

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΘΑΝΑΣΟΥΛΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2009

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον καθηγητή μου κύριο Διονύσιο Παναγιωτάρα για την πολύτιμη βοήθειά του στην δημιουργία και την τελική διαμόρφωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας καθώς επίσης και τους καθηγητές μου κύριο Κωνσταντίνο Πίκιο και Μαρία Θεοδωροπούλου για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Η παρούσα πτυχιακή εργασία αποτελεί μια μελέτη όσον αφορά στην τεχνολογία η οποία εφαρμόζεται για την διαχείριση των ρυπασμένων εδαφών. Συγκεκριμένα γίνεται αναφορά στους τρόπους και τα μέσα που έχουν αναπτυχθεί καθώς και η ανάπτυξη και στην εφαρμογή της τεχνολογίας για την αντιμετώπιση αυτής της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή την πτυχιακή αναφερόμαστε στις τεχνολογίες διαχείρισης ρυπασμένων εδαφών από οργανικούς και ανόργανους ρύπους.

Συνοπτικά στο κεφάλαιο ένα ασχοληθήκαμε με το πρόβλημα των ρυπασμένων εδαφών που ακολούθησε την τεχνολογική ανάπτυξη καθώς και την ανεξέλεγκτη διάθεση αποβλήτων στο έδαφος. Η ρύπανση των εδαφών άρχισε να αντιμετωπίζεται ως περιβαλλοντική επιβάρυνση με υστέρηση γιατί, αντίθετα με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας, η ρύπανση του υπεδάφους δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή και επί πλέον εξαπλώνεται με βραδύτερους ρυθμούς.

Στο κεφάλαιο δύο αναφερόμαστε στις φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες στα εδάφη, τη σύσταση και τις ιδιότητες του εδάφους. Η σύσταση των εδαφών είναι αποτέλεσμα του μίγματος των ανόργανων και οργανικών υλικών, του μεγέθους των σωματιδίων, της οργανικής ύλης που ενσωματώθηκε με τη βιοαποικοδόμηση, του αέρα και του νερού που έχει εγκλωβισθεί στο έδαφος. Το αντικείμενο της αλληλεπίδρασης των ρύπων με το έδαφος είναι θεμελιώδης γνώση που απαιτείται για να απαντηθούν ερωτήματα που ενδιαφέρουν σε πραγματικά προβλήματα προστασίας και αποκατάστασης των ρυπασμένων εδαφών.

Στο τρίτο κεφάλαιο μιλάμε για την αναγνώριση του προβλήματος της ρύπανσης και τις μεθόδους αποκατάστασης των ρυπασμένων εδαφών.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρουμε την εφαρμογή καινοτόμων μεθόδων απορρύπανσης των εδαφών όπως είναι η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης, η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με ηλεκτροκινητική μέθοδο και οι τεχνικές βιοαποδόμησης των φυτοφαρμάκων.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.1 Το πρόβλημα των ρυπασμένων εδαφών	7
1.1.1. Αποκατάσταση της ρύπανσης: συνιστώσες απόφασης.....	8
1.1.2. Κατηγορίες τεχνολογιών αποκατάστασης	10
1.2. Οργανικοί Ρυπαντές	11
1.2.1. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΡΑΗ).....	12
1.2.2 Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες.....	12
1.2.3. Διοξίνες.....	13
1.2.4 Φουράνια	11
1.2.5 Τοξικότητα PCBs, φουρανίων, διοξινών.....	14
1.2.6. Φυτοφάρμακα.....	14
1.3. Ανόργανοι ρυπαντές	18
1.3.1. Μη ειδική προσρόφηση	20
1.3.2. Ειδική προσρόφηση	23
1.3.3. Καταβύθιση-συγκαταβύθιση	22
1.3.4. Συμπλοκοποίηση.....	29
1.4 Μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών	29
1.5. Κριτήρια επιλογής	30
1.6. Φυσικοχημικές ιδιότητες ρύπων	31
1.6.1. Διαλυτότητα	31
1.6.2. Τάση ατμών	32
1.6.3. Συντελεστές κατανομής	34
1.6.4. Παράγοντας βιοσυσσώρευσης	36
1.7 Μοντέλα προσρόφησης	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	41
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ.....	41
2.1. Σύσταση και Ιδιότητες του Εδάφους.....	41
2.2. Μεταφορά ρύπων στο έδαφος,	44
2.2.1. Υδροδυναμικές διεργασίες	47
2.2.1.1. Συμμεταφορά.....	47
2.2.1.2. Διάχυση - διασπορά	50
2.2.2. Αβιοτικές διεργασίες.....	68
2.2.2.1. Προσρόφηση	69
2.2.2.2. Εξάτμιση	80
2.2.2.4. Υδρόλυση	93
2.2.2.5. Καθίζηση/ διαλυτοποίηση	96
2.2.2.6. Οξειδοαναγωγή	97
2.2.3 Βιοτικές διεργασίες	103
2.2.3.1. Τύπος και διαθεσιμότητα δέκτη ηλεκτρονίων.....	105
2.2.3.2. Περιεχόμενη υγρασία	105
2.2.3.3. pH εδάφους.....	105
2.2.3.4. Θερμοκρασία εδάφους	106
2.2.3.5. Διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων.....	106
2.2.3.6. Συγκέντρωση ρύπου.....	107
2.3 Αλληλεπίδραση ρύπων με το έδαφος.....	110
2.3.1. Εισαγωγή.....	110

2.3.2. Οι φάσεις του εδάφους και των ρύπων.....	112
2.3.3 Ισορροπία μεταξύ αέριας φάσης και μη υδατικής υγρής φάσης.....	115
2.3.4. Ισορροπία μεταξύ αέριας φάσης και υδατικής φάσης.....	117
2.3.5. Ισορροπία μεταξύ υδατικής φάσης και μη υδατικής υγρής φάσης	119
2.3.6. Ισορροπία μεταξύ υδατικής φάσης και στερεάς φάσης.....	122
2.4 Τύποι εδαφών	122
2.4.1. Αλατούχα και Αλκαλιωμένα Εδάφη	122
2.4.2. Όξινα Εδάφη.....	125
2.4.2.1. Γένεση ίων όξινων εδαφών	126
2.4.2.2. Η προβληματικότητα των όξινων εδαφών.....	126
2.4.2.3. Τα όξινα εδάφη της Ελλάδος	128
2.4.2. Τα Ασβεστούχα Εδάφη.....	129
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	134
ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ.....	134
3.1. Αναγνώριση του προβλήματος της ρύπανσης των εδαφών.	134
3.2. Ορισμός ρυπασμένης περιοχής	137
3.3. Πηγές ρύπανσης.....	138
3.4. Μέθοδοι αποκατάστασης.....	138
3.4.1. Κριτήρια επιλογής μεθόδων αποκατάστασης.....	141
3.5. Μέθοδοι Βελτίωσης των Προβληματικών Εδαφών.....	141
3.6. Βελτίωση των Προβληματικών Λόγω Αλάτων Εδαφών.....	142
3.6.1. Βελτίωση των αλατούχων εδαφών.....	143
3.6.1.1. Ποσότητα νερού έκπλυσης	143
3.6.1.2. Η στράγγιση του νερού κατά την έκπλυση των αλάτων	144
3.6.2. Βελτίωση των Αλκαλιωμένων και Αλατουχοαλκαλιωμένων Εδαφών.....	146
3.6.2.1. Επίδραση των ηλεκτρολυτών στην υδραυλική αγωγιμότητα.....	146
3.6.2.2. Μέθοδοι βελτίωσης	147
3.6.2.3 Τα χαρακτηριστικά των εδαφοβελτιωτικών των αλκαλιωμένων εδαφών.....	149
3.6.3. Επιλογή του εδαφοβελτιωτικού.....	153
3.6.4. Μέθοδοι εφαρμογής της γύψου.....	155
3.6.4.1. Αποτελεσματικότητα της γύψου.....	155
3.6.4.2. Χρήση Οργανικών Υλών	156
3.6.4.3. Θρεπτικές Απαιτήσεις των Καλλιεργειών στα Αλκαλιωμένα Εδάφη.....	157
3.6.4.4. Άζωτο	157
3.6.4.5. Φώσφορος.....	157
3.6.4.6. Κάλιο.....	158
3.6.4.7. Ασβέστιο.....	159
3.6.4.8. Μικροθρεπτικά.....	159
3.7. Βελτίωση των Όξινων Εδαφών.....	161
3.7.1. Η δράση των υλικών ασβέστωσης στο έδαφος	163
3.7.2. Απαιτήσεις σε ανθρακικό ασβέστιο.....	165
3.7.3. Ρύθμιση του pH των Κανονικών Εδαφών	166
3.7.4. Βελτίωση των Ασβεστούχων Εδαφών.....	167
3.7.5. Χημικές μέθοδοι.....	168
3.7.5.1. Οξίνιση των ασβεστούχων εδαφών	168
3.7.5.2. Το στοιχειακό θείο ως μέσον οξίνισης.....	169
3.7.5.3. Χρήση του θειικού οξέος.....	171
3.7.5.4. Χρήση θειικού αργιλίου	172
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	176
ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ.....	176

4.1. Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης.....	176
4.1.1. Τεχνικές της φυτοεξυγίανσης.....	180
4.1.2. Φυτοεξαγωγή-Phytoextraction	182
4.1.3. Φυτοδιάσπαση -Phytodegradation.....	183
4.1.4. Φυτοεξαέρωση –Phytovolatilization.....	184
4.1.5. Ριζοδιάσπαση-Rhizodegradation	184
4.1.6. Ριζοδιήθηση-Rhizofiltration	184
4.1.7. Αξιολόγηση της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης.	184
4.2. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ	186
4.2.1. Απομάκρυνση καδμίου (Cd).....	186
4.2.1.1. Μελέτες ηλεκτροκινητικής με κορεσμό του εδάφους με νερό	186
4.2.2. Απομάκρυνση ψευδαργύρου (Zn)	197
4.3. Τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων από φυτοφάρμακα εδαφών.....	200
4.3.1. Βιοαποκατάσταση εδαφών και απορρύπανση τους	202
4.3.1.1. Γενικές αρχές της βιοαποκατάστασης	202
4.3.2. Βιοαποδόμηση των φυτοφαρμάκων	206
4.3.3 Βιολογικοί παράγοντες που ρυθμίζουν την αποδόμηση ενός φυτοφαρμάκου.....	211
4.3.4 Χημικά χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων.....	215
4.3.4.1 Θρεπτικά συστατικά.....	215
4.3.4.2 Συνθήκες περιβάλλοντος	216
4.3.4.3 Τοξικές ουσίες	216
4.3.4.4 Χαμηλή συγκέντρωση φυτοφαρμάκου.....	216
4.3.4.5 Βιοδιαθεσιμότητα φυτοφαρμάκου	216
4.3.5 Τεχνικές βιοαποδόμησης των φυτοφαρμάκων	217
4.3.6 In situ επεξεργασία	218
4.3.6.1 Κανονική βιοαποδόμηση	219
4.3.6.2 βιοαύξηση (bio augmentation)	219
4.3.6.3 Bioventing.....	219
4.3.6.4 Biosparging	219
4.3.6.5 Ex situ επεξεργασία	220
4.3.6.6. Land farming.....	220
4.3.6.7. Slurry face biological treatment	221
4.3.6.8. Composting ή λιπασματοποίηση	221
4.3.6.9. Biopiles	221
4.3.6.10 Bioreactors	221
4.3.7 Επιλογή τεχνολογίας βιοαποδόμησης	223
4.3.8 Η φυσική βιοαποδόμηση	223
4.3.9 Η τεχνητή βιοαποδόμηση	226
4.3.10 Πλεονεκτήματα της βιοαποδόμησης.....	227
4.3.11 Μειονεκτήματα της βιοαποδόμησης.....	227
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	229
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	234

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

1.1 Το πρόβλημα των ρυπασμένων εδαφών

Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων νερών ακολούθησε την τεχνολογική ανάπτυξη καθώς και την ανεξέλεγκτη διάθεση αποβλήτων στο έδαφος. Η ρύπανση των εδαφών άρχισε να αντιμετωπίζεται ως περιβαλλοντική επιβάρυνση με υστέρηση γιατί, αντίθετα με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας, η ρύπανση του υπεδάφους δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή και επί πλέον εξαπλώνεται με βραδύτερους ρυθμούς. Επίσης με υστέρηση, σε σχέση με την ατμόσφαιρα, θεσπίστηκε, διεθνώς, ειδική νομοθεσία: τα προβλήματα της ρύπανσης του υπεδάφους είναι συνήθως τοπικά, και άρα σπάνια ανάγονται σε περιβαλλοντικές προτεραιότητες, εκτός από περιπτώσεις ιδιαίτερα σημαντικών διαρροών ή απόθεσης σημαντικών ποσοτήτων αποβλήτων επί δεκαετίες. Διεθνώς, το πρόβλημα της ρύπανσης τράβηξε την προσοχή πρώτα στις χώρες που αφενός μεν είχαν σημαντική βιομηχανική δραστηριότητα, αφετέρου δε είχαν ήδη αντιμετωπίσει νομοθετικά και τεχνικά τα πιο επείγοντα προβλήματα της ρύπανσης των επιφανειακών νερών και της ατμόσφαιρας. Οι ΗΠΑ έχουν συντάξει την πιο διεξοδική νομοθεσία για θέματα ρύπανσης και αποκατάστασης του υπεδάφους, η οποία ισχύει εδώ και μια εικοσιπενταετία. Στην Ευρώπη πρωτοπόρος ήταν η Ολλανδία, που το 1976 αποφάσισε να εντάξει την προστασία του εδάφους στην εθνική περιβαλλοντική πολιτική της. Αξίζει να σημειωθεί ότι και στις δύο αυτές χώρες η θέσπιση σχετικών νόμων μπορεί να ερμηνευθεί και σαν απάντηση της πολιτείας σε κάποια σοβαρά περιστατικά ρύπανσης του υπεδάφους που απασχόλησαν έντονα τη δημοσιότητα. Από τότε, ανάλογοι νόμοι ψηφίστηκαν στις περισσότερες χώρες-μέλη της μη διευρυμένης Ευρωπαϊκής Ένωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι νόμοι καθορίζουν τη διαδικασία καταγραφής, χαρακτηρισμού και αξιολόγησης των πιθανά ρυπασμένων χώρων, καθώς επίσης δίνουν και κατευθυντήριες γραμμές για την επιλογή και εφαρμογή μέτρων αποκατάστασης, όπου αυτά κριθούν απαραίτητα.

Η Ευρωπαϊκή Κοινότητα έχει διαχωρίσει τη ρύπανση των νερών (επιφανειακών και υπόγειων) από τη ρύπανση του εδάφους και έχει δώσει προτεραιότητα στα νερά.

Μετά από αρκετά χρόνια κατά τη διάρκεια των οποίων η έλλειψη επαρκούς νομοθεσίας για τα υπόγεια νερά είχε επισημανθεί σε πολλά διοικητικά επίπεδα, εκδίδεται η κοινοτική Οδηγία 2000/60/EK η οποία θεσμοθετεί ένα πλαίσιο ολοκληρωμένης περιβαλλοντικής στρατηγικής για την προστασία των υδάτινων πόρων. Οι περιβαλλοντικοί στόχοι αυτής της οδηγίας, όσον αφορά τα υπόγεια νερά, περιλαμβάνουν (1) την προστασία, αναβάθμιση και αποκατάσταση όλων των συστημάτων υπογείων υδάτων, ώστε να επιτευχθεί καλή κατάσταση, όπως αυτή ορίζεται από την οδηγία, το πολύ σε 15 χρόνια μετά την έναρξη ισχύος της οδηγίας, και (2) τον εντοπισμό και την αναστροφή κάθε τάσης αύξησης της συγκέντρωσης οποιουδήποτε ρύπου. Με καθυστέρηση έξι χρόνων, ολοκληρώνεται και η επεξεργασία της Οδηγίας 2006/118/EK που θεσπίζει ειδικά μέτρα για τα υπόγεια νερά και συμπληρώνει τις διατάξεις της 2000/60/EK όσον αφορά την πρόληψη ή τον περιορισμό της εισαγωγής ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Η προστασία του εδάφους βρίσκεται από το Σεπτέμβριο του 2006 στο στάδιο της πρότασης οδηγίας-πλαισίου (2006/0086 COD). Η πρόταση αναφέρεται στην υποβάθμιση της ποιότητας του εδάφους από δύο βασικές κατηγορίες επιβαρυντικών παραγόντων: (1) διάβρωση, μείωση οργανικού κλάσματος του εδάφους, συμπίεση (compaction), ελάττωση (salinization), κατολισθήσεις και (2) εδαφική ρύπανση. Στην κατηγορία της εδαφικής ρύπανσης, η πρόταση περιλαμβάνει διατάξεις για την πρόληψη πρόσθετων περιστατικών ρύπανσης του εδάφους, την καταγραφή των ήδη ρυπασμένων χώρων, και την κατάρτιση εθνικής στρατηγικής για την αποκατάσταση αυτών των χώρων. Μέχρι να οριστικοποιηθεί το κοινοτικό κανονιστικό πλαίσιο, στην Ελλάδα το πρόβλημα των ρυπασμένων εδαφών αντιμετωπίζεται στο πλαίσιο του εθνικού σχεδιασμού για τα επικίνδυνα απόβλητα που ισχύει από το καλοκαίρι του 2006 (Αποφάσεις 13588/725/2006 και 24944/1159/2006).

1.1.1. Αποκατάσταση της ρύπανσης: συνιστώσες απόφασης

Ρύπανση θεωρείται η παρουσία στο έδαφος επικίνδυνων χημικών ουσιών που προέρχονται από ανθρώπινες κυρίως δραστηριότητες και όχι από φυσικές διεργασίες. Οι ρύποι που μπορεί να βρίσκονται σε μια περιοχή σχετίζονται τόσο με τις σημερινές δραστηριότητες, όσο και με δραστηριότητες και χρήσεις γης κατά το παρελθόν, για τις οποίες είναι πιθανό να μην υπάρχουν αρκετές πληροφορίες.

Ο εντοπισμός ενός περιστατικού ρύπανσης δεν συνεπάγεται αυτόματα και την ανάγκη λήψης τεχνικών μέτρων. Στην κλίμακα μιας χώρας ή μιας περιφέρειας, η λήψη τεχνικών μέτρων και η διαδικασία επιλογής των κατάλληλων μέτρων συχνά αποφασίζεται σε ένα πλαίσιο περιβαλλοντικών προτεραιοτήτων, οι οποίες καθορίζονται εξετάζοντας το συνολικό μέγεθος του προβλήματος (δηλαδή το σύνολο των ρυπασμένων χώρων). Στην τοπική κλίμακα, η λήψη μέτρων συναρτάται με τις επιπτώσεις της ρύπανσης για ένα συγκεκριμένο περιστατικό και τους επιθυμητούς στόχους αποκατάστασης. Έτσι, για κάποια περιστατικά, μπορεί να προκριθεί ένας συνδυασμός τεχνικών και διαχειριστικών μέτρων. Παραδείγματα διαχειριστικών μέτρων είναι ο περιορισμός της πρόσβασης στο χώρο, ή η παύση υδροληψίας από γεωτρήσεις, μέτρα τα οποία επιτυγχάνουν την προστασία των ανθρώπων από έκθεση στους ρύπους.

Το πρώτο ερώτημα που ανακύπτει σε ένα περιστατικό ανίχνευσης ρύπου στο υπέδαφος είναι το πόσο τοξικός είναι ο ρύπος, πρωτίστως για την προστασία της ανθρώπινης υγείας αλλά και του περιβάλλοντος. Στη συνέχεια ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του χώρου, με τη βοήθεια επιτόπου δειγματοληψιών, για να εκτιμηθεί εκτός από το είδος και η έκταση της ρύπανσης. Για να αποτιμηθεί η εξέλιξη της ρύπανσης, απαιτείται επιπλέον γνώση των υδρογεωλογικών χαρακτηριστικών του χώρου και των ιδιοτήτων του ρύπου. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την εξέλιξη της ρύπανσης είναι χαρακτηριστικά του εδάφους, όπως η στρωματογραφία και η περατότητα των ρύπων, όπως η επιμονή και η κινητικότητα.

Η τελική επιλογή τεχνολογίας ή συνδυασμού τεχνολογιών αποκατάστασης αποσκοπεί σε έναν από τους επόμενους, σχετιζόμενους αλλά διακριτούς, στόχους: (α) τη μείωση συγκέντρωσης του ρύπου σε κάποια νομοθετημένα όρια ή προσδιορισμένα για το συγκεκριμένο περιστατικό, (β) τη μείωση μάζας του ρύπου, ή (γ) τη μείωση διακινδύνευσης, με τη διακινδύνευση συνήθως να εκφράζεται ως πιθανότητα εμφάνισης αρνητικής επίπτωσης. Ταυτόχρονα με την εξέταση λήψης τεχνικών μέτρων, εξετάζεται και το ενδεχόμενο να επιτευχθούν οι πιο πάνω στόχοι σε κάποιο εύλογο χρονικό διάστημα με τους μηχανισμούς της φυσικής εξασθένησης, δηλαδή με τη σταδιακή μείωση των συγκεντρώσεων που συμβαίνει καθώς η μάζα του ρύπου εξαπλώνεται σε μεγαλύτερη έκταση, ενώ παράλληλα διασπάται με χημικές ή βιολογικές διεργασίες χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση. Σε αυτήν την περίπτωση βέβαια, είναι απαραίτητη η παρακολούθηση του χώρου για να

επιβεβαιωθεί ότι παρατηρούνται οι εκτιμηθέντες ρυθμοί φυσικής εξασθένησης.

1.1.2. Κατηγορίες τεχνολογιών αποκατάστασης

Στα πρώτα περιστατικά επεμβάσεων σε ρυπασμένους χώρους, διεθνώς, εφαρμόστηκαν τεχνολογίες όπως είναι εκσκαφή του εδάφους ή άντληση νερού σε συνδυασμό με επεξεργασία του ρυπασμένου μέσου. Επίσης ο (μερικός) εγκιβωτισμός του ρυπασμένου χώρου ή με επιφανειακά καλύμματα, είτε με περιμετρικά αργιλικά διαφράγματα χαμηλής περατότητας.

Για τις περισσότερες τεχνολογίες αποκατάστασης, δύο είναι τα κύρια προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν. Το πρώτο είναι η διαχείριση του ρυπασμένου μέσου, δηλαδή του εδάφους ή του νερού. Οι τεχνολογίες που δεν εφαρμόζονται επί τόπου προαπαιτούν πρόσβαση στο ρυπασμένο μέσο με άντληση ή εκσκαφή, ενώ κάποιες επί τόπου τεχνολογίες προϋποθέτουν υδραυλικό έλεγχο σε μεγαλύτερο (πχ εισπίεση ουσιών για να επιτευχθεί διάσπαση των ρύπων) ή μικρότερο βαθμό (πχ παρεμβολή στην κατεύθυνση εξάπλωσης του ρύπου ενός περατού διαφράγματος το οποίο περιέχει συστατικά κατάλληλα για να αντιδράσει ο ρύπος εντός του διαφράγματος και να εξέλθει σε μικρότερη, αποδεκτή συγκέντρωση). Το δεύτερο πρόβλημα είναι η διαχείριση του ρύπου, δηλαδή ο εντοπισμός και εφαρμογή των διεργασιών με τις οποίες ο ρύπος μπορεί να ακινητοποιηθεί, να απομακρυνθεί από το ρυπασμένο μέσο ή να διασπαστεί.

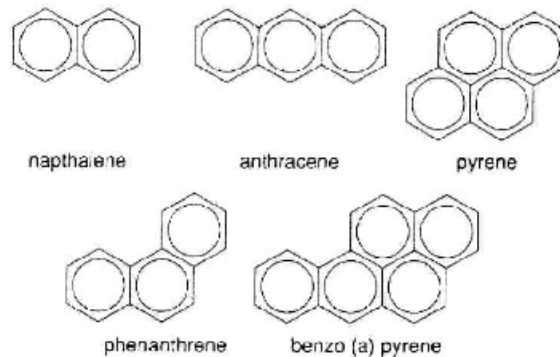
Έτσι οι τεχνολογίες αποκατάστασης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με το βαθμό επέμβασης ως επί τόπου ή μη, ή/και σύμφωνα με τη διεργασία απομάκρυνσης ή διάσπασης στην οποία βασίζονται ως φυσικές, θερμικές, χημικές ή βιολογικές. Με κάποιες εξαιρέσεις (πχ θερμικές μέθοδοι), οι διεργασίες που επηρεάζουν την εξέλιξη της κατανομής του ρύπου είναι οι ίδιες στις οποίες βασιζόμαστε για την αποκατάσταση των ρυπασμένων χώρων. Για παράδειγμα, πολλές μέθοδοι βιολογικής αποκατάστασης βασίζονται στην επιτάχυνση των ενδογενών διαδικασιών βιολογικής αποδόμησης του ρύπου, στις οποίες βασίζεται εν μέρει η φυσική εξασθένηση.

1.2. Οργανικοί Ρυπαντές

Σε αυτήν την παράγραφο περιγράφουμε μερικούς από τους οργανικούς ρυπαντές.

- Αλειφατικοί και απλοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες: Συνήθης ρύπανση όπου υπάρχει παραγωγή, αποθήκευση, διακίνηση, χρήση υγρών καυσίμων και συντήρηση μηχανών, αεροσκαφών, αυτοκινήτων κλπ.
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH): Περιλαμβάνουν το ναφθαλένιο (ναφθαλίνη) που χρησιμοποιείται για να προστατεύονται τα μάλλινα ρούχα από τους σκόρους και είναι το μόνο εμπορικό προϊόν αυτής της ομάδας. Οι υπόλοιποι PAH είναι προϊόντα ατελούς καύσης, κυρίως του ξύλου και του άνθρακα, αλλά και των υγρών καυσίμων, δηλ. βενζίνης και diesel. Εκλύονται αρχικά στην ατμόσφαιρα και αποτελούν συστατικό του καπνού, στις περισσότερες διαδικασίες καύσης, π.χ. απαέρια μηχανών καύσης, καπνός τσιγάρου κλπ.
- Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες: Συστατικά οργανικών διαλυτών. Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα σαν ψυκτικό υγρό στους μετασχηματιστές. Γνωστή εμπορική ονομασία: κλοφέν. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης σαν πλαστικοποιητές σε προϊόντα PVC, στεγανωτικά υλικά, κλπ. Η παραγωγή των PCBs άρχισε το 1929 και σταμάτησε οριστικά το 1976. Παρήχθησαν συνολικά 1.2 εκ. τόνοι. Εκτιμάται ότι το 31% έχει απορριφθεί στο περιβάλλον, το 4% έχει καταστραφεί με θερμικές μεθόδους και το 65% παραμένει σε συσκευές.
- Εντομοκτόνα: Είναι συνήθως χλωριωμένες οργανικές ενώσεις και αποτελούν συνθετικά προϊόντα, που δεν υπάρχουν στη φύση, αλλά παρασκευάστηκαν από τους χημικούς και γνώρισαν ευρεία χρήση κυρίως μετά το 1940. Σταθερές ενώσεις που δεν αποδομούνται εύκολα. Σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω βιοσυσσώρευσης.

1.2.1. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH)



Σχήμα: 1.1 Ναφθαλένιο : το μόνο εμπορικό προϊόν (Νυνφοδώρα Παπασιώπη, & Ι.Πασπαλιάρης.)

Οι υπόλοιποι PAHs : προϊόντα ατελούς καύσης κυρίως ξύλου και άνθρακα αλλά και υγρών καυσίμων

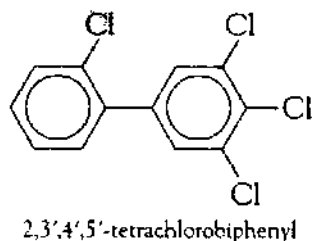
Καρκινογόνοι ρύποι : καρκίνος πνευμόνων και ήπατος Έχει διαπιστωθεί :

- σε εργοστάσια στα οποία γίνεται καύση άνθρακα
- σε πειράματα με ζώα-μάρτυρες

Θεωρείται ότι οι PAHs συμβάλλουν στον καρκίνο των καπνιστών

1.2.2 Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

- Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)
- Διοξίνες
- Φουράνια



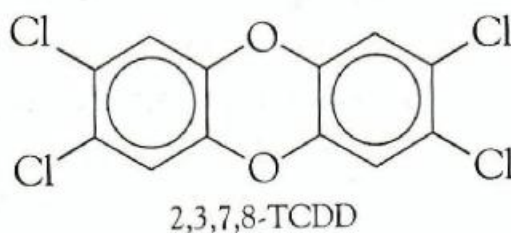
Σχήμα 1.2: Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (Νυνφοδώρα Παπασιώπη, & Ι. Πασπαλιάρης.)

Χρήσεις : ψυκτικό υγρό στους μετασχηματιστές (κλοφέν), πλαστικοποιητές, στεγανωτικά υλικά, κλπ.

Από 1929 έως 1976 παρήχθησαν 1.2 εκ. τόνοι:

- 31% έχει απορριφθεί στο περιβάλλον
- 4% έχει καταστραφεί με θερμικές μεθόδους
- 65% παραμένει σε συσκευές

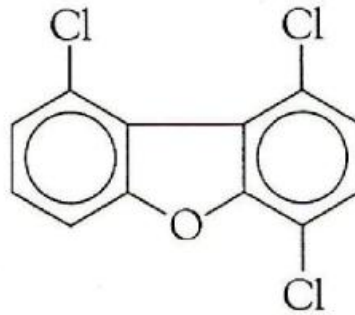
1.2.3. Διοξίνες



Σχήμα 1.3: Διοξίνες (Νυνφοδώρα Παπασιώπη, & Ι. Πασπαλιάρης.)

Παραπροϊόντα καύσης χλωριωμένων οργανικών ενώσεων. Μπορούν να παραχθούν αν δεν υπάρξει αποτελεσματικός έλεγχος της θερμοκρασίας σε μονάδες αποτέφρωσης απορριμμάτων, παραγωγής ζιζανιοκτόνων, κλπ.

1.2.4 Φουράνια



Σχήμα 1.4: Φουράνια (Νυνφοδώρα Παπασιώπη, & I. Πασπαλιάρης.)

Προϊόντα παράπλευρων αντιδράσεων κατά τη βιομηχανική σύνθεση ή χρήση των PCBs Ιαπωνία 1968 και Ταϊβάν 1976:

Μαγειρικό λάδι αναμίχθηκε με PCBs με υψηλή περιεκτικότητα σε φουράνια. Τα PCBs είχαν χρησιμοποιηθεί σαν ρευστό εναλλαγής θερμότητας για την απόσμηση του λαδιού.

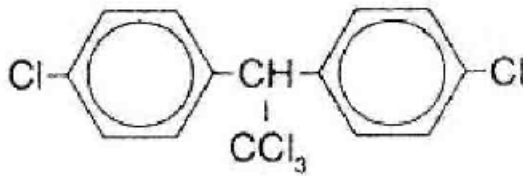
1.2.5 Τοξικότητα PCBs, φουρανίων, διοξινών

- Υψηλή τοξικότητα σε χρόνια έκθεση ανάλογα με τη θέση των χλωριόντων (δερματοπάθειες, προβλήματα στους πνεύμονες, στις εγκύους, κλπ)
- Τα φουράνια 500 φορές περισσότερο τοξικά από τα PCBs
- Διαπιστώθηκε καρκινογένεση (σε ζώα-μάρτυρες) με κατώτατο όριο ημερήσιας πρόσληψης 1ng/kg/day
- Λόγω διάχυτης ρύπανσης ο γενικός πληθυσμός εκτίθεται σε ημερήσια πρόσληψη 1/400 ng/kg/day

1.2.6. Φυτοφάρμακα

Συνθετικά προϊόντα, παρασκευάστηκαν από τους χημικούς και γνώρισαν ευρεία χρήση κυρίως μετά το 1940. Είναι συνήθως χλωριωμένες οργανικές ή οργανοφωσφορικές ενώσεις όπως για παράδειγμα το DDT.

DDT



Σχήμα 1.5 (Νυνφοδώρα Παπασιώπη, Ι. Πασπαλιάρης)

- Ανακαλύφθηκε το 1939 από τον Paul Muller
- Με το DDT καταπολεμήθηκε η ελονοσία, ο κίτρινος πυρετός και ο τύφος
- Ο WHO εκτιμά ότι σώθηκαν πάνω από 5 εκ. ανθρώπινες ζωές
- Το 1948 ο Paul Muller τιμήθηκε με το βραβείο Nobel
- Άρχισαν να διαπιστώνονται περιβαλλοντικά προβλήματα στις αρχές της δεκαετίας 1960, όπως θάνατος πτηνών, ψαριών κ.α.

Σταδιακή απαγόρευση χρήσης, π.χ. Σουηδία 1969, ΗΠΑ 1973, και στην ευρωπαϊκή ένωση.

Τα χημικά χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων καθορίζουν και την συμπεριφορά τους στο έδαφος καθώς επίσης και την πιθανότητα της βιοδιασπάσής του. Τα κύρια χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την αποδόμηση του είναι:

- Διαλυτότητα
- Απορροφητικότητα
- Χρόνος ημίσειας ζωής
- Πτητικότητα
- Αστάθεια και μη διαθεσιμότητα

Μερικές φορές τα φυτοφάρμακα δεν μπορούν να βιοαποδομηθούν έστω και αν είναι κατάλληλα προς βιοαποδόμηση. Περιβαλλοντικοί παράγοντες, φυσικοί, χημικοί και βιολογικοί μπορούν να επιδράσουν στις βιολογικές δραστηριότητες των μικροοργανισμών, όπως στη δυνατότητα αναπαραγωγής, την κινητική της αποδόμησης κ.α. Επίσης περιβαλλοντικοί παράγοντες μπορούν να επιδρούν στην απορρόφηση τοξικών ουσιών, στην βιοδιαθεσιμότητα, καθώς και στην παρατηρούμενη κινητικότητα των συστατικών στο έδαφος. Οι παράγοντες αυτοί είναι:

α) Θρεπτικά συστατικά

Μερικές φορές έστω και αν υπάρχουν φυτοφάρμακα στο έδαφος, δεν υπάρχουν ικανοί πληθυσμοί μικρόβιων που μπορούν να αποδομίσουν αυτά τα συστατικά. Η αποκατάσταση αυτών των εδαφών γενικά πραγματοποιείτε στην λογική της ενίσχυσης τους με θρεπτικά συστατικά ή με τον εμπλουτισμό τους με μικροοργανισμούς. Ορισμένα φυτοφάρμακα όπως το DTT κ.α. αποδομούνται καλύτερα κάτω από αναερόβιες παρά κάτω από αερόβιες συνθήκες. Σε πολλές περιπτώσεις ένα ή περισσότερα θρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για την ανάπτυξη μικροοργανισμών λείπει. Και αυτό γίνεται γιατί πολλές φορές το απαιτούμενο θρεπτικό συστατικό είναι αυτό που μεταβολίζεται στον κύκλο της αναπαραγωγής. Αυτό βέβαια δεν παρατηρείτε σε περιπτώσεις όπου υπάρχει αρκετή ποσότητα βιομάζας ή όταν τα συστατικά αυτά αποδομούνται από ένζυμα τα οποία βρίσκονται παρόντα.

β) Συνθήκες περιβάλλοντος

Υπάρχουν πολλές συνθήκες που επιβραδύνουν την ανάπτυξη ή την μεταβολική διεργασία. Για παράδειγμα, υψηλό ή χαμηλό επίπεδο pH, χαμηλό ή υψηλό επίπεδο οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Eh), υψηλή θερμοκρασία κ.λ.π.

γ) Τοξικές ουσίες

Μερικές συνθήκες όπως υψηλή περιεκτικότητα σε υδρόθειο και υψηλή οξύτητα είναι απαγορευτικές συνθήκες για την αναπαραγωγή των μικροοργανισμών και για την μεταβολική διαδικασία.

δ) Χαμηλή συγκέντρωση φυτοφαρμάκου

Η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου στο έδαφος επίσης συμβάλλει στον βαθμό της αποδόμησης. Αν ένα συστατικό αποδομείτε δια μέσο της ανάπτυξης και του μεταβολισμού των μικροοργανισμών αυτού του συστατικού, τότε η αναπαραγωγή των μικροοργανισμών δεν θα μπορεί να γίνεται αν δεν υπάρχει μια κρίσιμη συγκέντρωση αυτού. Υπάρχει ένα κρίσιμο επίπεδο συγκέντρωσης όπου δεν μπορεί να αναπτυχθεί ένας μικροοργανισμός διότι δεν διατίθενται τα απαιτούμενα επίπεδα ενέργειας για την ανάπτυξη του.

ε) Βιοδιαθεσιμότητα φυτοφαρμάκου

Η μη διαθεσιμότητα μπορεί να επηρεάζεται από:

- Την απορρόφηση του φυτοφαρμάκου σε μερικά υλικά του εδάφους.
- Την παρουσία μιας μη υδατικής φάσης.
- Τον περιορισμό ή παγίδευση στο υδατικό υπόστρωμα ή στο φυσικό έδαφος.
- Την συμπλοκοποίηση.

Πολλά φυτοφάρμακα έχουν υδρόφοβες ιδιότητες. Έτσι έχουν την τάση να βρίσκονται ως αιωρούμενα υλικά, για παράδειγμα μέσα σε ένα υδατικό μέσο, να καθιζάνουν και να ενσωματώνονται στα ιζήματα του πυθμένα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες τα φυτοφάρμακα γίνονται λιγότερα αποδομήσιμα.

Επιπρόσθετα τα υδρόφοβα φυτοφάρμακα και χημικά συστατικά ενσωματώνονται σε υδρόβιους οργανισμούς, ενώ μερικοί ρύποι μπορεί να μην είναι βιοδιαθέσιμοι εξαιτίας της σύνδεσής τους με μερικά στοιχεία. Στα ιζήματα, το 16 έως και 50% των ρύπων είναι βιοδιαθέσιμα και μεταβολίζονται από ζώντες οργανισμούς. Ο βαθμός και

ο ρυθμός βιοαποδόμησης εξαρτάτε από τα χαρακτηριστικά των οργανισμών και από τα χαρακτηριστικά των ιζημάτων.

Σε υδατικούς οργανισμούς ο βαθμός της βιοσυγκέντρωσης ή ο βαθμός της ενσωμάτωσης των διαλυτών ρυπογόνων ουσιών μπορεί να παρουσιαστεί από τον παράγοντα βιοσυγκέντρωσης, BCF (εξίσωση 1.1), ο οποίος εξαρτάται από το βαθμό απορρόφησης:

$$BCF=k_1/k_2=C_A/C_w \quad (1.1)$$

όπου k_1 είναι η σταθερά απορρόφησης του συστατικού A, k_2 είναι η σταθερά εκρόφησης του συστατικού A, C_A είναι η συγκέντρωση του συστατικού στον οργανισμό και C_w είναι η συγκέντρωση του συστατικού στο νερό. Ο μηχανισμός της βιοσυγκέντρωσης στο νερό εξαρτάται από τον μηχανισμό της μετανάστευσης του ρύπου από τα νερό των πόρων του ιζήματος. Αυτός ο μηχανισμός σχετίζεται και με τις φυσικοχημικές συνθήκες και με τις ιδιότητες του ιζήματος.

1.3. Ανόργανοι ρυπαντές

Όσα παρουσιάσθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους αφορούν κυρίως τους οργανικούς ρύπους και τη συμπεριφορά τους στα εδάφη. Στην περίπτωση των οργανικών ενώσεων υπεισέρχονται ισορροπίες μεταξύ αέριας και υδατικής φάσης, αέριας και υγρής οργανικής φάσης, καθώς και οι ισορροπίες δέσμευσης των οργανικών ενώσεων στην οργανική κυρίως ουσία του εδάφους. Οι ανόργανες ενώσεις δεν παρουσιάζουν το χαρακτηριστικό της πτητικότητας στις συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες και γι' αυτό ενδιαφέρει κυρίως η κατανομή τους μεταξύ της υδατικής φάσης και των στερεών συστατικών του εδάφους. Μια σημαντική ιδιότητα των ανόργανων ρύπων είναι ότι βρίσκονται συνήθως στη μορφή ιόντων μέσα στην υδατική φάση και αυτό καθορίζει τους μηχανισμούς δέσμευσης τους στα σωματίδια του εδάφους. Οι κύριοι μηχανισμοί που καθορίζουν την κατανομή των ανόργανων ρύπων μεταξύ υδατικής φάσης και εδάφους είναι οι ακόλουθοι:

- Μη ειδική προσρόφηση (ανταλλαγή ιόντων)
- Ειδική προσρόφηση

- Καταβύθιση-συγκαταβύθιση
- Συμπλοκοποίηση στην οργανική ουσία

Η παρουσία των μεταλλικών ρύπων σχετίζεται συχνά με μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, που περιλαμβάνουν την επεξεργασία μεταλλευμάτων στα οποία ο συγκεκριμένος ρύπος αποτελεί είτε το κύριο προς ανάκτηση στοιχείο είτε δευτερεύον στοιχείο που παραμένει στα υπολείμματα επεξεργασίας. Στη συνέχεια αναφέρονται άλλες δραστηριότητες, εκτός των μεταλλευτικών, που ενδέχεται να έχουν προκαλέσει ρύπανση των εδαφών στα συγκεκριμένα μεταλλικά στοιχεία.

Αρσενικό: επεξεργασία ξύλου, βιομηχανίες χρωμάτων, γυαλιού, εκρηκτικών, κλωστοϋφαντουργία, χρήση αρσενικούχων εντομοκτόνων

Κάδμιο: βιομηχανίες πλαστικών, χρωμάτων, παραγωγής και ανακύκλωσης μπαταριών

Κοβάλτιο: χρώματα, νοσοκομεία

Χρώμιο : συντήρηση ξύλου, χρώματα, επιμεταλλωτήρια, βιολογική λάσπη, ιπτάμενη τέφρα.

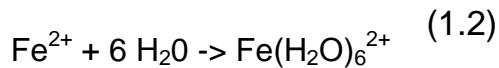
Μόλυβδος -βιομηχανίες χρωμάτων, μπαταριών, επιμεταλλωτήρια, εργασίες ανοδίωσης και γαλβανισμού, βιολογική λάσπη, εντομοκτόνα, χρήση μολυβδούχου βενζίνης.

Υδράργυρος: βιομηχανίες πλαστικών, χρωμάτων, γυαλιού, παραγωγής χαρτοπολτού και χαρτιού, επιμεταλλωτήρια, εργασίες ανοδίωσης και γαλβανισμού.

Κυανιόντα: Χρησιμοποιείται σε μεταλλουργίες πολυτίμων μετάλλων και επιμεταλλωτήρια. Αποτελεί παραπροϊόν καύσης άνθρακα. Συνήθης ρύπανση κοντά σε μονάδες παραγωγής φωταερίου, καμίνους κλπ.

1.3.1. Μη ειδική προσρόφηση

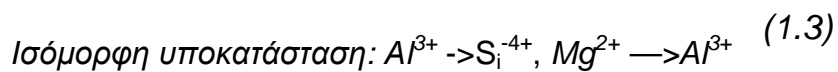
Μη ειδική προσρόφηση χαρακτηρίζεται η δέσμευση των ιόντων στην επιφάνεια των φορτισμένων σωματιδίων του εδάφους με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Κατά τη μη ειδική προσρόφηση δημιουργούνται μεταξύ των ιόντων του διαλύματος και των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας των εδαφικών σωματιδίων σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας, όπου τα ιόντα διατηρούν το νερό ενυδάτωσης (εξίσωση 1.2).



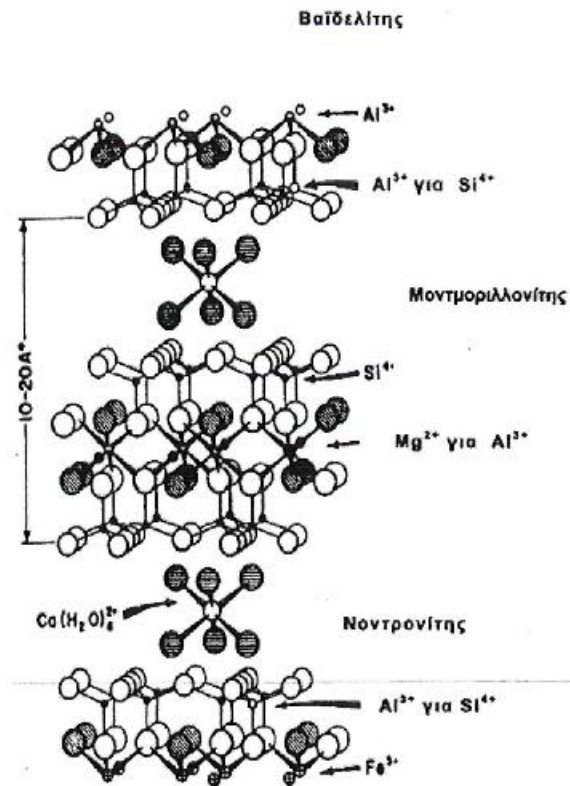
Η έλξη και δέσμευση των ιόντων οφείλεται στην ύπαρξη ηλεκτρικού φορτίου στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων.

Τα εδαφικά σωματίδια έχουν συνήθως αρνητικό φορτίο το οποίο μπορεί να είναι μόνιμο ή μη μόνιμο.

Μόνιμο αρνητικό φορτίο εμφανίζουν συνήθως τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως ο ιλλίτης, ο σμεκτίτης και ο βερμικουλίτης. Τα φυλλοπυριτικά αυτά ορυκτά σχηματίζονται από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου και ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου (ομάδα 2:1) και παρουσιάζουν πολύ συχνά το φαινόμενο της ισόμορφης υποκατάστασης του Si και του Al στη δομή τους (εξίσωση 1.3).



Το τετρασθενές Si^{4+} των τετραέδρων αντικαθίσταται συνήθως από τρισθενή μέταλλα, όπως Fe^{3+} , Al^{3+} , κλπ., ενώ το αργίλιο των οκταέδρων αντικαθίσταται από δισθενή μέταλλα όπως το Mg, Fe^{2+} , Ni, κλπ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μόνιμου αρνητικού φορτίου (Σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6. Αναπαράσταση της δομής των αργιλοπυριτικών ορυκτών, που χαρακτηρίζονται από μόνιμο αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο, (Κ. Μητσιός (1999))

Το μη μόνιμο αρνητικό φορτίο οφείλεται στην απομάκρυνση πρωτονίων από ομάδες -OH της επιφάνειας των εδαφικών σωματιδίων (εξίσωση 1.4)



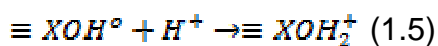
Η απομάκρυνση πρωτονίων λαμβάνει χώρα σε τιμές pH μεγαλύτερες από το Σημείο Μηδενικού Φορτίου, $\text{pH} > \text{PZC}$. Το σημείο μηδενικού φορτίου (Point of Zero Charge, PZC) είναι μια ιδιότητα χαρακτηριστική του συγκεκριμένου ορυκτού ή συστατικού του εδάφους και αντιστοιχεί στο pH στο οποίο η επιφάνεια των σωματιδίων έχει μηδενικό φορτίο.

Χαρακτηριστικές τιμές του PZC για ορισμένα τυπικά συστατικά του εδάφους δίνονται στη συνέχεια:

	<u>PZC</u>
Αργιλοπυριτικά ορυκτά, π.χ. каоλινίτης	5.5
Υδροξειδία Fe	8.5
Υδροξειδία Al	8.3
Καρβοξυλικές ομάδες οργανικής ουσίας	3-5
Φαινολικά υδροξύλια οργανικής ουσίας	7

Σημειώνεται ότι σπάνια το pH των εδαφών είναι μεγαλύτερο από 8.5. Το συνηθισμένο εύρος είναι από pH 4 μέχρι 8.5. Επομένως τα υδροξειδία Fe και Al σπάνια αποκτούν αρνητικό φορτίο.

Μη μόνιμο θετικό φορτίο δημιουργείται όταν επιφανειακές ομάδες -OH ή -O των εδαφικών σωματιδίων προσλαμβάνουν πρωτόνια (εξίσωση 1.5).



Η πρόσληψη πρωτονίων συμβαίνει σε pH μικρότερα από το Σημείο Μηδενικού Φορτίου, $\text{pH} < \text{PZC}$. Το θετικό φορτίο υπερισχύει του αρνητικού σε σπάνιες περιπτώσεις. Η περίπτωση αυτή συναντάται κυρίως σε όξινα ανόργανα εδάφη, στα οποία επικρατούν τα οξειδία και υδροξειδία Fe και Al, ο каоλινίτης και ο αλλοφανής. Σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, οι καρβοξυλικές ομάδες που έχουν χαμηλό PZC, τείνουν να «εξισορροπήσουν» το θετικό φορτίο των υδροξειδίων ακόμη και σε χαμηλά pH.

Δεδομένου ότι συνήθως επικρατεί το αρνητικό φορτίο, τα περισσότερα εδάφη έχουν την τάση να συγκρατούν με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως κυρίως κατιόντα. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι σχετικά ασθενείς και είναι πολύ εύκολη η ανταλλαγή των κατιόντων με την υδατική φάση. Μια σημαντική λοιπόν ιδιότητα των εδαφών είναι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC, Cation Exchange Capacity), η οποία εκφράζεται συνήθως σε meq/100 g εδάφους. Η CEC εξαρτάται από τη

σύσταση του εδάφους, π.χ. το είδος των αργιλοπυριτικών ορυκτών, από την κατανομή μεγέθους σωματιδίων και από το pH. Στον Πίνακα 1.1 δίνονται οι συνήθεις τιμές CEC για χαρακτηριστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά και για εδάφη με διαφορετική κατανομή μεγέθους σωματιδίων.

Εδάφη με υψηλή CEC έχουν την τάση να συγκρατούν σημαντική ποσότητα μεταλλικών ρύπων, όπως τα βαρέα μέταλλα Pb, Zn, Cd, κλπ.

Πίνακας 1.1 Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων για διαφορετικούς τύπους αργιλοπυριτικών ορυκτών και εδαφών. J.A. Pankow (1991)

Υλικό	CEC (meq/100g)
Αργιλοπυριτικά ορυκτά	
Μοντοριλλονίτες	60-100
Ιλλίτες	10-40
Καολινίτες	1 < 10
Χλωρίτες	<10
Τύποι Εδαφών	
Αμμώδες	1-5
Αμμοπηλώδες	5-10
Πηλώδες και ιλυοπηλώδες	5-15
Αργιλοπηλώδες	15-30
Αργιλώδες	1-150

1.3.2. Ειδική προσρόφηση

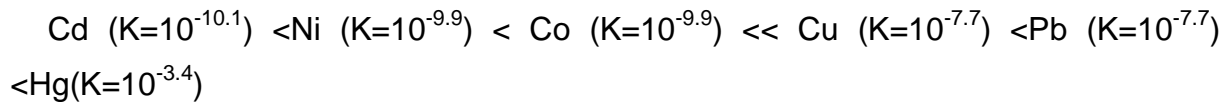
Ως ειδική προσρόφηση χαρακτηρίζεται η δέσμευση των ιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους με δημιουργία χημικών ομοιοπολικών δεσμών. Στην περίπτωση αυτή δημιουργούνται σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας μεταξύ των ιόντων του διαλύματος και των λειτουργικών ομάδων, -O, -OH, της επιφάνειας των εδαφικών σωματιδίων. Η ειδική προσρόφηση χαρακτηρίζει κυρίως τα οξειδία-υδροξειδία Fe, Al και Mn και μπορεί να είναι πολλαπλάσια της CEC.

Η τυπική αντίδραση ειδικής προσρόφησης κατιόντων στην επιφάνεια υδροξειδίων είναι η ακόλουθη (εξίσωση 1.6).



Όπως υποδεικνύει και η παραπάνω αντίδραση η προσρόφηση των μεταλλοκατιόντων αυξάνεται με το pH. Στο σχήμα 1.7 παρουσιάζεται η τυπική μορφή της καμπύλης προσρόφησης κατιόντων συναρτήσει του pH.

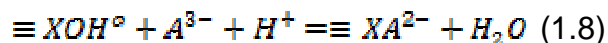
Τα κατιόντα που έχουν μεγαλύτερη τάση να δημιουργούν υδροξοσύμπλοκα έχουν κατά κανόνα και μεγαλύτερη τάση για ειδική προσρόφηση στην επιφάνεια των υδροξειδίων:



όπου K είναι η σταθερά ισορροπίας που αντιστοιχεί στο σχηματισμό του πρώτου υδροξοσυμπλόκου:

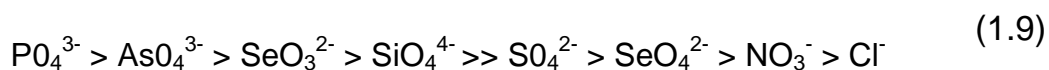


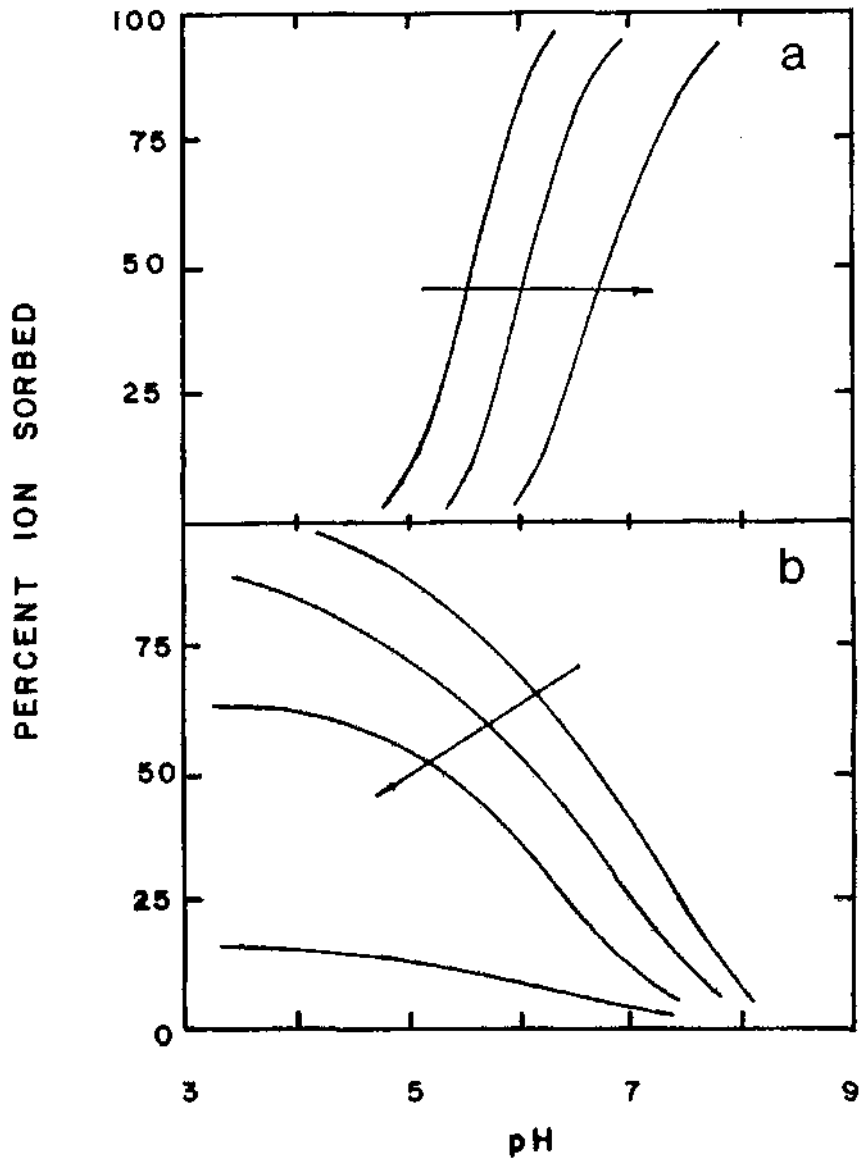
Η ειδική προσρόφηση των ανιόντων μειώνεται με την αύξηση του pH, όπως φαίνεται από την ακόλουθη τυπική αντίδραση :



Η μορφή της καμπύλης προσρόφησης συναρτήσει του pH παρουσιάζεται στο σχήμα 1.7.

Πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικά είδη ανιόντων έδειξαν ότι η τάση προσρόφησης μειώνεται κατά τη σειρά.:



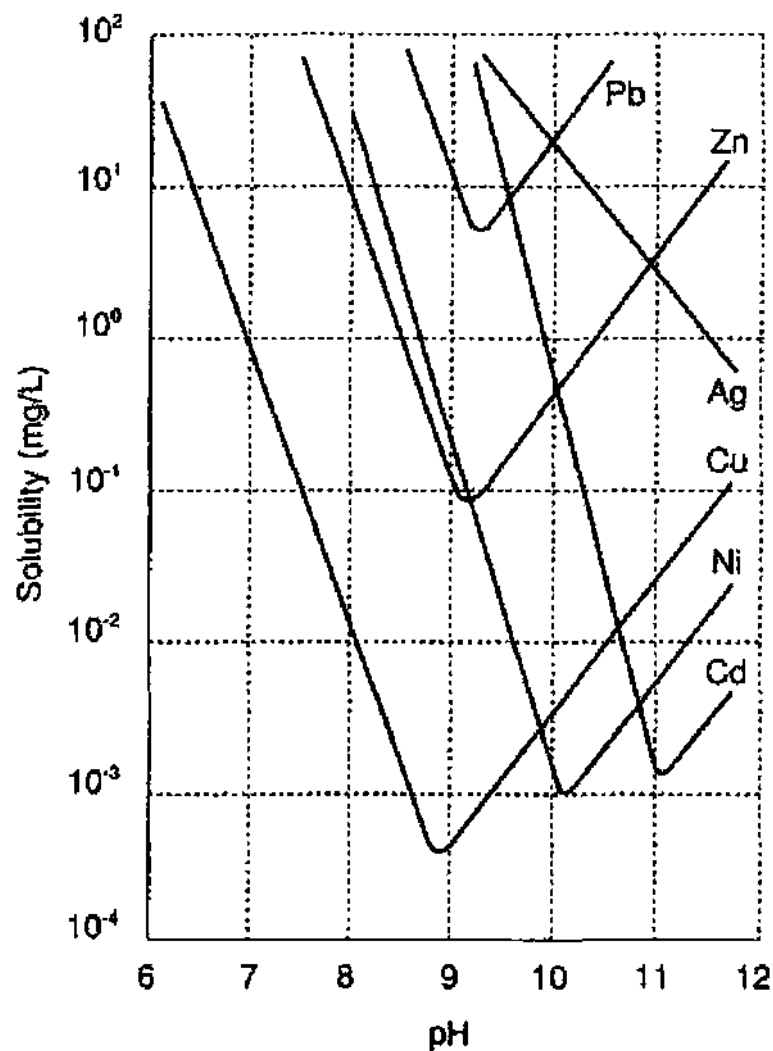


Σχήμα 1.7 Τυπική μορφή της καμπύλης προσρόφησης συναρτήσει του pH (a) για κατιόντα και (b) για ανιόντα. Τα τόξα δείχνουν την κατεύθυνση μετατόπισης της καμπύλης όταν αυξάνεται η αναλογία προσροφούμενο ιόν / στερεό προσρόφησης J.A. Pankow (1991)

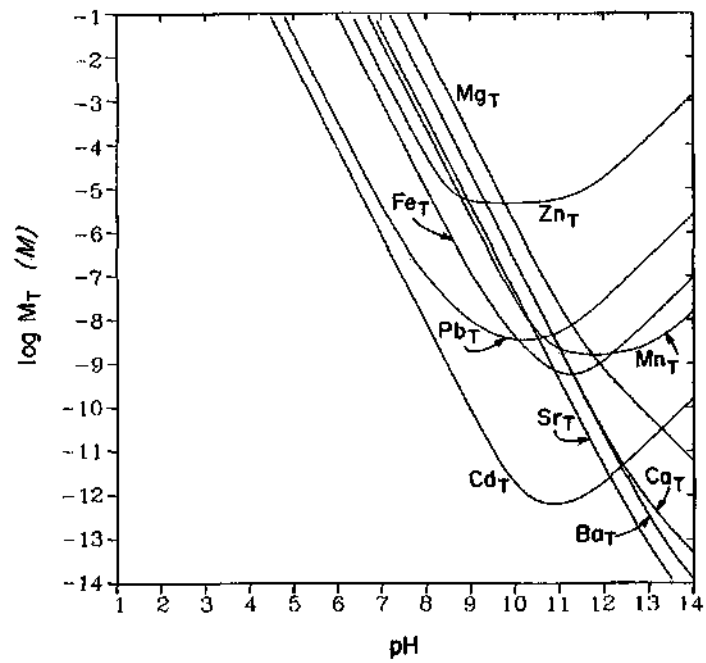
1.3.3. Καταβύθιση-συγκαταβύθιση

Στις ξηρές περιόδους του χρόνου παρατηρείται εξάτμιση του νερού των πόρων στα επιφανειακά στρώματα των εδαφών. Η εξάτμιση οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων στην υδατική φάση με συνέπεια την υπέρβαση του γινομένου διαλυτότητας και την καταβύθιση συγκεκριμένων χημικών ενώσεων. Στα επιφανειακά οξυγονωμένα στρώματα των εδαφών καταβυθίζονται κυρίως υδροξείδια

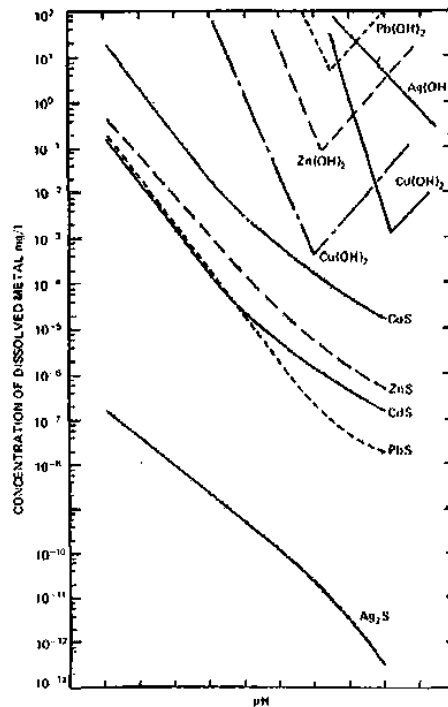
ή ανθρακικές ενώσεις. Τα ανθρακικά ανιόντα προέρχονται τόσο από το CO₂ της ατμόσφαιρας, όσο και από τη διάσπαση της οργανικής ουσίας η οποία προκαλείται από τη δράση διάφορων αερόβιων μικροοργανισμών. Στους χαμηλότερους ορίζοντες, στους οποίους επικρατούν αναερόβιες συνθήκες, παρατηρείται καταβύθιση κυρίως θειούχων ενώσεων. Ο εμπλουτισμός της υδατικής φάσης σε θειοανιόντα προέρχεται κυρίως από τη δράση των αναερόβιων θειοαναγωγικών βακτηρίων. Χαρακτηριστικές καμπύλες διαλυτότητας υδροξειδίων, ανθρακικών και θειούχων ενώσεων για διάφορα μέταλλα δίνονται στα σχήματα 1.8 και 1.9



Σχήμα 1.8. Διαλυτότητα υδροξειδίων συναρτήσει του pH (LaGrega, M., P.L. Buckingham and J.C. Evans (2001)).



Σχήμα 1.9. Διαλυτότητα ανθρακικών συναρτήσει του pH σε ισορροπία με το CO₂ της ατμόσφαιρας, $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5} \text{ atm}$ (J.A. Pankow (1991))



Σχήμα 1.10. Διαλυτότητα θειούχων συναρτήσει του pH σε σύγκριση με τα αντίστοιχα υδροξειδία (Nyer, E.K. (1992))

Οι ρύποι βρίσκονται συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις στην υδατική φάση των πόρων σε σύγκριση με άλλα βασικά ιόντα, όπως Fe, Mn, Ca, Mg, κλπ., και πολύ συχνά συγκαταβυθίζονται μαζί με τα βασικά στοιχεία δημιουργώντας μικτές στερεές φάσεις στη μορφή «στερεών διαλυμάτων». Η συγκαταβύθιση λαμβάνει συνήθως χώρα στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων του εδάφους και είναι τυπική στην περίπτωση των ένυδρων οξειδίων Fe, Mn και του ασβεστίτη CaCO_3 . Σημειώνεται ότι τα όρια μεταξύ ειδικής προσρόφησης και επιφανειακής συγκαταβύθισης. Αξίζει να αναφερθεί ότι έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα με τα οποία περιγράφονται ταυτόχρονα και τα δύο φαινόμενα.

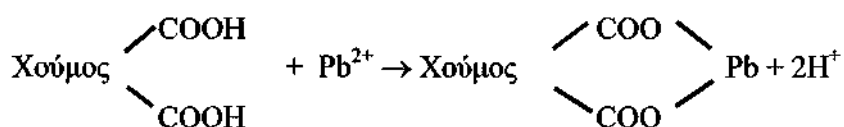
Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα της χημικής σύστασης του λειμωνίτη ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) σε εδάφη της περιοχής Λαυρίου. Το παράδειγμα αυτό είναι ενδεικτικό της ισχυρής προσρόφησης - συγκαταβύθισης κατιονικών και ανιονικών ρύπων, όπως τα Pb, Zn και As, στην επιφάνεια των σιδηροξειδίων.

Πίνακας 1.2. Παράδειγμα μικροαναλύσεων λειμωνίτη (FeOOH) \cdot $n\text{H}_2\text{O}$ σε εδάφη του Λαυρίου (Νυνφοδώρα Παπασιώπη, & Ι. Πασπαλιάρης)

	%
Fe ₂ O ₃	72.25
MnO	0.73
SiO ₂	2.48
As ₂ O ₅	1.96
PbO	3.92
ZnO	2.03
Σύνολο	83.43

1.3.4. Συμπλοκοποίηση

Η οργανική ουσία (χούμος) δεσμεύει τα μεταλλοκατιόντα με τη δημιουργία χηλικών συμπλοκών. Στα χηλικά σύμπλοκα δημιουργείται κλειστός δακτύλιος μεταξύ του μετάλλου και των ομάδων (υποκατάστατων, ligands) που συμμετέχουν στην συμπλοκοποίηση. Οι υποκατάστατες που δημιουργούν χηλικά σύμπλοκα είναι κυρίως οι καρβοξυλικές ομάδες της οργανικής ουσίας(Σχήμα 1.11)



Σχήμα: (1.11)Χημική αντίδραση.

1.4 Μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών

Οι μέθοδοι αποκατάστασης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν:

- Ως προς τον τρόπο αντιμετώπισης των ρύπων
 - Απομάκρυνση ή καταστροφή
 - Σταθεροποίηση ή αδρανοποίηση
 - Απομόνωση των ρύπων

- Ως προς τον τρόπο διαχείρισης του ρυπασμένου εδάφους
 - Απομάκρυνση ή απομόνωση του ρυπασμένου εδάφους
 - Επεξεργασία του ρυπασμένου εδάφους.
 - Ως προς τον τόπο –θέση εφαρμογής της μεθόδου αποκατάσταση
 - Επιτόπου (in-situ)
 - Μετά από εκσκαφή του εδάφους (ex-situ):
 - Δίπλα στην περιοχή (on-site)
 - Μακριά από την περιοχή (off-site)

1.5. Κριτήρια επιλογής

- Εφαρμοσιμότητα (είδος των ρύπων, χαρακτηριστικά εδάφους, χαρακτηριστικά περιοχής)
- Μακροπρόθεσμη αποτελεσματικότητα
- Κόστος
- Επίπεδο ανάπτυξης και εμπειρία από την εφαρμογή των συγκεκριμένων μεθόδων
- Διαθεσιμότητα των συγκεκριμένων μεθόδων στην τοπική αγορά (τεχνογνωσία, εμπειρία, εξοπλισμός, υλικά)
- Βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες ανάγκες παρακολούθησης της αποτελεσματικότητας των μεθόδων
- Πιθανές δευτερογενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις
- Πιθανά προβλήματα προστασίας και ασφάλειας των εργαζομένων κατά την αποκατάσταση.
- Πιθανά προβλήματα αποδοχής από τους κατοίκους της ευρύτερης

περιοχής.

1.6. Φυσικοχημικές ιδιότητες ρύπων

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες καθορίζουν τον τρόπο με τον οποίο ένας ρύπος αλληλεπιδρά με το περιβάλλον. Οι ιδιότητες αυτές ελέγχουν το πώς οι συγκεκριμένες ενώσεις μετακινούνται στο περιβάλλον και το πόσο αποτελεσματικά μπορούν να απομακρυνθούν από το έδαφος με τις διάφορες μεθόδους. Οι ιδιότητες αυτές περιγράφονται πιο κάτω:

1.6.1. Διαλυτότητα

Στην περιβαλλοντική χημεία ενδιαφέρει κυρίως η διαλυτότητα των οργανικών ή ανόργανων ενώσεων στο νερό. Η υδατοδιαλυτότητα ορίζεται ως η μέγιστη ποσότητα μιας ένωσης στην μονάδα όγκου της υδατικής φάσης, όταν η υδατική φάση βρίσκεται σε επαφή και ισορροπία με τη συγκεκριμένη καθαρή ένωση, που μπορεί να είναι αέριο, υγρό ή στερεό, σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Για τις ανόργανες στερεές ενώσεις που είναι συνήθως συνδυασμοί κατιόντων και ανιόντων, ορίζεται το γινόμενο διαλυτότητας. Για παράδειγμα η ποσότητα αρσενικού που θα περάσει στην υδατική φάση όταν αυτή βρίσκεται σε ισορροπία με σκοροδίτη, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, εξαρτάται από το γινόμενο διαλυτότητας του σκοροδίτη:



$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] = 10^{-24.4} \text{ (23}^\circ\text{C)}$$

Σημειώνεται ότι για να υπολογισθεί με ακρίβεια η ποσότητα σκοροδίτη που θα διαλυθεί σε καθαρό νερό πρέπει να συνυπολογισθούν όλες οι ισορροπίες υδρόλυσης των κατιόντων Fe^{3+} , που οδηγούν στη δημιουργία συμπλοκών όπως FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, καθώς και οι ισορροπίες διάστασης του αρσενικού οξέος, που έχουν σαν συνέπεια τη δημιουργία πρωτονιωμένων μορφών των αρσενικών ανιόντων, όπως HASO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4^0 .

Η διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων εξαρτάται από τη μοριακή δομή και τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά τους. Υπάρχουν ενώσεις που παρουσιάζουν άπειρη

διαλυτότητα ή πλήρη αναμειξιμότητα, π.χ. ακετόνη και μεθανόλη, και άλλες ενώσεις με τόσο χαμηλή διαλυτότητα ώστε μόλις είναι δυνατή η ανίχνευση τους στο νερό με τις διαθέσιμες αναλυτικές τεχνικές, π.χ. το βενζο(α)πυρένιο.

