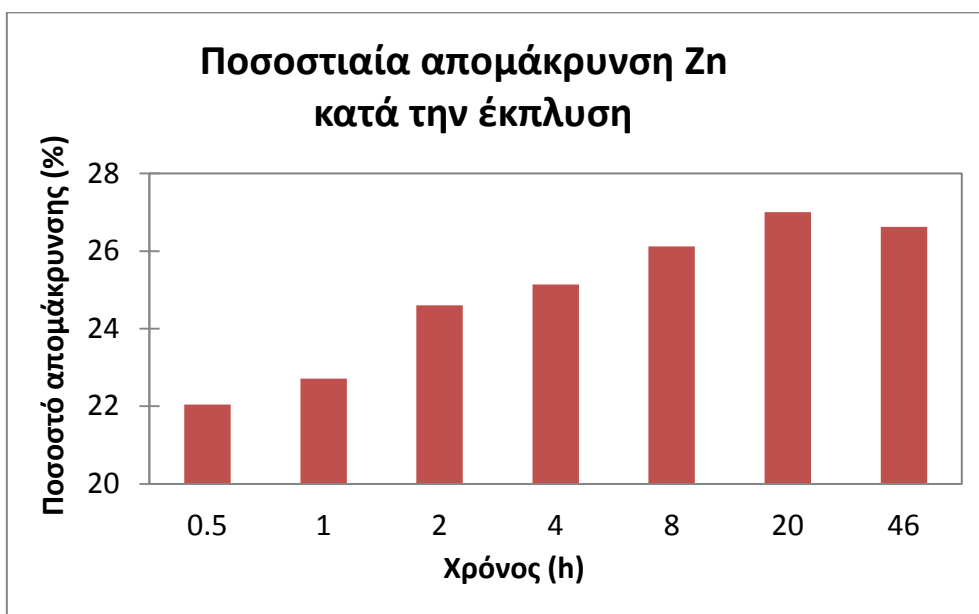
Γραφικές απεικονίσεις των ποσοστών απομάκρυνσης μετάλλων κατά τη διαδικασία της έκπλυσης

Χαλκός:



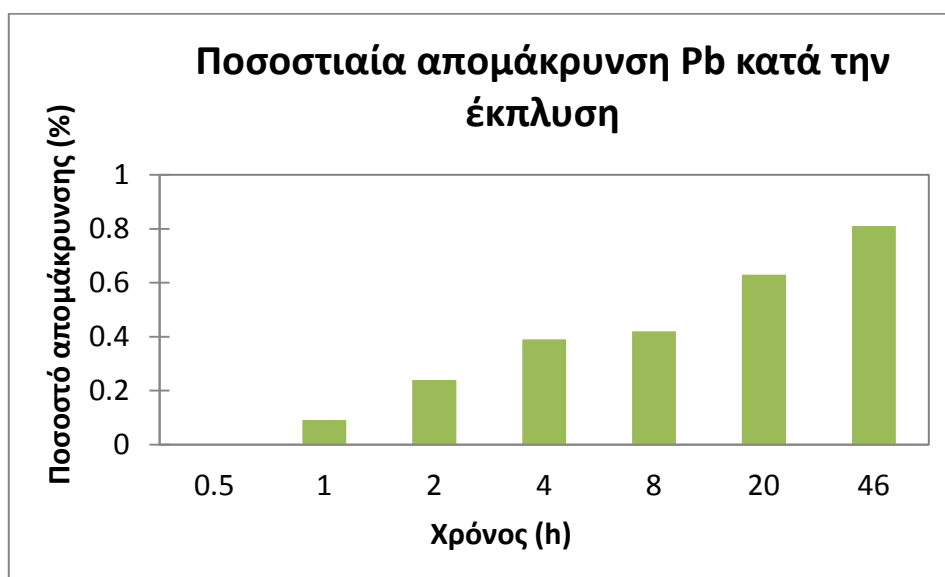
Διάγραμμα 5.13: Ποσοστιαία απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου κατά τη διαδικασία της έκπλυσης

Ψευδάργυρος:



Διάγραμμα 5.14: Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου κατά τη διαδικασία της έκπλυσης

Μόλυβδος:



Διάγραμμα 5.15: Ποσοστιαία απομάκρυνση μολύβδου συναρτήσει του χρόνου κατά τη διαδικασία της έκπλυσης

Σχολιασμός

Από τα παραπάνω διαγράμματα διαπιστώνεται ότι οι μέγιστες απομακρύνσεις για το χαλκό και το ψευδάργυρο πραγματοποιούνται όταν ο χρόνος επαφής του εδάφους με το διάλυμα τρυγικού οξέος φτάνει τις 20 h και δεν παρατηρείται περαιτέρω απομάκρυνση για χρόνο επαφής 46 h. Αυτό επιβεβαιώνει ότι ο χρόνος επαφής των 24 h του ρυπασμένου εδάφους με το διάλυμα τρυγικού οξέος με σκοπό τον προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης τρυγικού οξέος, τιμής pH και αναλογίας στερεού/υγρού ήταν αρκετός. Το ίδιο δε συμβαίνει και στην περίπτωση του μολύβδου, καθώς μετά το πέρας των 24 h συνεχίζει να απομακρύνεται, ωστόσο όμως οι διαφορές στις συγκεντρώσεις απομάκρυνσης είναι πολύ μικρές της τάξης του 0,1 ppm.

5.5 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Σε αυτήν την εργασία με τη βοήθεια του προγράμματος Sigmaplot, μελετήθηκε η κινητική της εκρόφησης των τοξικών μετάλλων (Cu, Zn και Pb) και επιλέχθηκαν οι εξισώσεις κινητικής εκείνες, που προσωμοιώνουν καλύτερα την εκρόφηση αυτών. Τη βάση αποτέλεσε η θεωρία της μεταφοράς μάζας προκειμένου να προσδιοριστούν οι συντελεστές πρώτης τάξης της μεταφοράς μάζας και της φάσης ισορροπίας της συγκέντρωσης του τρυγικού οξέος. Με τον τρόπο αυτό προσαρμόστηκαν τα δεδομένα, που αποτελούν οι τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων στα εκπλύματα εδάφους για κάθε μέτρηση (0.5, 1, 2, 4, 8, 20 και 46 h), με χρήση της εξίσωσης πρώτης τάξης:

$$C = C_e [1 - \exp(-kt)] \quad (\text{Εξίσωση 5.2})$$

Όπου:

