



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“Ανασκόπηση της τοξικότητας Αντιμονίου (Sb), τεχνικών μέτρησής του, και μεθόδων απορρύπανσης εδαφών ρυπασμένων από Sb”

Ιωάννα Λαφογιάννη

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΑΘ. ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

Δρ. ΕΥΔΟΚΙΑ ΣΥΡΑΝΙΔΟΥ

ΚΑΘ. ΔΑΝΑΗ ΒΕΝΙΕΡΗ

ΠΕΤΡΟΣ ΓΚΙΚΑΣ (ΑΝΑΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΟΣ)

Χανιά, Φεβρουάριος 2024

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 τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Περίληψη

Το αντιμόνιο (Sb) είναι ένα τοξικό και μη απαραίτητο μεταλλοειδές για ζώα, ανθρώπους και φυτά. Η ταχεία αύξηση των ανθρωπογενών εισροών από τις εξορυκτικές και βιομηχανικές δραστηριότητες, τις εκπομπές οχημάτων και την κατακράτηση στα εδάφη, αύξησε τη συγκέντρωση Sb στο περιβάλλον, η οποία καθίσταται ως μια σοβαρή ανησυχία σε ολόκληρο τον κόσμο. Ως εκ τούτου, η αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί με Sb χρειάζεται σοβαρή προσοχή για την παροχή ασφαλών και υγιεινών τροφίμων στον άνθρωπο. Διαφορετικές τεχνικές, όπως βιοεξανθράκωμα(BC), κομπόστ, κοπριά, φυτικά πρόσθετα, φυτο-ορμόνες, νανοσωματίδια (NPs), οργανικά οξέα (OA), πυρίτιο (Si), τεχνικές μικροβιακής αποκατάστασης και φυτοαποκατάστασης χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών από Sb. Στην παρούσα βιβλιογραφική μελέτη, ερευνήθηκε η τοξικότητα του αντιμόνιου στα εδάφη, στα φυτά, στους μικροοργανισμούς, στα ζώα και τους ανθρώπους. Αναφέρονται οι πηγές ρύπανσης του εδάφους από Sb, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ρύπανσης από αντιμόνιο, η πολύπλευρη φύση της ρύπανσης από αντιμόνιο, η πρόσφατη πρόοδος στις τεχνικές αποκατάστασης και συστάσεις για την αποκατάσταση της ρύπανσης του εδάφους από Sb. Ερευνήθηκαν επίσης τα ποσοστά επιτυχίας και οι δυνατότητες των διαφορετικών πρακτικών για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από Sb. Συγκεκριμένα, υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί, συμπεριλαμβανομένης της βιο-προσρόφησης, της βιοσυσσώρευσης, της συμπλοκοποίησης και της ηλεκτροστατικής έλξης, οι οποίοι μπορούν να μειώσουν την τοξικότητα του Sb μετατρέποντας το Sb-V σε Sb-III. Επιπλέον, εντοπίστηκαν τα ερευνητικά κενά που πρέπει να καλυφθούν σε μελλοντικές μελέτες. Σε απάντηση στο διάχυτο ζήτημα της ρύπανσης από Sb, μια σειρά από διαφορετικές μεθόδους ακινητοποίησης, κινητοποίησης, βιο-αποκατάστασης και φυτοαποκατάστασης χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση των μολυσμένων με Sb εδαφών (Hua et al., 2021). Διαφορετικά υλικά, συμπεριλαμβανομένων του βιοεξανθράκωματος, του κομπόστ, των νανοσωματιδίων, των βιοδιεγερτών, των φυτικών αυξητικών ορμονών, του πυριτίου και των ορυκτών διαλυτών, χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση των ρυπασμένων με Sb εδαφών (Jia et al., 2020, Shetty et al., 2021) και μπορούν να μειώσουν τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητα του Sb (Long et al., 2020, Nishad and Bhaskarapillai, 2021). Λόγω της αξιοσημείωτης έλλειψης περιεκτικών βιβλιογραφικών ανασκοπήσεων που αφορούν τη χρήση διάφορων τεχνικών για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με Sb, υπάρχει ένα επιβεβλημένο κενό στη γνώση, αν και έχουν πραγματοποιηθεί ορισμένες προκαταρκτικές μελέτες στο παρελθόν. Έτσι, σε αυτήν την ανασκόπηση, παρέχεται μια ολοκληρωμένη μελέτη των διαφορετικών μεθόδων και μηχανισμών που χρησιμοποιήθηκαν για την αποκατάσταση των ρυπασμένων με Sb εδαφών. Η παρούσα ανασκόπηση εστιάζει επίσης στην υπάρχουσα γνώση των πηγών τοξικότητας του Sb, των διαδικασιών αποκατάστασης του Sb και των μηχανισμών. Ως εκ τούτου, η τρέχουσα ανασκόπηση θα βοηθήσει στην ανάπτυξη κατάλληλων και καινοτόμων στρατηγικών για τον περιορισμό της βιοδιαθεσιμότητας και της τοξικότητας του Sb και τη βιώσιμη διαχείριση των ρυπασμένων εδαφών με Sb, μειώνοντας έτσι τις τοξικές επιπτώσεις του Sb στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.

Abstract

Antimony (Sb) is a toxic and non-essential metalloid for animals, humans and plants. The rapid increase in anthropogenic inputs from mining and industrial activities, vehicle emissions and soil retention has increased the concentration of Sb in the environment, which is becoming a serious concern around the world. Therefore, the restoration of Sb-contaminated soil needs serious attention to provide safe and healthy food for humans. Different techniques, such as biohexanarcoma (BC), compost, manure, plant additives, phyto-hormones, nanoparticles (NPs), organic acids (OA), silicon (Si), Land restoration and phytoremediation are used worldwide to restore contaminated soil from Sb. In this biographical study, the toxicity of antimony in soils, plants, micro-organisms, animals and humans was investigated. Soil sources of Sb, the environmental impact of antimony pollution, the multifaceted nature of antimony pollution, recent progress in remediation techniques and recommendations to restore soil pollution by Sb were reported. The success rates and potential of the different practices for the rehabilitation of Sb-contaminated soils were also investigated. In particular, there are several mechanisms, including bio-adsorption, bioaccumulation, complexing and electrostatic attraction, which can reduce the toxicity of Sb by converting Sb-V to Sb-III. In addition, research gaps to be filled in future studies have been identified. In response to the pervasive issue of Sb pollution, a number of different methods of immobilization, mobilization, bio-remediation and phytoremediation are used to restore Sb-contaminated soils (Hua et al., 2021). Different materials, including biohexarbonates, compost, nanoparticles, biostimulators, herbal growth hormones, silicon and mineral solvents, are used to restore Sb-contaminated soils (Jia et al., 2020, Shetty et al., 2021) and can reduce bioavailability and toxicity of the Sb (Long et al., 2020, Nishad and Bhaskarapillai, 2021). Due to the notable lack of comprehensive literature reviews on the use of various techniques to restore Sb-contaminated soils, there is an imposed gap in knowledge, although some preliminary studies have been carried out in the past. Thus, this review provides a comprehensive study of the different methods and mechanisms used to restore Sb-contaminated soils. This review also focuses on the existing knowledge of the sources of Sb toxicity, Sb remediation procedures and mechanisms. Therefore, the current review will help to develop appropriate and innovative strategies to reduce the bioavailability and toxicity of Sb and the toxicity of Sb managing contaminated soil with Sb, thus reducing the toxic effects of on the environment and human health.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Καλογεράκη επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής για την εμπιστοσύνη και την βοήθεια που μου παρείχε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ευδοκία Συρανίδου, η οποία αφιέρωσε πολύτιμο χρόνο για την περάτωση της διπλωματικής μου, μεταδίδοντας σε μένα γνώσεις και με καθοδήγησε από την αρχή μέχρι το τέλος της συγγραφής. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου που είναι δίπλα μου και με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα και με παροτρύνουν να εκπληρώσω τους στόχους μου.

Περιεχόμενα

1.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
2.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	11
2.1.	Νομοθεσία αντιμονίου.....	11
2.2.	Πηγές αντιμονίου	11
2.2.1.	Προμήθεια αντιμονίου από πρωτογενή υλικά	12
2.2.2.	Προμήθεια αντιμονίου από δευτερογενή/ανακυκλώσιμα υλικά	13
2.3.	Χρήσεις αντιμονίου	14
2.4.	Παγκόσμια παραγωγή – κατανάλωση αντιμονίου	15
2.5.	Το αντιμόνιο στην Ελλάδα	17
3.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ	18
3.1.	Αντιμόνιο: Αναδυόμενος τοξικός ρύπος	18
3.2.	Τοξικότητα αντιμονίου	20
3.2.1.	Τοξικότητα αντιμονίου στους μικροοργανισμούς	20
3.2.2.	Τοξικότητα αντιμονίου στα ζώα.....	22
3.2.3.	Τοξικότητα αντιμονίου στα φυτά.....	23
3.2.4.	Τοξικότητα αντιμονίου στον άνθρωπο	24
3.2.4.1.	Η έκθεση προάγει τον πολλαπλασιασμό του καρκίνου του προστάτη.....	26
3.2.4.2.	Εύρεση αντιμονίου στις φιάλες PET	27
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ.....	30
4.1.	Ύπαρξη αντιμονίου στα εδάφη	30
4.2.	Φάσεις αντιμονίου στα εδάφη	31
4.3.	Χημικές ιδιότητες των εδαφών	33
4.4.	Κινητοποίηση και μεταφορά του αντιμονίου στα εδάφη	36
4.5.	Απόβλητα σε περιοχές εξόρυξης αντιμονίου: Πηγή και κίνδυνοι	38
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ-ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ	44
5.1.	Μέθοδοι ανίχνευσης και ανάλυσης αντιμονίου.....	44
5.2.	Τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων εξόρυξης αντιμονίου	46
5.2.1.	Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα τεχνολογιών.....	51
5.3.	Στρατηγικές κινητοποίησης και αποκατάστασης σε πεδία βολής.....	52
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ	53
6.1.	Χρήση βιοεξανθρακώματος (Biochar).....	54

6.2.	Χρήση οργανικών οξέων	57
6.3.	Αποκατάσταση μέσω χρήσης πυριτίου.....	59
6.4.	Μικροβιακή αποκατάσταση εδαφών	60
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΒΙΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ.....	63
7.1.	Χρήση Κομπόστ και φυσικό λίπασμα ζωικής προέλευσης(κοπριά)	63
7.2.	Χρήση φυτικών πρόσθετων και φυτο-ορμονών	65
7.3.	Αποκατάσταση με νανοσωματίδια	66
7.4.	Φυτοαποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με αντιμόνιο	68
8.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	70
9.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	72

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πρόκειται για ένα ασημί, λαμπερό γκρι μεταλλοειδές στοιχείο με ατομικό αριθμό 51 και σχετική ατομική μάζα 121,76. Το αντιμόνιο κατατάσσεται στη 15^η ομάδα του περιοδικού πίνακα μαζί με το φώσφορο και το αρσενικό και έχει ηλεκτροαρνητικότητα 2,05. Αν και συχνά αναφέρεται ως βαρέο μέταλλο στις οικοτοξικολογικές μελέτες, διαθέτει μικτά μεταλλικά και μη μεταλλικά χαρακτηριστικά, σε αντιστοίχιση με την θέση του στον περιοδικό πίνακα, βρίσκεται στο όριο μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων. Επομένως, περιγράφεται καλύτερα ως μεταλλοειδές, όπως το αρσενικό και το πυρίτιο. Είναι σταθερό στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά αντιδρά με οξυγόνο εάν θερμανθεί για να παράγει τριοξείδιο του αντιμονίου (Sb_2O_3). Επίσης, το καθαρό αντιμόνιο εμφανίζεται πολύ μαλακό για να φτιάξει σκληρά αντικείμενα, για παράδειγμα νομίσματα αντιμονίου εκδόθηκαν στην επαρχία Guizhou της Κίνας το 1931, αλλά η ανθεκτικότητά τους ήταν κακή και η κοπή τους σταμάτησε σύντομα.

Εμφανίζεται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις, ως $\text{Sb}(-\text{III})$, $\text{Sb}(0)$, $\text{Sb}(\text{III})$ και $\text{Sb}(\text{V})$, με τις δύο τελευταίες να είναι οι συνηθέστερες. Η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητά του εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται με την τρισθενή $\text{Sb}(\text{III})$ να είναι περίπου δέκα φορές τοξικότερη από την πεντασθενή οξειδωτική του κατάσταση $\text{Sb}(\text{V})$. Ωστόσο, η ανίχνευσή του είναι δύσκολη αφού είναι άοσμο και χωρίς ιδιαίτερη γεύση. Διαθέτει εξαγωνική κρυσταλλική δομή και συναντάται συνήθως σε ορυκτά με πιο γνωστό τον αντιμονίτη (Sb_2S_3) αλλά σχηματίζει και άλλα μικτά θειούχα ορυκτά με πολλά άλλα μέταλλα, όπως τον τετραεδρίτη ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) και τον βουλανζερίτη ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$). Το αντιμόνιο αποτελεί συστατικό και διαφόρων μεταλλευμάτων, τα πιο κοινά από τα οποία είναι ο αντιμονίτης (Sb_2S_3), ο κερμεσίτης ($2\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Sb}_2\text{O}_3$), ο βαλεντινίτης (Sb_2O_3) και ο κερβαντίτης (Sb_2O_4). Οι χρήσεις της μεταλλικής μορφής του αντιμονίου είναι ως αντισκωρικό και σκληρυντικό σε πυρομαχικά ή σε μπαταρίες μολύβδου- οξέος.

Η χημική συμπεριφορά του αντιμονίου, προσομοιάζει αρκετά στην περιπλοκότητα αυτήν του γειτονικού της στοιχείου στον περιοδικό πίνακα, αρσενικού. Επιπλέον, το αντιμόνιο έχει μικρότερη ηλεκτροαρνητικότητα από το αρσενικό. Για το λόγο αυτό, το αντιμόνιο σε κάποια πόσιμα νερά θα μπορούσε να είναι ένα φυσικό ρυπαντικό στοιχείο σε συνδυασμό με το αρσενικό. Διαλυτές μορφές των δύο αυτών στοιχείων τείνουν να είναι αρκετά ευκίνητες στο νερό, ενώ οι λιγότερο διαλυτές μορφές προσροφώνται από τα σωματίδια του εδάφους ή από ιζήματα, όπου κυρίως δεσμεύονται από το σίδηρο και το αργίλιο. Η μορφή του αντιμονίου που ευνοείται περισσότερο στο νερό είναι το υδροξύνιο του πεντασθενούς αντιμονίου, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

Στη θερμοδυναμική ισορροπία, σε πιο όξινα συστήματα, είναι πιο διαδεδομένο το πεντασθενές αντιμόνιο $\text{Sb}(\text{V})$ ενώ το τρισθενές αντιμόνιο $\text{Sb}(\text{III})$ εμφανίζεται πιο συχνά σε λιγότερο όξινα συστήματα. Σε κλίμακα pH από 2-11 το $\text{Sb}(\text{III})$ δημιουργεί ένα ουδέτερο υδροξείδιο, το $\text{Sb}(\text{OH})_3$, ενώ το $\text{Sb}(\text{V})$ υπάρχει στη μορφή $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Στην πραγματικότητα, η ταυτοποίηση του αντιμονίου σε φυσικά νερά, είναι περισσότερο περίπλοκη από την προβλεπόμενη από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Κι αυτό διότι, η οξειδωτική κατάσταση του αντιμονίου επηρεάζει τη συμπεριφορά του στα υδατικά συστήματα. Σχετικές μελέτες

δείχνουν ότι η απομάκρυνση του Sb(III) είναι πιο ευνοϊκή από αυτή του Sb(V), λόγω της αυξανόμενης κινητικότητας των πεντασθενών δεσμών σε τιμές pH πάνω από 5 και του ισχυρού ανταγωνισμού για την προσρόφηση των συνυπαρχόντων ανιόντων, όπως φωσφορικών και πυριτικών που συνήθως απαντώνται στα φυσικά νερά (Simeonidis et al.,2017).

Το αντιμόνιο (Sb) εισάγεται σε εδάφη, ιζήματα και υδάτινα περιβάλλοντα από διάφορες πηγές, όπως η διάβρωση των θειούχων μεταλλευμάτων, η έκπλυση των αποβλήτων εξόρυξης και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι υψηλές συγκεντρώσεις Sb είναι τοξικές για τα οικοσυστήματα και ενδεχομένως για τη δημόσια υγεία μέσω της συσσώρευσης στην τροφική αλυσίδα. Αν και το Sb είναι δηλητηριώδες και καρκινογόνο για τον άνθρωπο, οι ακριβείς μηχανισμοί που προκαλούν τοξικότητα παραμένουν ακόμη ασαφείς. Οι περισσότερες μελέτες που αφορούν την αποκατάσταση εδαφών και υδάτινων περιβαλλόντων που έχουν ρυπανθεί με Sb έχουν αξιολογήσει διάφορες τροποποιήσεις που μειώνουν τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητα του Sb. Ωστόσο, δεν υπάρχει ολοκληρωμένη ανασκόπηση για τη βιογεωχημεία και τον μετασχηματισμό του Sb που να σχετίζεται με την αποκατάστασή του.

Μια υψηλή συγκέντρωση Sb στο έδαφος ή στα ιζήματα είναι τοξική για τα οικοσυστήματα και δυνητικά επηρεάζει την ανθρώπινη υγεία μέσω της συσσώρευσης στην τροφική αλυσίδα. Μόλις εισέλθει στο ανθρώπινο σώμα είτε με άμεσο τρόπο (εισπνοή ή κατάποση) είτε με έμμεσο (μέσω της τροφικής αλυσίδας) τελικά καταλήγει σε μεταβολική δυσλειτουργία και βλάβη του νευρικού συστήματος και των ζωτικών οργάνων.

Η αποκατάσταση του Sb στα οικοσυστήματα του εδάφους και του νερού μπορεί να επιτευχθεί μέσω ακινητοποίησης, κινητοποίησης του Sb χρησιμοποιώντας διάφορες τροποποιήσεις και αφαίρεση μέσω φυτοαποκατάστασης και βιοαποκατάστασης. Η μείωση της βιοδιαθεσιμότητας και της τοξικότητας του ρύπου, επιτυγχάνεται μέσω διαφόρων φυσικοχημικών, βιολογικών και χημικών προσεγγίσεων.

Η συγκεκριμένη ανασκόπηση παρουσιάζει πρόσφατη βιβλιογραφία σχετικά με την τύχη του Sb σε εδάφη και υδάτινα περιβάλλοντα και συμβάλλει στη διαμόρφωση της εικόνας των περιβαλλοντικών κινδύνων του Sb. Τα ευρήματα από την ανασκόπηση θα βοηθήσουν στην ανάπτυξη καινοτόμων και κατάλληλων τεχνολογιών για τον έλεγχο της βιοδιαθεσιμότητας και της τοξικότητας του Sb και τη βιώσιμη διαχείριση των ρυπασμένων από Sb εδαφών και υδάτων, ελαχιστοποιώντας στη συνέχεια τους κινδύνους για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.



Εικόνα 1: Μορφή αντιμονίου (<https://el.wikipedia.org/wiki>)

Ηλεκτρονιακή δομή	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
Πυκνότητα	6,684g/cm ³
Θερμοκρασία τήξης	903,78 K (630,63°C, 1167,13°F)
Θερμοκρασία βρασμού	1908 K (1635°C, 2975°F)
Ενθαλπία τήξης	19,79 kJ/mol
Ενθαλπία εξάτμισης	193,43 kJ/mol
Θερμοχωρητικότητα	25,23 J/mol*K (25°C)

Πίνακας 1: Άλλες ιδιότητες Αντιμονίου

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Νομοθεσία αντιμονίου

Λόγω της τοξικότητας του αντιμονίου, οι ενώσεις του θεωρούνται ρυπαντές πρωταρχικού μελήματος από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (USEPA, 1979) και το Συμβούλιο των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (1998). Η Ευρωπαϊκή Ένωση καθόρισε μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση αντιμονίου στο πόσιμο νερό, τα 5 mg/L (Συμβούλιο των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, 1998) όπου σε αυτό το όριο εναρμονίζεται και η Ελλάδα, και η USEPA έθεσε το εθνικό πρότυπο πρωτογενούς πόσιμου νερού όπου η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση αντιμονίου είναι τα 6 mg/L (USEPA, 1999) όπου το ίδιο όριο ισχύει και στον Καναδά. Επιπλέον, το Γερμανικό Υπουργείο Περιβάλλοντος οριοθετεί τη συγκέντρωση του αντιμονίου στα 5 mg/L και η Ιαπωνία στα 2 mg/L. Τέλος, η μέγιστη αποδεκτή τιμή Sb στο αναλώσιμο νερό που ρυθμίζεται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ) είναι 20 mg/L.

2.2. Πηγές αντιμονίου

Το αντιμόνιο καθίσταται ως ένα σπάνιο στοιχείο στον φλοιό της Γης, αλλά στο πρόσφατο παρελθόν, οι ανθρώπινες δραστηριότητες οδήγησαν σε υψηλές συγκεντρώσεις του. Το πλεόνασμα του αντιμονίου στο φλοιό της Γης εκτιμάται περίπου στα 0,2 έως 0,5 mg/kg. Οι φυσικές πηγές του αντιμονίου μπορεί να θεωρηθούν οι ηφαιστειακές εκρήξεις και οι πυρκαγιές με τον άνεμο ως μέσο μεταφοράς του.

Στα ύδατα η ύπαρξη αντιμονίου οφείλεται στις απορροές του εδάφους και βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα απόβλητα βιομηχανικών διεργασιών εκμετάλλευσης αντιμονίου. Οι μέσες συγκεντρώσεις του αντιμονίου στα απόβλητα είναι 27 mg/L, ενώ στα επιφανειακά νερά και στα υπόγεια φτάνουν τα 35 mg/L. Αυξημένες ποσότητες αντιμονίου παρατηρούνται σε εμφιαλωμένα νερά που η συσκευασία τους αποτελείται από πλαστικό τύπου PET σε συνδυασμό με μεγάλης διάρκειας αποθήκευση και όχι σε καλές συνθήκες. Στο θαλασσινό νερό συναντάται κυρίως σε μορφή πεντασθενούς αντιμονίου Sb(V) και πηγή αυτού καθίστανται οι διεργασίες απολύμανσης του νερού με τη διεργασία της οξείδωσης με χλώριο ή όζον.

Η εκμετάλλευση μεταλλευμάτων του αντιμονίου επιφέρει σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης του αντιμονίου στην ατμόσφαιρα. Τα αποθέματα αντιμονίου δεν είναι ανεξάντλητα κι έτσι κρίνεται απαραίτητη η ανάκτηση και ανακύκλωσή του από μπαταρίες μολύβδου μεταλλικού τύπου και αυτό φέρει ως αποτέλεσμα την αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων αντιμονίου στον αέρα. Η καύση του αντιμονίου, επίσης, απελευθερώνει ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων τα οποία είναι πιθανό να μείνουν στην ατμόσφαιρα μερικές μέρες ενώ μπορούν να διασκορπιστούν μέσω του ανέμου.

Στο έδαφος συναντώνται και άλλοι ρύποι μετάλλων οι οποίοι είναι συνηθέστεροι σε σχέση με το αντιμόνιο, όπως ο μόλυβδος, ο χαλκός και το κάδμιο οι οποίοι προσδιορίζονται ως κατιόντα ενώ το αντιμόνιο εμφανίζεται ως οξυανιόν υπό αερόβιες συνθήκες. Η ύπαρξη του αντιμονίου στο έδαφος οφείλεται κυρίως στις ανθρώπινες δραστηριότητες με την εξόρυξη μετάλλων και τη χρήση ορυκτών να είναι οι σημαντικότερες αιτίες, γι' αυτό και έχει αποδειχτεί ότι τα υψηλότερα επίπεδα ρύπανσης βρίσκονται σε περιοχές εξόρυξης (Li et al., 2018). Η καθίζηση της ρυπασμένης ατμόσφαιρας από το αντιμόνιο αποτελεί επίσης μία σημαντική αιτία ρύπανσης του εδάφους. Η ρύπανση παραμένει υψηλή και σε περιοχές που υπάρχουν αυτοκινητόδρομοι λόγω της υπερβολικής χρήσης βενζίνης και αντιμονίου στα λάστιχα των αυτοκινήτων και στις επενδύσεις των φρένων. Άλλος ένας βασικός παράγοντας ρύπανσης του εδάφους από αντιμόνιο καθίσταται η χρήση πυρομαχικών και σφαιρών σε πεδία βολής.

2.2.1. Προμήθεια αντιμονίου από πρωτογενή υλικά

Οι σημαντικότερες αποθέσεις αντιμονίου, με βάση την περιεκτικότητά τους σε αντιμόνιο, περιλαμβάνουν: φλέβες χαλαζία-ανθρακικού που φιλοξενούνται σε πράσινα πετρώματα και αποθέσεις αντικατάστασης ανθρακικού, κοιτάσματα χρυσού-αντιμονίου (επιθερμικά) και μειωμένα μαγματικά συστήματα χρυσού. Σε πολλά από αυτά τα κοιτάσματα, ο αντιμονίτης (Sb_2S_3) είναι το κύριο ορυκτό μεταλλεύματος (Schwarz-Schampera, 2014).

Οι αποθέσεις αντιμονίου που φιλοξενούνται στα πράσινα πετρώματα έχουν ιδιαίτερη οικονομική σημασία. Υπολογίζονται σε δεκάδες εκατομμύρια τόνους σε μέγεθος και τυπικά περιέχουν μεταξύ 1,5 και 25% Sb_2S_3 . Αυτά τα κοιτάσματα συνήθως περιλαμβάνουν ένα απόθεμα φλεβών χρυσού-αντιμονίου-χαλαζία-ανθρακικού που φιλοξενούνται από μεταβολικά ηφαιστειακά και/ή μεταπεταγμένα πετρώματα.

Τα επιθερμικά κοιτάσματα χρυσού-αντιμονίου είναι γενικά μικρότερα από τα κοιτάσματα που φιλοξενούνται από πράσινα πετρώματα. Συνήθως έχουν μέγεθος έως 1 εκατομμύριο τόνους και έχουν χαμηλότερες ποιότητες μεταλλεύματος (έως 3,5% Sb_2S_3). Ο σχηματισμός αυτών των επιθερμικών αποθέσεων συνδέεται με την τοποθέτηση μαγματικών συστημάτων πορφυρικού χαλκού στη ρηχή κρούστα (άνω 1,5 χλμ.). Η ανοργανοποίηση λαμβάνει γενικά τη μορφή φλεβών ή διαδόσεων αντιμονίτη και/ή τετραεδρίτη ($(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$) στους βράχους ξενιστές (Schwarz-Schampera, 2014).

Τα μειωμένα συστήματα μαγματικού χρυσού συνδέονται με την εισβολή μεταλλικών πλουτών γρανίτη, με την εξόρυξη να λαμβάνει τη μορφή φλεβών με φύλλο χαλαζία-ανθρακικό, ως σώματα αντικατάστασης. Η μεταλλοποίηση μπορεί να εμπλουτιστεί σε πολλά μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του χρυσού, του τελλουρίου, του βολφραμίου, του αρσενικού και του αντιμονίου. Αυτά τα κοιτάσματα είναι παρόμοια σε μέγεθος με τις αποθέσεις αντιμονίου που φιλοξενούνται στα πράσινα πετρώματα, αλλά έχουν συνήθως πολύ χαμηλότερες ποσότητες (0,1 έως 1,5% Sb_2S_3) (Schwarz-Schampera, 2014).

Οι αναγνωρισμένοι κύριοι παγκόσμιοι πόροι αντιμονίου βρίσκονται στην Αυστραλία, τη Βολιβία, την Κίνα, το Μεξικό, τη Ρωσία, τη Νότια Αφρική, την Τουρκία και το Τατζικιστάν. Πρόσθετοι πόροι αντιμονίου ενδέχεται να προκύψουν στις Ανατολικές Ηνωμένες Πολιτείες (USGS, 2019). Επιπλέον, είναι γνωστό ότι υπάρχουν αποθέματα στη Μιανμάρ, τη Γουατεμάλα, το Ιράν, το Καζακστάν, το Λάος, το Πακιστάν και το Βιετνάμ, αλλά δεν υπάρχουν στοιχεία για την ποσότητα.

2.2.2. Προμήθεια αντιμονίου από δευτερογενή/ανακυκλώσιμα υλικά

Το αντιμόνιο μπορεί να βρεθεί σε δύο κύριους τύπους πηγών: στα απόβλητα από την επεξεργασία υλικών που φέρουν αντιμόνιο, καθώς και στα τελικά προϊόντα από αστικά ορυχεία και κατάλοιπα κατασκευής (Sundqvist Oeqvist, Pr. Lena et al., 2018).

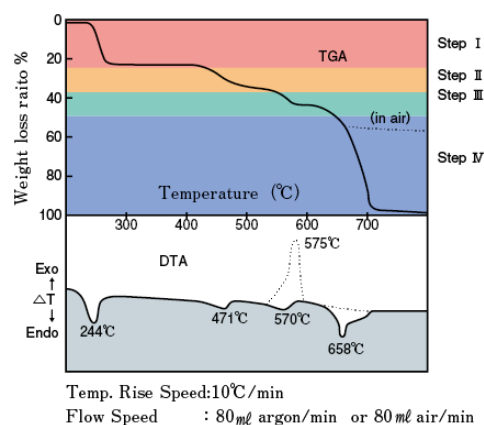
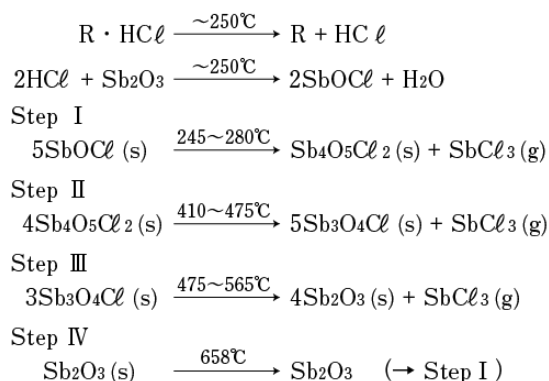
Το παγκόσμιο ποσοστό ανακύκλωσης για το αντιμόνιο εκτιμάται ότι είναι μεταξύ 1 και 10% (UNEP, 2013). Η μελέτη Αξιολόγησης Προμήθειας Πρώτων Υλών (RMSA), η οποία πραγματοποιήθηκε από την BIO από την Deloitte το 2015, υποδηλώνει ότι το ποσοστό ανακύκλωσης στην ΕΕ για αντιμόνιο φτάνει το 28% (BIO, Deloitte, 2015). Το δευτερογενές αντιμόνιο ανακτάται κυρίως από μπαταρίες μολύβδου-οξέος. Επομένως, η διαθεσιμότητα δευτερογενούς αντιμονίου εξαρτάται σχεδόν εξ ολοκλήρου από την έκταση της ανακύκλωσης μολύβδου και τις συνθήκες της αγοράς για απορρίμματα μπαταριών μολύβδου και μολύβδου-οξέος. Δεδομένου ότι η προμήθεια πρωτογενούς αντιμονίου συγκεντρώνεται σε μεγάλο βαθμό σε μερικές χώρες, η ανάκτηση του δευτερογενούς αντιμονίου αποτελεί σημαντικό μέρος της αλυσίδας εφοδιασμού σε χώρες όπως, για παράδειγμα, οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Ιαπωνία, ο Καναδάς και η ΕΕ. Σε παγκόσμια κλίμακα, εκτιμήθηκε ότι το 2010 η δευτερογενής παραγωγή αντιμονίου αντιπροσώπευε περίπου το 20% της συνολικής προσφοράς αντιμονίου (Sundqvist Oeqvist, Pr. Lena et al., 2018).

Στην ΕΕ, υπάρχουν εταιρείες που ασχολούνται με το δευτερογενές αντιμόνιο. Η Umicore είναι μια εταιρεία με έδρα το Βέλγιο, η οποία ανακτά αντιμόνιο από μπαταρίες στο τέλος του κύκλου ζωής τους, κυρίως από ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Η Solvay στη Γαλλία ανακυκλώνει το αλογονοφωσφορικό άλας από τις χρησιμοποιημένες μπαταρίες φθορισμού (Sundqvist Oeqvist, Pr. Lena et al., 2018).

Το αντιμόνιο που χρησιμοποιείται στην κατασκευή πλαστικών και επιβραδυντικών φλόγας γενικά δεν ανακτάται επειδή είναι διασκορπισμένο σε αυτά τα προϊόντα (Schwarz-Schampera, 2014). Ωστόσο, το αντιμόνιο θα μπορούσε δυνητικά να ανακτηθεί από τη στάχτη του πυθμένα που προκύπτει από την αποτέφρωση ορισμένων από αυτά τα προϊόντα στο στάδιο της λήξης τους, αλλά αυτό δεν φαίνεται προς το παρόν να είναι οικονομικά βιώσιμο (BraibantC., 2017).

2.3. Χρήσεις αντιμονίου

Περίπου το 43% του αντιμονίου (με τη μορφή τριοξειδίου του αντιμονίου) χρησιμοποιείται στην παραγωγή επιβραδυντικών φλόγας. Το τριοξείδιο του αντιμονίου δεν είναι από μόνο του επιβραδυντικό φλόγας αλλά συνδυάζεται με αλογονωμένες (δηλαδή βρωμιωμένες ή χλωριωμένες) επιβραδυντικές ενώσεις. Οι αλογονωμένες ενώσεις αντιμονίου είναι αποτελεσματικοί παράγοντες αφυδάτωσης, οι οποίοι αναστέλλουν την ανάφλεξη και την πυρόλυση σε στερεά, υγρά και αέρια. Προωθούν επίσης το σχηματισμό ενός στρώματος πλούσιου σε κάρβουνο στο υπόστρωμα, το οποίο μειώνει τη διαθεσιμότητα οξυγόνου και τον σχηματισμό πτητικών αερίων (Schwarz-Schampera, 2014). Τα επιβραδυντικά φλόγας με βάση το αντιμόνιο χρησιμοποιούνται σε πλαστικά, επικαλύψεις καλωδίων, επικαλυμμένα έπιπλα, καθίσματα αυτοκινήτου, υφάσματα και οικιακές συσκευές.



Εικόνα 2: Χημικές αντιδράσεις τριοξειδίου του αντιμονίου στο μηχανισμό παραγωγής επιβραδυντικών φλόγας (<https://www.nihonseiko.co.jp>)

Μια άλλη σημαντική χρήση αντιμονίου, που αντιστοιχεί περίπου στο 32% της παγκόσμιας κατανάλωσης αντιμονίου, είναι η παραγωγή αντιμονιακών ή κραμάτων από σκληρό μόλυβδο που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μπαταριών μολύβδου-οξέος. Η ενσωμάτωση 1-15 % αντιμονίου σε αυτά τα κράματα βελτιώνει την αντοχή σε εφελκυσμό και επομένως τα χαρακτηριστικά φόρτισης. Επιπλέον, εμποδίζει επίσης την παραγωγή ανεπιθύμητου υδρογόνου κατά τη φόρτιση. Τα κράματα μολύβδου αντιμονίου που περιέχουν 1-3% αντιμόνιο είναι εύκολο να χυθούν και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πλέγματος, ιμάντων και ακροδεκτών σε μπαταρίες μολύβδου-οξέος (Schwarz-Schampera, 2014, CRM_InnoNet, 2015).

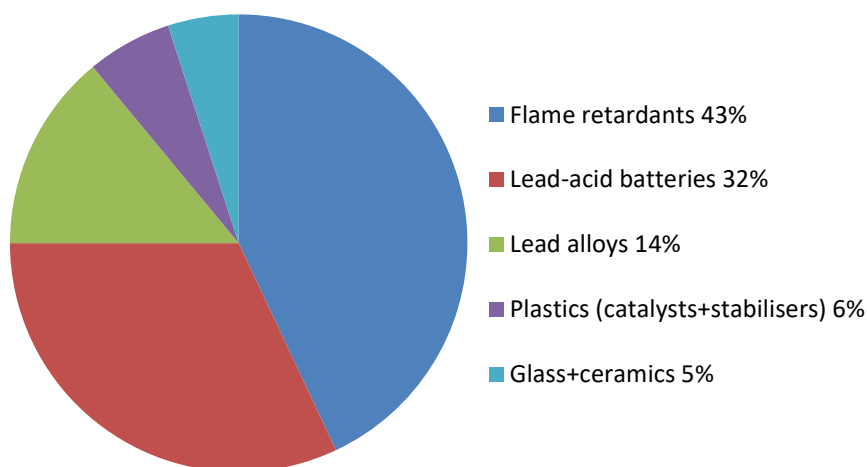
Η παραγωγή κραμάτων μολύβδου αντιπροσωπεύει περίπου το 14% της παγκόσμιας χρήσης αντιμονίου. Παραδείγματα για αυτήν την εφαρμογή είναι στην κατασκευή ρουλεμάν χαμηλού φορτίου που χρησιμοποιούνται στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, καθώς και στην κατασκευή οικιακών και διακοσμητικών ειδών όπως τσαγιέρες, βάζα και βάσεις λαμπτήρων. Οι συγκολλήσεις κασσίτερου-μολύβδου-αντιμονίου χρησιμοποιούνται εκτενώς στη βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών (Schwarz-Schampera, 2014, CRM_InnoNet, 2015).

Περίπου το 6% του αντιμονίου, με τη μορφή τριοξειδίου του αντιμονίου, χρησιμοποιείται ως καταλύτης στην παραγωγή τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET). Το PET είναι ένα από τα βασικά υλικά για την κατασκευή πλαστικών μπουκαλιών. Το τριοξείδιο του αντιμονίου χρησιμοποιείται επίσης ως σταθεροποιητής θερμότητας στο πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)

(Schwarz-Schampera, 2014). Άλλες χρήσεις του τριοξειδίου του αντιμονίου είναι ως σταθεροποιητής χρώματος (π.χ. στην κίτρινη λωρίδα που εφαρμόζεται στο οδόστρωμα) και αποχρωματιστής γυάλινων σκευών (Filella et al., 2002a).

Το αντιμόνιο με τη μορφή εξαϋδροξυαντιμονικού νατρίου χρησιμοποιείται στην κατασκευή υψηλής ποιότητας διαυγούς γυαλιού. Αυτή η χρήση αντιπροσωπεύει περίπου το 5% της παγκόσμιας κατανάλωσης αντιμονίου. Σε αυτή τη συγκεκριμένη εφαρμογή, η μορφή αυτή του αντιμονίου χρησιμοποιούνται κυρίως ως παράγοντας απαερίωσης, ο οποίος δρα για να αφαιρέσει τις παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα από το κρύσταλλο ψύξης.

