



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ
ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ (BIOCHAR) ΣΕ ΕΔΑΦΟΣ
ΤΕΧΝΗΤΑ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟ ΜΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ»**

ΜΑΡΙΑ – ΕΛΕΝΗ ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, Καθηγητής

Δέσποινα Πεντάρη, Λέκτορας

Χανιά, 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για την επίβλεψή της καθώς επίσης για την εμπιστοσύνη και υποστήριξή του να την εκπονήσω στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων.

Ακόμη, ευχαριστώ τη Λέκτορα κ. Δέσποινα Πεντάρη από το Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για τη βοήθεια και τον χρόνο που μου αφιέρωσε κατά τη διάρκεια των αναλύσεων ψευδαργύρου με χρήση ατομικής απορρόφησης και ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής. Στη συνέχεια ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για τον χρόνο που διέθεσε για την αξιολόγηση της διπλωματικής μου εργασίας ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής καθώς και τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος για τη διεξαγωγή αρκετών αναλύσεων με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης.

Έπειτα θέλω να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη καθώς και τα μέλη του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας - Μικρορύπανσης της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος για τη συνεργασία και την παραχώρηση εξοπλισμού στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας εργασίας.

Σε αυτό το σημείο θέλω να αναφέρω και να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτορα Φραντσέσκα – Μαρία Πελλέρα για τη σπουδαία συμβολή και καθοδήγησή της σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης των πειραμάτων καθώς και στη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ πολύ τα μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων για τη βοήθειά τους.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για τη στήριξη που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η επίδραση βιοεξανθρακώματος (biochar) στις ιδιότητες του εδάφους και στην διαθεσιμότητα ψευδαργύρου (Zn^{2+}) σε αυτό. Η παραγωγή του biochar έγινε μέσω πυρόλυσης βιομάζας, και συγκεκριμένα πυρηνόξυλου, μέσα σε κλίβανο, σε θερμοκρασία 700 °C. Εξετάστηκαν τρεις αναλογίες προσθήκης biochar (0, 5 και 10 %) και δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (1,000 και 2,000 mg/(kg εδάφους)). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στις οποίες το έδαφος δεν αναμίχθηκε με διάλυμα μετάλλου. Στις συγκεκριμένες δοκιμές, χρησιμοποιήθηκε αντί διαλύματος μετάλλου απιονισμένο νερό ενώ παρέμειναν ίδιες οι αναλογίες biochar. Η επώαση των μιγμάτων διήρκησε συνολικά 30 ημέρες, εκ των οποίων την 1^η, 10^η, 20^η και 30^η λαμβάνονταν δείγματα προς ανάλυση. Όλα τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα και το δυναμικό οξειδοαναγωγής, ενώ την 30^η ημέρα υπέστησαν δοκιμές φυτοτοξικότητας με τρία είδη φυτών. Επιπλέον, τα ρυπασμένα δείγματα μελετήθηκαν ως προς την κινητικότητα και διαθεσιμότητα ψευδαργύρου μέσω διαδικασίας εκχυλίσεων ενός σταδίου κατά τις προαναφερόμενες ημέρες δειγματοληψίας και διαδοχικών εκχυλίσεων κατά την 30^η ημέρα.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη biochar στο έδαφος, σε γενικές γραμμές οδήγησε στην αύξηση του pH, της κατιοντεναλλακτικής ικανότητας και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εδάφους, καθώς επίσης στη μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Ακόμη, ο ψευδάργυρος εκχυλίστηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό στην περίπτωση των εκχυλίσεων με διάλυμα EDTA. Αμέσως μετά ακολουθούν οι εκχυλίσεις με διάλυμα $CaCl_2$, και τέλος εκείνες που έλαβαν χώρα με απιονισμένο νερό. Η προσθήκη biochar στο έδαφος προκαλεί τη μείωση της κινητικότητας και διαθεσιμότητας ψευδαργύρου σε αυτό, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην αύξηση του pH και της κατιοντεναλλακτικής ικανότητας που παρατηρείται. Μέσω της διαδικασίας των διαδοχικών εκχυλίσεων προέκυψε ότι η παρουσία biochar επιφέρει αλλαγές στην κατανομή του ψευδαργύρου στα κλάσματα του εδάφους. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε συνεχής αύξηση του ποσοστού του μετάλλου στο υπολειμματικό κλάσμα και διαρκής μείωσή του στο εναλλάξιμο. Συνεπώς, η προσθήκη biochar στο έδαφος συμβάλλει στη μείωση της εκχυλισιμότητας του ψευδαργύρου. Όσον αφορά στις δοκιμές φυτοτοξικότητας, η παρουσία μετάλλου στα δείγματα επέδρασε αρνητικά στη βλάστηση καθώς και στην ανάπτυξη των ριζών των σπόρων των τριών φυτών. Αντίθετα, η παρουσία biochar συνέβαλε στη βλάστηση μεγαλύτερου αριθμού σπόρων και στην αύξηση του μήκους των ριζών τους. Γενικά, σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του εδάφους σε biochar επέφερε καλύτερα αποτελέσματα, με εξαίρεση τα τεστ φυτοτοξικότητας, όπου συνέβη το αντίθετο.

ABSTRACT

The purpose of the present study was to evaluate the influence of biochar in soil properties and zinc availability. Biochar was prepared through pyrolysis of olive pomace in a muffle furnace at 700 °C. Three different biochar amendment rates were tested (0, 5 and 10%), as well as two different zinc concentrations (1,000 και 2,000 mg/(kg of soil)). Moreover, blank assays were conducted, in which soil was mixed with biochar at the same amendment rates and where instead of a metal solution deionized water was used. During the experiment that lasted for a period of 30 days, all mixtures were sampled on the 1st, 10th, 20th and 30th day in order to determine soil pH, Electrical conductivity and Redox potential, while samples taken on the 30th day were subjected to phytotoxicity assays using three different seeds' species. All contaminated soil samples were also analyzed regarding zinc mobility and availability through single extraction procedures, while a sequential extraction procedure was carried out only for the samples taken on the 30th day.

According to the results, biochar addition to soil, generally led to increased pH, Cation Exchange Capacity and Electrical conductivity values, as well as to reduced Redox potential values. The concentrations for EDTA-extractable zinc reached much higher levels than those of CaCl₂- and DW-extractable zinc. The addition of biochar to soil reduces the mobility and availability of zinc, which can be attributed mainly to the observed rise in pH and cation exchange capacity. Through the sequential extraction procedure that was followed it was made clear that the presence of biochar causes changes in zinc distribution among soil fractions. More specifically, results showed that biochar addition to soil increased the portion of the metal bound to the Residual fraction while the one bound to the Exchangeable fraction was decreased. Thus, amending soil with biochar contributes to reduction of zinc extractability. Regarding the results of phytotoxicity assays, the presence of zinc in soil samples had a negative influence on seed germination and growth of the roots of the three plant species. On the contrary, biochar amendments led to an increased number of germinated seeds, as well as to elongation of the roots. Generally, higher biochar amendment rate was associated with better results, with the exception of phytotoxicity tests where results were opposite.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT.....	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	8
2.1 Μέταλλα στο έδαφος.....	8
2.1.1 Προέλευση και τύχη μετάλλων στο έδαφος.....	8
2.1.2 Συμπεριφορά Zn στο έδαφος.....	16
2.1.3 Μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με μέταλλα	18
2.2 Σταθεροποίηση/ακίνητοποίηση μετάλλων στο έδαφος	20
2.2.1 Κύρια στοιχεία της μεθόδου.....	20
2.2.2 Biochar.....	24
2.2.3 Πυρηνόξυλο.....	36
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	38
3.1 Υλικά.....	38
3.1.1 Προέλευση και επεξεργασία.....	38
3.1.2 Χαρακτηρισμός υλικών	40
3.2 Πειράματα επώασης.....	41
3.2.1 Γενική μεθοδολογία.....	41
3.2.2 Προσδιοριζόμενες παράμετροι.....	43
4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	49
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	51
5.1 Χαρακτηρισμός υλικών.....	51
5.2 Πειράματα επώασης.....	55
5.2.1 Μεταβολή pH, Ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) και Δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox potential).....	55
5.2.2 Εκχυλίσαις ενός σταδίου.....	65
5.2.3 Διαδοχικές εκχυλίσαις	70
5.2.4 Δοκιμές φυτοτοξικότητας.....	75

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	80
6.1 Συμπεράσματα.....	80
6.2 Προτάσεις.....	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	83
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ – ΕΙΚΟΝΕΣ	91

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης, οι ανθρώπινες δραστηριότητες οδήγησαν σε σημαντικές αυξήσεις στις συγκεντρώσεις μετάλλων στην ατμόσφαιρα και στην ρύπανση των εδαφών σε παγκόσμιο επίπεδο. Η παρουσία των μεγάλων ποσοτήτων μετάλλων στο έδαφος μπορεί να προκαλέσει σοβαρές συνέπειες στα περιβάλλοντα οικοσυστήματα, τα υπόγεια ύδατα, τη γεωργική παραγωγικότητα και την υγεία ζώων και ανθρώπων. Επομένως η άμεση αποκατάσταση των εδαφών κρίνεται απαραίτητη. Επί του παρόντος, πολλές τεχνικές αποκατάστασης είναι διαθέσιμες για το σκοπό αυτό, οι οποίες βασίζονται σε φυσικές, χημικές ή βιολογικές μεθόδους. Οι αναφερόμενες τεχνικές αποκατάστασης ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών ταξινομούνται σε πέντε ευρύτερες κατηγορίες:

- Τεχνολογίες απομόνωσης (isolation)
- Τεχνολογίες ακινητοποίησης (immobilization)
- Τεχνολογίες μείωσης τοξικότητας (toxicity reduction)
- Τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού (physical separation)
- Τεχνολογίες εξάγωγής (extraction)

Ωστόσο, οι τεχνικές αυτές είναι είτε οικονομικά ασύμφορες είτε μόνο μερικώς αποτελεσματικές, ενώ μερικές από αυτές δημιουργούν περιβαλλοντικές διαταραχές. Ως εκ τούτου, προκύπτει η ανάγκη ανάπτυξης νέων αποδοτικότερων και συγχρόνως οικονομικών τεχνολογιών. Μία από αυτές είναι η μέθοδος της σταθεροποίησης/ακινητοποίησης μετάλλων, η οποία αποτελεί μία εναλλακτική τεχνική που συνιστά την εισαγωγή in-situ πρόσθετων υλικών (εδαφοβελτιωτικών) στα ρυπασμένα εδάφη. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί ως εδαφοβελτιωτικά τόσο οργανικά όσο και ανόργανα υλικά. Πρόσφατα έχει προκληθεί έντονο ενδιαφέρον για τη χρήση των βιο-εξανθρακωμάτων (biochar) ως εδαφοβελτιωτικά υλικά. Τα υλικά αυτά αποτελούν μία ελπιδοφόρα και ταυτόχρονα οικονομική λύση για ποικίλα περιβαλλοντικά προβλήματα, συμπεριλαμβανομένου τη ρύπανση των εδαφών με εν δυνάμει τοξικές ουσίες.

Το biochar παράγεται μέσω της πυρόλυσης βιομάζας σε περιβάλλον με μηδενική ή χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Τα χαρακτηριστικά του εξαρτώνται κυρίως από την εκάστοτε θερμοκρασία πυρόλυσης και το είδος της βιομάζας. Η υψηλή περιεκτικότητά του σε οργανικό άνθρακα και η χημική σταθερότητά του στο έδαφος το καθιστούν ένα υλικό ικανό να δεσμεύει και να αποθηκεύει άνθρακα στο έδαφος για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας των ατμοσφαιρικών εκπομπών. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι η εφαρμογή του biochar στα εδάφη αυξάνει με ταχείς ρυθμούς την ποιότητα και τη γονιμότητά τους, καθώς επίσης την ανάπτυξη των φυτών. Το γεγονός αυτό οφείλεται σε μηχανισμούς κατακράτησης υγρασίας και θρεπτικών συστατικών με παράλληλη βελτίωση των φυσικών και βιολογικών ιδιοτήτων του εδάφους. Επιπλέον, αρκετές πρόσφατες μελέτες έχουν παρουσιάσει θετικά αποτελέσματα όσον αφορά στη διατήρηση των μετάλλων σε

εδάφη στα οποία έχει εφαρμοστεί biochar. Οι μηχανισμοί ακινητοποίησης έχουν αποδοθεί κυρίως στην αύξηση του pH και της κατιοντεναλλακτικής ικανότητας (CEC) των εδαφών και στην προσρόφηση διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) ο οποίος δεσμεύει μέταλλα. Για όλους τους προαναφερόμενους λόγους το biochar θεωρείται ένα ισχυρό εδαφοβελτιωτικό που δύναται να αμβλύνει το υψίστης σημασίας πρόβλημα της παγκόσμιας κλιματικής αλλαγής. Ωστόσο, συνεχώς πραγματοποιούνται νέες μελέτες με σκοπό την περεταίρω διερεύνηση των μακροπρόθεσμων επιπτώσεών του.

Στην παρούσα μελέτη παρήχθη biochar μέσω της πυρόλυσης πυρηνόξυλου και εξετάστηκε η επίδραση της εφαρμογής του σε έδαφος τεχνητά ρυπασμένο με ψευδάργυρο σε δύο εξεταζόμενες συγκεντρώσεις, 1,000 και 2,000 mg/(kg εδάφους). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε biochar παραγόμενο σε θερμοκρασία 700 °C, το οποίο προστέθηκε στο έδαφος σε τρεις αναλογίες (0, 5 και 10%). Τα μίγματα επώαστηκαν για χρονικό διάστημα 30 ημερών, εκ των οποίων την 1^η, 10^η, 20^η και 30^η πραγματοποιούνταν λήψη δειγμάτων προς ανάλυση, η οποία περιλάμβανε προσδιορισμό pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και Redox, καθώς και προσδιορισμό της διαθεσιμότητας Zn²⁺ μέσω εκχυλίσεων ενός σταδίου. Ακόμη, διεξήχθησαν δοκιμές φυτοτοξικότητας και διαδοχικές εκχυλίσεις.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Μέταλλα στο έδαφος

2.1.1 Προέλευση και τύχη μετάλλων στο έδαφος

Αν και το έδαφος θα μπορούσε να χαρακτηριστεί απλά, ως το επιφανειακό στρώμα ξηράς, εντούτοις, ως αντικείμενο της εδαφολογίας, αποτελεί το επιφανειακό τμήμα του στερεού φλοιού της γης, το οποίο περιέχει μια ποικιλία συστατικών (οργανικά, ανόργανα και αέρια), τα οποία ανάλογα με τον ποσοτικό και ποιοτικό συνδυασμό τους, καθορίζουν τα εκάστοτε εδαφικά χαρακτηριστικά. Ο όρος «μέταλλα», που σχετίζεται άμεσα με το έδαφος, έχει προσεγγιστεί με ποικίλους τρόπους από την παγκόσμια βιβλιογραφία, αναλύοντας τη σημειολογία του τόσο στις θετικές όσο και στις αρνητικές πτυχές των σύγχρονων περιβαλλοντικών ζητημάτων. Οι αρνητικές αυτές πτυχές εκφράζονται κυρίως μέσα από τον σχετικά πρόσφατο όρο «τοξικά μέταλλα», υποδηλώνοντας την εν δυνάμει τοξικότητα ή επικινδυνότητα των στοιχείων αυτών. Από την άλλη, τα μέταλλα συχνά κατηγοριοποιούνται ως «ιχνοστοιχεία», όταν η φυσική συγκέντρωσή τους στο έδαφος ανέρχεται στα 100mg/kg (Alloway, 1995; Tica et al., 2011). Ουσιαστικά, η τιμή της συγκέντρωσης αυτής, ειδικά για ορισμένα μέταλλα, μπορεί να λειτουργήσει ως δείκτης ισορροπίας του εδαφικού συστήματος. Ενδεικτικά, η συγκέντρωση μετάλλων σε χαμηλά επίπεδα, θεωρείται απαραίτητη για την ανάπτυξη των φυτών, ενώ η υποσυγκέντρωση ή υπερσυγκέντρωση των στοιχείων αυτών, μπορεί να προκαλέσει εδαφικές διαταραχές (π.χ. αναστολή φυτικής ανάπτυξης) ή ακόμα και ρύπανση, αντίστοιχα. Στην περίπτωση της ρύπανσης, οι υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, όπως π.χ. του υδραργύρου (Hg), του καδμίου (Cd), του κοβαλτίου (Co), του νικελίου (Ni) και του μόλυβδου (Pb), πέρα από τα επιστημονικώς αποδεκτά όρια, δημιουργούν τοξικές συνθήκες για τα φυτά, τα ζώα αλλά και για τους μικροοργανισμούς που ζουν στο έδαφος. Εξίσου τοξικές συνθήκες μπορούν να δημιουργηθούν και για τους ανθρώπους με την υπερσυσσώρευση ιδιαίτερα επικίνδυνων μετάλλων, των επονομαζόμενων «μετάλλων προτεραιότητας», μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται τα Ag, Cr, Cu, Be, Ob, Hg, Ni, Ti, Zn, Cd, As και Se (McBride, 1994). Η επικινδυνότητά τους έγκειται στο γεγονός ότι τα μέταλλα δε βιοδιασπώνται, αλλά δύνανται να συσσωρευτούν τόσο στο έδαφος όσο και σε ζωντανούς οργανισμούς και να διατηρηθούν σε αυτά για μεγάλες χρονικές περιόδους. Ο κίνδυνος αυξάνεται στην περίπτωση που η ρύπανση μεταφερθεί στα υπόγεια ύδατα, αφού μέσω αυτών, τα τοξικά μέταλλα μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό, κυρίως μέσω της κατάποσης (Park et al., 2010; Alloway, 1995; US EPA, 1985; Tica et al., 2011; Mulligan et al., 2001). Λαμβάνοντας υπόψη, ότι σε ευρωπαϊκή κλίμακα υπάρχει άμεση ανάγκη για αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών, τέθηκε σε ισχύ η Οδηγία 86/278/EEC, σύμφωνα με την οποία, καθορίζονται οι οριακές τιμές συγκέντρωσης μετάλλων σε εδάφη με pH 6-7.

Η φύση και ο άνθρωπος αποτελούν τις βασικές πηγές των εδαφικών μετάλλων, τα οποία μπορούν να απαντηθούν στις παρακάτω μορφές: ως διαλύματα στο έδαφος, συνδεδεμένα με ανόργανα συστατικά ή αδιάλυτο οργανικό υλικό του εδάφους, ως μικτές ή καθαρές ενώσεις κατόπιν κατακρήμνισης, καθώς και ως μέρος της δομής πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών. Οι φυσικές πηγές μετάλλων, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με τις προαναφερθείσες μορφές, αναφέρονται κυρίως στα μεταλλεύματα, ορυκτά και πετρώματα, μέσα στα οποία περιέχονται μέταλλα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, που εντέλει απελευθερώνονται λόγω γήρανσης ή/και άλλων διαδικασιών (Alloway, 1995; US EPA, 1985).

Αντίθετα, τα εδαφικά μέταλλα που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες μπορούν να έχουν μόνο τις τρεις πρώτες προαναφερθείσες μορφές, αν και συχνά προέρχονται από μια ποικιλία ενεργειών σχετικών με την παγκόσμια βιομηχανία, την παραγωγή και εμπορία μετάλλων, τη διάθεση αποβλήτων, αλλά και τις στρατιωτικές δραστηριότητες. Ως τελικό αποτέλεσμα, η ρύπανση μπορεί να προέλθει είτε μέσα από την απευθείας απόθεση υλικών είτε μέσω απορροής ή ακόμα και με τη μεταφορά αεροζόλ (5 nm - 20μm) (Alloway, 1995; Park et al., 2010). Θα πρέπει σε αυτό το σημείο να τονιστεί, ότι η τοξικότητα των μετάλλων δε καθορίζεται πάντα με βάση τη συνολική συγκέντρωσή τους στο έδαφος, αλλά και λαμβάνοντάς υπόψη το «διαθέσιμο κλάσμα» των μετάλλων, το οποίο συνδέεται με την κινητικότητά τους και κατά συνέπεια με την ειδογένεσή τους. Ως «ειδογένεση» (speciation) ορίζεται το σύνολο των χαρακτηριστικών που προσδιορίζουν τις διαφορετικές χημικές μορφές που ένα μέταλλο μπορεί να έχει σε ένα διάλυμα, συμπεριλαμβανομένων και των μοναδικών τάσεων ειδογένεσης κάθε στοιχείου. Όσον αφορά στην ειδογένεση μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα, αυτή χαρακτηρίζεται από μια ιδιαίτερη ποικιλομορφία, δεδομένης της ύπαρξης οργανικών υποκαταστατών, HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , καθώς και άλλων ανιόντων, μέσω των οποίων μπορούν να δημιουργηθούν διαλυτά σύμπλοκα με κατιόντα μετάλλων. Καθώς με την αύξηση του pH, αυξάνεται και η συγκέντρωση διαλυμένων υδροξυλίων HCO_3^- , CO_3^{2-} και οργανικού υλικού, η διαλυτότητα των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα εμφανίζει πτωτική τάση για τιμές pH έως 6 ή 7 και αυξητική τάση για μεγαλύτερες τιμές pH, λόγω της σύνδεσής τους με διαλυτούς υποκαταστάτες (McBride, 1994).

Σε γενικές γραμμές, τα μέταλλα που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα μπορεί να είναι ελεύθερης μορφής (μη δεσμευμένα) ιόντα, αφού αποτελούν μέρος διαλυτών συμπλόκων με ανόργανους ή οργανικούς υποκαταστάτες ή μπορούν να έχουν άμεση σύνδεση με άλλα ευκίνητα ανόργανα ή οργανικά κολλοειδή υλικά. Σε αυτήν την περίπτωση, η ολική συγκέντρωση ενός μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα προσδιορίζεται από το άθροισμα των συγκεντρώσεων των διαλυτών ανόργανων και οργανικών συμπλόκων, των ελεύθερων ιόντων και των μετάλλων που σχετίζονται με τα ευκίνητα κολλοειδή, λαμβάνοντας όμως υπόψη και τη συμμετοχή των μετάλλων σε χημικές αντιδράσεις με τη στερεή φάση του εδάφους (US EPA, 1985).

Στα βιολογικά συστήματα του εδάφους, η συγκέντρωση των ελεύθερων κατιόντων και των διαλυτών συγκεντρώσεων των μετάλλων θεωρούνται καθοριστικής σημασίας

στην ύπαρξη και το μέγεθος άμεσης τοξικότητας στα φυτά, καθώς αυτή, συνδέεται στενά με τις προαναφερθείσες συγκεντρώσεις, ενώ σε μακροπρόθεσμο πλαίσιο, η πρόσληψη μετάλλων εξαρτάται από τη συνολική συσσωρευμένη ποσότητά τους στο εδαφικό διάλυμα, αλλά και από την ικανότητα του εδάφους να διατηρήσει τις ποσότητες αυτές για μεγάλα χρονικά διαστήματα (US EPA, 1985; McBride, 1994). Η βιοδιαθεσιμότητα και η συμπεριφορά των μετάλλων στο έδαφος επηρεάζεται από κάποιες βασικές χημικές διεργασίες, οι οποίες συνοψίζονται ως εξής: α) αντιδράσεις ρόφησης/εκρόφησης (εναλλαγή κατιόντων ή αλλιώς μη ειδική προσρόφηση και ειδική προσρόφηση), β) αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, γ) ανόργανη και οργανική συμπλοκοποίηση και δ) αντιδράσεις κατακρήμνισης-συνκατακρήμνισης/διαλυτοποίησης. Συγκεκριμένα:

◆ Μη ειδική προσρόφηση

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα περισσότερα μέταλλα εμφανίζονται στο εδαφικό διάλυμα ως κατιόντα, καθίσταται σαφές ότι και ο βαθμός προσρόφησης τους θα καθορίζεται με βάση την πυκνότητα των αρνητικών φορτίων στις επιφάνειες των κolloειδών του εδάφους. Προκειμένου να διατηρηθεί η ισορροπία φορτίου (ηλεκτρο-ουδετερότητα), θα πρέπει το επιφανειακό αρνητικό φορτίο να εξισορροπηθεί με αντίστοιχο ίσο αριθμό κατιόντων, μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, αφού καθώς εισέρχονται νέα κατιόντα στο σύστημα σε ικανές συγκεντρώσεις, αντικαθίστώνται τα αρχικά κατιόντα, δημιουργώντας ουσιαστικά, μια διαδικασία εναλλαγής. Η διαδικασία αυτή είναι ταχεία, ελέγξιμη από διεργασίες διάχυσης, στοιχειομετρική, επιλεκτική και μπορεί επίσης να αναστραφεί. Η επιλεκτική ιδιότητα της διαδικασίας αυτής έγκειται στο γεγονός ότι η εναλλαγή των κατιόντων ακολουθεί μια συγκεκριμένη σειρά προτίμησης που εξαρτάται από το σθένος και την ενυδάτωση κάθε ιόντος, με τα αρνητικά φορτία που βρίσκονται στις επιφάνειες των στοιχείων του εδάφους να χωρίζονται σε δυο κατηγορίες: α) τα μόνιμα φορτία, τα οποία δεν εξαρτώνται από το pH του εδαφικού διαλύματος και β) τα φορτία που εξαρτώνται από το pH του εδαφικού διαλύματος και τα οποία απαντώνται κυρίως σε οξείδια, χουμικά πολυμερή και αργιλικά ορυκτά. Σε αντίθεση με τα οξείδια που δεν έχουν μεγάλη συνεισφορά στην ικανότητα εναλλαγής κατιόντων (cation exchange capacity, CEC) σε εδάφη με $\text{pH} < 7$, το οργανικό υλικό συμβάλλει πολύ σε αυτήν, λόγω της ικανότητάς του για υψηλές προσροφήσεις σε εδάφη με $\text{pH} > 5$. Όσα μέταλλα σχετίζονται με θέσεις εναλλαγής, παρουσιάζουν ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες μια σχετική ευκινησία, με τα εναλλάξιμα μέταλλα να αποτελούν την πιο σημαντική αποθήκη των εν δυνάμει ευκίνητων εδαφικών μετάλλων.

◆ Ειδική προσρόφηση

Η ειδική προσρόφηση, η οποία θεωρείται ισχυρότερη από την μη ειδική, εμπεριέχει τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ κατιόντων μετάλλων και άλλων επιφανειακών υποκαταστατών, έχοντας ως βασική ιδιότητα την εξαρτώμενη από το pH υψηλότερη ενέργεια δεσμού, η οποία συνδέεται με τον βαθμό υδρόλυσης των μεταλλικών ιόντων. Μέταλλα με μεγαλύτερη τάση (ειδικής) προσρόφησης,

παρουσιάζουν επίσης μεγαλύτερη ικανότητα σχηματισμού συμπλόκων με υδροξύλια. Κατά συνέπεια, η ειδική προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σταθερά ισορροπίας (K) της αντίδρασης $M^{2+} + H_2O = MOH^+ + H^+$, όπου η μείωση της τιμής pK, επιφέρει αύξηση της ειδικής προσρόφησης. Αν όμως, κάποια μέταλλα εμφανίζουν ίδια τιμή pK, τότε υπερισχύει το στοιχείο με τη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα, χωρίς όμως, να υφίσταται ανταγωνιστική τάση αναφορικά με την κάλυψη των ειδικών επιφανειακών θέσεων, εξαιτίας της ύπαρξης και άλλων ιόντων στο διάλυμα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις άλλων κατιόντων δεν είναι ικανές να επηρεάσουν ή να αλλάξουν σημαντικά τη θέση των ειδικά προσροφημένων κατιόντων των μετάλλων, λόγω των σημαντικών διαφορών που υπάρχουν στις χαρακτηριστικές ενέργειες προσρόφησης τους. Οξείδια όπως τα Al, Mn και Fe, θεωρούνται ως τα κύρια εδαφικά συστατικά που συνδέονται με τις αντιδράσεις ειδικής προσρόφησης. Αξίζει σε αυτό το σημείο να σημειωθεί, ότι για τις προαναφερθείσες διεργασίες, έχει διατυπωθεί μια εναλλακτική ερμηνεία, σύμφωνα με την οποία, οι αντιδράσεις προσρόφησης μπορούν να θεωρηθούν ως αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με ενεργές ομάδες, ευρισκόμενες στην επιφάνεια των στερεών, με τα σχηματιζόμενα επιφανειακά σύμπλοκα να διακρίνονται σε δυο ομάδες: α) στα σύμπλοκα της εσωτερικής στοιβάδας, τα οποία είναι ισοδύναμα με τις διεργασίες ειδικής προσρόφησης και οργανικής συμπλοκοποίησης, όπου σε αυτές τις στοιβάδες, δεν υφίσταται κάποιο μόριο νερού μεταξύ μεταλλικών ιόντων και ενεργών ομάδων και β) στα σύμπλοκα της εξωτερικής στοιβάδας, τα οποία δημιουργούνται λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων, ισοδυναμούν με τις αντιδράσεις που προκύπτουν από την εναλλαγή ιόντων και παρουσιάζουν μειωμένη σταθερότητα συγκριτικά με αυτά της εσωτερικής στοιβάδας, όπου σε αυτές τις εξωτερικές στοιβάδες, υπάρχει τουλάχιστον ένα μόριο νερού μεταξύ μεταλλικών ιόντων και ενεργών ομάδων. Επιστημονικές έρευνες έχουν δείξει, ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τα μέταλλα προσροφώνται από ειδικές θέσεις προσρόφησης, με συνέπεια τα μέταλλα αυτά, να μην απομακρύνονται στην περίπτωση που εισέρχονται «κυρίαρχα» κατιόντα (π.χ. Mg, Ca, κ.α.). Όταν όμως η συγκέντρωση των μετάλλων αυξάνεται, τότε επέρχεται κορεσμός των ειδικών θέσεων, οδηγώντας στην κάλυψη των θέσεων εναλλαγής. Λόγω του γεγονότος ότι τα μέταλλα των μη ειδικών θέσεων είναι εναλλάξιμα με άλλα κατιόντα, θεωρείται κατά συνέπεια, ότι διαθέτουν εν δυνάμει ευκινησία.

◆ Ανόργανη και οργανική συμπλοκοποίηση

Ως «σύμπλοκο» ορίζεται μια σταθερή ομάδα ατόμων, που αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο (συνήθως μεταλλικό ιόν) και το οποίο ενώνεται με έναν ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων, τους επονομαζόμενους υποκαταστάτες (ligands), ακολουθώντας ένα συγκεκριμένο γεωμετρικό μοτίβο (π.χ. $ZnSO_4^0$, $CdHCO_3^+$, $Cr(OH)_4^-$). Αν και τα κατιόντα μετάλλων μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με ανόργανους ή και με οργανικούς υποκαταστάτες, εντούτοις, θα πρέπει να σημειωθεί, ότι το τελικό σύμπλοκο παρουσιάζει χαμηλότερο θετικό φορτίο σε σχέση με το ελεύθερο ιόν μετάλλου ή ακόμη μπορεί να είναι ουδέτερο ή και με αρνητικό φορτίο. Επιπλέον, τα σύμπλοκα που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών ιόντων

και των υποκαταστατών, μπορούν να εμφανιστούν σε δυο καταστάσεις: είτε μέσω ασθενούς προσρόφησης στην επιφάνεια των στοιχείων του εδάφους είτε μέσω ισχυρής προσρόφησης με τα ελεύθερα μεταλλικά ιόντα. Σε γενικές γραμμές, μείωση του θετικού φορτίου στο μέταλλο που έχει υποστεί συμπλοκοποίηση συνεπάγεται και μείωση της προσρόφησης σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες, με εξαίρεση την επιλεκτική προσρόφηση μετάλλων υπό διαδικασία υδρόλυσης, ως προς τα ελεύθερα δισθενή μέταλλα. Η προσρόφηση μπορεί επίσης να επηρεαστεί από τη δημιουργία συμπλόκων ανάμεσα σε μέταλλα και οργανικούς υποκαταστάτες (π.χ. χουμικά οξέα), επιδρώντας κατά συνέπεια και στην κινητικότητα των μετάλλων. Παράγοντες που επηρεάζουν την έκταση της συμπλοκοποίησης μετάλλου και διαλυτού οργανικού υλικού είναι η θερμοκρασία, το είδος και η σύσταση του εδάφους, το pH, η παρουσία κυρίαρχων κατιόντων, η ιοντική ισχύς, αλλά και η πιθανή ανταγωνιστικότητα ανόργανων επιφανειακών θέσεων δέσμευσης μετάλλων και διαλυτών οργανικών υποκαταστατών. Η προσρόφηση είναι δυνατό να ενισχυθεί ιδιαίτερα από την συμπλοκοποίηση, μέσω του σχηματισμού συμπλόκων με προσροφημένους οργανικούς υποκαταστάτες στα σωματίδια του εδάφους, αν και πειραματικά είναι εξαιρετικά δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια η διαδικασία αυτή, η οποία έχει τον καθοριστικό ρόλο στην κατακράτηση μετάλλων στα διάφορα είδη εδάφους. Για το λόγο αυτό, άλλωστε, έχει επικρατήσει η χρήση του όρου «ρόφηση» στις περιπτώσεις που ο μηχανισμός για την κατακράτηση μετάλλων παραμένει άγνωστος, προκειμένου να αποφευχθεί οποιαδήποτε εννοιολογική επιστημονική σύγχυση (US EPA, 1985; Alloway, 1995; Park et al., 2010).

◆ Κατακρήμνιση - Συνκατακρήμνιση

Με την κατακρήμνιση των μετάλλων είναι συχνά πιθανό να δημιουργηθεί στο έδαφος μια τρισδιάστατη στερεή φάση, από καθαρές (π.χ. CdCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ZnS_2) ή μικτές ενώσεις (π.χ. $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})(\text{OH})_3$, $\text{Ba}(\text{CrO}_4, \text{SO}_4)$), οι οποίες σχηματίζονται μέσω της συνκατακρήμνισης, δηλαδή, μιας χημικής ουσίας ταυτόχρονα μαζί με άλλα στοιχεία. Η συνκατακρήμνιση μπορεί να υφίσταται με διάφορες μορφές (εγκλωβισμό, προσρόφηση, σχηματισμό στερεού διαλύματος), οι οποίες κατηγοριοποιούνται ως προς τη σύνδεση μεταξύ ενός μετάλλου με τα ορυκτά συστατικά του εδάφους. Προκειμένου να σχηματιστεί ‘στερεό διάλυμα’, θα πρέπει να υπάρχει συμβατότητα των μετάλλων με τα στοιχεία των ορυκτών, ώστε να μπορούν να αντικατασταθούν τα στοιχεία αυτά στο ορυκτό. Τα μικτά στερεά που εντέλει σχηματίζονται εμπεριέχουν μεταξύ άλλων, ένυδρα οξείδια Fe και Mn, αργιλικά ορυκτά και ασβεστίτη.