C = η συγκέντρωση του μετάλλου τη χρονική στιγμή t ,

C_e = η συγκέντρωση μετάλλου στην ισορροπία,

k = ο συντελεστής μεταφοράς μάζας και

t = ο χρόνος επαφής του εδάφους με το τρυγικό οξύ

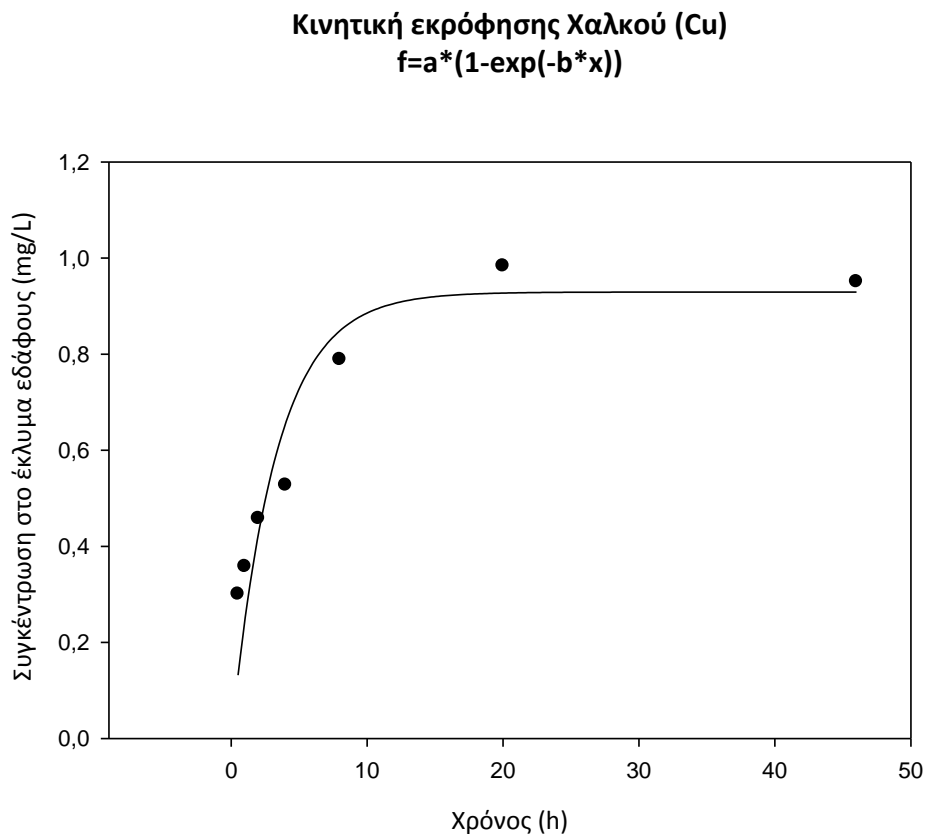
Η Εξίσωση 5.2 αποτελεί μια μη γραμμική καμπύλη (Nonlinear Regression) και στο πρόγραμμα Sigmaplot παρουσιάζεται ως εξής:

(Εξίσωση 5.3)

Η κινητική εκρόφησης για το κάθε μέταλλο ξεχωριστά παρουσιάζεται σχηματικά στα διαγράμματα που ακολουθούν και οι αναφορές παρατίθενται αναλυτικά στο **Παράρτημα**.

Χαλκός

Προσαρμόζοντας τα δεδομένα (συγκεντρώσεις του χαλκού στα εκπλύματα εδάφους) στην Εξίσωση 5.3 προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 5.16**) και έγινε ο προσδιορισμός των συντελεστών a και b , δηλαδή των συντελεστών C_e και k αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.16: Κινητική εκρόφησης χαλκού χρήσει μοντέλου πρώτης τάξης

Τα αποτελέσματα για τις παραμέτρους a , b και R^2 σύμφωνα με την αναφορά του προγράμματος για το παραπάνω διάγραμμα είναι (βλ. Παράρτημα):

$$a = 0,9292 \pm 0,076$$

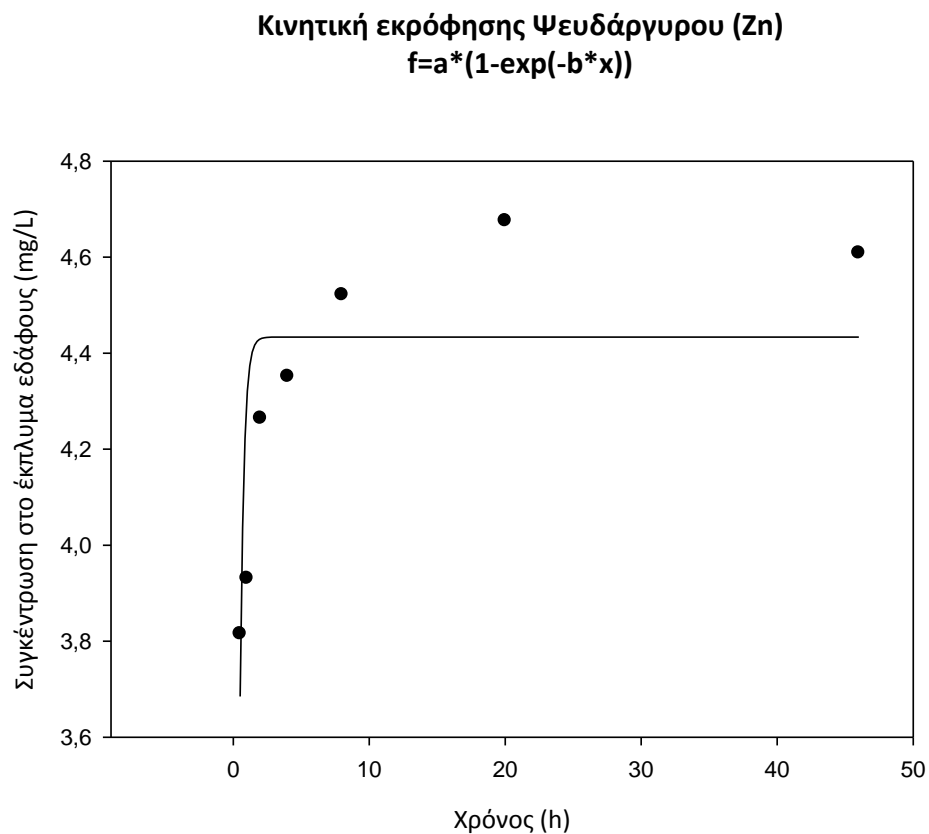
$$b = 0,3059 \pm 0,08$$

$$R^2 = 0,86$$

Αντιστοιχίζοντας τα αποτελέσματα αυτά στην Εξίσωση 5.3 προκύπτει η εξίσωση που περιγράφει την κινητική εκρόφησης του χαλκού:

Ψευδάργυρος

Ομοίως για τον ψευδάργυρο, προσαρμόστηκαν τα δεδομένα (συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στα εκπλύματα εδάφους), στην Εξίσωση 5.3 και προέκυψε το **Διάγραμμα 5.17:**



Διάγραμμα 5.17: Κινητική εκρόφησης ψευδαργύρου χρήσει μοντέλου πρώτης τάξης

Τα αποτελέσματα των παραμέτρων a , b και R^2 σύμφωνα με την αναφορά του προγράμματος για την παραπάνω καμπύλη είναι (βλ. Παράρτημα):