Άλλες ήσσονος σημασίας χρήσεις αντιμονίου (που αντιπροσωπεύουν λιγότερο από το 1% της ζήτησης της ΕΕ) είναι (Braibant, 2019): σε λειτουργικές χρωστικές που χρησιμοποιούνται σε πλαστικά, καουτσούκ, χρώματα και σμάλτα (κυρίως οξειδία και θειούχα αντιμονίου), σε λιπαντικά που χρησιμοποιούνται σε τακάκια φρένων και συμπλέκτες δίσκων, σε καταλύτες διύλισης πετρελαίου, σε πυρομαχικά, σφαίρες, ανιχνευτές σφαιρών, προστατευτικά καλύμματα καλωδίων, ως συντελεστής καθαρισμού και αφαίρεσης μικροσκοπικών φυσαλίδων από το γυαλί και αυτό επιτυγχάνεται με την αντίδρασή του με το οξυγόνο, εμποδίζοντας το οξυγόνο να δημιουργήσει φυσαλίδες.



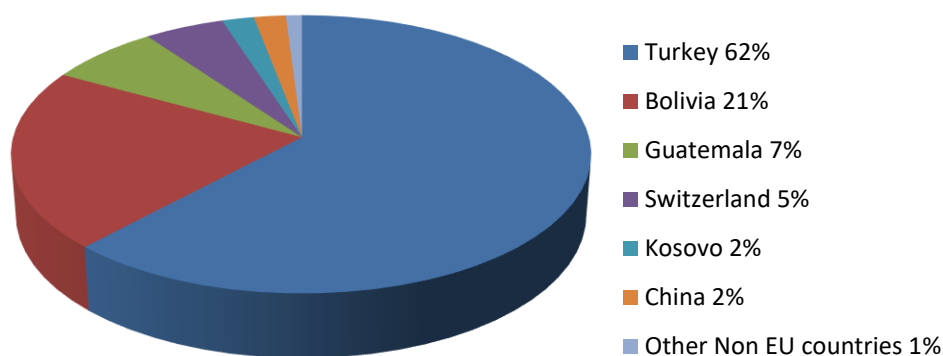
Γράφημα 1: Τελικές χρήσεις αντιμονίου στην ΕΕ (<https://www.researchgate.net>)

2.4. Παγκόσμια παραγωγή – κατανάλωση αντιμονίου

Το αντιμόνιο ήταν στους καταλόγους των πρώτων υλών ζωτικής σημασίας της ΕΕ το 2011, το 2014 και το 2017. Στο στάδιο της εξόρυξης, το αντιμόνιο αξιολογείται ως μεταλλεύματα και συμπυκνώματα αντιμονίου και στο στάδιο της επεξεργασίας με τη μορφή σφυρήλατου και σκόνης αντιμονίου καθώς και οξειδίου του αντιμονίου. Η ΕΕ είναι εισαγωγέας και παραγωγός τριοξειδίου του αντιμονίου. Η κύρια ζήτηση για αντιμόνιο στην ΕΕ προήλθε από

επιβραδυντικά φλόγας (με τη μορφή τριοξειδίου του αντιμονίου) και από εφαρμογές μπαταριών. Η παραγωγή τριοξειδίου του αντιμονίου βασίζεται επίσης σε μεγάλο βαθμό στην εισαγωγή ακατέργαστου μετάλλου αντιμονίου.

Η ΕΕ ήταν σημαντικός παγκόσμιος παραγωγός οξειδίου του αντιμονίου για την περίοδο 2012-2016. Η παραγωγή οξειδίου του αντιμονίου εξαρτάται από τις εισαγωγές ακατέργαστου αντιμονίου από την ΕΕ. Μεταξύ 2012 και 2016, η φαινομενική κατανάλωση ακατέργαστου αντιμονίου και σκόνης και οξειδίου του αντιμονίου στην ΕΕ ήταν κατά μέσο όρο 39300 τόνοι ετησίως. Επιπλέον, εισήγαγε μέταλλο αντιμονίου και οξείδια αντιμονίου με μέσο όρο 22200 τόνους ετησίως. Οι εισαγωγές της ΕΕ προέρχονται κυρίως από την Κίνα, με ετήσια εισαγωγή 17650 τόνων, που αντιπροσωπεύουν το 40% της συνολικής προμήθειας της ΕΕ. Η ΕΕ είναι καθαρός εισαγωγέας μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων αντιμονίου. Η μέση ετήσια κατανάλωση μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων αντιμονίου στην ΕΕ ήταν περίπου 649 τόνοι ετησίως για την περίοδο 2012-2016, που προμηθεύονταν αποκλειστικά από εισαγωγές, κυρίως από την Τουρκία (62%), τη Βολιβία (20%) και τη Γουατεμάλα (7%). Επιπροσθέτως, η ΕΕ είναι καθαρός εισαγωγέας ακατέργαστου μετάλλου αντιμονίου. Την περίοδο 2012-2016, η ΕΕ εισήγαγε 18.5000 τόνους μη επεξεργασμένου μετάλλου αντιμονίου ετησίως. Η προμήθεια μη επεξεργασμένου αντιμονίου για την ΕΕ προήλθε κυρίως από την Κίνα (83%), το Βιετνάμ (4%) και το Τατζικιστάν (4%).



Γράφημα 2: Προμήθεια μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων αντιμονίου (Eurostat, 2019a)

Κατά την περίοδο 2012-2016, η παγκόσμια ετήσια παραγωγή μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων αντιμονίου έφτασε τους 162000 τόνους περίπου ετησίως. Η Κίνα ήταν ο μεγαλύτερος προμηθευτής μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων αντιμονίου, παράγοντας 119000 τόνους ή περίπου το 74% της παγκόσμιας παραγωγής. Το Τατζικιστάν ακολούθησε την Κίνα με ετήσια παραγωγή 12900 τόνων, αποτελώντας το 8% της παγκόσμιας παραγωγής. Η Ρωσία, η Μιανμάρ και η Βολιβία ήταν ο τρίτος, ο τέταρτος και ο πέμπτος μεγαλύτερος παγκόσμιος παραγωγός μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων αντιμονίου.

κατά την περίοδο 2012-2016, παράγοντας συνολικά το 10% της παγκόσμιας παραγωγής μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων (WMD, 2019). Την ίδια περίοδο δεν υπάρχει παραγωγή αντιμονίου στην ΕΕ (WMD, 2019).

Το 2016, πολλά νέα ορυχεία αντιμονίου αξιολογούνταν και αναπτύχθηκαν στην Αρμενία, την Αυστραλία, τη Βιρμανία, τον Καναδά, την Κίνα, τη Γεωργία, την Ιταλία, τη Ρωσία, τη Νότια Αφρική και την Τουρκία. Στο Ομάν, ένας παραγωγός ανακοίνωσε σχέδια για την κατασκευή ενός μεταλλουργείου αντιμονίου που θα είχε την ικανότητα να παράγει 20.000 τόνους ετησίως μετάλλου και οξειδίου αντιμονίου (Roskill General News, 2019). Το έργο αντιμονίου του Ομάν θα ήταν το μεγαλύτερο έργο αντιμονίου εκτός Κίνας. Το 2018, μια εταιρεία στις Ηνωμένες Πολιτείες ανακοίνωσε την επαναλειτουργία δύο από τα ορυχεία της στο Μεξικό (USGS, 2019). Τα επόμενα χρόνια μετά το 2018, η εξόρυξη αντιμονίου στην επαρχία Guizhou αναμενόταν να είναι περιορισμένη ως μέρος των μεταρρυθμίσεων της κινεζικής κυβέρνησης για τη μεταλλευτική βιομηχανία με στόχο τη μείωση της υπερπαραγωγής ορυχείων (USGS, 2019).

Το 2011 οι παγκόσμιοι πόροι αντιμονίου εκτιμήθηκαν σε 5 εκατομμύρια τόνους (Bio Intelligence Service, 2015). Οι κύριοι αναγνωρισμένοι παγκόσμιοι πόροι βρίσκονται στην Αυστραλία, Βολιβία, Κίνα, Μεξικό, Ρωσία, Νότια Αφρική και Τατζικιστάν. Στην Ευρώπη είναι γνωστό ότι έξι χώρες διαθέτουν πόρους αντιμονίου, μεταξύ των οποίων: Γαλλία, Γερμανία, Σουηδία, Φινλανδία, Σλοβακία και Ελλάδα. Οι περισσότεροι πόροι στην Ευρώπη βασίζονται σε ιστορικές εκτιμήσεις και έχουν μικρό τρέχον οικονομικό ενδιαφέρον.

Σύμφωνα με το USGS (United States Geological Survey), τα παγκόσμια αποθέματα αντιμονίου ανέρχονται σε 1,5 εκατομμύρια τόνους και συγκεντρώνονται στην Κίνα (48%), τη Ρωσία (18%) και τη Βολιβία (16%).

Η κυβέρνηση της Κίνας όρισε ποσοστώσεις εξαγωγής 54400 τόνους μετάλλου αντιμονίου και τριοξειδίου του αντιμονίου το 2016 (USGS, 2016, OECD, 2019). Στις αρχές του 2017, το Υπουργείο Εμπορίου της Κίνας άρει την ποσόστωση εξαγωγής και εισάγει σύστημα αδειών εξαγωγής. Μεταξύ των προμηθευτών αντιμονίου στην ΕΕ, υπάρχει μια εμπορική συμφωνία με την Τουρκία.

2.5. Το αντιμόνιο στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, οι σημαντικότερες εμφανίσεις αντιμονίου με τη μορφή του ορυκτού αντιμονίτη (Sb_2S_3) έχουν εντοπιστεί στην Κέραμο Χίου καθώς και βόρεια της κωμόπολης Λαχανά, στο ορεινό συγκρότημα των Κρουσίων Κιλκίς.

Στην περιοχή της Κεράμου Χίου υπάρχει επίσης κοίτασμα μεταλλεύματος αντιμονίτη πολύ καλής ποιότητας, του οποίου κατά διαστήματα διενεργήθηκε εκμετάλλευση και μεταλλουργική επεξεργασία. Στην περιοχή αυτή πραγματοποιήθηκε η πιο εκτεταμένη - πλην όμως εκλεκτική- εκμετάλλευση των πλούσιων τμημάτων του κοιτάσματος καθώς και

μεταλλουργική επεξεργασία του μεταλλεύματος επιτόπου, για την παραγωγή οξειδίου του αντιμονίου (Sb_2S_3) από γαλλική εταιρεία, στα τέλη του περασμένου αιώνα (1880-90). Τα μεταλλεία παρέμειναν κλειστά μέχρι το 1950, οπότε αναλήφθηκε προσπάθεια εμπλουτισμού τους με τη μέθοδο της διαφορικής επίπλευσης (εταιρία Μποδοσάκη, σχέδιο Μάρσαλ). Μετά από παραγωγή 500 τόνων συμπυκνώματος, οι εργασίες διακόπηκαν και πάλι το 1952, με την αιτιολογία ότι έπεσε η τιμή του μεταλλεύματος. Η Κέραμος βρίσκεται στην βορειόχωρα της Χίου 14 χλμ από τη Βολισσό μεταξύ των βουνών Αμανή και Πελινναίο. Επίγειο του χωριού είναι η παραθαλάσσια περιοχή Αγιάσματα, η οποία στο παρελθόν λειτούργησε ως διαμετακομιστικό κέντρο των γύρω χωριών, κυρίως για το αντιμόνιο, καθώς η Κέραμος είναι γνωστή από τους αρχαίους χρόνους για τα κεραμικά της και τα κοιτάσματα αντιμονίου. Τα κοιτάσματα αντιμονίου και η εκτεταμένη εκμετάλλευσή τους έκαναν την Κέραμο ένα από τα πιο σημαντικά χωριά του Δήμου Αμανής τα μέσα της δεκαετίας του 60. Διασώζονται ακόμη και σήμερα τα οικήματα όπου έμεναν οι εργάτες των λατομείων, χτισμένα με θυμιανούσικη πέτρα αλλά και 15 περίπου στοές εκμετάλλευσης.

Στην περίπτωση του Λαχανά, διενεργήθηκε στο παρελθόν, περιορισμένη εκμετάλλευση χαλαζιακών φλεβών με παραγωγή 2700 τόνων μεταλλεύματος υψηλής περιεκτικότητας. Επίσης στην περιοχή Καλλυντηρίου της Ροδόπης στον ομώνυμο Δημόσιο Μεταλλευτικό Χώρο (ΔΜΧ) όπου ο αντιμονίτης συναντάται σε μορφή πολυμεταλλικό θειούχο κοιτάσματος το οποίο περιέχει επίσης γαληνίτη, σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη και μαρκασίτη.

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ

3.1. Αντιμόνιο: Αναδυόμενος τοξικός ρύπος

Το αντιμόνιο είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα. Σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως για διάφορους σκοπούς, συμπεριλαμβανομένων των επενδύσεων φρένων, ως επιβραδυντικό φλόγας και ως δραστικό συστατικό στη θεραπεία της νόσου, Λεϊσμανίωση. Προηγούμενες αναφορές δείχνουν ότι, όπως ο μόλυβδος (Pb), το αρσενικό (As) και ο ψευδάργυρος (Hg), το αντιμόνιο (Sb) είναι τοξικό στοιχείο παγκόσμιου ενδιαφέροντος. Εμπλουτισμός και συσσώρευση του Sb έχουν αναφερθεί σε τύρφη στην Ευρώπη και σε πολιτικούς πάγους στην Καναδική Αρκτική κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Απαιτούνται περαιτέρω συστηματικές μελέτες, ιδιαίτερα αυτές που συγκρίνουν το αντιμόνιο με άλλα τοξικά μέταλλα (π.χ. Hg και Pb) και μεταλλοειδή (όπως το As) για να βελτιώσουμε την κατανόησή μας για τη γεωχημεία και την τοξικολογία του και πώς διαφέρει τοξικολογικά από τα As και Hg.

Το ορυχείο Xikouangshan (XKS) βρίσκεται στη νοτιοδυτική Κίνα στην επαρχία Γιουνάν, και είναι το μεγαλύτερο σε λειτουργία ορυχείο αντιμονίου στον κόσμο. Η Κίνα είναι ένας από τους μεγαλύτερους παραγωγούς Sb στον κόσμο και για δεκαετίες αντιπροσωπεύει, κατά μέσο όρο, περίπου το 80% της παγκόσμιας παραγωγής αντιμονίου. Το 79% της παραγωγής αντιμονίου της Κίνας λαμβάνει χώρα στα νοτιοδυτικά. Υπάρχουν σχετικά υψηλά επίπεδα Sb

λόγω της μακροχρόνιας εξόρυξης και τήξης σωμάτων μεταλλεύματος πλούσιων σε Sb και μετάλλων που συνυπάρχουν στο επιφανειακό περιβάλλον (π.χ. έδαφος, νερό, ατμόσφαιρα). Στο ορυχείο, με πάνω από 200 χρόνια ιστορίας εξόρυξης, έχουν βρεθεί σοβαρές μολύνσεις από Sb.

Ο Wang και οι συνεργάτες του συνέβαλαν σε μια εργασία που συζητούσε την κατανομή αντιμονίου σε ποτάμια κοντά στο ορυχείο XKS και απέδειξαν την παρουσία διαλυμένου Sb κυρίως ως Sb (V) (πεντασθενές αντιμόνιο) στο νερό. Παρατήρησαν ότι ένα σημαντικό κλάσμα του Sb σχετίζεται με τα ιζήματα των ποταμών, ειδικά με το οξυϋδροξείδιο Fe-Mn (σιδήρου-μαγγανίου). Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι το Sb που απελευθερώνεται στη φάση του διαλύματος είναι αυξημένο υπό αναερόβιες συνθήκες από ό,τι στα οξικά νερά. Οι Fu et al, 2016, παρουσίασαν στοιχεία βιοσυσσώρευσης Sb σε ψάρια, αμφίβια, και ιδιαίτερα σε ασπόνδυλους οργανισμούς στην περιοχή του XKS ορυχείου. Επίσης, υποστήριξαν ότι η παρουσία Hg θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην αξιολόγηση των κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία από το αντιμόνιο. Είναι ευρέως γνωστό ότι τα μαλλιά μπορούν να αντανakλούν την έκθεση σε ίχνη μετάλλων μέσω της κατάποσης, εάν αφαιρεθεί η επιφανειακή ρύπανση των μαλλιών. Οι Liu et al, 2018, διαπίστωσαν ότι αυξημένα επίπεδα αντιμονίου και αρσενικού υπήρχαν στα μαλλιά από παιδιά και ενήλικες που ζουν κοντά στο ορυχείο αντιμονίου XKS σε σύγκριση με μια ομάδα ελέγχου, υποδεικνύοντας ότι τα άτομα στην περιοχή XKS είναι εκτεθειμένα σε Sb και As λόγω των βαριών εργασιών εξόρυξης. Ο Xu και οι συνάδελφοί του εντόπισαν στοιχεία για αερομεταφερόμενα ιζήματα Sb και Pb από τη λίμνη Qinghai στη βορειοδυτική περιοχή του οροπεδίου Qinghai στην Κίνα. Τόνισαν ότι το Sb και το Pb πιθανότατα προέρχονται από ορυχεία αντιμονίου του νότου και ανθρακωρυχεία του βορρά, αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας την ισοτοπική υπογραφή του ιζήματος-δεσμευμένου μολύβδου, οι συγγραφείς μπόρεσαν να παρέχουν στοιχεία για τη βαριά χρήση μολύβδου και αντιμονίου κατά τη διάρκεια εμφύλιων αναταραχών τον 18°, 19° και 20° αιώνα στην Κίνα.

Οι αλληλεπιδράσεις των περιβαλλοντικών ανόργανων και οργανικών ειδών αντιμονίου με διάφορα φυτά και καλλιέργειες τροφίμων είχαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για αρκετούς ερευνητές. Ο Feng και οι συνεργάτες του βρήκαν ότι το αντιμόνιο συσσωρεύεται στο ρύζι που καλλιεργείται σε ρυπασμένα χωράφια. Αν και η παρουσία αυξημένου σεληνίου θα μπορούσε να είναι τοξική, έδειξαν ότι το σελήνιο μπορεί να μειώσει τις τοξικές επιδράσεις του αντιμονίου λόγω των ανταγωνιστικών και αντιοξειδωτικών επιδράσεων. Οι Qi et al περιέγραψαν πώς πολλά είδη άγριων φυτών συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις Sb, ειδικά στα υπέργεια μέρη τους όπως ο βλαστός, το φύλλο και το άνθος. Οι Pérez-Sirvent et al υποστήριξαν ότι η ορυκτολογία του εδάφους παίζει σημαντικό ρόλο στη βιοδιαθεσιμότητα του αντιμονίου σε ανενεργά ορυχεία. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση αντιμονίου στα φυτά σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται από την κινητικότητα και την τύχη της ορυκτής φάσης του αντιμονίου. Για παράδειγμα, οι φτέρες έχουν δείξει την ικανότητα να συσσωρεύουν αρσενικό. Ο Fengand και οι συνάδελφοί του επιβεβαίωσαν ότι η κρητική φτέρη (*Pteris cretica* L.) έχει την ικανότητα να συσσωρεύει Sb σε συν-ρύπανση με το As.

Οι Fujiwara et al, 2018, έδειξαν την παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων αντιμονίου στη σκόνη του δρόμου, καθώς και στοιχείων που σχετίζονται με την κυκλοφορία (TRE) όπως το

Pb και ο Cu, που συσχετίζονται με περιοχές έντονης κυκλοφορίας στο Μπουένος Άιρες της Αργεντινής. Οι Van Vleet et al διαπίστωσαν ότι η έκπλυση του Sb από σφαίρες στα σκοπευτήρια είναι μια σημαντική περιβαλλοντική ανησυχία. Υψηλές ποσότητες έκπλυσης αντιμονίου σε ρυπασμένα εδάφη συνδέονται με ανταλλάξιμα κλάσματα οξικού αμμωνίου με τη χρήση της μεθόδου διαδοχικής εκχύλισης. Έτσι, διαπίστωσαν ότι το μεγαλύτερο μέρος του αντιμονίου περιορίζεται στο ανώτερο στρώμα των 30 cm του εδάφους.

Επιπλέον, η διατήρηση των ειδών αντιμονίου από τη στιγμή της δειγματοληψίας έως τον προσδιορισμό των ειδών Sb εξακολουθεί να αποτελεί μείζον μέλημα. Ο Quiroz και η ομάδα του εξέτασαν τα είδη Sb στα ούρα από εργάτες που είχαν εκτεθεί στο χώρο εργασίας σε μια κοιλάδα κοντά στο Valparaíso της Χιλής. Η μελέτη τους έδειξε ότι η προσθήκη EDTA σταθεροποίησε την οξείδωση του Sb(III) σε Sb(V) για περισσότερο από μια εβδομάδα για δείγματα ούρων που αποθηκεύτηκαν στους 4 °C. Υποστήριξαν ότι η αποθήκευση ούρων στους -70 °C μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια των αναλυόμενων ουσιών λόγω της συν-καθίζησης. Έδειξαν ότι περισσότερα από 5 µg/L Sb(V) ήταν παρόν στο 25% των δειγμάτων ούρων που εξετάστηκαν από εργαζομένους που είχαν εκτεθεί στο χώρο εργασίας. Τέλος, ο Xi et al έδειξε ότι η προσρόφηση του Sb(III) και (V) στον μπεντονίτη, ενός ορυκτού αργίλου, είναι σχετικά γρήγορη και αυθόρμητη. Σημείωσαν ότι η προσρόφηση του Sb(III) είναι εξώθερμη, ενώ η προσρόφηση Sb (V) είναι ενδόθερμη.

3.2. Τοξικότητα αντιμονίου

3.2.1. Τοξικότητα αντιμονίου στους μικροοργανισμούς

Η γνώση της ειδογένεσης των μεταλλοειδών σε ρυπασμένα υδάτινα και χερσαία περιβάλλοντα είναι σημαντική, καθώς η τοξικότητα και η κινητικότητα των ρύπων διαφέρουν ανάλογα με τη χημική τους υπόσταση. Από την άποψη της μηχανικής, η άμεση κατανόηση των χαρακτηριστικών των ρύπων είναι κρίσιμη για την επιλογή των κατάλληλων στρατηγικών και τεχνολογιών αποκατάστασης επιτόπου και εκ των υστέρων. Το Sb έχει την ίδια διαμόρφωση ηλεκτρονίων εξωτερικού τροχιακού s^2p^3 με το αρσενικό (As) και εμφανίζει τις ίδιες καταστάσεις οξείδωσης στο περιβάλλον με το As (συνήθως +3 και +5). Σε οξικά περιβάλλοντα, και τα δύο στοιχεία βρίσκονται στην κατάσταση +5 και συνήθως υπάρχουν ως οξυανιόντα, ενώ σε ανοξικά περιβάλλοντα η κατάσταση οξείδωσης +3 είναι πιο διαδεδομένη (Wilson et al., 2010). Επιπλέον, το μονο-, δι- και τριμεθυλ- αντιμόνιο μπορεί να παραχθεί από μικροοργανισμούς υπό οξικές και ανοξικές συνθήκες ως αποτέλεσμα βιομεθυλίωσης του Sb (Grob et al., 2018). Μεταξύ των ειδών Sb, το Sb(III) θεωρείται γενικά πιο τοξικό και κινητό από τα είδη Sb(V) ή το μεθυλιωμένο Sb (Li et al., 2018b, Zhuang et al., 2018, Filella et al., 2002). Ωστόσο, η κινητικότητα του Sb(III) μπορεί να μειωθεί σημαντικά με την προσρόφηση σε (υδρο)οξείδια Fe (Tandy et al., 2018) ή με κατακρήμνιση ως Sb(III) (Wang et al., 2018, Kulp et al., 2014).

Οι μικροοργανισμοί παίζουν κρίσιμο ρόλο στον βιογεωχημικό κύκλο του Sb, επηρεάζοντας άμεσα ή έμμεσα τους μετασχηματισμούς του Sb (He et al., 2019). Εργαστηριακά πειράματα

έχουν δείξει ότι ορισμένα βακτήρια μπορούν να μεσολαβήσουν στον κύκλο του Sb, συμπεριλαμβανομένης της οξείδωσης, της αναγωγής και της μεθυλίωσης (Kulr et al., 2014, Abin and Hollibaugh, 2014, Nguyen et al., 2017, Li et al., 2017, Zhu et al., 2014, ., 2018, Andrewes et al., 1998). Έχουν απομονωθεί εξήντα έξι στελέχη βακτηρίων που οξειδώνουν Sb (Nguyen et al., 2017, Li et al., 2016, Liang et al., 2018) και η οξειδάση Sb(III) AnoA είναι γνωστό ότι παίζει βασικό ρόλο στη μικροβιακή οξείδωση Sb(III) (Li et al., 2016). Έχουν επίσης εντοπιστεί βακτήρια ικανά για αναερόβια οξείδωση Sb(III) σε συνδυασμό με αναγωγή νιτρικών υπό ανοξικές συνθήκες (Nguyen et al., 2017, Terry et al., 2015). Οι Li et al. έδειξαν ότι ο Fe(II) μπορεί να διεγείρει την οξείδωση του Sb(III) με νιτρικά άλατα υπό αναερόβιες συνθήκες (Li et al., 2019). Σε αντίθεση με την ποικιλομορφία των βακτηρίων που οξειδώνουν το Sb(III), έχουν απομονωθεί μόνο δύο στελέχη βακτηρίων που μειώνουν το Sb(V) (Abin and Hollibaugh, 2017, Nguyen και Lee, 2014). Σε αντίθεση με τη μικροβιακή οξείδωση Sb(III), λίγα είναι γνωστά για τις μεταβολικές οδούς που εμπλέκονται στη μείωση του Sb(V) εξαιτίας της μικροβιακής δραστηριότητας (Li et al., 2016).

Εκτός από τα εργαστηριακά πειράματα για την απομόνωση μικροβίων που οξειδώνουν ή ανάγουν το Sb, αρκετές μελέτες πεδίου έχουν εξετάσει την κατανομή και την κινητικότητα του Sb καθώς και τον αντίκτυπό του στις μικροβιακές κοινότητες σε ρυπασμένα εδάφη και ιζήματα (Shangguan et al., 2016, Sun et al., 2016, Luo et al., 2014, Takaoka et al., 2005). Για παράδειγμα, διεξήχθησαν πειράματα έκπλυσης με λυσίμετρο για να διερευνηθεί η κατανομή, η διαλυτότητα και η κινητικότητα του Sb υπό συνθήκες πεδίου χρησιμοποιώντας εδάφη από τοποθεσίες εξόρυξης (Shangguan et al., 2016) και τεχνητά ρυπασμένα εδάφη (Hou et al., 2013). Συσχέτιση μεταξύ της μικροβιακής ποικιλότητας και των λειτουργικών γονιδίων σε εδάφη που είναι πολύ ρυπασμένα με Sb και As βρέθηκε, υποδηλώνοντας ότι η μικροβιακή δραστηριότητα παίζει ρόλο στον μετασχηματισμό των ειδών Sb και As (Luo et al., 2014). Τα προφίλ των αυτοχθόνων βακτηριακών κοινοτήτων σε περιοχές ρυπασμένες με Sb (δηλαδή, απόβλητα ορυχείων και τοποθεσίες μεταλλουργείων) διερευνήθηκαν επίσης για να εξεταστούν οι αλλαγές στη σύνθεση της κοινότητας ως απόκριση στη ρύπανση από Sb και As (Sun et al., 2016, Xiao et al., 2016a, β, Xiao et al., 2017, Sun et al., 2017). Ωστόσο, τα βαρέα μέταλλα είναι συχνά παρόντα ως συν-μολυσματικοί παράγοντες σε εδάφη ρυπασμένα με αντιμόνιο (Dupont et al., 2016). Επιπλέον, πρόσφατες μελέτες ανέφεραν ρύπανση με θάλλιο (Tl) που σχετίζεται με αυξημένη συγκέντρωση Sb (Wang et al., 2020, Liu et al., 2019, Esposito et al., 2018, Liu et al., 2020). Ο άμεσος αντίκτυπος του Sb στις μικροβιακές κοινότητες του εδάφους μπορεί να είναι περιορισμένος καθώς αρκετές μελέτες έχουν βρει ότι η πλειονότητα του Sb είναι ακινητοποιημένη με χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα (Hou et al., 2013, Denys et al., 2009), και προφανώς έχει μικρή επίδραση στη σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας (Flynn et al., 2003, Majzlan et al., 2011). Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν την πιθανότητα ότι οι συν-μολυσματικοί παράγοντες μπορεί να έχουν πιο σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της μικροβιακής ποικιλότητας εδάφη ρυπασμένα με αντιμόνιο. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να εντοπιστούν οι επιπτώσεις των συν-μολυσματικών παραγόντων στις διεργασίες που ελέγχουν τη βιοδιαθεσιμότητα και τη μεταφορά Sb.

3.2.2. Τοξικότητα αντιμονίου στα ζώα

Η υπερβολική συσσώρευση αντιμονίου στο έδαφος έχει σταδιακά προσελκύσει την προσοχή της Κίνας (He et al., 2012, Warnken et al., 2017). Σύμφωνα με γνωστές έρευνες, οι τιμές υποβάθρου του εδάφους του Sb χωρίστηκαν σε τρία επίπεδα για διαφορετικές περιοχές, συμπεριλαμβανομένης της χαμηλής περιεκτικότητας Sb 0,5–1,5 mg/kg για τη Βόρεια Κίνα, της μέσης περιεκτικότητας Sb 1,5–2 mg/kg για την Κεντρική Κίνα και της υψηλής περιεκτικότητας Sb 2,0–3,0 mg/kg για τη Νότια Κίνα (He et al., 2012). Επιπλέον, περισσότερο από το 80% των ορυχείων Sb της Κίνας βρίσκονταν στη Νότια Κίνα (Xin et al., 2017) και η βλάστηση και η αιολική μεταφορά έπαιξαν κρίσιμο ρόλο στη διάχυση των σωματιδίων που περιέχουν Sb (Xin et al., 2017). Η γήρανση αναφέρεται στη διαδικασία κατά την οποία η κατανομή των ειδών βαρέων μετάλλων και η βιοπροσβασιμότητα αλλάζουν με το πέρασμα του χρόνου (Romero-Freire et al., 2017, Stewart et al., 2003). Γενικά, τα πιο ασταθή κλάσματα βαρέων μετάλλων (όπως το υδατοδιαλυτό κλάσμα, το ανταλλάξιμο κλάσμα και το ήπιο διαλυτό σε οξύ κλάσμα) μετατρέπονται εύκολα σε λιγότερο ασταθή κλάσματα (όπως το αναγώγιμο κλάσμα, το οξειδώσιμο κλάσμα και το υπολειμματικό κλάσμα) (Quevauviller et al. 1997, Tessier et al., 1979). Στην πραγματικότητα, η διαδικασία γήρανσης συνδέεται στενά με την εκτίμηση κινδύνου των βαρέων μετάλλων του εδάφους. Έχει επίσης προβλεφθεί, ότι η οξεία τοξικότητα του καδμίου (Cd) στον γαιοσκώληκα και η βιοδιαθεσιμότητά του ήταν σημαντικά χαμηλότερες με τη διαδικασία γήρανσης (Liu et al., 2018).

Η τοξικολογία διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στην αντιμετώπιση του ζητήματος των επιπτώσεων των ρύπων. Η δηλητηρίαση του σώματος από αντιμόνιο μπορεί να οδηγήσει σε ερεθισμό του αναπνευστικού συστήματος, πνευμονιοκονίαση, δερματικές κηλίδες και γαστρεντερικά συμπτώματα (Sundar and Chakravarty, 2010). Από την άλλη πλευρά, οι επιδράσεις του αντιμονίου στα φυτά, συμπεριλαμβανομένης της αναστολής της ανάπτυξης των ριζών και της βιοσυσσώρευσης, έχουν βρεθεί στο κινέζικο λάχανο, το σιτάρι, το αγγούρι και το φασόλι mung (Baek et al., 2014). Στο θρεπτικό διάλυμα Espino, το φυτό ρυζιού ήταν σε θέση να αλλάξει τη μορφολογία της ρίζας του για να αντιστέκεται στην καταπόνηση εξαιτίας του Sb και να καθυστερεί την πρόσληψη Sb (Lei et al., 2017). Εκτός από τη φυτοτοξικότητα, το αντιμόνιο επηρέασε επίσης δυσμενώς τα μικροβιακά συστήματα και τις ενζυμικές δραστηριότητες του εδάφους.

Οι γαιοσκώληκες είναι ο εκπρόσωπος των ζώων του εδάφους και παίζουν σημαντικό ρόλο στη μετατροπή της γονιμότητας, στη μεταφορά θρεπτικών ουσιών και στη βελτίωση της υφής του εδάφους (Jiang et al., 2020, Wang et al., 2019a, 2020), και ο γαιοσκώληκας *Eisenia fetida* χρησιμοποιείται περισσότερο σε πειράματα εδάφους (OECD, 1984, Omouri et al., 2018, Wu et al., 2019). Αν και πολλές έρευνες έχουν μελετήσει την οξεία τοξικότητα του διαλυτού Sb σε υδρόβιους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των *Macrobrachium nipponense*, *Danio rerio*, *Rhodeus ocellatus*, *Cyprinus carpio*, κ.λπ. ελάχιστες πληροφορίες συγκεντρώθηκαν. Εν συντομία, προκειμένου να δημιουργηθούν οικολογικά επίπεδα ελέγχου του εδάφους, χρησιμοποιήθηκαν γαιοσκώληκες *Eisenia fetida*, *Enchytraeus crypticus* και τα κολέβολα *Folsomia candida* για την αξιολόγηση των τοξικολογικών δεδομένων του Sb και των σχετικών ευαισθησιών (Kuperman et al., 2006). Από την άλλη

πλευρά, όσον αφορά τη μορφολογική έρευνα, οι αρνητικές οικολογικές επιδράσεις του αντιμονίου στον γαιοσκώληκα *Perionyx excavatus* είχαν μελετηθεί αποδεικνύοντας ότι η δραστηριότητα χύτευσης του γαιοσκώληκα αναστέλλεται σημαντικά με αυξημένα επίπεδα Sb (Baek et al., 2014). Όσον αφορά την έρευνα πεδίου, οι αναφορές για χημικές και βιολογικές μεθόδους έδειξαν ότι οι γαιοσκώληκες ήταν ένας καλός δείκτης και βιοδοκιμή για την αξιολόγηση της βιοδιαθεσιμότητας του εδάφους Sb (Leveque et al., 2013, Nannoni and Protano, 2016). Τα αποτελέσματα των δημοσιεύσεων ήταν ότι: (1) μελέτες τοξικολογικού κινδύνου του αντιμονίου επικεντρώθηκαν κυρίως στη συσσώρευση υπό τις συνθήκες της φύσης και στις οξείες τοξικές επιδράσεις που εμφανίστηκαν σε θανατηφόρο επίπεδο. (2) Τα περισσότερα από τα είδη που δοκιμάστηκαν ήταν φυτά και μικροοργανισμοί και μερικά ασπόνδυλα του εδάφους. Διαφορετικά είδη είχαν διαφορετική ευαισθησία στο Sb.

3.2.3. Τοξικότητα αντιμονίου στα φυτά

Το Sb δεν είναι απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο για τα φυτά (Pierart et al., 2015), αλλά το υδατοδιαλυτό Sb μπορεί εύκολα να προσληφθεί από τα φυτά (Baroni et al., 2000). Η υπερβολική πρόσληψη και ο εμπλουτισμός του Sb από ορισμένα φυτά θα προκαλέσει τελικά τοξικότητα σε αυτά τα φυτά (Tschan et al., 2010, Corrales et al., 2014, Zhong et al., 2020). Οι Feng et al. (2013) έδειξαν ότι οι τοξικές επιδράσεις του Sb στα φυτά προκαλούνται κυρίως από: 1) πρόκληση αντιοξειδωτικού στρες και αύξηση της περιεκτικότητας σε μηλonoδιαλδεΰδη (MDA) στους φυτικούς ιστούς (Feng et al., 2020, Pan et al., 2011) 2) αναστολή της φωτοσύνθεσης (Chai et al., 2016) 3) ανισορροπία βασικών θρεπτικών στοιχείων (Shtangeeva et al., 2014). και 4) αναστολή της σύνθεσης διαλυτών πρωτεϊνών, διαλυτής ζάχαρης και αμύλου (Feng et al., 2013).

Οι οδηγίες για την ασφάλεια των τροφίμων του Χονγκ Κονγκ περιορίζουν τη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε Sb στο ρύζι (*Oryza sativa* L.) να είναι εντός 1 mg/kg (Álvarez-Ayuso et al., 2012). Ωστόσο, η περιεκτικότητα σε Sb των κόκκων ρυζιού που καλλιεργούνται σε περιοχές ρυπασμένες με Sb μπορεί να φτάσει τα 5,79 mg kg⁻¹ (Feng et al., 2012). Το ρύζι έχει ισχυρή ικανότητα πρόσληψης και εμπλουτισμού Sb (Ren et al., 2014, Wu et al., 2017). Επιπλέον, οι μακροπρόθεσμες συνθήκες πλημμύρας που απαιτούνται για την καλλιέργεια του ρυζιού ευνοούν επίσης την πρόσληψη και τον εμπλουτισμό του Sb στα φυτά ρυζιού. Οι αναφορές δείχνουν ότι το ρύζι συμβάλλει έως και το 33% της πρόσληψης Sb στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας (Okkenhaug et al., 2012) και για τους κατοίκους που ζουν κοντά σε ορυχεία Sb, είναι το Sb και όχι το As που αποτελεί σημαντική απειλή για την ανθρώπινη υγεία (Wu et al., 2011). Επομένως, σε σύγκριση με άλλες

καλλιέργειες, η καλλιέργεια ρυζιού σε εδάφη ρυπασμένα με Sb πιθανότατα θα αύξανε τον κίνδυνο έκθεσης του ανθρώπου στο Sb.

Διαφορετικές μορφές Sb έχουν διαφορετική τοξικότητα στα φυτά. Ορισμένες μελέτες υποστηρίζουν ότι το ανόργανο Sb είναι πιο τοξικό από το οργανικό Sb (Wei et al., 2015, Natasha et al., 2019). Μελετώντας τις επιδράσεις διαφορετικών μορφών Sb στη φυτική βιομάζα, ο Wang et al. (2014) έδειξε ότι η τοξικότητα του Sb στο *Pteris cretica* ήταν χαμηλότερη από αυτή των Sb(III) και Sb(V). Αντίθετα, στην έρευνα σχετικά με την τοξικότητα διαφορετικών ειδών Sb στη φακή του νερού (*Lemna minor*), πεντακάθαρο νερόλευρο (*Wolffia arrhiza*) και στα πράσινα φύκια (*Selenastrum capricornutum*), ο Duester et al. (2011) διαπίστωσε ότι η ημι-μέγιστη αποτελεσματική συγκέντρωση (EC50) του Sb για τα τρία φυτά ήταν χαμηλότερη από εκείνη των Sb(III) και Sb(V). Το EC50 του Sb(V) ήταν υψηλότερο από αυτό του Sb(III).

