



Πολυτεχνείο Κρήτης - Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος
Εργαστήριο Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Περιβαλλοντική Μηχανική»

Μεταπτυχιακή Διατριβή

«Επίδραση βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης στην καλλιέργεια
τομάτας (*Solanum lycopersicum* L.) σε ρυπασμένο με μέταλλα έδαφος»



Μουργελά Ραφαήλα-Νίκολα

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων)

Επ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

Αν. Καθηγητής Πέτρος Γκίκας

ΧΑΝΙΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2021

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς τη συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τη συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με το πολύπλευρο ζήτημα της καλλιέργειας σε ρυπασμένο έδαφος, σε μια εποχή που η αποκατάσταση του ποικιλοτρόπως επιβαρυσμένου περιβάλλοντος είναι φλέγουσα. Ακόμη, θερμές ευχαριστίες αρμόζουν στην υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, κα. Ελισάβετ Κουκουράκη, στα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου, κα. Φραντσέσκα Πελλέρα και κ. Παναγιώτη Ρεγκούζα, για την αδιάκοπη καθοδήγηση και βοήθεια. Θα ήθελα να τονίσω το ότι η συμβολή τους στην διεκπεραίωση της διατριβής μου ήταν τεράστια. Θα ήθελα να επισημάνω ότι η συμβολή της κας Κουκουράκη και της κας Πελλέρα κατά τον σχεδιασμό και την εγκατάσταση των πειραμάτων και κατά τις δειγματοληψίες ήταν καταλυτική για την ολοκλήρωση της διατριβής. Τις ευχαριστώ ιδιαίτερος για την εξαιρετική συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια, για το φιλικό κλίμα και το αίσθημα συλλογικότητας παρά τις αντίξοες συνθήκες που βιώσαμε.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στον κ. Πολύβιο Γερεουδάκη για την μεταφορά του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα καλλιέργειας από την περιοχή του Βατόλλακου. Χάρη σε αυτόν το σημαντικότερο κομμάτι της διατριβής, δηλαδή το πείραμα καλλιέργειας, έλαβε χώρα.

Συν τοις άλλοις, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Ιωάννα Μανωλικάκη για τη βοήθειά της στη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, καθώς οι διευκρινίσεις που μου έδωσε ήταν ζωτικής σημασίας για την ορθή επεξεργασία των δεδομένων.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Maria-Liliana Saru για την πραγματοποίηση όλων των απαραίτητων μετρήσεων στο ICP-MS, καθώς επίσης και την κα. Όλγα Παντελάκη για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Ελένη Χαμηλάκη για την ανάλυση FT/IR και τη στοιχειακή ανάλυση του βιοεξανθρακώματος. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Παυλίνα Ροτόντο για την ανάλυση XRF και για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του εδάφους σε CaCO_3 .

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κ. Αλέξανδρο Στεφανάκη και κ. Πέτρο Γκίκα για τον χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της συγκεκριμένης διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου για την ουσιαστική στήριξη που μου προσφέρουν πάντα και ανεξαρτήτως της κατάστασης. Θα ήθελα να τους αφιερώσω τη συγκεκριμένη διατριβή και να τονίσω ότι, παρόλα αυτά, η κίνηση αυτή δεν είναι αντάξια της στήριξης που μου έχουν προσφέρει.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή διερευνήθηκε η επίδραση βιοεξανθρακώματος σε ρυπασμένο έδαφος. Το βιοεξανθράκωμα προήλθε από την πυρόλυση ιλύος (λυματολάσπης) από Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η επίδραση του βιοεξανθρακώματος στην καλλιέργεια τομάτας (*Solanum lycopersicum* L.) και σε έδαφος χωρίς παρεμβάσεις από τα φυτά. Το έδαφος ρυπάνθηκε με υδατικά διαλύματα Pb(II), Ni(II) και Zn(II). Όσον αφορά στο βιοεξανθράκωμα, αυτό παράχθηκε στους 400°C με πυρόλυση της βιομάζας και χαρακτηρίστηκε ως προς τις φυσικοχημικές του ιδιότητες. Αντίστοιχος χαρακτηρισμός ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητες πραγματοποιήθηκε και στο έδαφος που χρησιμοποιήθηκε.

Η εγκατάσταση του πειράματος πραγματοποιήθηκε στο δικτυοκήπιο του Πάρκου Διάσωσης Χλωρίδας και Πανίδας, το οποίο βρίσκεται στην περιοχή του Ακρωτηρίου Χανίων. Η καλλιέργεια της τομάτας πραγματοποιήθηκε σε γλάστρες με χρονικό διάστημα 2 μηνών. Ταυτόχρονα, τοποθετήθηκαν γλάστρες χωρίς φυτά για το ίδιο χρονικό διάστημα. Οι μεταχειρίσεις ήταν τέσσερεις, δηλαδή γλάστρες με έδαφος μη ρυπασμένο (μάρτυρες), γλάστρες με έδαφος ρυπασμένο με μέταλλα, γλάστρες με μη ρυπασμένο έδαφος εμπλουτισμένο με βιοεξανθράκωμα και γλάστρες με έδαφος ρυπασμένο με μέταλλα και εμπλουτισμένο με βιοεξανθράκωμα.

Η επίδραση του βιοεξανθρακώματος στην καλλιέργεια παρακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια των 2 μηνών τόσο ως προς την ανάπτυξη των φυτών, όσο και με αναλύσεις δειγμάτων εδαφικού διαλύματος από το εσωτερικό των γλαστρών. Μετά το πέρας των 2 μηνών πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις στους υπέργειους και υπόγειους φυτικούς ιστούς των δενδρυλλίων και αναλύσεις σε δείγματα εδάφους από όλες τις γλάστρες του πειράματος. Με αυτόν τον τρόπο, διαπιστώθηκε το κατά πόσο εμπόδιζε το βιοεξανθράκωμα την κινητικότητα των μετάλλων από το εδαφικό διάλυμα στο φυτό.

Όσον αφορά στις γλάστρες χωρίς φυτά, πραγματοποιήθηκαν μόνο αναλύσεις δειγμάτων εδαφικού διαλύματος κατά τη διάρκεια του πειράματος, ενώ μετά το πέρας των 2 μηνών, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σε δείγματα εδάφους από όλες τις γλάστρες του πειράματος. Έτσι, διερευνήθηκε το κατά πόσο παρεμποδίστηκε η έκπλυση των μετάλλων από το έδαφος λόγω του βιοεξανθρακώματος.

Μετά το πέρας των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στο δικτυοκήπιο πραγματοποιήθηκαν πειράματα φυτοτοξικότητας σε δείγματα εδάφους προερχόμενα από τις γλάστρες χωρίς φυτά με σκοπό τη μελέτη του βαθμού μείωσης της τοξικότητας του δείγματος εδάφους λόγω της προσθήκης βιοεξανθρακώματος.

Με βάση τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των υλικών και τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων και δοκιμών που έλαβαν χώρα φαίνεται ότι το βιοεξανθράκωμα βραχυπρόθεσμα αυξάνει τη διαθεσιμότητα των ουσιών, μακροπρόθεσμα όμως δεν επιτρέπει την ανεξέλεγκτη διαθεσιμότητα ουσιών, ιδιαίτερα των ρυπογόνων. Επομένως, η πυρόλυση της λυματολάσπης οδηγεί σε σημαντική μείωση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, οδηγώντας σε μικρό οικολογικό κίνδυνο σε σχέση με την εναπόθεση της ιλύος στο περιβάλλον. Ταυτόχρονα, η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος στο έδαφος επιφέρει βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους και εξυγίανση από τοξικά μέταλλα λόγω της προσροφητικής του ικανότητας, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των μηχανισμών σταθεροποίησης ανόργανων ουσιών που διαθέτει.

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the effect of biochar on contaminated soil. In particular, the effect of biochar on tomato cultivation (*Solanum lycopersicum* L.) and in soil without plant interventions was examined. The soil was contaminated with aqueous solutions of Pb (II), Ni (II) and Zn (II). Biochar was produced at 400°C through pyrolysis of sewage sludge and characterized for its physicochemical properties. A corresponding characterization in terms of physicochemical properties was performed for the soil.

The installation of the experiment took place in the nethouse of the Park for the Preservation of Flora & Fauna, which is located in the area of Akrotiri, Chania. The tomato plants were cultivated in pots for approximately 2 months. By the same time, pots without plants were placed for the same duration. For the pilot testing, there were four treatments, namely pots with unpolluted soil (controls), pots with soil contaminated with metals, pots with unpolluted soil mixed with biochar and pots with contaminated soil mixed with biochar.

The effect of biochar on tomato cultivation was studied for approximately 2 months through monitoring plant growth and analyzing aqueous samples derived from the pots. At the end of the cultivation period, chemical analyses were performed on the aboveground and underground plant tissues and also on soil samples from all pots of the experiment. In this way, we studied whether biochar inhibited the mobility of metals from the soil solution to the plant.

Regarding the pots without plants, chemical analyses of aqueous samples were performed during the experiment. After 2 months, chemical analyses were also performed on soil samples from all pots of the experiment. Thus, we investigated whether the biochar prevented metal leaching from the soil.

After the completion of the plant growth experiments, phytotoxicity testing was performed on soil samples obtained from pots without plants in order to study the degree of toxicity reduction of the soil sample due to biochar addition.

Based on the physicochemical characterization of the materials and the results of all experiments and tests that have taken place, it appears that, in short term, biochar increases the availability of substances. On the other hand, in long term biochar does not allow the uncontrolled mobility of substances, especially of substances that are considered as pollutants. Therefore, the pyrolysis of the sewage sludge leads to a significant reduction of the mobility and bioavailability of metals, causing a smaller ecological risk than the deposition of the sewage sludge in the environment. Biochar application in soil improves soil properties and remediates soil from pollutants, due to its adsorption capacity, large specific surface area and surface stabilization mechanisms of inorganic pollutants.

✱ Περιεχόμενα ✱

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	14
2.1. Τοξικά μέταλλα και μεταλλοειδή.....	14
2.1.1. Γενικά στοιχεία	14
2.1.2. Όρια ποιότητας – Όρια συγκέντρωσης μετάλλων στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα	17
2.1.3. Νικέλιο (Nickel – Ni).....	18
2.1.4. Μόλυβδος (Lead – Pb).....	19
2.1.5. Ψευδάργυρος (Zinc – Zn).....	20
2.3. Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων.....	22
2.3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα εδάφη.....	24
2.3.1.1. Χημικές διεργασίες	24
Ρόφηση (Sorption).....	24
Εκρόφηση (Desorption)	26
Συμπλοκοποίηση (Complexation).....	26
2.3.1.2. Ηλεκτρικό φορτίο μετάλλου	27
2.3.1.3. Κοκκομετρία εδάφους.....	27
2.3.1.4. Ορυκτολογική σύσταση	27
2.3.1.5. pH.....	28
2.3.1.6. Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Redox potential)	29
2.3.1.7. Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (ion-exchange capacity).....	30
Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation exchange capacity – CEC)	30
Ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων (Anion exchange capacity – AEC)	30
2.3.1.8. Οργανική ύλη	31
2.3.1.9. Μικροοργανισμοί του εδάφους	31
2.3.1.10. Κλιματικές συνθήκες.....	32
2.3.1.11. Ανταγωνισμός μεταξύ των μετάλλων του εδάφους	32
2.3.1.12. Αλατότητα του εδάφους.....	33
2.3.2. Βιοδιαθεσιμότητα και κινητικότητα εξεταζόμενων μετάλλων	34
2.3.2.1. Νικέλιο (Nickel – Ni).....	34
2.3.2.2. Μόλυβδος (Lead – Pb).....	34
2.3.2.4 Ψευδάργυρος (Zinc – Zn).....	34
2.3.3. Πώς προσδιορίζουμε τη βιοδιαθεσιμότητα;.....	35
2.4. Πυρόλυση βιομάζας με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος.....	37
2.4.1. Τι είναι η Πυρόλυση;	37
2.4.2. Βιομάζα ως πρώτη ύλη του βιοεξανθρακώματος.....	38
Ιλύς από Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων - Λυματολάσπη	38

2.4.3. Βιοεξανθράκωμα (Biochar).....	39
2.4.3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος	40
2.4.3.2. Μηχανισμοί σταθεροποίησης ανόργανων ρύπων στη δομή του βιοεξανθρακώματος	43
2.4.3.3. Τι συμβαίνει στο έδαφος με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος;.....	44
2.4.3.4. Ποιότητα βιοεξανθρακώματος.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	46
3.1. Δείγματα και Υλικά.....	46
3.2. Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων	46
3.3. Τεχνητή ρύπανση εδάφους.....	47
3.4. Ομογενοποίηση βιοεξανθρακώματος με έδαφος	47
3.5. Καλλιέργεια - εγκατάσταση του πειράματος	47
Δειγματοληψία εδαφικού διαλύματος.....	48
Ανάπτυξη φυτών	50
Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων στα δείγματα εδάφους των μεταχειρίσεων	50
Αναλύσεις φυτικών ιστών	50
3.6. Δοκιμή Φυτοτοξικότητας	51
3.7. Αναλυτικές Μέθοδοι.....	52
3.7.1. Χαρακτηρισμός εδάφους.....	52
Ικανότητα κατακράτησης νερού (water holding capacity)	52
Προσδιορισμός μηχανικής σύστασης	52
Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας (bulk density)	52
Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (S_{BET})	52
Προσδιορισμός περιεκτικότητας οργανικής ουσίας (organic matter).....	53
Προσδιορισμός ολικού άνθρακα (total carbon, TC)	53
Προσδιορισμός pH, αγωγιμότητας (electrical conductivity) και αλατότητας (salinity)	53
Προσδιορισμός περιεκτικότητας ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$)	53
Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pH_{PZC})	54
Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής ιόντων	54
Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (cation-exchange capacity, CEC).....	54
Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής ανιόντων (anion-exchange capacity, AEC)	55
Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων	55
Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων B, Na, Mg, Al, Ca, K, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Hg και Pb	55
Προσδιορισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων	55
Προσδιορισμός αφομοιώσιμου P κατά Olsen (P-Olsen).....	55
Προσδιορισμός συγκεντρώσεων ανταλλάξιμων K, Na, Mg και Ca	56
Προσδιορισμός συγκεντρώσεων Fe, Zn και Cu εκχυλίσμων με EDTA	56

Προσδιορισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων N ($\text{NO}_3\text{-N}$ και $\text{NH}_4\text{-N}$)	56
3.7.2. Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακώματος.....	57
Υπολογισμός απόδοσης (Yield) της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα	57
Υπολογισμός τέφρας (Ash)	57
Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας (Bulk Density).....	57
Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (S_{BET})	57
Προσδιορισμός περιεκτικότητας οργανικής ουσίας.....	57
Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon – TOC).....	57
Προσδιορισμός pH, αγωγιμότητας (electrical conductivity) και αλατότητας (salinity)	58
Στοιχειακή ανάλυση (elemental composition)	58
Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pH_{PZC})	58
Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής ιόντων	58
Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (cation-exchange capacity, CEC).....	58
Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής ανιόντων (anion-exchange capacity, AEC)	59
Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων	59
Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων B, Na, Mg, Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Hg και Pb.....	59
Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων P και K	59
Προσδιορισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων	59
Προσδιορισμός αφομοιώσιμου P κατά Olsen (P-Olsen).....	59
Προσδιορισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων K, Na, Mg και Ca	60
Προσδιορισμός συγκεντρώσεων Fe, Zn και Cu εκχυλίσμων με EDTA	60
Προσδιορισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων N ($\text{NO}_3\text{-N}$ και $\text{NH}_4\text{-N}$)	60
Ανάλυση FT/IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Φασματοσκοπία Υπέρυθρου)	60
Ανάλυση XRF (X-ray Fluorescence - Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X).....	61
3.7.3. Πειράματα Έκπλυσης (Leaching tests)	62
Δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου EN 12457-2	62
Δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7371	62
Δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων (Sequential extraction technique)	63
3.8. Επεξεργασία δεδομένων – Στατιστική Ανάλυση	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	65
4.1. Χαρακτηρισμός υλικών.....	65
4.2. Πειράματα Έκπλυσης (Leaching tests)	72
Δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου EN 12457-2	72
Δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7371	73
Δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων (Sequential extraction technique)	77
4.3. Πειράματα καλλιέργειας	79
Δειγματοληψία εδαφικού διαλύματος.....	79

Ανάπτυξη φυτών	83
Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων στα δείγματα εδάφους των μεταχειρίσεων	87
Αναλύσεις φυτικών ιστών	90
4.4. Δοκιμή φυτοτοξικότητας.....	94
4.5. Μηχανισμοί συγκράτησης των υπό εξέταση μετάλλων στο βιοεξανθράκωμα.....	96
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	99
5.1. Συμπεράσματα	99
5.2. Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	102
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	111
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	112
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	113

✱ Ευρετήριο Εικόνων ✱

Εικόνα 1: Τεχνικές απορρύπανσης εδαφών από τοξικά μέταλλα [Liu et al., 2018]	15
Εικόνα 2: Θέσεις προσρόφησης σε σωματίδιο εδάφους [Κοκκινάκη 2005]	24
Εικόνα 3: Διαδικασία προσρόφησης σε εδαφικό σωματίδιο [Κοκκινάκη 2005]	25
Εικόνα 4: Εξάρτηση του επιφανειακού φορτίου ενός σωματιδίου από το pH και το pH_{PZC}	28
Εικόνα 5: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλων και μικροοργανισμών [Fijałkowski et al., 2012]	32
Εικόνα 6: Απεικόνιση της πορώδους δομής του βιοεξανθρακώματος [https://www.ecolandscaping.org]...42	
Εικόνα 7: Οι μηχανισμοί που διαθέτει το βιοεξανθράκωμα για τη ρόφηση ανόργανων ρύπων [Yang et al., 2019a].....	43
Εικόνα 8: Το δικτυοκήπιο του Πάρκου διάσωσης Χλωρίδας και Πανίδας	47
Εικόνα 9: Εγκατάσταση πειράματος στο δικτυοκήπιο του Πάρκου διάσωσης Χλωρίδας και Πανίδας.	48
Εικόνα 10: Γλάστρες χωρίς φυτά, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος χωρίς παρεμβάσεις από τα φυτά. Στις γλάστρες τοποθετήθηκαν δειγματολήπτες εδαφικού διαλύματος	49
Εικόνα 11: Σπορόφυτα τομάτας στα οποία έχουν τοποθετηθεί υγρασιόμετρα και δειγματολήπτες εδαφικού διαλύματος	49
Εικόνα 12: Διαδικασία δειγματοληψίας.....	50
Εικόνα 13: Διαδικασία δοκιμής φυτοτοξικότητας	51
Εικόνα 14: Διαφορές στην ανάπτυξη των καρπών (<i>Solanum Lycopersicum</i> L.) στο τέλος του πειράματος.	85
Εικόνα 15: Οι σπόροι που χρησιμοποιήθηκαν για τη δοκιμή φυτοτοξικότητας πριν βλαστήσουν	96
Εικόνα 16: Τα τρία είδη σπόρων μετά τη βλάστηση	96
Εικόνα Π. 1: Τρίγωνο κοκκομετρικής σύστασης [Μπαρμπαγιάννης et al., 2015]	111

✧ Ευρετήριο Σχημάτων ✧

Σχήμα 1: Διακυμάνσεις στη συγκέντρωση διαφόρων μετάλλων σε εδάφη που δεν θεωρούνται ρυπασμένα [Κοκκόρης 2014].....	16
Σχήμα 2: Χρήσεις νικελίου στη βιομηχανία [http://www.larco.gr/el.nickel.php].....	18
Σχήμα 3: Χρήσεις μόλυβδου στη βιομηχανία.....	20
Σχήμα 4: Χρήσεις ψευδαργύρου στη βιομηχανία.....	21
Σχήμα 5: Διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη των μετάλλων στο έδαφος [Πελλέρα, 2011].....	22
Σχήμα 6: Κινητικότητα διαφόρων μετάλλων συναρτήσει του εδαφικού pH [Kabata & Pendias, 2001].	29
Σχήμα 7: Σχεδιάγραμμα επεξήγησης των πιθανών εφαρμογών των προϊόντων της πυρόλυσης [Dhyani & Bhaskar, 2017]	37
Σχήμα 8: Τυπικό εύρος φυσικοχημικών χαρακτηριστικών βιοεξανθρακώματος [Ok et al., 2016]	42
Σχήμα 9: Πειραματική διαδικασία δοκιμής διαθεσιμότητας NEN 7371 [Sakanakura et al., 2011].....	63
Σχήμα 10: Αποτελέσματα ανάλυσης FT/IR για το BC	70
Σχήμα 11: Ποσοστιαία κατανομή κλασμάτων (%) Zn^{2+} στα υλικά.....	77
Σχήμα 12: Ποσοστιαία κατανομή κλασμάτων (%) Ni^{2+} στα υλικά	78
Σχήμα 13: Ποσοστιαία κατανομή κλασμάτων (%) Pb^{2+} στα υλικά	78
Σχήμα 14: Συγκεντρώσεις Ni^{2+} στα δείγματα εδαφικού διαλύματος που προέρχονται από τις μεταχειρίσεις με ρύπανση (γλάστρες με φυτό).....	80
Σχήμα 15: Συγκεντρώσεις Ni^{2+} στα δείγματα εδαφικού διαλύματος που προέρχονται από τις μεταχειρίσεις με ρύπανση (γλάστρες χωρίς φυτό).	80
Σχήμα 16: Συγκεντρώσεις Zn^{2+} στα δείγματα εδαφικού διαλύματος που προέρχονται από τις μεταχειρίσεις με ρύπανση (γλάστρες με φυτό).....	81
Σχήμα 17: Συγκεντρώσεις Zn^{2+} στα δείγματα εδαφικού διαλύματος που προέρχονται από τις μεταχειρίσεις με ρύπανση (γλάστρες χωρίς φυτό).	82
Σχήμα 18: Ύψη (cm) των φυτών (<i>Solanum Lycopersicum</i> L.) κατά τη διάρκεια του πειράματος.....	84
Σχήμα 19: Διάμετρος (mm) των φυτών (<i>Solanum Lycopersicum</i> L.) κατά τη διάρκεια του πειράματος. ...	84
Σχήμα 20: Αριθμός φύλλων των φυτών (<i>Solanum Lycopersicum</i> L.) κατά τη διάρκεια του πειράματος....	85
Σχήμα Π. 1: pH _{ZPC} για το βιοεξανθράκωμα (BC)	112
Σχήμα Π. 2: pH _{PZC} για το έδαφος (RS)	112
Σχήμα Π. 3: pH _{PZC} για το μίγμα εδάφους - βιοεξανθρακώματος (RS+BC).....	112
Σχήμα Π. 4: Συγκεντρώσεις B στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	113
Σχήμα Π. 5: Συγκεντρώσεις Mg στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	114
Σχήμα Π. 6: Συγκεντρώσεις Al στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	114
Σχήμα Π. 7: Συγκεντρώσεις K στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	114
Σχήμα Π. 8: Συγκεντρώσεις Na στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	115
Σχήμα Π. 9: Συγκεντρώσεις Ca στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	115
Σχήμα Π. 10: Συγκεντρώσεις Cr στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	115
Σχήμα Π. 11: Συγκεντρώσεις Mn στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	116
Σχήμα Π. 12: Συγκεντρώσεις Fe στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	116

Σχήμα Π. 13: Συγκεντρώσεις Co στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	116
Σχήμα Π. 14: Συγκεντρώσεις Cu στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	117
Σχήμα Π. 15: Συγκεντρώσεις As στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	117
Σχήμα Π. 16: Συγκεντρώσεις Se στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	117
Σχήμα Π. 17: Συγκεντρώσεις Mo στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	118
Σχήμα Π. 18: Συγκεντρώσεις Hg στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	118
Σχήμα Π. 19: Συγκεντρώσεις Ni στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	118
Σχήμα Π. 20: Συγκεντρώσεις Zn στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	119
Σχήμα Π. 21: Συγκεντρώσεις Pb στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1 ^{ης} και 6 ^{ης} δειγματοληψίας.	119

✧ Ευρετήριο Πινάκων ✧

Πίνακας 1: Έκταση εδαφικής ρύπανσης ανά τον κόσμο [US EPA, 2014]	12
Πίνακας 2: Κατηγοριοποίηση των μετάλλων με βάση την αναγκαιότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό [US EPA, 2007; Fairbrother et al., 2007]	15
Πίνακας 3: Πιθανές επιδράσεις στην υγεία από τη μακροπρόθεσμη έκθεση πάνω από τα επιτρεπτά όρια ορισμένων μετάλλων και οι συνήθεις πηγές ρύπανσης για το πόσιμο νερό [WHO, 2005; US EPA, 2017]	16
Πίνακας 4: Οριακές τιμές συγκέντρωσης (mg/kg) μετάλλων στο έδαφος [Οδηγία 86/278/ΕΕ, Παράρτημα ΙΑ]	17
Πίνακας 5: Όρια συγκεντρώσεων (mg/kg) μετάλλων σε εδάφη που προορίζονται για καλλιέργεια [He et al., 2015]	17
Πίνακας 6: Οριακές τιμές συγκέντρωσης (μg/L) μετάλλων στα υπόγεια ύδατα [ΚΥΑ 1811/2011, Παράρτημα, Μέρος Β]	17
Πίνακας 7: Ιδιότητες νικελίου	18
Πίνακας 8: Ιδιότητες μόλυβδου	19
Πίνακας 9: Ιδιότητες Ψευδαργύρου	20
Πίνακας 10: Τυπικές συγκεντρώσεις (μg/L) τοξικών μετάλλων σε εδάφη που θεωρούνται ελαφρώς ή καθόλου ρυπασμένα [Kim et al. 2015].	23
Πίνακας 11: Τυπικές σταθερές K _{sp} διαφόρων μετάλλων στους 25°C [Sawyer et al. 2003]	26
Πίνακας 12: Συντελεστές σταθερότητας (logK) συμπλόκων μετάλλων με φουλβικά και χουμικά οξέα για διάφορες τιμές pH [Kim et al., 2015]	27
Πίνακας 13: Κινητικότητα διαφόρων μετάλλων ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες [Kabata & Pendias, 2001]	29
Πίνακας 14: Τυπικές τιμές CEC για διάφορα εδάφη [Hillel & Hatfield, 2005]	30
Πίνακας 15: Βιοδιαθεσιμότητα μετάλλων στο έδαφος σε σχέση με το εδαφικό pH και την περιεκτικότητα σε οργανική ύλη [US EPA, 2007; Fairbrother et al. 2007]	31
Πίνακας 16: Συσχέτιση κινητικότητας και είδος μετάλλου [John & Leventhal, 1995].	33
Πίνακας 17: Κινητικότητα διαφόρων μετάλλων σε διαφορετικά εδάφη [Kim et al. 2015].	33

Πίνακας 18: Σύγκριση των παραμέτρων λειτουργίας των διαφόρων ειδών πυρόλυσης και της ποσοστιαίας απόδοσής τους σε προϊόντα	37
Πίνακας 19: Σύγκριση απόδοσης της πυρόλυσης διαφορετικών βιομαζών υπό διαφορετικές θερμοκρασίες [Tripathi et al., 2016]	41
Πίνακας 20: Χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων προερχόμενα από λυματολάσπη [Ahmad et al., 2014]	43
Πίνακας 21: Κύρια κατηγοριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων σε κλάσεις σύμφωνα με το IBI (2015).	45
Πίνακας 22: Κύρια κατηγοριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων σε κλάσεις σύμφωνα με το EBC (2020).....	45
Πίνακας 23: Θεσμοθετημένα όρια μετάλλων (mg/kg) σε βιοεξανθρακώματα που προορίζονται για εφαρμογή στο έδαφος	45
Πίνακας 24: Κατηγοριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων σε κλάσεις σύμφωνα με το IBI (2015), λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα σε CaCO_3 (Liming Classes).	45
Πίνακας 25: Χρονοδιάγραμμα δειγματοληψιών	48
Πίνακας 26: Συνοπτικός πίνακας χαρακτηρισμού υλικών	61
Πίνακας 27: Διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων	64
Πίνακας 28: Κωδικοποιήσεις υλικών	65
Πίνακας 29: Φυσικοχημικές ιδιότητες εδάφους και μίγματος εδάφους - βιοεξανθρακώματος	66
Πίνακας 30: Φυσικοχημικές ιδιότητες βιοεξανθρακώματος	67
Πίνακας 31: Σύγκριση μεταξύ των θεσμοθετημένων ορίων μετάλλων και μεταλλοειδών (mg/kg) σε βιοεξανθρακώματα που προορίζονται για εφαρμογή στο έδαφος και των περιεχόμενων μετάλλων και μεταλλοειδών στο βιοεξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκε.	71
Πίνακας 32: Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης ενός σταδίου EN 12457-2.....	72
Πίνακας 33: Αποτελέσματα πειραμάτων βιοδιαθεσιμότητας NEN 7371 – Σειρά όξινου pH.	75
Πίνακας 34: Αποτελέσματα πειραμάτων βιοδιαθεσιμότητας NEN 7371 – Σειρά αλκαλικού pH.....	76
Πίνακας 35: Κωδικοποιήσεις γλαστρών	79
Πίνακας 36: Ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στα δείγματα εδάφους των μεταχειρίσεων και σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων πριν και μετά τα πειράματα καλλιέργειας.....	87
Πίνακας 37: Στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων των RS..... και RS+BC μετά το πείραμα καλλιέργειας	88
Πίνακας 38: Στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων των CS..... και CS+BC μετά το πείραμα καλλιέργειας	89
Πίνακας 39: Ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στους καρπούς των φυτών	90
Πίνακας 40: Ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στις ρίζες των φυτών	91
Πίνακας 41: Ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στα φύλλα των φυτών	92
Πίνακας 42: Ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στον βλαστό των φυτών	93
Πίνακας 43: Κωδικοποιήσεις δοκιμής φυτοτοξικότητας.....	94
Πίνακας 44: Αποτελέσματα δοκιμής φυτοτοξικότητας	95
Πίνακας Π. 1: Πειραματικές Μετρήσεις για το pH_{ZPC}	112
Πίνακας Π. 2: pH, αγωγιμότητα και αλατότητα των δειγμάτων εδαφικού διαλύματος.....	113

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση του εδάφους, των υδάτων, των ιζημάτων, της χλωρίδας και της πανίδας με τοξικά μέταλλα αποτελεί σημαντικό πρόβλημα παγκοσμίως, όχι μόνο λόγω της τοξικότητας, αλλά και της ανθεκτικότητας τους. Η ανθεκτικότητα των τοξικών βαρέων μετάλλων και των μεταλλοειδών αναφέρεται στο βασικό τους γνώρισμα: δεν αποδομούνται ούτε καταστρέφονται με θερμικές ή φυσικοχημικές διεργασίες. Ωστόσο, μπορούν να μετασχηματίζονται από μια χημική μορφή σε κάποια άλλη. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά τους έχουν ως αποτέλεσμα τη βιοσυσσωρεύσή τους στους οργανισμούς διαμέσου της τροφικής αλυσίδας. Μπορούν, δηλαδή, να αφομοιωθούν από τους οργανισμούς, να αποθηκευτούν σε αυτούς και να αυξάνονται σε συγκέντρωση κάθε φορά που οι οργανισμοί εκτίθενται σε αυτά. Σημαντικό είναι να τονιστεί ότι η έκθεση ενός οργανισμού σε χαμηλές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων για μεγάλα χρονικά διαστήματα είναι εξίσου επικίνδυνη με τη μικρή έκθεση σε μεγάλες ποσότητες, λόγω της φύσης των μετάλλων. Ο κυριότερος μηχανισμός της αρνητικής δράσης των τοξικών μετάλλων και μεταλλοειδών είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά τον σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Πλέον υπολογίζεται ότι πάνω από $2 \cdot 10^7 \text{ km}^3$ του εδάφους του πλανήτη είναι ρυπασμένο από τοξικά μέταλλα και μεταλλοειδή, όπως As, Cd, Cr, Hg, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, και Se, τα οποία μάλιστα συναντώνται στα εδάφη σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις [Liu et al., 2018].

Πίνακας 1: Έκταση εδαφικής ρύπανσης ανά τον κόσμο [US EPA, 2014]

Περιοχή	Πλήθος ρυπασμένων εκτάσεων	Ρύπανση από τοξικά μέταλλα ή μεταλλοειδή
ΗΠΑ	>100000	>70%
Ευρώπη	>80000	37%
Αυστραλία	>50000	>60%
Κίνα	10^6 km^2	>80%

Τα τοξικά μέταλλα έχουν είτε φυσική είτε ανθρωπογενή προέλευση. Υπάρχουν στα ορυκτά και επομένως είναι φυσιολογικό να εμφανίζονται συγκεντρώσεις τους στο έδαφος χωρίς αυτό απαραίτητα να υποδεικνύει ρύπανση. Βέβαια, κατά βάση προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές, όπως για παράδειγμα φυτοφάρμακα, λιπάσματα, μκητοκτόνα σπρέι, μεταλλουργία, ορυχεία, διαλυτικά, εγκαταλελειμμένες θέσεις διάθεσης επικίνδυνων αποβλήτων, βιομηχανίες μπαταριών, βιομηχανίες γυαλιού, γαλβανιστήρια, βυρσοδεψεία, βαφεία, στραγγίσματα ΧΥΤΑ και λυματολάσπη. Όμως η μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης από τοξικά μέταλλα στα νερά και στο έδαφος είναι τα βιομηχανικά απόβλητα [Demirbas, 2008].

Η αποδέσμευση ενός τοξικού μετάλλου στο περιβάλλον δεν συνεπάγεται απαραίτητα έκθεση των ανθρώπων. Έκθεση νοείται μόνο μετά από επαφή, δηλαδή μόνο μετά από εισπνοή, πόση, βρώση ή δερματική επαφή. Το πόσο επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον είναι μια συγκεκριμένη ποσότητα ενός τοξικού μετάλλου που υπάρχει σε μια περιοχή εξαρτάται από το πόσο *βιοδιαθέσιμη* είναι αυτή. Αυτό σημαίνει ότι όλες οι ποσότητες των τοξικών μετάλλων που θα εισαχθούν στο έδαφος δεν θα είναι διαθέσιμες για απορρόφηση από τα φυτά και υπό τον κίνδυνο έκπλυσης. Όσο μεγαλύτερη η διαθεσιμότητα των τοξικών μετάλλων, τόσο μεγαλύτερος ο κίνδυνος εισαγωγής των τοξικών μετάλλων στην τροφική αλυσίδα του ανθρώπου και τόσο μεγαλύτερος ο κίνδυνος έκπλυσής τους στα υπόγεια νερά. Όσο μεγαλύτερη η διαθεσιμότητα ενός τοξικού μετάλλου, τόσο πιο κινητικό (mobile) θεωρούμε ότι είναι στο εδαφικό περιβάλλον.

Οι συμβατικοί τρόποι απορρύπανσης θεωρούνται πλέον μη αποτελεσματικοί καθώς προκαλούν μεγάλες αναταραχές στο περιβάλλον και απαιτούν μεγάλο κόστος [Houben et al., 2013]. Γίνεται λόγος πλέον για εναλλακτικούς τρόπους που περιλαμβάνουν την *in situ* απορρύπανση, όπως η χρήση προσροφητικών υλικών. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας, ή αλλιώς είναι η προσκόλληση ατόμων, ιόντων ή μορίων ενός αερίου, υγρού ή διαλυμένου στερεού σε μία επιφάνεια. Η εφαρμογή της προσρόφησης βασίζεται στη δυνατότητα του προσροφητικού υλικού να προσελκύει συγκεκριμένες ουσίες από το πλήθος ουσιών που περιέχονται στο έδαφος ή σε οποιοδήποτε ρευστό. Τα προσροφητικά υλικά εμφανίζουν βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες και δομή τέτοια έτσι ώστε να δεσμεύουν στην επιφάνειά τους οργανικούς και ανόργανους ρύπους, όπως τα τοξικά μέταλλα. Το πιο κοινό προσροφητικό υλικό είναι ο ενεργός άνθρακας λόγω της αποτελεσματικότητάς του. Τα τελευταία χρόνια, όμως, η επιστήμη έχει στραφεί στο βιοεξανθράκωμα (biochar) που αποτελεί ένα προσροφητικό υλικό εξίσου αποδοτικό με τον ενεργό άνθρακα και ταυτόχρονα οικονομικότερο, καθώς δεν απαιτεί το στάδιο της ενεργοποίησης [Cao & Harris, 2010; Tripathi et al., 2016; Huang et al., 2017]. Το βιοεξανθράκωμα, λόγω των ιδιοτήτων του έχει αποδειχθεί κατάλληλο για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών [Higashikawa et al., 2016]. Αποτελεί ένα αλκαλικό υλικό το οποίο προκύπτει από την πυρόλυση βιομάζας σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Πειραματικά έχει αποδειχτεί ότι το βιοεξανθράκωμα έχει τη δυνατότητα να μειώσει τη βιοδιαθεσιμότητα και την κινητικότητα των τοξικών μετάλλων και των μεταλλοειδών είτε άμεσα, μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης, είτε έμμεσα, μέσω της μεταβολής των εδαφικών συνθηκών, όπως για παράδειγμα με την αύξηση του pH του εδάφους που για ορισμένα μέταλλα αποτελεί τρόπο σταθεροποίησης [Αγραφιώτη 2014; Tripathi et al., 2016]. Ταυτόχρονα, συμβάλλει στην άμβλυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου μέσω της δέσμευσης του CO₂, και βοηθάει στην ανάπτυξη των φυτών, καθώς έχει τη δυνατότητα να κατακρατήσει περισσότερα θρεπτικά οργανικά συστατικά από ό,τι το έδαφος [Tripathi et al., 2016; Higashikawa et al., 2016].

Στην παρούσα διατριβή εξετάζεται η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος σε δείγμα εδάφους ρυπασμένο με Pb(II), Ni(II) και Zn(II) με στόχους:

- Τη μελέτη της επίδρασης των βιοεξανθρακωμάτων στην κινητικότητα των Pb(II), Ni(II) και Zn(II) υπό συνθήκες πεδίου. Συγκεκριμένα εξετάστηκε η επίδραση του βιοεξανθρακώματος στην καλλιέργεια τομάτας και σε έδαφος χωρίς παρεμβάσεις από φυτά. Επιπλέον, διερευνήθηκε η ευνοϊκή επίδραση του βιοεξανθρακώματος στην ανάπτυξη των σπορόφυτων τομάτας με έμφαση στην καλλιέργεια σε ρυπασμένο έδαφος.
- Τη μελέτη του βαθμού μείωσης της τοξικότητας του δείγματος χώματος λόγω της προσθήκης βιοεξανθρακώματος (πειράματα φυτοτοξικότητας).

Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος είναι η ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), δηλαδή ένα απόβλητο που καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε καθημερινά. Η μετατροπή της ιλύς προερχόμενη από μια ΕΕΛ σε βιοεξανθράκωμα βρίσκει λύση στο πρόβλημα της διάθεσής της και ταυτόχρονα συμβάλλει στην απορρύπανση του περιβάλλοντος. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε ρυπάνθηκε τεχνητά με υδατικό διάλυμα των παραπάνω μετάλλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Τοξικά μέταλλα και μεταλλοειδή

2.1.1. Γενικά στοιχεία

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει ένα αυξανόμενο παγκόσμιο πρόβλημα δημόσιας υγείας που συνδέεται με τη ρύπανση του περιβάλλοντος από τοξικά μέταλλα. Η έκθεση του ανθρώπου σε αυτά έχει γίνει εκτενέστερη ως αποτέλεσμα της συνεχώς αυξανόμενης χρήσης τους σε πολλές βιομηχανικές, γεωργικές, οικιακές και τεχνολογικές εφαρμογές. Οι πηγές τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον περιλαμβάνουν βιομηχανικά, γεωργικά, φαρμακευτικά, οικιακά υγρά και στερεά απόβλητα, ακόμα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα τα οποία επικάθονται στις απορροές. Έτσι, οι εφαρμογές των τοξικών μετάλλων έχουν οδηγήσει σε ευρεία εναπόθεση, και κατά συνέπεια διάδοσή τους στο περιβάλλον, δημιουργώντας ανησυχίες για τις ενδεχόμενες επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Η τοξικότητά τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως:

- η δόση,
- η οδός έκθεσης,
- η ηλικία,
- το φύλο,
- η γενετική κατάσταση και
- οι διατροφικές συνήθειες των εκτιθέμενων οργανισμών.

Η ικανότητα των μετάλλων να προκαλέσουν τοξικό κίνδυνο κάτω από ορισμένες συνθήκες και η δυνατότητά τους να βλάψουν τον άνθρωπο και το περιβάλλον ήταν και εξακολουθεί να είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο αυτά μελετώνται. Επιπλέον, τα μέταλλα δεν δημιουργούνται ούτε καταστρέφονται από βιολογικές διεργασίες, αλλά μπορούν να μετασχηματίζονται από μια χημική μορφή σε κάποια άλλη [An et al., 2019]. Οι ουδέτερες μορφές των περισσότερων μετάλλων και κάποιων από τα μίγματα τους δεν είναι άμεσα διαλυτά, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τα τεστ τοξικότητας που βασίζονται σε διαλυτά άλατα πιθανά να υπερεκτιμούν την τοξικότητα και βιοδιαθεσιμότητα αυτών των συστατικών. Κάποια μέταλλα, όπως ο χαλκός (Cu), είναι απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ τοξικά σε μεγαλύτερες, και άλλα, όπως ο υδράργυρος (Hg) και ο μόλυβδος (Pb), δεν έχουν κάποια γνωστή βιολογική λειτουργία [US EPA, 2007; Fairbrother et al. 2007]. Επειδή τα μέταλλα υπάρχουν εκ φύσεως, οι οργανισμοί έχουν αναπτύξει μηχανισμούς που ρυθμίζουν τη συσσώρευση τους σε αυτά, ιδιαίτερα όσον αφορά στη συσσώρευση των απαραίτητων στοιχείων, των λεγόμενων μικροθρεπτικών.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος είναι πολύ σημαντική στις περιοχές σημειακών πηγών, όπως τα ορυχεία και τα χυτήρια. Παρόλο που τα τοξικά βαρέα μέταλλα είναι φυσικά στοιχεία που απαντώνται σε ολόκληρη τη γη, κατά κύριο λόγο η ρύπανση από αυτά και η ανθρώπινη έκθεση σε αυτά οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες [Tchounwou et al., 2012]. Βέβαια, ρύπανση μπορεί να προέλθει και από έκπλυση μετάλλων αγωγών λόγω διάβρωσης αυτών. Επίσης, μικρή πηγή ρύπανσης αποτελεί η επαναιώρηση των ιζημάτων. Φυσικά φαινόμενα, όπως οι καιρικές συνθήκες και οι ηφαιστειακές εκρήξεις, έχουν επίσης αναφερθεί ότι συμβάλλουν σημαντικά στη ρύπανση από τοξικά βαρέα μέταλλα [Tchounwou et al., 2012].

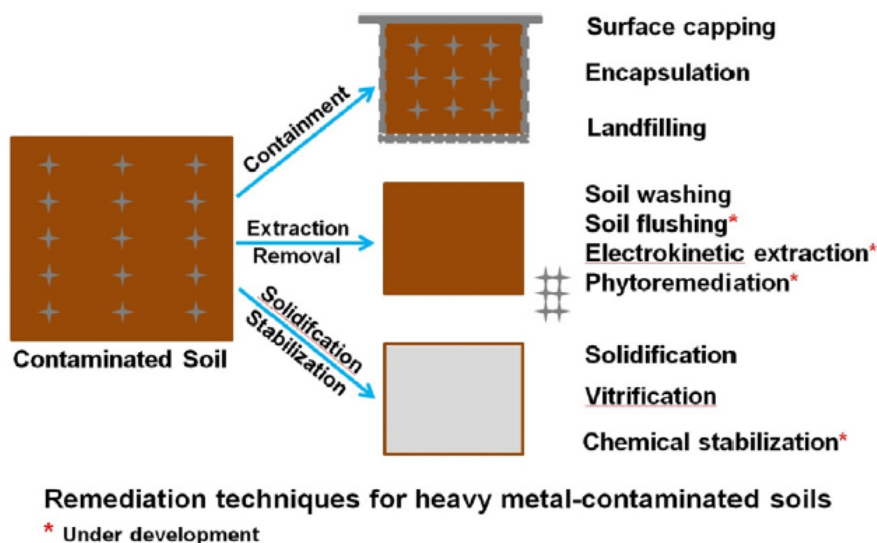
Τα μέταλλα που αναφέρονται στον Πίνακα 2 είναι απαραίτητα θρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για διάφορες βιοχημικές και φυσιολογικές λειτουργίες των οργανισμών [US EPA, 2007; Fairbrother

et al., 2007]. Συνήθως είναι απαραίτητα σε μικροποσότητες, ενώ η υπερέκθεση σε αυτά είναι εξίσου επιβλαβής με τη μικρή έκθεση σε μέταλλα που δεν αποτελούν μικροθρεπτικά [US EPA, 2007; Fairbrother et al., 2007].

Πίνακας 2: Κατηγοριοποίηση των μετάλλων με βάση την αναγκαιότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό [US EPA, 2007; Fairbrother et al., 2007]

Απαραίτητα Μέταλλα	Μη Απαραίτητα Μέταλλα	
Co (II, III)	Ag (0, I, II)	Ga (III)
Cr (III)	Al (III)	Ge (IV)
Cu (0, I, II)	As (III, V)	Hg (0, I, II)
Fe (II, III)	Au (0, I, III)	In (III)
Mg (II)	B (III)	Li (I)
Mn (II, IV)	Ba (II)	Nb (V)
Mo (IV, VI)	Be (II)	Ni (II)
Se (II, IV, VI)	Bi (III, V)	Pb (II, IV)
Zn (II)	Cd (II)	Pd (0, II)
	Cr (VI)	Pt (0, II, IV)
	Cs (I)	Rb (I)
		Zr (IV)

Όσον αφορά στην απορρύπανση εδαφών, στην Εικόνα 1 συνοψίζονται μερικοί από τους τρόπους και τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους.



Εικόνα 1: Τεχνικές απορρύπανσης εδαφών από τοξικά μέταλλα [Liu et al., 2018]

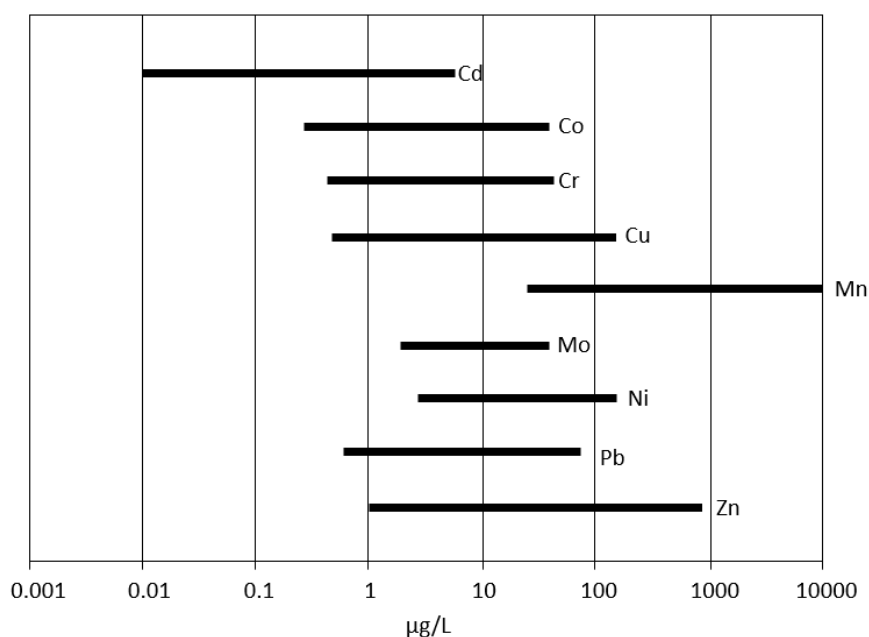
Το Αρσενικό (As), το Κάδμιο (Cd), το Χρώμιο (Cr), ο Χαλκός (Cu), ο Μόλυβδος (Pb), ο Υδράργυρος (Hg), το Μαγγάνιο (Mn) και το Νικέλιο (Ni) είναι μερικά από τα πιο επικίνδυνα και τοξικά για τον άνθρωπο και το περιβάλλον μέταλλα [WHO 2005; Tchounwou, et al., 2012].

Η έκθεση σε τοξικά μέταλλα μπορεί να βλάψει τον άνθρωπο λόγω της δυνατότητάς τους να προκαλέσουν αλλοιώσεις στο DNA των οργανισμών, οι οποίες επιφέρουν μετάλλαξη και καρκινογένεση. Πιο συγκεκριμένα, σε βιολογικά συστήματα, τα τοξικά μέταλλα έχουν αναφερθεί ότι επηρεάζουν κυτταρικά οργανίδια και συστατικά, όπως την κυτταρική μεμβράνη, το μιτοχόνδριο, το λυσόσωμα, το ενδοπλασματικό δίκτυο, τον πυρήνα και ορισμένα ένζυμα που εμπλέκονται στον μεταβολισμό, την αποτοξίνωση και την αποκατάσταση βλαβών [Chang et al., 1996; Tchounwou et al., 2012]. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι πιθανές επιδράσεις στην υγεία από τη μακροπρόθεσμη

έκθεση πάνω από τα επιτρεπτά όρια ορισμένων μετάλλων και οι συνήθεις πηγές ρύπανσης για το πόσιμο νερό, όπως δημοσιεύθηκαν από WHO (2005) και US EPA (2017).

Πίνακας 3: Πιθανές επιδράσεις στην υγεία από τη μακροπρόθεσμη έκθεση πάνω από τα επιτρεπτά όρια ορισμένων μετάλλων και οι συνήθεις πηγές ρύπανσης για το πόσιμο νερό [WHO, 2005; US EPA, 2017]

Μέταλλο	Πιθανές επιδράσεις	Πηγές ρύπανσης για το πόσιμο νερό
Αρσενικό (As)	Βλάβες στο δέρμα, προβλήματα στο κυκλοφορικό σύστημα, αυξημένος κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου	Διάβρωση πετρωμάτων, απορροή από γυαλί και ηλεκτρονικά απορρίμματα
Κάδμιο (Cd)	Βλάβη στα νεφρά/νεφρική ανεπάρκεια	Διάβρωση των γαλβανισμένων σωλήνων. διάβρωση πετρωμάτων, απόρριψη από τα διυλιστήρια μετάλλων, απορροή από αποβλήτων μπαταριών και χρωμάτων
Χρώμιο (Cr)	Αλλεργική δερματίτιδα	Απόρριψη από χαλυβουργεία και από βιομηχανίες χαρτοπολτού, διάβρωση πετρωμάτων
Μόλυβδος (Pb)	Βρέφη και παιδιά: καθυστερήσεις στη σωματική ή πνευματική ανάπτυξη, αναιμία Ενήλικες: προβλήματα νεφρών, υψηλή πίεση, αναιμία, αποβολή, μειωμένη γονιμότητα	Διάβρωση συστημάτων υδραυλικών εγκαταστάσεων, διάβρωση πετρωμάτων
Χαλκός (Cu)	Βραχυχρόνια έκθεση: Γαστρεντερική δυσφορία Μακροχρόνια έκθεση: Ηπατική ή νεφρική βλάβη/νεφρική ανεπάρκεια	Διάβρωση συστημάτων υδραυλικών εγκαταστάσεων, διάβρωση πετρωμάτων
Νικέλιο (Ni)	Αυξημένος κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου, χρόνια βρογχίτιδα, άσθμα, αλλεργικές αντιδράσεις στο δέρμα (κυρίως από κοσμήματα), καρδιακές παθήσεις, αναπνευστική ανεπάρκεια	Διάβρωση συστημάτων υδραυλικών εγκαταστάσεων, διάβρωση πετρωμάτων
Υδράργυρος (Hg)	Βλάβη στα νεφρά/νεφρική ανεπάρκεια	Διάβρωση πετρωμάτων, απόρριψη από διυλιστήρια και εργοστάσια, απορροή από ΧΥΤΑ



Σχήμα 1: Διακυμάνσεις στη συγκέντρωση διαφόρων μετάλλων σε εδάφη που δεν θεωρούνται ρυπασμένα [Κοκκόρης 2014]

2.1.2. Όρια ποιότητας – Όρια συγκέντρωσης μετάλλων στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα

Η Ευρωπαϊκή ένωση με την Οδηγία 86/278/ΕΕ, θέτει τις οριακές τιμές συγκέντρωσης μετάλλων σε εδάφη με pH 6 – 7. Σε αυτές τις τιμές είναι προσαρμοσμένη και η ελληνική νομοθεσία με την ΚΥΑ 80568/4225/91. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι οριακές τιμές συγκέντρωσης μετάλλων στο έδαφος όπως ορίζονται από την ελληνική νομοθεσία, ενώ στον Πίνακα 5 συμπεριλαμβάνονται τα όρια συγκεντρώσεων μετάλλων σε εδάφη που προορίζονται για καλλιέργεια, σύμφωνα με την νομοθεσία διαφόρων χωρών.

Πίνακας 4: Οριακές τιμές συγκέντρωσης (mg/kg) μετάλλων στο έδαφος [Οδηγία 86/278/ΕΕ, Παράρτημα ΙΑ]

Μέταλλα	Οριακή Συγκέντρωση
Cd	1-3
Cr	-
Cu	50-140
Hg	1-1.5
Ni	30-75
Pb	50-300
Zn	150-300

Πίνακας 5: Όρια συγκεντρώσεων (mg/kg) μετάλλων σε εδάφη που προορίζονται για καλλιέργεια [He et al., 2015]

	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Αυστραλία	20	3	50	1	60	300	200
Καναδάς	20	3	250	0.8	100	200	500
Κίνα	20-40	0.3-0.6	150-300	0.3-1	40-60	80	200-300
Γερμανία	50	5	500	5	200	1000	600
Τανζανία	1	1	100	2	100	200	150
Ολλανδία	76	13	180	36	100	530	720
Νέα Ζηλανδία	17	3	290	200	N/A	160	N/A
Ηνωμένο Βασίλειο	43	1.5	N/A	26	230	N/A	N/A
Η.Π.Α.	0.11	0.48	11	1	72	200	1100

Όσον αφορά στα υπόγεια ύδατα, η Ελληνική νομοθεσία προβλέπει τις συγκεντρώσεις του Πίνακα 6 με βάση την ΚΥΑ 1811/2011. Οι αποδεκτές τιμές pH για τα υπόγεια ύδατα περιορίζονται στο εύρος 6.5-9.5.

Πίνακας 6: Οριακές τιμές συγκέντρωσης (μg/L) μετάλλων στα υπόγεια ύδατα [ΚΥΑ 1811/2011, Παράρτημα, Μέρος Β]

Μέταλλα	Οριακή Συγκέντρωση
As	10
Cd	5
Cr (total)	50
Hg	1
Ni	20
Pb	25

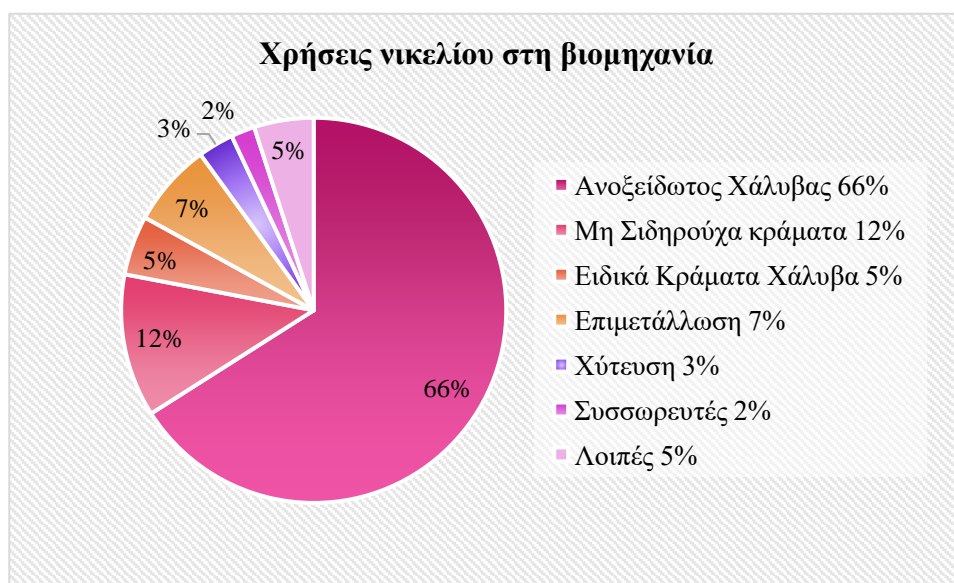
2.1.3. Νικέλιο (Nickel – Ni)

Το νικέλιο απαντάται, συνήθως, στις εξής οξειδωτικές καταστάσεις Ni^{+1} , Ni^{+2} , Ni^{+3} , Ni^{+4} , με την Ni^{+2} να είναι αυτή που παραμένει σταθερή σε ένα μεγάλο εύρος δυναμικού οξειδοαναγωγής και pH [WHO 2005; IARC 2018]. Έχει λευκό-ασημί χρώμα. Είναι ελατό και όλκιμο μέταλλο, ανθεκτικό στη διάβρωση από νερό και την οξείδωση. Επιπλέον, μπορεί να ανακυκλωθεί πλήρως έτσι ώστε να ξαναχρησιμοποιηθεί [<https://nickelinstitute.org/>].

Πίνακας 7: Ιδιότητες νικελίου

Ατομικός Αριθμός	28
Ατομική Μάζα	58.71 g/mol
Πυκνότητα (20°C)	8.9 g/cm ³
Σημείο Τήξεως	1453°C
Σημείο Βρασμού	2913°C
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Ar] 3d ⁸ 4s ²

Η κύρια πηγή νικελίου στο πόσιμο νερό είναι από το ίδιο το δίκτυο λόγω διάβρωσης των σωλήνων και κακής συντήρησης. Παρόλα αυτά, επειδή το νικέλιο υπάρχει εκ φύσεως σε πετρώματα, συγκεντρώσεις του μπορεί να εμφανιστούν στα υπόγεια ύδατα λόγω της έκπλυσης ορισμένων ποσοτήτων νικελίου από τα πετρώματα αυτά [IARC 2018]. Επίσης, ποσότητες νικελίου μπορεί να περιέχονται σε τρόφιμα, όπως για παράδειγμα στη σοκολάτα, ή σε λαχανικά που έχουν καλλιεργηθεί σε εδάφη ρυπασμένα με νικέλιο [<https://www.lenntech.com>]. Επιπλέον το νικέλιο είναι ένα από τα μέταλλα που περιέχονται στα τσιγάρα, γεγονός που κάνει τους καπνιστές να εκτίθενται σε μεγαλύτερες ποσότητες νικελίου και συχνότερα [WHO 2005].



