

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



**ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥΧΟΥ
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Zn_3P_2) ΑΠΟ ΡΥΠΑΣΜΕΝΑ
ΕΔΑΦΗ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΠΛΥΣΗΣ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΠΕΡΥΣΙΝΑΚΗ ΑΓΑΠΗ

ΧΑΝΙΑ 2004

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εφαρμόζεται συνδυασμός ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας και εδαφικής έκπλυσης για την απομάκρυνση ψευδαργύρου από το έδαφος. Για το σκοπό αυτό ρυπάνθηκε μια ποσότητα ιλυώδους άμμου με ψευδάργυρο. Στο 1^ο πείραμα έγινε εδαφική έκπλυση με διάλυμα EDTA και ακολούθησε ηλεκτροκινητική επεξεργασία με το ίδιο διάλυμα. Μετά την επεξεργασία η συγκέντρωση ψευδαργύρου στο έδαφος εμφανίστηκε μειωμένη κατά 57.95% στο 1^ο τμήμα (κοντά στην άνοδο) και 48.10% στο 3^ο τμήμα (κοντά στην κάθοδο). Στο κέντρο του κελιού παρατηρήθηκε συσσώρευση του ψευδαργύρου. Στο 2^ο πείραμα έγινε έκπλυση με διάλυμα EDTA και ηλεκτροκινητική επεξεργασία με διάλυμα οξικού οξέος. Στο 1^ο τμήμα του εδάφους βρέθηκε υπερδιπλάσια ποσότητα ψευδαργύρου από την αρχική, ενώ από το 2^ο τμήμα του εδάφους απομακρύνθηκε το 23% του ψευδαργύρου και από το 3^ο τμήμα του εδάφους το 60%. Στο 3^ο πείραμα έγινε εδαφική έκπλυση με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ και ακολούθησε ηλεκτροκινητική επεξεργασία με το ίδιο διάλυμα. Η συγκέντρωση ψευδαργύρου μειώθηκε κατά 95.32% στο 1^ο, κατά 93.47% στο 2^ο και κατά 89.27% στο 3^ο τμήμα του εδάφους. Στο 4^ο πείραμα έγινε έκπλυση με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ και ηλεκτροκινητική επεξεργασία με διάλυμα οξικού οξέος. Η απομάκρυνση σε αυτό το πείραμα ήταν η μεγαλύτερη συγκριτικά με τα υπόλοιπα, περίπου 96.15% σε όλα τα τμήματα του εδάφους. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτυγχάνεται με την έκπλυση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ που κινητοποιεί τον ψευδάργυρο στο εδαφικό διάλυμα, ανεξαρτήτως ποιο διάλυμα χρησιμοποιείται για την ηλεκτροκινητική. Εάν το 3^ο και το 4^ο πείραμα συνεχιζόταν περισσότερες ημέρες, ώστε να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις εκρόφησης στο έδαφος, η απομάκρυνση θα άγγιζε το 100%.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	2
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
2. ΤΡΩΚΤΙΚΑ, ΤΡΩΚΤΙΚΟΚΤΟΝΑ ΚΑΙ Η ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΥΧΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥΧΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ	9
2.1. Τρωκτικά.....	9
2.2. Τρωκτικοκτόνα	10
2.3. Διάκριση τρωκτικοκτόνων με βάση τη χημική τους σύνθεση	11
2.3.1. Οργανικά τρωκτικοκτόνα	11
2.3.2. Ανόργανα τρωκτικοκτόνα	13
2.3.3. Τρωκτικοκτόνα φυτικής προέλευσης	14
2.3.4. Διάφορα τρωκτικοκτόνα.....	15
2.3.5. Εντομοκτόνα και παράλληλα τρωκτικοκτόνα	15
2.4. Επιπτώσεις των αγροχημικών στην ανθρώπινη υγεία.....	17
2.5. Φωσφορούχος ψευδάργυρος.....	19
2.5.1. Χαρακτηριστικά	19
2.5.2. Εφαρμογή	21
2.5.3. Τοξικότητα στα τρωκτικά.....	22
2.5.4. Τοξικότητα στα ωφέλιμα ζώα.....	22
2.6. Περιβαλλοντική χημεία και τύχη του φωσφορούχου ψευδάργυρου.....	23
2.6.1. Φυσική διάβρωση	23
2.6.2. Διεργασίες αβιοτικής αποικοδόμησης	23
2.6.2.1. Υδρόλυση	23
2.6.2.2. Φωτόλυση στο νερό	24
2.6.2.3. Φωτόλυση στο έδαφος	24
2.6.3. Διεργασίες βιοτικής αποικοδόμησης	24
2.6.3.1. Αερόβιος μεταβολισμός	24
2.6.3.2. Αναερόβιος μεταβολισμός	25

3. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΟΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΟΥ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΥΧΗ.....	26
3.1. Ορισμός και χαρακτηριστικά βαρέων μετάλλων	26
3.2. Ρύπανση εδαφών	26
3.3. Πηγές ρύπανσης εδαφών με βαρέα μέταλλα	27
3.4. Κίνδυνοι για την υγεία από τη ρύπανση των εδαφών με βαρέα μέταλλα	28
3.5. Ψευδάργυρος.....	29
3.5.1. Ιστορικά δεδομένα.....	30
3.5.2. Παραγωγή.....	30
3.5.3. Περιεκτικότητα ψευδαργύρου στον αέρα, το έδαφος και το νερό	31
3.5.4. Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	32
3.5.5. Χρήσεις.....	34
3.5.6. Ο ψευδάργυρος στον οργανισμό	34
3.6. Περιβαλλοντική χημεία και μηχανισμοί εκχύλισης του ψευδαργύρου από το	36
έδαφος.....	36
3.6.1. Ο κύκλος του ψευδαργύρου στη φύση	36
3.6.2. Εδαφική χημεία και βιοδιαθεσιμότητα ψευδαργύρου	40
3.6.3. Παράγοντες εκχύλισης βαρέων μετάλλων από το έδαφος	42
3.6.4. Παράγοντες εκχύλισης ψευδαργύρου στο εδαφικό διάλυμα.....	44
3.6.5. Μηχανισμοί δέσμευσης και εκχύλισης ψευδαργύρου από το έδαφος.....	51
3.6.5.1. Προσρόφηση ως μηχανισμός δέσμευσης και εκρόφηση ως μηχανισμός.....	51
εκχύλισης.....	51
3.6.5.1.1. Κατιονανταλλαγή ή ισοδύναμη προσρόφηση ή μη ειδική προσρόφηση	52
3.6.5.1.2 Ειδική προσρόφηση	53
3.6.5.2. Συμπλοκοποίηση ψευδαργύρου με οργανική ύλη ως μηχανισμός.....	56
δέσμευσης και διάλυση των συμπλόκων ως μηχανισμός εκχύλισης	56
3.6.5.3. (Συν)κατακρήμνιση ως μηχανισμός δέσμευσης και διάλυση ως	59
μηχανισμός εκχύλισης.....	59

4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	63
ΕΔΑΦΩΝ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ	63
4.1. Βιολογική αποκατάσταση ή Βιοεξυγίανση	63
4.1.1. Φυτοεξυγίανση ή Φυτοαποκατάσταση	63
4.1.2. Βιοεκχύλιση	64
4.1.3. Βιορόφηση	65
4.2. Φυσικοχημική αποκατάσταση	65
4.2.1. Εδαφική έκπλυση	65
4.2.2. Πλύση εδάφους	66
4.2.3. Σταθεροποίηση / Στερεοποίηση (S/S)	68
4.2.4. In situ υαλοποίηση	69
4.2.5. Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση	70
4.3. Φυσική μείωση ρύπων	71
4.4. Συνδυασμός τεχνολογιών	71
5. ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΠΛΥΣΗ	72
5.1. Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εδαφών	72
5.1.1. Εισαγωγή στις ηλεκτροκινητικές μεθόδους αποκατάστασης	72
5.1.2. Θεωρητικό υπόβαθρο - Διεργασίες μεταφοράς μάζας ρυπαντών	74
5.1.3. Απόδοση απομάκρυνσης των ρυπαντών	81
5.1.3.1. Σύσταση εδάφους	82
5.1.3.2. Αγωγιμότητα	83
5.1.3.3. Θερμοκρασία	83
5.1.3.4. Ηλεκτρόδια	84
5.1.3.6. Απομάκρυνση των μετάλλων από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα	85
5.1.4. Κόστος	85
5.1.5. Προβλήματα και βελτιώσεις της τεχνολογίας ηλεκτροκινητικής	86
αποκατάστασης	86
5.1.5.1. Πτώση της τάσης του ρεύματος	86

5.1.5.2. Πρόωρη κατακρήμνιση των μετάλλων και εμπλουτισμός.....	86
5.1.6. Ηλεκτροκινητικές τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών	88
5.2. Εφαρμογή ηλεκτροκινητικής στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου	89
5.1.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας	92
5.2. Τεχνολογία εδαφικής έκπλυσης (soil flushing).....	94
5.2.1. Θεωρητικό υπόβαθρο	94
5.2.1.1. Γενικά	94
5.2.1.2. Διάλυμα εκχύλισης.....	95
5.2.1.3. Κόστος.....	97
5.2.1.4. Ανάκτηση του διαλύματος έκπλυσης και των μετάλλων	97
5.2.2. Εφαρμογή πλύσης εδαφών στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου	102
5.2.3. Περιορισμοί και τρόποι ενίσχυσης της απόδοσης της εδαφικής έκπλυσης.....	109
ψευδαργύρου	109
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	111
6.1. Δειγματοληψία.....	111
6.2. Εδαφικές αναλύσεις	111
6.2.1. Ειδικό βάρος.....	111
6.2.2. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων.....	112
6.2.2.1. Ανάλυση με κόσκινα	113
6.2.2.2 Καθίζηση.....	115
6.2.3. Κατιονεναλλακτική ικανότητα.....	120
6.2.4. Ορυκτολογική ανάλυση αργιλικών ορυκτών.....	121
6.2.4.1. Προεπεξεργασία.....	121
6.2.4.2. Ανάλυση με διαθλασίμετρο ακτινών-x (XRD).....	123
6.2.5. Οργανικό περιεχόμενο	123
6.2.6. Μέτρηση pH.....	124
6.2.7. Μέτρηση οξειδοαναγωγικού δυναμικού.....	124
6.2.8. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας	124

6.2.9. Μέτρηση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου.....	125
6.2.9.1. Προεπεξεργασία.....	125
6.2.9.2. Ατομική απορρόφηση με χρήση φλόγας.....	125
6.3. Πειραματική διαδικασία.....	127
6.3.1. Ρύπανση του εδαφικού δείγματος	127
6.3.2. Εδαφική έκπλυση.....	127
6.3.3. Ηλεκτροκινητική επεξεργασία.....	128
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	131
7.1. Μεταβολές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής, αγωγιμότητας και ρεύματος.....	131
7.1.1. 1 ^ο Πείραμα.....	131
7.1.2. 2 ^ο Πείραμα.....	135
7.1.3. 3 ^ο Πείραμα	138
7.1.4. 4 ^ο Πείραμα.....	142
7.1.5. Σύγκριση των συνθηκών στα τέσσερα πειράματα.....	146
7.2. Συγκέντρωση ψευδαργύρου στο έδαφος και απόδοση της μεθόδου.....	152
7.2.1. Τελική συγκέντρωση ψευδαργύρου και απόδοση στο 1 ^ο πείραμα.....	152
7.2.2. Τελική συγκέντρωση ψευδαργύρου και απόδοση στο 2 ^ο πείραμα.....	153
7.2.3. Τελική συγκέντρωση ψευδαργύρου και απόδοση στο 3 ^ο πείραμα.....	154
7.2.4. Τελική συγκέντρωση ψευδαργύρου και απόδοση στο 4 ^ο πείραμα.....	155
7.2.5. Σύγκριση των αποτελεσμάτων των τεσσάρων πειραμάτων.....	156
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	158
9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	160
10. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	165

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση αρουραίων και άλλων τρωκτικών σε αγρούς, ενώ παλιότερα χρησιμοποιήθηκε και ως εντομοκτόνο. Η υδρόλυση είναι ο κύριος μηχανισμός αβιοτικής του αποικοδόμησης, με τη οποία ελευθερώνονται στο έδαφος ιόντα ψευδαργύρου.

Ο ψευδάργυρος συγκαταλέγεται στα πέντε πιο επικίνδυνα βαρέα μέταλλα (EPA), διότι είναι συντηρητικός ρύπος που δε μπορεί να μετατραπεί σε αβλαβή προϊόντα, αλλοιώνει την ποιότητα του εδάφους και δύναται να ρυπάνει και τους υπόγειους και επιφανειακούς υδροφορείς, θέτοντας έτσι σε κίνδυνο τα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία. Το χημικό είδος στο οποίο καταλήγει ο ψευδάργυρος καθορίζει την κινητικότητα του ρύπου και τη συνεπαγόμενη τοξικότητα στους οργανισμούς.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου από εδάφη. Όμως εδώ η μελέτη εστιάζεται στην αποκατάσταση του εδάφους με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόπλυσης. Εφαρμόζεται πρώτα η εδαφική έκπλυση, με σκοπό τη γρήγορη εκχύλιση του ψευδαργύρου από το έδαφος, η οποία οδηγεί σε μείωση του χρόνου επεξεργασίας, της κατανάλωσης ενέργειας αλλά και του κόστους της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας.

Χρησιμοποιήθηκε φυσικό έδαφος και πρώτα προσδιορίστηκαν τα φυσικά χαρακτηριστικά του, δηλαδή η κατιονεναλλακτική ικανότητα, το ειδικό βάρος, η κατανομή μεγέθους των κόκκων και η ορυκτολογική σύσταση του αργιλικού κλάσματος. Κάθε πείραμα είχε διάρκεια δεκατέσσερις ημέρες. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας έγιναν καθημερινές μετρήσεις του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού σε τρία σημεία μέσα στο έδαφος. Τέλος προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του ψευδαργύρου μετά τη ρύπανση του εδάφους και στο τέλος καθενός από τα πειράματα.

Ως διαλύματα έκπλυσης επιλέγηκαν το EDTA και το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ που έχουν επιδείξει μεγάλη ικανότητα κινητοποίησης του ψευδαργύρου. Ως διάλυμα ηλεκτροκινητικής επιλέγηκε στο οξικό οξύ στα δύο από τα πειράματα για τον ίδιο λόγο αλλά και για να εξεταστεί η συμπεριφορά του οξέος αυτού όταν το έδαφος έχει προηγουμένως πλυθεί με διάλυμα EDTA και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, μέθοδος που δεν έχει μέχρι τώρα εφαρμοστεί.

Στο 1^ο και 2^ο πείραμα έγινε έκπλυση με διάλυμα EDTA και ακολούθησε ηλεκτροκινητική επεξεργασία με διάλυμα EDTA και διάλυμα οξικού οξέος αντίστοιχα. Στο 3^ο και 4^ο πείραμα έγινε έκπλυση με διάλυμα πυροθειώδους νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) και μετά ηλεκτροκινητική με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ και διάλυμα οξικού οξέος (CH_3COOH) αντίστοιχα.

Από το pH της ανόδου, της καθόδου και των τριών τμημάτων του εδάφους στο τέλος των τεσσάρων πειραμάτων, φαίνεται ότι το όξινο μέτωπο έχει μεταναστεύσει σε όλο το μήκος του

εδάφους. Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες κυμαίνονται από ελαφρώς οξειδωτικές σε έντονα αναγωγικές σε όλα σχεδόν τα πειράματα. Η αγωγιμότητα και το ρεύμα επηρεάζονται από τη συγκέντρωση των ιοντικών ειδών μέσα στο εδαφικό διάλυμα σε κάθε πείραμα.

Στο τέλος του 1^{ου} πειράματος η συγκέντρωση του ψευδαργύρου ήταν μειωμένη κατά 57.95% στο τμήμα του εδάφους πιο κοντά προς την άνοδο (1^ο τμήμα) και κατά 48.10% στο πιο απομακρυσμένο από την άνοδο τμήμα (3^ο τμήμα). Στο κέντρο του κελιού η συγκέντρωση του ψευδαργύρου σχεδόν διπλασιάστηκε. Ένας λόγος για αυτό είναι ότι η χρήση διαλύματος EDTA προκαλεί μείωση της διαπερατότητας του εδάφους και μειωμένη επαφή του διαλύματος με τον ψευδάργυρο.

Στο 1^ο τμήμα του εδάφους στο 2^ο πείραμα βρέθηκε υπερδιπλάσια ποσότητα ψευδαργύρου από την αρχική, ενώ από το 2^ο τμήμα του εδάφους απομακρύνθηκε το 23% του ψευδαργύρου και από το 3^ο τμήμα του εδάφους το 60%.

Στο 3^ο πείραμα η απόδοση απομάκρυνσης ψευδαργύρου ανήλθε σε 95.32% στο 1^ο, 93.47% στο 2^ο και 89.27% στο 3^ο τμήμα του εδάφους. Η πολύ μεγαλύτερη απομάκρυνση από αυτήν που παρατηρήθηκε στο 1^ο και 2^ο πείραμα οφείλεται στη χρήση του αναγωγικού παράγοντα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ που σε πρόσφατα πειράματα είχε βρεθεί ότι έχει εξειδικευμένη δράση για τον ψευδάργυρο σε σχέση και με άλλα μέταλλα όπως το κάδμιο.

Στο 4^ο πείραμα επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη απομάκρυνση, ίση με 96.22% στο 1^ο τμήμα, 96.20% στο 2^ο και 96.08% στο 3^ο τμήμα του εδάφους. Δηλαδή η χρήση διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ για την έκπλυση ρυπασμένου με ψευδάργυρο εδάφους, σε συνδυασμό με ηλεκτρολυτικό διάλυμα οξικού οξέος στην άνοδο και την κάθοδο, συμβάλλει σε σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση του ρύπου από το έδαφος.

Συμπερασματικά η επιλογή ενός κατάλληλου διαλύματος εδαφικής έκπλυσης έχει καθοριστική σημασία για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης απομάκρυνσης ψευδαργύρου από το έδαφος. Από τα πειράματα προέκυψε ότι ιδανικότερο διάλυμα έκπλυσης για τον ψευδάργυρο είναι το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Εφόσον χρησιμοποιηθεί αυτό το διάλυμα η χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων δεν παίζει σημαντικό ρόλο.

Προτείνεται όμως να συνεχιστεί η έρευνα στον τομέα της ηλεκτροαπόπλυσης κυρίως με στόχο την εφαρμογή λιγότερο όξινων συνθηκών στο έδαφος από αυτές που επικράτησαν στα τέσσερα πειράματα, διότι η εδαφική όξινση δεν είναι περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδος.

2. ΤΡΩΚΤΙΚΑ, ΤΡΩΚΤΙΚΟΚΤΟΝΑ ΚΑΙ Η ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΥΧΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥΧΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

2.1. Τρωκτικά

Τα τρωκτικά είναι η πιο πολυάριθμη τάξη της κλάσεως των θηλαστικών. Τρωκτικά βρίσκονται σε όλον τον κόσμο, υπάρχουν πάνω από τριάντα οικογένειες που περιλαμβάνουν περισσότερα από 400 γένη και 2000 είδη. Τα περισσότερα τρωκτικά είναι ημιυπόγεια και ζουν σε τρύπες που σκάβουν τα ίδια, τρέφονται όμως στην επιφάνεια του εδάφους. Υπάρχουν επίσης μορφές, όπως οι ποντικοί και οι αρουραίοι, που ζουν κυρίως στην επιφάνεια του εδάφους. Επειδή ζουν συχνά σε τρύπες και πέφτουν σε χειμερία νάρκη, μπορούν να αντιστέκονται σε δυσμενείς συνθήκες του περιβάλλοντος πιο εύκολα από άλλα θηλαστικά. Επειδή δε αναπαράγονται γρήγορα είναι τα πιο πολυάριθμα όλης της κλάσης.

Το ποντίκι (*Mus musculus*) κατανέμεται σχεδόν σε όλον τον κόσμο, είναι ζώο παμφάγο, καταστρεπτικό των σιτηρών και υπό φυσιολογικές συνθήκες σκάβει κοντές απλές τρύπες ή χρησιμοποιεί τις τρύπες άλλων τρωκτικών. Υπό ευνοϊκές συνθήκες διαχείμασης και όταν υπάρχει άφθονη τροφή είναι δυνατή η μαζική παραγωγή και οι αριθμοί του αυξάνουν σε τεράστιο βαθμό (Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 33).

Ο αρουραίος είναι γένος τρωκτικών της οικογένειας των μυιδών. Το είδος που ζει στην Ευρώπη είναι ο μαύρος αρουραίος (*Rattus rattus*). Κατοικεί σε υπόγειες φωλιές ή σε κουφάλες δέντρων, είναι παμφάγο ζώο και αναπαράγεται κάθε 3 με 4 μήνες γεννώντας 5 ως 15 μικρά (Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 3).

Τα τρωκτικά είναι επιβλαβή στα αγροκτήματα σιτηρών, στη δασοκομία καθώς και στην παραγωγή και τα αγαθά των αποθηκών. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι ζημιές που προκαλούνται από τρωκτικά στις καλλιέργειες και στην αποθηκευμένη γεωργική παραγωγή υπολογίστηκαν σε 470 εκατ. ευρώ (160 δις δραχμές) για ολόκληρη την Ευρώπη το έτος 1953 ενώ μόνο στη Γαλλία κατά το έτος 1966 οι ζημιές ήταν 20 εκατομμύρια τόνοι τροφίμων (Ορφανίδης, 1969). Ένας αριθμός ειδών είναι συγχρόνως πηγή ελμινθικών λοιμώξεων στον άνθρωπο και τα κατοικίδια ζώα, καθώς και λοιμώξεων που μεταδίδονται από παράσιτα (τσιμπούρια, μύγες), από μολυσμένο νερό και από άμεση επαφή. Ανάμεσα στις ασθένειες είναι και μερικές επικίνδυνες όπως η πανώλη (αρουραίοι, αρκτόμυες, γεώμυες), οι εγκεφαλίτιδες (κοκκινόραχοι αρουραίοι) και η λύσσα (αρουραίοι) (Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 33).

Ενδεικτικά αναφέρεται η έκταση που είχε λάβει πρόσφατα το πρόβλημα στο Νομό Ηρακλείου Κρήτης. Ο νομάρχης κήρυξε «αρουραίοπληκτο» το νομό από τις 20-8-2003 και έως τις 31-12-03, σε μια προσπάθεια να αντιμετωπιστεί η επέλαση των τρωκτικών, καθώς το πρόβλημα της επιδρομής των αρουραίων ήταν έντονο τόσο σε αστικές περιοχές, όσο και στην ύπαιθρο, όπου κυρίως οι υπαίθριες καλλιέργειες όπως σε αμπέλια, μπουστάνια με κηπευτικά και εσπεριδοειδή είχαν υποστεί ζημιές. Εκτός των ζημιών που προκάλεσαν στις καλλιέργειες, σε αποθηκευμένα προϊόντα, ζωοτροφές, τρόφιμα σε σπίτια και ξενοδοχεία, σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις κ.λ.π., τα τρωκτικά αποτελούσαν και επικίνδυνους φορείς επιδημικών νόσων (πανώλη, τύφος, αιμορραγικός ίκτερος, σαλμονέλλα, λεπτοσπείρωση, τουλαραιμία κ.λπ.). Η αντιμετώπισή τους σύμφωνα με τη Διεύθυνση Αγροτικής Ανάπτυξης ήταν πολύ δύσκολη υπόθεση, διότι αφενός όλα τα είδη ποντικών και αρουραίων είναι ζώα πολύ φοβισμένα, πονηρά και καχύποπτα, που κρύβονται επιμελώς σε διάφορα καταφύγια και αφετέρου όλα τα αρουραιοκτόνα φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμησή τους είναι δηλητήρια και γι' αυτό υπάρχει άμεσος κίνδυνος δηλητηρίασεως ανθρώπων, ζώων, πτηνών κ.ά. αλλά και ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Το πρόβλημα με τους απειλητικούς πληθυσμούς των αρουραίων στην Κρήτη είναι πολυσύνθετο. Η αύξηση του πληθυσμού των τρωκτικών, που συνδέονται με τον άνθρωπο κυρίως λόγω του ότι κοντά του βρίσκουν φαγητό, αλλά και η εξάπλωσή τους, οφείλονται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Αυτό είναι σαφές, καθώς με την ανεξέλεγκτη ρίψη απορριμμάτων, κυρίως στις εκατοντάδες "υπαίθριες χωματερές" του νησιού, τα ποντίκια βρίσκουν φαγητό, ενώ όπως τονίζουν ζωολόγοι του Μουσείου Φυσικής Ιστορίας του Πανεπιστημίου Κρήτης, εξοντώνοντας αναίτια, κυρίως με δηλητήρια και φυτοφάρμακα, τους φυσικούς εχθρούς τους τρωκτικών (κουκουβάγιες, γεράκια, φίδια κ.λ.π.), ή εκδιώκοντάς τους από τις περιοχές όπου ζουν με τις ανθρώπινες παρεμβάσεις, είναι απόλυτα λογικό ότι αυτά θα εξαπλώνονται (ΚΡΗΤΗ TV, 2003).

2.2. Τρωκτικοκτόνα

Τα τρωκτικοκτόνα είναι χημικές ουσίες για την καταπολέμηση των βλαβερών τρωκτικών, τα οποία μπορούν επίσης να εξοντωθούν με μηχανικά ή βιολογικά μέσα. Στις πιο πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ενώσεις που έχουν θανατηφόρα δράση όταν εισέρχονται στο στομάχι του ζώου (φωσφορούχος ψευδάργυρος, ναφθιλιουρία, ζωοκουμαρίνη). Τα ζωοκτόνα χρησιμοποιούνται κυρίως με τη μορφή των δηλητηριασμένων δολωμάτων. Αδιάλυτα δηλητήρια (φωσφορούχος ψευδάργυρος) τοποθετούνται στα δημητριακά με φυτικό λάδι, στις ρίζες και στα πράσινα μέρη των φυτών με νερό. Για την καταστροφή των τρωκτικών που βλάπτουν τους αγρούς, τα περιβόλια και τους κήπους, συνιστάται δόλωμα από τροφή

δηλητηριασμένη με φωσφορούχο ψευδάργυρο (Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 12). Εκτός από το ετοιμόχρηστο δολώμα σε μίγμα με διάφορα τροφικά και ελκυστικά συστατικά (bait), κυκλοφορεί επίσης στο εμπόριο η λεγόμενη σκόνη ανίχνευσης (tracking powder, TP) που προσκολλάται στο σώμα των τρωκτικών κατά το πέρασμά τους και προσλαμβάνεται από αυτά κατά τον αυτοκαθαρισμό τους (Γιαννοπολίτης).

Τα ισχυρά δηλητήρια παρουσιάζουν κίνδυνο για τον άνθρωπο και τα ωφέλιμα ζώα. Γι' αυτό είναι ανάγκη να τηρούνται αυστηρά οι οδηγίες αποθήκευσης, χρήσης και μεταφοράς των ζωοκτόνων και οι κανόνες ασφαλείας κατά τη χρήση τους. Αναζητούνται νέα, πιο αποτελεσματικά ζωοκτόνα που να είναι ασφαλή για τα ωφέλιμα ζώα (Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 12).

Η επιτυχής καταπολέμηση των τρωκτικών δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη μεγάλη τους τοξικότητα, αλλά επηρεάζεται και από μια ολόκληρη σειρά φαρμακολογικών ιδιοτήτων, σε συνδυασμό με τη βιολογία και τις φυσιολογικές αντιδράσεις κάθε είδους. Ενώ είχαν χρησιμοποιηθεί ισχυρά τρωκτικοκτόνα στο παρελθόν, τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά, επειδή τα ζώα απέφευγαν τα δηλητηριασμένα δολώματα, λόγω ιδιάζουσας οσμής ή γεύσης ή διότι όσα πέθαιναν κινούσαν την προσοχή των υπολοίπων. Προκειμένου για την αντιμετώπιση της «καχυποψίας» των τρωκτικών απέναντι στα δολώματα, κρίνεται σκόπιμη η ανακάλυψη των οδών διέλευσής τους, η τοποθέτηση σε αυτές δολωμάτων χωρίς δηλητήριο και η ξαφνική αντικατάστασή τους με δηλητηριασμένα δολώματα. Συνολικά ιδιότητες που καθορίζουν την καταλληλότητα των τρωκτικοκτόνων είναι η έλλειψη δυσάρεστης οσμής ή γεύσης, τα επίπεδα τοξικότητας για τον άνθρωπο και τα κατοικίδια καθώς και ο ρυθμός αποικοδόμησής τους μέσα στο σώμα των ζώων, για αποφυγή δευτερογενών δηλητηριάσεων (Ορφανίδης, 1969).

2.3. Διάκριση τρωκτικοκτόνων με βάση τη χημική τους σύνθεση

2.3.1. Οργανικά τρωκτικοκτόνα

- **Παράγωγα κουμαρίνης – ινδιανόνης (αντιπηκτικοί παράγοντες)**

Ο μηχανισμός της τοξικής επενέργειας των ουσιών αυτών στα θηλαστικά και ιδίως στα τρωκτικά στηρίζεται στην ιδιότητά τους να παρεμποδίζουν την πήξη του αίματος, δηλαδή στη δράση τους ως αντιπηκτικών παραγόντων. Συγκεκριμένα οι ουσίες αυτές παρεμβαίνουν στο μηχανισμό θρομβώσεως του αίματος με την παρεμπόδιση της παραγωγής στο συκώτι της αναγκαίας για το σκοπό αυτό προθρομβίνης. Ταυτόχρονα τα υπόψη παράγωγα της κουμαρίνης και της ινδιανιδόνης, προκαλούν βλάβες στα τοιχώματα των αιμοφόρων αγγείων, με συνέπεια μεγάλη αιμορραγία (Ορφανίδης, 1969).

Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα των τρωκτικοκτόνων με αντιπηκτική δράση είναι ότι τα ζώα δεν υποπεύονται την ύπαρξη του δηλητηρίου μέσα στα δολώματα, επειδή αυτά στερούνται δυσάρεστης οσμής ή γεύσης, με αποτέλεσμα να συνεχίζουν τη λήψη τους για πολλές ημέρες. Η ισχυρή υποξεία τοξικότητά τους οδηγεί τελικά στην εξόντωση ολόκληρου του πληθυσμού (Ορφανίδης, 1969). Οι κυριότεροι αντιπρόσωποι της ομάδας αυτής ποντικοκτόνων είναι οι ακόλουθοι:

Warfarin ή W.A.R.F 42 ή Dethmor ή Ratawaykit ($C_{19}H_{16}O_4$)

Fumarin (3-(α-ακετονυλφουρφυρυνυλ)-4-υδροξυκουμαρίνη)

Δικουμαρόλη ή Δικουμαρίνη ή Μελιτοξίνη ($C_{19}H_{12}O_6$)

Cumachlor ή Tomorin ή Geigy 332 ($C_{19}H_{15}O_4Cl$)

Diphacin με ενεργό παράγοντα το Diphacinone

Pival ή Pivalyn ή Pivalyl valone ($C_{14}H_{14}O_3$)

Racumin 57 ($C_{19}H_{16}O_3$)

- **Παράγωγα πυριμιδίνης**

Ο κυριότερος εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής είναι το **Castrix** ή Crimidine ή W 491 Bayer ($C_7H_{10}ClN_3$), το οποίο κυκλοφορεί συνήθως σε μορφή δολωμάτων με βάση εμποτισμένους κόκκους σιταριού σε αναλογία 0.1%. Η τοξικότητά του σε ποντικούς του γένους *Rattus* είναι πενταπλάσια εκείνης του Autu, που αναφέρεται παρακάτω, με LD_{50} 1.25mg/Kg για είδη του γένους *Rattus*.

- **Παράγωγα θειουρίας**

Ο κύριος εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής είναι το **Antu** ή Anturat ή Bantu ή Muritanyl ($C_{11}H_{10}N_2S$). Ο μηχανισμός δράσης του συνίσταται στην επίδρασή του στην διαπερατότητα των αιμοφόρων αγγείων, με αποτέλεσμα το αίμα να κατακλύζει τους πνεύμονες, τον μυελό και άλλα ζωτικά σημεία του σώματος του ζώου. Θεωρείται ιδιαίτερα κατάλληλο για ενήλικες αρουραίους του είδους *Rattus norvegicus*. Έχει $AO LD_{50}$ 0.38-4.2 mg/Kg. Χρησιμοποιείται κυρίως σε μορφή δολωμάτων 1-3% σε ενεργό παράγοντα, με βάση τροφές πλούσιες σε πρωτεΐνες ή υδατάνθρακες, στις οποίες προστίθενται συνήθως μικρά ποσά γλυκαντικής ουσίας (Ορφανίδης, 1969).

2.3.2. Ανόργανα τρωκτικοκτόνα

- **Φωσφορούχος Ψευδάργυρος (Zn_3P_2)**

Πρόκειται για τρωκτικοκτόνο και εντομοκτόνο του πεπτικού συστήματος και χρησιμοποιήθηκε σε δολώματα εναντίον του κρεμμυδοφάγου (*Gryllotalpa gryllotalpa*), του Πρασάγγουρα (*Gryllotalpa vulgaris*) και σε αντιπρονονμφικά σπέρτα (ή σπέρτα Saffa), με περιεκτικότητα 29% σε φωσφορούχο ψευδάργυρο, που παράγουν φωσφίνη με την υγρασία του κορμού του δένδρου σκοτώνοντας έτσι τα έντομα (Μπαρδάνης, 1960).

- **Φώσφορος (P_4)**

Τα κυκλοφορούντα σκευάσματα έχουν τη μορφή πάστας του κίτρινου φωσφόρου αναμειγμένου με άλευρα και προαιρετικά γλυκερίνη. Αποτελεί ένα από τα παλιότερα τρωκτικοκτόνα, με περιεκτικότητα 1.5-2% σε φώσφορο. Χαρακτηρίζεται από υψηλή τοξικότητα για τα θερμόαιμα (δόση 100 mg θεωρείται θανατηφόρος για τον άνθρωπο) καθώς και από ισχυρή δερματική τοξικότητα, όπως επίσης και από ισχυρή χρόνια τοξικότητα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι δόση 1 mg ημερησίως, είναι δυνατόν να προκαλέσει σοβαρότατες βλάβες στα οστά και στο δέρμα (Ορφανίδης, 1969).

- **Θεικό θάλλιο (Tl_2SO_4)**

Συνήθως χρησιμοποιείται όπως και το οξικό θάλλιο ($TiCOOCH_3$) ως υποκατάστατο της στριχνίνης για την καταπολέμηση ποντικών, αρουραίων και άλλων τρωκτικών. Έχει υψηλή οξεία τοξικότητα ($LD_{50}=16-31\text{mg/Kg}$) για το γένος *Rattus*, είναι στερεό, άχρωμο, άγευστο σε μορφή άμορφης σκόνης ή ρομβοειδών πρισμάτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι ποσότητα πάνω από 2.2 Kg ανά στρέμμα, είναι δυνατόν να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στη βλάστηση όταν χρησιμοποιείται σε μορφή δολωμάτων 1%. Σε συνήθεις δόσεις (0.12 Kg/στρέμμα) δεν φαίνεται να υπάρχει κίνδυνος φυτοτοξικής ενέργειας (Ορφανίδης, 1969).

- **Ανθρακικό Βάριο ($BaCO_3$)**

Σκόνη λευκή, άοσμη, μη πτητική, αδιάλυτη στο νερό και το οινόπνευμα και διαλυτή σε ανόργανα οξέα. Τα δολωμάτα του περιέχουν ένα μέρος ενεργού παράγοντα προς τέσσερα μέρη τροφής πλούσιας σε πρωτεΐνες ή υδατάνθρακες, που διαβρέχεται συνήθως με νερό ή γάλα. Δεν είναι ιδιαίτερα τοξικό για τα θερμόαιμα ($AO\ LD_{50}=750\text{mg/Kg}$) (Ορφανίδης, 1969).

- **Τριοξείδιο του αρσενικού ή οξείδιο του αρσενικού ή λευκός αρσενικός** (As_2O_3)

Πρόκειται για λευκή σκόνη άοσμη, άγευστη, πολύ λίγο υδατοδιαλυτή, που χρησιμοποιείται συνήθως σε δολώματα περιεκτικότητας 3%.

- **Αρσενικόδες Νάτριο** (NaAsO_2)

Πρόκειται για πολυδύναμο φυτοφάρμακο με ζιζανιοκτόνες, εντομοκτόνες, μυκητοκτόνες και τρωκτικοκτόνες ιδιότητες. Αποτελεί ένα από τα παλαιότερα μέσα καταπολέμησης ποντικών. Είναι σκόνη λευκή ως λευκόφαιη περιεκτικότητας συνήθως 82% αρσενικόδους νατρίου και στα δολώματα τρωκτικών χρησιμοποιείται σε δόση συνήθως 3%. Πρόκειται για ισχυρό τρωκτικοκτόνο με $\text{AO LD}_{50}=10-50\text{mg/Kg}$ για τα θηλαστικά.

2.3.3. Τρωκτικοκτόνα φυτικής προέλευσης

Πρόκειται για μυοκτόνα (ποντικοκτόνα, ποντικοφάρμακα) τα οποία συναντώνται στο φυτικό βασίλειο, με τους ακόλουθους βασικούς εκπροσώπους:

- **Ερυθρά Σκίλλη**

Η Ερυθρά Σκίλλη ή Squill ή Rodene ή Bonide Topzol ή Rodine προέρχεται από τους βολβούς του φυτού *Urginea maritime*, ιθαγενές της Β. Αφρικής, Ν. Ιταλίας, Σικελίας και Ελλάδος. Κύριος τοξικός παράγοντας θεωρούνται τα περιεχόμενα στους βολβούς γλυκοσίδια και κυρίως το σκιλλιροσίδιο ($\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_{13}$), με $\text{LD}_{50}=0,7\text{mg/Kg}$ για τα θηλυκά ποντίκια και $\text{LD}_{50}=0,43\text{mg/Kg}$ για τα αρσενικά. Τα ιδιοσκευάσματα της ουσίας παράγονται είτε σε μορφή ξηράς κόνεως των βολβών, είτε με εκχύλισή τους με αιθυλική αλκοόλη.

- **Στρυχνίνη** ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$) και **Βρουκίνη** ($\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$)

Η Στρυχνίνη και η Βρουκίνη είναι γνωστά αλκαλοειδή που βρέθηκαν στους σπόρους τόσο του δενδρώδους φυτού *Strychnos nux-vomica*, ιθαγενές των Ινδιών, της Β. Αυστραλίας, της Κεϋλάνης και της Ινδοκίνας, όσο και του φυτού *Strychnos ignatii*. Η στρυχνίνη παραλαμβάνεται από τους σπόρους με εκχύλιση με βενζόλιο παρουσία Ca(OH)_2 και είναι άοσμη και άγευστη ένωση, με αποτέλεσμα την καλύτερη πρόσληψή της από τα τρωκτικά. Η οξεία της τοξικότητα ανέρχεται σε $1-30\text{mg/Kg}$ για τους αρουραίους και $30-60 \text{mg/Kg}$ για τον άνθρωπο (Ορφανίδης, 1969).

2.3.4. Διάφορα τρωκτικοκτόνα

- **Τετραμίνη** ($C_4H_8N_4O_4S_2$)

Για τα περισσότερα θηλαστικά είναι τοξική ακόμα και σε δόση 0,1-0,3 mg/Kg. Κύρια εφαρμόζεται για την προστασία των σπόρων των κωνοφόρων δέντρων σε αναδασώσεις από τα τρωκτικά.

- **Φθοριοξικό νάτριο** ($CH_2FCOONa$)

Έχει ιδιαίτερα υψηλή τοξικότητα για τα θερμόαιμα ($LD_{50}=0,22mg/Kg$ για τον *Rattus norvegicus*).

- **Promurit** ($C_7H_6N_4SCl_2$)

Κυκλοφορεί σε μορφή σκόνης ή πάστας και η μέση θανατηφόρος δόση για τα ποντίκια είναι 1-2mg/Kg.

- **Θεική στρυχνίνη** [$(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$]

Η θεική στρυχνίνη είναι επίσης άγευστη και έχει περίπου τα 4/5 της τοξικότητας της στρυχνίνης για τα θηλαστικά (Ορφανίδης, 1969).

2.3.5. Εντομοκτόνα και παράλληλα τρωκτικοκτόνα

- **Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες**

Από αυτούς τα Endrin, Aldrin, Toxaphene και Strobane χρησιμοποιούνται μόνα ή ως μίγματα σε ψεκασμούς από το έδαφος ή από τον αέρα για την καταπολέμηση τρωκτικών των αγρών.

- **Οργανοφωσφορικές ενώσεις**

Από τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα το Parathion έχει χρησιμοποιηθεί σε συγκεντρώσεις 0,1-0,2% σε δραστική ουσία και σε ποσότητες 200-300 περίπου λίτρων κάτω από οπωροφόρα δέντρα για την καταπολέμηση ποντικών pine mouse (Ορφανίδης, 1969).

- **Καπνογόνες ουσίες**

Από αυτές χρησιμεύουν ως τρωκτικοκτόνα το κυανιούχο ασβέστιο, το οποίο εκλύει υπό την επίδραση υγρασίας υδροκυάνιο, ο διθειάνθρακας, το υδροκυάνιο, το βρωμιούχο μεθύλιο και το διοξείδιο του θείου (Ορφανίδης, 1969).

Στον παρακάτω πίνακα (Ορφανίδης, 1969) φαίνεται η σειρά μειούμενης τοξικότητας διαφόρων τρωκτικοκτόνων για τον αρουραίο Νορβηγίας.

Πίνακας 2.1 Συγκριτική Τοξικότητα (LD_{50}) διαφόρων τρωκτικοκτόνων για τον αρουραίο Νορβηγίας (*Rattus norvegicus*).

Τρωκτικοκτόνο	LD_{50} mg/Kg
Promurite	0,3-1
Castrix	1-1,3
Φθοριοξικό νάτριο	3-4
Antu	6-7
Warfarin, Coumachlor (υποξεία τοξικότητα) *	5-10
Στριχνίνη	10-12
Θειικό θάλλιο	20-25
Φωσφορούχος ψευδάργυρος	40-45
Warfarin (οξεία τοξικότητα)	60
Ερυθρά Σκίλλη	300-600
Coumachlor (οξεία τοξικότητα)	900
Ανθρακικό βάριο	1000-1500

* Στην περίπτωση των αντιπηκτικών παραγόντων πρέπει να γίνεται η διάκριση ανάμεσα σε οξεία και υποξεία (χρόνια) τοξικότητα.

2.4. Επιπτώσεις των αγροχημικών στην ανθρώπινη υγεία

Από τις υπάρχουσες κατηγορίες αγροχημικών ανησυχία δημιουργείται με τις χλωριωμένες οργανικές ενώσεις, που έχουν ελάχιστη βιοαποικοδομησιμότητα στο νερό και το έδαφος και με την κατηγορία των ανόργανων ενώσεων που περιέχουν τοξικές, δηλητηριώδεις ουσίες, ανάμεσα στις οποίες και τοξικά βαρέα μέταλλα. Με τη βροχή τα αγροχημικά, περιλαμβανομένων των τρωκτικοκτόνων, αποπλένονται από το έδαφος και παραλαμβάνονται από το νερό ή σαν σκόνες και διαλύματα γίνονται ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια και τελικά συμβάλλουν στη ρύπανση του περιβάλλοντος (Βαλκανάς). Στο Σχήμα 2.1 φαίνεται η κατανομή των αγροχημικών και των προϊόντων διάσπασής τους στη βιόσφαιρα (Novotny *et al.*).

Οι επιπτώσεις από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην ανθρώπινη υγεία, είναι δυνατόν να είναι άμεσες ή χρόνιες. Οι άμεσες επιπτώσεις που αφορούν τις δηλητηριάσεις από λήψη του ίδιου του σκευάσματος είναι θεραπεύσιμες (σύμφωνα με τα δεδομένα του ελληνικού χώρου) σε ένα ποσοστό 98%, εφόσον η θεραπεία είναι άμεση και οι βλάβες από το προϊόν είναι αναστρέψιμες. Περισσότερη ανησυχία προκαλούν οι χρόνιες επιπτώσεις που αφορούν διαταραχές στο ενζυμικό και στο ανοσοποιητικό σύστημα, στην αναπαραγωγική ικανότητα, εμβρυοτοξικότητα-τερατογένεση και καρκινογένεση-μεταλλαξιγένεση.

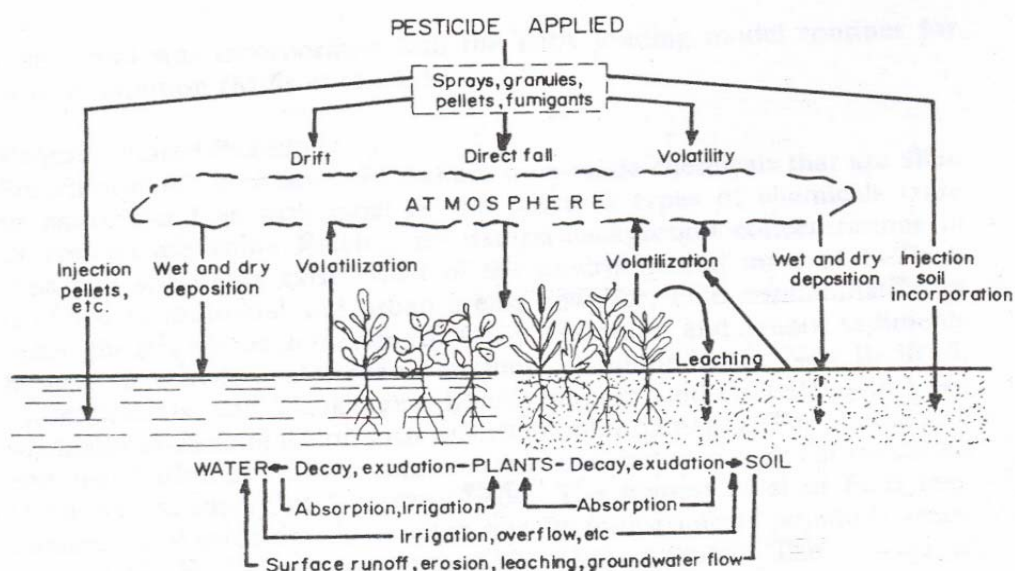
Οι επαγγελματικής φύσεως επιπτώσεις συνιστούν ένα ποσοστό 40% των τοξικών επιδράσεων από φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Αφορούν αγρότες με την ευρεία έννοια και άτομα απασχολούμενα σε χώρους παραγωγής, συσκευασίας και διάθεσης φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Σύμφωνα με στοιχεία της Ε. Σ. Υ. Ε. οι ασχολούμενοι στη γεωργία, κτηνοτροφία, δασοκομία κ.λ.π. παρουσιάζουν υψηλούς δείκτες εμφάνισης κακοηθών νεοπλασμάτων.

Σε έρευνα που έγινε σε περιοχή της Κρήτης (Τυμπάκι), όπου οι αγρότες ασχολούνται κυρίως με την καλλιέργεια κηπευτικών υπό κάλυψη (Καφάτος και Μάνεσης 1988, Μάνεσης *et al.*, 1988), μελετήθηκε ο τρόπος χρήσης φυτοπροστατευτικών προϊόντων και η έκθεση σε αυτά των καλλιεργητών καθώς και των παιδιών τους, τα οποία βοηθούσαν στις εργασίες ή έπαιζαν στο χώρο των θερμοκηπίων. Σε σύγκριση με ισομέγεθες δείγμα πληθυσμού ορεινής περιοχής (Ανώγεια) όπου οι κάτοικοι δεν ασχολούνται με θερμοκηπιακές καλλιέργειες, διαπιστώθηκαν μεταξύ άλλων ότι τα παιδιά του Τυμπακίου είχαν σημαντικά περισσότερο ανεπτυγμένη βρογχοκήλη και διόγκωση ήπατος σε σύγκριση με τα παιδιά των Ανωγείων. Επίσης η συστολική και διαστολική αρτηριακή πίεση ήταν σημαντικά υψηλότερες στον πληθυσμό του Τυμπακίου σε σχέση με τον πληθυσμό των Ανωγείων και όλοι οι δείκτες νοητικής λειτουργίας των παιδιών ήταν σημαντικά χαμηλότεροι στο Τυμπάκι σε σύγκριση με τα Ανώγεια (Πολυράκης, 2002).

Σε παρόμοιες μελέτες στις ΗΠΑ προέκυψαν παραπλήσια αποτελέσματα εκείνων του Τυμπακίου. Επιπλέον από μια ομάδα 381 εργατών που είχαν εκτεθεί σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα, 155 άτομα παρουσίασαν συμπτώματα δηλητηρίασης και 29 άτομα πέθαναν. Τέλος σε κάθε 100 δηλητηριάσεις, σε μια περίοδο 10 χρόνων (1965-1975) βρέθηκε ότι αντιστοιχεί και ένας επαγγελματικός θάνατος (Πολυράκης, 2002).

Η κατανάλωση φυτοφαρμάκων στον κόσμο συνεχώς αυξάνεται με υψηλό ετήσιο ποσοστό και τα υλικά αυτά εμπεριέχονται πλέον στα τρόφιμα. Έχει διαπιστωθεί ότι η συγκέντρωση των ουσιών που περιέχονται στα φυτοφάρμακα στο αίμα του ανθρώπου διαρκώς αυξάνεται, είναι όμως ακόμα σε πολύ χαμηλά, μη τοξικά επίπεδα. Υπάρχει παρ' όλα αυτά η ανησυχία ότι με το χρόνο θα προκληθεί βιοσυσσώρευση αυτών των τοξικών ουσιών με δυσμενή επίπτωση στη βιολογία του ανθρώπου. Η έρευνα έχει αποδείξει ότι το ζημιογόνο προκαλείται από την υπερβολική χρήση των φυτοφαρμάκων που κινείται στα όρια του 300-500% του απαιτούμενου σήμερα.

Έχει τεθεί επανειλημμένα το ερώτημα εάν η χρήση φυτοφαρμάκων ωφελεί ή βλάπτει περισσότερο και η απάντηση είναι σαφώς υπέρ των φυτοφαρμάκων, αφού με διακοπή τους εκτιμάται ότι δε θα υπάρξει κάλυψη σε τρόφιμα για πάνω από 580.000.000 ανθρώπους. Η λογική χρήση, οι βελτιώσεις στις τεχνικές εφαρμογής, αλλά και η εξέλιξη φυτοφαρμάκων με ελαττωμένη τοξικότητα θεωρείται πως είναι η σωστότερη αντιμετώπιση του μεγάλου αυτού περιβαλλοντικού προβλήματος (Βαλκανάς).



Σχήμα 2.1 Πιθανή κατανομή και τύχη αγροχημικών και των προϊόντων αποικοδόμησής τους στη βίοςφαιρα (Novotny *et al.*).

2.5. Φωσφορούχος ψευδάργυρος

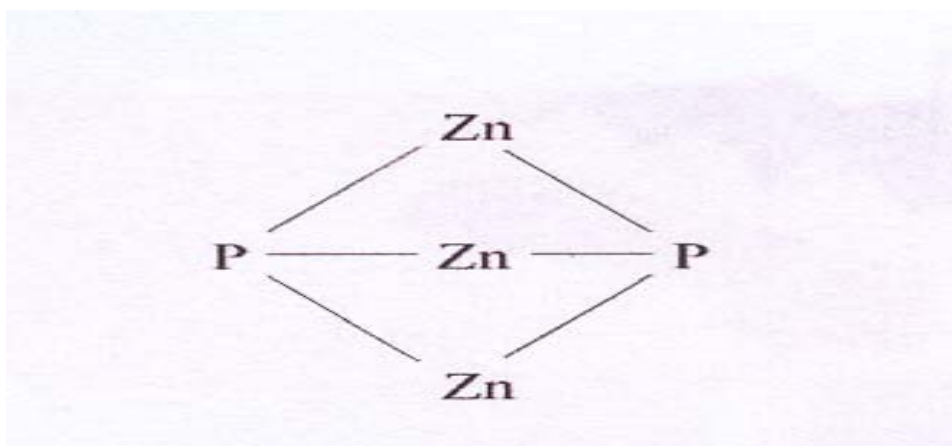
Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος είναι ένα μεταλλικό, άκρως ισχυρό, τοξικό φωσφίδιο που η κατανάλωσή του από τον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσει λήθαργο, κώμα και τελικά θάνατο. Εμπεριέχεται σε διάφορα σκευάσματα στην Αμερική, τον Καναδά και τις περισσότερες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και είναι κατάλληλος για την καταπολέμηση αρουραίων και άλλων τρωκτικών στον αγρό, ενώ παλιότερα χρησιμοποιήθηκε και ως εντομοκτόνο. Επιπλέον η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος έχει προβεί πρόσφατα (1998) σε αναθεώρηση της Απόφασης Καταλληλότητας για τον φωσφορούχο ψευδάργυρο.

Η χρήση του στη Βρετανία περιορίζεται σε εκπαιδευμένο προσωπικό, ενώ η προτεινόμενη χρήση του για την αντιμετώπιση επιδρομών τρωκτικών σε καλλιέργειες πρέπει να γίνεται βάσει των οδηγιών που υπάρχουν, ώστε να αποφεύγονται τυχόν δυσμενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο από αλόγιστη ή λανθασμένη χρήση (National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, 2000).

2.5.1. Χαρακτηριστικά

- Όνομα

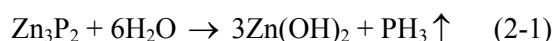
Το παραδοσιακό χημικό όνομα της ένωσης με χημικό τύπο Zn_3P_2 είναι φωσφορούχος ψευδάργυρος (zinc phosphide), ενώ αντί του κοινού ονόματος έχει γίνει αποδεκτό το phosphure de zinc και τέλος κατά IUPAC ονομάζεται trizinc diphosphide (British Crop Council). Ο χημικός τύπος της ένωσης την κατατάσσει στη χημική οικογένεια των μεταλλικών φωσφιδίων, ενώ ο συντακτικός της τύπος φαίνεται στο Σχήμα 2.2 (National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, 2000).



Σχήμα 2.2 Συντακτικός τύπος φωσφορούχου ψευδαργύρου (Zn_3P_2).

- **Φυσικοχημικές Ιδιότητες**

Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος, παρασκευάζεται με απευθείας συνδυασμό ψευδαργύρου και φωσφόρου ή με διοχέτευση φωσφίνης σε διάλυμα θειικού ψευδαργύρου. Είναι στακτόχρωμο, στερεό σώμα, με μυρωδιά φωσφόρου ή σκόρδου (Μπαρδάνης, 1960; National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, 2000). Πρόκειται για καστανόμαυρη κρυσταλλική σκόνη, με μοριακό βάρος 258.09g/mole, πυκνότητα 4.54 gr/cm³ και υψηλό σημείο τήξεως (420° C) (Ορφανίδης, 1969; Μπαρδάνης, 1960; British Crop Council). Εξαχνώνεται όταν θερμαίνεται απουσία οξυγόνου και είναι πρακτικά αδιάλυτος στο νερό και την αιθανόλη και διαλυτός στο βενζόλιο και τον διθειούχο άνθρακα (British Crop Council). Σε υγρό περιβάλλον χάνει την τοξικότητά του σε διάστημα 8-10 ημερών και παράγει τοξική, αέρια φωσφίνη. Η παραπάνω αντίδραση ακολουθεί τη γενική αρχή ότι ο φώσφορος στις λεγόμενες αντιδράσεις συνθέσεώς του με τα μέταλλα, ενώνεται με ορισμένα μέταλλα και σχηματίζει τα φωσφίδια, τα οποία όταν υδρολύονται εκλύουν αέρια φωσφίνη (Μανωλκίδης και Μπέζας). Οπότε για το φωσφορούχο ψευδάργυρο ισχύει:



Η ανάλυση του προϊόντος γίνεται με αντίδραση με οξύ. Η φωσφίνη που παράγεται προσδιορίζεται με τιτλοδότηση ή οξειδώνεται σε φωσφορικό οξύ το οποίο προσδιορίζεται στη συνέχεια με συγκεκριμένες μεθόδους (British Crop Council).

- **Επίδραση υγρασίας, θερμοκρασίας και οξειδωτικών παραγόντων**

Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος είναι σταθερός όταν είναι ξηρός αλλά διασπάται αργά στον υγρό αέρα (British Crop Council). Συγκεκριμένα όταν αποθηκεύεται σε ξηρές συνθήκες και κλειστά containers, ο φωσφορούχος ψευδάργυρος μένει σταθερός για πέντε χρόνια. Αν αφεθεί σε χώρο με υγρασία αποσυντίθεται αργά. Είναι δυνητικά διαβρωτικός, γιατί απελευθερώνει πτητική αέρια φωσφίνη (National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, 2000). Αντιδρά με σφοδρότητα όταν έρχεται σε επαφή με οξέα και παράγεται αέρια φωσφίνη, η οποία είναι αυτομάτως αναφλεγόμενη και αποτελεί δηλητήριο για τα θηλαστικά και τα πτηνά (British Crop Council). Επειδή ο φωσφορούχος ψευδάργυρος αποσυντίθεται παρουσία υγρασίας, δεν ενδείκνυται η χρησιμοποίησή του εντός νωπών δολωμάτων. Κατά την παρασκευή των δολωμάτων πρέπει να αποφεύγεται επίσης η έκθεση σε θερμότητα ή σε οξειδωτικούς παράγοντες λόγω κινδύνων ανάφλεξης (Ορφανίδης, 1969).

2.5.2. Εφαρμογή

Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος υπάρχει ως στερεό δόλωμα, σκόνη, σπυρωτός, σε πελέτες-ταμπλέτες ή ως διαβρέξιμη σκόνη (σκόνη που αναμιγνύεται με νερό) και χρησιμοποιείται για τον έλεγχο διαφόρων ειδών τρωκτικών, συμπεριλαμβανομένων των ποντικών, των σκίουρων που ζουν στο έδαφος, των αρουραίων και των τυφλοπόντικων (EPA, 1998).

Το τεχνικό προϊόν είναι συνήθως 80-95% καθαρότητας. Σύμφωνα με το Βρετανικό Συμβούλιο Φυτών πάστες για παρασκευή δολωμάτων 2,5% ή 5% αραιώνονται με δεκαπλάσια ποσότητα του βάρους τους, οπότε το δόλωμα για χρήση εναντίον των ποντικών έχει περιεκτικότητα 0.25-0.5% σε δραστική ουσία (British Crop Council). Σύμφωνα όμως με τη Γεωργική Φαρμακολογία του Ορφανίδη (1969) τα σκευάσματα που κυκλοφορούν στο εμπόριο έχουν τη μορφή πάστας 5-10% περιεκτικότητας σε φωσφορούχο ψευδάργυρο, τα οποία αραιώνονται συνήθως στο δεκαπλάσιο κατά την παρασκευή των δολωμάτων. Κατά συνέπεια τα έτοιμα δολώματα, τα οποία έχουν ως βάση σιτάρι, κριθάρι ή βρώμη και στα οποία ενίοτε προστίθεται και ποσότητα ζάχαρης, έχουν περιεκτικότητα 0.5-1% σε δραστική ουσία.

Τα δολώματα πρέπει να εφαρμόζονται σε κατανομή των 2-3 κόκκων/m², κατά προτίμηση αργά τη νύχτα, που τα πουλιά έχουν ήδη τραφεί, και αναμένεται να χρησιμοποιούνται κάθε 2-4 χρόνια, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις ενδέχεται να μην κριθεί σκόπιμη η εφαρμογή τους έως και για 10 χρόνια. Δεύτερη εφαρμογή θα επιτρέπεται για ιδιαίτερα μεγάλους πληθυσμούς τρωκτικών.

Οι μικρές ποσότητες φωσφορούχου ψευδαργύρου που εφαρμόζονται (προϋπόθεση σωστής χρήσης) δεν είναι αρκετές για να προσελκύσουν και άλλους οργανισμούς π.χ. πουλιά σε καλλιέργειες, αφού τα πεινασμένα τρωκτικά έχουν καταναλώσει τη μεγαλύτερη ποσότητα τροφής και καταναλώνουν επιπρόσθετα γρήγορα και τα δολώματα που υπάρχουν στο έδαφος. Όμως σε περιοχές νέων καλλιεργειών, όπου ο χώρος είναι ανοιχτός και σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει σαφώς μεγαλύτερος κίνδυνος για τα πουλιά, πρέπει στα αντίστοιχα προϊόντα να υπάρχει κατάλληλη σήμανση για ακόμα πιο περιορισμένη χρήση. Αναφορικά λοιπόν με την πρόβλεψη της περιβαλλοντικής επικινδυνότητας, από μελέτες στο πεδίο φάνηκε ότι υπάρχει πολύ μικρός κίνδυνος για τα υπόλοιπα ζώα εκτός των τρωκτικών, εφόσον τα δολώματα εφαρμόζονται με σωστό τρόπο (National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, 2000).

Τέλος κατά τη χρησιμοποίηση των δολωμάτων αυτά πρέπει να τοποθετούνται σε σημεία μακριά από τρόφιμα, ώστε να αποφεύγεται ο κίνδυνος μόλυνσής τους, είτε μέσω της άμεσης επαφής τους, είτε έμμεσα, μέσω απορρόφησης της εκλυόμενης φωσφίνης (Ορφανίδης, 1969).

2.5.3. Τοξικότητα στα τρωκτικά

Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος έχει οξεία τοξικότητα LD₅₀ στα ποντίκια και τους αρουραίους ίση με 45.7 mg/kg, και είναι επικίνδυνο για τον άνθρωπο, αφού η κατανάλωσή του μπορεί να προκαλέσει κώμα και θάνατο (Γιαννοπολίτης; Ορφανίδης, 1969; Μπαρδάνης, 1960; National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, 2000). Δολώματα τόσο ισχυρά όπως αυτά του φωσφορούχου ψευδαργύρου αναμένεται να οδηγούν σε ραγδαία μείωση του αριθμού των τρωκτικών. Μετά την κατανάλωσή τους ο θάνατος επέρχεται μέσα σε διάστημα 72 ωρών, στο τέλος του οποίου οι αρουραίοι ελαττώνουν ή σταματούν εντελώς την κατανάλωση δολωμάτων. Έτσι το βέλτιστο είναι τα δολώματα να διατηρούν την τοξικότητα και τη φυσική τους μορφή για μερικές ημέρες και έπειτα να αποσυντίθενται γρήγορα, ώστε να μειώνονται τυχόν κίνδυνοι για το περιβάλλον (Koehler *et al.*, 1995).

Τα δολώματα που καταστρέφονται σε λιγότερο από δύο ή τρεις ημέρες είναι πιθανόν να έχουν σαν αποτέλεσμα την κατανάλωση φωσφορούχου ψευδαργύρου σε συγκεντρώσεις που δεν προκαλούν το θάνατο και έτσι ίσως προκαλούν καχυποψία στα τρωκτικά, γεγονός που θα μείωνε την αποτελεσματικότητα των σκευασμάτων. Η διαθεσιμότητα των δολωμάτων πέραν των δύο ή τριών ημερών θα προστάτευε ενδεχομένως τις καλλιέργειες από τρωκτικά που εισβάλλουν από γειτονικούς αγρούς (invading rats), αλλά δε θα βοηθούσε στην καταπολέμηση των πληθυσμών που ζουν μέσα στη συγκεκριμένη περιοχή (resident populations) και επιπρόσθετα έτσι αυξάνεται ο κίνδυνος έκθεσης στο δηλητήριο και οργανισμών μη-στόχων, πιθανά ωφέλιμων ζώων και πουλιών (Koehler *et al.*, 1995).

2.5.4. Τοξικότητα στα ωφέλιμα ζώα

Έχει αναφερθεί ότι σε θηλαστικά οι τιμές του LD₅₀ κυμαίνονται από 5.6 έως 93 mg/kg. Όσον αφορά στην τοξικότητα σε συγκεκριμένα ζώα, η οξεία στοματική θανατηφόρος δόση για γάτες είναι LD₅₀ = 45.7 mg/kg, για φασιανούς LD₅₀ = 9 mg/kg, για πουλιά LD₅₀ = 7-17 mg/kg, για πρόβατα LD₅₀ = 60-70 mg/kg (Γιαννοπολίτης). Κίνδυνοι δευτερογενών δηλητηριάσεων, δηλαδή από κατανάλωση νεκρών τρωκτικών από άλλα ζώα π.χ. γάτες, δεν υφίστανται, διότι στην πράξη τα δηλητηριασμένα τρωκτικά συνήθως αποσύρονται στις φωλιές τους και πεθαίνουν εκεί (Ορφανίδης, 1969). Τα πουλιά είναι οι οργανισμοί που έχουν τη μεγαλύτερη πιθανότητα να δηλητηριαστούν κατά λάθος από δολώματα με φωσφορούχο ψευδάργυρο. Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος είναι πάρα πολύ τοξικός (LD₅₀ < 10 mg/kg) για μερικά ευαίσθητα είδη πουλιών. Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος είναι επίσης πολύ τοξικός για τα ψάρια (0.3 < LD₅₀ < 0.8 mg/L) (National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, 2000).

2.6. Περιβαλλοντική χημεία και τύχη του φωσφορούχου ψευδάργυρου

Η ΕΡΑ έχει συμπεράνει ότι εγκεκριμένες μέθοδοι εφαρμογής των σκευασμάτων φωσφορούχου ψευδαργύρου, σε συνδυασμό με ορισμένους περιορισμούς κατά τη χρήση του, δεν δημιουργούν πρόβλημα υπολειμμάτων στις σοδειές. Επιπλέον με βάση τις διεργασίες διάσπασης σε υγρές συνθήκες, ο φωσφορούχος ψευδάργυρος έχει ελάχιστη πιθανότητα να παραμείνει στο εδαφικό και υδάτινο περιβάλλον και άρα να προκαλέσει ρύπανση ή να δημιουργήσει κίνδυνο βιοσυσσώρευσης.

Οπότε μένει να διαπιστωθεί η περιβαλλοντική τύχη του ρύπου και να εξακριβωθεί με ποιες χημικές μορφές μεταφέρεται, ποιες είναι οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και σε ποια έκταση επιβαρύνεται το περιβάλλον, όταν γίνεται υπερβολική χρήση. Αυτό ενδιαφέρει διότι ο ψευδάργυρος που απελευθερώνεται κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι συντηρητικός ρύπος, τοξικός για τον άνθρωπο και τα ζώα, με δυνατότητα βιοσυσσώρευσης.

2.6.1. Φυσική διάβρωση

Η φυσική διάβρωση λόγω της βροχής πιστεύεται ότι είναι ο παράγοντας που καθορίζει γενικά την απώλεια φωσφορούχου ψευδαργύρου από τα δολώματα βρώμης, παρόλο που κάποιοι ερευνητές θεωρούν ότι μπορεί να συμβεί και περιορισμένη χημική αποσύνθεση σε βρεγμένα δολώματα. Σε δοκιμές αποσύνθεσης, που έγιναν με προσομοίωση των συνθηκών του αγρού, σε ένα δόλωμα βρώμης στο οποίο ο φωσφορούχος ψευδάργυρος υπήρχε ως επικάλυψη, ενώ διατηρήθηκε η φυσική του μορφή, η συγκέντρωσή του Zn_3P_2 ελαττώθηκε με πολύ πιο γρήγορο ρυθμό, από ότι σε τέσσερα δολώματα σε μορφή πελέτας, πιθανώς λόγω της μειωμένης του συγκριτικά αντίστασης στη φυσική διάβρωση (από την τεχνητή βροχή). Πιο συγκεκριμένα τα τρία από τα τέσσερα σκευάσματα διατήρησαν το 90% της αρχικής τους συγκέντρωσης σε φωσφορούχο ψευδάργυρο, αλλά και τη φυσική τους μορφή κάτω από συνθήκες υγρασίας για τουλάχιστον τέσσερις ημέρες. Το πείραμα δεν κατέληξε σε συμπέρασμα για το εάν οι όξινες συνθήκες που επικρατούσαν στο έδαφος επιτάχυναν ενδεχομένως την αποσύνθεση του φωσφορούχου ψευδαργύρου (Koehler *et al.*, 1995).

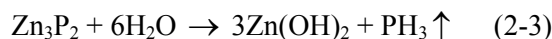
2.6.2. Διεργασίες αβιοτικής αποικοδόμησης

2.6.2.1. Υδρόλυση

Υδρόλυση είναι η χημική μετατροπή του ρύπου (RX) λόγω αντίδρασης με το νερό. Ουσιαστικά πρόκειται για την εκτόπιση του X^- από το OH^- και κατά τη γενική αντίδραση ισχύει:



(Καλογεράκης, 2003). Τα φωσφίδια όταν υδρολύονται εκλύουν αέρια φωσφίνη. Με την υδρόλυση του φωσφορούχου ψευδάργυρου παράγεται εκτός της φωσφίνης και ίζημα υδροξειδίου του ψευδαργύρου (Μανωλκίδης και Μπέζας) δηλαδή πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση:



Η υδρόλυση είναι η κυρίαρχη διαδικασία αβιοτικής αποικοδόμησης του φωσφορούχου ψευδαργύρου και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πτητικής φωσφίνης και ιόντων ψευδαργύρου. Ο ρυθμός της πιστεύεται ότι εξαρτάται από το pH, με μεγαλύτερους ρυθμούς σε όξινες συνθήκες (EPA, 1998).

2.6.2.2. Φωτόλυση στο νερό

Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος δεν έχει χρωμοφόρες ομάδες άρα αναμένεται να διασπάται κυρίως με υδρόλυση πριν τη φωτόλυση.

2.6.2.3. Φωτόλυση στο έδαφος

Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος δεν φωτολύεται προτού διασπαστεί με υδρόλυση, ωστόσο σε δολώματα φαίνεται ότι αποσυντίθεται αργά όταν εκτίθεται είτε στην εδαφική υγρασία είτε σε στεγνό χώμα. Ο χρόνος ημιζωής του φωσφορούχου ψευδαργύρου σε ξηρό έδαφος φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερος από ένα μήνα. Δολώματα επέδειξαν μείωση του αρχικού υλικού μόνο κατά 12 με 39% λόγω των κλιματικών συνθηκών και για περιόδους έκθεσης από 21 έως 27 ημέρες. Είναι πιθανό ότι η υδρόλυση ήταν ο βασικός μηχανισμός αποικοδόμησης και ότι ο βραδύς ρυθμός της, μετά την εφαρμογή στο έδαφος, οφειλόταν στην έλλειψη προστασίας που παρείχαν στο φωσφορούχο ψευδάργυρο τα διάφορα πρόσθετα και η συσκευασία. Η φωτόλυση στο έδαφος, όπως συμβαίνει με την φωτοευαισθητοποιούμενη υδρόλυση, αναμένεται να μην είναι συγκρίσιμη με την εκτεταμένη υδρόλυση που συμβαίνει σε βρεγμένο έδαφος που δεν εκτίθεται σε φως (EPA, 1998).

2.6.3. Διεργασίες βιοτικής αποικοδόμησης

2.6.3.1. Αερόβιος μεταβολισμός

Σε υψηλές συγκεντρώσεις ο φωσφορούχος ψευδάργυρος ενδέχεται να επηρεάσει τη βιωσιμότητα οργανισμών του εδάφους, όπως των εδαφικών αλγών. Οι οργανισμοί του

χώματος γενικά είναι ικανοί να χρησιμοποιούν τα προϊόντα αποικοδόμησης του φωσφορούχου ψευδαργύρου (φώσφορο και ψευδάργυρο), στους προβλεπόμενους ρυθμούς εφαρμογής του, εφόσον αυτά αποτελούν σημαντικά θρεπτικά συστατικά για τα φυτά. Εξάλλου η αρχική ποσότητα φωσφορούχου ψευδαργύρου φαίνεται ότι είναι είτε σχετικά σταθερή στον αερόβιο μεταβολισμό του χώματος, είτε υδρολύεται προτού λάβουν χώρα βιοτικές διεργασίες (EPA, 1998).