Όλες οι προαναφερθείσες διεργασίες εξελίσσονται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό, σε διάφορα επίπεδα κινητικότητας και διαθεσιμότητας των μετάλλων, με βάση συγκεκριμένους παράγοντες που σχετίζονται με το εκάστοτε μέταλλο ή το περιβάλλον του εδάφους και που συνήθως λειτουργούν συνδυαστικά και όχι μεμονωμένα (Park et al., 2010). Όσον αφορά στη χημική υπόσταση ενός μεταλλικού στοιχείου, αυτή είναι καθοριστικής σημασίας για την περαιτέρω πορεία του στο εδαφικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα, η ιοντική ακτίνα είναι αυτή που θα προσδιορίσει τη διαλυτότητα και την κινητικότητα των μετάλλων, με τα μέταλλα χαμηλής

κινητικότητας να εμφανίζουν τάση προσρόφησης στις επιφάνειες εδαφικών στοιχείων και τα μέταλλα υψηλής κινητικότητας να εμφανίζουν τάση παραμονής στο εδαφικό διάλυμα (**McBride**, 1994). Αυτή η κινητικότητα των μετάλλων μπορεί να διατηρηθεί σε χαμηλά επίπεδα, όταν πρόκειται για εδάφη όπου υπάρχουν πολλές διαθέσιμες θέσεις ρόφησης ή όπου υπάρχουν οι κατάλληλες ευνοϊκές συνθήκες για κατακρήμνιση. Οι διαθέσιμες αυτές θέσεις ρόφησης παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία, από οξείδια Fe, Al και Mn, μέχρι και οργανικό υλικό σε αργιλικά και χουμικά υλικά (**Park et al.**, 2010; **McBride**, 1994). Τα οξείδια σιδήρου, αργιλίου και μαγγανίου (ένυδρα οξείδια) έχουν μέγεθος $< 2 \mu\text{m}$, είναι συνδεδεμένα με αργιλικά υλικά και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη χημική συμπεριφορά των μετάλλων στο έδαφος. Το φαινόμενο κατά το οποίο τα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου συνκατακρημνίζονται και προσροφούν κατιόντα όπως Cu, Mn, Co, Mo, Cr, V, Zn και Ni, αλλά και ανιόντα, συνδέεται με το είδος φόρτισης των οξειδίων, η οποία με τη σειρά της, έχει άμεση εξάρτηση με το pH του περιβάλλοντος και το σημείο μηδενικού φορτίου, pH_{pzc} (τιμή pH όπου η επιφανειακή φόρτιση ισούται με μηδέν). Αναφορικά με το οργανικό υλικό, αυτό βρίσκεται στο έδαφος σε διάφορα είδη και περιεκτικότητες, περιέχοντας ζωντανούς οργανισμούς, νεκρή φυτική ύλη και κολλοειδή υλικά που παράγονται από τους μικροοργανισμούς, καθώς αυτοί αποδομούν τη νεκρή φυτική ύλη. Ως οργανικό υλικό, το κολλοειδές ασκεί σημαντική επιρροή στις εδαφικές χημικές ιδιότητες και διακρίνεται σε χουμικές και μη χουμικές ουσίες. Οι χουμικές ουσίες είναι προϊόντα δευτερογενών αντιδράσεων σύνθεσης, οι οποίες διαθέτουν διάφορες επιφανειακές ενεργές ομάδες για τη ρόφηση μετάλλων και αποτελούνται από όξινους, κίτρινους ή μαύρους ηλεκτρολύτες, αναλογικά υψηλού μοριακού βάρους. Αντίθετα, οι μη χουμικές ουσίες περιέχουν αμετάβλητα βιοχημικά συστατικά, ικανά να διατηρούν την αρχική κατά τη σύνθεσή τους από ζωντανούς οργανισμούς σύνθεση, δημιουργώντας υδατοδιαλυτά σύμπλοκα με τα μέταλλα, τα οποία στη συνέχεια, αυξάνουν την κινητικότητά τους. Παρόλα αυτά, η διαθέσιμη ποσότητα οργανικού υλικού μειώνεται με το βάθος, με συνέπεια, η βασικότερη πηγή θέσεων ρόφησης να είναι τα ανόργανα (ορυκτά) συστατικά. Τα αργιλικά ορυκτά, τα οποία συνδέονται με χουμικά κολλοειδή και κατακρημνίσματα ένυδρων οξειδίων, ως προϊόντα γεωλογικής γήρανσης, ασκούν μεγάλη επιρροή στις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του μόνιμου επιφανειακού αρνητικού φορτίου τους. Το σωματιδιακό μέγεθός τους δε ξεπερνάει τα $2 \mu\text{m}$, με τα συνηθέστερα είδη τους να αποτελούν οι ιλλίτες, οι καολινίτες και οι σμεκτίτες (**US EPA**, 1985; **Alloway**, 1995; **Park et al.**, 2010).

Η κινητικότητα ενός μετάλλου μπορεί να επηρεαστεί μεταξύ άλλων από τα επίπεδα αλατότητας του εδάφους, αλλά και από την παρουσία κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα στο οποίο δύναται να υπερισχύσει η ειδική προσρόφηση έναντι άλλων διεργασιών. Στην περίπτωση αυτή, τα κατιόντα μεταλλικών ιχνοστοιχείων προσροφώνται περισσότερο συγκριτικά με άλλα ισχυρά κατιόντα (Mg, Na, Ca), όπως και τα αντίστοιχα ανιόντα των μετάλλων προσροφώνται επίσης σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με άλλα ανιόντα (π.χ. SO_4^{2-} , NO_3^-). Όταν όμως υπάρξει κορεσμός στις θέσεις ειδικής προσρόφησης, τότε οι αντιδράσεις εναλλαγής έρχονται σε θέση ισχύος,

αυξάνοντας τον εσωτερικό ανταγωνισμό των ιόντων για τις θέσεις αυτές (US EPA, 1985).

Μια άλλη σημαντική συνιστώσα με ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις ρόφησης - εκρόφησης, οξείδωσης - αναγωγής και κατακρήμνισης - διαλυτοποίησης είναι το pH του εδάφους (US EPA, 1985; Park et al., 2010), οι τιμές του οποίου κυμαίνονται σε γενικά πλαίσια από 4 έως και 8.5, αν και πειραματικά έχουν βρεθεί τιμές από 2 έως 10.5. Η ιδανική τιμή pH εδάφους για τις περισσότερες καλλιέργειες είναι 6.5 για εδάφη με μικρή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό και 5.5 για τυρφώδη εδάφη. Υπό όξινες συνθήκες, τα κατιόντα των μετάλλων εμφανίζουν αυξημένη κινητικότητα, με τις μεγάλες τιμές του pH να οδηγούν σε μείωση της βιοδιαθεσιμότητάς τους (Alloway, 1995). Από το pH εξαρτώνται επίσης και οι διεργασίες ρόφησης κατιόντων μετάλλων, λόγω της επιλεκτικής προσρόφησης των μετάλλων εκείνων που έχουν υποστεί υδρόλυση συγκριτικά με τα ελεύθερα ιόντα μετάλλων. Μείωση του pH επιφέρει μείωση του αριθμού των αρνητικών θέσεων για προσρόφηση κατιόντων και αύξηση στον αντίστοιχο αριθμό για προσρόφηση ανιόντων. Περαιτέρω μείωση του pH και προσέγγιση της όξινης περιοχής, θα σηματοδοτούσε ενδεχόμενο ανταγωνισμό κατιόντων μετάλλων με άλλα ιόντα για διαθέσιμες θέσεις που είναι μόνιμα φορτισμένες.

Όσον αφορά στην κατακρήμνιση, έχει βρεθεί ερευνητικά ότι τα διάφορα κατακρημνίσματα μετάλλων μπορούν να δημιουργηθούν μόνο σε αλκαλικές συνθήκες, με διαλυτότητα εξαρτώμενη από το pH του εδαφικού συστήματος. Από το pH εξαρτάται και η σταθερότητα των συμπλόκων στη συμπλοκοποίηση, διότι η πλειονοπία των ενεργών ομάδων των υποκαταστατών που σχηματίζουν σύμπλοκα είναι ασθενή οξέα. Όταν το έδαφος παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό, τότε οποιαδήποτε αύξηση του pH, θα μπορούσε ενδεχομένως να δημιουργήσει κινητικότητα στα μέταλλα, λόγω του σχηματισμού συμπλόκων με το διαλυμένο οργανικό υλικό. Επιπλέον, η κινητικότητα των μετάλλων μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία διαφόρων άλλων επιπρόσθετων ουσιών, ειδικά στην περίπτωση που τα μέταλλα καταλήγουν στο έδαφος μέσω της απόθεσης αποβλήτων σε αυτό, δημιουργώντας πιθανές συνθήκες, ανάλογα με το είδος αποβλήτου, ικανές να προσθέσουν στο εδαφικό διάλυμα ουσίες, οι οποίες δύνανται να επηρεάσουν θετικά ή αρνητικά την κινητικότητα των μετάλλων αυτών (US EPA, 1985).

Σημαντική πτυχή στον έλεγχο της κινητικότητας των μετάλλων αποτελεί η διαθεσιμότητα του εδάφους σε ηλεκτρόνια (δυναμικό οξειδοαναγωγής - redox), δεδομένου ότι αυτή ασκεί σημαντική επιρροή στην οξειδωτική κατάστασή τους. Συγκεκριμένα, αναγωγή υφίσταται, όταν σε μια αντίδραση οξειδο-αναγωγικού τύπου εμπλέκονται μέταλλα, μειώνεται το σθένος του μετάλλου και προσλαμβάνονται ηλεκτρόνια, ενώ κατά την οξείδωση, παρατηρείται απώλεια ηλεκτρονίων με αύξηση, όμως, του σθένους. Στις περιπτώσεις αυτές, ο βαθμός αναγωγής ή οξείδωσης καθορίζεται από τις μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής και μάλιστα, έχουν προταθεί από τους **Patrick & Mahapatra** τέσσερις κλίμακες τιμών δυναμικού οξειδοαναγωγής, οι οποίες αφορούν σε εδάφη με pH 7. Οι κλίμακες αυτές,

περιγράφουν συγκεκριμένα εύρη τιμών και έχουν ως εξής: οξειδωτικά εδάφη $> +400$ mV, εδάφη μέτρια αναγωγικά $+400$ έως $+100$ mV, αναγωγικά εδάφη $+100$ έως -100 mV, πολύ αναγωγικά εδάφη -100 έως -300 mV, με τις αναγωγικές συνθήκες να συνεισφέρουν στην επιτάχυνση της μετανάστευσης και τις οξειδωτικές εδαφικές συνθήκες να συμβάλλουν στην κατακράτηση μετάλλων στο έδαφος (**McBride**, 1994; **US EPA**, 1985; **Park et al.**, 2010).

2.1.2 Συμπεριφορά Zn στο έδαφος

Ο ψευδάργυρος (Zn) βρίσκεται στη φύση με τη δισθενή του μορφή Zn^{2+} , ενώ στο εδαφικό διάλυμα, εκτός από τη δισθενή του μορφή συναντάται και με τη μορφή των συμπλόκων ιόντων $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_2$ (Κεραμίδας, 1997). Τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούν την κύρια πηγή λύματος και εμμέσως της ύλης, ενώ δευτερεύουσα πηγή αποτελούν οι σωληνώσεις μεταφοράς και διακίνησης νερού και λυμάτων. Οι επίσημες τιμές της μέσης συγκέντρωσης ψευδαργύρου στο έδαφος, που έχουν προσδιοριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση ανάλογα με τη χώρα, κυμαίνονται από 18-106 mg/kg στα αμμώδη εδάφη και από 35-76 mg/kg στα αργιλικά εδάφη (Κουλουμπής κ.α., 2008).

Ως στοιχείο, ο ψευδάργυρος ανήκει στα κινητικά μέταλλα (ιδιαίτερα με τη μορφή Zn^{2+}), με την κινητικότητά του να αυξάνεται όσο αυξάνεται και η οξύτητα του εδάφους, καθιστώντας κατά συνέπεια, σημαντική την απορρόφηση του Zn από τα φυτά μέσω του ριζικού τους συστήματος. Αν και δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως ερευνητικά, κυριαρχεί σε γενικές γραμμές η άποψη, ότι τα φυτά προσλαμβάνουν κυρίως τον ένυδρο Zn και το Zn^{2+} (Kabata-Pendias, 2001). Η υδατοδιαλυτή και η ανταλλάξιμη μορφή του Zn είναι οι πιο εύκολα διαθέσιμες για τα φυτά, με τις υπόλοιπες μορφές του να είναι ελάχιστα ή καθόλου διαθέσιμες σε αυτά, ανάλογα τις εδαφικές συνθήκες (Adriano, 1986). Η κινητικότητα του Zn στο έδαφος μπορεί να επηρεαστεί από τον σχηματισμό χημικών ενώσεων, φυσικών ή συνθετικών, ενώ χαρακτηριστική είναι η ιδιότητα του Zn να σχηματίζει σύμπλοκα με Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- και SO_4^{2-} (Lindsay, 1979). Καθώς η παρουσία εδετικού οξέος (EDTA) μπορεί να επιφέρει μείωση στην προσρόφηση του Zn στο έδαφος, κυριαρχεί ευρέως η άποψη ότι ο Zn σχηματίζει έντονα σύμπλοκα με το EDTA, λόγω της εξαιρετικά έντονης συμπλεκτικής ικανότητας του εδετικού οξέος με τα περισσότερα μεταλλοϊόντα, μειώνοντας κατά συνέπεια τη συγγένεια μεταξύ Zn και θέσεων προσρόφησης (Elrashidi et al., 1982). Αντίθετα, παρατηρείται ασήμαντη επίδραση στην προσρόφηση Zn στην περίπτωση σχηματισμού συμπλόκων του Zn με Cl^- , NO_3^- και SO_4^{2-} , με αποτέλεσμα, η παρουσία συνθετικών χηλικών ενώσεων να διατηρεί τη μεγαλύτερη ποσότητα του Zn σε ευκίνητη μορφή. Λόγω του ότι οι μηχανισμοί συγκράτησης του Zn είναι ίδιοι με του Cu, τα φαινόμενα προσρόφησης Zn και Cu ερευνώνται επιστημονικά ως ένα φαινόμενο (Harter, 1991). Οι πιο συνηθισμένες και ευκίνητες μορφές του Zn στο εδαφικό περιβάλλον είναι τα ελεύθερα και τα συμπλοκοποιημένα ιόντα του εδαφικού διαλύματος. Η προσρόφηση του Zn^{2+} μειώνεται σε εδάφη με $pH < 7$ μέσω του ανταγωνισμού με άλλα κατιόντα, με συνέπεια να αυξάνεται η κινητικότητα και να υφίσταται έκπλυση του Zn από τα ελαφρώς όξινα εδάφη. Για μεγαλύτερες τιμές pH, η διαλυτότητα του Zn μπορεί να αυξηθεί από τα οργανικά σύμπλοκα του Zn, ενώ για αμμώδη όξινα εδάφη, η οργανική ουσία είναι το βασικό συστατικό του εδάφους με ύψιστη σημασία για τη δέσμευση του Zn, με τα οξείδια και οξυ-υδροξείδια του Al, Fe, Mn να είναι αυτά με την ελάχιστη συμβολή στη δέσμευση του Zn. Αρκετές επιστημονικές μελέτες

αναφέρουν μάλιστα, ότι το 60% της κατανομής του Zn στα εδάφη ελέγχεται από το κλάσμα της αργίλου (**Kabata-Pendias et al.**, 1995).

Όσον αφορά στην εδαφική κατανομή του Zn, αυτή ποικίλει ανάλογα με το είδος των πετρωμάτων, παρουσιάζοντας σχετικά ομοιόμορφη κατανομή στα ηφαιστειογενή πετρώματα και μικρή αύξηση στα μελανοκρατικά πετρώματα, στα αργιλώδη ιζήματα και στους αργιλικούς σχιστόλιθους (80-120 ppm), ενώ στα όξινα πετρώματα παρατηρείται μικρή μείωση στη συγκέντρωσή του (40-60 ppm). Στους ψαμμίτες και στα σιδηροανθρακικά πετρώματα οι τιμές αυτές κυμαίνονται από 10 έως 30 ppm. Η μορφή με την οποία συναντάται ο Zn είναι κυρίως ως μεμονωμένα σουλφίδια (ZnS), αν και μπορεί να υποκαταστήσει το Mg^{2+} στα πυριτικά ορυκτά (**Kabata-Pendias**, 2001).

Ο ψευδάργυρος εμφανίζει εύκολη προσρόφηση από τα οργανικά και ανόργανα συστατικά των εδαφών, οδηγώντας σε ακινητοποίησή του στους επιφανειακούς ορίζοντες στα περισσότερα είδη εδαφών, με τις μέσες ολικές συγκεντρώσεις του στην εδαφική επιφάνεια για διάφορες χώρες να κινούνται σε ένα εύρος τιμών από 17 έως 125 ppm (**Μήτσιος**, 2004). Το χαρακτηριστικό του αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, δεδομένου ότι η προσρόφηση είναι ένας βασικός παράγοντας που ελέγχει τη συγκέντρωση του Zn στα εδάφη, ο οποίος με τη σειρά του, επηρεάζεται και από άλλες παραμέτρους, όπως το pH του εδάφους, την περιεκτικότητα σε ορυκτά της αργίλου, την διαθέσιμη οργανική ουσία και τον τύπο του εδάφους. Συγκεκριμένα, τα ορυκτά της αργίλου εμφανίζουν μια ποικιλομορφία στην προσροφητική τους ικανότητα, λόγω της διαφορετικής τους I.A.K., ειδικής επιφάνειας και δομικής τους συγκρότησης, η οποία ευθύνεται για την έγκλιση των Zn^{2+} στις εσωτερικές στοιβάδες του αργιλικού ορυκτού, όταν αυτό συρρικνώνεται ή διογκώνεται λόγω της ξήρανσης ή ύγρανσής του, αντίστοιχα (**Reddy et al.**, 1974). Προκειμένου η δέσμευση του Zn από τον άργιλο να είναι αντιστρεπτή, θα πρέπει ο Zn να μην δεσμεύεται σε μη ανταλλάξιμες μορφές (**Tiller et al.**, 1962). Σε περιπτώσεις που ο ψευδάργυρος δεν είναι διαθέσιμος σε ασβεστούχα και αλκαλικά εδάφη, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι προσροφάται από ανθρακικά άλατα, ότι υφίσταται καθίζηση των υδροξειδίων του ή των ανθρακικών αλάτων του, καθώς και στο γεγονός ότι σχηματίζονται αδιάλυτα σύμπλοκα Zn-Ca (**Adriano**, 2001).

Όσον αφορά στις ανθρωπογενείς πηγές του ψευδαργύρου, αυτές συνδέονται κυρίως με τη βιομηχανία και δευτερευόντως με τις καλλιεργητικές πρακτικές. Πρόσφατες έρευνες σχετικά με τη ρύπανση των εδαφών με Zn έχουν δείξει ότι υπάρχει μια ιδιαίτερα υψηλή συσσώρευση στα επιφανειακά στρώματα των εδαφών πολλών περιοχών, με τα περισσότερα προβλήματα να σχετίζονται με τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στις μορφές του Zn. Σε κάθε περίπτωση, η εδαφική ρύπανση από Zn είναι ικανή να δημιουργήσει ένα εξαιρετικά σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα (**Kabata-Pendias et al.**, 1995).

2.1.3 Μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με μέταλλα

Η ύπαρξη σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων και ειδικότερα αυτών που σχετίζονται με τη ρύπανση του υπεδάφους και των μηχανισμών μεταφοράς και μετασχηματισμού ρύπων μέσα σε αυτό, οδήγησαν την επιστημονική κοινότητα στην εύρεση βελτιωμένων τεχνολογιών αποκατάστασης εδάφους. Οι τεχνολογίες αυτές, ανάλογα με τα κριτήρια που πληρούν, μπορούν να διακριθούν σε επιμέρους ομάδες, καθιστώντας ευκολότερη την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου ανά περίπτωση. Μια αρχική διάκριση των τεχνολογιών αυτών είναι σε *in-situ* και *ex-situ*, υποδηλώνοντας την απευθείας εφαρμογή των μεθόδων στο πεδίο (εν προκειμένω, χωρίς την απομάκρυνση του ρυπασμένου εδάφους) ή την μεταφορά του ρυπασμένου μέσου και την επεξεργασία του σε ειδικές εργαστηριακές εγκαταστάσεις, αντίστοιχα. Μια επιπλέον κατηγοριοποίηση αφορά στη διάκριση των τεχνολογιών με βάση τον τρόπο απομάκρυνσης του κάθε ρύπου, η οποία περιλαμβάνει τις φυσικές, τις χημικές, τις μεθόδους βιοεξυγίανσης, κ.α..

Μια διαφορετική εφικτή προσέγγιση είναι ως προς την επίδραση των μεθόδων αυτών στον εκάστοτε ρύπο, συμπεριλαμβάνοντας καταστάσεις, όπως την πλήρη καταστροφή του (π.χ. βιοαποικοδόμηση), την απομάκρυνσή του από το ρυπασμένο πεδίο (π.χ. τεχνολογία άντλησης εδαφικού αέρα), τη δέσμευσή του (π.χ. φυτοεξυγίανση) ή απλά τον περιορισμό του (π.χ. ενεργοί αντιδρώντες τοίχοι). Οι προϋποθέσεις που πρέπει να ληφθούν υπόψη στην επιλογή μιας μεθόδου αποκατάστασης σχετίζονται με τον τύπο και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του εκάστοτε ρύπου και του προς εξυγίανση πεδίου, τον ειδικό κάθε φορά στόχο εξυγίανσης, καθώς και το κόστος της επιλεγείσας τεχνολογίας (Γιδαράκος & Αϊβαλιώτη, 2005).

Οι μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών που έχουν ρυπανθεί με μέταλλα είναι ποικίλες και βασισμένες σε διάφορες τεχνολογίες. Οι τεχνολογίες αυτές διακρίνονται σε πέντε βασικές κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο προσέγγισης της αποκατάστασης, οι οποίες είναι: τεχνολογίες απομόνωσης (*isolation*), ακινητοποίησης (*immobilization*), μείωσης τοξικότητας (*toxicity reduction*), φυσικού διαχωρισμού (*physical separation*) και εξαγωγής (*extraction*). Συχνά, χρησιμοποιείται συνδυασμός των παραπάνω μεθόδων, δεδομένων των συνθηκών, ώστε να επιτυγχάνονται τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα (Alloway 1995; Gadd, 2010; Marques et al., 2011; Evanko & Dzombak, 1997; Guo et al., 2006; Mulligan et al., 2001).

- ◆ Τεχνολογίες απομόνωσης: Οι τεχνολογίες αυτές στοχεύουν στη μετακίνηση των ρύπων συγκρατώντας τους ουσιαστικά μέσα στα όρια μιας συγκεκριμένης περιοχής. Οι μέθοδοι που μπορούν να εφαρμοστούν σε αυτό το είδος τεχνολογίας μπορεί να είναι in-situ (π.χ. εδαφική κάλυψη) ή ακόμα να συμπεριλαμβάνουν και εκσκαφή και μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους σε ειδικό χώρο.
- ◆ Τεχνολογίες ακινητοποίησης: Αφορούν τεχνολογίες σχεδιασμένες για τη μείωση της κινητικότητας των ρύπων, μεταβάλλοντας τα φυσικά χαρακτηριστικά του ρυπασμένου εδάφους ή την τάση των ρύπων να διηθούνται σε αυτό. Κύριες τεχνολογίες της κατηγορίας αυτής είναι η στερεοποίηση, η σταθεροποίηση και η υαλοποίηση και πραγματοποιούνται τόσο in-situ, όσο και ex-situ.
- ◆ Μέθοδοι μείωσης τοξικότητας ή/και κινητικότητας: Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται ουσιαστικά στη μεταβολή της μορφής των μετάλλων μέσω χημικών ή βιολογικών πρακτικών (in-situ/ex-situ), όπως π.χ. χημικές αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής και εξουδετέρωσης, τεχνικές βιοαποκατάστασης (βιοσυσσώρευση, φυτοαποκατάσταση, κ.α.), αλλά και διάφορες βιοχημικές διεργασίες.
- ◆ Τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού: Οι τεχνολογίες αυτές εμπεριέχουν ex situ διαδικασίες, οι οποίες βασίζονται στον διαχωρισμό ρυπασμένου υλικού και (υπόλοιπου) εδάφους, χρησιμοποιώντας συνδυαστικά, συγκεκριμένες ιδιότητες των μετάλλων και του εδάφους (π.χ. μέγεθος / πυκνότητα σωματιδίων).
- ◆ Μέθοδοι εξαγωγής: Όπως προδίδει και η ονομασία τους, ως βασικό στόχο έχουν την εξαγωγή του ρυπασμένου μέρους του εδάφους είτε in-situ είτε ex-situ, όπως π.χ. η εδαφική πλύση, η ηλεκτροκινητική διεργασία, η θερμική εκρόφηση, κ.α..

Όλες οι παραπάνω μέθοδοι, παρόλο που μπορούν αν αποδώσουν εξαιρετικά αποτελέσματα, εντούτοις, συχνά είτε αναστέλλεται η εφαρμογή τους είτε εφαρμόζονται υπό περιορισμούς, εμποδίζοντας την αποκατάσταση της περιβαλλοντικής ισορροπίας. Το γεγονός αυτό, οδήγησε στην αναζήτηση και ανάπτυξη τέτοιων τεχνικών, που θα μπορούσαν εκτός από συμφέρονες να είναι και βιώσιμες. Μια από αυτές τις μεθόδους αποτελεί η *σταθεροποίηση/ακινητοποίηση* μετάλλων, στην οποία γίνεται χρήση πρόσθετων υλικών, ή αλλιώς εδαφοβελτιωτικών (Guo et al., 2006; Illera et al., 2004; Kumpiene et al., 2008; Lee et al., 2009; Marques et al., 2011; Tica et al., 2011).

2.2 Σταθεροποίηση/ακινητοποίηση μετάλλων στο έδαφος

2.2.1 Κύρια στοιχεία της μεθόδου

Η μέθοδος της σταθεροποίησης, όπως υποδηλώνει και η ονομασία της, αφορά ουσιαστικά στον περιορισμό της κινητικότητας και διαθεσιμότητας των μετάλλων στο έδαφος στοχεύοντας στη μείωση, αν όχι αποφυγή, όλων των αρνητικών επιδράσεων που τα μέταλλα επιφέρουν ως ρύποι στο περιβάλλον και στους οργανισμούς που ζουν σε αυτό (μικροοργανισμοί, ζώα, φυτά, άνθρωποι). Ο περιορισμός αυτός μπορεί να επιτευχθεί είτε χρησιμοποιώντας πρόσθετα σταθεροποιητικά υλικά απευθείας στο έδαφος (in-situ) είτε εισάγοντας εδαφοβελτιωτικά σε αυτό (Guo et al., 2006; Illera et al., 2004; Lee et al., 2009; Kumpiene et al., 2008, Tica et al., 2011). Στην πράξη, η μέθοδος της σταθεροποίησης/ακινητοποίησης, δε στοχεύει στην απομάκρυνση των ρύπων από το έδαφος, αλλά στην μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους, ώστε αυτό να μπορεί εν τέλει, να είναι διαχειρίσιμο και διαθέσιμο με ασφάλεια. Η μεταβολή αυτή, περιλαμβάνει διαδικασίες μείωσης της επικινδυνότητας του αποβλήτου ή του εδάφους, ακινητοποιώντας με χημικό τρόπο τις επικίνδυνες ενώσεις ή μειώνοντας τη διαλυτότητά τους. Κατά συνέπεια, μειώνεται η τοξικότητα των ρύπων στο περιβάλλον και ο ρυθμός μετανάστευσής τους σε αυτό, ενώ βελτιώνονται τα φυσικά εδαφικά χαρακτηριστικά (Γιδαράκος & Αϊβαλιώτη, 2005). Επιπλέον, η μέθοδος αυτή, λαμβάνει υπόψη της την χημική ποικιλομορφία των μετάλλων στο έδαφος, η οποία διαφοροποιείται κάθε φορά, ανάλογα με τις εδαφικές συνθήκες (Kumpiene et al., 2008; Marques et al., 2011), επιδιώκοντας να αυξήσει την μεταλλο-δεσμευτική ικανότητα του εδάφους, χωρίς όμως να αλλάξει τα ποσοστά συγκέντρωσης των μετάλλων αυτών (Illera et al., 2004; Marques et al., 2011; Tica et al., 2011). Η ακινητοποίηση αυτή των μετάλλων πραγματοποιείται μέσω ειδικών μηχανισμών, συμπεριλαμβανομένων της εναλλαγής κατιόντων, της προσρόφησης, της επιφανειακής συμπλοκοποίησης και της κατακρήμνισης και συνκατακρήμνισης, οι οποίοι επηρεάζονται από παραμέτρους, όπως την οξύτητα του εδαφικού διαλύματος και την περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό και αργιλικά ορυκτά.

Ουσιαστικά, τα εδαφοβελτιωτικά ακινητοποίησης επεμβαίνουν περισσότερο ή λιγότερο (ανάλογα με τη φύση κάθε υλικού) σε μια από αυτές τις παραμέτρους, προκειμένου να ικανοποιήσουν το σκοπό χρήσης τους (Guo et al., 2006; Janos et al., 2010; Kumpiene et al., 2008; Lee et al., 2009; Udeigwe et al., 2011). Τα εδαφοβελτιωτικά αυτά απαντώνται σε ένα μεγάλο εύρος υλικών και μπορεί να είναι οργανικά, ανόργανα (ή και συνδυασμός τους) ή ακόμα και αστικά, βιομηχανικά ή αγροτικά απόβλητα. Μερικά από τα πιο γνωστά και ευρέως χρησιμοποιούμενα τέτοια υλικά των τελευταίων χρόνων είναι τα παρακάτω (Alburquerque et al., 2010; Alloway, 1995; Alvarenga et al., 2008; Bolan et al., 2003a; Bolan et al., 2003b; Cao et al., 2009; Florido et al., 2011; Guo et al., 2006; Hilber & Bucheli, 2010; Illera et al., 2004; Janos et al., 2010; Kumpiene et al., 2008; Lee et al., 2009; Lothenbach et al., 1998; Marques et al., 2011; Navarro et al., 2011; Park et al., 2010; Querol

et al., 2006; Tica et al., 2011; Udeigwe et al., 2011; US EPA, 2007; Walker et al., 2004):

- Ανόργανα υλικά: Τα πιο διαδεδομένα υλικά σε αυτήν την κατηγορία είναι αυτά με βάση το ασβέστιο, όπως π.χ. CaO , Ca(OH)_2 , CaMgCO_3 και CaCO_3 , το αργίλιο, π.χ. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, AlCl_3 , $\text{Al(NO}_3)_3$, τον σίδηρο, π.χ. οξείδια σιδήρου, καθώς και φωσφορικές ενώσεις, ανθρακικές ενώσεις, βιομηχανικά υποπροϊόντα, σκωρίες, απόβλητα από τσιμεντοβιομηχανίες, αδρανή υλικά, απόβλητα λατομείου, προϊόντα καύσης άνθρακα και διάφορα άλλα ορυκτά (γκαιτίτης, διατομίτης, φερριωδρίτης, κ.α.). Η χρήση υλικών φωσφορικής και ασβεστολιθικής προέλευσης προτιμάται κυρίως για τη ρύθμιση του εδαφικού pH, συνήθως σε αλκαλικές τιμές, προκειμένου να μειωθεί τόσο η διαθεσιμότητα όσο και η τοξικότητα των μετάλλων (US EPA, 2007). Η ασβέστωση του εδάφους (liming) είναι η πιο συχνά εφαρμοζόμενη τεχνική που οδηγεί σε αλκαλικά pH, ενισχύοντας με τον τρόπο αυτό όχι μόνο την ποιότητα του εδάφους, αλλά και την συμπλοκοποίηση ή κατακρήμνιση μετάλλων, ενώ η προσροφητική ικανότητα του εδάφους ενισχύεται συνήθως με την προσθήκη συγκεκριμένων υλικών, όπως τα βιομηχανικά ορυκτά και τα ασβεστολιθικά υλικά, τα οποία αυξάνουν τα επίπεδα της ικανότητας εναλλαγής κατιόντων (CEC) (Alloway, 1995; Bolan et al., 2003b; Guo et al., 2006; Illera et al., 2004; Janos et al., 2010; McBride, 1994). Αξίζει να σημειωθεί ότι η άσβεστος δύναται να αντιμετωπίσει επιτυχώς όχι μόνο ανόργανους, αλλά και οργανικούς ρύπους, με χαρακτηριστικό παράδειγμα, την προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου σε εδάφη ρυπασμένα από πετρελαιοειδή. Στην περίπτωση αυτή, το οξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με το νερό, οδηγώντας στον μικροεγκλωβισμό των πετρελαιοειδών από το υδροξείδιο του ασβεστίου, παράγοντας όμως, θερμότητα, ικανή να προκαλέσει την εξάτμιση κάποιων χρήσιμων πτητικών συστατικών του εδάφους, αχρηστεύοντας πρακτικά το έδαφος για αγροτική χρήση (Γιδαράκος & Αϊβαλιώτη, 2005).
- Οργανικά υλικά: Σε αυτά, συμπεριλαμβάνονται οι ιλύες από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, οικιακά και γεωργικά απόβλητα, κομπόστ διαφόρων ειδών, αγροτικά υποπροϊόντα, βιοστερεά, αστικά απορρίμματα σε στερεή μορφή, ενεργός άνθρακας, κοπριές ζώων, χουμικές ενώσεις που προέρχονται από το έδαφος, λιγνίτης, τύρφη, κ.α. Από αυτά, η ιλύς από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, αλλά και διάφορα είδη κομπόστ είναι τα υλικά που κυρίως χρησιμοποιούνται ως εδαφοβελτιωτικά, με σκοπό να βελτιωθούν οι ιδιότητες και η ποιότητα του εδάφους και επιπλέον να ενισχυθεί αυτό με θρεπτικά συστατικά (Guo et al., 2006; US EPA, 2007). Επίσης, η οργανική άργιλος ενδείκνυται για τη δέσμευση οργανικών συστατικών πριν την εφαρμογή της μεθόδου της σταθεροποίησης. Αν και ασθενής προσροφητής οργανικών ρύπων, εντούτοις, όταν αντικατασταθούν τα ανόργανα με οργανικά κατιόντα, η οργανική άργιλος μετατρέπεται σε έναν εξαιρετικό προσροφητή οργανικών ρύπων (Γιδαράκος & Αϊβαλιώτη, 2005).

Όσον αφορά στην επιλογή του κατάλληλου εδαφοβελτιωτικού δεν είναι μια απλή και εύκολη διαδικασία, δεδομένου ότι θα πρέπει να ληφθούν πολλοί παράγοντες υπόψη, με τους τρεις βασικότερους να σχετίζονται με τη διαθεσιμότητα του εδαφοβελτιωτικού υλικού, το είδος του ρύπου και το κόστος του υλικού (**Udeigwe et al.**, 2011), ενώ ο ιδιαίτερα σημαντικός τρόπος εφαρμογής του εξαρτάται από το είδος του υλικού και την περιεκτικότητά του σε υγρασία (**US EPA**, 2007). Επιπλέον, θα πρέπει να έχει εκ των προτέρων εκτιμηθεί ο χρόνος δράσης των πρόσθετων υλικών, η μεταβολή του όγκου του εδάφους που πρόκειται να υποστεί την εν λόγω επεξεργασία, το είδος ανάμιξης υλικών (συνεχής ή διαλείπουσα), η παραγωγή θερμότητας και αερίων, καθώς και όλα εκείνα τα αναγκαία μέτρα που πρέπει να ληφθούν για λόγους προετοιμασίας και ασφάλειας (**Γιδαράκος & Αϊβαλιώτη**, 2005). Προκειμένου μια εδαφοβελτιωτική διαδικασία να είναι επιτυχής, θα πρέπει να επιδιώκεται ομοιογενή κατανομή των βελτιωτικών υλικών στο υπό βελτίωση πεδίο, προκαλώντας την ελάχιστη δυνατή διαταραχή στο υπάρχον οικοσύστημα (**Hilber & Bucheli**, 2010).

Ως μέθοδος, η σταθεροποίηση/ακινητοποίηση με εδαφοβελτιωτικά αποτελεί την ευρέως χρησιμοποιούμενη πρακτική για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών παρουσιάζοντας πολύ βασικά πλεονεκτήματα, αλλά και αναπόφευκτα κάποια μειονεκτήματα. Στα πλεονεκτήματα συγκαταλέγονται η εφαρμογή της σε σχεδόν όλα τα είδη εδαφών, ο μικρός απαιτούμενος χρόνος εξυγίανσης (**Γιδαράκος & Αϊβαλιώτη**, 2005), η απλότητα και αποτελεσματικότητα της μεθόδου, η δυνατότητα εφαρμογής της in-situ χωρίς την απαραίτητη χρήση ειδικού εξοπλισμού, η διαθέσιμη ποικιλία υλικών (οργανικών και ανόργανων), η δυνατότητα επαναξιοποίησης αποβλήτων ως εδαφοβελτιωτικά, η γρηγορότερη απόδοση σε σχέση με άλλες μεθόδους, η θετική επίδρασή της στις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, η δυνατότητα συνδυασμού της με άλλες μεθόδους, η λογική σχέση κόστους - απόδοσης και το γεγονός ότι πρόκειται για μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο, δεδομένου ότι όχι μόνο δε μεταφέρει ρύπανση από περιοχή σε περιοχή, αλλά δεν απελευθερώνει επιπρόσθετους ρύπους, όπως συμβαίνει για παράδειγμα, κατά την εκσκαφή (**Alburquerque et al.**, 2010; **Florido et al.**, 2011; **Guo et al.**, 2006; **Hilber and Bucheli**, 2010; **Illera et al.**, 2004; **Lee et al.**, 2009; **Lin & Zhou**, 2009; **Marques et al.**, 2011; **Querol et al.**, 2006; **Tica et al.**, 2011; **Udeigwe et al.**, 2011; **US EPA**, 2007; **van Herwijnen et al.**, 2007).