3.2.4. Τοξικότητα αντιμονίου στον άνθρωπο

Η ρύπανση των εδαφών που οφείλεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις του αντιμονίου μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις όχι μόνο στο περιβάλλον αλλά και στην ανθρώπινη υγεία. Το αντιμόνιο δεν βιοσυσσωρεύεται, επομένως η έκθεση σε αντιμόνιο που προέρχεται από φυσικές πηγές μέσω του φαγητού είναι πολύ μικρή και έτσι υπάρχει περιορισμένη συμμετοχή του στη διατροφική αλυσίδα. Συγκέντρωσή του μπορεί να βρεθεί σε ψάρια και άλλους υδάτινους οργανισμούς αλλά οι μελέτες έχουν δείξει ότι η βιοσυγκέντρωσή του είναι πολύ χαμηλή (Filella, et al., 2002). Επίσης, συγκέντρωση αντιμονίου είναι πιθανό να βρεθεί σε φυσικά μη επεξεργασμένα τρόφιμα όπως τα λαχανικά τα οποία μέσω απορροών των υδάτων μπορεί να έχουν προσλάβει ποσότητα αντιμονίου από τα γειτονικά υδάτινα ή χερσαία συστήματα. Γενικά, έχει αποδειχθεί ότι στα τρόφιμα δεν ξεπερνιέται το επιτρεπτό όριο ημερήσιας πρόσληψης του αντιμονίου. Παρόλα αυτά, όπως αναφέρθηκε και σε παραπάνω ενότητα, το ρύζι αποτελεί μία τροφή όπου μπορεί να αυξήσει κατά πολύ το αβλαβές όριο αντιμονίου στον ανθρώπινο οργανισμό έχοντας ως απόρροια την βλάβη του.

Το αντιμόνιο καθώς και πολλές ενώσεις του είναι τοξικές και η τοξικότητα αυτών εξαρτάται από τη διαλυτότητά του στο νερό και την οξειδωτική του κατάσταση (Elinder and Friberg, 1986). Οι επιπτώσεις της έκθεσης στο αντιμόνιο στην ανθρώπινη υγεία μπορεί να είναι άμεσες ή και έμμεσες. Η δηλητηρίαση, η καρδιοτοξικότητα με αποτέλεσμα το έμφραγμα του μυοκαρδίου, το σύνδρομο Adams-Stokes μπορεί να είναι αποτελέσματα έκθεσης ενός ανθρώπου σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο αντιμόνιο από την επιτρεπτή. Επίσης, δηλητηρίαση με 6 mg του αντιμονίου μετά από 3 μέρες είναι δυνατό να προκαλέσει μέχρι και θάνατο. Η εισπνοή σκόνης αντιμονίου είναι επικίνδυνη, καθώς και η εισπνοή των

αιωρούμενων σωματιδίων αντιμονίου που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, και αν είναι σε μικρή ποσότητα μπορεί να προκαλέσουν ζαλάδα, πονοκεφάλους και κατάθλιψη ενώ σε μεγαλύτερη ποσότητα μπορεί να προκαλέσουν και θάνατο. Παρόλο που το αντιμόνιο είναι γνωστό για την τοξικότητά του, δεν υπάρχουν πολλές μελέτες σχετικά με την κινητικότητα και τα χαρακτηριστικά μεταφοράς του στο περιβάλλον, και κυρίως στα εδάφη.

Όπως αναθεωρήθηκε από το ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), το 2019 η πρόσληψη αντιμονίου στο σώμα μπορεί να κυριαρχείται από την οδό έκθεσης με εισπνοή. Η πρόσληψη από το γαστρεντερικό σωλήνα είναι χαμηλή (<1%) και αυτοπεριορίζεται από τις εμετικές ιδιότητες των ενώσεων αντιμονίου (ATSDR, 2019). Η πρόσληψη αντιμονίου μέσω του δέρματος δεν συμβάλλει σημαντικά στη συστηματική έκθεση. Μόλις απορροφηθεί στο σώμα, το αντιμόνιο και οι ενώσεις του μπορούν να υποστούν μια περιορισμένη αργή αλλαγή και από την κατάσταση Sb(V) να μετατραπούν σε Sb(III) μέσω μη ενζυματικών μηχανισμών (Ferreira et al., 2003). Το Sb(III) μπορεί επίσης να υποστεί μετατροπή σε μεθυλιωμένες μορφές του Sb(V). Αν και η μεθυλίωση του Sb(III) γενικά θεωρείται ως οδός αποτοξίνωσης, η τοξικότητα του μεθυλιωμένου Sb δεν έχει χαρακτηριστεί. Η έκταση της μεθυλίωσης στα φυτά είναι εξαιρετικά μεταβλητή και συμβάλλει στη εισαγωγή Sb στη διατροφή (Ji et al., 2018). Η έκταση της μεθυλίωσης στον αρουραίο φαίνεται να είναι χαμηλή (π.χ. 1-2%) με τις διμεθυλικές μορφές Sb να παρουσιάζουν υψηλή συγγένεια δέσμευσης για την αιμοσφαιρίνη. Κάποιο επίπεδο μεθυλίωσης πιθανότατα εμφανίζεται στους ανθρώπους αφού το Sb(III) είναι ένα καλό υπόστρωμα για την As(III) μεθυλτρανσφεράση (Marapakala et al., 2012). Ωστόσο, η έκταση της μεθυλίωσης Sb(III) στους ανθρώπους δεν έχει προσδιοριστεί. Η απέκκριση των ενώσεων Sb(III) και Sb(V) (που χορηγείται με ένεση) από το σώμα των τρωκτικών μπορεί να παρουσιάσει πολυφασική κινητική με το Sb(III) να αποβάλλεται κατά προτίμηση μέσω της απέκκρισης στα κόπρανα, ενώ η απέκκριση στα ούρα είναι η προτιμώμενη οδός αποβολής για το Sb(V) (ATSDR, 2019). Η απέκκριση του Sb(III) στα κόπρανα στους ανθρώπους δεν έχει χαρακτηριστεί καλά.

Όπως αξιολογήθηκε από τους Gebreyohannes et al. (2018) αντιμονικές ενώσεις έχουν εφαρμοστεί στη θεραπεία παρασιτικών τροπικών ασθενειών όπως η λεισμανίαση. Οι ενώσεις Sb(V) όπως η αντιμονική μεγλουμίνη χορηγούνται μέσω ενδοφλέβιας, ενδομυϊκής ή ενδοπεριτοναϊκής ένεσης για να αντισταθμιστεί η χαμηλή γαστρεντερική πρόσληψη και να αποφευχθεί ο έμετος και οι γαστρεντερικές διαταραχές που σχετίζονται με την από του στόματος λήψη. Η ημερήσια ένεση 20 mg Sb/kg σωματικού βάρους για αρκετές εβδομάδες έχει αποδειχθεί ότι έχει κλινική αποτελεσματικότητα στη θεραπεία της νόσου. Τα επίπεδα αποτελεσματικότητας στη θεραπεία της νόσου είναι υψηλότερα από εκείνα που μπορούν να επιτευχθούν μετά από έκθεση από το στόμα ή με εισπνοή, αλλά και αυτά προσφέρουν μια ευκαιρία παρακολούθησης των πιθανών συστηματικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία στο εξαιρετικά υψηλό άκρο του φάσματος έκθεσης.

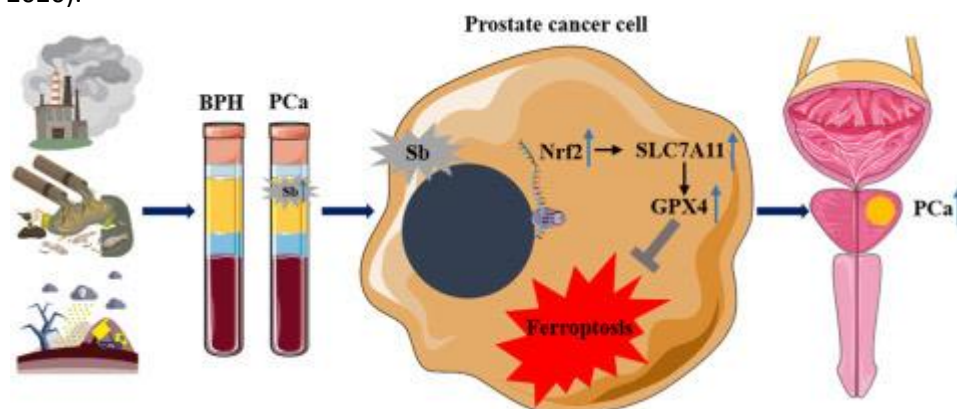
3.2.4.1. Η έκθεση προάγει τον πολλαπλασιασμό του καρκίνου του προστάτη

Το αντιμόνιο είναι ένας τυπικός περιβαλλοντικός ρύπος. Με την ανάπτυξη της εκβιομηχάνισης, το αντιμόνιο χρησιμοποιείται ευρέως στην καθημερινή ζωή και εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα μέσω της τροφικής αλυσίδας, του νερού, της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και άλλων οδών. Ο κίνδυνος έκθεσης στο αντιμόνιο έχει αναδειχθεί ως ένα από τα κύρια προβλήματα υγείας των ανθρώπων. Η τρέχουσα έρευνα για το αντιμόνιο δείχνει ότι το αντιμόνιο έχει κάποια βιολογική τοξικότητα και η έκθεση σε αντιμόνιο μπορεί να είναι ένας από τους παράγοντες κινδύνου για τον καρκίνο της ουροδόχου κύστης, τον καρκίνο του προστάτη (PCa) και άλλους τύπους καρκίνου.

Επιστημονικές έρευνες μας έδειξαν ότι τα επίπεδα αντιμονίου στον ορό ήταν σημαντικά υψηλότερα σε ασθενείς με PCa από ό,τι στην καλοήγη υπερπλασία του προστάτη (BPH) και τα υψηλά επίπεδα αντιμονίου στον ορό συσχετίστηκαν με χειρότερη πρόγνωση στην PCa. Για να διερευνηθεί η πιθανή σχέση μεταξύ της έκθεσης σε αντιμόνιο και της εμφάνισης και ανάπτυξης κλινικής PCa, μετρήθηκαν οι δόσεις αντιμονίου ορού ασθενών με PCa και ασθενείς με BPH ξεχωριστά. Μέσω της ανάλυσης φασματομετρίας μάζας, βρέθηκε ότι η δόση αντιμονίου ορού σε ασθενείς με PCa ήταν σημαντικά υψηλότερη από αυτή σε ασθενείς με BPH ($p < 0,001$). Αυτό το πειραματικό αποτέλεσμα δείχνει ότι οι αυξημένες δόσεις αντιμονίου ορού σε ασθενείς μπορεί να έχουν προαγωγική επίδραση στην ογκογένεση. Ο καρκίνος του προστάτη είναι ο πιο διαδεδομένος τύπος κακοήθειας μεταξύ των ανδρών ηλικίας άνω των 60 ετών και είναι η δεύτερη κύρια αιτία θνησιμότητας που σχετίζεται με τον καρκίνο παγκοσμίως (Sung et al., 2021). Το PCa είναι συνήθως μια βραδέως εξελισσόμενη νόσος, αλλά περίπου το 20% των ασθενών με PCa ταξινομούνται ως υψηλού κινδύνου και αυτή η νόσος μπορεί να εξελιχθεί σε μια δυνητικά θανατηφόρα ασθένεια (Chang et al., 2014). Το 2021, ο PCa ήταν ο πιο κοινός όγκος στους αντρες παγκοσμίως, ακολουθούμενος από τον καρκίνο του πνεύμονα και των βρόγχων και τον καρκίνο του παχέος εντέρου (Qi et al., 2016). Στην Κίνα, το PCa γίνεται ολοένα και πιο διαδεδομένο, με αυξανόμενο ποσοστό νεαρών ασθενών. Αυτό αποτελεί σημαντική απειλή για την υγεία των ανδρών και έχει αναδειχθεί σε σημαντικό πρόβλημα για τη δημόσια υγεία. Ενώ έχουν γίνει πολυάριθμες μελέτες για την αιτιολογία και τη θεραπεία της PCa τα τελευταία χρόνια, παρά την πρόοδο που έχει σημειωθεί, η συγκεκριμένη παθολογία και ο μηχανισμός παρέμβασης είναι ακόμη ασαφείς.

Τα βαρέα μέταλλα συνήθως προκαλούν αρχικά ενδοκυτταρικό οξειδωτικό στρες, το οποίο με τη σειρά του οδηγεί σε βλάβη του DNA, μετάλλαξη, και ακόμη επηρεάζει τη δραστηριότητα ορισμένων βασικών πρωτεϊνών, με αποτέλεσμα μια σειρά κυτταρικών επιδράσεων. Μια ερευνητική ομάδα απέδειξε ότι η έκθεση σε αντιμόνιο μπορεί να προκαλέσει διαφορετικές τάσεις στα επίπεδα έκφρασης mRNA των γονιδίων Nrf2, Cu/Zn SOD, Mn-SOD, CAT και GPX4 (Zou et al., 2022). Ως βαρέο μέταλλοειδές, το αντιμόνιο είναι μη βιοαποδομήσιμο και μπορεί εύκολα να συσσωρευτεί σε βιολογικά συστήματα, αποτελώντας δυνητική απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Ως εκ τούτου, οι κίνδυνοι για την υγεία έχουν κερδίσει σημαντική προσοχή (Guéguen et al., 2012; Levresse et al., 2012). Το τριοξείδιο του αντιμονίου έχει ταξινομηθεί ως καρκινογόνο της ομάδας IIB από τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) (Karagas et al., 2022). Ομοίως, η γερμανική επιτροπή Maximum Artbeispiel Kongentrationen (MAK) κατηγοριοποιεί το αντιμόνιο και τις

ανόργανες ενώσεις του ως καρκινογόνες Τάξης II (Koch et al., 2017). Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι το αντιμόνιο σχετίζεται στενά με την ανάπτυξη καρκίνου του πνεύμονα, του μαστού, του καρκίνου της ουροδόχου κύστης και του καρκίνου του προστάτη (Banti et al., 2020).



Εικόνα 3 : Η συμβολή αντιμονίου στον καρκίνο του προστάτη(www.sciencedirect.com)

3.2.4.2. Εύρεση αντιμονίου στις φιάλες PET

Τα τελευταία 30 χρόνια, το εμφιαλωμένο νερό έχει αποκτήσει δημοτικότητα φτάνοντας σε υψηλές πωλήσεις παγκοσμίως. Το μεγαλύτερο μέρος αυτού του νερού πωλείται σε φιάλες τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET). Πριν από περίπου 15 χρόνια, η παρουσία αντιμονίου στο νερό σε αυτές τις φιάλες PET προκάλεσε ανησυχίες και από τότε δημοσιεύονται τακτικά μελέτες για το θέμα. Αυτή η ανασκόπηση στοχεύει να αξιολογήσει εάν η χρήση καλών αναλυτικών πρακτικών και ο σωστός σχεδιασμός αυτών των μελετών υποστηρίζουν τα αποδεκτά γεγονότα (δηλαδή, το PET είναι η πηγή της παρουσίας αντιμονίου στα εμφιαλωμένα νερά, οι συγκεντρώσεις αντιμονίου είναι συνήθως κάτω από τις ρυθμιζόμενες τιμές, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την έκλυση αντιμονίου). Η λεπτομερής ανάλυση των δημοσιευμένων δεδομένων επιβεβαίωσε αυτά τα γεγονότα, αλλά αποκάλυψε επίσης τη συχνότητα λανθασμένων αναλυτικών πρακτικών και την έλλειψη καλά σχεδιασμένων μελετών. Απαιτείται καλύτερη κατανόηση της δομής του πολυμερούς PET στα μπουκάλια, σε συνδυασμό με στατιστικά ισχυρά πειράματα απελευθέρωσης αντιμονίου, για την πρόοδο στο πεδίο.

Το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές που χρησιμοποιείται ευρέως σε συνθετικές ίνες, μεμβράνες και μπουκάλια. Το PET είναι το πιο δημοφιλές υλικό για τη συσκευασία τροφίμων και ποτών. Περίπου 485 δισεκατομμύρια φιάλες PET παρήχθησαν το 2016 και 583 δισεκατομμύρια το 2021. Το PET είναι το υλικό επιλογής γιατί είναι διαφανές και ανθεκτικό στη θραύση, ελαφρύ και αδιαπέραστο από CO₂. Το PET χρησιμοποιείται για ανθρακούχα αναψυκτικά, μεταλλικό νερό, βρώσιμα έλαια, χυμούς και σάλτσες, φιάλες και διαφανείς συσκευασίες blister. Το PET είναι επίσης

θερμοδιαμορφωμένο για να φτιάχνει δίσκους και κατσαρόλες με υψηλότερη θερμική σταθερότητα που χρησιμοποιούνται για το μαγείρεμα και τη θέρμανση φαγητών σε συμβατικούς φούρνους και φούρνους μικροκυμάτων (Gilbert, 2017). Το αντιμόνιο έχει συσχετιστεί στο κοινό με το εμφιαλωμένο νερό μετά τη δημοσίευση άρθρων από τον Shotyk και τους συνεργάτες του (Shotyk et al., 2006; Shotyk; Krachler, 2007) όπου αυτοί οι συγγραφείς ανέφεραν σημαντικές συγκεντρώσεις αντιμονίου σε εμφιαλωμένα νερά και τα συνέδεσαν στη χρήση αντιμονίου στην παραγωγή φιαλών PET.

Για να εξακριβωθεί εάν οι συγκεντρώσεις αντιμονίου που μετρώνται στα νερά που περιέχονται σε φιάλες PET οφείλονται σε απελευθέρωση από το πολυμερές PET, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε πόσο αντιμόνιο υπήρχε στο νερό πριν από την εμφιάλωση. Μελέτες έδειξαν ότι οι μετρημένες συγκεντρώσεις διαλυμένου αντιμονίου στο νερό του (σε $n = 807$) κυμαίνονταν σε τρεις τάξεις μεγέθους από <2 ng/L (LOD) έως $1,21$ μg/L με διάμεση τιμή 70 ng/L (Salminen et al., 2005). Επιπλέον, μερικές φορές τα φυσικά νερά πηγών έχουν πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις (π.χ. έως 3 μg/L σε νερό πηγής στην οροσειρά Eiblschrofen στην Αυστρία (Millen, 2003)) από τα $2,2$ ng/L των παρθένων υπόγειων υδάτων που χρησιμοποιούνται για συγκρίσεις από τον Shotyk et al. (2006).

Από τα πιο συνηθισμένα πλαστικά, το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) χρησιμοποιείται περισσότερο για την εμφιάλωση νερού λόγω της χημικής και φυσικής του σταθερότητας. Στην πραγματικότητα, η συσκευασία PET παρέχει ένα κατάλληλο φράγμα ενάντια στην υγρασία, το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα, μαζί με καλή διαφάνεια, μειωμένο βάρος και καλή ανακυκλωσιμότητα. Ωστόσο, η κατασκευή PET περιλαμβάνει τη χρήση τριοξειδίου του αντιμονίου (Sb_2O_3) ως καταλύτη, μεταξύ άλλων ουσιών. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις αντιστοιχούν κυρίως στην ποσότητα αντιμονίου που αναφέρεται ότι χρησιμοποιείται ως καταλύτης (Duh, 2002). Το ότι η προέλευση των συγκεντρώσεων αντιμονίου που μετρώνται στα εμφιαλωμένα νερά συνδέεται με την παρουσία αντιμονίου στο υλικό της φιάλης έχει παρατηρηθεί επανειλημμένα συγκρίνοντας την περιεκτικότητα σε αντιμόνιο στο νερό που περιέχεται σε φιάλες PET με νερό σε φιάλες από άλλα υλικά, συνήθως από γυαλί.

Το αντιμόνιο είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται ως κλινική θεραπεία για παρασιτικές λοιμώξεις, ως συνεργιστικό επιβραδυντικό φλόγας και ως καταλύτης στην κατασκευή πλαστικών. Ωστόσο, το αντιμόνιο δεν μπορεί να θεωρηθεί ως μη τοξική ουσία.

Η κατάποση μόνο $0,529$ μg/Kg μπορεί να προκαλέσει ναυτία, διάρροια και έμετο. Μελέτες σε τρωκτικά έχουν δείξει ότι η εμφάνιση όγκων σχετίζεται με την εισπνοή και την έκθεση από το στόμα στο αντιμόνιο. Για το λόγο αυτό, το αντιμόνιο χαρακτηρίζεται ως πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο από τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο. Μελέτες έχουν επίσης επισημάνει αύξηση των επιπέδων λιπιδίων στο αίμα μετά από στοματική έκθεση, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι μεγάλες περιόδους έκθεσης σε μεγάλες ποσότητες της ουσίας μπορεί να αυξήσουν τη χοληστερόλη και να μειώσουν τα επίπεδα σακχάρου στο αίμα.

Όπως και με άλλες ενώσεις που μπορεί να βρεθούν σε φιάλες PET, όπως φορμαλδεΰδη, φθαλικούς εστέρες και ακεταλδεΰδη, το αντιμόνιο θα μπορούσε να μεταφερθεί στο νερό της φιάλης. Για την πρόληψη των κινδύνων για την υγεία, η ισχύουσα νομοθεσία θεσπίζει

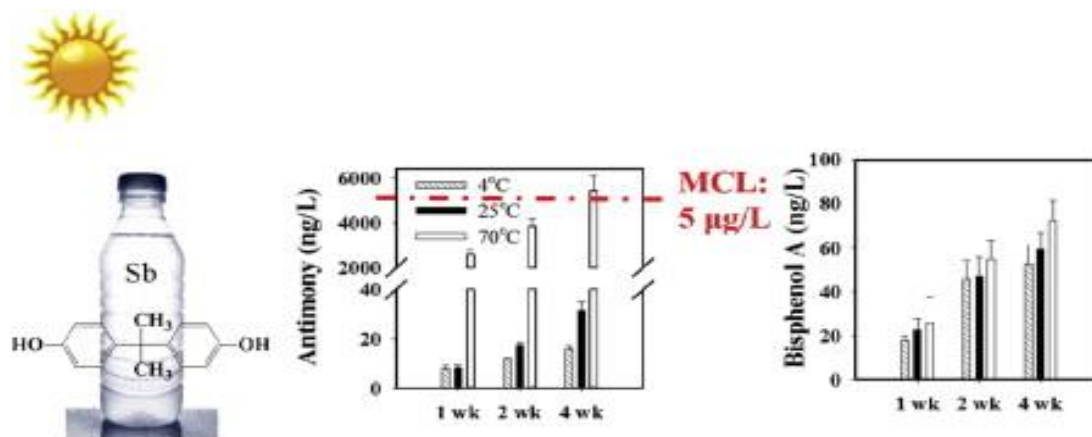
όρια μετανάστευσης για αυτές τις ενώσεις με βάση τις συστάσεις των επιστημονικών επιτροπών εμπειρογνομόνων.

Η ποσότητα αντιμονίου που χρησιμοποιείται στο παρασκεύασμα PET κυμαίνεται από 100 έως 300 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, οπότε μια φιάλη 1 λίτρου μπορεί να περιέχει 3-9 μg αντιμονίου. Αυτό το υψηλό ποσό συνεπάγεται ότι τα όρια που αναφέρονται παραπάνω μπορούν να ξεπεραστούν εάν συμβεί ολική μετανάστευση. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε έρευνα για την αξιολόγηση της μεταφοράς ή της έκπλυσης αυτής της ουσίας από μπουκάλια PET στα ποτά που διατηρούν.

Έχουν γίνει μελέτες σχετικά με την επίδραση παραγόντων όπως ο χρόνος αποθήκευσης, η θερμοκρασία, η έκθεση στο ηλιακό φως, το pH του ποτού στη φιάλη και ο κατασκευαστής PET. Οι μελέτες δείχνουν ότι η έκπλυση αντιμονίου είναι υψηλότερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, π.χ. έκθεση στους 80°C για 48 ώρες αυξάνει τις συγκεντρώσεις αντιμονίου από 0,2 $\mu\text{g}/\text{L}$ σε 7,8 και ακόμη και 9,7 $\mu\text{g}/\text{L}$, οι οποίες είναι πολύ πάνω από τις ποσότητες που θεωρούνται ασφαλείς (5-6 $\mu\text{g}/\text{L}$). Όσον αφορά τον χρόνο αποθήκευσης, η έκπλυση παρατηρήθηκε να αυξάνεται γρήγορα κατά την πρώτη επαφή μεταξύ της φιάλης και του ποτού, αλλά παρέμεινε σταθερή τον υπόλοιπο χρόνο.

Το εύρος του pH ήταν 6-8, το οποίο είναι κοινό για πόσιμο νερό. Αυτός ο παράγοντας δεν επηρεάζει την έκπλυση. Ωστόσο, ο ρυθμός διάλυσης του αντιμονίου σε αφρώδες νερό, το οποίο έχει χαμηλότερο pH (4-5), είναι υψηλότερο από ό,τι στο καθαρό νερό. Σε μια μελέτη σε pH 4, η συγκέντρωση αντιμονίου αυξήθηκε από 0,46 σε 4,61 $\mu\text{g}/\text{L}$. Βρέθηκαν σημαντικές διαφορές όσον αφορά τον κατασκευαστή PET. Για παράδειγμα, μερικές μελέτες σε φιάλες PET διαπίστωσαν ότι, μετά από αποθήκευση για 600 ημέρες στους 70°C, η μεταφορά αντιμονίου ήταν κάτω από 5 $\mu\text{g}/\text{L}$. Ωστόσο, άλλες μελέτες σε διαφορετικά μπουκάλια διαπίστωσαν ότι, σε μία εβδομάδα, τα επίπεδα μεταφοράς 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ θα μπορούσαν να επιτευχθούν όταν τα μπουκάλια αποθηκεύονταν στους 60°C και ότι τα επίπεδα των 18 $\mu\text{g}/\text{L}$ θα μπορούσαν να επιτευχθούν στους 80°C. Επομένως, από όλους τους παράγοντες που αξιολογήθηκαν, αυτοί με τις μεγαλύτερες επιπτώσεις ήταν η ποιότητα του PET και ο χρόνος και η θερμοκρασία αποθήκευσης. Επίπεδα μεταφοράς 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ θα μπορούσαν να επιτευχθούν όταν τα μπουκάλια αποθηκεύτηκαν στους 60°C και ότι τα επίπεδα 18 $\mu\text{g}/\text{L}$ θα μπορούσαν να επιτευχθούν στους 80°C. Επομένως, από όλους τους παράγοντες που αξιολογήθηκαν, αυτοί με τα μεγαλύτερα αποτελέσματα ήταν η ποιότητα PET, ο χρόνος αποθήκευσης και η θερμοκρασία.

Η ευρωπαϊκή νομοθεσία απαιτεί από τους κατασκευαστές φιαλών PET για εμφιάλωση νερού να αποδείξουν ότι περισσότερα από 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ αντιμονίου δεν μεταφέρονται από τη συσκευασία τους στο νερό υπό προβλέψιμες συνθήκες χρήσης και αποθήκευσης. Αυτό το μέτρο έχει σχεδιαστεί για να εγγυηθεί την ασφάλεια των συσκευασιών PET που διατίθενται στην αγορά στην Ευρώπη (Packaging Europe Ltd).



Εικόνα 4: Το αντιμόνιο στο εμφιαλωμένο νερό (<https://pubs.acs.org/doi>)

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ

4.1. Ύπαρξη αντιμονίου στα εδάφη

Οι ανθρωπίνες δραστηριότητες έχουν οδηγήσει σε πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις αντιμονίου σε πολλά εδάφη και, κατά συνέπεια, σε αυξημένη έκθεση βιοτόπων σε αυτό το τοξικό στοιχείο. Εκτός από τις δραστηριότητες εξόρυξης, την καύση απορριμμάτων, την καύση ορυκτών καυσίμων και τις εκπομπές οδικής κυκλοφορίας, αξιοσημείωτη πηγή ρύπανσης του εδάφους από το αντιμόνιο καθίσταται ο πυροβολισμός, καθώς τα πυρομαχικά μολύβδου περιέχουν 2-5% μεταλλικό αντιμόνιο ως σκληρυντικό. Αν και περιορίζεται σε μάλλον μικρές περιοχές στα περισσότερα πεδία βολής, αυτή η πηγή ρύπανσης είναι ένα μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω της αφθονίας του συγκεκριμένου χώρου.

Στην Ελβετία, έως και 25 τόνοι αντιμονίου εισέρχονται στην ατμόσφαιρα κάθε χρόνο πυροβολώντας σε περισσότερα από 2000 σκοπευτήρια. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, οι σφαίρες που περιέχουν αντιμόνιο αντικαθίσταται τώρα από σφαίρες χωρίς αντιμόνιο ως απάντηση στις περιβαλλοντικές ανησυχίες. Τα σκοπευτήρια βρέθηκαν πρόσφατα στο επίκεντρο της δημόσιας ανησυχίας επίσης στη Φινλανδία και τη Νορβηγία, ενώ έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις αντιμονίου σε πεδία βολής πάνω από αρκετές χιλιάδες mg/kg.

Ένας βασικός παράγοντας της κινητικότητας του αντιμονίου στα εδάφη είναι η οξειδοαναγωγική κατάσταση, η οποία σχετίζεται στενά με τον αερισμό του εδάφους και επομένως με το καθεστώς των εδαφικών υδάτων. Πολλά εδάφη υπόκεινται σε μόνιμη ή περιοδική υδάτωση. Σύμφωνα με τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς ισορροπίας, το πεντασθενές αντιμόνιο $Sb(V)$, το οποίο τυπικά υπάρχει ως οξυανιόν $Sb(OH)_6^-$ (αντιμονικό) σε υδατικό διάλυμα, είναι σταθερό σε αεριζόμενα εδάφη, ενώ το τρισθενές αντιμόνιο $Sb(III)$ αναμένεται να κυριαρχεί με τη μορφή του ουδέτερου είδους $Sb(OH)_3$ (αντιμονίτης) υπό αναγωγικές συνθήκες. Η αναγωγή του πεντασθενούς αντιμονίου $Sb(V)$ σε τρισθενές αντιμόνιο $Sb(III)$ στα εδάφη έχει αποδειχθεί ότι συμβαίνει κατά τρόπο που συνδέεται με την οξείδωση του σιδήρου, αλλά αποδείχθηκε επίσης ότι καταλύεται από βακτήρια. Και τα δύο είδη οξειδοαναγωγής αντιμονίου συνδέονται με οξείδια σιδήρου (Fe) και μαγγανίου (Mn) (hydr), τα οποία μπορεί να απελευθερώσουν αντιμόνιο. Ο μετασχηματισμός του πεντασθενούς αντιμονίου $Sb(V)$ σε τρισθενές αντιμόνιο $Sb(III)$ μπορεί, ωστόσο, να αντισταθμίσει αυτό το αποτέλεσμα, επειδή ο αντιμονίτης $Sb(OH)_3$ απορροφάται εκτενέστερα σε υδροξείδια μετάλλων με χαμηλότερο σε σχέση με το $Sb(OH)_6^-$. Τα πειραματικά δεδομένα για τη συμπεριφορά του αντιμονίου υπό μειωτικές συνθήκες είναι εξαιρετικά σπάνια. Δεδομένου ότι το τρισθενές αντιμόνιο $Sb(III)$ είναι γενικά πιο τοξικό από το πεντασθενές αντιμόνιο $Sb(V)$, είναι σημαντικό να κατανοηθεί πώς οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες του εδάφους επηρεάζουν την εξάντληση, την απορρόφηση και την κινητικότητα για ακριβή εκτίμηση του κινδύνου των ρυπασμένων εδαφών από αντιμόνιο.

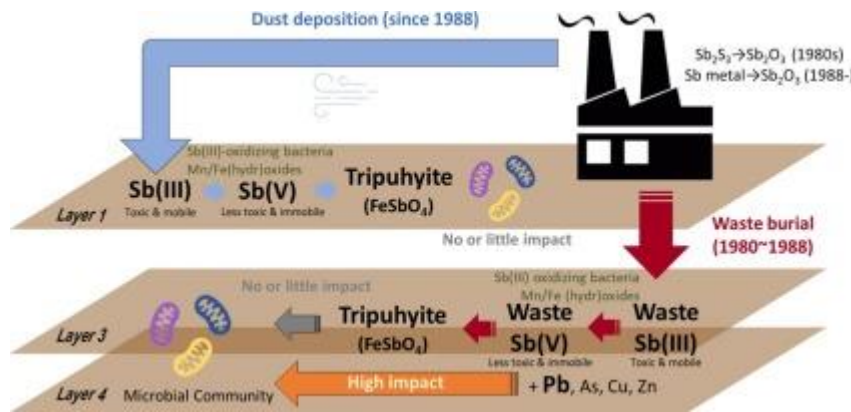
Οι ελάχιστες μελέτες σχετικά με τη συμπεριφορά του αντιμονίου σε εδάφη είναι αντιφατικές και οι μηχανισμοί που διέπουν το είδος και τις συγκεντρώσεις του παρέμειναν σε μεγάλο βαθμό ασαφείς. Το πεντασθενές αντιμόνιο αναγνωρίστηκε ως το κύριο είδος στη στερεά καθώς και στην υγρή φάση ακόμη και σε οξειδοαναγωγική κατάσταση που κανονικά δεν πρέπει να το ευνοεί. Ως εκ τούτου, θεωρήθηκε ότι το πεντασθενές αντιμόνιο $Sb(V)$ είναι ένα πολύ σταθερό είδος. Αντίθετα, η μικροσκοπική φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων Χ κοντά στη δομή (μ-XANES) αποκάλυψε ότι μια σημαντική ποσότητα τρισθενούς αντιμονίου $Sb(III)$ συνδέθηκε με τις άκρες των σωματιδίων του εδάφους επικαλυμμένα με οξείδια σιδήρου Fe (hydr) υπό αναγωγικές συνθήκες. Σε μια άλλη πρόσφατη μελέτη, το 60% του συνολικού αντιμονίου στο διάλυμα βρέθηκε ως τρισθενές αντιμόνιο $Sb(III)$ σε πεδίο βολής, αλλά η εξάντληση στερεάς φάσης αντιμονίου δεν πραγματοποιήθηκε και έτσι οι μηχανισμοί για την παρατηρούμενη δυναμική του αντιμονίου παρέμειναν θεωρητικοί.

4.2. Φάσεις αντιμονίου στα εδάφη

Οι Guo et al. (2014) ερεύνουν τις χημικές και ορυκτές συνθέσεις της σκόνης από υψικάμινους που χρησιμοποιούνται στην τήξη Sb και προσδιόρισαν το Sb_2O_3 και το Sb_2O_5 ως τις κύριες ορυκτές φάσεις που φέρουν Sb, με μεγαλύτερη αφθονία $Sb(III)$ από το $Sb(V)$ ως αποτέλεσμα της διαδικασίας εξάτμισης των οξειδίων, η οποία καίει το θείο από τα ορυκτά του μεταλλεύματος (Sb_2S_3) σε υψηλή θερμοκρασία για να παράγει οξείδιο Sb

(Sb_2O_3). Το Sb στα δείγματα του επιφανειακού εδάφους (layer 1) υπάρχει κυρίως ως Sb(V) (~ 95 %), το οποίο είναι πολύ υψηλότερο ποσοστό από το περιεχόμενο Sb(V) που βρέθηκε χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρόνιο ακτίνων X φάσματα (XPS) από τον Guo et al. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η σκόνη (που περιέχει κυρίως Sb(III)) που δημιουργήθηκε από τις εργασίες του διυλιστηρίου από το 1980 ήταν η κύρια πηγή Sb που βρέθηκε στα επιφανειακά εδάφη κοντά στο διυλιστήριο. Ωστόσο, τα αποτελέσματα XANES δείχνουν ότι το Sb στο έδαφος ήταν παρόν ως Sb(V) υποδεικνύοντας ότι το Sb(III) στη σκόνη οξειδώθηκε σε Sb(V) που είναι γνωστό ότι είναι λιγότερο τοξικό από το Sb(III). Αυτή η οξείδωση μπορεί να συμβεί τόσο με αβιοτικές όσο και με βιοτικές διεργασίες. Το Sb(III) μπορεί να οξειδωθεί σε Sb(V) από οξείδιο του μαγγανίου μέσα σε λίγες ώρες σε τεχνητά εδάφη (Fu et al., 2018). Τόσο τα φυσικά όσο και τα συνθετικά οξυδροξείδια του σιδήρου μπορούν επίσης να παίξουν ρόλο στις διαδικασίες οξείδωσης Sb(III) (Belzile et al., 2001). Μια πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι το Sb(III) μπορεί να οξειδωθεί σε γαιθίτη παρουσία φωτός (Fan et al., 2014). Επιπλέον, μια εμπλουτισμένη μικροβιακή καλλιέργεια εδάφους από την ίδια τοποθεσία με την περιοχή μελέτης (κοντά στο διυλιστήριο) έδειξε οξείδωση Sb(III) εντός αρκετών ημερών (Nguyen et al., 2017). Τα εδάφη κοντά στο διυλιστήριο περιείχαν πιθανά οξειδωτικά βακτήρια Sb(III) και μπορεί επίσης να περιείχαν διάφορα οξείδια. Αυτό υποδηλώνει ότι τόσο οι βιοτικές όσο και οι αβιοτικές καιρικές συνθήκες στο έδαφος ενδέχεται να οξειδώσουν γρήγορα το Sb(III) που υπάρχει στις εκπομπές/απόβλητα του διυλιστηρίου σε Sb(V).