Σχήμα 2: Χρήσεις νικελίου στη βιομηχανία [<http://www.larco.gr/el.nickel.php>]

Μεγάλες συγκεντρώσεις νικελίου σε νερά μπορεί να επιβραδύνουν την ανάπτυξη των αλγών ενώ παράλληλα μπορεί να παρεμποδίζουν τη φυσιολογική λειτουργία των μικροοργανισμών [<https://www.lenntech.com>]. Μερικά από τα προβλήματα υγείας που μπορεί να προκαλέσει στο νικέλιο στον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα εξής [WHO 2005; IARC 2018]:

- καρκίνο του πνεύμονα, της ρινικής κοιλότητας και του προστάτη
- χρόνια βρογχίτιδα
- άσθμα

- αλλεργικές αντιδράσεις στο δέρμα (κυρίως από κοσμήματα)
- καρδιακές παθήσεις
- αναπνευστική ανεπάρκεια κ.α..

Ο Διεθνής Οργανισμός Ερευνών για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer - IARC) έχει κατατάξει το νικέλιο στην Ομάδα 2Α όπου ανήκουν ουσίες οι οποίες είναι πιθανότατα καρκινογόνες για τον άνθρωπο, ενώ τις ενώσεις νικελίου (nickel compounds), στην Ομάδα 1, δηλαδή στις ουσίες που είναι καρκινογόνες για τον άνθρωπο.

2.1.4. Μόλυβδος (Lead – Pb)

Ο μόλυβδος απαντάται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις Pb^{+2} και Pb^{+4} , με τον Pb^{+4} να μην υφίσταται σε υδατικά διαλύματα. Ο μόλυβδος σε γενικές γραμμές έχει την τάση να σχηματίζει σταθερές ενώσεις με το πυρίτιο και το θείο. Για τον λόγο αυτό συναντάται συχνά σε ορυκτά και ιζηματογενή πετρώματα. Ο γαλινίτης αποτελεί το πλουσιότερο σε μόλυβδο ορυκτό, μετατρέποντάς το στην κύρια πηγή μολύβδου στη βιομηχανία. Άλλα κοινά ορυκτά που περιέχουν μόλυβδο είναι ο ψιμυθίτης, ο κερρουσίτης, ο κροκοίτης και ο αγγλεζίτης. Το γεγονός ότι ο μόλυβδος είναι ένα συστατικό αρκετών ορυκτών αποτελεί και τον κύριο τρόπο γηγενούς ρύπανσης, καθώς μπορεί να βρεθεί στα υπόγεια ύδατα εξαιτίας της έκπλυσής του από τα πετρώματα. Από την άλλη, ο μόλυβδος προσροφάται εύκολα από το έδαφος και από προσροφητικά υλικά λόγω του ότι αποτελεί ένα «μικρό» μόριο. Η ιδιότητα του αυτή συνδέεται άμεσα και με τη ρύπανση προερχόμενη από τον άνθρωπο, καθώς ανάλογα τις συνθήκες μπορεί να διευκολύνει ή να δυσκολέψει την απορρύπανση μιας περιοχής.

Πίνακας 8: Ιδιότητες μολύβδου

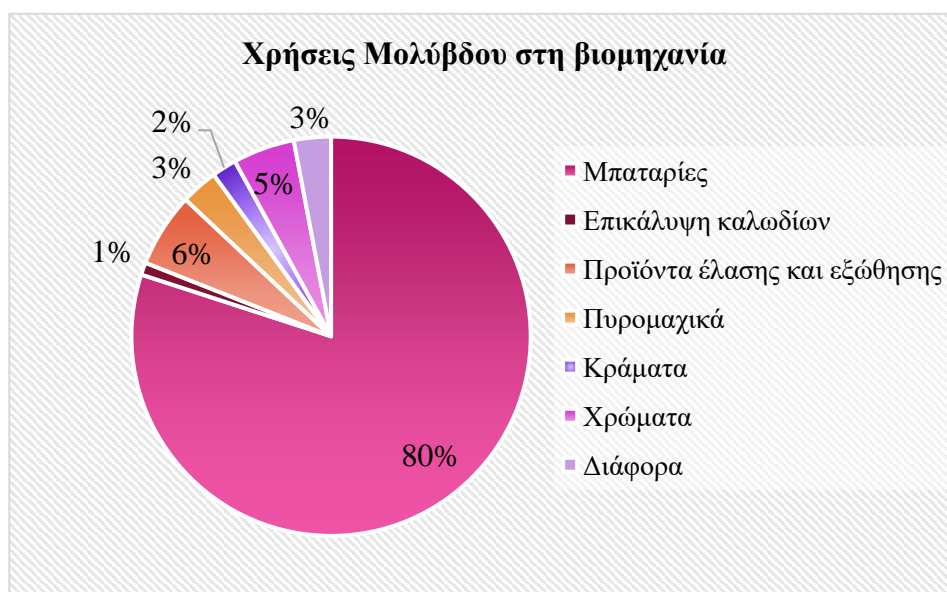
Ατομικός Αριθμός	82
Ατομική Μάζα	207.2 g/mol
Πυκνότητα (20°C)	11.34 g/cm ³
Σημείο Τήξεως	327.46 °C
Σημείο Βρασμού	1749 °C
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²

Στη βιομηχανία ο μόλυβδος χρησιμοποιείται στην παραγωγή μπαταριών, στην τυπογραφία, στα εκρηκτικά, στα πυροτεχνήματα, σε κάποια εντομοκτόνα, στα πετροχημικά, στην παραγωγή χρωμάτων, στα διυλιστήρια κ.α.. Όπως και το αρσενικό, έτσι και ο μόλυβδος περιέχεται στον καπνό των τσιγάρων. Έτσι, ο μόλυβδος εισέρχεται στον οργανισμό είτε διαμέσου του δέρματος είτε από το στόμα είτε μέσω της αναπνοής. Μερικές από τις αρνητικές επιδράσεις του μολύβδου στον οργανισμό είναι οι εξής [<https://www.lenntech.com>]:

- αναιμία
- αύξηση της πίεσης
- νεφρική ανεπάρκεια
- αποβολή
- εγκεφαλικές βλάβες
- μείωση της γονιμότητας στους άντρες

Επιπλέον, ο Pb^{+2} συμπεριφέρεται όπως το ασβέστιο, οδηγώντας τον οργανισμό στο να «μπερδευτεί». Για τον λόγο αυτό, υπάρχουν περιπτώσεις συσσώρευσης μολύβδου στα οστά, της

τάξης του 90%. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι βρέφη και παιδιά που έχουν εκτεθεί επανειλημμένως σε μόλυβδο ενδέχεται να παρουσιάσουν μειωμένη πνευματική και σωματική ανάπτυξη.



Σχήμα 3: Χρήσεις μόλυβδου στη βιομηχανία

Ο Διεθνής Οργανισμός Ερευνών για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer - IARC) έχει κατατάξει το μόλυβδο στην Ομάδα 2B όπου ανήκουν ουσίες οι οποίες είναι πιθανώς καρκινογόνες για τον άνθρωπο, τις ανόργανες ενώσεις μόλυβδου (inorganic lead compounds) στην Ομάδα 2A όπου ανήκουν ουσίες οι οποίες είναι πιθανότατα καρκινογόνες για τον άνθρωπο, ενώ τις οργανικές ενώσεις μόλυβδου (organic lead compounds) στην Ομάδα 3 όπου ανήκουν ουσίες οι οποίες είναι μη ταξινομημένες σχετικά με καρκινογένεση για τον άνθρωπο.

2.1.5. Ψευδάργυρος (Zinc – Zn)

Ο ψευδάργυρος απαντάται, συνήθως, στις οξειδωτικές καταστάσεις Zn^{+1} και Zn^{+2} , με τη δεύτερη να είναι σταθερότερη. Ο ψευδάργυρος συγκαταλέγεται στα μικροθρεπτικά, δηλαδή στα μέταλλα που είναι απαραίτητα για τη φυσιολογική λειτουργία των οργανισμών σε ορισμένες συγκεντρώσεις. Για τον λόγο αυτό, οι οριακές τιμές συγκέντρωσης (mg/kg) ψευδαργύρου στο έδαφος με βάση τη νομοθεσία (Οδηγία 86/278/ΕΕ) είναι υψηλότερες από τα άλλα μέταλλα. Μεταξύ άλλων ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητος για τη σωστή ανοσοποιητική λειτουργία και τη σύνθεση πρωτεϊνών και DNA. Βοηθάει σε σημαντικό βαθμό στην επούλωση τραυμάτων και είναι αναπόσπαστο στοιχείο κάποιων ενζυμικών αντιδράσεων. Τέλος, είναι απαραίτητος για την πνευματική και σωματική ανάπτυξη.

Πίνακας 9: Ιδιότητες Ψευδαργύρου

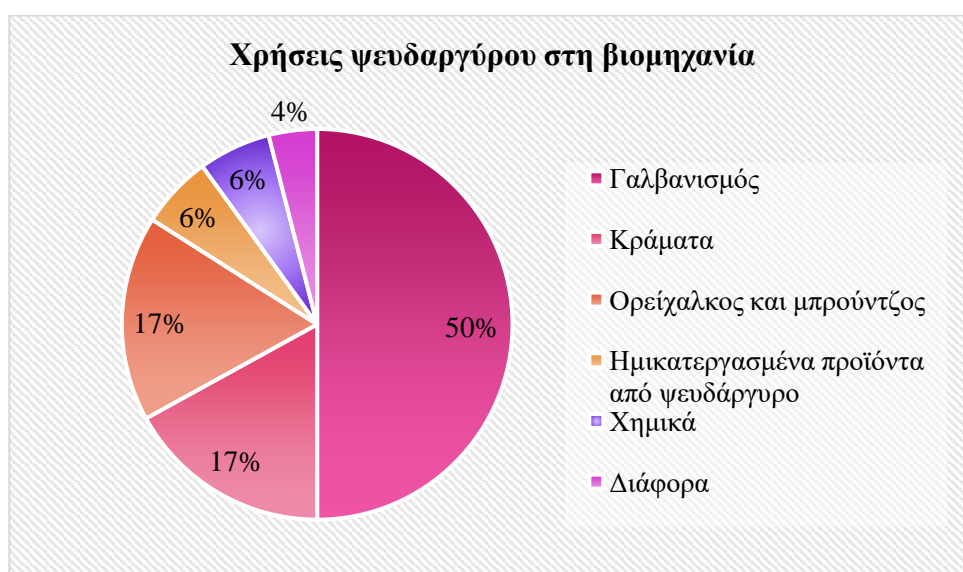
Ατομικός Αριθμός	30
Ατομική Μάζα	65.373 g/mol
Πυκνότητα (20°C)	7.14 g/cm ³
Σημείο Τήξεως	419.53°C
Σημείο Βρασμού	907°C
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

Η έκθεση ενός οργανισμού σε μεγάλες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μπορεί να προκαλέσει προβλήματα και να διαταράξει τις φυσιολογικές λειτουργίες του οργανισμού αυτού. Με άλλα λόγια,

η μακροχρόνια υπερβολική έκθεση σε ψευδάργυρο προκαλεί ένα είδος δηλητηρίασης στον οργανισμό το οποίο μπορεί να περιλαμβάνει:

- Ναυτία και έμετο
- Απώλεια της όρεξης
- Διάρροια
- Κοιλιακές κράμπες
- Πονοκέφαλους
- Μειωμένη ανοσολογική λειτουργία
- Μειωμένα επίπεδα καλής χοληστερόλης

Επιπλέον, η υπερβολική έκθεση ψευδαργύρου μπορεί να παρεμποδίσει την απορρόφηση άλλων θρεπτικών στοιχείων, όπως παραδείγματος χάριν του χαλκού και του σιδήρου. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει καθορίσει ως ανώτατο όριο ημερήσιας πρόσληψης ψευδαργύρου από νερό, τροφές και συμπληρώματα διατροφής τα 25mg.



Σχήμα 4: Χρήσεις ψευδαργύρου στη βιομηχανία

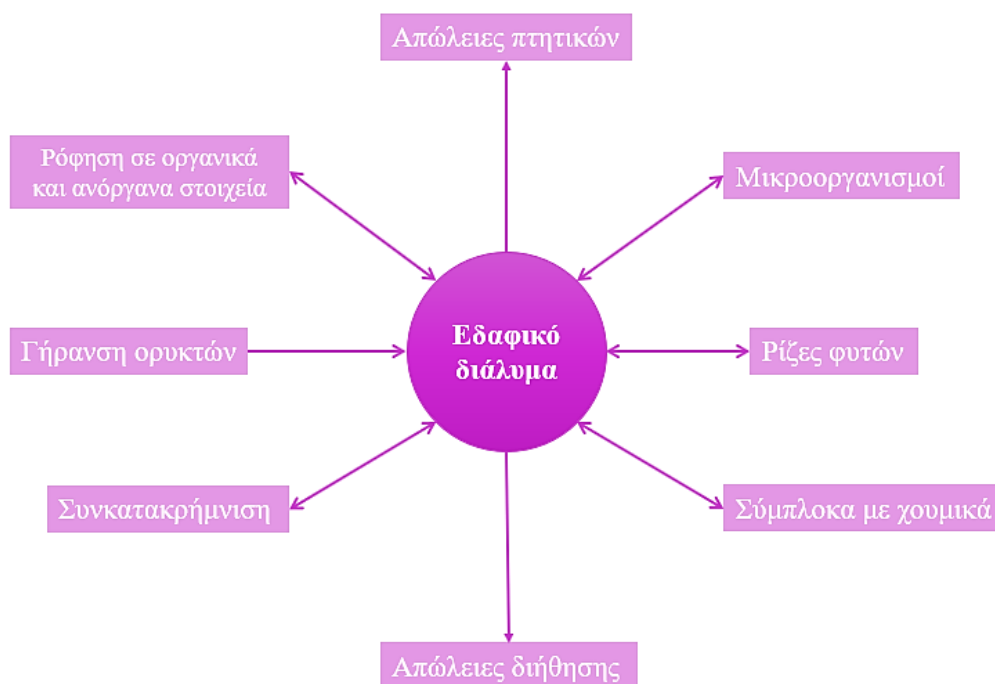
Στη βιομηχανία, η χρήση του ψευδαργύρου περιορίζεται σε λίγες αλλά σημαντικές εφαρμογές. Καθότι διαθέτει αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, χρησιμοποιείται ως επικάλυψη σε σίδηρο και χάλυβα (γαλβανισμός). Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδου σε μπαταρίες και ως έλασμα σε ψυγεία, υπολογιστές κ.α.. Αναμιγνύεται με άλλα μέταλλα δημιουργώντας ευρέως χρησιμοποιούμενα κράματα, όπως παραδείγματος χάριν τον μπρούντζο που αποτελεί συνδυασμό χαλκού και ψευδάργυρου. Άλλες χρήσεις του ψευδάργυρου στην βιομηχανία είναι λευκή χρωστική ουσία στα χρώματα και ως καταλύτης κατά την κατασκευή καουτσούκ. Έτσι ρύπανση του περιβάλλοντος από ψευδάργυρο θα μπορούσε κάλλιστα να προέρχεται από βιομηχανικές δραστηριότητες, από νερό προερχόμενο από διαβρωμένους γαλβανισμένους σωλήνες ή δοχεία καθώς επίσης και από οικιακά απόβλητα μιας και ο ψευδάργυρος, όντας απαραίτητο μικροθρεπτικό στοιχείο, εμπεριέχεται σε συμπληρώματα διατροφής.

2.3. Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων

Ο προσδιορισμός της βιοδιαθεσιμότητας ενός τοξικού μετάλλου είναι το πρωταρχικό βήμα για την εκτίμηση του κινδύνου από αυτό. Σύμφωνα με την EPA η βιοδιαθεσιμότητα (bioavailability) ορίζεται ως εξής: η έκταση στην οποία βιοπροσιτά μέταλλα μπορούν να απορροφηθούν μέσα ή πάνω και διαμέσου των μεμβρανών των οργανισμών, εκφρασμένο ως κλάσμα της συνολικής ποσότητας του μετάλλου στο οποίο ο οργανισμός εκτίθεται άμεσα -επιφάνεια ρόφησης- σε κάποιο συγκεκριμένο διάστημα και υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Πιο απλά, ως βιοδιαθέσιμο κλάσμα μετάλλου θεωρείται το ποσοστό του μετάλλου που μπορεί να ενσωματωθεί σε κάποιον οργανισμό. Η βιοδιαθεσιμότητα ενός τοξικού μετάλλου και ο κίνδυνος από την έκθεση σε αυτό, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις φυσικές, χημικές και βιολογικές συνθήκες κάτω από τις οποίες εκτίθεται ένας οργανισμός [Αθουσάκη 2009; Kim et al., 2015; Bolan et al., 2014]. Για παράδειγμα, ένα μέταλλο μπορεί να ροφηθεί από κάποιο πέτρωμα με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμο για πρόσληψη από τους οργανισμούς, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωσή του. Από την άλλη, το ίδιο μέταλλο σε μικρότερη συγκέντρωση αλλά σε διαφορετικές συνθήκες και σε μεγαλύτερη διαθεσιμότητα μπορεί να έχει δυσμενέστερες επιπτώσεις για τον άνθρωπο και το περιβάλλον [Αθουσάκη 2009]. Με άλλα λόγια, ένα μέταλλο σε μικρή συγκέντρωση, αλλά με μεγάλη βιοδιαθεσιμότητα είναι πιο επικίνδυνο από ένα μέταλλο σε μεγάλη συγκέντρωση, αλλά δεσμευμένο και μη διαθέσιμο.

Η βιοδιαθεσιμότητα μπορεί να θεωρηθεί ως μια δυναμική διεργασία, η οποία περιλαμβάνει τρία τμήματα [Kim et al., 2015]:

1. Περιβαλλοντική διαθεσιμότητα: η συνολική ποσότητα του μετάλλου στο έδαφος
2. Περιβαλλοντική βιοδιαθεσιμότητα: η ποσότητα του μετάλλου που μπορεί να διαλυθεί στο νερό και ως εκ τούτου να προσληφθεί από τα φυτά και τους οργανισμούς
3. Τοξικολογική βιοδιαθεσιμότητα: η ποσότητα του μετάλλου που μπορεί να συσσωρευτεί στα φυτά ή στους οργανισμούς



Σχήμα 5: Διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη των μετάλλων στο έδαφος [Πελλέρα, 2011]

Η εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας των τοξικών μετάλλων στα εδάφη δεν βοηθάει μόνο στον προσδιορισμό του επικείμενου κινδύνου, αλλά ταυτόχρονα αποτελεί έναν καθοριστικό παράγοντα

στην εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών [Bolan et al., 2014; US EPA 2007]. Παραδείγματος χάριν, αν η βιοδιαθεσιμότητα ενός μετάλλου είναι αυξημένη, και κατ' επέκταση και η κινητικότητά του, μπορεί να προσληφθεί ευκολότερα από τα φυτά (γεγονός που βρίσκει εφαρμογή στην φυτοεξυγίανση εδάφους (phytoremediation-phytoextraction)) ή απομακρύνεται ευκολότερα με το ξέπλυμα του χώματος διαμέσου της βροχής. Ταυτόχρονα, αυτό συνεπάγεται ότι εισέρχεται με μεγάλη ευκολία στην τροφική αλυσίδα. Αντίθετα, αν η βιοδιαθεσιμότητα είναι περιορισμένη και το μέταλλο παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα, τότε δεν εισέρχεται εύκολα στην τροφική αλυσίδα, και μπορεί να παραμείνει στο έδαφος. Συχνά χρησιμοποιούνται τεχνικές *in situ* (*in situ* remediation (immobilisation)) που μειώνουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων και την ικανότητά τους να προσληφθούν από φυτά ή να εισέλθουν στα υπόγεια νερά [Bolan et al., 2014].

Τα μέταλλα που υπάρχουν σε ένα εδαφικό διάλυμα χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, με τρεις υποκατηγορίες η κάθε μια:

Βιοδιαθέσιμα:

1. Διαλυμένα
2. Μη ροφημένα
3. Κινητά

Μη βιοδιαθέσιμα:

1. Συμπλοκοποιημένα με άλλα μόρια
2. Ροφημένα
3. Μη κινητά

Μερικές παράμετροι από τους οποίους εξαρτάται η βιοδιαθεσιμότητα είναι οι εξής [Kim et al., 2015; Bolan et al., 2014]:

- ο Κοκκομετρία εδάφους
- ο Περιεκτικότητα εδάφους σε οργανικά συστατικά
- ο pH
- ο Οξειδοαναγωγικό δυναμικό
- ο Ύπαρξη και δραστηριότητα μικροοργανισμών
- ο Θερμοκρασία κ.α.

Η εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας γίνεται πιο συνθέτη, όταν ληφθεί υπόψη η αλληλεπίδραση και η αλληλοσυσχέτιση των παραπάνω παραμέτρων, οι οποίες μάλιστα έχουν και εποχιακές διακυμάνσεις [Αθουσάκη 2009].

Πίνακας 10: Τυπικές συγκεντρώσεις (μg/L) τοξικών μετάλλων σε εδάφη που θεωρούνται ελαφρώς ή καθόλου ρυπασμένα [Kim et al. 2015].

Μέταλλο	Συγκέντρωση στους πόρους (μg/L)	
	Όξινο δασικό έδαφος	Καλλιεργούμενο έδαφος
Cd	1-25	<0.1-3
Cr	2-20	<1-15
Ni	5-30	1-30
Cu	1-50	3-60
Pb	2-100	<1-50
Zn	80-2000	10-400

Συνοπτικά, ένα μέταλλο με μεγάλη βιοδιαθεσιμότητα αποτελεί μεγαλύτερο κίνδυνο από ένα άλλο με μικρότερη, καθώς εισέρχεται ευκολότερα στους υπόγειους υδροφορείς και στα φυτά, και κατά συνέπεια στην τροφική αλυσίδα. Αντίθετα, ένα μέταλλο με χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα δεν αποτελεί κίνδυνο, καθώς μπορεί να παραμείνει ακόμα και ακίνητο στο σημείο της εναπόθεσης, και έτσι, να μην μπορεί να προσληφθεί από τους οργανισμούς.

2.3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα εδάφη

2.3.1.1. Χημικές διεργασίες

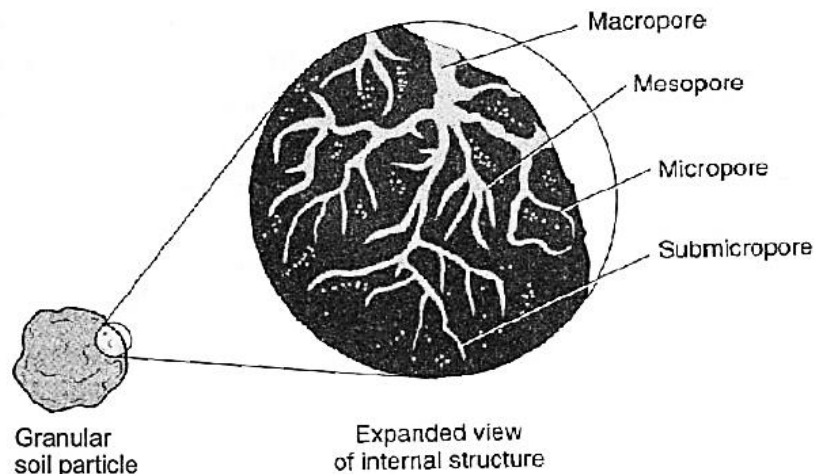
Ρόφηση (Sorption)

Η ρόφηση μπορεί να λάβει χώρα με τους παρακάτω τρόπους:

➤ Προσρόφηση (Adsorption)

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία λαμβάνει προσκόλληση ατόμων, ιόντων ή μορίων ενός αερίου, υγρού ή διαλυμένου στερεού σε μία επιφάνεια. Διακρίνεται σε:

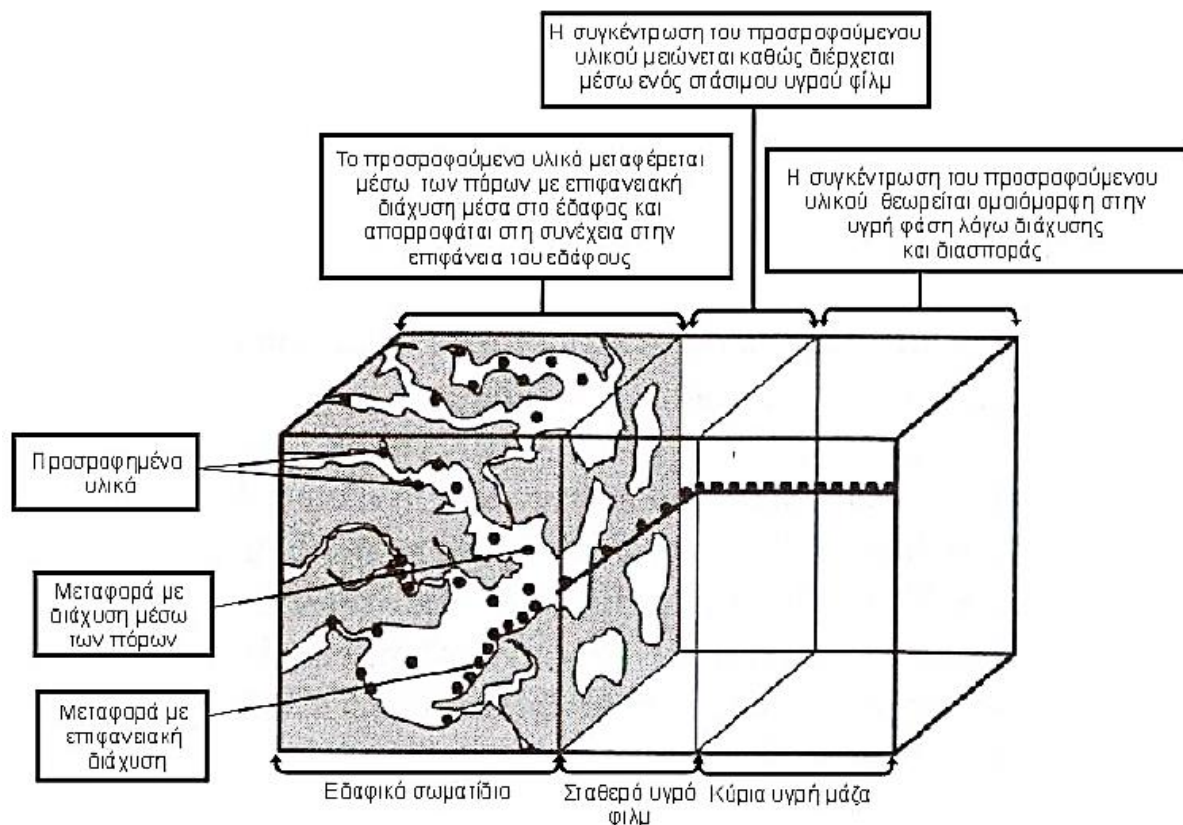
- Φυσική Προσρόφηση: Βασίζεται σε ασθενείς ελκτικές δυνάμεις Van der Waals ή παρόμοιες ηλεκτροστατικές δυνάμεις, οι οποίες είναι αναστρέψιμες. Οι Yang et al. (2019a) αναφέρουν χαρακτηριστικά ότι η φυσική προσρόφηση στα ανθρακώδη υλικά (όπως το βιοεξανθράκωμα) βασίζεται στη διάχυση των μετάλλων στους πόρους του υλικού και στην εναπόθεσή τους στην επιφάνεια του υλικού χωρίς τη δημιουργία χημικών δεσμών.
- Ηλεκτροστατική έλξη ιόντων: Οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων. Πιο απλά, τα ιόντα μιας ουσίας έλκονται από αντίθετα φορτισμένη επιφάνεια. Συγκριτικά με τη φυσική προσρόφηση, είναι δυσκολότερα αναστρέψιμη λόγω της φύσης των σχηματιζόμενων δεσμών.
- Ιοντοανταλλαγή: Προκαλείται από την ύπαρξη λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο στην επιφάνεια των υλικών [Li et al., 2017; Yang et al., 2019a].



Εικόνα 2: Θέσεις προσρόφησης σε σωματίδιο εδάφους [Κοκκινάκη 2005]

Η ιοντοανταλλαγή μειώνει την έκπλυση των μικροθρεπτικών κατιόντων όπως τα Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{2+} και Na^{2+} από το έδαφος και αυτομάτως τα κρατάει διαθέσιμα για την ανάπτυξη των φυτών. Η ιδιότητα ενός υλικού, όπως το έδαφος ή το βιοεξανθράκωμα, που αντικατοπτρίζει το μέτρο του βαθμού δέσμευσης κατιόντων στο έδαφος ονομάζεται ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ή κατιοενταλλακτική ικανότητα (αναλύεται περαιτέρω στο υποκεφάλαιο «2.3.1.7. Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (ion-exchange capacity)»).

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3, η προσρόφηση σε ένα εδαφικό σωματίδιο μπορεί να λάβει χώρα (εκτός από την επιφάνεια του σωματιδίου) στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους του εδαφικού σωματιδίου. Βέβαια, τα μέταλλα σε ένα εδαφικό διάλυμα μπορούν να προσροφηθούν και στην επιφάνεια μικροοργανισμών που υπάρχουν σε αυτό, όπως θα αναλυθεί περαιτέρω στο υποκεφάλαιο «2.3.1.9. Μικροοργανισμοί του εδάφους».



Εικόνα 3: Διαδικασία προσρόφησης σε εδαφικό σωματίδιο [Κοκκινάκη 2005]

➤ Απορρόφηση (Absorption)

Κατά την απορρόφηση, μια ουσία ενσωματώνεται στη δομή ενός άλλου σωματιδίου. Σχετικά με τα μέταλλα, η απορρόφηση συνήθως αναφέρεται στα ριζικά συστήματα, τη φυτομάζα και τους μικροοργανισμούς και όχι τόσο στο έδαφος καθαυτό. Κατά κύριο λόγο, τα μέταλλα προσροφώνται στα εδαφικά σωματίδια και απορροφούνται από τα φυτά, όσον αφορά δε στους μικροοργανισμούς, λαμβάνουν χώρα και οι δυο διεργασίες, όπως θα αναλυθεί περαιτέρω στο υποκεφάλαιο «2.3.1.8. Μικροοργανισμοί του εδάφους».

➤ Επιφανειακή Κατακρήμνιση (Surface precipitation)

Σε κάθε μέταλλο αντιστοιχεί μια σταθερά διαλυτότητας (K_{sp}). Στην τιμή αυτή υπάρχει δυναμική ισορροπία μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης. Στην ουσία, η K_{sp} εκφράζει τον βαθμό στον οποίο ένα μέταλλο διαλύεται σε ένα διάλυμα. Για τιμές μεγαλύτερες της K_{sp} πραγματοποιείται κατακρήμνιση του μετάλλου [Pachana et al., 2010]. Τα μέταλλα μπορούν να κατακρημνιστούν στην επιφάνεια των ορυκτών του εδάφους υπό την μορφή αδιάλυτων στερεών. Σε αυτή τη μορφή τα μέταλλα δεν είναι κινητά και διαθέσιμα για έκπλυση ή ρόφηση. Ο σχηματισμός αδιάλυτων στερεών ενός μετάλλου στην επιφάνεια ενός ορυκτού μπορεί να λάβει χώρα μόνο όταν το μέταλλο μπορεί να αντικαταστήσει στοιχεία του ορυκτού. Για παράδειγμα το Cd μπορεί να αντικαταστήσει το Ca στην επιφάνεια ανθρακικού άλατος ασβεστίου (ασβεστίτης). Σύμφωνα με τους Yang et al. (2019a) η κατακρήμνιση μετάλλων στην επιφάνεια των ανθρακωδών υλικών εμφανίζει ταχύτερη κινητική από ό,τι οι υπόλοιποι μηχανισμοί προσρόφησης. Επιπλέον, αναφέρουν ότι οι λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας επηρεάζουν έμμεσα την επιφανειακή κατακρήμνιση. Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι σταθερές K_{sp} στους 25°C για διάφορα μέταλλα.

Πίνακας 11: Τυπικές σταθερές K_{sp} διαφόρων μετάλλων στους 25°C [Sawyer et al. 2003]

Εξίσωση Ισορροπίας	K _{sp} (25°C)	Εξίσωση Ισορροπίας	K _{sp} (25°C)
MgCO ₃ (s) ↔ Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	4x10 ⁻⁵	Al(OH) ₃ (s) ↔ Al ³⁺ + 3OH ⁻	1x10 ⁻³²
Mg(OH) ₂ (s) ↔ Mg ²⁺ + 2OH ⁻	9x10 ⁻¹²	Fe(OH) ₃ (s) ↔ Fe ³⁺ + 3OH ⁻	6x10 ⁻³⁸
CaCO ₃ (s) ↔ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	5x10 ⁻⁹	Fe(OH) ₂ (s) ↔ Fe ²⁺ + 2OH ⁻	5x10 ⁻¹⁵
Ca(OH) ₂ (s) ↔ Ca ²⁺ + 2OH ⁻	8x10 ⁻⁶	Mn(OH) ₃ (s) ↔ Mn ³⁺ + 3OH ⁻	1x10 ⁻³⁶
CaCO ₄ (s) ↔ Ca ²⁺ + CO ₄ ²⁻	2x10 ⁻⁵	Mn(OH) ₂ (s) ↔ Mn ²⁺ + 2OH ⁻	8x10 ⁻¹⁴
Cu(OH) ₂ (s) ↔ Cu ²⁺ + 2OH ⁻	2x10 ⁻¹⁹	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s) ↔ 3Ca ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻	1x10 ⁻²⁷
Zn(OH) ₂ (s) ↔ Zn ²⁺ + 2OH ⁻	8x10 ⁻¹⁸	CaHPO ₄ (s) ↔ Ca ²⁺ + HPO ₄ ²⁻	3x10 ⁻⁷
Ni(OH) ₂ (s) ↔ Ni ²⁺ + 2OH ⁻	2x10 ⁻¹⁶	CaF ₂ (s) ↔ Ca ²⁺ + 2F ⁻	3x10 ⁻¹¹
Pb(OH) ₂ (s) ↔ Pb ²⁺ + 2OH ⁻	2.5x10 ⁻¹⁶	AgCl(s) ↔ Ag ⁺ + Cl ⁻	3x10 ⁻¹⁰
Cd(OH) ₂ (s) ↔ Cd ²⁺ + 2OH ⁻	2x10 ⁻¹⁴	Ag ₂ CO ₃ (s) ↔ 2Ag ⁺ + CO ₃ ²⁻	8.5x10 ⁻¹²
Cr(OH) ₃ (s) ↔ Cr ³⁺ + 3OH ⁻	6x10 ⁻³¹	BaSO ₄ (s) ↔ Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻	1x10 ⁻¹⁰

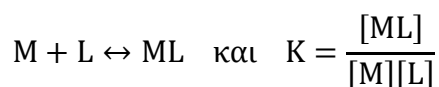
Εκρόφηση (Desorption)

Η προσρόφηση σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αναστρέψιμη, καθώς ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν η ισορροπία μπορεί να μετατοπιστεί [Ντούλα 2004]. Τα προσροφημένα μέταλλα είναι δυνατόν να εκροφηθούν και να διαλυθούν στην υδατική φάση, κυρίως όταν είναι προσροφημένα σε επιφανειακές θέσεις εδαφικών σωματιδίων που είναι προσβάσιμες σε άλλα κατιόντα του εδαφικού διαλύματος. Όσον αφορά στα μέταλλα που είναι ροφημένα σε ορυκτά, ο βαθμός εκρόφησης των μετάλλων εξαρτάται από τις ιδιότητες των ορυκτών και από το κατά πόσο ισχυρή είναι ρόφηση. Βέβαια υπάρχουν μέταλλα τα οποία ροφώνται δύσκολα στα ορυκτά, αλλά από την άλλη εκροφόνται εύκολα [Ντούλα 2004]. Η εκρόφηση λοιπόν, όπως και η ρόφηση, είναι μια διεργασία που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες τόσο φυσικούς όσο και χημικούς, όπως το pH, η θερμοκρασία, η κοκκομετρία, οι φυσικοχημικές ιδιότητες και το είδος του εδάφους.

Συμπλοκοποίηση (Complexation)

Οι οργανικές χουμικές ενώσεις, όπως τα χουμικά (humic) και φουλβικά οξέα (fulvic acids), μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με τα μέταλλα επηρεάζοντας έτσι την κινητικότητά τους. Τα οξέα αυτά είναι οργανικά μακρομόρια, τα οποία μπορούν να δεσμεύουν μέταλλα στις καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες τους (δημιουργία συμπλόκων). Η συμπεριφορά των χουμικών οξέων εξαρτάται από το pH του εδαφικού διαλύματος, ενώ η συμπεριφορά των φουλβικών οξέων είναι ανεξάρτητη του pH, καθώς είναι υδατοδιαλυτά σε όλο το του εύρος [Αθανασιάδης 2013].

Ο σχηματισμός συμπλόκων μπορεί να γραφεί ως εξής:



όπου, M το μεταλλικό ιόν και L ο υποκατάστατης (ligand).

Επίσης, στα ανθρακώδη υλικά όπως το βιοεξανθράκωμα, μπορούν να δημιουργηθούν σύμπλοκα μεταξύ των ιόντων μετάλλων και των λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται στις επιφάνειες των υλικών [Mia et al., 2017; Yang et al., 2019a]. Οι Mohan et al. (2007) και οι Li et al. (2017) διαπιστώνουν την δημιουργία δεσμών στην επιφάνεια βιοεξανθρακωμάτων μέσω της συμπλοκοποίησης ιόντων μετάλλων με φαινολικές, καρβοξυλικές και άλλες λειτουργικές ομάδες.

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι συντελεστές σταθερότητας (logK) συμπλόκων μετάλλων με φουλβικά και χουμικά οξέα για διάφορες τιμές pH.

Πίνακας 12: Συντελεστές σταθερότητας (logK) συμπλόκων μετάλλων με φουλβικά και χουμικά οξέα για διάφορες τιμές pH [Kim et al., 2015]

Οργανική Ουσία	pH	Συντελεστές σταθερότητας (logK)
Φουλβικά Οξέα	3	$\text{Zn}^{2+} (2.3) < \text{Pb}^{2+} (2.6) < \text{Ni}^{2+} (3.2) < \text{Cu}^{2+} (3.3)$
	3.5	$\text{Zn}^{2+} (1.7) < \text{Pb}^{2+} (3.1) < \text{Ni}^{2+} (3.5) < \text{Cu}^{2+} (5.8)$
	5	$\text{Zn}^{2+} (2.3) < \text{Ni}^{2+} (4.1) < \text{Pb}^{2+} (6.2) < \text{Cu}^{2+} (8.7)$
Χουμικά οξέα	3.5	$\text{Zn}^{2+} (2.7) < \text{Cd}^{2+} (2.8) < \text{Ni}^{2+} (3.2) < \text{Pb}^{2+} (3.7) < \text{Cu}^{2+} (5.3)$
	5	$\text{Cd}^{2+} (6.3) < \text{Pb}^{2+} (8.4) < \text{Cu}^{2+} (8.7)$
	—	$\text{Cd}^{2+} (6.9) < \text{Pb}^{2+} (8.7) < \text{Cu}^{2+} (8.9)$
	5.8	$\text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cr}^{3+}$
	7	$\text{Cd}^{2+} (8.9) < \text{Ni}^{2+} (9.6) < \text{Zn}^{2+} (10.3) < \text{Cu}^{2+} (12.3)$

2.3.1.2. Ηλεκτρικό φορτίο μετάλλου

Το ηλεκτρικό φορτίο ενός μετάλλου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη βιοδιαθεσιμότητά του, καθώς είναι ένας από τους κυριότερους παράγοντες επιρροής της ρόφησής του. Συνήθως τα μέταλλα εμφανίζονται ως κατιόντα (παρουσιάζουν δηλαδή θετικό φορτίο) και έλκονται από αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Αντίστοιχα τα ανιόντα μετάλλων έλκονται από θετικά φορτισμένες επιφάνειες. Συχνό φαινόμενο αποτελεί η ρόφηση ανιόντων μετάλλων σε αρνητικά φορτισμένα σωματίδια εδάφους μέσω της γεφύρωσης με δισθενή κατιόντα, όπως Ca^{2+} ή Mg^{2+} [Αθουσάκη 2009].

2.3.1.3. Κοκκομετρία εδάφους

Η κατανομή του μεγέθους των εδαφικών σωματιδίων επηρεάζει την κινητικότητα των μετάλλων ως εξής: τα λεπτόκοκκα σωματίδια ($<100 \mu\text{m}$) έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια συγκριτικά με τα χονδρόκοκκα, γεγονός που συνεπάγεται ότι διαθέτουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα μετάλλων [John & Leventhal, 1995; Fijałkowski et al., 2012]. Έτσι τα αργιλώδη εδάφη διαθέτουν υψηλή ικανότητα ρόφησης μετάλλων [Pachana et al., 2010; Fijałkowski et al., 2012; Kim et al., 2015; Τσιακάλη 2016]. Η κατάταξη των κατιόντων μετάλλων με βάση την έλξη αυτών από τα αργιλικά εδάφη είναι η εξής: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ [Fijałkowski et al., 2012].

2.3.1.4. Ορυκτολογική σύσταση

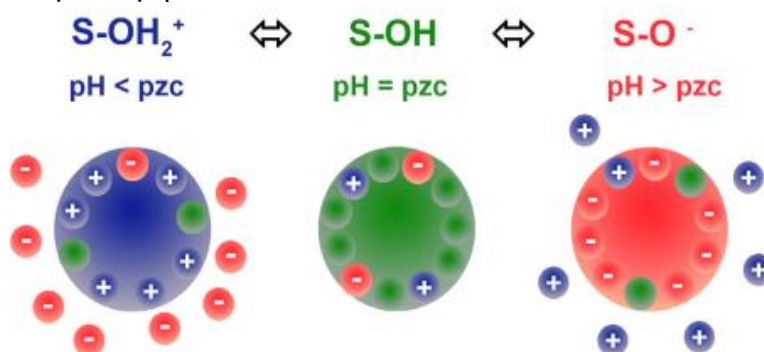
Η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ορυκτολογική σύσταση του εδάφους, στο οποίο εμπεριέχονται, καθώς ο τύπος των ορυκτών επηρεάζει την ειδική επιφάνεια τους εδάφους και την κοκκομετρία. Για παράδειγμα, τα αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα μετάλλων από ό,τι οι αλκαλικές γαίες [Μπουρλίβα 2013]. Επίσης, η παρουσία οξειδίων Fe, Al και Mn επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων, καθώς υπάρχει η γενικότερη τάση προσρόφησης μετάλλων σε αυτά, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που διαθέτουν [Pachana et al., 2010; Fijałkowski et al., 2012; Kim et al., 2015; Τσιακάλη 2016]. Μακροπρόθεσμα η γήρανση των ορυκτών σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές συνθήκες συμβάλλουν στον εμπλουτισμό του εδάφους με βαρέα μέταλλα.

2.3.1.5. pH

Γνωρίζοντας το pH ενός εδαφικού διαλύματος είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η διαλυτότητα ενός μετάλλου και η έκταση ρόφησής του στα εδαφικά σωματίδια [Kim et al. 2015]. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να γίνει εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας και της κινητικότητάς του [US EPA 2012; Kim et al. 2015]. Σε υψηλές τιμές pH τα περισσότερα μέταλλα παρουσιάζονται κυρίως ως αδιάλυτα σύμπλοκα, τα οποία έχουν την τάση να κατακρημνίζονται, ενώ σε χαμηλές τιμές pH εμφανίζονται συνηθέστερα με τη μορφή ελεύθερων ιόντων. Επιπλέον, σε χαμηλά pH υπάρχει μεγάλη ποσότητα ιόντων H^+ , τα οποία ανταγωνίζονται τα ιόντα των μετάλλων και τα παρεμποδίζουν από το να ροφηθούν στο έδαφος ή σε άλλο υλικό, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τη βιοδιαθεσιμότητά τους [Kim et al., 2015; Yang et al., 2019a; Mourgela et al., 2020].

Το φορτίο της επιφάνειας ενός σωματιδίου καθορίζεται από το pH του διαλύματος. Το pH όπου η επιφάνεια του σωματιδίου εμφανίζει συνολικό φορτίο μηδέν ονομάζεται Σημείο Μηδενικού Φορτίου (point of zero charge pH_{PZC}). Σε pH μεγαλύτερο από το pH_{PZC} η επιφάνεια του υλικού είναι αρνητικά φορτισμένη και έλκει κατιόντα, ενώ σε pH μικρότερο από το pH_{PZC} , η επιφάνεια του υλικού είναι θετικά φορτισμένη και έλκει ανιόντα. Έτσι, σε χαμηλά pH η βιοδιαθεσιμότητα των κατιόντων μετάλλων εμφανίζεται μεγαλύτερη για τρεις λόγους:

1. τα μέταλλα βρίσκονται διαλυμένα (κατά συνέπεια πιο ευκίνητα),
2. η ρόφησή τους στα εδαφικά σωματίδια παρεμποδίζεται λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ανταγωνιστικών ιόντων H^+ και
3. στην περίπτωση που το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από το pH_{PZC} , του προσροφητικού υλικού, η επιφάνεια των σωματιδίων του υλικού είναι θετικά φορτισμένη με αποτέλεσμα να μην ελκύει κατιόντα.

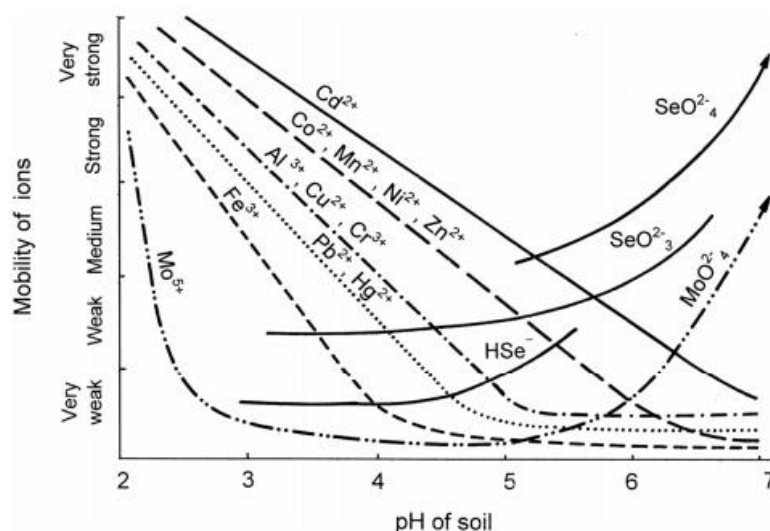


Εικόνα 4: Εξάρτηση του επιφανειακού φορτίου ενός σωματιδίου από το pH και το pH_{PZC}

Όλα όσο αναφέρονται παραπάνω ισχύουν για την πλειοψηφία των μετάλλων, καθώς από αυτά εξαιρούνται τα:

- ο αρσενικό (As),
- ο μολυβδαίνιο (Mo),
- ο σελήνιο (Se) και
- ο κάποιες μορφές του (Cr)

Έχει παρατηρηθεί ότι τα παραπάνω μέταλλα είναι πιο ευκίνητα σε ουδέτερες ή ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες [Τσιακάλη 2016; Beesley et al., 2010; Namgay et al., 2010; Beesley et al., 2013].



Σχήμα 6: Κινητικότητα διαφόρων μετάλλων συναρτήσει του εδαφικού pH [Kabata & Pendias, 2001].

2.3.1.6. Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Redox potential)

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό εξαρτάται από την περιεχόμενη υγρασία του εδάφους και διαχωρίζεται σε δύο συνθήκες:

- Οξειδωτικές ή αερόβιες συνθήκες (oxidizing conditions) (+800 μέχρι 0 mV): επικρατούν στα καλά αεριζόμενα εδάφη [Τσιακάλη 2016]. Σύμφωνα με τους Calmano et al. (1993) και τους Jackson et al. (1993), σε αυτές τις συνθήκες η κινητικότητα των μετάλλων εμφανίζεται σε γενικές γραμμές αυξημένη, κάτι που επαλήθευσαν με τα πειράματα τους οι De Jonge et al. (2012).
- Αναγωγικές συνθήκες (reducing conditions) (0 έως -400 mV): επικρατούν σε ιζήματα ή κορεσμένα εδάφη (πλημμυρισμένα), όπου η κινητικότητα των μετάλλων είναι περιορισμένη και η βιοδιαθεσιμότητα χαμηλή λόγω του σχηματισμού σουλφιδίων μετάλλων/θειούχων ορυκτών μέσω της ένωσης των μετάλλων με S_2 [John & Leventhal, 1995; Τσιακάλη 2016]. Τα σχηματιζόμενα σουλφίδια είναι κατά κύριο λόγο αδιάλυτα, και για να διαλυτοποιηθούν πρέπει να υπάρξει κάποια αλλαγή στις επικρατούσες συνθήκες. Εξαιρέση αποτελούν τα Mn και Fe, τα οποία σε αναερόβιες συνθήκες είναι ευδιάλυτα [Τσιακάλη 2016].

Πίνακας 13: Κινητικότητα διαφόρων μετάλλων ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες [Kabata & Pendias, 2001]

Κινητικότητα	Περιβαλλοντικές συνθήκες	Μέταλλα
Υψηλή	Οξειδωτικές και όξινες	B, Br, I
	Ουδέτερες ή βασικές	B, Br, I, F, Li, Mo, Re, Se, U, V, W, Zn
	Αναγωγικές	B, Br, I
Μεσαία	Οξειδωτικές και όξινες	Li, Cs, Mo, Ra, Rb, Se, Sr, F, Cd, Hg, Cu, Ag, Zn
	Όξινες	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Hg, Ni
	Αναγωγικές	As, Ba, Cd, Co, Cr, F, Fe, Ge, Li, Mn, Nd, Sb, Sn, Sr, Tl, U, V
Χαμηλή	Οξειδωτικές και όξινες	Ba, Be, Bi, Cs, Fe, Ga, Ge, La, Li, Rb, Si, Th, Ti, Y
	Ουδέτερες ή βασικές	Ba, Be, Bi, Co, Cu, Ge, Hf, Mn, Ni, Pb, Si, Ta, Te, Zr
	Οξειδωτικές και όξινες	Al, Au, Cr, Fe, Ga, Os, Pt, Rh, Ru, Sc, Sn, Ta, Te, Th, Ti, Y, Zr
Πολύ χαμηλή	Ουδέτερες ή βασικές	Ag, Al, Au, Cu, Co, Fe, Ga, Ni, Th, Ti, Y, Zr
	Αναγωγικές	Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cs, Ge, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Re, Se, Te, Th, Ti, U, V, Zn, Zr

2.3.1.7. Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (ion-exchange capacity)

Η ανταλλαγή ιόντων κατατάσσεται στους διάφορους τύπους ρόφησης. Εξαρτάται από τις λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των υλικών και το μέγεθος των πόρων [Yang et al., 2019]. Από τη στιγμή που τα ιόντα μπορούν να είναι φορτισμένα είτε θετικά είτε αρνητικά, η ιοντοανταλλαγή διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, την ανταλλαγή κατιόντων και την ανταλλαγή ανιόντων.

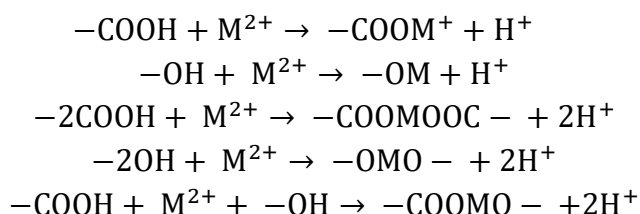
Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation exchange capacity – CEC)

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους ή του βιοεξανθρακώματος αποτελεί μέτρο του βαθμού δέσμευσης κατιόντων. Η CEC αποτελεί μια πολύ σημαντική ιδιότητα του εδάφους, καθώς η πλειοψηφία των θρεπτικών συστατικών βρίσκονται υπό τη μορφή κατιόντων. Μερικοί από τους παράγοντες που καθορίζουν την CEC ενός εδάφους είναι η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και άργιλο, η ιοντική ισχύ και το pH. Οι τυπικές τιμές CEC για διάφορα εδάφη παρουσιάζονται στον Πίνακα 14.

Πίνακας 14: Τυπικές τιμές CEC για διάφορα εδάφη [Hillel & Hatfield, 2005]

Τύπος εδάφους	CEC (meq/100g soil ή cmol/kg)
Άμμος (χαμηλή οργ. ύλη)	3-5
Άμμος (υψηλή οργ. ύλη)	10-20
Πηλώδη εδάφη	10-15
Ιλυοπηλώδη εδάφη	15-25
Αργιλώδη και αργιλοπηλώδη εδάφη	20-30
Οργανικά εδάφη	50-100

Το pH είναι πολύ σημαντικός παράγοντας επιρροής της CEC, καθώς σε χαμηλά pH υπάρχει μεγαλύτερη διαθεσιμότητα H^+ που είναι ισχυρά ανταγωνιστικά και παρεμποδίζουν την προσρόφηση των κατιόντων μετάλλων [Kim et al., 2015; Yang et al., 2019a]. Η ανταλλαγή κατιόντων λαμβάνει χώρα συνήθως μεταξύ των κατιοντικών μετάλλων (M^{2+}) και των H^+ των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο. Οι Yang et al. (2019a) παρουσιάζουν τους παρακάτω μηχανισμούς αντικαταστάσεων:

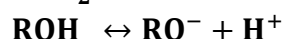
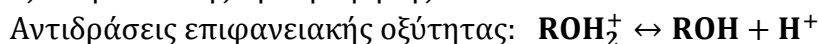
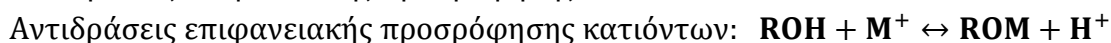


Ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων (Anion exchange capacity – AEC)

Η ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων του εδάφους ή του βιοεξανθρακώματος αποτελεί μέτρο του βαθμού δέσμευσης ανιόντων. Κατά κύριο λόγο η AEC είναι μικρότερη από την CEC, είναι εξίσου όμως σημαντική, καθώς μας δίνει πληροφορίες χρήσιμες όχι μόνο για τη θρέψη των φυτών, αλλά και για την ρύπανση. Όπως και η CEC, η AEC εξαρτάται από παράγοντες όπως το pH, η περιεκτικότητα σε άργιλο και οργανική ουσία κ.α. [Hillel & Hatfield, 2005].

2.3.1.8. Οργανική ύλη

Η οργανική ύλη του εδάφους αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό από τα χουμικά (humic) και φουλβικά οξέα (fulvic acids) [Κοκκινάκη 2005; Kim et al., 2015]. Τα μέταλλα σχηματίζουν σύμπλοκα με τις καρβοξυλικές ή τις φαινολικές ομάδες της οργανικής ύλης του εδάφους ή «απελευθερώνονται» από αυτήν με τις εξής αντιδράσεις [Κοκκινάκη 2005]:



Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικά συστατικά, τόσο μειώνεται η απορρόφηση των μετάλλων από τα φυτά [Fijałkowski et al., 2012]. Με αποδόμηση της οργανικής ύλης ή αλλαγή των συνθηκών του εδάφους (π.χ. pH), τα προσροφημένα σε αυτή μέταλλα γίνονται πάλι διαθέσιμα στην εδαφική μήτρα. Στον Πίνακα 15 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων και των χημικών χαρακτηριστικών του εδάφους (US EPA, 2007).

Πίνακας 15: Βιοδιαθεσιμότητα μετάλλων στο έδαφος σε σχέση με το εδαφικό pH και την περιεκτικότητα σε οργανική ύλη [US EPA, 2007; Fairbrother et al. 2007]

		Περιεκτικότητα εδάφους σε οργανική ύλη			
		Εδαφικό pH	< 2%	2 ≤ 6%	6 – 10%
Κατιόντα Μετάλλων	4 < pH < 5.5	Πολύ υψηλή	Υψηλή	Μεσαία	
	5.5 < pH< 7	Υψηλή	Μεσαία	Χαμηλή	
	7 < pH< 8.5	Μεσαία	Χαμηλή	Πολύ χαμηλή	
Ανιόντα Μετάλλων	4 < pH < 5.5	Μεσαία	Χαμηλή	Πολύ χαμηλή	
	5.5 < pH< 7	Υψηλή	Μεσαία	Χαμηλή	
	7 < pH < 8.5	Πολύ υψηλή	Υψηλή	Μεσαία	

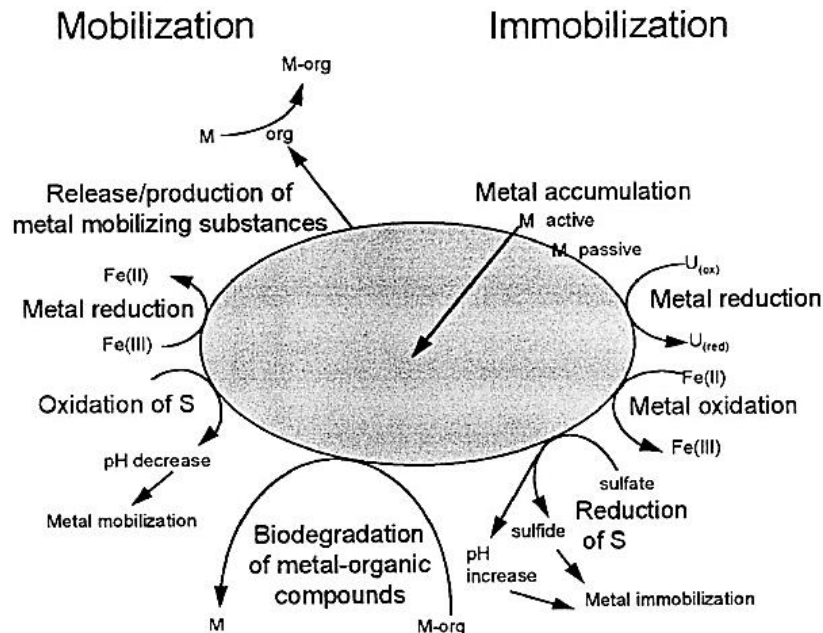
2.3.1.9. Μικροοργανισμοί του εδάφους

Υπάρχουν μικροοργανισμοί που έχουν την ικανότητα πρόσληψης και αδρανοποίησης μετάλλων, καθώς διαθέτουν κατάλληλους μηχανισμούς. Το φαινόμενο της πρόσληψης ονομάζεται βιορόφηση. Οι τύποι βιορόφησης μετάλλων από τους μικροοργανισμούς είναι οι εξής [Αγιατζίνη 2004; Chakraborty et al., 2017]:

1. προσρόφηση των μετάλλων πάνω στα κυτταρικά τοιχώματα
2. εσωκυτταρική δέσμευση (απορρόφηση)
3. δέσμευση από εξωκυτταρικά προϊόντα, όπως πολυσακχαρίδια, χρωστικές ουσίες, βιοπολυμερή κ.α.