$$a = 4,4335 \pm 0,1037$$

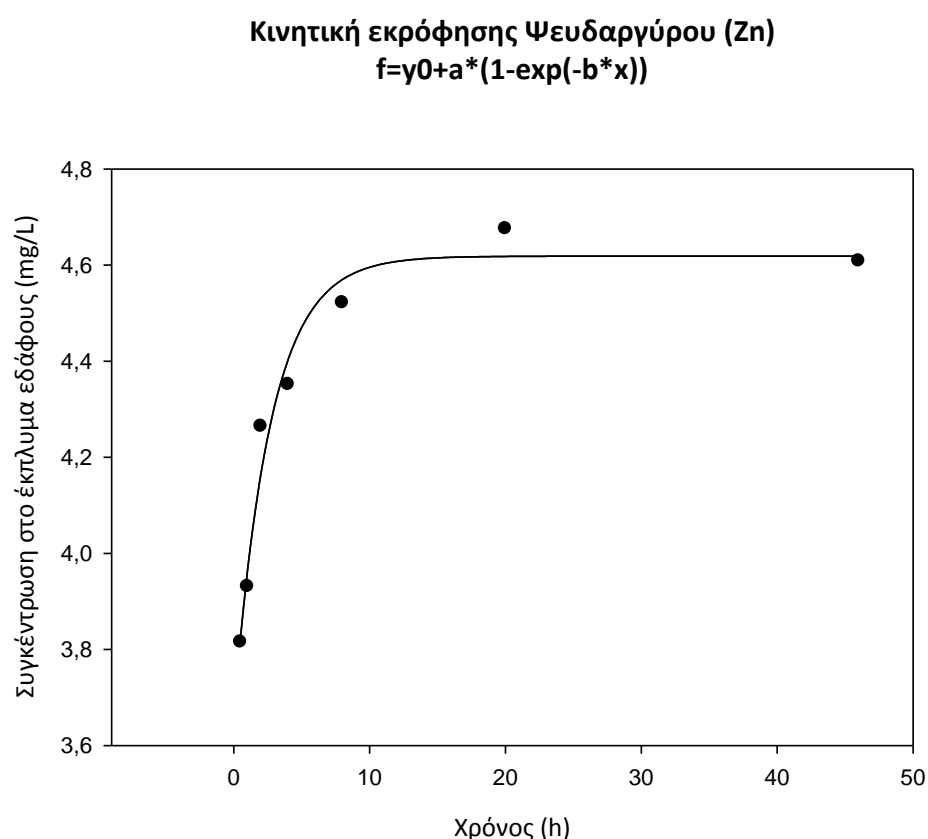
$$b = 3,5575 \pm 0,6758$$

$$R^2 = 0,56$$

Όπως διαπιστώνεται από το συντελεστή συσχέτισης που είναι αρκετά χαμηλός αλλά και από το διάγραμμα, η εξίσωση αυτή δεν προσομοιώνει ικανοποιητικά την εκρόφηση του ψευδαργύρου. Για το λόγο αυτό, έγινε προσαρμογή των δεδομένων και στις υπόλοιπες εξισώσεις πρώτης τάξης του προγράμματος SigmaPlot, με αποτέλεσμα η **Εξίσωση 5.5** που παρουσιάζεται παρακάτω να δίνει το βέλτιστο συντελεστή συσχέτισης και καλύτερη γραφική παράσταση της καμπύλης ανάμεσα από τα σημεία που αποτελούν οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου σε κάθε χρονική μέτρηση.

(Εξίσωση 5.5)

Το **Διάγραμμα 5.18** που προέκυψε από την προσαρμογή των δεδομένων στην Εξίσωση 5.5 παρουσιάζεται παρακάτω:



Διάγραμμα 5.18: Κινητική εκρόφησης ψευδαργύρου χρήσει μοντέλου πρώτης τάξης

Τα αποτελέσματα για τις παραμέτρους a , b , γ_0 και R^2 σύμφωνα με την αναφορά του προγράμματος είναι (βλ.Παράρτημα):

$$a = 0,9521 \pm 0,1$$

$$b = 0,3719 \pm 0,09$$

$$\gamma_0 = 3,6666 \pm 0,0956$$

$$R^2 = 0,97$$

Όπως προηγουμένως, στην παράμετρο a αντιστοιχεί η συγκέντρωση στο σημείο ισορροπίας C_e και στη b αντίστοιχα ο συντελεστής μεταφοράς μάζας (k). Ο συντελεστής γ_0 υποδηλώνει μια θετική μετακίνηση της καμπύλης στον άξονα γ κατά τιμή ίση με την τιμή του γ_0 .

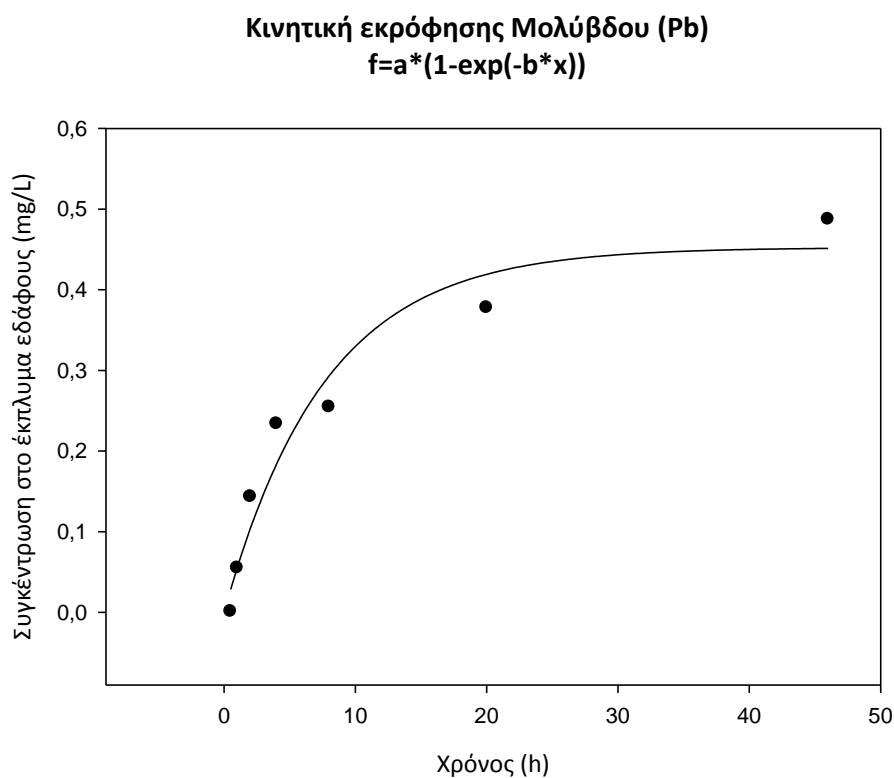
Συνεπώς, αντιστοιχίζοντας τις τιμές των αποτελεσμάτων στους συντελεστές της Εξίσωσης 5.5, προκύπτει η εξίσωση που περιγράφει την κινητική εκρόφησης του ψευδαργύρου:

–

(Εξίσωση 5.6)

Μόλυβδος

Τα δεδομένα (συγκεντρώσεις μολύβδου στα εκπλύματα εδάφους) προσαρμόστηκαν στην Εξίσωση 5.3 και προέκυψε το **Διάγραμμα 5.19**:



Διάγραμμα 5.19: Κινητική εκρόφησης μολύβδου χρήσει μοντέλου πρώτης τάξης

Τα αποτελέσματα για τις παραμέτρους a , b και R^2 σύμφωνα με την αναφορά του προγράμματος είναι (βλ. Παράρτημα):

$$a = 0,4524 \pm 0,04$$

$$b = 0,1306 \pm 0,03$$

$$R^2 = 0,95$$

Τέλος, αντιστοιχίζοντας και πάλι τα αποτελέσματα στην Εξίσωση 5.3 προκύπτει η εξίσωση που περιγράφει την κινητική εκρόφησης του μολύβδου:

—

(Εξίσωση 5.7)

Συνολικά, οι συγκεντρώσεις ισορροπίας και οι συντελεστές μεταφοράς μάζας για το κάθε μέταλλο παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.9**:

Πίνακας 5.9: Συγκεντρώσεις ισορροπίας και συντελεστές μεταφοράς μάζας διαλύματος τρυγικού οξέος, προσαρμόζοντας τα δεδομένα σε ένα πρώτης τάξης μοντέλο.