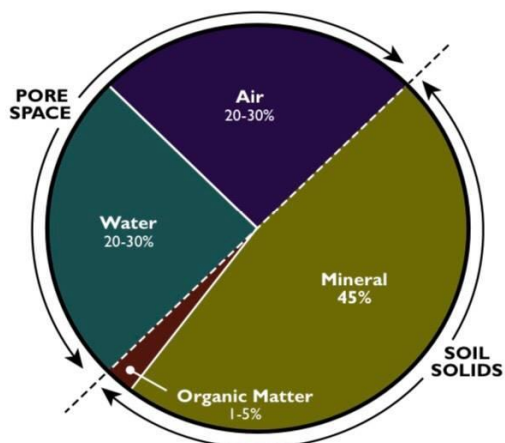
Τα αποτελέσματα του EXAFS έδειξαν ότι το Sb(V) ήταν παρόν ως FeSbO_4 (τριπouxίτης) στα δείγματα εδάφους. Ο τριπouxίτης είναι ένα ορυκτό σιδήρου-αντιμονίου με εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα (μερικά $\mu\text{g/L}$) (Multani et al., 2016). Οι Leverett et al. πρότειναν ότι ο τριπouxίτης μπορεί να είναι ένας από τις απόλυτες ορυκτολογικές καταβόθρες για το Sb σε οξειδωτικά περιβάλλοντα (Leverett et al., 2012). Τα αποτελέσματα διαδοχικής εκχύλισης Tessier αποκάλυψαν επίσης ότι το μεγαλύτερο μέρος του Sb στα δείγματα εδάφους υπήρχε στο υπολειπόμενο κλάσμα, το οποίο είναι η πιο σταθερή δεξαμενή Sb. Αρκετές μελέτες βρήκαν τριπouxίτη κοντά σε διυλιστήρια Sb και σε απορρίμματα ορυχείων (Courtin-Nomade et al., 2012, Majzlan et al., 2011, Klimko et al., 2011, Mitsunobu et al., 2011). Ο τριπouxίτης μπορεί να σχηματιστεί υπό οξειδωτικές συνθήκες με την ενσωμάτωση του Sb(V) στο πλέγμα του γαιθίτη (Leverett et al., 2012). Η παρουσία του τριπouxίτη σε ρυπασμένα ιζήματα μπορεί να είχε αγνοηθεί στο παρελθόν λόγω της ομοιότητας στις φυσικές του ιδιότητες (χρώμα και συνήθεια) σε γαιθίτη ή λεπτόκοκκο αιματίτη (Leverett et al., 2012). Οι Michael Bolanz et al. βρήκαν μετασχηματισμό του φερριϋδρίτη σε τριπouxίτη υπό συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης Sb(6 mM) και χαμηλού pH (~4) ως αποτέλεσμα υποκατάστασης του Fe(III) (τρισθενούς σιδήρου) από το Sb(V) (Michael Bolanz et al., 2013). Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι υπάρχει ένας αριθμός διεργασιών που μπορεί να οδηγήσουν σε σχηματισμό τριπouxιτών σε φυσικά περιβάλλοντα.



Εικόνα 5: Μορφές αντιμονίου στο έδαφος(<https://www.sciencedirect.com/science>)

4.3. Χημικές ιδιότητες των εδαφών

Το έδαφος αποτελείται από μέταλλα, οργανική ουσία του εδάφους (SOM), νερό και αέρα. Η σύνθεση και η αναλογία αυτών των συστατικών επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές αλλά και χημικές ιδιότητες του εδάφους, συμπεριλαμβανομένης της υφής, της δομής και του πορώδους, το κλάσμα του χώρου των πόρων σε ένα έδαφος, το pH του εδάφους και άλλα. Με τη σειρά τους, αυτές οι ιδιότητες επηρεάζουν την κίνηση του αέρα και του νερού στο έδαφος, και επομένως την ικανότητα του εδάφους να <<λειτουργεί>>.



Εικόνα 6: Σύσταση εδαφών(<https://ocw.mit.edu/courses/1-74>)

Ορισμένα θρεπτικά συστατικά και μέταλλα των φυτών υπάρχουν ως θετικά φορτισμένα ιόντα ή κατιόντα στο περιβάλλον του εδάφους. Μεταξύ των πιο συνηθισμένων κατιόντων που βρίσκονται στα εδάφη είναι το υδρογόνο (H^+), το αλουμίνιο (Al^{3+}), το ασβέστιο (Ca^{2+}), το μαγνήσιο (Mg^{2+}) και το κάλιο (K^+). Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα υπάρχουν επίσης ως κατιόντα στο περιβάλλον του εδάφους. Τα σωματίδια αργίλου και οργανικής ύλης είναι κυρίως αρνητικά φορτισμένα (ανιόντα) και έχουν την ικανότητα να κρατούν τα κατιόντα από το να «ξεπλυθούν» ή να απομακρυνθούν. Τα προσροφημένα κατιόντα υπόκεινται σε αντικατάσταση από άλλα κατιόντα σε μια γρήγορη, αναστρέψιμη διαδικασία την ανταλλαγή κατιόντων.

Τα κατιόντα που φεύγουν από τις θέσεις ανταλλαγής εισέρχονται στο εδαφικό διάλυμα, όπου μπορούν να απορροφηθούν από τα φυτά, να αντιδράσουν με άλλα συστατικά του εδάφους ή να μεταφερθούν με νερό αποστράγγισης.

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) ενός εδάφους είναι μια μέτρηση του μεγέθους του αρνητικού φορτίου ανά μονάδα βάρους του εδάφους ή της ποσότητας κατιόντων που μπορεί να κρατήσει ένα συγκεκριμένο δείγμα εδάφους σε ανταλλάξιμη μορφή. Όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε άργιλο και οργανική ύλη, τόσο μεγαλύτερη πρέπει να είναι η CEC, αν και διαφορετικοί τύποι ορυκτών αργίλου και οργανικής ύλης μπορεί να διαφέρουν στη CEC.

Η ανταλλαγή κατιόντων είναι ένας σημαντικός μηχανισμός στα εδάφη για τη διατήρηση και τον εφοδιασμό των θρεπτικών συστατικών των φυτών και την προσρόφηση μολυσματικών ουσιών. Παίζει σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία λυμάτων στα εδάφη. Τα αμμώδη εδάφη με χαμηλή CEC είναι γενικά ακατάλληλα για σηπτικά συστήματα αφού έχουν μικρή απορροφητική ικανότητα και υπάρχει δυνατότητα για υπόγεια ύδατα.

Εξ ορισμού, το pH είναι ένα μέτρο της συγκέντρωσης του ενεργού ιόντος υδρογόνου (H^+). Είναι ένδειξη της οξύτητας ή της αλκαλικότητας ενός εδάφους. Η κλίμακα pH κυμαίνεται από 0 έως 14, με τιμές κάτω από 7,0 όξινης και τιμές πάνω από 7,0 αλκαλικές. Μια τιμή pH 7 θεωρείται ουδέτερη, όπου H^+ και OH^- είναι ίσα, και τα δύο σε συγκέντρωση 10^{-7} moles/λίτρο. Ένα pH 4,0 είναι δέκα φορές πιο όξινο από ένα pH 5,0. Η πιο σημαντική επίδραση του pH στο έδαφος είναι στη διαλυτότητα των ιόντων, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει την ανάπτυξη των μικροβίων και των φυτών. Ένα εύρος pH από 6,0 έως 6,8 είναι ιδανικό για τις περισσότερες καλλιέργειες επειδή συμπίπτει με τη βέλτιστη διαλυτότητα των πιο σημαντικών θρεπτικών συστατικών των φυτών. Ορισμένα δευτερεύοντα στοιχεία (π.χ. σίδηρος) και τα περισσότερα βαρέα μέταλλα είναι πιο διαλυτά σε χαμηλότερο pH. Αυτό καθιστά τη διαχείριση του pH σημαντική για τον έλεγχο της κίνησης βαρέων μετάλλων (και πιθανής ρύπανσης των υπόγειων υδάτων) στο έδαφος.

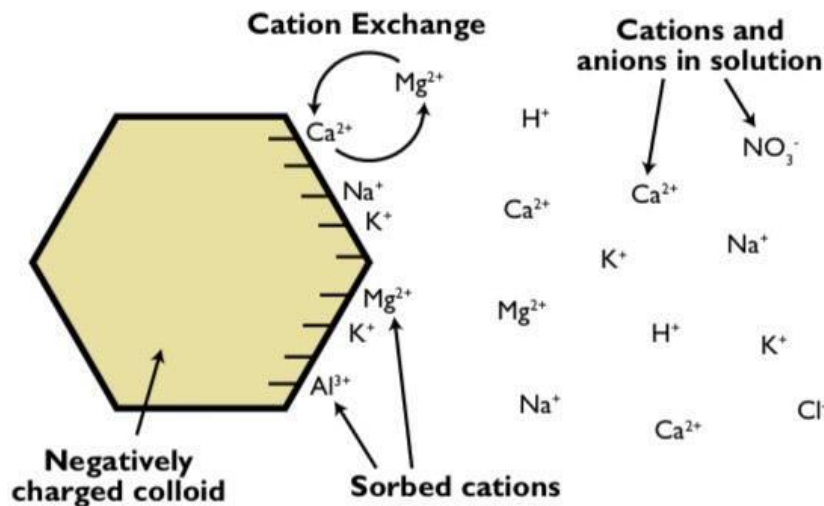
Οι περισσότερες χημικές αλληλεπιδράσεις στο έδαφος συμβαίνουν σε κolloειδείς επιφάνειες λόγω των φορτισμένων επιφανειών τους. Λόγω της χημικής τους σύνθεσης και της μεγάλης επιφάνειάς τους, τα κolloειδή έχουν φορτισμένες επιφάνειες που είναι σε

θέση να απορροφήσουν ή να προσελκύσουν ιόντα (φορτισμένα σωματίδια) μέσα στο διάλυμα του εδάφους. Ανάλογα με το φορτίο, το μέγεθος και τη συγκέντρωση των ιόντων στο έδαφος, μπορεί να απορροφηθούν ιόντα και να συγκρατηθούν στην επιφάνεια του κολλοειδούς ή να ανταλλαχθούν με άλλα ιόντα και να απελευθερωθεί στο διάλυμα του εδάφους. Η ικανότητα του εδάφους να απορροφά και να ανταλλάσσει ιόντα είναι η ικανότητα ανταλλαγής του. Αν και θετικά και αρνητικά φορτία υπάρχουν σε κολλοειδείς επιφάνειες, τα εδάφη κυριαρχούνται από αρνητικά φορτία και έχουν συνολικό (καθαρό) αρνητικό φορτίο. Επομένως, περισσότερα κατιόντα (θετικά ιόντα) προσελκύονται στις περιοχές ανταλλαγής παρά ανιόντα (αρνητικά ιόντα) και τα εδάφη τείνουν να έχουν μεγαλύτερες ικανότητες ανταλλαγής κατιόντων (CEC) από τις ικανότητες ανταλλαγής ανιόντων (AEC). Τα εδάφη με λεπτή υφή έχουν συνήθως μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής από τα χοντρά εδάφη λόγω μεγαλύτερου ποσοστού κολλοειδών.

Όπως προαναφέρθηκε, το pH του εδάφους αναφέρεται στην οξύτητα ή την αλκαλικότητα του εδάφους και είναι το μέτρο των ιόντων υδρογόνου (H^+) στο έδαφος. Υψηλή ποσότητα H^+ αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή pH και αντίστροφα. Το pH του εδάφους μπορεί να επηρεάσει το CEC και το AEC μεταβάλλοντας το επιφανειακό φορτίο των κολλοειδών. Μια υψηλότερη συγκέντρωση H^+ (χαμηλότερο pH) εξουδετερώνει το αρνητικό φορτίο στα κολλοειδή, έτσι μειώνεται η CEC και αυξάνεται η AEC. Το αντίθετο συμβαίνει όταν το pH αυξάνεται.

Σε όξινα εδάφη, το υδρογόνο και το αλουμίνιο είναι τα κυρίαρχα ανταλλάξιμα κατιόντα. Το τελευταίο είναι διαλυτό υπό όξινες συνθήκες και η αντιδραστικότητα του με νερό (υδρόλυση) παράγει ιόντα υδρογόνου. Το ασβέστιο και το μαγνήσιο είναι βασικά κατιόντα. Καθώς αυξάνονται οι ποσότητες τους, η σχετική ποσότητα όξινων κατιόντων θα μειώνεται.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το pH του εδάφους περιλαμβάνουν το μητρικό υλικό, τη βλάστηση και το κλίμα. Ορισμένα πετρώματα και ιζήματα παράγουν εδάφη που είναι πιο όξινα από άλλα: ο ψαμμίτης πλούσιος σε χαλαζία είναι όξινος. ο ασβεστόλιθος είναι αλκαλικός. Ορισμένοι τύποι βλάστησης, ιδιαίτερα τα κωνοφόρα, παράγουν οργανικά οξέα, τα οποία μπορούν να συμβάλουν σε χαμηλότερες τιμές pH του εδάφους. Σε υγρές περιοχές όπως οι ανατολικές ΗΠΑ, τα εδάφη τείνουν να γίνουν πιο όξινα με την πάροδο του χρόνου, επειδή η βροχόπτωση ξεπλένει τα βασικά κατιόντα και τα αντικαθιστά με υδρογόνο. Η προσθήκη ορισμένων λιπασμάτων στο έδαφος μπορεί επίσης να παράγει ιόντα υδρογόνου. Η απαίτηση σε ασβέστη, ή η ποσότητα υλικού ασβέστη που απαιτείται για την αύξηση του pH του εδάφους σε ένα ορισμένο επίπεδο, αυξάνεται με το CEC. Για να μειωθεί το pH του εδάφους, μπορεί να προστεθεί θείο, το οποίο παράγει θειικό οξύ (Brady, N.C. 1990, "The Nature and Properties of Soils", Macmillan Publishing Company, NY).



Εικόνα 7: Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων(<https://www.sciencedirect.com/science>)

4.4. Κινητοποίηση και μεταφορά του αντιμονίου στα εδάφη

Το αντιμόνιο είναι ένα δυνητικά τοξικό στοιχείο (PTE), που θεωρείται ως ρύπος προτεραιότητας από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών και την Ευρωπαϊκή Ένωση (CEC, 1998, U.S. EPA, 2009). Η συγκέντρωση αντιμονίου στο περιβάλλον σχετίζεται τόσο με φυσικά φαινόμενα, όπως οι καιρικές συνθήκες, η βιολογική δραστηριότητα ή η ηφαιστειακή δραστηριότητα και οι ανθρωπογενείς εισροές (He et al., 2019). Τα τελευταία χρόνια, οι συγκεντρώσεις Sb στο περιβάλλον έχουν αυξηθεί σημαντικά ως αποτέλεσμα εργασιών εξόρυξης και τήξης, αποτεφρωτήρες απορριμμάτων, καύση άνθρακα και πετρελαίου, χρησιμοποιημένα πυρομαχικά, βιομηχανίες τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου, εργοστάσια μπαταριών και χρήση φαρμακευτικών προϊόντων και φυτοφαρμάκων (π.χ. Okkenhaug et al., 2016). Σε αυτό το πλαίσιο, η γνώση της κινητικότητας του Sb, της πιθανής βιοδιαθεσιμότητας και της βιοπροσβασιμότητας στο έδαφος είναι πρωταρχικής σημασίας για την αξιολόγηση του οικολογικού κινδύνου και των πιθανών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία (Diquattro et al., 2020, Fu et al., 2016, Hammel et al., 2000). Η κινητικότητα, η βιοδιαθεσιμότητα και η βιοπροσβασιμότητα του αντιμονίου στο έδαφος εξαρτώνται από την ειδογένειά του καθώς και από το pH, τις συνθήκες οξειδοαναγωγής, την ποσότητα και τον τύπο των κολλοειδών που υπάρχουν και τους μικροβιακούς πληθυσμούς (Luo et al., 2014, Wilson et al., 2010).

Η κινητικότητα του αντιμονίου στα εδάφη μειώνεται από τους ίδιους γενικούς μηχανισμούς συγκράτησης, οι οποίοι επίσης παράγουν άλλες διαλυμένες ουσίες, όπως η προσρόφηση, η

καθίζηση και η ακινητοποίηση από φυτά. Ενώ η προσρόφηση είναι η συσσώρευση μιας ουσίας σε μια μονή στρώση ιόντων ή μορίων στη διεπαφή μεταξύ στερεού και υγρού, η καθίζηση είναι η διαδικασία με την οποία μια ουσία σχηματίζει μια στερεή φάση σε τρεις διαστάσεις (Sparks, 2005). Στην πραγματικότητα, υπάρχει μια συνεχής μετάβαση μεταξύ των δύο διαδικασιών. Εάν ένα ιόν ενός είδους ισομορφικά υποκαθιστά το αυτό ενός άλλου είδους ιόντων σε ίζημα, αυτό αναφέρεται ως συν-καταβύθιση (Sposito, 1984). Ενώ το αντιμόνιο μπορεί επίσης να ακινητοποιηθεί με την πρόσληψή του στις ρίζες των φυτών και στους βλαστούς, τα διαθέσιμα στοιχεία υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση και η κατακρήμνιση συνήθως αποτελούν τον κύριο μηχανισμό συγκράτησης του αντιμονίου στα εδάφη. Δεδομένου ότι το αντιμόνιο εμφανίζεται κυρίως ως οξυανιόν σε διαλύματα με διαφορετικά pH στο έδαφος, συχνά υποτίθεται ότι είναι αρκετά κινητά σε εδάφη και ιζήματα. Η πραγματικότητα, ωστόσο, είναι πολύ πιο περίπλοκη. Η κινητικότητα του αντιμονίου στο έδαφος εξαρτάται από την αλληλεπίδραση όλων των φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που παίρνουν μέρος.

Οι διαλυμένες συγκεντρώσεις του μπορεί να είναι υψηλές σε έντονα ρυπασμένα εδάφη, αλλά τυπικά αντιπροσωπεύουν μόνο ένα μικρό ποσοστό των συνολικών συγκεντρώσεων του αντιμονίου στα εδάφη (Wilson et al., 2010). Το να γνωρίζουμε σε ποια μορφή φτάνει το αντιμόνιο στο έδαφος είναι το πρώτο βήμα για την κατανόηση της μετέπειτα μοίρας του. Ένας από τους κύριους παράγοντες που καθορίζουν την μοίρα του αντιμονίου είναι παρουσία οξειδίων Fe, Mn και Al(hydr). Λόγω της πανταχού εμφάνισής τους σε συνδυασμό με την υψηλή ικανότητα απορρόφησης αντιμονίου που διαθέτουν, τα Fe(hydr) οξείδια μπορούν να περιορίσουν αποτελεσματικά τη μετατόπιση του αντιμονίου στα εδάφη. Αυτό το γεγονός παρέχει μια πιθανή εξήγηση για παλαιότερες παρατηρήσεις σε περιοχές εξόρυξης σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδια του F (hydr) και χαμηλές τιμές pH, όπου βρέθηκαν υψηλά επίπεδα αντιμονίου, να περιορίζονται σε άμεση γειτνίαση με τη πηγή ρύπανσης, υποδεικνύοντας πολύ χαμηλή κινητικότητα (Ashley et al., 2003, Wilson et al., 2004). Ο σίδηρος (Fe) μπορεί επίσης να περιορίσει τη διαλυτότητα του αντιμονίου με το σχηματισμό ορυκτών από αντιμόνιο που φέρουν Fe.

Δραστικές αλλαγές στην κινητικότητα του αντιμονίου στο έδαφος αναμένεται να συμβούν με παραλλαγές στο δυναμικό οξειδοαναγωγής. Η αναγωγική διάλυση των Mn και των Fe(hydr) οξειδίων θα συσχετίζονταν με την απελευθέρωση του αντιμονίου. Το απελευθερωμένο αντιμόνιο μπορεί στη συνέχεια να δεσμεύεται από άλλες γεωχημικές αντιδράσεις, όπως η καθίζηση ή η προσρόφηση σε διάφορες φάσεις, ή να μεταφέρεται μακριά με διάχυση και μεταφορά. Η διατήρηση και επομένως η κινητικότητα μπορεί επίσης να επηρεαστεί ουσιαστικά με τη μετάβαση από αερόβιες σε αναερόβιες συνθήκες και με την μετατροπή του πεντασθενούς αντιμονίου Sb(V) σε τρισθενές αντιμόνιο Sb(III). Το γεγονός ότι το τρισθενές αντιμόνιο, γενικά, παρουσιάζει ισχυρότερη ομοιότητα στα υδροξείδια μετάλλων από το πεντασθενές αντιμόνιο, συγκεκριμένα σε υψηλότερες τιμές pH, αντισταθμίζει τη δράση διαλυτοποίησης των αναγωγικών Fe και Mn(hydr) οξειδίων.

4.5. Απόβλητα σε περιοχές εξόρυξης αντιμονίου: Πηγή και κίνδυνοι

Οι περιοχές εξόρυξης αντιμονίου παράγουν μεγάλη ποσότητα λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα, τα οποία αποτελούν απειλή για την υγεία των οργανισμών της χλωρίδας και της πανίδας και διαταράσσουν την οικολογική ισορροπία. Με την ανασκόπηση του σχηματισμού, των κινδύνων και των μεθόδων επεξεργασίας των λυμάτων σε περιοχές εξόρυξης αντιμονίου, αναλύθηκαν οι κύριες πηγές και οι οδοί των ιόντων βαρέων μετάλλων. Διεξήχθη λεπτομερής συζήτηση για τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα πολλών τεχνολογιών θεραπείας και αξιολογήθηκε η καταλληλότητα των διαφορετικών μεθόδων, μαζί με τις μελλοντικές προοπτικές. Διαπιστώθηκε ότι τα λύματα προέρχονται κυρίως από την εξόρυξη, τη τήξη και τις γύρω βιομηχανικές δραστηριότητες στην περιοχή εξόρυξης. Τα ζώα είναι πιο επιρρεπείς στη μετανάστευση βαρέων μετάλλων και ενέχουν μεγαλύτερους κινδύνους σε σύγκριση με τα φυτά. Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων, οι μέθοδοι προσρόφησης και εξουδετέρωσης-καταβύθισης είναι πιο οικονομικά βιώσιμες για εφαρμογή σε περιοχές εξόρυξης. Ωστόσο, εξακολουθούν να αποτυγχάνουν να πληρούν τις απαιτήσεις για αποτελεσματική επεξεργασία σε αναερόβια περιβάλλοντα. Με την εφαρμογή της αρχής των συμπληρωματικών πλεονεκτημάτων και τη βελτιστοποίηση των κοινώς χρησιμοποιούμενων αντιδραστήρων, προτάθηκε ένας νέος σύνθετος προσροφητής βασισμένος στην ιδέα της προσρόφησης με κεντρική διάτρητη στρώση. Αυτό το σύνθετο προσροφητικό επιτρέπει τη διαδοχική απομάκρυνση των ρύπων από τα λύματα σε περιοχές εξόρυξης αντιμονίου και διεξήχθησαν εις βάθος έρευνες στους μηχανισμούς προσρόφησης.

Οι μεταβαλλόμενοι περιβαλλοντικοί παράγοντες και οι συνθήκες οξειδοαναγωγής μπορούν να αλλάξουν τη χημική ειδοποίηση του αντιμονίου και να επηρεάσουν τη μετανάστευση και τον μετασχηματισμό του στα περιβαλλοντικά μέσα. Παρόμοια με πολλά στοιχεία, τα διαφορετικά χημικά είδη καθορίζουν την τοξικότητα του αντιμονίου, με το Sb(III) να είναι σημαντικά πιο τοξικό από το Sb(V). Οι περιοχές ορυχείων αντιμονίου αναφέρονται σε περιοχές με ευνοϊκές γεωλογικές συνθήκες για εξόρυξη μεταλλευμάτων αντιμονίου. Τα μεταλλεύματα αντιμονίου υπάρχουν κυρίως σε δύο μορφές: σουλφίδια και οξείδια. Η κατανομή τους σχετίζεται στενά με γεωλογικές δομές, που βρίσκονται συχνά σε περιοχές με ενεργές τεκτονικές δραστηριότητες όπως σεισμικές ζώνες, ζώνες ρηγμάτων και ηφαιστειακές ζώνες (Chen et al., 2023a, Chen et al., 2023b). Ερευνητές διεξήγαγαν λεπτομερείς μελέτες για τα χαρακτηριστικά του ισότοπου Sb και βρήκαν ότι σε υδάτινα σώματα γύρω από ορυχεία κασσίτερου, υπάρχει συχνά σημαντική παρουσία αιωρούμενων στερεών όπως χώμα, θραύσματα μεταλλεύματος και αιωρούμενα σωματίδια Fe/Mn. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της θολότητας, επηρεάζοντας τη διαφάνεια του νερού και τις συνθήκες φωτός (Wen et al., 2023). Στις περιοχές εξόρυξης Sb, υψηλότερες συγκεντρώσεις Sb(V) βρίσκονται σε φυσικά υδάτινα περιβάλλοντα σε σύγκριση με το Sb(III). Στην περιοχή pH από 1,0 έως 14,0, το Sb(OH)₆⁻ είναι η κυρίαρχη μορφή του Sb(V), ενώ στις χαμηλότερες τιμές pH κάτω από 1, το Sb(V) υπάρχει κυρίως ως SbO₂⁺. Σε δείγματα αποστράγγισης από κινεζικά ορυχεία κασσίτερου και αντιμονίου, έχει παρατηρηθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος του Sb(V) υπάρχει με τη μορφή Sb(OH)₆⁻, μαζί με άλλα διαλυμένα μεταλλικά άλατα (Bolan et al., 2022,

Long et al. al., 2020). Αυτά τα άλατα μπορούν να διαλυθούν στο νερό, σχηματίζοντας διαλύματα που επηρεάζουν άμεσα την αλατότητα του νερού και την ισορροπία ιόντων. Η υψηλή αλατότητα στα υδατικά συστήματα μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών. Οι διεργασίες εξόρυξης και τήξης μεταλλευμάτων αντιμονίου δημιουργούν σημαντική ποσότητα λυμάτων που περιέχουν αντιμόνιο.

Σε συνδυασμό με το αντιμόνιο, μπορούν επίσης να παραχθούν και άλλα βαρέα μέταλλα όπως Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn και Se, που ορίζονται ως ρύποι προτεραιότητας από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (EPA). Αυτά τα βαρέα μέταλλα μπορούν να μεταναστεύσουν στο περιβάλλον μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, των επιφανειακών υδάτων και των υπόγειων υδάτων, μεταξύ άλλων οδών. Μέσω της παρατεταμένης συσσώρευσης, μπορούν να ασκήσουν ανασταλτικές επιδράσεις στις ζωτικές δραστηριότητες των φυτών και των μικροοργανισμών, να συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα και να διαταράξουν το περιβάλλον.

Τα βαρέα μέταλλα είναι μια κατηγορία περιβαλλοντικών ρύπων στο νερό που είναι δύσκολο να αποικοδομηθούν, να συγκαλυφθούν, και δύσκολο να εξαλειφθούν. Αυτά τα υδατικά συστήματα, που είναι ρυπασμένα από βαρέα μέταλλα, παρουσιάζουν διάφορους βαθμούς κινδύνου, δρουν ως εντοπισμένες και διάχυτες επιδράσεις ρύπανσης με βιολογική συσσώρευση και χωρίς ανθρωπογενή έλεγχο. Η υπάρχουσα έρευνα έχει επικεντρωθεί κυρίως σε λίμνες, λεκάνες απορροής και λιμάνια, με περιορισμένες μελέτες που έχουν διεξαχθεί από την οπτική γωνία των υδάτινων περιβαλλόντων σε περιοχές εξόρυξης (Xie and Ren, 2022). Μια ολοκληρωμένη ανασκόπηση και ανάλυση των θεμάτων που αφορούν τα ρυπασμένα με αντιμόνιο λύματα σε περιοχές ορυχείων αντιμονίου μπορεί να συμβάλει στη βαθύτερη κατανόηση του προβλήματος. Μπορεί επίσης να τονώσει την καινοτομία και την ανάπτυξη τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων, βελτιώνοντας την αποδοτικότητα και την αποτελεσματικότητα της αποκατάστασης των λυμάτων.

Η κύρια πηγή λυμάτων βαρέων μετάλλων με σύμπλοκο αντιμόνιο στις περιοχές εξόρυξης αντιμονίου είναι από δραστηριότητες εξόρυξης και τήξης εντός των περιοχών εξόρυξης, καθώς και απόρριψης λυμάτων από ανθρώπινες δραστηριότητες στις γύρω περιοχές. Μέσω διεργασιών όπως η σύνθλιψη μεταλλεύματος, η επίπλευση και η τήξη, τα βαρέα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του αντιμονίου, απελευθερώνονται στα λύματα από φυσικά μεταλλεύματα που περιέχουν αντιμόνιο. Επιπλέον, χημικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες εξόρυξης για τη βελτίωση της απόδοσης ανάκτησης και αξιοποίησης μεταλλεύματος, γεγονός που συμβάλλει επίσης στη σύνθετη ρύπανση των βαρέων μετάλλων στα λύματα, καθιστώντας τα απειλή για τα γύρω οικοσυστήματα και τους υδάτινους πόρους.

Η αποστράγγιση ορυχείων αναφέρεται στα λύματα που απορρίπτονται κατά τη διαδικασία εξόρυξης λόγω διείσδυσης, συσσώρευσης και άλλων λόγων από υπόγειες και επιφανειακές πηγές νερού όπως ορυχεία, περιοχές εξόρυξης και εξορυκτικές τοποθεσίες. Αυτά τα λύματα περιέχουν συνήθως υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών, διαλυμένων αλάτων, ιόντων βαρέων μετάλλων και άλλων ουσιών. Τα λύματα του μεταλλεύματος και της τήξης απορρίπτονται στο περιβάλλον χωρίς κατάλληλο έλεγχο. Ως αποτέλεσμα, η περιοχή αντιμετωπίζει μια άνευ προηγουμένου περιβαλλοντική κρίση που σχετίζεται με το

αντιμόνιο (He, 2007). Κατά την εξόρυξη αντιμονίου, δημιουργούνται διάφορα ορυκτά και υπολείμματα ορυχείων, όπως στιβνίτης, μαγνητικός πυρίτης, φαλερίτης, χαλαζίας και ασβεστίτης. Παρουσία διαφορετικών ανόργανων και οργανικών ουσιών, σχηματίζονται σύμπλοκα είδη αντιμονίου, συμπεριλαμβανομένων θειούχου αντιμονίου, χλωριούχου αντιμονίου, τρυγικού αντιμονίου καλίου, ενώσεων αλκυλ αντιμονίου, γλυκολικού αντιμονίου, οξικού αντιμονίου και φυσικών οργανικών ενώσεων. Εάν δεν εφαρμοστούν αποτελεσματικά προληπτικά μέτρα, αυτές οι ουσίες μπορούν να εισέλθουν στα υδάτινα σώματα μέσω καιρικών συνθηκών, ανθρώπινων δραστηριοτήτων και άλλων διεργασιών (Gan et al., 2023, Wen et al., 2023).

Οι χημικές βιομηχανίες, οι βιομηχανίες παραγωγής ηλεκτρονικών, οι φαρμακευτικές βιομηχανίες και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες κοντά σε περιοχές εξόρυξης αντιμονίου ενδέχεται να χρησιμοποιούν ουσίες που περιέχουν αντιμόνιο και άλλα βαρέα μέταλλα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα ένωσης αντιμονίου, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να ρυπάνουν το περιβάλλον και τα οικοσυστήματα. Βιομηχανίες όπως η επεξεργασία και κατασκευή μετάλλων, η ηλεκτρονική και η ηλεκτρική κατασκευή, η κλωστοϋφαντουργία, το χαρτί και οι βιομηχανίες εκτύπωσης περιλαμβάνουν τη χρήση διαφόρων μεταλλικών στοιχείων όπως αντιμόνιο, μόλυβδος, ψευδάργυρος και χαλκός. Τα βιομηχανικά λύματα αποτελούν πηγή διαφόρων ρύπων που είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Αυτοί οι ρύποι περιλαμβάνουν χρωμικά, φωσφορικά, χλωρίδια, βαρέα μέταλλα και φορμαλδεΰδη (Ghosh et al., 2022, Yadav et al., 2019). Επιπλέον, στα οικιακά λύματα, υπάρχουν ρύποι όπως χλωρίδια, θειικά και διττανθρακικά (Santhana Raj et al., 2021), μαζί με ιχνοστοιχεία (Ca, Mg, Na, Zn, S, Mo), σταθερά στοιχεία (C, N, K, P) και βαρέα μέταλλα (Sb, Pb, As, Cd) (Chandanshive et al., 2018).

Ο χαρακτηρισμός των βιομηχανικών λυμάτων είναι ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα, διότι έχουν μη βιοαποδομήσιμα και ανθεκτικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Τα βιομηχανικά λύματα είναι εξαιρετικά πολύπλοκα στη σύνθεση, παρουσιάζοντας σημαντικές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις διαφόρων τυπικών παραμέτρων. Αυτές οι παράμετροι περιλαμβάνουν την τιμή pH, τη θερμοκρασία, την αγωγιμότητα, τα ολικά διαλυμένα στερεά, τη βιοχημική ζήτηση οξυγόνου, τη χημική ζήτηση οξυγόνου, τα ολικά αιωρούμενα στερεά, θρεπτικά συστατικά και βαρέα μέταλλα. Για παράδειγμα, όταν η τιμή του pH κυμαίνεται από 5 έως 12, η βιοχημική ζήτηση οξυγόνου και η ζήτηση χημικού οξυγόνου τείνουν να είναι υψηλότερες (Samuchiwal et al., 2021). Μέσα από τη διερεύνηση της σύνθεσης των βασικών ρύπων στα βιομηχανικά λύματα, είναι προφανές ότι τα βαρέα μέταλλα είναι ένας από τους συνηθισμένους ρύπους στα βιομηχανικά λύματα, με τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης. Η τοξικότητα, το δυναμικό βιοσυσσώρευσης και οι οικολογικοί κίνδυνοι που σχετίζονται με τα βαρέα μέταλλα τα καθιστούν εξαιρετικά επικίνδυνα και τοξικά συστατικά των βιομηχανικών λυμάτων (Jamla et al., 2021).

Οι περιοχές εξόρυξης αντιμονίου παράγουν σημαντική ποσότητα ρυπασμένου νερού που έπειτα ρέει στο περιβάλλον. Τα φυτά και τα ζώα που ζουν κοντά στην περιοχή εξόρυξης μπορούν να συσσωρεύσουν βαρέα μεταλλικά στοιχεία. Αυτοί οι οργανισμοί μπορούν να αποκτήσουν βαρέα μέταλλα με την κατάποση των ρυπαντών ή με την άμεση απορρόφησή τους από το περιβάλλον τους. Κατά συνέπεια, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να διαδοθούν

στα διάφορα επιπέδα της τροφικής αλυσίδας, εκθέτοντας ανθρώπους και άλλους οργανισμούς μέσω της κατανάλωσης ρυπασμένων τροφίμων (Mitra et al., 2022). Στην περίπτωση του Sb σε περιοχές εξόρυξης, παρατηρούνται υψηλότερα ποσοστά μετανάστευσης από την περιοχή εξόρυξης προς τα εδάφη και τα υδάτινα σώματα. Όταν υπάρχει παρατεταμένη επαφή μεταξύ νερού και στερεών υλικών, εντοπίζονται υψηλότεροι ρυθμοί μετανάστευσης του Sb. Έχουν διεξαχθεί μελέτες για την αξιολόγηση του ρυθμού μετανάστευσης των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιώντας εκλεκτικούς εκχυλιστές και επιβεβαιώθηκε ότι η διαθεσιμότητα αντιμονίου στα φυτά είναι πολύ χαμηλή. Τα φυτά χρησιμεύουν ως αποτελεσματικοί φραγμοί για το αντιμόνιο (Pérez-Sirvent et al., 2011). Επομένως, η ακριβής πρόβλεψη της μετανάστευσης των βαρέων μετάλλων είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την προστασία του περιβάλλοντος. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι, οριζόντια, η μετανάστευση των βαρέων μετάλλων του επιφανειακού εδάφους στις περιοχές εξόρυξης οφείλεται κατά κύριο λόγο στην επιφανειακή απορροή και τη μεταφορά ιζημάτων που προκαλείται από τις βροχοπτώσεις. Κατακόρυφα, μέσω της ιχνηλάτησης ισοτόπων, έχει βρεθεί ότι η κινητοποίηση του Sb σε ποτάμια, υπόγεια ύδατα και νερό ορυχείων διαφέρει. Η συγκέντρωση του αντιμονίου στα υδατικά συστήματα σχετίζεται στενά με τις εξορυκτικές δραστηριότητες και η οξείδωση, η διάβρωση, η έκπλυση και η διεύδυση των αποβλήτων πετρωμάτων και των απορριμμάτων που περιέχουν αντιμόνιο μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της συγκέντρωσης αντιμονίου στα υπόγεια ύδατα (Qiao et al., 2023, Wen et al., 2023).

Τα ιόντα βαρέων μετάλλων, οι οργανικές ενώσεις, τα θρεπτικά συστατικά και οι επικίνδυνες χημικές ουσίες μπορούν να επηρεάσουν σοβαρά τις οικολογικές λειτουργίες των υδάτινων σωμάτων και να προκαλέσουν τοξικότητα για τους υδρόβιους οργανισμούς. Τα τοξικά βαρέα μέταλλα, καθώς και οι αναδυόμενες τοξικές χημικές ουσίες, έχουν γίνει κύριες πηγές ρύπανσης του νερού (Priya et al., 2022). Υπάρχουν πολλά κύρια μονοπάτια ρύπανσης: (1) Τα βαρέα μέταλλα υπάρχουν σε διαλυμένη κατάσταση στα υδάτινα σώματα και μπορούν να απορροφηθούν άμεσα από τους υδρόβιους οργανισμούς. Υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων βαρέων μετάλλων μπορεί να προκαλέσουν οξεία τοξικότητα στα ψάρια, το ζωοπλαγκτόν και άλλους οργανισμούς, διαταράσσοντας τις φυσιολογικές τους διεργασίες όπως η αναπνοή, η ανοσία και η αναπαραγωγή (Sarker et al., 2023). (2) Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να προσροφηθούν σε ιζήματα, σχηματίζοντας ιζηματογενείς καταστάσεις και κατά συνέπεια επηρεάζοντας την ποιότητα του νερού. Τα βαρέα μέταλλα στα ιζήματα μπορούν να επαναιωρηθούν υπό συγκεκριμένες συνθήκες, οδηγώντας σε αύξηση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα υδάτινα σώματα και διαταράσσοντας τη χημική ισορροπία του νερού (Kong et al., 2023). (3) Οι υδρόβιοι οργανισμοί μπορούν να βιοσυσσωρεύουν βαρέα μέταλλα από υδάτινα σώματα. Μέσω της κατάποσης, της προσρόφησης και άλλων οδών, αυτοί οι οργανισμοί συσσωρεύουν βαρέα μέταλλα στο σώμα τους, με αποτέλεσμα την εξασθένηση της υγείας τους (Wang et al., 2023c). Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικά υδατικά συστήματα και ιζήματα σε περιοχές εξόρυξης έχουν αποκαλύψει ότι η οξείδωση μπορεί να έχει μεγαλύτερη προτεραιότητα από την προσρόφηση στα υδάτινα συστήματα. Επιπλέον, τα βαρέα μέταλλα στα απορρίμματα ορυχείων έχουν βρεθεί ότι παρουσιάζουν υψηλότερο δυναμικό απελευθέρωσης (Guo et al., 2018).

