

**ΔΠΜΣ: ΒΙΩΣΙΜΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ
ΑΛΛΑΓΩΝ ΚΑΙ ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Θέμα:

“Η απορρύπανση εδαφών μέσω της χρήσης εδαφοβελτιωτικών υλικών –
Η περίπτωση χρήσης *βιοεξανθρακώματος ή άνδρου
ξυλάνθρακα (Biochar)* και λιγνίτη”

“The use of amendments for the decontamination of soils. Case study:
The use of biochar and lignite”

*Μια προσέγγιση του θέματος
από τη φοιτήτρια
Μπούσδρα Θεοδώρα
ΑΕΜ:00023*

Επιβλέπουσα καθηγήτρια

Αναπληρώτρια καθηγήτρια Γκόλια Ευαγγελία

Μέλη της εξεταστικής επιτροπής

Αναπληρώτρια καθηγήτρια Γκόλια Ευαγγελία

Καθηγητής Τσιρόπουλος Νικόλαος

Καθηγήτρια Χριστοπούλου Όλγα

ΒΟΛΟΣ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2022

Περιεχόμενα:

ABSTRACT.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	
1. Εισαγωγή.....	4
1.1. Το έδαφος και ο άνθρωπος.....	4
1.1.1. Το Ανθρωπόκαινο.....	5
1.2. Η ρύπανση του εδάφους.....	5
1.2.1. Η αντιμετώπιση.....	5
1.2.1.1. Η χρήση του <i>βιοάνθρακα</i>	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	
2. Υλικά και Μέθοδοι.....	10
2.1. Βιοάνθρακας από ινώδη πολτό ζαχαροκάλαμου.....	10
2.2. Βιοάνθρακας από μπαμπού και άχυρο ρυζιού.....	12
2.3. Βιοάνθρακας από απορρίμματα κήπου.....	13
2.4. Βιοάνθρακας από παυλώνια.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	
Αποτελέσματα- Συζήτηση.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο	
Συμπέρασμα-Επίλογος.....	56
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	58
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	63

ABSTRACT:

Soil is a 'complex', dynamic organism and provides important ecosystem services. It therefore requires the respect and the protection of the people. However, in modern times, it is characterised by the pollution and it suffers from it as a result of the intensive human activities. A typical phenomenon is *soil pollution* by *heavy metals*(*HMs*). There are sufficient methods/techniques for its *remediation*. Of course, the use of *biochar* as a *soil amendment* has a particular interest. The country of China is the most suitable example to investigate the effect of the application of different types of *biochar* on contaminated soil, and in particular on the concentrations of *metal forms* of *HMs*, which are related to their *bioavailability* and *mobility*.

Key words: soil pollution, remediation, heavy metals, application of biochar, metal forms, bioavailability, mobility

Περίληψη:

Το έδαφος είναι ένας ‘πολυσύνθετος’, δυναμικός οργανισμός και παρέχει σημαντικές οικοσυστημικές υπηρεσίες. Συνεπώς, απαιτεί το σεβασμό και την προστασία των ανθρώπων. Παρόλα αυτά, στην σύγχρονη εποχή, χαρακτηρίζεται από την ρύπανση που υφίσταται εξαιτίας των εντατικών ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Χαρακτηριστικό φαινόμενο αποτελεί η ρύπανση του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα(*HMs*). Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι/τεχνικές για την αποκατάστασή του. Βέβαια, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η χρήση του βιοάνθρακα ως εδαφοβελτιωτικό μέσο. Η Κίνα είναι το καταλληλότερο παράδειγμα για να διερευνηθεί η επίδρασή της εφαρμογής του διάφορων τύπων βιοάνθρακα στο ρυπασμένο έδαφος και συγκεκριμένα στις συγκεντρώσεις των μεταλλικών μορφών των *HMs*, οι οποίες συνδέονται με την βιοδιαθεσιμότητα και την κινητικότητά τους.

Λέξεις-Κλειδιά: ρύπανση του εδάφους, αποκατάσταση, βαρέα μέταλλα, εφαρμογή βιοάνθρακα, μορφές μετάλλων, βιοδιαθεσιμότητα, κινητικότητα

Κεφάλαιο 1^ο Εισαγωγή

1.1. ΤΟ ΕΛΑΦΟΣ ΚΑΙ Ο ΑΝΘΡΩΠΟΣ

Η *γεωσφαίρα* (*geosphere*) είναι ένα ολοκληρωμένο, *δυναμικό* σύστημα, όπου λαμβάνουν χώρα διάφορα αλληλοσχετιζόμενα φαινόμενα, τα οποία σχηματίζουν πολύπλοκα “δίκτυα”, απαραίτητα για την συγκρότηση και διατήρηση του οργανικού κόσμου. Η *λιθόσφαιρα* είναι ένα από τα βασικά τμήματα αυτού του συστήματος και αποτελεί τον “κέλυφος” του πλανήτη. Συντελείται από τον *ανώτερο μανδύα*, ένα ημίρρευστο στρώμα αυξημένου πάχους και το *φλοιό*, το εξωτερικό περίβλημα αυτής. Με την σειρά του, το *έδαφος* αντιπροσωπεύει την “ζωντανή επιδερμίδα” του πλανήτη, συγκεκριμένα είναι το ανώτερο στρώμα του *φλοιού*.

Σύμφωνα με την γνώμη του δρ *David Russell* από το Μουσείο Φυσικής Ιστορίας του Σένκενμπεργκ στη Γερμανία, το *έδαφος* είναι ένας σύνθετος, δυναμικός οργανισμός. Τα κύρια συστατικά αυτού είναι τα *ορυκτά* και τα *οργανικά*, καθώς και ποσότητες αέρα και νερού. Αναλυτικά, τα *ορυκτά* συστατικά συνίστανται σε σωματίδια όπως άμμο, ιλύ και άργιλο και αποτελούνται από διάφορα χημικά συστατικά, ενώ τα *οργανικά* συστατικά προέρχονται από ζώντες οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των φυτών, των βακτηρίων, των μυκήτων, της πανίδας και των υπολειμμάτων τους.

Η σημασία του εδάφους δεν θα πρέπει να παραβλέπεται ή να υποτιμάται διότι οι *οικοσυστημικές* του *υπηρεσίες* “υποστηρίζουν” την ζωή στον πλανήτη. Χαρακτηριστικά, σε αυτό συγκροτείται το *ριζικό σύστημα* των φυτικών ειδών και πραγματοποιείται συγκράτηση των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών για την ανάπτυξή τους. Αποτελεί φυσικό *φίλτρο* για το νερό και ρυθμίζει την περίσσεια απόρριψής του. Αποθηκεύει ποσότητες *οργανικού άνθρακα* (*SOC*), εξισορροπώντας διάφορες συγκεντρώσεις ρύπων. Τέλος, συμβαλλει στην διατήρηση της *βιοποικιλότητας*, καθώς διάφορα είδη οργανισμών όπως μικροοργανισμοί και ανώτερα θηλαστικά αλληλεπιδρούν στους πολυάριθμους *εδαφικούς μικροοικοτόπους*.

1.1.1 ΤΟ ΑΝΘΡΩΠΟΚΑΙΝΟ

Η επίδραση της παρουσίας του ανθρώπου στον πλανήτη υπήρξε καταλυτική, διαταράσσοντας τις *περιβαλλοντικές συνθήκες* του. Πιο συγκεκριμένα, η ταχύτητα πραγματοποίησης των φυσικών διεργασιών έχει μεταβληθεί σημαντικά εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας και σε αρκετές περιπτώσεις ξεπερνά την ταχύτητα της φύσης. Ως αποτέλεσμα, ο πλανήτης έχει μεταβεί σε μία νέα γεωλογική εποχή, όπου ο άνθρωπος είναι πλέον ο κυρίαρχος του πλανητικού οικοσυστήματος και συνεπώς θα ήταν εύλογο να καταλήξει κανείς στο συμπέρασμα ότι η σύγχρονη παγκόσμια *περιβαλλοντική αλλαγή* εξαρτάται κυρίως από μία νέα συνιστώσα, την *ανθρωπογενή*. Πρακτικά, τεκμήρια αυτής αποτελούν και οι επιπτώσεις που εντοπίζονται σήμερα στα γεωλογικά στρώματα (*Αποστολόπουλος, 2019*).

Στις *οικολογικές αλλαγές*, που συνιστούν αυτή την μετάβαση στο *Ανθρωποκαίνο*, συγκαταλέγονται κυρίως οι απότομες ανθρωπογενείς διαταραχές του βιογεωχημικού κύκλου χημικών στοιχείων όπως είναι ο άνθρακας (*C*), το άζωτο (*N*), ο φώσφορος (*P*), αλλά και διάφορα *μέταλλα*. Στην συνέχεια, το αποτέλεσμα αυτών είναι η πρόκληση αξιοσημείωτων *περιβαλλοντικών φαινομένων*, όπως είναι: η *κλιματική*

αλλαγή και η οξίνιση των ωκεανών, που οφείλονται στις αυξανόμενες εκπομπές CO₂, η εξάντληση των αποθεμάτων όζοντος της στρατόσφαιρας(τρύπες του όζοντος), η εξάντληση των ανανεώσιμων και μη ανανεώσιμων πόρων, που σχετίζονται με την τροφή, η ρύπανση του αέρα, του νερού και του εδάφους ιδίως από μη διασπώμενους ρύπους, οι οποίοι μέσω των τροφικών αλυσίδων μεταφέρονται στα διάφορα είδη καταναλωτών και συγκεντρώνονται στους οργανισμούς τους, επιφέροντας μέχρι και το θάνατο αυτών(βιοσυγκέντρωση). Επιπλέον, αξίζει να αναφερθούν οι μαζικές εξαφανίσεις ειδών(απώλεια βιοποικιλότητας)(Hancock, 2020) εξαιτίας της πληθυσμιακής αύξησης εισβλητικών ειδών και ο σχηματισμός και η διασπορά νέων «ορυκτών» και «πετρωμάτων», όπως είναι: το σκυρόδεμα, η τέφρα, πλαστικά είδη, καθώς και τα «τεχνολογικά απολιθώματα», που παράγονται από αυτά και άλλα υλικά(Αποστολόπουλος, 2019).

1.2. Η ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΠΟ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Τα βαρέα μέταλλα(HMs) είναι μία χημική ομάδα μετάλλων και μεταλλοειδών, τα οποία έχουν ατομική μάζα μεγαλύτερη του 20 και ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 5. Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, που συχνά ανιχνεύονται στο περιβάλλον είναι του καδμίου(Cd), του υδραργύρου(Hg), του χαλκού(Cu), του αρσενικού(As), του μολύβδου(Pb), του χρωμίου(Cr), του ουρανίου(U) και του ψευδαργύρου(Zn)(Qin et al,2021). Ωστόσο, ιδιαίτερη σημασία έχουν οι επιπτώσεις των χημικών στοιχείων στη βιολογία των οργανισμών. Άλλωστε, αυτό υποδεικνύει και ο χαρακτηρισμός τους ως ‘βαρέα’, καθώς ακόμη και συγκεντρώσεις αυτών, που είναι απαραίτητες για την φυσιολογική λειτουργία των οργανισμών(ιχνοστοιχεία), όταν υπερβαίνουν το επιτρεπτό όριο(τοξικότητα), έχουν συχνά ολέθριες επιπτώσεις όσον αφορά την υγεία, παρεμβαίνοντας στον φυσιολογικό μεταβολισμό των οργανισμών(Paz-Ferreiro et al, 2014).

Οι συγκεντρώσεις των HMs συναντώνται φυσικά στο έδαφος είτε διότι υπάρχουν ήδη σε αυτό, είτε διότι καταλήγουν σε αυτό(φυσικός αποδέκτης) μέσω φυσικών διεργασιών, όπως είναι οι ατμοσφαιρικές εκπομπές ενός ενεργού ηφαιστείου ή η διάβρωση των πετρωμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μεταλλικά στοιχεία(Khan et al, 2021). Βέβαια, η ρύπανση του εδάφους από την παρουσία των HMs, ως περιβαλλοντικό ζήτημα παρατηρήθηκε το 1900 και έκτοτε το φαινόμενο έχει ενταθεί εξαιτίας της ταχύτητας της αστικοποίησης, της πληθυσμιακής υπεραύξησης και της αυξανόμενης εκβιομηχάνισης των ανθρώπινων κοινωνιών. Έχει διαπιστωθεί ότι εντατικές, ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι οι εξορύξεις, η δραστηριότητα των μεταλλουργείων, η χρήση χημικών ουσιών και ηλεκτρικών ειδών, που περιέχουν συγκεντρώσεις των μετάλλων, καθώς και η βιομηχανική χρήση των αποβλήτων τους επιδρούν δραστικά στο έδαφος.

1.2.1 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ

Γενικά, υπάρχουν διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές μέθοδοι και στρατηγικές που αναφέρονται και αποσκοπούν στον αποτελεσματικό περιορισμό της ρύπανσης του εδάφους από τα HMs. Στην εργασία των Li et al, 2019 υποστηρίζεται ότι οι τεχνικές της αποκατάστασης/απορρύπανσης των εδαφών μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες: α) την *ex situ* αποκατάσταση, όπου απαιτείται η εκσκαφή ποσότητας του ρυπασμένου εδάφους και μεταφορά αυτής προς επεξεργασία του ρύπου – στόχου και β) την *in situ* αποκατάσταση, η οποία περιλαμβάνει την επιτόπου επεξεργασία του ρύπου - στόχου. Συγκριτικά, η *in situ* αποκατάσταση προσφέρει

ορισμένα πιθανά τεχνικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα. Ωστόσο, η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της περιοχής, τους τύπους των ρύπων που πρέπει να απομακρυνθούν, τη συγκέντρωση των ρύπων και την τελική χρήση του μολυσμένου μέσου. Παρακάτω δίνεται σχετικός πίνακας:

Μέθοδος	Τεχνική αποκατάστασης	Δυνατότητα εφαρμογής	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Συχνότητα εφαρμογής
φυσική αποκατάσταση <i>(physical remediation)</i>	επιφανειακή επικάλυψη	in situ / υψηλός βαθμός ρύπανσης	χαμηλό κόστος, εύκολη εγκατάσταση και ασφάλεια	περιορισμός σε μικρές περιοχές και ορισμένες γεωγραφικές τοποθεσίες, απώλεια καλλιεργήσιμων εκτάσεων	ευρεία εφαρμογή
	ταφή	ex situ / υψηλός βαθμός ρύπανσης	άμεσος καθαρισμός, ασφάλεια	υψηλό κόστος, περίσσεια εδάφους για την αποθήκευση των αποβλήτων	ευρεία εφαρμογή
	ενθυλάκωση	in situ / υψηλός βαθμός ρύπανσης	ασφάλεια, γρήγορη εγκατάσταση	περιορισμός σε ορισμένες περιοχές, απώλεια καλλιεργήσιμης έκτασης	Αντιμετώπιση περιπτώσεων ρύπανσης εδαφών από ραδιονουκλίδια και μικτά απόβλητα
χημική αποκατάσταση <i>(chemical remediation)</i>	σταθεροποίηση	in situ / υψηλός βαθμός ρύπανσης	προσιτή, εύκολη εφαρμογή, άμεσα αποτελέσματα	ειδική στα <i>μέταλλα</i> , έμμεσα αποτελέσματα για άλλους ρύπους	προσωρινή αποκατάσταση, όχι επισημα εγκεκριμένη
	στερεοποίηση	in situ & ex situ / υψηλός βαθμός ρύπανσης	γρήγορη εφαρμογή, υψηλή απόδοση	υψηλό κόστος, επεξεργασία εδάφους, απώλεια λειτουργιών εδάφους	τακτική εφαρμογή
	έκπλυση του εδάφους	in situ / χονδρόκοκκο έδαφος, μέτριος έως υψηλός βαθμός ρύπανσης	απομάκρυνση των ρύπων, ελάχιστη διατάραξη του εδάφους, χαμηλό κόστος, εύκολη εγκατάσταση	πιο αποτελεσματική στα χονδρόκοκκα εδάφη με υψηλή διαπερατότητα, ενδεχόμενος κίνδυνος ρύπανσης των υπόγειων υδάτων	περιορισμένη εφαρμογή σε περιπτώσεις μικτών αποβλήτων
	πλύση εδάφους	ex situ / μέτριος έως υψηλός βαθμός ρύπανσης	υψηλή απόδοση, άμεσα αποτελέσματα	έντονη διατάραξη σύστασης του εδάφους	τακτική εφαρμογή
	υαλοποίηση	in situ & ex situ / υψηλός βαθμός ρύπανσης	υψηλή απόδοση	υψηλό κόστος, περιορισμός σε μικρές εδαφικές περιοχές, τροποποίηση εδάφους, απώλεια λειτουργιών εδάφους	τακτική εφαρμογή

	ηλεκτροκινητική	in situ / λεπτόκοκκο έδαφος, μέτριος έως υψηλός βαθμός ρύπανσης	απομάκρυνση των ρύπων, ελάχιστη διατάραξη σύστασης του εδάφους	χρονοβόρα διαδικασία, χαμηλή αποτελεσματικότητα, κατάλληλο για λεπτόκοκκα εδάφη με χαμηλή διαπερατότητα	πιλοτική εφαρμογή, υπο ανάπτυξη
βιολογική αποκατάσταση(biological remediation)	απομάκρυνση ή/και σταθεροποίηση του ρύπου με φυτά	in situ / χαμηλός έως μέτριος βαθμός ρύπανσης	δημόσια αποδεκτό, αρεστό, χαμηλό κόστος, εύκολη εφαρμογή, κατάλληλη για εδαφικές περιοχές ήπιας ρύπανσης	περιορίζεται στην επιφάνεια του εδάφους και στην απομάκρυνση κυρίως των μετάλλων, χαμηλή απόδοση	υπο ανάπτυξη
	μετασηματισμός ρύπου από τη δράση μικροοργανισμών	in situ /χαμηλός έως μέτριος βαθμός ρύπανσης	χαμηλό κόστος, απλή εφαρμογή, ελάχιστη διατάραξη σύστασης του εδάφους	χαμηλή απόδοση, συμπληρωματική εφαρμογή αυτού σε άλλες τεχνικές αποκατάστασης	δεν εφαρμόζεται για τα <i>HMs</i>

1.2.1.1. Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες, όπου αποδεικνύεται ότι ο βιοάνθρακας(*biochar*) είναι δυνατόν να μετριάσει τις συγκεντρώσεις *HMs* σε ένα ρυπασμένο έδαφος. Συγκεκριμένα, ο βιοάνθρακας είναι ικανός να απορροφήσει αποτελεσματικά κατιόντα *HMs* στο νερό και να τα ακινητοποιήσει στο έδαφος. Για αυτό το λόγο, χαρακτηρίζεται ως μία υποσχόμενη τεχνική αποκατάστασης για τη μείωση της *οικοτοξικότητας* των ρυπασμένων εδαφών(*Guo et al,2020*).

Η έννοια του βιοάνθρακα(*biochar*) συνδέεται συχνά με την έννοια:

α) του “ξυλάνθρακα”(*charcoal*): ένα υλικό στερεής φύσης, του οποίου η σύνθεση σε άνθρακα(C) υπερβαίνει συχνά το 70% της ολικής του και το οποίο σχηματίζεται όταν ποσότητα οργανικής ύλης, φυτικής ή ζωικής, ή υπολείμματα αυτής, όπως πχ. είναι το ξύλο και τα όστα θερμαίνονται απουσία αέρα(*Torabian et al, 2021*).

β) της απανανθρακωμένης “οργανικής ύλης”, που προκύπτει από την θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας σε συνθήκες περιορισμένου οξυγόνου(*biochar*)(*He et al, 2019*).

Η πυρόλυση(*pyrolysis*) είναι η πιο ευρεία θερμοχημική μέθοδος αποσύνθεσης της βιομάζας, κατά την οποία ποσότητα αυτής θερμαίνεται συνήθως στους 300^oC-700^oC, απουσία οξυγόνου. Παρόλα αυτά, στις μεθόδους παραγωγής του βιοάνθρακα ανήκουν και η υδροθερμική ανθρακοποίηση και η αεριοποίηση.

Από την διεργασία της πυρόλυσης, τα παραγόμενα προϊόντα μπορούν να είναι στερεά, υγρά ή αέρια και η σύστασή τους εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της εγκατάστασης, όπως είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής στον εκάστοτε ειδικό, πυρολυτικό θάλαμο. Βέβαια, σύμφωνα με έρευνα των *Manya et al*, το τελικό αποτέλεσμα της πυρόλυσης είναι ο σχηματισμός τριών νέων

προϊόντων: i) του επιθυμητού βιοάνθρακα (biochar), ii) μιας πτητικής ουσίας, η οποία είναι δυνατόν να συμπυκνωθεί και να προκύψει το βιοέλαιο και iii) διάφορων αερίων, που δεν μπορούν να συμπυκνωθούν, όπως είναι το CO, το CO₂, το CH₄ και το H₂.

Η διαδικασία της πυρόλυσης χαρακτηρίζεται:

- **από τον χρόνο παραμονής της βιομάζας υπό συνθήκες πυρόλυσης**
- **τη μέγιστη θερμοκρασία:** σύμφωνα με την έρευνα, επιδρά καθοριστικά στην ικανότητα δέσμευσης άνθρακα (C) ή στην σταθερότητα του βιοάνθρακα.
- **τον ρυθμό θέρμανσης (ένταση)**

Βάσει αυτών, η πυρόλυση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες: i) την αργή, ii) την ενδιάμεση και iii) τη γρήγορη πυρόλυση

Σύμφωνα με τους (He et al, 2019), η πρώτη ύλη του βιοάνθρακα, καθώς και οι συνθήκες πυρόλυσής του επιδρούν καθοριστικά στις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοάνθρακα. Με αυτόν τον τρόπο επηρεάζεται όμως ο βαθμός σύνδεσης μεταξύ του αυτού και των HMs. Πιο συγκεκριμένα, προκαλούνται διαφοροποιήσεις στις τιμές του pH, στην περιεκτικότητά του βιοάνθρακα σε οργανικό άνθρακα (OC), στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), στο πορώδες του βιοάνθρακα, στην ειδική επιφάνεια επαφής (SSA), στις ενεργές λειτουργικές ομάδες (functional groups) και στην περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα.

Ενδεικτικά, οποιαδήποτε μεταβολή στις παραπάνω φυσικοχημικές ιδιότητες ενός βιοάνθρακα, σε συνδυασμό με την διαφορετική σύσταση των εδαφών έχει ως αποτέλεσμα τη διατάραξη των αλληλεπιδράσεων HMs-βιοάνθρακα και ουσιαστικά της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των HMs, έπειτα και την εφαρμογή του στο έδαφος. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η κατανόηση, καθώς και η πρόβλεψη της ενεργοποίησης και της αποτελεσματικότητας των μηχανισμών των αλληλεπιδράσεων μεταξύ βιοάνθρακα και HMs έχουν ορισμένο βαθμό δυσκολίας.

Γενικά, ένας βιοάνθρακας επιδρά στην κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα των HMs: α) άμεσα, μέσω των αλληλεπιδράσεων β) έμμεσα, επηρεάζοντας τις ιδιότητες του εδάφους, όπου εφαρμόζεται. Αναλυτικά, οι άμεσοι μηχανισμοί αναφέρονται παρακάτω:

- **ηλεκτροστατική έλξη:** πρόσφατες έρευνες υποδεικνύουν ότι ο υψηλός βαθμός ηλεκτραρνητικότητας του βιοάνθρακα έλκει τα θετικά φορτισμένα φορτία. Η ένταση της έλξης εξαρτάται από το επιφανειακό φορτίο των αρνητικά φορτισμένων ομάδων. Το αρνητικό φορτίο αυτών αυξάνεται με την αύξηση του pH.
- **ανταλλαγή ιόντων:** γενικά οι βιοάνθρακες χαρακτηρίζονται από υψηλή CEC και συνεπώς απελευθερώνουν κατιόντα. π.χ., Ca (II) και Mg (II). Ανάμεσα στα κατιόντα των βιοανθρακών και τα μεταλλικά ιόντα πραγματοποιείται ανταλλαγή ιόντων. Η αύξηση της CEC του βιοάνθρακα θα μπορούσε να αυξήσει την ικανότητα προσρόφησής του για τα HMs. Οι λειτουργικές ομάδες που περιέχουν O₂ στους βιοάνθρακες, κυρίως οι καρβοξυλικές ομάδες (-COOH) προσροφούν επίσης μεταλλικά ιόντα μέσω της ανταλλαγής ιόντων.
- **συμπλοκοποίηση:** οι λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του βιοάνθρακα μπορούν να ακινητοποιήσουν τις συγκεντρώσεις των HMs, σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα. Οι λειτουργικές ομάδες παρέχουν θέσεις πρόσδεσης για τα HMs προς σχηματισμό συμπλόκων, αυξάνοντας την ειδική προσρόφηση. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τους βιοάνθρακες, οι οποίοι εμφανίζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα στοιχεία. Η συμπλοκοποίηση ενισχύεται με την αύξηση των Fe (II), Mn (II) και των ανθρακικών συγκεντρώσεων. Με αυτόν

τον τρόπο σχηματίζονται *αδιάλυτα και σταθερά σύμπλοκα μετάλλων*. Επίσης, τα ανόργανα ιόντα (π.χ. Si, S, και Cl) που περιέχονται στο βιοάνθρακα μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με *HMs*, μειώνοντας την κινητικότητά τους στο έδαφος.

- **κατακρήμνιση:** ο βιοάνθρακας περιέχει ανόργανα στοιχεία, τα οποία μπορούν να κατακρημνιστούν με τα *HMs* προς σχηματισμό αδιάλυτων ιζημάτων. Μάλιστα, έρευνες έχουν δείξει ότι φαινόμενα *καταβύθισης* παρατηρούνται όταν η συγκέντρωση του ανόργανου φωσφόρου (*P*) εκροφάται από την αντίστοιχη του βιοάνθρακα.

Παρόλα αυτά, όπως ήδη έχει αναφερθεί, μετά την τροποποίηση του εδάφους με την προσθήκη βιοάνθρακα, τα χαρακτηριστικά, δηλαδή το *pH*, ο *SOC*, τα θειικά άλατα και η *CEC* είναι δυνατόν να μεταβληθούν. Στην συνέχεια αυτές οι μεταβολές μπορούν να επηρεάσουν τις αλληλεπιδράσεις βιοάνθρακα-*HMs* και συνεπώς της *κινητικότητας και βιοδιαθεσιμότητας* αυτών.

-**μεταβολή *pH*:** το *pH* είναι μία βασική παράμετρος που επηρεάζει την *εξειδίκευση* και την *κινητικότητα* των *HMs*. Γενικά, το *pH* ενός βιοάνθρακα είναι συνήθως αλκαλικό και η αύξηση των ποσοστών εφαρμογής στο έδαφος αυξάνει το *pH* του εδάφους, ιδίως όταν το ρυπασμένο έδαφος είναι *όξινο*. Με αυτόν τον τρόπο όμως, ενισχύεται η *υδρόλυση* των *HMs*, η προσρόφησή τους από το έδαφος και επιταχύνεται ο μετασχηματισμός των *οξειδώσιμων* και *υπολειμματικών* κλασμάτων των ρύπων. Η αύξηση του *pH* ενισχύει την *συμπλοκοποίηση* των *HMs*, κυρίως προκαλώντας την εκρόφιση του *Pb* (II) από τα εδάφη (Jiang et al., 2012). Οι κίνδυνοι των *HMs* περιορίζονται.

-**μεταβολή *CEC*:** η *CEC* του βιοάνθρακα είναι ιδιαίτερα ισχυρή και όταν εφαρμόζεται στο έδαφος ενισχύει την αντίστοιχη *CEC*. Ερευνητικά, έχει αποδειχθεί ότι το ποσοστό μείωσης στην συγκέντρωση και τη διαλυτότητα των *HMs* σε εδάφη όπου είχε προστεθεί αυξημένη ποσότητα βιοάνθρακα, οφείλεται εν μέρει στο υψηλό ποσοστό θέσεων ανταλλαγής κατιόντων στην επιφάνεια του βιοάνθρακα.

-**η παρουσία των ανόργανων στοιχείων:** σε μία ορισμένη ποσότητα βιοάνθρακα περιέχονται υψηλές συγκεντρώσεις ανόργανων στοιχείων όπως των: *Na*, *Ca*, *P*, *Mg*, *K*. Τα ανόργανα στοιχεία απελευθερώνονται στο ρυπασμένο έδαφος, έπειτα της προσθήκης βιοάνθρακα και ενδεχομένως συμβάλλουν στην προσρόφιση των *HMs* από το *εδαφικό διάλυμα*. Επίσης, τα *οξείδια Ca*, *Si* και *Mn* που περιέχονται στον βιοάνθρακα μειώνονται μερικώς και “δημιουργούν” θέσεις *υψηλής ενεργειακής απορρόφησης* για τα κατιόντα μετάλλων στα εδάφη.

-**μεταβολή της περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα:** με την προσθήκη βιοάνθρακα στο έδαφος, απελευθερώνεται ποσότητα *διαλυμένου οργανικού άνθρακα (OC)*, ενώ παράλληλα αυξάνεται η περιεκτικότητα του εδάφους σε αυτόν. Με αυτόν τον τρόπο, θα μπορούσε να προκληθεί μείωση της *κινητικότητας* και της *βιοδιαθεσιμότητας* των *HMs* εξαιτίας της ενίσχυσης της *συμπλοκοποίησης* μεταξύ των *λειτουργικών ομάδων* και των *HMs*. Έχει βρεθεί ότι η αυξημένη περιεκτικότητα του *OC* του εδάφους, που προκαλείται από την εφαρμογή βιοάνθρακα μπορεί να περιορίσει την συγκέντρωση του ευμετάβλητου *Pb* στα *δεσμευμένα κλάσματα* στην οργανική ύλη, τα οποία είναι σταθερά και αδιάλυτα, λιγότερο ευκίνητα.

Κεφάλαιο 2ο Υλικά & Μέθοδοι

Η ρύπανση του εδάφους από τα *HMs* θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως δείκτης των μεταβολών της γεωγραφικής ανάπτυξης των περιοχών και των βιομηχανικών τους δραστηριοτήτων, του τρόπου χρήσεως του εδάφους, των τοπικών κλιματικών συνθηκών, της κοινωνικοοικονομικής ανάπτυξης στις χώρες αυτές και της αυξανόμενης πυκνότητας του πληθυσμού (Khan *et al*, 2021). Η χώρα της Κίνας αποτελεί ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της παραπάνω παραδοχής. Έτσι λοιπόν, όλες οι περιπτώσεις εφαρμογής των βιοανθράκων σε ρυπασμένα έδαφη από τις συγκεντρώσεις των *HMs*, καθώς και το αποτέλεσμα της δράσης τους (3^ο κεφάλαιο) αναφέρονται σε γεωγραφικές τοποθεσίες αυτής της χώρας.

2.1. ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΙΝΩΔΗ ΠΟΛΤΟ ΖΑΧΑΡΟΚΑΛΑΜΟΥ(B) (*sugarcane bagasse's biochar*)



Σύμφωνα με την εργασία των Nie *et al*, 2018:

Το έδαφος, στην επαρχιακή πόλη Φοσάν της Κίνας, στο οποίο ελέγχθηκε η δράση του βιοάνθρακα αποτελούνταν από 75% αμμό, 7% ιλύ και 18% άργιλο και το pH του εμφανιζόταν όξινο (pH < 6,5). Η ρύπανσή του οφειλόταν στις εκροές λυμάτων ενός κοντινού χυτηρίου μετάλλων. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις του *Cd*, του *Cu* και του *Pb* εμφανίζονταν ιδιαίτερα αυξημένες στο έδαφος, σε σύγκριση με τις επιτρεπόμενες τιμές αυτών.

Ρυπαντές-βαρέα μέταλλα	ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις στο έδαφος (mg/kg)	μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές της συγκέντρωσης στο έδαφος (mg/kg)*
Cd	1,4	0,3
Cu	278	50
Pb	348	250
*Εθνικό Πρότυπο Περιβαλλοντικής Ποιότητας για τα έδαφη της Κίνας		

Η πυρόλυση του βιοάνθρακα (B) διήρκησε 4 ώρες και οι 450^οC αποτέλεσαν την τελική θερμοκρασία αυτής. Παράχθηκε από την εταιρεία *Foshan Jikuizi Plant Nutrient Company*, στην επαρχιακή πόλη Φοσάν της Κίνας, σε μία ειδική εγκατάσταση πυρόλυσης. Στην συνέχεια, ο βιοάνθρακας αλέστηκε ώστε να είναι δυνατό το κοσκίνισμά του από κόσκινο 2mm.

Η προσθήκη βιοάνθρακα διασκορπίστηκε σε αγροτεμάχια, με εμβαδό επιφάνειας το καθένα από αυτά 20m² και σε τέσσερις δόσεις, συμπεριλαμβανόμενης της μηδενικής(0-έλεγχος). Με τη βοήθεια αρότρου, οι προστιθέμενες αυτές ποσότητες ενσωματώθηκαν σε βάθος έως και 20cm από την επιφάνεια του εδάφους. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε πέντε φορές. Έπειτα, αυτά τα αγροτεμάχια ομαδοποιήθηκαν σε τυχαία τετράγωνα και διαχωρίστηκαν με εδαφικές κορυφογραμμές (20 cm ύψος και 20 cm πλάτος). Καθένα τετράγωνο διέθετε μία είσοδο άρδευσης και μία έξοδο αποστράγγισης.

Αφού προηγουμένως ενσωματώθηκαν επιφανειακά στο χώμα 72 kg/ha N, 69 kg/ha P₂O₅ και 71 kg/ha K₂O μέσω της προσθήκης σύνθετου λίπασματος και υπολειμμάτων τσαγιού και ολοκληρώθηκε η προετοιμασία του εδάφους για καλλιέργεια(όργωμα), ομοίμορφα στο χώραφι, σπάρθηκαν σπόροι φυτού. Το φυτό, που επιλέχθηκε ως δείκτης για την αξιολόγηση της επίδρασης της εφαρμογής του βιοάνθρακα στο έδαφος, όσον αφορά την βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων-ρύπων, ήταν το είδος *Brassica chinensis L.*

Έπειτα από το πέρας 35 ημερών, πραγματοποιήθηκε η συγκομιδή των φυτών και ακολούθως η συλλογή δέκα δειγμάτων επιφανειακού εδάφους από κάθε αγροτεμάχιο. Τα δείγματα, που συλλέχθηκαν από βάθος 0-20cm και προέρχονταν από το ίδιο αγροτεμάχιο, αναμείχθηκαν κατάλληλα ώστε να προκύψει ένα νέο ενιαίο δείγμα, που να αντιστοιχεί συνολικά σε αυτό. Όλα τα δείγματα ξηράνθηκαν στον αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου και κοσκινίστηκαν από κόσκινο 2mm.

Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων του βιοάνθρακα, δηλαδή του pH, του οργανικού C και της ολικής περιεκτικότητας σε N, P και Si υπολογίστηκε βάσει του προτύπου IBI(2015) Biochar Standard, ενώ για τις αντίστοιχες μετρήσεις για το έδαφος χρησιμοποιήθηκαν διαδικασίες που περιγράφονται σε μελέτη του Lu, R.,2000, *Analytical Methods for Soil Agrochemistry. Chinese Agricultural Science and Technology Publishing House, Beijing (in Chinese).*

Για την συνολική περιεκτικότητα σε K και στα βαρέα μέταλλα(Cd, Cu και Pb) στο βιοάνθρακα και στο έδαφος, τα δείγματα χωνεύτηκαν σε μείγμα HF, HClO₄ και HNO₃ με αναλογία 7:1:5 και αναλύθηκαν με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (Solaar M6, Thermo Fisher Scientific, ΗΠΑ).

Η μέθοδος διαδοχικής εκχύλισης(*sequential extraction method*), των πέντε βημάτων, χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μορφών σύνδεσης και την ανακατανομή των Cd, Cu και Pb στο έδαφος, έπειτα της τροποποίησής του από τον βιοάνθρακα. Οι υγρές εκχυλίσεις για τα στάδια 1 - 4 πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση διαλυμάτων χλωριούχου μαγνησίου - οξικού νατρίου - υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης - διαλύματος HNO₃ και H₂O₂ αντίστοιχα. Για το τελευταίο στάδιο, το υπολειπόμενο στερεό διαλύθηκε στο μικτό διάλυμα HF, HClO₄ και HNO₃. Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων σε όλα τα στάδια μετρήθηκε με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης και τα βαρέα μέταλλα, που ελήφθησαν από κάθε στάδιο χαρακτηρίστηκαν ως: 1) ανταλλάξιμα, 2) δεσμευμένα σε ανθρακικά άλατα, 3) δεσμευμένα σε οξείδια Fe - Mn, 4) δεσμευμένα σε οργανική ύλη και 5) υπολειμματικά.

2.2. ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΜΠΑΜΠΟΥ(BB) ΚΑΙ ΑΠΟ ΑΧΥΡΟ ΡΥΖΙΟΥ(RSB) (bamboo's biochar and rice straw's biochar)



Σύμφωνα με τα ερευνητικά στοιχεία των Lu et al, 2017:

Σε αυτή την περίπτωση, τα δείγματα εδάφους, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση του βιοάνθρακα στην βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων *Cd*, *Cu* και *Pb*, συλλέχθηκαν από έναν εγκαταλελειμμένο ορυζώνα νοτιοδυτικά της πόλης Χάντζο, πρωτεύουσα της επαρχίας Τσετσιάνγκ, στην Κίνα. Το μεγαλύτερο ποσοστό σύστασης του εδάφους καταλαμβάνει η άμμος και η άργιλος. Γενικά, η περιοχή ήταν ρυπασμένη με ποσότητες *Cd*, *Cu*, *Pb* και *Zn* εξαιτίας των αέριων εκπομπών ενός κοντινού χυτηρίου χαλκού. Για τις φυσικοχημικές αναλύσεις, το έδαφος ξηράνθηκε στον αέρα και κοσκινίστηκε από κόσκινο 2mm.

Ο βιοάνθρακας **BB** παράχθηκε από ένα τοπικό, εμπορικό προϊόν μπαμπού σε μία εγκατάσταση πυρόλυσης και η τελική θερμοκρασία πυρόλυσης ήταν στους 750°C, όπου παρέμεινε για 3 ώρες. Για τον δεύτερο βιοάνθρακα **RSB**, το άχυρο ρυζιού αποτέλεσε την πρώτη ύλη και η μετατροπή αυτού σε βιοάνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μηχανής συνεχούς, αργής πυρόλυσης. Η τελική θερμοκρασία πυρόλυσης ήταν στους 500°C και η κατακράτηση διήρκεσε 30 λεπτά. Και οι δύο τύποι βιοανθράκων αλέστηκαν και κοσκινίστηκαν. Να σημειωθεί ότι στο τέλος, παραλήφθηκαν δύο κλάσματα από τον κάθε βιοάνθρακα, διαφορετικού μεγέθους: ένα λεπτόκοκκο (<0,25mm) και ένα χονδρόκοκκο (<1mm).

	BB	RSB
pH	9,5	10
N	4,5	16,6

C	860	508
H	14,9	17,2
Corg(g/kg)	839	470
Corg/N	186	28
Atomic H/Corg	0,21	0,44
Ash(%)	11,9	42,7
CEC(cmol/kg)	15	45
BET(m ² /g)	907,4	36,7
Alkalinity(cmol/kg)	123	152

Η πειραματική δοκιμασία της έρευνας αφορά στην εφαρμογή των τεσσάρων διαφορετικών τύπων βιοάνθρακα σε πλαστικές γλάστρες (διαμέτρου 18 cm και ύψους 14 cm), ο αριθμός τους δεν καθορίζεται, που περιείχαν 2kg του ρυπασμένου χώματος. Συγκεκριμένα, στις πλαστικές γλάστρες, το χώμα αναμίχθηκε με 0%(w/w), 1%(w/w) και 5%(w/w) βιοάνθρακα είτε από μπαμπού είτε από άχυρο ρυζιού και των δύο κλασμάτων, <0,25mm και <1mm. Επίσης, όλα τα δείγματα λιπάνθηκαν με βασική δόση N, P και K σε 156, 125 και 156 kg/ha, αντίστοιχα. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τέσσερις φορές.

Εξαιτίας του “σοβαρού” βαθμού της ρύπανσης, τα περισσότερα είδη φυτών δεν μπορούσαν να ευδοκιμήσουν σε αυτό το έδαφος για αυτό το λόγο οι δείκτες, που καλλιεργήθηκαν σε κάθε γλάστρα ήταν τέσσερα φυτά του είδους *Sedum plumbizincicola* X. H. Guo et S. B. Zhou sp. nov., τα οποία παρουσιάζουν μία φυσική ανθεκτικότητα στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων. Έπειτα από την πάροδο τεσσάρων εβδομάδων, ο αριθμός των φυτών σε κάθε γλάστρα μειώθηκε σε τρία, ενώ έπειτα από τρεις μήνες ανάπτυξης των φυτών, πραγματοποιήθηκε η συγκομιδή τους.

Το χώμα κάθε γλάστρας, που περιείχε έναν συγκεκριμένο βιοάνθρακα πχ 1% του βιοάνθρακα **RSB** με μέγεθος κοκκων <1mm αναμίχθηκε καλά, ξηράνθηκε στον αέρα και κοσκινίστηκε από κόσκινο 2mm. Μόνο μία μικρή ποσότητα χώματος αλέστηκε και κοσκινίστηκε από κόσκινο 0,15mm.

Ο προσδιορισμός της ανακατανομής των βαρέων μετάλλων στα τροποποιημένα εδάφη υπολογίστηκε μέσω της διαδοχικής εκχύλισης (sequential extraction method). Στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαδοχικές εκχυλίσεις. Χαρακτηριστικά, με ποσότητα οξικού οξέος 0,11M εκχυλίστηκε το όξινο κλάσμα των μετάλλων-ρύπων, ενώ ποσότητα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 0,1M (pH=2) χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση του δεσμευμένου κλάσματος αυτών στα οξείδια Fe-Mn. 30% m/v H₂O₂ και 1 M NH₄OAc (pH=2) εκχύλισαν το κλάσμα, που ήταν δεσμευμένο στην οργανική ύλη (οργανικό κλάσμα) και τέλος με υδατικό μείγμα HNO₃ – HF – HClO₄ προσδιορίστηκε η ανακατανομή του υπολειπόμενου κλάσματος των μετάλλων.

2.3. ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΑ ΚΗΠΟΥ (GB) (garden wastes' biochar)



Σύμφωνα με την έρευνα των *Awad et al, 2021*:

Αρκετά δείγματα του ρυπασμένου εδάφους προήλθαν από διάφορες τοποθεσίες της πόλης Shaoquan στην επαρχία Γκουανγκντόνγκ, νότια της Κίνας. Συλλέχθηκαν από βάθος 0-20cm και αφού αλέστηκαν από μύλο ανοξείδωτου χάλυβα, ξηράνθηκαν στον αέρα, κοσκινίστηκαν από κόσκινο 5mm και χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική δοκιμασία. Παρόλα αυτά, ακολούθησε και ανάμειξη όλων των δειγμάτων με στόχο την σύνθεση ενός νέου ενιαίου δείγματος, το οποίο κοσκινίστηκε εκ νέου από κόσκινο 2mm και διατηρήθηκε για τις φυσικοχημικές αναλύσεις του ρυπασμένου εδάφους.

Τα απόβλητα, που συνηθέστερα προέρχονται από έναν κήπο, περιλαμβάνουν αποσυντιθέμενα στελέχη φυτών, κυρίως φύλλα και βλαστούς, και διάφορα χόρτα. Σε αυτή την μελέτη, τα στελέχη φυτών, τα χόρτα αλλά και το χαρτί αποτέλεσαν την πρώτη ύλη του βιοάνθρακα. Συλλέχθηκαν από μία γνωστή εταιρεία στην πόλη Sounded της Κίνας. Τα απόβλητα ξηράνθηκαν πρώτα στον αέρα και στη συνέχεια σε φούρνο στους 105°C για 2 ώρες. Οι τρεις διαφορετικές ύλες ενώθηκαν σε μία ευμεγέθη συσκευασία. Παρόλα αυτά, στο εργαστήριο, η προετοιμασία του τελικού βιοάνθρακα(GB) περιελάμβανε την πυρόλυση ορισμένων εξ αυτών των συσκευασιών σε τελική θερμοκρασία 400°C και 600°C σε έναν ειδικό κλίβανο, όπου παρέμειναν για 3 ώρες υπό συνθήκες περιορισμένου οξυγόνου. Ο βιοάνθρακας που παρασκευάστηκε, αλέστηκε από μύλο ανοξείδωτου χάλυβα και κοσκινίστηκε από κόσκινο 0,1mm.

	Έδαφος	GB400	GB600
OM(g/kg)	23,45	867	862
EC(1:5)(dS/m)	0,92	5,5	7
pH	5,54	11	11,5
Total Cd(mg/kg)	2,44	ND	ND
Total Cu(mg/kg)	980	7	12,25
Total Pb(mg/kg)	1019	82	107
Total Zn(mg/kg)	34	18,5	26,9

Σε αυτή την πειραματική δοκιμασία, ο βιοάνθρακας(GB) εφαρμόστηκε σε ποσοστό 0%-έλεγχος(w/w), 2%(w/w), 4%(w/w) και 6%(w/w) στα διάφορα δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν και οι ποσότητες όλων των συστατικών αναμείχθηκαν ξανά. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές. Έπειτα, 1,5kg κάθε τροποποιημένου χώματος τοποθετήθηκε σε πλαστική γλάστρα.

Έπειτα από την πάροδο 2 μηνών, λήφθηκε εκ νέου δείγμα χώματος από κάθε γλάστρα, το οποίο ξηράνθηκε στον *αέρα*, θρυμματίστηκε και κοσκινίστηκε από κόσκινο 2mm.

Οι *ρύποι-μέταλλα Pb, Cd, Zn και Cu* εκχυλίστηκαν για τον προσδιορισμό της *βιοδιαθεσιμότητάς* τους με τη μέθοδο **TCLP**(toxicity characteristic leaching procedure), η οποία είναι κατάλληλη για ρυπασμένα εδάφη, ενώ τα γεωχημικά κλάσματά τους με τη διαδικασία **BCR**(European Union Community Bureau of Reference).

Ο προσδιορισμός της ανακατανομής των *βαρέων μετάλλων* στα τροποποιημένα εδάφη υπολογίστηκε μέσω της *διαδοχικής εκχύλισης*. Στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις *διαδοχικές εκχυλίσεις*. Χαρακτηριστικά, με ποσότητα οξικού οξέος 0,1M εκχυλίστηκε το *όξινο κλάσμα* των *μετάλλων-ρύπων*, ενώ ποσότητα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 0,1M (pH=2) χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση του *δεσμευμένου κλάσματος* αυτών στα *οξείδια Fe-Mn*. 30% m/v H₂O₂ και 1 M NH₄OAc(pH=2) εκχύλισαν το *κλάσμα*, που είναι *δεσμευμένο στην οργανική ύλη(οργανικό κλάσμα)* και τέλος με υδατικό μείγμα HNO₃ – HF - HClO₄ προσδιορίστηκε η ανακατανομή του *υπολειπόμενου κλάσματος* των *μετάλλων*. Οι συγκεντρώσεις των *κλασμάτων των μετάλλων* μετρήθηκαν με *φασματογράφο ατομικής απορρόφησης*.

2.4. ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΑΥΛΩΝΙΑΣ

Paulownia's biochar



Σύμφωνα με την έρευνα των Awad et al, 2021:

Το ρυπασμένο έδαφος προέρχεται από την πόλη Shaoquan της επαρχίας Guangdong στη βόρεια Κίνα, όπου η δραστηριότητα των *εξορύξεων* είναι ιδιαίτερα έντονη. Για πάνω από 50 χρόνια, η συγκεκριμένη τοποθεσία λειτουργεί ως “*δεξαμενή*” των υγρών τους αποβλήτων. Συνεπώς, η συγκέντρωση των *HMs* είναι ιδιαίτερα υψηλή. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν, ξηράνθηκαν στον *αέρα*, θρυμματίστηκαν και κοσκινίστηκαν από κόσκινο 2mm και ακολούθησε η ανάλυση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους.

Η πρώτη ύλη του *βιοάνθρακα(PB)* αυτής της μελέτης ήταν τα υποπροϊόντα *παυλώνιας*, τα οποία προήλθαν από μία εταιρεία ενέργειας της πόλης Guangzhou στην Κίνα. Η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε στους 700^o C-800^oC σε κλίβανο ξυλάνθρακα EURO-Model CK-2. Στην συνέχεια, ο *βιοάνθρακας* θρυμματίστηκε από ανοξείδωτο χάλυβα και κοσκινίστηκε από κόσκινο <0,1 mm.

Ποσότητα εδάφους 1,5 kg αναμείχθηκε με ομοιόμορφο τρόπο με τον *PB* σε ποσοστό 0%(έλεγχος), 2%, 4% και 6%. Η πειραματική δοκιμασία διήρκεσε δύο μήνες. Καθ όλη τη διάρκεια αυτής, το έδαφος, στο οποίο εφαρμόστηκε ο *βιοάνθρακας*, διατήρησε το 60-70% της *σχετικής υγρασίας*, ενώ η θερμοκρασία

κυμαινόταν στους 25°C-30°C. Η δομική σύσταση του βιοάνθρακα και οι λειτουργικές ομάδες (*functional groups*) που καθορίζουν τον μηχανισμό της προσρόφησης, προσδιορίστηκαν με την χρήση φασματομετρίας.

Έπειτα από την πάροδο 2 μηνών, η αντίδραση του εδάφους (*pH*) και η αλατότητα (*ηλεκτρική αγωγιμότητα-EC*) του εναιωρήματος 1:2,5 (αναλογία εδάφους: νερού) προσδιορίστηκαν τη βοήθεια των ειδικών οργάνων. Η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ύλη (*SOM*) προσδιορίστηκε μέσω της οξείδωσης της οργανικής ύλης (*OM*) με διχρωμικό άλας .

	Έδαφος	Βιοάνθρακας(PB)
OM ($g\ kg^{-1}$)	24,40	840
EC ($d\ S\ m^{-1}$)	0,90	1,80
p H	5,50	10,50
Total Cd ($mg\ kg^{-1}$)	2,50	ND
Total Cu ($mg\ kg^{-1}$)	36	15,50
Total Pb ($mg\ kg^{-1}$)	970	4
Total Zn ($mg\ kg^{-1}$)	1010	40

Τα εξεταζόμενα *HMs* (Pb, Cd και Cu) στο δείγμα εδάφους εκχυλίστηκαν με τη χρήση USEPA Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).

Συγκεκριμένα, σε σωλίνες φυγοκέντρησης από πολυπροπυλένιο, 20 ml, οι οποίοι περιείχαν μη ρυθμισμένο διάλυμα οξικού οξέος (*pH* 2,88) και χαμηλής θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκε προσθήκη 1g δείγματος του εδάφους. Ακολούθησε ανακίνηση με τη χρήση αναδευτήρα στις 30 στροφές/min για 18 ώρες και φυγοκέντρηση στις 3000στροφές/min για 30min. Το υγρό, που παραλήφθηκε, διηθήθηκε και ποσοτικοποιήθηκε με φασματοσκοπία.

Τα γεωχημικά κλάσματά τους προσδιορίστηκαν επίσης σύμφωνα με σύμφωνα με τη διαδικασία του Γραφείου Αναφοράς της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EUBCR). Πιο αναλυτικά:

Ο προσδιορισμός της ανακατανομής των *μεταλλικών μορφών των HMs*(Pb, Cd και Cu) πραγματοποιήθηκε μέσω της διαδικασίας *διαδοχικής εκχύλισης*.

Συγκεκριμένα, ορισμένη ποσότητα των δειγμάτων του εδάφους τοποθετήθηκαν σε *πολυανθρακικούς σωλίνες* και προστέθηκαν σε αυτά 40mL *οξικού οξέος*. Αφού ανακινήθηκαν για 6 ώρες, φυγοκεντρήθηκαν στις 3000 στροφές /min για 20 λεπτά και έπειτα μέσω της *διήθησης* με διηθητικό χαρτί *Whatman*, παραλήφθηκαν τα *όξινα-διαλυτά* και *ανθρακικά άλατα(F1)*. Στο υπόλειμμα του *F1*, προστέθηκαν 40mL *υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης(0,5 M)* και αφού ακολούθησε η ίδια διαδικασία, όπως και στην περίπτωση του *F1*, προέκυψαν τα *κλάσματα δεσμευμένα σε οξείδια Fe-Mn*. Η δεσμευμένη οργανική ύλη των *ρύπων(F3)* προσδιορίστηκε με την προσθήκη 10mL $H_2O_2(8,8M)$ στο υπόλειμμα του *F2*, την εξάτμιση αυτού στους 85°C, την ψύξη του και στη συνέχεια την προσθήκη 50 mL $NH_4OAc(1M)$ και *pH=2*. Τελικά, ακολούθησε η διαδικασία εκχύλισης όπως περιγράφεται στην περίπτωση του *F1*. Το υπόλειμμα, που απέμεινε και συνδέεται με την ανόργανη μήτρα, προσδιορίστηκε με

τη χρήση ποσοστών των οξέων HNO₃-HF-HClO₄ σε θερμή πλάκα χωρίς βρασμό, διηθήθηκε και αραιώθηκε με καθαρό απιονισμένο νερό σε 15 mL. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το υπόλειμμα από κάθε στάδιο πλύθηκε με 20 mL απιονισμένου νερού και ανακινήθηκε εκ νέου για 30min και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε για 20 λεπτά στις 3000 στροφές/min. Το υπερκείμενο υγρό συλλέχθηκε επίσης σε μία ογκομετρική φιάλη πολυαιθυλενίου των 100mL και αποθηκεύτηκε σε ψυγείο στους 4°C πριν από την ανάλυση. Οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών μορφών προσδιορίστηκαν με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

Κεφάλαιο 3ο Αποτελέσματα – Συζήτηση

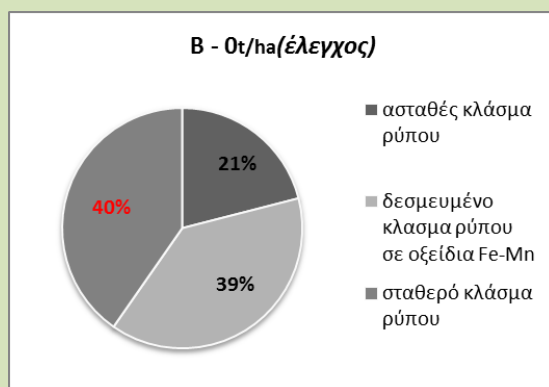
Η χημική κλασματοποίηση των μετάλλων(εξειδίκευση) των βαρέων μετάλλων(HM) πραγματοποιείται για τον προσδιορισμό της βιοδιαθεσιμότητας και της κινητικότητάς τους. Συνήθως, η μέθοδος που χρησιμοποιείται για να επιτευχθεί η κλασματοποίηση αυτών είναι αυτή της διαδοχικής εκχύλισης(*sequential extraction*)(Gholami and Rahimi, 2020). Η διαδικασία αυτής έχει περιγραφεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2^ο - Υλικά και Μέθοδοι για όλους τους τύπους βιοάνθρακων, που αναφέρονται σε αυτή την εργασία.

Οι χημικές μορφές που επιδρούν καθοριστικά στις παραπάνω παραμέτρους είναι το όξινο εκχυλίσιμο/ανταλλάξιμο κλάσμα(*acid extractable or exchangeable fraction*) και το κλάσμα δεσμευμένο σε οξείδια Fe/Mn(*fraction bound to oxides Fe/Mn*). Το όξινο εκχυλίσιμο/ανταλλάξιμο κλάσμα αποτελεί μία από τις μορφές/φάσεις των HM, η οποία εξαιτίας των “χαλάρων” δεσμών χαρακτηρίζεται ως ιδιαίτερα μεταβλητή μορφή/φάση. Για αυτόν τον λόγο, επηρεάζεται εύκολα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως είναι η μεταβολή του pH. Από την άλλη πλευρά, η αναγώγιμη μεταλλική μορφή/φάση σχετίζεται με τα οξείδια Fe/Mn και είναι θερμοδυναμικά μεταβλητή και διαθέσιμη υπό συνθήκες απουσίας O₂. Βέβαια, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το κλάσμα των HM, που συναντάται δεσμευμένο στην οργανική ύλη(*fraction bound to organic matter*) και μπορεί να οξειδωθεί, επηρεάζει δυνητικά τη βιοδιαθεσιμότητα αυτών υπό οξειδωτικές συνθήκες(Chen et al, 2017).

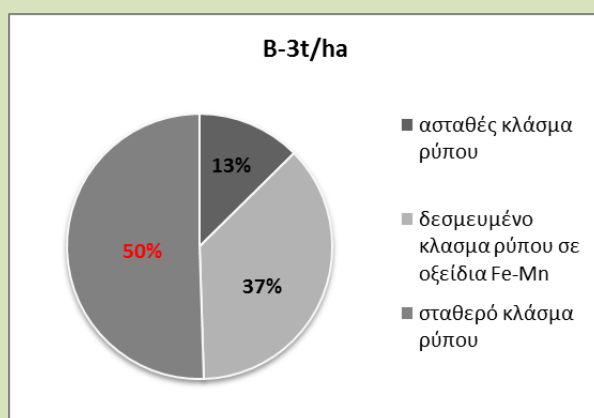
Η προσθήκη των διάφορων τύπων βιοάνθρακα στα δείγματα εδάφους επέφερε μία ανακατανομή των μορφών/φάσεων των HM-εδαφικών ρύπων που επιλέχθηκαν να μελετηθούν(παράρτημα πινάκων), γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα την μεταβολή της τελικής τους συγκέντρωσης. Πιο αναλυτικά:

- Για το μόλυβδο(Pb):

Στην περίπτωση της εφαρμογής βιοάνθρακα(B) που προέρχεται από την πολτοποίηση των ζαχαροκάλαμων(μαγάσα ζαχαροκάλαμου), το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης, σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του B, κατέχει το σταθερό κλάσμα του ρύπου. Το σταθερό κλάσμα ενός ρύπου, συγκεκριμένα εδώ του Pb, προκύπτει από το άθροισμα του κλασμάτος που είναι δεσμευμένο στην οργανική ύλη(*fraction bound in organic matter*) και του υπολείμματός(*residual*) του στο έδαφος. Ενδεικτικά, έπειτα της δράσης του B, το σταθερό κλάσμα αυξήθηκε σχεδόν κατά 10%.

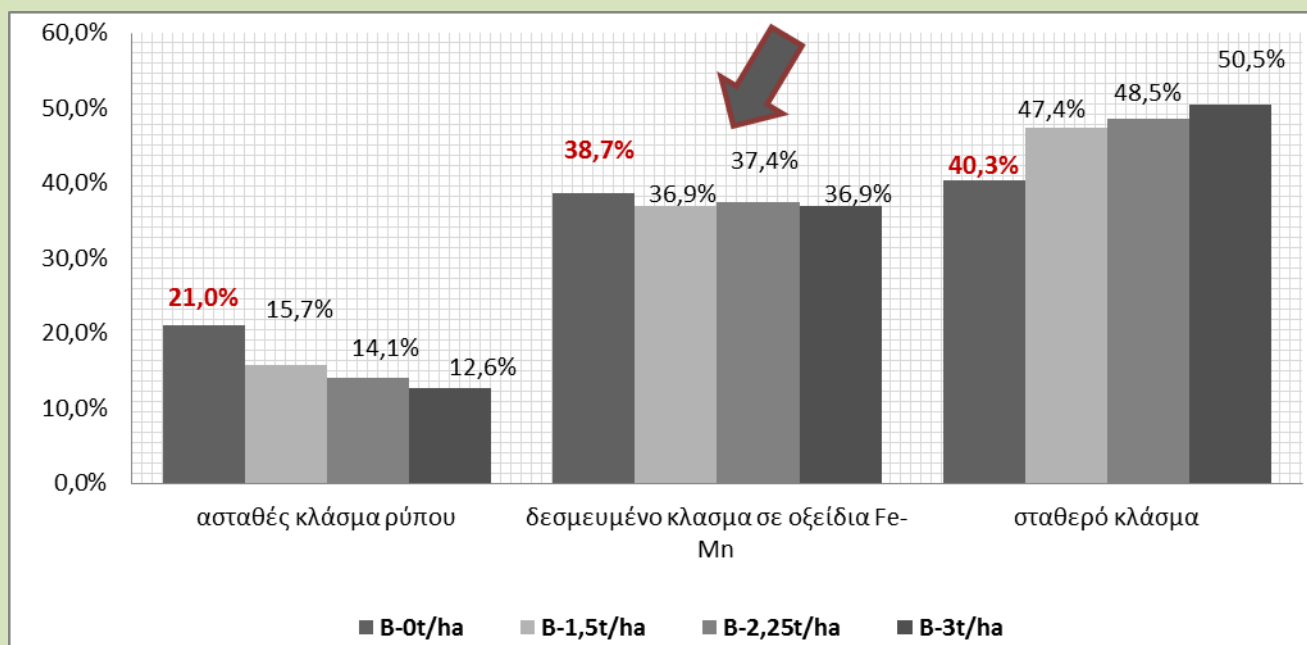


σχήμα 1



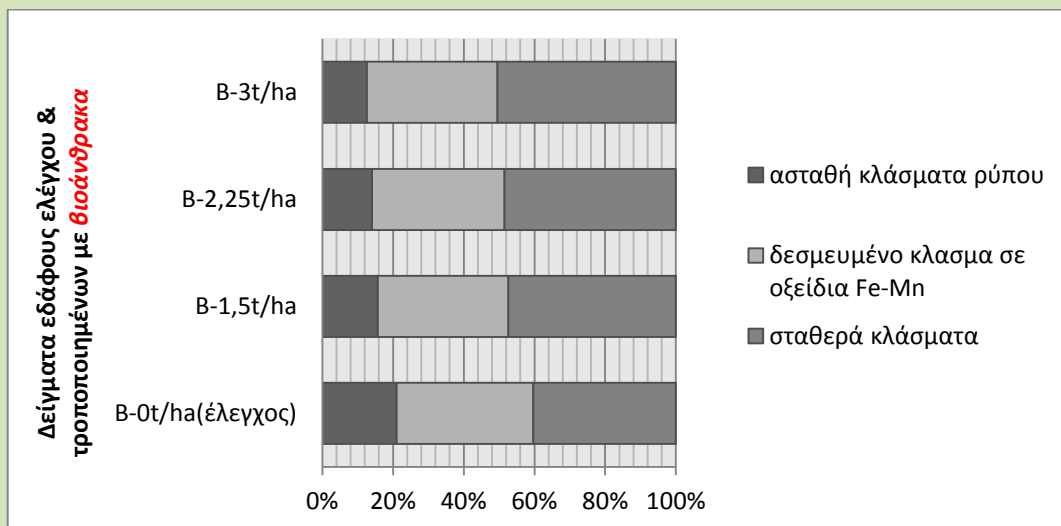
σχήμα 4

Η μορφή του *Pb*, η συγκέντρωση της οποίας φαίνεται να “κυριαρχεί” στο χρώμα των δειγμάτων είναι εκείνης που βρίσκεται δεσμευμένη σε οξείδια *Fe/Mn*. Το ποσοστό της ανέρχεται σχεδόν στο 40%, σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογών του *B*. Η φύση αυτής της μεταλλικής μορφής είναι ιδιαίτερα μεταβλητή και δεν συγκαταλέγεται ούτε στο σταθερό, αλλά ούτε και στο ασταθές κλάσμα του ρύπου.