Τοξικό μέταλλο	Συγκέντρωση ισορροπίας (C_e) σε mg/L	Συντελεστής μεταφοράς μάζας (k)	Συντελεστής προσδιορισμού (R^2)
Χαλκός (Cu)	$0,9292 \pm 0,076$	$0,3059 \pm 0,08$	0,86
Ψευδάργυρος (Zn)	$0,9521 \pm 0,1$	$0,3719 \pm 0,09$	0,97
Μόλυβδος (Pb)	$0,4524 \pm 0,0374$	$0,1306 \pm 0,03$	0,95

Τα αποτελέσματα από τα παραπάνω διαγράμματα συγκεντρώσεων μετάλλων και ποσοστών απομάκρυνσης, δείχνουν ότι για το χαλκό και το ψευδάργυρο η εκρόφηση πραγματοποιείται πιο γρήγορα από ό,τι για το μόλυβδο. Είναι εμφανές στα διαγράμματα κινητικής εκρόφησης ότι ο χαλκός και ο ψευδάργυρος επιτυγχάνουν την ισορροπία μέσα στις πρώτες 10-15 ώρες, ενώ ο μόλυβδος μέσα σε 24 ώρες. Οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) που είναι ιδιαίτερα σημαντικοί για την εφαρμογή των εξισώσεων, κυμαίνονται από 0.86 έως 0.97. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο πρώτης τάξης, γίνεται προσδιορισμός των συγκεντρώσεων ισορροπίας των τοξικών μετάλλων (C_e) και των συντελεστών μεταφοράς μάζας (k). Η σειρά των συντελεστών μεταφοράς μάζας ήταν: $Zn > Cu > Pb$ [**Πίνακας 5.9**]. Ο Πίνακας 5.9 δείχνει συνολικά ότι ο ψευδάργυρος ήταν ο πιο εύκολα εκχυλίσσιμος από το έδαφος στο διάλυμα τρυγικού οξέος, ακολουθούμενος από το χαλκό και το μόλυβδο. Ως εκ τούτου, η κινητικότητα του μολύβδου ήταν προφανώς χαμηλότερη από εκείνη του χαλκού και του ψευδαργύρου.

Μια κρίσιμη παράμετρος, που επηρεάζει την απόδοση των ρύπων κινητοποίησης, έχει αποδειχθεί ότι είναι η φύση των αποβλήτων που βρίσκονται στο έδαφος και κατά κύριο λόγο οι διάφορες μορφές των μετάλλων και μεταλλοειδών ενώσεων. Επιπλέον, είναι γνωστό από βιβλιογραφικά δεδομένα ότι η εκχύλιση μετάλλων περιλαμβάνει περίπλοκες χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διαλύτη και των διαφόρων μεταλλικών ενώσεων στο έδαφος. Ακόμη το γεγονός ότι στο εδαφικό δείγμα που μελετάται υπάρχουν πολλά μέταλλα αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στην εκρόφησή τους, καθώς υφίσταται μεταξύ τους παρεμποδιστική δράση, καθώς δύναται το ένα να εμποδίσει την εκρόφιση του άλλου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η απομάκρυνση χαλκού, ψευδαργύρου και μολύβδου από ρυπασμένο έδαφος, με τη μέθοδο της εδαφικής πλύσης. Η προέλευση του εδαφικού δείγματος ήταν από το Βορειοδυτικό άξονα του Κόλπου της Ελευσίνας, ενός κόλπου που συγκεντρώνει ύδατα από την πλέον βιομηχανική περιοχή της Ελλάδας. Η πλύση του εδάφους έγινε χρησιμοποιώντας ως εκχυλιστή, το τρυγικό οξύ, μια ουσία φιλική προς το περιβάλλον.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εδαφική πλύση με τη χρήση τρυγικού οξέος ήταν εν μέρει αποτελεσματική για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου από το ρυπασμένο έδαφος που προήλθε από τον κόλπο της Ελευσίνας με ποσοστό της τάξης του 50%, ενώ δεν ήταν ικανοποιητική στην απομάκρυνση του χαλκού και του μολύβδου καθώς είχαν ποσοστά απομάκρυνσης 4-5% και περίπου 1% αντίστοιχα. Συγκεντρωτικά, η μέγιστη απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων (Cu, Zn και Pb), παρατηρήθηκε στη συγκέντρωση 0.6 mol/L τρυγικού οξέος στο διάλυμα πλύσης, στην τιμή pH 2.0 και σε αναλογία στερεού/υγρού 1:10. Η χαμηλή τιμή του pH υποδηλώνει ότι οι όξινες συνθήκες είναι καταλληλότερες ώστε τα μέταλλα να διατηρηθούν στην ιονική τους μορφή, με αποτέλεσμα να κινηθούν πιο εύκολα και εν τέλει να εκροφηθούν. Η αποδοτικότητα του διαλύματος τρυγικού οξέος για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων είχε άμεση σχέση με τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους καθώς και με τη χημική κατανομή του (speciation).

Όσο αναφορά την κινητική μελέτη, το καθένα τοξικό μέταλλο έφτασε την ισορροπία μέσα στις πρώτες 24 h (και ακόμα νωρίτερα για τα δύο από τα τρία εξεταζόμενα μέταλλα, το χαλκό και το ψευδάργυρο). Οι κινητικές εκρόφησης των μετάλλων περιγράφονται με τις εξισώσεις:

- Χαλκός: – με $R^2 = 0,86$,
- Ψευδάργυρος: – με $R^2 = 0,97$ και
- Μόλυβδος: – με $R^2 = 0.95$

Επιπρόσθετα, η σειρά των συντελεστών μεταφοράς μάζας (k) ήταν: $Zn > Cu > Pb$, πράγμα που υποδηλώνει ότι ο ψευδάργυρος ήταν ο πιο εύκολα εκχυλίσσιμος. Ακολουθεί ο χαλκός με μέτρια κινητικότητα και τέλος ο μόλυβδος που παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές συντελεστών και άρα τη μεγαλύτερη δυσκολία στην εκρόφησή του.

Συμπερασματικά λοιπόν, διαπιστώθηκε ότι η εδαφική πλύση με τρυγικό οξύ βοηθάει σε μερική απομάκρυνση τοξικών μετάλλων όταν αυτά βρίσκονται σε όχι πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις στο εδαφικό δείγμα προς μελέτη. Στην παρούσα εργασία, οι δυνατότητες της μεθόδου ήταν περιορισμένες, καθώς υπήρχε ταυτόχρονη παρουσία πολλών μετάλλων και οργανικών ρύπων στο ίζημα, με τους ρύπους να είναι δεσμευμένοι όπως προαναφέραμε κυρίως στο οργανικό και υπολειμματικό κλάσμα.

6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα για την παρούσα εργασία, χρήσιμο είναι να γίνουν ορισμένες προτάσεις που αφορούν τη συνέχιση ή ανάπτυξη της μεθόδου που εξετάστηκε, προκειμένου να επιτευχθούν μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης για τα τρία μέταλλα. Μερικές προτάσεις αποτελούν τα παρακάτω:

- Εφαρμογή άλλων περιβαλλοντικά φιλικών χηλικών αντιδραστηρίων ή ανόργανων – οργανικών οξέων (π.χ. κιτρικό οξύ, οξικό οξύ, EDTA, κ.ά.) ως διάλυμα πλύσης
- Εφαρμογή της εδαφικής πλύσης στα διαφορετικού μεγέθους εδαφικά σωματίδια (αργιλώδες, αμμώδες, κ.λπ.)
- Συνδυασμός τεχνικών για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων (π.χ. εδαφική πλύση με μετέπειτα εφαρμογή ηλεκτροκινητικής τεχνικής)

Σε περιπτώσεις όπως στην παρούσα μελέτη, η εδαφική πλύση θα μπορούσε να αποτελέσει προστάδιο της επεξεργασίας και στη συνέχεια να εφαρμοστεί μια άλλη μέθοδος (π.χ. ηλεκτροκινητική) ή διαδοχικός συνδυασμός οξέων ή άλλων χηλικών αντιδραστηρίων, τασιενεργών, κ.ά., προκειμένου να επιτευχθούν καλύτερα αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A) Διεθνής Βιβλιογραφία