Για μίγματα οργανικών ενώσεων όπως η βενζίνη, η διαλυτότητα είναι συνάρτηση του μοριακού κλάσματος του κάθε συστατικού στο μίγμα. Η συγκέντρωση ενός συστατικού i σε νερό που βρίσκεται σε ισορροπία με μίγμα υδρογονανθράκων υπολογίζεται από την εξίσωση (1.10)

$$C_{wi}^* = S_i X_i \quad (1.10)$$

όπου : C_{wi} = η συγκέντρωση του συστατικού i στο νερό που βρίσκεται σε ισορροπία

με το μίγμα S_i = η διαλυτότητα του συστατικού i (συγκέντρωση όταν το νερό βρίσκεται σε ισορροπία με το καθαρό συστατικό i)

X_i = μοριακό κλάσμα του συστατικού i στο μίγμα υδρογονανθράκων

1.6.2. Τάση ατμών

Η τάση ατμών μιας καθαρής οργανικής ένωσης, υγρής ή στερεής, είναι μια σημαντική φυσικοχημική παράμετρος που δείχνει την τάση της συγκεκριμένης ουσίας να εξατμισθεί, δηλ. να μεταφερθεί στην αέρια φάση. Αντιστοιχεί στην πίεση που ασκούν οι ατμοί της ένωσης πάνω στην καθαρή υγρή ή στερεή φάση της ένωσης και εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στη θερμοκρασία βρασμού της ένωσης η τάση ατμών είναι ίση με 1 ατμόσφαιρα. Η τάση ατμών δίνεται συνήθως σε ατμόσφαιρες ή σε mm Hg (1atm=760 mmHg).

Για μίγματα οργανικών, η μερική πίεση ενός συστατικού i στην αέρια φάση υπολογίζεται από την εξίσωση (νόμος Raoult) (1.11)

$$P_i^* = P_i^\circ X_i \quad (1.11)$$

όπου : P_i^* = η μερική πίεση του συστατικού i στην αέρια φάση

P_i° = η τάση ατμών του καθαρού συστατικού

X_i = μοριακό κλάσμα του συστατικού i στο μίγμα υδρογονανθράκων

Σταθερά Henry

Ο νόμος του Henry περιγράφει την τάση μιας οργανικής ουσίας που βρίσκεται διαλυμένη μέσα στο νερό να διαφύγει στην αέρια φάση και ισχύει για αραιά υδατικά διαλύματα (εξίσωση 1.12)

$$P_i = H_c C_{wi}(\text{atm}) \quad (1.12)$$

όπου : P_i = η μερική πίεση της οργανικής ένωσης i στην αέρια φάση (atm)

C_{wi} = η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης i στο νερό, εκφρασμένη σε mol/m^3

H_c = η σταθερά του Henry σε $\text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$

$$H_c' = C_{ai}/C_{wi} \quad (1.13)$$

Οι δύο σταθερές H_c και H_c' συσχετίζονται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$K_H' = K_H/RT \quad (1.14)$$

όπου: R = η παγκόσμια σταθερά των αερίων = $8.205 \times 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$

T = θερμοκρασία σε Kelvin (K)

Ενώσεις με υψηλή τάση ατμών και χαμηλή διαλυτότητα στο νερό έχουν μεγάλη τάση διαφυγής από την υδατική προς την αέρια φάση, δηλαδή μεγάλη σταθερά Henry. Όταν υπάρχουν μόνον δεδομένα τάσης ατμών, P° , και διαλυτότητας στο νερό S , μπορεί κανείς να εκτιμήσει την τιμή της σταθεράς H_c από τη σχέση:

$$H_c = P_i^\circ/S \quad (1.15)$$

1.6.3. Συντελεστές κατανομής

Οι συντελεστές κατανομής είναι εμπειρικές σταθερές οι οποίες περιγράφουν πώς μια χημική ουσία κατανέμεται μεταξύ δύο μέσων. Οι τρεις σημαντικότεροι συντελεστές όσον αφορά τη ρύπανση των εδαφών ιδιαίτερα για την περίπτωση των οργανικών ρύπων είναι οι συντελεστές οκτανόλης-νερού, εδάφους-νερού και αέριας-υγρής φάσης.

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού είναι μια αδιάστατη σταθερά η οποία ορίζεται από τη σχέση:

$$K_{ow} = C_o / C_w \quad (1.16)$$

όπου : C_o = συγκέντρωση στην οκτανόλη

C_w = συγκέντρωση στο νερό

Ο συντελεστής αυτός δίνει ένα μέτρο για το πώς μια οργανική ένωση θα κατανεμηθεί μεταξύ μιας οργανικής φάσης και του νερού. Συσχετίζεται με άλλες σημαντικές παραμέτρους όπως τον συντελεστή κατανομής εδάφους νερού, τη διαλυτότητα σε νερό και τον συντελεστή βιοσυσσώρευσης. Οι τιμές του K_{ow} κυμαίνονται σε πολύ μεγάλο εύρος από 10^{-3} έως 10^7 . Χημικές ενώσεις με χαμηλές τιμές K_{ow} (<10) τείνουν να είναι υδρόφιλες και παρουσιάζουν χαμηλή προσρόφηση στο έδαφος και χαμηλό συντελεστή βιοσυσσώρευσης.

Ο συντελεστής κατανομής εδάφους-νερού, K_d , καθορίζει την τάση μιας οργανικής ένωσης να προσροφηθεί σε έδαφος ή ίζημα και ορίζεται από τη σχέση:

$$K_d = C_s / C_w \quad (1.17)$$

όπου : C_s = συγκέντρωση στο έδαφος (μg/kg)

C_w = συγκέντρωση στο νερό (μg/l)

Η προσρόφηση των οργανικών ρύπων στο έδαφος γίνεται κυρίως πάνω στην οργανική ουσία του εδάφους, για τον λόγο αυτό ορίζεται συνήθως ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα:

$$K_{OC} = C_c/C_w \quad (1.18)$$

όπου : C_c = συγκέντρωση στο οργανικό άνθρακα του εδάφους (σε μg ανά kg οργανικού C)

Με την υπόθεση ότι η προσρόφηση του οργανικού ρύπου γίνεται αποκλειστικά και μόνο πάνω στην οργανική ουσία, οι συντελεστές K_d και K_{OC} συνδέονται με τη σχέση:

$$K_d = K_{OC} \cdot f_{OC} \quad (1.19)$$

όπου : f_{OC} = κλάσμα οργανικού άνθρακα στο έδαφος (αδιάστατο)

Τιμές του συντελεστή K_{OC} για ενώσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος δίνονται στο Έχουν επίσης προταθεί από πολλούς ερευνητές διάφορες εμπειρικές σχέσεις για την εκτίμηση του K_{OC} από άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους. Ορισμένες χαρακτηριστικές σχέσεις δίνονται στον Πίνακα 1.3

Πίνακας 1.3 Εμπειρικές σχέσεις εκτίμησης του K_{OC} από άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες.
Suthersan S.S. (1997)

Κατηγορία ενώσεων	Αριθμός ενώσεων	Εξίσωση	Παρατηρήσεις
Έντομοκτόνα	45	$\log K_{OC} = 0.5441 \log K_{OW} + 1.377$	
Αρωματικοί	10	$\log K_{OC} = 1.00 \log K_{OW} - 0.21$	
Χλωριωμένοι υδρ.	15	$\log K_{OC} = -0.557 \log S + 4.277$	S σε $\mu\text{mol/l}$
Αρωματικοί	10	$\log K_{OC} = -0.541 \log S + 0.44$	S σε mol/mol
Έντομοκτόνα	106	$\log K_{OC} = -0.551 \log S + 3.64$	S σε mg/l

S : διαλυτότητα, BCF : παράγοντας βιοσυσσώρευσης

Ο συντελεστής κατανομής αέριας-υγρής φάσης υπολογίζεται από την τάση ατμών όταν υπάρχει μια καθαρή οργανική υγρή φάση σε ισορροπία με τον αέρα και από τον νόμο Raoult στην περίπτωση μίγματος οργανικών ενώσεων. Στην περίπτωση των αραιών υδατικών διαλυμάτων ο συντελεστής στις ταυτίζεται με τη σταθερά Henry.

1.6.4. Παράγοντας βιοσυσσώρευσης

Ο παράγοντας βιοσυσσώρευσης, BCF, δείχνει την ποσότητα μιας ουσίας η οποία είναι πιθανό να συσσωρευτεί στις ιστούς ζωντανών οργανισμών. Συνήθως ο παράγοντας BCF προσδιορίζεται για τη συσσώρευση οργανικών ρύπων σε υδρόβιους οργανισμούς, π.χ. στις πέστροφες, και εκφράζεται μαθηματικά από τη σχέση:

$$BCF = C_{org}/C_w \quad (1.20)$$

όπου : C_{org} = συγκέντρωση στον οργανισμό (σε mg ανά kg οργανικού ιστού)

Ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει την τάση βιοσυσσώρευσης μιας οργανικής ουσίας είναι αφενός μεν ο συντελεστής οκτανόλης-νερού της οργανικής ένωσης και αφετέρου η περιεκτικότητα σε λιπίδια του οργανικού ιστού. Όταν δεν υπάρχουν συγκεκριμένα δεδομένα βιοσυσσώρευσης προτείνεται η ακόλουθη σχέση για την εκτίμηση της βιοσυσσώρευσης στα ψάρια:

$$BCF = K_{ow} \cdot I \quad (1.21)$$

όπου : I = η περιεκτικότητα λιπιδίων στα ψάρια (%).

Μια τυπική τιμή για την περιεκτικότητα των ψαριών σε λιπίδια είναι $I = 10\%$.

Ο παράγοντας βιοσυσσώρευσης είναι μια σημαντική παράμετρος στην ανάλυση επικινδυνότητας και σχετίζεται με το φαινόμενο της βιομεγέθυνσης, δηλ. της αύξησης της συγκέντρωσης των οργανικών ρύπων από τους κατώτερους προς τους ανώτερους οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας. Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις PCBs που μετρήθηκαν σε διάφορους οργανισμούς στις λίμνες Great Lakes του Καναδά.

Πίνακας 1.4 Βιομεγέθυνση PCBs στις λίμνες Great Lakes, Καναδά
LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. (1994)

	Συγκέντρωση PCB (ppm)
Φυτοπλαγκτόν	0.0025
Ζωοπλαγκτον	0.123
Λίπος μικρών ψαριών	1.04
Λίπος μεγάλων ψαριών (πέστροφες)	4.83
Αυγά γλάρων	124
Συντελεστής βιομεγέθυνσης	50,000

1.7 Μοντέλα προσρόφησης

Λόγω της περίπλοκης σύστασης των εδαφών και της ταυτόχρονης συμμετοχής πολλαπλών μηχανισμών, η δέσμευση των ανόργανων ρύπων στα εδάφη περιγράφεται συνήθως με απλά μοντέλα προσρόφησης.

Το απλούστερο μοντέλο προσρόφησης είναι το γραμμικό:

$$C_s = K_d \cdot C_w \quad (1.22)$$

όπου : C_s = συγκέντρωση στο έδαφος ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

C_w = συγκέντρωση στο νερό ($\mu\text{g}/\text{l}$)

K_d = γραμμικός συντελεστής κατανομής (kg/l)

Ένα άλλο κλασικό μοντέλο προσρόφησης που χρησιμοποιείται συχνά και στα εδάφη είναι αυτό του Freundlich:

$$C_s = K_f \cdot C_w^b \quad (1.23)$$

με δύο παραμέτρους K_f και b .

Στον Πίνακα 1.5 δίνονται ενδεικτικές τιμές των σταθερών K_d , K_f και b για τα δύο μοντέλα. Τονίζεται εντούτοις ότι οι σταθερές αυτές μεταβάλλονται σημαντικά για τους διαφορετικούς τύπους εδαφών. Για σχετικά ασφαλή εκτίμηση της κατανομής των ανόργανων ρύπων μεταξύ εδάφους και υδατικής φάσης είναι αναγκαίο να γίνουν

δοκιμές προσρόφησης στο συγκεκριμένο έδαφος, εάν αυτό είναι καθαρό, ή δοκιμές εκχυλισιμότητας εάν είναι ήδη ρυπασμένο.

Πίνακας 1.5. Ενδεικτικές τιμές της παραμέτρου K_d του γραμμικού μοντέλου για διάφορους ανόργανους ρύπους. Πειραματικές τιμές K_f και b μοντέλου Freundlich για δύο τύπους εδαφών

M. Selim and M. Amacher, (1997)

Στοιχείο	Γραμμικό Μοντέλο [7] K_d	Μοντέλο Freundlich [8]			
		Έδαφος Α		Έδαφος Β	
		K_f	b	K_f	b
Co	-	3.57 E+01	0.953	2.51 E+02	0.546
Ni	100	3.78 E+01	0.939	2.06 E+02	0.504
Cu	500	2.58 E+02	0.544	2.62 E+03	1.140
Zn	100	2.81 E+01	1.011	4.20 E+02	0.510
Cd	30	5.25 E+01	0.902	2.88 E+02	0.568
Hg	200	1.08 E+02	0.741	1.96 E+01	0.313
Pb	1000	1.81 E+03	0.853	-	-
V	-	1.42 E+02	0.592	1.08 E+01	0.857
Cr	2000	3.41 E+00	0.504	-	-
Mo	-	5.75 E+01	0.882	-	-
As	30	4.78 E+01	0.636	8.87 E+00	0.554
CN	1	-	-	-	-

Έδαφος Α: pH=4.8, Total Organic Carbon (TOC)=1.54%, CEC=30.2 meq/100g, Fe_2O_3 =0.33%, $CaCO_3$ <1%, άμμος =5.9%, ιλύς=39.4%, άργιλος=54.7%.

Έδαφος Β: pH=8.5, TOC=0.44%, CEC= 14.7 meq/100g, Fe_2O_3 =0.05%, $CaCO_3$ =7.39%, άμμος =70.0%, ιλύς= 19.3 %, άργιλος = 10.7%.

Βιβλιογραφικές αναφορές

Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Ι.Κ. Μητσιός (1999) "Εδαφολογία", Εκδόσεις Ζημελ, Αθήνα

Νυνφοδώρα Παπασιώπη, Επικ. Καθηγήτρια, Ιωάννης Πασπαλιάρης, καθηγητής. (2008) Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών. Εθνικό Μετσόβιο πολυτεχνείο. Σχολή ΜηχανικώνΜεταλλείων Μεταλλουργών, Εργαστήριο Μεταλλουργίας.

LaGrega, M., P.L. Buckingham and J.C. Evans (2001). Hazardous Waste Management 2nd edition, McGraw Hill.

Sharma, H.D. and K.R. Reddy (2004). Geoenvironmental Engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies, Wiley.

LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. (1994) "Hazardous Waste Management", McGraw-Hill, Chapter 3, pp. 81-131.

Sutherson, S.S, (1997) "Remediation Engineering. Design Concepts", CRC Prec. Inc., Lewis Publishers, USA, Chapter 2, 3-26.

Colin Baird, (1995) "Environmental Chemistry", W.H. Freeman and Company

J.A. Pankow (1991) "Aquatic Chemistry Concepts" Lewis Publishers, USA.

D. Dzombak and F. Morel (1990) "Surface complexation modelling. Hydrous ferric oxide", John Wiley & Sons, USA.

SFT (1999) "Guidelines on risk assessment of contaminated sites. Norwegian Pollution Control Authority", SFT report 99:06.

M. Selim and M. Amacher, (1997) "Reactivity and Transport of Heavy Metals in Soils", Lewis Publishers, USA.

Sutherson, S.S, (1997) "Remediation Engineering. Design Concepts", CRC Prec. Inc., Lewis Publishers, USA, Chapter 2, 3-26

LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. (1994) "Hazardous Waste Management", McGraw-Hill, Chapter 9, pp. 447-554.

Απόφαση 13588/725, ΦΕΚ 383B 28-3-2006, "Μέτρα όροι και περιορισμοί για την διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων...", Άρθρο 12: Εξυγίανση – αποκατάσταση χώρων ρυπασμένων από επικίνδυνα απόβλητα.

Απόφαση 24944/1159, ΦΕΚ 791B 30-6-2006, "Έγκριση Γενικών Τεχνικών Προδιαγραφών για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων...", Κεφάλαιο 7: Προδιαγραφές Ειδικής Μελέτης Εξυγίανσης – Αποκατάστασης χώρων ρυπασμένων από επικίνδυνα απόβλητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες στα εδάφη

2.1. Σύσταση και Ιδιότητες του Εδάφους

Το επιφανειακό έδαφος είναι ένα σύμπλοκο μίγμα ανόργανων υλικών, οργανικής ύλης που αποσυντίθεται ή σχηματίζει σύμπλοκα χουμικά οξέα, νερού, αέρα και ζωντανών μικροοργανισμών. Τα εδάφη είναι ένα ανοικτό περιβαλλοντικό τμήμα που βρίσκεται σε συνεχή ανταλλαγή με την ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και τη βιόσφαιρα.

Τα εδάφη διαμορφώνονται σε στιβάδες που καλούνται ορίζοντες (horizons), και οι οποίοι έχουν διαφορετική υφή και σύσταση (Σχήμα 2.1)

(α) O-ορίζοντας: ανώτατο στρώμα εδάφους με φυτά, οργανικά υπολείμματα, πεσμένα φύλλα δένδρων και μερικώς αποσυντιθέμενη οργανική ύλη.

(β) A-ορίζοντας: τα πρώτα 30-50 εκατοστά του μέτρου εδάφους (topsoil) με χουμικά οξέα, μερικά ανόργανα ορυκτά, ζωντανούς οργανισμούς, οργανική ύλη, με τη μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα από όλες τις άλλες στιβάδες.

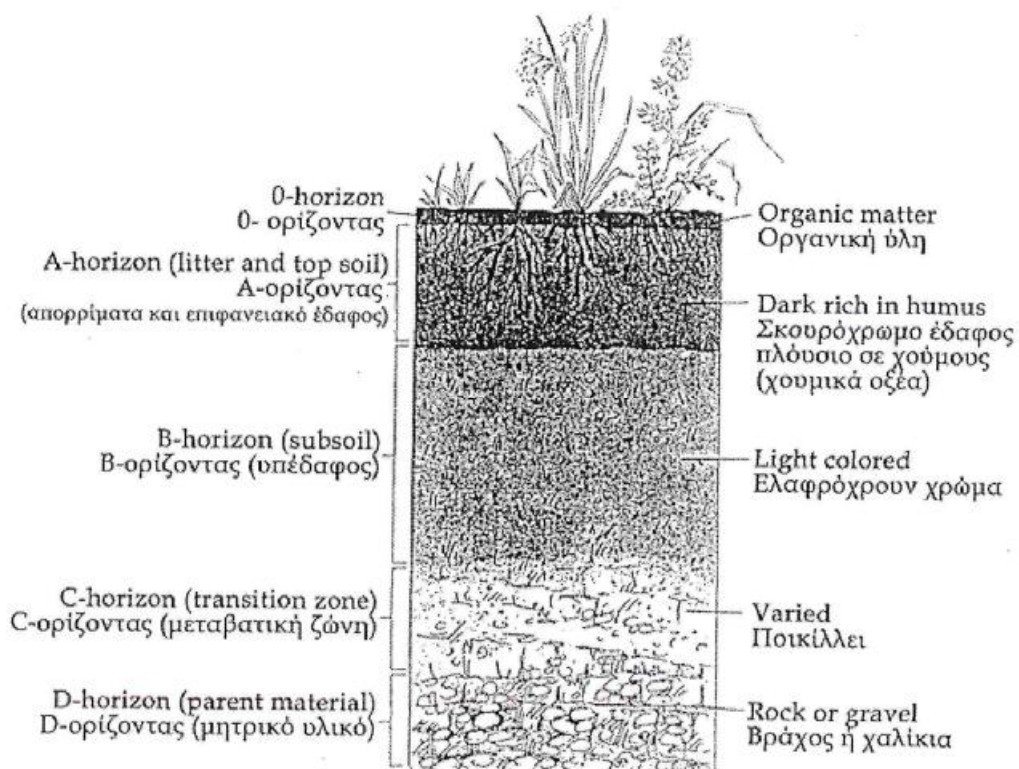
(γ) E-ορίζοντας: η ζώνη που διαχωρίζει το επιφανειακό έδαφος από το υπέδαφος. Η διαλυμένη ή αιωρούμενη ύλη κινείται προς τη στιβάδα αυτή και γι' αυτό καλείται η ζώνη αποπλυμάτων (leaching zone).

(δ) B-ορίζοντας: το υπέδαφος είναι ορίζοντας εμπλουτισμού όπου συγκεντρώνονται τα χουμικά οξέα, ο άργιλος (πηλός), σίδηρος και αργίλιο μετά το στράγγισμα από τις επάνω ζώνες.

(ε) C-ορίζοντας: ελαφρά διαβρωμένο βραχώδες έδαφος που περιέχει τα ορυκτά συστατικά του κυρίου εδάφους

(ζ) R: βραχώδες έδαφος (bedrock) που δεν επηρεάζεται από διάβρωση.

Η σύσταση των εδαφών είναι αποτέλεσμα του μίγματος των ανόργανων και οργανικών υλικών, του μεγέθους των σωματιδίων, της οργανικής ύλης που ενσωματώθηκε με τη βιοαποικοδόμηση, του αέρα και του νερού που έχει εγκλωβισθεί στο έδαφος. Τα εδάφη συνήθως αποτελούνται από μίγματα αργίλου, λάσπης (ιλύς) και άμμου και η υφή τους χαρακτηρίζεται από τα μεγέθη των σωματιδίων των τριών αυτών υλικών. Ένα από τα πλέον παραγωγικά εδάφη είναι το παχύ αμμο-αργιλώδες χώμα (κοπρογή, loam) που αποτελείται από 40% λάσπη, 40% άμμο και 20% άργιλο. Τα κυριότερα στοιχεία στο επιφανειακό έδαφος είναι τα στοιχεία: οξυγόνο (υπό μορφή οξειδίων), πυρίτιο, αργίλιο, σίδηρος, ασβέστιο, νάτριο, κάλιο και μαγνήσιο.



Σχήμα 2.1. Παράδειγμα των στιβάδων (ορίζοντες) του εδάφους και της κύριας σύστασης που χαρακτηρίζει τους διάφορους εδαφικούς ορίζοντες Αρ. Η.

Παπαδόπουλος. (2002)

Μερικά από τα κλασικά οξείδια του εδάφους είναι: SiO_2 , Fe_3O_4 , MnO_2 , F_2O_3 , και τα ορυκτά KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaO} \cdot 3(\text{AlFe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Τα εδάφη εκτός από τη σύσταση χαρακτηρίζονται από την υφή, το πορώδες, την υγροσκοπικότητα, την ειδική θερμότητα (ποσότητα ενέργειας για την ανύψωση της θερμοκρασίας κατά 1°C, συντελεστής ανάπτυξης φυτών), τη θερμική αγωγιμότητα, την απορροφητική ικανότητα, την οξύτητα και τις βιολογικές τους ιδιότητες. Η γένεση των εδαφών συντελείται με τριών ειδών διεργασίες, όπως την αποσύνθεση βράχων, την αύξηση της οργανικής ύλης με την αποσυνθετική δράση βακτηρίων και τη μετανάστευση ανόργανων αλάτων στα διάφορα τμήματα με την δράση του νερού. Τα εδάφη διαχωρίζονται κατά τους γεωλόγους σε ανεξέλικτα (παρθένα), ανόργανα, ολίγον εξελιγμένα (ορεθινά), ασβεστόμορφα (ασβεστολιθικά), εδάφη εξελιγμένα με αλκαλικό χούμο (φαιά), εδάφη εξελιγμένα με όξινο χούμο (ποτζόλ), σιδηρούχα εδάφη θερμού κλίματος, εδάφη λατερικά, εδάφη αλόμορφα (επίδραση άλατος), εδάφη υδρόμορφα (κορεσμός νερού), και τύρφαι (όριο εδάφους- φυτικού σχηματισμού).

Το νερό παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των εδαφών και στη μεταφορά θρεπτικών υλικών που απαιτούνται για την ανάπτυξη των φυτών. Τα εδάφη με μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ύλης συγκρατούν περισσότερο νερό. Επίσης, υπάρχει αρκετή αλληλεπίδραση νερού με τον άργιλο του εδάφους. Όταν όμως το νερό εγκλωβισθεί και ξεπεράσει ορισμένα επίπεδα οι μικροοργανισμοί διάσπασης της οργανικής ύλης ενεργοποιούνται, το οξυγόνο χρησιμοποιείται ταχύτατα για την αναπνοή τους και η συνεκτικότητα των κολλοειδών σωματιδίων που συγκρατεί το έδαφος μειώνεται. Το έδαφος διασπάται, το οξυγόνο που απαιτούν οι ρίζες των φυτών μειώνεται και αρχίζει η αποσύνθεση της φυτικής ύλης. Η περίσσεια νερού στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα τη μετακίνηση διαλυτών αλάτων σιδήρου και μαγγανίου που σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξικά στα φυτά.

Η ανταλλαγή κατιόντων είναι μία από τις σημαντικές χημικές δράσεις των εδαφών και ιζημάτων. Η δράση αυτή των ιζημάτων ή εδαφών εκφράζεται με τον όρο ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC, cationexchange capacity), που εκφράζεται με την ποσότητα μονοσθενών κατιόντων που μπορούν να ανταλλάξουν ανά 100 γραμμάρια εδάφους και εξαρτάται από το pH (-log aH⁺) και το pE (-log ae⁻) οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Τα ορυκτά και η οργανική ύλη των εδαφών ανταλλάσσουν κατιόντα. Τα αργιλικά ορυκτά και η οργανική ύλη, όπως τα χουμικά οξέα, έχουν μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Η ανταλλαγή αυτή στα εδάφη διευκολύνει

την παραλαβή από τα φυτά του νατρίου, καλίου, μαγνησίου και ασβεστίου με αντίστοιχη εκπομπή κατιόντων υδρογόνου, που καθιστά τα εδάφη όξινα. Συγχρόνως, το έδαφος λειτουργεί ως ρυθμιστικός παράγοντας που δεν επιτρέπει μεταβολές στο pH.

Οι όξινες κατακρημνίσεις παίζουν κάποιο ρόλο ρυθμιστή στα αλκαλικά εδάφη, αλλά η υπερβολική οξίνιση σε γρανιτώδη εδάφη καταστρέφει το εδαφικό οικοσύστημα. Το έδαφος είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες στους γεωχημικούς κύκλους του άνθρακα, του αζώτου, του φωσφόρου, του θείου και του νερού. Συγχρόνως όλα τα μακροθρεπτικά συστατικά (macronutrients) και ορισμένα μέταλλα αποτελούν ακρογωνιαίο λίθο στην ανάπτυξη της χλωρίδας και των χερσαίων ζώων. Τα μικροθρεπτικά συστατικά (micronutrients), όπως τα μέταλλα: ο σίδηρος, το βόριο, ο χαλκός, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος, το νάτριο και το βανάδιο, είναι απαραίτητα σε πολύ μικρές ποσότητες για τη φωτοσύνθεση και σε ενζυμικές λειτουργίες βιολογικών οργανισμών. Υψηλότερες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών είναι τοξικές για τα έμβια όντα που ζουν στο έδαφος.

2.2. Μεταφορά ρύπων στο έδαφος.

Η μεταφορά και γενικότερα η τύχη των ρύπων στο υπέδαφος καθορίζονται από δυο βασικές παραμέτρους:

- τις ιδιότητες των υπόγειων εδαφικών σχηματισμών και γενικότερα του υπόγειου περιβάλλοντος και
- τις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες των ρύπων.

Οι μη αντιδρώντες (συντηρητικοί) ρύποι έχουν την τάση να κινούνται μέσα στο υπέδαφος μαζί με το υπόγειο νερό και δεν επηρεάζονται από άλλες βιοτικές ή μη βιοτικές διεργασίες που πιθανόν να λαμβάνουν χώρα. Επομένως, κύριο ρόλο στην τύχη και τη μεταφορά τους παίζουν τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά του υπεδάφους. Αντίθετα, η τύχη και η μεταφορά των ρύπων που τείνουν να αντιδρούν (μη συντηρητικοί ρύποι) επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τις ιδιότητες τους (π.χ. την ικανότητα τους να βιοαποικοδομούνται, να προσροφούνται, κτλ) και λιγότερο από τις υδροδυναμικές διεργασίες που τυχόν να πραγματοποιούνται.

Σε γενικές γραμμές οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος χωρίζονται στις εξής βασικές κατηγορίες :

- υδροδυναμικές (συμμεταφορά, διάχυση και διασπορά),
- αβιοτικές (προσρόφηση, εξάτμιση, ιονανταλλαγή, κα),
- βιοτικές (βιοαποικοδόμηση, νιτροποίηση, κα).

Στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 2-1 και 2-2) αναφέρονται οι διεργασίες που δύναται να λάβουν χώρα στο υπέδαφος και οι αντίστοιχες ιδιότητες του εδάφους και των υφιστάμενων ρύπων που τις επηρεάζουν, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι αναφερθείσες διεργασίες.

Πίνακας 2.1 Διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος και ιδιότητες αυτού που τις επηρεάζουν [Πηγή: Knox C.R. et al, 1993].

Διεργασία	Ιδιότητα Υπεδάφους
Υδροδυναμική Μεταφορά	
Συμμεταφορά	Υδραυλική κλίση, υδραυλική αγωγιμότητα, πορώδες
Διάχυση - διασπορά	Κατανομή μεγέθους εδαφικών σωματιδίων, ταχύτητα νερού
Επικρατέστερη ροή (preferential flow)	Κατανομή μεγέθους εδαφικών πόρων, παρουσία μακροπόρων και αδιαπέρατων φακών
Αβιοτική Μεταφορά	
Προσρόφηση	Περιεχόμενο εδάφους σε άνθρακα και άργιλο, ειδική επιφάνεια εδάφους
Εξάτμιση	Βαθμός κορεσμού του εδάφους
Ιονανταλλαγή	Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, σθένος ιόντων
Υδρόλυση	ρΗ, ανταγωνιστικές αντιδράσεις
Καθίζηση/ διάλυση	ρΗ, παρουσία μετάλλων
Αλληλεπίδραση ρύπων (cosolvation)	Είδος και ποσότητα υφιστάμενων ρύπων

Οξειδοαναγωγή	pE, pH
Μεταφορά κολλοειδών	pH, σθένος ιόντων, χημικά χαρακτηριστικά υδροφορέα και εδαφικών σωματιδίων, μέγεθος εδαφικών σωματιδίων
Βιοτικές Διεργασίες	
Μεταβολισμός/ συμμεταβολισμός	Παρουσία μικροοργανισμών και θρεπτικών συστατικών, pH, pE (δέκτες ηλεκτρονίων), παρουσία ιχνοστοιχείων
Πολυφασική (multiphase) Ροή	
	Ενδογενής (intrinsic) διαπερατότητα εδάφους, βαθμός κορεσμού, πορώδες

Πίνακας 2.2 Διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος και ιδιότητες του υφιστάμενου ρύπου που τις επηρεάζουν [Πηγή: Knox C.R. et al, 1993].

Διεργασία	Ιδιότητα Ρύπου	Αλληλεπιδράσεις
Υδροδυναμική Μεταφορά		
Συμμεταφορά	Ανεξάρτητη από τον υφιστάμενο ρύπο	
Διάχυση - διασπορά	Συντελεστής διάχυσης - διασποράς	Συντελεστής διάχυσης -διασποράς
Επικρατέστερη ροή (preferential flow)		
Αβιοτική Μεταφορά		
Προσρόφηση	Διαλυτότητα, συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού	
Εξάτμιση	Τάση ατμών, σταθερά Henry	
Ιονανταλλαγή	Σθένος, διπολικότητα	
Υδρόλυση	Χρόνος ημιζωής υδρόλυσης	
Καθίζηση/ διάλυση	Διαλυτότητα συναρτήσε	

	του pH, ειδικές αντιδράσεις	
Αλληλεπίδραση ρύπων (cosolvation)	Διαλυτότητα, συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού	
Οξειδοαναγωγή	Σταθερά ιονισμού pK_a	
Μεταφορά κολλοειδών	Προσρόφηση, αντιδραστικότητα, διαλυτότητα	Σταθερότητα κολλοειδών
Βιοτικές Διεργασίες		
Μεταβολισμός/συμμεταβολισμός	BOD , COD, βαθμός αλογονωσης, κτλ.	
Πολυφασική (multiphase) Ροή		
	Διαλυτότητα, πτητικότητα, πυκνότητα, ιξώδες	Σχετική διαπερατότητα, διαβρεξιμότητα, επιφανειακές τάσεις, τριχοειδής τάση, κορεσμός

2.2.1. Υδροδυναμικές διεργασίες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι υδροδυναμικές διεργασίες μεταφοράς ρύπων στο υπέδαφος περιλαμβάνουν:

- τη συμμεταφορά
- τη διάχυση και τη διασπορά
- την επικρατέστερη ροή (preferential flow)

2.2.1.1. Συμμεταφορά

Με τον όρο συμμεταφορά εννοείται η μεταφορά μάζας ενός ρύπου μαζί με το υπόγειο νερό, λόγω της ροής του. Η συμμεταφορά λοιπόν αναφέρεται στην κίνηση των ρύπων στο νερό ως αποτέλεσμα της υδραυλικής κλίσης του υδροφορέα. Το νερό που κινείται αναγκάζει τους ρύπους να μετακινηθούν, ανάλογα με τη διαπερατότητα

του εδάφους, η οποία σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων του, τον τύπο και τη δομή του, το πορώδες και την περιεχόμενη υγρασία.

Εάν αυτή ήταν η μόνη διαδικασία μεταφοράς μάζας στο υπέδαφος, η μέση ταχύτητα του ρύπου θα ήταν ίση με τη μέση ταχύτητα των υπογείων υδάτων. Η ροή του υπόγειου νερού περιγράφεται από το νόμο του Darcy, στην περίπτωση που είναι στρωτή (δηλαδή η τιμή του αριθμού Reynolds είναι μεταξύ 1 και 10), σύμφωνα με τον οποίο ισχύει η εξής σχέση:

$$V_x = -\frac{K}{\varepsilon} \frac{dh}{dx} \quad (2-1)$$

όπου: V_x = η οριζόντια ταχύτητα του υπόγειου νερού [L/T]

K = η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα [L/T]

ε = το πορώδες του υδροφορέα [αδιάστατο μέγεθος]

$\frac{dh}{dx}$ = η υδραυλική κλίση του υδροφορέα [αδιάστατο μέγεθος]

Η υδραυλική αγωγιμότητα ενός υδροφορέα εκφράζει την ευκολία με την οποία μεταφέρεται το νερό μέσα σε αυτόν και εξαρτάται άμεσα από τα χαρακτηριστικά του υπάρχοντος γεωλογικού σχηματισμού. Η τιμή της μπορεί να προκύψει συναρτήσει της λεγόμενης ενδογενούς διαπερατότητας k (intrinsic permeability), η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε τύπο εδάφους και ανεξάρτητη από τις ιδιότητες του εκάστοτε ρευστού, από τον ακόλουθο τύπο:

$$K = k \frac{\rho \cdot g}{\mu} \quad (2-2)$$

όπου: K = η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα [L/T]

k = η ενδογενής διαπερατότητα [L²]

ρ = η πυκνότητα του ρευστού (π.χ. υπόγειου νερού) [M/L³]

g = η σταθερά της επιτάχυνσης της βαρύτητας [L/T²]

μ = δυναμικό ιξώδες του ρευστού (υπόγειου νερού) [M/L/T]

Η τιμή της ενδογενούς διαπερατότητας αλλάζει κατά 12 τάξεις μεγέθους ανάλογα με τον τύπο του εδάφους (από πολύ διαπερατά χαλίκια έως σχεδόν αδιαπέρατη άργιλο).

Το πορώδες ενός υδροφορέα ή ενός συγκεκριμένου τύπου εδάφους εκφράζει το κλάσμα του κενού όγκου προς το συνολικό όγκο:

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_{\text{tot}}} \quad (2-3)$$

όπου: ε = το πορώδες του υδροφορέα [αδιάστατο μέγεθος]

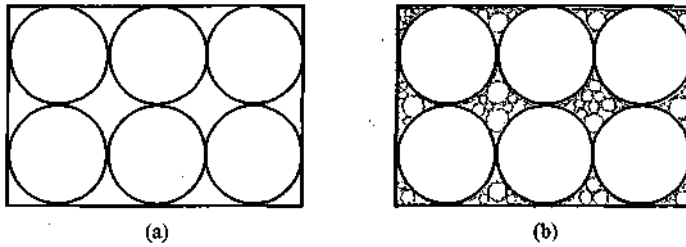
V_v = ο κενός όγκος του εδάφους [L^3]

V = ο συνολικός όγκος του εδάφους [L^3]

Όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 2-2) η πυκνότητα, το μέγεθος και το σχήμα των εδαφικών σωματιδίων καθορίζουν πλήρως τον κενό όγκο που παρατηρείται σε ένα δεδομένο δείγμα εδάφους, προσδίδοντας έμμεσα την τιμή του πορώδους.

Η υδραυλική κλίση εκφράζει τη μεταβολή του ύψους του υδροφόρου ορίζοντα (ή του ύψους της πιεζομετρικής επιφάνειας) προς τη μεταβολή του μήκους στην οριζόντια διεύθυνση.

Επομένως, όταν η μεταφορά ενός ρύπου οφείλεται μόνο στη συμμεταφορά η ροή αυτού, για παράδειγμα στην διεύθυνση x , δίνεται από τον εξής τύπο (2.4)



Σχήμα 2.2 Πιθανά μεγέθη και διατάξεις εδαφικών σωματιδίων που καθορίζουν το πορώδες (κενό χώρο) του εδάφους.(Ε.Γιδαράκος& Μ.Αϊβαλιώτη)

$$F_x = V_x \cdot e \cdot C \quad (2-4)$$

όπου: F_x = η ροή (flux) του ρύπου στη διεύθυνση x [M/LVT]

V_x = η ταχύτητα του υπόγειου νερού στη διεύθυνση x [L/T]

e = το πορώδες του υδροφορέα [αδιάστατο μέγεθος]

C = η συγκέντρωση του ρύπου στο υπόγειο νερό [M/L³]

2.2.1.2. Διάχυση - διασπορά

Οι ρύποι που βρίσκονται σε ασυνεχείς εδαφικούς πόρους ίσως να μην έρθουν σε άμεση επαφή με τα μονοπάτια ροής του νερού. Κατ' επέκταση, αυτοί οι ρύποι θα πρέπει να κινηθούν με μοριακή διάχυση και στη συνέχεια να μεταφερθούν μέσω άλλων μηχανισμών μεταφοράς μάζας, όπως διασπορά ή συμμεταφορά. Η διαδικασία διάχυσης αφορά στη μεταφορά των ρύπων από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης και αποτελεί ένα φαινόμενο μεταφοράς μάζας, το οποίο οφείλεται στην κινητική ενέργεια των μορίων, δηλαδή στην κίνηση Brown. Αποτέλεσμα της διάχυσης είναι η εξάπλωση ενός ρύπου από το σημείο εισαγωγής του σε ένα πορώδες μέσο, ακόμη και στην περίπτωση που δεν υπάρχει ροή υπόγειου ύδατος.

Η διεργασία της διάχυσης περιγράφεται από το νόμο του Fick:

$$J_x = -D_e \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2-5)$$

όπου:

J_x = η ροή (flux) του ρύπου στη διεύθυνση x [$M/L^2/τ$ JT]

D_s = ο συντελεστής μοριακής διάχυσης [$L^2/τ$]

$\frac{\partial C}{\partial x}$ = η μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου στη διεύθυνση x [$M/L^3/L$]

Ο νόμος του Fick χρησιμοποιείται στην περίπτωση πορωδών μέσων, αντικαθιστώντας τον συντελεστή D_s με έναν φαινομενικό συντελεστή διάχυσης D_e :

$$D_e = \tau \cdot D_s \quad (2-6)$$

όπου: D_e = ο φαινομενικός συντελεστής διάχυσης [$L^2/τ$]

τ = ο συντελεστής στρεβλότητας (tortuosity)

Η τιμή του συντελεστή τ είναι πάντοτε μικρότερη της μονάδος, εκφράζει τη γεωμετρία των «καναλιών» του εδάφους που χρησιμοποιούνται για την κίνηση του υπόγειου νερού και των ρύπων και μπορεί να προσδιοριστεί με πειράματα διάχυσης. Οι τιμές του τ κυμαίνονται στην περιοχή 0,5-0,01 για φυσικά γεωλογικά υλικά.

Η μηχανική διασπορά, η οποία είναι γνωστή ως διασπορά, αντιστοιχεί στην εξάπλωση ή τη διάλυση του ρύπου στο υπόγειο νερό ως αποτέλεσμα τόσο της μοριακής διάχυσης, η οποία εμφανίζεται πάντα εάν υπάρχει διαβάθμιση συγκέντρωσης στο σύστημα, όσο και της μίξης του ρύπου, λόγω της αναταραχής και της ταχύτητας που επικρατεί στον υδροφορέα.

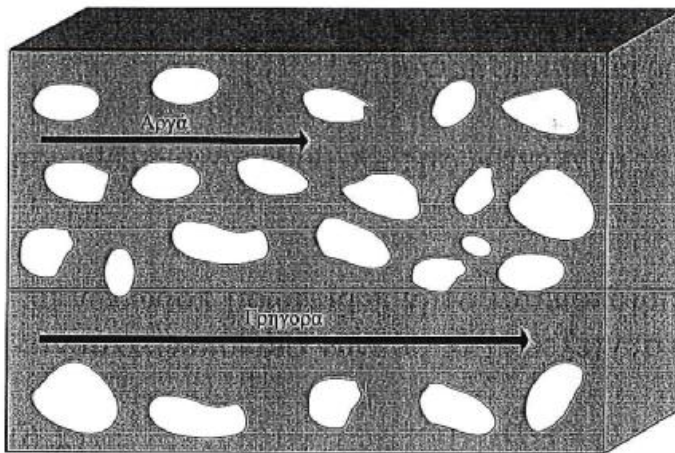
Η μηχανική διασπορά είναι μια διεργασία ανάμιξης, η οποία οφείλεται κατά κύριο λόγο στα εξής τρία φαινόμενα (Σχήμα 2.3 και 2.4):

1. Ύπαρξη διαφοράς στην ταχύτητα του ρευστού, όπως κατανέμεται στη διατομή των πόρων. Η ταχύτητα στο κέντρο του πόρου είναι μεγαλύτερη από αυτήν πλησίον των τοιχωμάτων.

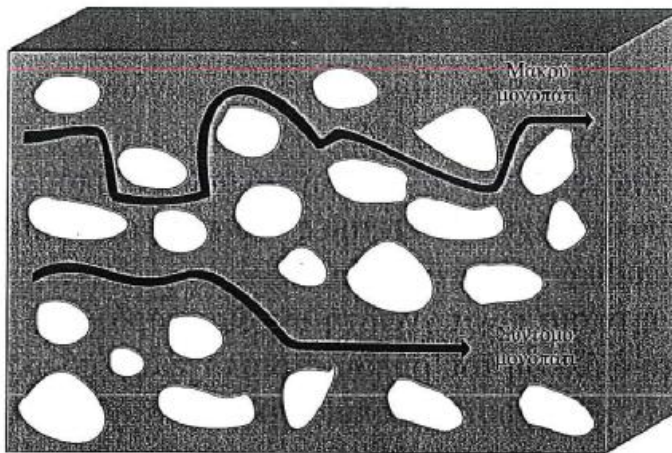
2. Κάποιο μέρος του ρευστού διανύει μεγαλύτερη απόσταση σε ορισμένες

γραμμές ροής σε σχέση με άλλα μέρη που ακολουθούν διαφορετικές γραμμές ροής, για να «διανύσουν» την ίδια οριζόντια απόσταση. Αυτή η «ζικ-ζακ» διαδρομή οφείλεται στην στρεβλότητα του πορώδους μέσου (tortuosity).

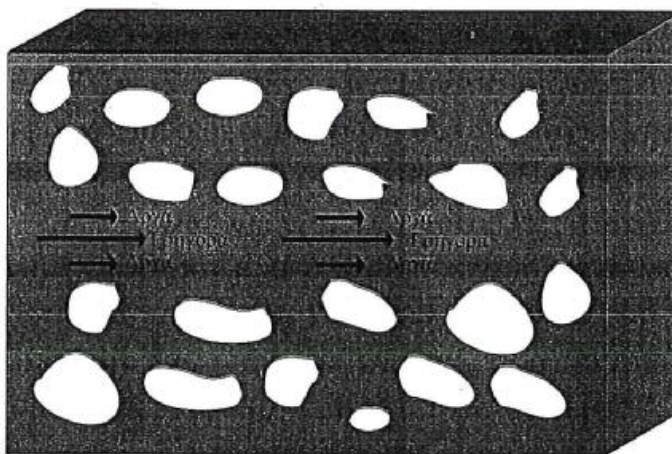
3. Μερικοί πόροι έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από άλλους, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μεγαλύτερες ταχύτητες στους μεγαλύτερους πόρους.



ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ

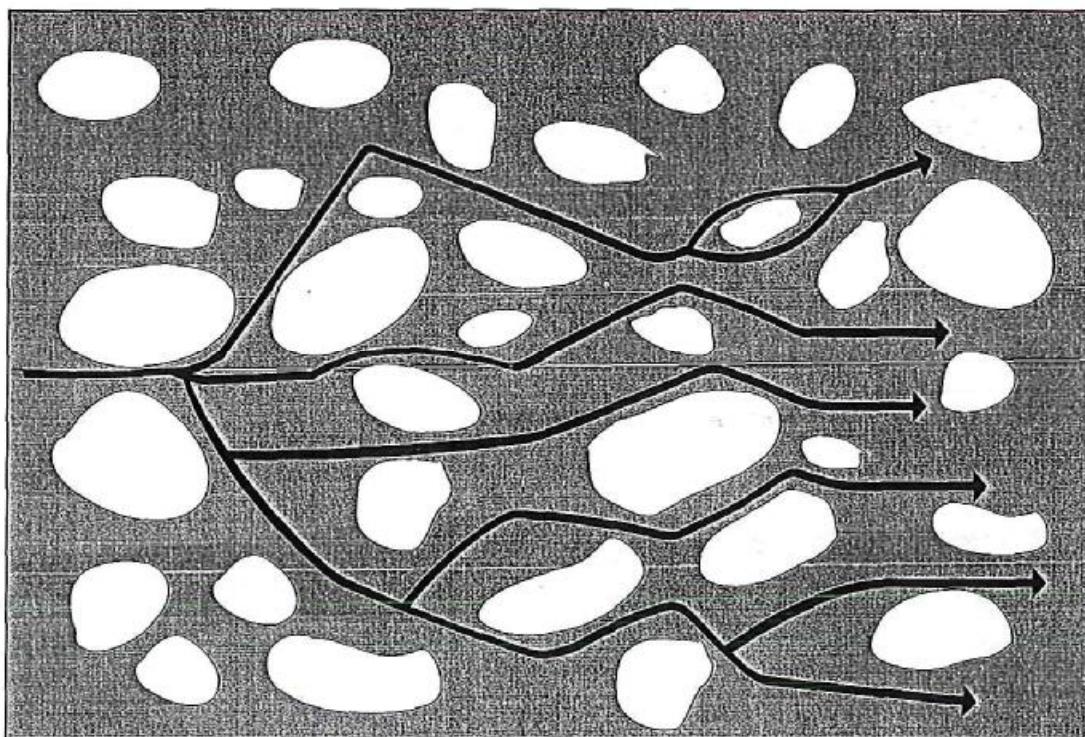


ΜΗΚΟΣ ΜΟΝΟΠΑΤΙΟΥ



ΤΡΙΒΗ ΜΕΣΑ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ

Σχήμα 2.3: Μηχανισμοί που λειτουργούν στους πόρους ενός πορώδους μέσου και προκαλούν επιμήκη διασπορά [Πηγή: Fetter C.W., 1993].



Σχήμα 2.4: Γραμμές ροής σε πορώδες μέσο, οι οποίες προκαλούν εγκάρσια υδροδυναμική διασπορά [Πηγή: Fetter C.W., 1993].

Η ανάμιξη και εξάπλωση των ρύπων στη διεύθυνση της ροής λέγεται και επιμήκης (longitudinal) διασπορά, ενώ αυτή που είναι κάθετη στη διεύθυνση της ροής λέγεται εγκάρσια (transverse) διασπορά. Ο συνδυασμός λέγεται υδροδυναμική διασπορά (hydrodynamic dispersion).

Το αποτέλεσμα της υδροδυναμικής διασποράς είναι ότι μερικά μόρια των ρύπων και του νερού κινούνται ταχύτερα από τη μέση ταχύτητα του νερού και μερικά άλλα κινούνται βραδύτερα. Έτσι, οι ρύποι εξαπλώνονται και ελαττώνεται η συγκέντρωσή τους (Σχήμα 2.5, 2.6), με συνέπεια την άφιξη τους σε κάποιο σημείο αναφοράς (π.χ. σε κάποιο πηγάδι υδροληψίας) ταχύτερα από ότι υπολογίζεται με βάση τη μέση ταχύτητα ροής από το νόμο του Darcy.

Η ροή μάζας ενός ρύπου που οφείλεται στη διασπορά υπολογίζεται από εξισώσεις παρόμοιες στη μορφή με εκείνη του νόμου του Fick. Ο συντελεστής της μοριακής διάχυσης αντικαθίσταται από τον συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς. Για την οριζόντια διεύθυνση, ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς δίνεται από τη σχέση:

$$D_{Hx} = D_e + \alpha_x \cdot V_x^m \quad (2-7)$$

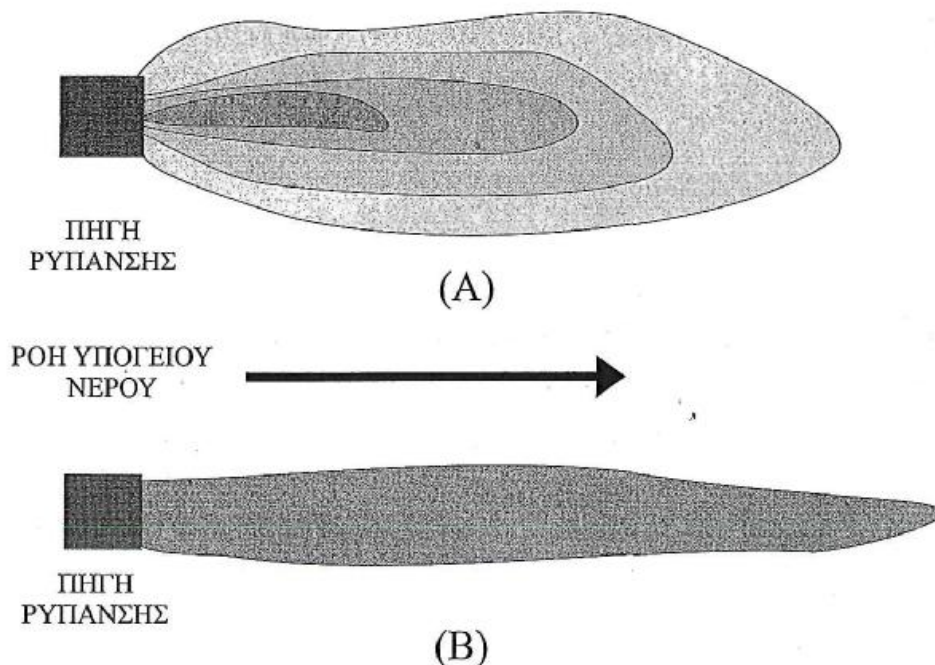
όπου: D_{Hx} = ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς στην οριζόντια διεύθυνση [L^2/T]

D_e = ο φαινομενικός συντελεστής διάχυσης [L^2/T]

α = η σταθερά υδροδυναμικής διασποράς στην οριζόντια διεύθυνση [L]

V_x = η ταχύτητα του υπόγειου νερού στη διεύθυνση x [L/T]

m = μια εμπειρική σταθερά με τιμές μεταξύ 1-2



Σχήμα 2.6: Κατανομή ρύπου όταν λαμβάνει χώρα (A) συμμεταφορά και διασπορά και (B) μόνο συμμεταφορά [Πηγή: Bedient B.P. et al., 1999].

Σε κοκκώδη γεωλογικά υλικά γενικά ισχύει ότι $m = 1$, επομένως προκύπτει ότι:

$$D_m = D_e + a_x \cdot V_x \quad (2-8)$$

Για τις υπόλοιπες διευθύνσεις (y και ζ) ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς δίνεται από τις σχέσεις:

$$D_{Hy} = D_e + a_y \cdot V_y \quad (2-9)$$

$$D_{Hz} = D_e + a_z \cdot V_z \quad (2-10)$$

όπου: D_{Hy} και D_{Hz} = οι συντελεστές υδροδυναμικής διασποράς στις διευθύνσεις y και ζ, αντίστοιχα [L^2/T]

a_y και a_z = οι σταθερές υδροδυναμικής διασποράς στις διευθύνσεις y και ζ, αντίστοιχα [L]

V_y και V_z = οι ταχύτητες του υπόγειου νερού στις διευθύνσεις y και z, αντίστοιχα [L/T]

Τελικά, η ροή ενός ρύπου λόγω υδροδυναμικής διασποράς μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$J_{Hz} = -D_{Hz} \frac{dC}{dz} \quad (2.11)$$

όπου: J_{Hz} = η ροή (flux) του ρύπου στη διεύθυνση z [$M/L^2/T$]

D_{Hz} = ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς στη διεύθυνση z [L^2/T].

$\frac{dC}{dz}$ = η μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου στη διεύθυνση z [$M/L^3/L$]

2.2.1.3. Επικρατέστερη ροή

Πολλές φορές παρατηρείται ραγδαία μεταφορά ρύπων τόσο στην ακόρεστη, όσο και στην κορεσμένη ζώνη. Ειδικοί πιστεύουν ότι τέτοια φαινόμενα, εκτός των άλλων,

οφείλονται στην επικράτηση της λεγόμενης επικρατέστερης ροής. Παράγοντες όπως η έντονη ανομοιογένεια των εδαφικών πόρων, η παρουσία μικροπόρων και μακροπόρων και το χαρακτηριστικό φαινόμενο δημιουργίας «χαραμάδων» (fingering) μπορούν να αλλάξουν σημαντικά τη γενική μορφή και την ταχύτητα της ροής του υπόγειου νερού και κατά συνέπεια τη μεταφορά των ρύπων.

Η εμφάνιση επικρατέστερης ροής από το νερό, οφείλεται στην ύπαρξη «μονοπατιών» χαμηλότερης πυκνότητας και κατά συνέπεια μικρότερης αντίστασης, τα οποία το νερό ανακαλύπτει και ακολουθεί.

Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση παρουσίας μακρο-πόρων ή μικροπόρων, οι οποίοι μπορεί να έχουν δημιουργηθεί από διάφορους παράγοντες, όπως για παράδειγμα από την ύπαρξη ριζών διαφόρων φυτών. Αντίστοιχα, η δημιουργία «χαραμάδων» (fingering) σχετίζεται κυρίως με την παρουσία στρωματοποιημένων εδαφών, συμπιεσμένου αέρα και την ανακατανομή του νερού που ακολουθεί μια νεροποντή.

Γενικότερα, η εμφάνιση των παραπάνω φαινομένων καθιστά τη ροή ασυνεχή και επομένως δημιουργούνται πολλά προβλήματα τόσο στην κατανόηση των συνθηκών που επικρατούν στο υπέδαφος, όσον αφορά στην ροή, όσο και στη μαθηματική περιγραφή της. Η λεγόμενη μη ιδανική ροή εξαρτάται άμεσα από την κατανομή του μεγέθους των πόρων, η οποία μπορεί να είναι δυο ειδών:

- Ομοιόμορφη κατανομή: όπου οι πόροι του μέσου είναι σχετικά ίδιου μεγέθους και ομοιόμορφου σχήματος. Στην περίπτωση αυτή έχει διαπιστωθεί ότι η μη ιδανική ροή γίνεται πιο έντονη καθώς μειώνεται η περιεχόμενη στο μέσο υγρασία και μέχρι αυτή να φτάσει σε μια κρίσιμη τιμή, πέρα από την οποία οποιαδήποτε μείωση της υγρασίας επιφέρει μείωση της μη ιδανικής ροής.

- Ανομοιόμορφη κατανομή: όπου οι πόροι του μέσου διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος και ως προς τη μορφή. Στην περίπτωση κορεσμένου μέσου η μη ιδανική ροή είναι αυξημένη. Καθώς όμως γίνεται απομάκρυνση του νερού από το μέσο, η μη ιδανική ροή μειώνεται και μετά από μια ορισμένη τιμή της περιεχόμενης υγρασίας η ροή αυξάνεται.

- *Πολυφασική ροή*

Με τον όρο πολυφασική ροή εννοείται η μεταφορά ρύπων στο υπέδαφος, οι οποίοι προέρχονται από την ίδια πηγή αλλά παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να βρίσκονται σε διαφορετική φάση (υγρή, αέρια, διαλυμένη στο νερό, κτλ.). Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου είδους ρύπων αποτελούν οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, που γενικά ανήκουν στα λεγόμενα μη υδατικής φάσης υγρά (Non Aqueous Phase Liquids - NAPL). Οι ρύποι αυτοί αποτελούνται από ελαφριά και πυκνά συστατικά, τα οποία αντίστοιχα εκπροσωπούν τα LNAPL (Light Non Aqueous Phase Liquids) και DNAPL (Non Aqueous Phase Liquids).

Τα LNAPL έχουν πυκνότητα μικρότερη από εκείνη του υπόγειου νερού με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν την τάση να συσσωρεύονται στην επιφάνεια των υδροφορέων σχηματίζοντας μια ελεύθερη ελαιώδη φάση (Σχήμα 2-6). Αντίθετα, τα DNAPL έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από εκείνη του υπόγειου νερού με αποτέλεσμα να καταφέρνουν να διεισδύουν στην κυρίως μάζα των υδροφορέων (Σχήμα 2-7). Ταυτόχρονα, μέρος των πετρελαϊκών ρύπων διαθέτει μεγάλη πητικότητα και υπάρχει στο υπέδαφος ως αέρια φάση ή σχετικά σημαντική διαλυτότητα και υπάρχει ως διαλυμένη στο υπόγειο νερό φάση.

Βάσει των προαναφερθέντων γίνεται κατανοητό ότι στην περίπτωση μιας διαρροής πετρελαϊκών προϊόντων στο υπέδαφος αναπτύσσονται διαφορετικές φάσεις ρύπων, σε κάθε μια από τις οποίες δρουν διαφορετικοί μηχανισμοί μεταφοράς και μετασχηματισμού. Ως εκ τούτου παρατηρείται η λεγόμενη πολυφασική ροή, η οποία είναι γενικά δύσκολο να προβλεφθεί ή ακόμη και να προσδιοριστεί.

- *Γενικές εξισώσεις ροής και μεταφοράς ρύπων*

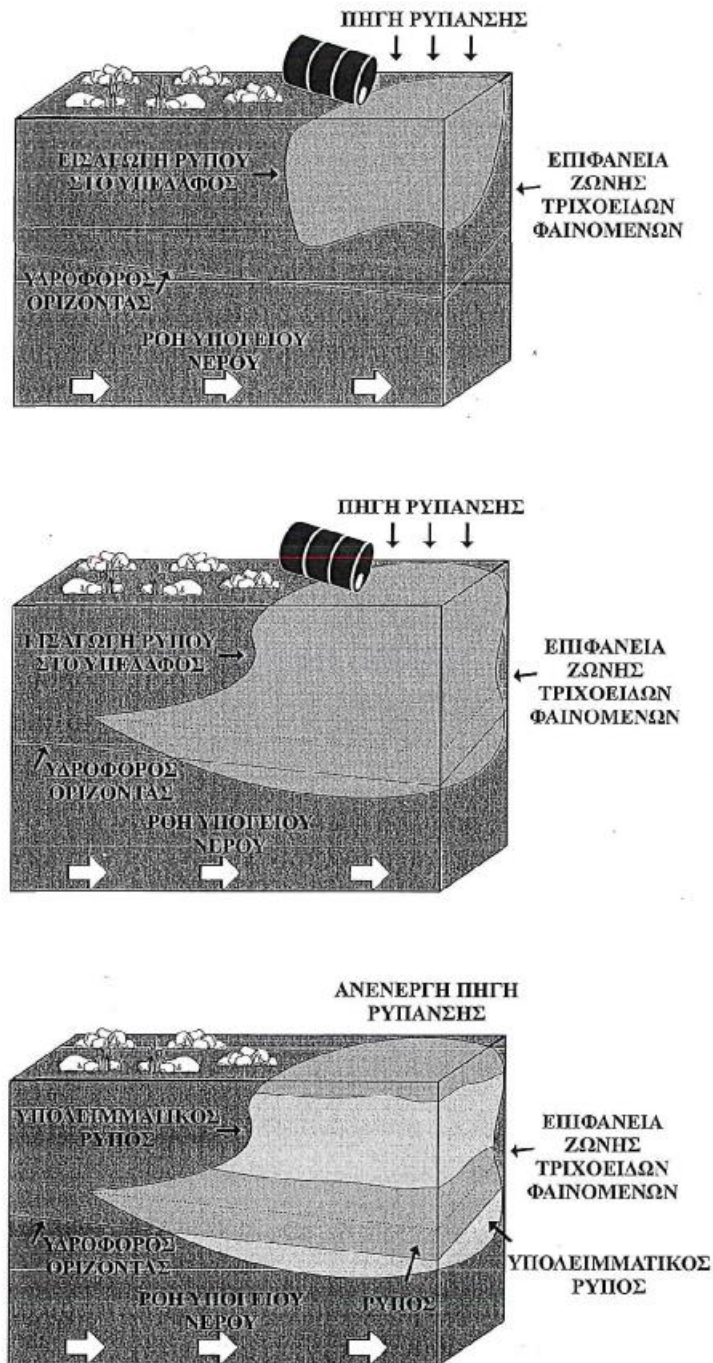
Για τη μελέτη της ροής του υπόγειου νερού έχουν αναπτυχθεί γενικές εξισώσεις, εφαρμόζοντας την αρχή διατήρησης της μάζας και την εξίσωση της συνέχειας σε έναν στοιχειώδη όγκο κορεσμένου εδάφους (Σχήμα 2-8).

Στην περίπτωση επικράτησης σταθερών συνθηκών (steady state) η μορφή της γενικής εξίσωσης ροής του υπόγειου νερού είναι η εξής:

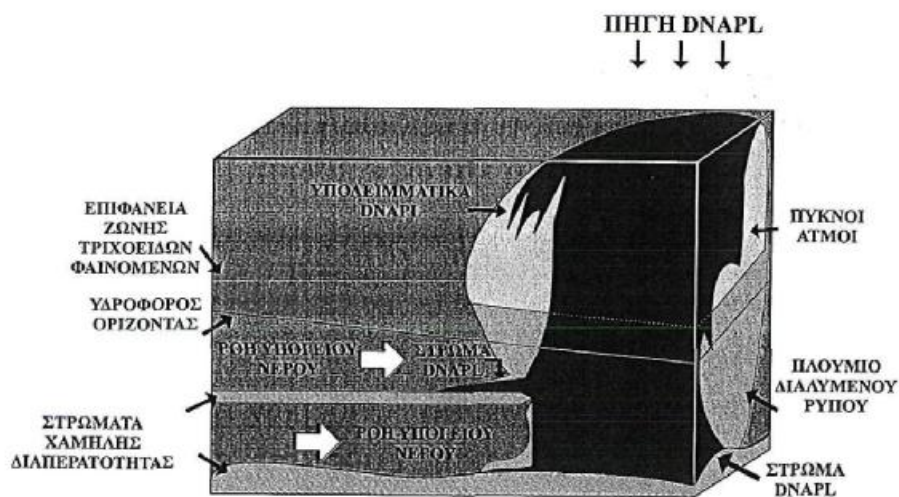
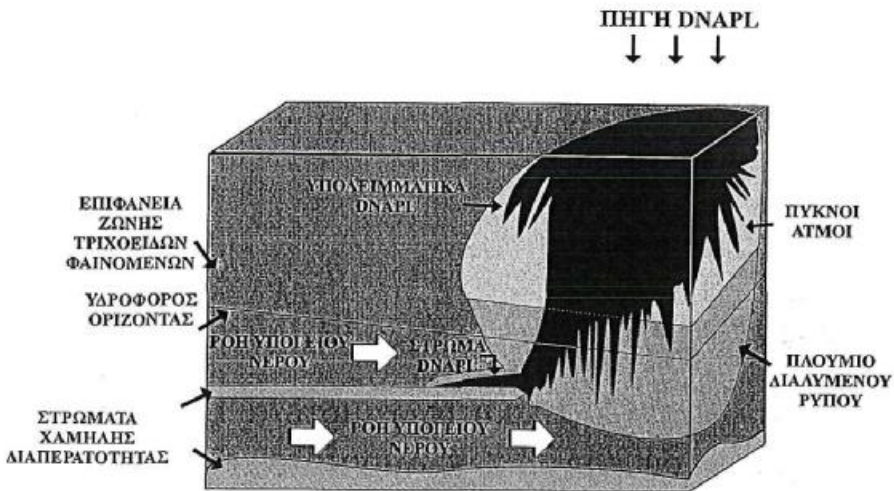
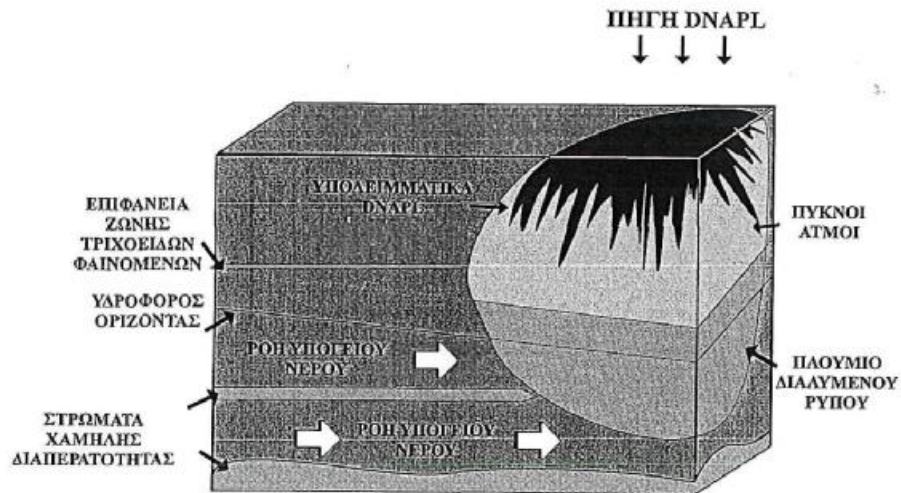
$$-\frac{\partial}{\partial x}(\rho V_x) - \frac{\partial}{\partial y}(\rho V_y) - \frac{\partial}{\partial z}(\rho V_z) = 0 \quad (2-12)$$

όπου: ρ = η πυκνότητα του ρευστού (συγκεκριμένα του υπόγειου νερού)

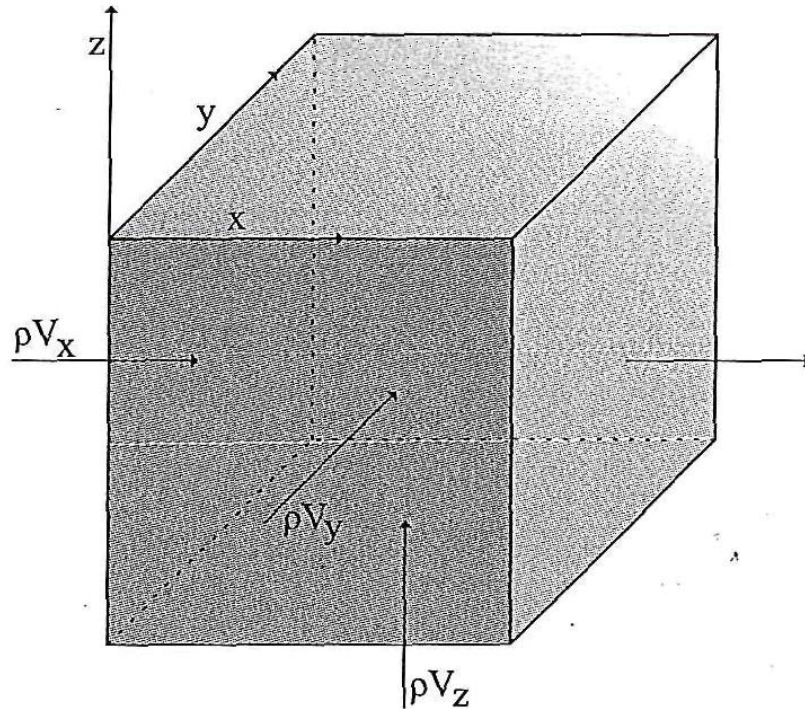
V_x, V_y, V_z = η ταχύτητα του ρευστού (συγκεκριμένα του υπόγειου νερού) στη διεύθυνση x, y, z , αντίστοιχα



Σχήμα 2.6: Κατανομή LNAPL στο υπέδαφος. [Πηγή: Knox C.R., 1993].



Σχήμα 2.7: Κατανομή DNAPL στο υπέδαφος [Πηγή: Knox C.R., 1993].



Σχήμα 2.8: Στοιχειώδης όγκος κορεσμένου εδάφους. (Ευάγγελος Γιδαράκος, Μαρία Αϊβαλιώτη)

Με την παραδοχή παρουσίας ασυμπίεστου ρευστού και με τη χρήση του προαναφερθέντος νόμου του Darcy προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{dh}{dx} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{dh}{dy} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{dh}{dz} \right) = 0 \quad (2-13)$$

όπου: K_x , K_y , K_z = η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα στη διεύθυνση x , y , z , αντίστοιχα

$\frac{dh}{dx}$, $\frac{dh}{dy}$, $\frac{dh}{dz}$ = η υδραυλική κλίση του υδροφορέα στη διεύθυνση αντίστοιχα

Με την υπόθεση ότι υπάρχει ισοτροπικός και ομογενής υδροφορέας ισχύει $K_x = K_y = K_z = K$, οπότε η εξίσωση 2-13 παίρνει την ακόλουθη μορφή, η οποία είναι γνωστή και ως εξίσωση Laplace:

$$-\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = 0 \quad (2-14)$$

Στην περίπτωση επικράτησης μη σταθερών συνθηκών (transient state) η μορφή της γενικής εξίσωσης ροής του υπόγειου νερού είναι η εξής

$$-\frac{\partial}{\partial x}(\rho V_x) - \frac{\partial}{\partial y}(\rho V_y) - \frac{\partial}{\partial z}(\rho V_z) = \frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) = \varepsilon \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (2-15)$$

Ο πρώτος όρος του δεξιού μέλους της παραπάνω εξίσωσης εκφράζει το ρυθμό παραγωγής μάζας νερού (mass rate of water produced), λόγω της μεταβολής της πυκνότητας του, ενώ ο δεύτερος όρος εκφράζει το ρυθμό παραγωγής μάζας νερού, λόγω μεταβολής του πορώδους του υδροφορέα. Ο πρώτος όρος σχετίζεται με τη συμπιεστότητα του νερού β και ο δεύτερος όρος σχετίζεται με τη συμπιεστότητα του υδροφορέα α .

Ο συντελεστής ειδικής αποθηκευτικότητας (specific storage) S_s ουσιαστικά εκφράζει τη συμπιεστότητα του υδροφορέα και του νερού, μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$S_s = \rho \cdot g(\alpha + \varepsilon \cdot \beta) \quad (2-16)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 2-15 και 2-16 με το νόμο του Darcy προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$-\frac{\partial}{\partial x}\left(Kx \frac{dh}{dx}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(Ky \frac{dh}{dy}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(Kz \frac{dh}{dz}\right) = S_s \frac{dh}{dt} \quad (2-17)$$

Με την υπόθεση ότι υπάρχει ισοτροπικός και ομογενής υδροφορέας ισχύει $K = K = K_2 = K$, οπότε η εξίσωση 2-17 παίρνει την ακόλουθη τελική μορφή:

$$-\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = \frac{S_s}{K} \frac{\partial h}{\partial t} \quad (2-18)$$

Με την χρήση οριακών και αρχικών συνθηκών, οι εξισώσεις 2-14 και 2-18 μπορούν να επιλυθούν ως προς το υδραυλικό ύψος h του υδροφορέα, παρέχοντας λύση σε οποιοδήποτε πρόβλημα ροής υπογείων υδάτων.