Στα μειονεκτήματα της τεχνολογίας αυτής, περιλαμβάνονται η αδυναμία της για ικανοποιητική αντιμετώπιση των οργανικών ρύπων, δεδομένης της υφιστάμενης δυσκολίας ακινητοποίησής τους (**Γιδαράκος & Αϊβαλιώτη**, 2005), η αρνητική επίδραση του εδαφοβελτιωτικού υλικού στις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, σε περίπτωση υπερεισαγωγής του σε αυτό, η ύπαρξη έντονης οσμής των οργανικών εδαφοβελτιωτικών υλικών, η οποία δυσχεραίνει την εφαρμογή της κοντά σε κατοικημένες περιοχές, η ιδιότητα συγκεκριμένων οργανικών υλικών να μειώνουν τα θρεπτικά συστατικά σε φυτά και μικροοργανισμούς, η πιθανότητα απελευθέρωσης μετάλλων από κάποια οργανικά βελτιωτικά σε οργανισμούς του περιβάλλοντος ή σε υπόγεια ύδατα, η απαίτηση για μακροχρόνια παρακολούθηση του υπό αποκατάσταση πεδίου μετά την εφαρμογή της μεθόδου, καθώς και το κόστος που συνεπάγεται μια

τέτοια παρακολούθηση. Η ύπαρξη αυτών των μειονεκτημάτων έχει ωθήσει τους ειδικούς σε περαιτέρω έρευνες σχετικά με την επεξεργασία των οργανικών εδαφοβελτιωτικών που δημιουργούν τα προβλήματα αυτά, με τη μετατροπή των υλικών αυτών σε biochar μέσω πυρόλυσης, να αποτελεί έναν από τους τρόπους επεξεργασίας.

2.2.2 Biochar

2.2.2.1 Προέλευση και χαρακτηριστικά

Το biochar ορίζεται ως «κάρβουνο (βιομάζα που έχει υποστεί πυρόλυση σε συνθήκες περιβάλλοντος μηδενικής ή χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο) για το οποίο, χάρη στις έμφυτες ιδιότητές του, υπάρχει επιστημονική συναίνεση ότι η εφαρμογή του στο έδαφος σε συγκεκριμένη θέση αναμένεται να δεσμεύσει άνθρακα με βιώσιμο τρόπο και ταυτόχρονα να βελτιώσει τις λειτουργίες του εδάφους (στο παρόν και στο μέλλον), αποφεύγοντας βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες επιβλαβείς επιδράσεις στο ευρύτερο περιβάλλον, καθώς και στην υγεία ανθρώπων και ζώων». Συνήθως, πιο απλουστευμένα, ορίζεται ως: «κάρβουνο προς εφαρμογή σε εδάφη» (**Verheijen et al., 2010**).

Είναι ένα οργανικό υλικό που παράγεται μέσω της πυρόλυσης πρώτων υλών (βιομάζας) που έχουν ως βασικό στοιχείο τον άνθρακα. Το αποτέλεσμα είναι ένα πορώδες, χαμηλής πυκνότητας και πλούσιο σε άνθρακα υλικό (**Verheijen et al., 2010; Beesley et al., 2011**), το οποίο περιγράφεται καλύτερα ως «εδαφοβελτιωτικό». Παρόλο που έχουν προταθεί πολλές διαφορετικές πρώτες ύλες για την παραγωγή biochar (συμπεριλαμβανομένου ξύλου, υπολειμμάτων καλλιέργειών και κοπριάς), η καταλληλότητά τους για κάθε εφαρμογή εξαρτάται από έναν αριθμό χημικών, φυσικών, περιβαλλοντικών, καθώς και οικονομικών και υλικοτεχνικών παραμέτρων (**Verheijen et al., 2010**).

Η προέλευση του biochar συνδέεται με τους αρχαίους πληθυσμούς των Αμερινδιανών στη περιοχή του Αμαζονίου, γνωστή σε τοπικό επίπεδο ως «Terra Preta de Indio» (στα πορτογαλικά: terra=γη, preta=μαύρη), όπου ανθρακοποιημένο οργανικό υλικό μαζί με άλλα οργανικά ή ανόργανα υλικά, πιθανόν να είχαν προστεθεί στο έδαφος από τους ιθαγενείς με σκοπό τη βελτίωση της γονιμότητάς του. Τέτοιου είδους εδάφη έχουν βρεθεί και στην Ευρώπη, όπου οργανική ύλη (τύρφη, κοπριά) είχε προστεθεί στο έδαφος για τον ίδιο λόγο. Η παρουσία ανθρακοποιημένης οργανικής ύλης φαίνεται όμως να είναι περιορισμένη έως και ανύπαρκτη. Επιπλέον, ανθρακοποιημένα οργανικά υλικά προερχόμενα από πυρκαγιές (πυρογενής μαύρος άνθρακας) έχουν βρεθεί σε πολλά εδάφη σε όλο τον κόσμο και στην Ευρώπη, όπου ο άνθρακας στη συγκεκριμένη μορφή αποτελεί μεγάλο μέρος του συνολικού οργανικού άνθρακα του εδάφους (**Ahmad et al., 2014; Verheijen et al., 2010**).

Η διαδικασία παραγωγής biochar είναι η θερμοχημική αποσύνθεση βιομάζας σε εύρος θερμοκρασιών 200 – 900 °C με την παρουσία ελάχιστου οξυγόνου (ιδανικά απουσία οξυγόνου) η οποία είναι κοινώς γνωστή ως πυρόλυση. Η διαδικασία της πυρόλυσης, ανάλογα με το χρόνο παραμονής του υλικού και τη θερμοκρασία, διαχωρίζεται σε γρήγορη, ενδιάμεση και αργή. Γρήγορη πυρόλυση με πολύ σύντομο χρόνο παραμονής (< 2 s) πραγματοποιείται συνήθως για την παραγωγή βιο-ελαίου από βιομάζα, αποδίδοντας έως και 75% βιο-έλαιο. Αργή και ενδιάμεση πυρόλυση με χρόνο παραμονής από λίγα λεπτά έως και αρκετές ώρες ή ακόμη και ημέρες γενικά

ευνοούν την παραγωγή biochar. Η αεριοποίηση είναι μια διαφορετική διαδικασία από την πυρόλυση. Στην περίπτωση αυτή, η βιομάζα καίγεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) και σε συνθήκες ελεγχόμενου οξυγόνου και/ή ατμού και μετατρέπεται σε αέρια πλούσια σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Το παραγόμενο μίγμα αερίων είναι γνωστό ως συνθετικό αέριο (syngas) (Ahmad et al., 2014). Κατά την πυρόλυση περίπου το 50% του άνθρακα που περιέχεται στην αρχική πηγή βιομάζας μπορεί να συγκρατηθεί μέσα στο παραγόμενο biochar, ωστόσο τα ποσοστά ανάκτησης εξαρτώνται από την εκάστοτε συνολική διαδικασία πυρόλυσης (Atkinson et al., 2010).

Πίνακας 1: Διαδικασίες πυρόλυσης και κατανομή προϊόντων (Ahmad et al., 2014)

Διαδικασία	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)	Χρόνος παραμονής	Προϊόντα (%)		
			Υγρά (βιο-έλαιο)	Στερεά (biochar)	Αέρια (syngas)
Γρήγορη πυρόλυση	300 - 1000	Σύντομος ($< 2\text{ s}$)	75	12	13
Ενδιάμεση πυρόλυση	~ 500	Μέτριος (10 – 20 s)	50	25	25
Αργή πυρόλυση	100 - 1000	Μεγάλος (5 – 30 min)	30	35	35
Αεριοποίηση	> 800	Μέτριος (10 – 20 s)	5	10	85

Τα χαρακτηριστικά του biochar επηρεάζονται κυρίως από τη θερμοκρασία πυρόλυσης και τη βιομάζα. Υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης συνήθως συνεπάγονται αύξηση της ειδικής επιφάνειας του biochar και του τμήματός του που έχει εξανθρακωθεί, καθώς και του μικροπορώδους και της υδροφοβικότητας, με αποτέλεσμα την υψηλή ικανότητα ρόφησης των οργανικών ρύπων (π.χ. φυτοφάρμακα). Αντίθετα, biochar που έχουν δημιουργηθεί από χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης είναι καταλληλότερα για την απομάκρυνση ανόργανων/πολικών οργανικών ρύπων μέσω των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης και της κατακρήμνισης. Biochar που προέρχονται από διαφορετικές πρώτες ύλες εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες όπως η ειδική επιφάνεια, το πορώδες και το σύνολο των λειτουργικών ομάδων οι οποίες είναι σημαντικές σχετικά με την επίδραση του biochar (Tang et al., 2013; Ahmad et al., 2014). Ωστόσο, εξαιτίας της περιπλοκότητας του συστήματος έδαφος – νερό στη φύση, η αποτελεσματικότητα των biochar στην αποκατάσταση διαφόρων οργανικών/ανόργανων ρύπων παραμένει αβέβαιη (Ahmad et al., 2014).

Όσον αφορά στις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες, μπορεί να γίνει ο εξής διαχωρισμός: α) πρωταρχικά παραγόμενη βιομάζα ως πηγή βιο-ενέργειας και biochar και β) υποπροϊόντα – απόβλητα αποτελούμενα από βιομάζα (**Ahmad et al.**, 2014). Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή biochar περιλαμβάνουν μεγάλο εύρος οργανικών υλικών, τα οποία μπορεί να είναι και απόβλητα. Ορισμένα παραδείγματα είναι αγροτικά, αγρο-βιομηχανικά και αστικά απόβλητα, όπως ξύλο, φλοιός δέντρων, υπολείμματα καλλιεργειών, απόβλητα ελαιοτριβείων, απόβλητα πτηνοτροφείων, κοπριές, ιλύες, φλοιός σιταριού, κελύφη καρυδιών, χαρτοπολτός, άλλα λιγνοκυτταρινικά υλικά, κόμποστ, φύκια, υδρόβια φυτά, κ.α.. Η καταλληλότητα ενός υλικού ως πρώτη ύλη για την παραγωγή biochar εξαρτάται από χημικές, φυσικές, περιβαλλοντικές, καθώς και οικονομικές και υλικοτεχνικές παραμέτρους. Επιπρόσθετα, η διαθεσιμότητα κάποιου υλικού, καθώς και ο τόπος και η χρονική περίοδος όπου θα είναι διαθέσιμο, καθορίζει και την οικονομική αξία και βιωσιμότητα ενός biochar. Σχετικά με αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση αποβλήτων για την παραγωγή biochar αποτελεί μια συμφέρουσα επιλογή, δεδομένου ότι υπάρχουν σε μεγάλη αφθονία και ποικιλία και επιπλέον, με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση των προβλημάτων διαχείρισής τους. Ακόμα, σε σχέση με άλλες τεχνολογίες και μεθόδους διαχείρισης αποβλήτων, όπως η διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων, η αναερόβια χώνευση και η κομποστοποίηση, η παραγωγή biochar φαίνεται να είναι πιο συμφέρουσα. Αυτό επειδή οι προαναφερόμενες τεχνολογίες ενδεχομένως να προκαλούν την απελευθέρωση ρύπων, είτε κατά τη διάρκειά τους, είτε μέσω των τελικών προϊόντων τους. Ο συνδυασμός βιολογικών διεργασιών και πυρόλυσης φαίνεται η πλέον συμφέρουσα επιλογή, αφού ταυτόχρονα μπορούν να παράγονται χρήσιμα υλικά (π.χ. biochar, χημικές ουσίες) και ενέργεια (**Barrow**, 2012; **Beesley et al.**, 2011; **Joseph et al.**, 2007; **Kwapinski et al.**, 2010; **Lehmann**, 2007; **Verheijen et al.**, 2010).

Το biochar είναι ένα ανθρακούχο υλικό το οποίο περιέχει πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες με μία σειρά από άλλες λειτουργικές ομάδες. Η μοριακή δομή των biochar υποδηλώνει ένα μεγάλο βαθμό χημικής και μικροβιακής σταθερότητας. Ένα βασικό φυσικό χαρακτηριστικό των περισσότερων biochar είναι η εξαιρετικά πορώδης δομή και η μεγάλη ειδική επιφάνεια. Η πορώδης δομή, για κάποια από τα biochar, συνήθως περιέχει σημαντικές ποσότητες εκχυλίσμων χουμικών και φουλβικών οξέων. Η ετερογενής σύνθεση των biochar σημαίνει ότι οι επιφάνειές τους μπορεί να εμφανίζουν υδρόφιλες, υδρόφοβες, όξινες και βασικές ιδιότητες, οι οποίες συμβάλλουν στην ικανότητά τους να αντιδρούν με ουσίες του εδαφικού διαλύματος. Η ποικιλία στις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους εξαρτάται από το υλικό που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, τη διαθεσιμότητα οξυγόνου και τις θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (**Agrafioti et al.**, 2014; **Atkinson et al.**, 2010).

Η προσθήκη του biochar στο έδαφος μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στο pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την κατιοντεναλλακτική ικανότητα και τα επίπεδα των θρεπτικών συστατικών, ιδίως του φωσφόρου και του καλίου (**Atkinson et al.**, 2010).

Πολυάριθμες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί αξιολογώντας τις θετικές επιδράσεις του biochar όσον αφορά στην απόδοση και ανάπτυξη των καλλιεργειών, καθώς και την παραγωγή και ποιότητα των εδαφών. Οι περισσότερες αποδίδουν τη θετική ανταπόκριση των καλλιεργειών στις έμμεσες επιδράσεις του biochar στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών όπως η βελτίωση της κατιοντεναλλακτικής ικανότητας των εδαφών η οποία αυξάνει τη γονιμότητά τους και η μείωση της οξύτητας των εδαφών και των αναγκών τους σε θρεπτικά συστατικά. Ακόμη πολύ συχνά γίνεται αναφορά για την αύξηση στο pH του εδάφους που προκαλείται από την ενσωμάτωση του biochar ιδιαίτερα σε όξινα εδάφη. Ένας άλλος παράγοντας που συμβάλλει στην αυξημένη απόδοση των καλλιεργειών είναι η διατήρηση της υγρασίας (αυξημένη διαθεσιμότητα νερού στο έδαφος), η οποία επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και κάλυψη του εδάφους, την εξατμισοδιαπνοή και την εξάτμιση (Ventura et al., 2012).

2.2.2.2 Χρησιμότητα

Ο σκοπός της εφαρμογής του biochar στο έδαφος είναι, αφενός η μείωση του έντονου φαινομένου του θερμοκηπίου με τη δέσμευση του άνθρακα στο έδαφος (σε σταθερή μορφή) και αφετέρου η ταυτόχρονη βελτίωση της ποιότητας και γονιμότητάς του, καθώς και άλλων διεργασιών και λειτουργιών του οικοσυστήματος (**Verheijen et al., 2010; Lehmann et al., 2011**).

Το biochar είναι πλέον ευρέως γνωστό ως εδαφοβελτιωτικό και η χρήση του αυξάνεται συνεχώς σε παγκόσμια κλίμακα. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι το biochar είναι αποτελεσματικό: στη βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους και στην ενίσχυση της γονιμότητάς του αφού συμβάλλει στην διατήρηση της υγρασίας και των θρεπτικών συστατικών και στη βελτίωση της μικροβιακής δραστηριότητας, με αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικότητας των καλλιεργειών. Ακόμη, θεωρείται πως μπορεί να ενισχύσει ακόμη και την αντοχή των καλλιεργειών σε ασθένειες. Πρόσφατα άρχισε να χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση εδαφών με μέταλλα και οργανικούς ρύπους. Οι μηχανισμοί είναι: ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση και κατακρήμνιση στην περίπτωση των μετάλλων και επιφανειακή προσρόφηση, διαμερισμός και παγίδευση στην περίπτωση των οργανικών ρύπων (**Tang et al., 2013**). Πιο αναλυτικά:

Δέσμευση άνθρακα

Η διαδικασία δέσμευσης του άνθρακα κατόπιν προσθήκης του biochar στο έδαφος βασίζεται στην ιδιαίτερη συμπεριφορά του άνθρακα που εκ των προτέρων είχε δεσμευτεί στα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης, να αποκτά σταθερή δομή, κατά τη διάρκεια παραγωγής biochar, η οποία επιτυγχάνεται με την πυρόλυση φυτικών υλικών (**Verheijen et al., 2010**). Σύμφωνα με έγκυρες επιστημονικές εκτιμήσεις, έχει υπολογιστεί ότι η μετατροπή αυτή του άνθρακα βιομάζας σε άνθρακα biochar (μέσω απανθράκωσης της βιομάζας) είναι ικανή να δεσμεύσει πάνω από το ήμισυ της αρχικής ποσότητας του άνθρακα σε στερεή δομή, με τα παραγόμενα biochar να έχουν διπλάσια περιεκτικότητα σε άνθρακα από την αρχική ποσότητα βιομάζας. Εν προκειμένω, ο άνθρακας στο biochar εμφανίζει μια αξιοσημείωτη σταθερότητα, δεδομένου ότι σε αυτή τη μορφή είναι ιδιαίτερα δύσκολο να αποδομηθεί είτε με βιολογικές είτε με χημικές διεργασίες (**Brakels et al., 2010; Kwapinski et al., 2010; Lehmann, 2007**), παραμένοντας στην κατάσταση αυτή για χιλιάδες χρόνια, μειώνοντας πρακτικά την επανεμφάνιση του CO₂ στην ατμόσφαιρα, σε αντίθεση με τον άνθρακα στα φυτά, ο οποίος διατηρείται μόλις για μερικές δεκάδες χρόνια. Μια τέτοια προοπτική, θα μπορούσε να αποτελέσει μελλοντικά μια ελπιδοφόρα λύση στην αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου (**Barrow, 2012; Brakels et al., 2010; Verheijen et al., 2010**).

Σε περιπτώσεις όπου απαιτείται δέσμευση μεγάλων ποσοτήτων άνθρακα, θα μπορούσε να εφαρμοστεί ένας συνδυασμός πυρόλυσης και ταυτόχρονης αποθήκευσης καυσασερίων, μετατρέποντάς τα σε χρήσιμες μορφές ενέργειας, όπως ηλεκτρισμό, θερμότητα, υδρογόνο ή βιοκαύσιμα. Με τη μέθοδο της πυρόλυσης είναι

δυνατό να δημιουργηθεί πηγή μηδενικών εκπομπών άνθρακα, εφόσον χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη πρώτη ύλη, αλλά και να μετατραπεί η βιοενέργεια σε τέτοια μορφή (με την προϋπόθεση ότι το biochar επαναεισάγεται στο έδαφος), ώστε να αξιοποιείται στη βιομηχανία, π.χ. σε γεννήτριες παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, δημιουργώντας μια βιομηχανική διαδικασία αρνητικών εκπομπών άνθρακα (carbon-negative) (**Barrow, 2012; Lehmann, 2007**). Μετά την εφαρμογή του biochar στο έδαφος είναι πιθανό να αυξηθεί η βιομάζα που επηρεάζεται από αυτό (φυτά, μικροοργανισμοί), δεσμεύοντας επιπλέον ποσότητα άνθρακα (**Brakels et al., 2010**).

Επίδραση στην ποιότητα του εδάφους

Ερευνητικά έχει διαπιστωθεί ότι η εφαρμογή του biochar επιφέρει θετικές επιδράσεις στην ποιότητα του εδάφους, αναζωογονώντας τη μικροχλωρίδα και πανίδα του. Μια σημαντική διαφορά του από τα υπόλοιπα οργανικά υλικά είναι ότι έχει την ικανότητα να διατηρείται στη σωματιδιακή του μορφή μέσα στο έδαφος για μακροχρόνια διαστήματα, ευνοώντας κάθε βιολογική διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε αυτό. Επιπλέον, η πορώδης δομή των σωματιδίων του, δημιουργεί πρακτικά μικρούς εσωτερικούς χώρους, οι οποίοι μπορούν να φιλοξενήσουν μικροοργανισμούς, να προστατέψουν οργανικό υλικό ή ακόμη και να λειτουργήσουν ως μέσα κατακράτησης θρεπτικών συστατικών και νερού. Παρά τις ελπιδοφόρες προβλέψεις για την περαιτέρω αξιοποίηση του biochar ως εργαλείο βελτίωσης της ποιότητας του εδάφους, δε λείπουν και οι αντιδιαμετρικές επιστημονικές θέσεις ως προς τη χρήση του, οι οποίες μάλιστα, υποστηρίζονται και από αντίστοιχες πειραματικές μελέτες που έχουν δείξει αντίθετα από τα προαναφερόμενα αποτελέσματα (**Barrow, 2012; Lehmann et al., 2011; Verheijen et al., 2010**).

Γενικότερα, όπως έχει αποδειχθεί μέσα από σχετικά πειράματα, οι λειτουργικές ιδιότητες και η επιφανειακή χημεία του biochar μπορούν να μεταβληθούν από την φωτοχημική και μικροβιακή διάσπαση που λαμβάνει χώρα σε μη επεξεργασμένα εδάφη, με το ρυθμό βιολογικής αποδόμησης, να είναι αισθητά μικρότερος συγκριτικά με αυτόν της αβιοτικής αποδόμησης και να επηρεάζεται μεταξύ άλλων και από τη θερμοκρασία παραγωγής του biochar (**Verheijen et al., 2010**). Οι περισσότερες πάντως μελέτες αναφορικά με τη χρήση του biochar στο έδαφος, συγκλίνουν στην άποψη, ότι το biochar κατέχει έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην φυτική ανάπτυξη, αποτελώντας μια ευοίωνη προοπτική στον τομέα της γεωργίας (**Kwapinski et al., 2010; Major, 2009**). Η θετική αυτή στάση ενισχύεται από τις εδαφοβελτιωτικές ικανότητες του biochar, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται η αύξηση pH του εδάφους και η αυξημένη κατακράτηση ύδατος και θρεπτικών ουσιών, μέσω της προσρόφησης κατιόντων (**Lehmann et al., 2011; Verheijen et al., 2010**). Αν και υφίσταται η πιθανότητα, η υψηλή ικανότητα κατακράτησης θρεπτικών συστατικών να οφείλεται στην οξείδωση αρωματικών ομάδων, εντούτοις, δεν εγείρεται κάποια ανησυχία, δεδομένου ότι η διαδικασία αυτή είναι μακροπρόθεσμη (**Kwapinski et al., 2010**).

Επίδραση στην ακινητοποίηση ρύπων - μετάλλων

Πέρα από τα προαναφερθέντα θετικά οφέλη της εφαρμογής του biochar στο έδαφος, θα πρέπει να αναφερθεί η αξιοσημείωτη ικανότητα του biochar να ακινητοποιεί τους οργανικούς και ανόργανους ρύπους, μειώνοντας πρακτικά την κινητικότητα και διαθεσιμότητά τους, μέσα από διαδικασίες που έχουν άμεση εξάρτηση από τις ιδιότητες των υλικών και το είδος ρύπου. Ενδεικτικά, στην περίπτωση μερικής απανθράκωσης του biochar, η δομή του διαμορφώνεται από διαφορετικές ποσότητες απανθρακωμένου και άμορφου υλικού, οι οποίες θα αλληλοεπιδρούν με τους ρύπους με τον ίδιο τρόπο που αλληλοεπιδρούν με το οργανικό υλικό του εδάφους. Επίσης, κατά την αποδόμηση του biochar από τις διάφορες διεργασίες του εδάφους, πιθανώς να διαταραχθεί η ισορροπία μεταξύ των σχηματιζόμενων συμπλόκων του και του εκάστοτε ρύπου, υποδεικνύοντας την εξάρτηση του biochar από τις εκάστοτε εδαφικές συνθήκες, καθιστώντας το ανά περίπτωση κατάλληλο ή ακατάλληλο για εφαρμογή (Beesley et al., 2011).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ικανότητα δέσμευσης ρύπων των biochar, η οποία εκτιμάται ότι αυξάνεται αναλογικά με τον βαθμό απανθράκωσής τους. Υψηλός βαθμός απανθράκωσης συνεπάγεται αύξηση της ειδικής επιφάνειάς τους και μείωση της περιεκτικότητάς τους σε άμορφο οργανικό υλικό. Από την άλλη, η γήρανση των biochar είναι πιθανό να επιφέρει μείωση στην ικανότητα προσρόφησής τους σε ρύπους, αν και υφίσταται η δυνατότητα αποκατάστασης της ικανότητας αυτής, εξυπηρετώντας εναλλακτικές χρήσεις, π.χ. ως μέσο μεταφοράς μικροοργανισμών για επαναφορά της ισορροπίας σε περιοχές όπου οι πληθυσμοί μικροβίων υπολείπονται ποσοτικά. Όσον αφορά στα ζιζανιοκτόνα, έχει διατυπωθεί η άποψη ότι η προσθήκη biochar στο έδαφος περιορίζει μεν, τη διαθεσιμότητά τους στα φυτά, από την άλλη όμως, αυξάνει την απαίτηση για εφαρμογή περαιτέρω ζιζανιοκτόνου, προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη αποτελεσματικότητα του φαρμάκου. Επίσης, η ρόφηση των οργανικών υλικών σε μορφή biochar αυξάνει τον χρόνο διατήρησής τους στο έδαφος λόγω συσσώρευσης, αποκλείοντας τη δυνατότητα βιοαποδόμησης από τους μικροοργανισμούς (Beesley et al., 2011; Verheijen et al., 2010).

Αναφορικά με τα μέταλλα, η συμπεριφορά των biochar είναι τέτοια, ώστε μειώνουν την διαθεσιμότητα των μετάλλων, μέσω της συμπλοκοποίησης των ιόντων τους. Η ακινητοποίηση μετάλλων με ταυτόχρονη παρουσία biochar στο έδαφος είναι πιθανή και εξαρτώμενη από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εκάστοτε εδάφους. Ενδεικτικά, σε όξινα εδάφη, η προσθήκη biochar με pH μεταξύ 7-9 επιφέρει αύξηση του pH του εδάφους και μείωση της κινητικότητας των κατιόντων μετάλλων, επειδή η ανταγωνιστικότητά τους με κατιόντα H^+ για θέσεις εναλλαγής κατιόντων είναι επίσης μειωμένη. Εάν αυτές οι θέσεις εναλλαγής εντοπίζονται στην επιφάνεια των biochar, τότε η επίδραση είναι άμεση, με τα μέταλλα να προσροφώνται σε ειδικές ενεργές θέσεις όξινων καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια των biochar, ενώ αν εντοπίζονται στα σωματίδια του εδάφους, η επίδραση αυτή είναι έμμεση. Ουσιαστικά, το γεγονός ότι τα ιόντα που προϋπάρχουν στην επιφάνεια του υλικού αντικαθίστανται από τα ιόντα μετάλλων, φανερώνει την σχέση της ικανότητας του

biochar να κατακρατεί μέταλλα και των ιδιοτήτων του κατά την ανόργανη φάση του (Beesley et al., 2011, Joseph et al., 2007; Verheijen et al., 2010). Αντίθετα, σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη, υπάρχει η πιθανότητα να μην παρουσιαστεί αξιοσημείωτη μείωση στην κινητικότητα των μετάλλων, υποδηλώνοντας ως βασικό παράγοντα της όποιας μείωσης αυτής, την επίδραση του biochar στο pH του εδάφους και όχι τις ιδιότητες του biochar ως παράγοντα ακινητοποίησης (Beesley et al., 2011). Για το λόγο αυτό, θεωρείται ότι μόνο στην περίπτωση που το biochar εμφανίζει υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) ως προς το έδαφος, είναι εφικτή μια αποδοτική διαδικασία ακινητοποίησης μετάλλων (Gomez-Eyles et al., 2011).

Εναλλακτικά, το biochar προσφέρεται και για συνδυαστική χρήση με μεθόδους φυτοαποκατάστασης, παρέχοντας εμφανή οφέλη ως προς την φυτική ανάπτυξη, δεδομένου ότι οι διαδικασίες που θεωρούνται μείζονος σημασίας στην ανάπτυξη των φυτών, όπως η επίδραση στην αλκαλικότητα και στη δομή του εδάφους και η αύξηση της ικανότητας κατακράτησης ύδατος, αποτελούν αποτελέσματα της προσθήκης biochar στο έδαφος. Ερευνητικά, η θετική συνεισφορά του biochar στις περιπτώσεις αυτές, έχει παρατηρηθεί μόνο όταν αυτό συνδυάζεται με οργανικά ή ανόργανα λιπάσματα, υπονοώντας την αδυναμία του biochar να λειτουργήσει αυτόνομα και μεμονωμένα στην ενίσχυση της φυτικής ανάπτυξης, αν και υπάρχουν κάποιες μελέτες που ισχυρίζονται το αντίθετο. Σε συνθήκες όπου απαιτείται η ακινητοποίηση ρυπογόνων μετάλλων, ενδείκνυται ιδιαίτερος η χρήση biochar με υψηλή CEC σε συνδυασμό με εδαφοβελτιωτικά, λόγω της ικανότητάς του να κατακρατεί κυρίως μέταλλα, μειώνοντας πιθανώς όμως, την διαθέσιμη παρεχόμενη ποσότητα θρεπτικών συστατικών στα φυτά. Στις περιπτώσεις αυτές, το μέγεθος του biochar διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ακινητοποίηση των ρύπων, δεδομένης της αύξησης της ειδικής επιφάνειας του εδάφους από την εισαγωγή μικρότερων σωματιδίων biochar. Τέτοια λεπτόκοκκα υλικά συνίσταται να εφαρμόζονται με τη μορφή υδαρούς υλικού, ώστε να μειώνονται τυχόν απώλειες λόγω ανέμου και να διευκολύνεται η ενσωμάτωσή τους στο έδαφος (Beesley et al., 2011).

Ωστόσο, παρόλη τη θετική συνεισφορά του biochar στο περιβάλλον, δε μπορούν να αγνοηθούν και μερικές αρνητικές πτυχές του, που σχετίζονται με την παρουσία επικίνδυνων ουσιών στο έδαφος, όπως οργανικοί ρύποι και μέταλλα και οι οποίες λειτουργούν ανασταλτικά στην ανάπτυξη των οργανισμών (χλωρίδας, πανίδας και μικροοργανισμών). Τέτοιες επικίνδυνες ουσίες δύνανται να προκύψουν είτε λόγω εξ αρχής χρήσης ρυπασμένων υλών είτε λόγω ιδιαίτερων συνθηκών πυρόλυσης που συντελούν στην παραγωγή τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν συγκεκριμένα οργανικά απόβλητα, τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες μετάλλων, παρούσες στο biochar ακόμη και μετά την πυρόλυση (Lehmann et al., 2011; Verheijen et al., 2010). Επιπλέον, biochar με υψηλές περιεκτικότητες σε πτητικές οργανικές ενώσεις είναι ικανές όχι μόνο να προξενήσουν προβλήματα στα φυτά, αλλά και να τα οδηγήσουν σε ολική νέκρωση. Αξίζει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί, η περίπτωση των biochar, παραγόμενων από υλικά υψηλής περιεκτικότητας σε Si, τα οποία όταν εκτίθενται σε θερμοκρασία άνω των 550 °C,

είναι πιθανό να προκαλέσουν τη δημιουργία κρυστάλλων πυριτίου, τα οποία σχετίζονται με την εμφάνιση σοβαρών προβλημάτων υγείας (**Major, 2009; Verheijen et al., 2010**). Παρόμοιες ουσίες που συνδέονται με επιβλαβείς συνέπειες για την υγεία, προέρχονται από δευτερογενείς αντιδράσεις κατά τη διαδικασία πυρόλυσης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, όπου υπό τέτοιες συνθήκες, είναι δυνατό να παραχθούν συμπτυκνωμένοι και καρκινογόνοι πολυχλωριωμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), των οποίων η ποσότητα και το είδος εξαρτώνται από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται, καθώς και από τις συνθήκες πυρόλυσης. Χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις που σχηματίζονται σε θερμοκρασιακό περιβάλλον άνω των $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, δεν έχουν βρεθεί ως τώρα σε biochar τα οποία παράγονται από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες (**Beesley et al., 2011; Verheijen et al., 2010**).

Παρόλα αυτά, η σωματιδιακή δομή του biochar έχει απασχολήσει κατά καιρούς τους ερευνητές, δεδομένου ότι το μικρό βάρος, η χαμηλή πυκνότητά του και η λεπτή φύση των κόκκων του (biochar dust), το καθιστά επικίνδυνο για αυτανάφλεξη, όταν συντρίξουν οι κατάλληλες συνθήκες (ποσότητα υλικού, διαθεσιμότητα αέρα, θερμοκρασία παραγωγής). Συνηθισμένες προτεινόμενες λύσεις σε αυτήν την περίπτωση είναι η ύγρανση του υλικού κατά τη μεταφορά του, η ανάμιξή του με υδαρή άργιλο ή η συμπίεσή του σε pellets, ώστε να αποφεύγεται η τυχόν απομάκρυνση σημαντικών ποσοτήτων biochar, η οποία θα μπορούσε να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον. Αν και ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζεται το biochar στο έδαφος αποτελεί μια σημαντική συνιστώσα στην τελική επίδραση που θα λάβει χώρα στο έδαφος, εντούτοις, ο τρόπος επιλογής της καταλληλότερης μεθόδου ανά περίπτωση δεν έχει προσδιοριστεί ακόμη με ακρίβεια (**Barrow, 2012; Major, 2009; Verheijen et al., 2010**).

Το biochar είναι ένα αλκαλικό υλικό, το οποίο μπορεί να αυξήσει το pH του εδάφους και να συμβάλλει στη σταθεροποίηση των μετάλλων (**Zhang et al., 2013**). Με άλλα λόγια η εφαρμογή του biochar σε εδάφη ρυπασμένα με μέταλλα μπορεί να μειώσει την κινητικότητα των μετάλλων. Παρόλα αυτά, δεν θα μπορούσε ένας τύπος biochar να χρησιμοποιείται καθολικά για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με διάφορα είδη μετάλλων. Επιπλέον, δεν θα μπορούσε ένας τύπος μηχανισμού ή μια συγκεκριμένη πρώτη ύλη ή συνθήκη πυρόλυσης να ισχύουν για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με μέταλλα, χρησιμοποιώντας το biochar ως προσροφητικό υλικό. Επομένως, όταν το biochar πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό στην περίπτωση ρύπανσης από μέταλλα, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όλα τα παρόντα μέταλλα, καθώς και η θερμοκρασία παραγωγής biochar (ιδιαίτερη σημασία δίνεται στην υψηλότερη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης), ο χρόνος παραμονής, το είδος της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης και η περιεκτικότητα αυτής σε υγρασία (**Zhang et al., 2013**).

Ολοκληρώνοντας, θα πρέπει να σημειωθεί ότι παρόλο που έχει παρατηρηθεί στην πράξη η ωφέλιμη δράση του biochar στην βελτίωση της ποιότητας του εδάφους, δε μπορούν να αγνοηθούν οι αλληλεπιδράσεις των διαφόρων ειδών biochar με το

έδαφος και με τους οργανισμούς που ζουν σε αυτό, ούτε και η αρνητική επίδρασή του στην ανθρώπινη υγεία, φαινόμενα τα οποία δεν έχουν ακόμη ερευνηθεί σε βάθος και απαιτούν αναμφισβήτητη τη διεξαγωγή περισσότερων επιστημονικών μελετών. Επίσης, η αποκατάσταση εδαφών αποτελεί ένα σχετικά νέο ερευνητικό πεδίο, το οποίο δεν υποστηρίζεται από πλούσια βιβλιογραφία και αντίστοιχες μελέτες, υποδεικνύοντας άμεση την ανάγκη για περαιτέρω ερευνητικά σχέδια δράσης (**Atkinson et al.**, 2010; **Barrow**, 2012; **Beesley et al.**, 2011; **Kwapinski et al.**, 2010; **Zhang et al.**, 2010).

