



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική εργασία

Σουρούβαλη Ναταλία

**“ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΑ
ΑΠΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΠΥΘΜΕΝΑ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ”**

Εξεταστική Επιτροπή

Δ. Πεντάρη, Επίκ. Καθηγήτρια, Πολυτεχνείο Κρήτης (Επιβλέπουσα)

Κ. Κορνίτσας, Καθηγητής, Πολυτεχνείο Κρήτης

Δρ. Π. Μακρή, ΕΔΙΠ, Πολυτεχνείο Κρήτης

Χανιά 2017

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1.ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ –ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
1.1 Πετρελαιοειδής λάσπη.....	9
1.2 Βαρέα Μέταλλα	11
1.2.1 Χρώμιο (Cr)	12
1.2.2 Χαλκός (Cu).....	13
1.2.3 Μόλυβδος (Pb).....	13
1.2.4 Μαγγάνιο (Mn).....	14
1.2.5 Νικέλιο (Ni)	14
1.2.6 Ψευδάργυρος (Zn)	15
1.2.7 Κοβάλτιο (Co)	16
2.ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	17
2.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	17
2.1.1 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗΣ ΛΑΣΠΗ.....	17
2.1.2 ΕΔΑΦΟΣ	18
2.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΚΠΛΥΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	19
2.3.ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ pH.....	21
2.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	23
2.4.1 ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	23
2.4.1.1 Δοκιμή TCLP	23
2.4.1.2 Δοκιμή SPLP	24
2.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ – ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ DTPA	26
2.4.3 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	27
2.4.4 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ	28
2.4.4.1 Κινητική εξίσωση πρώτης τάξεως.....	29
2.4.4.2 Κινητική εξίσωση δευτέρας τάξεως.....	29
2.4.5 ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΗΛΩΝ - ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΒΡΟΧΗΣ ΕΝΟΣ ΕΤΟΥΣ.....	30

3.ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	33
3.1 ΜΕΤΡΗΣΗ pH.....	33
3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	34
3.2.1 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗΣ ΛΑΣΠΗ.....	34
3.2.2 ΕΔΑΦΟΣ.....	36
3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	37
3.3.1 Δοκιμή TCLP.....	37
3.3.2 Δοκιμή SPLP	39
3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΗΣ DTPA.....	42
3.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	43
3.5.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΥΝΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΚΛΙΠΥΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	44
3.5.2 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ	48
3.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΣΤΗΛΩΝ	48
4.ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
5.ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	55
Ελληνική Βιβλιογραφία	57
Διαδίκτυο.....	57
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-ΠΙΝΑΚΕΣ	59

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας ήταν να διερευνηθεί η περιβαλλοντική επιβάρυνση σε μέταλλα από υπόλειμμα πυθμένα δεξαμενής αργού πετρελαίου.

Ο προσδιορισμός της επικινδυνότητας των αποβλήτων θεωρείται εξαιρετικά σημαντικός και καθορίζει τις τεχνικές επεξεργασίας και τους τρόπους διάθεσής τους. Η ανάπτυξη και χρήση πρότυπων τεχνικών εκχύλισης συγκεντρώνει το ενδιαφέρον των επιστημόνων επειδή συμβάλλουν στην κατανόηση της συμπεριφοράς και της επικινδυνότητας των αποβλήτων, στον προσδιορισμό των παραμέτρων που τις επηρεάζουν, όπως επίσης και στην αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών κινδύνων που μπορεί να προκύψουν (VanderSloot, 1997) (Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων, 2001) (Arain, 2008).

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πρότυπες δοκιμές τοξικότητας (TCLP,SPLP), προσδιορισμός του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των συνολικά περιεχόμενων ρύπων (DTPA), κινητικά πειράματα και δοκιμές σε στήλες για το απόβλητο και για μίγματά του με έδαφος. Τα μέταλλα που επιλέχθηκαν να εξεταστούν στην παρούσα εργασία ήταν ο μόλυβδος, ο χαλκός, το χρώμιο, το νικέλιο, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο και ο ψευδάργυρος, γιατί παρουσιάζουν μεγάλη τοξικότητα και είναι αυτά που εντοπίζονται κατά κύριο λόγο στην πετρελαιοειδή λάσπη.

Απ' όλες τις πρότυπες δοκιμές διαπιστώνεται ότι τα δείγματα έδαφος και έδαφος + 5% απόβλητο μπορούν να χαρακτηριστούν μη τοξικά, σε αντίθεση με το δείγμα έδαφος + 10% απόβλητο που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως τοξικό. Από την δοκιμή για τα βιοδιαθέσιμα, διαπιστώνεται ότι όταν προσθέτουμε στο έδαφος κάποια ποσότητα αποβλήτου οι τιμές των βιοδιαθέσιμων μετάλλων, με εξαίρεση το χρώμιο και τον χαλκό, αυξάνονται, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι το απόβλητο αποτελεί κίνδυνο τόσο για το περιβάλλον όσο και για την ανθρώπινη υγεία. Από τα πειράματα με τις στήλες διαπιστώνεται ότι οι τιμές έκπλυσης των μετάλλων είναι πολύ πιο χαμηλές από τις αντίστοιχες στα κινητικά πειράματα. Από τα διαγράμματα των κινητικών πειραμάτων διαπιστώνεται ότι αρχικά υπάρχει αύξουσα τάση έκπλυσης, περίπου μέχρι και τις 24 ώρες, και από εκεί και έπειτα είναι φανερό πως επέρχεται ισορροπία.

ABSTRACT

The aim of the present study was to investigate the environmental impact of heavy metals encountered in oil sludge.

To evaluate whether the samples under investigation are hazardous or not, as far as their content in heavy metals is concerned, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) and Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) were used. The bioavailable portion of the metals encountered in the samples was determined using DTPA extraction. Batch experiments and column experiments were also conducted to understand the mechanism of the desorption process and simulate field conditions.

The elements studied were Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Co, and Zn. The samples used for the experiments were the waste (oil sludge) and its mixtures (5% and 10%) with soil.

The results showed that samples with 5% waste could be considered non hazardous while the addition of 10% waste, on the soil investigated, could impose environmental risks.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας, που υποβάλλεται στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, επιλέχθηκε να διερευνηθεί η περιβαλλοντική επιβάρυνση σε μέταλλα από υπόλλειμα πυθμένα δεξαμενής αργού πετρελαίου. Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη της επ. καθηγήτριας Δέσποινας Πεντάρη και σκοπό έχει να εξετάσει την εν δυνάμει επικινδυνότητα πετρελαϊκού αποβλήτου όσο αφορά την εκχύλιση τοξικών μετάλλων.

Τα τελευταία χρόνια ο προσδιορισμός της επικινδυνότητας των αποβλήτων θεωρείται εξαιρετικά σημαντικός και καθορίζει τις τεχνικές επεξεργασίας και τους τρόπους διάθεσής τους (Van der Sloot, 1997). Ειδικότερα, το απόβλητο που μελετήθηκε ήταν η πετρελαιοειδής λάσπη του πυθμένα των δεξαμενών αποθήκευσης αργού πετρελαίου. Πρόκειται για ένα εξ' ορισμού επικίνδυνο απόβλητο σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (με τον κωδικό 05 01 03, λάσπες του πυθμένα δεξαμενών). Η διάθεσή της στο έδαφος έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η κυριότερη εξ' αυτών είναι η δυνητική απελευθέρωση των επικίνδυνων συστατικών της στο έδαφος, λόγω της εκπλυσιμότητας, που προκαλείται από την απορροή και η πιθανή ρύπανση υπογείων και επιφανειακών υδάτων. Για το λόγο αυτό αποτελεί κίνδυνο και για την ανθρώπινη υγεία.

Τα μέταλλα που επιλέχθηκαν να εξεταστούν στην παρούσα εργασία ήταν ο μόλυβδος, ο χαλκός, το χρώμιο, το νικέλιο, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο και ο ψευδάργυρος.

Για την εκτίμηση της τοξικότητας των μετάλλων και τον χαρακτηρισμό του αποβλήτου χρησιμοποιήθηκαν οι πρότυπες δοκιμές τοξικότητας Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) και Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP). Η βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο ως βασικός δείκτης των πιθανών κινδύνων που προκαλούνται τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία (Adriano, 2004). Έτσι για την εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή

εκχύλισης με DTPA. Ακολούθησαν οι δοκιμές σε στήλες όπου προσομοιώθηκε η βροχή ενός έτους και προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των εκπλυνόμενων μετάλλων, και τέλος πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές ενός σταδίου (batch experiments) που περιλαμβάνουν κινητικά πειράματα όπου μελετήθηκε η έκπλυση των μετάλλων σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Η διάρθρωση της παρούσας εργασίας έχει ως εξής:

Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μια αναφορά τόσο στο απόβλητο όσο και στα μέταλλα που επιλέχθηκαν να μελετηθούν, περιγράφονται οι χαρακτηριστικές τους ιδιότητες, οι χρήσεις τους αλλά κυρίως οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον αλλά και στον άνθρωπο.

Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρεται η πειραματική διαδικασία όπου περιγράφονται αναλυτικά ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων, τα πειράματα που διεξήχθησαν και οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν.

Το Κεφάλαιο 3 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων και των πειραμάτων καθώς και αναλυτικά σχήματα και διαγράμματα.

Τέλος, το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τη διατύπωση των συμπερασμάτων.

.

1.ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ –ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

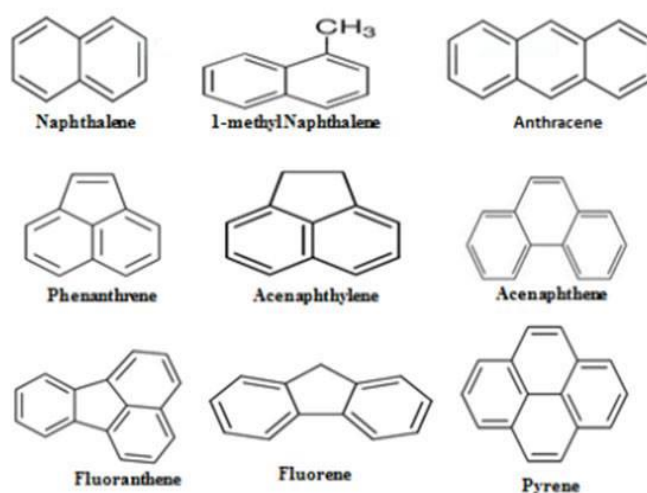
1.1 Πετρελαιοειδής λάσπη

Το υπόλειμμα δεξαμενής αργού πετρελαίου ή αλλιώς η πετρελαιοειδής λάσπη, συγκαταλέγεται στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων της ΚΥΑ 50910/2727/2003 «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων, Εθνικός και περιφερειακός σχεδιασμός διαχείρισης.» (ΦΕΚ Β 1909/22-12-2003), καθώς και στον κατάλογο επικινδύνων αποβλήτων του παραρτήματος ΙΙ του άρθρου 20 της ΚΥΑ 19396 1546/1997 «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων» (ΚΥΑ 14312/1944/2000). Πρόκειται για ένα ετερογενές στερεό απόβλητο το οποίο περιέχει πλήθος επικινδύνων συστατικών από τα οποία πολλά είναι καρκινογόνα και ανοσοτοξικά (CONCAWE Report 1/95, 1993). Συγκεκριμένα, η πετρελαιοειδής λάσπη, ανήκει στην κατηγορία 05 «απόβλητα από τη διύλιση πετρελαίου, τον καθαρισμό φυσικού αερίου και την πυρολυτική επεξεργασία άνθρακα», στην υποκατηγορία 05 01 «απόβλητα από τη διύλιση πετρελαίου» και περαιτέρω κατηγοριοποιείται με τον κωδικό 05 01 03 «λάσπες του πυθμένα δεξαμενών»(Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων, 2001). Στις ΗΠΑ, σύμφωνα με την Resource Conservation and Recovery Act (RCRA), οι πετρελαιοειδείς λάσπες που προέρχονται από τον διαχωριστή τύπου API χαρακτηρίζονται με τον κωδικό K051, ενώ αυτές από την επίπλευση διαλελυμένου αέρα με τον κωδικό K048, και επισημαίνονται ως επικίνδυνα απόβλητα (Orszulik S.T., 2008).

Η πετρελαιοειδής λάσπη περιέχει ένα πολύπλοκο μίγμα υδρογονανθράκων, κυρίως αλκανίων, πολυκυκλικών αρωματικών και πτητικών οργανικών ενώσεων (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο), ενώσεις που περιέχουν άζωτο, θείο και οξυγόνο(NSO), ασφαλτένια (asphaltene), καθώς και ανόργανα υλικά, όπως άμμο. Το βενζόλιο είναι καρκινογόνο, ενώ τα υπόλοιπα νευροτοξικά (σχήμα 1.1)(PrakashVed, 2015). Επίσης περιέχει βαρέα μέταλλα (Pb, Cr, Ni, Cd, κ.α.) και ανιόντα, όπως είναι τα χρωμικά, τα οποία είναι τοξικά. Το γεγονός ότι η πετρελαιοειδής λάσπη αποτελεί επικίνδυνο απόβλητο καθιστά επιτακτική την ανάγκη εύρεσης κατάλληλων μεθόδων διαχείρισης (Karnavos N. and Rafaelidis A., 1999).

Η απόθεση της πετρελαιοειδούς λάσπης στο έδαφος μπορεί να έχει

σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η κυριότερη εξ αυτών είναι η απελευθέρωση των επικίνδυνων συστατικών της στο έδαφος λόγω της εκπλυσιμότητας που προκαλείται από τη βροχή και η πιθανή ρύπανση υπογείων και επιφανειακών υδάτων (Diallo M, 2000). Για παράδειγμα, οι ενώσεις της ομάδας των αρωματικών BTEX είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτές και εγκυμονούν ακόμα μεγαλύτερο κίνδυνο από τα αλκάνια, τα οποία έχουν μικρή διαλυτότητα και μικρότερη τοξικότητα. Επίσης, η διαλυτότητα και επομένως η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων αυξάνει στην περίπτωση όξινης βροχής. Η έκθεση της πετρελαιοειδούς λάσπης στον ατμοσφαιρικό αέρα έχει ως αποτέλεσμα τη διαφυγή πτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα και την πυροδότηση σειράς φωτοοξειδωτικών αντιδράσεων. Επιπλέον η ανεξέλεγκτη καύση της έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επιπρόσθετων επικίνδυνων ουσιών, όπως διοξίνες και αιωρούμενα βαρέα μέταλλα σε ίχνη, τα οποία δυνητικά επιστρέφουν στο έδαφος μετά την πάροδο ορισμένου χρόνου δημιουργώντας με τη σειρά τους νέα εστία ρύπανσης (Shie J, 2004).



Σχήμα 1.1. Πολυκυκλικοί αρωματικοί Υ/Α που βρίσκονται στην πετρελαιοειδή λάσπη(PrakashVed, 2015).

Στις ΗΠΑ, η Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) προτείνει την αποτέφρωση συνοδευόμενη από σταθεροποίηση / στερεοποίηση ως τη βέλτιστη διαθέσιμη τεχνολογία για τη διαχείριση της πετρελαιοειδούς λάσπης διυλιστηρίων πετρελαίου(Publishers, 2017) (Orszulik S.T., 2008). Η διαχείριση της πετρελαιοειδούς λάσπης (και εν γένει των επικινδύνων αποβλήτων) αποτελεί για την Ελλάδα ένα σημαντικό πρόβλημα, λόγω της φύσης των

αποβλήτων αυτών, αλλά και των ακατάλληλων ή ανύπαρκτων υποδομών ασφαλούς διαχείρισης και διάθεσής τους.