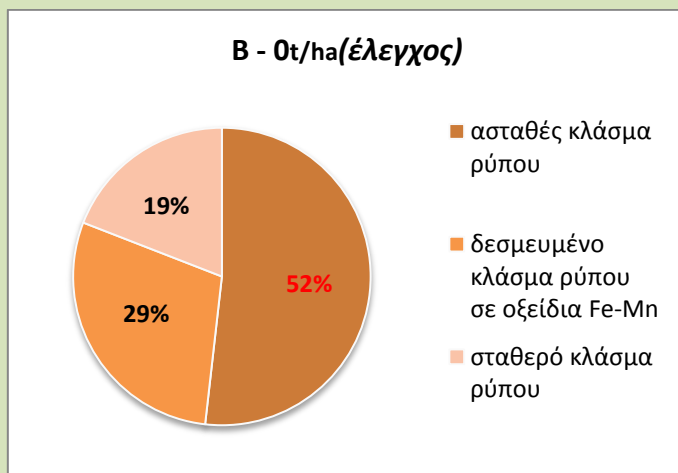
σχήμα 5

Συγκρίνοντας τα ποσοστά, που αντιπροσωπεύουν τα διάφορα κλάσματα του Pb, για όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του B στα δείγματα, η δράση του B φαίνεται να αποτελεί απόρροια της αυξομείωσης των συγκεντρώσεων: του όξινου εκχυλίσιμου ή ανταλλάξιμου κλάσματος του ρύπου(*acid extractable fraction or exchangeable fraction*), του κλάσματος που δεσμεύεται από ανθρακικά άλατα(*fraction bound to carbonate*), η συγκέντρωση των οποίων θεωρήθηκε μηδενική, του δεσμευμένου κλάσματος στην οργανική ύλη(*fraction bound to organic matter*) και του υπολείμματος του ρύπου(*residual*).

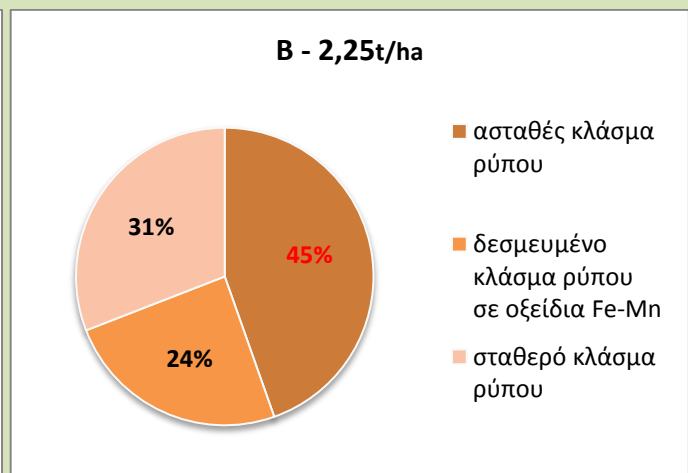


σχήμα 6

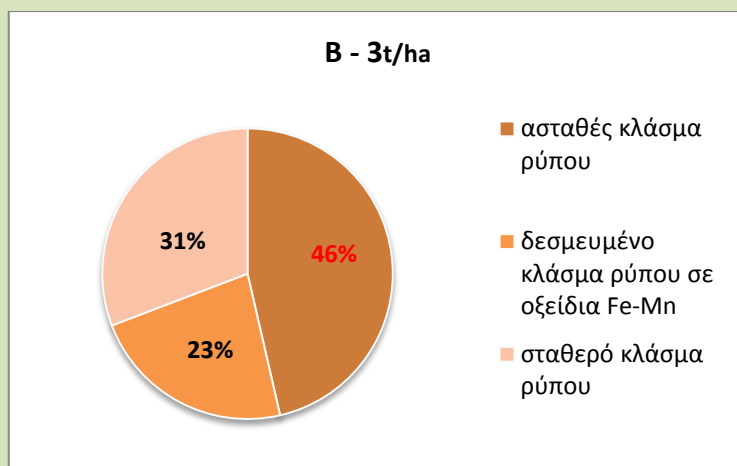
- Για τον κάδμιο(Cd):



σχήμα 7



σχήμα 8



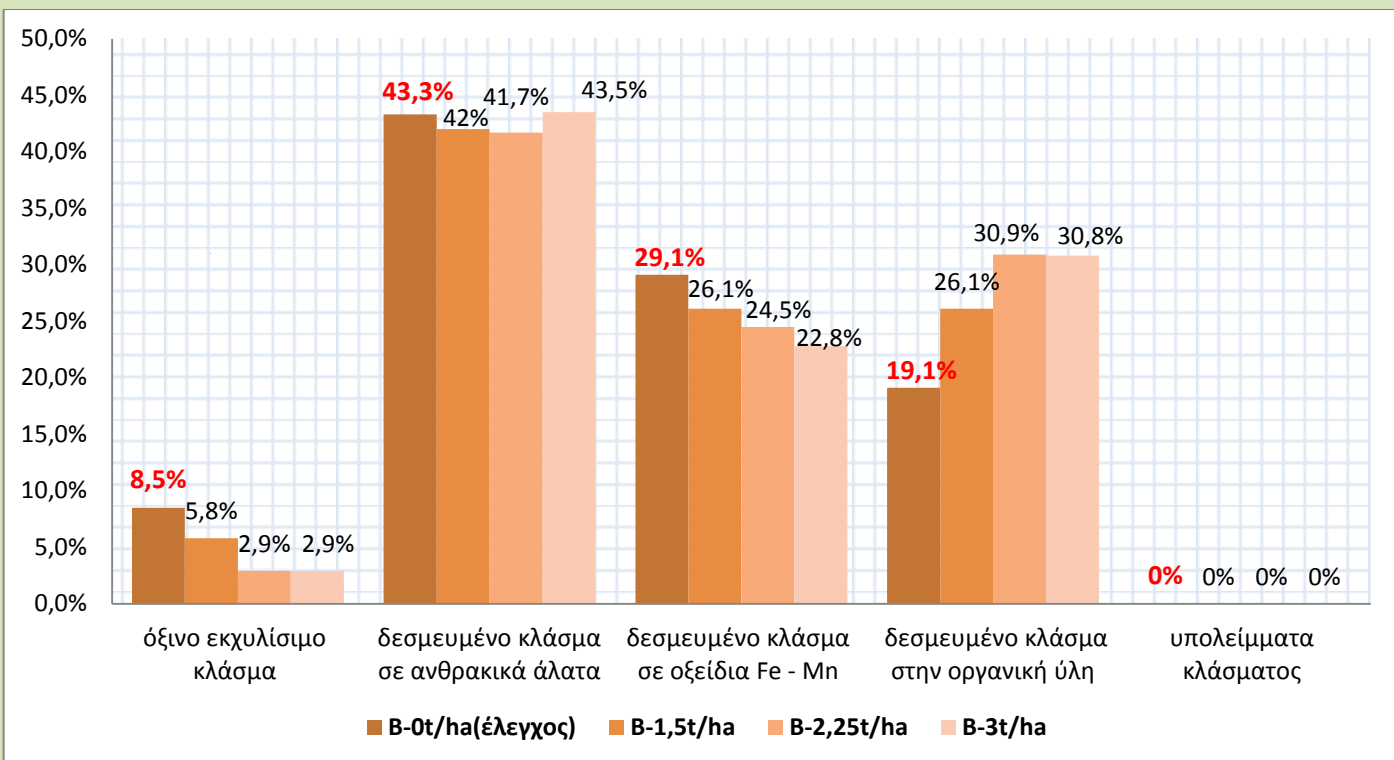
σχήμα 11

Το δεύτερο μέταλλο-εδαφικός ρύπος της κατηγορίας των *HM*, για το οποίο εξετάστηκε η δράση του *B* στην ανακατανομή της συγκέντρωσης των *μεταλλικών μορφών* του, είναι το *Cd*.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, το κλάσμα του ρύπου με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο χώμα, χωρίς την προσθήκη ποσότητας του *B*, ήταν το *ασταθές κλάσμα* με ποσοστό 52%. Έπειτα και την εφαρμογή του *B*, και στις δύο περιπτώσεις, η συγκέντρωση παρουσίασε μία μείωση κατά 7% και 6%. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην μείωση του *όξινου εκχυλίσιμου κλάσματος* του ρύπου. Συγκεκριμένα, με την εφαρμογή 3t/ha του *B*, το ποσοστό αυτού έφθασε από το 8,5% στο 2,9%. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του επίσης μεταβλητού κλάσματος, που ήταν *δεσμευμένο σε ανθρακικά άλατα* δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντική.

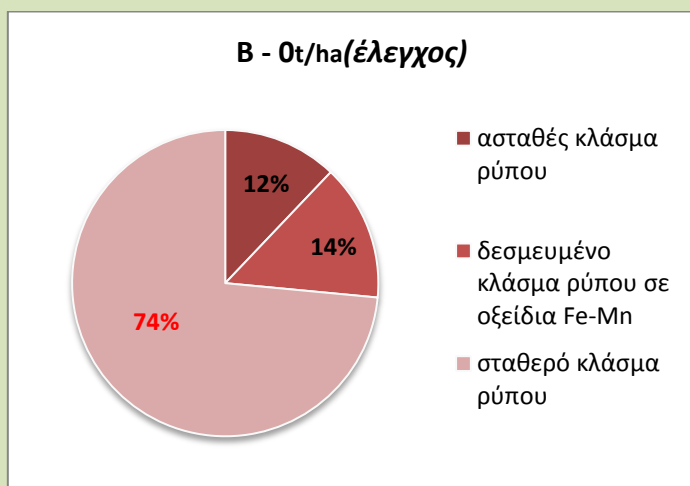
Η αισθητή μεταβολή του ποσοστού συγκέντρωσης του *δεσμευμένου κλάσματος σε οξείδια Fe/Mn* παρατηρείται έπειτα από την εφαρμογή 3t/ha του *B* στο χώμα. Το ποσοστό αυτού μειώθηκε από το 29% στο 23%.

Το ποσοστό του *σταθερού κλάσματος* μειώθηκε στο 31% έπειτα της εφαρμογής 3t/ha του *βιοάνθρακα*, καθώς αυξήθηκε η συγκέντρωση του κλάσματος, *δεσμευμένου στην οργανική ύλη*. Στο δείγμα *ελέγχου*, το ποσοστό είχε την τιμή 29,1%, ενώ έπειτα της δράσης του *B* έφθασε στο 30,8%. Να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις *υπολειμμάτων* του *Cd*.

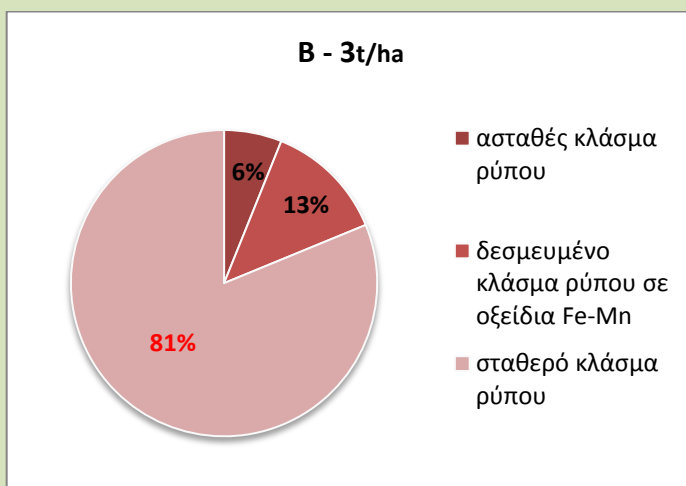


σχήμα 11

Για το χαλκό(Cu):



σχήμα 12

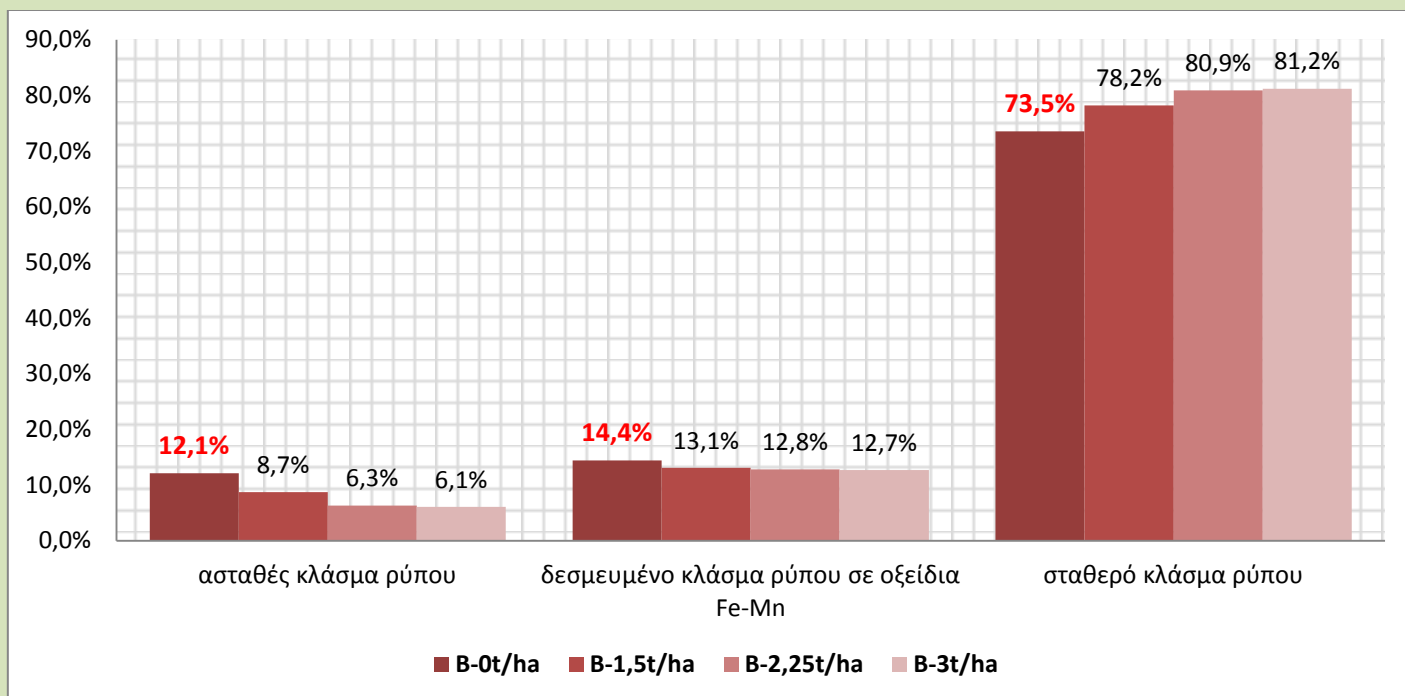


σχήμα 15

Στην περίπτωση του *Cu*, στο δείγμα ελέγχου, η μεταλλική μορφή του ρύπου με την υψηλότερη συγκέντρωση ήταν η σταθερή και όχι η ασταθής αυτού. Ακόμη και έπειτα των εφαρμογών του *B*, το ποσοστό της ήταν το μεγαλύτερο. Ενδεικτικά, με την εφαρμογή 3t/ha του *B* στο ρυπασμένο χώμα, το ποσοστό της βρέθηκε στο 81%.

Σχετικά με το μεταβλητό κλάσμα, δεσμευμένο σε οξείδια *Fe/Mn*, το ποσοστό συγκέντρωσής σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του *B* μειώθηκε. Από το 14% στο δείγμα ελέγχου υπολογίστηκε στο 13% έπειτα της εφαρμογής του βιοάνθρακα.

Χαρακτηριστική είναι η παρουσία του ασταθούς κλάσματος του *Cu*. Από τα αποτελέσματα, το ποσοστό συγκέντρωσής του έπειτα και την εφαρμογή 3t/ha του *B* ήταν ελάχιστο, από το 12% στο 6%.



σχήμα 16

Συμπερίσματα:

Σύμφωνα με τους *Nie et al, 2018*:

Η εφαρμογή του βιοάνθρακα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της οργανικής ύλης στο έδαφος, συνεπώς υπήρχε η δυνατότητα να δεσμευτεί μεγαλύτερη συγκέντρωση του *Cd* ως κλάσμα δεσμευμένο στην οργανική ύλη. Παρόλα αυτά, με την προσθήκη βιοάνθρακα, στην περίπτωση αυτού του εδαφικού ρύπου, παρατηρήθηκε μία μεταφορά ποσοστού συγκέντρωσης του όξινου εκχυλίσματος ή ανταλλάξιμου κλάσματος *Cd* στο ποσοστό συγκέντρωσης του κλάσματος, δεσμευμένου σε ανθρακικά άλατα. Βάσει παλαιότερων ερευνών αυτή η έκβαση οφείλεται στην αύξηση του *pH* του εδάφους εξαιτίας της δράσης του *B*.

Επίσης, αναφέρεται ότι το *pH* και η οργανική ύλη είναι σημαντικές παράμετροι, που επηρεάζουν τις περιοχές προσρόφησης της επιφάνειας των μεταλλικών στοιχείων του εδάφους, όπως είναι: το ασβέστιο(*Ca*), ο φώσφορος(*P*), το μαγνήσιο(*Mg*) και το βόριο(*B*). Με αυτόν τον τρόπο, συμβάλλουν και εκείνα με την σειρά τους στην μεταβολή της βιοδιαθεσιμότητας και κινητικότητας των *HM*.

Ο *Cu* ως εδαφικός ρύπος σχετίζεται άμεσα με την ποσότητα της οργανικής ύλης και η διαθεσιμότητά του μεταβάλλεται εξαιτίας των τροποποιήσεων της στο έδαφος. Στην συγκεκριμένη έρευνα, η μείωση του ποσοστού συγκέντρωσης του *όξιμου εκχυλίσιμου κλάσματος* του ρύπου αποδίδεται στην αύξηση του *pH* έπειτα και την προσθήκη *βιοάνθρακα*. Υπάρχει η πιθανότητα ο μηχανισμός *ακινητοποίησης* του *Cu* να είναι η *συμπλοκοποίηση*.

Γενικά, η ανακατανομή του *Pb*, έπειτα της προσθήκης του *B*, οφείλεται στην αύξηση του *pH* και της περιεκτικότητας της *οργανικής ύλης(OC)*.

Φυσικοχημικές ιδιότητες	pH	OC(g kg⁻¹)
έδαφος/δείγμα ελέγχου	5,8	14,5
βιοάνθρακας - B	11,3	532

Το *pH* είναι μία χημική παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά την δράση ενός *βιοάνθρακα* σε ένα μέσο, όπως είναι το έδαφος, κυρίως λειτουργώντας ως “φραγμός” όσον αφορά την διαθεσιμότητα των *βαρέων μετάλλων* στο έδαφος. Επίσης, ο σχηματισμός σταθερών συμπλόκων και μορίων με μεταλλοϊόντα(*χηλικοποίηση*) ανάμεσα στην οργανική ύλη και το δεσμευμένο ρύπο σε αυτή, εμποδίζει την κινητικότητα του *μετάλλου*, δηλαδή του *Pb*.

Βέβαια, η προσθήκη του *B* στα δείγματα είχε ως αποτέλεσμα και την παρουσία διάφορων θρεπτικών στοιχείων σε αυτά. Οι συγκέντρωσεις των *P*, *Si* και *Ca* είναι δυνατόν να συσχετιστούν με την ακινητοποίηση του *Pb*, μέσω του μηχανισμού της κατακρήμνισης(*αδιάλυτη κατακρήμνιση ή συγκατακρήμνιση*).

Φυσικοχημικές ιδιότητες	P(g kg⁻¹)	Si(g kg⁻¹)
έδαφος	0,2	23,4
βιοάνθρακας-B	-	46,6

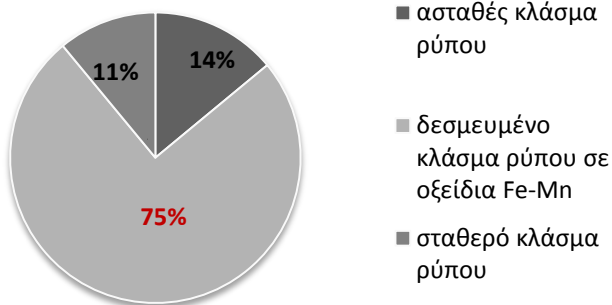
Η *επιφάνεια επαφής* του *B* χαρακτηρίστηκε μεγάλη και μαζί με την παρουσία άφθονων λειτουργικών ομάδων, που περιείχαν O_2 συνέβαλλαν στην *σταθεροποίηση* των *HM-εδαφικών ρύπων*.

Στην παρούσα έρευνα, έπειτα και της προσθήκης του *B*, το ποσοστό της συγκέντρωσης του *υπολείμματος* του *Pb* αυξήθηκε. Οι ερευνητές δεν αποκλείουν το φαινόμενο ως αποτέλεσμα της αύξησης της συγκέντρωσης *P* στο έδαφος, καθώς η εφαρμογή *βιοάνθρακα* στα δείγματα συνοδεύεται από τον σχηματισμό *πυρομορφίτη*, ενός φωσφορικού και χλωριούχου ορυκτού.

Ο πρώτος τύπος *βιοάνθρακα(BB₁)*, από μπαμπού, προήλθε από την πυρόλυση στους 750°C ενός εμπορικού, τοπικού προϊόντος παρτίδας, έχοντας επεξεργαστεί από κόσκινο <0,25mm(*BB_{1α}*) και <1mm(*BB_{1β}*).

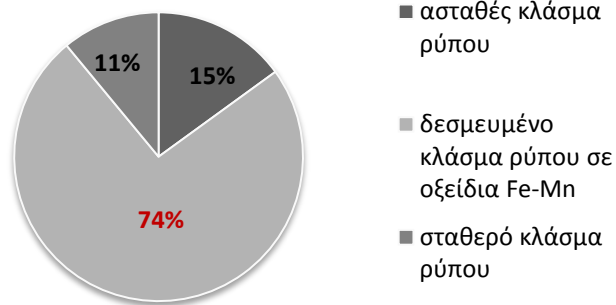
- Για τον μόλυβδο(***Pb***)

BB_{1α} - 0%(έλεγχος)



σχήμα 17

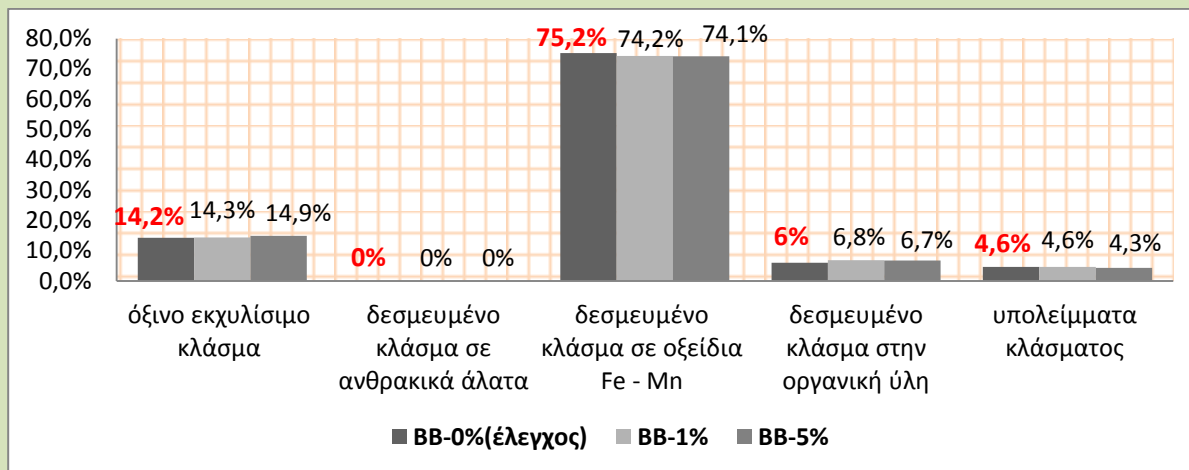
BB_{1α} - 5%



σχήμα 19

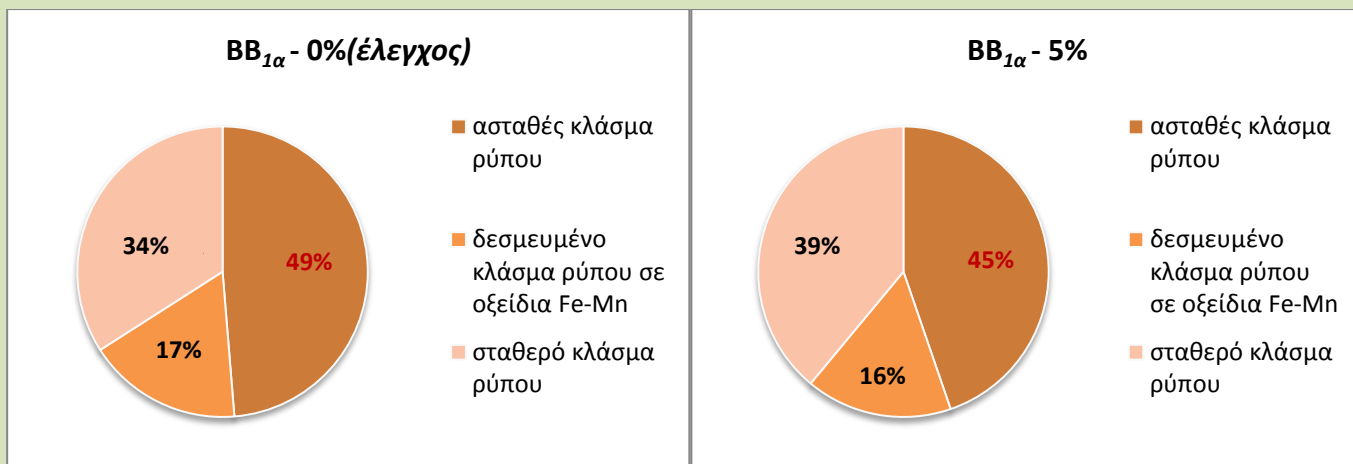
Κατά την εφαρμογή του **BB_{1α}** στο χώμα, το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης κατείχε το κλάσμα του *Pb*, που ήταν δεσμευμένο σε οξείδια *Fe/Mn*. Ενώ, έπειτα και την εφαρμογή 5% του **BB_{1α}**, παρατηρήθηκε μία μείωσή του, κατά 1%, το οποίο προστέθηκε στο ασταθές κλάσμα του ρύπου, με το ποσοστό του να ανέρχεται στο 15%.

Το σταθερό κλάσμα του *Pb* ανέρχεται στο 11% και παραμένει σταθερό για όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του συγκεκριμένου βιοάνθρακα. Παρόλα αυτά, στο εσωτερικό αυτού του συνόλου πραγματοποιείται μια αξιοσημειώτη μεταβολή. Το ποσοστό συγκέντρωσης του κλάσματος, δεσμευμένου στην οργανική ύλη αυξάνεται από την στιγμή που εφαρμόζεται ο **BB_{1α}** και αντίθετα, το ποσοστό του υπολείμματος του ρύπου μειώνεται κατά την εφαρμογή 5% αυτού.



σχήμα 20

Για το κάδμιο(*Cd*)

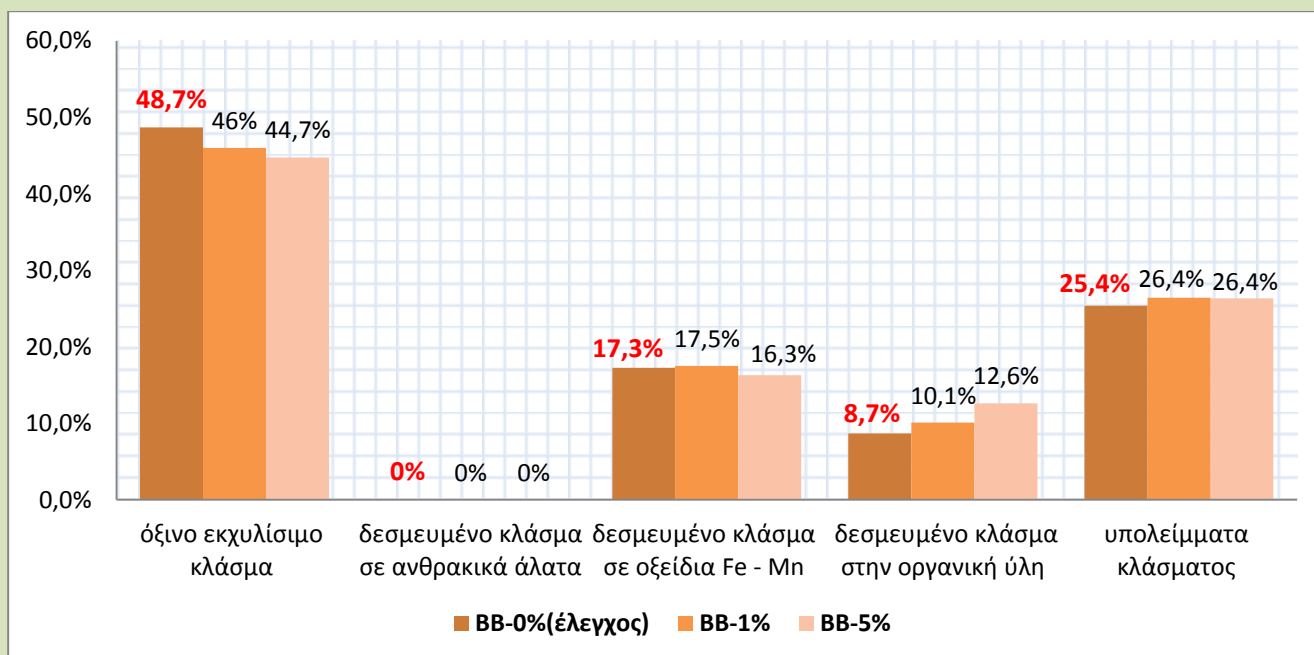


σχήμα 21

σχήμα 23

Σχετικά με τον εδαφικό ρύπο *Cd*, το ασταθές κλάσμα, δηλαδή η μεταλλική μορφή του όξινου εκχυλίσιμου κλάσματος του ρύπου ήταν εκείνη που συγκέντρωσε το μεγαλύτερο ποσοστό. Στο δείγμα ελέγχου υπολογίστηκε στο 49%, ενώ έπειτα και την εφαρμογή 1% και 5% του βιοάνθρακα μειώθηκε στο 46% και στο 45%.

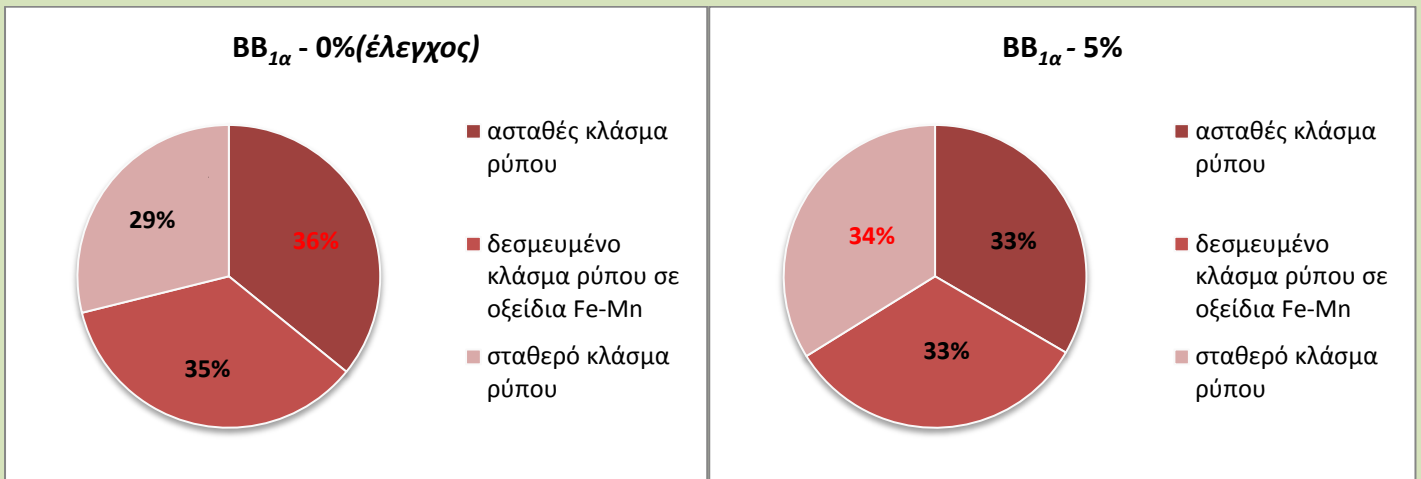
Αντίθετα, το ποσοστό συγκέντρωσης του σταθερού κλάσματος παρουσίασε μία διακριτή αύξηση. Με την δράση του βιοάνθρακα, η τιμή του από το 34% βρέθηκε στο 37% και 39%. Η συγκέντρωση του δεσμευμένου κλάσματος σε οξείδια του *Fe/Mn* μειώθηκε ελάχιστα κατά 1% έπειτα την εφαρμογή 5%



σχήμα 24

Η μεταβολή του σταθερού κλάσματος οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης του κλάσματος του *Cd*, που είναι δεσμευμένο στην οργανική ύλη. Χωρίς τη δράση του *BB_{1α}*, το ποσοστό αυτού υπολογίστηκε στο 8,7%, ενώ εξαιτίας της προσθήκης του βιοάνθρακα στο χώμα των δειγμάτων αυξήθηκε, φθάνοντας την τιμή 12,6%, έπειτα και την εφαρμογή 5%. Τα υπολείμματα του ρύπου παρουσίασαν επίσης μία μικρή αύξηση στην συγκέντρωσή τους, η οποία όμως, έπειτα και την εφαρμογή 5% του *BB_{1α}* σταθεροποιήθηκε στο 26,4%.

- Για τον χαλκό(Cu)

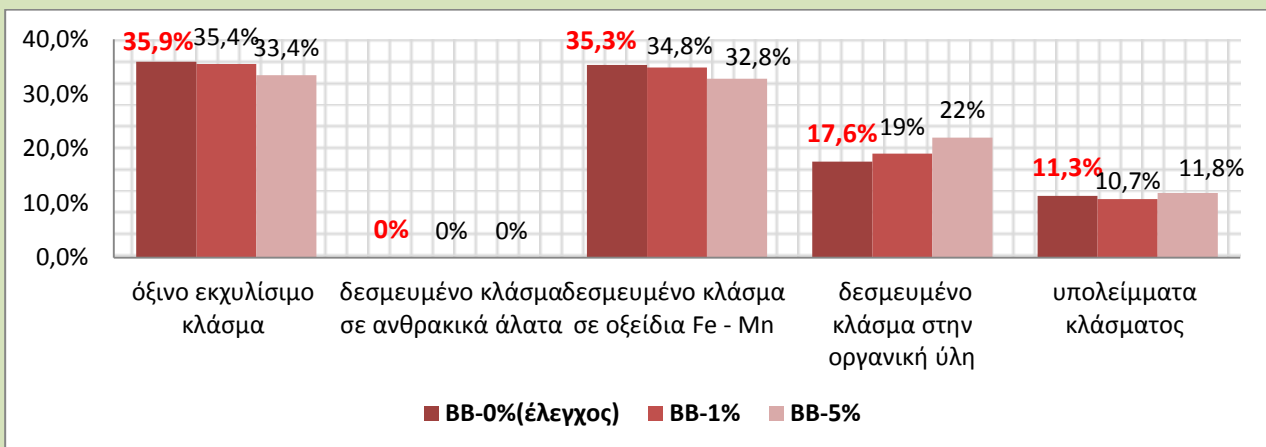


σχήμα 25

σχήμα 27

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεταβολή των συγκεντρώσεων των κλασμάτων του εδαφικού ρύπου του Cu εξαιτίας της δράσης του βιοάνθρακα. Πριν την προσθήκη ποσότητας βιοάνθρακα στο χώμα, το ασταθές κλάσμα του Cu παρουσίαζε την υψηλότερη συγκέντρωση, το ποσοστό του υπολογίστηκε στο 36%. Εξαιτίας της προσθήκης του βιοάνθρακα, το ποσοστό του μειώθηκε στο 33% έπειτα και την εφαρμογή 5% αυτού στο χώμα. Στο εσωτερικό αυτού κλάσματος, το όξινο εκχυλίσμο κλάσμα του ρύπου μειώθηκε στο 33,4% με την εφαρμογή 5% του BB_{1α}.

Αρχικά, το ποσοστό συγκέντρωσης του μεταβλητού κλάσματος του ρύπου, δεσμευμένο σε οξείδια Fe/Mn ήταν σχεδόν ίσο με το αντίστοιχο του ασταθούς. Έπειτα και την εφαρμογή του BB_{1α}, το ποσοστό του παρέμεινε σταθερά σχεδόν ίσο με το αντίστοιχο του ασταθούς. Ενδεικτικά, με την εφαρμογή 1% του BB_{1α}, το ποσοστό ασταθούς κλάσματος υπολογίστηκε στο 35,4% και του κλάσματος δεσμευμένου σε οξείδια Fe/Mn στο 34,8%, ενώ αντίστοιχα στην περίπτωση εφαρμογής 5% του βιοάνθρακα, τα ποσοστά συγκέντρωσης βρέθηκαν στο 33,4% και 32,8%.



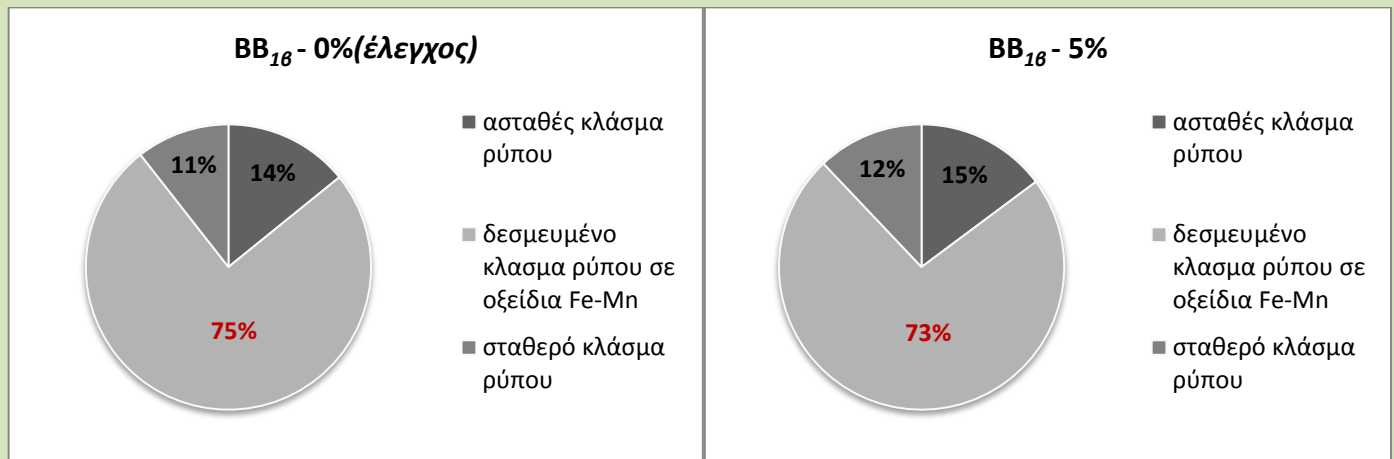
σχήμα 28

Με την εφαρμογή 5% του βιοάνθρακα στα δείγματα, η ‘κυρίαρχη’ συγκέντρωση ήταν εκείνη του σταθερού κλάσματος. Η μεταβολή αυτή παρατηρήθηκε κυρίως εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσης του κλάσματος, δεσμευμένου στην οργανική ύλη σε ποσοστό 22%, καθώς τα υπολείμματα του ρύπου παρέμειναν σχετικά

σταθερά σε ποσοστό 11,8%, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσοστά πριν οποιαδήποτε παρέμβαση στο έδαφος με βιοάνθρακα.

Ο $BB_{1\beta}$, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελεί μία υποκατηγορία του πρώτου τύπου βιοάνθρακα(BB). Η διαφορά του από τον $BB_{1\alpha}$ έγκειται στο ότι το μέγεθος των σωματιδίων του είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των σωματιδίων του $BB_{1\alpha}$, πιο ειδικά μικρότερο του 1mm.

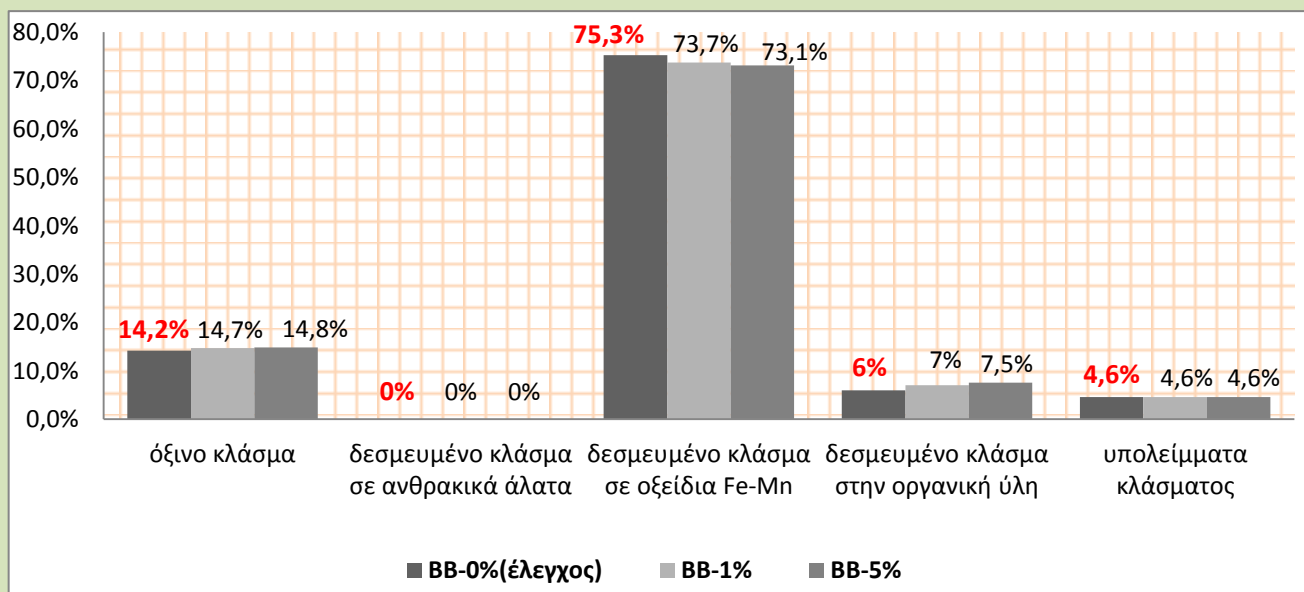
- Για το μόλυβδο(Pb):



σχήμα 29

σχήμα 31

Και στην περίπτωση αυτή, η μεταλλική μορφή, δεσμευμένη στα οξείδια Fe/Mn συναντάται με την μεγαλύτερη συγκέντρωση. Για το δείγμα ελέγχου, δηλαδή το δείγμα εδάφους, όπου δεν είχε εφαρμοστεί ο $BB_{1\beta}$, το ποσοστό της υπολογίστηκε και βρέθηκε 75,3%. Η εφαρμογή όμως, του $BB_{1\beta}$ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση αυτού του κλάσματος του ρύπου. Με την προσθήκη 1% του βιοάνθρακα στα δείγματα, το ποσοστό μειώθηκε στο 73,7%, ενώ με τη προσθήκη 5% αυτού έφτασε στο 73,1%.

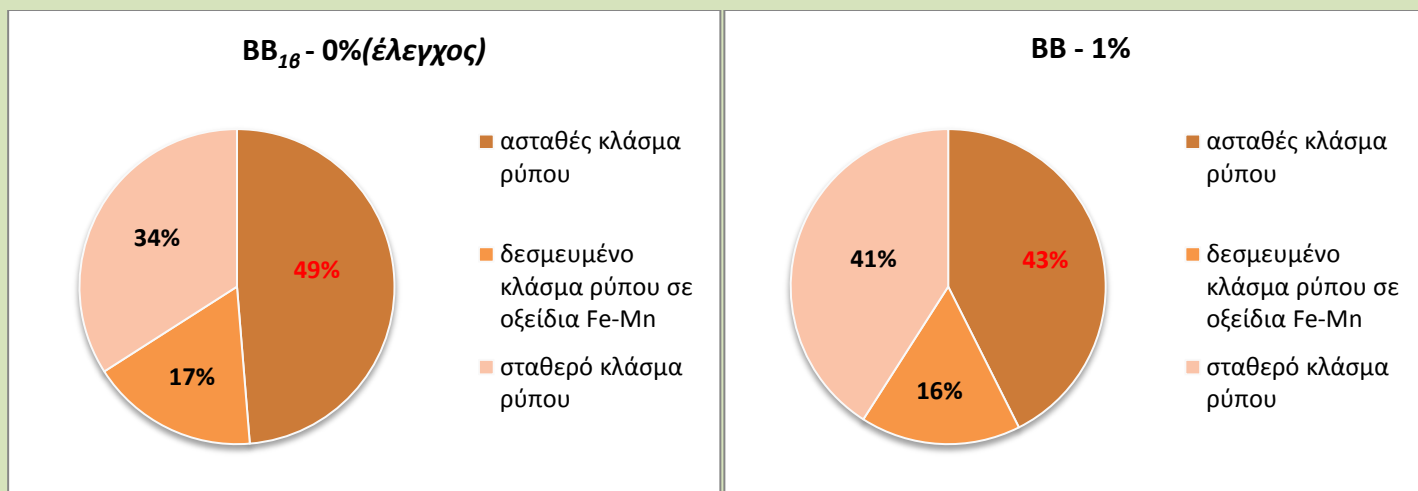


σχήμα 32

Η μείωση του δεσμευμένου κλάσματος σε οξείδια Fe/Mn συνοδεύτηκε από την αύξηση του ποσοστού του ασταθούς και σταθερού κλάσματος του Pb .

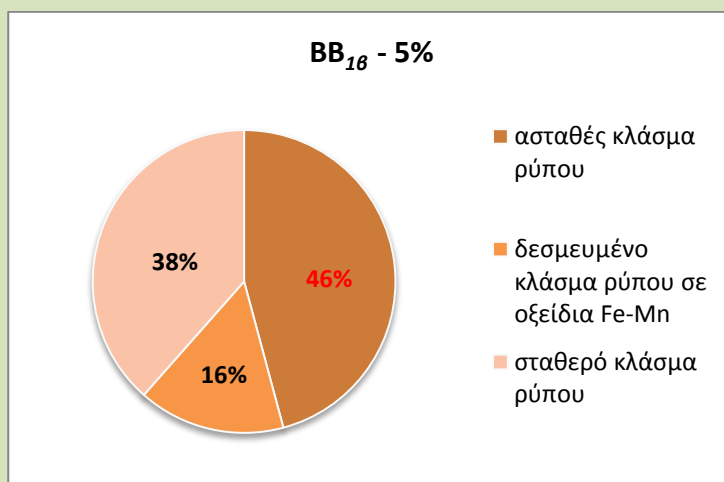
Αναλυτικά, την μεταβολή της συγκέντρωσης του *ασταθούς κλάσματος* του ρύπου επηρέασε αποκλειστικά η αύξηση του *όξινου εκχυλίσμου κλάσματος* κατά την εφαρμογή 1%, αλλά και 5% του *βιοάνθρακα* στο χώμα. Αντίστοιχα, η αύξηση της συγκέντρωσης του *δεσμευμένου ρύπου στην οργανική ύλη* και στις περιπτώσεις εφαρμογής επηρέασε το *σταθερό κλάσμα*. Το ποσοστό 6%, υπολογίστηκε στο 7% κατά την εφαρμογή 1% του *βιοάνθρακα* και 7,5% κατά την εφαρμογή 5% αυτού. Αντίθετα, το ποσοστό συγκέντρωσης του *υπολείμματος* του ρύπου παρέμεινε σταθερό στο 4,6%.

- Για το κάδμιο(*Cd*):



σχήμα 33

σχήμα 34

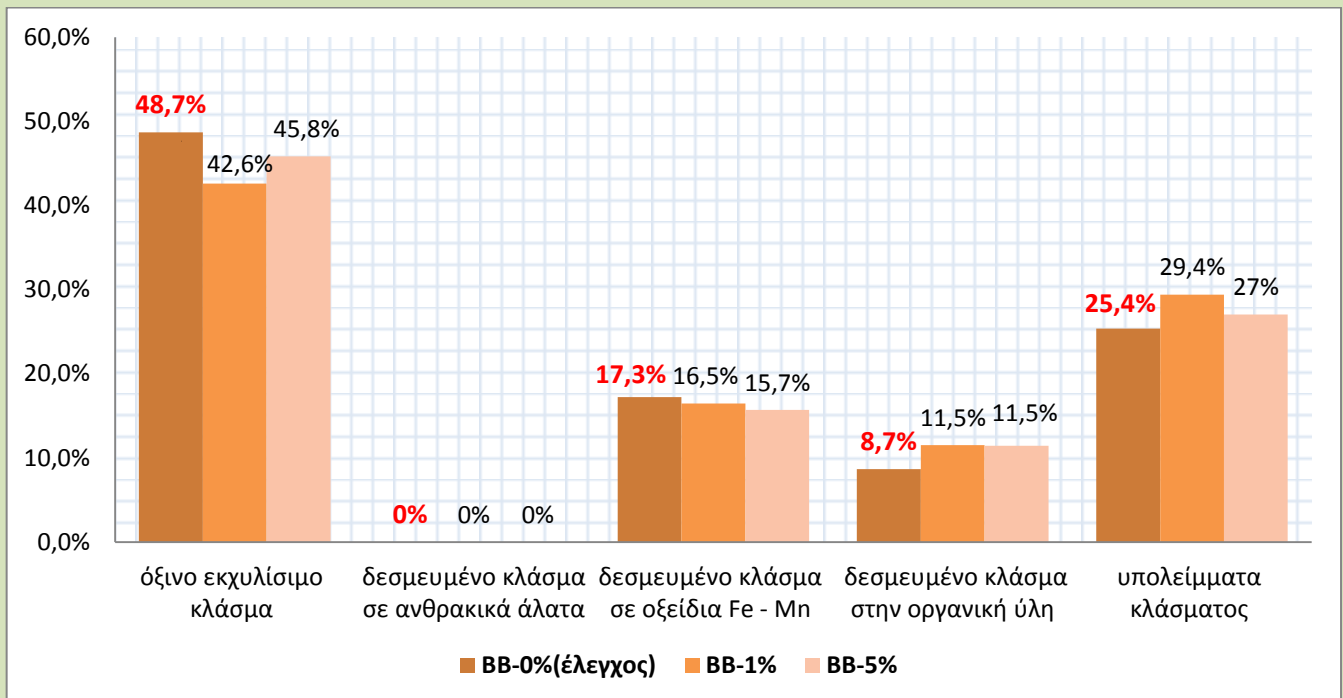


σχήμα 35

Στην περίπτωση του *Cd*, το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης του ρύπου, που ήταν αυτό του *ασταθούς κλάσματος*, 49%, παρουσίασε μία σημαντική μείωση με την εφαρμογή 1% του *BB_{1β}* στο χώμα, φθάνοντας σε ποσοστό 43%. Όμως, κατά την εφαρμογή 5% του *BB_{1β}*, η μείωση της συγκέντρωσης που παρατηρήθηκε ήταν μικρότερη, στο 46%. Αντίθετα, η συγκέντρωση του *σταθερού κλάσματος* του ρύπου χωρίς τη προσθήκη βιοάνθρακα, 34% αυξήθηκε κατά 7% με την εφαρμογή 1% του *BB_{1β}* και κατά 4% με την εφαρμογή 5% αυτού.

Η συγκέντρωση της *μεταλλικής μορφής* του ρύπου, *δεσμευμένης σε οξείδια Fe/Mn* ήταν η μικρότερη εκ των τριών και με την εφαρμογή του *βιοάνθρακα* μειώθηκε

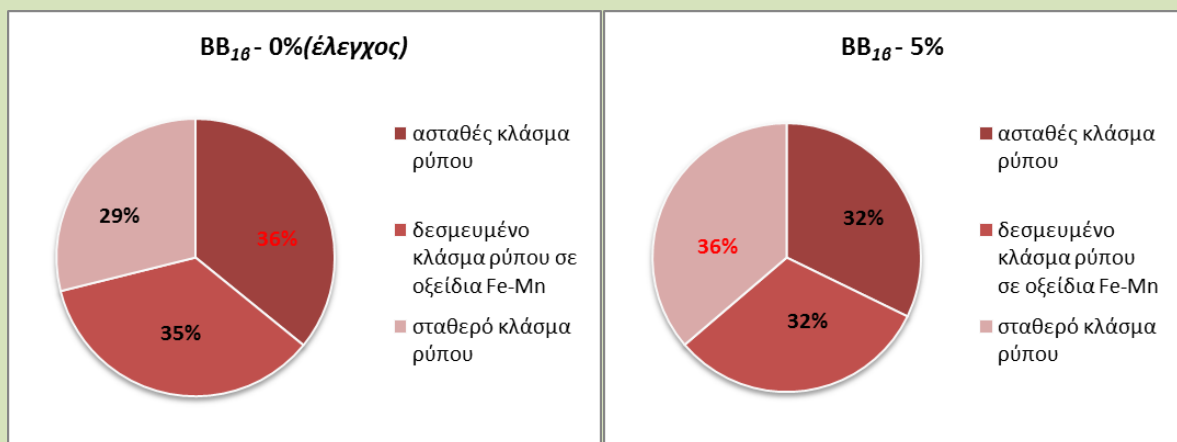
ελάχιστα. Στο δείγμα ελέγχου, η τιμή του ποσοστού ήταν 17% και με την εφαρμογή 1% και 5% του $BB_{1\beta}$ παρέμεινε σταθερή στο 16%.



σχήμα 36

Από το σχεδιάγραμμα παρατηρείται μία μείωση στα ποσοστά συγκέντρωσης του *όξινου εκχυλίσμου κλάσματος* του Cd για όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του $BB_{1\beta}$, η οποία καθόρισε τη μείωση του *ασταθούς κλάσματος*. Ενώ, σχετικά με το *σταθερό κλάσμα*, η αύξηση του ποσοστού συγκέντρωσης επηρεάστηκε τόσο από την αύξηση της συγκέντρωσης του κλάσματος του ρύπου, *δεσμευμένου στην οργανική ύλη*, η οποία είναι η ίδια για την εφαρμογή 1% και 5% του βιοάνθρακα, 11,5%, όσο και από την αυξομείωση του *υπολείμματος* του ρύπου.

- Για το χαλκό(Cu):



σχήμα 37

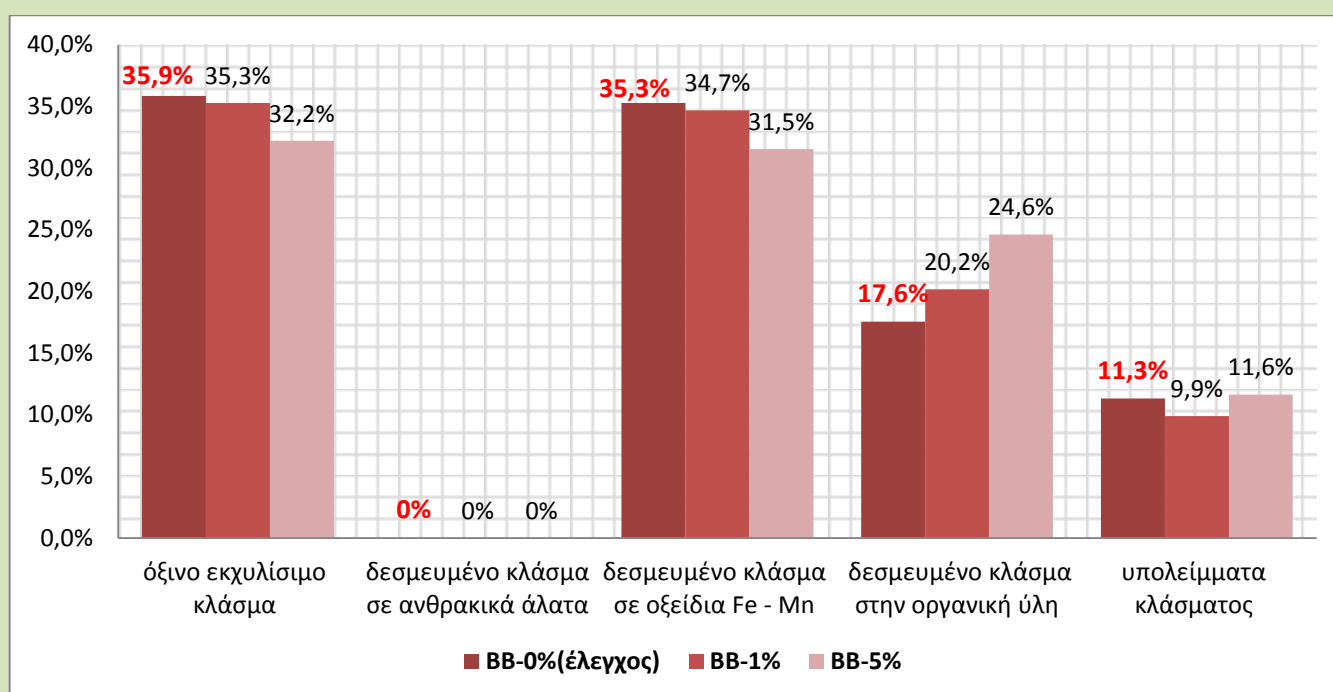
σχήμα 39

Όσον αφορά τη δράση του $BB_{1\beta}$ και τη μεταβολή των *μεταλλικών μορφών* του Cu: το ποσοστό του *ασταθούς κλάσματος* είχε την υψηλότερη συγκέντρωση στο δείγμα

ελέγχου, 36% και στα δείγματα εδάφους, όπου προστέθηκε ο βιοάνθρακας σε ποσοστό 1%, 35%. Βέβαια, στην περίπτωση εφαρμογής 5% του $BB_{1\beta}$ στο χώμα, το ποσοστό συγκέντρωσης μειώθηκε σημαντικά, στο 32%.

Το κλάσμα του Cu , δεσμευμένο σε οξείδια Fe/Mn μειώθηκε έπειτα της εφαρμογής 5% του βιοάνθρακα. Στο δείγμα ελέγχου, αλλά και κατά την εφαρμογή 1% του $BB_{1\beta}$ παρέμενε σταθερή, στο 35%.

Η αύξηση του σταθερού κλάσματος αυτού του ρύπου είναι ιδιαίτερα διακριτή έπειτα της εφαρμογής 5% του βιοάνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό συγκέντρωσης από την τιμή 29% στο δείγμα ελέγχου, υπολογίστηκε στο 36%, αποτελώντας το "κυριάρχο" κλάσμα του ρύπου. Αυτή η μεταβολή αποτελεί απόρροια κυρίως της αύξησης της συγκέντρωσης του δεσμευμένου κλάσματος στην οργανική ύλη, το οποίο έπειτα και της εφαρμογής 5% του $BB_{1\beta}$. Το ποσοστό της βρέθηκε στο 24,6%. Η συγκέντρωση του υπολείμματος του ρύπου στο χώμα εμφάνισε μια μικρή αυξομείωση.



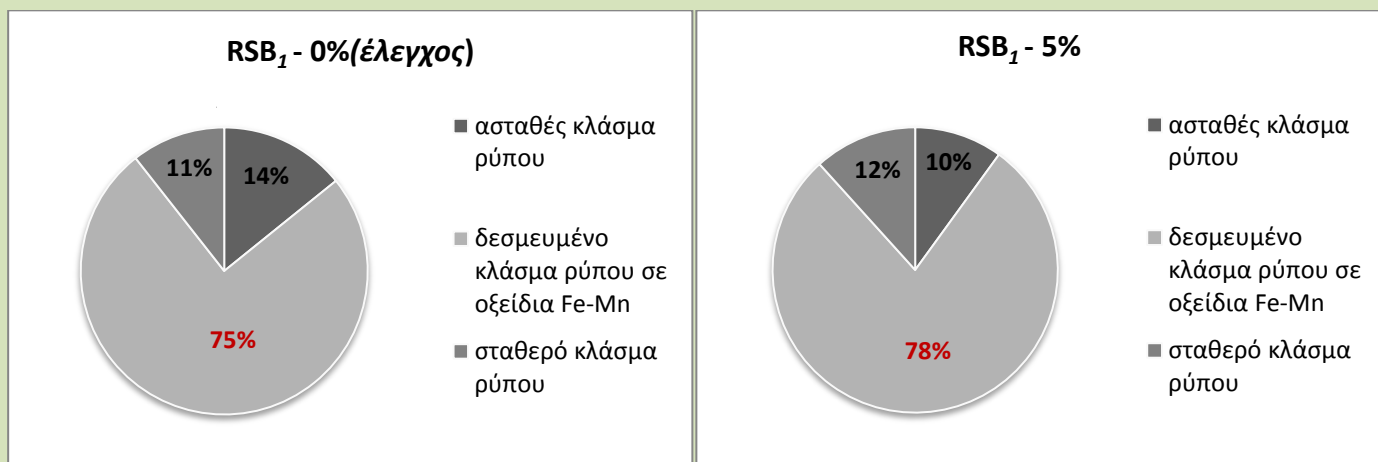
σχήμα 40

Για την περίπτωση του Cu , η μεταβολή στο ποσοστό συγκέντρωσης του ασταθούς κλάσματος συνδέεται απόκλειστικά, όπως και σε όλους τους ρύπους, με τη μεταβολή του όξιμου εκχυλίσιμου κλάσματος, η συγκέντρωση του οποίου μειώθηκε αισθητά κατά την εφαρμογή 5% του βιοάνθρακα στο χώμα. Η τιμή του ποσοστού έφθασε το 32,2%.