2.6.3.2. Αναερόβιος μεταβολισμός

Παρόλο που δε μπορούν να αγνοηθούν οι μικροβιολογικές διεργασίες που μεσολαβούν στην αποσύνθεση (βιοτική αποικοδόμηση) του φωσφορούχου ψευδαργύρου, δεν έχει προταθεί κανένας πιθανός μηχανισμός. Ο φωσφορούχος ψευδάργυρος διασπάται με την υδρόλυση που εμφανίζεται να είναι εξαρτημένη από το pH (διάσπαση κάτω από όξινες και βασικές συνθήκες) και τη θερμοκρασία. Έτσι ο φωσφορούχος ψευδάργυρος φαίνεται ότι αποσυντίθεται σε αναερόβιες συνθήκες παρουσία υγρασίας, χωρίς να είναι απαραίτητη η βοήθεια μικροοργανισμών. Επιπλέον η φωσφίνη δεν εμφανίζεται τοξική (προσροφημένη) απουσία οξυγόνου (EPA, 1998).

Εάν ο προβλεπόμενος ρυθμός εφαρμογής του φωσφορούχου ψευδαργύρου είναι αρκετά μικρός, προκύπτει από τα παραπάνω ότι δε θα υπάρχουν ανιχνεύσιμα υπολείμματα στα φυτά ή το έδαφος μετά πάροδο μιας έως δύο εβδομάδων. Σε περιοχές που γίνεται όμως αλόγιστη χρήση τρωκτικοκτόνων που περιέχουν αυτή την ουσία, επιβαρύνεται το περιβάλλον με τοξικό ψευδάργυρο, οπότε ενδιαφέρουν οι μηχανισμοί μεταφοράς του στο περιβάλλον και κατ' επέκταση η τελική του περιβαλλοντική τύχη.

3. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΟΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΟΥ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΥΧΗ

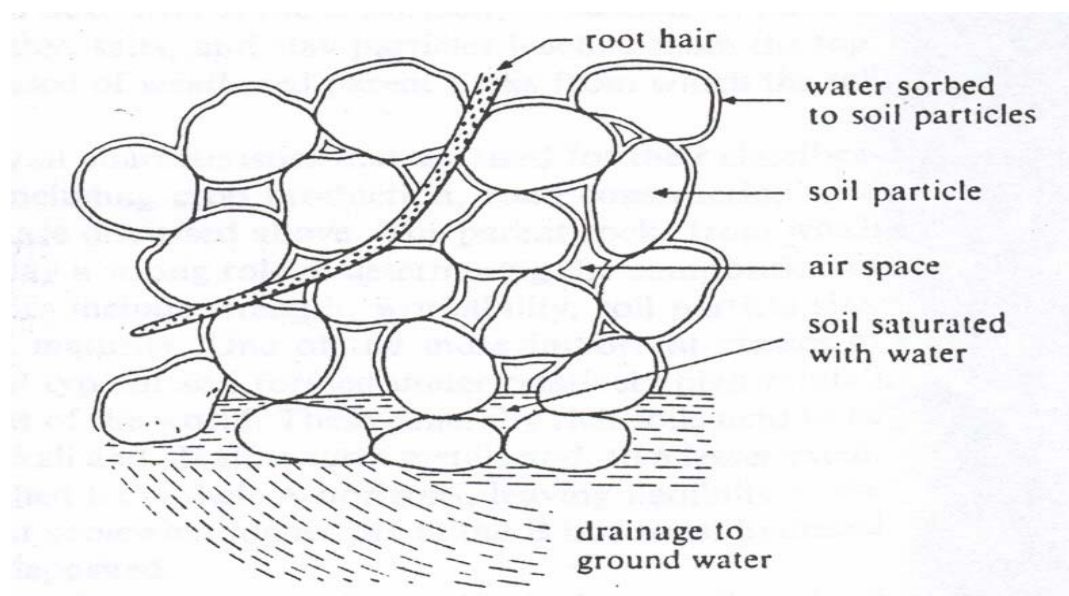
3.1. Ορισμός και χαρακτηριστικά βαρέων μετάλλων

Τα μέταλλα παρουσιάζουν μεγάλες πυκνότητες λόγω της μεγάλης συσσώρευσης, η οποία παρατηρείται στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Διακρίνονται σε ελαφρά και σε βαρέα ανάλογα με την πυκνότητά τους, δηλαδή $\rho < 5 \text{ gr/cm}^3$ ή $\rho > 5 \text{ gr/cm}^3$ αντίστοιχα (Κασιάρης, 1976). Συχνά όμως ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84 (πολώνιο) ή στα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου. Τα ιχνοστοιχεία είναι βαρέα μέταλλα που είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς σε μικρές ποσότητες (π.χ. χαλκός, ψευδάργυρος, μαγγάνιο).

Τα βαρέα μέταλλα διαφέρουν από τους ανθρωπογενείς ρύπους, διότι συχνά βρίσκονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών. Είναι συντηρητικοί ρύποι, δηλαδή η συνολική τους μάζα παραμένει σταθερή παρόλο που η χημική τους μορφή μπορεί να μεταβληθεί. Δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα, όπως συχνά συμβαίνει με τις τοξικές οργανικές ενώσεις (Γκέκας, 2002).

3.2. Ρύπανση εδαφών

Το έδαφος αποτελείται από ένα μίγμα αερίων, υγρών και στερεών στοιχείων. Οι τρεις αυτές φάσεις φαίνονται στο Σχήμα 3.1 (Manahan) παρακάτω:



Σχήμα 3.1 Η δομή του εδάφους (στερεή, υγρή και αέρια φάση).

Τα κύρια συστατικά του είναι ανόργανα ορυκτά και πετρώματα, οργανική ύλη, ζωντανοί μικροοργανισμοί, νερό και αέρας, τα οποία συνυπάρχουν σε μια δυναμική ισορροπία. Οι σχετικές ποσότητες αυτών των συστατικών καθορίζουν κατά ένα μέρος την ποιότητα του εδάφους καθώς και τη διαδρομή των ανθρωπογενών, φυσικών και χημικών ουσιών μέσα στο έδαφος και τις αλληλεπιδράσεις αυτών με την ατμόσφαιρα, τα υπόγεια ύδατα και με τα ίδια τα συστατικά του εδάφους (Καλδέρης, 2003).

Με τον όρο ρύπανση εδαφών εννοείται η παρουσία στο έδαφος αερίων, υγρών ή στερεών ουσιών σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια, που να μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και άλλων ζωντανών οργανισμών καθώς και αρνητικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα που αποτελούν το έδαφος, με τρόπο τέτοιο, που να το καθιστά ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις.

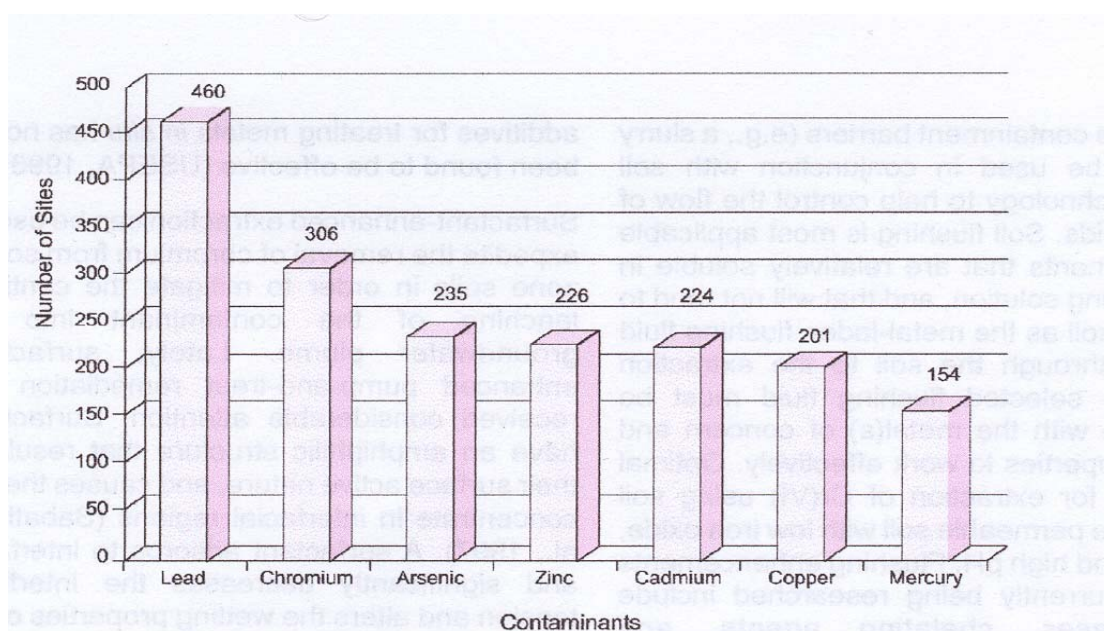
Η ρύπανση του εδάφους από βλαβερές τοξικές ανόργανες και οργανικές ουσίες είναι ένα φαινόμενο που συνεχώς επεκτείνεται και δεν περιορίζεται γεωγραφικά. Το πρόβλημα είναι συνακόλουθο της Βιομηχανικής Επανάστασης και γνώρισε μεγάλη διάδοση με την ανάπτυξη των ελαφριών και βαρέων βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Κατά συνέπεια η πλειοψηφία των ρυπασμένων εδαφών βρίσκεται σε οικονομικά ανεπτυγμένες χώρες, και συγκεκριμένα σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, λόγω της μεγάλης παραγωγής και χρήσης τοξικών ουσιών, όπως εντομοκτόνων και παρασιτοκτόνων (γεωργία, κτηνοτροφία), καυσίμων (χημική βιομηχανία, διυλιστήρια) και βαρέων μετάλλων (μεταλλουργία) (Καλδέρης, 2003).

3.3. Πηγές ρύπανσης εδαφών με βαρέα μέταλλα

Η απόρριψη τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων από οικιακές, αγροτικές και βιομηχανικές δραστηριότητες έχει προκαλέσει προβλήματα επιφανειακής και υποεπιφανειακής ρύπανσης του εδάφους σε πολλές χώρες. Συγκεκριμένα η ρύπανση με βαρέα μέταλλα όπως χρώμιο (Cr^{+6}), νικέλιο (Ni^{+2}), κάδμιο (Cd^{+2}), υδράργυρο (Hg^{+2}), ψευδάργυρο (Zn^{+2}), μόλυβδο (Pb^{+2}), αρσενικό (As^{+3}) και χαλκό (Cu^{+2}) είναι ένα πρόβλημα που λαμβάνει ολοένα μεγαλύτερες διαστάσεις. Τα πέντε πρώτα βαρέα μέταλλα θεωρούνται και τα πιο επικίνδυνα και για το λόγο αυτό περιλαμβάνονται στον κατάλογο προτεραιότητας της Αμερικανικής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος (Καλογεράκης, 2003; Mulligan *et al.*, 2001).

Οι πηγές ρύπανσης με βαρέα μέταλλα περιλαμβάνουν εγκαταλελειμμένα απόβλητα χυτηρίων χαλκού και μεταλλείων, βιομηχανικά απόβλητα μετά από εσφαλμένη επεξεργασία, ελλιπή συλλογή χρησιμοποιημένων μπαταριών, διαρροές στραγγισμάτων από χωματερές και χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, υπερβολική χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, στρατιωτικές δραστηριότητες, υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης υγρών καυσίμων, τεχνητές λίμνες διάθεσης αποβλήτων, ατυχήματα και όχι σπάνια από παράνομη διάθεση αποβλήτων

(Καλογεράκης, 2003). Τα πτητικά μέταλλα, όπως κάδμιο, ψευδάργυρος, μόλυβδος, υδράργυρος, εκπέμπονται από τις καμινάδες. Οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις αρσενικού, χρωμίου, σεληνίου, τα οποία εναποτίθενται στα νερά και το έδαφος (Γκέκας, 2002). Στο Διάγραμμα 3.1 φαίνονται τα μέταλλα που απαντώνται ως επί το πλείστον σε περιοχές Superfund (EPA, 2000).



Διάγραμμα 3.1 Τα μέταλλα που απαντώνται συχνότερα σε περιοχές Superfund.

Οι μεταλλικοί ρυπαντές συχνά ρυπαίνουν μεγάλους όγκους εδάφους. Σύμφωνα με την απογραφή εκπομπής ρύπων σε εθνική κλίμακα στον Καναδά, ελευθερώνονται συνολικά στον αέρα, το νερό και το έδαφος περίπου 13.300 τόνοι χαλκού, 9.500 τόνοι ψευδαργύρου, 1.300 τόνοι μόλυβδου και 33 τόνοι καδμίου (Mulligan *et al.*, 2001).

3.4. Κίνδυνοι για την υγεία από τη ρύπανση των εδαφών με βαρέα μέταλλα

Η ρύπανση με βαρέα μέταλλα όπως χρώμιο, νικέλιο, κάδμιο, υδράργυρο, ψευδάργυρο, μόλυβδο, αρσενικό και χαλκό αλλοιώνει την ποιότητα του εδάφους, θέτοντας έτσι σε κίνδυνο τα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία. Αρχικά η χημική φύση του ρυπαντή ίσως περιορίζει την κινητικότητά του και τη βιοδιαθεσιμότητά του οπότε και την τοξικότητά του. Μακροπρόθεσμα όμως τα χημικά είδη των μετάλλων μεταβάλλονται ανάλογα με το μέταλλο και τις ιδιότητες του εδάφους. Σε εδάφη με όξινες συνθήκες κατακρατώνται τα μέταλλα μέσω προσρόφησης και αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής και σε σύγκριση με άλλα βαρέα μέταλλα, το κάδμιο, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο είναι περισσότερο κινητικά, άρα περισσότερο

επικίνδυνα. Το pH του εδάφους καθώς και το περιεχόμενό του σε οργανικό άνθρακα θεωρούνται συχνά σημαντικοί παράγοντες για την πρόσδεση βαρέων μετάλλων στα σωματίδια του εδάφους (Voegelin *et al.*, 2001). Ανάλογα λοιπόν με τις αλλαγές στη φυσικοχημική τους κατάσταση καθώς και τις επικρατούσες συνθήκες του περιβάλλοντος, τα βαρέα μέταλλα μετακινούνται στο περιβάλλον ρυπαίνοντας το έδαφος, τις σοδειές, τα ποτάμια και τα υπόγεια νερά απειλώντας την ανθρώπινη υγεία (Kim *et al.*, 2002).

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοiónτων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Τα μέταλλα επιδρούν ιδιαίτερα σε αμινο- ομάδες και σουλφυδρυλο- ομάδες και με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν ή και αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων.

Αν χορηγηθούν σε έναν οργανισμό συγχρόνως αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε προστίθεται συνήθως η δράση τους. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni+Zn, Cu+Zn, Cu+Cd) έχει παρατηρηθεί μία αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επί μέρους δράσεων (Γκέκας, 2002).

Η επίδραση του συγκεκριμένου προβλήματος στον άνθρωπο λαμβάνει συνεχώς μεγαλύτερες διαστάσεις, αφού όταν οι ρύποι διεισδύσουν βαθύτερα και φθάσουν στον υδροφόρο ορίζοντα τότε υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης του πόσιμου νερού. Εκτός αυτού, όταν απορροφηθούν από φυτά ή δέντρα δύνανται να ρυπάνουν τις σοδειές και τα κτηνοτροφικά προϊόντα, με αποτέλεσμα να απειλεί πλέον τον άνθρωπο, μέσω της τροφικής αλυσίδας, ο κίνδυνος της βιοσυσώρευσης. Πέρα από τα παραπάνω, οι πτητικές τοξικές χημικές ουσίες μπορεί να εξατμιστούν και να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα με περαιτέρω επιπτώσεις στο περιβάλλον (Καλδέρης, 2003).

3.5. Ψευδάργυρος

Χημικό στοιχείο της δεύτερης ομάδας του περιοδικού πίνακα του Mendeleev (Zn, κοινώς τσίγκος και στα λατινικά Zincum), ανήκει στα λεγόμενα βαρέα μέταλλα και αποτελεί παράλληλα σημαντικό ιχνοστοιχείο, δηλαδή μέταλλο που είναι απαραίτητο για τον οργανισμό σε μικρές όμως ποσότητες. Είναι μέταλλο χρώματος κυανόλευκου με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Υπάρχουν πέντε σταθερά ισότοπα με μαζικούς αριθμούς 65, 66, 67, 68 και 70. Περισσότερο απαντά ο ^{64}Zn (48,89%). Τεχνητά παράχθηκαν εννέα ραδιενεργά ισότοπα, από τα οποία τη μεγαλύτερη ημιπερίοδο ζωής έχει το ^{65}Zn . Χρησιμοποιείται ως ισοτοπικός ενδείκτης.

Ο ψευδάργυρος είναι στοιχείο που μεταναστεύει με το νερό. Ιδιαίτερα χαρακτηριστική είναι η μετανάστευσή του με τα θερμά νερά μαζί με το μόλυβδο. Από τα νερά αυτά κατακτινίζονται σουλφίδια του ψευδαργύρου που έχουν μεγάλη βιομηχανική σημασία. Ο ψευδάργυρος είναι σπουδαίο βιογενές στοιχείο. Στους ζωντανούς οργανισμούς περιέχεται κατά μέσο όρο $5 \cdot 10^{-40}\%$ (Κασιάρης, 1976; Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 34).

3.5.1. Ιστορικά δεδομένα

Κράμα χαλκού με ψευδάργυρο δηλαδή ορείχαλκος ήταν γνωστός στους αρχαίους Έλληνες και Αιγυπτίους. Καθαρός ψευδάργυρος δεν κατορθώθηκε να απομονωθεί επί μακρό διάστημα. Το 1746 ο Margrav επεξεργάστηκε μέθοδο παραγωγής του μετάλλου, με πύρωση μίγματος οξειδίου του με άνθρακα, απουσία αέρα, σε πυρίμαχα χωνευτήρια από άργιλο και συμπύκνωση σε ψύκτη των ατμών του ψευδαργύρου που σχηματίζονταν. Σε βιομηχανική κλίμακα η παραγωγή ψευδαργύρου άρχισε το 17^ο αιώνα.

3.5.2. Παραγωγή

Ο ψευδάργυρος παράγεται από τα μικτά μεταλλεύματα που περιέχουν 1-4% Zn με τη μορφή σουλφιδίου. Βασική μέθοδος παραγωγής του ψευδαργύρου είναι η ηλεκτρολυτική (υδρομεταλλουργική) (Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 34). Παρακάτω φαίνεται η αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής ψευδαργύρου συγκριτικά με άλλα μέταλλα καθώς και οι ποσότητες που καταλήγουν στο έδαφος ετησίως.

Πίνακας 3.1 Μεταβολές στην πρωτογενή παραγωγή μετάλλων και ρυθμός με τον οποίο αυτά καταλήγουν στο χώμα παγκοσμίως (10^3 tn/yr) (Alloway, 1992).

Metal	Year				Global emissions to soil (Nriagu and Pacyna [5])
	1975	1980	1985	1990	1980s
Cd	15.2	18.2	19.1	20.2	22
Cu	6739.0	7204.0	7870.0	8814.0	954
Hg	8.7	6.8	6.1	5.8	8.3
Ni	723.8	658.2	687.3	836.9	325
Pb	3432.2	3448.2	3431.2	3367.2	796
Sn	232.2	247.3	180.7	219.3	—
Zn	3975.4	4030.3	4723.1	5570.9	1372

3.5.3. Περιεκτικότητα ψευδαργύρου στον αέρα, το έδαφος και το νερό

- **Μητρικά πετρώματα**

Η μέση περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο στο φλοιό της γης είναι $8,3 \cdot 10^{-30}\%$ κ.β. και στα βασικά ηφαιστειογενή πετρώματα υπάρχει λίγο περισσότερος ψευδάργυρος από ότι στα όξινα. Είναι γνωστά 66 ορυκτά του ψευδαργύρου, τα σπουδαιότερα από τα οποία είναι ο ζιγκίτης (ZnO), ο σφαλερίτης (ZnS), ο βιλλεμίτης, η καλαμίνα, ο σμιθσονίτης (ZnCO_3) και ο φραγκλινίτης. Η ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο έδαφος εξαρτάται κατά ένα μεγάλο μέρος από τη σύνθεση των μητρικών πετρωμάτων και κυμαίνεται συνήθως από 10 έως 300 mg/kg. (Alloway, 1992; Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 34).

- **Ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα**

Ο ψευδάργυρος με τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα προέρχεται από φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς πηγές. Στις φυσικές πηγές συγκαταλέγονται η διηπειρωτική σκόνη και η σκόνη και τα αέρια που εκλύονται από τα ηφαίστεια. Όμως ψευδάργυρος καταλήγει στον αέρα και από δραστηριότητες όπως την καύση των ορυκτών καυσίμων από σταθερές πηγές και μεταφορικά μέσα, την αποτέφρωση απορριμμάτων και τη βιομηχανική διαδικασία εξαγωγής του (μεταλλουργία) και το λιώσιμο μη σιδηρούχων μεταλλευμάτων. Η εκτίμηση των εκπομπών ψευδαργύρου μπορεί να βασιστεί στη ζήτηση και κατανάλωση ορυκτών και ενέργειας παγκοσμίως (Alloway, 1992; Οικονομόπουλος, 1999).

- **Αγροτική χρήση λάσπης βιολογικών καθαρισμών**

Στη λάσπη από βιολογικούς καθαρισμούς περιέχονται σημαντικές ποσότητες ψευδαργύρου, οι οποίες συνδέονται με τα αιωρούμενα στερεά. Η συμβατική επεξεργασία των αποβλήτων απομακρύνει 40-74% του ψευδαργύρου από το ρεύμα εισόδου και έτσι παραμένουν υψηλές συγκεντρώσεις στη λάσπη, μεγαλύτερες κατά κανόνα από τις συνηθισμένες συγκεντρώσεις στο έδαφος. Έχουν αναφερθεί ενδεικτικά τιμές 700-49.000 mg/kg, 600-20.000 mg/kg, 101-27.800 mg/kg, 91-28.766 mg/kg (μέσες τιμές 4.100, 2.500, 2.790, 1579 mg/kg αντίστοιχα).

Καθώς η ανεξέλεγκτη χρήση της λάσπης σε αγροτικές περιοχές οδηγεί σε συσσώρευση ψευδαργύρου και άλλων βαρέων μετάλλων στο έδαφος και τις σοδειές, κρίθηκε σκόπιμη η θέσπιση ορίων ανώτερων συγκεντρώσεων. Έτσι η επιτροπή της ευρωπαϊκής κοινότητας δίνει προτεινόμενες και υποχρεωτικές συγκεντρώσεις στη λάσπη 2500 και 4000 mg/kg αντίστοιχα, ενώ για το έδαφος πρέπει να μην ξεπερνιέται το όριο των 300 mg/kg. Επίσης το φορτίο ψευδαργύρου στην αγροτική γη δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 175-550 kg/ha, με την

προϋπόθεση κανονικής συγκέντρωσης στο έδαφος ίσης με 80 mg/kg. Επειδή τέλος ο ψευδάργυρος δε φαίνεται να προκαλεί σοβαρό πρόβλημα εάν η εφαρμογή του γίνεται σε μικρές δόσεις κατά τη διάρκεια μιας μακράς περιόδου, θεσπίστηκε το ετήσιο όριο των 30 kg/ha βασιζόμενο στο μέσο όρο μιας δεκαετίας (Alloway, 1992).

- **Αγροχημικά**

Τα λιπάσματα και τα εντομοκτόνα - ζιζανιοκτόνα μπορούν να αυξήσουν τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο έδαφος και το νερό. Όλα τα λιπάσματα περιέχουν ψευδάργυρο, κυρίως με τη μορφή προσμίξεων. Στα ανόργανα φωσφορικά λιπάσματα οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου κυμαίνονται από 50 έως 1450 mg/kg, στα ασβεστολιθικά από 10 έως 450 mg/kg, ενώ στα οργανικά από 15 ως 250 mg/kg. Τέλος κάποια εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα περιέχουν ψευδάργυρο έως και σε 25% περιεκτικότητα. Η ισορροπία εισροών – εκροών ψευδαργύρου (ισοζύγιο) υπολογίζεται με βάση τις ποσότητες από προϋπάρχουσες πηγές ρύπανσης και τις ποσότητες που εξάγονται με τις σοδείες (Alloway, 1992).

3.5.4. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο μέσης σκληρότητας και εύτηκτο. Σε χαμηλή θερμοκρασία είναι εύθραυστο, ενώ στους 100-500°C είναι πολύ πλαστικό. Είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Έχει ειδική ηλεκτρική αντίσταση $5,9 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot cm$ (20°C) και αριθμό οξείδωσης στις ενώσεις του ίσο με +2. Το κανονικό του οξειδοαναγωγικό δυναμικό είναι 0,76V που δείχνει ότι ο ψευδάργυρος είναι δραστικό μέταλλο και ενεργό αναγωγικό σώμα. Όταν αφήνεται στον αέρα, στη συνηθισμένη θερμοκρασία, οξειδώνεται επιφανειακά και σκεπάζεται με ένα στρώμα από βασικό ανθρακικό άλας, που είναι ανθεκτικό και τον προστατεύει από την παραπέρα οξείδωση (Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια; Μανωλκίδης και Μπέζας). Το ξηρό φθόριο, χλώριο και βρώμιο αντιδρούν με τον ψευδάργυρο μόνο παρουσία υδρατμών και έτσι το μέταλλο μπορεί να αναφλεγεί σχηματίζοντας π.χ. $ZnCl_2$. Τα διαλύματα και τα τήγματα των αλκαλίων οξειδώνουν τον ψευδάργυρο, έτσι εκλύεται H_2 και σχηματίζονται ψευδαργυρικά άλατα ευδιάλυτα στο νερό, π.χ. το διπλό θειικό άλας $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Η ένταση της επίδρασης των οξέων και των βάσεων επί του ψευδαργύρου εξαρτάται από την ύπαρξη προσμείξεων σε αυτόν. Ο καθαρός ψευδάργυρος είναι λιγότερο δραστικός προς τα ίδια αντιδραστήρια, λόγω της μεγάλης υπέρτασης του υδρογόνου σε αυτόν. Στο νερό τα άλατα του ψευδαργύρου θερμαινόμενα υδρολύονται και σχηματίζεται λευκό ίζημα υδροξειδίου του ψευδαργύρου $Zn(OH)_2$ με επαμφοτερίζουσες ιδιότητες. Υπάρχουν και σύμπλοκες ενώσεις που περιέχουν

ψευδάργυρο όπως $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ κ.α. (Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια; Κασιάρης, 1976).

Τα μεταλλικά κατιόντα διακρίνονται (Σχήμα 3.2) στα σκληρά, τα μαλακά και τα μεταβατικά, στα οποία ανήκει και ο ψευδάργυρος (Schnoor, 2003):

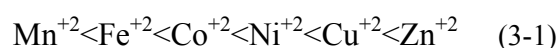
Legend:

- Κατιόν Α (Diagonal lines)
- Κατιόν Β (Wavy lines)
- Άλλα χημικά είδη (White)
- Κατιόντα με ως επί το πλείστον συμπεριφορά Α (Diagonal lines)
- Κατιόντα με ως επί το πλείστον συμπεριφορά Β (Solid black)

Σχήμα 3.2 Τμήμα του περιοδικού πίνακα που δείχνει τα σκληρά (Α-τύπου), τα μαλακά (Β-τύπου) και τα μεταβατικά μεταλλικά κατιόντα.

• Μεταβατικά μεταλλικά κατιόντα

Είναι μεταξύ των κατιόντων τύπου-Α και τύπου-Β στον περιοδικό πίνακα και έχουν μερικές από τις ιδιότητες και των δύο κατηγοριών. Έχουν περισσότερο τις ιδιότητες των μετάλλων τύπου-Α. Η σταθερότητα των συμπλόκων που σχηματίζουν τα μεταλλικά μεταβατικά κατιόντα ή μέταλλα μεταπτώσεως ποσοτικοποιείται από τη σειρά των Irving-Williams:



Ο ψευδάργυρος ποικίλει στην ισχύ των συμπλόκων του, σχηματίζει ασθενέστερα σύμπλοκα από ότι του χαλκού, αλλά ισχυρότερα από αρκετά άλλα μέταλλα στη μεταβατική σειρά (Νικολαΐδης, 2003).

- **Μεταλλικά κατιόντα τύπου Α (type-A cations) ή σκληρά μεταλλικά κατιόντα**

Έχουν τη μορφή αδρανών αερίων με λίγα ή καθόλου ηλεκτρόνια στο εξωτερικό d τροχιακό. Είναι ιόντα μη παραμορφώσιμα σφαιρικής μορφής, δηλαδή το ηλεκτρονικό τους νέφος δεν παραμορφώνεται από την επίδραση των ηλεκτρικών πεδίων των γύρω υποκαταστατών. Σχηματίζουν σύμπλοκα με το φθόριο (F^-) και τα άτομα που είναι δότες οξυγόνου στους υποκαταστάτες, όπως OH^- , CO_3^{2-} και HCO_3^- . Σχηματίζουν πιο σταθερά σύμπλοκα με τα μόρια του νερού από ότι με την αμμωνία ή το CN^- .

- **Μεταλλικά κατιόντα τύπου Β (type-B cations) ή μαλακά μεταλλικά κατιόντα**

Έχουν πολλά ηλεκτρόνια στο εξωτερικό d τροχιακό. Το ηλεκτρονικό τους νέφος παραμορφώνεται εύκολα από την επίδραση των ηλεκτρικών πεδίων των γειτονικών υποκαταστατών. Σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα και ιζήματα με το HS^- και το S^{2-} . Προτιμούν το ιώδιο (I^-) ή το χλώριο (Cl^-) από το φθόριο (F^-) για υποκαταστάτη και δεσμεύονται με την αμμωνία πιο ισχυρά από ότι με τα μόρια του νερού (Γκέκας, 2002; Schnoor 2003).

3.5.5. Χρήσεις

Ο μισός από τον παραγόμενο ψευδάργυρο χρησιμοποιείται για την προστασία χαλύβδινων αντικειμένων από τη διάβρωση (επιψευδαργύρωση). Χάρη στις καλές χυτευτικές του ιδιότητες και τη χαμηλή θερμοκρασία τήξης, χυτεύονται υπό πίεση από ψευδάργυρο διάφορα εξαρτήματα αεροπλάνων και άλλων μηχανών. Η αντοχή στη διάβρωση των διαφόρων κραμάτων του ψευδαργύρου όπως ο ορείχαλκος, ο νεάργυρος, καθώς και με μόλυβδο, είναι παρόμοια με αυτή του επιψευδαργυρωμένου χάλυβα, οπότε τα κράματα έχουν ανάλογες εφαρμογές. Χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του μολύβδου από ευγενή μέταλλα. Πολλές ενώσεις του ψευδαργύρου είναι φθορίζουσες ουσίες και σπουδαίοι ημιαγωγοί. Τέλος οι πιο διαδεδομένες χημικές πηγές ρεύματος έχουν αρνητικό ηλεκτρόδιο από ψευδάργυρο.

3.5.6. Ο ψευδάργυρος στον οργανισμό

Η μέση περιεκτικότητά του στους περισσότερους οργανισμούς είναι χιλιοστά επί τοις εκατό. Η ημερήσια ανάγκη του ανθρώπου σε ψευδάργυρο είναι 5-25 mg και καλύπτεται από το ψωμί, το κρέας, το γάλα και τα λαχανικά (Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 34).

- **Φυτά**

Στα φυτά ο ψευδάργυρος μετέχει στην αναπνοή, στο μεταβολισμό των πρωτεϊνών και νουκλεϊνών, στη βιοσύνθεση αυξητικών παραγόντων, ενεργοποιεί πολλά ένζυμα και αυξάνει την αντοχή τους στις υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες. Η τροφοπενία ψευδαργύρου εκδηλώνεται στα φυτά με διάφορες λειτουργικές παθήσεις, όπως για παράδειγμα στην άμπελο με μεσονεύρια χλώρωση των κορυφαίων φύλλων, μικροφυλλία, μείωση της καρπώδεσης, αραιοραγία και μικροραγία, στο καλαμπόκι με άσπρισμα των κορυφών του κ.α. (Ειδικότητα Φυτικής Παραγωγής, 2003 ; Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 34).

- **Ζώα**

Στα ζώα εκτός του ότι μετέχει στην αναπνοή και στο μεταβολισμό των νουκλεϊνών, ο ψευδάργυρος επιδρά στη διαμόρφωση του σκελετού του εμβρύου. Αποδείχτηκε ότι η ανεπάρκεια ψευδαργύρου στους αρουραίους, όταν ακόμα θηλάζουν, προκαλεί ελάττωση της περιεκτικότητας RNA και της σύνθεσης πρωτεϊνών στον εγκέφαλο και επιβραδύνει την ανάπτυξη του εγκεφάλου. Τέλος ο ψευδάργυρος παίζει προστατευτικό ρόλο στον οργανισμό όταν το περιβάλλον έχει ρυπανθεί με κάδμιο (Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 34).

- **Ανθρώπος**

Ο ψευδάργυρος, που χρειάζεται σε περίπου διακόσια ενζυμικά συστήματα του ανθρώπινου σώματος, είναι ένα από τα πλέον σημαντικά μεταλλικά στοιχεία του εγκεφάλου. Έλλειψη ψευδαργύρου συχνά εκδηλώνεται σαν διαλείψεις μνήμης. Μεγάλη έλλειψη ψευδαργύρου μπορεί να επιδράσει στις ικανότητες γεύσης και οσμής, να προκαλέσει λήθαργο, κατάθλιψη, επιληψία. Σε έλλειψη ψευδαργύρου αποδίδεται επίσης η νευρική λαιμαργία, η νευρική ανορεξία και η υπερκινητικότητα αλλά και η εμφάνιση εκφυλιστικών ασθενειών που εμφανίζονται με το γήρας, όπως είναι οι γεροντικές άνοιες, η ασθένεια Parkinson και άλλες. Οι περισσότερες από τις ασθένειες αυτές βελτιώνονται με τη χορήγηση πρόσθετου ψευδαργύρου. Όταν εισέρχεται όμως σε περίσσεια στον οργανισμό είναι δυνατή σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα καρκινογόνος επίδραση και τοξική δράση στη καρδιά, το αίμα κ.λ.π. (Χημικά Χρονικά, 2002).

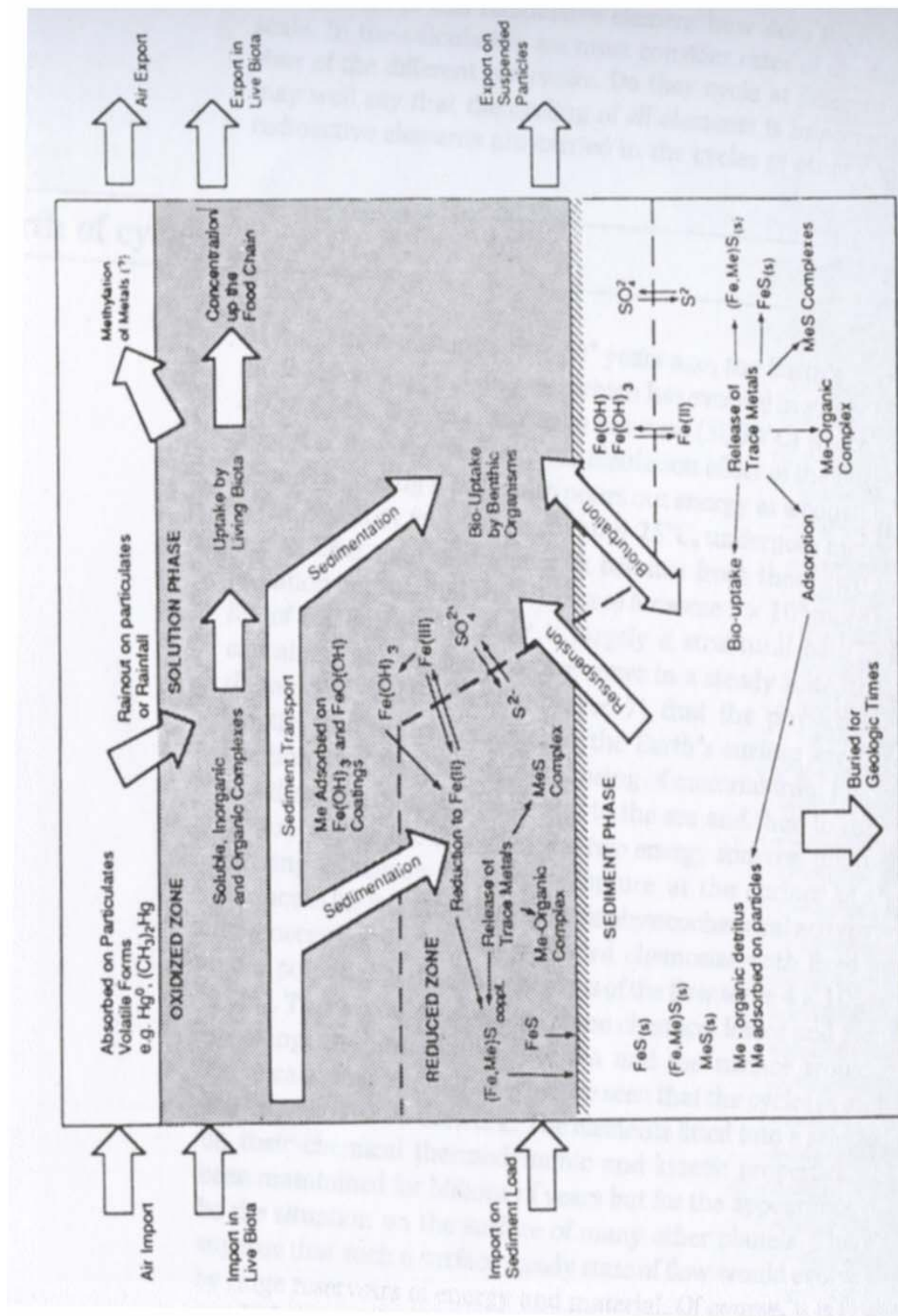
3.6. Περιβαλλοντική χημεία και μηχανισμοί εκχύλισης του ψευδαργύρου από το έδαφος

3.6.1. Ο κύκλος του ψευδαργύρου στη φύση

Η αλλαγή της ατμόσφαιρας προς οξειδωτικές συνθήκες τον καιρό που δημιουργήθηκε η ζωή, επηρέασε ανάμεσα σε άλλα στοιχεία και τον ψευδάργυρο, ο οποίος υπήρχε αρχικά μόνο σε μορφή θειούχων ενώσεων. Ο βιογεωχημικός κύκλος του συνδέεται με τους βασικούς κύκλους οξυγόνου, υδρογόνου, αζώτου και άνθρακα, αλλά και με τους κύκλους των υπολοίπων στοιχείων. Οι σημαντικότερες διεργασίες του βιογεωχημικού κύκλου στοιχείων στα οποία συγκαταλέγεται και ο ψευδάργυρος, αναλύονται παρακάτω και φαίνονται διαγραμματικά στο Σχήμα 3.3 (Silva και Williams, 1996).

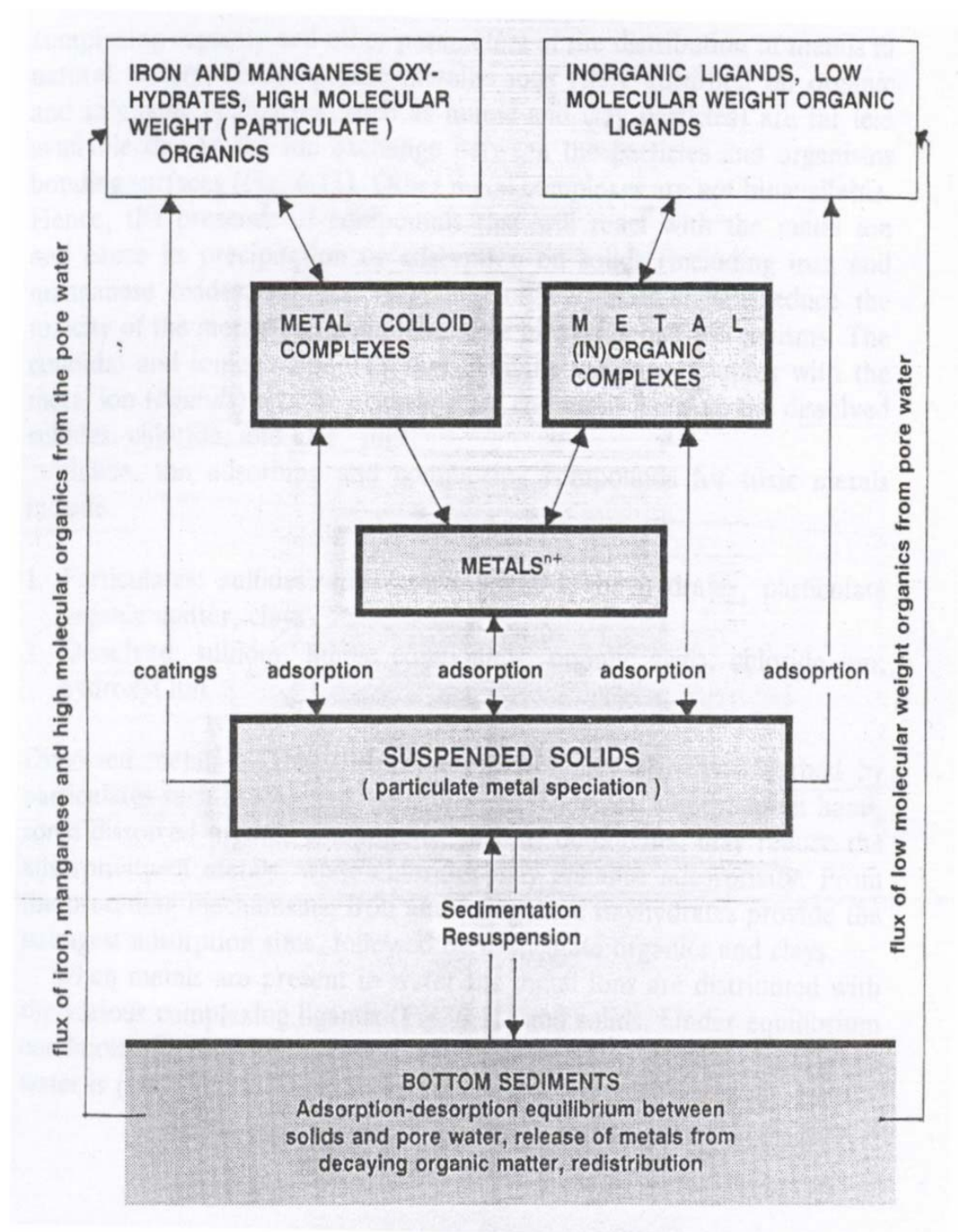
Με τη βροχή ο ψευδάργυρος, που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων, μεταφέρεται στο έδαφος, τα ιζήματα και το νερό, στα οποία καταλήγουν και μεγάλες ποσότητες από απευθείας εφαρμογή αγροχημικών, λάσπης βιολογικών καθαρισμών αλλά και από φυσική αποσάθρωση πετρωμάτων. Η μεταφορά ψευδαργύρου στα ιζήματα γίνεται μέσω διεργασιών βιοανάδευσης, ιζηματοποίησης και επαναιώρησης.

Σε οξειδωτικές συνθήκες και σε χαμηλές τιμές του pH ο ψευδάργυρος είναι σε διαλυτή μορφή και έχει έτσι αυξημένη κινητικότητα. Καθώς το pH αυξάνεται, ελαττώνεται κατά κανόνα η συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα και στο νερό. Αυτό οφείλεται αφενός σε διεργασίες ρόφησης και αφετέρου στη μειωμένη διαλυτότητα των οξειδίων του, των υδροξειδίων του και των ανθρακικών του ενώσεων. Εάν υπάρχει θείο ενώνεται με αυτό σε αναγωγικές συνθήκες και ακινητοποιείται. Εάν δεν υπάρχει θείο η διαλυτότητα του ψευδαργύρου στις αναγωγικές συνθήκες ελέγχεται από τις ίδιες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και στις οξειδωτικές συνθήκες. Παρόλ' αυτά σε αναγωγικές συνθήκες ο μηχανισμός της προσρόφησης είναι λιγότερο σημαντικός, διότι τα ένυδρα οξείδια του σιδήρου και του μαγνησίου, που είναι τα σημαντικότερα υποστρώματα για προσρόφηση, τείνουν να διαλυτοποιούνται (Silva και Williams, 1996). Έτσι αυτά τα οξείδια μαζί με τα κolloειδή κινούνται μέσα στο νερό των πόρων και σχηματίζουν και πάλι ενώσεις με τα ιόντα ψευδαργύρου. Ανόργανοι υποκαταστάτες και οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους ανταγωνίζονται τα κolloειδή στη συμπλοκοποίηση με τον ψευδάργυρο (Novotny *et al.*). Όταν η συγκέντρωση του μετάλλου είναι υψηλή και οι φυσικοχημικές συνθήκες το επιτρέπουν, μπορούν να δημιουργηθούν αδιάλυτα κατακρημνίσματα. Ένα ελεύθερο στο διάλυμα ιόν ψευδαργύρου κατακρημνίζεται όταν επιτευχθεί το προϊόν διαλυτότητας μιας ένωσής του με οποιοδήποτε ανιόν R^{m-} . Μπορούν να σχηματιστούν κατακρημνίσματα με διάφορα ανιόντα (υδροξείδια, ανθρακικά, φωσφορικά, θειικά, χουμικά, φουλβικά και άλλους οργανικούς υποκαταστάτες (Alloway, 1992).



Σχήμα 3.3 Οι σημαντικότερες διεργασίες του βιογεωχημικού κύκλου στοιχείων όπως Zn, Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni και Cu.

Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί μεταξύ διαλυμένων και σωματιδιακών χημικών ειδών των μετάλλων σε εδάφη και ιζήματα φαίνονται στο Σχήμα 3.4 (Novotny *et al.*).



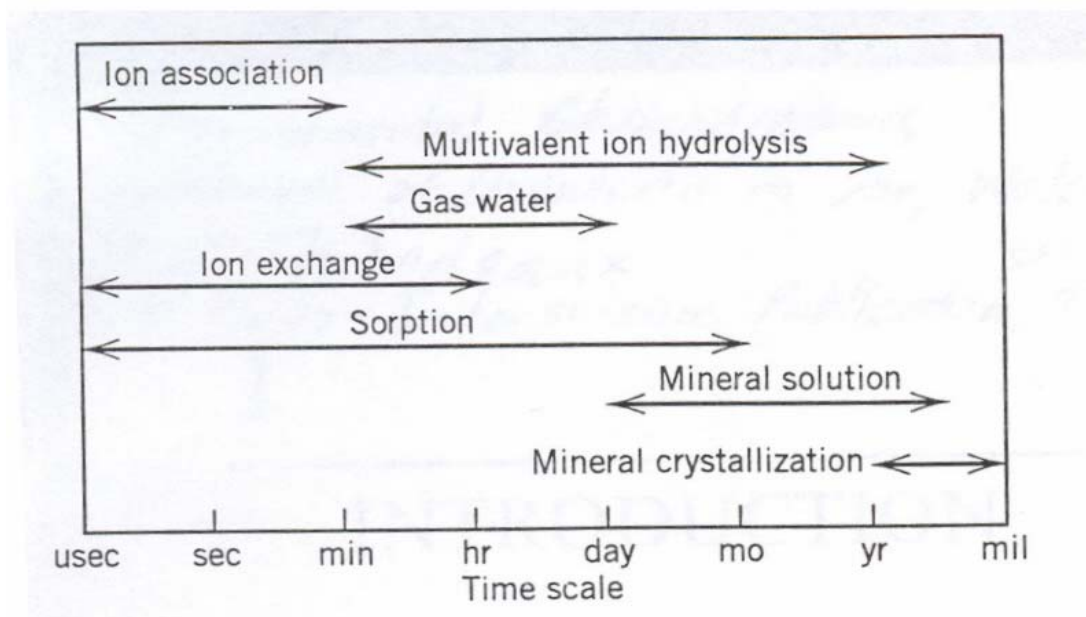
Σχήμα 3.4 Οι κυριότεροι μηχανισμοί μεταξύ διαλυμένων και σωματιδιακών χημικών ειδών των μετάλλων σε εδάφη και ιζήματα.

Τέλος επειδή ο ψευδάργυρος είναι συντηρητικός ρύπος συσσωρεύεται στους βενθικούς οργανισμούς, στους ιστούς των υδρόβιων οργανισμών και καταλήγει μέσω της τροφικής αλυσίδας να βιοσυσσωρεύεται στον άνθρωπο. Όμως μόνο τα ελεύθερα ένυδρα μεταλλικά ιόντα είναι τοξικά για τη χλωρίδα και την πανίδα, ενώ το σύμπλοκο του μετάλλου δεν είναι τοξικό. Η τοξικότητα δηλαδή του ψευδαργύρου στους οργανισμούς προσδιορίζεται από την ενεργότητα των ελεύθερων ιόντων και όχι από την ολική διαλυτή συγκέντρωση. Η αναλογία των ελεύθερων μεταλλικών ιόντων, σε εδαφικά και υδατικά διαλύματα, και άρα των πιθανών ζημιολόγων οικολογικών φαινομένων αυξάνεται σημαντικά με το χαμηλότερο pH, γιατί τα ιόντα H^+ ανταγωνίζονται με επιτυχία τα μεταλλικά ιόντα για τους διαθέσιμους υποκαταστάτες, π.χ.:



Είναι απαραίτητη λοιπόν η γνώση των χημικών μορφών του ψευδαργύρου για την κατανόηση των συσχετίσεών του με το περιβάλλον, καθώς οι μορφές αυτές προσδιορίζουν το βαθμό προσρόφησης του μετάλλου σε σωματίδια, τη συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων και την τοξικότητά του (Νικολαΐδης, 2003; Γκέκας, 2002; Schnoor 2003). Στο Σχήμα 3.3 (Silva και Williams, 1996) φαίνονται όλες οι παραπάνω διεργασίες.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα συγκεκριμένα στο έδαφος, πραγματοποιούνται χρονικά σε ποικιλία διαστημάτων. Οι διεργασίες ιοντοανταλλαγής για παράδειγμα (Διάγραμμα 3.2), έχουν διάρκεια έως και μερικές ώρες, ενώ οι μηχανισμοί ρόφησης είναι δυνατόν να χρειαστούν την πάροδο ολόκληρων μηνών (Thibodeaux, 1996).



Διάγραμμα 3.2 Χρονικοί ορίζοντες που απαιτούνται για την επίτευξη ισορροπίας διαφορετικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος.

3.6.2. Εδαφική χημεία και βιοδιαθεσιμότητα ψευδαργύρου

Επειδή ανάλογα με το χημικό είδος στο οποίο καταλήγει ο ψευδάργυρος καθορίζεται η κινητικότητα του ρύπου και η συνεπαγόμενη τοξικότητα στους οργανισμούς, πρέπει να εξεταστεί η χημική συμπεριφορά του στο έδαφος.

Η συνολική ποσότητα ψευδαργύρου στο έδαφος κατανέμεται στα εξής κλάσματα:

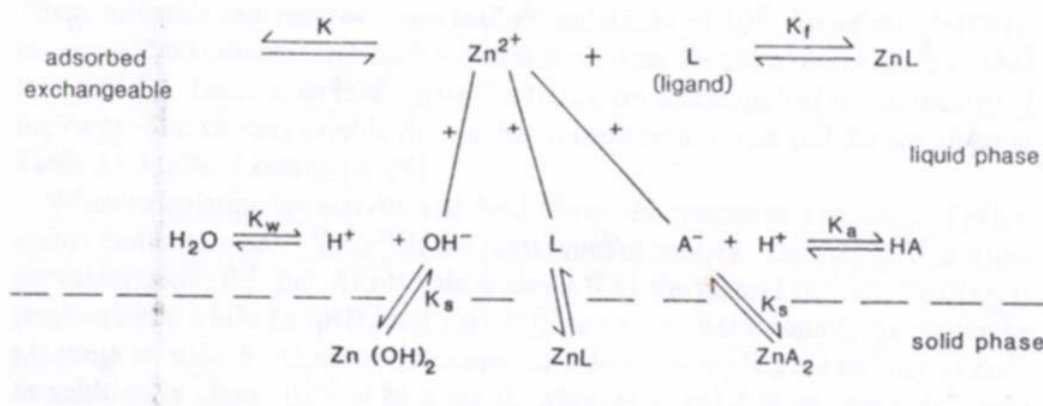
1. Υδατοδιαλυτό κλάσμα, που περιέχεται δηλαδή μέσα στο εδαφικό διάλυμα
2. Ανταλλάξιμο κλάσμα, που απαρτίζεται από ιόντα προσδεμένα στα σωματίδια του εδάφους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις
3. Προσροφημένο ή χημικά προσδεμένο κλάσμα ή ψευδάργυρος που είναι συμπλοκοποιημένος με οργανικούς υποκαταστάτες
4. Κλάσμα αργιλωδών δευτερογενών ορυκτών και αδιάλυτων μεταλλικών οξειδίων
5. Κλάσμα πρωτογενών ορυκτών.

Από τα παραπάνω μόνο τα κλάσματα που είναι διαλυμένα ή δύνανται να διαλυθούν είναι βιοδιαθέσιμα. Η συνολική ποσότητα ψευδαργύρου διακρίνεται λοιπόν στη διαλυμένη μορφή μέσα στο εδαφικό διάλυμα, σε αυτήν που είναι προσροφημένη στα κolloειδή του εδάφους και δύναται να διαλυθεί και τέλος στην αδιάλυτη μορφή της στερεής φάσης του εδάφους. Αναλυτικότερα τα είδη του ψευδαργύρου σε αυτές τις μορφές (Alloway, 1992) είναι τα εξής:

1. Ελεύθερα κατιόντα Zn^{+2} και οργανικές ενώσεις του ψευδαργύρου.
2. Προσροφημένος και ανταλλάξιμος ψευδάργυρος στα κolloειδή του εδάφους, που αποτελούνται από σωματίδια αργίλου, χουμικές ενώσεις και υδροξείδια σιδήρου και αργιλίου.
3. Δευτερογενή ορυκτά και αδιάλυτες ενώσεις στη στερεή φάση του εδάφους.

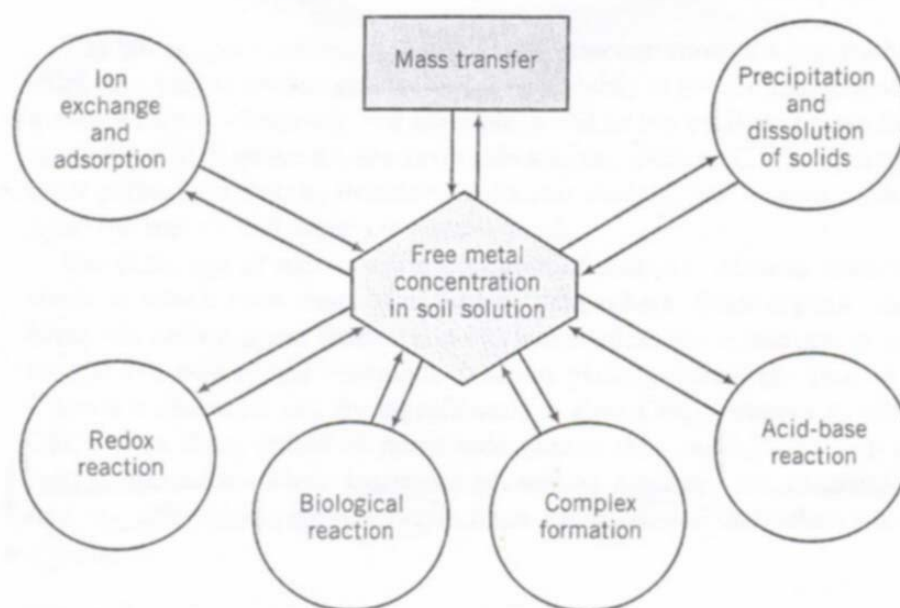
Τα χημικά είδη του ψευδαργύρου καθώς και οι αντιδράσεις που καθορίζουν με τις σταθερές ισορροπίας τους την κατανομή του ψευδαργύρου στις διάφορες μορφές του φαίνονται στο Σχήμα 3.5 (Alloway, 1992). Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι παρακάτω:

1. Κατακρήμνιση και διάλυσης
2. Συμπλοκοποίησης και διαλυτοποίησης συμπλόκων
3. Προσρόφησης και εκρόφησης πάνω σε επιφάνειες στερεών σωματιδίων.



Σχήμα 3.5 Χημικές ισορροπίες μεταξύ ψευδαργύρου και εδαφικών συστατικών.

Σε σύγκριση με τη μέση συνολική ποσότητα ψευδαργύρου στο έδαφος (50 mg/kg), η συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα είναι πολύ μικρή. Ενδεικτικά έχουν αναφερθεί τιμές στο διάλυμα που κυμαίνονται από $3 \cdot 10^{-8}$ έως $3 \cdot 10^{-6}$ M, καθώς και τιμές από 4 έως 270 mg/L ανάλογα με τις ιδιότητες του εδάφους και τις τεχνικές με τις οποίες λήφθηκε το διάλυμα. Επιπλέον εάν όλος ο ψευδάργυρος που περιέχεται στο έδαφος (50 mg/kg) ήταν υπό διάλυση σε υγρασία 10%, θα είχε συγκέντρωση 10^{-2} M. Σε ιδιαίτερα όξινα εδάφη (pH<4) η μέση συγκέντρωση ψευδαργύρου στο διάλυμα ήταν 7137 μg/L (Alloway, 1992). Οι μηχανισμοί που καθορίζουν τη διαλυτή συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο έδαφος φαίνονται στο Σχήμα 3.6 (Watts).



Σχήμα 3.6 Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα του ψευδαργύρου στο έδαφος.

3.6.3. Παράγοντες εκχύλισης βαρέων μετάλλων από το έδαφος

Με τις τεχνολογίες της εδαφικής έκπλυσης και της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης λαμβάνει χώρα εκχύλιση του ψευδαργύρου από το έδαφος, δηλαδή διαχωρισμός του ρύπου από το εδαφικό υλικό και μεταφορά του στο εδαφικό διάλυμα (από τη στερεή στη διαλυτή φάση). Η εκχύλιση στηρίζεται στην αυξημένη διαλυτότητα μιας χημικής ουσίας στον εκάστοτε διαλύτη. Η επιλογή μιας συγκεκριμένης μεθόδου εξαρτάται από τη δεσμευμένη στο έδαφος μορφή του μετάλλου και ανάλογα με τις απαιτήσεις για τη διάλυση κατακρημνισμάτων ή συμπλόκων, εκρόφηση, οξείδωση ή αναγωγή (Πίνακας 3.2) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο καταλληλότερος διαλύτης (Stegmann, 2001).

Πίνακας 3.2 Μηχανισμοί δέσμευσης και εκχύλισης βαρέων μετάλλων από το έδαφος.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	ΕΚΡΟΦΗΣΗ
ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ	ΔΙΑΛΥΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ
ΟΞΕΙΔΩΣΗ / ΑΝΑΓΩΓΗ	ΑΝΑΓΩΓΗ / ΟΞΕΙΔΩΣΗ
ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ	ΔΙΑΛΥΣΗ

Είναι επίσης δυνατόν μέρος του εκροφημένου μετάλλου να κατακρημνιστεί και επομένως να επιτευχθεί μόνο μια μεταφορά του από ένα στερεό σωματίδιο σε ένα άλλο ή να λάβουν χώρα διεργασίες επαναρόφησης και επανασυμπλοκοποίησης των διαλυτών μορφών του μετάλλου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5.

Η διάρκεια της εκχύλισης καθορίζεται από την τεχνολογία που θα επιλεγεί ανάλογα με τις δεσμευμένες μορφές του ψευδαργύρου. Για τις παλαιές αποθέσεις με έντονη διάχυση π.χ. στο εσωτερικό αργιλικών σωματιδίων, οι ηλεκτροκινητικές διεργασίες θα μπορούσαν να επιταχύνουν τις αργές διεργασίες διάχυσης. Εάν όμως παίζουν σημαντικό ρόλο οι γρήγορες φυσικοχημικές αντιδράσεις, μια εκχύλιση ανάδευσης θα μπορούσε να επιτύχει ισορροπία μέσα σε μερικά λεπτά και ίσως ήταν απαραίτητη μια εκχύλιση πολλαπλών βημάτων π.χ. σε μια στήλη έκπλυσης (Stegmann, 2001).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση βαρέων μετάλλων από τα εδάφη είναι οι εξής:

- **Ο λόγος στερεού / διάλυμα (σ)**

$$\sigma = \frac{m_{solid}}{m_{liquid}} \quad (3-3)$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του λόγου σ, τόσο «πυκνότερη» είναι η αιώρηση, δηλαδή τόσο μικρότερη είναι η μέγιστη εφικτή συγκέντρωση των μετάλλων στο εκχύλισμα. Η επίδραση που έχει αυτή η παράμετρος στην εκχύλιση καθορίζεται από την εκλεκτικότητα του διαλύτη και τις μορφές δέσμευσης των μετάλλων στα στερεά.

Εκχύλιση επιτυγχάνεται όταν η εκλεκτικότητα α είναι υψηλή, πολύ μεγαλύτερη από τη μονάδα, δηλαδή έχει διαλυθεί το βαρύ μέταλλο αρκετά ενώ συγχρόνως έχει διαλυθεί μόνο ένα μικρό μέρος της στερεής μήτρας ω:

$$\alpha = \frac{1}{\omega} \cdot \sum_i f_i \quad (3-4) \quad \text{όπου}$$

$$\omega = \frac{1}{m_{\text{εδαφους, πριν}}} \cdot \left[m_{\text{εδαφους, πριν}} - (m_{\text{εδαφους, μετά}} + \sum_i f_i \cdot c_i \cdot m_{\text{εδαφους, πριν}} \cdot 10^{-8}) \right] [mass - \%]$$

(3-5)

Ο βαθμός εκχύλισης περιγράφεται από:

1. Την απόδοση f(t) που προσδιορίζει το μέρος του μετάλλου που έχει εκχυλιστεί από το έδαφος αρχικής περιεκτικότητας γ(0):

$$f(t) = \frac{\gamma(t_{\text{end}})}{\sigma \cdot \gamma(0)} \quad (3-6)$$

Το υπόλειμμα γ(t_{end}) είναι το μέρος του μετάλλου που παραμένει στο έδαφος.

2. Τη διατήρηση της συγκέντρωσης e(t) που εκφράζει το % ποσοστό του αρχικού περιεχόμενου του μετάλλου στο έδαφος γ(0) που βρίσκεται σε υγρή φάση ως συγκέντρωση εκχυλίσματος c(t) (Stegmann, 2001):

$$e(t) = \frac{c(t)}{\gamma(0)} \quad (3-7)$$

- **Το pH**

Το pH επηρεάζει ισχυρά τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-στερεού και άρα την κινητοποίηση των ενώσεων των μετάλλων. Με τη μείωση του pH αυξάνεται εκθετικά η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου και η διαλυτότητα των μετάλλων σε σύγκριση με τη δέσμευσή τους στα στερεά. Επιπλέον σε πολύ υψηλές τιμές του pH κάποια βαρέα μέταλλα μπορούν να

κινητοποιηθούν εξαιτίας του σχηματισμού ευδιάλυτων συμπλόκων υδροξειδίων των μετάλλων και της διάλυσης των χουμικών ενώσεων που είναι συνδεδεμένες με τα μέταλλα.

Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί εκχύλισης μετάλλων σε συνθήκες χαμηλού pH (pH διαφέρει ανάλογα με το μέταλλο) είναι η κατιονανταλλαγή, δηλαδή η αντικατάσταση των μετάλλων από τις θέσεις δέσμευσής τους πάνω στις επιφάνειες των στερεών από άλλα κατιόντα, και η όξινη διαλυτοποίηση των ιζημάτων των μετάλλων, όπως τα ανθρακικά άλατα, τα υδροξείδια και τα ενυδατωμένα οξείδια των μετάλλων. Η κινητοποίηση αυτή των μετάλλων που συμβαίνει σε όξινες συνθήκες επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο κάθε μέταλλο, ανάλογα με τη μορφή δέσμευσής του και το οργανικό περιεχόμενο του εδάφους (Stegmann, 2001).

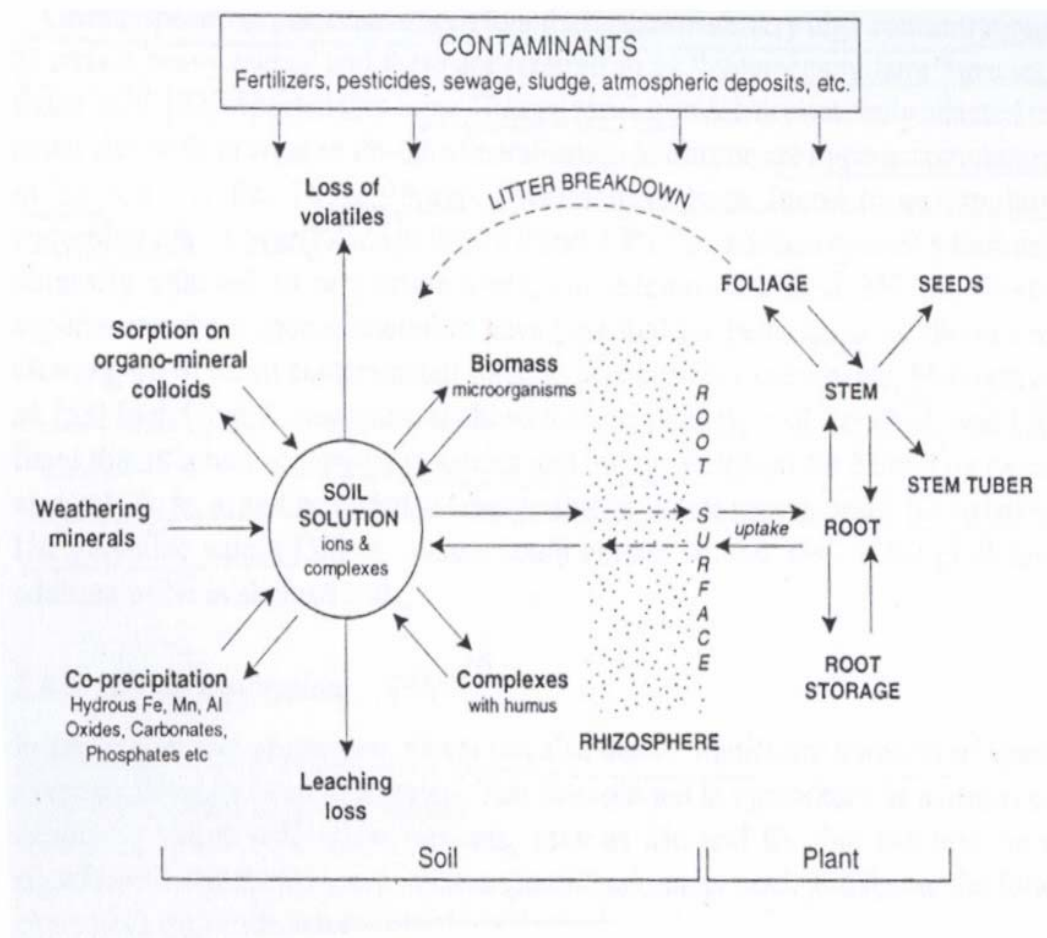
- **Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό**

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι σημαντικό όταν η ένωση του μετάλλου είναι διαθέσιμη σε ελάχιστα διαλυτή, ανηγμένη ή οξειδωμένη μορφή. Τότε είναι απαραίτητος ένας μετασχηματισμός σε μια πιο διαλυτή μορφή αυξάνοντας ή μειώνοντας το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Επειδή ο ψευδάργυρος απαντάται μόνο στη μορφή Zn^{2+} , οι αλλαγές του δυναμικού οξειδοαναγωγής δεν τον επηρεάζουν σημαντικά (Stegmann, 2001).

3.6.4. Παράγοντες εκχύλισης ψευδαργύρου στο εδαφικό διάλυμα

Συγκεκριμένα για τον ψευδάργυρο οι μεταβλητές που επηρεάζουν την εκχύλισή του από το έδαφος περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση των ιόντων Zn^{+2} και των υπολοίπων ιόντων του εδαφικού διαλύματος, την ορυκτολογική σύσταση του εδάφους και το είδος και τον αριθμό των κέντρων προσρόφησης που συνδέονται με τη στερεά φάση του εδάφους, τη συγκέντρωση των ανόργανων και οργανικών υποκαταστατών που δύνανται να δημιουργήσουν σύμπλοκα με τον ψευδάργυρο και τέλος το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Alloway, 1992).

Η αλλαγή ενός από τους παραπάνω παράγοντες θα επιφέρει μεταβολή στο ισοζύγιο ψευδαργύρου και θα λάβει χώρα μετατροπή ενός χημικού είδους σε ένα άλλο, έως ότου μια νέα ισορροπία επιτευχθεί. Τέτοιες αλλαγές της κατάστασης ισορροπίας μπορεί να συμβούν στη φύση ως αποτέλεσμα της πρόσληψης ψευδαργύρου από τα φυτά, του συμπαρασυρμού ρυπασμένων σωματιδίων από το βρόχινο νερό, της αλλαγής της υγρασίας, των οξειδοαναγωγικών συνθηκών ή του pH, της ανοργανοποίησης της οργανικής ύλης και της οποιασδήποτε προσθήκης επιπλέον ποσότητας ψευδαργύρου. Οι μηχανισμοί που συνδέονται με τους παραπάνω παράγοντες και με τις αλλαγές των καταστάσεων ισορροπίας, οι οποίοι επηρεάζουν τη διαλυτότητα του ψευδαργύρου στο έδαφος, φαίνονται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7 Οι μηχανισμοί που επηρεάζουν τη διαλυτότητα του ψευδαργύρου στο έδαφος συμπεριλαμβανομένων των αλληλεπιδράσεών του με τα φυτά (Alloway, 1992).

- **Επίδραση του pH**

Με τη μείωση του pH αυξάνεται εκθετικά η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου και αυξάνεται και η διαλυτότητα του ψευδαργύρου. Επιπλέον σε πολύ υψηλές τιμές του pH ($\text{pH} > 9$) ο ψευδάργυρος κινητοποιείται εξαιτίας του σχηματισμού ευδιάλυτων συμπλόκων υδροξειδίων και της διάλυσης των χουμικών ενώσεων που είναι συνδεδεμένες με αυτόν (Stegmann, 2001).

Έχουν προταθεί θεωρητικές εξισώσεις για την χημική δραστηριότητα των ιόντων ψευδαργύρου σε εδάφη, που βασίζονται στα προϊόντα διαλυτότητας των διαφορετικών ενώσεων ψευδαργύρου. Όλα τα ορυκτά των υδροξειδίων του ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), του ζιγκίτη (ZnO) και του σμιθσονίτη (ZnCO_3) είναι περίπου 10^5 φορές πιο διαλυτά από τον ψευδάργυρο στο έδαφος. Οι διαλυτότητες των διάφορων ορυκτών του ψευδαργύρου φαίνονται στον Πίνακα 3.3 (Alloway, 1992).

Πίνακας 3.3 Οι λογαριθμικές διαλυτότητες των ορυκτών του ψευδαργύρου.