2.2.2.3 Διεθνής εμπειρία στην παραγωγή και χρήση biochar

Η ποσότητα, ποιότητα και το εύρος της έρευνας που σχετίζεται με το biochar έχουν αυξηθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια, ιδίως τα έτη 2009/2010, όπου ένας μεγάλος αριθμός βιβλίων και ανασκοπήσεων δημοσιεύτηκαν, ορισμένα από αυτά με την υποστήριξη και εγκυρότητα της νομοθεσίας (Lehmann & Joseph, 2012; Shepherd, 2009; Sohi et al., 2009; Verheijen et al., 2010). Σε παγκόσμια κλίμακα πραγματοποιείται έρευνα σχετικά με το biochar μεμονωμένα, σχετικά με την εφαρμογή του σε τομείς όπως η χημική μηχανική και η ενέργεια αλλά και σε σχέση με τις επιδράσεις του στο έδαφος και τη συμβολή του στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι από το 2005 έως το 2012, 1038 άρθρα που εμπεριέχουν τη λέξη “biochar” ή “bio-char” στο θέμα τους καταχωρήθηκαν στο ISI Web of Science. Αυτό ενδεχομένως αντικατοπτρίζει την αναζήτηση για την καλύτερη κατανόηση του biochar ως υλικό και της συμπαραγωγής ενέργειας και biochar. Ιδιαίτερα από το 2010 και έπειτα, οι δημοσιεύσεις που διαπραγματεύονται τη σχέση biochar – έδαφος παρουσιάζουν σημαντική αύξηση, γεγονός που απορρέει, κατά κύριο λόγο, από τη δυνατότητά του να αυξάνει την παραγωγικότητα των καλλιεργειών, ενώ παράλληλα δεσμεύει ένα μεγάλο ποσό άνθρακα στο έδαφος. Παρόλα αυτά, υπάρχει μία σειρά από πρόσθετες λειτουργίες του εδάφους και χρήσεις γης, καθώς επίσης αναφορές στις άμεσες και έμμεσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εδαφών, του biochar και των ζώντων οργανισμών. Αυτές περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, την αποκατάσταση χορτολιβαδικών εκτάσεων, τη διαχείριση των δασών, την προώθηση της μυκορριζικής δραστηριότητας, τη βλάστηση των σπόρων, την καταστολή των ασθενειών των φυτών, τις αλληλεπιδράσεις με την πανίδα του εδάφους και τις επιπτώσεις στα φυτοφάρμακα. Ως εκ τούτου γίνεται κατανοητό πως, εκτός από την επιρροή του biochar στη γονιμότητα του εδάφους βελτιώνοντας τη διατήρηση και ανταλλαγή των θρεπτικών συστατικών, η προσθήκη του biochar στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει πολυάριθμες άλλες ιδιότητες και διεργασίες του εδάφους, συμπεριλαμβανομένου τις αβιοτικές και βιοτικές αλληλεπιδράσεις (Verheijen et al., 2014).

Δεδομένου ότι η παραγωγή του biochar και η εφαρμογή του στο έδαφος αυξάνεται συνεχώς σχεδόν σε ολόκληρο το κόσμο για σκοπούς επιστημονικής έρευνας καθώς επίσης λόγω του αυξημένου ενδιαφέροντος που εξυπηρετεί εμπορικούς σκοπούς, η ανάγκη να γίνει κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο το biochar επηρεάζει τις ιδιότητες και διεργασίες του εδάφους προκειμένου να γίνεται ενημέρωση των κανονισμών, έχει γίνει επιτακτική. Επιπλέον, λόγω του ευρέος φάσματος της δραστηριότητας και αποτελεσματικότητας του biochar στο έδαφος η ανάγκη αυτή περιλαμβάνει την κατανόηση του ρόλου του biochar με τη συμβολή όλων των κλάδων σχετικών με τις εδαφικές επιστήμες καθώς και των κλάδων περιβαλλοντικής επιστήμης και επιστήμης των φυτών. Αξίζει να αναφερθεί ότι στο EUROSOIL 2012 διεξήχθη επιστημονική ενότητα με τίτλο «Επιδράσεις του Biochar στις Ιδιότητες, Διεργασίες και Λειτουργίες του Εδάφους», όπου πραγματοποιήθηκαν 85 προφορικές παρουσιάσεις και

παρουσιάσεις υπό την μορφή πόστερ, συνιστώντας τη τρίτη μεγαλύτερη ενότητα του συνεδρίου μετά τις ενότητες «Διάβρωση του Εδάφους» και «Οργανική Ύλη του Εδάφους». 24 κείμενα βασισμένα στις αναφερόμενες παρουσιάσεις υποβλήθηκαν στο ειδικό τεύχος του περιοδικού EJSS, εκ των οποίων τα 16 έγιναν αποδεκτά. Τα κείμενα αυτά αφορούσαν συμμετοχές από την Αφρική, την Ασία, την Αυστραλία & τη Νέα Ζηλανδία, την Ευρώπη, τη Βόρεια και Νότια Αμερική και τη Μέση Ανατολή και περιέγραφαν τα πιο πρόσφατα ευρήματα στον τρόπο με τον οποίο το biochar επηρεάζει την αυτοτροφική και ετεροτροφική αναπνοή του εδάφους, τις δυναμικές των θρεπτικών συστατικών, τη ρόφηση των ρύπων στο έδαφος, τις δυναμικές του νερού, τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και τις αλληλεπιδράσεις της ριζόσφαιρας. Οι μεθοδολογίες που εφαρμόστηκαν περιλάμβαναν πολλαπλές χωρικές κλίμακες όπως δοκιμές στο πεδίο, πειράματα σε πλαίσια με ρίζες φυτών, λυσίμετρα, εργαστηριακά πειράματα και πειράματα θερμοκηπίου, καθώς επίσης μελέτες που συγκρίνουν αποτελέσματα ανάμεσα στις διαφορετικές κλίμακες. Οι χρονικές κλίμακες των πειραμάτων κυμάνθηκαν από 1 ημέρα έως 21 μήνες με μέσο όρο τις 100 ημέρες (Verheijen et al., 2014).

Η διεθνής ερευνητική κοινότητα διαρκώς αναπτύσσει νέες μεθοδολογίες και χωρο – χρονικές κλίμακες και θέτει θεμελιώδη ερωτήματα για το biochar και τις επιδράσεις του με στόχο την ασφάλεια στη χρήση του και τη διασφάλιση της ανθρώπινης υγείας και του οφέλους του περιβάλλοντος (Verheijen et al., 2014; Tang et al., 2013). Συνίσταται, επίσης, να πραγματοποιείται ολοκληρωμένη ανάλυση του κύκλου ζωής και εκτίμηση των πιθανών περιβαλλοντικών κινδύνων - που συνεπάγεται η εφαρμογή του biochar – πριν από αυτή (Tang et al., 2013).

2.2.3 Πυρηνόξυλο

Το πυρηνόξυλο ανήκει στην κατηγορία των αγροτικών και αγροβιομηχανικών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως πρώτες ύλες για την παραγωγή biochar.

Είναι το υποπροϊόν που προκύπτει κατά την επεξεργασία της ελιάς (ελαιοκαρπού) και συγκεκριμένα μετά την εξαγωγή του πυρηνελαίου από την ελαιοπυρήνα. Μεταξύ των αγροβιομηχανικών αποβλήτων, η ελαιοπυρήνα υπάρχει σε άφθονη ποσότητα στην περιοχή της Μεσογείου και παραλαμβάνεται ως κύριο υποπροϊόν μετά την εξαγωγή του ελαιόλαδου από τον ελαιοκαρπό. Αποτελείται από μια λιγνο-κυτταρινική βάση με πολυφαινολικές ενώσεις, ουρονικά οξέα και ελαιώδη υπολείμματα, ενώ διαθέτει και σταθερές πολυσθενείς ενεργές ομάδες όπως οι καρβοξυλικές, οι υδροξυλικές, οι μεθοξυλικές και οι φαινολικές, καθώς και μία μεγάλη ποσότητα σταθερών ανιονικών και κατιονικών ενεργών ομάδων. Μετά τη ξήρανση και εκχύλιση της ελαιοπυρήνας και την απομάκρυνση του πυρηνελαίου, παραλαμβάνεται η ξηρή - εκχυλισμένη ελαιοπυρήνα ή αλλιώς πυρηνόξυλο (Πελλέρα, 2011; Martí'n-Lara et al., 2008). Το πυρηνόξυλο που προκύπτει μετά την επεξεργασία της ελαιοπυρήνας περιέχει μεγάλο ποσοστό ξυλωδών και κυτταρινούχων συστατικών και μικρό ποσοστό πρωτεϊνών (Πελλέρα, 2011).

Το πυρηνόξυλο αποτελείται από:

- α) Τον πυρήνα της ελιάς, ο οποίος είναι ξυλώδης και κατακερματισμένος και αποτελεί το 55% του βάρους του πυρηνόξυλου
- β) Το σαρκώδες μέρος – ψύχα της ελιάς (αποξηραμένη) υπό μορφή σκόνης
- γ) Τη φλούδα του καρπού υπό μορφή σκόνης
- δ) Υπόλειμμα ελαίου το οποίο δεν αφαιρέθηκε κατά την εκχύλιση, σε ποσοστό 0,5 - 1.2% (επί ξηρού)

Εκτιμάται ότι η σύνθεσή του είναι παρόμοια με τη σύνθεση του ξύλου και σύμφωνα με τις αναλύσεις του ΕΜΠ 1981 & 2000 παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Σύνθεση πυρηνόξυλου ([empriosnet.gr](http://empriosnet.gr/sites.google.com/site/pyrhnoxylo/pyrenelaiourgeia-1/to-pyrenoxylo-san-kausimo);
sites.google.com/site/pyrhnoxylo/pyrenelaiourgeia-1/to-pyrenoxylo-san-kausimo)

Σύνθεση	Περιεκτικότητα (%)
Άνθρακας	49.7 – 50.1
Υδρογόνο	6.0 – 7.0
Άζωτο	1.1 – 1.6
Θείο	0.01 – 0.08
Οξυγόνο	38.1 – 38.8

Το πυρηνόξυλο καταλαμβάνει μία από τις κορυφαίες θέσεις του καταλόγου με τα καλύτερα βιοκαύσιμα λόγω της αυξημένης απόδοσής του σε συνδυασμό με την οικολογική φύση του και το χαμηλό κόστος. Η κύρια χρήση του είναι ως καύσιμη ύλη στα ελαιουργεία για την παραγωγή ενέργειας (θέρμανση νερού) σε ειδικούς καυστήρες. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φυσικό λίπασμα, καθώς επίσης ως πρόσθετο συστατικό ζωοτροφών μετά από επεξεργασία και διαχωρισμό. Αποτελεί επίσης φυσικό προσροφητικό υλικό, χαμηλού κόστους, για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα. Ειδικότερα στην Κρήτη, χρησιμοποιείται για παραγωγή θερμότητας σε βιομηχανίες, βιοτεχνίες, κτίρια και θερμοκήπια. Τελευταία ορισμένες ποσότητες εξάγονται στην Ευρώπη όπου χρησιμοποιούνται σαν πρώτη ύλη για παραγωγή τούβλων. Γενικότερα το πυρηνόξυλο αποτελεί ένα σημαντικό ενεργειακό πόρο για όλα τα μέρη όπου καλλιεργείται η ελιά. Εναλλακτικά, το υλικό αυτό μπορεί να βρει χρήση και σε βιομηχανίες πλαστικών (Πελλέρα, 2011; Pagnanelli et al., 2003; <http://www.emprosnet.gr/article/51069-pyrinoxylo-ena-apodotiko-oikonomiko-kai-oikologiko-kaysimo>).

Σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο, η παραγωγή ελιάς το 2009, ανήλθε τους 19,302,675 t και 13,666,543 t, αντίστοιχα. Η Ισπανία είναι η χώρα που τόσο σε ευρωπαϊκό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο εμφανίζεται πρώτη στην παραγωγή ελιάς, το 2009 με 7,923,000 t, ενώ η Ελλάδα βρίσκεται στην 3^η θέση στην Ευρώπη και σε παγκόσμια κλίμακα στην παραγωγή ελιάς με 1,963,190 t (Πελλέρα, 2011).



Εικόνα 1: Πυρηνόξυλο

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Υλικά

3.1.1 Προέλευση και επεξεργασία

Δείγμα εδάφους

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε δείγμα εδάφους προερχόμενο από ελαιώνα που βρίσκεται εντός του Μοναστηρίου της Χρυσοπηγής στον Νομό Χανίων. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα συλλέχθηκε από την επιφάνεια του εδάφους και σε απόσταση έως 15 cm από αυτή.

Μετά τη δειγματοληψία ακολούθησε η προεπεξεργασία του εδάφους με διαδικασίες όπως η απομάκρυνση ριζών, λίθων και λοιπών σωμάτων, ενώ στη συνέχεια, το έδαφος υπέστη φυσική ξήρανση σε εξωτερικό χώρο. Έπειτα, το δείγμα ομογενοποιήθηκε μέσω χειρωνακτικής εργασίας και τέλος κοσκινίστηκε σε κόσκινο των 2 mm.

Πυρηνόξυλο

Το πυρηνόξυλο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία προέρχεται από την ABEA A.E. και λήφθηκε από τοπικό ελαιοτριβείο στον Δήμο Ακρωτηρίου του Νομού Χανίων.

Αρχικά, το πυρηνόξυλο ξηράνθηκε στους 105 ± 2 °C και για 24 h σε φούρνο ξήρανσης, ενώ στη συνέχεια αλέσθηκε σε μαχαιρόμυλο “Pulverisette 19” της Fritsch, με σκοπό το τελικό μέγεθος σωματιδίων να είναι μικρότερο των 500 μm. Ακολούθησε η φύλαξή του σε γυάλινο δοχείο ώστε να είναι έτοιμο για χρήση στα επόμενα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Biochar

Παραγωγή

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε biochar, το οποίο παράχθηκε μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης του πυρηνόξυλου και της ακόλουθης έκπλυσής του. Η πυρόλυση του πυρηνόξυλου πραγματοποιήθηκε μέσα σε κλίβανο στους 700 °C. Αρχικά, αρκετή ποσότητα πυρηνόξυλου τοποθετείται σε πεπιεσμένη μορφή σε χωνευτήρια κατασκευασμένα από πορσελάνη, έτσι ώστε αυτά να πληρωθούν με το υλικό. Στη συνέχεια τα χωνευτήρια, τα οποία καλύπτονται από ειδικά καπάκια ώστε να περιοριστεί όσο το δυνατόν περισσότερο η παρουσία οξυγόνου σε αυτά, τοποθετούνται εντός του κλιβάνου με θερμοκρασία που ρυθμίζεται έτσι ώστε να φτάσει τους 700 °C εντός μίας ώρας και έπειτα να διατηρηθεί σε αυτή τη τιμή για 2 συνεχόμενες ώρες.

Το προϊόν που προκύπτει, επεξεργάζεται περαιτέρω μέσω της διαδικασίας της έκπλυσης, έτσι ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια τέφρας. Πιο συγκεκριμένα, το προϊόν της πυρόλυσης τοποθετείται κάθε φορά σε κωνικές φιάλες μαζί με απιονισμένο νερό (Deionized Water, DW) σε αναλογία 1:15 (στερεό προς υγρό, g/mL), και αναδεύεται για χρονικό διάστημα 1 h. Στη συνέχεια, το διάλυμα που προκύπτει διηθείται με τη βοήθεια αντλίας κενού, ενώ το στερεό υπόλειμμα που συγκρατείται στο φίλτρο ξεπλένεται τρεις φορές ακόμη με απιονισμένο νερό και στο τέλος τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης. Το biochar μετά την ξήρανση επεξεργάζεται χρησιμοποιώντας γουδί από αχάτη για την διάλυση των συσσωματωμάτων και τέλος αποθηκεύεται σε αεροστεγή πλαστική σακούλα μέσα σε αφυγραντήρα.

Δημιουργία μιγμάτων εδάφους – biochar

Η ανάμιξη του εδαφικού δείγματος (< 2 mm) με το biochar έλαβε χώρα έτσι ώστε να επιτευχθούν οι αναλογίες 5 και 10% (w/w), που αντιστοιχούν σε 50 και 100 g/kg εδάφους ή αλλιώς 70 και 140 t/ha σε συνθήκες πεδίου, εφόσον θεωρηθεί ένα βάθος ενσωμάτωσης 10 cm και φαινόμενη πυκνότητα του χώματος 1.4 g/cm³ (Πελλέρα, 2011). Τα δύο υλικά τοποθετήθηκαν μαζί στις επιθυμητές ποσότητες και αναμίχθηκαν χειρωνακτικά με σκοπό την ομογενοποίηση των τελικών μιγμάτων.

3.1.2 Χαρακτηρισμός υλικών

Ο χαρακτηρισμός του δείγματος εδάφους, του πυρηνόξυλου και του biochar ως προς το pH, τα ποσοστά υγρασίας, πτητικής ύλης, τέφρας, δεσμευμένου άνθρακα και οργανικού υλικού, το μέγεθος σωματιδίων, το σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}), την ψευδο-ολική συγκέντρωση σε ψευδάργυρο, την περιεκτικότητα σε άνθρακα και άζωτο, καθώς επίσης την ειδική επιφάνεια και την ορυκτολογία εξετάστηκε σε προηγούμενη εργασία (Πελλέρα, 2011).

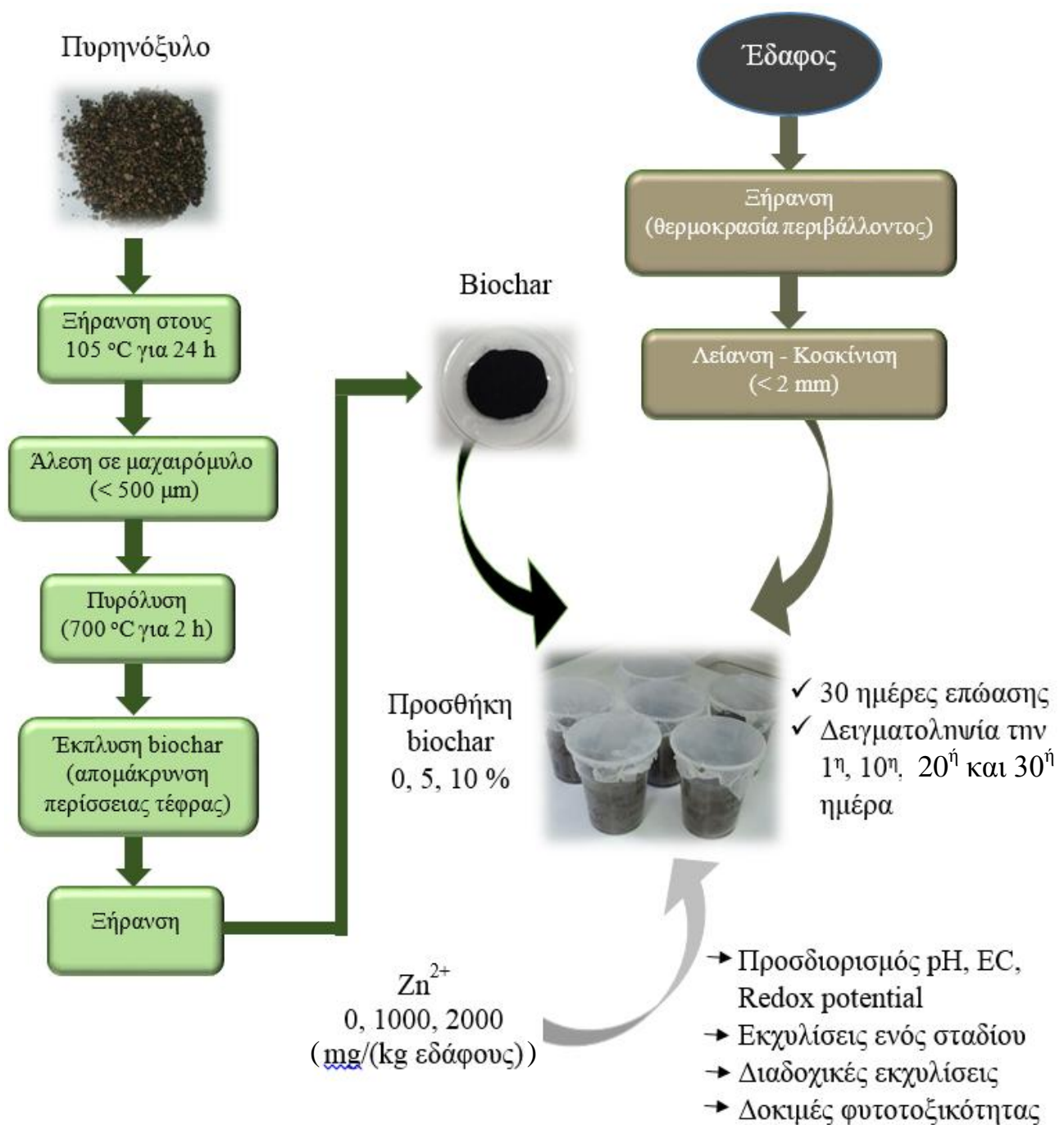
Μια επιπλέον ιδιότητα που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία είναι η κατιοντεναλλακτική ικανότητα (cation-exchange capacity-CEC) του biochar και του εκάστοτε εδαφικού δείγματος. Η κατιοντεναλλακτική ικανότητα αποτελεί μέτρο του βαθμού δέσμευσης των θρεπτικών συστατικών (κατιόντων) στο έδαφος και, ως εκ τούτου, της διαθεσιμότητάς τους για πρόσληψη από τα φυτά και της δυνατότητας πρόληψης της έκπλυσής τους στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Συνήθως η CEC εκφράζεται σε: milli-equivalents per 100 g of soil (meq/100 g) ή στις ισοδύναμες μονάδες του SI: centi-mol of charge per kg of soil (cmol_c/kg).

Υιοθετήθηκε η μέθοδος 9081 της USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1986), σύμφωνα με την οποία, αρχικά, ζυγίζονται 4 g εδαφικού δείγματος και μεταφέρονται σε φυγοκεντρικό σωλήνα χωρητικότητας 50 mL. Στη συνέχεια, προστίθενται 33 mL διαλύματος NaOAc 1 N και το μίγμα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης για χρονικό διάστημα 5 min. Έπειτα, οι σωλήνες φυγοκεντρούνται για 15 min σε ταχύτητα 3,900 rpm. Το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές ακόμη. Στο στερεό υπόλειμμα που προκύπτει προστίθενται 33 mL ισοπροπυλικής αλκοόλης 99%, το μίγμα αναδεύεται για 5 min και στη συνέχεια φυγοκεντρείται για 15 min στους 3,900 rpm. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 2 φορές ακόμη. Ακολούθως, 33 mL διαλύματος NH_4OAc 1 N προστίθενται στο στερεό υπόλειμμα, το μίγμα αναδεύεται για 5 min και τέλος φυγοκεντρείται για 15 min στους 3,900 rpm. Το έκπλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 100 mL και η διαδικασία επαναλαμβάνεται 2 επιπλέον φορές. Τέλος, η συνολική ποσότητα εκπλύματος που προκύπτει και από τις τρεις επαναλήψεις αραιώνεται με διάλυμα NH_4OAc μέχρι τα 100 mL. Η συγκέντρωση Na^+ στο τελικό διάλυμα προσδιορίζεται με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (Atomic Absorption Spectrometry-AAS).

3.2 Πειράματα επώασης

3.2.1 Γενική μεθοδολογία

Στην παρούσα εργασία διεξάχθηκαν πειράματα επώασης με έδαφος, όπου εξετάστηκαν τρεις αναλογίες προσθήκης biochar (0, 5 και 10 %) και δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (1,000 και 2,000 mg/(kg εδάφους)). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στις οποίες το έδαφος δεν αναμίχθηκε με διάλυμα μετάλλου. Στις συγκεκριμένες δοκιμές, χρησιμοποιήθηκε αντί διαλύματος μετάλλου απιονισμένο νερό ενώ παρέμειναν ίδιες οι αναλογίες biochar. Σε κάθε περίπτωση όλα τα μίγματα προέκυψαν από ανάμιξη αρχικά του εδάφους (250 g) με την εκάστοτε ποσότητα biochar και στη συνέχεια αυτά ρυπάνθηκαν με διάλυμα ψευδαργύρου (Zn^{2+}). Τέλος, τα μίγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 400 mL, όπου και παρέμειναν για χρονικό διάστημα 30 ημερών. Για κάθε συνδυασμό υλικών πραγματοποιήθηκαν 3 δοκιμές (3 δοχεία), επομένως, καθ' όλη τη διάρκεια πειραμάτων προέκυψαν 27 δοχεία προς εξέταση. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι, τα δείγματα τα οποία αναμίχθηκαν με biochar, θα αναφέρονται στο εξής ως «τροποποιημένα». Το έδαφος επώαστηκε με ποσότητα νερού που αντιστοιχεί στο 70% της μέγιστης υδατοϊκανότητάς του και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (εργαστηρίου). Η μέθοδος προσδιορισμού της υδατοϊκανότητας του χώματος περιγράφεται στην παράγραφο 3.2.2.4. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (2 – 3 ημέρες) γινόταν έλεγχος του ποσοστού υγρασίας στο κάθε δοχείο μέσω ζύγισης, ενώ την 1^η, 10^η, και 20^η ημέρα γινόταν λήψη δειγμάτων από τα δοχεία για ανάλυση. Για λόγους επαναληψιμότητας από το κάθε δοχείο λαμβάνονταν 2 δείγματα. Οι αναλύσεις περιλάμβαναν προσδιορισμό pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox potential) καθώς και προσδιορισμό της διαθεσιμότητας ψευδαργύρου μέσω εκχυλίσεων ενός σταδίου με διαφορετικά διαλύματα (H_2O , $CaCl_2$, EDTA). Την 30^η ημέρα, με τη λήξη της επώασης, επαναλήφθηκαν οι προαναφερόμενες αναλύσεις και επιπλέον πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τοξικότητας. Αυτές οι δοκιμές περιλάμβαναν τεστ φυτοτοξικότητας με τρία είδη σπόρων. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε μια απλή μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων, με σκοπό την αξιολόγηση της επίδρασης της προσθήκης βιοεξανθρακώματος (biochar) στην κατανομή του ψευδαργύρου στα διάφορα κλάσματα του εδάφους. Όσον αφορά στη δειγματοληψία από τα δοχεία όπου δεν προστέθηκε διάλυμα μετάλλου, δεν εξετάστηκε η διαθεσιμότητα ψευδαργύρου είτε μέσω εκχυλίσεων ενός σταδίου είτε μέσω διαδοχικών εκχυλίσεων. Στις περιπτώσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις προσδιορισμού pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και Redox καθώς και δοκιμές τοξικότητας.



Διάγραμμα 1: Διαγραμματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας

3.2.2 Προσδιοριζόμενες παράμετροι

3.2.2.1 pH, Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Redox potential)

Όλα τα μίγματα προέκυψαν από ανάμιξη του εκάστοτε εδαφικού δείγματος με το κάθε διάλυμα (απιονισμένο νερό, KCl) σε αναλογία στερεού προς υγρό 1:2.5 (g:mL), και εξετάστηκαν ως προς τις ακόλουθες παραμέτρους ύστερα από ανάδευση για 1 h σε τράπεζα ανάδευσης.

Προσδιορισμός pH:

Ο προσδιορισμός του pH έγινε με χρήση φορητής συσκευής μέτρησης pH τύπου “pH 25” της Crison. Η παράμετρος αυτή προσδιορίστηκε τόσο σε απιονισμένο νερό με αρχικό pH 5.6 ± 0.1 όσο και σε διάλυμα KCl 1 M με pH 5.4 ± 0.1 . Η μέτρηση pH σε διάλυμα KCl πραγματοποιείται με σκοπό την εξάλειψη οποιασδήποτε απόκλισης (της τάξης των 1-1.5 μονάδων) της τιμής που μετρήθηκε σε απιονισμένο νερό από την πραγματική τιμή (Alloway, 1995).

Προσδιορισμός Ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Electrical conductivity):

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα προσδιορίστηκε μέσω της επιτραπέζιας συσκευής μέτρησης αγωγιμότητας “SevenEasy” της Mettler Toledo μόνο στα μίγματα με απιονισμένο νερό. Οι τιμές που αναγράφονταν αφορούσαν πάντα στη θερμοκρασία αναφοράς (25 °C).

Προσδιορισμός Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (Redox potential):

Για τη μέτρηση του Redox χρησιμοποιήθηκε η φορητή συσκευή μέτρησης pH τύπου “pH 25” της Crison. Η συγκεκριμένη παράμετρος προσδιορίστηκε επίσης μόνο στα μίγματα με απιονισμένο νερό. Πρόκειται για το ίδιο όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του pH με χρήση διαφορετικού ηλεκτροδίου.

3.2.2.2 Εκχυλίσαις ενός σταδίου

Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσαις με 3 διαφορετικά διαλύματα (H_2O , CaCl_2 , EDTA) που επιλέχθηκαν από δημοσιευμένες μεθόδους βάσει της καταλληλότητάς τους για κάθε περίπτωση, με σκοπό τον προσδιορισμό της διαθεσιμότητας ψευδαργύρου σε αυτά.

Αρχικά, σε κάθε φυγοκεντρικό φιαλίδιο χωρητικότητας 50 mL προστίθεται 1 g εδαφικού δείγματος και 10 mL (αναλογία στερεού προς υγρό 1:10 g:mL) του εκάστοτε διαλύματος εκχύλισης. Το μίγμα αναδεύεται για ορισμένο χρονικό διάστημα σε τράπεζα ανάδευσης και στη συνέχεια φυγοκεντρείται για 15 min σε ταχύτητα 3,900 rpm σε φυγόκεντρο (Sigma). Το υπερκείμενο υγρό διηθείται μέσω διηθητικού χαρτιού Whatman 589/3 (κατακράτηση σωματιδίων 2 μm) και συλλέγεται σε νέο φιαλίδιο.

Ο χρόνος ανάδευσης των μιγμάτων ήταν 1 h για τις εκχυλίσαις με απιονισμένο νερό (Cao et al., 2009) όπως επίσης και για εκείνες με διάλυμα EDTA 0.05 M (Rao et al., 2010), ενώ για τις αντίστοιχες εκχυλίσαις με διάλυμα CaCl_2 0.01 M, ο χρόνος ανάδευσης ήταν 3 h (Tica et al., 2011). Οι εκχυλίσαις έλαβαν χώρα σε pH 5.6 ± 0.1 , 4.8 ± 0.1 και 7.75 ± 0.1 για το απιονισμένο νερό, το διάλυμα CaCl_2 και το διάλυμα EDTA, αντίστοιχα.

Στις εκχυλίσαις με διάλυμα EDTA το υγρό διηθήθηκε επιπλέον μέσω φίλτρου μεμβράνης Whatman (Nylon Membrane Filters) με διάμετρο πόρων 0.45 μm . Όλα τα δείγματα οξυνίζονταν σε pH < 2 με μικροποσότητα πυκνού HNO_3 (65%) για συντήρηση και φυλάσσονταν στους 4 °C. Η συγκέντρωση Zn^{2+} στο τελικό διάλυμα προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Οι προαναφερόμενες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, καθώς επίσης στο Εργαστήριο Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

3.2.2.3 Διαδοχικές εκχυλίσσεις

Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων πραγματοποιήθηκε στα εδαφικά δείγματα που λήφθηκαν την 30^η ημέρα πειραμάτων με τη λήξη της επώασης (λήψη 2 δειγμάτων από κάθε δοχείο). Σκοπός της μεθόδου ήταν η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης biochar στην κατανομή του ψευδαργύρου στα διάφορα κλάσματα του εδάφους. Αρχικά, βάσει της μεθόδου των **Stover et al.** (1976) τροποποιημένη αργότερα από τους **Sposito et al.** (1982), καθορίστηκαν τα κλάσματα του εδάφους στα εξής 5: Εναλλάξιμο (Exchangeable), Προσροφημένο (Adsorbed), Οργανικό (Organic), Συνδεδεμένο με ανθρακικά (Carbonated), και Υπολειμματικό (Residual). Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η μέθοδος τροποποιήθηκε εκ νέου στα πλαίσια τη παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η τροποποίηση αφορά στο τελευταίο στάδιο της μεθοδολογίας, όπου στην προκειμένη περίπτωση, πραγματοποιήθηκε όξινη χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων (Mars 6 της CEM). Η πειραματική διαδικασία περιγράφεται ακολούθως.

Από το κάθε εδαφικό δείγμα λαμβάνονται 2 g τα οποία προστίθενται σε φυγοκεντρικά φιαλίδια μαζί με 25 mL διαλύματος KNO_3 0.5 M και αναδεύονται για 16 h σε τράπεζα ανάδευσης. Αμέσως μετά το πέρας της ανάδευσης, τα φιαλίδια φυγοκεντρώνται για 15 min σε ταχύτητα 3,900 rpm και το υπερκείμενο υγρό που προκύπτει διηθείται και φυλάσσεται σε νέο φιαλίδιο (Βήμα 1-εναλλάξιμο κλάσμα). Το στερεό υπόλειμμα του πρώτου βήματος αναμιγνύεται με 25 mL απιονισμένου νερού και το μίγμα αναδεύεται για 2 h, ενώ ακολουθεί η ίδια διαδικασία φυγοκέντρωσης και διήθησης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 2 φορές ακόμη, χρησιμοποιώντας κάθε φορά το προηγούμενο στερεό υπόλειμμα ενώ τα υπερκείμενα υγρά που προκύπτουν κάθε φορά, συλλέγονται σε ένα φιαλίδιο (Βήμα 2-προσροφημένο κλάσμα). Στη συνέχεια, 25 mL διαλύματος NaOH 0.5 M προστίθενται στο στερεό υπόλειμμα του προηγούμενου βήματος, το μίγμα αναδεύεται για 16 h, φυγοκεντρείται και διηθείται (Βήμα 3-οργανικό κλάσμα). Έπειτα, το στερεό υπόλειμμα του 3^{ου} βήματος αναμιγνύεται με 25 mL διαλύματος Na_2EDTA 0.05 M (pH 7.75), αναδεύεται για 6 h, φυγοκεντρείται και τέλος διηθείται (Βήμα 4-κλάσμα συνδεδεμένο με ανθρακικά) (**Rahmani et al.**, 2012). Σε όλα τα βήματα της διαδικασίας που περιγράφηκε τα υπερκείμενα υγρά που προέκυπταν με τη φυγοκέντρωση (φυγόκεντρος Sigma), διηθούνταν μέσω διηθητικού χαρτιού Whatman 589/3 (κατακράτηση σωματιδίων 2 μm) και συλλέγονταν σε νέα φιαλίδια. Κατόπιν οξυνίζονταν σε $\text{pH} < 2$ με πυκνό HNO_3 (65%) και φυλάσσονταν στους 4 °C έως την ημέρα της ανάλυσής τους, η οποία πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS).

Στο τελευταίο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, το οποίο υπέστη τροποποίηση από την πρότυπη (**Rahmani et al.**, 2012), έλαβε χώρα όξινη χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων (Mars 6 της CEM) βάσει της μεθόδου 3051 της USEPA (1994). Σύμφωνα με τη μέθοδο, 0.5 g από κάθε εδαφικό δείγμα αναμιγνύονται με 10 mL HNO_3 65% και τοποθετούνται σε ειδικά δοχεία από τεφλόν (teflon vessels). Τα

δοχεία σφραγίζονται με ειδικά καπάκια και εισάγονται στον φούρνο σε συγκεκριμένη κυκλική διάταξη σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή (συνολικά 12 δοχεία κάθε φορά). Η προετοιμασία των δοχείων πριν την τοποθέτηση στον φούρνο γίνεται σε απαγωγό λαμβάνοντας τα κατάλληλα μέτρα ασφαλείας, λόγω των αναθυμιάσεων του νιτρικού οξέος και των ενδεχόμενων αντιδράσεων του με το εδαφικό δείγμα. Αφού ολοκληρωθεί η εισαγωγή των δειγμάτων στον φούρνο, γίνεται χώνευση υποβοηθούμενη από μικροκύματα για χρονικό διάστημα 10 min. Η θερμοκρασία των δειγμάτων φτάνει τους 175 °C σε λιγότερο από 5.5 min και παραμένει μεταξύ 175-180 °C για τα εναπομείναντα 4.5 min της περιόδου χώνευσης. Όσον αφορά στην πίεση, η μέγιστη τιμή της κορυφώνεται σε λιγότερο από τις 6 atm. Αφού ολοκληρωθεί το πρόγραμμα, τα δοχεία ψύχονται για τουλάχιστον 5 min πριν την εξαγωγή τους από τον φούρνο. Στη συνέχεια, αφαιρούνται τα καπάκια με ιδιαίτερη προσοχή, τα δείγματα μεταφέρονται σε φυγοκεντρικά φιαλίδια, διηθούνται (Whatman 589/3) και συλλέγονται σε νέα φιαλίδια. Τέλος, αραιώνονται έως τα 45 mL με απιονισμένο νερό. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα σε απαγωγό. Μετά την ολοκλήρωσή της, τα δοχεία καθαρίζονται μέσω προγράμματος καθαρισμού στον φούρνο μικροκυμάτων, χρησιμοποιώντας 10 mL HNO₃ 65% σε κάθε ένα από αυτά. Τέλος, τα δοχεία ξεπλένονται με απιονισμένο νερό.

