

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ – ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ

ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ

ΣΠΟΥΔΩΝ

ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΙΙΙ

Γεωργική Μηχανική – Διαχείριση Φυσικών Πόρων

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ : Μελέτη της συμπεριφοράς του As σε τρεις

κατηγορίες εδαφών πριν και μετά την προσθήκη

εδαφοβελτιωτικών και καλλιέργειας

Του μεταπτυχιακού φοιτητή

ΞΥΝΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΗ

Επιβλέπουσα : ΔΗΜΗΡΚΟΥ ΑΝΘΗ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΠΑΝ . ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΒΟΛΟΣ

Μάρτιος 2011

Κεφάλαιο 1^ο

Περιεχόμενα

- 1.1 Ιστορική αναδρομή**
- 1.2 Φυσικές πηγές προέλευσης αρσενικού**
- 1.3 Τεχνητές πηγές προέλευσης αρσενικού**
- 1.4 Χημική σύσταση αρσενικού**
 - 1.4.1 Ανόργανες ενώσεις του As (III)**
 - 1.4.2 Ανόργανες ενώσεις του As(V)**

Κεφάλαιο 2^ο

- 2.1 Αρσενικό στις εδαφικές τάξεις**
- 2.2 Αρσενικό στο έδαφος λόγω πρωτογενής μόλυνσης**
- 2.3 Κινητικότητα του αρσενικού λόγω ιδιοτήτων του εδάφους (pH , Eh, ΦΟΟ)**

Κεφάλαιο 3^ο

- 3.1 Φυτοθεραπεία ως μέσο απομάκρυνσης αρσενικού**
- 3.2 Υπερσυσσωρευτής *Pteris vittata***
- 3.3 Μηχανισμός αποτοξίνωσης στα φυτά**
- 3.4 Επίδραση διαφόρων μετάλλων και εδαφικών ιδιοτήτων (pH , Eh) στην βιοσυγκέντρωση αρσενικού από τα φυτά**

Κεφάλαιο 4^ο

- 4.1 Γενικά**
- 4.2 Συσχέτιση διαφόρων συντελεστών με την παρουσία αρσενικού στο έδαφος**
- 4.3 Κύκλος αρσενικού στην παρουσία υδάτων**

Κεφάλαιο 5^ο

- 5.1 Γκαιτίτης**
- 5.2 Ζεόλιθος**
- 5.3 Μπετονίτης**

Κεφάλαιο 6^ο

- 6.1 Ανάλυση πειραματικού**
- 6.2 Εφαρμογή του πειραματικού**
- 6.3 Υλικά και μέθοδοι**
- 6.4 Γενικές παρατηρήσεις για τους υπολογισμούς**

6.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

Κεφάλαιο 1^ο

1.1 Ιστορική αναδρομή

Το αρσενικό είναι γνωστό ως χημικό στοιχείο ήδη από την αρχαιότητα . Αν και δεν είναι σίγουρο το που και πότε ανακαλύφθηκε , η ανακάλυψή του αποδίδεται στον αλχημιστή Αλβέρτο το Μεγα (Albertus Magnus , 1193 – 1280) .Ο Αλβέρτος ο Μέγας το 1250 μΧ θέρμαινοντας κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3) με σαπούνι παρήγαγε σχεδόν καθαρό αρσενικό .Το As έγινε γνωστό ως χημικό στοιχείο μετά τα μέσα του 17^{ου} αιώνα . Το αρσενικό είναι το εικοστό στοιχείο σε αφθονία στον φλοιό της γης , ενώ αποτελεί συστατικό σε περισσότερα από 250 ορυκτά (Matschullat, 2000) .

1.2 Φυσικές πηγές προέλευσης αρσενικού

Η παρουσία αρσενικού στο περιβάλλον είναι κυρίως φυσικής προέλευσης . Τα ηφαίστεια μαζί με τα ορυκτά αποτελούν τις πιο σημαντικές φυσικές πηγές αρσενικού στο περιβάλλον . Έχει εκτιμηθεί , ότι εξαιτίας της ηφαιστειακής δραστηριότητας αποβάλλονται στο περιβάλλον 7000-17000 τόνοι αρσενικού το χρόνο . Άλλες φυσικές πηγές είναι η αιολική διάβρωση , συμμετέχοντας με 2000-2500 τόνους το χρόνο , καθώς και οι χαμηλές θερμοκρασίες εξαέρωσης , οι οποίες αποδίδουν 16000-26000 τόνους αρσενικό το χρόνο . Η συνολική προσφορά αρσενικού από όλες αυτές τις δραστηριότητες ανέρχονται σε 73000 τόνους περίπου το χρόνο . Πέρα από τις φυσικές πηγές ο άνθρωπος είναι επίσης υπεύθυνος για τη ρύπανση του περιβάλλοντος με αρσενικό δια μέσου διαφόρων βιομηχανικών δραστηριοτήτων . Έτσι λοιπόν εκτιμάται , ότι η διεργασία της τήξης του χαλκού είναι αφορμή για την αποβολή 12080 τόνων αρσενικού το χρόνο στο περιβάλλον , ενώ 800 τόνοι αποβάλλονται κατά την τήξη ψευδαργύρου και 1400 τόνοι κατά την τήξη του μόλυβδου .

Κατατάσσεται στην 20^η θέση των στοιχείων στον φλοιό της γης . Είναι λιγότερο πλούσιο από τον Cu και το Sn και πιο πλούσιο από Hg ,Cd , Au , Sb , και Se . Το As στο περιβάλλον συνδέεται κυρίως με τα θειούχα ορυκτά .Οι πιο σημαντικές ενώσεις που φέρουν αρσενικό είναι η κίτρινη σανδαράχη As_2S_3 , το ρεαλγάριον AsS ο

αρσενοπυρίτης $FeAsS$, ο σαφλορίτης $FeAs_2$, ο νικελίτης $NiAs$, ο κοβαλτίτης $CoAsS$, ο τεναντίτης $Cu_{12}As_4S_{13}$ και ο εναργίτης Cu_3AsS_4 . Σε περιοχές που δεν επηρεάζονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες , ο αέρας περιέχει συγκεντρώσεις As μερικών νανογραμμίων /m³ . Στο νερό της θάλασσας η συγκέντρωση As ποικίλλει μεταξύ 0,09 μg/l και 24 μg/l και του γλυκού νερού από 0,15 μg/l και 0,45 μg/l . Μέσα στα μέταλλα και στα θερμικά νερά το As βρέθηκε σε συγκεντρώσεις πάνω από τις αναμενόμενες των 300 μg/l της μέσης συγκέντρωσης του As στα υπόγεια νερά .

1.3 Τεχνητές πηγές προέλευσης αρσενικού

Η τήξη του Cu, Ni, Pb, Zn και μεταλλευμάτων είναι η πιο σημαντική ανθρωπογενής πηγή As . Το 80% του As εκπέμπεται από την τήξη του Cu . Τα ποσά As που μετρήθηκαν στο έδαφος κοντά σε μεταλλουργεία Mo ήταν 2 gr/kg , σε μεταλλουργεία Cu 0,55 gr/kg και σε μεταλλουργεία χρυσού 500 mgr/l με 9300 mgr/l . Η σημαντικότερη οικονομική ένωση As είναι ο αρσενολίτης που είναι υποπροϊόν στα χυτήρια Cu , Pb, Co και μεταλλευμάτων Au .

Άλλη ανθρωπογενής πηγή As στο περιβάλλον είναι η καύση ορυκτών καυσίμων σε νοικοκυριά και θερμοηλεκτρικούς σταθμούς . Η καύση του άνθρακα οδηγεί στην εκπομπή As από την εξάτμιση του As_4O_6 που συμπυκνώνει το σύστημα καυσαερίων . Το αρσενικό που περιέχεται στα κάρβουνα είναι 1,5 mgr/l . Πτητική τέφρα από σταθμούς παραγωγής θερμικής ενέργειας μπορεί να προκαλέσουν μόλυνση του εδάφους . Η μόλυνση που οφείλεται στις εκπομπές από την καύση του πετρελαίου είναι χαμηλότερη απ ό τι της καύσης του άνθρακα . Το αργό πετρέλαιο περιέχει μέσες συγκεντρώσεις As 0,134 mg/kg . Το As ήταν βασικό συστατικό σε πολλές χρωστικές ουσίες και είναι επίσης υποπροϊόν στην παραγωγή θειικού οξέος . Άλλη μια σημαντική ανθρωπογενής πηγή μόλυνσης As είναι λόγω της χρήσης μυκητοκτόνων , ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων στην γεωργία και στην βιομηχανία του ξύλου .

Μέθυλαρσενικόδες μονοάτριο (MMA), μεθυλαρσενικόδες δινάτριο(DMA) και διμέθυλαρσενικό οξύ χρησιμοποιούνται ως ζιζανιοκτόνα στην παραγωγή βαμβακιού . Υπολείμματα As στα εδάφη με την μακροχρόνια χρήση φυτοφαρμάκων ,

ζιζανιοκτόνων , εντομοκτόνων οδηγούν σε επίπεδα του As μέχρι 2 mgr/l . Σε εταιρείες που παράγουν συντηρητικά ξύλου τα άλατα του As κυμαίνονταν στα εδάφη από 0,07 έως 0,22 g/kgf .Το διμέθυλαρσενικό οξύ χρησιμοποιήθηκε στο Βιετνάμ για φυλλόπτωση . Ενώσεις As χρησιμοποιούνται στην παρασκευή γυαλιού. Το As προστίθεται σε ορισμένα κράματα , προκειμένου να βελτιωθεί η σκληρότητα και η αντοχή στην διάβρωση. Χρησιμοποιείται στην παραγωγή ημιαγωγών και στην παραγωγή καταλυτών .

1.4 Χημική σύσταση αρσενικού

Το αρσενικό είναι μεταλλοειδές το οποίο ανήκει στην 5^η ομάδα του περιοδικού πίνακα . Έχει ατομικό αριθμό 33 και ατομικό βάρος 75 . Συνήθως θεωρείται ότι υπάρχει ως οξειδωμένη μορφή του -3 , 0 , +3 και +5 ενώ είναι αμφίβολο ότι υπάρχει στην -3 κατάσταση στο περιβάλλον . Το As εμφανίζεται περιστασιακά στην φύση ως στερεό σε στοιχειακή κατάσταση , αλλά βρίσκεται συχνά σε ενώσεις του θείου είτε μόνο του είτε σε συνδυασμό με διάφορα μέταλλα .

Ορισμένες ιδιότητες του αρσενικού συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα :

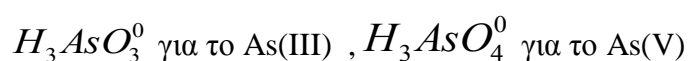
Ατομικός αριθμός:	33	Ακτίνα ατόμου:	0.125 nm
Ατομικό σύμβολο:	As	Σημείο τήξης :	~817 °C
Ατομικό βάρος:	74.9216	Σημείο βρασμού:	603 °C (sublimation)
Ηλεκτρονική δομή:	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	Κατάσταση οξείδωσης :	5,3,2,-1

Το As(III) θεωρείται συνήθως πιο τοξικό από το As(V) .Το As (III) είναι η πιο διαδεδομένη μορφή σε περιβαλλοντικές συνθήκες στρες (π.χ. πλημμυρισμένα εδάφη) . Το As(V) είναι η πιο διαδεδομένη μορφή υπό συνθήκες οξείδωσης (π.χ. στραγγισμένα εδάφη) . Δυο είδη οξείδωσης του As παρατηρούνται στο έδαφος λόγω

κυρίως της αργής μετατροπής αυτών των δυο ειδών οξείδωσης . Η κατάσταση αυτή της οξείδωσης επηρεάζεται :

- Από την προσρόφιση του As σε ορυκτά του εδάφους
- Την διαλυτότητα του As στο έδαφος
- Την πρόσληψη του As από τα φυτά
- Και τέλος την τοξικότητα του As σε φυτά και ζώα

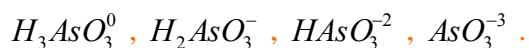
Αν και As (III) και As (V) είναι κατιόντα (θετικά φορτισμένα ιόντα), ποτέ δεν υπάρχουν **ως ελεύθερα ιόντα σε υδατικό** διάλυμα . Αντ 'αυτού, τα ιόντα αντιδρούν με το νερό και σχηματίζουν οξέα :



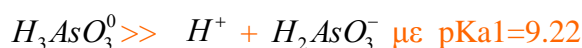
Το σθένος στις παραπάνω ενώσεις είναι +3 και +5 , αντίστοιχα.

1.4.1 Ανόργανες ενώσεις του As (III)

Οι ανόργανες ενώσεις αρσενικού As (III) οι οποίες προκύπτουν από διαδοχικές αντιδράσεις υδρόλυσης είναι :



Αντίδραση 1^η

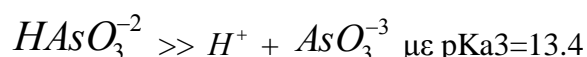


Αυτό σημαίνει σε pH= 9,22 υπάρχουν περίπου ίσες ποσότητες $H_3AsO_3^0$ και $H_2AsO_3^-$. Σε pH <9,22 κυριαρχεί το $H_3AsO_3^0$ ενώ σε pH > 9,22 κυριαρχεί το $H_2AsO_3^-$ είναι .

Αντίδραση 2^η

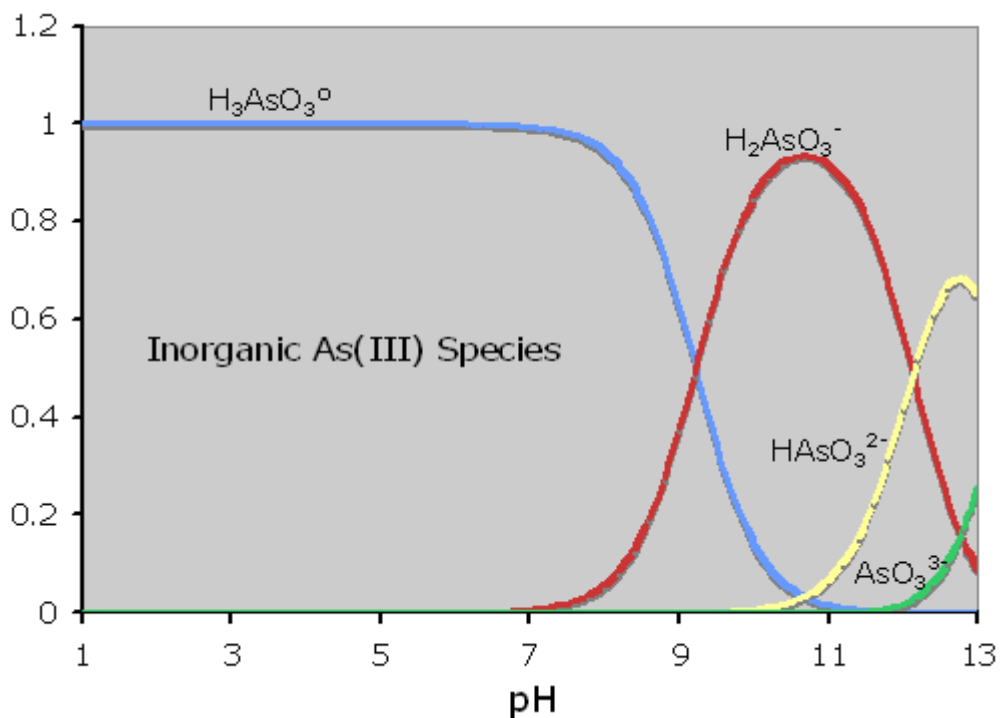


Αντίδραση 3^η

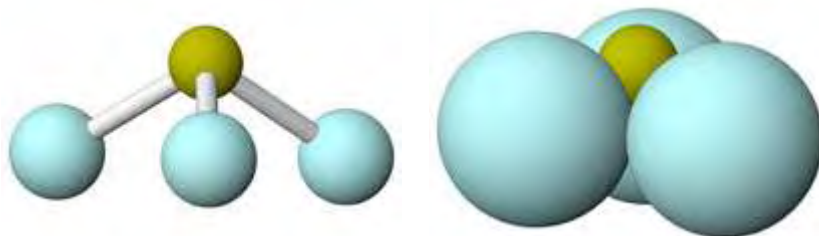


Το κυρίαρχο είδος ιόντων στο διάλυμα ελέγχεται από το pH . Το γράφημα που ακολουθεί συνοψίζει την επίδραση του pH στην επικράτηση των **διαφόρων ιόντων As(III) στο διάλυμα** . Σε pH<8 επικρατεί στο διάλυμα η ουδέτερη

μορφή του $H_3AsO_3^0$. Ενώ σε $pH > 8$ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η μορφή $H_2AsO_3^-$.

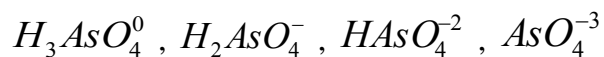


Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η διάταξη των ενώσεων του As(III) που έχουν πυραμιδική συμμετρία, όπου το κεντρικό δεσμευμένο ιόν του As_3^+ βρίσκεται στην κορυφή της πυραμίδας και τα τρία οξυγόνα στις γωνιές της βάσης της πυραμίδας. Το μέγεθος των ατόμων του οξυγόνου είναι πολύ μεγαλύτερο του αρσενικού.

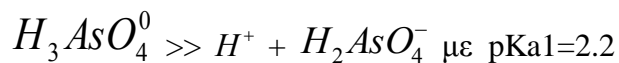


1.4.2 Ανόργανες ενώσεις του As(V)

Οι ανόργανες ενώσεις αρσενικού As (V) οι οποίες προκύπτουν από διαδοχικές αντιδράσεις υδρόλυσης είναι :



Αντίδραση 1^η



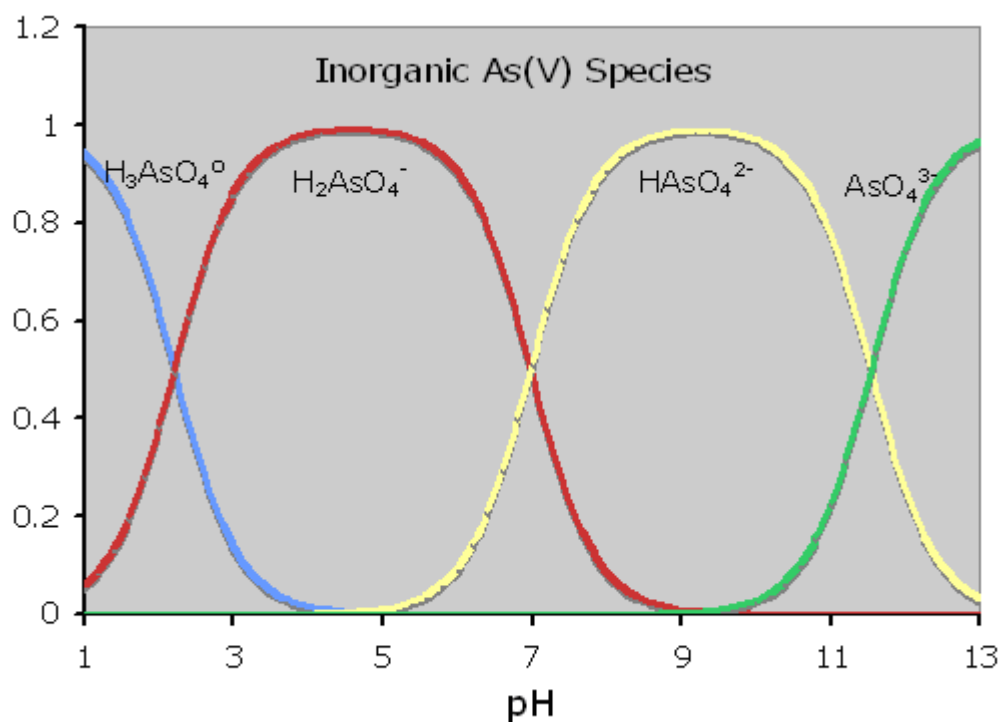
Αντίδραση 2^η



Αντίδραση 3^η

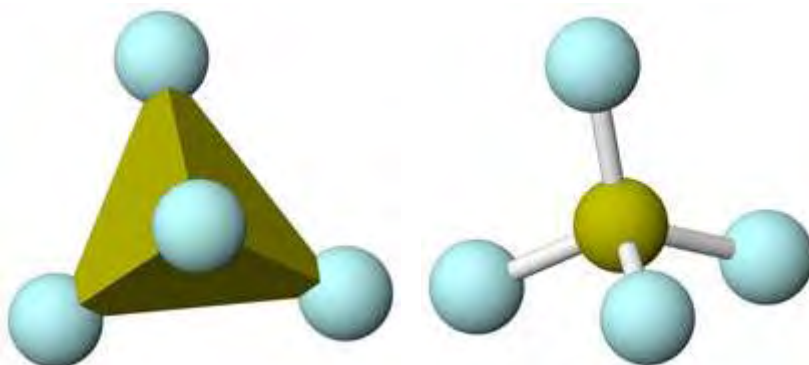


Το γράφημα που ακολουθεί παριστά την επίδραση του pH στην επικράτηση των διαφόρων **ενώσεων** πεντασθενούς As(V) στο διάλυμα .



Όπως φαίνεται από το διάγραμμα , η κυρίαρχη ένωση του πεντασθενούς As(V) στο διάλυμα σε $pH < 7$ είναι $H_2AsO_4^-$ και σε $pH > 7$ το $HAsO_4^{2-}$.

Όπως φαίνεται στο παρακάτω **σχήμα** , οι ανόργανες μορφές του πεντασθενές As(V) που **έχουν** τετραεδρική συμμετρία , το As^{+5} βρίσκεται στο κέντρο του τετραέδρου και τα άτομα του οξυγόνου στις τέσσερις γωνιές του. Το **παρακάτω σχήμα** δείχνει τα ανιόντα αρσενικού λαμβάνοντας υπόψιν το πραγματικό μέγεθος του αρσενικού και των ατόμων του οξυγόνου .