Η επίδραση των μικροοργανισμών στη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων μπορεί να είναι άμεση ή έμμεση. Άμεση, καθώς μπορούν να μειώσουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων μέσω της ρόφησης τους [Fijałkowski et al., 2012; Chakraborty et al., 2017] και έμμεση λόγω της μεταβολής ιδιοτήτων του εδάφους, όπως το pH. Επιπλέον, επηρεάζουν τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο εδαφικό διάλυμα. Οι μεταβολές αυτές και οι επικρατούσες συνθήκες στο εδαφικό διάλυμα είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τη χημική συμπεριφορά των μετάλλων, όπως αναλύεται στις παραγράφους 2.3.1.5., 2.3.1.6., 2.3.1.12..

Άλλοι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην αλληλεπίδραση μετάλλων και μικροοργανισμών είναι η αναγωγή ή οξείδωση ενός μετάλλου σε μια λιγότερο τοξική ή κινητή μορφή (π.χ. αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III) ή οξείδωση Fe(II) σε Fe(III)) και η συμπλοκοποίηση με $-COOH$, $-SH$, $-NH_2$, $-OH$, ομάδες που συνήθως βρίσκονται στην επιφάνεια των μικροοργανισμών [Chakraborty et al., 2017]. Στην Εικόνα 6 συνοψίζονται όλες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μικροοργανισμών και μετάλλων.



Εικόνα 5: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλων και μικροοργανισμών [Fijałkowski et al., 2012]

Συνοπτικά, οι μικροοργανισμοί ακινητοποιούν, κινητοποιούν ή μετασχηματίζουν τα βαρέα μέταλλα σε αδιάλυτα σύμπλοκα με [Brierley, 1990; Fijałkowski et al., 2012; Chakraborty et al., 2017].:

- ο εξωκυττάρικες και ενδοκυττάρικες αντιδράσεις,
- ο αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής,
- ο μεθυλίωση και απομεθυλίωση,
- ο εσωκυττάρική και εξωκυττάρική δέσμευση

2.3.1.10. Κλιματικές συνθήκες

Οι συνθήκες που επικρατούν στο έδαφος είναι άμεσα συνδεδεμένες με τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν [John & Leventhal, 1995]. Για παράδειγμα, σε περιοχές με υψηλά ετήσια ύψη βροχής, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εκπλυθούν από τα εδάφη ευκολότερα από ό,τι σε περιοχές όπου βρέχει λιγότερο, λόγω διαφόρων παραγόντων (π.χ. διάβρωση εδάφους). Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι σε περιοχές που βρέχει συχνότερα τα εδάφη είναι πιο επιρρεπή στην εδαφική όξινη, κάτι που διευκολύνει τη διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων. Όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο για το pH, τα περισσότερα μέταλλα σε χαμηλά pH διαλυτοποιούνται και γίνονται ευκίνητα. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με υγρασία ευνοούν την ταχύτερη αποδόμηση της οργανικής ουσίας που περιέχεται στο έδαφος, με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται ποσότητες βαρέων μετάλλων που ήταν προηγουμένως ροφημένες [John & Leventhal, 1995; Αθουσάκη 2009].

2.3.1.11. Ανταγωνισμός μεταξύ των μετάλλων του εδάφους

Δύο μέταλλα που βρίσκονται στο ίδιο εδαφικό διάλυμα μπορεί να ανταγωνίζονται για την κατάληψη ελεύθερων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων. Αν το ένα κυριαρχήσει, τότε το άλλο δεν θα ροφηθεί και αυτομάτως θα είναι βιοδιαθέσιμο. Για παράδειγμα,

σε ένα εδαφικό διάλυμα ο Zn υπερισχύει του Cd στη ρόφηση. Συνεπώς, η κινητικότητα του Cd στο εδαφικό διάλυμα μεγαλώνει [Pendowski 2003]. Επιπλέον, τα κατιόντα Mg^{+2} και Ca^{+2} ανταγωνίζονται τα υπόλοιπα μέταλλα για την κατάληψη των ελεύθερων ενεργών θέσεων, παρεμποδίζοντας έτσι την προσρόφησή τους [John & Leventhal, 1995]. Παρόλα αυτά σε γενικές γραμμές υπάρχει αδυναμία στον προσδιορισμό της ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ των μετάλλων λόγω της πληθώρας των παραγόντων επιρροής της «συμπεριφοράς» των μετάλλων [Τσιακάλη 2016].

2.3.1.12. Αλατότητα του εδάφους

Όταν αυξάνεται η αλατότητα στο εδαφικό διάλυμα, αυξάνεται η συγκέντρωση των ανιόντων Cl^- . Παραδείγματος χάριν, το Cd αντιδράει με το Cl^- και δημιουργούνται $CdCl_2$ και $CdCl^+$. Τα ριζικά τριχίδια παραλαμβάνουν και τα δυο σύμπλοκα, με αποτέλεσμα η βιοδιαθεσιμότητα του Cd σε εδάφη με υψηλή αλατότητα να εμφανίζεται αυξημένη.

Στον Πίνακα 16 συνοψίζεται η συσχέτιση μεταξύ κινητικότητας και είδος μετάλλου, ενώ στον Πίνακα 17 παρουσιάζεται η κινητικότητα διαφόρων μετάλλων σε διαφορετικά εδάφη.

Πίνακας 16: Συσχέτιση κινητικότητας και είδος μετάλλου [John & Leventhal, 1995].

Είδη μετάλλων	Κινητικότητα
Ανταλλάξιμα κατιόντα (διαλυμένα)	Αυξημένη. Αλλαγές στην κατανομή των ιόντων (π.χ. σε εκβολές ποταμών) μπορεί να προκαλέσουν κινητικότητα λόγω της ανταλλαγής ιόντων
Μέταλλα προσροφημένα σε οξείδια Fe, Al και Mn	Μεσαία. Αλλαγές στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό μπορεί να προκαλέσουν απελευθέρωση των μετάλλων από τα οξείδια. Από την άλλη μερικά μέταλλα κατακρημνίζονται υπό τη μορφή σουλφιδίων μετάλλων (θειούχα ορυκτά) λόγω της ένωσης με S_2
Μέταλλα ροφημένα σε οργανική ύλη	Μεσαία/Υψηλή. Η αποδόμηση/οξείδωση της οργανικής ύλης προκαλεί αποδέσμευση των ροφημένων μετάλλων
Θειούχα ορυκτά/Σουλφίδια μετάλλων	Μεγάλη εξάρτηση από τις επικρατούσες συνθήκες – οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Ορισμένα μέταλλα αποδεσμεύονται σε οξειδωτικές (ή αερόβιες) συνθήκες ενώ ορισμένα σε αναγωγικές (ή αναερόβιες)
Μέταλλα υπό τη μορφή κρυστάλλων	Χαμηλή. Κινητά μόνο μετά από αποδόμηση ή αλλοίωση

Πίνακας 17: Κινητικότητα διαφόρων μετάλλων σε διαφορετικά εδάφη [Kim et al. 2015].

Εδάφη	Φθίνουσα σειρά κινητικότητας μετάλλων
Μοντοριλλονίτης και καολινίτης	$Cr(VI) > Cd > Zn > Pb > Cu > Cr$
Αργιλικά ορυκτά εδάφους	$Cd(II) > Ni(II) > Zn(II)$
Όξινα εδάφη	$Cd(II) > Ni(II) > Zn(II) \gg Cu(II) > Pb(II)$
Ανόργανα εδάφη (pH 5.0)	$Cd(II) > Zn(II) > Cu(II) > Pb(II)$
Ρυπασμένα εδάφη ορυζοκαλλιέργειας (pH 4.8–5.5)	$Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) > Pb(II)$
Ρυπασμένα γεωργικά εδάφη (pH 4.8–6.3)	$Cd(II) \gg Pb(II) > Cu(II) = Zn(II)$
Ρυπασμένα εδάφη (pH 3.6–7.9)	$Cd(II) > Zn(II) > Cu(II) > Pb(II)$
Εδάφη με 20–40 g kg⁻¹ οργανική ουσία (pH 5.0)	$Zn(II) > Cd(II) > Cu(II) > Pb(II)$
Γεωργικά εδάφη ρυπασμένα με Zn (pH 6.6)	$Zn(II) = Cd(II) > Cu(II) > Pb(II)$
Πυλοαμμόδη εδάφη (pH 5.5–7.0)	$Zn(II) > Cd(II) > Pb(II) > Cu(II) > Cr(III)$
Ιζήματα αποχετεύσεων κατοικημένων περιοχών (pH 7.5)	$Zn(II) > Ni(II) > Cu(II) > Pb(II) = Cr(III)$
Ρυπασμένα γεωργικά εδάφη (pH 7.0–8.2)	$Cr(VI) > Cd(II) > Pb(II)$
Εδάφη υπό οξειδωτικές συνθήκες	$Cd(II) > Ni(II) = Pb(II) > Zn(II) = Cu(II) > Cr(III)$

2.3.2. Βιοδιαθεσιμότητα και κινητικότητα εξεταζόμενων μετάλλων

Όταν ένα μέταλλο κατακρημνίζεται συνήθως σχηματίζει αδιάλυτα σύμπλοκα. Στην κατάσταση αυτή το μέταλλο δεν είναι βιοδιαθέσιμο, και για να γίνει πρέπει να υπάρξει κάποια αλλαγή στις υπάρχουσες συνθήκες. Η κατακρήμνιση ενός μετάλλου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, αλλά κυρίως από τη συγκέντρωση του μετάλλου και από το pH.

2.3.2.1. Νικέλιο (Nickel – Ni)

Σε όξινα εδάφη έχει παρατηρηθεί ότι η κινητικότητα του Ni κυμαίνεται σε μεσαία επίπεδα, ενώ σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη η κινητικότητα είναι αρκετά χαμηλή [Kabata & Pendias, 2001; Πελλέρα 2011]. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι το Ni σε $\text{pH} < 6.6-6.7$ βρίσκεται διαλυμένο υπό την μορφή $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$, ενώ σε περιβάλλον με $\text{pH} > 8.3$, το Ni καθιζάνει με μορφή $\text{Ni}(\text{OH})_2$ λόγω σχηματισμού συμπλόκων υδροξυλίου. Σε αναγωγικές συνθήκες το Ni παρουσιάζει χαμηλότερη βιοδιαθεσιμότητα από ό,τι σε οξειδωτικές [Kabata & Pendias, 2001].

2.3.2.2. Μόλυβδος (Lead – Pb)

Η βιοδιαθεσιμότητα του Pb είναι αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης του pH. Σε όξινα εδάφη έχει παρατηρηθεί ότι η κινητικότητα του Pb είναι μεγαλύτερη από ό,τι είναι σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη [Kabata & Pendias, 2001]. Σε $\text{pH} > 7$ ο Pb κατακρημνίζεται σταδιακά υπό τη μορφή $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, ενώ σε μικρότερα pH βρίσκεται διαλυμένος υπό τη μορφή $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ [Escudero-García et al., 2013]. Ωστόσο, σε $\text{pH} < 3$ ο Pb σχηματίζει σουλφίδια του μολύβδου (PbSO_4) τα οποία είναι αδιάλυτα και κατακρημνίζονται [Escudero-García et al., 2013]. Σε αναγωγικές συνθήκες ο Pb παρουσιάζει χαμηλότερη βιοδιαθεσιμότητα από ό,τι σε οξειδωτικές [Kabata & Pendias, 2001].

2.3.2.4 Ψευδάργυρος (Zinc – Zn)

Σύμφωνα με τους Lock & Janssen (2003) στα εδάφη με χαμηλά pH παρουσιάζεται αυξημένη η βιοδιαθεσιμότητα του Zn. Σε υψηλές συγκεντρώσεις και $\text{pH} > 6.5$ ο Zn σχηματίζει σύμπλοκα υδροξυλίου και κατακρημνίζεται υπό τη μορφή $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ενώ σε χαμηλότερα pH βρίσκεται διαλυμένος [Albrecht et al., 2011]. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ως 10^{-5}M , η κατακρήμνιση ξεκινάει από $\text{pH} > 9$, ενώ σε ακόμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ο Zn παραμένει μεν υπό τη μορφή $\text{Zn}(\text{OH})_2$, αλλά σε υδατική φάση [Albrecht et al., 2011]. Όσον αφορά στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό, ο Zn έχει πολύ χαμηλή κινητικότητα σε αναγωγικές καταστάσεις, και μεσαία σε οξειδωτικές [Kabata & Pendias, 2001]. Ο Zn έχει την τάση να σχηματίζει σύμπλοκα με τα συνυπάρχοντα χλωριόντα, φωσφορικά, θειικά και νιτρικά ιόντα, με το ZnSO_4 να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση του Zn στο διάλυμα [Μπουρλίβα, 2013].

2.3.3. Πώς προσδιορίζουμε τη βιοδιαθεσιμότητα;

Οι πιο διαδεδομένοι τρόποι μέτρησης είναι οι εξής:

1. Εδαφικές εκχυλίσσεις.
2. Μετρήσεις βαρέων μετάλλων στη φυτομάζα
3. Υπολογισμός του συντελεστή μεταφοράς (transfer coefficient)
4. Πειράματα προσρόφησης
5. Πειράματα εκρόφησης ή πειράματα εκπλύσεων (leaching tests) σε εδαφικές στήλες (column tests) ή διαλείποντος έργου (batch tests)
6. Βιομιμητικές προσεγγίσεις
7. Μικροβιακοί δείκτες διαθεσιμότητας
8. Βιοανιχνευτές

Όταν τα ρυπασμένα εδάφη έλθουν σε επαφή με το νερό (επιφανειακό ή υπόγειο) προκαλείται διαλυτοποίηση συστατικών και των ρυπαντών. Συνεπώς, οι ρυπαντές μπορούν να απομακρυνθούν από τα εδάφη μέσω της έκπλυσής τους. Η έκπλυση των μετάλλων από τα εδάφη είναι ο βασικός τρόπος επιβάρυνσης της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από αυτά [Fang et al., 2017]. Για τον λόγο αυτό είναι σημαντικό να εξετάζεται η ευκολία με την οποία η έκπλυση πραγματοποιείται και από ποιους παράγοντες εξαρτάται. Επιπροσθέτως, στην περίπτωση που εναποτίθενται στερεά υλικά στο έδαφος, όπως για παράδειγμα τα βιοεξανθρακώματα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η πιθανή «επιβάρυνση» που μπορεί τα υλικά αυτά να προκαλέσουν στο έδαφος. Έτσι, είναι απαραίτητο να εξετάζεται η έκπλυση συστατικών όχι μόνο από το έδαφος, αλλά και από τα βιοεξανθρακώματα, για να διασφαλισθεί το γεγονός ότι περιορίζουν τη ρύπανση και δεν δημιουργούν περαιτέρω. Σε εργαστηριακή κλίμακα, η έκπλυση μελετάται είτε μέσω απλών πειραμάτων έκπλυσης, π.χ. με πειράματα διαλείποντος έργου (batch), είτε μέσω προσομοίωσης μιας πραγματικής κατάστασης έκπλυσης (δοκιμές έκπλυσης), λαμβάνοντας υπόψη τους παράγοντες που την επηρεάζουν (π.χ. διάφορες συνθήκες διαβροχής, pH βροχής ή κοκκομετρία εδάφους) [Sakaveli et al., 2018].

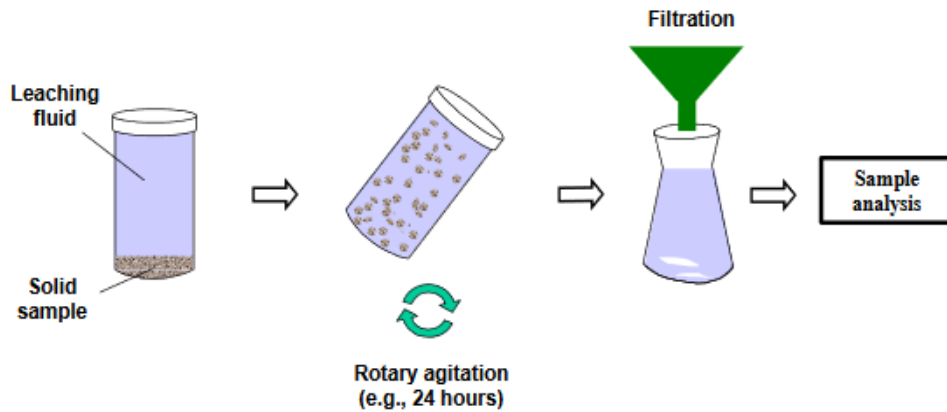
Για την εκτίμηση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, οι διάφορες δοκιμές έκπλυσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν βασίζονται σε διάφορα διεθνή και εθνικά πρότυπα, έχοντας ως σκοπό την προσομοίωση διαφόρων πραγματικών συνθηκών έκπλυσης. Συγκεκριμένα, οι δοκιμές αυτές είναι:

- ο η δοκιμή συμμόρφωσης για την έκπλυση κοκκωδών στερεών αποβλήτων και ιλύων EN 12457/1-4 [CEN 2002],
- ο η δοκιμή Toxicity Characteristic Leaching Procedure – TCLP [US EPA 1992],
- ο η δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7371 [NNI 2004]
- ο η δοκιμή επίδρασης του pH στην έκπλυση EN 14927-1 [CEN 2001] και EN 14997 [CEN 2006] και
- ο η δυναμική δοκιμή NEN 7343 [NNI 1995].

Όσον αφορά στην EN 12457/1-4 [Οδηγία 2003/33/EK]:

- ο Μέρος 1: L/S = 2 L/kg, μέγεθος σωματιδίου < 4 mm
- ο Μέρος 2: L/S = 10 L/kg, μέγεθος σωματιδίου < 4 mm
- ο Μέρος 3: L/S = 2 και 8 L/kg, μέγεθος σωματιδίου < 4 mm
- ο Μέρος 4: L/S = 10 L/kg, μέγεθος σωματιδίου < 10 mm

Batch Leaching Procedure

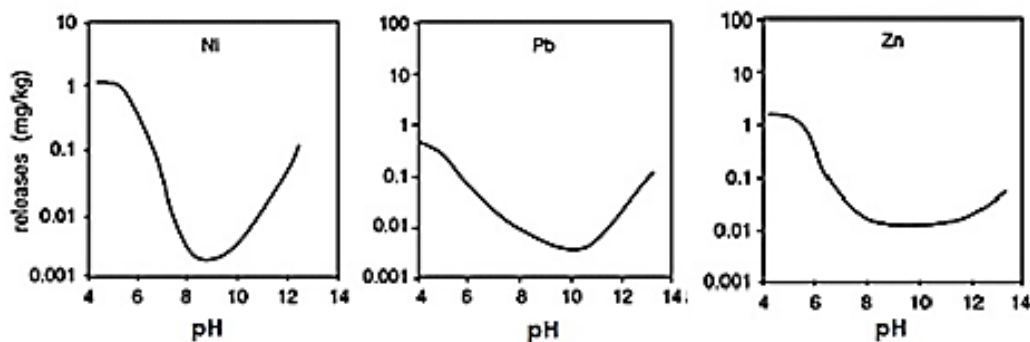


Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση πειραμάτων έκπλυσης διαλείποντος έργου (batch equilibrium leaching procedure) [Pendowski, 2003].

Τα Πειράματα Έκπλυσης (Leaching Tests) χρησιμοποιούνται ευρέως με σκοπό τη μελέτη της κινητικότητας των μετάλλων στα εδάφη και της ευκολίας διοχέτευσής τους στους υπόγειους υδροφορείς και ταυτόχρονα τη μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας τους στην τροφική αλυσίδα διαμέσου των φυτών [Fang et al., 2017].

Παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση μπορεί να είναι είτε φυσικοί, όπως το μέγεθος των κόκκων, το πορώδες, η διαπερατότητα, η ομοιογένεια ή ετερογένεια εδαφών όσον αφορά στα ορυκτά, η διάρκεια έκθεσης, ο ρυθμός ροής του εκχυλιστικού μέσου, η θερμοκρασία, είτε χημικοί, όπως το pH, η πιθανή συμπλοκοποίηση με ανόργανες ή οργανικές ενώσεις, η πιθανότητα προσρόφησης από ανόργανες ή οργανικές ενώσεις, η αλατότητα, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό κ.α..

Στην Εικόνα 8, παρουσιάζεται η εξάρτηση της έκπλυσης των υπό εξέταση μετάλλων από το pH.



Εικόνα 8: Γενική συμπεριφορά των Ni, Pb και Zn συναρτήσει του pH κατά την έκπλυση [Izquierdo & Querol 2012]

2.4. Πυρόλυση βιομάζας με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος

2.4.1. Τι είναι η Πυρόλυση;

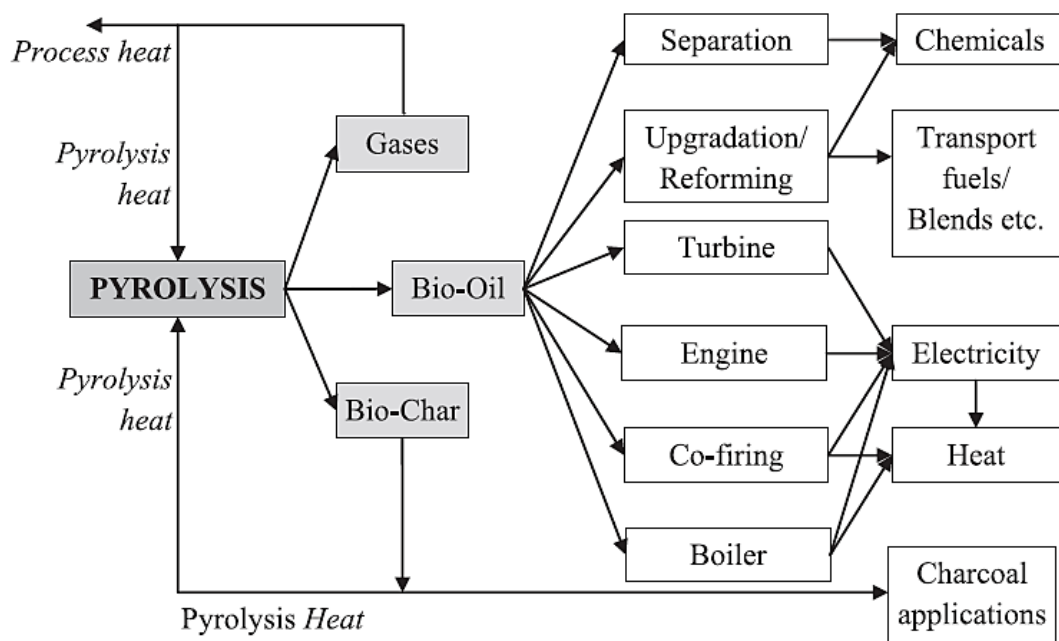
Ως πυρόλυση ορίζεται η θέρμανση οργανικών ή ανόργανων υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες και σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, συνήθως με παροχή αζώτου. Όσον αφορά στην πυρόλυση οργανικών υλικών, τα παραγόμενα προϊόντα της πυρόλυσης είναι τα εξής:

1. αέριο προϊόν – αέριο σύνθεσης (syngas)
2. υγρό προϊόν – υδατικά ή κλάσματα πίσσας, βιοέλαιο (bio-oil)
3. στερεό προϊόν – εξανθρακώμα (char)

Πίνακας 18: Σύγκριση των παραμέτρων λειτουργίας των διαφόρων ειδών πυρόλυσης και της ποσοστιαίας απόδοσής τους σε προϊόντα

Είδος Πυρόλυσης	Θερμοκρασία	Χρόνος Παραμονής	Ρυθμός Θέρμανσης	Προϊόν		
				Βιοέλαιο (Bio-oil)	Εξανθράκωμα (char)	Αέριο Σύνθεσης (Syngas)
Γρήγορη πυρόλυση (fast pyrolysis)	800-2000°C	Μικρός (~ 1s)	$\geq 1000^{\circ}\text{C/s}$	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση (intermediate pyrolysis)	600-1000°C	Μέτριος (10-20s)	$10-200^{\circ}\text{C/s}$	50%	20%	30%
Αργή πυρόλυση (slow pyrolysis)	300-700°C	Μεγάλος (600-6000s)	$0.1-1^{\circ}\text{C/s}$	30%	35%	35%

Επιπλέον παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των προϊόντων είναι ο ρυθμός παροχής αζώτου και το είδος της βιομάζας που θα χρησιμοποιηθεί [Tripathi et al., 2016]. Αυτό σημαίνει ότι οι παράμετροι λειτουργίας που παρουσιάζονται στον Πίνακα 18 δεν είναι απόλυτα δεσμευτικές, καθώς μπορούν να βελτιστοποιηθούν ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις.



Σχήμα 7: Σχεδιάγραμμα επεξήγησης των πιθανών εφαρμογών των προϊόντων της πυρόλυσης [Dhyani & Bhaskar, 2017]

2.4.2. Βιομάζα ως πρώτη ύλη του βιοεξανθρακώματος

Ως βιομάζα (biomass ή feedstock) ορίζεται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπολείμμα οργανικής προέλευσης, και διακρίνεται σε δύο τύπους: υπολειμματική μορφή βιομάζας και ενεργειακή καλλιέργεια [Αγραφιώτη, 2014; Tripathi et al., 2016]. Παραδείγματα υπολειμματικών μορφών βιομάζας είναι τα αγροτικά απόβλητα, όπως καρποί ή κλαδέματα ή υπολείμματα καλλιεργειών και επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων, τα ζωικά απόβλητα, όπως απόβλητα από χοιροστάσια ή πτηνοτροφεία, τα δημοτικά απόβλητα, όπως ιλύες ή αστικά απορρίμματα, κ.α. [Αγραφιώτη, 2014]. Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτά, από τα οποία παράγεται βιομάζα κατάλληλη για την παραγωγή ενέργειας [Αγραφιώτη, 2014].

Μερικές από τις βιομάζες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος με σκοπό την εφαρμογή του σε ρυπασμένα με μέταλλα εδάφη ή ύδατα είναι οι εξής: κοτσάνια λωτού [Liu et al., 2014], άχυρο φιστικιών, άχυρο σόγιας και άχυρο καλαμποκιού [Tong et al. 2011], ξύλο καρυδιάς [Ding et al. 2016], ελαιοπυρήνα [Pellera & Gidarakos 2015], λυματολάσπη βιολογικών καθαρισμών [Agrafioti et al., 2013; Regkouzas & Diamadopoulos 2019], απόβλητα γαλακτοκομικών προϊόντων [Cao & Harris 2010], κοπριά κοτόπουλου αναμεμειγμένη με πριονίδι, άχυρο από ζαχαροκάλαμο και φλοιός ρυζιού [Higashikawa et al., 2016].

Ιλύς από Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων - Λυματολάσπη

Η ιλύς από Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) ή αλλιώς λυματολάσπη αποτελεί το ημιστερεό υπόλειμμα-υποπροϊόν διαφόρων σταδίων της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (λυμάτων). Όσον αφορά στην «τύχη» της, αυτή μπορεί να είναι η εξής:

- ο Να χρησιμοποιηθεί ως έχει σαν εδαφοβελτιωτικό, καθώς είναι πλούσια σε οργανική ύλη, άζωτο, φώσφορο και μικροθρεπτικά [Huang & Yuan 2016; Bondarczuk et al., 2016; Huang et al., 2017].
- ο Να αποτεθεί σε ΧΥΤΑ [Fonts et al., 2012; Huang & Yuan 2016; Bondarczuk et al., 2016]. Δεν πρέπει να γίνεται εκτεταμένη εναπόθεση λυματολάσπης σε ΧΥΤΑ ή ως εδαφοβελτιωτικό χωρίς να έχει προηγηθεί κατάλληλη επεξεργασία, καθώς περιέχει βαρέα μέταλλα, αναδυόμενους ρύπους, σύνθετες οργανικές ενώσεις, ανόργανους ρύπους και παθογόνους μικροοργανισμούς που μπορούν να διεισδύσουν στον υπόγειο υδροφόρο και να εισχωρήσουν στην τροφική αλυσίδα [Huang & Yuan 2016; Bondarczuk et al., 2016; Huang et al., 2017]. Ακόμα και ύστερα από επεξεργασία της λυματολάσπης σε ΕΕΛ, περίπου το 50-80% των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στα λύματα περνούν στη λυματολάσπη [Agrafioti et al. 2013].
- ο Να αποτεφρωθεί για την αξιοποίηση του ενεργειακού της περιεχομένου [Fonts et al., 2012; Huang & Yuan 2016]
- ο Να πυρολυθεί για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος με μετέπειτα εφαρμογή για απορρύπανση [Agrafioti et al. 2013; Regkouzas & Diamadopoulos 2019] ή ως εδαφοβελτιωτικό [Huang et al., 2017].

Έτσι, η πυρόλυση της λυματολάσπης μπορεί να είναι μία αποτελεσματική και πολλά υποσχόμενη διαχείρισή της, καθώς έχει αποδειχθεί ότι η λυματολάσπη υπό τη μορφή βιοεξανθρακώματος συμβάλλει στη δέσμευση των μετάλλων, διαμέσου της χαμηλής εκπλυσιμότητας και της ταυτόχρονης υψηλής προσροφητικής ικανότητας αυτών, λόγω των ιδιοτήτων του βιοεξανθρακώματός της [Agrafioti et al. 2013; Huang & Yuan 2016; Huang et al., 2017; Regkouzas & Diamadopoulos 2019]. Επιπροσθέτως, συμβάλλει στη θανάτωση των παθογόνων μικροοργανισμών, στην πλήρη αποσύνθεση των οργανικών ουσιών [Chen et al., 2014] και στην δέσμευση οργανικών ρύπων [Regkouzas & Diamadopoulos 2019].

2.4.3. Βιοεξανθράκωμα (Biochar)

Το βιοεξανθράκωμα (biochar) προκύπτει από την πυρόλυση βιομάζας υπό συνθήκες περιορισμένης ποσότητας ή πλήρης απουσίας οξυγόνου. Οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος θα μπορούσαν να συνοψιστούν ως εξής:

- αποτελεί πορώδες υλικό
- θεωρείται πλούσιο σε οργανικό άνθρακα
- διαθέτει βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες συγκριτικά με τη βιομάζα από την οποία προέρχεται
- είναι ανθεκτικό στην αποσύνθεση και την οξείδωση, λόγω της ύπαρξης αρωματικών δακτυλίων στη δομή του
- είναι ανθεκτικό στη μικροβιολογική αποδόμηση
- αυξάνει τη γονιμότητα του εδάφους, συγκρατώντας τα θρεπτικά συστατικά (συνήθως βρίσκονται υπό τη μορφή κατιόντων) αποτελεσματικότερα από την οργανική ύλη του εδάφους, καθώς διαθέτει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity - CEC) από αυτήν.
- έχει τη δυνατότητα να δεσμεύει το διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), λόγω της αντίστασής του σε κάθε είδους αποσύνθεση. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης της βιομάζας, ένα ποσοστό του περιεχόμενου άνθρακα σε αυτήν απελευθερώνεται στα αερία, τα οποία μπορούν να δεσμευτούν και να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας, ενώ το ποσοστό άνθρακα που εναπομένει, παραμένει δεσμευμένο στο παραγόμενο βιοεξανθράκωμα
- συμβάλει στη μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του μεθανίου (CH_4). Σε συνδυασμό με τη μείωση των εκπομπών CO_2 , μπορούμε να πούμε ότι το βιοεξανθράκωμα συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής
- μπορεί να προσροφά με μεγάλη αποτελεσματικότητα οργανικούς ρύπους από νερά, υγρά απόβλητα και εδάφη, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των αρωματικών δακτυλίων που υπάρχουν σε αυτή
- εξίσου αποτελεσματικά προσροφά ανόργανους ρύπους, όπως βαρέα μέταλλα, από υγρές ή στερεές μήτρες, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των διαφόρων λειτουργικών ομάδων (π.χ. υδροξυλικές, φαινολικές και καρβοξυλικές ομάδες) που περιλαμβάνονται στη δομή του. Παράλληλα, η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (κατιόντων και ανιόντων) βοηθάει στην απορρόπηση, καθώς αποτελεί ένας από τους παράγοντες που καθιστούν το βιοεξανθράκωμα ικανό να προσροφήσει και να συγκρατήσει αποτελεσματικά ιόντα μετάλλων
- αποτελεί ένα αλκαλικό υλικό που μπορεί να αυξάνει το pH του εδάφους ή του νερού ή του υγρού αποβλήτου, στο οποίο εφαρμόζεται, με αποτέλεσμα να συμβάλει έμμεσα στην απορρόπηση αυτών. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά σε ορισμένα μέταλλα, αλκαλικό pH συνεπάγεται και δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων μετάλλων, τα οποία κατακρημνίζονται και κατ' επέκταση παύουν να είναι βιοδιαθέσιμα και κινητά. Ως αποτέλεσμα, δεν αποτελούν «απειλή», καθώς βρίσκονται σε μορφή τέτοια που δεν μπορούν να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα ή να απορροφηθούν από φυτά ή να παρασυρθούν από το νερό.

Όσον αφορά στην CEC ενός φρέσκου βιοεξανθρακώματος, αυτή έχει σχετικά χαμηλές τιμές, ενώ αυξάνει με το πέρασμα του χρόνου και τη «γήρανση» του βιοεξανθρακώματος. Οι Cheng et al. (2008), οι Mia et al. (2017) και οι Banik et al. (2018) αναφέρουν ότι όσο περισσότερο καιρό παραμείνει το βιοεξανθράκωμα στο έδαφος, τόσο αυξάνονται το pH και η CEC του, πιθανώς λόγω της σταδιακής οξείδωσης της επιφάνειάς του. Επιπλέον με βάση τους Mukherjee et al. (2011) και τους Banik et al. (2018) η CEC ενός βιοεξανθρακώματος αυξάνεται με το pH και μειώνεται με την

αύξηση της θερμοκρασίας την πυρόλυσης. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Tan et al. (2017) η CEC μεγαλώνει ανάλογα με την ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος.

Η ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων (Anion Exchange Capacity-AEC) των βιοεξανθρακωμάτων δεν έχει μελετηθεί τόσο διεξοδικά, όσο η CEC. Σύμφωνα με τους Banik et al. (2018) κατά πάσα πιθανότητα η AEC μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν αρκετές μελέτες έτσι ώστε να υπάρχει πλήρης εικόνα για την AEC ενός βιοεξανθρακώματος.

Τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή προσροφώνται από το βιοεξανθράκωμα κυρίως μέσω της ανταλλαγής ιόντων, λόγω των διαφόρων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Ένας δευτερεύων τρόπος προσρόφησης είναι η ηλεκτροστατική προσρόφηση η οποία βασίζεται στις ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ των ιόντων και της φορτισμένης επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος, και εξαρτάται άμεσα από την ύπαρξη αρωματικών ομάδων στο βιοεξανθράκωμα, το pH του περιβάλλοντος και το pH_{PZC} του βιοεξανθρακώματος. Ένας άλλος τρόπος απομάκρυνσης μετάλλων μέσω των βιοεξανθρακωμάτων είναι η συμπλοκοποίηση. Σε αυτή τη διεργασία συνεισφέρουν οι διάφορες πολικές οργανικές λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Έτσι, η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο οι ιδιότητες της βιομάζας, οι συνθήκες πυρόλυσης και οι διάφορες μεταχειρίσεις του βιοεξανθρακώματος πριν και μετά την πυρόλυση επηρεάζουν τον σχηματισμό των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, είναι πολύ σημαντική για την παραγωγή των βέλτιστων βιοεξανθρακωμάτων για την προσρόφηση μετάλλων και μεταλλοειδών.

2.4.3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος

Η απόδοση, δηλαδή η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί από την πυρόλυση της βιομάζας, και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες εξαρτώνται από τις διάφορες παραμέτρους της πυρόλυσης και από τις ιδιότητες της βιομάζας που χρησιμοποιείται [Lehmann & Joseph 2009]. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος είναι αυτές που θα κρίνουν τον τρόπο χρήσης του, καθώς δεν είναι όλα τα βιοεξανθρακώματα κατάλληλα για όλες τις εφαρμογές. Κάποια βιοεξανθρακώματα είναι αποδοτικότερα ως προσροφητικά υλικά, ενώ κάποια άλλα ως εδαφοβελτιωτικά. Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι επιρροής των χαρακτηριστικών των βιοεξανθρακωμάτων είναι [Lehmann & Joseph 2009; Wu et al., 2012; Tripathi et al., 2016]:

1. Είδος και σύσταση βιομάζας

- i. Λιγνοκυτταρική σύσταση: Η λιγνίνη αντιστέκεται στην αποσύνθεση (θερμική αποσύνθεση σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 280 ως 500°C), γεγονός που συνεπάγεται ότι βιομάζες με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης έχουν μεγάλη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη είναι τα πτητικά κλάσματα της βιομάζας, καθώς διασπώνται σε μικρότερες θερμοκρασίες. Όσον αφορά στο πορώδες του βιοεξανθρακώματος, υψηλά ποσοστά λιγνίνης οδηγούν σε μακροπορώδες, ενώ υψηλά ποσοστά κυτταρίνης οδηγούν σε μικροπορώδες.
- ii. Υγρασία: Η ποσότητα της υγρασίας που περιέχεται στη βιομάζα επηρεάζει και την ποσότητα της ενέργειας που θα απαιτηθεί κατά τη διεξαγωγή της πυρόλυσης και άλλες παραμέτρους, όπως τον χρόνο παραμονής της βιομάζας στον πυρολυτικό φούρνο, γεγονός που θα έχει αντίκτυπο στην ποιότητα των προϊόντων.
- iii. Μέγεθος των σωματιδίων: επηρεάζει την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, καθώς το μέγεθος και το σχήμα της βιομάζας επηρεάζει την κατανομή της θερμότητας στον

συνολικό όγκο της βιομάζας κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Σύμφωνα με τον Demibras, (2004) η απόδοση της πυρόλυσης είναι ανάλογη του μεγέθους.

- iv. Στοιχειακή σύνθεση, τέφρα και πτητική ύλη: Σύμφωνα με τους Cantrell et al., (2012) η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα είναι αντιστρόφως ανάλογη της πτητικής ύλης, του C και του N που εμπεριέχονται στη βιομάζα, ενώ είναι ανάλογη της περιεκτικότητας σε τέφρα. Η τέφρα του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος είναι ανάλογη της τέφρας της βιομάζας [Tan et al., 2017].

2. Λειτουργικοί παράμετροι πυρόλυσης:

- i. Θερμοκρασία: Αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα επίδρασης των χαρακτηριστικών του βιοεξανθρακώματος. Το pH των βιοεξανθρακωμάτων είναι ανάλογο της αύξησης της θερμοκρασίας, κάτι που δικαιολογείται από την αύξηση του ποσοστού της τέφρας (που αποτελείται από αλκαλικές ενώσεις) στο βιοεξανθράκωμα, σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος συνήθως αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης, μέχρι ενός σημείου όμως, ανάλογα με το υλικό. Από κει και πέρα ενδέχεται η αύξηση της θερμοκρασίας να έχει αντίθετα αποτελέσματα. Από την άλλη, η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα είναι αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας. Τέλος, αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως επιφέρει μείωση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC) του βιοεξανθρακώματος [Méndez et al., 2013]. Ωστόσο, αυτό εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο υλικό, και η CEC ενός φρέσκου βιοεξανθρακώματος, έχει σχετικά χαμηλές τιμές, ενώ αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου και τη «γήρανση» του βιοεξανθρακώματος.

Πίνακας 19: Σύγκριση απόδοσης της πυρόλυσης διαφορετικών βιομαζών υπό διαφορετικές θερμοκρασίες [Tripathi et al., 2016]

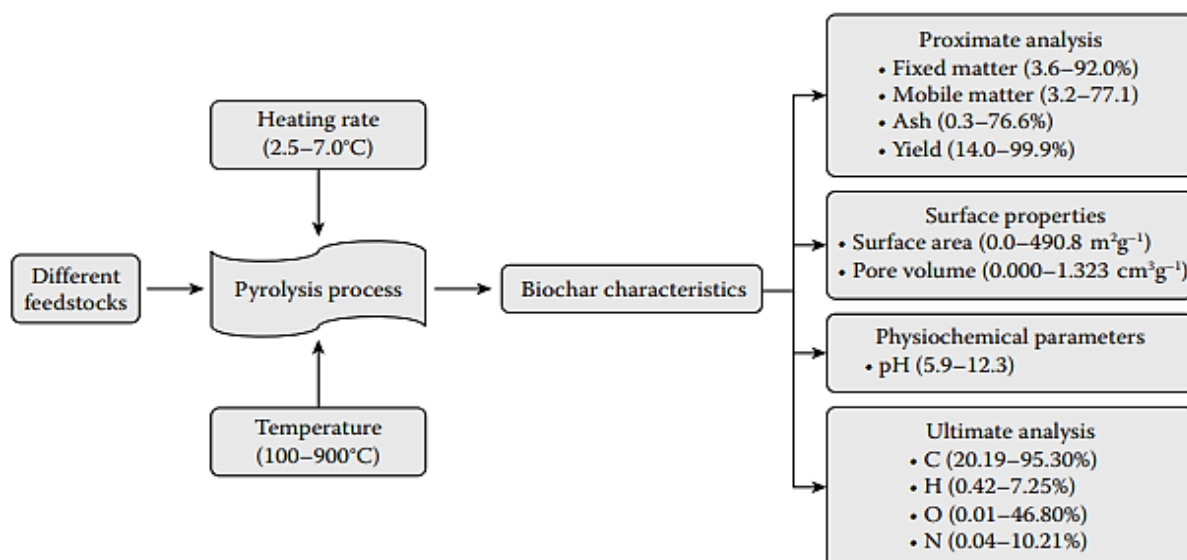
Βιομάζα	Εύρος Θερμοκρασιών (°C)	Απόδοση σε βιοεξανθράκωμα (%)
Φλοιός ρυζιού	400–600	33–25.5
<i>Ferula orientalis</i> L	350–600	40.26–26.29
Καλαμπόκι	400–700	34.2–20.2
Λυματολάσπη	350–950	52–39
Ελαιοπυρήνα	450–1250	44.5–19.4
Καλαμπόκι	450–1250	30.6–5.7
Πευκοβελόνες	300–450	58–26

- ii. Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας: η ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων είναι αντιστρόφως ανάλογη του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας, κάτι που θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από τη μεγάλη απομάκρυνση της πτητικής ύλης, όταν ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι μεγάλος. Η τάση αυτή της ειδικής επιφάνειας επιβεβαιώθηκε από τους Lin & Kuo (2012) και Angin (2013).
- iii. Χρόνος παραμονής: Έχει παρατηρηθεί ότι σε υψηλή θερμοκρασία, η αύξηση του χρόνου παραμονής δεν επηρεάζει την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, ενώ σε χαμηλή θερμοκρασία η αύξηση του χρόνου παραμονής μειώνει την απόδοση. Σύμφωνα με τους Wu et al. (2012), οι οποίοι παρήγαγαν βιοεξανθρακώματα χρησιμοποιώντας άχυρο ρυζιού σε θερμοκρασίες 300–700°C με χρόνους παραμονής 1, 2, 3 και 5 h, ο χρόνος παραμονής δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου το βιοεξανθράκωμα που παράγεται. Αντίθετα, οι Peng et al. (2011), χρησιμοποιώντας και αυτοί άχυρο ρυζιού σε θερμοκρασίες 250–450°C και χρόνους παραμονής 2, 4 και 8 h, απέδειξαν ότι αύξηση του χρόνου παραμονής οδηγεί σε μικρή

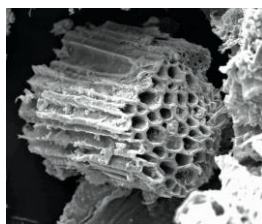
μείωση της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα και των πτητικών που εμπεριέχονται σε αυτό, ενώ αυξάνει το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας. Επίσης, το μέγεθος των πόρων του βιοεξανθρακώματος αυξάνεται ανάλογα με τον χρόνο παραμονής μέχρι ενός σημείου, ενώ από εκεί και πέρα μειώνεται [Tan et al., 2017]. Ο χρόνος παραμονής που απαιτείται για τη μεγιστοποίηση των πόρων εξαρτάται από τις ιδιότητες της βιομάζας. Επιπλέον, οι μεγάλοι πόροι υποβοηθούν την αναπνοή του εδάφους, τη συγκράτηση νερού και την ανάπτυξη μικροοργανισμών, ενώ οι μικρότεροι πόροι βελτιώνουν την προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος [Tan et al., 2017].

Βιοεξανθρακώματα τα οποία έχουν παραχθεί σε θερμοκρασίες πυρόλυσης $>500^{\circ}\text{C}$ είναι συνήθως καταλληλότερα για την προσρόφηση οργανικών ρύπων λόγω του ότι είναι πλήρως ανθρακοποιημένα και περιέχουν χαμηλά ποσοστά διαλυμένου οργανικού άνθρακα [Uchimiya et al. 2013; Oliveira et al., 2017]. Από την άλλη, βιοεξανθρακώματα που έχουν παραχθεί σε θερμοκρασίες πυρόλυσης $<500^{\circ}\text{C}$ είναι συνήθως πιο αποδοτικά στην προσρόφηση ανόργανων ρύπων, όπως τα μέταλλα, λόγω της ύπαρξης περισσότερων λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο [Uchimiya et al. 2013; Oliveira et al., 2017]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται οι αρωματικές ενώσεις στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, ενώ ταυτόχρονα μειώνονται οι αλειφατικές ενώσεις, καθώς οι πτητικές οργανικές ενώσεις απομακρύνονται. Επιπλέον η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται τη μείωση των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος (που ευθύνονται για την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων) εξαιτίας της αποκαρβοξυλίωσης και της αφυδάτωσης.

Οι λόγοι H/C και O/C είναι αρκετά σημαντικοί, καθώς ο πρώτος αντικατοπτρίζει την αρωματοποίηση της οργανικής ύλης, ενώ ο δεύτερος σχετίζεται με την πολικότητα των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, την υδροφοβικότητα και τη σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος [Tan et al., 2017].



Σχήμα 8: Τυπικό εύρος φυσικοχημικών χαρακτηριστικών βιοεξανθρακώματος [Ok et al., 2016]



Εικόνα 6: Απεικόνιση της πορώδους δομής του βιοεξανθρακώματος [<https://www.ecolandscaping.org>]

Πίνακας 20: Χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων προερχόμενα από λυματολάσπη [Ahmad et al., 2014]

Θερμοκρασία Πυρόλυσης* (°C)	Απόδοση (%)	Τέφρα (%)	pH	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)
300	70.1	56.6	6.8	30.72	3.11	11.16	4.11	4.50
400	57.4	67.1	6.6	26.62	1.93	10.67	4.07	14.10
500	53.8	71.9	7.3	20.19	1.08	9.81	2.84	26.20
600	51.2	74.6	8.3	24.76	0.83	8.41	2.78	35.80
700	50.3	76.6	8.1	22.04	0.57	7.09	1.73	54.80

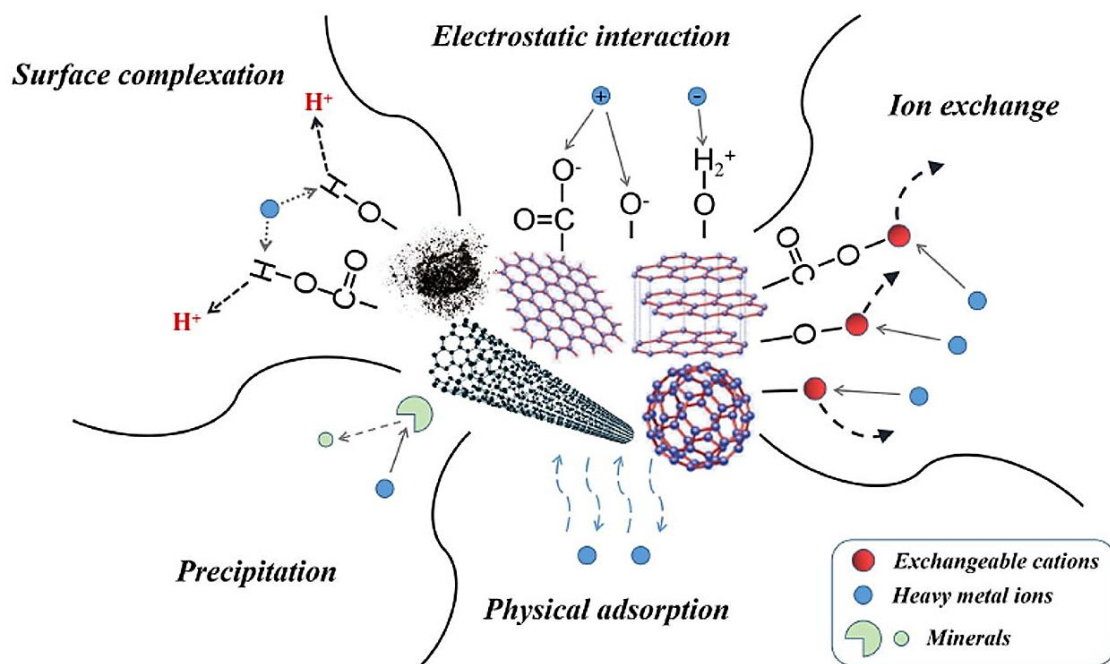
* Ο Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας ήταν 7°C/min για όλες τις θερμοκρασίες του πίνακα 20

2.4.3.2. Μηχανισμοί σταθεροποίησης ανόργανων ρύπων στη δομή του βιοεξανθρακώματος

Το βιοεξανθράκωμα διαθέτει διάφορους μηχανισμούς σταθεροποίησης των μετάλλων και των μεταλλοειδών. Οι μηχανισμοί αυτοί θα μπορούσαν να διαχωριστούν σε δυο κατηγορίες: τη ρόφηση και τη συμπλοκοποίηση. Οι μηχανισμοί που ανήκουν στην κατηγορία της ρόφησης είναι οι εξής:

1. Ανταλλαγή ιόντων, η οποία λαμβάνει χώρα λόγω την ύπαρξης λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος (π.χ. καρβοξυλικές, υδροξυλικές ή φαινολικές ομάδες) και εξαρτάται από το pH και το μέγεθος των πόρων
2. Ηλεκτροστατική έλξη ιόντων, η οποία συνδέεται άμεσα με την ύπαρξη αρωματικών ομάδων και λοιπών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος και εξαρτάται από το pH του περιβάλλοντος και το pH_{PZC} του βιοεξανθρακώματος
3. Φυσική προσρόφηση, η οποία βασίζεται στη διάχυση των μετάλλων στους πόρους του υλικού και στην εναπόθεσή τους στην επιφάνεια του υλικού χωρίς τη δημιουργία χημικών δεσμών.
4. Επιφανειακή κατακρήμνιση, η οποία απαιτεί την ύπαρξη ανόργανης τέφρας

Στην εικόνα 10 παρουσιάζονται οι παραπάνω μηχανισμοί που διαθέτει το βιοεξανθράκωμα, συμπεριλαμβανομένης και της συμπλοκοποίησης, οι οποίοι εξασφαλίζουν τη σταθεροποίηση ανόργανων ρύπων του εδάφους, του νερού, των υδατικών αποβλήτων. Όλοι οι παραπάνω μηχανισμοί αναλύονται εκτενέστερα στα αντίστοιχα υποκεφάλαια.



Εικόνα 7: Οι μηχανισμοί που διαθέτει το βιοεξανθράκωμα για τη ρόφηση ανόργανων ρύπων [Yang et al., 2019a].

2.4.3.3. Τι συμβαίνει στο έδαφος με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος;

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το βιοεξανθράκωμα, με την προσθήκη του στο έδαφος, αυξάνει το pH, τον οργανικό C και τη γονιμότητα του εδάφους [Kavitha et al., 2018; Tan et al., 2017]. Πέρα από τις «ευεργετικές» ιδιότητες, το βιοεξανθράκωμα απορρυσπώνει το έδαφος διαμέσου διαφόρων μηχανισμών δέσμευσης και σταθεροποίησης των ρύπων. Οι Tan et al. (2017) αναφέρουν ότι η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος είναι μια «πολύτιμη» πρακτική, καθώς το βιοεξανθράκωμα επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, μειώνει τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και δρα ευεργετικά στη δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος είναι αυτές που θα κρίνουν τον τρόπο χρήσης του, καθώς δεν είναι όλα τα βιοεξανθρακώματα κατάλληλα για όλες τις εφαρμογές [Ok et al., 2016]. Κάποια βιοεξανθρακώματα είναι αποδοτικότερα ως προσροφητικά υλικά, ενώ κάποια άλλα ως εδαφοβελτιωτικά. Το βιοεξανθράκωμα συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά αποτελεσματικότερα από την οργανική ύλη του εδάφους, καθώς διαθέτει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερη CEC από αυτήν και ταυτόχρονα υπάρχει η πιθανότητα απελευθέρωσης θρεπτικών συστατικών από το ίδιο το βιοεξανθράκωμα, διαμέσου της έκπλυσής τους από αυτό. Επίσης, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και οι αρνητικά φορτισμένες θέσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην απορρύπανση εδαφών από κατιοντικά μέταλλα [Mourgela et al., 2020; Kavitha et al., 2018; Ok et al., 2016; Bolan et al., 2014; Uchimiya et al., 2010]. Ορισμένα βιοεξανθρακώματα είναι αποτελεσματικά και στις περιπτώσεις των ανιόντων μετάλλων και των μεταλλοειδών [Beesley et al., 2013; Bolan et al., 2014]. Επιπροσθέτως, τα διάφορα βιοεξανθρακώματα φαίνεται να συγκρατούν με επιτυχία φυτοφάρμακα, PAHs, φαρμακευτικές ουσίες, ενδοκρινικούς διαταράκτες κ.α. [Regkouszas & Diamadopoulos, 2019; Kavitha et al., 2018; Ok et al., 2016] Επιπλέον, με βάση τους Wiednera & Glaser (2013), τους Tan et al. (2017) και τους Kavitha et al., (2018), το βιοεξανθράκωμα λόγω της πορώδους δομής που διαθέτει βελτιώνει το εδαφικό πορώδες και την ικανότητα κατακράτησης νερού (water holding capacity) του εδάφους.

Οι Kavitha et al., (2018) αναφέρουν ότι προτιμητέο βάθος για την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος είναι τα 4 ως 6cm. Επίσης, αναφέρουν ότι το βιοεξανθράκωμα φαίνεται ότι παραμένει στο έδαφος σταθερό για 3000 χρόνια. Ωστόσο, τα φωσφολιπίδια και τα γλυκολιπίδια των βιοεξανθρακωμάτων διασπώνται εύκολα.

Επιπλέον, η οξύτητα του εδάφους μπορεί να είναι ένας σημαντικός περιορισμός στην ανάπτυξη των φυτών. Για τη βελτίωση των όξινων εδαφών, χρησιμοποιείται η τεχνική της ασβέστωσης του εδάφους. Ορισμένα βιοεξανθρακώματα διαθέτουν συγκεντρώσεις ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου κατάλληλες για τη βελτίωση του pH μέσω της πρακτικής της ασβέστωσης του εδάφους.

Όσον αφορά στους μικροοργανισμούς του εδάφους δεν είναι ξεκάθαρο, εάν το βιοεξανθράκωμα έχει θετικό ή αρνητικό αντίκτυπο, καθώς αλλάζει τις επικρατούσες συνθήκες [Ralebitso-Senior & Orr, 2016]. Ωστόσο, σύμφωνα με τους Tan et al. (2017) το βιοεξανθράκωμα υποβοηθάει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, καθώς δημιουργεί κατάλληλο μικροπορώδες και παρέχει τα απαραίτητα για τους μικροοργανισμούς θρεπτικά στοιχεία. Οι Ahmad et al. (2014) επιβεβαιώνουν την παραπάνω θεώρηση. Οι Kavitha et al., (2018) αναφέρουν ότι σε αρκετές μελέτες παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη βιοεξανθρακώματος καταπολέμησε τους μύκητες που αναπτύσσονται στα ριζικά συστήματα. Δεδομένου ότι η ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών ποικίλει, και παρά το ότι υπάρχουν μελέτες που επισημαίνουν τη θετική επίδραση του βιοεξανθρακώματος στις αποικίες των μικροοργανισμών, είναι ένα θέμα που δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς λόγω της ποσότητας των παραμέτρων που εμπλέκονται και της πολυπλοκότητας των φαινομένων [Lehmann et al., 2011; Wiednera & Glaser, 2013; Ralebitso-Senior & Orr, 2016].

2.4.3.4. Ποιότητα βιοεξανθρακώματος

Το EBC (European Biochar Certificate) και το IBI (International Biochar Initiative) έχουν κατηγοριοποιήσει τα βιοεξανθρακώματα σε κλάσεις με βάση ορισμένα χαρακτηριστικά. Το IBI κατηγοριοποιεί τα βιοεξανθρακώματα με βάση την περιεκτικότητά τους σε οργανικό άνθρακα, ενώ το EBC, με βάση τη βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους και την περιεκτικότητά τους σε οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Η κατηγοριοποίηση που θέτει το EBC καθορίζει και την προοριζόμενη χρήση των βιοεξανθρακωμάτων. Επιπλέον, το EBC δεν προβλέπει τη χρήση ιλύος ΕΕΛ ως βιομάζα για παραγωγή βιοεξανθρακώματος, ενώ αντίθετα το IBI δεν θέτει κάποιο παρόμοιο περιορισμό. Κατά κύριο λόγο το EBC προβλέπει μόνο φυτική βιομάζα. Για την πιστοποίηση βιοεξανθρακώματος προερχόμενο από μη αγροτικά απόβλητα, όπως ιλύς από ΕΕΛ ή κοπριά, απαιτείται έγκριση από την επιστημονική επιτροπή του EBC.

Πίνακας 21: Κύρια κατηγοριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων σε κλάσεις σύμφωνα με το IBI (2015).