Οι περιστροφικοί κλίβανοι τσιμεντοβιομηχανιών αποτελούν μια λύση διάθεσης της πετρελαιοειδούς λάσπης διυλιστηρίων. Αυτό συμβαίνει, διότι παρουσιάζουν σειρά πλεονεκτημάτων, όπως είναι η υψηλή θερμοκρασία καύσης (>1400°C), ο μεγάλος χρόνος παραμονής καθώς και η δυνατότητα καύσης αλογονούχων ενώσεων.(Gossman, 1992)(Γαλανούλης, 2000)

1.2 Βαρέα Μέταλλα

Με τον όρο βαρέα μέταλλα αναφερόμαστε γενικά στα μέταλλα με ειδικό βάρος μεγαλύτερο των 5g/cm³ περίπου σαράντα στοιχεία συνολικά. Μερικά από αυτά είναι ωφέλιμα. Άλλα, τα περισσότερα από αυτά, εμφανίζουν τοξική δράση ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις (1-10 mg/L) (WangJ, 2006), (Basta, 2005).

Τα βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της καύσης των ορυκτών καυσίμων και ξύλου, καθώς και από βιομηχανικές δραστηριότητες όπου απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και μέσω της αποτέφρωσης απορριμμάτων. Η εκπομπή βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι αποτέλεσμα φυσικών εκπομπών, από μεταλλεύματα του γήινου φλοιού, καθώς και από τα ηφαίστεια, από τη διάβρωση και τους επιφανειακούς ανέμους, ακόμα και από πυρκαγιές δασών και τους ωκεανούς (Allen, 2001).

Τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται από τόπο σε τόπο μέσω αέρα, συνήθως ως συστατικά προσροφημένα πάνω σε αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη. Ένα μέρος των μετάλλων καταλήγει μέσω της τροφικής αλυσίδας στον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες (Κουϊμτζής, Φυτιάνος, Σαμαράς, 1998). Ο ψευδάργυρος για παράδειγμα, μπορεί να προκαλέσει σοβαρά γαστρεντερικά και αναπνευστικά προβλήματα καθώς και καρδιακά εγκεφαλικά και νεφρικά προβλήματα (Schmidt, 2003).

Τα βαρέα μέταλλα ανήκουν στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων, δηλαδή των στοιχείων που υπάρχουν στα φυσικά συστήματα σε συγκεντρώσεις οι οποίες δεν ξεπερνούν το ποσοστό της τάξης του 0,1%. Σημειώνεται, ότι αρκετά

από αυτά, π.χ. ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το κοβάλτιο, θεωρούνται απολύτως απαραίτητα σε μικρές ποσότητες για την λειτουργία των ζωντανών οργανισμών (Fergusson, 1991).

Μεγάλες εκτάσεις καλλιεργούμενων εδαφών έχουν ρυπανθεί από βαρέα μέταλλα, τα οποία προέρχονται κυρίως από μεταλλεία, βιομηχανικές εκπομπές και από την ανεξέλεγκτη απόθεση αποβλήτων. Αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος μπορεί να οδηγήσουν στην απορρόφηση τους από τα διάφορα είδη (Baheri, 2002). Η αυξημένη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την παραγωγή. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν τις διαδικασίες του μεταβολισμού και εμποδίζουν την ανάπτυξη, οδηγώντας πολλές φορές στην καταστροφή φυτών (Schmidt, 2003). Τα μέταλλα που εντοπίζονται πιο συχνά στα καλλιεργούμενα είδη είναι το αρσενικό, το κάδμιο και ο μόλυβδος. Αυτά σε μεγάλες συγκεντρώσεις αποτελούν σημαντική απειλή για τον ανθρώπινο οργανισμό (Schmidt, 2003).

1.2.1 Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο μπορεί να είναι ταυτόχρονα ευεργετικό και τοξικό στα ζώα και στον άνθρωπο ανάλογα με το βαθμό οξείδωσης και τη συγκέντρωσή του. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, το Cr^{+3} είναι απαραίτητο για τα έμβια όντα. Παρόλα αυτά τα Cr^{+3} , Cr^{+6} είναι ισχυρά τοξικά και καρκινογόνα και μπορεί να προκαλέσουν το θάνατο σε μεγάλες συγκεντρώσεις (Zayed A., 1998). Μερικές ενώσεις του χρωμίου είναι τοξικές και καρκινογόνες σε συγκεκριμένα είδη άγριας ζωής. Οι ουσίες του εξασθενούς χρωμίου είναι πιο τοξικές και απορροφούνται πιο εύκολα από τα βιολογικά συστήματα από ότι οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου (<http://www.pneuma.enea.it/cm>).

Το χρώμιο και οι ουσίες του μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο και γενετικές βλάβες. Η εκτεταμένη έκθεση μπορεί να επηρεάσει το πεπτικό σύστημα, τα νεφρά, το συκώτι, τους πνεύμονες, τη μύτη, το δέρμα και τα αγέννητα βρέφη (<http://www.pneuma.enea.it/cm>). Μικρή έκθεση μπορεί να προκαλέσει δερματικές παθήσεις και έλκος (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/cr.htm>).

1.2.2 Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός βρίσκεται και στα φυτά και στα ζώα. Η βιοχημεία του χαλκού είναι ανάλογη με αυτή του σιδήρου και τα δύο στοιχεία παίρνουν μέρος στο μεταβολισμό του οξυγόνου. Επίσης, ο χαλκός βρίσκεται σε έναν αριθμό οξειδωτικών ενζύμων (Μανουσάκης, 1999). Ο χαλκός είναι σημαντικό στοιχείο στα φυτά και εμπλέκεται σε διάφορες μεταβολικές διεργασίες. Ο χαλκός αποτελεί συστατικό πολλών ενζύμων, τα οποία εμπλέκονται στον μεταβολισμό των υδατανθράκων, του αζώτου και των κυτταρικών τοιχωμάτων. Επιπλέον, είναι σημαντικός για την παραγωγή σπερμάτων, την ανθεκτικότητα στις ασθένειες και την ενυδάτωση των φυτών (Palsson, 1989).

Στον ανθρώπινο οργανισμό η ποσότητα του χαλκού φτάνει τα 100-150 mg και βρίσκεται σχεδόν ολόκληρη ενωμένη με πρωτεΐνες. Η έλλειψη χαλκού προκαλεί αναιμία, έστω και αν υπάρχει περίσσεια σιδήρου στο αίμα. Επιπλέον έχει απομονωθεί αρκετός αριθμός ενζύμων με χαλκοπρωτεΐνες. Πολλές χαλκοπρωτεΐνες καταλύουν την οξείδωση των αμινών (Μανουσάκης, 1999). Ο χαλκός συνήθως υπάρχει στο πόσιμο νερό εξαιτίας των σωληνώσεων από χαλκό, καθώς και των προσθετικών που ελέγχουν την ανάπτυξη της χλωρίδας (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm>). Η απορρόφηση μεγάλων συγκεντρώσεων χαλκού από τον άνθρωπο έχει ως αποτέλεσμα τη ασθένεια Wilson στην οποία υπάρχει μεγάλη συσκόπωση χαλκού στον εγκέφαλο, στο δέρμα, στο συκώτι, στο πάγκρεας και στο μυοκάρδιο (Volesky B., 1990).

1.2.3 Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος έχει δημιουργήσει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, επειδή έχει πάρα πολλές εφαρμογές τόσο στην παλιά όσο και στη σύγχρονη τεχνολογία και είναι πολύ τοξικός. Η παραγωγή και η χρήση του μολύβδου αυξάνεται συνεχώς. Ο μόλυβδος όπως και ο υδράργυρος, το αρσενικό και το κάδμιο είναι ένα μέταλλο με μεγάλη περιβαλλοντική σημασία. Παρόλα αυτά, δε δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα μέχρι τη στιγμή που θα διαλυθεί και θα προκύψει η ιονική του μορφή (Κουϊμτζής, 1998). Όπως και το κάδμιο έτσι και ο μόλυβδος δεν θεωρείται τοξικός για τα φυτά.

Τα παιδιά είναι ο κρίσιμος πληθυσμός από την έκθεση σε μόλυβδο, η οποία μπορεί να επηρεάσει βασικές λειτουργίες καθώς και το κεντρικό νευρικό σύστημα. Επιπλέον, έχει γίνει αντιληπτό ότι ο μόλυβδος είναι τοξικός για τα παιδιά σε συγκεντρώσεις που παλαιότερα θεωρούνταν ασφαλείς. Σε πιο σοβαρές περιπτώσεις οξείας δηλητηρίασης, τα συμπτώματα περιλαμβάνουν γαστρεντερικά προβλήματα, αναιμία, νευρολογικές βλάβες και νεφρική ανεπάρκεια (Ivanov D., 2004). Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι ο μόλυβδος μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στην αναπαραγωγή καθώς και μεταβολικά προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό (Rashed M., 2001).

1.2.4 Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο υπάρχει φυσικά στο περιβάλλον, τόσο στο έδαφος όσο και στο νερό. Στην ατμόσφαιρα το μαγγάνιο βρίσκεται στα σωματίδια σκόνης, τα οποία καταλήγουν στο έδαφος μέσα σε λίγες μέρες. Η συγκέντρωση του μαγγανίου στην ατμόσφαιρα αυξάνεται λόγω των βιομηχανικών δραστηριοτήτων και μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων. Το μαγγάνιο που προέρχεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες μπορεί να καταλήξει στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/mn.htm>).

Για τα ζώα το μαγγάνιο είναι απαραίτητο συστατικό πολλών ενζύμων που χρησιμεύουν στο μεταβολισμό υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λίπους. Η υπερβολική πρόσληψη μαγγανίου μπορεί να προκαλέσει καρκίνο των πνευμόνων, ηπατικές και κυκλοφορικές διαταραχές, χαμηλή αρτηριακή πίεση καθώς και αποτυχημένη ανάπτυξη των εμβρύων και εγκεφαλικές διαταραχές. Στα φυτά, ιόντα μαγγανίου προσλαμβάνονται από το έδαφος και μεταφέρονται στα φύλλα (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/mn.htm>).

Για τον άνθρωπο μεγάλη εισπνεόμενη ποσότητα μαγγανίου μπορεί να οδηγήσει σε πολλαπλά νευρολογικά προβλήματα και είναι ένας γνωστός κίνδυνος υγείας για τους ανθρώπους που εισπνέουν σκόνη μαγγανίου. (Ursel A., 2001).

1.2.5 Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα μέσω των σταθμών παραγωγής ενέργειας. Στη συνέχεια καταλήγει στο έδαφος μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων. Δεν είναι επαρκείς οι πληροφορίες που υπάρχουν για τις επιπτώσεις του νικελίου σε οργανισμούς εκτός του ανθρώπου. Είναι γνωστό ότι υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου σε αμμώδη εδάφη μπορούν να καταστρέψουν τα φυτά, όπως, και η υψηλή συγκέντρωση στα επιφανειακά νερά, η οποία εμποδίζει την ανάπτυξη αλγών. Για τα ζώα, το νικέλιο σε μικρές ποσότητες είναι σημαντικό συστατικό της τροφής τους. Αλλά μπορεί να γίνει επικίνδυνο όταν υπερβαίνονται οι επιτρεπτές ποσότητες. Αυτό μπορεί να προκαλέσει διάφορες μορφές καρκίνου. Δεν έχει αποδειχθεί ότι το νικέλιο συσσωρεύεται στα φυτά ή στα ζώα. Έτσι δεν εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα.

Στον άνθρωπο η πρόσληψη υψηλών συγκεντρώσεων νικελίου έχει τις ακόλουθες επιπτώσεις: καρκίνο των πνευμόνων, του ρινικού συστήματος, του λάρυγγα και του προστάτη, αδιαθεσία και ζαλάδες μετά από έκθεση σε αέριο νικελίου, αναπνευστικά προβλήματα, γενετικές ανωμαλίες, άσθμα και χρόνια βρογχίτιδα, αλλεργικές αντιδράσεις όπως αναφυλαξίες και καρδιακά προβλήματα (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/cr.htm>).

1.2.6 Ψευδάργυρος (Zn)

Γενικά, ο ψευδάργυρος είναι το λιγότερο τοξικό από τα βαρέα μέταλλα. Όπως και ο χαλκός έτσι και ο ψευδάργυρος είναι βασικό συστατικό στα ανώτερα φυτικά είδη και παίρνει μέρος σε διάφορες μεταβολικές εργασίες. Κινητοποιεί τα ένζυμα ή συμμετέχει σε μεταλλοένζυμα, στο σύστημα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επιπλέον, ο ψευδάργυρος παίζει σημαντικό ρόλο στη σύνθεση πρωτεϊνών και στο μεταβολισμό υδατανθράκων, νουκλεϊκού οξέως και λιπιδίων. Τέλος, εφόσον ο ψευδάργυρος δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς με το DNA και το RNA, μπορεί να επηρεάσει εύκολα τη σταθερότητά τους (Palsson, 1989).

Υπολογίζεται ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος περιέχουν ψευδάργυρο (Hershinkel M., 2007). Ο ψευδάργυρος είναι ιχνοστοιχείο απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία. Μικρή συγκέντρωση ψευδαργύρου μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη όρεξη για πρόσληψη τροφής, ελαττωμένη αίσθηση της γεύσης και της όσφρησης, καθυστέρηση της επούλωσης πληγών. Υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου

μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως στομαχικές και δερματικές διαταραχές, ναυτία και αναιμία. Υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μπορεί να καταστρέψουν το πάγκρεας και να διαταράξουν το μεταβολισμό των πρωτεϊνών και να προκαλέσουν αρτηριοσκλήρυνση (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>).

1.2.7 Κοβάλτιο (Co)

Το κοβάλτιο είναι ένα στοιχείο που εμφανίζεται φυσικά στο περιβάλλον στον αέρα, το νερό, το έδαφος, στα πετρώματα, τα φυτά και τα ζώα. Το κοβάλτιο δεν μπορεί να καταστραφεί αφού έχει εισέλθει στο περιβάλλον. Μπορεί να αντιδράσει με άλλα σωματίδια ή να προσροφηθεί σε σωματίδια χώματος ή ιζήματα νερού. Το κοβάλτιο θα κινητοποιηθεί μόνο υπό όξινες συνθήκες, αλλά τελικά η μεγαλύτερη ποσότητα κοβαλτίου θα καταλήξει σε εδάφη και ιζήματα. Στα εδάφη που περιέχουν πολύ μικρές ποσότητες κοβαλτίου μπορούν να αναπτυχθούν φυτά που έχουν μια ανεπάρκεια του κοβαλτίου. Όταν τα ζώα τρέφονται με τέτοιου είδους φυτά, υποφέρουν από την έλλειψη κοβαλτίου, η οποία είναι απαραίτητη για αυτά (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/co.htm>).

Από την άλλη πλευρά, τα εδάφη που βρίσκονται κοντά σε εγκαταστάσεις ορυχείων, μπορεί να περιέχουν πολύ υψηλές ποσότητες κοβαλτίου, έτσι ώστε η πρόσληψη κοβαλτίου από τα φυτά να προκαλέσει ανεπιθύμητες ενέργειες στα ζώα και κατά συνέπεια στην τροφική αλυσίδα.

Το κοβάλτιο είναι απαραίτητο στον άνθρωπο ως αναπόσπαστο κομμάτι της βιταμίνης B12. Οι απαιτήσεις του ανθρώπου σε βιταμίνη B12 καλύπτονται από τη δίαιτα. Η έλλειψη της βιταμίνης B12 προκαλεί κακοήγη αναιμία στον άνθρωπο ενώ περίσσεια κοβαλτίου προκαλεί πολυκυτταραιμία (<http://iatroi.gr/kovaltio/>).

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η έκπλυση μετάλλων και έγιναν δοκιμές τοξικότητας για το απόβλητο και για μίγμα του με έδαφος. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν:

- ✚ δοκιμές τοξικότητας (SPLP και TCLP) για τα δείγματα α) έδαφος, β) έδαφος + 5 % απόβλητο, γ) έδαφος + 10% απόβλητο, δ) απόβλητο,
- ✚ δοκιμή προσδιορισμού της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων (DTPA) για τα δείγματα α) έδαφος, β) έδαφος + 5 % απόβλητο, γ) έδαφος + 10% απόβλητο, δ) απόβλητο,
- ✚ κινητικά πειράματα εκχύλισης για το απόβλητο
- ✚ δοκιμή στηλών με προσομοίωση βροχής ενός έτους για τα δείγματα α) έδαφος, β) έδαφος + 5 % απόβλητο, γ) έδαφος + 10% απόβλητο.

Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα πραγματοποιήθηκαν διπλά πειράματα και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία είναι η μέση τιμή των μετρήσεων αφού δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων. Επίσης μετρήθηκε το pH όλων των δειγμάτων.

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των μετάλλων (Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Mn, Cr) στα εκπλύματα από τις δοκιμές που πραγματοποιηθήκαν, έγινε με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ενώ η ίδια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ολικής περιεκτικότητας του αποβλήτου στα συγκεκριμένα μέταλλα.

2.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

2.1.1 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗΣ ΛΑΣΠΗ

Το προς εξέταση δείγμα αποβλήτου, προέρχεται από πυθμένα δεξαμενής διυληστηρίου. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν για το δείγμα της πετρελαιοειδούς λάσπης για υγρασία, τέφρα, οργανικό υλικό, ασφαλένια, μαλτένια παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1 του επόμενου κεφαλαίου, ενώ στον πίνακα 3.2

παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό % του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και του θείου στα επιμέρους συστατικά της πετρελαιοειδούς λάσπης.

Επίσης, στο δείγμα του απόβλητου πραγματοποιήθηκε ανάλυση προκειμένου να προσδιοριστεί η συνολική περιεκτικότητά του σε μέταλλα. Η ανάλυση αυτή του αποβλήτου, πραγματοποιήθηκε με την Φασματομέτρία Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑ) ύστερα από ολική διαλυτοποίηση του δείγματος. Η μέθοδος της ΦΑΑ περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.2 του κεφαλαίου αυτού. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3 στο κεφάλαιο 3.

2.1.2 ΕΔΑΦΟΣ

Το εδαφικό δείγμα προέρχεται από το οροπέδιο του Ομαλού. Η ορυκτολογική του ανάλυση του εδάφους έδειξε ότι περιέχει χαλαζία, ιλλίτη, καολινίτη και ασβεστίτη σε ποσοστά επί τοις εκατό 67, 12, 21 και 0,3 αντίστοιχα (Moraetis, 2016). Το μητρικό πέτρωμα του εδάφους προέρχεται από αλλουβιακά αποθέματα και τα κύρια ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των μητρικών πετρωμάτων είναι ο χαλαζίας, ο καολινίτης και ο ιλλίτης (Dornsiepen&Manutsoglu, 1994). Ο ιλλίτης και ο καολινίτης που υπάρχουν στο πέτρωμα είναι χαρακτηριστικά προϊόντα αποσάθρωσης των αστρίων. Ο ασβεστίτης παρά τις εκτεταμένες εμφανίσεις ασβεστόλιθων γύρω από το οροπέδιο, βρίσκεται σε μικρό ποσοστό και αυτό οφείλεται στην ευκολία διάλυσής του (καρστικοποίηση). Η υψηλή περιεκτικότητά του εδάφους σε καολινίτη μπορεί να αποδωθεί στο υψηλό ποσοστό αποσάθρωσης που υπάρχει στο δυτικό τμήμα του νησιού λόγω της σημαντικά υψηλής βροχόπτωσης (Naoum, 2004). Η χημική ανάλυση του εδάφους παρουσιάζεται στην παράγραφο 3.2.1 του επόμενου κεφαλαίου.

2.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΚΠΛΥΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ -ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Η αναλυτική τεχνική Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (ΦΑΑΦ) είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων (Cu,Pb,Ni,Cr,Co,Zn,Mn) στα διαλύματα που προέκυψαν από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της εργασίας αλλά και για τον προσδιορισμό της ολικής περιεκτικότητας του αποβλήτου στα μέταλλα αυτά. Στην Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης μετράται η απορρόφηση ακτινοβολίας από τα άτομα τα οποία βρίσκονται ελεύθερα στη θεμελιώδη κατάσταση. Η μέθοδος θεμελιώθηκε το 1955 από τον Αυστραλό επιστήμονα Alan Walsh παρέχοντας τη δυνατότητα προσδιορισμού συγκεντρώσεων όλων των μεταλλικών χημικών στοιχείων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Analyst 100 της Perkin-Elmer.

Στη μέθοδο αυτή το δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί εισέρχεται στη συσκευή και αφού ατομοποιηθεί το προς προσδιορισμό στοιχείο αλληλεπιδρά με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και από την απορρόφηση της ακτινοβολίας αυτής γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός.. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης και ακολουθεί τον νόμο των Lambert- Beer:

$$A = \log(P_0/P) = -\log T = \epsilon bc$$

όπου :

A είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

P₀ και **P_t** είναι η ένταση της προσπίπτουσας και της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T είναι η διαπερατότητα

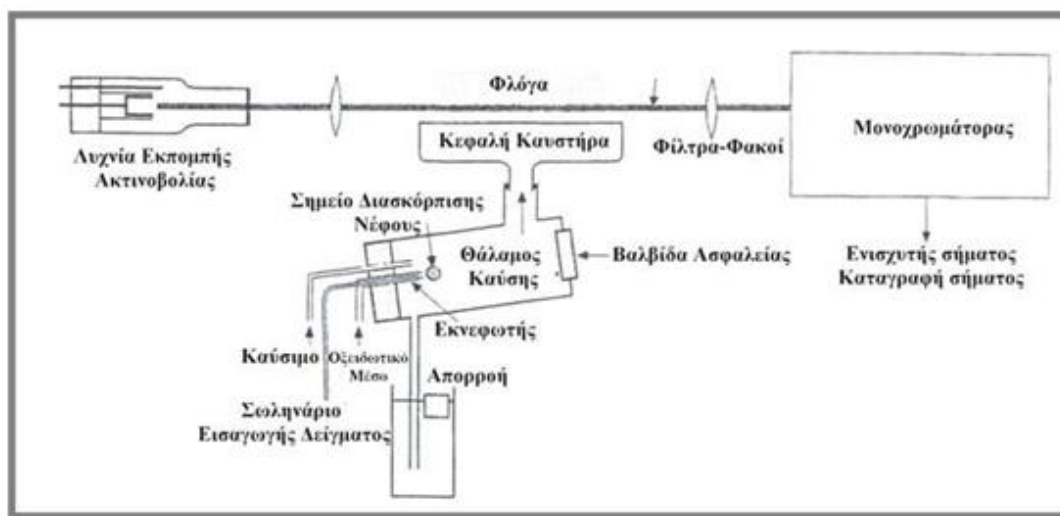
b είναι η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας(cm)

ε μοριακή απορροφητικότητα

c η συγκέντρωση των ατόμων στο νέφος(άτομα/cm³)

Η σχηματική διάταξη του οργάνου της τεχνικής ΦΑΑΦ φαίνεται στην εικόνα 1 και αποτελείται από μια πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατμοποίησης του

δείγματος και έναν ανιχνευτή μονοχρωμάτορα (Πεντάρη, 2012).



Εικόνα 1. Διάταξη Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης.

Ο εξοπλισμός και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων ήταν ο ακόλουθος:

- ✚ Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Analyst 100 Perkin Elmer (εικόνα 2)
- ✚ Πρότυπα διαλύματα των Cu, Mn, Ni, Zn, Co, Cr, Pb
- ✚ Ογκομετρικές φιάλες



Εικόνα 2. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Analyst 100 Perkin Elmer.

2.3.ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ pH

Το pH ενός διαλύματος είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης (ενεργότητας) των ιόντων του υδρογόνου. Σε ότι αφορά τα εδάφη το pH μετράται σε ένα αιώρημα εδάφους με απιονισμένο νερό σε συγκεκριμένη αναλογία (1:2) ή στην πάστα κορεσμού του εδάφους. Το pH των εδαφών ποικίλει ανάλογα με την προέλευση τους και σε εδάφη τα οποία βρίσκονται κοντά σε γεωργικές περιοχές κυμαίνονται από 5,0 – 8,5. Η μέτρηση pH είναι μια από τις πιο ενδεικτικές μετρήσεις των χημικών ιδιοτήτων ενός δείγματος.

Πίνακας 2.1 Ταξινόμηση των εδαφών συναρτήσει του pH.

pH	Χαρακτηρισμός
< 4,5	Υπερβολικά όξινο
4,5 - 5,0	Λίαν ισχυρά όξινο

5,1 – 5,5	Ισχυρά όξινο
5,6 – 6,0	Μέτρια όξινο
6,1 – 6,5	Ελαφρώς όξινο
6,6 – 7,3	Ουδέτερο
7,4 – 7,8	Ελαφρώς αλκαλικό
7,9 – 8,4	Μέτρια αλκαλικό
8,5 – 9,0	Ισχυρά αλκαλικό
> 9	Λίαν ισχυρά αλκαλικό

Η διαδικασία που έλαβε χώρα για την προετοιμασία των δειγμάτων για τον προσδιορισμό του pH και της αγωγιμότητας με το όργανο InoLab pH Level 1 WTW (Εικόνα 3) ήταν η ακόλουθη :

- ✚ Βαθμονόμηση οργάνου.
- ✚ Σε ποτήρια ζέσεως των 100 mL τοποθετούνται 20 g από το εκάστοτε δείγμα και 40 mL απιονισμένου νερού.
- ✚ Το διάλυμα του εδάφους αφήνεται σε ηρεμία για δυο ώρες και ακολουθεί ανάδευση διαλύματος με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου.
- ✚ Το διάλυμα εδάφους αφήνεται σε ηρεμία για 5 λεπτά.
- ✚ Για την μέτρηση τοποθετείται το καλώδιο της συσκευής στο αιώρημα, πάνω από το ίζημα και κατόπιν πραγματοποιείται η μέτρηση.
- ✚ Ξεπλένεται το καλώδιο με απιονισμένο νερό πριν από κάθε μέτρηση.



Εικόνα 3. Όργανο μέτρησης InoLab pH Level 1 WTW.

Τα δείγματα των οποίων μετρήθηκε το pH είναι τα εξής:

- ✚ Απόβλητο
- ✚ Έδαφος + πετρελαιοειδής λάσπη 5%
- ✚ Έδαφος + πετρελαιοειδής λάσπη 10%

2.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.4.1 ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

2.4.1.1 Δοκιμή TCLP

Η πρότυπη δοκιμή τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων. Η δοκιμή αυτή αναπτύχθηκε το 1986 από την EPA (Environmental Protection Agency) ώστε να προκύψουν επαναλήψιμα αποτελέσματα τόσο για οργανικούς όσο και για ανόργανους ρύπους. Στην παρούσα εργασία, η δοκιμή TCLP χρησιμοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (Κομνίτσας, 2007). Το εδαφικό δείγμα λειοτριβείται ώστε να διέρχεται από κόσκινο 9,5 mm, η ειδική επιφάνειά του να είναι ίση ή μεγαλύτερη από 3,1 cm²/g ή το υλικό να είναι μικρότερο από 1 cm στη μικρότερή του διάσταση. Εάν η επιφάνειά του είναι μικρότερη ή το μέγεθός του μεγαλύτερο από αυτό που προαναφέρθηκε, τότε το υλικό πρέπει να λειοτριβηθεί περαιτέρω.

Στη συνέχεια επιλέγεται το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης. Ζυγίζονται 5 g του (μέγεθος κόκκου <1 mm), προστίθενται 96,5 g απιονισμένου νερού και καταγράφεται η ένδειξη του pH. Η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.

Καταγράφεται εκ νέου η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1ο διάλυμα εκχύλισης, όπως αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική φιάλη 3,5 mL 1N HCl, ακολουθεί πολυφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος στους 50° C για 10 min. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν

pH<5, τότε χρησιμοποιείται το 1^ο διάλυμα εκχύλισης, εάν pH>5 χρησιμοποιείται το 2^ο διάλυμα εκχύλισης.





Το 1^ο διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH₃COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 mL 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι 4,93±0,05. Το 2^ο διάλυμα εκχύλισης παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL CH₃COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1 L ώστε το pH του διαλύματος να είναι 2,88±0,05.

Αφού επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, αναμιγνύεται με το εδαφικό δείγμα, σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος.

Η φιάλη τοποθετείται σε μαγνητική πλάκα ανάδευσης και περιστρέφεται με 30±2 rpm για 18 ώρες. Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται με μικροδιήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των εκχυλισμάτων σε συσκευή ατομικής απορρόφησης. Στο τέλος του πειράματος μετρήθηκε το pH για κάθε δείγμα.

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (United States Environmental Protection Agency, USEPA) σχεδίασε τη μέθοδο Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) ή EPA Method 1311 για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των αποβλήτων μέσω της εξέτασης των στραγγισμάτων τους με βάση κάποια θεσπιζόμενα όρια. Τα μέγιστα αυτά επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων (mg/L) επιλεγμένων τοξικών συστατικών σε παραγόμενα εκχυλίσματα με βάση τη δοκιμή TCLP, παρατίθενται στο κεφάλαιο 3.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν σε αυτό το στάδιο ήταν:

-  Πετρελαιοειδής λάσπη
-  Έδαφος + πετρελαιοειδής λάσπη 5%
-  Έδαφος + πετρελαιοειδής λάσπη 10%
-  Έδαφος





2.4.1.2 Δοκιμή SPLP

Η δοκιμή SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) προτάθηκε αρχικά από την EPA, ως εναλλακτική σε σχέση με την TCLP δοκιμή, με σκοπό τον προσδιορισμό της κινητικότητας οργανικών και ανόργανων ρύπων που περιέχονται σε μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα, σε προσομοιωμένες συνθήκες όξινης βροχής. Η EPA πρότεινε τη χρήση της δοκιμής SPLP, ως ένα επιπλέον κριτήριο για την εξέταση της τοξικότητας των αποβλήτων, τα οποία ήδη είχαν χαρακτηριστεί ως τοξικά με τη δοκιμή TCLP. Οι βασικές διαδικασίες της SPLP είναι ίδιες με αυτές της TCLP με βασική διαφορά την σύσταση του εκχυλιστικού μέσου. Ενώ η δοκιμή TCLP χρησιμοποιεί εκχυλιστικά μέσα που προσομοιώνουν οργανικά οξέα τα οποία παράγονται από την αποσύνθεση οικιακών αποβλήτων σε χωματερές, η δοκιμή SPLP χρησιμοποιεί εκχυλιστικά μέσα που προσομοιώνουν συνθήκες όξινης βροχής. Τα εκχυλιστικά μέσα, που κάθε φορά χρησιμοποιούνται, επιλέγονται με βάση τον τύπο των αποβλήτων και τα χαρακτηριστικά της απόθεσης. Εκτεταμένες έρευνες έδειξαν ότι δεν υπάρχουν βασικές διαφορές ανάμεσα στις δύο δοκιμές (Κομνίτσας, 2007).

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής παρασκευάστηκε συνθετική όξινη βροχή με σύσταση κατά προσέγγιση όμοια με αυτή που περιγράφεται στην μέθοδο 1310B από την EPA.

Το συνθετικό υγρό εκχύλισης όξινης βροχής παρασκευάστηκε με ανάμιξη 60mL H_2SO_4 και 40mL H_2NO_3 και στη συνέχεια προστέθηκε απιονισμένο νερό ώστε το pH να είναι $3,0 \pm 0,2$ (EPA, 1994).

Τα δείγματα που μελετήθηκαν σε αυτό το στάδιο ήταν:

-  Απόβλητο
-  Έδαφος + πετρελαιοειδής λάσπη 5%
-  Έδαφος + πετρελαιοειδής λάσπη 10%
-  Έδαφος

Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε επαναληπτικό πείραμα. Στο τέλος του πειράματος μετρήθηκε το pH για κάθε δείγμα.

2.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ-ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ DTPA





Ως βιοδιαθέσιμο κλάσμα ενός τοξικού συστατικού ορίζεται το κλάσμα του τοξικού συστατικού, το οποίο μπορεί να μεταφερθεί από ένα επικίνδυνο απόβλητο ή ρυπασμένο έδαφος, άμεσα ή έμμεσα, σε ένα έμβιο οργανισμό.