Κεφάλαιο 2^ο

2.1 Αρσενικό στις εδαφικές τάξεις

Κύρια πηγή As είναι τα μητρικά υλικά από τα οποία προέρχεται το έδαφος .Οι συγκεντρώσεις As (mg/kg) βρέθηκαν στις διάφορες κατηγορίες εδαφών ως εξής : Histosols(2.35)>Inceptisols(0.98),Mollisols(0.72)>Ultisols(0.51)>Alfisol(0.39)και Entisols(0.36)>Spodosols(0.18) .

Η υψηλότερη συγκέντρωση As που βρέθηκε σε wetlands υγρά εδάφη είναι στα Hemists (3,16-9,44) Sarpists (0,15-11,7) Aquents (0,10-50,6) Aquolls(0,03-3,34) και Aquepts(0,03-3,82).Οι **έρευνες** δείχνουν ότι οι ιδιότητες του εδάφους (μηχανική σύσταση , pH , CEC , οργανικός C και συνολικό Al) ειδικά ο ολικός Fe και P είναι σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στην συγκέντρωση του As στο έδαφος. Η υψηλή συγκέντρωση As στα υγρά εδάφη οφείλεται στην βιοαποδόμιση του As από υδρόβιους οργανισμούς και την απελευθέρωση του As από μητρικά ασβεστολιθικά πετρώματα .

Μεγαλύτερο ποσοστό του 95% των Histosols έχουν συγκεντρώσεις As πάνω από το όριο του USEPA που είναι 0.40 mgr/kgr ενώ μόνο το 23% των Spodosols ξεπερνά

αυτό το όριο . Υπό συνθήκες μόνο το 6% των Spodosols και το 25% των Entisols, Alfisols, και Ultisols είχαν συγκεντρώσεις As πάνω από την τρέχουσα τιμή FDEP σε κατοικήσιμες περιοχές που είναι 0.80 mgr/kgf σε σύγκριση με το 50% των Mollisols και Inceptisols και το 90% των Histosols .

Γενικά τα οργανικά εδάφη (Histosols) έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις As από τα ανόργανα εδαφη . Είναι ενδιαφέρουσες οι 2 υποτάξεις , των Entisols ,(Psamme και Aquents), που διαφέρουν σημαντικά ως προς την περιεκτικότητα σε As (τα Aquents περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις As από τα Psamme) . Αυτό οφείλεται στο ότι τα Aquents κυριαρχούν σε λασπώδης και πηλώδης περιοχές με το ανθρακικό ασβέστιο να κυμαίνεται από 4,2 έως 94 % .

Γενικά τα Histosols περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οργανικού C , Fe, Al, P και CEC . Ο Am(1999) βρήκε ότι οι συγκεντρώσεις As των ανόργανων εδαφών μειώνεται κατά την σειρά εδαφικής τάξης Ultisols> Entisols> Spodosols . Οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις του ολικού Fe, Al, και P στα Ultisols και Entisols σε σχέση με αυτά που βρέθηκαν στα Spodosols θα μπορούσε να είναι μια πρώτη αιτία . Γενικά σημαντική συσχέτιση παρατηρείται μεταξύ της συγκέντρωσης As και του συνολικού Al ($r=0.98$) , ολικού Fe ($r=0.94$) ολικό P($r=0.95$) και την περιεκτικότητα σε άργιλο ($r=0.99$) η οποία εξαρτάται από τις εδαφικές τάξεις . Το έδαφος είναι ικανό να συγκρατεί το δεσμευμένο As ισχυρά με την πλειοψηφία των οξειδίων Fe και Al μη κρυσταλλικών μορφών . Η κατακράτηση του As με την άργιλο εξαρτάται από το μέγεθος και την ποσότητα των κόκκων αργίλου στα ορυκτά . Για παράδειγμα ο καολινίτης απορροφά περισσότερο διαλυτό As απ ότι ο βερμικουλιτής , που απορροφά περισσότερο As απ ότι ο μοντμοριλλονίτης . Τα οργανικά υλικά έχουν χαμηλή συγγένεια με το As . Οι χουμικές ενώσεις των οργανικών υλικών μπορεί να χρησιμεύσουν ως ισχυρά αναγωγικά στοιχεία τα οποία μπορεί να επηρεάσουν τις διαδικασίες κινητοποίησης και ελέγχου του As . Στην πρόβλεψη των εδαφικών συγκεντρώσεων As σημαντικό ρόλο παίζει το εδαφικό pH και οι συγκεντρώσεις του ολικού Fe και P. Έχει αναφερθεί ότι οι συγκεντρώσεις As που προυπάρχουν σε μη μολυσμένα εδάφη σπανίως υπερβαίνουν τα 15 mg/kgf εκτός από τα εδάφη εκείνα τα οποία προέρχονται από παλαιό πυρίτη ή χαλαζία . Οι εδαφικές υποτάξεις με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις As συνηθίζουν να είναι οι υγρές . Αυτές περιλαμβάνουν τα Sapristis και τα Hemists , τα οποία είναι εξαιρετικά υγρά εδάφη και τα Aquents , Aquerpts και Aquolls τα οποία είναι εδάφη που προέρχονται από ασβεστόλιθους . Εδάφη τα οποία αναπτύσσονται σε υγρό περιβάλλον (Sapristis ,Hemists ,Aquents

,Aquept ,Aquolls) έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις As από εδάφη που αναπτύσσονται σε ορεινό περιβάλλον (Aquods, Humods, Psamments, Udalfs και Udults) . Υψηλές συγκεντρώσεις As στους υγροτοπους οφείλονται στην αποσάθρωση υποκειμένων βραχωδών υποστρωμάτων (ασβεστόλιθων ή φωσφορικών αποθέσεων) ή στην βιοσυσσώρευση As από τους υδρόβιους οργανισμούς .

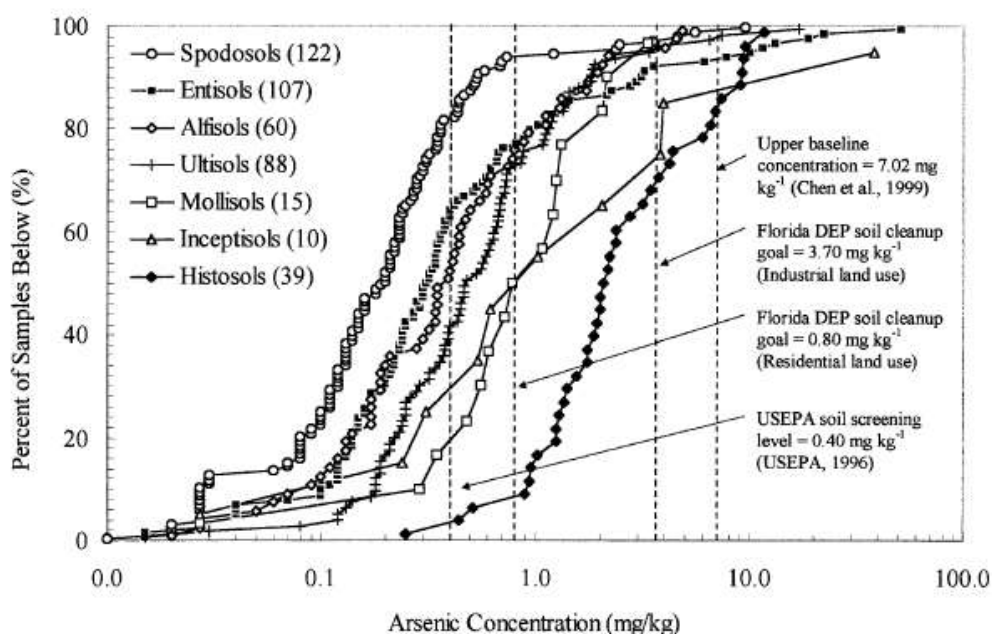


Fig. 1. Cumulative probability curves for As concentrations in Florida surface soils. Numbers in parentheses are sample sizes of individual soil orders.

Πιθανές καμπύλες συγκέντρωσης αρσενικού σε επιφανειακά εδάφη της Florida. Τα νούμερα σε παρένθεση παριστάνουν τον αριθμό των δειγμάτων κάθε τάξης εδάφους. δείγματος

2.2 Αρσενικό στο έδαφος λόγω πρωτογενής μόλυνσης

Εκχυλίσμα ρυπασμένου εδάφους από As(III) , As(V) , MMA , DMA , αρσеноβεταιίνη και αρσеноχολίνη περιέχει έως 2 gr As /kgf και έχει διαπιστωθεί ότι το As(V) είναι η σημαντικότερη ένωση . Σ ένα ρυπασμένο έδαφος από φυτοφάρμακα περιέχονται

όλες οι ενώσεις αρσενικού As (III) , As(V) , MMA ,DMA . Αυτές οι ενώσεις βρέθηκαν και σε ρυπασμένα εδαφικά δείγματα λόγω της χρησιμοποίησης χημικών φυτοφαρμάκων αρσενικού . Η συνολική περιεκτικότητα αρσενικού στην επιφάνεια του εδάφους είναι 16,8 gr/kgf ενώ σε βάθος 9m είναι 397 mg/kgf . Στο εδαφικό διάλυμα περιέχονται 16,4 mg/kgf As(III) ,131 mg/kgf As(V) , 51,2 mg/kgf MMA και 25 mg/kgf DMA . Η συνολική περιεκτικότητα As σε εδαφικά δείγματα λόγω βυρσοδεψίας και εταιρείας χρωμάτων βρέθηκε 390 mg/kgf και 25 mg/kgf αντίστοιχα. Η μορφή με την οποία απαντάται το αρσενικό στο εδαφικό διαλύματα As (III ή V) εξαρτάται κυρίως από την τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του υδατικού συστήματος καθώς και από την τιμή του pH . Όταν η τιμή του Eh πέφτει κάτω από τα +300mV και pH=4 και στα -100 mV και pH=8 , το H_3AsO_5 αποτελεί την πιο σταθερή θερμοδυναμική ένωση του As , απουσία οργανισμών που προκαλούν μεθυλίωση και σχηματισμό συμπλόκων χημικών ειδών . Στα υδατικά διαλύματα ο ρυθμός μεταβολής της οξειδωτικής τάξης σε σχέση με τις μεταβολές του Eh και του pH δεν φαίνεται να είναι πολύ γρήγορος οπότε , και η αναλογία των χημικών ειδών του αρσενικού στο νερό και τους εδαφικούς πόρους του εδάφους μπορεί να μην είναι η αναμενόμενη .

2.3 Κινητικότητα του αρσενικού λόγω ιδιοτήτων του εδάφους (pH , Eh , ΦΟΟ)

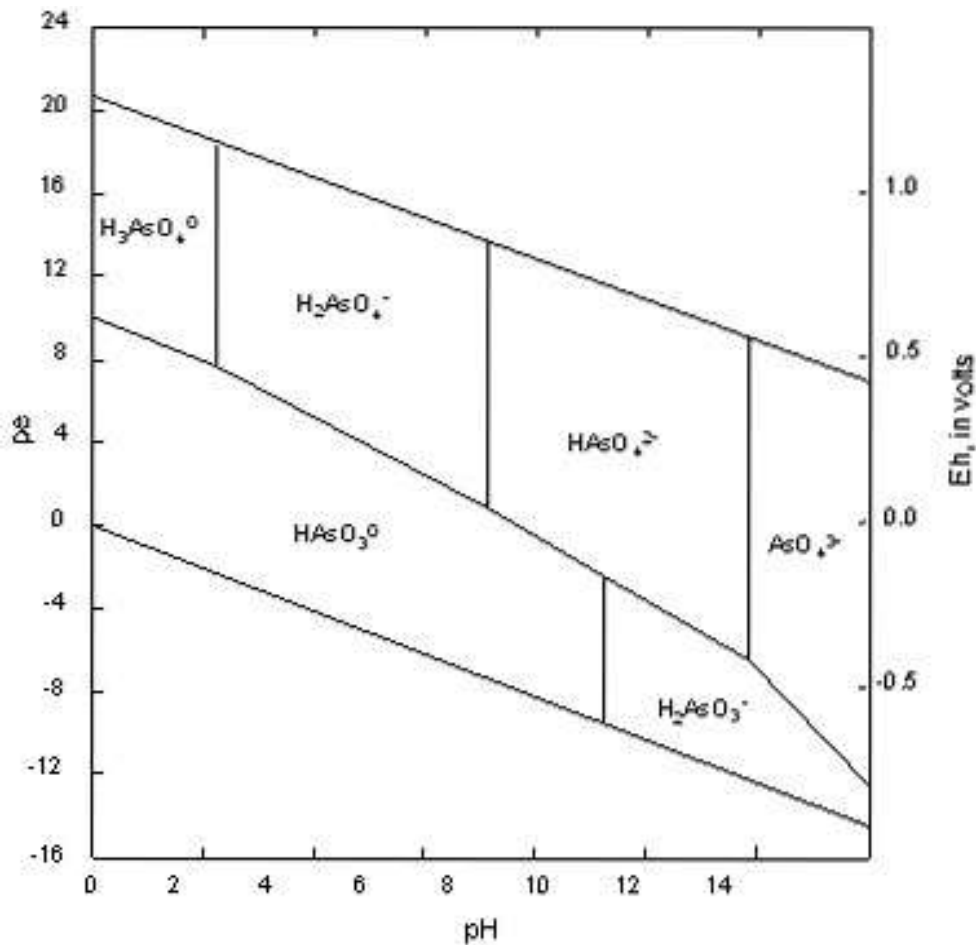
Η κινητικότητα των μορφών του αρσενικού στο έδαφος εξαρτάται από τον τύπο και το ποσό των προσροφημένων ενώσεων του εδάφους , την τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής .

Σε υψηλές τιμές E_H (επικλινή εδάφη) το As(V) μπορεί να υπάρχει ,ως $H_2AsO_4^-$ όταν το pH κυμαίνεται μεταξύ 2.5-7.0 και ως $HAsO_4^{2-}$ όταν το pH >7.0 , σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% του συνολικού διαλυτού As . Σε χαμηλές τιμές E_H (κατηφορικές επιφάνειες,υγρά εδάφη) μπορεί να υπάρχει με την μορφή As(III)(H_3AsO_3 , pH <9.0 , ή και As_2S_3 pH <7.0 αλλά και pH >7.0 εάν είναι επαρκής η ποσότητα του θείου) .

Ενώσεις αρσενικού μπορεί να απορροφηθούν σε οξείδια και υδροξείδια Fe(III) , Al(III) , Mn(III,V) στις χουμικές ουσίες και τα αργιλικά ορυκτά . Για να αποτραπεί η

κινητοποίηση του αρσενικού , το δυναμικό οξειδοαναγωγής του εδάφους θα πρέπει να είναι υψηλό και το pH να είναι υψηλότερο του 7 . Ανάλογα με τις συνθήκες παρατηρείται μείωση του αρσενικού , όταν αυτό δεσμεύεται σε οξείδια και υδροξείδια Fe και Mn οπότε κινητοποιείται ο Fe(III) γιατί αντικαθίσταται από Fe(II) και το Mn(III,V) από το Mn(II) . Η μείωση αυτών των ενώσεων παρουσιάζεται σε ένα δυναμικό οξειδοαναγωγής +200mV , κάτω από ουδέτερες ή όξινες συνθήκες . Κάτω από αλκαλικές συνθήκες η μείωση παρατηρείται σε χαμηλότερο Eh . Η διαλυτότητα του αρσενικού είναι χαμηλή όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής κυμαίνεται μεταξύ 500 mV έως 200 mV και έχει διαπιστωθεί ότι το 65% έως 98% του υδατοδιαλυτού αρσενικού **βρίσκεται** με την μορφή του As(V) . Επιπλέον σε αλκαλικές συνθήκες και Eh από 100 σε 0 mV η διαλυτότητα του αρσενικού εξαρτάται από την διαλυτότητα των οξειδίων και υδροξειδίων του Fe . Σε δυναμικό οξειδοαναγωγής - 200 mV η διαλυτότητα αυξάνεται κατά 13 φορές σε σύγκριση με την διαλυτότητα του αρσενικού σε δυναμικό οξειδοαναγωγής 500 mV . Σε δυναμικό οξειδοαναγωγής από 0 έως - 200 mV η επικρατούσα μορφή είναι το As(III). Με την μείωση του Eh , σε οξειδωτικές συνθήκες το As_2O_3 και τα σουλφίδια είναι σταθερά . Η κινητικότητα του αρσενικού βρέθηκε ότι μειώνεται σε δυναμικό οξειδοαναγωγής της τάξης των - 25 mV λόγω σχηματισμού σουλφιδίων . Τα ιζήματα αρσενικού με σουλφίδια του σιδήρου είναι ο αρσενοπυρρής $FeAsS$ ή είδη του AsS , As_2S_3 . Αυτά τα σουλφίδια οξειδώνονται εύκολα κάτω από αερόβιες συνθήκες . Η αρσίνη σχηματίζεται σε όξινα εδάφη υπό συνθήκες απότομης μείωσης του pH .

****Η προσρόφηση του As αυξάνεται έως pH 10.5 ενώ μειώνεται για pH υψηλότερα του 10.5. Η προσρόφηση του As από δυο είδη μετάλλων της αργίλου αυξήθηκε σε χαμηλό pH και εμφάνισε κορυφή σε pH κοντά στο 5 ενώ μειώθηκε σε υψηλότερο pH . Η ρόφηση του As με την αύξηση του ασβεστίτη αυξήθηκε από pH 6 έως 10 , κορυφώθηκε σε pH 10 με 12 και μειώθηκε για pH πάνω από 12 . Η μέγιστη προσρόφηση του As από το έδαφος **παρατηρείται** σε pH=10.5 ενώ μειώνεται πολύ με την **μείωση** ανθρακικών αλάτων . Ο ρόλος των ανθρακικών αλάτων είναι πολύ σημαντικός στην προσρόφηση As για pH πάνω από 9 . Σε περιοχή pH 6.5 με 11 η ρόφηση As μειώνεται σημαντικά παρουσία CO_3^{2-} .



Διάγραμμα Pourdaix του αρσενικού στα εδάφη σε σχέση με την τιμή του pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής

Η προσρόφηση του αρσενικού στα εδάφη εξαρτάται από τα άμορφα οξείδια του σιδήρου. Σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά στα άμορφα οξείδια του σιδήρου το αρσενικό δεν απορροφάται μόνο στην εξωτερική επιφάνεια αλλά εισέρχεται και σε χαλαρές και ακρως ενυδατωμένες μορφές. Στο φυσικό περιβάλλον το αρσενικό δεν καθιζάνει με Fe(III) ως $FeAsO_4$. Το $FeAsO_4$ σχηματίζεται όταν το As είναι σε συγκέντρωση μεγαλύτερη των 20 mg/l. Τα πιο σημαντικά οξείδια - υδροξείδια σιδήρου είναι ο γκαιτίτης (α-FeOOH) ο λεπιδοκροκίτης (γ-FeOOH) ο αιματίτης Fe_2O_3 και τα υδροξείδια γενικά του σιδήρου $Fe(OH)_3$. Το $Fe(OH)_3$ μετατρέπεται σε μορφές οι οποίες είναι θερμοδυναμικώς πιο σταθερές όπως είναι αυτές του αιματίτη και του γκαιτίτη. Αυτό συμβαδίζει με την μείωση της ειδικής επιφάνειας και κατά συνέπεια την ικανότητα προσρόφησης. Η ανάλυση άμμου επιβαρυμένη με As (συγκέντρωση As της τάξης των 270 mg/kg) έδειξε ότι το 40% του As ήταν προσροφημένο σε ενώσεις Fe. Σε αργιλικά ορυκτά με περιεκτικότητα αρσενικού 60

mg/kg το περισσότερο από το 80 % του As ήταν δεσμευμένο σε υδατοδιαλυτές ενώσεις Fe .

Η προσρόφηση του As στα εδάφη εξαρτάται από την παρουσία των άμορφων οξειδίων του αργιλίου . Τα ποσά του As(V) που προσροφούνται από $Al(OH)_3$ είναι 1.5 mmol/kg . Για το As(III) η προσρόφηση είναι 3 φορές χαμηλότερη . Το $AlAsO_4$ σχηματίζεται σε συγκεντρώσεις As μεγαλύτερες των 20 mg/l . Επίσης βρέθηκε ότι το αργίλιο και οι ενώσεις του ασβεστίου είναι οι πιο σημαντικές ενώσεις για την **ορυκτοποίηση** του As . Το As μπορεί να ενωθεί με τα οξείδια του Mn στο έδαφος . Η προσρόφηση του As από τα οξείδια του Mn είναι μικρότερη απ αυτή των οξειδίων του Fe και κυμαίνεται μεταξύ 10-400 mmol/kg . Παρ όλα αυτά το As είναι προσροφημένο από τα οξείδια του Mn λόγω παρουσίας κατιόντων που παράγουν θετικό φορτίο . Η μείωση του Mn(IV) σε Mn(II) εμφανίζεται πριν την μείωση του Fe (III) και έχει ως αποτέλεσμα την κινητοποίηση του As , το οποίο θα απορροφούσε το Mn , ενώ τελικά απορροφήθηκε από τα οξείδια και υδροξείδια του Fe . Η προσρόφηση του As(V) αυξάνεται παρουσία ιόντων Ca λόγω της αλλαγής των χαρακτηριστικών της επιφάνειας του εδάφους . Το As μπορεί να απορροφηθεί και να μεταφερθεί από τα ορυκτά της αργίλου στο περιβάλλον .