Κλάση	Περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (Corg)
1	$Corg \geq 60\%$
2	$30\% \leq Corg < 60\%$
3	$10\% \leq Corg < 30\%$

Πίνακας 22: Κύρια κατηγοριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων σε κλάσεις σύμφωνα με το EBC (2020)

Ονομασία	Κλάση	Χρήση
EBC-Feed	I	Ζωοτροφές/Πρόσθετα ζωοτροφών
EBC-AgroBio	II	Λιπάσματα/Εδαφοβελτιωτικά
EBC-Agro	III	Λιπάσματα/Εδαφοβελτιωτικά
EBC-Material	IV	Βιομηχανική χρήση

Πίνακας 23: Θεσμοθετημένα όρια μετάλλων (mg/kg) σε βιοεξανθρακώματα που προορίζονται για εφαρμογή στο έδαφος

		As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Hg	Mo	Ni	Se	Zn
EBC	EBC-AgroBio	13	0.7	70	-	70	45	0.4	-	25	-	200
(2020)	EBC-Agro	13	1.5	90	-	100	150	1	-	50	-	400
IBI (2015)	Κλάση 1, 2, 3	100	39	1200	100	6000	300	17	75	420	200	7400

Μια επιπλέον κατηγοριοποίηση του βιοεξανθρακώματος που θέτει το IBI είναι με βάση την περιεκτικότητα (%) CaCO_3 . Πιο συγκεκριμένα, κατηγοριοποιεί το βιοεξανθράκωμα στις εξής κλάσεις:

Πίνακας 24: Κατηγοριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων σε κλάσεις σύμφωνα με το IBI (2015), λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα σε CaCO_3 (Liming Classes).

Κλάση	Περιεκτικότητα σε CaCO_3
0	$\text{CaCO}_3 - \text{eq} < 1\%$
1	$1\% \leq \text{CaCO}_3 - \text{eq} < 10\%$
2	$10\% \leq \text{CaCO}_3 - \text{eq} < 20\%$
3	$\text{CaCO}_3 - \text{eq} \geq 20\%$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. Δείγματα και Υλικά

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, ως βιομάζα για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος χρησιμοποιήθηκε ιλύς (λυματολάσπη) από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων. Το δείγμα της λυματολάσπης ελήφθη από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας, όπου η λυματολάσπη επεξεργάζεται με αναερόβια χώνευση και θερμική αφυδάτωση.

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε ελήφθη από βάθος 0-20cm από καλλιεργούμενη περιοχή της Π.Ε. Χανίων, συγκεκριμένα από το χωριό Βατόλλακος που βρίσκεται στον Δήμο Πλατανιά. Η προκατεργασία του εδάφους έχει ως εξής:

- Το έδαφος τοποθετήθηκε προς ξήρανση στους 60°C για 4 ημέρες έτσι ώστε να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία,
- Ύστερα, απομακρύνθηκαν τα χαλίκια και οι πέτρες
- Έπειτα, το ξηρό έδαφος λειοτριβήθηκε σε γουδί πορσελάνης και κοσκινίστηκε με κόσκινο 4mm.

Διευκρινίζεται ότι η ποσότητα εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό κοσκινίστηκε ξανά με κόσκινο 2mm.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκε διάλυμα μετάλλων με τις εξής συγκεντρώσεις:

- 200 mg/L Ni^{2+} , με χρήση του άλατος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka)
- 200 mg/L Pb^{2+} , με χρήση του άλατος $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Fluka)
- 400 mg/L Zn^{2+} , με χρήση του άλατος ZnCl_2 (Fluka).

Η επιθυμητή ποσότητα των παραπάνω αλάτων διαλύθηκε σε ογκομετρικές φιάλες με απιονισμένο νερό, παρασκευάζοντας έτσι το διάλυμα μετάλλων που χρησιμοποιήθηκε για την τεχνητή ρύπανση του εδάφους.

3.2. Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων

Πριν την πυρόλυση απαιτείται ξήρανση των βιομαζών για την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας. Η λυματολάσπη ήταν ήδη σε ξηρή μορφή λόγω της κατεργασίας που υφίσταται στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας. Η βιομάζα αλέστηκε έτσι ώστε το μέγεθος των σωματιδίων της να μην ξεπερνάει τα 0.5mm. Η πυρόλυση της βιομάζας έλαβε χώρα σε κλίβανο πυρόλυσης σταθερής κλίνης (Linn High Therm), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με φιάλη αζώτου. Προζυγισμένη ποσότητα της λυματολάσπης τοποθετήθηκε σε κάψα πορσελάνης και μετέπειτα στον κλίβανο πυρόλυσης. Η θερμοκρασία πυρόλυσης που μελετήθηκε ήταν 400°C. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης υπήρχε διαρκής παροχή αζώτου (200L/min) λόγω του ότι η απουσία οξυγόνου είναι απαραίτητη για να λάβει χώρα με σωστό τρόπο η πυρόλυση. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τέθηκε στους 6°C/min και ο χρόνος παραμονής της βιομάζας στον κλίβανο πυρόλυσης ήταν 1.5h. Ύστερα από τη διέλευση του ορισμένου χρόνου παραμονής, το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα αφαιρέθηκε από το κλίβανο πυρόλυσης και τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα μέχρις ότου κρυώσει. Έπειτα ζυγίστηκε και ακολούθησε αεροστεγής αποθήκευση.

3.3. Τεχνητή ρύπανση εδάφους

Προζυγισμένη ποσότητα εδάφους αναμίχθηκε με το διάλυμα μετάλλων ως ότου επήλθε κορεσμός. Η ποσότητα του διαλύματος που προστέθηκε προσδιορίστηκε με βάση την ικανότητα κατακράτησης νερού (water holding capacity) του εδάφους. Το μίγμα εδάφους με το διάλυμα των μετάλλων αφέθηκε για επώαση για 15 ημέρες. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα το μίγμα αναδευόταν, ζυγιζόταν και η απώλεια νερού συμπληρωνόταν με απιονισμένο νερό. Μετά το πέρας των 15 ημερών το μίγμα αφέθηκε για αεροζήρανση, με ανάδευση ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

3.4. Ομογενοποίηση βιοεξανθρακώματος με έδαφος

Προζυγισμένη ποσότητα εδάφους αναμίχθηκε με βιοεξανθράκωμα σε αναλογία 9/1. Το μίγμα εδάφους – βιοεξανθρακώματος αναμίχθηκε με απιονισμένο νερό ως ότου επήλθε κορεσμός. Η ποσότητα του απιονισμένου νερού που προστέθηκε προσδιορίστηκε με βάση την ικανότητα κατακράτησης νερού (water holding capacity) του εδάφους. Το μίγμα εδάφους – βιοεξανθρακώματος αφέθηκε για επώαση για 7 ημέρες. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα το μίγμα αναδευόταν, ζυγιζόταν και η απώλεια νερού συμπληρωνόταν με απιονισμένο νερό. Μετά το πέρας των 7 ημερών το μίγμα αφέθηκε για αεροζήρανση, με ανάδευση ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

3.5. Καλλιέργεια - εγκατάσταση του πειράματος

Η εγκατάσταση του πειράματος πραγματοποιήθηκε τον Ιούλιο του 2020 στο δικτυοκήπιο του Πάρκου διάσωσης Χλωρίδας και Πανίδας, το οποίο βρίσκεται στην περιοχή του Ακρωτηρίου Χανίων. Το δικτυοκήπιο διαθέτει αντιανεμικό δίκτυ σκίασης που προσφέρει 95% σκίαση.



Εικόνα 8: Το δικτυοκήπιο του Πάρκου διάσωσης Χλωρίδας και Πανίδας

Στο δικτυοκήπιο εναποτέθηκαν 24 πλαστικές διάτρητες γλάστρες με διαστάσεις 14cm×11cm, στις μισές εκ των οποίων τοποθετήθηκαν σπορόφυτα τομάτας (*Solanum lycopersicum* L.), ενώ οι υπόλοιπες αφέθηκαν χωρίς φυτό. Οι μεταχειρίσεις ήταν οι εξής:

- Μάρτυρας - έδαφος χωρίς μεταχείριση
- Μίγμα εδάφους - βιοεξανθρακώματος (δόση βιοεξανθρακώματος 10% κ.β.)
- Ρυπασμένο έδαφος
- Μίγμα ρυπασμένου εδάφους - βιοεξανθρακώματος (δόση βιοεξανθρακώματος 10% κ.β.)

Διευκρινίζεται ότι για κάθε μεταχείριση υπήρχαν τρεις γλάστρες με σπορόφυτα τομάτας και τρεις γλάστρες χωρίς φυτό. Έτσι, συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερις μεταχειρίσεις, με τρεις επαναλήψεις για κάθε πειραματική σειρά. Σε κάθε γλάστρα τοποθετήθηκαν 700g εδάφους ή μίγματος, ανάλογα τη μεταχείριση. Δεν χρησιμοποιήθηκε λίπανση στις μεταχειρίσεις. Επίσης, σε κάθε γλάστρα τοποθετήθηκε ένα υγρασιόμετρο και ένας δειγματολήπτης εδαφικού διαλύματος (rhizon pore water sampler (Eijkelkamp Agrisearch Equipment, The Netherlands)). Η υγρασία στο εσωτερικό των γλαστρών διατηρήθηκε σε συνθήκες πεδίου. Το πειραματικό σχέδιο ήταν Πλήρως Τυχαιοποιημένο (Completely Randomized Design-CRD). Οι γλάστρες παρέμειναν στο δικτυοκήπιο για δύο μήνες, δηλαδή μέχρι και τον Αύγουστο του 2020.



Εικόνα 9: Εγκατάσταση πειράματος στο δικτυοκήπιο του Πάρκου διάσωσης Χλωρίδας και Πανίδας.

Η μέση μέγιστη θερμοκρασία αέρα τον μήνα Ιούλιο ήταν 32°C και η μέση ελάχιστη 22.2°C, ενώ τον μήνα Αύγουστο η μέση μέγιστη 32.7°C και η μέση ελάχιστη 22.9°C σύμφωνα με τα μηνιαία μετεωρολογικά δελτία.

Δειγματοληψία εδαφικού διαλύματος

Κατά τη διάρκεια του πειράματος πραγματοποιήθηκαν συνολικά 6 δειγματοληψίες εδαφικού διαλύματος χρησιμοποιώντας τους δειγματολήπτες που είχαν τοποθετηθεί στις γλάστρες. Οι δειγματολήπτες τοποθετήθηκαν στις γλάστρες σε γωνία 45°. Στον Πίνακα 25 παρουσιάζονται αναλυτικότερα τα χρονικά διαστήματα που έλαβαν χώρα οι δειγματοληψίες.

Πίνακας 25: Χρονοδιάγραμμα δειγματοληψιών

Χρονικό διάστημα	Δειγματοληψία
1/7/2020 - 10/7/2020	1 ^η
11/7/2020 - 20/7/2020	2 ^η
21/7/2020 - 30/7/2020	3 ^η
31/7/2020 - 9/8/2020	4 ^η
10/8/2020 - 19/8/2020	5 ^η
20/8/2020 - 31/8/2020	6 ^η

Σε όλα τα δείγματα εδαφικού διαλύματος που πάρθηκαν πραγματοποιήθηκε καταγραφή του pH, της αγωγιμότητας (electrical conductivity) και της αλατότητας (salinity). Έπειτα τα δείγματα οξινίστηκαν με χρήση πυκνού HNO_3 και αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο, έως ότου αναλυθούν. Η οξίνιση ($\text{pH} \leq 2$) είναι απαραίτητη για την αποφυγή κατακρημνίσεων λόγω του pH.

Συνολικά, συλλέχθηκαν 144 δείγματα εδαφικού διαλύματος από τις γλάστρες. Σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των συγκεντρώσεων Ni, Zn και Pb χρησιμοποιώντας το σύστημα Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry-AAS) του οίκου Analytik Jena, μοντέλο AAS 6 Vario. Ωστόσο, στα δείγματα της 1^{ης} και της 6^{ης} εβδομάδας πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός και των συγκεντρώσεων B, Na, Mg, Al, Ca, K, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, As, Se, Mo, Cd, και Hg, χρησιμοποιώντας το σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 10: Γλάστρες χωρίς φυτό, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος χωρίς παρεμβάσεις από τα φυτά. Στις γλάστρες τοποθετήθηκαν δειγματολήπτες εδαφικού διαλύματος



Εικόνα 11: Σπορόφυτα τομάτας στα οποία έχουν τοποθετηθεί υγρασιόμετρα και δειγματολήπτες εδαφικού διαλύματος



Εικόνα 12: Διαδικασία δειγματοληψίας

Ανάπτυξη φυτών

Πέρα από τη δειγματοληψία του εδαφικού διαλύματος, στα σπορόφυτα τομάτας πραγματοποιήθηκε καταγραφή της ανάπτυξης (ύψος, διάμετρος, αριθμός φύλλων) κατά τη διάρκεια του πειράματος, έτσι ώστε να διερευνηθεί η ευνοϊκή επίδραση του βιοεξανθρακώματος στην ανάπτυξη των φυτών με έμφαση στην καλλιέργεια σε ρυπασμένο έδαφος.

Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στα δείγματα εδάφους των μεταχειρίσεων

Μετά το πέρας των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στο δικτυοκήπιο του Πάρκου Διάσωσης Χλωρίδας και Πανίδας, τα εδάφη και τα μίγματα εδάφους – βιοεξανθρακώματος (μεταχειρίσεις) συλλέχθηκαν και ξηράθηκαν στους 60°C για 4 ημέρες έτσι ώστε να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία. Έπειτα, προσδιορίστηκαν οι ολικές συγκεντρώσεις Ni, Zn και Pb και λοιπών μετάλλων, αμετάλλων και μεταλλοειδών και στα 24 δείγματα μεταχειρίσεων, χρησιμοποιώντας την πρότυπη μέθοδο ISO 11466.3, η οποία αναλύεται περαιτέρω στο υποκεφάλαιο «3.7.1. Χαρακτηρισμός εδάφους» στην παράγραφο «Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων». Διευκρινίζεται ότι η ποσότητα δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση κοσκινίστηκε με κόσκινο 2mm.

Αναλύσεις φυτικών ιστών

Οι υπέργειοι φυτικοί ιστοί, δηλαδή τα φύλλα, οι βλαστοί και οι καρποί, διαχωρίστηκαν από τις ρίζες (υπόγειοι φυτικοί ιστοί). Οι φυτικοί ιστοί ξεπλύθηκαν με νερό βρύσης και έπειτα με απιονισμένο νερό, και ξηράθηκαν στους 40°C για 4 ημέρες. Μετέπειτα, οι ξεροί, πλέον, φυτικοί ιστοί λειοτριβήθηκαν σε γουδί πορσελάνης. Ο προσδιορισμός των Ni, Zn και Pb και λοιπών μετάλλων πραγματοποιήθηκε ύστερα από χώνευση των ιστών με πυκνό HNO₃. Πιο συγκεκριμένα, σε 0.5g λειοτριβιμένου ιστού προστέθηκαν 10mL πυκνό HNO₃. Το αιώρημα έβρασε στους 120°C για 2h. Μετά το πέρας των 2h, το εναπομένον αιώρημα, αφού ήρθε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διηθήθηκε με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm). Τέλος, αραιώθηκε στα 10mL με χρήση απιονισμένου νερού. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διήθημα προσδιορίστηκαν στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

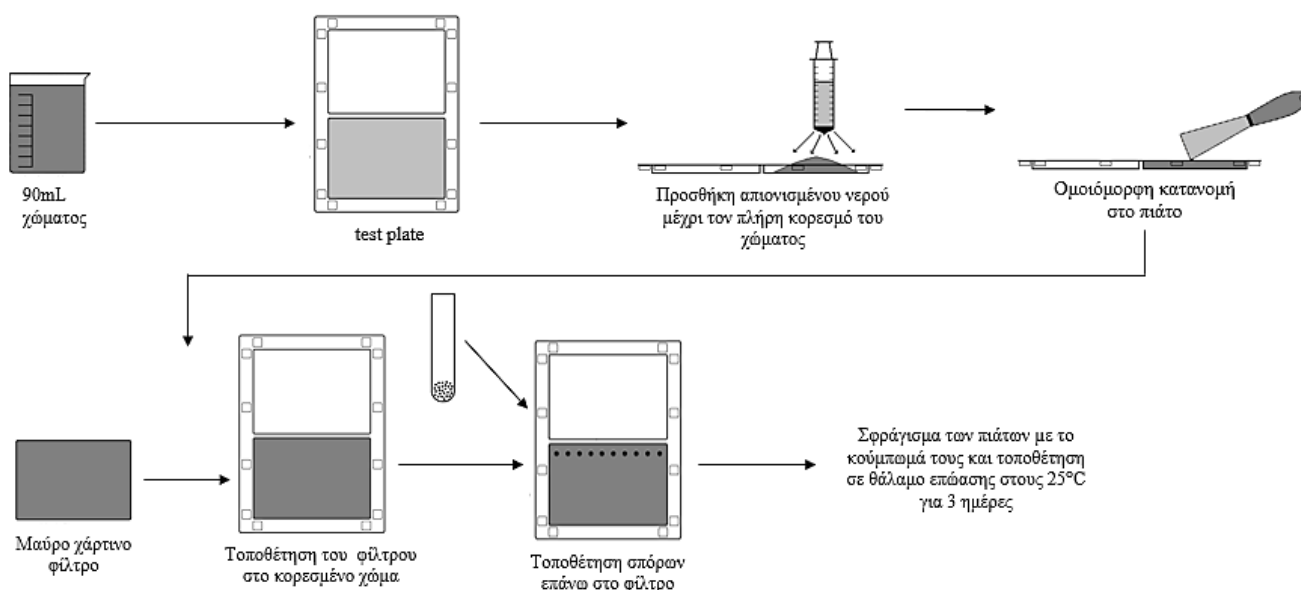
3.6. Δοκιμή Φυτοτοξικότητας

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές φυτοτοξικότητας με την πρότυπη μέθοδο Phytotoxkit Microbiotest με σκοπό να διαπιστωθεί κατά πόσο η παρουσία Ni, Zn και Pb επηρεάζει τη βλάστηση και την ανάπτυξη των *Sorghum Saccharatum*, *Lepidium Sativum* και *Sinapis Alba*. Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε δείγμα από το χώμα των γλαστρών χωρίς φυτό, το οποίο νωρίτερα είχε ξηραθεί στους 60°C για 4 ημέρες και είχαν κοσκινιστεί με κόσκινο 2mm. Για τα πειράματα ελέγχου χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο δείγμα χώματος του τεστ (control soil). Για τα πειράματα ελέγχου πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις για κάθε είδος σπόρου, κάτι που δεν ήταν απαραίτητο για τα δείγματα από τις 12 γλάστρες, αφού οι τέσσερις μεταχειρίσεις είχαν από τρεις επαναλήψεις. Ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: 90mL χώματος τοποθετήθηκαν στα ειδικά πλαστικά πιάτα με κούμπωμα για πειράματα φυτοτοξικότητας (test plate). Ύστερα, στα δείγματα προστέθηκε απιονισμένο νερό μέχρι τον πλήρη κορεσμό τους, με βάση την ικανότητα κατακράτησης νερού του κάθε δείγματος. Στην συνέχεια, το κάθε δείγμα κατανεμήθηκε ομοιόμορφα στο πιάτο και πάνω από το κάθε ένα δείγμα τοποθετήθηκε ένα μαύρο χάρτινο φίλτρο. Πάνω στο μαύρο χάρτινο φίλτρο και σε απόσταση 1cm από το πάνω μέρος του πλαστικού πιάτου, τοποθετούνται 10 σπόροι από το κάθε είδος. Ύστερα τα πιάτα σφραγίστηκαν με το κούμπωμά τους και τοποθετήθηκαν σε θάλαμο επώασης στους 25°C για τρεις ημέρες. Μετά το πέρας των τριών ημερών μετρήθηκε το μήκος της ρίζας που αναπτύχθηκε σε κάθε σπόρο. Για τη μέτρηση του μήκους χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή ImageJ.

Παρατηρήθηκε η ποσότητα των σπόρων που βλάστησαν και το ποσοστό αναστολής ανάπτυξης των ριζών των σπόρων, ούτως ώστε να διεξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση του βιοεξανθρακώματος στο ρυπασμένο αλλά και στο μη ρυπασμένο έδαφος. Από τις επαναλήψεις προέκυψαν μέσοι όροι που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς. Το ποσοστό αναστολής ανάπτυξης των ριζών των σπόρων υπολογίστηκε ως εξής για όλα τα δείγματα εδάφους που εξετάστηκαν και για τους τρεις σπόρους:

Ποσοστό αναστολής ανάπτυξης των ριζών (%) =

$$= \frac{\text{Μήκος ρίζας σπόρου στο υπό εξέταση χώμα} - \text{Μήκος ρίζας σπόρου στο πρότυπο χώμα}}{\text{Μήκος ρίζας σπόρου στο υπό εξέταση χώμα}} \cdot 100\%$$



Εικόνα 13: Διαδικασία δοκιμής φυτοτοξικότητας

3.7. Αναλυτικές Μέθοδοι

3.7.1. Χαρακτηρισμός εδάφους

Σε όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε δείγμα εδάφους, το οποίο είχε ξηραθεί στους 60°C για 4 ημέρες, ύστερα είχε λειοτριβηθεί και τέλος κοσκινιστεί με κόσκινο 2mm.

Ικανότητα κατακράτησης νερού (water holding capacity)

Σε ποτήρι ζέσεως των 100mL τοποθετείται εδαφικό δείγμα έως την ένδειξη των 90mL και προστίθενται 50mL απιονισμένου νερού. Πραγματοποιείται πλήρη ανάμιξη του μίγματος, το οποίο μετέπειτα αφήνεται σε ηρεμία. Μετά από κάποια ώρα, το μίγμα φτάνει σε ισορροπία φάσεων κατά την οποία σχηματίζεται ένα στρώμα νερού στην επιφάνεια λόγω του πλήρους κορεσμού του εδάφους. Το υπερκείμενο νερό μεταφέρεται σε ογκομετρικό σωλήνα, ούτως ώστε να προσδιοριστεί ο όγκος νερού που κατακρατήθηκε από το έδαφος. Αν είναι απαραίτητο πραγματοποιείται ανάδευση εκ νέου και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να εξαντληθεί η ποσότητα νερού που περισσεύει.

Προσδιορισμός μηχανικής σύστασης

Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Βουγιούκου, με χρήση πολυφωσφορικού νατρίου $[(\text{NaPO}_3)_6]$ και πυκνόμετρο Βουγιούκου [Bouyoucos, 1962]. Η διαδικασία που υιοθετήθηκε περιγράφεται από τους Μπαρμπαγιάννης et al., (2015). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο ότι η ταχύτητα καθίζησης των τεμαχιδίων άμμου, ιλύος και αργίλου είναι ανάλογη του μεγέθους τους και ακολουθεί τη σειρά: άμμος > ιλύς > άργιλος. Συνέπεια της καθίζησης των τεμαχιδίων είναι η μεταβολή της πυκνότητας του αιωρήματος με το χρόνο. Συνοπτικά, σε 50g εδάφους προστίθενται 10mL διαλύματος $(\text{NaPO}_3)_6$ (pH=8.3) και περίπου 200mL απιονισμένου νερού. Το αιώρημα αναδεύεται για 5min και ύστερα μεταφέρεται σε ογκομετρικό κύλινδρο, όπου συμπληρώνεται απιονισμένο νερό μέχρι το 1L. Το αιώρημα αναδεύεται ώστε να είναι ομοιογενές σ' όλο το ύψος του κυλίνδρου και σε περίπου 20sec από το πέρας της ανάδευσης τοποθετείται μέσα στο αιώρημα το πυκνόμετρο. Σε 44sec από το τέλος της ανάδευσης καταγράφεται η ένδειξη του πυκνόμετρου, στο σημείο που η επιφάνεια του αιωρήματος τέμνει το πυκνόμετρο, καθώς επίσης και η θερμοκρασία. Αυτή η ένδειξη αντιστοιχεί στην πυκνότητα του αιωρήματος που οφείλεται στην ιλύ και στην άργιλο και εκφράζει g (ιλύος + αργίλου)/L (1^η ένδειξη). Το αιώρημα μένει σε ηρεμία για 2h. Μετά το πέρας των 2 ωρών λαμβάνεται η 2^η ένδειξη, η οποία αντιστοιχεί στην πυκνότητα του αιωρήματος που οφείλεται στην άργιλο και εκφράζει g αργίλου/L, καθώς επίσης και η θερμοκρασία.

Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας (bulk density)

Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Ahmedna et al. (1997). Σε ογκομετρικό κύλινδρο ζυγίζεται δείγμα εδάφους. Η μάζα του δείγματος που ζυγίστηκε, διαιρείται με τον όγκο που καταλαμβάνει στον ογκομετρικό κύλινδρο, υπολογίζοντας έτσι τη φαινόμενη πυκνότητά του.

Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (SBET)

Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας του εδάφους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος BET (Brunauer-Emmet-Teller). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου χρησιμοποιήθηκε το όργανο N NOVA 2200, Thermo Scientific Surfer gas sorption analyzer.

Προσδιορισμός περιεκτικότητας οργανικής ουσίας (organic matter)

Προζυγισμένα δείγματα ξηρού εδάφους, τοποθετήθηκαν στον κλίβανο στους 440°C για 8 ώρες. Μετά το πέρας της καύσης τα δείγματα ζυγίζονται ξανά. Η ποσότητα του οργανικού υλικού σε ποσοστό υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Οργανική ύλη (Organic matter)}(\%) = 100 - \frac{M_{\text{fin}}}{M_{\text{in}}} * 100\%$$

Όπου:

- M_{in} → αρχική μάζα δειγμάτων πριν την καύση (g)
- M_{fin} → τελική μάζα δειγμάτων μετά την καύση (g)

Προσδιορισμός ολικού άνθρακα (total carbon, TC)

Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα (total carbon – TC) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το όργανο SSM-5000A, Solid sample module της SHIMADZU. Ο TC αποτελεί το άθροισμα του ολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon – TOC) και του ολικού ανόργανου άνθρακα (total inorganic carbon – TIC) ο οποίος αναφέρεται στα ανθρακικά άλατα του δείγματος.

Όσον αφορά στη μέτρηση του TC, η αρχή λειτουργίας του οργάνου θα μπορούσε να συνοψιστεί ως εξής: το δείγμα εισάγεται απευθείας στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη ο οποίος αποτελεί μίγμα Pt και Co. Ο TC του δείγματος οξειδώνεται (καίγεται) στο σωλήνα καύσης στους 900°C και σχηματίζει CO₂. Το φέρον αέριο (O₂) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης, παραλαμβάνει το CO₂ και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης, τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο καταλήγει στο κελί του ανιχνευτή NDIR (non dispersive infra-red gas analyzer) όπου ανιχνεύεται το CO₂.

Όσον αφορά στη μέτρηση του TIC, το δείγμα καταρχάς οξινίζεται με χρήση H₃PO₄ ούτως ώστε το pH να είναι χαμηλότερο του 3. Με τον τρόπο αυτό, τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε CO₂. Κατόπιν, το δείγμα διαβιβάζεται στο φέρον αέριο και το CO₂ που παράχθηκε οδηγείται σε αφυγραντή, όπου απομακρύνεται η υγρασία. Ακολούθως το φέρον αέριο καταλήγει στο κελί του ανιχνευτή NDIR (non dispersive infra-red gas analyzer) όπου ανιχνεύεται το CO₂.

Τέλος, ο TOC υπολογίζεται ως η διαφορά μεταξύ TC και TIC:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

Προσδιορισμός pH, αγωγιμότητας (electrical conductivity) και αλατότητας (salinity)

Ο προσδιορισμός του pH έγινε με χρήση συσκευής μέτρησης pH τύπου "microPH 2002" της εταιρείας Crison, ενώ όσον αφορά στην αγωγιμότητα και την αλατότητα, με χρήση συσκευής τύπου "microCM 2202" της εταιρείας Crison. Με αναλογία στερεού προς υγρού 1/2.5 (g/mL), προζυγισμένα δείγματα εδάφους αναμιγνύονται με απιονισμένο νερό και αφήνονται να αναδευτούν για 24h. Κατόπιν πραγματοποιείται ο προσδιορισμός των παραμέτρων.

Προσδιορισμός περιεκτικότητας ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃)

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του εδάφους σε CaCO₃ πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος NORMAL 1998 με χρήση ασβεστόμετρου τύπου Dietrich-Frunhlin [Livingston, 2005].

Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pH_{pzc})

Για τον προσδιορισμό του pH_{pzc} χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος pH drift. Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα CaCl₂ συγκέντρωσης 0.005M, το οποίο εν συνεχεία βράζεται με σκοπό την απομάκρυνση του CO₂. Ακολούθως το pH του διαλύματος ρυθμίζεται έτσι ώστε να είναι 2. Ύστερα, 0.06g εδάφους μαζί με 20mL του ρυθμισμένου διαλύματος προστίθενται σε κωνικές φιάλες και αναδεύονται στα 150rpm για 24h. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για pH 4, 6, 8, 10 και 12 και οι ρυθμίσεις πραγματοποιούνται κάθε φορά με την προσθήκη μικροποσοτήτων HCl 0.5M ή NaOH 0.5M. Μετά το πέρας της ανάδευσης μετριέται ξανά το pH σε κάθε φιαλίδιο και κατασκευάζεται το διάγραμμα του τελικού pH_{final} συνάρτηση του αρχικού pH_{initial}. Το σημείο όπου η σχηματιζόμενη καμπύλη τέμνει την ευθεία pH_{final}=pH_{initial} αποτελεί το σημείο μηδενικού φορτίου.

Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής ιόντων

Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (cation-exchange capacity, CEC)

Για τον προσδιορισμό της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος 9081 της EPA. Συνοπτικά, με βάση αυτή τη μέθοδο το δείγμα εδάφους αναμιγνύεται με περίσσεια διαλύματος οξικού νατρίου, με αποτέλεσμα την ανταλλαγή των προστιθέμενων κατιόντων νατρίου με τα κατιόντα της μήτρας. Στη συνέχεια, το δείγμα πλένεται με ισοπροπυλική αλκοόλη. Ύστερα, πραγματοποιείται προσθήκη διαλύματος οξικού αμμωνίου στο δείγμα με σκοπό την αντικατάσταση του προσροφημένου νατρίου στο έδαφος με το αμμώνιο. Η συγκέντρωση του νατρίου που εκτοπίστηκε από το αμμώνιο προσδιορίστηκε στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αναλυτική διαδικασία προσδιορισμού: 4g εδάφους μεταφέρονται σε φυγοκεντρικό σωλήνα χωρητικότητας 50mL όπου και προστίθενται 33mL διαλύματος NaOAc 1N. Το αιρώρημα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης για χρονικό διάστημα 5 min στα 150 rpm. Έπειτα, οι σωλήνες φυγοκεντρούνται για 10 min σε ταχύτητα 4000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται και απορρίπτεται. Η αυτή διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές ακόμη. Στο στερεό υπόλειμμα του εδάφους που βρίσκεται στον φυγοκεντρικό σωλήνα προστίθενται 33mL ισοπροπυλικής αλκοόλης 99%, το μείγμα αναδεύεται για 5 min και στη συνέχεια φυγοκεντρείται για 10 min στα 4000rpm. Το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται και απορρίπτεται. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 2 φορές ακόμη. Ύστερα, στο εναπομείναν στερεό υπόλειμμα προστίθενται 33mL διαλύματος NH₄OAc 1N, το μείγμα αναδεύεται για 5 min και στη συνέχεια φυγοκεντρείται για 10 min στα 4000rpm. Το έκπλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 100mL και η διαδικασία επαναλαμβάνεται 2 επιπλέον φορές. Τέλος, η συνολική ποσότητα εκπλύματος που προκύπτει από τις 3 επαναλήψεις αραιώνεται με διάλυμα NH₄OAc μέχρι τα 100mL. Η συγκέντρωση Na⁺ στα τελικά διαλύματα που προέκυψαν από την παραπάνω διαδικασία προσδιορίστηκαν με σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS). Πριν τη μέτρηση, πραγματοποιήθηκε διήθηση του δείγματος με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm) και οξίνιση με χρήση πυκνού HNO₃ έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 για να αποφευχθούν πιθανές κατακρημνίσεις.

≈ Διάλυμα NaOAc 1N

136g NaC₂H₃O₂·3H₂O διαλύονται σε απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη 1L. Το pH του διαλύματος πρέπει να είναι 8.2. Εάν απαιτείται, το pH ρυθμίζεται με χρήση CH₃COOH ή NaOH.

➤ Διάλυμα NH_4OAc 1N

Αρχικά, 114mL CH_3COOH αναμιγνύονται με περίπου 1L απιονισμένο νερό. Ύστερα, προστίθενται 138mL NH_4OH και πραγματοποιείται αραίωση ως τα 1980mL. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 7 με ποσότητα NH_4OH , και το διάλυμα αραιώνεται εκ νέου ως τα 2L.

Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής ανιόντων (anion-exchange capacity, AEC)

Για την προσδιορισμό της ικανότητας ανταλλαγής ανιόντων του εδάφους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται από τους Carter & Gregorich (2008). Πιο συγκεκριμένα, σε φυγοκεντρικό σωλήνα, 1g εδάφους αναμιγνύεται με 25mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.05M για 1h στα 150 rpm. Έπειτα, το αιώρημα φυγοκεντρείται για 10 min σε ταχύτητα 4000 rpm και το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται και απορρίπτεται. Ύστερα, προστίθενται ξανά 25mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.05M και το αιώρημα αναδεύεται για 24h. Έπειτα, το αιώρημα φυγοκεντρείται για 10 min σε ταχύτητα 4000 rpm και το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται και απορρίπτεται. Στο εναπομένον στερεό υπόλειμμα προστίθεται 25mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.005M αυτή τη φορά, το αιώρημα αναδεύεται και φυγοκεντρείται. Το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται και απορρίπτεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλη μια φορά με τη διαφορά ότι το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται και συλλέγεται ούτως ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση NO_3 στο έκπλυμα. Στο εναπομένον στερεό υπόλειμμα προστίθενται 25mL KCl 1M, το αιώρημα αναδεύεται για 1h και φυγοκεντρείται για 10 min σε ταχύτητα 4000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται και συλλέγεται ούτως ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση NO_3 στο έκπλυμα. Χρησιμοποιήθηκε το kit αντιδραστηρίων Nitrate cell test N2/25 της Xylem και οι συγκεντρώσεις των $\text{NO}_3\text{-N}$ προσδιορίστηκαν φασματοφωτομετρικά στα 525nm με χρήση του φασματοφωτόμετρου UV-1202 του οίκου Shimadzu.

Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων

Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων B, Na, Mg, Al, Ca, K, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Hg και Pb

Ακολουθήθηκε η πρότυπη μέθοδος ISO 11466.3 (aqua regia) κατά την οποία σε 0.250g εδάφους προστίθενται 10mL διαλύματος HCl 12M και HNO_3 17M με αναλογία 3:1. Ύστερα, το αιώρημα που προκύπτει αναδεύεται για 1 ημέρα. Μετά το τέλος της ανάδευσης, το αιώρημα βράζεται στους 130°C για 15min και αφού έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος διηθείται με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm). Τέλος, αραιώνεται ως τα 25mL με χρήση 0.17M HNO_3 . Η ολική συγκέντρωση σε μέταλλα προσδιορίστηκε στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης

Προσδιορισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων

Προσδιορισμός αφομοιώσιμου P κατά Olsen (P-Olsen)

Η διαδικασία του προσδιορισμού του αφομοιώσιμου P κατά Olsen περιλαμβάνει δύο φάσεις, την εκχύλιση των στερεών υλικών και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του P στο εκχύλισμα. Η εκχύλιση του εδάφους πραγματοποιήθηκε ως εξής [Olsen & Sommers, 1982; Sarkar & Halder, 2005]: 2.5g εδάφους τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη μαζί με 50mL διαλύματος NaHCO_3 0.5M, του οποίου το pH είχε ρυθμιστεί στο 8.5 με χρήση NaOH 5N. Το αιώρημα αναδεύτηκε σε τράπεζα ανάδευσης για 30min στα 150rpm. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το αιώρημα διηθήθηκε με φίλτρο glass microfiber τύπου GF/CTM. Ύστερα, το διήθημα διηθήθηκε εκ νέου με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm). Για τη μέτρηση του διηθήματος ακολουθήθηκε η πρότυπη μέθοδος 4500-P Ascorbic Acid Method [APHA, 1992] και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αφομοιώσιμου P μετρήθηκε

φασματοφωτομετρικά στα 880nm με χρήση του φασματοφωτόμετρου UV-1202 του οίκου Shimadzu.

Προσδιορισμός συγκεντρώσεων ανταλλάξιμων K, Na, Mg και Ca

Ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται από τους Sarkar & Haldar (2005). Αρχικά, παρασκευάστηκε διάλυμα $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$, με ανάμιξη 30mL CH_3COOH με 37.5 mL NH_3 και αραιώση ως τα 500mL με απιονισμένο νερό. Το pH του διαλύματος $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ ρυθμίστηκε στο 7 με χρήση NH_3 . 5g εδάφους τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη μαζί με 25mL διαλύματος $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$, και το αιώρημα που προέκυψε αναδεύτηκε σε τράπεζα ανάδευσης για 25min στα 150rpm. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το αιώρημα διηθήθηκε με φίλτρο glass microfiber τύπου GF/CTM. Έπειτα, το διήθημα διηθήθηκε εκ νέου με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm) και αποθηκεύτηκε οξινισμένο στο ψυγείο, έως ότου αναλυθεί. Η οξίνιση πραγματοποιήθηκε με χρήση πυκνού HNO_3 έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 για να αποφευχθούν πιθανές κατακρημνίσεις. Τα ανταλλάξιμα στοιχεία στο εδαφικό δείγμα προσδιορίστηκαν στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Προσδιορισμός συγκεντρώσεων Fe, Zn και Cu εκχυλίσμων με EDTA

Για την εκχύλιση των Fe, Zn και Cu με EDTA χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που προτείνεται από τον Haynes (1997). Συγκεκριμένα, σε αναλογία 1/2.5, αναμίχθηκε δείγμα εδάφους με διάλυμα $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 0.04M (EDTA disodium salt) σε κωνική φιάλη. Το αιώρημα τοποθετήθηκε σε τράπεζα ανάδευσης για 2h. Μετά το πέρας της ανάδευσης το αιώρημα διηθήθηκε με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm) και αποθηκεύτηκε οξινισμένο στο ψυγείο, έως ότου αναλυθεί. Οι συγκεντρώσεις των Fe, Zn και Cu που εκχυλίστηκαν από το δείγμα εδάφους προσδιορίστηκαν στο σύστημα Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry-AAS) του οίκου Analytik Jena, μοντέλο AAS 6 Vario.

Προσδιορισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων N ($\text{NO}_3\text{-N}$ και $\text{NH}_4\text{-N}$)

Ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται από τους Singh et al., (2017). Πιο συγκεκριμένα, σε κωνική φιάλη τοποθετήθηκαν 2.5g εδάφους μαζί με 25mL KCl 2M και το αιώρημα αναδεύτηκε για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης το αιώρημα διηθήθηκε με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm). Όσον αφορά στον προσδιορισμό των $\text{NO}_3\text{-N}$ χρησιμοποιήθηκε το kit αντιδραστηρίων Nitrate cell test N2/25 της Xylem, ενώ για τον προσδιορισμό των $\text{NH}_4\text{-N}$ χρησιμοποιήθηκε το kit αντιδραστηρίων Ammonium test της Merck. Οι συγκεντρώσεις των $\text{NO}_3\text{-N}$ και $\text{NH}_4\text{-N}$ προσδιορίστηκαν φασματοφωτομετρικά στα 525nm και στα 690nm με χρήση του φασματοφωτόμετρου UV-1202 του οίκου Shimadzu.

3.7.2. Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακώματος

Υπολογισμός απόδοσης (Yield) της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα

Η απόδοση αποτελεί τον λόγο της μάζας βιοεξανθρακώματος προς την μάζα της ξηρής βιομάζας πριν από την πυρόλυση:

$$\text{Απόδοση (Yield) (\%)} = \frac{M_{bc}}{M_b} * 100\%$$

Όπου:

- $M_b \rightarrow$ μάζα ξηρής βιομάζας (g)
- $M_{bc} \rightarrow$ μάζα βιοεξανθρακώματος (g)

Υπολογισμός τέφρας (Ash)

Προζυγισμένα δείγματα βιοεξανθρακωμάτων, τοποθετήθηκαν στον κλίβανο στους 750°C για 6 ώρες. Μετά το πέρας της καύσης τα δείγματα ζυγίζονται ξανά. Η ποσότητα της τέφρας υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Τέφρα (Ash) (g)} = M_{fin} - M_k$$

Αντίστοιχα σε ποσοστό :

$$\text{Τέφρα (Ash)(\%)} = \frac{\text{Τέφρα (g)}}{M_{in}} * 100\%$$

Όπου:

- $M_{in} \rightarrow$ αρχική μάζα δειγμάτων πριν την καύση (g)
- $M_{fin} \rightarrow$ τελική μάζα δειγμάτων μετά την καύση (g)
- $M_k \rightarrow$ μάζα κάψας (g)

Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας (Bulk Density)

Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Ahmedna et al. (1997). Σε ογκομετρικό κύλινδρο ζυγίζεται δείγμα βιοεξανθρακώματος. Η μάζα του δείγματος που ζυγίστηκε, διαιρείται με τον όγκο που καταλαμβάνει στον ογκομετρικό κύλινδρο, υπολογίζοντας έτσι τη φαινόμενη πυκνότητα του.

Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (SBET)

Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος BET (Brunauer-Emmet-Teller). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου χρησιμοποιήθηκε το όργανο N NOVA 2200, Thermo Scientific Surfer gas sorption analyzer.

Προσδιορισμός περιεκτικότητας οργανικής ουσίας

Προζυγισμένα δείγματα ξηρού βιοεξανθρακώματος τοποθετήθηκαν στον κλίβανο στους 440°C για 8 ώρες. Μετά το πέρας της καύσης τα δείγματα ζυγίζονται ξανά. Η ποσότητα του οργανικού υλικού σε ποσοστό υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Οργανική ύλη (Organic matter)(\%)} = 100 - \frac{M_{fin}}{M_{in}} * 100\%$$

Όπου:

- $M_{in} \rightarrow$ αρχική μάζα δειγμάτων πριν την καύση (g)
- $M_{fin} \rightarrow$ τελική μάζα δειγμάτων μετά την καύση (g)

Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon – TOC)

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το όργανο SSM-5000A, Solid sample module της SHIMADZU. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία

προσδιορισμού με το έδαφος η οποία περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο «3.7.1. Χαρακτηρισμός εδάφους» στην παράγραφο «Προσδιορισμός ολικού άνθρακα (total carbon, TC)».

Προσδιορισμός pH, αγωγιμότητας (electrical conductivity) και αλατότητας (salinity)

Ο προσδιορισμός του pH έγινε με χρήση συσκευής μέτρησης pH τύπου "microPH 2002" της εταιρείας Crison, ενώ όσον αφορά στην αγωγιμότητα και την αλατότητα, με χρήση συσκευής τύπου "microCM 2202" της εταιρείας Crison. Με αναλογία στερεού προς υγρό 1/10 (g/mL), προζυγισμένα δείγματα βιοεξανθρακωμάτων αναμιγνύονται με απιονισμένο νερό και αφήνονται να αναδευτούν για 24h. Κατόπιν πραγματοποιείται ο προσδιορισμός των παραμέτρων.

Στοιχειακή ανάλυση (elemental composition)

Η στοιχειακή ανάλυση του βιοεξανθρακώματος πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του βιοεξανθρακώματος σε άνθρακα, άζωτο, υδρογόνο και θείο, έγινε με τη χρήση της συσκευής EA 3000 CHNSO του οίκου Euro Vector.

Όσον αφορά στο οξυγόνο αυτό υπολογίστηκε με βάση την παρακάτω σχέση [Zhao et al., 2017; Zhang et al., 2020]:

$$O (\%) = 100 - (C \% + H \% + N \% + \text{Τέφρα} \%)$$

Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pH_{pzc})

Για τον προσδιορισμό του pH_{pzc} χρησιμοποιήθηκε η pH drift method. Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα CaCl₂ συγκέντρωσης 0.005M το οποίο εν συνεχεία βράζεται με σκοπό την απομάκρυνση του CO₂. Ακολούθως το pH του διαλύματος ρυθμίζεται έτσι ώστε να είναι 2. Έπειτα, 0.06g βιοεξανθρακώματος μαζί με 20mL του ρυθμισμένου διαλύματος προστίθενται σε κωνικές φιάλες και αναδεύονται στα 150rpm για 24h. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για pH 4, 6, 8, 10 και 12 και οι ρυθμίσεις πραγματοποιούνται κάθε φορά με την προσθήκη μικροποσοτήτων HCl 0.5M ή NaOH 0.5M. Μετά το πέρας της ανάδευσης μετريέται ξανά το pH σε κάθε φιαλίδιο και κατασκευάζεται το διάγραμμα του τελικού pH_{final} συνάρτηση του αρχικού pH_{initial}. Το σημείο όπου η σχηματιζόμενη καμπύλη τέμνει την ευθεία pH_{final}=pH_{initial} αποτελεί το σημείο μηδενικού φορτίου.

Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής ιόντων

Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (cation-exchange capacity, CEC)

Για τον προσδιορισμό της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος 9081 της EPA. Η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο «3.7.1. Χαρακτηρισμός εδάφους» στην παράγραφο «Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων». Συνοπτικά, με βάση αυτή τη μέθοδο το δείγμα βιοεξανθρακώματος αναμιγνύεται με περίσσεια διαλύματος οξικού νατρίου, με αποτέλεσμα την ανταλλαγή των προστιθέμενων κατιόντων νατρίου με τα κατιόντα της μήτρας. Στη συνέχεια, το δείγμα πλένεται με ισοπροπυλική αλκοόλη. Έπειτα, πραγματοποιείται προσθήκη διαλύματος οξικού αμμωνίου στο δείγμα με σκοπό την αντικατάσταση του προσροφημένου νατρίου στο βιοεξανθράκωμα με το αμμώνιο. Η συγκέντρωση του νατρίου που εκτοπίστηκε από το αμμώνιο προσδιορίστηκε στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής ανιόντων (anion-exchange capacity, AEC)

Για την προσδιορισμό της ικανότητας ανταλλαγής ανιόντων του βιοεξανθρακώματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται από τους Carter & Gregorich (2008). Η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο «3.7.1. Χαρακτηρισμός εδάφους» στην παράγραφο «Προσδιορισμός ικανότητας ανταλλαγής ανιόντων». Χρησιμοποιήθηκε το kit αντιδραστηρίων Nitrate cell test N2/25 της Xylem και οι συγκεντρώσεις των $\text{NO}_3\text{-N}$ προσδιορίστηκαν φασματοφωτομετρικά στα 525nm με χρήση του φασματοφωτόμετρου UV-1202 του οίκου Shimadzu.

Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων

Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων B, Na, Mg, Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Hg και Pb

Ακολουθήθηκε η μέθοδος που προτείνει το IBI για τα βιοεξανθρακώματα. Σε 0.25g βιοεξανθρακώματος προστίθενται 9mL πυκνού HNO_3 (χώνευση). Ύστερα, το αιώρημα που προκύπτει αναδεύεται για 3 μέρες. Μετά το τέλος της ανάδευσης, το αιώρημα αραιώνεται με απιονισμένο νερό ως τα 45mL και διηθείται με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm). Το διήθημα αποθηκεύεται οξινισμένο στο ψυγείο, έως ότου αναλυθεί. Η οξίνιση πραγματοποιείται με χρήση πυκνού HNO_3 έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 για να αποφευχθούν πιθανές κατακρημνίσεις. Η ολική συγκέντρωση μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων προσδιορίστηκε στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων P και K

Ακολουθήθηκε η μέθοδος που προτείνει το IBI για τον χαρακτηρισμό βιοεξανθρακωμάτων ως προς τον ολικό φώσφορο και το ολικό κάλιο. Πιο συγκεκριμένα, προτείνει την «modified dry ashing method» των Enders & Lehmann (2012). Αναλυτικά, 0.2g βιοεξανθρακώματος τοποθετήθηκαν στον κλίβανο στους 500°C για 8 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χώνευση του υπολείμματος με χρήση HNO_3 και H_2O_2 . Στην προκειμένη περίπτωση ακολουθήθηκαν όλα τα βήματα που περιγράφονται από τους Singh et al., (2017) και αντιστοιχούν στη μέθοδο αυτή. Μετά το πέρας της διαδικασίας το αιώρημα διηθήθηκε με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm).

Όσον αφορά στον φώσφορο, για τη μέτρηση του διηθήματος ακολουθήθηκε η πρότυπη μέθοδος 4500-P Ascorbic Acid Method [APHA, 1992] και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αφομοιώσιμου P μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά στα 880nm με χρήση του φασματοφωτόμετρου UV-1202 του οίκου Shimadzu.

Όσον αφορά στο κάλιο, αυτό προσδιορίστηκε στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Πριν την ανάλυση τα δείγματα οξινίστηκαν με χρήση πυκνού HNO_3 .

Προσδιορισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων

Προσδιορισμός αφομοιώσιμου P κατά Olsen (P-Olsen)

Η διαδικασία του προσδιορισμού του αφομοιώσιμου P κατά Olsen περιλαμβάνει δύο φάσεις, την εκχύλιση των στερεών υλικών και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του P στο εκχύλισμα [Olsen & Sommers, 1982]. Η εκχύλιση του βιοεξανθρακώματος πραγματοποιήθηκε ως εξής: 2.5g βιοεξανθρακώματος τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη μαζί με 50mL διαλύματος NaHCO_3 0.5M,

του οποίου το pH είχε ρυθμιστεί στο 8.5 με χρήση NaOH 5N. Το αιώρημα αναδεύτηκε σε τράπεζα ανάδευσης για 30min στα 150rpm. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το αιώρημα διηθήθηκε με φίλτρο glass microfiber τύπου GF/CTM. Ύστερα, το διήθημα διηθήθηκε εκ νέου με φίλτρο σύριγγας (0.45 μ m). Για τη μέτρηση του διηθήματος ακολουθήθηκε η πρότυπη μέθοδος 4500-P Ascorbic Acid Method [APHA, 1992] και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αφομοιώσιμου P μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά στα 880nm με χρήση του φασματοφωτόμετρου UV-1202 του οίκου Shimadzu.

Προσδιορισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων K, Na, Mg και Ca

Ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται από τους Singh et al., (2017). Πιο συγκεκριμένα, σε κωνική φιάλη τοποθετήθηκαν 1g βιοεξανθρακώματος μαζί με 20mL HCl 1M και το αιώρημα αναδεύτηκε για 2h. Μετά το πέρας της ανάδευσης το αιώρημα αφέθηκε σε ηρεμία για 16h. Ύστερα διηθήθηκε με φίλτρο σύριγγας (0.45 μ m) και αποθηκεύτηκε οξινισμένο στο ψυγείο, έως ότου αναλυθεί. Η οξίνιση πραγματοποιείται με χρήση πυκνού HNO₃ έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 για να αποφευχθούν πιθανές κατακρημνίσεις. Οι συγκεντρώσεις των K, Na, Mg και Ca προσδιορίστηκαν στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Προσδιορισμός συγκεντρώσεων Fe, Zn και Cu εκχυλίσμων με EDTA

Για την εκχύλιση των Fe, Zn και Cu με EDTA χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που προτείνεται από τον Haynes (1997). Συγκεκριμένα, σε αναλογία 1/2.5, αναμίχθηκε δείγμα βιοεξανθρακώματος με διάλυμα Na₂-EDTA 0.04M (EDTA disodium salt) σε κωνική φιάλη. Το αιώρημα τοποθετήθηκε σε τράπεζα ανάδευσης για 2h. Μετά το πέρας της ανάδευσης το αιώρημα διηθήθηκε με φίλτρο σύριγγας (0.45 μ m) και αποθηκεύτηκε οξινισμένο στο ψυγείο, έως ότου αναλυθεί. Οι συγκεντρώσεις των Fe, Zn και Cu που εκχυλίστηκαν από το δείγμα εδάφους προσδιορίστηκαν στο σύστημα Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry-AAS) του οίκου Analytik Jena, μοντέλο AAS 6 Vario.

Προσδιορισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων N (NO₃-N και NH₄-N)

Ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται από τους Singh et al., (2017). Πιο συγκεκριμένα, σε κωνική φιάλη τοποθετήθηκαν 2.5g βιοεξανθρακώματος μαζί με 25mL KCl 2M και το αιώρημα αναδεύτηκε για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης το αιώρημα διηθήθηκε με φίλτρο σύριγγας (0.45 μ m). Όσον αφορά στον προσδιορισμό των NO₃-N χρησιμοποιήθηκε το kit αντιδραστηρίων Nitrate cell test N2/25 της Xylem, ενώ για τον προσδιορισμό των NH₄-N χρησιμοποιήθηκε το kit αντιδραστηρίων Ammonium test της Merck. Οι συγκεντρώσεις των NO₃-N και NH₄-N προσδιορίστηκαν φασματοφωτομετρικά στα 525nm και στα 690nm με χρήση του φασματοφωτόμετρου UV-1202 του οίκου Shimadzu.

Ανάλυση FT/IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Φασματοσκοπία Υπέρυθρου)

Η Φασματοσκοπία Υπέρυθρου χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω της καταγραφής των φασμάτων των δειγμάτων με χρήση της τεχνικής ταμπλετών με KBr, (αναλογία δείγματος/KBr 1/100). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στην Ερευνητική Μονάδα Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου χρησιμοποιήθηκε το όργανο Spectrum 1000 FT-IR Spectrophotometer του οίκου Perkin Elmer.

Ανάλυση XRF (X-ray Fluorescence - Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών Χ)

Μέσω της ανάλυσης XRF του βιοεξανθρακώματος προσδιορίζεται η σύσταση του σε οξείδια. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Equa Oxides. Καταρχάς, τα δείγματα βιοεξανθρακώματος ξηράθηκαν στους 105°C για 2 ώρες ώστε να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία. Κατόπιν, τοποθετήθηκαν στον κλίβανο στους 1050°C για 2 ώρες, καθώς η ανάλυση XRF πραγματοποιείται στην τέφρα του υλικού. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλαμβάνει επίσης την μετατροπή τους σε υαλοποιημένα δισκία. Αυτό πραγματοποιήθηκε με την ανάμιξη 1.5gr δείγματος τέφρας βιοεξανθρακώματος με 7.5gr LiT και 6gr LiBr και σύντηξη του μίγματος. Η σύντηξη πραγματοποιήθηκε στην αυτόματη μηχανή σύντηξης Claisse Fluxer M4. Ο προσδιορισμός των οξειδίων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Χρησιμοποιήθηκε το φασματοσκόπιο τύπου διασποράς ενέργειας ED-XRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence), του οίκου BrukerAXS, μοντέλο S2 Ranger.