Σε αυτή την έρευνα των *Lu et al, 2017*, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της δράσης του βιοάνθρακα BB , από μπαμπού, και του βιοάνθρακα RSB σε δείγματα εδάφους ενός ρυπασμένου, εγκαταλελειμμένου ορυζώνα.. Η πρώτη ύλη του νέου τύπου βιοάνθρακα αποτέλεσε το άχυρο ρυζιού, το οποίο επεξεργάστηκε από κόσκινο <0,25mm και <1mm, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του BB . Συνεπώς, παρακάτω, τα αποτελέσματα αφορούν τις υποκατηγορίες του RSB : RSB_1 και RSB_2 .

Έπειτα της προσθήκης RSB_1 στο δείγμα χώματος της περιοχής μελέτης, διαπιστώθηκε ότι η μεταλλική μορφή, που εμφάνιζε το μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης ήταν η δεσμευμένη μεταλλική μορφή του ρύπου σε οξείδια Fe/Mn .

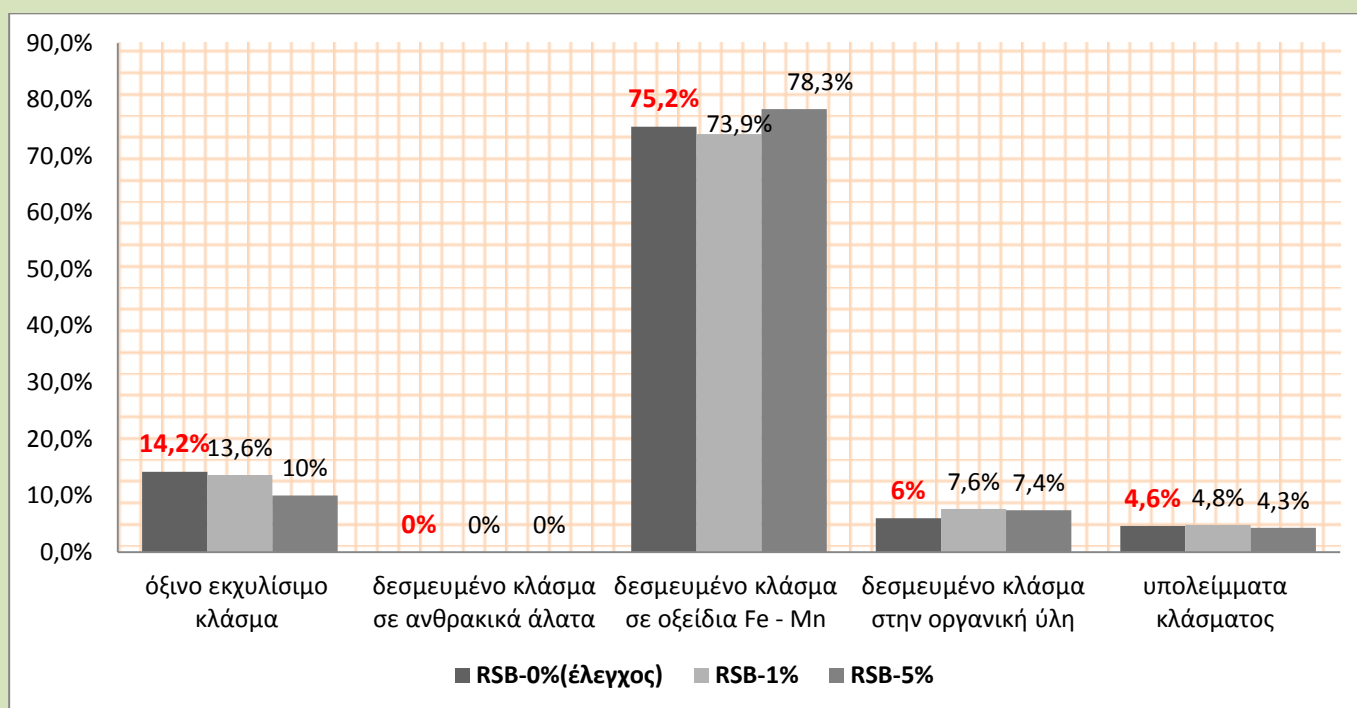
Αρχικά, στο δείγμα ελέγχου υπολογίστηκε στο 75,2%, κατά την εφαρμογή 1% του βιοάνθρακα μειώθηκε σχεδόν κατά 1%, ενώ έπειτα και την εφαρμογή 5% αυξήθηκε στο 78,3%.



σχήμα 41

σχήμα 43

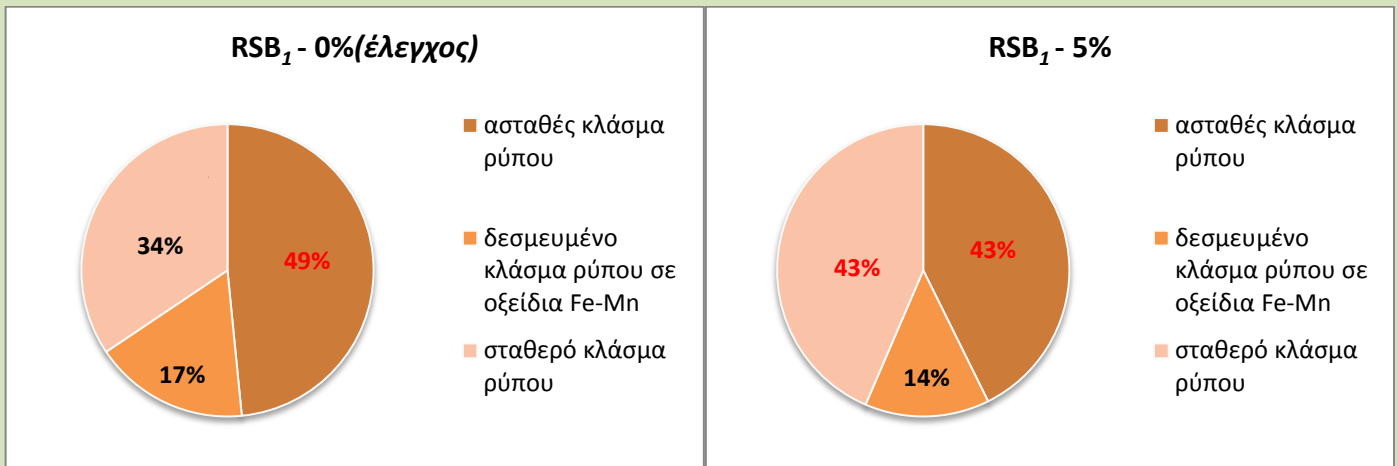
Το ασταθές κλάσμα του ρύπου, δηλαδή το ποσοστό συγκέντρωσης του όξινου εκχυλίσμου κλάσματος του Pb παρέμενε σταθερό περίπου στο 14%, όμως μετά και την εφαρμογή 5% του RSB₁ μειώθηκε στο 10%.



σχήμα 44

Η μεταβολή του σταθερού κλάσματος του ρύπου ήταν αποτέλεσμα κυρίως της αύξησης του κλάσματος του Pb, δεσμευμένου στην οργανική ύλη από το 6%, στο 7,6% και 7,4% έπειτα την εφαρμογή 1% και 5% του βιοάνθρακα. Τα υπολείμματα του ρύπου για τις τρεις περιπτώσεις παρουσίασαν μία μικρή αυξομείωση εξαιτίας της δράσης του βιοάνθρακα, αλλά το ποσοστό συγκέντρωσής τους χαρακτηρίστηκε σταθερό.

- Για το κάδμιο(*Cd*):



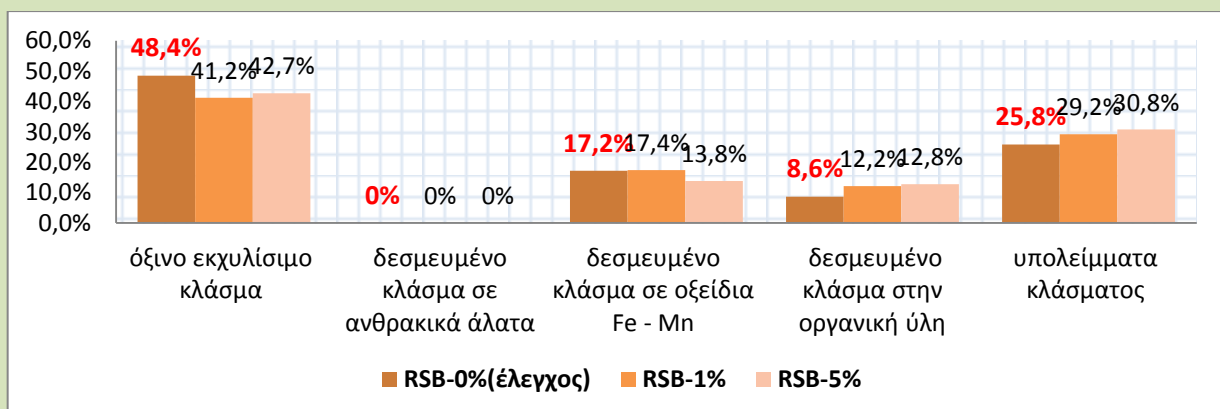
σχήμα 45

σχήμα 47

Μελετώντας το αντίκτυπο εφαρμογής του *RSB₁* στα κλάσματα του *Cd* στο χώμα, παρατηρείται ότι το “κυρίαρχο” ποσοστό συγκέντρωσης στο δείγμα ελέγχου ήταν το *ασταθές κλάσμα* του ρύπου, δηλαδή το ποσοστό του *όξινου εκχυλίσμου κλάσματος* αυτού. Συγκεκριμένα, το αποτέλεσμα της εφαρμογής 1% και 5% του *RSB₁* περιελάμβανε τη μείωση της συγκέντρωσης του *όξινου εκχυλίσμου κλάσματος* του ρύπου στο 41,2% και 42,7% αντίστοιχα. Ακολούθως, έπειτα και την εφαρμογή 1% και 5% του *βιοάνθρακα*, η συγκέντρωση υπολογίστηκε στο 41% και 43%.

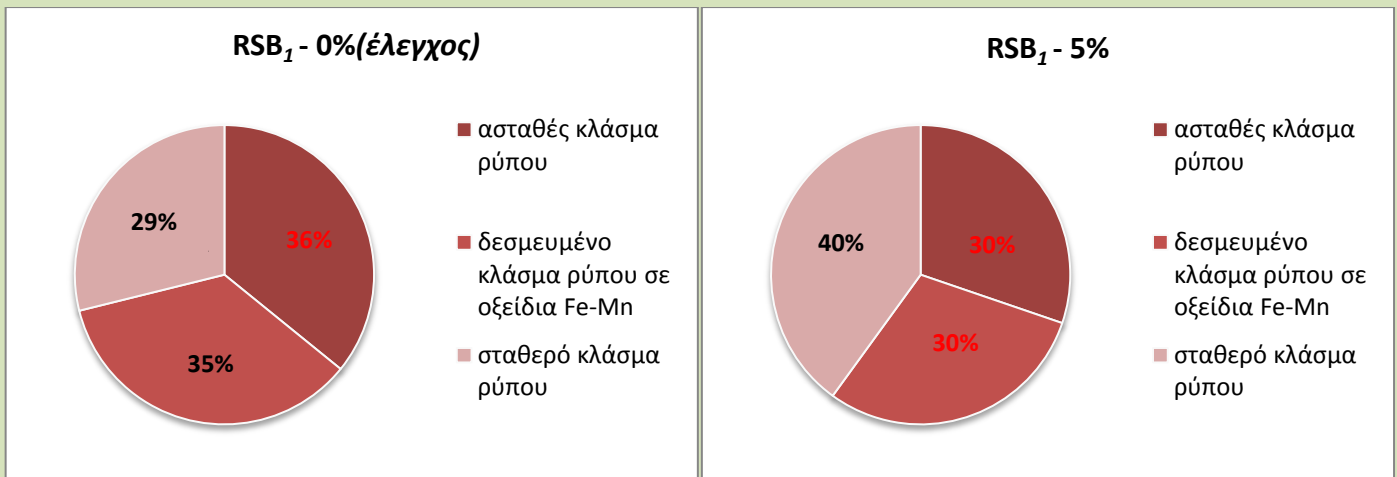
Το ποσοστό συγκέντρωσης του *δεσμευμένου κλάσματος σε οξείδια Fe/Mn* εμφανίζεται ιδιαίτερα μικρό, στο 17% στο δείγμα ελέγχου και μειώθηκε αισθητά με την εφαρμογή 5% του *βιοάνθρακα* στο 14%.

Από την άλλη πλευρά, η αισθητή αύξηση του ποσοστού συγκέντρωσης που επιτεύχθηκε με την εφαρμογή 1% του *RSB₁*, φθάνοντας το 41% και έπειτα με την εφαρμογή 5% το 43% επηρέασε σημαντικά την *βιοδιαθεσιμότητα* του ρύπου. Η μεταβολή του ποσοστού αυτού του κλάσματος οφείλεται κυρίως στην μερική αύξηση του κλάσματος, *δεσμευμένου στην οργανική ύλη*, έπειτα και την εφαρμογή 1% και 5% του *βιοάνθρακα* και στην έντονη παρουσία *υπολειμμάτων* του *Cd*, η συγκέντρωση των οποίων παρουσίασε μία διακριτή αύξηση κατά την εφαρμογή 5% του *RSB₁*.



σχήμα

- Για τον χαλκό(*Cu*):



σχήμα 45

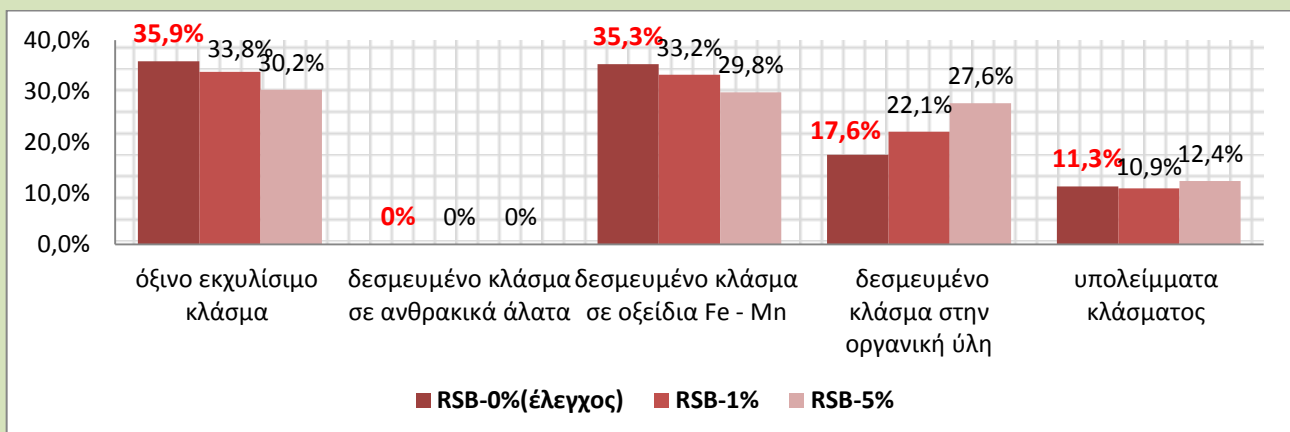
σχήμα 47

Η δράση του *RSB* στις συγκεντρώσεις των *μεταλλικών μορφών* του *Cu* ως εδαφικού ρύπου έχει έντονο ενδιαφέρον. Με την εφαρμογή 1% του *RSB₁*, το ποσοστό συγκέντρωσης του υψηλότερο ποσοστού του ρύπου, του *ασταθούς κλάσματος* αυτού μειώθηκε στο 34%, ενώ με την εφαρμογή 5% στο 30%. Αντίθετα, το *σταθερό κλάσμα* του ρύπου αυξήθηκε κατά την εφαρμογή 1% του *βιοάνθρακα*, φθάνοντας από το 29% στο 33% και κατά την εφαρμογή 5% αυτού στο 40%.

Το *μεταβλητό κλάσμα* του ρύπου, *δεσμευμένο σε οξείδια Fe/Mn* μειώθηκε από το 35% στο δείγμα *ελέγχου* στο 33% και στο 30%, έπειτα από τη εφαρμογή 1% και 5% του *RSB₁*.

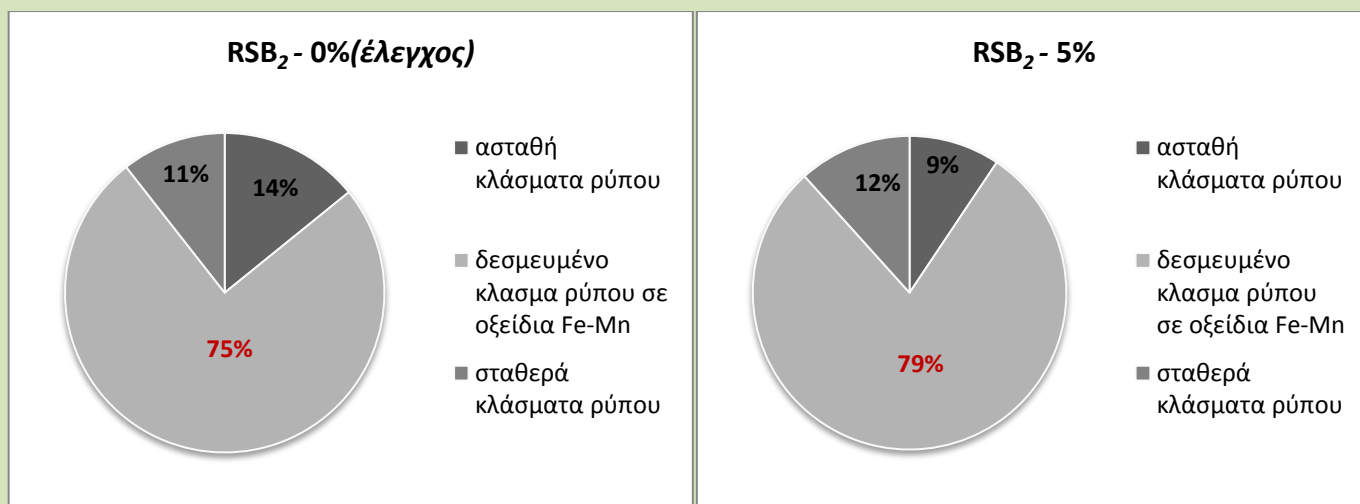
Αναλυτικά, στο ‘*εσωτερικό*’ του *ασταθούς κλάσματος*, με την εφαρμογή 1% του *βιοάνθρακα* διαπιστώθηκε η μείωση στη συγκέντρωση του *όξινου εκχυλίσμου κλάσματος* από το 35,9% στο 33,8% και με την εφαρμογή 5% αυτού στο 30,2%.

Το ποσοστό της *συγκέντρωσης* του *δεσμευμένου κλάματος στην οργανική ύλη*, έπειτα των εφαρμογών 1% και 5% του *RSB₁* στο χώμα, αυξήθηκε από το 17,6% στο 22,1% και στο 27,6%, αντίστοιχα. Στα *υπολείμματα* του ρύπου, παρατηρήθηκαν μεταβολές, αλλά η παρουσία τους δεν επηρέασαν σε μεγάλο βαθμό το *σταθερό κλάσμα*.



σχήμα 48

Για το μόλυβδο(*Pb*):

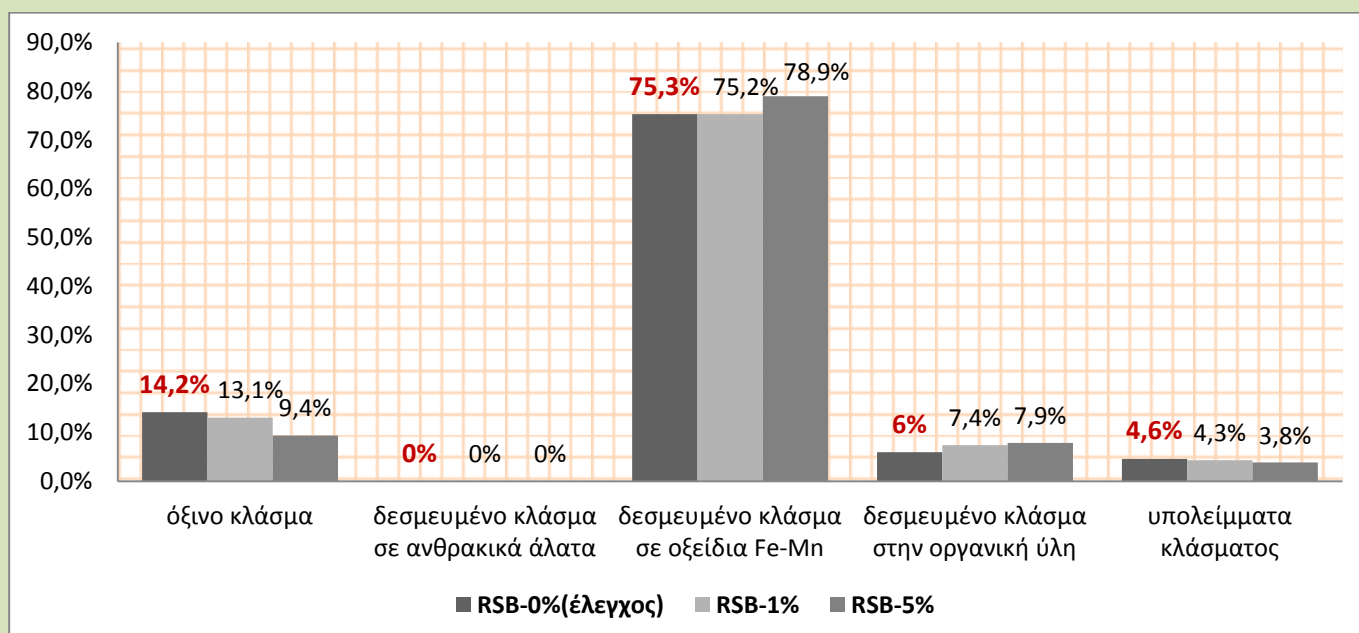


σχήμα 49

σχήμα 51

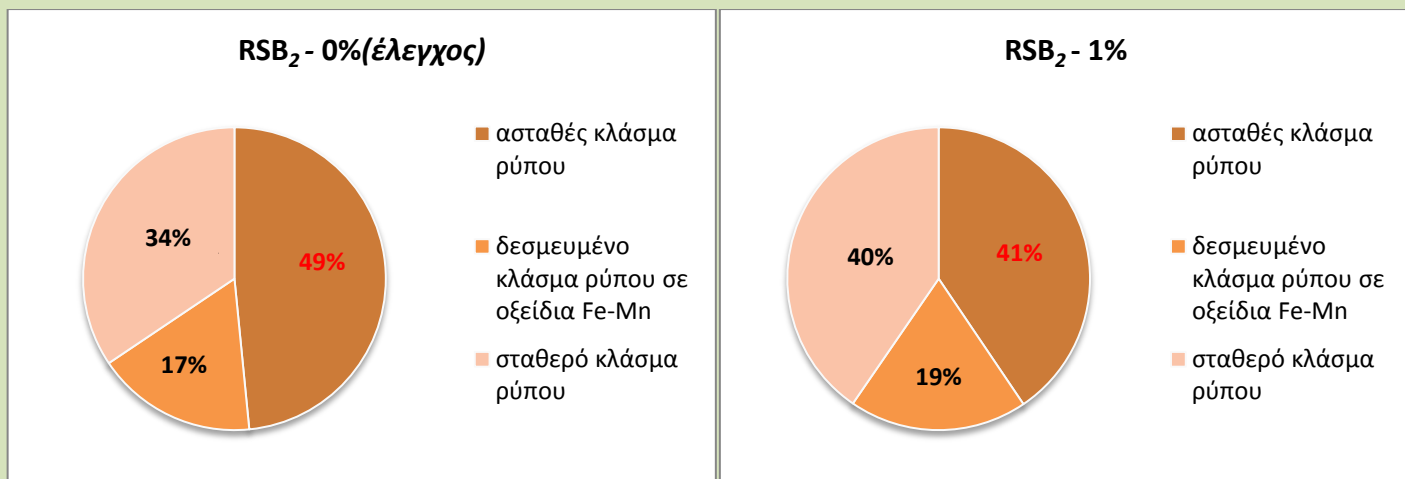
Σύμφωνα με τα παραπάνω σχεδιαγράμματα, η προσθήκη του RSB_2 δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές από εκείνη του RSB_2 . Το κυρίαρχο ποσοστό ήταν το κλάσμα του ρύπου, δεσμευμένο σε οξείδια Fe/Mn . Μάλιστα, το ποσοστό συγκέντρωσής του αυξήθηκε κατά 4% κατά την εφαρμογή 5% του βιοάνθρακα και υπολογίστηκε στο 78,9%.

Επιπλέον, η μείωση του ποσοστού του ασταθούς κλάσματος ήταν περισσότερο διακριτή, καθώς στο δείγμα ελέγχου βρέθηκε στο 14%, ενώ, έπειτα και την εφαρμογή 5%, στο 9%. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στη μείωση του όξινου εκχυλίσμου κλάσματος και την αύξηση του σταθερού κλάσματος, δηλαδή της μεταλλικής μορφής που ήταν δεσμευμένη στην οργανική ύλη. Τα υπολείμματα του εδαφικού ρύπου δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες μεταβολές.



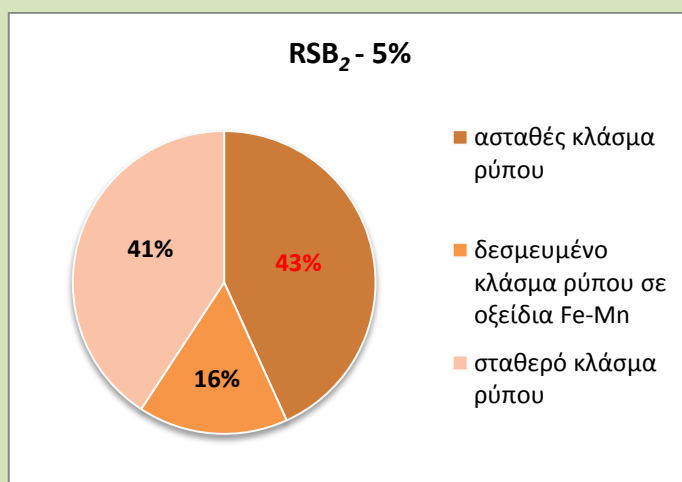
σχήμα 52

- Για το κάδμιο(Cd):



σχήμα 53

σχήμα 54



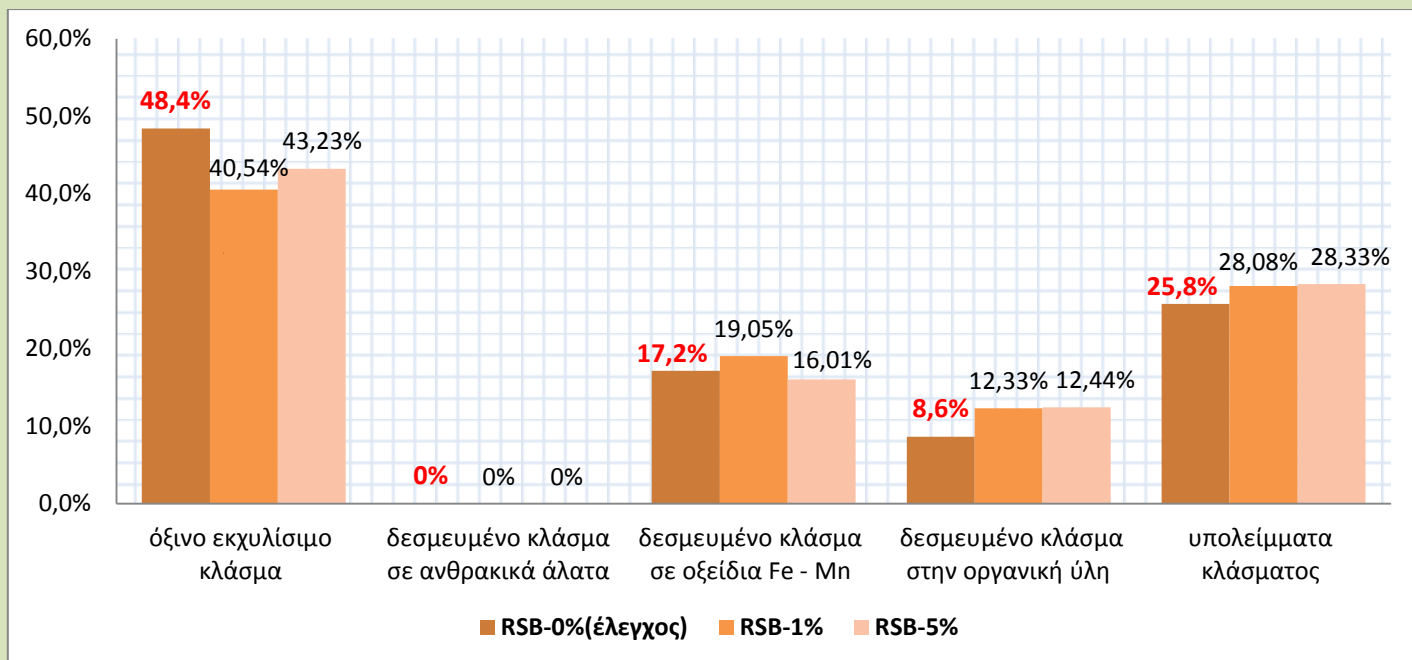
σχήμα 55

Αντίθετα, στην περίπτωση εφαρμογής του RSB_2 στο χώμα, παρατηρήθηκαν διαφορές στις μεταβολές των συγκεντρώσεων των μεταλλικών μορφών του Cd , σε σύγκριση με τις αντίστοιχες εξαιτίας της εφαρμογής του RSB_1 .

Το ‘κυρίαρχο’ ποσοστό συγκέντρωσης, παρά την μείωσή του, ήταν αυτό του ασταθούς κλάσματος. Στο δείγμα ελέγχου, η τιμή του βρέθηκε στο 49%, ενώ έπειτα την εφαρμογή 1% του βιοάνθρακα καταγράφηκε η μεγαλύτερη μείωσή του, στο 41%. Με την εφαρμογή 5% αυτού υπολογίστηκε στο 43%.

Το σταθερό κλάσμα αντιπροσώπευε το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης στο δείγμα ελέγχου με τιμή 34%. Βέβαια, σε αντίθεση με την συγκέντρωση του ασταθούς κλάσματος, η δική του συγκέντρωση αυξήθηκε με την εφαρμογή 1% και 5% του RSB_2 στο 40% και 41%.

Συνολικά, το δεσμευμένο κλάσμα σε οξείδια Fe/Mn παρουσίασε μία αυξομείωση στη συγκέντρωσή του. Χαρακτηριστικά, η εφαρμογή 1% του βιοάνθρακα οδήγησε στη αύξηση του ποσοστού συγκέντρωσης του κλάσματος κατά 2%, ενώ η εφαρμογή 5% μείωσε το ποσοστό κατά 1%.

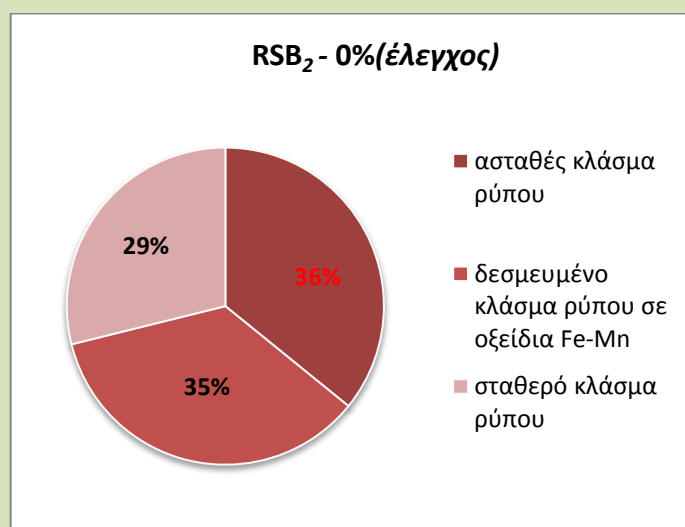


σχήμα 56

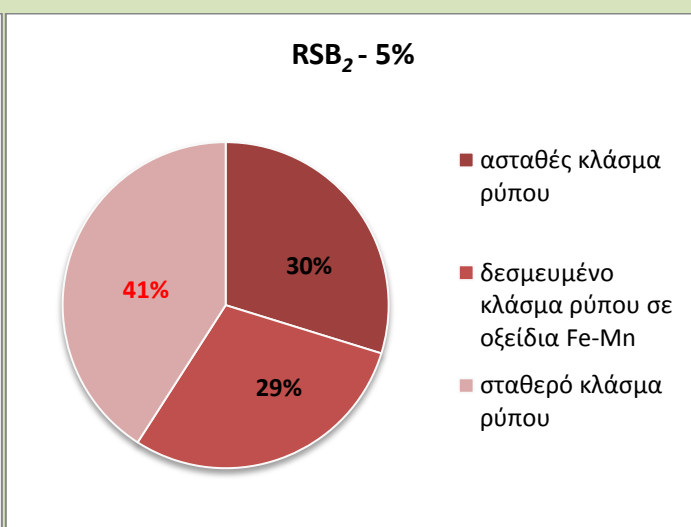
Στο δείγμα ελέγχου, το ποσοστό του όξινου εκχυλίσσιμου κλάσματος βρέθηκε στο 48,3%, ενώ έπειτα και των εφαρμογών 1% και 5% μειώθηκε στο 40,54% και 43,23%, αντίστοιχα. Το μοτίβο της μείωσής του επιβεβαιώνει εκείνο του ασταθούς κλάσματος.

Στο “εσωτερικό” του σταθερού κλάσματος, το ποσοστό του δεσμευμένου κλάσματος στην οργανική ύλη αυξήθηκε αισθητά έπειτα και την εφαρμογή 1% του RSB₂, η τιμή του βρέθηκε στο 12,33%. Με την εφαρμογή 5% αυτού αυξήθηκε επίσης στο 12,44%. Ωστόσο, η παρουσία των υπολειμμάτων του ρύπου και σε αυτή την περίπτωση ήταν πιο έντονη και οι συγκεντρώσεις τους, έπειτα και των εφαρμογών του βιοάνθρακα, αυξήθηκαν σημαντικά.

- Για το χαλκό(Cu):



σχήμα 57

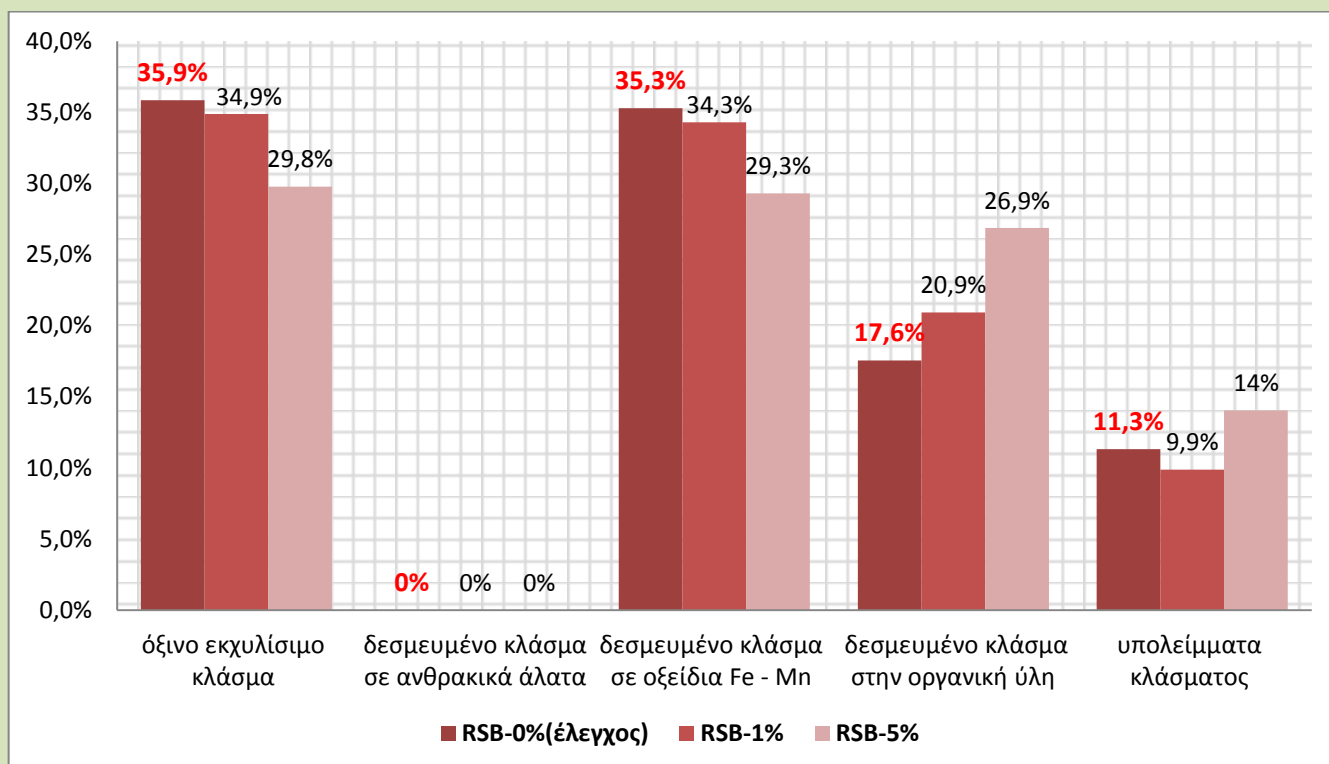


σχήμα 59

Σύμφωνα με τα σχεδιαγράμματα, στο δείγμα ελέγχου, το ‘‘κυρίαρχο’’ ποσοστό του εδαφικού ρύπου *Cu* αποτελεί το *ασταθές κλάσμα*, η τιμή του οποίου ήταν 36%. Με την εφαρμογή όμως 1% του *βιοάνθρακα* στο χώμα, η συγκέντρωση του *ασταθούς κλάσματος* μειώθηκε στο 31% και με την εφαρμογή 5% αυτού στο 30%. Αυτό οφείλεται στην μείωση του ποσοστού του *όξινο εκχυλίσμου κλάσματος* του ρύπου. Με την εφαρμογή 1% του *RSB₂* έφθασε στο 34,9%, ενώ με την εφαρμογή 5% στο 29,8%.

Το *δεσμευμένο κλάσμα σε οξείδια Fe/Mn* παρουσίασε το ίδιο μοτίβο μείωσης της συγκέντρωσής του όπως και το *όξινο εκχυλίσμο κλάσμα* του *Cu*. Στο δείγμα ελέγχου υπολογίστηκε στο 35,5%, με την εφαρμογή του *βιοάνθρακα* στο 34,3% και με την εφαρμογή 5% αυτού στο 29,3%.

Χωρίς την προσθήκη του *RSB₂*, το ποσοστό του *σταθερού κλάσματος* του ρύπου βρέθηκε στο 29%, ενώ με την εφαρμογή 1% και 5% του *βιοάνθρακα* αυξήθηκε στο 31% και στο 41%. Αναλυτικά, το *δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη* του εδαφικού ρύπου αυξήθηκε κατά 3%, από 17,6% στο δείγμα *εδάφους* στο 20,9% κατά την εφαρμογή 1% και στο 26,9% με την εφαρμογή 5%. Η συγκέντρωση των *υπολειμμάτων του Cu* αυξήθηκε κυρίως με την εφαρμογή 5% του *βιοάνθρακα*, στο 14%, ενώ μειώθηκε με την εφαρμογή 1%, στο 9,9%.



σχήμα 60

- Με την εφαρμογή των *βιοανθράκων*, το ποσοστό συγκέντρωσης του *όξινο εκχυλίσμου κλάσματος* όλων των ρύπων επηρέαστηκε σε σημαντικό βαθμό. Για τους εδαφικούς ρύπους *Cd* και *Cu*, η δράση αυτών επέφερε μείωση των ποσοστών συγκέντρωσής τους. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή 5% των *BB* και *RSB* στο χώμα αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική από την αντίστοιχη σε ποσοστό 1% για το *Cu*, ενώ για το *Cd* το ποσοστό εφαρμογής δεν έπαιξε σημαντικό ρόλο. Παρόλα αυτά, για τον *Pb*, η συγκέντρωση αυτού του κλάσματος μεταβλήθηκε χαρακτηριστικά μόνο έπειτα από την εφαρμογή 5%

του *RSB*. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μέγεθος των σωματιδίων του *βιοάνθρακα* αποτελεί μία παράμετρο, η οποία όμως, δεν επηρέασε σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα.

- Γενικά, το ‘κυρίαρχο’ κλάσμα του *Pb* αποτέλεσε η *μεταλλική μορφή δεσμευμένη σε οξείδια Fe/Mn* και παρουσίασε μία μείωση κατά την εφαρμογή 5% των δύο τύπων *βιοάνθρακα*. Βέβαια, σχετικά με αυτό το κλάσμα του *Cd*, η εφαρμογή *βιοάνθρακα* στο χώμα δεν επηρέασε σημαντικά τη συγκέντρωσή του. Τέλος, σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής των δύο τύπων *βιοάνθρακα* παρατηρήθηκε μείωση του *δεσμευμένου κλάσματος σε οξείδια Fe/Mn* του *Cu*, με εξαίρεση μόνο τη εφαρμογή 1% του *RSB₁*. Η εφαρμογή 5% των *βιοανθράκων* και μάλιστα του *RSB* ήταν πιο δραστική στη μείωση του *δεσμευμένου κλάσματος σε οξείδια Fe/Mn* του *Cu*.
- Το *δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη* αυξήθηκε με την προσθήκη των *βιοανθράκων* και για τους τρεις *εδαφικούς ρύπους-HM*. Το ποσοστό συγκέντρωσης επηρεάστηκε κυρίως από τη δράση του *RSB*, ενώ η εφαρμογή του *BB* αποδείχθηκε λιγότερο αποτελεσματική όσον αφορά την αύξηση του κλάσματος. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι το μέγεθος των σωματιδίων σε συνδυασμό με το ποσοστό εφαρμογής του *βιοάνθρακα* επηρέασαν ορισμένες μεταβολές. Ενδεικτικά, η εφαρμογή 5% του *BB₁* συνέβαλλε στην αύξηση της συγκέντρωσης του *δεσμευμένου κλάσματος σε οξείδια Fe/Mn* του *Cu*, ενώ η εφαρμογή 1% του *BB₁* στο αντίστοιχο κλάσμα αυτής του *Cd*. Η δράση του *BB₂* είχε αποτέλεσμα όταν εφαρμόστηκε στο χώμα σε ποσοστό 5%. Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο *BB* δεν αύξησε σημαντικά το *δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη* του *Pb* στο έδαφος.
- Το κλάσμα του *υπολείμματος* του ρύπου δεν μεταβλήθηκε ιδιαίτερα από τη δράση των δύο τύπων *βιοανθράκων*. Το εύρος μεταβολής του κυμαίνεται μεταξύ των ποσοστών 4% - 5% για το *Pb*, 26% - 31% για το *Cd* και 10% - 14% για το *Cu*.

Συμπεράσματα:

Σύμφωνα με τους *Lu et al, 2017*:

Η δράση του *RSB*, κατά την εφαρμογή 5% αυτού στο δείγμα εδάφους, ήταν πιο αποτελεσματική, ώστε να επιτευχθεί η ακινητοποίηση και η ανακατανομή των *μετάλλων* απ’ότι αντίστοιχα για τον *BB*. Σύμφωνα με τους *Liu et al, 2017*, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο *RSB* περιείχε λιγότερη ποσότητα *λιγνίνης*, αλλά υψηλότερες συγκεντρώσεις *οξειδίων* του *Si* και *χλωριούχου καλίου*. Επίσης, το *pH* του *RSB* ήταν υψηλότερη απ’ότι του *BB*.

Η *θερμοκρασία πυρόλυσης* είναι μία παράμετρος, που επηρεάζει καθοριστικά τη δράση των *βιοανθράκων*, καθώς η αύξησή της σχετίζεται άμεσα με τη διαστολή της *επιφάνειας επαφής* του *βιοάνθρακα*. Ο *RSB* είχε πυρολυθεί σε θερμοκρασία 750°C, ενώ ο *BB* στους 500°C. Παρόλα αυτά, η δράση του *RSB*, ο οποίος πυρολύθηκε στους 500°C, αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική.

Οι λειτουργικές ομάδες όπως είναι τα *φαινολικά: -OH, -COOH* και *C=N* σχηματίζουν *σταθερά σύμπλοκα* με τα *HM*, αυξάνοντας την προσρόφησή τους από τα εδάφη, τα οποία έχουν τροποποιηθεί με *βιοάνθρακα*. Συγκεντρώσεις αυτών ανιχνεύθηκαν και στους δύο τύπους *βιοάνθρακα*. Ωστόσο, η προσροφητική ικανότητα (*Q_s*) του *RSB* ήταν πιο ισχυρή από την αντίστοιχη του *BB*.

Γενικά, το ποσοστό εφαρμογής των δύο βιοανθράκων επηρέασε την συγκέντρωση των *HM*. Συγκεκριμένα, επιτεύχθηκε ιδιαίτερη μείωση της συγκέντρωσης αυτών έπειτα και την εφαρμογή 5% των βιοανθράκων.

Υπάρχουν έρευνες, που υποστηρίζουν ότι το μέγεθος σωματιδίων ενός βιοάνθρακα είναι μία ιδιότητα που μπορεί δυναμικά να επηρεάσει την ‘‘κινητικότητα’’ της συγκέντρωσης των *HM*. Στην περίπτωση του *BB* για τους εδαφικούς ρύπους *Cd* και *Pb*, η δράση ενός λεπτόκοκκου βιοάνθρακα είναι πιο αποτελεσματική απ’ότι ενός χονδρόκοκκου, επηρεάζοντας την συγκέντρωση του νερού των πόρων και της διαθεσιμότητας των φυτών. Οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών μορφών των εδαφικών ρύπων, που είναι δεσμευμένες στην οργανική ύλη, αλλά και τα υπολείμματα αυτών δεν φαίνεται να μεταβάλλονται εξαιτίας αυτής της παραμέτρου. Αυτό σχετίζεται με την δράση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στους βιοάνθρακες, ο οποίος με την σειρά του συμβάλλει στην ακινητοποίηση των *Cd* και *Pb* και συναντάται μεγαλύτερη συγκέντρωση αυτού στους λεπτόκοκκους βιοάνθρακες.

Η αύξηση της εφαρμογής ενός βιοάνθρακα στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του όξινου *pH* του. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται η προσρόφηση και ο σχηματισμός συμπλόκων στα μεταλλοϊόντα του βιοάνθρακα και περιορίζεται η ‘‘κινητικότητα’’ αυτών. Σε αυτή την μελέτη, σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής των βιοανθράκων παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του νερού των πόρων και της διαθεσιμότητας των φυτών, ενώ με την εφαρμογή 5% και των δύο τύπων βιοανθράκων, το *pH* του εδάφους αυξήθηκε σημαντικά.

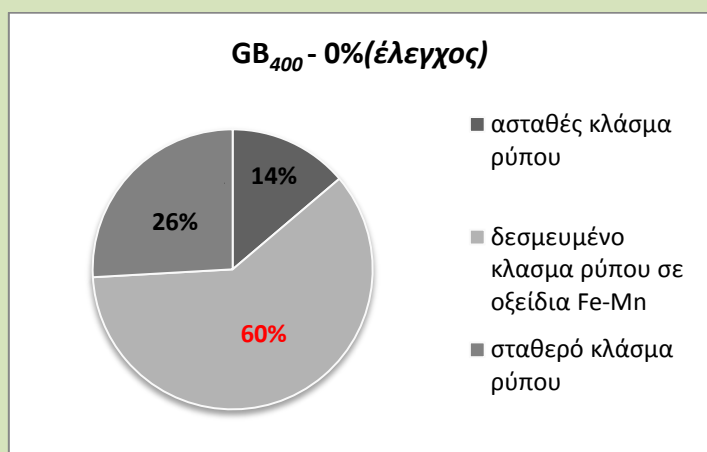
Γενικά, οι μηχανισμοί, με τους οποίους είναι δυνατόν να επιτευχθεί η ‘‘επιθυμητή’’ μείωση της συγκέντρωσης του *Cd* στο ρυπασμένο έδαφος μέσω της δράσης ενός τύπου βιοάνθρακα, είναι περίπλοκοι και δύσκολα μπορούν να αποσαφηνιστούν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μιας προηγούμενης έρευνας διαπιστώθηκε ότι η συσχέτιση μεταξύ του *pH* και της συγκέντρωσης του *Cd* ήταν αρνητική μετά και την προσθήκη του βιοάνθρακα. Επιπλέον, η ικανότητα απορρόφησης του βιοάνθρακα για τον συγκεκριμένο εδαφικό ρύπο εξαρτάται από τη δομή των πόρων του, από την επιφάνεια επαφής του και από την κατακράτηση νερού.

Στην περίπτωση του *Cu*, μία σημαντική παράμετρος, που συμβάλλει καθοριστικά στην κινητικότητά του, είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα στο έδαφος (*DOC*). Με την προσθήκη βιοάνθρακα, η συγκέντρωση του *DOC* μειώθηκε με αποτέλεσμα την πιθανή απορρόφηση μεγαλύτερης συγκέντρωσης του ρύπου στην επιφάνεια επαφής του.

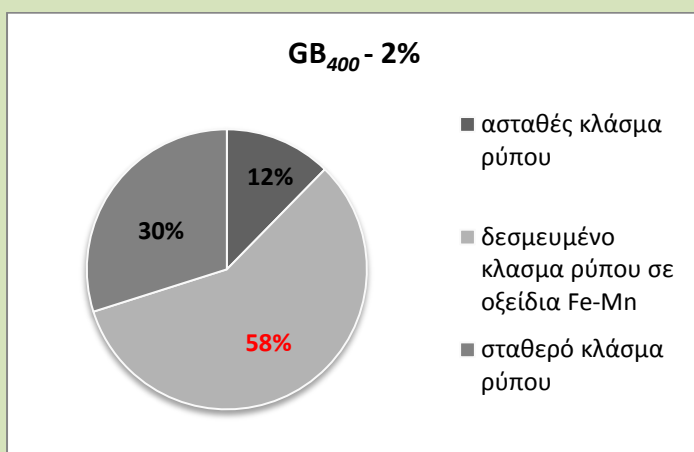
Η επόμενη μελέτη αναφέρεται στην επίδραση του βιοάνθρακα (*GB*) στους εδαφικούς ρύπους *Pb*, *Cd* και *Cu*. Τα απορρίμματα κήπου αποτελούν την πρώτη ύλη αυτού, η οποία πυρολύθηκε στους 400°C και 600°C. Με αυτόν τον τρόπο προέκυψαν δύο τύποι *GB*: ο *GB*₄₀₀ και ο *GB*₆₀₀.

Παρακάτω, αναφέρονται τα αποτελέσματα της επίδρασης του *GB*₄₀₀ στους εδαφικούς ρύπους:

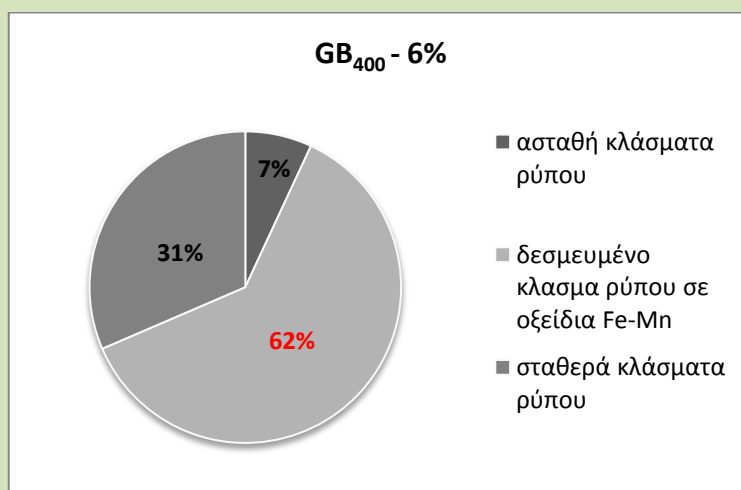
Για το μόλυβδο(*Pb*):



σχήμα 61



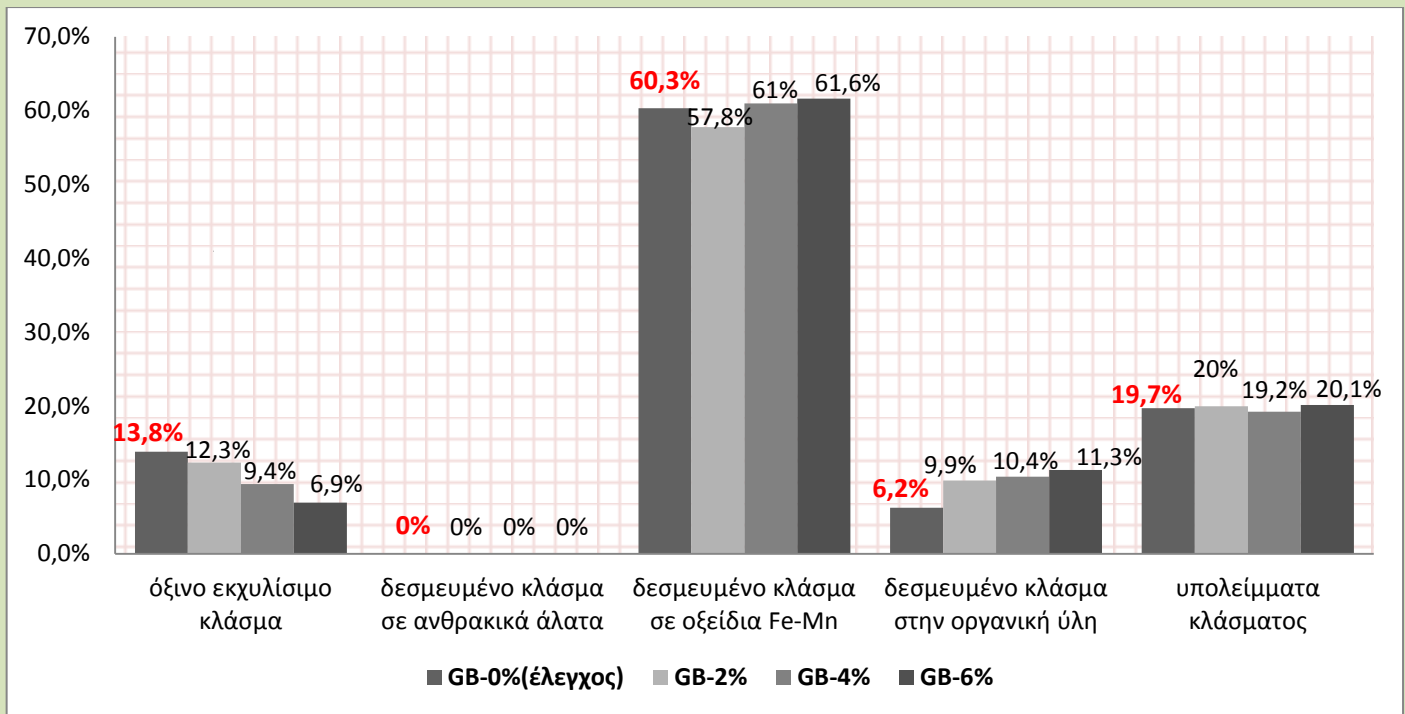
σχήμα 62



σχήμα 64

Το ασταθές κλάσμα του *Pb* με την εφαρμογή του *GB₄₀₀* παρουσίασε μία μείωση όσον αφορά την συγκέντρωσή του. Στο δείγμα *έλεγχου*, το ποσοστό της υπολογίστηκε στο 14%, ενώ έπειτα την εφαρμογή 2%, 4% και 6% του *βιοάνθρακα* βρέθηκε στο 12%, στο 9% και στο 7%, αντίστοιχα. Η μεταβολή αυτή ήταν αποκλειστική απόρροια της μείωσης της συγκέντρωσης του *όξινου εκχυλίσμου κλάσματος*. Με την εφαρμογή 2%, 4% και 6% του *GB₄₀₀*, το ποσοστό συγκέντρωσης υπολογίστηκε στο 12,3%, 9,4% και 6,9%.

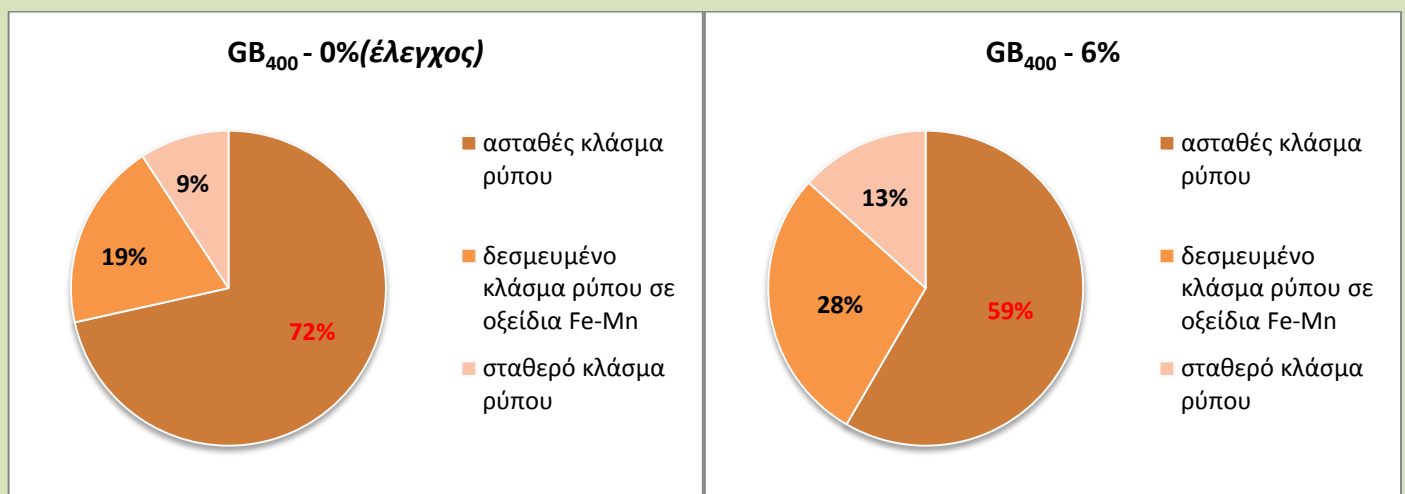
Όπως φαίνεται και από τα δύο σχεδιαγράμματα, σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής, το κλάσμα του ρύπου με την "κυρίαρχη" συγκέντρωση ήταν το *δεσμευμένο κλάσμα σε οξειδία Fe/Mn*. Το ενδιαφέρον αυτού ήταν η αυξομείωση του ποσοστού συγκέντρωσής του με την προσθήκη του *βιοάνθρακα*. Συγκεκριμένα, η προσθήκη 2% της ποσότητας *βιοάνθρακα* στο χώμα είχε ως αποτέλεσμα την μείωσή του από το 60,3% στο 57,8%, ενώ 6% αυτού την αύξησή του στο 61,6%. Η συγκέντρωση του κλάσματος, *δεσμευμένη σε ανθρακικά άλατα* ήταν αμελητέα που χαρακτηρίστηκε ως μηδενική.



σχήμα 65

Από την άλλη πλευρά, το σταθερό κλάσμα του *Pb* παρουσίασε μια αύξηση στην συγκέντρωσή του. Ενδεικτικά, με την εφαρμογή 2% του *GB*₄₀₀, το ποσοστό αυξήθηκε κατά 4%, ενώ με την εφαρμογή 6% κατά 5%. Τα δύο κλάσματα που συνέβαλλαν σε αυτή την θετική συσχέτιση βιοάνθρακα-ποσοστού συγκέντρωσης ρύπου ήταν το δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη και η παρουσία υπολειμμάτων του *Pb*. Έπειτα την εφαρμογή του βιοάνθρακα η συγκέντρωση του πρώτου αυξήθηκε, με χαρακτηριστική αύξηση εκείνη κατά την εφαρμογή 6% του *GB*₄₀₀. Το ποσοστό συγκέντρωσης των υπολειμμάτων, σε όλες τις περιπτώσεις, εμφανιζόταν μεγαλύτερο του δεσμευμένου κλάσματος στην οργανική ύλη. Ωστόσο, με την προσθήκη του βιοάνθρακα, η μεταβολή τους δεν θεωρήθηκε ιδιαίτερα διακριτή.