Equilibrium reaction	log K ⁰
Oxides and hydroxides	
1. $\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{amorph}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	12.48
2. $\alpha\text{-Zn} (\text{OH})_2(\text{C}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	12.19
3. $\beta\text{-Zn} (\text{OH})_2(\text{C}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	11.78
4. $\gamma\text{-Zn} (\text{OH})_2(\text{C}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	11.74
5. $\varepsilon\text{-Zn} (\text{OH})_2(\text{C}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	11.53
6. $\text{ZnO} (\text{zincite}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	11.16
Carbonates	
7. $\text{ZnCO}_3 (\text{smithsonite}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	7.91
Soil-Zn and Zn-Fe oxide	
8. $\text{Soil-Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$	5.80
9. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 (\text{franklinite}) + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	9.85
Silicates	
10. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 (\text{willemite}) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Zn}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^0$	13.15
Chlorides	
11. $\text{ZnCl}_2(\text{C}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	7.07
Sulphates	
12. $\text{ZnSO}_4 (\text{zinkosite}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	3.41
13. $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4(\text{C}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	19.12
14. $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4(\text{C}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	7.50
Phosphates	
15. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\text{hopeite}) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$	3.80

Στις περισσότερες από αυτές τις αντιδράσεις φαίνεται ότι σημαντικός παράγοντας είναι το pH. Η όγδοη αντίδραση του πίνακα δίνει τη διαλυτότητα του εδαφικού ψευδαργύρου βάσει πειραματικών μετρήσεων για έναν αριθμό εδαφών. Η σταθερά ισορροπίας για αυτήν την αντίδραση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\log \text{Zn}^{2+} = 5.8 - 2\text{pH} \text{ ή } \text{pZn} = 2\text{pH} - 5.8 \quad (3-8)$$

και αποτελεί μια διαλυτότητα αναφοράς για τον ψευδάργυρο στο έδαφος. Από τον Herms βρέθηκε μια διαφορετική εξάρτηση της διαλυτότητας του ψευδαργύρου από το pH διότι θεωρήθηκε ότι συμβάλλουν στη μεταβολή της όχι μόνο αντιδράσεις διάλυσης, αλλά και άλλοι μηχανισμοί, όπως αντιδράσεις εκρόφησης και συμπλοκοποίησης. Αυτή εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\log(\text{Zn}^{+2}) = -0.5\text{pH} - 1.02 \text{ ή } \text{pZn} = 0.5\text{pH} + 1.02 \quad (3-9)$$

όπου $\text{pZn} = -\log(\text{Zn}^{+2})$.

Όταν προσδιορίζονται τα χημικά είδη του ψευδαργύρου συναρτήσει του pH, φαίνεται ότι σε pH μικρότερο του 7.7 το είδος που επικρατεί είναι τα ιόντα ψευδαργύρου, ενώ σε pH μεγαλύτερο του 7.7 κυριαρχούν τα ZnOH^+ . Επίσης σε pH μεγαλύτερο του 9.11 επικρατεί το είδος Zn(OH)_2 , ενώ τα είδη Zn(OH)_3^- και Zn(OH)_4^{2-} δεν περιέχονται ποτέ σε υψηλές συγκεντρώσεις στη διαλυτή φάση του εδάφους. Έχει επιπλέον υπολογιστεί ότι η διαλυτότητα του ψευδαργύρου σε pH 5 είναι περίπου 10^{-4} M (6.5mg/L) και σε pH 8 πέφτει σε 10^{-10} M (0.007μg/L) περίπου. Οι διάφορες διαλυτές μορφές ψευδαργύρου που βρίσκονται σε ισορροπία με τον εδαφικό ψευδάργυρο δίνονται στον Πίνακα 3.4 (Alloway, 1992).

Πίνακας 3.4 Διαλυτά χημικά είδη ψευδαργύρου που βρίσκονται σε ισορροπία με τον εδαφικό ψευδάργυρο.

Equilibrium reaction	log K ⁰
Hydrolysis species	
1. $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	- 7.69
2. $\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_2^0 + 2\text{H}^+$	- 16.80
3. $\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_3^- + 3\text{H}^+$	- 27.68
4. $\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	- 38.29
Chloride complexes	
5. $\text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}^+$	0.43
6. $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2^0$	0.00
7. $\text{Zn}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_3^-$	0.50
8. $\text{Zn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_4^{2-}$	0.20
Other complexes	
9. $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{ZnH}_2\text{PO}_4^+$	1.60
10. $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{ZnHPO}_4^0 + \text{H}^+$	-3.90
11. $\text{Zn}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{ZnNO}_3^+$	0.40
12. $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Zn(NO}_3)_2^0$	-0.30
13. $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4^0$	2.33

Στον Πίνακα 3.5 φαίνονται μεταξύ άλλων και για τον ψευδάργυρο, οι λογάριθμοι ολικής σταθεράς σχηματισμού συμπλόκων και στερεών για διάφορους υποκαταστάτες στους 25°C. Συγκεκριμένα ο ψευδάργυρος ανήκει στα μεταβατικά μεταλλικά κατιόντα που έχουν περισσότερο τις ιδιότητες των μετάλλων τύπου-A, άρα σχηματίζει σύμπλοκα με το φθόριο και προτιμάει δότες οξυγόνου για υποκαταστάτες, όπως CO_3^{2-} και HCO_3^- , εκτός από τα OH^- . Όμως ο ψευδάργυρος σχηματίζει παράλληλα σύμπλοκες ενώσεις με τα SO_4^{2-} , με τα PO_4^{3-} αλλά και με τα CN^- (Schnoor, 2003).

Πίνακας 3.5 Λογάριθμοι ολικής σταθεράς σχηματισμού συμπλόκων και στερεών από μέταλλα και υποκαταστάτες στους 25°C.

log β Values	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	F ⁻	NH ₃	CN ⁻	S ²⁻	PO ₄ ³⁻
Fe ²⁺	FeL 4.5 FeL ₂ 7.4 FeL ₃ 11.0 FeL _{2(s)} 15.1	10.7 FeL	2.2			FeL 1.4		FeL ₆ 35.4	FeL _(s) 18.1	FeHL 16.0 FeH ₂ L 22.3 Fe ₃ L _{2(s)} 36.0
Co ²⁺	CoL 4.3 CoL ₂ 9.2 CoL ₃ 10.5 CoL _{2(s)} 15.7	10.0 CoL	2.4 CoL		0.5	CoL 1.0	CoL 2.0 CoL ₂ 3.5 CoL ₃ 4.4 CoL ₄ 5.0		CoL _(s) 21.3 CoL _(s) 25.6	CoHL 15.5
Ni ²⁺	NiL 4.1 NiL ₂ 9.0 NiL ₃ 12.0 NiL _{2(s)} 17.2	6.9 NiL	2.3 NiL		0.6	NiL 1.1	NiL 2.7 NiL ₂ 4.9 NiL ₃ 6.6 NiL ₄ 7.7 NiL ₅ 8.3	NiL 7.3 NiL ₄ 30.2 NiH ₂ L ₄ 40.8 NiHL ₄ 36.1	NiL _(s) 19.4 NiL _(s) 24.9 NiL _(s) 26.6	NiHL 15.4
Cu ²⁺	CuL 6.3 CuL ₂ 11.8 CuL ₄ 16.4 Cu ₂ L ₂ 17.7 CuL _{2(s)} 19.3 CuL _{2(s)} 20.4	6.7 CuL 10.2 Cu ₄ (OH) ₆ L _(s) 68.6 9.6 33.8 46.0	2.4 CuL		0.5	CuL 1.5	CuL 4.0 CuL ₂ 7.5 CuL ₃ 10.3 CuL ₄ 11.8	CuL 16.3 CuL ₂ 21.6 CuL ₄ 23.1	CuL _(s) 36.1	CuHL 16.5 CuH ₂ L 21.3
Zn ²⁺	ZnL 5.0 ZnL ₂ 11.1 ZnL ₃ 13.6 ZnL ₄ 14.8 ZnL _{2(s)} 15.5 ZnL _{2(s)} 16.8	10.0 ZnL ZnL ₂	2.1 ZnL 3.1 ZnL ₂		0.4 0.2 0.5	ZnL 1.2	ZnL 2.2 ZnL ₂ 4.5 ZnL ₃ 6.9 ZnL ₄ 8.9	ZnL 5.7 ZnL ₂ 11.1 ZnL ₃ 16.1 ZnL ₄ 19.6 ZnL _{2(s)} 15.9	ZnL 16.6 ZnL _(s) 24.7	ZnHL 15.7 ZnH ₂ L 21.2 Zn ₃ L ₂ 35.3

Από τις διαλυτότητες των ενώσεων του Πίνακα 3.4 συμπεραίνεται ότι οι ενώσεις που συνεισφέρουν περισσότερο στην ολική διαλυτή συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο έδαφος είναι οι $ZnSO_4$ και $ZnHPO_4$. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα χημικά είδη του ψευδαργύρου που συνεισφέρουν σημαντικά στη συνολική συγκέντρωση ανόργανου ψευδαργύρου στο εδαφικό διάλυμα είναι:

$$[Zn_{\text{ανόργανος}}] = [Zn^{+2}] + [ZnSO_4^0] + [ZnOH^+] + [Zn(OH)_2] + [ZnHPO_4] \quad (3-10)$$

Αντικαθιστώντας τις ενεργότητες και τις σταθερές διαλυτότητας προκύπτει η παρακάτω σχέση, η οποία επιτρέπει τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των ελεύθερων ιόντων ψευδαργύρου, όταν είναι γνωστή η ολική ανόργανη συγκέντρωση του ψευδαργύρου, η συγκέντρωση των ιόντων SO_4^{2-} και των $H_2PO_4^-$, το pH και το ιοντικό δυναμικό (Alloway, 1992).

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn_{\text{inorg}}]}{\frac{1}{\gamma_{Zn^{2+}}} + 10^{2.33} (SO_4^{2-}) + \frac{10^{-7.69}}{\gamma_{ZnOH^+} (H^+)} + \frac{10^{-16.80}}{(H^+)^2} + \frac{10^{-3.90} (H_2PO_4^-)}{(H^+)}}$$

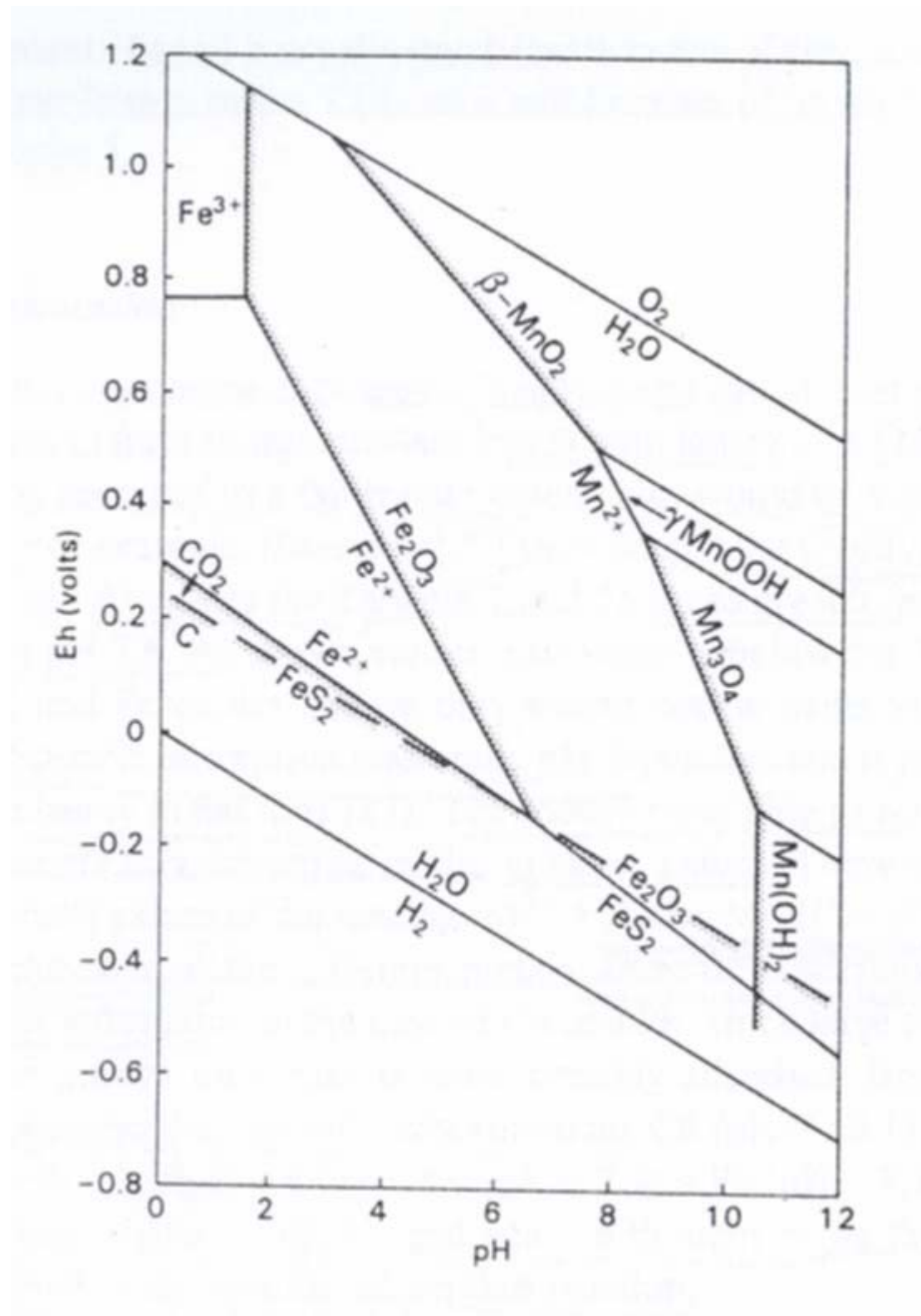
Ωστόσο στο εδαφικό διάλυμα μπορεί να υπάρχουν και οργανικά είδη του ψευδαργύρου και έτσι ο ολικός ψευδάργυρος να αποτελείται από ανόργανο και οργανικό. Ο ανόργανος ψευδάργυρος μπορεί να προσδιοριστεί με απόσπαση των οργανικών ενώσεων ψευδαργύρου από τον ολικό διαλυτό ψευδάργυρο, κατά την παρουσία και απουσία ξυλοκάρβουνου, το οποίο έχει την ικανότητα να απορροφάει τις οργανικές ενώσεις (Alloway, 1992).

• Επίδραση του δυναμικού οξειδοαναγωγής

Ο ψευδάργυρος έχει μόνο έναν αριθμό οξείδωσης (+2) και έτσι δεν υφίσταται ο ίδιος οξείδωση ή αναγωγή. Οι αλλαγές στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό του εδάφους μπορούν όμως να επηρεάσουν έμμεσα τη διαλυτότητα του ψευδαργύρου. Σε $pE < -2.0$ ο ψευδάργυρος κατακρημνίζεται ως θειούχος ψευδάργυρος (ZnS).

Σε αύξηση της διαλυτότητας του ψευδαργύρου συμβάλλουν όμως οι αναγωγικές συνθήκες, όταν προκαλούν διάλυση των ένυδρων οξειδίων μαγνησίου, αργιλίου ή σιδήρου, αφού σε αυτήν την περίπτωση ελευθερώνονται μέσα στο διάλυμα και τα μέταλλα που έχουν κατακρημνιστεί μαζί τους. Η συνδυασμένη επίδραση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού και του pH στα οξείδια του σιδήρου και του μαγνησίου παριστάνεται στο Διάγραμμα 3.3. Τα οξείδια διαλυτοποιούνται με τη μείωση είτε του pH είτε του pE και μάλιστα τα οξείδια του

Mn διαλυτοποιούνται γρηγορότερα. Με την αύξηση του pE ή του pH κατακρημνίζονται γρηγορότερα τα οξείδια του σιδήρου (Alloway, 1992).



Διάγραμμα 3.3 Ένα E_h/pH διάγραμμα που δείχνει τη σταθερότητα των οξειδίων του μαγνησίου, του αργιλίου, του πυρίτη και του οργανικού άνθρακα.

3.6.5. Μηχανισμοί δέσμευσης και εκχύλισης ψευδαργύρου από το έδαφος

3.6.5.1. Προσρόφηση ως μηχανισμός δέσμευσης και εκρόφηση ως μηχανισμός

εκχύλισης

Ο όρος προσρόφηση αναφέρεται στη διαδικασία της ρόφησης των χημικών στοιχείων που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα πάνω στα σωματίδια του εδάφους. Αυτή αποτελεί την καθοριστικότερη χημική διαδικασία που επηρεάζει τη συμπεριφορά και βιοδιαθεσιμότητα του ψευδαργύρου αλλά και των υπολοίπων μετάλλων στο έδαφος. Διακρίνεται στην κατιονανταλλαγή ή μη ειδική προσρόφηση και στην ειδική προσρόφηση, ενώ αντιδράσεις όπως η συγκατακρήμνιση και η συμπλοκοποίηση με οργανικούς υποκαταστάτες συγκαταλέγονται επίσης στην ευρεία έννοια της προσρόφησης. Στην επιστημονική βιβλιογραφία το φαινόμενο αυτό έχει διάφορες ονομασίες όπως επιφανειακή συμπλοκοποίηση (surface complexation), ιοντοανταλλαγή (ion exchange), προσρόφηση (adsorption), δεσμός μετάλλου-σωματιδίου (metal-particle binding) και καθαρισμός μετάλλων από σωματίδια (metals scavenging by particles) (Γκέκας, 2002). Τα αργιλικά ορυκτά, τα ενυδατωμένα οξείδια, η οργανική ύλη, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, η κατιονεναλλακτική ικανότητα και το pH αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την προσρόφηση και εκρόφηση του ψευδαργύρου από το έδαφος (Alloway, 1992).

Παρόλο που η συνολική ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται μπορεί να προσδιοριστεί σχετικά εύκολα, είναι συχνά δύσκολο να βρεθεί ποιοι κυρίως από τους παραπάνω μηχανισμούς λαμβάνουν χώρα σε κάθε έδαφος. Είναι γνωστό ότι η άργιλος και η οργανική ύλη προσροφούν ισχυρά τον ψευδάργυρο και λαμβάνουν χώρα δύο κυρίως μηχανισμοί προσρόφησης. Ο ένας αφορά όξινες συνθήκες και σχετίζεται με την κατιονανταλλαγή και ο άλλος συμβαίνει σε αλκαλικές συνθήκες, θεωρείται ότι αφορά τη χημειορόφηση και επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία οργανικών υποκαταστατών. Πιο αναλυτικά επιφανειακές ομάδες, όπως υδροξυλικές πάνω σε άργιλο ή ένυδρα οξείδια, καρβοξυλικές, αμινο- και φαινοξυ- ομάδες πάνω σε οργανική ύλη κ.α., σχηματίζουν με τα μέταλλα δύο ειδών ενώσεις: (α) εσωτερικές (inner sphere complexes), όπου δεν παρεμβάλλονται μόρια νερού μεταξύ επιφανειακών ομάδων και ιόντος και (β) εξωτερικές (outer sphere complexes), όπου τουλάχιστον ένα μόριο νερού έρχεται σε επαφή με την ομάδα και το ιόν. Το δεύτερο είδος περιλαμβάνει δεσμούς ηλεκτροστατικής φύσεως και παραπέμπει σε κατιονανταλλακτικές αντιδράσεις, ενώ το πρώτο περιλαμβάνει λιγότερο σταθερούς δεσμούς που αφορούν την ειδική απορρόφηση και χημικά προσδεμένες ενώσεις.

Από πειράματα έχει βρεθεί ότι ο ψευδάργυρος προσροφάται αντιστρέψιμα με ιοντοανταλλαγή, οπότε μπορεί να εκροφηθεί από το έδαφος, και μη αντιστρέψιμα

(ακίνητοποίηση) με διεύθυνση στο πλέγμα των αργιλικών ορυκτών. Έχει επίσης βρεθεί ότι η εκρόφηση υδροξειδίου του ψευδαργύρου από τα αργιλικά ορυκτά είναι ισχυρά εξαρτώμενη από το pH. Τέλος, σε κανονικά pH εδάφους, το προσροφημένο κλάσμα του ψευδαργύρου είναι πολύ μεγαλύτερο από το διαλυμένο και η εκρόφηση συμβαίνει σε χαμηλές τιμές pH, με κρίσιμη τιμή να θεωρείται το pH=5 (Alloway, 1992).

3.6.5.1.1. Κατιονανταλλαγή ή ισοδύναμη προσρόφηση ή μη ειδική προσρόφηση

- **Προσρόφηση**

Τα σημαντικότερα συστατικά του εδάφους που συνεισφέρουν στην προσρόφηση του ψευδαργύρου είναι τα αργιλώδη ορυκτά (καολινίτης, ιλλίτης, σμεκτίτης), τα ένυδρα μεταλλικά οξείδια και η οργανική ύλη (χουμικά κολλοειδή), που είναι συνήθως ενωμένα μεταξύ τους και αποτελούν την κολλοειδή φάση του εδάφους. Αυτή είναι γενικά αρνητικά φορτισμένη στις συνηθισμένες τιμές pH του εδάφους. Η έλξη των μεταλλικών ιόντων από τα κολλοειδή του εδάφους εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα του εδάφους και την ενέργεια διαχωρισμού των ιόντων. Τα αρνητικά φορτισμένα κέντρα προσρόφησης πληρώνονται με ισοδύναμα θετικά φορτισμένα ιόντα ψευδαργύρου (Zn^{+2}) (ή πρωτόνια ή άλλα κατιόντα). Έτσι πραγματοποιείται ιοντοανταλλαγή ή η λεγόμενη ισοδύναμη προσρόφηση, δηλαδή η προσρόφηση των ιόντων ψευδαργύρου που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα, από τα εδαφικά σωματίδια, κατά κανόνα συνοδεύεται από εκρόφηση από τα στερεά στο διάλυμα ισοδύναμης ποσότητας άλλων κατιόντων (Alloway, 1992).

Ενώ η κατιονεναλλακτική ικανότητα στο έδαφος είναι συνήθως έως 60 cmol_c kg, σε εδάφη πλούσια σε οργανική ύλη συχνά ξεπερνάει τα 200 cmol_c kg, σε αντίθεση με αμμώδη, φτωχά σε οργανική ύλη εδάφη που έχουν μικρή ικανότητα. Επίσης τα χουμικά κολλοειδή συμβάλλουν σημαντικά στην αύξηση της κατιονεναλλακτικής ικανότητας σε εδάφη με pH μεγαλύτερο του 5 (150<CEC<300 cmol_c kg), καθώς έχουν μεγάλη ικανότητα προσρόφησης κατιόντων σε αυτές τις τιμές του pH (Alloway, 1992; Watts).

Ο ψευδάργυρος σε εδάφη με αργιλώδη ορυκτά και οργανική ύλη είναι πιο ισχυρά προσροφημένος σε αλκαλικό pH. Η άργιλος χαρακτηρίζεται από πολύ μεγαλύτερη κατιονεναλλακτική ικανότητα σε σχέση με την άμμο και την ιλύ, τρεις ολόκληρες τάξεις μεγέθους συχνά μεγαλύτερη από εκείνη της άμμου. Επιπλέον σε χαμηλές τιμές pH η προσρόφηση ψευδαργύρου βρέθηκε μειωμένη για αμμώδη εδάφη συγκριτικά με εδάφη που είχαν υψηλό ποσοστό κολλοειδών σωματιδίων (Alloway, 1992).

- **Εκρόφηση**

Η κατιονανταλλαγή είναι αντιστρέψιμη και υπάρχει ανάλογα με το μέταλλο μια σειρά προτίμησής του για προσροφητή, αλλά και μία άλλη σειρά προτίμησης από τον εκάστοτε προσροφητή (sorbent selectivity) για ένα ιόν έναντι κάποιου άλλου ανάλογα με το φορτίο και το βαθμό ενυδάτωσης του ιόντος. Όσο πιο μεγάλο είναι το φορτίο του ιόντος, τόσο μεγαλύτερη η ικανότητά του να πάρει τη θέση ενός άλλου. Στον Πίνακα 3.6 φαίνονται οι προτιμήσεις διαφόρων προσροφητών για δισθενή κατιόντα, ανάμεσα στις οποίες και για τον ψευδάργυρο (Watts). Στις ενότητες 3.7.5.2. και 3.7.5.3. αναλύονται οι μηχανισμοί εκχύλισης του σε ένυδρα μεταλλικά οξείδια και οργανική ύλη προσροφημένου ψευδαργύρου.

Πίνακας 3.6 Σειρά προτίμησης δισθενών κατιόντων από συγκεκριμένους προσροφητές.

Sorbent	Selectivity Order
Montmorillonite (Na)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn Cd = Zn > Ni
Illite (Na)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg
Kaolinite (Na)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd Cd > Zn > Ni
Ferrihydrite	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Sr > Mg
Hematite	Pb > Cu > Zn > Co > Ni
Goethite	Cu > Pb > Zn > Co > Cd
Peat	Pb > Cu > Cd = Zn > Ca

3.6.5.1.2 Ειδική προσρόφηση

- **Προσρόφηση**

Η ειδική προσρόφηση περιλαμβάνει ανταλλαγή κατιόντων με επιφανειακούς υποκαταστάτες για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών με τα ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος και έχει ως αποτέλεσμα πολύ ισχυρότερη προσρόφηση των εκάστοτε κατιόντων από ότι θα αναμενόταν από την κατιονεναλλακτική ικανότητα του εδάφους. Τα ένυδρα οξείδια του αργιλίου, του σιδήρου και του μαγνησίου θεωρούνται τα κύρια συστατικά του εδάφους που συμμετέχουν στη διεργασία. Η ρόφηση από άμορφα οξείδια αργιλίου και σιδήρου βρέθηκε για τον ψευδάργυρο 26 και 7 φορές αντιστοίχως μεγαλύτερη από την αναμενόμενη κατιονεναλλακτική ικανότητα σε pH=7.6 (Alloway, 1992).

Η ικανότητα των μετάλλων να σχηματίζουν υδροξείδια αυξάνει σημαντικά την ειδική προσρόφηση. Γι' αυτό η σταθερά ισορροπίας (K) της υδρόλυσης:



καθορίζει την ικανότητα προσρόφησης. Αυτή αυξάνεται όταν μειώνεται η τιμή του pK και έχει βρεθεί από τον Brummer η ακόλουθη σειρά αυξανόμενης προσρόφησης:



Μετά την επιφανειακή προσρόφηση λαμβάνει χώρα και εσωτερική διάχυση του μετάλλου μέσα στο ορυκτό, ανάλογα με το σχετικό ρυθμό διάχυσής του, ο οποίος αυξάνεται έως ότου η τιμή pH γίνει ίση με εκείνη την pK που αντιστοιχεί στη συνθήκη:

$$C_{M+2} = C_{MOH^{+}} \quad (3-13)$$

στην επιφάνεια του ορυκτού (και μετά μειώνεται).

Για τον ψευδάργυρο σε σχέση με το νικέλιο και το κοβάλτιο έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός διάχυσης, μειώνεται με την αύξηση της ακτίνας του ιόντος, ως εξής:



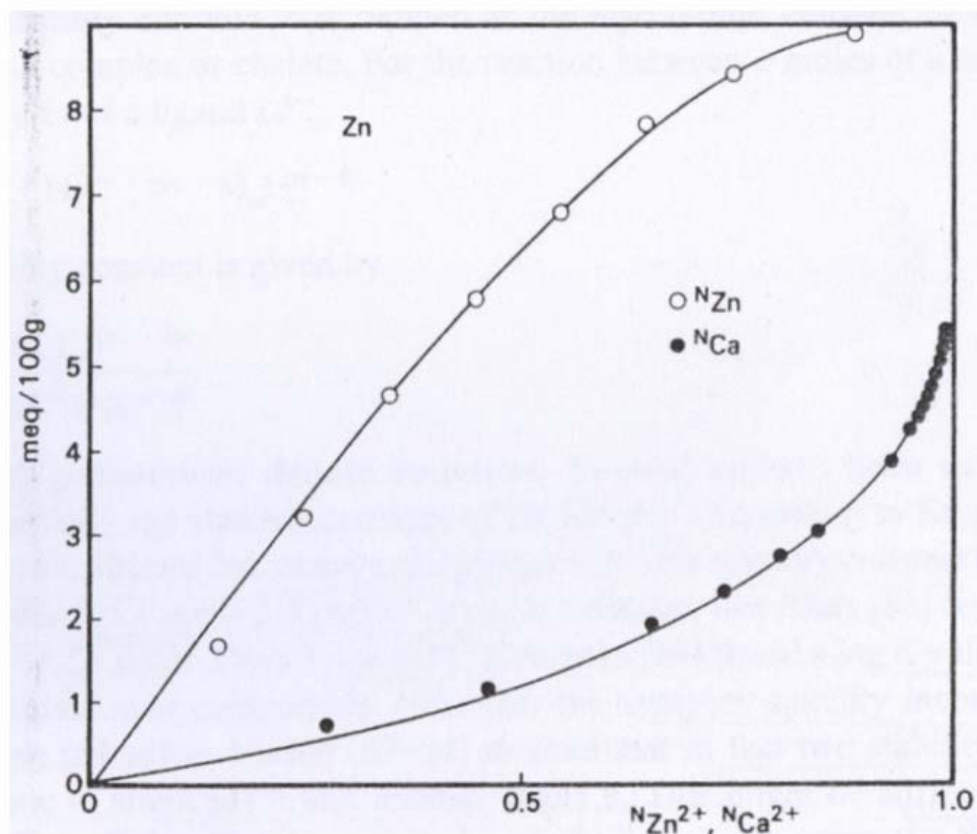
Έχει βρεθεί ότι η προσρόφηση ψευδαργύρου από τον μοντμοριλονίτη, σε ουδέτερο και αλκαλικό pH, είναι πολύ ισχυρότερη από ότι θα αναμενόταν από την κατιονεναλλακτική ικανότητα του εδάφους, λόγω της συντελούμενης ειδικής προσρόφησης, εσωτερικής διάχυσης και αφομοίωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα (Alloway, 1992).

• Εκρόφηση

Σε χαμηλές τιμές pH η διαλυτοποίηση των ενυδατωμένων οξειδίων του σιδήρου, του αργιλίου και του μαγνησίου, πάνω στα οποία έχει προσροφηθεί ψευδάργυρος, κινητοποιεί το μέταλλο μέσα στο εδαφικό διάλυμα. Αυτή η όξινη διαλυτοποίηση αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς μηχανισμούς εκχύλισης του ψευδαργύρου. Ο Kiekens μελέτησε την αντιστρεψιμότητα της αντίδρασης με σκοπό να μελετήσει αν ο ψευδάργυρος ακινητοποιείται ή μπορεί να εκχυλιστεί:



Αυτή είναι αντιστρέψιμη εάν το γινόμενο των ταχυτήτων των δύο αντιδράσεων είναι ίσο με τη μονάδα, διαφορετικά παρατηρείται το φαινόμενο της υστέρησης (Διάγραμμα 3.4), δηλαδή υπάρχει ένα ποσοστό ψευδαργύρου που είναι μη αντιστρέψιμα προσδεμένο στο έδαφος. Αυτό το φαινόμενο φαίνεται να είναι τόσο πιο σημαντικό όσο πιο μικρή είναι η προσροφημένη ποσότητα ψευδαργύρου (Alloway, 1992).



Διάγραμμα 4. Το κλάσμα του ψευδαργύρου που αντιστοιχεί στην ποσότητα μεταξύ των καμπυλών προσρόφησης και εκρόφησης μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι μόνιμα προσδεμένο μέσω ειδικής προσρόφησης στο έδαφος (Alloway, 1992).

Η υστέρηση δείχνει επίσης ότι συμμετέχουν και άλλες αντιδράσεις πλν των ιοντοανταλλαγών στην ακινητοποίηση του ψευδαργύρου στο έδαφος και εξαρτάται από τις εξής παραμέτρους (Alloway, 1992):

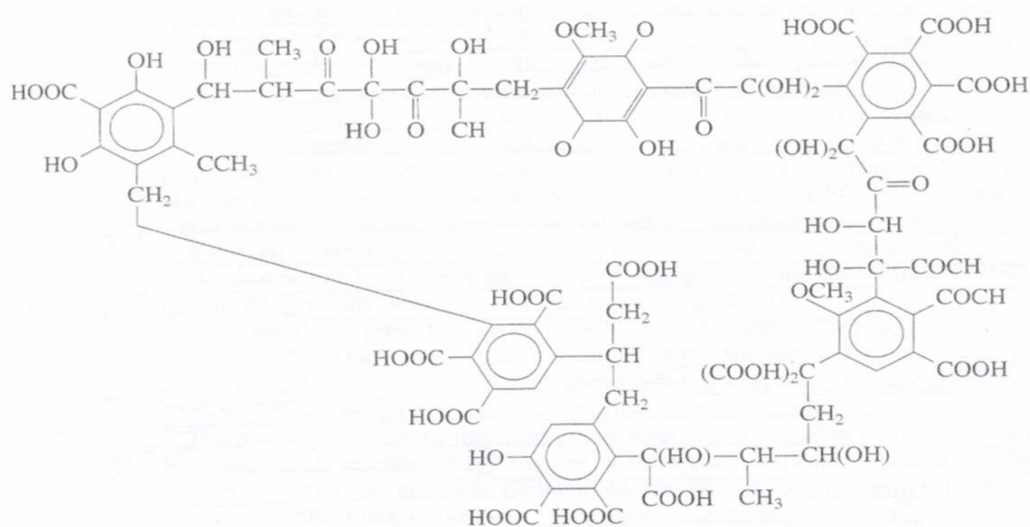
1. Τον αριθμό προσροφητικών κέντρων εξαρτώμενων από το pH
2. Αλληλεπιδράσεις με άμορφα υδροξείδια
3. Την τάση σχηματισμού οργανικών συμπλόκων και τη σταθερότητά τους
4. Το σχηματισμό υδροξειδίων
5. Τις ιδιότητες του ιόντος: ακτίνα, πόλωση, πάχος υδατικής στοιβάδας, ισοδύναμη αγωγιμότητα, ενθαλπία και εντροπία ενυδάτωσης.

3.6.5.2. Συμπλοκοποίηση ψευδαργύρου με οργανική ύλη ως μηχανισμός

δέσμευσης και διάλυση των συμπλόκων ως μηχανισμός εκχύλισης

Ο χούμος του εδάφους είναι το τελικό προϊόν αποσύνθεσης των ζωντανών ιστών από τους μικροοργανισμούς και ταυτόχρονα το πιο σταθερό οργανικό συστατικό του εδάφους και αποτελείται από οργανικά οξέα, υδρογονάνθρακες, πρωτεΐνες, πεπτίδια, αμινοξέα, λιπίδια και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Διακρίνεται στα χουμικά οξέα που είναι διαλυτά μόνο σε αλκαλικό περιβάλλον και έχουν γενικά μεγαλύτερο μοριακό βάρος και τα φουλβικά οξέα που είναι διαλυτά και σε αλκαλικό και σε όξινο περιβάλλον.

Η οργανική ύλη παίζει σπουδαίο ρόλο στην περιβαλλοντική χημεία του ψευδαργύρου και την τύχη που έχει στο έδαφος, κυρίως διότι επηρεάζει την κατιονεναλλακτική ικανότητα (CEC) του εδάφους. Η κατιονεναλλακτική ικανότητα μετράει την τάση των εδαφικών κατιόντων να αντικατασταθούν και συχνά χρησιμοποιείται ως μια ένδειξη της ικανότητας του εδάφους να ακινητοποιήσει τα μέταλλα (EPA, 1997). Ο χούμος περιέχει αρκετές ομάδες (OH, COOH, SH, C=O) που έχουν τη δυνατότητα να ενωθούν με μεταλλικά κατιόντα όπως τον ψευδάργυρο. Η μέγιστη μάλιστα ποσότητα μετάλλου που μπορεί να προσροφηθεί είναι ευθέως ανάλογη του αριθμού των καρβοξυλικών ομάδων (Alloway, 1992). Η δομή των χουμικών οξέων φαίνεται στο Σχήμα 3.8 (Watts). Το κλάσμα των φουλβικών και τα οργανικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους σχηματίζουν κυρίως διαλυτές ενώσεις αλλά και χηλικές ενώσεις με τον ψευδάργυρο που αυξάνουν την κινητικότητα του ρύπου στο έδαφος. Και τα χουμικά σχηματίζουν διαλυτές ενώσεις, αλλά λόγω της κολλοειδούς φύσης τους σχηματίζουν σε μικρό ποσοστό και συσσωματώματα στα οποία παγιδεύεται ο ψευδάργυρος (Alloway, 1992).

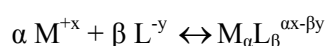


Σχήμα 3.8 Η γενικευμένη δομή των χουμικών οξέων.

3.6.5.2.1. Συμπλοκοποίηση με φουλβικά οξέα

- **Συμπλοκοποίηση**

Τα φουλβικά οξέα σχηματίζουν μεταλλικά φουλβικά οξέα και κυρίως χηλικές ενώσεις (chelates – ενώσεις με κλειστό δακτύλιο που περιέχουν μέταλλα) με τον ψευδάργυρο σε ένα μεγάλο εύρος του pH. Η σταθερότητα των μεταλλικών φουλβικών και χηλικών ενώσεων φαίνεται από τις σταθερές ευστάθειας K των αντιδράσεων σχηματισμού τους. Για την αντίδραση στη γενική της μορφή, όπου α moles του κατιόντος M^{+x} αντιδρούν με β moles του υποκαταστάτη L^{-y} δηλαδή την:



η σταθερά ευστάθειας δίνεται από την παρακάτω σχέση με τις ενεργότητες:

$$K = \frac{(M_{\alpha}L_{\beta})^{\alpha x - \beta y}}{(M^{+x})^{\alpha} \cdot (L^{-y})^{\beta}} \quad (3-15)$$

Πειραματικά έχουν προσδιοριστεί σταθερές ευστάθειας ($\log K$) για τα φουλβικά ίσες με 1.7 και 2.3 σε pH 3.5 και 5, ενώ από άλλους ερευνητές 2.3 και 3.6 σε pH 3 και 5 αντιστοίχως. Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι υπάρχουν δύο μέγιστα της ευστάθειας, ένα σε pH=6 και ένα άλλο σε pH=9, που μπορεί να αποδοθεί στο διαχωρισμό των λειτουργικών καρβοξυλικών και υδροξυλικών ομάδων που υπάρχει μέσα στο μόριο του φουλβικού οξέος (Alloway, 1992).

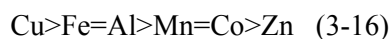
- **Διάλυση συμπλόκων**

Έχει βρεθεί ότι ένα μεγάλο ποσοστό του ψευδαργύρου στο εδαφικό διάλυμα και τα επιφανειακά νερά συνδέεται με μια υποκίτρινη ουσία που έχει φουλβικές ιδιότητες. Τα φουλβικά οξέα έχουν πολύ λίγες από τις ιδιότητες των κολλοειδών, δηλαδή συσσωμάτωση συμβαίνει μόνο σε περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων ηλεκτρολύτη. Έτσι τα φουλβικά δρουν κινητοποιώντας τον ψευδάργυρο και τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα στο έδαφος (Alloway, 1992).

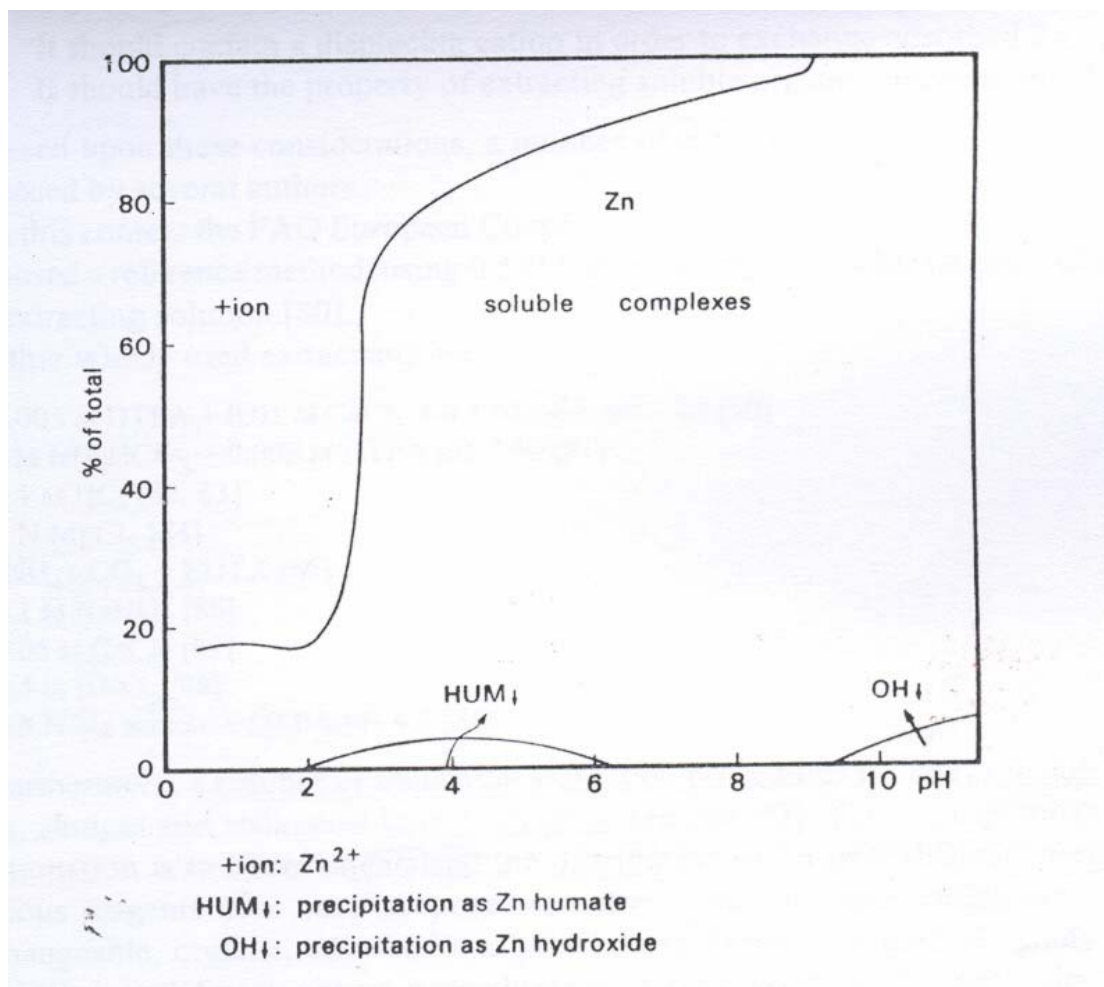
3.6.5.2.2. Συμπλοκοποίηση με χουμικά οξέα

- **Συμπλοκοποίηση**

Και τα χουμικά οξέα προσροφούν μέταλλα σχηματίζοντας χηλικές ενώσεις, η σταθερότητα των οποίων μειώνεται κατά την ακόλουθη σειρά:



Τα χουμικά οξέα αντιδρούν με πιο πολύπλοκο τρόπο από ότι τα φουλβικά με τον ψευδάργυρο. Σε μια λεπτομερή μελέτη του Verloo (Διάγραμμα 3.5) εξετάστηκε η χημική συμπεριφορά του ψευδαργύρου σε απομονωμένα συστήματα χουμικών-ψευδαργύρου και η εξάρτηση των διαφόρων μορφών του ψευδαργύρου από το pH.



Διάγραμμα 3.5 Οι διάφορες μορφές του ψευδαργύρου σε συνάρτηση με το pH (Alloway, 1992).

• Διάλυση συμπλόκων

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ χουμικών και ψευδαργύρου επηρεάζονται σημαντικά από το pH, καθώς οι διαλυτότητές τους έχουν αντίθετα χαρακτηριστικά. Ο ψευδάργυρος είναι διαλυτός σε χαμηλές τιμές του pH ενώ τα χουμικά είναι αδιάλυτα σε όξινες συνθήκες και διαλύονται σταδιακά καθώς αυξάνεται το pH. Σε αλκαλικά μέσα είναι εντελώς διαλυτά, συμπεριφέρονται όμως σαν τα κolloειδή, δηλαδή συσσωματώνονται γύρω από κατιόντα,

όπως αναλύεται και σε παρακάτω ενότητα και ως ένα βαθμό κατακρημνίζονται (Alloway, 1992).

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.5 σε $pH < 2$ περισσότερο από το 80% του ολικού ψευδάργυρου είναι στη μορφή ελεύθερων κατιόντων, ενώ σε μεγαλύτερα pH το 80% περίπου του ολικού σχηματίζει χουμικές ενώσεις. Οι περισσότερες από αυτές είναι διαλυτές, ενδεχομένως συσσωματώνονται παρουσία ηλεκτρολύτη και μόνο ένα 5% περίπου του ψευδαργύρου κατακρημνίζεται ως ένωση με χουμικά. Ένα πολύ μικρό κλάσμα του ψευδαργύρου κατακρημνίζεται τέλος ως υδροξείδιο του ψευδαργύρου σε $pH > 9$ (Alloway, 1992).

3.6.5.2.3. Απλές οργανικές ενώσεις

Αξίζει να σημειωθεί ότι χαμηλού μοριακού βάρους οργανικές ενώσεις, όπως αμινοξέα, υδροξυ-οξέα και φωσφορικά οξέα είναι επίσης καλοί συμπλοκοποιητικοί ή χηλικοί παράγοντες για τον ψευδάργυρο, αυξάνοντας έτσι τη διαλυτότητα και την κινητικότητα του ρύπου στο έδαφος (Alloway, 1992).

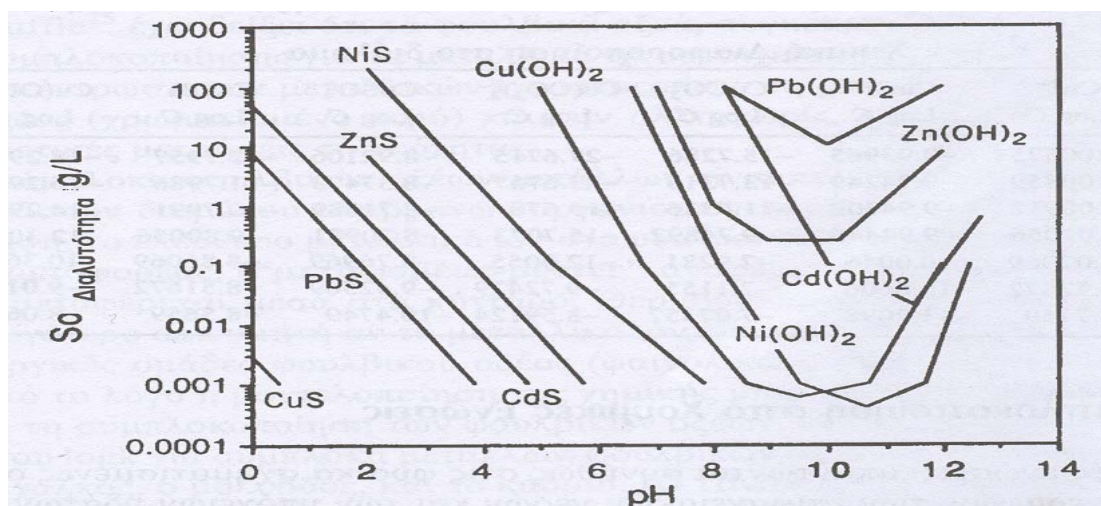
3.6.5.2.4. Άλλες οργανικές ενώσεις

Το αιθυλο-διαμινο-τετραοξικό οξύ (EDTA) και το νιτριλοοξικό οξύ (NTA) σχηματίζουν σταθερά χηλικά σύμπλοκα (με πολυδραστικούς υποκαταστάτες) με τα ιόντα των μεταλλικών ιχνοστοιχείων, καθιστώντας τα έτσι ακίνητα και ανενεργά (Schnoor, 2003).

3.6.5.3. (Συν)κατακρήμνιση ως μηχανισμός δέσμευσης και διάλυση ως μηχανισμός εκχύλισης

- **Κατακρήμνιση**

Κάτω από αναερόβιες συνθήκες παράγονται θειούχα ιζήματα λόγω της παραγωγής ιόντων S^{2-} που ελέγχουν τη διαλυτότητα πολλών μεταλλικών ιχνοστοιχείων. Επειδή ο ψευδάργυρος είναι μεταβατικό μεταλλικό κατιόν έχει μερικές από τις ιδιότητες των μεταλλικών κατιόντων τύπου-B, που σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα και ιζήματα με τα ιόντα S^{2-} . Σε $pH=6$ η διαλυτότητα του ψευδαργύρου είναι μικρότερη από $1\mu g/L$ και καθορίζεται ακριβώς από αυτή την αναερόβια παραγωγή ιόντων S^{2-} (Διάγραμμα 3.6), δηλαδή ο ψευδάργυρος κατακρημνίζεται ως θειούχος ψευδάργυρος (ZnS) (Schnoor, 2003).



Διάγραμμα 3.6 Λογαριθμική διαλυτότητα ως προς το pH για έναν αριθμό θειούχων μετάλλων και ιζημάτων υδροξειδίων (Schnoor, 2003).

Το pH του εδάφους καθορίζει την συγκέντρωση των υδροξειδίων και των ανθρακικών στο διάλυμα του εδάφους, με αποτέλεσμα σε αλκαλικές συνθήκες τα ιόντα ψευδαργύρου να κατακρημνίζονται ως υδροξείδια και ανθρακικά άλατα. Συγκεκριμένα σε αερόβιες συνθήκες η διαλυτότητα του ψευδαργύρου ελέγχεται από την κατακρήμνιση άμορφων υδροξειδίων του, σε τιμές pH μεγαλύτερες του 7,7.

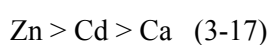
Οι ενώσεις του ψευδαργύρου και άλλων μετάλλων που απαντώνται σε αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες αντίστοιχα φαίνονται στον Πίνακα 3.7.

Πίνακας 3.7 Σταθερές ενώσεις που δύνανται να σχηματίσουν ανόργανα ιχνοστοιχειακά και άλλα μέταλλα υπό οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες (Manahan).

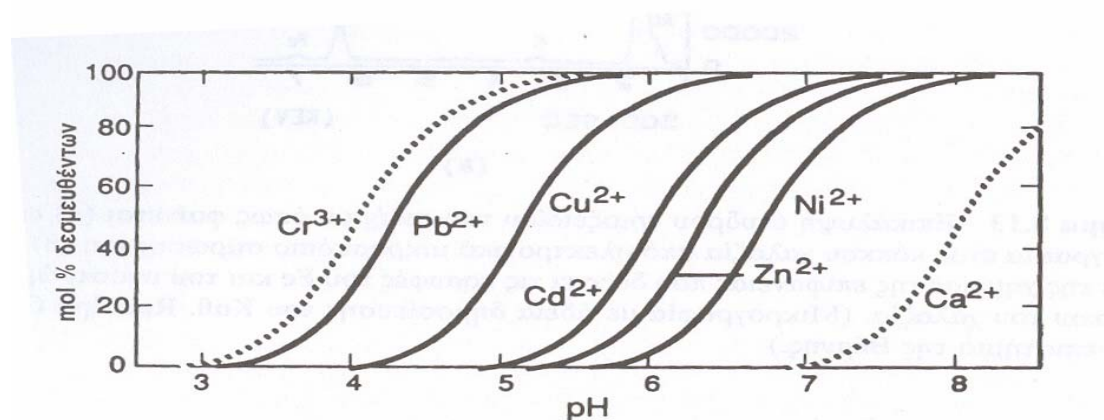
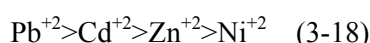
	Discrete Compound That May be Present	
	Oxidizing Conditions	Reducing Conditions
Cadmium	CdCO_3	CdS
Copper	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	CuS
Iron	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$	FeS , FeS_2
Mercury	HgO	HgS
Manganese	$\text{MnO}_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$	MnS , MnCO_3
Nickel	$\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiCO_3	NiS
Lead	$2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3	PbS
Zinc	ZnCO_3 , ZnSiO_3	ZnS

Η (συν)κατακρήμνιση του ψευδαργύρου είναι η κατακρήμνισή του ταυτόχρονα με άλλα χημικά είδη, από οποιονδήποτε μηχανισμό και με οποιονδήποτε ρυθμό. Η σύνθετη μορφή στερεών που συμπαρασύρει τον ψευδάργυρο συνήθως αποτελείται από αργιλικά ορυκτά και ένυδρα οξείδια του σιδήρου και του μαγνησίου. Μελέτη της προσρόφησης από μπετονίτη, ιλλίτη και καολινίτη επιβεβαιώνει ότι ο ψευδάργυρος είναι προσδεμένος ως αποτέλεσμα συνκατακρήμνισης, λόγω ειδικής προσρόφησης ή και φυσικού εγκλωβισμού του στο πλέγμα αργιλικών ορυκτών ή ισχυρής προσρόφησης λόγω ιοντοανταλλαγής (Alloway, 1992).

Ο Kuo (1986) μελέτησε την ταυτόχρονη ρόφηση ψευδαργύρου, ασβεστίου και καδμίου από ένυδρο οξείδιο του σιδήρου ($\text{FeOOH}_{(s)}$) και βρήκε ότι η εκλεκτικότητα του προσροφητή μειώνεται κατά την ακόλουθη σειρά:



Το $\text{FeOOH}_{(s)}$ βρίσκεται παντού στο περιβάλλον και μπορεί να σχηματίσει ιζήματα στις επιφάνειες άλλων σωματιδίων, δημιουργώντας έτσι αρκετές θέσεις για καθαρισμό/απομάκρυνση του ψευδαργύρου και άλλων μετάλλων από το εδαφικό διάλυμα. Στο Διάγραμμα 3.7 απεικονίζονται οι αιχμές ρόφησης της επιφανειακής συμπλοκοποίησης διαφόρων μετάλλων σε ένυδρο τριοξείδιο του σιδήρου. Τα μεταλλικά ιόντα που βρίσκονται στα αριστερά του διαγράμματος σχηματίζουν πιο σταθερά επιφανειακά σύμπλοκα ενώ αυτά στα δεξιά, σε υψηλές δηλαδή τιμές του pH, σχηματίζουν πιο ασθενή. Αυτή η σειρά μπορεί να αλλάξει και αυτό εξαρτάται από τη φύση των σωματιδίων (Schnoor, 2003). Εξαιτίας του ότι οι επιφανειακοί υποκαταστάτες που συνδέονται είναι ομάδες $-\text{OH}$, η ακολουθία της ισχύος δέσμευσης των μετάλλων στα ένυδρα οξείδια (Διάγραμμα 3.7) σχετίζεται με τις σταθερές σχηματισμού των διαφόρων μετάλλων με το $-\text{OH}$ και είναι συγκριτικά για τα ακόλουθα μέταλλα:

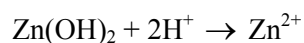
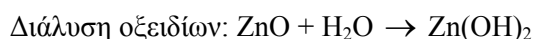
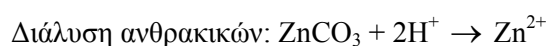
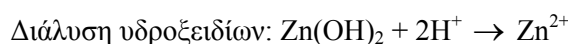


Διάγραμμα 3.7 Έκταση του σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων ως συνάρτηση του pH (Schnoor, 2003).

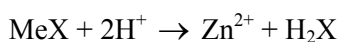
Ένα μικρό ποσοστό ψευδαργύρου κατακρημνίζεται τέλος σε ενώσεις του με χουμικά οξέα, επειδή αυτά έχουν την τάση να συσσωματώνονται όπως τα κολλοειδή σωματίδια. Σε εδάφη με ουδέτερο ή αλκαλικό pH η συσσωμάτωση συμβαίνει κυρίως γύρω από ιόντα Ca^{+2} και Mg^{+2} , ενώ όπου υπάρχει όξινο pH είναι σημαντική και η συσσωμάτωση γύρω από ιόντα Fe^{+3} και Al^{+3} .

- **Διάλυση**

Κάτω από αερόβιες συνθήκες σε pH=7 τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία, συμπεριλαμβανομένου του ψευδαργύρου, έχουν διαλυτές συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα 100 g/L που οφείλονται στα υδροξειδία τους (Διάγραμμα 3.6). Σε όξινα pH εκτός από τα υδροξειδία διαλύονται και τα ανθρακικά άλατα αλλά και τα οξείδια του ψευδαργύρου. Οι αντιδράσεις αυτές φαίνονται παρακάτω (Stegmann, 2001):



Επιπλέον, ο ρόλος της προσρόφησης στα σωματίδια και της συμπλοκοποίησης με άλλους υποκαταστάτες (όπως οργανική ύλη), ο οποίος αναλύθηκε ήδη σε προηγούμενες ενότητες, είναι σημαντικός για τον έλεγχο της συγκέντρωσης της διαλυμένης φάσης, αφού π.χ. σε αλκαλικά pH η διάλυση των χουμικών ενώσεων κινητοποιεί τον ψευδάργυρο στο έδαφος. Η ανταγωνιστική προσρόφηση στην επιφάνεια σωματιδίων αντιπροσωπεύεται από την αντίδραση (Stegmann, 2001):



Οι αναγωγικές συνθήκες συμβάλλουν τέλος σε αύξηση της διαλυτότητας του ψευδαργύρου, επειδή προκαλούν διάλυση των ένυδρων οξειδίων μαγνησίου, αργιλίου ή σιδήρου, αφού σε αυτήν την περίπτωση ελευθερώνονται μέσα στο διάλυμα και τα μέταλλα που έχουν κατακρημνιστεί μαζί τους (Alloway, 1992).

4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

ΕΔΑΦΩΝ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ

Σε κάθε κράτος οι τεχνολογίες απορρύπανσης κατηγοριοποιούνται διαφορετικά. Η κατηγοριοποίηση αυτή μπορεί να βασίζεται στις χημικές και φυσικές ιδιότητες των ρυπογόνων ουσιών που βρίσκονται στο έδαφος, στο μηχανισμό της τεχνολογίας απορρύπανσης ή ακόμα και στις επιστημονικές αρχές πάνω στις οποίες βασίζεται κάθε μέθοδος. Οι αναπτυσσόμενες τεχνολογίες για αποκατάσταση εδαφών μπορούν γενικά να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες, τη βιολογική αποκατάσταση, η οποία χρησιμοποιείται για απομάκρυνση κυρίως οργανικών ρυπαντών, και τη φυσικοχημική αντιρρύπανση που συνήθως εφαρμόζεται για την απομάκρυνση ανόργανων ρυπαντών. Σε ορισμένες περιπτώσεις διακρίνονται σε απομονωτικές (isolative), διαχωριστικές (separative) και καταστροφικές (destructive), ανάλογα με το αποτέλεσμα που επιτυγχάνει η εφαρμογή τους. Τέλος οι τεχνολογίες απορρύπανσης επιβαρημένων εδαφών διακρίνονται στις επί τόπου (in situ) χωρίς εκσκαφή, στις ex situ on site, όπου κατόπιν εκσκαφής του ρυπασμένου τμήματος, η επεξεργασία γίνεται σε εγκατάσταση στην ίδια περιοχή και στις ex situ off site, όπου το έδαφος μεταφέρεται σε ειδικά διαμορφωμένη τοποθεσία εκτός της περιοχής για επεξεργασία. Αν και πολλές τεχνικές έχουν προταθεί για απομάκρυνση ρυπαντών από επιβαρημένες περιοχές, οι περισσότερες πάσχουν από διάφορα τεχνικά και οικονομικά μειονεκτήματα (Kim *et al.*, 200; Virkutyte *et al.*, 2002; Καλδέρης, 2003).

4.1. Βιολογική αποκατάσταση ή Βιοεξυγίανση

Η βιοεξυγίανση είναι η απορρύπανση των νερών και του εδάφους με βιολογικές διεργασίες. Η υπάρχουσα τεχνολογία για τη βιοαπορρύπανση είναι σχετικά πρόσφατη και με περιορισμένες έτσι εφαρμογές στο πεδίο. Οι σημαντικότερες βιολογικές τεχνολογίες με δυναμική απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων είναι η φυτοεξυγίανση ή φυτοαποκατάσταση (phytoremediation), η βιοεκχύλιση (bioleaching) και η βιορόφηση (biosorption), οι οποίες αναλύονται παρακάτω (Καλογεράκης, 2003).

4.1.1. Φυτοεξυγίανση ή Φυτοαποκατάσταση

Φυτά όπως τα είδη *Thlaspi*, *Urtica*, *Chenopodium*, *Polygonum sachalase* και *Alyssium* έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν μέταλλα όπως ψευδάργυρο, κάδμιο, χαλκό, μόλυβδο και νικέλιο. Αλλά και σε δέντρα έχουν βρεθεί υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου, όπως σε συκιές, στο φλοιό τους, ενώ σε λεύκες και ιτιές στο φύλλωμά τους (Mulligan *et al.*, 2001). Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη φυτοεξυγίανση είναι η φυτοεκχύλιση, η

φυτοεξάτμιση, η φυτοαποικοδόμηση, η ριζοδιήθηση, η ριζοαποικοδόμηση και η ενισχυμένη βιοαποικοδόμηση. Η νέα αυτή μέθοδος είναι ιδιαίτερα συμφέρουσα εκεί όπου οι καθιερωμένες τεχνικές αποκατάστασης αποτυγχάνουν λόγω κόστους και μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο για την αποκατάσταση εδαφών αλλά και για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ή υδάτινων πόρων (Καλογεράκης, 2003).

Σε σχέση με τις φυσικοχημικές τεχνολογίες η φυτοεξυγίανση παρουσιάζει σαφή πλεονεκτήματα (Mulligan *et al.*, 2001):

- Είναι μια τεχνολογία χαμηλού κόστους (18.750-37.500 ευρώ/στρ).
- Βελτιώνει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, διότι ενισχύει τη μικροβιακή δραστηριότητα.
- Πλεονέκτημα της ριζοαποδόμησης είναι ότι συντελεί στη διατήρηση καλής συγκριτικά εδαφικής δομής, γονιμότητας και σταθερότητας του εδάφους, συγκρατώντας το νερό των πόρων και εμποδίζοντας τη διάβρωση του εδάφους.

Έχει όμως και τα εξής μειονεκτήματα (Mulligan *et al.*, 2001):

- Η εφαρμογή της περιορίζεται σε μικρά βάθη εδάφους και χαμηλές συγκεντρώσεις ρυπαντών (2.5-10 mg/kg), λόγω πιθανής τοξικότητας.
- Μειονέκτημα της ριζοαποδόμησης είναι ότι απαιτείται η χρήση επιπλέον λίπανσης και εδαφοβελτιωτικών και επίσης ότι οι ρύποι παραμένουν στο έδαφος και έτσι είναι αναγκαίος ο έλεγχος και η παρακολούθηση με μετρήσεις σε τακτά χρονικά διαστήματα.
- Απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία των φυτών που συλλέγονται. Μερικές τεχνικές διαχείρισης είναι η ξήρανση, η αποτέφρωση, η όξινη εκχύλιση, η αναερόβια χώνευση και η αεριοποίηση.

4.1.2. Βιοεκχύλιση

Η βιοεκχύλιση περιλαμβάνει τη χρήση βακτηρίων του είδους *Thiobacillus*, τα οποία ανάγουν ενώσεις του θείου σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (pH=4) και θερμοκρασίες μεταξύ 15 και 55°C. Υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής της τεχνολογίας *in situ* ή σε ρευστοστερεάς φάσης βιοαντιδραστήρες. Ψευδάργυρος, χρυσός, ουράνιο και χαλκός έχουν επιτυχώς απομακρυνθεί με βιοεκχύλιση. Όμως η τεχνολογία αυτή είναι περισσότερο εφαρμόσιμη σε ανοξικά ιζήματα, γιατί τα βακτήρια διαλυτοποιούν τις ενώσεις των μετάλλων χωρίς σημαντική μείωση του pH, ενώ σε εφαρμογή σε εδάφη απαιτείται ελάττωση του pH (Mulligan *et al.*, 2001).

4.1.3. Βιορόφηση

Τα άλγη, οι μύκητες, οι ζύμες και τα βακτήρια (νεκρά και ζωντανά κύτταρα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα βιομηχανιών και εδάφη, με τη βοήθεια χαρακτηριστικών ομάδων στα κυτταρικά τους τοιχώματα. Τέτοιες ομάδες είναι κυρίως φώσφορος, καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες αλλά και αμινομάδες. Η παρουσία στις επιφάνειες των βακτηρίων τέτοιων πολωμένων ομάδων, ικανών να αλληλεπιδράσουν με κατιόντα, τους προσδίδει την ικανότητα της αμφίδρομης δέσμευσης των βαρέων μετάλλων. Αν αναπτυχθούν μελλοντικά μεγάλης κλίμακας, χαμηλού κόστους τεχνικές παραγωγής βιομάζας, η τεχνολογία αυτή είναι πολλά υποσχόμενη (Καλογεράκης, 2003; Mulligan *et al.*, 2001).

4.2. Φυσικοχημική αποκατάσταση

Στις φυσικοχημικές τεχνολογίες απορρύπανσης εδαφών γίνεται εκμετάλλευση των διαφορών στις φυσικές, χημικές και θερμικές ιδιότητες μεταξύ του ρυπασμένου και του καθαρού εδάφους. Αξιολογούνται διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ των ρύπων και των συστατικών του εδάφους, όπως για παράδειγμα η πτητικότητα, η πυκνότητα και η διαλυτότητα των ρύπων. Η έκπλυση του εδάφους (soil flushing), το πλύσιμο εδάφους (soil washing), η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση (electrokinetic remediation) καθώς και οι μέθοδοι σταθεροποίησης / στερεοποίησης (stabilization / solidification) είναι από τις ευρύτερα διαδεδομένες φυσικοχημικές τεχνολογίες απορρύπανσης εδάφους. Ρυπασμένα με μέταλλα εδάφη μπορούν να αποκατασταθούν και με *in situ* υαλοποίηση (*in situ* vitrification) (Γιδαράκος, 2003; Καλδέρης, 2003).

4.2.1. Εδαφική έκπλυση

Η τεχνολογία εδαφικής έκπλυσης περιλαμβάνει την έκχυση διαλυμάτων με σκοπό την εκχύλιση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών από τη στερεά στην υγρή φάση, χωρίς εκσκαφή του εδάφους, και περιγράφεται αναλυτικά σε επόμενη ενότητα. Τα βασικά πλεονεκτήματα της τεχνολογίας εδαφικής έκπλυσης (Γιδαράκος, 2003) είναι :

- Η δυνατότητα *in situ* εφαρμογής της, χωρίς να υπάρχει επιπλέον επιβάρυνση για εκσκαφή, κόστος μεταφοράς και επεξεργασίας μεγάλων όγκων εδάφους.
- Η ελαχιστοποίηση της επέμβασης στο εκάστοτε οικοσύστημα και της έκθεσης των εργατών σε τοξικούς ρυπαντές.

- Η δυνατότητα ανάκτησης μετάλλων αλλά και του διαλύματος έκπλυσης και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του με ταυτόχρονη εξοικονόμηση κεφαλαίου.

Όμως παρουσιάζει και μειονεκτήματα (Γιδαράκος, 2003) όπως:

- Μπορεί να έχει δυσμενείς συνέπειες στη βιολογική δραστηριότητα, στη δομή και τη γονιμότητα του εδάφους.
- Είναι καταλληλότερη για εφαρμογή σε μικρές σχετικά εκτάσεις, όπου απαιτείται γρήγορη και πλήρης απορρύπανση.
- Έχει υψηλό κόστος σε σχέση π.χ. με τη φυτοεξυγίανση.

Σύμφωνα με εργαστηριακής κλίμακας πειράματα, είναι εφικτή η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με εδαφική έκπλυση, αλλά δε μπορεί να μειωθεί η τοξικότητά τους (Virkutyte *et al.*, 2002). Το κόστος επεξεργασίας με καθεαυτή την τεχνολογία εδαφικής έκπλυσης σύμφωνα με τους Bassi και Prasher (2000) ανέρχεται σε 80 με 160 US\$/ton εδάφους, ενώ σύμφωνα με δύο πηγές της EPA (1997, 2000) αυτό κυμαίνεται μεταξύ 60 και 163 US\$/ton ή μεταξύ 70 και 170 US\$/ton εδάφους.

4.2.2. Πλύση εδάφους

Η τεχνολογία πλύσης εδαφών διαχωρίζει τα ρυπασμένα συστατικά ανάλογα με την πυκνότητά τους και την κοκκομετρία τους. Στηρίζεται στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της ρύπανσης είναι συγκεντρωμένο στο λεπτόκοκκο κλάσμα των εδαφών, διαμέτρου μικρότερης των 63 μm , οπότε με την απομάκρυνση του μικρού συγκριτικά όγκου των λεπτόκοκκων, επέρχεται σημαντική μείωση της μάζας των ρυπαντών.

Σταδιακά το έδαφος ταξινομείται ανάλογα με το μέγεθος κόκκων σε κόσκινα και υδροκυκλώνες, όπου διαχωρίζονται τα χαλίκια και η άμμος που έχουν υποστεί καθαρισμό. Το υπόλειμμα λεπτόκοκκων σωματιδίων (<63 μm) υποβάλλεται σε μια διεργασία διαχωρισμού στερεάς / υγρής φάσης καταλήγοντας σε ένα συνεκτικό ρυπασμένο προϊόν. Ταυτόχρονα γίνεται ανακυκλοφορία του νερού της μονάδας και μπορούν να προστεθούν και μονάδες για το διαχωρισμό με βάση την πυκνότητα, για την αφαίρεση της ιδιαίτερα ρυπασμένης οργανικής ύλης, αλλά και εναλλακτικές διεργασίες για τον καθαρισμό των λεπτόκοκκων διαμέτρου μικρότερης των 100 μm , όπως επίπλευσης, εκχύλισης στερεών, μαγνητικής διαλογής ή μικροβιολογικές διεργασίες (Γιδαράκος, 2003).

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας πλύσης εδαφών είναι τα εξής:

- Έχει υψηλή απόδοση καθαρισμού (85-95%). Η τεχνολογία πλύσης εδάφους έχει επιδειξεί δυναμική αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Virikutyte *et al.*, 2002) και το εκτιμώμενο κόστος για καθεαυτή την εφαρμογή της κυμαίνεται από 170 έως 280 US\$, ενώ το συνολικό μπορεί να φθάσει τα 600 ευρώ/m³ (Bassi και Prasher, 2000).
- Είναι μια ήπια τεχνολογία που χρησιμοποιεί τις φυσικές αρχές του υγρού αυτοκαθαρισμού του εδάφους, με σχετικά χαμηλή ενεργειακή απαίτηση (ειδική κατανάλωση ενέργειας 7-35 kWh/t).
- Η διαδικασία απαιτεί κατανάλωση μικρών ποσοτήτων νερού (0.1-0.3 m³/h).
- Καθαρίζει το έδαφος διατηρώντας τη συνοχή της αργίλου.
- Οι λειτουργικές δαπάνες είναι χαμηλές για τα χονδρόκοκκα κλάσματα του εδάφους.
- Χρησιμοποιεί υψηλού επιπέδου τεχνολογία βασισμένη στη σύγχρονη επεξεργασία ορυκτών.

Όμως η τεχνολογία αυτή παρουσιάζει και συγκεκριμένα μειονεκτήματα (Γιδαράκος, 2003) :

- Αφήνει εξαιρετικά ρυπασμένο υπόλειμμα (κλάσμα λεπτόκοκκων σωματιδίων).
- Οι λειτουργικές δαπάνες είναι υψηλές για τον καθαρισμό των λεπτόκοκκων κλασμάτων του εδάφους αλλά και των υγρών αποβλήτων της διεργασίας.
- Παράγεται ένα χαμηλής αξίας οικοδομικό υλικό (χαλίκι και άμμος).
- Η διεργασία της υγρής απελευθέρωσης, δημιουργεί απαέρια που απαιτούν τη χρήση φίλτρων και ενεργού άνθρακα για επεξεργασία.