Η συνολική διαδικασία διαδοχικών εκχυλίσεων, όπως περιγράφηκε από τους **Rahmani et al.** (2012), τροποποιημένη στο τελευταίο στάδιο, συνοψίζεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Διαδικασία διαδοχικών εκχυλίσεων σύμφωνα με τους *Rahmani et al.* (2012)

Κλάσμα	Εκχυλιστικό μέσο	Διαδικασία
Εναλλάξιμο	KNO ₃ 0.5 M	16 h ανάδευση, φυγοκέντρωση
Προσροφημένο	H ₂ O	2 h ανάδευση, φυγοκέντρωση (3 επαναλήψεις)
Οργανικό	NaOH 0.5 M	16 h ανάδευση, φυγοκέντρωση
Συνδεδεμένο με ανθρακικά	Na ₂ EDTA 0.05 M	6 h ανάδευση, φυγοκέντρωση
Υπολειμματικό	HNO ₃	Χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων

3.2.2.4 Δοκιμές φυτοτοξικότητας

Στην παρούσα εργασία διεξάχθηκαν επίσης δοκιμές φυτοτοξικότητας στα εδαφικά δείγματα. Την 30^η ημέρα με τη λήξη της επώασης, συγκεντρώθηκαν τα δείγματα από τα 3 δοχεία κάθε πειράματος, υπέστησαν ξήρανση σε θερμοκρασία 60 ± 2 °C για 24 h και ύστερα ομογενοποιήθηκαν μέσω χειρωνακτικής εργασίας. Στη συνέχεια, τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν στα τεστ φυτοτοξικότητας “Phytotoxkit microbiotest” με ολοκληρωμένο εξοπλισμό υλικών και εγχειριδίων που παρείχε το πακέτο “Phytotoxkit” εναρμονισμένο με την πρότυπη διαδικασία λειτουργιών (Standard Operational Procedure-SOP) για την διεξαγωγή των σχετικών πειραμάτων. Σκοπός των δοκιμών αυτών είναι η μελέτη της βλάστησης των σπόρων και της ανάπτυξης των νέων ριζών τριών επιλεγμένων ανώτερων φυτών μετά από την ολιγοήμερη έκθεσή τους στα εδαφικά δείγματα, σε σύγκριση με τους ανάλογους ελέγχους σε χώμα αναφοράς.

Αρχικά, προσδιορίστηκε η δυνατότητα κατακράτησης νερού “water holding capacity-WHC” του χώματος σύμφωνα με μία απλή και άμεση μέθοδο προσδιορισμού ενδεικνυόμενη από τις οδηγίες του Phytotoxkit microbiotest. Βάσει της μεθόδου, το κάθε δείγμα εδάφους κοσκινίζεται μέσω κόσκινου με κατακράτηση σωματιδίων 2 mm και τοποθετείται σε δοχείο χωρητικότητας 100 mL έως την ένδειξη των 90 mL. Παράλληλα σε ογκομετρικό σωλήνα προστίθενται 50 mL απιονισμένου νερού και μεταφέρονται στο δοχείο με το χώμα, όπου αναμιγνύονται με χρήση σπάτουλας έως ότου επιτευχθεί ο πλήρης κορεσμός του. Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα, το μίγμα φτάνει σε ισορροπία φάσεων, η οποία εκδηλώνεται από το κορεσμένο με νερό χώμα και ένα στρώμα νερού στην επιφάνεια. Το υπερκείμενο υγρό μεταφέρεται σε ογκομετρικό σωλήνα, δίνοντας προσοχή στην αποφυγή συμεταφοράς των στερεών σωματιδίων. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να εξαντληθεί η ποσότητα νερού που εμφανίζεται στην επιφάνεια, συγκεντρώνοντας αυτή στον ογκομετρικό σωλήνα. Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο ζητούμενος όγκος νερού (V_{sat}), ο οποίος είναι απαραίτητος για την πλήρη ενυδάτωση των εδαφικών δειγμάτων σε κάθε τεστ. Ο όγκος αυτός είναι ίσος με τον όγκο νερού που προστέθηκε αρχικά στο χώμα (50 mL) αφαιρώντας τον συνολικό όγκο του υπερκείμενου νερού που συγκεντρώθηκε στον ογκομετρικό σωλήνα.

Βάσει του παραπάνω υπολογισμού πραγματοποιήθηκαν οι προαναφερόμενες δοκιμές τοξικότητας σε κάθε εδαφικό δείγμα, μία για κάθε είδος σπόρου από τρία επιλεγμένα ανώτερα φυτά: το μονοκοτυλήδονο φυτό *Sorghum saccharatum* (ζαχαρόχορτο) και τα δικοτυλήδονα *Lepidium sativum* (κάρδαμο) και *Sinapis alba* (μουστάρδα). Τα συγκεκριμένα φυτά έχουν επιλεγθεί για τις αναλύσεις φυτοτοξικότητας λόγω της άμεσης βλάστησης των σπόρων και της ανάπτυξης των ριζών και βλαστών τους, γεγονός που επιτρέπει τις παρατηρήσεις και την εξαγωγή αποτελεσμάτων μέσα σε μόνο 3 ημέρες. Η μεθοδολογία που ακολουθείται για την προετοιμασία των τεστ είναι κοινή για κάθε είδος σπόρου:

Αρχικά, σε δοχείο χωρητικότητας 100 mL προστίθεται ποσότητα εδαφικού δείγματος με όγκο 90 mL, αφού έχει προηγηθεί διαδικασία κοσκινίσματος. Η ποσότητα αυτή μεταφέρεται στην ειδική περιοχή του δοκιμαστικού τεστ και αμέσως μετά προστίθεται ο όγκος του απιονισμένου νερού που υπολογίστηκε άνωθεν (V_{sat}), κατανεμημένος ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Στην περίπτωση των τεστ όπου εξετάζεται το χρώμα αναφοράς, προστίθεται όγκος νερού ίσος με 35 mL (όγκος νερού ο οποίος παρέχει 100% κορεσμό σε 90 mL χρώματος αναφοράς). Αφού απορροφηθεί πλήρως η ποσότητα νερού, το κορεσμένο πλέον δείγμα επεξεργάζεται με τη βοήθεια σπάτουλας ώστε να αποκτήσει μία επίπεδη επιφάνεια. Αμέσως μετά, τοποθετείται στην επιφάνεια του χρώματος διηθητικό χαρτί. Όταν το χαρτί είναι πλήρως υγρό, τοποθετούνται στο άνω μέρος και σε απόσταση 1 cm από το άνω μέρος του διαμερίσματος με το χρώμα 10 σπόροι από το ίδιο είδος φυτού σε μία ευθεία σειρά και σε ίση απόσταση μεταξύ τους. Ακολούθως, τα τεστ καλύπτονται προσεκτικά από τα ειδικά καπάκια σφραγίζοντας τις οπές των δοκιμαστικών “πιάτων” με τα αντίστοιχα προεξέχοντα τμήματά τους. Τέλος, τα τεστ τοποθετούνται κατακόρυφα, με το διαμέρισμα του χρώματος στο κάτω μέρος, σε θήκες από χαρτόνι (6 δοκιμαστικά τεστ ανά θήκη), οι οποίες μεταφέρονται σε επωαστήρα που εξασφαλίζει θερμοκρασία 25 °C καθώς και την απαραίτητη έλλειψη φωτός, όπου και παραμένουν για χρονικό διάστημα τριών ημερών. Με τη λήξη της επώασης τα τεστ αφαιρούνται από τον επωαστήρα και αναλύονται με τη βοήθεια κατάλληλου προγράμματος στον υπολογιστή (Image Tool) αφού έχει προηγηθεί η σάρωσή τους. Μέσω του προγράμματος ανάλυσης καταγράφονται ο αριθμός των σπόρων που έχουν βλαστήσει καθώς επίσης και τα μήκη των ριζών τους. Αργότερα, βάσει των δεδομένων αυτών, υπολογίζονται τα ποσοστά αναστολής βλάστησης των σπόρων και αναστολής ανάπτυξης των ριζών τους σε κάθε εδαφικό δείγμα σε σύγκριση με το χρώμα αναφοράς.

4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Στις αναλύσεις των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS) με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Zn^{2+} σε αυτά, τα αποτελέσματα κατεγράφησαν σε μονάδες mg μετάλλου / L διαλύματος. Με σκοπό την μετατροπή των αποτελεσμάτων σε μονάδες mg μετάλλου / g στερεού δείγματος, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

$$C_{solid} = \frac{C_{liquid} \cdot V}{m} \quad (1)$$

όπου:

C_{solid} = η ποσότητα μετάλλου ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος, [mg/g]

C_{liquid} = η συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, [mg/L]

V = ο όγκος του εκάστοτε διαλύματος, [L]

m = η μάζα του εκάστοτε εδαφικού δείγματος, [g]

Στις εκχυλίσσεις ενός σταδίου ο όγκος των διαλυμάτων ήταν 10 mL=0.01 L, ενώ στις διαδοχικές εκχυλίσσεις ο αντίστοιχος όγκος ήταν 25 mL=0.025 L για τα βήματα της κύριας μεθοδολογίας και 45 mL=0.045 L για το τελευταίο στάδιο, όπου έλαβε χώρα όξινη χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων.

Με σκοπό την απόδοση των αποτελεσμάτων σε μονάδες mg μετάλλου / kg στερεού δείγματος, η Εξίσωση 1 μετατρέπεται:

$$C_{solid} \left[\frac{mg}{kg} \right] = C_{solid} \left[\frac{mg}{g} \right] \cdot 1000 \left[\frac{g}{kg} \right] \quad (2)$$

Κατά την διεξαγωγή των δοκιμών φυτοτοξικότητας, ήταν απαραίτητος ο υπολογισμός της παραμέτρου (V_{sat}) που χρησιμοποιείται για την πλήρη ενυδάτωση των εδαφικών δειγμάτων στα τεστ. Ο όγκος αυτός υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$V_{sat} = 50 - S \quad (3)$$

όπου:

V_{sat} = ο όγκος νερού που είναι απαραίτητος για την πλήρη ενυδάτωση των εδαφικών δειγμάτων σε κάθε τεστ, [mL]

S = ο συνολικός όγκος του υπερκείμενου νερού που συγκεντρώθηκε στον ογκομετρικό σωλήνα, [mL]

Ο όρος S αφαιρείται από τα 50 mL που αντιστοιχούν στον όγκο νερού που προστέθηκε αρχικά στο χώμα.

Επιπλέον, στις δοκιμές φυτοτοξικότητας, οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ποσοστών αναστολής βλάστησης των σπόρων και αναστολής ανάπτυξης των ριζών τους σε κάθε εδαφικό δείγμα σε σύγκριση με το χώμα αναφοράς, είναι:

Ποσοστό αναστολής βλάστησης των σπόρων στο εδαφικό δείγμα (%):

$$\frac{A-B}{A} \cdot 100\% \quad (4)$$

όπου:

A = ο αριθμός των σπόρων που έχουν βλαστήσει στο χώμα αναφοράς

B = ο αριθμός των σπόρων που έχουν βλαστήσει στο εκάστοτε εδαφικό δείγμα

Ποσοστό αναστολής ανάπτυξης των ριζών στο εδαφικό δείγμα (%):

$$\frac{A-B}{A} \cdot 100\% \quad (5)$$

όπου:

A = το μέσο μήκος των ριζών των σπόρων στο χώμα αναφοράς, [mm]

B = το μέσο μήκος των ριζών των σπόρων στο εκάστοτε εδαφικό δείγμα, [mm]

Οι παραπάνω υπολογισμοί πραγματοποιούνται για όλα τα εδαφικά δείγματα και για κάθε είδος σπόρου, με σκοπό την εξαγωγή αποτελεσμάτων σε σύγκριση με τους ελέγχους που διεξάγονται στο χώμα αναφοράς.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Ο χαρακτηρισμός του δείγματος εδάφους, του πυρηνόξυλου και του biochar ως προς τις χημικές και φυσικές ιδιότητές τους, όπως προαναφέρθηκε, εξετάστηκε σε προηγούμενη εργασία (Pellera & Gidakos, 2015) και περιγράφεται συνοπτικά ακολούθως. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 4.

Το *δείγμα εδάφους* χαρακτηρίζεται από ουδέτερο έως ελαφρώς βασικό pH με αρκετά υψηλό σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}) και οργανικό υλικό μετρίου επιπέδου. Επίσης, το έδαφος παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε άμμο και ιλύ, ενώ στην ορυκτολογική ανάλυση που διεξάχθηκε βρέθηκαν χαλαζίας, ασβεστίτης, καολινίτης και ιλίτης. Η ψευδο-ολική συγκέντρωση ψευδαργύρου στο εδαφικό δείγμα είναι ελάχιστη. Τέλος, παρατηρήθηκε πολύ υψηλό ποσοστό τέφρας.

Το *πυρηνόξυλο*, χαρακτηρίζεται από όξινο pH και αρκετά υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική ύλη. Η στοιχειακή ανάλυσή του έδειξε περιεκτικότητες 50% άνθρακα (C) και 3% αζώτου (N), ενώ η συγκέντρωσή του σε ψευδάργυρο ήταν υπό του ορίου ανίχνευσης.

Το παραγόμενο *biochar* χαρακτηρίζεται ως βασικό με αρκετά υψηλό σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}) και υψηλή περιεκτικότητα σε δεσμευμένο άνθρακα. Η ψευδο-ολική συγκέντρωση ψευδαργύρου σε αυτό είναι ελάχιστη, επίσης τα ποσοστά σε άνθρακα και άζωτο ανέρχονται σε 72 και 10%, αντίστοιχα. Τέλος, σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, στο χρησιμοποιούμενο biochar διαπιστώθηκαν χαλαζίας και ασβεστίτης.

Πίνακας 4: Χαρακτηρισμός υλικών

Ιδιότητες	Έδαφος	Πυρηνόξυλο	Biochar
pH			
Απιονισμένο νερό KCl	^a 7.95 ^a 7.12	^b 5.42 -	^b 10.14 ^b 9.50
pH _{PZC}	8.8	-	10.2
Ψευδο-ολική συγκέντρωση σε Zn (mg/kg)	60.26	<DL	34.40
Κατανομή μεγέθους σωματιδίων (%)			
Άμμος	74.4	-	-
Ιλύς	17.1	-	-
Άργιλος	6.5	-	-
Υγρασία (%)	^c 20.7	^c 9.9	2.8
Πτητική ύλη ^d (%)	-	79.0	8.2
Τέφρα ^d (%)	94.3	3.8	11.8
Δεσμευμένος άνθρακας ^d (%)	-	7.3	77.3
Οργανικό υλικό (%) (LOI _{@440 °C})	5.69	-	-
C (%)	-	49.8	72.5
N (%)	-	3.1	10.1
BET ειδική επιφάνεια (m ² /g)	12.04	-	72.81
Ορυκτολογία	Χαλαζίας Ασβεστίτης Καολινίτης Ιλίτης	-	Χαλαζίας Ασβεστίτης

^a 1:2.5 ^c ως έχει DL: Όριο ανίχνευσης (Detection Limit)

^b 1:10 ^d ξηρή βάση

Επιπλέον, στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η κατιοντεναλλακτική ικανότητα (CEC) του εδαφικού δείγματος, του biochar και των μιγμάτων έδαφος-BC5% και έδαφος-BC10%. Ο προσδιορισμός της παραμέτρου αυτής έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο 9081 της USEPA (1986). Η συγκέντρωση Na⁺ στα τελικά διαλύματα προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Τα αποτελέσματα μετατράπηκαν σε κατάλληλες μονάδες και καταγράφονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Τιμές κατιοντεναλλακτικής ικανότητας

Υλικό	CEC (cmol _c /kg)
Soil	0.037
Biochar (BC700)	0.051
Soil-BC5%	0.051
Soil-BC10%	0.160

Αρχικά, αξίζει να σημειωθεί ότι, όπως είναι εμφανές, το biochar που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων έχει μεγαλύτερη τιμή κατιοντεναλλακτικής ικανότητας σε σχέση με το χρησιμοποιούμενο έδαφος. Βάσει βιβλιογραφίας, οι τιμές της κατιοντεναλλακτικής ικανότητας δειγμάτων biochar που προέρχονται από διαφορετικές πρώτες ύλες ή/και παράγονται σε διαφορετικές συνθήκες πυρόλυσης (θερμοκρασία) παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλη ανομοιογένεια. Συγκεκριμένα, η CEC κυμαίνεται από αμελητέες τιμές έως περίπου 40,000 cmol_c/kg (Verheijen et al., 2010). Οι παρατηρήσεις αυτές ενισχύονται από τους Lehmann et al. (2011) βάσει των αποτελεσμάτων της CEC (προσδιορισμένη σε pH 7) σε biochar που παρήχθησαν από διαφορετικές πρώτες ύλες και σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η CEC σε biochar που δημιουργήθηκαν από τρία διαφορετικά υλικά: ξύλο δρυός, στελέχη καλαμποκιού και απόβλητα πτηνοτροφείου σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης: 60, 350 και 600 °C. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν έγινε αντιληπτό ότι η CEC των τριών υλικών ήταν διαφορετική στις αντίστοιχες θερμοκρασίες πυρόλυσης, ενώ οι τιμές της CEC διαφοροποιούνταν για κάθε θερμοκρασία πυρόλυσης του ίδιου υλικού. Μάλιστα, για τις δύο πρώτες περιπτώσεις παρατηρήθηκε ότι η κατιοντεναλλακτική ικανότητα αυξήθηκε στην θερμοκρασία των 350 °C σε σχέση με εκείνη των 60 °C, ενώ στην θερμοκρασία των 600 °C η τιμή της μειώθηκε αρκετά. Οι μεταβολές αυτές οφείλονται στο γεγονός, ότι βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα παράγει biochar με ελαφρώς υψηλότερες τιμές CEC. Αντιθέτως, μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρόλυσης προκαλούν μείωση στην κατιοντεναλλακτική ικανότητα, ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης επιφάνειας που αναπτύσσεται σε υψηλές θερμοκρασίες έως 600 °C και της απώλειας πτητικής ύλης, η οποία μπορεί να περιέχει ένα σημαντικό μέρος αρνητικού φορτίου και CEC με τη μορφή οργανικών οξέων (Lehmann et al., 2011). Κάτι ανάλογο παρατηρήθηκε σε διαφορετική μελέτη (Kloss et al., 2014) όπου προσδιορίστηκε η CEC σε τρία γεωργικά εδάφη διαφορετικής σύστασης (Planosol, Cambisol, Chernozem) και σε biochar προερχόμενα από τρία διαφορετικά υλικά: άχυρα σιτηρών, υπολείμματα ξύλου και κλαδέματα αμπελών. Η θερμοκρασία πυρόλυσης ήταν 525 °C και για τα τρία υλικά, ενώ τα κλαδέματα αμπελών πυρολύθηκαν και στη θερμοκρασία των 400 °C. Οι τιμές της CEC ήταν διαφορετικές σε κάθε μεμονωμένη περίπτωση εδαφών και biochar, ενώ στην τελευταία περίπτωση, όπου εξετάστηκαν 2 θερμοκρασίες πυρόλυσης, παρατηρήθηκε μείωση της CEC με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Στα αποτελέσματα που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, παρατηρήθηκε ότι η τιμή της CEC του εδάφους αυξάνεται με την αύξηση της προσθήκης biochar σε αυτό. Συγκεκριμένα, για διπλάσια ποσότητα biochar από 5 σε 10% η CEC τριπλασιάστηκε. Επιπλέον, δεδομένης της σύστασης του εξεταζόμενου εδάφους (74.4% άμμος), αυτό χαρακτηρίζεται ως αμμοπηλώδες. Ως εκ τούτου μπορεί να συγκριθεί με τα αποτελέσματα της μελέτης των Kloss et al. (2014) που αφορούν το έδαφος Planosol με παρόμοια σύσταση. Στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε biochar

(παραγόμενο από ρινίσματα ξύλου) σε ποσοστά 1 και 3% και, όπως παρατηρήθηκε, η τιμή της CEC του εδάφους επίσης αυξήθηκε με αύξηση της προσθήκης biochar σε αυτό.

Η προσθήκη biochar στο έδαφος έχει αναφερθεί ότι επηρεάζει τις ιδιότητές του. Μολονότι η αποτελεσματικότητα της προσθήκης αυτής στο έδαφος και η διάρκεια της επίδρασής της παραμένει αμφίβολη, έχει αποδειχθεί ότι εν δυνάμει ενισχύει αρκετά την CEC. Αυτό συμβαίνει μέσω της διαδικασίας έκπλυσης των υδρόφοβων ενώσεων του biochar ή της αύξησης της καρβοξυλίωσης του άνθρακα διαμέσου αβιοτικής οξείδωσης (**Verheijen et al.**, 2010).

Η κατιοντεναλλακτική ικανότητα των εδαφών με μεγάλη περιεκτικότητα σε ορυκτά παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις που εκτείνονται από ελάχιστες τιμές έως και 60 cmol_c/kg. Όσον αφορά στα εδάφη με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό, η CEC μπορεί να υπερβεί τα 200 cmol_c/kg (**Alloway**, 1995).

5.2 Πειράματα επώασης

5.2.1 Μεταβολή pH, Ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) και Δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox potential)

pH:

Η διακύμανση του pH για τα αποτελέσματα του εδαφικού δείγματος και των μιγμάτων έδαφος-BC5% και έδαφος-BC10% στα οποία δεν προστέθηκε διάλυμα μετάλλου παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 2 και 3, για το απιονισμένο νερό και το διάλυμα KCl, αντίστοιχα. Για κάθε περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των τιμών των έξι δειγμάτων (6 επαναλήψεων) που λαμβάνονταν τις καθορισμένες ημέρες δειγματοληψίας.

Αρχικά παρατηρείται ότι με την προσθήκη biochar στο έδαφος το pH του αυξάνεται, λόγω του γεγονότος ότι το πρώτο έχει αρκετά μεγαλύτερο pH από το δεύτερο. Μάλιστα, το διπλάσιο ποσοστό προσθήκης προκαλεί ακόμα μεγαλύτερη αύξηση στο pH. Η παρατήρηση αυτή είναι εμφανής και στα δύο διαλύματα στα οποία έγινε ο προσδιορισμός της παραμέτρου (απιονισμένο νερό, KCl). Όπως προαναφέρθηκε, ο προσδιορισμός του pH σε διάλυμα KCl πραγματοποιείται με σκοπό την εξάλειψη των αποκλίσεων (της τάξης των 1-1.5 μονάδων) των τιμών που μετρήθηκαν στο απιονισμένο νερό από τις πραγματικές τιμές. Συγκεκριμένα, οι τιμές pH που λαμβάνονται στο απιονισμένο νερό είναι μεγαλύτερες από εκείνες που αντιπροσωπεύουν τα σημεία του αιωρήματος κοντά στις στερεές επιφάνειες όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Το φαινόμενο της αραίωσης ξεπερνάται με την μέτρηση του pH σε διάλυμα από ουδέτερο άλας όπως CaCl_2 ή KCl (Alloway, 1995). Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές pH που ανακτήθηκαν ακολουθούν αυτή την διαπίστωση, παρατηρώντας ότι σε όλο το εύρος τους, εκείνες που μετρήθηκαν στο άλας (πλησιέστερες στις πραγματικές τιμές) είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες που λήφθηκαν στο απιονισμένο νερό.

Επιπροσθέτως, είναι εμφανές σε όλες τις δοκιμές (μη ρυπασμένο έδαφος), ότι οι τιμές του pH μειώνονται σταδιακά μέχρι και την 20^η ημέρα, ενώ αυξάνονται την 30^η ημέρα. Μάλιστα, η αναφερόμενη αύξηση είναι εντονότερη στα δείγματα όπου έχει προστεθεί biochar. Η μείωση στο pH ενδεχομένως οφείλεται στο φαινόμενο της νιτροποίησης, ενώ η επακόλουθη αύξησή του, που παρατηρείται μεταξύ της 20^{ης} και 30^{ης} ημέρας, πιθανώς συνδέεται με την αποκαρβοξυλίωση των οργανικών ανιόντων και την αμμωνιοποίηση. Το γεγονός της μεγαλύτερης αύξησης του pH στις δοκιμές με προσθήκη biochar οφείλεται στον αλκαλικό χαρακτήρα του biochar: τα κατιόντα βάσης του πυρηνόξυλου (κυρίως K και Ca) μετασχηματίζονται μέσω της πυρόλυσης σε οξείδια, υδροξείδια και ανθρακικά άλατα (π.χ. τέφρα) τα οποία εντοπίζονται στο φρέσκο biochar. Αυτές οι αλκαλικές ουσίες καθώς διαλυτοποιούνται προσδίδουν στο biochar αλκαλικό χαρακτήρα (Houben et al., 2013; Lucchini et al., 2014).

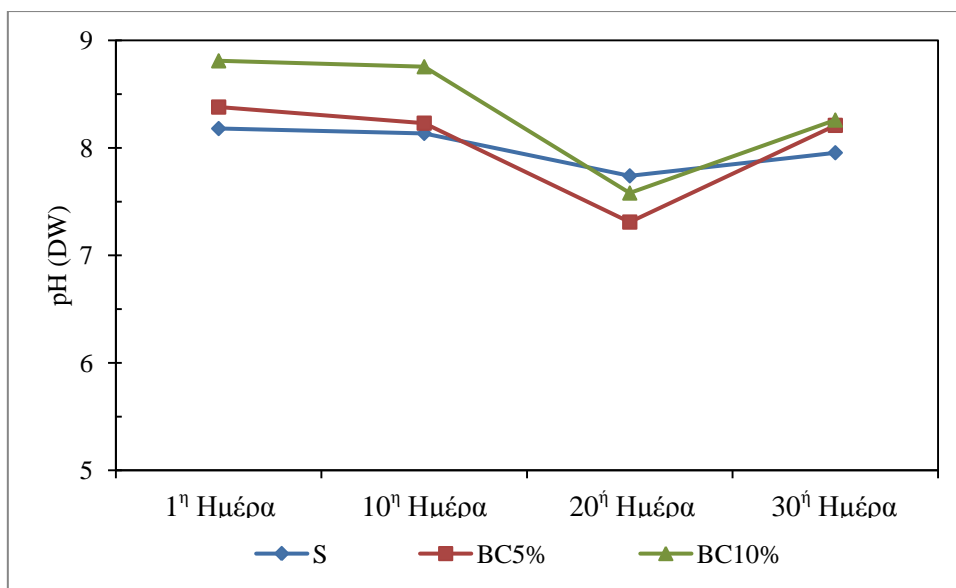
Με την προσθήκη μετάλλου στο έδαφος παρατηρείται ότι το pH του μειώνεται αρκετά και από ελαφρώς αλκαλικό μετατρέπεται σε ελαφρώς όξινο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο όξινο pH του διαλύματος ψευδαργύρου που προστίθεται στο έδαφος. Ακόμη, όπως παρατήρησαν και οι **Rees et al.** (2014), καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του μετάλλου, το pH του εδάφους υφίσταται περαιτέρω μείωση. Συγκεκριμένα, με την διπλάσια συγκέντρωση ψευδαργύρου, από τα 1,000 mg/(kg εδάφους) στα 2,000 mg/(kg εδάφους) και βάσει των μετρήσεων της 1^{ης} ημέρας επώασης, το ποσοστό μείωσης ανέρχεται σε 5%. Όσον αφορά στην εξέλιξη του pH με την πάροδο του χρόνου, παρατηρείται η συνεχής αύξησή του με σχετικά σταθερό ρυθμό. Η τάση αυτή επιβεβαιώνεται και στα δύο διαλύματα (απιονισμένο νερό, KCl) στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, με τις τιμές που λαμβάνονται στο πρώτο να είναι, στην πλειοψηφία τους, μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του δεύτερου.

Στα ρυπασμένα δείγματα όπου αρχικά το δείγμα εδάφους είχε αναμειχθεί με biochar παρατηρείται αύξηση του pH σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα χωρίς biochar. Επιπλέον, στην περίπτωση της συγκέντρωσης ψευδαργύρου των 1,000 mg/(kg εδάφους) η αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε biochar προκαλεί μεγαλύτερο ρυθμό αύξησης στο pH, σε αντίθεση με την διπλάσια συγκέντρωση, όπου ο ρυθμός αύξησής του είναι μειωμένος. Όπως έχει προαναφερθεί, η αύξηση στο pH του εδάφους είναι απόρροια του αλκαλικού χαρακτήρα του biochar. Ακόμη, στο σύνολο των αναφερθείσων δοκιμών, η εξέλιξη του pH με το πέρας των ημερών, δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές. Σε γενικές γραμμές, το pH μεταβάλλεται ελάχιστα σε σημείο που θα μπορούσε να θεωρηθεί σχεδόν σταθερό. Παρόλα αυτά παρατηρείται μία μικρή άνοδος στο pH μεταξύ 1^{ης} και 10^{ης} ημέρας επώασης σε όλο σχεδόν το εύρος των αποτελεσμάτων, η οποία ακολουθείται από μετέπειτα, επίσης μικρή, πτώση του. Οι παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτουν από τις τιμές για αμφότερα τα διαλύματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις.

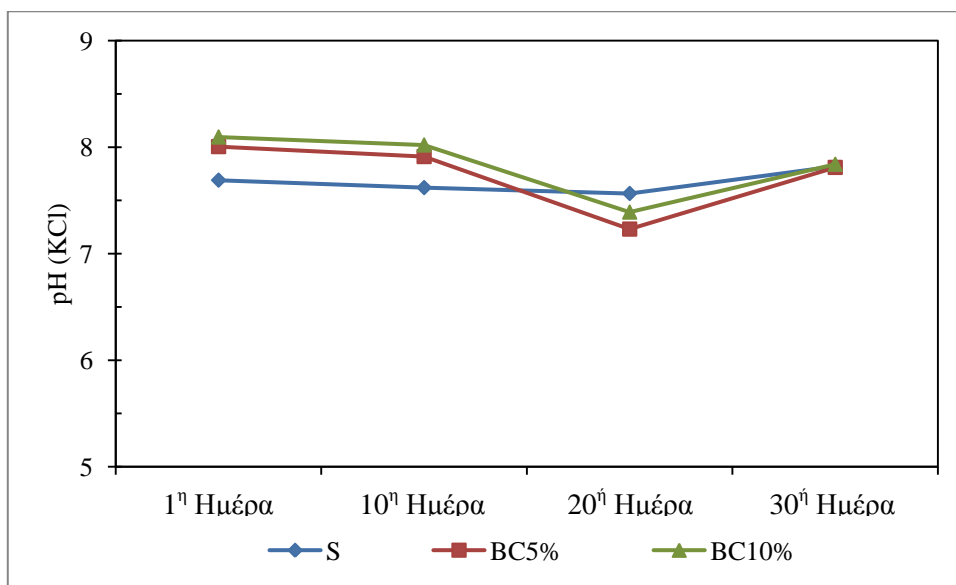
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το σφάλμα της μέτρησης (οργάνου και παρατηρητή) είναι ± 0.05 .

Πίνακας 6: Μεταβολή pH μετά την προσθήκη biochar (μη ρυπασμένα δείγματα)

Δείγμα	1 ^η ημέρα	10 ^η ημέρα	20 ^η ημέρα	30 ^η ημέρα
pH (DW)				
S	8.18	8.14	7.74	7.96
BC5%	8.38	8.23	7.31	8.21
BC10%	8.81	8.76	7.58	8.26
pH (KCl)				
S	7.69	7.62	7.57	7.82
BC5%	8.01	7.91	7.23	7.81
BC10%	8.10	8.02	7.39	7.84



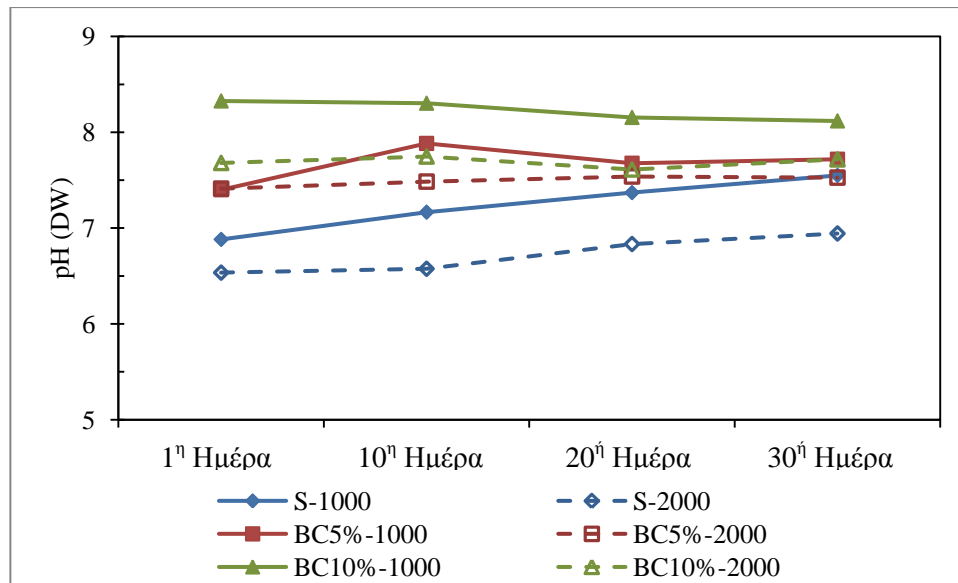
Διάγραμμα 2: Μεταβολή pH (σε απιονισμένο νερό) μη ρυπασμένων δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου επώασης



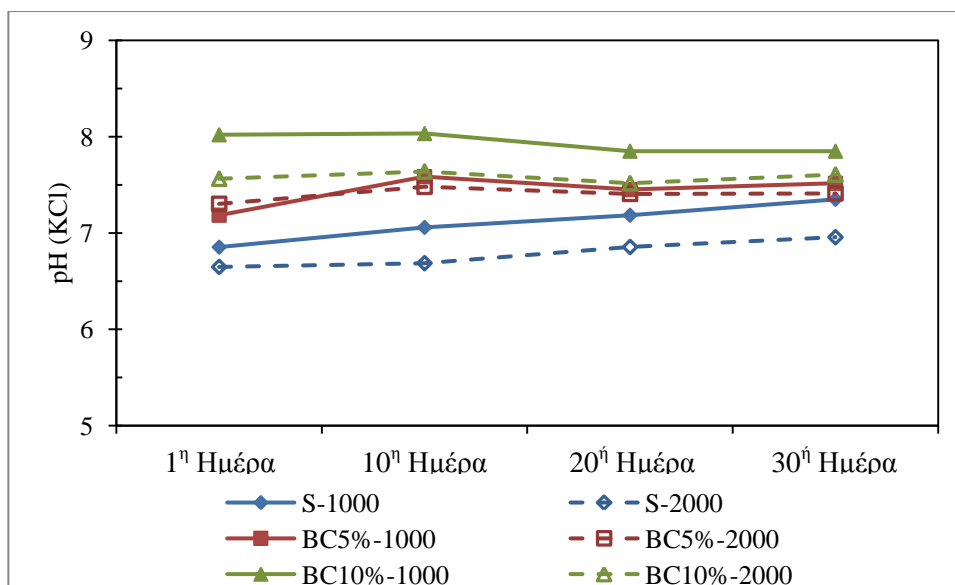
Διάγραμμα 3: Μεταβολή pH (σε διάλυμα KCl) μη ρυπασμένων δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου επώασης

Πίνακας 7: Μεταβολή pH μετά την προσθήκη biochar (ρυπασμένα δείγματα)

Δείγμα	1 ^η ημέρα	10 ^η ημέρα	20 ^η ημέρα	30 ^η ημέρα
pH (DW)				
S-1000	6.88	7.17	7.37	7.55
BC5%-1000	7.40	7.88	7.68	7.72
BC10%-1000	8.33	8.30	8.16	8.12
S-2000	6.54	6.58	6.83	6.94
BC5%-2000	7.41	7.49	7.54	7.53
BC10%-2000	7.68	7.75	7.61	7.72
pH (KCl)				
S-1000	6.85	7.06	7.19	7.35
BC5%-1000	7.19	7.59	7.45	7.52
BC10%-1000	8.02	8.03	7.85	7.85
S-2000	6.65	6.69	6.86	6.96
BC5%-2000	7.30	7.48	7.41	7.41
BC10%-2000	7.56	7.64	7.52	7.61



Διάγραμμα 4: Μεταβολή pH (σε απιονισμένο νερό) ρυπασμένων δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου επώασης



Διάγραμμα 5: Μεταβολή pH (σε διάλυμα KCl) ρυπασμένων δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου επώασης

Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC):

Παρατηρώντας τις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που ανακτήθηκαν κατά την μέτρηση των μη ρυπασμένων δειγμάτων, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι με την προσθήκη biochar σε αυτά η συγκεκριμένη παράμετρος αυξάνεται σημαντικά. Χαρακτηριστικά, βάσει της 1^{ης} ημέρας επώασης, και για τις 2 προσθήκες biochar (5 και 10%) λαμβάνονται τριπλάσιες τιμές EC, συγκρίνοντας με το έδαφος χωρίς προσθήκες. Σε προηγούμενη μελέτη που διεξάχθηκε, οι **Hossain et al.** (2010) αναφέρουν παρόμοια μεταβολή στην EC του εδάφους μετά την προσθήκη biochar σε σχέση με το μη τροποποιημένο έδαφος. Επιπλέον, εξετάζοντας τα ακόλουθα διαγράμματα παρατηρείται ότι, στο σύνολο των δοκιμών, η ηλεκτρική αγωγιμότητα υφίσταται μία απότομη αύξηση μεταξύ της 10^{ης} και 20^{ης} ημέρας επώασης, ενώ αμέσως μετά ακολουθεί μεγάλη πτώση της. Οι διακυμάνσεις αυτές είναι σε αρκετά μεγάλο βαθμό εντονότερες στο μη τροποποιημένο έδαφος.