- Για το κάδμιο(*Cd*):



σχήμα 66

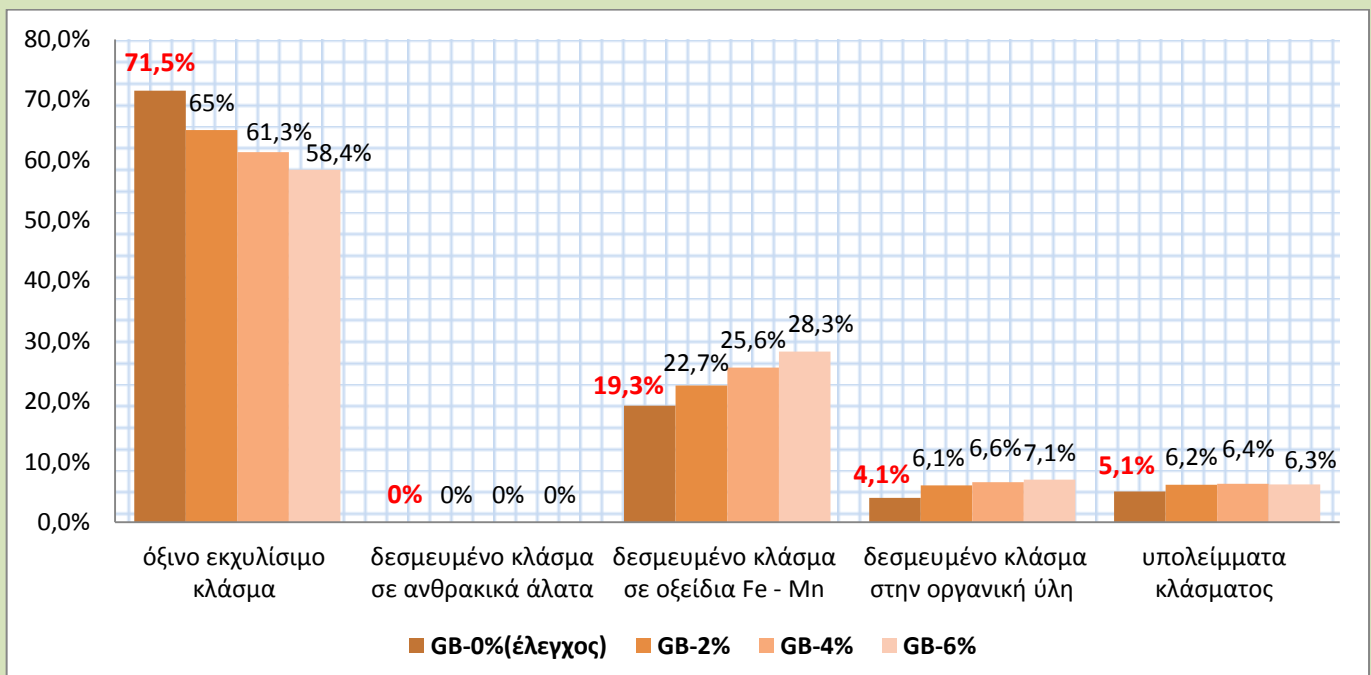
σχήμα 69

Οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των *μεταλλικών μορφών* του εδαφικού ρύπου *Cd* εξαιτίας των διαφορετικών ποσοστών εφαρμογής του *GB₄₀₀* παρουσιάζουν μία ομοιόμορφη τάση.

Το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης ήταν του ασταθούς κλάσματος και αυτό ίσχυσε για το δείγμα *ελέγχου*, αλλά και για τα τρία ποσοστά εφαρμογής του *βιοάνθρακα*. Παρόλα αυτά, με τις εφαρμογές 2%, 4% και 6% αυτού, η συγκέντρωση του ασταθούς κλάσματος δέχτηκε μείωση ως συνέπεια της μείωσης του *όξινου εκχυλίσμου κλάσματος* του ρύπου. Από το παρακάτω διάγραμμα, παρατηρείται ότι κατά την εφαρμογή του *GB₄₀₀*, το ποσοστό συγκέντρωσης του κλάσματος μειώθηκε αισθητά, ιδίως έπειτα της εφαρμογής 6%, όπου το ποσοστό από το 71,5% βρέθηκε στο 58%.

Το δεύτερο κλάσμα του ρύπου με την υψηλότερη συγκέντρωση ήταν το *δεσμευμένο σε οξείδια Fe/Mn*. Το “μερικώς” μεταβλητό αυτό κλάσμα του *Cd* εξαιτίας της δράσης του *GB₄₀₀* παρουσίασε μία αύξηση. Ενδεικτικά, στο δείγμα *ελέγχου*, το ποσοστό συγκέντρωσης υπολογίστηκε στο 19,3%, ενώ έπειτα και την εφαρμογή 6% η τιμή του έφθασε στο 28,3%.

Το *σταθερό κλάσμα* επηρεάστηκε από την προσθήκη του *βιοάνθρακα* στο ρυπασμένο έδαφος, όμως η συγκέντρωσή του, σε όλες τις περιπτώσεις χαρακτηρίστηκε εξαιρετικά μικρή, σε σύγκριση με την “κυρίαρχη” του ασταθούς. Αξίζει να αναφερθεί η περίπτωση εφαρμογής 6% του *GB₄₀₀*, όπου το ποσοστό αυξήθηκε από το 9% στο δείγμα *ελέγχου* στο 13%. Αυτό οφείλεται στην αύξηση των ποσοστών των *κλασμάτων* που “εσωτερικεύει” και κυρίως στην αύξηση της συγκέντρωσης του *δεσμευμένου κλάσματος στην οργανική ύλη*. Η πιο αισθητή αύξηση αυτού επιτεύχθηκε με την εφαρμογή 6% του *βιοάνθρακα*, κατά την οποία το ποσοστό βρέθηκε από το 4,1% στο 7,1%. Τα ποσοστά συγκέντρωσης των *υπολειμμάτων* του ρύπου παρουσίασαν μία αύξηση στην τιμή τους, έπειτα από τις εφαρμογές του *GB₄₀₀*. Βέβαια, το χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτών αποτέλεσε η σχετική σταθερότητα της τιμής τους, έπειτα από κάθε προσθήκη του *βιοάνθρακα*.

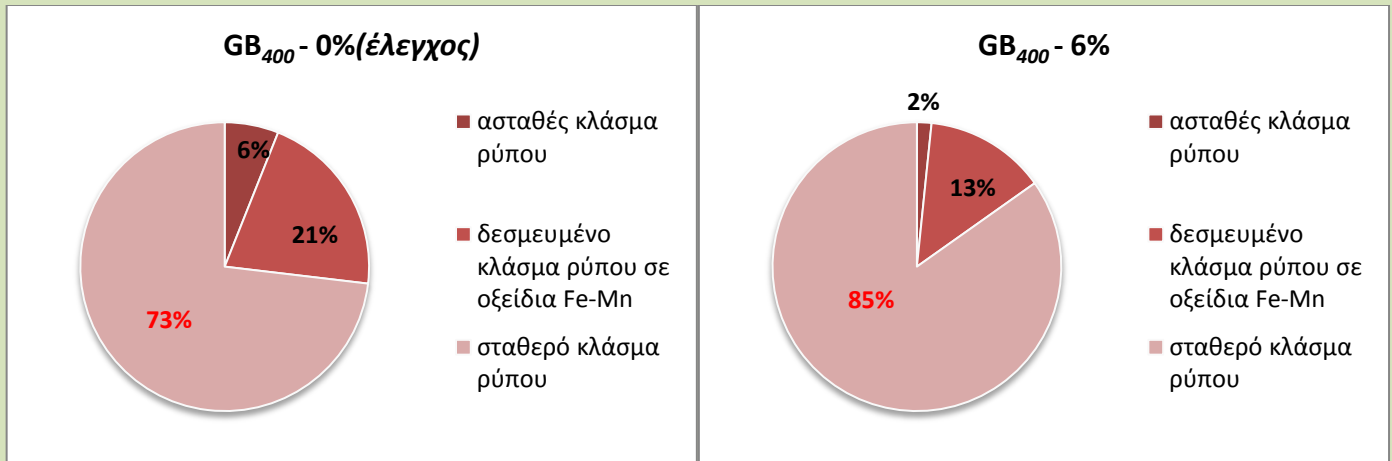


σχήμα 70

- Για το χαλκό(Cu):

Ο αντίποδας του προηγούμενου εδαφικού ρύπου, θα ισχυριζόταν κανείς ότι θεωρείται η έκβαση της περίπτωσης εφαρμογής του GB₄₀₀ στο ρυπασμένο έδαφος και η επίδρασή του στις συγκεντρώσεις των μεταλλικών μορφών του Cu.

Σε αντίθεση με το Cd, το ‘κυρίαρχο’ ποσοστό συγκέντρωσης τόσο στο δείγμα ελέγχου, όσο και στα δείγματα εφαρμογής του βιοάνθρακα κατέχει το σταθερό κλάσμα του Cu. Χωρίς την προσθήκη βιοάνθρακα, το ποσοστό του κλάσματος υπολογίστηκε στο 73%, ενώ έπειτα της τροποποίησης του χώματος με 2%, 4% και 6% GB₄₀₀ αυξήθηκε στο 76%, στο 80% και στο 85%, αντίστοιχα.

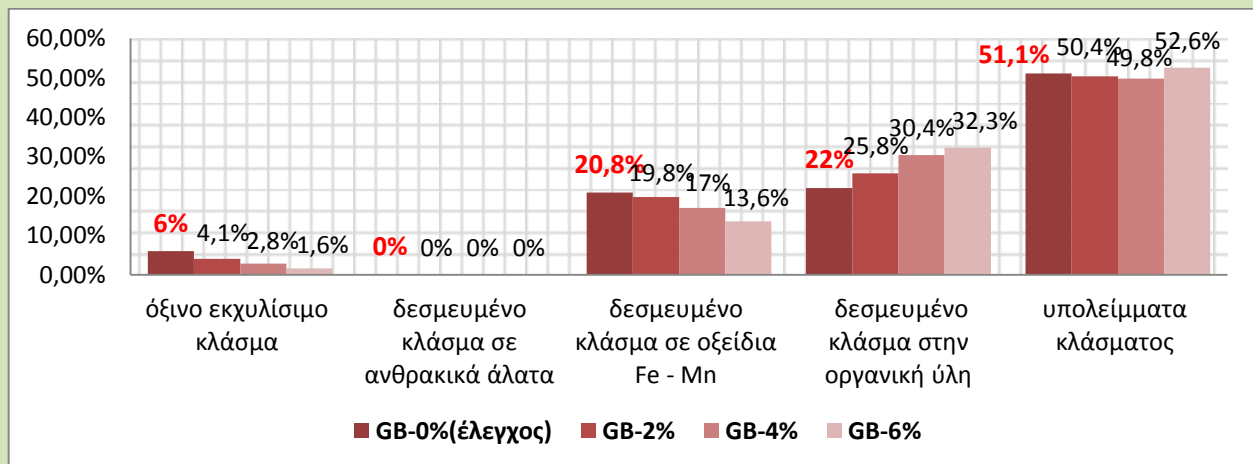


σχήμα 71

σχήμα 74

Το ποσοστό του δεσμευμένου κλάσματος σε οξειδία Fe/Mn αντιπροσώπευε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση του ρύπου. Με την εφαρμογή του βιοάνθρακα στο ρυπασμένο χώμα παρατηρήθηκε αισθητή μείωση αυτού. Χαρακτηριστικά, στο δείγμα ελέγχου, το ποσοστό συγκέντρωσης βρέθηκε στο 21%. Έπειτα των εφαρμογών 2%, 4% και 6%, το ποσοστό αυτό υπολογίστηκε εκ νέου στο 20%, 17% και 13%, αντίστοιχα.

Το ασταθές κλάσμα, δηλαδή το όξινο εκχυλίσιμο κλάσμα είχε την μικρότερη συγκέντρωση στο δείγμα ελέγχου, αλλά και σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του GB₄₀₀ στο χώμα. Ενδεικτικά, έπειτα και την μεγαλύτερη εφαρμογή του αυτή του 6%, η τιμή του ποσοστού του κλάσματος μειώθηκε από το 6% στο 2%.



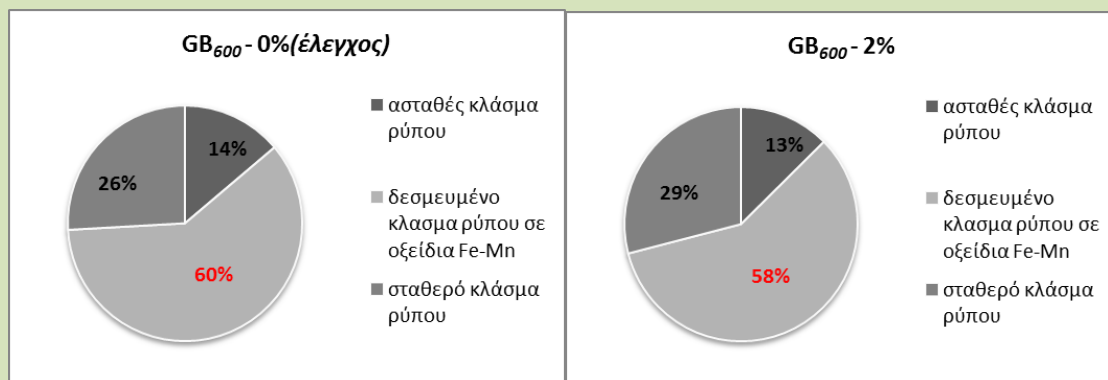
σχήμα 75

Σύμφωνα με το παραπάνω σχεδιάγραμμα, το δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη αυξήθηκε με την εφαρμογή του βιοάνθρακα. Παρόλα αυτά, τα υπολείμματα του *Cu* αποτέλεσαν τη “κυρίαρχη” συγκέντρωση του σταθερού κλάσματος, αν και η τιμή της, για όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του βιοάνθρακα παρουσίασε μία σχετική σταθερότητα. Εξαιρέση βέβαια αποτελεί η περίπτωση εφαρμογής 4%, όπου παρατηρήθηκε μία μικρή μείωση του ποσοστού της.

Ανάμεσα στους σκοπούς αυτής της έρευνας, περιλαμβάνεται και η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας πυρόλυσης του βιοάνθρακα στην αποτελεσματικότητα της δράσης αυτού. Συνεπώς, τα επόμενα αποτελέσματα αφορούν τη δράση του *GB*₆₀₀, του βιοάνθρακα που προέρχεται επίσης από τα απορρίμματα κήπου, είχε πυρολυθεί όμως στους 600°C.

Οι μεταβλητές μεταλλικές μορφές του *Pb* συγκέντρωσαν το μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του *GB*₆₀₀.

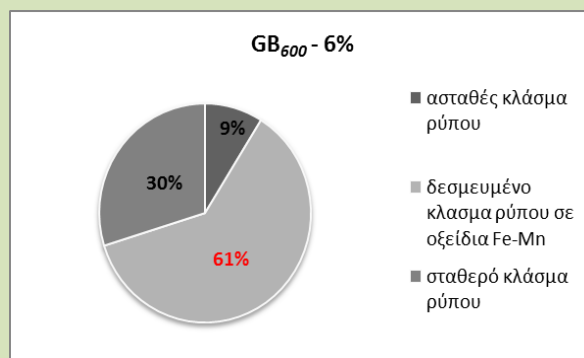
Η συγκέντρωση του ασταθούς κλάσματος του ρύπου, δηλαδή του όξινου εκχυλίσμου κλάσματος, καθώς η αντίστοιχη του δεσμευμένου κλάσματος σε ανθρακικά άλατα θεωρήθηκε μηδενική, εξαιτίας της τροποποίησης του ρυπασμένου εδάφους με την προσθήκη βιοάνθρακα μειώθηκε. Στο δείγμα ελέγχου, το ποσοστό του υπολογίστηκε στο 13,80%, ενώ έπειτα και την εφαρμογή 2%, 4% και 6% βρέθηκε στο 12,55%, 10,32% και 8,87%, αντίστοιχα.



σχήμα 76

σχήμα 77

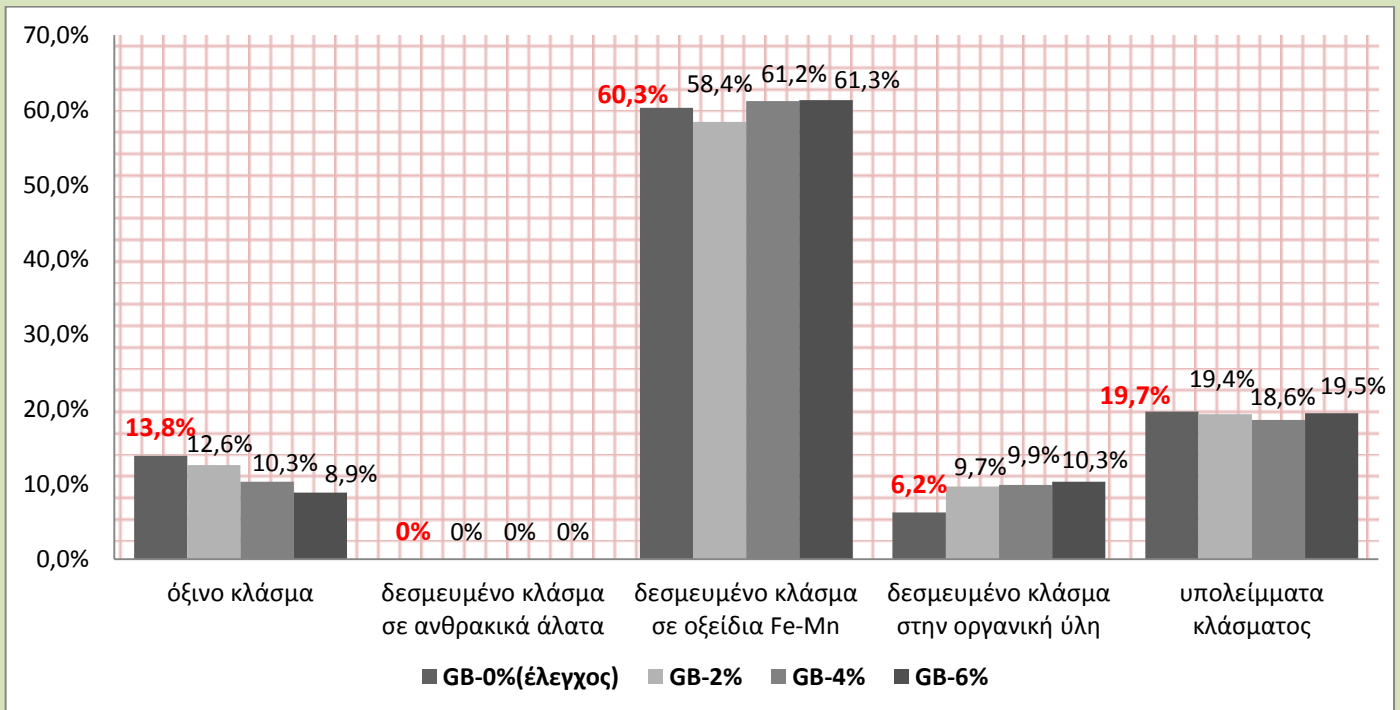
Η δεύτερη μεταβλητή μεταλλική μορφή του *Pb*, που αποτέλεσε την “κυρίαρχη” συγκέντρωση του ρύπου ήταν το δεσμευμένο κλάσμα σε οξείδια *Fe/Mn*. Χωρίς την προσθήκη του *GB*₆₀₀, το ποσοστό της συγκέντρωσής του υπολογίστηκε σχεδόν στο 60%. Με την εφαρμογή 2% του βιοάνθρακα στο χώμα μειώθηκε στο 58%, ενώ με τις εφαρμογές 4% και 6% αυτού παρατηρήθηκε μία αύξηση στο 61%.



σχήμα 79

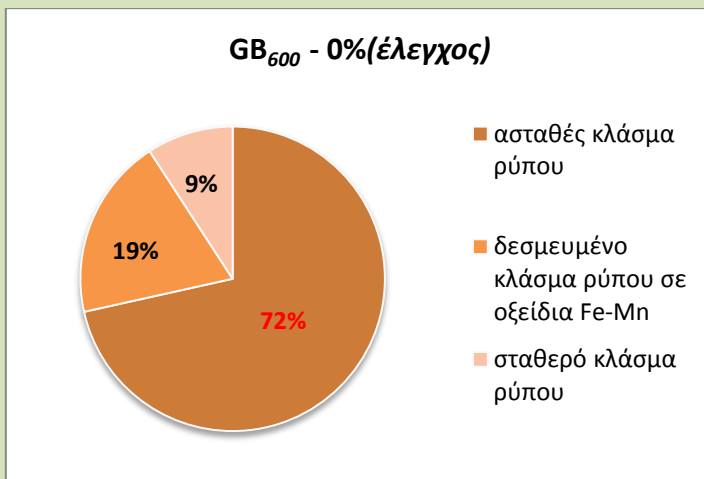
Το σταθερό κλάσμα του ρύπου, που αποτελεί το άθροισμα του δεσμευμένου κλάσματος στην οργανική ύλη και των υπολειμμάτων αυτού, αυξήθηκε. Ενδεικτικά, στο δείγμα ελέγχου, το ποσοστό συγκέντρωσής του υπολογίστηκε στο 26%, ενώ έπειτα και την εφαρμογή 2% και 6% υπολογίστηκε εκ νέου στο 29% και 30%.

Στο εσωτερικό αυτού του κλάσματος, οι μεταβολές του δεσμευμένου κλάσματος στην οργανική ύλη και των υπολειμμάτων του Pb περιγράφονται πιο αναλυτικά βάσει του παρακάτω σχεδιαγράμματος. Για το δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη, η τροποποίηση του ρυπασμένου εδάφους με την προσθήκη του βιοάνθρακα επέφερε αύξηση του ποσοστού συγκέντρωσής του. Χαρακτηριστικά, η πιο αισθητή αύξηση αυτού επιτεύχθηκε με την εφαρμογή 6% του GB₆₀₀. Για κάθε προσθήκη του βιοάνθρακα, το ποσοστό συγκέντρωσης των υπολειμμάτων αυτού του εδαφικού ρύπου παρουσίασε μία μικρή αυξομείωση, συγκριτικά με το ποσοστό του δείγματος ελέγχου.

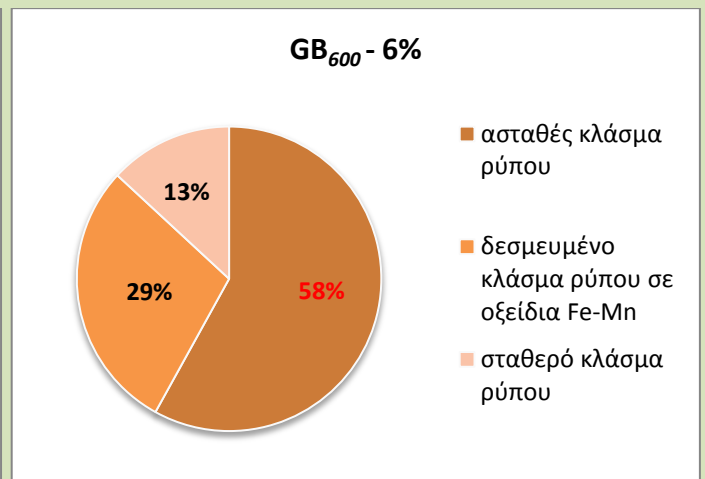


σχήμα 80

- Για το κάδμιο(Cd):



σχήμα 81

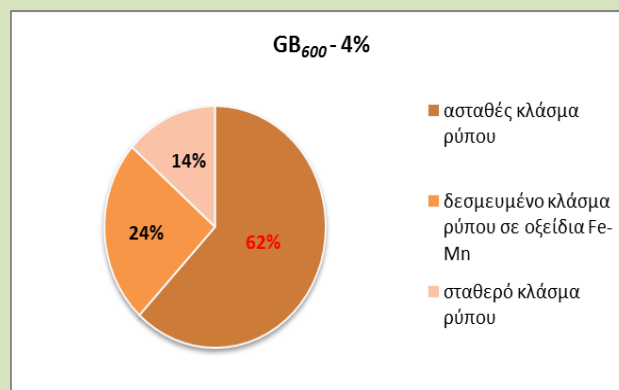


σχήμα 84

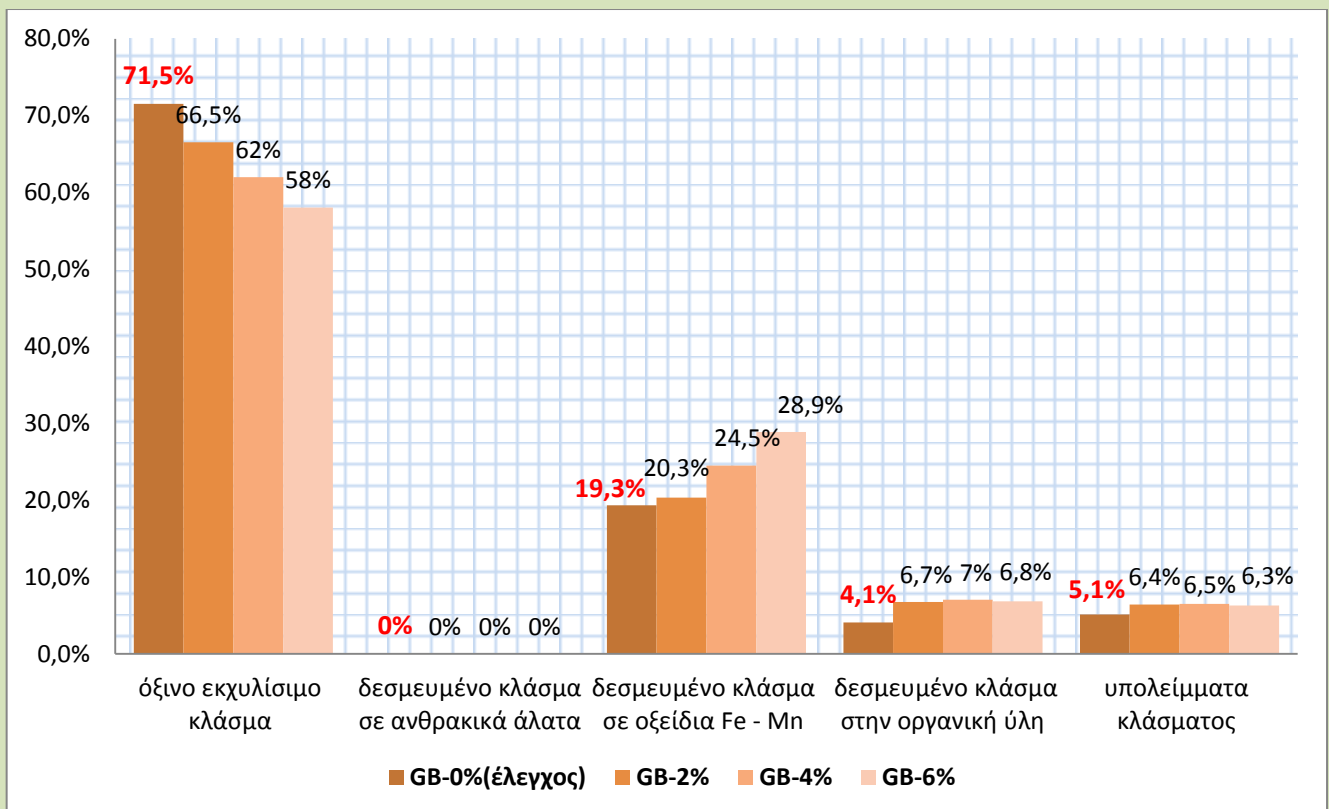
Στην περίπτωση του *Cd* ως εδαφικού ρύπου, το μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης αντιπροσώπευε το *ασταθές κλάσμα*. Γενικά, η εφαρμογή του *GB₆₀₀* στο χώμα περιόρισε την συγκέντρωση αυτού. Χαρακτηριστική είναι η μείωση του ποσοστού του έπειτα της εφαρμογής 6% του *βιοάνθρακα*, η οποία έφθασε στο 58%.

Η συγκέντρωση του *δεσμευμένου κλάσματος σε οξείδια Fe/Mn* μεταβλήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις προσθήκης του *GB₆₀₀* στο χώμα. Συγκεκριμένα, κατά την εφαρμογή 2%, 4% και 6% αυτού αυξήθηκε στο 20%, 24% και 29%.

Το *σταθερό κλάσμα* του ρύπου αντιπροσώπευε το μικρότερο ποσοστό συγκέντρωσης αυτού. Παρόλα αυτά, με την τροποποίηση του ρυλασμένου εδάφους με *βιοάνθρακα*, η συγκέντρωσή του αυξήθηκε. Ενδεικτικά, χωρίς την εφαρμογή του *GB₆₀₀*, το ποσοστό υπολογίστηκε περίπου στο 9%, ενώ έπειτα και την εφαρμογή 6% βρέθηκε στο 13%. Βέβαια, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η εφαρμογή 4%, που αύξησε το ποσοστό στο 14%.



σχήμα 83



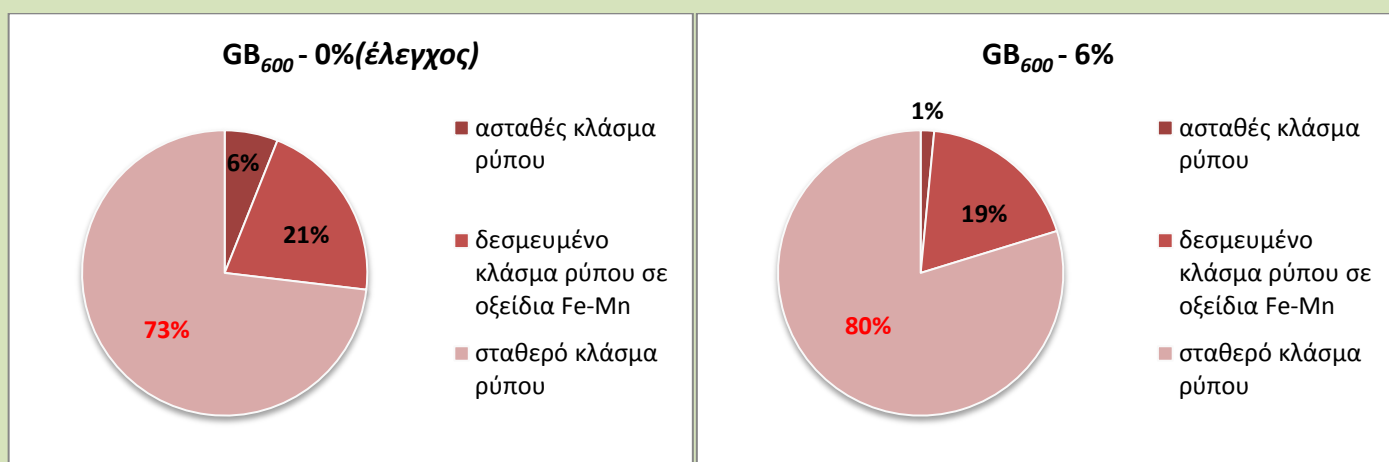
σχήμα 85

Το κλάσμα του ρύπου δεσμευμένο στην οργανική ύλη αυξήθηκε κατά την εφαρμογή του βιοάνθρακα. Η μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού συγκέντρωσής του πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή 6% του GB_{600} , η τιμή του ποσοστού βρέθηκε στο 28,9%. Σχετικά με την συγκέντρωση των υπολειμμάτων του Cd , το ποσοστό αυτής, σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του βιοάνθρακα παρουσίασε μία σταθερότητα αύξησης συγκριτικά με το δείγμα ελέγχου.

- Για το χαλκό(Cu):

Στο δείγμα ελέγχου και σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του GB_{600} στο ρυπασμένο χώμα, η συγκέντρωση του σταθρού κλάσματος του Cu αποτελούσε το μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης του ρύπου. Με την εφαρμογή του βιοάνθρακα παρατηρήθηκε αύξηση αυτού. Το μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης του κλάσματος βρέθηκε έπειτα και την εφαρμογή 6% του GB_{600} στο 80%.

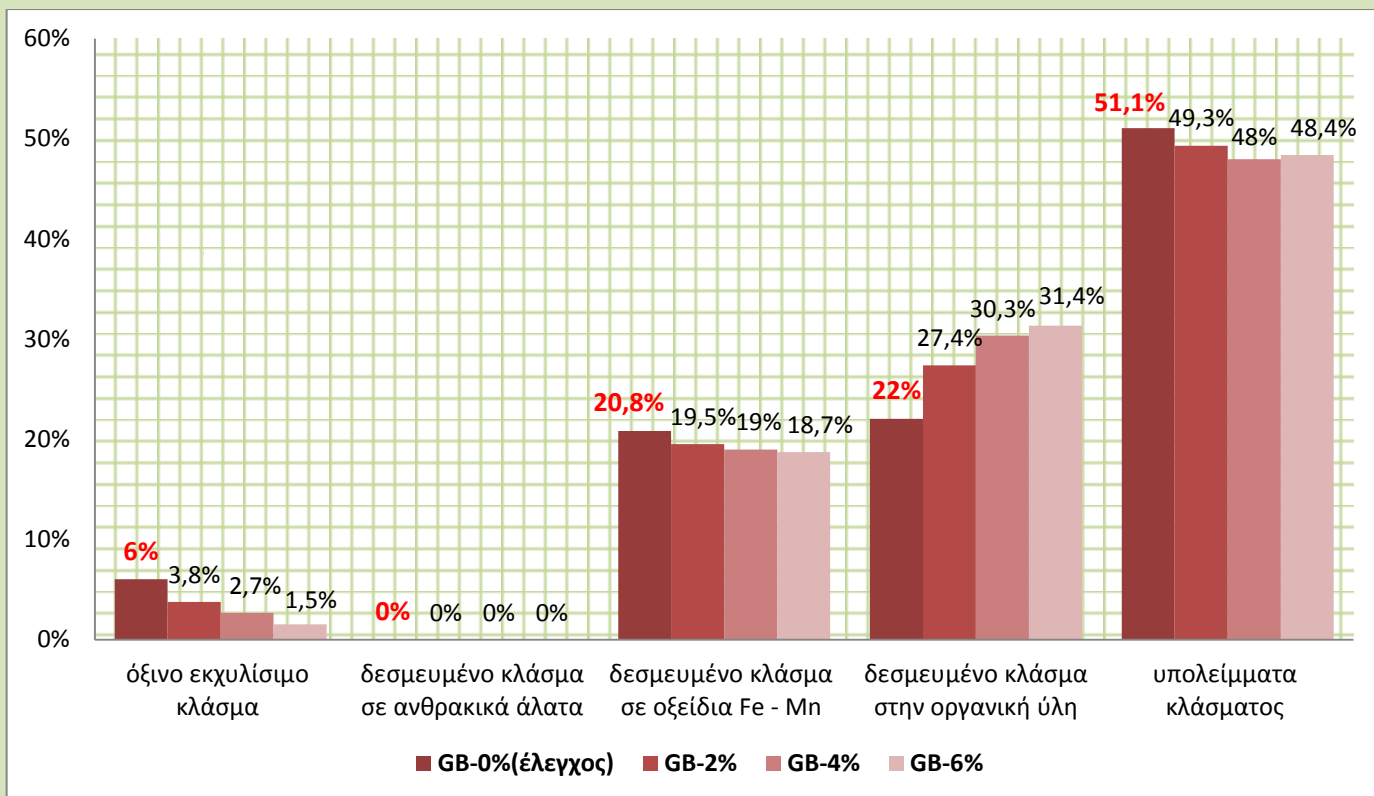
Η επίδραση του βιοάνθρακα στην συγκέντρωση του δεσμευμένου κλάσματος σε οξείδια Fe/Mn δεν θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ιδιαίτερα ισχυρή, βάσει των μεταβολών του ποσοστού του στις περιπτώσεις εφαρμογής του βιοάνθρακα. Πάντως, οι διαφορετικές εφαρμογές του GB_{600} στο ρυπασμένο έδαφος είχε ως αποτέλεσμα την μείωση αυτού στο 19%.



σχήμα 86

σχήμα 89

Το ποσοστό συγκέντρωσης του ασταθούς κλάσματος του ρύπου ήταν ιδιαίτερα μικρό. Ενδεικτικά, στο δείγμα ελέγχου υπολογίστηκε στο 6%, ενώ έπειτα και την εφαρμογή 6% του βιοάνθρακα μειώθηκε στο 1%. Η μεταβολή του οφείλεται στη μείωση του όξινου εκχυλίσμου κλάσματος του Cu . Το αρχικό ποσοστό συγκέντρωσής του 6% μειώθηκε στο 3,8%, 2,7% και στο 1,5% με την εφαρμογή 2%, 4% και 6% του GB_{600} .



σχήμα 90

Η συγκέντρωση του δεσμευμένου κλάσματος στην οργανική ύλη αυξήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του GB₆₀₀ στο ρυπασμένο έδαφος. Από το 22%, το ποσοστό μεταβλήθηκε στο 31,4%, έπειτα και την προσθήκη του μεγαλύτερου ποσοστού βιοάνθρακα. Η παρουσία των υπολειμμάτων του Cu ήταν έντονη. Αντίθετα όμως, το ποσοστό συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του ρύπου μειώθηκε εξαιτίας της δράσης του βιοάνθρακα.

- **Όξινο εκχυλίσιμο ή ανταλλάξιμο κλάσμα (acid extractable or exchangeable fraction):** Για τους τρεις εδαφικούς ρύπους-HM, παρατηρήθηκε μείωση αυτής της μεταλλικής μορφής, εξαιτίας της τροποποίησης του ρυπασμένου εδάφους από τον GB. Η αύξηση του ποσοστού εφαρμογής του βιοάνθρακα συνοδεύεται με την αύξηση της μείωσης του ποσοστού συγκέντρωσης του κλάσματος. Παρόλα αυτά, η δράση του GB και συγκεκριμένα η εφαρμογή 6% του GB₄₀₀ στο χώμα επηρέασε σημαντικά την συγκέντρωση του Cu και έπειτα του Pb. Γενικά, ο GB, ο οποίος πυρολύθηκε στους 400°C ήταν πιο αποτελεσματικός στη μείωση του όξινου εκχυλίσιμου κλάσματος του Pb από τον GB₆₀₀. Αντίστοιχα, δεν παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες διαφορές για την συγκέντρωση του κλάσματος των εδαφικών ρύπων Cd και Cu υπό τη δράση των δύο τύπων βιοάνθρακα. Οι δύο παράμετροι, οι οποίοι προκάλεσαν μεταβολή στην συγκέντρωση του όξινου εκχυλίσιμου κλάσματος είναι το ποσοστό εφαρμογής και η θερμοκρασία πυρόλυσης.
- **Δεσμευμένο κλάσμα σε οξείδια Fe/Mn (fraction bound to oxides Fe/Mn):** Και αυτό το κλάσμα των εδαφικών ρύπων μειώθηκε σημαντικά με την εφαρμογή των δύο τύπων βιοάνθρακα. Ομοίως, η αύξηση του ποσοστού εφαρμογής του βιοάνθρακα συνοδεύεται με την αύξηση της μείωσης του ποσοστού συγκέντρωσης του κλάσματος. Στην περίπτωση του Pb, δεν παρατηρήθηκε

ομοιομορφία σχετικά με τη τάση μείωσης της συγκέντρωσης του κλάσματος για τα διάφορα ποσοστά εφαρμογής του GB. Αξίζει να σημειωθεί ότι με την προσθήκη του GB₆₀₀, ανεξάρτητα του ποσοστού εφαρμογής του, η συγκέντρωση του Pb, δεσμευμένου σε οξείδια Fe/Mn, ήταν η ιδιαίτερα υψηλή και ακολουθεί η συγκέντρωση του κλάσματος έπειτα και την εφαρμογή του GB₄₀₀ σε ποσοστό 4% στο ρυπασμένο έδαφος. Γενικά, το μεγαλύτερο ποσοστό δέσμευσης σε οξείδια Fe/Mn εμφάνιζε ο Pb. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι ο Pb ως εδαφικός ρύπος διέθετε μεγαλύτερο βαθμό ‘χημικής συγγένειας’ με τα οξείδια Fe/Mn. Η συγκέντρωση του Cu, δεσμευμένου σε οξείδια Fe/Mn παρουσίασε μία σταδιακή μείωση ανάλογα με τα επίπεδα εφαρμογής των δύο τύπων βιοανθράκων. Αντίθετα, το κλάσμα για το Cd αυξήθηκε σημαντικά σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής των GB₄₀₀ και GB₆₀₀.

- **Δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη(fraction bound to organic matter):** Ουσιαστικά, η περιεκτικότητα του ρυπασμένου εδάφους σε οργανική ύλη αυξήθηκε σημαντικά με την εφαρμογή των δύο τύπων βιοάνθρακα. Βάσει των αποτελεσμάτων, παρατηρείται ότι η αύξηση αυτή στην συγκέντρωση του συγκεκριμένου κλάσματος επιτεύχθει, εις βάρος όμως των συγκεντρώσεων του δεσμευμένου σε οξείδια Fe/Mn και του όξινου εκχυλίσμου κλάσματος των ρύπων, οι οποίες μειώθηκαν υπό την επίδραση των GB₄₀₀ και GB₆₀₀.
- **Κλάσμα υπολειμμάτων ή υπολείμματα(residual fraction or residuals):** Η συγκέντρωση των υπολειμμάτων των εξεταζόμενων εδαφικών ρύπων-HM δεν επηρεάστηκε σημαντικά από την τροποποίηση του ρυπασμένου εδάφους με την προσθήκη των δύο τύπων βιοάνθρακα. Παρόλα αυτά, το μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης αυτού του κλάσματος καταγράφηκε για το χαλκό και ακολουθούν ο Pb και το Cd.

Συμπεράσματα:

Σύμφωνα με τους Awad et al, 2021:

Το ρυπασμένο έδαφος, στο οποίο εξετάστηκε η δράση των GB₄₀₀ και GB₆₀₀ χαρακτηριζόταν από υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη(OM), αλατότητα και αλκαλικότητα. Συνεπώς, με την προσθήκη των βιοανθράκων στο ρυπασμένο έδαφος, οι παράμετροι που προαναφέρθηκαν, διατηρήθηκαν σε υψηλά επίπεδα, κυρίως με την εφαρμογή των βιοανθράκων σε υψηλά ποσοστά.

Στην περίπτωση εφαρμογής 2% του GB₄₀₀ παρατηρήθηκε μείωση της αλατότητας. Η μεταβολή αυτή είναι πιθανόν να οφείλεται: α)στην προσρόφηση των αλάτων από το βιοάνθρακα, β)στην διατήρηση χωρίς ποσοστική μεταβολή του εδαφικού διαλύματος, του μέσου στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις της επιφάνειας του εδάφους με οποιαδήποτε ποσότητα ουσίας και γ) στην απομάκρυνση του αλατούχου νερού, που επιδρά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC), μειώνοντάς την.

Βάσει των αποτελεσμάτων, οι δύο τύποι βιοανθράκων συνέβαλλαν στη μείωση της τοξικότητας των εξεταζόμενων εδαφικών ρύπων-HM, σταθεροποιώντας τις διαλυτές μορφές τους. Διαπιστώθηκε ότι ο GB₄₀₀ ήταν πιο αποτελεσματικός στην ακινητοποίηση των μεταλλικών μορφών των ρύπων απ’ότι ο GB₆₀₀. Η ακινητοποίηση των HM επιτεύχθει εξαιτίας της αυξημένης περιεκτικότητας των δομικών στοιχείων O, K, Ca, Mg και P, τα οποία συσχετίζονται έντονα με τις αδιάλυτες μορφές των HM. Συγκεκριμένα, δημιουργήθηκαν σύμπλοκα, δομημένα από τα εξεταζόμενα HM και τα δομικά στοιχεία των βιοανθράκων, όπως O, P, S, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ και Na⁺, μέσω της ανταλλαγής κατιόντων τους.

Γενικά, η αυξανόμενη προσθήκη των δύο τύπων *βιοάνθρακα* στο ρυπασμένο έδαφος συνοδεύεται από την αύξηση του όξινου *pH* του, των *κατιόντων* και των *ενεργών ομάδων*. Με αυτόν τον τρόπο, συνέβαλλαν στον περιορισμό της συγκέντρωσης των *εκχυλίσιμων μεταλλικών μορφών*, προσροφώντας τους εδαφικούς ρύπους *Pb*, *Cd* και *Cu* στους *βιοάνθρακες* και σχηματίζοντας *σταθερά σύμπλοκα*. Για αυτόν τον λόγο, η εφαρμογή 6% των *βιοανθράκων* είχε μεγαλύτερη επίδραση στην *κινητικότητα* των *εξεταζόμενων ΗΜ* από τις εφαρμογές 2% και 4% αυτών.

Γενικά, η *πυρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες* ωθεί τον σχηματισμό *συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας*, με αποτέλεσμα την “*βραχυπρόθεσμη*” *ακινητοποίηση των ΗΜ*, αλλά την ισχυρή προσρόφηση των *συγκεντρώσεών τους* στον *βιοάνθρακα*. Αντίθετα, η *πυρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες ή εντατική πυρόλυση* οδηγεί στην δημιουργία *αρνητικών επιφανειακών φορτίων*, δηλαδή *συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας* και συνεπώς στην “*μακροπρόθεσμη*” *ακινητοποίηση των ΗΜ* και την *ασθενή προσρόφηση των συγκεντρώσεών τους*.

Ο *GB₄₀₀* και ο *GB₆₀₀*, οι οποίοι *πυρολύθηκαν* σε διαφορετικές θερμοκρασίες, προκάλεσαν τη μείωση της συγκέντρωσης των *εξεταζόμενων εδαφικών ρύπων*. Παρόλα αυτά, η δράση του *GB₄₀₀* ήταν πιο αποτελεσματική απ’ότι του *GB₆₀₀*, ένδειξη ότι η *θερμοκρασία πυρόλυσης ενός βιοάνθρακα* είναι μία παράμετρος από την οποία εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό η συγκέντρωση ενός εδαφικού ρύπου-*ΗΜ*. Στον συγκεκριμένο τύπο *βιοάνθρακα*, η *περιεκτικότητα σε δομικά στοιχεία* ήταν υψηλή, γεγονός που συντέλεσε στην αύξηση του ποσοστού *προσρόφησης* των ρύπων στην επιφάνεια του *GB₄₀₀*. Οι *λειτουργικές ομάδες (functional groups)*, που ουσιαστικά αντιπροσωπεύουν *δεσμευμένες μεταλλικές μορφές* συναντώνται σε *βιοτικούς δείκτες*, οι οποίοι λαμβάνονται σε *χαμηλές θερμοκρασίες (300^oC-500^oC)*.

Το *pH* του ρυπασμένου εδάφους, στο οποίο εξετάστηκε η δράση των *βιοανθράκων GB₄₀₀* και *GB₆₀₀* ήταν όξινο. Σε αυτήν την περίπτωση, οποιαδήποτε αύξηση της τιμής του *pH* του εδάφους σχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού εφαρμογής ενός τύπου *βιοάνθρακα*. Αυτό επιβεβαιώνεται και με τα αποτελέσματα που προκύπτουν σχετικά με την επίδραση των *GB₄₀₀* και *GB₆₀₀* στις *συγκεντρώσεις των εδαφικών ρύπων*. Διαπιστώθηκε μία μείωση του *όξινου εκχυλίσιμου κλάσματος* αυτών, ανάλογη με την αύξηση του ποσοστού εφαρμογής των *βιοανθράκων*.

Το τροποποιημένο έδαφος με την προσθήκη διαφορετικών ποσοστών των δύο τύπων *βιοάνθρακα* χαρακτηρίστηκε από τη μείωση της συγκέντρωσης του *δεσμευμένου κλάσματος σε οξείδια Fe/Mn* των εδαφικών ρύπων *Pb* και *Cu* και την αύξηση της αντίστοιχης συγκέντρωσης *κλάσματος* του *Cd*. Η διαφορά αυτή έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και καταδεικνύει μία ακόμη σημαντική παράμετρο, την *συγγένεια των ΗΜ* με τα οξείδια *Fe/Mn*. Πιο συγκεκριμένα, ο *Pb* και ο *Cu* εμφανίζουν υψηλότερο βαθμό συγγένειας με τα οξείδια απ’ότι το *Cd*, ο οποίος διαφαίνεται από τη μείωσή των πρώτων και την αύξηση του δεύτερου εδαφικού ρύπου.

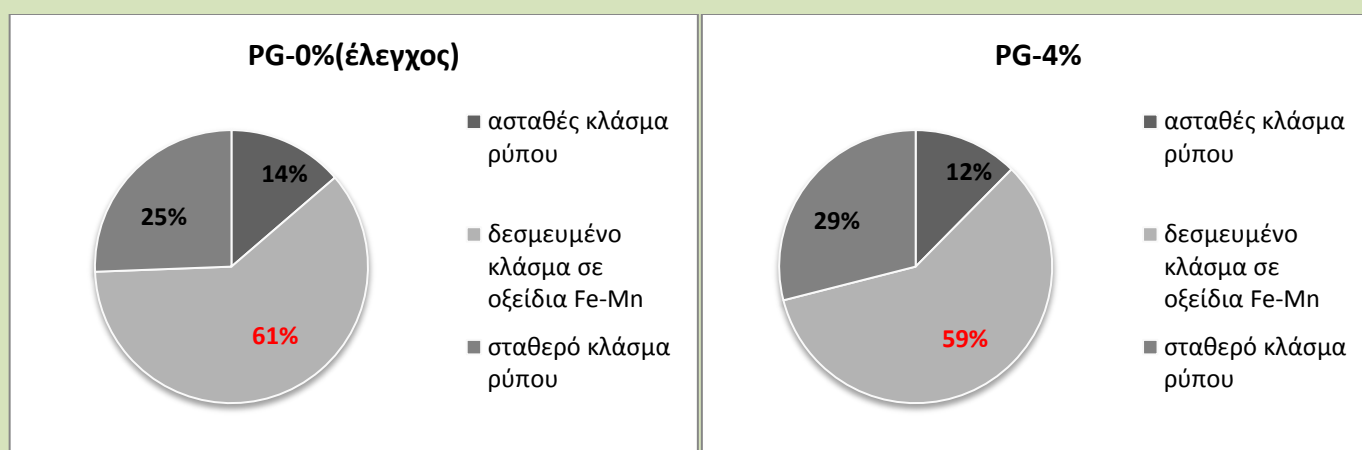
Από την άλλη πλευρά, παρατηρήθηκε ότι το *δεσμευμένο κλάσμα των ρύπων στην οργανική ύλη* αυξήθηκε με την εφαρμογή ποσοστών των δύο τύπων *βιοανθράκα*, συγκρίνοντας τα ποσοστά *συγκεντρώσεών τους* με τα αντίστοιχα στο *δείγμα ελέγχου*. Οι μειώσεις στο *όξινο εκχυλίσιμο κλάσμα των εξεταζόμενων ΗΜ* συνοδεύονται από τις αυξήσεις στο *δεσμευμένο κλάσμα αυτών στην οργανική ύλη*. Οι αυξήσεις παράλληλα εξαρτώνται από το *ποσοστό εφαρμογής* και τη *θερμοκρασία πυρόλυσης των GB₄₀₀* και *GB₆₀₀*. Αυτό οφείλεται στο ότι τα *ΗΜ* μπορούν να δημιουργήσουν *σταθερά, οργανικά σύμπλοκα*, τα οποία *προροφώνται σε έναν βιοάνθρακα*, ενισχύοντας την *ακινητοποίηση* και τη μείωση της συγκέντρωσής τους στο *εδαφικό διάλυμα*.

Ο τελευταίος τύπος βιοάνθρακα(PB), που εξετάζεται σε αυτή την εργασία, προέρχεται από παραπροϊόντα παυλώνιας και εφαρμόστηκε σε διαφορετικά ποσοστά(0%-έλεγχος, 2%, 4% και 6%) στο ρυπασμένο έδαφος.

- Για το μόλυβδο(Pb):

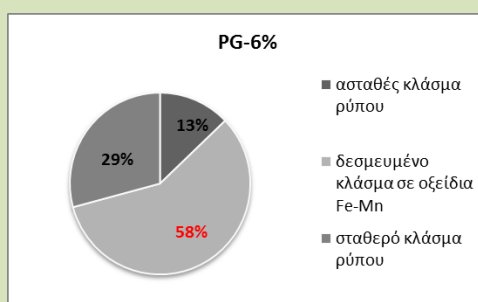
Βάσει των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν(παράρτημα πινάκων), βρέθηκε ότι το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης αφορούσε το δεσμευμένο κλάσμα του ρύπου στα οξείδια Fe/Mn, για όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του PB.. Ωστόσο, η αύξηση του ποσοστού εφαρμογής του βιοάνθρακα στα δείγματα εδάφους συνοδεύτηκε από την μείωση του ποσοστού συγκέντρωσης του συγκεκριμένου κλάσματος. Χαρακτηριστικά, το ποσοστό συγκέντρωσης του δείγματος *ελέγχου* υπολογίστηκε στο 61%, ακολούθησε μια μείωση της συγκέντρωσης κατά την εφαρμογή 2% του PB, η οποία βρέθηκε στο 58%. Αφού αυξήθηκε το ποσοστό εφαρμογής του PB κατά 4%, η συγκέντρωση μεταβλήθηκε στο 59% και το ίδιο ισχύει για το ποσοστό εφαρμογής 6%, όπου η συγκέντρωση φάνηκε να μειώθηκε στο 58%.

Η συγκέντρωση των σταθερών μεταλλικών μορφών για τον εδαφικό ρύπο-Pb αντιπροσωπεύεται από το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό στα σχεδιαγράμματα. Χωρίς την προσθήκη του βιοάνθρακα, η τιμή του βρέθηκε στο 25%. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό του δεσμευμένου κλάσματος του ρύπου στην οργανική ύλη βρέθηκε στο 6,1% και των υπολειμμάτων του στο 19,5%. Με την αύξηση του ποσοστού εφαρμογής του PB, παρατηρήθηκε μία ανάλογη αύξηση στο ποσοστό συγκέντρωσης των παραπάνω κλασμάτων του ρύπου. Ωστόσο, με την εφαρμογή 4% και 6% του βιοάνθρακα στο χώμα, το ποσοστό συγκέντρωσης του σταθερού κλάσματος αυξήθηκε στο 29%, του δεσμευμένου κλάσματος στην οργανική ύλη στο 9,8% και 10,4% , ενώ αντίθετα τα υπολείμματα του ρύπου μειώθηκαν στο 19,2% και 18,8%.

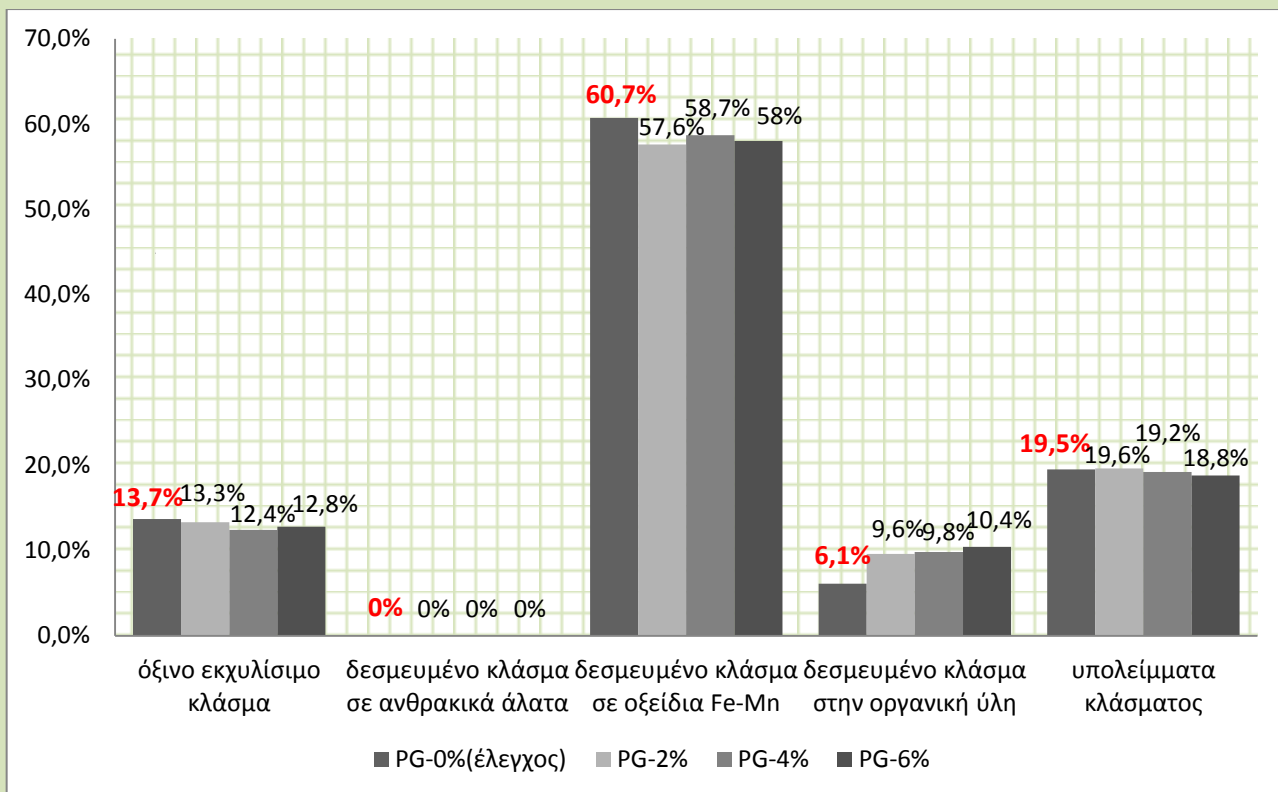


σχήμα 91

σχήμα 93



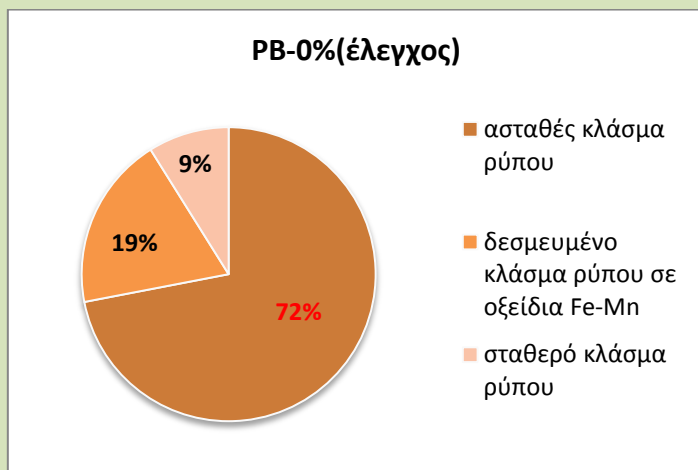
σχήμα 94



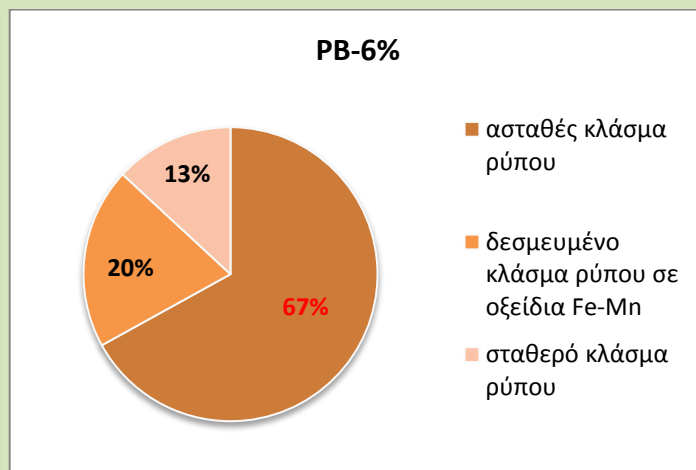
σχήμα 95

Γενικά, το ποσοστό συγκέντρωσης του *ασταθούς κλάσματος* μειώθηκε εξαιτίας της τροποποίησης του εδάφους με την προσθήκη του *PB*. Στο δείγμα *ελέγχου* υπολογίστηκε στο 14%, ενώ έπειτα και την εφαρμογή 2% και 6% του *βιοάνθρακα* βρέθηκε στο 13%. Το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσής του επιτεύχθηκε με την εφαρμογή 4%, στο 12%. Αυτό οφείλεται στην μείωση της συγκέντρωσης του *όξινο εκχυλίσμο κλάσματος* του *Pb*, καθώς η αντίστοιχη του *δεσμευμένου σε ανθρακικά άλατα* θεωρήθηκε μηδενική. Αναλυτικά, το ποσοστό συγκέντρωσης του *όξινο εκχυλίσμο κλάσματος* βρέθηκε στο 13,3% και στο 12,4%, από το 13,7% στο δείγμα *ελέγχου*, έπειτα των εφαρμογών 2% και 4% του *PB*. Κατά την εφαρμογή 6% αυτού μειώθηκε στο 12,8%.