Μια νέα γενιά εγκαταστάσεων πλύσης εδάφους έχει αναπτυχθεί εξαιτίας της ανάγκης μείωσης των λειτουργικών δαπανών, η οποία προχωρεί σε μείωση των βασικών μονάδων καθαρισμού, δηλαδή αυτών που απαιτούνται για τις διεργασίες με τις δυνάμεις βαρύτητας, την ταξινόμηση, το διαχωρισμό με βάση την πυκνότητα και την τριβή, αλλά και σε εφαρμογή των δαπανηρών διεργασιών για τον καθαρισμό των λεπτόκοκκων σωματιδίων, όπως εκχύλιση στερεών και επίπλευση, μόνο σε ειδικές περιπτώσεις. Η νέα αυτή γενιά κάνει επιπρόσθετα χρήση τριβής υψηλής έντασης, που χρησιμοποιεί συγκεντρώσεις στερεών μεγαλύτερες από 40% κ.ο. και μεγαλύτερη εισροή μηχανικής ενέργειας, για την παραγωγή ενός υψηλότερου ποσοστού (έως 10-15%) κονιορτοποιημένων λεπτόκοκκων σωματιδίων διαμέτρου μικρότερης των 10 μm. Τέλος η σταθεροποίηση μιας υψηλής συμπίκνωσης στερεών από την ελεγχόμενη ανακυκλοφορία χονδρόκοκκου υλικού εξασφαλίζει τον καθαρισμό αυτών των κλασμάτων (Γιδαράκος, 2003).

4.2.3. Σταθεροποίηση / Στερεοποίηση (S/S)

Η σταθεροποίηση είναι μια χημική διεργασία που περιλαμβάνει την προσθήκη μιας συνδετικής ουσίας στα ρυπασμένα εδάφη για την αποτελεσματική ενεργοποίηση των ρυπαντών, ενώ η σταθεροποίηση είναι φυσική διεργασία και περιλαμβάνει την προσθήκη ενός στερεοποιητικού υλικού. Τα εδάφη μπορούν να αναμιχθούν με τις συνδετικές ουσίες είτε *in situ* είτε *ex situ*. Το σταθερό κόστος της τεχνολογίας κυμαίνεται μεταξύ 10000 και 20000 ευρώ, ενώ το λειτουργικό της κόστος εκτιμάται 117-379 ευρώ/m³.

Από μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι τα βαρέα μέταλλα είναι συμβατά με όλες τις τεχνικές S/S, δηλαδή μακροεγκλωβισμό, μικροεγκλωβισμό, εγκλωβισμό με θερμοπλαστικά, την τεχνική με ασβέστη αλλά και τσιμέντο Portland. Σε μια δοκιμή *in situ* S/S διεργασίας της EPA για την επεξεργασία εδαφών ρυπασμένων με μέταλλα, ανάμεσα στα οποία και ψευδάργυρο, και με PCBs, εκχύθηκε ένα κατάλληλο αντιδραστήριο με άλας του νατρίου μέσα στο έδαφος. Τα αρχικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η τεχνολογία δε μπορεί να εφαρμοστεί, διότι υπήρχε εμφανής κινητοποίηση των μετάλλων και των μη πτητικών οργανικών ρυπαντών. Μετά από ένα χρόνο όμως η διαπερατότητα του εδάφους είχε μειωθεί σημαντικά (Γιδαράκος, 2003).

Η *in situ* εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας για τον ψευδάργυρο έχει τα εξής πλεονεκτήματα (Γιδαράκος, 2003):

- Είναι απομονωτική τεχνολογία, δηλαδή μειώνει την κινητικότητά του μέσω ακινητοποίησής του μέσα στο ίδιο το μέσο που ρυπαίνει, δηλαδή το έδαφος, αντί της αφαίρεσής του μέσω φυσικής ή χημικής επεξεργασίας.
- Δεν έχει δαπάνες εργασίας και ενέργειας για εκσκαφή, μεταφορά, αντικατάσταση ή διάθεση του ρυπασμένου εδάφους.
- Υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής σε οριοθετημένες (περιορισμένες) περιοχές, όπως ανάμεσα σε κτίρια.

Παράγοντες που ενδέχεται να περιορίσουν τη δυνατότητα εφαρμογής και την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας στερεοποίησης / σταθεροποίησης είναι οι εξής (Γιδαράκος, 2003):

- Δεν είναι σίγουρο αν μπορεί να επιτευχθεί πλήρης και ομοιόμορφη μίξη του συνδετικού υλικού με τη μήτρα του εδάφους.
- Ως μέθοδος που χρησιμοποιεί γεωτρήματα, δεν μπορεί να εφαρμοστεί παρουσία στρώματος βράχων ή λίθων και εμποδίζεται από την παρουσία αργίλων, ελαιούχας άμμου και συνεκτικών εδαφών.

- Περιορίζεται η εφαρμοσιμότητα μερικών τύπων της τεχνολογίας σε μικρά σχετικά βάθη.
- Η μελλοντική χρήση της περιοχής μπορεί να αλλοιώσει τα υλικά και να έχει επιπτώσεις στη διατήρηση της ακινητοποίησης των ρύπων.
- Μερικές διαδικασίες οδηγούν σε σημαντική αύξηση, έως και διπλασιασμό, του όγκου του εδάφους.
- Το σταθεροποιημένο υλικό μπορεί να εμποδίσει τη μελλοντική χρήση των περιοχών.
- Για την επεξεργασία της ρύπανσης κάτω από τη στάθμη του νερού μπορεί να είναι απαραίτητη η απομάκρυνση του νερού.

Η χαμηλή απόδοση, λόγω των προβλημάτων που ενδέχεται να παρουσιαστούν, μπορεί να επιβάλλει την ex-situ επεξεργασία.

4.2.4. In situ υαλοποίηση

Η in situ υαλοποίηση, δηλαδή η παραγωγή γυαλιού από διαφόρων τύπων απόβλητα, που θεωρείται και αυτή διεργασία σταθεροποίησης / στερεοποίησης, καταστρέφει τα οργανικά στοιχεία των αποβλήτων και ακινητοποιεί τα μέταλλα και τα ραδιενεργά υλικά σε ένα χημικώς ανθεκτικό στερεό, που αντιστέκεται σε οποιονδήποτε διαχωρισμό. Χρησιμοποιεί ηλεκτρικό ρεύμα για να τήξει το έδαφος σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (1600-2000 °C) και με αυτόν τον τρόπο ακινητοποιεί κυρίως ανόργανα στοιχεία και καταστρέφει τους οργανικούς ρύπους με πυρόλυση. Τα στάδια της διαδικασίας περιλαμβάνουν την εισαγωγή των ηλεκτροδίων και την τοποθέτηση του γραφίτη και του γυαλιού για να αρχίσει η υαλοποίηση, την καθίζηση του εδάφους κατά τη διάρκεια της υαλοποίησης και τέλος την τοποθέτηση γεμίσματος πάνω από τον υαλοποιημένο μονόλιθο. Πλεονεκτήματα της τεχνολογίας είναι ότι:

- Οι ανόργανοι ρύποι, δηλαδή βαρέα μέταλλα και ραδιονουκλεοτίδια, ενσωματώνονται μέσα στην κρυσταλλική μάζα του υαλοποιημένου υλικού και διατηρούνται έτσι μέσα στο τηγμένο έδαφος, αφού το προϊόν υαλοποίησης είναι χημικά σταθερό, ανθεκτικό στην εκχύλιση.
- Με την προσθήκη υλικών χαμηλού κόστους, όπως άμμου, αργίλου, η διεργασία μπορεί να προσαρμοστεί για την παραγωγή προϊόντων με υψηλή χημική ανθεκτικότητα.
- Μπορεί να μετατρέπει το ρυπασμένο έδαφος σε χρήσιμο, ανακυκλώσιμο προϊόν, όπως υψηλής αξίας οδικά διαχωριστικά.

- Εξαιτίας της τήξης των μετάλλων (πύκνωση), της καύσης και της αεριοποίησης των οργανικών και της εξάτμισης του νερού, το προϊόν της υαλοποίησης καταλαμβάνει μικρότερο χώρο σε σύγκριση με το αρχικό υλικό.

Βασικός περιορισμός είναι ότι πρόκειται για δαπανηρή τεχνολογία. Το σταθερό κόστος της κυμαίνεται από 40000 ως 80000 ευρώ, ενώ οι λειτουργικές δαπάνες από 590 ως 1177 ευρώ/m³.

4.2.5. Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση

Η μέθοδος στοχεύει στην απομάκρυνση τοξικών ρυπαντών από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη κάτω από την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος χαμηλής έντασης. Η βασική αρχή είναι ότι το ρεύμα επιδρά με φυσικοχημικές και υδρολογικές αλλαγές στη μάζα του εδάφους, οδηγώντας στη μεταφορά των ρύπων με συνδυασμένους μηχανισμούς, οι κυριότεροι των οποίων είναι η ηλεκτρομετανάστευση και η ηλεκτροόσμωση. Η τεχνολογία περιγράφεται αναλυτικά σε επόμενη ενότητα και το σταθερό κόστος της κυμαίνεται από 10.000 έως 20.000 ευρώ, ενώ το λειτουργικό της κόστος από 200 έως 1570 ευρώ/m³.

Μερικά από τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι το χαμηλό λειτουργικό κόστος, η δυνατότητα εφαρμογής της σε μεγάλο εύρος ρύπων και η ικανότητα επεξεργασίας *in situ* χωρίς εκσκαφή. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα θεωρείται και η δυνατότητα εφαρμογής της όχι μόνο σε εδάφη αλλά και σε ιζήματα, π.χ. σε λάσπη λιμανιών, με πολύ καλά αποτελέσματα σε μικρό χρόνο επεξεργασίας (τρία έτη). Επίσης η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε κορεσμένα όσο και σε μη κορεσμένα εδάφη και είναι τέλος μοναδική στο είδος της μέθοδος, αφού είναι αποτελεσματική ακόμη και για την απομάκρυνση ρυπαντών από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη.

Ανεξάρτητα από τα υποσχόμενα αποτελέσματα, η μέθοδος έχει και κάποια μειονεκτήματα. Πρώτα απ' όλα η διαδικασία της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι εξαρτώμενη από τις όξινες συνθήκες κατά τη διάρκεια εφαρμογής της. Η επίτευξη όξινων συνθηκών είναι ωστόσο δύσκολη υπόθεση, όταν η ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους είναι υψηλή. Επιπλέον, η όξυνση του εδάφους δεν είναι μια περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδος. Επειδή οι χαμηλές τιμές pH στοχεύουν στην εκχύλιση των βαρέων μετάλλων στη φάση του εδαφικού διαλύματος, υπάρχει τέλος ο κίνδυνος διείσδυσής τους σε βαθύτερα στρώματα, αντί της συλλογής τους στα διαλύματα των εφαρμοζόμενων ηλεκτροδίων και ρύπανσης έτσι του υδροφόρου ορίζοντα (Virkutyte *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2001).

Δεύτερον η αποκατάσταση του εδάφους είναι αρκετά χρονοβόρα διαδικασία. Η συνολική διαδικασία μπορεί να διαρκέσει από μερικές μέρες ως και λίγα χρόνια, ανάλογα με το ρύπο,

τις ιδιότητες του εδάφους, την ηλικία της ρύπανσης, την απόδοση που πρέπει να επιτευχθεί και άλλους παράγοντες.

Υπάρχουν και άλλοι περιορισμοί της τεχνικής, π.χ. η μειωμένη διαλυτότητα των ρυπαντών, λόγω προσρόφησή τους στο έδαφος, η μειωμένη υδατοδιαλυτότητα κάποιων ρυπαντών, η χαμηλή συγκέντρωση των ιόντων που ενδιαφέρουν και η υψηλή ενδεχόμενα συγκέντρωση των ιόντων που δεν ενδιαφέρουν, η απαίτηση για ένα αγωγίμο ρευστό στους πόρους ώστε να κινητοποιηθούν οι ρυπογόνες ουσίες, αλλά και οι ετερογένειες και οι ανωμαλίες που εμφανίζονται στο πεδίο, όπως οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ή οξειδίων του σιδήρου, οι μεγάλοι βράχοι και τα χαλίκια. Τέλος η τεχνική δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε εδάφη με υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα, γιατί όπως αναφέρθηκε παραπάνω υπάρχει αυξημένος κίνδυνος ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα (Virkutyte *et al.*, 2002; Γιδαράκος, 2003).

4.3. Φυσική μείωση ρύπων

Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος η φυσική μείωση ρύπων (Natural Attenuation) ορίζεται ως διάφορες φυσικές, χημικές ή βιολογικές διεργασίες οι οποίες, κάτω από ευμενείς συνθήκες, δρουν χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση μειώνοντας τη μάζα, τοξικότητα, κινητικότητα, όγκο ή συγκέντρωση των ρύπων σε εδάφη ή υπόγεια νερά. Οι (in situ) διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν: βιοαποικοδόμηση, διασπορά, αραίωση, προσρόφηση, εξάτμιση, χημική ή βιολογική σταθεροποίηση και μετατροπή ή καταστροφή των ρύπων.

Τελευταία η τεχνική αυτή έχει προταθεί και για βαρέα μέταλλα, παρόλο που δεν υπάρχει σημαντική εμπειρία στο πεδίο για αυτούς τους ρύπους. Κύρια πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι η μικρή παρέμβαση στο περιβάλλον και το κόστος, ενώ μειονεκτήματα αποτελούν ότι εάν οι ρυθμοί απορρύπανσης είναι χαμηλοί, η ζώνη ρύπανσης μπορεί να απλωθεί σημαντικά και ότι απαιτείται έλεγχος στις χρήσεις γης και υπογείων νερών, περισσότερος χρόνος για την αποκατάσταση και τέλος συνεχής παρακολούθηση για μεγάλο διάστημα (το κόστος της μπορεί να γίνει έτσι απαγορευτικό) (Καλογεράκης, 2003).

4.4. Συνδυασμός τεχνολογιών

Συνδυασμός τεχνολογιών όπως είναι ο συνδυασμός ηλεκτροκινητικής και έκπλυσης, η ενισχυμένη διακίνηση ιόντων με ηλεκτρόδια εδάφους με ταυτόχρονη φυτοαποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, κ.α. θεωρείται ότι μπορούν να δώσουν βελτιωμένα αποτελέσματα σε σχέση με την καθεμία τεχνολογία χωριστά. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η απόδοση της ηλεκτροκινητικής εάν προηγείται εφαρμογή της εδαφικής έκπλυσης, δηλαδή η λεγόμενη ηλεκτροαπόπλυση.

5. ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΠΛΥΣΗ

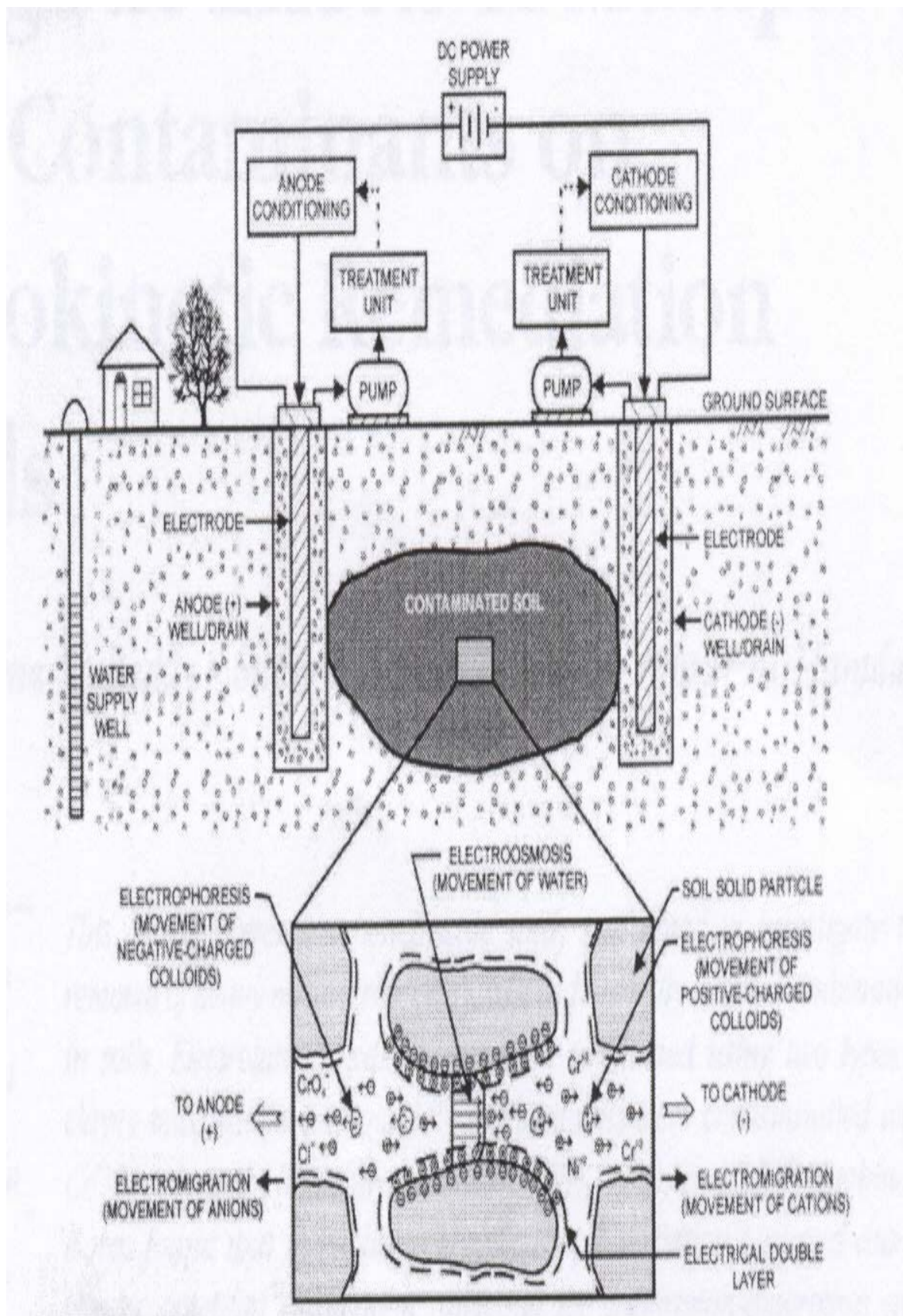
5.1. Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εδαφών

5.1.1. Εισαγωγή στις ηλεκτροκινητικές μεθόδους αποκατάστασης

Η ηλεκτροκινητική διαδικασία απορρύπανσης του εδάφους ονομάζεται εναλλακτικά ηλεκτροκινητική αποκατάσταση (electrokinetic remediation), ηλεκτροεπανόρθωση (electro-reclamation) ή ηλεκτροχημική αντιρρύπανση (electrochemical decontamination). Πρόκειται για μια αναδυόμενη τεχνολογία, η οποία έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων, λόγω των υποσχόμενων εργαστηριακών και πιλοτικής κλίμακας πειραμάτων. Η μέθοδος στοχεύει στην απομάκρυνση τοξικών ρυπαντών από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη κάτω από την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος χαμηλής έντασης. Η ηλεκτροκινητική τεχνολογία αποκατάστασης έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο και έχει δοκιμαστεί σε εμπορικές εφαρμογές στις ΗΠΑ και την Ολλανδία.

Στους ρυπαντές που είναι κατάλληλοι για ηλεκτροκινητική αποκατάσταση και ανάκτηση συγκαταλέγονται: βαρέα μέταλλα (ψευδάργυρος, μόλυβδος, χρώμιο, κάδμιο, χαλκός, υδράργυρος, κ.α.), τοξικά ανιόντα όπως νιτρικά και θειικά, ραδιενεργά είδη (καίσιο, στρόντιο, κοβάλτιο, ουράνιο, κ.α.), πυκνά, μη υδατικής φάσης ρευστά (DNAPLs), κυανίδια, πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (πετρέλαιο, βενζίνη, κηροζίνη, γρασαρισμένα λάδια), εκρηκτικά, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες, όπως επίσης πολυχλωριωμένα δυφαινύλια, φαινόλες, χλωροφαινόλες, τολουόλιο, τριχλωροαιθάνιο, οξικό οξύ και τέλος, ανάμεικτοι οργανικοί και ιοντικοί ρυπαντές. (Virkutyte *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2001).

Η βασική αρχή είναι ότι το συνεχές ρεύμα χαμηλής έντασης, της τάξης των mA/cm², επιδρά με φυσικοχημικές και υδρολογικές αλλαγές στη μάζα του εδάφους, οδηγώντας στη μεταφορά των ρύπων με συνδυασμένους μηχανισμούς. Η ηλεκτρομετανάστευση και η ηλεκτροόσμωση είναι οι κύριοι μηχανισμοί της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας που απομακρύνουν τις ρυπογόνες ουσίες από το έδαφος. Με την ηλεκτρόλυση του νερού παράγονται υδρογονοκατιόντα στην περιοχή της ανόδου και το όξινο αυτό μέτωπο μεταναστεύει διαμέσου του εδάφους, αναγκάζοντας τις ρυπασμένες ουσίες να εκροφηθούν από το έδαφος, θέτοντας έτσι την έναρξη της ηλεκτρομετανάστευσης, δηλαδή της μεταφοράς των ιόντων και των πολικών μορίων. Το ηλεκτρικό δυναμικό επίσης συντελεί σε ηλεκτροόσμωση, δηλαδή ροή ενός ιονικού ρευστού κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου (Γιδαράκος, 2003). Μια *in situ* εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, όπου φαίνονται όλες οι συντελούμενες διεργασίες, περιγράφεται στο Σχήμα 5.1 (Reddy *et al.*, 2001).



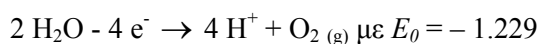
Σχήμα 5.1 Μεταφορά των φορτισμένων ειδών στο έδαφος μέσω ηλεκτρομετανάστευσης, ηλεκτροόσμωσης και ηλεκτροφόρησης, συνοδευόμενη από ηλεκτρολυτική παραγωγή και μεταφορά OH^- και H^+ .

5.1.2. Θεωρητικό υπόβαθρο - Διεργασίες μεταφοράς μάζας ρυπαντών

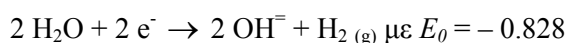
Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία του εδάφους βασίζεται σε μηχανισμούς που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, συμπεριλαμβανομένης της συναγωγής (advection), η οποία δημιουργείται από την ηλεκτροσμωτική ροή και την εξωτερικά εφαρμοζόμενη υδραυλική πίεση, της διάχυσης (diffusion) του όξινου μετώπου προς την κάθοδο, της ηλεκτροφόρησης και της ηλεκτρομετανάστευσης (electromigration) των κατιόντων και ανιόντων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Οι περιβαλλοντικές μεταβλητές που επηρεάζουν τη συμβολή κάθε ροής στην ολική ροή μάζας και τελικά την ποσότητα και την κατεύθυνση της κίνησης των ρύπων περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση και την κινητικότητα των ρυπαντών, τον τύπο και την δομή (ορυκτολογία) του εδάφους, τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ρυπαντών, το πορώδες και την πολυπλοκότητα ή κάμψη (tortuosity) του πορώδους μέσου, τη σύνθεση και την αγωγιμότητα του ρευστού των εδαφικών πόρων, όπως επίσης τις αλληλεπιδράσεις των διαφόρων χημικών ειδών του εκάστοτε ρύπου, είτε μέσα στην ίδια φάση, είτε μεταξύ της υγρής και της στερεάς φάσης του εδάφους (Acar και Alshawabkeh, 1993; Virkutyte, 2002).

Οι κύριες αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία οφείλονται στην ηλεκτρόλυση του νερού και είναι οι παρακάτω:

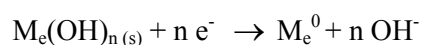
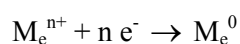
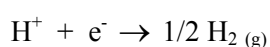
- **Ημιαντίδραση οξείδωσης στην άνοδο:**



- **Ημιαντίδραση αναγωγής στην κάθοδο:**



όπου E_0 είναι ο βαθμός μείωσης του ηλεκτροχημικού δυναμικού, το οποίο είναι μια μονάδα μέτρησης της τάσης των αντιδρώντων να παράγουν προϊόντα σε κανονικές συνθήκες. Οι δευτερογενείς αντιδράσεις που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια εξαρτώνται από τη διαθεσιμότητα των χημικών ειδών και από το ηλεκτροχημικό δυναμικό αυτών των αντιδράσεων, π.χ.:



όπου M_e αναφέρεται σε μέταλλα. Παρ' όλο που μερικές δευτερογενείς αντιδράσεις ευνοούνται στην κάθοδο εξαιτίας του χαμηλού ηλεκτροχημικού δυναμικού τους, η ημιαντίδραση αναγωγής του νερού είναι κυρίαρχη στην κάθοδο από τα πρώτα κιόλας στάδια της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας (Acar και Alshawabkeh, 1993).

Όταν μία τάση ηλεκτρικού πεδίου συνεχούς ρεύματος εφαρμόζεται σε ρυπασμένο έδαφος μέσω ηλεκτροδίων που τοποθετούνται στο χώμα, παράγονται σύμφωνα με τα παραπάνω, υδρογονοκατιόντα στην άνοδο και υδροξυλιόντα στην κάθοδο, τα οποία δημιουργούν ένα πρωτονιακό και ένα υδροξυλικό μέτωπο στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Αυτή είναι η αρχή της ηλεκτρομετανάστευσης των φορτισμένων ιόντων. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα προσελκύονται από την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο και τα αρνητικά ιόντα κινούνται προς την θετικά φορτισμένη άνοδο. Ταυτόχρονα τα μη ιονισμένα είδη μεταφέρονται κατά μήκος μεταξύ των ηλεκτροδίων με την ηλεκτροοσμωτική ροή, ενώ όλα τα είδη μεταφέρονται επιπλέον και με διάχυση. Όταν τα δύο μέτωπα συναντώνται, το έδαφος μεταξύ των ηλεκτροδίων χωρίζεται σε δύο ζώνες, σε μία χαμηλή και μία υψηλή ζώνη pH, με απότομη αναπήδηση του pH μεταξύ τους (Acar και Alshawabkeh, 1993; Li *et al.*, 1996).

Ένας παράγοντας που επηρεάζει την τοποθεσία αναπήδησης του pH είναι η ευκινησία των υδρογονοκατιόντων και των υδροξυλιόντων. Το υδρογονοκατιόν έχει δυο φορές υψηλότερη ευκινησία από το υδροξύλιο. Επιπλέον η ηλεκτροοσμωτική ροή ευνοεί τη μεταφορά προς την κάθοδο και γι' αυτό ευνοείται η μετακίνηση του όξινου μετώπου. Οι συγκεντρώσεις και οι ευκινησίες και των υπολοίπων ιόντων που παρουσιάζονται στο εδαφικό διάλυμα επιδρούν επίσης στην τοποθεσία αναπήδησης του pH, επηρεάζοντας την διανομή του ηλεκτρικού πεδίου και σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα υδρογονοκατιόντα και τα υδροξυλιόντα. Τέλος, η ρυθμιστική και η κατιονεναλλακτική ικανότητα του εδάφους, αλλά και οι αλληλεπιδράσεις της υγρής και της στερεάς φάσης του εδάφους, επιδρούν και αυτές στην ταχύτητα προώθησης των δύο μετώπων και στην τοποθεσία αναπήδησης του pH (Li *et al.*, 1996).

Τα ιόντα υδρογόνου που παράγονται μειώνουν το pH κοντά στην άνοδο ενώ η ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξυλιόντων προκαλεί μια αύξηση του pH κοντά στην κάθοδο. Με σκοπό να αυξηθεί η διαλυτότητα των μεταλλικών υδροξειδίων ή διάφορα είδη να εκροφηθούν από τα σωματίδια του εδάφους, είναι απαραίτητη η προσθήκη οξέος (Li *et al.*, 1996) μέσα στο έδαφος. Ωστόσο, η προσθήκη οξέος έχει μερικά σημαντικά μειονεκτήματα, τα οποία επηρεάζουν και την αποδοτικότητα της διαδικασίας επεξεργασίας. Η προσθήκη οξέος οδηγεί σε έντονη όξυνση του ρυπασμένου εδάφους και δεν υπάρχει καλά υπολογισμένη μέθοδος για προσδιορισμό του χρόνου που απαιτείται ώστε το σύστημα να επανέλθει πάλι σε ισορροπία. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι βασικές σχέσεις κάθε ροής καθώς και οι παράμετροι που επηρεάζουν την μεταφορά των ρυπαντών (Acar και Alshawabkeh, 1993).

Παρακάτω αναλύονται οι θεωρητικές εξισώσεις των φαινομένων μεταφοράς των ρυπαντών ενώ στο Σχήμα 5.2 (Virkutyte *et al.*, 2002) φαίνονται οι κύριοι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας.

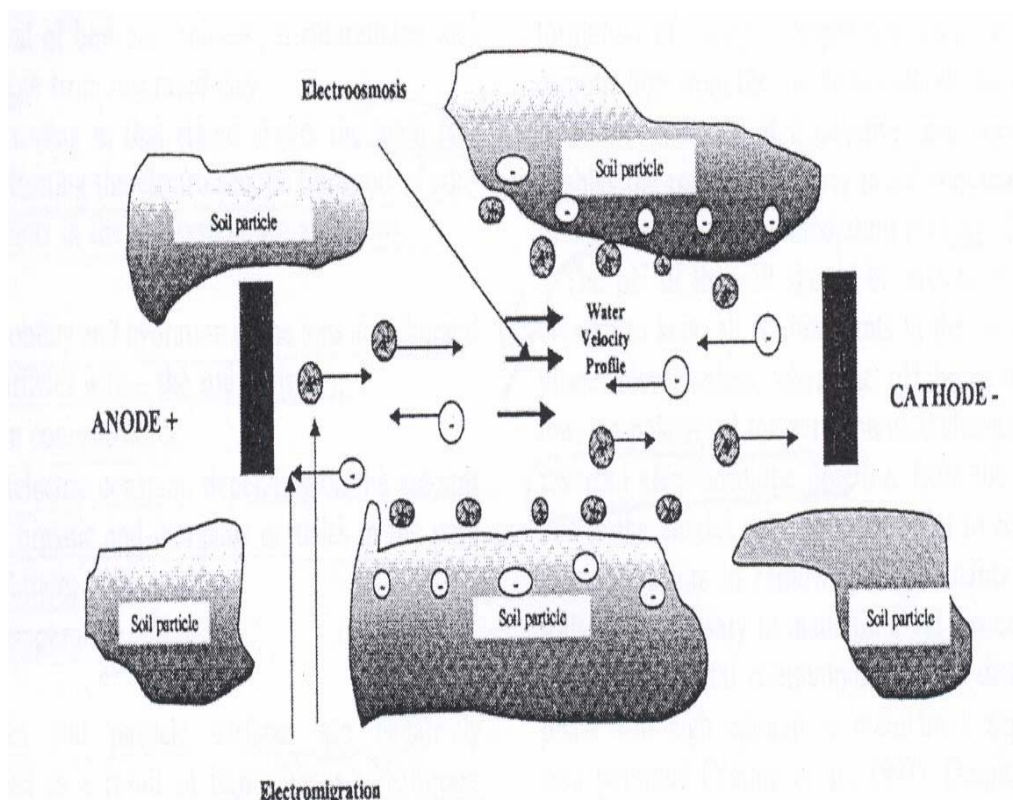
- **Διάχυση**

Σε εδάφη με πολύ χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα, π.χ. αργίλικους φραγμούς, η διάχυση είναι ο επικρατών μηχανισμός μεταφοράς ρύπων. Έτσι έχει ως αποτέλεσμα την εξάπλωση των ρύπων ακόμα και όταν δεν υπάρχει ροή υπογείου ύδατος. Η ροή μάζας λόγω διάχυσης (J_d) για ένα χημικό είδος j εκφράζεται με τον πρώτο νόμο του Fick:

$$J_d = D_d^* \cdot \nabla \cdot (-C) \quad (5-2)$$

Ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης (D_d^*) στο πορώδες μέσο συνδέεται με τον συντελεστή διάχυσης (D_d) για άπειρη αραιώση, μέσω ενός συντελεστή που περιλαμβάνει το πορώδες του εδάφους (ϵ), κυμαινόμενο μεταξύ 0.1-0.7 για λεπτόκοκκα εδάφη, και έναν παράγοντα κάμψης (τ) που αφορά την πολυπλοκότητα ή κάμψη (tortuosity) της πορείας ροής. Οι παράγοντες κάμψης κυμαίνονται κυρίως μεταξύ 0.20-0.50.

$$D_d^* = D_d \cdot \tau \cdot \epsilon \quad (5-3)$$



Σχήμα 5.2 Οι διεργασίες της ηλεκτρομετανάστευσης και της ηλεκτροόσμωσης.

- **Ηλεκτρομετανάστευση**

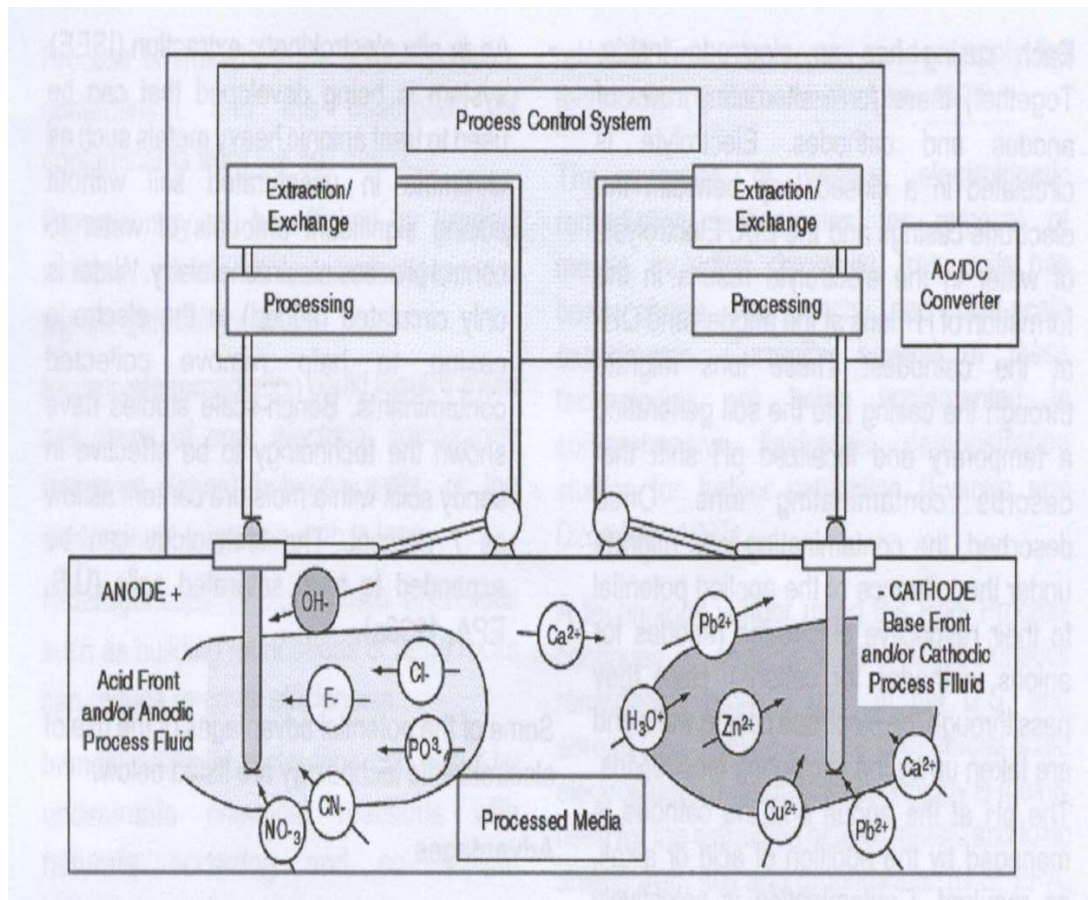
Ηλεκτρομετανάστευση είναι η μεταφορά ιόντων και συμπλόκων ιόντων στο ηλεκτρόδιο του αντίθετου φορτίου και η ροή μάζας λόγω μετανάστευσης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$J_m = u_m^* \cdot C \cdot \nabla \cdot (-E) \quad (5-4)$$

Η αποτελεσματική ευκινησία των ιόντων μπορεί θεωρητικά να υπολογιστεί από τη σχέση Nernst-Townsend-Einstein. Συνεπώς η αποτελεσματική ευκινησία για ένα συγκεκριμένο ιόν είναι συνάρτηση του μοριακού συντελεστή διάχυσης, του πορώδους του εδάφους, του παράγοντα κάμψης και του φορτίου (Acar και Alshawabkeh, 1993):

$$u_m^* = u_m \cdot \tau \cdot \varepsilon = \frac{D_d^* \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \quad (5-5)$$

Το πρωτονιακό (όξινο) και το υδροξυλικό (βασικό) μέτωπο, που δημιουργούνται λόγω ηλεκτρομετανάστευσης κατά την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εδαφών, απεικονίζονται στο Σχήμα 5.3 (EPA, 2000).



Σχήμα 5.3 Το πρωτονιακό και το υδροξυλικό μέτωπο που δημιουργούνται λόγω ηλεκτρομετανάστευσης κατά την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εδαφών.

Μια σύγκριση του συντελεστή διάχυσης (D_d) και της ευκινησίας (u_m) για μερικά ιόντα παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.2. Επίσης παρουσιάζεται η αποτελεσματική ευκινησία (u_m^*) για τα συγκεκριμένα ιόντα σε έδαφος με τυπικό πορώδες 0.6 και παράγοντα κάμψης 0.35. Αν και η ευκινησία ενός φορτισμένου ιόντος είναι τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από τον συντελεστή διάχυσής του, η αναλογία της αποτελεσματικής ευκινησίας του φορτισμένου ιόντος, υπό μια μονάδα διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού (gradient), προς τον αποτελεσματικό συντελεστή διάχυσης για το συγκεκριμένο ιόν, είναι περίπου 40 φορές το φορτίου του ιόντος. Επομένως, η μετανάστευση καθίσταται η κύρια συνιστώσα της ολικής ροής. Τα ιόντα H^+ και OH^- έχουν υψηλές τιμές D και u λόγω της ραγδαίας τους σύνδεσης και αποσύνδεσης από τα μόρια του νερού. Οπότε η μετανάστευση των H^+ και OH^- ελέγχει τη χημεία του εδάφους κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης (Acar και Alshawabkeh, 1993).

Πίνακας 5.2 Συντελεστής διάχυσης, ιοντική ευκινησία και αποτελεσματική ιοντική ευκινησία στο έδαφος για συγκεκριμένα ιόντα.

Κατιόντα	$D \times 10^{-6}$ cm²/s	$u \times 10^{-6}$ Cm²/Vs	$U^* \times 10^{-6}$ cm²/Vs	Ανιόντα	$D \times 10^{-6}$ cm²/s	$u \times 10^{-6}$ cm²/Vs	$u^* \times 10^{-6}$ cm²/Vs
H^+	93	3625	760	OH^-	53	2058	432
Na^+	13	519	109	NO_3^-	19	740	155
Ca^{2+}	8	617	130	CO_3^{2-}	10	746	156
Cd^{2+}	9	736	155	SO_4^{2-}	11	413	87
Pb^{2+}	7	560	118	PO_4^{3-}	6	715	150
Cr^{3+}	6	694	146				

Η ηλεκτρομετανάστευση λαμβάνει χώρα όταν παρουσιάζονται στο έδαφος ισχυρά διαλυτά ιονισμένα ανόργανα είδη, συμπεριλαμβανομένων των μεταλλικών κατιόντων, χλωριόντων, νιτρικών και φωσφορικών ιόντων. Από πολυάριθμα εργαστηριακά πειράματα πεδίου και μελέτες που διεξήχθησαν βρέθηκε ότι ο ρυθμός της ηλεκτρομετανάστευσης εξαρτάται από την τάση και ένταση του ρεύματος, το μέγεθος των κόκκων, την ευκινησία των ιόντων, τη

συγκέντρωση των ρυπαντών, την ολική συγκέντρωση των ιόντων και την υγρασία του εδάφους (Γιδαράκος, 2003).

- **Ηλεκτροόσμωση**

Ηλεκτροόσμωση είναι η μετακίνηση της υγρασίας του εδάφους ή του υπόγειου νερού από την άνοδο στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού και παριστάνεται στο Σχήμα 5.4 (Probstein and Hicks, 1993). Όταν συνεχές ρεύμα εφαρμόζεται σε πόρους γεμάτους ρευστό, τότε αυτό κινείται σε σχέση με τη σταθερή, φορτισμένη, στερεή επιφάνεια. Όταν η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη, το ρευστό ρέει προς την κάθοδο. (Acar και Alshawabkeh, 1993).

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή της ενότητας αυτής, η θεωρία Helmholtz-Smoluchowski για την ηλεκτροόσμωση έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί ως μια θεωρητική περιγραφή μεταφοράς του πορώδους ρευστού διαμέσου του εδάφους υπό την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού. Αυτή η θεωρία εισάγει τον συντελεστή ηλεκτροοσμωτικής διαπερατότητας (k_{eo}), ως τον ρυθμό ροής νερού ($\frac{cm}{V \cdot s}$) διαμέσου μιας μονάδας επιφάνειας λόγω του ηλεκτρικού δυναμικού:

$$k_{eo} = \frac{E \cdot \zeta}{\mu} \cdot \varepsilon \quad (5-6)$$

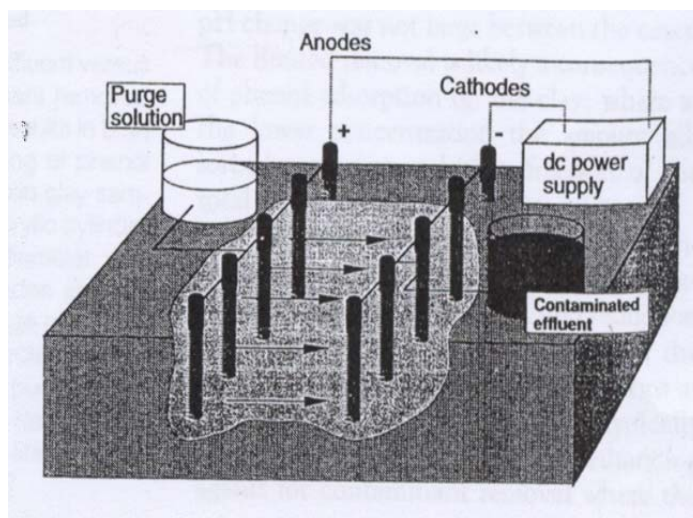
Το k_{eo} είναι ένας παράγοντας της αποτελεσματικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εδάφους:

$$k_i = k_{eo} / \sigma^* \quad (5-7)$$

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροοσμωτική μεταφορά των ρυπαντών στο σύστημα του εδάφους είναι η ευκινησία και ενυδάτωση των ιόντων και των φορτισμένων σωματιδίων στην υγρασία του εδάφους, η συγκέντρωση των ιόντων, η διηλεκτρική σταθερά, εξαρτώμενη από την ποσότητα των οργανικών και ανόργανων σωματιδίων στο διάλυμα των πόρων και η θερμοκρασία (Acar και Alshawabkeh, 1993).

Η ηλεκτροοσμωτική ροή από την άνοδο στην κάθοδο προωθεί την ανάπτυξη ενός περιβάλλοντος εδάφους με χαμηλό pH, το οποίο εμποδίζει τους περισσότερους μεταλλικούς ρυπαντές να προσροφηθούν στο έδαφος. Έτσι η ηλεκτροοσμωτική ροή από την άνοδο στην κάθοδο, δημιουργείται από την ύπαρξη αρνητικού ζήτα δυναμικού, που επιτρέπει την απομάκρυνση των μεταλλικών ρυπαντών με την διαδικασία της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης. Ωστόσο, αν τα ιόντα που παράγονται από την ηλεκτρόλυση του νερού δεν απομακρύνονται ή δεν εξουδετερώνονται, ελαττώνουν το pH στην άνοδο και το αυξάνουν στην κάθοδο. Διαδίδεται δηλαδή ένα όξινο μέτωπο στους πόρους του εδάφους από την άνοδο

και ένα βασικό μέτωπο από την κάθοδο, που ελαττώνει σημαντικά το ζήτα δυναμικό και επηρεάζει τη διαλυτότητα, το φορτίο του ιόντος, το βαθμό προσρόφησης των ρυπαντών κ.α.



Σχήμα 5.4 Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθαρισμού της ανόδου, το ρυπασμένο διάλυμα της καθόδου και η συντελούμενη ηλεκτροοσμωτική ροή.

Το pH του εδάφους πρέπει να διατηρείται αρκετά χαμηλά ώστε να κρατά όλους τους ρυπαντές στην διαλυτή φάση. Παρόλα αυτά, όταν το pH γίνεται πολύ χαμηλό, η πολικότητα του ζήτα δυναμικού αλλάζει με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα αντίστροφη ηλεκτροοσμωτική ροή (από την κάθοδο στην άνοδο). Οπότε το pH είναι απαραίτητο να διατηρείται αρκετά χαμηλό για να κρατά τους μεταλλικούς ρυπαντές στη διαλυτή φάση και ταυτόχρονα αρκετά υψηλό για να υπάρχει ένα αρνητικό ζήτα δυναμικό. Αυτή η φαινομενικά εύκολη θεωρία, παραμένει το σημαντικότερο εμπόδιο για την επιτυχή υλοποίηση της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας αποκατάστασης τους εδάφους (Yeung *et al.*, 1997).

- **Ηλεκτροφόρηση**

Ηλεκτροφόρηση είναι η μεταφορά των φορτισμένων σωματιδίων ή κολλοειδών κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού φορτίου. Οι ρύποι συνδέονται με τα κινούμενα σωματίδια, μεταφέροντάς τα με αυτό τον τρόπο. Η ηλεκτροκινητική διαδικασία εντείνεται με την χρήση απορρυπαντικών ή αντιδραστηρίων για να αυξήσουν του ρυθμούς μετακίνησης των ρυπαντών προς τα ηλεκτρόδια. Η ηλεκτροφόρηση γίνεται σημαντική διεργασία όταν εισάγονται απορρυπαντικά στο εδαφικό διάλυμα, γιατί τότε δημιουργούνται φορτισμένα σωματίδια με άλλα είδη Η εξίσωση Helmholtz-Smoluchowski ισχύει και για την οριακή ταχύτητα ηλεκτροφόρησης, εφόσον η υγρή φάση παραμένει ακίνητη. Επειδή η κινητικότητα

των σωματιδίων δε συνεπάγεται πλήρη ακινησία της υγρής φάσης, η εξίσωση της ταχύτητας ηλεκτροφόρησης προκύπτει από την εφαρμογή των νόμων και αρχών της ιοντικής μεταφοράς (Acar και Alshawabkeh, 1993).

- **Άλλες διεργασίες**

Οι μηχανισμοί / αντιδράσεις που καθορίζουν τη δέσμευση και εκχύλιση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος, πέρα από καθεαυτές τις διεργασίες της ηλεκτροκινητικής, περιλαμβάνουν αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με ανόργανους ή οργανικούς υποκαταστάτες, αντιδράσεις κατακρήμνισης / διαλυτοποίησης, αντιδράσεις προσρόφησης / εκρόφησης, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και αντιδράσεις οξέος-βάσεως.

Όλες οι παραπάνω διεργασίες, που διαφέρουν ανάλογα με τη σύσταση του εδάφους, τον τύπο της ρύπανσης κ.α., πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν πριν λάβει χώρα η υλοποίηση της μεθόδου της ηλεκτροκινητικής.

5.1.3. Απόδοση απομάκρυνσης των ρυπαντών

Ο βαθμός απορρύπανσης εξαρτάται από τους εξής σημαντικούς παράγοντες (Acar and Alshawabkeh, 1993):

- Τα χημικά είδη και τη συγκέντρωση των ρυπαντών στο εδαφικό διάλυμα, η οποία συνδέεται με ποικίλες πιθανές αλληλεπιδράσεις στερεού / υγρού (προσρόφηση / εκρόφηση, συμπλοκοποίηση, κατακρήμνιση, διαλυτοποίηση κ.α.).
- Την προετοιμασία του δείγματος, τον τύπο του εδάφους, τον κορεσμό του, την περιεκτικότητα νερού και οργανικών στο έδαφος, το pH και τις μεταβολές του, αλλά και τις χημικές διαδικασίες στα ηλεκτρόδια.
- Την ταχύτητα στους πόρους του διαλύματος, όταν οι ουσίες είναι στο διάλυμα του εδάφους και δε λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις και αλληλεπιδράσεις. Η ταχύτητα εξαρτάται από διάφορες κινητικές δυνάμεις (εφαρμοζόμενη τάση ρεύματος, διαφορά στην υδραυλική πίεση και μέγεθος της συγκέντρωσης) και πέρα από το ηλεκτροοσμωτικό φαινόμενο δεν είναι στενά συνδεδεμένη με τις ιδιότητες του εδάφους.

Παρακάτω αναλύονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της ηλεκτροκινητικής.

5.1.3.1. Σύσταση εδάφους

Η επιλογή του κατάλληλου εδάφους για την διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή και πιθανόν πρέπει να πραγματοποιούνται πειράματα προεπεξεργασίας του εδάφους. Τα εδάφη στα οποία μπορεί να εφαρμοστεί ηλεκτροκινητική αποκατάσταση πρέπει να έχουν χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα, υδατοδιαλυτούς ρυπαντές και σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων που δεν επιθυμείται να απομακρυνθούν. Έχει βρεθεί ότι τα καταλληλότερα εδάφη για αποκατάσταση βαρέων μετάλλων είναι αυτά με καολινίτη, τα αργιλικά και τα αμμώδη. Συγκεκριμένα το αργιλώδες έδαφος συνιστάται επειδή έχει χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα, μειωμένο δυναμικό οξειδοαναγωγής, ελαφρώς αλκαλικό pH (το οποίο είναι κατάλληλο για αποκατάσταση από διάφορους ρυπαντές βαρέων μετάλλων), υψηλή κατιονεναλλακτική ικανότητα και υψηλή πλαστικότητα. Κάτω από κανονικές συνθήκες, η μετανάστευση των ιόντων είναι πολύ αργή, αλλά επαυξάνεται με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και της υδραυλικής πίεσης (Virkutyte *et al.*, 2002).

Ο υψηλότερος βαθμός απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων (πάνω από 90%) έχει επιτευχθεί για αργιλώδη, χαμηλής διαπερατότητας εδάφη, ενώ για πορώδη, υψηλής διαπερατότητας εδάφη, όπως τύρφη, ο βαθμός της απομάκρυνσης ήταν μόνο 65% (Virkutyte *et al.*, 2002; Alshawabkeh *et al.*, 1999). Εργαστηριακά αποτελέσματα έδειξαν επίσης, ότι η ηλεκτροκινητική απομάκρυνση εστέρων και φαινολών από κορεσμένα αργιλώδη εδάφη που περιείχαν καολινίτη ήταν μεγαλύτερη από 94% (Virkutyte *et al.*, 2002). Στον Πίνακα 5.3 φαίνεται η απομάκρυνση που έχει επιτευχθεί για ένα αριθμό εδαφών.

Συγκεκριμένα οι τεχνικές ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης έχουν επιδείξει 85-95% ικανότητα απομάκρυνσης αρσενικού, καδμίου, χρωμίου, καβαλτίου, υδραργύρου, νικελίου, μαγγανίου, μολυβδενίου, ψευδαργύρου, αντιμονίου και μολύβδου από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη, π.χ. χώμα, τύρφη, καολινίτη, υψηλής καθαρότητας ψιλού quartz, όπως επίσης αργιλώδους άμμου (Young *et al.*, 1997). Υψηλή απόδοση απομάκρυνσης, πάνω από 90% των βαρέων μετάλλων, παρατηρήθηκε σε καολινίτη και από τους Pamukcu και Wittle (1992).

Πίνακας 5.3 Απόδοση απομάκρυνσης μετάλλων από επιβαρημένα εδάφη.

Soil	Metal removal efficiency (%)									
	Cd	Cr	Ni	Pb	Hg	Cu	Zn	As	Co	Sr
Agrillaceous sand										
River mud	50	64	91	54	60	71	94	66	-	
Kaolinite	94.6	93.1	88.4	69	26.5	-	54.6	54.7	92.2	97.8
Kaolinite and humic substances	92.7	97.6	93.9	66.9	42.5	-	36.3	27.2	95.9	96
Montmorillonite	86.6	93.5	93.6	-	-		64.4	64.3	89.4	92.3
Clayey sand	98	96.8	95.9	83	78.3		54.5	54.7	97.5	99

Είναι σημαντικό να βελτιωθεί η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από υψηλής προσροφητικής ικανότητας εδάφη. Παρά τις προηγούμενες επιτυχίες, η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση τέτοιων εδαφών ακόμα χρειάζεται υψηλότερη τάση ρεύματος, χρόνο αποκατάστασης, έξοδα ενέργειας και δαπάνες σε σύγκριση με εδάφη όπως καολινίτη.

Όσο υψηλότερο είναι, τέλος, το περιεχόμενο σε ανθρακικά και οργανικά υλικά στο έδαφος, τόσο χαμηλότερη είναι η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων. Εδάφη με υψηλό περιεχόμενο χουμικών ουσιών έχουν χαμηλή ικανότητα ιοντοανταλλαγής και αυξημένη ρυθμιστική ικανότητα, με αποτέλεσμα η ηλεκτροκινητική απόδοση αποκατάστασης να μειώνεται. Επιπρόσθετα, αδιάλυτα οργανικά, όπως μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, είναι ουσιαστικά μη ιονισμένα, και το έδαφος σε επαφή με αυτά δεν φορτίζεται, οπότε εμποδίζουν την απομάκρυνση των μετάλλων. Η απομάκρυνση των αδιάλυτων οργανικών από το έδαφος με ηλεκτροοσμωτική εκκαθάριση του ρευστού είναι περιορισμένη και γίνεται, με νερό και απορρυπαντικό για να διαλυτοποιηθεί το περιεχόμενο (Γιδαράκος, 2003).

5.1.3.2. Αγωγιμότητα

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος της μεθόδου ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης του εδάφους είναι η αγωγιμότητα. Μαζί με το ρευστό των πόρων και του εδάφους, η αγωγιμότητα επηρεάζει το ρυθμό ηλεκτροοσμωτικής ροής. Η αγωγιμότητα του εδάφους εξαρτάται από την συγκέντρωση και την ευκινησία των ιόντων που υπάρχουν, π.χ. η απομάκρυνση των ρυπαντών μειώνεται με την μείωση της συγκέντρωσης (Γιδαράκος, 2003).

5.1.3.3. Θερμοκρασία

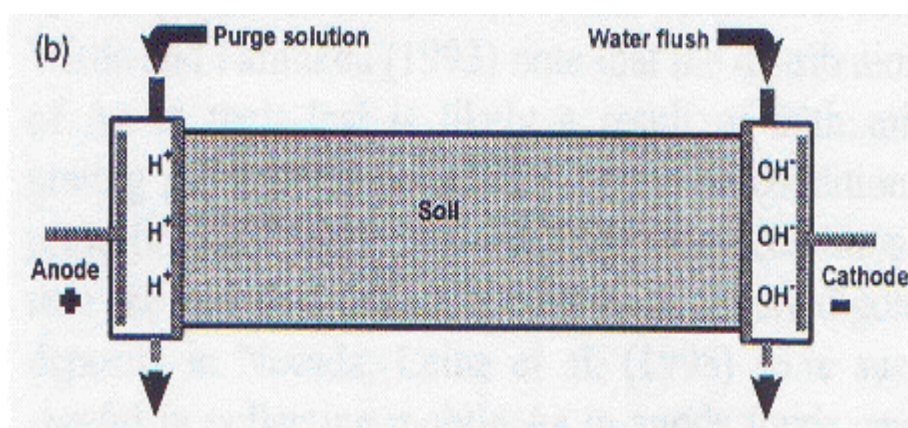
Η θερμοκρασία επηρεάζει την αγωγιμότητα, την ιονική ευκινησία, την ηλεκτροόσμωση καθώς και τις αντιδράσεις ρόφησης και με αυτούς τους τρόπους επαυξάνει ή μειώνει την απόδοση απομάκρυνσης. Μια θεωρητική ανάλυση της επίδρασης της αύξησης της θερμοκρασίας έγινε από τους Baraud *et al.* (1999), την οποία επιβεβαίωσαν και πειραματικά. Σύμφωνα με αυτήν η αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει τόσο την κατιονική όσο και την ανιονική μετανάστευση. Αυτό σημαίνει ότι αυξημένες θερμοκρασίες αυξάνουν την ταχύτητα απομάκρυνσης των ρυπαντών, δηλαδή μειώνουν το χρόνο αποκατάστασης. Όμως προϋποθέτουν μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος και γι' αυτό πρέπει να εξεταστεί περαιτέρω εάν η εξοικονόμηση χρόνου αποζημιώνει την κατανάλωση ενέργειας.

5.1.3.4. Ηλεκτρόδια

Για επί τόπου εφαρμογή, το ρυπασμένο πεδίο αυτό καθεαυτό και το βυθιζόμενο ηλεκτρόδιο σχηματίζουν ένα τύπο ηλεκτρολυτικού κελιού. Συνήθως, η σχεδίαση του ηλεκτροκινητικού κελιού των εργαστηριακών πειραμάτων αποτελείται από μία ανοιχτής ροής τακτοποίηση των ηλεκτροδίων, η οποία επιτρέπει τη διαρροή του υγρού μέσα στο πορώδες μέσο, με ακολουθούμενη μετακίνηση του ρυπασμένου ρευστού (Reddy *et al.*, 2001).

Αναζητώντας βελτιώσεις στην απόδοση, μερικοί ερευνητές δοκίμασαν να τοποθετήσουν τα ηλεκτρόδια όχι απευθείας μέσα στην υγρή μάζα του εδάφους, αλλά μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, σχετιζόμενο με το ρυπασμένο έδαφος, ή χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεμβράνες και άλλα υλικά (Baraud *et al.*, 1999). Με σκοπό να διατηρηθούν κατάλληλες συνθήκες, ένα καθαριστικό μέσο ή καθαρό νερό πρέπει να εγγχεί συνεχώς την άνοδο. Έτσι, το ρυπασμένο ρευστό να μπορεί να μετακινηθεί προς την κάθοδο.

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αποκατάστασης πρέπει να είναι αδρανή για την ανοδική διαλυτοποίηση. Τα καταλληλότερα, για ερευνητικούς σκοπούς ηλεκτρόδια, περιλαμβάνουν γραφίτη, πλατίνα, χρυσό και άργυρο. Ωστόσο, για πιλοτικές μελέτες, είναι καλύτερο να χρησιμοποιείται το πιο φτηνό, αλλά αξιόπιστο, τιτάνιο, ο ανοξείδωτος χάλυβας, ή ακόμα και πλαστικά ηλεκτρόδια. Χρησιμοποιώντας αδρανή ηλεκτρόδια, οι αντιδράσεις του ηλεκτροδίου θα παράγουν ιόντα H^+ και αέριο οξυγόνο στην άνοδο και ιόντα OH^- και αέριο υδρογόνο στην κάθοδο, το οποίο σημαίνει ότι εάν το pH δεν ελέγχεται, ένα όξινο μέτωπο θα διαδοθεί μέσα στους πόρους του εδάφους από την άνοδο και ένα βασικό μέτωπο θα κινηθεί έξω από την κάθοδο (Γιδαράκος, 2003).



Σχήμα 5.5 Εργαστηριακός σχεδιασμός αποτίμησης αποκατάστασης εδάφους με ξέπλυμα της καθόδου και καθαρισμό της ανόδου.

Πειράματα έχουν δείξει ότι όταν τα βαρέα μέταλλα βρεθούν σε βασικές συνθήκες, προσροφώνται στα σωματίδια του εδάφους και κατακρημνίζονται ως υδροξείδια κ.α., ενώ σε όξινες συνθήκες τα ιόντα τους απελευθερώνονται, διαλυτοποιούνται και μεταναστεύουν. Για να αποφευχθούν οι βασικές συνθήκες, γίνεται απομάκρυνση των OH^- με ξέπλυμα της καθόδου. Οι Probststein και Hicks (1993) απομάκρυναν τα ιόντα OH^- ξεπλένοντας την περιοχή της καθόδου με νερό (Σχήμα 5.4). Επίσης παρατηρήθηκε ότι καθαρίζοντας την περιοχή γύρω από την άνοδο με κατάλληλο μη-τοξικό ρευστό, βελτιώνεται η ηλεκτροοσμωτική αποκατάσταση του εδάφους (Σχήμα 5.5). Αυτά τα ρευστά περιλαμβάνουν ρυθμιστικές ενώσεις για έλεγχο του pH και διαλύματα που αυξάνουν τη διαλυτότητα των μετάλλων.

5.1.3.6. Απομάκρυνση των μετάλλων από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα

Μετά τη μετανάστευσή τους προς τα ηλεκτρόδια, η εξαγωγή και η απομάκρυνση των ρυπογόνων βαρέων μετάλλων επιτελείται με γαλβανισμό του ηλεκτροδίου, κατακρήμνιση ή συνκατακρήμνιση της περιοχής του ηλεκτροδίου, άντληση του νερού κοντά στο ηλεκτρόδιο, συμπλοκοποίηση με ανταλλαγή ιόντων ρετινών ή με κατάλληλες διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες. Η προσρόφηση πάνω στο ηλεκτρόδιο μπορεί επίσης να είναι εφικτή, επειδή μερικά είδη ιόντων αλλάζουν το σθένος κοντά στο ηλεκτρόδιο (εξαρτάται από το pH του εδάφους), καθιστώντας πιθανότερη την προσρόφηση τους (Acar και Alshawabkeh, 1993).

5.1.4. Κόστος

Το σταθερό κόστος της διαδικασίας ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης κυμαίνεται από 10000 έως 20000 ευρώ, ενώ το λειτουργικό της κόστος από 196 έως 1570 ευρώ/μ³. Το κόστος καθορίζεται από διάφορους παράγοντες, όπως τις φυσικοχημικές και υδραυλικές ιδιότητες του εδάφους, τις συγκεντρώσεις των ρυπαντών αλλά και των ιόντων που δεν ενδιαφέρουν, την αγωγιμότητα του ρευστού των πόρων, το βάθος του προς αποκατάσταση εδάφους, τη θερμοκρασία, τις απαιτήσεις για την προετοιμασία του χώρου, το κόστος ηλεκτρισμού, το κόστος δειγματοληψιών και εργαστηριακών αναλύσεων αλλά και τον επιθυμητό βαθμό καθαρισμού του εδάφους, που καθορίζει τον απαιτούμενο χρόνο επεξεργασίας και τελικά την κατανάλωση ενέργειας και άρα το τελικό κόστος. Πιλοτικές εφαρμογές πεδίου έδειξαν ότι για την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εδαφών από μεταλλικούς ρυπαντές απαιτείται κατανάλωση ενέργειας περίπου ίση προς 500 kWh/μ³ σε μήκος ηλεκτροδίων 1-1.5m. Δηλαδή το άμεσο κόστος για αυτή την κατανάλωση θα ήταν 25\$/μ³ ή 0.05\$/kWh. Η κατανάλωση ενέργειας θα μπορούσε να μειωθεί σημαντικά με τεχνικές καθοδικής αντιστροφής της πολικότητας, οι οποίες στοχεύουν στην ελαχιστοποίηση της περιοχής χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας κοντά στην κάθοδο (Acar και Alshawabkeh, 1993).

5.1.5. Προβλήματα και βελτιώσεις της τεχνολογίας ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης

5.1.5.1. Πτώση της τάσης του ρεύματος

Κατά την διάρκεια πολυάριθμων πειραμάτων παρατηρήθηκε μείωση στην τάση του ρεύματος. Οι πιθανές αιτίες είναι οι ακόλουθες (Acar και Alshawabkeh, 1993):

- **Ενεργοποίηση πόλωσης**

Κατά την διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, φυσαλίδες αερίων (O_2 και H_2) καλύπτουν τα ηλεκτρόδια. Οι φυσαλίδες μειώνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα, με ταυτόχρονη μείωση του ρεύματος.

- **Αντίσταση πόλωσης**

Μετά την διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, ένα λευκό στρώμα παρατηρήθηκε στην επιφάνεια της καθόδου. Αυτό το στρώμα ίσως είναι αδιάλυτο άλας και άλλες ακαθαρσίες που όχι μόνο προσελκύονται από την κάθοδο, αλλά επιδρούν και στην αγωγιμότητα, με ταυτόχρονη μείωση του ρεύματος.

- **Συγκέντρωση πόλωσης**

Τα ιόντα H^+ που δημιουργήθηκαν στην άνοδο έλκονται από την κάθοδο και τα OH^- που δημιουργήθηκαν στην κάθοδο έλκονται από την άνοδο. Σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες δεν εξουδετερώνονται, με αποτέλεσμα η τάση του ρεύματος να πέφτει.

5.1.5.2. Πρόωρη κατακρήμνιση των μετάλλων και εμπλουτισμός

Ένα από τα κύρια προβλήματα της διαδικασίας είναι η πρόωρη κατακρήμνιση των μεταλλικών ειδών κοντά στο τμήμα της καθόδου. Επίσης μερικές φορές ο ρυθμός ηλεκτροοσμωτικής ροής είναι πολύ αργός και είναι απαραίτητο να ξεπλένονται τα ηλεκτρόδια με ένα μέσο καθαρισμού ή απλά με νερό βρύσης. Οι αλληλεπιδράσεις των ρυπαντών με το έδαφος επηρεάζουν επίσης την διαδικασία αποκατάστασης (Probstein και Hicks, 1993).

Με σκοπό να αυξηθεί η διαλυτότητα των συμπλόκων που δημιουργήθηκαν ή να αυξηθεί η ηλεκτρομετανάστευση των βαρέων μετάλλων, πρέπει να προστεθεί στο έδαφος ένα εμπλουτισμένο διάλυμα. Έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές εμπλουτισμού για να απομακρύνουν ή να αποτρέψουν τις κατακρήμνισεις στην περιοχή της καθόδου. Οι αποδοτικές τεχνικές πρέπει να έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά (Puppala *et al.*, 1997):

- Το κατακρήμνισμα πρέπει να διαλυτοποιηθεί και / ή να αποφευχθεί η κατακρήμνιση.
- Η αγωγιμότητα κατά μήκος του εδάφους δεν πρέπει να αυξηθεί υπερβολικά σε μικρή χρονική περίοδο, για να αποφευχθεί μια πρόωρη μείωση της ηλεκτροοσμωτικής μεταφοράς.
- Η αντίδραση της καθόδου πρέπει να πολωθεί για να αποφευχθεί η δημιουργία υδροξειδίων και η μεταφορά τους μέσα στο δείγμα.
- Η μη-πόλωση θα μειώσει την διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού κατά μήκος των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα μία χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση.
- Εάν χρησιμοποιηθεί χημικό, η κατακρήμνιση του μετάλλου με το νέο χημικό πρέπει να είναι τέλεια διαλυτή μέσα στο εύρος του pH που επιτεύχθηκε.
- Κάθε χημικό είδος που εισάγεται δεν πρέπει να επιφέρει καμία αύξηση στο τοξικό υπόλειμμα στη μάζα του εδάφους.
- Το κόστος αποδοτικότητας της διαδικασίας πρέπει να διατηρείται, όταν συμπεριλαμβάνεται το κόστος εμπλουτισμού.

Είναι φανερό ότι ένα εμπλουτισμένο ρευστό αυξάνει την αποδοτικότητα της επεξεργασίας ρυπασμένου εδάφους. Ωστόσο, υπάρχει έλλειψη δεδομένων τα οποία διευκρινίζουν περισσότερο τις αλληλεπιδράσεις εδάφους και ρυπαντών με την παρουσία του ρευστού.

Ως μη-πολωμένη ουσία στην περιοχή της καθόδου μπορεί να χρησιμοποιηθεί χαμηλή συγκέντρωση υδροχλωρικού ή οξικού οξέως. Η κύρια ανησυχία με το υδροχλωρικό οξύ ως μη-πολωμένη ουσία είναι ότι λόγω της ηλεκτρόλυσης, το αέριο χλώριο που δημιουργείται μπορεί να φτάσει στην άνοδο, όπως επίσης και στα υπόγεια νερά, αυξάνοντας τη ρύπανση. Το οξικό οξύ είναι περιβαλλοντικά ασφαλές και δεν είναι πλήρως διαχωρισμένο. Επιπρόσθετα, τα περισσότερα οξικά άλατα είναι διαλυτά, και γι' αυτό το λόγο προτιμάται για την διαδικασία το οξικό οξύ (Acar και Alshawabkeh, 1993).

Οι αντιδράσεις της ανόδου πρέπει να είναι επίσης μη-πολωμένες, λόγω της διαλυτοποίησης και απελευθέρωσης πυριτικών, αλουμινίου και βαρέων μετάλλων (Acar και Alshawabkeh, 1993).

Για να πραγματοποιηθούν και τα δύο σκέλη επιτυχώς, είναι καλύτερο να χρησιμοποιηθεί υδροξείδιο του ασβεστίου ως ρευστό εμπλουτισμού για να μην πολωθεί η αντίδραση ανόδου και υδροχλωρικό οξύ ως ρευστό εμπλουτισμού για να μην πολωθεί η αντίδραση καθόδου.

Η χρήση ενός ρευστού εμπλουτισμού πρέπει να εξεταστεί με μεγάλη προσοχή ώστε να είναι βέβαιο ότι εμποδίζει (Yeung *et al.*, 1997):

- Την εισαγωγή ενός δευτερογενούς ρυπαντή στο έδαφος.
- Την παραγωγή αποβλήτων ή παραπροϊόντων ως αποτέλεσμα ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.
- Την έγχυση ενός ρευστού εμπλουτισμού που θα εντείνει το υπάρχον πρόβλημα ρύπανσης.

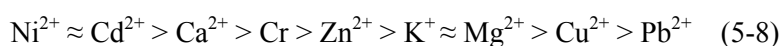
5.1.6. Ηλεκτροκινητικές τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών

Έχουν αναπτυχθεί οι παρακάτω παραλλαγές της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης της τεχνολογίας:

- Ηλεκτροδιάλυση
- Χρήση κεραμικής κάσας με επικάλυψη απορρυπαντικού
- Μέθοδος LasagnaTM
- Ηλεκτρικός διαχωρισμός με την τεχνολογία *Electro-Klean*TM
- Ηλεκτροκινητική βιοαποκατάσταση
- Ηλεκτροχημική γεωοξείδωση
- Ηλεκτροχημική ιονανταλλαγή

5.2. Εφαρμογή ηλεκτροκινητικής στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου

Η δυναμική απομάκρυνσης μετάλλων με ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εξαρτάται από την ποσότητά τους. Πρέπει να απομακρυνθεί όλο το κάδμιο και το μαγνήσιο πριν να αρχίσει η απομάκρυνση του ψευδαργύρου. Η χρήση εμπλουτισμένων διαλυμάτων, όπως το οξικό νάτριο, αυξάνει την απόδοση απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων και μειώνει την χρονική διάρκεια. Μετά από ένα αριθμό πειραμάτων έχει προταθεί η ακόλουθη σειρά απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από το έδαφος χρησιμοποιώντας οξικό νάτριο ως ρευστό εμπλουτισμού (Virikutyte *et al.*, 2002):



Έχει ερευνηθεί η διαλυτότητα των Zn, Cu και Pb σε τεχνητά ρυπασμένα εδάφη και βρέθηκε ότι κάθε μέταλλο επιδεικνύει μια τιμή pH στην οποία η διαλυτότητα αυξάνεται αξιοπρόσεκτα (6.2 για Zn), εκτός από τα ασβεστούχα εδάφη, όπου τα μέταλλα διαλύονται σε υψηλότερες τιμές pH (6.8 για Zn) σε σύγκριση με τα μη ασβεστούχα εδάφη (Virikutyte *et al.*, 2002). Αυτή η διαπίστωση συμφωνεί και με άλλα πειράματα, ηλεκτροδιαλυτικής αποκατάστασης εδαφών (Ottosen *et al.*, 2001), όπου τα βαρέα μέταλλα κινητοποιούνται και απομακρύνονται σε υψηλότερες τιμές pH στα ασβεστούχα εδάφη απ' ό,τι στα μη ασβεστούχα εδάφη.