Για τη μελέτη της μεταφοράς ρύπων στο υπέδαφος έχουν επίσης αναπτυχθεί γενικές εξισώσεις, εφαρμόζοντας την αρχή διατήρησης της μάζας και την εξίσωση της συνέχειας σε έναν στοιχειώδη όγκο

κορεσμένου εδάφους (Σχήμα 2-9). Όπως προκύπτει για την περίπτωση ομογενούς, ιστροπικού και κορεσμένου εδάφους η συνολική ποσότητα ρύπου που εισέρχεται στον εξεταζόμενο όγκο εδάφους είναι:

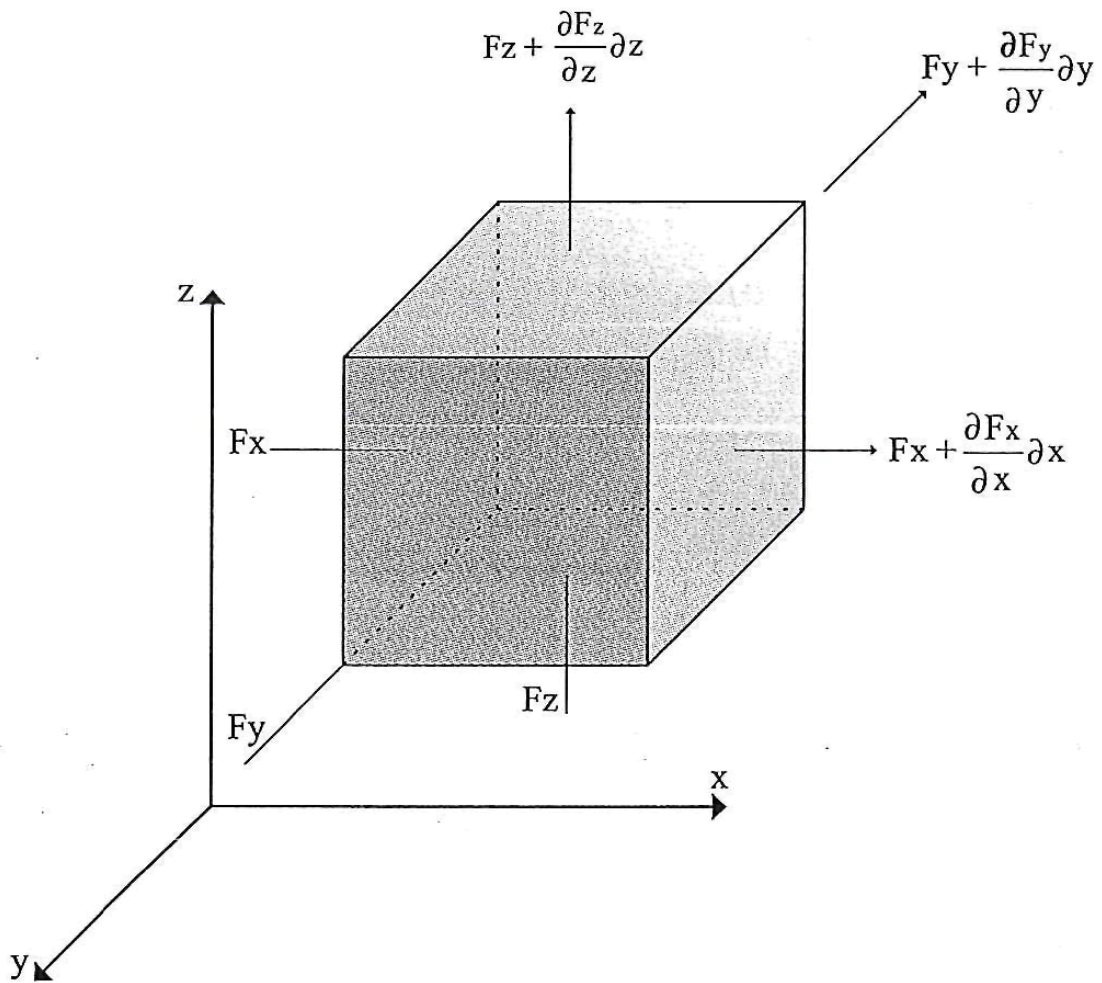
$$F_x \cdot dz \cdot dy + F_y \cdot dx \cdot dz + F_z \cdot dx \cdot dy \quad (2-19)$$

όπου: F_x, F_y, F_z = οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας του ρύπου στη διεύθυνση x, y, z , αντίστοιχα $[M/L^2/T]$

Η συνολική ποσότητα ρύπου που εξέρχεται από τον εξεταζόμενο όγκο εδάφους είναι:

$$\left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) dz \cdot dy + \left(F_y + \frac{\partial F_y}{\partial y} dy \right) dx \cdot dz + \left(F_z + \frac{\partial F_z}{\partial z} dz \right) dx \cdot dy \quad (2-20)$$

Η διαφορά της εισερχόμενης και της εξερχόμενης ποσότητας είναι:



Σχήμα 2.9: Στοιχειώδης όγκος κορεσμένου εδάφους. (Ε. Γιδάρακος, Μ. Αϊβαλιώτη)

$$\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) dx \cdot dy \cdot dz \quad (2-21)$$

Θεωρώντας ότι έχουμε συντηρητικό ρύπτο, η παραπάνω διαφορά εκπροσωπεί την ποσότητα του ρύπτου που παραμένει μέσα στον στοιχειώδη εξεταζόμενο όγκο εδάφους και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$-e \frac{\partial c}{\partial t} dx \cdot dy \cdot dz \quad (2-22)$$

Τελικά η πλήρης έκφραση της εξίσωσης μεταφοράς ρύπων σε έναν υδροφορέα, όταν λαμβάνει χώρα συμμεταφορά και διασπορά είναι η εξής:

$$\left[-\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Hx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{Hy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{Hz} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial x} (V_x C) - \frac{\partial}{\partial y} (V_y C) - \frac{\partial}{\partial z} (V_z C) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2-23)$$

$$\left[D_{Hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{Hy} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_{Hz} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] - \left[V_x \frac{\partial C}{\partial x} + V_y \frac{\partial C}{\partial y} + V_z \frac{\partial C}{\partial z} \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2-24)$$

Για μονοδιάστατη ροή (π.χ. στη διεύθυνση x) προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$D_{Hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2-25)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να επιλυθεί με τον καθορισμό οριακών και αρχικών συνθηκών, ανάλογα με το εκάστοτε πρόβλημα υπόγειας ροής και μεταφοράς ρύπων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση συνεχούς διαρροής ρύπων στο υπέδαφος, σε συγκέντρωση C_0 και με μηδενική συγκέντρωση υποβάθρου (background concentration) του ρύπου, η συγκέντρωση του σε σημείο του υδροφορέα που απέχει οριζόντια απόσταση $x=L$ από την πηγή ρύπανσης δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf} \left[\frac{L-V_x t}{2\sqrt{D_{Hx} t}} \right] + \exp \left(\frac{V_x L}{D_{Hx}} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{L+V_x t}{2\sqrt{D_{Hx} t}} \right] \right) \quad (2-26)$$

Γενικά, η εξίσωση μεταφοράς ρύπων σε έναν υδροφορέα μπορεί να «εμπλουτιστεί» λαμβάνοντας υπόψη κι άλλες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος εκτός από τη συμμεταφορά και τη διασπορά. Ως εκ τούτου, στην περίπτωση που λαμβάνεται υπόψη και η διεργασία της προσρόφησης των ρύπων στα εδαφικά σωματίδια προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση για μονοδιάστατη ροή:

$$D_{Hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2-27)$$

όπου: ρ_b = η πυκνότητα του ξηρού εδάφους (bulk density) [M/L³]

$S = \eta$ μάζα του προσροφημένου ρύπου ανά ξηρή μάζα εδάφους [M/M]

Κατ' αντιστοιχία, αν ληφθεί υπόψη η βιοαποικοδόμηση των ρύπων από μικροοργανισμούς (με κινητική πρώτης τάξης) προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$D_{H_2O} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - Vx \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2-28)$$

όπου: $\lambda = \eta$ σταθερά ρυθμού αποδόμησης πρώτης τάξης [T^{-1}]

- *Ιδιαιτερότητες ακόρεστης ζώνης*

Η ακόρεστη ζώνη αποτελείται από το μέρος του εδάφους, όπου η περιεκτικότητα σε νερό είναι μικρότερη από το πορώδες και η πίεση εντός των εδαφικών πόρων είναι αρνητική. Το νερό στην ακόρεστη ζώνη απορροφάται ως ένα λεπτό στρώμα πάνω στην επιφάνεια των κόκκων και κρατείται ισχυρά από αυτούς, λόγω της αρνητικής πίεσης. Καθώς προστίθεται περισσότερο νερό στους πόρους, η κίνηση του περιορίζεται λόγω ισχυρών δυνάμεων που οφείλονται στα τριχοειδή φαινόμενα.

Η αρνητική πίεση, η οποία εμφανίζεται στην ακόρεστη ζώνη, προκαλείται από την επιφανειακή τάση. Η επιφανειακή αυτή τάση ονομάζεται τριχοειδές δυναμικό (capillary potential ή matrix potential) ψ και είναι συνάρτηση της περιεχόμενης υγρασίας στο έδαφος, θ . Όσο μικρότερη είναι η ποσότητα νερού στο έδαφος, τόσο μικρότερο (πιο αρνητικό) είναι το τριχοειδές δυναμικό.

Λόγω της παρουσίας αέρα μέσα στους πόρους των ακόρεστων' εδαφών, η ροή μέσα σε αυτά διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με τη ροή σε κορεσμένα εδάφη. Γενικά, η ροή σε ακόρεστα εδάφη οφείλεται στο περιεχόμενο νερό, στο τριχοειδές δυναμικό και το βα-ρυτικό δυναμικό. Επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως από τον ομοιοπολικό δεσμό υδρογόνου ανάμεσα στο έδαφος και το νερό, την παρουσία μικροπόρων, την ετερογένεια, το δυναμικό ροής, κτλ.

Ο νόμος του Darcy στην περίπτωση ακόρεστης ροής ισχύει αλλά δεν είναι γραμμική συνάρτηση. Δίνεται από τη σχέση:

$$Vx = -\frac{K(\theta)}{e} \frac{dh}{dx} \quad (2-29)$$

όπου: $K(\theta)$ = η υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους, ως συνάρτηση της περιεχόμενης υγρασίας σε αυτό

Η τιμή της υδραυλικής αγωγιμότητας των ακόρεστων εδαφών είναι γενικά μικρότερη από αυτήν των κορεσμένων, λόγω του ότι ένα μέρος των πόρων του εδάφους καταλαμβάνεται από αέρα και επομένως δεν συμβάλει στη ροή του νερού. Η υδραυλική αγωγιμότητα μεταβάλλεται ανάλογα με την υγρασία του εδάφους (σε γενικές γραμμές όσο αυξάνεται η υγρασία, αυξάνεται η υδραυλική αγωγιμότητα), ενώ ακόμη εξαρτάται από το τριχοειδές δυναμικό ψ και μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση αυτού στο νόμο του Darcy. Παρόλα αυτά δεν συνηθίζεται λόγω δυσκολίας προσδιορισμού του ψ , που οφείλεται κυρίως στο φαινόμενο της υστέρησης.

Για τον προσδιορισμό του $K(\theta)$ έχουν αναπτυχθεί πολλοί εμπειρικοί τύποι, βασισμένοι σε διαφορετικές παραδοχές. Επικρατέστερη όλων παρουσιάζεται να είναι η ακόλουθη σχέση, η οποία προσδιορίζει την υδραυλική αγωγιμότητα $K(\theta)$ συναρτήσει της υδραυλικής αγωγιμότητας κορεσμένου εδάφους K_s , του υδατικού περιεχόμενου κορεσμένου εδάφους θ_r του εναπομένου υδατικού περιεχόμενου θ_s και μιας μεταβλητής n , η οποία εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους:

$$K(\theta) = K_s \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^{2n} \quad (2-30)$$

Μερικοί σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την υδραυλική αγωγιμότητα σε ακόρεστα εδάφη είναι:

- Η υδραυλική κλίση που αλλάζει συνεχώς· ανάλογα με την περιεχόμενη στο έδαφος υγρασία.

Το τριχοειδές δυναμικό που επηρεάζεται άμεσα από την ποσότητα νερού που περιέχεται στο έδαφος.

- Η ύπαρξη στρωμάτων με διαφορετική κοκκομετρία και υγρασία.

Χαρακτηριστικά, όσον αφορά στην κοκκομετρία του εδάφους, έχει παρατηρηθεί ότι σε λεπτόκοκκα εδάφη αύξηση του τριχοειδούς δυναμικού συνεπάγεται αύξηση της

υδραυλικής αγωγιμότητας, ενώ αντίθετα σε χονδροκόκκα εδάφη όσο αυξάνεται το τριχοειδές δυναμικό η υδραυλική αγωγιμότητα μειώνεται.

Υπάρχουν και περιπτώσεις που ο νόμος του Darcy δεν ισχύει, όπως για παράδειγμα σε περίπτωση μη Νευτώνειας συμπεριφοράς. Τέτοιες περιπτώσεις μπορούν να παρατηρηθούν όταν:

- Η υδραυλική κλίση είναι μικρή και δεν υπάρχει κίνηση του νερού.
- Η ταχύτητα δεν είναι γραμμική συνάρτηση της υδραυλικής κλίσης.

Και στις δυο παραπάνω περιπτώσεις η υδραυλική αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη της υγρασίας.

Όσον αφορά στις εξισώσεις ροής (flux) ρύπων, λόγω συµμεταφοράς, διάχυσης και υδροδυναμικής διασποράς, αυτές ισχύουν και στην ακόρεστη ζώνη, με τη διαφορά ότι οι χρησιμοποιούμενοι συντελεστές είναι συναρτήσεις της υγρασίας του εδάφους ή/ και του τριχοειδούς δυναμικού, όπως ακριβώς είναι και η υδραυλική αγωγιμότητα.

2.2.2. Αβιοτικές διεργασίες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι βασικές αβιοτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος περιλαμβάνουν:

- την προσρόφηση
- την εξάτμιση
- την ιονανταλλαγή
- την υδρόλυση
- την καθίζηση και τη διάλυση
- την αλληλεπίδραση ρύπων (cosolvation)
- την οξειδοαναγωγή

Γενικά, οι αβιοτικές διεργασίες επηρεάζουν τη μεταφορά των ρύπων στο υπέδαφος, προκαλώντας αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών και του στατικού εδαφικού υλικού (π.χ. η προσρόφηση και η ιονανταλλαγή) ή αλλάζοντας τη μορφή των

υφιστάμενων ρύπων (π.χ. η υδρόλυση και οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής), γεγονός το οποίο με τη σειρά του μεταβάλλει την αλληλεπίδραση τους με το έδαφος.

2.2.2.1. Προσρόφηση

Η προσρόφηση και η εκρόφηση αποτελούν πολύ σημαντικά φαινόμενα, τα οποία λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος και καθορίζουν κατά ένα πολύ μεγάλο βαθμό την τύχη και τη μεταφορά των ρύπων. Για την έκφραση του φαινομένου της συσσώρευσης μιας χημικής ουσίας σε μια διεπιφάνεια (π.χ. εδαφικών σωματιδίων - υπόγειου νερού) χρησιμοποιείται κυρίως ο όρος προσρόφηση (adsorption). Γενικά όμως υπάρχουν τρεις διαφορετικοί όροι που συνδέονται με το φαινόμενο αυτό: η προσρόφηση (adsorption), η απορρόφηση (absorption) και η ρόφηση (sorption). Η προσρόφηση ορίζεται, όπως προαναφέρθηκε, ως η συσσώρευση μιας ουσίας σε μια διεπιφάνεια, η απορρόφηση ως η κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δυο φάσεων (π.χ. ανάμεσα στο υπόγειο νερό και στον οργανικό άνθρακα του εδάφους), ενώ η ρόφηση περιλαμβάνει την προσρόφηση και την απορρόφηση. Συχνά, οι όροι προσρόφηση και ρόφηση χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν το ίδιο φαινόμενο.

Οι διεργασίες της ρόφησης είναι δυνατόν να προκαλούνται είτε από το προσροφητικό υλικό (π.χ. το εδαφικό υλικό) ή από τον υφιστάμενο ρύπο (προσροφούμενη ουσία). Στην πρώτη περίπτωση ανήκει η προσρόφηση ιδιαίτερα πολωμένων ή ιονισμένων ρύπων σε αργιλώδη εδάφη, ενώ στη δεύτερη ανήκει η προσρόφηση υδρόφοβων ουσιών σε εδαφικά σωματίδια. Διάφοροι μηχανισμοί μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα η προσρόφηση είναι:

- η αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων και διπλής ηλεκτρικής στοιβάδας στην επιφάνεια φυσικών στερεών που βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα
- η ανταλλαγή ιόντων
- η αλληλεπίδραση ιόντος-διπόλου για την περίπτωση ιονισμένης στερεής επιφάνειας με μη ιονισμένη προσροφούμενη ουσία
- ο δεσμός υδρογόνου (δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικός για υδρόφοβους ρύπους)
- η υδρόφοβη αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφητικού υλικού και προσροφούμενης ουσίας (αποτελεί το σημαντικότερο μηχανισμό για υδρόφοβους

οργανικούς ρύπους του υπεδάφους)

Η προσρόφηση είναι δυνατόν να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

- Προσρόφηση ανταλλαγής: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

- Φυσική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

- Χημική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

Γενικά, η ρόφηση είναι αναστρέψιμο φαινόμενο, το οποίο αναιρείται με τη διεργασία της εκρόφησης. Όταν η συγκέντρωση ενός ρύπου στο υπόγειο νερό έχει μειωθεί και η προσροφημένη ποσότητα αυτού στα εδαφικά σωματίδια είναι μεγάλη, λαμβάνει χώρα εκρόφηση, δηλαδή «αποδέσμευση» του ρύπου από τα εδαφικά σωματίδια και διάλυση του στο υπόγειο νερό. Η εκρόφηση μπορεί να διαρκέσει πολύ και να έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό λεπτού και επιμήκους πλουμίου.

Η μαθηματική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης μιας ουσίας σε ένα διάλυμα (π.χ. υπόγειο νερό) και της συγκέντρωσης της στο προσροφητικό υλικό (π.χ. εδαφικά σωματίδια) σε σταθερή θερμοκρασία και σε συνθήκες ισορροπίας λέγεται ισόθερμη προσρόφησης. Έχουν προταθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης για την περιγραφή του όλου φαινομένου, όπως:

- ισόθερμη Gibbs
- ισόθερμη Langmuir
- ισόθερμη BET
- ισόθερμη Freundlich
- γραμμική ισόθερμη

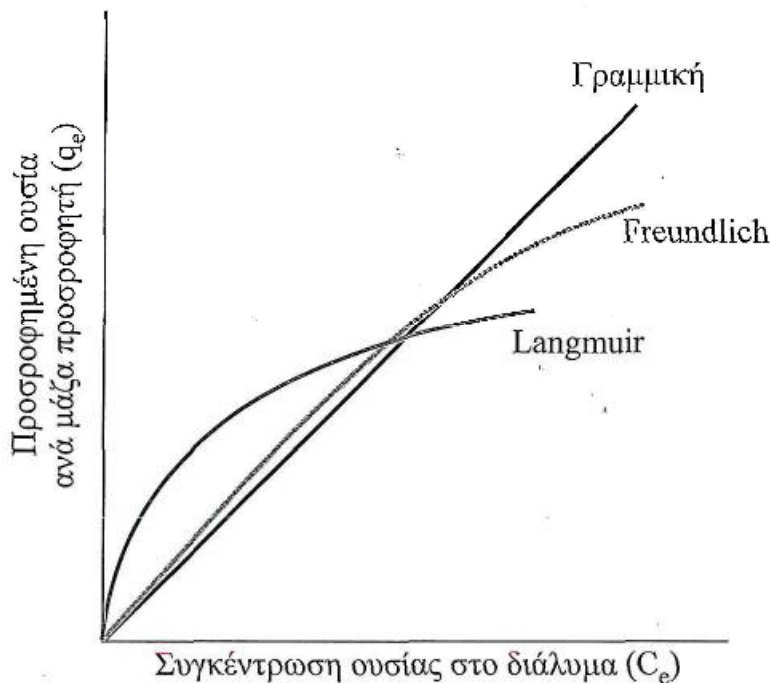
Οι πλέον χρησιμοποιούμενες ισόθερμες είναι οι ισόθερμες Freundlich, Langmuir και η γραμμική ισόθερμη (Σχήμα 2-10). Η ισόθερμη Langmuir περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση στην πηγή ή κοντά στην πηγή ρύπανσης, όπου οι συγκεντρώσεις του ρύπου είναι υψηλές. Η ισόθερμη Freundlich περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση σε απόσταση από την πηγή, όπου η συγκέντρωση του ρύπου είναι μειωμένη, ενώ η γραμμική ισόθερμη είναι σχετικά απλή και ισχύει για ενώσεις διαλυμένες σε συγκέντρωση μικρότερη από το μισό της διαλυτότητας τους.

Γραμμική ισόθερμη

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι η εξής:

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (2-31)$$

όπου: q_e , = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα του προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]



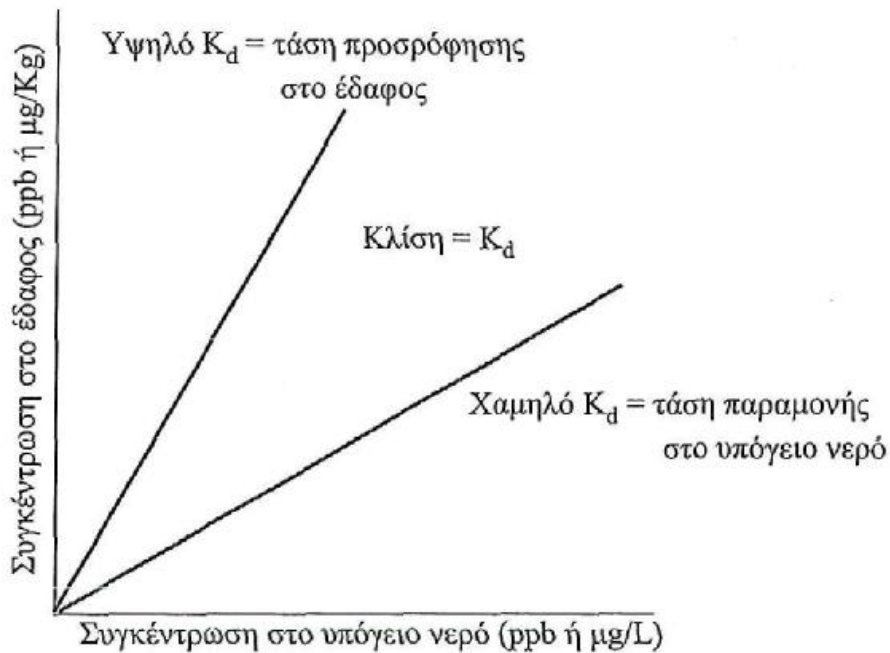
Σχήμα 2.10: Γραμμική ισόθερμη και ισόθερμες Langmuir και Freundlich. (Ε. Γιδαράκος, Μ. Αϊβαλιώτη)(2005)

$K_d = \text{o συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L}^3/\text{M]}$

$C_e = \text{η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L}^3\text{]}$

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Ως εκ τούτου, γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο έδαφος και έχει μεγάλη τιμή K_d . Αντίθετα, μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή K_d , δείχνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στο υπόγειο νερό (Σχήμα 2-11).

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, από βιβλιογραφικές πηγές ή να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα K_{oc} . Ο συντελεστής αυτός είναι μια παράμετρος κλειδί για την τύχη και τη μεταφορά των οργανικών ρύπων και ορίζεται ως η κλίση της καμπύλης $K_d = f(f_{oc})$



Σχήμα 2.11: Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d . (Ευάγγελος Γιδαράκος, Μαρία Αϊβαλιώτη)(2005)

από την ακόλουθη σχέση:

$$K_{oc} = \left(\frac{\theta K_d}{\theta f_{oc}} \right) \quad (2-32)$$

Πολλές πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι για την προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ρύπων από εδάφη και ιζήματα η συνάρτηση $K_d = f(f_{oc})$ είναι γραμμική. Επομένως ισχύει ότι:

$$K_{oc} = \left(\frac{K_d}{f_{oc}} \right) \quad (2-33)$$

όπου: K_{oc} = ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα [L^3/M]

K_d = ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L^3/M]

f = η περιεκτικότητα του εδάφους (προσροφητικού υλικού) σε οργανικό άνθρακα [% κ.β.]

Η σχέση αυτή προϋποθέτει γραμμική ισόθερμη, η οποία συνεχώς υπάρχει εάν $f_{oc} > 1\%$ κ.β. του εδάφους και C_e είναι μικρότερη του ελάχιστου μεταξύ $10^{-5}M$ και το ήμισυ της υδατικής διαλυτότητας S του ρύπου ($C_e < 10^{-5}$ ή $C_e < S/2$). Η διακύμανση του K_{oc} είναι πολύ μικρότερη από αυτή του K_d . Το K_{oc} διαφέρει μόνο κατά 3-5 φορές, ανάλογα με τη φύση του προσροφητικού υλικού και συσχετίζεται με τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης - ύδατος (K) και την υδατική διαλυτότητα του ρύπου.

Συγκεκριμένα, ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα μιας ουσίας μπορεί να προσδιοριστεί από εμπειρικές σχέσεις που περιλαμβάνουν είτε τη διαλυτότητα (S - [mg/L]) του εξεταζόμενου ρύπου στο νερό ή τον λεγόμενο συντελεστή κατανομής οκτανόλης - νερού K_{ow} .

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης – νερού προσδιορίζεται πειραματικά, εκφράζει την κατανομή μιας ουσίας μεταξύ της οκτανόλης και του νερού, που βρίσκονται σε επαφή, σε συνθήκες ισορροπίας και αποτελεί μέτρο της υδροφοβικότητας της εξεταζόμενης ουσίας. Όσο πιο υδρόφοβη είναι μια ουσία, τόσο πιο μικρή διαλυτότητα έχει στο νερό και τόσο μεγαλύτερη τάση παρουσιάζει να προσροφάται σε στερεά σωματίδια (π.χ. του εδάφους) (Πίνακας 2.3).

Ειδικά για τους οργανικούς ρύπους έχει αναπτυχθεί η λεγόμενη «υδροφοβική» θεωρία (hydrophobic theory), σύμφωνα με την οποία η προσρόφηση τους στα εδαφικά σωματίδια οφείλεται πλήρως στην υδροφοβικότητά τους, όταν η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα f_{oc} είναι μεγαλύτερη ή ίση του 1%. Αντίθετα, εάν $f < 1\%$ κ.β. του εδάφους ή του ιζήματος, δεν είναι βέβαιο ότι η οργανική ύλη θα είναι η επικρατούσα επιφάνεια προσρόφησης του ρύπου.

Έτσι, υπάρχει κάποια κρίσιμη συγκέντρωση οργανικού άνθρακα f_{oc} στην οποία η προσρόφηση του οργανικού ρύπου θα οφείλεται κατά 50% στην ανόργανη επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και κατά 50% στην οργανική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και ισχύει:

$$f_{oc}^* = \frac{S_a}{200 (K_{ow})^{0.24}} \quad (2-34)$$

όπου: S_a = η ειδική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού [L7M]

K_o = ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού του ρύπου [L^3/M]

Εάν η προσρόφηση στην ανόργανη επιφάνεια του προσροφητικού υλικού είναι σημαντική τότε ισχύει ότι:

Πίνακας 2.3: Εμπειρικές εξισώσεις που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό του K_{oc} για διάφορες συγκεντρώσεις σε οργανικό άνθρακα και διάφορες χημικές ουσίες [Πηγή: Watts J.R., 1997].

Εξίσωση	Περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα	Χημική ουσία
$\log K_{OC} = 1.029 \log K_{OW} - 0.18$	Ευρεία κλίμακα	Μεγάλο εύρος φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων (atrazine, 2.4-D. DDT. malathion. bromacil)
$\log K_{OC} = 0.94 \log K_{OW} - 0.22$	Ευρεία κλίμακα	Φυτοφάρμακα με τριαζίνη
$\log K_{OC} = 0.524 \log K_{OW} - 0.855$	1-4 % κ.β.	Φυτοφάρμακα με φαινύλια
$\log K_{OC} = 0.544 \log K_{OW} - 1.377$	Ευρεία κλίμακα	PAHs, PCBs, βενζόλιο, πενταχλωροφαινόλη. Οργανοχλωριωμένα ζιζανιοκτόνα
$\log K_{OC} = 0.72 \log K_{OW} - 0.49$	<0.01 – 33% κ.β.	Χλοροβενζόλιο, τολουόλιο. PCE, n-βουτυλοβενανζόλιο
$\log K_{OC} = 0.989 \log K_{OW} - 0.346$	0.66- 2.38% κ.β.	Βενζόλιο, PAHs
$\log K_{OC} = \log K_{ow} - 0.21$	0.09 - 3.29% κ.β.	PAHs
$\log K_{OC} = -0.821 \log S + 4.07$	0.11 - 2.3% κ.β.	PAHs
$\log K_{OC} = 0.601 \log K_{OW} - 1.991$	Ευρεία κλίμακα	Οξικά άλατα

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} + f_{io} \cdot K_{io}$$

(2-35)

όπου: $f_{.o}$ = το κλάσμα της ανόργανης ύλης του προσροφητικού υλικού [%κ.β.]

K_{io} = ο συντελεστής κατανομής του ρύπου στην ανόργανη επιφάνεια του προσροφητικού υλικού για την περίπτωση γραμμικής ισόθερμης $[L^3/M]$

Η εξίσωση 2-35 μπορεί να γραφεί και ως εξής:

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} + f_{io} \cdot S_a \cdot K_s \quad (2-36)$$

όπου: K_s = ο συντελεστής προσρόφησης βάσει της ειδικής επιφάνειας $[L]$

Βάσει των παραπάνω σχέσεων συνάγεται ότι η προσρόφηση ρύπων με χαμηλό K σε ένα συγκεκριμένο προσροφητικό υλικό επηρεάζεται κυρίως από το K_{io} . Απεναντίας, η προσρόφηση ρύπων με υψηλό K_{ow} σε ένα συγκεκριμένο προσροφητικό υλικό επηρεάζεται κυρίως από το K_{oc} .

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος και έχει την ακόλουθη μορφή:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (2-37)$$

όπου: q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα του προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας $[M/M]$

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας $[M/L^3]$

K = ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί) $[M/M)(M/L^3)^{-1/n}]$

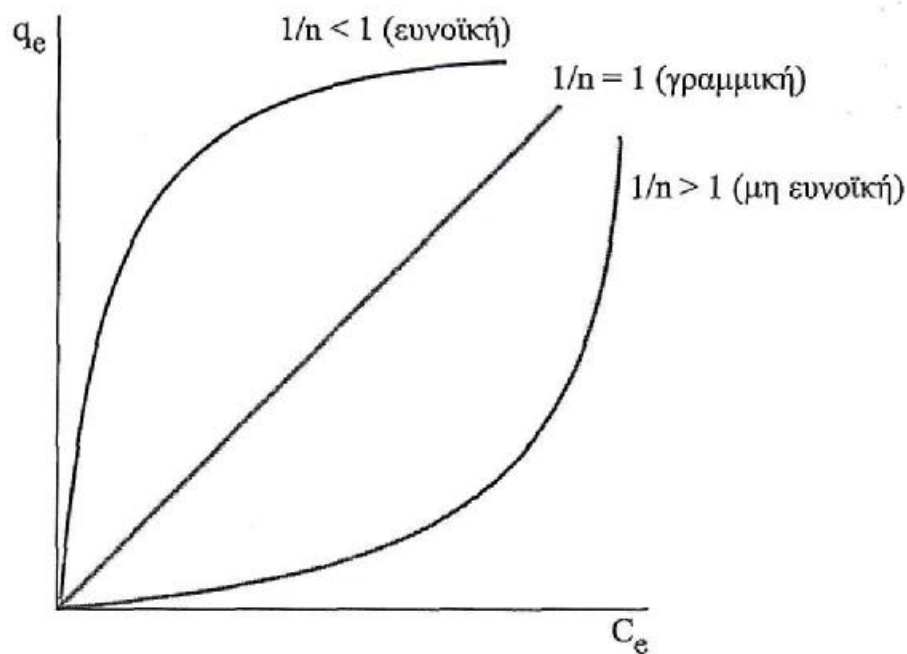
$1/n$ = η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης) [αδιάστατο μέγεθος]

Με βάση την τιμή του $1/n$ διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης (Σχήμα 2-12):

- αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική (σε αυτήν την περίπτωση το K ταυτίζεται με τον συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d)
- αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή

Στις περισσότερες εφαρμογές του μηχανικού περιβάλλοντος, που σχετίζονται με προβλήματα εξυγίανσης εδαφών και υπογείων υδάτων, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή ($1/n < 1$) ή γραμμική ($1/n = 1$).

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich παράγεται με λογαρίθμηση της εξίσωσης 2-37 (Σχήμα 2.12):



Σχήμα 2.12: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$. Ε. Γιδάρακος & Μ.Αίβαλιώτη (2005)

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2-38)$$

Οι όροι K και $1/n$ μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση.

Υπάρχουν πολλά πειραματικά δεδομένα τα οποία συνηγορούν στο ότι η ισόθερμη χαμηλών συγκεντρώσεων υδροφοβων οργανικών ρύπων σε εδάφη και ιζήματα είναι γραμμική:

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (2-39)$$

Ο συντελεστής K_d λέγεται και συντελεστής κατανομής, που αντικαθιστά την παράμετρο K της ισόθερμης Freundlich, για την περίπτωση που $1/n=1$.

Ισόθερμη Langmuir

Το μοντέλο Langmuir περιγράφει την προσρόφηση μιας συγκεκριμένης ουσίας από την υγρή στην στερεή φάση. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου και επέρχεται ο κορεσμός του. Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι η ακόλουθη:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2-40)$$

όπου: q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα του προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

Q = παράμετρος της ισόθερμου Langmuir [M/M] b = παράμετρος της ισόθερμου Langmuir [L³/M]

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι δυνατό να γίνει γραμμική με αντιστροφή της εξίσωσης 2-40 και διαχωρισμό των μεταβλητών. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$\frac{C_e}{a_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q} \quad (2-41)$$

Ο υπολογισμός των παραμέτρων b και Q επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος $1/Q$ είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει, ενώ ο όρος $1/b \cdot Q$ είναι η τομή της ευθείας με τον άξονα y .

Αποτέλεσμα της προσρόφησης είναι η επιβράδυνση των ρύπων μέσα στο υπέδαφος, δηλαδή η μείωση της ταχύτητας μεταφοράς τους σε σχέση με την ταχύτητα ροής του υπόγειου νερού. Η επιβράδυνση αυτή εκφράζεται με τη βοήθεια ενός συντελεστή επιβράδυνσης R , ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$R = \frac{\text{συγκέντρωση διαλυμένων συστατικών(κινητών)} + \text{Συγκέντρωση προσροφημένων συστατικών}}{\text{Συγκέντρωση διαλυμένων (κινητών)συστατικών}} \quad (2-42)$$

Επομένως:

$$R = 1 + \frac{\text{Συγκέντρωση προσροφημένων συστατικών}}{\text{Συγκέντρωση διαλυμένων (κινητών)συστατικών}} \quad (2-43)$$

Ο ρυθμός με τον οποίο ένας ρύπος, που έχει την τάση να προσροφάται στο εδαφικό υλικό του υδροφορέα, κινείται (σε συνθήκες ισορροπίας) μέσα σε αυτόν είναι ίσος με την ταχύτητα ροής του υπόγειου νερού, διαιρεμένη με τον συντελεστή επιβράδυνσης. Για παράδειγμα, αν ο συντελεστής επιβράδυνσης ενός συστατικού είναι 5, το πλούμιο των διαλυμένων συστατικών των ρύπων θα κινηθεί με ταχύτητα ίση με το ένα πέμπτο της ταχύτητας ροής του υπόγειου νερού.

Στην εξίσωση 2-43 η συγκέντρωση εκφράζεται ως μάζα συστατικού ανά όγκο συνολικού πορώδους μέσου. Ο όγκος του πορώδους μέσου, ο οποίος αποκαλείται επίσης όγκος υδροφορέα, περιλαμβάνει τόσο τα εδαφικά σωματίδια, όσο και το εδαφικό νερό. Βάσει αυτού, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να μετατραπεί έτσι ώστε να περιέχει τους όρους της υδατικής (διαλυμένης) συγκέντρωσης C_e , της προσροφημένης συγκέντρωσης C_a , του πορώδους ϵ , του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d και της πυκνότητας του ξηρού εδάφους ρ_b .

$$R = \frac{(C_e \cdot \varepsilon) + (C_a \cdot P_b)}{C_e \cdot \varepsilon} \quad (2-44)$$

Δεχόμενοι ότι $K_d = \frac{C_a}{C_e}$ τότε η εξίσωση 2-44 παίρνει την εξής

μορφή:

$$R = 1 + K_d \frac{F_b}{\varepsilon} \quad (2-45)$$

Πρέπει να τονιστεί ότι ο συντελεστής επιβράδυνσης χρησιμοποιείται αυστηρά μόνο όταν υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των C_a και C_e . Η κινητικότητα διαφόρων ρύπων βάση του φαινομένου της επιβράδυνσης περιγράφεται στον Πίνακα 2-4. Αξίζει να αναφερθεί ότι υψηλά διαλυτά συστατικά παρουσιάζουν χαμηλό παράγοντα επιβράδυνσης.

Πίνακας 2.4: Ταξινόμηση κινητικότητας διαφόρων ρύπων ανάλογα με την τιμή του συντελεστή επιβράδυνσης R [Πηγή: Suthersan S., 1997].

R	1,4-2	3-6	9-20	40-100	>100
Κινητικότητα	Πολύ κινητοί	Κινητοί	Μέτρια κινητοί	Χαμηλής κινητικότητας	Ακίνητοι
Ρύποι	Φαινόλες, αλκοόλες, ακετόνες	TCA, TCE, βενζόλιο'	Ναφθαλένια.	Πυρένιο	PCBs, χλωριωμένες διοξίνες

2.2.2.2. Εξάτμιση

Ως εξάτμιση ορίζεται η μετάβαση χημικών ουσιών από τη στερεή ή την υγρή φάση στην αέρια. Εξαρτάται άμεσα από τη διαλυτότητα, το μοριακό βάρος, την τάση ατμών και τη σταθερά Henry των ρύπων που υπάρχουν στο υπέδαφος, καθώς επίσης και από τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του υπεδάφους. Η εξάτμιση παίζει σημαντικό ρόλο στην τύχη και τη μεταφορά ρύπων στο υπέδαφος για τους ακόλουθους βασικούς λόγους

- προκαλεί την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από τη διαλυμένη φάση (υπόγειο νερό)

- είναι δυνατόν να προκαλέσει μεταφορά ρύπων από την κορεσμένη στην ακόρεστη ζώνη και στη συνέχεια στην ατμόσφαιρα
- μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία εύφλεκτων αερίων στην ακόρεστη ζώνη με κίνδυνο ανάφλεξης ή ακόμη και έκρηξης

Η εξάτμιση διέπεται από διαφορετικούς νόμους, ανάλογα με το αν ο ρύπος είναι διαλυμένος σε νερό ή όχι. Όπως είναι γνωστό, η εξάτμιση καθαρών ουσιών που δεν είναι διαλυμένες σε νερό είναι συνάρτηση της τάσης των ατμών και διέπεται από τον νόμο του Raoult. Αυτός ο νόμος, ο οποίος ισχύει σε συνθήκες ισορροπίας, δηλώνει ότι η μερική πίεση των ατμών ενός οποιουδήποτε ρύπου πάνω από ένα υγρό διάλυμα του ισούται με το γραμμομοριακό κλάσμα του ρύπου στο διάλυμα, πολλαπλασιασμένο με την τάση ατμών του καθαρού ρύπου:

$$P_i = VP \cdot X_i \quad (2-46)$$

όπου: P_i = η μερική πίεση του ρύπου i [atm]

VP = η τάση ατμών του καθαρού ρύπου i [atm]

X = το γραμμομοριακό κλάσμα του ρύπου i στο διάλυμα

Τάση ατμών ενός υγρού ή στερεού σώματος σε μια ορισμένη θερμοκρασία ονομάζεται η πίεση των ατμών του υγρού ή του στερεού σώματος, όταν ο ατμός και το υγρό ή το στερεό βρίσκονται σε ισορροπία.

ΥΓΡΟ, ΣΤΕΡΕΟ \rightleftharpoons ΑΤΜΟΣ

Ενώσεις με υψηλότερη τάση ατμών ασκούν μεγαλύτερη πίεση στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη πτητικότητα, δηλαδή αυξημένη τάση για εξάτμιση. Η τάση ατμών αυξάνεται με τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\ln VP = k - \frac{\Delta H_V}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2-47)$$

όπου: VP = η τάση ατμών μιας ουσίας [atm]

k = η σταθερά της εξίσωσης Clausius-Clapeyron [αδιάστατο μέγεθος] ΔH_v = η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης [J/mole] R = η σταθερά του νόμου ιδανικών αερίων [8.314 J/mole $^\circ$ K]

T = η θερμοκρασία [$^\circ$ K]

Η εξάτμιση διαλυμένων ουσιών που βρίσκονται σε κλειστό υδατικό σύστημα, όπου επικρατούν συνθήκες ισορροπίας μεταξύ της συγκέντρωσης τους στην υδατική και την αέρια φάση, καθορίζεται από τον νόμο του Henry. Σύμφωνα με τον νόμο του Henry η μερική πίεση των ατμών μιας ουσίας, πάνω από την επιφάνεια του υγρού μέσα στο οποίο είναι διαλυμένη, είναι (στην κατάσταση ισορροπίας και σε ορισμένη θερμοκρασία) ανάλογη της συγκέντρωσης της στο διάλυμα:

$$P_i = H \cdot X_i \quad (2-48)$$

όπου: P_i = η μερική πίεση της ουσίας i [atm]

H = η σταθερά του νόμου του Henry [atm m³/mole]

X_i = η συγκέντρωση της ουσίας i στο νερό [mole/m³]

Η σταθερά του νόμου του Henry μπορεί να θεωρηθεί ως συντελεστής κατανομής μιας ουσίας στην αέρια και στην υδατική φάση, σε αντιστοιχία με τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης - νερού. Βάσει αυτού, η σταθερά του νόμου του Henry μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

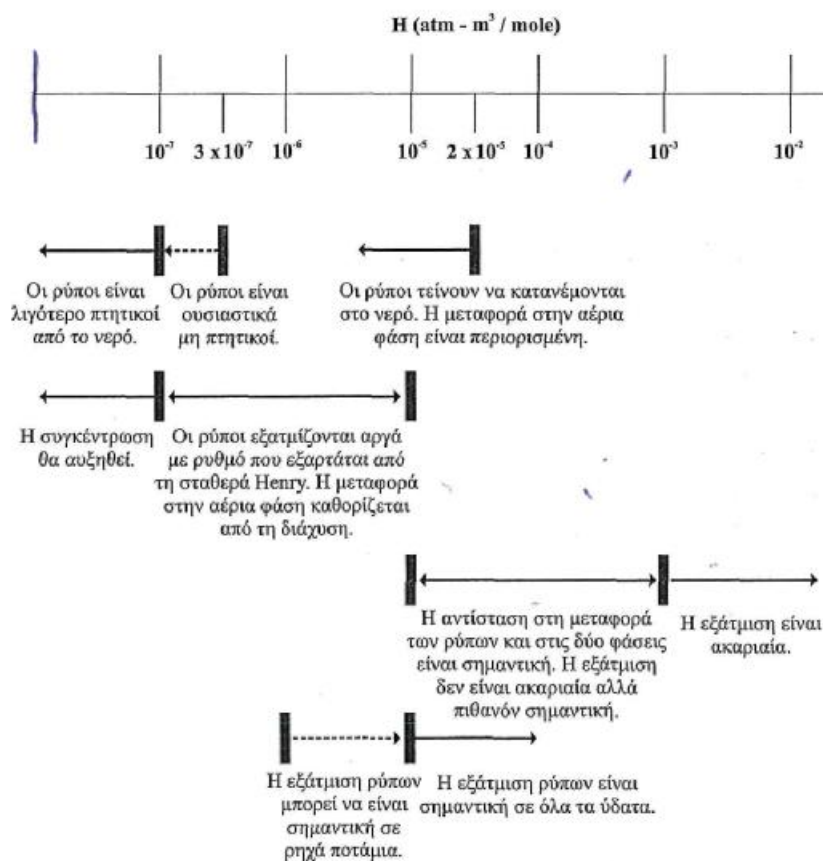
$$H = \frac{VP}{S} \quad (2-49)$$

όπου: H = η σταθερά του νόμου του Henry [atm m³ mole]

VP = η τάση ατμών της ουσίας [atm]

S = η διαλυτότητα της ουσίας στο νερό [mole/m³]

Η σταθερά του νόμου του Henry αποτελεί δείκτη της τάσης μιας ουσίας να εξατμιστεί από το υπόγειο νερό ή γενικότερα από το υγρό μέσο στο οποίο βρίσκεται. Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά του νόμου του Henry ενός ρύπου, τόσο πιο εύκολη θεωρείται η εξάτμιση του από το υπόγειο νερό. Αντίθετα, για τιμή της σταθεράς του Henry μικρότερη από 10^{-7} atm·m³/mole ο ρύπος θεωρείται ουσιαστικά μη πτητικός. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η προβλεπόμενη συμπεριφορά ενός ρύπου στο υπέδαφος, βάσει της τιμής της σταθεράς



Σχήμα 2.13: Τάση εξάτμισης ρύπων στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή της σταθεράς του νόμου του Henry [Πηγή: Watts R.J., 1997].

Henry που παρουσιάζει (Σχήμα 2-13).

Η σταθερά του νόμου του Henry εξαρτάται κατά ένα πολύ μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία και για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες σχέσεις εκτίμησης της συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Μια από αυτές είναι η ακόλουθη:

$$H = \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \quad (2-50)$$

όπου: A, B = εμπειρικές σταθερές, οι οποίες εκφράζουν την κλίση της εκθετικής αύξησης του H συναρτήσει της θερμοκρασίας

Η σταθερά του νόμου του Henry μπορεί επίσης να εκφραστεί ως αδιάστατο μέγεθος, σύμφωνα με την εξής σχέση:

$$H' = \frac{H}{R \cdot T} \quad (2-51)$$

όπου: H' = η αδιάστατη σταθερά του νόμου του Henry

Η εξάτμιση ρύπων από τα εδάφη είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και ο ρυθμός της επηρεάζεται από έναν αριθμό περιβαλλοντικών παραγόντων και χημικών ιδιοτήτων. Πολλές εξισώσεις και μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για την ποσοτικοποίηση της εξάτμισης στα εδάφη, μερικά από τα οποία είναι σχετικά απλά, ενώ άλλα αρκετά πολύπλοκα. Οι πολυάριθμες μεταβλητές που επηρεάζουν την εξάτμιση αποτελούν την αιτία παρουσίασης έλλειψης ακρίβειας στα προκύπτοντα αποτελέσματα. Αν και οι υπολογισμοί της εδαφικής εξάτμισης έχουν προδιάθεση για σφάλματα και σε πολλές περιπτώσεις αποδίδουν εκτιμήσεις μόνο της τάξης μεγέθους του ρυθμού εξάτμισης, παρ' όλα αυτά παρέχουν θεμελιώδεις βάσεις για την κατανόηση της διαδικασίας της εξάτμισης στο πεδίο και προωθούν βασικές ερμηνείες του φαινομένου.

Για την κατανόηση της εξάτμισης πρέπει να είναι γνωστή η κατανομή των ρύπων στα εδάφη. Οι ρύποι στα εδάφη κατανέμονται μεταξύ εδαφικού αέρα, εδαφικού νερού και εδαφικών στερεών (π.χ. οργανικό υλικό). Λόγω του ότι οι περισσότεροι ρύποι είναι προσροφημένοι στα εδαφικά στερεά, η εκρόφιση είναι συχνά ο πρώτος μηχανισμός σε μία σειρά από διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα πριν οι ρύποι εξατμιστούν στον αέρα. Οι περισσότεροι ρύποι εκροφούνται στο εδαφικό νερό, ως πρώτο βήμα της εξάτμισης. Διαδοχικά, διαχέονται από το εδαφικό νερό στον εδαφικό αέρα και στη συνέχεια, διαμέσου του εδαφικού αέρα, στην ατμόσφαιρα. Από αυτό το θεμελιώδες μοντέλο της εξάτμισης των ρύπων από το έδαφος είναι φανερό ότι ο ρυθμός προσρόφησης και ο όγκος του νερού που περιέχεται στο έδαφος έχουν σημαντική επίδραση στη δυναμική εξάτμισης των ρύπων.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εξάτμιση ρύπων στο έδαφος είναι οι εξής:

Ρόφηση

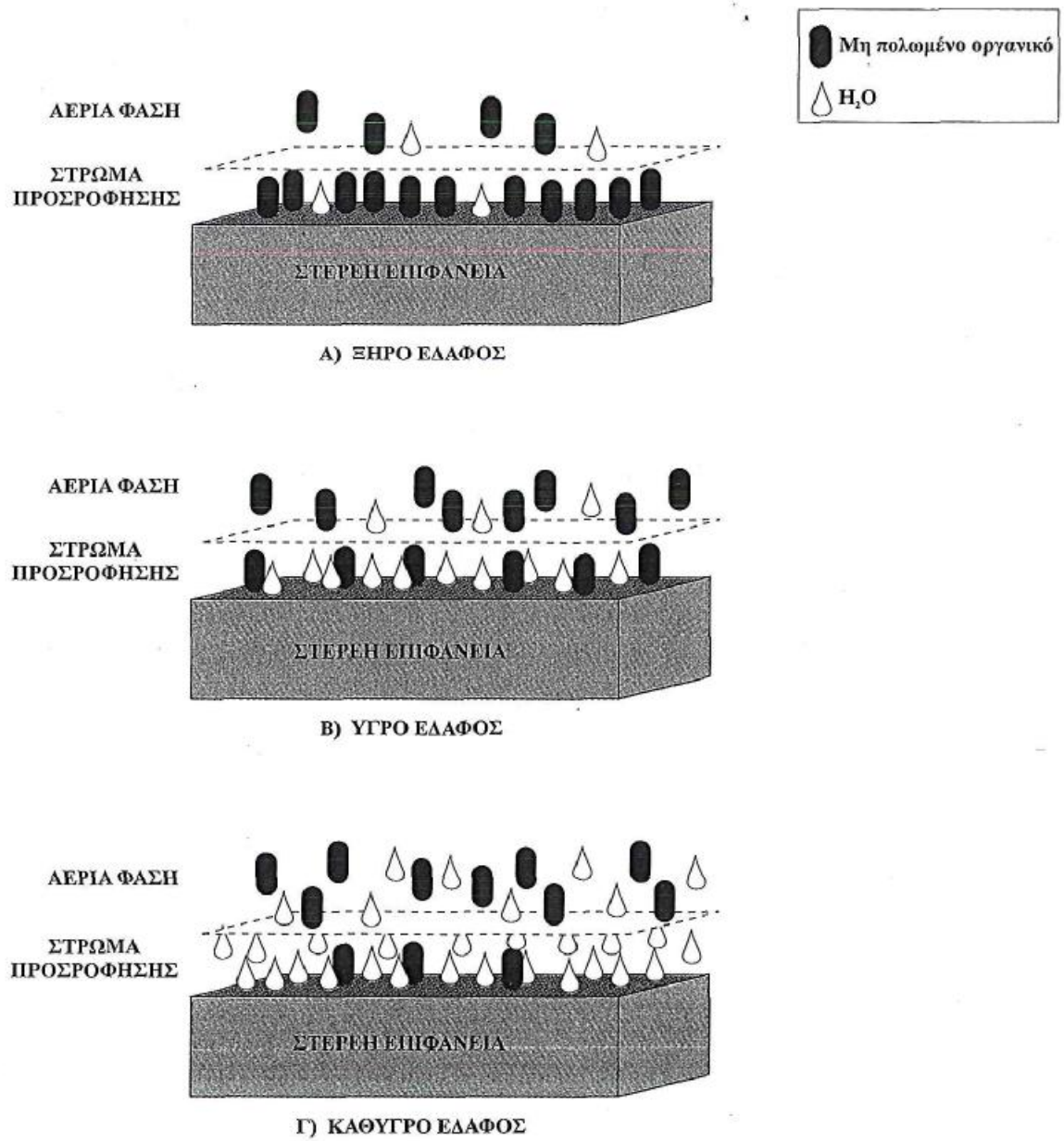
Η ρόφηση συχνά ελέγχει έναν αριθμό από άλλους παράγοντες και διεργασίες που σχετίζονται με την τύχη και τη μεταφορά ρύπων στο έδαφος, όπως την υπόγεια μεταφορά, τις αβιοτικές και βιοτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος, ακόμη και την τοξικότητα των ρύπων. Γενικά, οι προσροφημένες ουσίες δεν μπορούν να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα μέσω εξάτμισης, εάν δεν προηγηθεί εκρόφηση. Μόνο τότε ένας ρύπος μπορεί να διαφύγει μέσα στο εδαφικό νερό, στη συνέχεια στον εδαφικό αέρα και τέλος στην ατμόσφαιρα. Φυσικά, οι ρύποι που είναι ισχυρά προσροφημένοι έχουν ελάχιστη τάση για εξάτμιση. Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση ρύπων στην αέρια φάση σχετίζεται άμεσα με την ειδική επιφάνεια και το περιεχόμενο των εδαφών σε οργανικό άνθρακα.

Ποσότητα νερού

Η ποσότητα του νερού που περιέχεται στο έδαφος έχει σημαντική επίδραση στην εξάτμιση των ρύπων από αυτό. Οι περισσότεροι μη πολικοί και ελαφρώς πολικοί ρύποι μπορούν να εκτοπιστούν από το έδαφος, λόγω του ότι το νερό κατανέμεται κατά προτίμηση στις περιοχές που υπάρχουν προσροφημένοι ρύποι (Σχήμα 2-14). Επομένως, η εξάτμιση των ρύπων ενισχύεται από την παρουσία του νερού, λόγω της ενίσχυσης της διαδικασίας της εκρόφησης. Επιπλέον, το νερό παρέχει ένα μέσο μέσα στο οποίο οι ρύποι μπορούν να εκροφηθούν.

Διάχυση

Η διάχυση διαμέσου των πόρων του εδάφους είναι συνήθως καθοριστικός παράγοντας της διαδικασίας της εξάτμισης των ρύπων. Αν και η εξάτμιση ρύπων με σχετικά χαμηλή τάση ατμών, που βρίσκονται στην επιφάνεια του εδάφους, λαμβάνει χώρα αμέσως, η εξάτμιση από βαθύτερο ρυπασμένο έδαφος γίνεται με πιο αργούς ρυθμούς, λόγω αργής ροής μέσω διάχυσης.



Σχήμα 2.14: Επίδραση της υγρασίας στην προσρόφηση ρύπων στα εδάφη [Πηγή: Semer R. et al, 1996].

Η διάχυση στα εδάφη μπορεί να πραγματοποιείται σε μη αέρια φάση (π.χ. υγρή διάχυση) ή σε αέρια φάση (αέρια διάχυση). Η διάχυση υγρής φάσης επικρατεί σε κορεσμένα εδάφη, όπου οι υφιστάμενοι ρύποι μπορούν να μετακινηθούν διαμέσου στρωμάτων νερού. Ο συντελεστής διάχυσης της υγρής φάσης είναι σημαντικά χαμηλότερος από εκείνον της αέριας φάσης. Γενικά, οι συντελεστές διάχυσης εξαρτώνται από τον όγκο του νερού που περιέχεται στο έδαφος και το πορώδες του εδάφους, ανεξάρτητα από το αν επικρατεί η αέρια ή η υγρή διάχυση.

Θερμοκρασία

Σε υψηλές μεταβολές θερμοκρασιών (π.χ. 0-100 °C), οι ρύποι τείνουν να εξατμίζονται γρηγορότερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, τα υπόγεια εδάφη δεν χαρακτηρίζονται από μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές με αποτέλεσμα ακόμη και η υψηλή θερμοκρασία του καλοκαιριού να έχει μικρή επίδραση στο ρυθμό εξάτμισης των ρύπων. Γενικά, ο παράγοντας θερμοκρασία επιδρά στην πυκνότητα των ατμών, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει το δυναμικό ροής έξω από το έδαφος.

Άνεμος και ατμοσφαιρική αναταραχή

Υψηλή ροή αέρα στην επιφάνεια του εδάφους αυξάνει τη διάχυση στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, παράγοντας υψηλότερες συγκεντρώσεις και μεγαλύτερους ρυθμούς εξάτμισης από τα εδάφη. Ωστόσο, οι ατμοσφαιρικές συνθήκες επιδρούν μόνο κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, με αποτέλεσμα τα βαθύτερα ρυπασμένα εδάφη και τα υπόγεια ύδατα να μην επηρεάζονται σημαντικά από αυτές.

Η εξάτμιση στα εδάφη είναι δυνατόν να παρατηρηθεί σε δυο περιοχές:

- στην επιφάνεια του εδάφους
- σε μεγάλο βάθος μέσα στο έδαφος

Ο ρυθμός εξάτμισης των ρύπων από την επιφάνεια του εδάφους

βρέθηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, στην οποία ο ρυθμός μετατροπής τους είναι ανάλογος της συγκέντρωσής τους στο χρόνο:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (2-52)$$

όπου: C = η συγκέντρωση του ρύπου [M/L^3]

Η εξίσωση 2-52 μπορεί να μετατραπεί σε ισότητα προσθέτοντας μια κατάλληλη σταθερά k :

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (2-53)$$

Με ολοκλήρωση η εξίσωση 2-53 παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt \quad (2-54)$$

Βάσει της εξίσωσης 2-54 προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (2-55)$$

ή

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2-56)$$

όπου: C = η συγκέντρωση του ρύπου στο υπέδαφος σε χρόνο t [M/L^3]

C_0 = η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο υπέδαφος [M/L^3]

k = η σταθερά του ρυθμού εξάτμισης [T^{-1}]

t = ο χρόνος [T]

Για τιμή του λόγου $C/C_0 = 0,5$, προκύπτει η ημίσεια ζωή εξάτμισης ενός ρύπου από την εξίσωση 2-55:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (2-57)$$

Από μελέτες πολυάριθμων περιβαλλοντικών και χημικών ιδιοτήτων, οι οποίες επηρεάζουν την εξάτμιση στην επιφάνεια του εδάφους, έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός εξάτμισης είναι ανάλογος της τάσης ατμών και αντιστρόφως ανάλογος του συντελεστή K_{oc} και της διαλυτότητας των ρύπων στο νερό. Η σταθερά του ρυθμού εξάτμισης πρώτης τάξης από την επιφάνεια του εδάφους περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$k = 4,4 \cdot 10^7 \frac{VP}{K_{oc} \cdot S} \quad (2-58)$$

όπου:

k = η σταθερά του ρυθμού εξάτμισης [day^{-1}]

VP = η τάση ατμών του ρύπου [mmHg]

K_{oc} = ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα [ml/g]

S = η διαλυτότητα του ρύπου στο νερό [mg/L]

Για τον υπολογισμό του ρυθμού εξάτμισης ρύπων από βαθιά εδάφη έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμα μοντέλα και ακριβείς υπολογιστικές εξισώσεις. Καμιά από αυτές όμως τις εξισώσεις δεν λαμβάνει υπόψη όλες τις μεταβλητές των εδαφών και των ρύπων, παρέχοντας ακριβή αποτελέσματα.

Η εξάτμιση ρύπων από εδάφη, όπου η ροή του νερού δεν είναι σημαντική, υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση Hartley :

$$J = \frac{A_{sat} \cdot (1-h)}{\frac{1}{D} + \frac{A_{sat} \cdot M}{k \cdot R \cdot T^2}} \quad (2-59)$$

όπου: J = η ροή του ρύπου ανά επιφάνεια εδάφους και χρόνο [$\text{g/cm}^2\text{-sec}$]

A = η συγκέντρωση κορεσμού του ρύπου στον αέρα [g/cm^3]

h = η σχετική υγρασία ($0 < h < 1$)

δ = το πάχος του στάσιμου στρώματος [cm]

D = ο συντελεστής διάχυσης του ρύπου στον αέρα [cm^2/sec]

λ = η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του ρύπου [cal/g]

M = το μοριακό βάρος του ρύπου [g/mole]

k = η θερμική αγωγιμότητα του αέρα [61×10^{-6} cal/sec cm °K]

R = η σταθερά του νόμου ιδανικών αερίων [1.987 cal/mol

°K]

T = η θερμοκρασία [°K]

Ο συντελεστής διάχυσης του ρύπου στον αέρα υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{D}{D_K} = \left(\frac{M_K}{M}\right)^{1/2}$$

όπου: D = ο συντελεστής διάχυσης του εξεταζόμενου ρύπου στον αέρα [L^2/T]

D_K = ο γνωστός συντελεστής διάχυσης μιας συγκεκριμένης ουσίας στον αέρα [L^2/T]

M = το μοριακό βάρος του εξεταζόμενου ρύπου [M]

M_K = το μοριακό βάρος της ουσίας με συντελεστή διάχυσης στον αέρα D_K [M]

Η εξάτμιση ρύπων από βαθιά εδάφη μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση Hamaker, η οποία εκφράζει την εξάτμιση ενός ρύπου διαμέσου της επιφάνειας του εδάφους ως εξής:

$$Q_1 = 2C_p \left(\frac{D_{soil} \cdot t}{\pi}\right)^{1/2} \quad (2-61)$$

όπου: Q_t = η εξάτμιση του ρύπου ανά επιφάνεια εδάφους [g/cm^2]

C_0 = η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο έδαφος [g/cm^3]

D_{soil} = ο συντελεστής διάχυσης των ατμών του ρύπου διαμέσου του εδάφους [cm^2/sec]

t = ο χρόνος [sec]

Μια εξίσωση που διαδοχικά προκύπτει από την εξίσωση 2-61 και οδηγεί στον υπολογισμό της εξάτμισης του ρύπου συναρτήσει της ροής του νερού στο έδαφος είναι η ακόλουθη:

$$Q_1 = \frac{VP}{VP_{H_2O}} \frac{D}{D_{H_2O}} (f_w)_v + C(f_w)_L \quad (2-62)$$

όπου: Q = η εξάτμιση του ρύπου ανά επιφάνεια εδάφους, [g/cm^2]

VP = η τάση ατμών του ρύπου [mmHg]

VP_H = η τάση ατμών του νερού [mmHg]

D = ο συντελεστής διάχυσης του ρύπου στον αέρα [cm^2/sec]

D_{H_2O} = ο συντελεστής διάχυσης των υδρατμών στον αέρα [cm^2/sec]

f_w = οι απώλειες νερού ανά επιφάνεια εδάφους [g/cm^2]

v = νερό σε αέρια φάση (υδρατμοί)

L = νερό σε υγρή φάση

C = η συγκέντρωση του ρύπου στο έδαφος [mg/kg]

Όσον αφορά στους συντελεστές διάχυσης των ρύπων διαμέσου των εδαφών, τα υπάρχοντα δεδομένα είναι ελάχιστα και γενικά χρησιμοποιείται η σχέση 2-60 για τον προσδιορισμό τους, βάσει γνωστών τιμών.

2.2.2.3. Ιονανταλλαγή

Η ιονανταλλαγή θεωρείται ένα ειδικό είδος προσρόφησης που προκαλείται από το εκάστοτε προσροφητικό υλικό (π.χ. έδαφος) και οφείλεται στη συγγένεια που μπορεί να παρουσιάζει με τον υφιστάμενο ρύπο. Σύμφωνα με τη διεργασία της ιονανταλλαγής πραγματοποιείται ανταλλαγή πολυσθενών κατιόντων B^{n+} με μονοσθενή κατιόντα A^+ πάνω σε μια επιφάνεια R^- :



Στο υπέδαφος η επιφάνεια, πάνω στην οποία πραγματοποιείται η ιονανταλλαγή, είναι επιφάνεια φυσικών ορυκτών, όπως για παράδειγμα αργίλου, ο οποίος γενικά έχει παρατηρηθεί ότι παρουσιάζει πολύ μεγάλη τάση ιονανταλλαγής. Το φορτίο των υπεδάφινων επιφανειών εξαρτάται άμεσα από το pH, το οποίο καθορίζεται από το υπόγειο νερό και τον υφιστάμενο ρύπο. Συγκεκριμένα, σε χαμηλό pH (όπου παρατηρείται περίσσεια σε H^+) οι ορυκτές αυτές επιφάνειες παρουσιάζουν θετικό φορτίο, ενώ σε υψηλές τιμές pH (όπου παρατηρείται περίσσεια OH^-) παρουσιάζουν αρνητικό φορτίο. Σε μια μέση τιμή pH, η οποία είναι γνωστή ως ισοηλεκτρικό σημείο και διαφέρει ανάλογα με το είδος του υπάρχοντος ορυκτού, οι υπεδάφινες επιφάνειες έχουν ουδέτερο φορτίο.

Σημαντικό ρόλο στην εκτίμηση του υπάρχοντος δυναμικού ιονανταλλαγής σε ένα έδαφος παίζει η ιεραρχία των προτιμώμενων ιόντων για το εκάστοτε ορυκτό. Τα ιόντα που κυρίως συμμετέχουν στη διαδικασία της ιονανταλλαγής είναι ανόργανα. Μερικά από τα ιόντα που μπορούν να βρεθούν φυσικά στο υπέδαφος είναι τα εξής: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , SO_4 , Cl^- , PO_4^{-3} και NO_3^- . Ο παράγοντας που θα καθορίσει το είδος των ιόντων που θα συμμετάσχουν τελικά στην ιονανταλλαγή και τη σειρά ανταλλαγής αυτών είναι η επιλεκτικότητα του υφιστάμενου ορυκτού.

Βασικές παράμετροι της διεργασίας της ιονανταλλαγής είναι ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων που δεσμεύονται από τις υπεδάφινες επιφάνειες και ο

ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η όλη διαδικασία. Ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων εξαρτάται άμεσα από το εύρος της υπάρχουσας επιφάνειας ιονανταλλαγής, που εκφράζεται γενικότερα μέσω του όρου «δυναμικό ιονανταλλαγής» (Cation Exchange Capacity - CEC) με μονάδες μέτρησης μιλι-ισοδύναμων ανταλλάσμενων κατιόντων ανά 100gr εδάφους (meq/100gr). Σημαντικό ρόλο στο βαθμό προσρόφησης παίζει επίσης η ειδική επιφάνεια του εδάφους (Specific Surface Area - SSA), η οποία εκφράζεται σε μονάδες επιφάνειας ανά μάζα εδάφους (m^2/gr).

Ο ρυθμός ιονανταλλαγής καθίσταται σημαντική παράμετρος της όλης διεργασίας ειδικά στην περίπτωση που επικρατούν υψηλές ταχύτητες ροής του υπόγειου νερού και εξαρτάται από το είδος του υφιστάμενου εδαφικού σχηματισμού. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στον καο-λινίτη ο ρυθμός ιονανταλλαγής είναι ιδιαίτερα υψηλός, ενώ αντίθετα στο μοντμοριλλονίτη είναι πολύ αργός. Γενικά, ο ρυθμός ιονανταλλαγής μειώνεται όταν αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων σημείων ιονανταλλαγής σε εσωτερικές περιοχές του υπάρχοντος εδάφους.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η ιονανταλλαγή πραγματοποιείται ουσιαστικά σε τρεις διακριτές φάσεις, κατ' αντιστοιχία με τη διεργασία της προσρόφησης:

- Φάση 1: μεταφορά ρύπων (ιόντων) στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων
- Φάση 2: διάχυση ρύπων (ιόντων) μέσα στα εδαφικά σωματίδια
- Φάση 3: ανταλλαγή ιόντων

Άλλωστε, όπως έχει ήδη αναφερθεί η ιονανταλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ως ένα είδος προσρόφησης, το οποίο επίσης επηρεάζει την τύχη των ρύπων στο υπέδαφος και περιορίζει την ταχύτητα μεταφοράς τους σε αυτό.

2.2.2.4. Υδρόλυση

Γενικά, η υδρόλυση εκπροσωπεί την αντίδραση μιας ουσίας με το νερό και στην περίπτωση των υπογείων υδάτων αποτελεί τη βασική αντίδραση που υφίστανται τα παρόντα οργανικά συστατικά, επηρεάζοντας σημαντικά την τύχη τους. Οι ενώσεις που κυρίως παράγονται κατά την υδρόλυση οργανικών ενώσεων είναι αλκοόλες και αλκένια, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Η διαδικασία της υδρόλυσης είναι δυνατόν να ενεργοποιηθεί όταν δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί βιοαποικοδόμηση, παράγοντας όμως τελικά προϊόντα τα οποία είναι αποικοδομήσιμα. Τυπικές ομάδες ενώσεων που είναι επιρρεπείς στην υδρόλυση είναι τα αμίδια, καρβαμιδι-κά άλατα, αλειφατικοί και αρωματικοί εστέρες, φωσφορικοί εστέρες, κα.

Η υδρόλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί βιολογικά ή και ανεξάρτητα από το υπάρχον βιοσύστημα (μέσω αβιοτικών διαδικασιών). Στην περίπτωση της βιοτικής υδρόλυσης κυρίαρχο ρόλο στην όλη διαδικασία έχει ο πληθυσμός της υφιστάμενης βιομάζας και/ ή η συγκέντρωση των αναγκαίων ενζύμων. Αντίθετα, υπό αβιοτικές συνθήκες καθοριστικό ρόλο στη διεργασία της υδρόλυσης παίζουν διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως το pH, η θερμοκρασία, η διαλυμένη οργανική ύλη, τα διαλυμένα μεταλλικά ιόντα, κα.

Όσον αφορά στο pH, έχει παρατηρηθεί ότι σε χαμηλές τιμές αυξάνεται ο ρυθμός της υδρόλυσης, λόγω της παρουσίας οξέων που δρουν ως καταλύτες. Αντίστοιχα, σε υψηλές τιμές παρατηρούνται εξίσου υψηλοί ρυθμοί υδρόλυσης, λόγω της παρουσίας βάσεων που δρουν ως καταλύτες. Σε ουδέτερο pH, οι αντιδράσεις υδρόλυσης δεν επηρεάζονται από αυτό.

Η θερμοκρασία επηρεάζει θετικά το ρυθμό της υδρόλυσης. Σύμφωνα με την εξίσωση Van't Hof Arrhenius έχει βρεθεί ότι αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C συνεπάγεται αύξηση της σταθεράς του ρυθμού υδρόλυσης κατά 2,5 φορές.

Η παρουσία μεταλλικών ιόντων (όπως ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου, κοβαλτίου, νικελίου και χαλκού) σε αυξημένες συγκεντρώσεις επίσης ευνοεί τη διεργασία της υδρόλυσης. Αντίθετα, η ύπαρξη των παραπάνω μετάλλων σε τυπικές συγκεντρώσεις για τα υπόγεια ύδατα δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου το ρυθμό της υδρόλυσης.