- Acar Y.B. and Alshawabkeh A.N., 1993. *“Principles of electrokinetic remediation”*, Environmental Science and Technology, 27(13), pp. 2638-2647.
- Ahmedna M., Marshall W.E., Hussein A.A., Rao R.M., Goktepe I., 2004. *“The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals”*, Water Res., 38, pp. 1062–1068
- Aman N., Mishra T., Hait J., Jana R.K., 2011. *“Simultaneous photoreductive removal of copper (II) and selenium (IV) under visible light over spherical binary oxide photocatalyst”*, Journal of Hazardous Materials (Volume 186, Issue 1, 15 February 2011, Pages 360–366)
- American Society of Testing and Materials, 1993. *“ASTM D 2974-87 Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils”*, the Annual Book of ASTM Standards, Copyright ASTM.
- Arshad M., Silvestre J., Pinelli E., Kallerhoff J., Kaemmerer M., Tarigo A., Shahid M., Guiresse M., Pradere P., Dumat C., 2008. *“A field study of lead phytoextraction by various scented Pelargonium cultivars”*, Chemosphere, 71, pp. 2187–2192
- Barona A., Aranguiz I. and Elías A., 2001. *“Metal associations in Soils before and after EDTA Extractive Decontamination: Implication for the Effectiveness of Further Clean-up Procedures”*, Environmental Pollution, 113, pp. 79-85
- Bassi R., Prasner Shiv O., Simpson B.K., 2000, *“Extraction of Metals from a Contaminated Sandy Soil Using Citric Acid”* Environmental Progress, 19(4), pp. 275-282.
- Bech J., Duran P., Roca N., Poma W., Sánchez I., Roca-Pérez L., Boluda R., Barceló J., Poschenrieder C., 2012. *“Accumulation of Pb and Zn in Bidens triplinervia and Senecio sp. spontaneous species from mine spoils in Peru and*

their potential use in phytoremediation", J. Geochem. Explor., 123, pp. 109–113

- Canning-Clode J., Fofonoff P., Riedel G.F., Torchin M., Ruiz G.M., 2011. *"The Effects of Copper Pollution on Fouling Assemblage Diversity: A Tropical-Temperate Comparison"*, Plos one, 10.1371/journal.pone.0018026
- Caverzan A., Bonifacio A., Carvalho F.E.L., Andrade C.M.B., Passaia G., Schünemann M., Maraschin F. dos S., Martins M.O., Teixeira F.K., Rauber R., Margis R., Silveira J.A.G., Margis-Pinheiro M., 2014. *"The knockdown of chloroplastic ascorbate peroxidases reveals its regulatory role in the photosynthesis and protection under photo-oxidative stress in rice"*, Plant Sci., 214, pp. 74–87
- Chater S., Douki T., Garrel C., Favier A., Sakly M., Abdelmelek H., 2008. *"Cadmium-induced oxidative stress and DNA damage in kidney of pregnant female rats"*, Comptes Rendus Biologies, 331, pp. 426–432
- Dabrowski A., 2001. *"Adsorption - from theory to practice"*, Advances in Colloid and Interface Science, 93, pp. 135–224
- Dermont G., Bergeron M., Mercier G., Richer-Lafleche M., 2008. *"Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications"*, J. Hazard. Mater., 152, pp. 1–31
- Du Y.J., Weia M.L., Reddyb K.R., Jinc F., WuaH.L., Liua Z.B., 2014. *"New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: Leaching, strength and microstructure characterization"*, Journal of Environmental Management
- Evanko C. R. and Dzambak D. A., 1997. *"Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater"*, Technology Evaluation Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Carnegie Mellon University, Department of Civil and Environmental Engineering, Pittsburgh, PA.
- Flora S.D. and Izzotti A., 2009. *"Modulation of genomic and postgenomic alterations in noncancer diseases and critical periods of life"*, Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 667, pp. 15-26

- Förstner U. and Stoffers P., 1981. *“Chemical fractionation of transition elements in Pacific pelagic sediments”*, Geochim. Cosmochim. Acta, 45, pp. 1141-1146
- Foucault Y., Léveque T., Xiong T., Schreck E., Austruy A., Shahid M., Dumat C., 2013. *“Green manure plants for remediation of soils polluted by metals and metalloids: ecotoxicity and human bioavailability assessment”*, Chemosphere, 93, pp. 1430–1435
- Giaccio L., Cicchella D., Vivo B.D., Lombardi G., Rosa M.D., 2012. *“Does heavy metals pollution affects semen quality in men? A case of study in the metropolitan area of Naples (Italy)”*, J. Geochem. Explor., 112, pp. 218–225
- Godt J., Scheidig F., Grosse-Siestrup C., Esche V., Brandenburg P., Reich A., Groneberg D.A., 2006. *“The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health”*, J. Occup. Med. Toxicol., 1, pp. 1–6
- Gupta D.K., Huang H.G., Corpas F.J., 2013. *“Lead tolerance in plants: strategies for phytoremediation”*, Environ. Sci. Pollut. Res., 20, pp. 2150–2161
- Hahladakis J., Vasilaki G., Smaragdaki E., Gidarakos E., 2012. *“Speciation of Heavy Metals in sediment samples collected from lake Koumoundourou and Elefsis Bay”*, Conference Paper, 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management, Crete 2012
- Horowitz A J., 1991. *“Primer on sediment-trace element chemistry”*, 2nd ed., Lewis Publishers, Michigan
- Hu B., Liang D., Liu J., Lei L., Yu D., 2014. *“Transformation of heavy metal fractions on soil urease and nitrate reductase activities in copper and selenium co-contaminated soil”*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 110, pp. 41-48
- Itoyama M., Wada S.I., 2007. *“Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophanic soil”*, J. Hazard. Mater., 143, pp. 636–642
- Jihen E.H., Imed M., Fatima H., Abdelhamid K., 2009. *“Protective effects of selenium (Se) and zinc (Zn) on cadmium (Cd) toxicity in the liver of the rat: Effects on the oxidative stress”*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 72, pp. 1559–1564

- Kedziorek Monica A. M., Dupuy A., Bourg Alain C. M. and Compère F., 1998. *"Leaching of Cd and Pb from Polluted Soil during the Percolation of EDTA: Laboratory Column Experiments Modeled with a Non-Equilibrium Solubilization Step"*, Environmental Science and Technology, 32, pp. 1609-1614.
- Kim C., Lee Y. and Kee Ong S., 2003. *"Factors Affecting EDTA Extraction of Lead from Lead-Contaminated Soils"*, Chemosphere, 51, pp. 845–853
- Kim G.B., Kang M.R., Kim J.W., 2008. *"Specific accumulation of heavy metals in squid collected from offshore Korean waters: preliminary results for offshore biomonitoring and food assessment"*, Fisheries Science, 74, pp. 882-886
- Ko I.W., Lee C.H., Lee K.P., Lee S.W. and Kim K.W., 2006. *"Remediation of soil contaminated with arsenic, zinc, and nickel by pilot-scale soil washing"*, Environmental Progress, 25, pp. 39-48
- Kribek B., Majer V., Knesl I., Nyambe I., Mihaljevic M., Ettler V., Sracek O., 2014. *"Concentrations of arsenic, copper, cobalt, lead and zinc in cassava (Manihot esculenta Crantz) growing on uncontaminated and contaminated soils of the Zambian Copperbelt"*, Journal of African Earth Sciences, 99, pp. 713–723
- Kumar A., Prasad M.N.V., Sytar O., 2012. *"Lead toxicity, defense strategies and associated indicative biomarkers in Talinum triangulare grown hydroponically"*, Chemosphere, 89, pp. 1056–1065
- Kuo S., Lai M.S. and Lin C.W., 2006. *"Influence of solution acidity and CaCl₂ concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils"*, Environmental Pollution, 144, pp. 918-925.
- Leveque T., Capowiez Y., Schreck E., Mazzia C., Auffan M., Foucault Y., Austruy A., Dumat C., 2013. *"Assessing ecotoxicity and uptake of metals and metalloids in relation to two different earthworm species (Eiseina hortensis and Lumbricus terrestris)"*, Environ. Pollut., 179, pp. 232–241
- Li C., Duan H., Wang X., Meng X., Qin D., 2015. *"Fabrication of porous resins via solubility differences for adsorption of cadmium (II)"*, Chemical Engineering Journal, Pages 250–259