Πίνακας 26: Συνοπτικός πίνακας χαρακτηρισμού υλικών

Αναλυτική μέθοδος	Έδαφος	Βιοεξανθράκωμα	Μίγμα εδάφους – βιοεξανθρακώματος
Ικανότητα κατακράτησης νερού	✓		✓
Τέφρα		✓	
Μηχανική σύσταση	✓		
Φαινόμενη πυκνότητα	✓	✓	✓
Οργανική ουσία	✓	✓	✓
TC	✓	✓	✓
TIC	✓		✓
TOC	✓	✓	✓
pH	✓	✓	✓
pH _{pzc}	✓	✓	✓
Αγωγιμότητα	✓	✓	✓
Αλατότητα	✓	✓	✓
Στοιχειακή ανάλυση		✓	
Περιεκτικότητα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO ₃)	✓		✓
Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων	✓	✓	✓
Ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων	✓	✓	✓
Διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων	✓	✓	✓
S _{BET}	✓	✓	✓
XRF		✓	
FT/IR		✓	

3.7.3. Πειράματα Έκπλυσης (Leaching tests)

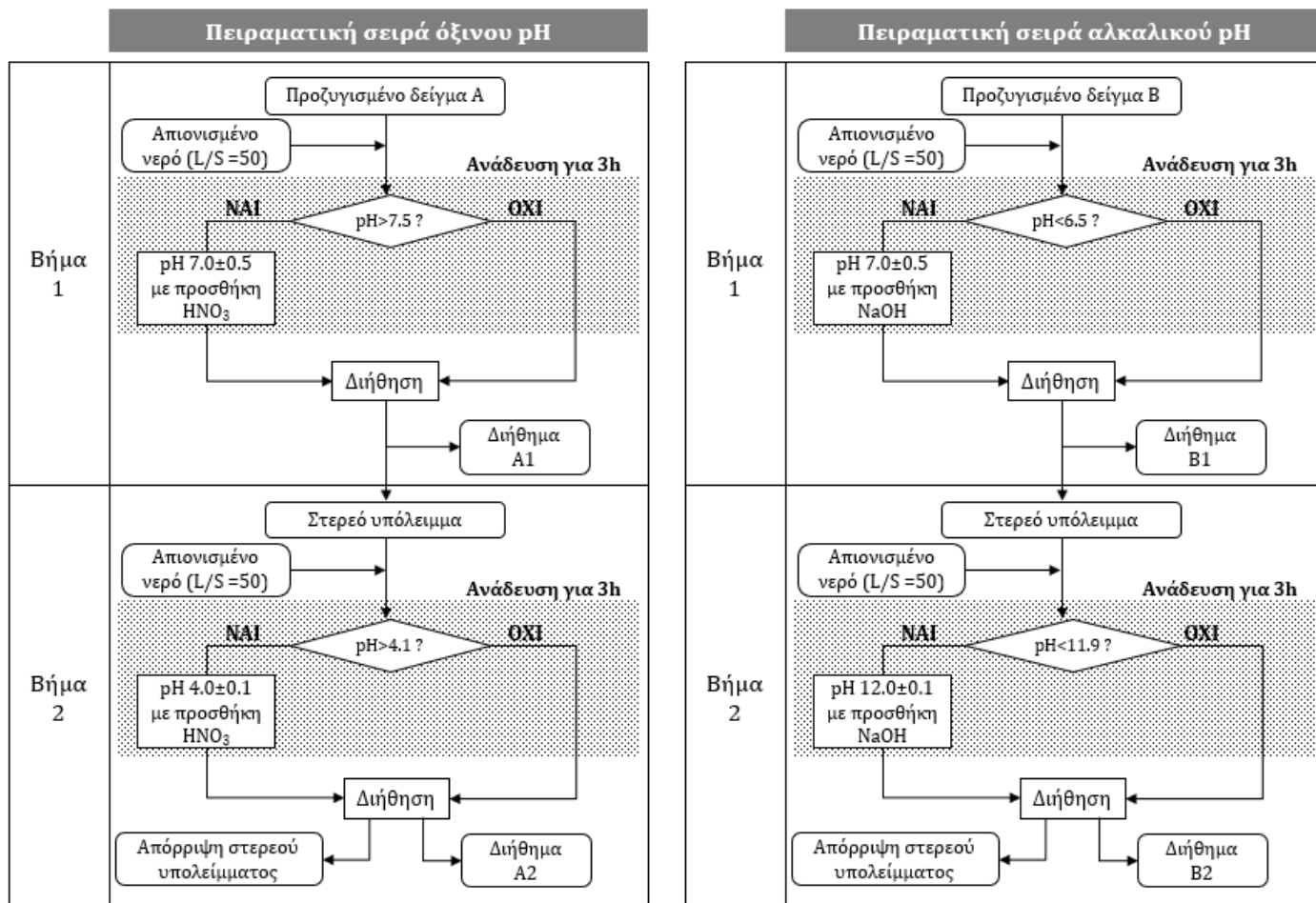
Δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου EN 12457-2

Σύμφωνα με τη μέθοδο έκπλυσης EN 12457-2, προζυγισμένο δείγμα βιοεξανθρακώματος, εδάφους ή μίγματος εδάφους – βιοεξανθρακώματος, μαζί με απιονισμένο νερό (αναλογία υγρού/στερεού, $L/S = 10 \text{ L/kg}$) προστίθεται σε κωνικές φιάλες και αφήνονται προς ανάδευση για 24 ώρες με ταχύτητα 10 rpm. Μετά το πέρας του εικοσιτετράωρου, το αιώρημα διηθείται με φίλτρο σύριγγας ($0.45 \mu\text{m}$). Το διήθημα αποθηκεύεται οξινισμένο στο ψυγείο, έως ότου πραγματοποιηθούν οι φυσικοχημικές αναλύσεις. Η οξίνιση πραγματοποιείται με χρήση πυκνού HNO_3 έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 για να αποφευχθούν πιθανές κατακρημνίσεις μετάλλων. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διήθημα προσδιορίστηκαν στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7371

Η δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7371 διακρίνεται σε δύο σειρές πειραμάτων: όξινου και αλκαλικού pH, με την κάθε μία να αποτελείται από δύο βήματα. Στο **Σχήμα 9** παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία της δοκιμής διαθεσιμότητας. Πιο συγκεκριμένα, στην πειραματική σειρά όξινου pH, προζυγισμένο δείγμα βιοεξανθρακώματος, εδάφους ή μίγματος εδάφους – βιοεξανθρακώματος προστίθεται μαζί με απιονισμένο νερό (αναλογία υγρού/στερεού, $L/S = 50 \text{ L/kg}$) σε κωνικές φιάλες. Αν το pH του αιωρήματος είναι μεγαλύτερο του 7.5, τότε αυτό διορθώνεται με προσθήκη HNO_3 , ενώ αντίθετα αν το pH είναι μικρότερο του 7.5, δεν απαιτείται ρύθμιση του pH. Το αιώρημα αφήνεται προς ανάδευση για 3 ώρες με ταχύτητα 150 rpm (βήμα 1). Μετά το πέρας της ανάδευσης, το αιώρημα διηθείται με φίλτρο glass microfiber τύπου GF/CTM. Το διήθημα διηθείται εκ νέου με φίλτρο σύριγγας ($0.45 \mu\text{m}$) και στη συνέχεια οξινίζεται και αποθηκεύεται στο ψυγείο (διήθημα A1), ενώ το στερεό υπόλειμμα που έχει παραμείνει στο φίλτρο GF/CTM τοποθετείται σε κωνική φιάλη με απιονισμένο νερό (αναλογία υγρού/στερεού, $L/S = 50 \text{ L/kg}$). Αν το pH του καινούριου αιωρήματος είναι μεγαλύτερο του 4.1, τότε αυτό διορθώνεται με προσθήκη HNO_3 , ενώ αντίθετα αν το pH είναι μικρότερο του 4.1, δεν απαιτείται ρύθμιση του pH. Το αιώρημα αφήνεται προς ανάδευση για 3 ώρες με ταχύτητα 150 rpm (βήμα 2). Μετά το πέρας της ανάδευσης, το αιώρημα διηθείται με φίλτρο σύριγγας ($0.45 \mu\text{m}$). Το διήθημα οξινίζεται και αποθηκεύεται στο ψυγείο (διήθημα A2). Αντίστοιχα, όσον αφορά στην πειραματική σειρά αλκαλικού pH, η διαδικασία είναι ίδια με τη διαφορά ότι, στο βήμα 1, αν το pH του αιωρήματος είναι μικρότερο του 6.5, αυξάνεται ως το 7.0 ± 0.5 με προσθήκη NaOH , ενώ αν το pH του αιωρήματος είναι μεγαλύτερο του 6.5, δεν απαιτείται διόρθωση. Στο βήμα 2, αν το pH του αιωρήματος είναι μικρότερο του 11.9, αυξάνεται ως το 12.0 ± 0.1 με προσθήκη NaOH , ενώ αν το pH του αιωρήματος είναι μεγαλύτερο του 11.9, δεν απαιτείται διόρθωση. Τα διηθήματα από κάθε βήμα συγκεντρώνονται, οξινίζονται με χρήση πυκνού HNO_3 και αποθηκεύονται στο ψυγείο, έως ότου προσδιοριστεί η διαθεσιμότητα των μετάλλων τους.

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα διηθήματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Οι συγκεντρώσεις αυτές προσδιορίστηκαν στο σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series.



Σχήμα 9: Πειραματική διαδικασία δοκιμής διαθεσιμότητας NEN 7371 [Sakanakura et al., 2011]

Δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων (Sequential extraction technique)

Η δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων χρησιμοποιείται με σκοπό τον προσδιορισμό των κλασμάτων των μετάλλων που περιέχονται στο έδαφος και στο βιοεξανθράκωμα, δηλαδή, υπό ποιες μορφές βρίσκονται τα μέταλλα και ποια η κατανομή σε αυτές. Οι δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων δίνουν τη δυνατότητα πληροφόρησης σχετικά με την παρουσία και την κινητικότητα των μετάλλων υπό διαφορετικές συνθήκες, κάτι που δεν είναι δυνατό στις μεθόδους εκχύλισης ενός σταδίου, όπως είναι για παράδειγμα η δοκιμή έκπλυσης EN 12457-2. Υιοθετήθηκε η μέθοδος που παρουσιάζεται από τους Rahmani et al. (2012) τροποποιημένη στο τελευταίο της βήμα. Σύμφωνα με τους Rahmani et al. (2012), τα κλάσματα στα οποία μπορεί να είναι προσροφημένο ένα μέταλλο είναι τα εξής: υπολειμματικό (συνδεδεμένο με την ανόργανη τέφρα), οργανικό (συνδεδεμένο με οργανικές ουσίες), ανταλλάξιμο, ανθρακικό (συνδεδεμένο με ανθρακικά άλατα) και προσροφημένο (συνδεδεμένο με οξείδια Fe και Mn).

Στον Πίνακα 27 παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό των κλασμάτων των υπό εξέταση μετάλλων στο έδαφος και στο μίγμα εδάφους βιοεξανθράκωματος.

Πίνακας 27: Διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων

Κλάσμα	Εκχυλιστικό μέσο	Διαδικασία
Ανταλλάξιμο	KNO ₃ 0.5M	Βήμα 1: 2g υλικού + 25mL KNO ₃ 16h ανάδευση του αιωρήματος στα 150rpm και σε 25°C Φυγοκέντριση στα 5000rpm για 10min Διήθηση Αποθήκευση του διηθήματος
Προσροφημένο	H ₂ O	Βήμα 2: στερεό υπόλειμμα βήματος 1 + 25mL απιονισμένου H ₂ O 2h ανάδευση του αιωρήματος στα 150rpm και σε 25°C Φυγοκέντριση στα 5000rpm για 10min Διήθηση Επανάληψη του βήματος 2 άλλες δύο φορές Ανάμιξη των διηθημάτων των τριών επαναλήψεων και αποθήκευση
Οργανικό	NaOH 0.5M	Βήμα 3: στερεό υπόλειμμα βήματος 2 + 25mL NaOH 16h ανάδευση αιωρήματος στα 150rpm και σε 25°C Φυγοκέντριση στα 5000rpm για 10min Διήθηση Αποθήκευση του διηθήματος
Ανθρακικό	NA ₂ EDTA 0.05M	Βήμα 4: στερεό υπόλειμμα βήματος 3 + 25mL NA ₂ EDTA 6h ανάδευση αιωρήματος στα 150rpm και σε 25°C Φυγοκέντριση στα 5000rpm για 10min Διήθηση Αποθήκευση του διηθήματος
Υπολειμματικό	HNO ₃ 4.0M	Βήμα 5: στερεό υπόλειμμα βήματος 4 + 9mL NA ₂ EDTA 3 ημέρες ανάδευση στα 150rpm και σε 25°C Φυγοκέντριση στα 5000rpm για 10min Διήθηση Αποθήκευση του διηθήματος

Σε όλα τα διηθήματα από την παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των συγκεντρώσεων Ni, Zn και Pb χρησιμοποιώντας το σύστημα Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry-AAS) του οίκου Analytik Jena, μοντέλο AAS 6 Vario. Με βάση τις συγκεντρώσεις αυτές πραγματοποιείται και η συσχέτιση των μετάλλων με τα κλάσματα που αναφέρονται στον Πίνακα 27.

Επίσης, τα αιωρήματα διηθήθηκαν με φίλτρο σύριγγας (0.45 μm). Τα διηθήματα αποθηκεύτηκαν οξινισμένα στο ψυγείο, έως ότου πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός. Η οξίνιση, εάν απαιτείται, πραγματοποιείται με χρήση πυκνού HNO₃ έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 για να αποφευχθούν πιθανές κατακρημνίσεις μετάλλων.

3.8. Επεξεργασία δεδομένων – Στατιστική Ανάλυση

Η στατιστική ανάλυση έγινε με one-way ANOVA χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SPSS (Version 21, SPSS Inc., Chicago, IL USA) και οι στατιστικώς σημαντικές διαφορές των μέσων όρων των συγκεντρώσεων των μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στα δείγματα από τις αναλύσεις των φυτικών ιστών και του εδάφους των τεσσάρων μεταχειρίσεων, των μέσων όρων των Ni, Zn και Pb στα δείγματα προερχόμενα από τα εδαφικά διαλύματα των διάφορων μεταχειρίσεων που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια του πειράματος καλλιέργειας, καθώς επίσης και των δεδομένων ανάπτυξης των φυτών καθορίστηκαν σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε επίπεδο σημαντικότητας ($p < 0.05$) ξεχωριστά για κάθε μεταχείριση και σετ πειράματος.

4.1. Χαρακτηρισμός υλικών

Καταρχάς, για λόγους απλούστευσης, όλα τα χρησιμοποιούμενα υλικά παρουσιάζονται σε αυτή την ενότητα με κωδικοποιήσεις, οι οποίες συνοψίζονται στον Πίνακα 28.

Πίνακας 28: Κωδικοποιήσεις υλικών

Είδος δείγματος	Κωδικός δείγματος
Βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη, 400°C	BC
Έδαφος	RS
Μίγμα εδάφους – βιοεξανθρακώματος	RS+BC
Ρυπασμένο έδαφος	CS
Μίγμα ρυπασμένου εδάφους – βιοεξανθρακώματος	CS+BC

BC: biochar, RS: reference soil, CS: contaminated soil

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στους Πίνακες 29 και 30. Στο Παράρτημα Β, παρατίθενται τα διαγράμματα με βάση τα οποία προέκυψαν τα pH_{ZPC} για το βιοεξανθράκωμα, το έδαφος και το μίγμα εδάφους και βιοεξανθρακώματος.

Τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή προσροφώνται από το βιοεξανθράκωμα κυρίως μέσω της ανταλλαγής ιόντων λόγω των διαφόρων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Ένας δευτερεύων τρόπος προσρόφησης είναι η ηλεκτροστατική προσρόφηση, η οποία βασίζεται στις ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ των ιόντων και της φορτισμένης επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος, και εξαρτάται άμεσα από την ύπαρξη αρωματικών ομάδων στο βιοεξανθράκωμα, το pH του περιβάλλοντος και το pH_{ZPC} του βιοεξανθρακώματος. Ένας άλλος τρόπος απομάκρυνσης μετάλλων μέσω των βιοεξανθρακωμάτων είναι η συμπλοκοποίηση. Σε αυτή τη διεργασία συνεισφέρουν οι διάφορες πολικές οργανικές λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Έτσι, η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο οι ιδιότητες της βιομάζας, οι συνθήκες πυρόλυσης και οι διάφορες μεταχειρίσεις του βιοεξανθρακώματος πριν και μετά την πυρόλυση επηρεάζουν τον σχηματισμό των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, είναι πολύ σημαντική για την παραγωγή των βέλτιστων βιοεξανθρακωμάτων για την προσρόφηση μετάλλων και μεταλλοειδών.

Όσον αφορά στον χαρακτηρισμό του εδάφους και του μίγματος εδάφους βιοεξανθρακώματος, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 29, η προσθήκη του βιοεξανθρακώματος αυξάνει την τιμή σε αρκετές σημαντικές παραμέτρους για την καλλιέργεια, όπως στην ικανότητα κατακράτησης νερού, στην οργανική ουσία, στην CEC και στις συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών. Το σημαντικό είναι ότι το βιοεξανθράκωμα αυξάνει τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις των θρεπτικών συστατικών και όχι μόνον τις ολικές. Πιο συγκεκριμένα, το βιοεξανθράκωμα, ανεξάρτητα από την ύπαρξη ρύπανσης, αυξάνει τον διαθέσιμο φώσφορο (P-Olsen) κατά 72% περίπου. Αντίστοιχα, όσον αφορά στα θρεπτικά στοιχεία K, Na, Mg και Ca οι αυξήσεις κυμαίνονται από 10% μέχρι 300%. Τα εκχυλίσματα με EDTA μικροθρεπτικά στοιχεία, δηλαδή Fe και Cu, δεν παρουσιάζουν τις ίδιες αυξήσεις λόγω προσθήκης βιοεξανθρακώματος στα δείγματα εδάφους χωρίς ρύπανση και με ρύπανση. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση μη ύπαρξης ρύπανσης ο διαθέσιμος Fe αυξάνεται κατά 16% περίπου, ενώ ο διαθέσιμος Cu κατά 50%. Στην περίπτωση των δειγμάτων με ρύπανση, ο διαθέσιμος Fe δεν αυξάνεται, ενώ ο διαθέσιμος Cu αυξάνεται κατά 74%. Σχετικά με τον Zn που αποτελεί και ένα από τα εξεταζόμενα μέταλλα, η προσθήκη βιοεξανθρακώματος επιφέρει αναμενόμενα αποτελέσματα: το βιοεξανθράκωμα αυξάνει τη διαθέσιμη ποσότητα Zn στο μη ρυπασμένο έδαφος

(κατά 50% περίπου), καθώς, όπως έχει προαναφερθεί, το βιοεξανθράκωμα αποτελεί πηγή θρεπτικών συστατικών, και ταυτόχρονα κατακρατεί τις περίσσιες ποσότητες μετάλλων που μπορεί να αποτελέσουν ρύπανση. Επιπλέον, οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις N, δηλαδή τα NO₃-N και NH₄-N αυξήθηκαν κατά 16% και 104% αντίστοιχα λόγω της προσθήκης βιοεξανθρακώματος στο έδαφος. Η ικανότητα κατακράτησης νερού στο RS+BC είναι κατά 14% υψηλότερη από ότι στο RS, η ειδική επιφάνεια κατά 25%, η CEC κατά 140% περίπου, ενώ η οργανική ουσία κατά 125% και ο ολικός οργανικός άνθρακας κατά 84%.

Πίνακας 29: Φυσικοχημικές ιδιότητες εδάφους και μίγματος εδάφους - βιοεξανθρακώματος

Παράμετρος	RS	RS+BC	CS	CS+BC
Ικανότητα κατακράτησης νερού (mL/g)	0.49	0.56	ND	ND
Αργίλος (%) *	6	ND	ND	ND
Ιλύς (%) *	22	ND	ND	ND
Άμμος (%) *	72	ND	ND	ND
Φαινόμενη Πυκνότητα (g/mL)	1.11	1.06	ND	ND
S _{BET} (m ² /g)	3.18	3.97	ND	ND
pH	7.46	7.32	7.14	7.15
pH _{pzc}	7.5	7.4	ND	ND
Αγωγιμότητα (mS/cm)	0.52	1.1	0.95	1.89
Αλατότητα (g/L)	0.28	0.59	0.54	1.05
Περιεκτικότητα CaCO ₃ (%)	2.07	2.99	ND	ND
CEC (meq/100g)	18.26	43.75	ND	ND
AEC (meq/100g)	15.32	20.54	ND	ND
Οργανική Ουσία (%)	7.35	16.53	ND	ND
Ολικός άνθρακας (TC) (%)	5.33	9.29	ND	ND
Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) (%)	4.76	8.76	ND	ND
Ολικός ανόργανος άνθρακας (TIC) (%)	0.57	0.53	ND	ND
Ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων (mg/kg)	P	ND	ND	ND
	B	8.63	21.55	8.74
	Na	229.25	468.12	130.74
	Mg	3162.91	4079.53	2160.23
	Al	5689.35	8068.33	4377.12
	K	1113.70	1361.87	962.36
	Ca	5173.52	8660.99	8654.58
	Cr	20.57	104.31	20.00
	Mn	491.69	488.47	323.24
	Fe	29317.11	29222.00	17199.34
	Co	9.28	8.89	6.78
	Ni	23.28	32.80	155.58
	Cu	41.56	116.02	21.04
	Zn	193.53	344.38	616.57
	As	<DL	3.03	5.43
	Se	1.98	1.69	<DL
	Mo	3.68	4.14	2.42
	Cd	<DL	<DL	<DL
	Hg	<DL	<DL	2.04
	Pb	29.50	50.14	208.11
Διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων (mg/kg)	P-Olsen	27.87	48.00	25.81
	K	83.26	207.45	141.56
	Na	34.90	123.47	34.51
	Mg	112.61	256.89	125.91
	Ca	1887.79	2050.64	1943.93
	Fe-EDTA	170.40	198.33	218.54
	Cu-EDTA	6.42	9.64	7.02
	Zn-EDTA	35.21	52.55	337.43
	NO ₃ – N	303.87	353.30	ND
	NH ₄ – N	42.18	85.83	ND

* Με βάση το τρίγωνο κοκκομετρικής σύστασης (Παράρτημα Α) το έδαφος θεωρείται **πυλοαμμώδες**.
<DL: Below Detection Limit, ND: Not Determined

Πίνακας 30: Φυσικοχημικές ιδιότητες βιοεξανθρακώματος

Παράμετρος			BC	
Απόδοση (%)			53.9	
Τέφρα (%)			51.89	
Φαινόμενη Πυκνότητα (g/mL)			0.76	
S _{BET} (m ² /g)			23.81	
pH			7.05	
pH _{pzc}			7.1	
Αγωγιμότητα (mS/cm)			1.31	
Αλατότητα (g/L)			0.71	
CEC (meq/100g)			164.2	
AEC (meq/100g)			69.77	
Οργανική Ουσία (%)			39.63	
Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) (%)			36.12	
Στοιχειακή ανάλυση (αμέταλλα) (%)	C	29.73	O	12.4
	H	1.87	H/C	0.06
	N	4.07	O/C	0.42
	S	1.25		
Ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων (mg/kg)	P	5422.43	Co	8.56
	B	87.92	Ni	96.85
	Na	3194.81	Cu	670.25
	Mg	12492.95	Zn	2093.41
	Al	26133.38	As	<DL
	K	68814.13	Se	9.91
	Ca	57984.14	Mo	13.82
	Cr	721.58	Cd	<DL
	Mn	325.46	Hg	<DL
	Fe	19244.54	Pb	284.94
Διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων (mg/kg)	P-Olsen	133.56	Fe-EDTA	202.95
	K	257.38	Cu-EDTA	12.06
	Na	102.53	Zn-EDTA	64.31
	Mg	719.20	NO ₃ – N	390.25
	Ca	4876.00	NH ₄ – N	126.37
Σύσταση σε οξείδια (% επί της τέφρας)	CaO	28.87	NiO	0.25
	SiO ₂	22.49	MnO	0.15
	Fe ₂ O ₃	14.2	SrO	0.09
	SO ₃	0.28	ZnO	0.38
	P ₂ O ₅	15.98	CoO	<DL
	K ₂ O	1.84	CuO	0.13
	MgO	2.9	BaO	<DL
	Al ₂ O ₃	9.35	PbO	0.25
	TiO ₂	1.13	Na ₂ O	<DL
	Cr ₂ O ₃	0.8	TeO ₂	<DL

<DL: Below Detection Limit, ND: Not Determined

Στον Πίνακα 30 παρουσιάζονται οι Φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος που παράχθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Η απόδοση της πυρόλυσης της λυματολάσπης στους 400°C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 6°C/min συμβαδίζει με τα ευρήματα άλλων ερευνητών. Οι Liu et al., (2014) σημείωσαν απόδοση της τάξης του 46.3%, σε θερμοκρασία πυρόλυσης 450°C. Επίσης, οι Gonzaga et al. (2017) κατέγραψαν απόδοση πυρόλυσης βιοστερεών της τάξης του 36.5%, σε θερμοκρασία πυρόλυσης 500-700°C. Οι Ahmad et al., (2014) αναφέρουν απόδοση βιοεξανθρακώματος προερχόμενο από λυματολάσπη 57.4%, το οποίο παράχθηκε στους 400°C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 7°C/min. Σύμφωνα με τους Tripathi et al. (2016) η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης σε εύρος θερμοκρασιών 350–950°C κυμαίνεται μεταξύ 52–39%.

Όσον αφορά στην στοιχειακή ανάλυση, αυτή βρίσκεται στο τυπικό εύρος που θέτουν οι Ok et al. (2016) και συνάδει με ευρήματα άλλων μελετών. Οι Ahmad et al., (2014) αναφέρουν 26.62% C, 1.93% H, 10.67% O και 4.07% N σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης που παράχθηκε στους 400°C, οι Zhang et al. (2020) 21.89% C, 1.85% H, 8.13% O, 0.85% S και 3.10% N, και οι Jin et al. (2016) 21.90% C, 1.85% H, 0.85% S και 3.10% N. Η Βέλλη (2019) αναφέρει 22.5% C σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης που παράχθηκε στους 300°C, ενώ οι Agraftioti et al. (2013) 39.7% C και 9.8% C σε βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης που παράχθηκαν στους 300°C και 500°C αντίστοιχα. Οι Figueiredo et al. (2018) σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης στους 400°C σημείωσαν επίπεδα της τάξης του 20% C, 2.5% N και 2.5% H. Οι Zhao et al. (2020) 18.9% C, 1.70% H, 2.92% N και 0.66% S σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης που παράχθηκε στους 350°C, ενώ στους 550°C τα αντίστοιχα ποσοστά είναι 16.0% C, 0.87% H, 2.10% N και 0.60% S.

Με βάση τους Ok et al. (2016), η ειδική επιφάνεια στα βιοεξανθρακώματα κυμαίνεται οι 0.0 ως 490.8m²/g. Στην παρούσα διατριβή, ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος που παράχθηκε μετρήθηκε στα 23.81m²/g. Σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης που παράχθηκε στους 400°C, οι Ahmad et al. (2014) αναφέρουν ειδική επιφάνεια 14.10m²/g, οι Zhang et al. (2012) 23.71m²/g, οι Zhang et al. (2020) και οι Yang et al. (2019) 5.49m²/g, ενώ οι Méndez et al. (2013) 33.44m²/g. Οι Regkouzas & Diamadopoulos (2019) σημείωσαν ειδική επιφάνεια κατά μέσο όρο 12.77m²/g σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης που παράχθηκε στους 300°C, ενώ σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης που παράχθηκε στους 500°C, 17.37m²/g. Τα ευρήματα αυτά επιβεβαιώνουν την υψηλή εξάρτηση της ειδικής επιφάνειας από πολλούς παράγοντες, όπως οι συνθήκες πυρόλυσης και η αρχική βιομάζα.

Οι αρνητικά φορτισμένες θέσεις στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είναι αυτές που ευθύνονται για την CEC και δημιουργούνται από τις λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων. Σύμφωνα με τους Mia et al. (2017), η ύπαρξη καρβοξυλικών ομάδων και οι ομάδες φαινολικών ενώσεων δημιουργούν αυτές τις αρνητικά φορτισμένες θέσεις. Οι Lawrinenko & Laird (2015) συμφωνούν με την παραπάνω θεώρηση αναφέροντας ότι οι καρβοξυλικές και οι υδροξυλικές ομάδες συνεισφέρουν στην CEC των βιοεξανθρακωμάτων, καθώς είναι αρνητικά φορτισμένες και «λειτουργούν» ως βάσεις κατά Lewis για τη ρόφηση των κατιόντων. Όσον αφορά στην CEC ενός φρέσκου βιοεξανθρακώματος, αυτή έχει σχετικά χαμηλές τιμές, ενώ αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου και τη «γήρανση» του βιοεξανθρακώματος. Οι Cheng et al. (2008), οι Mia et al. (2017) και οι Banik et al. (2018) αναφέρουν ότι όσο περισσότερο καιρό παραμένει το βιοεξανθράκωμα στο έδαφος, τόσο αυξάνονται το pH και η CEC του, πιθανώς λόγω της σταδιακής οξείδωσης της επιφάνειάς του. Επιπλέον με βάση τους Mukherjee et al. (2011), τους Cheng et al. (2008) και τους Banik et al. (2018) η CEC ενός βιοεξανθρακώματος αυξάνεται με το pH και

μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας την πυρόλυσης. Είναι λοιπόν σημαντικές οι συνθήκες παραγωγής του βιοεξανθρακώματος για τις ιδιότητες του.

Στην παρούσα διατριβή, το CEC του βιοεξανθρακώματος που παράχθηκε μετρήθηκε στα 164.2meq/100g, ενώ η AEC στα 69.7meq/100g. Τα διαφορετικά αποτελέσματα παρόμοιων μελετών επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι η CEC επηρεάζεται από μια πληθώρα παραγόντων, όπως για παράδειγμα οι συνθήκες πυρόλυσης και το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ της παραγωγής του βιοεξανθρακώματος και της μέτρησης της εν λόγω παραμέτρου. Σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης που παράχθηκε στους 400°C οι Méndez et al. (2013) μέτρησαν 29.9meq/100g, οι Yang et al. (2019) 5.04meq/100g, ενώ οι Zhang & Wang (2016) 314.2meq/100g. Σε βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης που παράχθηκε στους 300°C οι Mourgela et al (2020) μέτρησαν 116meq/100g, ενώ η Βέλλη (2019), 113.6meq/100g.

Η ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων (Anion Exchange Capacity-AEC) των βιοεξανθρακωμάτων από την άλλη δεν έχει μελετηθεί τόσο διεξοδικά, όσο η CEC. Η AEC προέρχεται από τις θετικά φορτισμένες θέσεις στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων. Σύμφωνα με τους Banik et al. (2018) κατά πάσα πιθανότητα η AEC μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου, κάτι που επιβεβαιώνουν και οι Cheng et al. (2008) προσθέτοντας ότι η AEC μειώνεται με την αύξηση του pH. Οι Lawrinenko & Laird (2015) αναφέρουν ότι η AEC εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, καθώς στο βιοεξανθράκωμα περιέχονται ομάδες με ετεροκυκλικές ενώσεις οξυγόνου (oxonium groups) οι οποίες ευθύνονται για την AEC και εξαρτώνται από το pH. Επίσης, θεωρούν ότι οι ετεροκυκλικές ενώσεις αζώτου (pyridinium groups) και οι αρωματικές ενώσεις συνεισφέρουν και αυτές στην AEC, απλά σε μικρότερο βαθμό. Επιπλέον, οι Huang et al. (2004) αναφέρουν ότι τα οξείδια βάσεων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος συνεισφέρουν στην AEC, ενώ οι Ahmad et al. (2014) αναφέρουν ότι η πρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων δημιουργεί τις κατάλληλες θέσεις στην επιφάνεια το βιοεξανθρακώματος για την προσρόφηση οξυανιόντων. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν αρκετές μελέτες έτσι ώστε να υπάρχει πλήρης εικόνα για την AEC ενός βιοεξανθρακώματος.

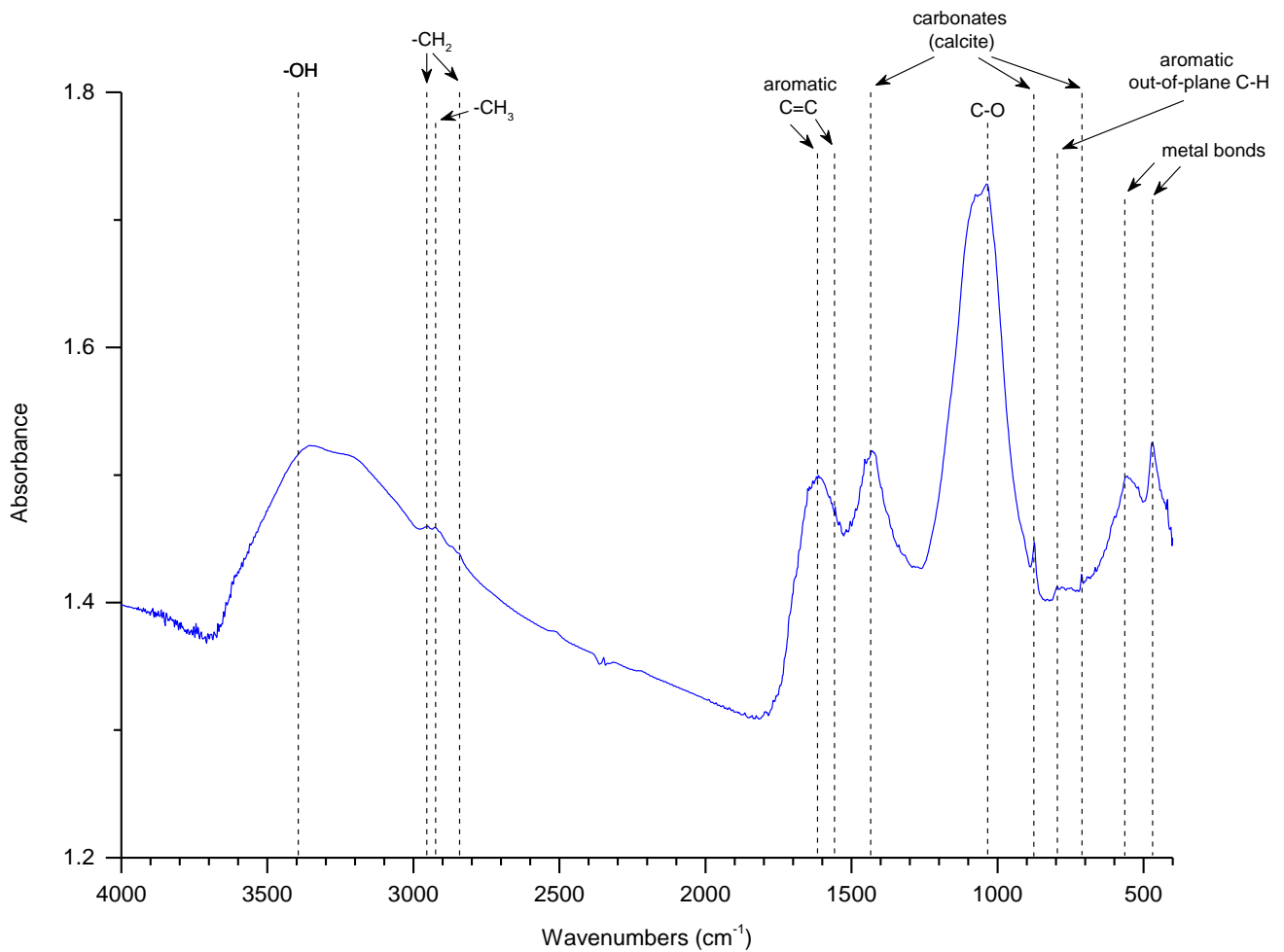
Με βάση την ανάλυση XRF, μέσω της οποίας προσδιορίζεται η σύσταση ενός υλικού σε οξείδια, στο βιοεξανθράκωμα τα οξείδια σε μεγαλύτερα ποσοστά είναι τα οξείδια ασβεστίου και πυριτίου. Επιπλέον, σημαντικές ποσότητες εμφανίζονται και στα οξείδια σιδήρου και φωσφόρου.

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης FT/IR για το βιοεξανθράκωμα. Η ερμηνεία των κορυφών που εμφανίζονται στο παραπάνω σχήμα είναι η εξής:

- Η 1^η κορυφή εμφανίζεται περίπου στη συχνότητα 3356 cm⁻¹ όπου εντοπίζεται η παρουσία δεσμών υδρογόνου [Coates, 2006], γεγονός που συνεπάγεται την ύπαρξη υδροξυλικών ομάδων.
- Οι επόμενες κορυφές εμφανίζονται στις συχνότητες 2952, 2926 και 2845cm⁻¹ όπου εντοπίζεται η παρουσία αλειφατικών ομάδων [Ahmad et al., 2012; Coates, 2006; Hossain et al., 2011]
- Οι επόμενες κορυφές βρίσκονται περίπου στην περιοχή με συχνότητα 1614cm⁻¹, όπου σύμφωνα με τους Chen et al., (2008) και τον Coates (2006) εντοπίζονται αρωματικές ομάδες (C=C stretching)
- Οι κορυφές που βρίσκονται περίπου στις συχνότητες 1434 και 874cm⁻¹ θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ανθρακικά άλατα [Coates, 2006]. Αυτές οι κορυφές σε συνδυασμό με την ασθενή κορυφή σε συχνότητα 712cm⁻¹, συνάδουν με την πιθανή παρουσία ασβεστίτη, του οποίου οι τυπικές κορυφές συναντώνται γύρω στις συχνότητες 1433, 874 και 713cm⁻¹ [Jimoh et al., 2017; Nasir et al., 2019]

- Η παρουσία C-O εντοπίζεται στην κορυφή που εμφανίζεται στη συχνότητα 1036cm^{-1} [Zhao et al., 2017]
- Αρωματικές ομάδες (C-H) εντοπίζονται κοντά στα 796cm^{-1} [Coates, 2006] και
- Η παρουσία δεσμών με μέταλλα εντοπίζεται σε συχνότητες μικρότερες από 600cm^{-1} [Hossain et al., 2011]

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης FT/IR για το βιοεξανθράκωμα επιβεβαίωσαν την παρουσία υδροξυλικών και καρβοξυλικών ομάδων, οι οποίες ευθύνονται για την CEC του βιοεξανθρακώματος. Επιπλέον, στο βιοεξανθράκωμα εντοπίζονται αρωματικές ενώσεις οι οποίες το καθιστούν πιο ανθεκτικό, καθώς αποτρέπουν την οξείδωση [Lawrinenko & Laird, 2015].



Σχήμα 10: Αποτελέσματα ανάλυσης FT/IR για το BC

Στον Πίνακα 31 παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ των θεσμοθετημένων συγκεντρώσεων μετάλλων από το EBC (2020) και το IBI (2015) και των συγκεντρώσεων μετάλλων στο βιοεξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκε. Τα όρια στις παρακάτω συγκεντρώσεις αφορούν σε βιοεξανθράκωμα που προορίζονται για εναπόθεση στο έδαφος. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα, το BC περιέχει χαμηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων και μεταλλοειδών από αυτές που έχει θέσει το IBI (2015), ενώ με βάση τα όρια του EBC (2020), το BC διαθέτει σε γενικές γραμμές υψηλότερες συγκεντρώσεις, με λίγες εξαιρέσεις. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο για δυο λόγους: καταρχάς, το EBC δεν προβλέπει την χρήση ιλύος ΕΕΛ ως βιομάζα για παραγωγή βιοεξανθράκωματος, ενώ αντίθετα το IBI δεν θέτει κάποιο παρόμοιο περιορισμό. Κατά κύριο λόγο το EBC προβλέπει μόνο φυτική βιομάζα. Δεν απορρίπτει όμως την πιστοποίηση βιοεξανθράκωματος προερχόμενο από μη αγροτικά απόβλητα, όπως η ιλύς από ΕΕΛ, ωστόσο για την πιστοποίηση απαιτείται έγκριση από την επιστημονική επιτροπή του EBC. Ο δεύτερος λόγος, για τον οποίο είναι αναμενόμενο να παρατηρούνται ορισμένες συγκεντρώσεις μετάλλων υψηλές στο βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από λυματολάσπη, είναι ότι κατά την επεξεργασία των λυμάτων, περίπου το 50-80% των μετάλλων που περιέχονται στα λύματα περνούν στη λυματολάσπη [Lester et al., 1983]. Παρόλα αυτά, με βάση τα πρότυπα πειράματα έκπλυσης που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διατριβής, δεν τίθεται λόγος ανησυχίας για εκτεταμένη έκπλυση μετάλλων από το BC, καθώς, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, το BC απελευθερώνει μικρές ποσότητες μετάλλων. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έκπλυσης παρατίθενται και σχολιάζονται εκτενέστερα στο υποκεφάλαιο «4.2. Πειράματα Έκπλυσης».

Πίνακας 31: Σύγκριση μεταξύ των θεσμοθετημένων ορίων μετάλλων και μεταλλοειδών (mg/kg) σε βιοεξανθράκωμα που προορίζονται για εφαρμογή στο έδαφος και των περιεχόμενων μετάλλων και μεταλλοειδών στο βιοεξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκε.

	EBC (2020)		IBI (2015)	BC
	EBC-AgroBio	EBC-Agro	Class 1, 2, 3	
As	13	13	100	<DL
Cd	0.7	1.5	39	<DL
Cr	70	90	1200	721.58
Co	-	-	100	8.56
Cu	70	100	6000	670.25
Pb	45	150	300	284.94
Hg	0.4	1	17	<DL
Mo	-	-	75	13.82
Ni	25	50	420	96.85
Se	-	-	200	9.91
Zn	200	400	7400	2093.41

<DL: Below Detection Limit

Οι Zhang & Tsang (2019) αναφέρουν ότι οι συνολικές συγκεντρώσεις των Cd, Cr, Cu, Pb, Ni και Zn στα βιοεξανθράκωμα είναι υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στη λυματολάσπη, κάτι που οφείλεται στη μικρότερη απώλεια μάζας μετάλλων σε σύγκριση με την απώλεια οργανικών ενώσεων κατά την πυρόλυση. Επίσης, οι Zhang & Tsang (2019) αναφέρουν ότι η κατάταξη των περιεχόμενων συγκεντρώσεων μετάλλων στα βιοεξανθράκωμα προερχόμενα από λυματολάσπη είναι συνήθως η ακόλουθη: Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd. Ωστόσο, η σύσταση της λυματολάσπης που χρησιμοποιείται παίζει τον σημαντικότερο ρόλο σε αυτή την κατάταξη. Συγκεκριμένα, όσον αφορά στον Zn, μια πιθανή πηγή που προκαλεί τις υψηλές συγκεντρώσεις είναι η επίστρωση (γαλβανισμός) που πιθανόν υπάρχει στις σωληνώσεις του δικτύου.

4.2. Πειράματα Έκπλυσης (Leaching tests)

Δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου EN 12457-2

Στον Πίνακα 32 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης ενός σταδίου EN 12457-2. Όσον αφορά στα CS και στα CS+BC παρατηρείται ότι τα χημικά στοιχεία εκπλύονται σε χαμηλότερο βαθμό στα δείγματα που περιέχουν βιοεξανθράκωμα. Στο δείγμα CS+BC οι εκπλύόμενες συγκεντρώσεις είναι μικρότερες σε σχέση με το CS, με εξαίρεση τα B και Mg που οι εκπλύόμενες συγκεντρώσεις είναι ίδιες και μεγαλύτερες αντίστοιχα. Το τελευταίο είναι λογικό να συμβαίνει, καθώς το βιοεξανθράκωμα περιέχει και εκπλύει υψηλότερες συγκεντρώσεις B και Mg από ό,τι το έδαφος, γεγονός όμως μη ανησυχητικό, καθώς οι συγκεντρώσεις αυτές δεν αποτελούν ρύπανση. Συγκεκριμένα, όσον αφορά στα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν για την τεχνητή ρύπανση του εδάφους, δηλαδή Ni, Zn και Pb, στο δείγμα CS+BC η έκπλυση τους είναι μικρότερη κατά 10.1%, 17% και 56.4% αντίστοιχα συγκριτικά με το ρυπασμένο δείγμα εδάφους χωρίς βιοεξανθράκωμα, δηλαδή το CS. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, όσον αφορά στην εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, δεν διακυβεύεται ρύπανση του υδροφορέα, καθώς οι συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων που εκπλύονται είναι χαμηλότερες από τα θεσμοθετημένα περιβαλλοντικά όρια.

Πίνακας 32: Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης ενός σταδίου EN 12457-2

Ποσότητες (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων που εκπλύονται από τα υλικά					
	RS	BC	RS+BC	CS	CS+BC
B	2.83	13.20	3.84	4.50	4.50
Na	83.18	765.20	157.74	83.88	188.25
Mg	37.21	574.40	83.18	48.48	111.16
Al	13.43	2.33	5.36	14.58	5.67
K	44.27	480.52	109.08	51.99	137.16
Ca	336.83	867.35	377.84	423.54	426.03
Cr	0.10	0.19	0.09	0.12	0.09
Mn	1.40	0.32	0.33	6.11	2.78
Fe	19.75	27.10	23.69	17.52	15.40
Co	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	<DL	<DL	<DL	23.01	20.68
Cu	0.34	0.59	<DL	<DL	<DL
Zn	6.89	9.12	9.90	9.42	7.82
As	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	<DL	0.14	<DL	<DL	<DL
Mo	0.23	1.48	0.33	0.12	0.44
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	<DL	0.03	0.01	0.01	0.01
Pb	<DL	<DL	<DL	0.65	0.28

<DL: Below Detection Limit

Φαίνεται ότι το βιοεξανθράκωμα συγκρατεί επιτυχώς ποσότητες μετάλλων, μη επιτρέποντας τα μέταλλα να διαφύγουν λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της CEC, συγκριτικά με το έδαφος. Επιπλέον, η ανάλυση FT/IR επιβεβαίωσε την ύπαρξη διαφόρων λειτουργικών ομάδων με οξυγόνο, που αφενός ενισχύουν την CEC του βιοεξανθρακώματος, αφετέρου δημιουργούν σύμπλοκα με τα ιόντα μετάλλων [Mia et al., 2017; Li et al., 2017; Yang et al., 2019a]. Επίσης, σύμφωνα με τους Li

et al. (2017) η ύπαρξη διαθέσιμου φωσφόρου στο βιοεξανθράκωμα ενδέχεται να δημιουργήσει φωσφορικά άλατα τα οποία κατακρημνίζονται. Έτσι, όλοι οι προαναφερθέντες τρόποι οδηγούν στην μικρότερη έκπλυση των υπό εξέταση μετάλλων.

Οι Zhang & Tsang (2019) και οι Uchimiya et al. (2010) παρατήρησαν ότι σε διάφορες μελέτες που εξετάζουν την προσρόφηση διαφόρων μετάλλων από βιοεξανθράκωματα λυματολάσπης, η κατάταξη της προσρόφησης είναι η ακόλουθη $Pb > Ni > Cu > Cd > Zn$. Συνεπώς, φαίνεται ότι ο Pb προσροφάται σε μεγαλύτερο βαθμό στα βιοεξανθράκωματα λυματολάσπης από ό,τι τα υπόλοιπα μέταλλα. Επίσης, διευκρινίζουν ότι σε βιοεξανθράκωματα προερχόμενα από άλλες βιομάζες η παραπάνω κατάταξη είναι διαφορετική. Στην παρούσα διατριβή, επιβεβαιώνεται η παρατήρηση των Zhang & Tsang (2019), καθώς μεγαλύτερη συγκράτηση εμφανίζεται στον Pb, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο μικρό μέγεθος των ατόμων Pb και στους διάφορους μηχανισμούς που αναλύονται παρακάτω. Επί προσθέτως, όσον αφορά στην προσρόφηση Zn από το έδαφος, οι Zhang & Tsang (2019) αναφέρουν ότι παρόλο που το βιοεξανθράκωμα διαθέτει ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα Zn στην περίπτωση παρουσίας Pb και Ni, το βιοεξανθράκωμα «προτιμάει» να κατακρατήσει αυτά τα μέταλλα.

Δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7371

Τα αποτελέσματα της δοκιμής διαθεσιμότητας NEN 7371 συγκριτικά με τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης ενός σταδίου EN12457-2 δείχνουν ότι το βιοεξανθράκωμα αποδεσμεύει ταχύτερα τα συστατικά του από ό,τι το έδαφος. Αυτό γίνεται φανερό από τις συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που εμφανίζονται υψηλότερες από τις αντίστοιχες της δοκιμής έκπλυσης ενός σταδίου EN12457-2 και δεδομένου ότι το κάθε στάδιο της δοκιμής διαθεσιμότητας NEN 7371 διαρκεί 3 ώρες και η δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου EN12457-2 24 ώρες. Η ιδιότητα αυτή του βιοεξανθράκωματος του δίνει πλεονέκτημα ως προς την αποδέσμευση θρεπτικών συστατικών, συγκριτικά με το έδαφος. Οι διαφορές στις αποδεσμεύσεις χημικών στοιχείων παρατηρούνται και στις δυο πειραματικές σειρές στο Βήμα 1 που αντιστοιχεί σε $pH=7\pm0.5$. Το εύρος αυτό αντιστοιχεί επίσης στο φυσικό pH του βιοεξανθράκωματος και του εδάφους.

Αρχικά εξετάζοντας τα αποτελέσματα της πειραματικής σειράς όξινου pH, οι συγκεντρώσεις του Ni και του Pb στα RS, BC και RS+BC εμφανίζονται κάτω από το όριο ανίχνευσης ($1\mu g/L$ και $0.06\mu g/L$ αντίστοιχα). Οι συγκεντρώσεις του Zn στο βιοεξανθράκωμα, αλλά και στο RS+BC είναι μεγαλύτερες από ό,τι στο RS, γεγονός αναμενόμενο λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας Zn στο βιοεξανθράκωμα. Όμοια, συγκεντρώσεις και άλλων θρεπτικών στοιχείων, όπως το Na, το K και το B, εμφανίζονται υψηλότερες. Όσον αφορά στα CS και CS+BC, η έκπλυση των Zn, Pb και Ni είναι παρόμοια, μικρότερη και λίγο μεγαλύτερη αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, αθροιστικά και από τα δύο βήματα της πειραματικής σειράς όξινου pH βλέπουμε ότι η συγκέντρωση του Pb είναι μικρότερη από το όριο ανίχνευσης στο CS+BC, η συγκέντρωση του Zn είναι κατά 7% μεγαλύτερη και η συγκέντρωση του Ni, κατά 38% μεγαλύτερη στο CS+BC, σε σύγκριση με το CS. Η εικόνα των αυξημένων συγκεντρώσεων δεν είναι ανησυχητική, καθώς οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στο Βήμα 2 της πειραματικής σειράς που αντιστοιχεί σε $pH=4\pm0.1$. Το pH αυτό είναι αρκετά χαμηλότερο από το φυσικό pH του εδάφους και δεν αποτελεί ένα pH κατάλληλο για την καλλιέργεια τομάτας, στην οποία επικεντρώνεται η παρούσα διατριβή. Ωστόσο, οι Sakanakura et al. (2011) τονίζουν ότι και οι δυο πειραματικές σειρές αντικατοπτρίζουν ρεαλιστικές καταστάσεις, όπως για παράδειγμα η περίπτωση της όξινης βροχής. Το Ni και ο Zn σε χαμηλά pH παρουσιάζουν αυξημένη κινητικότητα, οπότε οι συγκεντρώσεις αυτές είναι αναμενόμενες.

Η εικόνα των εκπλύσεων είναι παρόμοια στην πειραματική σειρά αλκαλικού pH. Όμως πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα μέταλλα κατά κύριο λόγο σε υψηλά pH παρουσιάζουν περιορισμένη κινητικότητα. Ορισμένα μεταλλοειδή, όπως το As, παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα σε αλκαλικά pH, στην προκειμένη περίπτωση όμως, σε όλα τα υλικά, οι συγκεντρώσεις του As εμφανίζονται κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου (0.07μg/L). Σε περιβάλλον με pH>8.3, το Ni καθιζάνει με μορφή Ni(OH)₂ λόγω σχηματισμού συμπλόκων υδροξυλίου, ενώ το αντίστοιχο pH για τον Zn είναι το 6.5.

Και σε αυτό το πείραμα έκπλυσης επιβεβαιώνεται η παρατήρηση των Zhang & Tsang (2019) και οι Uchimiya et al. (2010) ότι το βιοεξανθράκωμα συγκρατεί σε μεγαλύτερο βαθμό τον Pb συγκριτικά με το Ni και Zn, καθώς σε όλες τις πειραματικές σειρές οι συγκεντρώσεις Pb προερχόμενες από τα δείγματα CS+BC εμφανίζονται κάτω από το όριο ανίχνευσης (0.06μg/L). Έτσι λοιπόν, δεν μπορούν να βγουν συμπεράσματα για τους μηχανισμούς που εμπλέκονται στην προσρόφηση Pb από το βιοεξανθράκωμα.

Συνοπτικά, το βιοεξανθράκωμα απελευθερώνει χημικά στοιχεία ταχύτερα από ό,τι το έδαφος. Βραχυπρόθεσμα αυξάνει τη διαθεσιμότητα των ουσιών, μακροπρόθεσμα όμως δεν επιτρέπει την ανεξέλεγκτη διαθεσιμότητα ουσιών, ιδιαίτερα των ρυπογόνων. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει λαμβάνοντας υπόψη τη δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7371, τη δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου EN12457-2 που παρουσιάζεται παραπάνω και τις μετρήσεις των εδαφικών διαλυμάτων που παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο. Επομένως, η πυρόλυση της λυματολάσπης οδηγεί σε σημαντική μείωση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, οδηγώντας σε μικρό οικολογικό κίνδυνο σε σχέση με την ανεξέλεγκτη εναπόθεση της ιλύος.

Πίνακας 33: Αποτελέσματα πειραμάτων βιοδιαθεσιμότητας NEN 7371 – Σειρά όξινου pH.

Πειραματική σειρά όξινου pH – Ποσότητα (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων που εκπλύονται από τα υλικά															
RS				BC			RS+BC			CS			CS+BC		
	Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 1 + 2	Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 1 + 2	Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 1 + 2	Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 1 + 2	Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 1 + 2
pH	7±0.5	4±0.1		7±0.5	4±0.1		7±0.5	4±0.1		7±0.5	4±0.1		7±0.5	4±0.1	
B	1.88	11.80	13.68	15.40	10.66	26.06	4.28	8.74	13.02	3.42	8.64	12.06	3.77	9.61	13.38
Na	54.79	782.76	837.56	594.91	774.86	1369.77	183.06	157.69	340.76	89.60	207.47	297.07	257.23	580.66	837.89
Mg	91.14	478.98	570.13	304.46	3639.89	3944.35	151.26	667.09	818.35	104.72	343.24	447.96	213.31	923.06	1136.38
Al	11.36	112.26	123.62	24.97	174.03	199.00	15.11	27.58	42.69	9.03	44.45	53.49	13.50	128.39	141.89
K	62.30	101.63	163.93	405.79	799.03	1204.83	149.07	154.43	303.50	69.64	80.33	149.96	195.72	210.34	406.06
Ca	816.43	11038.93	11855.36	1518.72	28757.33	30276.05	824.75	8177.60	9002.35	6806.93	6806.93	13613.87	1000.80	12623.47	13624.27
Cr	0.25	0.57	0.81	0.64	0.85	1.49	0.26	0.30	0.56	0.18	0.37	0.56	0.93	0.50	1.43
Mn	0.72	139.93	140.65	0.85	71.42	72.27	3.15	126.52	129.67	6.27	179.51	185.78	6.40	208.53	214.93
Fe	26.38	27.28	53.66	26.94	42.58	69.52	12.85	11.79	24.64	3.63	12.64	16.27	13.28	47.45	60.73
Co	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.46	0.46	<DL	0.76	0.76
Ni	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	2.27	53.94	56.21	2.95	74.62	77.57
Cu	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Zn	11.26	69.19	80.46	16.91	241.62	258.53	14.23	41.44	55.67	11.65	362.44	374.09	15.26	385.92	401.18
As	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	0.41	0.21	0.62	0.68	0.35	1.02	0.51	0.29	0.80	0.23	0.19	0.43	0.40	0.20	0.59
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	0.07	0.04	0.11	0.19	0.01	0.20	0.03	0.02	0.05	0.02	0.01	0.03	0.02	<DL	0.02
Pb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.48	0.48	<DL	<DL	<DL

<DL: Below Detection Limit

Πίνακας 34: Αποτελέσματα πειραμάτων βιοδιαθεσιμότητας NEN 7371 – Σειρά αλκαλικού pH.

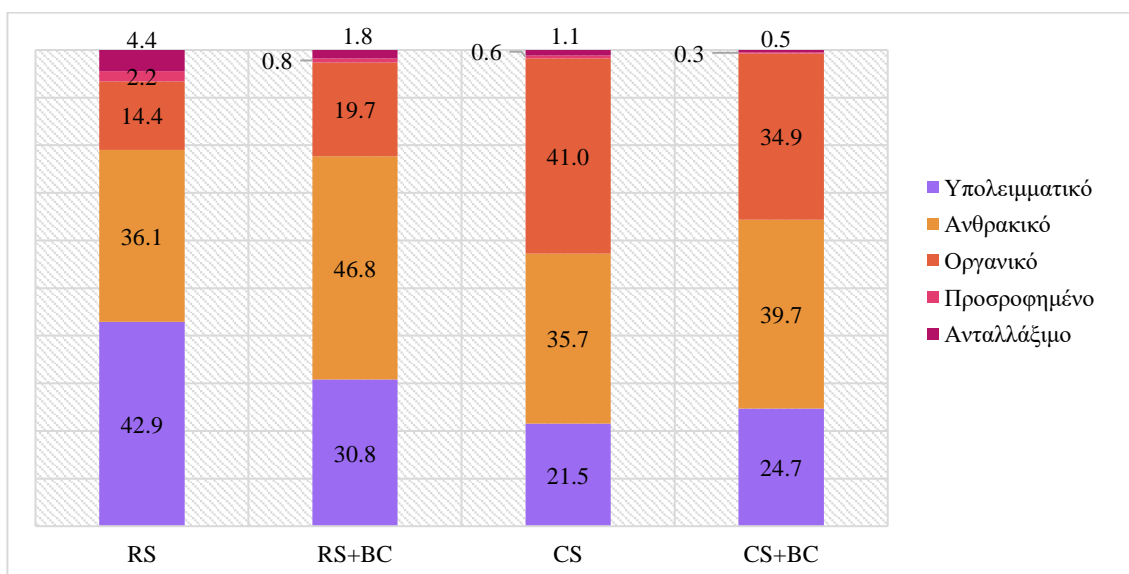
Πειραματική σειρά αλκαλικού pH – Ποσότητα (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στα υλικά															
RS			BC			RS+BC			CS			CS+BC			
Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 1 + 2	Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 1 + 2	Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 1 + 2	Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 1 + 2	Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 1 + 2	
pH	7±0.5	12±0.1	7±0.5	12±0.1		7±0.5	12±0.1		7±0.5	12±0.1		7±0.5	12±0.1		
B	1.88	286.93	288.81	15.40	59.59	74.99	4.28	52.24	56.51	3.42	38.99	42.40	3.77	62.27	66.04
Na	54.79	26150.90	26205.69	594.91	18344.72	18939.62	183.06	19646.75	19829.81	89.60	14624.46	14714.05	257.23	23580.41	23837.64
Mg	91.14	60.12	151.26	304.46	87.26	391.72	151.26	63.99	215.25	104.72	62.05	166.77	213.31	63.99	277.31
Al	11.36	109.74	121.10	24.97	3432.88	3457.85	15.11	683.38	698.48	9.03	167.66	176.69	13.50	586.36	599.87
K	62.30	91.76	154.06	405.79	444.77	850.56	149.07	120.52	269.59	69.64	60.52	130.15	195.72	124.33	320.05
Ca	816.43	732.69	1549.12	1518.72	519.47	2038.19	824.75	640.80	1465.55	630.93	630.93	1261.87	1000.80	0.68	1001.48
Cr	0.25	0.83	1.07	0.64	0.57	1.21	0.26	1.40	1.66	0.18	0.40	0.58	0.93	4.03	4.95
Mn	0.72	2.14	2.85	0.85	0.27	1.12	3.15	5.64	8.79	6.27	7.18	13.45	6.40	26.35	32.75
Fe	26.38	33.96	60.34	26.94	23.90	50.84	12.85	30.38	43.23	3.63	18.41	22.04	13.28	<DL	<DL
Co	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	2.27	14.51	16.78	2.95	8.52	11.47
Cu	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Zn	11.26	12.76	24.02	16.91	12.58	29.49	14.23	17.07	31.29	11.65	27.74	39.39	15.26	22.51	37.77
As	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	0.41	2.39	2.79	0.68	0.83	1.51	0.51	0.30	0.82	0.23	0.24	0.47	0.40	0.33	0.73
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	0.07	0.26	0.33	0.19	0.03	0.22	0.03	0.03	0.06	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04
Pb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	1.44	1.44	<DL	<DL	<DL

<DL: Below Detection Limit

Δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων (Sequential extraction technique)

Στα Σχήματα 11, 12 και 13 παρουσιάζεται η κατανομή των κλασμάτων των υπό εξέταση μετάλλων στα RS, RS+BC, CS και CS+BC. Σύμφωνα με τους Rahmani et al. (2012) τα κλάσματα στα οποία μπορεί να είναι συνδεδεμένο ένα μέταλλο είναι τα εξής: υπολειμματικό (σχετίζεται με την ανόργανη τέφρα), οργανικό (σχετίζεται με οργανικές ουσίες), ανταλλάξιμο, ανθρακικό (σχετίζεται με ανθρακικά άλατα) και προσροφημένο (σχετίζεται με οξείδια Fe και Mn). Το ανταλλάξιμο κλάσμα είναι το πιο κινητό, δηλαδή το κλάσμα με τη μεγαλύτερη βιοδιαθεσιμότητα, ενώ το υπολειμματικό είναι το μη βιοδιαθέσιμο κλάσμα. Όλα τα υπόλοιπα κλάσματα είναι βιοδιαθέσιμα αλλά υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

Όσον αφορά στον Zn (Σχήμα 11), στα RS και RS+BC όπου δεν υπάρχει ρύπανση παρατηρούμε ότι τα κλάσματα σε μεγαλύτερα ποσοστά είναι το υπολειμματικό και το ανθρακικό. Με την προσθήκη του βιοεξανθρακώματος αυξάνονται το ανθρακικό κλάσμα και το οργανικό κλάσμα, ενώ μειώνονται το υπολειμματικό, το προσροφημένο και το ανταλλάξιμο κλάσμα. Στην περίπτωση της ύπαρξης ρύπανσης, τα κλάσματα σε μεγαλύτερα ποσοστά είναι το οργανικό και το ανθρακικό. Με την προσθήκη του βιοεξανθρακώματος στο ρυπασμένο έδαφος αυξάνονται το ανθρακικό κλάσμα και το υπολειμματικό κλάσμα, ενώ μειώνονται το οργανικό, το προσροφημένο και το ανταλλάξιμο κλάσμα. Το βιοεξανθράκωμα μειώνει κατά περίπου 60% το ανταλλάξιμο κλάσμα και στις δυο περιπτώσεις, δηλαδή στο RS+BC αλλά και στο CS+BC, και ιδιαίτερα στην περίπτωση του CS+BC αυξάνει και το υπολειμματικό.