Εκτός από τους προαναφερθέντες περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της υδρόλυσης, σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και ορισμένα χαρακτηριστικά του εδάφους, όπως ο τύπος του, το δυναμικό προσρόφησης και η υγρασία. Συγκεκριμένα, για την υδρόλυση οργανικών ουσιών

μεγάλη επιρροή φαίνεται να έχει η αναλογία άμμου/ ιλύος/ αργίλου του εδάφους. Συγκεκριμένα, όσο πιο μεγάλο είναι το ποσοστό της αργίλου στο έδαφος, τόσο πιο υψηλοί ρυθμοί υδρόλυσης παρατηρούνται, λόγω της παρουσίας μεταλλικών κατιόντων της αργίλου που δρουν καταλυτικά. Η τάση προσρόφησης των οργανικών ουσιών στο έδαφος γενικά μειώνει την υδρόλυση τους, ενώ τέλος η αυξημένη υγρασία του εδάφους ευνοεί τη διεξαγωγή της υδρόλυσης.

Οι τυπικές αντιδράσεις υδρόλυσης φαίνεται να ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης και εκφράζονται από την ακόλουθη αντίδραση:

$$\frac{dC}{dt} = -K_T \cdot C \quad (2-65)$$

όπου PC = η συγκέντρωση της εξεταζόμενης χημικής ουσίας σε χρόνο t [M/L³] '''
 K_T = η σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης [T⁻¹]

Η σταθερά K_T μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση της ευθείας $\ln(C/C_0)$ συναρτήσεως του χρόνου, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K_T \cdot t \quad (2-66)$$

όπου: C_0 = η αρχική συγκέντρωση της εξεταζόμενης χημικής ουσίας [M/L³]

Η σταθερά K_T , είναι επίσης δυνατόν να προσδιοριστεί βάσει του χρόνου ημιζωής $t_{1/2}$, ο οποίος μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ δευτερολέπτων και χιλιάδων ετών, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$K_T = \frac{0.693}{t_{1/2}} \quad (2-67)$$

Πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι η εξίσωση 2-65 ουσιαστικά αποτελεί μια υπεραπλούστευση της διεργασίας της υδρόλυσης. Η σταθερά K_T στην πραγματικότητα είναι σταθερά ψευδοπρώτης τάξης, η οποία επηρεάζεται από την παρουσία οξέων και βάσεων που μπορούν να δράσουν ως καταλύτες

$$K_T = K_H[H^+] + K_0 + K_{OH}[OH^-] \quad (2-68)$$

όπου: K_T = η σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης

K_H = η σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης που καταλύεται από

οξέα

K_o = η σταθερά του ρυθμού της ουδέτερης υδρόλυσης

K_{OH} = η σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης που καταλύεται από βάσεις

2.2.2.5. Καθίζηση/ διαλυτοποίηση

Η διαλυτοποίηση και η καθίζηση είναι δυο από τις πιο σημαντικές διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά ρύπων στο υπόγειο νερό, καθώς μπορούν να μεταβάλλουν κατά ένα μεγάλο βαθμό τη φυσική του σύσταση.

Γενικά, μια χημική ουσία που εισέρχεται στο υπόγειο νερό είναι δυνατόν να υπάρξει υπό έξι πιθανές μορφές:

1. ως ελεύθερα ιόντα που περιβάλλονται μόνο από μόρια νερού
2. ως μη διαλυτά συστατικά (π.χ. Ag_2S , $BaSO_4$)
3. ως μεταλλικά σύμπλοκα (π.χ. $Al(OH)^{+2}$)
4. ως προσροφημένα στα εδαφικά σωματίδια συστατικά
5. ως συστατικά προσκολλημένα σε εδαφικές επιφάνειες, λόγω ιονανταλλαγής
6. ως συστατικά με διαφορετικό σθένος (π.χ. Fe^{+2} , Fe^{+3})

Η μορφή υπό την οποία βρίσκεται ένας ρύπος στο υπέδαφος και συγκεκριμένα στο υπόγειο νερό είναι πολύ σημαντική για τον καθορισμό και την πρόβλεψη της μεταφοράς του και της τύχης του, δεδομένου ότι επηρεάζει άμεσα την κινητικότητα του, την αντιδραστικότητά του, την τοξικότητα του και άλλες σημαντικές ιδιότητες που μπορεί να παρουσιάζει. Αντίθετα, η συγκέντρωση του ρύπου δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο στη μεταφορά και την τύχη του στο υπέδαφος.

Με τον όρο διαλυτοποίηση εννοείται η πλήρης διάλυση των συστατικών ενός ορυκτού στο νερό. Για παράδειγμα, η διαλυτοποίηση του γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

περιλαμβάνει τη μεταφορά ασβεστίου και θειικών στο υπόγειο νερό. Παρόμοια είναι η έννοια της «αποσύνθεσης» (weathering), η οποία περιλαμβάνει τη μερική διαλυτοποίηση ορυκτών στο υπόγειο νερό, όπως για παράδειγμα τη μεταφορά κατιόντων (π.χ. ασβεστίου, μαγνησίου, καλίου, κα) στο υπόγειο νερό από αργιλοπυριτικά ορυκτά.

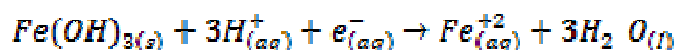
Μια πιθανή μεταβολή στις συνθήκες που επικρατούν στο υπέδαφος (π.χ. στο pH, στη θερμοκρασία, στο δυναμικό οξειδοαναγωγής, κα.) είναι δυνατόν να προκαλέσει υπέρβαση του ορίου κορεσμού κάποιου χημικού συστατικού και κατ' επέκταση την καθίζηση του (απομάκρυνση από το υπόγειο νερό).

Όπως γίνεται λοιπόν κατανοητό, οι διεργασίες της διαλυτοποίησης και της καθίζησης ορίζουν σημαντικά τη σύσταση του υπόγειου νερού και τη μορφή υπό την οποία υπάρχουν ορισμένοι ρύποι στο υπέδαφος.

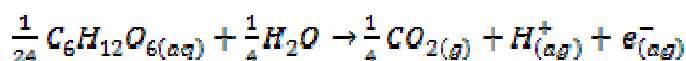
Κατ' αυτόν τον τρόπο επηρεάζουν άμεσα τη μεταφορά τους (μέσω της κινητικότητά τους) και γενικότερα την τύχη τους (μέσω της αντιδραστικότητάς τους).

2.2.2.6. Οξειδοαναγωγή

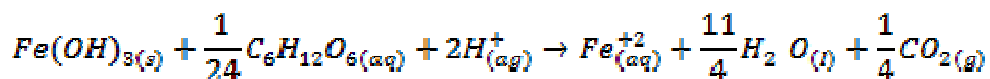
Οι διεργασίες της οξείδωσης και της αναγωγής αφορούν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και άλλων ιόντων. Συγκεκριμένα, με τον όρο οξείδωση εννοείται η απώλεια ηλεκτρονίων και με τον όρο αναγωγή η λήψη ηλεκτρονίων. Οι δυο αυτές διεργασίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, δεδομένου ότι τα ηλεκτρόνια που χάνονται από ένα συστατικό λαμβάνονται από κάποιο άλλο. Επομένως, οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής θεωρούνται ημιαντιδράσεις. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα παράδειγμα ημιαντίδρασης αναγωγής, ημιαντίδρασης οξείδωσης και συνολικής αντίδρασης οξειδοαναγωγής.



ΗΜΙΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ



ΗΜΙΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ



ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

Χημικά στοιχεία που απαντώνται στο υπέδαφος φυσικά και επηρεάζονται σημαντικά από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι ο άνθρακας, το άζωτο, το οξυγόνο, το θείο, το μαγγάνιο και ο σίδηρος. Ρύποι που μπορούν να καταλήξουν στο υπέδαφος και είναι επιρρεπείς στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι το αρσενικό, το σελήνιο, το χρώμιο, ο υδράργυρος και ο μόλυβδος.

Η δυνατότητα πραγματοποίησης αντιδράσεων οξειδοαναγωγής εκφράζεται από το λεγόμενο δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox potential). Όπως ακριβώς η συγκέντρωση ελεύθερων πρωτονίων (υδρογονοκατιόντων) καθορίζει το βασικό ή όξινο χαρακτήρα των εδαφών, έτσι και η συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων καθορίζει το δυναμικό οξειδοαναγωγής του υπεδάφους. Συγκεκριμένα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής ρE ορίζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων:

$$\rho E = -\log[e^-] \quad (2-69)$$

Μεγάλες τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής αντιστοιχούν σε χαμηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων και ευνοούν την επικράτηση φτωχών σε ηλεκτρόνια (οξειδωμένων) ειδών. Αντίθετα, χαμηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής αντιστοιχούν σε υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων και ευνοούν την επικράτηση πλούσιων σε ηλεκτρόνια (ανηγμένων) ειδών.

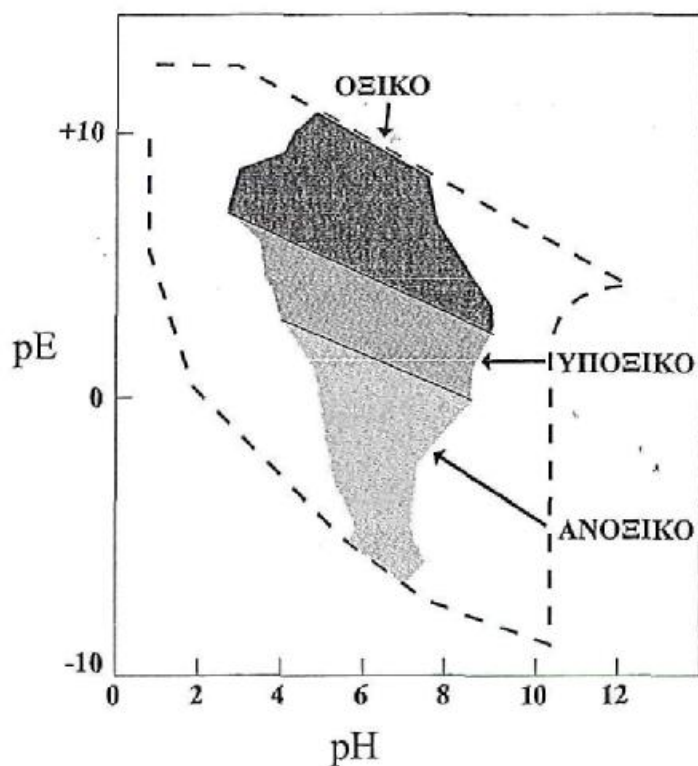
Στο υπέδαφος η τιμή του ρE ποικίλει από 13 έως -6. Παράλληλα, ένα υπεδάφειο περιβάλλον μπορεί να χαρακτηριστεί ως εξής, ανάλογα με την τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής που παρουσιάζει:

- Οξικό (oxic) \hat{a} $\rho E > 7$
- Υποξικό (suboxic) \hat{a} $2 < \rho E < 7$

- Ανοξικό (anoxic) \hat{a} $pE < 2$

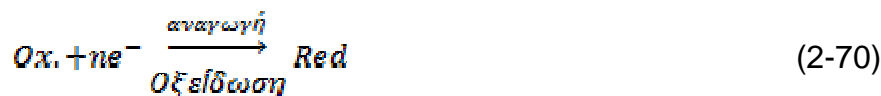
Τα υποοξικά εδάφη διαφέρουν από τα ανοξικά στο ότι διαθέτουν αρκετά μικρές τιμές pE για την κατανάλωση (depletion) του οξυγόνου, αλλά όχι για την κατανάλωση θειικών ιόντων. Στο Σχήμα 2-15 παρουσιάζεται η συσχέτιση του pE και του pH , καθώς και η περιοχή εμφάνισης των τριών βασικών κατηγοριών εδάφους. Η διακεκομμένη γραμμή περικλείει την περιοχή στην οποία οι μικροοργανισμοί του εδάφους μπορούν να επιβιώσουν και να δράσουν.

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής επηρεάζει ακόμη την παρουσία του οξυγόνου στο υπέδαφος και κατ' επέκταση τη μικροβιακή δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, όταν το pE στο έδαφος είναι κάτω από το 11 σημαίνει ότι υπάρχουν αρκετά ηλεκτρόνια για την αναγωγή του O σε H_2O . Για τιμή του pE μικρότερη από 5, το ελεύθερο οξυγόνο δεν είναι σταθερό σε ουδέτερα εδάφη, ενώ για τιμές του pE μεταξύ του 5 και του 11 το οξυγόνο καταναλώνεται από μικροοργανισμούς. Γενικά έχει αποδειχθεί ότι η πλειονότητα των αερόβιων μικροοργανισμών δεν λειτουργεί σε τιμές pE μικρότερες από 5.



Σχήμα 2.15: Τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής pE συναρτήσει του pH-ταξινόμηση εδαφών [Πηγή: Knox R.C., 1993].

Από τη γενική αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να προκύψει μια σχέση για τη σταθερά του ρυθμού οξειδοαναγωγής σε συνθήκες ισορροπίας. Η γενική αντίδραση οξειδοαναγωγής έχει την ακόλουθη μορφή:



όπου: Ox. = ο οξειδωτικός παράγοντας Red. = ο αναγωγικός παράγοντας

Επομένως, προκύπτει ότι:

$$K = \frac{[Red]}{[Ox] \cdot [e^-]^n} \quad (2-71)$$

όπου: K = η σταθερά ισορροπίας της οξειδοαναγωγής

Τέλος, το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι δυνατόν να εκφραστεί και σε μονάδες διαφοράς δυναμικού, με χρήση της ακόλουθης εξίσωσης:

$$E_h = \frac{\ln 10 \cdot R \cdot T}{F} pE \quad (2-72)$$

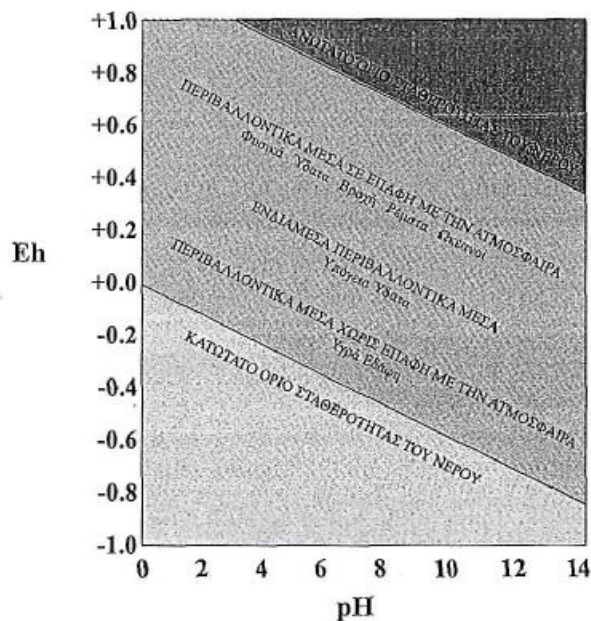
όπου: E_h = το δυναμικό οξειδοαναγωγής [volts]

R = η σταθερά του νόμου ιδανικών αερίων [cal/ °K mole]

T = η θερμοκρασία [°K]

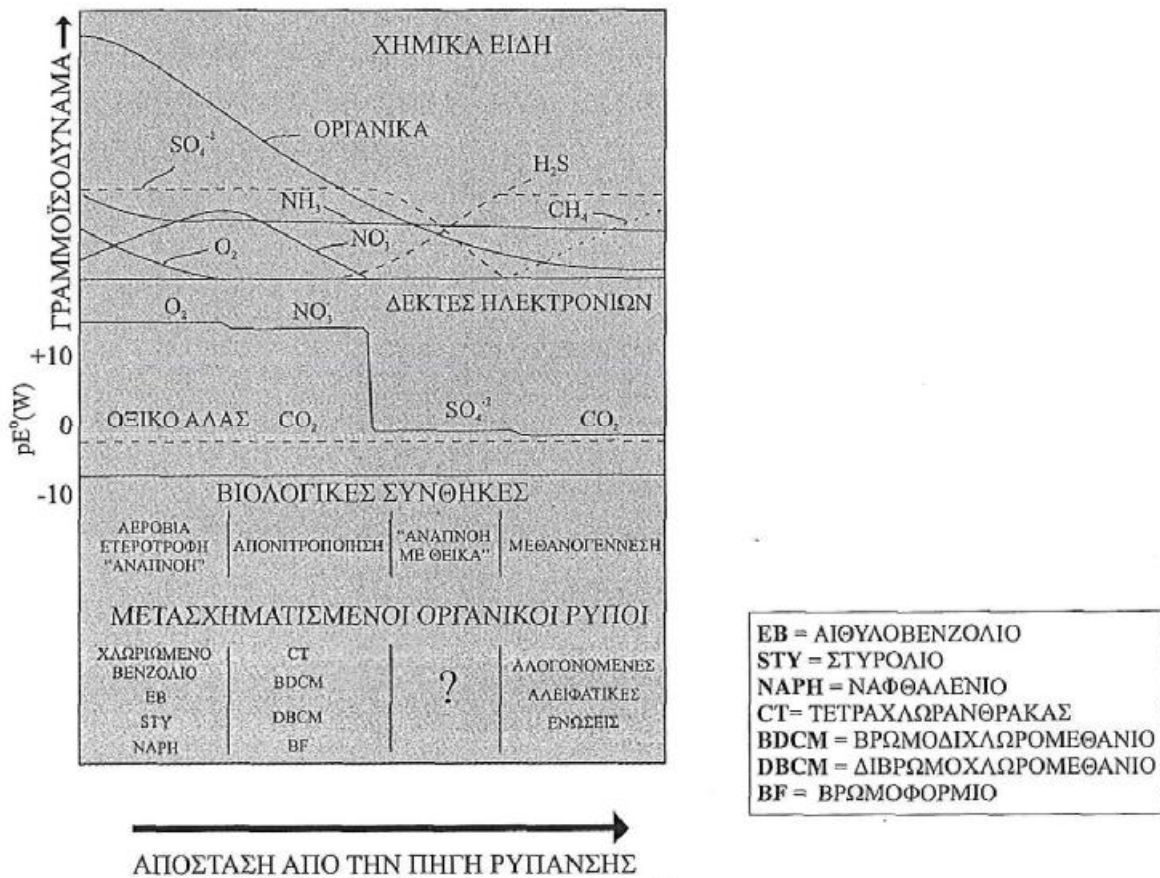
F = η σταθερά του Faraday [cal/ volt mole]

Κατά αντιστοιχία με το διάγραμμα του σχήματος 2-15, μπορεί να προκύψει το ακόλουθο διάγραμμα του δυναμικού οξειδοαναγωγής (εκφρασμένο σε volts) συναρτήσε του pH (Σχήμα 2-16). Σε αυτό το διάγραμμα απεικονίζονται επίσης τα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα που παρουσιάζουν αντίστοιχες τιμές E_h και pH.



Σχήμα 2.16: Τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής E_h συναρτήσε του pH [Πηγή: Knox R.C., 1999].

Για την κατανόηση ενός τυπικού παραδείγματος οξειδοαναγωγής στο υπέδαφος ως υποθεθεί η πραγματοποίηση διαρροής οργανικών ρύπων στην κορεσμένη ζώνη του εδάφους, η οποία είναι αρχικά οξική (αερόβια). Θεωρώντας ότι το υπόγειο νερό αποτελεί ένα κλειστό σύστημα, προκύπτει ότι δεν υπάρχει δυνατότητα εμπλουτισμού του με οξυγόνο. Το ήδη υπάρχον οξυγόνο αρχικά θα αναχθεί (δρώντας ως δέκτης ηλεκτρονίων για την οξείδωση των οργανικών ρύπων). Καθώς η ποσότητα του μειώνεται, πρέπει να βρεθεί νέος δέκτης ηλεκτρονίων για τη συνέχιση της οξείδωσης των οργανικών ρύπων. Τέτοιοι πιθανοί δέκτες είναι οι ακόλουθοι: NO_3^- , MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και SO_4^{2-} . Κάθε ένας λοιπόν από αυτούς θα αρχίσει να καταναλώνεται (ανάγεται) με συγκεκριμένη σειρά προτίμησης, μειώνοντας συνεχώς το δυναμικό οξειδοαναγωγής.



Σχήμα 2.17: Πιθανές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στο υπέδαφος [Πηγή: Knox R.C., 1993].

Στο Σχήμα 2-17 παρουσιάζεται ένα παρόμοιο παράδειγμα, όπου είναι εμφανής η μείωση των οργανικών ουσιών (λόγω μικροβιακής οξειδωσης) και η αντίστοιχη επίπτωση στους εκάστοτε δέκτες ηλεκτρονίων.

2.2.3 Βιοτικές διεργασίες

Οι βιοτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος διαδραματίζουν επίσης πολύ σημαντικό ρόλο στη μεταφορά και την τύχη των ρύπων σε αυτό. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2-5) παρουσιάζονται ορισμένες από τις πιθανές διεξαγόμενες βιοτικές διεργασίες στο υπέδαφος.

Η ιδιαιτερότητα των βιοτικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος είναι η παρουσία και η δράση μικροοργανισμών, οι οποίοι υπό κατάλληλες συνθήκες και με την εκμετάλευση του μεταβολισμού τους συμβάλουν γενικότερα στην αποδόμηση των υφιστάμενων ρύπων, δηλαδή τη μετατροπή τους σε μικρότερες μη επικίνδυνες ενώσεις. Η ανάπτυξη και η δράση των μικροοργανισμών αυτών καθορίζονται από τους εξής βασικούς παράγοντες:

Πίνακας 2-5: Πιθανές βιοτικές διεργασίες στο υπέδαφος [Πηγή: Κνοx R.C., 1993].

Μεταβολική Διαδικασία	Απαίτηση Οξυγόνου
Βιοαποικοδόμηση Οργανικών ρύπων	
Πετρελαϊκοί Υδρογονάνθρακες	Αερόβια
Αλκυλοπυριδίνη	Αερόβια/Αναερόβια
Κρεόζοτο	Αερόβια/ Αναερόβια
Προϊόντα Εξαέρωσης Άνθρακα	Αερόβια
Αστικά Λύματα	Αερόβια
Αλογονωμένα Οργανικά Συστατικά	Αερόβια / Αναερόβια
Εντομοκτόνα	Αερόβια / Αναερόβια
Νιτροποίηση	Αερόβια
Απονιτροποίηση	Αερόβια / αναερόβια
Οξειδωση με θείο	Αερόβια
Αναγωγή με θείο	Αναερόβια
Οξειδωση με σίδηρο	Αερόβια
Αναγωγή με σίδηρο	Αερόβια
Οξειδωση με Μαγγάνιο	Αερόβια
Αναγωγή με Μαγγάνιο	Αναερόβια

- την υπάρχουσα πηγή ενέργειας (κυρίως φως ή διεξαγωγή χημικών οξειδώσεων)
- την υπάρχουσα πηγή άνθρακα (κυρίως οργανική ύλη και διοξείδιο του άνθρακα)
- την παρουσία οργανικών και ανόργανων θρεπτικών συστατικών (C, H, O, N, P, κα.)
- τις επικρατούσες συνθήκες θερμοκρασίας, pH, υδροστατικής πίεσης, αλατότητας, ακτινοβολίας, κα.

Τα είδη του μεταβολικού μονοπατιού που είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσουν οι μικροοργανισμοί για την παραγωγή ενέργειας είναι δυο:

- η «αναπνοή» (respiration): όπου η παραγωγή ενέργειας γίνεται μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων από έναν δότη σε έναν εξωτερικό δέκτη (αντιδράσεις οξειδοαναγωγής)
- η «ζύμωση» (fermentation): όπου δεν χρησιμοποιούνται δότες και δέκτες ηλεκτρονίων για την παραγωγή ενέργειας

Το πρώτο είδος μεταβολισμού είναι πιο αποτελεσματικό και γρήγορο, όσον αφορά στην παραγωγή ενέργειας. Στο σημείο αυτό γίνεται μια ακόμη βασική διάκριση του μεταβολισμού με «αναπνοή», η οποία σχετίζεται με το είδος του δέκτη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιείται. Εάν δέκτης ηλεκτρονίων είναι το οξυγόνο, τότε πραγματοποιείται σε αερόβια «αναπνοή», ενώ αν δέκτης ηλεκτρονίων δεν είναι το οξυγόνο αλλά διαφορετικά στοιχεία (π.χ. σίδηρος), τότε λαμβάνει χώρα αναερόβια «αναπνοή».

Κατ' αντιστοιχία με τα παραπάνω είδη μεταβολισμού με «αναπνοή», παρατηρείται αερόβια ή μη αερόβια βιοαποικοδόμηση ρύπων. Όπως έχει αποδειχθεί, η επιδεκτικότητα των ρύπων στην αερόβια ή την αναερόβια βιοαποικοδόμηση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι τα συστατικά που απαντώνται στο υπέδαφος σε ανηγμένη κατάσταση είναι ευαίσθητα στην αερόβια αποικοδόμηση, ενώ τα συστατικά που βρίσκονται σε υψηλά οξειδωμένη κατάσταση είναι ανθεκτικά στην αερόβια και ευαίσθητα στην αναερόβια αποικοδόμηση.

Όσον αφορά στην ικανότητα των μικροοργανισμών να αποικοδομούν συγκεκριμένους ρύπους του υπεδάφους, οι πλέον καθοριστικοί παράγοντες που έχουν προσδιοριστεί είναι οι εξής:

2.2.3.1. Τύπος και διαθεσιμότητα δέκτη ηλεκτρονίων

Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοαποικοδόμηση μιας ένωσης είναι ο τύπος και η διαθεσιμότητα των δεκτών ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, οι υδρογονάνθρακες υφίστανται περιορισμένη βιοαποικοδόμηση κάτω από αναερόβιες συνθήκες, ενώ οι αερόβιες συνθήκες είναι περισσότερο κατάλληλες για την σχετικά ραγδαία «κατανάλωση» τους από μικροοργανισμούς. Επομένως, η παρουσία του οξυγόνου ως δέκτη ηλεκτρονίων στην περίπτωση των υδρογονανθράκων είναι κρίσιμη για τη βιοαποικοδόμηση τους.

2.2.3.2. Περιεχόμενη υγρασία

Η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους επηρεάζει τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι χρειάζονται νερό για τις μεταβολικές τους διαδικασίες και για τη λήψη θρεπτικών στοιχείων. Παράλληλα, η αυξημένη υγρασία επηρεάζει τη διαπερατότητα του αέρα στο έδαφος, με την υψηλή περιεχόμενη υγρασία να οδηγεί σε φτωχή διανομή οξυγόνου. Πρακτικά, χαμηλή περιεχόμενη υγρασία στο έδαφος έχει αποδειχθεί ότι περιορίζει τους ρυθμούς βιοαποικοδόμησης μόνο όταν πρόκειται για πολύ ξηρά εδάφη.

2.2.3.3. pH εδάφους

Το pH του εδάφους επηρεάζει τη διαδικασία της βιοαποικοδόμησης ρύπων, αφού οι μικροοργανισμοί απαιτούν ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών pH για να επιζήσουν. Τα περισσότερα βακτήρια λειτουργούν καλύτερα σε ένα εύρος τιμών pH μεταξύ 5 και 9, με το βέλτιστο να είναι λίγο πάνω από 7. Μια αλλαγή του pH ίσως επιφέρει μεταβολή στο μικροβιακό πληθυσμό, επειδή κάθε είδος έχει βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης σε ένα συγκεκριμένο pH. Παρόλα αυτά, έχει αποδειχθεί ότι το pH δεν περιορίζει τη βιοαποικοδόμηση των ρύπων, εκτός αν προκύψει κάποια μεγάλη και απότομη μεταβολή αυτού.

2.2.3.4. Θερμοκρασία εδάφους

Μικροβιακή δραστηριότητα έχει παρουσιαστεί σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από -12 °C έως 100°C. Ωστόσο, το βέλτιστο εύρος τιμών της θερμοκρασίας του εδάφους για τη βιοαποικοδόμηση των περισσότερων ρύπων είναι πολύ στενότερο και ποικίλει ανάλογα με το είδος των μικροοργανισμών. Για παράδειγμα, κάποιοι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης στους 10 °C, ενώ άλλοι παρουσιάζουν βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης στους 30 °C.

Γενικότερα έχει παρατηρηθεί ότι οι ρυθμοί βιοαποικοδόμησης διπλασιάζονται για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C, έως κάποια ανασταλτική θερμοκρασία. Η εξίσωση Van't Hoff-Arrhenius περιγράφει αυτή τη σχέση ποσοτικά ως εξής:

$$K_T = K_o e^{\frac{-E_a}{RT_{abs}}} \quad (2-73)$$

όπου: K_T , = ο ρυθμός αποικοδόμησης σε θερμοκρασία T [T⁻¹]

K_o = ο ρυθμός αποικοδόμησης στη θερμοκρασία αναφοράς [T⁻¹]

E_a = η ενέργεια ενεργοποίησης [cal/mole]

R = η σταθερά του νόμου ιδανικών αερίων [1.987 cal/°K-mol]

T_{abs} = η απόλυτη θερμοκρασία [°K]

2.2.3.5. Διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων

Με σκοπό να διατηρηθεί η μικροβιακή ανάπτυξη, πρέπει κάποια θρεπτικά στοιχεία να είναι διαθέσιμα τουλάχιστον σε ελάχιστα επίπεδα. Ορισμένα θρεπτικά στοιχεία που είναι γνωστό ότι απαιτούνται για την υποστήριξη της μικροβιακής ανάπτυξης είναι το ασβέστιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγνήσιο, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, το άζωτο, ο φώσφορος, το κάλιο, το νάτριο, το θείο και ο ψευδάργυρος. Το άζωτο και ο φώσφορος απαιτούνται σε' μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και είναι τα θρεπτικά στοιχεία που επηρεάζουν τις διαδικασίες αποικοδόμησης. Τα υπόλοιπα στοιχεία θεωρούνται μι-κροθρεπτικά, επειδή απαιτούνται σε μικρές ποσότητες και γενικότερα είναι διαθέσιμα σε αφθονία στο περιβάλλον.

Τα θρεπτικά στοιχεία απαιτούνται ως συστατικά της μικροβιακής βιομάζας. Η ανάγκη γι' αυτά είναι πολύ διαφορετική από την ανάγκη για οξυγόνο και άνθρακα. Τα θρεπτικά στοιχεία δεν καταστρέφονται, αλλά ανακυκλώνονται από το οικοσύστημα. Μια προσέγγιση υπολογισμού της απαίτησης σε θρεπτικά μπορεί να γίνει με βάση τις υπάρχουσες εξισώσεις μικροβιακής κινητικής, όπως για παράδειγμα με την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{dX}{dt} = K_B Y - K_d X \quad (2-74)$$

όπου: X = η βιομάζα [mg βιομάζας/ kg εδάφους]

K_B = ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης [mg ρύπου/ kg εδάφους-d]

Y = ο συντελεστής κυτταρικής απόδοσης [mg βιομάζας/ mg ρύπου]

K_d = ο συντελεστής ενδογενούς αναπνοής [d^{-1}]

2.2.3.6. Συγκέντρωση ρύπου

Η συγκέντρωση του ρύπου επηρεάζει τη βιοαποικοδόμησή του από τους μικροοργανισμούς. Υπερβολικές ποσότητες του ρύπου μειώνουν το ρυθμό βιοαποικοδόμησης, λόγω επίδρασης της τοξικότητας. Αντίστροφα, οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του ρύπου μειώνουν επίσης τους συνολικούς ρυθμούς αποικοδόμησης, επειδή η επαφή μεταξύ ρύπου και μικροοργανισμών είναι περιορισμένη και η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι πιθανόν ανεπαρκής.

Ορισμένοι ρύποι, όπως οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες δεν είναι τοξικοί στη διαδικασία βιοαποικοδόμησης. Άλλες όμως περισσότερο διαλυτές (π.χ. φαινόλες) ή λιγότερο βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. TCE) εμφανίζουν τοξικότητα. Αν και υπάρχει χωρίς αμφιβολία μια σχέση μεταξύ του ρυθμού αποικοδόμησης και της συγκέντρωσης του υφιστάμενου ρύπου, η σχέση αυτή „είναι πολύπλοκη και όχι πλήρως κατανοητή.

Ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών (βιομάζας) αποτελεί συνάρτηση του πληθυσμού τους και της συγκέντρωσης του περιοριστικού θρεπτικού στοιχείου. Κανονικοποιώντας το ρυθμό ανάπτυξης της βιομάζας με τη συγκέντρωση της προκύπτει ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μ :

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (2-75)$$

όπου: μ = ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας [T^{-1}]

μ_{\max} = ο μέγιστος δυνατός ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας [T^{-1}]

S = η συγκέντρωση του υποστρώματος [M/T]

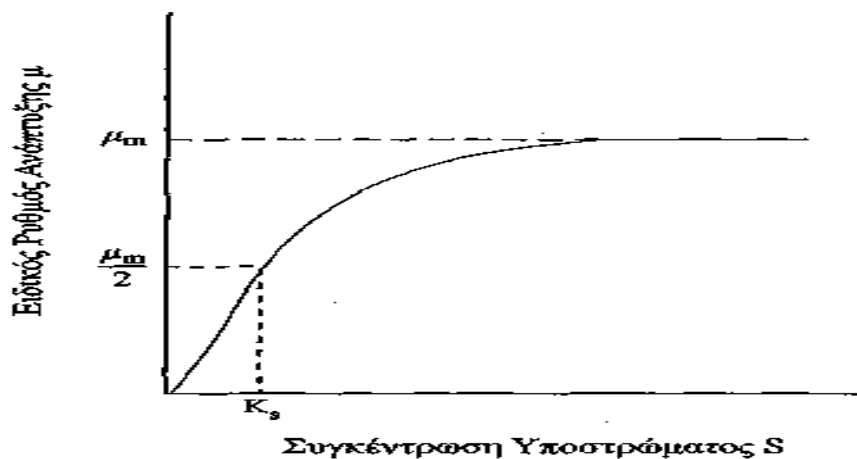
K_s = η σταθερά ημι-κορεσμού (αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του υποστρώματος που επιτρέπει την ανάπτυξη της βιομάζας με ρυθμό ίσο με το μισό του μέγιστου δυνατού) [M/L^3]

Η εξίσωση 2-75 παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 2-18. Όπως προκύπτει, για χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος S ο ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας περιορίζεται από το υπόστρωμα και είναι χαμηλός. Καθώς η συγκέντρωση του υποστρώματος αυξάνεται παύει να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα. Έτσι, σε υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του υποστρώματος η ανάπτυξη της βιομάζας δεν εξαρτάται πλέον από αυτήν και κάποιος άλλος παράγοντας καθίσταται περιοριστικός.

Η αποικοδόμηση οργανικών ρύπων αποτελεί ίσως την κυριότερη βιοτική διεργασία που λαμβάνει χώρα στο υπέδαφος και όπως έχει ήδη αναφερθεί μπορεί να διαχωριστεί σε αερόβια και αναερόβια.

Η αερόβια αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα από κατάλληλους μικροοργανισμούς σε περιοχές του υπεδάφους που διαθέτουν αρκετά αποθέματα οξυγόνου, είτε λόγω πραγματοποίησης φυσικών διεργασιών (π.χ. διάχυση ατμοσφαιρικού αέρα μέσω της ακόρεστης ζώνης) είτε τεχνητά (με απευθείας διοχέτευση αέρα από τον άνθρωπο). Η βιοαποικοδόμηση αρκετών οργανικών ρύπων του υπεδάφους (π.χ. τολουόλιο, μεθανόλη, βενζόλιο, φαινόλες, τριχλωροαιθάνιο, κτλ.) πραγματοποιείται αερόβια. Τα στοιχεία που πρέπει να είναι διαθέσιμα σε τέτοιες περιπτώσεις είναι φυσικά η γνώση

της δυνατότητας αερόβιας βιοαποικοδόμησης του εξεταζόμενου ρύπου, οι βέλτιστες συνθήκες δράσης των υπαρχόντων μικροοργανισμών (π.χ. θερμοκρασία, pH, κα), η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου, καθώς και ο απαιτούμενος χρόνος για την ολοκλήρωση της όλης διαδικασίας.



Σχήμα 2.18: Σχέση μεταξύ του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας και της συγκέντρωσης του υποστρώματος. (Ε. Γιδάρακος, Μ. Αϊβαλιώτη)

Ο ρυθμός της αερόβιας βιοαποικοδόμησης ενός ρύπου εξαρτάται προφανώς από την πολυπλοκότητα του και τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες. Γενικά έχει αποδειχθεί ότι αν ένας ρύπος είναι επιρρεπής τόσο στην αερόβια, όσο και στην αναερόβια αποικοδόμηση, η αερόβια διαδικασία είναι πιο γρήγορη. Βέβαια, η αερόβια αποικοδόμηση περιορίζεται σημαντικά από την κατανάλωση ή την έλλειψη οξυγόνου στο υπέδαφος και επομένως η χρήση εναλλακτικών δεκτών ηλεκτρονίων, όπως νιτρικά, ίσως να είναι πιο συμφέρουσα.

Στις περισσότερες περιπτώσεις η παρουσία ρύπων στο υπέδαφος ταυτίζεται με την έλλειψη οξυγόνου, καθιστώντας έντονη την ανάγκη για την εύρεση εναλλακτικών δεκτών ηλεκτρονίων, προκειμένου να λάβει χώρα η αποικοδόμηση τους. Ως εκ τούτου, οι υπάρχοντες μικροοργανισμοί συχνά αλλάζουν το μεταβολικό μονοπάτι που ακολουθούν, πραγματοποιώντας αναερόβια αποικοδόμηση των υφιστάμενων ρύπων. Ανάλογα με το δέκτη ηλεκτρονίων που θα χρησιμοποιηθεί θα προκύψουν και

τα αντίστοιχα προϊόντα της βιοαποικοδόμησης (π.χ. στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται μεθάνιο).

Τυπικοί οργανικοί ρύποι, οι οποίοι είναι δυνατόν να αποικοδομηθούν αναερόβια από μικροοργανισμούς του υπεδάφους, είναι τα φουράνια, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες και ορισμένοι αλογονομένοι διαλύτες.

2.3 Αλληλεπίδραση ρύπων με το έδαφος

2.3.1. Εισαγωγή

Το αντικείμενο της αλληλεπίδρασης των ρύπων με το έδαφος είναι θεμελιώδης γνώση που απαιτείται για να απαντηθούν ερωτήματα που ενδιαφέρουν σε πραγματικά προβλήματα προστασίας και αποκατάστασης του υπεδάφους. Ένα τέτοιο ποιοτικό ερώτημα είναι το πόσο εύκολο ή δύσκολο είναι για ένα ρύπο να μεταφερθεί από το υπόγειο νερό στον αέρα της ακόρεστης ζώνης. Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα ενδιαφέρει για να εκτιμήσουμε αν πρέπει να λάβουμε υπόψη μεταφορά του ρύπου και στην υγρή και στην αέρια φάση (δηλ. και στην κορεσμένη και στην ακόρεστη ζώνη, αντίστοιχα). Αυτή η απάντηση επίσης ενδιαφέρει και για την επιλογή μεθόδου απορρύπανσης, καθώς, όπως θα δούμε σε επόμενα κεφάλαια, αρκετές τεχνολογίες αποκατάστασης του υπεδάφους βασίζονται στη μεταφορά πτητικών ρύπων από την υγρή στην αέρια φάση. Επιπλέον, το περιεχόμενο αυτού του κεφαλαίου μάς επιτρέπει να εκτιμάμε τη συνολική μάζα του ρύπου, που έχει διαρρέψει στο υπεδάφος, συμπληρώνοντας αποτελέσματα από επιτόπου δειγματοληψίες υπόγειου νερού και εδάφους και χημικές αναλύσεις των δειγμάτων. Με μια πρώτη ματιά, ίσως φανεί ότι το απαραίτητο υπόβαθρο αποτελείται από τελείως καινούριες γνώσεις. Στην πραγματικότητα όμως, πρόκειται για αρχές οι οποίες ενοποιούν σε κοινό ερμηνευτικό πλαίσιο φαινόμενα γνωστά και από την καθημερινή μας εμπειρία, όπως για παράδειγμα η εξάτμιση και η διάλυση.

Με τον όρο αλληλεπίδραση ουσιών (cosolvation) γίνεται αναφορά στην ύπαρξη μιας κινητής φάσης, η οποία αποτελείται από συστατικά που μπορούν να διαλυθούν το ένα στο άλλο. Στην περίπτωση του υπεδάφους και των υπογείων υδάτων τα συστατικά αυτά είναι κυρίως διαλυτές οργανικές ενώσεις. Οργανικές ενώσεις που μπορούν να διαλυθούν στο υπόγειο νερό (cosolvents) δρουν ανασταλτικά στην

υδροφοβικότητα άλλων οργανικών ρύπων, αυξάνοντας έτσι τη διαλυτότητα τους στο υπόγειο νερό και μειώνοντας την προσρόφηση τους στις εδαφικές επιφάνειες. Επομένως, μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα ότι όσο πιο μεγάλη είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των οργανικών ρύπων στο υπόγειο νερό, τόσο πιο ασθενής θα είναι η διεργασία της προσρόφησης και τόσο πιο έντονη η μεταφορά τους σε αυτό.

Προφανώς, η εκτίμηση της σημασίας της αλληλεπίδρασης των ρύπων του υπεδάφους στη μεταφορά τους μέσα σε αυτό και γενικότερα στην τύχη τους είναι πολύ δύσκολη. Παρόλα αυτά έχουν κατά καιρούς αναπτυχθεί αρκετές σχετικές θεωρίες και μοντέλα. Ενδεικτικά αναφέρεται η ακόλουθη σχέση προσδιορισμού της επίδρασης του παραπάνω φαινομένου στο συντελεστή κατανομής (ή συντελεστή γραμμικής προσρόφησης) K_d (Knox C.R., 1993):

$$\ln\left(\frac{K_d^m}{K_d^w}\right) = -a \cdot \sigma^c \cdot f^c \quad (2-76)$$

Ή

$$\ln K_d^m = \ln K_d^w - a \cdot \sigma^c \cdot f^c \quad (2-77)$$

Όπου:

$$\sigma^c = \frac{\Delta_f^c \cdot HSA}{K \cdot T} \quad (2-78)$$

K_d^m = ο συντελεστής κατανομής στο μίγμα των διαλυτών [L_3/M]

K_d^w = ο συντελεστής κατανομής στο νερό [L^3/M]

a = μια εμπειρική σταθερά

f = το ποσοστό των διαλυτών οργανικών ενώσεων (cosolvents)

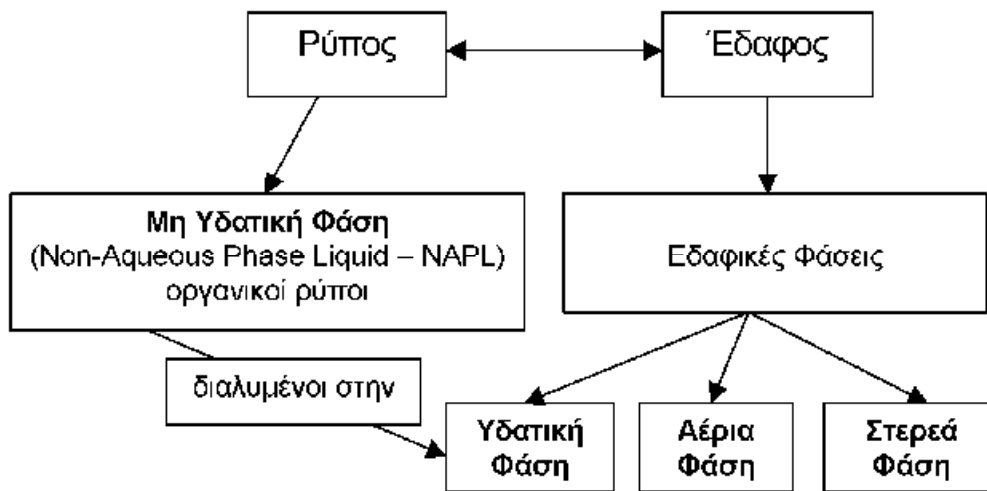
Δ_f^c = η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας στη διεπιφάνεια της υδατικής και της οργανικής φάσης [ergs/A²]

HSA = η ειδική επιφάνεια της οργανικής φάσης [A^2]

k = η σταθερά Boltzman [ergs/ $^{\circ}K$]

T = η θερμοκρασία [$^{\circ}K$]

2.3.2. Οι φάσεις του εδάφους και των ρύπων



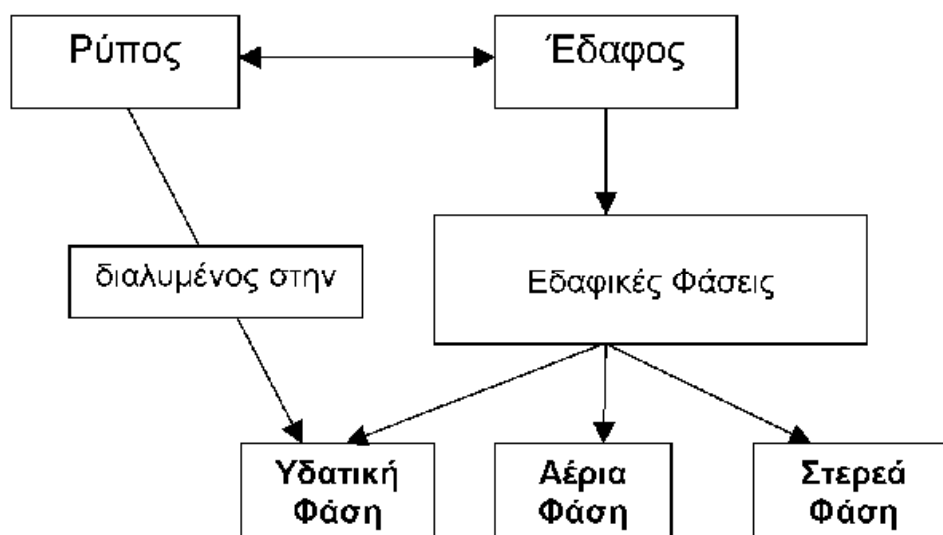
Σχήμα 2.19: Οι φάσεις του εδάφους και του ρύπου που χρειάζεται να μελετηθούν στην πιο γενική περίπτωση ρύπανσης και αποκατάστασης του υπεδάφους.

(Νυνφοδώρα Πατασιώπη, &Ι.Πασπαλιάρης, (2008)

Για να μελετήσουμε την αλληλεπίδραση μεταξύ του εδάφους και ενός ρύπου, είναι απαραίτητο να διαχωρίσουμε τις φάσεις του κάθε ενός, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.19.

Το Σχήμα 2.19 αντιστοιχεί σε περιπτώσεις διαρροής στην ακόρεστη ζώνη οργανικών ρύπων που δεν αναμειγνύονται με το νερό, όπως π.χ. η βενζίνη, για τους οποίους έχει επικρατήσει ο αγγλικός όρος nonaqueous phase liquids ή NAPLs. Στην ακόρεστη ζώνη διαχωρίζουμε τρεις εδαφικές φάσεις, τη στερεά, την υγρή και την αέρια. Όσον αφορά τον οργανικό ρύπο, διαχωρίζουμε περιπτώσεις όπου αυτός έχει διαρρεύσει ως ξεχωριστή φάση (π.χ. διαρροή από υπόγεια δεξαμενή πρατηρίου καυσίμων), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.19, ή ως υδατικό διάλυμα (π.χ. διαρροή

υγρών αποβλήτων χημικής διεργασίας τα οποία περιέχουν κάποια ποσότητα ρύπου πλήρως διαλυμένου σε νερό), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.20. Τον παρόν κεφάλαιο θεωρεί κυρίως μη υδατικούς υγρούς ρύπους γιατί αντιστοιχούν στην πιο γενική περίπτωση όπου έχουμε τέσσερις διαφορετικές φάσεις, αλλά και γιατί πρόκειται για μια κατηγορία ευρέως ανιχνευόμενων ρύπων στο υπόγειο νερό. Η διαρροή ενός ανόργανου ρύπου σε υδατικό διάλυμα, όσον αφορά τη διάκριση μεταξύ φάσεων, είναι ίδια με αυτήν του Σχήματος 2.20. Έπεται ότι αν εξετάζουμε μόνο την κορεσμένη ζώνη, το πρόβλημα απλοποιείται περαιτέρω, καθώς δεν χρειάζεται να λάβουμε υπόψη την αέρια φάση.

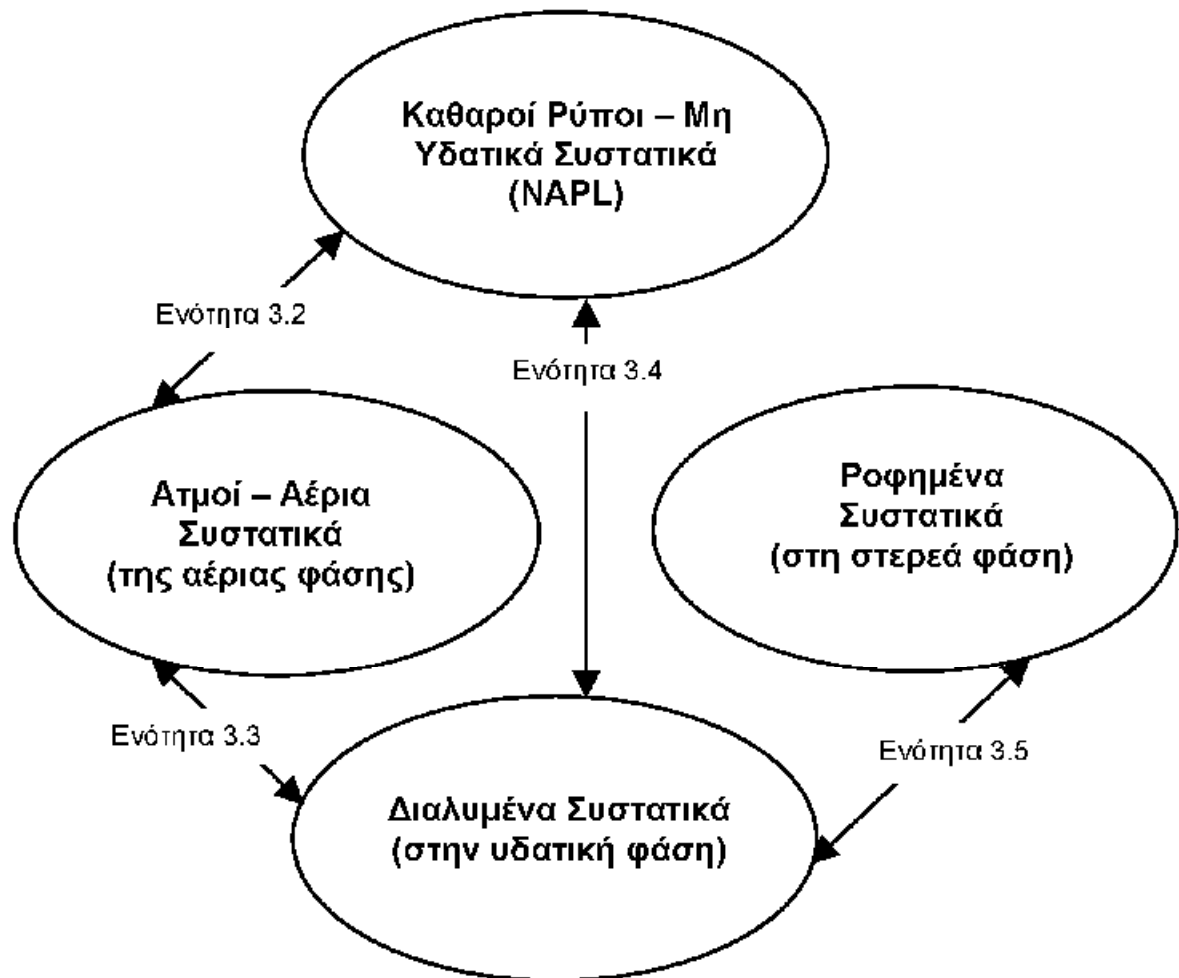


Σχήμα 2.20: Οι φάσεις του εδάφους και του ρύπου που χρειάζεται να μελετηθούν σε περιστατικά διαρροής υδατικού διαλύματος ρύπου. (Νυνφοδώρα Παπασιιώπη & Ι. Πασπαλιάρης (2008))

Από τη στιγμή που ο ρύπος θα διαρρεύσει στο υπέδαφος, είτε ως ξεχωριστή φάση ή ως υδατικό διάλυμα, θα κατανεμηθεί σε όλες τις εδαφικές φάσεις (Σχήμα 2.21). Η κατανομή των ρύπων στις διάφορες φάσεις περιγράφεται από φυσικοχημικούς νόμους οι οποίοι παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο. Η βασική αρχή από την οποία απορρέουν αυτοί οι νόμοι είναι ότι ο ρύπος θα “μοιραστεί” ανάμεσα στις φάσεις ώσπου να επιτευχθεί χημική ισορροπία. Η κατανομή ενός συγκεκριμένου ρύπου περιγράφεται από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες οι οποίες εκφράζουν τις σχετικές

“προτιμήσεις” του ρύπου ανάμεσα στις φάσεις και αποτελούν, επίσης, αντικείμενο αυτής της ενότητας.

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ρύπων και του εδάφους απαιτεί συστηματική κατασήμευση της κάθε φάσης και των συστατικών της. Γι’ αυτόν το λόγο, είναι σημαντικό να χρησιμοποιούμε δείκτες για να διακρίνουμε μεταξύ της αέριας (α) της υδατικής (w), της στερεάς (s) και, στη γενική περίπτωση, της μη υδατικής υγρής φάσης (n). Για συγκεκριμένο ρύπο A, θα διακρίνουμε μεταξύ των ατμών του ρύπου, οι οποίοι θα χαρακτηρίζονται από τη συγκέντρωσή τους στην αέρια φάση CA_a (μάζα ρύπου A ανά όγκο της αέριας φάσης στους εδαφικούς πόρους), του διαλυμένου ρύπου σε συγκέντρωση CA_w (μάζα ρύπου A ανά όγκο νερού στους εδαφικούς πόρους), και του ροφημένου ρύπου CA_s (μάζα ρύπου A ανά ξηρή μάζα εδαφικών στερεών). Ο μηχανισμός της ρόφησης, ο οποίος είναι και η μόνη εντελώς καινούρια έννοια που εισάγει αυτό το κεφάλαιο. Έτσι για να υπολογίσουμε τη μάζα ενός ρύπου στο έδαφος, θα πρέπει να προσδιορίσουμε τις προαναφερθείσες συγκεντρώσεις στις τρεις εδαφικές φάσεις και να πολλαπλασιάσουμε με την αντίστοιχη ποσότητα αναφοράς. Η αναλογία των εδαφικών φάσεων δίνεται από τα εδαφομηχανικά χαρακτηριστικά του εδάφους, όπως το πορώδες ($n = \text{όγκος εδαφικών πόρων} / \text{όγκος εδαφικού δείγματος}$), την ξηρή πυκνότητα του εδάφους ($\rho_d = \text{μάζα εδαφικών στερεών} / \text{όγκος εδαφικού δείγματος}$) και το βαθμό κορεσμού για το νερό ($S_w = \text{όγκος νερού στους εδαφικούς πόρους} / \text{όγκος εδαφικών πόρων}$). Για τον υπολογισμό της συνολικής μάζας στην περίπτωση οργανικού ρύπου που δεν αναμειγνύεται με το νερό, θα πρέπει επίσης να ξέρουμε αν υπάρχει στο υπέδαφος και μη υδατική υγρή φάση, η ποσότητα της οποίας μπορεί να υπολογιστεί με το βαθμό κορεσμού για τη μη υδατική φάση ($S_n = \text{όγκος μη υδατικής φάσης στους εδαφικούς πόρους} / \text{όγκος εδαφικών πόρων}$) και την πυκνότητα του μη υδατικού ρύπου.

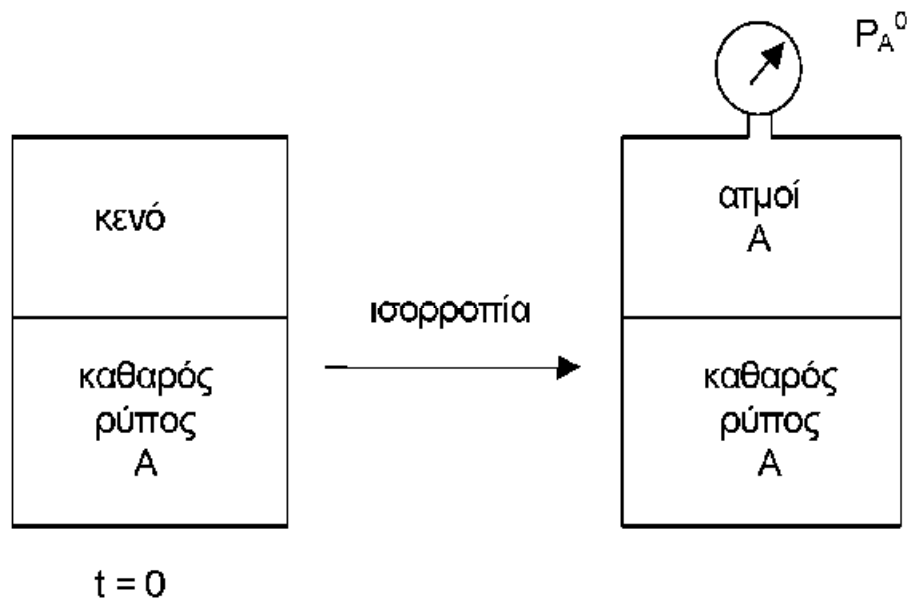


Σχήμα 2.21: Τα περιεχόμενα του Κεφαλαίου 3: η ανά ζεύγη ισορροπία μεταξύ των φάσεων του εδάφους και των ρύπων. Νυνφοδώρα Παπασιώπη, & Ι.Πασπαλιάρης,(2008)

2.3.3 Ισορροπία μεταξύ αέριας φάσης και μη υδατικής υγρής φάσης

Είναι σκόπιμο να θεωρήσουμε εξ αρχής ένα πιθανό περιστατικό που προσφέρει το κίνητρο για να μελετηθεί η ισορροπία μεταξύ αέριας φάσης και μη υδατικής υγρής φάσης. Ένα τέτοιο περιστατικό είναι η διαρροή σε πρακτικά ξηρό έδαφος (π.χ. κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, μακριά από τον υδροφόρο ορίζοντα) ενός οργανικού διαλύτη με ευρεία χρήση σε βιομηχανικές εφαρμογές, του τριχλωροαιθυλενίου. Το τριχλωροαιθένιο είναι η μη υδατική φάση η οποία θα καταλάβει κάποιο ποσοστό των εδαφικών πόρων, ενώ ταυτόχρονα κάποιο μέρος της θα εξατμιστεί στον αέρα των

εδαφικών πόρων. Γνωρίζουμε από την καθημερινή εμπειρία ότι όσο πιο πτητικό είναι ένα υγρό, τόσο πιο εύκολα (δηλ. τόσο μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας του) θα μεταβεί στην αέρια φάση. Το πόσο πτητική είναι μια ουσία περιγράφεται από την τάση των ατμών της, η οποία αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων (δηλ. αέριας και υγρής), όπως φαίνεται στην απλουστευμένη περίπτωση του Σχήματος 2.22. Αν υποθέσουμε ότι στο χρόνο μηδέν εισάγουμε στο κενό αέρος δοχείο του Σχήματος 2.22 υγρό ρύπο A, θα δούμε την ένδειξη της πίεσης στο μανόμετρο του δοχείου να ανεβαίνει, καθώς το υγρό θα εξατμίζεται, μέχρι να επέλθει ισορροπία, δηλ. έως ότου όσα μόρια του ρύπου πηγαίνουν από την υγρή στην αέρια φάση, άλλα τόσα να επιστρέφουν από την αέρια στην υγρή. Η πίεση που αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας είναι η τάση ατμών της ουσίας A, P_A^0 , η οποία είναι ιδιότητα της ουσίας και μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Με γνωστή την πίεση των ατμών, μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση της ουσίας A στην αέρια φάση, C_A χρησιμοποιώντας το νόμο των ιδανικών αερίων.



Σχήμα 2.22: Ισορροπία μεταξύ υγρού ρύπου (μη υδατική φάση) και των ατμών του (αέρια φάση) Νυνφοδώρα Παπασιώπη, & Ι.Πασπαλιάρης,(2008)

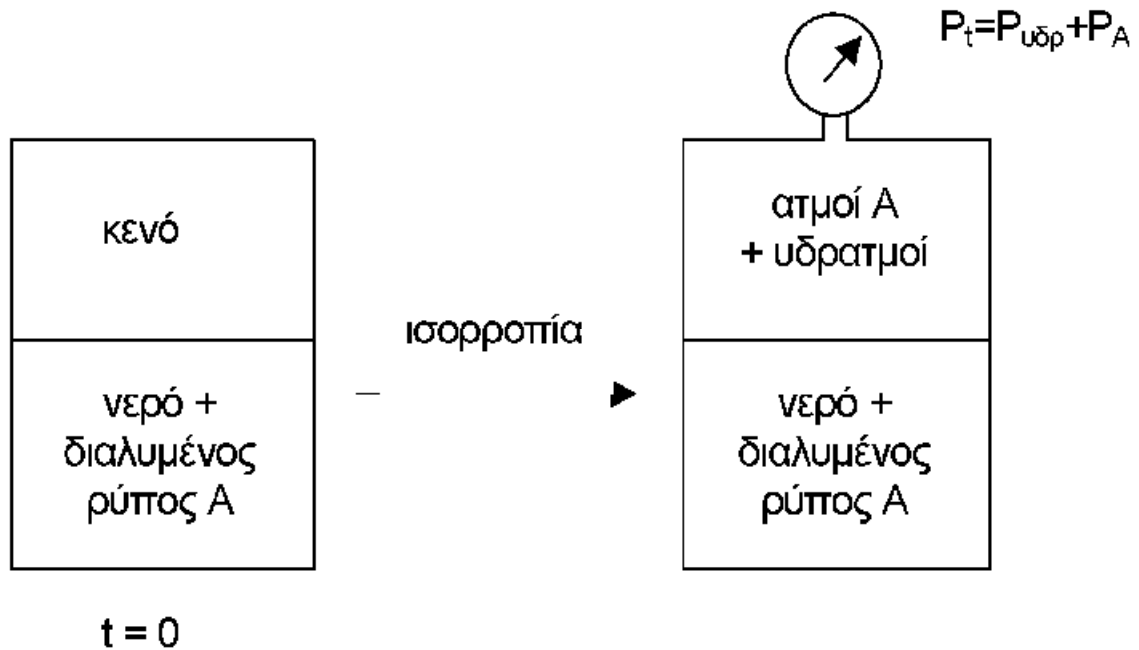
Η σημαντική διαφορά του περιστατικού διαρροής του τριχλωροαιθυλενίου σε ξηρό έδαφος από την περίπτωση του Σχήματος 2.22 είναι ότι στο έδαφος δεν έχουμε κλειστό σύστημα, με αποτέλεσμα η ισορροπία να αποτελεί μια εξιδανίκευση. Επίσης,

στο έδαφος τα κενά περιέχουν βέβαια και αέρα μαζί με τους ατμούς του ρύπου. Παρ' όλα αυτά, η συγκέντρωση CA_a μπορεί πάντα να δώσει ένα άνω όριο της συγκέντρωσης του τριχλωροαιθυλενίου στα εδαφικά κενά, ενώ είναι μια αρκετά ακριβής εκτίμηση στην άμεση περιοχή της διαρροής. Ας υπολογίσουμε αυτήν τη συγκέντρωση.

2.3.4. Ισορροπία μεταξύ αέριας φάσης και υδατικής φάσης

Το πιθανό περιστατικό που δίνει ένα κίνητρο για τη μελέτη της ισορροπίας μεταξύ αέριας και υδατικής φάσης είναι η διαρροή ενός αραιού διαλύματος τριχλωροαιθυλενίου από μια υπόγεια δεξαμενή που βρίσκεται πολύ κοντά στη στάθμη του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα. Ας υποθέσουμε ότι πρόκειται για απόβλητα κάποιας δεδομένης βιομηχανικής εφαρμογής, για την οποία μπορούμε να εκτιμήσουμε ότι η συγκέντρωση του τριχλωροαιθένιου στο υδατικό διάλυμα είναι $CA_w = 10\text{mg/l}$. Έτσι, αν γνωρίζουμε τον όγκο των διαρρευσάντων αποβλήτων, μπορούμε να υπολογίσουμε τη μάζα του διαρρεύσαντος τριχλωροαιθένιου στο υπόγειο νερό.

Πώς θα εξελιχτεί όμως αυτή η διαρροή; Όλη η μάζα του τριχλωροαιθένιου θα παραμείνει στο υπόγειο νερό; Τι θα συμβεί στη διεπιφάνεια της κορεσμένης με την ακόρεστη ζώνη; Η αρχή της χημικής ισορροπίας υπαγορεύει ότι κάποιο ποσοστό των μορίων του τριχλωροαιθυλενίου θα εγκαταλείψει το υδατικό διάλυμα και θα περάσει στην αέρια φάση. Ας μελετήσουμε την ισορροπία μεταξύ αέριας και υδατικής φάσης με τη βοήθεια του εξιδανικευμένου Σχήματος 2.23.



Σχήμα 2.23: Ισορροπία μεταξύ διαλυμένου ρύπου (υδατική φάση) και των ατμών του (αέρια φάση). Νυνφοδώρα Παττασιώπη & Ι.Πασπαλιάρης (2008)

Υποθέτουμε πάλι ότι στο χρόνο μηδέν εισάγουμε στο δοχείο του Σχήματος 2.23 υδατικό διάλυμα ουσίας A και παρακολουθούμε την ένδειξη της πίεσης στο μανόμετρο του δοχείου να ανεβαίνει, καθώς τα μόρια τόσο του νερού όσο και της ουσίας A ανακατανέμονται μεταξύ της υδατικής και της αέριας φάσης, μέχρι να επέλθει ισορροπία, δηλ. έως ότου όσα μόρια πηγαίνουν από την υγρή στην αέρια φάση, άλλα τόσα να επιστρέφουν από την αέρια στην υγρή. Η ένδειξη του μανόμετρου, P_t , αντιστοιχεί στην ολική πίεση, δηλαδή στο άθροισμα της μερικής πίεσης των υδρατμών και της μερικής πίεσης των ατμών της ουσίας A, P_A , η οποία δίνεται από το νόμο του Henry ως:

$$P_A = H_{MA} x_{Aw} \quad (2-79)$$

όπου H_{MA} είναι η σταθερά του νόμου Henry για την ουσία A, σε μονάδες πίεσης, η οποία μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, και x_{Aw} είναι το μοριακό κλάσμα της ουσίας στο υδατικό διάλυμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο νόμος του Henry εκφράζεται και εναλλακτικά ως:

$$P_A = H_{CA} C_{Awm} \quad (2-80)$$

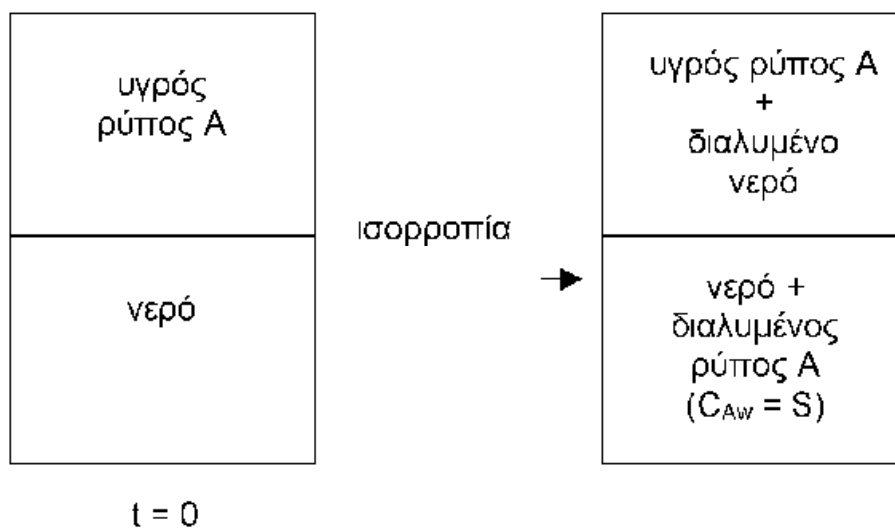
όπου H_{CA} είναι η σταθερά του νόμου Henry για την ουσία A, σε μονάδες [πίεσης x όγκο / mol], και C_{Awm} είναι η μοριακή συγκέντρωση της ουσίας A, δηλ. τα mol της ουσίας A ανά μοναδιαίο όγκο του υδατικού διαλύματος.

Εδώ θα μπορούσε να αναρωτηθεί κανείς: αφού έχουμε μια περίπτωση μείγματος υγρών, γιατί δεν μπορώ να εφαρμόσω το νόμο του Raoult για να βρω τη μερική πίεση της ουσίας A; Υπενθυμίζεται ότι ο νόμος του Raoult ισχύει για μείγματα παρόμοιας χημικής δομής ή τουλάχιστον ομοειδών ενώσεων.

Έτσι ενώ μπορεί να εφαρμοστεί για ένα μείγμα υδρογονανθράκων, δεν μπορεί να εφαρμοστεί για ανόμοιες ενώσεις όπως είναι το νερό και ένας οργανικός ρύπος. Με τη σειρά του, ο νόμος του Henry ισχύει για αραιά υδατικά διαλύματα, πρέπει δηλαδή $x_{Aw} \ll 1$, περίπτωση η οποία είναι σχεδόν πάντα ο κανόνας στα περιστατικά ρύπανσης του υπεδάφους. Τέλος, σε περίπτωση που έχουμε υδατικό διάλυμα ενός αριθμού ρύπων, χρησιμοποιούμε πάλι το νόμο του Henry για τον κάθε ρύπο ξεχωριστά, περιμένοντας όμως αποκλίσεις.

2.3.5. Ισορροπία μεταξύ υδατικής φάσης και μη υδατικής υγρής φάσης

Ας θεωρήσουμε μια διαρροή από μια υπόγεια δεξαμενή βενζολίου, κοντά στη στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα. Το βενζόλιο είναι μια οργανική ένωση ελαφρότερη από το νερό, κι έτσι όταν φτάσει στον υδροφόρο ορίζοντα θα αρχίσει να εξαπλώνεται οριζόντια δημιουργώντας μια κηλίδα, ενώ παράλληλα θα αρχίσει να διαλύεται στο νερό. Θα απλοποιήσουμε αυτό το περιστατικό με το εξιδανικευμένο Σχήμα 2.24.



Σχήμα 2.24: Ισορροπία μεταξύ υγρού ρύπου που δεν αναμειγνύεται με το νερό (μη υδατική φάση) και διαλυμένου ρύπου (υδατική φάση). Νυνφοδώρα Παπασιώπη & Ι.Πασπαλιάρης (2008)

Έστω ότι τη χρονική στιγμή μηδέν έρχονται σε επαφή νερό και οργανική ουσία Α η οποία δεν αναμειγνύεται με το νερό (π.χ. όχι οινόπνευμα). Έτσι μόρια της ουσίας Α αρχίζουν να μεταφέρονται στο νερό (ενώ παράλληλα μόρια νερού αρχίζουν να μεταφέρονται στο βενζόλιο), με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση της ουσίας Α στο νερό (και του νερού στο βενζόλιο), έως ότου επιτευχθεί ισορροπία. Η μέγιστη δυνατή συγκέντρωση της ουσίας Α στο νερό, είναι η διαλυτότητα της ουσίας Α, S , και είναι αυτή που αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας. Οι οργανικοί ρύποι που δεν αναμειγνύονται με το νερό, οι οποίοι δηλ. μπορούν να βρίσκονται ως ξεχωριστή από το νερό μη υδατική φάση, χαρακτηρίζονται από πολύ μικρές τιμές διαλυτότητας, της τάξης των εκατοντάδων έως λίγων χιλιάδων χιλιοστογράμμων σε ένα λίτρο νερού, για θερμοκρασίες μεταξύ 20° και 25° C. Με άλλα λόγια, οι μέγιστες δυνατές τιμές των ρύπων που δεν αναμειγνύονται με το νερό δεν ξεπερνούν τα λίγα γραμμάρια στο λίτρο, αλλά όμως είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τα αποδεκτά όρια των κανονισμών. Εδώ πρέπει να τονιστεί η διαφορά της πλήρους ανάμειξης δύο υγρών, που ισχύει για συγκεκριμένα ζεύγη υγρών τα οποία είναι αμοιβαία διαλυτά σε κάθε αναλογία, και του φαινομένου της διάλυσης, το οποίο ισχύει για κάθε ζεύγος υγρών (καθώς και για διαλύματα στερεών σε υγρά), αλλά βέβαια σε διαφορετικό βαθμό.