Η προσρόφηση As από τα χουμικά οξέα κυμαίνεται από 100mmol/kgr έως 120mmol/kgr . Σε όξινα εδάφη τα χουμικά οξέα προκαλούν την κατακρήνηση του As υπο μορφή ιζήματος . Το As με τα φουλβικά οξέα σχηματίζει σύμπλοκα τα οποία μπορεί να είναι υπεύθυνα για την κινητικότητα του As στο έδαφος . Ο Redman διερεύνησε την επίδραση των φυσικών οργανικών ενώσεων στην κινητικότητα του As(III) και As(V) και διαπίστωσε ότι τα σύμπλοκα As(III) και As(V) μπορεί να παρουσιαστούν σε φυσικά ύδατα παρουσία φυσικών οργανικών ενώσεων (ΦΟΟ) , ιδίως με την αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων (κυρίως Fe) . Διαπίστωσε ότι σε δείγματα που περιείχαν αιματίτη και (ΦΟΟ) , η παρουσία του (ΦΟΟ) μείωσε δραματικά και καθυστέρησε την επίτευξη ισορροπίας κατά την προσρόφηση . Επιπλέον το ποσό του προσροφημένου As(III) και As(V) μειώθηκε με την παρουσία των (ΦΟΟ) . Αυτή η επίδραση ήταν λιγότερη έντονη για το As(V) σε σύγκριση με το As(III) . Τα φωσφορικά καταστέλλουν την ροφήση As(III) και As(V) στα εδάφη , ειδικά αν τα εδάφη περιέχουν μικρές ποσότητες οξειδίων του σιδήρου .

Η ροφήση του As από τον ασβεστίτη δεν επηρεάζεται από την παρουσία σεληνίου . Το ποσοστό πρόσροφησης του αρσενώδους σχετίζεται σημαντικά με την παρουσία

του οξειδίου του Fe σε 5 εδάφη . Το ποσοστό του προσροφημένου αρσενικού από τα εδάφη σχετίζεται σημαντικά με τις εκχυλισιμες μορφές των οξειδίων του Fe και Al . Το αρσενικό προσροφάται από τα ανόργανα συστατικά του εδάφους που περιέχουν οξείδια Al , Fe , αργιλικά ορυκτά και ασβεστίτη . Η μέγιστη προσρόφηση αρσενικού από άμορφα υδροξείδια του Fe , του γκαιτίτη , του γιψίτη και τα άμορφα υδροξείδια του Al παρατηρήθηκε σε pH 3 έως 7 ενώ περαιτέρω αύξηση του pH είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της προσρόφησης . Η μέγιστη προσρόφηση αρσενωδών από άμορφα υδροξείδια του Fe και ενεργοποιημένο αργίλιο παρατηρήθηκε σε pH 7 και 8 , ενώ σε pH υψηλότερο του 8 παρατηρήθηκε μείωση . Η ρόφηση αρσενικών από τον γκαιτίτη και τα ένυδρα οξείδια του Fe μπορεί να γίνει με ανταλλαγή των αρσενικών ιόντων με τα ιόντα υδροξυλίου της επιφάνειας , με την παρατήρηση της μελέτης των φασμάτων . Η προσρόφηση αρσενικών ιόντων από άμορφα υδροξείδια Al και η προσρόφηση αρσενωδών από άμορφα υδροξείδια του Fe μετατόπισε το σημείο μηδενικού φορτίου , των στερεών δίνοντας με τον τρόπο αυτό την καλύτερη απόδειξη συγκεκριμένων μορφών προσροφήσης και των δυο μορφών οξείδωσης του As .

Η προσρόφηση του αρσενικού από ορυκτά της αργίλου όπως καολινίτη και μοντμοριλλονίτη αυξάνεται με την αύξηση του pH από το 4 στο 6 και μειώνεται όταν το pH μειώνεται κάτω του 4 , και αυτό επιβεβαιώνεται από την κορυφή που εμφανίζεται μεταξύ 4 και 6. Η προσρόφηση αρσενωδών από τον μοντμοριλλονίτη κορυφώνεται σε pH=7 , ενώ η προσρόφηση αρσενωδών από τον καολινίτη αυξάνεται σταθερά καθώς το pH αυξάνεται από το 4 έως το 9 .

Οι ερευνητές καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι ο μοντμοριλλονίτης απορροφά περισσότερα αρσενικά και αρσενώδη ιόντα απ ότι ο καολινίτης και ότι πολύ λιγότερα αρσενωδη από ότι αρσενικά ιόντα προσροφώνται και από τα δυο αργιλικά ορυκτά . Επίσης όταν η προσρόφηση του As από συνθετικό ασβεστίτη ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, με την παρουσία ανθρακικού ασβεστίου παρατηρήθηκε αύξηση της ρόφησης των αρσενωδών στο έδαφος .

Κεφάλαιο 3^ο

3.1 Φυτοθεραπεία ως μέσο απομάκρυνσης αρσενικού

Ως φυτοθεραπεία έχει οριστεί η χρήση φυτών για την απομάκρυνση ρύπων από το περιβάλλον . Υπάρχουν διάφορες μορφές φυτοθεραπείας όπως η φυτοεξαγωγή , η

φυτομεταφορά , το ριζοφιλτράρισμα , η φυτοσταθεροποίηση , και φυτοεξάτμιση . Η φυτοπρόσληψη αναφέρεται στην χρήση φυτών υπερσυσσωρευτών για την απομάκρυνση ρύπων από μολυσμένα εδάφη και την μεταφορά αυτών στους υπέργειους φυτικούς ιστούς τους που συγκομίζονται περιοδικά . Τα εμπλουτισμένα με μέταλλα υπολείμματα φυτών μπορεί να απορριφτούν ως επικίνδυνα υλικά ή να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση των μετάλλων . Τα φυτά υπερσυσσωρευτές είναι φυτά που προσροφούν από το έδαφος μέταλλα πάνω από τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με άλλα φυτά . Η επιτυχής χρήση των υπερσυσσωρευτών στην φυτοθεραπεία έγκειται στο ποσοστό παραγόμενης βιομάζας , σε συνδυασμό με την συγκέντρωση του στοιχείου που μεταβιβάζεται στο φυτό . Τα φυτά υπερσυσσωρευτές αποτελούν τα μόνα φυτά επίλυσης σε εξαιρετικά προβληματικά εδάφη . Πολλοί έχουν αναφερθεί στην αποκατάσταση επιβαρυσμένων εδαφών με Cu,Co,Zn,Ni,Se Pb .

3.2 Υπερσυσσωρευτής *Pteris vittata*

Η φτέρη *Pteris vittata* αναφέρεται ως ο 1^{ος} υπερσυσσωρευτής As και ανακαλύφθηκε σε έναν εγκαταλελειμμένο βλαστό φτέρης στην κεντρική Φλόριντα . Έχουν εντοπιστεί πολλά είδη φυτών στα Pteridales που υπεσυσσωρεύουν As . Ορισμένες φτέρες μελετώνται για το δυναμικό που έχουν στην φυτοθεραπεία επιβαρυσμένων εδαφών και υδάτων με As .

Το *Pteris vittata* είναι αποτελεσματικό στην πρόσληψη As από εδάφη όπου υπάρχουν και άλλα μέταλλα και την μεταφορά του As στα φύλλα . Η πρόσληψη As από το έδαφος εξαρτάται από τους παράγοντες βιοσυγκέντρωσης και μεταφοράς και μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης και άλλων μετάλλων στο έδαφος . Η υψηλή συγκέντρωση μετάλλων στο έδαφος οδηγεί σε μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλάσης στα φυτά .

Η συσσώρευση As στο *Pteris vittata* γίνεται στα φύλλα ενώ το *N.exaltata* συσσωρεύει το As στις ρίζες . Η παραμονή σε υψηλές συγκεντρώσεις As αύξησε την ικανότητα του *Pteris vittata* συσσώρευσης As. Η προσθήκη νιτρικών στο έδαφος ενισχύει την πρόσληψη As από το *Pteris vittata* από ότι η προσθήκη άλλων θρεπτικών στοιχείων . Η προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του διαλυτού As . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα πολύ καλό φιλτράρισμα του

μολυσμένου νερού με As σε περιοχές όπου ο ασβεστόλιθος είναι παρών στα στρώματα των πετρωμάτων .

3.3 Μηχανισμός αποτοξίνωσης στα φυτά

Τα φυτά υπερσυσσωρευτές διαθέτουν αποτελεσματικούς μηχανισμούς για την αποτοξίνωση των συσσωρευμένων μετάλλων . Αυτοί οι μηχανισμοί περιλαμβάνουν συσσωμάτωση , χηλική στεγανοποίηση , διάφορους βιομετασχηματισμούς και την κυτταρική επισκευή . Τα βαρέα μέταλλα γενικά μεταφέρονται και κατατίθενται στο κυτταρικό κενό ως χηλικά μέταλλα . Ο Baker εξήγησε ότι η ποσότητα των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα που προσλαμβάνονται από το φυτό μειώνεται σημαντικά όταν υπάρχουν στο διάλυμα ουσίες που σχηματίζουν χηλικές ενώσεις με τα μεταλλικά ιόντα . Τα καρβοξυλικά (μηλικό , μαλονικό , οξαλικό , τρυγικό , κιτρικό και ισοκιτρικό) είναι συνήθως τα καλύτερα μέσα για την εξισορρόπηση ανιόντων , που είναι παρόντα στις θέσεις των φωτοσυνθετικών ιστών . Αρκετές απ αυτές τις καρβοξυλομάδες έχουν συσχετιστεί με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στα φυτά . Το μηλικό αποτελεί ικανό στέλεχος για την μεταφορά ιόντων Zn^{2+} στο κυτταρικό κενό του *T.caerulescens* . Οι συζευκτές θείου (φυτοληχίνες) σχηματίζει εξαιρετικά σταθερά σύμπλοκα με τα βαρέα μέταλλα , διότι το θείο είναι καλύτερος δότης ηλεκτρονίων ακόμα και από το οξυγόνο . Τα μεταλλοθειονίδια τα οποία είναι κωδικοποιημένα γονίδια της κυστεΐνης, χαμηλού μοριακού βάρους, πλούσια σε πεπτίδια που βρέθηκαν πρόσφατα σε μύκητες και θηλαστικά και φαίνεται ότι προκαλούνται από την παρουσία Cu στα φυτά . Στους μύκητες και στα φυτά τα μεταλλοθειονίδια είναι αυτά τα οποία εμπλέκονται στην αποτοξίνωση των μετάλλων αλλά ο ρόλος τους στα φυτά δεν είναι πλήρως κατανοητός . Πρόσφατες μελέτες αποδεικνύουν την ύπαρξη μιας ομάδας οργανικών μεταφορέων που ανήκει στην ATP δεσμευτική δισκίδα **ABC μεταφορείς υπεροικογένειας** που ενεργοποιείται άμεσα από το MgATP .

Αυτές οι αντλίες είναι αρμόδιες για την μεταφορά ευρύ φάσματος ουσιών , συμπεριλαμβανομένων των σακχάρων , πεπτιδίων , αλκαλοειδών και ανόργανων αλάτων . Ανήκοντας στην ABC οικογένεια τα πολλαπλά σχετιζόμενα με την αντοχή των πρωτεϊνών MRPs σάκχαρα , εντοπιστήκαν σε φυτά και πιστεύεται ότι αυτά συμμετέχουν στην μεταφορά εξωγενών και ενδογενών αμφιπαθητικών ανιόντων και

γλουταθεινικών ενώσεων , από το κυτταρόπλασμα στο κυτταρικό κενό . Οι αντλίες λειτουργούν για την αποτοξίνωση των ζιζανιοκτόνων , την χρώση των κυττάρων , την αποθήκευση των αντιμικροβιακών ενώσεων και την αποκατάσταση της οξειδωτικής βλάβης . Τα φυτά MRPs θεωρούνται επίσης υπεύθυνα για την μεταφορά των βαρέων χηλικών μετάλλων . Η μεταφορά της γλουταθειόνης S (GS-X) και του μεταβολίτη M επιτυγχάνεται με ειδικούς μεταφορείς ABC . Φυτοληχίνες είναι χαμηλού μοριακού βάρους , πλούσιες σε κυστεΐνη , που παράγουν κυρίως πεπτίδια φυτών τα οποία όταν εκτίθενται σε βαρέα μέταλλα είναι γνωστό ότι δεσμεύουν Cd και Cu . Τα PC (φυτοληχίνες) μεταλλικά συμπλέγματα είναι λιγότερο τοξικά από τα ελεύθερα μεταλλικά ιόντα στον κυτταρικό μεταβολισμό των φυτών . Έχει αποδειχθεί ότι η αποτοξίνωση του *A.Thaliana* από το Cd πραγματοποιείται με την προσρόφηση Pb και Hg . Από τον Mehra αποδείχθηκε ότι οι GSH είναι οι μεσολαβητές μεταφοράς των Cd , Pb , Hg , Cu στο PCs . Η σύνθεση των φυτοχελαινών οφείλεται στην έκθεση σε αρσενικό ενός μεγάλου αριθμού φυτών . Ανέπαφα σύνθετα σύμπλοκα PCs-As έχουν επίσης απομονωθεί από τους φυτικούς ιστούς γεγονός που υποδηλώνει ότι οι φυτοχελαινές συγκαταλέγονται στους μηχανισμούς εκείνους που συμμετέχουν στην αποτοξίνωση των φυτά από το As . Αν και η σύνθεση των φυτοχελαινών PCs προκαλείται από την έκθεση του *P.vittata* στο αρσενικό , μόνο το PCs εντοπίστηκε στο φυτό . Η γραμμομοριακή αναλογία του PC-SH σε As οδήγησε στο συμπέρασμα ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό (1-3%) του As του *P.vittata* μπορεί να συμπλεχθεί με PCs . Η αντίδραση των μη υπερσυσσωρευτών φυτών στο As οφείλεται την ανταγωνιστική πρόσληψη των φωσφορικών από αυτά καθώς οι μηχανισμοί της πρόσληψης As είναι παρόμοιοι με εκείνους του P . Αποτοξίνωση As μπορεί να προκληθεί επίσης , από την μεθυλίωση και την μεταβολή του από τους μικροοργανισμούς . Μερικά βακτήρια ενζυματικής μετατροπής του αρσενικού σε αρσενίνη καθορίζονται από το *ArsC* το οποίο οδηγεί στην άντληση ης αρσενίνης από την μεμβράνη της πρωτεΐνης *ArsB*.

Οι συγκεντρώσεις As στην βιομάζα των φύλλων δεν επηρεάζεται σημαντικά από εδάφη που επιβαρύνονται με 50 ppm μετάλλων εκτός από το Cd .

Η πρόσληψη As από επιβαρυμένα εδάφη με 200 ppm μετάλλων επηρεάζεται σημαντικά . Η πρόσληψη As μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του κάθε μετάλλου εκτός του Pb . Το συνολικό ποσό As που απομακρύνεται από το έδαφος (συγκέντρωση βιομάζας) αναφέρεται ως συσσώρευση As και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των φυτών σε As που

απομακρύνθηκε . Ο έλεγχος έδειξε υψηλότερη συγκέντρωση στο *P.vittata* από τα επιβαρυνμένα με μέταλλα εδάφη , ενώ η επιβάρυνση εδαφών με Cd και Ni έδειξε χαμηλότερες συγκεντρώσεις As . Η παρουσία βαρέων μετάλλων έως 50 mg/kgf δεν αρκεί για την μεταφορά As από τις ρίζες των φυτών στην υπέργεια βιομάζα . Η παρουσία μετάλλων στα 200 mg/kg έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά αρσενικού από τις ρίζες στα φύλλα . Συντελεστής βιοσυγκέντρωσης (BF) ορίζεται ως το ποσοστό συγκέντρωσης As στο φυτό σε σύγκριση με αυτό του εδάφους και χρησιμοποιείται για την μέτρηση της αποτελεσματικότητας των φυτών , στην συγκέντρωση του As στην βιομάζα τους . Η αγωγή μετάλλων στα εδάφη είχαν σημαντικά χαμηλότερη BF απ ότι συνήθως , δείχνοντας ότι τα μέταλλα επιδρούν σημαντικά στην αποτελεσματικότητα συγκέντρωσης As στην βιομάζα του *P.vittata* . Δεδομένης της αποδοτικότητας φυτοθεραπείας , η παρουσία των μετάλλων επιβραδύνει την διαδικασία αυτή (όπως αντικατοπτρίζεται στα χαμηλότερα TFs και BFs) .

3.4 Επίδραση διαφόρων μετάλλων και εδαφικών ιδιοτήτων (pH , Eh) στην βιοσυγκέντρωση αρσενικού από τα φυτά

Είναι σημαντικό να κατανοήσουμε πως το μετακινούμενο As στο φυτό συντελεί στην απομάκρυνση του As από το έδαφος . Οι πληροφορίες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενίσχυση των φυτών στην απορρόφηση του As από το έδαφος με σκοπό την φυτοθεραπεία . Πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν την διανομή των κλασμάτων As στο CCA εδάφους να αλλάζει αργά μετά από 8 εβδομάδες πρόσληψης As . Η WE-As αυξήθηκε από 5 έως 8 % , το Al-As από 24 έως 27 % , ο Fe-As αυξήθηκε αργά από 26 σε 27 % ενώ το Ca-As μειώθηκε από 45 σε 38 % . Παρόμοια τάση παρατηρείτε και στα επιβαρυνμένα με μέταλλα εδάφη . Ο Onken και Adriano έδειξε ότι το As έγινε πιο ανθεκτικό με το χρόνο στα εδάφη που δεν έχουν φυτά . Αύξηση του κλάσματος WE-As και μείωση του κλάσματος Ca-As παρατηρήθηκε σε πείραμα 8 εβδομάδων , μετά την πρόσληψη As . Η αύξηση του κλάσματος WE-As μετά την πρόσληψη As από το φυτό θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός της πρόσληψης εμπλουτισμένου υδατοδιαλυτού As από τα φυτά είναι αυτό που προκάλεσε την απελευθέρωση As από τα μη ελεγχόμενα μέρη του φυτού πιθανόν λόγω έκκρισης οργανικών οξέων από την ρίζα των φυτών . Μείωση του

κλάσματος Ca-As σε όλα τα πειράματα υποδηλώνει την εξάντληση των φυτών λόγω της απορρόφησης As από αυτά . Το μεγαλύτερο ποσοστό (51 έως 71 %) αλλαγών στο εδαφικό As σε όλα τα πειράματα παρατηρείται στο κλάσμα Ca-As , το οποίο αναμένεται να είναι το πιο ανθεκτικό και μη διαθέσιμο στην πρόσληψη των φυτών . Το Ca έχει πιθανώς ιδιαίτερη σημασία για την φέρη διότι προτιμά να αναπτύσσεται σε ασβεστώδη περιβάλλοντα . Σε ένα πείραμα που χρησιμοποιεί επίπεδα As συγκρίσιμης διαλυτότητας με τα θρεπτικά στοιχεία K , Na , Ca για την αύξηση της φέρης σε αμόλυντα εδάφη , το Ca ήταν πιο δραστικό στην αύξηση της συγκέντρωσης As στα φύλλα . Το Ca είναι βασικό στοιχείο για την ρίζα και την ανάπτυξη των φύλλων , και την προώθηση As από τις ρίζες στα φύλλα . Το εδαφικό pH επηρεάζει την κατανομή του As στο έδαφος .

Από πείραμα ανάπτυξης των φυτών για 5 – 8 εβδομάδες διαπιστώθηκε ότι το pH του εδάφους σχετίζεται θετικά με το κλάσμα Ca-As στο έδαφος ενώ σχετίζεται αρνητικά με το κλάσμα τόσο του Al-As όσο και Fe-As .

Υπήρχε μια σημαντικά θετική συσχέτιση μεταξύ εδαφικού pH και κλάσματος Ca-As στα εδάφη μετά από ανάπτυξη φυτών για 5 και 8 εβδομάδες . Αυτό δείχνει ότι το κλάσμα Ca-As αυξάνεται με την αύξηση του εδαφικού pH . Το εδαφικό pH είχε σημαντικά αρνητική συσχέτιση με Fe-As και Al-As , δείχνοντας ότι το Fe-As και Al-As αυξάνεται με την μείωση του εδαφικού pH . Αρκετοί επιστήμονες έχουν αναφέρει ότι η κατανομή As στο έδαφος συσχετίζεται με το pH . Αυτό οφείλεται στο Fe και το Al που γίνονται περισσότερο διαθέσιμα στην προσρόφηση As στα εδάφη όπου το pH μειώνεται λαμβάνοντας υπόψη την ρόφηση του Ca όπου το As αυξάνεται με την αύξηση του pH .

Κεφάλαιο 4^ο

4.1 Γενικά

Οι συγκεντρώσεις αρσενικού στα υπόγεια νερά ενέχουν κίνδυνο για τα φυτά , τα ζώα και την ανθρώπινη υγεία . Οι επιστήμονες προτείνουν ως φυσιολογικό όριο As στο πόσιμο νερό κάτω των 10 ppb(μg/l) λόγω του κινδύνου που ενέχει η παρουσία του As στην ζωή του ανθρώπου . Υψηλότερα επίπεδα αρσενικού βρέθηκαν στα υπόγεια νερά , απ' ότι στα επιφανειακά . Σε μετρήσεις στην Καλιφόρνια , την Αριζόνα και το Νέο Μεξικό τοξικά αλκαλικά υπόγεια νερά περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις As που

μπορεί να προκύπτουν από εκρόφιση από οξείδια του Fe . Στα νοτιοδυτικά , υψηλές συγκεντρώσεις As συνδέονται με την πλούσια περιεκτικότητα σε οξείδια του Fe .

Υψηλό pH υπόγειων νερών σε ηφαιστειακές αποθέσεις παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις As σε ορισμένες περιοχές του Όρεγκον . Γενικά τα τεταρτογενή ιζήματα φαίνεται ότι σχετίζονται με υψηλές συγκεντρώσεις As στα υπόγεια νερά . Το αρσενικό στα υπόγεια νερά παρουσιάζεται κατά κύριο λόγο , με ανόργανη μορφή που περιλαμβάνει και το 50% του συνόλου . Πολλές χώρες σε όλο τον κόσμο έχουν αναφέρει εκτεταμένη μόλυνση αρσενικού στα υπόγεια νερά τους . Η χρήση αυτού του μολυσμένου νερού για την άρδευση των καλλιεργειών έχει οδηγήσει σε αυξημένες συγκεντρώσεις As στα καλλιεργήσιμα εδάφη .