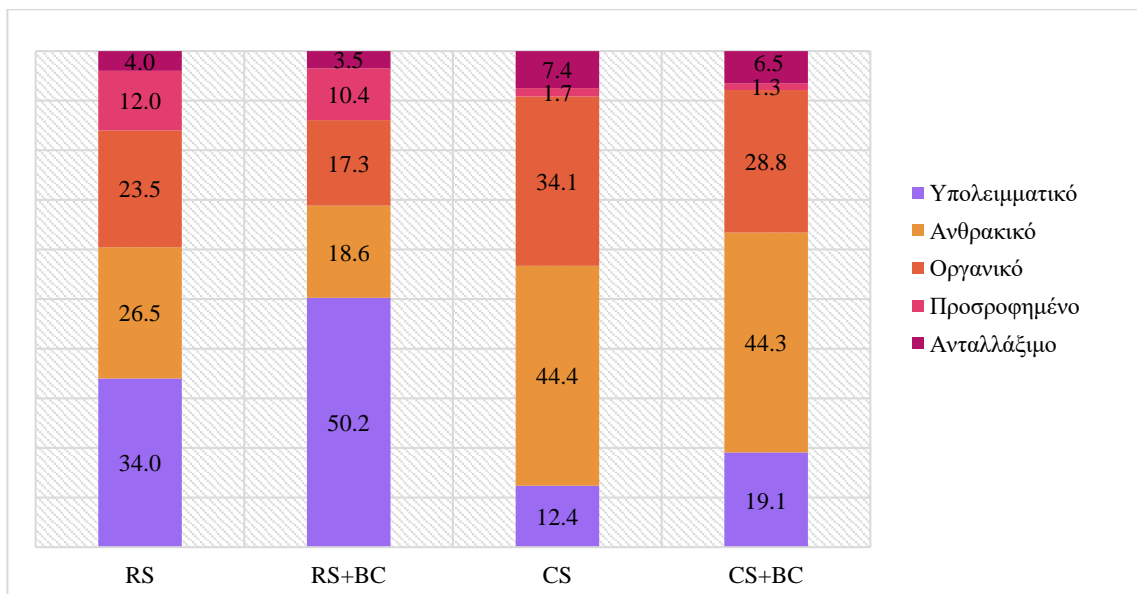


Σχήμα 11: Ποσοστιαία κατανομή κλασμάτων (%) Zn^{2+} στα υλικά

Όσον αφορά στο Ni, όπως φαίνεται και το Σχήμα 12, το βιοεξανθράκωμα μειώνει το ανταλλάξιμο κλάσμα Ni κατά 13% περίπου ανεξάρτητα από την ύπαρξη ρύπανσης, δηλαδή παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά και στις δυο περιπτώσεις. Στα δείγματα RS και RS+BC, το υπολειμματικό κλάσμα και το ανθρακικό κλάσμα είναι αυτά με τα μεγαλύτερα ποσοστά, ενώ στα δείγματα CS και CS+BC, είναι το ανθρακικό κλάσμα και το οργανικό κλάσμα. Σε όλες τις περιπτώσεις το βιοεξανθράκωμα αυξάνει το υπολειμματικό κλάσμα που είναι και το λιγότερο κινητό.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατήρησαν οι Bogusz & Oleszczuk (2018), καθώς η προσθήκη βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης στο έδαφος μείωσε το ανταλλάξιμο κλάσμα του Ni και του Zn και ταυτόχρονα αύξησε το υπολειμματικό κλάσμα. Οι ίδιοι ερευνητές, σε πιο πρόσφατη μελέτη

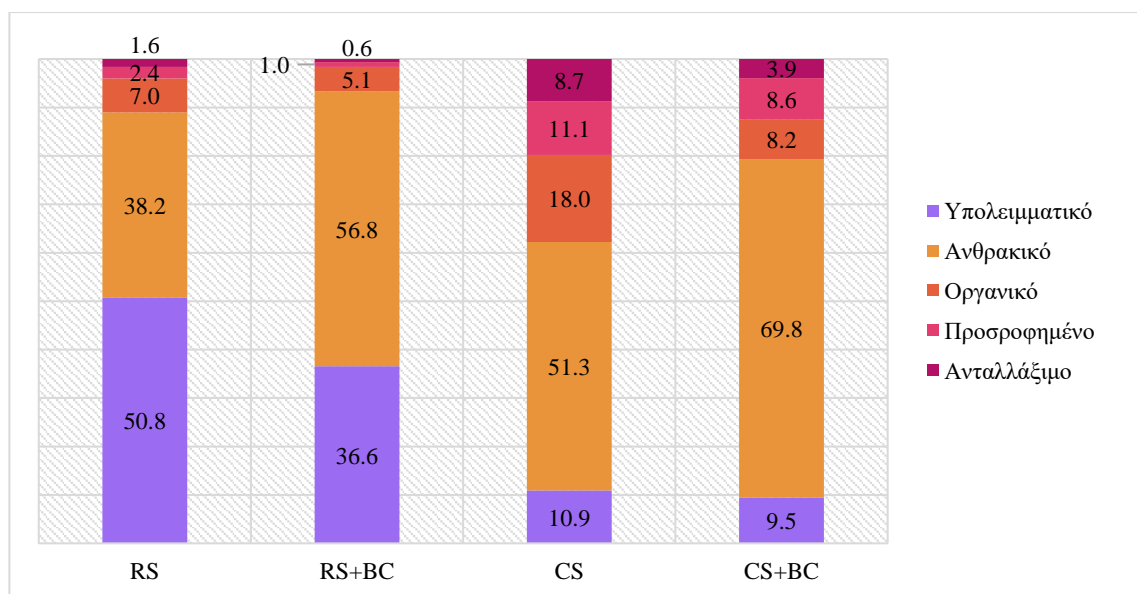
τους που δημοσιεύτηκε το 2020 αναφέρουν ότι η προσθήκη βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης στο έδαφος οδηγεί στην αύξηση του υπολειμματικού κλάσματος Pb.



Σχήμα 12: Ποσοστιαία κατανομή κλασμάτων (%) Ni^{2+} στα υλικά

Τέλος, όσον αφορά στο Pb, όπως φαίνεται και το Σχήμα 13, το βιοεξανθράκωμα μειώνει το ανταλλάξιμο κλάσμα Pb κατά 60% περίπου στα δείγματα χωρίς ρύπανση, ενώ στα δείγματα με ρύπανση κατά 54%. Στα δείγματα RS και RS+BC, το υπολειμματικό κλάσμα και το ανθρακικό κλάσμα είναι αυτά με τα μεγαλύτερα ποσοστά. Μάλιστα φαίνεται ότι το βιοεξανθράκωμα αυξάνει το ανθρακικό κλάσμα. Στα δείγματα CS και CS+BC το ανθρακικό κλάσμα διαθέτει το μεγαλύτερο ποσοστό με διαφορά μεγάλη από τα υπόλοιπα, γεγονός που συνεπάγεται ότι το βιοεξανθράκωμα ευνοεί τη σύνδεση του Pb με ανθρακικά άλατα.

Με βάση λοιπόν τα Σχήματα 11, 12 και 13 επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης EN 12457-2 και των δοκιμών διαθεσιμότητας NEN 7371, καθώς φαίνεται ότι στα υπό εξέταση μέταλλα το πιο κινητό κλάσμα (ανταλλάξιμο) μειώνεται με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος. Επιπλέον λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων έκπλυσης και των πειραμάτων καλλιέργειας που παρουσιάζονται στο επόμενο υποκεφάλαιο, η σύνδεση του Pb με τα ανθρακικά άλατα του βιοεξανθρακώματος είναι αρκετά σταθερή.



Σχήμα 13: Ποσοστιαία κατανομή κλασμάτων (%) Pb^{2+} στα υλικά

4.3. Πειράματα καλλιέργειας

Καταρχάς, για λόγους απλούστευσης, όλες οι μεταχειρίσεις παρουσιάζονται σε αυτή την ενότητα με κωδικοποιήσεις, οι οποίες συνοψίζονται στον Πίνακα 35.

Πίνακας 35: Κωδικοποιήσεις γλαστρών

	Περιεχόμενο γλάστρας	Κωδικός
Γλάστρες χωρίς φυτό	έδαφος (reference soil)	RS-NP
	μίγμα εδάφους – βιοεξανθρακώματος	RS+BC-NP
	ρυπασμένο έδαφος (contaminated soil)	CS-NP
	μίγμα ρυπασμένου εδάφους – βιοεξανθρακώματος	CS+BC-NP
Μεταχειρίσεις των σπορόφυτων τομάτας	έδαφος (μάρτυρες)	RS-P
	μίγμα εδάφους – βιοεξανθρακώματος	RS+BC-P
	ρυπασμένο έδαφος	CS-P
	μίγμα ρυπασμένου εδάφους – βιοεξανθρακώματος	CS+BC-P

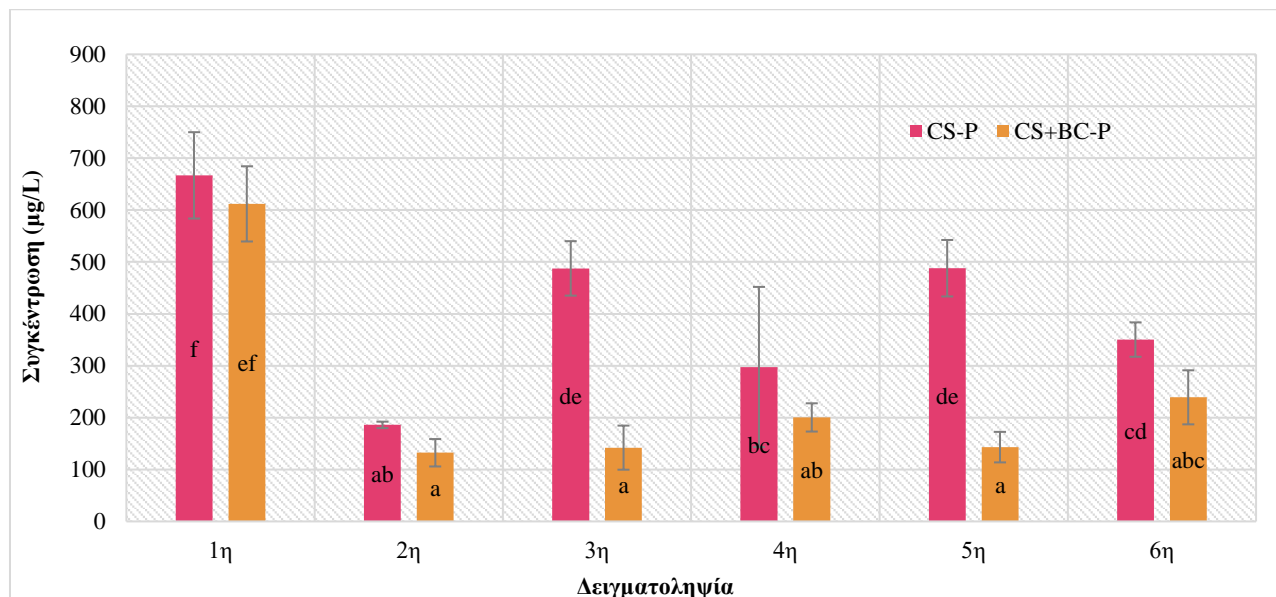
Δειγματοληψία εδαφικού διαλύματος

Στα Σχήματα 14, 15, 16 και 17 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των υπό εξέταση μετάλλων στα εδαφικά διαλύματα που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια του πειράματος καλλιέργειας, καθώς επίσης και τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης των συγκεντρώσεων. Υπενθυμίζεται ότι οι μέσοι όροι συγκεντρώσεων που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε $p < 0.05$. Παρουσιάζονται διαγράμματα μόνο για τις μεταχειρίσεις με ρύπανση, καθώς στις μεταχειρίσεις χωρίς ρύπανση οι συγκεντρώσεις ήταν πολύ χαμηλές. Για το Pb επιλέχθηκε να μην παρουσιαστούν διαγράμματα, καθώς όλες οι συγκεντρώσεις εμφανίζονται πολύ μικρότερες από το αποδεκτό όριο συγκέντρωσης Pb που έχει οριστεί για τα υπόγεια ύδατα με βάση την ΚΥΑ 1811/2011.

Στο Σχήμα 14 συγκρίνονται οι συγκεντρώσεις του Ni στα εδαφικά διαλύματα που προέρχονται από τις γλάστρες με τομάτες και ρυπασμένο χώμα. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι σε όλες τις δειγματοληψίες η συγκέντρωση Ni είναι μικρότερη στη μεταχείριση με βιοεξανθράκωμα. Οι συγκεντρώσεις Ni στο CS+BC-P κυμαίνονται μεταξύ 140μg/L και 240μg/L. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για τη μεταχείριση με ρύπανση χωρίς βιοεξανθράκωμα (CS-P) εμφανίζουν μεγαλύτερες διακυμάνσεις, κυμαίνονται δηλαδή μεταξύ 190μg/L και 490μg/L. Στη 1^η δειγματοληψία οι συγκεντρώσεις είναι παρόμοιες λόγω του μικρού χρονικού διαστήματος επαφής. Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 14, η προσρόφηση του Ni από το βιοεξανθράκωμα πραγματοποιείται γρήγορα, καθώς μεταξύ της 1^{ης} και της 2^{ης} δειγματοληψίας υπάρχει μείωση της τάξης του 78%. Σε γενικές γραμμές, όσο αυξάνει ο χρόνος επαφής, επέρχεται κορεσμός των ενεργών θέσεων της επιφάνειας των προσροφητών, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητα μετάλλου που προσροφάται [Mourgela et al., 2020].

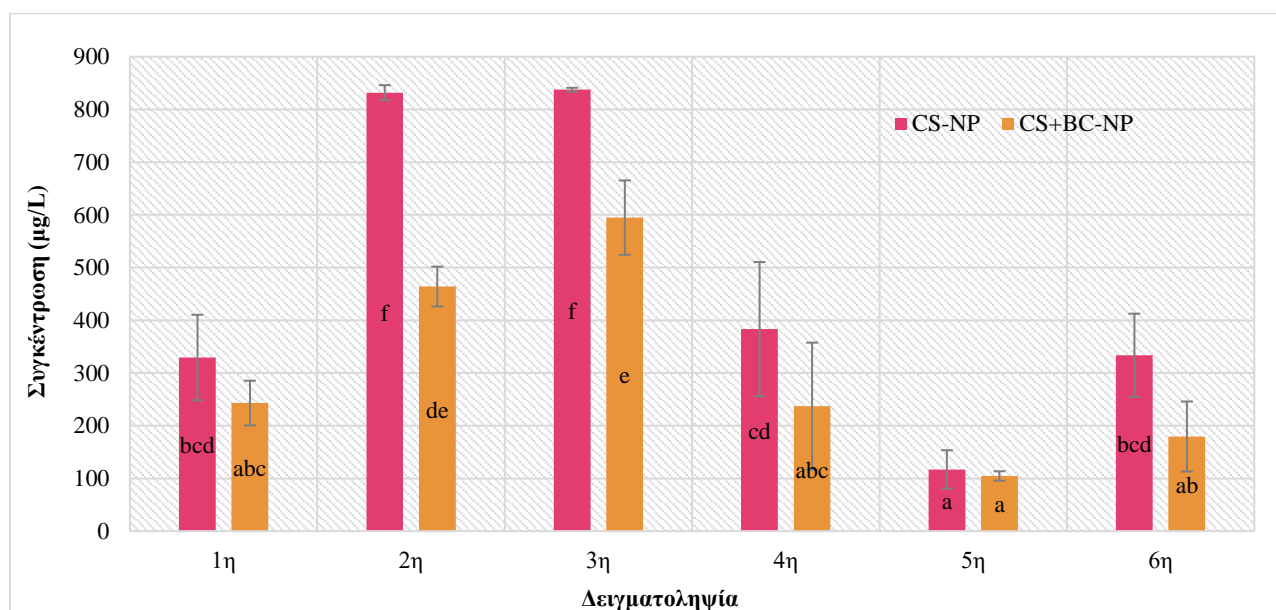
Όσον αφορά στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων προερχόμενα από τις γλάστρες χωρίς φυτό, τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 15. Όπως και πριν, έτσι και εδώ σε όλες τις δειγματοληψίες η συγκέντρωση Ni είναι μικρότερη στη μεταχείριση με βιοεξανθράκωμα. Με εξαίρεση τη 2^η και την 3^η δειγματοληψία, όπου οι συγκεντρώσεις είναι 464μg/L και 595μg/L αντίστοιχα, οι συγκεντρώσεις στις υπόλοιπες δειγματοληψίες κυμαίνονται μεταξύ 105μg/L και 243μg/L. Οι συγκεντρώσεις στη μεταχείριση χωρίς βιοεξανθράκωμα κυμαίνονται από 329μg/L μέχρι 837μg/L, με εξαίρεση την 5^η δειγματοληψία, όπου η συγκέντρωση εμφανίζεται λίγο υψηλότερη από την αντίστοιχη που προέρχεται από τη μεταχείριση CS+BC-NP, δηλαδή 117μg/L.

Στη 2^η και στην 3^η δειγματοληψία παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις και στις δύο μεταχειρίσεις γεγονός που συνεπάγεται την ύπαρξη κάποιου παράγοντα που ευνόησε την έκπλυση του Νί εκείνο το χρονικό διάστημα. Οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην έκπλυση και στη σταθεροποίηση μετάλλων είναι περίπλοκοι και η παράγοντες που ασκούν επιρροή είναι αρκετοί με αποτέλεσμα να δυσκολεύουν τη διεξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με το τι θα μπορούσε να προκαλέσει αυξημένη έκπλυση. Ενδέχεται, για παράδειγμα, οι κλιματικές συνθήκες (αυξημένη θερμοκρασία ή αυξημένη υγρασία) το δεδομένο χρονικό διάστημα να ήταν ευνοϊκές για την έκπλυση. Ωστόσο, για να διεξαχθούν ορθά συμπεράσματα απαιτείται περαιτέρω σχετική έρευνα.



Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (n=3). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε $p < 0.05$.

Σχήμα 14: Συγκεντρώσεις Ni^{2+} στα δείγματα εδαφικού διαλύματος που προέρχονται από τις μεταχειρίσεις με ρύπανση (γλάστρες με φυτό).

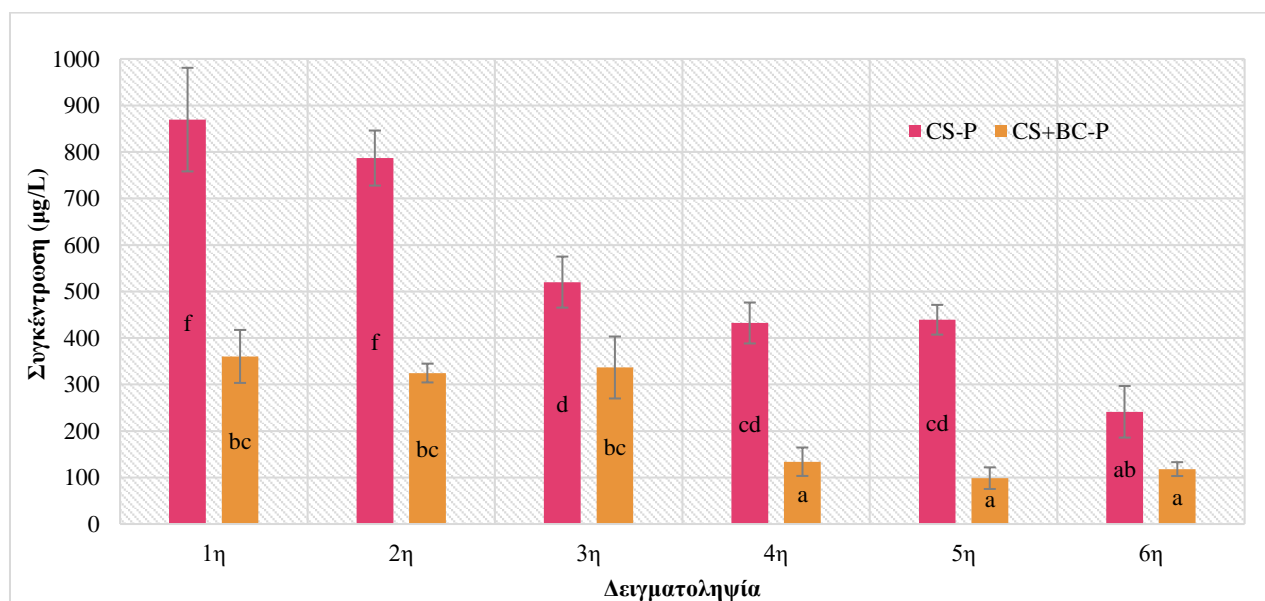


Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (n=3). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε $p < 0.05$.

Σχήμα 15: Συγκεντρώσεις Ni^{2+} στα δείγματα εδαφικού διαλύματος που προέρχονται από τις μεταχειρίσεις με ρύπανση (γλάστρες χωρίς φυτό).

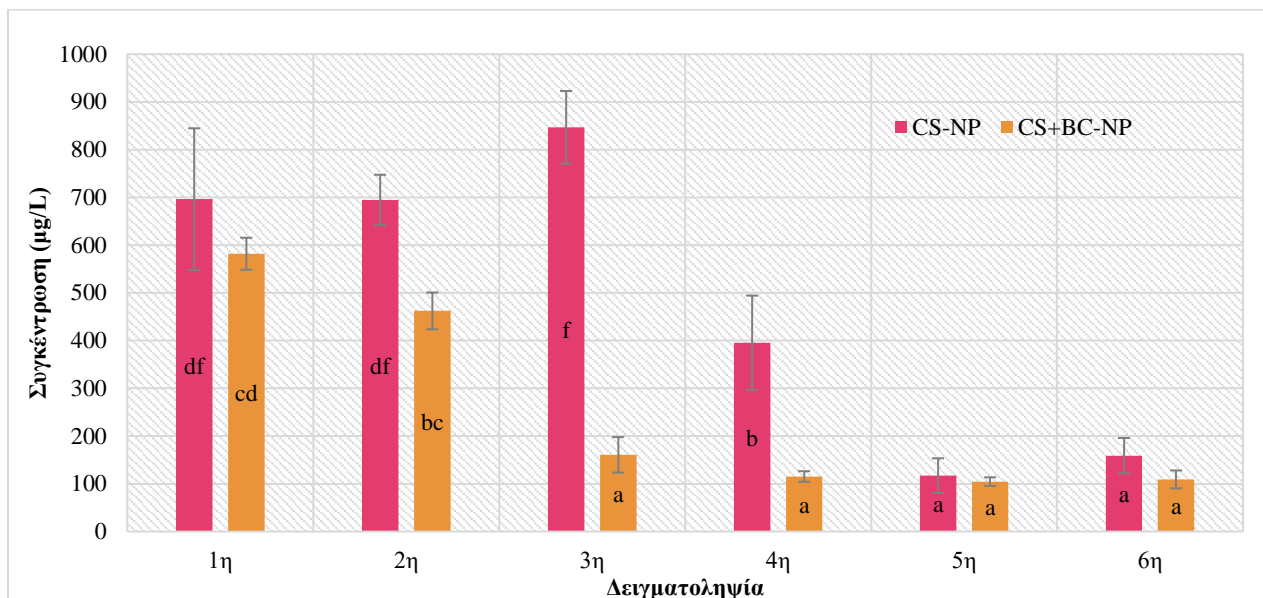
Σχετικά με τις συγκεντρώσεις Zn στα δείγματα εδαφικού διαλύματος που προέρχονται από τις μεταχειρίσεις με ρύπανση, αυτές παρουσιάζονται στα Σχήματα 16 και 17. Στο Σχήμα 16 που αφορά στις γλάστρες με τομάτες παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του Zn για τη μεταχείριση χωρίς βιοεξανθράκωμα μειώνονται με την πάροδο των δειγματοληψιών. Από την άλλη, όσον αφορά στη μεταχείριση CS+BC-P, οι συγκεντρώσεις εμφανίζονται παρόμοιες στις τρεις πρώτες δειγματοληψίες και ύστερα πάλι παρόμοιες στις τρεις επόμενες. Η εικόνα αυτή συνεπάγεται ότι η προσρόφηση του Zn πραγματοποιείται πολύ γρήγορα. Στην 1^η δειγματοληψία η διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης από τη μεταχείριση CS-P και τη μεταχείριση CS+BC-P είναι περίπου 59%, ενώ στην τελευταία δειγματοληψία η διαφορά μεταξύ τους μειώνεται στο 51%. Ωστόσο, η διαφορά αυτή παρουσιάζει διακυμάνσεις για κάθε δειγματοληψία. Η μικρότερη διαφορά που εντοπίζεται μεταξύ των δύο μεταχειρίσεων είναι στην 3^η δειγματοληψία με 35%, ενώ η μεγαλύτερη εντοπίζεται στην 5^η δειγματοληψία με 78%. Με βάση τη συνολική εικόνα, οι συγκεντρώσεις προερχόμενες από τη μεταχείριση με μίγμα ρυπασμένου εδάφους – βιοεξανθράκωματος εμφανίζονται μικρότερες σε σημαντικό βαθμό σε όλες τις δειγματοληψίες.

Στο Σχήμα 17, όπου παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις Zn στα δείγματα εδαφικού διαλύματος που προέρχονται από τις μεταχειρίσεις με ρύπανση από τις γλάστρες χωρίς φυτά, βλέπουμε ότι η μείωση στις συγκεντρώσεις του Zn πραγματοποιείται ταχύτερα. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στον συνδυασμό προσρόφησης του Zn από το βιοεξανθράκωμα και την έκπλυσή του από το έδαφος. Με βάση όμως τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων που προέρχονται από τη μεταχείριση χωρίς βιοεξανθράκωμα, όπου οι συγκεντρώσεις εμφανίζονται μεγαλύτερες, το βιοεξανθράκωμα συμβάλει περισσότερο στη μείωση της συγκέντρωσης από ό,τι η έκπλυση. Για παράδειγμα, όσον αφορά στη μεταχείριση CS+BS-NP, στην 3^η δειγματοληψία παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης κατά 65% σε σχέση με τη 2^η δειγματοληψία, ενώ για την αντίστοιχη περίπτωση της μεταχείρισης CS-NP, παρατηρείται αύξηση κατά 22%. Επιπλέον, με βάση το Σχήμα 17 η προσρόφηση του Zn από το βιοεξανθράκωμα πραγματοποιείται γρήγορα, καθώς η συγκέντρωση μειώνεται απότομα κατά τη μετάβαση από τη 2^η στην 3^η δειγματοληψία, ενώ η αντίστοιχη απότομη μείωση στο ρυπασμένο έδαφος χωρίς βιοεξανθράκωμα παρατηρείται κατά την 5^η δειγματοληψία.



Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (n=3). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε $p < 0.05$.

Σχήμα 16: Συγκεντρώσεις Zn^{2+} στα δείγματα εδαφικού διαλύματος που προέρχονται από τις μεταχειρίσεις με ρύπανση (γλάστρες με φυτό).



Μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση ($n=3$). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε $p<0.05$.

Σχήμα 17: Συγκεντρώσεις Zn^{2+} στα δείγματα εδαφικού διαλύματος που προέρχονται από τις μεταχειρίσεις με ρύπανση (γλάστρες χωρίς φυτό).

Στο Παράρτημα Γ βρίσκονται συγκεντρωμένες οι τιμές του pH, της αγωγιμότητας και της αλατότητας των εδαφικών διαλυμάτων που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια του πειράματος καλλιέργειας (Πίνακας Π. 2). Επιπλέον, στο Παράρτημα Γ βρίσκονται οι συγκεντρώσεις των B, Na, Mg, Al, Ca, K, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, As, Se, Mo, και Hg, με εξαίρεση το Cd, καθώς όλες οι συγκεντρώσεις του εμφανίζονταν κάτω από $1\mu g/L$, κοντά δηλαδή στο όριο ανίχνευσης. Παρουσιάζονται διαγράμματα σύγκρισης μεταξύ της 1^{ης} και της 6^{ης} δειγματοληψίας. Επιλέχθηκε τα διαγράμματα αυτά να συγκεντρωθούν στο παράρτημα, καθώς δεν αποτελούν βασική πληροφορία. Επίσης, παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα διαγράμματα συγκεντρώσεων για το Ni, το Pb και τον Zn. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι συγκεντρώσεις όλων των στοιχείων είναι χαμηλότερες στην 6^η δειγματοληψία, ή παρόμοιες με την 1^η δειγματοληψία, με εξαίρεση το As, όπου οι συγκεντρώσεις της 1^{ης} δειγματοληψίας ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης ($0.07\mu g/L$), ενώ της 6^{ης} ήταν ανιχνεύσιμες. Δεδομένου ότι το As αποτελεί φυσικό συστατικό των πετρωμάτων, η παρουσία του μεταγενέστερα της 1^{ης} δειγματοληψίας δεν είναι αναπάντεχη. Ενδέχεται η υγρασία και οι υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του πειράματος να ευνόησαν την έκπλυσή του. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στις μεταχειρίσεις με βιοεξανθράκωμα. Παρόλα αυτά με βάση τον χαρακτηρισμό των υλικών το βιοεξανθράκωμα δεν περιέχει ανιχνεύσιμη ποσότητα As. Επιπλέον, τα αποτελέσματα των πειραμάτων έκπλυσης που παρουσιάζονται στο υποκεφάλαιο «4.2. Πειράματα έκπλυσης» δείχνουν ότι δεν τίθεται θέμα ρύπανσης του περιβάλλοντος με As από το βιοεξανθράκωμα. Από την άλλη, η χαμηλή AEC του βιοεξανθρακώματος σε συνδυασμό με τη μεταβολή των συνθηκών και της χημείας του εδάφους με την προσθήκη του βιοεξανθρακώματος, φαίνεται ότι ευνοούν την έκπλυση ορισμένων ποσοτήτων As. Ωστόσο, δεν αποκλείεται και η περίπτωση πειραματικού σφάλματος. Τέλος δεν συντρέχει λόγος προβληματισμού, καθώς οι ποσότητες As που εκπλύθηκαν στην 6^η δειγματοληψία είναι μικρότερες από τα περιβαλλοντικά όρια που έχουν τεθεί για τα υπόγεια ύδατα (KYA 1811/2011).

Εξαίρεση αποτελεί επίσης ο Fe, καθώς, σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν εκτός από το CS+BC-NP, στην 6^η δειγματοληψία οι συγκεντρώσεις του είναι υψηλότερες από ό,τι στην 1^η. Ενδέχεται η υγρασία και οι υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του πειράματος να ευνόησαν την έκπλυσή του.

Όσον αφορά στα θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών, όπως το B, το Na, το K, το Mg, το Se κτλ, οι συγκεντρώσεις τους είναι υψηλότερες στις μεταχειρίσεις με βιοεξανθράκωμα, ανεξάρτητα από την ύπαρξη ρύπανσης. Το Ca από την άλλη, στην 1^η δειγματοληψία εμφανίζεται αυξημένο στα μίγματα εδάφους – βιοεξανθρακώματος σε σχέση με το έδαφος, ενώ στις μεταχειρίσεις με ρύπανση, οι συγκεντρώσεις είναι παρόμοιες. Στην 6^η δειγματοληψία, οι συγκεντρώσεις του Ca σε όλες τις μεταχειρίσεις δεν εμφανίζουν ιδιαίτερες διακυμάνσεις.

Οι Zhang & Tsang (2019) και οι Uchimiya et al. (2010) παρατήρησαν ότι ο Pb προσροφάται από το βιοεξανθράκωμα σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τα άλλα δυο μέταλλα. Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής επιβεβαιώνουν τη θεώρηση αυτή. Από την άλλη, ο Zn προσροφάται στο μικρότερο βαθμό σύμφωνα με τους Zhang & Tsang (2019). Ωστόσο, με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δεν μπορεί να υποστηριχθεί αυτό με ασφάλεια, καθώς οι αρχικές συγκεντρώσεις ρύπανσης για τον Zn είναι υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις των άλλων δυο μετάλλων.

Ανάπτυξη φυτών

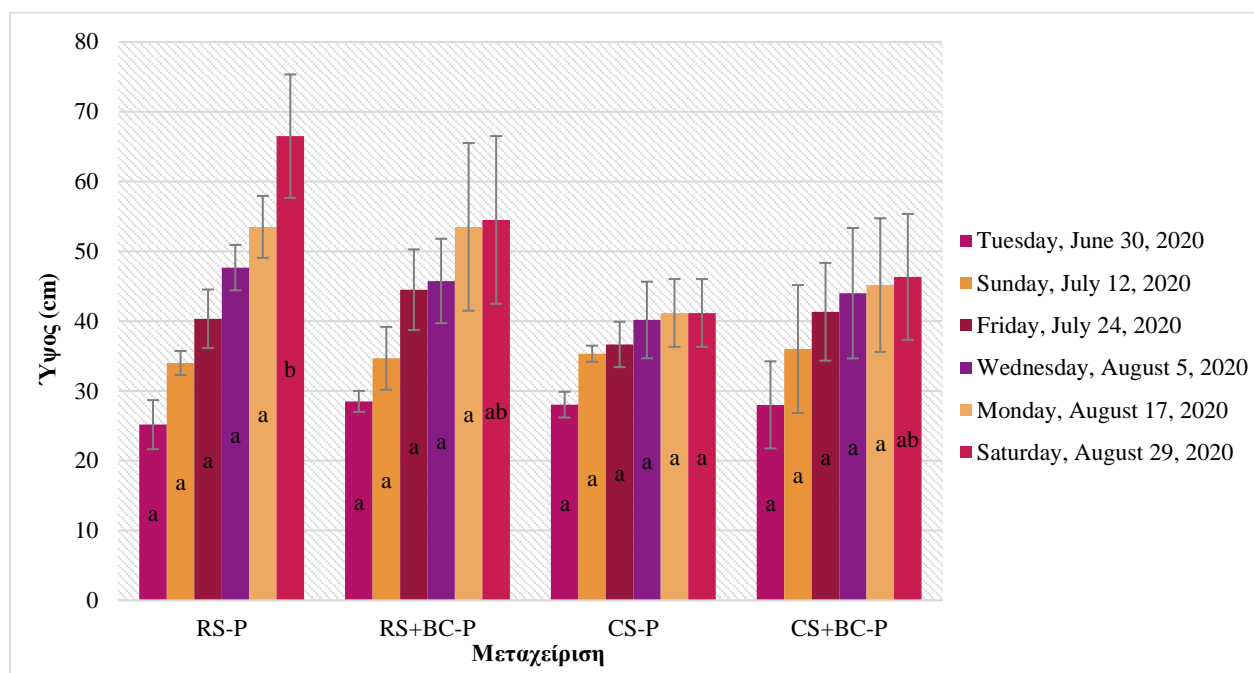
Σε γενικές γραμμές η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στο ρυπασμένο έδαφος ευνόησε την ανάπτυξη των φυτών. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 18, το ύψος των φυτών κατά τη διάρκεια των πρώτων δύο εβδομάδων είναι παρόμοιο. Ωστόσο, από την τρίτη εβδομάδα και έπειτα, η μεταχείριση σε ρυπασμένο έδαφος με βιοεξανθράκωμα (CS+BC-P) εμφανίζει ψηλότερα φυτά.

Από τη άλλη, η διάμετρος των βλαστών (Σχήμα 19) δεν επηρεάστηκε ιδιαίτερα από την προσθήκη βιοεξανθρακώματος, καθώς οι μεταχειρίσεις CS-P και CS+BC-P παρουσιάζουν παρόμοιες διαμέτρους.

Όσον αφορά στον αριθμό των φύλλων του κάθε φυτού (Σχήμα 20), είναι εμφανές από το αντίστοιχο διάγραμμα ότι το βιοεξανθράκωμα λειτούργησε ευεργετικά σε αυτόν τον παράγοντα ανάπτυξης. Όπως συνέβη και με το ύψος, κατά τη διάρκεια των πρώτων δύο εβδομάδων ο αριθμός φύλλων των σπορόφυτων είναι παρόμοιος. Από την τρίτη εβδομάδα και μέχρι το τέλος του πειράματος, οι μεταχειρίσεις σε ρυπασμένο έδαφος με βιοεξανθράκωμα εμφανίζουν φυτά με περισσότερα φύλλα.

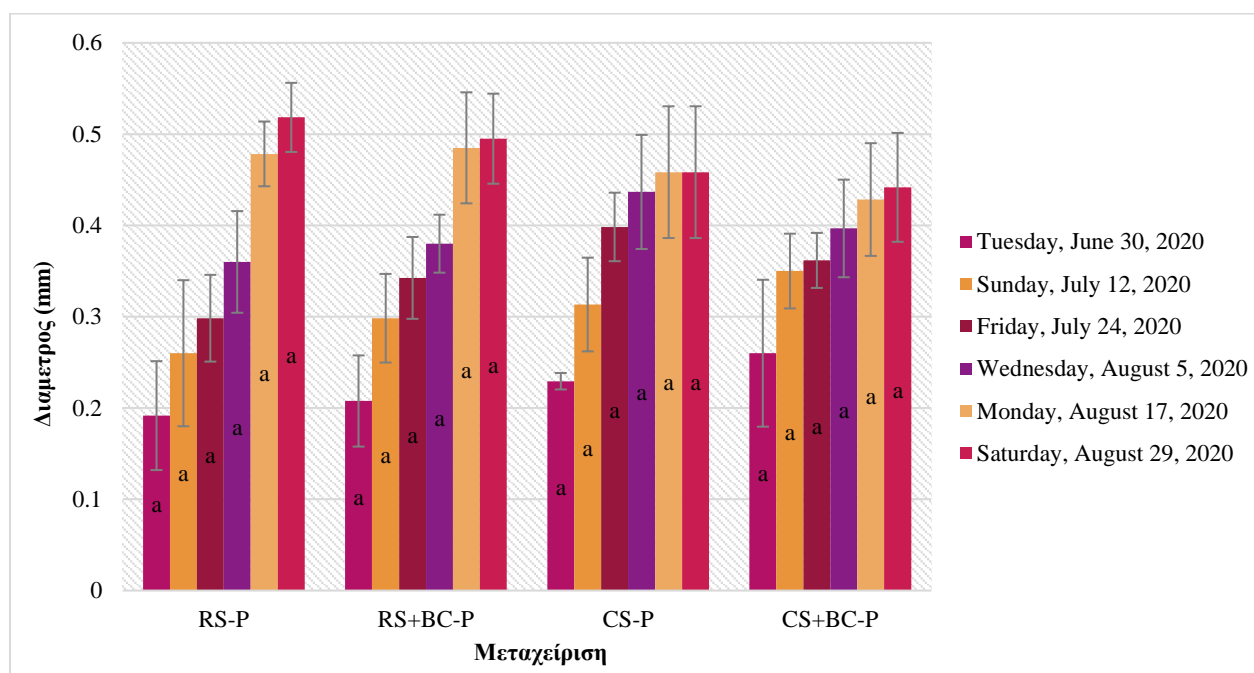
Εν αντιθέσει με τα παραπάνω, η προσθήκη βιοεξανθρακώματος σε μη ρυπασμένο έδαφος δεν συνετέλεσε καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη. Οι μετρήσεις των υψών, διαμέτρων και ποσότητας φύλλων εμφανίζονται παρόμοιες κατά τη διάρκεια του πειράματος. Παρόλα αυτά, στην τελευταία εβδομάδα παρατηρείται αυξημένη ανάπτυξη στους μάρτυρες συγκριτικά με τη μεταχείριση RS+BC-P.

Όσον αφορά στη στατιστική ανάλυση των παραμέτρων ανάπτυξης των φυτών, από το Σχήμα 18 φαίνεται ότι τα ύψη δεν παρουσιάζουν στατιστικώς σημαντικές μεταβολές σε σχέση με τον μάρτυρα, με εξαίρεση την τελευταία μέτρηση όπου η μεταχείριση CS-P παρουσιάζει σημαντική στατιστική διαφορά σε σχέση με τον μάρτυρα. Αντιθέτως, από τα Σχήματα 19 και 20 φαίνεται ότι οι διάμετροι και ο αριθμός των φύλλων δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε σχέση με τον μάρτυρα.



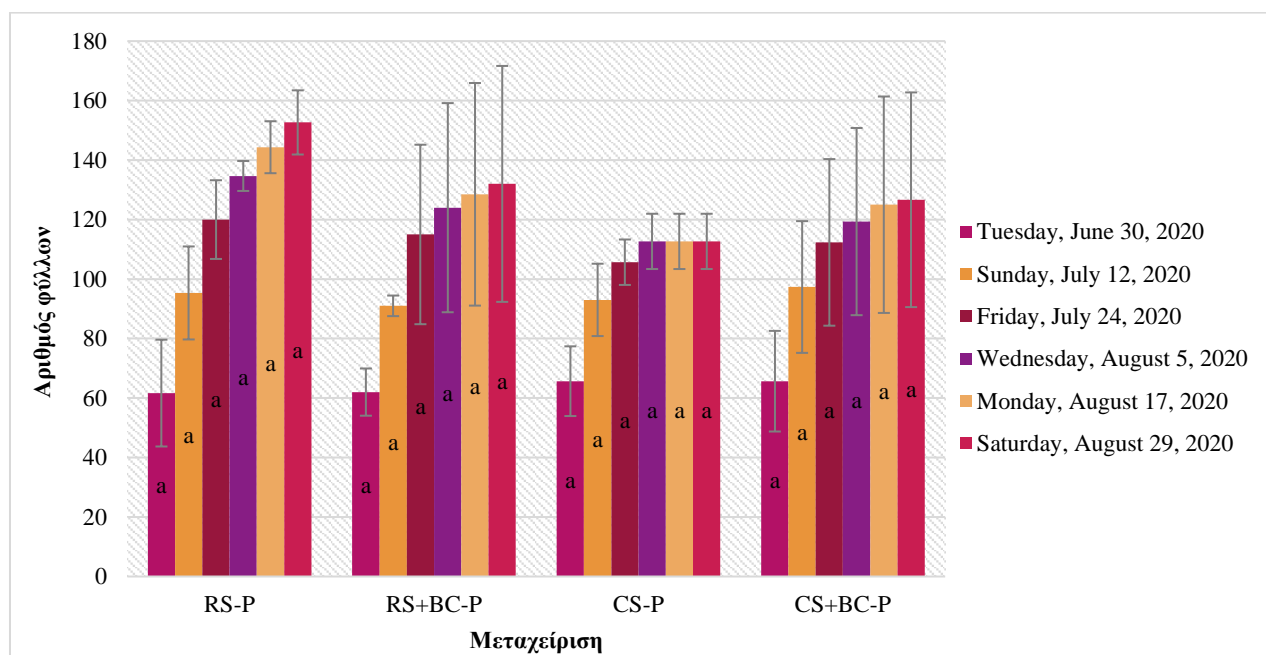
Μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση ($n=3$). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε $p<0.05$.

Σχήμα 18: Ύψη (cm) των φυτών (*Solanum Lycopersicum L.*) κατά τη διάρκεια του πειράματος.



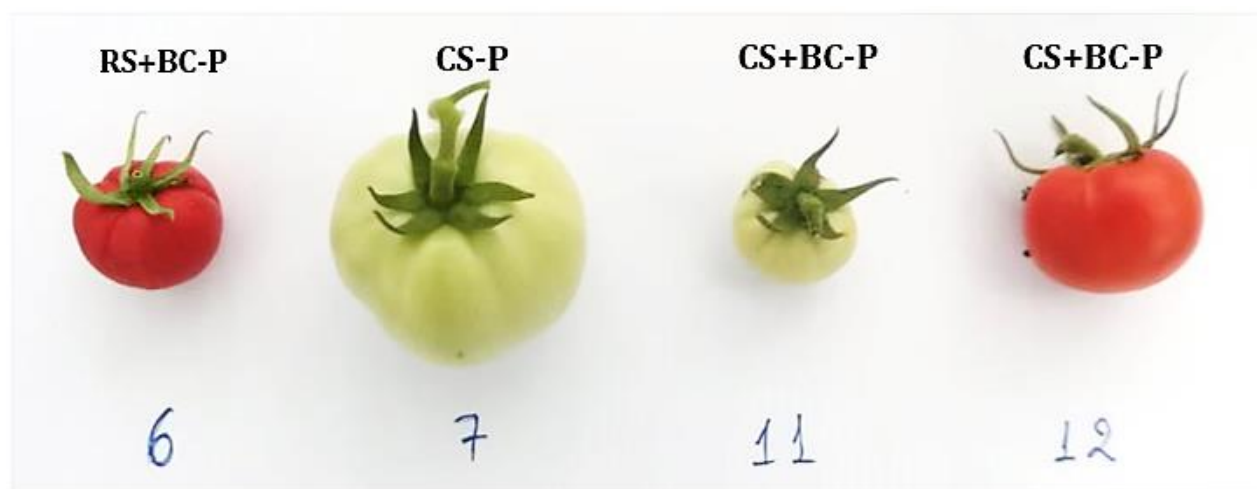
Μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση ($n=3$). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε $p<0.05$.

Σχήμα 19: Διάμετρος (mm) των φυτών (*Solanum Lycopersicum L.*) κατά τη διάρκεια του πειράματος.



Μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση ($n=3$). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε $p<0.05$.

Σχήμα 20: Αριθμός φύλλων των φυτών (*Solanum Lycopersicum L.*) κατά τη διάρκεια του πειράματος.



Εικόνα 14: Διαφορές στην ανάπτυξη των καρπών (*Solanum Lycopersicum L.*) στο τέλος του πειράματος.

Στην Εικόνα 17 γίνονται εμφανείς οι διαφορετικές επιδράσεις των μεταχειρίσεων στους καρπούς τομάτας. Στις μεταχειρίσεις χωρίς ρύπανση καρποφόρησε μόνο ένα φυτό, το οποίο μάλιστα περιλαμβάνεται στις μεταχειρίσεις με βιοεξανθράκωμα (RS+BC-P), γεγονός που συνεπάγεται ότι το βιοεξανθράκωμα είχε θετική επίδραση. Όσον αφορά στις μεταχειρίσεις με ρύπανση, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στη μεταχείριση CS+BC-P καρποφόρησαν τα δύο από τα τρία σπορόφυτα τομάτας, ενώ στη μεταχείριση CS-P, μόνο το ένα. Στη μεταχείριση CS-P παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεγέθους σε σχέση με τους υπόλοιπους καρπούς, που ενδεχομένως να οφείλεται στην αυξημένη διαθεσιμότητα Zn. Παρόλα αυτά, και στις δυο μεταχειρίσεις που περιλαμβάνουν βιοεξανθράκωμα υπήρξε καρποφορία, εν αντιθέσει με τον μάρτυρα που δεν καρποφόρησε. Ιδιαίτερα ενθαρρυντικά είναι τα αποτελέσματα του συνδυασμού ρύπανσης και

βιοεξανθράκωματος. Ωστόσο, η διάρκεια του πειράματος δεν είναι ικανοποιητική για τη διεξαγωγή ολοκληρωμένων συμπερασμάτων σχετικά με την καρποφορία.

Οι Kavitha et al., (2018) αναφέρουν ότι ενδέχεται το βιοεξανθράκωμα να δρα παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη των φυτών τομάτας, καθώς δεν ευνοεί ιδιαίτερα την ανάπτυξη της ρίζας. Στην παρούσα διατριβή δεν παρατηρήθηκε κάτι παρόμοιο. Πρέπει να ληφθεί υπόψη όμως ότι η διάρκεια του πειράματος σε συνδυασμό με την πραγματοποίηση του πειράματος καλλιέργειας σε γλάστρες δεν επιτρέπει τη διεξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την ανάπτυξης της ρίζας κάθε σπορόφυτου. Από την άλλη, οι Zhu et al., (2015) επισημαίνουν ότι το είδος του εδάφους και οι επικρατούσες συνθήκες είναι δύο παράγοντες πολύ καθοριστικοί για το εάν το βιοεξανθράκωμα θα έχει ευεργετικές ή όχι ιδιότητες στην καλλιέργεια. Οι Vaccari et al., (2015) χρησιμοποίησαν βιοεξανθράκωμα από πίτουρο σιταριού και διαπίστωσαν ότι το βιοεξανθράκωμα από τη μία υποβοήθησε την ανάπτυξη των σπορόφυτων τομάτας, από την άλλη δεν βοήθησε ιδιαίτερα την καρποφορία. Οι Hol et al., το 2017 δημοσίευσαν μια μελέτη στην οποία αναφέρουν ότι το βιοεξανθράκωμα καθυστέρησε την άνθηση των φυτών. Στην παρούσα διατριβή όμως παρατηρήθηκε ότι στις μεταχειρίσεις με βιοεξανθράκωμα τα σπορόφυτα τομάτας άνθισαν ταχύτερα κατά μια εβδομάδα σε σχέση με τους μάρτυρες και μάλιστα στο τέλος της καλλιέργειας ο μέσος όρος των ανθών στη μεταχείριση RS+BC-P ήταν 6 άνθη, ενώ στον μάρτυρα 3. Από την άλλη, στις μεταχειρίσεις με ρύπανση, τα άνθη εμφανίστηκαν ταυτόχρονα. Η διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων εντοπίζεται στον μέσο όρο των ανθών, καθώς στη μεταχείριση CS+BC-P ο μέσος όρος ανθών ήταν 5, ενώ στη μεταχείριση CS-P, 3. Ανεξάρτητα από την ύπαρξη ρύπανσης το βιοεξανθράκωμα ευνόησε την άνθηση των σπορόφυτων τομάτας.

Προσδιορισμός ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στα δείγματα εδάφους των μεταχειρίσεων

Στον Πίνακα 36 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των χωνεύσεων όλων των εδαφικών δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα εδαφικά δείγματα ύστερα από τα πειράματα καλλιέργειας. Στον πίνακα μπορούμε να παρατηρήσουμε το εξής αναμενόμενο σε όλες τις μεταχειρίσεις: οι ολικές συγκεντρώσεις εμφανίζονται μικρότερες ύστερα από τα πειράματα καλλιέργειας, γεγονός που οφείλεται στην έκπλυση και στην πρόσληψη ουσιών από τα φυτά κατά τη διάρκεια των δύο μηνών.

Πίνακας 36: Ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στα δείγματα εδάφους των μεταχειρίσεων και σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων πριν και μετά τα πειράματα καλλιέργειας

	Πριν	Μετά		Πριν	Μετά	
	RS	RS-P	RS-NP	RS+BC	RS+BC-P	RS+BC-NP
B	6.65	6.60	1.85	13.30	4.57	3.71
Na	229.25	76.54	18.09	468.12	72.94	67.40
Mg	3162.91	1383.82	465.71	4079.53	895.91	897.55
Al	5689.35	2324.73	1317.55	8068.33	1722.60	1720.36
K	1113.70	248.15	133.34	1361.87	233.00	221.13
Ca	5173.52	6819.27	2096.05	8660.99	5617.89	5803.70
Cr	20.57	7.69	2.76	104.31	23.45	23.82
Mn	491.69	195.39	89.68	488.47	123.40	125.30
Fe	29317.11	11461.62	4951.31	29222.00	6599.47	6646.04
Co	9.28	2.50	0.50	8.89	0.47	0.49
Ni	23.28	7.36	3.03	32.80	6.16	6.17
Cu	41.56	17.47	6.06	116.02	33.97	61.38
Zn	193.53	110.61	46.50	344.38	214.87	80.12
As	4.29	<DL	<DL	3.03	<DL	<DL
Se	1.98	<DL	<DL	1.69	<DL	<DL
Mo	3.68	<DL	<DL	4.14	<DL	0.28
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	<DL	0.71	0.30	<DL	0.77	0.30
Pb	29.50	15.09	6.85	50.14	21.14	20.58

	Πριν	Μετά		Πριν	Μετά	
	CS	CS-P	CS-NP	CS+BC	CS+BC-P	CS+BC-NP
B	10.82	3.74	2.81	14.96	5.81	3.83
Na	130.74	41.93	30.24	383.47	82.94	71.63
Mg	2160.23	766.69	734.22	3456.61	897.21	817.04
Al	4377.12	1470.47	1385.94	6853.38	1669.22	1607.82
K	962.36	221.80	206.18	1233.98	218.19	208.38
Ca	8654.58	3624.57	3669.55	18959.15	5289.25	5241.08
Cr	66.60	4.94	4.66	78.45	22.34	23.00
Mn	323.24	133.81	137.28	376.06	122.55	121.64
Fe	17199.34	8231.13	8011.24	18363.32	6787.51	6332.22
Co	6.78	0.89	0.83	6.99	0.52	0.28
Ni	167.52	66.68	68.65	175.46	56.48	54.80
Cu	21.04	10.60	10.78	99.09	31.03	31.16
Zn	616.57	262.91	191.32	855.41	327.54	207.86
As	5.43	<DL	<DL	6.29	<DL	<DL
Se	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	2.42	0.08	<DL	3.06	0.30	0.26
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	2.04	0.71	0.57	1.32	0.41	1.10
Pb	208.11	124.16	121.98	254.70	111.26	104.39

Επιπλέον, παρατηρείται ότι στα δείγματα εδάφους που προήλθαν από τις γλάστρες χωρίς φυτά οι συγκεντρώσεις εμφανίζονται ακόμα μικρότερες. Πιθανόν η καλλιέργεια και η ύπαρξη ριζικού συστήματος να παρεμποδίζει την ανεξέλεγκτη έκπλυση ουσιών λόγω του ότι μεταβάλλουν τις συνθήκες του εδάφους.

Στον Πίνακα 37 παρουσιάζεται η στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων του εδάφους και του μίγματος εδάφους βιοεξανθρακώματος στις μεταχειρίσεις χωρίς ρύπανση, ενώ στον Πίνακα 38 παρουσιάζεται η στατιστική ανάλυση για τις μεταχειρίσεις με ρύπανση. Και οι δυο πίνακες αφορούν στα δείγματα που συλλέχθηκαν ύστερα από το πείραμα καλλιέργειας.

Με βάση τον Πίνακα 37 βλέπουμε ότι οι συγκεντρώσεις του Ni δεν παρουσιάζουν στατιστικώς σημαντικές μεταβολές. Όσον αφορά στον Zn, παρατηρούμε ότι μόνο στο δείγμα της μεταχείρισης RS+BC που προέρχεται από τις γλάστρες με φυτά, δηλαδή στο RS+BC-P, η συγκέντρωση του Zn αυξήθηκε στατιστικώς σημαντικά. Οι υπόλοιπες μεταχειρίσεις δεν παρουσιάζουν στατιστικώς σημαντική μεταβολή στις συγκεντρώσεις του Zn, ωστόσο, όπως ήταν αναμενόμενο οι μεταχειρίσεις με βιοεξανθράκωμα παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις. Επιπλέον, στο Pb το δείγμα RS-P δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, ενώ το δείγμα RS-NP παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση με τα δείγματα RS+BC-P και RS+BC-NP, τα οποία όμως μεταξύ τους δεν έχουν στατιστικώς σημαντική διαφορά. Τέλος, στατιστικώς σημαντικές διαφορές εντοπίζονται στις συγκεντρώσεις του Cr μεταξύ των μεταχειρίσεων RS και RS+BC ανεξάρτητα από την ύπαρξη φυτού, και στις συγκεντρώσεις του B, όπου μόνο το δείγμα RS+BC-NP δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική μεταβολή με τα δείγματα RS+BC-P και RS-NP, ενώ όλα τα υπόλοιπα δείγματα έχουν σημαντική στατιστική διαφορά.

Πίνακας 37: Στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων των RS και RS+BC μετά το πείραμα καλλιέργειας

	RS-P				RS+BC-P				RS-NP				RS+BC-NP			
B	6.60	±	0.22	c	4.57	±	0.85	b	2.82	±	0.41	a	3.71	±	0.34	ab
Na	76.54	±	32.54	a	72.94	±	18.89	a	27.18	±	1.80	a	67.39	±	10.44	a
Mg	1383.82	±	561.24	a	895.91	±	99.56	a	702.09	±	7.34	a	897.55	±	30.57	a
Al	2324.74	±	1085.92	a	1722.60	±	127.80	a	1317.55	±	35.32	a	1720.36	±	26.19	a
K	248.15	±	48.31	a	233.00	±	12.12	a	202.01	±	3.54	a	221.13	±	7.69	a
Ca	6819.27	±	2650.89	a	5617.89	±	595.40	a	3274.03	±	568.80	a	5803.70	±	195.00	a
Cr	7.69	±	2.59	a	23.45	±	2.68	b	4.23	±	0.17	a	23.82	±	1.84	b
Mn	195.39	±	63.36	a	123.40	±	9.84	a	140.89	±	12.61	a	125.30	±	1.70	a
Fe	11461.62	±	4240.52	a	6599.47	±	290.91	a	7858.82	±	757.51	a	6646.05	±	196.38	a
Co	2.50	±	2.01	a	0.47	±	0.24	a	0.73	±	0.05	a	0.49	±	0.14	a
Ni	7.37	±	2.90	a	6.16	±	0.47	a	4.59	±	0.16	a	6.17	±	0.05	a
Cu	17.47	±	4.76	a	33.97	±	4.68	a	9.65	±	1.40	a	61.38	±	50.36	a
Zn	110.61	±	28.69	a	214.87	±	57.05	b	61.03	±	27.96	a	80.12	±	3.32	a
As	0.57	±	0.67	a	0.07	±	0.06	a								
Se			<DL				<DL				<DL				<DL	
Mo	0.15	±	0.18	a	0.18	±	0.17	a	0.00	±	0.00	a	0.28	±	0.00	a
Cd			<DL				<DL				<DL				<DL	
Hg	0.71	±	0.43	a	0.78	±	0.58	a	0.74	±	0.51	a	0.31	±	0.04	a
Pb	15.09	±	4.56	ab	21.14	±	4.36	b	10.68	±	0.70	a	20.58	±	1.51	b

<DL: Below Detection Limit, Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (n=3). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε p<0.05.