Η δοκιμή εκχύλισης με DTPA (diethylenetriamine pentaacetic acid), το οποίο είναι εκλεκτικός συμπλοκοποιητής, αποτελεί μέθοδο ρουτίνας για τον προσδιορισμό του φυτοδιαθέσιμου κλάσματος των βαρέων μετάλλων. Η επιτυχία αυτής της μεθόδου συνίσταται στο γεγονός ότι, με ένα αντιδραστήριο και με μία προσβολή του εδάφους, μπορούν να προσδιορισθούν ταυτόχρονα αρκετά ιχνοστοιχεία που συμπλοκοποιούνται με αυτό. Για την παρασκευή του αντιδραστηρίου DTPA, για την προσβολή του εδάφους, εκτός από το DTPA προστίθεται τριαιθανολαμίνη (TEA) και CaCl_2 (διάλυμα 0.01 M). Η τριαιθανολαμίνη ρυθμίζει το pH στο 7.3 ώστε να αποτραπεί εκτεταμένη διαλυτοποίηση βαρέων μετάλλων (καθώς η διαλυτοποίηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH), ενώ με το CaCl_2 επιτυγχάνεται ισορροπία με το εκχυλιστικό διάλυμα, γεγονός που ελαχιστοποιεί τη διάλυση CaCO_3 από τα ασβεστούχα εδάφη. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- ✚ Ζυγίζονται 10g εδαφικού δείγματος και τοποθετούνται σε πλαστική φιάλη των 100 mL.
- ✚ Προστίθεται στη συνέχεια 20mL από το διάλυμα DTPA.
- ✚ Γίνεται ανακίνηση για 2 ώρες, φυγοκέντριση στις 2500 r/min για 5 min και διήθηση.
- ✚ Στα διηθήματα μετράται η συγκέντρωση των μετάλλων στην Ατομική Απορρόφηση.

Κατά την εκτέλεση της δοκιμής, πρέπει όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται να είναι απολύτως καθαρά (απαιτείται πλύσιμο με διάλυμα HCl 1 N και καθάρισμα με νερό ειδικής αντίστασης 10 MΩ ή μεγαλύτερης). Επίσης, πρέπει να αποφεύγεται η χρήση ελαστικών ή μεταλλικών εξαρτημάτων, ώστε να αποτραπεί ρύπανση του διαλύματος με ανεπιθύμητα συστατικά (Κομνίτσας, 2007).

Τα δείγματα που μελετήθηκαν σε αυτό το στάδιο ήταν:

-  Απόβλητο
-  Έδαφος + πετρελαιοειδής λάσπη 5%
-  Έδαφος + πετρελαιοειδής λάσπη 10%
-  Έδαφος

Στο τέλος του πειράματος μετρήθηκε το pH για κάθε δείγμα.

Στη συνέχεια, παρατίθεται ο συγκεντρωτικός πίνακας 2.2 με τις λεπτομέρειες της κάθε μεθόδου που αναφέρθηκε παραπάνω.

Πίνακας 2.2 Συγκεντρωτικός πίνακας με λεπτομέρειες για την κάθε μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε.

Πρότυπη δοκιμή	Εφαρμογή	Εκχυλιστικό μέσο	μέγιστο μέγεθος	αναλογία Υ/Σ (l/kg)	αριθμός σταδίων	διάρκεια δοκιμής
TCLP	Ταξινόμηση σε σχέση με την τοξικότητα	οξικό οξύ pH:2.88 ή pH:4.93	9,5mm	20:1	1	18h
SPLP	Εξέταση τοξικότητας των αποβλήτων	Συνθετική όξινη βροχή	9,5mm	20:1	1	18h
DTPA	Εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας	DTPA	9,5mm	2:1	1	2h

2.4.3 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Το δείγμα που μελετήθηκε σε αυτό το στάδιο ήταν η πετρελαιοειδής λάσπη.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρασκευάστηκε συμπυκνωμένη συνθετική βροχή με σύσταση κατά προσέγγιση όμοια με αυτή που αναφέρεται για τον Ελλαδικό χώρο από τους (SamaraC., 1992) με ιοντική ισχύ $5,6 \cdot 10^{-4}$ mol/L και pH = 5,39. Για την προετοιμασία της συνθετικής βροχής ζυγίστηκαν

1,75 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ένυδρου θειικού ασβεστίου (Calcium Sulfate Dihydrate), 0,049 g KCl Χλωριούχου Καλίου (Potassium Chloride), 0,42 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ένυδρου Χλωριούχου Μαγνήσιου (Magnesium Chloride Hexahydrate) και 0,81 g NaNO_3 Νιτρικού Νάτριου (Sodium Nitrate). Τα συστατικά αυτά μεταφέρθηκαν σε ένα ποτήρι ζέσεως και αφού προστέθηκε απιονισμένο νερό περίπου ως τα 850 mL αναδεύτηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι την πλήρη διαλυτοποίησή τους. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL όπου συμπληρώθηκε απιονισμένο νερό ως τη χαραγή. Το παραπάνω διάλυμα αραιώθηκε 100 φορές πριν τη χρήση του για την προσομοίωση βροχής.

Συνθήκες πειράματος: Σε γυάλινα σκεύη των 250 mL τοποθετούνται 5 g από το απόβλητο και προστίθενται 50 mL συνθετικής βροχής. Το κάθε μείγμα ανακινείται καλά και μετά την ανάμειξη τοποθετείται στον αναταράκτη για διαφορετικό χρόνο. Οι χρόνοι του πειράματος είναι οι εξής:

	10 λεπτά
	30 λεπτά
	45 λεπτά
	1 ώρα
	1 ημέρα
	3 ημέρες
	5 ημέρες
	10 ημέρες

Στη συνέχεια έγινε διήθηση με την οποία επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της στερεής φάσεως από την υγρή και το διήθημα μεταφέρθηκε σε δοχεία και φυλάχθηκε στο ψυγείο μέχρι να αναλυθεί. Χρησιμοποιήθηκαν χάρτινοι ηθμοί (τύπου Whatman 5).

Στο τέλος του πειράματος μετρήθηκε το pH για κάθε δείγμα. Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε επαναληπτικό πείραμα.

2.4.4 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΕΙΣΩΣΕΙΣ

Μετά την πειραματική διαδικασία, έγινε προσπάθεια να προσαρμοστούν τα πειραματικά δεδομένα στην εξίσωση του ολοκληρωμένου νόμου της ταχύτητας για αντίδραση πρώτης και δεύτερης τάξης. Τα αποτελέσματα των κινητικών εξισώσεων αναφέρονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.3.2.

Η συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των προβλεπόμενων από τα μοντέλα τιμών έγινε υπολογίζοντας τους αντίστοιχους συντελεστές συσχέτισης (εγγύτητα τιμών R^2 στο 1). Μια τιμή του R^2 κοντά στη μονάδα υποδεικνύει ότι το μοντέλο περιγράφει επιτυχώς το μηχανισμό της εκρόφησης.

2.4.4.1 Κινητική εξίσωση πρώτης τάξεως

Το μοντέλο αυτό προϋποθέτει ότι ο ρυθμός της εκρόφησης επηρεάζεται από τη συγκέντρωση της εκροφούμενης ουσίας στο απόβλητο διάλυμα και τον αριθμό των ελεύθερων θέσεων για εκρόφηση στην επιφάνεια του στερεού εκροφητή. Τότε, η κινητική της εκρόφησης μπορεί να περιγραφεί από μια πρώτης τάξεως εξίσωση :

$$\frac{dC}{dt} = -kC ,$$

ολοκληρώνοντας την εξίσωση προκύπτει η εξίσωση:

$$C_t = C_0 \cdot \exp(-k_1 t)$$

Η εξίσωση μπορεί να αναδιαμορφωθεί για να αποκτήσει τη γραμμική μορφή της εξίσωσης :

$$\ln C_t = \ln C_0 + (-k_1) \cdot t$$

όπου C_t και C_0 είναι οι συγκεντρώσεις του κάθε μετάλλου στο διάλυμα σε χρόνο t και αρχικά, αντίστοιχα, και οι δύο εκφρασμένες σε mg/L και k_1 είναι η σταθερά της ταχύτητας για εξίσωση πρώτης τάξεως εκφρασμένη σε h^{-1} .

2.4.4.2 Κινητική εξίσωση δευτέρας τάξεως

Για μία αντίδραση που ακολουθεί κινητική δευτέρας τάξεως ισχύει η ακόλουθη μαθηματική έκφραση, όπου φαίνεται ότι ο ρυθμός της εκρόφησης είναι ανάλογος του τετραγώνου της συγκέντρωσης της εκροφούμενης ουσίας κάθε χρονικής στιγμή:

$$-dC/dt = k_2 \cdot C^2$$

Η κινητική της εκρόφησης μπορεί επίσης να περιγραφεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$C_t = \frac{C_0}{1 + k_2 t}$$

Η τελευταία μπορεί να αναδιαμορφωθεί για να αποκτήσει τη γραμμική μορφή της εξίσωσης:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$$

όπου C_t και C_0 είναι οι συγκεντρώσεις του κάθε μετάλλου στο διάλυμα σε χρόνο t και αρχικά, αντίστοιχα, και οι δύο εκφρασμένες σε mg/L και k_2 είναι η σταθερά της ταχύτητας για εξίσωση δευτέρας τάξεως εκφρασμένη σε (L/mg) h^{-1} (Ho, 2006, Hardiljeet, 2011)

2.4.5 ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΗΛΩΝ - ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΒΡΟΧΗΣ ΕΝΟΣ ΕΤΟΥΣ

Για να γίνει η όσο το δυνατό καλύτερη προσομοίωση των περιβαλλοντικών συνθηκών στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε στήλες με βροχή σαν εκχυλιστικό μέσο. Η βροχή που χρησιμοποιήθηκε είναι η ίδια που χρησιμοποιήθηκε και στα κινητικά πειράματα με σύσταση κατά προσέγγιση όμοια με αυτή που αναφέρεται για τον Ελλαδικό χώρο από τους (Samara C., 1992) με ιοντική ισχύ $5,6 \cdot 10^{-4}$ mol/L και pH = 5,39.

Οι τρεις εργαστηριακές στήλες που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές εκχύλισης ήταν κατασκευασμένες από υλικό Plexiglas, είχαν εσωτερική διάμετρο 3 εκατοστά και ύψος 25 εκατοστά η καθεμία. Στο κάτω μέρος όλων των στηλών τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας με στόχο την αποφυγή απομάκρυνσης λεπτομερών σωματιδίων στην απορροή. Όσον αφορά στην πλήρωση των στηλών τα δείγματα και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν ως εξής:

Στήλη 1

Στη στήλη 1 η πλήρωση έγινε με το δείγμα εδάφους Ο. Συνολικά τοποθετηθήκαν 60 g δείγματος.

Στήλη 2

Για τη δεύτερη στήλη αναμείχθηκαν 60 g του δείγματος Ο με 3 g από το απόβλητο, δηλαδή “έδαφος + 5% απόβλητο” και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε αυτήν.

Στήλη 3

Στην τρίτη και τελευταία στήλη αναμείχθηκαν 60 g του δείγματος Ο με 6 g από το απόβλητο, δηλαδή “έδαφος + 10% απόβλητο” και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε αυτήν.

Θεωρείται ότι ο μέσος όρος ετήσιας βροχόπτωσης σύμφωνα με την Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία στον νομό Χανίων απ’ όπου προέρχεται το έδαφος είναι 580 mm (<http://www.hnms.gr>). Έχουμε 580 mm = 58 cm βροχή και εσωτερική διάμετρο στήλης 3 cm άρα $58 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} = 174 \text{ cm}^2$. Το εμβαδόν επιφανείας του κυλίνδρου δίνεται από τον τύπο $E = \pi R^2 = 3,14 \times 1,5^2 = 7,065 \text{ cm}^2$. Επομένως χρειάζονται $7,065 \text{ cm}^2 \times 58 \text{ cm} = 409,77 \text{ cm}^3$. Άρα, για την προσομοίωση της βροχής ενός έτους απαιτούνται περίπου 400 mL συνθετικής βροχής τα οποία προστίθενται με χρονική διαφορά 24 ωρών για 6 μέρες ($6 \times 67 = 402 \text{ cm}^3$) στις στήλες.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 4 χρησιμοποιήθηκε διάταξη στηλών με ροή διαλύματος από άνω προς τα κάτω. Το διάλυμα εισερχόταν από το πάνω μέρος της στήλης και η συλλογή του πραγματοποιήθηκε από την εκροή της στήλης. Επιλέχθηκε ένας σχετικά αργός ρυθμός ροής της 2mL/10min, έτσι ώστε να

ελαχιστοποιηθούν τυχόν σφάλματα από ενδεχόμενη επιλεγμένη ροή. Στο πάνω μέρος της στήλης υπήρχε αντλία ρύθμισης ροής προκειμένου να ελέγχεται ο ρυθμός ροής. Έτσι, την πρώτη μέρα εισήχθησαν στη στήλη τα πρώτα 67 mL συνθετικής βροχής και παρατηρήθηκε ότι η στήλη 1 η οποία περιείχε μόνο το έδαφος 0, ήταν αυτή που χρειάστηκε λιγότερο χρόνο ώστε να απορροφήσει τη συνθετική βροχή. Την πρώτη ημέρα δεν υπήρχε υγρό στην απορροή διότι απορροφήθηκε από το υλικό των στηλών.

Μετά την πάροδο 24 ωρών προστέθηκαν τα επόμενα 67 mL συνθετικής βροχής στην κάθε στήλη και διαπιστώθηκε ότι η στήλη 1, η οποία περιείχε μόνο έδαφος χρειάστηκε λιγότερο χρόνο για να διαπεράσει η συνθετική βροχή το περιεχόμενο της στήλης και να φτάσει στην απορροή. Οι στήλες 2 και 3 χρειάστηκαν περισσότερο χρόνο για την άφιξη της συνθετικής βροχής στην απορροή. Τα διαλύματα που συλλέχτηκαν από τις τρεις απορροές στη συνέχεια διηθήθηκαν για την απομάκρυνση των σωματιδίων που μπορεί να είχαν περάσει στην απορροή. Στη συνέχεια αφού μετρήθηκε ο όγκος του, το διήθημα αποθηκεύτηκε σε πλαστικά σκεύη στο ψυγείο για να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των εκπλυόμενων μετάλλων. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για ακόμη πέντε ημέρες και κάθε φορά συλλέγονταν το διήθημα της κάθε στήλης και αποθηκευόταν στο ψυγείο.

Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε επαναληπτικό πείραμα. Μετά το τέλος των πειραμάτων μετρήθηκε το pH όλων των δειγμάτων.



Εικόνα 4. Εργαστηριακή διάταξη στηλών.

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 ΜΕΤΡΗΣΗ pH

Τα δείγματα των οποίων μετρήθηκε το pH είναι τα εξής:

- ✚ Έδαφος
- ✚ Έδαφος + 5% απόβλητο
- ✚ Έδαφος + 10 % απόβλητο
- ✚ Απόβλητο

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Αποτελέσματα μετρήσεων του pH για κάθε δείγμα με $T=22,2^{\circ}\text{C}$, αναλογία στερεού προς υγρό 1:2.

Δείγμα	pH
Έδαφος	6
Έδαφος + 5% απόβλητο	5,2
Έδαφος + 10% απόβλητο	4,9
Απόβλητο	2,9





Μελετώντας τον πίνακα 3.1 παρατηρείται ότι το δείγμα του εδάφους χαρακτηρίζεται ως ελαφρώς όξινο, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την ανάλυση του εδάφους στον πίνακα 3.6 της επόμενης παραγράφου. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι με την προσθήκη αποβλήτου η τιμή του pH μειώνεται συνεχώς, ενώ με βάση τον πίνακα 2.5 του δεύτερου κεφαλαίου το απόβλητο χαρακτηρίζεται ως υπερβολικά όξινο.

3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

3.2.1 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗΣ ΛΑΣΠΗ

Οι τιμές που προσδιορίστηκαν για το δείγμα της πετρελαιοειδούς λάσπης για υγρασία, τέφρα, οργανικό υλικό, ασφατενία, μαλτενία παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.

Συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν :

-  Το εκατοστιαίο ποσοστό (%) περιεχόμενης υγρασίας με ξήρανση στους 105 °C για 24 h.
-  Το εκατοστιαίο ποσοστό (%) περιεχόμενης τέφρας με οξείδωση στους 1050 °C για 24 h.
-  Το δείγμα εκχυλίστηκε με χλωροφόρμιο και μεθανόλη σε συσκευή Soxhlet και προσδιορίστηκε το περιεχόμενο οργανικό υλικό.
-  τα εκατοστιαία ποσοστά (%) ασφατενίων και μαλτενίων.

Πίνακας 3.2 Προσδιορισμός (%κ.β) της υγρασίας, της τέφρας, του εκχύλισματος οργανικών, των ασφατενίων και των μαλτενίων της πετρελαιοειδούς λάσπης.

Υγρασία	24,5
Τέφρα	31,3
εκχύλισμα οργανικών	52,5
Ασφατενία	7,8
Μαλτενία	87,6

Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό % του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και του θείου στα επιμέρους συστατικά της πετρελαιοειδούς λάσπης.

Πίνακας 3.3 Η % περιεκτικότητα σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο και θείο στα συστατικά της πετρελαιοειδούς λάσπης.

	C%	H%	N%	S%
ανόργανα	9,5	1,8	0,6	4
ασφατενία	68,3	7,1	1,2	6,2
μαλτενία	86,1	12	0,6	4,5

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του αποβλήτου όπως προέκυψαν από τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης σε μέταλλα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4 Τα αποτελέσματα της συνολικής περιεκτικότητας αποβλήτου σε μέταλλα σε mg/kg.

Μέταλλο	mg/kg
Cu	185
Mn	317
Ni	401
Zn	235
Co	138
Cr	19,6
Pb	74

Μελετώντας τον πίνακα 3.4 στον οποίο απεικονίζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων στο χρησιμοποιούμενο δείγμα, παρατηρείται πως το κύριο στοιχείο που περιέχεται στην πετρελαιοειδή λάσπη είναι το μαγγάνιο σε συγκέντρωση 317 mg/kg. Διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση χρωμίου, χαλκού, νικελίου, ψευδαργύρου, κοβαλτίου, και μολύβδου προσεγγίζει την ίδια τάξη μεγέθους σε αντίστοιχες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν για βιβλιογραφικές μελέτες (Muslat, 2005, Rauckyte-Žak, 2006).

3.2.2 ΕΔΑΦΟΣ

Η χημική ανάλυση του εδάφους παρουσιάζεται στον πίνακα 3.5 και όπως είναι αναμενόμενο από την ορυκτολογική του σύσταση η περιεκτικότητά του σε SiO₂ είναι υψηλή.

Πίνακας 3.5 Η εκατοστιαία σύσταση του εδάφους σε κύρια στοιχεία και η επί τοις εκατό απώλεια πύρωσης στους 980°C (LOI)(Moraetis, 2016).

MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	ΑΘΡΟΙΣΜΑ			
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
0,47	1,23	0,95	0,37	0,14	3,83	8,37	83,1	<0,05	1,01	100,06			

Στον πίνακα 3.6 παρουσιάζονται σημαντικές παράμετροι του εδάφους όπως pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, μακροθρεπτικά συστατικά, ιχνοστοιχεία.

Πίνακας 3.6 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (μS/cm), CEC (meq/100g), μακροθρεπτικά συστατικά (mg/kg), ιχνοστοιχεία (mg/kg).(Moraetis, 2016)

pH	EC (μS/cm)	CEC (meq/100g)	K ⁺ (mg/kg)	Mg ²⁺ (mg/kg)	Ca ²⁺ (mg/kg)	Cu ²⁺ (mg/kg)	Mn ²⁺ (mg/kg)	Fe ²⁺ (mg/kg)	Zn ²⁺ (mg/kg)	P-PO ₄ ³⁻ (mg/kg)	N-NO ₃ ⁻ (mg/kg)
6,4	187	4	50	64	5	0,5	10	6	0,3	1,1	2,6

3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

3.3.1 Δοκιμή TCLP

Στον πίνακα 3.7 παρουσιάζονται τα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων των δοκιμών TCLP και SPLP.

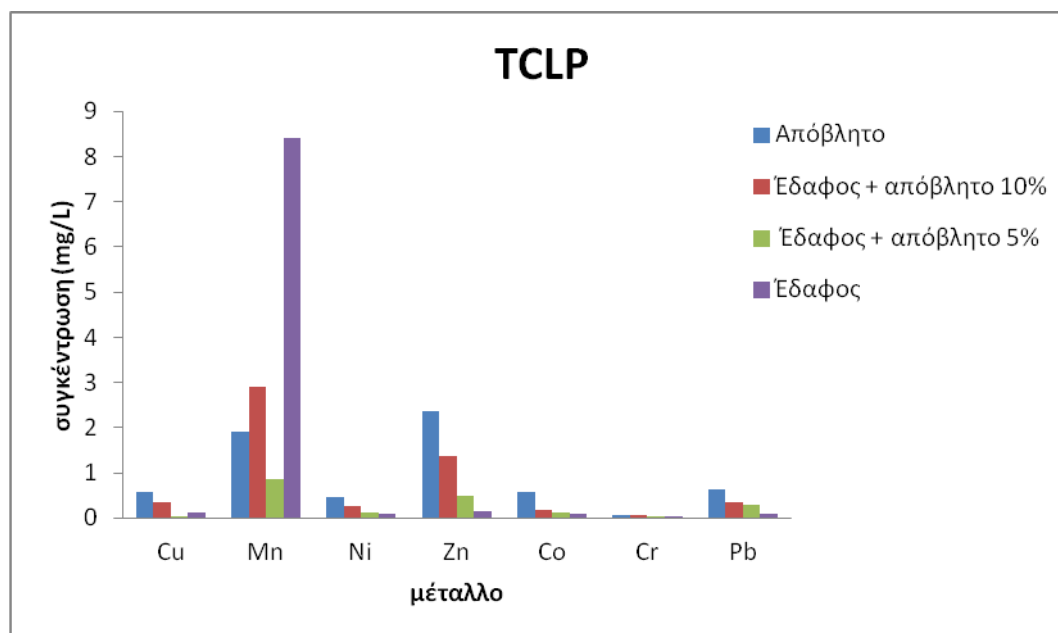
Πίνακας 3.7 Επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών συστατικών για τις δοκιμές TCLP και SPLP (Kiely, 1997).

<i>Αρίθμηση τοξικού αποβλήτου (κατά EPA)</i>	<i>Συστατικό</i>	<i>Συγκέντρωση (mg/L)</i>
D004	Αρσενικό	5,0
D005	Βάριο	100,0
D006	Κάδμιο	1,0
D007	Χρώμιο	5,0
D008	Μόλυβδος	5,0
D009	Υδράργυρος	0,2
D010	Σελήνιο	1,0
D011	Άργυρος	5,0
D012	Endrin	0,02
D013	Lindane	0,4
D018	Βενζόλιο	0,5
D021	Χλωροβενζόλιο	100,0
D022	Χλωροφόρμιο	6,0
D023	Κρεζόλη	200,0
D038	Πυριδίνη	5,0
D040	Τριχλωροαιθυλένιο	0,5
D043	Χλωριούχο βινύλιο	0,2

Τα αποτελέσματα της πρότυπης δοκιμής TCLP παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8.

Πινάκας 3.8 Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε mg/L που προέκυψαν από τη δοκιμή TCLP.

Στοιχείο	Απόβλητο	Έδαφος + 10% απόβλητο	Έδαφος + 5% απόβλητο	Έδαφος
Cu	0,6	0,3	0	0,1
Mn	1,9	2,9	0,9	8,4
Ni	0,5	0,2	0,1	0
Zn	2,4	1,4	0,5	0,1
Co	0,6	0,2	0,1	0,1
Cr	0,1	0	0	0
Pb	0,6	0,4	0,3	0,1



Σχήμα 3.1. Αποτελέσματα συγκεντρώσεων των μετάλλων σε mg/L για την δοκιμή TCLP.





Από το Σχήμα 3.1 παρατηρείται ότι οι μεγαλύτερες τιμές σημειώνονται στο απόβλητο με μέγιστη αυτή του ψευδαργύρου στα 2,4mg /L. Οι μικρότερες τιμές σημειώνονται για το δείγμα του εδάφους με εξαίρεση την περίπτωση του μαγγανίου όπου παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή στα 8,4 mg/L, ένα γεγονός ανεμενόμενο, δεδομένου ότι το δείγμα του εδάφους περιείχε υψηλές ποσότητες μαγγανίου, κάτι το οποίο διαπιστώνεται τόσο από την ανάλυση του εδάφους όσο και από τη δοκιμή βιοδιαθέσιμων μετάλλων.

Ακόμη, σχετικά με την περίπτωση του μαγγανίου, διαπιστώνεται ότι με

την προσθήκη 5% απόβλητου η τιμή έκπλυσης του μειώνεται, κάτι το οποίο διαπιστώνεται τόσο από την δοκιμή TCLP αλλά και από τις υπόλοιπες δοκιμές που ακολούθησαν.

3.3.2 Δοκιμή SPLP

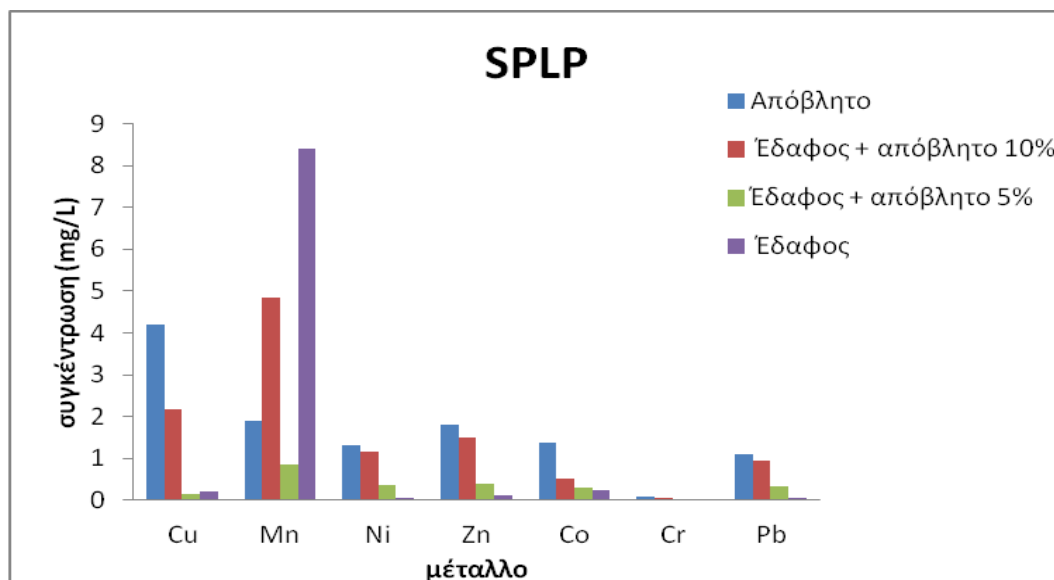
Στον πίνακα 3.9 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων όπως προέκυψαν από την δοκιμή SPLP για τα δείγματα:

-  Έδαφος
-  Έδαφος + 5% απόβλητο
-  Έδαφος + 10% απόβλητο
-  Απόβλητο

Πινάκας 3.9 Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε mg/L που προέκυψαν από τη δοκιμή SPLP.

Στοιχείο	Απόβλητο	Έδαφος + 10% απόβλητο	Έδαφος + 5% απόβλητο	Έδαφος
Cu	4,2	2,2	0,1	0,2
Mn	1,9	4,8	0,9	8,4
Ni	1,3	1,2	0,4	0
Zn	1,8	1,5	0,4	0,1
Co	1,4	0,5	0,3	0,2
Cr	0,1	0	0	0
Pb	1,1	1	0,3	0

Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα διαλύματα που προέκυψαν για κάθε ένα από τα παραπάνω δείγματα. Φαίνεται ότι τόσο το δείγμα εδάφους όσο και το δείγμα έδαφος + 5% απόβλητο παρουσιάζουν χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων σε αντίθεση με το εδαφικό δείγμα έδαφος + 10% απόβλητο και απόβλητο που παρουσιάζονται πολύ υψηλότερες τιμές.



Σχήμα 3.2 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων των μετάλλων σε mg/L για την δοκιμή SPLP.

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο δείγμα του αποβλήτου, είναι σε γενικές γραμμές, υψηλότερες από τις αντίστοιχες στα άλλα τρία δείγματα με μεγαλύτερη την τιμή του χαλκού στα 4,2 mg/L. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση του μαγγανίου όπου η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στο δείγμα του εδάφους με τιμή που ανέρχεται στα 8,4 mg/L. Η αυξημένη αυτή τιμή θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός ότι το δείγμα του εδάφους περιείχε υψηλές ποσότητες μαγγανίου, γεγονός που διαπιστώνεται τόσο από την ανάλυση του εδάφους όσο και από τη δοκιμή βιοδιαθέσιμων μετάλλων.

Στον πίνακα 3.10 παρουσιάζονται τα κριτήρια της ποιότητας των υπογείων υδάτων όπως αυτά ορίζονται από τη Νέα Ολλανδική Λίστα (<http://www.contaminatedland.co.uk>). Αν η συγκέντρωση των μετάλλων στο νερό υπερβεί τα ανώτερα επιτρεπτά όρια αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης.

Πίνακας 3.10. Όρια υπογείων υδάτων σύμφωνα με την Νέα Ολλανδική Λίστα.

Νέα Ολλανδική Λίστα

Ρύπος	Έδαφος (mg/kg)		Υπόγεια Ύδατα (μg/L)	
Μέταλλα	optimum	action	optimum	Action

Arsenic	29	55	10	60
Barium	200	625	50	625
Cadmium	0,8	12	0,4	6
Chromium	100	380	1	30
Cobalt	20	240	20	100
Copper	36	190	15	75
Lead	85	530	15	75
Molybdenum	10	200	5	300
Nickel	35	210	15	75
Mercury	0,3	10	0,05	0,3
Zinc	140	720	65	800

Παρατηρείται ότι οι τιμές των ορίων είναι πολύ μικρότερες από τις συγκεντρώσεις των μετάλλων που μετρήθηκαν από τη δοκιμή SPLP άρα σύμφωνα με την Ολλανδική Λίστα τα δείγματα κατατάσσονται στα επικίνδυνα απόβλητα και σύμφωνα με την νομοθετική πράξη RCRA (Resource Conservation and Recovery Act Regulations) της EPA οφείλουν να υπόκεινται σε αυστηρές προδιαγραφές αποθήκευσης και επεξεργασίας (<https://www.epa.gov/rcra>).

Στον πίνακα 3.11 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που προέκυψαν από την δοκιμή τοξικότητας TCLP καθώς και από την δοκιμή SPLP. Οι συγκεντρώσεις αυτές συγκρίνονται με τα όρια που ορίζει η δοκιμή TCLP. Τα όρια αυτά αποτελούν τις ανώτατες τιμές συγκέντρωσης τοξικών μετάλλων, οι οποίες αποτελούν και τα όρια επικινδυνότητας. Οι τιμές των ορίων παρατίθενται αναλυτικά στον πίνακα 3.7 του κεφαλαίου αυτού.

Πίνακας 3.11 Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε mg/L που προέκυψαν από τις δοκιμές SPLP και TCLP και σύγκριση με τα όρια TCLP(mg/L).