4.2 Συσχέτιση διαφόρων συντελεστών με την παρουσία αρσενικού στο έδαφος

Τα υπόγεια νερά με As σχετίζονται θετικά με το pH , αλκαλικότητα , το F και το V . Συσχετίσεις παρατηρήθηκαν με το B, Mo, U και Be . Υψηλή συγκέντρωση As στον υδροφόρο ορίζοντα έχει ως αποτέλεσμα την εκρόφιση As από οξείδια Fe και Mn , την αποσάθρωση πρωτογενών πυριτικών ορυκτών και του απάτητη καθώς και το υψηλό pH που οφείλεται στο πυριτικό και το ανθρακικό άλας . Το μεγαλύτερο μέρος αρσενικού είναι ο ` αρσενίτης As(III) . Σε ρηχά υπόγεια νερά (<15μ) χαμηλές συγκεντρώσεις αρσενικού είναι πιθανόν να οφείλονται στον σχηματισμό αδιάλυτων πλούσιων συγκροτημάτων υδροξειδίων ενώ στα βαθιά υπόγεια νερά (>15μ) οι συγκεντρώσεις αρσενικού ελέγχονται κατά πάσα πιθανότητα από την αναγωγική διάλυση αρσενικού πλούσιο σε υδροξείδια/οξυυδροξείδια Fe και από την διάλυση ορυκτών αρσενικού-σουλφιδίου .

Η τελευταία περιβαλλοντική απόθεση του As είναι στα ιζήματα του ωκεανού .

4.3 Κύκλος αρσενικού στην παρουσία υδάτων

Λόγω της δραστηρότητας και της κινητικότητάς του , το As μπορεί να κάνει εκτενή κύκλο μέσω των βιοτικών και αβιοτικών στοιχείων του τοπικού υδάτινου και επίγειου συστήματος , όπου μπορεί να υποβληθεί σε ποικιλία χημικών και βιοχημικών μεταβολών όπως η οξείδωση , η αναγωγή , η μεθυλίωση και η διμεθυλίωση . Το

αέριο As_2O_3 εισάγεται ανθρωπογενώς στην ατμόσφαιρα μαζί με τα λοιπά αέρια καύσης χυτηρίων , καύση ορυκτών καυσίμων και την καύση σε ψησταριές . Μετά την απελευθέρωση του As_2O_3 μπορεί να παγιδευτεί σε αιωρούμενα σωματίδια με την προσρόφηση ή συμπλοκοποίηση αντιδράσεων , ή μπορεί να συμπυκνωθεί απ ευθείας με μια υγρή σταθερή ψύξη . Πτητικές αρσίνες και μεθυλαρσίνες μπορεί να απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα από το έδαφος με την μικροβιολογική δραστηριότητα , οι οποίες είναι οξειδωμένες μορφές που τελικά μετατρέπονται σε μορφή σωματιδίων , τυπικά σαν μεθυλωμένο είδος $As(V)$. Το περισσότερο ατμοσφαιρικό As αποτελείται από μικρά σωματίδια ($<1\mu m$ διάμετρο) ενώ το 1-5% είναι υπό μορφή ατμού . Το As μετακινείται από την ατμόσφαιρα είτε με ξηρή εναπόθεση ή βροχόπτωση , με ποσοστά απόθεσης υψηλότερα από τις γεινιάζουσες πηγές . Ο μέσος χρόνος παραμονής του As στην ατμόσφαιρα έχει εκτιμηθεί ότι είναι περίπου 9 ημέρες . Όταν το As_2O_3 αποτίθεται κατευθείαν σε αερόβιες υδάτινες επιφάνειες , η μορφή $As(III)$ υδρολύεται σε αρσενίτη (H_3AsO_3) . Ο αρσενίτης είναι θερμοδυναμικά ασθενής και ως εκ τούτου οξειδώνει και διαλύει τα είδη $As(V)$, κυρίως σε αρσενώδη

($HAsO_4^{-2}$ και $H_2AsO_4^{-1}$) .

Αυτή η οξείδωση είναι σχετικά αργή , αλλά μπορεί να επιταχυνθεί με οξειδωτικά μέσα όπως Mn και οξυδροξείδιο του σιδήρου ή από την δράση ορισμένων βακτηρίων . Τα αρσενώδη μειώνονται χημικά σε αρσενίτες κάτω από αναερόβιες συνθήκες όπως σε βαθιά λιμναία και θαλάσσια ύδατα , υδατώδεις πόρους ιζημάτων , των υπόγειων εδαφών και των βαρέων εδαφών . Βιοχημικές διεργασίες που σχετίζονται με το φυτοπλαγκτόν σε οξυγονωμένες υδάτινες επιφάνειες μπορεί να μειώσουν τα αρσενώδη σε αρσενίτες και να παράγουν μικρές ποσότητες μεθυλωμένων αρσενικών .

Το As μπορεί να μετακινηθεί από το διάλυμα με την πρόσληψή του από αβιοτικούς οργανισμούς , με την απορρόφηση από υδροξείδια του Fe και Mn ή σωματίδια αργίλου , με την ενσωμάτωσή του στην οργανική ύλη ή λιγότερα συχνά με την καθίζηση . Σαν αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας , το διαλυμένο As είναι γρήγορα μετακινούμενο από τις περισσότερες υδάτινες επιφάνειες και κατατίθεται στα ιζήματα . Ορισμένα ιζήματα που έχουν δεσμεύσει As μπορούν να το απελευθερώσουν στους πόρους του νερού με την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών

ή την διάλυση υδροξειδίων Fe και Mn κάτω από αναερόβιες συνθήκες που προκύπτουν κατά την ταφή των ιζημάτων . Δεδομένου ότι ένα τμήμα του As που απελευθερώνεται μπορεί να διαλυτοποιηθεί πίσω στην υδάτινη κατάσταση , τα ιζήματα δεν είναι πάντα ο αποδέκτης του As .Τα εδάφη μπορεί να μολυνθούν από ανόργανες μορφές αρσενικού (AsO_3^{-3} και AsO_4^{-3}) ή μεθυλιωμένο As που περιέχονται στα ζιζανιοκτόνα . Οι ενώσεις του ραδιενεργού αρσενικού διασπώνται (χρόνος ημίσειας ζωής 0.5 σε 2.9 χρόνια) παρουσία CO_2 ενώ των ενώσεων του As από τους μικροοργανισμούς του εδάφους . Μέρος του As (ανόργανο και οργανικό) μπορεί να χαθεί στην ατμόσφαιρα λόγω της τροπής του σε πτητικά μεθυλαρσενικά . Οι περισσότερες μορφές του διαλυμένου As μπορεί να απομακρυνθούν γρήγορα από τους υγρούς πόρους του εδάφους , κυρίως λόγω απορρόφησης από οξειδία Fe και Mn και σε μικρότερο βαθμό από αργιλικά ορυκτά . Οι διαδικασίες αυτές μειώνουν σημαντικά το ποσό του As που φθάνει στα υπόγεια νερά , και είναι διαθέσιμο για απορρόφηση από τις ρίζες των φυτών . Τα οξειδία Fe και Mn είναι περισσότερο αποτελεσματικά μεσοπρόθεσμα σε λεπτόκοκκα καλά στραγγιζόμενα εδάφη , γιατί μπορούν να συγκρατούν το προστιθέμενο As για μεγάλο χρονικό διάστημα ενώ είναι λιγότερο αποτελεσματικά σε κακώς στραγγιζόμενα εδάφη όπου το As μπορεί να κινητοποιηθεί όταν λόγω των πλημμυρών τα εδάφη γίνουν αερόβια. Η εφαρμογή φωσφορικών λιπασμάτων μπορεί να οδηγήσει στην κινητοποίηση του έντονα προσλαμβανόμενου As από το έδαφος .Διάφοροι υδρόβιοι οργανισμοί , συμπεριλαμβανομένων των φυκών , των μαλακόστρακων και των ψαριών βιοσυσσωρεύουν As . Στα υδρόβια φυτά γλυκού νερού , το As βρίσκεται ως λιπίδιο και ως υδατοδιαλυτό . Χαμηλότερα ποσοστά του αρσενίτη και των μεθυλιωμένων ειδών As(V) συναντώνται σε χερσαία φυτά . Η μεθυλίωση έχει αναφερθεί σε μερικά φυτά μεγαλωμένα σε νιτρικές και φωσφορικές αποθέσεις .

Κεφάλαιο 5^ο

5.1 Γκαιτίτης

Ένα ευρέως διαδεδομένο οξείδιο του σιδήρου [$\alpha\text{-FeO(OH)}$] και είναι το πιο κοινό συστατικό στις σκουριές του σιδήρου . Πήρε το όνομα το 1806 από τον Γερμανό J.W von Goethite ποιητή και φιλόσοφο που είχε έντονο ενδιαφέρον στα μέταλλα . Στον γκαιίτη το οξυγόνο και τα υδροξύλια είναι τοποθετημένα σε εξαγωνική δομή . Από πλευράς αφθονίας ο γκαιίτης έρχεται δεύτερος έναντι του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) μεταξύ των οξειδίων του σιδήρου . Ο γκαιίτης σχηματίζεται κάτω από οξειδωτικές συνθήκες , και είναι προϊόν διάβρωσης των ορυκτών του σιδήρου (σιδηροπυρίτης , μαγνητίτης) Ο γκαιίτης είναι η κύρια συνιστώσα των **GOSSAN** καταθέσεων θειούχου σιδήρου και των λατεριτικών καταθέσεων . Εμφανίζεται ως θαλάσσιο ίζημα των μεταφερμένων νερών καθώς και σε καταθέσεις συσσώρευσης των ελών . Ο γκαιίτης διαφέρει στο χρώμα από κίτρινο-καφέ έως κόκκινο . Αποτελείται από 89.9% Fe_2O_3 και 10.1% H_2O νερό . Ο αφυδατωμένος γκαιίτης καταλήγει σε αιματίτη . Μετά την ενυδάτωση ο γκαιίτης γίνεται λιμονίτης .

Το κελί του είναι ορθορομβικό με $a=0.9956\text{nm}$, $b=0.30215\text{nm}$, $c=0.4608\text{nm}$. Η δομή του γκαιίτη είναι ηcp συστοιχία ανιόντων (O^{2-} και OH^-) που στοιβάζονται κατά μήκος της κατεύθυνσης με τα ιόντα Fe^{+3} να καταλαμβάνουν το ήμισυ των οκταεδρικών διάκενων μέσα σε ένα στρώμα . Τα ιόντα Fe είναι διατεταγμένα σε διπλές σειρές που χωρίζονται από διπλές σειρές κενών χώρων . Είναι παραμαγνητικό και μονωτικό υλικό . Ο γκαιίτης χρησιμοποιείται σαν μεταλλική επιφάνεια και είναι ένα από τα πιο συνήθη μεταλλικά οξείδια στα εδάφη και είναι θερμοδυναμικά το πιο σταθερό οξείδιο του σιδήρου κάτω από αερόβιες επιφανειακές συνθήκες .

Το άτομο του δότη οξυγόνου του συστήματος του υδροξυλίου μπορεί να αντιδράσει με τα πρωτόνια και τα ιόντα των μετάλλων ενώ αντιδρά σαν οξύ του Lewis και ανταλλάσσοντας τα OH με τους άλλους υποκαταστάτες λόγω της ικανότητας απορρόφησής του .

Λόγω αυτού , η ικανότητα απορρόφησης ακολουθεί την σειρά:

Φερριδρύτης>Γκαιίτης>Αιματίτης

Η προσρόφηση είναι μια από τις αποδοτικότερες διαδικασίες για το μετακινούμενο αρσενικό από το υδατικό περιβάλλον με χαμηλό κόστος . Τα οξείδια του σιδήρου χρησιμοποιούνται σαν προσροφητές υπό μορφή φίλτρων . Τα οξείδια του σιδήρου έχουν επίσης προταθεί ως μια τεχνική αποκατάστασης για την ακινητοποίηση του αρσενικού σε ρυπασμένα εδάφη . Τα ιόντα του αρσενικού είναι επιλεκτικά προσροφημένα σε οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου όπως ο γκαιίτης μέσω του

σηματισμού ενός συγκροτήματος εσωτερικής σφαιρικής επιφάνειας μέσω ενός μηχανισμού υποκατάστασης στην οποία τα ιόντα του αρσενικού αντικατέστησαν συντονισμένα, τις δυο χωριστές υδροξυλομάδες της επιφάνειας, σχηματίζοντας έτσι ένα διπύρρηνο σύνθετο γεφύρωμα. Η προσρόφηση των ιόντων του αρσενικού στα οξείδια του σιδήρου αρχικά είναι ταχεία και μειώνεται με την πάροδο του χρόνου αποκατάστασης της ισορροπίας, η οποία διαρκεί μικροδευτερόλεπτα ενώ το 80 έως 90 % της αντίδρασης ολοκληρώνεται στις 2 πρώτες ώρες.

Με την αύξηση του pH, η σταθερότητα της ρόφησης του As(V) είναι χαμηλότερη με την αύξηση της ανταγωνιστικότητας των ιόντων OH^- στο διάλυμα. Ο Grossl και Sparks παρατήρησαν ότι η προσρόφηση των ιόντων του αρσενικού στον γκαιτίτη μειώνεται με την αύξηση του pH, και ο Matis et al έδειξαν ότι η προσρόφηση As(V) στον γκαιτίτη μειώνεται σε ουδέτερο προς αλκαλικό pH και η διακύμανση της προσρόφησης με την αρχική συγκέντρωση As(V) ακολουθεί το μοντέλο της ισόθερμου Langmuir.

5.1.1 Κινητική των ιόντων του αρσενικού παρουσία πυριτικού οξέως

Η παρουσία του πυριτικού οξέως μειώνει το προσροφούμενο ποσό του As(V) και η μείωση αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέως. Στα pH 4 έως 8 η ολική ποσότητα του προσροφούμενου As(V) παραμένει σταθερή με την αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέως. Οι Swendland and Webster (1999) παρατήρησαν ότι τα ανωτέρω δεν ισχύουν για την προσρόφηση των αρσενωδών. Οι ανωτέρω ερευνητές παρατήρησαν μείωση της προσρόφησης As(V) όταν η αναλογία Si/Fe ήταν 1.8 και pH >6 ενώ όταν η αναλογία Si/Fe ήταν 0,1 η επίδραση του πυριτικού οξέως στην προσρόφηση As(V) είναι μικρή. Παρόμοια ήταν και η συμπεριφορά της εκρόφησης του As(V) και του As(III) από τον γκαιτίτη παρουσία πυριτικού οξέως. Το ποσοστό της προσρόφησης As(V) ακολουθεί παρόμοια τάση με την μείωση του δυναμικού επιφάνειας. Η εκρόφηση του As(V) και του As(III) από τον γκαιτίτη μειώθηκε όσο το pH και η συγκέντρωση του πυριτικού οξέως αυξήθηκε. Πιστεύεται ότι οι μειωμένες τιμές της προσρόφησης του As(V) που παρατηρήθηκαν, οφείλονται στο ότι το pH και η συγκέντρωση του πυριτικού οξέως αυξήθηκαν λόγω της μείωσης του δυναμικού της επιφάνειας του γκαιτίτη και την αποπρωτονίωση των

μορίων του αρσενικού που συμβαίνει τελικά , με την αύξηση του pH . Σε πειράματα προσρόφησης As(V) από τον γκαιτίτη παρουσία και πυριτικού οξέως διαπιστώθηκε ότι η παρουσία πυριτικού οξέως μειώνει το ποσό του προσροφούμενου As(V) . Αυτό οφείλεται στην προσρόφηση πυριτικού οξέως από τον γκαιτίτη . Η παρουσία των οξειδίων του Fe έδειξε την προσρόφηση του πυριτικού οξέως από αυτά . Η προσρόφηση πυριτικού οξέως μπορεί να τροποποιήσει το δυναμικό της επιφάνειας των οξειδίων του Fe (μείωση PZC) που προσροφούνται ή το πολυμερισμένο πυριτικό οξύ που μπορεί να μπλοκάρει την αλληλεπίδραση , συνδεδεμένων ομάδων που προκαλούν μείωση της προσρόφησης του As . Και οι δυο διαδικασίες μπορεί να μειώσουν την κινητική της προσρόφησης As εξαρτώμενες πάντα , από το είδος του As . Στην περίπτωση των ιόντων των αρσενωδών , το πυριτικό οξύ μειώνει την τιμή της συνολικής ποσότητα που προσροφάτε μπλοκάροντας την αλληλεπίδραση των γειτονικών ομάδων. Εν αντίθεση , η απορρόφηση του πυριτικού οξέως μειώνει μόνο την τιμή του προσροφούμενου As στην περίπτωση των μη διαθέσιμων ηλεκτροστατικών φορτίων που δημιουργούνται από την μείωση του δυναμικού της επιφάνειας του γκαιτίτη και την αποπρωτονίωση των μορίων των ιόντων του αρσενικού καθώς το pH αυξάνεται. Τα ιόντα των αρσενωδών και των αρσενικών φαίνεται ότι είναι ισχυρώς χημειοπροσροφήσιμα στις επιφάνειες των οξειδίων του Fe . Εν τούτοις τα ιόντα των αρσενωδών φαίνεται να είναι τα πιο κινητικά είδη As στο φυσικό σύστημα .Αυξημένη κινητικότητα ιόντων αρσενικού παρατηρήθηκε σε φυσικά συστήματα που σχετίζονται με την παρουσία προσροφημένου πυριτικού οξέως , το οποίο μειώνει και την ποσότητα και την τιμή της προσρόφησης των ιόντων των αρσενωδών .

Η προσρόφηση ιόντων αρσενικού μειώθηκε με την σειρά HA(χουμικό οξύ)>FA(φουλβικό οξύ)>CA(κιτρικό οξύ) ενώ η προσρόφηση ιόντων αρσενωδών μειώθηκε με την σειρά CA> FA> Har . Το χουμικό οξύ αρχίζει να μειώνει την προσρόφηση As(V) από το pH=9 , ενώ η μέγιστη μείωση παρουσιάζεται σε pH=6.5 . Το φουλβικό οξύ μειώνει αργά την προσρόφηση As(V) αρχίζοντας από το pH=5 και αυτή η αναστολή της προσρόφησης αυξάνεται με την μείωση του pH . Καμία επίδραση δεν παρατηρήθηκε παρουσία CA . Η προσρόφηση As από τα HA αρχίζει σε pH=7 και αυξάνεται με την μείωση του pH ενώ η προσρόφηση As από τα FA και το CA αρχίζει και μειώνεται στο pH=8 και συνεχίζει να μειώνεται όσο το pH

μειώνεται . Ως εκ τούτου τα δυνατότερα οξυοξέα όπως το $As(V)$ είναι εκτός συναγωνισμού από τα ασθενέστερα και πιο αδύνατα οργανικά οξέα όπως τα HA , που έχουν άφθονα φαινολικά OH και κατεχολικά OH που είναι δυνατόν να δράσουν ως συναγωνιστές για τα μέρη της επιφάνειας του γκαϊτίτη , δημιουργώντας έτσι ηλεκτροστατικά μη διαθέσιμα πεδία γύρω από το μόριο του προσροφημένου χουμικού οξέος . Η αργή επίδραση του FA στην προσρόφηση $As(V)$ στον γκαϊτίτη έχει αποδοθεί , ωστόσο στην παρουσία των άφθονων καρβοξυλομάδων οι οποίες αποτελούνται από πολυδιάστατους δεσμούς μεταξύ της επιφάνειας και του FA . Για ασθενέστερα οξέα η αύξηση της οξύτητας των οργανικών οξέων αυξάνει την επιφανειακή δραστηριότητα και είναι συνδεδεμένη με παράγοντες του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας , της πυκνότητας COO^- και της σχετικής θέσης για την οποία ανταγωνίζονται με το $As(III)$, στους χώρους της επιφάνειας .

5.2 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά ένυδρα αλουμινοπυριτικά μέταλλα τα οποία περιέχουν ανταλλάξιμα αλκάλια και αλκαλικές γαίες μεταλλικών κατιόντων της ομάδας των στοιχείων I και II του περιοδικού πίνακα όπου ανήκουν τα Na, K, Mg, Ca, Sr και Ba καθώς και τα μόρια νερού στις κρυσταλλικές τους δομές . Δομικά ο ζεόλιθος ανήκει στα σύνθετα , πορώδη , κρυσταλλικά ανόργανα πολυμερή , που εσωκλείονται σε διασυνδεδεμένες περιοχές στις οποίες περιέχονται μεταλλικά ιόντα και μόρια νερού . Αποτελούνται από δομή τριών διαστάσεων , των τετραέδρων AlO_4 και SiO_4 συνδεδεμένα μεταξύ τους έχοντας από κοινού ένα άτομο οξυγόνου . Ο ζεόλιθος έχει έξοχες καταλυτικές και διαχωριστικές ιδιότητες . Αυτές οι σημαντικές εφαρμογές των ζεόλιθων οδηγούν στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και με τις δυο διαδικασίες . Μεταξύ άλλων , άλλο ένα πλεονέκτημα της ανταλλαγής ιόντων κατά την χημική μέθοδο κατακρήμνισης για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων είναι η υψηλή επιλεκτικότητα που παρουσιάζει ο ζεόλιθος μειώνοντας τελικά την παραγωγή λάσπης .