Κατά κανόνα η κινητικότητα και η ρόφηση του ψευδαργύρου ελέγχονται στο υπέδαφος από την περιεκτικότητα σε άργιλο και στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους από το οργανικό περιεχόμενο. Όσο περισσότερη η οργανική ύλη και η άργιλος, τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα που προσραφάται και τόσο δυσκολότερη καθίσταται η επεξεργασία (EPA, 1997).

Από πειράματα που διεξήχθησαν με απεσταγμένο νερό, ως υγρό εμπλουτισμού, παρατηρήθηκε ότι η % ικανότητα απομάκρυνσης των Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ και Pb^{2+} ήταν χαμηλή και μερικές φορές κοντά στο μηδέν (Virikutyte *et al.*, 2002).

Έχει επίσης αναφερθεί η χρήση χηλικών ενώσεων, όπως EDTA, για την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με ψευδάργυρο, με αποδόσεις έως και 100%. Η αξιοποίηση μικρής μόνο ποσότητας του διαλύματος EDTA (συνήθως 3 έως 21%) αποδίδεται στο χαμηλό ρυθμό διαλυτοποίησης των ενώσεων του ψευδαργύρου. Η αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA αναμένεται να αυξάνει το ρυθμό της διαλυτοποίησης. Η επεξεργασία σε χαμηλό δυναμικό πιστεύεται, επίσης, ότι αυξάνει το κλάσμα του EDTA που δρα για τη διαλυτοποίηση, γιατί έτσι αυξάνεται ο χρόνος επαφής του με το μέταλλο. Οι διακοπές τέλος του ρεύματος και η αντιστροφή της πολικότητας θεωρείται ότι συμβάλλουν στην βέλτιστη αξιοποίηση του EDTA (Wong *et al.*, 1997; Acar *et al.*, 1995).

Στον Πίνακα 5.4 συνοψίζονται κάποια αντιπροσωπευτικά πειράματα ηλεκτροκινητικής με σκοπό την απομάκρυνση ψευδαργύρου.

Πίνακας 5.4 Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με ψευδάργυρο.

Είδος εδάφους	Συγκέντρωση ψευδαργύρου	Διάλυμα ανόδου	Διάλυμα καθόδου	Απομάκρυνση	Διάρκεια	Ρεύμα (mA)	Πηγή
Αμμώδεις	300 mg/kg	Απιονισμένο νερό → Απιονισμένο νερό → 0.01 M KNO ₃ → 0.01 M KNO ₃ →		25% → 90% → 80% → 96% →	7 μέρες 12 μέρες 3,5μέρες 4,5μέρες	2,5 έως 5,3	Li <i>et al.</i> 1996
Έδαφος από περιοχή που ήταν παλιά gaswork site	825 mg/kg	0.05mole/dm ³ οξικού οξέος και pyridine δικαρβοξυλικού οξέος (PDA)	4mole/dm ³ οξικού οξέος	Δεν απομακρύνθηκε	23 μέρες	100	Maini <i>et al.</i> 2000
Έδαφος από περιοχή που ήταν παλιά gaswork site	825 mg/kg	2mole/dm ³ φορμικού οξέος και ένα μη ιονικό διάλυμα (Hydrobreak)	8mole/dm ³ οξικού οξέος	Μετά τις πρώτες 83 ημέρες είχε απομακρυνθεί το 27%	118 μέρες	1,28:έως46 ^η ημέρα 1,92: 46 ^η έως 53 ^η 2,56: 53 ^η έως 60 ^η 3,24: 60 ^η έως116 ^η 1,92:116 ^η έως118 ^η	Maini <i>et al.</i> 2000
Αμμώδεις	540 mg/kg	10 mM/dm ³ NaNO ₃		100% στο μισό κελί	225 ώρες	10	Vengris <i>et al.</i> 2002
Αμμώδεις και στρώση αργιλώδους στην κάθοδο	460 mg/kg	20 mM/dm ³ NaNO ₃		100% στο μισό κελί αλλά λόγω υψηλού pH κατακρημνίστηκε και ως υδροξείδιο	90 ώρες	20	Vengris <i>et al.</i> 2002
	480 mg/kg	50 mM/dm ³ οξικού οξέος		100% από τα ¾ του κελιού	120 ώρες	20	

Συνέχεια Πίνακα 5.4 Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με ψευδαργύρο.

Είδος εδάφους	Συγκέντρωση ψευδαργύρου	Διάλυμα ανόδου	Διάλυμα καθόδου	Απομάκρυνση	Διάρκεια	Ρεύμα (mA)	Πηγή
Αργιλώδες	730 mg/kg	50 mM/dm ³ οξικού οξέος		27,4% από την περιοχή κοντά στην άνοδο	150 ώρες	20	Vengris <i>et al.</i> 2002
Λεπτόκοκκη άργιλος	500 mg/kg	NaOH	NaOH και προσθήκη νερού βρύσης	Έως 98% αλλά με κατακρήμνιση στο μέσον του κελιού, λόγω άλματος του pH εκεί	9 μέρες	0,5 έως 5 (A/m ²)	Hicks και Tondorf 1994

Στο πείραμα των Hicks και Tondorf (1994) η ταχύτητα του όξινου μετώπου ήταν 56 cm/day και του βασικού 28 cm/day, οι οποίες παρέμειναν σταθερές έως ότου τα δύο μέτωπα συναντήθηκαν. Η απόδοση απομάκρυνσης ήταν μόλις 2-10%, λόγω της συσσώρευσης του 60% της αρχικής ποσότητας του ψευδαργύρου στην περιοχή άλματος του pH. Αυτό το πρόβλημα ξεπεράστηκε με την ελάττωση του ισοηλεκτρικού φαινομένου συσσώρευσης, με εξουδετέρωση των υδροξυλιόντων του εδάφους. Προστέθηκε νερό βρύσης στην κάθοδο για να διατηρηθεί το pH κοντά στο ουδέτερο. Έτσι το pH του εδάφους έπεσε στο 2 και έφτασε το 4 κοντά στην κάθοδο, με μια μικρότερη από την προηγούμενη συσσώρευση στην περιοχή άλματος του pH, ενώ η απόδοση της διαδικασίας άγγιξε το 98%.

Ένα μικρής και ένα μεγαλύτερης κλίμακας πείραμα πραγματοποιήθηκε από τους Maini *et al.* (2000). Στο πρώτο ενώ παρατηρήθηκε μετανάστευση ψευδαργύρου προς την κάθοδο, δεν απομακρύνθηκε αξιόλογη ποσότητα από το έδαφος. Συγκεκριμένα τα επίπεδα του ψευδαργύρου στην περιοχή της ανόδου έπεσαν από 1600 mg/kg σε 960 mg/kg. Το μεγάλης κλίμακας πείραμα περιελάμβανε μια κεντρική κάθοδο και έξι ανόδους, οι οποίες ήταν διατεταγμένες στις κορυφές ενός εξαγώνου. Το χώμα που δεν ήταν στην ‘ευθεία’ μεταξύ δύο ηλεκτροδίων δεν οξύνθηκε αρκετά. Ωστόσο παρατηρήθηκε μετακίνηση ιόντων κατά μήκος των ‘ευθειών’ αυτών και συνακόλουθη απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου. Μετά τις πρώτες 83 ημέρες είχε απομακρυνθεί το 27% της αρχικής ποσότητας.

Οι Li *et al.* (1996) εισήγαγαν ένα αγώγιμο διάλυμα μεταξύ της καθόδου και του εδάφους, για την επίτευξη χαμηλού pH, ώστε να μη δημιουργηθούν κατακρημνίσματα ψευδαργύρου. Το αποτέλεσμα ήταν ότι μπορούσε να επιτευχθεί απομάκρυνση μεγαλύτερη από 96% μέσα σε διάστημα πέντε ημερών.

Στα πειράματα των Vengris *et al.* (2002) φαίνεται ότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση (100% από τα $\frac{3}{4}$ του κελιού) από αμμώδη εδάφη σε σύγκριση με τα αργιλώδη. Αυτό αποδίδεται στο μεγαλύτερο δυναμικό ρόφησης ψευδαργύρου από τα αργιλώδη ($5.1 \cdot 10^{-3}$ meq/gr) σε σχέση με τα αμμώδη εδάφη ($5 \cdot 10^{-4}$ meq/gr). Επιπλέον, στο πείραμα με το αργιλώδες έδαφος, παρά την προσθήκη οξικού οξέος για την αποφυγή κατακρημνισμάτων, το pH διατηρείται υψηλό και η κινητικότητα των μετάλλων είναι μειωμένη, επειδή τα συστατικά της αργίλου calcite και dolomite προσδίδουν στο έδαφος μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα και εξουδετερώνουν το οξύ. Μόνο κοντά στην άνοδο ευνοείται η κινητικότητα των Zn^{2+} λόγω των όξινων συνθηκών.

5.1.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας

Τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνολογίας της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι:

- Είναι κατάλληλη για εξειδικευμένες τοποθεσίες, επειδή η επεξεργασία του εδάφους συμβαίνει μόνο μεταξύ των ηλεκτροδίων.
- Έχει τη δυνατότητα να επεξεργαστεί ρυπασμένα εδάφη χωρίς να είναι απαραίτητη η εκσκαφή, οπότε δύναται να χρησιμοποιηθεί σε περιοχές που δεν επιδέχονται εκσκαφή, εκεί όπου άλλες τεχνολογίες αδυνατούν.
- Είναι εφαρμόσιμη σε εδάφη με υψηλό περιεχόμενο σε άργιλο.
- Είναι αποτελεσματική στο έδαφος, γιατί αυτό έχει αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, και σε εδάφη με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Είναι εφαρμόσιμη σε κορεσμένα και σε ακόρεστα εδάφη.
- Είναι ικανή να επεξεργαστεί οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές.
- Έχει την ικανότητα να απομακρύνει ρυπαντές από ετερογενή φυσικά ιζήματα.
- Έχει χαμηλό κόστος σε σύγκριση με την αποτελεσματικότητα.

Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης έχει μερικούς περιορισμούς, οι οποίοι έχουν ευρέως αναλυθεί από πολλούς επιστήμονες και ερευνητές. Αυτοί είναι οι εξής:

- Η διαλυτότητα των ρυπαντών εξαρτάται πολύ από τις συνθήκες pH του εδάφους.

- Η επεξεργασία ενδέχεται να μην είναι αποδοτική σε εδάφη με μικρή ρύπανση και υψηλές συγκεντρώσεις των ιόντων που δεν ενδιαφέρουν.
- Είναι απαραίτητη η παρουσία ενός αγωγίμου ρευστού στους πόρους του εδάφους που να κινητοποιεί τα μέταλλα καθώς και η εφαρμογή κάποιου διαλύματος εμπλουτισμού στην περιοχή της καθόδου.
- Η τεχνολογία είναι πιο αποδοτική σε χαμηλές τιμές αλατότητας. Όταν υπάρχει σημαντική ποσότητα χλωριόντων, αυτά ανάγονται στην περιοχή της καθόδου και απελευθερώνεται αέριο χλώριο.
- Όταν εφαρμόζεται υψηλότερο δυναμικό στο έδαφος, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας μειώνεται λόγω αύξησης της θερμοκρασίας.
- Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μειώνεται σημαντικά εάν το έδαφος περιέχει ανθρακικά και οργανικά, όπως επίσης μεγάλους βράχους ή χαλίκια.
- Η επιφάνεια των ηλεκτροδίων προσελκύει τα αέρια (υδρογόνο και οξυγόνο) που απελευθερώνονται από την ηλεκτρολυτική διαδικασία κατά την εξέλιξη της αντίδρασης, αυτό όμως μειώνει σημαντικά την απόδοση αποκατάστασης.
- Στα πρώτα στάδια της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας απαιτείται λιγότερη ηλεκτρική τάση. Συνεχίζοντας την διαδικασία αποκατάστασης του εδάφους, η εισερχόμενη ηλεκτρική τάση πρέπει να αυξηθεί για να διατηρηθεί το ίδιο ρεύμα, το οποίο επίσης αυξάνει την μεταβολή του ρεύματος.
- Τα ιόντα OH^- τα οποία σχηματίζονται αντιδρούν με τα κατιόντα και σχηματίζουν ίζημα, το οποίο βουλώνει τους χώρους μεταξύ των σωματιδίων του εδάφους, ταυτοχρόνως εμποδίζει το ηλεκτρικό ρεύμα και μειώνει τη διάχυση με το χρόνο (Γιδαράκος, 2003).

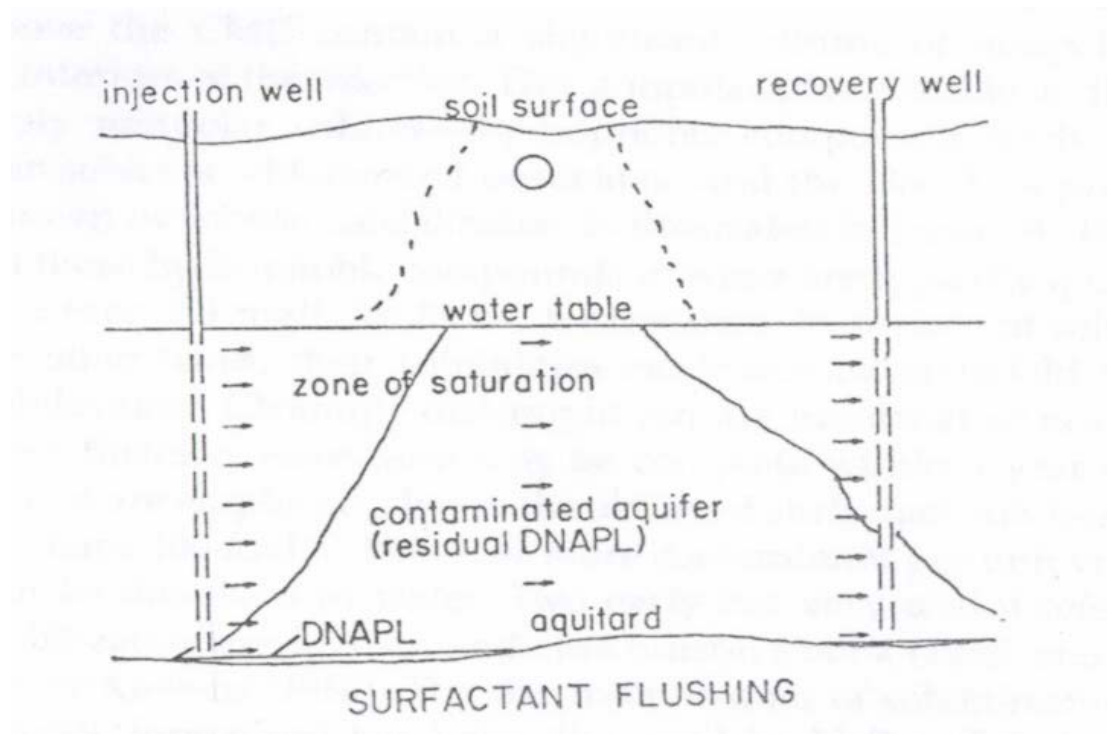
Είναι σημαντικό να ερευνηθούν περαιτέρω οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις του ρυπασμένου εδάφους και η επίδραση των διαλυμάτων εμπλουτισμού σε αυτές τις αλληλεπιδράσεις, καθώς και η αντίστροφη ηλεκτροοσμωτική ροή σε εφαρμογές πεδίου.

5.2. Τεχνολογία εδαφικής έκπλυσης (soil flushing)

5.2.1. Θεωρητικό υπόβαθρο

5.2.1.1. Γενικά

Η εδαφική έκπλυση περιλαμβάνει την έκχυση συγκεκριμένων διαλυμάτων με σκοπό την εκχύλιση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών από τη στερεά στην υγρή φάση και τελικά την απομάκρυνσή τους, χωρίς εκσκαφή των ρυπασμένων υλικών. Οι ρυπαντές κινητοποιούνται λόγω της διαλυτότητας, του σχηματισμού γαλακτωμάτων ή με χημική αντίδραση που γίνεται με το διάλυμα έκπλυσης. Η εδαφική έκπλυση για την απομάκρυνση μετάλλων συνήθως περιλαμβάνει ρύθμιση του pH, συμπλοκοποίηση μεταλλικών κατιόντων με χηλικούς υποκαταστάτες ή αντικατάσταση τοξικών κατιόντων από μη τοξικά. Κατά τη διάρκεια της εδαφικής έκπλυσης η ζώνη ρύπανσης είναι κορεσμένη με το διάλυμα έκπλυσης. Το εκπλενόμενο διάλυμα συλλέγεται και αντλείται στην επιφάνεια, π.χ. τεχνική άντλησης και επεξεργασίας, προς απομάκρυνση, επανακυκλοφορία ή επιτόπου επεξεργασία και επαναχρησιμοποίησή του (Γιδαράκος, 2003). Στο Σχήμα 5.6 παριστάνεται η διαδικασία της εδαφικής έκπλυσης. Σε συνδυασμό με το σύστημα εδαφικής έκπλυσης χρησιμοποιούνται υποεπιφανειακά φράγματα για την αποφυγή κατακόρυφης διήθησης των ρευστών έκπλυσης προς τα βαθύτερα στρώματα και τον υδροφόρο ορίζοντα (EPA, 1997).

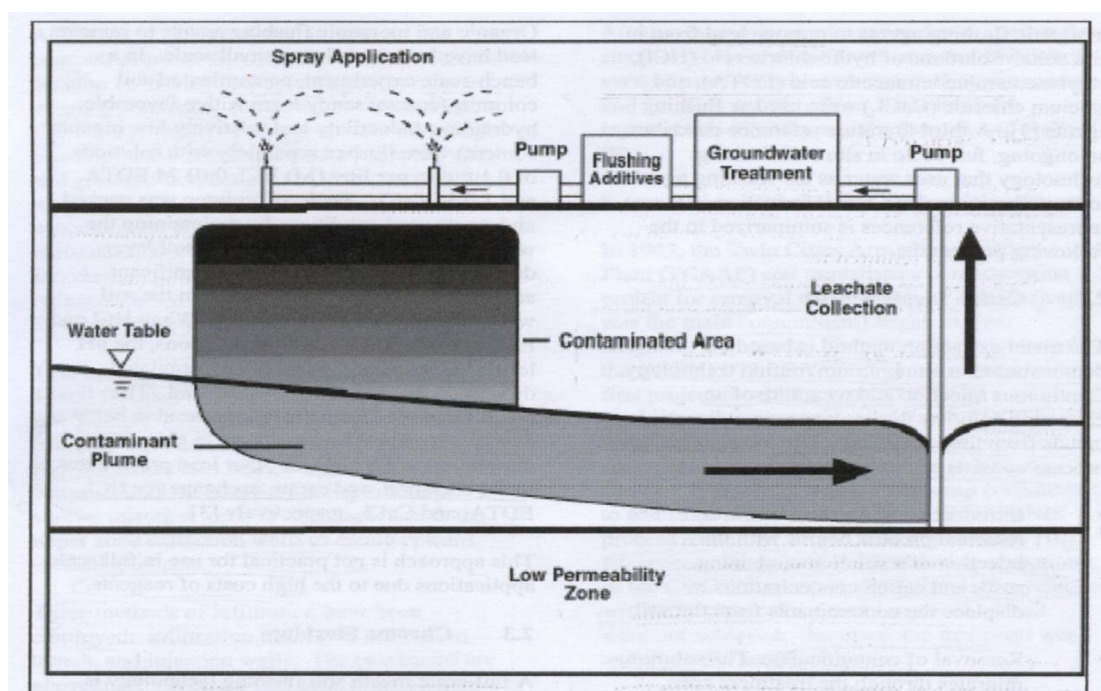


Σχήμα 5.6 Τεχνολογία εδαφικής έκπλυσης (Wilson και Clarke).

5.2.1.2. Διάλυμα εκχύλισης

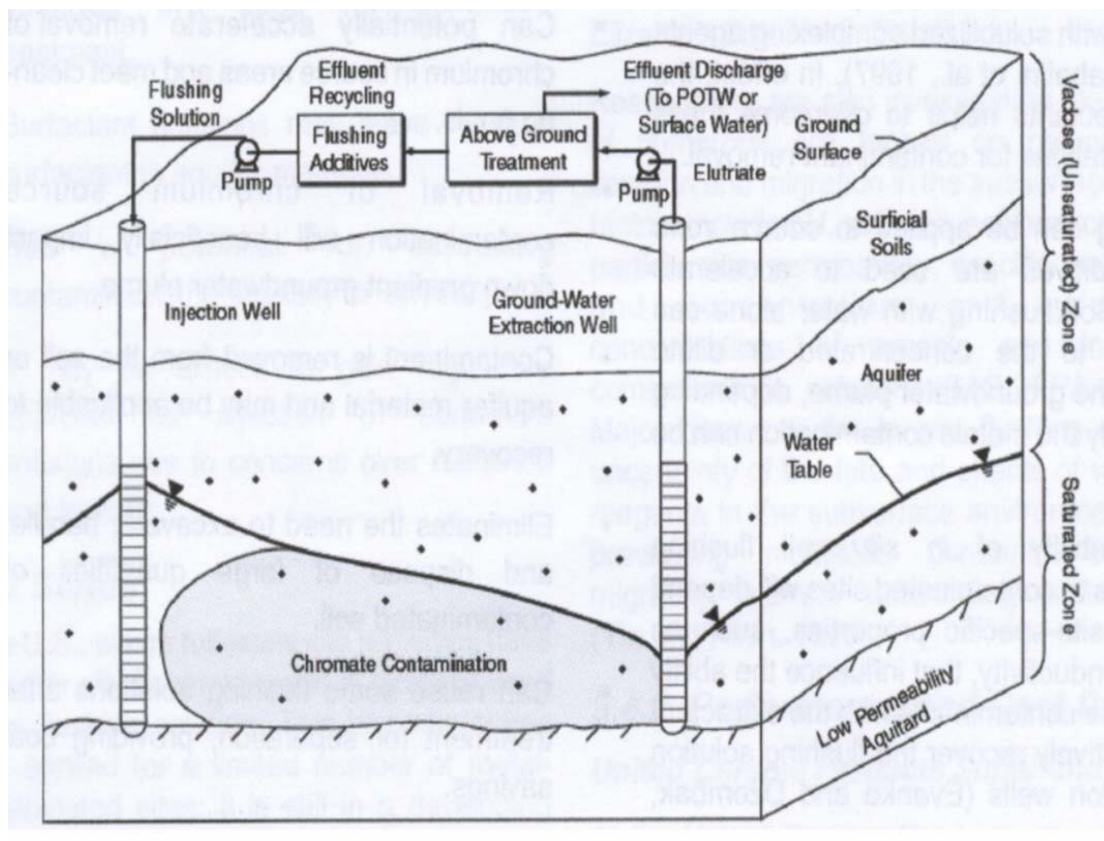
Για την εξυγίανση ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα εδαφών το διάλυμα εκχύλισης μπορεί να είναι νερό, υδατικά διαλύματα χημικών ουσιών ή ένα οργανικό μέσο εκχύλισης. Το διάλυμα εκχύλισης πρέπει να επιλεγεί κατάλληλα ώστε να απομακρύνει τους ρυπαντές *in situ* και ταυτόχρονα να μην επιβαρύνει το περιβάλλον. Επίσης πρέπει να είναι διαθέσιμο σε επαρκή ποσότητα με λογικό κόστος. Ευρέως χρησιμοποιείται νερό, όξινα διαλύματα (θειικά, υδροχλωρικά, νιτρικά, φωσφορικά ή ανθρακικά οξέα), βασικά διαλύματα (υδροξείδιο του νατρίου), χηλικές συμπλοκοποιητικές ενώσεις όπως EDTA, υδατοδιαλυτοί διαλύτες (μεθανόλη) καθώς και οξειδοαναγωγικά μέσα (EPA, 1997, 2000).

Το διάλυμα εκχύλισης εφαρμόζεται στο έδαφος χρησιμοποιώντας επιφανειακή κατάκλιση, ψεκαστήρες (Σχήμα 5.7), συστήματα διήθησης λεκανών, επιφανειακές τάφρους και οριζόντιους ή κάθετους αγωγούς (Σχήμα 5.8).



Σχήμα 5.7 Το διάλυμα εκχύλισης εφαρμόζεται στο έδαφος χρησιμοποιώντας ψεκαστήρες (EPA, 1997).

Το νερό χρησιμεύει στην εκχύλιση των υδατοδιαλυτών μορφών των μετάλλων, ενώ οι πρόσθετες χημικές ουσίες στην ενίσχυση της αποδοτικότητας της μεθόδου. Η ρύθμιση του pH με όξινα ή βασικά διαλύματα ελέγχει τη διαλυτότητα, την κινητικότητα και έτσι την απομάκρυνση των μετάλλων. Όξινα διαλύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να απομακρύνουν κατιονικά μέταλλα ή αλκαλικά οργανικά υλικά, ενώ βασικά διαλύματα για την απομάκρυνση μερικών μετάλλων και φαινολών (Γιδαράκος, 2003).



Σχήμα 5.8 Το διάλυμα εκχύλισης εφαρμόζεται και ανακτάται από το έδαφος χρησιμοποιώντας κάθετους αγωγούς (EPA, 2000).

Η προσθήκη ενός αναγωγικού παράγοντα, όπως του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, αποδυναμώνει τους δεσμούς εδαφικών σωματιδίων – μετάλλου, μεγιστοποιώντας τις διαλυτότητες του ανταλλάξιμου κλάσματος του ψευδαργύρου και προκαλώντας έτσι την εκχύλιση του προσροφημένου κλάσματος (Abumaizer και Smith, 1999).

Η συμπλοκοποίηση με χηλικούς υποκαταστάτες, από την άλλη, αποτελεί έναν διαφορετικό μηχανισμό. Για να είναι ένας χηλικός υποκαταστάτης αποτελεσματικός στην απομάκρυνση μετάλλων, πρέπει να μπορεί να ανταγωνίζεται διάφορες διεργασίες, όπως την κατακρήμνιση μετάλλων με τη μορφή ένυδρων ή ανθρακικών οξειδίων και την ειδική προσρόφηση. Για παράδειγμα το Na_2EDTA έχει τη δυνατότητα να ενωθεί έως και με έξι ιόντα Zn^{2+} (hexadentate) και όπως πολλές οργανικές χηλικές ενώσεις, συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ σε υδατικά διαλύματα. Εάν τα ροφημένα στο έδαφος μέταλλα έρθουν σε επαφή με τη χηλική ένωση, το EDTA μπορεί να σχηματίσει μεταλλικές ενώσεις, γιατί είναι από «θερμοδυναμικής» άποψης ισχυρότερες από τις δυνάμεις μεταξύ σωματιδίων και μετάλλου, και έτσι μπορούν να απομακρυνθούν τα μέταλλα από το έδαφος (Abumaizer και Smith, 1999).

Η απομάκρυνση μετάλλων με χρήση χηλικών συμπλοκοποιητικών παραγόντων είναι αρκετά αποδοτική αλλά το υψηλό τους κόστος, όπως για το EDTA, καθιστά τη χρήση τους στο πεδίο απαγορευτική. Επιπρόσθετα έχει αναφερθεί μείωση της διαπερατότητας του εδάφους όταν αυτό έρχεται σε επαφή με EDTA, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για την αποκατάστασή του (Abumaizer *et al.*, 1999).

5.2.1.3. Κόστος

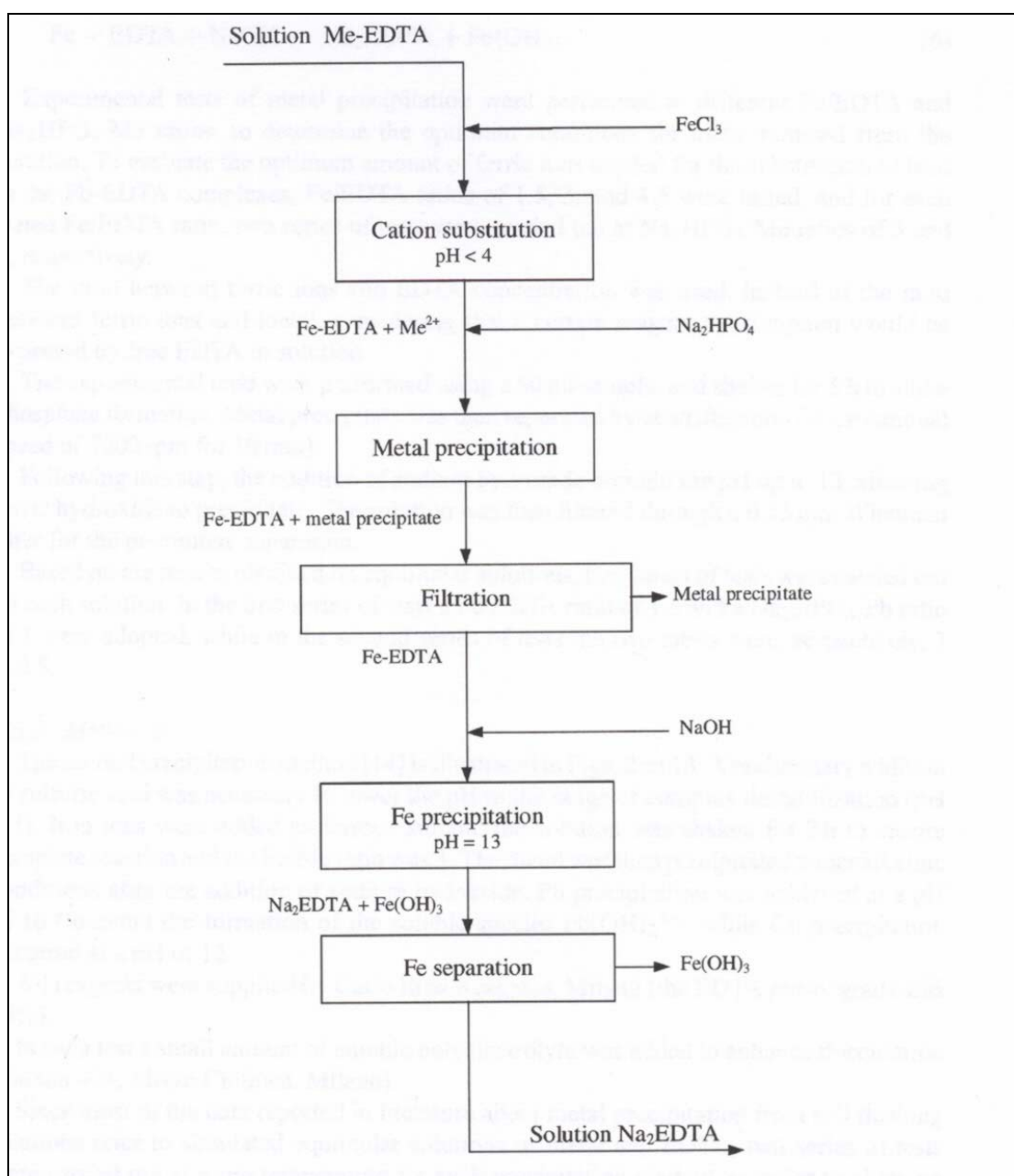
Το κόστος επεξεργασίας με καθεαυτή την τεχνολογία εδαφικής έκπλυσης σύμφωνα με τους Bassi και Prasher (2000) ανέρχεται σε 80 με 160 US\$/ton εδάφους, ενώ σύμφωνα με δύο πηγές της EPA (1997, 2000) αυτό κυμαίνεται μεταξύ 60 και 163 US\$/ton ή μεταξύ 70 και 170 US\$/ton εδάφους. Στις τιμές αυτές δεν περιλαμβάνεται η προεπεξεργασία και προετοιμασία του χώρου που γίνεται η έκπλυση, τυχόν κόστος συμμόρφωσης προς την ισχύουσα νομοθεσία, ούτε το επιπλέον κόστος επεξεργασίας των υπολειμμάτων της διαδικασίας. Το τελικό κόστος προκύπτει από τον συνυπολογισμό όλων των παραπάνω συνισταμένων, λαμβάνοντας επιπλέον υπ' όψιν παραμέτρους όπως τις αρχικές και επιδιωκόμενες συγκεντρώσεις του ρύπου και τη διαπερατότητα του εδάφους. Πρέπει τέλος να είναι δυνατή η ανάκτηση των διαλυμάτων έκπλυσης με σκοπό την επανακυκλοφορία τους, προκειμένου να γίνεται εξοικονόμηση κεφαλαίου και να είναι αποδοτική η λειτουργία ενός συστήματος εδαφικής έκπλυσης (EPA, 2000).

5.2.1.4. Ανάκτηση του διαλύματος έκπλυσης και των μετάλλων

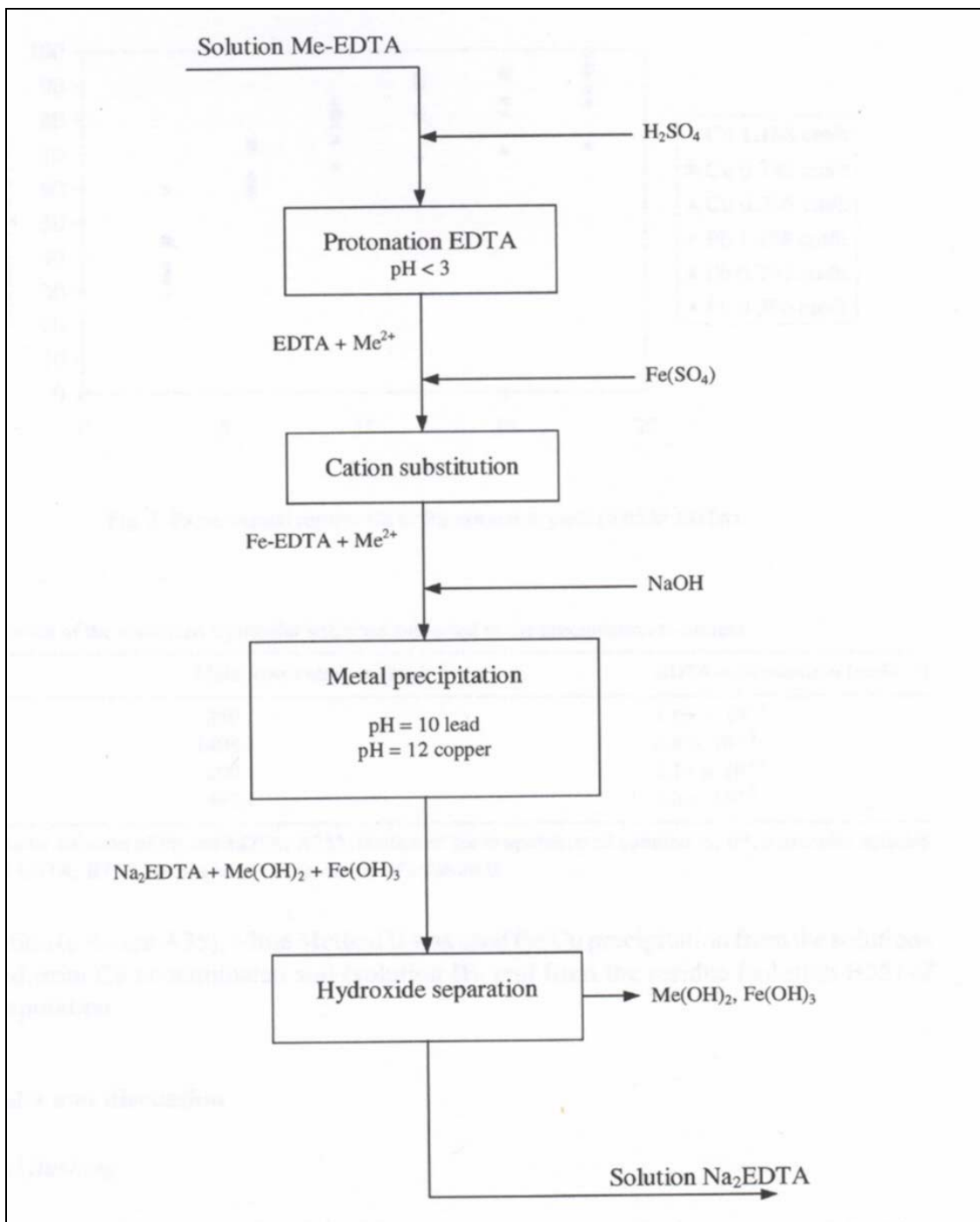
Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες ανάκτησης του διαλύματος έκπλυσης, όπως κατακρήμνιση του υδροξειδίου του νατρίου ή του θειικού νατρίου, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, αντίστροφη όσμωση, ηλεκτρόλυση / ηλεκτροδιάλυση, μακροδιήθηση, υπεριώδης ακτινοβολία, ιοντική ανταλλαγή ή διάφορα βιολογικά μέσα (Γιδαράκος, 2003).

Η ανάκτηση του διαλύματος έκπλυσης (EDTA) και των μετάλλων που απομακρύνθηκαν με αυτό, μελετήθηκε πρόσφατα από τους Palma *et al.* (2003). Το EDTA ανακτήθηκε με μια διαδικασία δύο βημάτων, μια αρχική εξάτμιση που μείωσε τον όγκο κατά 75% και όξυνση του υπολείμματος με την οποία κατακρημνίστηκε το 93% του EDTA. Έτσι το EDTA μετά από φιλτράρισμα και την προσθήκη κάποιου αλκαλικού παράγοντα ήταν κατάλληλο για επαναχρησιμοποίηση.

Επιπλέον τα μέταλλα κατακρήνιστηκαν από το διάλυμα με δύο μεθόδους. Το 99.5% του μολύβδου ανακτήθηκε με κατακρήνιση σε αλκαλικές συνθήκες, μέσω αποσταθεροποίησης των δεσμών του με προσθήκη ιόντων σιδήρου και όξινου φωσφορικού νατρίου (Na_2HPO_4) (Σχήμα 5.9), ενώ το 93.6% του χαλκού κατακρήνιστηκε με προσθήκη θειούχου σιδήρου ως αποσταθεροποιητικού παράγοντα (Σχήμα 5.10).

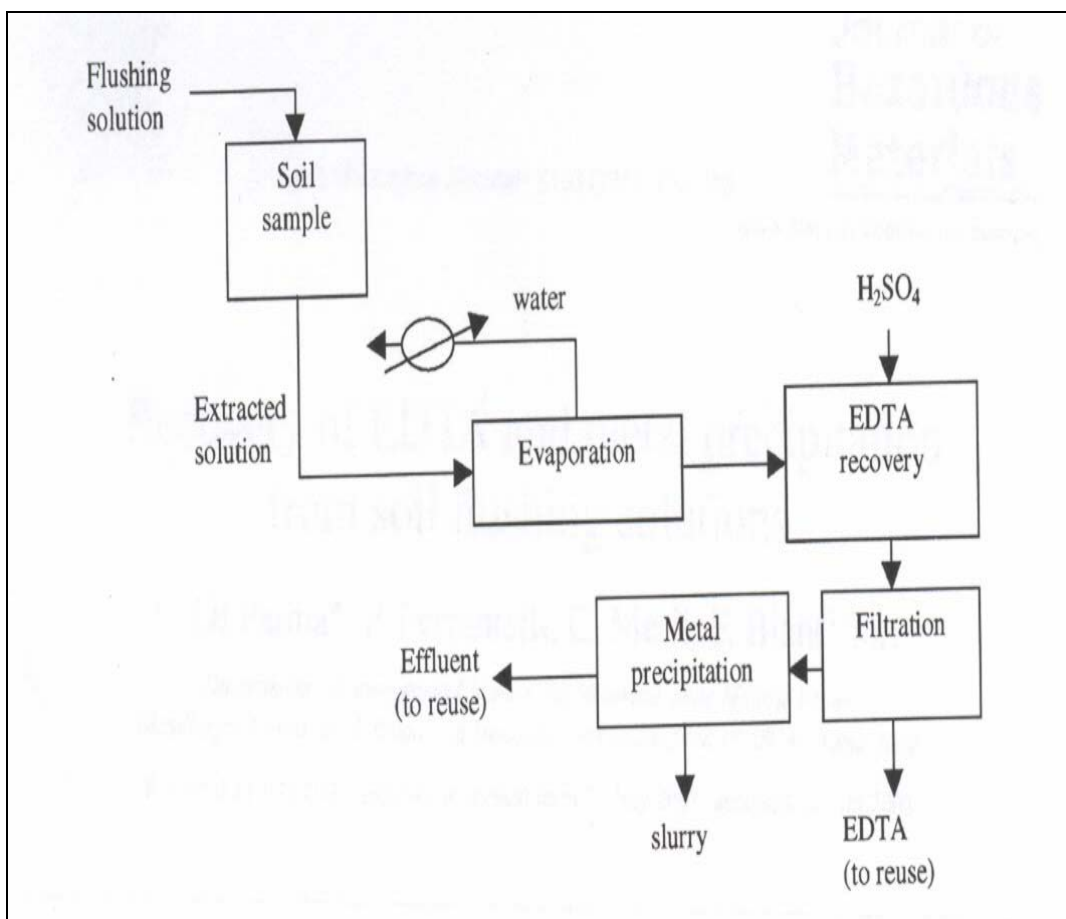


Σχήμα 5.9 Μέθοδος κατακρήνισης μετάλλων μέσω αποσταθεροποίησης των δεσμών τους με προσθήκη ιόντων σιδήρου και όξινου φωσφορικού νατρίου (Na_2HPO_4) (Palma *et al.*, 2003).



Σχήμα 5.10 Μέθοδος κατακρήμνισης μετάλλων μέσω αποσταθεροποίησης των δεσμών τους με προσθήκη θειούχου σιδήρου (Palma *et al.*, 2003).

Το **Σχήμα 5.11** δείχνει τη συνολική επεξεργασία που προτείνεται από τους Palma *et al.* (2003), που αποτελείται από τις εξής διαδικασίες: εδαφική έκπλυση, εξάτμιση, όξυνση, φιλτράρισμα και κατακρήμνιση των μετάλλων. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκε σημαντική κατακράτηση EDTA από το έδαφος, που αποτελεί σύμφωνα με άλλους ερευνητές σημαντικό μειονέκτημα της εδαφικής έκπλυσης με EDTA.



Σχήμα 5.11 Διαδικασίες εξάτμισης, όξυνσης, φιλτραρίσματος και κατακρήμνισης των μετάλλων που δύνανται να ακολουθήσουν την εδαφική έκπλυση για την ανάκτηση EDTA και μετάλλων (Palma *et al.* 2003).

5.2.1.4. Απόδοση / Περιορισμοί

Το επιτεύξιμο επίπεδο επεξεργασίας με την τεχνολογία της εδαφικής έκπλυσης ποικίλλει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του εδάφους όπου εφαρμόζεται η μέθοδος και το διάλυμα έκπλυσης που χρησιμοποιείται. Οι παράγοντες με το σημαντικότερο ρόλο αναλύονται παρακάτω.

Η απόδοση της τεχνικής επηρεάζεται σημαντικά από τα χημικά είδη και τη συγκέντρωση του μετάλλου, τους συντελεστές προσρόφησης στο έδαφος, από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, όπως την υδραυλική αγωγιμότητα, από το pH, την ορυκτολογική σύσταση, την κατιονεναλλακτική ικανότητα, το μέγεθος των κόκκων του εδάφους καθώς και τις συγκεντρώσεις όλων των οργανικών και ανόργανων ειδών που υπάρχουν στο έδαφος.

Έχει βασική σημασία να επιλέγεται το κατάλληλο διάλυμα έκπλυσης ανάλογα με το ρυπαντή και να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή επαφή μεταξύ ρυπαντών και διαλύματος. Βασικός επομένως παράμετρος που καθορίζει την επιλογή του διαλύματος είναι η υδρογεωλογία της περιοχής, συμπεριλαμβανομένης της υποεπιφανειακής κατακόρυφης και οριζόντιας ροής και ταχύτητας. Η εφαρμοσιμότητα της εδαφικής έκπλυσης *in situ* εξαρτάται από την υδραυλική αγωγιμότητα, γιατί αυτή επηρεάζει την ικανότητα του διαλύματος να έρθει σε επαφή με τους ρυπαντές και να ανακτηθεί από τα συστήματα άντλησης και επεξεργασίας. Μάλιστα η εδαφική έκπλυση θεωρείται ότι δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε εδάφη με υδραυλική αγωγιμότητα μικρότερη από 10^{-4} cm/s. Σε αυτές τις περιπτώσεις ενδείκνυται εκσκαφή και *on site* εδαφική έκπλυση (EPA, 1997, 2000; Abumaizer *et al.*, 1999).

Επίσης η υψηλή διαπερατότητα του εδάφους και η υψηλή διαλυτότητα του ρυπαντή αυξάνουν την απόδοση έκπλυσης. Η απόδοση επηρεάζεται και από την κατιονεναλλακτική ικανότητα (CEC) του εδάφους και το περιεχόμενο σε άργιλο και οργανικό άνθρακα, που επηρεάζουν την προτίμηση των ρυπαντών για το εκάστοτε διάλυμα έναντι επαναπροσρόφησης ή επανασυμπλοκοποίησης. Υψηλές ποσότητες αργίλου και οργανικών μειώνουν την απόδοση έκπλυσης, γιατί ευνοούνται διεργασίες προσρόφησης και συμπλοκοποίησης (EPA, 2000).

Επιπλέον παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπ όψιν επειδή μπορούν να περιορίσουν την εφαρμοσιμότητα ή την απόδοση της *in situ* εδαφικής έκπλυσης για την απομάκρυνση μετάλλων είναι οι εξής (EPA, 2000 ; Wilson και Clarke ; Γιδάρáκος, 2003):

- Έκπλυση εδάφους με υψηλό περιεχόμενο αργίλου δίνει εκχύλισμα που περιέχει λεπτά, αιωρούμενα στερεά και είναι δυσκολότερο να καθαριστεί.
- Απαιτούνται μεγάλοι όγκοι διαλύματος έκπλυσης ή/και παρατεταμένοι χρόνοι επεξεργασίας για εδάφη με υψηλό περιεχόμενο αργίλου.
- Είναι ακόμη σε πρώιμο στάδιο και υπάρχει περιορισμένη εμπειρία σε εφαρμογές πεδίου.
- Έχει εφαρμοστεί περισσότερο για οργανικά και υδρόφοβες ενώσεις παρά για μέταλλα και οι τεχνικές (απορρυπαντικά) που έχουν αναπτυχθεί για τις ενώσεις αυτές είναι ακατάλληλες για εφαρμογή σε ανόργανα συστατικά, τα οποία χρειάζονται ειδικά διαλύματα έκπλυσης, όπως χηλικές ενώσεις ή οξέα για επιτυχή απομάκρυνση.
- Είναι δυσκολότερη η εφαρμογή σε εδάφη ρυπασμένα με περισσότερους από έναν μεταλλικό ρύπο.

- Η *in situ* εφαρμογή της περιορίζεται σε εδάφη, η υδρογεωλογία των οποίων επιτρέπει, αφενός στο διάλυμα έκπλυσης να φθάσει σε όλη τη ρυπασμένη ζώνη και αφετέρου την ανάκτηση του συνόλου του διαλύματος από τα πηγάδια ανάκτησης.
- Εάν δεν είναι δυνατόν να ανακτηθεί όλη η ποσότητα του διαλύματος έκπλυσης ή εάν δε ληφθεί ειδική μέριμνα π.χ. με φράγματα για την αποφυγή κατακόρυφης διήθησης των ρευστών έκπλυσης προς τα βαθύτερα στρώματα και τον υδροφόρο ορίζοντα, υπάρχει κίνδυνος να μεταφερθούν τα τοξικά μέταλλα κάθετα ή οριζόντια ρυπαίνοντας έτσι γύρω περιοχές.
- Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται ενδέχεται να αφήνουν τοξικά υπολείμματα που μπορούν να περάσουν στον υδροφόρο ορίζοντα.
- Ενδεχομένως να υπάρχουν προβλήματα σχετικά με την έγκριση της χρήσης συγκεκριμένων διαλυμάτων από τις υπεύθυνες αρχές, λόγω της υπολειμματικότητάς τους και της συνεπαγόμενης τοξικότητας.
- Δε συγκαταλέγεται στις Προηγμένες Διαθέσιμες Τεχνολογίες (Best Demonstrated Available Technologies, BDATs) για ρύπους όπως το χρώμιο, το μόλυβδο, τον υδράργυρο, το αρσενικό και το κάδμιο.

5.2.2. Εφαρμογή πλύσης εδαφών στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου

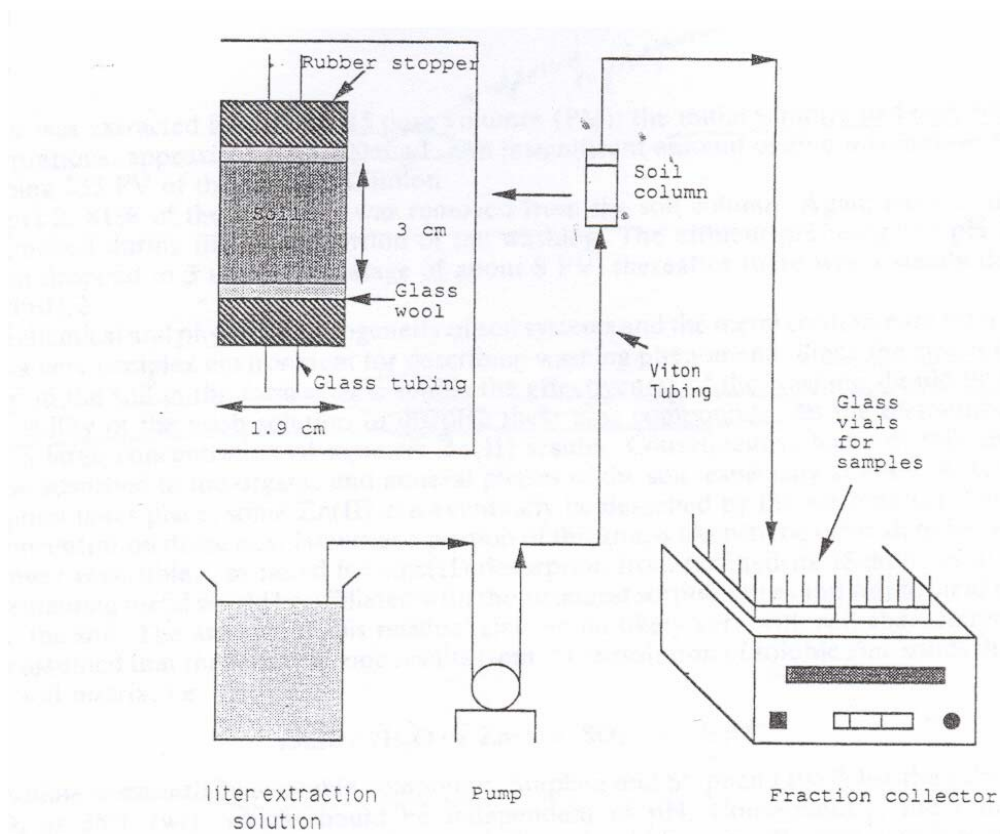
Από τα πειράματα έκπλυσης σε στήλη εδάφους που έχουν πραγματοποιηθεί έως σήμερα, συνάγεται ότι επιτυγχάνεται διαφορετική απομάκρυνση ανάλογα με τον τύπο του εδάφους, τη σύνθεση του διαλύματος έκπλυσης, τον τύπο της ρύπανσης για συγκεκριμένο ρυπαντή, τους ρύπους που περιέχονται στο έδαφος αλλά και τη μέθοδο εφαρμογής του διαλύματος έκπλυσης. Παρακάτω αναλύονται κάποια αντιπροσωπευτικά πειράματα έκπλυσης σε στήλη εδάφους, ενώ στον Πίνακα 5.5 συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων.

Σε πειράματα εδαφικής έκπλυσης, με χρήση νερού σε διάφορες τιμές pH, EDTA, DTPA και χλωρίου σε μορφή NaOCl, μελετήθηκε η επίδραση του ιοντικού δυναμικού, του ρυθμού ροής και του τύπου ρύπανσης για την απομάκρυνση ψευδαργύρου (Davis και Singh, 1995). Τα διαλύματα εισήχθησαν από το κάτω μέρος της στήλης για τον καλύτερο κορεσμό του εδάφους (Σχήμα 5.12).

Με έκπλυση με νερό επιτεύχθηκε απομάκρυνση 38-42% σε pH μεταξύ 4 και 6 και 81% σε pH=2. Η επίδραση της θερμοκρασίας και του ιοντικού δυναμικού στην απόδοση της πλύσης ήταν πολύ μικρή.

Πίνακας 5.5 Εφαρμογές εδαφικής έκπλυσης σε στήλη για την απομάκρυνση ψευδαργύρου.

Είδος εδάφους	Συγκέντρωση ψευδαργύρου (mg/kg)	Διαλύματα	Απομάκρυνση (%)	Πηγή
Τεχνητά ρυπασμένο	4450	NaOCl, ADTPA Tetrasodium EDTA	38-81 (%)	Davis και Singh, 1993
Τεχνητά ρυπασμένο	5000	EDTA και DTPA	έως 100 (%)	Davis και Singh, 1995
Τεχνητά ρυπασμένο	79	Na ₂ S ₂ O ₅	93.36 (%)	Abumaizer και Khan, 1996
Τεχνητά ρυπασμένο	624 ± 22 mg/kg, με συγκέντρωση υποβάθρου 32 ± 3 mg/kg	Na ₂ EDTA και συνδυασμός Na ₂ EDTA με Na ₂ S ₂ O ₅	> 90 (%)	Abumaizer και Smith, 1999
Τεχνητά ρυπασμένο	-	Citrate acid	58.56%	Bassi και Prasher, 2000
Τεχνητά ρυπασμένο	1029	Citrate, tartarate ή oxalate acid και EDTA ή DTPA	έως 90 (%)	Wasay <i>et al.</i> , 2001



Σχήμα 5.12 Στήλη εδάφους και συνολική διαδικασία για την εδαφική έκπλυση (Davis και Singh, 1995).

Όμως η επίδραση του τύπου της ρύπανσης ήταν σημαντική, όπως πρώτος ο Elliot (1987) είχε βρει, λόγω των διαφορών στη διαλυτότητα. Η έκπλυση του ψευδαργύρου από χώμα ρυπασμένο κατά 90% με $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ και 10% με ZnO ήταν αποτελεσματικότερη (87%) και γρηγορότερη από εκείνη χώματος ρυπασμένου κατά 10% $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ και 90% με ZnO (54%). Επιπλέον, ο μικρός ρυθμός περαιτέρω απομάκρυνσης ψευδαργύρου κατά τη διάρκεια της έκπλυσης φανερώνει ότι δεν υπάρχουν, μετά την αρχική γρήγορη απομάκρυνση, πολλά ευδιάλυτα στερεά όπως το άλας $ZnSO_4$. Η υψηλή, βέβαια, συνολική απομάκρυνση υποδηλώνει ότι τα υπάρχοντα είδη ψευδαργύρου μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με τα συγκεκριμένα διαλύματα έκπλυσης. Ακόμη, η μεγαλύτερη απομάκρυνση που επιτυγχάνεται σε χαμηλούς ρυθμούς ροής επιβεβαιώνει ότι οι σημαντικότεροι μηχανισμοί που ελέγχουν την απόδοση της έκπλυσης είναι η διάλυση και η εκρόφιση και όχι τυχόν συμπαρασυρμός με το διάλυμα έκπλυσης. Συμπερασματικά το χημικό είδος στο οποίο βρίσκεται ο ψευδάργυρος παίζει σημαντικότερο ρόλο στην απόδοση μιας διαδικασίας έκπλυσης, ανεξαρτήτως του διαλύματος έκπλυσης. Η παράμετρος αυτή φαίνεται να είναι εξίσου σημαντική με την ολική συγκέντρωση του μετάλλου, όσον αφορά στον έλεγχο της απόδοσης (Davis και Singh, 1995).

Με τη χρήση διαλύματος EDTA συγκέντρωσης 10^{-3} M απομακρύνθηκε το 79% του ψευδαργύρου, ενώ τριπλασιασμός της συγκέντρωσης, με ρυθμό ροής 0.5 mL/min σε pH=6, απομάκρυνε όλη την ποσότητα ψευδαργύρου. Έγινε προσδιορισμός των χημικών ειδών του ψευδαργύρου, βάσει των χημικών ισορροπιών του Πίνακα 5.6 (Davis και Singh, 1995), από τον οποίο προέκυψε ότι όλος σχεδόν ο ψευδάργυρος (99,9%) ήταν στη μορφή Zn-EDTA σε pH=6. Όμως σε pH=2 η όξινη διάλυση θεωρείται ότι είναι σημαντικότερος μηχανισμός από εκείνον της διάλυσης του συμπλόκου με το EDTA. Αυτό επαληθεύτηκε από την ανάλυση των χημικών ισορροπιών του ψευδαργύρου σε pH=2 (Πίνακας 5.6), που έδειξαν ότι το 69% του ψευδαργύρου ήταν στη μορφή του συμπλόκου Zn-EDTA και ένα 25% ήταν σε μορφή δισθενούς ψευδαργύρου και εάν δεν υπήρχε ψευδάργυρος το EDTA θα ήταν στη μορφή H_4EDTA και H_3EDTA^- . Οπότε η απόδοση της έκπλυσης σε pH=2 είναι ίδια με ή χωρίς EDTA (Davis και Singh, 1995).

Με τη χρήση διαλύματος DTPA 10^{-3} M απομακρύνθηκε το 79% του ψευδαργύρου, όπως και στην περίπτωση του EDTA. Ωστόσο σε συγκέντρωση DTPA $3 \cdot 10^{-3}$ M η απομάκρυνση έλαβε χώρα πολύ πιο γρήγορα από ότι με χρήση διαλύματος EDTA ίδιας συγκέντρωσης. Η απομάκρυνση αυτή ήταν λίγο μεγαλύτερη σε pH=6 από ότι σε pH=2. Συγκριτικά με τη χρήση νερού ίδιας τιμής pH, η απομάκρυνση ήταν σαφώς μεγαλύτερη και για τις δύο τιμές pH. Βάσει των χημικών ισορροπιών του Πίνακα 5.6 προέκυψε ότι σε pH=6 το 99,9% του ψευδαργύρου ήταν στη μορφή Zn-DTPA ή Zn-HDTPA, ενώ σε pH=2 μόνο το 24% είναι σε μορφή Zn-DTPA και το 74% είναι ελεύθερα μεταλλικά κατιόντα (Davis και Singh, 1995).

Επίσης η αρχική ραγδαία απομάκρυνση φαίνεται να οφείλεται ως επί το πλείστον σε διεργασίες διάλυσης και όχι στη δράση των δύο υποκαταστατών. Θεωρώντας τη δημιουργία 1:1 συμπλόκων ψευδαργύρου - EDTA, σε όγκους πορώδους μεταξύ 40 και 150 και για συγκέντρωση $3 \cdot 10^{-3}$ M EDTA βρέθηκε ότι μόνο το 33% του χρησιμοποιούμενου EDTA συνέβαλε σε περαιτέρω απομάκρυνση ψευδαργύρου, ενώ με χρήση διαλύματος EDTA $3 \cdot 10^{-4}$ M είχε συμβάλει στην απομάκρυνση το 43% του EDTA. Δηλαδή η ικανότητα δέσμευσης EDTA από τον ψευδάργυρο μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA, παρ' όλο που η συνολική απόδοση αυξάνεται (Davis και Singh, 1995).

Συνολικά η απομάκρυνση με DTPA και EDTA είναι περίπου η ίδια, παρόλο που ο συντελεστής ευστάθειας για το Zn-DTPA είναι δύο μονάδες μεγαλύτερος από εκείνον για το Zn-EDTA, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 5.6.

Με χρήση, τέλος, 50-200 mg/L διαλύματος χλωρίου σε μορφή NaOCl, αρχικά η απομάκρυνση ψευδαργύρου ήταν παρόμοια με αυτήν από τη χρήση νερού και κυμάνθηκε από 38 έως 64% (Davis και Singh, 1995).

Πίνακας 5.6 Συντελεστές ευστάθειας για τις ενώσεις που σχηματίζει ο ψευδάργυρος με το EDTA και το DTPA.

Reaction (1)	Log K (2)
EDTA	
$\text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEDTA}^{3-}$	10.17
$\text{HEDTA}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	6.11
$\text{H}_2\text{EDTA}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EDTA}^-$	2.68
$\text{H}_3\text{EDTA}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EDTA}$	2.0
$\text{EDTA}^{4-} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{ZnEDTA}^{2-}$	16.36
$\text{ZnEDTA}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ZnHEDTA}^-$	3.0
DTPA	
$\text{DTPA}^{5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HDTPA}^{4-}$	10.45
$\text{HDTPA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{DTPA}^{3-}$	8.53
$\text{H}_2\text{DTPA}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{DTPA}^{2-}$	4.28
$\text{H}_3\text{DTPA}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{DTPA}^-$	2.65
$\text{H}_4\text{DTPA}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{DTPA}$	1.82
$\text{DTPA}^{5-} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{ZnDTPA}^{3-}$	18.29
$\text{ZnDTPA}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ZnHDTPA}^{2-}$	5.6

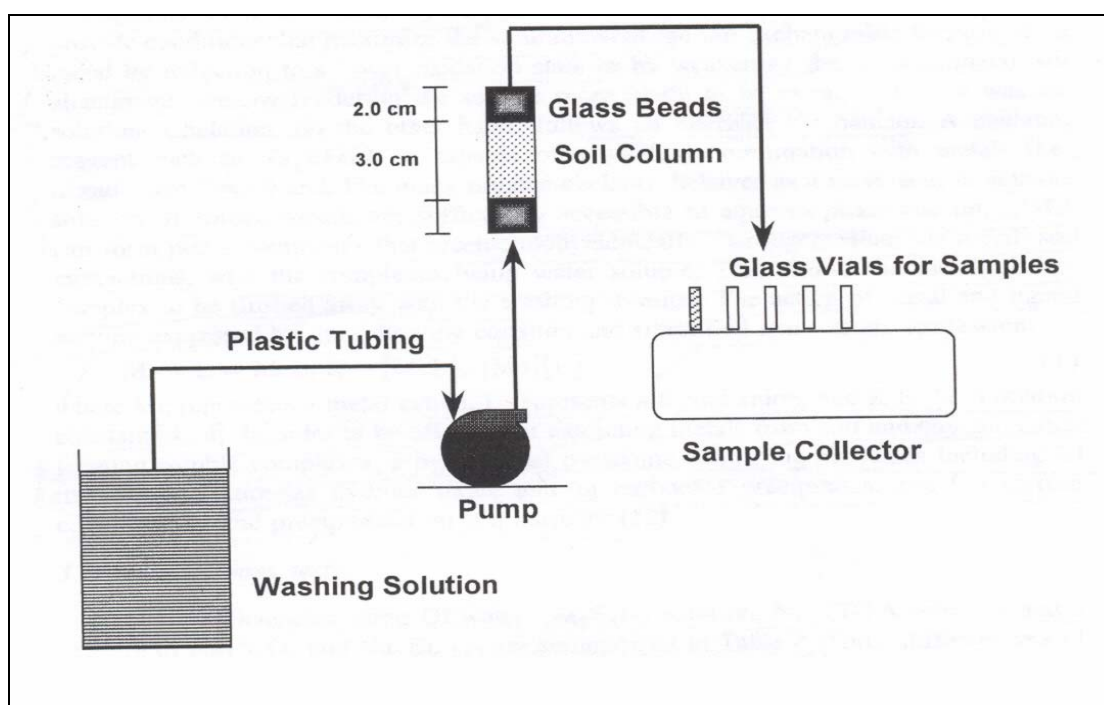
Σε άλλο πείραμα, σε ένα ιλυώδες, αργιλώδες έδαφος, που είχε τεχνητά ρυπανθεί με μόλυβδο και ψευδάργυρο, εφαρμόστηκε διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (sodium metabisulfite), ενός αναγωγικού παράγοντα που έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ανόργανων ενώσεων όπως βαρέων μετάλλων, κυανιδίων κ.α., που απομάκρυνε τον ψευδάργυρο κατά ένα ποσοστό 93,36% (Abumaizer και Khan, 1996).

Οι Abumaizer και Smith (1999) μελέτησαν την απομάκρυνση ψευδαργύρου από χονδρόκοκκη άμμο, ρυπασμένη επιπλέον με κάδμιο, χρώμιο και μόλυβδο, με χρήση απιονισμένου νερού σε ουδέτερο pH, διαλύματος Na_2EDTA αλλά και με προσθήκη διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Με απιονισμένο νερό σε ουδέτερο pH απομακρύνθηκε το 25-30% του ψευδαργύρου, αποτελούμενο από το εύκολα ανταλλάξιμο κλάσμα. Μετά από 48 ώρες πλύσης, με συνδυασμό διαλυμάτων 0.01 Na_2EDTA και 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, επιτεύχθηκε 90% απομάκρυνση, που μετά το διάστημα αυτό αυξήθηκε λίγο ακόμη, λόγω αντιδράσεων εκρόφησης των ισχυρώς ροφημένων ειδών του ψευδαργύρου.

Ο ψευδάργυρος ήταν ισχυρά προσροφημένος στο έδαφος, αλλά η συνεχής ροή μέσα από τη στήλη (Σχήμα 5.13) συνέβαλε σε διαρκή επαφή με φρέσκο διάλυμα Na_2EDTA , η οποία οδήγησε στην απόσπασή του από το έδαφος. Επειδή όμως το EDTA σχηματίζει σύμπλοκα με το μόλυβδο και το κάδμιο έναντι του ψευδαργύρου, απομακρύνεται όλη η ποσότητα

μολύβδου και κάποια ποσότητα καδμίου (80%) από το έδαφος και η απομάκρυνση του ψευδαργύρου φθάνει μόλις το 55% (Abumaizer και Smith, 1999).

Η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ενισχύεται με την προσθήκη του αναγωγικού παράγοντα, ο οποίος αποδυναμώνει τις δυνάμεις μεταξύ μετάλλου και εδάφους. Έτσι η απόδοση της πλύσης για τον ψευδάργυρο αγγίζει το 90%, ενώ το διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ δεν αυξάνει σε τόσο μεγάλο βαθμό και την απομάκρυνση των υπολοίπων μετάλλων (Abumaizer και Smith, 1999).

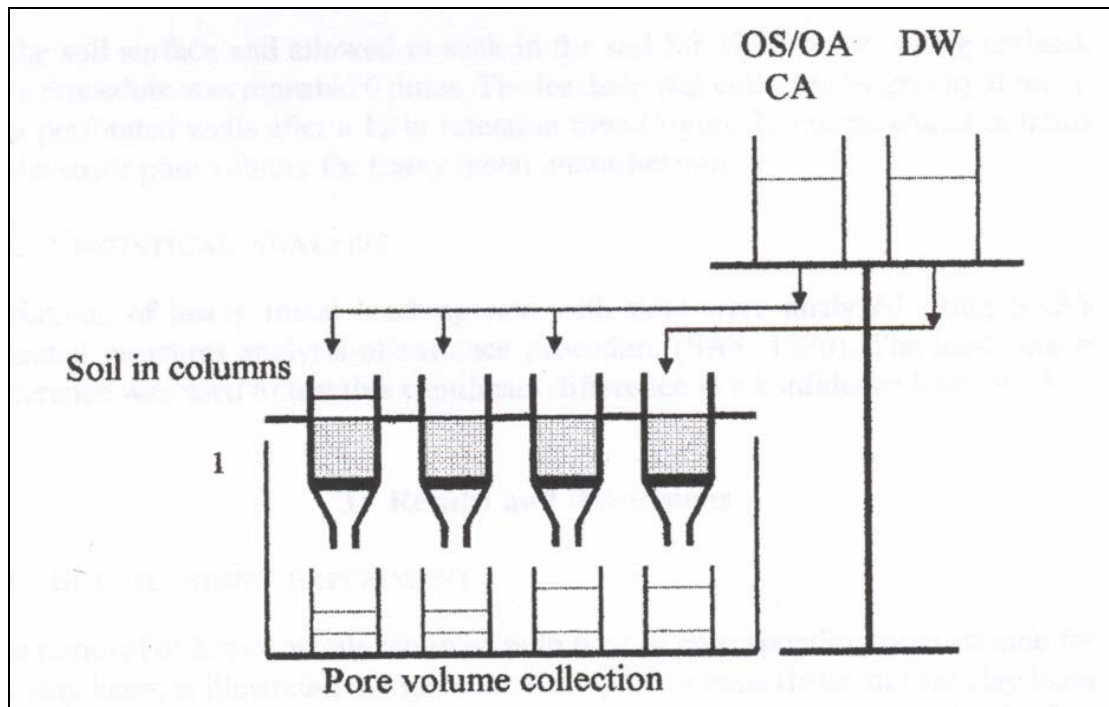


Σχήμα 5.13 Στήλη εδάφους και υπόλοιπος εξοπλισμός για την έκπλυση βαρέων μετάλλων (Abumaizer και Smith, 1999).

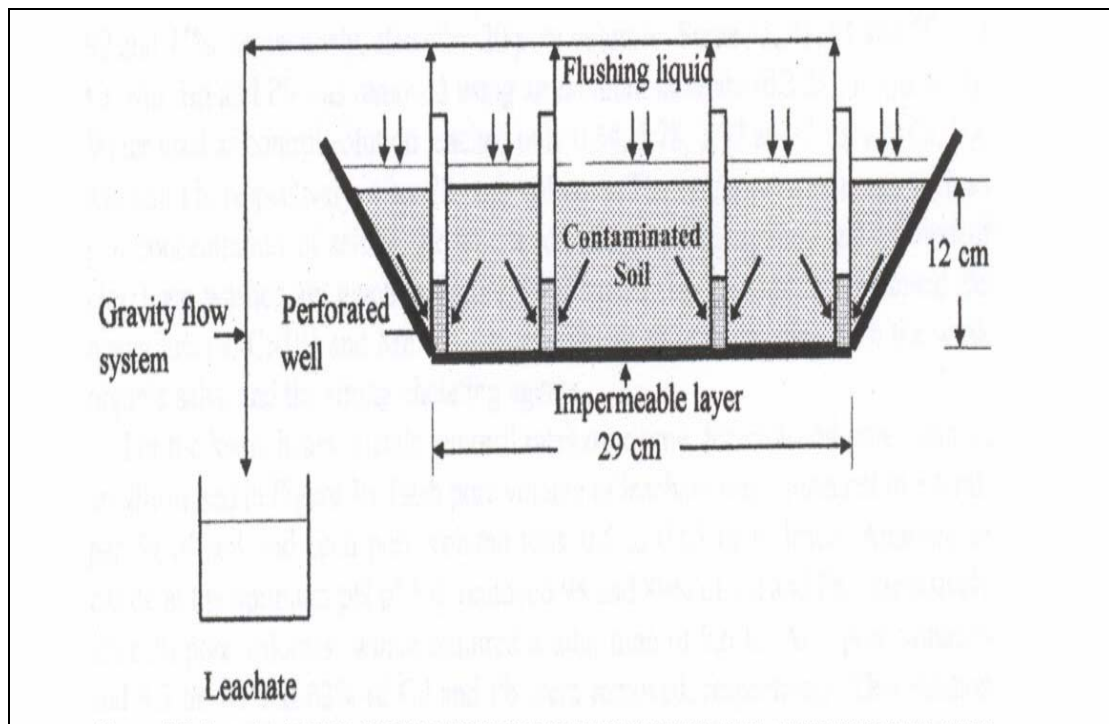
Οι Bassi και Prasher (2000) διεξήγαγαν πειράματα έκπλυσης εδάφους ρυπασμένου με Zn, Cd, Cu και Pb σε στήλη, με σκοπό τη σύγκριση της αποτελεσματικότητας της επιφανειακής και υποεπιφανειακής εφαρμογής διαλύματος κιτρικού οξέος. Η υποεπιφανειακή εφαρμογή βοήθησε σε πιο ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος έκπλυσης και έδωσε έτσι πολύ μεγαλύτερη απομάκρυνση ψευδαργύρου (58,56%) από αυτήν που επιτεύχθηκε με επιφανειακή εφαρμογή (1,52%).