Εκτός από τις οδούς ρύπανσης, η συγκέντρωση των ρύπων έχει επίσης σημαντικές επιπτώσεις στα υδατικά συστήματα. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων μετάλλων μπορούν να οδηγήσουν σε φυσιολογικές και συμπεριφορικές ανωμαλίες στους υδρόβιους οργανισμούς, ακόμη και να διαταράξουν την οικολογική ισορροπία των οικοσυστημάτων. Η συγκέντρωση του αντιμονίου (Sb) αυξάνεται σταδιακά από τα ανάντη προς τα κατόντη, με αποτέλεσμα τη μείωση της ποικιλότητας των οικοσυστημάτων στα κατόντη υδάτινα σώματα. Οι βενθικοί οργανισμοί (οργανισμοί που υπάρχουν σε παραθαλάσσια οικοσυστήματα) καταστέλλονται και η κατανομή των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε διαφορετικά βάθη στο νερό επηρεάζει επίσης την κατακόρυφη κατανομή στο υδάτινο περιβάλλον και τις δραστηριότητες των υδρόβιων οργανισμών. Για παράδειγμα, άφθονες μικροβιακές κοινότητες σε υδάτινα σώματα υποβάλλονται και στην καταπόνηση των ιόντων βαρέων μετάλλων (Xue et al., 2022). Στην περίπτωση των επιφανειακών υδάτων σε περιοχές εξόρυξης αντιμονίου, στα συστήματα ποταμών που επηρεάζονται από την εξόρυξη, τα εγγενή σουλφίδια αντιμονίου είναι πιο επιρρεπή να διαλυθούν και να οξειδωθούν στην ανάντη λεκάνη απορροής. Το πεντασθενές αντιμόνιο είναι η κυρίαρχη μορφή σε αυτό το σύστημα (49%-98%). Ωστόσο, στην κάτω λεκάνη απορροής, η τρισθενής μορφή αποτελεί έως και 25% του αντιμονίου (Doherty et al., 2021). Η έρευνα για τη βιολογική οξείδωση του αντιμονίου είναι πιο εκτεταμένη υπό αερόβιες συνθήκες.

Ωστόσο, σε αναερόβια περιβάλλοντα σε πολύ ρυπασμένες τοποθεσίες ή ιζήματα ρυπασμένα με αντιμόνιο, το τοξικό Sb(III) συχνά παραβλέπεται. Ως αποτέλεσμα, η αποτελεσματική απομάκρυνση του Sb(III), που παρουσιάζει υψηλότερη τοξικότητα, δεν αντιμετωπίζεται καλά σε τέτοια αναερόβια περιβάλλοντα (Xiao et al., 2023). Μελέτες έχουν δείξει ότι η συσχέτιση μεταξύ του Sb και των σχετικών ρύπων ποικίλλει υπό διαφορετικές συνθήκες. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά την περίοδο των βροχών, οι συγκεντρώσεις του Sb και των συν-ρύπων του είναι γενικά υψηλότερες, ενώ κατά την ξηρή περίοδο είναι σχετικά χαμηλότερες. Αυτό υποδηλώνει ότι η περίοδος των βροχών διευκολύνει τη μετανάστευση και τη διασπορά των ρύπων, συμπεριλαμβανομένου του αντιμονίου, λόγω της αυξημένης ροής νερού και της απορροής (Li et al., 2022c, Zhou et al., 2022).

Η απόρριψη σύνθετων λυμάτων βαρέων μετάλλων που περιέχουν αντιμόνιο από περιοχές εξόρυξης αντιμονίου μπορεί επίσης να έχει αντίκτυπο στο περιβάλλον του εδάφους. Αυτά τα ρεύματα λυμάτων περιέχουν μεγάλη ποσότητα ιόντων βαρέων μετάλλων και οργανικών ενώσεων, μεταξύ άλλων ουσιών. Όταν απορρίπτονται στο έδαφος, αυτές οι ουσίες μπορούν να επιμείνουν και να συσσωρευτούν, με αποτέλεσμα τη ρύπανση του εδάφους (Fu et al., 2023). Παρόμοια με το υδάτινο περιβάλλον, η επίδραση της συγκέντρωσης σε διαφορετικά μέρη δεν μπορεί επίσης να αγνοηθεί στα χερσαία περιβάλλοντα. Τα ιόντα βαρέων μετάλλων από τα λύματα μπορούν ενδεχομένως να εισέλθουν στο έδαφος μέσω της άρδευσης και άλλων οδών. Οι διακυμάνσεις στη συγκέντρωση μετάλλων σε διάφορα μέρη μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη διαφόρων καλλιεργειών. Ορισμένες καλλιέργειες παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα συσσώρευσης μεταλλικών στοιχείων, ενώ άλλες παρουσιάζουν σχετικά ασθενέστερες τάσεις. Κατά συνέπεια, κάτω από διάφορους βαθμούς ρύπανσης με συγκέντρωση μετάλλων, οι καλλιέργειες από διαφορετικά μέρη εμφανίζουν ξεχωριστές συνθήκες ανάπτυξης και αποδόσεις (Xie et al., 2022). Τα μακροχρόνια υψηλά επίπεδα ρύπανσης από βαρέα μέταλλα έχουν οδηγήσει σε

σημαντικές αλλαγές στη δομή της μικροβιακής κοινότητας στο έδαφος, επηρεάζοντας σε μεγάλο βαθμό την ποικιλότητα των ειδών. Πολλά είδη που κάποτε ήταν ευρέως διαδεδομένα στην περιοχή έχουν μειωθεί σημαντικά λόγω των επιπτώσεων της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα και σε ορισμένες περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ακόμη και εξαφάνιση ορισμένων ειδών (Du and Li, 2023). Η έρευνα έχει δείξει ότι όταν τα στρώματα ανθρακικών πετρωμάτων σε περιοχές εξόρυξης περνούν στο έδαφος, τα βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται γρήγορα και μπορούν να μεταναστεύσουν και να συσσωρευτούν στο περιβάλλον μέσω διεργασιών όπως η καθίζηση, η προσρόφηση και η συμπλοκοποίηση (Wu et al., 2020). Η συγκέντρωση του ανταλλάξιμου Sb είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την απόκριση της τοξικότητας και επηρεάζει σημαντικά τα χαρακτηριστικά των μικροοργανισμών του εδάφους (Zhu et al., 2018).

Έχει διεξαχθεί σημαντική έρευνα για την αποκατάσταση του εδάφους χρησιμοποιώντας είτε μικροοργανισμούς είτε την καταλυτική τους δράση όπως φυτά, μύκητες και οξειδοοδοντικές. Η επίδραση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος εκτιμάται με διάφορες παραμέτρους, όπως η ποιότητα του εδάφους, η ανάπτυξη των φυτών, η μικροβιακή δραστηριότητα και η μεταφορά μέσω της τροφικής αλυσίδας. Ο τρόπος ενσωμάτωσης της νανοτεχνολογίας, η οποία διαθέτει καλύτερη διήθηση, σταθερότητα και επαναχρησιμοποίηση, στην αποκατάσταση του εδάφους αποτελεί πλέον ερευνητική κατεύθυνση.

Οι τοξικές και επιβλαβείς ουσίες που υπάρχουν στις περιοχές εξόρυξης αντιμονίου, ιδιαίτερα στα λύματα που περιέχουν αντιμόνιο και σύμπλοκα βαρέα μέταλλα, έχουν τοξικές επιδράσεις στην επιβίωση και την αναπαραγωγή υδρόβιων και χερσαίων οργανισμών. Αυτές οι επιβλαβείς ουσίες μπορούν να εισέλθουν στους οργανισμούς και να προκαλέσουν μη φυσιολογικές φυσιολογικές και βιοχημικές αντιδράσεις, επηρεάζοντας την ποιότητα του ύπνου, την ανάπτυξη και ακόμη και να οδηγήσουν σε θάνατο (Cavallino et al., 2022). Η πιο πρόσφατη έρευνα δείχνει ότι οργανισμοί όπως το ζώο ζέβρα, σε περιοχές εξόρυξης αντιμονίου, εμφανίζουν αξιοσημείωτες παθολογικές και υπερδομικές αλλαγές στο ήπαρ και τους ιστούς των βραγχίων τους. Ταυτόχρονα, τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται σε πολλαπλά όργανα, οδηγώντας σε αυξημένη γονιδιακή έκφραση που σχετίζεται με το οξειδωτικό στρες και την ενεργοποίηση των αντιοξειδωτικών αμυντικών συστημάτων (Zou et al., 2022). Επιπλέον, οι εξορυκτικές δραστηριότητες μπορεί να προκαλέσουν υποβάθμιση του εδάφους, καθιστώντας τα μεταλλικά ιόντα πιο επιρρεπή να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα μέσω λαχανικών, φρούτων και άλλων καλλιεργειών, συσσωρεύοντας σταδιακά στο ανθρώπινο σώμα μέσω μιας διαδικασίας βιομεγέθυνσης, οδηγώντας τελικά σε τοξικότητα.

Η απόρριψη σύνθετων λυμάτων βαρέων μετάλλων που περιέχουν αντιμόνιο σε περιοχές εξόρυξης αντιμονίου μπορεί να διαταράξει το περιβάλλον και να επηρεάσει τη δομή και τη λειτουργία των οικοσυστημάτων. Οι τοξικές και επιβλαβείς ουσίες σε αυτά τα λύματα

μπορεί να είναι επιζήμιες για τα γύρω φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς, οδηγώντας σε μείωση της βιοποικιλότητας. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να αξιολογηθούν τα επίπεδα κινδύνου από διάφορες πτυχές όπως το νερό, το έδαφος, η βιοτοξικότητα και η ανθρώπινη έκθεση.

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ-ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ

5.1. Μέθοδοι ανίχνευσης και ανάλυσης αντιμονίου

Φασματοφωτομετρία: Η φασματοφωτομετρική μέθοδος είναι κυρίως η χρήση του ειδικού παράγοντα συμπλοκοποίησης και της συμπλοκοποίησης αντιμονίου και στη συνέχεια η χρήση ειδικής εκχύλισης με διαλύτη για μέτρηση. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι παράγοντες συμπλοκοποίησης είναι το 2-υδροξυισοεξανοϊκό οξύ, το μανδελικό οξύ, η υδραζόνη του σαλικυλικού οξέος πυριδινό-2-ακεταλδεΐδης και το διφαινυλοκαρβαζίδιο (Ji et al., 2003, Sato, 1985, Sato and Uchikawa, 1989, al.) .Επειδή απαιτούνται διαφορετικοί χρωμογόνοι παράγοντες για τη μέτρηση του αντιμονίου, τα στάδια προεπεξεργασίας του δείγματος θα γίνουν πολύπλοκα και η περίοδος ανάλυσης θα παραταθεί και τα παρεμβαλλόμενα μεταλλικά ιόντα στο διάλυμα θα συνεργαστούν με τους χρωμογόνους παράγοντες, επηρεάζοντας την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της ανάλυσης. Έτσι, γενικά, η φασματοφωτομετρία είναι ώριμη και αξιόπιστη, εύκολη στη λειτουργία και ακριβής, αλλά η προεπεξεργασία είναι περίπλοκη, ο κύκλος μέτρησης είναι μακρύς, το όριο ανίχνευσης είναι φτωχό και είναι εύκολο να επηρεαστεί από την οξύτητα και τη θερμοκρασία.

Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης: Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) βασίζεται στο χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης των προς μέτρηση στοιχείων. Σύμφωνα με τους διαφορετικούς ατμοποιητές, μπορεί να χωριστεί σε FAAS και GF-AAS (Kubota et al., 2001, Matusiewicz and Krawczyk, 2008). Επιπλέον, το HG-AAS χρησιμοποιείται επίσης στην ανίχνευση αντιμονίου (Correia et al., 2019). Η ευαισθησία του HG-AAS ποικίλλει ανάλογα με τα σχήματα των γεννητριών υδριδίου σε τρεις κύριες συνθήκες: μέθοδος έγχυσης ροής, μέθοδος συνεχούς ροής και μέθοδος παρτίδας (Ji et al., 2003). Οι Guntinas et al. χρησιμοποίησαν ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης εξοπλισμένο με λυχνία κοίλης καθόδου αντιμονίου για να επιλέξει ένα φασματικό εύρος ζώνης 0,7 nm για να διαχωρίσει φασματικές γραμμές αντιμονίου 217,6 nm και συνέκρινε τα όρια ανίχνευσης των παραπάνω τριών μεθόδων (de la Calle Guntiñas et al., 1992). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα όρια ανίχνευσης των τριών μεθόδων ήταν 0,007 ng/L. Το πρώτο είναι κατάλληλο για δοκιμή στερεών δειγμάτων. Αν και το όριο ανίχνευσης των δύο τελευταίων μεθόδων είναι χαμηλό, μειώνουν την κατανάλωση διαλύτη, έχουν καλή αναπαραγωγικότητα και έχουν μικρές παρεμβολές.

Φασματομετρία ατομικού φθορισμού: Τα τελευταία χρόνια, ο προσδιορισμός ιχνοστοιχείων όπως το As και το Sb με φασματομετρία ατομικού φθορισμού (AFS), ιδιαίτερα το HG-AFS, έχει μοναδικά πλεονεκτήματα (Cava-Montesinos et al., 2003, Fuentes et al., 2003). Πρώτον, οι κύριες γραμμές φθορισμού των As και Sb βρίσκονται στα 200–290 nm, που είναι η καλύτερη ζώνη του σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή. Δεύτερον, το αντιμόνιο τείνει να σχηματίζει αέρια υδρίδια και μπορεί να διαχωριστεί από τη μήτρα του δείγματος που μπορεί να προκαλέσει παρεμβολές. Τρίτον, η μέθοδος έγχυσης αερίου μπορεί να κάνει την απόδοση της έγχυσης κοντά στο 100%. Το υδρίδιο μπορεί να ψεκαστεί καλά στη φλόγα αργού και υδρογόνου και η φλόγα αργού και υδρογόνου έχει υψηλή απόδοση φθορισμού και χαμηλή παρεμβολή φόντου. Έτσι, ο συνδυασμός αυτών των παραγόντων μπορεί να πετύχει ένα καλό όριο ανίχνευσης και να βελτιώσει την επιλεκτικότητα και την ευαισθησία της ανίχνευσης. Το HG-AFS έχει καλή απόδοση και LOD ισοδύναμο με το ICP-MS και έχει χαμηλό κόστος και εύκολη λειτουργία.

Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος: Η επαγωγικά συζευγμένη φασματομετρία μάζας πλάσματος (ICP-MS) χρησιμοποιείται ευρέως στη στοιχειακή ανάλυση λόγω του μεγάλου γραμμικού εύρους, της καλής σταθερότητας, της υψηλής ευαισθησίας και των απλών φασματικών γραμμών της (Jabłońska-Czapla and Szopa, 2016, Muller et al., 2009). Οι Czapla et al. προσδιόρισαν την περιεκτικότητα σε αντιμόνιο στο περιβάλλον του ανώτερου ποταμού Σιλεσίας χρησιμοποιώντας HPLC-ICP-MS (Jabłońska-Czapla and Szopa, 2016). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη διαδικασία της προεπεξεργασίας του δείγματος, ο πειραματιστής χρησιμοποίησε 20 mmol/L Na₂ EDTA για ανακίνηση σε θερμοκρασία δωματίου για 2 ώρες για να εκχυλίσει τη μορφή του Sb χωρίς ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών. Ο λόγος είναι ότι υπάρχει ένα πολύ υψηλό υπόβαθρο Sb από το εκχυλιστικό και το Sb(III) θα οξειδωθεί σε Sb(V) υπό την επίδραση του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, το οποίο επηρεάζει το πειραματικό αποτέλεσμα. Επιπλέον, τα ιζήματα και τα δείγματα νερού ποταμών στην περιοχή της Σιλεσίας περιέχουν πολύπλοκες μήτρες και υψηλά επίπεδα χλωρίου. Αυτή η μέθοδος μπορεί να εξαλείψει τις παρεμβολές κατά την ανάλυση πολύπλοκων δειγμάτων και ιόντων.

Εφαρμογή ανάλυσης ειδών αντιμονίου: Για το αντιμόνιο, περισσότερα δεδομένα για είδη αντιμονίου σε φυσικά νερά και άλλα υποστρώματα θα βοηθήσουν στη μελέτη της διαδικασίας μετανάστευσης και της βιοαπορρόφησης του αντιμονίου και στην ανάπτυξη μοντέλων για την κατανομή του αντιμονίου σε υδάτινα συστήματα (Smichowski et al., 1998). Τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη της τεχνολογίας διαχωρισμού των ειδών είναι ένα όλο και πιο ελκυστικό ερευνητικό πεδίο στην ανάλυση ειδοποίησης εύρεσης αντιμονίου, δηλαδή σε συνδυασμό με διάφορες τεχνολογίες διαχωρισμού (όπως HPLC) για ανίχνευση ειδικών στοιχείων. Αυτές οι τεχνικές διάζευξης επιτρέπουν τον ταυτόχρονο διαχωρισμό και τον προσδιορισμό των Sb(III) και Sb(V) (de Oliveira et al., 2019, Krachler et al., 2001, Liu et al., 2010, Moreno-Andrade et al., 2020, Vinhal et al., 2016, Wu and Sun, 2016). Τα κοινά περιβαλλοντικά δείγματα υπάρχουν σε υγρή μορφή. Τα είδη Sb μπορούν να ανιχνευθούν με υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με χαρακτηριστικά στοιχεία και μπορούν να διαχωριστούν απευθείας σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς παραγωγοποίηση. Αυτό όχι μόνο εξοικονομεί χρόνο ανάλυσης, αλλά μειώνει επίσης τη ρύπανση που προκαλείται από τη διαδικασία παραγωγής και τον αμοιβαίο μετασχηματισμό διαφόρων μορφών, καθιστώντας τα δεδομένα της ανάλυσης πιο αξιόπιστα (Ji et al., 2003). Οι Liu et al. χρησιμοποίησαν φασματομετρία μάζας πλάσματος επαγωγικά συζευγμένης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC-ICP-MS) για ανάλυση μορφολογίας αντιμονίου του μεγαλύτερου κοιτάσματος αντιμονίου στον κόσμο (Liu et al., 2010). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το Sb(V) είναι το κυρίαρχο είδος. Βρέθηκαν μόνο ίχνη Sb(III). Επιπλέον, η φασματομετρία ατομικής εκπομπής πλάσματος επαγωγικά συζευγμένης χρωματογραφίας υγρής χρωματογραφίας (LC-ICP-OES) έχει ένα καλό πλεονέκτημα στην ανάλυση ειδοποίησης του αντιμονίου. Το κύριο πλεονέκτημα του LC-ICP-OES είναι το χαμηλότερο κόστος του σε σύγκριση με άλλες συνδυασμένες τεχνολογίες (όπως η MS) (Moreno-Andrade et al., 2020). Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται συνήθως για την ανάλυση μεταλλοειδών σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Επιπλέον, το ICP-OES μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ειδοποίησης άλλων στοιχείων (όπως το αρσενικό) στην ίδια λειτουργία, επειδή μπορεί να αναλύσει ταυτόχρονα τα δεδομένα έντασης διαφορετικών μηκών κύματος στη χρωματογραφική διαδικασία.

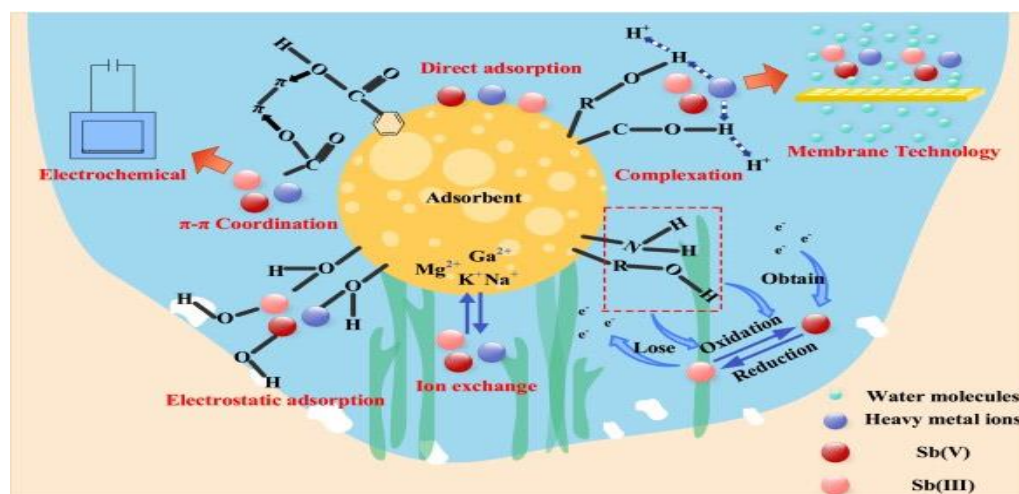
5.2. Τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων εξόρυξης αντιμονίου

Υπάρχουν πολλές τεχνολογίες επεξεργασίας νερού που είναι διαθέσιμες για την αφαίρεση αντιμονίου. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν μια σειρά προσεγγίσεων, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης της μετατροπής του κύκλου σιδήρου σε περιοχές εξόρυξης με την ταυτόχρονη προσθήκη Fe(III) για περαιτέρω ενίσχυση του φυσικού καθαρισμού του Sb (Zhang et al., 2023b). Επιπλέον, μπορούν να αναπτυχθούν νέα υλικά για σκοπούς αφαίρεσης. Επομένως, χρησιμοποιώντας μια αυτοσυναρμολογούμενη προσέγγιση σύνθεσης, ένα λειτουργικό ανοιγμένο οξύτιδιο του γραφενίου υβριδοποιημένο με το βιοϋλικό του βακτηρίου *Burkholderia vietnamiensis* C09V έδειξε αποτελεσματική αφαίρεση Sb(III) στα λύματα εξόρυξης, επιτυγχάνοντας ρυθμό απομάκρυνσης 100% εντός 24 ωρών και 90% εντός 120 ωρών για αφαίρεση Sb(V) (Chen et al., 2023a, Chen et al., 2023b). Στη διαδικασία αποκατάστασης της θέσης του ορυχείου, η πρόκληση κατακρήμνισης

φωσφορικών από τον μύκητα *Penicillium ochrochloron* έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στην αποκατάσταση της ρύπανσης από αντιμόνιο (He et al., 2022). Πρόσφατη έρευνα υπογραμμίζει την επιτυχή εφαρμογή ενός πρόσφατα αναπτυγμένου μαγνητικού μεσοπορώδους δυαδικού οξειδίου FeMn με ενθυλάκωση μαγγανίου εντός υδρογέλης καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης-σιδήρου (III). Αυτό το υλικό απορροφά αποτελεσματικά το αντιμόνιο από πηγές νερού (Li et al., 2022b). Ως αποτέλεσμα, υπάρχουν διάφορες διαθέσιμες τεχνολογίες επεξεργασίας για την αντιμετώπιση της παρουσίας πολλαπλών βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου του αντιμονίου, σε περιοχές εξόρυξης αντιμονίου. Αυτές οι τεχνολογίες περιλαμβάνουν προσρόφηση, ηλεκτροχημικές μεθόδους, εξουδετέρωση και καθίζηση, ανταλλαγή ιόντων, διαχωρισμό μεμβράνης και μικροβιακές μεθόδους. Μεταξύ αυτών, η προσρόφηση έχει γίνει η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος λόγω της απλότητας, της οικονομικής αποδοτικότητας, της φιλικότητας προς το περιβάλλον και της υψηλής απόδοσης αφαίρεσης. Επομένως, κατά την έρευνα διαφορετικών τεχνολογιών επεξεργασίας, συνοψίστηκε ο μηχανισμός προσρόφησης για πολλαπλά βαρέα μέταλλα.

Προσρόφηση: Η μέθοδος προσρόφησης χρησιμοποιεί προσροφητικά με υψηλή επιφάνεια και ικανότητα προσρόφησης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όπως ο ενεργός άνθρακας, το οξείδιο του αργιλίου και άλλα. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης και η επιλεκτικότητα της διαδικασίας προσρόφησης εξαρτώνται από τις ιδιότητες του προσροφητικού και τα χαρακτηριστικά των λυμάτων (Zhou et al., 2022). Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη συγκέντρωση ρύπων στην επιφάνεια ή μέσα στους πόρους του προσροφητικού και περιλαμβάνει την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων μέσω αλλαγών σε ενεργές ομάδες και καταστάσεις ιοντικού σθένους (Ríos et al., 2008). Επιτεύχθηκε μια επιτυχημένη παρασκευή μαγνητικού υβριδικού υλικού ZIF-8@FeNPs , το οποίο αφαιρεί αποτελεσματικά τα όξινα άλατα και άλλα βαρέα μέταλλα από τα λύματα εξόρυξης μέσω αντιδράσεων χηλίωσης (Xue et al., 2023b). Μια μελέτη παρασκεύασε βιοκάρβουνο, το οποίο οξειδώνει το 86% του τρισθενούς αντιμονίου σε πεντασθενές αντιμόνιο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας προσρόφησης. Το υλικό επέδειξε καλή απόδοση προσρόφησης, υποδεικνύοντας ότι η οξειδωμένη μορφή των ιόντων αντιμονίου, με υψηλότερο σθένος, απορροφάται πιο εύκολα. Οι κύριοι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην προσρόφηση του αντιμονίου είναι ο δεσμός άνθρακα και ο δεσμός υδρογόνου (Chen et al., 2022a). Υπάρχει έρευνα που δείχνει ότι ο τροποποιημένος άνθρακας με $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ χρησιμοποιήθηκε για τη συνεργική προσρόφηση πολλαπλών βαρέων μετάλλων σε περιοχές εξόρυξης. Η μελέτη διαπίστωσε ότι τα βαρέα μέταλλα μπορεί να αλληλεπιδράσουν με ομάδες υδροξυλίου και φωσφορικών (Tovar-Gomez et al., 2012). Στη μελέτη, ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας χρησιμοποιήθηκε για την ταυτόχρονη απομάκρυνση πολλών βαρέων μετάλλων από το νερό, υποδεικνύοντας ότι ο τύπος και η μορφή των μετάλλων μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης. Τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να φορτωθούν στην επιφάνεια ή τους πόρους του υλικού μέσω διάχυσης σωματιδίων και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (Eeshwarasinghe et al., 2019). Στην έρευνα, χρησιμοποιήθηκαν βακτήρια που μειώνουν τα θειικά (SRB) στη διαδικασία SMD (θειικά ορυκτά κατευθυνόμενα) για τη μετατροπή θειικών ιόντων σε σουλφίδια, αφαιρώντας αποτελεσματικά τα βαρέα μέταλλα από τα λύματα του ορυχείου αντιμονίου μέσω οξειδωσης-καθίζησης (Wang et al., 2013). Συμπερασματικά, τα υλικά με βάση το οξείδιο μετάλλων και τα υλικά με βάση τον άνθρακα

είναι αποτελεσματικά για την απομάκρυνση πολλαπλών βαρέων μετάλλων σε περιοχές εξόρυξης αντιμονίου. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης περιλαμβάνουν πρωτίστως συμπλοκοποίηση συντονισμού, χημικούς δεσμούς, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, προσροφητές και αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μεταξύ των υλικών και των μεταλλικών ιόντων. Το παρακάτω σχήμα απεικονίζει τους κύριους μηχανισμούς προσρόφησης.



Εικόνα 8: Κύριοι μηχανισμοί προσρόφησης(<https://www.sciencedirect.com>)

Ηλεκτροχημική: Η ηλεκτροχημική μέθοδος είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε αντιμόνιο. Η θεμελιώδης αρχή του περιλαμβάνει την εισαγωγή ηλεκτροδίων σε λύματα που περιέχουν αντιμόνιο και την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτή η διαδικασία παράγει ιόντα σιδήρου και αλουμινίου μέσω ηλεκτρόλυσης, τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό ουσιών υψηλής προσρόφησης μέσω υδρόλυσης. Μέσω τεχνικών όπως η πήξη, η καθίζηση, η επίπλευση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η ηλεκτροπηξία, μπορούν να καθαριστούν οι ρύποι. Αυτή η μέθοδος προσφέρει τη δυνατότητα για εξαιρετικά επιλεκτική αφαίρεση βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, η απόδοσή της επηρεάζεται από τα υλικά των ηλεκτροδίων και την πυκνότητα ρεύματος (Feng et al., 2023). Τα βιώσιμα και οικονομικά αποδοτικά ημιαγωγικά φωτοηλεκτροχημικά μικροβιακά κύτταρα ηλεκτρόλυσης (MECs) έχουν ελπιδοφόρες προοπτικές για την αποτελεσματική επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων που περιέχουν πολύπλοκα ανθεκτικά οργανικά και διάφορα βαρέα μέταλλα (Zhang et al., 2023a). Οι ερευνητές ετοίμασαν ένα σύνθετο υλικό ηλεκτροδίων πολυανιλίνης/8-υδροξυκινολίνης (PAn-HQ) και απέδειξαν την εξαιρετική του ικανότητα αφαίρεσης για διάφορα ιόντα βαρέων μετάλλων χρησιμοποιώντας τεχνική ηλεκτροχημικής εναπόθεσης (Ghamari et al., 2022). Έχουν επίσης χρησιμοποιήσει με επιτυχία τη μέθοδο ηλεκτροπήξης με ηλεκτρόδιο αλουμινίου για την αποτελεσματική απομάκρυνση του αντιμονίου (Sb) από τα λύματα επίπλευσης μεταλλευμάτων αντιμονίου (Zhu et al., 2011). Χρησιμοποιώντας το Sb ως υλικό ανόδου σε μια μπαταρία ιόντων νατρίου, συμβάλλει στην απωθητική επίδραση του αντιμονίου και ενισχύει τη σταθερότητα των επόμενων προσροφητικών, επιδεικνύοντας ισχυρή απόδοση κύκλου και οικονομικά οφέλη (Guo et al., 2020). Στις ηλεκτροχημικές μεθόδους, διάφοροι παράγοντες μπορούν να

επηρεάσουν την απόδοση αφαίρεσης βαρέων μετάλλων. Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν υλικό ηλεκτροδίων, αρχική συγκέντρωση, pH, πυκνότητα ρεύματος, διάρκεια, ένταση αερισμού, παρεμβαλλόμενα ιόντα και άλλα. Έχει παρατηρηθεί ότι η υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος, ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής και η χαμηλότερη τιμή pH μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλότερους ρυθμούς αφαίρεσης (Liu et al., 2023).

Μέθοδος εξουδετέρωσης και καθίζησης: Η μέθοδος εξουδετέρωσης και καθίζησης χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της τιμής του pH του όξινου νερού ορυχείου με την προσθήκη αλκαλικών ουσιών και τη χρήση αντιδράσεων εξουδετέρωσης οξέος-βάσης. Κάτω από ορισμένες συνθήκες, τα μεταλλικά ιόντα σχηματίζουν αδιάλυτα ιζήματα υδροξειδίου, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται από τα λύματα. Αυτή η μέθοδος προσφέρει υψηλή απόδοση αφαίρεσης, αλλά η επιλεκτικότητά της είναι σχετικά χαμηλή, γεγονός που θα μπορούσε ενδεχομένως να επηρεάσει την παρουσία άλλων ευεργετικών στοιχείων (Couperthwaite et al., 2013). Χρησιμοποιώντας το υποπροϊόν που παράγεται από άσβεστο και χρησιμοποιώντας σκωρία υψηλού πορώδους ως βάση, είναι δυνατό να αφαιρεθούν διάφορα βαρέα μέταλλα από τα λύματα του ορυχείου κατά περισσότερο από 99%. Η προκύπτουσα λύς υποπροϊόντων είναι μικρή σε ποσότητα και σταθερή (Tolonen et al., 2014). Έχει ανακαλυφθεί ότι η ιπτάμενη τέφρα έχει διπλές δυνατότητες προσρόφησης και καθίζησης για την απομάκρυνση των ρύπων. Μπορεί να εξουδετερώσει αποτελεσματικά διαλυτά οξείδια μετάλλων και ελαφρώς διαλυτά ανθρακικά σε περιοχές εξόρυξης, προσφέροντας υψηλή οικονομική αξία (Kefeni and Mamba, 2020). Η κατακρήμνιση είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την επεξεργασία των υδάτων των ορυχείων και των λυμάτων. Δεδομένης της μακροπρόθεσμης δυναμικής παραγωγής βαρέων μετάλλων σε περιοχές εξόρυξης, είναι απαραίτητο η μέθοδος αυτή να κινηθεί προς μια πιο οικονομική και βιώσιμη κατεύθυνση

Ανταλλαγή ιόντων: Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια διαδικασία χημικής αντίδρασης που περιλαμβάνει την ανταλλαγή διαφόρων ιόντων βαρέων μετάλλων στο διάλυμα με ανταλλάξιμα ιόντα (όπως Ga^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+}) που υπάρχουν στη ρητίνη ανταλλαγής. Προσφέρει υψηλή επιλεκτικότητα, επιτρέποντας την αφαίρεση συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων με βάση τον επιλεγμένο τύπο ρητίνης. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα αφαίρεσης αυτής της μεθόδου περιορίζεται από περιορισμούς κορεσμού ρητίνης και αναγέννησης (Zheng et al., 2019). Μια αναφορά περιέγραψε τη δημιουργία ενός άμορφου σύνθετου υλικού θειούχου μολυβδαινίου, στο οποίο αντικαθιστά τα ιόντα χλωρίου και σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς σύνδεσης με ισχυρή ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων. Έχει δείξει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα στον καθαρισμό των λυμάτων εξόρυξης, παρουσιάζοντας υψηλή επιλεκτικότητα για βαρέα μέταλλα, καλή επαναχρησιμοποίηση και απόδοση προσρόφησης. Η αλληλουχία προσρόφησης από την υψηλότερη προς τη χαμηλότερη συγγένεια είναι Hg, Pb, Cu και Cd(II) (Fu et al., 2020). Οι ερευνητές βρήκαν ότι η εμπορικά διαθέσιμη ασθενώς βασική ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων, όπως ο Duolite A7 (που λειτουργεί με ομάδες τεταρτοταγούς αμμωνίου), μπορεί να αφαιρέσει αποτελεσματικά το Sb(III) και το Sb(V) από το διάλυμα. Επιπλέον, υπάρχει επίσης ερευνητικό ενδιαφέρον για ανόργανα υλικά ανταλλαγής ιόντων όπως διπλά υδροξείδια με στιβάδες μαγνησίου-αλουμινίου και χαλκού-αλουμινίου (Kameda et al., 2012).

Διαχωρισμός μεμβράνης: Ο διαχωρισμός μεμβράνης είναι μια τεχνική που χρησιμοποιεί δυνάμεις όπως η διαφορά πίεσης, η διαφορά συγκέντρωσης και η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού σε μια μεμβράνη. Χρησιμοποιεί επιλεκτικές διαπερατές μεμβράνες ως μέσα διαχωρισμού για τον διαχωρισμό των σωματιδίων από τους διαλύτες. Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης. Αυτή η μέθοδος μπορεί να επιτύχει αποτελεσματική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων διατηρώντας παράλληλα άλλες ευεργετικές ουσίες. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η επιλογή και η συντήρηση των μεμβρανών μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της αφαίρεσης και το λειτουργικό κόστος (Menzel et al., 2021). Η επιτυχημένη προετοιμασία μιας νέας ηλεκτροϋποποίησης μεμβράνης νανοϊνών CD/CS/PVA, δειξε ταυτόχρονη και ταχεία απομάκρυνση οργανικών ρύπων και βαρέων μετάλλων σε διαδικασίες επεξεργασίας νερού (Fan et al., 2019). Παρασκευάστηκε μια νανοσύνθετη μεμβράνη με βάση το φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) και προτάθηκε ότι η μεμβράνη FeS/CFFO/PVDF χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση τοξικών ουσιών όπως θειικά, Sb, Pb, Cr, Cd και άλλες από το νερό (Mishra et al., 2020). Ωστόσο, στην πραγματική επεξεργασία λυμάτων από περιοχές εξόρυξης αντιμονίου και διεργασίες βαφής, χρησιμοποιείται τυπικά ένας συνδυασμός διαφόρων τεχνολογιών όπως πήξη, βιολογικός καθαρισμός και διεργασίες μεμβράνης για την ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων αντιμονίου. Η επεξεργασία ιλύος και συμπυκνωμάτων βαρέων μετάλλων υψηλής συγκέντρωσης έχει γίνει εμπόδιο σε αυτήν την τεχνολογία (Wu et al., 2021, Xue et al., 2019).

Μικροβιολογική μέθοδος: Οι μικροβιακές μέθοδοι βασίζονται σε βακτήρια που μειώνουν τα θειικά (SRB) υπό αερόβιες, προαιρετικές αναερόβιες και ισχυρές αναερόβιες συνθήκες. Ο άνθρακας και οι πηγές ενέργειας χρησιμεύουν ως υποστρώματα και τα θειικά, CaCO_3 , NH_4Cl και άλλα άλατα ενεργούν ως τερματικοί δέκτες ηλεκτρονίων. Μέσω της αποσύνθεσης, αυτά τα βακτήρια λαμβάνουν ενέργεια για τη μείωση των θειικών αλάτων και τη συσώρευση βαρέων μετάλλων, προσφέροντας φιλικά προς το περιβάλλον και οικονομικά πλεονεκτήματα. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως η βιολογική δραστηριότητα και το pH των λυμάτων (Rodrigues et al., 2019). Στη μελέτη, η εφαρμογή βακτηρίων που μειώνουν τα θειικά (SRB) χρησιμοποιήθηκε για την αποκατάσταση λυμάτων που περιέχουν Sb και As. Μέσω πειραματικών μεθόδων, επιτεύχθηκε νερό υψηλής ποιότητας και δόθηκαν προοπτικές για σύνθετα υλικά με αιθανόλη ως πηγή άνθρακα φορτωμένη με Fe(II) (Liu et al., 2018). Υπό κατάλληλες συνθήκες, υπάρχει στενή σχέση μεταξύ των πηγών άνθρακα, των δοτών ηλεκτρονίων και των βακτηρίων που μειώνουν τα θειικά (SRB). Οι πηγές άνθρακα και οι δότες ηλεκτρονίων έχουν άμεσο αντίκτυπο στη μεταβολική ικανότητα των SRB στη μείωση των θειικών. Επιπλέον, παρέχουν απαραίτητα υλικά εφοδιασμού για τη διατήρηση της κανονικής λειτουργίας των μικροβιακών κοινοτήτων (Xia et al., 2023). Τα εγγενή μέλη της μικροβιακής κοινότητας, συμπεριλαμβανομένων των οξεόφιλων ετερότροφων βακτηρίων, των βακτηρίων που οξειδούν το θείο και των βακτηρίων που παράγουν μεθάνιο, αλληλεπιδρούν με παραμέτρους όπως τα βαρέα μέταλλα, η τιμή του pH και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) στα λύματα. Υπάρχουν αμοιβαίες αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των παραγόντων (Hiibel et al., 2011). Πρώτον, τα βαρέα μεταλλικά στοιχεία που υπάρχουν στα λύματα μπορούν να ασκήσουν τοξικές επιδράσεις στους μικροοργανισμούς. Δεύτερον,

η τιμή του pH είναι ένας σημαντικός περιβαλλοντικός παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τη μικροβιακή ανάπτυξη και τη μεταβολική δραστηριότητα. Επιπλέον, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) αναφέρεται στο χρονικό διάστημα παραμονής των λυμάτων σε έναν βιοαντιδραστήρα και διαφορετικοί μικροοργανισμοί έχουν διαφορετικές απαιτήσεις για HRT (Pan et al., 2021).