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι μια κατηγορία κρυστάλλων ένυδρων αλουμινοπυριτικών αλκαλικών κατιόντων της γης , με τρισδιάστατη δομή . Οι περισσότεροι κοινοί φυσικοί ζεόλιθοι σχηματίζονται από τις μεταβολές των πλούσιων σε γυαλί ηφαιστειακών πετρωμάτων από το νερό , σε λίμνες ή σε θαλάσσια περιβάλλοντα . Οι

ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές που βασίζονται, στις ιδιότητές τους να δρουν ως καταλύτες, εναλλάκτες ιόντων και προσροφητές. Αυτό που κάνει τόσο μοναδικό το ζεόλιθο είναι το αρνητικό του φορτίο στις ελεύθερες επιφάνειες οι οποίες προσομοιάζουν με κυψέλη. Λόγω της ιδιότητας αυτής ο ζεόλιθος προσελκύει και δεσμεύει, τοξικά βαρέα μέταλλα χημικά στοιχεία και ελεύθερες ρίζες. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται επιλεκτική χηλίωση (αποσιδήρωση). Το ACZnano (είδος ζεόλιθου) στο έδαφος δεσμεύει πρώτα τον υδράργυρο και στην συνέχεια θετικά φορτισμένα τοξικά βαρέα μέταλλα και χημικές τοξίνες που περιέχουν τα φυτοφάρμακα, τα ζιζανιοκτόνα, τα πλαστικά και τα ραδιενεργά σωματίδια χωρίς την αφαίρεση πολύτιμων θρεπτικών συστατικών όπως το Ca και Mg. Το ACZnano απομακρύνει επίσης, τις ελεύθερες ρίζες. Αντίθετα με τα κλασσικά αντιοξειδωτικά το ACZnano δεν εξουδετερώνει τις ελεύθερες ρίζες δίνοντας ένα ηλεκτρόνιο για την σταθεροποίησή τους αλλά παγιδεύει μέσα στο κενό την αδρανοποιημένη ρίζα η οποία στη συνέχεια σχηματίζει σύμπλοκο το οποίο αποβάλλεται με ασφάλεια από τον οργανισμό.

Οι ζεόλιθοι είναι ενυδατωμένα πυριτικά άλατα των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Υπάρχουν 40 περίπου φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν προσδιοριστεί τα 200 τελευταία χρόνια. Οι πιο κοινοί είναι ο αναλκίνης, χαβαζίτης, κλινοπτιλόλιθος, εριονίτης, ελαντίτης, ασβεστίτης, μοντερνίτης και ψηλίτης. Σήμερα έχουν παρασκευασθεί περισσότεροι από 150 ζεόλιθοι, από τους οποίους οι πιο κοινοί είναι οι ζεόλιθοι A,X,Y και ZMS-5. Φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί για εμπορικούς σκοπούς λόγω της μοναδικής προσρόφησης, μέσω της ανταλλαγής ιόντων, ως φυσικά κόσκινα και καταλύτες. Οι συμβατικές τεχνικές εξορυξης χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στους Ελληνικούς ζεόλιθους. Η άργιλος και ο ζεόλιθος έχουν στην επιφάνεια παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Η οξειδωση του As(III) σε As(V) βρέθηκε σε διάλυμα με pH=9. Η οξειδωση του As(III) σε As(V) παρατηρήθηκε στην επιφάνεια της αργίλου του ιλλίτη και καολινίτη με αποτέλεσμα την εντονότερη δέσμευση του As(V). Ο Sherade(2001) μελέτησε την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό με την χρησιμοποίηση συνθετικών τροποποιημένων ή μη, ζεόλιθων. Χρησιμοποίησε ανόργανο μη τροποποιημένο ζεόλιθο με την προσθήκη Fe^{+2} και Fe^{+3} και μέτρησε απομάκρυνση As έως 100% από διάλυμα 5mg/l. Μέσω διαδοχικών δοκιμών εκχύλισης σε μολυσμένο έδαφος, ο Legiec et al (1997) διαπίστωσε ότι το αρσενικό δεσμεύεται κυρίως με το οργανικό κλάσμα του εδάφους,

τα οξείδια του σιδήρου και μαγγανίου. Η προσρόφηση αρσενικού από τα ύδατα αποροής του εδάφους από το SMZ (είδος ζεόλιθου) προσδιορίστηκε και συσχετίστηκε με την ανταλλαγή ανιόντων και τον μηχανισμό στεγανοποίησης . Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν ότι το SMZ είναι δραστικό στην προσρόφηση αρσενικού από ύδατα αποροής εδάφους υψηλού pH, τα οποία περιείχαν και υψηλή συγκέντρωση οργανικού άνθρακα.

Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος με ορισμένες επιφανειοδραστικές ουσίες ή κατιόντα μετάλλων αυξάνει την προσροφητικότητά του σε ανιόντα . Επίσης έδειξαν ότι οι κατιονικοί επιφανειοδραστικοί ζεόλιθοι μπορούν να αφαιρέσουν το χρώμιο από ένα υδατικό διάλυμα και ότι η απομάκρυνση του As(V) από τους ζεόλιθους από υδατικά διαλύματα ευρείας κλίμακας τιμών pH , μπορεί να ενισχυθεί μετά από την τροφοδοσία τους με διάφορα ιόντα μετάλλων όπως Al (III) , Pb και Cu .

Τα βαρέα μέταλλα και άλλα τοξικά κατιόντα του νερό μπορεί να απομακρυνθούν με την διαδικασία ανταλλαγής ιόντων μέσω των φυσικών ζεόλιθων . Στο τετραεδρικό συντονισμένο πλαίσιο του ζεόλιθου τα κατιόντα , μπορούν να αντικατασταθούν από Fe^{+3} σε ένα μικρό βαθμό. Μια σημαντική χημική παράμετρος είναι ο λόγος

$$R = \frac{Si}{Si + Al + Fe}$$
 ο οποίος και καταδεικνύει την ικανότητα των ανταλλάξιμων ιόντων

της συγκεκριμένης δομής . Οι ζεόλιθοι έχουν μικροπορώδη δομή και το πλέγμα του φέρει αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο το οποίο εξισσοροπείται από τα κατιόντα που περιγράφονται ανωτέρω , τα οποία τελικά μπορούν να αντικατασταθούν και από άλλα κατιόντα . Ειδικότερα αλκάλια και αλκαλικές γαίες με ιόντα Na , K και Ca εύκολα συμμετέχουν στην διαδικασία ανταλλαγής ιόντων σε ένα διάλυμα .

Ο ζεόλιθος $NH_4/Y(NY6)$ παρουσίασε σημαντική δυνατότητα απομάκρυνσης ιόντων αρσενικού σε ένα ευρύ φάσμα pH (2-12) . Η υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο του NY6 (χαμηλός λόγος Si/Al) είναι ένας σημαντικός παράγοντας που οδηγεί στην βελτίωση των επιδόσεων αυτού του ζεόλιθου , σε σχέση με υψηλότερους λόγους Si/Al . Αρκετοί ζεόλιθοι , όπως ο κλινιπιλόλιθος , χαβαζίτης , SZP1 , 13x και 5A έχουν δώσει αρκετά καλά αποτελέσματα στην απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό . Οι συνθετικοί ζεόλιθοι με γνωστές φυσικοχημικές ιδιότητες είναι χρήσιμοι λόγω της ελεγχόμενης χρήσης τους σε σχέση με την χρήση των φυσικών ζεόλιθων . Οι συνθετικοί ζεόλιθοι NY6 , HY6 , H+Beta(HB) είναι πολύ αποτελεσματικοί για την

απομάκρυνση του As σε μικρό χρονικό διάστημα της τάξης των 15min . Ο ζεόλιθος NY6 είναι σταθερός σε περιοχή pH 2-12 με πολύ καλή απομάκρυνση As. Η προσρόφηση αρσενικού από τον φυσικό ζεόλιθο , οφείλεται στις υδροξυλοομάδες του αργιλίου και πυριτίου οι οποίες βρίσκονται στα άκρα των σωματιδίων του. Γενικά ζεόλιθοι με χαμηλότερο λόγο Si/Al προσροφούν μεγαλύτερη ποσότητα As , λόγω μεγαλύτερης συγκέντρωσης στοιχείων της ομάδας του As στην εξωτερική επιφάνεια .

5.3 Μπετονίτης

Ο μπετονίτης πήρε το όνομα του από τον Fort Benton όπου πρώτος τον διαπίστωσε . Εκτός του μοντμοριλλονίτη ο μπετονίτης μπορεί να περιέχει αστρίους , βιοτίτη , καολινίτη , ιλλίτη , χροστοβαλίτη ,αδιαφανή ορυκτά , διαμάντι και κρυσταλλικό χαλαζία . Κατ' επέκταση ο όρος μπετονίτη εφαρμόζεται και εμφανίζεται στο εμπόριο για οποιαδήποτε πλαστικό , κολλοειδές και διογκωμένο τζελ ανεξάρτητα της γεωλογικής του προέλευσης . Είναι μείγμα ορυκτών και δεν μπορεί να δοθεί μοριακός τύπος . Τον μπετονίτη τον αισθανόμαστε σαν σαπούνη σε λιπαρότητα στην αφή . Ένας πρόσφατα παραγόμενος μπετονίτης παρουσιάζεται άσπρος έως ανοικτός πράσινος ή γαλάζιος και με την έκθεση στον χρόνο σκουραίνει σε κίτρινο , κόκκινο ή καφέ . Μια ειδική ιδιότητα του μπετονίτη είναι η ικανότητα να σχηματίζει μια διογκωμένη ρευστή επιφάνεια με νερό , η οποία του δίνει την δυνατότητα να συγκρατεί μεγάλες ποσότητες νερού με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου του 12-15 φορές του βάρους του , παρουσιάζοντας ταυτόχρονα και υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιοντων .

Ο μπετονίτης και ο **fullers earth(είδος μπετονίτη)** είναι δυο σημαντικοί φυσικοί άργιλοι μεγάλης εμπορικής αξίας που παρουσιάζουν και ιδιότητες λεύκανσης γι' αυτό και καλούνται άργιλοι λεύκανσης . Υπάγονται κυρίως στο γκρουπ του μοντμοριλονίτη που περιέχεται σε ποικίλα αναλογία με αταπουλκίτη . Ο μοντμοριλονίτης έχει καθοριστεί από τον χημικό τύπο $(OH)_4Si_8O_{20n}H_2O$. Τα αργιλικά ορυκτά στο γκρούπ του μοντμοριλονίτη και αταπουλκίτη διακρίνονται για τα χαρακτηριστικά προσρόφησης τους . Η χημική σύνθεση αυτών των αργίλων είναι παρόμοια με εκείνη των άλλων κοινών αργίλων και σπάνια αυτοί οι άργιλοι μπορεί να προσδιοριστούν με χημική ανάλυση από τους άλλους . Άλλη σημαντική ιδιότητα των ορυκτών της ομάδας του μοντμοριλονίτη είναι η παρουσία ανταλλαξιμων ιόντων

. Γενικά έχουν αναγνωρισθεί δυο είδη μπετονίτη . Ο ένας καλείται μπετονίτης νατρίου ή διογκωμένος τύπος ο οποίος έχει ενιαίο στρώμα νερού και σωματίδια που περιέχουν Na^+ σαν ανταλλάξιμο ιόν ενώ ο άλλος έχει διπλό στρώμα νερού με το Ca^{++} σαν ανταλλάξιμο ιόν και λέγεται μπετονίτης ασβεστίου ή μη διογκωμένος τύπος . Το Na^+ ή το Ca^{++} ανταλλάσσεται με το Mg^{++} ή τον Fe^{++} . Ένας τρίτος τύπος μοντμοριλονίτη-μπετονίτη έχει προσδιοριστεί σε στρώμα νερού μηδενικών φορτίων και είναι ηλεκτροστατικά ουδέτερος . Ο μπετονίτης θεωρείται ότι έχει συσταθεί από την τροποποίηση των καταθέσεων ηφαιστειακής τέφρας κυρίως στους ανώτερους Κρητιδικούς σχηματισμούς . Οι μπετονίτες έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και έχει βρεθεί ότι είναι καλοί καταλυτικοί παράγοντες κατά την διύλιση του πετρελαίου . Ο μπετονίτης μπορεί να απορροφήσει νερό σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ότι συνήθως μία πλαστικ άργιλος . Η απορρόφηση νερού στον μπετονίτη νατρίου οδηγεί σε σημαντική αύξηση του όγκου (14 φορές του αρχικού του) δημιουργώντας ένα εξαιρετικό παχύρευστο υλικό τζέλ που είναι πολύτιμο για την προετοιμασία των λασπών γεωτρήσεων και την αρμολόγηση των φραγμάτων και πηγαδιών . Ο μπετονίτης νατρίου έχει εξαιρετική θιξοτροπική ιδιότητα . Το τζέλ πήκτωμα γίνεται σκληρό κατά την παραμονή και ρευστό όταν ανακινείται . Ο διογκωμένος τύπος μπετονίτη Na^+ όταν διαλυθεί σε νερό , χωρίζεται σε νιφάδες που είναι όλο και πιο λεπτές της τάξης 0.5 micron . Η διαφορά του μπετονίτη και των άλλων αργίλων έγκειται στην δομή του πλέγματος . Το φύλλο των ατόμων του μπετονίτη είναι πολύ πιο λεπτ και πιο εύκολα αποδομήσιμο στο νερό απ' ότι των άλλων . Αυτό γίνεται γιατί ο μπετονίτης καταλαμβάνει μεγαλύτερη επιφάνεια σε σχέση με τους άλλους αργίλους . Αυτή η ιδιότητα είναι γνωστή ως διασπορά και είναι μοναδική στον διογκωμένο τύπο μπετονίτη .

Η αντικατάσταση πυριτίου από διάφορα κατιόντα παράγουν ένα πλεόνασμα αρνητικών φορτίων στο πλέγμα η οποία αντισταθμίζεται με πρόσληψη κατιόντων Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} στο χώρο του φύλλου . Αυτά τα κατιόντα είναι ανταλλάξιμα λόγω της χαλαρής δέσμευσης που έχουν σε συνδυασμό με τις σπασμένες αλυσίδες (περίπου το 20% της ικανότητας ανταλλαγής) τις οποίες δίνει ο μοντμοριλονίτης με υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιοντων (100meq/100gr) , το οποίο τελικά επηρεάζεται ελάχιστα από το μέγεθος των σωματιδίων . Αυτή η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων επιτρέπει το ορυκτό να δεσμεύει όχι μόνο ανόργανα κατιόντα όπως είναι το καίσιο αλλά και οργανικά κατιόντα που περιέχονται

σε ζιζανιοκτόνα όπως είναι το diquat , το paraquat και οι s- τριαζίνες και διάφορα άλλα βιοοργανικά σωματίδια όπως **rheoviruses** που φαίνεται να λειτουργούν σαν κατιόντα . Τα φυσικά χαρακτηριστικά του μπετονίτη επηρεάζονται από το αν ο μοντμοριλονίτης απαρτίζεται από στρώματα νερού με μοναδικό πάχος ή από μείξεις ένυδρων στρωμάτων με περισσότερο τηςμιας στρώσης . Απώλεια του απορροφηθέντος νερού μεταξύ των φύλλων πυριτίου λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (100-200 °C) . Απώλεια της δομής του νερού αρχίζει στους 450 – 500 °C και ολοκληρώνεται στους 600-750 °C . Περαιτέρω θέρμανση στους 800-900 °C διαλύει το κρυσταλλικό πλέγμα και παράγει μια ποικιλία φάσεων όπως ο μαλίτης , ο κρυστοβαλίτης και ο κορντιερίτης εξαρτώμενοι βασικά από την αρχική σύνθεση και δομή του . Η ικανότητα του μοντμοριλονίτη για ταχεία πρόσληψη νερού χάνεται μετά από θέρμανση σε μια κρίσιμη θερμοκρασία , η οποία κυμαίνεται από 105-390 °C , ανάλογα με την σύνθεση των περιεχόμενων ανταλλάξιμων κατιόντων αυτού . Η ικανότητα πρόσληψης σε νερού , επηρεάζει την εμπορική του αξία .

Ο μπετονίτης περιέχει μοντμοριλονίτη που έχει την ικανότητα να προσροφά ανόργανα και οργανικά υλικά . Η ποσοστιαία προσρόφηση προσδιορίστηκε για ένα σύστημα διαλύματος μπετονίτη –αρσενικού σε συνάρτηση :

- A) Χρόνου
- B) pH
- Γ) Της θερμοκρασίας
- Δ) Του μεγέθους των κόκκων
- E) Της ποσότητας προσρόφησης του νερού

Στον μπετονίτη μέγιστη προσρόφηση As παρατηρήθηκε στους 20 °C σε pH 2 με 8 . Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων ευνοεί την μέγιστη προσρόφηση As . Ο μπετονίτης είναι κατάλληλος για την μετακίνηση του αρσενικού από το νερό . Οι ενώσεις As(III) είναι κατά κύριο λόγο μη ιοντικές ενώ το As(V) είναι κυρίως ιοντικές στο πόσιμο νερό σε κανονικές τιμές pH . Η προσρόφηση αρσενικού σε μπετονίτη συναρτήσει του χρόνου ήταν αποφασιστική και επιτεύχθηκε ισορροπία μετά την ανάμειξη για 30 λεπτά , δείχνοντας ότι τόσο η διαβροχή της επιφάνειας όσο και η ανταλλαγή ιόντων μπορεί να είναι πιθανώς ένας ακόμα μηχανισμός προσρόφησης . Σε τιμή pH= 10 δεν παρατηρήθηκε καμία προσρόφηση . Σε χαμηλές τιμές pH <2 το αρσενικό As(V) υπάρχει κατά κύριο λόγο ως ανιόν με την μορφή H_2AsO_4 και προσελκύεται από τις θετικά φορτισμένες επιφάνειες (οξείδια Fe) .

Σε υψηλές τιμές $\text{pH} = 8$ το As(V) υπάρχει ως ανιόν στην μορφή HAsO_2^- όπου οι επιφάνειες των οξειδίων του Fe γίνονται ολοένα και πιο φορτισμένες έτσι η απόθεση των αρνητικών φορτίων μεταξύ των εδαφικών μερών και του ιόντος As(V) βοήθησε στην εξήγηση της μείωσης της προσρόφησης As(V) με την αύξηση του pH . Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση As παρατηρήθηκε σε διάφορα πεδία θερμοκρασίας (20, 40, 60, 80, 100 °C). Μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε στους 20 °C. Σε υψηλότερη θερμοκρασία η ποσοστιαία προσρόφηση μειώνεται γιατί ενδέχεται να υπάρξει κατανομή των δυνάμεων, με την οποία τα ιόντα As προσροφούνται στον μπετονίτη. Η επίδραση του μεγέθους των κόκκων του μπετονίτη στην προσρόφηση του As μελετήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και σε $\text{pH}=8$. Το μέγεθος των κόκκων του αργίλου του μπετονίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 25, 40, 50, 60 και 70 μικρά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη προσρόφηση είχε συμβεί στα 25 και 40 μικρά μεγέθους κόκκων του μπετονίτη. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνει, η προσρόφηση μειώνεται λόγω της μείωσης της επιφάνειας της αργίλου. Η επίδραση της προσροφημένης ποσότητας As από την προσρόφηση του μπετονίτη μελετήθηκε, μεταβαλλοντας την αναλογία στερεών και υγρών. Η μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε όταν η αναλογία στερεού / υγρού ήταν 1:12,5, 1:25 και 1:37,5 σε ποσοστό 92.5%. Η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε σ' αυτές τις αναλογίες, αλλά αν στο προσροφητικό υλικό αυξήσουμε την αναλογία σε 1:50 ο συντελεστής προσρόφησης μειώνεται λόγω της αύξησης του όγκου του διαλύματος. Από την μελέτη αυτή εξήχθη το συμπέρασμα ότι ο μπετονίτης είναι αποτελεσματικό, οικονομικό, αποδοτικό και φιλικό προσροφητικό μέσο προς το περιβάλλον για επεξεργασία λυμάτων που έχουν μολυνθεί με As.

Κεφάλαιο 6^ο

6.1 Ανάλυση πειραματικού

Στο πείραμα αυτό καλλιεργήθηκαν 3 διαφορετικά φυτά σε γλάστρες σύμφωνα με το πειραματικό μας σχέδιο. Χρησιμοποιήθηκαν φυτά μηδικής, καπνού και lollium. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις κατηγορίες εδάφους καθώς και τρία εδαφοβελτιωτικά. Με βάση το πειραματικό σχέδιο το πείραμα είναι χωρισμένο σε 3 μέρη. Στην διάταξη του καδμίου όπου ήταν τοποθετημένες 288 γλάστρες στις οποίες

Πινάκας 6.1 Άποψη του πειραματικού σχεδίου στον θερμοκήπιο

M1		M2		Z1		Z2		ZΓ1		ZΓ2		X		X	
As	C1	As	C2	As	C1	As	C2	As	C1	As	C2	As	C1	As	C2
(-)	569	M		(-)		(-)		M		(-)		L		T	576
L	568	T		L		L		T		L		M			561
T	553	(-)		T		T		(-)		T		T		M	560
M	552	L		M		M		L		M		(-)		L	545
T	537	M		L		T		(-)		T		(-)			544
(-)	536	T		M		L		L		L		L		L	529
M	521	(-)		T		(-)		T		(-)		T		T	528
L	520	L		(-)		M		M		M		M		M	513
L	505	M		L		(-)		(-)		M		T		T	512
M	504	(-)		M		L		L		(-)		(-)		L	497
T	489	L		T		T		T		L		M			496
(-)	488	T		(-)		M		M		T		L		M	481
M	473	L		(-)		L		T		(-)		(-)		L	480
T	472	(-)		M		M		(-)		M		L		T	465
(-)	457	T		L		T		M		L		T		M	464
L	456	M		T		(-)		L		T		M			449
T	441	T		(-)		(-)		L		L		M			448
M	440	M		M		M		T		T		T		M	433
L	425	L		L		L		M		(-)		L		L	432
(-)	424	(-)		T		T		(-)		M		(-)		T	417
T	409	(-)		L		L		(-)		L		M		M	416
M	408	M		T		T		M		T		T			401
L	393	L		T		(-)		L		(-)		(-)		T	400
(-)	392	T		(-)		M		T		M		L		L	385
T	377	M		M		T		L		(-)		(-)		L	384

(-)	376	T	T	(-)	T	M	M	T	369
L	361	L	L	M	M	L	L	M	368
M	360	(-)	(-)	L	(-)	T	T		353
L	345	(-)	L	M	M	L	T	M	352
T	344	M	T	T	(-)	M	M	L	337
M	329	L	M	L	T	T	L		336
(-)	328	T	(-)	(-)	L	(-)	(-)	T	321
M	313	L	L	(-)	L	T	T	L	320
L	312	(-)	T	M	T	M	(-)	T	305
(-)	297	M	(-)	L	M	L	M	M	304
T	296	T	M	T	(-)	(-)	L		289

Πίνακας 6.2 Χαρακτηριστικά του πειραματικού σχεδίου

Αμμώδεις		
Πηλώδεις		
Αργιλώδεις		
<u>Φυτά</u>		
M	Μηδική	
T	Καπνός	
L	Lolium	
(-)	Μάρτυρας	
<u>Μέταλλα</u>		
As(C1)	Αρσενικό(500μg)	
As(C2)	Αρσενικό(1000μg)	
<u>Βελτιωτικά</u>	<u>Δόση 1</u>	<u>Δόση 2</u>
Μπετονίτης M	M1= 5gr	M2=25gr
Ζεόλιθος Z	Z1=5gr	Z2=25gr
Ζεόλιθος-Γκαϊπίτης		
ZΓ	ZΓ1=1gr	ZΓ2=5gr
Μάρτυρας X	0	0

προστέθηκε κάδμιο, στην διάταξη του αρσενικού όπου επίσης ήταν τοποθετημένες 288 γλάστρες στις οποίες προστέθηκε αρσενικό και στην διάταξη του μάρτυρα όπου ήταν τοποθετημένες 24 γλάστρες στις οποίες δεν προστέθηκε βαρύ μέταλλο. Στις δυο διατάξεις καδμίου και αρσενικού πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις.