Για το βενζόλιο του παραδείγματός μας, η διαλυτότητα είναι ίση με 1780 mg/l στους 20°C. Είναι χρήσιμο να δούμε τη διαλυτότητα από μία σκοπιά λίγο διαφορετική αυτής του Σχήματος 2.24, η οποία μας είναι πιο οικεία από την καθημερινή μας εμπειρία. Ας υποθέσουμε ότι ξεκινάμε με ένα λίτρο νερό στο οποίο προσθέτουμε 100mg ή 1g βενζολίου. Αφού περιμένουμε κάποιο χρονικό διάστημα θα έχουμε ένα υδατικό διάλυμα βενζολίου συγκέντρωσης σχεδόν 100 mg/l ή 1000 mg/l, αντίστοιχα, υποθέτοντας ότι δεν υπάρχουν απώλειες εξάτμισης. Αν όμως προσθέσουμε 10 g βενζολίου, τότε θα έχουμε ένα υδατικό διάλυμα βενζολίου συγκέντρωσης 1780 mg/l, ενώ τα υπόλοιπα 8.2 g θα σχηματίσουν ένα λεπτό φιλμ πάνω στην επιφάνεια του νερού (όπως βλέπουμε καμιά φορά να γυαλίζει η θάλασσα στα λιμάνια όταν έχει διαρρεύσει πετρέλαιο). Πρόκειται για το αντίστοιχο φαινόμενο που παρατηρούμε όταν προσθέτουμε σταδιακά αλάτι σε ένα δοχείο με νερό. Στην αρχή, όσο προσθέτουμε αλάτι, τόσο αυτό διαλύεται στο νερό. Από ένα σημείο όμως και πέρα, όταν ξεπεράσουμε τη διαλυτότητα του αλατιού για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, το επιπλέον αλάτι δεν διαλύεται αλλά κατακάθεται στον πυθμένα του δοχείου.

Ξαναγυρνώντας στο παράδειγμά μας, υποθέτοντας ισορροπία μεταξύ της κηλίδας του βενζολίου και του υπόγειου νερού (παραδοχή λογική στην άμεση γειτονιά της κηλίδας του βενζολίου), ξέρουμε ότι η συγκέντρωση του βενζολίου στο υπόγειο νερό στην περιοχή της κηλίδας είναι ίση με τη διαλυτότητά του. Σε περίπτωση όμως που η κηλίδα δεν αποτελείται από καθαρό βενζόλιο, αλλά από ένα μείγμα οργανικών ενώσεων που περιέχει και βενζόλιο, όπως π.χ. η βενζίνη, τότε η συγκέντρωση κάθε συστατικού του μείγματος (και άρα και του βενζολίου) στην περιοχή της κηλίδας δίνεται από την ενεργή διαλυτότητα, S_e^i , η οποία υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$S_e^i = S_i x_{in} \quad i = A, B, \dots \quad (2-81)$$

όπου S_i είναι η διαλυτότητα του συστατικού i στο νερό και x_{in} είναι το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στο μη υδατικό υγρό μείγμα (δηλ. στην κηλίδα του μείγματος στο παράδειγμά μας).

2.3.6. Ισορροπία μεταξύ υδατικής φάσης και στερεάς φάσης

Στα παραπάνω εξιδανικευμένα Σχήματα 2.22 έως 2.24 εξετάσαμε την αλληλεπίδραση μεταξύ των ρευστών φάσεων αγνοώντας τυχόν αλληλεπίδρασή τους με τα στερεά τοιχώματα του δοχείου. (Η καθημερινή μας εμπειρία πάλι μπορεί να μας δώσει παραδείγματα μιας τέτοιας αλληλεπίδρασης, στην οποία οφείλεται η δυσκολία να καθαρίσουμε ένα πλαστικό δοχείο-τάπερ στο οποίο φυλάξαμε κάποιο φαγητό με πολύ λάδι.) Στην περίπτωση της ρύπανσης του υπεδάφους, το ρόλο των στερεών τοιχωμάτων των δοχείων στα Σχήματα 2.22-2.24 τον παίζει η στερεά εδαφική φάση. Η ολοκληρωμένη περιγραφή της αλληλεπίδρασης ρύπου Α και εδάφους περιλαμβάνει την κατανομή του ρύπου Α μεταξύ (1) του αέρα των εδαφικών πόρων (στην ακόρεστη ζώνη), (2) του νερού των πόρων και (3) των εδαφικών στερεών. Αντίστοιχα, διακρίνουμε ανάμεσα (1) στους ατμούς του ρύπου, (2) στο διαλυμένο ρύπο και (3) στο ροφημένο ρύπο. Το φαινόμενο της ρόφησης (sorption) περιγράφει τη μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας Α από την υδατική φάση στη στερεά φάση και είναι αποτέλεσμα μιας σειράς μηχανισμών που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια και οι οποίοι εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη σύσταση του εδάφους καθώς βέβαια και από τις ιδιότητες της ουσίας. Ο αντίστροφος μηχανισμός λέγεται εκρόφηση (desorption) και περιγράφει τη μεταφορά ουσίας Α από τη στερεά φάση στην υδατική, κάτι που θα συμβεί αν π.χ. εισπιέσουμε καθαρό νερό σε ρυπασμένο έδαφος.

2.4 Τύποι εδαφών

2.4.1. Αλατούχα και Αλκαλιωμένα Εδάφη

Πρόκειται για εδάφη τα οποία φέρουν στην επιφάνειά τους, και κυρίως κατά μήκος της κατατομής, ελεύθερα διαλυτά άλατα και χαρακτηρίζονται ως αλατούχα. Επίσης, μπορεί να έχουν μόνο υψηλό κορεσμό με Na ή υψηλό βαθμό αλκαλίωσης, οπότε χαρακτηρίζονται απλά ως αλκαλιωμένα ή νατριωμένα. Τέλος, μπορεί να έχουν υψηλό βαθμό αλκαλίωσης σε συνδυασμό με παρουσία ελευθέρων διαλυτων αλάτων, οπότε ονομάζονται αλατουχο-αλκαλιωμένα.

Τα ανωτέρω εδάφη σχηματίζονται σε περιοχές που βρίσκονται υπό την επίδραση ξηροθερμικού κλίματος με χαμηλές βροχοπτώσεις και υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας των οποίων είναι αναγκαία η εφαρμογή της αρδευόμενης γεωργίας.

Η προβληματικότητα των εδαφών αυτών έγκειται στο γεγονός ότι η υψηλή συγκέντρωση των διαλυτών αλάτων επιβαρύνει σημαντικά το ωσμωτικό φορτίο του εδαφοδιαλύματος αφενός και αφετέρου η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων του Na^+ στο εδαφοδιάλυμα ή στο εδαφσύμπλοκο δημιουργεί δυσμενείς συνθήκες για την ανάπτυξη των φυτών είτε λόγω υψηλού pH ή μειωμένης περατότητας του εδάφους, καθιστώντας προβληματική την ανάπτυξη των φυτών.

Εξάλλου, η δημιουργία των αλατούχων εδαφών επιτείνει την ερημοποίηση της γης, γεγονός που επιδρά δυσμενώς στο οικολογικό περιβάλλον και ασφαλώς στην ποιότητα ζωής.

Λόγω της επέκτασης των αρδεύσεων, το πρόβλημα της εναλάτωσης και της νατρίωσης των εδαφών γίνεται οξύτερο με την πάροδο του χρόνου σε πολλές περιοχές του κόσμου και επιτείνεται ακόμη περισσότερο συνεπεία της χρήσης νερών κακής ποιότητας (υφάλμυρων) για την άρδευση των καλλιεργειών.

Επίσης, οι καθημερινά αυξανόμενες ανάγκες παραγωγής γεωργικών προϊόντων, εξ αιτίας της αύξησης του πληθυσμού της γης και του έντονου καταναλωτισμού που διέπει τις σύγχρονες αναπτυσσόμενες και κυρίως αναπτυγμένες κοινωνίες, επιτείνουν έτι περαιτέρω το πρόβλημα της εναλάτωσης του εδάφους και το καθιστούν οξύτερο. Έτσι, τεράστιες εκτάσεις αλατούχων εδαφών προστίθενται στις ήδη υπάρχουσες.

Οι παρατεταμένες ωσαύτως ξηρασίες των τελευταίων τριάντα ετών σε διάφορες περιοχές της υφηλίου συνέτειναν στην αύξηση της εναλάτωσης. Στο βαθμό δε που διήρκεσαν οι ανομβρίες και οι υψηλές θερμοκρασίες, επέτειναν το πρόβλημα της συσσώρευσης των αλάτων στο έδαφος και όξυναν τις συνέπειες τους.

Είναι γεγονός ότι η χρήση των αρδευτικών νερών είναι ένας από τους κυριότερους παράγοντες της δημιουργίας των αλατούχων και αλκαλιωμένων εδαφών. Τα νερά άρδευσης δημιουργούν τη λεγόμενη δευτερογενή εναλάτωση, η οποία λαμβάνει χώρα σε πολλές περιοχές της υφηλίου. Σύμφωνα με εκτιμήσεις των ειδικών της Μ. Βρετανίας και του FAO-UNESCO περίπου 50% των εκτάσεων που αρδεύονται σ' όλο τον κόσμο έχουν υποστεί δευτερογενή εναλάτωση λόγω της άρδευσης. Έτσι, σε

πολλές χώρες, όπως π.χ. στις Ινδίες, τα αλατούχα εδάφη ανέρχονται σε 7.000.000 εκτάρια (ha). Επίσης, στην Ευρώπη η αντίστοιχη έκταση των εδαφών αυτών είναι 50.804.000 ha, ενώ σ' όλο τον κόσμο ανέρχεται σε 954.832.000 ha. Οι ανωτέρω αριθμοί έχουν ενδεικτική αξία, δεδομένου ότι τόσο η εναλάτωση όσο και η βελτίωση των εδαφών αυτών είναι διαδικασίες «δυναμικές», γεγονός που καθιστά δύσκολο το έργο της απογραφής των αλατούχων εκτάσεων. Οι όποιες απογραφές έχουν προσωρινό χαρακτήρα και απλά δίνουν μία εικόνα της σοβαρότητας του προβλήματος.

Όσον αφορά τη γεωγραφική κατανομή των αλατούχων εκτάσεων σε παγκόσμια βάση, αυτή εξαρτάται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες και κυρίως από το κλίμα, τη γεωλογία και γεωχημεία της περιοχής καθώς και από τις δραστηριότητες του ανθρώπου.

Στη χώρα μας οι αλατούχες, αλκαλιωμένες και αλατουχοαλκαλιωμένες εκτάσεις ανέρχονται συνολικά σε περίπου 881.231 στρ.

Η εκτεταμένη ύπαρξη αλατούχων εκτάσεων σ' όλο τον κόσμο, πέρα από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, συμβάλλει στη σημαντική μείωση της καλλιεργούμενης γης, στη μείωση της γεωργικής παραγωγής, καθώς και στον περιορισμό των παραγωγικών γεωργικών εκτάσεων. Στην Αυστραλία περίπου 2,5 εκατομμ. εκτάρια επηρεάζονται από την αλατότητα και η ετήσια απώλεια σε γεωργική παραγωγή εκτιμάται σε 200 εκατομμ. δολάρια Αυστραλίας.

Κατά συνέπεια, η ανάγκη βελτίωσης των εδαφών αυτών είναι εκ των ων ουκ άνευ. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εξυγίανση τους είναι η ύπαρξη νερού καλής ποιότητας. Το «παράδοξο» στην προκειμένη περίπτωση είναι ότι το νερό αφενός μεν ελευθερώνει τα αλατούχα εδάφη από τα περιττά άλατα και αφετέρου εφοδιάζει με άλατα τα διάφορα εδάφη, διότι βασικά είναι το γενεσιουργό αίτιο της εναλάτωσης του εδάφους. Περί αυτού θα γίνει εκτενής αναφορά στα επόμενα κεφάλαια.

Θεωρείται χρήσιμο να αναφερθούν στο σημείο αυτό επιγραμματικά τα εξής: το νερό άρδευσης είναι, ως γνωστόν, φορέας διαλελυμένων αλάτων, η περιεκτικότητα των οποίων ποικίλλει κατά περίπτωση ανάλογα με την προέλευση του, τα

πετρώματα διά των οποίων διέρχεται, τη γεινίαση του με το θαλάσσιο νερό κ.λπ., ενώ ο βαθμός εναλάτωσης του εδάφους που προκαλεί το νερό άρδευσης εξαρτάται από τις κλιματικές συνθήκες, το βαθμό στράγγισης, τα χαρακτηριστικά του εδάφους και το είδος της καλλιέργειας, καθώς επίσης και από άλλους παράγοντες. Έτσι, με τη συνεχή χρήση των νερών για άρδευση, καθώς και με τη συνδρομή των κλιματικών, εδαφικών και υδρολογικών παραγόντων, τα άλατα των νερών συσσωρεύονται ή στην επιφάνεια του εδάφους είτε καθ' όλο το μήκος της κατατομής του, σε βαθμό βέβαια που μεταβάλλεται ανάλογα και με τις εφαρμοζόμενες διαχειριστικές πρακτικές της άρδευσης, με αποτέλεσμα να προκαλείται η εναλάτωση του.

Όμως, πέρα από την πρόκληση της εναλάτωσης, το νερό άρδευσης, καταλλήλως διαχειριζόμενο^Α μπορεί να απομακρύνει τα άλατα από το έδαφος και να το βελτιώσει.

Το θέμα της βελτίωσης των προβληματικών λόγω αλάτων εδαφών αναπτύσσεται κατά περίπτωση τόσο θεωρητικώς όσο και πρακτικώς στα αντίστοιχα κεφάλαια του παρόντος συγγράμματος. Σ' αυτά εξετάζονται λεπτομερώς οι τρόποι βελτίωσης και παρέχονται οι σχετικές οδηγίες προς διευκόλυνση των ενδιαφερομένων. Δίνονται πληροφορίες για τη χρήση διάφορων υλικών εδαφοβελτίωσης καθώς επίσης αναλύεται λεπτομερώς και ο τρόπος υπολογισμού της για προσθήκη ποσότητας των υλικών αυτών. Παρέχονται ωσαύτως οδηγίες για την εφαρμογή των αντίστοιχων διαχειριστικών πρακτικών, που εφαρμόζονται μετά τη βελτίωση τους, σε τρόπο ώστε να εξασφαλιστεί κατά το δυνατό η αειφορία τους.

2.4.2. Όξινα Εδάφη

Ως όξινα εδάφη θεωρούνται εκείνα που έχουν γενικά $pH < 6,5$. Σύμφωνα με τον FAO τα όξινα εδάφη κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

- α) Μερικώς όξινα με $pH 6,5-5,5$.
- β) Εντόνως όξινα με $pH < 5,5-3,5$.

Τα εδάφη αυτά έχουν χαμηλή εναλλακτική ικανότητα (CEC) και μικρό ποσοστό κορεσμού με βάσεις. Από κλιματολογική άποψη τα όξινα εδάφη απαντούν στις τροπικές, υποτροπικές και ηπειρωτικές περιοχές.

2.4.2.1. Γένεση ίων όξινων εδαφών

Τα όξινα εδάφη σχηματίζονται, όπως όλα τα λοιπά εδάφη, υπό την επίδραση των παραγόντων του κλίματος, του τοπογραφικού ανάγλυφου, της βλάστησης, του μητρικού υλικού και του χρόνου.

Ειδικότερα όμως, όσον αφορά την επίδραση του κλίματος, τα όξινα εδάφη έχουν ιδιαίτερα έντονη παρουσία κάτω από τις τροπικές συνθήκες, κατανέμονται δε μεταξύ των εδαφικών τάξεων των Acrisols και Ferrasols και δημιουργούνται σε παλαιές εδαφικές επιφάνειες, ενώ τα όξινα θειικά εδάφη (acid sulfate soils) γεννώνται στις χαμηλές παράκτιες ελώδεις περιοχές. Όσον αφορά τα όξινα Podzols, αυτά απαντούν στις βόρειες περιοχές του ημισφαιρίου.

Οι διάφοροι τύποι των όξινων εδαφών διαφέρουν ως προς το pH και τα λοιπά χαρακτηριστικά τους, τα οποία μεταβάλλονται ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες, το είδος του μητρικού υλικού, την ορυκτολογική σύσταση, τη βλάστηση και το κλίμα.

Στις ηπειρωτικές περιοχές τα όξινα εδάφη δημιουργούνται κυρίως στις ορεινές περιοχές, λόγω των υψηλών βροχοπτώσεων που επικρατούν.

Επίσης, όξινα εδάφη δημιουργούνται και από τις ανθρωπογενείς επιδράσεις, π.χ. κατά τη μακροχρόνια εφαρμογή οξινοποιών λιπασμάτων (θειική αμμωνία, ουρία κ.λπ.).

2.4.2.2. Η προβληματικότητα των όξινων εδαφών

Τα όξινα εδάφη θεωρούνται προβληματικά λόγω του χαμηλού τους pH. Η πολλές φορές εντόνως υψηλή οξύτητα δημιουργεί εξαιρετικά δυσμενείς συνθήκες για την ανάπτυξη των φυτών. Το γεγονός αυτό έχει σημαντικές επιπτώσεις στη γεωργική παραγωγή και στην οικονομία γενικότερα.

Τα όξινα εδάφη μπορούν να καταστούν παραγωγικά μετά από τη βελτίωση τους.

Τα προβλήματα που δημιουργούνται στα φυτά οφείλονται κυρίως στη λόγω του χαμηλού pH μειωμένη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων και στην αυξημένη διαλυτότητα του Al, η οποία σε οξείς περιπτώσεις δρα τοξικά σε βάρος των φυτών.

Το πρόβλημα της τοξικότητας του Al δεν εμφανίζεται βέβαια με την ίδια ένταση σ' όλες τις κατηγορίες των όξινων εδαφών.

Στα μετρίως όξινα εδάφη το πρόβλημα είναι περίπου ανύπαρκτο, ενώ στα ισχυρώς όξινα η τοξικότητα του Al είναι πολύ έντονη με δυσμενέστερες επιπτώσεις στα φυτά. Ιδιαίτερα τοξικό είναι το αργίλιο στα όξινα θειικά εδάφη, που είναι και γνωστά ως Thionic Fluvisols. Τα εδάφη αυτά βρίσκονται κυρίως στις τροπικές περιοχές και χαρακτηρίζονται από την παρουσία του θειικού ορίζοντα, που συνήθως απαντά στο ανώτερο τμήμα της κατατομής. Κατά τη στράγγιση των εδαφών αυτών παράγεται θειικό οξύ λόγω της οξειδωσης του θείου (S).

Όσον αφορά τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων, το χαμηλό pH έχει δυσμενείς επιπτώσεις κυρίως στο P, ο οποίος δεσμεύεται ως αδιάλυτος φωσφορικός σίδηρος ενώ στα μικροθρεπτικά Zn, Fe, Mn το διαθέσιμο επίπεδο τους αυξάνει σημαντικά με τη μείωση του pH λόγω της αύξησης της διαλυτότητας τους. Αντίθετα, υπό όξινες συνθήκες μειώνεται σημαντικά η διαθεσιμότητα του Mo, καθώς επίσης και των βάσεων Ca, Mg και K, λόγω κορεσμού του εδαφοσυμπλόκου με ιόντα H^+ και της εν συνεχεία έκπλυσης των βάσεων.

Εκτός από τις παραπάνω συνέπειες του χαμηλού (όξινου) pH, παρατηρούνται αποικοδομητικές επιδράσεις στη δομή του εδάφους. Ο κορεσμός του εδαφοσυμπλόκου με H^+ και η συνεπεία τούτου απομάκρυνση των βάσεων επιδρά δυσμενώς στη δομή του εδάφους. Ήτοι, αποικοδομείται η συσσωμάτωση του εδάφους και ως εκ τούτου αποδιοργανώνεται η δομή του. Το Ca^{2+} , ως γνωστό, αποτελεί παράγοντα συσσωμάτωσης και η απομάκρυνση του από το έδαφος συνεπάγεται την καταστροφή της δομής.

Τέλος, η αυξημένη περιεκτικότητα των ιόντων H^+ του εδαφοδιαλύματος, δρα ωσαύτως δυσμενώς στην ανάπτυξη του ριζικού συστήματος των φυτών, γεγονός που επίσης επιδρά ανασταλτικά στην ανάπτυξη του υπέργειου τμήματος των φυτών

και ασφαλώς σε βάρος της γεωργικής παραγωγής, τόσο της ποσοτικής, όσο και της ποιοτικής.

2.4.2.3. Τα όξινα εδάφη της Ελλάδος

Εκτιμάται ότι 15% των ελληνικών εδαφών έχουν όξινο pH. Τα όξινα εδάφη στην Ελλάδα απαντούν στις ορεινές περιοχές (υψόμετρο > 1000 m), στις ημιορεινές (υψόμετρο <1000:600 m) και στις πεδινές. Οι παράγοντες που ευνοούν τη δημιουργία των όξινων εδαφών είναι: τα όξινα μητρικά υλικά, τα οποία αποτελούνται από γνεύσιους, γρανίτες, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους και από τους φυλλίτες. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα όξινα εδάφη δημιουργούνται και σε ασβεστόλιθους καθώς και σε βασικά πετρώματα. Π.χ. λεκανοπέδιο Ιωαννίνων.

Η ύπαρξη όξινων εδαφών στις ορεινές περιοχές της χώρας, πέρα από την παρουσία των όξινων πετρωμάτων, οφείλεται και στις υψηλές βροχοπτώσεις, καθώς και στο μικρό ρυθμό εξάτμισης. Οι συνθήκες αυτές ευνοούν την έκπλυση των βάσεων και τελικά οδηγούν στην οξίνιση του εδάφους. Τα όξινα ορεινά και ημιορεινά εδάφη από άποψη μηχανικής σύστασης είναι ως επί το πλείστον SL έως LS (ελαφρός μηχανικής σύστασης), γεγονός που ευνοεί την έκπλυση.

Όσον αφορά τα εδάφη των χαμηλών λοφωδών περιοχών, παρά τις χαμηλές βροχοπτώσεις που επικρατούν στις υπόψη περιοχές, εν τούτοις πολλά από τα εδάφη τους έχουν pH <5,5, δηλ. είναι όξινα. Το γεγονός αυτό οφείλεται:

α) στην επί μακρόν χρόνο χρήση οξινοποιών αζωτούχων λιπασμάτων (θειική αμμωνία κ.λπ.),

β) στην εφαρμογή υψηλών δόσεων αζώτου και

γ) στη μονοκαλλιέργεια με σιτάρι, που εφαρμόζεται εδώ και πάρα πολλά χρόνια.

Το pH των όξινων ελληνικών εδαφών κυμαίνεται από 5,5-4,8 και ενίοτε μπορεί να είναι 4,3-4,4.

Τα όξινα εδάφη των πεδινών περιοχών της χώρας οφείλουν τη γένεση τους στη μακροχρόνια χρήση οξινοποιών λιπασμάτων, καθώς επίσης και στην ύπαρξη

μητρικού πετρώματος όξινης προέλευσης (π.χ. περιοχή Ν. Καβάλας), ή και στην παρουσία όξινων εδαφών που καλύπτονται από ασβεστόχα υλικά (περιοχή Χρυσούπολης).

Δυστυχώς στερούμεθα στατιστικών στοιχείων σχετικών με την κατά Νομό έκταση των όξινων εδαφών για όλη την ελληνική επικράτεια. Ωστόσο, έχουμε σχετικές πληροφορίες της κατ' εκτίμηση έκτασης των όξινων εδαφών στη Βόρεια Ελλάδα. Τα στοιχεία αυτά παρατίθενται στον Πίν. 2.6. Από αυτόν προκύπτει ότι ο Νομός Κιλκίς έχει τα περισσότερα όξινα εδάφη με δεύτερο το Ν. Θεσσαλονίκης. Το σύνολο των όξινων εδαφών στη Β. Ελλάδα ανέρχεται σε 1.536.000 στρ.

Πίνακας 2.6 *Εκτάσεις όξινων εδαφών της Β. Ελλάδος (Κοροζενίδης, 1987)²*

Νομός	Έκταση (στρ)	Νομός	Έκταση (στρ)
Θεσσαλονίκης	180 000	Καστοριάς	100.000
Χαλκιδικής	120 000	Φλώρινας	60 000
Κιλκίς	500 000	Καβάλας	30 000
Ημαθίας	25 000	Δράμας	70 000
Πέλλας	40 000	Σερρών	16 000
Πιερίας	30 000	Ξάνθης	90.000
Κοζάνης	35 000	Ροδόπης	70 000
Γρεβενών	50.000	Έβρου	120 000

Το pH των εδαφών αυτών είναι < 5,50. Πρόκειται κυρίως για ερυθρογαίες (SCL) σε παλιές πεδιάδες ή χαμηλές λοφώδεις περιοχές, που καλλιεργούνται ως επί το πλείστον με σιτάρια. Επίσης, μπορεί να είναι και πρόσφατες αλλουβιακές αποθέσεις (LS και SL).

2.4.2. Τα Ασβεστόχα Εδάφη

Τα ασβεστόχα εδάφη χαρακτηρίζονται από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ανθρακικού ασβεστίου (>20%-80%), γεγονός που καθιστά προβληματική την ανάπτυξη των φυτών.

Τα εδάφη αυτά δημιουργούνται κάτω από ξηροθερμικές συνθήκες, όπου οι συχνές μεταβολές των περιόδων ξηρότητας και υγρότητας του εδάφους, σε συνδυασμό με

τη μακροχρόνια ξηρασία που συνήθως επικρατεί υπό την επίδραση των ξηροθερμικών κλιμάτων, δεν ευνοούν την έκπλυση των ανθρακικών αλάτων, με συνέπεια να συσσωρεύονται στους ορίζοντες της κατατομής καινά δίνουν γένεση στα ασβεστούχα εδάφη.

Από άποψη φυσικών χαρακτηριστικών τα εδάφη αυτά, λόγω της καλής συσσωμάτωσης τους, έχουν επιθυμητή δομή και ως εκ τούτου ικανοποιητική διηθητικότητα και περατότητα. Αντίθετα, από άποψη γονιμότητας εμφανίζουν σημαντικά προβλήματα διαθεσιμότητας των θρεπτικών στοιχείων λόγω του υψηλού pH που έχουν (>7,0-8,3).

Τα ασβεστούχα εδάφη είναι γενικά πτωχά σε οργανική ουσία και σε διαθέσιμο άζωτο (NO³). Επίσης, λόγω του υψηλού pH τους είναι συνήθως ανεπαρκώς εφοδιασμένα με ορισμένα μακροθρεπτικά, όπως π.χ. με διαθέσιμο φωσφόρο λόγω δέσμευσης, καθώς και με μικροθρεπτικά, όπως Zn, Fe Μη, των οποίων η δέσμευση μερικές φορές μπορεί να προσεγγίσει το 70-80%.

Ιδιαίτερα έντονο εμφανίζεται το πρόβλημα της χλώρωσης του σιδήρου. Πολλές καλλιέργειες και κυρίως δενδρώδεις υποφέρουν από έντονα συμπτώματα χλώρωσης, δηλ. τροφοπενίας σιδήρου, όταν αναπτύσσονται σε ασβεστούχα εδάφη. Στα εδάφη αυτά ευδοκιμούν πολύ ικανοποιητικά τα ασβεστόφιλα φυτά, όπως π.χ. τα ψυχανθή, η φιστικιά, ενώ η καλλιέργεια ασβεστόφοβων φυτών είναι όντως προβληματική. Στις καλλιέργειες αυτές είναι έντονη η εμφάνιση συμπτωμάτων τροφοπενιών του σιδήρου, του ψευδαργύρου, μαγγανίου και ενίοτε χαλκού. Συχνή είναι επίσης και η τροφοπενία φωσφόρου. Και τούτο διότι ο P υπόκειται σε έντονη δέσμευση η οποία μπορεί να ανέλθει στα 60-80% της προστιθέμενης ποσότητας του.

Των ασβεστούχων εδαφών, παρ' όλα τα προβλήματα που παρουσιάζουν, η παραγωγικότητα μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά, εάν αυτά αρδευτούν και εφαρμοστεί ένα ορθολογικό σύστημα διαχείρισης τους.

Εφόσον τα εδάφη αυτά δημιουργούνται κάτω από ξηροθερμικές συνθήκες, η αξιοποίησή τους μπορεί να γίνει με μεγάλη επιτυχία στα πλαίσια της αρδευόμενης

γεωργίας, όπου με κατάλληλη αγρονομική παρέμβαση μπορούν να αποβούν ιδιαίτερα παραγωγικά.

Βιβλιογραφία

Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Κοροξενίδης, 1987 Εκτάσεις όξινων εδαφών της Β. Ελλάδος. Προβλήματα ΄ξιων εδαφών. Α΄ Επιστημονική Συνάντηση Ε.Ε.Ε. Αξιοποίηση Εδαφικών Πόρων της χώρας. Προβληματισμός-Προτεραιότητες. Θεσσαλονίκη 29-30 Νοεμβρίου 1984, Θεσσαλονίκη 1985. σελ.101-106.

Νυνφοδώρα Παπασιώπη, Επικ. Καθηγήτρια, Ιωάννης Πασπαλιάρης, καθηγητής. (2008) Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών. Εθνικό Μετσόβιο πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Εργαστήριο Μεταλλουργίας.

Αρ. Η. Παπαδόπουλος. (2002) Οργανική οικοτοξικολογία τμήμα χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών. (Προβλήματα περιβαλλοντικής τοξικολογίας ρύπανση του εδάφους από τοξικές ουσίες).

Karickhoff, S.W., D.S. Brown and T.A. Scott (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, Water Research, Vol 13, pp 241-248.

LaGrega, M.D., P.L. Buckingham and J.C. Evans (1994). Hazardous waste management, McGraw-Hill.

Mackay, D. and W.Y. Shiu (1981). Critical review of Henry's Law constants for chemicals of environmental interest, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 10, No 4, pp 1175-1199.

Pankow, J.F. and J.A. Cherry (1996). Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater: History, behavior and remediation, Waterloo Press.

Denbigh, K. (1981). The principles of chemical equilibrium, Cambridge University Press.

Fetter, C.W. (1999). Contaminant hydrology, 2nd ed. Prentice Hall.

Knox C.R. et al, 1993. Γιδάρκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη

Fetter C.W., 1993]. Γιδάρκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Bedient B.P. et al., 1999. Γιδάρκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη

Watts R.J., 1997]. Γιδάρκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Semer R. et al, 1996]. Γιδάρκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ

3.1. Αναγνώριση του προβλήματος της ρύπανσης των εδαφών.

Η ρύπανση των εδαφών αποτελεί ένα πρόβλημα, η σοβαρότητα και έκταση του οποίου δεν είχε γίνει αντιληπτή μέχρι πρόσφατα. Μόλις στις αρχές της δεκαετίας του 1980 ξεκίνησε στις διάφορες βιομηχανικά ανεπτυγμένες χώρες της Δυτικής Ευρώπης και της Βόρειας Αμερικής η προσπάθεια για συστηματική καταγραφή των ρυπασμένων περιοχών, αποκαλύπτοντας σταδιακά τις ιδιαίτερα σοβαρές διαστάσεις του προβλήματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση της Ολλανδίας, όπου το 1981 υπήρχε η εκτίμηση ότι οι ρυπασμένες περιοχές, στις οποίες ήταν πιθανό να χρειασθούν έργα αποκατάστασης, δεν ξεπερνούσαν τις 350. Σύμφωνα με στοιχεία του 1998, ο αριθμός των πιθανά ρυπασμένων περιοχών ανέρχεται σε 110.000, με εκτιμώμενο κόστος αποκατάστασης της τάξεως των 13 δισεκατομμυρίων Ευρώ.

Η διαδικασία που ακολουθείται από τις διάφορες χώρες για την καταγραφή και αντιμετώπιση του προβλήματος περιλαμβάνει σε γενικές γραμμές τα ακόλουθα στάδια : α) καταγραφή των πιθανά ρυπασμένων περιοχών, β) προκαταρκτική διερεύνηση του επιπέδου της ρύπανσης και κατάρτιση του καταλόγου των περιοχών αποδεδειγμένης ρύπανσης, γ) λεπτομερής ανάλυση επικινδυνότητας στις περιοχές αποδεδειγμένης ρύπανσης για τον καθορισμό των προτεραιοτήτων σε έργα αποκατάστασης, και δ) σταδιακή υλοποίηση των έργων αποκατάστασης στις περιοχές άμεσης προτεραιότητας. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα διαθέσιμα στοιχεία από τη συνολική καταγραφή ρυπασμένων περιοχών σε διάφορες χώρες.

Σημειώνεται ότι στις περισσότερες χώρες η νομοθεσία επιβάλλει την αποκατάσταση των περιοχών, που παρουσιάζουν υψηλούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία ή τους φυσικούς αποδέκτες, όπως τα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Η προστασία των υπόγειων νερών έχει αποτελέσει σε πολλές χώρες το σημαντικότερο κίνητρο για την υλοποίηση έργων αποκατάστασης. Στις περιπτώσεις «ορφανών» περιοχών με

«ιστορική» ρύπανση, τα έργα αποκατάστασης χρηματοδοτούνται συνήθως από τον δημόσιο προϋπολογισμό, ενώ στην περίπτωση διαρροής τοξικών ουσιών από βιομηχανικά ατυχήματα επιβαρύνουν τον υπαίτιο ιδιωτικό φορέα. Το σημαντικότερο βέβαια πρόβλημα αποτελεί η εξασφάλιση των απαραίτητων πόρων για την αποκατάσταση των «ορφανών» περιοχών. Σε ορισμένες χώρες για την συγκέντρωση των σχετικών κονδυλίων επιβάλλεται ειδική φορολογία. Για παράδειγμα στην Αυστρία, επιβάλλεται φόρος στην απόθεση αστικών, βιομηχανικών και οικοδομικών απορριμμάτων, ο οποίος χρησιμοποιείται για την υποστήριξη των έργων αποκατάστασης, δημιουργώντας παράλληλα κίνητρα για την μείωση του όγκου των απορριμμάτων. Υπάρχει εντούτοις σημαντική προσπάθεια τα τελευταία χρόνια για την άντληση ιδιωτικών κεφαλαίων στην υλοποίηση των έργων αποκατάστασης. Προς την κατεύθυνση αυτή συμβάλλουν ταυτόχρονα δύο κατηγορίες μέτρων:

Πίνακας 3.1: Συνολική καταγραφή ρυπασμένων περιοχών σε διάφορες χώρες (Νυνφοδώρα Παπασιώπη & Ι.Πασπαλιάρης)(2008)

Χώρα	Αριθμός περιοχών			Στοιχεία έως
	Πιθανή ρύπανση	Βέβαιη ρύπανση	Έχει ολοκληρωθεί ή αρχίσει	
ΗΠΑ ^(α)		38500	211000	1999
Μεγάλη Βρετανία	1000			1995
Ολλανδία	1100			1998
Βέλγιο	1050		86	1998
Γαλλία	2500	896	125	1997
Ισπανία	1800	4900	77	1995
Ιταλία	900	1570		1997
Γερμανία	3000			1997
Αυστρία	247	145	97	1999
Ελβετία	5000	3000	200	1998
Δανία	1450	4048	800	1997
Νορβηγία	335	2100	99	1999
Φινλανδία	2500	1200		1995
Σουηδία	2000	1200		1999
Ουγγαρία	1000	200		1998
Τσεχία	1200	1000	210	1998

^(α) Αφορά μόνον περιοχές ρυπασμένες από υπεδάφειες δεξαμενές πετρελαιοειδών

(α) Περιβαλλοντικά όρια, όσον αφορά το επίπεδο της ρύπανσης των εδαφών, σε σχέση με τις δυνατότητες χρήσεις γης. Παρατίθενται ενδεικτικά στον Πίνακα 3.2, τα όρια που έχουν τεθεί από τις Καναδικές αρχές για την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση χαρακτηριστικών μεταλλικών ρύπων για αγροτική χρήση, περιοχές κατοικίας/αναψυχής, εμπορικούς χώρους και βιομηχανικές περιοχές. Για παράδειγμα, σε περιοχές όπου η ρύπανση υπερβαίνει τα όρια κατοικίας, δεν εκδίδονται οικοδομικές άδειες, δημιουργώντας κατ'αυτό τον τρόπο ισχυρό κίνητρο για την χρηματοδότηση έργων εξυγίανσης.

(β) Κίνητρα για την ανάπτυξη παλαιών εγκαταλελειμμένων βιομηχανικών περιοχών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η Westfalia της Γερμανίας, όπου η αποκατάσταση εγκαταλελειμμένων βιομηχανικών περιοχών επιχορηγήθηκε με 1,1 δισεκατομμύρια Euro την περίοδο 1980-1994. Μέχρι το 1993 το 70% των εγκαταλελειμμένων εκτάσεων είχε πουληθεί σε ιδιωτικούς φορείς, οι οποίοι εκτιμάται ότι επένδυσαν περίπου 4 δισεκατομμύρια Euro στις αποκατασταθείσες περιοχές. Μέρος των ιδιωτικών επενδύσεων χρησιμοποιήθηκαν για τα απαιτούμενα έργα αποκατάστασης.

(γ) Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι η πρωτοβουλία για την υλοποίηση έργων αποκατάστασης, εκπορεύεται σε ορισμένες περιπτώσεις από τις βιομηχανικές εταιρείες που δραστηριοποιούνται σε μια περιοχή, με στόχο να περιορίσουν τους κινδύνους μελλοντικού καταλογισμού υπαιτιότητας, σε ενδεχόμενα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Πίνακας 3.2 : Καναδικά όρια για την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση μεταλλικών ρύπων στα εδάφη (mg/kg).

Canadian Council of Ministers of the Environment. "Canadian soil quality guidelines for the protection of the environmental and human health: Summary Tables, In *Canadian environmental quality guidelines*, CCME, Winnipeg, 1999.

Ρύποι	Χρήση γης			
	Αγροτική γρήση	Κατοικίες / αναψυχική	Εμπορική γρήση	Βιομηχανική γρήση
Pb	70	140	260	600
Zn	200	200	360	360
Cd	1.4	10	22	22
Cu	63	63	91	91
As	12	12	12	12
Crtotal	64	64	87	87
Cr (vi)	0.4	0.4	1.4	1.4
Va	130	130	130	130
Ni	50	50	50	50
Hg	6.6	6.6	24	24
Ba	750	500	2000	2000

3.2. Ορισμός ρυπασμένης περιοχής

Υπάρχει σημαντική ασάφεια διεθνώς ως προς τον ορισμό της έννοιας «ρυπασμένη περιοχή» ή «ρυπασμένη γη». Το Υπουργείο Περιβάλλοντος της Μεγάλης Βρετανίας περιγράφει τη **ρυπασμένη γη** (contaminated land) ως «γη η οποία αντιπροσωπεύει μια υφιστάμενη ή δυνητική πηγή κινδύνου για την υγεία ή το περιβάλλον, σαν αποτέλεσμα τρέχουσας ή παρελθούσας χρήσης». Σε ένα Βρετανικό και πάλι νόμο για την προστασία του περιβάλλοντος η ρυπασμένη γη ορίζεται ως «κάθε γη η οποία βρίσκεται σε τέτοια κατάσταση, λόγω ουσιών που περιέχονται μέσα, επάνω ή κάτω από τη γη, ώστε (i) να προκαλείται **σημαντική βλάβη** ή να υπάρχει σημαντική πιθανότητα πρόκλησης τέτοιας βλάβης, ή (H) να προκαλείται ρύπανση των νερών ή να υπάρχει σημαντική πιθανότητα ρύπανσης.

Στον Νόμο αυτό ως **βλάβες** ορίζονται οι αρνητικές επιπτώσεις (α) στην υγεία των ανθρώπων, (β) σε ζώντες οργανισμούς και οικολογικά συστήματα και (γ) στην ιδιοκτησία των ανθρώπων, π.χ. καλλιέργειες, κοπάδια ζώων ή και κτήρια.

3.3. Πηγές ρύπανσης

Είναι δύσκολο να απαριθμηθούν όλες οι δραστηριότητες που έχουν συμβάλει στην ρύπανση των εδαφών. Οι δραστηριότητες αυτές σχετίζονται τόσο με τη βιομηχανική παραγωγή πρώτων υλών, ενδιάμεσων προϊόντων και καταναλωτικών αγαθών, όσο και με τη τελική χρήση από τους καταναλωτές προϊόντων, που μπορεί να περιέχουν επικίνδυνες για το περιβάλλον ουσίες. Ο κατάλογος που ακολουθεί είναι απλώς ενδεικτικός:

- Εξόρυξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων
- Χύτευση, επεξεργασία και επιφανειακή κατεργασία μετάλλων
- Διυλιστήρια και χώροι αποθήκευσης πετρελαιοειδών
- Ενεργειακή βιομηχανία
- Χημικές βιομηχανίες
- Φαρμακευτικές βιομηχανίες
- Σφαγεία, βυρσοδεψίες, κλπ.
- Βαφεία, στεγνοκαθαριστήρια, βενζινάδικα, συνεργεία αυτοκινήτων, κλπ.
- Αγροτική χρήση εντομοκτόνων, φυτοφαρμάκων κλπ.
- Καύση ορυκτών καυσίμων από τους καταναλωτές
 - Ανεξέλεγκτη διάθεση βιομηχανικών και οικιακών υγρών αποβλήτων και στερεών απορριμμάτων

3.4. Μέθοδοι αποκατάστασης

Οι μέθοδοι αποκατάστασης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν κατά διάφορους τρόπους:

Ως προς τον τρόπο αντιμετώπισης των ρύπων

- Απομάκρυνση ή καταστροφή των ρύπων
 - Σταθεροποίηση ή αδρανοποίηση των ρύπων, δηλ. μετατροπή των ρύπων σε λιγότερο ευκίνητες ή λιγότερο τοξικές μορφές
 - Απομόνωση των ρύπων από ευαίσθητους «αποδέκτες» δημιουργώντας έναν κατάλληλο φραγμό στην «οδό μεταφοράς» των ρύπων από την «πηγή»

προς τον «αποδέκτη».

Ως προς την μέθοδο διαχείρισης του ρυπασμένου εδάφους

- Απομάκρυνση ή απομόνωση του ρυπασμένου εδάφους (προσέγγιση «πολιτικού μηχανικού»):

Στην προσέγγιση αυτή περιλαμβάνονται οι παραδοσιακές μέθοδοι (α) εκσκαφής και ελεγχόμενης διάθεσης του ρυπασμένου εδάφους ή (β) απομόνωσης της ρυπασμένης περιοχής με την εφαρμογή επιφανειακών καλυμμάτων, αδιαπέρατων κατακόρυφων τοίχων ή ακόμη και στεγανού πυθμένα κάτω από το ρυπασμένο υλικό.

- Επεξεργασία του ρυπασμένου εδάφους (προσέγγιση «χημικού-μεταλλουργού μηχανικού») : Επεξεργασία του εδάφους με κατάλληλες φυσικές, χημικές, βιολογικές ή θερμικές διεργασίες

Στις περισσότερες χώρες εφαρμόζονται μέχρι σήμερα κυρίως οι λύσεις «πολιτικού μηχανικού». Εντούτοις όλες σχεδόν οι κυβερνήσεις και υπηρεσίες περιβάλλοντος υποστηρίζουν και ενθαρρύνουν την ανάπτυξη και εφαρμογή μεθόδων επεξεργασίας-καθαρισμού των εδαφών.

Ως προς τον τόπο-θέση εφαρμογής της μεθόδου αποκατάστασης

Η αποκατάσταση μπορεί να εφαρμοσθεί:

- Επί τόπου (in-situ), δηλαδή χωρίς να προηγηθεί εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους
- Μετά από εκσκαφή του εδάφους (ex-situ). Στην περίπτωση αυτή η επεξεργασία του εδάφους μπορεί να γίνει σε μία μονάδα που έχει κατασκευασθεί ή μεταφερθεί δίπλα στην περιοχή (on-site treatment) ή σε ένα εργοστάσιο που βρίσκεται μακριά από την περιοχή (off-site treatment).

Τα πλεονεκτήματα της επί-τόπου επεξεργασίας συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Αποφεύγεται το κόστος εκσκαφής και μεταφοράς του ρυπασμένου εδάφους

- Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατή η επιτόπια επεξεργασία χωρίς να απαιτείται η κατεδάφιση κτηρίων και εγκαταστάσεων που βρίσκονται πάνω στο ρυπασμένο έδαφος
- Οι κίνδυνοι έκθεσης των εργαζομένων στις επιβλαβείς επιπτώσεις της ρύπανσης είναι συνήθως μικρότεροι

Παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την αποτελεσματική εφαρμογή των επιτόπιων μεθόδων είναι η χαμηλή διαπερατότητα των εδαφών και η δυσκολία αποτελεσματικού ελέγχου των συνθηκών εφαρμογής της μεθόδου.

Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων που εφαρμόζονται μετά από εκσκαφή του εδάφους είναι:

- Ελεγχόμενες συνθήκες επεξεργασίας
- Δυνατότητα πλήρους ανάμιξης του εδάφους με τα κατάλληλα «αντιδραστήρια» έτσι ώστε να είναι δυνατή η απομάκρυνση, καταστροφή ή σταθεροποίηση όλων των περιεχόμενων ρύπων

Στα μειονεκτήματα αυτών των μεθόδων περιλαμβάνονται το κόστος που σχετίζεται με την εκσκαφή και μεταφορά του εδάφους, πιθανά προβλήματα διαχείρισης των υλικών και η αναγκαιότητα αντικατάστασης του εδάφους είτε με το ίδιο το έδαφος εάν έχει καθαρισθεί αποτελεσματικά είτε με άλλο καθαρό εδαφικό υλικό.

Συνδυασμός μεθόδων αποκατάστασης

Στις περισσότερες περιοχές είναι σκόπιμο να συνδυασθούν διαφορετικές τεχνικές για να επιτευχθούν τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα μέσα σε λογικά πλαίσια κόστους. Επιδιώκεται συνήθως να εφαρμοσθούν μέθοδοι χαμηλού κόστους στον μεγαλύτερο όγκο των εδαφών, όπου η ρύπανση είναι σχετικά χαμηλή, και να περιορισθεί η ποσότητα του εδάφους στην οποία πρέπει να εφαρμοσθούν ακριβές μέθοδοι επεξεργασίας λόγω υψηλής ρύπανσης.

3.4.1. Κριτήρια επιλογής μεθόδων αποκατάστασης

Οι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού μεθόδων αποκατάστασης περιλαμβάνουν:

- Εφαρμοσιμότητα των μεθόδων όσον αφορά το είδος των ρύπων, τα χαρακτηριστικά του εδάφους και τα χαρακτηριστικά της ρυπασμένης περιοχής.
- Η μακροπρόθεσμη αποτελεσματικότητα
- Το κόστος
- Το επίπεδο ανάπτυξης και η εμπειρία από την εφαρμογή των συγκεκριμένων μεθόδων
- Η διαθεσιμότητα των συγκεκριμένων μεθόδων στην τοπική αγορά (τεχνογνωσία, εμπειρία, εξοπλισμός, υλικά)
- Βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες ανάγκες παρακολούθησης της αποτελεσματικότητας των μεθόδων
- Πιθανές δευτερογενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις
- Πιθανά προβλήματα προστασίας και ασφάλειας των εργαζομένων κατά την αποκατάσταση.
- Πιθανά προβλήματα αποδοχής από τους κατοίκους της ευρύτερης περιοχής

3.5. Μέθοδοι Βελτίωσης των Προβληματικών Εδαφών

Η αύξηση του πληθυσμού της γης και οι τεράστιες απαιτήσεις σε είδη διατροφής και ένδυσης καθιστούν αδήριτη την ανάγκη της αποτελεσματικής αξιοποίησης της γεωργικής γης.

Λαμβανομένου υπόψη του γεγονότος της συνεχούς μείωσης της κατά κεφαλήν γεωργικής έκτασης, που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια λόγω της πληθυσμιακής έκρηξης και της εκτεταμένης εναλάτωσης και απερίμωσης της γης, καθίσταται αναγκαία η βελτίωση των προβληματικών εδαφών για την κατά το δυνατόν επιτυχέστερη και αποτελεσματικότερη αντιμετώπιση των επισιτιστικών προβλημάτων του πληθυσμού της γης.

Δυστυχώς, σήμερα πολλά εκατομμύρια εκταρίων της παραμένουν αναξιοποίητα λόγω της εναλάτωσής τους ή της νατρίωσης ή του χαμηλού pH και της υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο.

Η χώρα μας, παρά τη μικρή σχετικά έκταση της, έχει αρκετές χιλιάδες εκταρίων προβληματικών εδαφών λόγω των ξηροθερμικών συνθηκών που επικρατούν και οι οποίες ευνοούν την εναλάτωση και νατρίωση των εδαφών, καθώς και τη συσσώρευση του CaCO_3 προς δημιουργία ασβεστούχων εδαφών. Επίσης, οι υψηλές βροχοπτώσεις που επικρατούν στις ορεινές περιοχές, τα πετρώματα όξινης προέλευσης που ενίοτε κυριαρχούν, καθώς και η κατά το παρελθόν κατάχρηση στα αζωτούχα λιπάσματα και κυρίως στη θειική αμμωνία, συνέβαλαν στη δημιουργία των όξινων εδαφών, τα οποία καλύπτουν περίπου το 15% του συνόλου των γεωργικών εδαφών. Όλες αυτές οι προβληματικές εκτάσεις χρήζουν μερικής ή καθολικής βελτίωσης για την αύξηση της παραγωγικότητάς τους. Υπολογίζεται ότι τα παθογενή λόγω αλάτων εδάφη της χώρας ανέρχονται συνολικά σε 832.000 στρ. τα οποία σημειωτέον αναμένουν τη μερική ή ολική βελτίωσή τους.

Το παρόν κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στις πρακτικές και γενικά στις μεθόδους και τις τεχνικές που εφαρμόζονται στη βελτίωση των προβληματικών εδαφών. Για την περαιτέρω διευκόλυνση των χρηστών του παρόντος συγγράμματος-εγχειριδίου, δίνεται και το σχετικό λογισμικό για την ταυτοποίηση των προβληματικών εδαφών, την εκτέλεση των σχετικών υπολογισμών για την εύρεση της ποσότητας των προς προσθήκη εδαφοβελτιωτικών και γενικά παρέχονται οδηγίες για την κατά το δυνατόν αποτελεσματικότερη βελτίωση των εδαφών αυτών.

3.6. Βελτίωση των Προβληματικών Λόγω Αλάτων Εδαφών

Η εντατικοποίηση της χρήσης της γης και η επέκταση της αρδευόμενης γεωργίας δημιουργούν συνθήκες που ευνοούν ιδιαίτερα την εναπόθεση και συσσώρευση των αλάτων στα γεωργικά εδάφη, ήτοι τη δημιουργία αλατούχων εδαφών, με δυσμενέστατες συνέπειες σε βάρος της παραγωγικότητάς τους. Εάν δε τα νερά άρδευσης περιέχουν και υψηλές συγκεντρώσεις Na , τότε η άρδευση των εδαφών συμβάλλει στη δημιουργία των αλκαλιωμένων εδαφών ή ακόμη και των αλατουχοαλκαλιωμένων. Τα εδάφη αυτά για να επαναχρησιμοποιηθούν για γεωργική παραγωγή θα πρέπει να βελτιωθούν. Η βελτίωσή τους, ανάλογα με το είδος του προβληματικού εδάφους, επιτυγχάνεται βασικά με την προσθήκη εδαφοβελτιωτικών και με την έκπλυση των ελεύθερων διαλυτών αλάτων.

Στις πιο κάτω σελίδες εξετάζεται η τεχνική της βελτίωσης των προβληματικών λόγω αλάτων εδαφών.

3.6.1. Βελτίωση των αλατούχων εδαφών

Η βελτίωση των αλατούχων εδαφών επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της τεχνικής της έκπλυσης με τη χρήση νερού σχετικά καλής ποιότητας.

Βασική προϋπόθεση για την επίτευξη της έκπλυσης είναι η ύπαρξη δικτύου στράγγισης διά του οποίου τα εν διαλύσει άλατα μεταφέρονται στο στραγγιστικό δίκτυο της περιοχής και διοχετεύονται στον κύριο αποδέκτη των νερών στράγγισης της λεκάνης απορροής.

Ο σκοπός της έκπλυσης είναι η απομάκρυνση των διαλυτών αλάτων από την περιοχή της ριζοσφαίρας, ώστε να μην έρχονται σε επαφή με τα νερά των αρδεύσεων που θα ακολουθούν αλλά και με τις ρίζες των φυτών.

Κατά την έκπλυση ο φρεάτιος ορίζων θα πρέπει να διατηρείται σε βάθος >2m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Τα αλατούχα εδάφη συχνά έχουν μια στρώση γύψου ή είναι πολύ λεπτόκοκκα. Η παρουσία αυτών των χαρακτηριστικών παρεμποδίζει την αποτελεσματική έκπλυση και απομάκρυνση των αλάτων στο επιθυμητό βάθος, κάτω από τη ριζόσφαιρα. Για τη διευκόλυνση της διήθησης του νερού και την έκπλυση των αλάτων θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ο εδαφοσχίστης (chisel), ούτως ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή στράγγιση.

3.6.1.1. Ποσότητα νερού έκπλυσης

Γενικά, η ποσότητα του νερού που απαιτείται για την έκπλυση εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: α) το βάθος του εδάφους στο οποίο βρίσκονται τα υπό έκπλυση άλατα, β) το ποσοστό των αλάτων που επιθυμούμε να απομακρυνθούν και γ) τη μέθοδο εφαρμογής του νερού (λεκάνες, τεχνητή βροχή κ.λπ.).

Η ποσότητα του νερού έκπλυσης μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα μ' ένα γενικό κανόνα που αναφέρει ότι «η εφαρμογή νερού ύψους μιας μονάδας απομακρύνει το 80% των αλάτων ανά μονάδα βάθους της κατατομής». Π.χ. η εφαρμογή 30 cm νερού απομακρύνει το 80% των αλάτων σε βάθος 30 cm της κατατομής του εδάφους.

Επίσης, η ποσότητα νερού για την έκπλυση των αλάτων μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια της εξής μαθηματικής σχέσης (3.1):

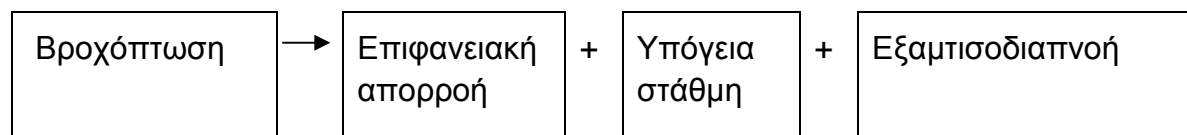
$$Y = 30,1 \ln X + 35,28 \quad (3.1)$$

όπου: Y = το επιθυμητό ποσοστό έκπλυσης των αλάτων (%)

X = ποσότητα νερού που απαιτείται για την έκπλυση (cm).

3.6.1.2. Η στράγγιση του νερού κατά την έκπλυση των αλάτων

Κατά την άρδευση το εφαρμοζόμενο νερό μεταβάλλει την ισορροπία μεταξύ των βροχοπτώσεων και του συνόλου των επιφανειακών και των υπογείων νερών και της εξαμυσοδιαπνοής της λεκάνης απορροής. Δηλαδή διαταράσσεται η εξής ισορροπία (Σχήμα 3.1):



Σχήμα 3.1

Είναι προφανές, ότι η τυχόν διατάραξη της ισορροπίας αυτής θα οφείλεται στην ανύψωση της υπόγειας στάθμης λόγω της προσθήκης νερού μέσω της βαθείας διήθησης-στράγγισης κατά τις διενεργούμενες αρδεύσεις.

Η ανύψωση της στάθμης πολύ πλησίον της επιφάνειας του εδάφους (<2m) συμβάλλει στην τριχοειδή ανύψωση του νερού μέχρι της επιφάνειας του εδάφους και στην εν διαλύσει μεταφορά των αλάτων, τα οποία, μετά την εξάτμιση του νερού, συμπυκνώνονται και συμβάλλουν στη δημιουργία της αλατότητας.

Έχει βρεθεί ότι η σχέση μεταξύ βάθους της υπόγειας στάθμης και του βαθμού εξάτμισης στην επιφάνεια του εδάφους είναι στατιστικά σημαντική. Η σχέση αυτή δείχνει το κρίσιμο βάθος της στάθμης του υπόγειου νερού πάνω από το οποίο μπορεί να υπάρχει μια μεγάλη αύξηση του ρυθμού εξάτμισης και επομένως συμπύκνωσης και εναλάτωσης του εδάφους.

Το κρίσιμο αυτό βάθος της στάθμης του υπόγειου νερού κυμαίνεται μεταξύ 1,5-3,0m και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του εδάφους, τη ριζική ζώνη των φυτών και την περιεκτικότητα του υπόγειου νερού σε άλατα.

Από τα παραπάνω αναπτυχθέντα συμπεραίνεται ότι, για την αποφυγή της συγκέντρωσης των αλάτων στην επιφάνεια και επομένως την αποτροπή της εναλάτωσης του εδάφους, θα πρέπει η υπόγεια στάθμη να διατηρείται σε βάθος >2m, με την εξασφάλιση επαρκούς στράγγισης με τους εξής τρόπους:

α) Την κατασκευή επιφανειακών αυλακιών, έτσι ώστε το πλεονάζον νερό να απομακρύνεται προς τον αποδέκτη, ήτοι τον αγωγό στράγγισης, για να μη μπορεί να εισέρχεται στο έδαφος. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να επιτυγχάνεται η επιφανειακή στράγγιση.

β) Υπεδάφια στράγγιση, η οποία μπορεί να είναι φυσική ή τεχνητή. Εάν η φυσική στράγγιση είναι ανεπαρκής για να δεχτεί το πλεονάζον νερό και να οδηγήσει τα εν διαλύσει άλατα μακράν του εκπλυνόμενου εδάφους, τότε θα πρέπει να εγκατασταθεί υπόγειο σύστημα στράγγισης, ήτοι εγκατάσταση ειδικών διάτρητων σωλήνων για την επίτευξη της υπεδάφιας στράγγισης στο επιθυμητό βάθος. Οι σωλήνες συνήθως καλύπτονται με υαλοβάμβακα ή με χονδρόκοκκη άμμο για την προστασία τους από εμφράξεις, λόγω συσσώρευσης της αργίλου.

γ) Κατασκευή ανοιχτών αυλακιών.

δ) Κατασκευή στραγγιστήρων. Πρόκειται για κανάλια που διανοίγονται μέσω του εδάφους με ειδικό μηχάνημα για τη βελτίωση της στράγγισης των βαρέων αργιλωδών εδαφών, αλλά και των αδρομερών. Τα mole drains διαρκούν 2-3 χρόνια και θα πρέπει να ανακατασκευάζονται. Είναι γενικά οικονομικά σε σύγκριση με την τοποθέτηση υπεδάφιας διάτρητων σωλήνων.

ε) Εγκατάσταση αγωγού με ανοιχτά σημεία σύνδεσης ή διάτρητα, τα οποία συγκεντρώνουν την περίσσεια του νερού. Οι αγωγοί αυτοί μπορεί να είναι κατασκευασμένοι από τσιμέντο ή να είναι κεραμικοί ή πλαστικοί. Οι κεραμικοί έχουν μήκος 30-60m και εσωτερική διάμετρο 12-25cm. Επίσης, χρησιμοποιούνται αγωγοί από PVC ή υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο.

3.6.2. Βελτίωση των Αλκαλιωμένων και Αλατουχοαλκαλιωμένων

Εδαφών

Κατά τη βελτίωση των αλκαλιωμένων εδαφών βασικός σκοπός μας είναι να αντικαταστήσουμε το προσροφημένο στην επιφάνεια των κolloειδών της αργίλου, Na, με κατιόντα Ca^{2+} . Ως πηγή Ca^{2+} χρησιμοποιούνται διάφορες χημικές ενώσεις.

Κύριος παράγοντας που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη βελτίωση των εδαφών αυτών είναι η υδραυλική αγωγιμότητα. Η χρήση νερών καλής ποιότητας, ήτοι χαμηλής αγωγιμότητας για την έκπλυση του Na^+ των νατριωμένων εδαφών, μειώνει σημαντικά την υδραυλική αγωγιμότητα λόγω της έκπλυσης των ηλεκτρολυτών και της αύξησης των κατιόντων του Na^+ . Επομένως, είναι αναγκαία η διατήρηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών (διαλελυμένων αλάτων) στο εδαφοδιάλυμα σε τέτοια επίπεδα, ώστε να εξασφαλίζεται μια ικανοποιητική υδραυλική αγωγιμότητα.

Γενικά, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών, τόσο μεγαλύτερο είναι και το κλάσμα του εναλλακτικού νατρίου και τόσο πιο υψηλή είναι η αγωγιμότητα του εδάφους. Κάθε έδαφος όμως έχει μια συγκεκριμένη και μοναδική τιμή συγκέντρωσης αλάτων, πέρα από την οποία αρχίζει η εμφάνιση των προβλημάτων αγωγιμότητας και περατότητας.

3.6.2.1. Επίδραση των ηλεκτρολυτών στην υδραυλική αγωγιμότητα

Η υδραυλική αγωγιμότητα και γενικά η περατότητα εξαρτάται από το βαθμό αλκαλίωσης (ESP) και την περιεκτικότητα των ελεύθερων αλάτων που είναι διαλελυμένα στο εδαφοδιάλυμα, δηλ. από τη συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών. Με την αύξηση του ESP και τη μείωση του επιπέδου της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών στο εδαφοδιάλυμα, η υδραυλική αγωγιμότητα και η περατότητα τείνουν να μειωθούν. Η μείωση αυτή οφείλεται στους εξής λόγους: α) στη διόγκωση της αργίλου, β) στη διασπορά της αργίλου και γ) στη συνακόλουθη έμφραξη των πόρων.

Ωστόσο, συμφωνά με τον Quirk and Seofield (1955), η περατότητα μπορεί να διατηρείται σε υψηλά επίπεδα παρουσία υψηλού ESP υπό την προϋπόθεση ότι η

τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) του εδαφοδιαλύματος είναι πάνω από ένα κρίσιμο όριο. Ως τέτοια τιμή νοείται εκείνη κατά την οποία η περατότητα μειώνεται από 10 έως 15% σε δοθείσα τιμή ESP. Επομένως, σύμφωνα με την ανωτέρω αρχή εφαρμογή του νερού σε έδαφος με τιμή ESP = 5, αλλά μη τηρούμενης της ανωτέρω αρχής, μπορεί, να μειώσει την υδραυλική αγωγιμότητα μέχρι τουλάχιστον δύο φορές (McIntyre, 1979).

Γενικά, τα περισσότερα νερά άρδευσης έχουν $EC = 0,5 \text{ ds}\cdot\text{m}^{-1}$, ενώ η βροχή έχει $EC = 0,1 \text{ ds}\cdot\text{m}^{-1}$. Παρά ταύτα, τα νατριωμένα εδάφη υφίστανται δυσμενέστερες επιπτώσεις, ως προς την αγωγιμότητα τους, από τα νερά της βροχής, απ' ό,τι από τα νερά της άρδευσης. Και τούτο διότι τα τελευταία περιέχουν περισσότερα άλατα εν διαλύσει, δηλ. έχουν υψηλότερη συγκέντρωση ηλεκτρολυτών.

Υπάρχει μια στενή σχέση μεταξύ της διόγκωσης και της διασποράς της αργίλου με την παρουσία των ελεύθερων αλάτων στο εδαφοδιάλυμα. Επίσης, η διόγκωση της αργίλου σχετίζεται αρνητικά με την υδραυλική αγωγιμότητα³ του εδάφους και επομένως με την κίνηση του νερού.

3.6.2.2. Μέθοδοι βελτίωσης

Η βελτίωση των αλκαλιωμένων εδαφών μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, οι οποίοι εξαρτώνται από τις επικρατούσες συνθήκες, τη διαθεσιμότητα εδαφοβελτιωτικών και τις υφιστάμενες οικονομικές δυνατότητες.

Οι εδαφοβελτιωτικές ύλες που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση των εδαφών αυτών ταξινομούνται στις εξής δύο κατηγορίες: α) στις ύλες που άμεσα εφοδιάζουν το έδαφος με εναλλακτικό Ca^{2+} , που είναι απαραίτητο για την αντικατάσταση του προσροφημένου Na^+ και β) στις ύλες που έμμεσα ενεργοποιούν (διαλυτοποιούν) το φυσικώς απαντώμενο CaCO_3 στα νατριωμένα εδάφη, το οποίο παρέχει την αναγκαία ποσότητα Ca^{2+} για την αντικατάσταση του Na^+ .

Οι ανωτέρω δύο κατηγορίες υλών περιλαμβάνουν τις εξής αντίστοιχες ενώσεις: 1^η. Κατηγορία, που άμεσα εφοδιάζουν Ca^{2+} (διαλυτά άλατα ασβεστίου):

- Χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2)

- Γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

2^η. Κατηγορία που έμμεσα εφοδιάζουν με Ca^{2+} (οξέα ή ενώσεις που σχηματίζουν οξέα):

- Θειικό οξύ (H_2SO_4)

- Στοιχειακό θείο (S)

- Θειικός σίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

. - Θειικό αργίλιο ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)

- Lime sulfur

- Πυρίτης (FeS_2)

Επίσης, εκτός από τις προαναφερθείσες ενώσεις χρησιμοποιούνται και ορισμένα άλλα υλικά, τα οποία όμως έχουν μικρότερη αποτελεσματικότητα, τα εξής:

- Οργανικές ύλες (ζωική κοπριά)

- Κομπόστες

- Μερικώς διαλυτό CaCO_3

- Ιλύς ζαχαρουργείων, η οποία περιέχει 50-60% CaCO_3 και μικρή ποσότητα γύψου, καθώς και οργανική ουσία.

Ανεξάρτητα από τη χρήση οποιουδήποτε υλικού, το είδος και η ποσότητα του εδαφοβελτιωτικού, που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση των νατριωμένων εδαφών, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

α) τα χαρακτηριστικά του εδάφους,

β) το βαθμό αλκαλίωσης (ESP),

γ) το επιθυμητό επίπεδο βελτίωσης του εδάφους,

δ) το είδος της καλλιέργειας που θα χρησιμοποιηθεί και

ε) την οικονομική δυνατότητα

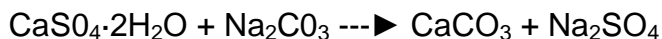
3.6.2.3 Τα χαρακτηριστικά των εδαφοβελτιωτικών των αλκαλιωμένων εδαφών

Ήδη τονίστηκε ότι για την βελτίωση των νατριωμένων εδαφών χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά με ποικίλλουσα αποτελεσματικότητα και διάφορο κόστος. Κατωτέρω εξετάζονται τα χαρακτηριστικά και οι αντιδράσεις των κυριότερων εδαφοβελτιωτικών:

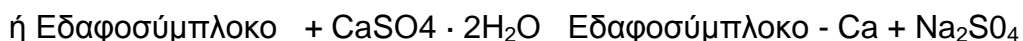
- *Γύψος*

Η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) είναι ένα λευκό άλας που απαντάται στη φύση ως γεωλογική απόθεση. Είναι μερικώς διαλυτό στο νερό, σε βαθμό που εφοδιάζει τα νατριωμένα εδάφη με επαρκείς ποσότητες εναλλακτικού Ca^{2+} για την αντικατάσταση του Na^+ .

Ήδη τονίστηκε προηγουμένως (κεφ. 3) ότι τα νατριωμένα εδάφη περιέχουν Na_2CO_3 . Κατά την προσθήκη της η γύψος αντιδρά με το Na_2CO_3 δημιουργώντας θειικό νάτριο (Na_2SO_4) το οποίο είναι υδατοδιαλυτό και ως εκ τούτου εκπλύνεται εύκολα με το νερό έκπλυσης. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



(εκπλύσιμο)



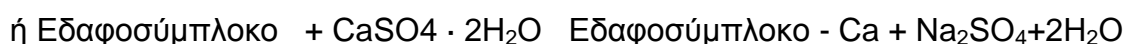
(εκπλύσιμο)

Επίσης, η γύψος επηρεάζει την περατότητα του εδάφους αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών και μειώνει το εναλλακτικό Na^+ (Keren and Shainberg, 1981). Εξάλλου, η γύψος μειώνει την επιφανειακή απορροή και διατηρεί υψηλή την ταχύτητα ή το ρυθμό διήθησης του νερού, γεγονός που κάνει την έκπλυση περισσότερο αποτελεσματική.

- Χλωριούχο ασβέστιο

Το χλωριούχο ασβέστιο ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) είναι μια χημικώς ενεργή ένωση (άλας), πολύ ευδιάλυτη στο νερό, σε τρόπο ώστε να εφοδιάζει απευθείας το εδαφοδιάλυμα με Ca^{2+} .

Κατά την προσθήκη του στο έδαφος υπόκειται στις εξής αντιδράσεις:



- Θειικό οξύ

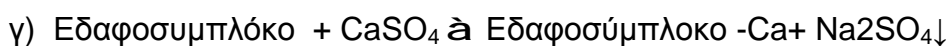
Το θειικό οξύ (H_2SO_4) είναι ισχυρώς διαβρωτικό, καθαρότητας 95% με παχύρρευστη ελαιώδη εμφάνιση. Κατά την προσθήκη του στο έδαφος αντιδρά με το CaCO_3 δημιουργώντας θειικό ασβέστιο (CaSO_4), παρέχοντας έτσι κατίοντα ασβεστίου (Ca) για την αντικατάσταση του Na^+ .

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος είναι οι εξής:



↓

(εκπλύσιμο)

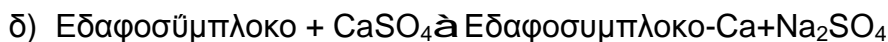
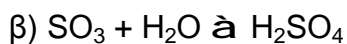
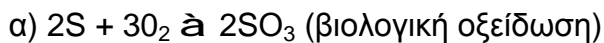


(εκπλύσιμο)

- *Θείο*

Πρόκειται για ορυκτό που διατίθεται στο εμπόριο υπό μορφή σκόνης κίτρινου χρώματος, *καθαρότητας* 50-99%, αδιάλυτης στο νερό. Η συμβολή του S στη βελτίωση των αλκαλιωμένων εδαφών είναι ότι παρέχει στο έδαφος έμμεσα τα κατιόντα Ca^{2+} . Ήτοι, κατά την προσθήκη και ενσωμάτωση του στο έδαφος οξειδώνεται βιολογικά με τη δράση ειδικών μικροοργανισμών, οπότε και παράγεται το H_2SO_4 , το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με το CaCO_3 και παράγει CaSO_4 , το οποίο τελικά παρέχει τα κατιόντα Ca^{2+} για την αντικατάσταση του προσροφημένου Na.