- Για το κάδμιο (*Cd*):



σχήμα 96

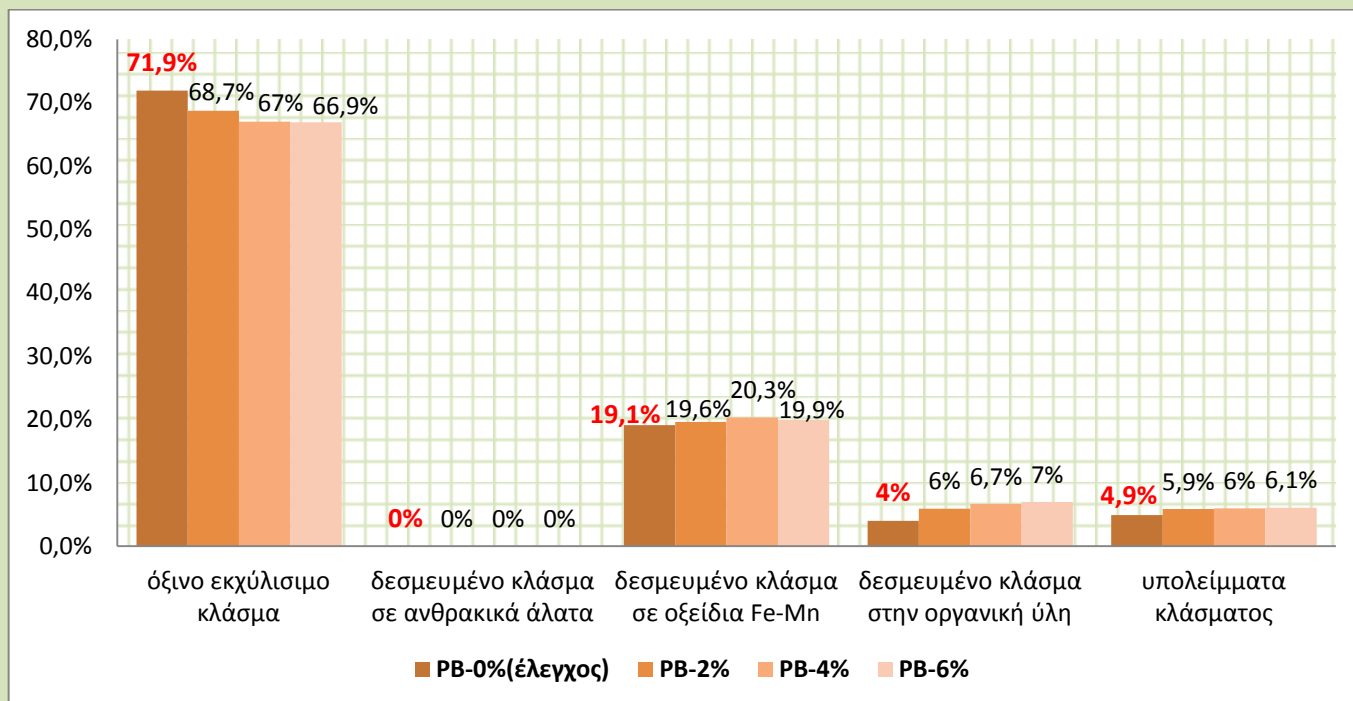


σχήμα 99

Σε αντίθεση με την περίπτωση του *Pb*, το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης καταγράφηκε για το ασταθές κλάσμα του *Cd*. Δηλαδή, το όξινο εκχύλισμα του ρύπου, σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του βιοάνθρακα διέθετε την μεγαλύτερη συγκέντρωση. Γενικά, με την προσθήκη του βιοάνθρακα, οι συγκεντρώσεις των παραπάνω κλασμάτων μειώθηκαν. Ενδεικτικά, στο δείγμα ελέγχου, το ποσοστό συγκέντρωσης του ασταθούς κλάσματος υπολογίστηκε σχεδόν στο 72%, ενώ έπειτα και την εφαρμογή 6% του *PB*, βρέθηκε στο 67%. Αντίστοιχα, το ποσοστό του όξινου εκχυλίσματος κλάσματος υπολογίστηκε στο 71,9% και έπειτα της εφαρμογής 6% του *PB* μειώθηκε στο 66,9%.

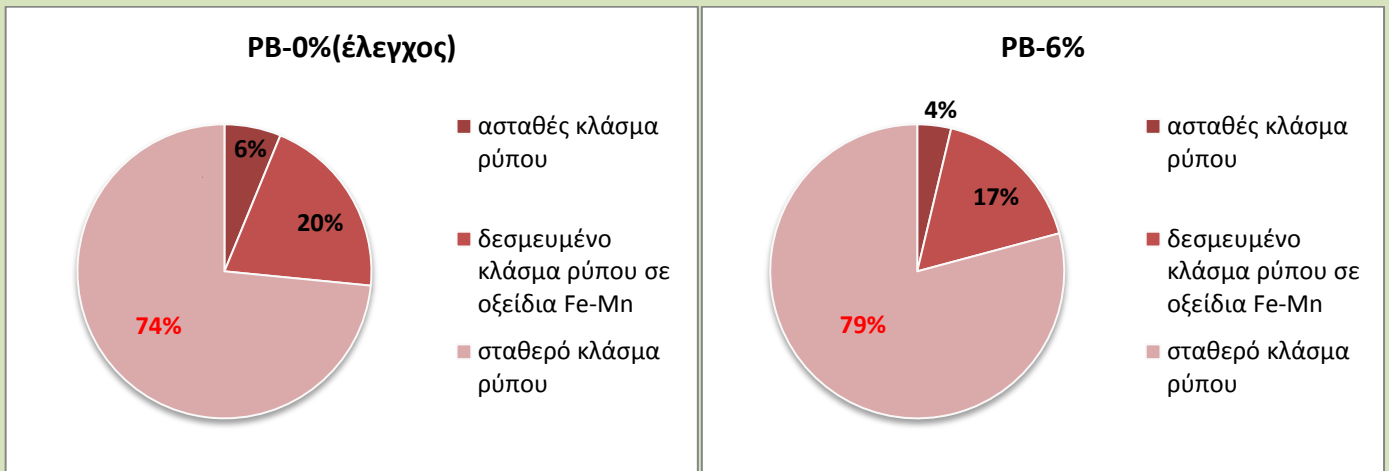
Όπως και στην περίπτωση του *Pb*, η συγκέντρωση του δεσμευμένου *Cd* στα οξείδια *Fe/Mn*, για όλα τα ποσοστά εφαρμογών του εξεταζόμενου βιοάνθρακα, ήταν η δεύτερη μεγαλύτερη. Παρόλα αυτά, με την εφαρμογή του *PB*, το ποσοστό συγκέντρωσής του αυξήθηκε. Παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον το γεγονός ότι η αύξηση αυτή επιτεύχθηκε σχεδόν στο 20%, έπειτα την εφαρμογή 4% και 6% του *PB*.

Το σταθερό κλάσμα του ρύπου μεταβλήθηκε σημαντικά εξαιτίας της προσθήκης του βιοάνθρακα. Στο δείγμα ελέγχου, το ποσοστό του κλάσματος ήταν ιδιαίτερα μικρό, 9%. Με τις υψηλότερες όμως εφαρμογές του *PB* στο χώμα, 4% και 6%, υπολογίστηκε εκ νέου σε ποσοστό 13%. Στο εσωτερικό αυτού του κλάσματος, το *Cd* ως εδαφικός ρύπος βρίσκεται δεσμευμένος στην οργανική ύλη και στα υπολείμματα. Το δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη αυξήθηκε με την προσθήκη βιοάνθρακα στο χώμα. Η μεγαλύτερη αύξηση καταγράφηκε έπειτα της εφαρμογής 4%, στο 20,3%. Το ποσοστό συγκέντρωσης των υπολειμμάτων αυξήθηκε ανάλογα με την αυξανόμενη εφαρμογή του *PB*. Η μεγαλύτερη αύξηση αυτών παρατηρήθηκε με την εφαρμογή 6%.



σχήμα 100

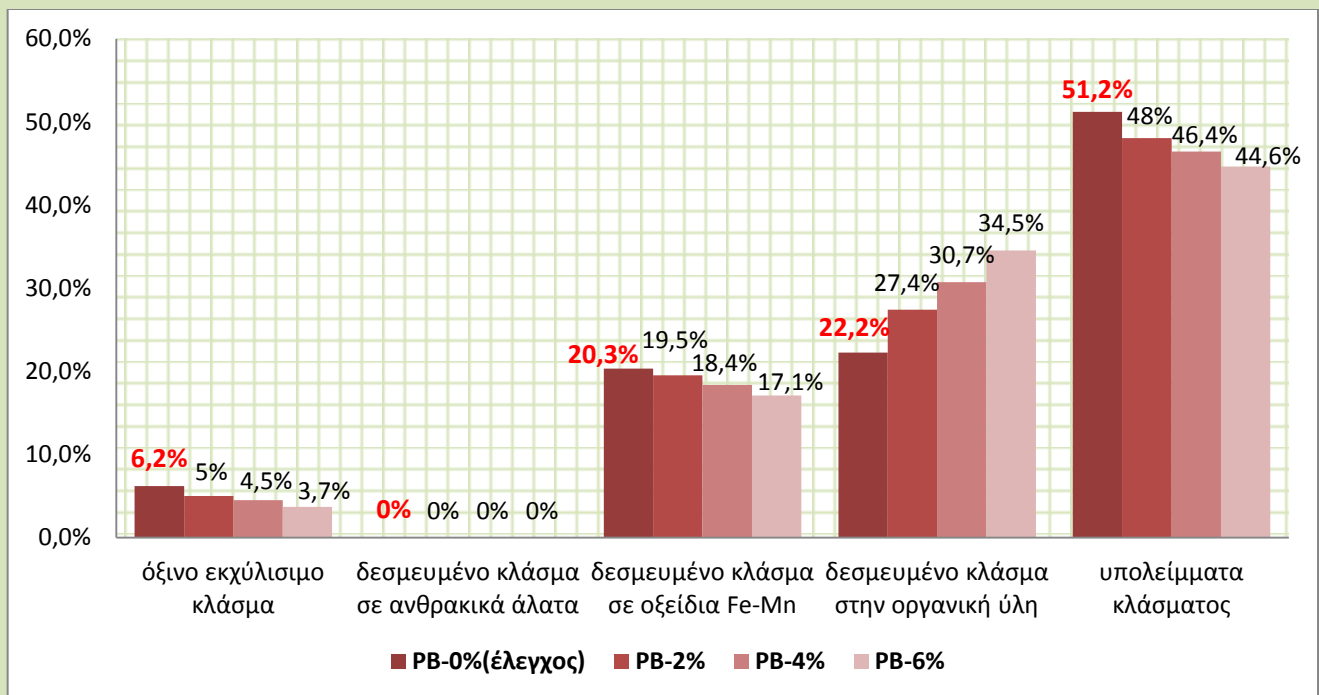
- Για το χαλκό(Cu):



Σχήμα 101

σχήμα 104

Όπως και στην περίπτωση του *Pb*, η υψηλότερη συγκέντρωση του *Cu* είναι εκείνη του σταθερού κλάσματος. Διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση εφαρμογής του *PB* στο ρυπασμένο έδαφος, το ποσοστό συγκέντρωσής του επίσης αυξανόταν. Ενδεικτικά, στο δείγμα *ελέγχου*, η τιμή του ποσοστού βρέθηκε σχεδόν στο 74%, ενώ έπειτα και την εφαρμογή 6% του *βιοάνθρακα*, σημειώθηκε αύξηση αυτού κατά 5%. Η μεταβολή αυτή οφείλεται κυρίως στην αύξηση της συγκέντρωσης του δεσμευμένου *Cu* στην οργανική ύλη. Από το 22,2%, το ποσοστό συγκέντρωσης του κλάσματος υπολογίστηκε στο 34,5% με την εφαρμογή 6% του *PB*. Αντίθετα, αν και η συγκέντρωση των υπολειμμάτων του ρύπου, σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής του *βιοάνθρακα*, ήταν μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του δεσμευμένου κλάσματος του *Cu* στην οργανική ύλη, με τις εφαρμογές του *PB*, το ποσοστό της δέχτηκε μείωση. Ενδεικτικά από το 51,2% βρέθηκε στο 44,6% έπειτα της εφαρμογής 6% του *PB*.



σχήμα 105

Το ποσοστό συγκέντρωσης του *δεσμευμένου κλάσματος* του ρύπου στα οξείδια *Fe/Mn* ήταν το δεύτερο μεγαλύτερο. Γενικά, παρατηρήθηκε μία ομοιόμορφη αρνητική αναλογία μεταξύ του ποσοστού εφαρμογής του *PB* στο ρυπασμένο έδαφος και του ποσοστού συγκέντρωσης του συγκεκριμένου *κλάσματος*. Χαρακτηριστικά, χωρίς την παρουσία *βιοάνθρακα*, η τιμή του ποσοστού συγκέντρωσης υπολογίστηκε σχεδόν στο 20%, έπειτα και την εφαρμογή 6% μειώθηκε στο 17%.

Το *ασταθές κλάσμα*, δηλαδή το *όξινο εκχυλίσσιμο κλάσμα*, επηρεάστηκε αισθητά από την τροποποίηση του εδάφους με την προσθήκη του *PB*. Συγκεκριμένα, το ποσοστό συγκέντρωσης παρουσίασε μείωση. Η μεγαλύτερη μείωση αυτού επιτεύχθηκε με την εφαρμογή 6% του *βιοάνθρακα*. Η τιμή του ποσοστού από το 6,2% στο δείγμα *ελέγχου* υπολογίστηκε εκ νέου στο 3,7%.

Συμπεράσματα:

Σύμφωνα με τους *Awad et al, 2021*:

Η επίδραση του *PB* στο ρυπασμένο έδαφος ήταν καθοριστική, προκαλώντας μεταβολές στις φυσικοχημικές του ιδιότητες όπως το *pH*, η *οργανική ύλη (OM)* και η *ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)*. Συγκεκριμένα, με την εφαρμογή του εξεταζόμενου *βιοάνθρακα*, η τιμή του *pH* και της περιεκτικότητας του εδάφους σε *OM* αυξήθηκε, ενώ αντίθετα της *EC* μειώθηκε. Αυτό οφείλεται στην προσρόφηση των αλάτων στον *PB* και τη διατήρηση αυτής, η οποία μείωσε την τιμή της *EC* του *εδαφικού διαλύματος* και απομάκρυνε το *αλατούχο νερό*, ένδειξη της μείωσης της *EC* στην επιφάνεια του εδάφους. Μέσω του σχηματισμού *σταθερών συμπλόκων* κατιόντων ή ανιόντων *HM* και *δομικών στοιχείων* του *βιοάνθρακα (ιοντοανταλλαγή)*, η εφαρμογή αυτού μείωσε την *τοξικότητα* των εξεταζόμενων *HM-εδαφικών ρύπων*, σταθεροποιώντας τις *διαλυτές μορφές* τους. Η εφαρμογή του *PB* αποδείχθηκε αποτελεσματική στην *ακινητοποίηση* των ρύπων, ιδίως σε ποσοστό 6%, που ήταν το υψηλότερο. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη τιμή του *pH* και της *EC*, που συνδέεται με την αυξημένη περιεκτικότητα σε *δομικά στοιχεία* και *λειτουργικές ομάδες* στο *PB*.

Γενικά, τα ποσοστά εφαρμογής του *PB* αύξησαν την *αλκαλικότητα* και την *περιεκτικότητα* του ρυπασμένου εδάφους σε *OM*, η αλατότητα όμως αυτού μειώθηκε, όπως και η *EC*. Η αύξηση του ποσοστού εφαρμογής του *PB* επέφερε μείωση της *κινητικότητας* των *HM-εδαφικών ρύπων*. Όπως είχε διαπιστωθεί και σε προηγούμενες περιπτώσεις τροποποίησης του *όξινου, ρυπασμένου εδάφους* με προσθήκη *βιοάνθρακα*, η αυξανόμενη προσθήκη του *PB* είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του *pH*, η οποία έκβαση εν συνεχεία σχετίστηκε αρνητικά με την συγκέντρωση των εξεταζόμενων *HM*. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση του *pH*, ανάλογη με την αύξηση του ποσοστού εφαρμογής του *PB* ενίσχυσε την *προσρόφηση* της συγκέντρωσης των *HM* και συνεπώς την *ακινητοποίηση* αυτών. Τέλος, η αύξηση του ποσοστού εφαρμογής του *PB* στο ρυπασμένο χώμα ήταν πολύ πιθανό να συνέβαλλε στον σχηματισμό *σταθερών συμπλόκων* εξαιτίας της *αύξησης των δομικών στοιχείων και των HM (ιόντα)* και των *λειτουργικών ομάδων*.

Η προσθήκη του *βιοάνθρακα* προκάλεσε τη μείωση των *όξινων διαλυτών μορφών* των εξεταζόμενων *εδαφικών ρύπων*. Η μεταβολή αυτή οφείλεται στις υψηλές τιμές των παραμέτρων *pH* και *EC*, καθώς η αύξηση του *pH*, ιδίως σε *όξινα εδάφη*, συνδέεται με την *κινητικότητα* των *HMs*. Επίσης, η αυξανόμενη *προσρόφηση* στην επιφάνεια του *βιοάνθρακα* και ο σχηματισμός *αδιάλυτων μορφών* συμβάλλουν σημαντικά στη μείωση της *διαλυτότητας* των ρύπων.

Στην περίπτωση εφαρμογής του *PB*, το μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης του *εδαφικού ρύπου Pb* ήταν *δεσμευμένο στα οξείδια Fe/Mn*, καθώς είναι πιθανό το

ποσοστό του βαθμού χημικής συγγένειας του συγκεκριμένου εδαφικού ρύπου με τα οξείδια Fe/Mn να είναι μεγάλο.

Η περιεκτικότητα του εδάφους σε OM , έπειτα και την εφαρμογή του PB , αυξήθηκε σημαντικά. Οι εφαρμογές του PB είχαν ως αποτέλεσμα μια θετική αναλογία με την OM , το pH και το ποσοστό συγκέντρωσης των εδαφικών ρύπων, *δεσμευμένων στην οργανική ύλη* εις βάρος του *όξινου εκχυλίσμου κλάσματος*. Το *δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη των HMs* επηρεάστηκε από την πρώτη ύλη και το ποσοστό εφαρμογής του *βιοάνθρακα*.

Η προσθήκη *βιοάνθρακα* σε ένα ρυπασμένο έδαφος έχει την *ικανότητα ακινητοποίησης των HM*, όμως ο μηχανισμός είναι ακόμη άγνωστος. Υπάρχει η πιθανότητα η *σταθεροποίηση των HM* σε ένα τροποποιημένο έδαφος με την προσθήκη *βιοάνθρακα*, να οφείλεται στη δράση διάφορων μηχανισμών, όπως είναι:

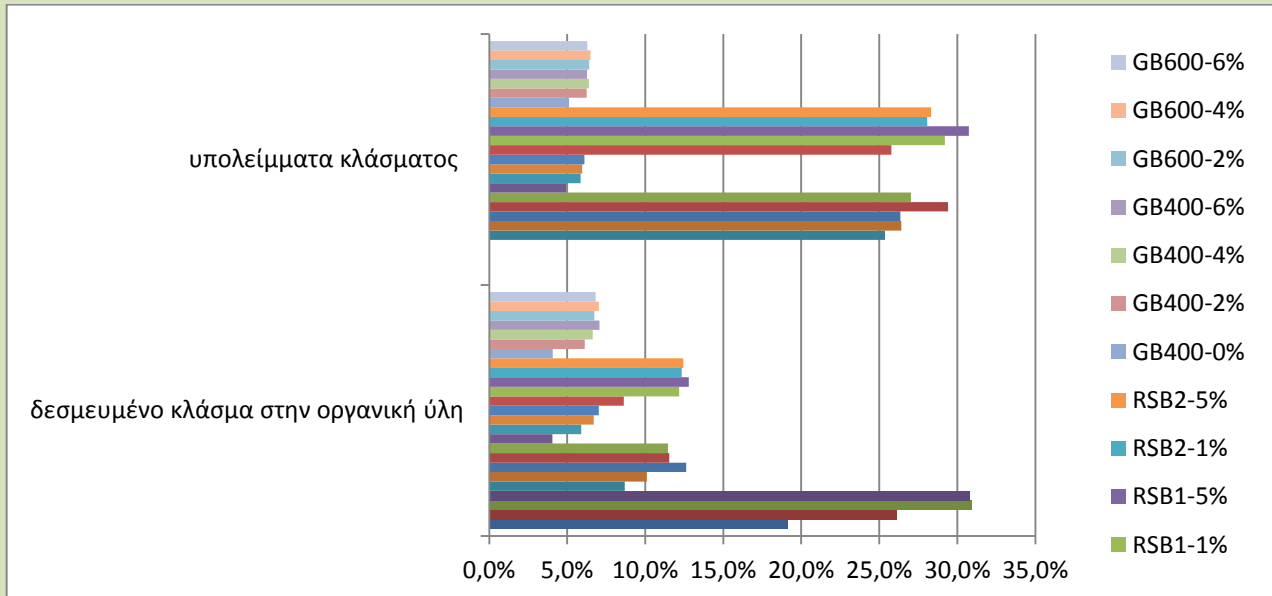
- η φυσική προσρόφηση στις επιφάνειες του *βιοάνθρακα*
- οι χημικοί δεσμοί με τα ιόντα στην επιφάνειά του *βιοάνθρακα*
- ο σχηματισμός *συμπλοκών* με τις ενεργές λειτουργικές ομάδες
- η *καταβύθιση* στην επιφάνεια επαφής του *βιοάνθρακα* μέσω των *ιόντων των φωσφορικών αλάτων*
- η *καταβύθιση* λόγω της αύξησης του pH του ρυπασμένου εδάφους κυρίως όταν είναι *όξινο*.

Ο κάθε μηχανισμός ανταποκρίνεται σε έναν συγκεκριμένο εδαφικό ρύπο. Δηλαδή, η ενεργοποίηση της δράσης του εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του εδαφικού ρύπου. Χαρακτηριστικά, η συγκέντρωση του Cd συνηθέστερα προσροφώνται στην επιφάνεια του *βιοάνθρακα*, του Cu συνδέεται με *χημικούς δεσμούς* στην επιφάνεια του *βιοάνθρακα* και του Pb ‘καταβυθίζεται’ μέσω της *συμπλοκοποίησης* με τις λειτουργικές ομάδες αυτού. Η αποτελεσματικότητα του PB στην *ακινητοποίηση των HMs* αποδίδεται στην αύξηση των παραμέτρων pH , EC , στις λειτουργικές του ομάδες και την υψηλή περιεκτικότητά του σε *δομικά στοιχεία*. Η μείωση του *όξινου εκχυλίσμου κλάσματος* συνδέεται με την αύξηση του *δεσμευμένου κλάσματος στην οργανική ύλη*. Γενικά, ο PB εμφάνισε υψηλή αλκαλικότητα, αυξημένη συγκέντρωση στα *ολικά διαλυμένα άλατα* και υψηλή περιεκτικότητα σε O , Si , K και Ca , τα οποία στοιχεία συνάγονται με τη μείωση της συγκέντρωσης των *διαλυτών μεταλλικών μορφών*.

Συνεπώς, προκύπτει ότι η τροποποίηση ενός ρυπασμένου εδάφους με την προσθήκη *βιοάνθρακα (οργανική τροποποίηση)* που επηρεάζει σημαντικά την *κινητικότητα* και την *βιοδιαθεσιμότητα* των εδαφικών ρύπων- HMs , εξαρτάται από το είδος *μετάλλου*, τον τύπο του *εδάφους* και τις φυσικοχημικές παραμέτρους αυτού έπειτα και την τροποποίησή του με *βιοάνθρακα*, όπως είναι: η EC , η CEC και το pH .

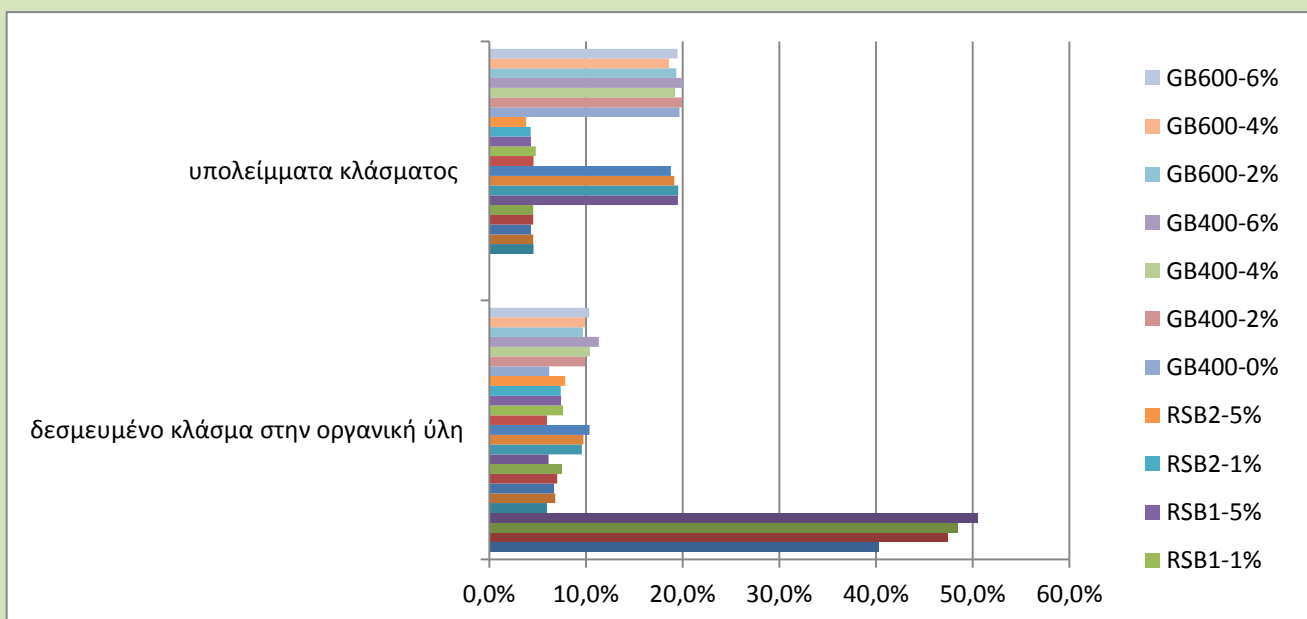
Κεφάλαιο 5ο Συμπέρασμα –Επίλογος

Η αποτελεσματικότητα μετριασμού των συγκεντρώσεων των *HMs* με την εφαρμογή του βιοάνθρακα σε ένα έδαφος συνάγεται με την ακινητοποίηση και τον σχηματισμό αδιάλυτων, σταθερών μεταλλικών μορφών, δηλαδή η αύξηση του ποσοστού του σταθερού κλάσματος των εδαφικών ρύπων.



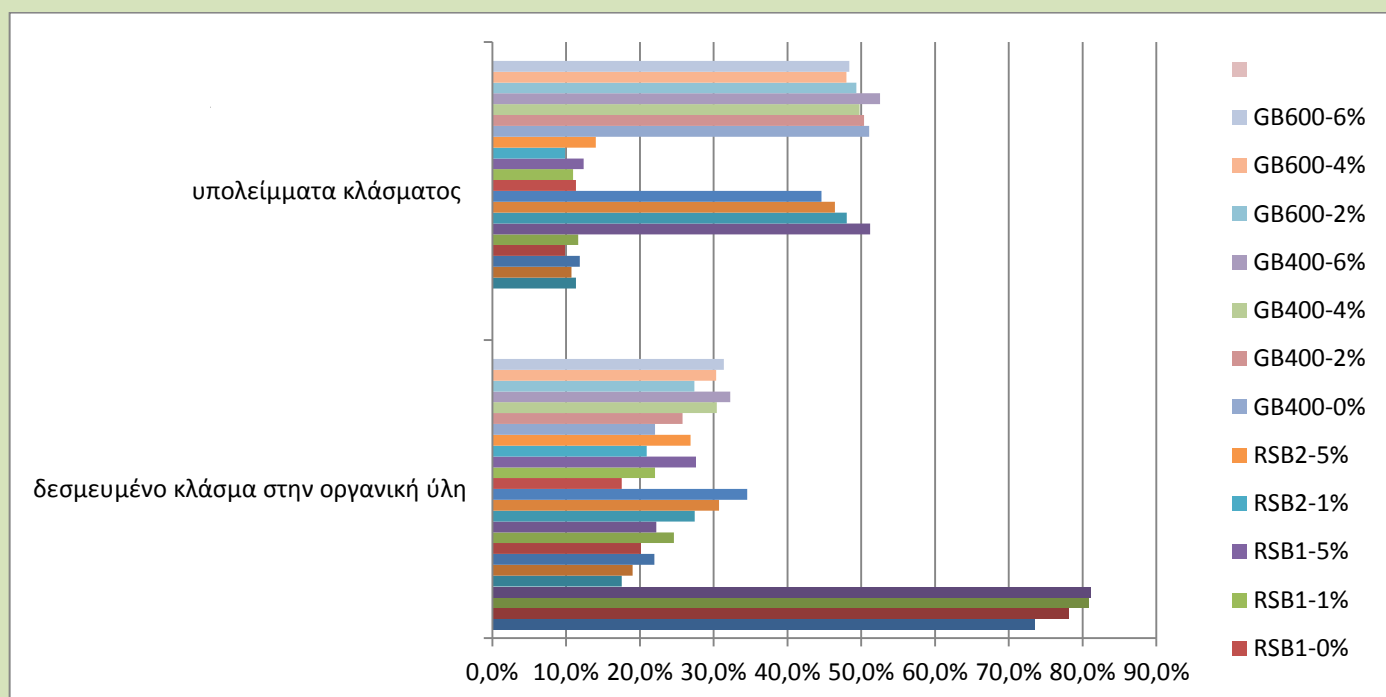
Σχήμα 106

Στην περίπτωση του *Cd*, η εφαρμογή του βιοάνθρακα, που αύξησε ιδιαίτερα το δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη ήταν ο *B-3t/ha* και ο *B-2,25t/ha*, στο 30,8% και στο 30,9%, ενώ για τα υπολείμματα η εφαρμογή του *RSB₁.5%* και του *BB₂-1%*.



Σχήμα 107

Ο δεσμευμένος *Pb* στην οργανική ύλη αυξήθηκε ιδιαίτερα έπειτα από την εφαρμογή *B-3t/ha* και *B-2,25t/ha*. Το μεγαλύτερο ποσοστό των υπολειμμάτων προέκυψε έπειτα από την εφαρμογή του *GB₄₀₀-2%* και του *GB₆₀₀-6%*.



Σχήμα 108

Τέλος, όπως και στους προηγούμενους εδαφικούς ρύπους, το υψηλότερο ποσοστό του *Cu* δεσμευμένου στην οργανική ύλη ήταν αυτό που υπολογίστηκε έπειτα και των εφαρμογών *3t/ha* και *2,25t/ha* του *B*. Το κλάσμα των υπολειμμάτων του ρύπου αυξήθηκε έπειτα των εφαρμογών 2% και 6% του *GB₄₀₀*.

Το τελικό συμπέρασμα είναι ότι η προσθήκη του βιοάνθρακα σε ένα ρυπασμένο έδαφος από *HMs* αποδεικνύεται ως μία αποτελεσματική μέθοδος για την μείωση των συγκεντρώσεων αυτών στο έδαφος. Παρόλα αυτά, η βεβαιότητα της αποτελεσματικότητάς του εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητές αυτού, οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από τον τύπο της βιομάζας, τις συνθήκες θερμοχημικής μετατροπής της (συνήθως πυρόλυσης), αλλά και το είδος του εδαφικού ρύπου/*HM*.

Συνεπώς, μελλοντικές έρευνες, που θα αφορούν στη χρήση του βιοάνθρακα για την απορρύπανση του εδάφους, θα πρέπει να εστιάσουν στο ότι εξαιτίας της πολυπλοκότητας και της ευαस्थσίας ενός τύπου βιοάνθρακα ως εδαφοβελτιωτικό υλικό, η διατήρηση αυτού σε "βέλτιστη κατάσταση", όσο και ο προσδιορισμός της πιθανής "βέλτιστης αποτελεσματικότητας", πριν τη χρήση του, είναι αναγκαίος. Με αυτόν τον τρόπο, θα καθοριστούν οι προδιαγραφές του και η ικανότητά του να απομακρύνει τα *HMs* στο έδαφος, με μεγαλύτερη ακρίβεια.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Επιστημονικά άρθρα:

Wang J. *et al*, 2021, Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207.

Kang S. *et al*, 2018, Effect of biochar particle size on hydrophobic organic compound sorption kinetics: Applicability of using representative size, *Science of the Total Environment*, 619-620:410-418.

Dong *et al*, 2021, Geochemical markers of the Anthropocene: Perspectives from temporal trends in pollutants, *Science of the Total Environment*, 763.

Wang D. *et al*, 2018, Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd²⁺ sorption mechanisms on biochars by different feedstock, *Bioresource Technology*, 261:265-271.

Manya J. *et al*, 2018, Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions, *Biomass and Bioenergy*, 117: 115-123

Li C. *et al*, 2019, A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques, *Soil and Sediment Contamination*, 28(4):380-394.

Torabian S. *et al*, 2020, Biochar: an organic amendment to crops and an environmental solution, *AIMS Agriculture and Food*, 6(1): 401–415.

Fryda L. and Visser R., 2015, Biochar for Soil Improvement: Evaluation of Biochar from Gasification and Slow Pyrolysis, *Agriculture*, 5:1076-1115.

Solomou A. *et al*, 2022, Utilizing Mediterranean Plants to Remove Contaminants from the Soil Environment: A Short Review, *Agriculture*, 12(238).

Amoah-Antwi *et al*, 2021, Holistic Assessment of Biochar and Brown Coal Waste as Organic Amendments in Sustainable Environmental and Agricultural Applications, *Water Air Soil Pollution*, 232: 106.

He L. *et al*, 2019, Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China, *Environmental Pollution*, 252:846-855.

Paz-Ferreiro J. *et al*, 2014, Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review, *Solid Earth*, 5:65–75.

Gholizadeh M, 2019, and Hu X., Removal of heavy metals from soil with biochar composite: A critical review of the mechanism, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9.

Guo M. *et al*, 2020, Biochar-Facilitated Soil Remediation: Mechanisms and Efficacy Variations, *Frontiers in Environmental Science*, 8(521512).

Tisserant A. and Cherubini F., 2019, Potentials, Limitations, Co-Benefits, and Trade-Offs of Biochar Applications to Soils for Climate Change Mitigation, *Land*, 8(179).

Wang S. *et al*, 2017, Remediation of biochar on heavy metal polluted soils, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 108(042113).

Wuana R and Okieimen F., 2011, Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, *ISRN Ecology*, 2011(402647):20.

Liang M. *et al*, 2021, Applications of Biochar and Modified Biochar in Heavy Metal Contaminated Soil: A Descriptive Review, *Sustainability*, 13(14041).

Zhu Y. *et al*, 2022, Application of cotton straw biochar and compound *Bacillus* biofertilizer decrease the bioavailability of soil Cd through impacting soil bacteria, *BMC Microbiology*, 22-35.

Marks E. *et al*, 2020, Potential for Production of Biochar-Based Fertilizers from Olive Mill Waste in Mediterranean Basin Countries: An Initial Assessment for Spain, Tunisia, and Greece, *Sustainability*, 12(6081).

Meng J. *et al*, 2018, Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure, *Science of the Total Environment*, 633:300-307.

Gong H. *et al*, 2020, Removal of lead from two polluted soils by magnetic wheat straw biochars, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 205(111132).

Abbas T. *et al*, 2017, Effect of biochar on cadmium bioavailability and uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in a soil with aged contamination, 140: 37-47.

Amoah-Antwi C. *et al*, 2020, Restoration of soil quality using biochar and brown coal waste: A review, *Science of the Total Environment*, 722(137852).

Gholami L. and Rahini G., 2021, Chemical fractionation of copper and zinc after addition of carrot pulp biochar and thiourea-modified biochar to a contaminated soil, *Environmental Technology*, 42(22):3523-3532.

Awad M. *et al*, 2021, Diminishing Heavy Metal Hazards of Contaminated Soil via Biochar Supplementation, *Sustainability*, 13(12742).

Alam I. *et al*, 2020, Biochar supplementation regulates growth and heavy metal accumulation in tomato grown in contaminated soils, *Physiologia Plantarum*, 173:340-351.

Nie C., 2018, Impact of sugarcane bagasse-derived biochar on heavy metal availability and microbial activity: A field study, *Chemosphere*, 200:274-282.

Wang H. *et al*, 2017, Study on adsorption characteristics of biochar on heavy metals in soil, *Korean Institute of Chemical Engineers*, 34(6):1867-1873.

Lu K. *et al*, 2017, Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil, *Journal of Environmental Management*, 186:285-292.

Patra J.M. *et al*, 2017, Biochar as a low-cost adsorbent for heavy metal removal: A review, *International Journal of Research in Biosciences*, 6(1):1-7.

Chen Z. *et al*, 2017, Immobilization of metals in contaminated soil from E-waste recycling site by dairy-manure-derived biochar, *Environmental Technology*, 39(21):2801-2809.

Ali A. *et al*, 2019, Application of wood biochar in polluted soils stabilized the toxic metals and enhanced wheat (*Triticum aestivum*) growth and soil enzymatic activity, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 184(109635).

Awad M. *et al*, 2021, Fractionation of Heavy Metals in Multi-Contaminated Soil Treated with Biochar Using the Sequential Extraction Procedure, *Biomolecules*, 11(448).

Khan S. *et al*, 2021, Global soil pollution by toxic elements: Current status and future perspectives on the risk assessment and remediation strategies – A review, *Journal of Hazardous Materials*, 417(126039).

Qin G. *et al*, 2021, Soil heavy metal pollution and food safety in China: Effects, sources and removing technology, *Chemosphere*, 267(129205).

Apostolopoulos E., 2019, Anthropocene: the meaning and the concept of the term on a social and scientific level, *Scientific Journal Articles*, 2241-4665.

Hancock T., 2020, Health in the Anthropocene: From the Global to the Local, *International Encyclopedia of Human Geography (Second Edition)*, 323-328.

Άρθρα

Russell D., 2019, ‘‘Interview — Soil: the living treasure under our feet’’, *European Environment Agency*

Εικόνες

<https://dasarxeio.com/2017/10/24/50366/>

https://www.google.com/search?q=garden+wastes&client=avast-a-2&sxsrf=ALiCzsabTDZcs_8m-z0_0QIV14dR3s-NbQ:1657803411634&tbm=isch&source=iu&

<https://www.in2life.gr/features/notes/article/228936/mpampoy-einai-to-neo-plastiko.html>

<https://www.feedipedia.org/content/rice-straw-field-japan>

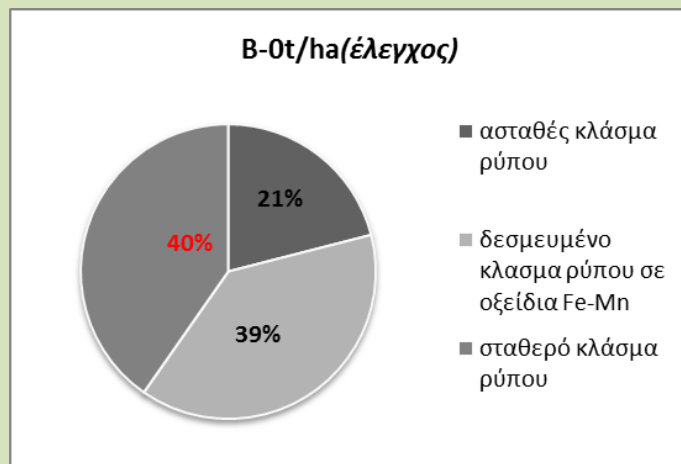
https://www.123rf.com/photo_108910449_sugarcane-bagasse-close-up-of-bagasse-is-the-fibrous-material-left-over-from-the-sugarcane-extractio.html

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ(Ι)

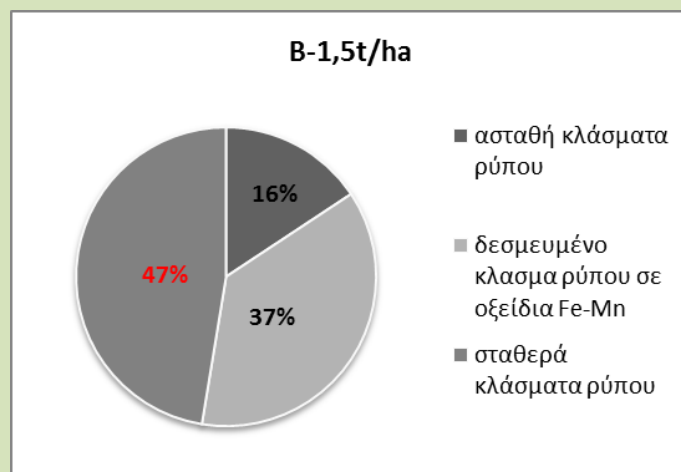
Σχεδιαγράμματα

ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΖΑΧΑΡΟΚΑΛΑΜΟ(Β)

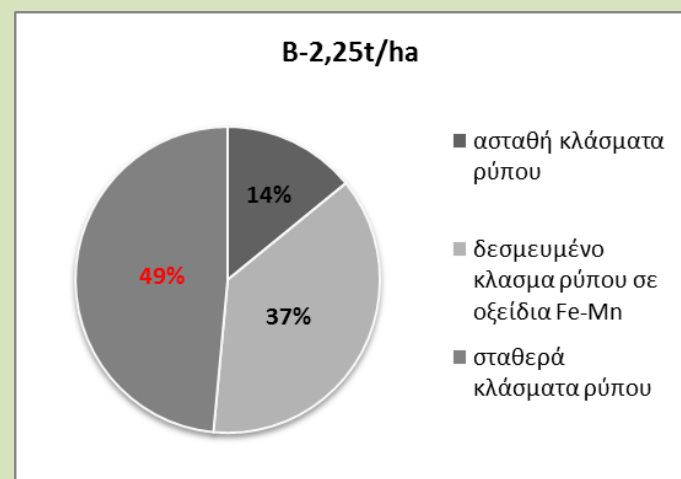
-για τον μόλυβδο(Pb)



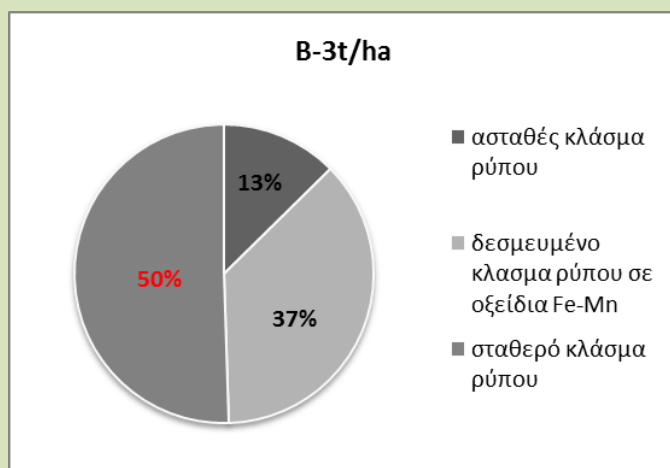
σχήμα 1.



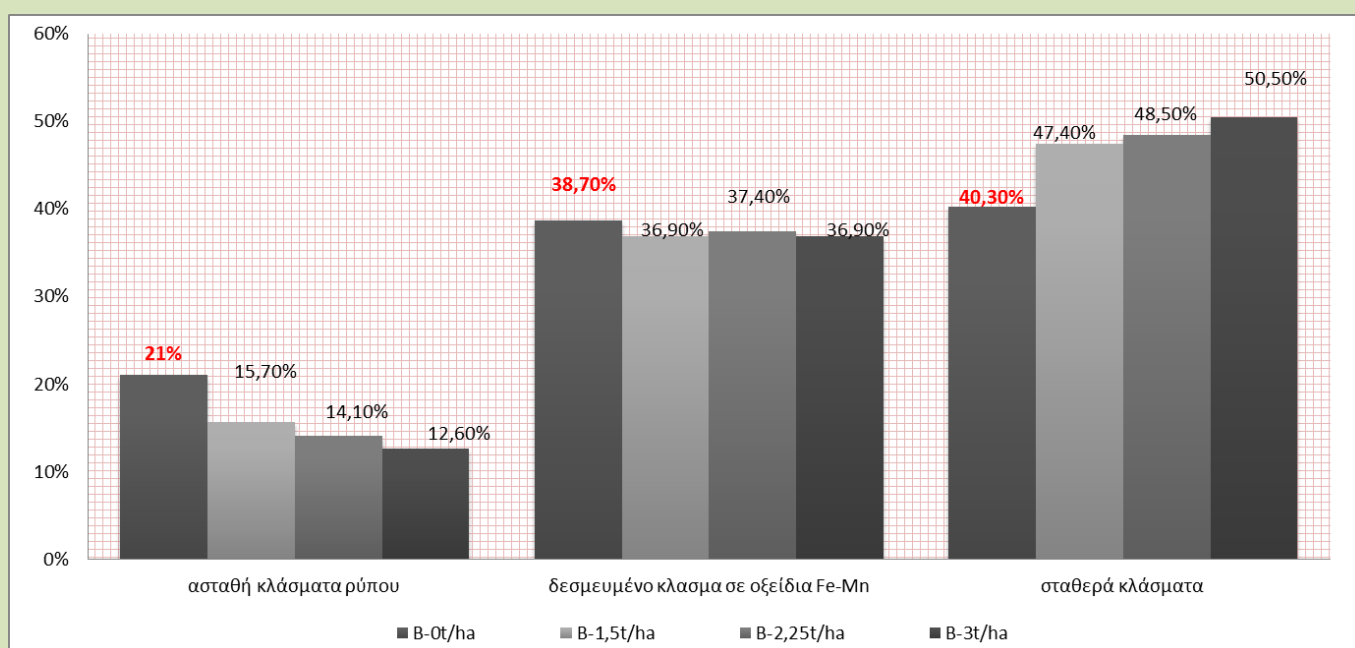
σχήμα 2.



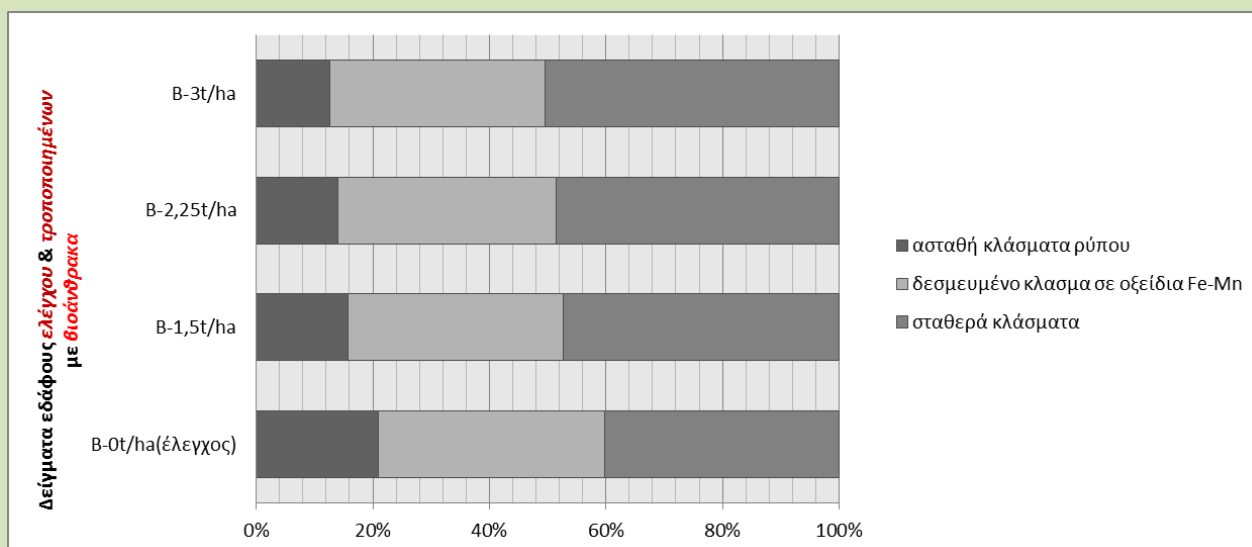
σχήμα 3.



σχήμα 4.

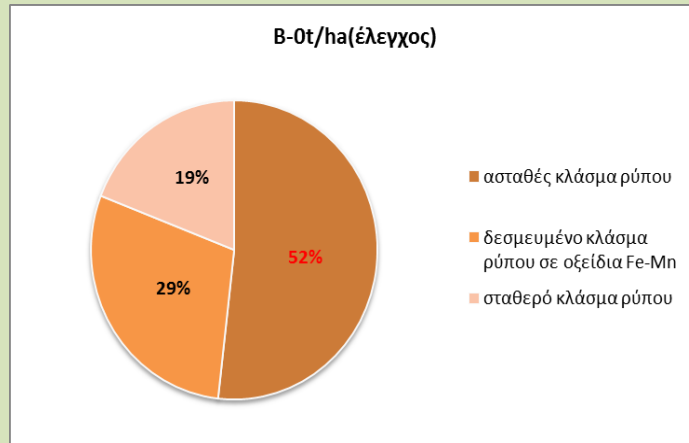


σχήμα 5.

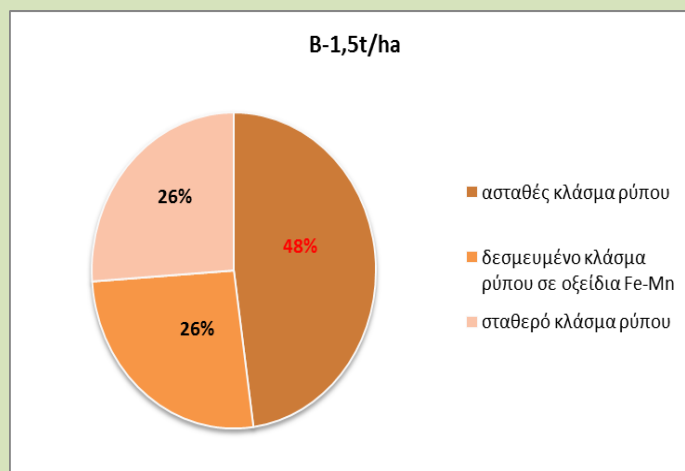


σχήμα 6.

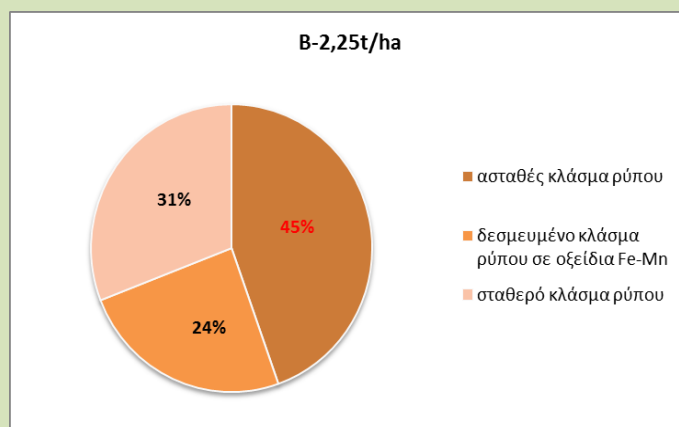
-για το κάδμιο(Cd):



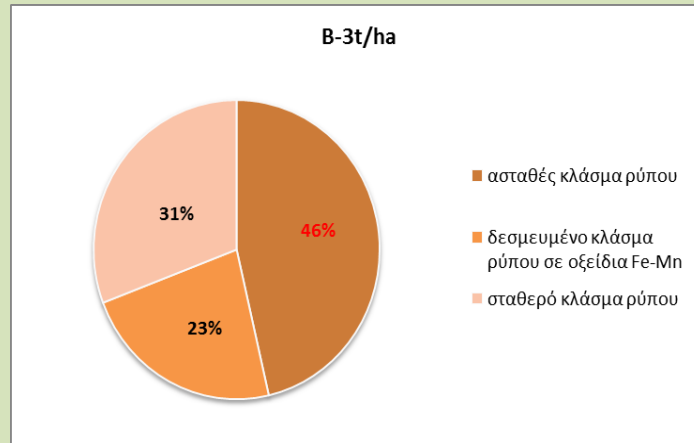
σχήμα 7.



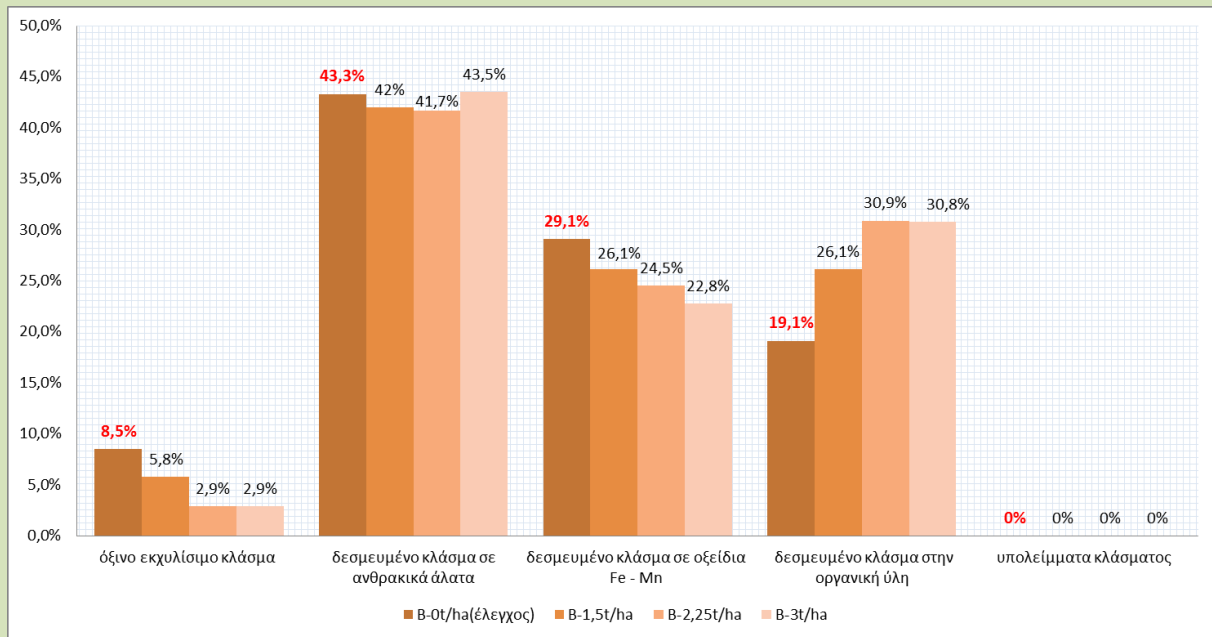
Σχήμα 8.



σχήμα 9.

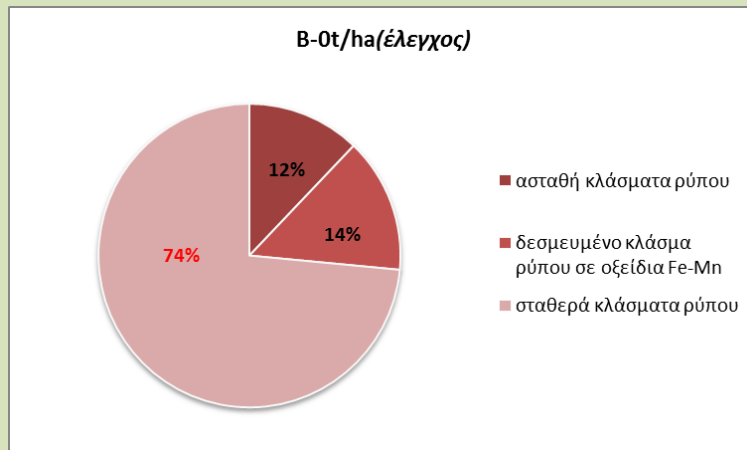


σχήμα 10.

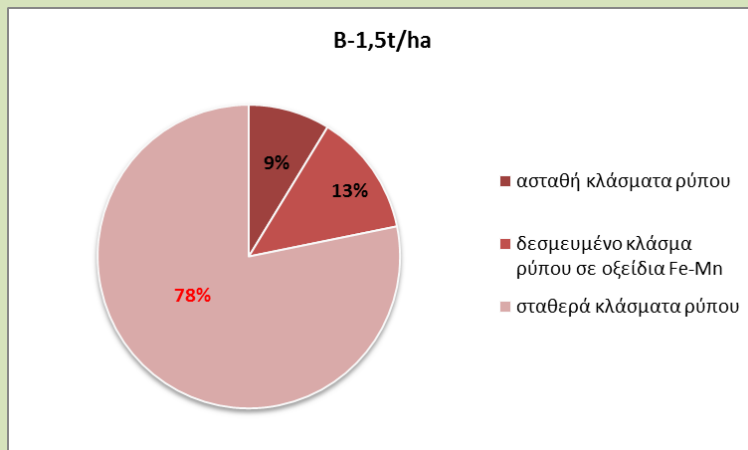


σχήμα 11.

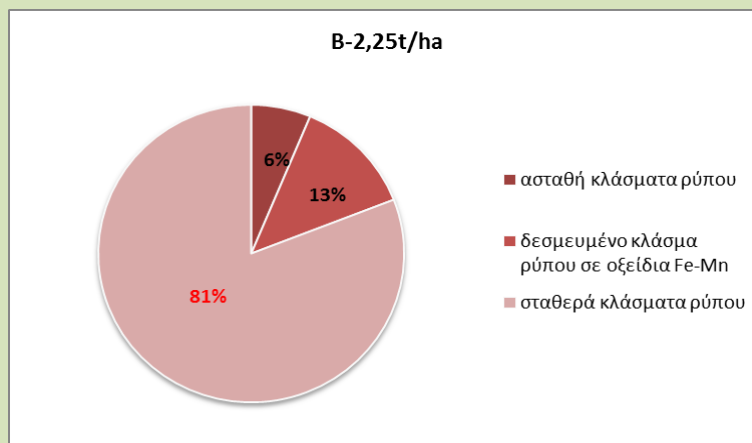
-για το χαλκό(Cu):



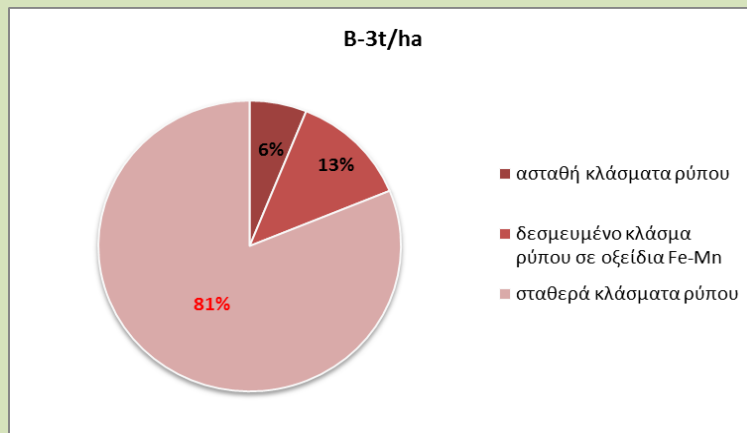
σχήμα 12.



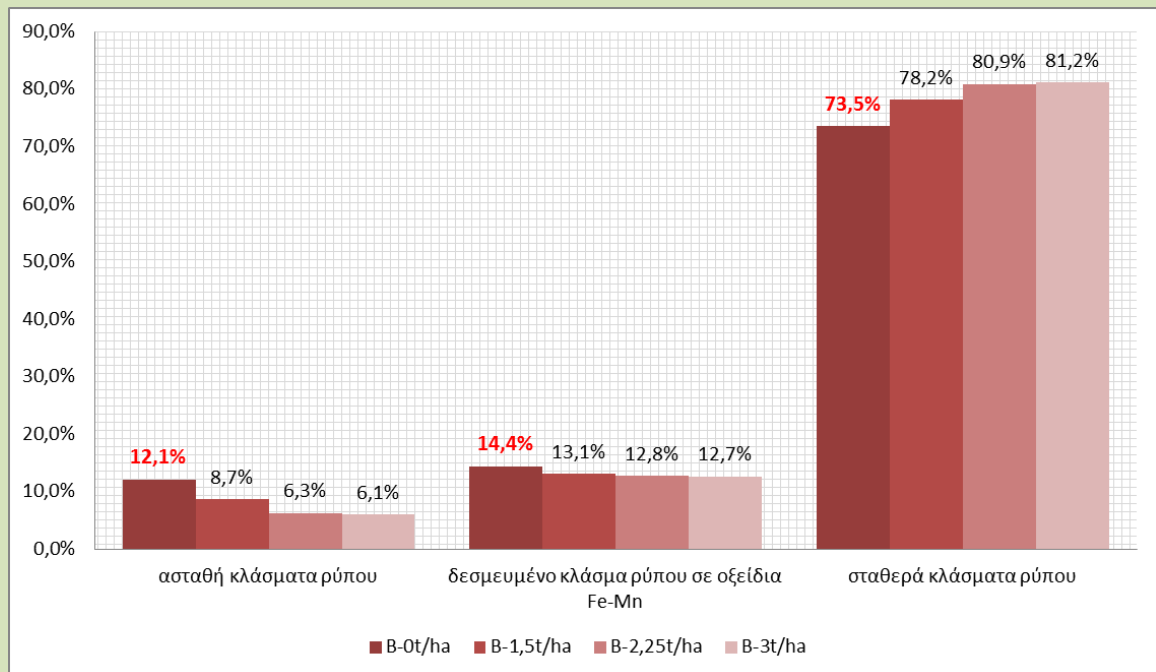
σχήμα 13.



σχήμα 14.



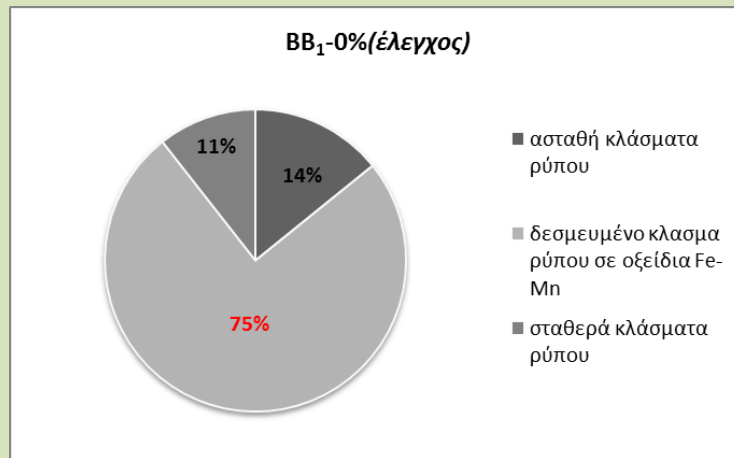
σχήμα 15.