Στοιχείο	Έδαφος TCLP	5% απόβλητο TCLP	10% απόβλητο TCLP	Απόβλητο TCLP	Έδαφος SPLP	5% απόβλητο SPLP	10% απόβλητο SPLP	Απόβλητο SPLP	Όρια TCLP
Cu	0,1	0	0,3	0,6	0,2	0,1	2,2	4,2	
Zn	0,1	0,5	1,4	2,4	0,1	0,4	1,5	1,8	
Pb	0,1	0,3	0,4	0,6	0	0,3	1	1,1	5
Ni	0	0,1	0,2	0,5	0	0,4	1,2	1,3	
Mn	8,4	0,9	2,9	1,9	8,4	0,9	4,8	1,9	

Co	0,1	0,1	0,2	0,6	0,2	0,3	0,5	1,4	
Cr	0	0	0	0,1	0	0	0	0,1	5

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων, όπως αυτές προέκυψαν από δύο διαφορετικές δοκιμές εκχύλισης, διαπιστώνονται διαφορές, οι οποίες οφείλονται στο μέσο εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε στην κάθε δοκιμή. Με τη δοκιμή TCLP (1311) υπολογίζεται το δυναμικό κινητικότητα των μετάλλων υπό αυστηρές περιβαλλοντικές συνθήκες όπως π.χ. το οξικό οξύ σε περιβάλλον pH κοντά στο $2,88 \pm 0,05$. Η δοκιμή SPLP (1312), προσομοιάζει συνθήκες όξινης κατακρήμνισης σε περιβάλλον με pH $4,2 \pm 0,05$. Παρόλα αυτά, η δοκιμή SPLP φαίνεται να παρουσιάζει υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων σε σχέση με την TCLP κυρίως στο δείγμα του αποβλήτου. Από τη λίστα τοξικών στοιχείων για τα οποία η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής (US EPA) έχει ορίσει επιτρεπόμενα όρια, εκείνα που ανιχνεύτηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα είναι το χρώμιο (Cr) και ο μόλυβδος (Pb). Τα χημικά αυτά στοιχεία ανιχνεύονται σε όλα τα δείγματα, και οι τιμές των συγκεντρώσεών τους βρίσκονται εντός των επιτρεπόμενων ορίων της EPA.

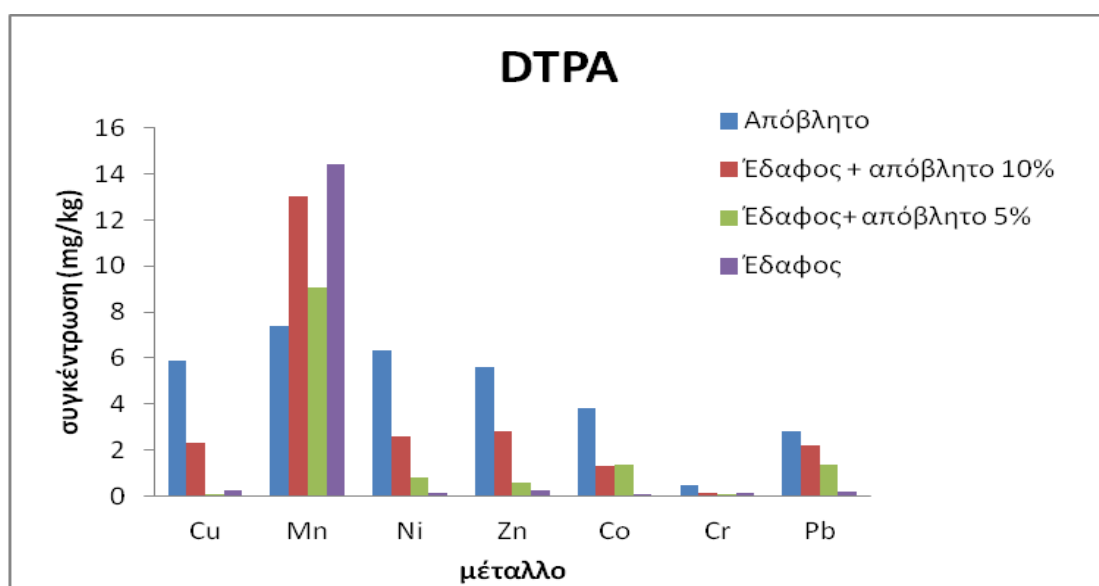
3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΗΣ DTPA

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των βιοδιαθέσιμων κλασμάτων των μετάλλων για τα εδαφικά δείγματα έδαφος, έδαφος +5% απόβλητο, έδαφος +10% απόβλητο, απόβλητο παρουσιάζονται στον πίνακα 3.12.

Πίνακας 3.12 Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε mg/kg που προέκυψαν από τη δοκιμή DTPA

Στοιχείο	Απόβλητο	Έδαφος + 10% απόβλητο	Έδαφος + 5% απόβλητο	Έδαφος
Cu	5,9	2,3	0,1	0,3
Mn	7,4	13	9,1	14,4
Ni	6,3	2,6	0,8	0,1
Zn	5,6	2,8	0,6	0,3
Co	3,8	1,3	1,4	0
Cr	0,5	0,1	0,1	0,1
Pb	2,8	2,2	1,4	0,2

Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων της δοκιμής. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι τιμές των βιοδιαθέσιμων μετάλλων στο έδαφος παρουσιάζουν πολύ μικρή απόκλιση με τις τιμές των μετάλλων όπως είχαν προκύψει στον πίνακα 3.6. Από την δοκιμή DTPA διαπιστώνεται ότι το βιοδιαθέσιμο απόβλητο παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές απ'ότι το βιοδιαθέσιμο έδαφος. Επίσης, διαπιστώνεται ότι όταν προσθέτουμε στο έδαφος κάποια ποσότητα αποβλήτου οι τιμές των βιοδιαθέσιμων μετάλλων, με εξαίρεση το χρώμιο και τον χαλκό, αυξάνονται, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι το απόβλητο αποτελεί κίνδυνο τόσο για το περιβάλλον όσο και για την ανθρώπινη υγεία. Από το σχήμα φαίνεται ότι όλα τα μέταλλα παρουσιάζουν αρκετά υψηλές τιμές για το δείγμα απόβλητο. Επίσης παρατηρείται ότι η δοκιμή παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές βιοδιαθεσιμότητας για το δείγμα έδαφος + 5% απόβλητο αλλά και για το έδαφος με εξαίρεση και πάλι την περίπτωση του μαγγανίου. Τέλος, όπως φαίνεται το βιοδιαθέσιμο μαγγάνιο παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές συγκεντρώσεων και στις τέσσερις περιπτώσεις με μέγιστη τιμή τα 14,4 mg/kg στο έδαφος.



Σχήμα 3.3. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε mg/kg από τη δοκιμή DTPA.

3.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

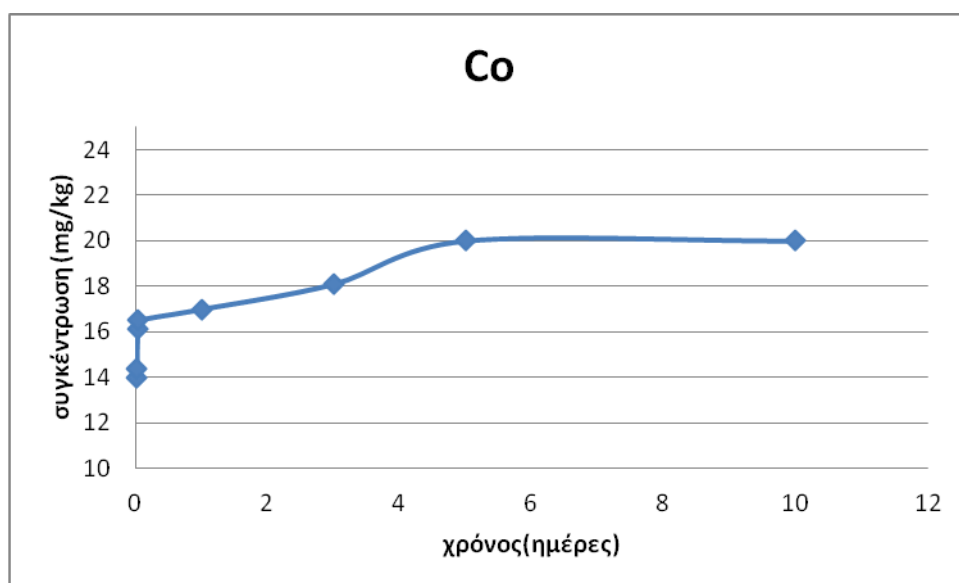
3.5.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΥΝΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΚΛΠΥΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων μετάλλων του κινητικού πειράματος παρουσιάζονται στον πίνακα 3.13.

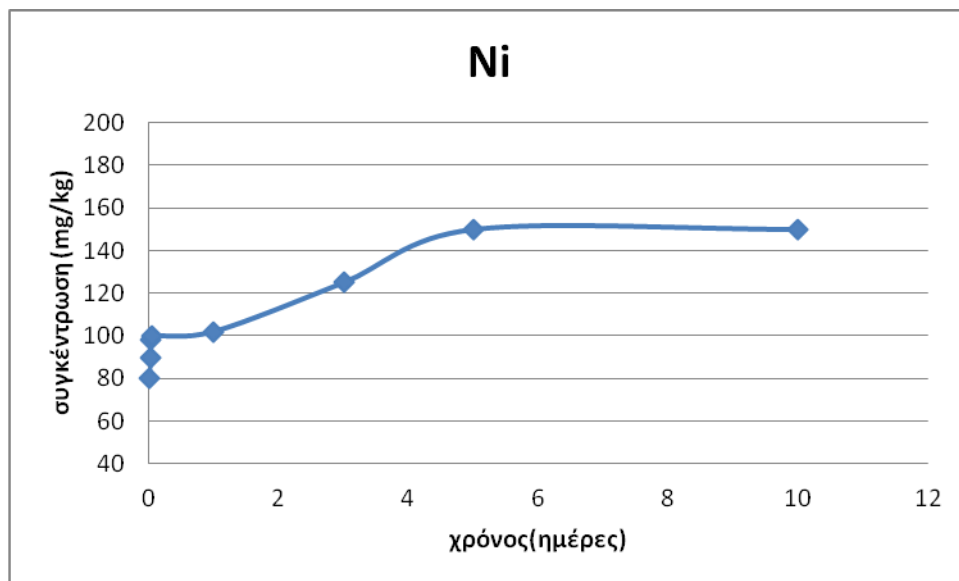
Πινάκας 3.13 Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε mg/kg που προέκυψαν από τα κινητικά πειράματα με συνθετική βροχή στους διάφορους χρόνους του πειράματος.

Στοιχείο	10λ.	30λ.	45λ.	1ώρα	24 ώρες	72 ώρες	5 ημ.	10 ημ.
Cu	115	121	143	15	197	210	210	211
Mn	428	442	527	587	600	670	700	700
Ni	8	9	98	10	102	125	150	150
Zn	589	59	61	61	618	634	650	650
Co	14	14	16	16	17	181	20	20
Cr	7	8	8	9	10	10	10	10
Pb	2	31	45	48	50	58	60	61

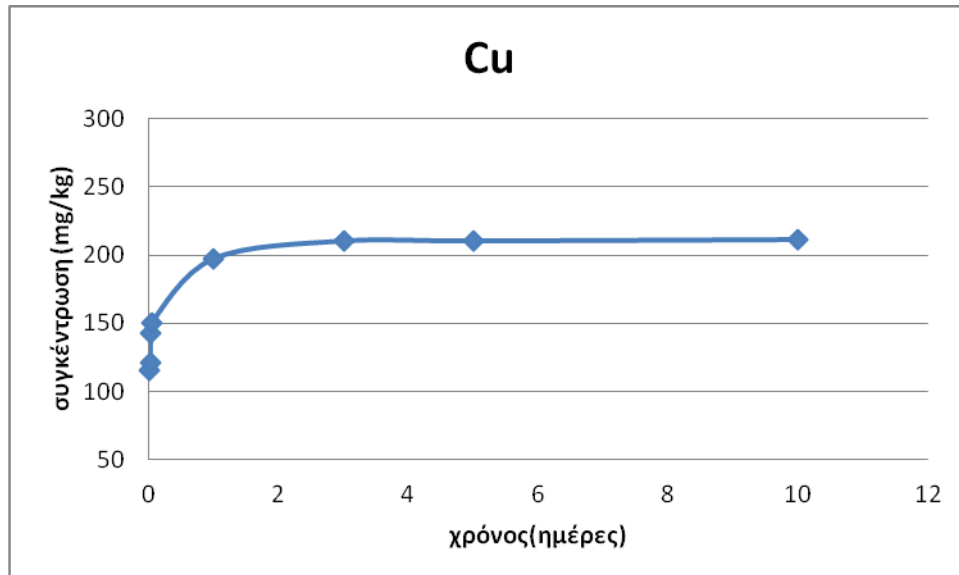
Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Σχήμα 3.4 – Σχήμα 3.10) παρουσιάζεται η εκχύλιση των μετάλλων μετά από διάφορους χρόνους (30 λεπτά έως 10 μέρες όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο της πειραματικής διαδικασίας).



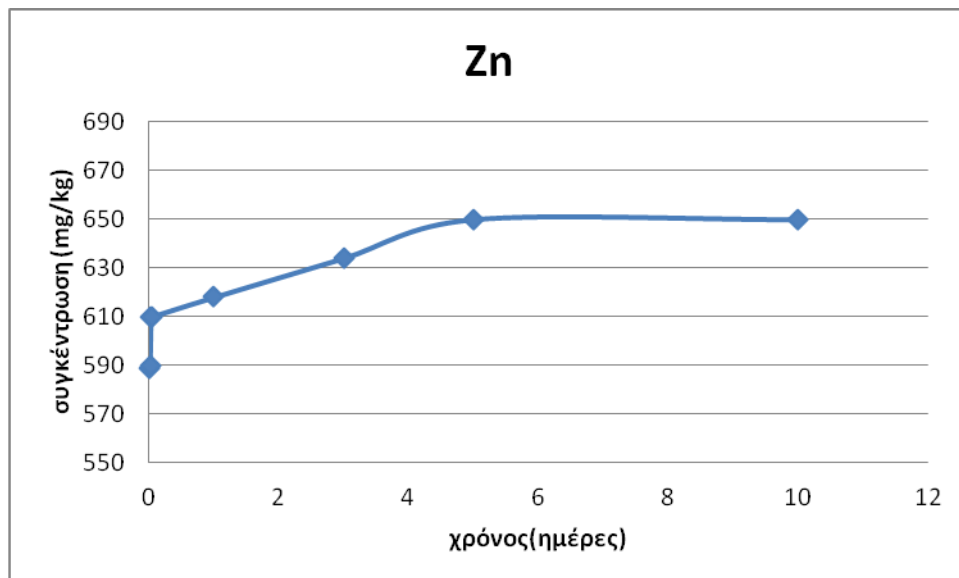
Σχήμα 3.4. Η συγκέντρωση του Co σε mg/kg συναρτήσει του χρόνου.



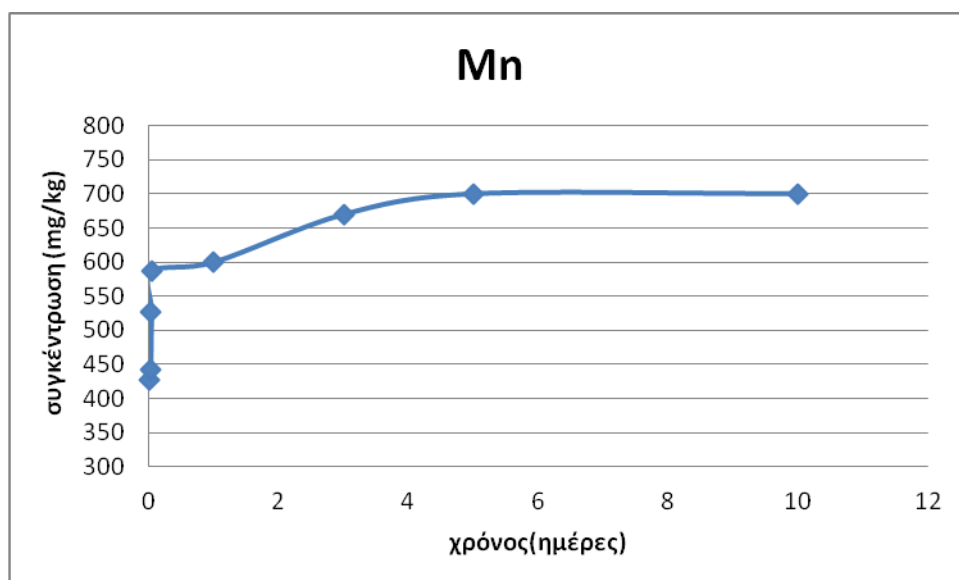
Σχήμα 3.5. Η συγκέντρωση του Ni σε mg/kg συναρτήσει του χρόνου.