Οι σχετικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



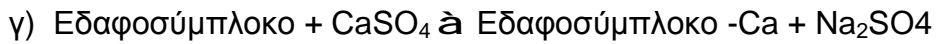
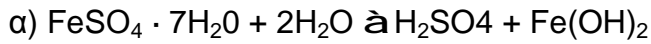
(εκπλύσιμο)

- *Θειικός σίδηρος και θειικό αργίλιο*

Πρόκειται για δύο ανόργανες ενώσεις (θειικός σίδηρος $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και θειικό αργίλιο ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), αμφότερα κοκκώδους υφής, με ικανοποιητικό βαθμό καθαρότητας και ικανής διαλυτότητας στο νερό. Κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος διαλύονται μέσα στο νερό και υδρολύονται προς σχηματισμό H_2SO_4 , το οποίο ακολούθως αντιδρά με τα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και παράγεται η γύψος, η οποία στη συνέχεια με τη σειρά της εφοδιάζει το εδαφοδιάλυμα με κατιόντα Ca^{2+} προς αντικατάσταση του προσροφημένου Na^+ .

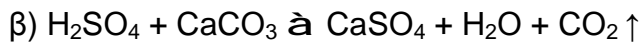
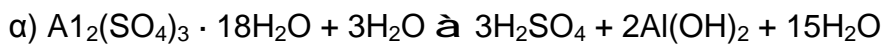
Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την προσθήκη των ενώσεων αυτών στο έδαφος είναι οι εξής:

1. Αντιδράσεις του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:



↓ (εκπλυσιμο)

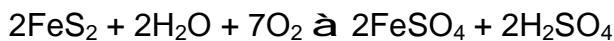
2. Αντιδράσεις του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$



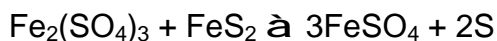
(εκπλύσιμο)

- *Πυρίτης*

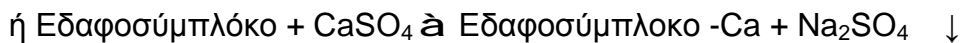
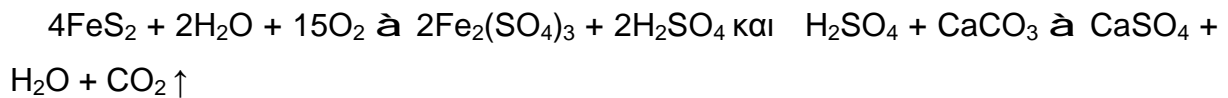
Ο *πυρίτης* ή *δισουλφίδιο* του σιδήρου (FeS_2) απαντά ως ορυκτό σε διάφορες περιοχές του κόσμου, όπως στην Ισπανία κ.λπ.. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την προσθήκη του στο έδαφος είναι χημικής και βιολογικής φύσεως και συμφωνά με τους Temple and Delchamps (1953) είναι οι εξής:



Ακολουθως, ο FeSO_4 όπου ο σίδηρος είναι δισθενής Fe^{2+} οξειδώνεται βιολογικούς με τη δράση του *Thiobacillus ferroxidans* σε τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}) σχηματίζοντας $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Η ένωση αυτή οξειδώνεται χημικώς ελευθερώνοντας θειικό σίδηρο και θείο, ως εξής:



Το παραγόμενο στοιχειακό θείο (S) οξειδώνεται βιολογικός με τη δράση του *T. thiooxidans* και η οξύτητα που σχηματίζεται ευνοεί την αναπαραγωγή της αντίδρασης ως εξής:



(εκπλύσιμο)

3.6.3. Επιλογή του εδαφοβελτιωτικού

Οι παράγοντες που επηρεάζουν, αλλά και καθορίζουν την επιλογή ενός συγκεκριμένου εδαφοβελτιωτικού, είναι οι εξής: α) η αποτελεσματικότητα, β) το κόστος και γ) ο χρόνος αντίδρασης στο έδαφος.

Μεταξύ των ανωτέρω παραγόντων ο χρόνος δράσης του εδαφοβελτιωτικού έχει προφανώς ιδιαίτερη σημασία. Ορισμένα εδαφοβελτιωτικά έχουν εξαιρετικά υψηλή διαλυτότητα και μεγάλη χημική ενεργότητα και επομένως είναι πολύ αποτελεσματικά, διότι αντιδρούν κατά την προσθήκη τους στο έδαφος ταχύτατα. Π.χ. τέτοια υλικά είναι η γύψος, το θειικό οξύ κ.λπ.. Αντίθετα, το θείο και ο πυρίτης απαιτούν πολύ χρόνο, διότι για να δράσουν θα πρέπει προηγουμένως να οξειδωθούν είτε χημικώς ή βιολογικώς. Η διαδικασία αυτή απαιτεί χρόνο, ο οποίος εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την υγρασία, και την ποσότητα του εδαφοβελτιωτικού. Ωστόσο, τόσο τα ταχέως όσο και τα βραδέως δρώντα εδαφοβελτιωτικά χρησιμοποιούνται σε διάφορες χώρες του κόσμου για τη βελτίωση των νατριωμένων εδαφών. Π.χ. το θειικό οξύ χρησιμοποιείται στην Καλιφόρνια και τη Σοβιετική Ένωση, ενώ η γύψος εφαρμόζεται ευρύτατα σε πολλές χώρες του κόσμου.

Εκτεταμένες πειραματικές έρευνες με τη χρήση της γύψου, του θείου και του θειικού οξέος σε νατριωμένα εδάφη έδειξαν ότι οι αποδόσεις αρδευόμενου λειμώννα ήταν σημαντικά υψηλότερες εκεί όπου εφαρμόστηκε το θειικό οξύ, από τις αντίστοιχες αποδόσεις που επιτεύχθηκαν με την προσθήκη της γύψου ή του θείου. Μάλιστα, οι αποδόσεις που πάρθηκαν υπό την επίδραση του S δε διέφεραν

στατιστικώς σημαντικά από τις αντίστοιχες του μάρτυρα. Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην περίπτωση αυτή το θείο δεν έδρασε στατιστικά σημαντικά. Και τούτο διότι σύμφωνα με τον Starkey (1966) το εύρος του pH που ευνοεί την ενεργότητα του *T. thioxidans* και *T.fenoxidans* για την επίτευξη της οξειδωσης του S είναι 2,0-3,0 και 2,2-4,7 αντίστοιχα. Εφόσον τα νατριωμένα εδάφη έχουν pH >8,5, η οξειδωση προφανώς περιορίζεται, γι' αυτό και η αποτελεσματικότητα του S είναι σχετικά μικρή. Σε παρόμοια πειράματα με γύψο και πυρίτη άλλοι ερευνητές επέτυχαν τα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίν. 8.4 (Verma and Abrol, 1980a, 1980b). Και εδώ διαπιστώνεται η σημαντική υπεροχή της γύψου έναντι του πυρίτη.

Γενικά, συμπεραίνεται ότι η γύψος είναι το πλέον οικονομικό και δεύτερο σε αποτελεσματικότητα, μετά το θειικό οξύ, εδαφοβελτιωτικών νατριωμένων εδαφών και γι' αυτό χρησιμοποιείται ευρύτατα σ' όλο τον κόσμο, ενώ τα άλλα χρησιμοποιούνται περιορισμένα, λόγω της έμμεσης τους δράσης.

Οι ισοδύναμες ποσότητες των διάφορων εδαφοβελτιωτικών ως προς τη γύψο δίνονται στον Πίν. 3.3-3.4.

Πίνακας 3.3. Επίδραση της γύψου και ισοδύναμης ποσότητας πυρίτη στη διηθητικότητα και στον ESP του εδάφους, καθώς και στις αποδόσεις του ρυζιού και σιταριού (Verma and Abrol, 1980a, b)

Επεμβάσεις	Τον/ha	Ιδιότητες του εδάφους			Αποδόσεις ton/ha	
		Διηθητικότητα mm/μέρα	ESP		Ρύζι	Σιτάρι
			0-15cm	15-30cm		
ΜΑΡΤΥΣ	0,0	3,34	76,5	92,4	3,85	0,19
ΓΥΨΟΣ	7,1	6,82	33,4	75,1	6,71	1,46
	14,2	8,58	32,4	79,2	6,85	3,14
	21,3	12,25	19,2	59,5	7,43	3,60
	28,4	12,42	13,6	56,5	7,24	4,22
ΠΥΡΙΤΗΣ	3,6	3,38	64,1	90,2	5,71	0,15
	7,2	4,05	52,3	86,4	6,04	0,54
	10,8	5,62	44,1	80,2	6,71	1,35
	14,4	5,65	38,8	80,3	6,91	1,35

Πίνακας 3.4/Ισοδύναμες ποσότητες εδαφοβελτιωτικών σε σχέση με τη γύψο (Abrol *et al.*, 1988)

1	Γύψος	1.00
2	Χλωριούχο ασβέστιο ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0.85
3	θειικό οξύ (H_2SO_4)	0.57
4	θειικός σίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	1,62
5	θειικό αργίλιο $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$	1,29
6	θείο(S)	0,19
7	Πυρίτης (FeS_2)	0,63
8	Πυροσουλφίδιο ασβεστίου (CaS_5) 24% S	0,77

3.6.4. Μέθοδοι εφαρμογής της γύψου

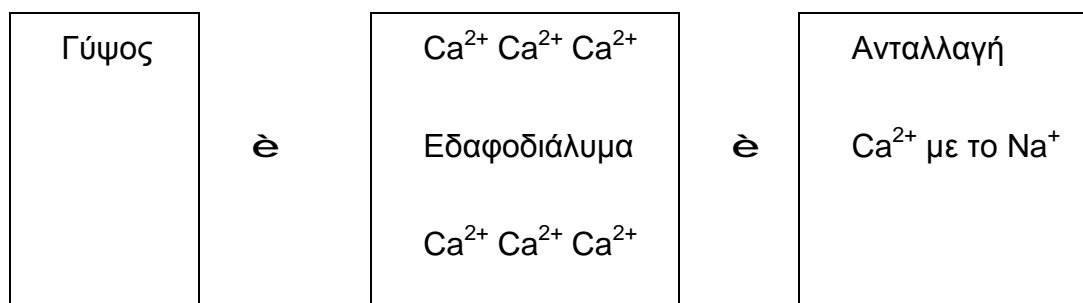
Η συνήθης μέθοδος εφαρμογής της γύψου είναι η επιφανειακή ομοιόμορφη διασπορά και η ενσωμάτωσή της σε επιθυμητό βάθος, το οποίο συνήθως είναι 15cm. Μερικοί συνιστούν και την απλή διασπορά χωρίς ενσωμάτωση και μάλιστα αυτή μπορεί να είναι και περισσότερο αποτελεσματική. Άλλοι πάλι συνιστούν την ανάμειξη περιορισμένης ποσότητας γύψου σε μικρό σχετικά βάθος του εδάφους, παρά σε μεγάλο, για τη λήψη καλύτερων αποτελεσμάτων. Αναφέρουν ότι η ενσωμάτωση της γύψου σε μεγαλύτερο βάθος μπορεί να είναι λιγότερο αποτελεσματική λόγω αραίωσης της σε μεγαλύτερα βάθη, δεδομένου ότι μεγαλώνει η μάζα του εδάφους. Επίσης, η βαθύτερη τοποθέτηση της γύψου οδηγεί σε μεγαλύτερη εξουδετέρωση του Na_2CO_3 με συνέπεια ένα σημαντικό κλάσμα της προστιθέμενης γύψου να μη συμμετέχει στις αντιδράσεις της ιοντοανταλλαγής του Ca^{2+} με το Na^+ .

3.6.4.1. Αποτελεσματικότητα της γύψου

Η αποτελεσματικότητα της γύψου εξαρτάται από το βαθμό διαλυτότητας της, ο οποίος και αυξάνει τη χημική ενεργότητά της. Σπουδαίο ρόλο προς την κατεύθυνση αυτή παίζει και το μέγεθος των κόκκων. Όσο πιο λεπτόκοκκη είναι η γύψος, τόσο περισσότερο αυξάνει η αποτελεσματικότητά της.

Η γύψος, καθώς εξορύσσεται, είναι αδρομερούς υφής. Κατά συνέπεια, πριν τη διάθεση της στην αγορά κοκκοποιείται. Το επιθυμητό μέγεθος των κόκκων είναι 2 mm

Η διαλυτότητα της γύψου είναι 0,25% σε 25°C. Η ποσότητα του νερού που εφαρμόζεται κατά την προσθήκη της γύψου στο έδαφος εξαρτάται από τη διαλυτότητα της και, όπως είναι φυσικό, όσο μικρότερη είναι αυτή, τόσο περισσότερο νερό θα πρέπει να προστεθεί. Τη διαλυτότητα της γύψου τη ευνοούν οι αντιδράσεις της ιοντοανταλλαγής του Ca^{2+} με το Na^+ . Υπάρχει μία ισορροπία μεταξύ της στερεής φάσης της γύψου και των κατιόντων του Ca^{2+} που απελευθερώνονται στο εδαφοδιάλυμα και λαμβάνουν μέρος στις ιοντοανταλλακτικές αντιδράσεις. Όσο περισσότερα κατιόντα Na^+ αντικαθίστανται στην επιφάνεια των κolloειδών, από το Ca^{2+} , τόσο περισσότερο διαλυτοποιείται η στερεά φάση της γύψου.



Επομένως, όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός αλκαλίωσης (ESP) του εδάφους, τόσο περισσότερο θα αυξάνει η διαλυτότητα της γύψου, καθώς εχόντων των λοιπών παραγόντων και κυρίως της θερμοκρασίας

3.6.4.2. Χρήση Οργανικών Υλών

Τα αλκαλιωμένα εδάφη μπορεί σε κάποιο βαθμό να βελτιωθούν με την προσθήκη και ενσωμάτωση διάφορων οργανικών υλών. Η επιφερόμενη βελτίωση οφείλεται στην παραγωγή διάφορων οξέων, στη δημιουργία CO_2 , στο pH και σε άλλες άγνωστες αιτίες.

Η εφαρμογή ανόργανων και οργανικών υλικών μπορεί να δώσει τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα. Π.χ. συνδυασμένη χρήση ζωικής κοπριάς και γύψου μπορεί να είναι πολύ αποτελεσματική στη βελτίωση των νατριωμένων εδαφών.

3.6.4.3. Θρεπτικές Απαιτήσεις των Καλλιεργειών στα Αλκαλιωμένα

Εδάφη

Οι θρεπτικές απαιτήσεις των καλλιεργειών που αναπτύσσονται στα νατριωμένα εδάφη ικανοποιούνται ανεπαρκώς ως προς ορισμένα θρεπτικά στοιχεία όπως N, Mg, Ca και διάφορα μικροθρεπτικά, γεγονός που καθιστά προβληματική την ανάπτυξη των φυτών.

Κατωτέρω, εξετάζεται ο βαθμός επάρκειας των μακρό και μικροθρεπτικών στα νατριωμένα εδάφη.

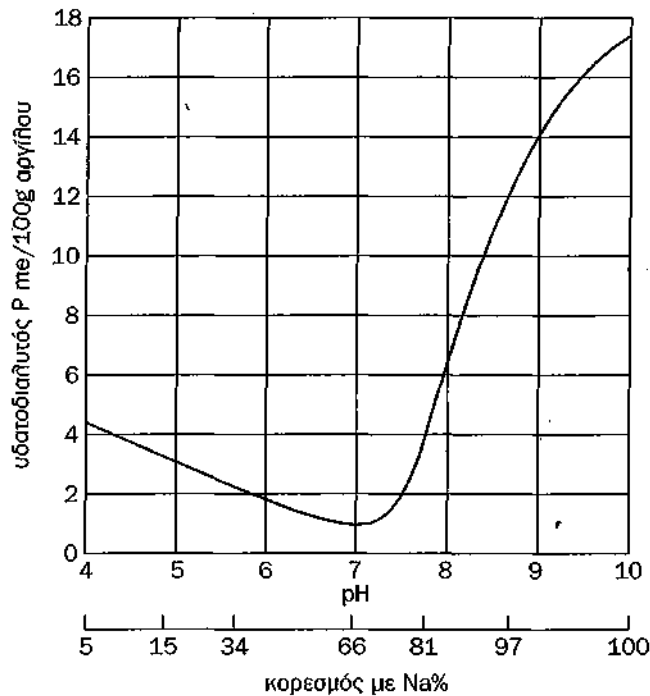
3.6.4.4. Άζωτο

Τα νατριωμένα εδάφη είναι γενικά ανεπαρκώς εφοδιασμένα με N, λόγω της κατά κανόνα χαμηλής περιεκτικότητας τους σε οργανική ουσία. Επιπλέον, συνεπεία του υψηλού pH σημαντικές ποσότητες N μπορεί να χάνονται, λόγω της εξαέρωσης της NH_3 και της απονιτροποίησης, εξαιτίας των αναερόβιων συνθηκών που επικρατούν στα υπόψη εδάφη. Όλοι αυτοί οι παράγοντες συμβάλλουν, σε τελευταία ανάλυση, στον ανεπαρκή εφοδιασμό των εδαφών αυτών με N. Έτσι, οι αποδόσεις των καλλιεργειών είναι χαμηλές και γίνονται ακόμη χαμηλότερες λόγω της τοξικής δράσης του Na^+ που βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, του υψηλού pH και των λοιπών δυσμενών φυσικών συνθηκών αερισμού, νερού κ.λπ..

3.6.4.5. Φώσφορος

Από τις πολλές αναλύσεις του διαθέσιμου P που έχουν γίνει στα νατριωμένα εδάφη έχει προκύψει ότι αυτά είναι γενικά επαρκώς εφοδιασμένα με P και ενίοτε δε είναι υπερεπαρκώς. Μάλιστα έχει βρεθεί μια στατιστικά σημαντική συσχέτιση του υδατοδιαλυτού P με την EC του εδάφους. Η συχνή παρουσία του Na_2CO_3 συμβάλλει στη δημιουργία του Na_2HPO_3 , το οποίο όντας υδατοδιαλυτό εμπλουτίζει το εδαφοδιάλυμα με ορθοφωσφορικά ανιόντα που είναι διαθέσιμα στα φυτά (Εικ. 3.1). Σχετικά αναφέρεται από την Chhabra et al., (1981) ότι καλλιέργειες που αναπτύχθηκαν σε προσφάτως βελτιωθέντα νατριωμένα εδάφη δεν αντέδρασαν στη φωσφορική λίπανση για 4-5 χρόνια, συνεπεία του υψηλού επιπέδου του διαθέσιμου P.

Από τα προαναφερθέντα προκύπτει ότι η ορθή αξιολόγηση του επιπέδου των θρεπτικών στοιχείων των αλκαλιωμένων εδαφών μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στην ορθολογική αξιοποίηση της γονιμότητάς τους.



Εικόνα 3.1 Διαλυτότητα του P σε εναιώρημα αργίλου (Μπεντονίτη) παρουσία διάφορων επιπέδων κορεσμού με Na (Pratt and Thome, 1948).

3.6.4.6. Κάλιο

Οι καλλιέργειες που αναπτύσσονται στα αλκαλιωμένα εδάφη μπορεί να υποφέρουν από έλλειψη Κ. Ο υψηλός βαθμός αλκαλίωσης που έχουν τα νατριωμένα εδάφη επιδρά αρνητικά στην πρόσληψη του Κ από τα φυτά (Πίνακας 3.5). Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου πολλές φορές τα νατριωμένα εδάφη μπορεί να είναι επαρκώς εφοδιασμένα με διαθέσιμο εναλλ. Κ (Πίνακας 3.6).

Πίνακας 3.5 Επίδραση του ESP στην πρόσληψη του Κ από φυτά διάφορων καλλιεργειών (Singh et al, 1979, 1980, 1981 και Chabra et al, 1979)

ESP (%)	Κ% Ξηράς Ουσίας			
	Safflower <i>Carthamus tinctorius</i>	Λινάρι <i>Linum Usitatissimum</i>	Κτην. Κουκιά <i>Vigna Unguiculata</i>	Ηλίανθος <i>Hellianthus Annuus</i>
7.6	3.06	1.66	2.04	2.24
12.5	2.53	1.56	1.96	2.46
16.6	1.95	1.40	1.92	2.63
23.0	1.58	1.23	1.92	3.06
44.2	1.25	0.95	1.89	2.64

3.6.4.7. Ασβέστιο

Και στην περίπτωση του ασβεστίου η αύξηση της τιμής του ESP, δηλ. του εναλλακτικού Na^+ , συμβάλλει στη μείωση του Ca^{2+} και στην αύξηση του Na στα φυτά. Μάλιστα, η πρόσληψη του Na^+ είναι τόσο υψηλή που αγγίζει τα όρια της τοξικότητας, η οποία ουσιαστικά αναφέρεται στην έντονη έλλειψη του Ca από την οποία υποφέρουν ορισμένες καλλιέργειες (Λινάρι, Safflower).

Πίνακας 3.6 Επίδραση του ESP στην πρόσληψη των Ca^{2+} και Na^+ από φυτά* διάφορων καλλιεργειών (Singh et al, 1982)

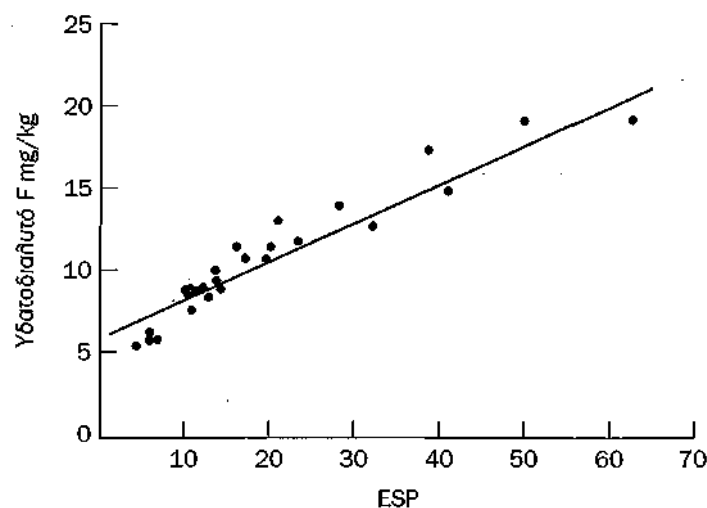
ESP (%)	Ca & Na % Ξηράς Ουσίας							
	Safflower <i>Carthamus tinctorius</i>		Λινάρι <i>Linum Usitatissimum</i>		Κτην. Κουκιά <i>Vigna Unguiculata</i>		Ηλίανθος <i>Hellianthus Annuus</i>	
	Na	Ca	Na	Ca	Na	Ca	Na	Ca
7,6	1,01	1,36	1,48	0,46	0,16	2,35	0,09	2,78
12,5	1,42	1,22	1,53	0,46	0,24	2,33	0,10	2,87-
16,6	1,85	1,18	1,76	0,44	0,25	2,24	0,26	2,68
23,0	2,28	0,88	2,10	0,34	0,32	2,05	0,41	2,62
44,2	2,81	0,63	2,40	0,27	0,66	1,72	0,52	2,25

3.6.4.8. Μικροθρεπτικά

Η διαθεσιμότητα των μικροθρεπτικών επηρεάζεται σημαντικά από την επίδραση του υψηλού pH, του χαμηλού επιπέδου της οργανικής ουσίας και του ανθρακικού νατρίου των αλκαλιωμένων εδαφών.

Η έλλειψη του Zn είναι πολύ συχνή στα εδάφη αυτά, γι' αυτό και η αντίδραση των καλλιεργειών στην προσθήκη τού υπόψη στοιχείου είναι συνήθως σημαντική. Επίσης, και η τροφοπενία του Fe ακολουθεί εκείνη του Zn και είναι αρκετά συχνή.

Αντίθετα, το B και το Mo βρίσκονται σε επαρκή και έως υπερεπαρκή επίπεδα και ως εκ τούτου δεν αποτελούν παρά ελάχιστες φορές ανασταλτικό παράγοντα της ανάπτυξης των φυτών στα νατριωμένα εδάφη. Όμως, η βελτίωση αυτών των εδαφών μπορεί να προκαλέσει τη μείωση στη διαθεσιμότητα του B σε βαθμό βέβαια που εξαρτάται από την ποσότητα της προστιθέμενης γύψου.



Εικόνα 3.2 Επίδραση του ESP στο υδατοδιαλυτό F των νατριωμένων εδαφών (Chhabra et al, 1980).

Η αυξημένη συγκέντρωση του Mo και B στα εδάφη αυτά αυξάνει την περιεκτικότητα αυτών των θρεπτικών στοιχείων στα φυτά, σε σημείο που μπορεί να προκληθούν τοξικές επιδράσεις στα ζώα, όταν ασφαλώς πρόκειται για κτηνοτροφικά φυτά.

Αξιοσημείωτο επίσης τυγχάνει το γεγονός ότι στα νατριωμένα εδάφη παρατηρείται μια αύξηση της περιεκτικότητας του φθορίου (F) (Εικ. 3.2) συνεπεία της αύξησης της διαλυτότητας του. Η αυξημένη διαθεσιμότητα του στοιχείου αυτού έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση του, κυρίως στα κτηνοτροφικά φυτά, τα οποία μπορούν να δράσουν τοξικά σε βάρος της υγείας των ζώων.

3.7. Βελτίωση των Όξινων Εδάφων

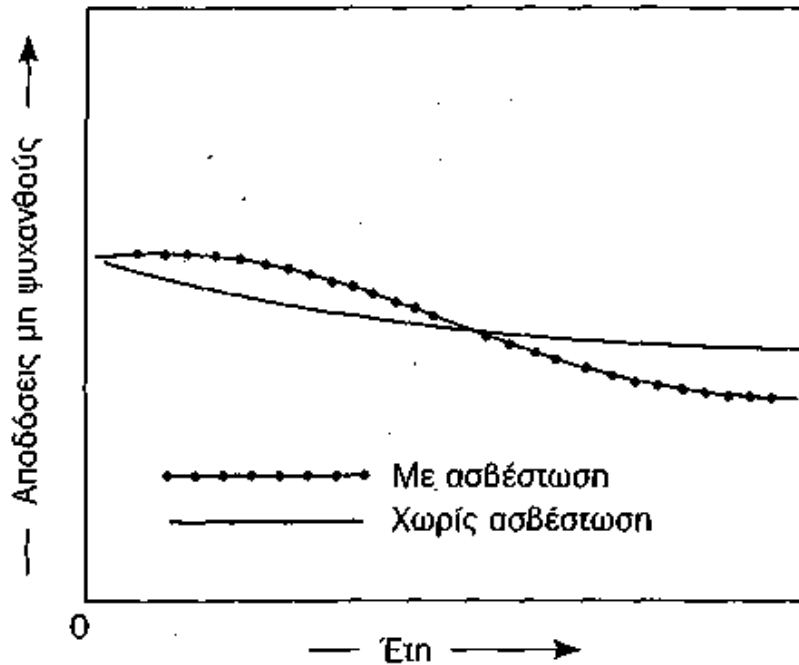
Τα όξινα εδάφη δημιουργούνται κάτω από την επίδραση υγρών κλιματικών συνθηκών. Η ισχυρή, πολλές φορές, οξύτητα τους οφείλεται στην έκπλυση των βάσεων και στην αντικατάστασή τους στην επιφάνεια των κolloειδών με τα ιόντα H^+ .

Τα εδάφη αυτά κάθε άλλο παρά αποτελούν ιδεώδες περιβάλλον για την ανάπτυξη των φυτών. Η παραγωγικότητά τους είναι χαμηλή έως πολύ χαμηλή και ως εκ τούτου χρήζουν βελτίωσης, η οποία συνίσταται στην ανύψωση του pH σε επιθυμητά επίπεδα με την προσθήκη ασβεστούχων υλικών, δηλ. με την ασβέστωση.

Για να καταστεί αποτελεσματική η ασβέστωση, θα πρέπει να συνδυάζεται με την ταυτόχρονη προσθήκη λιπασμάτων σε ποσότητες που θα εξαρτηθούν από το επίπεδο γονιμότητας του εδάφους. Διαφορετικά, η ασβέστωση μπορεί να προκαλέσει μια βελτίωση των αποδόσεων τον πρώτο χρόνο, ενώ το δεύτερο θα αρχίσουν να ανακλύπουν οι δυσμενείς επιπτώσεις της στις καλλιέργειες. Κατά μία γερμανική παροιμία «Η ασβέστωση κάνει τον πάτερα πλούσιο και τα παιδιά φτωχά», όταν δε συνοδεύεται από την ταυτόχρονη εφαρμογή ενός ορθολογικού προγράμματος διαχείρισης των καλλιεργειών και της λίπανσης.

Πράγματι, η ασβέστωση από μόνη της, χωρίς την εφαρμογή ενός ορθολογικού προγράμματος λίπανσης, μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στις καλλιέργειες και στην οικονομία του αγρότη και, όπως τονίζεται, μπορεί να κάνει το γεωργό φτωχό.

Στην Εικ. 3.3 φαίνεται η επίδραση του χρόνου στις αποδόσεις κάτω από την παρουσία ή και απουσία της ασβέστωσης.



Εικόνα 3.3

Σχηματικό διάγραμμα της μακροχρόνιας δράσης της «ασβέστωσης» και «μη ασβέστωσης» στις αποδόσεις καλλιέργειας μη ψυχανθούς υπό την επίδραση χαμηλού επιπέδου οργανικής ουσίας (Troeh and Thomson, 1993).

Από τη μελέτη της Εικ. 3.3 προκύπτει με σαφήνεια ότι η ασβέστωση για να είναι αποτελεσματική θα πρέπει ταυτόχρονα να συνοδεύεται από την εφαρμογή ανάλογου προγράμματος διαχείρισης τόσο των καλλιεργειών και της λίπανσης, όσο και της οργανικής ουσίας του εδάφους, διαφορετικά οι αποδόσεις της θα είναι αρνητικές.

Σαν γεωργική πρακτική η ασβέστωση, τηρούμενων των ανωτέρω προϋποθέσεων, επιδρά ευνοϊκά στις καλλιέργειες, διότι αυξάνει:

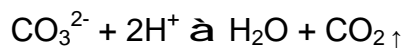
- α) την πρόσληψη των θρεπτικών,
- β) τη βιολογική ενεργότητα,
- γ) τη χουμοποίηση και τη διάσπαση των οργανικών υπολειμμάτων.

Γενικά, η ασβέστωση αυξάνει τον εφοδιασμό των φυτών με μακρό και μικροθρεπτικά, εφόσον εφαρμόζεται σε άριστες ποσότητες. Η θετική αυτή δράση γίνεται αποτελεσματικότερη, όταν συνδυάζεται με τη λίπανση. Αλλά και όταν τα λιπάσματα είναι φυσιολογικώς όξινα, αυξάνουν τις απαιτήσεις για ασβέστωση.

3.7.1. Η δράση των υλικών ασβέστωσης στο έδαφος

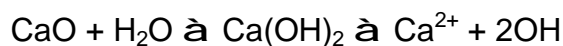
Όπως ήδη τονίστηκε, η υψηλή οξύτητα του εδάφους, ήτοι το πολύ χαμηλό pH, μειώνει σημαντικά τις αποδόσεις, διότι επηρεάζει δυσμενώς τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών, τη βιολογική ενεργότητα του εδάφους και την ανάπτυξη του ριζικού συστήματος των φυτών.

Για τη βελτίωση της οξύτητας, ήτοι την αύξηση του pH, χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά, τα οποία περιέχουν ορισμένα ανιόντα ή βάσεις ασθενών οξέων, όπως π.χ. CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , OH^- , οι οποίες ουσιαστικά εξουδετερώνουν ή καταναλώνουν τα πρωτόνια, δηλ. τα ιόντα H^+ ως εξής:



Τα προαναφερθέντα ανιόντα περιέχονται σε διάφορες χημικές μορφές του Ca και Mg, όπως π.χ. CaCO_3 , MgCO_3 ή $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (δολομίτης). Τα υλικά ασβέστωσης μπορεί να υπάρχουν και υπό μορφή οξειδίων του Ca ή Mg, π.χ. CaO , MgO καθώς και υδροξειδίων, όπως $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ κ.λπ..

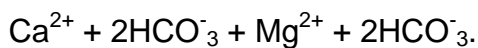
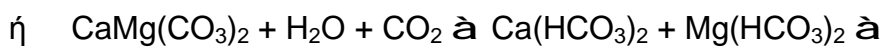
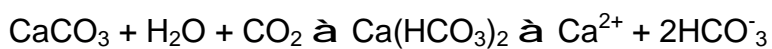
Τα οξειδία, όταν προστίθενται στο έδαφος, αντιδρούν με το H_2O και ελευθερώνουν υδροξύλια:



Η προσθήκη των ασβεστούχων υλικών γίνεται σε μεγάλες ποσότητες, σε αντίθεση με τα λιπάσματα τα οποία εφαρμόζονται στο έδαφος σε μικρές ποσότητες. Τα ασβεστούχα υλικά έχουν ως σκοπό τη μεταβολή και βελτίωση του pH ενός μεγάλου όγκου εδάφους που περιβάλλει τη ριζόσφαιρα και ως εκ τούτου θα πρέπει να προστίθενται σε μεγάλες ποσότητες. Το γεγονός αυτό καθιστά αναγκαία την εξασφάλιση των ποσοτήτων αυτών σε όσο το δυνατόν χαμηλότερο κόστος.

Πράγματι, τα υλικά ασβέστωσης συμπεριλαμβάνουν κυρίως το ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο εξορύσσεται σε μεγάλες ποσότητες, και το κόστος του είναι οικονομικά προσβάσιμο από τον αγρότη. Εκείνο που έχει ιδιαίτερη σημασία είναι ότι το ανθρακικό ασβέστιο θα πρέπει να είναι λεπτόκοκκο για να έχει εξασφαλισμένη αποτελεσματικότητα. Έτσι, το μέγεθος των κόκκων του θα πρέπει να είναι κατά 50% 60 mesh ή <math>r_j < 0,25\text{mm}</math> κατά τη διάμετρο τους.

Κατά την προσθήκη των ασβεστούχων υλικών αυτά αντιδρούν με το H_2O και το CO_2 της ατμόσφαιρας του εδάφους ως εξής:



Διαπιστώνουμε από τις πιο πάνω αντιδράσεις ότι το Ca^{2+} και το Mg^{2+} σχηματίζουν όξινα ανθρακικά άλατα, τα οποία είναι χημικώς πολύ πιο δραστικά από τα αντίστοιχα ανθρακικά άλατα. Έτσι, τα όξινα ανθρακικά ανιόντα αντιδρούν με τα ιόντα H^+ και τα εξουδετερώνουν αυξάνοντας το pH. Ταυτόχρονα βέβαια και τα κατιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} αντικαθιστούν τα προσροφημένα κατιόντα H^+ στην επιφάνεια των κολλοειδών και μειώνουν την εναλλακτική οξύτητα, η οποία εξουδετερώνεται από τα όξινα ανθρακικά ανιόντα, ενώ αυξάνει το ποσοστό κορεσμού με βάσεις των εδαφοσυμπλόκων. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος σύμφωνα με τα προαναφερθέντα είναι οι εξής:

Κολλοειδές σύμπλοκο	$+2\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ \rightleftharpoons	Κολλοειδές σύμπλοκο	$+ \text{Al}(\text{OH})_3$ $+ \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \uparrow$
------------------------	--	------------------------	--

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός της αδιαλυτότητας του $\text{Al}(\text{OH})_3$ και της διάστασης του H_2O σε H^+ και OH^- , καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υποχρεωτικά η ανωτέρω αντίδραση κινείται σταθερά προς τα δεξιά. Αυτό σημαίνει ότι η δράση του ασβεστούχου υλικού, εν προκειμένω του CaCO_3 (ασβεστίτη), είναι συνεχής και εξαρτάται από το βαθμό της χημικής του ενεργότητας, η οποία κατά ένα μεγάλο ποσοστό είναι συνάρτηση του μεγέθους των κόκκων της.

3.7.2. Απαιτήσεις σε ανθρακικό ασβέστιο

Με τον όρο «απαιτήσεις σε ασβεστίτη» (Lime requirement) εννοούμε την ποσότητα ασβεστούχου υλικού ισοδύναμου προς το CaCO₃ που πρέπει να προστεθεί στο έδαφος για την επίτευξη του επιθυμητού pH. Η ποσότητα αυτή εξαρτάται από την καλλιέργεια, το έδαφος και το είδος του ασβεστούχου υλικού.

Ως προς το είδος της καλλιέργειας, π.χ. τα ψυχανθή απαιτούν μεγάλες ποσότητες, δεδομένου ότι είναι ασβεστόφιλα φυτά. Αντίθετα, τα αγρωστώδη έχουν μικρότερες απαιτήσεις σε ασβέστιο και γενικά μπορούν να αναπτυχθούν επιτυχώς σε εδάφη με χαμηλά επίπεδα ασβεστίου. Ορισμένες δε οξύφιλες καλλιέργειες, όπως η πατάτα, μπορούν να υποστούν δυσμενείς συνέπειες από την ασβέστωση. Η δυνατότητα ανάπτυξης των οξύφιλων καλλιεργειών στα όξινα εδάφη πιθανόν να οφείλεται στην αυξημένη διαλυτότητα του Fe και Zn, παρά στην ευνοϊκή δράση της υψηλής συγκέντρωσης των ιόντων του H⁺, η οποία άλλωστε χαρακτηρίζει τα όξινα εδάφη.

Οι καλλιέργειες αντιδρούν, από άποψη αποδόσεων, κατά διάφορο τρόπο στην ασβέστωση των εδαφών (Πίν.3.7).

Πίνακας 3.7 Βαθμός αντίδρασης των καλλιεργειών στην ασβέστωση των όξινων εδαφών (Troeh and Thomson, 1993)

Βαθμός αντίδρασης της καλλιέργειας				
Υψηλός	Μέσος	Χαμηλός	Ουδεμία	Με συνέπειες στις αποδόσεις
Μηδική	Red Clover	Βρώμη	Βατομουριά	Αζαλέα
Sweet clover	White clover	Σίκαλη	Πεπόνι	Ροδόδεντρο
Ζαχαρότευτλα	Καλαμπόκι	Λινάρι		Cranberry
	Κριθάρι	Βαμβάκι		Blueberry
	Σιτάρι	Καπνός		
	Timothy .	Σόγια		
	Orchard grass	Lespedeza		
	Blue, glass	Alsike clover		

3.7.3. Ρύθμιση του pH των Κανονικών Εδαφών

Ως «κανονικά εδάφη» θεωρούνται εκείνα που δεν εμφανίζουν ιδιαίτερα, προβλήματα έντονης οξύτητας, υψηλής αγωγιμότητας ή υψηλού CaCCh ή υψηλού ESP, όπως τα αντίστοιχα όξινα, αλατούχα ή αλατουχοαλκαλιωμένα ή ασβεστούχα εδάφη. Τα βασικά χαρακτηριστικά των κανονικών εδαφών είναι τα εξής:

- α) Το pH κυμαίνεται μεταξύ του 5,5 και < 8,5.
- β) Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) 0,1 - < 4 mm hos/cm
- γ) CaCO₃ 0 - < 5%
- δ) ESP <15%

Με τις ιδιότητες αυτές, τα κανονικά εδάφη δεν εμφανίζουν παρά τα συνήθη προβλήματα, που σχετίζονται με τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων και με τις ευαισθησίες ορισμένων φυτών στο πιο πάνω εύρος του pH ή της αγωγιμότητας. Σ' αυτές τις περιπτώσεις, εάν π.χ. μία καλλιέργεια απαιτεί ένα συγκεκριμένο pH, που εντάσσεται στο ανωτέρω εύρος 5,5 - 8,5, μπορεί να ρυθμιστεί είτε προς τη λιγότερο όξινη περιοχή ή αντίστροφα προς τη λιγότερο αλκαλική περιοχή με εφαρμογή ανθρακικού ασβεστίου (ασβεστίτη) ή θείου, αντίστοιχα. Τα πιο πάνω συνήθη προβλήματα αντιμετωπίζονται εύκολα και κατά συνέπεια τα «κανονικά εδάφη» δεν έχουν γενικά ιδιαίτερα έντονους περιοριστικούς παράγοντες της φυτικής ανάπτυξης που να απαιτούν δραστικές επεμβάσεις όπως τα προβληματικά.

Για την αντιμετώπιση των συνηθισμένων προβλημάτων ρύθμισης του pH στα κανονικά εδάφη έχει προβλεφτεί στο λογισμικό που συνοδεύει το παρόν σύγγραμμα, ένα υποπρόγραμμα το οποίο βοηθά τον ενδιαφερόμενο να υπολογίσει π.χ. την ποσότητα του CaCO₃ ή του θείου για τη ρύθμιση του pH στο επιθυμητό επίπεδο. Σημειώνεται ότι το υποπρόγραμμα αυτό λειτουργεί μόνο για το εύρος pH από > 5,5 μέχρι < 8,5, σε αντίθεση με το υποπρόγραμμα των «Όξινων» εδαφών του λογισμικού που λειτουργεί από το pH 4,0 μέχρι το 8,5.

3.7.4. Βελτίωση των Ασβεστούχων Εδαφών

Τα ασβεστούχα εδάφη λόγω του υψηλού (αλκαλικού) pH εντάσσονται στα αλκαλικά⁷ εδάφη και τα προβλήματα τους σχετίζονται βασικά με τα χημικά χαρακτηριστικά τους. Οφείλονται στην παρουσία των υψηλών συγκεντρώσεων CaCO₃ και κυρίως στο ενεργό κλάσμα, το οποίο συγκεντρώνεται στην ιλύ και στην άργιλο.

Ποια είναι τα συγκεκριμένα προβλήματα των ασβεστούχων εδαφών που χρήζουν αντιμετώπισης;

Γενικά, η ένταση και η οξύτητα των προβλημάτων των εδαφών αυτών εξαρτάται από την τιμή του CaCO₃ και του pH.

Συνοπτικά, τα προβλήματα αναφέρονται στη μειωμένη διαθεσιμότητα των μακρό και μικροθρεπτικών, στις σχέσεις νερού εδάφους και στην κρουστοποίηση της επιφάνειας του εδάφους.

Ειδικότερα, τα προβλήματα αυτά εξειδικευόμενα έχουν ως εξής:

α) Δέσμευση των μακρό και μικροθρεπτικών (P, Zn, Fe και Mn) με δυσμενείς συνέπειες σε βάρος των φυτών λόγω της μείωσης της διαθεσιμότητας τους.

β) Δημιουργία επιφανειακής κρούστας που συμβάλλει στη μείωση του φυτρώματος και της βλάστησης των σπάρων με δραματικές συνέπειες σε βάρος της καλλιέργειας.

γ) Παρουσία σκληρής, συμπαγούς και αδιαπέρατης στρώσης στην κατατομή (προφίλ) η οποία δυσχεραίνει την κίνηση του νερού για τον ομαλό εφοδιασμό των φυτών και δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στράγγισης.

δ) Χαμηλή διαθεσιμότητα του νερού στα φυτά λόγω της συγκράτησης μικρών ποσοτήτων υγρασίας εξαιτίας της μη κανονικής κατανομής των μακρο προς τους μικροπόρους, συνεπεία της ύπαρξης διάφορων περιεκτικότητων CaCO₃. Π.χ. έδαφος με CaCO₃15% έχει υψηλό ποσοστό μακροπόρων, και με 15-25% έχει πολλούς μικροπόρους, ενώ πάνω από 25% εμφανίζει προβλήματα κατακρήμνισης

του CaCO_3 μέσα στους χώρους των πόρων, γεγονός που επιδρά δυσμενώς στη διαθεσιμότητα της υγρασίας στα φυτά.

Επομένως, η λύση των προβλημάτων βασίζεται στη βελτίωση του pH με τη χρήση χημικών μεθόδων και αγρονομικών πρακτικών.

3.7.5. Χημικές μέθοδοι

3.7.5.1. Οξίνιση των ασβεστούχων εδαφών

Γενικά /η οξίνιση των ασβεστούχων εδαφών είναι μεν δυνατή, αλλά στην πράξη λόγω του υψηλού κόστους εφαρμόζεται σε περιορισμένη κλίμακα και κυρίως σε μικρές εκτάσεις, σε αντίθεση με την ασβέστωση που εφαρμόζεται σε μεγάλες εκτάσεις. Οι λόγοι αυτής της περιορισμένης εφαρμογής είναι ότι ένα ασβεστόχο έδαφος με 15-20% CaCO_3 περιέχει συνολικά, ανάλογα με τη μηχανική σύσταση, 28.125-34.875 Kg CaCO_3 σε βάθος 15 cm. Για την εξουδετέρωση αυτής της ποσότητας με τη χρήση οξινοποιητικού μέσου, απαιτούνται τεράστιες ποσότητες, γεγονός που πρακτικά είναι ανέφικτο.

Έτσι, η οξινοποίηση εφαρμόζεται σε θερμοκήπια, φυτώρια και γενικά σε μικρές εκτάσεις.

Τα κυριότερα οξινοποιητικά μέσα είναι τα εξής:

α) Στοιχειακό θείο (S)

β) Θειικό οξύ (H_2SO_4)

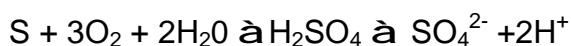
γ) Πολυσουλφίδιο αμμωνίου (NH_4S_x)

δ) Οξινοποιά λιπάσματα (21-0-0, 31,5-0-0, $(\text{NH})_2\text{CO}$ ή ουρία,

ε) Οργανικές ύλες (κοπριά, φυτικά υπολείμματα).

3.7.5.2. Το στοιχειακό θείο ως μέσον οξίνισης

Είναι ο πλέον οικονομικός τρόπος οξίνισης του ασβεστούχου εδάφους. Το S ενσωματώνεται στο έδαφος και οξειδώνεται με τη δράση του βακτηριδίου θειοβάκιλλος (*Thiobacillus*). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Για κάθε άτομο του S που οξειδώνεται παράγονται δύο ιόντα H^+ , τα οποία εξουδετερώνουν ισοδύναμη ποσότητα υδροξυλίων.

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του S που πρέπει να προστεθεί, εργαζόμεθα ως εξής:

Έστω ότι το pH ενός ασβεστούχου εδάφους είναι 7.8. Από Εικόνες ή Πίνακες βρίσκουμε ότι ο BS_m (κορεσμός με βάσεις μητρηθείς) που αντιστοιχεί στο pH αυτό είναι 95,0%. Επιθυμούμε να μειώσουμε το pH σε 6,5. Από τον ίδιο πίνακα διαπιστώνουμε ότι ο επιθυμητός κορεσμός με βάσεις BS_d ισούται με 74%. Άρα, για να μειωθεί το pH από 7,8 σε 6,5 θα πρέπει ο BS να μειωθεί από 95,0% σε 74%, ήτοι να μειωθεί κατά $(BS_p - BS_d)$ ή $(95-74-21,0\%)$.

Το ισοδύναμο βάρος του S = 16 g. Εάν η εναλλακτική ικανότητα (CEC) του εδάφους αυτού είναι 27 meq/100 g, τότε η ποσότητα S που θα απαιτηθεί, υπολογίζεται ως εξής:

$$QS = (95-74,0) \times 27/100 = 5,67 \text{ meq}/100\text{g εδάφους}$$

$$\text{ή } QS = 5,67 \times 16 = 90,72 \text{ mg}/100\text{g εδάφους}$$

$$\text{ή } QS = 90,72 \times 10/10^6 = 90,72 \times 10^{-5} \text{ KgS}/\text{Kg εδάφους}$$

Εάν το έδαφος είναι μέσης μηχανικής σύστασης, π.χ. CL, τότε σε βάθος 20 cm αντιστοιχεί η εξής μάζα εδάφους:

$$\text{Έδαφος} = 1,35 \times 0,20 \times 10^6 = 270.000 \text{ kg}/\text{στρ.}/0,20 \text{ mf.}$$

Άρα, η ποσότητα του S που θα απαιτηθεί για τη μείωση του pH από 7,8 σε 6,5 θα είναι:

$$S = 90,72 \times 10^{-5} \times 270.000 = 244,9 \text{ Kg/στρ./0,20 m.}$$

Οι ανωτέρω υπολογισμοί μπορούν να συνοψιστούν σε μία εξίσωση ως εξής:

Εάν θεωρήσουμε ότι BS_m είναι ποσοστό κορεσμού που αντιστοιχεί στο μετρηθέν pH και BS_d είναι το επιθυμητό ποσοστό κορεσμού με βάσεις, CEC η εναλλακτική ικανότητα και d το βάθος ενσωμάτωσης του στοιχειακού θείου (S), τότε:

$$Q_s = (BS_m - BS_d) \times (CEC) \times 16 \times 10 \times 10^{-6} \times \Phi EB \times d \times 10^6 / 10^2$$

ή $Q_s = 1,6 \times (BS_m - BS_d) \times (CEC) \times (\Phi EB) \times (d)$ (3.2)

όπου: Q_s = ποσότητα του S προς εφαρμογή (Kg/στρ.)

BS_m = μετρηθέν ποσοστό κορεσμού με βάσεις (%)

BS_d = επιθυμητό ποσοστό κορεσμού με βάσεις (%)

CEC = εναλλακτική ικανότητα εδάφους (meq/100g)

ΦEB = φαινόμενο ειδικό βάρος (g/cm^3)

d = βάθος ενσωμάτωσης (m)

$$\text{Δηλ. } Q_s = 1,6 \times (95-74) \times 27 \times 1,35 \times 0,2 = 244,9 \text{ KgS/στρ.}$$

Η πιο πάνω εξίσωση (3.2) εφαρμόζεται μόνο όταν το χρησιμοποιούμενο μέσο οξίνισης είναι το στοιχειακό θείο (S^0). Εάν χρησιμοποιηθεί άλλο μέσο οξίνισης, π.χ. H_2SO_4 , τότε η εξίσωση θα πρέπει να προσαρμοστεί στο ισοδύναμο βάρος του θειικού οξέος.

$$\text{Το ισοδύναμο βάρος του } H_2SO_4 = MB/2 = 98/2 = 49$$

Άρα:

$$Q_{\theta 0} = (BS_m - BS_d) \times CEC \times 49 \times 10 \times 10^{-6} \times 10^{-2} \times \Phi EB \times d \times 10^6$$

ή

$$Q_m = 4,9 \times (BS_m - BS_d) \times CEC \times \Phi EB \times d \quad (3.3)$$

όπου: $Q_{\theta 0}$ = ποσότητα θειικού οξέος (πυκνού) Kg/στρ.

3.7.5.3. Χρήση του θειικού οξέος

Το θειικό οξύ (H_2SO_4) σύμφωνα με τον Tisdale et al. (1993) χρησιμοποιείται για τη μείωση του pH και τη βελτίωση των εδαφών με υψηλή συγκέντρωση Na ή B, την αύξηση της διαθεσιμότητας του P και των μικροθρεπτικών, τη μείωση των απωλειών εξαέρωσης, την αύξηση της εισδοχής του νερού στο έδαφος (διηθητικότητα), τον έλεγχο ορισμένων ζιζανίων και παθογόνων μικροβίων του εδάφους και για την ενίσχυση της εγκατάστασης των ποολιβάδων.

Γενικά όμως το οξύ αυτό χρησιμοποιείται περιορισμένα, δεδομένου ότι είναι ισχυρώς διαβρωτικό και απαιτεί τη χρήση ειδικών μηχανημάτων.

Ειδικότερα, όσον αφορά την εφαρμογή του στα ασβεστούχα εδάφη, αυτή είναι επίσης περιορισμένη εξαιτίας των ανωτέρω λόγων. Όμως, χρησιμοποιείται σε μικρές εκτάσεις.

Η προς εφαρμογή ποσότητα του H_2SO_4 υπολογίζεται με τη βοήθεια της εξίσωσης (3.3) ως εξής:

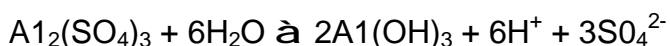
Έστω ότι επιθυμούμε να βελτιώσουμε ένα ασβεστούχο έδαφος ενός θερμοκηπίου μέχρι βάθους 15 cm. Ο βαθμός κορεσμού με βάσεις που αντιστοιχεί σε pH 8,2 είναι 100, ενώ στο επιθυμητό pH 7,1 είναι 85%, $CEC=25$ meq/100g. Το έδαφος είναι SCL, ήτοι μέσης μηχανικής σύστασης, άρα το φαινόμενο ειδικό βάρος είναι $1,35$ g/cm³. Επομένως:

$$Q_{\theta 0} = 4,9 \times (100-85) \times 25 \times (1,35) \times (0,15) = 372,0 \text{ Kg } H_2SO_4 / \text{ στρ.} / 0,15 \text{ m.}$$

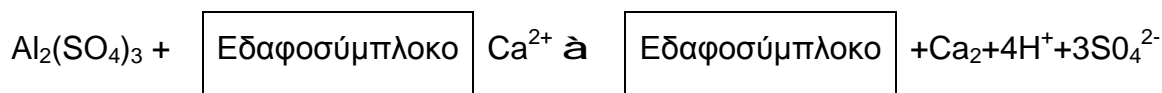
3.7.5.4. Χρήση θειικού αργιλίου

Το θειικό αργίλιο $Al_2(SO_4)_3$ είναι ένα σχετικά ευρέως χρησιμοποιούμενο μέσο οξίνισης στις ΗΠΑ. Χρησιμοποιείται κυρίως από τους ανθοπαραγωγούς για την παραγωγή οξύφυλων ανθέων, όπως της αζαλέας, καμέλιας κ.λπ.

Παρουσία του νερού, το $Al_2(SO_4)_3$ υδρολύεται ως εξής:



Πέρα από την οξύτητα ($6H^+$) που παράγει κατά την υδρόλυση του παρέχει επίσης και ιόντα αργιλίου Al^{3+} , τα οποία συμμετέχουν σε ιοντοανταλλακτικές αντιδράσεις και αντικαθιστούν τα προσροφημένα κατιόντα στην επιφάνεια των κolloειδών και μεταξύ αυτών και τα ιόντα H^+ , παρέχοντας μια πρόσθετη πηγή οξύτητας για την περαιτέρω βελτίωση του pH των ασβεστούχων εδαφών, σύμφωνα με την αντίδραση:



Σχήμα 3.2

Η ποσότητα του θειικού αργιλίου που απαιτείται για εφαρμογή, υπολογίζεται με τη βοήθεια της πιο κάτω σχέσης (3.4):

$$Q_{\Theta a} = 11,40 \times (BS_m - BS_d) \times (CEC) \times (\Phi EB) (d) \quad (3.4)$$

Εάν λάβουμε υπόψη τα δεδομένα του προηγούμενου προβλήματος, τότε η ποσότητα του $Al_2(SO_4)_3$ προς εφαρμογή θα είναι:

$$Q_{\Theta a} = 11,14 \times (100 - 85) \times (25) \times (1,35) (0,15) = 846 \text{ Kg } Al_2(SO_4)_3 / \text{στρ.} / 0,15 \text{ m}$$

Βιβλιογραφία

Νυνφοδώρα Παπασιώπη, Επικ. Καθηγήτρια, Ιωάννης Πασπαλιάρης, καθηγητής.
(2008) Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών.
Εθνικό Μετσόβιο πολυτεχνείο. Σχολή ΜηχανικώνΜεταλλείων Μεταλλουργών,
Εργαστήριο Μεταλλουργίας.

Ζαμπετάκης, Λ. Α. (1995). Μελέτη της Ανόργανης διατροφής του φυτού *Ariun nodiflorum* στα πλαίσια της χρησιμοποίησης του για τον καθαρισμό υδατικών αποβλήτων. Διατριβή επί πτυχίο, Τμήμα Γεωπονικής βιοτεχνολογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Verma and Abrol, 1980a, b Π.Χ. Κουκουλάκης & ΑΡ. Η. Παπαδόπουλος. Ινστιτούτο Εδαφολογίας Θεσσαλονίκης. Τα Προβληματικά εδάφη και η βελτίωσή τους.

Abrol et al., 1988 Π.Χ. Κουκουλάκης & ΑΡ. Η. Παπαδόπουλος. Ινστιτούτο Εδαφολογίας Θεσσαλονίκης. Τα Προβληματικά εδάφη και η βελτίωσή τους.

Pratt and Thome, 1948 Π.Χ. Κουκουλάκης & ΑΡ. Η. Παπαδόπουλος. Ινστιτούτο Εδαφολογίας Θεσσαλονίκης. Τα Προβληματικά εδάφη και η βελτίωσή τους.

Singh et al, 1979, 1980, 1981 και Chabra et al, 1979 Π.Χ. Κουκουλάκης & ΑΡ. Η. Παπαδόπουλος. Ινστιτούτο Εδαφολογίας Θεσσαλονίκης. Τα Προβληματικά εδάφη και η βελτίωσή τους

Singh et al, 1982 Π.Χ. Κουκουλάκης & ΑΡ. Η. Παπαδόπουλος. Ινστιτούτο Εδαφολογίας Θεσσαλονίκης. Τα Προβληματικά εδάφη και η βελτίωσή τους

Chhabra et al, 1980 Π.Χ. Κουκουλάκης & ΑΡ. Η. Παπαδόπουλος. Ινστιτούτο Εδαφολογίας Θεσσαλονίκης. Τα Προβληματικά εδάφη και η βελτίωσή τους

Troeh and Thomson, 1993 Π.Χ. Κουκουλάκης & ΑΡ. Η. Παπαδόπουλος. Ινστιτούτο Εδαφολογίας Θεσσαλονίκης. Τα Προβληματικά εδάφη και η βελτίωσή τους

Abrol, I. P., Dahiya, I. S., and Bhumba, D. R., 1975. On the method of determining gypsum requirement of soils. *Soil Sci.* 120:30-36.

Abrol, I. P., and Dahiya, I. S., 1974. Flow-associated precipitation reaction in Saline-sodic Soils, and their significance. *Geoderma* 11:305-312.

Alperovitch, N., Shainberg, I., and Koran, R., 1981. Specific effect of magnesium on hydraulic conductivity of sodic soils.

Ashok Kumar and Abrol, I. P., 1979. Performance of five perennial forage grass of influenced by gypsum level, in a highly sodic soil. *Indian J. Agric. Sci.* 49:473-478.

Brady, N. C. and R. R. Weil, 2002. *The Nature and Properties of Soils*. Thirteen Edition. Prentice Hall, New Jersey, USA.

Chawla, K. L., and Abrol, I. P., 1982. Effect of gypsum fineness on the reclamation of sodic soils. *Agric. Water Manag.* 5:41-50.

Chhabra, R., Singh, A., and Abrol, I. P. 1980. Fluorine in sodic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 44:33-36

Hartman, W. J. (1975). An evaluation of land treatment of municipal wastewater and physical sitting facility installations ,Washington D.C.

Fiorenza, S., Balshaw, K., Lowe, D. F., Oubre, C. L., and Ward, C. H. (1998). Innovative bioremediation technologies: The DOD/AATDE contribution. In *Global Environmental Biotechnology*, D. L. Wise, ed. Kluwer Academic Publishers), pp. 365-376.

McCrath, S. P. (1998). Phytoextraction for soil remediation. In *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: their role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining*, R. R. Brooks, ed. (New York: CAB International), pp. 261-287.

Crowley, D. E., Alvey, S., and Gilbert, E. S. (1997). "Rhizosphere ecology of xenobiotics-degrading microorganisms". In *Phytoremediation of Soil and Water contaminants*, E. L. Kruger, T. A. Anderson and J. R. Coats, eds.: ACS Symposium Series), pp. 20-36.

Brooks, R. R. (1998). Plants that hyperaccumulate heavy metals. Their role in Phytoremediation Microbiology, Archaeology and Phytomining, CAB International).

Brooks, R. R., and Robinson, B. H. (1998). "Aquatic phytoremediation by accumulator plants". In Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: their role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining, R. R. Brooks, ed. (New York: CAB International), pp. 203-226.

Brennan, M. A., and Shelley, M. L. (1999). A model of uptake, translocation and accumulation of lead by maize for the purpose of phytoextraction. Ecological Engineering, Vol. 2, pp. 271-297.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

4.1. Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ

Τα τελευταία χρόνια, η εφαρμογή αναλυτικών τεχνικών υψηλής ακρίβειας στον τομέα της περιβαλλοντικής ανάλυσης, παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα του περιβάλλοντος στο οποίο ζούμε καθώς είναι δυνατή η ανίχνευση ουσιών σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Η σύγχρονη κοινωνία παράγει και χρησιμοποιεί ένα εντυπωσιακό αριθμό οργανικών χημικών ουσιών και οι ποσότητες αυτές συνεχώς αυξάνουν. Οι ουσίες αυτές αναφέρονται ως *ξενοβιοτικές* (Xenobiotics), δηλώνοντας με το όρο αυτό ότι δεν υπάρχουν και δεν συντίθενται στο φυσικό περιβάλλον. Παρά το γεγονός ότι πολλές από τις ουσίες αυτές καταναλώνονται ή καταστρέφονται, ένα ορισμένο ποσοστό τους ελευθερώνεται στο έδαφος και το υπόγειο νερό (Πίνακας 4.1). Αρκετές από τις ουσίες αυτές είναι τοξικές για τον άνθρωπο ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και ορισμένες από αυτές είναι δυνατόν να διατηρηθούν στο έδαφος και το υπόγειο νερό για πολλά χρόνια αποτελώντας σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο. Η παρουσία αυτών των ουσιών και η τοξικότητα τους αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την εφαρμογή τεχνολογιών εξυγίανσης (Remediation Technologies). Στόχος των τεχνολογιών αυτών είναι είτε η εξολοκλήρου απομάκρυνση είτε η μείωση σε αποδεκτά επίπεδα των τοξικών ουσιών.

Πίνακας 4.1. Κατάταξη των πηγών ρύπανσης εδαφών και υπόγειων υδάτων
Κατηγορία ενώσεων (ΖΑΜΠΕΤΑΚΗΣ Α.Λ., ΜΑΝΙΟΣ Β.Θ & ΚΑΡΑΤΖΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ)

	Τυπικές τοποθεσίες	Κινητικότητα	Τοξική δράση
Αγροχημικά	Βιομηχανίες Αγροτικές εκμεταλλεύσεις	Χαμηλή	Καρκίνος, ασθένειες του νευρικού συστήματος
Βενζίνη και Πετρέλαιο	Διυλιστήρια, Πρατήρια, Στρατιωτικές βάσεις	Μέτρια Χαμηλή	ως Καρκινογενέσεις
Διαλύτες	Βαφεία αυτοκινήτων, Στρατ. Βάσεις	Υψηλή μέτρια	ως Καρκινογενέσεις
PAHs	Εργοστάσια	Μέτρια Χαμηλή	ως Καρκινογενέσεις
PCBs Διοξίνες	Εργοστάσια Χημική βιομηχανία	Χαμηλή Χαμηλή	Καρκίνος Καρκίνος

Η εξυγίανση εδαφών και υπόγειων υδάτων, που έχουν ρυπανθεί με οργανικές χημικές ουσίες είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με διάφορους μηχανισμούς και τεχνικές. Μεταξύ των χρησιμοποιούμενων τεχνικών περιλαμβάνονται, η εκσκαφή των ρυπασμένων εδαφών και η περαιτέρω επεξεργασία τους (soil excavation), η άντληση των υπογείων υδάτων και επεξεργασία (pump and treat), υγειονομική ταφή (landfilling), φυσικοχημικές μέθοδοι διαχωρισμού των ρυπαντών, ηλεκτροχημικές διεργασίες, αποτέφρωση (incineration). Οι παραπάνω τεχνικές παρουσιάζουν σημαντικούς περιορισμούς, όπως το υψηλό κόστος λειτουργίας και η περιορισμένη αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία μίγματος ρυπαντών, όπως συνήθως απαιτώνται στη φύση. Επιπλέον στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογής τους, γίνονται απρόθυμα αποδεκτές από τις τοπικές κοινωνίες, εξαιτίας των 'αφύσικου' μηχανολογικού εξοπλισμού που απαιτούν.

Οι περιορισμοί που παρουσιάζουν οι παραπάνω συμβατικές τεχνολογίες μπορούν να αρθούν με την εφαρμογή των τεχνικών της Βιοτεχνολογίας. Η χρησιμοποίηση βιολογικών διαδικασιών για την επεξεργασία υδατικών αποβλήτων αποτελεί συνηθισμένη πρακτική τα τελευταία 50 χρόνια. Η πρακτική αυτή παρείχε σημαντικές πληροφορίες για τη βιολογική διάσπαση συγκεκριμένων ενώσεων και έδωσε το

έναυσμα για τη δημιουργία καινοτόμων τεχνολογιών εξυγίανσης όπως η φυτοεξυγίανση (Phytoremediation).

Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης, παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, ως εναλλακτική μέθοδος εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Η φυτοεξυγίανση βασίζεται στη διαπίστωση ότι τα φυτά έχουν τη δυνατότητα να προσλαμβάνουν και να διασπών τοξικές οργανικές ουσίες, τόσο από το έδαφος όσο και από την ατμόσφαιρα και επομένως μπορούν, υπό προϋποθέσεις να χρησιμοποιηθούν για την οικονομική αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης.

Στόχος είναι να παρουσιάσουμε τις πρόσφατες εξελίξεις καθώς και τα βασικά χαρακτηριστικά της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης. Επίσης παρουσιάζονται οι παράγοντες που επηρεάζουν το σχεδιασμό συστημάτων φυτοεξυγίανσης, καθώς και διάγραμμα ελέγχου για την εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Η υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (E.P.A.), κατατάσσει τη φυτοεξυγίανση στις λεγόμενες καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας (Innovative treatment technologies). Πρόκειται για τεχνολογίες οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων και άλλων μολυσματικών παραγόντων, χωρίς όμως να υπάρχουν αρκετές πληροφορίες σχετικά με το κόστος και την απόδοση που έχουν υπό διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας. Ο όρος Φυτοεξυγίανση, αναφέρεται σε κάθε σύστημα ή διαδικασία στην οποία χρησιμοποιούνται φυτά, για την *in situ* ή *ex situ* εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών, υλικών καθιζήσεως (sediments) και υδάτων (επιφανειακών ή υπόγειων), μέσω της απομάκρυνσης, διάσπασης και σταθεροποίησης των ρυπαντών.

Παρά το γεγονός ότι ο όρος Φυτοεξυγίανση είναι σχετικά πρόσφατος, η ιδέα της εφαρμογής της μεθόδου φαίνεται να είχε γίνει αντιληπτή πριν από αρκετούς αιώνες. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το πρώτο σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων βασιζόμενο στη χρήση φυτών, λειτούργησε στη Γερμανία στις αρχές του 17^{ου} αιώνα (8). Από τότε μέχρι σήμερα έχει επιτευχθεί σημαντική ανάπτυξη στην εφαρμογή διαφόρων τεχνικών ακόμα και σε επίπεδο εμπορικής κλίμακας, για την δευτερογενή επεξεργασία αστικών υδατικών αποβλήτων, με τη χρήση φυτών. Οι τεχνικές αυτές

περιλαμβάνουν τη χρήση υδρόβιων και υδροχαρών φυτών για τη δημιουργία τεχνητών υγροβιότοπων (Constructed Wetlands), δεξαμενών σταθεροποίησης (Stabilization Ponds) και γενικότερα φυσικών συστημάτων επεξεργασίας. Οι ανωτέρω τεχνικές συνδυάζουν την οικονομική λειτουργία με την ικανοποιητική απόδοση στην απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών (SS), και θρεπτικών στοιχείων (πχ. άζωτο, φώσφορος, υδράργυρος). Τα τελευταία χρόνια η έννοια των φυσικών συστημάτων επεξεργασίας έχει επεκταθεί πέρα από τη χρησιμοποίησή τους στην επεξεργασία υδατικών αποβλήτων. Τέτοιες προσπάθειες περιλαμβάνουν τη χρήση φυτών για την εξυγίανση αβαθών υδροφορέων και έχουν σαν στόχο την ρύπανση που προκαλούν κυρίως εντομοκτόνα και ανόργανα στοιχεία όπως άζωτο και φώσφορος. Τα συστήματα αυτά είναι γνωστά ως βιο-φίλτρα (Bio-filters) ή ριζο-φίλτρα (Rhizo-filters).

Σημαντική ερευνητική δραστηριότητα παρουσιάζει και η δυνατότητα εξυγίανσης της ατμόσφαιρας με τη χρήση φυτών. Τα φύλλα των φυτών καλύπτονται με κηρώδεις ουσίες, στόχος των οποίων είναι η υδατική οικονομία εντός του φυτικού σώματος. Οι ουσίες αυτές ευνοούν την προσρόφηση λιποφιλικών πτητικών οργανικών ουσιών, όπως για παράδειγμα οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Με τον τρόπο αυτό τα φυτά συμβάλουν στον περιορισμό της συγκέντρωσης αυτών των ουσιών στην ατμόσφαιρα.

Η εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών, χωρίς τη μεσολάβηση της υδατικής βάσης, με τη χρήση φυτών δεν έχει επαρκώς μελετηθεί τόσο σε εργαστηριακά πειράματα όσο και σε πειράματα πεδίου.

Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως σε δύο λόγους :

1. Δεν έχουν θεσπιστεί κρίσιμες συγκεντρώσεις τοξικότητας των διαφόρων ρυπαντών για το έδαφος από τους περιβαλλοντικούς οργανισμούς, σε αντίθεση με το νερό.
2. Εξαιτίας της πολυπλοκότητας που παρουσιάζει το εδαφικό σύστημα και των εξαιρετικά δύσκολων αναλυτικών τεχνικών που απαιτούνται.

Η τεχνολογία της Φυτοεξυγίανσης έχει αποδειχθεί, κυρίως μέσω εργαστηριακών πειραμάτων ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση τόσο οργανικών (Υδρογονάνθρακες πετρελαίου, διαλύτες, εντομοκτόνα), όσο και ανόργανων ρυπαντών (Βαρέα μέταλλα). Τα περισσότερα από τα πειράματα πεδίου εξακολουθούν να βρίσκονται σε

εξέλιξη, με αποτέλεσμα να μην είναι πλήρως τεκμηριωμένη η εφαρμογή της Φυτοεξυγίανσης σε πραγματικές συνθήκες. Παρά το γεγονός ότι στην παρούσα φάση η τεχνολογία της Φυτοεξυγίανσης δεν εφαρμόζεται σε ευρεία κλίμακα, οι ερευνητές θεωρούν ότι πρόκειται για μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία εξυγίανσης με σημαντική δυναμική εξέλιξη. Λόγοι που ευνοούν την εφαρμογή της Φυτοεξυγίανσης είναι μεταξύ άλλων:

- Η επέκταση της επιστημονικής γνώσης σχετικά με το μεταβολισμό επικίνδυνων ρυπαντών και ιδιαίτερα των οργανικών ενώσεων.

- Η εύρεση νέων φυτικών ειδών που έχουν τη δυνατότητα να παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε διάφορους ρυπαντές.

- Η χρησιμοποίηση της γενετικής μηχανικής στη δημιουργία νέων μεταβολικών δυνατοτήτων για τα είδη χρησιμοποιούμενα φυτά.