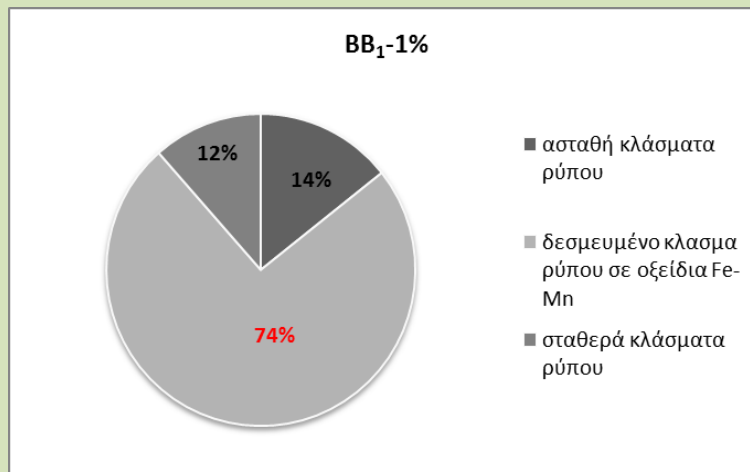
σχήμα 16.

ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΜΠΑΜΠΟΥ(BB)

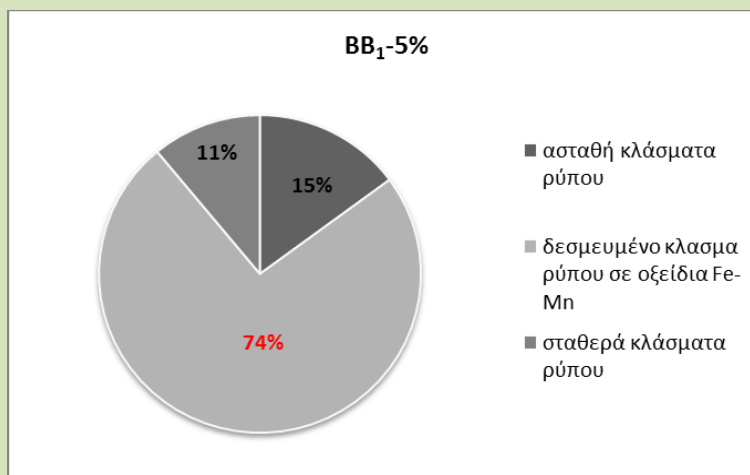
-για το μόλυβδο(Pb):



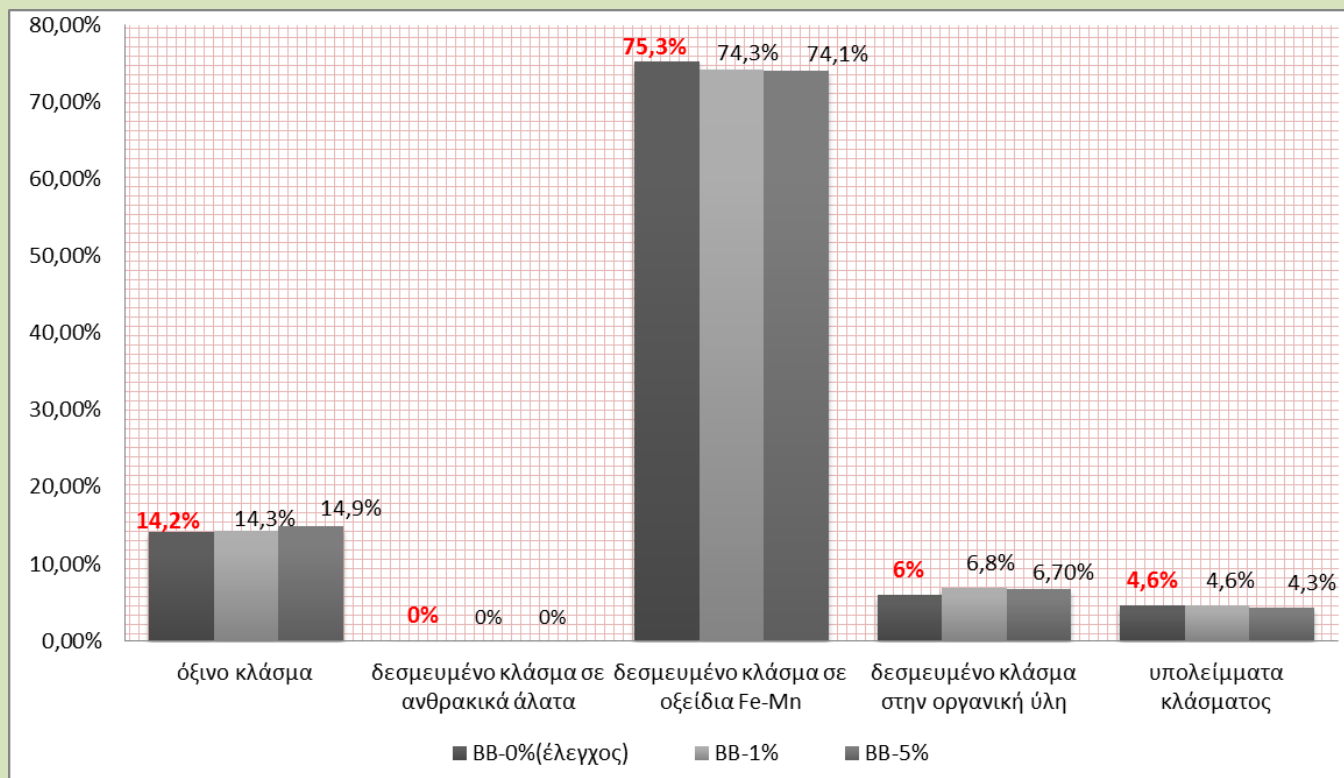
σχήμα 17.



σχήμα 18.

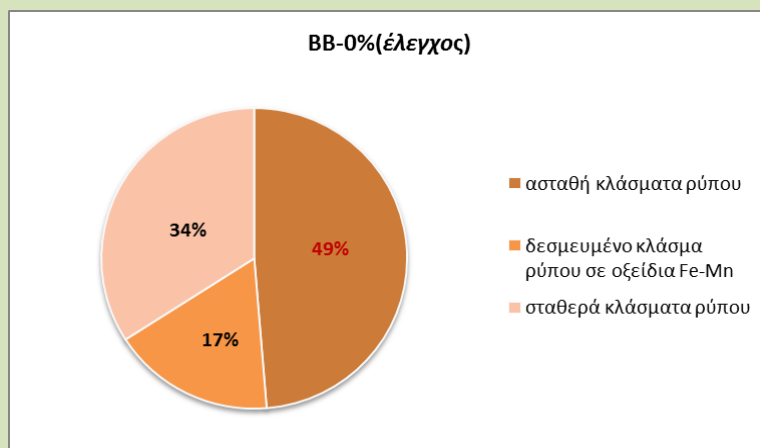


σχήμα 19.

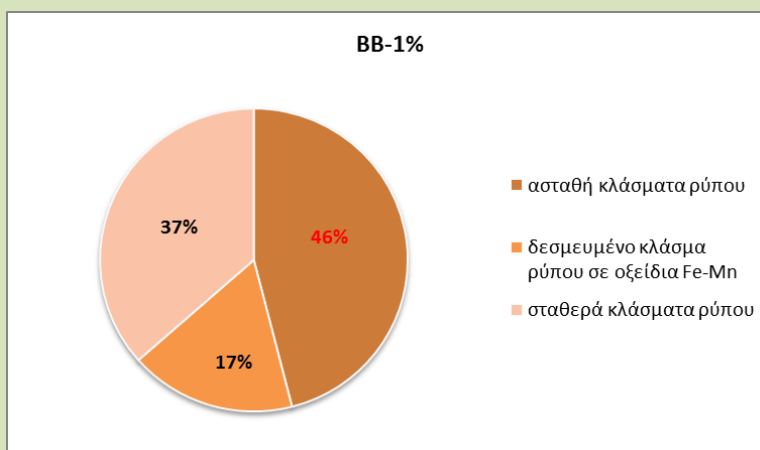


σχήμα 20.

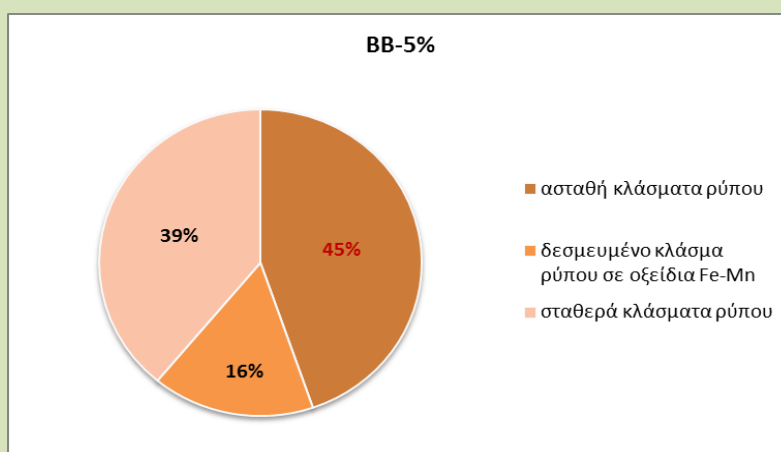
-για το κάδμιο(Cd):



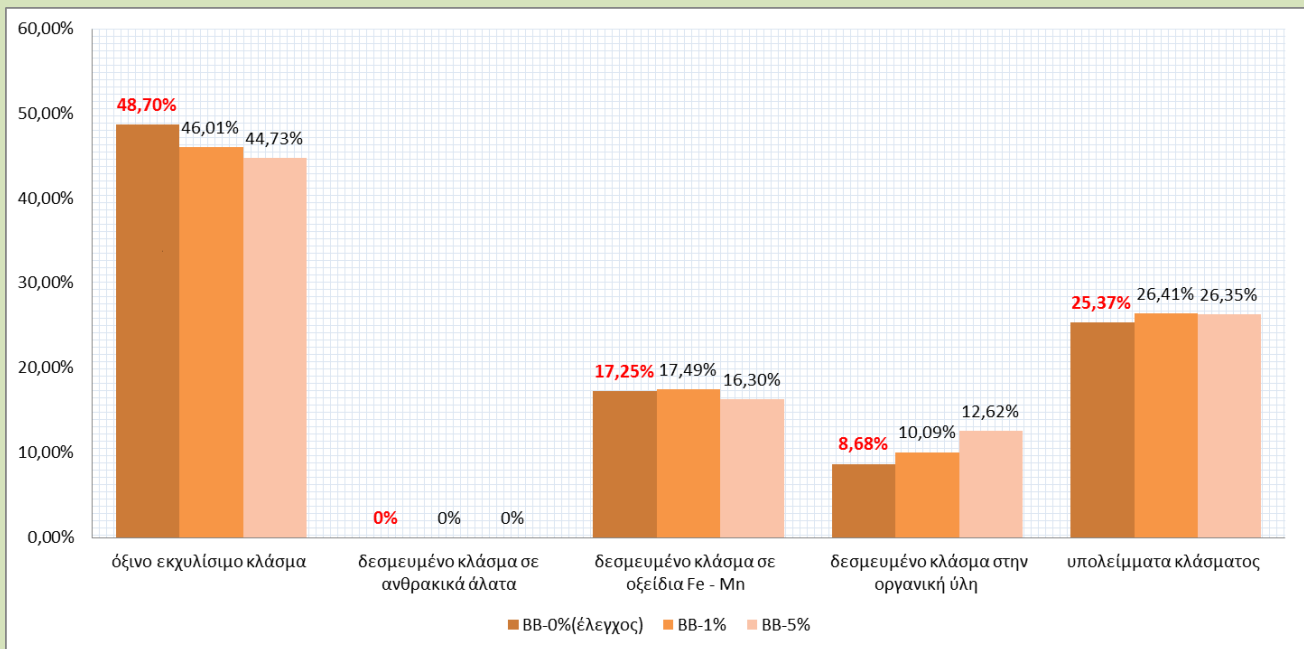
σχήμα 21.



σχήμα 22.

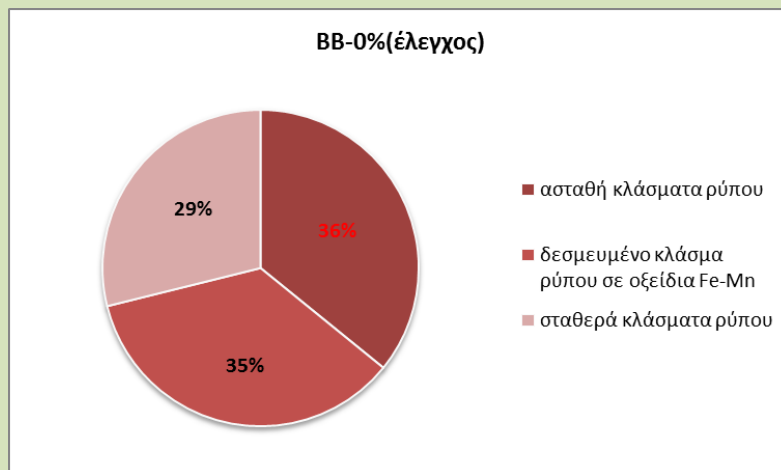


σχήμα 23.

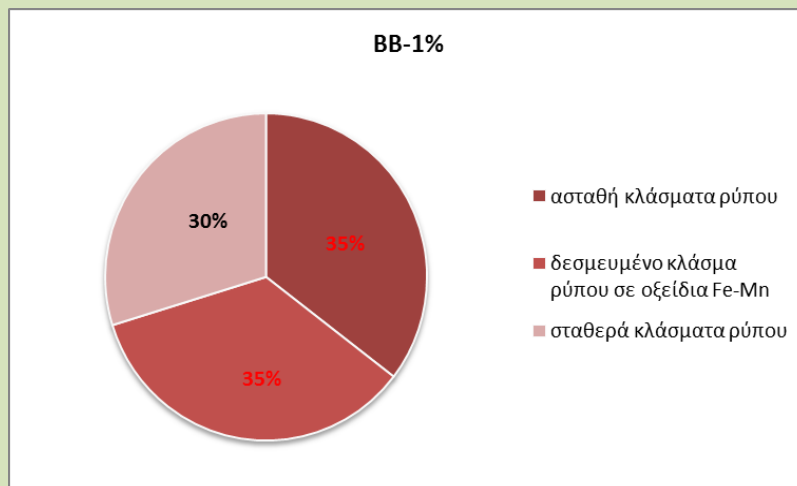


σχήμα 24.

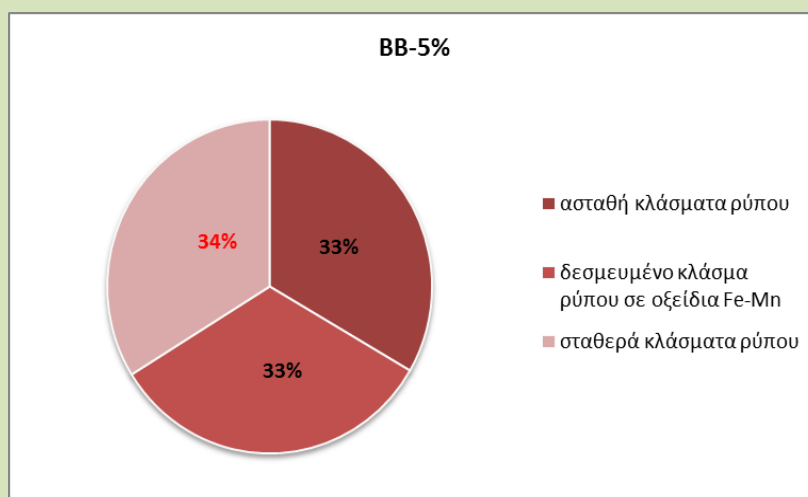
-για τον χαλκό(Cd):



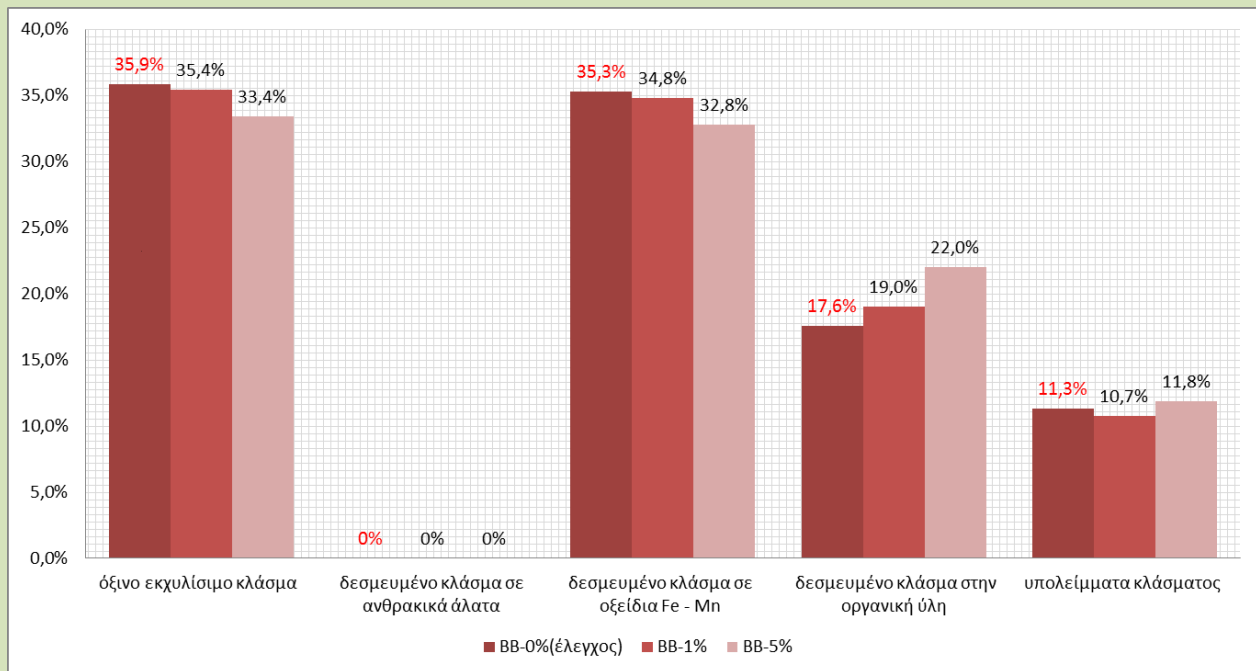
σχήμα 25.



Σχήμα 26.



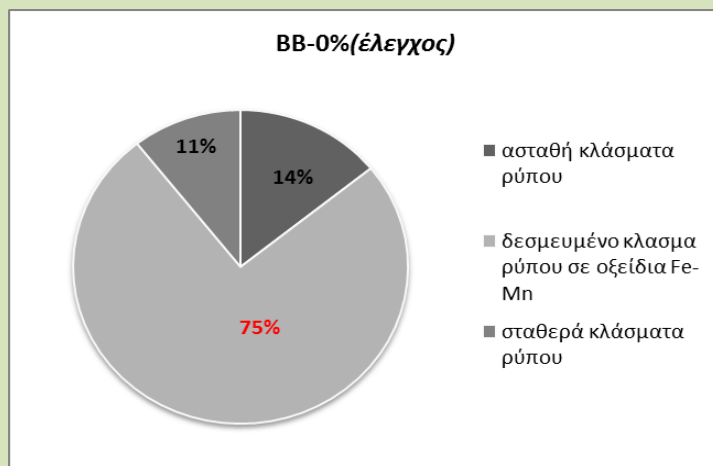
σχήμα 27.



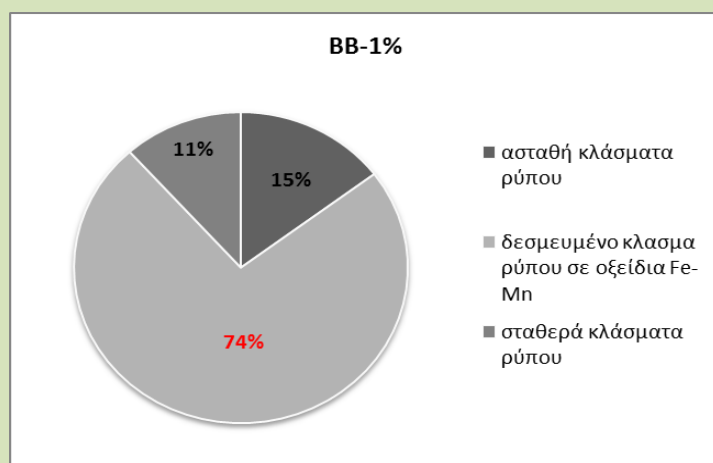
σχήμα 26.

Για το μέγεθος σωματιδίων <1mm

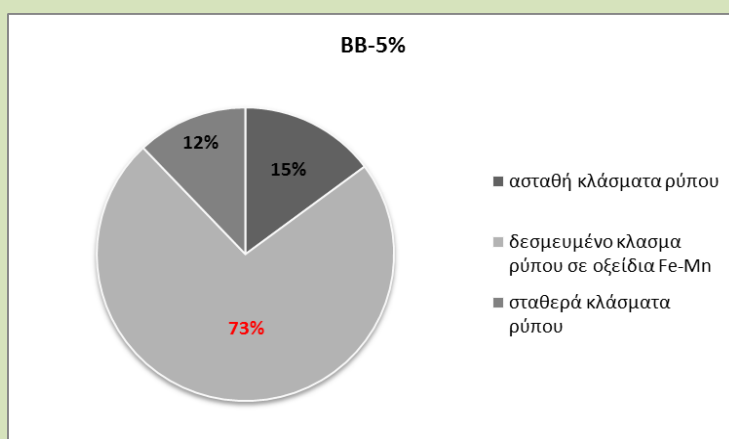
-για το μόλυβδο(Pb):



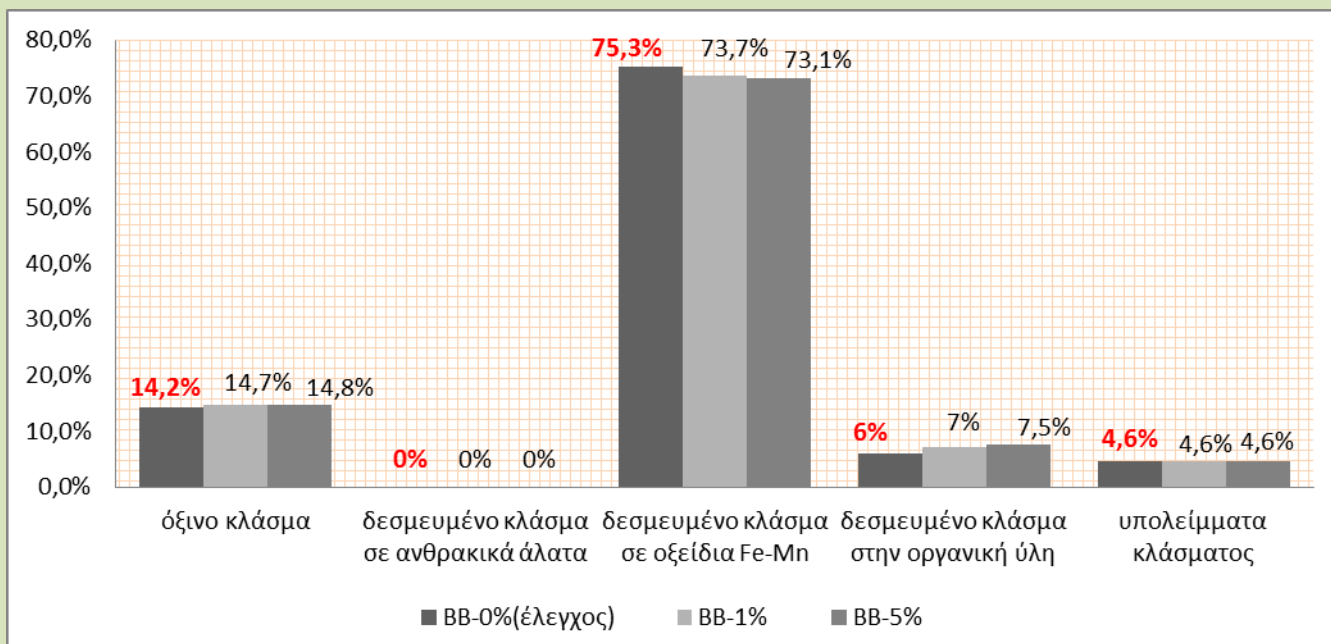
σχήμα 29.



σχήμα 30.

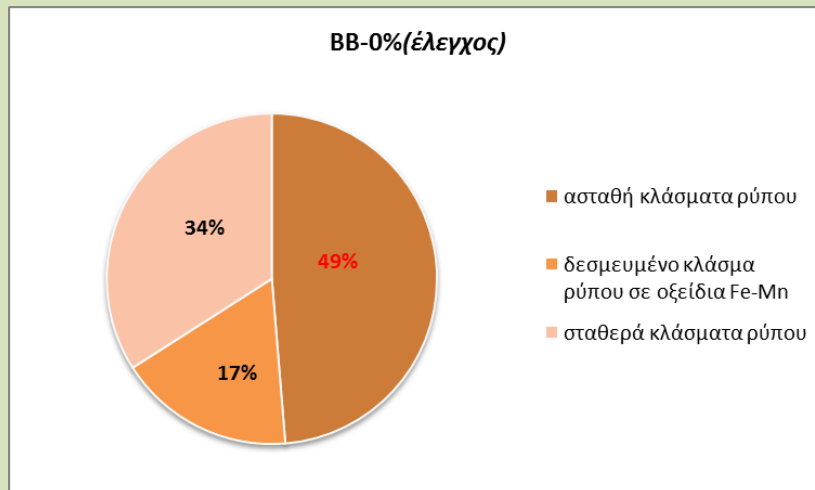


σχήμα 31.

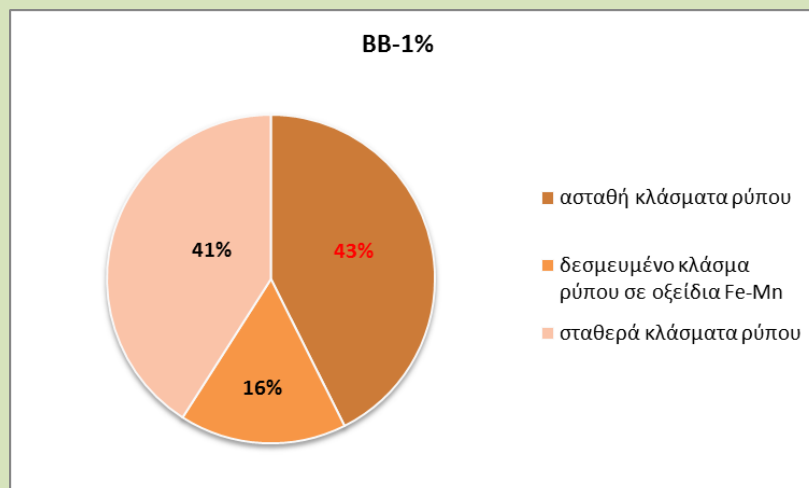


σχήμα 32.

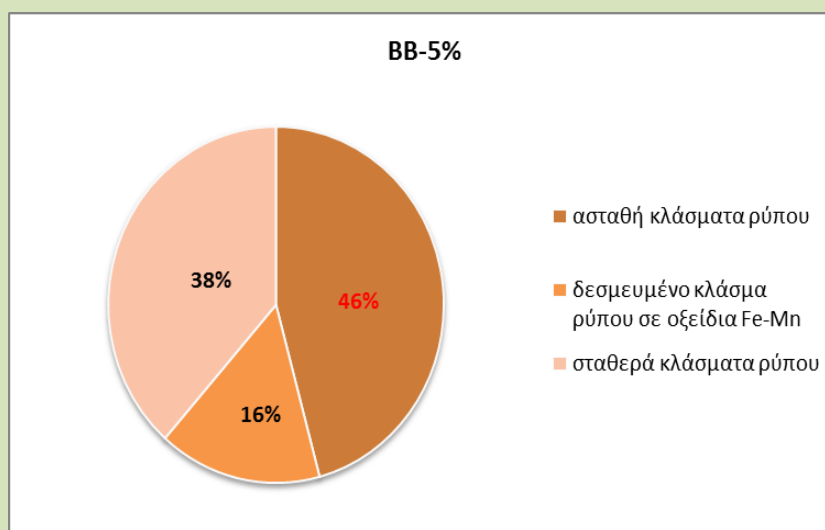
-για το κάδμιο(Cd):



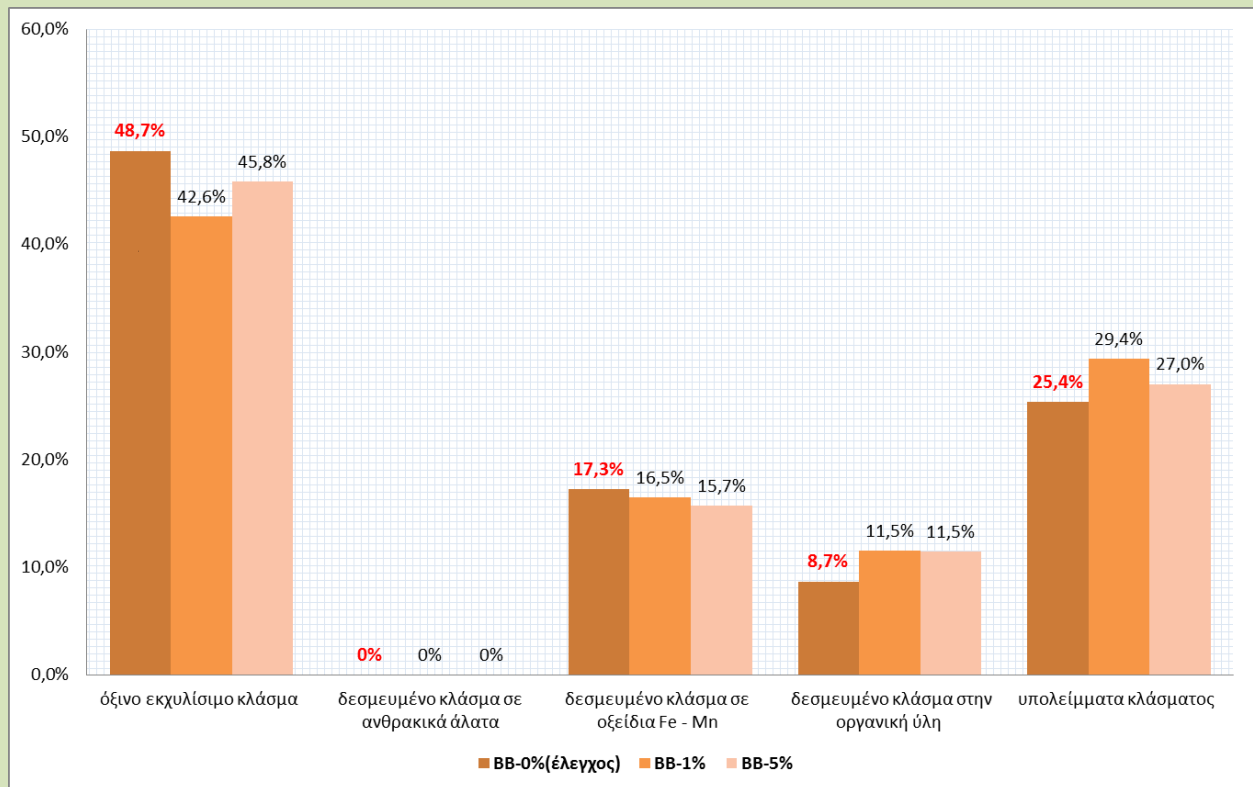
σχήμα 33.



σχήμα 34.

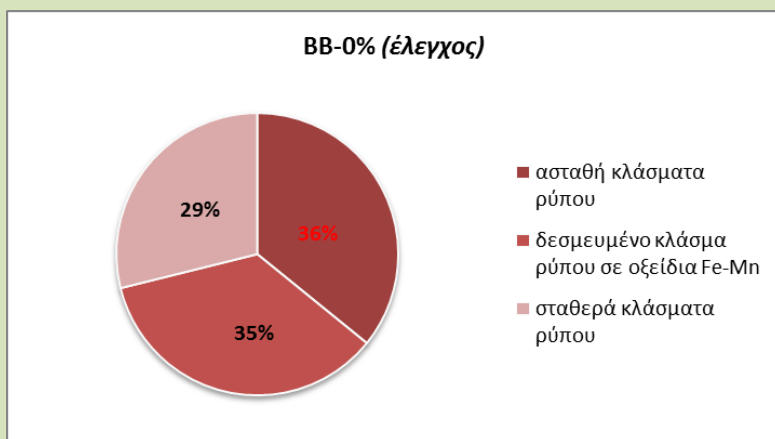


Σχήμα 35.

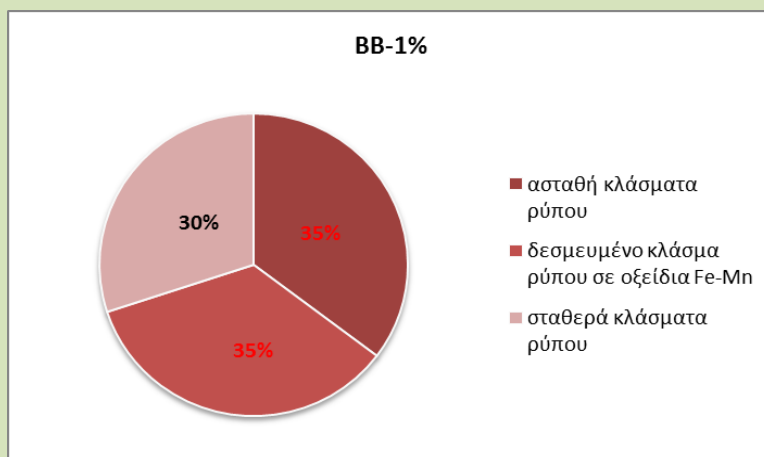


σχήμα 36.

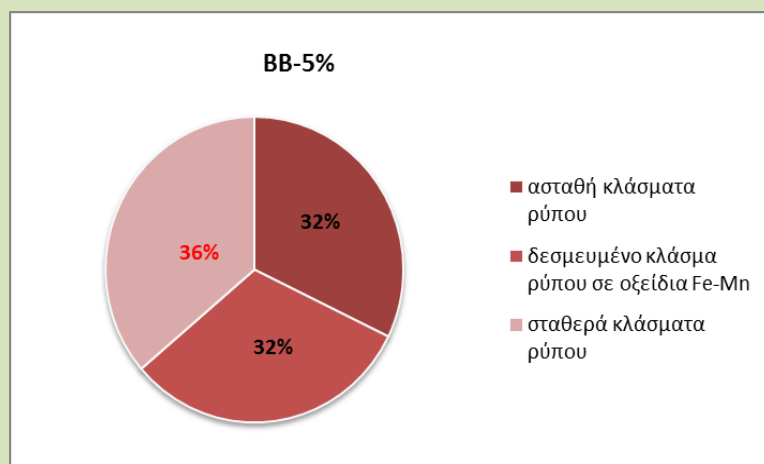
για το χαλκό(Cu):



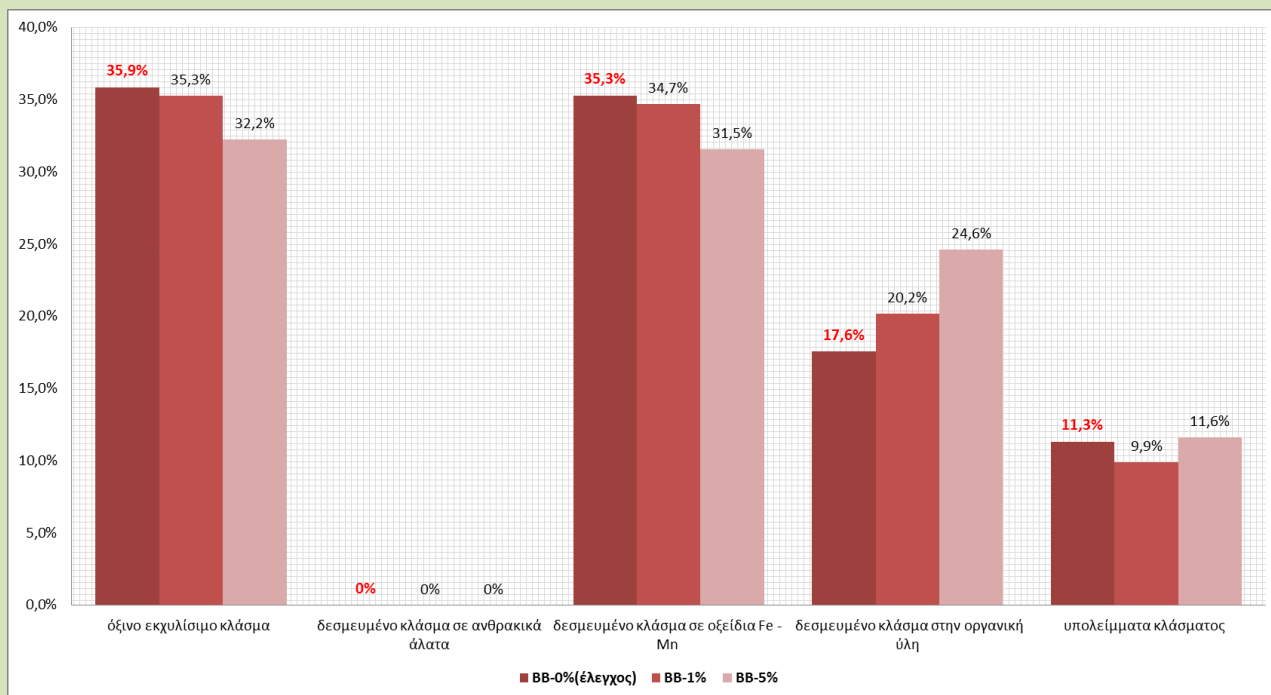
σχήμα 37.



σχήμα 38.



σχήμα 39.

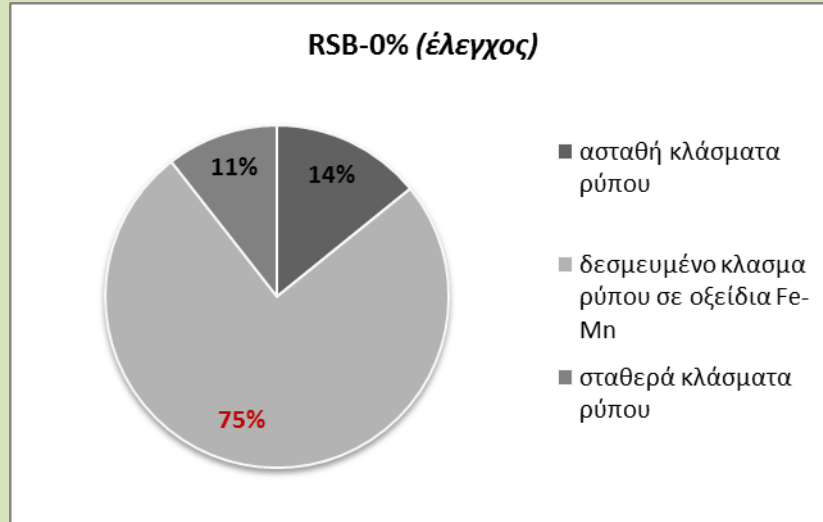


σχήμα 40.

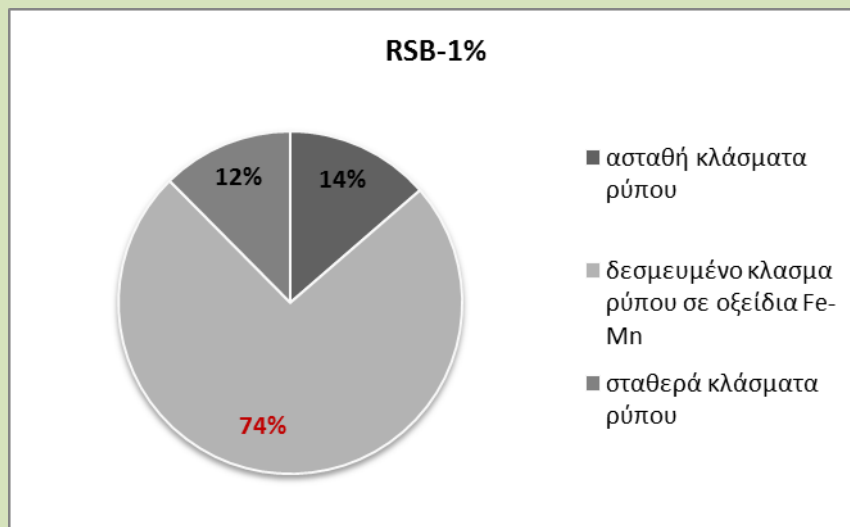
ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΑΧΥΡΟ ΡΥΖΙΟΥ(RSB)

-για το μέγεθος σωματιδίων $<0,25mm$

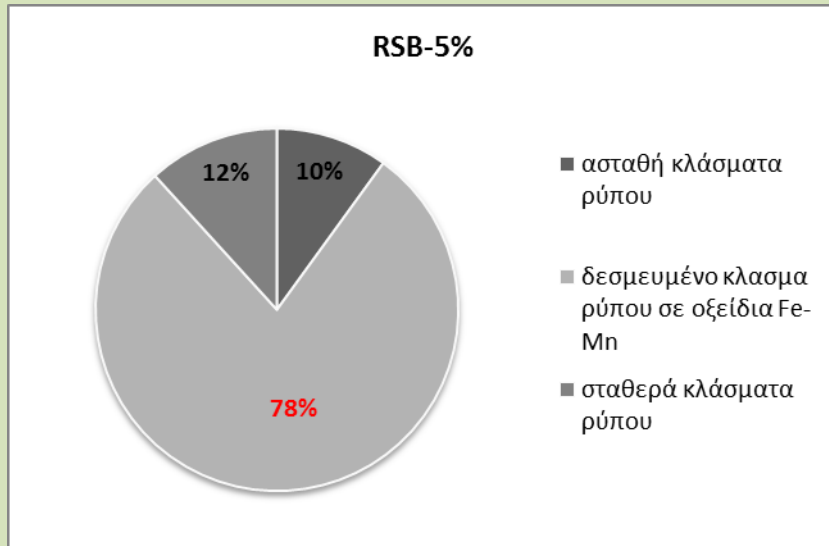
-για το μόλυβδο(Pb):



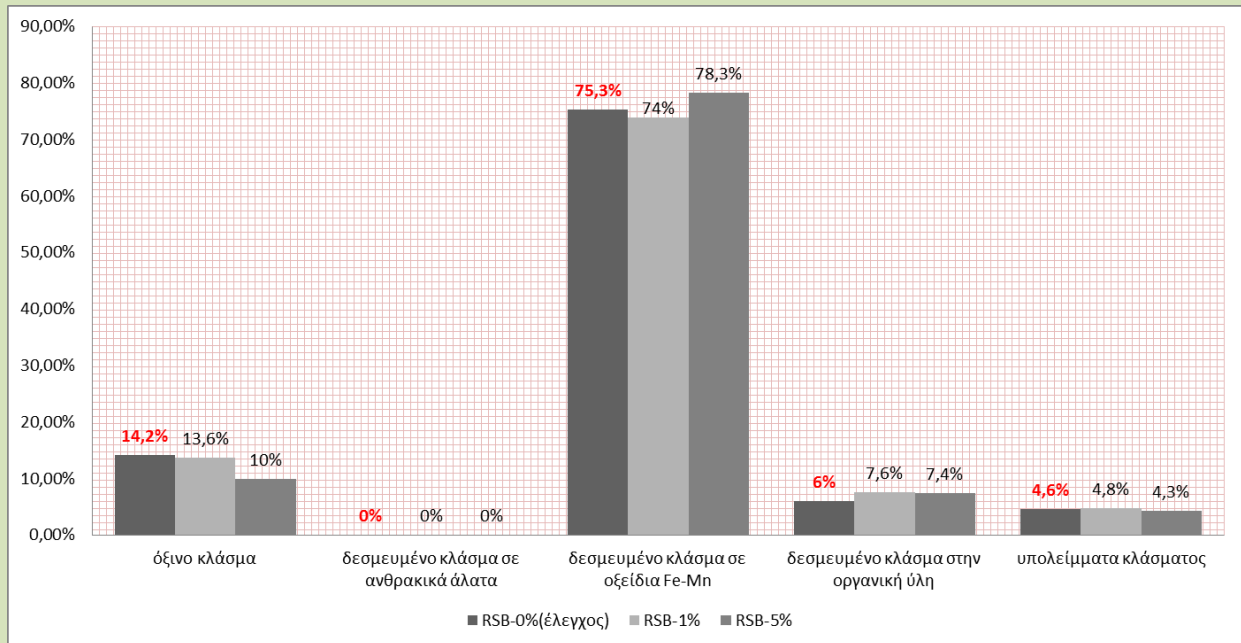
σχήμα 41.



Σχήμα 42.

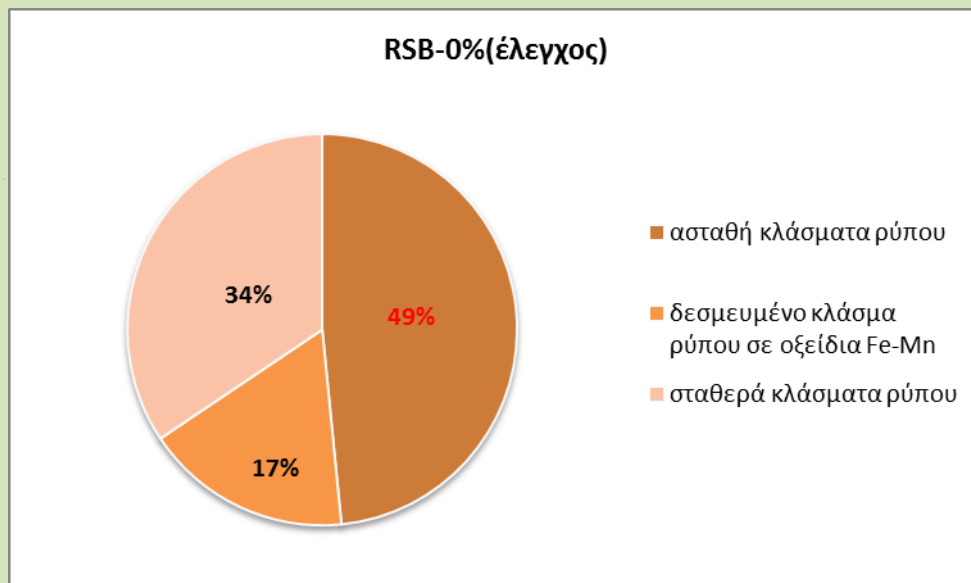


σχήμα 43.

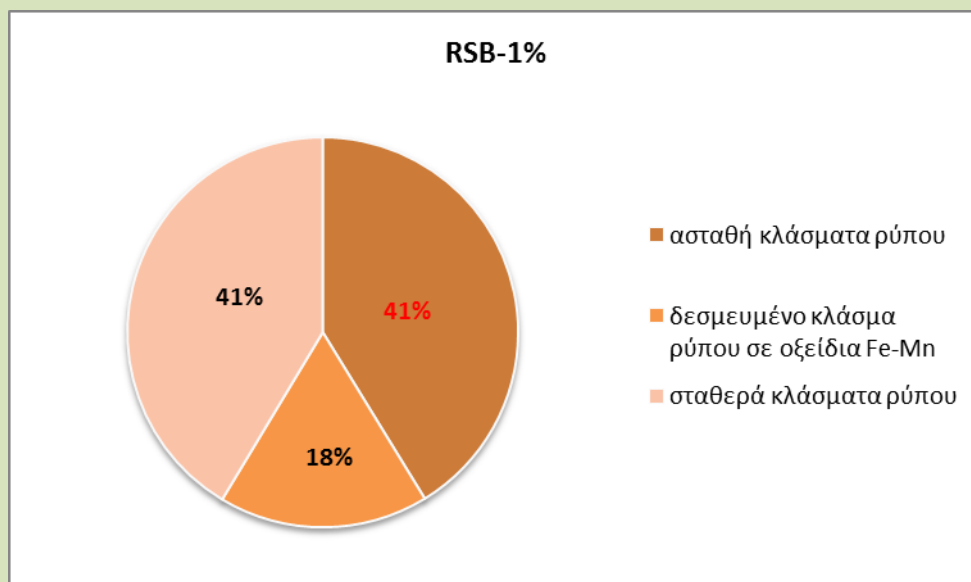


σχήμα 44.

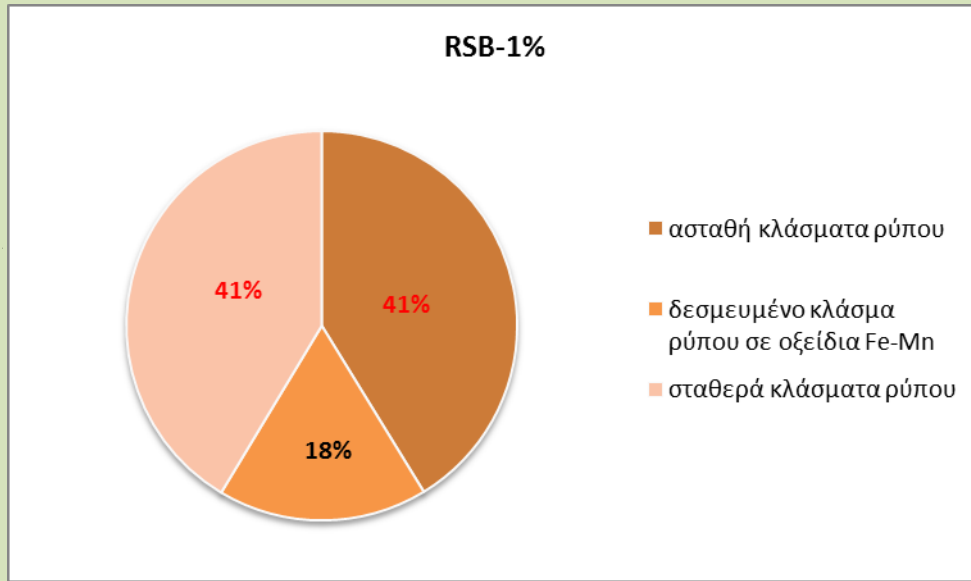
-για το κάδμιο(Cd):



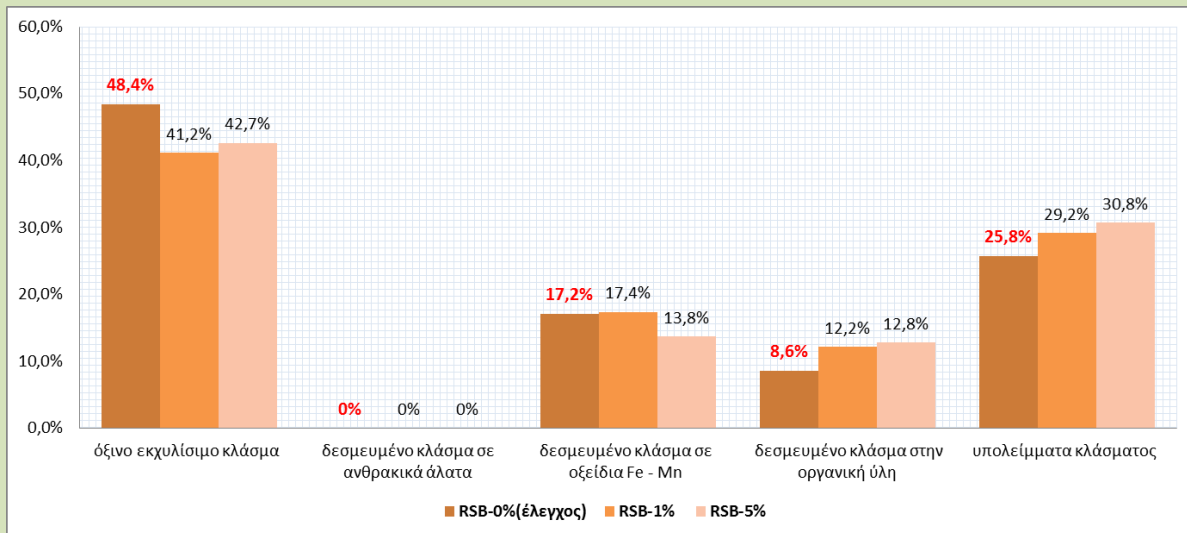
σχήμα 45.



σχήμα 46.

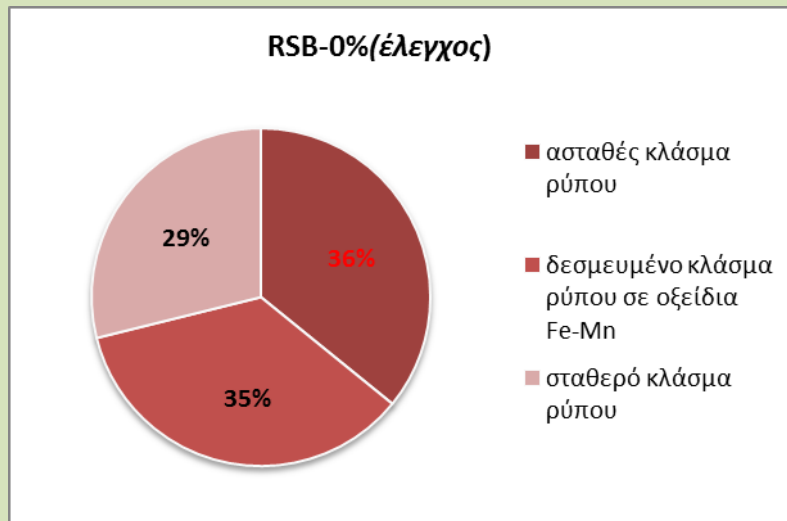


σχήμα 47.

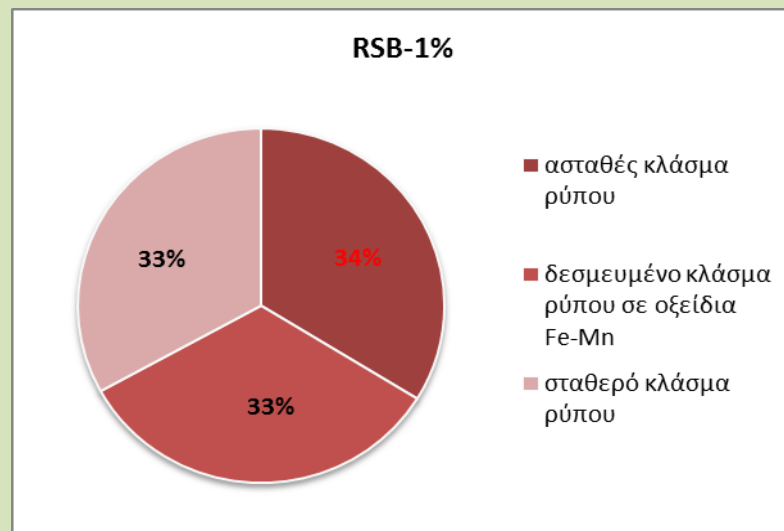


σχήμα 48.

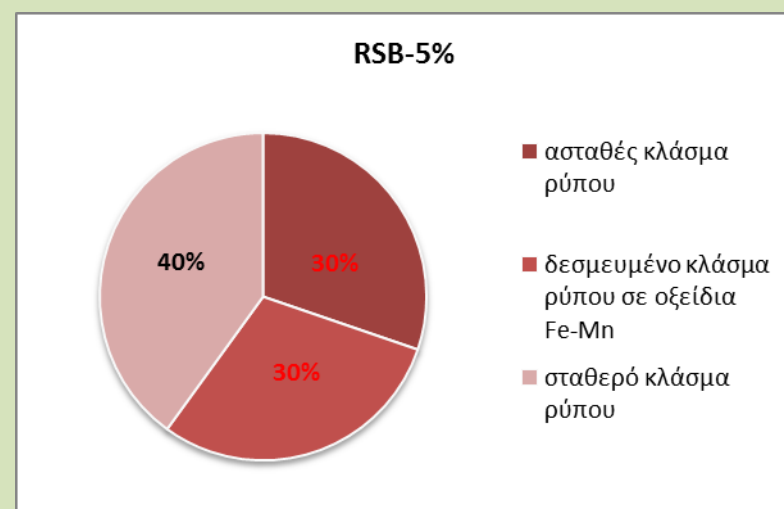
-για το χαλκό(Cu):



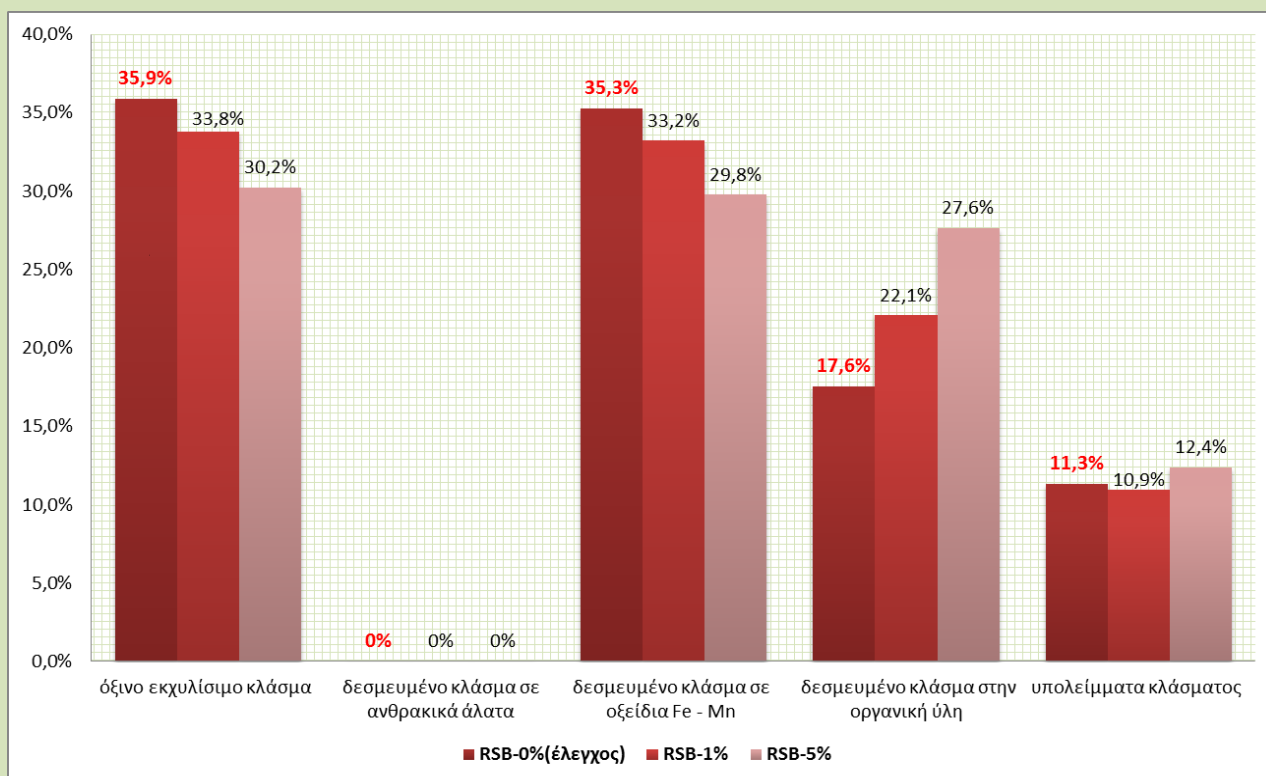
σχήμα 45.



σχήμα 46.



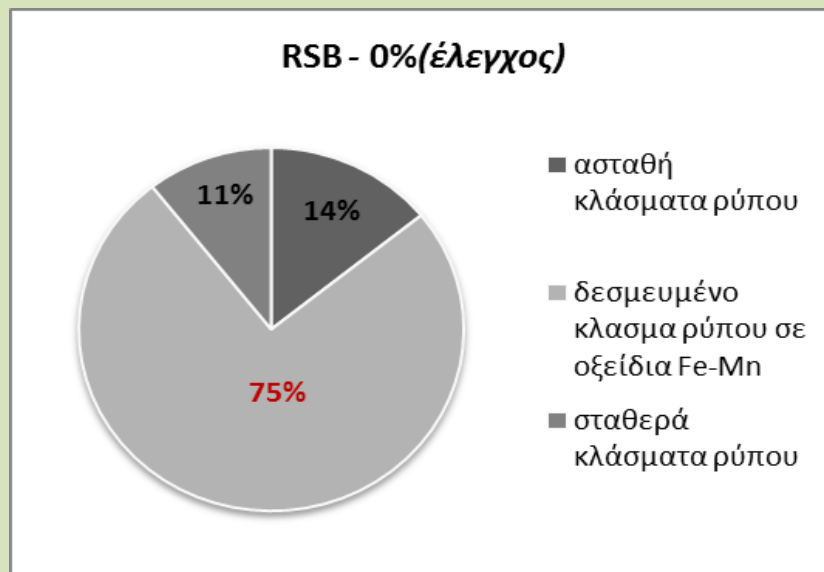
σχήμα 47.



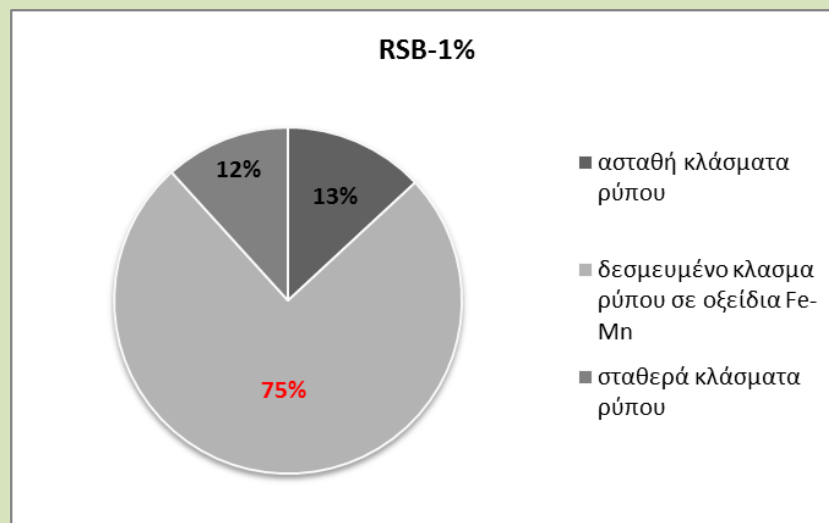
σχήμα 48.