Στο σχέδιο διακρίνονται τρία διαφορετικά χρώματα τα οποία συμβολίζουν τους τύπους τού εδάφους που χρησιμοποιήθηκαν. Το σκούρο πράσινο συμβολίζει το αμμώδες έδαφος, το ανοιχτό πράσινο το πηλώδες έδαφος και το κίτρινο το αργιλώδες έδαφος. Τα γράμματα M, C και L συμβολίζουν τα φυτά μηδική, καπνό και lollium. που τοποθετήθηκαν στις αντίστοιχες γλάστρες ενώ το – δηλώνει ότι στην αντίστοιχη γλάστρα δεν τοποθετήθηκε φυτό. Τα M1, M2 συμβολίζουν το μπετονίτη στις δυο δόσεις που χρησιμοποιήθηκε, M1 αντιστοιχεί στα 5 gr και M2 στα 25 gr. Τα Z1 και Z2 συμβολίζουν τον ζεόλιθο που χρησιμοποιήθηκε στις δυο δόσεις όπου το Z1 αντιστοιχεί στα 5 gr και Z2 στα 25 gr μπετονίτη / kg χώματος. Τα ZG1 και ZG2 συμβολίζουν τον ζεόλιθο – γκαιτίτη στις δυο δόσεις που χρησιμοποιήθηκε όπου το ZG1 αντιστοιχεί στο 1 gr και το ZG2 αντιστοιχεί στα 5 gr.

Τα Cd και As συμβολίζουν τα βαρέα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα τα οποία είναι το κάδμιο και το αρσενικό. Δίπλα στα στοιχεία του πειραματικού σχεδίου υπάρχουν τα σύμβολα C1 και C2. Για το Cd το C1 αντιστοιχεί στα 1000 μg Cd ενώ το C2 στα 2000 μg Cd. Για το αρσενικό το C1 αντιστοιχεί στα 500 μg As ενώ το C2 στα 1000 μg As.

6.2 Εγκατάσταση του πειραματικού

Αρχικά έγινε η απαραίτητη κατεργασία του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε. Στη συνέχεια ζυγίστηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες χώματος συμπεριλαμβανομένων των αντίστοιχων εδαφοβελτιωτικών ακολούθησε η τοποθέτηση τους σε φυτοδοχεία. Η παραπάνω διεργασία διήρκησε 10 μέρες. Οι γλάστρες τοποθετήθηκαν στην διάταξη του αρσενικού και του μάρτυρα με βάση το παρακάτω πειραματικό σχέδιο.

Στην συνέχεια έγινε η σπορά της μηδικής, του lollium και του καπνού. Η σπορά του κάθε είδους φυτού έγινε με μια μέρα διαφορά η μια από την άλλη. Στην σπορά της μηδικής και του lollium χρησιμοποιήθηκαν οκτώ με δέκα σπόρους σε κάθε γλάστρα ενώ στον καπνό δυο με τρεις. Εφαρμόστηκαν αμέσως τα απαραίτητα ποτίσματα.

Ακολούθησε καθημερινή παρακολούθηση των σπαρθέντων φυτών με στόχο την κανονική ανάπτυξη τους. Οι ενέργειες αφορούσαν το πότισμα όπου ήταν αναγκαίο, για να διατηρείται η επιφάνεια του εδάφους των γλαστρών υγρή. Περίπου ένα μήνα μετά την σπορά τα φυτά φύτρωσαν με απόλυτη επιτυχία.

Οι καλλιεργητικές φροντίδες συνεχίστηκαν επί καθημερινής βάσης . στη συνέχεια εφαρμόστηκε ένα αραιώμα φυτών στις γλάστρες έτσι ώστε να μείνουν τα εξής: Ένα φυτό καπνού, δέκα φυτά μηδικής και δέκα φυτά lollium. Ταυτόχρονα έγιναν μετρήσεις που αφορούσαν το ύψος και τη φυλλική επιφάνεια των φυτών. Όταν τα φυτά είχαν αναπτυχθεί πλήρως και τέσσερις ημέρες πριν την συγκομιδή προστέθηκε το αρσενικό. Μετά τέσσερις ημέρες ακολούθησε συλλογή των φυτών σε χάρτινες σακούλες και μεταφορά στο εργαστήριο. Κατόπιν τοποθετήθηκε το έδαφος με τα εδαφοβελτωτικά κάθε γλάστρας σε πλαστική σακούλα και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο για ανάλυση.

Στο εργαστήριο το περιεχόμενο της κάθε πλαστικής σακούλας αεροξηράνθηκε , λειοτριβήθηκε, κοσκινίστηκε και μέρος αυτού (10gr) τοποθετήθηκαν στο πυριατήριο στους 105 0C για 24 ώρες για τον προσδιορισμό της υγρασίας του εδάφους..

6.3 Υλικά και μέθοδοι

Παρασκευή εκχυλιστικού διαλύματος DTPA

DTPA εκχυλιστικό διάλυμα: (0.005 M DTPA , 0.01 M $CaCl_2$ και 0.1 M TEA , σε τιμή pH=7.3 με HCl). Για την παρασκευή αυτού του 1lt διαλύματος διαλύουμε 14.92 gr του αντιδραστηρίου TEA 1.967 gr του αντιδραστηρίου DTPA και 1.47 gr $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ σε 900 ml αποσταγμένου ύδατος.

Στο διάλυμα που προέκυψε με αυτόν τον τρόπο προστίθεται ποσότητα διαλύματος HCl 1N έτσι ώστε το pH να σταθεροποιηθεί σε τιμή 7.3 ± 0.05 . Το διάλυμα που προκύπτει, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml η οποία συμπληρώνεται με αποσταγμένο ύδωρ μέχρι την χαραγή. Πριν τη χρησιμοποίηση του διαλύματος αυτού γίνεται έλεγχος για την τιμή του pH και την σταθεροποίηση της τιμής του σε 7.3 ± 0.05 .

Πρότυπα διαλύματα μετάλλων 1000mg L^{-1}

Παρασκευάζονται με διάλυση του περιεχομένου της αντίστοιχης αμπούλας (1 gr) σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με διάλυμα HNO_3 1% .κ.ο.

Μέθοδος

Σε κωνική φιάλη των 125 ml προστίθενται 10 gr αεροξηραθέν έδαφος. Κατόπιν προστίθενται 20 ml διαλύματος DTPA. Ακολουθεί ανακίνηση για 2 ώρες με την βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα. Κατόπιν ακολουθεί διήθηση με ηθμό Whatman No42 . Παράλληλα πραγματοποιείται προσδιορισμός σε τυφλό δείγμα το οποίο περιέχει όλα τα αντιδραστήρια εκτός από τα 10 gr εδάφους.

Για την κατασκευή των προτύπων καμπύλων και στην συνέχεια για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του As, χρησιμοποιούνται διαλύματα τα οποία παρασκευάζονται σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml μεταφέροντας τις κατάλληλες ποσότητες των προτύπων διαλυμάτων και συμπληρώνοντας μέχρι τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης με το εκχυλιστικό διάλυμα DTPA.

Όλα τα σκεύη τα οποία έρχονται σε επαφή με το εκχυλιστικό μέσο ή με το έδαφος ή με το διήθημα, ξεπλένονται με διάλυμα

HNO_3 1:1 , με άφθονο αποσταγμένο ύδωρ και με διάλυμα HNO_3 1% κ.ο. Τα εκχυλίσματα του εδάφους που δεν αναλύονται μέσα σε 2-3 μέρες τοποθετούνται στο ψυγείο, έτσι ώστε να παρεμποδιστεί η μικροβιακή δραστηριότητα.

Υπολογισμοί

Η συγκέντρωση του As υπολογίζεται σε mg/kg ξηρού εδάφους, λαμβάνοντας υπόψη τις αραιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στα εκχυλίσματα των δειγμάτων εδάφους.

Για την συγκέντρωση του αρσενικού στο αεροξηραθέν έδαφος ισχύει ο παρακάτω τύπος :

$$20 \times \frac{mg / kg / L \text{ στο εκχυλισμα του δειγματος} - mgM / L \text{ στο τυφλο δι αλυμα}}{10}$$

=mgM/kg αεροξηραθέντος

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα αποτελέσματα εκφράζονται σε μονάδες μάζας ξηρού εδάφους και γι' αυτό είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η υγρασία των εδαφικών δειγμάτων.

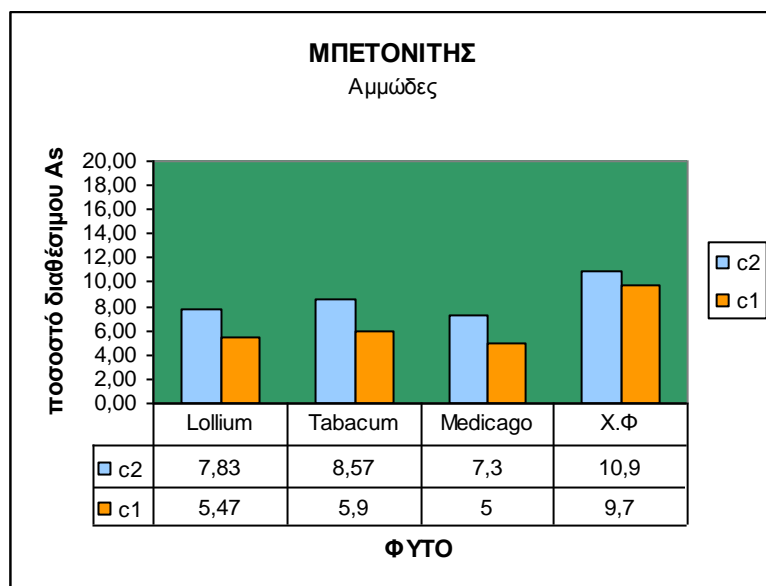
Ο παραπάνω τύπος όταν είναι γνωστή η υγρασία του εδάφους μετασχηματίζεται ως εξής :

$$20 \quad x \quad \frac{mgM / \text{Lστοεκχυλισματουδαιγματος} - mgM / \text{Lστοτυφλοδι αλυμα}}{10 - 10\chiυγρασια / 100}$$

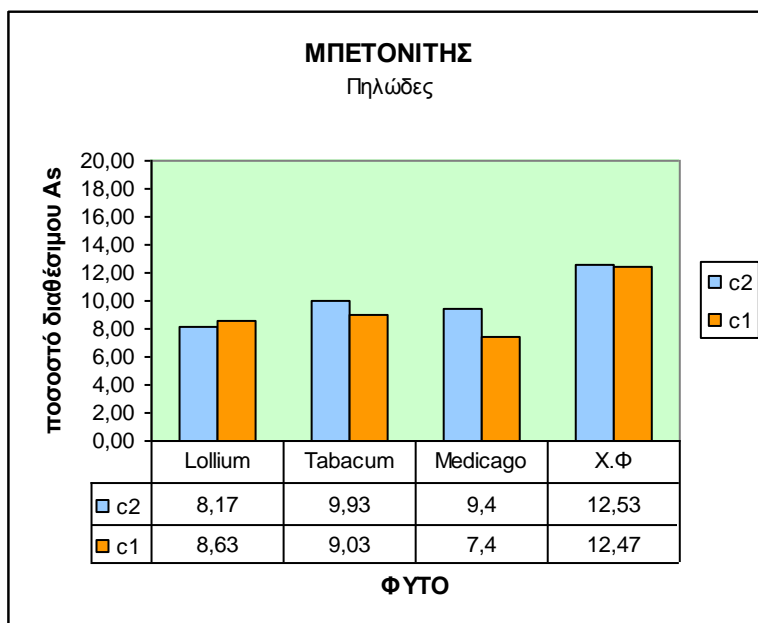
=mgM/kg ξηρού .

6.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

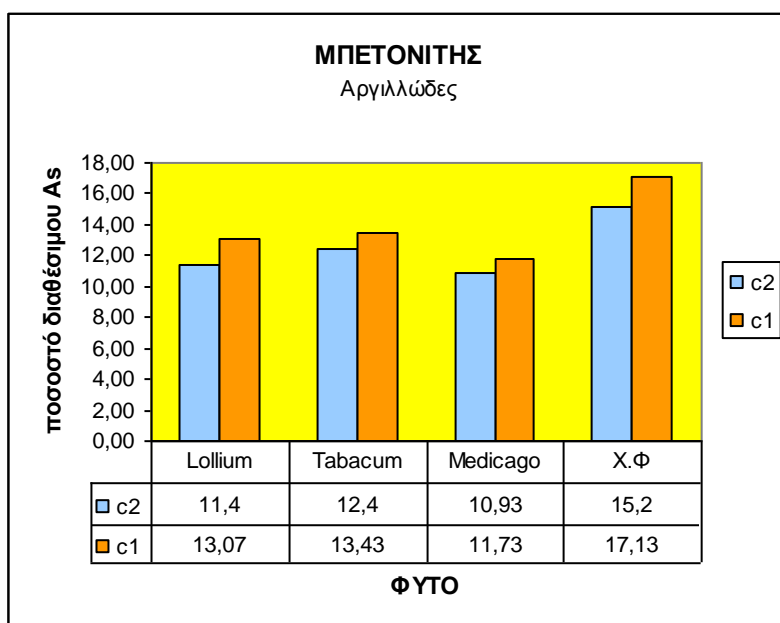
Τα διαγράμματα 6.1, 6.2 και 6.3 παριστάνουν το ποσοστό του διαθέσιμου As από αυτό που προστέθηκε στο έδαφος μετά την προσθήκη μπετονίτη και μετά από κάθε καλλιέργεια και κάθε είδος εδάφους που μελετήθηκε. Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι το ποσοστό του διαθέσιμου As στο αργιλώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί μπετονίτης είναι μεγαλύτερο από ότι στα πηλώδη και αμμώδη αντίστοιχα. Επίσης, μεγαλύτερο ποσοστό διαθέσιμου As παραμένει στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε κανένα φυτό και ακολουθούν αυτό, μετά την καλλιέργεια του καπνού του lolliumκαι και της μηδικής αντίστοιχα



Διάγραμμα 6.1 Το ποσοστό του διαθέσιμου As στο αμμώδες έδαφος που έχει προστεθεί μπετονίτης χωρίς και μετά την καλλιέργεια του καπνού, του lolliumκαι της μηδικής αντίστοιχα.



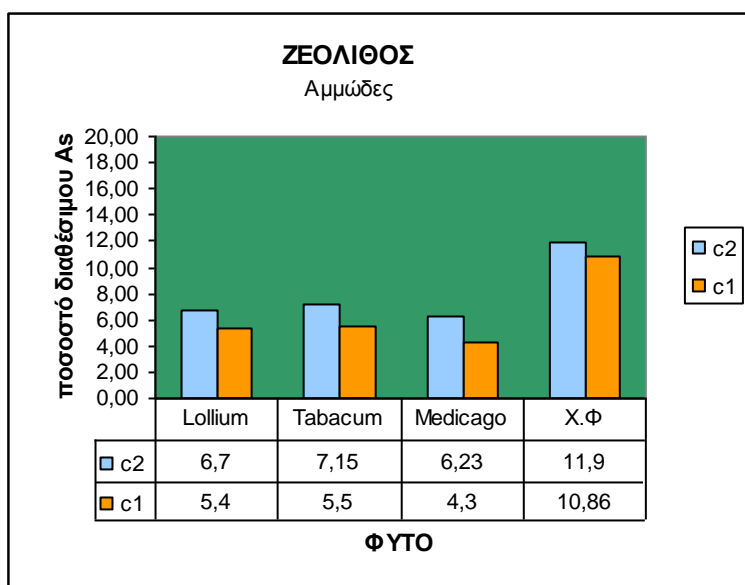
Διάγραμμα 6.2 Το ποσοστό του διαθέσιμου As στο πηλώδες έδαφος που έχει προστεθεί μπετονίτης χωρίς και μετά την καλλιέργεια του καπνού, του lolium και της μηδικής αντίστοιχα.



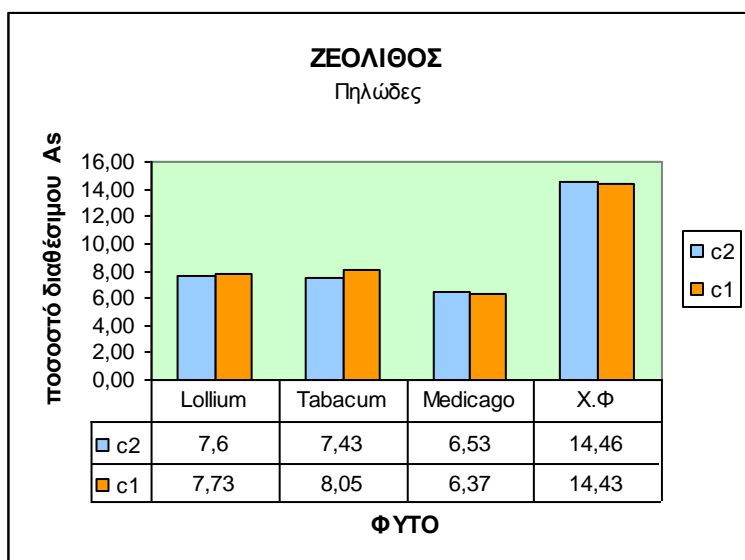
Διάγραμμα 6.3 Το ποσοστό του διαθέσιμου As στο αργιλώδες έδαφος που έχει προστεθεί μπετονίτης χωρίς και μετά την καλλιέργεια του καπνού, του lolium και της μηδικής αντίστοιχα.

Τα διαγράμματα 6.4, 6.5 και 6.6 παριστάνουν το ποσοστό του διαθέσιμου As από αυτό που προστέθηκε στο έδαφος μετά την προσθήκη ζεόλιθου και μετά από κάθε καλλιέργεια και κάθε είδος εδάφους που μελετήθηκε. Από τα διαγράμματα

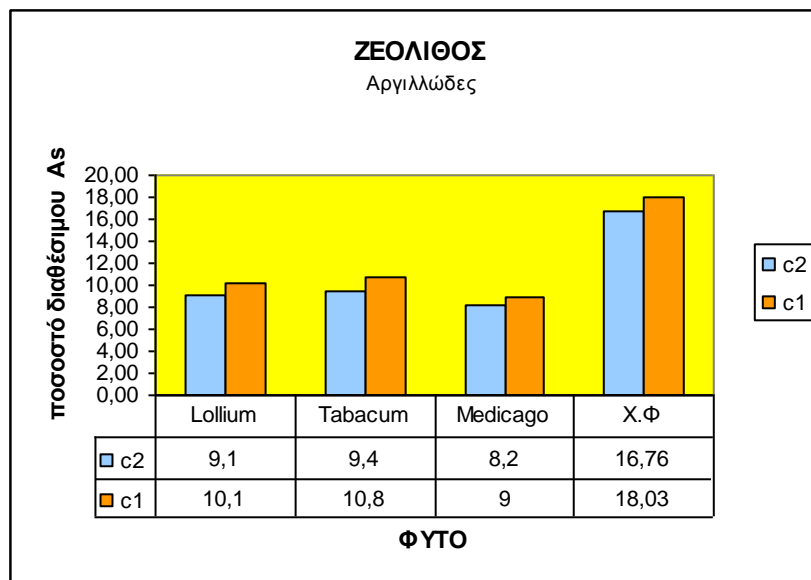
προκύπτει ότι το ποσοστό του διαθέσιμου As στο αργιλώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί ζεόλιθος είναι μεγαλύτερο από ότι στα πηλώδη και αμμώδη αντίστοιχα. Επίσης, μεγαλύτερο ποσοστό διαθέσιμου As παραμένει στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε κανένα φυτό και ακολουθούν αυτό, μετά την καλλιέργεια του καπνού του lollium και της μηδικής αντίστοιχα



Διαγραμμα 6.4 Το ποσοστό του διαθέσιμου As στο αμμώδες έδαφος που έχει προστεθεί ζεόλιθος χωρίς και μετά την καλλιέργεια του καπνού, του lollium και της μηδικής αντίστοιχα.