Οι Wasay *et al.* (2001) επίσης πραγματοποίησαν πειράματα έκπλυσης εδάφους ρυπασμένου με Zn, C, Cu και Pb σε στήλη (Σχήματα 5.14, 5.15). Χρησιμοποιώντας ως διάλυμα έκπλυσης EDTA ή DTPA για διάρκεια 8.6-9.7 ωρών, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν σημαντικά μεγαλύτερη (85-87%) από αυτήν που επιτεύχθηκε με χρήση ταρταρικού οξέος (67-79%) μετά από 9.6-14.7 ώρες, καθώς και από την απομάκρυνση ψευδαργύρου με χρήση κιτρικού οξέος (72-81%) μετά από 7.3-11 ώρες. Στο μεγαλύτερης κλίμακας πείραμα που έγινε με χρήση κιτρικού οξέος και προσομοίωση συνθηκών πεδίου, ο ψευδάργυρος και το

κάδμιο απομακρύνθηκαν γρηγορότερα από τα υπόλοιπα μέταλλα και μάλιστα επιτεύχθηκε απόδοση απομάκρυνσης του ψευδαργύρου ίση με 90% μετά από 6 όγκους πορώδους και 12 ώρες διάρκεια καθενός από αυτούς.



Σχήμα 5.14 Εδαφική έκπλυση σε στήλες εδάφους στο εργαστήριο (Wasay *et al.* 2001).



Σχήμα 5.15 Προσομοίωση in situ εδαφικής έκπλυσης (Wasay *et al.* 2001).

5.2.3. Περιορισμοί και τρόποι ενίσχυσης της απόδοσης της εδαφικής έκπλυσης ψευδαργύρου

Βέλτιστες συνθήκες για την απομάκρυνση ψευδαργύρου με το διάλυμα έκπλυσης είναι το χαμηλό pH, η υψηλή διαπερατότητα και η χαμηλή συγκέντρωση οργανικών, ανθρακικών και οξειδίων σιδήρου (EPA, 2000).

- **Περιορισμοί**

Σε εφαρμογή έκπλυσης σε έδαφος με περισσότερους από έναν ρυπαντές, το EDTA σχηματίζει σύμπλοκα με το μόλυβδο και το κάδμιο έναντι του ψευδαργύρου, οπότε θα απομακρύνει πρώτα αυτά από το έδαφος. Αυτό συνεπάγεται μεγάλους χρόνους απομάκρυνσης για τον ψευδάργυρο (Abumaizer και Smith, 1999).

Οι Wasay *et al.* (2001) επισημαίνουν ότι σε παλιότερα πειράματα (Davis, 1995), όπου εξετάστηκε η απομάκρυνση ψευδαργύρου από στήλη εδάφους με διαλύματα HCl, EDTA, DTPA, αν και είχε επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση με χρήση EDTA και DTPA για τον χαμηλότερο και υψηλότερο εφαρμοζόμενο ρυθμό πλύσης, τα διαλύματα έκπλυσης είχαν καταστρεπτικά αποτελέσματα για τις ιδιότητες του εδάφους. Σε σχέση με το δικό τους πείραμα, επιβεβαιώνοντας τη ζημιογόνο αυτή δράση, αναφέρουν ότι, παρόλο που το EDTA και το DTPA είναι καλύτεροι συμπλοκοποιητικοί παράγοντες από το οξαλικό και το ταρταρικό οξύ και έτσι έδωσαν μεγαλύτερη απομάκρυνση μετάλλων, παρουσιάζουν δύο βασικά μειονεκτήματα για *in situ* επεξεργασία. Πρώτον προκάλεσαν 4-5 φορές μεγαλύτερη απομάκρυνση θρεπτικών (Ca, Mg, Fe) σε σχέση με το οξαλικό οξύ, αλλοιώνοντας τη χημική σύνθεση του εδάφους και δεύτερον προσροφήθηκαν στα σωματίδια του εδάφους, καθιστώντας το έδαφος ακατάλληλο για αγροτική χρήση, αφού δεν είναι εύκολα βιοδιασπάσιμα και έτσι δύνανται να έχουν τοξική δράση για τους εδαφικούς μικροοργανισμούς και τα φυτά.

- **Τρόποι ενίσχυσης της απόδοσης**

Για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές, μια διαδικασία διαδοχικών βημάτων ίσως είναι η καταλληλότερη προσέγγιση για μέγιστη απομάκρυνση. Αυτή εξαρτάται από την επιθυμητή απόδοση και το προβλεπόμενο κόστος. Νερό σε χαμηλό pH και με μεγάλη ροή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια αρχική απομάκρυνση των εύκολα αποσπώμενων μορφών ψευδαργύρου. Το πλεονέκτημα χρήσης νερού χαμηλού pH είναι ότι το εκχύλισμα μπορεί εύκολα να γίνει ουδέτερο και τα περιεχόμενα μέταλλα να κατακρημνιστούν σε υψηλότερο

pH. Έπειτα μπορούν να προστεθούν οξέα, όπως EDTA, και να μειωθεί η ροή, ώστε να απομακρυνθεί και το υπόλοιπο μέρος της ρύπανσης. Το DTPA δίνει την ίδια περίπου απομάκρυνση με το EDTA, αλλά η χρήση διαλύματος EDTA είναι προτιμότερη, γιατί δίνει μικρότερους χρόνους αποκατάστασης. Ενδείκνυται τέλος η χρήση διαλύματος NaOCl σε εδάφη πλούσια σε οργανικά. Αυτό έχει την ικανότητα να οξειδώνει την οργανική ύλη του εδάφους, ώστε με τη διάλυση των συμπλόκων τους με τα οργανικά, να απελευθερώνονται τα μέταλλα στο διάλυμα (Davis και Singh, 1995).

Ο συνδυασμός διαλυμάτων EDTA και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ έχει βρεθεί ότι δίνει βελτιωμένη απόδοση απομάκρυνσης, σε σύγκριση με αυτήν που επιτυγχάνεται μόνο με EDTA, ειδικά για τον ψευδάργυρο σε σχέση με το κάδμιο, το μόλυβδο και το χρώμιο. Αυτό δείχνει ότι η δράση του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ είναι ειδική για τον ψευδάργυρο, που είναι και το ζητούμενο στην αναζήτηση του «ιδανικού» για κάποιο μέταλλο διαλύματος εκχύλισης. Η δράση αυτή κατευθύνεται συγκεκριμένα προς το σχετικά αδιάλυτο, ανταλλάξιμο κλάσμα του ψευδαργύρου, που είναι προσροφημένο στο έδαφος (Abumaizer και Smith, 1999).

Έχει βρεθεί, τέλος, για το κιτρικό οξύ ότι η υποεπιφανειακή εφαρμογή βοηθάει σε πιο ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος έκπλυσης και δίνει μεγαλύτερη απομάκρυνση ψευδαργύρου από ότι η υποεπιφανειακή εφαρμογή, με πιθανότητα αυτό να αποτελεί και ένα γενικότερο κανόνα για την εφαρμογή οποιουδήποτε διαλύματος (Bassi και Prasher, 2000).

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1. Δειγματοληψία

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προήλθε από το μοναστήρι της Χρυσοπηγής στα Χανιά, στο οποίο γινόταν βιολογική καλλιέργεια επί σειρά ετών. Το δείγμα λήφθηκε από βάθος μισού και πλέον μέτρου και περιελάμβανε ρίζες, μεγάλες πέτρες αλλά και βολβούς. Για το λόγο αυτό απαιτήθηκε αρχικά απομάκρυνση όλων αυτών των ξένων υλικών. Στη συνέχεια η προεπεξεργασία του δείγματος περιέλαβε ομογενοποίηση, διαχωρισμό στους φυσικούς του κόκκους, ο οποίος επιτεύχθηκε με διάλυση των συσσωματωμάτων σε γουδί, χωρίς να σπάσουν τα διάφορα ορυκτά ή οι πέτρες, και τελικά ξήρανση του δείγματος για την απομάκρυνση της υγρασίας.

6.2. Εδαφικές αναλύσεις

Πραγματοποιήθηκε μία σειρά εργαστηριακών αναλύσεων για τον προσδιορισμό των κύριων χαρακτηριστικών του εδάφους, δηλαδή της κατιονεναλλακτικής ικανότητας, του ειδικού βάρους, της κατανομής μεγέθους των κόκκων και της ορυκτολογικής σύστασης των αργιλικών ορυκτών. Επίσης έγιναν καθημερινές μετρήσεις του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του εδάφους κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. Τέλος προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του ψευδαργύρου, τόσο αμέσως μετά τη ρύπανση του εδάφους όσο και μετά από επτά ημέρες από την έναρξη του πειράματος αλλά και στο τέλος (14^η ημέρα) καθενός από τα πειράματα.

6.2.1. Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος εδάφους είναι ο λόγος του βάρους ορισμένου όγκου κόκκων εδάφους προς το βάρος ίσου όγκου απεσταγμένου νερού θερμοκρασίας 20° C. Για λεπτόκοκκα εδάφη χρησιμοποιείται η πρότυπη μέθοδος **ASTM D 854 – 92** (Standard Test Method for Specific Gravity of Soils) προσδιορισμού του ειδικού βάρους με πυκνόμετρο ή με λήκυθο. Η δοκιμή εκτελείται σε δύο δοκίμια από το ίδιο δείγμα και τα αποτελέσματα εκφράζονται με ακρίβεια 0.01. Αν διαφέρουν μεταξύ τους περισσότερο από 0.03 η δοκιμή επαναλαμβάνεται.

Στην παρούσα δοκιμή χρησιμοποιήθηκε λήκυθος χωρητικότητας 50 ml, ο οποίος καθαρίστηκε, ξηράθηκε και βρέθηκε να έχει βάρος 171.3 gr. Στη συνέχεια γεμίστηκε με απιονισμένο νερό θερμοκρασίας δωματίου και ζυγίστηκε ίσος με 485 gr, ενώ η θερμοκρασία του νερού κατά τη διεξαγωγή της μέτρησης ήταν 28° C. Από τη διαφορά της μάζας του

ληκύθου πριν και μετά την προσθήκη νερού προσδιορίστηκε η μάζα του νερού που χρησιμοποιήθηκε $485 - 171.3 = 313.7 \text{ gr}$.

Ακολούθησε δεύτερη δοκιμή στην οποία 59.1 gr δείγματος τοποθετήθηκαν μέσα στο λήκυθο οπότε η μάζα του ληκύθου μαζί με αυτήν του εδάφους ήταν $171.3 + 59.1 = 230.4 \text{ gr}$. Προστέθηκε έπειτα απιονισμένο νερό και ο αέρας που είχε παγιδευτεί απομακρύνθηκε με εφαρμογή μερικού κενού. Το άθροισμα της μάζας του ληκύθου, του εδάφους και του νερού ήταν 519.3 gr . Από τη διαφορά της μάζας του ληκύθου πριν και μετά την προσθήκη νερού προσδιορίστηκε η μάζα του νερού που χρησιμοποιήθηκε ίση με $519.3 - 230.4 = 288.9 \text{ gr}$.

Επειδή η πυκνότητα του νερού θεωρείται ίση με τη μονάδα, οι μάζες νερού που προέκυψαν αντιπροσωπεύουν ταυτόχρονα και τους όγκους του νερού. Από τη διαφορά των όγκων που απαιτήθηκαν στην περίπτωση που δεν υπάρχει έδαφος και όταν τοποθετείται και έδαφος μέσα στο λήκυθο προκύπτει ο όγκος εδάφους ίσος με $V_{\text{ΕΔ}} = 313.7 - 288.9 = 24.8 \text{ cm}^3$.

Οπότε το ειδικό βάρος στους 28° C σύμφωνα με αυτήν την αναλυτική λύση είναι:

$$\text{Ειδικό βάρος στους } 28^\circ \text{ C} = \frac{\text{ΜΑΖΑ}}{\text{ΟΓΚΟΣ}} = \frac{59.1}{24.8} = 2.383 \text{ gr / cm}^3 \text{ (ή gr / ml)}$$

Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας η σχέση:

$$\text{Ειδικό βάρος στους } T^\circ \text{ C} = \frac{W_o}{W_o + (W_A - W_B)} \quad (6-1)$$

όπου: W_o είναι η μάζα του ξηρού δείγματος (gr)

W_A η μάζα του ληκύθου όταν είναι γεμάτος με νερό θερμοκρασίας T (gr)

W_B η μάζα του ληκύθου όταν είναι γεμάτος με έδαφος και νερό θερμοκρασίας T (gr)

και T η θερμοκρασία του περιεχομένου του ληκύθου κατά τη μέτρηση της μάζας W_B .

Για την αναγωγή της τιμής του ειδικού βάρους στους 20° C , δηλαδή στη συνήθη θερμοκρασία αναφοράς του, η τιμή που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία T πρέπει να πολλαπλασιαστεί με τον κατάλληλο συντελεστή διόρθωσης $K = 0.9980$ (για 28° C), οπότε το ειδικό βάρος στους 20° C υπολογίζεται 2.38 gr / cm^3 (ή gr / ml) σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{Ειδικό βάρος στους } 20^\circ \text{ C} = K \cdot \text{Ειδικό βάρος στους } T^\circ \text{ C} \quad (6-2)$$

6.2.2. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

Για την ανάλυση του μεγέθους των κόκκων του εδάφους χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος **ASTM D 422 – 63 (98)** (Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils).

Η κοκκομετρία έχει ως σκοπό τον καθορισμό του μεγέθους των κόκκων από τους οποίους αποτελείται ένα έδαφος αλλά και τον καθορισμό του εκατοστιαίου ποσοστού μάζας. Εάν το 5% τουλάχιστον του βάρους των κόκκων ενός δείγματος διέρχεται (έχει διάμετρο κόκκων μικρότερη) από κόσκινο διαμέτρου οπής πλέγματος 0.075 mm (200 mesh), τότε αυτό το κλάσμα του δείγματος πρέπει να εξεταστεί με τη μέθοδο της καθίζησης (υδρόμετρο).

6.2.2.1. Ανάλυση με κόσκινα

Για το διαχωρισμό με κόσκινα απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία του δείγματος, που περιλαμβάνει αφενός διαχωρισμό στους φυσικούς του κόκκους, ο οποίος επιτυγχάνεται με ομογενοποίηση, απομάκρυνση ξύλων και ριζών και διάλυση τυχόν συσσωματωμάτων σε γουδί, χωρίς να σπάσουν τα διάφορα ορυκτά ή οι πέτρες, και αφετέρου ξήρανση του δείγματος για την απομάκρυνση της υγρασίας. Από το δείγμα αφαιρέθηκε μέρος της ποσότητας των κόκκων που ήταν μικρότεροι από 75 μm με διοχέτευση νερού υπό πίεση στο κόσκινο No 200 και το υλικό αυτό αφέθηκε να καθιζήσει, ενώ μετά από την απόρριψη του υπερκείμενου νερού, υπέστη ξήρανση σε φούρνο και ζυγίστηκε ίσο προς 986,2 gr.

Κατά τη δοκιμή αυτή χρησιμοποιείται σειρά πρότυπων κοσκίων με τετραγωνικές οπές. Οι ονομαστικές διάμετροι των οπών του πλέγματος των κοσκίων επιλέγονται να έχουν μεταξύ τους αναλογία $2^{1/4} = 2$. Ως κόσκινο με το μεγαλύτερο μέγεθος οπών επιλέγεται εκείνο στο οποίο το μέγεθος των οπών αντιστοιχεί στους μεγαλύτερους κόκκους του δείγματος, ενώ ως μικρότερο συνήθως χρησιμοποιείται το κόσκινο με διάμετρο οπής του πλέγματος 0.075 mm (200 mesh), που αποτελεί σχεδόν το όριο μεταξύ άμμου και ιλύος (0.06 mm). Οπότε ξεκινώντας με βάση το μικρότερο προκύπτουν τα κόσκινα που φαίνονται στον Πίνακα 6.1, όμως τα μισά από όσα χρησιμοποιήθηκαν επιλέχθηκαν από τα πλησιέστερης διαμέτρου διαθέσιμα κόσκινα του εργαστηρίου. Επειδή η κλίμακα της διάστασης των κόκκων είναι λογαριθμική, είναι σκόπιμο να επιδιώκεται ο λόγος των διαστάσεων των οπών διαδοχικών κοσκίων να είναι σταθερός.

Τα κόσκινα τοποθετούνται το ένα επί του άλλου με μειούμενη τη διάμετρο των οπών του πλέγματος προς τα κάτω. Το ανώτερο κόσκινο καλύπτεται με πώμα αφού τοποθετηθεί σε αυτό το δείγμα, ενώ το κατώτερο τοποθετείται πάνω σε κατάλληλο δοχείο, στο οποίο συγκεντρώνονται οι κόκκοι ιλύος και αργίλου που διέρχονται από όλα τα κόσκινα. Το υλικό αυτό χρησιμοποιείται στη συμπληρωματική δοκιμή του υδρομέτρου. Η στήλη των κοσκίων υποβάλλεται σε δόνηση με τη χρήση ειδικής συσκευής, η οποία έχει διάρκεια περίπου είκοσι λεπτά. Η μάζα εδάφους που συγκρατήθηκε σε κάθε κόσκινο φαίνεται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1 Αποτελέσματα ανάλυσης εδάφους με κόσκινα.

Ονομαστική διάμετρος (μm)	Χρησιμοποιούμενη διάμετρος (μm)	Μάζα που συγκρατήθηκε (gr)	Διερχόμενο ποσοστό Π _i (%)
0,075	0,075	258,5	42,23
0,15	0,150	297,8	53,01
0,3	0,300	167,9	65,43
0,6	0,600	88,1	72,43
1,2	1,00	208,2	76,11
2,4	2,36	182,5	84,79
4,8	4,75	140,8	92,40
9,6	9,50	41,4	98,27
Συνολική ποσότητα >0,075 μm (gr)		1385,2	
Ποσότητα < 0,075 μm (gr)		1012,7	
Συνολική ποσότητα (gr)		2397,9	

Το διερχόμενο ποσοστό Π_i (Πίνακας 6.1) που αντιστοιχεί στη διάσταση της οπής του κοσκίνου d_i υπολογίζεται από το μεγαλύτερο κόσκινο προς το μικρότερο με εφαρμογή της σχέσης:

$$\Pi_i = \frac{W_{\text{ΟΛΙΚΟ}} - \sum W_i}{W_{\text{ΟΛΙΚΟ}}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (6-3)$$

όπου $\sum W_i$ είναι το συνολικό βάρος του δείγματος που συγκρατήθηκε στα κόσκινα με διάσταση οπής μεγαλύτερης ή ίσης της d_i, το οποίο για το μικρότερο κόσκινο αντιστοιχεί στο κλάσμα των σωματιδίων που έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 75 μm και προκύπτει ίσο με το άθροισμα όλων των ποσοτήτων που έχουν συγκρατηθεί (1385,2 gr). Τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 75 μm μετά το τέλος της διαδικασίας με τα κόσκινα ζυγίστηκαν ίσα με 26,5 gr, όμως στη συνολική τους ποσότητα συνεισφέρουν και αυτά που προέκυψαν από την προεπεξεργασία του δείγματος οπότε αυτή προκύπτει 26,5 + 986,2 = 1012,7 gr.

6.2.2.2 Καθίζηση

Το κλάσμα του δείγματος που έχει διάμετρο κόκκων μικρότερη από 0.075 mm είναι: $1012.7 \cdot 100 / 2397.9 = 42.23\% > 5\%$, άρα πρέπει να εξεταστεί με τη μέθοδο της καθίζησης.

Η μέθοδος της καθίζησης ή του υδρομέτρου μπορεί να εφαρμοστεί σε εδαφικά υλικά ισοδύναμης διαμέτρου μόνο μεταξύ 0.0002 και 0.2 mm, διότι εδαφικοί κόκκοι με διάμετρο μεγαλύτερη από 0.2 mm καθιζάνουν με μεγάλη ταχύτητα προκαλώντας ανατάραξη του αιωρήματος και συμπαρασυρμό μικρότερων κόκκων, ενώ κόκκοι μικρότεροι από 0.0002 mm δεν καθιζάνουν λόγω της κίνησης Brown και έτσι δε μπορούν να μετρηθούν.

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κόκκων του εδάφους με τη μέθοδο της καθίζησης, τοποθετήθηκε μια ποσότητα 40.3 gr ξηρού εδαφικού δείγματος, μεγέθους μικρότερου των 75 μm, που προέκυψε από την ανάλυση με τα κόσκινα, σε 125 ml νατριούχου εξαμεταφωσφορικού ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) αντικροκιδωτικού διαλύματος (διάλυμα Calgon) μέσα σε αναμίκτη και αναταράχτηκε για ένα περίπου λεπτό ώστε να διαλυθούν πιθανά συσσωματώματα μεταξύ των κόκκων της αργίλου. Το διάλυμα μεταφέρθηκε στη συνέχεια σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο που γέμισε ως τα 1000 ml με απιονισμένο νερό. Ο κύλινδρος αναταράχτηκε ώστε το αιώρημα να ομογενοποιηθεί και βυθίστηκε σε δεξαμενή με νερό (υδατόλουτρο) που είχε τεθεί σε λειτουργία στους 20° C. Αφού το διάλυμα απέκτησε ομοιογενή θερμοκρασία, κοινή με αυτήν του υδατόλουτρου, αναταράχτηκε για μια ακόμη φορά ο κύλινδρος και τοποθετήθηκε ξανά στο υδατόλουτρο για τη λήψη μέτρησης στο 1°, 2° και 4° λεπτό.

Για τη μέτρηση του βάρους των κόκκων που βρίσκονται σε αιώρηση συναρτήσεως του χρόνου χρησιμοποιήθηκε το υδρόμετρο Eizelkamp τύπου ASTM 152H. Οι μετρήσεις ήταν αντίστοιχα 34, 29 και 25 (gr) και η διαδικασία επαναλήφθηκε προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Οι δεύτερες μετρήσεις ήταν 33, 29 και 25 (gr) αντίστοιχα και επειδή διέφεραν από τις πρώτες το λιγότερο μια μονάδα θεωρήθηκαν αξιόπιστες, οπότε το πείραμα συνεχίστηκε και τα αποτελέσματά του συγκεντρώνονται στον Πίνακα 6.3.

Οι ενδείξεις που λαμβάνονται από το υδρόμετρο πρέπει να υποστούν τρεις διορθώσεις:

1. διόρθωση μηνίσκου ίση με $C = +0.5 \text{ gr}$
2. διόρθωση θερμοκρασίας ίση με $C_t = +0.31 \cdot T - 4.35 \text{ gr}$
3. και διόρθωση διασποράς ίση με $C_d = -7.92 \text{ gr}$.

Οπότε η πραγματικά καταγραφόμενη ένδειξη είναι:

$$R' = \text{ένδειξη } R + C \text{ (gr)} \quad (6-4)$$

ενώ η πραγματική ένδειξη του υδρομέτρου θα δίνεται από τη σχέση:

$$R'' = R' + C_t + C_d \text{ (gr)} \quad (6-5)$$

Για την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων της δοκιμής της μεθόδου της καθίζησης στον υπολογισμό του μεγέθους των κόκκων, χρησιμοποιείται ο νόμος του Stokes, από τον οποίο προκύπτει ότι η σχέση που συνδέει την ταχύτητα καθίζησης των εδαφικών σωματιδίων με τη διάμετρό τους είναι η εξής:

$$D = \sqrt{\frac{1800 \cdot \eta \cdot u}{\gamma_s - \gamma_w}} = \sqrt{\frac{1800 \cdot \eta \cdot H_r}{(\gamma_s - \gamma_w) \cdot t}} \text{ (mm)} \quad (6-6)$$

όπου γ_s είναι το ειδικό βάρος των κόκκων του εδάφους (gr/cm^3)

γ_w το ειδικό βάρος του νερού (υγρού όπου λαμβάνει χώρα η καθίζηση) (gr/cm^3)

u η ταχύτητα καθίζησης των εδαφικών κόκκων (cm/sec)

η το ιξώδες του ρευστού ($\text{gr}\cdot\text{sec/cm}^3$)

D η διάμετρος των κόκκων (mm)

και H_r η απόσταση που διανύει ένας εδαφικός κόκκος (cm) σε χρόνο t (sec).

Το πραγματικό σχήμα των κόκκων, κυρίως του λεπτοκοκκότερου κλάσματος, δε συμφωνεί με την παραδοχή του νόμου του Stokes για σφαιρικά σωματίδια, αφού ποικίλει από σφαιρικές ως εντελώς πεπλατυσμένες μορφές. Όμως επειδή για το ιδιαίτερα λεπτόκοκκο κλάσμα δεν έχει σημασία η ακριβής γνώση της διαβάθμισής του, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων θεωρείται ικανοποιητική (Τσότσος, 1991).

Από τις παραπάνω παραμέτρους γνωστές είναι το ειδικό βάρος του νερού $\gamma_w = 1 \text{ gr/cm}^3$, το ειδικό βάρος των κόκκων του εδάφους $\gamma_s = 2.38 \text{ gr/cm}^3$ και τα χρονικά διαστήματα μέτρησης. Για τον υπολογισμό του ιξώδους στις θερμοκρασίες, που μετρώνται με θερμόμετρο στο χρόνο της κάθε μέτρησης, χρησιμοποιείται η σχέση:

$$N = \frac{1.81 \cdot 10^{-5}}{1 + 0.034 \cdot T + 0.0002 \cdot T^2} \text{ (gr}\cdot\text{sec/cm}^2\text{)} \quad (6-7)$$

Η απόσταση που διανύει ένας εδαφικός κόκκος σε χρόνο t δίνεται από τη σχέση:

$$H_r = -0.1427 \cdot R' + 15.666 \text{ (cm)} \quad (6-8)$$

Αφού συμπληρωθεί μια πλήρης σειρά μετρήσεων σε διάρκειες 1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240 και 1440 λεπτών και μετά από τους παραπάνω υπολογισμούς, προκύπτει η διάμετρος των κόκκων (Πίνακας 6.2).

Για το % ποσοστό του εδάφους που βρίσκεται σε αιώρηση στο υδατικό διάλυμα ισχύει ότι:

$$\% \kappa.\beta. = \frac{R'' \cdot a}{W_D} \cdot 100 \quad (6-9)$$

όπου a είναι ένας συντελεστής διόρθωσης στην περίπτωση που το ειδικό βάρος του εδάφους αποκλίνει από την τιμή 2.65 gr/cm^3 . Είναι γνωστές οι τιμές του συντελεστή διόρθωσης a για διάφορες τιμές του ειδικού βάρους των κόκκων (Πίνακας 6.3) και παρατηρώντας ότι αυτές ακολουθούν μια υπερβολή, βρίσκουμε από την εξίσωση της υπερβολής αυτής:

$$y = 1.7397 \cdot x^{-0.5682} \quad (6-10)$$

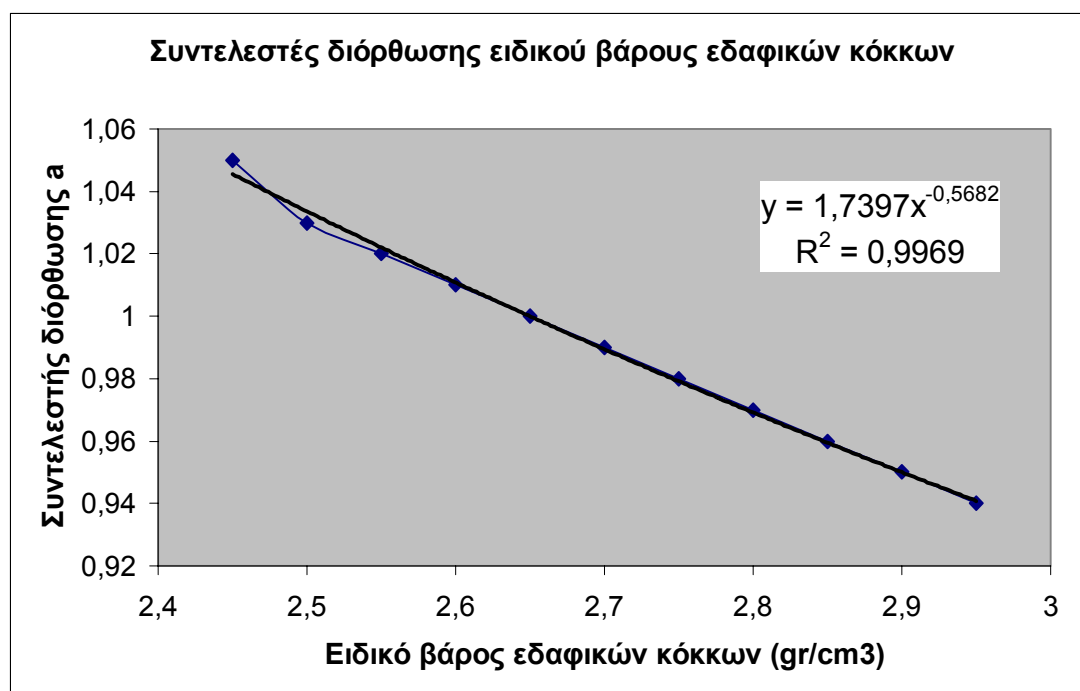
την τιμή του συντελεστή διόρθωσης για ειδικό βάρος ίσο με 2.38 (Διάγραμμα 6.1) ίση προς 1.06. Το % ποσοστό των κόκκων του εδάφους που βρίσκεται σε αιώρηση καθώς και όλες οι υπολογιζόμενες παράμετροι φαίνονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2 Οι καθοριστικές παράμετροι και τα αποτελέσματα της μεθόδου της καθίζησης.

T (min)	T (sec)	R (gr)	T (° C)	N (gr*sec/cm ²)	C_t (gr)	R' (gr)	H_r (cm)	R'' (gr)	D (mm)	Ποσοστό (%) κόκκων σε αιώρηση A_i	Διερχόμενο ποσοστό Π_i (%)
1	60	33	27,1	$8,75122 \cdot 10^{-6}$	4,051	33,5	10,88555	29,631	0,04554	78,67	32,91
2	120	29	27,1	$8,75122 \cdot 10^{-6}$	4,051	29,5	11,45635	25,631	0,033035	68,05	28,47
4	240	25	27,2	$8,73228 \cdot 10^{-6}$	4,082	25,5	12,02715	21,662	0,023908	57,51	24,06
8	480	22	27,1	$8,75122 \cdot 10^{-6}$	4,051	22,5	12,45525	18,631	0,017223	49,47	20,70
15	900	20	27,2	$8,73228 \cdot 10^{-6}$	4,082	20,5	12,74065	16,662	0,012707	44,24	18,51
30	1800	18	27,3	$8,71341 \cdot 10^{-6}$	4,113	18,5	13,02605	14,693	0,009076	39,01	16,32
60	3600	16	27,3	$8,71341 \cdot 10^{-6}$	4,113	16,5	13,31145	12,693	0,006487	33,70	14,10
120	7200	13	27,3	$8,71341 \cdot 10^{-6}$	4,113	13,5	13,73955	9,693	0,00466	25,74	10,77
240	14400	12	27,3	$8,71341 \cdot 10^{-6}$	4,113	12,5	13,88225	8,693	0,003312	23,08	9,66
1440	86400	8	27,2	$8,73228 \cdot 10^{-6}$	4,082	8,5	14,45305	4,662	0,001381	12,38	5,18

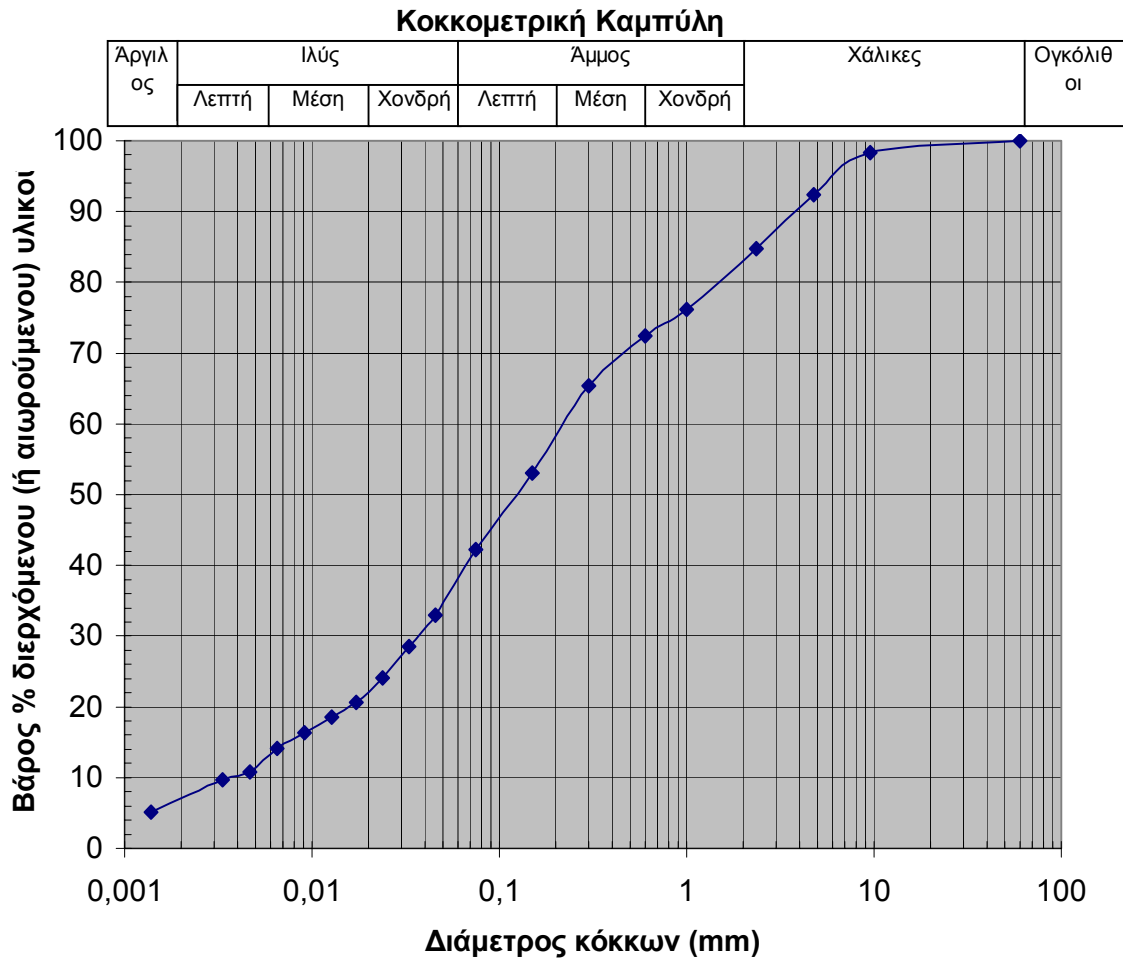
Πίνακας 6.3 Τιμές του συντελεστή διόρθωσης a για διάφορες τιμές του ειδικού βάρους των κόκκων.

Ειδικό βάρος εδαφικών κόκκων (gr/cm^3)	2.95	2.90	2.85	2.80	2.75	2.70	2.65	2.60	2.55	2.50	2.45
Συντελεστής διόρθωσης a	0.94	0.95	0.96	0.97	0.98	0.99	1.00	1.01	1.02	1.04	1.05



Διάγραμμα 6.1 Συντελεστής διόρθωσης a για διάφορες τιμές του ειδικού βάρους των εδαφικών κόκκων.

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται με την κοκκομετρική καμπύλη. Για τη χάραξη της καμπύλης χρησιμοποιείται το ποσοστό του αρχικού δείγματος στο οποίο αντιστοιχούν τα % ποσοστά του βάρους των κόκκων που βρίσκονται σε αιώρηση, λαμβάνοντας υπόψη ότι αυτά αντιπροσωπεύουν ουσιαστικά όλο το βάρος του δείγματος (1012.7 gr) που έχει διέλθει από το κόσκινο διαμέτρου οπών πλέγματος 75 μm . Αυτό είναι το ποσοστό σωματιδίων μικρότερων από 75 μm και υπολογίστηκε στο τέλος της ανάλυσης με τα κόσκινα ίσο με 42.23%, προκειμένου να κριθεί αν είναι αναγκαία η χρησιμοποίηση της μεθόδου της καθίζησης. Οπότε πολλαπλασιάζοντας τα % ποσοστά των κόκκων του εδάφους που βρίσκονται σε αιώρηση με 0.4223 προκύπτει το διερχόμενο ποσοστό (%) Π_i (Πίνακας 6.2) και χαράσσεται η καμπύλη που περνάει από τα σημεία – ζεύγη τιμών (D- Π_i) που προέκυψαν από τη δοκιμή της καθίζησης, σε συνέχεια της κοκκομετρικής καμπύλης που προέκυψε από τη διαδικασία με τα κόσκινα (Διάγραμμα 6.2).



Διάγραμμα 6.2 Κοκκομετρική καμπύλη.

Η κλίμακα του οριζόντιου άξονα είναι λογαριθμική (ημιλογαριθμικό γράφημα), επειδή οι διαστάσεις των κόκκων ποικίλουν μεταξύ μεγάλων ορίων. Από την καμπύλη συμπεραίνεται ότι το έδαφος περιέχει 47% άμμο, 30% ιλύ, 16% χάλικες και μόνο 7% άργιλο, οπότε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο **ASTM D 2487 – 00** (Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes - Unified Soil Classification System), χαρακτηρίζεται ιλυώδης άμμος με χάλικες. Από την κοκκομετρική καμπύλη φαίνεται επίσης ότι τα λεπτόκοκκα υλικά (λεπτή και μέση ιλύς) παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανομοιομορφία από αυτήν του αδροκοκκότερου κλάσματος (χονδρή ιλύς, άμμος και χαλίκι με μέγεθος έως και 8 mm). Αυτό συνάγεται από την μικρότερη συγκριτικά κλίση του τμήματος της καμπύλης που αντιστοιχεί στην ιλύ.

Η διάσταση d_{50} που αντιστοιχεί στο διερχόμενο ποσοστό 50% αντιπροσωπεύει το μέσο μέγεθος των κόκκων:

$$d_{50} = 0.115 \text{ mm} = 115 \mu\text{m} \quad (6-11)$$

Επιπλέον η κλίση της κοκκομετρικής καμπύλης αποτελεί μέτρο της ανομοιομορφίας του εδάφους και εκφράζεται ποσοτικά με την τιμή του συντελεστή ανομοιομορφίας:

$$\frac{d_{60}}{d_{10}} = \frac{0.21}{0.0032} = 65.63 \quad (6-12)$$

Επειδή αυτός λαμβάνει τιμή αρκετά μεγαλύτερη του 5, η οποία αντιστοιχεί σε ομοιόμορφα εδάφη, προκύπτει ότι το έδαφος είναι ανομοιόμορφο (Τσότσος, 1991).

Μάλιστα πρόκειται για καλά διαβαθμισμένο έδαφος σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο **ASTM D 2487 - 00** εφόσον ποσοστό μεγαλύτερο του 5% του δείγματος (42.23%) διέρχεται από το κόσκινο No 200 (75 μm). Οπότε το έδαφος χαρακτηρίζεται καλά διαβαθμισμένη ιλυώδης άμμος με χάλικες, με το ποσοστό της λεπτής άμμου (20%) να υπερέχει.

6.2.3. Κατιονεναλλακτική ικανότητα

Ως ανταλλάξιμα κατιόντα χαρακτηρίζονται όλα εκείνα τα κατιόντα που δύνανται να ανταλλάσσονται μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης ή στερεάς και στερεάς φάσης ενός συστήματος. Ο προσδιορισμός της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων ή κατιονεναλλακτικής ικανότητας γίνεται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο **EPA 9080** (Cation-exchange Capacity of Soils) με κορεσμό του δείγματος εδάφους με διάλυμα οξικού αμμωνίου 1N, που στοχεύει στην αντικατάσταση των κατιόντων του εδάφους από ιόντα αμμωνίου (NH_4^+). Η μεθοδολογία περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

Αρχικά προστίθενται 10 ml οξικού αμμωνίου (pH 7) σε 0.5 gr δείγματος εδάφους που έχει προηγουμένως ξηραθεί στους 110° C για δύο ώρες και το υλικό ανακινείται για πέντε λεπτά ώστε να επιτευχθεί πλήρης ανάμειξη. Ακολουθεί φυγοκέντριση για την απομάκρυνση του υγρού και εκ νέου προσθήκη 10 ml οξικού αμμωνίου. Αφού ανακινηθεί το υλικό για πέντε λεπτά αφήνεται σε ηρεμία για οκτώ ώρες. Το αιώρημα μεταφέρεται σε σωλήνα φυγοκεντρικού διαχωριστή και πλένεται πέντε φορές με 10 ml μεθυλικής αλκοόλης, για την απομάκρυνση του οξικού αμμωνίου, ενώ κάθε έκπλυση ακολουθείται από φυγοκέντριση.

Το ίζημα μεταφέρεται στο σφαιρικό αντιδραστήρα της συσκευής Kjeldahl. Ακολουθεί θέρμανση του αιωρήματος και πρόσθεση περίσσειας NaOH 5N. Το προϊόν της απόσταξης, δηλαδή η αέρια αμμωνία, μεταφέρεται σε κωνική φιάλη που περιέχει διάλυμα 25 ml βορικού οξέος 1 N, πέντε σταγόνες δείκτη πράσινου της βρωμοκρεζόλης και δύο σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το αρχικό χρώμα του διαλύματος είναι βυσσινί και η πρόσθεση της αμμωνίας το μεταβάλλει αμέσως σε κυανούν-πράσινο.

Είκοσι λεπτά μετά την αλλαγή του χρώματος όλη η αμμωνία θεωρείται ότι έχει μεταφερθεί στο διάλυμα. Ακολουθεί τιτλοδότηση με θειικό οξύ 0.05 N, το τέλος της οποίας σηματοδοτείται από την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε ανοικτό ροζ. Ο όγκος του θειικού οξέος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κατιονεναλλακτικής ικανότητας, η οποία μπορεί να εκφραστεί με δύο τρόπους σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$CEC = \frac{A \cdot V}{W} \text{ (meq / gr)} \text{ ή } CEC = \frac{A \cdot V}{W} \cdot 100 \text{ (meq / 100 gr)} \quad (6-13)$$

όπου **A** είναι η κανονικότητα / ισχύς του θειικού οξέος (0.05 N)

V ο όγκος του θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση (ml)

και **W** το βάρος του ξηρού δείγματος (gr).

Η διαδικασία γίνεται δύο φορές προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Η κατιονεναλλακτική ικανότητα υπολογίστηκε για τα δύο δείγματα ίση προς:

$$CEC = 0.64 \text{ meq / gr (ή } 64 \text{ meq / 100 gr)}$$

και

$$CEC = 0.60 \text{ meq / gr (ή } 60 \text{ meq / 100 gr)}$$

Τελικά λαμβάνεται μια μέση τιμή και το έδαφος που εξετάζεται μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει κατιονεναλλακτική ικανότητα ίση με 0.62 meq / gr.

6.2.4. Ορυκτολογική ανάλυση αργιλικών ορυκτών

6.2.4.1. Προεπεξεργασία

Ο χαρακτηρισμός ενός εδάφους με διάθλαση ακτίνων-x (x-ray diffraction, XRD) προϋποθέτει κατάλληλη προεπεξεργασία του δείγματος, με σκοπό τη λήψη ενός καλού σήματος χωρίς παρεμβολές. Αυτό γίνεται κυρίως με την απομάκρυνση των κολλοειδών σωματιδίων, των οξειδίων του σιδήρου και της οργανικής ύλης, που αντανακλούν ελάχιστα τις ακτίνες-x, αλλά και τη χρησιμοποίηση εξαιρετικά λεπτόκοκκου δείγματος, με μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 1 και 5 μm (Moore και Reynolds, 1989).

Δείγμα με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 75 μm λήφθηκε από τη διαδικασία με τα κόσκινα. Για τη λήψη δείγματος με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη από 2 μm (αργιλικά ορυκτά) εφαρμόστηκε η τεχνική Atterberg, σύμφωνα με την οποία χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές καθίζησης ως μέθοδοι προσδιορισμού του μεγέθους των σωματιδίων. Η τεχνική βασίζεται στο νόμο του Stokes, από τον οποίο λαμβάνεται η τερματική ταχύτητα των σωματιδίων:

$$V = \frac{(\rho_{\Sigma} - \rho_w) \cdot g \cdot d^2}{18 \cdot n} \text{ (cm/sec)} \quad (6-14)$$

όπου ρ_{Σ} και ρ_w είναι οι πυκνότητες των σωματιδίων και του νερού αντίστοιχα (g/cm^3)

d η ισοδύναμη διάμετρος των σωματιδίων (cm)

n το ιξώδες του νερού ($\text{g}^*\text{sec/cm}$)

και g η επιτάχυνση της βαρύτητας (cm/sec^2).

Επειδή ο νόμος του Stokes έχει εφαρμογή μόνο για σφαιρικά σωματίδια, εισάγεται ο όρος ισοδύναμη διάμετρος, που αναφέρεται στη διάμετρο ενός σωματιδίου ακανόνιστου σχήματος, με συγκεκριμένη πυκνότητα και τερματική ταχύτητα, η οποία είναι ίση με τη διάμετρο σφαιρικού σωματιδίου με την ίδια πυκνότητα και τερματική ταχύτητα (Loveday, 1974).

Σύμφωνα με την τεχνική Atterberg μεταφέρεται το αιώρημα του δείγματος σε νερό σε μια κυλινδρική στήλη όπου τα σωματίδια μετά από μια αρχική ανάδευση καθιζάνουν ελεύθερα. Σε συγκεκριμένο βάθος (H) από την επιφάνεια υπάρχει μια βαλβίδα από την οποία μπορεί να αναρροφηθεί όλο το υπερκείμενο υγρό μετά από καθορισμένο χρόνο (t). Ο απαραίτητος αυτός χρόνος προσδιορίζεται από το μήκος x της στήλης (μήκος πτώσης) και την τερματική ταχύτητα V των σωματιδίων, για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος. Για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας προκύπτουν από πίνακες διαφορετικές τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους του νερού. Έτσι ο χρόνος πτώσης προκύπτει από τη σχέση:

$$t = \frac{x}{V} = \frac{18 \cdot x}{g \cdot d^2} \cdot \frac{n}{\rho_{\Sigma} - \rho_w} \text{ (sec)} \quad (6-15)$$

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 24°C και από πίνακες λαμβάνονται οι τιμές:

$$n = 0.9114 \text{ cP} = 0.9114 \cdot 10^{-2} \text{ P} \frac{1 \text{ g} \cdot \text{sec/cm}}{1 \text{ P}} = 0.9114 \cdot 10^{-2} \text{ g}^*\text{sec/cm}$$

$$\rho_w = 0.99730 \text{ g}^*\text{sec/cm}$$

Εφαρμογή του νόμου του Stokes με:

$$d = 2 \mu\text{m} = 2 \mu\text{m} \frac{10^{-6} \text{ m}}{1 \mu\text{m}} \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

$$g = 981 \text{ cm/sec}^2$$

και $V = 347.22 \cdot 10^{-6} \text{ cm/sec}$

που προκύπτει από το διεθνή ορισμό των σωματιδίων μεγέθους $2 \mu\text{m}$, ως το επάνω όριο για την άργιλο, δίνει $\rho_{\Sigma} = 2.4489 \text{ g/cm}^3$ οπότε ο χρόνος πτώσης προκύπτει 86402.6 sec ή 24 hrs .

Στο χρόνο αυτό όλοι οι κόκκοι με διάμετρο μεγαλύτερη από αυτήν που υπολογίζεται από το νόμο του Stokes (2 μm) έχουν περάσει κάτω από το βάθος H και το υπερκείμενο αιώρημα περιέχει κόκκους με διάμετρο μικρότερη από 2 μm οπότε αναρροφάται και συλλέγεται χωριστά. Επειδή όμως πολλοί από τους κόκκους με διάμετρο μικρότερη από 2 μm παρασύρονται από μεγαλύτερα σωματίδια και καθιζάνουν κάτω από το βάθος H, για τη λήψη ολόκληρης της ποσότητας των σωματιδίων που έχουν διάμετρο μικρότερη από 2 μm κρίνεται απαραίτητη η επανάληψη της διαδικασίας δώδεκα περίπου φορές, ανάλογα με το είδος του εδάφους. Στο παρόν πείραμα έγιναν έξι επαναλήψεις, διότι μια μικρή ποσότητα δείγματος μεγέθους μικρότερου από 2 μm είναι αρκετή για την ανάλυση XRD (Loveday, 1974).

6.2.4.2. Ανάλυση με διαθλασίμετρο ακτίνων-x (XRD)

Για την ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης του εδάφους χρησιμοποιήθηκε το D5000 διαθλασίμετρο ακτίνων-x της Siemens, το οποίο διαθέτει ανοδικό σωλήνα ακτίνων-x από χαλκό και μονοχρωμάτορα και προέκυψε ότι το έδαφος περιέχει χαλαζία (quartz), κλινοχλώριο (clinochlore), παραγονίτη (paragonite), δολομίτη (dolomite), γκαιτίτη (goethite), καολινίτη (kaolinite), μοσχοβίτη (muscovite) και μαγνησιούχο ασβεστίτη (calcite magnesian).

6.2.5. Οργανικό περιεχόμενο

Για τον προσδιορισμό της οργανικής ύλης του εδάφους χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος **ASTM D 2974 – 00** (Standard Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and other Organic Soils). Ένα δείγμα 50 gr εδάφους ξηραίνεται για 16 hrs στους 105° C και το % περιεχόμενο σε υγρασία υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\% \text{ Υγρασία} = [(A - B) * 100] / A \quad (6-16)$$

όπου **A** είναι η μάζα του αρχικού δείγματος (gr)

και **B** είναι η μάζα του δείγματος μετά την ξήρανση (gr).

Για τον προσδιορισμό του περιεχομένου σε στάχτη μέρος ή όλο το ξηραμένο δείγμα τοποθετείται σε δοχείο και ζυγίζεται η μάζα του δοχείου και του δείγματος. Έπειτα θερμαίνεται σε φούρνο σταδιακά έως 440° C έως να καεί εντελώς (μετά από ένα σημείο δεν παρατηρείται αλλαγή της μάζας). Το περιεχόμενο σε στάχτη δίνεται από την εξής σχέση:

$$\% \text{ Στάχτη} = (C * 100) / D \quad (6-17)$$

όπου **C** είναι η μάζα της στάχτης (gr)

και **D** είναι η μάζα που ξηράθηκε (gr).

Οπότε το οργανικό περιεχόμενο με ακρίβεια ενός δεκαδικού δίνεται τελικά από τη σχέση:

$$\% \text{ Οργανική ύλη} = 100 - D \quad (6-18)$$

όπου **D** είναι το περιεχόμενο στάχτης (gr).

Στο δείγμα έδαφος που εξετάστηκε η οργανική ύλη προέκυψε ίση με 1.53%.

6.2.6. Μέτρηση pH

Για τη μέτρηση του pH του ρυπασμένου δείγματος πριν από την έναρξη του πειράματος χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος **ASTM D 4972 – 01** (Standard Test Method for pH of Soils), σύμφωνα με την οποία 10 gr ξηρού εδάφους τοποθετούνται σε φιαλίδιο, που κλείνεται με πώμα, μαζί με 10 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια το υλικό αναταράσσεται, αφήνεται να ηρεμήσει για μια ώρα και έπειτα το pH μετράται με πεχάμετρο. Στη συγκεκριμένη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε πεχάμετρο τύπου CRISON PH 25. Το ίδιο όργανο χρησιμοποιήθηκε για τις καθημερινές μετρήσεις του pH του εδάφους και των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, με απευθείας βύθισή του σε αυτά μετά από καθημερινή βαθμονόμηση.

6.2.7. Μέτρηση οξειδοαναγωγικού δυναμικού

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό μετρήθηκε με το ίδιο όργανο που προσδιορίστηκε και το pH (CRISON PH 25) με απευθείας βύθισή του στο έδαφος και στα διαλύματα.

6.2.8. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Κατά τη διάρκεια του πειράματος η αγωγιμότητα του εδάφους αλλά και των διαλυμάτων μετρήθηκε με αγωγιμόμετρο CRISON CM 35 (βαθμονόμηση κάθε τρεις ημέρες).

6.2.9. Μέτρηση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου

6.2.9.1. Προεπεξεργασία

Η χώνευση εδάφους, που πραγματοποιήθηκε σε φούρνο τύπου Multiwave 3000 Microwave Sample Preparation System της εταιρίας Anton Paar, έγινε με χρήση νιτρικού οξέος σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο **EPA 3051** (Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils 1994).

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα εδάφους περίπου 0.5 gr υφίσταται χώνευση μέσα σε 10 ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3) για δέκα λεπτά. Η θερμοκρασία μέσα στα καλά κλεισμένα δοχεία που τοποθετούνται ανά τέσσερα στο φούρνο φθάνει τους 180°C και η πίεση τα 20 bar. Μετά από ψύξη είκοσι λεπτών, διαδικασία που επίσης επιτελεί ο φούρνος, το περιεχόμενο κάθε δοχείου φιλτράρεται και τοποθετείται σε φιαλίδια που συμπληρώνονται έως τα 50 ml με απιονισμένο νερό, για να αναλυθεί η περιεκτικότητά τους σε ψευδάργυρο με κατάλληλη μέθοδο.

Προκειμένου να υπάρξει επαναληψιμότητα στις αναλύσεις, την πρώτη φορά που χωνεύτηκε δείγμα από το χρησιμοποιούμενο έδαφος, ελέγχθηκε εάν το άθροισμα των μαζών, πριν και μετά τη χώνευση, καθενός από τα τέσσερα δοχεία και του περιεχομένου σε καθένα δείγματος και οξέος είχαν απόκλιση μικρότερη του 10% μεταξύ τους.

6.2.9.2. Ατομική απορρόφηση με χρήση φλόγας

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου (ppm) στο εδαφικό και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα έγινε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame Atomic Absorption, FLAA), εφόσον τα χωνευμένα υλικά που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου **EPA 3051** είναι κατάλληλα για αυτού του είδους την ανάλυση και επιπλέον η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί μια από τις πλέον γρήγορες και αξιόπιστες μεθόδους.

Τα αποτελέσματα των εδαφικών αναλύσεων συγκεντρώνονται στον Πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα εδαφικών αναλύσεων.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ	ΠΡΟΤΥΠΗ ΜΕΘΟΔΟΣ
Ειδικό βάρος	2.38 gr/cm ³	ASTM D 854 – 92
Κατανομή μεγέθους σωματιδίων	47% άμμος, 30% ιλύς, 16% χάλικες, 7% άργιλος ιλυώδης άμμος με χάλικες	ASTM D 422 – 63 (98) ASTM D 2487 – 00
Κατιονεναλλακτική ικανότητα	0.62 meq/gr	EPA 9080
Ορυκτολογική ανάλυση αργιλικών ορυκτών	χαλαζίας (quartz), κλινοχλώριο (clinochlore), παραγονίτης (paragonite), δολομίτης (dolomite), γκαιτίτης (goethite), καολινίτης (kaolinite), μοσχοβίτης (muscovite), και μαγνησιούχος ασβεστίτης (calcite magnesian)	Τεχνική Atterberg και XRD
pH	6.04	ASTM D 4972 – 01
Οργανικό περιεχόμενο	1.53%	ASTM D 2974 – 00

6.3. Πειραματική διαδικασία

6.3.1. Ρύπανση του εδαφικού δείγματος

Η ρύπανση του δείγματος έγινε με διάλυμα νιτρικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) συγκέντρωσης 1000 mg ψευδαργύρου /L. Σε κάθε πείραμα ρυπάνθηκαν 2 kg εδάφους.

6.3.2. Εδαφική έκπλυση

Διαλύματα έκπλυσης

Από πολλά πειράματα εδαφικής έκπλυσης σε στήλη έχει φανεί ότι το EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid) και το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (πυροθειώδες νάτριο) είναι από τα αποτελεσματικότερα στην απομάκρυνση ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα το EDTA έχει δώσει απόδοση που αγγίζει το 100% (Davis and Singh, 1995) ενώ το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ έχει απομακρύνει επιτυχώς το 93.36% του ψευδαργύρου (Abumaizer και Khan, 1996). Επίσης έχει παρατηρηθεί (Abumaizer και Smith 1999) ότι ο συνδυασμός διαλυμάτων EDTA και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ για εδαφική έκπλυση δίνει βελτιωμένη απόδοση απομάκρυνσης (90%), σε σύγκριση με αυτήν που επιτυγχάνεται μόνο με EDTA, ειδικά για τον ψευδάργυρο σε σχέση με το κάδμιο, το μόλυβδο και το χρώμιο, δηλαδή η δράση του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ είναι ειδική για τον ψευδάργυρο. Για τους παραπάνω λόγους πραγματοποιήθηκε εδαφική έκπλυση με διάλυμα EDTA για τα δύο από τα τέσσερα πειράματα και με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ για τα υπόλοιπα δύο.

Εφαρμογή έκπλυσης

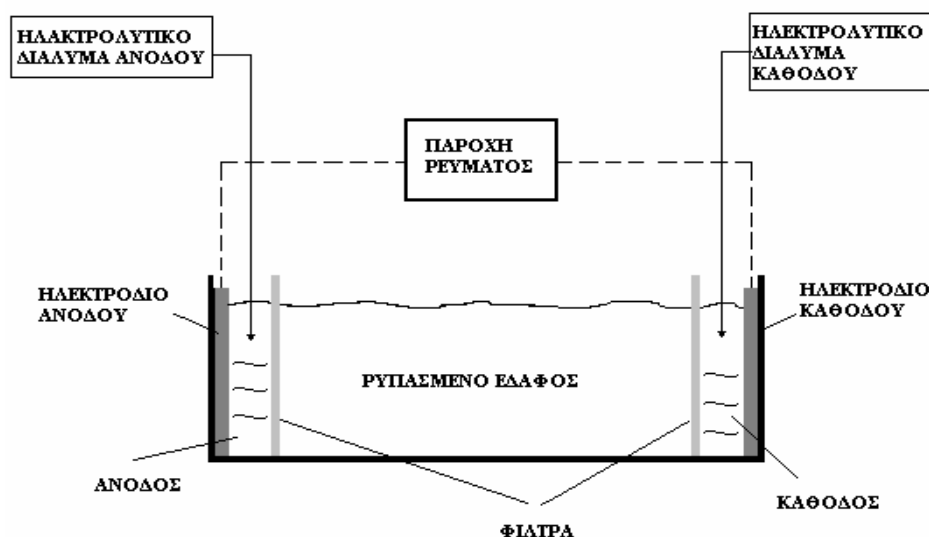
Στην παρούσα εργασία ενδιαφέρει η μελέτη της απόδοσης της ηλεκτροαπόπλυσης, δηλαδή του συνδυασμού ηλεκτροκινητικής και εδαφικής έκπλυσης και όχι η μελέτη της μεμονωμένης απόδοσης καθεμιάς από τις δύο τεχνολογίες. Ελέγχεται κατά πόσον η έκπλυση με συγκεκριμένο διάλυμα συμβάλλει στην εκχύλιση του ψευδαργύρου στο εδαφικό διάλυμα και στη γρηγορότερη απομάκρυνσή του με την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής. Μικρή ποσότητα ψευδαργύρου αναμένεται βέβαια να έχει απομακρυνθεί με το άδειασμα του υπερκείμενου υγρού έκπλυσης πριν από την έναρξη της ηλεκτροκινητικής. Όμως το σημαντικό είναι ότι δε χρησιμοποιείται στήλη έκπλυσης, αφού στην περίπτωση της στήλης διατηρείται μία συνεχής ροή του υγρού έκπλυσης και το εκχύλισμα, που περιέχει τον εκροφημένο ψευδάργυρο, απομακρύνεται από το έδαφος. Η έκπλυση γίνεται με ανάδευση μέσα σε κλειστό δοχείο και δρα κινητοποιώντας το ρύπο, με σκοπό τη μείωση του απαιτούμενου χρόνου επεξεργασίας με την ηλεκτροκινητική, και έτσι της απαιτούμενης ενέργειας αλλά και του κόστους, για τον ίδιο επιθυμητό βαθμό καθαρισμού του εδάφους.

6.3.3. Ηλεκτροκινητική επεξεργασία

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται διαγραμματικά το πείραμα και στο Σχήμα 6.2 φαίνεται η πειραματική διάταξη όπως ακριβώς εγκαταστάθηκε στο εργαστήριο.

Ηλεκτρολυτικά κελιά

Τα κελιά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από PVC, είχαν εσωτερικό μήκος 23 cm, πλάτος 9.7 cm και ύψος 13 cm. Τα 5 cm του μήκους στα αριστερά και δεξιά κάθε κελιού καταλαμβάνει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τα υπόλοιπα 11 cm το εδαφικό δείγμα. Ανάμεσα σε διάλυμα και έδαφος παρεμβάλλονται δύο διάτρητες πλάκες από PVC που συμπίπτουν και ανάμεσά τους τοποθετείται ένα φίλτρο που επιτρέπει τη μεταφορά του διαλύματος μέσα στο έδαφος, όχι όμως και των κόκκων του εδάφους προς το διάλυμα.



Σχήμα 6.1 Διαγραμματική απεικόνιση του πειράματος.

Όργανα ηλεκτροκινητικής

Τα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια ήταν από γραφίτη, σχήματος παραλληλογράμμου για το 2^ο και το 4^ο πείραμα, ενώ για το 1^ο και το 3^ο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν στην άκρη της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα, ακριβώς όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1. Για την παροχή ρεύματος χρησιμοποιήθηκε μετασχηματιστής τάσης τύπου STATRON ενώ για τη μέτρηση του ρεύματος όργανο MASTECH MY-67.



Σχήμα 6.2 Η πειραματική διάταξη όπως εγκαταστάθηκε στο εργαστήριο για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Ηλεκτρολυτικά διαλύματα

Το οξικό οξύ έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν σε πολλά πειράματα ηλεκτροκινητικής. Παρ' ότι δεν επιτεύχθηκε σε κανένα από τα πειράματα αυτά αξιόλογη απομάκρυνση από το έδαφος, διότι ο ρύπος κατακρημνιζόταν ως υδροξείδιο στο σημείο άλματος του pH, ο ψευδάργυρος μετανάστευε προς την κάθοδο και υπήρχε απομάκρυνση έως και 100% από τα $\frac{3}{4}$ του κελιού (Vengris *et al.* 2002). Επιλέγηκε να χρησιμοποιηθεί οξικό οξύ στα δύο από τα πειράματα για τον παραπάνω λόγο αλλά και για να εξεταστεί η συμπεριφορά του οξέος αυτού όταν το έδαφος έχει προηγουμένως πλυθεί με διάλυμα EDTA και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, μέθοδος που δεν έχει μέχρι τώρα εφαρμοστεί.

Επιπλέον σε έδαφος που είχε υποστεί έκπλυση με EDTA, χρησιμοποιήθηκε EDTA ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα και σε έδαφος που είχε πλυθεί με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Μέχρι σήμερα δεν έχει εξεταστεί η χρήση διαλυμάτων EDTA και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ στην ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με ψευδάργυρο.

Οι πειραματικές συνθήκες για τα τέσσερα πειράματα φαίνονται στον Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5 Οι πειραματικές συνθήκες για τα τέσσερα πειράματα.

Πείραμα	Διάλυμα έκπλυσης	Διάλυμα ηλεκτροκινητικής
1	10^{-2} M EDTA	10^{-2} M EDTA
2	10^{-2} M EDTA	10^{-2} M CH ₃ COOH
3	10^{-2} M Na ₂ S ₂ O ₅	10^{-2} M Na ₂ S ₂ O ₅
4	10^{-2} M Na ₂ S ₂ O ₅	10^{-2} M CH ₃ COOH
Απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (cm)		19
Εφαρμοζόμενη τάση (V)		38
Χρόνος διεξαγωγής πειραμάτων (Ημέρες)		14
pH εδάφους μετά την έκπλυση με EDTA		5.63
pH εδάφους μετά την έκπλυση με Na₂S₂O₅		6.15

Μετρήσεις κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων

Επειδή η απόσταση των ηλεκτροδίων ήταν 19 cm, η τάση κατανεμήθηκε ως $38/19 = 2$ Volt/cm μήκους του κελιού. Επίσης επειδή η οριζόντια απόσταση που καλύπτει το έδαφος είναι 11 cm, τα πρώτα τρία εκατοστά εδάφους από την περιοχή της ανόδου, αναφέρονται ως 1^ο τμήμα και η τιμή μέτρησης είναι στα 1.5 cm, τα επόμενα τρία εκατοστά ως 2^ο τμήμα με τιμή μέτρησης στα 5.5 cm και τα τελευταία τρία εκατοστά ως 3^ο τμήμα και η τιμή μέτρησης είναι στα 9.5 cm, καθώς επιδιώχθηκε να μη ληφθεί μέτρηση στα άκρα, ώστε οι μετρήσεις να μην επηρεάζονται από τις συνθήκες που επικρατούν στην άνοδο και την κάθοδο.

Οι πρώτες μετρήσεις λήφθηκαν αμέσως μετά την τοποθέτηση του δείγματος και των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων στα κελιά. Κάθε πείραμα είχε διάρκεια δεκατεσσάρων ημερών, στη διάρκεια των οποίων εξετάστηκε η μεταβολή του pH, της αγωγιμότητας και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού τόσο μέσα στο έδαφος όσο και στα διαλύματα. Επίσης μετρείτο καθημερινά και η ένταση του ρεύματος που περνούσε από το έδαφος. Το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό μετρήθηκαν χωρίς τη διέλευση ρεύματος ενώ η αγωγιμότητα μετρήθηκε σε κλειστό κύκλωμα, δηλαδή ενώ διερχόταν ρεύμα μέσα από το έδαφος.

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1. Μεταβολές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής, αγωγιμότητας και ρεύματος

Γενικές παρατηρήσεις

Η αυξημένη πρωτονιακή δραστηριότητα, δηλαδή η μεγάλη παραγωγή ιόντων υδρογόνου, υποδηλώνει μειωμένο pH σε ένα διάλυμα ενώ η μικρή πρωτονιακή δραστηριότητα δημιουργεί συνθήκες αυξημένου pH. Κατ' αντιστοιχία, όσο μεγαλύτερη η δραστηριότητα των ηλεκτρονίων σε ένα διάλυμα, τόσο χαμηλότερη είναι η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (αναγωγικές συνθήκες), ενώ στην αντίθετη περίπτωση επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες. Μάλιστα όταν η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι μεγαλύτερη από 200 mV το σύστημα θεωρείται ελαφρώς οξειδωτικό και όταν είναι μεγαλύτερη από 800 mV είναι πολύ οξειδωτικό. Αντίστοιχα όταν το δυναμικό παίρνει τιμές μικρότερες από 200mV οι συνθήκες θεωρούνται ελαφρώς αναγωγικές και όταν γίνεται μικρότερο των 100 mV πρόκειται για πολύ αναγωγικές συνθήκες. Επιπλέον όσο χαμηλότερο είναι το pH, τόσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση ιοντικών χημικών ειδών στο εδαφικό διάλυμα και τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα η ένταση του ρεύματος να αυξάνεται με τη μείωση του pH (Reddy et al., 2001).

7.1.1. 1^ο Πείραμα

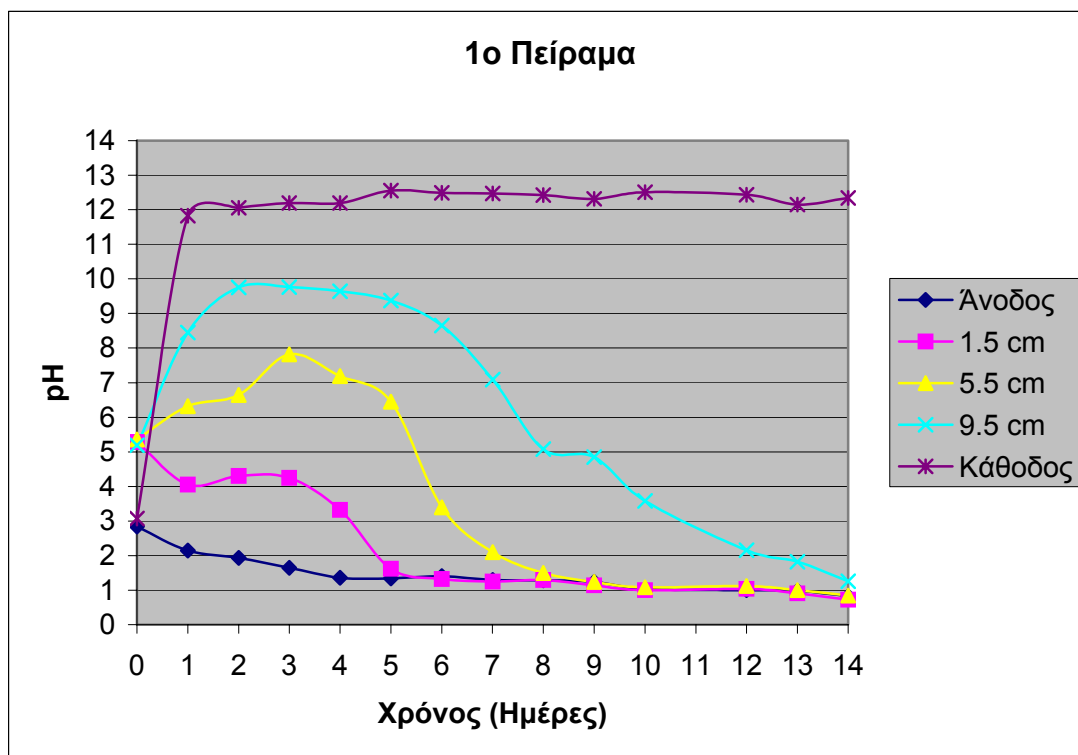
Οι τιμές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής, αγωγιμότητας και ρεύματος που μετρήθηκαν στο πείραμα αυτό φαίνονται στα Διαγράμματα 7.1, 7.2, 7.3 και 7.4 αντίστοιχα. Παρακάτω αναλύονται οι μεταβολές των τιμών των παραπάνω μεταβλητών.

pH

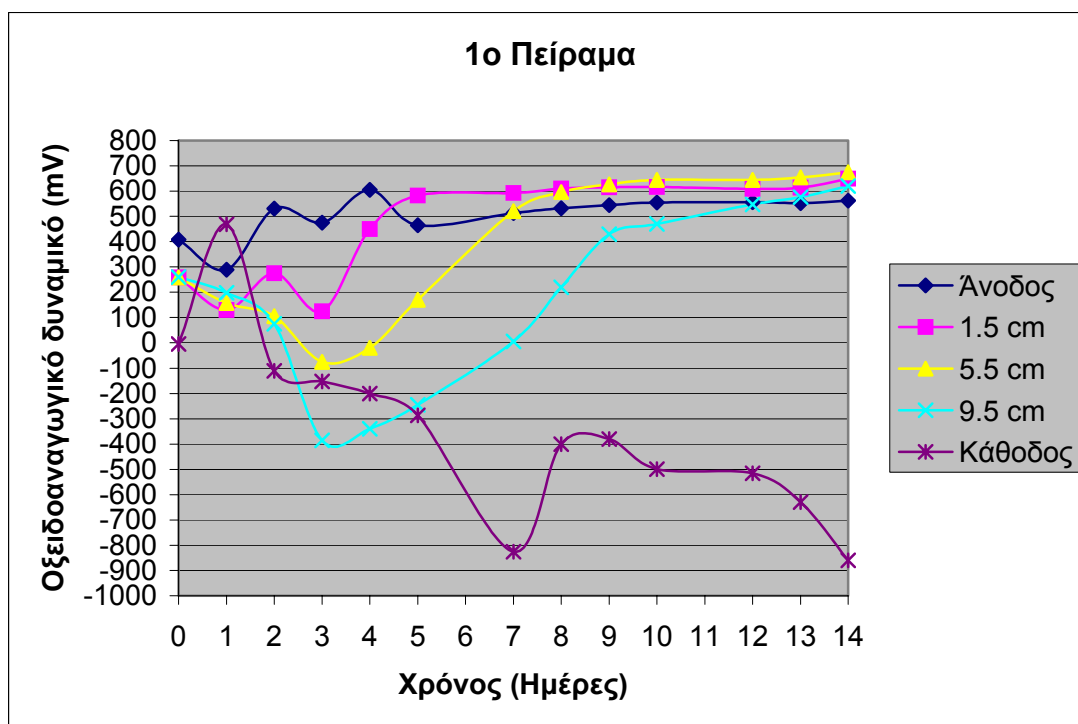
Το pH του διαλύματος της καθόδου από την πρώτη κιόλας ημέρα σταθεροποιήθηκε στο 12, ενώ το pH της ανόδου έπεσε σταδιακά από 2.84 σε 0.82 στο τέλος του πειράματος, ως αποτέλεσμα της ηλεκτρόλυσης. Κρίθηκε απαραίτητη η μείωση του pH της καθόδου, ώστε το υδροξυλικό μέτωπο να επηρεάσει κατά το δυνατόν λιγότερο την επιθυμητή ελάττωση του pH μέσα στο έδαφος, η οποία συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση του ψευδαργύρου από το έδαφος. Το pH μειωνόταν γύρω στο 4 με 5 με καθημερινή προσθήκη πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 7.1 το pH μέσα στο έδαφος μειωνόταν σταδιακά με τη μετανάστευση των υδρογονοκατιόντων από την άνοδο προς την κάθοδο. Πιο συγκεκριμένα

το 1^ο τμήμα του εδάφους απέκτησε pH ίσο με αυτό της ανόδου την 6^η ημέρα, το 2^ο τμήμα την 9^η μέρα και το 3^ο τμήμα τη 14^η μέρα είχε pH ίσο με 1.26.