Για το μέγεθος των σωματιδίων <math>< 1\text{mm}</math>

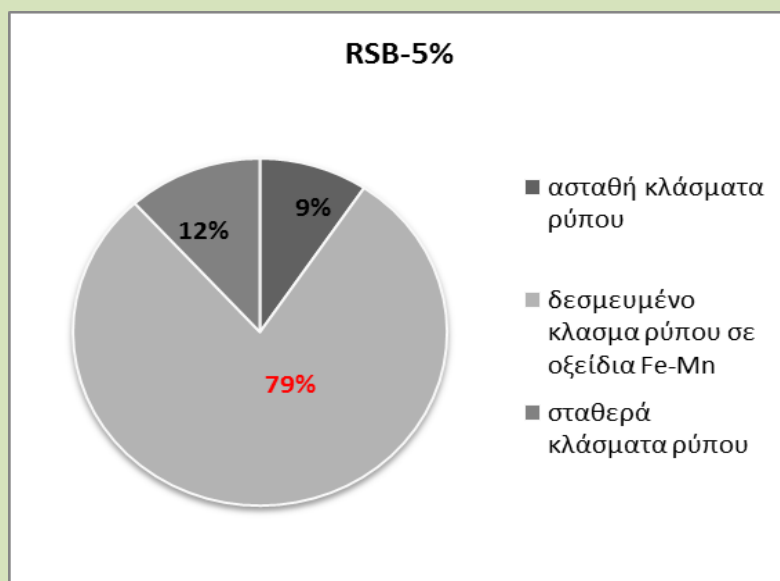
-για το μόλυβδο(**Pb**):



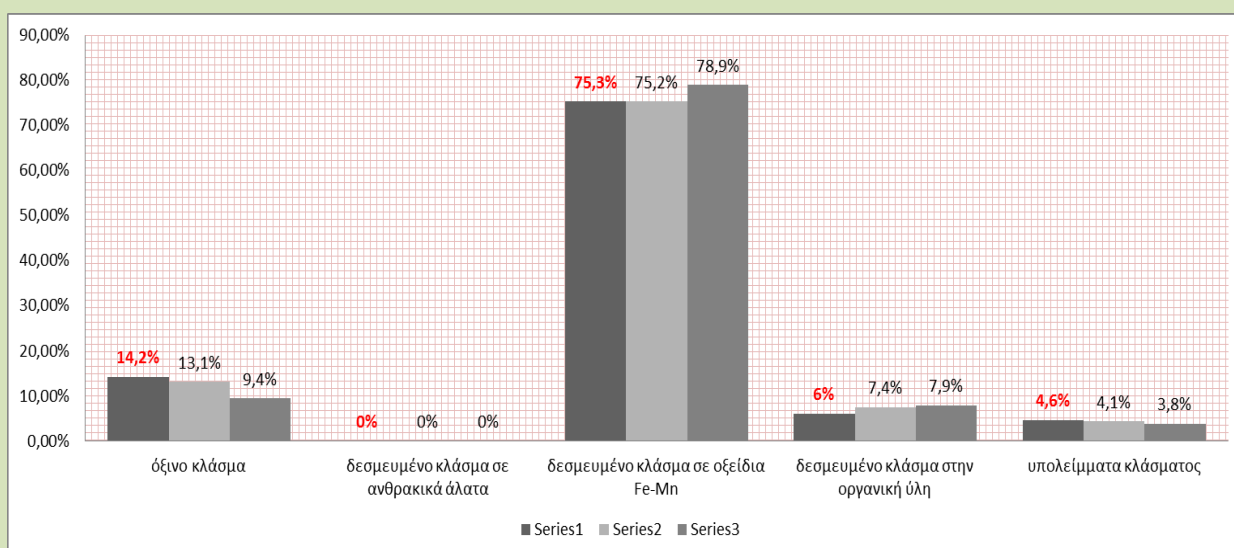
σχήμα 49.



σχήμα 50.

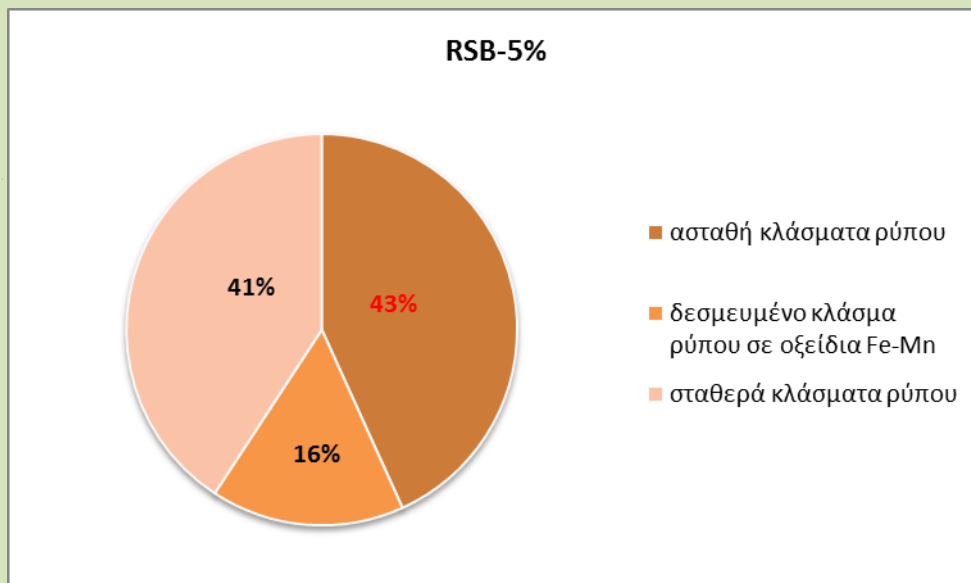


σχήμα 51.

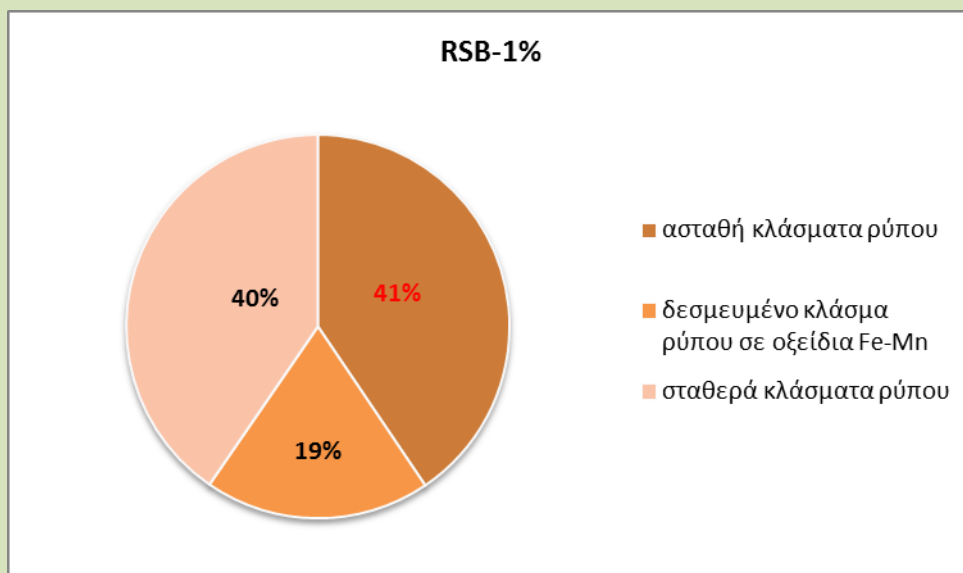


σχήμα 52.

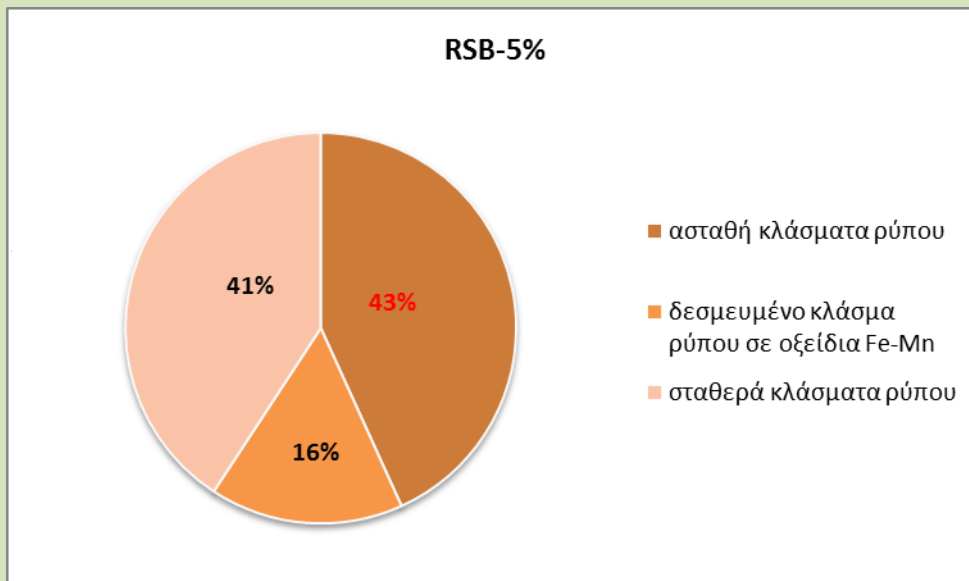
-για το κάδμιο(Cd):



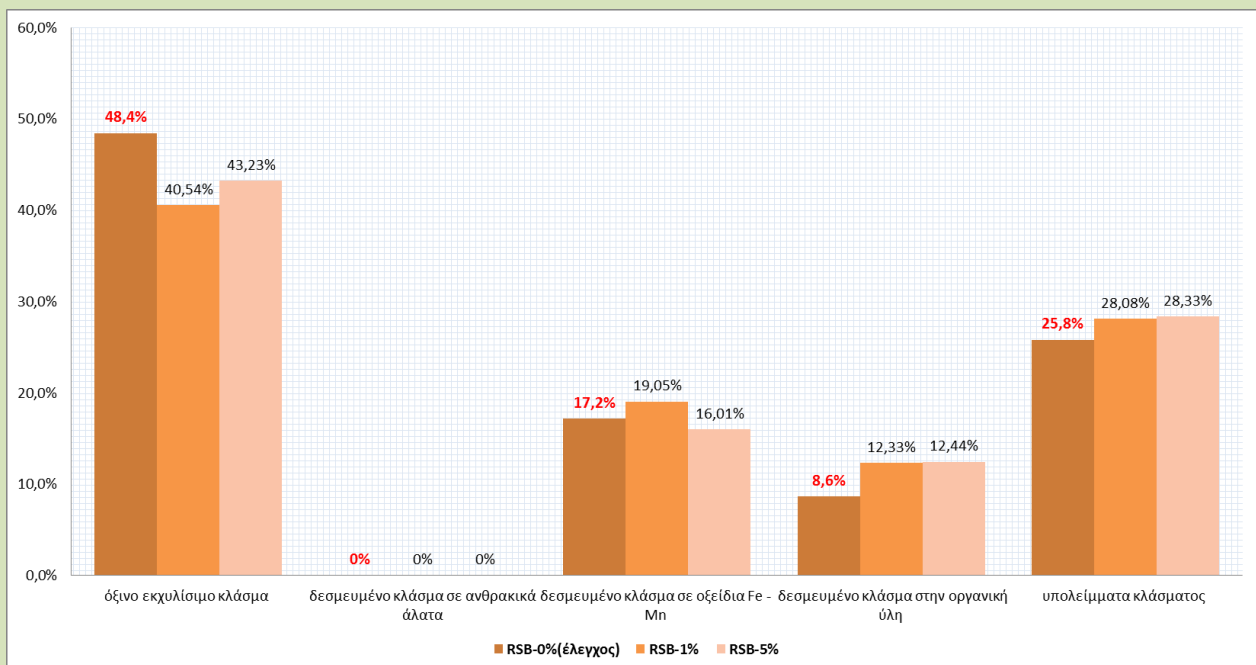
σχήμα 53.



σχήμα 54.

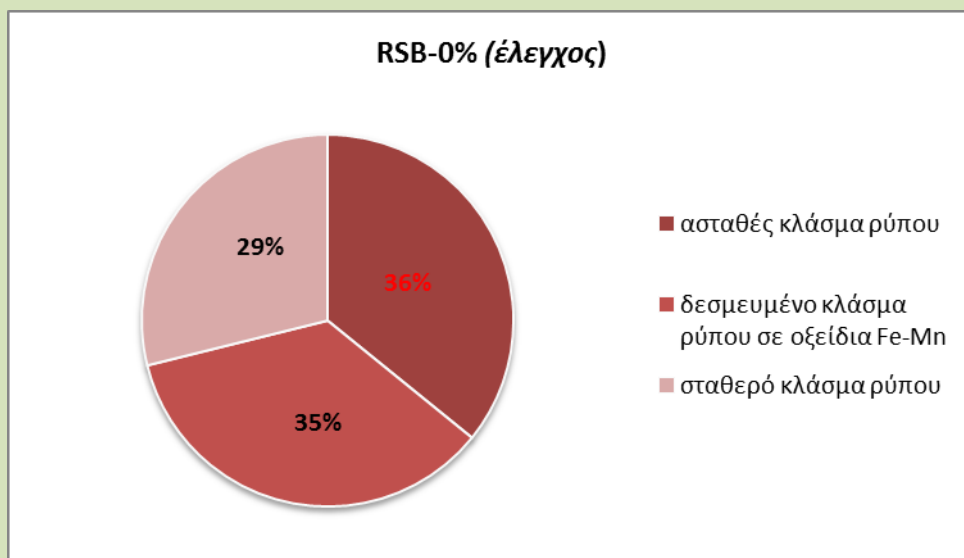


σχήμα 55.

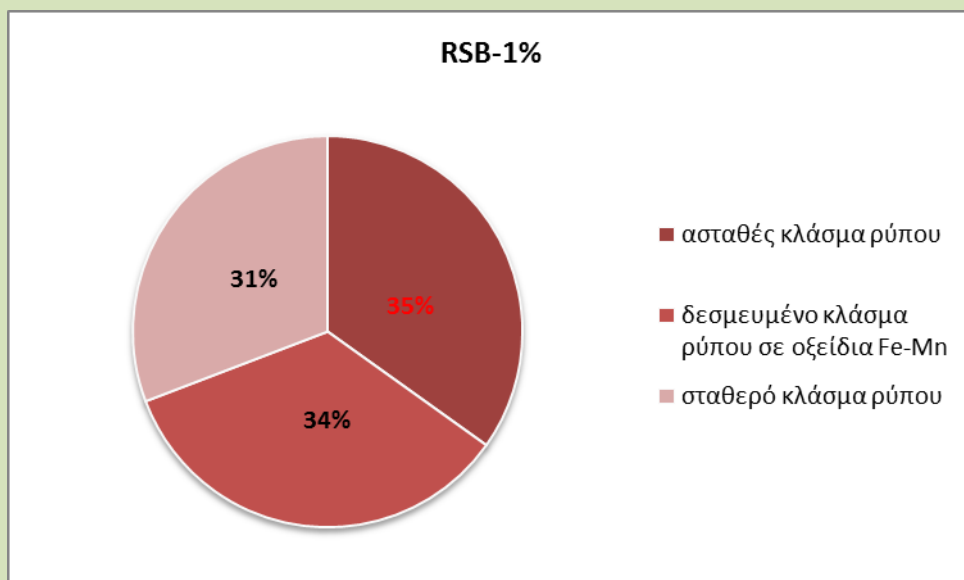


σχήμα 56.

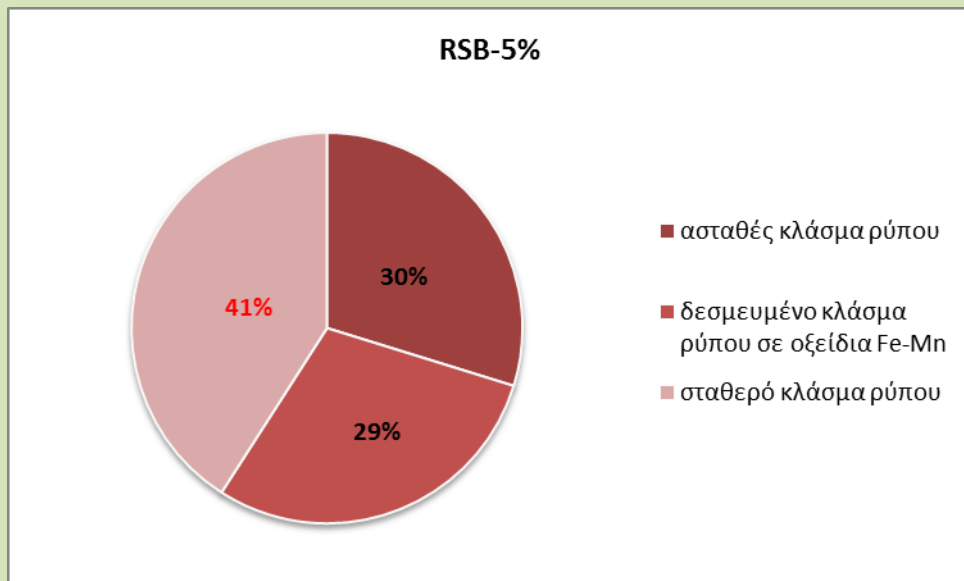
- για τον χαλκό(Cu):



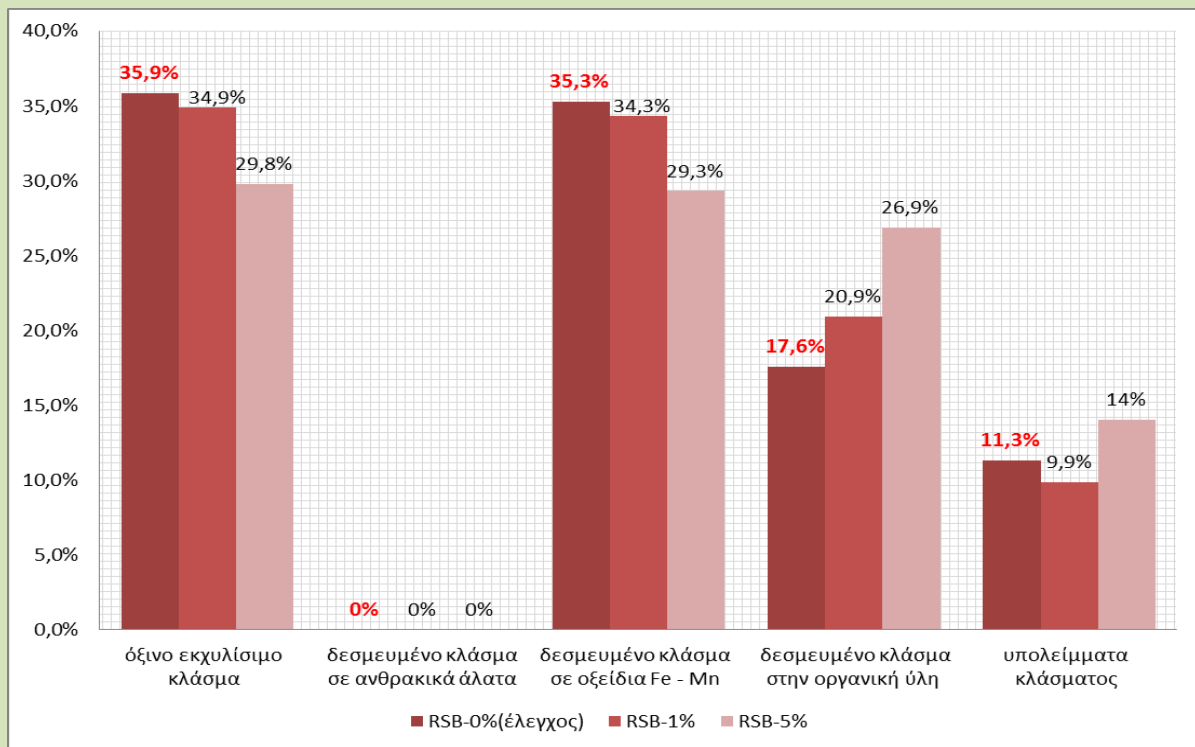
σχήμα 57.



σχήμα 58.



σχήμα 59.

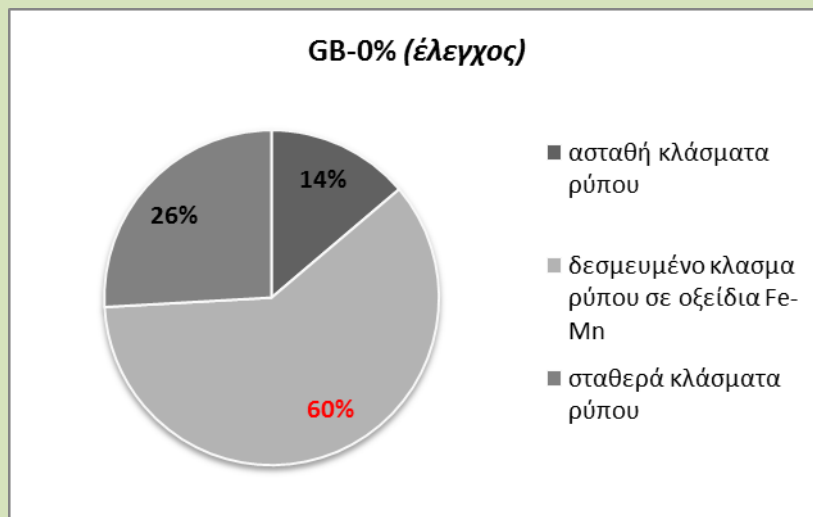


σχήμα 60.

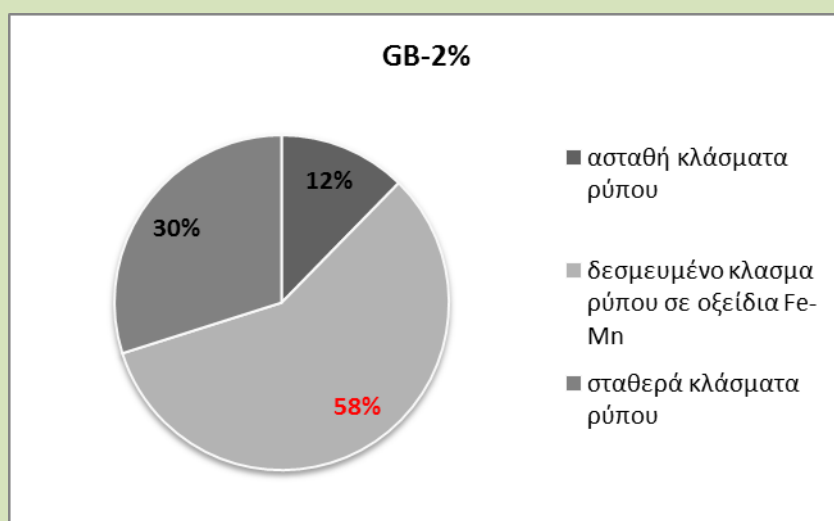
ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ ΚΗΠΟΥ(GB)

Για θερμοκρασίας πυρόλυσης 400°C

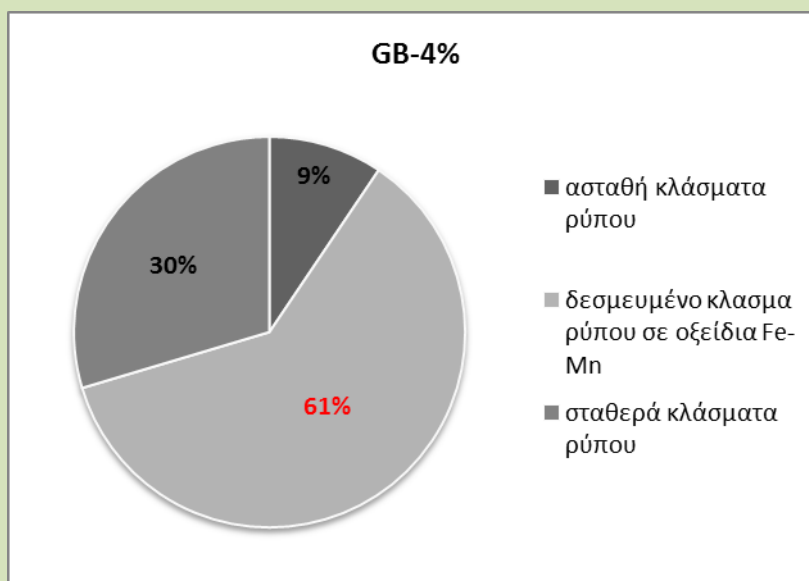
- για το μόλυβδο(Pb):



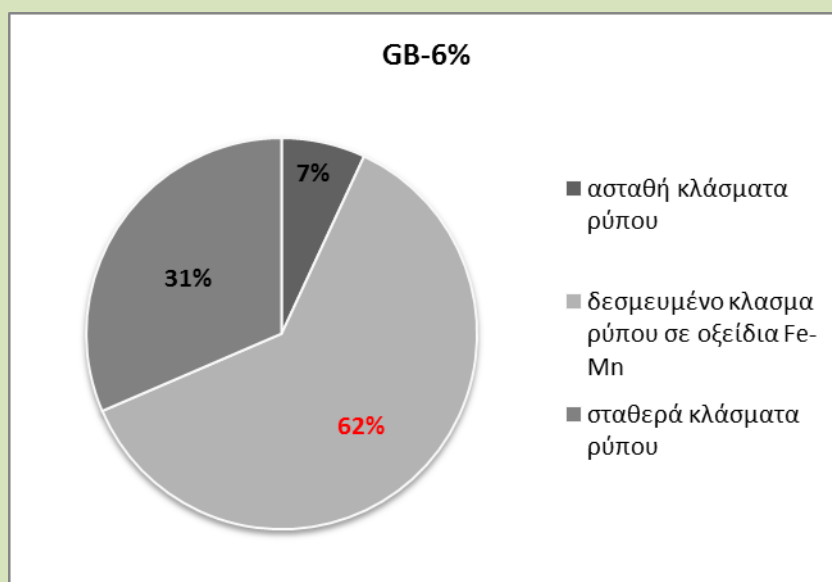
σχήμα 61.



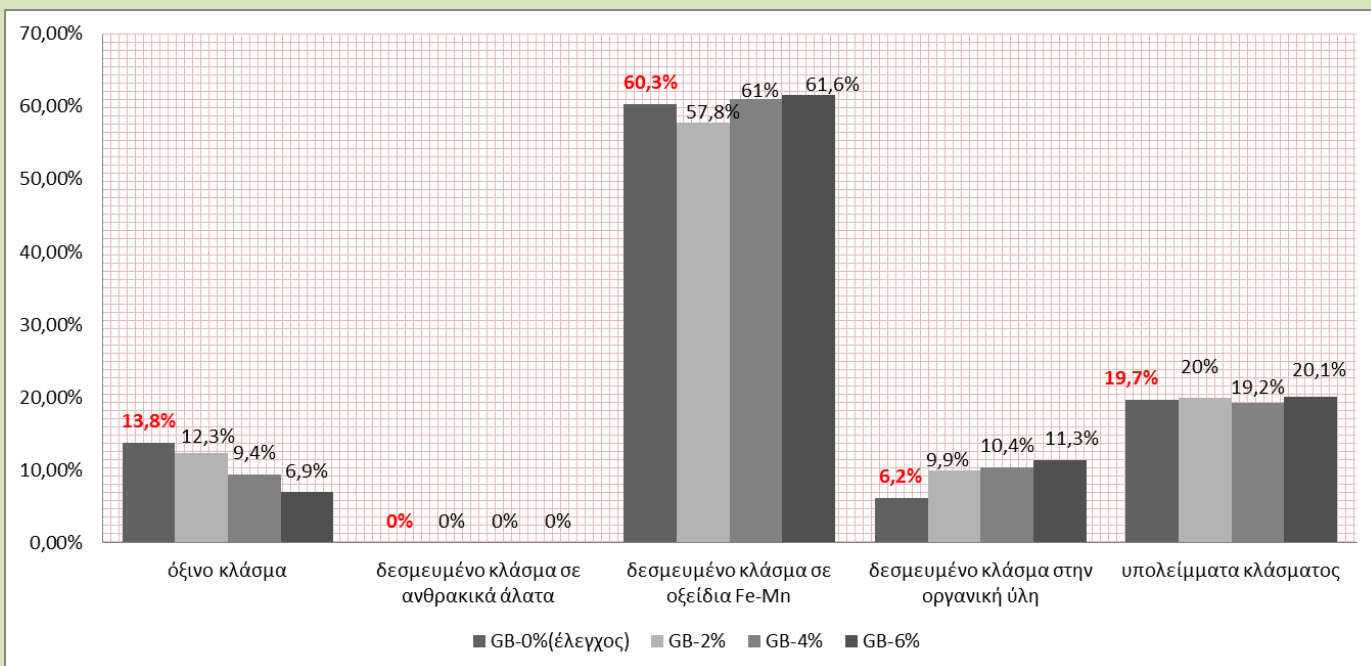
σχήμα 62.



σχήμα 63.

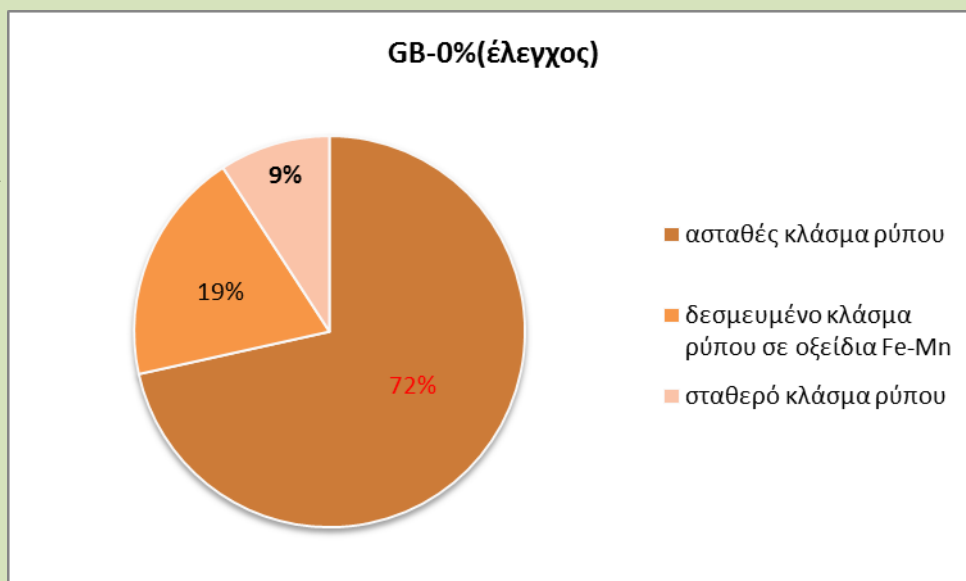


σχήμα 64.

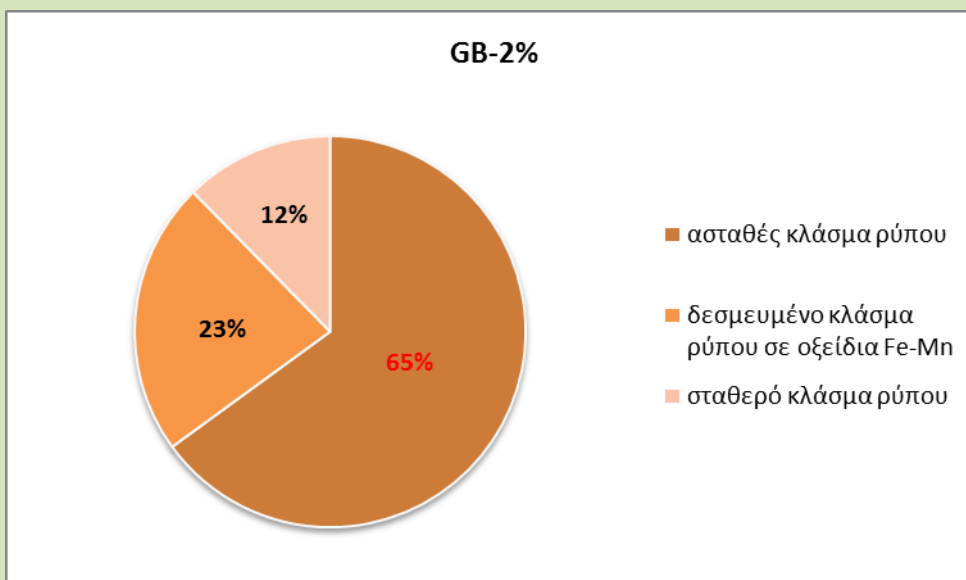


Σχήμα 65.

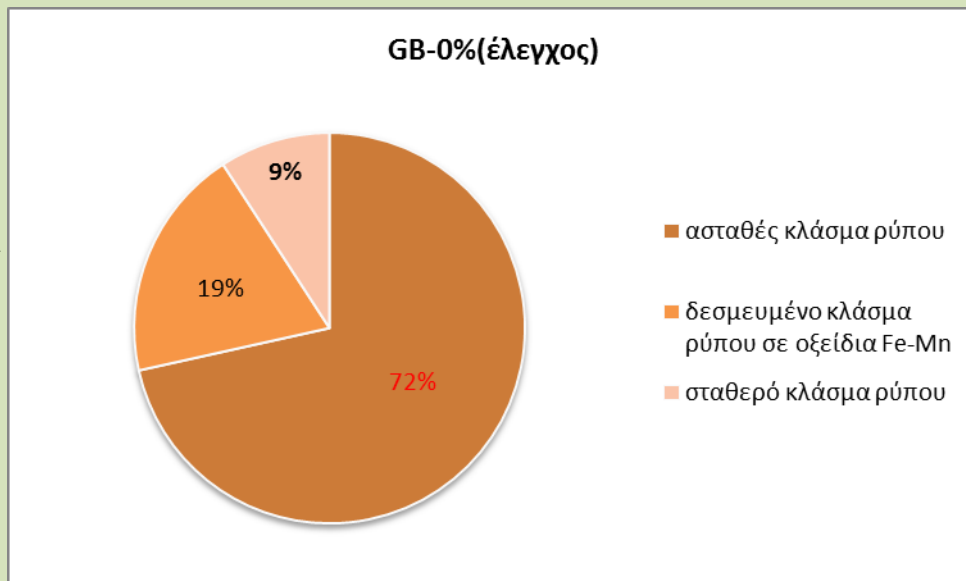
-για το κάδμιο(Cd):



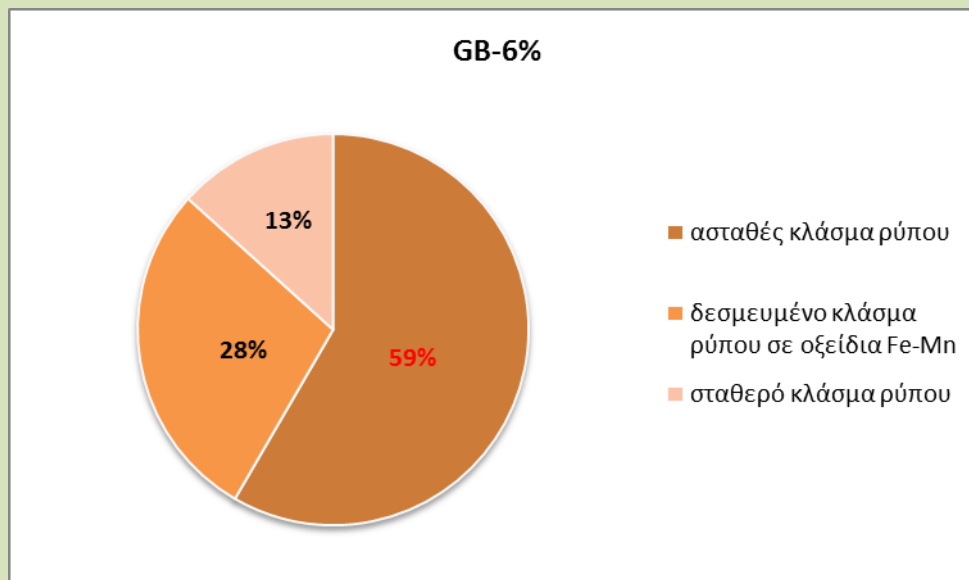
σχήμα 66.



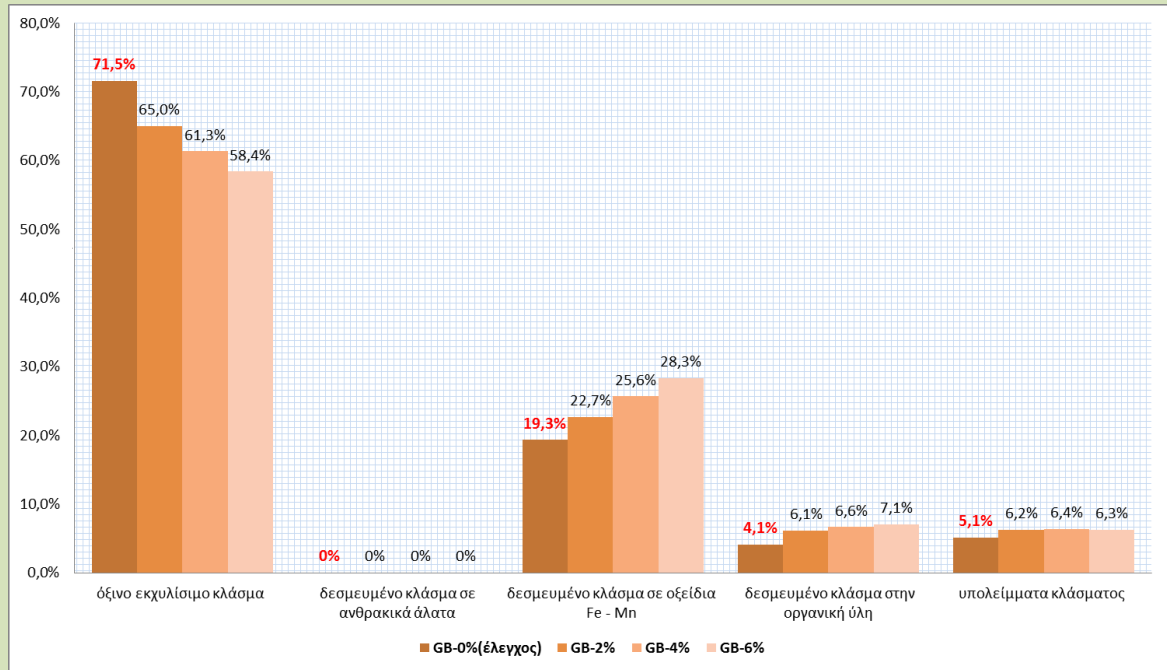
σχήμα 67.



σχήμα 68.

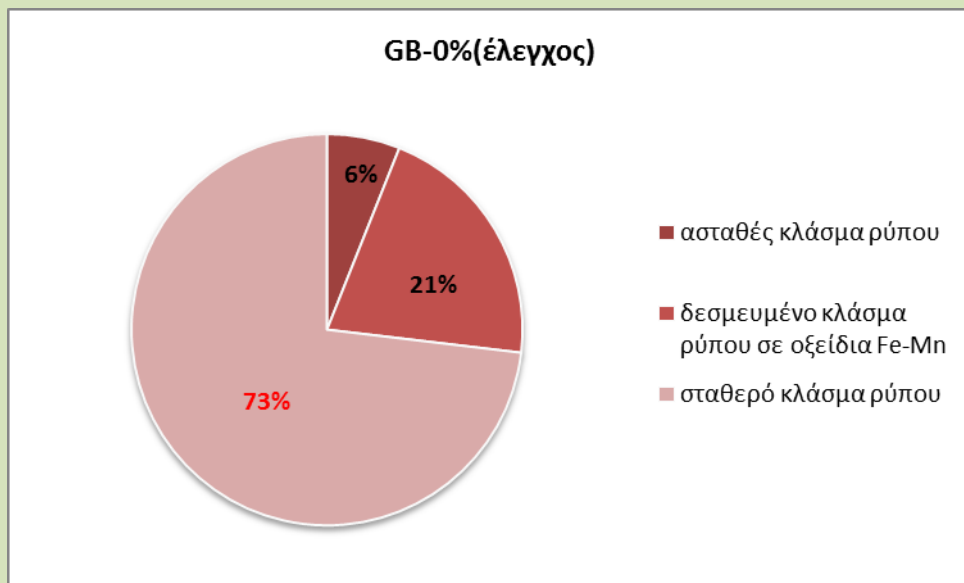


Σχήμα 69.

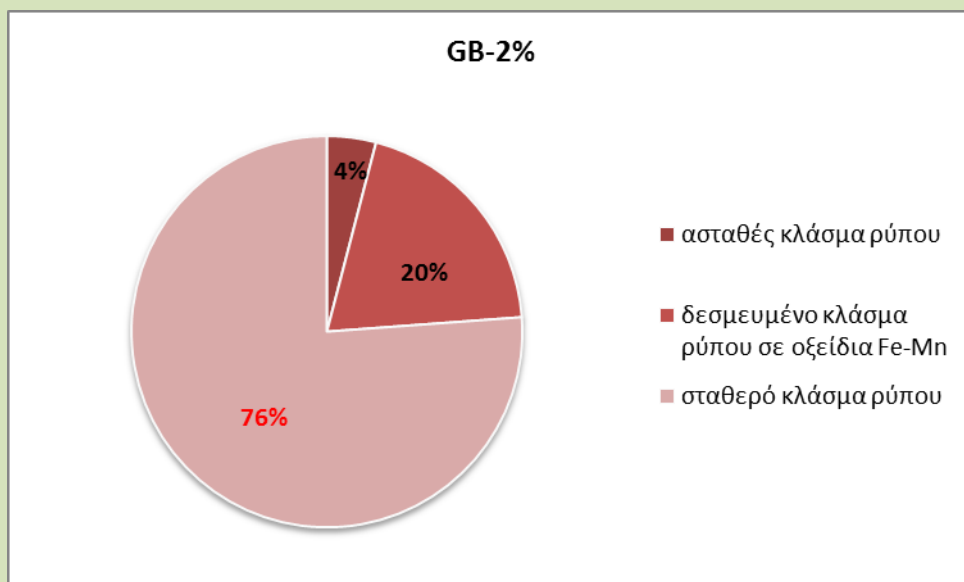


σχήμα 70.

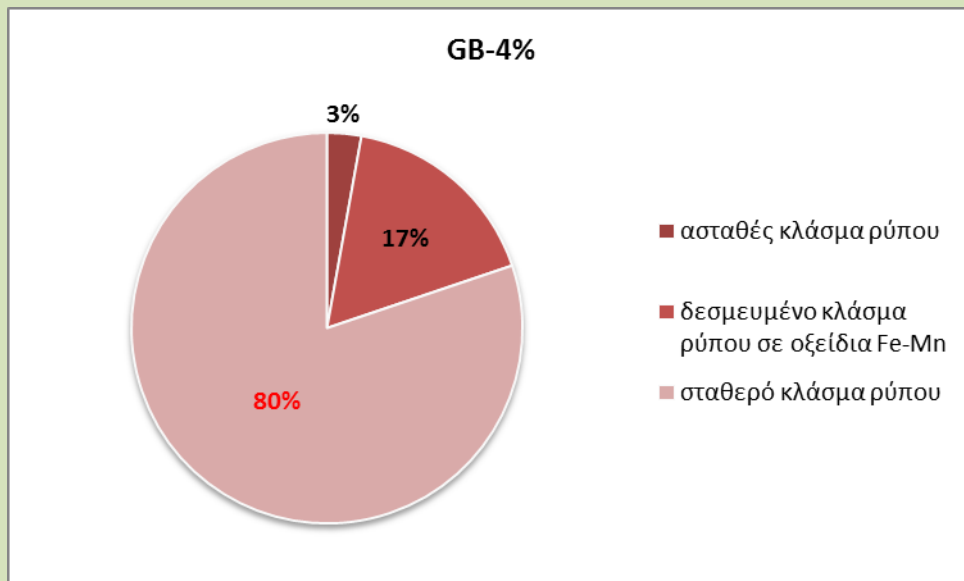
-για το χαλκό(Cu):



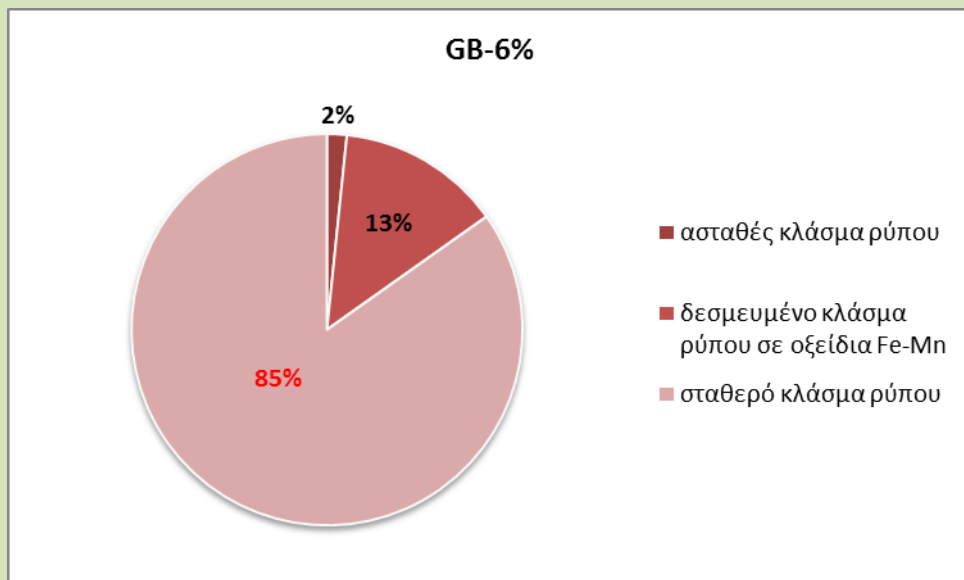
σχήμα 71.



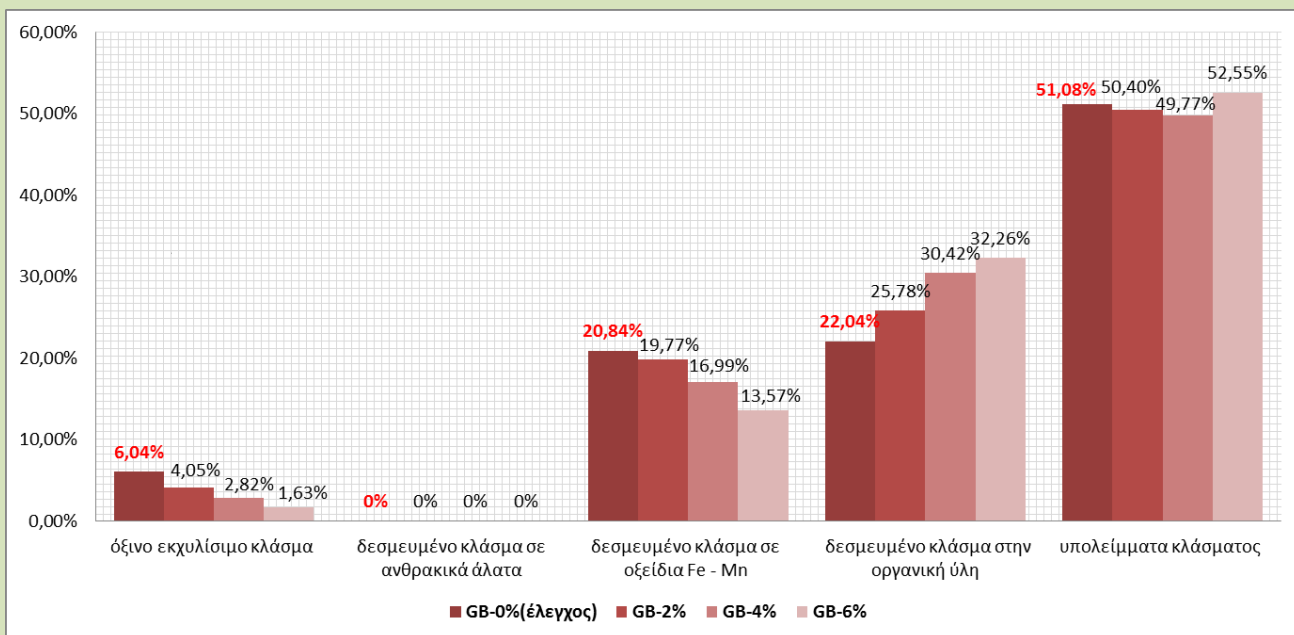
σχήμα 72.



σχήμα 73.

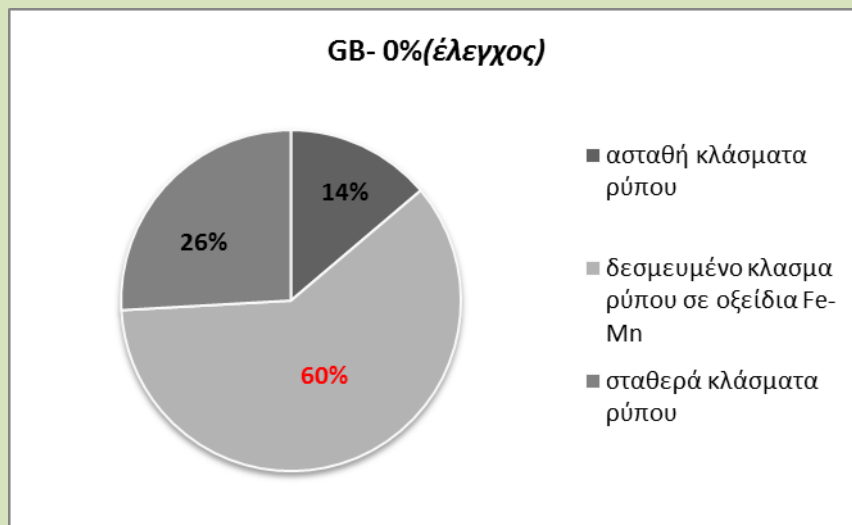


σχήμα 74.

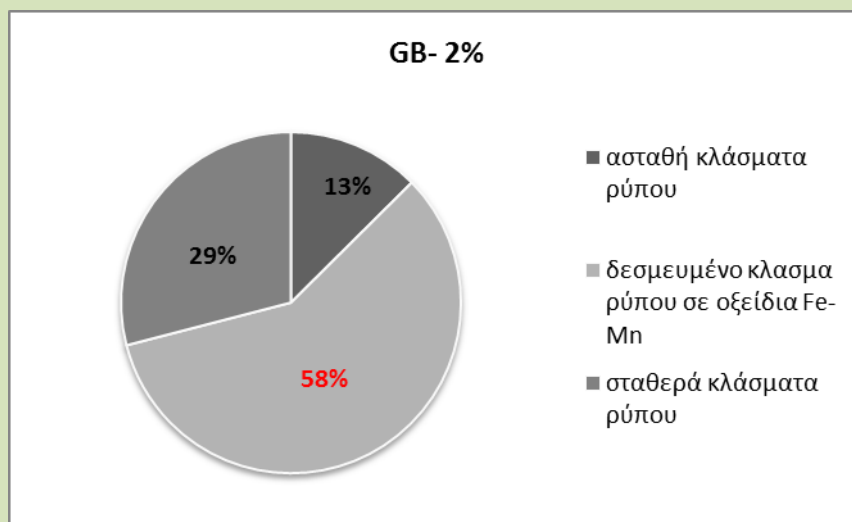


Για τη θερμοκρασία πυρόλυσης στους 600°C

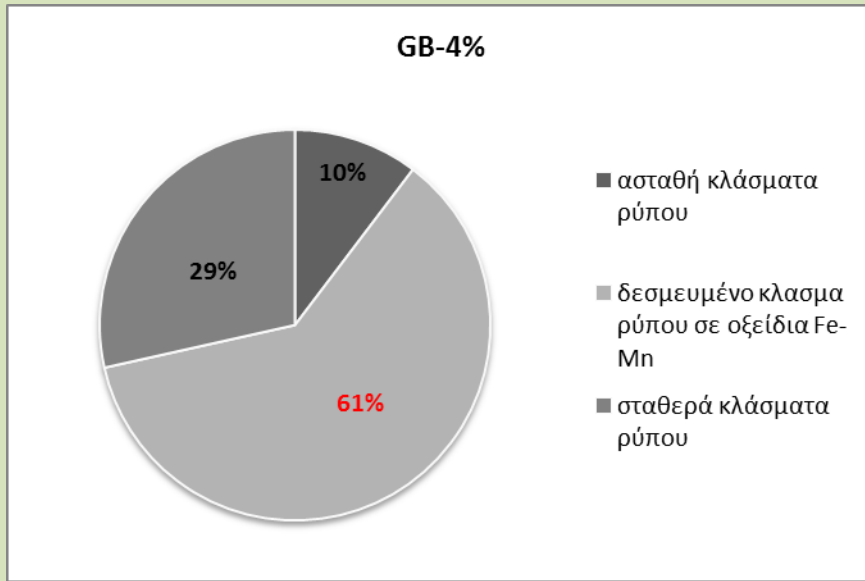
-για το μόλυβδο(**Pb**):



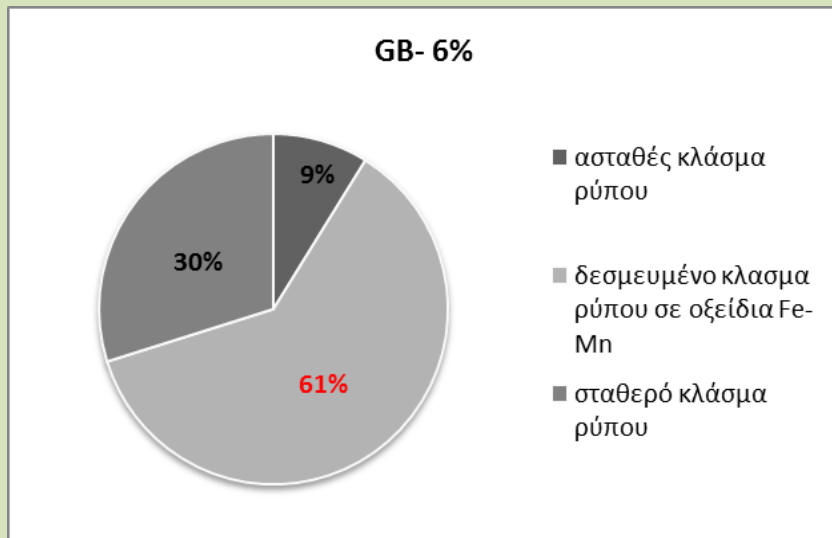
σχήμα 76.



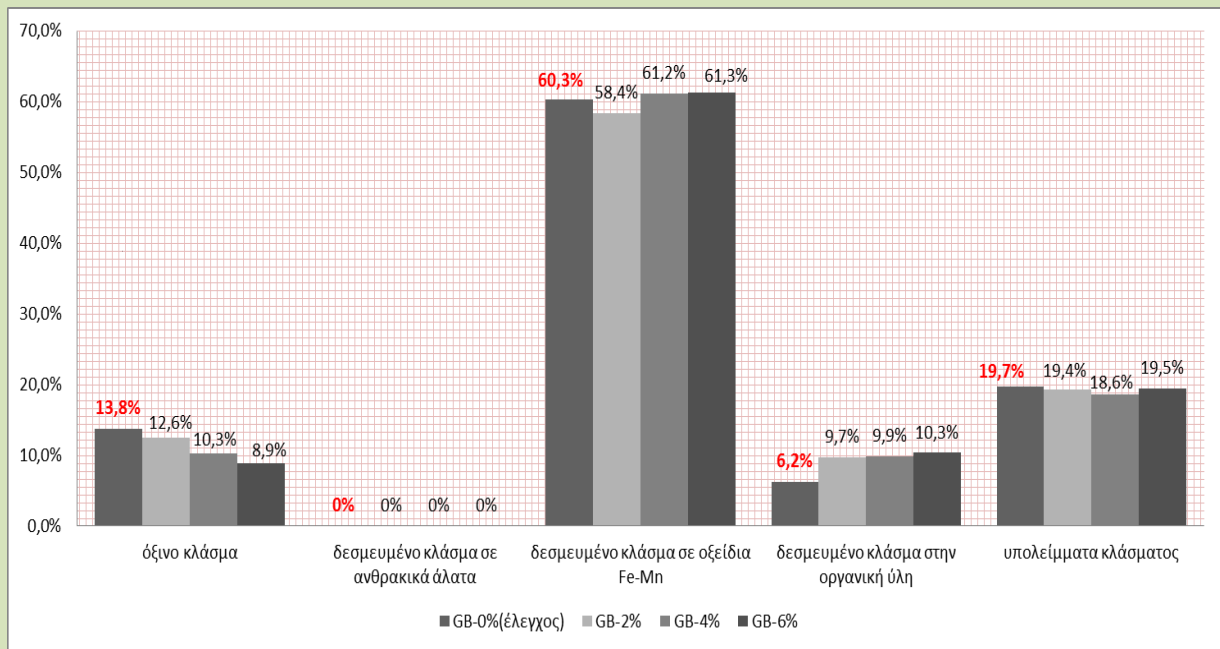
σχήμα 77.



σχήμα 78.

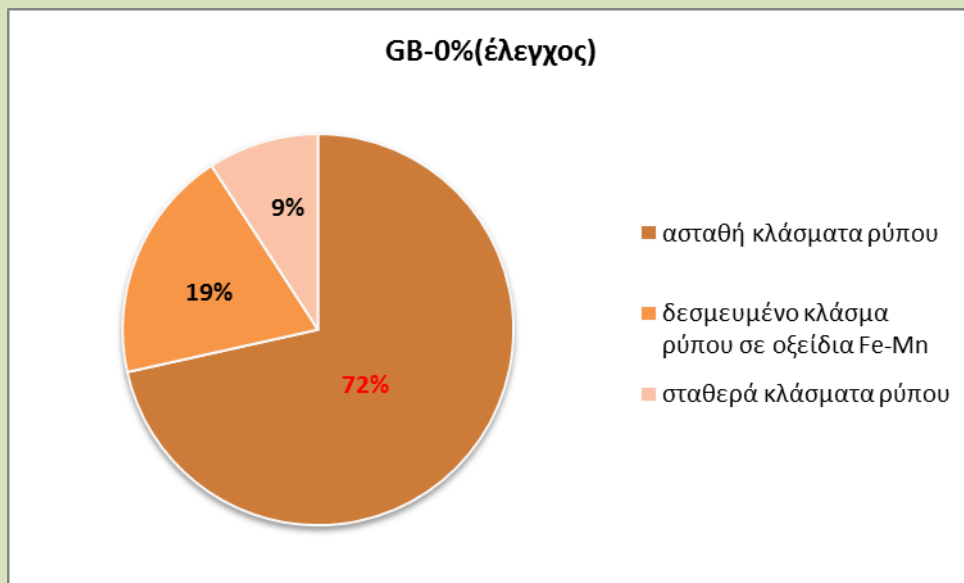


σχήμα 79.

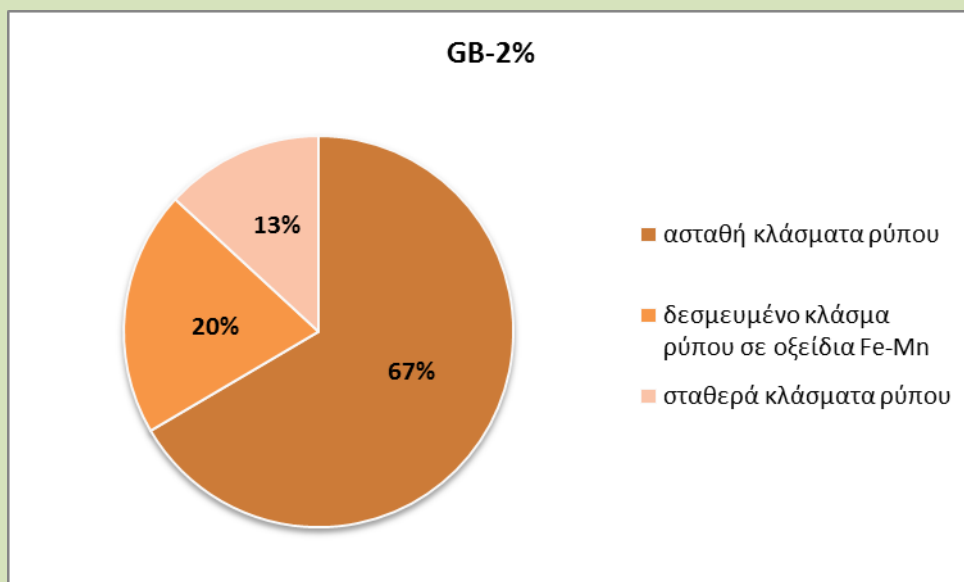


σχήμα 80.