- Lo Irene M. C. and Yang X. Y., 1999. *"EDTA Extraction of Heavy Metals from Different Soil Fraction and Synthetic Soil"*, Water, Air and Soil Pollution, 109, pp.219-236, Netherlands.
- Maanan M., 2008. *"Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region"*, Environmental Pollution, 153, pp. 176-183
- Maanan M., Saddik M., Maanan M., Chaibi M., Assobhei O., Zourarah B., 2015. *"Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco"*, Ecological Indicators, pp. 616–626
- Mann J.M., 1999. *"Full-scale and pilot-scale soil washing"*, J. Hazard. Mater., 66, pp. 119–136
- Meeker J.D., Rossano M.G., Protas B., Diamond M.P., Puscheck E., Daly D., 2008. *"Cadmium, lead, and other metals in relation to semen quality: human evidence for molybdenum as a male reproductive toxicant"*, Environ Health Perspect, 116, pp. 1473–1479
- Moutsatsou A., Gregou M., Matsas D. and Protonotarios V., 2006. *"Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities"*, Chemosphere, 63, pp. 1632-1640.
- Naidu, R., Rogers, S., Gupta, V.V.S.R., Kookana, R.S., Bolan, N.S., Adriano, D.C., 2003. *"Bioavailability of metals in the soil plant environment and its potential role in risk assessment"*, An overview In: *"Bioavailability, Toxicity and Risk Relationships in Ecosystems"*, Naidu, R., Gupta, V.V.S.R., Kookana, R.S., Rogers, S., Adriano, D.C., (eds), Science Publishers Inc., Enfield, NH, pp. 21-58.
- Peters W.R., 1999. *"Chelant extraction of heavy metals from contaminated soil"*, J. Hazard. Mater., 66, pp. 151–210
- Pourrut B., Jean S., Silvestre J., Pinelli E., 2011. *"Lead-induced DNA damage in Vicia faba root cells: potential involvement of oxidative stress"*, Mutat. Res., 726, pp. 123–128
- Qiu R., Zou Z., Zhao Z., Zhang W., Zhang T., Dong H., We X., 2010. *"Removal of trace and major metals by soil washing with Na₂EDTA and oxalate"*, J. Soil. Sediment., 10, pp. 45–53

- Reed B.E., Carriere P.C., Moore R., 1996. *"Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA and CaCl₂"*, J. Environ. Eng., 121, pp. 48–50
- Salomons W., Forstner U., 1984. *"Metals in the Hydrocycle"*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg New York Tokyo
- Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S., 2004. *"Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell"*, Journal of Colloid and Interface Science, 279, pp. 307–313
- Shahid M., Arshad M., Kaemmerer M., Pinelli E., Probst A., Baque D., Pradere P., Dumat C., 2012. *"Long-term field metal extraction by Pelargonium: phytoextraction efficiency in relation to plant maturity"*, Int. J. Phytoremediation, 14, pp. 493–505
- Stankovic S., Kalaba P., Stankovic A.R., 2014. *"Biota as toxic metal indicators"*, Environmental Chemistry Letters, 12, pp. 63–84
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. *"Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals"*, Analytical Chemistry, 51, pp. 844 – 851
- Tong S., Von Schirnding Y.E., Prapamontol T., 2000. *"Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions"* Bull. World Health Organ., 78, pp. 1068–1077
- Torres L.G., Lopez R.B., Beltran M., 2012. *"Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing"*, Phys. Chem. Earth, 37–39, pp. 30–36
- Turkez H., Geyikoglu F., Tatar A., Sait Keles M., Kaplan I., 2012. *"Experimental and Toxicologic Pathology"* 64, pp. 93–101
- US EPA, 1993. *"Selecting remediation techniques for contaminated sediment"*, EPA-823-B93-001, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- US Department of Energy, Office of Science and Technology, 1996 *"Subsurface contaminants focus area: technology summary"*, DOE/EM-0296.
- US EPA, *"Recent Developments for in-situ Treatment of Metal Contaminated Soils"*, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington D.C. 20460.

- Voglar D. and Lesta D., 2013. *"Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling"*, Chemosphere, 91, pp. 76–82
- Wahsha M., Bini C., Fontana S., Wahsha A., Zilioli D., 2012. *"Toxicity assessment of contaminated soils from a mining area in Northeast Italy by using lipid peroxidation assay"*, J. Geochem. Explor., 113, pp. 112–117
- WHO, World Health Organization, 1984. *"Guidelines for Drinking-Water Quality"*, Geneva
- Xin K., LI Pei-junl, ZHOU Qi-xing, ZHANG Yun, SUN Tie-heng, 2006. *"Removal of heavy metals from a contaminated soil using tartaric acid"*, Journal of Enviromental Sciences
- Yang Z., Zhang S., Liao Y., Li Q., Wu B., Wu R., 2012. *"Remediation of Heavy Metal Contamination in Calcareous Soil by Washing with Reagents: A Column Washing"*, Procedia Environ. Sci., 16, pp. 778–785

B) Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αναστασιάδου Κ., 2011. Διπλωματική εργασία «Μελέτη προσρόφησης ιόντων μολύβδου και νικελίου από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτομάζα», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- Αρβανίτης Λ., 2006. Διατριβή ειδίκευσης «Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς», Πανεπιστήμιο Πάτρας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας
- Βαλαβανίδης Α. και Ευσταθίου Κ., 2011. «Η χημική ένωση του μήνα, τρυγικό οξύ», Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας
- Ευσταθίου Κ., Ιστοσελίδα Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών, «Χαλκός: www.chem.uoa.gr/quali/quali_C02_Cu.htm», «Ψευδάργυρος: www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Zn.htm», «Μόλυβδος: www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Pb.htm»
- Βαρβόγλης Α., 2001. «Πορτρέτα των χημικών στοιχείων», Εκδόσεις: Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο

- Βατσέρης Χ., 2012. «Ολοκληρωμένο Εργαλείο Διαχείρισης Ρυπασμένου Εδάφους», Ημερίδα «ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ ΕΔΑΦΟΥΣ»
- Βατσέρης Χ., Τσατσαρέλης Θ., Παπαδόπουλος Σ., 2012. «Αειφορική διαχείριση εδάφους στην Υδρολογική λεκάνη του Ανθεμούντα με βάση την Ευρωπαϊκή Θεματική στρατηγική για το έδαφος», Ενέργεια 11: Εφαρμογή του ΕΔΡΕ σε συγκεκριμένη περιοχή, Τίτλος παραδοτέου: Θεματικός οδηγός απορρύπανσης εδαφών.
- Γιδαράκος Ε. και Αϊβαλιώτη Μ., 2005. “Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους”, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.
- Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., Γιαννής Α., Καλδέρης Δ., 2008-2009. «Μελέτη για τη διερεύνηση, αξιολόγηση και αποκατάσταση ανεξέλεγκτων ρυπασμένων χώρων / εγκαταστάσεων από βιομηχανικά και επικίνδυνα απόβλητα στην Ελλάδα»
- Γιδαράκος Ε., 2004. Πανεπιστημιακές Παραδόσεις «Τεχνολογίες Εξυγίανσης Εδαφών και Υπογείων Νερών», Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Δερματάς Δ., Χρυσόχοου Μ., Moon D.H, 2008. “*Geoenvironmental Characterization to Assess Waste Stabilization/Solidification Treatment Performance and Sustainability*”, Geotechnics of Waste Management and Remediation, ASCE, Geotechnical Special Publication, 177, pp. 660-667.
- Ελευθεριάδου Α., Ζαντόπουλος Ν., Σαμούρης Γ., Ραϊκος Ν., 2004. «Ανίχνευση και Ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων (καδμίου και μολύβδου), στους ιστούς κεφαλόποδων πριν και μετά την επεξεργασία τους στην κονσερβοποιία», Εργαστήριο Τεχνολογίας κρέατος, Τμήμα Ζωικής Παραγωγής, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας Α.Τ.Ε.Ι.Θ.
- Κούγκολος Α., 2005. «Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Μηχανική», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Μαγκανάς Κ., 2004. «Εδαφική Ρύπανση», Πανεπιστημιακές σημειώσεις μαθήματος