Όσον αφορά στα ρυπασμένα δείγματα, οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσιάζουν κατακόρυφη αύξηση σε σχέση με το μη ρυπασμένο έδαφος. Συγκεκριμένα, οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου 1,000 και 2,000 mg/(kg εδάφους) εμφανίζονται υψηλότερες κατά 5% και 8%, αντίστοιχα. Γενικά, η απότομη αύξηση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα διαλυμάτων αποτελεί ένδειξη ρύπανσης (**Νταρακάς**, 2014). Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της επώασης, η ηλεκτρική αγωγιμότητα δεν ακολουθεί μία συγκεκριμένη τάση, καθώς στη χαμηλότερη συγκέντρωση μετάλλου εκείνη μειώνεται σταδιακά,

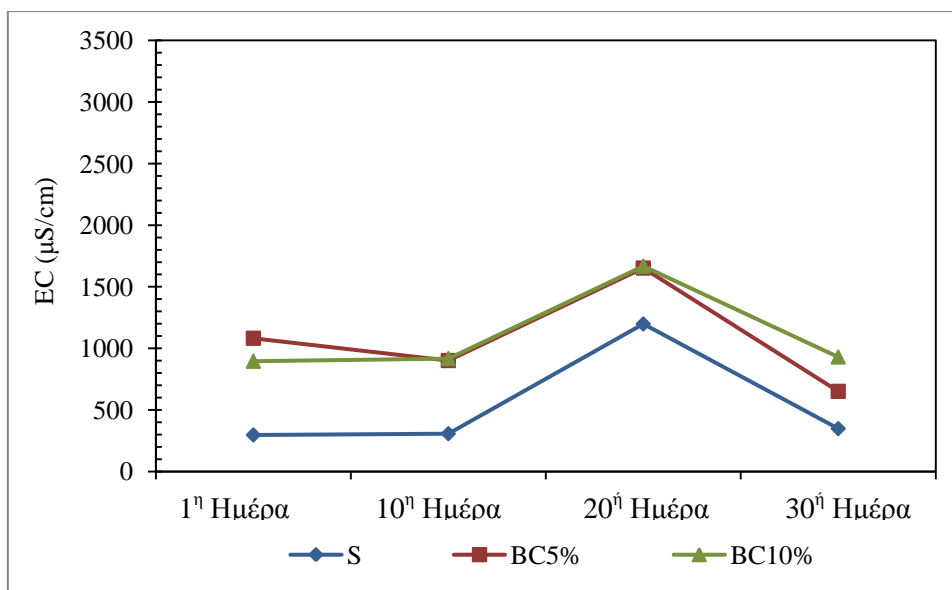
ενώ στην υψηλότερη παρουσιάζει διαρκή άνοδο με εξαίρεση την 20^η ημέρα όπου ελαφρώς μειώνεται.

Όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 7, η προσθήκη biochar στα ρυπασμένα δείγματα προκαλεί, σε γενικές γραμμές, σταδιακή αύξηση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα (εξαίρεση αποτελεί η προσθήκη biochar 5% στο ρυπασμένο έδαφος με συγκέντρωση ψευδαργύρου 2,000 mg/(kg εδάφους)). Συγκρίνοντας την εξέλιξή της με την πάροδο των ημερών, διαπιστώνεται πως υπάρχουν διαφοροποιήσεις μεταξύ των διαφορετικών μιγμάτων και δεν ακολουθείται μία σταθερή τάση στη μεταβολή της. Παρόλα αυτά, αξίζει να σημειωθεί ότι στην πλειοψηφία των εξεταζόμενων δειγμάτων οι τιμές της EC παραμένουν σε υψηλά επίπεδα κατά τη διάρκεια της επώασης.

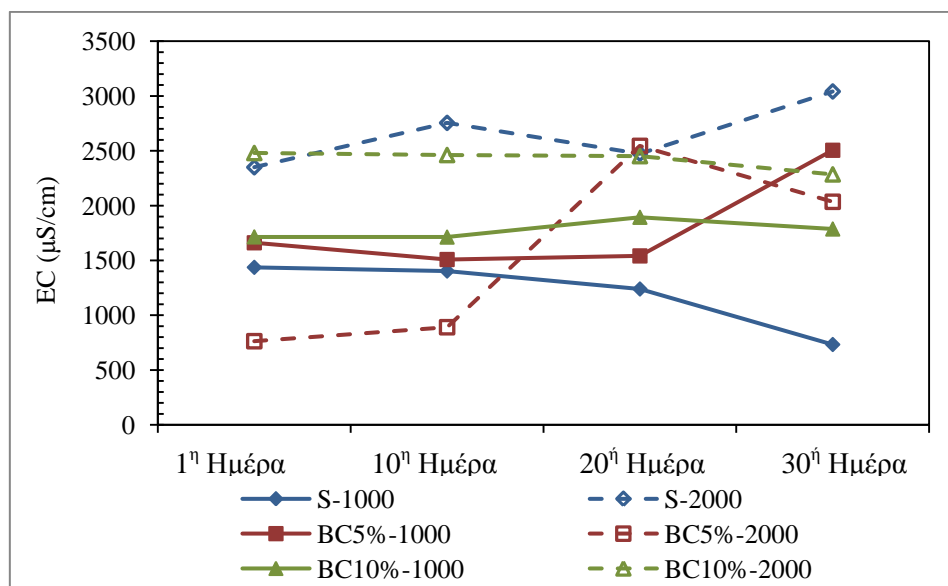
Γενικά, το ποσοστό προσθήκης biochar συσχετίζεται άμεσα με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία αποτελεί παράμετρο που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ποσότητας των ολικών διαλυμένων αλάτων (αλατότητα) στα δείγματα και αναφέρεται στην ικανότητα του εκάστοτε διαλύματος να μεταφέρει – άγει ηλεκτρικά φορτία (**Hossain et al.**, 2011). Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, τη συγκέντρωσή τους, την ευκινησία, το σθένος και τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, η αύξηση του ποσοστού εφαρμογής biochar στο χώμα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση στην ηλεκτρική αγωγιμότητά του, υποδεικνύοντας μεγαλύτερο αριθμό ιόντων στο εδαφικό διάλυμα (**Ventura et al.**, 2012; **Upadhyay et al.**, 2014).

Πίνακας 8: Μεταβολή ηλεκτρικής αγωγιμότητας μετά την προσθήκη biochar

Δείγμα	EC (μS/cm)			
	1 ^η ημέρα	10 ^η ημέρα	20 ^η ημέρα	30 ^η ημέρα
S	297	308	1198	349
BC5%	1082	901	1652	651
BC10%	896	917	1667	930
S-1000	1437	1403	1240	733
BC5%-1000	1661	1509	1541	2505
BC10%-1000	1715	1713	1894	1787
S-2000	2350	2755	2473	3042
BC5%-2000	763	891	2545	2035
BC10%-2000	2480	2462	2452	2285



Διάγραμμα 6: Μεταβολή ηλεκτρικής αγωγιμότητας μη ρυπασμένων δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου επώασης



Διάγραμμα 7: Μεταβολή ηλεκτρικής αγωγιμότητας ρυπασμένων δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου επώασης

Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Redox potential):

Στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δυναμικού οξειδοαναγωγής των δοκιμών χωρίς ρύπους. Αρχικά παρατηρείται ότι στο έδαφος χωρίς προσθήκες biochar το Redox παραμένει σταθερό με την πάροδο των ημερών, με εξαίρεση την 30^η ημέρα επώασης όπου η τιμή του παρουσιάζει απότομη μείωση της τάξεως του 34% σε σχέση με την 20^η ημέρα. Με την προσθήκη biochar στο έδαφος, σημειώνεται σταδιακή μείωση του Redox, η οποία είναι εντονότερη στο μεγαλύτερο ποσοστό προσθήκης. Σχετικά με την διακύμανση των τιμών μεταξύ των διαφορετικών ημερών δειγματοληψίας, η παράμετρος φαίνεται να αυξάνεται ελαφρώς με σταθερό ρυθμό κατά τη διάρκεια της επώασης. Η αύξηση αυτή γίνεται ελαφρώς εντονότερη μεταξύ 20^{ης} και 30^{ης} ημέρας επώασης για αμφότερα τα ποσοστά προσθήκης biochar.

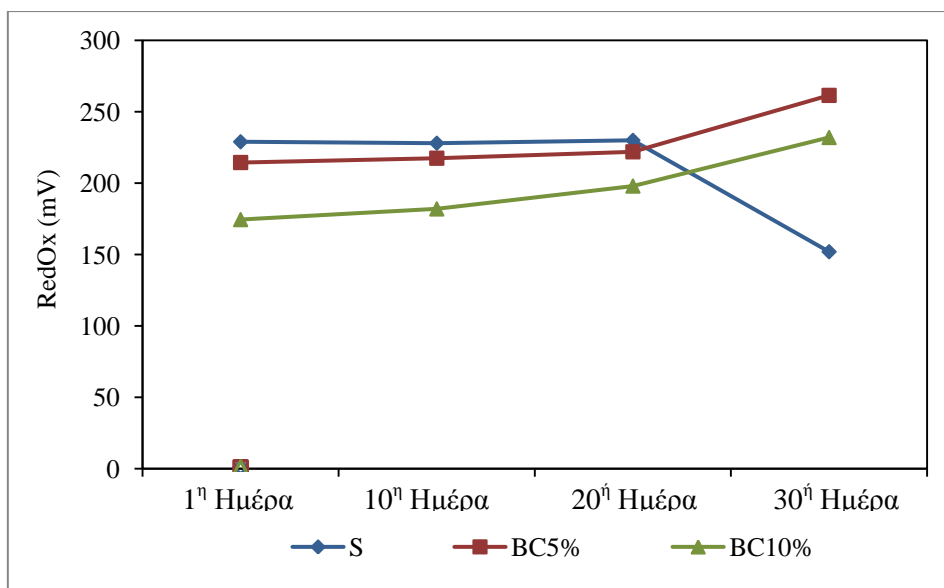
Μελετώντας το Διάγραμμα 9, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στη διακύμανση των τιμών του δυναμικού οξειδοαναγωγής μεταξύ των ρυπασμένων δειγμάτων άνευ προσθήκης biochar. Στην περίπτωση της χαμηλότερης συγκέντρωσης ψευδαργύρου (συγκρίνοντας τις αντίστοιχες τιμές της 1^{ης} ημέρας επώασης), η τιμή του Redox εμφανίζει μείωση με ποσοστό 22% σε σχέση με το μη ρυπασμένο έδαφος, ενώ στα δείγματα με τη υψηλότερη συγκέντρωση η αντίστοιχη μεταβολή εμφανίζεται αντίστροφη (αύξηση κατά 5%). Επιπλέον, παρατηρείται ότι, ενώ και στις δυο συγκεντρώσεις μετάλλου οι τιμές του Redox αυξάνονται μέχρι την 10^η ημέρα επώασης και μειώνονται αμέσως μετά μέχρι και την 20^η, στο διάστημα μεταξύ 20^{ης} και 30^{ης} ημέρας επέρχεται διαφοροποίηση. Συγκεκριμένα, στα δείγματα που έχουν ρυπανθεί με διάλυμα ψευδαργύρου συγκέντρωσης 1,000 mg/(kg εδάφους), το Redox εμφανίζει μείωση με ποσοστό 18%, ενώ στη περίπτωση της υψηλότερης συγκέντρωσης μετάλλου η παράμετρος υφίσταται σημαντική άνοδο με ποσοστό 72%.

Στο ίδιο Διάγραμμα παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα του Redox για τα ρυπασμένα δείγματα στα οποία έχει προστεθεί biochar σε δύο ποσοστά, 5 και 10%, αντίστοιχα. Εδώ σημειώνεται ότι, σε γενικές γραμμές, η συμπεριφορά του biochar δεν είναι απολύτως κοινή για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου. Για αμφότερες τις περιπτώσεις η προσθήκη biochar στα δείγματα προκάλεσε αρχικά (BC-5%) την μείωση του Redox και έπειτα (BC-10%) την αύξησή του, η οποία όμως παρατηρήθηκε σημαντική στην χαμηλότερη συγκέντρωση (αύξηση κατά 113%) και σχεδόν αμελητέα στην υψηλότερη (αύξηση κατά 5%). Τα παραπάνω αποτελέσματα αφορούν την 1^η ημέρα επώασης. Ωστόσο, εξετάζοντας την εξέλιξη του Redox με την πάροδο του χρόνου παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στις διακυμάνσής του. Πιο συγκεκριμένα, στη χαμηλότερη συγκέντρωση οι τιμές του ακολουθούν αύξουσα τάση μέχρι την 10^η ημέρα και αμέσως μετά παρουσιάζουν πτώση μέχρι και την 30^η. Οι αναφερόμενες μεταβολές είναι σε μεγάλο βαθμό εντονότερες στα δείγματα με BC-5%. Αντίθετα, στην υψηλότερη συγκέντρωση οι τιμές του Redox ακολουθούν φθίνουσα τάση μέχρι την 10^η ημέρα, ενώ παρουσιάζουν άνοδο μέχρι το τέλος του πειράματος. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στα δείγματα με BC-10% οι μεταβολές αυτές είναι πιο ήπιες, καθώς επίσης μεταξύ 20^{ης} και 30^{ης} ημέρας το Redox εμφανίζει ελαφρά μείωση.

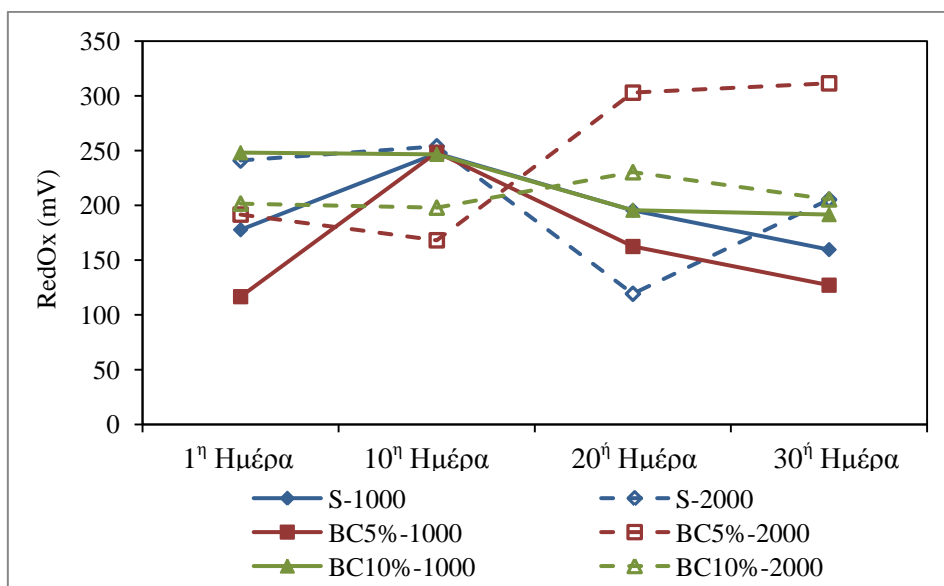
Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η έλλειψη ξεκάθαρης τάσης στα παραπάνω αποτελέσματα μπορεί να οφείλεται σε σφάλμα του οργάνου. Ούτως ή άλλως, όμως, δύσκολα λαμβάνονται ακριβείς μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής καθώς αποτελεί ευαίσθητη παράμετρο που επηρεάζεται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Για τον ίδιο λόγο οι μετρήσεις του πρέπει να γίνονται αμέσως μετά τη δειγματοληψία διότι ενδέχεται να χάσουν την εγκυρότητά τους με την πάροδο του χρόνου (ακόμη και μετά από λίγες ώρες). Ωστόσο, στα εδάφη όπου επικρατούν οξικές συνθήκες συνήθως προκύπτουν τιμές Redox σε εύρος +300 – +800 mV, με επικρατέστερες τιμές εκείνες μεταξύ +400 – +600 mV. Αντίθετα, στα εδάφη όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες το δυναμικό οξειδοαναγωγής κυμαίνεται μεταξύ +118 – -414 mV. Παρότι οι μετρήσεις του Redox χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί εάν οι υφιστάμενες συνθήκες είναι οξειδωτικές ή αναγωγικές, συχνά το χρώμα του εδάφους είναι εκείνο που αποκαλύπτει τη ζητούμενη πληροφορία. Χαρακτηριστικά, εδάφη κόκκινου ή καφέ χρώματος υποδεικνύουν οξικές συνθήκες, ενώ μπλε – πράσινες και γκρι αποχρώσεις μαρτυρούν αναγωγικές συνθήκες (Alloway, 1995). Σε γενικές γραμμές, στην παρούσα εργασία, οι τιμές που λήφθηκαν στο σύνολο των δοκιμών δεν αποκλίνουν σημαντικά μεταξύ τους και παραμένουν θετικές σε όλο το εύρος των αποτελεσμάτων. Το μέταλλο που προστέθηκε στο χώμα επέφερε μικρές αλλαγές στο Redox του ακόμα και στην περίπτωση της μεγαλύτερης συγκέντρωσης. Ακόμη, η προσθήκη biochar σε αυτό δεν προκάλεσε σημαντικές μεταβολές. Το χρώμα του χρησιμοποιούμενου εδάφους υποδηλώνει τον οξειδωτικό χαρακτήρα του, εν τούτοις βάσει μετρήσεων, όλα τα εξεταζόμενα εδαφικά δείγματα βρίσκονται σε μία ενδιάμεση κατάσταση Redox. Μία ακόμη εκδοχή για τον χαρακτηρισμό των εδαφών βάσει δυναμικού οξειδοαναγωγής περιγράφεται από τους **Patrick και Mahapatra**, οι οποίοι προτείνουν τέσσερα εύρη τιμών δυναμικού οξειδοαναγωγής, τα οποία συναντώνται στο έδαφος σε pH 7: οξειδωτικά εδάφη > +400 mV, μετρίως αναγωγικά +400 – +100 mV, αναγωγικά εδάφη +100 – -100 mV, πολύ αναγωγικά εδάφη -100 – -300 mV. Σύμφωνα με την αναφερόμενη πρόταση όλα τα εδαφικά δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία χαρακτηρίζονται ως μετρίως αναγωγικά.

Πίνακας 9: Μεταβολή δυναμικού οξειδοαναγωγής μετά την προσθήκη biochar

Δείγμα	Redox (mV)			
	1 ^η ημέρα	10 ^η ημέρα	20 ^η ημέρα	30 ^η ημέρα
S	229	228	230	152
BC5%	215	218	222	262
BC10%	175	182	198	232
S-1000	178	248	196	160
BC5%-1000	117	249	163	127
BC10%-1000	248	247	196	192
S-2000	241	254	119	205
BC5%-2000	192	168	303	312
BC10%-2000	202	198	230	206



Διάγραμμα 8: Μεταβολή δυναμικού οξειδοαναγωγής μη ρυπασμένων δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου επώασης



Διάγραμμα 9: Μεταβολή δυναμικού οξειδοαναγωγής ρυπασμένων δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου επώασης

5.2.2 Εκχυλίσσεις ενός σταδίου

Στα Διαγράμματα 10, 11 & 12, που ακολουθούν απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου όπως προέκυψαν από την ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Όπως έχει προαναφερθεί, για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσσεις με 3 διαφορετικά διαλύματα (H_2O , CaCl_2 , EDTA), των οποίων τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ξεχωριστά σε κάθε Διάγραμμα.

Χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά εκχυλιστικά μέσα λόγω της διαφορετικής ικανότητας του καθενός να εκχυλίζει μέρη του μετάλλου που είναι συνδεδεμένα ή δεσμευμένα σε συγκεκριμένα κλάσματα του εδάφους. Αναλυτικότερα, το εκάστοτε εκχυλιστικό μέσο παρουσιάζει διαφορετική «δύναμη» στην εκχυλιστική ικανότητά του, που οφείλεται στην ίδια την τεχνική εκχύλισης. Βάσει της ικανότητας αυτής, το κάθε εκχυλιστικό μέσο μπορεί να εκχυλίζει μέταλλα διαφορετικής διαλυτότητας και κινητικότητας που έχουν δεσμευτεί σε διάφορα κλάσματα του εδάφους. Ο Alloway (1995) παρουσίασε μία διαγραμματική απεικόνιση της παραπάνω ικανότητας διάφορων εκχυλιστικών μέσων σύμφωνα με την οποία: το απιονισμένο νερό έχει την μικρότερη ικανότητα εκχύλισης και εκχυλίζει μόνο τα υδατοδιαλυτά μέταλλα, το διάλυμα CaCl_2 εκχυλίζει τα υδατοδιαλυτά και εναλλάξιμα μέταλλα, ενώ το διάλυμα EDTA παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα εκχύλισης εκχυλίζοντας τα προαναφερθέντα συμπεριλαμβανομένων των ροφημένων και οργανικά δεσμευμένων μετάλλων καθώς επίσης των δεσμευμένων σε οξείδια και αργιλικά ορυκτά μετάλλων με τα τελευταία να εκχυλίζονται μερικώς. Παρόλα αυτά θα πρέπει να αναφερθεί ότι, πρακτικά τα κλάσματα του εδάφους μπορεί να μην είναι σαφώς καθορισμένα και τα εκχυλιστικά μέσα να μην είναι εξειδικευμένα για κάποια από αυτά. Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων της παρούσας εργασίας συμφωνούν με όσα αναφέρθηκαν, καθώς το εξεταζόμενο μέταλλο εκχυλίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στην περίπτωση των εκχυλίσεων με διάλυμα EDTA. Αμέσως μετά ακολουθούν οι εκχυλίσσεις με διάλυμα CaCl_2 , και τέλος εκείνες που έλαβαν χώρα με απιονισμένο νερό.

Σε γενικές γραμμές, σε όλες τις περιπτώσεις διαλυμάτων μέσω των οποίων πραγματοποιήθηκαν οι εκχυλίσσεις, παρατηρείται ότι η προσθήκη biochar συνετέλεσε στη μείωση της συγκέντρωσης ψευδαργύρου στα τελικά διαλύματα. Επιπροσθέτως, η μείωση είναι εμφανώς εντονότερη καθώς το ποσοστό biochar αυξάνεται από 5 σε 10%. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των εκχυλίσεων που πραγματοποιήθηκαν με H_2O , οι αρχικές συγκεντρώσεις της $1^{\text{ης}}$ ημέρας πειραμάτων στα μη τροποποιημένα δείγματα ήταν 13.53 και 45.50 mg/kg για τα δείγματα που ρυπάνθηκαν με συγκέντρωση Zn^{2+} 1,000 και 2,000 mg/(kg εδάφους), αντίστοιχα. Συγκρίνοντας με την ίδια ημέρα πειραμάτων, παρατηρείται ότι η προσθήκη biochar 5% στα αντίστοιχα δείγματα προκάλεσε μείωση στη συγκέντρωση Zn^{2+} της τάξεως του 35 και 68%, αντίστοιχα. Επίσης, η προσθήκη biochar 10% στα δείγματα επέφερε μείωση συγκέντρωσης μετάλλου με ποσοστά 46 και 87% σε σχέση με τα μη τροποποιημένα δείγματα (για την ίδια ημέρα επώασης). Ακόμη, παρατηρείται πως με την χρονική εξέλιξη του πειράματος η κατακράτηση μετάλλου αποβαίνει μεγαλύτερη, καθώς η συγκέντρωσή του στα εκχυλίσματα ολοένα και μειώνεται. Εξαίρεση αποτελούν οι

περιπτώσεις δειγμάτων όπου προστέθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό biochar όπου οι τιμές παρουσιάζουν διακυμάνσεις με αύξουσα τάση στην πλειοψηφία τους. Στην περίπτωση των εκχυλίσεων που πραγματοποιήθηκαν με διάλυμα CaCl_2 0.01 M, οι αρχικές τιμές συγκεντρώσεων στα διαλύματα που αναλύθηκαν ήταν 39.69 και 191 mg/kg για τα δείγματα που ρυπάνθηκαν με συγκέντρωση Zn^{2+} 1,000 και 2,000 mg/(kg εδάφους), αντίστοιχα (1^η ημέρα πειραμάτων). Η προσθήκη biochar 5% στα δείγματα προκάλεσε μείωση στη συγκέντρωση ψευδαργύρου με ποσοστά 63 και 76% για τη χαμηλότερη και υψηλότερη συγκέντρωση μετάλλου, αντίστοιχα, ενώ η προσθήκη biochar με ποσοστό 10% προκάλεσε μείωση της τάξεως του 94% για αμφότερες τις συγκεντρώσεις. Όσον αφορά στη μεταβολή των συγκεντρώσεων με την χρονική εξέλιξη του πειράματος, παρατηρείται σταδιακή μείωσή τους με εξαίρεση τα ρυπασμένα δείγματα συγκέντρωσης 1,000 mg/(kg εδάφους) με προσθήκη BC-10%, όπου οι συγκεντρώσεις παραμένουν σχεδόν σταθερές. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι εκχυλίσεις με χρήση διαλύματος CaCl_2 επέφεραν, στο σύνολο των αποτελεσμάτων, τη μεγαλύτερη πτώση στις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου που καταγράφηκαν συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δείγματα. Τέλος, στις εκχυλίσεις που έλαβαν χώρα με χρήση διαλύματος EDTA 0.05 M επίσης παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων Zn^{2+} καθώς προστίθεται biochar στα δείγματα, η οποία γίνεται εντονότερη με την αύξηση του ποσοστού προσθήκης. Οι συγκεντρώσεις των μη τροποποιημένων δειγμάτων σημειώθηκαν στα 875 και 1573.67 mg/kg για τα δείγματα που ρυπάνθηκαν με συγκέντρωση Zn^{2+} 1,000 και 2,000 mg/(kg εδάφους), αντίστοιχα (1^η ημέρα πειραμάτων). Τα ποσοστά μείωσης των συγκεντρώσεων λόγω της προσθήκης biochar 5% ανέρχονται σε 8 και 4% για τα δείγματα των 1,000 και 2,000 mg/(kg εδάφους), αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση της προσθήκης με ποσοστό biochar 10% τα ίδια ποσοστά ανέρχονται σε 23 και 18%, αντίστοιχα. Σε γενικές γραμμές, στις εκχυλίσεις με διάλυμα EDTA δεν παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου με την πάροδο των ημερών επώασης. Οι συγκεντρώσεις μπορεί να θεωρηθούν σταθερές, παρουσιάζοντας μικρές διακυμάνσεις που ενδεχομένως οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας απέδειξαν ότι η ενσωμάτωση biochar σε ρυπασμένο με ψευδάργυρο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της εκχυλισιμότητας του ψευδαργύρου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση του pH του εδάφους που προκαλείται από την εφαρμογή του biochar σε αυτό. Αυτός είναι και ο κυριότερος λόγος που χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό (**Houben et al., 2013**).

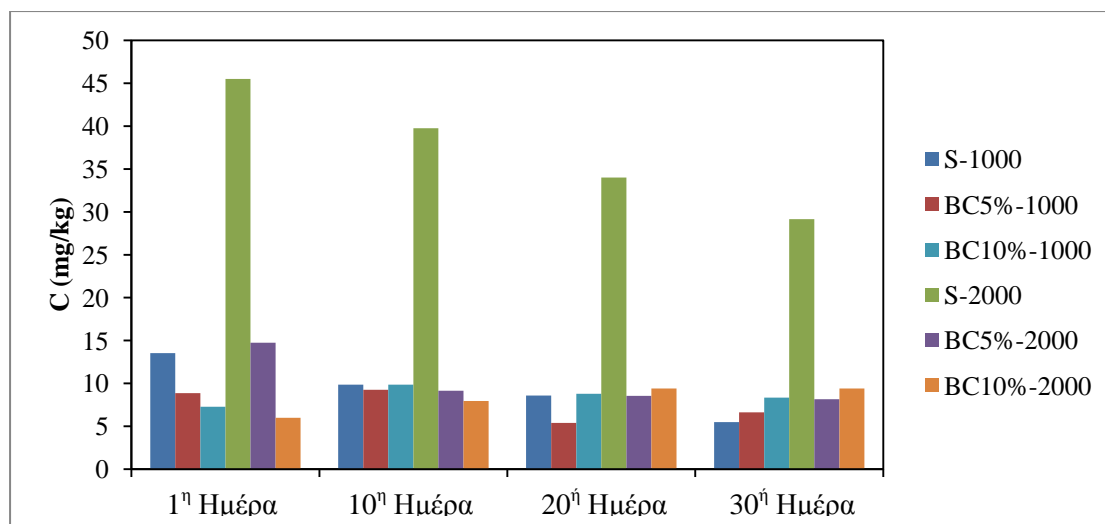
Σε παρόμοια έρευνα που διεξήγαγαν οι **Lucchini et al. (2014)**, παρατήρησαν ότι η εφαρμογή του biochar στο έδαφος μετέβαλε την εκχυλισιμότητα των μετάλλων (συμπεριλαμβανομένου και του ψευδαργύρου), αυξάνοντας την κατακράτησή τους σε αυτό. Γενικά, οι αλλαγές στο pH και τη κατιοντεναλλακτική ικανότητα που προκαλούνται από την ενσωμάτωση του biochar στο έδαφος θεωρούνται ως βασικός παράγοντας ρύθμισης της κινητικότητας και ρόφησης των μετάλλων. Συγκεκριμένα, όσον αφορά στο pH, μεγαλύτερες τιμές του συνεπάγονται πιο αποτελεσματική

σταθεροποίηση των μετάλλων στο έδαφος. Η προσθήκη biochar - των οποίων το pH συνήθως κυμαίνεται στο εύρος τιμών 7-9 - σε όξινα εδάφη, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση στο pH του εδάφους και ταυτόχρονα την μείωση στην κινητικότητα των μετάλλων σε αυτό, λόγω του μειωμένου ανταγωνισμού μεταξύ των κατιόντων υδρογόνου και των ιόντων μετάλλου για τις θέσεις ανταλλαγής κατιόντων είτε απευθείας στην επιφάνεια του biochar ή ως επίπτωση γενικά στο υπόστρωμα του εδάφους. Ωστόσο, η προσθήκη biochar σε ουδέτερα ή βασικά εδάφη μπορεί να μην οδηγήσει σε δραματικές μειώσεις στην κινητικότητα των μετάλλων, υποδεικνύοντας ότι πολλές από τις μειώσεις αυτές, οφείλονται στην επίδραση του biochar σε εδάφη με όξινο pH και όχι απαραίτητα στο biochar αυτό καθ' αυτό ως παράγοντα ακινητοποίησης (Beesley et al., 2011).

Επιπροσθέτως, σε σχετική έρευνα που διεξήχθη από τους **Tang et al.** (2013), εξετάστηκε η συμπεριφορά ρυπασμένου με μέταλλα και οργανικούς ρύπους εδάφους έπειτα από την εφαρμογή biochar σε αυτό. Σύμφωνα με την αναφερόμενη έρευνα, οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των μετάλλων από το έδαφος συμπεριλαμβάνουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, κατακρήμνιση και άλλες αντιδράσεις. Στην περίπτωση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, η ενσωμάτωση του biochar στο έδαφος δημιουργεί περισσότερα αρνητικά φορτία στην επιφάνειά του λόγω του μειούμενου ζ-δυναμικού (Zeta potential) και της αυξανόμενης CEC. Όσον αφορά στην κατακρήμνιση, η σημαντική αύξηση στο pH του εδάφους που προκαλείται από την προσθήκη biochar οδηγεί σε μειωμένη κινητοποίηση των μετάλλων. Γενικά, πολλές μελέτες παρέχουν αξιόπιστα δεδομένα για την αποτελεσματικότητα του biochar στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα και το έδαφος.