Με βάση τον Πίνακα 38, στατιστικώς σημαντικές μεταβολές εντοπίζονται σε περισσότερα στοιχεία από ό,τι στις μεταχειρίσεις χωρίς ρύπανση. Καταρχάς, σχετικά με τα υπό εξέταση μέταλλα, στα δείγματα παρατηρείται μείωση στις συγκεντρώσεις Ni και Pb στις μεταχειρίσεις με βιοεξανθράκωμα, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται αύξηση στις συγκεντρώσεις Zn. Στο Ni στατιστικώς σημαντική μεταβολή παρουσιάζεται μόνο μεταξύ των δειγμάτων CS-NP και CS+BC-NP, ενώ στο Pb δεν υπάρχει σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων. Επιπλέον, στο Zn το δείγμα CS-P δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, ενώ το δείγμα CS-NP παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση με τα δείγματα CS+BC-P και CS+BC-NP, τα οποία όμως μεταξύ τους δεν έχουν σημαντική στατιστική διαφορά. Όσον αφορά στα υπόλοιπα στοιχεία, στο B στατιστικώς σημαντική διαφορά εντοπίζεται μόνο μεταξύ των δειγμάτων CS+BC-P και CS-NP. Στο Na, το δείγμα CS-P παρουσιάζει στατιστική διαφορά μόνο με το δείγμα CS+BC-P, ενώ το CS+BC-P παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική διαφορά με όλα τα δείγματα εκτός από το CS+BC-NP. Το δείγμα CS-NP παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική μεταβολή σχετικά με τα δείγματα CS+BC-P και CS+BC-NP. Επιπροσθέτως, στατιστικώς σημαντικές διαφορές εντοπίζονται στις συγκεντρώσεις του Ca, του Cr και Cu μεταξύ των μεταχειρίσεων CS και CS+BC ανεξάρτητα από την ύπαρξη φυτού. Στο Fe, το δείγμα CS-P παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση με τα δείγματα CS+BC-P και CS+BC-NP, ενώ το δείγμα CS-NP παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση μόνο με το δείγμα CS+BC-NP. Στο Co, το δείγμα CS+BC-P δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση με τα άλλα δείγματα, ενώ το δείγμα CS+BC-NP παρουσιάζει σημαντική στατιστική διαφορά με τα δείγματα CS-P και CS-NP, τα οποία όμως μεταξύ τους δεν διαθέτουν σημαντική στατιστική διαφορά. Τέλος, στο Mo το δείγμα CS-P εμφανίζει στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση με το δείγμα CS+BC-P, το οποίο όμως απέχει στατιστικά και από το δείγμα CS-NP.

Πίνακας 38: Στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμέταλλων των CS και CS+BC μετά το πείραμα καλλιέργειας

	CS-P				CS+BC-P				CS-NP				CS+BC-NP			
B	3.74	±	0.09	ab	5.82	±	1.43	b	2.81	±	0.15	a	3.83	±	1.04	ab
Na	41.92	±	4.28	ab	82.94	±	15.87	c	30.24	±	4.52	a	71.63	±	21.24	bc
Mg	766.69	±	86.38	a	897.22	±	28.70	a	734.22	±	19.73	a	817.04	±	182.08	a
Al	1470.46	±	111.65	a	1669.22	±	33.06	a	1385.94	±	39.61	a	1607.82	±	341.46	a
K	221.80	±	18.09	a	218.18	±	12.53	a	206.18	±	6.51	a	208.38	±	34.62	a
Ca	3624.57	±	519.75	a	5289.25	±	322.90	b	3669.55	±	138.66	a	5241.08	±	804.08	b
Cr	4.94	±	0.65	a	22.34	±	0.65	b	4.66	±	0.53	a	23.00	±	4.68	b
Mn	133.81	±	9.14	a	122.55	±	1.96	a	137.28	±	2.45	a	121.64	±	24.42	a
Fe	8231.13	±	431.84	c	6787.52	±	207.03	ab	8011.25	±	271.89	bc	6332.22	±	923.96	a
Co	0.89	±	0.13	b	0.52	±	0.13	ab	0.83	±	0.21	b	0.28	±	0.32	a
Ni	66.68	±	4.26	ab	56.48	±	2.41	ab	68.65	±	1.01	b	54.79	±	9.32	a
Cu	10.60	±	1.02	a	31.03	±	1.01	b	10.78	±	0.46	a	31.16	±	6.36	b
Zn	262.91	±	29.95	ab	327.54	±	56.34	b	191.32	±	20.29	a	207.86	±	54.14	b
As	0.15	±	0.26	a	<DL				<DL				0.04	±	0.07	a
Se	<DL				<DL				<DL				<DL			
Mo	0.08	±	0.09	ab	0.30	±	0.02	c	0.02	±	0.04	a	0.26	±	0.13	bc
Cd	<DL				<DL				<DL				<DL			
Hg	0.71	±	0.61	a	0.41	±	0.09	a	0.57	±	0.29	a	1.10	±	0.13	a
Pb	124.16	±	8.33	a	111.26	±	6.00	a	121.98	±	3.48	a	104.39	±	21.85	a

<DL: Below Detection Limit, Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (n=3). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε $p < 0.05$.

Αναλύσεις φυτικών ιστών

Στους Πίνακες 39, 40, 41 και 42 παρουσιάζονται οι ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στους φυτικούς ιστούς. Με βάση τα αποτελέσματα που σχετίζονται με τους καρπούς (Πίνακας 39) ο Pb εμφανίζεται κάτω από το όριο ανίχνευσης (0.06μg/L) στις μεταχειρίσεις που καρποφόρησαν, ενώ τα Ni και Zn εμφανίζονται στη μεταχείριση CS+BC-P μειωμένα κατά 41.9% και 23.0% αντίστοιχα, σε σύγκριση με την μεταχείριση CS-P. Στη μεταχείριση RS+BC-P το Ni στον καρπό εμφανίζεται κάτω από το όριο ανίχνευσης (1μg/L) όπως ήταν αναμενόμενο, ενώ η ποσότητα του Zn εμφανίζεται παρόμοια με αυτή στη μεταχείριση CS+BC-P. Επισημαίνεται ότι στους καρπούς δεν πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση, επειδή η ποσότητα των καρπών δεν επαρκεί.

Πίνακας 39: Ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στους καρπούς των φυτών

	RS-P	RS+BC-P	CS-P	CS+BC-P
B	-	7.35	8.73	12.82
Na	-	237.80	463.58	330.50
Mg	-	1590.56	1616.23	1590.04
Al	-	<DL	<DL	<DL
K	-	24111.51	26415.03	21478.93
Ca	-	755.94	595.28	4229.89
Cr	-	<DL	<DL	<DL
Mn	-	25.49	45.79	52.03
Fe	-	26.78	15.11	17.08
Co	-	<DL	<DL	<DL
Ni	-	<DL	4.85	4.39
Cu	-	10.54	10.10	11.26
Zn	-	43.20	31.51	36.90
As	-	<DL	<DL	<DL
Se	-	<DL	<DL	<DL
Mo	-	2.59	3.15	3.00
Cd	-	<DL	<DL	<DL
Hg	-	0.09	0.13	0.06
Pb	-	<DL	<DL	<DL

<DL: Below Detection Limit

Με βάση τα αποτελέσματα που σχετίζονται με τις ρίζες των φυτών (Πίνακας 40) βλέπουμε ότι στη μεταχείριση CS+BC-P οι συγκεντρώσεις των Ni, Zn και Pb εμφανίζονται μειωμένες κατά 56%, 51% και 60% αντίστοιχα σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις στη μεταχείριση CS-P. Στο Ni στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση με τον μάρτυρα εμφανίζουν οι μεταχειρίσεις CS-P και CS+BC-P, ενώ στα Zn και Pb στατιστικώς σημαντική μεταβολή εμφανίζει η μεταχείριση CS-P.

Όσον αφορά στα φύλλα των φυτών (Πίνακας 41), οι συγκεντρώσεις των Ni, Pb και Zn είναι μειωμένες κατά 24%, 27% και 14% αντίστοιχα στις μεταχειρίσεις με ρύπανση. Στο Ni στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση με τον μάρτυρα εμφανίζει η μεταχείριση CS-P, ενώ στα Zn και Pb δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων.

Τέλος, στους βλαστούς (Πίνακας 42) στις μεταχειρίσεις με ρύπανση το Ni παρουσιάζει μείωση κατά 28%, ενώ ο Pb είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου (0.06μg/L). Ωστόσο, ο Zn παρουσιάζει μια αύξηση της τάξης του 43%. Ο Zn αποτελεί μικροθρεπτικό απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών. Δεδομένου ότι το βιοεξανθράκωμα παρέχει στο φυτό θρεπτικά στοιχεία σε μεγαλύτερη ποσότητα από ότι το έδαφος, μια τέτοια αύξηση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί αναμενόμενη. Στο Ni στατιστικώς σημαντική μεταβολή σε σχέση με τον μάρτυρα εμφανίζουν οι μεταχειρίσεις CS-P και CS+BC-P, ενώ στον Zn, η μεταχείριση CS+BC-P.

Πίνακας 40: Ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στις ρίζες των φυτών

	RS-P				RS+BC-P				CS-P				CS+BC-P			
B	9.15	±	1.36	a	9.80	±	2.24	a	6.29	±	0.90	a	11.14	±	3.58	a
Na	161.91	±	14.51	a	294.59	±	37.55	b	113.25	±	5.91	a	286.49	±	41.50	b
Mg	2765.33	±	310.05	a	2838.43	±	126.29	b	1787.37	±	32.25	b	2499.01	±	373.80	b
Al	160.73	±	19.34	a	491.68	±	109.26	b	554.33	±	131.65	b	585.17	±	147.67	b
K	2624.65	±	1150.82	b	336.04	±	150.98	a	413.22	±	204.64	a	479.68	±	352.46	a
Ca	21335.02	±	3187.43	a	24228.03	±	3070.02	a	22317.03	±	5101.62	a	20533.49	±	535.05	a
Cr	5.03	±	2.82	a	3.20	±	0.75	a	2.31	±	1.52	a	4.92	±	4.72	a
Mn	348.91	±	113.95	ab	212.97	±	40.15	a	519.53	±	101.40	b	304.60	±	50.23	ab
Fe	3767.90	±	2488.23	a	2102.27	±	336.82	a	3543.24	±	1743.95	a	2238.98	±	1419.89	a
Co	0.66	±	0.71	a	<DL	±	<DL	a	0.45	±	0.78	a	0.04	±	0.08	a
Ni	3.54	±	2.14	a	2.79	±	0.69	a	139.71	±	12.02	c	60.87	±	11.77	b
Cu	38.06	±	7.43	a	41.35	±	5.25	a	31.04	±	5.31	a	35.47	±	2.63	a
Zn	187.82	±	61.21	a	108.14	±	23.81	a	391.01	±	80.15	b	192.19	±	35.16	a
As	0.40	±	0.51	a		<DL			0.29	±	0.50	a		<DL		
Se		<DL				<DL				<DL				<DL		
Mo	8.02	±	1.08	a	13.36	±	5.05	a	9.27	±	0.99	a	17.38	±	9.08	a
Cd		<DL				<DL				<DL				<DL		
Hg	0.27	±	0.05	a	0.20	±	0.02	a	0.19	±	0.03	a	0.21	±	0.03	a
Pb	7.46	±	1.69	a	7.30	±	2.12	a	62.58	±	27.81	b	25.06	±	15.53	ab

<DL: Below Detection Limit, Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (n=3). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε p<0.05.

Πίνακας 41: Ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στα φύλλα των φυτών

	RS-P				RS+BC-P				CS-P				CS+BC-P			
B	31.38	±	6.26	a	27.03	±	5.63	a	28.61	±	16.53	a	22.41	±	2.04	a
Na	191.17	±	26.30	a	2099.42	±	1647.30	a	181.49	±	125.54	a	984.02	±	353.61	a
Mg	2651.27	±	577.90	a	8848.15	±	3711.62	b	2963.91	±	761.31	a	3205.15	±	61.61	a
Al	<DL				<DL				<DL				<DL			
K	2675.22	±	63.58	a	3434.72	±	499.40	a	3086.45	±	543.25	a	5000.76	±	90.23	b
Ca	21091.56	±	1838.71	a	21274.09	±	3866.04	a	27985.88	±	5528.06	a	19289.18	±	3284.14	a
Cr	0.13	±	0.01	a	0.35	±	0.27	a	0.54	±	0.33	a	0.56	±	0.20	a
Mn	50.61	±	13.69	a	164.21	±	55.83	ab	386.93	±	184.05	b	199.09	±	43.59	ab
Fe	10.61	±	3.31	a	14.95	±	7.12	a	12.44	±	5.12	a	9.54	±	0.66	a
Co	<DL				<DL				<DL				<DL			
Ni	0.39	±	0.11	a	0.61	±	0.19	a	6.45	±	3.67	b	4.87	±	1.18	ab
Cu	2.52	±	1.01	a	5.25	±	2.64	a	2.59	±	1.26	a	2.77	±	1.02	a
Zn	6.87	±	2.79	a	16.70	±	8.21	a	22.52	±	11.88	a	16.36	±	9.70	a
As	<DL				0.16	±	0.25	a	<DL				<DL			
Se	0.09	±	0.05	a	1.09	±	0.40	b	0.14	±	0.09	a	0.55	±	0.08	ab
Mo	5.96	±	0.87	a	7.71	±	1.92	a	8.70	±	5.00	a	5.03	±	1.27	a
Cd	0.08	±	0.02	ab	0.11	±	0.05	b	0.04	±	0.04	ab	0.01	±	0.01	a
Hg	0.07	±	0.02	a	0.08	±	0.04	a	0.12	±	0.10	a	0.08	±	0.03	a
Pb	0.15	±	0.08	a	0.20	±	0.01	a	0.35	±	0.07	a	0.30	±	0.40	a

<DL: Below Detection Limit, Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (n=3). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε $p < 0.05$.

Πίνακας 42: Ολικές συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στον βλαστό των φυτών

	RS-P				RS+BC-P				CS-P				CS+BC-P			
B	7.57	±	0.75	a	6.94	±	0.38	a	6.42	±	0.66	a	13.86	±	2.22	b
Na	710.89	±	113.19	a	3267.72	±	330.98	b	1149.78	±	125.22	a	3223.80	±	670.74	b
Mg	2014.16	±	199.11	a	4206.11	±	1951.80	ab	3088.27	±	239.78	ab	5819.33	±	1622.13	b
Al	<DL				<DL				<DL				<DL			
K	6531.60	±	428.25	a	21515.14	±	1562.37	b	19907.21	±	2677.40	b	17263.09	±	1643.90	b
Ca	8523.49	±	1057.35	ab	8178.71	±	1242.37	a	12323.87	±	387.24	bc	15381.17	±	2589.31	c
Cr	0.11	±	0.02	a	0.11	±	0.01	a	0.15	±	0.04	a	0.34	±	0.58	a
Mn	16.22	±	4.89	a	43.22	±	19.50	ab	107.20	±	60.25	ab	129.00	±	41.29	b
Fe	10.73	±	1.43	a	13.99	±	3.97	a	13.06	±	1.40	a	24.67	±	0.95	b
Co	<DL				<DL				<DL				<DL			
Ni	0.26	±	0.04	a	0.23	±	0.03	a	5.01	±	0.10	c	3.62	±	0.27	b
Cu	3.38	±	0.39	ab	4.77	±	1.81	ab	2.51	±	0.66	a	5.50	±	0.57	b
Zn	44.21	±	6.53	a	55.70	±	7.16	a	85.29	±	6.42	a	149.39	±	44.84	b
As	<DL				<DL				0.01	±	0.01	a	<DL			
Se	0.04	±	0.04	a	0.73	±	0.12	b	0.08	±	0.04	a	<DL			
Mo	1.59	±	0.36	a	1.46	±	0.34	a	2.11	±	0.85	a	1.53	±	0.76	a
Cd	<DL				<DL				<DL				<DL			
Hg	0.06	±	0.01	a	0.03	±	0.04	a	0.03	±	0.33	a	0.09	±	0.03	b
Pb	0.03	±	0.04	a	<DL				0.60	±	0.10	b	<DL			

<DL: Below Detection Limit, Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (n=3). Εφαρμόστηκε one-way ANOVA. Οι μέσοι όροι που δεν έχουν το ίδιο γράμμα υποδηλώνουν σημαντική διαφορά σύμφωνα με το τεστ Tukey HSD σε p<0.05.

Συνοπτικά, από τους Πίνακες 39, 40, 41 και 42 φαίνεται ότι το βιοεξανθράκωμα προσέφερε μεγαλύτερες ποσότητες θρεπτικών από ό,τι το έδαφος στα φυτά και ότι ταυτόχρονα παρεμπόδισε την πρόσληψη των Ni, Pb και Zn από τα φυτά. Τέλος, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των Ni, Pb και Zn βρίσκονται στις ρίζες των φυτών.

4.4. Δοκιμή φυτοτοξικότητας

Καταρχάς, για λόγους απλούστευσης, όλα τα χρησιμοποιούμενα δείγματα εδάφους, καθώς επίσης και οι σπόροι, παρουσιάζονται σε αυτή την ενότητα με κωδικοποιήσεις, οι οποίες συνοψίζονται στον Πίνακα 43.

Πίνακας 43: Κωδικοποιήσεις δοκιμής φυτοτοξικότητας

	Περιεχόμενο γλάστρας	Κωδικός
Δείγμα εδάφους	Χώμα ελέγχου (πρότυπο - control soil)	C
	Έδαφος (reference soil)	RS
	μίγμα εδάφους – βιοεξανθρακώματος	RS+BC
	ρυπασμένο έδαφος (contaminated soil)	CS
	μίγμα ρυπασμένου εδάφους – βιοεξανθρακώματος	CS+BC
Σπόροι	<i>Lepidium sativum</i>	LS
	<i>Sinapis alba</i>	SA
	<i>Sorghum saccharatum</i>	SS

Στον Πίνακα 44 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής φυτοτοξικότητας. Όσον αφορά στον αριθμό των σπόρων που βλάστησαν, ο σπόρος LS παρουσιάζει ίδια εικόνα σε όλες τις περιπτώσεις καθώς βλάστησαν και οι 150 σπόροι. Εν αντιθέσει με τους σπόρους LS, στα είδη SA και SS βλάστησαν 136 και 134 σπόροι αντίστοιχα. Το SA εμφανίζει περισσότερους σπόρους στο CS+BC από ό,τι στο CS γεγονός που σημαίνει ότι το βιοεξανθράκωμα είχε θετική επίδραση. Ωστόσο, στα RS και RS+BC φαίνεται ότι το βιοεξανθράκωμα έδρασε παρεμποδιστικά. Από την άλλη, στους σπόρους SS το βιοεξανθράκωμα φαίνεται ότι είχε θετική επίδραση. Ανεξάρτητα όμως από το αν υπάρχει ρύπανση ή όχι παρουσιάζεται ίδια εικόνα ως προς τον αριθμό των σπόρων που βλάστησαν, δηλαδή στα δείγματα χωρίς βιοεξανθράκωμα βλάστησαν 26 σπόροι, ενώ στα δείγματα με μίγμα εδάφους και βιοεξανθρακώματος βλάστησαν 29. Όσον αφορά στο μήκος των ριζών, αυτό που παρατηρείται πολύ εύκολα είναι ότι και εδώ την καλύτερη εικόνα παρουσιάζουν οι σπόροι LS, καθώς εμφανίζουν τα μεγαλύτερα μήκη σε όλες τις περιπτώσεις. Ιδιαίτερα στην περίπτωση του CS+BC, ο μέσος όρος μηκών των ριζών των σπόρων είναι παρόμοιος με το αντίστοιχο μέσο όρο στο χώμα ελέγχου. Μάλιστα, το ποσοστό αναστολής ανάπτυξης των ριζών είναι αρνητικό και συγκεκριμένα το μέσο μήκος ριζών στο CS+BC είναι μεγαλύτερο από το μέσο μήκος στο C κατά 0.3%. Αρνητικό ποσοστό αναστολής ανάπτυξης των ριζών σημαίνει ότι η επίδραση του υλικού είναι φυτοδιεργετική. Σχετικά με τους σπόρους SA, επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι το βιοεξανθράκωμα δρα παρεμποδιστικά, καθώς στο RS+BC ο μέσος όρος των μηκών των ριζών είναι κατά 4mm μικρότερος από ότι στο RS, και 5mm από ότι στο C. Από τη άλλη, στο μίγμα ρυπασμένου εδάφους και βιοεξανθρακώματος το μήκος των ριζών είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο στο ρυπασμένο έδαφος. Η βελτιωμένη εικόνα αυτή μπορεί να οφείλεται στον συνδυασμό ύπαρξης Zn που δρα ως θρεπτικό συστατικό και βιοεξανθρακώματος που προσροφά τα τοξικά μέταλλα Ni και Pb. Τέλος, φαίνεται ότι το βιοεξανθράκωμα δρα θετικά στο είδος σπόρων

SS, καθώς, όπου υπάρχει, εμφανίζεται μεγαλύτερο μήκος ρίζας και περισσότεροι σπόροι. Στην περίπτωση του ρυπασμένου εδάφους το μέσο μήκος των ριζών είναι μεγαλύτερο από τα μήκη στο χώμα ελέγχου και στο μη ρυπασμένο χώμα. Ενδέχεται λοιπόν ο Zn να ενισχύει την ανάπτυξη. Αντίθετα τα Ni και Pb την δυσκολεύουν, για αυτό στο CS+BC όπου υπάρχει το βιοεξανθράκωμα, η ανάπτυξη των ριζών είναι καλύτερη. Το ποσοστό αναστολής ανάπτυξης των ριζών στο είδος σπόρου SS παρατηρείται ότι είναι αρνητικό σε όλα τα υλικά που εξετάστηκαν, γεγονός που σημαίνει ότι οι σπόροι συμπεριφέρθηκαν καλύτερα σε αυτά από ό,τι συμπεριφέρθηκαν στο χώμα ελέγχου, υπάρχει δηλαδή φυτοδιεργετική δράση. Στα μίγματα με βιοεξανθράκωμα παρατηρείται και με αυτόν τον τρόπο ότι η ανάπτυξη είναι βελτιωμένη.

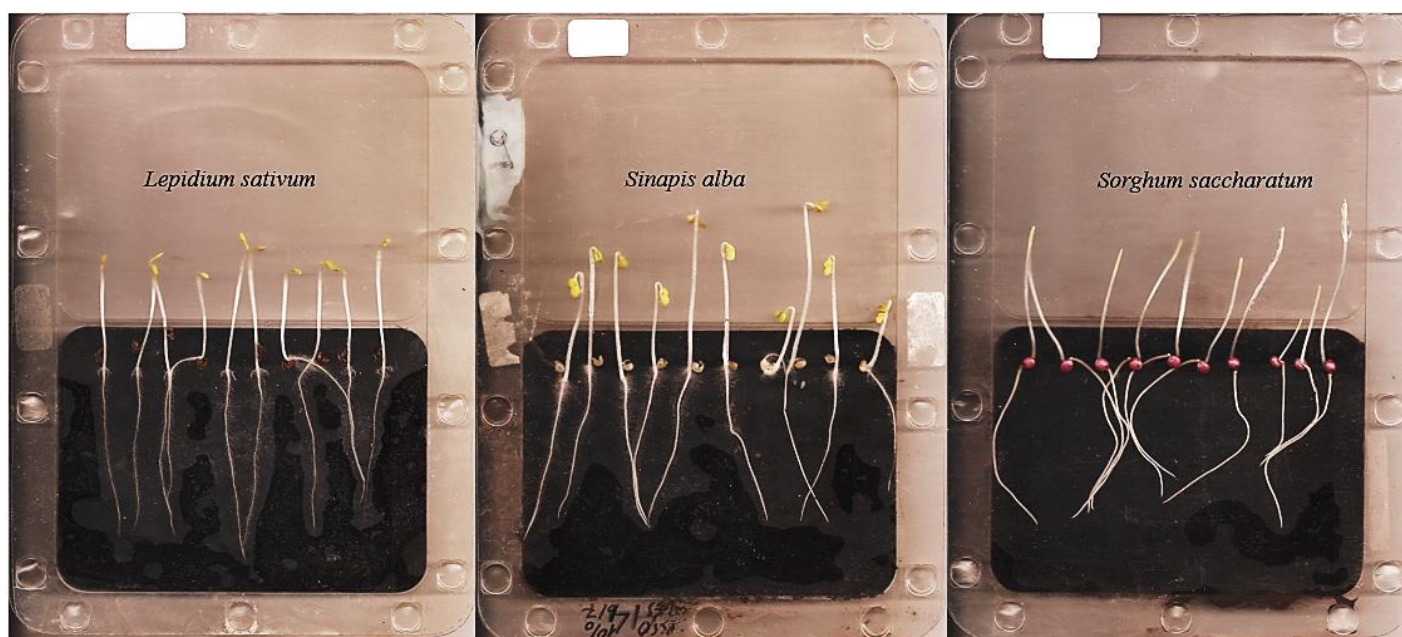
Σε γενικές γραμμές η ύπαρξη Zn φαίνεται να βοηθάει εν μέρη τη βλάστηση των σπόρων, αλλά ταυτόχρονα το Ni και ο Pb την παρεμποδίζουν. Επίσης, το βιοεξανθράκωμα ενδέχεται σε ορισμένες περιπτώσεις (όπως αυτή των σπόρων του είδους SA) να δρα παρεμποδιστικά. Ωστόσο, σίγουρα έχει θετική επιρροή στην περίπτωση του ρυπασμένου εδάφους, καθώς φαίνεται ότι αποτρέπει την τοξική επίδραση των μετάλλων και στα τρία είδη σπόρων που χρησιμοποιήθηκαν. Ταυτόχρονα παρέχει θρεπτικά που βοηθούν στην καλύτερη ανάπτυξη, όπως φαίνεται από τις διαφορές στα αποτελέσματα μεταξύ των χωμάτων χωρίς βιοεξανθράκωμα και με βιοεξανθράκωμα. Ακόμη και στην περίπτωση του σπόρου LS που επηρεάστηκε λιγότερο από τα διαφορετικά υλικά και την ρύπανση, το βιοεξανθράκωμα προσέφερε καλύτερη ανάπτυξη της ρίζας. Τα συμπεράσματα αυτά είναι εμφανή από τα αποτελέσματα του Πίνακα 44 που περιλαμβάνει τον αριθμό σπόρων που βλάστησαν από κάθε είδος σπόρου που χρησιμοποιήθηκε στα υπό εξέταση υλικά, το μέσο μήκος των ριζών από τους σπόρους που βλάστησαν και το ποσοστό αναστολής ανάπτυξης των ριζών σε σχέση με την ανάπτυξη των σπόρων που τοποθετήθηκαν στο χώμα ελέγχου που παρέχεται από το kit (Phytotoxkit Microbiotest).

Πίνακας 44: Αποτελέσματα δοκιμής φυτοτοξικότητας

Είδος χώματος	Είδος σπόρου	Αριθμός των σπόρων που βλάστησαν	Μέσο μήκος των ριζών των σπόρων (mm)	Ποσοστό αναστολής ανάπτυξης των ριζών (%)
C	LS	30	56.44	
	SA	30	45.27	
	SS	24	36.49	
RS	LS	30	48.91	13.34
	SA	28	44.70	1.28
	SS	26	36.97	-1.33
RS+BC	LS	30	54.06	4.22
	SA	25	40.24	11.12
	SS	29	46.42	-27.22
CS	LS	30	50.82	9.95
	SA	25	39.26	13.28
	SS	26	43.12	-18.16
CS+BC	LS	30	56.61	-0.30
	SA	28	43.94	2.96
	SS	29	46.08	-26.29



Εικόνα 15: Οι σπόροι που χρησιμοποιήθηκαν για τη δοκιμή φυτοτοξικότητας πριν βλαστήσουν



Εικόνα 16: Τα τρία είδη σπόρων μετά τη βλάστηση

4.5. Μηχανισμοί συγκράτησης των υπό εξέταση μετάλλων στο βιοεξανθράκωμα

Σύμφωνα με τους Oliveira et al. (2017), τους Uchimiya et al. (2013), τους Ok et al. (2016) και μια πληθώρα άλλων μελετητών, τα βιοεξανθράκωμα που παράχθηκαν σε θερμοκρασίες μικρότερες των 500°C είναι καταλληλότερα για τη δέσμευση ανόργανων ρύπων. Στις θερμοκρασίες αυτές τα βιοεξανθράκωμα διαθέτουν υψηλό ποσοστό οργανικού άνθρακα, πληθώρα λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά τους και κατάλληλη πορώδη δομή. Σε γενικές γραμμές, η προσρόφηση λόγω της ανταλλαγής ιόντων είναι ο κύριος μηχανισμός «ακινητοποίησης» των μετάλλων στη δομή του βιοεξανθράκωματος. Φυσικά, μηχανισμοί όπως οι ηλεκτροστατικές έλξεις, η συμπλοκοποίηση των μετάλλων με λειτουργικές ομάδες και η κατακρήμνιση συμβάλουν σε πολύ μεγάλο βαθμό στην απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα, αλλά και από το έδαφος. Το είδος της βιομάζας, το pH και η θερμοκρασία πυρόλυσης είναι μερικοί προάγοντες που ασκούν μεγαλύτερη επιρροή στην ενεργοποίηση του εκάστοτε μηχανισμού.

Φαίνεται ότι το βιοεξανθράκωμα συγκρατεί επιτυχώς ποσότητες μετάλλων, μη επιτρέποντάς τα να διαφύγουν λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της CEC, συγκριτικά με το έδαφος. Επιπλέον, η ανάλυση FT/IR επιβεβαίωσε την ύπαρξη διαφόρων λειτουργικών ομάδων με οξυγόνο, που αφενός ενισχύουν την CEC του βιοεξανθράκωματος, αφετέρου δημιουργούν σύμπλοκα με τα ιόντα

μετάλλων [Mia et al., 2017; Li et al., 2017; Yang et al., 2019a]. Επίσης, σύμφωνα με τους Li et al. (2017) η ύπαρξη διαθέσιμου φωσφόρου στο βιοεξανθράκωμα ενδέχεται να δημιουργήσει φωσφορικά άλατα, τα οποία κατακρημνίζονται. Έτσι, όλοι οι προαναφερθέντες τρόποι οδηγούν στη μικρότερη έκπλυση των υπό εξέταση μετάλλων.

Οι Zhang & Tsang (2019), οι Tsang et al. (2016) και οι Uchimiya et al. (2010) παρατήρησαν ότι σε διάφορες μελέτες που εξετάζουν την προσρόφηση διαφόρων μετάλλων από βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης, η κατάταξη της προσρόφησης είναι η ακόλουθη: $Pb > Ni > Cu > Cd > Zn$. Συνεπώς, φαίνεται ότι ο Pb προσροφάται σε μεγαλύτερο βαθμό στα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης από ό,τι τα υπόλοιπα μέταλλα. Επίσης, διευκρινίζουν ότι σε βιοεξανθρακώματα προερχόμενα από άλλες βιομάζες η παραπάνω κατάταξη είναι διαφορετική. Στην παρούσα διατριβή, επιβεβαιώνεται η παρατήρηση των Zhang & Tsang (2019), καθώς μεγαλύτερη συγκράτηση εμφανίζεται στον Pb, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο μικρό μέγεθος των ατόμων Pb και στους διάφορους μηχανισμούς που αναλύονται παρακάτω. Επί προσθέτως, όσον αφορά στην προσρόφηση Zn, οι Zhang & Tsang (2019) και οι Tsang et al. (2016) αναφέρουν ότι παρόλο που το βιοεξανθράκωμα διαθέτει ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα για Zn, στην περίπτωση παρουσίας Pb και Ni, το βιοεξανθράκωμα «προτιμάει» να κατακρατήσει αυτά τα μέταλλα.

Οι Lu et al. (2012) διερεύνησαν τους μηχανισμούς που εμπλέκονται στη ρόφηση του Pb από το βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης και κατέληξαν στο ότι η ρόφηση του Pb είναι σταθερή, καθώς λαμβάνει χώρα:

- ο ανταλλαγή ιόντων με τα κατιόντα K^+ και Na^+ του βιοεξανθρακώματος,
- ο συν-κατακρήμνιση και συμπλοκοποίηση με την οργανική ύλη και τα οξείδια του βιοεξανθρακώματος
- ο επιφανειακή συμπλοκοποίηση με τις καρβοξυλικές και υδροξυλικές λειτουργικές ομάδες
- ο επιφανειακή κατακρήμνιση λόγω της ανόργανης τέφρας και των οξειδίων

Τονίζουν ότι από τους παραπάνω μηχανισμούς η συν-κατακρήμνιση και η συμπλοκοποίηση με την οργανική ύλη και τα οξείδια του βιοεξανθρακώματος είναι οι επικρατέστεροι μηχανισμοί, καθώς συμβάλλουν περισσότερο στην προσρόφηση.

Οι Zhang et al. (2013) διαπίστωσαν ότι τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης που παράχθηκαν σε θερμοκρασία $400^{\circ}C$ διέθεταν μεγάλη ειδική επιφάνεια, γεγονός που βοήθησε αρκετά την προσρόφηση του Pb, καθώς εμφάνισαν τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Ωστόσο, τονίζουν ότι οι λειτουργικές ομάδες κατέχουν σημαντικότερο ρόλο στην προσρόφηση και τη δέσμευση Pb στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος από ό,τι η ειδική επιφάνεια.

Οι Uchimiya et al. (2012) μελέτησαν την συγκράτηση Pb από βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 350 με $650^{\circ}C$. Παρατήρησαν ότι οι τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζουν καλύτερη απόδοση ως προς την ακινητοποίηση του Pb. Αναφέρουν μάλιστα ότι αυτό μπορεί να οφείλεται στην αυξημένη απελευθέρωση των διαθέσιμων P, K, και Ca των βιοεξανθρακωμάτων που παρήχθησαν σε χαμηλές θερμοκρασίες, η οποία συνδέεται με την υψηλή ακινητοποίηση του Pb λόγω της ανταλλαγής ιόντων και της συμπλοκοποίησης. Τα βιοεξανθρακώματα που έχουν παραχθεί σε θερμοκρασίες πυρόλυσης $<500^{\circ}C$ είναι συνήθως πιο αποδοτικά στην προσρόφηση ανόργανων ρύπων, όπως τα μέταλλα, λόγω της ύπαρξης περισσότερων λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο.

Οι Cao et al. (2011) επιβεβαιώνουν τη δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων (φωσφίδια μετάλλων) που συμβάλλουν στη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας του Pb. Συγκεκριμένα, αναφέρουν ότι η παρουσία διαθέσιμου P και Pb οδηγεί στον σχηματισμό $Pb_5(PO_4)_3(OH)$. Οι Ho et al. (2017)

αποδίδουν το 53.5% της απομάκρυνσης του Pb από βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης στα οξείδια φωσφόρου.

Οι Zhao et al. (2020) μελέτησαν σε έδαφος τη σταθεροποίηση των Pb και Zn σε βιοεξανθρακώματα προερχόμενα από διάφορες βιομάζες συμπεριλαμβανομένης και της λυματολάσπης. Χρησιμοποίησαν δύο θερμοκρασίες πυρόλυσης, 350°C και 550°C. Τα πειράματά τους έδειξαν ότι ο Pb «προτιμάται» από τα βιοεξανθρακώματα σε σχέση με τον Zn, καθώς εμφάνισε μεγαλύτερες απομακρύνσεις. Μάλιστα, με βάση το παραπάνω συμπεραίνουν ότι η προσρόφηση των Pb και Zn λαμβάνει χώρα στις ίδιες θέσεις στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, για αυτό και η προσρόφηση του Zn επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη του Pb. Αποδίδουν δε την απομάκρυνση των εν λόγω μετάλλων στη συμπλοκοποίηση με τις ενεργές ομάδες στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος.

Οι Zhou et al. (2017) πρόσθεσαν στο έδαφος βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από πυρόλυση λυματολάσπης στους 400°C. Όσον αφορά στους μηχανισμούς που εμπλέκονται στη σταθεροποίηση του Zn στο βιοεξανθράκωμα, αναφέρουν ότι η ανταλλαγή κατιόντων, η επιφανειακή κατακρήμνιση λόγω της ανόργανης τέφρας και η συμπλοκοποίηση με τις λειτουργικές ομάδες του βιοεξανθρακώματος είναι οι πιθανοί μηχανισμοί σταθεροποίησης του Zn. Διευκρινίζουν ότι η επιφανειακή κατακρήμνιση ενδέχεται να είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός.

Όσον αφορά στο Ni και τους μηχανισμούς που συμβάλουν στην δέσμευσή του από το βιοεξανθράκωμα, έχουν διεξαχθεί διάφορες μελέτες με ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Οι Mourgela et al. (2020) και οι Shen et al. (2017) μελέτησαν την προσρόφηση Ni σε διάφορα βιοεξανθρακώματα και διαφορετικά pH. Οι Shen et al. (2017) αναφέρουν ότι η προσρόφηση Ni εξαρτάται από το pH σε μεγάλο βαθμό, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα των Mourgela et al. (2020). Οι Shen et al. (2017) και οι Mourgela et al. (2020) τονίζουν ότι οι κυρίαρχοι μηχανισμοί της προσρόφησης Ni είναι οι ηλεκτροστατικές έλξεις, η ανταλλαγή ιόντων και η επιφανειακή κατακρήμνιση, καθώς οι μηχανισμοί αυτοί εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Με τη θεώρηση αυτή συμφωνούν και οι Uchimiya et al. (2010) και οι Oliveira et al. (2017). Φυσικά οι Shen et al. (2017) δεν αποκλείουν το γεγονός ότι και η επιφανειακή συμπλοκοποίηση παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση του Ni, γεγονός που συμφωνούν και οι Mourgela et al. (2020) αναφέροντας μάλιστα ότι ίσως ευθύνεται για τη δέσμευση Ni στα υψηλότερα pH. Οι Shen et al. (2017) διευκρινίζουν όμως ότι αποκλείεται η περίπτωση της φυσικής ρόφησης, καθώς είναι αντιστρέψιμη, γεγονός που έρχεται σε αντιπαράθεση με τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών.

Οι Deng et al. (2019) διερεύνησαν τους μηχανισμούς προσρόφησης του Ni σε βιοεξανθράκωμα από άχυρο ρυζιού δύο διαφορετικών θερμοκρασιών, 400°C και 700°C. Τα αποτελέσματα της έρευνάς τους έδειξαν ότι η θερμοκρασία «ελέγχει» ποιοι μηχανισμοί θα λειτουργήσουν, καθώς στην περίπτωση των 400°C ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η ανταλλαγή ιόντων, ενώ στην περίπτωση των 700°C είναι η κατακρήμνιση. Με βάση τα συμπεράσματα αυτά, επιβεβαιώνεται η θεώρηση ότι οι μηχανισμοί προσρόφησης και σταθεροποίησης των μετάλλων είναι περίπλοκοι και δυσνόητοι, καθώς επηρεάζονται έμμεσα από ένα πλήθος παραγόντων. Στην προκειμένη περίπτωση, οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος διαφέρουν από θερμοκρασία σε θερμοκρασία, και ως εκ τούτου λαμβάνουν χώρα και διαφορετικές χημικές διεργασίες μεταξύ βιοεξανθρακώματος και μετάλλου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1. Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διατριβή είναι τα ακόλουθα:

- Με βάση τις φυσικοχημικές αναλύσεις το βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από λυματολάσπη αυξάνει τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών, γεγονός που είναι αρκετά σημαντικό για την καλλιέργεια. Επίσης, αυξάνει την ικανότητα κατακράτησης νερού του εδάφους, την περιεχόμενη ποσότητα οργανικής ουσίας, καθώς επίσης την CEC και την AEC. Από την άλλη, στο pH και στο pH_{Hzc} δεν επιφέρει αλλαγές, καθώς το pH του εδάφους και το pH του βιοεξανθρακώματος είναι παρόμοια.
- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής έκπλυσης ενός σταδίου EN 12457-2 και όσον αφορά στα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν για την τεχνητή ρύπανση του εδάφους, δηλαδή Ni, Zn και Pb, στο δείγμα CS+BC η έκπλυσή τους είναι μικρότερη κατά 10.1%, 17% και 56.4% αντίστοιχα συγκριτικά με το CS. Επιπλέον, τα χημικά στοιχεία εκπλύονται σε χαμηλότερο βαθμό στα δείγματα που περιέχουν βιοεξανθράκωμα, ανεξάρτητα από την ύπαρξη ρύπανσης.
- Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής διαδοχικών εκχυλίσεων φαίνεται ότι στα υπό εξέταση μέταλλα το πιο κινητό κλάσμα (ανταλλάξιμο) μειώνεται με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος.
- Οι μετρήσεις συγκεντρώσεων στοιχείων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος καλλιέργειας έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις όλων των στοιχείων ήταν χαμηλότερες στην 6η δειγματοληψία ή παρόμοιες με την 1^η δειγματοληψία, με εξαίρεση το As όπου οι συγκεντρώσεις της 1^{ης} δειγματοληψίας ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης (0.07μg/L), ενώ της 6^{ης} ήταν ανιχνεύσιμες. Δεδομένου ότι το As αποτελεί φυσικό συστατικό των πετρωμάτων, η παρουσία του μεταγενέστερα της 1ης δειγματοληψίας δεν είναι αναπάντεχη. Επί προσθέτως, οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών συστατικών που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών είναι υψηλότερες στις μεταχειρίσεις με βιοεξανθράκωμα, ανεξάρτητα από την ύπαρξη ρύπανσης.
- Όσον αφορά στα υπό εξέταση μέταλλα στο πείραμα καλλιέργειας τομάτας, προκύπτουν τα εξής για τις μεταχειρίσεις με τεχνητή ρύπανση:
 - σε όλες τις δειγματοληψίες η συγκέντρωση Ni στο εδαφικό διάλυμα είναι μικρότερη στη μεταχείριση με βιοεξανθράκωμα. Οι συγκεντρώσεις Ni στο CS+BC-P κυμαίνονται μεταξύ 140μg/L και 240μg/L, ενώ στο CS-P κυμαίνονται μεταξύ 190μg/L και 490μg/L. Στην 1^η δειγματοληψία οι συγκεντρώσεις είναι παρόμοιες λόγω του μικρού χρονικού διαστήματος επαφής. Παρόλα αυτά, η συγκράτηση του Ni από το βιοεξανθράκωμα πραγματοποιείται γρήγορα, καθώς μεταξύ της 1^{ης} και της 2^{ης} δειγματοληψίας υπάρχει μείωση της τάξης του 78%, ενώ η αντίστοιχη μείωση στη μεταχείριση χωρίς βιοεξανθράκωμα (CS-P) είναι 36%. Στο τέλος του πειράματος (6^η δειγματοληψία) το CS+BC-P εμφανίζει συγκέντρωση Ni κατά 32% χαμηλότερη από ότι το CS-P.
 - η κατακράτηση του Zn πραγματοποιείται γρήγορα από το βιοεξανθράκωμα. Στην 1^η δειγματοληψία η διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης από τη μεταχείριση CS-P και τη μεταχείριση CS+BC-P είναι περίπου 59%, ενώ στην τελευταία δειγματοληψία η διαφορά μεταξύ τους μειώνεται ελαφρά στο 51%. Ωστόσο, η διαφορά αυτή παρουσιάζει διακυμάνσεις ανά δειγματοληψία. Η μικρότερη διαφορά που εντοπίζεται μεταξύ των δύο μεταχειρίσεων

είναι στην 3^η δειγματοληψία με 35%, ενώ η μεγαλύτερη εντοπίζεται στην 5^η δειγματοληψία με 78%. Με βάση τη συνολική εικόνα, οι συγκεντρώσεις προερχόμενες από τη μεταχείριση CS+BC-P εμφανίζονται μικρότερες σε σημαντικό βαθμό σε όλες τις δειγματοληψίες.

- όλες οι συγκεντρώσεις του Pb εμφανίζονταν μικρότερες των 10μg/L.
- Όσον αφορά στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων προερχόμενα από τις γλάστρες χωρίς φυτό προκύπτουν τα εξής για τις μεταχειρίσεις με τεχνητή ρύπανση:
 - σε όλες τις δειγματοληψίες η συγκέντρωση Ni είναι μικρότερη στη μεταχείριση με βιοεξανθράκωμα. Με εξαίρεση τη 2^η και την 3^η δειγματοληψία, όπου οι συγκεντρώσεις είναι 464μg/L και 595μg/L αντίστοιχα, οι συγκεντρώσεις στις υπόλοιπες δειγματοληψίες κυμαίνονται μεταξύ 105μg/L και 243μg/L. Από την άλλη, οι συγκεντρώσεις στη μεταχείριση CS-NP κυμαίνονται από 117μg/L μέχρι 837μg/L. Στη 2^η και στην 3^η δειγματοληψία παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις και στις δυο μεταχειρίσεις γεγονός που συνεπάγεται την ύπαρξη κάποιου παράγοντα που ευνόησε την έκπλυση του Ni εκείνο το χρονικό διάστημα.
 - η μείωση στις συγκεντρώσεις του Zn θα μπορούσε να οφείλεται στον συνδυασμό προσρόφησης του Zn από το βιοεξανθράκωμα και την έκπλυσή του από το έδαφος. Με βάση όμως τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων που προέρχονται από τη μεταχείριση CS-NP, όπου οι συγκεντρώσεις εμφανίζονται μεγαλύτερες από ό,τι στη μεταχείριση CS+BC-NP, το βιοεξανθράκωμα συμβάλει περισσότερο στη μείωση της συγκέντρωσης από ό,τι η έκπλυση. Η προσρόφηση του Zn από το βιοεξανθράκωμα (CS+BC-NP) πραγματοποιείται γρήγορα, καθώς η συγκέντρωση μειώνεται απότομα κατά τη μετάβαση από την 2^η στην 3^η δειγματοληψία, ενώ η αντίστοιχη απότομη μείωση στο CS-NP παρατηρείται κατά την 5^η δειγματοληψία.
 - όλες οι συγκεντρώσεις του Pb εμφανίζονταν μικρότερες των 10μg/L.
- Συνοπτικά, το βιοεξανθράκωμα απελευθερώνει χημικά στοιχεία ταχύτερα από ό,τι το έδαφος. Βραχυπρόθεσμα αυξάνει τη διαθεσιμότητα των ουσιών, μακροπρόθεσμα όμως δεν επιτρέπει την ανεξέλεγκτη διαθεσιμότητα ουσιών, ιδιαίτερα των ρυπογόνων. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει λαμβάνοντας υπόψη τη δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7371, τη δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου EN12457-2, τα αποτελέσματα της δοκιμής διαδοχικών εκχυλίσεων και τις μετρήσεις των εδαφικών διαλυμάτων προερχόμενα από τα πειράματα καλλιέργειας. Επομένως, η πυρόλυση της λυματολάσπης οδηγεί σε σημαντική μείωση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, οδηγώντας σε μικρό οικολογικό κίνδυνο σε σχέση με την ανεξέλεγκτη εναπόθεση της ιλύος. Ταυτόχρονα, η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος στο έδαφος επιφέρει βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους και εξυγίανση από τοξικά μέταλλα λόγω της προσροφητικής του ικανότητας, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των μηχανισμών σταθεροποίησης ανόργανων ουσιών που διαθέτει.
- Σε γενικές γραμμές η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στο ρυπασμένο έδαφος ευνόησε την ανάπτυξη των φυτών. Το ύψος των φυτών κατά τη διάρκεια των πρώτων δύο εβδομάδων είναι παρόμοιο. Ωστόσο, από την τρίτη εβδομάδα και έπειτα, οι μεταχειρίσεις CS+BC-P εμφανίζουν ψηλότερα φυτά. Από τη άλλη η διάμετρος των βλαστών δεν επηρεάστηκε ιδιαίτερα από την προσθήκη βιοεξανθρακώματος, καθώς οι μεταχειρίσεις CS-P και CS+BC-P παρουσιάζουν παρόμοιες διαμέτρους. Όσον αφορά στον αριθμό των φύλλων του κάθε φυτού, το βιοεξανθράκωμα λειτούργησε ευεργετικά σε αυτόν τον παράγοντα ανάπτυξης. Όπως συνέβη

και με το ύψος, κατά τη διάρκεια των πρώτων δύο εβδομάδων ο αριθμός φύλλων των σπορόφυτων είναι παρόμοιος. Από την τρίτη εβδομάδα και μέχρι το τέλος του πειράματος, οι μεταχειρίσεις σε ρυπασμένο έδαφος με βιοεξανθράκωμα εμφανίζουν φυτά με περισσότερα φύλλα. Εν αντιθέσει με τα παραπάνω, η προσθήκη βιοεξανθρακώματος σε μη ρυπασμένο έδαφος δεν συνετέλεσε καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη. Οι μετρήσεις των υψών, διαμέτρων και ποσότητας φύλλων εμφανίζονται παρόμοιες κατά τη διάρκεια του πειράματος. Παρόλα αυτά, στην τελευταία εβδομάδα παρατηρείται αυξημένη ανάπτυξη στους μάρτυρες συγκριτικά με τη μεταχείριση RS+BC-P.

- Οι ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων, μεταλλοειδών και αμετάλλων στα δείγματα εδάφους των μεταχειρίσεων μετά τα πειράματα καλλιέργειας εμφανίζονται μικρότερες γεγονός που οφείλεται στην έκπλυση και στην πρόσληψη ουσιών από τα φυτά κατά τη διάρκεια των δύο μηνών.
- Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των φυτικών ιστών δείχνουν ότι το βιοεξανθράκωμα παρεμπόδισε την πρόσληψη των Ni, Pb και Zn από τα φυτά. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των Ni, Pb και Zn βρίσκονται στις ρίζες των φυτών. Στη μεταχείριση CS+BC-P οι συγκεντρώσεις των Ni, Pb και Zn εμφανίζονται μειωμένες κατά 50.3%, 68.2% και 40.2% αντίστοιχα σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις στη μεταχείριση CS-P. Όσον αφορά στα φύλλα των φυτών οι συγκεντρώσεις των Ni, Pb και Zn είναι μειωμένες κατά 24.4%, 27.3% και 14.9% αντίστοιχα. Στους βλαστούς το Ni παρουσιάζει μείωση κατά 32.5% ενώ ο Pb είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης (0.06μg/L). Ωστόσο, ο Zn παρουσιάζει μια αύξηση της τάξης του 49.4%. Ο Zn αποτελεί μικροθρεπτικό απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών. Δεδομένου ότι το βιοεξανθράκωμα παρέχει στο φυτό θρεπτικά στοιχεία σε μεγαλύτερη ποσότητα από ότι το έδαφος, μια τέτοια αύξηση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί από αναμενόμενη. Τέλος, στους καρπούς ο Pb εμφανίζεται κάτω από το όριο ανίχνευσης στις μεταχειρίσεις που καρποφόρησαν, ενώ τα Ni και Zn εμφανίζονται στη μεταχείριση CS+BC-P μειωμένα κατά 41.9% και 23.0% αντίστοιχα, σε σύγκριση με τη μεταχείριση CS-P. Στη μεταχείριση RS+BC-P το Ni στον καρπό εμφανίζεται κάτω από το όριο ανίχνευσης (1μg/L), όπως ήταν αναμενόμενο, ενώ η ποσότητα του Zn εμφανίζεται παρόμοια με αυτή στη μεταχείριση CS+BC-P.
- Όσον αφορά στη δοκιμή φυτοτοξικότητας, σε γενικές γραμμές η ύπαρξη Zn φαίνεται να βοηθάει εν μέρει τη βλάστηση των σπόρων, αλλά ταυτόχρονα το Ni και ο Pb την παρεμποδίζουν. Επίσης, το βιοεξανθράκωμα ενδέχεται σε ορισμένες περιπτώσεις (όπως αυτή των σπόρων του είδους SA) να δρα παρεμποδιστικά. Ωστόσο, σίγουρα έχει θετική επιρροή στην περίπτωση του ρυπασμένου εδάφους, καθώς φαίνεται ότι αποτρέπει την τοξική επίδραση των μετάλλων και στα τρία είδη σπόρων που χρησιμοποιήθηκαν. Ταυτόχρονα παρέχει θρεπτικά που βοηθούν στην καλύτερη ανάπτυξη, όπως φαίνεται από τις διαφορές στα αποτελέσματα μεταξύ των χωμάτων χωρίς βιοεξανθράκωμα και με βιοεξανθράκωμα. Ακόμη και στην περίπτωση του σπόρου LS που επηρεάστηκε λιγότερο από τα διαφορετικά υλικά και τη ρύπανση, το βιοεξανθράκωμα προσέφερε καλύτερη ανάπτυξη της ρίζας.

5.2. Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Σε μελλοντική μελέτη θα μπορούσαν να εξεταστούν τα εξής:

- Καλλιέργεια τομάτας (*Solanum lycopersicum* L.) για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και σε πεδίο, με σκοπό την πραγματοποίηση διαδοχικών συγκομιδών ούτως ώστε να μελετηθεί εκτενέστερα η επίδραση του βιοεξανθρακώματος.
- Καλλιέργεια διαφορετικού φυτού και υπό διαφορετικές συνθήκες (π.χ. καλλιέργεια που απαιτεί κορεσμένο έδαφος) ούτως ώστε να εξεταστεί η επίδραση των συνθηκών καλλιέργειας.
- Εφαρμογή βιοεξανθρακώματος σε διαφορετικές δόσεις, ούτως ώστε να μελετηθεί η επίδραση της δόσης του βιοεξανθρακώματος στην ακινητοποίηση των εν λόγω μετάλλων στο έδαφος
- Εφαρμογή βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης που έχει παραχθεί στους 400°C σε έδαφος ρυπασμένο με ανιόντα μετάλλων

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αγραφιώτη Ε. (2014), «Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές». Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Αθανασιάδης Β. (2013) «Χρήση χουμικών και φουλβικών οξέων για τον καθαρισμό του νερού από βαρέα μέταλλα». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- Αθουσάκη Α. (2009) «Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων σε εδάφη». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Βέλλη Π. (2019), «Επίδραση βιοεξανθρακώματος (biochar) από λυματολάσπη στην καλλιέργεια τομάτας (*Solanum lycopersicum* L.)». Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Διαμαντόπουλος Ε. (2004), «Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων». Πολυτεχνείο Κρήτης
- Κοκκινάκη Α. (2005), «Κατανομή και κινητικότητα του χαλκού σε εδάφη θερμοκηπίων». Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Κοκκόρης Β. (2014) «Βιοσυσσώρευση βαρέων μετάλλων από τους βασιδιομύκητες *Coprinus comatus* και *Psathyrella candolleana* σε διάφορες περιοχές του λεκανοπεδίου της Αθήνας». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- Μουργελά Ρ.Ν. (2018), «Προσρόφηση Ni (II) σε βιοεξανθρακώματα (biochars) διαφορετικών ειδών βιομάζας». Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Μπαρμπαγιάννης Κ., Παυλάτου-Βε Α., Κωστοπούλου Σ., Ματσή Θ., Υψηλάντης Ι., Γασπαράτος Δ. (2015), «Εργαστηριακές ασκήσεις εδαφολογίας». Α.Π.Θ.
- Μπουρλίβα Α.Ι. (2013), «Χρήση Φυσικών αργίλων στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και αστικά και βιομηχανικά λύματα». Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Ντούλα Μ. (2004). «Μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα, Πηγές προέλευσης, διασπορά και τύχη των μετάλλων. Εκτίμηση βαθμού ρύπανσης» Ινστιτούτο εδαφολογίας Αθηνών
- Πελλέρα Φ.Μ. (2011), «Χρήση βιοεξανθρακώματος (biochar) για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Ρεγκούζας Π. (2017) «Προσρόφηση ενδοκρινικών διαταρακτών σε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Τσιακάλη Θ. (2016) «Διερεύνηση του συντελεστή κατανομής των Cu, Ni και Pb σε δύο εδάφη». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Διεθνής Βιβλιογραφία

- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D. & Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78
- Ahmad M., Lee S.S., Dou X., Mohan D., Sung J.-K., Yang J.E. and Ok Y.S. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technol.*, 118, 536-544.
- 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.

- Albrecht, T., Addai-Mensah, J., & Fornasiero, D. (2011). Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution (Doctoral dissertation, Engineers Australia).
- Angin, D., (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*. 128, 593-597.
- Banik, C., Lawrinenko, M., Bakshi, S., & Laird, D. A. (2018). Impact of pyrolysis temperature and feedstock on surface charge and functional group chemistry of biochars. *Journal of environmental quality*, 47(3), 452-461.
- Beesley, L., Jiménez, E.M., Eyles, J.L.G., (2010). Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*. 158, 2282-2287.
- Beesley, L., Marmiroli, M., Pagano, L., Pighi, V., Fellet, G., Fresno, T., Vamerali, T., Bandiera, M., Marmiroli, N., (2013). Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.). *Science of the Total Environment*. 454-455, 598-603.
- Bogusz, A., & Oleszczuk, P. (2018). Sequential extraction of nickel and zinc in sewage sludge-or biochar/sewage sludge-amended soil. *Science of the Total Environment*, 636, 927-935.
- Bogusz, A., & Oleszczuk, P. (2020). Effect of biochar addition to sewage sludge on cadmium, copper and lead speciation in sewage sludge-amended soil. *Chemosphere*, 239, 124719.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., & Scheckel, K. (2014). Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils—to mobilize or to immobilize?. *Journal of Hazardous Materials*, 266, 141-166.
- Bondarczuk, K., Markowicz, A., & Piotrowska-Seget, Z. (2016). The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application. *Environment international*, 87, 49-55.
- Bouyoucos, G. J. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils 1. *Agronomy journal*, 54(5), 464-465.
- Brierley, C. L. (1990). Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. *Geomicrobiology Journal*, 8(3-4), 201-223.
- Calmano, W., Hong, J., & Förstner, U. (1993). Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water science and technology*, 28(8-9), 223-235.
- Cao, X. & Harris, W., (2010). Properties of dairy manure - derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*. 101, 5222-5228.
- Cao, X., Ma, L., Liang, Y., Gao, B., & Harris, W. (2011). Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environmental science & technology*, 45(11), 4884-4889.
- Carter, M. R., & Gregorich, E. G. (2008). *Soil Sampling and Methods of Analysis*. 2nd. Can. Soc. Soil Sci, 1224.
- CEN (2002) Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste material and sludge – Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg with particle size below 4 mm (without or with size reduction). EN 12457-2, European Committee for Standardization.
- Chakraborty, J., Dash, H. R., & Das, S., (2017). Metals and their toxic effects. An introduction to noxious elements. In 'Handbook of metal-microbe interactions and bioremediation'. (Eds S Das, HR Dash) pp. 3-17.