Διάγραμμα 7.1 Μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια του 1^{ου} πειράματος.

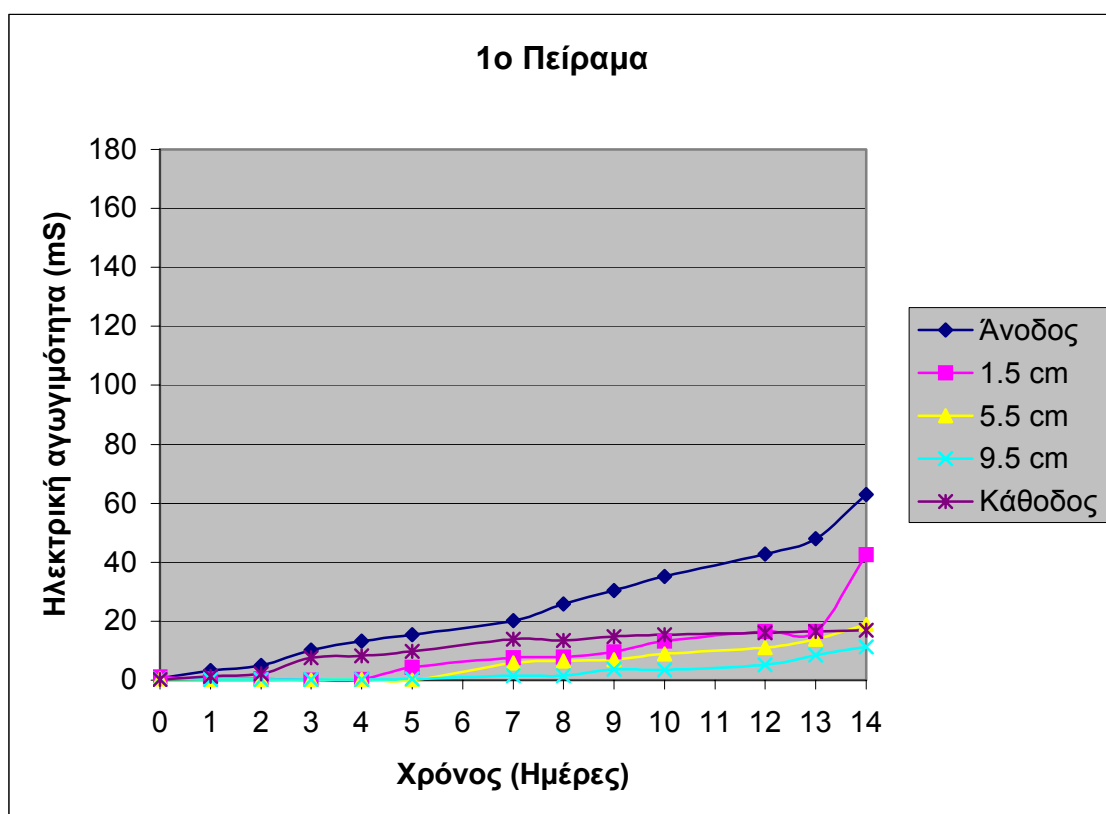


Διάγραμμα 7.2 Η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής κατά τη διάρκεια του 1^{ου} πειράματος.

Στα πρώτα 2/3 της μάζας του εδάφους το pH έπεσε κάτω από 2 από την 7^η ημέρα. Η ελάττωση του pH στο 1^ο τμήμα του εδάφους ήταν άμεση και έφτασε τη 14^η μέρα στην τιμή 0.72. Αντίθετα στο 2^ο και 3^ο τμήμα το pH έφθασε την 3^η ημέρα στη μέγιστη τιμή 4.25 και 7.82 αντίστοιχα, επηρεαζόμενο από το βασικό μέτωπο της καθόδου και τις συνεπαγόμενες πολύ αναγωγικές συνθήκες που επικρατούσαν στο έδαφος. Στη συνέχεια μειωνόταν σταδιακά και έφτασε κάτω από 2 και στα δύο τμήματα την 8^η και 14^η μέρα αντίστοιχα. Οι τελικές τιμές pH ήταν 0.72 και 0.84 στο 1^ο και 2^ο τμήμα του εδάφους αντίστοιχα.

Οξειδοαναγωγικό δυναμικό

Στο 1^ο πείραμα οι συνθήκες ήταν εξαιρετικά αναγωγικές στο 2^ο και 3^ο τμήμα του εδάφους μέχρι την 5^η και την 7^η μέρα αντίστοιχα και έπειτα έγιναν ελαφρώς αναγωγικές και τελικά διατηρήθηκαν ελαφρώς οξειδωτικές έως το τέλος του πειράματος. Συνολικά το έδαφος και το διάλυμα της ανόδου απέκτησε ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες, με λιγότερο οξειδωτικές αυτές του 3^{ου} τμήματος, που είναι λογικό γιατί αυτό το τμήμα επηρεάζεται ισχυρότερα από τις αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στην άνοδο (το οξειδοαναγωγικό δυναμικό γίνεται έως και -860 mV).



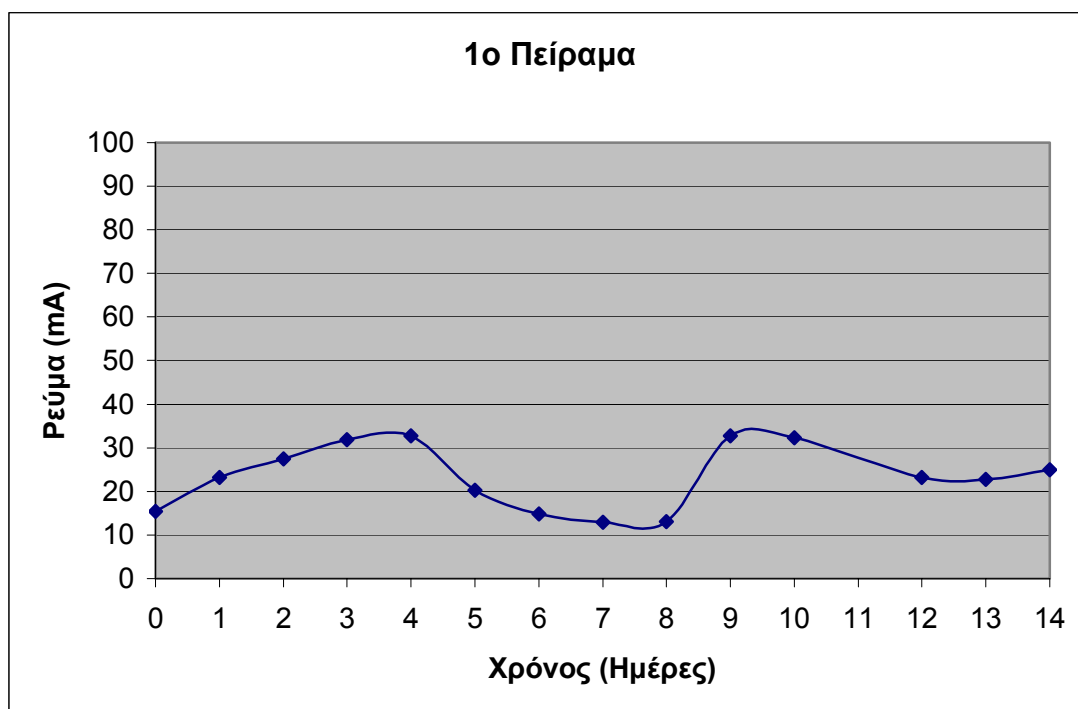
Διάγραμμα 7.3 Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με το χρόνο για το 1^ο πείραμα.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα αυξάνεται μέσα στο έδαφος, όπως ήταν αναμενόμενο, από την περιοχή της ανόδου προς την κάθοδο, διότι καθώς μεταναστεύει το όξινο μέτωπο αυξάνεται και η συγκέντρωση των ιοντικών χημικών ειδών. Από την 7^η μέρα και έως τη 13^η, τα 2/3 της μάζας του εδάφους έχουν $\text{pH} < 2$ και αυτό οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητας στην άνοδο. Η επίτευξη $\text{pH} < 2$ και στο 3^ο τμήμα του εδάφους τη 13^η ημέρα, οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της αγωγιμότητας στην άνοδο, που φθάνει στα 62.9 μS τη 14^η μέρα, αλλά και μέσα στο έδαφος, φθάνοντας την τελευταία μέρα στα 42.5 μS και τα 18.94 στο 1^ο και το 2^ο τμήμα του εδάφους αντίστοιχα. Στην κάθοδο καθημερινά παρατηρείται μια μικρή αύξηση της αγωγιμότητας έως την τιμή 17.01 μS τη 14^η ημέρα.

Ρεύμα

Η ένταση του ρεύματος ξεκινάει από την τιμή 15.4 mA και παρουσιάζει το μέγιστο των 32.7 mA μεταξύ 3^{ης} και 4^{ης} ημέρας, λόγω της αρχικής γρήγορης μείωσης του pH στην άνοδο ($\text{pH}=1.36$) και στο πρώτο τμήμα του εδάφους ($\text{pH}=3.3$) έως εκείνη την ημέρα. Μετά το ρεύμα ελαττώνεται και σταθεροποιείται στα 13 mA μέχρι την 8^η μέρα, οπότε ξεκινάει πάλι να αυξάνεται, λόγω του πολύ χαμηλού pH που επικρατεί πια στα 2/3 της μάζας του εδάφους ($\text{pH} < 1.5$) και φθάνει σε ένα μέγιστο μεταξύ 9^{ης} και 10^{ης} μέρας (32.8 mA).



Διάγραμμα 7.3 Μεταβολή του ρεύματος με το χρόνο για το 1^ο πείραμα.

Η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να ερμηνευθεί με την εκρόφιση ψευδαργύρου και άλλων ιόντων από άργιλο και οργανικά σε αυτές τις συνθήκες πολύ χαμηλού pH. Μετά τη 10^η μέρα το ρεύμα πέφτει και σταθεροποιείται στην τιμή 22.7 ως τη 13^η μέρα οπότε παρατηρείται μια μικρή περαιτέρω αύξησή του ως την τιμή 24.94 λόγω του χαμηλού pH (pH <2) που έχει επικρατήσει και στο 3 τμήμα του εδάφους.

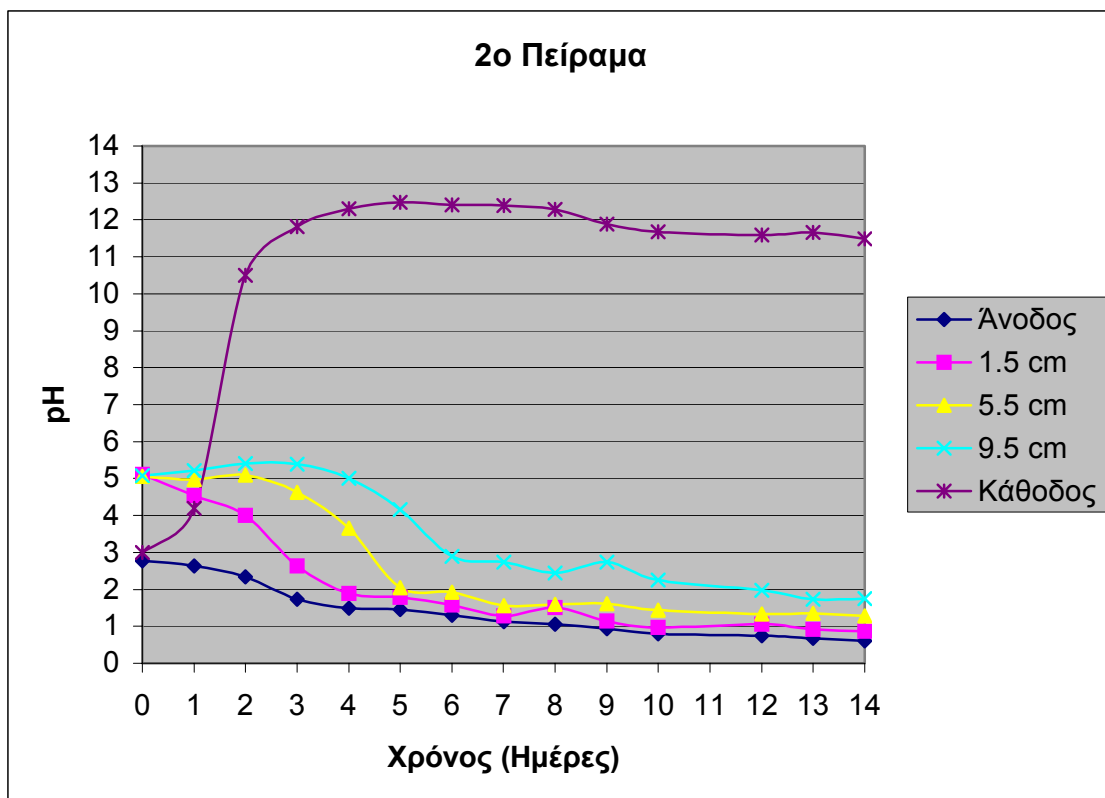
7.1.2. 2^ο Πείραμα

Οι τιμές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής, αγωγιμότητας και ρεύματος που μετρήθηκαν στο πείραμα αυτό φαίνονται στα Διαγράμματα 7.5, 7.6, 7.7 και 7.8 αντίστοιχα. Παρακάτω αναλύονται οι διακυμάνσεις των τιμών των μεταβλητών αυτών.

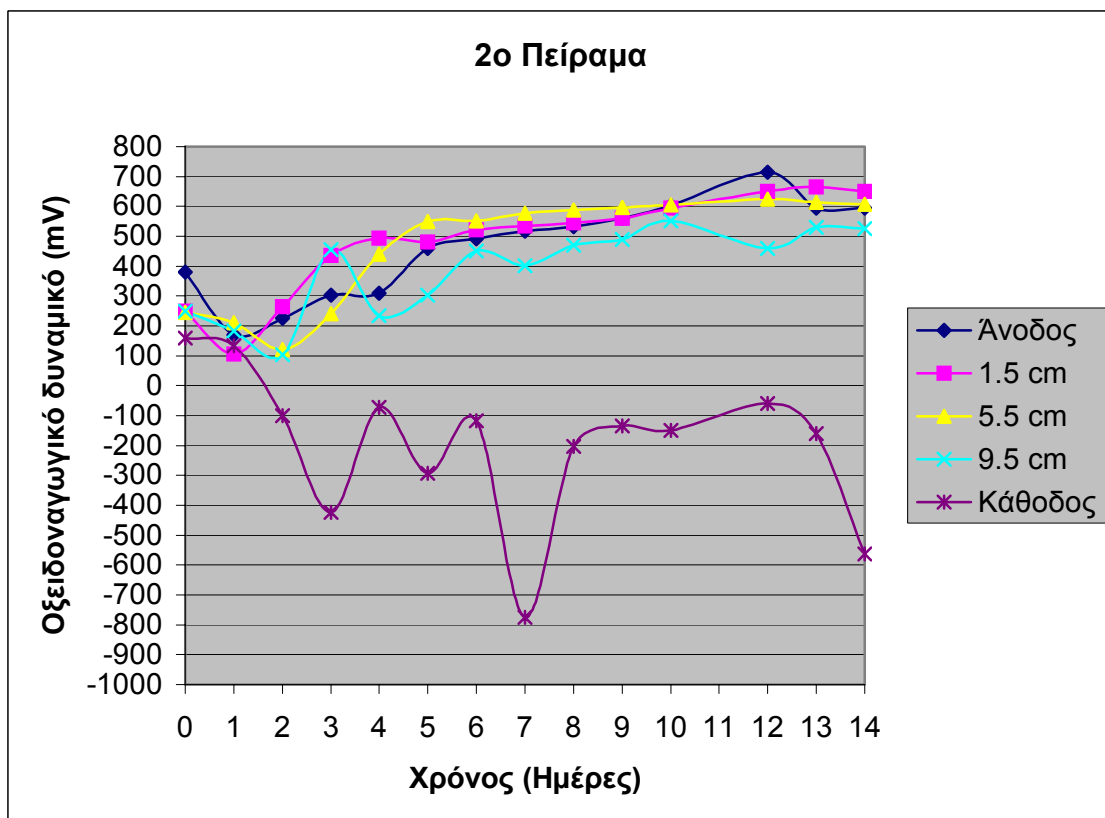
pH

Το pH της ανόδου μειώνεται σταδιακά από 2.77 σε 0.6 στο τέλος του πειράματος. Η μεγάλη αυτή ελάττωση οφείλεται στη συνδυασμένη δράση των H⁺ που παράγονται από την ηλεκτρόλυση και αυτών που παράγονται από τη μερική διάσπαση του οξικού οξέος. Επειδή και στην κάθοδο απελευθερώνονται H⁺ από τη μερική διάσπαση του οξικού οξέος και αυτά εξουδετερώνουν τα OH⁻ που παράγονται από την ηλεκτρόλυση του νερού, το pH της καθόδου είναι αρχικά πολύ χαμηλό (την 1^η μέρα pH=5.21) και αυξάνεται αργά ώσπου την 4^η να σταθεροποιηθεί μεταξύ 12 και 12.5. Μετά την 8^η μέρα όμως αρχίζει να ελαττώνεται και σταθεροποιείται στην τιμή 11.6 ως το τέλος του πειράματος. Αυτό ενδεχομένως είναι αποτέλεσμα τόσο της μετανάστευσης του όξινου μετώπου σε όλη τη μάζα του εδάφους (pH<1.5 στο 1^ο και 2^ο τμήμα και pH<2.5 στο 3^ο τμήμα από την 8^η μέρα και εξής), όσο και της εξουδετέρωσης των ιόντων υδροξυλίου από τα H⁺ από τη διάσπαση του οξικού οξέος, αλλά και της καθημερινής μείωσης του pH γύρω 5 με την προσθήκη πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος μετά τη λήψη των μετρήσεων.

Τα ιόντα υδρογόνου που προέρχονται από τη διάσπαση του οξικού οξέος εμποδίζουν τη μετανάστευση του βασικού μετώπου δια μέσου του εδάφους από την κάθοδο προς την άνοδο και για το λόγο αυτό δεν αναμενόταν σημαντική αύξηση του pH του εδάφους κοντά στην κάθοδο. Πράγματι το pH στο 3^ο και 2^ο τμήμα του εδάφους διατηρήθηκε περίπου στην αρχική του τιμή και άρχισε να πέφτει όταν το όξινο μέτωπο έφθασε σε αυτά, τη 2^η και 3^η μέρα αντίστοιχα. Έτσι το pH έπεσε στο 2 στα πρώτα 2/3 της μάζας του εδάφους από την 5^η κιόλας ημέρα. Τελικά τη 14^η μέρα το pH έπεσε στις τιμές 0.86, 1.29 και 1.75 στο 1^ο 2^ο και 3^ο τμήμα του εδάφους αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.5 Μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια του 2^{ου} πειράματος.



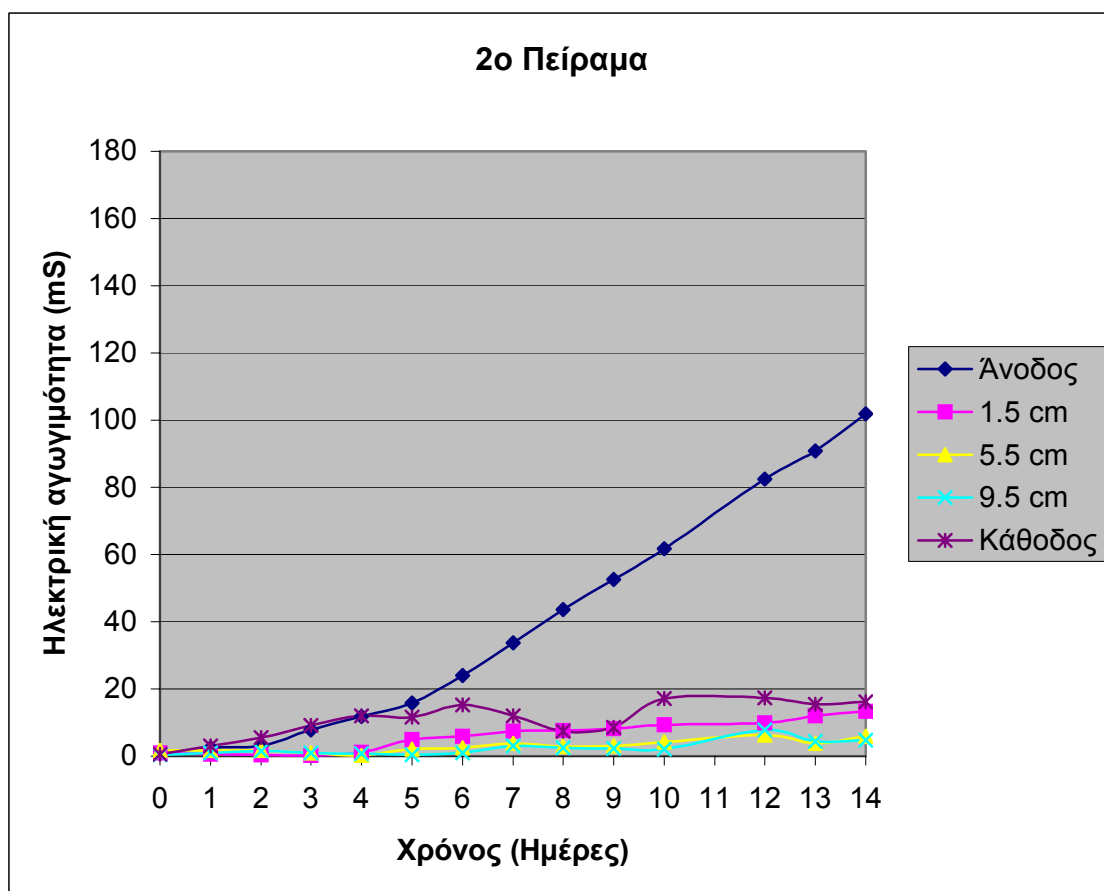
Διάγραμμα 7.6 Η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής κατά τη διάρκεια του 2^{ου} πειράματος.

Οξειδοαναγωγικό δυναμικό

Οι συνθήκες στην κάθοδο διατηρούνται εξαιρετικά αναγωγικές (έως και -776 mV) ενώ στην άνοδο ελαφρώς οξειδωτικές (έως και 715 mV), λόγω της παραγωγής και απώλειας ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Οι συνθήκες στο έδαφος ήταν ελαφρώς αναγωγικές έως τη 2^η ημέρα, και έπειτα παρέμειναν ελαφρώς οξειδωτικές ως το τέλος του πειράματος.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

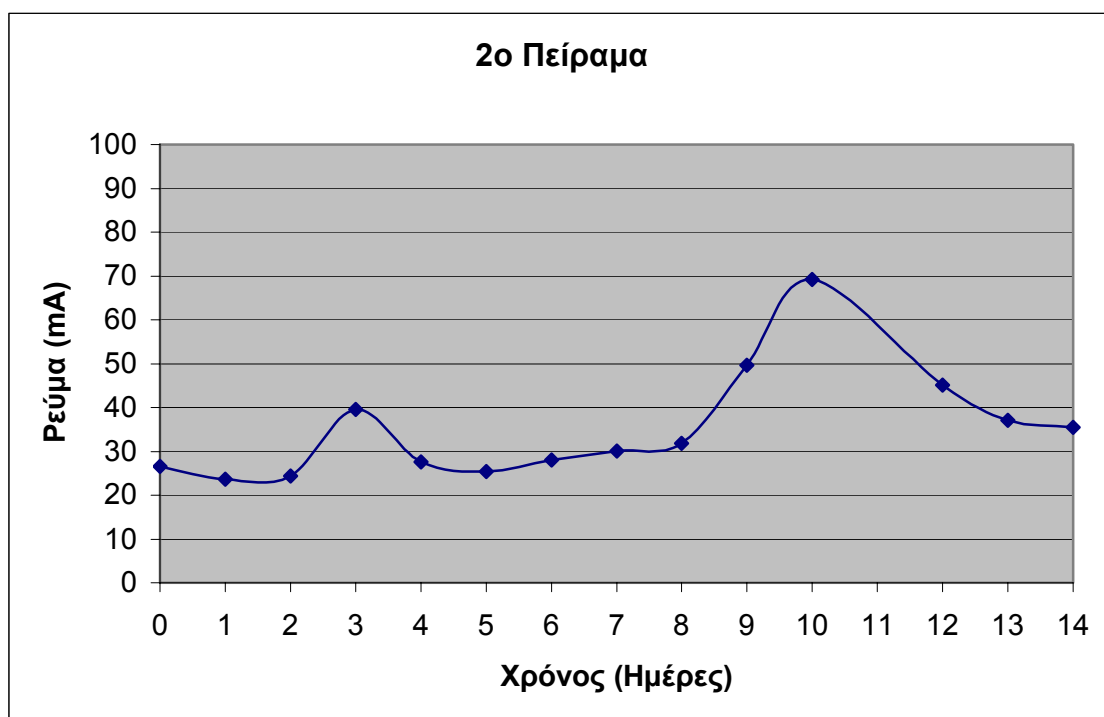
Από την 6^η μέρα και εξής παρατηρείται σταθερή αύξηση της αγωγιμότητας στο διάλυμα της ανόδου που φθάνει στα 101.9 mS τη 14^η μέρα. Αυτή οφείλεται στη μετανάστευση ιόντων από το έδαφος μέσα στο διάλυμα εφόσον αυτή ευνοείται από τις συνθήκες πολύ χαμηλού pH (<3) που επικρατούν από τη μέρα αυτή και εξής σε όλο το έδαφος. Η σταδιακή αύξηση της αγωγιμότητας, με τη σειρά στο 1^ο, 2^ο και 3^ο τμήμα του εδάφους, οφείλεται στη μετανάστευση του όξινου μετώπου, που συνεπάγεται την εκχύλιση των ιόντων στο εδαφικό διάλυμα. Τέλος στην κάθοδο η αγωγιμότητα αυξάνεται σταδιακά μέχρι την τιμή 16.26 mS τη 14^η μέρα.



Διάγραμμα 7.7 Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με το χρόνο για το 2^ο πείραμα.

Ρεύμα

Το ρεύμα μετράται αρχικά ίσο με 26.6 mA και διατηρείται σε αυτήν περίπου την τιμή μέχρι και την 5^η ημέρα, παρουσιάζοντας το μέγιστο των 39.5 mA την 3^η μέρα. Αυτό εξηγείται από την ελάττωση του pH του 1^{ου} τμήματος του εδάφους στο 2.6 και την αυξημένη αγωγιμότητα του εδάφους κοντά στην άνοδο εκείνη την ημέρα. Στη συνέχεια το ρεύμα που περνάει από το έδαφος αυξάνεται μέχρι την τιμή 69.2 mA τη 10^η μέρα, αφού από τότε και στο εξής το pH όλης της μάζας του εδάφους παίρνει τιμές μικρότερες του 2, και συνεχίζει πτωτικά ως την τιμή 35.5 τη 14^η μέρα.



Διάγραμμα 7.8 Μεταβολή του ρεύματος με το χρόνο για το 2^ο πείραμα.

7.1.3. 3^ο Πείραμα

Οι τιμές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής, αγωγιμότητας και ρεύματος που μετρήθηκαν φαίνονται στα Διαγράμματα 7.9, 7.10, 7.11 και 7.12 αντίστοιχα και αναλύονται παρακάτω.

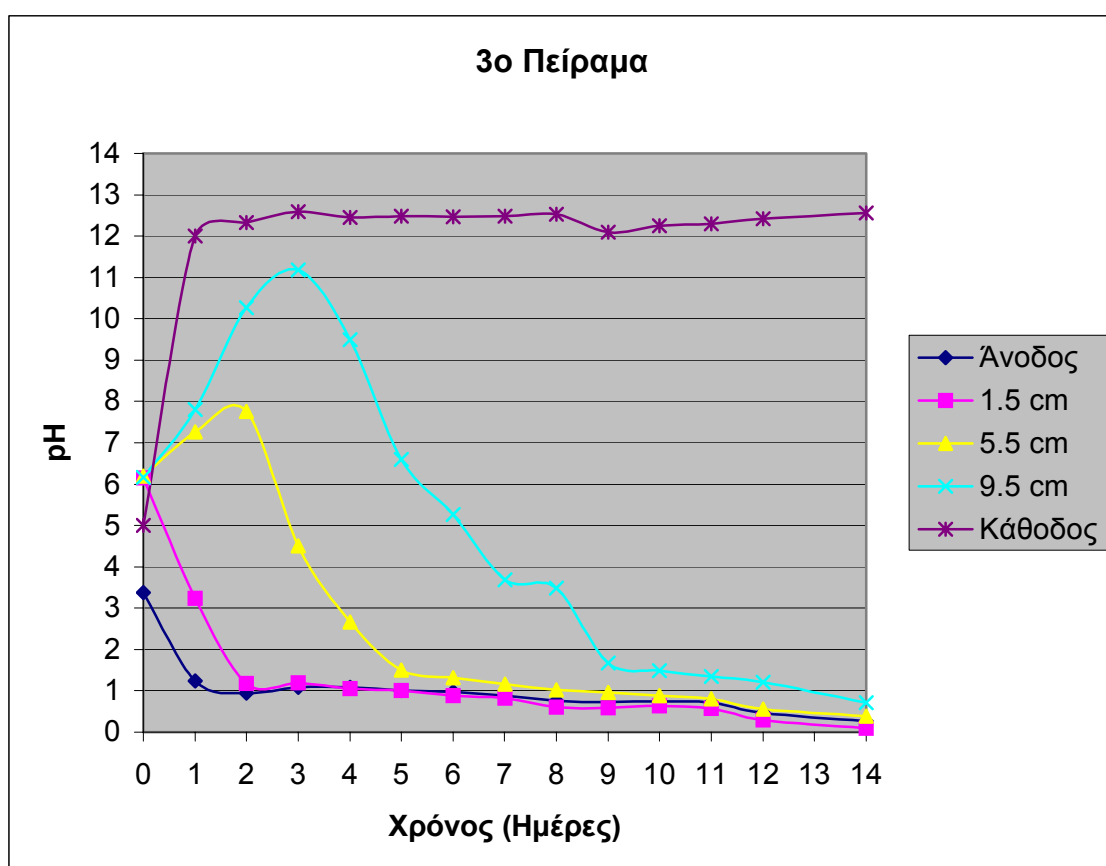
pH

Το pH της ανόδου πέφτει κάτω από το 2 από την 1^η μέρα και συνεχίζει να φθάνει στην τιμή 0.27 τη 14^η μέρα. Αντίθετα το pH της καθόδου σταθεροποιείται από την 1^η κιόλας μέρα μεταξύ 12 και 12.5. Στο 1^ο τμήμα του εδάφους το pH πέφτει από τη 2^η κιόλας μέρα κάτω από

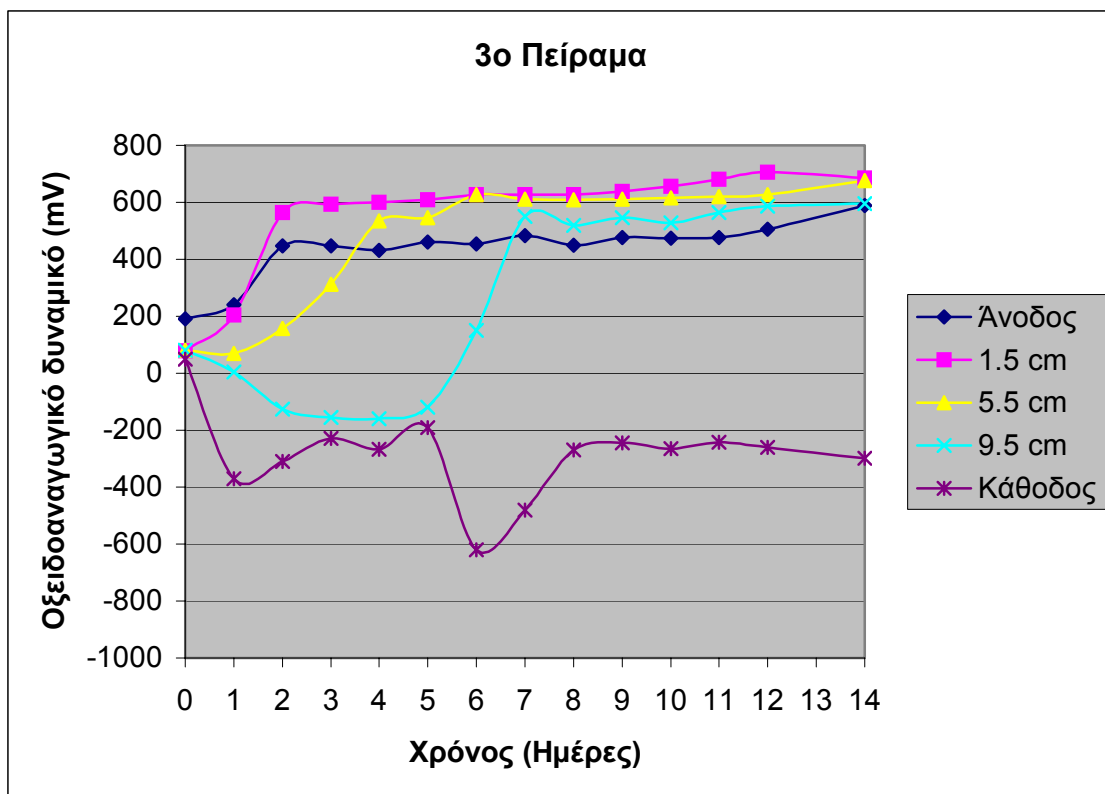
2 και φθάνει τελικά τη 14^η μέρα στην τιμή 0.1. Στο 2^ο και 3^ο τμήμα του εδάφους το pH φθάνει πρώτα στη μέγιστη τιμή 7.76 και 11.18 τη 2^η και την 3^η μέρα αντίστοιχα και έπειτα μειώνεται και μάλιστα αρχίζει να παίρνει τιμές μικρότερες του 2 την 5^η και 9^η μέρα αντίστοιχα. Την τελευταία μέρα του πειράματος το pH έπεσε στις τιμές 0.1, 0.38 και 0.72 στο 1^ο, 2^ο και 3^ο τμήμα του εδάφους αντίστοιχα. Το pH μειωνόταν στο 5 με την καθημερινή προσθήκη πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος.

Οξειδοαναγωγικό δυναμικό

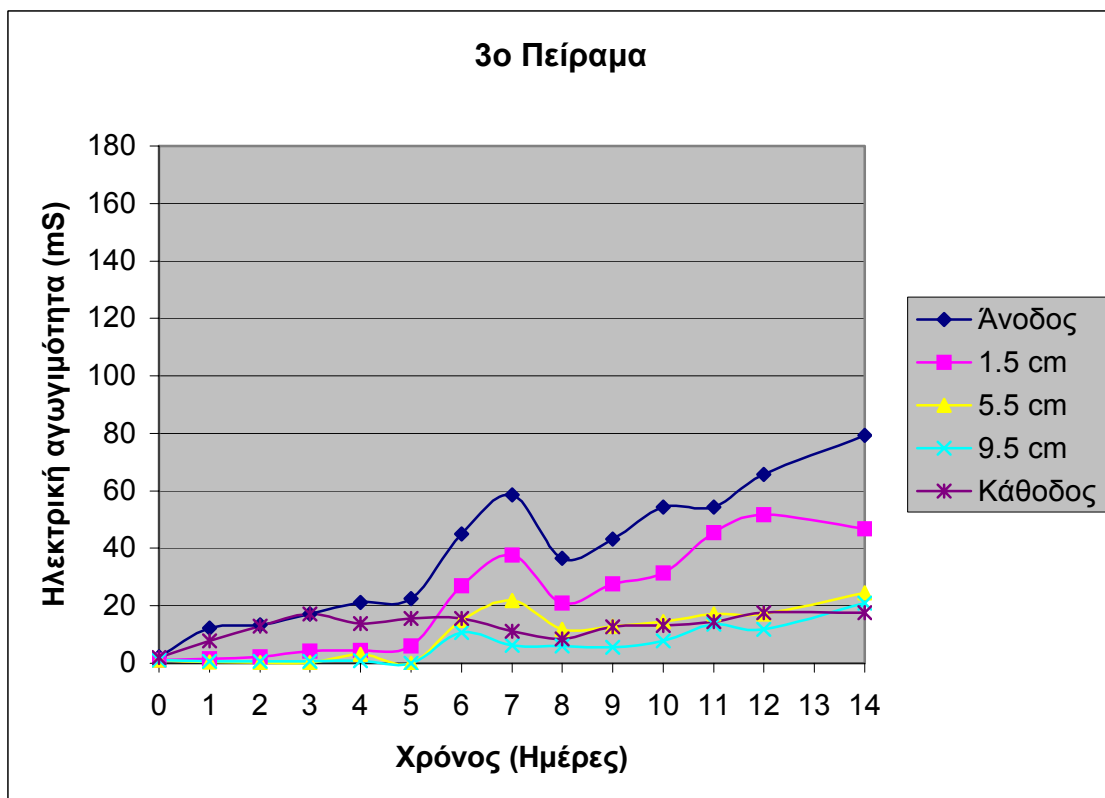
Στην άνοδο επικράτησαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες (δυναμικό οξειδοαναγωγής έως και 589 mV) και στην κάθοδο έντονα αναγωγικές συνθήκες (έως -620 mV) καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Είναι γνωστό ότι τα αναγωγικά μέσα όπως το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ οξειδώνονται, οπότε στο διάλυμα της καθόδου τείνουν να παρουσιαστούν οξειδωτικές συνθήκες, αλλά αυτό δεν πραγματοποιείται, λόγω της ημιαντίδρασης αναγωγής λόγω ηλεκτρόλυσης. Το 3^ο τμήμα του εδάφους στο 3^ο πείραμα βρισκόταν σε εξαιρετικά αναγωγικές συνθήκες ως την 6^η ημέρα αλλά συνολικά επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες στο έδαφος.



Διάγραμμα 7.9 Μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια του 3^{ου} πειράματος.



Διάγραμμα 7.10 Η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής κατά τη διάρκεια του 3^{ου} πειράματος.

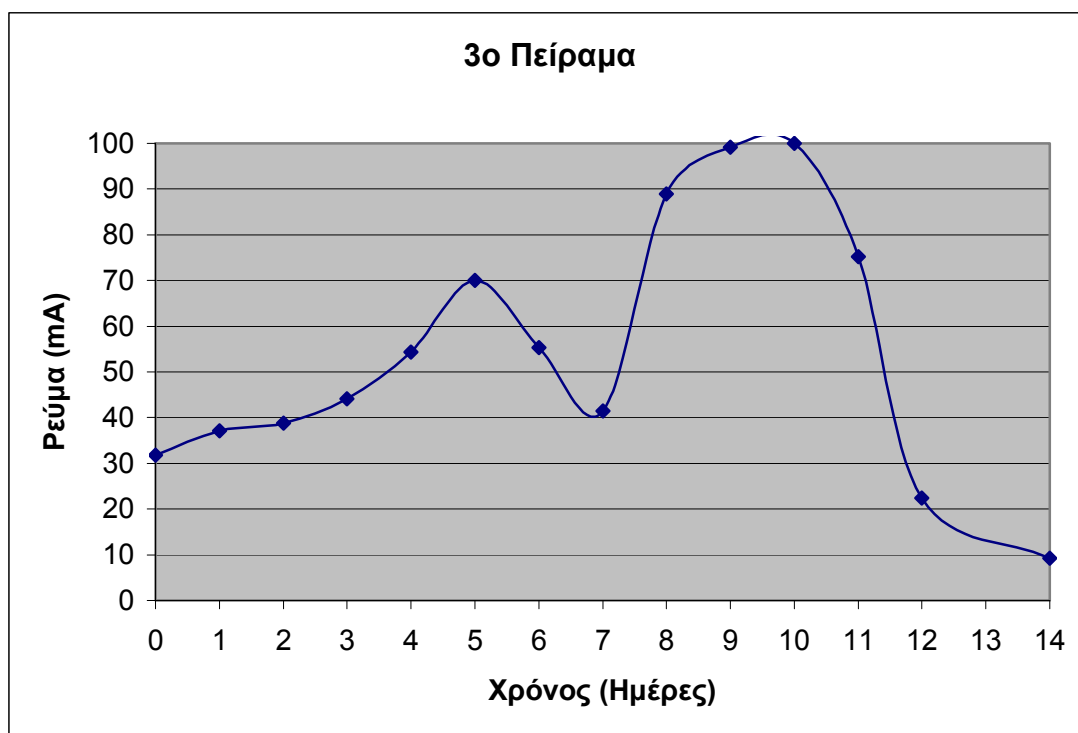


Διάγραμμα 7.11 Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με το χρόνο για το 3^ο πείραμα.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Την 5^η μέρα παρατηρείται μια αύξηση της αγωγιμότητας στην άνοδο αλλά και στο 1^ο και 2^ο τμήμα του εδάφους, λόγω της διατήρησης του pH σε τιμές μικρότερες του 1.5 σε αυτά τα τμήματα. Την 7^η ημέρα η αγωγιμότητα φθάνει στη μέγιστη τιμή των 58.6, 37.6 και 21.9 mS αντίστοιχα στα τμήματα αυτά. Από την 7^η ημέρα παρατηρήθηκε στην κάθοδο ένα λευκό στρώμα αυξανόμενου πάχους (αδιάλυτο ίζημα). Η ελάττωση της αγωγιμότητας στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα αλλά και μέσα στο έδαφος μετά την 7^η μέρα ίσως οφείλεται σε αυτή την ουσία. Έπειτα, από την 9^η ημέρα πραγματοποιείται μια συνεχόμενη αύξηση της αγωγιμότητας στην άνοδο καθώς και σε όλη τη μάζα του εδάφους, λόγω της μείωσης του pH κάτω από 1.5 και στο 3^ο τμήμα του εδάφους. Τη 14^η μέρα οι τιμές της είναι 79.2 mS στην άνοδο και 46.8, 24.6 και 20.9 mS στο 1^ο, 2^ο και 3^ο τμήμα του εδάφους αντίστοιχα. Η μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητας μέσα στο εδαφικό διάλυμα μέχρι και το τέλος του πειράματος δείχνει ότι λόγω του ιδιαίτερα χαμηλού pH συνεχίζουν να αποδεσμεύονται από το έδαφος διάφορα χημικά είδη υπό μορφή ιόντων, ενδεχομένως και ψευδάργυρος, μέσω αντιδράσεων εκρόφησης από άργιλο και οργανική ύλη.

Ρεύμα



Διάγραμμα 7.12 Μεταβολή του ρεύματος με το χρόνο για το 3^ο πείραμα.

Το ρεύμα ξεκινάει από την τιμή 31.75 mA και παρουσιάζει ένα μέγιστο 70.02 mA την 5^η μέρα, ελαττώνεται ως τα 41.5 mA την 7^η μέρα και αυξάνεται ξανά ως την τιμή 100 mA τη 10^η μέρα, και τελικά μειώνεται ξανά μέχρι την τιμή 9.3 τη 14^η μέρα. Η ελάττωση που παρατηρείται από την 5^η έως την 7^η μέρα στο ρεύμα, καθώς και η επιπλέον ελάττωσή του μετά την 11^η ημέρα του πειράματος, οφείλεται στις πολύ χαμηλές συνθήκες pH που επικρατούν στην άνοδο και στο έδαφος και επίσης ίσως οφείλεται στη συσσώρευση του λευκού ιζήματος που παρατηρήθηκε στην κάθοδο που οδηγεί σε επιπρόσθετη μείωση της αγωγιμότητας.

7.1.4. 4^ο Πείραμα

Οι τιμές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής, αγωγιμότητας και ρεύματος που μετρήθηκαν φαίνονται στα Διαγράμματα 7.13, 7.14, 7.15 και 7.16 αντίστοιχα και αναλύονται παρακάτω.

pH

Το pH της ανόδου ξεκινώντας από 2.79, πέφτει κάτω από 2 από τη 2^η κιόλας ημέρα και φθάνει σε 0.17 στο τέλος του πειράματος. Η μεγάλη αυτή ελάττωση οφείλεται στη δράση των H^+ που παράγονται τόσο από την ηλεκτρόλυση όσο και αυτών που παράγονται από τη μερική διάσπαση του οξικού οξέος. Και στην κάθοδο παράγονται H^+ από τη μερική διάσπαση του οξικού οξέος, που εξουδετερώνουν τα OH^- από την ηλεκτρόλυση του νερού, και έτσι το pH της καθόδου είναι αρχικά πολύ χαμηλό (pH=4.58 την 1^η μέρα) και αυξάνεται αργά ώσπου την 4^η να σταθεροποιηθεί μεταξύ 12 και 12.5. Την 8^η μέρα αρχίζει να ελαττώνεται και σταθεροποιείται στην τιμή 7.52 στο τέλος του πειράματος. Αυτή η ελάττωση είναι δυνατόν να οφείλεται τόσο στη μετανάστευση του όξινου μετώπου σε όλη τη μάζα του εδάφους (pH<1.3 στο 1^ο και 2^ο τμήμα και pH<2.3 στο 3^ο τμήμα από την 8^η μέρα), όσο και της εξουδετέρωσης των ιόντων υδροξυλίου από τα H^+ από τη διάσπαση του οξικού οξέος, αλλά και της μείωσης του pH στο 5 καθημερινά με την προσθήκη πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος μετά τη λήψη των μετρήσεων.

Τα ιόντα υδρογόνου από τη διάσπαση του οξικού οξέος εμποδίζουν τη μετανάστευση των ιόντων υδροξυλίου δια μέσου του εδάφους από την κάθοδο προς την άνοδο και για το λόγο αυτό το pH στο 3^ο τμήμα του εδάφους αυξήθηκε ελάχιστα την 1^η ημέρα και από τη 2^η άρχισε να πέφτει, όταν το όξινο μέτωπο έφθασε σε αυτό. Τελικά το pH στο τμήμα αυτό έφθασε τη 14^η μέρα στην τιμή 2.16. Στο 1^ο και 2^ο τμήμα το όξινο μέτωπο έφθασε από την 1^η κιόλας ημέρα και την 5^η ημέρα το pH μειώθηκε σε αυτά στο 1.96 και 1.9 αντίστοιχα, ενώ από την 4^η

έως την 5^η μέρα το pH στο 3^ο τμήμα έπεσε 2 ολόκληρες μονάδες (pH=2.35 την 5^η μέρα). Οι τελικές τιμές pH στο 1^ο και 2^ο τμήμα ήταν 0.29 και 0.83.

Οξειδοαναγωγικό δυναμικό

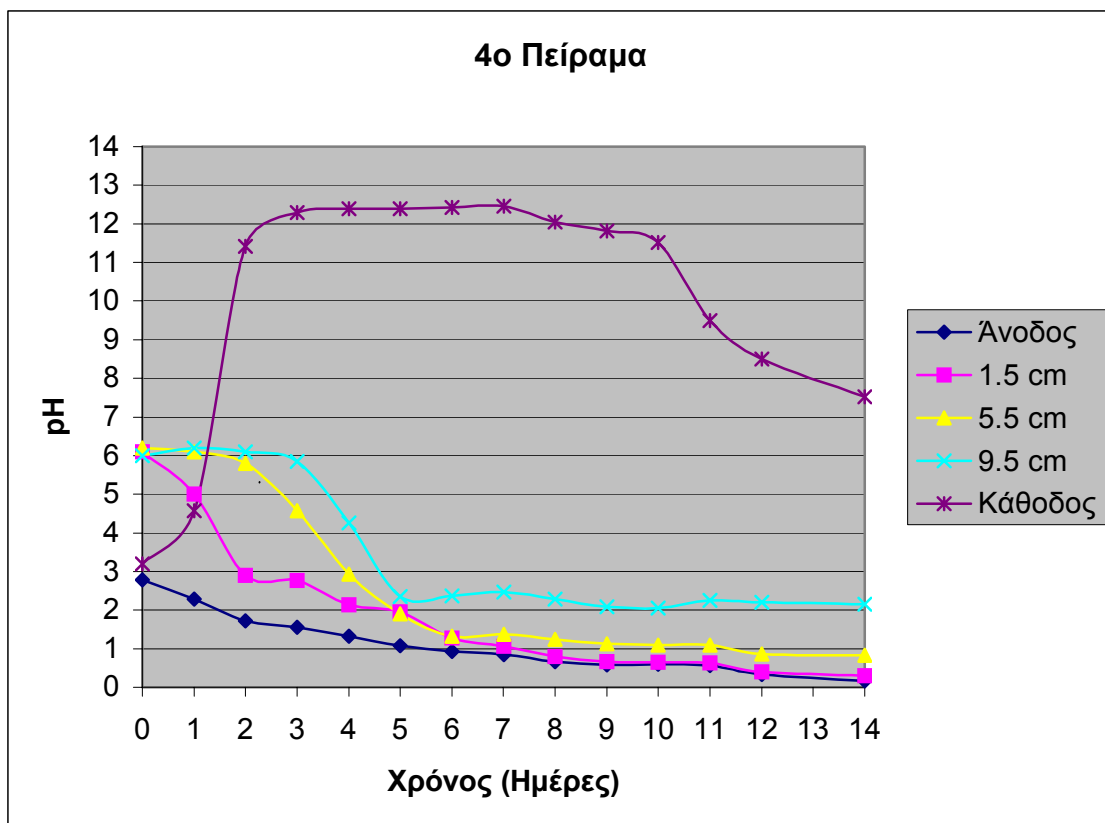
Έως την 3^η ημέρα οι συνθήκες που επικρατούσαν στο 2^ο και 3^ο τμήμα του εδάφους ήταν ελαφρώς αναγωγικές και έπειτα έγιναν όπως και στο 1^ο τμήμα ελαφρώς οξειδωτικές. Στο διάλυμα της καθόδου οι συνθήκες ήταν έντονα αναγωγικές (έως -317 mV) ενώ στην άνοδο ελαφρώς οξειδωτικές (έως 670mV).

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

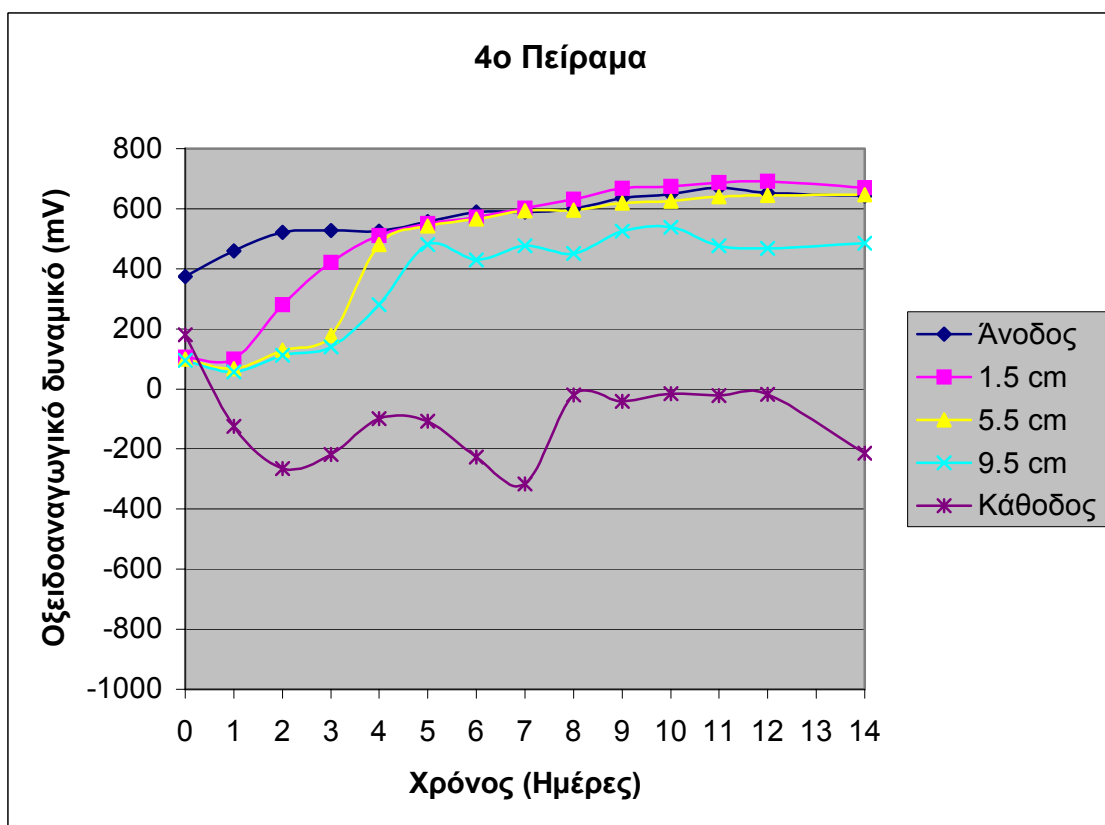
Η αγωγιμότητα αυξάνεται στην άνοδο με σταθερό περίπου ρυθμό από την 5^η ημέρα και τα 48.6 mS ως τη 14^η μέρα που παίρνει την τιμή 180 mS. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι την 5^η κιόλας μέρα το pH πέφτει κάτω από 2 σε όλη τη μάζα του εδάφους. Η συγκέντρωση ιόντων στο 1^ο τμήμα του εδάφους από την 8^η μέρα και έπειτα είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτήν του διαλύματος της καθόδου που σημαίνει ότι η περαιτέρω μείωση του pH (έως 0.29) οδηγεί σε επιπλέον εκρόφιση ιοντικών χημικών ειδών (ενδεχόμενα από άργιλο και οργανική ύλη).

Ρεύμα

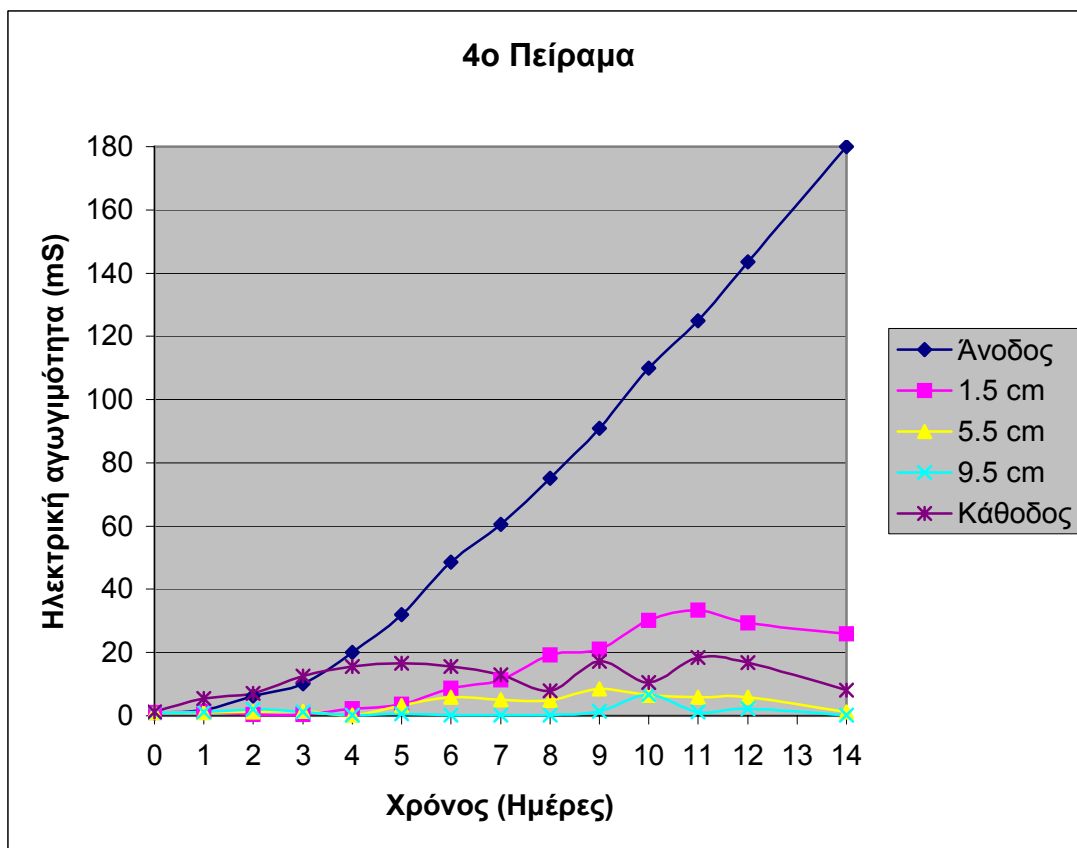
Το ρεύμα ξεκίνησε από την τιμή 33.71 mA και έφθασε στο μέγιστο των 50.3 mA την 3^η ημέρα, λόγω της μεγάλης ελάττωσης του pH στο έδαφος. Έπειτα έπεσε έως την τιμή 32.3 mA την 6^η ημέρα και ξαναπαρουσίασε το μέγιστο των 98.1 mA τη 10^η μέρα, λόγω της περαιτέρω μείωσης του pH στο έδαφος αλλά και της μεγάλης ελάττωσής του στην περιοχή της καθόδου από τη 10^η μέρα και εξής.



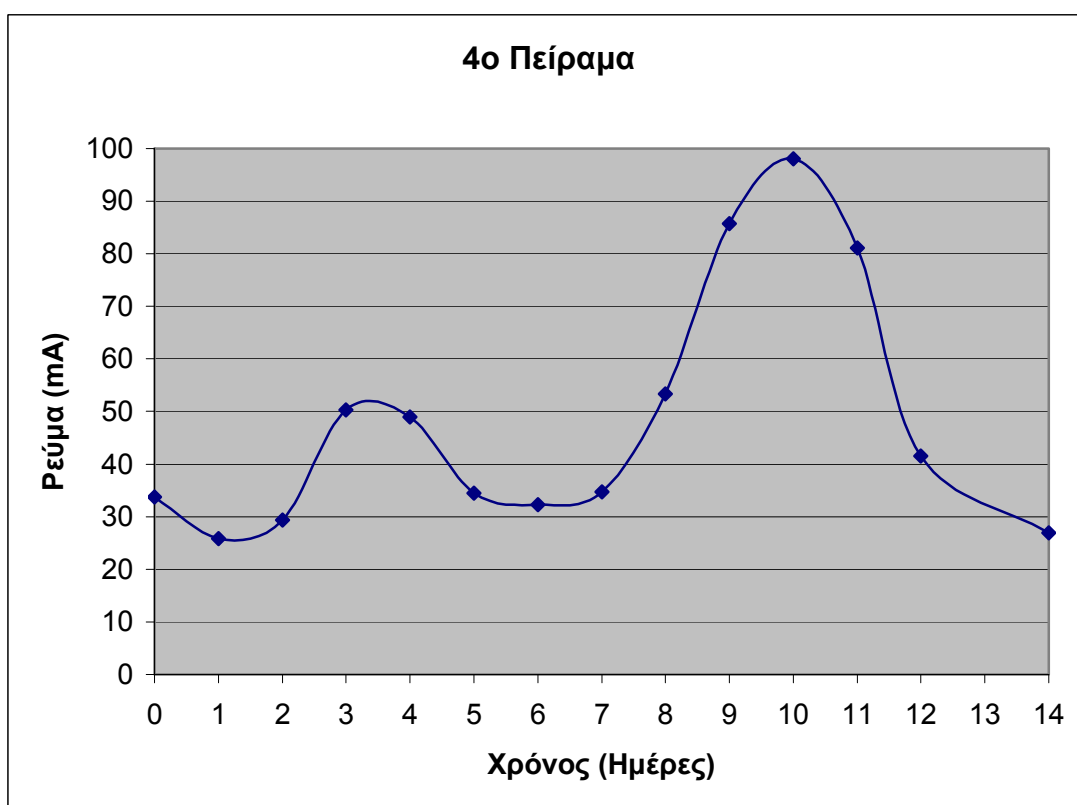
Διάγραμμα 7.13 Μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια του 4^{ου} πειράματος.



Διάγραμμα 7.14 Η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής κατά τη διάρκεια του 4^{ου} πειράματος.



Διάγραμμα 7.15 Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με το χρόνο για το 4^ο πείραμα.

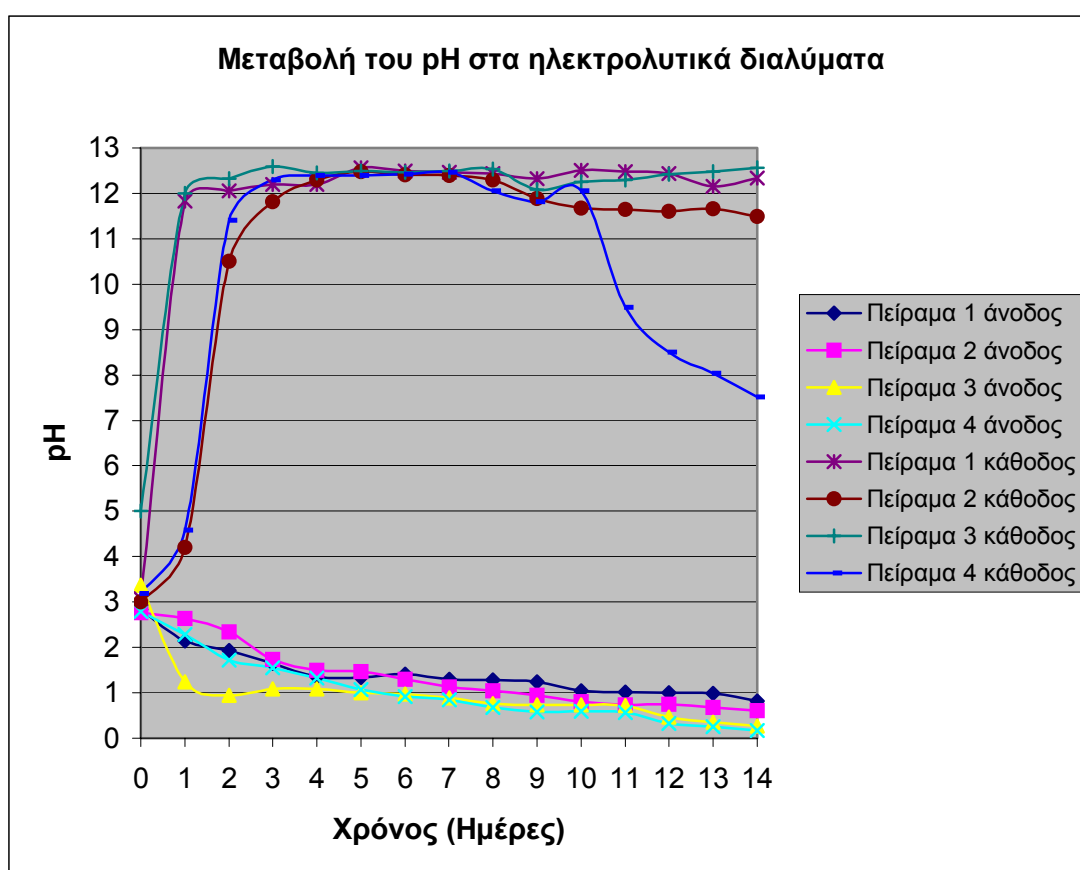


Διάγραμμα 7.16 Μεταβολή του ρεύματος με το χρόνο για το 4^ο πείραμα.

7.1.5. Σύγκριση των συνθηκών στα τέσσερα πειράματα

pH

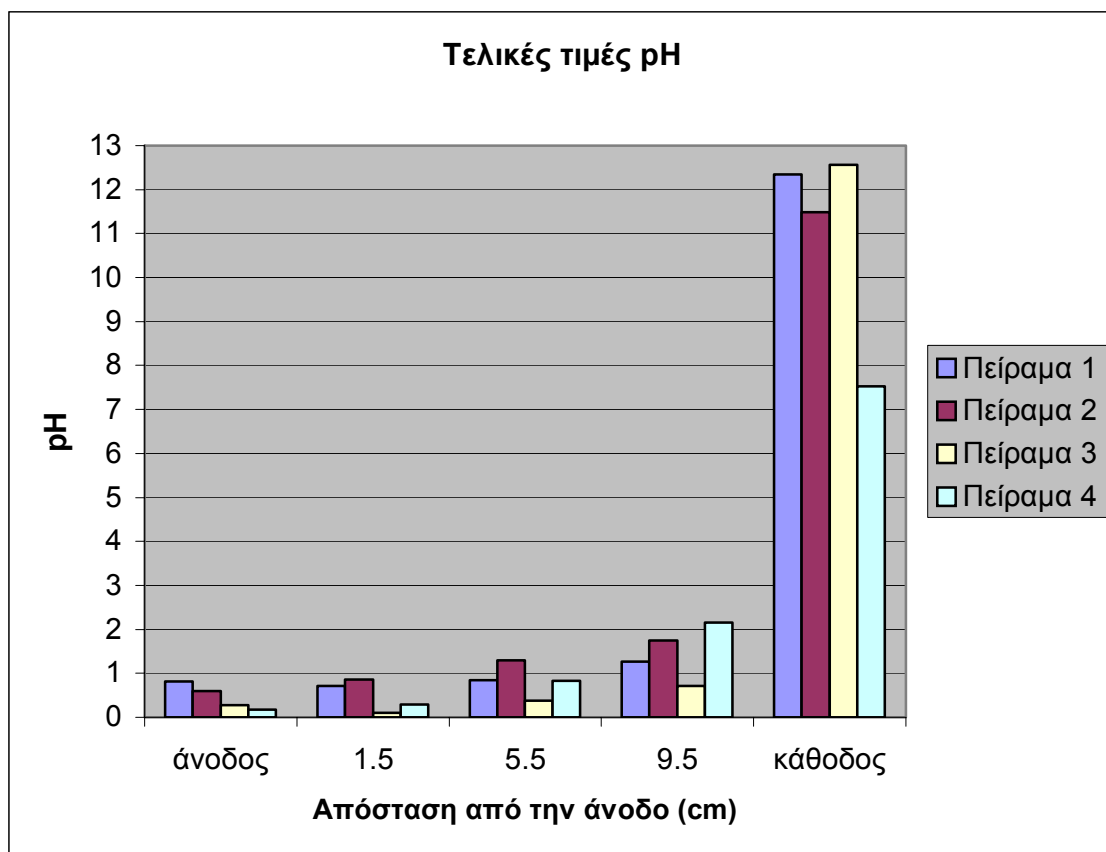
Η μεταβολή του pH στη διάρκεια της επεξεργασίας στα διαλύματα φαίνεται στο Διάγραμμα 7.17. Σε όλα τα πειράματα το pH των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων της ανόδου μειώθηκε, ενώ το pH των διαλυμάτων της καθόδου αυξήθηκε, λόγω της αντίδρασης ηλεκτρόλυσης στα ηλεκτρόδια. Το διάλυμα της ανόδου και στα τέσσερα πειράματα πήρε μάλιστα ένα μαύρο σχεδόν χρώμα από τις πρώτες κιόλας μέρες, κυρίως λόγω της διάλυσης των ηλεκτροδίων από τις πολύ όξινες συνθήκες που επικρατούσαν.



Διάγραμμα 7.17 Η μεταβολή του pH στην άνοδο και την κάθοδο στη διάρκεια της επεξεργασίας.

Στο 2^ο πείραμα το pH της ανόδου φθάνει τελικά στο 0.6 και αντίστοιχα στο 4^ο το 0.17. Η μεγάλη αυτή ελάττωση οφείλεται στη δράση των H^+ που παράγονται τόσο από την ηλεκτρόλυση όσο και από τη μερική διάσπαση του οξικού οξέος. Και στην κάθοδο παράγονται H^+ από τη μερική διάσπαση του οξικού οξέος, που εξουδετερώνουν τα OH^- από την ηλεκτρόλυση του νερού, και έτσι την 8^η μέρα, που και το όξινο μέτωπο έχει

μεταναστεύσει σε όλη τη μάζα του εδάφους, το pH αρχίζει να ελαττώνεται και σταθεροποιείται στην τιμή 11.6 και 7.52 στο τέλος του 2^{ου} και 4^{ου} πειράματος αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.18 Τελικές τιμές pH κατά μήκος του εδάφους.

Οι συνθήκες υψηλού pH στην περιοχή της καθόδου (βασικό μέτωπο) επηρεάζουν στην αρχή περισσότερο το pH στο 2^ο και 3^ο τμήμα του εδάφους των πειραμάτων 1 και 3 όπως φαίνεται και από τα Διαγράμματα 6.7 και 6.9, όμως όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 7.18 οι τελικές τιμές pH στα 9.5 cm σε αυτά τα πειράματα είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με τα άλλα δύο.

Το pH του 2^{ου} πειράματος διατηρείται χαμηλότερο (έως και τρεις μονάδες) από εκείνο του 1^{ου}, έως ότου αυτά εξισώνονται την πέμπτη ημέρα και παραμένουν και τις υπόλοιπες μέρες περίπου ίσα.

Με αναφορά στο 1^ο τμήμα του εδάφους, το 3^ο πείραμα ήταν αυτό που συντέλεσε στη μεγαλύτερη πτώση pH από την πρώτη κιόλας μέρα, αλλά και στη διατήρηση του χαμηλότερου δυνατού pH σε σύγκριση με τα υπόλοιπα πειράματα. Το pH του 4^{ου} πειράματος καθημερινά μειώνεται με αποτέλεσμα τη 10^η ημέρα να εξισωθεί με αυτό του 3^{ου} και να παραμείνουν και τις τελευταίες ημέρες περίπου ίσα.