Πίνακας 10: Εκχυλίσες ενός σταδίου - απιονισμένο νερό

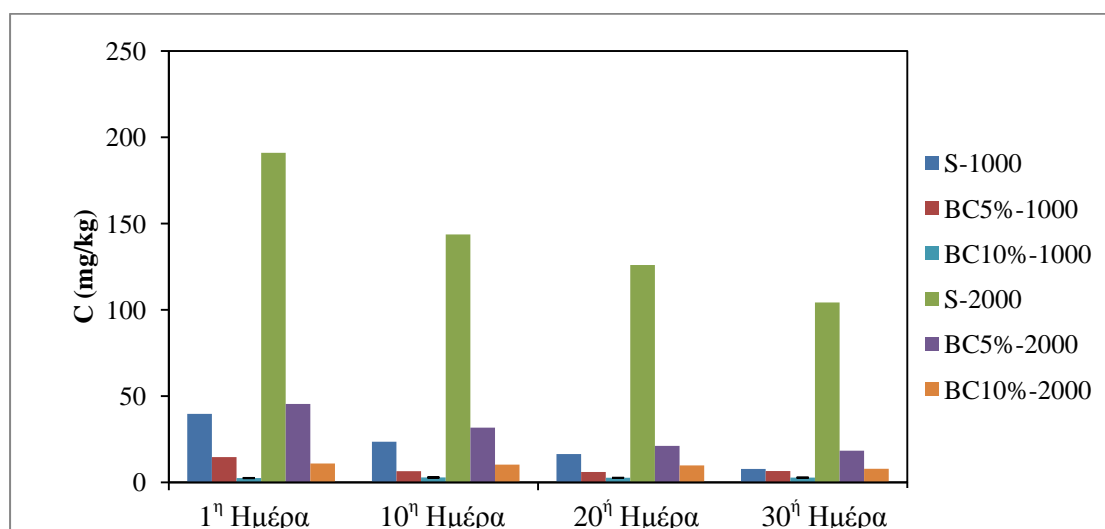
Ημέρες	S-1000	BC5%-1000	BC10%-1000	S-2000	BC5%-2000	BC10%-2000
1η ημέρα	13.53	8.86	7.28	45.50	14.74	6.00
10η ημέρα	9.85	9.26	9.86	39.76	9.15	7.95
20ή ημέρα	8.58	5.40	8.79	34.00	8.54	9.40
30ή ημέρα	5.48	6.63	8.33	29.16	8.16	9.40



Διάγραμμα 10: Εκχυλίσματα ενός σταδίου με χρήση απιονισμένου νερού

Πίνακας 11: Εκχυλίσματα ενός σταδίου - διάλυμα $CaCl_2$

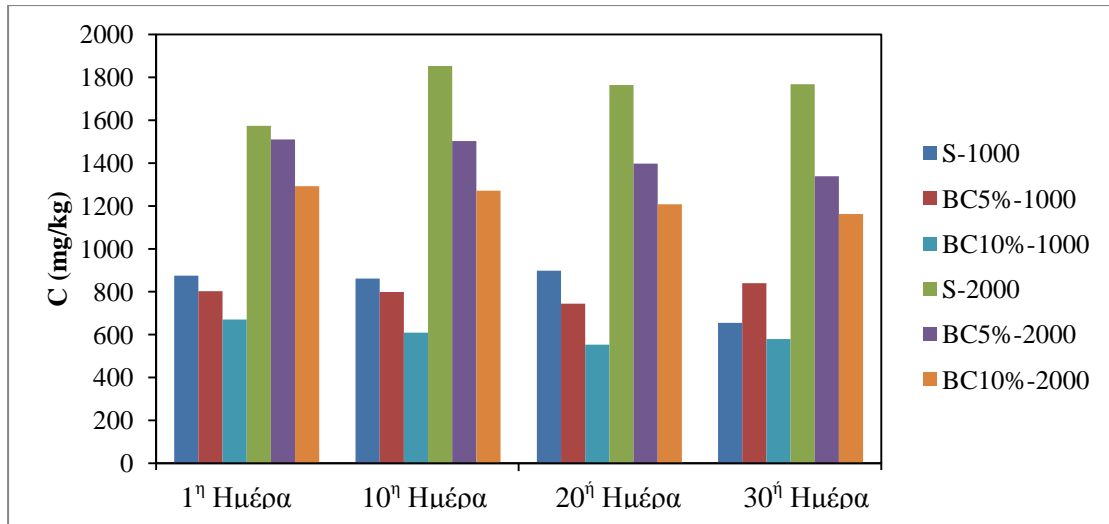
Ημέρες	S-1000	BC5%-1000	BC10%-1000	S-2000	BC5%-2000	BC10%-2000
1η ημέρα	39.69	14.67	2.51	191.00	45.40	10.94
10η ημέρα	23.52	6.49	2.84	143.73	31.69	10.31
20ή ημέρα	16.44	5.97	2.62	126.00	21.14	9.79
30ή ημέρα	7.76	6.57	2.74	104.27	18.35	7.90



Διάγραμμα 11: Εκχυλίσματα ενός σταδίου με χρήση διαλύματος $CaCl_2$

Πίνακας 12: Εκχυλίσεις ενός σταδίου - διάλυμα EDTA

Ημέρες	S-1000	BC5%-1000	BC10%-1000	S-2000	BC5%-2000	BC10%-2000
1η ημέρα	875.00	802.67	670.61	1573.67	1510.16	1292.45
10η ημέρα	861.28	798.62	609.18	1852.87	1503.06	1271.75
20ή ημέρα	897.83	744.39	553.22	1764.16	1397.32	1208.34
30ή ημέρα	654.83	840.14	579.40	1768.11	1338.45	1162.25



Διάγραμμα 12: Εκχυλίσεις ενός σταδίου με χρήση διαλύματος EDTA

5.2.3 Διαδοχικές εκχυλίσσεις

Σκοπό της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων αποτελεί ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στα επιμέρους κλάσματα του εδάφους, τα οποία διακρίνονται στα εξής: Εναλλάξιμο, Προσροφημένο, Οργανικό, Συνδεδεμένο με ανθρακικά, και Υπολειμματικό (**Rahmani et al.**, 2012). Όπως προαναφέρθηκε, τα εξεταζόμενα δείγματα προήλθαν από την 30^η ημέρα πειραμάτων και οι συγκεντρώσεις του μετάλλου προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Στο τέλος εξάγονται οι ολικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου υπολογίζοντας το σύνολο των συγκεντρώσεων των επιμέρους κλασμάτων που προέκυψαν από τη διεξαγωγή των διαδοχικών εκχυλίσεων. Στη συνέχεια παρατίθεται το Διάγραμμα, στο οποίο απεικονίζονται τα ποσοστά επί τοις εκατό των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου όπως προέκυψαν για κάθε ένα από τα 5 κλάσματα του εδάφους για κάθε διαφορετικό δείγμα που εξετάστηκε.

Η μελέτη της κατανομής του ψευδαργύρου στα κλάσματα του εδάφους γίνεται ευκολότερη καθώς η απεικόνιση των αποτελεσμάτων λαμβάνει χώρα μέσω ράβδων που αντιστοιχούν σε κάθε ένα από τα δείγματα. Για κάθε περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των τιμών των έξι επαναλήψεων που πραγματοποιήθηκαν κάθε φορά.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 13 αρχικά αναφέρεται ότι η προσθήκη biochar στα ρυπασμένα εδάφη επέφερε αλλαγές στην κατανομή του ψευδαργύρου στα επιμέρους κλάσματά των, ιδίως στην περίπτωση όπου το έδαφος είχε ρυπανθεί με συγκέντρωση ψευδαργύρου 1,000 mg/(kg εδάφους). Συγκεκριμένα, το αρχικό προφίλ της κατανομής είναι: *Συνδεδεμένο με ανθρακικά > Οργανικό > Προσροφημένο > Υπολειμματικό > Εναλλάξιμο*. Με την προσθήκη biochar 5% παρατηρείται σημαντική αύξηση στο Υπολειμματικό κλάσμα από 8.87 σε 15.02% ενώ όλα τα υπόλοιπα παρουσιάζουν μείωση με εντονότερες εκείνες του Εναλλάξιμου και του Προσροφημένου κλάσματος από 0.69 και 9.23 σε 0.42 και 6.56%, αντίστοιχα. Συνεπώς, το νέο προφίλ της κατανομής του ψευδαργύρου στα κλάσματα του εδάφους είναι: *Συνδεδεμένο με ανθρακικά > Οργανικό > Υπολειμματικό > Προσροφημένο > Εναλλάξιμο*. Η προσθήκη biochar 10% στο έδαφος προκάλεσε ακόμη μεγαλύτερη αύξηση στο Υπολειμματικό κλάσμα που πλέον ανέρχεται σε 24.71% και μείωση στα υπόλοιπα κλάσματα με σημαντικότερες, σε σχέση με το αρχικό δείγμα, του Εναλλάξιμου και του Προσροφημένου με ποσοστά που κυμάνθηκαν από 0.69 και 9.23 σε 0.39 και 6.18%, αντίστοιχως. Το προφίλ της κατανομής μετατρέπεται όμοια με την προηγούμενη περίπτωση: *Συνδεδεμένο με ανθρακικά > Οργανικό > Υπολειμματικό > Προσροφημένο > Εναλλάξιμο*.

Στην περίπτωση όπου το έδαφος είχε ρυπανθεί από συγκέντρωση ψευδαργύρου 2,000 mg/(kg εδάφους) το αρχικό προφίλ της κατανομής είναι: *Οργανικό > Συνδεδεμένο με ανθρακικά > Υπολειμματικό > Προσροφημένο > Εναλλάξιμο*. Η προσθήκη biochar επέδρασε σημαντικά σε κάποια από τα κλάσματα αλλά σε μικρότερο βαθμό συγκριτικά με την μικρότερη συγκέντρωση ψευδαργύρου. Καταρχάς, παρατηρείται

έντονη πτώση στο Εναλλάξιμο κλάσμα το οποίο, από το αρχικό ποσοστό ψευδαργύρου 2.24% μειώθηκε στο 0.86% (πτώση κατά 62%) με την προσθήκη BC-5% και κατέληξε σε 0.48% (πτώση κατά 78% συγκριτικά με το μη τροποποιημένο δείγμα) μετά την προσθήκη του BC-10%. Επιπλέον, το Οργανικό κλάσμα δεν μεταβλήθηκε όταν προστέθηκε biochar 5%, ενώ μειώθηκε σε ποσοστό 15% με την προσθήκη BC-10%. Όσον αφορά στο Συνδεδεμένο με ανθρακικά κλάσμα, αυξήθηκε από την αρχική τιμή 35.58 σε 37.34 και 40.65%, αντίστοιχα. Το Υπολειμματικό παρουσίασε αρχικά μία ελαφρά μείωση (από 19.08 σε 18.60%), ενώ στη συνέχεια αυξήθηκε στο 20.94%. Τέλος, η προσθήκη biochar επέδρασε σχεδόν αμελητέα στην περίπτωση του Προσροφημένου κλάσματος, καθώς το ποσοστό ψευδαργύρου παρέμεινε σε αυτό κοντά στο 7% σε όλες τις περιπτώσεις δειγμάτων. Και τα δύο νέα προφίλ κατανομής έχουν την ίδια μορφή:

Προσθήκη BC-5%: *Συνδεδεμένο με ανθρακικά > Οργανικό > Υπολειμματικό > Προσροφημένο > Εναλλάξιμο.*

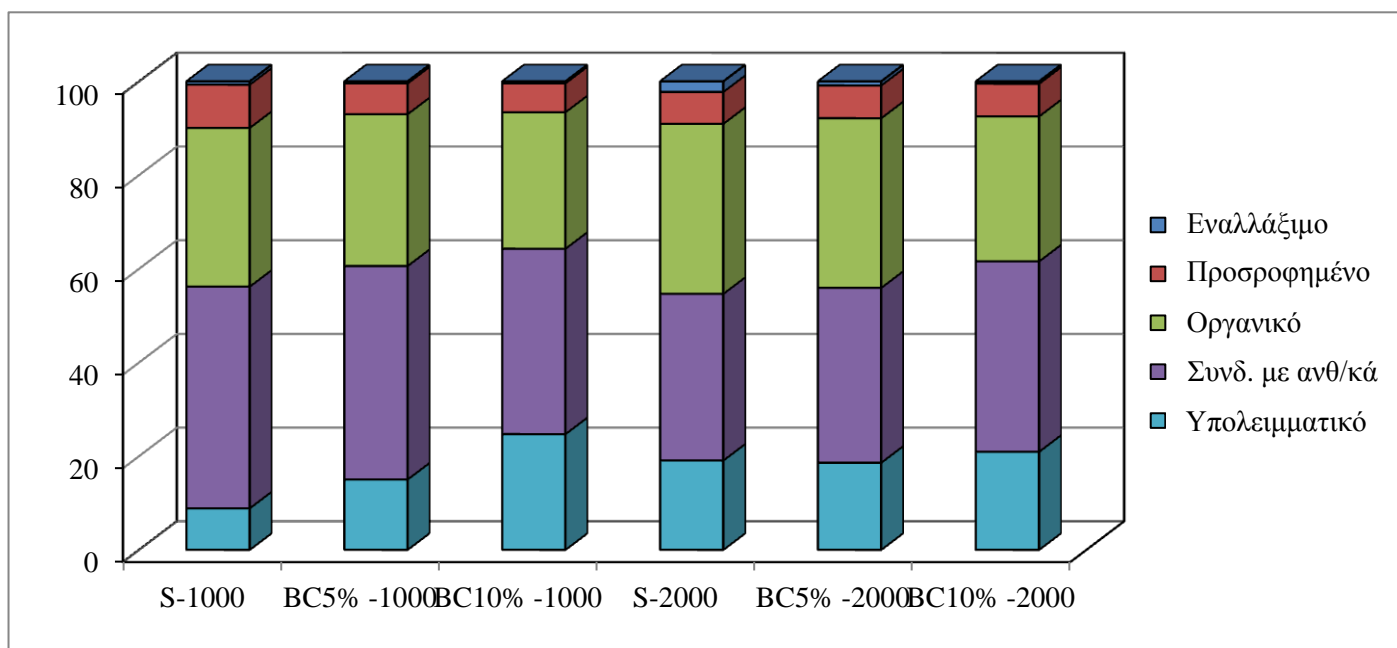
Συνολικά, είναι εμφανές ότι το αυξανόμενο ποσοστό biochar προκαλεί συνεχή αύξηση του Υπολειμματικού κλάσματος και διαρκή μείωση του Εναλλάξιμου κατά υψηλό βαθμό και στις δύο περιπτώσεις. Επίσης, οι συγκεντρώσεις Zn^{2+} των υπόλοιπων κλασμάτων υφίστανται σε γενικές γραμμές μειώσεις των οποίων τα ποσοστά ακολουθούν πτωτική τάση κατά την ολοκλήρωση της διαδικασίας. Το biochar επομένως έχει την ικανότητα να μειώνει την κινητικότητα και διαλυτότητα των μετάλλων και να τα «μεταφέρει» στα επόμενα κλάσματα από τα οποία εκχυλίζονται δυσκολότερα. Με τη χρήση του, τα μέταλλα δεσμεύονται στο έδαφος και σταθεροποιούνται, αποκτούν λιγότερο διαλυτή μορφή και μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητά τους. Οι **Saffari et al.** (2009) σε παλαιότερη μελέτη που αφορούσε στην κατανομή του ψευδαργύρου στα κλάσματα του εδάφους παρατήρησαν ότι συνδέεται άμεσα με μεταβολές που υφίστανται οι ιδιότητες του εδάφους όπως το pH, η κατιοντεναλλακτική ικανότητα (CEC), η οργανική ύλη, η υφή του κ.α..

Αν εξεταστούν τα αποτελέσματα συγκρίνοντας τις αντίστοιχες τιμές των δύο συγκεντρώσεων 1,000 και 2,000 mg/(kg εδάφους), γίνεται ακόμη εμφανές ότι τα ποσοστά των συγκεντρώσεων Zn στο Υπολειμματικό και Εναλλάξιμο κλάσμα παραμένουν διαρκώς υψηλότερα στην περίπτωση του εδάφους ρυπασμένου με Zn^{2+} 2,000 mg/(kg εδάφους) σε σχέση με το έδαφος ρυπασμένο με Zn^{2+} 1,000 mg/(kg εδάφους). Εξάιρεση αποτελεί το τελευταίο δείγμα: BC10%-2000. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι πολλές μελέτες άλλων ερευνητών απέδειξαν ότι ο ψευδάργυρος δεσμεύεται σε μεγάλο βαθμό και εμφανίζεται περισσότερο στο Υπολειμματικό κλάσμα (**Saffari et al.**, 2009; **Abollino et al.**, 2006; **Lu et al.**, 2003; **Ma and Uren**, 1995; **Obrador et al.**, 2003; **Yasrebi et al.**, 1994; **Dhane and Shukla**, 1995).

Η χρήση των διαδοχικών εκχυλίσεων, αν και είναι πιο χρονοβόρα, προσκομίζει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την προέλευση, τον τρόπο εμφάνισης, τη βιολογική και φυσιολογική διαθεσιμότητα, την διαλυτότητα, κινητοποίηση και μεταφορά και των μετάλλων (**Tessier et al.**, 1979; **Alloway**, 1995).

Τα μέταλλα υπάρχουν στο έδαφος υπό την μορφή διαφορετικών χημικών κλασμάτων. Γνωρίζοντας αυτές τις μορφές γίνεται περισσότερο κατανοητή η δυναμική του κάθε μετάλλου. Γενικά, η μεταβολή της σύστασης του εδάφους συνεπάγεται διαφοροποιήσεις στις χημικές μορφές είτε όσον αφορά στην «παραγωγή» νέων μορφών είτε στην αλλαγή της κατανομής των στοιχείων στα υπάρχοντα κλάσματα. Ωστόσο, κάθε νέα μορφή που «παραγάγεται» τίθεται σε δυναμική ισορροπία, με το σύνολο των χημικών κλασμάτων να βρίσκονται διαρκώς σε κατάσταση ισορροπίας μεταξύ τους (**Rahmani et al.**, 2012). Η σημασία των διαδοχικών εκχυλίσεων έγκειται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην ικανότητα των μετάλλων να βρίσκονται σε αυτές τις διαφορετικές χημικές μορφές ανάλογα με τις ιδιότητες του εδάφους και τις συνθήκες περιβάλλοντος. Με τη χρήση των διαδοχικών εκχυλίσεων υφίσταται η δυνατότητα ανάκτησης στοιχείων σχετικά με τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων, σε ποιο βαθμό δηλαδή οι ρύποι εκχυλίζονται και συνεπώς μπορούν να προσληφθούν από οργανισμούς.

Ο βαθμός με τον οποίο τα μέταλλα απελευθερώνονται σε κάθε στάδιο της εκχυλιστικής διαδικασίας εξαρτάται από τον τύπο των αντιδραστηρίων (διαφορετικής ισχύος) που χρησιμοποιούνται, την σειρά με την οποία αυτά εφαρμόζονται και την μέθοδο εκχύλισης. Ως εκ τούτου, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από διαφορετικές μεθόδους διαδοχικής εκχύλισης μπορεί να δίνουν διαφορετικές απαντήσεις στην κλαματοποίηση των στοιχείων (**Saffari et al.**, 2009).



Διάγραμμα 13: Κατανομή Zn (%) στα κλάσματα του εδάφους μέσω Διαδοχικών εκχυλίσεων

Οι ολικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου όπως προέκυψαν από το άθροισμα των συγκεντρώσεων των επιμέρους κλασμάτων για κάθε εξεταζόμενο δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13: Κατανομή Zn (mg/kg) στα κλάσματα του εδάφους μέσω Διαδοχικών εκχυλίσεων

Κλάσμα	S-1000	BC5%-1000	BC10%-1000	S-2000	BC5%-2000	BC10%-2000
Εναλλάξιμο	6.60	4.49	3.26	41.47	15.42	7.01
Προσροφημένο	88.74	70.00	52.18	126.18	125.92	101.13
Οργανικό	325.82	345.73	246.07	672.93	652.46	449.08
Συνδεδεμένο με ανθρακικά	454.89	486.12	334.19	659.61	672.65	589.62
Υπολειμματικό	85.29	160.20	208.63	353.64	335.08	303.76
Σύνολο (mg/kg)	961.34	1066.54	844.33	1853.83	1801.53	1450.60

Όπως είναι αναμενόμενο οι ολικές συγκεντρώσεις θα πρέπει σε κάθε περίπτωση να ταυτίζονται με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις ρύπανσης του πειράματος (1,000 και 2,000 mg/(kg εδάφους). Θα πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη οι αρχικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο έδαφος και στο biochar οι οποίες είναι 60.26 και 34.40 mg/kg, αντίστοιχα. Επομένως, οι επιπλέον ποσότητες ψευδαργύρου με την προσθήκη biochar είναι: $34.40 \text{ mg/kg} \cdot 0.05 = 1.72 \text{ mg/kg}$ και $34.40 \text{ mg/kg} \cdot 0.1 = 3.44 \text{ mg/kg}$ για τα ποσοστά προσθήκης 5 και 10%, αντίστοιχα. Οι αναμενόμενες ολικές συγκεντρώσεις όπως υπολογίστηκαν για όλα τα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 14:

Πίνακας 14: Αναμενόμενες ολικές συγκεντρώσεις

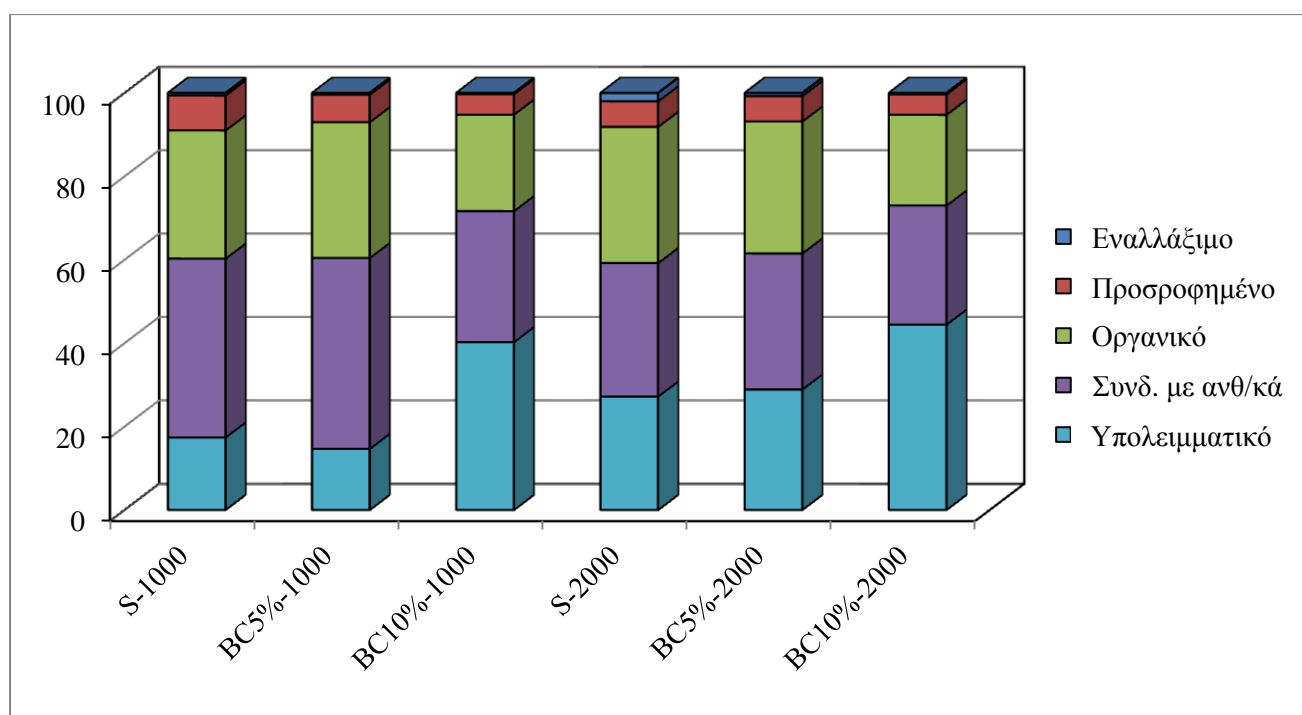
Δείγμα	mg/kg
S-1000	1060.26
BC5%-1000	1061.98
BC10%-1000	1063.70
S-2000	2060.26
BC5%-2000	2061.98
BC10%-2000	2063.70

Ωστόσο, οι ολικές συγκεντρώσεις που προέκυψαν από την μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων αποκλίνουν αρκετά από αυτές, ιδίως στο τελευταίο δείγμα (BC10%-2000). Οι απώλειες που παρατηρούνται οφείλονται κυρίως στο τελευταίο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας όπου πραγματοποιήθηκε όξινη χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων. Συγκεκριμένα, κατά την μεταφορά των δειγμάτων από τα δοχεία στα φυγοκεντρικά φιαλίδια παρατηρήθηκαν στον πυθμένα των δοχείων μικρές ποσότητες στερεού υπολείμματος που δεν είχε διαλυτοποιηθεί. Ενδεχομένως όμως οι απώλειες να προέρχονται από πειραματικά σφάλματα και από τα υπόλοιπα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι στη βιβλιογραφία, σε κάποιες περιπτώσεις ποσοτικοποίησης του περιεχομένου των στοιχείων στα κλάσματα του εδάφους, το

τελευταίο στάδιο-Υπολειμματικό κλάσμα υπολογίζεται αφαιρώντας από την ολική ποσότητα το άθροισμα των εκχυλίσιμων ποσοτήτων των προγενέστερων κλασμάτων (Ma and Uren, 1998).

Κάνοντας την παραδοχή ότι όλες οι απώλειες προέρχονται από το τελευταίο στάδιο που περιγράφηκε παραπάνω, και συνυπολογίζοντας στο Υπολειμματικό κλάσμα τη συγκέντρωση του ψευδαργύρου που υπολείπεται λόγω απωλειών, προκύπτει ένα νέο Διάγραμμα 14 με διορθωμένα ποσοστά και ο Πίνακας 15, όπου παρατίθενται οι ολικές συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 14: Κατανομή Zn (%) στα κλάσματα του εδάφους μέσω Διαδοχικών εκχυλίσεων με διόρθωση

Πίνακας 15: Κατανομή Zn (mg/kg) στα κλάσματα του εδάφους μέσω Διαδοχικών εκχυλίσεων με διόρθωση

Κλάσμα	S-1000	BC5%-1000	BC10%-1000	S-2000	BC5%-2000	BC10%-2000
Εναλλάξιμο	6.60	4.49	3.26	41.47	15.42	7.01
Προσροφημένο	88.74	70.00	52.18	126.18	125.92	101.13
Οργανικό	325.82	345.73	246.07	672.93	652.46	449.08
Συνδεδεμένο με ανθρακικά	454.89	486.12	334.19	659.61	672.65	589.62
Υπολειμματικό	184.21	155.63	428.00	560.07	595.53	916.85
Σύνολο (mg/kg)	1060.26	1061.98	1063.70	2060.26	2061.98	2063.70

5.2.4 Δοκιμές φυτοτοξικότητας

Στα Διαγράμματα 15 και 16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων φυτοτοξικότητας που πραγματοποιήθηκαν για όλα τα εδαφικά δείγματα προερχόμενα από την 30^η ημέρα επώασης. Κάθε εδαφικό δείγμα εξετάστηκε για τρία είδη σπόρων από επιλεγμένα ανώτερα φυτά: *Lepidium sativum*, *Sinapis alba* και *Sorghum saccharatum* με σκοπό τον υπολογισμό του Ποσοστού Αναστολής Βλάστησης των σπόρων (ΠΑΒ) και του Ποσοστού Αναστολής Ανάπτυξης των ριζών των σπόρων (ΠΑΑ), σε σύγκριση με το χώμα αναφοράς. Ως χώμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε πρότυπο τεχνητό χώμα, ειδικό για τα τεστ φυτοτοξικότητας “Phytotoxkit microbiotest”, το οποίο αποτελείται από 85% άμμο, 10% καολίνη και 5% τύρφη, ενώ το pH του ρυθμίστηκε με ανθρακικό ασβέστιο. Η σύνθεση αυτή είναι η πλέον αντιπροσωπευτική της σύνθεσης του «φυσικού εδάφους» βάσει LUFA 2.2. το οποίο χρησιμοποιείται εκτενώς ως χώμα αναφοράς.

Αρχικά, κρίνεται απαραίτητο να πραγματοποιηθεί σύγκριση μεταξύ του προαναφερόμενου χώματος αναφοράς και του πειραματικού χώματος (χώμα ελέγχου) πριν την ρύπανση και χωρίς προσθήκες biochar. Για το λόγο αυτό παρατίθενται στον Πίνακα 16 τα αποτελέσματα που απέδωσαν οι δοκιμές τοξικότητας για τα δύο είδη χώματος.

Πίνακας 16: Δοκιμές φυτοτοξικότητας σε χώμα αναφοράς και χώμα ελέγχου

Είδος χώματος	Χώμα αναφοράς			Χώμα ελέγχου		
Είδος σπόρου	<i>Lepidium sativum</i>	<i>Sinapis alba</i>	<i>Sorghum saccharatum</i>	<i>Lepidium sativum</i>	<i>Sinapis alba</i>	<i>Sorghum saccharatum</i>
Αριθμός των σπόρων που βλάστησαν	9	9	10	10	10	10
Μέσο μήκος των ριζών των σπόρων (mm)	43.62	37.94	40.94	38.27	43.80	9.62

Γενικά, από τις παραπάνω τιμές προκύπτει ότι τα δύο είδη χώματος ανταποκρίθηκαν όμοια στις δοκιμές φυτοτοξικότητας που υπέστησαν αποδίδοντας πολύ καλά αποτελέσματα και στις δύο παραμέτρους στις οποίες εξετάστηκαν. Εξαίρεση αποτελεί το φυτό *Sorghum saccharatum*, στο οποίο, παρόλο που βλάστησαν όλοι οι σπόροι, το μήκος των ριζών τους στην περίπτωση του χώματος ελέγχου ήταν αρκετά μειωμένο συγκριτικά με τις υπόλοιπες τιμές. Οι υπολογισμοί των ΠΑΒ και ΠΑΑ πραγματοποιήθηκαν βάσει του χώματος αναφοράς, ωστόσο η σύγκριση των δύο ειδών χώματος έγινε για να εξεταστεί η απόδοση του πειραματικού χώματος.

Ποσοστό αναστολής βλάστησης σπόρων (ΠΑΒ) %

Αρχικά σημειώνεται ότι τα ρυπασμένα δείγματα παρουσιάζουν, σε γενικές γραμμές, πολύ μεγαλύτερα ποσοστά αναστολής βλάστησης σπόρων σε σχέση με τα αντίστοιχα μη ρυπασμένα, δηλαδή το μέταλλο που προστέθηκε στο έδαφος επέδρασε αρνητικά στη βλάστηση των σπόρων. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των ποσοστών αναστολής βλάστησης, ιδιαίτερα στην περίπτωση του φυτού *Lepidium sativum*, όπου χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι ο συντελεστής αναστολής βλάστησης ανέρχεται σε 100% στο δείγμα που ρυπάνθηκε με ψευδαργυρο συγκέντρωσης 2,000 mg/(kg εδάφους).

Ακόμη, μελετώντας τα αποτελέσματα του ποσοστού αναστολής βλάστησης των σπόρων παρατηρείται, στην πλειοψηφία τους, ότι η προσθήκη biochar στο έδαφος προκαλεί θετική επίδραση στην βλάστηση των σπόρων, δεδομένου ότι στα τροποποιημένα δείγματα ο συντελεστής μειώνεται σε σχέση με τα δείγματα άνευ biochar. Γίνεται όμως εμφανές ότι η αύξηση του ποσοστού biochar από 5 σε 10% προκαλεί αύξηση του συντελεστή αναστολής βλάστησης των σπόρων, δηλαδή ο αριθμός των σπόρων που βλαστάνουν είναι μικρότερος στα δείγματα με biochar 10% συγκριτικά με τα δείγματα στα οποία έχει προστεθεί biochar 5%. Το γεγονός αυτό παρατηρείται στα ρυπασμένα δείγματα και ιδίως σε εκείνα που ρυπάνθηκαν με διάλυμα ψευδαργύρου συγκέντρωσης 1,000 mg/(kg εδάφους), όπου και τα τρία είδη σπόρων παρουσιάζουν αυτή την τάση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο φυτό *Sorghum saccharatum* τα δείγματα με ποσοστό προσθήκης BC-10% (και για τις δύο συγκεντρώσεις μετάλλου) αποδίδουν συντελεστή αναστολής βλάστησης σπόρων ίδιο με τον συντελεστή των αντίστοιχων μη τροποποιημένων δειγμάτων, πράγμα που σημαίνει ότι ο αριθμός των σπόρων που βλάστησαν δεν επηρεάστηκε από το μεγαλύτερο ποσοστό biochar. Στην περίπτωση των μη ρυπασμένων δειγμάτων η συμπεριφορά των σπόρων δεν είναι συγκεκριμένη καθώς το κάθε είδος σπόρου αντέδρασε διαφορετικά στην προσθήκη biochar.

Ποσοστό αναστολής ανάπτυξης ριζών (ΠΑΑ) %

Στο Διάγραμμα 16 παρουσιάζονται τα ποσοστά αναστολής ανάπτυξης των ριζών των σπόρων για τα τρία είδη φυτών. Όπως παρατηρείται για τα φυτά *Lepidium sativum* και *Sinapis alba*, η προσθήκη μετάλλου στα εδαφικά δείγματα προκάλεσε την κατακόρυφη αύξηση του συντελεστή αναστολής ανάπτυξης ριζών, συνεπώς το μέταλλο που προστέθηκε στο έδαφος επηρέασε αρνητικά την ανάπτυξή τους. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των ποσοστών αναστολής ανάπτυξης των ριζών. Στην περίπτωση του φυτού *Sorghum saccharatum* η προσθήκη μετάλλου στα δείγματα δεν επέδρασε κατά τον ίδιο τρόπο στην ανάπτυξη των ριζών του, καθώς σε όλα τα δείγματα με συγκέντρωση ψευδαργύρου 1,000 mg/(kg εδάφους) τα ποσοστά είναι μικρότερα σε σχέση με τα μη ρυπασμένα. Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης ρύπανσης από 1,000 σε 2,000

mg/(kg εδάφους) προκάλεσε την αύξηση των ποσοστών αναστολής ανάπτυξης ριζών σε όλα τα δείγματα.

Όσον αφορά την προσθήκη biochar στα εξεταζόμενα δείγματα, παρατηρούνται τα εξής: Στα μη ρυπασμένα δείγματα η προσθήκη biochar 5% προκαλεί την αύξηση του συντελεστή αναστολής ανάπτυξης ριζών των τριών φυτών. Επίσης, η προσθήκη biochar 10% αυξάνει ακόμη περισσότερο τον αναφερόμενο συντελεστή (εξαίρεση αποτελεί το φυτό *Sorghum saccharatum* του οποίου η ανάπτυξη ριζών μειώνεται ελαφρώς με την προσθήκη BC-10% συγκριτικά με την προσθήκη BC-5%). Στην περίπτωση όπου τα δείγματα έχουν ρυπανθεί με διάλυμα ψευδαργύρου συγκέντρωσης 1,000 mg/(kg εδάφους), η αρχική προσθήκη μειώνει αρκετά το ποσοστό αναστολής ανάπτυξης ριζών, ενώ η δεύτερη είτε επιφέρει μείωση (*Sinapis alba*) είτε το διατηρεί σταθερό (*Lepidium sativum*, *Sorghum saccharatum*). Τέλος, στην περίπτωση των δειγμάτων με συγκέντρωση Zn^{2+} 2,000 mg/(kg εδάφους), η αυξανόμενη προσθήκη BC μειώνει σταδιακά τα ποσοστά αναστολής ανάπτυξης ριζών των φυτών, με εξαίρεση το *Sorghum saccharatum*, του οποίου το ποσοστό αυξάνεται ελαφρώς με την προσθήκη BC-10% συγκριτικά με την προσθήκη BC-5%.

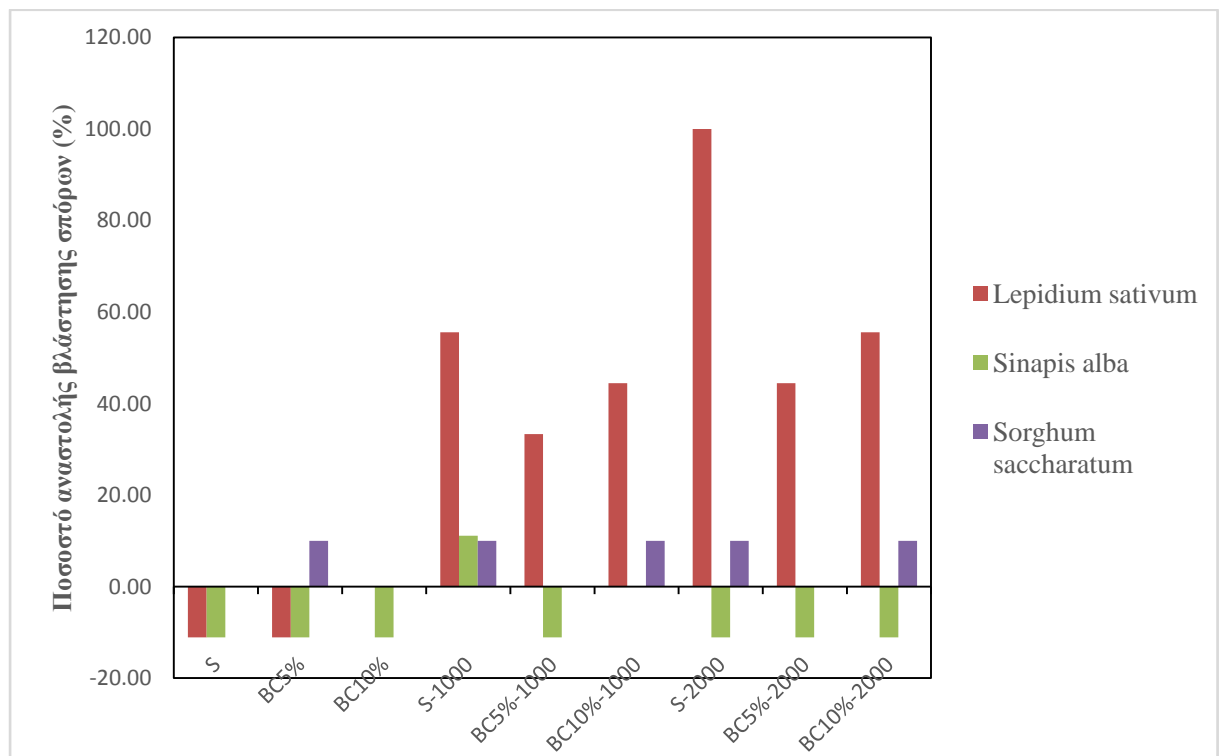
Συγκεντρωτικά λοιπόν επισημαίνεται ότι η ρύπανση των δειγμάτων επηρέασε σε μεγάλο βαθμό αρνητικά την βλάστηση των σπόρων και την ανάπτυξη των ριζών τους. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης ρύπανσης προκάλεσε ακόμη μεγαλύτερη ζημιά στις αναφερόμενες παραμέτρους. Ακόμη, η προσθήκη biochar **στα ρυπασμένα δείγματα** επέδρασε θετικά στη βλάστηση των σπόρων (προκάλεσε τη βλάστηση μεγαλύτερου αριθμού σπόρων), καθώς επίσης στην ανάπτυξη των ριζών τους (προκάλεσε την αύξηση του μήκους των ριζών των σπόρων). Παρατηρήθηκε όμως συνολικά, ότι η προσθήκη βιοεξανθρακώματος σε ποσοστό 5% επέφερε καλύτερα αποτελέσματα στη βλάστηση των σπόρων και στην ανάπτυξη των ριζών τους, σε σύγκριση με το ποσοστό 10%, είχε δηλαδή πιο θετική δράση. Πρέπει να σημειωθεί ότι το φυτό *Sorghum saccharatum* παρουσίασε ελαφρώς διαφορετικά αποτελέσματα στην εξέταση του συντελεστή αναστολής ανάπτυξης ριζών, γεγονός που ενδεχομένως σχετίζεται με τη μειωμένη απόδοσή του (στη συγκεκριμένη παράμετρο), η οποία αναφέρθηκε παραπάνω κατά τη σύγκριση του πειραματικού χρώματος (ελέγχου) με το χρώμα αναφοράς.