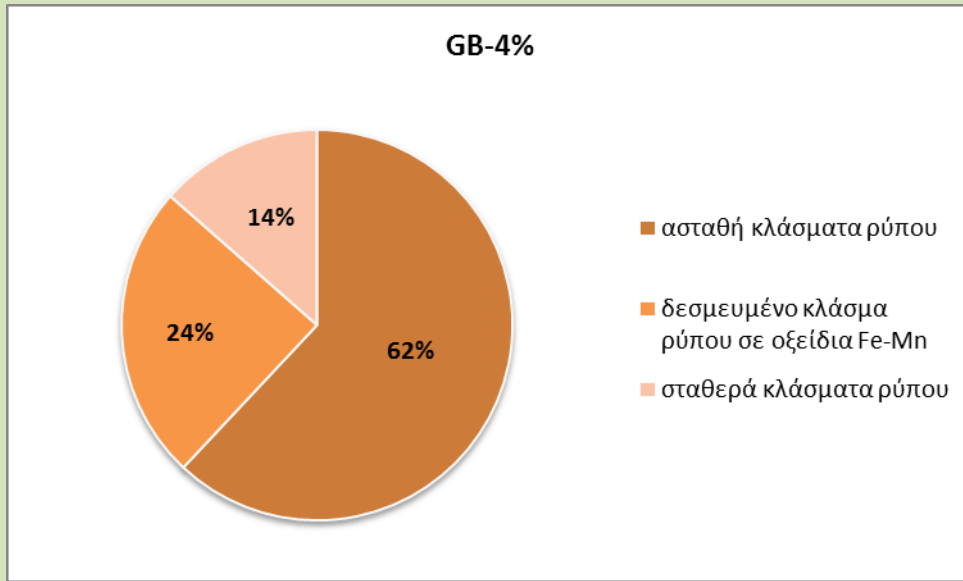
-για το κάδμιο(Cd):



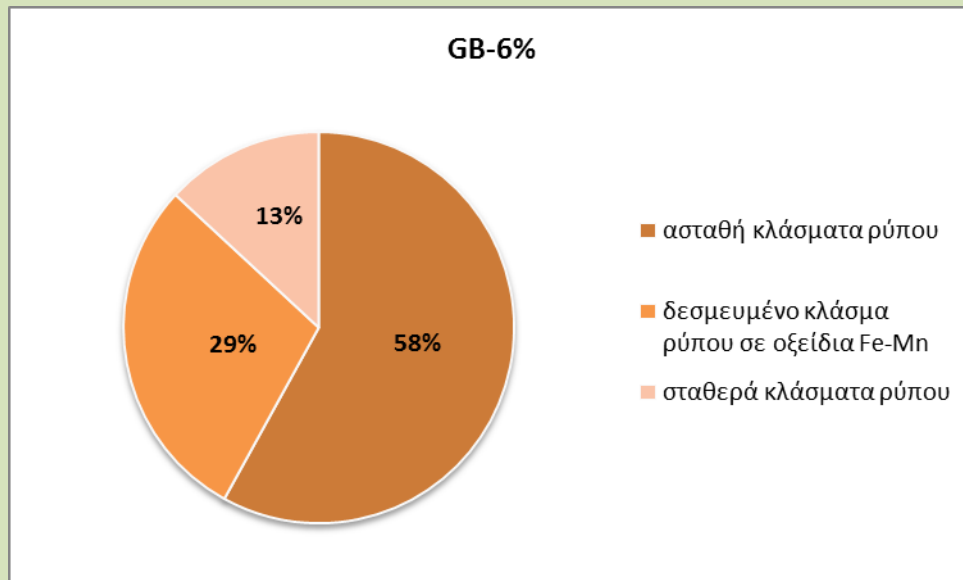
σχήμα 81.



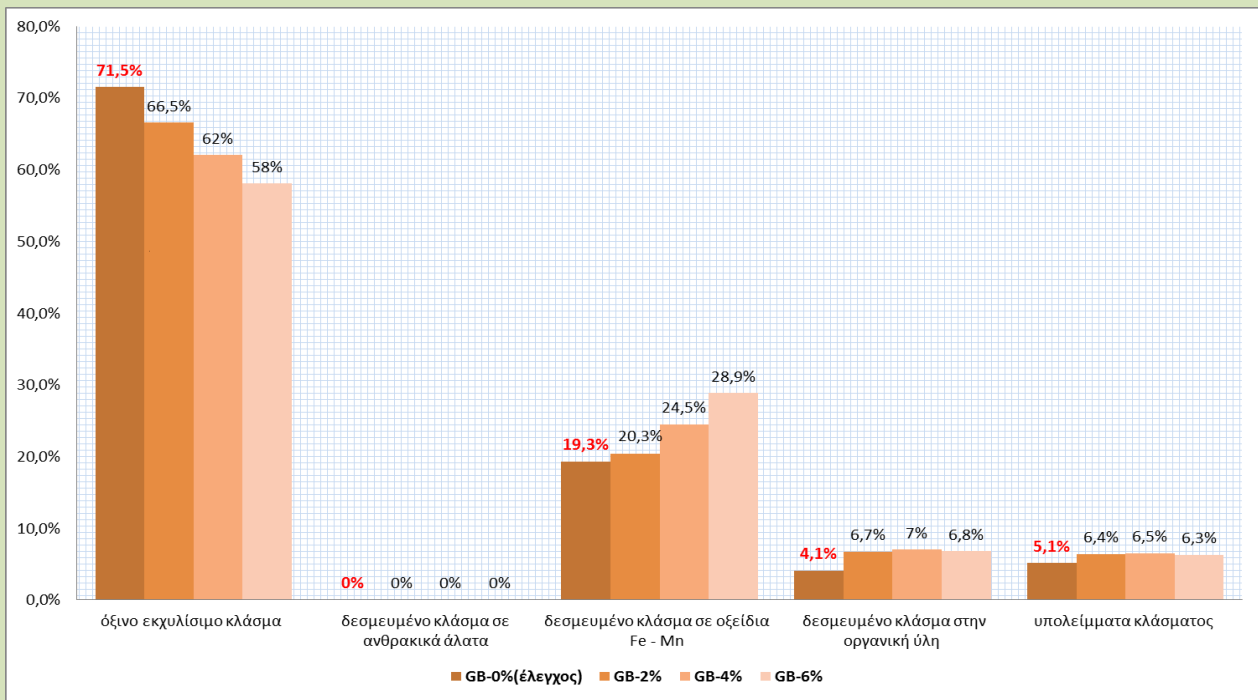
σχήμα 82.



σχήμα 83.

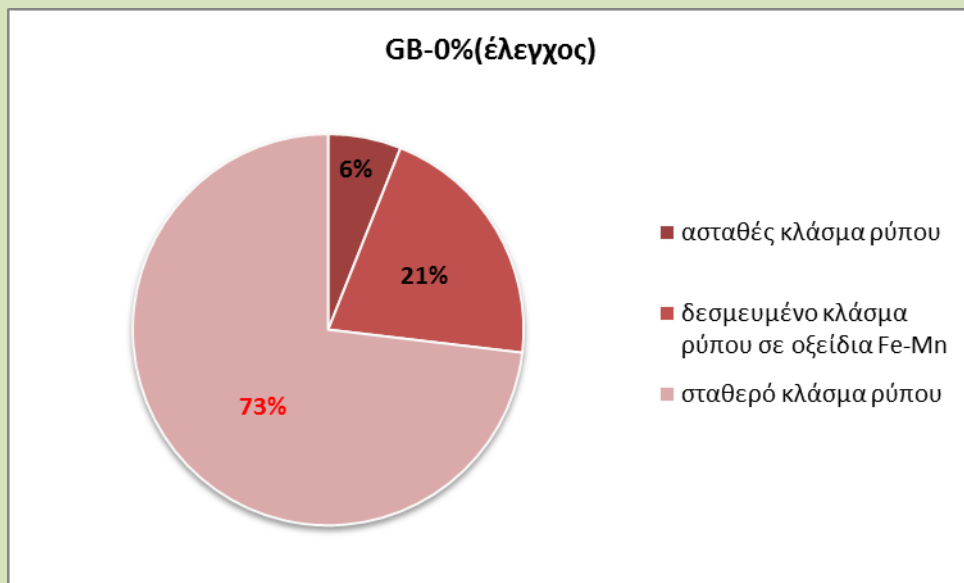


σχήμα 84.

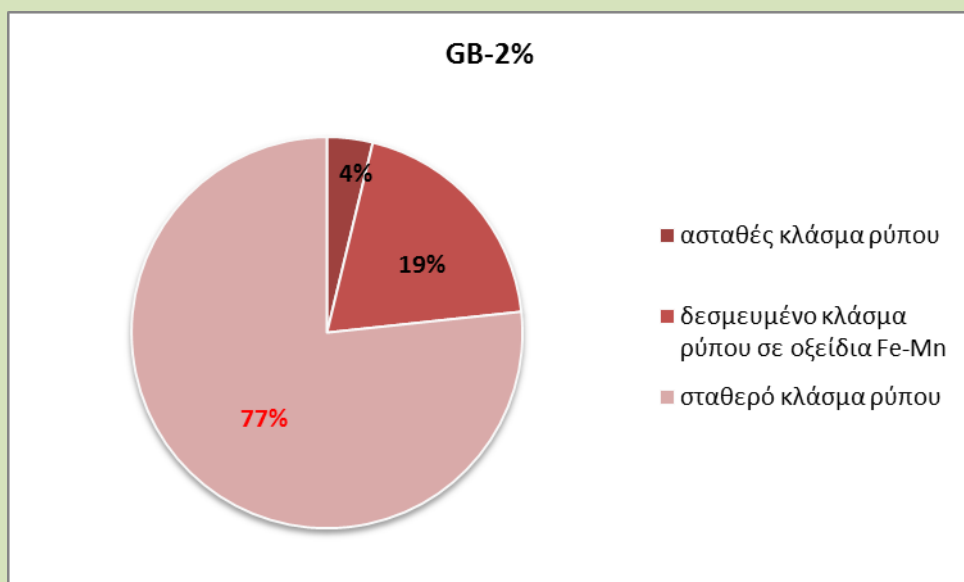


σχήμα 85.

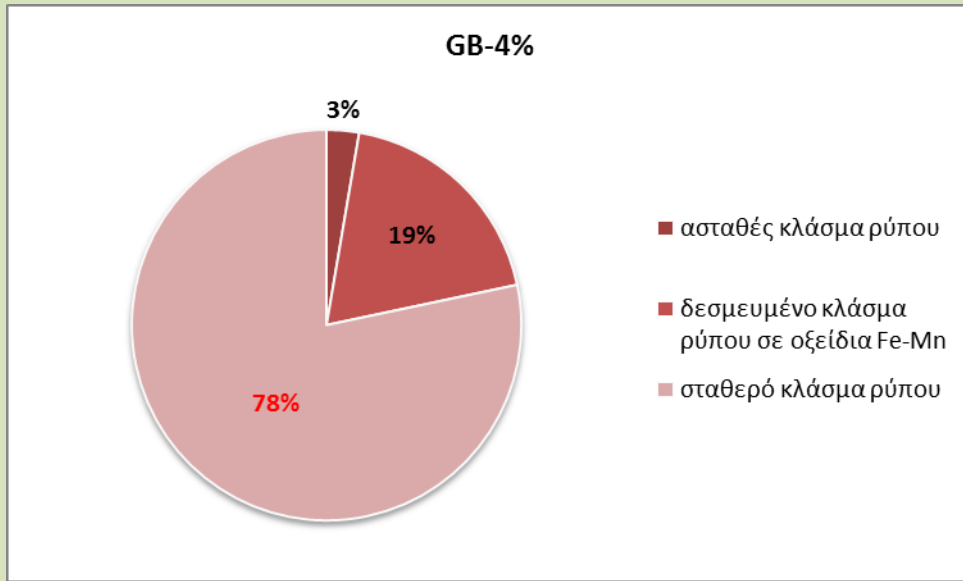
-για το χαλκό(Cu):



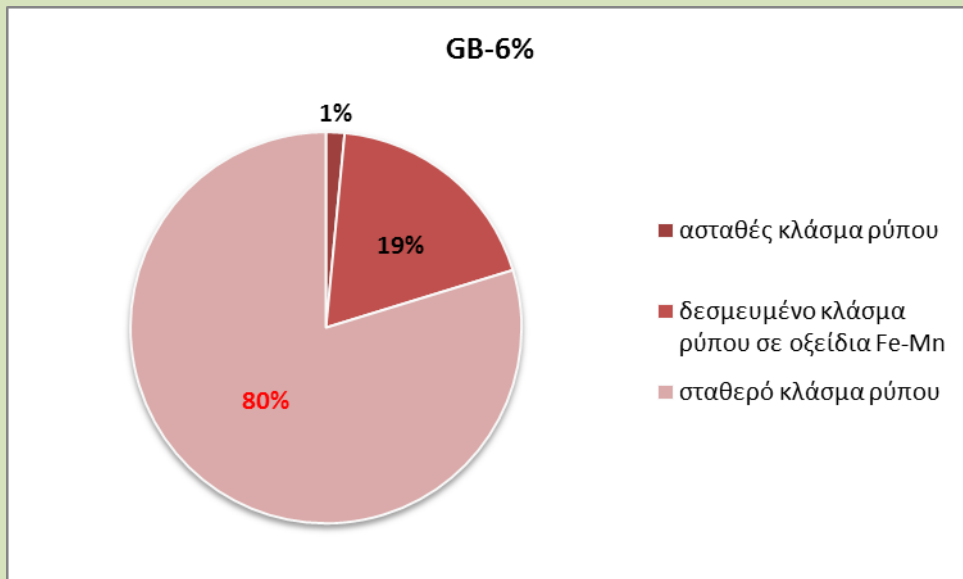
σχήμα 86.



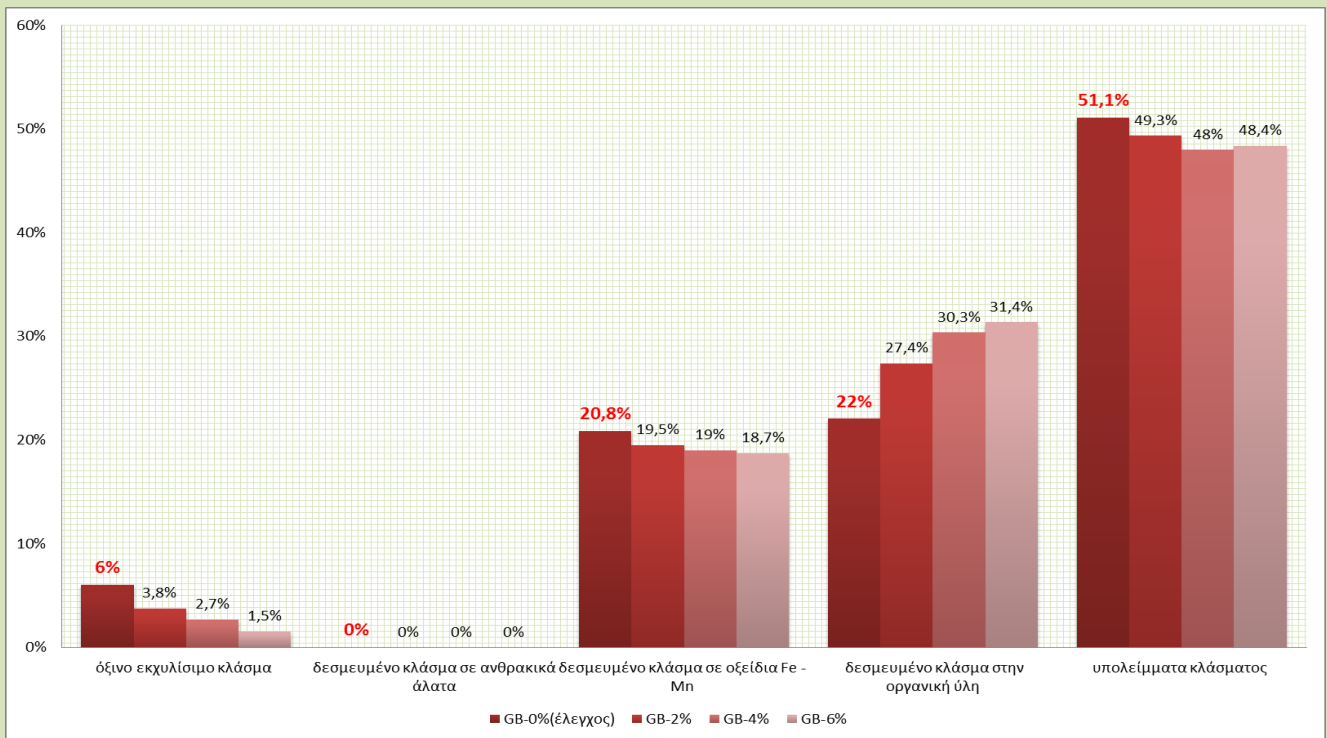
σχήμα 87.



σχήμα 88.



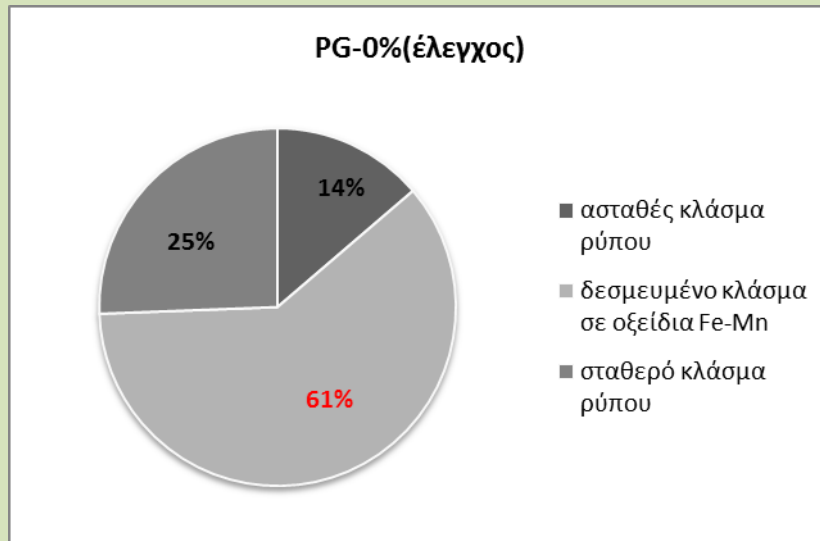
σχήμα 89.



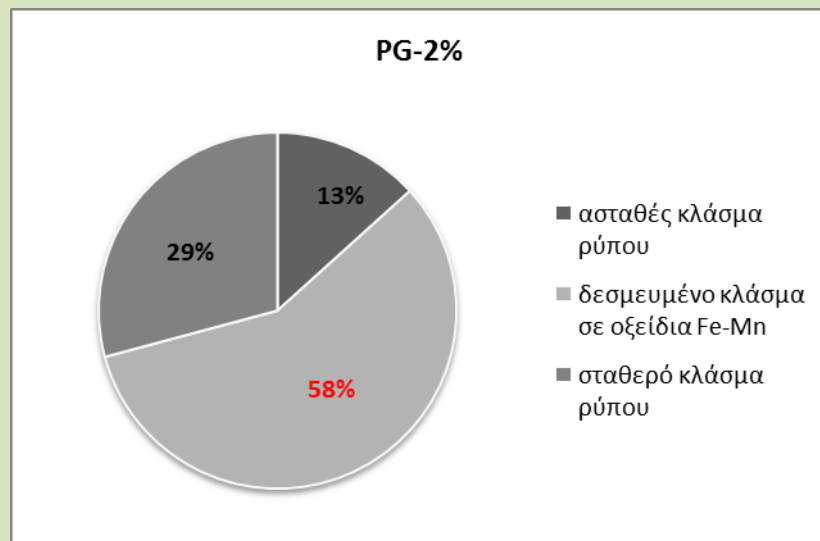
σχήμα 90.

ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΠΑΥΛΩΝΙΑ(PB)

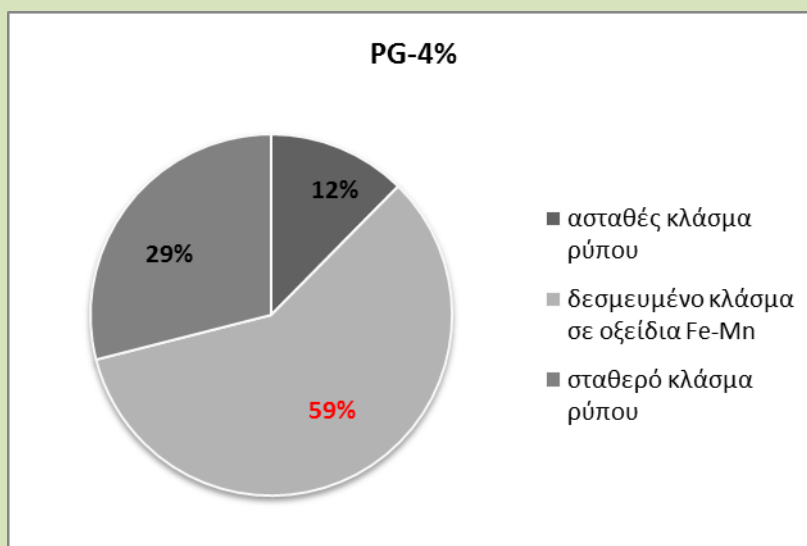
-για το μόλυβδο(Pb):



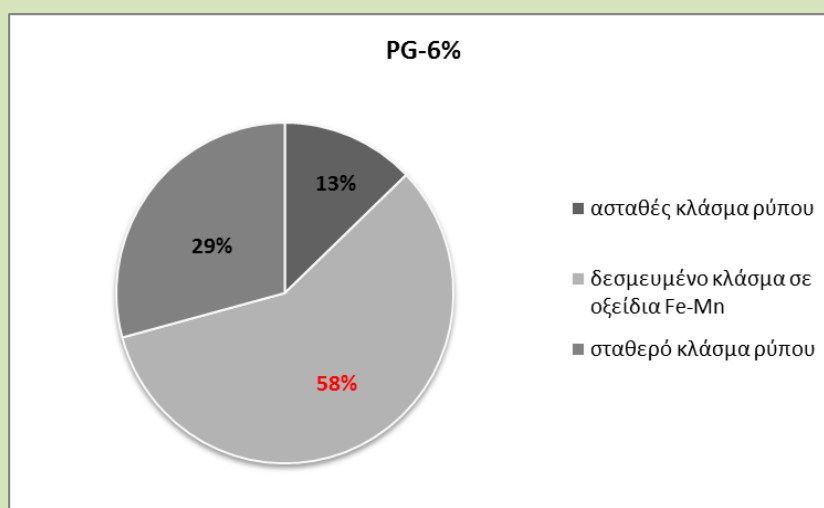
σχήμα 91.



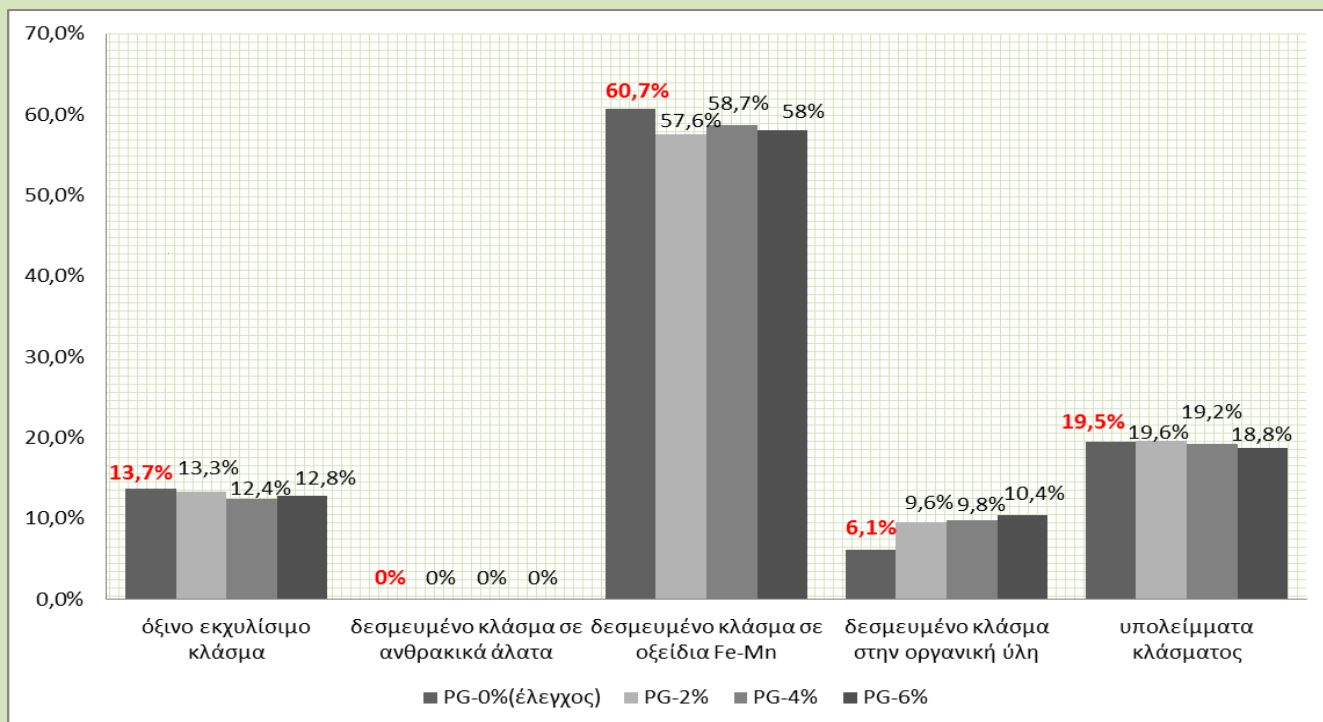
σχήμα 92.



σχήμα 93.

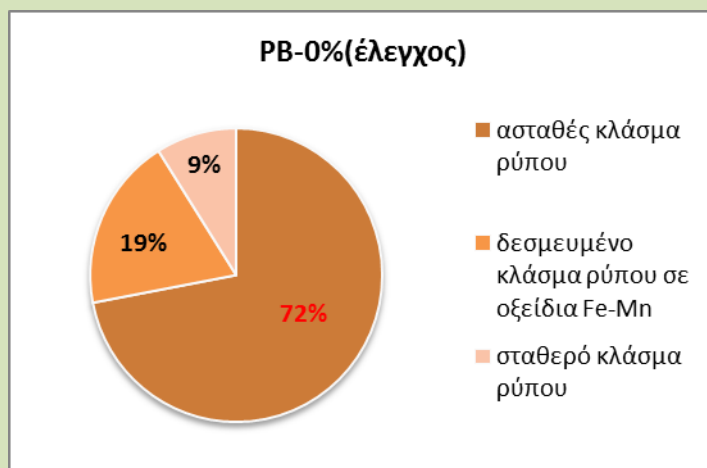


σχήμα 94.

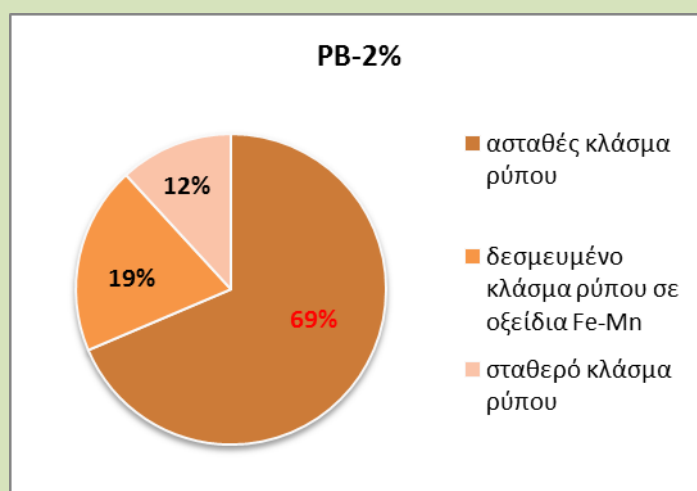


σχήμα 95.

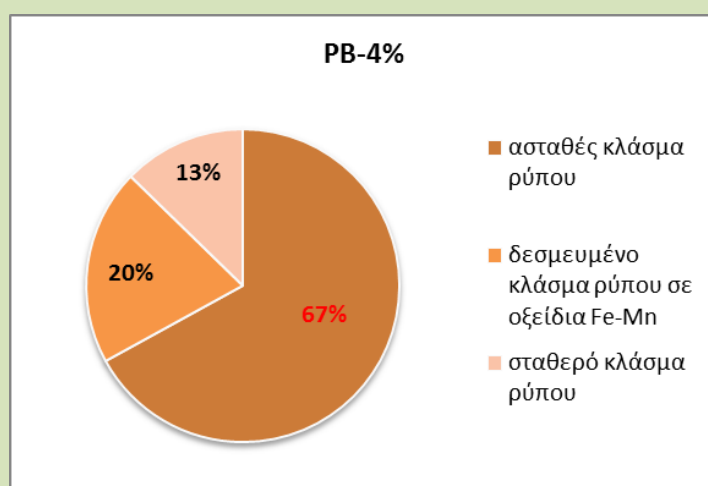
-για το κάδμιο(Cd):



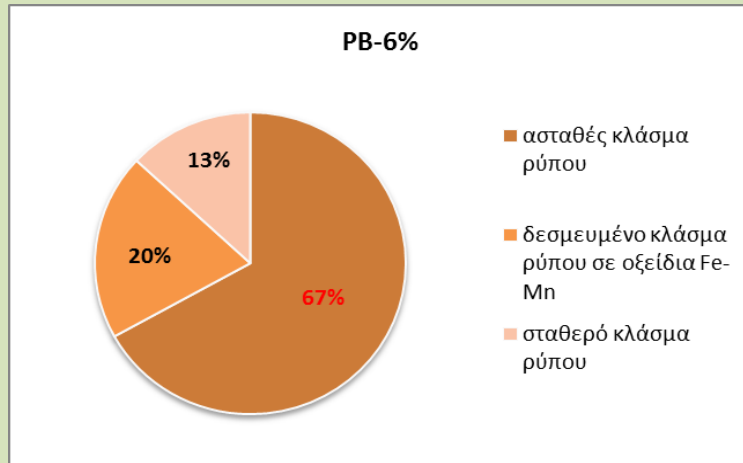
σχήμα 96.



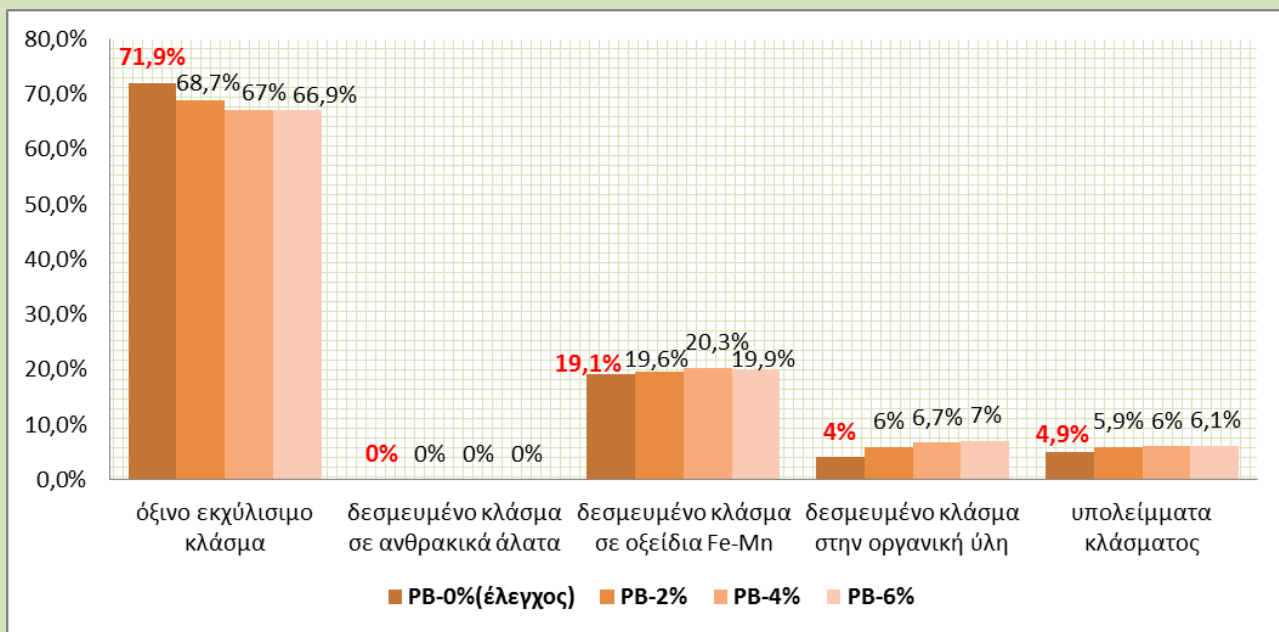
σχήμα 97.



σχήμα 98.

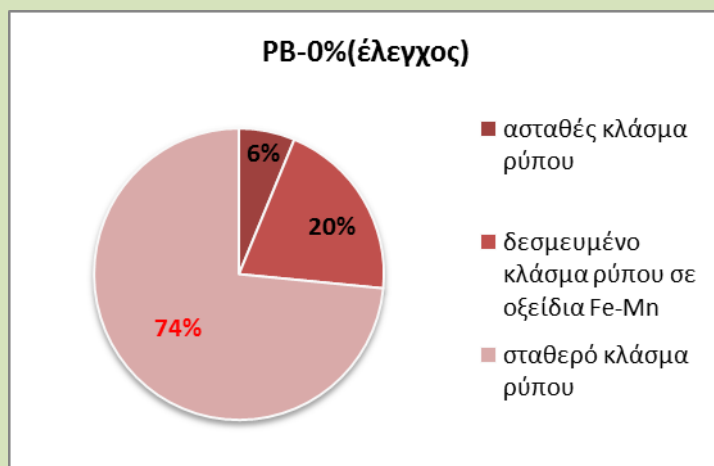


σχήμα 99.

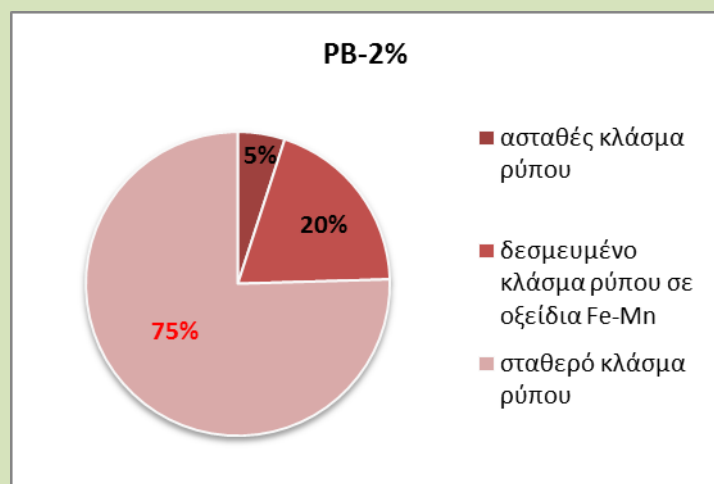


σχήμα 100.

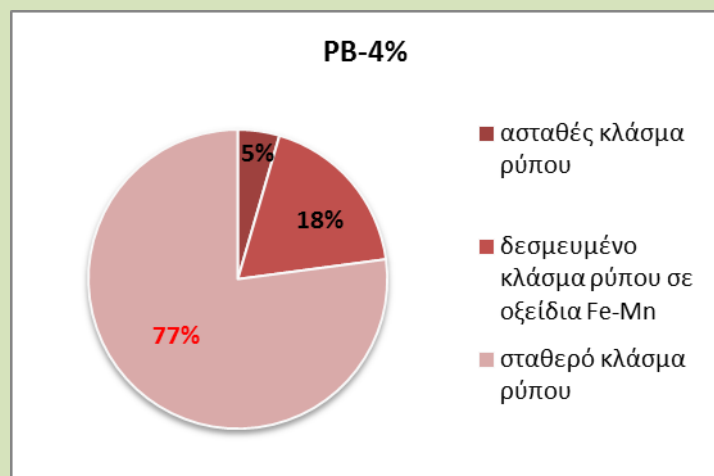
-για το χαλκό(Cu):



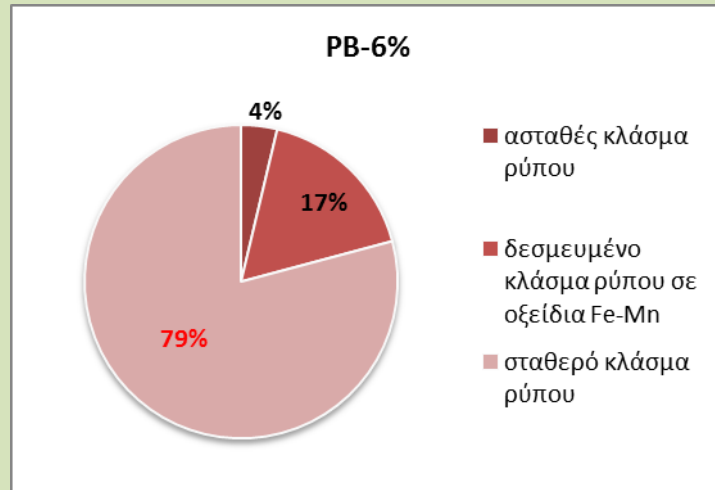
σχήμα 101.



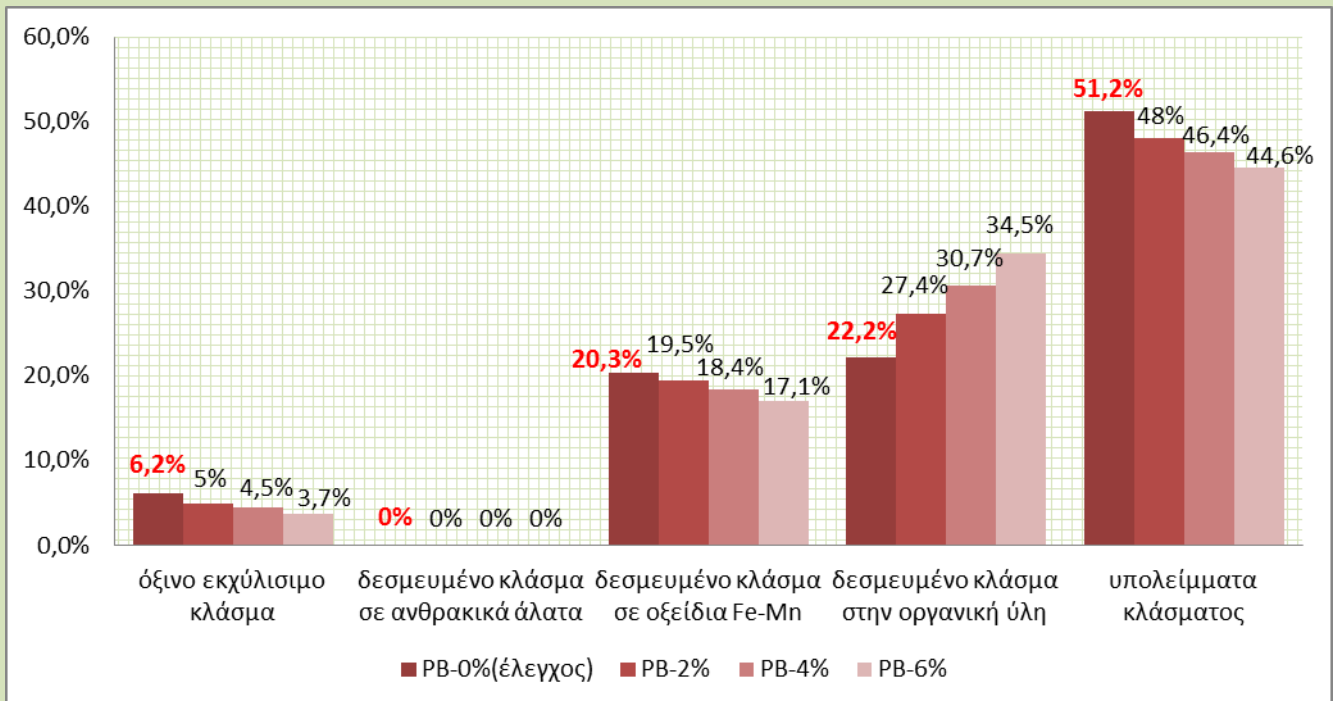
σχήμα 102.



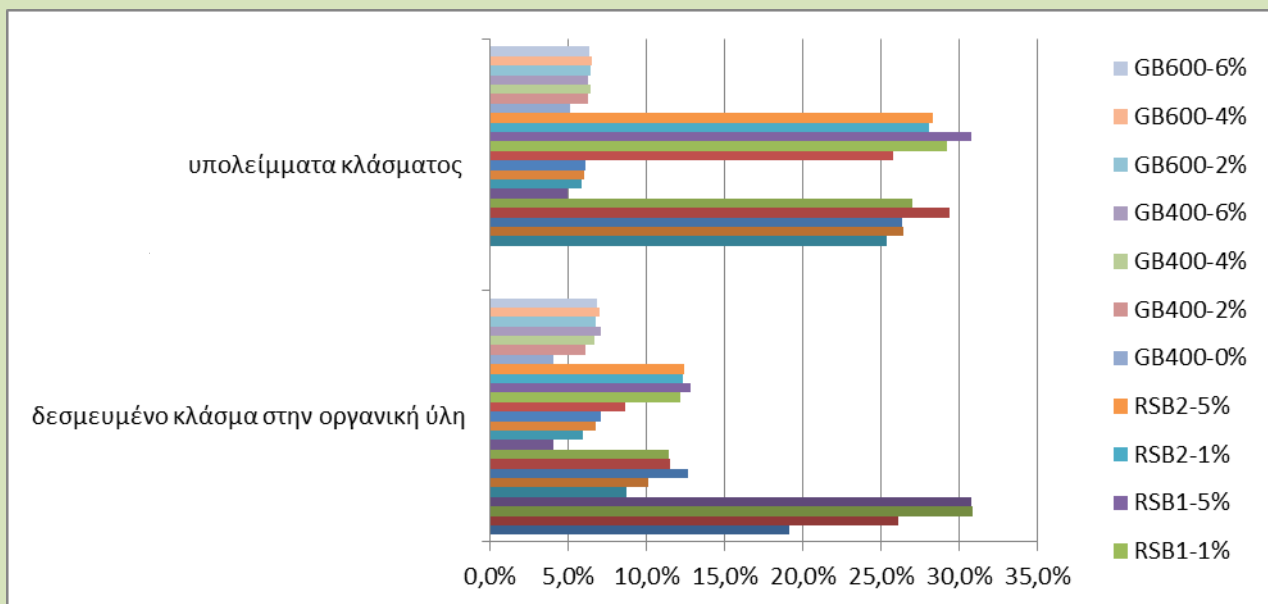
Σχήμα 103.



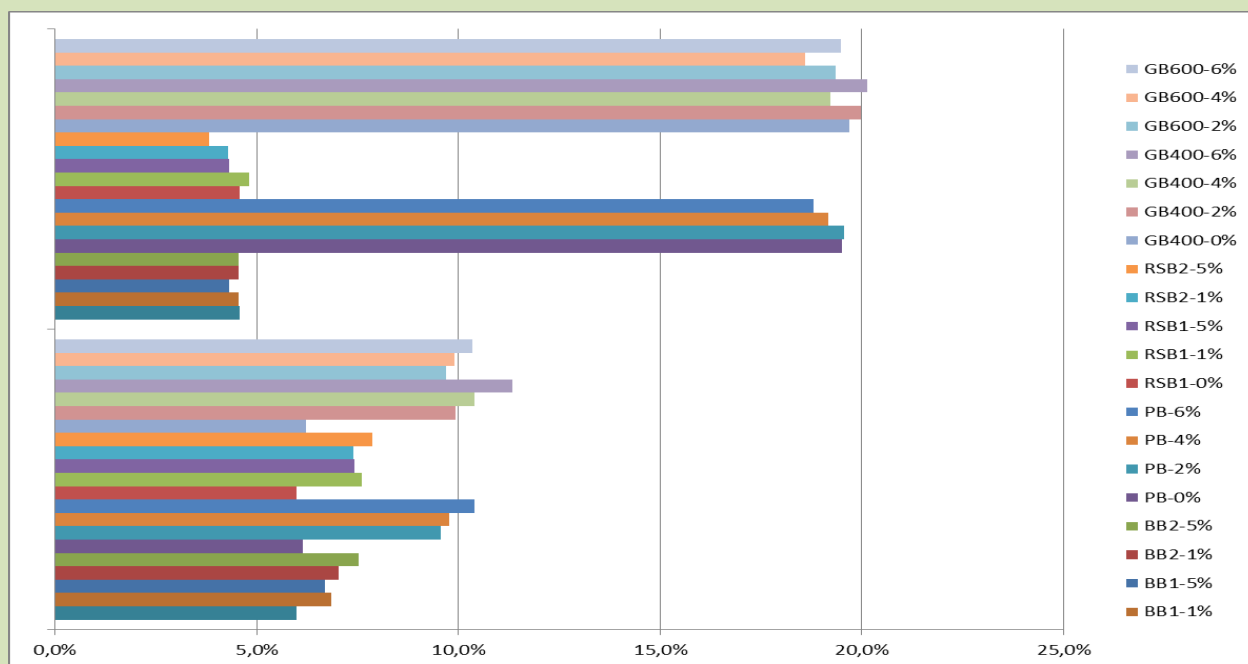
σχήμα 104.



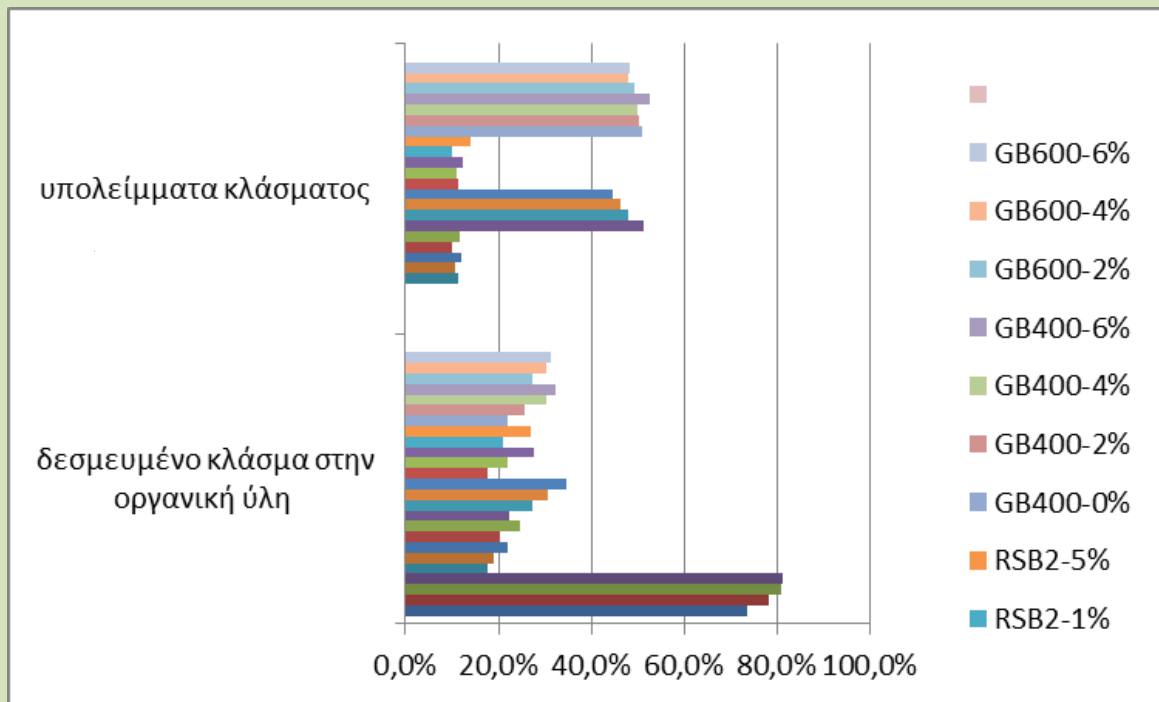
σχήμα 105.



σχήμα 106



σχήμα 107



σχήμα 108

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ (II)

Πίνακες

-για τον μόλυβδο(Pb):

					Pb								ΣΥΝΟΛΟ														
					Ασταθή κλάσματα ρύπου				Σταθερά κλάσματα ρύπου				Σρύπου	%													
					όξινο εκχυλίσμο κλάσμα	δεσμευμένο κλάσμα σε ανθρακικά άλατα	δεσμευμένο κλάσμα σε οξείδια Fe - Mn		δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη	υπολείμματα κλάσματος																	
%	(mg kg ⁻¹)	%	(mg kg ⁻¹)	%	(mg kg ⁻¹)	Σρύπου	%																				
Όνομασία ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ	Θερμοκρασία πυρόλυσης	Χρόνος Πυρόλυσης	Εφαρμογή ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ	Μέγεθος σωματιδίων των δειγμάτων									348	100%													
B	450	4	0-έλεγχος	< 2	21,0%	74	38,7%	136	40,3%	141	351	100%															
					1,5	15,7%	55	36,9%	128	47,4%	165	348	100%														
					2,25	14,1%	49	37,4%	130	48,5%	168	347	100%														
					3	12,6%	44	36,9%	128	50,5%	176	348	100%														
											δεν δίνεται	100%															
BB	750	3	0-έλεγχος	< 2	14,2%	71	0%	0	75,2%	377	6,0%	30	4,6%	23	501	100%											
					1%	14,3%	71	0%	0	74,2%	369	6,8%	34	4,6%	23	497	100%										
					5%	14,9%	69	0%	0	74,1%	343	6,7%	31	4,3%	20	463	100%										
																501	100%										
					0-έλεγχος	< 2	14,2%	71	0%	0	75,2%	377	6,0%	30	4,6%	23	501	100%									
							1%	14,7%	71	0%	0	73,7%	356	7,0%	34	4,6%	22	483	100%								
							5%	14,8%	65	0%	0	73,1%	321	7,5%	33	4,6%	20	439	100%								
																970	100%										
PB	700-800	0-έλεγχος	< 2	13,7%	137,5	0%	0	60,7%	609,3	6,1%	61,7	19,5%	196,0	1004	100%												
				2%	13,3%	126,5	0%	0	57,6%	549,5	9,6%	91,3	19,6%	186,6	954	100%											
				4%	12,4%	125,5	0%	0	58,7%	592,6	9,8%	98,6	19,2%	193,5	1010	100%											
				6%	12,8%	123,5	0%	0	58,0%	557,8	10,4%	100,0	18,8%	180,8	962	100%											
											δεν δίνεται	100%															
RSB	500	0-έλεγχος	< 2	14,2%	71	0%	0	75,2%	377	6,0%	30	4,6%	23	501	100%												
				1%	13,6%	68	0%	0	73,9%	369	7,6%	38	4,8%	24	499	100%											
				5%	10,0%	51	0%	0	78,3%	400	7,4%	38	4,3%	22	511	100%											
															501	100%											
				0-έλεγχος	< 2	14,2%	71	0%	0	75,2%	377	6,0%	30	4,6%	23	501	100%										
						1%	13,1%	67	0%	0	75,2%	386	7,4%	38	4,3%	22	513	100%									
						5%	9,4%	49	0%	0	78,9%	412	7,9%	41	3,8%	20	522	100%									
															980	100%											
GB	400	3	0-έλεγχος	< 5	13,8%	137,8	0%	0	60,3%	602,3	6,2%	62,0	19,7%	196,6	999	100%											
					2%	12,5%	119,8	0%	0	57,8%	561,0	9,9%	96,3	20,0%	193,9	971	100%										
					4%	9,4%	95,0	0%	0	61,0%	614,2	10,4%	104,9	19,2%	193,6	1008	100%										
					6%	6,9%	66,8	0%	0	61,6%	593,5	11,3%	109,2	20,1%	193,9	963	100%										
												999	100%														
	600		0-έλεγχος	< 5	13,8%	137,8	0%	0	60,3%	602,3	6,2%	62,0	19,7%	196,6	999	100%											
															2%	12,5%	125,2	0%	0	58,4%	582,7	9,7%	96,6	19,4%	193,1	998	100%
															4%	10,3%	103,9	0%	0	61,2%	615,9	9,9%	99,8	18,6%	187,1	1007	100%
															6%	8,9%	85,7	0%	0	61,3%	592,6	10,3%	100,0	19,5%	188,3	967	100%
																										999	100%
															980	100%											

Πίνακας 1: μεταβολή των συγκέντρωσης του ρύπου Pb

-για το κάδμιο(Cd):

					Cd										ΣΥΝΟΛΟ			
					Ασταθή κλάσματα ρύπου				δεσμευμένο κλάσμα σε ανθρακικά άλατα		δεσμευμένο κλάσμα σε οξείδια Fe - Mn		Σταθερά κλάσματα ρύπου		δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη	υπολείμματα κλάσματος	Crύπου	%
					όξινο εκχυλίσμο κλάσμα		%		(mg/kg)		%		(mg/kg)					
Όνομασία ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ	Θερμοκρασία πυρόλυσης	Χρόνος Πυρόλυσης	Εφαρμογή ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ	Μέγεθος σωματιδίων των δειγμάτων	%	(mg/kg)	%	(mg/kg)	%	(mg/kg)	%	(mg/kg)						
B	450	4	0 - έλεγχος	< 2	8,5%	0,12	43,3%	0,6	29,1%	0,4	19,1%	0,3	0,0%	0,0	1,4	100%		
			1,5	< 2	5,8%	0,08	42,0%	0,6	26,1%	0,4	26,1%	0,4	0,0%	0,0	1,4	100%		
			2,25	< 2	2,9%	0,04	41,7%	0,6	24,5%	0,3	30,9%	0,4	0,0%	0,0	1,4	100%		
			3	< 2	2,9%	0,04	43,5%	0,6	22,8%	0,3	30,8%	0,4	0,0%	0,0	1,4	100%		
													δεν δίνεται	100%				
BB	750	3	0-έλεγχος	< 2	48,7%	0,4	0%	0	17,2%	0,2	8,7%	0,1	25,4%	0,2	0,9	100%		
			1%	< 0,25	46,0%	0,4	0%	0	17,5%	0,1	10,1%	0,1	26,4%	0,2	0,9	100%		
			5%	< 0,25	44,7%	0,4	0%	0	16,3%	0,1	12,6%	0,1	26,3%	0,2	0,8	100%		
			0-έλεγχος	< 2	48,7%	0,4	0%	0	17,2%	0,2	8,7%	0,1	25,4%	0,2	0,9	100%		
			1%	< 1	42,6%	0,4	0%	0	16,5%	0,1	11,5%	0,1	29,4%	0,3	0,9	100%		
			5%	< 1	45,8%	0,4	0%	0	15,7%	0,1	11,5%	0,1	27,0%	0,2	0,8	100%		
	700-800			0-έλεγχος	< 2	71,9%	1,9	0%	0	19,1%	0,5	4,0%	0,1	4,9%	0,1	2,57	100%	
				2%	< 0,1	68,6%	1,7	0%	0	19,6%	0,5	5,9%	0,1	5,9%	0,1	2,45	100%	
				4%	< 0,1	68,1%	1,7	0%	0	20,0%	0,5	6,0%	0,1	5,8%	0,1	2,44	100%	
				6%	< 0,1	68,4%	1,6	0%	0	19,3%	0,5	6,5%	0,2	5,8%	0,1	2,40	100%	
				0-έλεγχος	< 2	71,9%	1,9	0%	0	19,1%	0,5	4,0%	0,1	4,9%	0,1	2,57	100%	
				2%	< 0,1	68,7%	1,7	0%	0	19,6%	0,5	5,9%	0,1	5,9%	0,1	2,49	100%	
PB	700-800		4%	< 0,1	67,0%	1,6	0%	0	20,3%	0,5	6,7%	0,2	6,0%	0,1	2,45	100%		
			6%	< 0,1	66,9%	1,6	0%	0	19,9%	0,5	7,0%	0,2	6,1%	0,1	2,39	100%		
			0-έλεγχος	< 2	71,9%	1,9	0%	0	19,1%	0,5	4,0%	0,1	4,9%	0,1	2,57	100%		
			2%	< 0,1	68,7%	1,7	0%	0	19,6%	0,5	5,9%	0,1	5,9%	0,1	2,49	100%		
													δεν δίνεται	100%				
RSB	500		0-έλεγχος	< 2	48,4%	0,4	0%	0	17,2%	0,2	8,6%	0,1	25,8%	0,2	0,9	100%		
			1%	< 0,25	41,2%	0,3	0%	0	17,4%	0,1	12,2%	0,1	29,2%	0,2	0,8	100%		
			5%	< 0,25	42,7%	0,3	0%	0	13,8%	0,1	12,8%	0,1	30,8%	0,3	0,8	100%		
			0-έλεγχος	< 2	48,4%	0,4	0%	0	17,2%	0,2	8,6%	0,1	25,8%	0,2	0,9	100%		
			1%	< 1	40,5%	0,3	0%	0	19,0%	0,2	12,3%	0,1	28,1%	0,2	0,8	100%		
			5%	< 1	43,2%	0,4	0%	0	16,0%	0,1	12,4%	0,1	28,3%	0,2	0,8	100%		
													2,4	100%				
GB	400	3	0-έλεγχος	< 5	71,5%	1,8	0%	0	19,3%	0,5	4,1%	0,1	5,1%	0,1	2,6	100%		
			2%	< 0,1	65,0%	1,5	0%	0	22,7%	0,5	6,1%	0,1	6,2%	0,1	2,4	100%		
			4%	< 0,1	61,3%	1,4	0%	0	25,6%	0,6	6,6%	0,2	6,4%	0,2	2,3	100%		
			6%	< 0,1	58,4%	1,4	0%	0	28,3%	0,7	7,1%	0,2	6,3%	0,1	2,4	100%		
			0-έλεγχος	< 5	71,5%	1,8	0%	0	19,3%	0,5	4,1%	0,1	5,1%	0,1	2,6	100%		
			2%	< 0,1	66,5%	1,6	0%	0	20,3%	0,5	6,7%	0,2	6,4%	0,2	2,4	100%		
	600			4%	< 0,1	62,0%	1,4	0%	0	24,5%	0,6	7,0%	0,2	6,5%	0,2	2,3	100%	
				6%	< 0,1	58,0%	1,4	0%	0	28,9%	0,7	6,8%	0,2	6,3%	0,2	2,4	100%	
				0-έλεγχος	< 5	71,5%	1,8	0%	0	19,3%	0,5	4,1%	0,1	5,1%	0,1	2,6	100%	
				2%	< 0,1	66,5%	1,6	0%	0	20,3%	0,5	6,7%	0,2	6,4%	0,2	2,4	100%	
				4%	< 0,1	62,0%	1,4	0%	0	24,5%	0,6	7,0%	0,2	6,5%	0,2	2,3	100%	
				6%	< 0,1	58,0%	1,4	0%	0	28,9%	0,7	6,8%	0,2	6,3%	0,2	2,4	100%	

Πίνακας 2: μεταβολή συγκέντρωσης του ρύπου Cd

-για το χαλκό(Cu):

					Cu										ΣΥΝΟΛΟ	
					Ασταθή κλάσματα ρύπου					Σταθερά κλάσματα ρύπου					Crύπου	%
					όξινο εκχυλίσμο κλάσμα	δεσμευμένο κλάσμα σε ανθρακικά άλατα	δεσμευμένο κλάσμα σε οξειδία Fe - Mn		δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη	υπολείμματα κλάσματος						
%	(mg/kg)	%	(mg/kg)	%	(mg/kg)											
Όνομασία ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ	Θερμοκρασία πυρόλυσης	Χρόνος Πυρόλυσης	Εφαρμογή ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ	Μέγεθος σωματιδίων των δειγμάτων											278,00	100%
					σύνολο					σύνολο						
B	450	4	0 - έλεγχος	< 2	12,10%	33,90	14,40%	40,24	73,5%	205,40	279,54	100%				
				1,5	8,70%	24,10	13,10%	36,44	78,2%	217,50	278,04	100%				
				2,25	6,30%	17,40	12,80%	35,43	80,9%	223,90	276,73	100%				
				3	6,10%	16,90	12,70%	35,18	81,2%	224,90	276,98	100%				
											δεν δίνεται	100%				
BB	750	3	0-έλεγχος	< 2	35,8%	190,00	0%	0	35,3%	187,00	17,5%	93,00	11,3%	60,00	530,00	100%
				1%	35,4%	175,00	0%	0	34,8%	172,00	19,0%	94,00	10,7%	53,00	494,00	100%
				5%	33,4%	158,00	0%	0	32,8%	155,00	22,0%	104,00	11,8%	56,00	473,00	100%
				< 0,25												
				1%	35,3%	175,00	0%	0	34,7%	172,00	20,2%	100,00	9,9%	49,00	496,00	100%
				5%	32,2%	144,00	0%	0	31,5%	141,00	24,6%	110,00	11,6%	52,00	447,00	100%
											δεν δίνεται	100%				
RSB	500	3	0-έλεγχος	< 2	35,8%	190,00	0%	0	35,3%	187,00	17,5%	93,00	11,3%	60,00	530,00	100%
				1%	33,8%	173,00	0%	0	33,2%	170,00	22,1%	113,00	10,9%	56,00	512,00	100%
				5%	30,2%	127,00	0%	0	29,8%	125,00	27,6%	116,00	12,4%	52,00	420,00	100%
				< 0,25												
				1%	34,9%	180,00	0%	0	34,3%	177,00	20,9%	108,00	9,9%	51,00	516,00	100%
				5%	29,8%	123,00	0%	0	29,3%	121,00	26,9%	111,00	14,0%	58,00	413,00	100%
											34,00	100%				
GB	400	3	0-έλεγχος	< 5	6,04%	2,01	0%	0,00	20,8%	6,94	22,0%	7,34	51,1%	17,01	33,30	100%
				2%	4,05%	1,28	0%	0,00	19,8%	6,25	25,8%	8,15	50,4%	15,93	31,61	100%
				4%	2,82%	0,91	0%	0,00	17,0%	5,48	30,4%	9,81	49,8%	16,05	32,25	100%
				6%	1,63%	0,52	0%	0,00	13,6%	4,34	32,3%	10,32	52,5%	16,81	31,99	100%
				< 0,1												
				6%	1,63%	0,52	0%	0,00	13,6%	4,34	32,3%	10,32	52,5%	16,81	31,99	100%
	600	3	0-έλεγχος	< 5	6,0%	2,01	0%	0,00	20,8%	6,94	22,0%	7,34	51,1%	17,01	33,30	100%
				2%	3,8%	1,28	0%	0,00	19,5%	6,63	27,4%	9,30	49,3%	16,75	33,96	100%
				4%	2,7%	0,90	0%	0,00	19,0%	6,38	30,3%	10,19	48,0%	16,11	33,58	100%
				6%	1,5%	0,52	0%	0,00	18,7%	6,39	31,4%	10,70	48,4%	16,51	34,12	100%
											36,00	100%				
PG	700-800	3	0-έλεγχος	< 2	6,2%	2,05	0%	0,00	20,3%	6,71	22,2%	7,34	51,2%	16,89	32,99	100%
				2%	5,0%	1,65	0%	0,00	19,5%	6,45	27,4%	9,05	48,0%	15,86	33,01	100%
				4%	4,5%	1,53	0%	0,00	18,4%	6,25	30,7%	10,45	46,4%	15,79	34,02	100%
				6%	3,7%	1,27	0%	0,00	17,1%	5,85	34,5%	11,80	44,6%	15,25	34,17	100%
											36,00	100%				

Πίνακας 3:μεταβολή συγκέντρωσης του ρύπου Cu