- Chen T., Wang Z., Lu H., Zhou H., Zhang Z., Ren Y, Lulu (2014). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology* 164, 47-54.
- Chen, B., Zhou, D., & Zhu, L. (2008). Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental science & technology*, 42(14), 5137-5143.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Engelhard, M.H., 2008. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.72, 1598-1610.
- Coates, J. (2006). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*.
- De Jonge, M., Teuchies, J., Meire, P., Blust, R., & Bervoets, L. (2012). The impact of increased oxygen conditions on metal-contaminated sediments part I: effects on redox status, sediment geochemistry and metal bioavailability. *Water research*, 46(7), 2205-2214.
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), 220-229.
- Deng, Y., Huang, S., Laird, D. A., Wang, X., & Meng, Z. (2019). Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single-and binary-metal systems. *Chemosphere*, 218, 308-318.
- Ding, Z., Hu, X., Wan, Y., Wang, S., & Gao, B. (2016). Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 239-245.
- Enders, A., & Lehmann, J. (2012). Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elemental analysis of biochar. *Communications in soil science and plant analysis*, 43(7), 1042-1052.
- Escudero-García, R., Espinoza-Estrada, E., & Tavera, F. J. (2013). Precipitation of lead species in a Pb–H₂O system. *Res J Recent Sci*, 9(4).
- Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., & Wood, W. (2007). Framework for metals risk assessment. *Ecotoxicology and environmental Safety*, 68(2), 145-227.
- Fang, W., Delapp, R. C., Kosson, D. S., van der Sloot, H. A., & Liu, J. (2017). Release of heavy metals during long-term land application of sewage sludge compost: Percolation leaching tests with repeated additions of compost. *Chemosphere*, 169, 271-280.
- Fang, W., Wei, Y., & Liu, J. (2016). Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: Heavy metal leaching characteristics. *Journal of hazardous materials*, 310, 1-10.
- Figueiredo, C., Lopes, H., Coser, T., Vale, A., Busato, J., Aguiar, N., ... & Canellas, L. (2018). Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64(6), 881-889.
- Fijałkowski, K., Kacprzak, M., Grobelak, A., & Placek, A. (2012). The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. *Inżynieria i Ochrona środowiska*, 15, 81-92.
- Fonts, I., Gea, G., Azuara, M., Ábrego, J., & Arauzo, J. (2012). Sewage sludge pyrolysis for liquid production: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(5), 2781-2805.
- Haynes, R. J. (1997). Micronutrient status of a group of soils in Canterbury, New Zealand, as measured by extraction with EDTA, DTPA and HCl, and its relationship with plant response to applied Cu and Zn. *The Journal of Agricultural Science*, 129(3), 325-333.
- He, Z., Shentu, J., Yang, X., Baligar, V. C., Zhang, T., & Stoffella, P. J. (2015). Heavy metal contamination of soils: sources, indicators and assessment.

- Higashikawa, F. S., Conz, R. F., Colzato, M., Cerri, C. E. P., & Alleoni, L. R. F. (2016). Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water. *Journal of cleaner production*, 137, 965-972.
- Hillel, D., & Hatfield, J. L. (Eds.). (2005). *Encyclopedia of soils in the environment*. Amsterdam: Elsevier.
- Ho, S. H., Yang, Z. K., Nagarajan, D., Chang, J. S., & Ren, N. Q. (2017). High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge. *Bioresource technology*, 246, 142-149.
- Hol, W. G., Vestergård, M., ten Hooven, F., Duyts, H., van de Voorde, T. F., & Bezemer, T. M. (2017). Transient negative biochar effects on plant growth are strongest after microbial species loss. *Soil Biology and Biochemistry*, 115, 442-451.
- Hossain M.K., Strezov V., Chan K.Y., Ziolkowski A. and Nelson P.F. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *J. Environ. Manage.*, 92, n. 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.
- Huang H., Yang T., Lai F., Wu G. (2017). Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 125, 61-68.
- Huang H., Yuan X. (2016). The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge. *Bioresource Technology* 200, 991–998.
- Huang, W. J., Chen, C. Y., & Peng, M. Y. (2004). Adsorption/reduction of bromate from drinking water using GAC: Effects on carbon characteristics and long-term pilot study. *Water Sa*, 30(3), 369-375.
- Izquierdo, M., & Querol, X. (2012). Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, 94, 54-66.
- Jackson, L. J., Kalff, J., & Rasnussen, J. B. (1993). Sediment pH and redox potential affect the bioavailability of Al, Cu, Fe, Mn, and Zn to rooted aquatic macrophytes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 50(1), 143-148.
- Jimoh, O. A., Otitoju, T. A., Hussin, H., Ariffin, K. S. and Baharun, N. (2017). Understanding the precipitated calcium carbonate (PCC) production mechanism and its characteristics in the liquid–gas system using milk of lime (MOL) suspension. *S. Afr. J. Chem.*, 70, 1-7.
- Jin, J., Li, Y., Zhang, J., Wu, S., Cao, Y., Liang, P., ... & Christie, P. (2016). Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *Journal of hazardous materials*, 320, 417-426.
- John, D. A., & Leventhal, J. S. (1995). *Bioavailability of metals*.
- Kabata & Pendias, (2001). "Trace elements in soils and plants". CRC press.
- Kavitha, B., Reddy, P. V. L., Kim, B., Lee, S. S., Pandey, S. K., & Kim, K. H. (2018). Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review. *Journal of environmental management*, 227, 146-154.
- Kim, R. Y., Yoon, J. K., Kim, T. S., Yang, J. E., Owens, G., & Kim, K. R. (2015). Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review. *Environmental geochemistry and health*, 37(6), 1041-1061.
- Lawrinenko, M., & Laird, D. A. (2015). Anion exchange capacity of biochar. *Green Chemistry*, 17(9), 4628-4636.

- Lehmann, J. & Joseph, S. (2009). *Biochar for Environmental Management: An Introduction. Biochar for Environmental Management-Science and Technology*, UK, Earthscan.
- 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, 1812-1836.
- Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., & Ma, L. Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178, 466-478.
- Lin, T.-Y., Kuo, C.-P., (2012). Study of pyrolysis yield of bagasse and sawdust via slow pyrolysis and iron-catalyze. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 96, 203-209.
- Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil science society of America journal*, 42(3), 421-428.
- Liu, H., Liang, S., Gao, J., Ngo, H. H., Guo, W., Guo, Z., & Li, Y. (2014). Development of biochars from pyrolysis of lotus stalks for Ni (II) sorption: using zinc borate as flame retardant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 336-341.
- Liu, K., Chen, Q., Yin, Z., Hu, H., & Ding, Z. (2012). Kinetics of leaching of a Chinese laterite containing maghemite and magnetite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 125, 125-136.
- Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, 206-219.
- Livingston, J. V. (2005). *Trends in Agriculture and Soil Pollution Research*. Nova Publishers.
- Lock, K., & Janssen, C. R. (2003). Influence of ageing on zinc bioavailability in soils. *Environmental Pollution*, 126(3), 371-374.
- Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., & Qiu, R. (2012). Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water research*, 46(3), 854-862.
- Méndez, A., Terradillos, A. M., & Gascó, G. (2013). Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 124-130.
- Mia, S., B. Singh, and F.A. Dijkstra. (2017). Aged biochar affects gross nitrogen mineralization and recovery: A ¹⁵N study in two contrasting soils. *Glob. Change Biol. Bioenergy* 9
- Mourgela, R. N., Regkouzas, P., Pelleri, F. M., & Diamadopoulos, E. (2020). Ni (II) Adsorption on Biochars Produced from Different Types of Biomass. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231, 1-16.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A.R., Harris, W., (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma* 163, 247 – 255
- Namgay, T, Singh, B., Singh, B.P., (2010). Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb and Zn to maize (*Zea mays* L.). *Australian Journal of Soil Research*. 48, 638-647.
- Nasir, M., Rahmawati, T. and Dara, F. (2019). Synthesis and characterization of biochar from crab shell by pyrolysis. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 553(1).
- Nelson, D.W. and L.E. Sommers., 1982. Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. In: *Methods of Soil Analysis Part 2* (Ed. A.L. Page). Soil Sci. Soc. Of Am. pp. 539-579.
- Norman, R.J., J.C. Edberg and J.W. Stucki. (1985). Determination of Nitrate in Soil Extracts by Dual-wavelength Ultraviolet Spectrophotometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 1182-1185.
- Ok Y. S., Uchimiya S. M., Chang S. X., Bolan N., 2016. *Biochar Production, Characterization, and Applications*, CRC Press, NW.

- Oliveira, F. R., Patel, A. K., Jaisi, D. P., Adhikari, S., Lu, H., & Khanal, S. K. (2017). Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresource technology*, 246, 110-122.
- Olsen, S. R., and L. E. Sommers. (1982). Phosphorus sp. 403-430. In: Page, A. L., R. bM. Miller, D. R. Keeney (eds). *Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and biological properties*. Second edition. Agronomy Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Pachana, K., Wattanakornsiri, A., & Nanuam, J. (2010). Heavy Metal Transport and Fate in the Environmental Compartments. *NU. International Journal of Science*, 7(1), 1-11.
- Pellera, F.-M. & Gidakos, E. (2015). Effect of dried olive pomace-derived biochar on the mobility of cadmium and nickel in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1163-1176.
- Pellera, F.-M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.Y. & Gidakos, E. (2012). Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, 96(1), 35-42
- Pendowski, J. J. (2003). *An Assessment of Laboratory Leaching Tests for Predicting the Impacts of Fill Material on Ground Water and Surface Water Quality*.
- 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.
- Ralebitso-Senior, T. K., & Orr, C. H. (2016). Microbial Ecology analysis of biochar-augmented soils: Setting the Scene. In *Biochar Application* (pp. 1-40). Elsevier.
- Regkouzas, P., & Diamadopoulos, E. (2019). Adsorption of selected organic micro-pollutants on sewage sludge. *Chemosphere*.
- Sakanakura, H., Osako, M., Kida, A., & Sakai, S. I. (2011). Design optimization and standardization of an environmental availability test under both acidic and alkaline conditions. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 13(1), 56-67.
- Sakaveli, F., Tsiridis, V., Petala, M., & Darakas, E. (2018). Leaching Tests and ecotoxicity of sewage sludge samples. 29-40.
- Sarkar, D., & Haldar, A. (2005). *Physical and chemical methods in soil analysis: fundamental concepts of analytical Chemistry and Instrumental techniques*. New Age International (P) Ltd Publisher, New Delhi.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (2003). *Chemistry for environmental engineering and science* (Vol. 5, p. 587590). New York: McGraw-Hill.
- Schulte, E. E., & Hoskins, B. (1995). Recommended soil organic matter tests. *Recommended Soil Testing Procedures for the North Eastern USA*. Northeastern Regional Publication, 493, 52-60.
- Shen, Z., Zhang, Y., McMillan, O., Jin, F., & Al-Tabbaa, A. (2017). Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12809-12819.
- Singh, B., Camps-Arbestain, M., & Lehmann, J. (Eds.). (2017). *Biochar: a guide to analytical methods*. Csiro Publishing.
- Tan, Z., Lin, C. S., Ji, X., & Rainey, T. J. (2017). Returning biochar to fields: A review. *Applied Soil Ecology*, 116, 1-11.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *Molecular, clinical and environmental toxicology* (pp. 133-164). Springer, Basel.
- Tong, X. J., Li, J. Y., Yuan, J. H., & Xu, R. K. (2011). Adsorption of Cu (II) by biochars generated from three crop straws. *Chemical Engineering Journal*, 172(2-3), 828-834

- Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P., 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.
- Tsang, D. C., Zhou, F., Zhang, W., & Qiu, R. (2016). Stabilization of cationic and anionic metal species in contaminated soils using sludge-derived biochar. *Chemosphere*, 149, 263-271.
- Uchimiya, M., Bannon, D. I., Wartelle, L. H., Lima, I. M., & Klasson, K. T. (2012). Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: impact of pyrolysis temperature. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(20), 5035-5044.
- Uchimiya, M., Lima, I. M., Thomas Klasson, K., Chang, S., Wartelle, L. H., & Rodgers, J. E. (2010). Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(9), 5538-5544.
- Uchimiya, M., Ohno, T., & He, Z. (2013). Pyrolysis temperature-dependent release of dissolved organic carbon from plant, manure, and biorefinery wastes. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 104, 84-94.
- Vaccari, F. P., Maienza, A., Miglietta, F., Baronti, S., Di Lonardo, S., Giagnoni, L., ... & Genesio, L. (2015). Biochar stimulates plant growth but not fruit yield of processing tomato in a fertile soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 207, 163-170.
- Wiednera, K., & Glaser, B. (2013). Biochar-fungi interactions in soils. *Biochar and Soil Biota* (eds Ladygina N, Rineau F), 69-99.
- Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., Chen, Y., (2012). Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*. 47, 268-276.
- Yang, X. Y., Chang, K. H., Kim, Y. J., Zhang, J., & Yoo, G. (2019). Effects of different biochar amendments on carbon loss and leachate characterization from an agricultural soil. *Chemosphere*, 226, 625-635.
- Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., ... & Gao, B. (2019a). Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. *Chemical Engineering Journal*, 366, 608-621.
- Zhang, J., & Wang, Q. (2016). Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia–nitrogen capture. *Journal of Cleaner Production*, 112, 3927-3934.
- Zhang, J., Jin, J., Wang, M., Naidu, R., Liu, Y., Man, Y. B., ... & Shan, S. (2020). Co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk/bamboo sawdust for biochar with high aromaticity and low metal mobility. *Environmental Research*, 191, 110034.
- Zhang, W., & Tsang, D. C. (2019). Sludge-derived biochar and its application in soil fixation. In *Biochar from Biomass and Waste* (pp. 239-253). Elsevier.
- Zhang, W., Mao, S., Chen, H., Huang, L., & Qiu, R. (2013). Pb (II) and Cr (VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions. *Bioresource technology*, 147, 545-552.
- Zhao S.-X., Ta N. and Wang X.-D. (2017). Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies*, 10, n. 9, 1293.
- Zhao, M., Dai, Y., Zhang, M., Feng, C., Qin, B., Zhang, W., ... & Qiu, R. (2020). Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies. *Science of The Total Environment*, 717, 136894.

- Zhou, D., Liu, D., Gao, F., Li, M., & Luo, X. (2017). Effects of biochar-derived sewage sludge on heavy metal adsorption and immobilization in soils. *International journal of environmental research and public health*, 14(7), 681.
- Zhu, Q., Peng, X., & Huang, T. (2015). Contrasted effects of biochar on maize growth and N use efficiency depending on soil conditions. *International Agrophysics*, 29(2).

Διαδίκτυο

EBC Biochar standards: EBC (2012) 'European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar.' European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. (<http://European-biochar.org>). Version 9.0E of 1st June 2020 <https://www.european-biochar.org/en/ct/2-EBC-guidelines-%26-documents-for-the-certification>

Ecological Landscape Alliance: <https://www.ecolandscaping.org>

IBI Biochar standards: <https://biochar-international.org/characterizationstandard/>

International Agency for Research on Cancer (IARC), 2018: Arsenic and arsenic compounds. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono100C-6.pdf>

International Agency for Research on Cancer (IARC), 2018: Nickel and nickel compounds. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono100C-10.pdf>

International Biochar Initiative: www.biochar-international.org

Lenntech: Water Treatment and Purification: <https://www.lenntech.com>

Nickel Institute: <https://nickelinstitute.org/>

United States Environmental Protection Agency | US EPA, <https://www.epa.gov/>

US EPA, 2007 “Framework for Metals Risk Assessment”. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2013-09/documents/metals-risk-assessment-final.pdf>

US EPA, 2007. The Use of Soil Amendments for Remediation, Revitalization and Reuse. <http://www.clu-in.org/download/remed/epa-542-r-07-013.pdf>

World Health Organization. (2005): Nickel in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. https://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/nickel2005.pdf

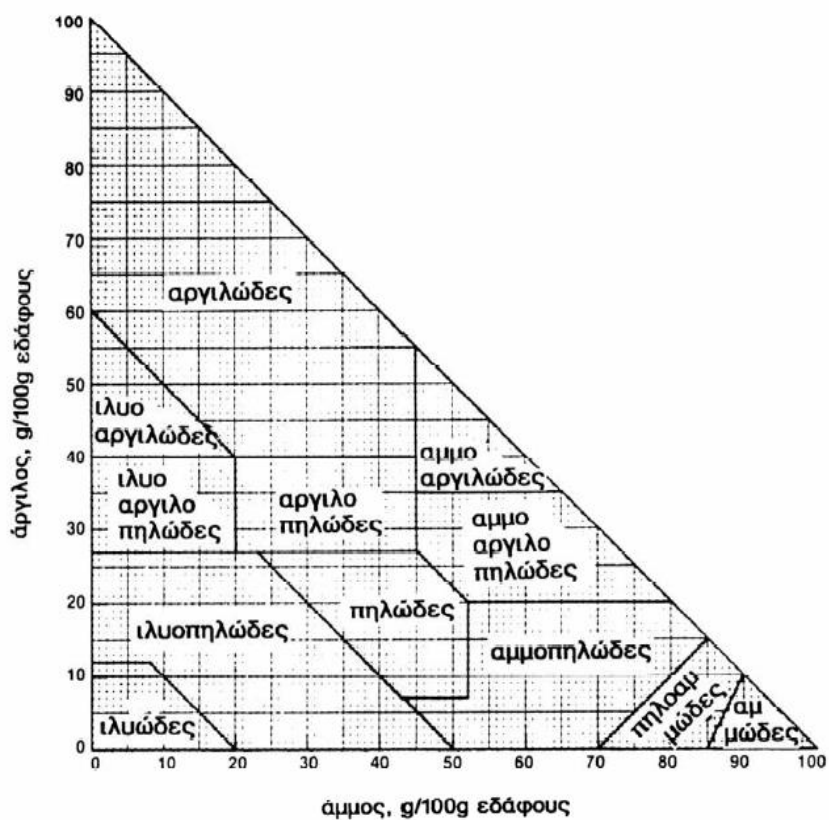
World Health Organization. (2018) Arsenic, <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>

World Health Organization. Environmental Health Criteria <https://www.who.int/ipcs/publications/ehc/en/>

KYA 1811/2011

Οδηγία 2003/33/EK: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/ALL/?uri=CELEX%3A32003D0033>

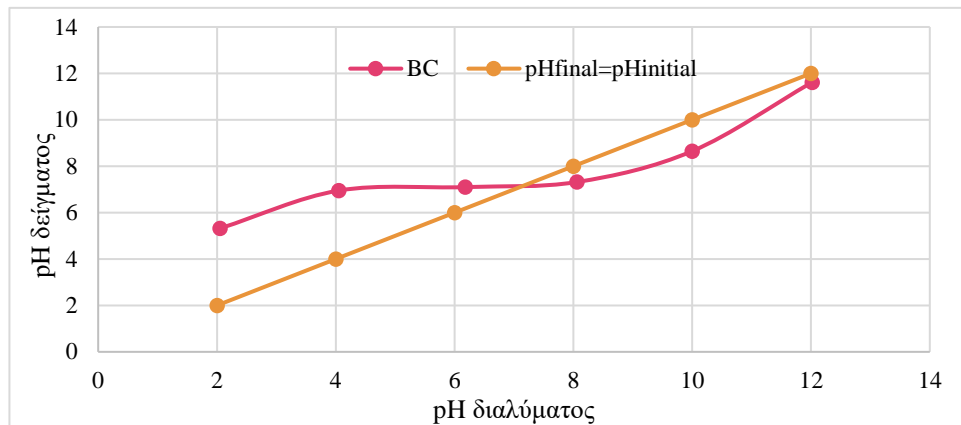
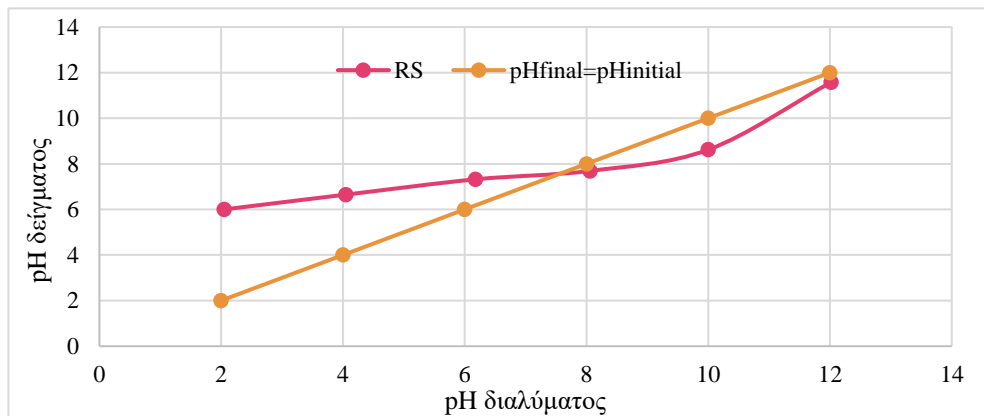
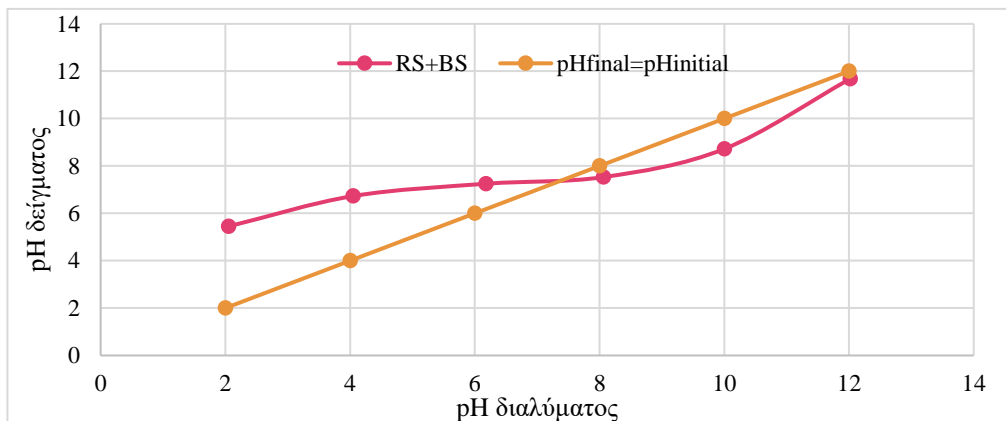
Οδηγία 86/278/EE: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:31986L0278&from=EL>



Εικόνα Π. 1: Τρίγωνο κοκκομετρικής σύστασης [Μπαρμπαγιάννης et al., 2015]

Πίνακας Π. 1: Πειραματικές Μετρήσεις για το pH_{ZPC}

	BC			RS		RS+BC	
pH	pH διαλύματος	pH δείγματος	pH_{ZPC}	pH δείγματος	pH_{ZPC}	pH δείγματος	pH_{ZPC}
2	2.05	5.32	7.10	6.00	7.50	5.45	7.40
4	4.05	6.95		6.65		6.73	
6	6.18	7.10		7.32		7.25	
8	8.06	7.32		7.69		7.53	
10	10.00	8.65		8.62		8.72	
12	12.02	11.62		11.58		11.68	

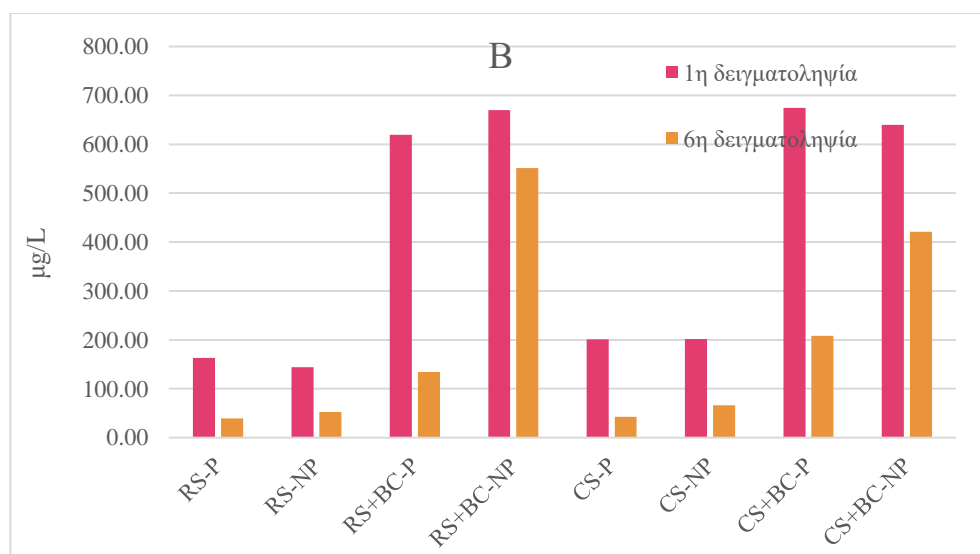
Σχήμα Π. 1: pH_{ZPC} για το βιοεξανθράκωμα (BC)Σχήμα Π. 2: pH_{ZPC} για το έδαφος (RS)Σχήμα Π. 3: pH_{ZPC} για το μίγμα εδάφους - βιοεξανθράκωματος (RS+BC)

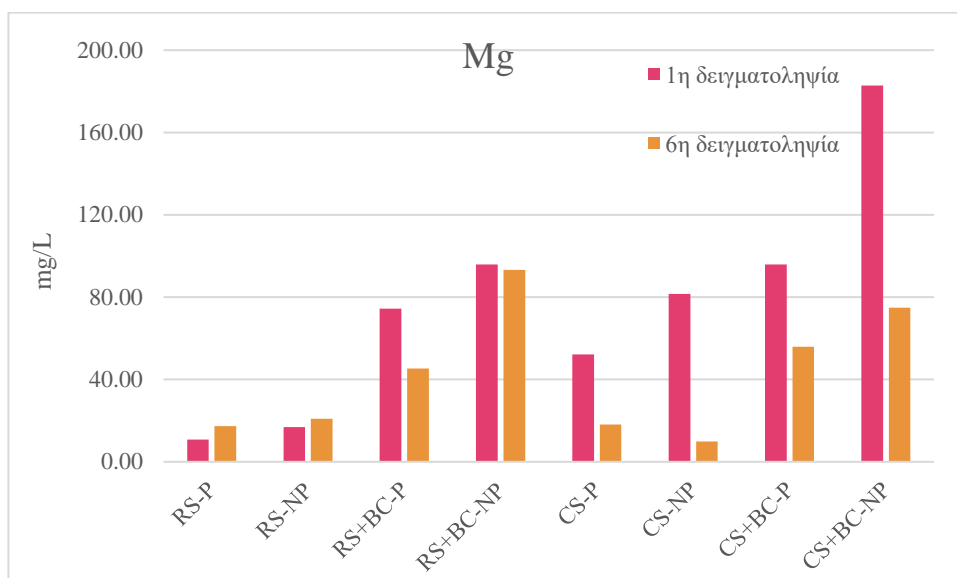
Πίνακας Π. 2: pH, αγωγιμότητα και αλατότητα των δειγμάτων εδαφικού διαλύματος

pH								
Δειγματοληψία	RS-P	RS+BC-P	CS-P	CS+BC-P	RS-NP	RS+BC-NP	CS-NP	CS+BC-NP
1 ^η	7.21	7.22	7.23	7.22	7.40	7.34	7.30	7.33
2 ^η	7.39	7.43	7.43	7.36	7.49	7.39	7.31	7.44
3 ^η	7.33	7.48	7.37	7.06	7.47	7.32	7.48	7.30
4 ^η	7.67	7.48	7.59	7.35	7.84	7.68	7.66	7.44
5 ^η	7.56	7.11	7.21	6.97	7.51	7.44	7.59	7.31
6 ^η	8.23	7.93	8.04	7.61	8.09	7.87	8.16	7.48

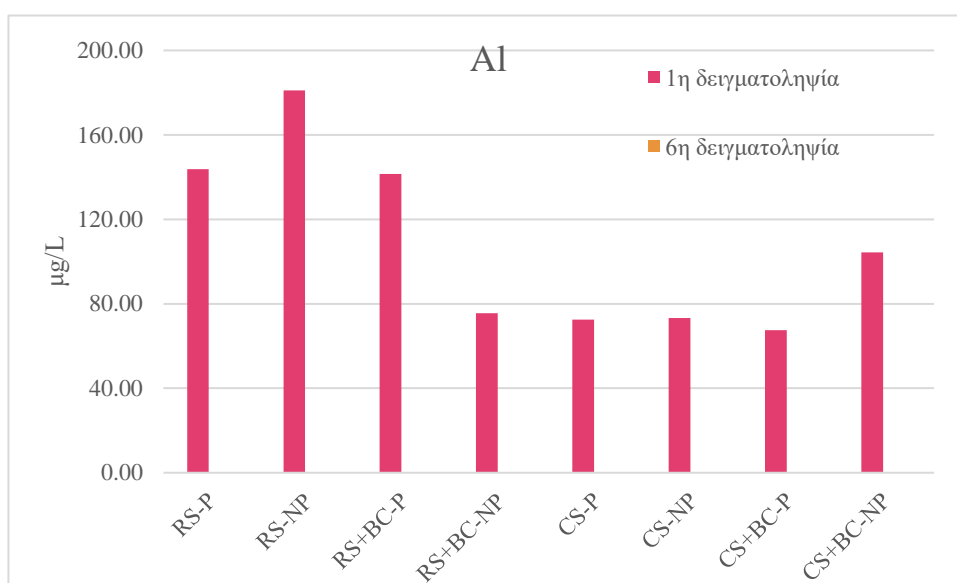
Αγωγιμότητα (EC) (mS/cm)								
Δειγματοληψία	RS-P	RS+BC-P	CS-P	CS+BC-P	RS-NP	RS+BC-NP	CS-NP	CS+BC-NP
1 ^η	0.47	1.25	0.97	1.25	1.15	2.33	2.52	2.89
2 ^η	0.56	0.84	1.10	2.73	1.13	3.82	3.55	4.33
3 ^η	0.61	0.81	1.08	2.75	1.18	4.08	5.09	8.77
4 ^η	0.88	0.75	0.91	2.66	0.63	1.60	2.14	2.51
5 ^η	0.76	1.18	1.09	2.65	0.86	2.10	2.03	2.80
6 ^η	0.68	0.82	0.83	0.99	0.85	1.74	0.65	1.83

Αλατότητα (g/L)								
Δειγματοληψία	RS-P	RS+BC-P	CS-P	CS+BC-P	RS-NP	RS+BC-NP	CS-NP	CS+BC-NP
1 ^η	0.23	0.70	0.55	0.99	0.73	1.72	1.99	1.92
2 ^η	0.28	0.41	0.64	1.65	0.61	2.11	2.32	2.48
3 ^η	0.32	0.43	0.62	1.64	0.65	2.22	2.99	5.12
4 ^η	0.47	0.38	0.52	1.47	0.34	0.88	1.17	1.39
5 ^η	0.41	0.73	0.69	1.66	0.46	1.15	1.05	1.88
6 ^η	0.36	0.44	0.44	0.57	0.45	0.94	0.35	1.02

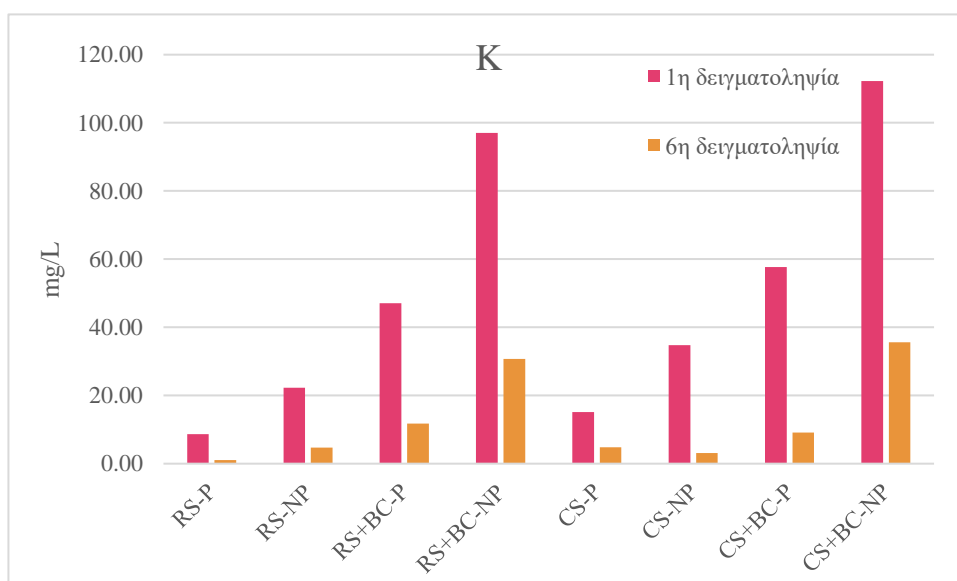
Σχήμα Π. 4: Συγκεντρώσεις B στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



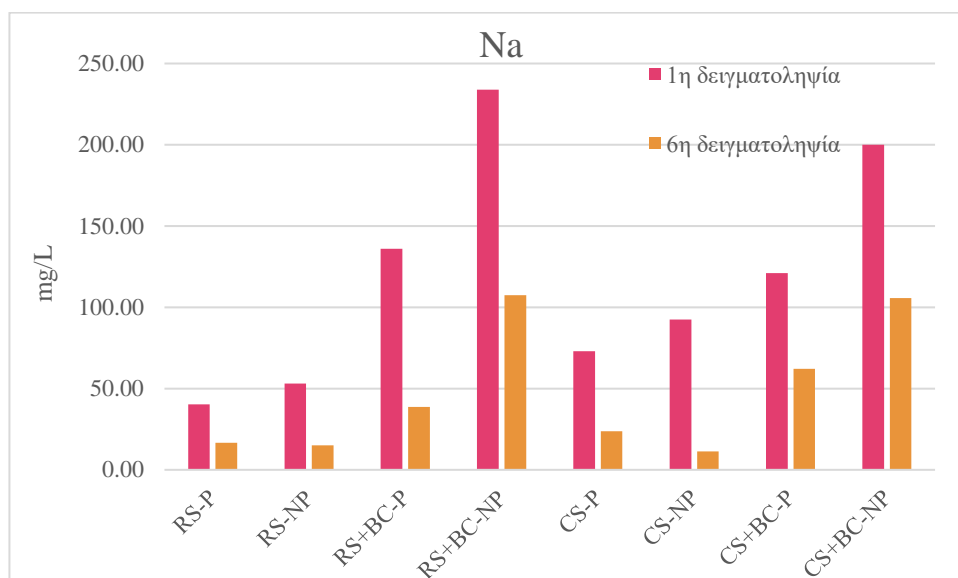
Σχήμα Π. 5: Συγκεντρώσεις Mg στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



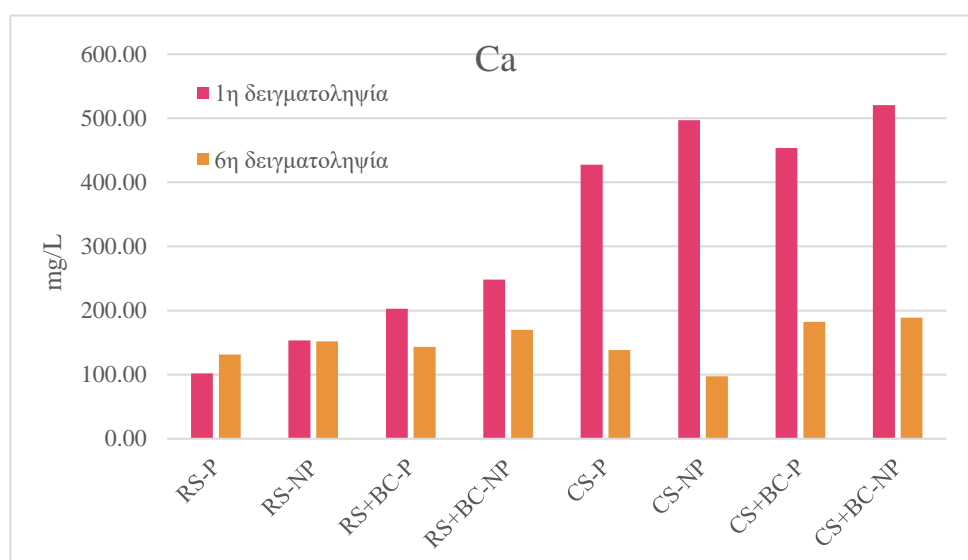
Σχήμα Π. 6: Συγκεντρώσεις Al στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



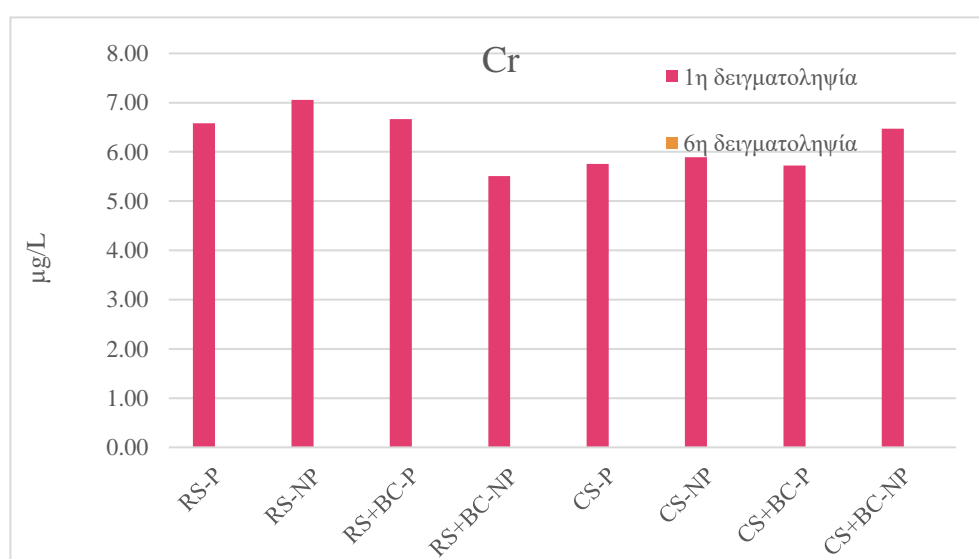
Σχήμα Π. 7: Συγκεντρώσεις K στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



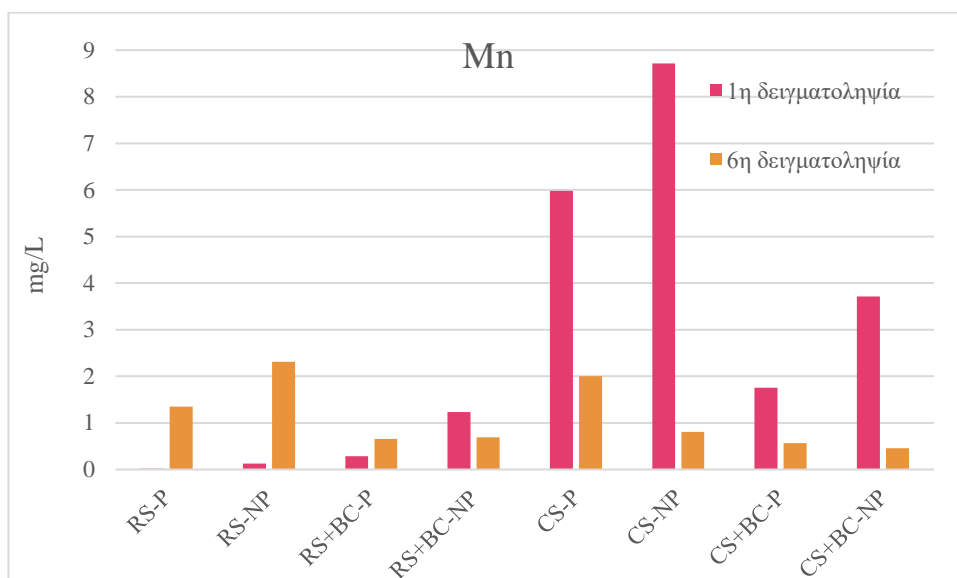
Σχήμα Π. 8: Συγκεντρώσεις Na στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



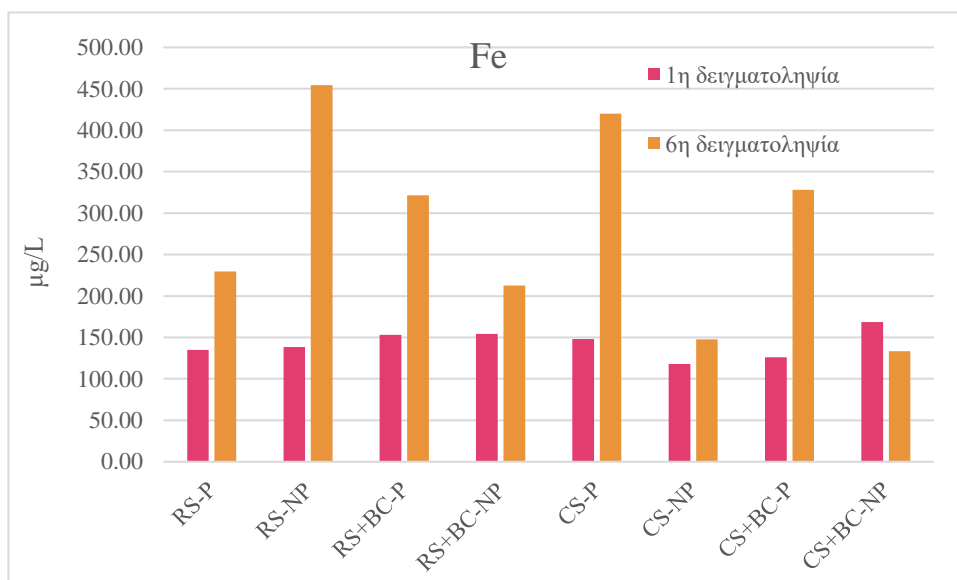
Σχήμα Π. 9: Συγκεντρώσεις Ca στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



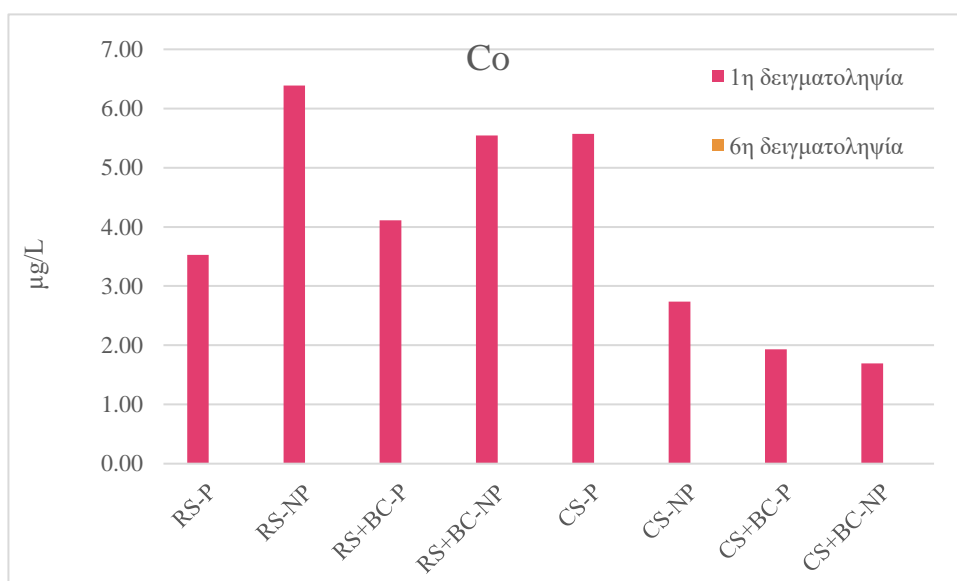
Σχήμα Π. 10: Συγκεντρώσεις Cr στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



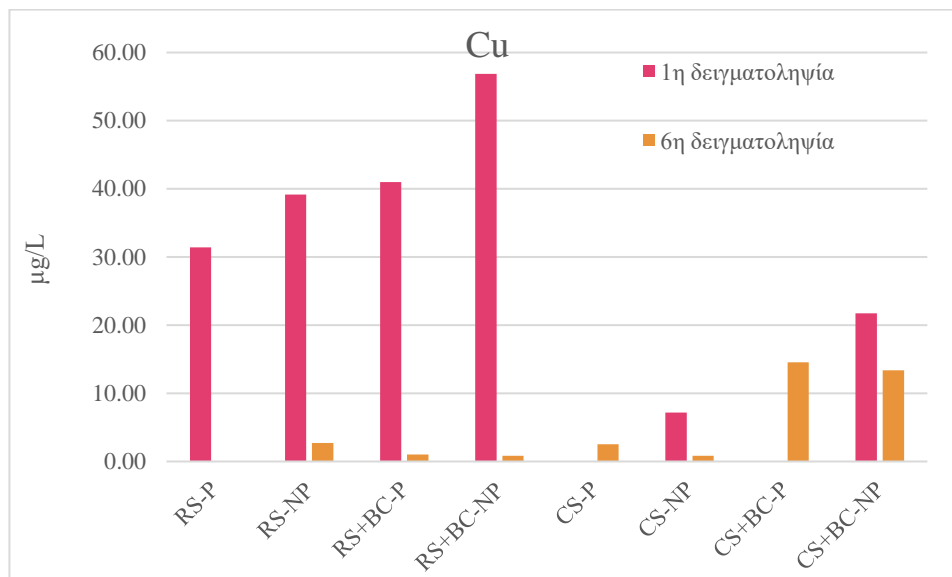
Σχήμα Π. 11: Συγκεντρώσεις Mn στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



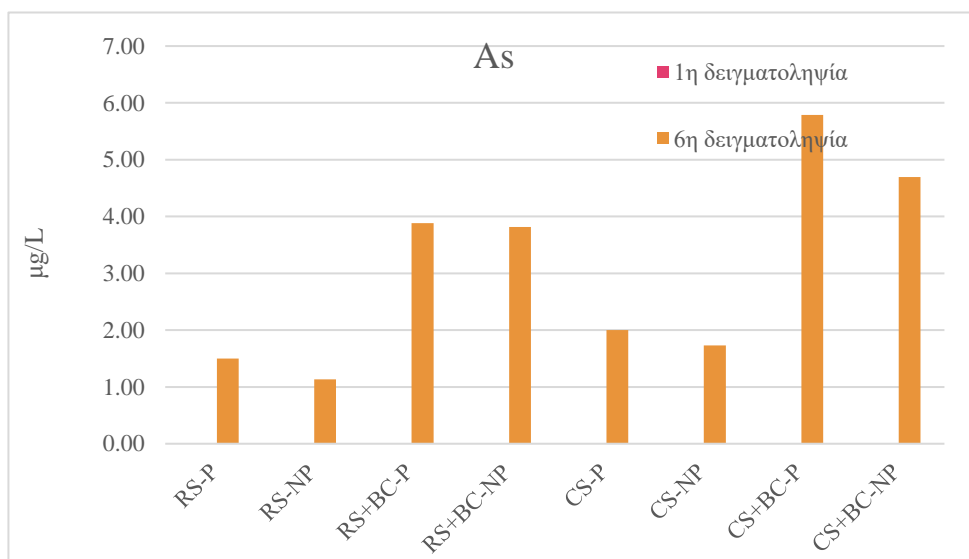
Σχήμα Π. 12: Συγκεντρώσεις Fe στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



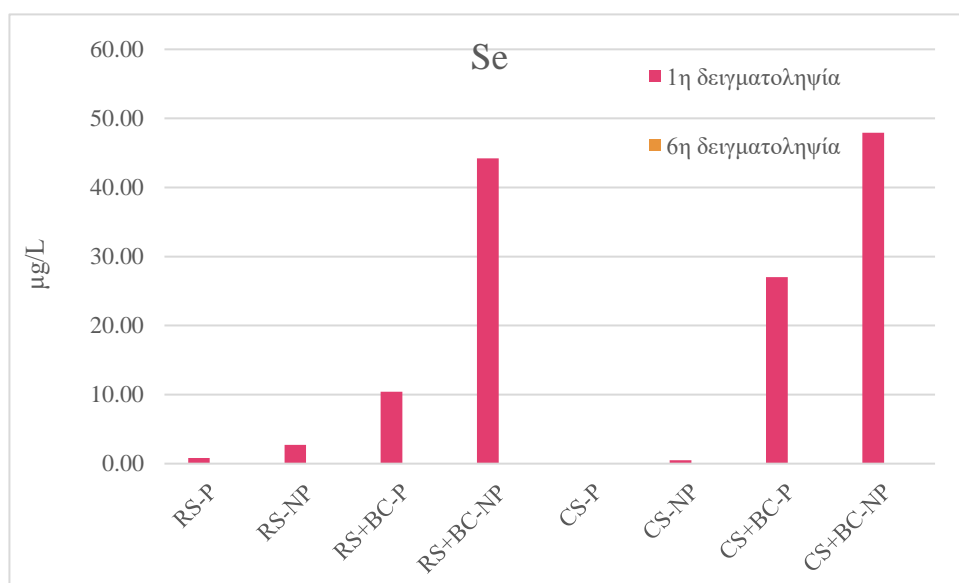
Σχήμα Π. 13: Συγκεντρώσεις Co στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



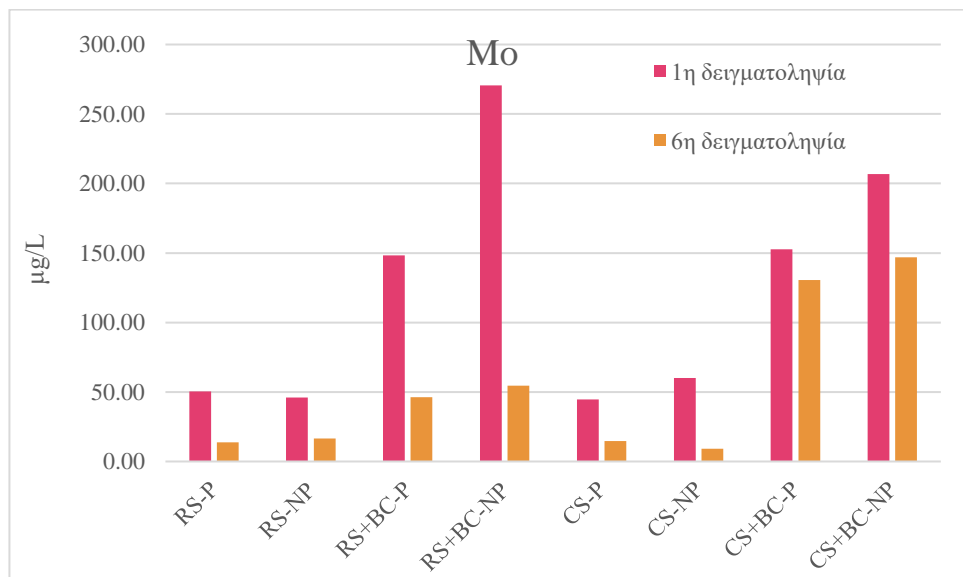
Σχήμα Π. 14: Συγκεντρώσεις Cu στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



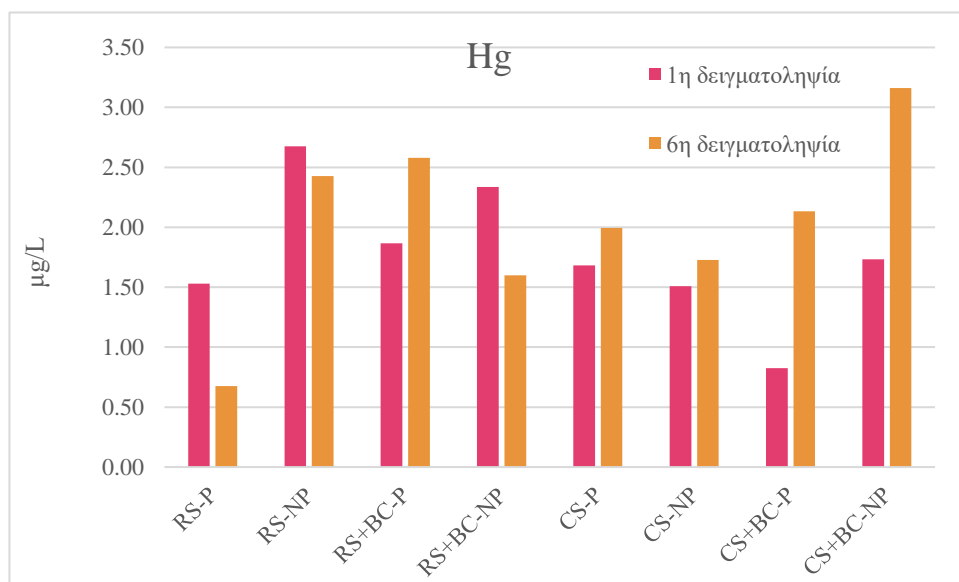
Σχήμα Π. 15: Συγκεντρώσεις As στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



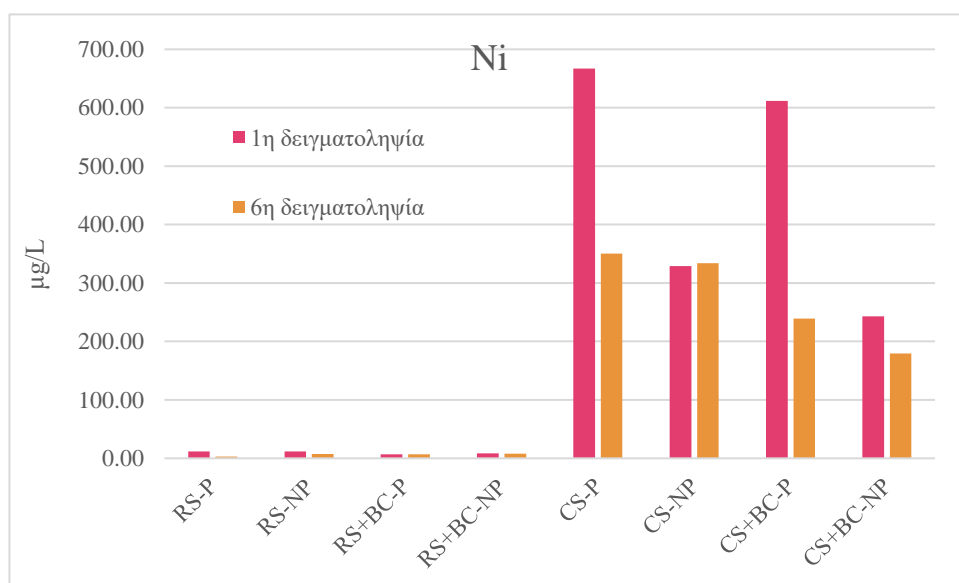
Σχήμα Π. 16: Συγκεντρώσεις Se στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



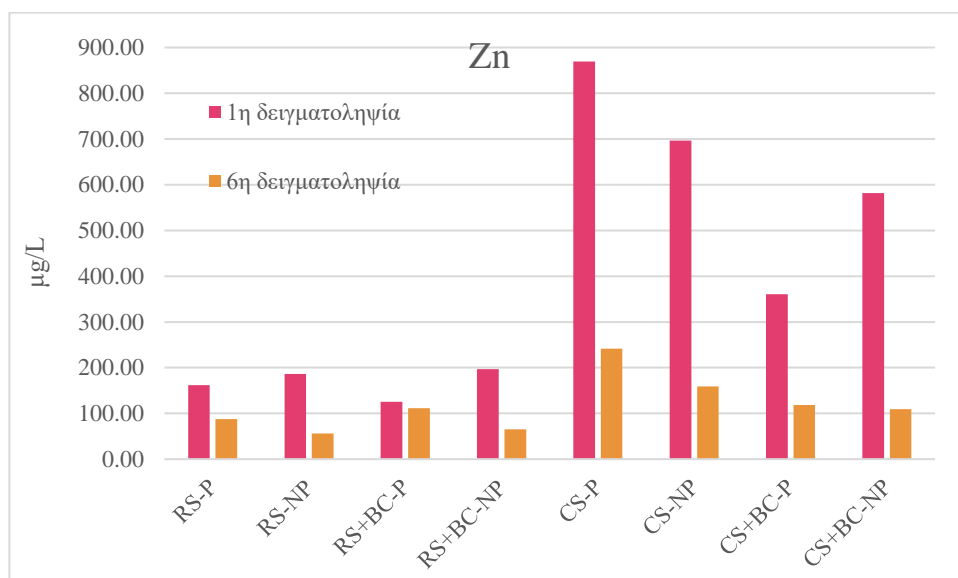
Σχήμα Π. 17: Συγκεντρώσεις Mo στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



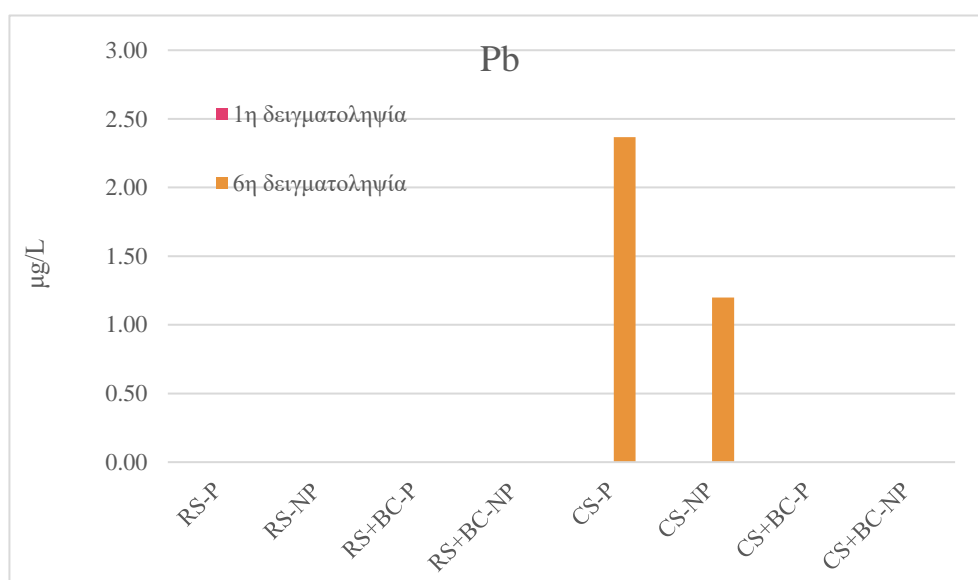
Σχήμα Π. 18: Συγκεντρώσεις Hg στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



Σχήμα Π. 19: Συγκεντρώσεις Ni στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



Σχήμα Π. 20: Συγκεντρώσεις Zn στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.



Σχήμα Π. 21: Συγκεντρώσεις Pb στα δείγματα εδαφικών διαλυμάτων. Σύγκριση μεταξύ 1^{ης} και 6^{ης} δειγματοληψίας.