Σε παρόμοια μελέτη που διεξήχθη (Zheng et al., 2013), όπου χρησιμοποιήθηκε biochar από φλοιούς, άχυρα και πίτουρα ρυζιού σε έδαφος ρυπασμένο από μέταλλα (συμπεριλαμβανομένου Zn), παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη biochar συνέβαλε στη μείωση της συγκέντρωσης ψευδαργύρου σε βλαστούς σιταριού, στην αύξηση της βιομάζας τους (μεγαλύτερη ανάπτυξη βλαστών) και τους μήκους των ριζών τους. Το biochar έχει τη δυνατότητα να μειώνει τη συσσώρευση μετάλλων στους βλαστούς των φυτών και να βελτιώνει την ανάπτυξή τους (Zheng et al., 2013). Η αύξηση στο pH του εδάφους που προκαλεί το biochar έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαλυτότητας και βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στα ρυπασμένα εδάφη. Επιπρόσθετα, η μείωση της κινητικότητας των μετάλλων ενδέχεται να οφείλεται στο

γεγονός ότι αυτά δεσμεύονται απευθείας στις επιφάνειες του biochar (Lucchini et al., 2014).

Πίνακας 17: Ποσοστά αναστολής βλάστησης σπόρων (%)

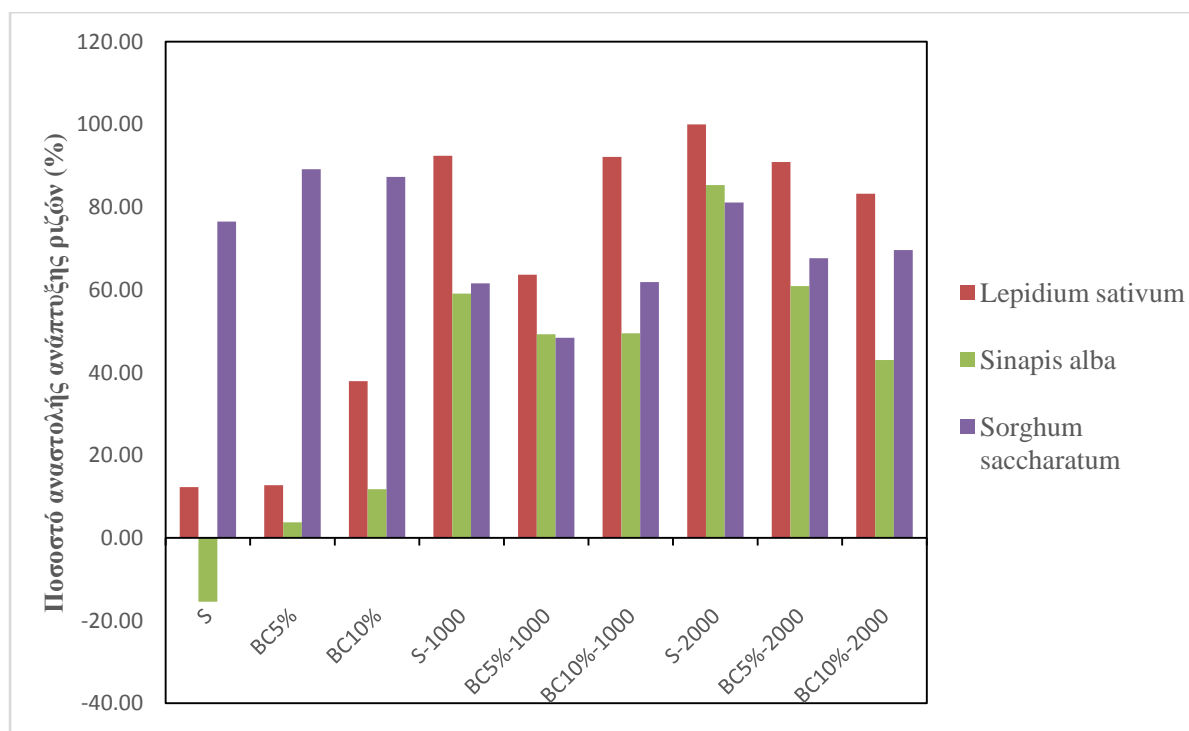
Είδος σπόρου	S	BC5%	BC10%	S-1000	BC5%-1000	BC10%-1000	S-2000	BC5%-2000	BC10%-2000
Lepidium sativum	-11.11	-11.11	0.00	55.56	33.33	44.44	100.00	44.44	55.56
Sinapis alba	-11.11	-11.11	-11.11	11.11	-11.11	0.00	-11.11	-11.11	-11.11
Sorghum saccharatum	0.00	10.00	0.00	10.00	0.00	10.00	10.00	0.00	10.00



Διάγραμμα 15: Ποσοστά αναστολής βλάστησης σπόρων στα δείγματα

Πίνακας 18: Ποσοστά αναστολής ανάπτυξης ριζών των σπόρων (%)

Είδος σπόρου	S	BC5%	BC10%	S-1000	BC5%-1000	BC10%-1000	S-2000	BC5%-2000	BC10%-2000
Lepidium sativum	12.26	12.73	37.92	92.43	63.65	92.13	100.00	90.90	83.23
Sinapis alba	-15.45	3.76	11.77	59.09	49.25	49.46	85.34	60.91	43.00
Sorghum saccharatum	76.50	89.15	87.30	61.55	48.38	61.88	81.12	67.65	69.63



Διάγραμμα 16: Ποσοστά αναστολής ανάπτυξης ριζών των σπόρων στα δείγματα

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 Συμπεράσματα

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία είναι τα ακόλουθα:

- Η προσθήκη biochar στο έδαφος επηρέασε τις ιδιότητές του (pH, κατιοντεναλλακτική ικανότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, Redox) και μάλιστα η αύξηση της περιεκτικότητάς του από 5 σε 10% προκάλεσε ακόμη μεγαλύτερες μεταβολές στις ιδιότητες αυτές.
Συγκεκριμένα, το χρησιμοποιούμενο biochar είχε ως αποτέλεσμα:
 - Αύξηση του pH των εδαφικών δειγμάτων
 - Αύξηση της κατιοντεναλλακτικής ικανότητας
 - Σημαντική αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας
 - Σημαντική πτώση των τιμών του Redox των εδαφικών δειγμάτων
- Κατά την επώαση των εδαφικών δειγμάτων με το biochar (ρυπασμένων και μη-ρυπασμένων), με την πάροδο του χρόνου, προκλήθηκαν επιπλέον μεταβολές στις ιδιότητές τους, ιδίως της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του δυναμικού οξειδοαναγωγής και συνήθως μεταξύ 20^{ης} και 30^{ης} ημέρας επώασης, χωρίς ωστόσο να υπάρχει συγκεκριμένη τάση.
- Από τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων ενός σταδίου προκύπτει ότι:
 - Ο ψευδάργυρος εκχυλίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στην περίπτωση των εκχυλίσεων με διάλυμα EDTA. Αμέσως μετά ακολουθούν οι εκχυλίσεις με διάλυμα CaCl₂, και τέλος εκείνες που έλαβαν χώρα με απιονισμένο νερό
 - Σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη biochar συνετέλεσε στη μείωση της συγκέντρωσης ψευδαργύρου στα τελικά διαλύματα και επομένως στη μείωση της διαθεσιμότητάς του
 - Η μείωση είναι εμφανώς εντονότερη καθώς το ποσοστό biochar αυξάνεται από 5 σε 10%
- Από τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων προκύπτει ότι:
 - Η προσθήκη biochar στα ρυπασμένα εδάφη επέφερε αλλαγές στην κατανομή του ψευδαργύρου στα επιμέρους κλάσματά τους
 - Το αυξανόμενο ποσοστό biochar προκάλεσε συνεχή αύξηση του ποσοστού του ψευδαργύρου που είναι δεσμευμένο στο Υπολειμματικό κλάσμα και διαρκή μείωσή του στο Εναλλάξιμο
 - Το biochar έχει την ικανότητα να μειώνει την κινητικότητα και διαλυτότητα των μετάλλων και να τα «μεταφέρει» στα κλάσματα από τα οποία εκχυλίζονται δυσκολότερα

- Οι δοκιμές φυτοτοξικότητας έδειξαν ότι:
 - Η ρύπανση των δειγμάτων επηρέασε σε μεγάλο βαθμό αρνητικά τη βλάστηση των σπόρων και την ανάπτυξη των ριζών τους
 - Η διπλάσια συγκέντρωση ψευδαργύρου προκάλεσε ακόμη μεγαλύτερη ζημία στις αναφερόμενες παραμέτρους
 - Η προσθήκη biochar στα ρυπασμένα δείγματα προκάλεσε τη βλάστηση μεγαλύτερου αριθμού σπόρων και την αύξηση του μήκους των ριζών των σπόρων
 - Η προσθήκη biochar σε ποσοστό 5% επέφερε καλύτερα αποτελέσματα στη βλάστηση των σπόρων και στην ανάπτυξη των ριζών τους σε σύγκριση με το ποσοστό 10%
- Το biochar έχει την ικανότητα να μειώνει την κινητικότητα του ψευδαργύρου, σταθεροποιώντας τον στη δομή του εδάφους μειώνοντας συγχρόνως την ικανότητα εκχύλισής του. Το γεγονός αυτό οφείλεται:
 - Στην αύξηση του pH του εδάφους που προκαλείται από την εφαρμογή του biochar σε αυτό
 - Στην αύξηση της κατιοντεναλλακτικής ικανότητας του εδάφους από την ενσωμάτωση του biochar
 - Σε πιθανούς μηχανισμούς απομάκρυνσης του ψευδαργύρου από το έδαφος που αναπτύσσονται λόγω της ύπαρξης biochar και συνδέονται άμεσα με τις μεταβολές των ιδιοτήτων του εδάφους (ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, κατακρήμνιση και άλλες αντιδράσεις)
 - Στην απευθείας δέσμευση του ψευδαργύρου στις επιφάνειες του biochar

Σε γενικές γραμμές, παρατηρείται ότι η παρουσία biochar συμβάλλει στην ικανότητα του εδάφους να ακινητοποιεί/σταθεροποιεί τον ψευδάργυρο. Ακόμη, μεγαλύτερη περιεκτικότητα του εδάφους σε biochar συνεπάγεται καλύτερα αποτελέσματα στη δράση αυτή. Ο ψευδάργυρος αποκτάει λιγότερο διαλυτή μορφή και μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητά του. Τέλος, η κατανομή του ψευδαργύρου στα κλάσματα του εδάφους συνδέεται άμεσα με μεταβολές που υφίστανται οι ιδιότητες του εδάφους όπως το pH και η κατιοντεναλλακτική ικανότητα.

6.2 Προτάσεις

Με σκοπό την περαιτέρω έρευνα και παρακολούθηση του αντικειμένου της παρούσας εργασίας προτείνονται τα εξής:

- Η χρήση διαφορετικών μεθόδων ή διαλυμάτων για την πραγματοποίηση των εκχυλίσεων ενός σταδίου ή/και των διαδοχικών εκχυλίσεων.
- Η διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιώντας biochar παραγόμενο από πυρηνόξυλο μέσω διαφορετικών θερμοκρασιών και μεθόδων πυρόλυσης ή biochar προερχόμενο από άλλες πρώτες ύλες (π.χ. σιτηρά, υπολείμματα ξύλου, κοπριά πουλερικών) καθώς και συνδυασμό αυτών.
- Η εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιώντας διαφορετικά μέταλλα ή/και συγκεντρώσεις αυτών, διαφορετικές περιεκτικότητες biochar και διαφορετικά είδη εδάφους.
- Η εφαρμογή και αξιολόγηση της επίδρασης biochar το οποίο έχει υποστεί προηγούμενως γήρανση.
- Η μελέτη της επίδρασης του biochar σε μικροοργανισμούς εδάφους και ύδατος (διεξαγωγή δοκιμών τοξικότητας σε μικροοργανισμούς π.χ. *Artemia Salina*) καθώς επίσης σε καλλιέργειες βρώσιμων ειδών.
- Η εφαρμογή και εκτίμηση της αποτελεσματικότητας του biochar-700 °C σε διαφορετικού περιεχομένου χρήσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

- Γιδαράκος, Ε., & Αϊβαλιώτη Μ., «Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους», Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2005.
- Κεραμίδας Β., «Γονιμότητα εδαφών», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 1997.
- Κουλουμπής, Π., & Τσαντήλας Χ., Εγχειρίδιο Ορθής Γεωργικής Πρακτικής για την ενδεδειγμένη αξιοποίηση της ιλύος των αστικών λυμάτων. Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, Αθήνα 2008.
- Μήτσιος Κ. Ι., «Γονιμότητα Εδαφών», Εκδόσεις Zymel, Αθήνα 2004.
- Νταρακάς, Ε., «Ποιοτικά χαρακτηριστικά και Διεργασίες επεξεργασίας νερού», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2014.
- Πελλέρα, Φ. Μ., «Χρήση βιο-εξανθρακώματος (biochar) για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά 2011.

Διεθνής βιβλιογραφία

- Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., Mentasti, E., Aceto, M., & Barberis, R. (2006). Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction. *Water, air, and soil pollution*, 173(1-4), 315-338.
- Adriano, D. (1986). *Trace elements in the terrestrial environment*. New York.
- Adriano, D. (2001). *Trace elements in terrestrial environments - Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. 2nd Edition, New York.
- Agrafioti, E., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2014). Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, 309-314.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., ... & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Albuquerque, J., de la Fuente, C., & Bernal, M. (2010). Improvement of soil quality after ‘alperujo’ compost application to two contaminated soils characterised by differing heavy metal solubility. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 733-741.

- Alloway, B. J. (1995). Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, 2nd Edition, London, New York.
- Alvarenga, P., Palma, P., Gonçalves, A., Baião, N., Fernandes, R., & de Varennes, A. (2008). Assessment of chemical, biochemical and ecotoxicological aspects in a mine soil amended with sludge of either urban or industrial origin. *Chemosphere*, 72(11), 1774-1781.
- Atkinson, C., Fitzgerald, J., & Hipps, N. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil*, 337(1-2), 1-18.
- Barrow, C. (2012). Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture. *Applied Geography*, 34, 21-28.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson, B., & Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), 3269-3282.
- Bolan, N., Adriano, D., Duraisamy, P., & Mani, A. (2003). Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition. *Plant and Soil*, 250, 83-94.
- Bolan, N., Adriano, D., Duraisamy, P., & Mani, A. (2003). Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil*, 251, 187-198.
- Brakels, R., Nguyen, V., Van Der Wijngaart, M., Walters, J., & West, N. (2010). *Enriching Soil with Biochar*. 1st Edition, Flinders University, Adelaide - Australia.
- Cao, X., Wahbi, A., Ma, L., Li, B., & Yang, Y. (2009). Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 555-564.
- Dhane, S. S., & Shukla, L. M. (1995). Distribution of different forms of zinc in benchmark and other established soil series of Maharashtra. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 43(4), 594-596.
- Elrashidi, M., & O'Connor, G. (1982). Influence of Solution Composition on Sorption of Zinc by Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 46(6), 1153.
- Evanko, C., & Dzombak, D. (1997). *Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater*. Pittsburgh.
- Florido, M., Madrid, F., & Madrid, L. (2011). Effect of an organic amendment on availability and bio-accessibility of some metals in soils of urban recreational areas. *Environmental Pollution*, 159(2), 383-390.

- Gadd, G. (2010). Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156(3), 609-643.
- Gomez-Eyles, J., Sizmur, T., Collins, C., & Hodson, M. (2011). Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution*, 159(2), 616-622.
- Guo, G., Zhou, Q., & Ma, L. (2006). Availability and Assessment of Fixing Additives for the in Situ Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 116(1-3), 513-528.
- Harter, R.D. (1991). Kinetics of sorption/desorption processes in soil. In "Rates of Soil Chemical Processes", 135-149. Social Science Society of America, Madison, WI.
- Hilber, I., & Bucheli, T. (2010). Activated carbon amendment to remediate contaminated sediments and soils: A review. *Global NEST*, 12, 305-317.
- Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., & Nelson, P. F. (2010). Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere*, 78(9), 1167-1171.
- Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., Ziolkowski, A., & Nelson, P. F. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92(1), 223-228.
- Houben, D., Evrard, L., & Sonnet, P. (2013). Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere*, 92(11), 1450-1457.
- Illera, V., Garrido, F., Serrano, S., & Garcia-Gonzalez, M. (2004). Immobilization of the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime-rich industrial by-products. *European Journal of Soil Science*, 55(1), 135-145.
- Janos, P., Vávrová, J., Herzogová, L., & Pilarová, V. (2010). Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma*, 159(3-4), 335-341.
- Joseph, S., Downie, A., Munroe, P., Crosky, A., & Lehmann, J. (2007). Biochar for Carbon Sequestration, Reduction of Greenhouse Gas Emissions and Enhancement of Soil Fertility: A Review of the Materials Science. *Proceedings of the Australian Combustion Symposium* December 9-11, University of Sydney, Sydney.
- Kabata - Pendias, A., & Pendias, H. (1995). Trace metals in soil and plants. CRC Boca Raton, USA.

- Kabata - Pendias, A., & Pendias, H. (2001). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press LLC, 3rd Edition, Florida.
- Kloss, S., Zehetner, F., Wimmer, B., Buecker, J., Rempt, F., & Soja, G. (2014). Biochar application to temperate soils: effects on soil fertility and crop growth under greenhouse conditions. *Journal of plant nutrition and soil science*, 177(1), 3-15.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., & Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review. *Waste management*, 28(1), 215-225.
- Kwapinski, W., Byrne, C., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., & Leahy, J. et al. (2010). Biochar from Biomass and Waste. *Waste and Biomass Valorization*, 1(2), 177-189.
- Lee, S., Lee, J., Jeong Choi, Y., & Kim, J. (2009). In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere*, 77(8), 1069-1075.
- Lehmann, J. (2007). A handful of carbon. *Nature*, 447(7141), 143-144.
- Lehmann, J. & Joseph, S. (eds). (2012). *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscan, London.
- Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota—a review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812-1836.
- Lin, D., & Zhou, Q. (2009). Effects of Soil Amendments on the Extractability and Speciation of Cadmium, Lead, and Copper in a Contaminated Soil. *Bull Environ Contam Toxicol*, 83(1), 136-140.
- Lindsay, W. (1979). *Chemical equilibria in soils*. New York.
- Lothenbach, B., Krebs, R., Furrer, G., Gupta, S., & Schulin, R. (1998). Immobilization of cadmium and zinc in soil by Al-montmorillonite and gravel sludge. *European Journal of Soil Science*, 49(1), 141-148.
- Lu, Y., Gong, Z., Zhang, G., & Burghardt, W. (2003). Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China. *Geoderma*, 115(1), 101-111.
- Lucchini, P., Quilliam, R. S., DeLuca, T. H., Vamerali, T., & Jones, D. L. (2014). Does biochar application alter heavy metal dynamics in agricultural soil?. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 184, 149-157.

- Ma, Y. B., & Uren, N. C. (1995). Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 26(19-20), 3291-3303.
- Ma, Y. B., & Uren, N. C. (1998). Transformations of heavy metals added to soil-application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*, 84(1), 157-168.
- Marques, A., Rangel, A., & Castro, P. (2011). Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: An Overview of Site Remediation Techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(10), 879-914.
- Martin-Lara, M. A., Pagnanelli, F., Mainelli, S., Calero, M., & Toro, L. (2008). Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. *Journal of hazardous materials*, 156(1), 448-457.
- McBride, M. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
- Mulligan, C., Yong, R., & Gibbs, B. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60(1-4), 193-207.
- Navarro, A., Cardellach, E., & Corbella, M. (2011). Immobilization of Cu, Pb and Zn in mine-contaminated soils using reactive materials. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1576-1585.
- Obrador, A., Novillo, J., & Alvarez, J. M. (2003). Mobility and availability to plants of two zinc sources applied to a calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, 67(2), 564-572.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Vegliò, F., & Toro, L. (2003). Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science*, 58(20), 4709-4717.
- Park, J. H., Lamb, D., Paneerselvam, P., Choppala, G., Bolan, N., & Chung, J. W. (2011). Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2), 549-574.
- Pellera, F. M., & Gidarakos, E. (2015). Effect of dried olive pomace-derived biochar on the mobility of cadmium and nickel in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Perkins, M. (1974). Fixation of zinc by clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 38, 229-231.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., García Sánchez, A., & Cama, J. et al. (2006). Immobilization of heavy metals in polluted soils by the

- addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere*, 62(2), 171-180.
- Rahmani, B., Tehrani, M. M., Khanmirzaei, A., Shahbazi, K., & Bazargan, K. (2012). Cadmium fractions and its uptake by the wheat plant in some calcareous soils of Iran. *International Journal of Agriculture: Research and Review*, 2(4), 461-466.
- Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., & Lopez-Sanchez, J. F. (2010). Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils. *Analytica chimica acta*, 662(2), 128-136.
- Rees, F., Simonnot, M. O., & Morel, J. L. (2014). Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase. *European Journal of Soil Science*, 65(1), 149-161.
- Saffari, M., Yasrebi, J., Karimian, N. A., & Shan, X. Q. (2009). Evaluation of three sequential extraction methods for fractionation of zinc in calcareous and acidic soils. *Res J Bio Sci*, 4(7), 848-857.
- Saffari, M., Yasrebi, J., Karimian, N. A., & Shan, X. Q. (2009). Effect of Calcium Carbonate Removal on the Chemical Forms of Zinc in Calcareous Soils by Three Sequential Extraction Methods. *Res J Bio Sci*, 4, 858-865.
- Shepherd, J. G. (2009). *Geoengineering the climate: science, governance and uncertainty*. The Royal Society, London.
- Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., & Bol, R. (2009). Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report*, 5(09), 17-31.
- Sposito, G., Lund, L. J., & Chang, A. C. (1982). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2), 260-264.
- Stover, R. C., Sommers, L. E., & Silviera, D. J. (1976). Evaluation of metals in wastewater sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 48, 2165-2175.
- Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., & Katayama, A. (2013). Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of bioscience and bioengineering*, 116(6), 653-659.
- Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Tica, D., Udovic, M., & Lestan, D. (2011). Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments. *Chemosphere*, 85(4), 577-583.

- Tiller, K., & Hodgson, J. (1962). The Specific Sorption of Cobalt and Zinc by Layer Silicates. *Clays and Clay Minerals*, 9, 393-403.
- Udeigwe, T., Eze, P., Teboh, J., & Stietiya, M. (2011). Application, chemistry, and environmental implications of contaminant-immobilization amendments on agricultural soil and water quality. *Environment International*, 37(1), 258-267.
- Upadhyay, K. P., George, D., Swift, R. S., & Galea, V. (2014). The influence of biochar on growth of lettuce and potato. *Journal of Integrative Agriculture*, 13(3), 541-546.
- US EPA, (1985). Ground Water Issue: Behavior of Metals in Soils. Superfund Technology Support Center for Ground Water, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory Ada, Oklahoma, Technology Innovation Office, Office of Solid Waste and Emergency Response, US EPA, Washington, DC.
- US EPA, (1986). Method 9081, "Cation – Exchange Capacity of Soils (Sodium Acetate)".
- US EPA, (1994). Method 3051, "Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils".
- US EPA, (2007). "The Use of Soil Amendments for Remediation, Revitalization and Reuse", 1st Edition.
- van Herwijnen, R., Hutchings, T. R., Al-Tabbaa, A., Moffat, A. J., Johns, M. L., & Ouki, S. K. (2007). Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Environmental Pollution*, 150(3), 347-354.
- Ventura, F., Salvatorelli, F., Piana, S., Pieri, L., & Pisa, P. R. (2012). The effects of biochar on the physical properties of bare soil. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 103(01), 5-11.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van der Velde, M., & Diafas, I. (2010). Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Verheijen, F. G. A., Graber, E. R., Ameloot, N., Bastos, A. C., Sohi, S., & Knicker, H. (2014). Biochars in soils: new insights and emerging research needs. *European Journal of Soil Science*, 65(1), 22-27.
- Walker, D. J., Clemente, R., & Bernal, M. P. (2004). Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere*, 57(3), 215-224.

-
- Yasrebi, J., Karimian, N., Maftoun, M., Abtahi, A., & Sameni, A. M. (1994). Distribution of zinc forms in highly calcareous soils as influenced by soil physical and chemical properties and application of zinc sulfate. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 25(11-12), 2133-2145.
- Zhang, W., Niu, J., Morales, V. L., Chen, X., Hay, A. G., Lehmann, J., & Steenhuis, T. S. (2010). Transport and retention of biochar particles in porous media: effect of pH, ionic strength, and particle size. *Ecohydrology*, 3(4), 497-508.
- Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., ... & Huang, H. (2013). Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(12), 8472-8483.
- Zheng, R., Chen, Z., Cai, C., Wang, X., Huang, Y., Xiao, B., & Sun, G. (2013). Effect of biochars from rice husk, bran, and straw on heavy metal uptake by pot-grown wheat seedling in a historically contaminated soil. *BioResources*, 8(4), 5965-5982.

Διαδίκτυο

- Major, J. (2009). A guide to conducting biochar trials. The international biochar initiative. Document version information: [www. biochar-international. org](http://www.biochar-international.org). [Links].
- <http://www.emprosnet.gr/article/51069-pyrinoxylo-ena-apodotiko-oikonomiko-kai-oikologiko-kaysimo>
- <https://sites.google.com/site/pyrhnoxylo/pyrenelaiourgeia-1/to-pyrenoxylo-san-kausimo>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ – ΕΙΚΟΝΕΣ



Εικόνα 2: Προετοιμασία χώματος



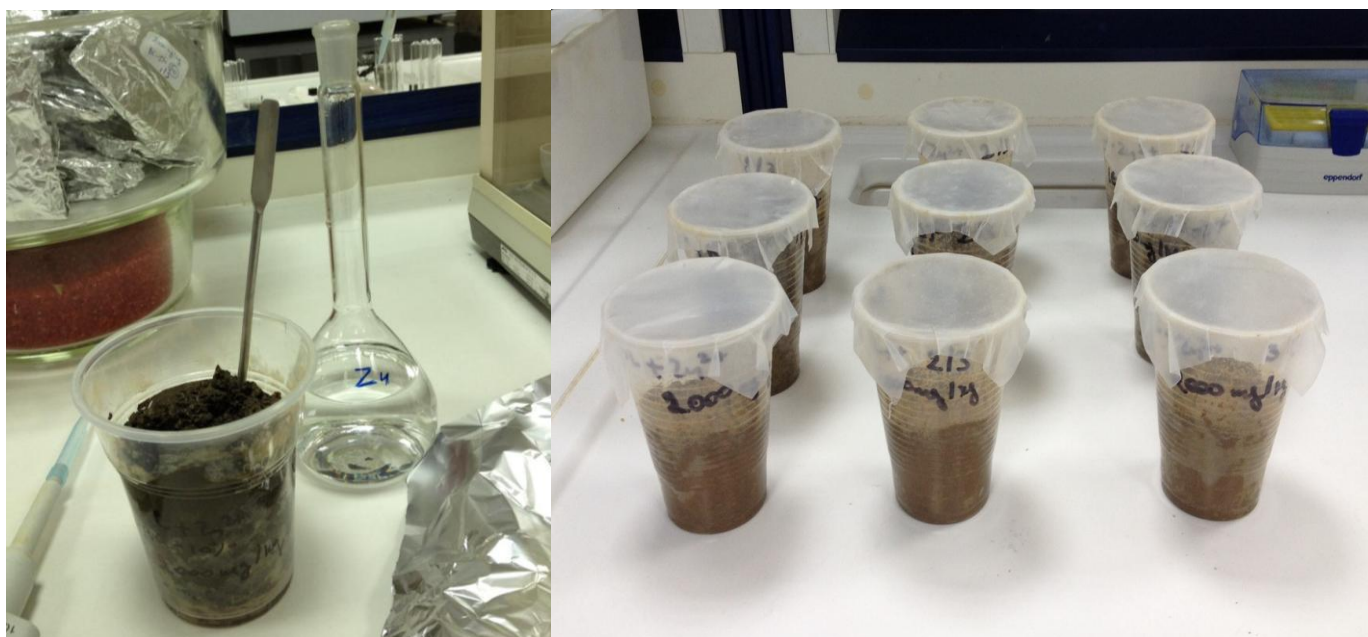
Εικόνα 3: Πυρηνόξυλο



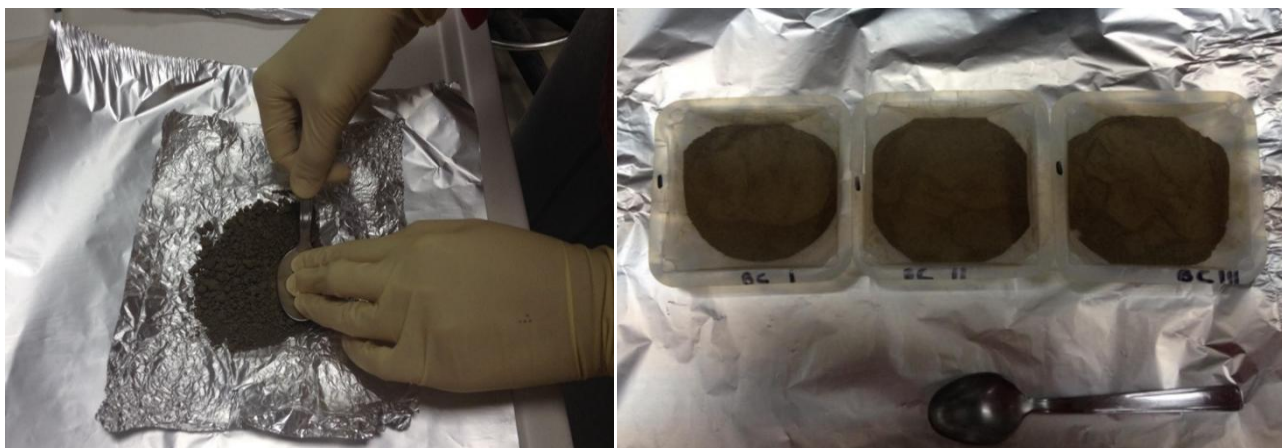
Εικόνα 4: Biochar παραγόμενο από την πυρόλυση πυρηνόξυλου στους 700 °C



Εικόνα 4: Ανάμιξη των υλικών



Εικόνα 5: Ρύπανση των μιγμάτων με διάλυμα ψευδαργύρου - Τοποθέτηση σε πλαστικά δοχεία



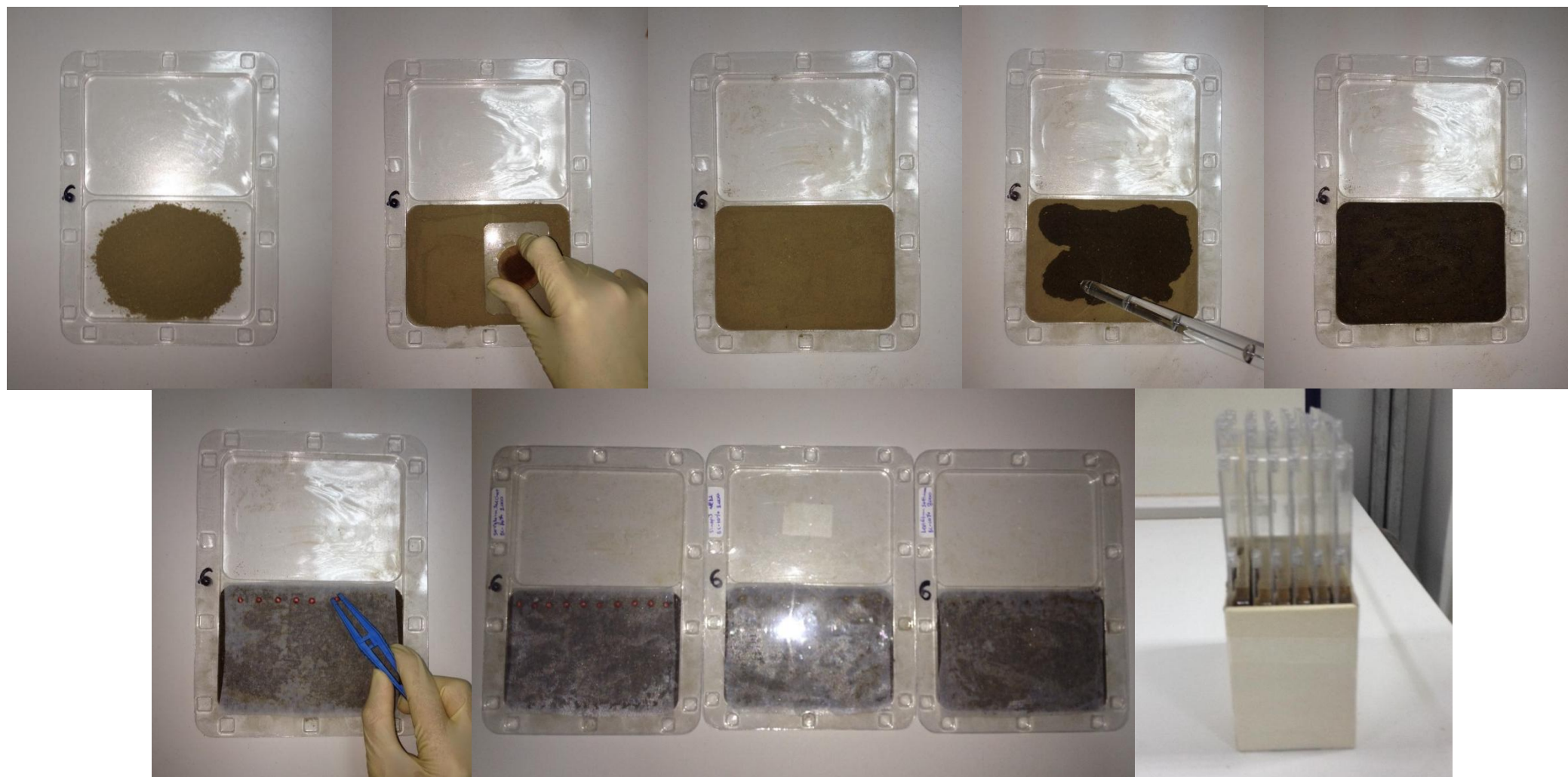
Εικόνα 6: Δείγματα μετά από ξήρανση στους 60 °C



Εικόνα 7: Ανάδευση δειγμάτων - διαλυμάτων



Εικόνα 8: Προσδιορισμός pH, EC και Redox



Εικόνα 9: Διεξαγωγή δοκιμών φυτοτοξικότητας