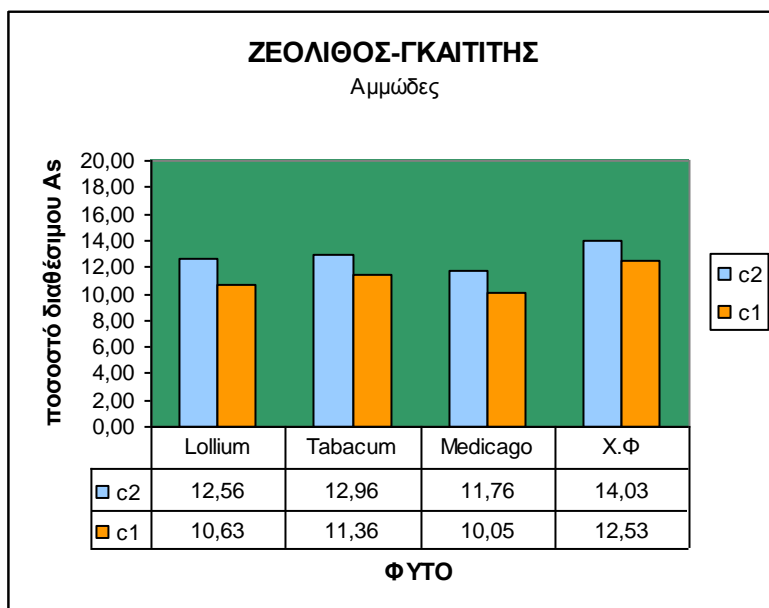


Διαγραμμα 6.5 Το ποσοστό του διαθέσιμου As στο πηλώδες έδαφος που έχει προστεθεί ζεόλιθος χωρίς και μετά την καλλιέργεια του καπνού, του lolliumκαι της μηδικής αντίστοιχα.

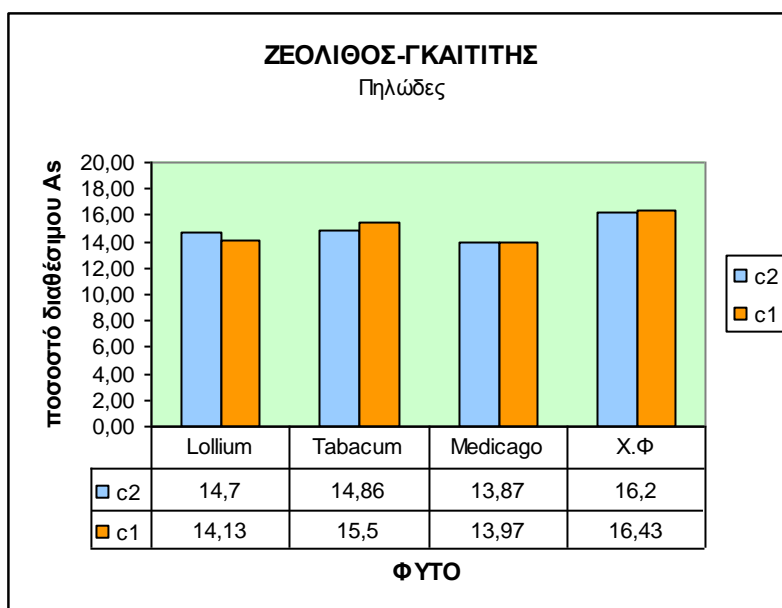


Διαγραμμα 6.6 Το ποσοστό του διαθέσιμου As στο αργιλώδες έδαφος που έχει προστεθεί ζεόλιθος χωρίς και μετά την καλλιέργεια του καπνού, του lolliumκαι της μηδικής αντίστοιχα.

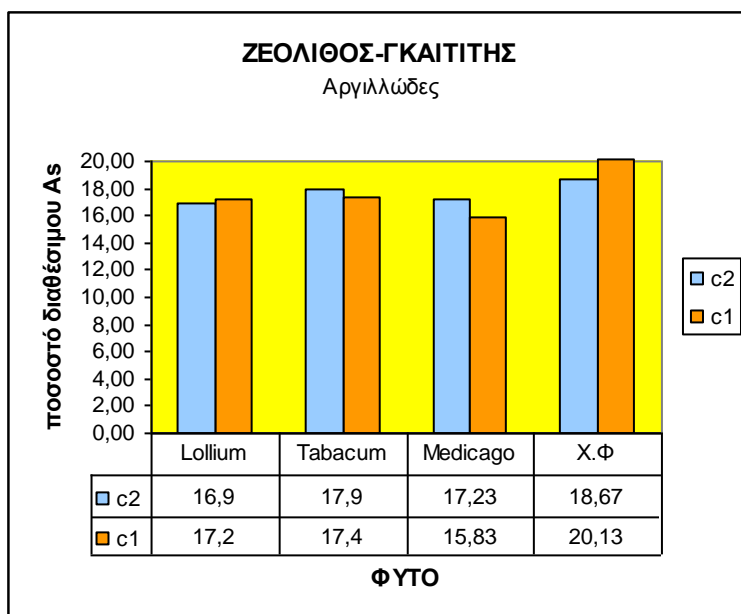
Τα διαγράμματα 6.7, 6.8 και 6.9 παριστάνουν το ποσοστό του διαθέσιμου As από αυτό που προστέθηκε στο έδαφος μετά την προσθήκη ζεόλιθου-γκαιίτη και μετά από κάθε καλλιέργεια και κάθε είδος εδάφους που μελετήθηκε. Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι το ποσοστό του διαθέσιμου As στο αργιλώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί ζεόλιθος-γκαιίτη είναι μεγαλύτερο από ότι στα πηλώδη και αμμώδη αντίστοιχα. Επίσης, μεγαλύτερο ποσοστό διαθέσιμου As παραμένει στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε κανένα φυτό και ακολουθούν αυτό, μετά την καλλιέργεια του καπνού του lolliumκαι και της μηδικής αντίστοιχα



Διαγραμμα 6.7 Το ποσοστο του διαθεσιμου As στο εδαφος με καλλιεργεια του lollium, του καπνου και της μηδικης σε αμμωδες εδαφος στον ζεολιθο-γκαιιτιτη



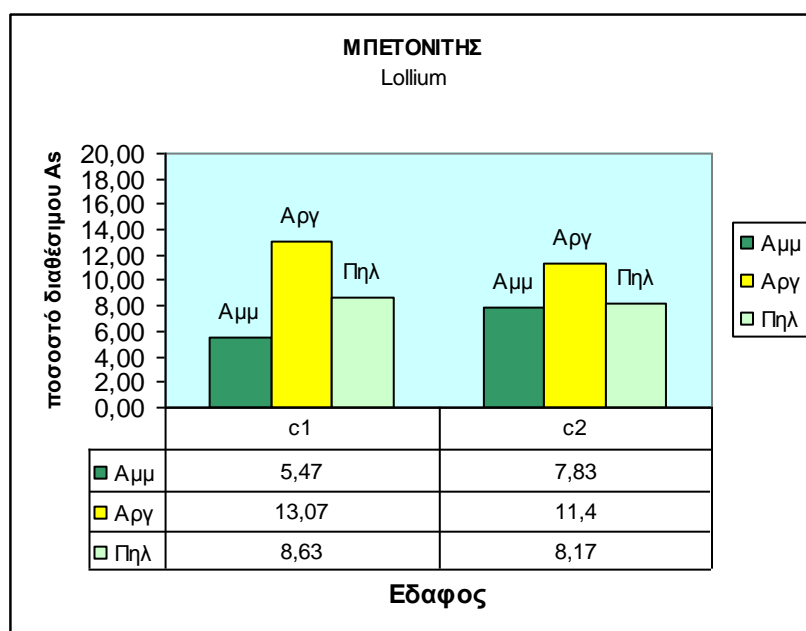
Διαγραμμα 6.8 Το ποσοστο του διαθεσιμου As στο εδαφος με καλλιεργεια του lollium, του καπνου και της μηδικης σε πηλωδες εδαφος στον ζεολιθο-γκαιιτιτη



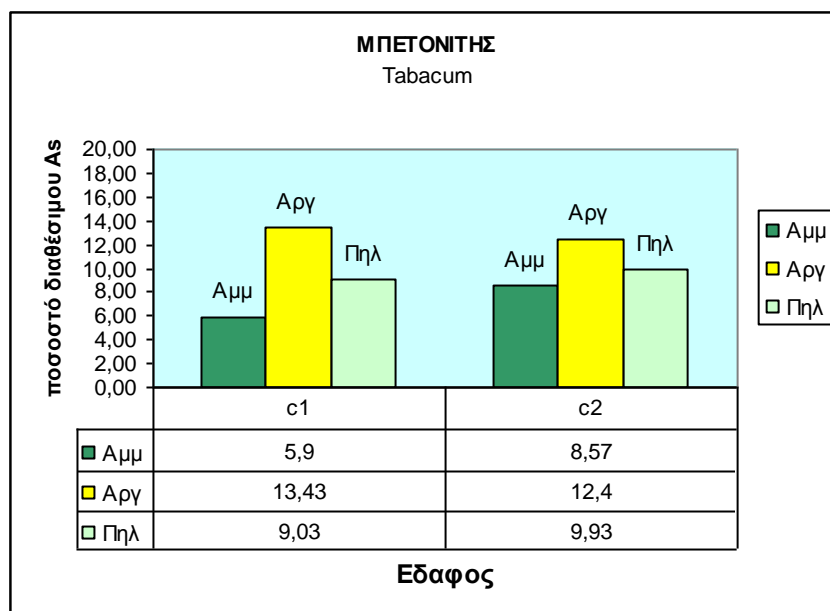
Διαγράμμα 6.9 Το ποσοστό του διαθέσιμου As στο εδαφος με καλλιέργεια του lolium, του καπνυ και της μηδικης σε αργιλλώδες εδαφος στον ζεολιθο-γκαιιτιτη

Τα διαγράμματα 6.10, 6.11 και 6.12 παριστάνουν το ποσοστό του διαθέσιμου As από αυτό που προστέθηκε σε κάθε τύπο εδάφους μετά την προσθήκη του μπετονίτη και μετά από κάθε καλλιέργεια που μελετήθηκε. Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι το ποσοστό του διαθέσιμου As και στους τρεις τύπους εδάφους στο οποίο είχε προστεθεί μπετονίτης είναι μεγαλύτερο μετά την καλλιέργεια του φυτού στα αργιλλώδη εδάφη από ότι στα πηλώδη και αμμώδη αντίστοιχα. Επίσης, μεγαλύτερο

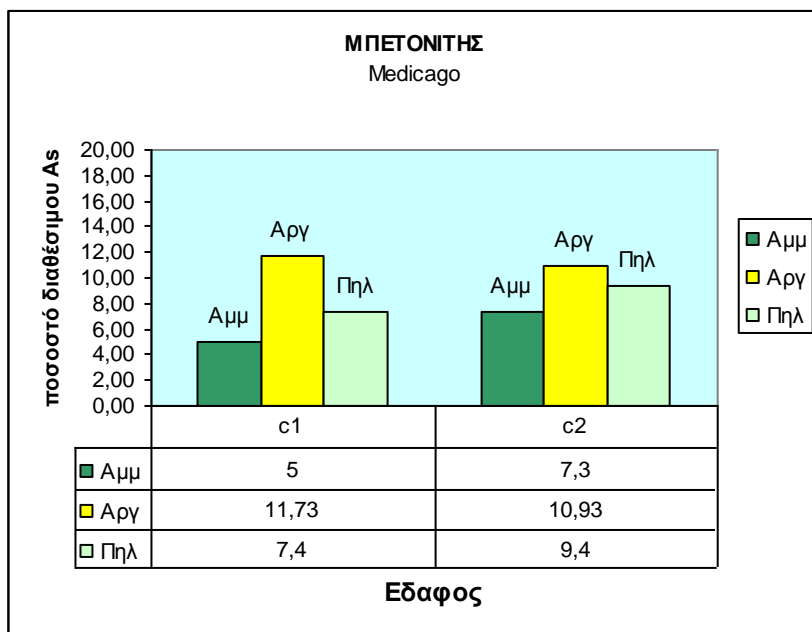
ποσοστό διαθεσίμου As παραμένει στο έδαφος στο οποίο δεν καλλιεργήθηκε φυτό και ακολουθεί αυτό, με την καλλιέργεια του καπνού, το lollium και η μηδική.



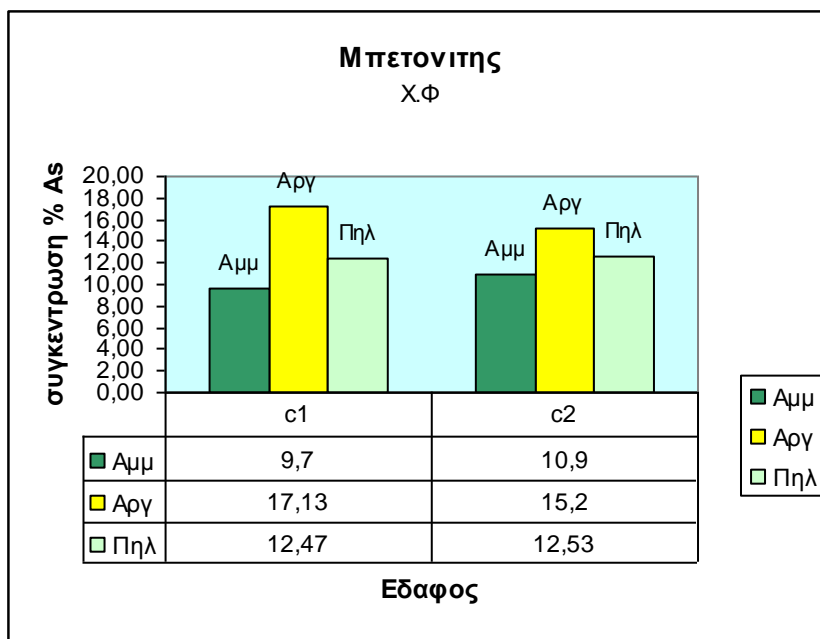
Διαγραμμα 6.10 Το ποσοστο του διαθεσιμου As στο εδαφος μετα την καλλιεργια του lollium και την χρηση μπετονιτη στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)



Διαγραμμα 6.11 Το ποσοστο του διαθεσιμου As στο εδαφος μετα την καλλιεργια του καπνου και την χρηση μπετονιτη στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)



Διαγραμμα 6.12 Το ποσοστό του διαθέσιμου As στο εδαφος μετά την καλλιέργεια της μηδικοκης και την χρήση μπετονιτη στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)

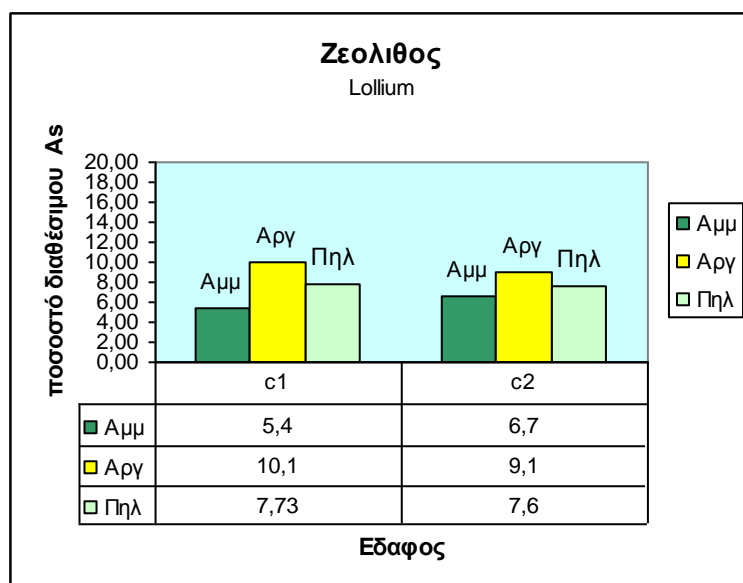


Διαγραμμα 6.13 Η % συγκεντρωση As στο εδαφος μετά την καλλιέργεια του Χ.Φ με την χρήση μπετονιτη στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)

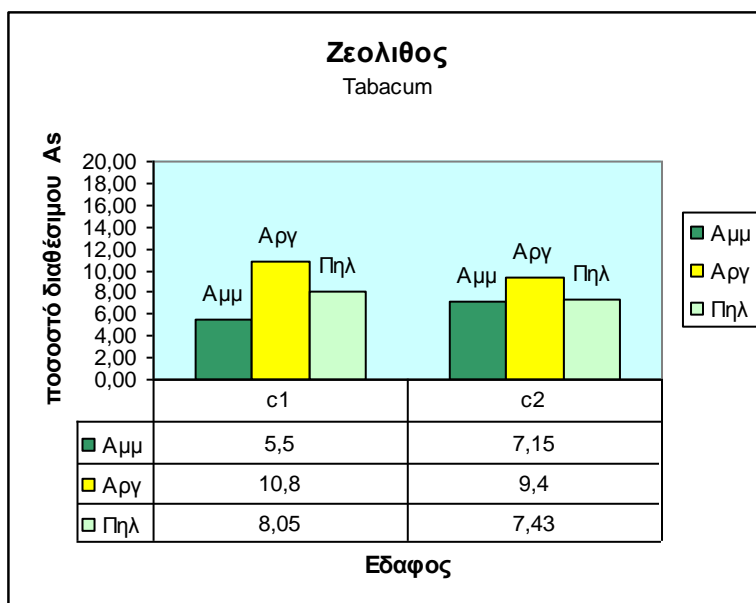
Όσον αφορά τα διαγράμματα 6.14,6.15,6.16 και 6.17 οι τάσεις του τυπου των εδαφων παρουσιαζουν παρομοια δραση στην ικανοτητα συγκρατησης As με την ιδια σειρα η οποια είναι Αργιλλωδες-Πηλωδες-Αμμωδες .

Καθώς αυξάνει η προστιθέμενη ποσότητα As στο έδαφος αυξάνει και το ποσοστό διαθέσιμου As.

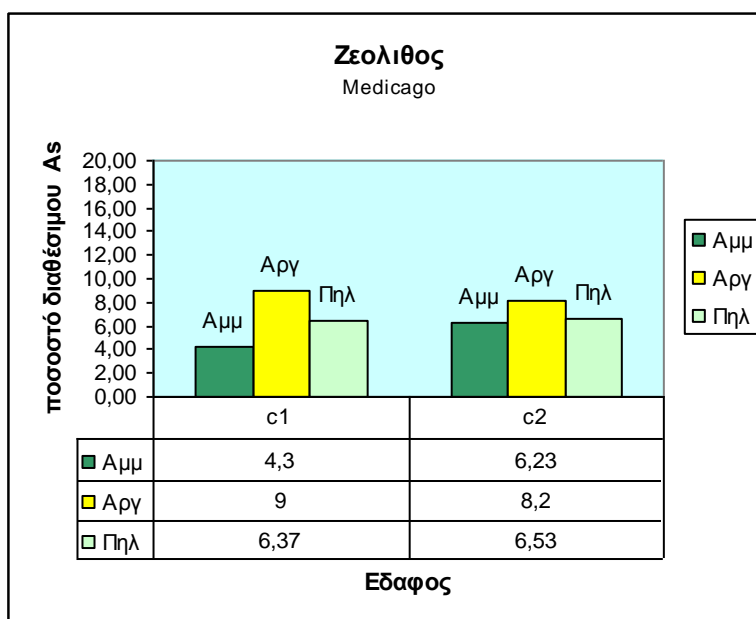
Η σειρά της προσροφητικης ικανοτητας των φυτων παραμενει η ιδια με την προυπαρχουσα, δηλαδη μηδική – Lollium - καπνός με μειωμενη όμως την ταση ως προς την προηγούμενη.