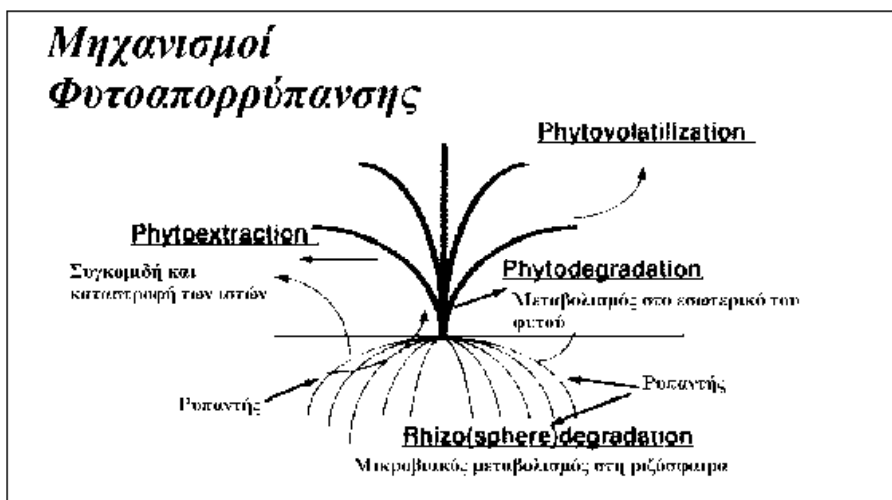
4.1.1. Τεχνικές της φυτοεξυγίανσης

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία της Φυτοεξυγίανσης γενικά μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

1. Φυτοαπορρύπανση (Phytodecontamination)

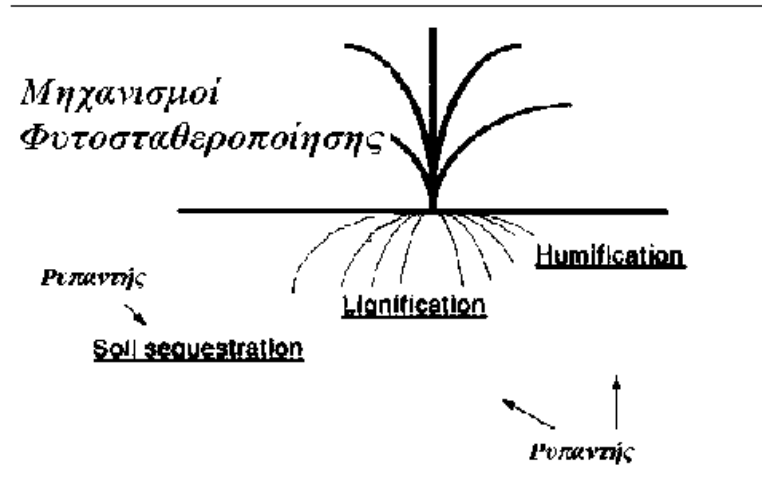
2. Φυτοσταθεροποίηση (Phytostabilization)

Η φυτοαπορρύπανση, περιλαμβάνει μηχανισμούς, με τη βοήθεια των οποίων, η συγκέντρωση του ρυπαντή στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα μειώνεται σε αποδεκτά επίπεδα. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται οι μηχανισμοί που είναι δυνατόν να εφαρμοστούν κατά τη διαδικασία της φυτοαπορρύπανσης.



Σχήμα 4.1. Μηχανισμοί που εμπλέκονται στην διαδικασία της φυτοαπορρύπανσης. Flatham, P. E., and Lanza, G. R. (1998). "Phytoremediation: Current reviews on an emerging technology". **Journal of Soil Contamination**, Vol. 7, pp. 415-432.

Η φυτοσταθεροποίηση, (Βλέπε Σχήμα 4.2), περιλαμβάνει μηχανισμούς οι οποίοι έχουν ως στόχο την αδρανοποίηση και απομόνωση του ρυπαντή ώστε να παρεμποδιστεί η μετανάστευση του (migration) από το έδαφος στο υπόγειο νερό ή στην ατμόσφαιρα. Η φυτοσταθεροποίηση βασίζεται στην ικανότητα των φυτών να εκκρίνουν ουσίες , μέσω των ριζών τους, οι οποίες ευνοούν μηχανισμούς όπως η χουμοποίηση (humification) - δέσμευση του ρυπαντή στα χουμικά συστατικά του εδάφους, η λιγνιτοποίηση (lignification)-δέσμευση στα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών και δέσμευση στα εδαφικά σωματίδια (soil sequestration).



Σχήμα 4.2. Μηχανισμοί που εμπλέκονται στην διαδικασία της φυτοσταθεροποίησης Flatham, P. E., and Lanza, G. R. (1998). "Phytoremediation: Current reviews on an emerging technology". **Journal of Soil Contamination**, Vol. 7, pp. 415-432.

Μια άλλη κατάταξη της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης πραγματοποιείται ανάλογα με τους ρυπαντές στόχους:

- ο Φυτοεξυγίανση Οργανικών ρυπαντών
- ο Φυτοεξυγίανση Ανόργανων ρυπαντών

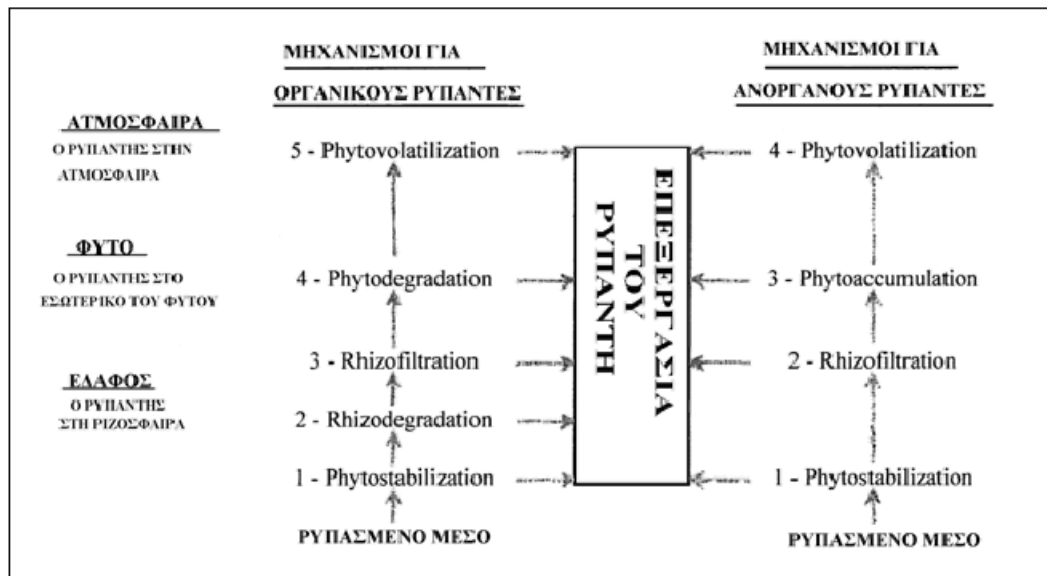
Στο Σχήμα 4.3, παρουσιάζονται οι μηχανισμοί εξυγίανσης για οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές στο σύστημα έδαφος-φυτό-ατμόσφαιρα.

Σύμφωνα με την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α, οι ορισμοί για τους διάφορους μηχανισμούς της Φυτοεξυγίανσης έχουν ως εξής :

4.1.2. ΦΥΤΟΕΞΑΓΩΓΗ-Phytoextraction

Η φυτοεξαγωγή (ή φυτοσυσσώρευση-phytoaccumulation), αναφέρεται στη πρόσληψη μετάλλων και τη μεταφορά τους στα υπέργεια τμήματα του φυτού. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται σε περιπτώσεις ρυπανμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα. Στηρίζεται στη χρησιμοποίηση φυτών τα οποία έχουν την ικανότητα να

συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στη βιομάζα τους, ως και 100 φορές περισσότερο σε σχέση με άλλα φυτά.



Σχήμα 4.3. Μηχανισμοί εξυγίανσης στο σύστημα έδαφος- φυτό- ατμόσφαιρα. McCrath, S. P. (1998). Phytoextraction for soil remediation. In **Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: their role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining**, R. R. Brooks, ed. (New York: CAB International), pp. 261-287.

4.1.3. Φυτοδιάσπαση -Phytodegradation

Η φυτοδιάσπαση (ή φυτομετασχηματισμός-phytotransformation), περιλαμβάνει διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στη διάσπαση/αποδόμηση του ρυπαντή. Η διάσπαση του ρυπαντή είναι δυνατόν να πραγματοποιείται είτε εντός του φυτού, μέσω μεταβολικών διεργασιών είτε εξωτερικά στηνπεριοχή της ρίζας μέσω της παραγωγής ενζύμων. Μετά την διάσπαση του ρυπαντή, πραγματοποιείται η ενσωμάτωση του στους φυτικούς ιστούς. Σε μερικές περιπτώσεις τα τελικά προϊόντα της διάσπασης, ελευθερώνονται στο περιβάλλον, γεγονός που εξαρτάται από το είδος του φυτού και τον ρυπαντή (βλπ. Φυτοεξαέρωση) Ο μηχανισμός της φυτοδιάσπασης χρησιμοποιείται σε ρυπασμένα εδάφη, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Στην περίπτωση των υπόγειων υδάτων, θα πρέπει το ριζικό σύστημα του φυτού να βρίσκεται σε επαφή με τον υδροφόρα, διαφορετικά είναι δυνατόν να

πραγματοποιηθεί άντληση και τοποθέτηση του νερού σε δεξαμενές στις οποίες υπάρχουν κατάλληλα φυτικά είδη.

4.1.4. Φυτοεξαέρωση –Phytovolatilization

Κατά τη φυτοεξαέρωση, μέταλλα και οργανικές ουσίες, οι οποίες προσλαμβάνονται από τα φυτά, μετατρέπονται σε πτητικές μορφές και ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Μέσω αυτού του μηχανισμού επιτυγχάνεται η εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων χωρίς να είναι απαραίτητη η συγκομιδή του φυτικού υλικού.

4.1.5. Ριζοδιάσπαση-Rhizodegradation

Η ριζοδιάσπαση (ή φυτοδιέγερση-phytostimulation, ή βιοεξυγίανση μέσω της ριζόσφαιρας-rhizosphere biodegradation), αναφέρεται στην διάσπαση οργανικών ρυπαντών στο έδαφος, μέσω μικροβιακών πληθυσμών που αναπτύσσονται στην περιοχή του ριζικού συστήματος (ριζόσφαιρα). Οι μικροοργανισμοί (μύκητες, βακτήρια), διασπούν ή μετασχηματίζουν οργανικές ουσίες και τις χρησιμοποιούν ως θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη τους. Η παρουσία των φυτών ευνοεί τη διαδικασία της εξυγίανσης δεδομένου ότι μέσω των ριζών εκκρίνονται ουσίες και μεταφέρεται οξυγόνο και νερό, στοιχεία απαραίτητα για τη μικροβιακή ανάπτυξη.

4.1.6. Ριζοδιήθηση-Rhizofiltration

Η ριζοδιήθηση περιλαμβάνει τη ρόφηση στις φυτικές ρίζες ρυπαντών οι οποίοι βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα. Τα φυτά αναπτύσσονται σε θερμοκήπια με τη μέθοδο της υδροπονίας, δηλαδή οι ρίζες τους βρίσκονται εντός υδατικού διαλύματος αντί του εδάφους.

4.1.7. Αξιολόγηση της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης.

Η Φυτοεξυγίανση αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία συνδυάζει το χαμηλό κόστος οργάνωσης και λειτουργίας με τη δυνατότητα επεξεργασίας των ρυπαντών. Όσον αφορά το κόστος της Φυτοεξυγίανσης είναι πολύ λίγες οι δημοσιευμένες μελέτες, από πανεπιστημιακά ιδρύματα ή κυβερνητικούς οργανισμούς, οι οποίες πραγματοποιούν συγκρίσεις με συμβατικές φυσικοχημικές

διεργασίες επεξεργασίας. Τα περισσότερα στοιχεία είναι διαθέσιμα από ιδιωτικές εταιρείες.

Η Φυτοεξυγίανση για παράδειγμα, ρυπασμένων εδαφών με οργανικές ουσίες παρουσιάζει κόστος της τάξεως των 100 – 200 \$ ανά κυβικό μέτρο εδάφους ενώ για τις συμβατικές τεχνολογίες (κυρίως καύση και απόθεση σε χωματερές) το αντίστοιχο κόστος κυμαίνεται από 350 – 1000\$ ανά κυβικό μέτρο. Αντίστοιχες διαφορές παρουσιάζονται και στην περίπτωση της εξυγίανσης ρυπασμένων υδροφορέων με οργανικές ουσίες. Συμβατικές τεχνολογίες όπως η άντληση και επεξεργασία (pump and treat), η εφαρμογή φραγμάτων σιδήρου (iron reactive barrier) , παρουσιάζουν κόστος της τάξεως των 10 – 15\$ ανά 1000 γαλόνια επεξεργασμένου νερού, ενώ το αντίστοιχο κόστος της Φυτοεξυγίανσης κυμαίνεται από 1 – 3\$ ανά 1000 γαλόνια.

Σημαντική είναι η συμβολή της Φυτοεξυγίανσης και στην επεξεργασία βαρέων μετάλλων, όπου τα στοιχεία τα οποία υπάρχουν είναι πολύ ενθαρρυντικά. Η αδυναμία ακριβούς καθορισμού του κόστους της Φυτοεξυγίανσης αντικατοπτρίζει τη μοναδική περίπτωση που αποτελεί η κάθε ρυπασμένη περιοχή, με βάση τις φυσικοχημικές και υδρογεωλογικές συνθήκες που επικρατούν.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της Φυτοεξυγίανσης είναι ότι έχει τη δυνατότητα να επιτυγχάνει την επεξεργασία των ρυπαντών σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις. Οι περισσότερες από τις συμβατικές τεχνολογίες, όπως προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, απόθεση σε χωματερές, καθίζηση, απλά μεταφέρουν τους ρυπαντές σε άλλη περιοχή ή άλλη φάση. Αλλά πλεονεκτήματα είναι η δυνατότητα in situ επεξεργασίας χωρίς να προκαλεί περιβαλλοντικές διαταραχές με αποτέλεσμα να μην παρεμποδίζει τη λειτουργία εμπορικών ή βιομηχανικών δραστηριοτήτων, η αποδοχή της από την κοινή γνώμη και η δυνατότητα ανάκτησης των συσσωρευμένων στη φυτική βιομάζα, βαρέων μετάλλων, διαδικασία γνωστή ως Phytomining.

Στα μειονεκτήματα της Φυτοεξυγίανσης συγκαταλέγονται η δυσκολία πρόβλεψης της απόδοσης της, η εφαρμογή της σε σχετικά περιορισμένο βάθος ρύπανσης, η μεγάλη χρονική διάρκεια που απαιτείται για την ολοκλήρωση της, η εξάρτηση της

από της φυσικοχημικές και περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής και τέλος η αρκετά συχνά μη επιτυχής μετάβαση από τις εργαστηριακές έρευνες στις επικρατούσες συνθήκες στην περιοχή της ρύπανσης.

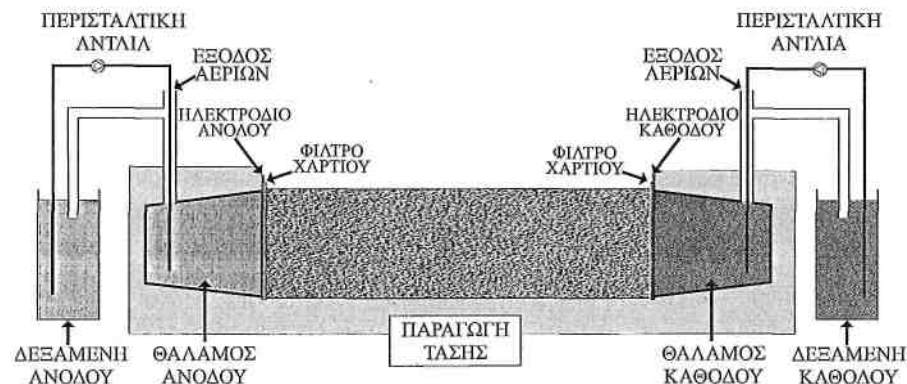
4.2. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ

Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται σειρές πειραμάτων που έχουν διεξαχθεί και αποτελέσματα που έχουν προκύψει για την απομάκρυνση διαφόρων βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη με χρήση της ηλεκτροκινητικής μεθόδου.

4.2.1. Απομάκρυνση καδμίου (Cd)

4.2.1.1. Μελέτες ηλεκτροκινητικής με κορεσμό του εδάφους με νερό

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από εγκαταλελειμμένη στρατιωτική περιοχή, η οποία είχε ρυπανθεί με ένα σημαντικό αριθμό βαρέων μετάλλων. Η σύσταση του φαίνεται στον Πίνακα 4-2.



Σχήμα 4-4: Πειραματική διάταξη. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από ένα κύλινδρο plexiglass, δυο θαλάμους ηλεκτροδίων, δυο δεξαμενές για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και ένα μετασχηματιστή τάσης (Σχήμα 4-4).

Το ρυπασμένο έδαφος τοποθετήθηκε στον κύλινδρο από plexiglass με διάμετρο 5cm. Τα ηλεκτρόδια ήταν δίσκοι γραφίτη, ώστε να αποφευχθεί η εμφάνιση προϊόντων διάβρωσης από τα ηλεκτρόδια. Οι δίσκοι γραφίτη ήταν τρυπημένοι, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα ανταλλαγής υγρών μεταξύ του εδάφους και των θαλάμων

των ηλεκτροδίων. Φίλτρα χαρτιού τοποθετήθηκαν μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ρυπασμένου εδάφους. Οι δεξαμενές χρησίμευαν ως ηλεκτρολυτική πηγή για την ηλεκτρόλυση. Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ανακυκλο-φορούσαν με χρήση περισταλτικής αντλίας από τους θαλάμους ηλεκτροδίων στις δεξαμενές. Οι αγωγοί χρησίμευαν τόσο για την έξοδο των αερίων (υδρογόνο και οξυγόνο, που παράγονταν στα ηλεκτρόδια από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης), όσο και για την ανακυκλοφορία του υγρού.

Πίνακας 4-2: Ορυκτολογική σύσταση και φυσικές ιδιότητες του εξεταζόμενου εδάφους. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

Χαρακτηριστικά εδάφους και	Τιμή
Ορυκτολογία	Χαλαζίας, Ιλλίτης, Μοντομάρια
Κοκκομετρική ανάλυση (%) (ASTM D422)	
Χαλίκι	1
Άμμος	19
Ιλύς	70
Άργιλος .	10
Οργανικό περιεχόμενο (%) (ASTM D2974)	2.15 V
pH (ASTM D4972)	7.42
<i>Συγκέντρωση μετάλλων (mg/kg)</i>	
Cd	55.0 ± 5
Ni	34.4 ± 6
Pb	81.1 ± 10
Zn	1238 ± 140
Cu	406 ± 60
Cr	39.3 ± 8

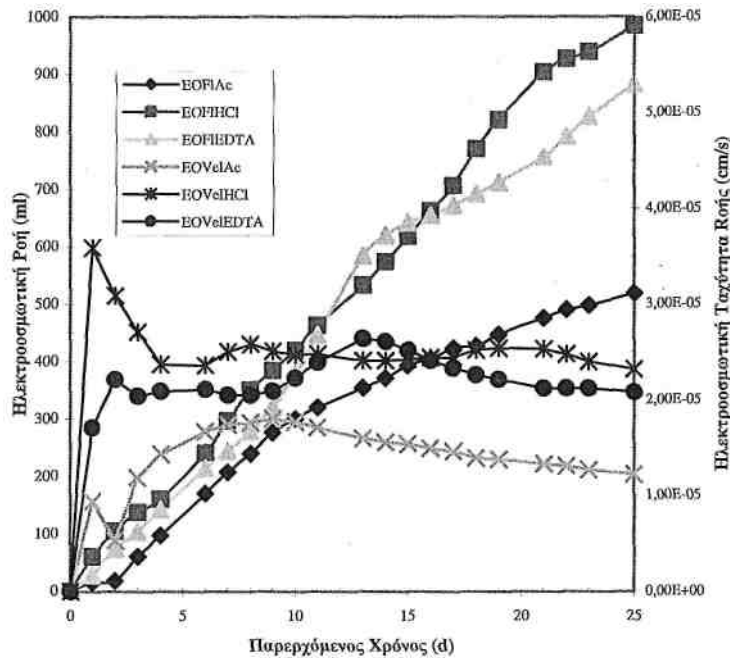
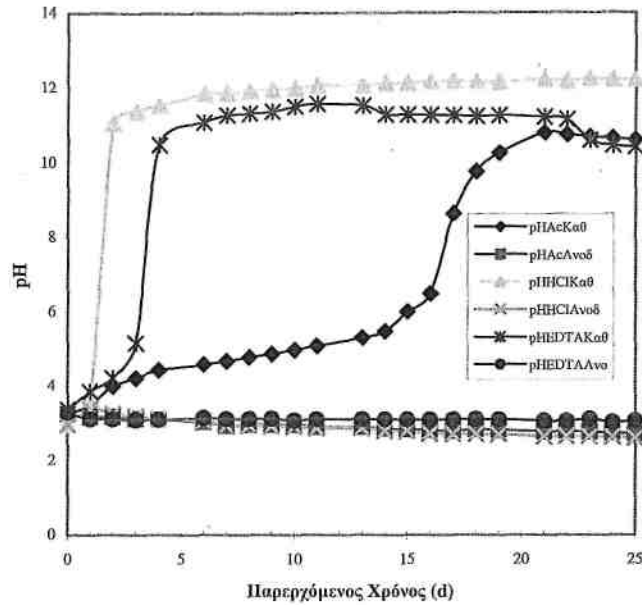
Με σκοπό να ερευνηθεί η επίδραση διαφορετικών διαλυμάτων καθαρισμού στα ηλεκτρόδια πραγματοποιήθηκαν τρία tests I(A), I(B), I(C). Ως διαλύματα καθαρισμού χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά οξέα, οξικό, υδροχλωρικό και EDTA 10^{-3} M, σε στήλη μήκους 50cm. Σταθερή DC τάση 150 V εφαρμόστηκε για 25 μέρες. Τα tests II(A), II(B) και II(C) πραγματοποιήθηκαν έτσι ώστε να δείξουν την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. Ως διάλυμα καθαρισμού χρησιμοποιήθηκε οξικό οξύ 10^{-2} M. Σταθερή τάση 200 V εφαρμόστηκε για 22 μέρες.

Στον Πίνακα 4-3 παρουσιάζονται τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με κορεσμό του εδάφους με νερό και οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν σε καθένα από αυτά.

Στο Σχήμα 4-5 παρουσιάζεται το pH, η ηλεκτροοσμωτική ροή και η ταχύτητα της σειράς των tests I, που πραγματοποιήθηκαν με κορεσμό του εδάφους με νερό, όπου οξέα χρησιμοποιήθηκαν στα τμήματα ανόδου και καθόδου. Λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης, τα H⁺ που παράγονται στην άνοδο προκαλούν μείωση του pH περίπου στο 2.5. Η παραγωγή OH⁻ στην κάθοδο αυξάνει το pH περίπου στο 11. Η ηλεκτροοσμωτική ροή προκαλείται από την άνοδο προς την κάθοδο από την αρχή των tests και η αθροιστική ηλεκτροοσμωτική ροή, μετά από 25 μέρες, ήταν περίπου 500 ml για το test I(A), 1000 ml για το test I(B) και 850 ml για το test I(C). Η μέση ηλεκτροοσμωτική ταχύτητα ροής ήταν περίπου 1.43·10⁻⁵ cm/sec για το test I(A), 2.35·10⁻⁵ cm/sec για το I(B) και 2.20·10⁻⁵ cm/sec για το I(C).

Πίνακας 4-3: Πειραματικές συνθήκες. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

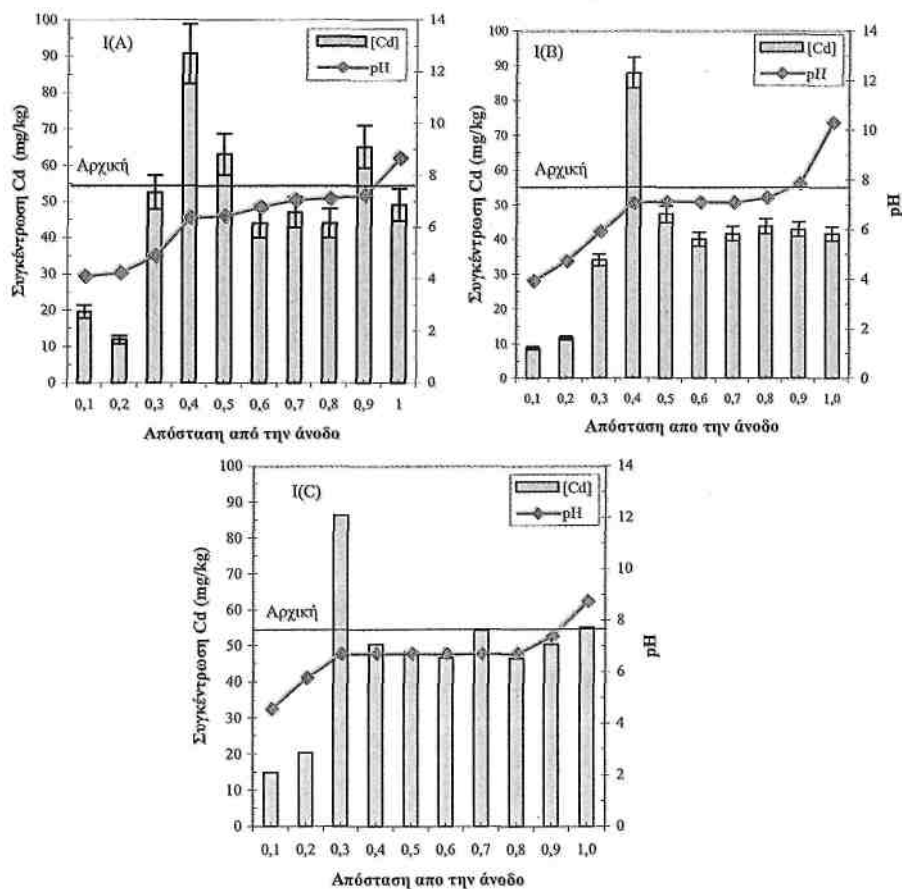
Test	Απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίων (cm)	Τάση (V)	Ένταση (mA)	Κορεσμός εδάφους	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα	pH στο θάλαμο της καθόδου	Διάρκεια πειράματος (days)
1(A)	50	150	4	Water	Acetic	3-10	25
1(B)	50	150	4	Water	HCl	3-12	25
1(C)	50	150	3	Water	EDTA	3-11	25
11(A)	50	200	9	Water	Acetic	2.5-4	11
11(B)	50	200	9	Water	Acetic	2.5-4	16
11(C)	50	200	9	Water	Acetic	2.5-4	22



Σχήμα 4-5: Διακυμάνσεις pH και ηλεκτροοσμωτικής ροής στους θαλάμους ηλεκτροδίων για τη σειρά των tests I. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

Στο Σχήμα 4-6 φαίνεται η κατανομή του Cd στο έδαφος για τη σειρά των tests I. Συγκρίνοντας τα 3 tests, φαίνεται ότι το HC1 ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει τη μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης. Βασιζόμενοι στην αρχή διατήρησης της μάζας, 24 % της συγκέντρωσης καδμίου απομακρύνεται από το έδαφος, όταν το HC1 χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ενώ όταν χρησιμοποιείται οξικό οξύ και ΕϋΤΑη ικανότητα απομάκρυνσης ανέρχεται σε 16 και 9 %, αντίστοιχα.

Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης Cd (περίπου 80 %) στην περιοχή κοντά στην άνοδο (χαμηλές τιμές pH), αλλά σημαντική αύξηση στη μέση του κελιού, λόγω του αυξημένου pH. Σε αυτό το σημείο το Cd αρχίζει να κατακρημνίζεται ως υδροξείδιο $[Cd(OH)_2]$ ή να επαναπροσροφάται στο έδαφος. Αυτές οι τιμές pH δεν είναι αρκετά χαμηλές ώστε να επιτευχθεί ολική εκρόφηση και διαλυτοποίηση του Cd.

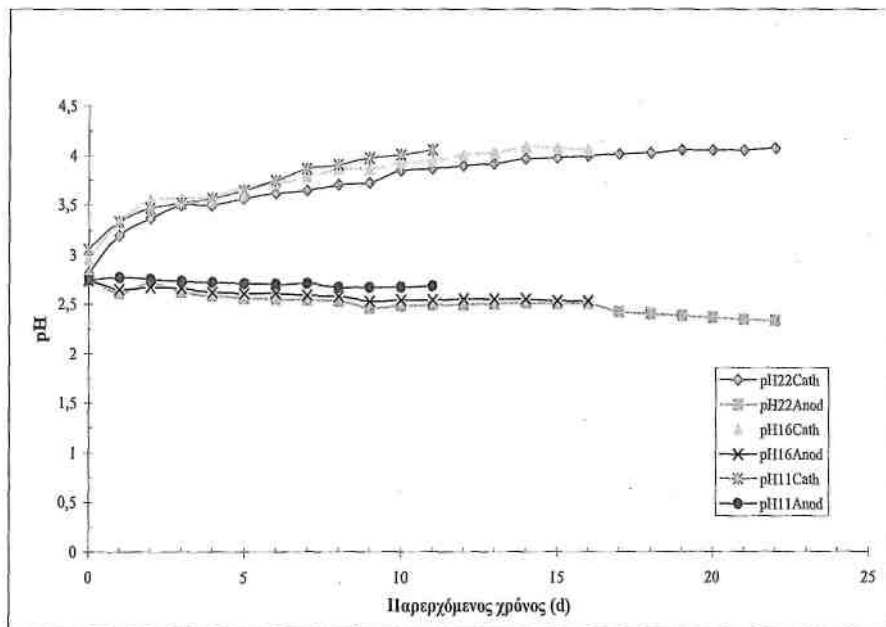
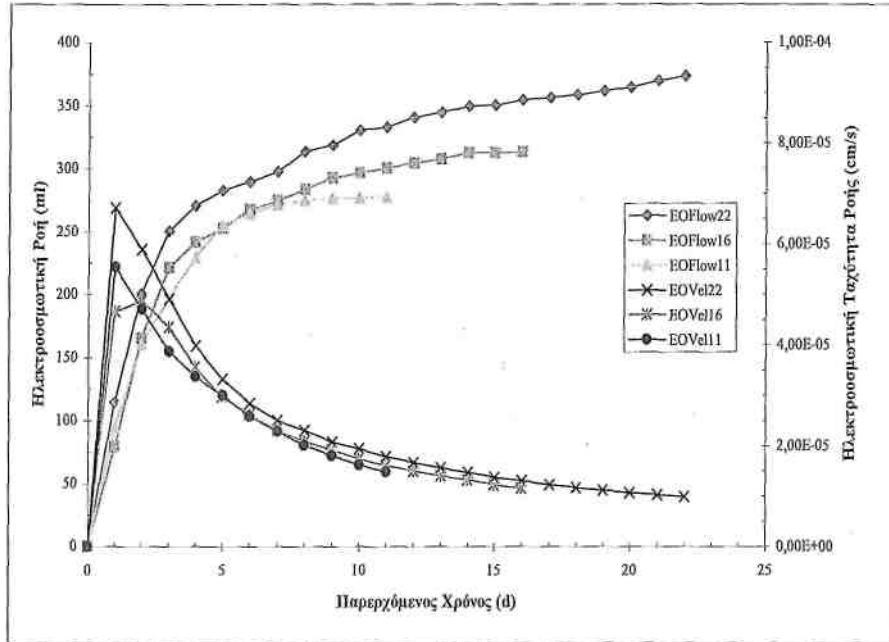


Σχήμα 4-6: Κατανομή Cd σε σχέση με την απόσταση από την άνοδο του κελιού για τη σειρά των tests I. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

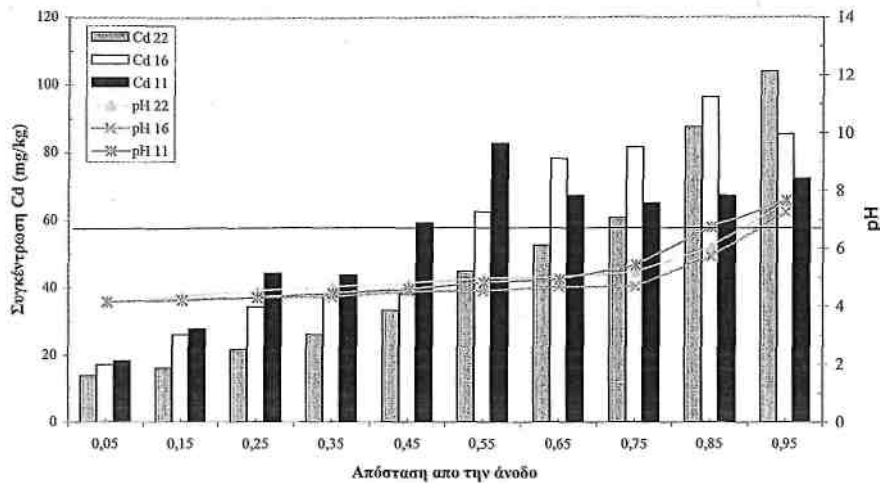
Στα tests II, τρεις διαφορετικές σειρές πειραμάτων εκτελέστηκαν στις ίδιες συνθήκες εξετάζοντας την κατανομή του καδμίου κατά μήκος της στήλης, σε σχέση με τον παρερχόμενο χρόνο. Το test II(A) διήρκεσε 11 μέρες, το II(B) 16 μέρες και το II(C) 22 μέρες. Οξικό οξύ 10^{-2} M χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ώστε να διατηρηθεί το pH στην περιοχή της καθόδου κάτω από 4. Το Σχήμα 4-7 δείχνει την μείωση του pH στον θάλαμο της ανόδου και την αύξηση στον θάλαμο της καθόδου, λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης. Όπως φαίνεται, η διακύμανση του pH στους θαλάμους ηλεκτροδίων ήταν παρόμοια για όλα τα tests. Η αθροιστική

ηλεκτροοσμωτική ροή ήταν επίσης παρόμοια για όλα τα tests Π. Η ηλεκτροοσμωτική ταχύτητα ροής αυξάνεται ραγδαία, περίπου $5.9 \cdot 10^{-5}$ cm/s, κατά τη διάρκεια της πρώτης μέρας και έπειτα μειώνεται στο $1.35 \cdot 10^{-5}$ cm/s μετά από 10 μέρες.

Το Σχήμα 4-8 δείχνει την κατανομή της συγκέντρωσης Cd κατά τη διάρκεια εφαρμογής της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας. Όπως φαίνεται, υπάρχει συνεχής μετακίνηση του Cd προς την περιοχή της καθόδου, όπου συσσωρεύεται, λόγω του υψηλού pH του εδάφους. Με βάση την αρχή διατήρησης της μάζας, 14 % της συγκέντρωσης Cd απομακρύνθηκε από το έδαφος τις πρώτες 11 μέρες, 21% απομακρύνθηκε μετά από 16 μέρες και 26 % στο τέλος του πειράματος. Συγκρίνοντας με το test 1(A), μειώνοντας το pH περίπου στο 4 στο θάλαμο της καθόδου δεν ήταν αρκετό ώστε να αποφευχθεί η κατακρήμνιση του Cd(OH)₂. Το έδαφος έχει αντίσταση στην πτώση του pH, λόγω της υψηλής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του ορυκτού ιλλίτης. Οπότε, ένα σημαντικό ποσό οξέος απαιτείται για την εκρόφηση του Cd και των άλλων μετάλλων από την επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους. Επίσης, ο χρόνος είναι μια κρίσιμη παράμετρος στην αποκατάσταση των εδαφών, όχι μόνο για τη μεταφορά των σωματιδίων αλλά και για την εκρόφηση και διαλυτοποίησή τους.



Σχήμα 4-7: Διακυμάνσεις pH και ηλεκτροοσμωτικής ροής στους θαλάμους ηλεκτροδίων για τη σειρά των tests II. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).



Σχήμα 4-8: Κατανομή Cd σε σχέση με τον χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

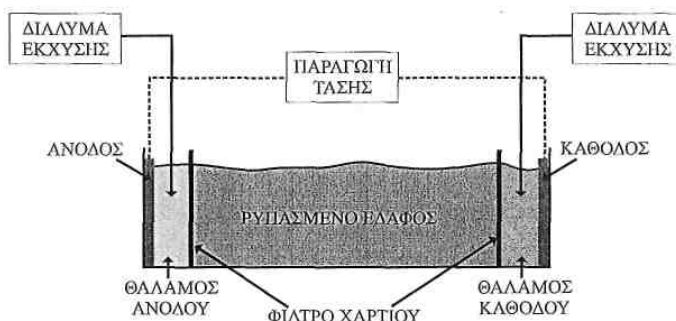
Μελέτες ηλεκτροκινητικής με πλύση του εδάφους

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από την περιοχή της Χρυσοπηγής Χανίων και μετέπειτα ρυπάνθηκε με κάδμιο σταθερής συγκέντρωσης 200 ppm. Η σύσταση του εδάφους φαίνεται στον Πίνακα 4-4.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από το ηλεκτροκινητικό κελί, δυο θαλάμους ηλεκτροδίων, δυο δεξαμενές έκχυσης και ένα μετασχηματιστή τάσης. Το κελί κατασκευάστηκε από plexiglass 1cm και η εσωτερική διατομή του είναι 10cm x 10cm. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 19cm. Ηλεκτρόδια γραφίτη τοποθετήθηκαν στις άκρες του κελιού και οι θάλαμοι των ηλεκτροδίων χωρίστηκαν από το έδαφος με φίλτρο χαρτιού. Οι δεξαμενές έκχυσης χρησιμοποιούνται για την προσθήκη οξέος στους θαλάμους ανόδου και καθόδου.\

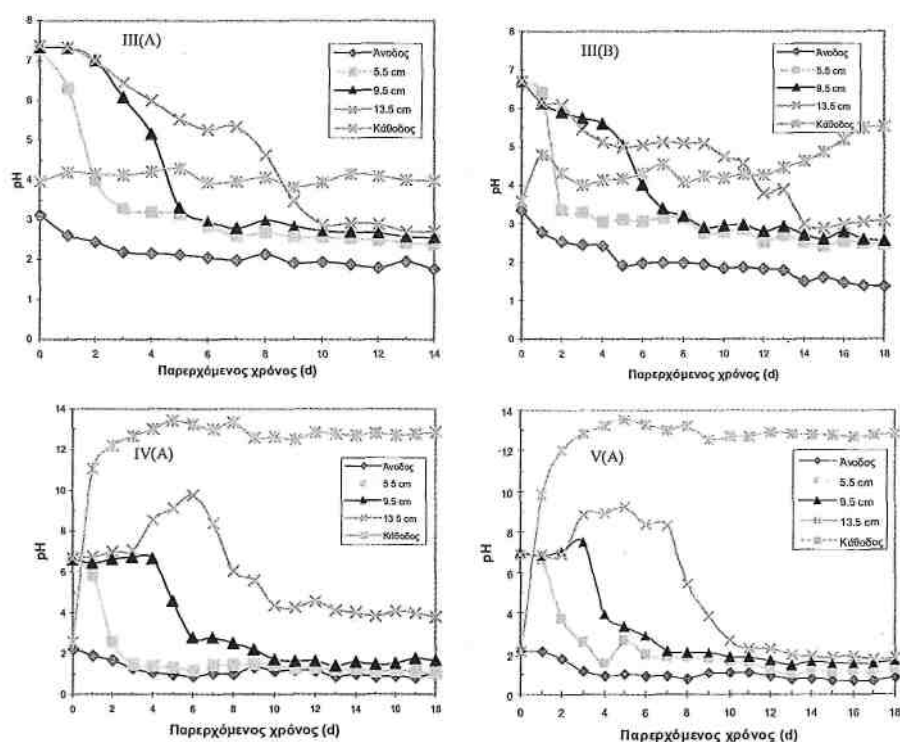
Πίνακας 4.4: Ορυκτολογική σύσταση και φυσικές ιδιότητες του εξεταζόμενου εδάφους. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

Χαρακτηριστικά εδάφους και	Τιμή
Ορυκτολογία	Χαλαζίας (9.5 %) Ιλλίτης (46.5 %) Καολινίτης (42 %) Αλβίτης (2 %)
<i>Κοκκυμετρική ανάλυση (%) (ASTM U422)</i>	
Άμμος	56
Ιλύς	35.9
Άργιλος	
Οργανικό περιεχόμενο (%) (ASTM D2007)	1.53
ρΗ (ASTM D4972)	7.02
Κατιόν εναλλακτική ικανότητα (CEC) (ASTM D154)	0.62 mcq/gr
Ειδική βαρύτητα (ASTM D854-92)	2.38 gr/cm ³



Σχήμα 4.9: Χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων, ώστε να εξεταστεί η επίδραση των διαλυμάτων πλύσης στην απομάκρυνση του Cd από το έδαφος. Τα διαλύματα που επιλέχθηκαν είναι το οξικό οξύ, το κιτρικό οξύ και το PDA (Pyridine dicarboxylic acid). Σε κάθε σειρά διεξήχθησαν πειράματα με ή χωρίς πλύση του εδάφους με τα διαλύματα πλύσης σε συγκεντρώσεις 10^2 και 10^3 M (Πίνακας 4.5).



Σχήμα 4.10: Διακύμανση του pH κατά μήκος της στήλης του εδάφους.

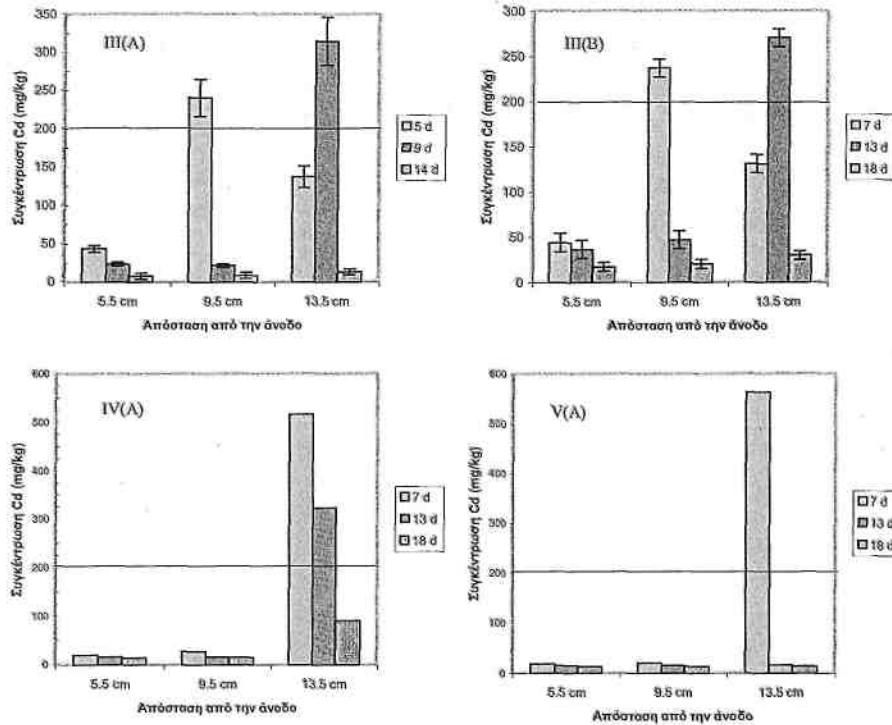
Το Σχήμα 4.10 παρουσιάζει τη διακύμανση του pH για τα tests II(A), III(B), IV(A) και V(A). Το pH μετριόταν καθημερινά σε τρεις διαφορετικές αποστάσεις από την άνοδο, 5.5 cm, 9.5 cm και 13.5 cm. Λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης, τα H^+ που παράγονται προκαλούν πτώση του pH στον θάλαμο της ανόδου, ενώ τα OH^- προκαλούν άνοδο του pH στον θάλαμο της καθόδου. Οπότε, το pH του εδάφους μειώνεται κοντά.

Πίνακας 4.5: Πειραματικές συνθήκες. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005)).

Test	Απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίων (cm)	Τάση (V)	Ένταση (mA)	Κορεσμός εδάφους	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα	pH στο θάλαμο της καθόδου	Διάρκεια πειράματος (days)
III(A)	19	38	Water	Acetic(10^{-2})	Acetic(10^{-2})	3-12	14
111(B)	19	38	Acctic (10^3)	Acetic(10^{-2})	Acetic(10^2)	3-12	18
IV(A)	19	38	Water	Citric (10^1)	Citric (10^2)	3-11	18
V(B)	19	38	Water	PDA (K) n2)	PDA(10^2)	2.5-4	18

στην άνοδο, ενώ αυξάνεται κοντά στην κάθοδο, στην αρχή των πειραμάτων. Εξαιτίας της μικρής ιοντικής ακτίνας, η κινητικότητα των H^+ είναι περίπου διπλάσια από αυτή των OH^- .

Το Σχήμα 4-11 παρουσιάζει την κατανομή του Cd κατά τη διάρκεια χρήσης διαλυμάτων πλύσης. Το οξικό κάδμιο που δημιουργείται έχει χαμηλή σταθερά σχηματισμού, οπότε το κάδμιο θα βρίσκεται υπό τη μορφή ιόντος (Cd^{2+}). Παρατηρείται συνεχής μετακίνηση του καδμίου, σε σχέση με το χρόνο, από την άνοδο προς την κάθοδο του κελιού, λόγω του θετικού του φορτίου. Συγκρίνοντας τα tests II(A) και III(B) προκύπτει ότι πλύση του εδάφους με διάλυμα οξικού οξέος 10^{-3} M δεν επιφέρει σημαντική μεταβολή στην απομάκρυνση του Cd. Η συνολική απομάκρυνση του Cd και στις δύο σειρές πλησιάζει το 90%. Στην περίπτωση των tests IV(A) και V(A), λόγω των όξινων συνθηκών που δημιουργούνται μέσα στο έδαφος, το κάδμιο διαλυτοποιείται από την επιφάνεια των σωματιδίων και το είδος του καδμίου που επικρατεί είναι το Cd^{2+} . Κατά συνέπεια υπάρχει ολική απομάκρυνση καδμίου από το έδαφος που πλησιάζει το 95%. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα δύο tests, διαπιστώνεται η παρόμοια δράση τους στην απομάκρυνση του Cd.



Σχήμα 4.11: Κατανομή Cd σε σχέση με τον χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

4.2.2. Απομάκρυνση ψευδαργύρου (Zn)

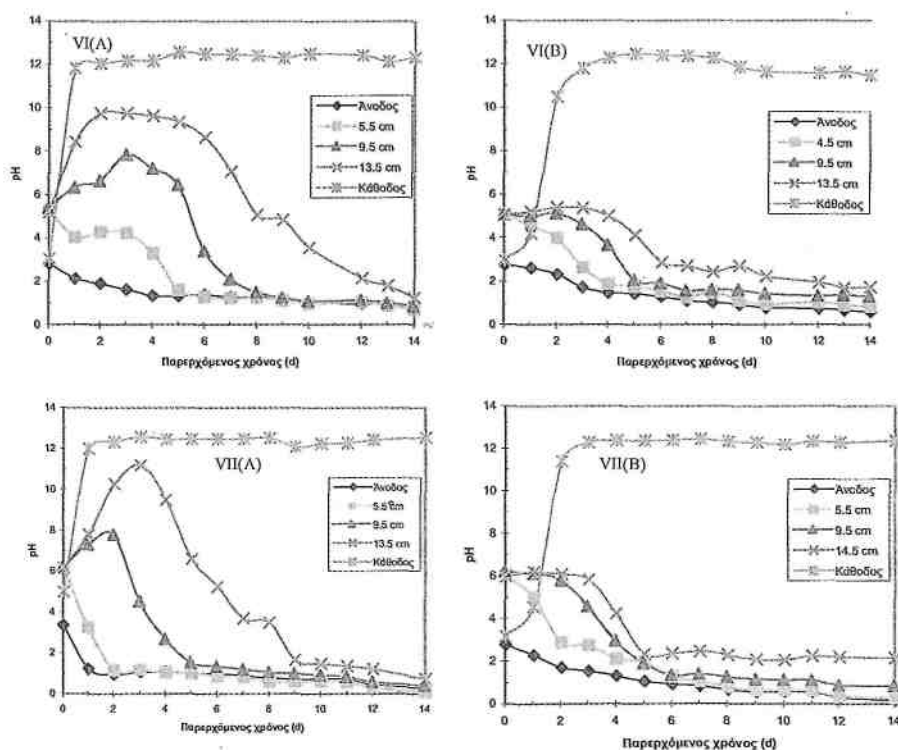
Μελέτες ηλεκτροκινητικής με πλύση του εδάφους

Για τη διεξαγωγή των παρακάτω πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που περιγράφηκε στο Σχήμα 4-11. Πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων για τη μελέτη απομάκρυνσης του ψευδαργύρου με πλύση του εδάφους. Τα διαλύματα πλύσης που χρησιμοποιήθηκαν είναι το EDTA (ethylene-diaminetetraacetic acid) και το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (sodium metabisulfite). Παράλληλα με τα διαλύματα πλύσης εξετάστηκε και το οξικό οξύ ως ηλεκτροδιαλυτικό καθαρισμού. Στον Πίνακα 4-6 φαίνονται αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν. Στο Σχήμα 4-12 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH για τα πειράματα πλύσης. Λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης στους θαλάμους των ηλεκτροδίων το pH μειώνεται στην άνοδο και αυξάνεται στην κάθοδο.

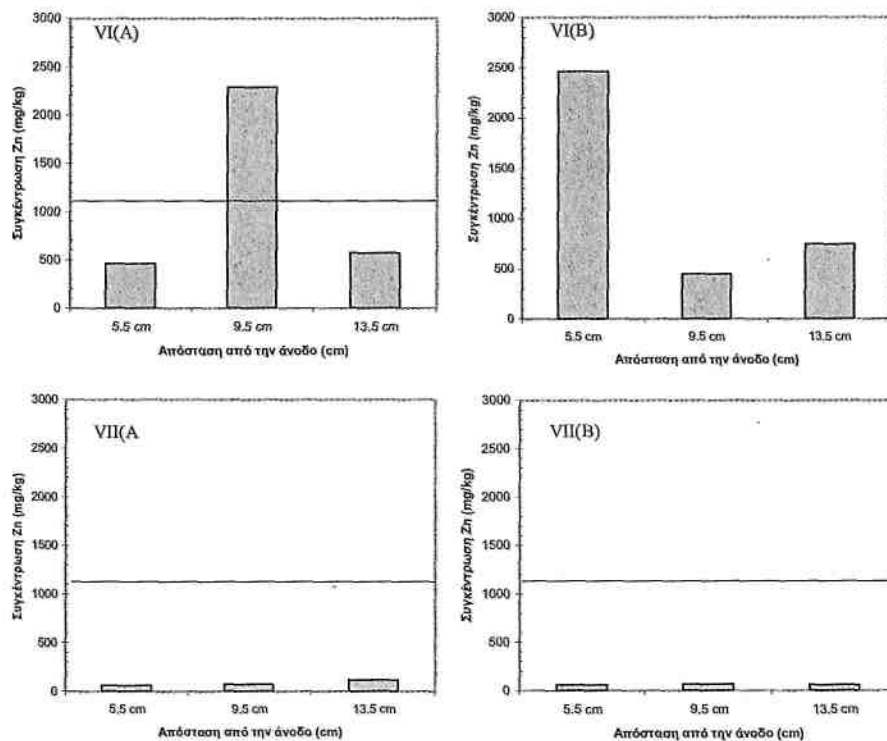
Πίνακας 4.6: Πειραματικές συνθήκες. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

Test	Απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίων (cm)	Τάση (V)	Διάλυμα πλύσης	Ηλεκτρολυτικό διθάλαμα	Διάρκεια πειράματος (days)
	19	38	EDTA	EDTA	14
VI(B)	19	38	EDTA	Acetic	14
VII(A)	19	38	Na ₂ S ₂ O ₅	Na ₂ S ₂ O ₅	.14
VII(B)	19	38	Na ₂ S ₂ O ₅	Acetic	14

Σταδιακά μειώνεται και το pH του εδάφους, εξαιτίας της μεγαλύτερης κινητικότητας των H⁺ σε σύγκριση με τα OH⁻, παράλληλα με την εκπόλωση της καθόδου με την προσθήκη οξέος.



Σχήμα 4.12: Διακύμανση του pH κατά μήκος της στήλης του εδάφους. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).



Σχήμα 4.13: Κατανομή Ζη κατά μήκος της στήλης του εδάφους. (Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005).

Πραγματοποιώντας χρήση διαλύματος EDTA για πλύση του εδάφους και υπό την επίδραση όξινων συνθηκών, σύμφωνα με τις αντιδράσεις ισορροπίας, ο ψευδάργυρος βρίσκεται στη μορφή συμπλόκου $Zn-HEDTA^-$ και ως δυσθενές Zn^{2+} . Ως αποτέλεσμα της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου, το $Zn-HEDTA^-$ μετακινείται προς την άνοδο και το Zn^{2+} προς την κάθοδο. Όταν χρησιμοποιείται και οξικό οξύ ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα, δεν επέρχεται καμία διαφοροποίηση στις αντιδράσεις ισορροπίας, λόγω της χαμηλής σταθεράς σχηματισμού του οξικού ψευδαργύρου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-13, δεν υπάρχει σημαντική απομάκρυνση του ψευδαργύρου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. Σύμφωνα με το test VI(A), προκύπτει ότι όταν το EDTA χρησιμοποιείται τόσο ως διάλυμα πλύσης, όσο και ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ο ψευδάργυρος συγκεντρώνεται στη μέση του κελιού. Αντίθετα, όταν το οξικό οξύ χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ο ψευδάργυρος συσσωρεύεται κοντά στο τμήμα της ανόδου. Συγκρίνοντας τα δυο tests, φαίνεται ότι η χρήση του οξικού οξέος ευνοεί τον σχηματισμό $Zn-HEDTA^-$, ως συνέπεια της μετακίνησης προς το τμήμα της ανόδου.

Ο ρόλος του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ως διάλυμα πλύσης και ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι να αποδυναμώσει τον δεσμό Zn-εδάφους. Αυτό προκαλεί μετατόπιση του Zn από την επιφάνεια των σωματιδίων προς το διάλυμα των πόρων του εδάφους στη μορφή Zn^{2+} . Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου το Zn^{2+} προσελκύεται από την κάθοδο. Το Σχήμα 4-13 δείχνει ότι με την χρήση διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 10^{-2}M ως διάλυμα πλύσης και ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το 93 % του ψευδαργύρου απομακρύνεται από το έδαφος. Μέγιστη απομάκρυνση ψευδαργύρου (96 %) παρατηρήθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ως διάλυμα πλύσης και οξικό οξύ ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

4.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ ΕΔΑΦΩΝ.

Εισαγωγή

Η μοίρα ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος επηρεάζεται από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του φυτοφαρμάκου καθώς και από τον τύπο του εδάφους, την διαθεσιμότητα σε υπόγεια και επιφανειακά νερά, το κλίμα, τις τοπικές μετεωρολογικές συνθήκες, την βιοποικιλότητα της περιοχής καθώς και τις πρακτικές στη χρήση του.

Η Βιοαποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από φυτοφάρμακα, έχει ως αποτέλεσμα την απορρύπανση και την αποτοξικοποίηση τους. Σε αυτή την διαδικασία σημαντικό ρόλο παίζουν κυρίως βιολογικοί παράγοντες, καθώς και τα χημικά ή φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων. Επίσης θα πρέπει σε αυτή τη διαδικασία να λαμβάνουμε υπόψη την τεχνολογία που χρησιμοποιείτε για την επεξεργασία τέτοιων περιβαλλόντων συνυπολογίζοντας τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθοδολογίας που εφαρμόζεται κάθε φορά.

Στην Ελλάδα, όπου ένα σημαντικό μέρος του πληθυσμού ασχολείται με την γεωργική παραγωγή, η χρήση των φυτοφαρμάκων γίνεται σε ευρεία κλίμακα και έχει ως αποτέλεσμα την επιβάρυνση των εδαφών με υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ουσιών. Για τον λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη, σήμερα παρά ποτέ, η απορρύπανση των ρυπασμένων από φυτοφάρμακα εδαφών, ώστε να είμαστε σε θέση να ελαχιστοποιήσουμε ή και να απαλείψουμε τις επικίνδυνες επιπτώσεις από την αλόγιστη χρήση τους, στο περιβάλλον και στον άνθρωπο.

Σήμερα πάνω από 500 διαφορετικά είδη φυτοφαρμάκων χρησιμοποιούνται στην γεωργία. Η χρήση των φυτοφαρμάκων στις γεωργικές εκμεταλλεύσεις αφορά κυρίως την καταπολέμηση των ζιζανίων, όμως είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι 4 εκατομμύρια τόνοι φυτοφαρμάκων χρησιμοποιούνται ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα για τον έλεγχο ζιζανίων και παρασίτων και μόνο το 1% φτάνει στα παράσιτα στόχους. Η πλειονότητα των φυτοφαρμάκων αποτίθεται στο περιβάλλον, περνάει μέσα από τα εδάφη στα υπόγεια νερά, ενώ ένα μεγάλο ποσοστό διαχέεται στην ατμόσφαιρα ή απορροφάται από τα φυτά και ένα άλλο ποσοστό καταλήγει μέσω της έκπλυσης των εδαφών και της επιφανειακής απορροής στα επιφανειακά ύδατα.

Πολλές μελέτες έχουν γίνει σχετικά με την επίδραση των φυτοφαρμάκων στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, ενώ η χρήση φυτοφαρμάκων έχει συνδεθεί με την εμφάνιση καρκινογενέσεων κυρίως στον γεωργικό πληθυσμό και σ' αυτούς που τα χρησιμοποιούν. Το κατά πόσο η χρήση των φυτοφαρμάκων μπορεί να μολύνει το υπόγεια ή επιφανειακά νερά καθώς επίσης την ατμόσφαιρα ή τα εδάφη, αυτό κυρίως σχετίζεται με τις ιδιότητες των φυτοφαρμάκων και με βιολογικούς ή/και φυσικοχημικούς παράγοντες τόσο του εδάφους όσο και της περιοχής στις οποίες χρησιμοποιούνται.

Κυρίως η χημική δομή ενός φυτοφαρμάκου σχετίζεται με την κινητικότητά του στα διάφορα περιβάλλοντα. Μερικά φυτοφάρμακα είναι διαλυτά στο νερό και αυτό σημαίνει ότι μπορούν να βρεθούν οπουδήποτε το νερό μπορεί να κινηθεί. Μερικά φυτοφάρμακα εξατμίζονται εύκολα και αυτό σημαίνει ότι μπορούν να μετατραπούν σε αέρια και να κινηθούν ευκολότερα στην ατμόσφαιρα. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την παρουσία των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον είναι η αντίδρασή τους με άλλα χημικά συστατικά καθώς επίσης η αποδόμισή τους και η μετατροπή τους σε άλλα χημικά είδη. Κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού αυτού μερικά φυτοφάρμακα γίνονται αβλαβή, ενώ ένα άλλο μέρος των φυτοφαρμάκων μπορεί να παραμείνει στην αρχική του μορφή ή να μετασχηματιστεί σε άλλα χημικά είδη με διαφορετική τοξική δράση στο περιβάλλον.

Επιπρόσθετα άλλοι παράγοντες που σχετίζονται με το εδαφολογικό προφίλ της περιοχής ρυθμίζουν την διάσπαση ενός φυτοφαρμάκου σε διάστημα εντός μερικών ημερών έως και εκατοντάδες ίσως και χιλιάδες χρόνων. Η αποδόμηση ή ο

μετασχηματισμός ενός φυτοφαρμάκου οδηγεί σε μετατροπή της δομής του και έτσι με αυτό τον τρόπο σε μια αλλαγή ως προς την κινητικότητά του στο έδαφος.

4.3.1. Βιοαποκατάσταση εδαφών και απορρύπανση τους

4.3.1.1. Γενικές αρχές της βιοαποκατάστασης

Η αρχική επιδίωξη μας όσον αφορά την διαχείριση ενός εδάφους με στόχο την αποθεραπεία και την αποκατάστασή του είναι να θέσουμε μια σειρά από προϋποθέσεις οι οποίες είναι περιβαλλοντικά αποδεκτές ούτως ώστε να μην χρειαστεί στο μέλλον να αντιμετωπίσει η περιοχή ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούμε για την βιοαποκατάσταση χωρίζονται σε 4 κατηγορίες οι οποίες σχετίζονται με την διαδικασία που ακολουθούμε για την διαχείριση του ρύπου.

- **Την απομάκρυνση.** Η απομάκρυνση είναι μια διαδικασία όπου ο ρύπος απομακρύνεται από το μέσο το οποίο έχει ρυπάνει χωρίς να χρειάζεται μετακίνηση του μέσου αυτού.
- **Τον διαχωρισμό.** Ο διαχωρισμός είναι μια διαδικασία όπου ο ρύπος απομακρύνεται από το μέσο π.χ. το έδαφος ή το νερό.
- **Η αποδόμηση.** Είναι μια διαδικασία όπου βιολογικά ή χημικά ο ρύπος είτε καταστρέφεται είτε ουδετεροποιείται ή πολλές φορές μετατρέπεται σε άλλα μη τοξικά συστατικά.
- **Η συγκράτηση.** Είναι μια διαδικασία η οποία εμποδίζει ή ακινητοποιεί τη μετανάστευση του ρύπου από την επιφάνεια στα υποεπιφανειακά στρώματα του μέσου.

Η απομάκρυνση, ο διαχωρισμός και η αποδόμηση είναι διαδικασίες όπου μειώνουν την συγκέντρωση ή απομακρύνουν τον ρύπο. Από την άλλη πλευρά οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούμε για την συγκράτηση ενός ρύπου ρυθμίζουν την μεταναστευτική ικανότητα ενός ρυπογόνου συστατικού χωρίς να μειώνουν την συγκέντρωση ή την μετακίνηση ενός συστατικού. Αυτές οι τεχνολογίες χρησιμοποιούνται για να μεταχειριστούμε κυρίως εδάφη ιζήματα, λάσπη από απόβλητα καθώς και υπόγεια νερά.

Η έρευνα για την αποκατάσταση, την διαχείριση και τις τεχνικές απορρύπανσης και αποτοξικοποίησης των εδαφών που έχουν μολυνθεί από φυτοφάρμακα είναι εντατική και έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη πολλών μεθοδολογιών.

Οι τεχνολογίες διαχείρισης εδαφών σχετικά με την αποκατάσταση και την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων περιλαμβάνουν φυσικές χημικές ή βιολογικές διεργασίες που στοχεύουν στο να μειώσουν, να σταθεροποιήσουν και να αποβάλουν έναν ρύπο ή μια ομάδα από ρυπαντές.

Η τεχνολογία που χρησιμοποιείτε μπορεί να εφαρμόζεται είτε τοπικά όπου υπάρχει ο ρύπος (in situ) είτε σε μία άλλη περιοχή (ex situ), όπου το έδαφος μπορεί να μετακινηθεί από την περιοχή που βρίσκεται και να επεξεργασθεί σε μια άλλη περιοχή (πίνακας 4.7).

Πίνακας 4.7. Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών.(M. Gavrilesu. 2005, *Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation* . Eng. Life Sci. 5, No. 6)

Method	In situ	Ex situ
Physical	Soil vapor extraction Thermally enhanced soil vapor extraction	Landfilling Incineration Thermal desorption Soil vapor extraction
Chemical	Soil flushing Solidification Stabilization	Soil washing Solidification Stabilization Dehalogenation Solvent extraction Chemical reduction and oxidation
Biological	Bioremediation Phytoremediation	Land farming Bioreactors

Κάθε τεχνολογία έχει περιορισμούς, πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα. Επιπρόσθετα τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της περιοχής πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ούτως ώστε να μπορούμε να εφαρμόσουμε την πιο κατάλληλη τεχνική.

Αν πολλοί ρυπογόνοι παράγοντες εμπλέκονται, είναι αναγκαίο να χρησιμοποιήσουμε έναν συνδυασμό τεχνικών ούτως ώστε να μειώσουμε την συγκέντρωση ρυπαντών σε αποδεκτά επίπεδα. Επιπρόσθετα υπάρχει τελευταία ένα αυξημένο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη οικονομικότερων τεχνικών για την αποδόμιση ή τον μετασχηματισμό των ρύπων.

Τα φυτοφάρμακα που βρίσκονται στα εδάφη μπορούν να απομακρυνθούν από αυτά με τεχνολογίες που βασίζονται:

- Στην απόπλυση.
- Στην μικροβιακή αποδόμηση.
- Στην πτητικότητα.
- Στην απορρόφηση από φυτά.
- Στην μη βιολογική αποδόμηση.

Μια περίληψη και σύγκριση, με οικονομικά στοιχεία, των διαφορετικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την κατεργασία των ρυπασμένων από φυτοφάρμακα περιοχών φαίνεται στον πίνακα 4.8.

Η διεργασία όπου μικροοργανισμοί μετασχηματίζουν ή αποδομούν χημικά στο περιβάλλον γίνεται στις μέρες μας όλο και πιο ελκυστική. Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, η βιοαποδόμηση έγινε ένα ταχέως αναπτυσσόμενο πεδίο για την περιβαλλοντική διαχείριση, χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς που μπορούν να μειώσουν και την τοξικότητα και τη συγκέντρωση πολλών χημικών ρυπαντών στο περιβάλλον, όπως κυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες πολυχλωριωμένα δηφενήλια, εστέρες καθώς επίσης και βιομηχανικά απόβλητα, φυτοφάρμακα, μέταλλα κ.α.

Πίνακας 4.8. Σύγκριση τεχνολογιών (με οικονομικά κ.α., στοιχεία) για την επεξεργασία ρυπασμένων περιοχών από φυτοφάρμακα. (M. Gavrilescu. 2005, *Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation*. Eng. Life Sci. 5, No. 6)

Technology	Cost range	Treatment time ^{b)}	Treatable media ^{a)}	Removal efficiency ^{a)}	Source(s)
Low temperature	\$70 to \$300	0.75	Soil, sludge and sediment	82 % to >	112,115
Incineration	\$230 to \$770	1	Soil, sludge and sediment	Generally >	112
(Off-line) supercritical	No data	(30-120) ^o	Soil, food, vegetables, humic acid	Up to 99 %	116-120
Bioremediation	\$ 6.4 to \$ 150	3.1 (ex situ)	Soil, sludge, sediment and	Up to 99.8 %	121-126
Phytoremediation	\$60	No data	Soil, sludge, sediment and	Up to > 80 %	38, 45,123

a) Based on the treatment of pesticide contaminated media.

b) Based on treatment of 76 m³ of soil contaminated with various organic compounds.

Η βιοαποδόμηση είναι μια από τις περισσότερο περιβαλλοντικά αποδεκτές και ασφαλές μεθόδους. Επίσης είναι μια οικονομική μέθοδος για την απορρύπανση και την αποκατάσταση μιας ρυπασμένης από φυτοφάρμακα περιοχής. Η βιοαποδόμηση είναι μια ταχέως αναπτυσσόμενη περιοχή έρευνας όπου νέες τεχνολογίες εφαρμόζονται σε αυτή τη λογική. Η διεργασία αυτή αυξάνει το βαθμό της αποδόμησης των ρυπαντών από φυσικά μικρόβια, δίνοντας σε αυτούς τους μικροοργανισμούς τη δυνατότητα να αναπτυχθούν μέσα από πηγές θρεπτικών αλάτων, οργανικού άνθρακα και άλλων συστατικών που μπορούν να δράσουν ως δότες ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας αυτόχθονους μικροοργανισμούς ή προσθέτοντας μια πηγή μικροοργανισμών με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που τους επιτρέπουν να αποδημήσουν τον επιθυμητό ρυπαντή σε μία μεγαλύτερη κλίμακα και με έναν μεγαλύτερο ρυθμό. Με αυτήν την διαδικασία το αποτέλεσμα είναι μερική ή ολοκληρωτική μετατροπή ενός ρυπαντή σε κάποιο άλλο στοιχείο ή συστατικό. Στην ιδανική περίπτωση η βιοαποδόμηση μπορεί εντελώς να εξαφανίσει ένα επικίνδυνο χημικό. Συνήθως γίνεται από μικροοργανισμούς, όμως πολλές φορές μακροοργανισμοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να αποδομήσουν ρυπαντές σε διαφορετικά μείγματα:

- Ξενοβιοτικά μείγματα. Αυτά τα μείγματα συστατικών κατασκευάζονται από τους ανθρώπους κατά τις δραστηριότητές τους και έτσι εισάγονται σαν ξένα σώματα σε ένα περιβάλλον.
- Φυσικά μείγματα. Αυτά τα μείγματα συστατικών είναι για παράδειγμα η λιγνίνη και η κυτταρίνη και είναι ανθεκτικά στην αποδόμηση.

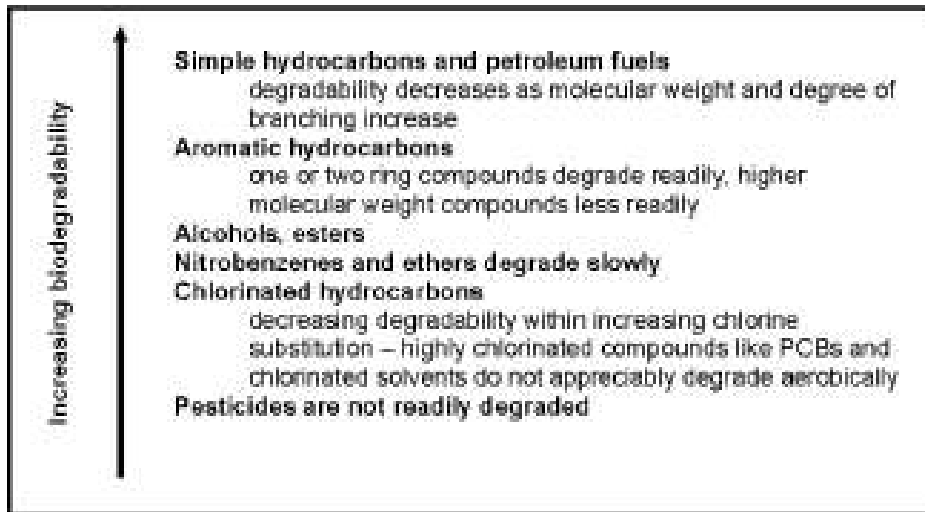
Επίσης άλλοι όροι όπως, βιομετασχηματισμός, μερική ή ολική βιοαποδόμηση χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν διαδικασίες αποδόμησης. Ακόμα, για να υπάρξει διαχωρισμός μεταξύ της πλήρους αποδόμησης ενός συστατικού σε πιο απλά στοιχειώδη συστατικά (ολοκληρωτική βιοαποδόμηση) και της μερικής βιοαποδόμησης, χρησιμοποιείται ο όρος ενδιάμεση ή μερική βιοαποδόμηση που περιγράφει μια διαδικασία όπου σε ένα ενδιάμεσο στάδιο κάποιος ρύπος μετασχηματίζεται σε απλούστερα μόρια. Ο βιομετασχηματισμός χρησιμοποιείται ως όρος για να περιγράψει την αλλαγή ενός συστατικού σε άλλο μοριακό συστατικό συχνά λιγότερο τοξικό από το αρχικό συστατικό. Οι οργανισμοί που χρησιμοποιούνται στην βιοαποδόμηση είναι βακτήρια, μύκητες, ακτινομύκητες, πρωτόζωα κ.α.

Η εμπορική ιστορία της βιοαποδόμησης περιγράφεται παρακάτω

- 1972. Η πρώτη διαχείριση μόλυνσης από πετρέλαιο στο Άμπερ της Πενσυλβάνια.
- Δεκαετία του '70. Ανάπτυξη προγραμμάτων βιοαποκατάστασης από τον Richard Raymond.
- Δεκαετία του '80. Δίνεται έμφαση στην βιοτεχνολογία και τη χρησιμοποίηση οργανισμών για αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών.
- Δεκαετία του '90. Στη δεκαετία αυτή δίνεται περισσότερη έμφαση στους φυσικούς μικροοργανισμούς και στις τεχνικές που αυξάνουν την μεταβολική τους ικανότητα.