- Μπέλμπα Ε., 2005. Διπλωματική εργασία «Συνδυασμός Πλύσης και Ηλεκτροκινητικής Αποκατάστασης για την Απομάκρυνση Καδμίου από Ρυπασμένα Εδάφη», Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Πασιαγιάννη Μ., 2013. Διπλωματική εργασία «Ρύπανση των εδαφών και προστασία των υπογείων υδάτων»
- Περισινάκη Α., 2004. Διπλωματική εργασία «Απομάκρυνση Φωσφορούχου Ψευδαργύρου (Zn_3P_2) από Ρυπασμένα Εδάφη με τη Μέθοδο της Ηλεκτροαπόπλυσης», Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Σαχινίδης Σ., Καθηγητής Φυσικός Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσης και Τέως ερευνητής Πολυτεχνικής Σχολής Ξάνθης, «Ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων νερών. Πηγές, συμπεριφορά και τύχη των ρύπων.»
- Χανδρινός Ι., 1997. «Στοιχεία – Αρχές Χημικής Κινητική και Κατάλυσης», Γ' Έκδοση, Ε.Μ.Π, Αθήνα
- Χαχλαδάκης Ι., 2014. «Ταυτόχρονη απομάκρυνση τοξικών μετάλλων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων από ρυπασμένα ιζήματα με χρήση της ηλεκτροκινητικής τεχνικής», Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Χρηστίδης Α., 2012. «Μετρήσεις ρύπανσης στο Θριάσιο Πεδίο», Τμήμα Περιβάλλοντος, Ανακύκλωσης και Πολιτικής Προστασίας, Δήμος Ελευσίνας

Ιστοσελίδες

- ✓ www.frtr.gov/matrix2/section2/2_2_1.html
- ✓ en.wikipedia.org/wiki/Relative_standard_deviation
- ✓ www.chem.uoa.gr
- ✓ www.nfgr.org
- ✓ www.wegreen-usa.org
- ✓ www.wikipedia.gr
- ✓ www.doyk.gr/vivliothiki/pdf/perivallon/rypansi_nerou
- ✓ www.SciRP.org
- ✓ www.chem.uoa.gr [Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας]
- ✓ www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/evm_zinc.pdf, Expert Group on Vitamins and Minerals (evm)-UK, (2003). "Risk Assessment: Zinc"
- ✓ www.wikipedia.org
 - «Χαλκός: Προέλευση, Φυσικές-Χημικές ιδιότητες, Βιολογική σημασία, Χρήσεις»
 - «Ψευδάργυρος: Ονομασία, Ξεχωριστά χαρακτηριστικά, Εφαρμογές, Ιστορία, Αφθονία, Παραγωγή, Προφυλάξεις»
- ✓ www.wikipedia.qwika.com/en2el/zinc
 - «Ψευδάργυρος: Χαρακτηριστικά, Προέλευση, Βιολογία, Ανεπάρκεια, Τοξικότητα, Ανοσοποιητικό σύστημα, Χρήσεις, Επίδραση στο περιβάλλον»
- ✓ www.chem.uoa.gr/quali/quali_C02_Cu.htm
- ✓ www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Zn.htm
- ✓ www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Pb.htm
- ✓ blogs.sch.gr/sachinidi/files/2012/09/sax112233.pdf, Σαχινίδης Συμεών, «Ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων νερών. Πηγές, συμπεριφορά και τύχη των ρύπων.»

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο παράρτημα αυτό, παρατίθενται οι αναφορές, δηλαδή τα αποτελέσματα που έδωσε το πρόγραμμα SigmaPlot, όταν εφαρμόσαμε το εμπειρικό μοντέλο που αναφέρουμε παραπάνω με σκοπό να βρούμε τις εξισώσεις κινητικής που περιγράφουν την εκρόφιση του κάθε μετάλλου. Οι αναφορές αυτές περιλαμβάνουν την εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση, τους συντελεστές a και b που αντιστοιχούν στα C_e και k και που χρησιμοποιήσαμε παραπάνω, τα τυπικά σφάλματα αυτών, τον συντελεστή συσχέτισης R^2 , κ.ά..

I. Αναφορά για το Cu

Nonlinear Regression - Dynamic Fitting

Data Source: Data 1 in Notebook1

Equation: Exponential Rise to Maximum; Single, 2 Parameter

$$f = a \cdot (1 - \exp(-b \cdot x))$$

Dynamic Fit Options:

Total Number of Fits	200
Maximum Number of Iterations	200

Parameter Ranges for Initial Estimates:

	Minimum	Maximum
a	-0,9670	2,9009
b	0,0000	0,3957

Summary of Fit Results:

Converged	86,0%
Ill-Conditioned Solutions	0,5%
Iterations Exceeding 200	14,0%

Results for the Overall Best-Fit Solution:

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,9280	0,8612	0,8334	0,1149

	Coefficient	Std. Error	t	P
a	0,9292	0,0762	12,1954	<0,0001
b	0,3059	0,0804	3,8028	0,0126

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	2	3,1320	1,5660
Residual	5	0,0660	0,0132
Total	7	3,1980	0,4569

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,4095	0,4095	31,0156	0,0026
Residual	5	0,0660	0,0132		
Total	6	0,4755	0,0792		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,9511)

W Statistic= 0,9783 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,0545)

Fit Equation Description:

[Variables]

x = col(1)

y = col(2)

reciprocal_y = 1/abs(y)

reciprocal_ysquare = 1/y^2

reciprocal_x = 1/abs(x)

reciprocal_xsquare = 1/x^2

reciprocal_pred = 1/abs(f)

reciprocal_predsqr = 1/f^2

weight_Cauchy = 1/(1+4*(y-f)^2)

'Automatic Initial Parameter Estimate Functions

first(q) = if(size(q)<10;size(q)-1;int(0,9*size(q)))

ylast(q) = mean(q[data(first(q);size(q))])

[Parameters]

a = ylast(y) "Auto {{previous: 0,929238}} {{MinRange: 6}} {{MaxRange: 18}}

b = if(x50(x;y,5)-min(x)>0; -ln(,5)/(x50(x;y,5)-min(x)); 1) "Auto {{previous:
0,305882}}

[Equation]

f = a*(1-exp(-b*x))

fit f to y

"fit f to y with weight reciprocal_y

"fit f to y with weight reciprocal_ysquare

"fit f to y with weight reciprocal_x

"fit f to y with weight reciprocal_xsquare

"fit f to y with weight reciprocal_pred

"fit f to y with weight reciprocal_predsqr

"fit f to y with weight weight_Cauchy

[Constraints]

b>0

[Options]

tolerance=1e-10

stepsize=1

iterations=200

Number of Iterations Performed = 13

II. Αναφορές για το Zn

A) Χρήση της εξίσωσης:

$$y = a (1 - e^{(-bx)})$$

Nonlinear Regression - Dynamic Fitting

Data Source: Data 1 in Notebook1

Equation: Exponential Rise to Maximum; Single, 2 Parameter

$$f = a * (1 - \exp(-b * x))$$

Dynamic Fit Options:

Total Number of Fits 200

Maximum Number of Iterations 200

Parameter Ranges for Initial Estimates:

	Minimum	Maximum
a	-4,6419	13,9256
b	0,0000	1,4414

Summary of Fit Results:

Converged 99,5%

Singular Solutions 2,5%

Iterations Exceeding 200 0,5%

Results for the Overall Best-Fit Solution:

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,7491	0,5611	0,4733	0,2406

	Coefficient	Std. Error	t	P
a	4,4335	0,1037	42,7601	<0,0001
b	3,5575	0,6758	5,2641	0,0033

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	2	130,3753	65,1877
Residual	5	0,2895	0,0579
Total	7	130,6649	18,6664

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,3702	0,3702	6,3926	0,0526
Residual	5	0,2895	0,0579		
Total	6	0,6597	0,1100		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,5334)

W Statistic= 0,9279 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,7810)

Fit Equation Description:

[Variables]

x = col(1)

y = col(2)

reciprocal_y = 1/abs(y)

reciprocal_ysquare = 1/y^2

'Automatic Initial Parameter Estimate Functions

first(q)=if(size(q)<10;size(q)-1;int(0,9*size(q)))

ylast(q)=mean(q[data(first(q);size(q))])

[Parameters]

a = ylast(y) "Auto {{previous: 4,43347}} {{MinRange: 6}} {{MaxRange: 18}}

b = -ln(.5)/(x50(x;y;.5)-min(x)) "Auto {{previous: 3,55747}} {{MinRange: 0}}

{{MaxRange: 0.12}}

[Equation]

f=a*(1-exp(-b*x))

fit f to y

"fit f to y with weight reciprocal_y

"fit f to y with weight reciprocal_ysquare

[Constraints]

b>0

[Options]

tolerance=1e-10

stepsize=1

iterations=200

Number of Iterations Performed = 12

B) Χρήση της εξίσωσης:

$$y = y_0 + a [1 - e^{(-bx)}]$$

Nonlinear Regression - Dynamic Fitting

Data Source: Data 1 in Notebook1

Equation: Exponential Rise to Maximum; Single, 3 Parameter

$$f = y_0 + a * (1 - \exp(-b * x))$$

Dynamic Fit Options:

Total Number of Fits 200

Maximum Number of Iterations 200

Parameter Ranges for Initial Estimates:

	Minimum	Maximum
y0	-3,8151	11,4454
a	-0,8267	2,4801
b	0,0000	1,4414

Summary of Fit Results:

Converged 90,0%

Singular Solutions 15,0%

Ill-Conditioned Solutions 11,0%

Iterations Exceeding 200 10,0%

Results for the Overall Best-Fit Solution:

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,9853	0,9707	0,9561	0,0695

	Coefficient	Std. Error	t	P
y0	3,6666	0,0956	38,3658	<0,0001
a	0,9521	0,0955	9,9738	0,0006
b	0,3719	0,0886	4,1952	0,0137

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	3	130,6452	43,5484
Residual	4	0,0193	0,0048
Total	7	130,6645	18,6664

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	0,6404	0,3202	66,3526	0,0009
Residual	4	0,0193	0,0048		
Total	6	0,6597	0,1099		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,1525)

W Statistic= 0,8603 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,9684)

Fit Equation Description:

[Variables]

x = col(1)

y = col(2)

reciprocal_y = 1/abs(y)

reciprocal_ysquare = 1/y^2

reciprocal_x = 1/abs(x)

```

reciprocal_xsquare = 1/x^2
reciprocal_pred = 1/abs(f)
reciprocal_predsqr = 1/f^2
weight_Cauchy = 1/(1+4*(y-f)^2)

'Automatic Initial Parameter Estimate Functions
first(q) = if(size(q)<10;size(q)-1;int(0,9*size(q)))
ylast(q) = mean(q[data(first(q);size(q))])
xnear0(q) = max(abs(q))-abs(q)
yatxnear0(q;r) = xatymax(q;xnear0(r))

[Parameters]
y0 = yatxnear0(y;x) "Auto {{previous: 3,66657}}
a = (ylast(y) - yatxnear0(y;x)) "Auto {{previous: 0,952068}}
b = if(x50(x;y,,5)-min(x)>0; -ln(,5)/(x50(x;y,,5)-min(x)); 1) "Auto {{previous:
0,371884}}

[Equation]
f = y0+a*(1-exp(-b*x))
fit f to y
"fit f to y with weight reciprocal_y
"fit f to y with weight reciprocal_ysquare
"fit f to y with weight reciprocal_x
"fit f to y with weight reciprocal_xsquare
"fit f to y with weight reciprocal_pred
"fit f to y with weight reciprocal_predsqr
"fit f to y with weight weight_Cauchy

[Constraints]
b>0

[Options]
tolerance=1e-10
stepsize=1
iterations=200

```

Number of Iterations Performed = 14

III. Αναφορά για το Pb

Nonlinear Regression - Dynamic Fitting

Data Source: Data 1 in Notebook1

Equation: Exponential Rise to Maximum; Single, 2 Parameter

$$f = a * (1 - \exp(-b * x))$$

Dynamic Fit Options:

Total Number of Fits 200

Maximum Number of Iterations 200

Parameter Ranges for Initial Estimates:

	Minimum	Maximum
a	-0,4325	1,2977
b	0,0000	0,3786

Summary of Fit Results:

Converged 87,0%

Iterations Exceeding 200 13,0%

Results for the Overall Best-Fit Solution:

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,9737	0,9480	0,9376	0,0431

	Coefficient	Std. Error	t	P
a	0,4524	0,0374	12,0883	<0,0001
b	0,1306	0,0300	4,3514	0,0073

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	2	0,5140	0,2570
Residual	5	0,0093	0,0019
Total	7	0,5233	0,0748

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,1695	0,1695	91,2020	0,0002
Residual	5	0,0093	0,0019		
Total	6	0,1788	0,0298		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,1670)

W Statistic= 0,8648 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,2965)

Fit Equation Description:

[Variables]

x = col(1)

y = col(2)

reciprocal_y = 1/abs(y)

reciprocal_ysquare = 1/y^2

reciprocal_x = 1/abs(x)

reciprocal_xsquare = 1/x^2

reciprocal_pred = 1/abs(f)

reciprocal_predsqr = 1/f^2

weight_Cauchy = 1/(1+4*(y-f)^2)

'Automatic Initial Parameter Estimate Functions

first(q) = if(size(q)<10;size(q)-1;int(0,9*size(q)))

ylast(q) = mean(q[data(first(q);size(q))])

[Parameters]

a = ylast(y) "Auto {{previous: 0,452445}} {{MinRange: 6}} {{MaxRange: 18}}

b = if(x50(x;y,5)-min(x)>0; -ln(,5)/(x50(x;y,5)-min(x)); 1) "Auto {{previous: 0,130564}}

[Equation]

f = a*(1-exp(-b*x))

fit f to y

```
"fit f to y with weight reciprocal_y
"fit f to y with weight reciprocal_ysquare
"fit f to y with weight reciprocal_x
"fit f to y with weight reciprocal_xsquare
"fit f to y with weight reciprocal_pred
"fit f to y with weight reciprocal_predsqr
"fit f to y with weight weight_Cauchy
[Constraints]
b>0
[Options]
tolerance=1e-10
stepsize=1
iterations=200
```

Number of Iterations Performed = 14