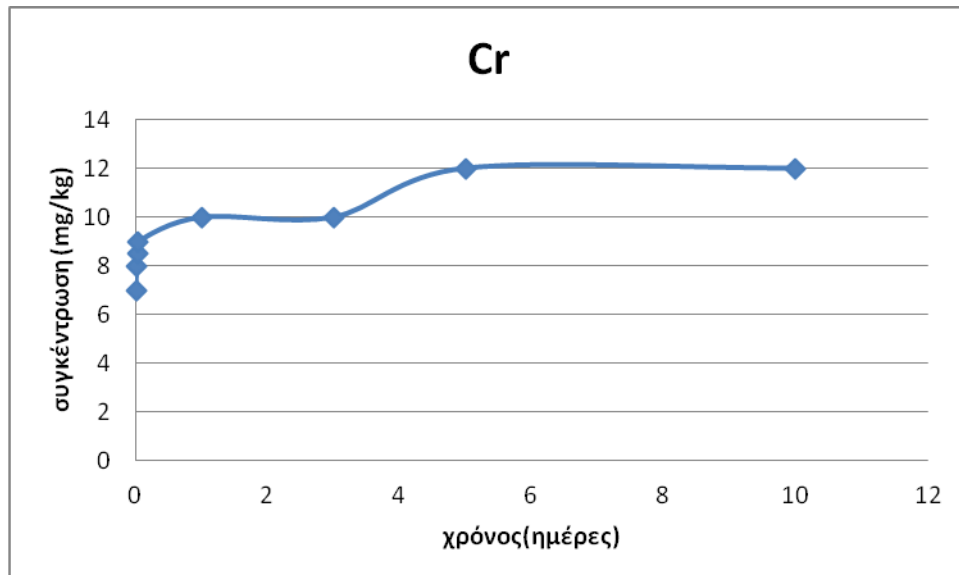
Σχήμαμα 3.6. Η συγκέντρωση του Cu σε mg/kg συναρτήσει του χρόνου.



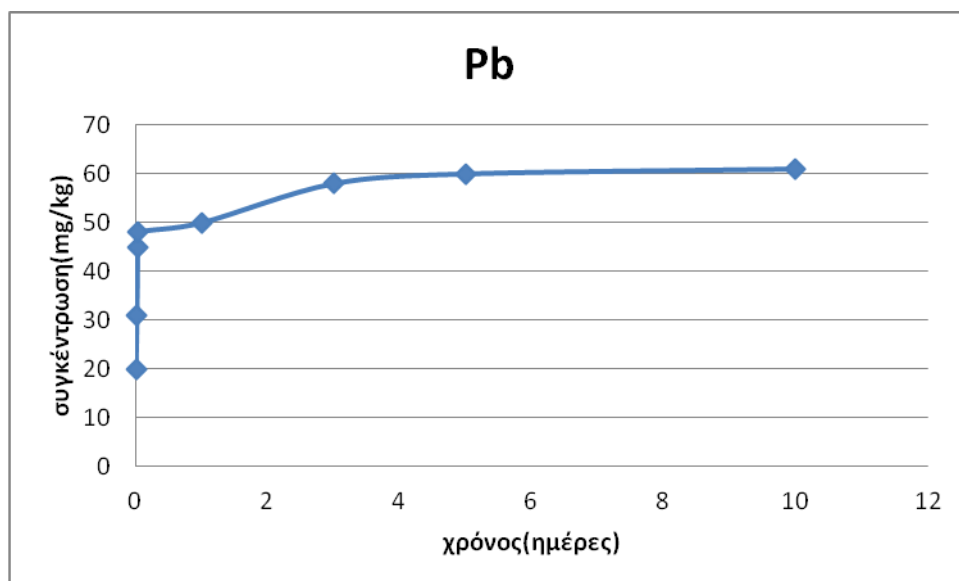
Σχήμα 3.7 Η συγκέντρωση του Zn σε mg/kg συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 3.8. Η συγκέντρωση του Mn σε mg/kg συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 3.9. Η συγκέντρωση του Cr σε mg/kg συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 3.10. Η συγκέντρωση του Pb σε mg/kg συναρτήσει του χρόνου.

Παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα ότι υπάρχει μεγάλη συμφωνία ως προς τη χρονική εξάρτηση της απελευθέρωσης των στοιχείων. Επίσης από την μορφή των διαγραμμάτων διαπιστώνεται ότι αρχικά υπάρχει αύξουσα τάση έκπλυσης, περίπου μέχρι και τις 24 ώρες, και από εκεί και έπειτα είναι φανερό πως έχει επέλθει ισορροπία. Τα στοιχεία με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έκπλυσης είναι το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος ενώ παρατηρείται ότι το χρώμιο και το κοβάλτιο παρουσιάζουν συγκεντρώσεις

έκπλυσης μέχρι και 2 mg/kg, τιμές πολύ χαμηλές για να υπάρχουν απόλυτα αξιόπιστα και συγκρίσιμα αποτελέσματα.

3.5.2 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Στον πίνακα 3.12 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης για κάθε μέταλλο όπως προέκυψαν για τις κινητικές εξισώσεις πρώτης και δεύτερης τάξεως.

Πίνακας 3.12. Οι συντελεστές συσχέτισης από τις κινητικές εξισώσεις πρώτης και δεύτερης τάξης.

Στοιχείο	Πρώτης τάξης R^2	Δεύτερης τάξης R^2
Cu	0,9441	0,9476
Mn	0,9222	0,9472
Ni	0,9594	0,9501
Zn	0,8299	0,8302
Co	0,9306	0,9327
Cr	0,9743	0,9627
Pb	0,9601	0,8767

Από τα αποτελέσματα των συντελεστών συσχέτισης που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.12 διαπιστώνεται πως τα μέταλλα που πλησιάζουν πιο κοντά στα μοντέλα των κινητικών εξισώσεων είναι το χρώμιο κατά κύριο λόγο και έπειτα ακολουθούν ο μόλυβδος και το νικέλιο. Τέλος, τα μέταλλα με τους μικρότερους συντελεστές συσχέτισης είναι ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο. Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί ότι η διαδικασία εκρόφησης των μετάλλων από τα δείγματα περιγράφεται ικανοποιητικά και από τα δύο μοντέλα που επιλέχθηκαν (επιθυμητή συσχέτιση R^2 κοντά στο 1), επομένως τα συγκεκριμένα μοντέλα είναι και τα δύο εξίσου κατάλληλα για να περιγράψουν την εκρόφηση των μετάλλων από τα δείγματα που μελετήθηκαν.

3.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΣΤΗΛΩΝ

Πίνακας 3.13 Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε mg/L που προέκυψαν από τη δοκιμή των πειραμάτων στήλης με προσομοίωση βροχής ενός έτους για το δείγμα έδαφος.

Στοιχείο	2 ^η ημέρα	3 ^η ημέρα	4 ^η ημέρα	5 ^η ημέρα	6 ^η ημέρα	Σύνολο
Cu	0	0	0	0	0	0
Zn	0,1	0	0	0	0	0,1
Mn	0,8	0,1	0,1	0,1	0,1	1,2
Ni	0	0	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0
Co	0,1	0	0	0	0	0,1
Pb	0,1	0	0	0	0	0,1

Πινάκας 3.14 Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε mg/L που προέκυψαν από τη δοκιμή των πειραμάτων στήλης με προσομοίωση βροχής ενός έτους για το δείγμα έδαφος +5% απόβλητο.




Στοιχείο	2 ^η ημέρα	3 ^η ημέρα	4 ^η ημέρα	5 ^η ημέρα	6 ^η ημέρα	Σύνολο
Cu	0	0	0	0	0	0
Zn	0,2	0,1	0,1	0	0	0,4
Mn	0,9	0,8	0,3	0,1	0,1	2,2
Ni	0,	0,1	0	0	0	0,1
Cr	0	0	0	0	0	0
Co	0,1	0	0	0	0	0,1
Pb	0,1	0	0	0	0	0,1

Πινάκας 3.15 Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε mg/L που προέκυψαν από τη δοκιμή των πειραμάτων στήλης με προσομοίωση βροχής ενός έτους για το δείγμα έδαφος +10% απόβλητο.

Στοιχείο	2 ^η ημέρα	3 ^η ημέρα	4 ^η ημέρα	5 ^η ημέρα	6 ^η ημέρα	Σύνολο
Cu	0,1	0,1	0,1	0	0	0,3

Zn	1,5	1,4	0,7	0,5	0,2	4,3
Mn	2,8	2,8	0,5	0,4	0,3	6,8
Ni	0,7	0,2	0,1	0	0	1
Cr	0	0	0	0	0	0
Co	0,1	0,1	0	0	0	0,2
Pb	0,2	0	0	0	0	0,2

Στον πίνακα 3.16 παρουσιάζεται η ανάλυση της συνολικής περιεκτικότητας του αποβλήτου σε μέταλλα αλλά και η ποσότητα ανά kg δείγματος (mg/kg) που απελευθερώνεται από τις στήλες κατά τη διάρκεια ενός έτους για τα δείγματα:

-  Έδαφος (στήλη 1)
-  Έδαφος + 5% απόβλητο (στήλη 2)
-  Έδαφος + 10% απόβλητο (στήλη 3)

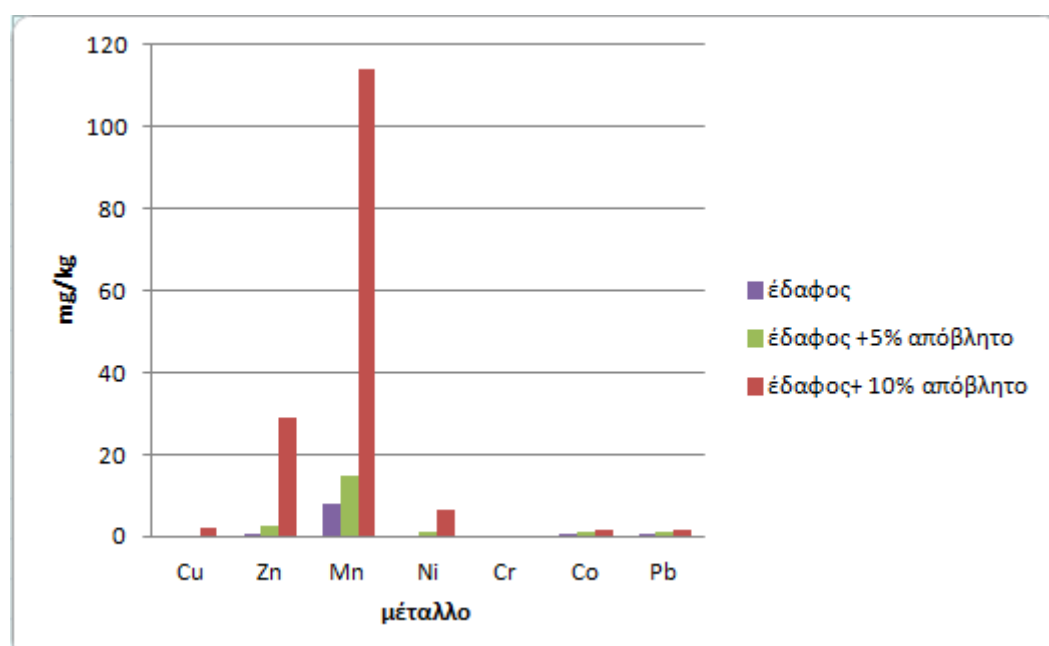
Πίνακας 3.16 Ποσότητα ανά kg δείγματος (mg/kg) που απελευθερώνεται από την κάθε στήλη κατά τη διάρκεια ενός έτους.

μέταλλο	Στήλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3
Cu	0	0	2
Zn	0,5	2,8	28,8
Mn	7,8	14,8	114
Ni	0	0,9	6,5
Cr	0	0	0
Co	0,5	0,9	1,4
Pb	0,5	0,9	1,4

Εξετάζοντας τις αθροιστικές τιμές εκπλυσιμότητας των στοιχείων για κάθε στήλη, από τον πίνακα 3.16, διαπιστώνεται ότι το ποσοστό της έκπλυσης των μετάλλων όπως προέκυψε από τα κινητικά πειράματα είναι φανερά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο ποσοστό που εκπλένεται από τις στήλες. Για παράδειγμα, η τιμή έκπλυσης του μαγγανίου στα κινητικά πειράματα αντιστοιχεί στα 700 mg/kg ενώ η αντίστοιχη τιμή στις στήλες είναι 114 mg/kg. Το αποτέλεσμα αυτό θεωρείται πολύ λογικό μιας και στην περίπτωση των κινητικών πειραμάτων εξετάστηκε το δείγμα απόβλητο, το οποίο δεν

εξετάστηκε στις δοκιμές στήλης. Για να μπορούσαν να συγκριθούν καλύτερα οι τιμές στα δύο αυτά πειράματα θα έπρεπε να πολλαπλασιαστούν οι τιμές που προέκυψαν από την στήλη που περιείχε 10% απόβλητο επί 10, αλλά ακόμη και τότε προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι τιμές έκπλυσης των κινητικών πειραμάτων είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στις δοκιμές στήλης.

Από το σχήμα 3.11 είναι εμφανές ότι η στήλη 3 που περιείχε έδαφος και 10% πετρελαιοειδή λάσπη, έχει πολύ μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης σε σχέση με τις άλλες δύο στήλες 1 και 2, κάτι το οποίο είναι και το αναμενόμενο, ενώ όπως παρατηρείται από τον πίνακα 3.16 η στήλη 1, η οποία περιέχει μόνο έδαφος, παρουσιάζει υψηλές τιμές σε μαγγάνιο κάτι που ήταν αναμενόμενο διότι το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε περιείχε εξ' αρχής σημαντική ποσότητα μαγγανίου.



Σχήμα 3.11 Η ποσότητα ανά kg δείγματος που απελευθερώνεται από τις στήλες.

Στον πίνακα 3.17 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των εκπλυμάτων των μετάλλων της κάθε στήλης και συγκρίνονται με επιτρεπτές τιμές των ορίων του πόσιμου νερού τόσο σε Ευρωπαϊκό (EU's drinking water standards) όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο (WHO's drinking water standards) . Επίσης, συγκρίνονται με τα κριτήρια της ποιότητας των υπογείων υδάτων όπως αυτά ορίζονται τόσο στη Νέα Ολλανδική Λίστα όσο και σε Ελληνικές νομοθετικές διατάξεις για τους ρύπους ενδιαφέροντος (Υ.Α. 1811/2011 ΦΕΚ





3522/B/30.12.2011). Τα όρια αυτά αποτελούν τις ανώτατες τιμές συγκεντρώσης τοξικών μετάλλων σε υπόγεια ύδατα, οι οποίες αποτελούν και τα όρια επικινδυνότητας. (Οι τιμές των ορίων παρατίθενται αναλυτικά στους πίνακες 1 και 2 του παραρτήματος). Όπως διαπιστώνεται από τον πίνακα 3.17 μόνο το χρώμιο βρίσκεται μέσα στα επιτρεπτά όρια σε όλες τις περιπτώσεις ενώ το μαγγάνιο βρίσκεται σε όλες τις περιπτώσεις εκτός ορίων. Ακόμη, από τον πίνακα 3.17, διαπιστώνεται ότι οι στήλες 1 και 2 παρουσιάζουν τιμές που βρίσκονται εντός των επιτρεπόμενων ορίων ενώ η στήλη 3 παρουσιάζει τιμές με μεγάλη απόκλιση από τα όρια που έχουν θεσπιστεί από τους 4 διαφορετικούς οργανισμούς. Θα πρέπει τέλος να τονιστεί ότι ακόμα και αν οι τιμές που προέκυψαν από την στήλη 3 υποστούν αραίωση κατά 20 φορές, ακόμη και τότε το δείγμα έδαφος + 10% απόβλητο θα μπορεί να θεωρείται τοξικό με βάση τα όρια των υπογείων υδάτων.

Πίνακας 3.17 Τιμές συγκεντρώσεων των μετάλλων (mg/L) όπως προέκυψαν από τις δοκιμές στήλης και σύγκριση με όρια συγκεντρώσεων πόσιμου νερού (mg/L) και με τα όρια σε υπόγεια ύδατα (mg/L).