Από το pH της ανόδου, της καθόδου και των τριών τμημάτων του εδάφους στο τέλος των τεσσάρων πειραμάτων, φαίνεται ότι το όξινο μέτωπο έχει μεταναστεύσει σε όλο το μήκος του εδάφους. Η ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους, δηλαδή η ικανότητα εξουδετέρωσης ενός επιβαλλόμενου χαμηλού pH, είναι σχετικά χαμηλή, διότι πρόκειται για έδαφος που η ανάλυση έδειξε ότι περιέχει και ανθρακικά άλατα, οπότε δικαιολογείται η τόσο γρήγορη μετανάστευση του όξινου μετώπου ειδικά όπως αυτή συμβαίνει στο 4^ο πείραμα (από την 5^η κιόλας μέρα το pH πέφτει στο 1.9 στο 1^ο και 2^ο τμήμα του εδάφους και στο 2.35 στο 3^ο τμήμα, κατάσταση που δεν παρατηρείται τόσο σύντομα σε κανένα από τα υπόλοιπα πειράματα). Οπότε ο συνδυασμός διαλυμάτων $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ για πλύση και CH_3COOH για ηλεκτροκινητική αναμένεται να δίνει και καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης ψευδαργύρου.



Διάγραμμα 7.19 Μεταβολή οξειδοαναγωγικών συνθηκών στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής

Η μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη διάρκεια της επεξεργασίας στα διαλύματα παριστάνεται στο Διάγραμμα 7.19. Οι τιμές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού διατηρήθηκαν ελαφρώς οξειδωτικές στην περιοχή του διαλύματος της ανόδου και πολύ αναγωγικές στο διάλυμα της καθόδου σε όλα τα πειράματα. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της αντίδρασης της ηλεκτρόλυσης στην άνοδο απομακρύνονται ηλεκτρόνια από την πηγή ρεύματος και επομένως επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες, ενώ στην κάθοδο εισάγονται ηλεκτρόνια από την πηγή και άρα το σύστημα είναι αναγωγικό. Επειδή είναι όμως πολύ αναγωγικές οι συνθήκες κρίθηκε σκόπιμη η αλλαγή τους προς λιγότερο αναγωγικές, με τη μείωση του pH της καθόδου που αναφέρθηκε παραπάνω.

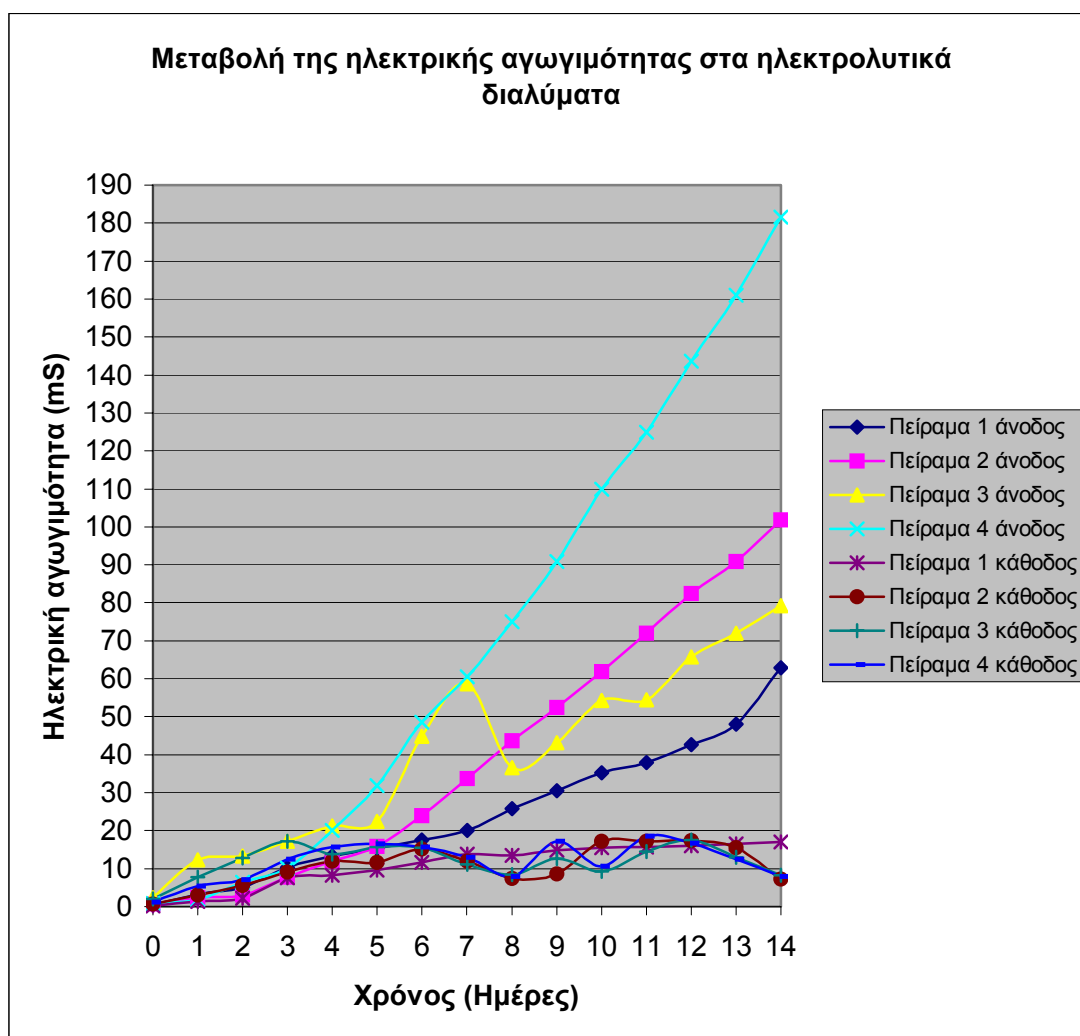
Στο 3^ο και 4^ο πείραμα επικρατούν στην κάθοδο λιγότερο αναγωγικές συνθήκες, σε σχέση με αυτές που παρατηρούνται στα άλλα δύο πειράματα, λόγω του αναγωγικού παράγοντα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ που χρησιμοποιείται. Είναι γνωστό ότι τα αναγωγικά μέσα οξειδώνονται, οπότε στο διάλυμα τείνουν να παρουσιάσουν οξειδωτικές συνθήκες, αλλά λόγω της ημιαντίδρασης αναγωγής λόγω της ηλεκτρόλυσης αυτό δεν πραγματοποιείται. Έτσι παρατηρούνται στην κάθοδο των πειραμάτων 3 και 4 αναγωγικές συνθήκες, απλά είναι λιγότερο αναγωγικές από ότι θα ήταν χωρίς την ύπαρξη του αναγωγικού παράγοντα (πείραμα 1 και 2).

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη διάρκεια της επεξεργασίας στα διαλύματα φαίνεται στο Διάγραμμα 7.20. Η αγωγιμότητα του διαλύματος της ανόδου αυξάνεται αρχικά λόγω των όξινων συνθηκών που αναπτύσσονται εκεί και της συνακόλουθης μετανάστευσης ιόντων από τα πρώτα εκατοστά του εδάφους μέσα στο διάλυμα. Πέρα από τα υδροξείδια, τα ανθρακικά άλατα και τα οξείδια του ψευδαργύρου που διαλύονται και απελευθερώνουν σταδιακά ιόντα ψευδαργύρου στο όξινο αυτό pH, εφόσον το δείγμα προέρχεται από φυσικό έδαφος, μεταναστεύει προς την άνοδο και ένα μεγάλο πλήθος άλλων ιόντων.

Στην κάθοδο παρατηρούνται χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με την άνοδο. Αυτό οφείλεται στις συγκριτικά μικρότερες συγκεντρώσεις των χημικών ειδών που μεταφέρονται στην κάθοδο. Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει αυξημένη διαλυτότητα σε $\text{pH} < 6.8$ σε εδάφη που περιέχουν ανθρακικά. Οπότε μικρή αύξηση της αγωγιμότητας σε όλα τα πειράματα, όταν το pH γίνεται μικρότερο του 6.8, οφείλεται πιθανώς στα ιόντα ψευδαργύρου που απελευθερώνονται λόγω της διάλυσης των ανθρακικών αλάτων του ψευδαργύρου. Σε $\text{pH} < 5$, ο ψευδάργυρος εκροφάται από τα κολλοειδή του εδάφους (αργιλικά σωματίδια και οργανική ύλη) και αυτό συνεπάγεται μικρή περαιτέρω αύξηση της αγωγιμότητας.

Η μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητας μέσα στο εδαφικό διάλυμα μέχρι και το τέλος του 3^{ου} πειράματος (46.8 mS) δείχνει ότι λόγω του ιδιαίτερα χαμηλού pH (το χαμηλότερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα πειράματα) συνεχίζουν να αποδεσμεύονται από το έδαφος διάφορα χημικά είδη υπό μορφή ιόντων, ενδεχομένως και ψευδάργυρος, μέσω των προαναφερθέντων αντιδράσεων εκρόφησης από άργιλο και οργανική ύλη (Διάγραμμα 7.11).



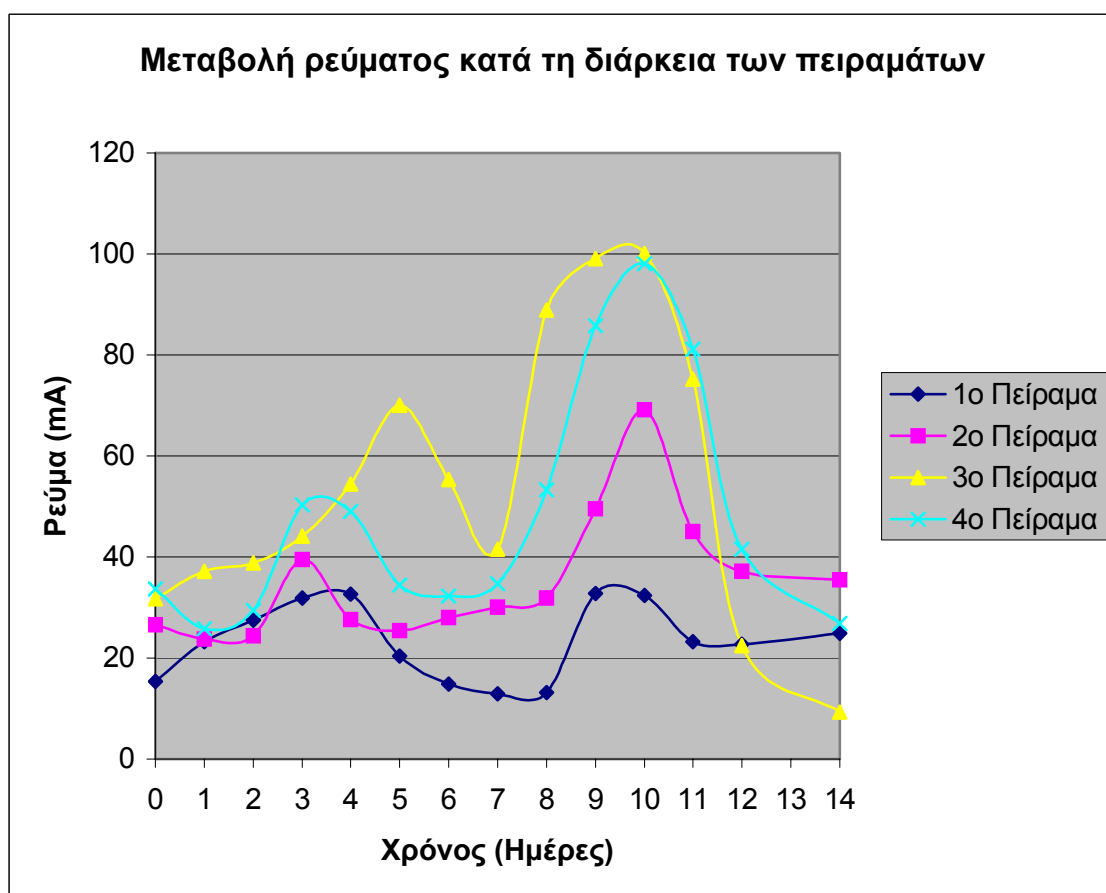
Διάγραμμα 7.20 Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα διαλύματα ανόδου – καθόδου.

Οι αυξημένες τιμές της αγωγιμότητας στην κάθοδο σε σχέση με αυτές που παρατηρούνται στο έδαφος στα πειράματα 1 και 2 υποδηλώνουν ότι τα ιόντα που ελευθερώνονται στο έδαφος μέσω των διαφόρων αντιδράσεων διάλυσης ή εκρόφησης μεταναστεύουν προς την κάθοδο (και την άνοδο) και έτσι η συγκέντρωση των ιοντικών ειδών στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα είναι μεγαλύτερη από αυτήν του εδαφικού διαλύματος ανά πάσα στιγμή και σε οποιαδήποτε απόσταση από την άνοδο.

Ρεύμα

Σε όλα τα πειράματα η μορφή της καμπύλης μεταβολής του ρεύματος με το χρόνο είναι περίπου η ίδια (Διάγραμμα 7.21). Η ένταση του ρεύματος παρουσιάζει ένα μέγιστο μεταξύ 3^{ης} και 4^{ης} ημέρας στο 1^ο, 2^ο και 4^ο πείραμα, λόγω της αρχικής ραγδαίας μείωσης του pH στην άνοδο και στο πρώτο τμήμα του εδάφους ($\text{pH} < 2$). Στο 3^ο πείραμα παρόλο που το pH πέφτει κάτω από 2 μεταξύ 1^{ης} και 2^{ης} μέρας, δηλαδή πολύ νωρίτερα από τα υπόλοιπα, το ρεύμα δεν παρουσιάζει μέγιστο πριν από την 5^η ημέρα, που το pH έχει πέσει στο 1.

Μετά το ρεύμα ελαττώνεται μέχρι την 7^η μέρα στο 2^ο, 3^ο και 4^ο πείραμα και αντίστοιχα μέχρι την 8^η μέρα στο 1^ο πείραμα, οπότε ξεκινάει πάλι να αυξάνεται και φθάνει για όλα σε ένα μέγιστο μεταξύ 9^{ης} και 10^{ης} μέρας, με μεγαλύτερο ρεύμα να περνάει με τη σειρά στο 3^ο, 4^ο, 2^ο και 1^ο πείραμα. Η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να ερμηνευθεί με την εκρόφιση ψευδαργύρου από άργιλο και οργανικά στις συνθήκες χαμηλού pH ($0.8 < \text{pH} < 1.10$) που επικρατούν την 9^η και 10^η ημέρα στο έδαφος και που δεν έχουν ακόμη επιτευχθεί πλήρως στο 1^ο πείραμα ($1.08 < \text{pH} < 1.24$).

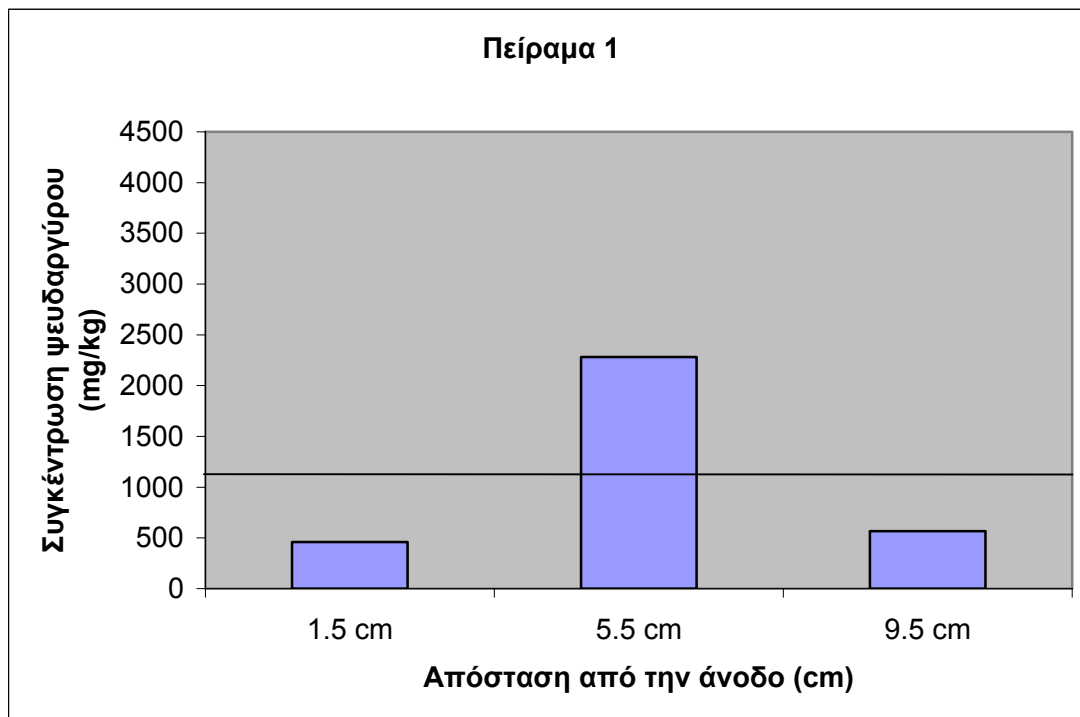


Διάγραμμα 7.21 Μεταβολή της έντασης του ρεύματος κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

7.2. Συγκέντρωση ψευδαργύρου στο έδαφος και απόδοση της μεθόδου

7.2.1. Τελική συγκέντρωση ψευδαργύρου και απόδοση στο 1^ο πείραμα

Στο 1^ο πείραμα έγινε εδαφική έκπλυση με διάλυμα EDTA και ακολούθησε ηλεκτροκινητική επεξεργασία με το ίδιο διάλυμα. Στο Διάγραμμα 7.1 φαίνεται η κατανομή του ψευδαργύρου στο έδαφος και με ευθεία γραμμή παριστάνεται η αρχική συγκέντρωσή του (1094.31 mg/kg).



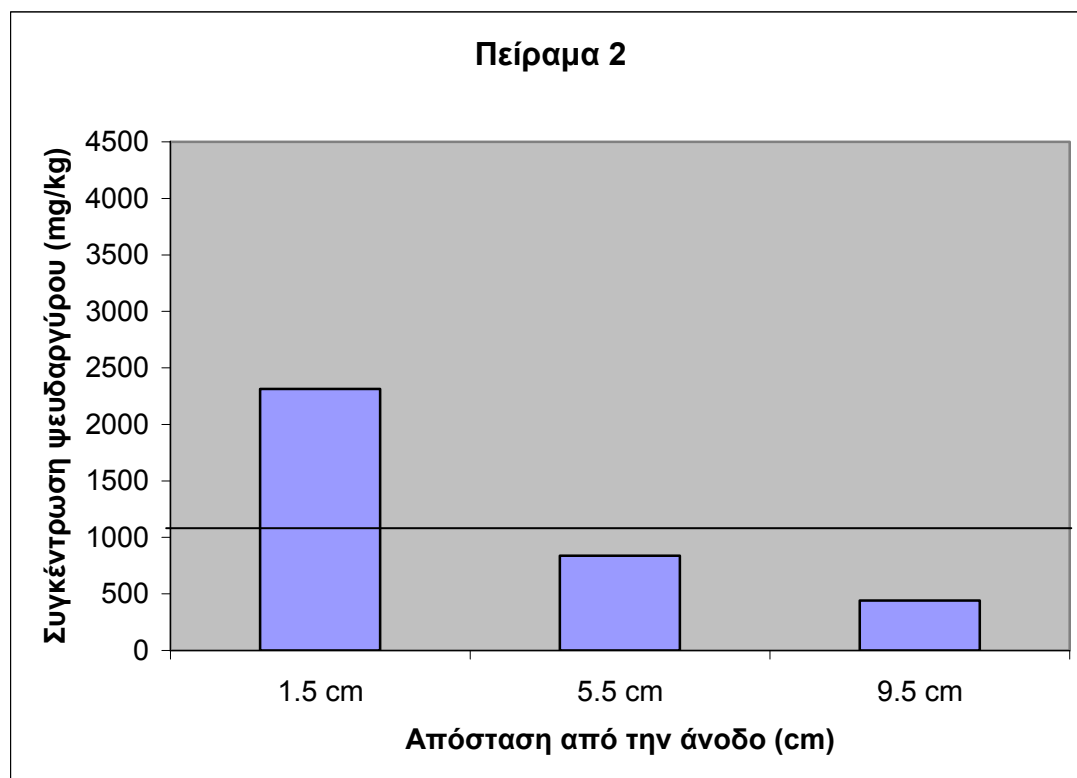
Διάγραμμα 7.1 Η κατανομή του ψευδαργύρου στο έδαφος στο τέλος του 1^{ου} πειράματος.

Τα χημικά είδη του ψευδαργύρου που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα είναι τα ελεύθερα μεταλλικά ιόντα Zn^{2+} και τα σύμπλοκα $ZnHEDTA^-$ και $ZnEDTA^{2-}$. Τα $ZnEDTA^{2-}$ είναι τα θερμοδυναμικά πιθανότερα σύμπλοκα με το EDTA, διότι ο συντελεστής ευστάθειάς τους είναι 16.36 έναντι 3.0 που είναι για τα $ZnHEDTA^-$. Από αυτά, τα Zn^{2+} κινούνται προς την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο και τα $ZnEDTA^{2-}$ προς τη θετικά φορτισμένη άνοδο.

Μετά την επεξεργασία με διάλυμα EDTA παρατηρείται μία συγκέντρωση ψευδαργύρου στο έδαφος μειωμένη κατά 57.95% στο 1^ο τμήμα και κατά 48.10% στο 3^ο τμήμα. Στο 2^ο τμήμα του εδάφους η συγκέντρωση του ψευδαργύρου διπλασιάστηκε σε σχέση με την αρχική. Στο 1^ο τμήμα το pH είναι μικρότερο του 4 από την 1^η μέρα και ξεκινάει πιο νωρίς η εκρόφηση από τα σωματίδια του εδάφους και η μετανάστευση τόσο των Zn^{2+} όσο και των $ZnEDTA^{2-}$ έξω από την περιοχή αυτή, οπότε είναι δικαιολογημένη η τόσο μεγάλη απομάκρυνση.

7.2.2. Τελική συγκέντρωση ψευδαργύρου και απόδοση στο 2^ο πείραμα

Στο 2^ο πείραμα έγινε έκπλυση με διάλυμα EDTA και ακολούθησε ηλεκτροκινητική επεξεργασία με διάλυμα οξικού οξέος. Η κατανομή του ψευδαργύρου στο έδαφος φαίνεται στο Διάγραμμα 7.2. Με ευθεία γραμμή παριστάνεται η αρχική συγκέντρωσή του σε όλη τη μάζα του εδάφους (1094.31 mg/kg).



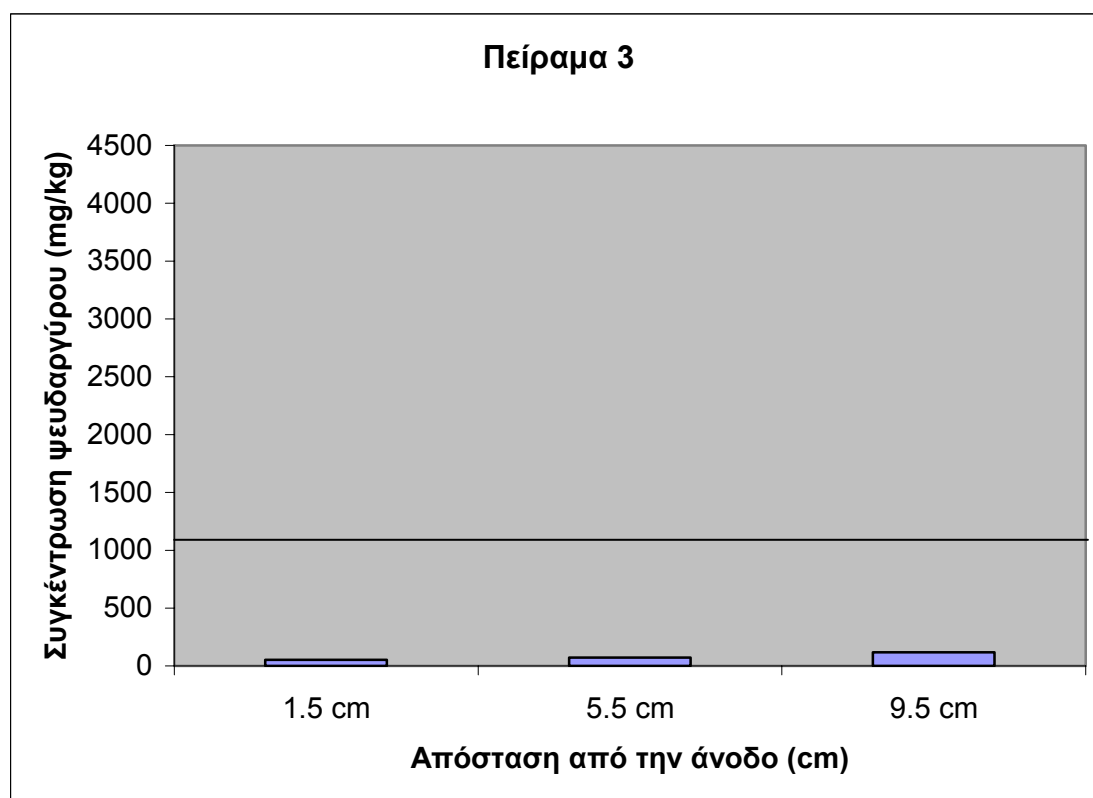
Διάγραμμα 7.2 Η κατανομή του ψευδαργύρου στο έδαφος στο τέλος του 2^{ου} πειράματος.

Στην επεξεργασία με το οξικό οξύ τα χημικά είδη ψευδαργύρου που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα είναι τα ιόντα Zn^{2+} και η ένωση $(CH_3COO)_2Zn$. Επίσης σχηματίζεται κατά ένα μικρό ποσοστό το σύμπλοκο $ZnEDTA^{2-}$ λόγω του διαλύματος με το οποίο είχε πλυθεί προηγουμένως το έδαφος. Από αυτά τα Zn^{2+} κινούνται προς την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο και τα $ZnEDTA^{2-}$ προς τη θετικά φορτισμένη άνοδο.

Μέσα σε δεκατέσσερις μέρες παρατηρήθηκε μια συσσώρευση ψευδαργύρου στο 1^ο τμήμα του εδάφους και μάλιστα βρέθηκε τιμή υπερδιπλάσια της αρχικής ποσότητας, ενώ από το 2^ο τμήμα του εδάφους απομακρύνθηκε το 23% του ψευδαργύρου και από το 3^ο τμήμα του εδάφους το 60%.

7.2.3. Τελική συγκέντρωση ψευδαργύρου και απόδοση στο 3^ο πείραμα

Στο 3^ο πείραμα έγινε εδαφική έκπλυση με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ και ακολούθησε ηλεκτροκινητική επεξεργασία με το ίδιο διάλυμα. Στο Διάγραμμα 7.3 φαίνεται η κατανομή του ψευδαργύρου στο έδαφος στο τέλος του πειράματος σε σύγκριση με την αρχική συγκέντρωση (1094.31 mg/kg).



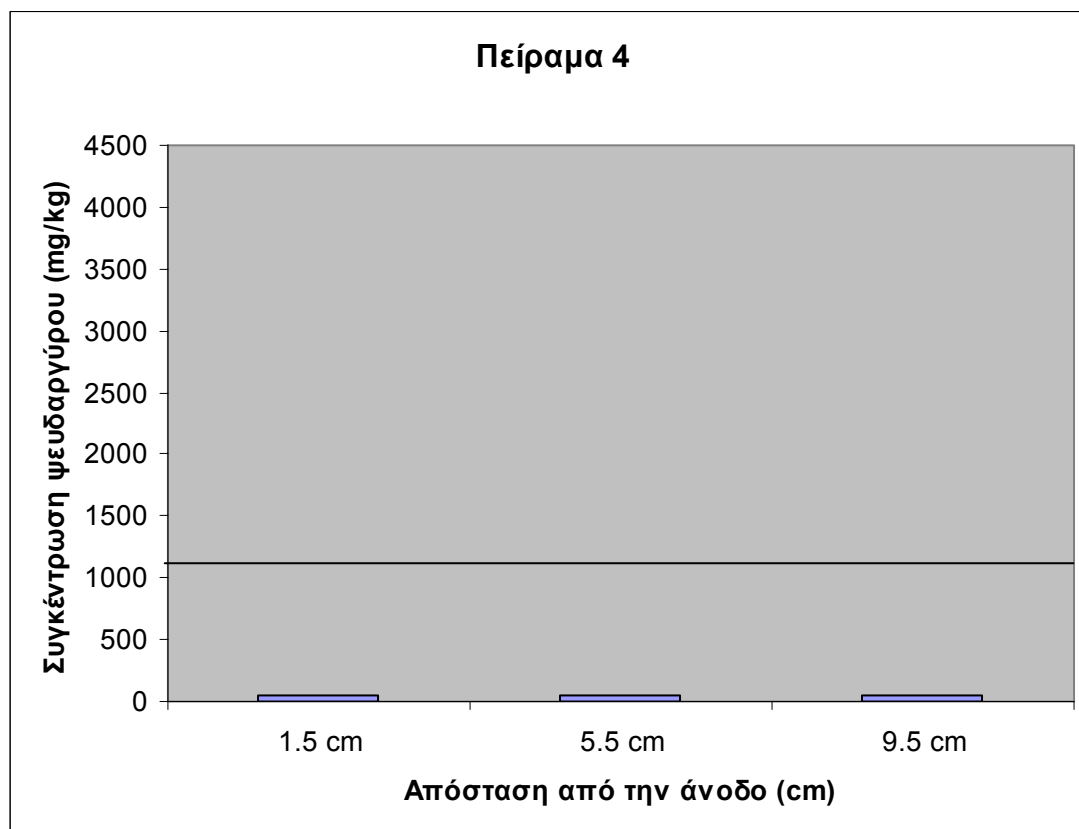
Διάγραμμα 7.3 Η κατανομή του ψευδαργύρου στο έδαφος στο τέλος του 3^{ου} πειράματος.

Ο ψευδάργυρος, όταν εκχυλίζεται από το έδαφος σε συνθήκες χαμηλού pH, βρίσκεται αποκλειστικά με τη μορφή ελεύθερων ιόντων Zn^{2+} , καθώς το διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ που χρησιμοποιείται, δεν αντιδρά με τον ψευδάργυρο παρά μόνο συμβάλλει στην κινητοποίησή του μέσα στο εδαφικό διάλυμα. Αυτά κινούνται προς την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο.

Η επεξεργασία με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ δίνει πολύ καλά αποτελέσματα. Παρατηρείται μία συγκέντρωση ψευδαργύρου στο έδαφος μειωμένη κατά 95.32% στο 1^ο, 93.47% στο 2^ο και 89.27% στο 3^ο τμήμα. Αυτό είναι συνέπεια της μετανάστευσης του όξινου μετώπου, το οποίο φθάνει με τη σειρά πρώτα στο 1^ο, έπειτα στο 2^ο και μετά στο 3^ο τμήμα και έτσι αν το πείραμα κρατούσε περισσότερο η απόδοση θα άγγιζε το 100% για όλο το έδαφος. Υπάρχει όμως και η περίπτωση η απομάκρυνση να μην αυξανόταν περαιτέρω, εάν το εναπομένον κλάσμα του ψευδαργύρου είναι μόνιμα προσδεμένο στα εδαφικά σωματίδια.

7.2.4. Τελική συγκέντρωση ψευδαργύρου και απόδοση στο 4^ο πείραμα

Στο 4^ο πείραμα έγινε έκπλυση με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ και ακολούθησε ηλεκτροκινητική επεξεργασία με διάλυμα οξικού οξέος. Η κατανομή του ψευδαργύρου στο έδαφος πριν (1094.31 mg/kg) και μετά την επεξεργασία φαίνεται στο Διάγραμμα 7.4.



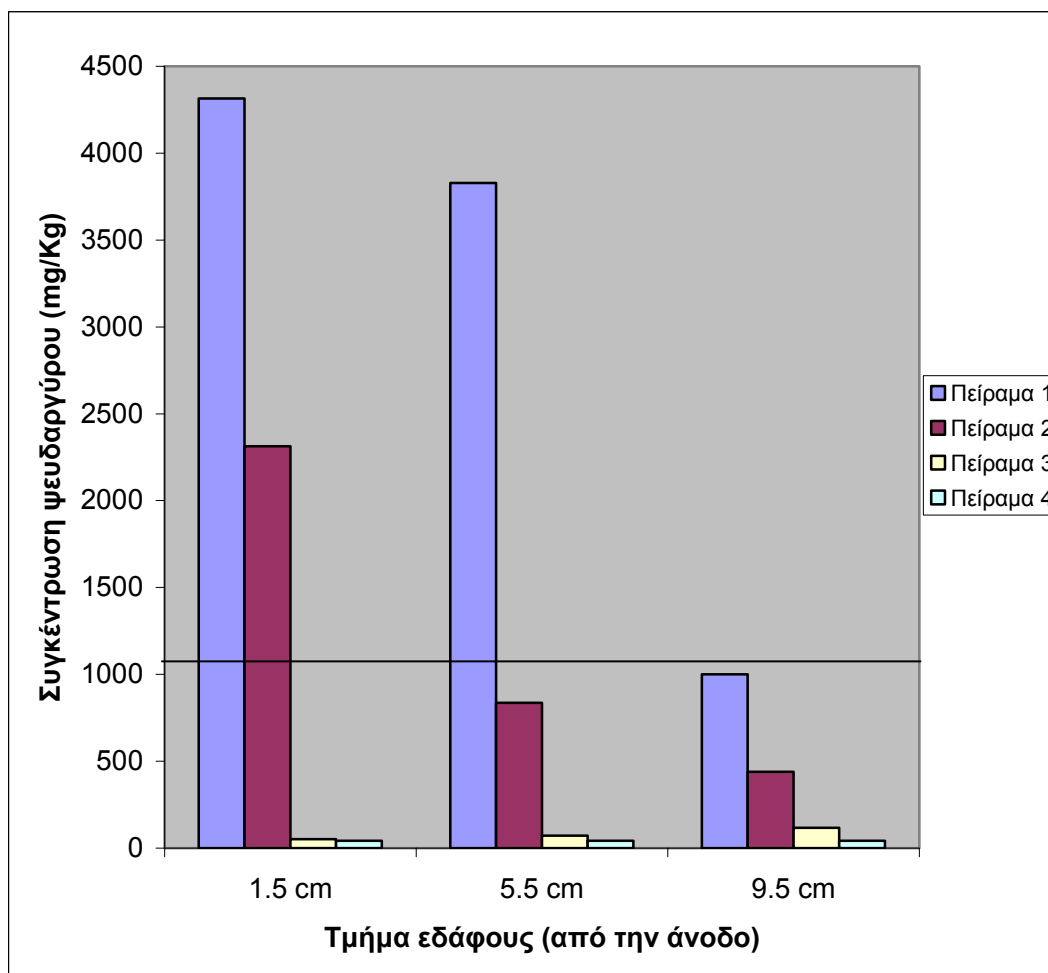
Διάγραμμα 7.4 Η κατανομή του ψευδαργύρου στο έδαφος στο τέλος του 4^{ου} πειράματος.

Στην επεξεργασία με το οξικό οξύ τα χημικά είδη ψευδαργύρου που επικρατούν στο εδαφικό διάλυμα είναι τα ελεύθερα ιόντα Zn^{2+} και τα $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ που είναι ουδέτερα φορτισμένα. Τα Zn^{2+} κινούνται προς την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο.

Μέσα σε δεκατέσσερις μέρες έχει απομακρυνθεί το 96.22% της αρχικής ποσότητας ψευδαργύρου στο 1^ο, το 96.20% στο 2^ο και το 96.08% στο 3^ο τμήμα του εδάφους. Η μεγάλη απομάκρυνση οφείλεται στην έκπλυση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ που κινητοποιεί τον ψευδάργυρο στο εδαφικό διάλυμα. Εάν το πείραμα συνεχιζόταν περισσότερες ημέρες, έως ότου υπήρχε πλήρης εκρόφιση του ψευδαργύρου από το έδαφος, ίσως όλα τα κατιόντα θα μεταφερόταν κάθοδο και έτσι θα αναμενόταν απομάκρυνση πολύ κοντά στο 100%. Βέβαια υπάρχει περίπτωση η απομάκρυνση να μην αυξανόταν περαιτέρω, εάν το εναπομένον κλάσμα του ψευδαργύρου είναι μόνιμα προσδεμένο στα εδαφικά σωματίδια μέσω ειδικής προσρόφησης.

7.2.5. Σύγκριση των αποτελεσμάτων των τεσσάρων πειραμάτων

Στο Διάγραμμα 7.5 παρουσιάζεται μια σύγκριση των τελικών συγκεντρώσεων στα τέσσερα πειράματα, σε σχέση και με την αρχική συγκέντρωση.



Διάγραμμα 7.5 Σύγκριση των αποτελεσμάτων από τα τέσσερα πειράματα.

Η θεαματικά μεγαλύτερη απομάκρυνση στο 3^ο και 4^ο πείραμα σε σχέση με τα άλλα δύο οφείλεται στην έκπλυση με το διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, το οποίο κινητοποιεί τον ψευδάργυρο στο εδαφικό διάλυμα. Οπότε δεν παίζει σημαντικό ρόλο ποιο διάλυμα από τα δύο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ή οξικό οξύ) θα χρησιμοποιηθεί στην ηλεκτροκινητική, αφού έχουν περίπου την ίδια απόδοση. Βέβαια η χρήση οξικού οξέος στο 4^ο πείραμα συμβάλλει τελικά (14^η μέρα) σε πολύ χαμηλότερη τιμή pH στην άνοδο και την κάθοδο σε σχέση με αυτές του 3^{ου} πειράματος (0.17 και 7.52 έναντι 0.27 και 12.56 αντίστοιχα) και παρ' ότι το pH μέσα στο έδαφος διατηρείται υψηλότερο στο 4^ο πείραμα, η απομάκρυνση που επιτυγχάνεται σε αυτό είναι μεγαλύτερη από αυτήν του 3^{ου} πειράματος.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στο 2^ο πείραμα επικρατούν σε όλη τη μάζα του εδάφους από την αρχή χαμηλότερες συνθήκες pH ($\text{pH} < 5.5$) λόγω του οξικού οξέος, σε σύγκριση με το 1^ο πείραμα, οπότε λαμβάνουν γρηγορότερα χώρα οι αντιδράσεις εκρόφησης και διάλυσης του ψευδαργύρου και δικαιολογούν τη μεγαλύτερη απομάκρυνση που επιτυγχάνεται στο 2^ο συγκριτικά με το 1^ο πείραμα.

Παρατηρήθηκε επιπλέον ότι η χρήση ηλεκτρολυτικού διαλύματος EDTA μειώνει τη διαπερατότητα του εδάφους. Έτσι το έδαφος στο 1^ο πείραμα ήταν πεπιεσμένο και είχε ελαχιστοποιηθεί η δυνατότητά του να έρθει σε επαφή με τον ψευδάργυρο. Σε αυτό οφείλεται η μεγάλη συσσώρευση ψευδαργύρου στο κέντρο του κελιού.

Εάν η μέτρηση που ελήφθη στα τρία σημεία του εδάφους θεωρηθεί αντιπροσωπευτική της συγκέντρωσης του κάθε τμήματος του εδάφους, μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό απομάκρυνσης του ψευδαργύρου από το κάθε τμήμα. Τα ποσοστά αυτά φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 7.1. Στο 2^ο τμήμα του εδάφους στο 1^ο πείραμα και στο 1^ο τμήμα του εδάφους στο 2^ο πείραμα η συγκέντρωση του ψευδαργύρου αυξήθηκε σε σχέση με την αρχική.

Πίνακας 7.1 Η απομάκρυνση ψευδαργύρου ως % ποσοστό στα τρία τμήματα του εδάφους.

Απομάκρυνση (%)				
Πείραμα				
Τμήμα εδάφους	1	2	3	4
1	57.95	-	95.32	96.22
2	-	23.47	93.47	96.20
3	48.10	59.80	89.27	96.08

Τέλος, επειδή οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα είναι λίγο χαμηλότερες από τις απομακρύνσεις που παρατηρήθηκαν στο έδαφος, βάσει της αρχής διατήρησης της μάζας συνάγεται ότι πρέπει να έχει λάβει χώρα προσρόφηση του ψευδαργύρου πάνω στα ηλεκτρόδια.

8. Συμπεράσματα και προτάσεις

Στην παρούσα εργασία η έκπλυση με τα διαλύματα EDTA και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ γίνεται με σκοπό τη γρήγορη εκχύλιση του ψευδαργύρου από το έδαφος, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του απαιτούμενου χρόνου επεξεργασίας, της απαιτούμενης ενέργειας αλλά και του κόστους της ηλεκτροκινητικής, για τον ίδιο επιθυμητό βαθμό καθαρισμού του εδάφους.

Στη χρήση του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ οφείλεται η θεαματικά μεγαλύτερη απομάκρυνση στο 3^ο και 4^ο πείραμα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα. Μάλιστα η χρήση οξικού οξέος στο 4^ο πείραμα συμβάλλει σε πολύ χαμηλότερο pH στην άνοδο και την κάθοδο σε σχέση με αυτές του 3^{ου} πειράματος και παρ' ότι το pH μέσα στο έδαφος διατηρείται υψηλότερο στο 4^ο πείραμα, η απομάκρυνση που επιτυγχάνεται σε αυτό είναι μεγαλύτερη από αυτήν του 3^{ου} πειράματος.

Επίσης στο 2^ο πείραμα επικρατούν σε όλη τη μάζα του εδάφους από την αρχή χαμηλότερες συνθήκες pH λόγω του οξικού οξέος, σε σύγκριση με το 1^ο πείραμα, οπότε λαμβάνουν γρηγορότερα χώρα οι αντιδράσεις εκρόφησης και διάλυσης του ψευδαργύρου και δικαιολογείται έτσι η μεγαλύτερη απομάκρυνση που επιτυγχάνεται στο 2^ο πείραμα.

Επιπλέον η χρήση ηλεκτρολυτικού διαλύματος EDTA επαληθεύτηκε ότι μειώνει τη διαπερατότητα του εδάφους και έτσι ελαχιστοποιείται η δυνατότητά του να έρθει σε επαφή με τον ψευδάργυρο. Αυτό δικαιολογεί τη μικρή απομάκρυνση στο 1^ο πείραμα.

Συνολικά συνάγεται ότι η χρήση διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ για την έκπλυση ρυπασμένου με ψευδάργυρο εδάφους, σε συνδυασμό με ηλεκτρολυτικό διάλυμα οξικού οξέος στην άνοδο και την κάθοδο, συμβάλλει σε σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση του ρύπου από το έδαφος. Εάν το 4^ο πείραμα συνεχιζόταν περισσότερες ημέρες, έως ότου υπήρχε πλήρης εκρόφηση του ψευδαργύρου από το έδαφος, ίσως όλα τα κατιόντα ψευδαργύρου θα μεταφερόταν στην κάθοδο και έτσι θα αναμενόταν απομάκρυνση πολύ κοντά στο 100%.

Το βασικό λοιπόν συμπέρασμα είναι ότι η επιλογή ενός κατάλληλου διαλύματος εδαφικής έκπλυσης είναι απαραίτητη προϋπόθεση, και μάλιστα καθοριστικής σημασίας, για τη μεγαλύτερη απομάκρυνση ψευδαργύρου από το έδαφος. Από τα πειράματα προέκυψε ότι ιδανικότερο διάλυμα έκπλυσης για τον ψευδάργυρο είναι το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Από τη στιγμή που θα χρησιμοποιηθεί αυτό το διάλυμα η χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων δεν παίζει πρωτεύοντα ρόλο.

Παρ' όλο που η χρήση του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ενισχύει την απόδοση της ηλεκτροκινητικής και δίνει σχεδόν 100% απομάκρυνση ψευδαργύρου για το συγκεκριμένο έδαφος, είναι σκόπιμο να συνεχίσει η έρευνα με σκοπό:

- Κυρίως την εφαρμογή λιγότερο όξινων συνθηκών στο έδαφος, διότι η εδαφική όξινη δεν είναι περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδος – δεν υπάρχει καλά υπολογισμένη μέθοδος για τον προσδιορισμό του χρόνου που απαιτείται για το σύστημα να επανακάμψει. Προτείνονται συνθήκες pH στην άνοδο μεταξύ 4 και 5 ώστε να είναι εφαρμόσιμη η μέθοδος της ηλεκτροαπόπλυσης και σε εφαρμογές πεδίου.
- Τη μελέτη της απόδοσης της μεθόδου για τον ψευδάργυρο στην περίπτωση εδάφους ρυπασμένου και με άλλα βαρέα μέταλλα.
- Τη μελέτη των φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων του ψευδαργύρου με την άργιλο και τη λεπτή ιλύ, δηλαδή το λεπτόκοκκο κλάσμα του εδάφους και η ευκολία ή δυσκολία απομάκρυνσης από ένα αργιλώδες έδαφος με το διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.
- Τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης καθενός χημικού είδους του ψευδαργύρου μέσα στο έδαφος, ανάλογα με το διάλυμα που χρησιμοποιείται, ώστε να γίνεται πλήρως κατανοητός ο μηχανισμός της ηλεκτρομετανάστευσης και να προτείνονται συγκεκριμένες βελτιώσεις τις τεχνικής που να στοχεύουν στην εκρόφηση του ισχυρά προσροφημένου κάθε φορά κλάσματος του ψευδαργύρου.
- Την εύρεση φθηνότερου διαλύματος έκπλυσης από το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ που θα βοηθάει την ηλεκτροκινητική να έχει σε συντομότερο διάστημα την ίδια απόδοση. Θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν π.χ. KNO_3 , NaNO_3 , NaOCl , DTPA, ή κιτρικό οξύ που έχουν δώσει στο παρελθόν σχετικά καλές αποδόσεις σε εφαρμογές έκπλυσης και ηλεκτροκινητικής, ή και άλλα διαλύματα με την προϋπόθεση να μην προκαλούν μεγάλη οξίνιση του εδάφους.
- Την εφαρμογή χαμηλότερης τάσης με στόχο την εξοικονόμηση ενέργειας.
- Την εφαρμογή καινοτόμων διατάξεων των ηλεκτροδίων για καλύτερα αποτελέσματα., όπως διάταξη με μια κεντρική κάθοδο και έξι ανόδους, διατεταγμένες στις κορυφές εξαγώνου, που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- R. J. Abumaizar, L. I. Khan** (1996) : Laboratory investigation of heavy metal removal by soil washing, *Journal of Air Waste Management Association* 46: 765-768
- R. J. Abumaizar, E. H. Smith** (1999) : Heavy metal removal by soil washing, *Journal of Hazardous Materials*, B70: 71-86
- Y. B. Acar, A. N. Alshawabkeh** (1993) : Principles of Electrokinetic Remediation, *Journal of Environmental Science and Technology*, 27 (13): 2638-2647
- Y. B. Acar, R. J. Gale, A. N. Alshawabkeh, R. E. Marks, S. Puppala, M. Bricka, R. Parker** (1995) : Electrokinetic remediation: Basics and technology status, *Journal of Hazardous Materials*, 40:117-137
- A. N. Alshawabkeh, A. T. Yeung, M. R. Bricka** (1999) : Practical Aspects of In-Situ Electrokinetic Extraction, *Journal of Environmental Engineering* 27
- Γ. Βαλκανάς**, Ρύπανση Περιβάλλοντος, Επιστήμη και τεχνική αντιμετώπισης, Εκδόσεις Παπαζήση, κεφάλαιο 4
- F. Baraud, S. Tellier, M. Astruc** (1999) : Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constant pH, *Journal of Hazardous Materials B*:64, 263-281
- R. Bassi, S. O. Prasher** (2000) : Extraction of Metals from a Contaminated Sandy Soil Using Citric Acid, *Environmental Progress*, Vol. 19, No. 4
- Βρετανικό Συμβούλιο Φυτών**, Οδηγός Φυτοφαρμάκων
- British Crop Council**, The Pesticide Manual, A World Compendium, 8th edition
- K. Ν. Γιαννοπολίτης**, Οδηγός Γεωργικών Φαρμάκων, Εκδόσεις Αγρότυπος αε
- Ε. Γιδαράκος**, (2003) : Σημειώσεις στο Μάθημα «Τεχνολογίες Εξυγίανσης Εδαφών και Υπογείων Νερών», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Β. Γκέκας, Ν. Φραντζεσκάκη, Ε. Κατσιβελα** (2002) : Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών-Επικινδύνων Αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Ειδικότητα Φυτικής Παραγωγής** (2003) : Τομέας Γεωπονίας, Τροφίμων και Περιβάλλοντος Αμπελουργία, Αθήνα, ΥΠΕΠΘ, Έκδοση Α'.
- A. P. Davis, I. Singh** (1993) : Washing of zinc from contaminated soil columns, *Journal of Environmental Engineering*, ASCE 121 (2): 174-185
- L. Di Palma, P. Ferrantelli, C. Merli, F. Biancifiori** (2003) : Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions, *Journal of Hazardous Materials*, B103: 153-168

- H. K. Hansen, L. M. Ottosen, B. K. Kliem, A. Villumsen** (1997) Electrodialytic Remediation of Soils Polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70:67-73
- H. L. F. von Helmholtz** (1879) Studies of Electric Boundary Layers, *Wied. Ann.* Vol.7, pp. 337-382
- R. E. Hicks, S. Tondorf** (1994) Electrorestoration of Metal Contaminated Soils, *Journal of Environmental Science and Technology*, 28:2203-2210
- N. Καλογεράκης**, Σημειώσεις στο Μάθημα «Βιολογική Εξυγίανση Περιβάλλοντος (Τεχνική Βιο-απορρύπανσης Περιβάλλοντος)», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2003
- Δ. Καλδέρης**, Ρύπανση Εδαφών: Ένα πρόβλημα του δυτικού κόσμου χτυπάει την ελληνική πόρτα, *Περιοδικό Χημικά Χρονικά*, Γενική Έκδοση, Νοέμβριος 2003, Τεύχος 11, Τόμος 65
- Κ. Χρ. Κασιάρης**, Ανόργανος Χημεία, Αμέταλλα, Μέταλλα, Τόμος 2, σελ.158, Αθήνα 1976
- S. Kim, S. Moon, K. Kim** (2001) Removal of Heavy Metals from Soils using Enhanced Electrokinetic Soil Processing, *Water, Air and Soil Pollution* 125: 259-272
- S. Kim, K. Kim, D. Stuben** (2002) : Evaluation of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Tailing Soils, *Journal of Environmental Engineering*, 128:8(705)
- A. E. Koehler, M. E. Tobin, M. G. Goodall, R. T. Sugihara** (1995) : Weatherability and Acceptance of Selected Commercial Zinc Phosphide Rodent Baits, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 35-50
- KΡΗΤΗ TV**, Ρεπορτάζ 21-8-2003, «Είμαστε...Αρουριόπληκτοι..!», Νεκταρία Μανουσούδακη, Σταύρος Μουντουφάρης, Ελίνα Μεταξάκη
- S. Kuo** (1986) : Concurrent Sorption of Phosphate and Zinc, Cadmium or Calcium by a Hydrous Ferric Oxide, *Soil Science Society American Journal* 50:1412-1419
- Z. Li, J. Yu, I. Neretnieks** (1996) : A new approach to electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals, *Journal of Contaminant Hydrology* 22: 241-253
- J. Loveday** (1974) : Methods for analysis of irrigated soils, Technical communication No 54 of the Commonwealth Bureau of Soils, Commonwealth Agricultural Bureaux.
- G. Maini, A. K. Sharman, C. J. Knowles, G. Sunderland, S. A. Jackman** (2000) : Electrokinetic remediation of metals and organics from historically contaminated soil, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75:657-664
- S. E. Manahan**, *Environmental Chemistry*, 6th edition, Lewis Publishers

Μανωλκίδης – Μπέζας, Στοιχεία Ανόργανης Χημείας, σελ.314

Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια Τόμος 3: σελ.704, Τόμος 12: σελ.593, Τόμος 28: σελ.384, Τόμος 33: σελ.352, Τόμος 34: σελ. 335

D. M. Moore, R. C. Reynolds (1989) : X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University Press, Oxford

Μ. Μπαρδάνης (1960) : Τα γεωργικά φάρμακα, Τμήμα Υπουργείου Γεωργίας, Αγροτικός Εκδοτικός Οίκος, Αθήνα.

C. N. Mulligan, R. N. Yong, B. F. Gibbs (2001) : Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, Engineering Geology 60: 193-207

National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, (2000) : Public Release Summary on Evaluation of the new active ZINC PHOSPHIDE in the product MOUSEOFF ZINC PHOSPHIDE BAIT, Canberra, Australia

Ν. Π. Νικολαΐδης (2003) Σημειώσεις στο Μάθημα «Περιβαλλοντική Γεωχημεία», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

V. Novotny, Harvey, Olem, Water Quality, Prevention, Identification and Management of Diffuse Pollution

Α. Π. Οικονομόπουλος (1999) : Χημεία και Έλεγχος Ρύπανσης Ατμόσφαιρας, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις.

Π.Σ. Ορφανίδης (1969) : Γεωργική Φαρμακολογία, Τόμος 2, σελ 409-432, Εκδόσεις Σπύρου, Αθήνα.

L. M. Ottosen, H. K. Hansen, A. B. Ribeiro, A. Villumsen (2001) : Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils, Journal of Hazardous Materials, B85:291-299

S. Pamukcu and J. K. Wittle (1992) : Electrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soil, Environmental Progress, Vol. 11, No. 3, pp. 241-250

Γ.Θ. Πολυράκης (2002) Περιβαλλοντική Γεωργία, Αθήνα.

R. F. Probstein, R. E. Hicks (1993) : Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields, Science, Vol.260

S. K. Puppala, A. N. Alshawabkeh, Y. B. Acar, , R. G. Gale, M. Bricka (1997) : Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil, Journal of Hazardous Materials 55: 203-220

K. R. Reddy, S. Chinthamreddy, A. Al-Hamdan (2001) : Synergistic Effects of Multiple Metal Contaminants on Electrokinetic Remediation of Soils, J. Wiley and Sons, Inc.

K. R. Reddy, S. Chinthamreddy (2003) Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ASCE, Vol. 129, No 3: 263-277

F. F. Reuss (1809) : Sur un nouvel effet de l'electricite glavanique, Memoires de la Societe Imperiale des Naturalistes de Moscou, Vol. 2, 327-337

Α. Ροκοφύλλου-Χουρδάκη, Κ. Δανδίκια, Ε. Κατσαρού (2001) Φυσικοχημικές Ιδιότητες Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων-Περιγραφή Απαιτήσεων για την Έγκριση Κυκλοφορίας τους σύμφωνα με την Κοινοτική Νομοθεσία, Μέρος 1, Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση, Νοέμβριος, Τεύχος 11

J. L. Schnoor (2003) : Περιβαλλοντικά Μοντέλα, Τύχη και Μεταφορά Ρύπων στον Αέρα, Νερό και Έδαφος, Εκδόσεις Τζιόλα.

J. J. R. F. da Silva, R. J. P Williams (1996) : The natural selection of the chemical elements, Clarendon Press

M. Sillanpaa, P. Latostenmaa (2002) : Electrokinetic Soil Remediation – Critical Overview, The Science of the Total Environment, 289: 97-121

R. Stegmann, G. Brunner, W. Calmano, G. Matz (2001) : Treatment of Contaminated Soil, Fundamentals, Analysis, Applications, pp. 473, Springer, Germany.

L. J. Thibodeaux, (1996) : Environmental Chemodynamics, Movement of Chemicals in Air, Water and Soil, 2nd edition, A Wiley-Interscience Publication

Σ. Τσότσος (1991) : Εδαφομηχανική: Θεωρία, Μέθοδοι, Εφαρμογές, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη

United States Environmental Protection Agency (EPA) (1997) : Recent developments for the in situ treatment of metal contaminated soils.

United States Environmental Protection Agency (EPA) (1998) : Reregistration Eligibility Decision (RED), Zinc Phosphide, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, 738-R-98-006, Washington, D.C. 20460

United States Environmental Protection Agency (EPA) (2000) : In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium, Technical Resource Guide, Office of Research and Development, Washington, D.C. 20460

T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite (2001) : Electrokinetic remediation of lead-, zinc- and cadmium-contaminated soil, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76, pp.1165-1170.

J. Virkutyte, M. Sillanpaa, P. Latostenmaa (2002) : Electrokinetic soil remediation – critical overview, The Science of the Total Environment, 289:97-121

S. A. Wasay, S. Barrington, S. Tokunaga (2001) : Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: Soil flushing in columns, Journal of Water, Air and Soil Pollution 127: 301-314

R. G. Watts, Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors, Chapter 5.

D. J. Wilson, A. N. Clark, Hazardous Waste Site Soil Remediation, Theory and Application of Innovative Technologies

J. S. H. Wong, R. E. Hicks, R. F. Probstein (1997) : EDTA- enhanced electroremediation of metal-contaminated soils, Journal of Hazardous Materials 55: 61-79

Χημικά Χρονικά (2002) : Βέλτιστη Διατροφή: Η υγεία της Ευρώπης του μέλλοντος, Μέρος Γ, Γενική Έκδοση, Σεπτέμβριος, Τεύχος 9, Τόμος 64.

A. T. Yeung, C. Hsu, R. M. Memon (1997) : Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction, Journal of Hazardous Materials, 55:221-237

10. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 10.1 Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στα τρία τμήματα του εδάφους (mg / kg).

Εδαφική συγκέντρωση ψευδαργύρου (mg/kg)				
	Πείραμα			
Απόσταση από άνοδο (cm)	1	2	3	4
1.5	460.2	2313.5	51.2	41.4
5.5	2282	837.5	71.5	41.6
9.5	568	439.9	117.4	42.9
Ρυπασμένο Δείγμα		1094.31		

1^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με EDTA 10⁻² Μ και πλύση με EDTA

10/8/2004 Ημέρα 0	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	2,84	5,28	5,36	5,19	3,07
Redox	408	259	258	260	-5
Conductivity	0,555	1,003	0,400	0,340	0,209
Ρεύμα					15,4

11/8/2004 Ημέρα 1 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	2,15	4,05	6,32	8,45	11,83 → 2,50
Redox	289	129	158	198	468
Conductivity	3,25	0,410	0,282	0,163	1,275
Ρεύμα					23,2

12/8/2004 Ημέρα 2 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,93	4,30	6,64	9,75	12,06 → 3,88
Redox	530	275	106	75	-111
Conductivity	5,05	0,475	0,258	0,160	2,19
Ρεύμα					27,45

13/8/2004 Ημέρα 3 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,65	4,25	7,82	9,76	12,20 → 2,15
Redox	475	125	-75	-385	-152
Conductivity	10,27	0,0307	0,0851	0,1755	7,63
ρεύμα					31,88

14/8/2004 Ημέρα 4 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,36	3,32	7,19	9,64	12,20 → 2,93
Redox	605	450	-20	-340	-200
Conductivity	13,30	0,1562	0,1162	0,1128	8,32
Ρεύμα					32,68

1^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με EDTA 10⁻² Μ και πλύση με EDTA

15/8/2004 Ημέρα 5 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,34	1,62	6,45	9,37	12,56 → 3,95
Redox	465	582	170	-245	-286
Conductivity	15,39	4,24	0,07	0,388	9,69
Ρεύμα					20,33

16/8/2004 Ημέρα 6 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,41	1,32	3,40	8,65	12,49 → 3,92
Redox	488	-	-	-	-548
Conductivity	18,96	-	-	-	10,33
Ρεύμα					14,89

17/8/2004 Ημέρα 7 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,30	1,25	2,10	7,09	12,47 → 2,87
Redox	513	593	520	5	-825
Conductivity	20,1	7,55	5,89	1,577	13,84
Ρεύμα					12,96

18/8/2004 Ημέρα 8 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,29	1,11	1,50	5,08	12,43 → 2,98
Redox	532	610	596	220	-400
Conductivity	25,8	7,86	6,45	1,445	13,42
Ρεύμα					8,60

19/8/2004 Ημέρα 9 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,24	1,14	1,24	4,85	12,32 → 2,81
Redox	545	615	627	429	-380
Conductivity	30,5	9,49	6,95	3,64	14,78
Ρεύμα					32,79

1^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με EDTA 10⁻² Μ και πλύση με EDTA

20/8/2004 Ημέρα 10 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,04	1,00	1,08	3,58	12,51 → 2,88
Redox	554	616	645	470	-499
Conductivity	35,2	13,35	8,97	3,44	15,46
Ρεύμα					32,36

22/8/2004 Ημέρα 12 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,00	1,04	1,12	2,16	12,44 → 2,59
Redox	556	609	645	547	-515
Conductivity	42,7	16,40	11,09	5,14	15,96
Ρεύμα					23,2

23/8/2004 Ημέρα 13 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,98	0,91	1,00	1,82	12,15 → 2,84
Redox	552	614	654	576	-630
Conductivity	48,0	16,49	13,86	8,38	16,58
Ρεύμα					22,7

24/8/2004 Ημέρα 14 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,82	0,72	0,84	1,26	12,34
Redox	562	650	675	620	-860
Conductivity	62,9	42,5	18,94	11,28	17,01
Ρεύμα					24,94

2^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με οξικό οξύ 10⁻² M και πλύση με EDTA

10/8/2004 Ημέρα 0	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
pH	2,77	5,11	5,06	5,08	3,00
Redox	381	250	246	250	160
Conductivity	0,692	0,881	1,630	0,471	0,643
Ρεύμα					26,6

11/8/2004 Ημέρα 1 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
pH	2,63	4,54	4,98	5,21	4,20
Redox	170	105	211	183	133
Conductivity	2,44	0,666	1,710	0,929	3,04
Ρεύμα					23,7

12/8/2004 Ημέρα 2 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	2,34	4,01	5,10	5,40	10,50 → 4,40
Redox	225	265	120	103	-100
Conductivity	3,03	0,405	1,620	1,470	5,61
Ρεύμα					24,37

13/8/2004 Ημέρα 3 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,74	2,64	4,62	5,38	11,82 → 4,41
Redox	303	436	240	454	-424
Conductivity	7,8	0,248	0,985	0,921	9,05
ρεύμα					39,52

14/8/2004 Ημέρα 4 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,49	1,89	3,65	5,01	12,30 → 4,47
Redox	310	493	440	235	-73
Conductivity	11,89	1,078	0,235	0,815	12,02
Ρεύμα					27,58

2^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με οξικό οξύ 10⁻² M και πλύση με EDTA

15/8/2004 Ημέρα 5 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,46	1,79	2,04	4,15	12,48 → 4,45
Redox	460	481	549	302	-293
Conductivity	15,79	5,04	2,06	0,463	11,69
Ρεύμα					25,46

16/8/2004 Ημέρα 6 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,30	1,57	1,92	2,89	12,41 → 4,42
Redox	492	522	552	450	-118
Conductivity	24,0	5,96	2,43	1,000	15,15
Ρεύμα					28,01

17/8/2004 Ημέρα 7 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,13	1,28	1,56	2,73	12,39 → 5,09
Redox	518	534	577	401	-776
Conductivity	33,8	7,34	3,72	3,12	11,97
Ρεύμα					30,04

18/8/2004 Ημέρα 8 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,05	1,50	1,60	2,44	12,29 → 5,04
Redox	533	546	587	470	-202
Conductivity	43,7	7,53	2,82	2,41	7,50
Ρεύμα					31,87

19/8/2004 Ημέρα 9 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,94	1,14	1,61	2,73	11,89 → 4,79
Redox	561	559	597	490	-135
Conductivity	52,5	8,10	3,13	2,34	8,60
Ρεύμα					49,6

2^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με οξικό οξύ 10⁻² M και πλύση με EDTA

20/8/2004 Ημέρα 10 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,80	0,97	1,43	2,26	11,68 → 4,98
Redox	602	594	606	552	-149
Conductivity	61,8	9,35	4,19	2,07	17,18
Ρεύμα					69,2

22/8/2004 Ημέρα 12 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
pH	0,75	1,05	1,33	1,97	11,60 → 5,03
Redox	715	649	624	460	-59
Conductivity	82,5	9,98	6,30	7,75	17,32
Ρεύμα					45,06

23/8/2004 Ημέρα 13 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,68	0,92	1,36	1,73	11,66 → 5,00
Redox	595	665	613	530	-160
Conductivity	90,9	12,06	3,75	4,30	15,46
Ρεύμα					37,1

24/8/2004 Ημέρα 14 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,60	0,86	1,29	1,75	11,49
Redox	594	651	608	526	-562
Conductivity	101,9	13,29	5,84	4,69	16,26
Ρεύμα					35,50

3^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 10^{-2} M και πλύση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

10/8/2004 Ημέρα 0	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
pH	3,37	6,15	6,19	6,17	5,00
Redox	190	78	80	81	50
Conductivity	2,28	1,070	1,111	1,053	2,06
Ρεύμα					31,75

11/8/2004 Ημέρα 1 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
pH	1,24	3,23	7,27	7,80	12,00 → 4,02
Redox	240	205	70	5	-370
Conductivity	12,34	1,479	0,384	0,650	7,82
Ρεύμα					37,1

12/8/2004 Ημέρα 2 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,95	1,18	7,76	10,26	12,32 → 3,02
Redox	447	565	157	-125	-310
Conductivity	13,35	2,27	0,186	0,585	12,87
Ρεύμα					38,78

13/8/2004 Ημέρα 3 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,08	1,19	4,50	11,18	12,59 → 3,02
Redox	447	593	313	-156	-230
Conductivity	17,18	4,20	0,1275	0,650	17,15
ρεύμα					44,1

14/8/2004 Ημέρα 4 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,09	1,06	2,66	9,50	12,45 → 4,89
Redox	431	600	535	-159	-268
Conductivity	21,2	4,38	3,09	0,9	13,75
Ρεύμα					54,4

3^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 10^{-2} Μ και πλύση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

15/8/2004 Ημέρα 5 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,00	1,01	1,50	6,60	12,49 → 3,00
Redox	460	609	545	-120	-192
Conductivity	22,5	5,96	0,01562	0,0805	15,69
Ρεύμα					70,02

16/8/2004 Ημέρα 6 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,97	0,88	1,31	5,26	12,47 → 5,20
Redox	455	628	627	150	-620
Conductivity	44,9	26,9	15,0	10,60	15,58
Ρεύμα					55,3

17/8/2004 Ημέρα 7 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,89	0,82	1,16	3,69	12,49 → 5,20
Redox	483	627	611	550	-482
Conductivity	58,6	37,6	21,9	6,19	11,06
Ρεύμα					41,5

18/8/2004 Ημέρα 8 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,76	0,60	1,02	3,49	12,53 → 4,99
Redox	449	626	609	519	-269
Conductivity	36,5	20,9	11,73	5,98	8,44
Ρεύμα					88,9

19/8/2004 Ημέρα 9 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,73	0,59	0,96	1,67	12,09 → 5,00
Redox	476	638	612	547	-246
Conductivity	43,2	27,7	12,89	5,49	12,64
Ρεύμα					99,1

3^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 10^{-2} M και πλύση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

20/8/2004 Ημέρα 10 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,74	0,63	0,89	1,48	12,25 → 5,12
Redox	474	657	616	528	-265
Conductivity	54,3	31,3	14,40	7,70	13,20
Ρεύμα					100

22/8/2004 Ημέρα 11 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,72	0,57	0,81	1,35	12,29 → 4,65
Redox	477	682	620	564	-243
Conductivity	54,4	45,5	17,23	13,49	14,48
Ρεύμα					75,2

23/8/2004 Ημέρα 12 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,46	0,30	0,55	1,21	12,42 → 5,05
Redox	506	706	628	587	-260
Conductivity	65,7	51,6	17,16	11,78	17,56
Ρεύμα					22,4

24/8/2004 Ημέρα 14 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,27	0,10	0,38	0,72	12,56
Redox	589	685	677	596	-299
Conductivity	79,2	46,8	24,6	20,9	17,68
Ρεύμα					9,3

4^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με οξικό οξύ 10^{-2} M και πλύση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

10/8/2004 Ημέρα 0	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	2,79	6,09	6,20	5,99	3,19
Redox	375	105	100	95	180
Conductivity	0,853	1,090	1,089	1,081	1,200
Ρεύμα					33,71

11/8/2004 Ημέρα 1 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
pH	2,29	5,01	6,10	6,19	4,58
Redox	459	100	68	56	-125
Conductivity	1,870	1,128	1,086	1,152	5,43
Ρεύμα					25,81

12/8/2004 Ημέρα 2 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,72	2,90	5,80	6,10	11,41 → 5,07
Redox	520	280	128	111	-266
Conductivity	6,36	0,305	1,120	1,980	7,13
Ρεύμα					29,40

13/8/2004 Ημέρα 3 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,55	2,76	4,57	5,85	12,29 → 5,16
Redox	527	420	178	139	-219
Conductivity	10,15	0,357	1,349	1,135	12,52
ρεύμα					50,3

14/8/2004 Ημέρα 4 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,32	2,13	2,94	4,26	12,39 → 5,20
Redox	525	511	481	280	-98
Conductivity	20,0	2,25	0,245	0,236	15,63
Ρεύμα					49,0

4^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με οξικό οξύ 10^{-2} M και πλύση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

15/8/2004 Ημέρα 5 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	1,07	1,96	1,90	2,35	12,39 → 5,10
Redox	558	550	543	481	-108
Conductivity	31,9	3,60	3,33	0,611	16,51
Ρεύμα					34,46

16/8/2004 Ημέρα 6 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,92	1,27	1,33	2,37	12,42 → 6,30
Redox	589	573	566	430	-226
Conductivity	48,6	8,62	5,85	0,226	15,60
Ρεύμα					33,3

17/8/2004 Ημέρα 7 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,84	1,06	1,38	2,47	12,46 → 5,04
Redox	590	602	594	477	-317
Conductivity	60,5	11,33	5,15	0,255	12,97
Ρεύμα					34,7

18/8/2004 Ημέρα 8 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,67	0,80	1,24	2,29	12,05 → 5,07
Redox	600	632	596	450	-20
Conductivity	75,1	19,23	4,95	0,255	7,96
Ρεύμα					53,3

19/8/2004 Ημέρα 9 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
PH	0,58	0,66	1,13	2,08	11,82 → 5,00
Redox	635	667	620	525	-41
Conductivity	90,9	21,1	8,53	1,496	17,24
Ρεύμα					85,8

4^ο Πείραμα: Ηλεκτροκινητική με οξικό οξύ 10^{-2} M και πλύση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

20/8/2004 Ημέρα 10 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
pH	0,59	0,65	1,09	2,06	11,51 → 5,02
Redox	649	674	626	537	-15
Conductivity	110,0	30,1	6,55	6,70	10,60
Ρεύμα					98,1

22/8/2004 Ημέρα 11 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
pH	0,56	0,63	1,10	2,25	9,49 → 5,03
Redox	670	687	640	477	-23
Conductivity	125	33,5	5,79	1,175	18,52
Ρεύμα					81,1

23/8/2004 Ημέρα 12 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
pH	0,33	0,39	0,86	2,20	8,50 → 5,10
Redox	653	691	645	467	-18
Conductivity	143,6	29,3	5,96	2,30	16,74
Ρεύμα					41,5

24/8/2004 Ημέρα 14 ^η	ΑΝΟΔΟΣ	1cm	5cm	9cm	ΚΑΘΟΔΟΣ
pH	0,17	0,29	0,83	2,16	7,52
Redox	642	671	647	485	-215
Conductivity	180	26,0	1,236	0,271	8,00
Ρεύμα					26,9

Σημείωση: Η αγωγιμότητα είναι μετρημένη σε mS, το ρεύμα σε mA και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό σε mV, ενώ τα βέλη δείχνουν την τιμή pH στην οποία έπεφτε το pH με την καθημερινή προσθήκη HNO_3 .