4.3.2. Βιοαποδόμηση των φυτοφαρμάκων

Η μοίρα των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον επηρεάζεται από τη μικροβιακή δραστηριότητα. Γενικά οι μικροοργανισμοί φαίνονται να έχουν την μεγαλύτερη επίπτωση στην βιοαποδόμηση και μερικές φορές κάποια φυτοφάρμακα άμεσα αποδομούνται από μικροοργανισμούς (Σχήμα 4.14). Μια ομάδα βακτηρίων που περιλαμβάνουν μέλη όπως *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas* and *Rhodococcus*, μεταβολίζουν φυτοφάρμακα. Η μικροβιακή αποδόμηση εξαρτάται όχι μόνο από την παρουσία των ενζύμων που χρησιμοποιούν τα μικρόβια αλλά και από μια μεγάλη γκάμα περιβαλλοντικών παραμέτρων. Η βιοαποδόμηση μπορεί να χωριστεί σε 3 κατηγορίες που παίζουν ιδιαίτερο ρόλο στην λειτουργία ενός οικοσυστήματος.



Σχήμα 4.14: Σχετική βιοδιασπασιμότητα οργανικών συστατικών, (<http://ocw.mit.edu/NR/rdonlyres/Civil-and-En-vironmental-Engineering/I-34Spring2004/335613D5-6D6F-413F-9098^53E8AC20BC2/0/lecture12.pdf>).

- *Πρώιμη βιοαποδόμηση.* Με τον όρο αυτό εννοούμε την αποδόμηση σε ένα μίνιμουμ επιτρεπτό επίπεδο που μπορεί να μεταβάλει την ταυτότητα του συστατικού.
- *Απόλυτη βιοαποδόμηση.* Με τον όρο αυτό εννοούμε την βιοαποδόμηση που έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή του ρύπου σε νερό ή σε άνθρακα ή σε διοξείδιο του άνθρακα ή σε ανόργανα συστατικά ή πολλές φορές και σε άλλα στοιχεία όπως άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο.
- *Αποδεκτή βιοαποδόμηση.* Με τον όρο αυτό εννοούμε την βιοαποδόμηση σε έναν μίνιμουμ αποδεκτό βαθμό ούτως ώστε να απομακρύνονται κάποιοι ανεπιθύμητοι ρύποι και κάποια τοξικά συστατικά. Με αυτό τον τρόπο μειώνουμε την τοξικότητα ενός συστατικού ή εξαλείφουμε κάποιες επικίνδυνες ιδιότητες του. Συνήθως αυτός ο όρος χρησιμοποιείται ταυτόχρονα με τον όρο του βιοσχηματισμού.

Οι μικροοργανισμοί μπορούν να καταστρέψουν τους οργανικούς ρύπους χρησιμοποιώντας τα χημικά αυτά συστατικά για την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή τους. Οι οργανικές χημικές ενώσεις δίνουν άνθρακα που είναι απαραίτητο δομικό συστατικό των κυττάρων, και ηλεκτρόνια, ενώ χρησιμοποιούνται και ως πηγές

ενέργειας. Υπάρχουν διαφορετικά ποσά ελεύθερης ενέργειας που σχετίζονται με διάφορες αντιδράσεις όπως περιγράφονται στον πίνακα 4.9.

Πίνακας 4.9. Απαιτήσεις σε Ελεύθερη Ενέργεια σε σχέση με διάφορες αντιδράσεις .
(M. Gavrilescu. 2005, *Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation* .

Eng. Life Sci. 5, No. 6)

Reaction	Electron acceptor	Free energy
Aerobic respiration	Oxygen	-29.9
Denitrification	Nitrate	-28.4
Manganese(IV) reduction	Manganese(IV)	-23.3
Fe(III) reduction	Fe(III)	-10.1
Sulfate reduction	Sulfate	-5.9
Methanogenesis	Carbon dioxide	-5.6

Τα κύτταρα λειτουργούν ως καταλύτες στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων (δότες ηλεκτρονίων) και έτσι προκαλούν την μεταφορά των ηλεκτρονίων από τις οργανικές ενώσεις σε ορισμένες ενώσεις που δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων. Δέκτες ηλεκτρονίων μπορεί να είναι (πίνακας 4.9):

- οξυγόνο στην αερόβια οξείδωση,
- νιτρικά ιόντα, μαγγάνιο, σίδηρος, θείο σε αναερόβιες διεργασίες όπως αναερόβια οξείδωση.

Τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα συμπεριλαμβανομένου και του παραθείου φαίνεται να αποδομούνται πιο εύκολα σε αερόβιες συνθήκες.

Επιπρόσθετα οι περιοχές που είναι ρυπασμένες με οργανοφωσφορικές ενώσεις, έχουν με επιτυχία απορρυπανθεί χρησιμοποιώντας βιοαντιδραστήρες σε αερόβιες συνθήκες. Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα συμπεριλαμβανομένου του DDT και της τοξαφένης φαίνεται να χρειάζονται ένα συνδυασμό αεροβικών και αναερόβιων διεργασιών ούτως ώστε να μπορούν να αποδομηθούν με επιτυχία. Κατά τη αναερόβια διαδικασία φαίνεται ότι τα φυτοφάρμακα απόχλωριώνονται, ενώ κατά την αερόβια φάση ολοκληρώνεται η αποδόμηση των συστατικών τους.

Από την άλλη μεριά οι μικροοργανισμοί χρειάζονται θρεπτικά συστατικά όπως άζωτο και φωσφόρο. Η βιοαποδόμηση για ένα φυτοφάρμακο είναι μια σύνθετη διαδικασία και το αποτέλεσμα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες (πίνακας 4.10). Η βιοαποδόμηση ενός συγκεκριμένου φυτοφαρμάκου εξαρτάται από την χημική δομή του και τις περιβαλλοντικές παραμέτρους, από την ποσότητα του και από τον μικροοργανισμό (είδος και πληθυσμός) που χρησιμοποιείται, καθώς επίσης και από την δυνατότητα απορρόφησης και την διαλυτότητα του, την γενική βιοδιαθεσιμότητα του, καθώς και την δυνατότητα αλληλεπίδρασης με αλλά συστατικά τα οποία βρίσκονται στο περιβάλλον.

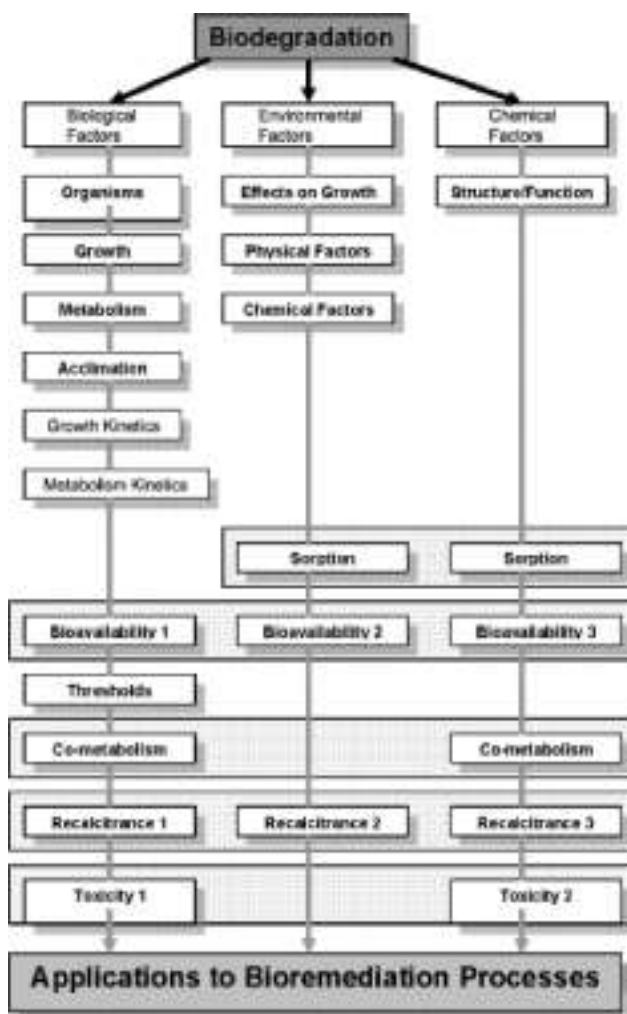
Πίνακας 4.10. Απαιτήσεις και συνθήκες για την βιοαποκατάσταση εδαφών. (M. Gavrilescu. 2005, *Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation*. Eng. Life Sci. 5, No. 6)

Environmental factor	Optimum conditions
Available soil moisture	25-85 % water holding capacity
Oxygen	> 0.2 mg/L DO, > 10 % air-filled pore space for aerobic degradation
Red ox potential	Eh > 50 millivolts
Nutrients	C : N : P = 120 :10 :1 molar ratio
pH	5.5-8.5
Temperature	15-45 °C

Επιπρόσθετα η κινητικότητα του ρύπου και η μεταβολική ικανότητα είναι διεργασίες οι οποίες παίζουν έναν ιδιαίτερο ρόλο στην βιοαποδόμηση ενός φυτοφαρμάκου. Στο δίνονται οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την βιοαποδόμηση ενός φυτοφαρμάκου.

Επιπρόσθετα η χημική δομή και οι φυσικοχημικές παράμετροι επηρεάζουν τον ρυθμό και το ποσοστό βιοαποδόμησης ενός φυτοφαρμάκου. Η χημική δομή του δείχνει τον δρόμο μέσα από τον οποίον θα μπορέσουμε να αποδομήσουμε ένα φυτοφάρμακο χρησιμοποιώντας είτε οξειδωτικές, είτε αναγωγικές συνθήκες ή την υδρόλυση ως διεργασίες. Το σχήμα 4.15 μας δείχνει μερικά παραδείγματα από την μικροβιακή αποδόμηση κάποιων συστατικών.


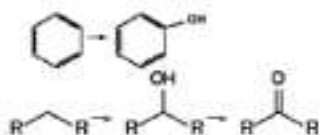
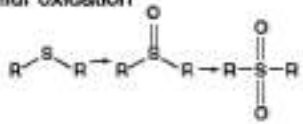
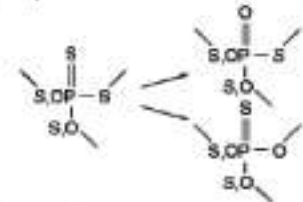
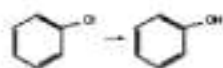
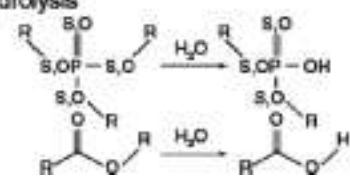
Μερικοί από αυτούς τους παράγοντες είναι σύνθετες αλληλεπιδράσεις μεταξύ βιολογικών, χημικών και φυσικών παραμέτρων. Η βιοδιαθεσιμότητα ενός συστατικού εξαρτάται από αυτή την αλληλεπίδραση. Για να υπολογίσουμε την πιθανότητα επιτυχίας στην βιοαποδόμηση ενός συστατικού, πολλές από αυτές τις παραμέτρους θα πρέπει να κατηγοριοποιηθούν και να αναλυθούν ώστε να έχουμε τα βέλτιστα αποτελέσματα.



Σχήμα 4.15: Παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία της βιοαποδόμησης των φυτοφαρμάκων ([http://wvlc.u - waterloo. Ca / biology 447/ modules/module5/onbiological.htm](http://wvlc.u-waterloo.ca/biology447/modules/module5/onbiological.htm)).

4.3.3. Βιολογικοί παράγοντες που ρυθμίζουν την αποδόμηση ενός φυτοφαρμάκου

Δύο είναι οι κύριες μεθοδολογικές προσεγγίσεις για την βιοαποδόμηση ενός φυτοφαρμάκου. Η πρώτη έχει να κάνει με την απευθείας χρησιμοποίηση μικροοργανισμών , ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει την χρήση ενζύμων. Ο ρόλος των μικρό ή μακροοργανισμών στην βιοαποδόμηση των φυτοφαρμάκων σχετίζεται με την χαρακτηριστική βιομάζα, την μεταβολική ικανότητα, τον βαθμό ανάπτυξης και την κινητική της ανάπτυξης (σχ. 4.15). Οι μικροοργανισμοί και τα βακτήρια παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων, ενώ μεταβολίζοντας τους ρυπαντές προκαλούν τον μετασχηματισμό ή την ακινητοποίηση τους συμβάλλοντας στην αειφόρο ανάπτυξη και την προστασία της βιόσφαιρας.

Type of Reactions (not all steps are given)	Example of Chemicals Subject to Reaction
β-Oxidation $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_x \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{x-1} \text{---} \text{CO}_2\text{H}$	Fatty acids and straight chain hydrocarbons (after oxidation of chain to carboxylic acid - see methyl oxidation)
Methyl oxidation $\text{R-CH}_3 \longrightarrow \text{R-CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{R-CHO} \longrightarrow \text{R-CO}_2\text{H}$	Aromatic and aliphatic methyl groups
Epoxide formation 	Olefins
Hydroxylation and ketone formation 	Aromatic to form phenols and hydrocarbons to alcohols and then ketones
Nitrogen oxidation $\text{R-NH}_2 \longrightarrow \text{R-NHOH} \longrightarrow \text{R-N=O} \longrightarrow \text{R-NO}_2$	Aromatic amines to nitroaromatic
Nitro reduction $\text{R-NO}_2 \longrightarrow \text{R-N=O} \longrightarrow \text{R-NHOH} \longrightarrow \text{R-NH}_2$	Nitroaromatics aromatic amines (e.g., parathion) especially fast under anaerobic conditions
Nitrile/amide metabolism $\text{R-CN} \longrightarrow \text{R-C(=O)NH}_2 \longrightarrow \text{R-CO}_2\text{H}$	Bromoxynil, Dichlobenil
Sulfur oxidation 	Sulfides such as aldicarb
Thiophosphate ester oxidation 	Thiophosphate pesticides
Dehalogenation  $\text{R-CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{R-CH}_2\text{OH}$ $\text{R-CCl}_3 \longrightarrow \text{R-CO}_2\text{H}$	Aromatic and aliphatic halogens
Hydrolysis 	Phosphate and carboxylic esters

Σχήμα 4.16: Διεργασίες μικροβιακής αποδόμησης των φυτοφαρμάκων. (M. Gavrilescu. 2005, *Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation* . Eng. Life Sci. 5, No. 6)

Μερικοί βιολογικοί παράγοντες που δεν γίνονται άμεσα αντιληπτοί, αλλά επηρεάζουν τον βαθμό της αποδόμησης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος είναι.

- Ο ρυθμός απορρόφησης των μικροοργανισμών από τα πρωτόζωα σε διαφορετικά περιβάλλοντα.
- Η επίπτωση του ριζικού συστήματος στην ανάπτυξη των μικροβίων.
- Η επίπτωση της αποδόμησης (λύσης) των μικροβίων και οργανισμών που μπορούν να απελευθερώσουν ένζυμα τα οποία μπορούν με την σειρά τους να καταστρέψουν τα κύτταρα άλλων μικροοργανισμών.

Επιπρόσθετα οι μικροοργανισμοί δείχνουν πολύ μεγάλη αντοχή και λειτουργούν στα πλαίσια ευρείας κλίμακας περιβαλλοντικών παραμέτρων.

Πολύ μικρά ή πολύ υψηλά επίπεδα PH.

- ÿ Θερμοκρασίες από 0 βαθμούς κελσίου έως +80 βαθμούς κελσίου.
- ÿ Μικρά έως υψηλά δυναμικά οξειδία αναγωγής (Eh).
- ÿ Μικρά ή ψηλά επίπεδα συγκέντρωσης θρεπτικών αλάτων.
- ÿ Αντοχή σε τοξικά συστατικά και στοιχεία.
- ÿ Μεγάλη βιοχημική μεταβλητότητα.
- ÿ Βρίσκονται σε πολύ μεγάλους αριθμούς στα περισσότερα περιβάλλοντα. Για παράδειγμα το έδαφος μπορεί να περιέχει από 10.000 έως 100 εκατομμύρια μικροοργανισμούς ανά γραμμάριο.
- ÿ Μπορούν να διασπάζουν αδιάλυτα μόρια σε άλλα μικρότερα και πιο διαλυτά μόρια χρησιμοποιώντας ένζυμα τα οποία παράγονται από του μικροοργανισμούς και υδρολύουν τα συστατικά αυτά μεταβάλλοντας τα έτσι σε μικρότερα συστατικά με μικρότερο μοριακό βάρος.

Οι μηχανισμοί βάση των οποίων τα μόρια των φυτοφαρμάκων μεταφέρονται στα κύτταρα όπου εκεί μπορούν να μεταβολιστούν είναι:

- Ø Δια μέσω του κυτταρικού τοιχώματος.
- Ø Με μετασχηματισμό των συστατικών ώστε αυτά να φτάσουν σε πολύ μικρά ποσά, πολύ μικρότερα από 1μmole/lit.
- Ø Απευθείας μεταφορά του μέσα από την κυτταρική μεμβράνη και διαλυτοποίησή του από λιπίδια.

Όταν το συστατικό βρίσκεται μέσα στο κύτταρο τότε γίνεται η μεταβολική διεργασία και ο μετασχηματισμός των μορίων των φυτοφαρμάκων. Ανάλογα με την συγκέντρωση του στο έδαφος, οι οργανισμοί μπορούν να εμφανίσουν το φαινόμενο του εγκλιματισμού το οποίο περιγράφεται πιο κάτω. Το φαινόμενο του εγκλιματισμού εξαρτάται:

- § Από την ανάπτυξη του πληθυσμού των μικροοργανισμών που μπορεί να μεταβολίσει το συστατικό,
- § Από την παρουσία τοξικών συστατικών συμπεριλαμβανομένου και του χημικού που μας ενδιαφέρει που θα πρέπει να απομακρυνθούν πριν να ξεκινήσει η διαδικασία της αποδόμησης.
- § Από την ενζυμική επαγωγή και φάση των καθυστερήσεων.

Εάν το ίδιο το συστατικό είναι τοξικό, τότε μπορεί να περιορίσει την γρήγορη ανάπτυξη των μικροοργανισμών που είναι απαραίτητοι για την αποδόμηση, δίνοντας έτσι την ευκαιρία σε άλλους οργανισμούς, οι οποίοι και αυτοί μεταβολίζουν αλλά σε ένα μικρότερο ποσοστό το συστατικό, να αναπτυχθούν σε βάρος των πρώτων μικροοργανισμών.

Επιπρόσθετα η μετάλλαξη των μικροοργανισμών είναι πιθανή με αποτέλεσμα την εμφάνιση νέων τύπων μικροοργανισμών. Επίσης οι μικροοργανισμοί μεγαλώνουν εύκολα σε ένα διαθέσιμο υπόστρωμα πρώτου να χρησιμοποιήσουν ένα λιγότερο διαθέσιμο υπόστρωμα. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως «diauxic growth» και εμφανίζεται σε συστήματα όπου ένας αριθμός διαφορετικών βακτηρίων είναι παρόν.

Η ανάπτυξη των βακτηρίων από κινητικής ακολουθεί την κλασσική κινητική πρώτου τύπου. Σε αυτή την περίπτωση ο μεταβολικός ρυθμός κατανάλωσης του υποστρώματος είναι ανάλογος με την συγκέντρωση των μικροοργανισμών που βρίσκονται παρών, ενώ ο αριθμός τους είναι ανάλογος με την συγκέντρωση του υποστρώματος.

Υπάρχει ένας αριθμός συστατικών στο έδαφος τα οποία μετασχηματίζονται από μικροοργανισμούς. Τα συστατικά αυτά μπορούν να μετασχηματιστούν από μια σειρά βακτηρίων ή άλλων μικροοργανισμών διαμέσου της μεταβολικής όμως μερικοί από τους οργανισμούς δεν κερδίζουν επαρκή ενέργεια για την ανάπτυξη ή

την κυτταρική διαίρεση τους μέσα από τις μεταβολικές αντιδράσεις. Έτσι είναι απαραίτητο να υπάρχει μια εναλλακτική πηγή ενέργειας ή ένα αρχικό υπόστρωμα για να μεγαλώσουν και να αναπτυχθούν.

4.3.4. Χημικά χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων

Τα χημικά χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων καθορίζουν και την συμπεριφορά τους στο έδαφος καθώς επίσης και την πιθανότητα της βιοδιασπάσής του. Τα κύρια χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την αποδόμηση του είναι:

- Û Διαλυτότητα
- Û Απορροφητικότητα
- Û Χρόνος ημερήσιας ζωής
- Û Πτητικότητα
- Û Αστάθεια και μη διαθεσιμότητα

Μερικές φορές τα φυτοφάρμακα δεν μπορούν να βιοαποδομηθούν έστω και αν είναι κατάλληλα προς βιοαποδόμηση. Περιβαλλοντικοί παράγοντες, φυσικοί, χημικοί και βιολογικοί μπορούν να επιδράσουν στις βιολογικές δραστηριότητες των μικροοργανισμών, όπως στη δυνατότητα αναπαραγωγής, την κινητική της αποδόμησης κ.α. Επίσης περιβαλλοντικοί παράγοντες μπορούν να επιδρούν στην απορρόφηση τοξικών ουσιών, στην βιοδιαθεσιμότητα, καθώς και στην παρατηρούμενη κινητικότητα των συστατικών στο έδαφος. Οι παράγοντες αυτοί περιγράφονται πιο κάτω.

4.3.4.1 Θρεπτικά συστατικά

Μερικές φορές έστω και αν υπάρχουν φυτοφάρμακα στο έδαφος, δεν υπάρχουν ικανοί πληθυσμοί μικρόβιων που μπορούν να αποδομίσουν αυτά τα συστατικά. Η αποκατάσταση αυτών των εδαφών γενικά πραγματοποιείται στην λογική της ενίσχυσής τους με θρεπτικά συστατικά ή με τον εμπλουτισμό τους με μικροοργανισμούς. Ορισμένα φυτοφάρμακα όπως το DTT κ.α. αποδομούνται καλύτερα κάτω από αναερόβιες παρά κάτω από αερόβιες συνθήκες. Σε πολλές περιπτώσεις ένα ή περισσότερα θρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για την ανάπτυξη μικροοργανισμών λείπει. Και αυτό γίνεται γιατί πολλές φορές το απαιτούμενο θρεπτικό συστατικό είναι αυτό που μεταβολίζεται στο κύκλο της

αναπαραγωγής. Αυτό βέβαια δεν παρατηρείτε σε περιπτώσεις όπου υπάρχει αρκετή ποσότητα βιομάζας ή όταν τα συστατικά αυτά αποδομούνται από ένζυμα τα οποία βρίσκονται παρόντα.

4.3.4.2. Συνθήκες περιβάλλοντος

Υπάρχουν πολλές συνθήκες που επιβραδύνουν την ανάπτυξη ή την μεταβολική διεργασία. Για παράδειγμα, υψηλό ή χαμηλό επίπεδο pH, χαμηλό ή υψηλό επίπεδο οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Eh), υψηλή θερμοκρασία κ.λ.π.

4.3.4.3. Τοξικές ουσίες

Μερικές συνθήκες όπως υψηλή περιεκτικότητα σε υδρόθειο και υψηλή οξύτητα είναι απαγορευτικές συνθήκες για την αναπαραγωγή των μικροοργανισμών και για την μεταβολική διαδικασία.

4.3.4.4. Χαμηλή συγκέντρωση φυτοφαρμάκου

Η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου στο έδαφος επίσης συμβάλλει στον βαθμό της αποδόμησης. Αν ένα συστατικό αποδομείτε δια μέσο της ανάπτυξης και του μεταβολισμού των μικροοργανισμών αυτού του συστατικού, τότε η αναπαραγωγή των μικροοργανισμών δεν θα μπορεί να γίνεται αν δεν υπάρχει μια κρίσιμη συγκέντρωση αυτού. Υπάρχει ένα κρίσιμο επίπεδο συγκέντρωσης όπου δεν μπορεί να αναπτυχθεί ένας μικροοργανισμός διότι δεν διατίθενται τα απαιτούμενα επίπεδα ενέργειας για την ανάπτυξη του.

4.3.4.5. Βιοδιαθεσιμότητα φυτοφαρμάκου

Η μη διαθεσιμότητα μπορεί να επηρεάζεται από:

- ü Την απορρόφηση του φυτοφαρμάκου σε μερικά υλικά του εδάφους.
- ü Την παρουσίας μιας μη υδατικής φάσης (NAPL).
- ü Τον περιορισμό ή παγίδευση στο υδατικό υπόστρωμα ή στο φυσικό έδαφος.
- ü Την συμπλοκοποίηση.

Πολλά φυτοφάρμακα έχουν υδρόφοβες ιδιότητες. Έτσι έχουν την τάση να βρίσκονται ως αιωρούμενα υλικά, για παράδειγμα μέσα σε ένα υδατικό μέσο, να καθιζάνουν και να ενσωματώνονται στα ιζήματα του πυθμένα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες τα φυτοφάρμακα γίνονται λιγότερα αποδομήσιμα.

Επιπρόσθετα τα υδρόφοβα φυτοφάρμακα και χημικά συστατικά ενσωματώνονται σε υδρόβιους οργανισμούς, ενώ μερικοί ρύποι μπορεί να μην είναι βιοδιαθέσιμοι εξαιτίας της σύνδεσής τους με μερικά στοιχεία. Στα ιζήματα, το 16 έως και 50% των ρύπων είναι βιοδιαθέσιμα και μεταβολίζονται από ζώντες οργανισμούς. Ο βαθμός και ο ρυθμός βιοαποδόμησης εξαρτάτε από τα χαρακτηριστικά των οργανισμών και από τα χαρακτηριστικά των ιζημάτων.

Σε υδατικούς οργανισμούς ο βαθμός της βιοσυγκέντρωσης ή ο βαθμός της ενσωμάτωσης των διαλυτών ρυπογόνων ουσιών μπορεί να παρουσιαστεί από τον παράγοντα βιοσυγκέντρωσης, BCF (εξίσωση 4.1), ο οποίος εξαρτάτε από το βαθμό απορρόφησης:

$$BCF = k_1/k_2 = C_A/C_W \quad (4.1),$$

όπου k_1 είναι η σταθερά απορρόφησης του συστατικού A, k_2 είναι η σταθερά εκρόφησης του συστατικού A, C_A είναι η συγκέντρωση του συστατικού στον οργανισμό και C_W είναι η συγκέντρωση του συστατικού στο νερό. Ο μηχανισμός της βιοσυγκέντρωσης στο νερό εξαρτάται από τον μηχανισμό της μετανάστευσης του ρύπου από τα νερά των πόρων του ιζήματος. Αυτός ο μηχανισμός σχετίζεται και με τις φυσικοχημικές συνθήκες και με τις ιδιότητες του ιζήματος.

4.3.5. Τεχνικές βιοαποδόμησης των φυτοφαρμάκων

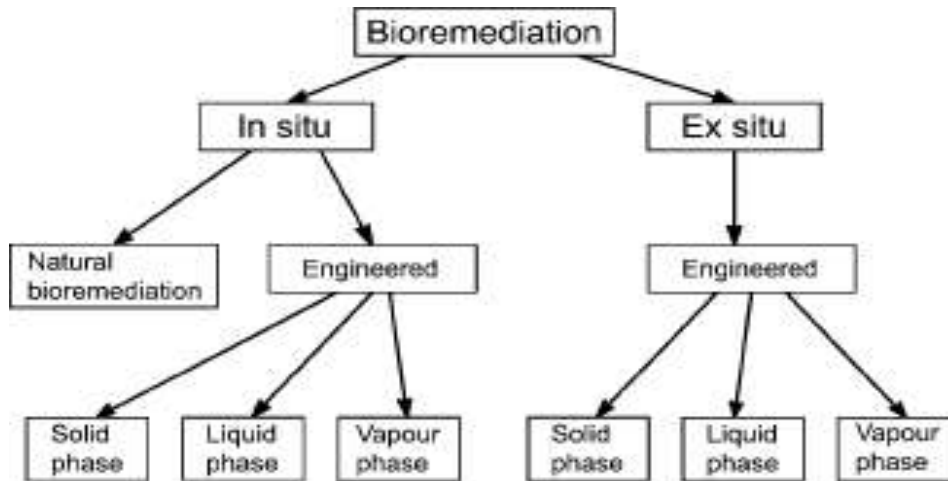
Ένας αριθμός από τεχνικές βιοαποδόμησης αναπτύχθηκαν για να μπορέσουμε να διαχειριστούμε περιβάλλοντα τα οποία έχουν ρυπανθεί από φυτοφάρμακα. Για να διαλέξουμε την πιο κατάλληλη τεχνική λαμβάνουμε υπόψη τρεις βασικές αρχές:

- Την ευκολία με την οποία το συστατικό μετασχηματίζεται βιολογικά σε λιγότερα τοξικά προϊόντα.
- Την προσβασιμότητα του ρυπογόνου συστατικού στους μικροοργανισμούς ή αλλιώς βιοδιαθεσιμότητα.
- Την ευκαιρία για την βέλτιστη δραστηριότητα ή αλλιώς βιοδραστηριότητα.

Οι τεχνικές μπορεί να εφαρμόζονται, *ex situ* ή *in situ*.

In situ τεχνική εφαρμόζεται όταν ο ρυπογόνος παράγοντας αποδομείται χωρίς να παίρνουμε το μολυσμένο έδαφος από το περιβάλλον το οποίο βρίσκεται.

Ex situ τεχνική εφαρμόζεται όταν ο ρυπογόνος παράγοντας αποδομείται σε άλλο μέρος από τον τόπο όπου βρίσκεται το μολυσμένο έδαφος (σχ 4.17).



Σχήμα 4.17: Κατηγοριοποίηση τεχνικών επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών. (M. Gavrilescu. (2005)

4.3.6. In situ επεξεργασία

Η in situ επεξεργασία γίνεται με τεχνικές που είναι περισσότερο επιθυμητές εξαιτίας του χαμηλού κόστους και της λιγότερης αναταραχής που φέρνει η διαδικασία στο ρυπασμένο έδαφος και στο περιβάλλον στο οποίο το ρυπασμένο υλικό βρίσκεται. Η in situ επεξεργασία επηρεάζεται από το βάθος στο οποίο έχει εισχωρήσει ο ρύπος στο έδαφος και από το επίπεδο της συγκέντρωσης σε οξυγόνο. Σε πολλά εδάφη το οξυγόνο βρίσκεται στα επιθυμητά επίπεδα για την βιοαποδόμηση, ακόμα και σε περίπου 30 εκατοστά. μέσα στο έδαφος, έως και 60 εκατοστά. Το βάθος διείσδυσης του οξυγόνου σχετίζεται με το εδαφικό προφίλ και τα συστατικά του εδάφους. Οι πιο σπουδαίες τεχνικές αναφέρονται πιο κάτω.

4.3.6.1. Κανονική βιοαποδόμηση

Περιλαμβάνει την χρήση οξυγόνου και μπορεί να απαιτεί και την προσθήκη διαφόρων θρεπτικών συστατικών ή συνμεταβολιτών που χρησιμοποιούνται στην ρυπασμένη ζώνη. Η απαραίτητη συγκέντρωση σε οξυγόνο, θρεπτικά συστατικά και μικροοργανισμούς εξασφαλίζει τον μετασχηματισμό των φυτοφαρμάκων στο έδαφος.

4.3.6.2. Η βιοαύξηση (bio augmentation)

Περιλαμβάνει την προσθήκη ενδογενών ή εξωγενών μικροοργανισμών στην ρυπασμένη περιοχή. Δύο σπουδαίοι παράγοντες κατά την προσθήκη μικροβίων και την επεξεργασία των υλικών πρέπει να ληφθούν υπόψη.

- Η μη ενδογενείς μικροβιακοί πληθυσμοί να μην ανταγωνίζονται αρκετά τους ενδογενείς πληθυσμούς ούτως ώστε να μπορούν να αναπτυχθούν οι επιθυμητοί πληθυσμοί μικροβίων για την βιοαποδόμηση.
- Πολλά εδάφη που έχουν εκτεθεί επί μακρόν σε βιοαποδομήσιμους ρύπους έχουν αναπτύξει ενδογενείς μικροοργανισμούς που είναι αποτελεσματικοί αποδομητές.

4.3.6.3. Bioventing

Είναι ένα τύπος βιοαποδόμησης όπου οξυγόνο υπό την μορφή του αέρα και θρεπτικά συστατικά διοχετεύονται στα εδάφη, μέσω ενός συστήματος φρεατίων εισαγωγής και εκχύσεως. Αυτή η διαδικασία βοηθά την ανάπτυξη των ενδογενών βακτηρίων. Η μέθοδος του *Bioventing*, χρειάζεται μικρή ποσότητα αέρα η οποία είναι απαραίτητη για την βιοαποδόμηση ενώ παράλληλα ελαχιστοποιεί την απελευθέρωση των πτητικών ρυπαντών στην ατμόσφαιρα. Είναι χρήσιμη ως μέθοδος όπου η ρύπανση είναι βαθιά και κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και εφαρμόζεται σε περιοχές όπου έχουν εκτεταμένα ρυπανθεί, ενώ κρατάει από μερικούς μήνες έως μερικά χρόνια.

4.3.6.4. Biosparging

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την εισαγωγή του αέρα υπό πίεση κάτω από το έδαφος έτσι ώστε να αυξηθούν τα επίπεδα συγκέντρωσης του οξυγόνου και να αυξηθεί ο βαθμός της βιολογικής αποδόμησης των ρύπων από τα βακτηρία που υπάρχουν στην περιοχή. Η μέθοδος *Biosparging* είναι μια εύκολη και με μικρό

κόστος τεχνική δεδομένου ότι εισάγει μικρής διαμέτρου σωλήνες παροχέτευσης αέρα στο σύστημα.

Το κυριότερο πλεονέκτημα των in situ τεχνικών είναι ότι γίνεται όσο το δυνατόν λιγότερη διαταραχή του στρώματος του εδάφους σε σχέση με τις ex situ μεθοδολογίες. Επίσης έχουν μικρότερες επιπτώσεις και στην διαχείριση του περιβάλλοντος και στην έκθεση των ανθρώπων σε επικίνδυνα χημικά συστατικά. Η in situ τεχνικές χρησιμοποιούν πολύ μικρές παρεμβάσεις αλλά και εύκολη οργανολογία.

Η αποτελεσματικότητα των in situ μεθόδων επεξεργασίας εξαρτάτε από παράγοντες όπως η ετερογένεια των εδαφών που παρατηρείτε με το βάθος, καθώς και η παρουσία των αργιλικών υλικών που αυξάνει την αβεβαιότητα σε συνθήκες ροής στην ακόρεστη ζώνη. Επιπρόσθετα οι ρυπογόνες ουσίες που απομακρύνονται από τα εδάφη μπορούν να χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία. Η χρησιμοποίηση χημικής επεξεργασίας στις in situ τεχνικές, πολλές φορές έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων που μπορεί να είναι περισσότερο τοξικά ή επικίνδυνα από το προς αποδόμιση ή προς επεξεργασία αρχικό συστατικό.

4.3.6.5. Ex situ επεξεργασία

Αυτές οι τεχνικές περιλαμβάνουν την απομάκρυνση του ρυπασμένου εδάφους από την περιοχή στην οποία βρίσκετε και περιγράφονται πιο κάτω.

4.3.6.6. Land farming.

Είναι μια απλή τεχνική κατά την οποία το ρυπασμένο έδαφος απλώνεται και περιοδικά οργώνεται μέχρι η ρύποι να αποδομηθούν. Σκοπός αυτής της τεχνικής είναι να δραστηριοποιηθούν οι ενδογενείς μικροοργανισμοί, ώστε να βιοαποδομίσουν κάτω από αερόβιες συνθήκες τους ρύπους. Η επεξεργασία αποδίδει καλύτερα για τα πρώτα 35 cm εδάφους. Εξαιτίας του γεγονότος ότι αυτή η τεχνική είναι οικονομική και αποτελεσματική σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται για την απορρύπανση εκτεταμένων περιοχών .

4.3.6.7. Slurry face biological treatment.

Είναι μια τεχνική κατά την οποία σε μεγάλα δοχεία ή βιοαντιδραστήρες ανακατεύονται ποσότητες νερού, θρεπτικών και άλλων συστατικών με εδάφη τα οποία είναι ρυπασμένα και έχουν μεταφερθεί από άλλες περιοχές. Η βιοαποδόμηση εξελίσσεται μέσα σε βιοαντιδραστήρες, όπου γίνεται προσεκτική ρύθμιση ούτως ώστε να υπάρχει η επαρκής και απαραίτητη ποσότητα θρεπτικών συστατικών, οξυγόνου καθώς επίσης και το απαιτούμενο επίπεδο pH ώστε οι οργανισμοί να μπορούν να βιοαποδομούν τους ρύπους.

4.3.6.8. Composting ή λιπασματοποίηση

Είναι μια τεχνική που περιλαμβάνει την ανάμιξη του ρυπασμένου εδάφους με μη επικίνδυνα οργανικά συστατικά. Η παρουσία αυτών των οργανικών υλικών υποστηρίζει την ανάπτυξη του μικροβιακού πληθυσμού σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες λιπασματοποίησης. Η λιπασματοποίηση μπορεί να γίνει σε ειδικά σχεδιασμένα δοχεία καθώς επίσης και σε καλά αεριζόμενους σωρούς.

4.3.6.9. Biopiles

Είναι μια τεχνική η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί ως υβριδική μεταξύ του land farming και του composting. Έχει σχεδιαστεί ούτως ώστε να δίνει τις καλύτερες συνθήκες θερμοκρασίας, αερισμού, θρεπτικών συστατικών ούτως ώστε να γίνεται πιο γρήγορα η βιοαπικοδόμηση. Τις περισσότερες φορές η αποδόμηση επιτυγχάνεται με ενδογενείς μικροοργανισμούς σε καλά αεριζόμενες δεξαμενές. Αυτή η τεχνική συνήθως χρησιμοποιείται για την διαχείριση επιφανειακών εδαφών που έχουν ρυπανθεί από πετρέλαιο και είναι μια παραλλαγή του land farming που χρησιμοποιεί φυσικές διεργασίες.

4.3.6.10. Bioreactors

Είναι μία *ex situ* τεχνική με βιοχημικά συστήματα διαχείρισης που έχουν σχεδιαστεί για την αποδόμηση των ρυπαντών χρησιμοποιώντας του μικροοργανισμούς. Η βιοαποδόμηση στους αντιδραστήρες αυτούς περιλαμβάνει διαδικασίες κατά τις οποίες το υλικό το οποίο έχει ρυπανθεί επεξεργάζεται διαμέσου ενός μηχανικού συστήματος. Στον βιοαντιδραστήρα η επεξεργασία γίνεται χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς που να αυξάνονται κάτω από αερόβιες

4.3.7. Επιλογή τεχνολογίας βιοαποδόμησης

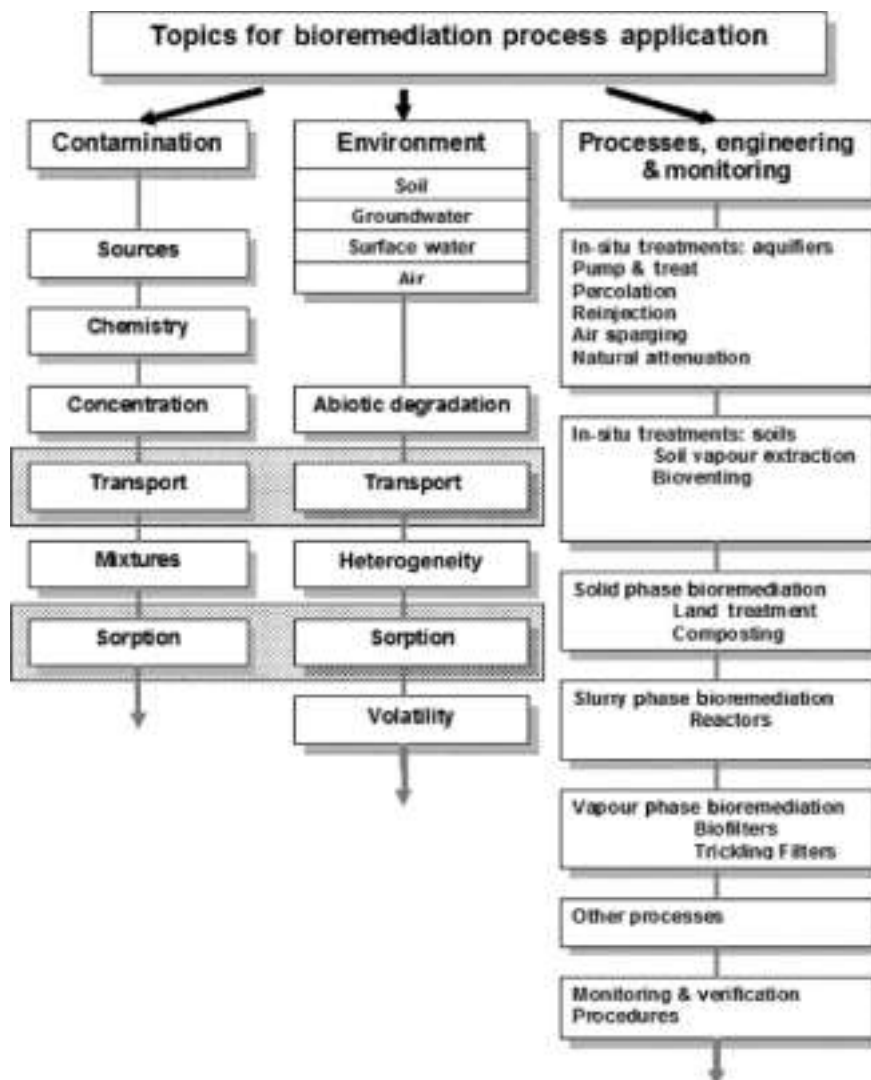
Για την επιλογή της καλύτερης μεθόδου θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα πιο κάτω:

- Η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου στην περιοχή.
- Η συγκέντρωση του ρύπου.
- Ο χρόνος καθαρισμού που απαιτείται.
- Η αξιοπιστία της μεθόδου και η συντήρηση του εξοπλισμού.
- Η ποιότητα του εδάφους που θέλουμε να απορρυπανθεί.
- Άλλες πληροφορίες σχετικά με την περιοχή.
- Το κόστος.
- Η δημόσια και κοινωνική αποδοχή.
- Η ασφάλεια.
- Οι περιβαλλοντικές συνθήκες.
- Οι περιβαλλοντικές επιδράσεις κ.α.

Οι κυριότερες τεχνολογίες βιοαποδόμησης αναφέρονται στο σχήμα 4.19. Επιπρόσθετα στο σχήμα 4.19 δίνονται και οι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όταν σχεδιάζετε η απορρύπανση μιας περιοχής από φυτοφάρμακα και η επιλογή τεχνολογίας βιοαποδόμησης των ρύπων και αποκατάστασης του εδάφους.

4.3.8 Η φυσική βιοαποδόμηση

Η μείωση της συγκέντρωσης ενός ρύπου μέσω της βιοαποδόμησης που λαμβάνει χώρα στην φύση, έχει ως αποτέλεσμα την απορρύπανση περιοχών οι οποίες έχουν μολυνθεί από ρυπαντές όπως τα φυτοφάρμακα. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την αραίωση, την εξάτμιση, την βιοαποδόμηση, την απορρόφηση καθώς επίσης και χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και έχουν ως αποτέλεσμα τον μετασχηματισμό και την μετατροπή των ρυπαντών. Η φυσική αυτή μείωση γίνεται σε περιοχές όπου η μετανάστευση των ρύπων είναι μικρή, σε περιοχές όπου η μέτρηση ή η εφαρμογή άλλων τεχνικών θεραπείας δεν έχουν πρακτική εφαρμογή.



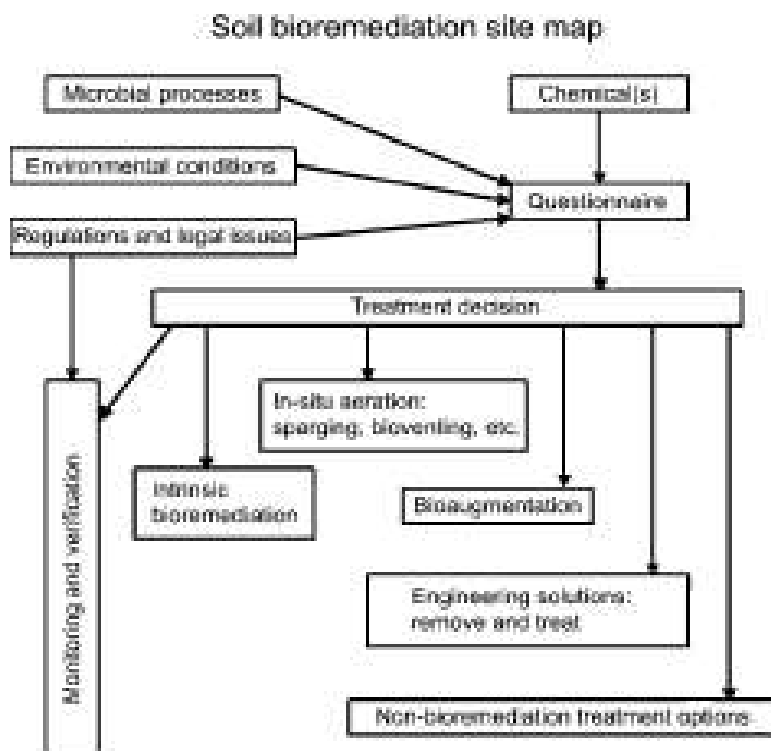
Σχήμα 4.19: Παράγοντες για την επιλογή μεθόδων βιοαποδόμησης. (M. Gavrilescu. 2005)

Η φυσική βιοαποδόμηση στηρίζεται στην ικανότητα των μικροοργανισμών ή άλλων οργανισμών του συστήματος να μεταβολίζουν, να απομακρύνουν, να μειώνουν ή να αδρανοποιούν τους ρύπους. Είναι εξ ορισμού in situ τεχνική που έχει ως αποτέλεσμα την βιοαποδόμηση ή την αύξηση του ρυθμού της φυσικής μείωσης των ρυπαντών σε πολλές περιοχές.

Οι μικροοργανισμοί που υπάρχουν στην φύση και σε μια περιοχή αποδομούν τα τοξικά συστατικά χωρίς προσθήκες ή παρεμβολές από άλλους παράγοντες. Η φυσική μείωση είναι ή θα πρέπει να είναι η κύρια επιδίωξη των λύσεων θεραπείας

που χρησιμοποιούμε για την απορρύπανση μιας περιοχής. Επιπρόσθετα είναι πολύ σημαντικό να κατανοήσουμε τις βιοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της φυσικής μείωσης ή αποδόμησης των ρυπαντών σε μια περιοχή.

Η μείωση του επιπέδου των συγκεντρώσεων των ρυπαντών που γίνεται με φυσικό τρόπο σε μια περιοχή χαρακτηρίζεται κυρίως από την μηδενική ανθρώπινη παρέμβαση. Οι φυσικές διεργασίες που περιλαμβάνουν φυσικούς και χημικούς μετασχηματισμούς όπως διάλυση, αραίωση, απορρόφηση, εκρρόφηση κ.α. ενός ρυπαντή είναι ένα μόνο μέρος του όλου μηχανισμού. Επιπρόσθετα οι βιολογικές διεργασίες περιλαμβάνουν την ανάπτυξη φυτών και πληθυσμών μικροβίων που μπορούν να αποδομήσουν τους ρυπαντές και που συμβάλουν έτσι στην διαδικασία της αποθεραπείας μιας ρυπασμένης περιοχής (σχ. 4.20).



Σχήμα 4,20: Σχηματικό διάγραμμα της απορρύπανσης εδάφους με την μέθοδο της βιοαποδόμησης. (M. Gavrilescu. 2005)

Τα πλεονεκτήματα της φυσικής απορρύπανσης είναι η το δυνατόν μικρότερη ενόχληση της περιοχής και το πάρα πολύ έως μηδαμινό κόστος της μεθόδου μια και δεν περιλαμβάνει παρεμβάσεις από τον ανθρώπινο παράγοντα. Το πολύ μικρό κόστος περιλαμβάνει μόνο την παρακολούθηση από τον άνθρωπο ότι η διαδικασία της φυσικής αποδόμισης δουλεύει.

Ένας παράγοντας ο οποίος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι το γεγονός ότι η διαδικασία αυτή είναι πολύ πιο αργή από οποιαδήποτε άλλη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την απορρύπανση μιας περιοχής. Επιπρόσθετα θα πρέπει να συνυπολογίσουμε πως τα ενδεδειγμένα φυτά και μικροοργανισμοί μπορεί να μην είναι παρόντα ούτως ώστε το φυσικό περιβάλλον με τον καλύτερο φυσικό τρόπο να αποδομίσει τους ρυπαντές. Επιπρόσθετα μπορούν να παρουσιαστούν στην περιοχή διάφορες ασθένειες από την μεγάλη περίοδο παρουσίας των ρυπαντών στην περιοχή με αρνητικές επιπτώσεις της ρύπανσης στις βιοκοινωνίες της περιοχής καθώς επίσης και στις κοινωνίες των ανθρώπων.

4.3.9. Η τεχνητή βιοαποδόμηση

Ένας άλλος τύπος είναι η βιομηχανική βιοθεραπεία όπου ο χρήστης παίρνει έναν ενεργό ρόλο στο να προωθήσει ή να επιτελέσει την διεργασία της βιοαποδόμησης. Αυτή η τεχνική, αυτός ο τύπος βιοθεραπείας μπορεί να είναι είτε *in situ* είτε *ex situ*. Μερικές διεργασίες έχουν σχεδιαστεί ούτως ώστε η αποδόμιση να γίνεται διαμέσου χημικών ή φυσικών μονοπατιών που εν μέρει περιλαμβάνουν την διαδικασία της βιοθεραπείας. Μια τυπική τεχνική είναι αυτή του *bioventing* όπου ο αέρας διαπερνάει το έδαφος με αποτέλεσμα την εξάτμιση του ρύπου.

Είναι βέβαια γνωστό πως οι διεργασίες που γίνονται μέσω αυτής της τεχνικής συμπεριλαμβάνουν και τους μικροοργανισμούς. Πρέπει να αναφέρουμε ότι πολλές τεχνικές έχουν ως κύριο στόχο την αύξηση της δραστηριότητας των μικροοργανισμών με την παροχή αέρα καθώς επίσης και θρεπτικών συστατικών στα ρυπασμένα εδάφη. Επιπρόσθετα και το ανακάτεμα των ρυπασμένων αυτών εδαφών με άλλα φυσικά οργανικά υλικά τα οποία και αυτά με τη σειρά τους δημιουργούν τις βέλτιστες συνθήκες από άποψη θρεπτικών συστατικών συμβάλλει στην ανάπτυξη και την δραστηριοποίηση των μικροοργανισμών.

4.3.10. Πλεονεκτήματα της βιοαποδόμησης

Η βιοαποδόμηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πλήρης αποδόμηση μιας μεγάλης ποικιλίας ρυπαντών. Συνήθως η ολοκληρωτική αποδόμηση των ρυπαντών είναι περισσότερο πιθανή και επιθυμητή από ότι η μεταφορά των ρυπαντών από ένα περιβάλλον σε ένα άλλο, για παράδειγμα από το έδαφος στο νερό ή τον αέρα.. Πολλά συστατικά τα οποία είναι γνωστά για την επικινδυνότητα τους μπορούν να μετασχηματιστούν σε λιγότερα επικίνδυνες μορφές.

Τα εναπομείναντα συστατικά μετά την επεξεργασία είναι συνήθως ακίνδυνα προϊόντα που περιλαμβάνουν διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα. Τα πλεονεκτήματα της βιοαποδόμησης περιλαμβάνουν μικρότερα κόστη και μικρότερη διαταραχή στο περιβάλλον όταν συγκρίνονται με άλλες τεχνικές διαχείρισης και καθαρισμού των εδαφών.

Επιπρόσθετα μπορεί να λάβει χώρα σε μια περιοχή χωρίς να προκαλέσει διαταραχή της κανονικής δραστηριότητας της περιοχής. Αυτό επίσης ελαχιστοποιεί την ανάγκη για μεταφορά των ρυπασμένων εδαφών με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιούνται οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον που μπορεί να προκληθούν κατά την μεταφορά.

Η βιοαποδόμηση είναι μια μέθοδος που τις περισσότερες φορές γίνεται αποδεκτή από το κοινό για την διαχείριση μια ρυπασμένης περιοχής και την απορρύπανση της.

4.3.11. Μειονεκτήματα της βιοαποδόμησης

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για εκείνα τα συστατικά που είναι βιοαποδομήσιμα και απαιτεί ειδικές συνθήκες για την περιοχή στην οποία εφαρμόζετε . Οι συνθήκες αυτές περιλαμβάνουν όλα εκείνα τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά που είναι αναγκαία για την καλύτερη ανάπτυξη των μικροβίων που χρειάζονται για να βιοαποδομήσουν τους ρυπαντές. Οι ρυπαντές μπορεί να είναι παρόντες σαν στερεά, υγρά ή αέρια σώματα. Σε μερικές περιπτώσεις πρέπει

ιδιαίτερη προσοχή να δίνεται διότι κατά την βιοαπικοδόμηση τα προϊόντα τα οποία προκύπτουν μπορεί να είναι περισσότερο τοξικά από τα αρχικά προϊόντα.

Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στην συγκέντρωση των βακτηρίων και σε μια σειρά από παράγοντες, όπως τα θρεπτικά συστατικά, το άζωτο, ο φωσφόρος κ.α. Η βιοαποδόμηση τις περισσότερες φορές είναι μια τεχνική που χρειάζεται πολύ χρόνο σε σχέση με άλλες τεχνικές απορρύπανσης των εδαφών. Επιπρόσθετα η εφαρμογή της είναι δύσκολο να αξιολογηθεί σε περιπτώσεις όπου ένα σύνθετο περιβαλλοντικό πρόβλημα υπάρχει, π.χ., από την παρουσία διαφορετικών τύπων ρυπαντών και ρυπογόνων εστιών σε μια περιοχή. Στο πίνακα 4.11 δίνονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της βιοαποδόμησης.

Πίνακας 4.11: Περιληπτική παρουσίαση των μειωνεκτημάτων και πλεονεκτημάτων της βιοαποδόμησης. (M. Gavrilescu. 2005)

Technology	Examples	Benefits	Limitation	Factors to be considered
In situ	In situ bioremediation Biosparging Bioventing Bioaugmentation	Most cost-efficient Noninvasive Relatively passive Natural attenuation processes Treats soil and water	Environmental constraints Extended treatment time Monitoring difficulties	Biodegradative abilities of indigenous microorganism Presence of metals and other inorganics Environmental parameters Biodegradability of pollutants Chemical solubility Distribution of pollutants
Ex situ	Landfarming Composting Biopiles	Cost-efficient Low cost Can be done on site	Space requirements Extended treatment time Need to control abiotic loss Mass transfer problem Bioavailability limitation	See above
	Slurry reactors Aqueous reactors	Rapid degradation kinetics Optimized environmental parameters Enhances mass transfer Effective use of inoculants and surfactants	Soil requires excavation Relatively high cost capital Relatively high operating cost	See above Bioaugmentation Toxicity of amendments Toxic concentrations of contaminants

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ρύπανση των εδαφών συνδέεται με την ανάπτυξη της τεχνικής επιστήμης και την εφαρμογή της, και οφείλεται κυρίως στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Οι ρυπαντές των εδαφών χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους οργανικούς και τους ανόργανους ρύπους.

Οι κυριότεροι οργανικοί ρυπαντές είναι:

- ∅ Αλειφατικοί και απλοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες: Συνήθης ρύπανση όπου υπάρχει παραγωγή, αποθήκευση, διακίνηση, χρήση υγρών καυσίμων και συντήρηση μηχανών, αεροσκαφών, αυτοκινήτων κλπ.
- ∅ Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH): Περιλαμβάνουν το ναφθαλένιο (ναφθαλίνη) που χρησιμοποιείται για να προστατεύονται τα μάλλινα ρούχα από τους σκόρους και είναι το μόνο εμπορικό προϊόν αυτής της ομάδας. Οι υπόλοιποι PAH είναι προϊόντα ατελούς καύσης, κυρίως του ξύλου και του άνθρακα, αλλά και των υγρών καυσίμων, δηλ. βενζίνης και diesel. Εκλύονται αρχικά στην ατμόσφαιρα και αποτελούν συστατικό του καπνού, στις περισσότερες διαδικασίες καύσης, π.χ. απαέρια μηχανών καύσης, καπνός τσιγάρου κλπ.
- ∅ Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες: Συστατικά οργανικών διαλυτών. Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα σαν ψυκτικό υγρό στους μετασχηματιστές. Γνωστή εμπορική ονομασία: κλοφέν. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης σαν πλαστικοποιητές σε προϊόντα PVC, στεγανωτικά υλικά, κλπ. Η παραγωγή των PCBs άρχισε το 1929 και σταμάτησε οριστικά το 1976. Παρήχθησαν συνολικά 1.2 εκ. τόνοι. Εκτιμάται ότι το 31% έχει απορριφθεί στο περιβάλλον, το 4% έχει καταστραφεί με θερμικές μεθόδους και το 65% παραμένει σε συσκευές.
- ∅ Εντομοκτόνα: Είναι συνήθως χλωριωμένες οργανικές ενώσεις και αποτελούν συνθετικά προϊόντα, που δεν υπάρχουν στη φύση, αλλά παρασκευάστηκαν από τους χημικούς και γνώρισαν ευρεία χρήση κυρίως μετά το 1940. Σταθερές ενώσεις που δεν αποδομούνται εύκολα. Σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω

βιοσυσσώρευσης.

Οι κυριότεροι ανόργανοι ρυπαντές είναι:

- Ø **Αρσενικό**: επεξεργασία ξύλου, βιομηχανίες χρωμάτων, γυαλιού, εκρηκτικών, κλωστούφαντουργία, χρήση αρσενικούχων εντομοκτόνων
- Ø **Κάδμιο**: βιομηχανίες πλαστικών, χρωμάτων, παραγωγής και ανακύκλωσης μπαταριών
- Ø **Κοβάλτιο**: χρώματα, νοσοκομεία
- Ø **Χρώμιο** : συντήρηση ξύλου, χρώματα, επιμεταλλωτήρια, βιολογική λάσπη, ιπτάμενη τέφρα.
- Ø **Μόλυβδος** -βιομηχανίες χρωμάτων, μπαταριών, επιμεταλλωτήρια, εργασίες ανοδίωσης και γαλβανισμού, βιολογική λάσπη, εντομοκτόνα, χρήση μολυβδούχου βενζίνης.
- Ø **Υδράργυρος**: βιομηχανίες πλαστικών, χρωμάτων, γυαλιού, παραγωγής χαρτοπολτού και χαρτιού, επιμεταλλωτήρια, εργασίες ανοδίωσης και γαλβανισμού.
- Ø **Κυανιόντα**: Χρησιμοποιείται σε μεταλλουργίες πολυτίμων μετάλλων και επιμεταλλωτήρια. Αποτελεί παραπροϊόν καύσης άνθρακα. Συνήθης ρύπανση κοντά σε μονάδες παραγωγής φωταερίου, καμίους κλπ.

Οι τεχνολογίες απομάκρυνσης ρυπασμένων εδαφών μπορεί να κατηγοριοποιηθούν σε in situ και ex situ επεξεργασία.

Η in situ επεξεργασία περιλαμβάνει φυσικές, θερμικές χημικές ή βιομηχανικές διεργασίες.

Η ex situ επεξεργασία περιλαμβάνει την απομάκρυνση του ρυπασμένου εδάφους από την περιοχή και στηρίζεται στις τεχνικές της λιπασματοποίησης του οργάνου του ρυπασμένου εδάφους, την προσθήκη σε βιοαντιδραστήρες, παρουσία νερού και θρεπτικών συστατικών καθώς και την χρήση μικροοργανισμών αποδόμησης των ρύπων.

Καινοτόμες μέθοδοι απορύπανσης εδαφών είναι η τεχνολογία της φυτοεξυγιάνσεως, της φυτοεξαγωγής, της φυτοδιάσπασης, της απομάκρυνσης

βαρέων μετάλλων με χρήση ηλεκτροκινητικών μεθόδων, καθώς και τεχνολογίες βιολογικής αποδόμησης κυρίως οργανικών ρυπαντών.

Η Φυτοεξυγίανση αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία συνδυάζει το χαμηλό κόστος οργάνωσης και λειτουργίας με τη δυνατότητα επεξεργασίας των ρυπαντών. Όσον αφορά το κόστος της Φυτοεξυγίανσης είναι πολύ λίγες οι δημοσιευμένες μελέτες, από πανεπιστημιακά ιδρύματα ή κυβερνητικούς οργανισμούς, οι οποίες πραγματοποιούν συγκρίσεις με συμβατικές φυσικοχημικές διεργασίες επεξεργασίας. Τα περισσότερα στοιχεία είναι διαθέσιμα από ιδιωτικές εταιρείες.

Η Φυτοεξυγίανση για παράδειγμα, ρυπασμένων εδαφών με οργανικές ουσίες παρουσιάζει κόστος της τάξεως των 100 – 200 \$ ανά κυβικό μέτρο εδάφους ενώ για τις συμβατικές τεχνολογίες (κυρίως καύση και απόθεση σε χωματερές) το αντίστοιχο κόστος κυμαίνεται από 350 – 1000\$ ανά κυβικό μέτρο. Αντίστοιχες διαφορές παρουσιάζονται και στην περίπτωση της εξυγίανσης ρυπασμένων υδροφορέων με οργανικές ουσίες. Συμβατικές τεχνολογίες όπως η άντληση και επεξεργασία (pump and treat), η εφαρμογή φραγμάτων σιδήρου (iron reactive barrier) , παρουσιάζουν κόστος της τάξεως των 10 – 15\$ ανά 1000 γαλόνια επεξεργασμένου νερού, ενώ το αντίστοιχο κόστος της Φυτοεξυγίανσης κυμαίνεται από 1 – 3\$ ανά 1000 γαλόνια.

Σημαντική είναι η συμβολή της Φυτοεξυγίανσης και στην επεξεργασία βαρέων μετάλλων, όπου τα στοιχεία τα οποία υπάρχουν είναι πολύ ενθαρρυντικά. Η αδυναμία ακριβούς καθορισμού του κόστους της Φυτοεξυγίανσης αντικατοπτρίζει τη μοναδική περίπτωση που αποτελεί η κάθε ρυπασμένη περιοχή, με βάση τις φυσικοχημικές και υδρογεωλογικές συνθήκες που επικρατούν.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της Φυτοεξυγίανσης είναι ότι έχει τη δυνατότητα να επιτυγχάνει την επεξεργασία των ρυπαντών σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις. Οι περισσότερες από τις συμβατικές τεχνολογίες, όπως προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, απόθεση σε χωματερές, καθίζηση, απλά μεταφέρουν τους ρυπαντές σε άλλη περιοχή ή άλλη φάση. Αλλά πλεονεκτήματα είναι η δυνατότητα in situ επεξεργασίας χωρίς να προκαλεί περιβαλλοντικές διαταραχές με αποτέλεσμα να μην παρεμποδίζει τη λειτουργία εμπορικών ή βιομηχανικών δραστηριοτήτων, η αποδοχή της από την κοινή γνώμη και η δυνατότητα ανάκτησης

των συσσωρευμένων στη φυτική βιομάζα, βαρέων μετάλλων, διαδικασία γνωστή ως Phytomining.

Στα μειονεκτήματα της Φυτοεξυγίανσης συγκαταλέγονται η δυσκολία πρόβλεψης της απόδοσης της, η εφαρμογή της σε σχετικά περιορισμένο βάθος ρύπανσης, η μεγάλη χρονική διάρκεια που απαιτείται για την ολοκλήρωση της, η εξάρτηση της από της φυσικοχημικές και περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής και τέλος η αρκετά συχνά μη επιτυχής μετάβαση από τις εργαστηριακές έρευνες στις επικρατούσες συνθήκες στην περιοχή της ρύπανσης.

Τα φυτοφάρμακα είναι επίμονοι οργανικοί ρύποι και χημικές ουσίες εξαιρετικά σταθερές στο περιβάλλον. Βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς, εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα και είναι τοξικά για τον άνθρωπο και τα ζώα. Η χρόνια χρήση τους και επαφή τους με τον άνθρωπο έχει δείξει ότι ευθύνονται για γενετικές ανωμαλίες, για κινδύνους εμφάνισης καρκινογενέσεων, καθώς επίσης και για προβλήματα στην αναπαραγωγική ικανότητα των οργανισμών.

Τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται ευρέως για να αυξήσουν την παραγωγικότητα των γεωργικών εκμεταλλεύσεων, όμως περισσότερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται σχετικά με τις επιδράσεις τους στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία. Από τη στιγμή που ένα φυτοφάρμακο εισέρχεται στο έδαφος συμμετέχει σε πολλές διαδικασίες. Οι διαδικασίες αυτές ρυθμίζουν την τύχη του φυτοφαρμάκου στο έδαφος επηρεάζοντας την παραμονή του καθώς και τη μετακίνησή του σε αυτό.

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες, τα χαρακτηριστικά της περιοχής, ο τρόπος διαχείρισής της καθώς και ο χημικός τύπος του κάθε φυτοφαρμάκου μπορεί να επηρεάσει κάθε διεργασία. Η κατανόηση των μηχανισμών βάση των οποίων ένα φυτοφάρμακο αποδομήτε ή εισέρχεται στα επιμέρους περιβάλλοντα είναι πολύ σημαντική υπόθεση δεδομένου ότι μπορεί να μας βοηθήσει στο να μπορέσουμε να προστατεύσουμε το περιβάλλον.

Οι διεργασίες οι οποίες εξελίσσονται μπορεί να έχουν θετική ή αρνητική επίπτωση όσον αφορά την αποτελεσματικότητα του φυτοφαρμάκου. Η βιοαποδόμηση είναι μια μέθοδος αποκατάστασης των ρυπασμένων από φυτοφάρμακα εδαφών. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην αποδόμηση του φυτοφαρμάκου η οποία μπορεί να επιτευχθεί από μικροοργανισμούς και παρατηρείτε

στα φυσικά οικοσυστήματα. Με την βιολογική δραστηριότητα ένα φυτοφάρμακο μπορεί να καταστραφεί ή να μετασχηματιστεί σε άλλα συστατικά τα οποία δεν δημιουργούν πρόβλημα στο περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία. Ο έλεγχος και η βελτιστοποίηση των συνθηκών κατά την βιοαποδόμηση είναι μια πολύ πολύπλοκη διαδικασία. Οι παράγοντες όπου θα πρέπει να ελέγχονται είναι η παρουσία ικανής μικροβιακής μάζας που χρειάζεται για την αποδόμηση των ρυπαντών, η διαθεσιμότητα των ρυπαντών σε συγκεκριμένο πληθυσμό μικροβίων, οι περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, το ΡΗ, η παρουσία οξυγόνου ή άλλων δεκτών ηλεκτρονίων, τα θρεπτικά συστατικά, η υγρασία και ο τύπος του εδάφους.

Η βιοαποδόμηση μπορεί να γίνεται είτε *in situ*, δηλαδή στην περιοχή που είναι ρυπασμένη, είτε *ex situ*, όπου το ρυπασμένο έδαφος μεταφέρετε σε μια άλλη περιοχή όπου και το επεξεργαζόμαστε. Η διαδικασίες για να εφαρμοσθεί η βιοαποδόμηση σε μια περιοχή η οποία είναι ρυπασμένη, θα πρέπει να λαμβάνουν υπόψη το υδρολογικό καθεστώς της περιοχής, τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ρυπαντών, το μικροβιακό δυναμικό της περιοχής, την απομάκρυνση άλλων ρυπαντών τα οποία μπορούν να δημιουργήσουν πρόβλημα όσον αφορά τον καθαρισμό της περιοχής από έναν συγκεκριμένο ρύπο κ.α.

Επιπρόσθετα μελέτες που αφορούν την προσρόφηση των ρυπαντών στο έδαφος της περιοχής, τον σχεδιασμό ενός συστήματος διαχείρισης του ρυπασμένου εδάφους, καθώς και τον σχεδιασμό ενός συστήματος παρακολούθησης της όλης διαδικασίας, είναι αναγκαίες. Η βιοαποδόμηση είναι μια μέθοδος η οποία ενδείκνυται για την απορρύπανση μολυσμένων από φυτοφάρμακα εδαφών, δεδομένου του χαμηλού κόστους, των μικρών τεχνολογικών απαιτήσεων και της μεγάλης δεκτικότητας των κοινωνιών στις περιοχές στις οποίες εφαρμόζετε.

Βιβλιογραφία:

Ζαμπετάκης Α.Λ., Μάνιος Β.Θ & Καρατζάς Γεώργιος Καινοτομικές μέθοδοι εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης.

Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Flatham, P. E., and Lanza, G. R. (1998). "Phytoremediation: Current reviews on an emerging technology". *Journal of Soil Contamination*, Vol. 7, pp. 415-432.

McCraith, S. P. (1998). Phytoextraction for soil remediation. In *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: their role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining*, R. R. Brooks, ed. (New York: CAB International), pp. 261-287.

M. Gavrilescu. 2005, *Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation*. Eng. Life Sci. 5, No. 6 p.p. 497-526.

J. Moerner, R. Bos, M. Fredrix, 2002. Reducing and eliminating the use of persistent organic pesticides, in *Guidance on Alternative Strategies for Sustainable Pest and Vector Management*, United Nations Environment Programme (UNEP), Geneva

S.J. Larson, P.D. Capel, M.S. Majewski, Pesticides in surface waters - distribution, trends, and governing factors, in *Series of Pesticides in Hydrologic System*, Vol. 3 (Ed: R. J. Gilliom), Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan **1997**.

D. D. Kaufman, **1983**. Fate of toxic organic compounds in land-applied wastes, in *Land Treatment of Hazardous Wastes* (Eds: J. F Parr, P. B. Marsh, J.M. Kla), Noyes Data Corp., Park Ridge, New York

F. Whitford, J. Wolt, H. Nelson, M. Barrett, S. Brichford, R. Turco, **1995**. *Pesticides and Water Quality Principles, Policies and Programs*, Purdue University Cooperative Extension Service, West Lafayette

M. Fukushima, K. Tatsumi, . **2001** Functionalities of humic acid for the remedial processes of organic pollutants, *Anal. Sci*, *17*, 821-823

K.D. Racke, M.W. Skidmore, D.J. Hamilton, J. B. Unsworth, J. Miyamoto, S. Z. Cohen, Pesticide fate in tropical soils, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1349-1371.

W C. Huber, J. P. Heaney, **1982**. Analyzing residuals generation and discharge from urban and nonurban land surfaces, in *Analyzing Natural Systems: Analysis for Regional Residuals Environmental Quality Management, Resources for the Future*, (Eds: D. J. Basta, B. T. Bower), Washington DC

R. J. Hance, **1974** Soil organic matter and the adsorption and decomposition of the herbicides atrazine and linuron, *Soil Biol. Biochem.*, *6*, 39².

J. Kjser, P. Olsen, P. Sjelborg, I. Fomsgaard, B. Mogensen, F. Plauborg et al., *The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme*, GEUS Report, Geological Survey of Denmark and Greenland, Copenhagen **2001**.

Mill, W Mabey, **1985**. Photochemical transformations, in *Environmental Exposure from Chemicals* (Eds: W B. Neely, G. E. Blau), CRC Press, Boca Raton

R. Singhvi, R. N Koustas, M. Mohn, **1994**. *Contaminants and Remediation Options at Pesticide Sites*, EPA/600/R-94/202, US EPA, Office of Research and Development, Risk Reduction Engineering Laboratory, Cincinnati, OH.