5.2.1. Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα τεχνολογιών

Οι προαναφερθείσες τεχνολογίες αποκατάστασης έχουν εφαρμοστεί σε διάφορους βαθμούς στην επεξεργασία των λυμάτων ορυχείων. Έχει παρατηρηθεί ότι υπάρχουν περιορισμένες διαθέσιμες μέθοδοι για την αποτελεσματική απομάκρυνση τόσο του αντιμονίου όσο και των συνοδευτικών βαρέων μετάλλων στα λύματα, με τις περισσότερες τεχνικές να επικεντρώνονται στην αφαίρεση ενός μόνο μετάλλου ή στην επίτευξη ατελούς απομάκρυνσης.

Διαφορετικές συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων σε διάφορα ανατομικά μέρη επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα των τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων: (1) Αποδοτικότητα αφαίρεσης: Η αρχική συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων σε ανατομικά μέρη επηρεάζει άμεσα την αποτελεσματικότητα αφαίρεσης των τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων (Zhang et al., 2023c). (2) Ρυθμός αντίδρασης: Με αύξηση της συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων, ο ρυθμός αντίδρασης συνήθως επιταχύνεται. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων μπορούν να επιταχύνουν την κινητική της αντίδρασης, διευκολύνοντας την ταχύτερη απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων με τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων. Ωστόσο, οι υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσουν σε ανταγωνιστική προσρόφηση ή αντιδράσεις, επηρεάζοντας την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης (Zhu et al., 2023). (3) Ικανότητα προσρόφησης ισορροπίας: Η συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων επηρεάζει άμεσα την ικανότητα προσρόφησης ισορροπίας των τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων. Γενικά, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων, οι θέσεις προσρόφησης σε προσροφητές ή παράγοντες επεξεργασίας γίνονται πιο επιρρεπείς σε κατάληψη, αυξάνοντας έτσι την ικανότητα προσρόφησης ισορροπίας. Ωστόσο, όταν τα προσροφητικά είναι κορεσμένα, η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων ενδέχεται να μην αυξήσει σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης (Wolowicz et al., 2023). (4) Επιλεκτικότητα: Διαφορετικές συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων μπορεί να επηρεάσουν την επιλεκτικότητα των τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων (Tang et al., 2022, Xue et al., 2023a). (5) Κορεσμός: Οι υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων μετάλλου μπορούν να κορεσθούν προσροφητικά ή παράγοντες επεξεργασίας, περιορίζοντας την ικανότητα απομάκρυνσης της τεχνολογίας επεξεργασίας (Long et al., 2023).

Μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι μέθοδοι προσρόφησης και εξουδετέρωσης-καθίζησης είναι κατάλληλες για την επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν αντιμόνιο σε περιοχές εξόρυξης λόγω της καλής προσαρμοστικότητας και της υψηλότερης σχέσης κόστους-

αποτελεσματικότητας. Ωστόσο, οι τρέχουσες τεχνολογίες επεξεργασίας εξακολουθούν να έχουν ορισμένες ελλείψεις, όπως χαμηλή απόδοση επεξεργασίας, υψηλό τεχνικό κόστος, δυσκολία στην τήρηση των προτύπων απόρριψης και πιθανά ζητήματα δευτερογενούς ρύπανσης. Επομένως, υπάρχει ανάγκη να αναπτυχθούν και να εισαχθούν νέες τεχνολογικές προσεγγίσεις, όπως η βιοαποκατάσταση, τα νανοϋλικά και τα αποτελεσματικά προσροφητικά, για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας και τη μείωση του συνολικού κόστους της επεξεργασίας λυμάτων. Όσον αφορά τα πολύτιμα στοιχεία που υπάρχουν στα λύματα του ορυχείου αντιμονίου, όπως το αντιμόνιο, ο μόλυβδος και ο κασσίτερος, θα πρέπει να αναπτυχθούν κατάλληλες τεχνικές για την ανάκτηση πόρων για την επίτευξη της αξιοποίησης και της ολοκληρωμένης χρήσης των πόρων λυμάτων. Αυτή η προσέγγιση μπορεί ταυτόχρονα να μετριάσει την περιβαλλοντική πίεση και να προωθήσει την ανακύκλωση των πόρων.

5.3. Στρατηγικές κινητοποίησης και αποκατάστασης σε πεδία βολής

Η κατανόηση της ειδογένεσης του αντιμονίου (Sb) που σχετίζεται με τη διάβρωση των σφαιρών στα πεδία βολής είναι απαραίτητη για τον εντοπισμό του δυναμικού μετανάστευσης των ειδών στις τοπικές λεκάνες απορροής και για την αξιολόγηση της συνολικής τοξικότητας των εδαφών του πεδίου βολής. Σε σχετική μελέτη, 2000 σφαίρες 5,56 χιλιοστών σε νεοκατασκευασμένες και εξοπλισμένες βέργες-στόχους που αποτελούνταν από καλά χαρακτηρισμένα εδάφη δοκιμής (άμμος, αμμοπηλώδης, αργιλώδης άμμος, ιλύς) έγινε η συλλογή των πόρων απορροής του νερού και δειγμάτων εδάφους σε πέντε καλοκαίρια (2011 έως 2015). Παρακολουθήθηκαν οι χημικοί μετασχηματισμοί του Sb που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια των καιρικών συνθηκών ως συνάρτηση του χρόνου και των ιδιοτήτων του εδάφους. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού του 2014, μια τροποποίηση του χλωριούχου σιδήρου (FeCl_2) με ένα ρυθμιστικό διάλυμα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) προστέθηκε σε ένα υποσύνολο των φυτών σε διάφορους τύπους εδάφους για να δοκιμαστεί αυτή η στρατηγική αποκατάστασης. Η ανάλυση μαζικής ειδογένεσης σε συνδυασμό με φασματοσκοπικές μεθόδους μικροκλίμακας δείχνει ότι και τα δύο είδη Sb(III) και Sb(V) είναι παρόντα στο εδαφικό διάλυμα ανάλογα με τον τύπο της εδαφικής μήτρας, αλλά το Sb(III) δεν παρατηρήθηκε μετά από 9 μήνες σε διάφορες καιρικές συνθήκες. Γενικά, το Sb βρέθηκε να είναι ευκίνητο. Βρέθηκε υψηλότερος βαθμός κινητοποίησης μετάλλων (υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυμένων μετάλλων) στις περιπτώσεις που εντοπίζονται στα αμμώδη εδάφη. Αντίθετα, το αργιλώδες χώμα βρέθηκε να είναι πιο αποτελεσματικό στην ακινητοποίηση των μετάλλων. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι μια τροποποίηση τύπου οξειδίου του σιδήρου μπορεί να είναι αποτελεσματική στην περαιτέρω μείωση της

απορροής Sb. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης παρέχουν μια γενική εικόνα για τη μοίρα και τη μεταφορά των μετάλλων σε πεδία βολής.

6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ

Η συγκέντρωση του Sb αυξάνεται συνεχώς και έχει αναφερθεί ότι η ρύπανση του Sb θα αυξηθεί επίσης τις επόμενες δεκαετίες λόγω της ταχείας αύξησης του πληθυσμού και της αύξησης της χρήσης του (Jiang et al., 2021). Επιπλέον, οι εξαγωγίμες παγκόσμιες πηγές Sb θεωρείται ότι έχουν εξαντληθεί έως το 2050 λόγω της αύξησης των ποσοστών εξόρυξης κατά 3% ετησίως (Henckens and Driessen, 2016). Οι παγκόσμιες εκπομπές Sb θα αυξηθούν επίσης κατά 4000 t/έτος έως το 2050 στο σενάριο της ισχύουσας νομοθεσίας, καθώς η αποτέφρωση των απορριμμάτων είναι μια σημαντική δευτερεύουσα πηγή Sb (Jiang et al., 2021). Επομένως, είναι υποχρεωτικό να αναπτυχθούν μέτρα για την ανάκτηση του Sb από δευτερεύουσες πηγές για τη συνεχή χρήση και τον μετριασμό της συσσώρευσής του στο έδαφος και το νερό και τις επακόλουθες επιπτώσεις στα φυτά, τα ζώα και τους ανθρώπους (Juan-Cancio et al., 2022).

Τόσο προσβάσιμα όσο και ακινητοποιημένα κλάσματα Sb υπάρχουν στη μήτρα του εδάφους. Το βιοδιαθέσιμο ποσοστό Sb στο έδαφος έχει μελετηθεί εκτενώς και θεωρείται πολύ σημαντικό (Nakamaru and Reinado, 2017). Τα ρυπασμένα με Sb εδάφη μπορούν να αποκατασταθούν μέσω μέτρων κινητοποίησης και ακινητοποίησης χρησιμοποιώντας διαφορετικές τροποποιήσεις και φυτοαποκατάσταση (Diquattro et al., 2021). Διαφορετικά υλικά, συμπεριλαμβανομένων υλικών ενεργού άνθρακα, κομπόστ, βιοεξανθράκωμα, θρεπτικών ουσιών και νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb (Jia et al., 2020) και η χρήση αυτών των υλικών έδειξε σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά τη μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητα του Sb (Rinklebe et al., 2020). Μεταξύ αυτών, οι βιο-ροφητές (βιοεξανθράκωμα και κομπόστ), τα νανο-υλικά και το πλύσιμο με οργανικό οξύ είναι οι πιο ευρέως διερευνημένες οδοί στη βιβλιογραφία για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb (Nishad and Bhaskarapillai, 2021). Αν και οι περισσότερες μελέτες επικεντρώθηκαν στη διαχείριση κινδύνου εδαφών ρυπασμένων με Sb σε εργαστηριακή κλίμακα, υπάρχουν διαθέσιμες έρευνες και περιορισμένες μελέτες πεδίου για αυτήν την πτυχή.

Το αντιμόνιο βρίσκεται σε διαφορετικά προϊόντα και τελικά απόβλητα, επομένως είναι σημαντικό να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα για τη διαχείριση των προβλημάτων των αποβλήτων Sb. Προϊόντα που περιέχουν Sb (μπαταρίες, πλαστικά με επιβραδυντικά φλόγας Sb, σκόνες γυαλιού Sb και φωσφόρου) αποτελούν πηγή σημαντικών ανησυχιών και αυτά τα προϊόντα πρέπει να αντιμετωπίζονται προσεκτικά για να αποφευχθεί η συγκέντρωση Sb στο περιβάλλον. Ωστόσο, η ρύπανση από διαφορετικές πηγές μπορεί να μειωθεί με τη χρήση κατάλληλων μέτρων. Για παράδειγμα, οι μπαταρίες που περιέχουν Sb πρέπει να

ανακυκλώνονται, κάτι που μπορεί να μειώσει την περαιτέρω ρύπανση από Sb (Besser et al., 2009). Το Sb χρησιμοποιείται επίσης σε διαφορετικούς καταλύτες και όταν αυτοί οι καταλύτες φτάνουν στο τέλος της ζωής τους. Το Sb μπορεί να ανακτηθεί από αυτούς τους καταλύτες και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Για παράδειγμα, το τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) είναι το σημαντικότερο πλαστικό που χρησιμοποιείται στις υφαντικές ίνες και μπορεί να παραχθεί το Sb (Moosavi-Khoonsari et al., 2022). Η αποτέφρωση των απορριμμάτων υφίσταται διαφορετικές επεξεργασίες και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ιπτάμενης τέφρας, τέφρας βυθού και άλλων υπολειμμάτων (Dupont et al., 2016). Αυτά τα υπολείμματα περιέχουν σημαντική ποσότητα Sb, ωστόσο, η εκ των προτέρων ταξινόμηση υλικών με υψηλή περιεκτικότητα σε Sb (π.χ. πλαστικά με επιβραδυντικά φλόγας) μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα των διαδικασιών αποτέφρωσης.

6.1. Χρήση βιοξανθρακώματος (Biochar)

Το Biochar καθίσταται ως ένας βασικός παράγοντας για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με αντιμόνιο. Πρόκειται για ένα στερεό προϊόν που παράγεται από βιομάζα θερμοχημικά σε ατμόσφαιρα χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο (Vithanage et al., 2017). Τα τελευταία χρόνια, το Biochar έχει χρησιμοποιηθεί σε όλο τον κόσμο για τη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους και τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής. Επιπλέον, λόγω της οικονομικής αποδοτικότητάς του, χρησιμοποιείται ως φιλικό προς το περιβάλλον υλικό για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από Sb, ευθυγραμμιζόμενο με τη ζήτηση για βιώσιμες λύσεις για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του εδάφους (Berslin et al., 2022).

Ο σχηματισμός συμπλόκου Sb-συνδέτη, η προσρόφηση/εκρόφηση και η καθίζηση/διάλυση επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα του Sb στο έδαφος (Pierart et al., 2015). Η πλειονότητα αυτών των διεργασιών επηρεάζεται από τις ιδιότητες του εδάφους, συμπεριλαμβανομένου του pH, των μικροβιακών δραστηριοτήτων, της ποιότητας μετάλλων, του ανταγωνισμού για κατιόντα και των οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών. Λόγω της παρουσίας οργανικής ύλης και λειτουργικών ομάδων, το Biochar ρυθμίζει τις διαδικασίες αναγωγής, τον ανιοντικό ανταγωνισμό, την ηλεκτροστατική απώθηση και τη βιολογική αναγωγή, η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στη διαθεσιμότητα Sb. Για παράδειγμα, το Biochar μείωσε σημαντικά την κινητοποίηση του Sb λόγω του σχηματισμού συμπλεγμάτων μεταξύ της οργανικής ύλης και του χουμικού οξέος (οργανικά μόρια που παίζουν σημαντικό ρόλο στη βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους, της ανάπτυξης των φυτών και των αγρονομικών παραμέτρων) του Biochar και Sb και μιας αύξησης στη μικροβιακή δραστηριότητα του εδάφους που συνέβαλε επίσης στη μείωση της διαθεσιμότητας Sb (Hua et al., 2019, Hua et

al. ., 2021). Ωστόσο, αυτοί οι συγγραφείς προσδιόρισαν την επίδραση της αλλαγής που προκαλείται από το Biochar στις ιδιότητες του εδάφους και την τύχη του Sb και αυτή η πτυχή μπορεί να διερευνηθεί σε μελλοντικές μελέτες. Είναι σκόπιμο να σημειωθεί ότι το Biochar έχει σημαντική δυνατότητα να ρυθμίσει τον κίνδυνο που σχετίζεται με την κινητοποίηση του Sb, ο οποίος ωστόσο εξαρτάται από τα διακριτά χαρακτηριστικά του ίδιου του βιοεξανθρακώματος και τις αλλοιώσεις που προκαλούνται στο έδαφος κατά την εφαρμογή του.

Μια άλλη μελέτη που διεξήχθη από τους Silvani et al. (2019) έδειξε ότι το έδαφος σκοπευτηρίου χαμηλής περιεκτικότητας σε TOC τροποποιημένο με 20% βιοεξανθράκωμα εμφάνισε σημαντική μείωση στην έκπλυση Sb (12%), ενώ το εμπλουτισμένο με Fe Biochar μείωσε την έκπλυση Sb κατά 40% αυξάνοντας το pH του εδάφους και τη συγκέντρωση οργανικής ουσίας του εδάφους. Περαιτέρω, αυτοί οι συγγραφείς πρότειναν επίσης ότι το βιοεξανθράκωμα όπως το Biochar με τροποποιημένο Fe μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση του εδάφους Sb ανάλογα με το TOC του εδάφους, τους στόχους αποκατάστασης και τον τύπο των ρύπων. Ωστόσο, αυτοί οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν βιοεξανθράκωμα εμπλουτισμένο με Fe που μπορεί να αυξήσει το κόστος αποκατάστασης.

Τα ευρήματα του Wang και των συνεργατών του υποδεικνύουν ότι η εφαρμογή εμπλουτισμένου με Mn-Fe₂O₄ Biochar μείωσε αποτελεσματικά το εκχυλίσμο Sb και η εφαρμογή του Biochar μετέτρεψε το Sb σε λιγότερο προσιτή μορφή και μείωσε αποτελεσματικά την τοξικότητα και τη συσσώρευσή του αυξάνοντας το pH του εδάφους το διαθέσιμο φώσφορο και άζωτο και την οργανική ύλη του εδάφους. Η εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων σε διαφορετικά εδάφη δεν ακινητοποιεί πάντα τα μέταλλα ή κινητοποιεί μεταλλοειδή με ισοδύναμο τρόπο. Ως αποτέλεσμα, θα πρέπει να είμαστε εξαιρετικά προσεκτικοί κατά την εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων σε εδάφη ρυπασμένα με πολλά μέταλλα και να προσαρμόζουμε την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων για να επιτύχουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα, ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα τυχόν αρνητικές επιπτώσεις στο οικοσύστημα του εδάφους. Ωστόσο, η εφαρμογή υψηλότερων δόσεων Mn-Fe₂O₄ μείωσε την ικανότητα εκχύλισης του Sb λόγω της αύξησης των τροποποιημένων θέσεων προσρόφησης (Wang et al., 2019). Αυτό δείχνει ότι ο ρυθμός χρήσης του Biochar έχει σημαντικό αντίκτυπο στην ικανότητα εξαγωγής του Sb. Συνεπώς, πρέπει να γίνει πρόσθετη έρευνα για τη βελτιστοποίηση του ποσοστού Biochar για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με Sb. Επιπλέον, η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος Mn-Fe₂O₄ ενίσχυσε επίσης την οξείδωση του Sb (III) σε Sb (V) (Wang et al., 2018, Wang et al., 2019). Επομένως, το Biochar Fe₂O₄ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φιλικές προς το περιβάλλον πρακτικές για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από Sb. Ωστόσο, αυτή η μελέτη διεξήχθη σε ελεγχόμενες συνθήκες και πρέπει να γίνει πρόσθετη έρευνα για να προσδιοριστεί η επίδραση του Biochar στη μείωση της διαθεσιμότητας Sb σε κλίμακα πεδίου. Επιπλέον, αυτή η ανάπτυξη του μηχανισμού του Biochar θα μπορούσε να είναι μια δαπανηρή πρακτική και μπορεί επίσης να προκαλέσει τοξικότητα σε φυτά εμπλουτισμένα με υλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του Biochar.

Σε μια άλλη μελέτη οι Jiao et al. (2022) διαπίστωσε ότι η εφαρμογή Biochar Fe-Mg σε μια μελέτη επώασης 40 ημερών μείωσε αποτελεσματικά τη διαθεσιμότητα του Sb κατά 23% και 28,5% όπως προσδιορίστηκε με τις διαδικασίες έκπλυσης Na_2HPO_4 και TCLP 0,1 M. Σύμφωνα με αυτούς τους συγγραφείς, η εφαρμογή Biochar 3% Fe-Mg παρείχε μια βέλτιστη τροποποίηση για τον περιορισμό της διαθεσιμότητας του Sb λόγω της αύξησης του pH του εδάφους, της οργανικής ύλης του εδάφους (SOM) και του CEC. Είναι ενδιαφέρον ότι αυτοί οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι η προσρόφηση Sb έδειξε επίσης μια σχεδόν γραμμική σχέση όταν συνδυάστηκε με τα ισοθερμικά δεδομένα, η οποία μπορεί να εξηγηθεί από την υψηλότερη επίδραση των μηχανισμών καταμερισμού, όπως η ανταλλαγή προσδέματος, η ηλεκτροστατική έλξη και οι δεσμοί υδρογόνου (Hoslett et. al., 2021). Ωστόσο, αυτή η μελέτη διεξήχθη μόνο για μικρή διάρκεια (40 ημέρες) που αποτελεί σημαντικό περιορισμό αυτής της μελέτης. Επομένως, η τύχη αυτής της θεραπείας πρέπει να καθοριστεί σε μακροχρόνιες δοκιμές επιτόπιας μελέτης.

Τα ευρήματα των Ahmad et al. (2017) έδειξε ότι όλοι οι βιοενώσεις εκτός από τις πευκοβελόνες Biochar που κατασκευάστηκαν στους 300 °C αύξησαν σημαντικά την κινητικότητα του Sb αυξάνοντας το pH του εδάφους, την περιεκτικότητα σε Ca και Mg του εδάφους και τον οργανικό άνθρακα και τον συνολικό οργανικό άνθρακα του εδάφους. Αυτή η μελέτη διεξήχθη για μικρή διάρκεια υπό ελεγχόμενες συνθήκες, επομένως, τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης πρέπει να δοκιμαστούν σε εδάφη ρυπασμένα με Sb σε ανοιχτό περιβάλλον. Οι Zhu et al. (2020) διαπίστωσαν ότι το Biochar (4%) μείωσε σημαντικά τη συσσώρευση Sb και τη μετατόπισή του από τις ρίζες στους βλαστούς. Αυτή η μείωση στη συσσώρευση Sb στα φυτά βελτίωσε την πρόσληψη θρεπτικών ουσιών και αντιοξειδωτικών που αντιστάθμισαν τις αρνητικές επιπτώσεις του Sb και εξασφάλισε καλύτερη ανάπτυξη του καλαμποκιού. Περαιτέρω, αυτοί οι συγγραφείς ανέφεραν επίσης ότι το Biochar προκάλεσε ακινητοποίηση του Sb αλλάζοντας τα διαθέσιμα κλάσματα Sb σε ασταθή κλάσματα δεσμευμένα σε οξείδιο Fe και Al. Ωστόσο, αυτό εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του εδάφους, τον ρυθμό εφαρμογής και τα χαρακτηριστικά του. Αυτό ήταν ένα βραχυπρόθεσμο πείραμα σε γλάστρες, επομένως, τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης πρέπει να επικυρωθούν για την καλλιέργεια αραβοσίτου σε ρυπασμένα με Sb εδάφη. Οι εφαρμογές του Biochar και του τροποποιημένου Biochar έχουν διαφορετικά πλεονεκτήματα στην οικονομική αποτελεσματικότητα. Για παράδειγμα, σε σύγκριση με το αρχικό Biochar, το κόστος παραγωγής του τροποποιημένου Biochar μπορεί να είναι υψηλότερο λόγω της χρήσης διαφορετικών αντιδραστηρίων που μπορούν επίσης να αυξήσουν το συνολικό κόστος αποκατάστασης (Liang et al., 2021).

Η χρήση του Biochar με μικροοργανισμούς είναι μια ουσιαστική μέθοδος για τον καθαρισμό εδαφών που έχουν ρυπανθεί με Sb. Σε μια εργαστηριακή μελέτη, διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή σόργου (είναι γένος αγγειόσπερμων μονοκότυλων φυτών που ανήκει στην ομάδα των σιτηρών), Biochar μαλακού ξύλου και γαιοσκώληκα (*E. fetida*) προκάλεσε συνεργική δράση και μείωσε όλα τα δυνητικά τοξικά στοιχεία, συμπεριλαμβανομένου του Sb στο έδαφος και βελτίωσε την ανάπτυξη του σόργου (Garau et al., 2023). Επιπρόσθετα, οι αυξημένες μάζες ορυκτών PTE (potentially toxic elements) σε φυτά που αναπτύσσονται σε εδάφη που έχουν υποστεί επεξεργασία με Biochar και γαιοσκώληκες απέδειξαν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου στον περιορισμό της κινητικότητας PTE στο έδαφος. Παρά το γεγονός αυτό, ανακαλύφθηκε ότι το *E. fetida* ήταν δηλητηριώδες παρουσία 5%

Biochar, εγείροντας ερωτήματα σχετικά με τις πιθανές επιπτώσεις των υψηλών συγκεντρώσεων Biochar στον οργανισμό του εδάφους. Επομένως, προτείνεται η εύρεση κατάλληλων ρυθμών εφαρμογής Biochar σε συνδυασμό με μικροοργανισμούς για την αποκατάσταση των ρυπασμένων με Sb εδάφη. Ωστόσο, απαιτείται περισσότερη μακροπρόθεσμη έρευνα για τον προσδιορισμό της σταθερότητας των παρατηρούμενων επιπτώσεων και για την αξιολόγηση του πόσο αποτελεσματικά λειτουργεί η τεχνική αποκατάστασης συνεργασίας BC(βιοεξανθράκωμα) και γαιοσκώληκα σε πραγματικές συνθήκες πεδίου.

Συνολικά, ο τύπος του Biochar που χρησιμοποιείται καθώς και τα χαρακτηριστικά του εδάφους, πρέπει να ληφθούν υπόψη για να ενισχυθεί η αποτελεσματικότητα της αποκατάστασης. Επιπλέον, για να επιτευχθούν οι στόχοι αποκατάστασης για το έδαφος της μελέτης, θα πρέπει επίσης να δημιουργηθούν συνδυασμοί μηχανισμών αποκτάστασης. Για εδάφη ρυπασμένα με Sb, ο τροποποιημένος Biochar και ο συνδυασμός με BC και μικρόβια θα μπορούσαν επίσης να είναι μια σημαντική προσέγγιση για την αποκατάσταση των ρυπασμένων με Sb εδάφη.

6.2. Χρήση οργανικών οξέων

Η στερεοποίηση - σταθεροποίηση, η φυτοαποκατάσταση και το πλύσιμο του εδάφους είναι σήμερα οι πιο σημαντικές τεχνικές αποκατάστασης που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από Sb. Η πιο εκτενώς μελετημένη τεχνική αποκατάστασης για το έδαφος που έχει ρυπανθεί με Sb είναι η σταθεροποίηση και η χρήση οξειδίων και οξυυδροξειδίων του σιδήρου και αυτές οι τεχνικές έχουν επιδείξει πολλά υποσχόμενα χαρακτηριστικά (Zhou et al., 2022). Ωστόσο, ο μακροπρόθεσμος αντίκτυπος της σταθεροποίησης είναι απροσδιόριστος και ακόμη και η σταθερότητα του οικοσυστήματος του εδάφους στο σύνολό του μπορεί να επηρεαστεί (Jiang et al., 2022). Το πλύσιμο του εδάφους χρησιμοποιεί απορρυπαντικά για να έρθει σε επαφή με τα HMs (hazardous materials) και να τα αφαιρέσει γρήγορα και μόνιμα από το έδαφος (Wang et al., 2020). Οι Navarro et al. (2010) χρησιμοποίησαν το θαλασσινό νερό για να αφαιρέσουν τα μέταλλα από τοποθεσίες που είχαν ρυπανθεί σοβαρά από μέταλλα και διαπίστωσαν ότι η ακινητοποίηση συνέβη λόγω της παρουσίας φερριϋδρίτη, ο οποίος προκάλεσε την αφαίρεση σημαντικής ποσότητας Sb. Ωστόσο, αυτοί οι συγγραφείς πρότειναν ότι η έκπλυση του εδάφους μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ρυπασμένες περιοχές όταν τα πορώδη μέσα είναι διαπερατά και οι πιθανές κινητικές διεργασίες που σχετίζονται με τους ρύπους είναι αμελητέες.

Οι Tokunaga et al. (2005) εξέτασαν τη συμπεριφορά εκχύλισης των ανόργανων οξέων (HNO_3 , HCl , H_3PO_4 και H_2SO_4), του οργανικού οξέος (κιτρικό και τρυγικό) και των τεχνητών χηλικών παραγόντων (EDTA και DTPA) και διαπίστωσαν ότι τα H_2SO_4 και H_3PO_4 έχουν υψηλότερους ρυθμούς εκχύλισης για το Sb. σε σύγκριση με όλες τις άλλες χρησιμοποιούμενες ουσίες. Ωστόσο, αυτή η μελέτη διεξήχθη για σύντομο χρονικό διάστημα σε εργαστηριακή κλίμακα και προτείνονται μελέτες πεδίου από αυτούς τους συγγραφείς για να δοκιμαστεί η αποτελεσματικότητα των προαναφερθέντων ουσιών στην

αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb. Οι Guemiza et al. (2014) εξέτασαν την επίδραση του $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ στην απομάκρυνση του Sb και διαπίστωσαν ότι η εφαρμογή του $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ έχει απόδοση απομάκρυνσης Sb 51,1%, ενώ οι Sun et al. (2016) διαπίστωσε ότι η χρήση τρυγικού και μηλικού οξέος πέτυχε μείωση του Sb κατά 23,21% και 21,88%. Αυτοί οι συγγραφείς δεν εξέτασαν την εκχύλιση του Sb και πρότειναν ότι η εκχύλιση του Sb θα πρέπει να μελετηθεί μετά την εφαρμογή των προαναφερθέντων παραγόντων πλύσης. Επιπλέον, το εκτιμώμενο κόστος αποκατάστασης του εδάφους χρησιμοποιώντας τη διαδικασία έκπλυσης με αντίθετο ρεύμα (CCPL) ήταν 267 USD t^{-1} , γεγονός που ενθαρρύνει τη βιομηχανική εφαρμογή αυτής της πρακτικής.

Οι Li et al. (2023) δοκίμασαν πέντε LMWOA (Low molecular weight organic acids) από δέκα κοινά μέσα πλύσης και διαπίστωσαν ότι το HEDP (Hydroxyethylidene diphosphonic acid) και το οξαλικό οξύ ήταν οι παράγοντες κορυφαίας απόδοσης με αποτελεσματικότητα αφαίρεσης Sb 49,74% και 68,79% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ορυκτά Fe-Al του εδάφους είναι ο κύριος μοχλός της προσρόφησης Sb και της διάλυσης των ορυκτών, η αντίδραση συμπλοκοποίησης και η ανταλλαγή προσδέματος ήταν πιθανές διαδικασίες απομάκρυνσης Sb από LMWOAs (Li et al., 2023). Αυτοί οι συγγραφείς πρότειναν επίσης ότι η χρήση των LMWOAs για το πλύσιμο του εδάφους, ειδικά των OA και HEDP, μπορεί να είναι μια φιλική προς το περιβάλλον και επιτυχημένη μέθοδος αποκατάστασης για το ρυπασμένο με Sb έδαφος. Επιπλέον, αυτή η αρχική συζήτηση σχετικά με τους πιθανούς μηχανισμούς απομάκρυνσης του Sb θα χρησιμεύσει ως πηγή πληροφοριών για επερχόμενες έρευνες για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από Sb. Τα ευρήματα αυτής της έρευνας μπορούν να παρέχουν πρακτικές πληροφορίες και τεχνική υποστήριξη για το πλύσιμο του εδάφους για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb. Επιπλέον, απαιτείται περισσότερη έρευνα για την υποστήριξη του μηχανισμού που μεσολαβεί από τα LMWOA για την αποκατάσταση των μολυσμένων εδαφών με Sb.

Πρόσφατα, οι Yang et al. (2023) διαπίστωσε ότι η καρβοξυμεθυλ-β-κυκλοδεξτρίνη (CMCD) μείωσε τη συγκέντρωση Sb λόγω του σχηματισμού συμπλοκών με ομάδες καρβοξυλίου και υδροξυλίου στο CMCD (Yang et al., 2023). Παρομοίως, οι Tan et al. (2018) μελέτησαν την επίδραση διαφορετικών εκχυλιστικών σε εδάφη ρυπασμένα με Sb (ελαφρά, μέτρια και πολύ ρυπασμένα) και διαπίστωσαν ότι η αποτελεσματικότητα των διαφορετικών εκχυλιστικών για την έκπλυση του Sb παρέμεινε ως: κιτρικό οξύ > τρυγικό οξύ > EDTA > υδροχλωρικό οξύ > όξινο φωσφορικό δινάτριο > χλωριούχο ασβέστιο. Ομοίως, οι Seridou et al. (2022) χρησιμοποίησαν οργανικά οξέα (κιτρικό, ασκορβικό και οξαλικό οξύ) και πικροδάφνη (*Nerium oleander*) για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb και διαπίστωσαν ότι η συσσώρευση του Sb ήταν μεγαλύτερη σε επεξεργασία με υψηλή συγκέντρωση οργανικών οξέων (70 mmol/kg) με παράγοντα βιοσυγκέντρωσης <1. Αυτοί οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι υπήρχε πολύ μικρή μετατόπιση Sb για οποιαδήποτε από τις θεραπείες και το Sb δεν μπορούσε να πάει από τις ρίζες στους βλαστούς του φυτού της πικροδάφνης. Επιπλέον, βρήκαν υψηλότερη συσσώρευση Sb σε φυτά που έλαβαν νανοφουσαλίδες οξυγόνου (O_2NBs), αν και η μετατόπιση Sb δεν ήταν αυξημένη. Αυτά τα ευρήματα υποδεικνύουν ότι ένας συνδυασμός πικροδάφνης και οργανικών οξέων μπορεί να είναι μια επιτακτική πρακτική για την αύξηση της ικανότητας φυτοαποκατάστασης του Sb της πικροδάφνης. Ωστόσο, χρειάζονται επειγόντως περισσότερες μελέτες πεδίου για τον προσδιορισμό του τρόπου με τον οποίο τα OA επηρεάζουν διαφορετικούς μηχανισμούς

που εμπλέκονται στην πρόσληψη Sb και την επακόλουθη συσσώρευση στην πικροδάφνη και σε άλλα φυτά.

Συνοψίζοντας, το πλύσιμο του εδάφους είναι μια πολύ περίπλοκη διαδικασία και αντικατοπτρίζεται ως ξεχωριστό φαινόμενο και μηχανισμός. Τα LMWOAs είναι μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με HMs, λόγω της ισχυρής τους ικανότητας συμπλοκοποίησης με χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλά εμπόδια στη χρήση των LMWOA για το πλύσιμο του ρυπασμένου με Sb χώματος, συμπεριλαμβανομένης της επιλογής των καλύτερων απορρυπαντικών, των βέλτιστων συνθηκών πλύσης και μιας ασαφής μεθόδου αφαίρεσης Sb. Επιπλέον, στην περίπτωση εδαφών που έχουν ρυπανθεί με Sb, είναι ακόμα άγνωστο ποιες μεταβλητές και συνθήκες επηρεάζουν την απόδοση πλύσης του εδάφους. Ωστόσο, δεν έχουν γίνει τόσες πολλές μελέτες για την τεχνολογία πλύσης εδάφους για την αποκατάσταση του ρυπασμένου με Sb εδάφους σε σύγκριση με άλλα HMs, γεγονός που περιορίζει τη χρήση αυτής της μεθόδου σε εδάφη ρυπασμένα με Sb.

6.3. Αποκατάσταση μέσω χρήσης πυριτίου

Το πυρίτιο είναι ένα ουσιώδες στοιχείο και μπορεί να μειώσει τις επιβλαβείς επιπτώσεις των HM μέσω μιας ποικιλίας μηχανισμών. Οι θετικές επιδράσεις του Si συνδέονται με τις διεγερμένες αντιοξειδωτικές δραστηριότητες, το αυξημένο πάχος του κυτταρικού τοιχώματος και τη λιγνίνωση των ριζών, που εμποδίζουν την είσοδο τοξικών μετάλλων στα φυτικά κύτταρα (Adrees et al., 2015). Η εφαρμογή Si πιστεύεται ότι είναι μια επιτυχημένη στρατηγική για τη μείωση των αρνητικών επιπτώσεων του Sb και πρόσφατα, πολλοί συγγραφείς ανέφεραν τη θετική επίδραση του Si διορθώνοντας το S. Για παράδειγμα, στον κάλο λεύκας, η θεραπεία με Si αύξησε τη συσσώρευση Sb κατά 9,6%. Ωστόσο, το Si μείωσε τη συγκέντρωση Sb στον κάλο της λεύκας κατά 32,2% μετά από βραχυπρόθεσμη καλλιέργεια και 35,8% μετά από μακροχρόνια καλλιέργεια σε σύγκριση μόνο με τη θεραπεία με Sb (Labancová et al., 2023). Περαιτέρω, η εφαρμογή του Si σε Sb σε εδάφη ρυπασμένα με αντιμόνιο βελτίωσε τη βιομάζα του κάλου λεύκας, λόγω της καλύτερης πρόσληψης θρεπτικών συστατικών και της περιορισμένης πρόσληψης του Sb και των βελτιωμένων αντιοξειδωτικών δραστηριοτήτων (Labancová et al., 2023). Αυτή ήταν μια βραχυπρόθεσμη μελέτη που διεξήχθη σε εξειδικευμένα μέσα ανάπτυξης, επομένως η μελλοντική έρευνα πρέπει να στοχεύει στον προσδιορισμό του ρόλου της ρύπανσης Sb με Si μεσολαβεί στο έδαφος και στα υδροπονικά μέσα ανάπτυξης.

Σε άλλη μελέτη, το Sb μείωσε την ανάπτυξη του καλαμποκιού προκαλώντας οξειδωτικό στρες. Ωστόσο, η εφαρμογή Si μείωσε το οξειδωτικό στρες μέσω αυξημένης συσσώρευσης προλίνης, αντιοξειδωτικών ενεργειών (APX, CAT και POD), μειωμένης υπεροξειδωτικής λιπιδίων και συσσώρευσης Sb (Vaculíková et al., 2014). Και πάλι αυτοί οι συγγραφείς το 2016 διαπίστωσαν ότι η συγκέντρωση του Sb στις ρίζες του αραβοσίτου αυξήθηκε κατά 4900 mg/kg, σε έδαφος ρυπασμένο με Sb (10 mg/kg). Ωστόσο, η εφαρμογή του Si μείωσε τη συγκέντρωση Sb κατά 20,4% σε ρυπασμένο με Sb έδαφος (Vaculíková et al., 2016). Τα αποτελέσματα και των δύο μελετών δεν δίνουν σαφείς ενδείξεις για τον δυνητικό

μηχανισμό που μεσολαβεί το Si για την πρόκληση ανοχής στο Sb. Έτσι, αυτοί οι συγγραφείς πρότειναν ότι υπάρχει ανακάλυψη της πρόσληψης και μετατόπισης του Si και της αλληλεπίδρασης Sb στα φυτά σε φυσιολογικά και μοριακά επίπεδα.