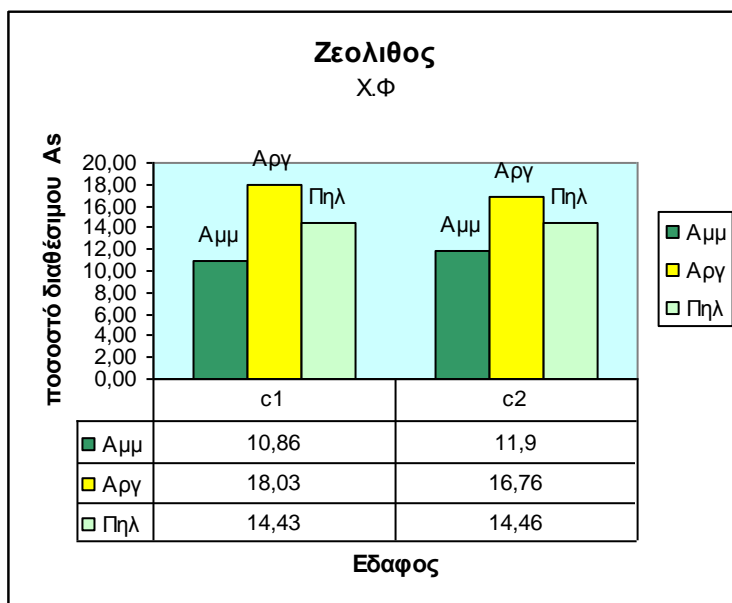
Διαγραμμα 6.14 Η % συγκεντρωση As στο εδαφος μετα την καλλιεργεια του Lollium και την χρηση ζεολιθου στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)



Διαγραμμα 6.15 Η % συγκεντρωση As στο εδαφος μετα την καλλιεργεια του Tabacum και την χρηση ζεολιθου στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)



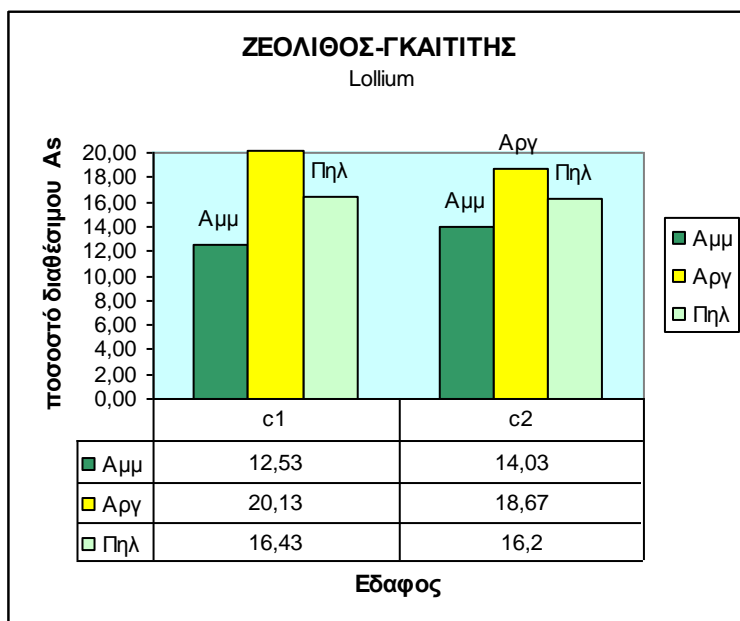
Διαγραμμα 6.16 Η % συγκεντρωση As στο εδαφος μετα την καλλιεργεια του Medicago και την χρηση ζεολιθου στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)



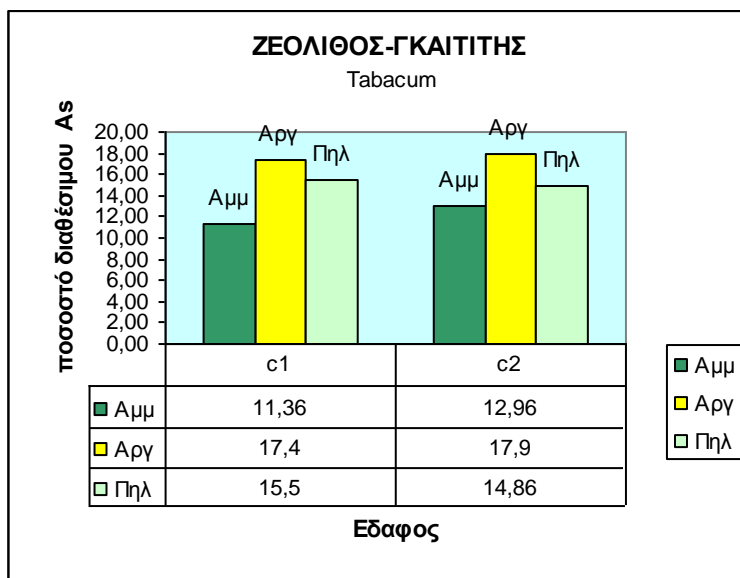
Διαγραμμα 6.17 Η % συγκεντρωση As στο εδαφος μετα την καλλιεργεια του Χ.Φ με την χρηση ζεολιθου στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλωδες,Πηλωδες)

Τελος στα διαγραμματα 6.18,6.19,6.20 και 6.21 δινεται το ποσοστό του διαθέσιμου As σε σχεση με τον τυπο του εδαφους στο οποίο έχει προστεθεί το εδαφοβελτιωτικο ζεολιθος-γκαιιτης. Οι ποσοστητες και παλι του προσροφημενου As είναι μεγαλυτερες και ακολουθουν την ίδια σειρά που προαναφεραμε (Αργιλώδες-Πηλώδες-Αμμώδες).

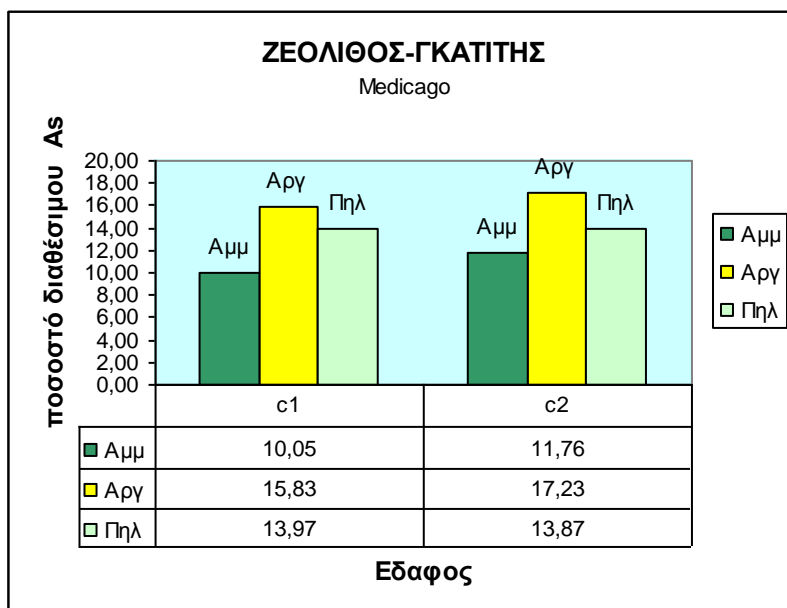
Οι συγκεντρώσεις c1,c2 παρουσιάζουν παρόμοια τάση στην αύξηση αυτού μιας που το ποσοστό παρουσιάζει κάμψη στην αυξημένη συγκέντρωση.



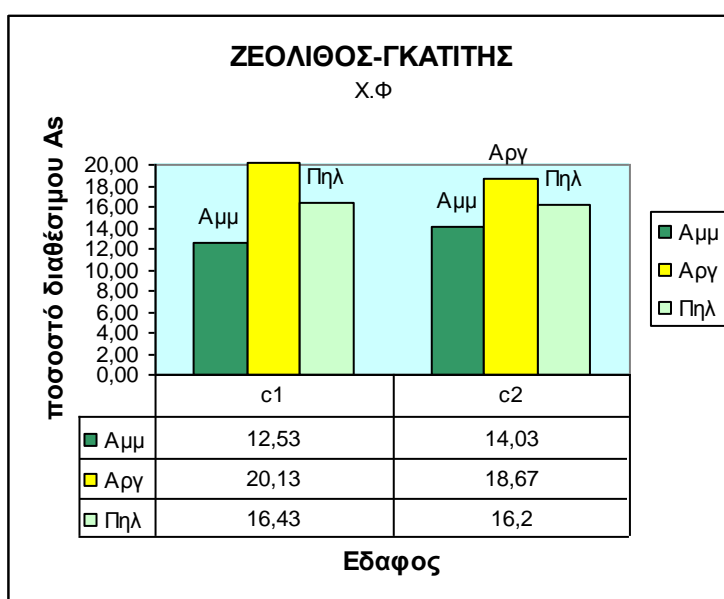
Διαγραμμα 6.18 Η % συγκεντρωση As στο εδαφος μετα την καλλιεργεια του Lolium με την χρηση ζεολιθου-γκατιτη στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)



Διαγραμμα 6.19 Η % συγκεντρωση As στο εδαφος μετα την καλλιεργεια του Tabacum με την χρηση ζεολιθου-γκατιτη στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)



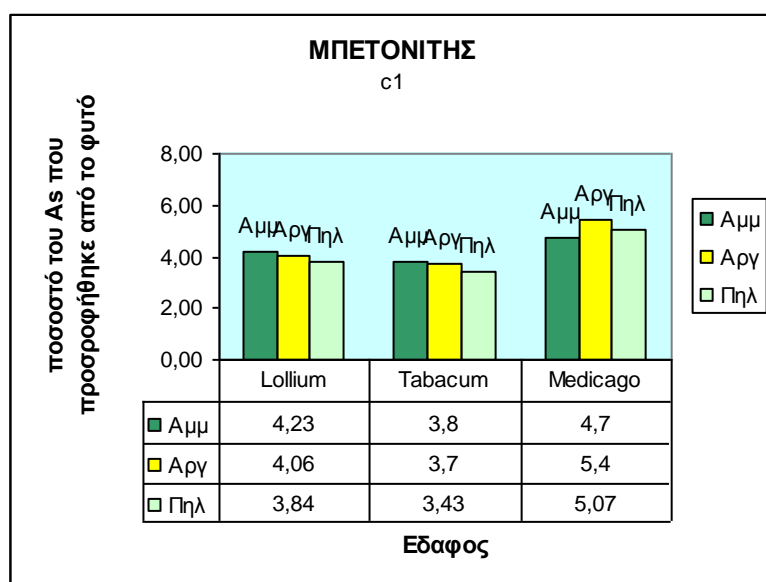
Διαγραμμα 6.20 Η % συγκεντρωση As στο εδαφος μετα την καλλιεργεια του Medicago με την χρηση ζεολιθου-γκατιτη στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)



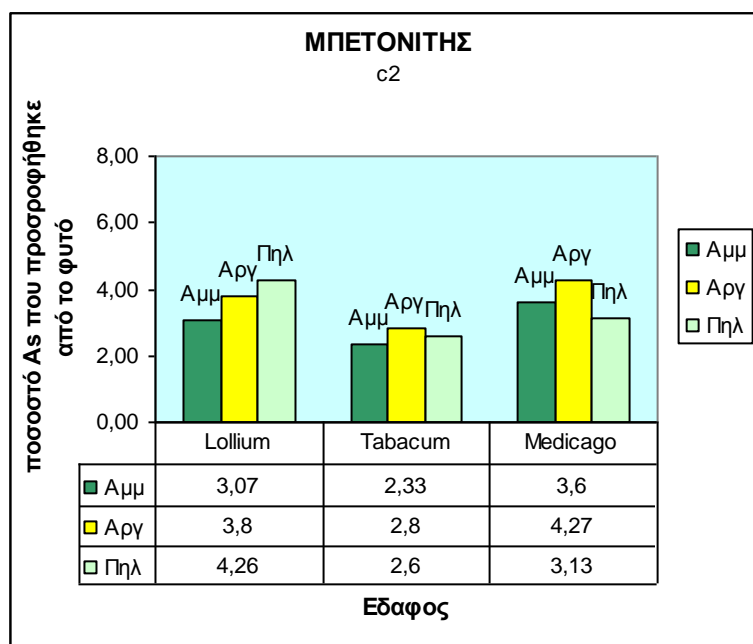
Διαγραμμα 6.21 Η % συγκεντρωση As στο εδαφος μετα την καλλιεργεια του X.Φ με την χρηση ζεολιθου-γκατιτη στους διαφορους τυπους εδαφους (Αμμωδες,Αργιλλωδες,Πηλωδες)

Τα διαγραμματα 6.21 και 6.22 παριστανουν το ποσοστο As που προσροφηθηκε στις δυο συγκεντρώσεις As που προστεθηκε από κάθε φυτο, καλλιεργηθηκε στους τρεις τυπους εδαφους αφου προστεθηκε το εδαφοβελτιωτικο μπετονιτης .Απο τα διαγραμματα προκυπτει ότι την μεγαλυτερη ικανοτητα προσροφησης παρουσιαζει η

μηδικη και ακολουθει ο καπνος και το lollium. Επισης προκυπτει ότι η μεγαλυτερη ικανοτητα προσροφησης οφειλεται στο τυπο εδαφους (Αργιλώδες-Πηλώδες-Αμμώδες) αντιστοιχα. Οι τιμες κυμαινουνται για την συγκεντρωση c1 από 3,7-5,07, ενώ για την συγκεντρωση c2 είναι 2,33-4,27 η διαφορα παραμενει περιπου η ιδια. Αυτό επιβεβαιωνει ότι υψηλοτερες συγκεντρωσεις As δεν ευνοουν την προσροφητικη ικανοτητα του συστηματος (εδαφος-εδαφοβελτιωτικο-φυτο).

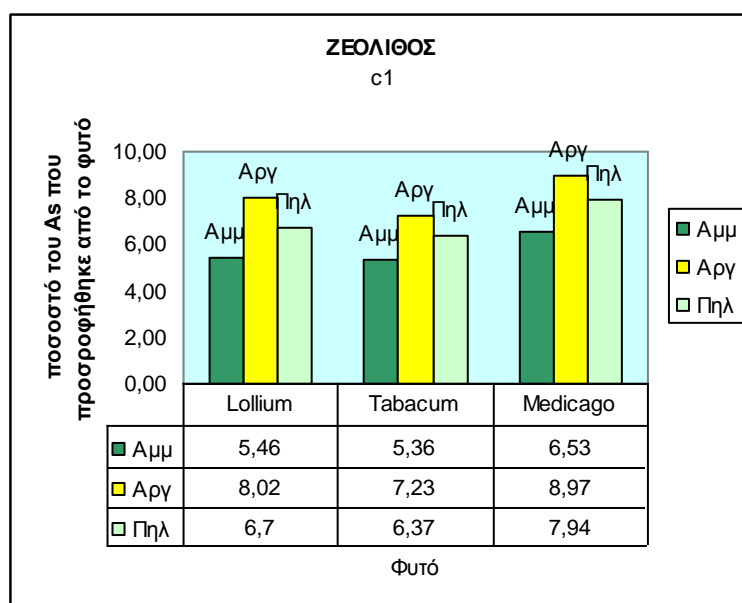


Διαγραμμα 6.21 Η % συγκεντρωση As από τα φυτα σε Αμμωδες, Αργιλωδες, Πηλωδες εδαφος στον μπετονιτη στην συγκεντρωση c1

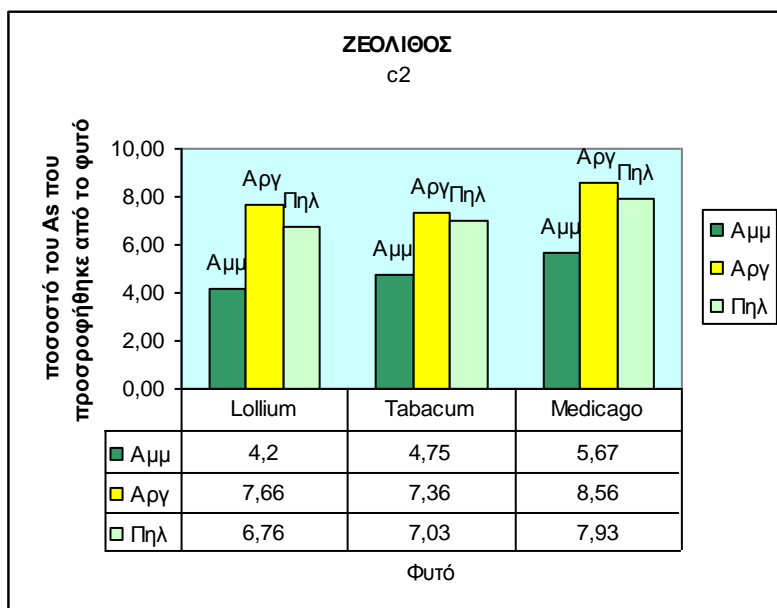


Διαγραμμα 6.22 Η % συγκεντρωση As από τα φυτα σε Αμμωδες, Αργιλωδες, Πηλωδες εδαφος στον μπετονιτη στην συγκεντρωση c2

Τα διαγράμματα 6.23 και 6.24 παριστανουν το ποσοστο As που προσροφήθηκε στις δυο συγκεντρώσεις As που προστεθηκε από κάθε φυτο, καλλιεργηθηκε στους τρεις τυπους εδαφους αφού προστεθηκε το εδαφοβελτιωτικο ζεολιθος .Η προσθηκη του ζεολιθου στο εδαφος ευνοει την προσροφηση του As από τα φυτα (μηδικη, καπνος, lollium) σε σχεση με τον μπετονιτη. Οι τιμες κυμαινονται από 5,36-8.97 παρουσιαζοντας μεγαλυτερο ευρος αλλα και μεγαλυτερη τιμη σε σχεση με τον μπετονιτη.

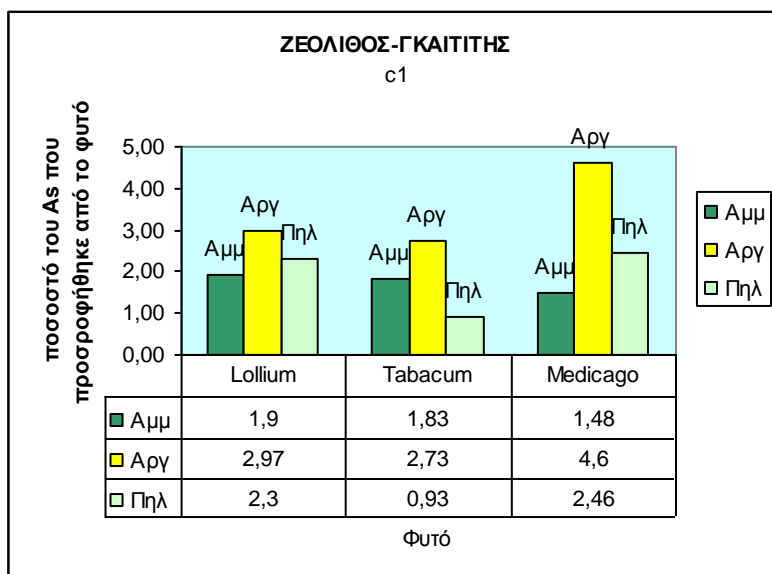


Διαγραμμα 6.23 Η % συγκεντρωση As από τα φυτα σε Αμμωδες, Αργιλλωδες, Πηλωδες εδαφος στον ζεολιθο στην συγκεντρωση c1

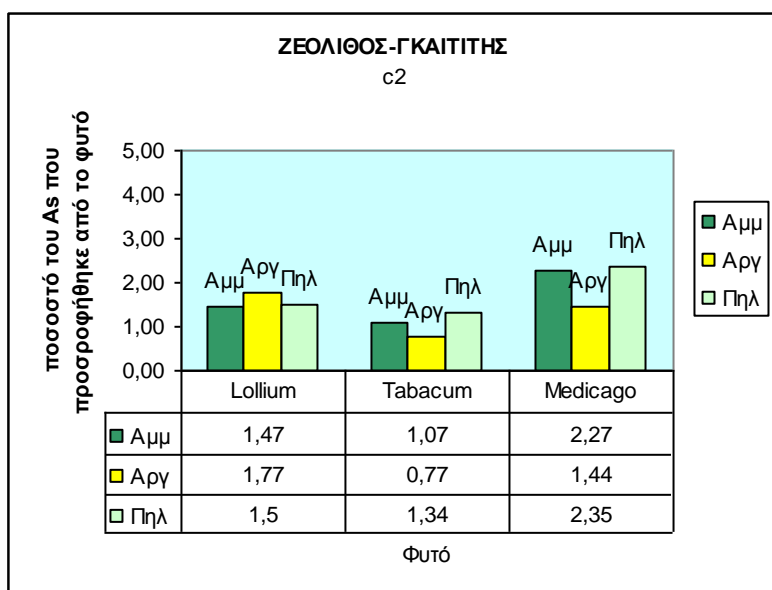


Διαγραμμα 6.24 Η % συγκεντρωση As από τα φυτα σε Αμμωδες, Αργιλλωδες, Πηλωδες εδαφος στον ζεολιθο στην συγκεντρωση c2

Τα διαγραμματα 6.25 και 6.26 παριστανουν το ποσοστο As που προσροφήθηκε στις δυο συγκεντρώσεις As που προστεθηκε από κάθε φυτο, καλλιεργηθηκε στους τρεις τυπους εδαφους αφου προστεθηκε το εδαφοβελτιωτικο ζεολιθος-γκαιτιτης. Οι τιμες κυμανθηκαν 0,77-4,6 πραγμα που υποδηλωνει ότι οι ποσοτητες As που μεταφερθηκαν στα φυτα ηταν πολύ μικροτερες σ αυτά που καλλιεργηθηκαν με την προσθηκη του εδαφοβελτιωτικου ζεολιθου-γκαιτιτη, απ ότι με τον μπετονιτη 2,33-5,07) και τον ζεολιθο (5,36-8,97) αντιστοιχα. Ο ρυθμος προσροφησης του As από τα φυτα και στις δυο συγκεντρωσεις As (c1,c2) ηταν παρομοιος σ όλα τα εδαφοβελτιωτικα που μελετηθηκαν.



Διαγραμμα 6.25 Η % συγκεντρωση As από τα φυτα σε Αμμωδες, Αργιλλωδες, Πηλωδες εδαφος στον ζεολιθο-γκατιτη στην συγκεντρωση c1



Διαγραμμα 6.26 Η % συγκεντρωση As από τα φυτα σε Αμμωδες, Αργιλλωδες, Πηλωδες εδαφος στον ζεολιθο-γκατιτη στην συγκεντρωση c2

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

α. Τα αργιλώδη εδάφη παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης As και ακολουθούν τα πηλώδη και αμμώδη αντίστοιχα

β. Το φυτό μηδική παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα προσροφήσης As και ακολουθεί το *Lolium* και ο καπνός.

γ. Το εδαφοβελτιωτικό ζεολιθος-γκαιιτιτης παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης As και ακολουθεί ο ζεολιθος και τέλος ο μπετονιτης.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Είναι φυτά τα οποία πρωτοχρησιμοποιήθηκαν για αυτό το είδος χρήσης (υπερσυσσωρευτές) και για να το χρονικό διάστημα εκθεσης μιας και παρέμειναν εκτεθειμένα σε περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης As για τέσσερις ημέρες. Είναι ένα σημείο το οποίο πρέπει να διερευνηθεί και ως προς το εύρος της εκθεσης που απαιτείται και ως προς το στάδιο της ανάπτυξης στο οποίο πρέπει να βρίσκεται το φυτό και στα τρία είδη φυτών και σε διάφορα στάδια ανάπτυξης του μιας που αυξητική ικανότητα αναλογως του βιολογικού σταδίου του φυτού μπορεί να παίζει διαφορετικό ρόλο στην απομακρυνση συσσωρευση – As από το έδαφος. Αυτό σίγουρα έχει να κάνει και με την ανάπτυξη του υπογείου τμήματος του φυτού (μέγεθος-εκταση), μιας και είναι απαραίτητος στην μεταφορά (κίνηση δια μέσω ρίζας) του As από το σύστημα έδαφος-εδαφοβελτιωτικό στο φυτό.