<i>Μέταλλο</i>	<i>Στήλη 1</i>	<i>Στήλη 2</i>	<i>Στήλη 3</i>	<i>Limits of EU</i>	<i>WHO'S limits</i>	<i>The New Dutch List</i>	<i>Υ.Α. οικ. 1811/2011</i>
Cu	0	0	0,3	2	2	0,075	
Zn	0	0,4	4,3		3	0,8	
Mn	1,2	2,2	6,8		0,5		
Ni	0	0,13	1	0,02	0,02	0,075	0,02
Cr	0	0	0	0,05	0,05	0,03	0,05
Co	0	0	0,2			0,1	
Pb	0	0	0,2	0,01		0,075	0,025

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των αποτελεσμάτων της εργασίας, διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα συμπεράσματα τα οποία αναφέρονται στο συγκεκριμένο δείγμα εδάφους που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Πρέπει να τονιστεί ότι με την χρήση ενός διαφορετικού δείγματος εδάφους τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα θα μπορούσαν να είναι εντελώς διαφορετικά :

-  Απ' όλες τις πρότυπες δοκιμές (TCLP,SPLP,DTPA) διαπιστώνεται ότι για τα δείγματα έδαφος+0% απόβλητο και έδαφος+5% απόβλητο οι τιμές των μετάλλων (εκτός μαγγανίου) είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων γεγονός που θα μπορούσε να χαρακτηρίσει αυτά τα δείγματα ως μη τοξικά, σε αντίθεση με το δείγμα έδαφος+10% απόβλητο που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως τοξικό.
-  Από την δοκιμή DTPA διαπιστώνεται ότι όταν προσθέτουμε στο έδαφος κάποια ποσότητα αποβλήτου οι τιμές των βιοδιαθέσιμων μετάλλων, με εξαίρεση το χρώμιο και τον χαλκό, αυξάνονται, γεγονός που σημαίνει ότι θα πρέπει να διερευνηθούν οι επιπτώσεις που προκαλεί τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία.
-  Από τη λίστα τοξικών στοιχείων για τα οποία η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής (US EPA) έχει ορίσει επιτρεπόμενα όρια, εκείνα που ανιχνεύτηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα είναι το χρώμιο (Cr) και ο μόλυβδος (Pb). Τα χημικά αυτά στοιχεία ανιχνεύονται σε όλα τα δείγματα,και οι τιμές των συγκεντρώσεών τους βρίσκονται εντός των επιτρεπόμενων ορίων της EPA.
-  Από τις δοκιμές TCLP και SPLP προκύπτει το συμπέρασμα ότι η δοκιμή SPLP παρουσιάζει υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων και άρα κρίνεται πιο επιθετική σε σχέση με την TCLP.

- ✚ Το δείγμα εδάφους που εξετάστηκε περιείχε εξ αρχής υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις χρωμίου γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε από την συγκεντρωτική εικόνα όλων των δοκιμών.
- ✚ Το στοιχείο που εμφανίζει την υψηλότερη εκχύλιση, τόσο στα δείγματα με απόβλητο όσο και στο δείγμα με σκέτο έδαφος είναι το μαγγάνιο. Το δείγμα εδάφους ήταν πλούσιο σε μαγγάνιο και από τις δοκιμές τοξικότητας προκύπτει ότι με την προσθήκη 5% αποβλήτου η τιμή έκπλυσης του μαγγανίου μειώνεται ενώ με την προσθήκη 10% αποβλήτου η τιμή του μαγγανίου αυξάνεται.
- ✚ Από τα διαγράμματα των κινητικών πειραμάτων διαπιστώνεται ότι αρχικά υπάρχει αύξουσα τάση έκπλυσης, περίπου μέχρι και τις 24 ώρες, και από εκεί και έπειτα είναι φανερό πως επέρχεται ισορροπία.
- ✚ Τα μοντέλα των κινητικών εξισώσεων που μελετήθηκαν περιγράφουν και τα δύο, εξίσου ικανοποιητικά, την έκπλυση των μετάλλων από τα δείγματα .
- ✚ Το στοιχείο που φαίνεται να εκπλένεται περισσότερο όπως προκύπτει από την δοκιμή ενός σταδίου στα κινητικά πειράματα είναι το μαγγάνιο με ρυθμό περίπου 700 mg/kg ενώ το στοιχείο που εκπλένεται λιγότερο είναι το χρώμιο με ρυθμό έκπλυσης περίπου 10 mg/kg.
- ✚ Από τα πειράματα με τις στήλες, προκύπτει ότι οι τιμές της στήλης 3 που περιείχε έδαφος+10% απόβλητο υπερβαίνουν τις τιμές των ορίων που έχουν θεσπιστεί από τους 4 διαφορετικούς οργανισμούς γεγονός που μπορεί να χαρακτηρίσει το δείγμα έδαφος+10% απόβλητο ως τοξικό.
- ✚ Από τα πειράματα με τις στήλες διαπιστώνεται ότι οι τιμές έκπλυσης των μετάλλων είναι πολύ πιο χαμηλές από τις αντίστοιχες στα κινητικά πειράματα.

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adriano, D. W. (2004). *'Role of assisted natural remediation in environmental cleanup'*. Geoderma 122,.
- Allen A. G., N. E. (2001). *Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom*. Atmospheric environment, 35: 4581-4591.
- Arain, M. K. (2008). *Specification of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods : A comparison with modified sequential extraction procedure*. Journal of Hazardous Materials 154, 998-1006.
- Baheri H, M. P. (2002). *Feasibility of fungi bioaugmentation in composting a flare pit soil*. J Hazard Mater 89: 279-286.
- Basta, N. R. (2005). *Trace element chemistry in residual- treated soil: key concepts and metal bioavailability*. Journal of Environmental Quality.
- CONCAWE Report 1/95. (1993). Oil refineries waste disposal methods, quantities and cost survey.
- Diallo M, C. T. (2000). *Thermodynamic properties of asphaltene: A predictive approach based on computer assisted structure elucidated and atomistic simulations*. . Goddard WA.
- Dornsiepen, & Manutsoglu, E. (1994). *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*.
- EPA. (1994). *SW-846 Test Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure*.
- Gossman, D. (1992). *Petroleum and Petrochemical Waste Reuse in Cement Kilns*. Portions Copyright© Gossman Consulting, Inc.
- Hardiljeet K.Boparai, M. J. (2011). *Kinetics and thermodynamics of Cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles*. Journal of Hazardous Materials Vol.186 pp. 458–465.
- Hershinkel M., S. W. (2007). *The zinc sensing receptor, a link between zinc and cell signaling*. Molecular Medicine, 13 (7-8):331- 336.
- Ho, Y.-S. (2006). *Review of second-order models for adsorption systems*. Journal of Hazardous Materials Vol.136 Issue 3 pp 681–689.
- Ivanov I. D., L. L. (2004). *Health and the Environment in the WHO European Region: Situation and Policy at the Beginning of the 21st Century*.
- Jack E. Fergusson. (1991). *The heavy elements chemistry, environmental impact and health effects*.

Karnavos N. and Rafaelidis A. (1999). *Refinery Oil Sludge Management. Proceedings: 6th International Conference of Environmental Science and Technology*. Samos, Greece, pp. 277 - 286.

Kiely, (1997). *Environmental Engineering*. McGraw-Hill Publishing Company.

Lincoln JD. (2007). *Leaching assessments of hazardous materials in cellular telephones*. Environ Sci Technol 41(7):2572-2578.

Moraetis, N. L.-S. (2016). *Chemical and Physical Characteristics in Uncultivated Soils with Different Lithology in Semiarid Mediterranean Clima*.

Muslat, Z. (2005). *Heavy metals removal from oil sludge using ion exchange textiles*. . Masters thesis, Concordia University.

Naoum, P. C. (2004). *Dosagem espectrométrica de metaemoglobina sem interferentes químicos ou enzimáticos*. Rev Bras Hematol Hemoter, v. 26, n. 1, p. 19-22.

Orszulik S.T. (2008). *Environmental technology in the oil industry*. . Springer.

Palsson. (1989). *Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants*. Water, Air, and Soil Pollution, 47: 287- 319.

Prakash Ved, S. S. (2015). *Treatment of Oil Sludge Contamination by Composting* .

Publishers, A. (2017). *RCRA Regulations and Keyword Index, 2017 Edition*. Wolters Kluwer Law & Business.

Rashed M. (2001). *Lead removal from contaminated water using mineral adsorbents*. The Environmentalist, 21: 187— 195.

Rauckyte-Žak, H. (2006). *Determination of Heavy Metals and Volatile Aromatic Compounds in Used Engine Oils and Sludges*. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.08.004.

Samara C., T. R. (1992). *Chemical composition of rain in Thessaloniki, Greece, in relation to meteorological conditions*. Atmospheric Environment part B, Issue 3, 26, 359-367.

Schmidt. (2003). *Enhancing Phytoextraction: The Effect of Chemical Soil Manipulation on Mobility, Plant Accumulation, and Leaching of Heavy Metals*. Journal of Environmental Quality, 32: 1939-1954.

Shie J, L. J. (2004). *Oxidative thermal treatment of oil sludge at low heating rates*. Energy Fuel 18:1272-1281.

Ursel A., U. (2001). *Natural care- Vitamins & Minerals Handbook*. Dorling Kindersley, London.

Van der Sloot, H. Q. (1997). *Harmonisation of leaching/ extractions tests, Studies in enviromental science , Vol 70*.

Volesky B. (1990). *Biosorption of heavy metals*. CRC Press.

Wang J, a. C. (2006). *Biosorption of heavy metals*. CRC Press.

Zayed A., L. C. (1998). *Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops*. *Planta*, 206: 293± 299.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Γαλανούλης Ε. *Εναλλακτικά καύσιμα στην τσιμεντοβιομηχανία, Α.Ε. Τσιμέντων TITAN, 2000.*

Αντονάτος Γ., (2014). *Τεχνολογίες διαχείρισης στερεών υπολειμμάτων πετρελαίου σε διυλιστήριο*. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων: υπουργείο περιβάλλοντος, ε. κ. .Κατάλογος αποβλήτων σύμφωνα με το παράρτημα της απόφασης 2000/532/EK, όπως έχει τροποποιηθεί με τις αποφάσεις 2001/118/EK, 2001/119/EK και 2001/573/EK.

ΚΥΑ 14312/1944/2000 συμπληρωματικά της ΚΥΑ 113944/1944/1997 που αναφέρεται στον Εθνικό Σχεδιασμό για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων.

Κομνίτσας, Κ. (2007). *‘Τεχνολογίες Προστασίας & Αποκατάστασης Περιβάλλοντος’* , Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Κουϊμτζής Ο., Φυτιάνος. Κ., Σαμαράς Κωνσταντίνου (1998). *Χημεία Περιβάλλοντος*, 233-238, 245- 252.

Μανουσάκης Γ. (1999). *Γενική και Ανόργανη Χημεία*. 510- 511, 602- 605, 617-623, 669-675, 681- 696.

Πεντάρη, Δ. (2012). *Εργαστηριακές ασκήσεις Γεωχημείας*. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Υ.Α. οικ. 1811/2011 - Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του άρθρου 3 της υπ αριθμ 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (2075/Β).

Διαδίκτυο

<http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Ni-en.htm>

<http://www.pneuma.enea.it/cm>).

<http://iatroi.gr/kovaltio/>

<http://www.lenntech.com/applications/drinking/standards/eu-s-drinking-water-standards.htm#ixzz4gHr4zBCq>

http://www.hnms.gr/hnms/greek/climatology/climatology_region_diagrams_html?dr_city=Chania_Souda

<http://www.lenntech.com/applications/drinking/standards/who-s-drinking-water-standards.htm#ixzz4gHuzXIUH>

<http://www.contaminatedland.co.uk/std-guid/dutch-l.htm>

<https://www.epa.gov/rcra/resource-conservation-and-recovery-act-critical-mission-path-forward>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1. EU's drinking water standards

Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption.

Adopted by the Council, on 3 November 1998:

Chemical parameters

Parameter	Symbol/formula	Parametric value (mg/L)
Acrylamide	C ₃ H ₅ NO	0.0001
<u>Antimony</u>	Sb	0.005
<u>Arsenic</u>	As	0.01
Benzene	C ₆ H ₆	0.001
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	0.00001
<u>Boron</u>	B	1.00
<u>Bromate</u>	Br	0.01
<u>Cadmium</u>	Cd	0.005
<u>Chromium</u>	Cr	0.05
<u>Copper</u>	Cu	2.0
Cyanide	CN =	0.05
1,2-dichloroethane	Cl CH ₂ CH ₂ Cl	0.003
Epichlorohydrin	C ₃ H ₅ OCl	0.0001
<u>Fluoride</u>	F	1.5
<u>Lead</u>	Pb	0.01
<u>Mercury</u>	Hg	0.001
<u>Nickel</u>	Ni	0.02

<u>Nitrate</u>	NO ₃	50
<u>Nitrite</u>	NO ₂	0.50
Pesticides		0.0001
Pesticides - Total		0.0005
PAHs	C ₂ H ₃ N ₁ O ₅ P _{1 3}	0.0001
<u>Selenium</u>	Se	0.01
Tetrachloroethene and trichloroethene	C ₂ Cl ₄ /C ₂ HCl ₃	0.01
Trihalomethanes - Total		0.1
Vinyl chloride	C ₂ H ₃ Cl	0.0005

Πίνακας 2. WHO's drinking water standards 1993 (World Health Organisation)

WHO's Guidelines for Drinking-water Quality, set up in Geneva, 1993, are the international reference point for standard setting and drinking-water safety.

Element/ substance	Symbol/ formula	Normally found in fresh water/surface water/ground water	Health based guideline by the WHO
<u>Aluminium</u>	Al		0,2 mg/l
Ammonia	NH ₄	< 0,2 mg/l (up to 0,3 mg/l in anaerobic waters)	No guideline
<u>Antimony</u>	Sb	< 4 µg/l	0.005 mg/l
<u>Arsenic</u>	As		0,01 mg/l
Asbestos			No guideline

<u>Barium</u>	Ba		0,3 mg/l
<u>Berillium</u>	Be	< 1 µg/l	No guideline
<u>Boron</u>	B	< 1 mg/l	0,3 mg/l
<u>Cadmium</u>	Cd	< 1 µg/l	0,003 mg/l
<u>Chloride</u>	Cl		250 mg/l
<u>Chromium</u>	Cr ⁺³ , Cr ⁺⁶	< 2 µg/l	0,05 mg/l
Colour			Not mentioned
<u>Copper</u>	Cu		2 mg/l
Cyanide	CN ⁻		0,07 mg/l
Dissolved <u>oxygen</u>	O ₂		No guideline
<u>Fluoride</u>	F	< 1,5 mg/l (up to 10)	1,5 mg/l
<u>Hardness</u>	mg/l CaCO ₃		No guideline
Hydrogen sulfide	H ₂ S		No guideline
<u>Iron</u>	Fe	0,5 - 50 mg/l	No guideline
<u>Lead</u>	Pb		0,01 mg/l
<u>Manganese</u>	Mn		0,5 mg/l
<u>Mercury</u>	Hg	< 0,5 µg/l	0,001 mg/l
<u>Molybdenum</u>	Mb	< 0,01 mg/l	0,07 mg/l
<u>Nickel</u>	Ni	< 0,02 mg/l	0,02 mg/l
<u>Nitrate and nitrite</u>	NO ₃ , NO ₂		50 mg/l total nitrogen
Turbidity			Not mentioned
<u>pH</u>			No guideline
<u>Selenium</u>	Se	<< 0,01 mg/l	0,01 mg/l
<u>Silver</u>	Ag	5 - 50 µg/l	No guideline

<u>Sodium</u>	Na	< 20 mg/l	200 mg/l
<u>Sulfate</u>	SO ₄		500 mg/l
<u>Inorganic tin</u>	Sn		No guideline
TDS			No guideline
<u>Uranium</u>	U		1,4 mg/l
<u>Zinc</u>	Zn		3 mg/l