Οι Huang et al. (2012a) δείχναν την ικανότητα του φωσφόρου (P) και του Si να μειώνει την πρόσληψη του Sb στους γονότυπους ρυζιού. Η εφαρμογή P (1 mmol/L) αύξησε τη συγκέντρωση P στους γονότυπους ρυζιού, ενώ η εφαρμογή Si αύξησε επίσης την πρόσληψη P και μείωσε την πρόσληψη Sb. Η εφαρμογή του P (1 mmol/L) μείωσε τη συσσώρευση Sb (6,9–58,2%) και η εφαρμογή Si μείωσε τη συσσώρευση Sb (21,4%–62,5%) σε έναν άγριο και μεταλλαγμένο τύπο γονότυπου ρυζιού. Αυτά τα ευρήματα υποδηλώνουν ότι το Si και το P μπορούν να προάγουν την ανάπτυξη του ρυζιού μειώνοντας τη συσσώρευση Sb και την κίνηση Sb στους βλαστούς και τους σπόρους. Ωστόσο, απαιτούνται περισσότερες μελέτες για τον προσδιορισμό του ρόλου του Si με το P σε συνθήκες πεδίου, ώστε να διερευνηθεί περαιτέρω το δυναμικό τους στην αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb. Επιπλέον, οι Zhang et al. (2017b) διαπίστωσαν ότι η εφαρμογή Si μείωσε τη συγκέντρωση του Sb στη ρίζα, και ενίσχυσε τον σχηματισμό πλάκας σιδήρου στην επιφάνεια της ρίζας του ρυζιού, γεγονός που αύξησε τη δέσμευση Sb. Τα ευρήματα της μελέτης σε γλάστρα παρέχουν μια βάση για την κατανόηση του μηχανισμού πρόσληψης Sb στο ρύζι. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης χρειάζονται επικύρωση σε πεδίο καθώς εκεί οι συνθήκες είναι διαφορετικές. Επιπλέον, σε μια άλλη μελέτη ο Shetty και οι συνεργάτες του βρήκαν ότι η συγκέντρωση Sb στους βλαστούς και τις ρίζες των καλαμιών μειώθηκε σημαντικά μετά την εφαρμογή του Si. Ωστόσο, οι ρίζες είχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση Sb. Αυτοί οι συγγραφείς βρήκαν επίσης ότι υψηλότερη ποσότητα Si στη ρίζα και στους βλαστούς αυτού του είδους υπό επεξεργασία Si και Sb+Si (Shetty et al., 2021). Αυτοί οι συγγραφείς βρήκαν επίσης ότι η εφαρμογή του Si μείωσε σημαντικά τις τοξικές επιδράσεις του Sb και βελτίωσε την ανάπτυξη των φυτών, τη βιομάζα και τη σύνθεση χλωροφύλλης. Ωστόσο, αυτή η μελέτη διεξήχθη σε υδροπονικό μέσο ανάπτυξης, επομένως απαιτείται επικύρωση αυτών των αποτελεσμάτων σε ένα εδαφικό μέσο.

6.4. Μικροβιακή αποκατάσταση εδαφών

Πιστεύεται ότι τα μικρόβια είναι ζωτικής σημασίας για την αποκατάσταση των ρυπασμένων με Sb εδαφών και μειώνουν την τοξικότητα του Sb μέσω βιο-μείωσης, βιο-οξειδωσης και αλλαγής των χαρακτηριστικών του Sb. Έχουν ανακαλυφθεί πολυάριθμα οξειδωτικά βακτήρια Sb που μπορούν να βοηθήσουν στην οξείδωση του Sb (III) σε Sb (II), συμπεριλαμβανομένων των *Acinetobacter*, *Flaviumibacter stibioxidans*, *Comamonas*, *Hydrogenophaga*, *Shinella*, *Stenotrophomonas* και *Variovorax* (He et al., 2019a). Από την άλλη πλευρά, δύο βακτηριακά στελέχη (*Shinella* και *Ensifer*) που εντοπίστηκαν από εδάφη ρυπασμένα με Sb απεικόνισαν επίσης το αξιολογικό δυναμικό της οξειδάσης Sb (Choi et al., 2017). Ορισμένες βακτηριακές ομάδες όπως το *Bacillales* μπορούν επίσης να μετατρέψουν το Sb-V στο Sb-III (Lai et al., 2018). Είναι γενικά γνωστό ότι διαφορετικοί μικροβιακοί πληθυσμοί παράγουν μονομεθύλιο, διμεθύλιο και τριμεθύλιο Sb (He et al., 2019b). Ωστόσο,

δεν υπάρχουν στοιχεία για το πώς λειτουργούν οι τροποποιήσεις για την ακινητοποίηση του μικροβιακά μεθυλιωμένου Sb στα εδάφη.

Τα ευρήματα της μελέτης των Xi et al. (2022) απέδειξε ότι το AMF αύξησε τις αντιοξειδωτικές δραστηριότητες και μείωσε την παραγωγή ROS (Reactive Oxygen Species) αυξάνοντας τη ριβοσωμική λειτουργία, τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα και μειώνοντας την παραγωγή ROS στην κατακράτηση Sb στα φυτά μέσω εμβολιασμού του στο έδαφος. Μια μελέτη έδειξε ότι το στέλεχος (*Pseudomonas* sp.) προώθησε την ανάπτυξη αυτού του φυτού, αύξησε την αφθονία και τη δραστηριότητα των μικροβίων και μείωσε την τοξικότητα του Sb σε ρυπασμένο έδαφος (Liu et al., 2013). Κατά συνέπεια, το *Pseudomonas* sp που διαθέτει χαρακτηριστικά PGPR (Plant growth-promoting rhizobacteria) μπορεί να είναι κατάλληλο για να βοηθήσει τη φυτοαποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί με Sb, αλλά απαιτούνται επικυρώσεις πεδίου πριν από τη χρήση του.

Οι Zhang et al. (2021b) διαπίστωσαν ότι βιοτικές και αβιοτικές διεργασίες στους μικρόκοσμους που εμβολιάστηκαν από το έδαφος του ορυζώνα συνέβαλαν στην οξείδωση του Sb(III). Ωστόσο, η βιοτική διαδικασία ήταν κρίσιμη για την οξείδωση του Sb(III). Αυτοί οι συγγραφείς ανακάλυψαν επίσης ότι τα γονίδια *aiOA* (arsenite oxidase gene) ήταν τα πιο σημαντικά για την οξείδωση του Sb-III και εντόπισαν επίσης διαφορετικά βακτήρια *Paracoccus*, *Rhizobium*, *Achromobacter* και *Hydrogenophaga* ως πιθανά SbOB. Περαιτέρω, εντόπισαν επίσης συστάδα γονιδίων *aiO* από αυτά τα βακτήρια που υποστηρίζει το ρόλο τους στην οξείδωση Sb-III. Είναι σημαντικό ότι η παρούσα μελέτη επικεντρώθηκε στην αυτοτροφική οξείδωση Sb-III από μικρόβια, ωστόσο, ετεροτοπικά μικρόβια εμπλέκονται επίσης στην οξείδωση του Sb-III, η οποία πρέπει να διερευνηθεί. Οι Li et al. (2015a) διεξήγαγαν μια μελέτη για τη διερεύνηση μηχανισμών οξείδωσης Sb-III χρησιμοποιώντας πρωτεομικές και γενετικές τεχνικές. Αυτοί οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι τα βακτήρια που οξειδώνουν το Sb(III), *Agrobacterium tumefaciens* περιείχαν μεγάλη ποσότητα οξειδοαναγωγάσης γνωστής ως *apoA*. Παρόλα αυτά, η διαγραφή γονιδίου *apoA* μείωσε την ικανότητα οξείδωσης Sb-III κατά 27%, ενώ η υπερέκφραση *apoA* ενίσχυσε την ικανότητα οξείδωσης του Sb-III κατά 34%. Επιπλέον, οι Li et al. (2017) ανακάλυψαν ότι η οξείδωση του Sb-III στο περιβάλλον προκαλείται από το *AioA* και ότι χωρίς το *AioA*, περισσότερο Sb-III εισήλθε στα κύτταρα προκαλώντας αυξημένη οξείδωση Sb-III, αυξημένη δραστηριότητα κυτταροπλασματικής οξειδάσης Sb-III *apoA* και περισσότερες πρωτεΐνες που εμπλέκονται στις οξειδωτικές αντιδράσεις.

Μερικοί μικροοργανισμοί, ειδικά αυτοί που ευδοκούν σε αναερόβια περιβάλλοντα, είναι επίσης ικανοί να μετατρέψουν το Sb(V) σε Sb(III). Οι Hockmann et al. (2014) διαπίστωσαν ότι μικρόβια μετέτρεψαν το Sb-V σε Sb-III με τη βοήθεια του γαλακτικού ως δότη ηλεκτρονίων. Αν και, αυτή η μελέτη διεξήχθη σε ένα σύστημα ελεγχόμενου μικρόκοσμου και παρέχει στοιχεία ότι η διαθεσιμότητα οργανικού άνθρακα στο έδαφος από την προσθήκη οργανικής ύλης ενίσχυσε τη μείωση του Sb-V και την επακόλουθη μείωση του Sb-III. Ωστόσο, οι επιτόπιες μελέτες είναι απολύτως απαραίτητες υπό ένα ευρύ φάσμα συνθηκών για την επικύρωση αυτών των αποτελεσμάτων.

Οι Kulr et al. (2014) αποκάλυψαν ότι τα μικρόβια στο ρυπασμένο με Sb ίζημα του ορυχείου στιβνίτη μείωσαν το Sb-V σε Sb-III, ωστόσο, η προσθήκη οξικού αύξησε την οξείδωση του

Sb-V. Περαιτέρω, αυτοί οι συγγραφείς διεξήγαγαν πειράματα ραδιοϊσοτόπων που έδειξαν ότι στην αναερόβια ετερότροφη αναπνοή, το οξικό άλας χρησιμεύει ως τελικός δότης ηλεκτρονίων ενώ το Sb-V ως ο τελικός δέκτης ηλεκτρονίων, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του Sb-V. Τα ευρήματα αυτών των μελετών προκαλούν τις προοπτικές του μικροβιακού βιο-γεωχημικού κύκλου Sb στη φύση, αν και η σημασία του πρέπει να αξιολογηθεί μέσω μελετών μικροβιακών κοινοτήτων που μειώνουν το Sb σε άλλες ρυπασμένες περιοχές Sb. Σε πλημμυρισμένα εδάφη ορυχείων, οι Lai et al. (2016) αποκάλυψαν ότι ορισμένα αυτοτροφικά βακτήρια μείωσαν το Sb-V και παρήγαγαν Sb_2O_3 χρησιμοποιώντας αέριο υδρογόνο (H_2) ως δότη ηλεκτρονίων. Αυτή η μελέτη έδειξε επίσης ότι, παρά το γεγονός ότι τα μοτίβα μείωσης του Sb-V της καλλιέργειας που τροφοδοτείται με H_2 είναι συγκρίσιμα με τις τάσεις καλλιέργειας που τροφοδοτούνται με γαλακτικό, το δυναμικό μείωσης του Sb-V της καλλιέργειας που τροφοδοτείται με H_2 ήταν μεγαλύτερο από αυτό της καλλιέργειας που τροφοδοτείται με γαλακτικό. Μαζί με τις κοινότητες που μειώνουν το Sb, άλλα βακτήρια μπορούν επίσης να επηρεάσουν τους βιογεωχημικούς κύκλους του Sb. Τα βακτήρια που μειώνουν τα θειικά (SRB), για παράδειγμα, έχουν αντίκτυπο στους βιογεωχημικούς κύκλους Sb σε αναερόβια περιβάλλοντα. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες, τα σουλφίδια που παράγονται όταν το θειικό ανάγεται από το SRB μετατρέπουν το Sb-V σε Sb-III. Στη συνέχεια, τα σύμπλοκα Sb-III με την περίσσεια σουλφιδίων σχηματίζουν στιβνίτη (Sb_2S_3), ο οποίος καθιζάνει και απομακρύνει το Sb (Zhang et al., 2016). Τα βακτήρια που μειώνουν τα θειικά μπορούν να βοηθήσουν στην απομάκρυνση του Sb σε αυτή τη διαδικασία, αλλά δεν είναι σε θέση να ελέγξουν γρήγορα την αντίδραση Sb (Zhang et al., 2016). Αυτοί οι συγγραφείς επεσήμαναν επίσης ότι η προσρόφηση Sb στη βιομάζα SRB συμβάλλει επίσης στην απομάκρυνση του Sb. Ωστόσο, αυτή ήταν μια μελέτη βιο-προσρόφησης που διεξήχθη για μερικές ημέρες, επομένως, πρέπει να διεξαχθούν πιο λεπτομερείς μελέτες για την επικύρωση αυτών των αποτελεσμάτων. Διαφορετικά είδη μεθυλιωμένου Sb έχουν εντοπιστεί από ιζήματα, γλυκό νερό, ωκεανούς, γεωθερμικά ύδατα, λύματα, αέριο χωματερός, έδαφος και βιοτικά συστήματα. Οι μικροοργανισμοί θεωρούνται ως ο κύριος μεσολαβητής της διαδικασίας βιομεθυλίωσης του Sb (He et al., 2019a). Οι Wei et al., 2016, Wei et al., 2016 μελέτησαν την επίδραση του AMF στις βιο-γεωχημικές διεργασίες του Sb στο έδαφος και τα φυτικά συστήματα και διαπίστωσαν ότι το AMF (*Funneliformis mosseae*), αύξησε σημαντικά το βιοδιαθέσιμο Sb στο έδαφος και αύξησε την πρόσληψη Sb στα φυτά. Επιπλέον, το AMF μείωσε επίσης σημαντικά το ποσοστό του Sb-III λόγω του γεγονότος ότι το AMF μειώνει την τοξικότητα του Sb στα φυτά δημιουργώντας προστατευτικούς μηχανισμούς. Πρόσφατα, οι He et al. (2023) εξέτασαν τη δυνατότητα του μύκητα (*Penicillium* spp. XK10) έναντι των Cd και Sb. Διαπίστωσαν ότι ο μύκητας που δοκιμάστηκε αύξησε σημαντικά την προσρόφηση Cd και Sb, η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση μετάλλου στο περιβάλλον, το χρόνο, το pH και τη θερμοκρασία. Ωστόσο, αυτή ήταν μια μελέτη προσρόφησης που πραγματοποιήθηκε βραχυπρόθεσμα, επομένως, πρέπει να διεξαχθούν περισσότερες μελέτες σε ορυχεία ρυπασμένα με Cd και Sb για να επικυρωθούν αυτά τα αποτελέσματα.

7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΒΙΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ

7.1. Χρήση Κομπόστ και φυσικό λίπασμα ζωικής προέλευσης(κοπριά)

Έχουν διερευνηθεί αρκετές οργανικές και ανόργανες τροποποιήσεις στο κυνήγι περιβαλλοντικών υλικών για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από Sb και/ή για τη μείωση των οικοτοξικολογικών ζημιών Sb. Για παράδειγμα, οι Garau et al. (2017) διαπίστωσαν ότι η εφαρμογή κομπόστ αστικών στερεών αποβλήτων (MSWC) μείωσε σημαντικά τις ευνοϊκές μικροβιακές δραστηριότητες και την ανάκτηση Sb σε ρυπασμένο εδαφός και βελτίωσε την ανάπτυξη των φυτών και μείωσε την πρόσληψη του Sb αυξάνοντας τον σχηματισμό συμπλεγμάτων Sb με SOM (soil organic matter). Ωστόσο, η χρήση MSWC θα μπορούσε επίσης να αποτελέσει απειλή για τα εδάφη, επειδή τα MSWC περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες δυνητικά τοξικών στοιχείων (PTE), επομένως, πρέπει να χειρίζονται και να προετοιμάζονται σωστά για να έχουμε καλά αποτελέσματα αποκατάστασης. Οι Almas et al. (2019) διαπίστωσαν ότι η πλούσια σκωρία σιδήρου σε συνδυασμό με FeSO_4 μείωσε σημαντικά τη διαθεσιμότητα Sb. Αυτοί οι συγγραφείς διεξήγαγαν ένα πείραμα στήλης έκπλυσης που είναι ο κύριος περιορισμός της μελέτης τους και πρότειναν επίσης ότι το προσροφημένο Sb μπορεί να παραμείνει γεωχημικά ασταθές για μερικές εβδομάδες επαφής με τη σκωρία πλούσια σε Fe.

Οι Nakamaru και Peinado (2017) παρατήρησαν μείωση στη διαθεσιμότητα ολικού Sb στο έδαφος και αύξηση του διαλυτού και ανταλλάξιμου Sb λόγω της θετικής συσχέτισης μεταξύ αυτών των κλασμάτων Sb και του pH, CEC και SOM. Αυτοί οι συγγραφείς πρότειναν ότι η προσθήκη οργανικών τροποποιήσεων μπορεί να αυξήσει τη διαθεσιμότητα του Sb στα φυτά λόγω του σχηματισμού του συμπλέγματος Sb που σχετίζεται με SOM-Fe. Ωστόσο, αυτά είναι τα αποτελέσματα βραχυπρόθεσμης μελέτης επώασης και χρειάζονται περαιτέρω επικύρωση στο πεδίο. Οι Verbeeck et al. (2020) διαπίστωσαν ότι η οργανική ύλη που υπάρχει στο κομπόστ αύξησε την κινητικότητα του Sb μέσω της συμπλοκοποίησης και οι Lewinska και Karczevska (2019) βρήκαν ότι το κομπόστ δεν προκάλεσε ακινητοποίηση του Sb σε πείραμα επώασης 140 ημερών. Οι Clemente et al. (2010) παρατήρησαν μια αύξηση στην κινητοποίηση Sb μετά την προσθήκη κομπόστ πράσινων αποβλήτων λόγω αυξημένου οργανικού άνθρακα και Fe στο νερό πόρων του εδάφους και ενισχυμένης πρόσληψης Sb από το μαρούλι και τον ηλιάνθο. Ωστόσο, το πράσινο απόβλητο κομπόστ θα πρέπει να εφαρμόζεται με προσοχή σε εδάφη που έχουν ρυπανθεί με πολλές ποσότητες, καθώς μπορεί επίσης να περιέχει διάφορα βαρέα μέταλλα.

Οι Diquattro et al. (2021) μελέτησαν τον αντίκτυπο των MSWC και διαπίστωσαν ότι η εφαρμογή τους προκάλεσε μείωση της συγκέντρωσης του υδατοδιαλυτού Sb, ενίσχυσε το υπολειμματικό Sb και μείωσε την πρόσληψη Sb από τα φυτά τριτοκάλως αυξάνοντας το pH του εδάφους, την οργανική ύλη, το CEC, τον διαλυμένο και ολικό οργανικό άνθρακα (Diquattro et al., 2021). Αν και τα MSWC και τα φυτά τριτοκάλως είναι σαφώς σημαντικά για τη χημική και βιολογική ανάκτηση εδαφών ρυπασμένων με Sb, ωστόσο, οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις τους δεν είναι ακόμη γνωστές και πρέπει να διερευνηθούν. Σε

μια άλλη μελέτη, οι συγγραφείς εξέτασαν την απόκριση της κοπριάς πουλερικών και προβάτων και χημικών τροποποιήσεων όπως ο σίδηρος και ο ασβεστόλιθος στη συσσώρευση Sb στα φυτά σίτου. Αυτοί οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι οι τροποποιήσεις κομποστοποίησης επηρέασαν σημαντικά τη βιοδιαθεσιμότητα του Sb και η συγκέντρωση του Sb στο έδαφος που τροποποιήθηκε με κοπριά ήταν διαφορετική σε σύγκριση με τα εδάφη ελέγχου. Η εφαρμογή όλων των κοπριών αύξησε τα υπολειμματικά κλάσματα Sb και μείωσε την πρόσληψη Sb από τα φυτά σιταριού λόγω της αύξησης του άνθρακα του εδάφους και του σχηματισμού συμπλεγμάτων Sb και SOM (Pervaiz et al., 2022).

Για τη μελέτη της βιωσιμότητας της ανακύκλωσης στερεών αποβλήτων, οι Yang et al. (2023) χρησιμοποίησαν κόκκινη λάσπη (RM), ιπτάμενη τέφρα (FA), αποξηραμένη λάσπη (DS), θειικό σίδηρο (FeSO_4) και τέφρα από φλοιό ρυζιού (RHA) και διαπίστωσαν ότι αυτές οι τροποποιήσεις αύξησαν το OM και το pH του εδάφους. Τα μεγαλύτερα αποτελέσματα για τη σταθεροποίηση των As και Sb προήλθαν από μια θεραπεία που περιελάμβανε 5% RM, 10% FA, 5% DS, 1% FeSO_4 και 1% RHA. Περαιτέρω, υπό ουδέτερες συνθήκες, οι συγκεντρώσεις έκπλυσης Sb μειώθηκαν σημαντικά, επιταχύνοντας τη μετάβασή του από ανταλλάξιμη, οξειδώσιμη και αναγώγιμη μορφή σε μορφή υπολειμμάτων (Yang et al., 2023). Αυτοί οι συγγραφείς διαπίστωσαν επίσης ότι η καλύτερη απόδοση του δείγματος σταθεροποιητή συνδέθηκε με μηχανισμούς προσρόφησης και καθίζησης ενώσεων σιδήρου-αλουμινίου (υδροξείδιο) σε κόκκινη λάσπη και ιπτάμενη τέφρα, σχηματισμό συμπλόκου με οργανική ουσία που υπάρχει σε κομποστοποιημένα υλικά και καθίζησης Sb με οργανικές τροποποιήσεις. Ως εκ τούτου, η χρήση μικτών γεωργικών στερεών αποβλήτων μπορεί να είναι οικονομικά αποδοτική πρακτική και μπορεί επίσης να μειώσει την πίεση στο περιβάλλον. Ωστόσο, αυτές οι θεραπείες μελετήθηκαν βραχυπρόθεσμα και ο προσδιορισμός της απελευθέρωσης μετάλλου υπό μακροχρόνια πολύπλοκη περιβαλλοντική διέγερση απαιτεί υπαίθρια προσομοίωση σε συνδυασμό με τα χαρακτηριστικά της περιοχής μελέτης.

Συνολικά, οι προαναφερθείσες μελέτες έδειξαν ότι το κομπόστ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της κινητικότητας και του βιολογικού αντίκτυπου του Sb. Ωστόσο, απαιτείται πρόσθετη έρευνα για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας αυτών των τροποποιήσεων, ιδιαίτερα σε φυσικά περιβάλλοντα. Μαζί, τα ευρήματα αυτών των μελετών δείχνουν την αναγκαιότητα περισσότερης έρευνας με στόχο την αποσαφήνιση της επίδρασης του κομπόστ σε εδάφη με ρύπανση Sb και την πιθανή χρήση του για τον καθαρισμό ρυπασμένων περιοχών. Επιπλέον, η κομποστοποίηση εδαφών πλούσια σε μεταλλοειδή μπορεί να αποτρέψει τη συσσώρευση Sb στα φυτά, ιδιαίτερα στις καλλιέργειες, και όλα αυτά τα ευρήματα υποδηλώνουν τη χρήση οργανικών αποβλήτων για την αποκατάσταση των ρυπασμένων με Sb εδαφών. Σίγουρα, θα βοηθήσει οικονομικά και περιβαλλοντικά να μειωθούν τα στερεά απόβλητα με χαμηλό κόστος, το οποίο με τη σειρά του θα μειώσει τους κινδύνους για την υγεία που συνδέονται με την κατανάλωση φυτών που καλλιεργούνται σε έδαφος ρυπασμένο με Sb.

7.2. Χρήση φυτικών πρόσθετων και φυτο-ορμονών

Η εξωγενής χρήση σεληνίου και πυριτίου θεωρείται σημαντική πρακτική για την αποκατάσταση των ρυπασμένων με Sb εδαφών. Το σελήνιο αυξάνει την αντιοξειδωτική δράση, την απορρόφηση θρεπτικών συστατικών και τη μειωμένη πρόσληψη του Sb, γεγονός που μετριάσει τις τοξικές επιδράσεις του Sb και το καθιστά σημαντικό θρεπτικό συστατικό που χρησιμοποιείται σε εδάφη ρυπασμένα με Sb (Feng et al., 2011; Feng et al., 2013a). Ωστόσο, αυτή η μελέτη διεξήχθη σε ένα υδροπονικό σύστημα, ως εκ τούτου, αυτοί οι συγγραφείς πρότειναν σε μελλοντικές δοκιμές σε γλάστρες και αγρούς με διαφορετικές συγκεντρώσεις Sb και Se πρέπει να διεξαχθούν για να διερευνηθεί ο ρόλος του Se στον μετριασμό της τοξικότητας Sb. Το σαλικυλικό οξύ (SA) είναι επίσης μια σημαντική φυτική ορμόνη που μπορεί να μειώσει την οξειδωτική βλάβη που προκαλείται από το Sb αυξάνοντας τη συσσώρευση οσμολυτών, την αντιοξειδωτική δράση και τη μείωση της πρόσληψης Sb (Luo et al., 2021). Αυτοί οι συγγραφείς δοκίμασαν μόνο τον φυσιολογικό μηχανισμό που μεσολαβεί το SA για την πρόκληση τοξικότητας Sb. Επομένως, πρέπει να διεξαχθούν περισσότερες μεταγραφικές και μεταβολομικές μελέτες για να υποστηριχθεί ο μοριακός μηχανισμός που διαμεσολαβεί το SA για την πρόκληση τοξικότητας Sb. Πρόσφατα, η διαφυλλική εφαρμογή βρασινοστεροειδών έδειξε επίσης μια τεράστια δυνατότητα αποκατάστασης των ρυπασμένων με Sb εδαφών αυξάνοντας τη σύνθεση προλίνης, ενεργοποιώντας αντιοξειδωτικά και μειώνοντας την πρόσληψη και συσσώρευση Sb (Wu et al., 2019). Ωστόσο, αυτή είναι η μόνη διαθέσιμη μελέτη στη βιβλιογραφία σχετικά με αυτήν την πτυχή, επομένως, προτείνεται να πραγματοποιηθούν μελέτες σε φυσιολογικά, μεταγραφικά και μεταβολομικά επίπεδα για να διερευνηθεί ο ρόλος των βρασινοστεροειδών (φυσικές ενώσεις που βοηθούν τα φυτά να καταπολεμήσουν την ξηρασία, τον παγετό, την υπερβολική υγρασία) στην αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών και στον μετριασμό της τοξικότητας του Sb.

Ο Zhang και οι συνεργάτες του μελέτησαν την επίδραση του NO_3^- στη διαθεσιμότητα του Sb και διαπίστωσαν ότι η εφαρμογή του NO_3^- μείωσε τη διαθεσιμότητα Sb ενισχύοντας τη συγγένεια του Sb με τα οξείδια του Fe, και βρήκαν επίσης ότι το NO_3^- μείωσε την ικανότητα των ορυκτών Fe να διαλύονται. Επομένως μείωσε τη διαθεσιμότητα του Sb (Zhang et al., 2021c). Οι Couto et al. (2015) χρησιμοποίησαν τροποποίηση του φωσφόρου για να αφαιρέσουν το Sb από τα φυτά Brassica και ryegrass και διαπίστωσαν ότι η εφαρμογή φωσφόρου προκάλεσε μείωση του Sb κατά 30% και 25% στο Brassica και 25% στο ryegrass. Περαιτέρω, η τροποποίηση του φωσφόρου αύξησε επίσης την εκρόφιση του Sb λόγω της ύπαρξης ιοντικής αντίστασης μεταξύ των ιόντων φωσφορικού και Sb (Couto et al., 2015). Ωστόσο, αυτή είναι η μόνη διαθέσιμη πληροφορία σχετικά με την επίδραση των τροποποιήσεων του φωσφόρου στον μετριασμό της τοξικότητας του Sb, και αυτή η μελέτη διεξήχθη επίσης σε ελεγχόμενες συνθήκες. Ως εκ τούτου, πρέπει να διεξαχθούν περισσότερες μελέτες σε εξωτερικούς χώρους σχετικά με το ρόλο του φωσφόρου για τη βελτίωση της απόδοσης των φυτών και την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb. Επιπλέον, οι Ding et al. (2015b) εξέτασαν τη δυνατότητα του Se να μειώσει τις τοξικές επιδράσεις του Sb στα φυτά ρυζιού. Το Se και το Sb έχουν γενικά δυσμενείς επιπτώσεις το ένα στην απορρόφηση και τις συγκεντρώσεις του άλλου σε διάφορα υποκυτταρικά κλάσματα.

Ωστόσο, επιδράσεις προσομοίωσης του Se στη συγκέντρωση Sb στο κλάσμα του κυτταρικού τοιχώματος (Cw) ή του Sb στη συγκέντρωση του Se στα κλάσματα χλωροφύλλης (Chl) και κυτοσόλης (Cy) φάνηκαν επίσης στους βλαστούς, γεγονός που μπορεί να υποδεικνύει ότι η αποτοξίνωση του Se. Περαιτέρω, κάποιοι συγγραφείς πρότειναν επίσης ότι το ρύζι μπορεί να αποφύγει την τοξικότητα Se και Sb ρυθμίζοντας τις συγκεντρώσεις τους σε υποκυτταρικές πρακτικές στις οποίες τα κυτταρικά τοιχώματα και τα κυτοσόλια λειτουργούν ως δοχεία για να δεσμεύουν υπερβολικό Se και Sb και να εξισορροπούν τις συγκεντρώσεις σε διαφορετικά υποκυτταρικά κλάσματα. Ωστόσο, αυτή είναι η πρώτη πληροφορία διαθέσιμη στη βιβλιογραφία σχετικά με αυτήν την πτυχή, επομένως, προτείνεται σθεναρά η διεξαγωγή λεπτομερέστερων μελετών σχετικά με αυτήν την πτυχή για το πολλά υποσχόμενο μέλλον του Se για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb.

7.3. Αποκατάσταση με νανοσωματίδια

Η χρήση νανο-υλικών τράβηξε την παγκόσμια προσοχή για τη διευκόλυνση της φυτοαποκατάστασης του ρυπασμένου εδάφους (Song et al., 2019). Τα τελευταία χρόνια οι ιστορίες επιτυχίας των νανοσωματιδίων για την αποκατάσταση του Sb έχουν αναφερθεί σε όλο τον κόσμο. Για παράδειγμα, οι Zand et al. (2020a) μελέτησαν την επίδραση των TiO_2 -NPs και BC στην πρόσληψη, μετατόπιση και ακινητοποίηση του Sb στο δίχρωμο *Sorghum* (σόργον, μονοκοτυλήδονο φυτό). Διαπίστωσαν ότι η συνδυασμένη χρήση TiO_2 -NPs και BC ενίσχυσε την ακινητοποίηση του Sb και μείωσε την πρόσληψη του Sb από τα φυτά σόργου. Ωστόσο, τα TiO_2 -NPs και BC αύξησαν την πρόσληψη Sb από τα φυτά σόργου, γεγονός που δείχνει ότι η εφαρμογή των TiO_2 -NPs και BC θα μπορούσε να είναι μια επιτακτική προσέγγιση για την αύξηση της ακινητοποίησης και της φυτοεξαγωγής του Sb. Ωστόσο, αυτοί οι συγγραφείς δεν προσδιόρισαν την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων BC στην ικανότητα ακινητοποίησης του Sb, η οποία προτείνεται να διερευνηθεί περαιτέρω σε μελλοντικές μελέτες. Αυτή είναι η πρώτη μελέτη που διεξήχθη για τον προσδιορισμό του αντίκτυπου της μηχανικής TiO_2 -NPs και BC έναντι του στρες Sb. Ωστόσο, η χρήση μηχανικών NPs σε συνδυασμό με βιολογικά χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή για να αποφευχθεί η εξάπλωση υπερβολικών ποσοτήτων νανο-υλικών στο περιβάλλον.

Σε άλλη μελέτη, πάλι οι ίδιοι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι ο μηδενικός σίδηρος σε νανοκλίμακα (ZVI) αύξησε την ικανότητα του *T. repens* να συσσωρεύει το Sb. Ωστόσο, η μέγιστη συσσώρευση Sb σημειώθηκε με τη συνδυασμένη χρήση ριζοβακτηρίων που προάγουν την ανάπτυξη των φυτών (PGPR) + 500 mg/kg(ZVI). Αυτοί οι συγγραφείς πρότειναν ότι η χρήση του ZVI μείωσε τη συγκέντρωση του Sb στους φυτικούς ιστούς πιθανώς λόγω της υψηλής ικανότητας προσρόφησης και η ανασταλτική δράση του ZVI λόγω της τοξικότητάς του μείωσε την πρόσληψη Sb και την επακόλουθη συσσώρευση στα φυτικά μέρη. Ωστόσο, αυτοί οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι τα 1000 mg/kg (ZVI)

προκάλεσαν δυσμενείς επιπτώσεις στην ανάπτυξη των φυτών και στο δυναμικό φυτοαποκατάστασης. Επομένως, η σοφή χρήση νανο-υλικών με PGPR θα μπορούσε να είναι μια σημαντική πρακτική για την απομάκρυνση του Sb από τα εδάφη. Ωστόσο, αυτή είναι μια ενιαία μελέτη διαθέσιμη στη βιβλιογραφία σχετικά με το ρόλο των TiO_2 -NPs και BC στον μετριασμό της τοξικότητας του Sb και στην αύξηση της φυτοαποκατάστασης των φυτών. Ως εκ τούτου, πρέπει να διεξαχθούν περισσότερες μελέτες σχετικά με αυτήν την πτυχή. Και η εφαρμογή διαφόρων άλλων NPs (ψευδάργυρος, σίδηρος, ασήμι και χρυσός) θα μπορούσε επίσης να είναι μια σημαντική πρακτική για την αποκατάσταση των ρυπασμένων από Sb εδαφών και την αύξηση του δυναμικού φυτοαποκατάστασης διαφορετικών φυτών. Επιπλέον, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ριζών των φυτών και των μικροβίων της ριζόσφαιρας μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη φυτοαποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με Sb που έχουν τροποποιηθεί με PGPR και νανοϋλικά, κάτι που προτείνεται να διερευνηθεί σε μελλοντικές μελέτες.

Πρόσφατα οι Cao et al. (2022) μελέτησαν την επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) και των CuO-NPs στη συσσώρευση Sb (III και V) στους βλαστούς και τις ρίζες του ρυζιού που αναπτύσσονται κάτω από εδάφη ρυπασμένα με αντιμόνιο. Διαπίστωσαν ότι η εφαρμογή MWCNT (0,075 wt%) προώθησε την αύξηση του Sb (III και V) στις ρίζες και τους βλαστούς ρυζιού, ενώ τα CuO-NPs (0,075 wt%) είχαν μόνο αξιοσημείωτη επίδραση στη συσσώρευση Sb-V στο βλαστούς ρυζιού. Επιπλέον, η φύτευση ρυζιού αύξησε σημαντικά τη βιοδιαθεσιμότητα του Sb σε πλημμυρισμένο έδαφος. Ωστόσο, το Sb (III) ανέστειλε το φρέσκο βάρος, την προλίνη και αύξησε τα διαλυτά σάκχαρα και πρωτεΐνες και η ίδια θεραπεία μείωσε την αφθονία της βακτηριακής κοινότητας (Bacteroidetes, Acidobacteria και Actinobacteria) (Cao et al., 2022). Αν και, η τρέχουσα έρευνα διερεύνησε τις επιπτώσεις των μηχανικών νανο-υλικών σε συνδυασμό με την καλλιέργεια ρυζιού, Sb και τις βακτηριακές κοινότητες, η αλληλεπίδραση μεταξύ Sb, PGPR και νανο-υλικών μηχανικής χρειάζεται περαιτέρω έρευνες.

Άλλοι συγγραφείς της ομάδας διαπίστωσαν ότι η εφαρμογή 10% μοντμοριλλονίτη τροποποιημένου από άμορφο φερριϋδρίτη (amFe@Mont) σε ρυπασμένα με As, Pb και Sb εδάφη μείωσε τη συγκέντρωση έκπλυσης και τη βιοδιαθεσιμότητα αυτών των μετάλλων μετά από 14 ημέρες μελέτης και η εκπλυμένη συγκέντρωση των προαναφερθέντων μετάλλων ήταν κάτω από τα κριτήρια υγειονομικής ταφής. Περαιτέρω, το amFe@Mont μείωσε επίσης τη βιοδιαθεσιμότητα των As, Pb και Sb και τα μετέφερε σε λιγότερο δυνητικά ασταθή ή μη ασταθή είδη. Η αποκατάσταση της βακτηριακής ποικιλότητας και του πλούτου στο έδαφος αυξήθηκε επίσης με την τροποποίηση amFe@Mont , η οποία υποδηλώνει επίσης το ρόλο της τροποποίησης amFe@Mont στη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους (Jiang et al., 2023). Αυτοί οι συγγραφείς πρότειναν ότι η αύξηση του pH του εδάφους, του OM, της συμπλοκοποίησης της επιφάνειας της εσωτερικής σφαίρας, της επιφανειακής κατακρήμνισης και της συν-κατακρήμνισης ήταν οι κύριοι μηχανισμοί που μεσολαβήθηκαν από το amFe@Mont για να προκαλέσει την ακινητοποίηση των προαναφερθέντων μετάλλων. Αυτή ήταν μια βραχυπρόθεσμη μελέτη που διεξήχθη υπό συνθήκες ελέγχου, ωστόσο, απαιτούνται άκρως περισσότερες μελέτες σε εξωτερικούς χώρους για την επικύρωση αυτών των αποτελεσμάτων.

Επιπλέον, οι Tandy et al. (2017) διαπίστωσαν ότι ο νανοθεϊκός σίδηρος μείωσε αποτελεσματικά την έκλυση Sb από το έδαφος μειώνοντας το Sb-V σε Sb-III σε ένα ευρύ φάσμα pH (Tandy et al., 2017). Αυτοί οι συγγραφείς ανέφεραν επίσης ότι ο θεϊκός νανο-σίδηρος πρέπει να μελετηθεί με άλλες τροποποιήσεις στην κλίμακα πεδίου. Τέλος, τα ευρήματα των Rodríguez-Seijo et al. (2020) έδειξε ότι τα νανοϋλικά φωσφορικού ασβεστίου προκάλεσαν την ακινητοποίηση των Zn, Pb και Sb αυξάνοντας το pH του εδάφους και τη μείωση των διαθέσιμων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα. Σύμφωνα με τα διαδοχικά χημικά ευρήματα αυτών των συγγραφέων, το υπολειμματικό κλάσμα πριν και μετά την προσθήκη νανο-υλικών περιελάμβανε το μεγαλύτερο ποσοστό PTEs και η συγκέντρωση στα επεξεργασμένα εδάφη ήταν πολύ μεγαλύτερη. Ωστόσο, τα κινητά κλάσματα του Zn, Pb και Sb μειώθηκαν μετά την εφαρμογή νανο-υλικών φωσφορικού ασβεστίου. Ωστόσο, για να αποφευχθεί η ακινητοποίηση και η κινητοποίηση ανταγωνιστών PTE, τα NMs θα πρέπει να εφαρμόζονται προσεκτικά σε εδάφη που έχουν ρυπανθεί με μεγάλες ποσότητες. Από αυτή την άποψη, είναι απαραίτητο να αξιολογηθεί το pH του εδάφους και η πιθανή απελευθέρωση NMs με την πάροδο του χρόνου. Σε κάθε περίπτωση, ο συνδυασμός θεραπειών NM μπορεί να είναι ο καλύτερος τρόπος δράσης για την πρόληψη της κινητοποίησης μετάλλων σε πολλά ρυπασμένα με PTE εδάφη. Για να επιβεβαιωθεί εάν η μείωση των διαθέσιμων περιεχομένων αντανάκλαται επίσης στη μείωση της συσσώρευσης μετάλλων από το έδαφος στα φυτά και στη μείωση της απόκρισης στο οξειδωτικό στρες και τις μικροβιακές δραστηριότητες, επομένως, απαιτείται περισσότερη έρευνα με χαμηλές συγκεντρώσεις NMs και περισσότερες εφαρμογές ανάπτυξης φυτών.

7.4. Φυτοαποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με αντιμόνιο

Η φυτοαποκατάσταση είναι μια σημαντική τεχνολογία που χρησιμοποιείται παγκοσμίως για την αποκατάσταση των ρυπασμένων από Sb εδαφών και αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιεί φυτικά είδη που μπορούν να συσσωρεύσουν υψηλά επίπεδα Sb (Wang et al., 2017a). Αυτή η τεχνολογία θεωρείται ως αποτελεσματική και χαμηλού κόστους μέθοδος για την επεξεργασία των ρυπασμένων εδαφών με Sb. Το κόστος φυτοαποκατάστασης μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του εδάφους, τις κλιματικές συνθήκες και την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων. Για παράδειγμα, στην Κίνα το κόστος φυτοαποκατάστασης του αρσενικού, του καδμίου και του μόλυβδου ήταν 37,7 USD/m³ (Wan et al., 2016). Τα φυτά έχουν ποικίλες ικανότητες να απορροφούν τις διάφορες μορφές ειδοποίησης Sb. Το Sb-III μετατρέπεται γρήγορα σε Sb-V στο έδαφος. Ωστόσο, τα φυτά συσσωρεύουν και τις δύο μορφές Sb (Sb-III και Sb-V). Σύμφωνα με πολυάριθμες έρευνες, τα φυτά εμφανίζουν μεγαλύτερη προτίμηση στην απορρόφηση του Sb-III από το Sb-V (Huang et al., 2012b, Ren et al., 2014, Ji et al., 2017). Αντίθετα, οι Shtangeeva et al. (2012) διαπίστωσαν ότι το ryegrass συσσωρεύσε υψηλότερη συγκέντρωση Sb-V σε σύγκριση με το Sb-III.

Οι Xi et al. (2022) δοκίμασαν το δυναμικό φυτοαποκατάστασης του *Pteris cretica* για εδάφη μολυσμένα με Sb και διαπίστωσαν ότι αυτά τα φυτά αναγνωρίστηκαν ως υπερσυσσωρευτές Sb χωρίς υψηλή μετατόπιση Sb από τις ρίζες στους βλαστούς. Ωστόσο, όταν αυτά τα φυτά υποβλήθηκαν σε τοξικότητα Sb (500 και 1000 mg/kg), τότε τα φυτά συσσωρεύσαν 672,8 mg Sb/kg και 2054,8 mg Sb/kg αντίστοιχα (Xi et al., 2022). Σε μια άλλη μελέτη, οι Zand and Heir (2020) διαπίστωσαν ότι τα φυτά σόργου που καλλιεργήθηκαν σε

έδαφος ρυπασμένο με Sb που υποβλήθηκε σε επεξεργασία με $\text{TiO}_2\text{-NP}$ έδειξαν παράγοντα βιοσυγκέντρωσης > 1 που υποδηλώνει το σημαντικό δυναμικό φυτοαποκατάστασης αυτού του είδους φυτού (Zand and Heir, 2020). Αν και οι μηχανισμοί συσσώρευσης Sb στα φυτά δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως, επομένως, απαιτείται εις βάθος έρευνα για τη διερεύνηση αυτών των μηχανισμών. Ωστόσο, αυτή ήταν μια μελέτη σε γλάστρα που διεξήχθη για σύντομο χρονικό διάστημα και υπάρχει επιτακτική ανάγκη διεξαγωγής επιτόπιων μελετών σε ρυπασμένες περιοχές με Sb για την καλύτερη κατανόηση του δυναμικού φυτοαποκατάστασης του σόργου. Εκτός από αυτό, είναι επίσης εξαιρετικά απαραίτητο να μελετηθούν οι μηχανισμοί μέσω των οποίων το σόργο συσσωρεύει Sb.

Μια μελέτη σε γλάστρες εξέτασε την ικανότητα της πικροδάφνης *Nerium* να συσσωρεύει Sb στις ρίζες και τη μετατόπισή της σε ιστούς πάνω από το έδαφος. Εφάρμοσαν επίσης τα οργανικά οξέα κιτρικό, ασκορβικό και οξαλικό οξύ σε χαμηλές συγκεντρώσεις (7 mmol/kg) και υψηλές συγκεντρώσεις (70 mmol/kg). Τα ευρήματα της μελέτης υποδεικνύουν ότι η συσσώρευση Sb στη πικροδάφνη *Nerium* ήταν μεγαλύτερη στα υψηλότερα ποσοστά οργανικών οξέων με συντελεστή βιοσυγκέντρωσης > 1 . Ωστόσο, η μετατόπιση Sb για κάθε επεξεργασία ήταν πολύ χαμηλή, γεγονός που έδειξε ότι τα φυτά *Nerium oleander* δεν μπορούν να μεταφέρουν το Sb από τις ρίζες στους βλαστούς (Σερίδου κ.ά., 2022). Παρ' όλα αυτά, αυτοί οι συγγραφείς μελέτησαν την ικανότητα φυτοαποκατάστασης του *N. oleander* για το Sb που είχε βρεθεί στο έδαφος και όχι στις καιρικές συνθήκες για μεγάλο χρονικό διάστημα, επομένως, είναι απαραίτητο να μελετηθεί η ικανότητα φυτοαποκατάστασης του *N. oleander* σε ρυπασμένα εδάφη και ορυχεία. Οι Müller et al. (2013) μελέτησαν την επίδραση του Sb (5, 10 και 16 mg/kg) στο φυτό *Pteris vittata* και διαπίστωσαν ότι τα φυτά προσέλαβαν σημαντική ποσότητα Sb με παράγοντα μετατόπισης μεγαλύτερο από > 1 , που είναι καλός δείκτης βιοεξυγίανσης (Αντωνιάδης κ.ά., 2021). Αυτοί οι συγγραφείς δεν προσδιόρισαν τους μηχανισμούς πρόσληψης Sb, επομένως, το δυναμικό φυτοαποκατάστασης και οι μηχανισμοί του Sb πρέπει να μελετηθούν στο *Pteris vittata* ρυπασμένα εδάφη. Δεδομένα από 31 διαφορετικά είδη φυτών που συλλέχθηκαν από τους Qi et al. (2011b) έδειξε ότι όλα τα φυτά που δοκιμάστηκαν συσσωρεύσαν σημαντική ποσότητα Sb. Ωστόσο, τα *Barbarea verna*, *Sorghum bicolor* και *Nicotiana sp.* παρέμειναν στις κορυφαίες επιδόσεις με συντελεστή μετατόπισης > 1 . Ομοίως, οι Zhang et al. (2021a) μελέτησαν επίσης τη δυνατότητα διαφορετικών φυτών για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb. Βρήκαν ότι τα *A. vitifolia* Buch, *S. chinensis* Lindl, *Bohmeria nivea*, *P. villosa*, *A. aspera*, *B. asiatica* Lour και *L. lucidus* Turcz έδειξαν τεράστιες δυνατότητες για την αποκατάσταση του Sb (παράγοντας μετατόπισης > 1) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb (Zhang et al., 2021a). Επιπλέον, οι Sun et al. (2019a) συνέλεξαν εδάφη από τρεις τύπους βλάστησης, συμπεριλαμβανομένου του χόρτου, του δάσους και της γεωργίας, από δύο περιοχές εξόρυξης Sb. Οι τρεις τύποι βλάστησης αντιπαραβάλλονται ως προς τα γεωχημικά και μικροβιολογικά χαρακτηριστικά τους και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βλάστηση ήταν βασικός καθοριστικός παράγοντας των βιογεωχημικών χαρακτηριστικών του εδάφους. Στο χόρτο και στο δασικό έδαφος, τα κλάσματα ρύπανσης, ειδικά τα εκχυλίσμα κλάσματα Sb και As είχαν ισχυρότερη επίδραση στους μικροβιακούς πληθυσμούς, ενώ το pH είχε μεγαλύτερη επίδραση στο γεωργικό έδαφος. Αυτή η παραλλαγή μπορεί να υποδηλώνει μοναδικές αλληλεπιδράσεις μικροβίου-περιβάλλοντος σε ανθρωπογενώς τροποποιημένο

γεωργικό έδαφος. Αυτά τα ευρήματα έδειξαν ότι ο τύπος βλάστησης επηρεάζει σημαντικά τους βιογεωχημικούς κύκλους Sb και As και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στις επόμενες προσπάθειες αποκατάστασης.

Η μέθοδος αυτή καθίσταται η φθηνότερη για την απομάκρυνση Sb από εδάφη σε σύγκριση με άλλες με ποσοστό 60-80% χαμηλότερου κόστους, δεν απαιτεί ακριβό εξοπλισμό κι εξειδικευμένο προσωπικό, ενώ μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλες εκτάσεις. Επιπροσθέτως, δεν αφήνει δευτερογενείς ρύπους στο περιβάλλον αφού επηρεάζει ελάχιστα τη φυσιολογική λειτουργία του. Στην εφαρμογή της δεν απαιτείται μετακίνηση του ρυπασμένου εδάφους, ενώ τα φυτά που χρησιμοποιούνται είναι καλλιεργούμενα, παράλληλα δεν υποβαθμίζει την αισθητική του τόπου αλλά μπορεί να βελτιώσει και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του. Παρ'όλα αυτά, είναι μία μέθοδος που δεν έχει δοκιμαστεί σε πειράματα πεδίου (ελάχιστες φορές έχει διενεργηθεί σε εξωτερικές συνθήκες) και οι εξωτερικές συνθήκες μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά τα αποτελέσματά της. Ως μία χρονοβόρα μέθοδος, είναι απορριπτέα μέθοδος όταν υπάρχει ρύπανση που επηρεάζει τον άνθρωπο και είναι σημαντικό να εξαλειφθεί η ρύπανση άμεσα, καθώς επηρεάζεται από το ρυθμό ανάπτυξης του φυτικού είδους που θα χρησιμοποιηθεί και με κίνδυνο εξάπλωσης της ρύπανσης.

8. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το αντιμόνιο είναι ένα μεταλλοειδές που θεωρείται ως ρύπος προτεραιότητας που επηρεάζει όλους τους ζωντανούς οργανισμούς και τα οικοσυστήματα. Το Biochar (BC), το λίπασμα, τα φυτικά πρόσθετα και ορμόνες, τα νανοσωματίδια (NPs), το πυρίτιο (Si), οι τεχνικές μικροβιακής αποκατάστασης και η φυτοαποκατάσταση είναι ελπιδοφόρες τεχνικές για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb λόγω του γεγονότος ότι έχουν μεγάλο πλεονέκτημα από άποψη αποτελεσματικότητας, λειτουργίας και οικονομίας. Ωστόσο, οι στρατηγικές αποκατάστασης θα μπορούσαν να είναι χρονοβόρες και να διαταραχθούν άμεσα από το εξωτερικό περιβάλλον. Ως εκ τούτου, απαιτούνται μεγάλες προσπάθειες για τη μελέτη των διαδικασιών και του μηχανισμού αποκατάστασης του Sb με διαφορετικές τεχνικές και την προώθηση της αποτελεσματικής εφαρμογής αυτών των τεχνικών στο πεδίο για την επεξεργασία εδαφών που έχουν ρυπανθεί με Sb. Ως αποτέλεσμα, συμβουλευούμε τη διεξαγωγή μελλοντικής επανορθωτικής έρευνας στους ακόλουθους τομείς.

Οι διαδικασίες μετανάστευσης και μετασχηματισμού Sb επηρεάζονται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, την ακτινοβολία, τα οξείδια του σιδήρου, την οργανική ύλη και τη συγκέντρωση μαγγανίου του εδάφους που επηρεάζουν την τύχη του Sb στο έδαφος. Εκτός από τις πτυχές που αναφέρθηκαν προηγουμένως, οι βιογεωχημικοί κύκλοι και οι υποκείμενοι μηχανισμοί του Sb και των ενώσεων του είναι ασαφείς. Ως εκ τούτου, απαιτείται περαιτέρω εξέταση για να εξεταστούν οι μηχανισμοί του κύκλου ζωής των προϊόντων Sb.

Η αλληλεπίδραση του Sb με τα βακτήρια μπορεί να έχει αντίκτυπο στην τύχη του Sb στο έδαφος και αυτή η αλληλεπίδραση επηρεάζει επίσης τη διαλυτότητα, την οξείδωση, τη μείωση, τη μεθυλίωση, τη βιοσυσσώρευση και την κινητικότητα. Με τη σειρά του, το Sb

έχει επίσης αντίκτυπο σε όλες αυτές τις μικροβιακές διεργασίες. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη ο τρόπος αλληλεπίδρασης αυτών των δύο στοιχείων.

Υπάρχει ανάγκη αλλαγής των γεωργικών και δασικών αποβλήτων χρησιμοποιώντας τεχνικές πράσινης χημείας που είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Ορυκτά, οργανικά οξέα, βάσεις, οξειδωτικά μέσα και οργανικές ενώσεις είναι μερικές μόνο από τις ουσίες που έχουν χρησιμοποιηθεί για αλλοιώσεις, αλλά όλες μπορούν να προκαλέσουν διάφορα επίπεδα δευτερογενούς ρύπανσης. Για να ενισχυθεί η μηχανική αντοχή, η χημική σταθερότητα και η επιφάνεια των προσροφητικών καθώς και για να συμπεριληφθούν πιο λειτουργικές δραστικές ομάδες, οι ερευνητές πρέπει να δημιουργήσουν μη ρυπογόνα υλικά για να ενισχύσουν το δυναμικό αποκατάστασης.

Παρόλο που το Sb δεν θεωρείται απαραίτητο στοιχείο για τους ανθρώπους, τα ζώα ή τα φυτά, ωστόσο, έχει αρκετές επικίνδυνες επιπτώσεις σε αυτούς. Μελέτες για την τοξικολογία Sb έχουν δείξει ότι τα φυτά είναι πιο ανθεκτικά στα μέταλλα. Για την ανάπτυξη βασικών γραμμών και απαιτήσεων για την προστασία των οικοσυστημάτων και της ανθρώπινης υγείας απαιτείται μεγαλύτερη διερεύνηση των τοξικολογικών, οικολογικών και υγειονομικών ανησυχιών.

Αυξημένες συγκεντρώσεις Sb έχουν μετρηθεί σε εδάφη, νερό, ιζήματα, φυτά και άλλα είδη ως αποτέλεσμα της αυξημένης οικολογικής και ανθρώπινης έκθεσης. Σημαντική πρόοδος έχει επιτευχθεί στην κατανόησή μας για το Sb στο περιβάλλον τα τελευταία χρόνια ως αποτέλεσμα της εκτεταμένης προόδου που έχει σημειωθεί στην κατανόηση της τύχης, των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και των κινδύνων του. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλά θεμελιώδη προβλήματα σχετικά με το Sb, συμπεριλαμβανομένης της συμπεριφοράς του στα περιβαλλοντικά συστήματα και της ειδογένειάς του, της οικοτοξικότητας και των συνεπειών στα έμβια όντα και τους ανθρώπους.

Η χρήση διαφορετικών υλικών βιοεξανθρακώματος έχει δείξει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα στην αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από Sb. Ωστόσο, ο μηχανισμός ρόφησης του BC για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb χρειάζεται ακόμη περαιτέρω μελέτες. Ορισμένοι συγγραφείς διαπίστωσαν επίσης ότι το biochar μπορεί να περιέχει PTE, το οποίο προκαλεί τοξικές ή επικίνδυνες επιδράσεις, γεγονός που υπογραμμίζει την ανάγκη για περαιτέρω μελέτες σχετικά με τις τοξικολογικές επιδράσεις του BC.

Οι πρόσφατες εξελίξεις στη μοριακή βιολογία και τη γενετική μηχανική μπορούν να αξιοποιηθούν για την ανάπτυξη φυτών υπερσυσσώρευσης Sb με μεγάλη παραγωγή βιομάζας και υψηλότερη αντοχή στο Sb. Τα φυτά που συγκομίζονται πρέπει να απορρίπτονται κατάλληλα ως απόβλητα, καθώς αυτά τα φυτά περιέχουν μεγάλες ποσότητες Sb, ωστόσο ο κίνδυνος που σχετίζεται με την επακόλουθη απόρριψη φυτών πλούσιων σε Sb είναι ακόμη άγνωστος και χρειάζεται περαιτέρω έρευνες.

Πολυάριθμα PTE και άλλοι ρύποι συνυπάρχουν σε εγκαταστάσεις εξόρυξης και τήξης. Ως εκ τούτου, για την αποτελεσματική εφαρμογή των στρατηγικών αποκατάστασης φυτών-

μικροβίων, πρέπει να επιλέγονται αποτελεσματικά μικροβιακά στελέχη λαμβάνοντας υπόψη τους τύπους του ρυπασμένου εδάφους και τις προσαρμογές των φυτών.

Πρόσφατα έχουν χρησιμοποιηθεί νανοσωματίδια, πρόσθετα και ορμόνες για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb. Ωστόσο, διεξάγονται περιορισμένες μελέτες σχετικά με αυτήν την πτυχή. Ως εκ τούτου, απαιτείται πιο λεπτομερής έρευνα σχετικά με αυτή την πτυχή.

Στη βιβλιογραφία, οι περισσότερες μελέτες γίνονται σε εργαστηριακή κλίμακα. Ως εκ τούτου, πρέπει να διεξαχθεί ένα ευρύ φάσμα μελετών σε τοποθεσίες που είναι ρυπασμένες από Sb για να δοκιμαστούν/διερευνηθούν οι μηχανισμοί αποκατάστασης/δυνατότητες των διαφόρων τεχνικών. Στη βιβλιογραφία, λείπουν επίσης πληροφορίες σχετικά με το κόστος των διαφορετικών τεχνικών για την αποκατάσταση των ρυπασμένων από Sb εδαφών. Επομένως, σε μελλοντικές μελέτες οι συγγραφείς πρέπει να υπολογίσουν και να αναφέρουν το κόστος των διαφορετικών τεχνικών για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών με Sb.

9. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ✚ P. Abad-Valle, E. Álvarez-Ayuso, A. Murciego, L.M. Muñoz-Centeno, P. Alonso-Rojo, P. Villar-Alonso "Arsenic distribution in a pasture area impacted by past mining activities" *Ecotoxicology and environmental safety*, 147 (2018), pp. 228-237
- ✚ Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, G., 2019. "Toxicological Profile for Antimony
- ✚ M. Ahmad, S.S. Lee, J.E. Lim, S.-E. Lee, J.S. Cho, D.H. Moon, Y. Hashimoto, Y.S. Ok "Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions", *Chemosphere*, 95 (2014), pp. 433-441
- ✚ D.H. Alderton, T. Serafimovski, L. Burns, G. Tasev "Distribution and mobility of arsenic and antimony at mine sites in FYR Macedonia *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*", 9 (1) (2014), pp. 43-56
- ✚ Å.R. Almås, E. Pironin, G. Okkenhaug "The partitioning of Sb in contaminated soils after being immobilization by Fe-based amendments is more dynamic compared to Pb" *Applied Geochemistry*, 108 (2019), p. 104378
- ✚ E. Álvarez-Ayuso, V. Otones, A. Murciego, A. García-Sánchez, I.S. Regina "Antimony, arsenic and lead distribution in soils and plants of an agricultural area impacted by former mining activities", *Science of the Total Environment*, 439 (2012), pp. 35-43
- ✚ P. Andrewes, W.R. Cullen, E. Polishchuk "Antimony biomethylation by *Scopulariopsis brevicaulis*: characterization of intermediates and the methyl donor", *Chemosphere*, 41 (11) (2000), pp. 1717-1725

- ✚ V. Antoniadis, S.M. Shaheen, H.J. Stärk, R. Wennrich, E. Levizou, I. Merbach, J. Rinklebe "Phytoremediation potential of twelve wild plant species for toxic elements in a contaminated soil", *Environ. Int.*, 146 (2021), p. 106233
- ✚ V. Antoniadis, E.E. Golia, Y.-T. Liu, S.-L. Wang, S.M. Shaheen, J. Rinklebe "Soil and maize contamination by trace elements and associated health risk assessment in the industrial area of Volos, Greece, *Environment international*, 124 (2019), pp. 79-88
- ✚ G. Armiento, E. Nardi, F. Lucci, M. DeCassan, G. Della Ventura, C. Santini, E. Petrini, C. Cremisini "Antimony and arsenic distribution in a catchment affected by past mining activities: influence of extreme weather events", *Rendiconti Lincei*, 28 (2) (2017), pp. 303-315
- ✚ A. Artzer, M. Moats, J. Bender "Removal of antimony and bismuth from copper electrorefining electrolyte: Part I—a review", *Jom*, 70 (10) (2018), pp. 2033-2040
- ✚ S. Asaoka, Y. Takahashi, Y. Araki, M. Tanimizu "Comparison of antimony and arsenic behavior in an Ichinokawa River water–sediment system", *Chemical Geology*, 334 (2012), pp. 1-8
- ✚ P.M. Ashley, B.P. Graham, M.K. Tighe, B.J. Wolfenden, "Antimony and arsenic dispersion in the Macleay River catchment, New South Wales: a study of the environmental geochemical consequences", *Australian Journal of Earth Sciences*, 54 (1) (2007), pp. 83-103
- ✚ Y.-W. Baek, W.-M. Lee, S.-W. Jeong, Y.-J. An, "Ecological effects of soil antimony on the crop plant growth and earthworm activity", *Environmental earth sciences*, 71 (2) (2014), pp. 895-900
- ✚ M. Baeza, J. Ren, S. Krishnamurthy, T.C. Vaughan, "Spatial distribution of antimony and arsenic levels in Manadas Creek, an urban tributary of the Rio Grande in Laredo, Texas", *Archives of environmental contamination and toxicology*, 58 (2) (2010), pp. 299-314
- ✚ S. Bagherifam, T.C. Brown, C.M. Fellows, R. Naidu, "Bioavailability of arsenic and antimony in terrestrial ecosystems: a review", *Pedosphere*, 29 (6) (2019), pp. 681-720
- ✚ S. Bagherifam, T.C. Brown, C.M. Fellows, R. Naidu, "Derivation methods of soils, water and sediments toxicity guidelines: A brief review with a focus on antimony", *Journal of Geochemical Exploration*, 205 (2019), p. 106348
- ✚ M. Filella, P.M. May, "Critical appraisal of available thermodynamic data for the complexation of antimony (III) and antimony (V) by low molecular mass organic ligands", *Journal of Environmental Monitoring*, 7 (12) (2005), pp. 1226-1237
- ✚ M. Filella, P.M. May, "Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony (III) and antimony (V) in natural waters", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (21) (2003), pp. 4013-4031
- ✚ M. Filella, P.A. Williams, "Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils: a review of binding data for homologous compounds", *Geochemistry*, 72 (2012), pp. 49-65
- ✚ M. Filella, "Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils: a review of data obtained in bulk samples", *Earth-Science Reviews*, 107 (3-4) (2011), pp. 325-341

- ✚ M. Filella, N. Belzile, Y.-W. Chen, "Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I", Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57 (1-2) (2002), pp. 125-176
- ✚ M. Filella, N. Belzile, M.C. Lett, "Antimony in the environment: a review focused on natural waters", III. Microbiota relevant interactions. *Earth-Science Reviews*, 80 (3-4) (2007), pp. 195-217
- ✚ M. Filella, P. Hennebert, G. Okkenhaug, A. Turner, "Occurrence and fate of antimony in plastics", *Journal of hazardous materials*, 390 (2020), Article 121764
- ✚ Z. Fu, F. Wu, D. Amarasiriwardena, C. Mo, B. Liu, J. Zhu, Q. Deng, H. Liao, "Antimony, arsenic and mercury in the aquatic environment and fish in a large antimony mining area in Hunan", China. *Science of the Total Environment*, 408 (16) (2010), pp. 3403-3410
- ✚ J. Chu, X. Hu, L. Kong, N. Wang, S. Zhang, M. He, W. Ouyang, X. Liu, C. Lin, "Dynamic flow and pollution of antimony from polyethylene terephthalate (PET) fibers in China", *Science of The Total Environment*, 771 (2021), p. 144643, 10.1016
- ✚ RenWei Feng, L. Lei, JunMing Su, RuiRui Zhang, YanMing Zhu, WenXiang Chen, LiZhen Wang, RenJie Wang, JiaXin Dai, ZiTing Lin, YuanPing Li, BiXiu Liu, ZhiLian Fa, "Toxicity of different forms of antimony to rice plant: Effects on root exudates, cell wall components, endogenous hormones and antioxidant system", *Science of The Total Environment*, 711 (2020), p. 134589, 10.1016/j.scitotenv.2019.134589
- ✚ R. Feng, G. Liao, J. Guo, R. Wang, Y. Xu, Y. Ding, L. Mo, Z. Fan, N. Li, "Responses of root growth and antioxidative systems of paddy rice exposed to antimony and selenium", *Environmental and Experimental Botany*, 122 (2016), pp. 29-38
- ✚ R. Feng, C. Wei, S. Tu, Y. Ding, R. Wang, J. Guo, "The uptake and detoxification of antimony by plants: a review", *Environmental and experimental botany*, 96 (2013), pp. 28-34
- ✚ J. Gal, A. Hursthouse, S. Cuthbert, "Bioavailability of arsenic and antimony in soils from an abandoned mining area, Glendinning (SW Scotland)", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42 (9) (2007), pp. 1263-1274
- ✚ L. Hu, J. Fu, S. Wang, Y. Xiang, X. Pan, "Microplastics generated under simulated fire scenarios: Characteristics, antimony leaching, and toxicity", *Environmental Pollution*, 269 (2021), Article 115905
- ✚ T. Huang, L. Liu, J. Xu, S. Zhang, "Combination of electrokinetics and nano zero-valent iron-based adsorption enhances Sb (V) removal from feed water in the batch and column mode processes", *Desalination and Water Treatment*, 150 (2019), pp. 166-191
- ✚ Y. Huang, Z. Chen, W. Liu, "Influence of iron plaque and cultivars on antimony uptake by and translocation in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings exposed to Sb (III) or Sb (V)", *Plant and Soil*, 352 (1) (2012), pp. 41-49
- ✚ Y. Ji, G. Sarret, R. Schulín, S. Tandy, "Fate and chemical speciation of antimony (Sb) during uptake, translocation and storage by rye grass using XANES spectroscopy", *Environmental Pollution*, 231 (2017), pp. 1322-1329
- ✚ X. Jia, J. Zhou, J. Liu, P. Liu, L. Yu, B. Wen, Y. Feng, "The antimony sorption and transport mechanisms in removal experiment by Mn-coated biochar", *Science of The Total Environment*, 724 (2020), Article 138158

- ✚ T.R. Kulp, L.G. Miller, F. Braiotta, S.M. Webb, B.D. Kocar, J.S. Blum, R.S. Oremland, "Microbiological reduction of Sb (V) in anoxic freshwater sediments", *Environmental science & technology*, 48 (1) (2014), pp. 218-226
- ✚ J. Li, Q. Wang, S. Zhang, D. Qin, G. Wang, "Phylogenetic and genome analyses of antimony-oxidizing bacteria isolated from antimony mined soil", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 76 (2013), pp. 76-80
- ✚ J. Li, Y. Wei, L. Zhao, J. Zhang, Y. Shangguan, F. Li, H. Hou, "Bioaccessibility of antimony and arsenic in highly polluted soils of the mine area and health risk assessment associated with oral ingestion exposure", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 110 (2014), pp. 308-315
- ✚ J. Li, H. Yu, X. Wu, L. Shen, Y. Liu, G. Qiu, W. Zeng, R. Yu, "Novel hyper antimony-oxidizing bacteria isolated from contaminated mine soils in China", *Geomicrobiology journal*, 35 (8) (2018), pp. 713-720
- ✚ J. Li, Y. Zhang, S. Zheng, F. Liu, G. Wang, "Anaerobic bacterial immobilization and removal of toxic Sb (III) coupled with Fe (II)/Sb (III) oxidation and denitrification", *Frontiers in microbiology*, 10 (2019), p. 360
- ✚ J. Li, B. Zheng, Y. He, Y. Zhou, X. Chen, S. Ruan, Y. Yang, C. Dai, L. Tang, "Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 156 (2018), pp. 125-134
- ✚ Y. Li, M. Zhang, R. Xu, H. Lin, X. Sun, F. Xu, P. Gao, T. Kong, E. Xiao, N. Yang, W. Sun, "Arsenic and antimony co-contamination influences on soil microbial community composition and functions: Relevance to arsenic resistance and carbon, nitrogen, and sulfur cycling", *Environment International*, 153 (2021), Article 106522
- ✚ C.Z. Liu, F.L. Liu, Z.B. Xie, "LIANG hua-zheng, HUANG De-juan (Faculty of Biology, Chemistry and Material Science, East China Institute of Technology, Fuzhou, JX 344000, China); The Speciation and Bioavailability of Antimony in the Soil near Antimony Mine Area of DeAn [J]", *Journal of East China Institute of Technology*, 4 (2007)
- ✚ F. Liu, X.C. Le, A. McKnight-Whitford, Y. Xia, F. Wu, E. Elswick, C.C. Johnson, C. Zhu, "Antimony speciation and contamination of waters in the Xikuangshan antimony mining and smelting area", *China. Environmental geochemistry and health*, 32 (5) (2010), pp. 401-413
- ✚ H. Wang, Z. Lv, Y. Song, Y.N. Wang, D. Zhang, Y. Sun, Y.F. Tsang, X. Pan, "Adsorptive removal of Sb (III) from wastewater by environmentally-friendly biogenic manganese oxide (BMO) materials: Efficiency and mechanism", *Process Safety and Environmental Protection*, 124 (2019), pp. 223-230
- ✚ H. Wang, Z. Lv, B. Wang, Y.N. Wang, Y. Sun, Y.F. Tsang, J. Zhao, M. Zhan, "Effective stabilization of antimony in Waste-to-Energy fly ash with recycled laboratory iron-rich residuals", *Journal of Cleaner Production*, 230 (2019), pp. 685-693
- ✚ X. Wang, M. He, J. Xi, X. Lu, "Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan", *Hunan Province China. Microchemical Journal*, 97 (1) (2011), pp. 4-11
- ✚ Y.Y. Wang, H.Y. Ji, H.H. Lyu, Y.X. Liu, L.L. He, L.C. You, C.H. Zhou, S.M. Yang, "Simultaneous alleviation of Sb and Cd availability in contaminated soil and

- accumulation in *Lolium multiflorum* Lam. After amendment with Fe–Mn-Modified biochar”, *Journal of cleaner production*, 231 (2019), pp. 556-564
- ✚ C. Wei, Z. Ge, W. Chu, R. Feng, “Speciation of antimony and arsenic in the soils and plants in an old antimony mine”, *Environmental and experimental botany*, 109 (2015), pp. 31-39
 - ✚ Y. Wei, Q. Su, Z. Sun, Y. Shen, J. Li, X. Zhu, H. Hou, Z. Chen, F.C. Wu, “The role of arbuscular mycorrhizal fungi in plant uptake, fractions, and speciation of antimony”, *Applied Soil Ecology*, 107 (2016), pp. 244-250
 - ✚ F. Wu, Z. Fu, B. Liu, C. Mo, B. Chen, W. Corns, H. Liao, “Health risk associated with dietary co-exposure to high levels of antimony and arsenic in the world's largest antimony mine area”, *Science of the Total Environment*, 409 (18) (2011), pp. 3344-3351
 - ✚ X.D. Wu, J.M. Song, X.G. Li, H.M. Yuan, N. Li, “Behaviors of dissolved antimony in the Yangtze River Estuary and its adjacent waters”, *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (8) (2011), pp. 2292-2303
 - ✚ W. Xu, H. Wang, R. Liu, X. Zhao, J. Qu, “The mechanism of antimony (III) removal and its reactions on the surfaces of Fe–Mn binary oxide”, *Journal of colloid and interface science*, 363 (1) (2011), pp. 320-326

 - ✚ S. Xue, L. Shi, C. Wu, H. Wu, Y. Qin, W. Pan, W. Hartley, M. Cui, “Cadmium, lead, and arsenic contamination in paddy soils of a mining area and their exposure effects on human HEPG2 and keratinocyte cell-lines”, *Environmental research*, 156 (2017), pp. 23-30

 - ✚ G. Yan, L. Mao, B. Jiang, X. Chen, Y. Gao, C. Chen, F. Li, L. Chen, “The source apportionment, pollution characteristic and mobility of Sb in roadside soils affected by traffic and industrial activities”, *Journal of Hazardous Materials*, 384 (2020), Article 121352
 - ✚ X. Yang, Z. Shi, L. Liu, “Adsorption of Sb (III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems”, *Chemical Engineering Journal*, 260 (2015), pp. 444-453
 - ✚ J. Zhang, R. Deng, B. Ren, M. Yaseen, A. Hursthouse, “Enhancing the removal of Sb (III) from water: A Fe₃O₄@ HCO composite adsorbent caged in sodium alginate microbeads”, *Processes*, 8 (1) (2020), p. 44
 - ✚ M. Zhang, M. Kolton, Z. Li, H. Lin, F. Li, G. Lu, P. Gao, X. Sun, R. Xu, F. Xu, W. Sun, “Bacteria responsible for antimonite oxidation in antimony-contaminated soil revealed by DNA-SIP coupled to metagenomics”, *FEMS Microbiology Ecology*, 97 (5) (2021), p. p.fiab057
 - ✚ S. Zhang, Y. Wang, A. Pervaiz, L. Kong, M. He, “Comparison of diffusive gradients in thin-films (DGT) and chemical extraction methods for predicting bioavailability of antimony and arsenic to maize”, *Geoderma*, 332 (2018), pp. 1-9
 - ✚ X. Zhang, T. Liu, F. Li, X. Li, Y. Du, H. Yu, X. Wang, C. Liu, M. Feng, B. Liao, “Multiple effects of nitrate amendment on the transport, transformation and bioavailability of antimony in a paddy soil-rice plant system”, *Journal of Environmental Sciences*, 100 (2021), pp. 90-98

- ✚ S. Zhou, R. Deng, A. Hursthouse, "Risk assessment of potentially toxic elements pollution from mineral processing steps at Xikuangshan antimony plant, Hunan", China. Processes, 8 (1) (2020), p. 29
- ✚ X. Zhou, C. Sun, P. Zhu, F. Liu, "Effects of antimony stress on photosynthesis and growth of *Acorus calamus*", Frontiers in plant science, 9 (2018), p. 579
- ✚ W. Zhuang, X. Lai, Q. Wang, Y. Liu, Q. Chen, C. Liu, "Distribution characteristics, sources and ecological risk of antimony in the surface sediments of Changjiang Estuary and the adjacent sea, East China", Marine pollution bulletin, 137 (2018), pp. 474-480
- ✚ Molaee Aghaee, M. Alimohammadi, R. Nabizadeh, G.J. Khaniki, S. Naseri, A.H. Mahvi, K. Yaghmaeian, H. Aslani, S. Nazmara, B. Mahmoudi, M. Ghani, "Effects of storage time and temperature on the antimony and some trace element release from polyethylene terephthalate (PET) into the bottled drinking water", Journal of Environmental Health Science & Engineering, 12 (2014), p. 133
- ✚ C. Bach, X. Dauchy, M.-C. Chagnon, S. Etienne, "Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed", Water Res., 46 (2012), pp. 571-583
- ✚ J. Brandão, M. Moyo, J. Okonkwo, "Determination of antimony in bottled water and polyethylene terephthalate bottles: a routine laboratory quality check Water", Sci. Technol.: Water Supply, 14 (2014), pp. 181-188
- ✚ European Commission, "Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food", Off. J. Eur. Union L, 12/1 (2011)
- ✚ Z.-c. Hu, S. Gao, X.-m. Liu, H.-l. Yuan, Y. Liu, C.-r. Diwu, "Determination of Sb and Bi in 24 international geological reference materials by using pressurized acid digestion-ICP-MS", Spectrosc. Spectr. Anal., 27 (2007), pp. 2570-2574
- ✚ M.M. Mortula, A. Ahmad, "Leaching of antimony from bottle water", roc. of the Intl. Conf. on Advances in Civil, Structural and Environmental Engineering-- ACSEE (2013), pp. 85-88
- ✚ E.G. Papazoglou, A.L. Fernando, "Preliminary studies on the growth, tolerance and phytoremediation ability of sugarbeet (*Beta vulgaris* L.) grown on heavy metal contaminated soil", Ind. Crop Prod, 107 (2017), pp. 463-471
- ✚ S. Tserenpil, C.Q. Liu, "Study of antimony (III) binding to soil humic acid from an antimony smelting site", Microchemical journal, 98 (1) (2011), pp. 15-20
- ✚ S. Tandy, N. Meier, R. Schulin, "Use of soil amendments to immobilize antimony and lead in moderately contaminated shooting range soils", Journal of hazardous materials, 324 (2017), pp. 617-625
- ✚ M. Takaoka, S. Fukutani, T. Yamamoto, M. Horiuchi, N. Satta, N. Takeda, K. Oshita, M. Yoneda, S. Morisawa, T. Tanaka, "Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure", Analytical Sciences, 21 (7) (2005), pp. 769-773
- ✚ Statista, 2021. <https://www.statista.com/statistics/264958/antimony-production/>. (Accessed, April 2021)

- ✚ J. Shan, X. Ding, M. He, W. Ouyang, C. Lin, X. Liu, "Mechanism of birnessite-promoted oxidative dissolution of antimony trioxide", *Environmental Chemistry*, 17 (4) (2020), pp. 345-352
- ✚ S. Schildroth, G. Osborne, A.R. Smith, C. Yip, C. Collins, M.T. Smith, M.S. Sandy, L. Zhang, "Occupational exposure to antimony trioxide: a risk assessment", *Occup. Environ. Med.* (2020), 10.1136/oemed-2020-106980 oemed- 2020-106980
- ✚ J. Rinklebe, S.M. Shaheen, K. Yu, "Release of As, Ba, Cd, Cu, Pb, and Sr under predefined redox conditions in different rice paddy soils originating from the U.S.A. and Asia", *Geoderma*, 270 (2016), pp. 21-32
- ✚ C. Reimann, K. Bjorvatn, B. Frengstad, Z. Melaku, R. Tekle-Haimanot, U. Siewers, "Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I—data and health aspects", *Science of the Total Environment*, 311 (1–3) (2003), pp. 65-80
- ✚ C. Qi, F. Wu, Q. Deng, G. Liu, C. Mo, B. Liu, J. Zhu, "Distribution and accumulation of antimony in plants in the super-large Sb deposit areas", *China. Microchemical Journal*, 97 (1) (2011), pp. 44-5
- ✚ G. Pascaud, T. Leveque, M. Soubrand, S. Boussen, E. Joussein, C. Dumat, "Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, As and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: solid speciation and bioaccessibility", *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (6) (2014), pp. 4254-4264