

ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΠΟ ΜΟΛΥΒΔΟ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (ΤΡΙΦΥΛΛΙ)

Σαχινίδης Σ¹., Χριστοφορίδης Α² ., Λαζαρίδου Α³.

¹Φυσικός Ραδιοηλεκτρολόγος. Καθηγητής ΔΕ Σερρών, E-mail: Saxsim@otenet.gr

²Χημικός Μηχανικός Καθηγητής ΤΕΙ Καβάλας. Τμήμα Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου. E-mail: achrist@teikav.edu.gr.

³Μηχανικός Τεχνολογίας Πετρελαίου ΤΕΙ Καβάλας. Τμήμα Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου. E-mail: lazaridoua@yahoo.gr.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ως επικίνδυνα κατατάσσονται τα απόβλητα εκείνα, τα οποία προκαλούν εκτεταμένη περιβαλλοντική επιβάρυνση, όταν ταφούν ή διατεθούν στο έδαφος. Η περιβαλλοντική επιβάρυνση θα μπορούσε μάλιστα να είναι μη αντιστρέψιμη, καθώς τα επικίνδυνα απόβλητα έχουν την δυνατότητα να φθάσουν και να μολύνουν τα υπόγεια νερά. Απόβλητα αυτού του τύπου είναι τα βαρέα μέταλλα και ενώσεις τους, ο αμίαντος, οι επικίνδυνες οργανικές χημικές ενώσεις και τα προϊόντα πετρελαίου. Συνήθως, συναντάμε επικίνδυνα απόβλητα σε περιοχές διάθεσης επικίνδυνων στερεών αποβλήτων, όπως σε βιομηχανίες χημικών, κυρίως μετάλλων, δέρματος, διυλιστήρια και βιομηχανίες υγρών καυσίμων. Αντικείμενο της εργασίας μας είναι η απορρύπανση εκτάσεων που έχουν μολυνθεί από μόλυβδο. Ειδικότερα, μελετάται η μέθοδος της φυτοαποκατάστασης, κατά την οποία χρησιμοποιείται το τριφύλλι ως φυτό υπερσυσσωρευτής.

USING THE PROCESS OF PHYTOREMEDIATION (CLOVER) TO THE CLEAN UP LEAD CONTAMINATED SOIL.

Sachinidis S¹., Christoforidis A² ., Lazaridou A³.

¹Physical Electronics. Professor Secondary education Serres.

E-mail: Saxsim@otenet.gr.

²Dr Chem. Engineer Tecnological Educational Institute (TEI) of Kavala.

Department: Petroleum and Naturale Gas Tecnology. E-mail: achrist@teikav.edu.gr

³Petroleum Engineer Technological Educational Institute (TEI) of Kavala.

Department: Petroleum and Naturale Gas Tecnology. E-mail: lazaridoua@yahoo.gr.

ABSTRACT

Waste that can cause substantial environmental damage, when improperly buried or disposed of, is classified as dangerous. Environmental damage may be irreversible, since dangerous waste can infiltrate and contaminate groundwater. Heavy metals and their compounds, asbestos, hazardous organic compounds, and petroleum byproducts constitute dangerous waste. Frequently, dangerous waste can be located in dumping sites of industrial areas, i.e. in the vicinity of chemical industries, base metal and leather industries, petroleum-refining facilities, etc. The objective of our paper is to review soil cleanup operations in sectors that have been contaminated with lead. In particular, we study the process of phytoremediation, whereby clover is used as hyperaccumulator plant.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες συντέλεσαν και στην ρύπανση των εδαφών σε μεγάλο ποσοστό, με αποτέλεσμα μεγάλες εκτάσεις γης να εμφανίζουν μορφές ρύπανσης, κυρίως από βαρέα μέταλλα. Η απορρύπανση των εδαφών με τις συμβατικές μεθόδους, δεν είναι απλή διαδικασία, διότι οι μέθοδοι αυτές παρουσιάζουν και αρκετά προβλήματα και είναι δαπανηρές όπως επίσης και επικίνδυνες για τον ανθρώπινο παράγοντα. Μια μέθοδος απορρύπανσης για παράδειγμα εδαφών είναι η απομάκρυνσή τους και εναπόθεσή τους στην συνέχεια σε ειδικούς χώρους, μέθοδος με μεγάλη διαδικασία και κόστος. Αναπτυσσόμενη εναλλακτική μέθοδος απορρύπανσης εδαφών από βαρέα μέταλλα αποτελεί η απορρύπανση με φυτά (φυτοαποκατάσταση). Η μέθοδος αυτή είναι φυσική, έχει χαμηλό κόστος και υψηλή αποτελεσματικότητα καθώς επίσης και μηδενική επικινδυνότητα για τον ανθρώπινο παράγοντα.

2.1.ΚΥΡΙΩΣ ΘΕΜΑ

Γνωρίζουμε ότι τα επικίνδυνα απόβλητα, τα οποία όταν ταφούν ή διατεθούν στο έδαφος, προκαλούν εκτεταμένη περιβαλλοντική επιβάρυνση. Μια περιβαλλοντική επιβάρυνση που μπορεί να είναι μη αντιστρέψιμη γιατί τα απόβλητα αυτά έχουν την δυνατότητα να φθάσουν και να μολύνουν τα υπόγεια νερά. Ο σκοπός της εργασίας είναι να περιγραφεί μια μέθοδο βιοαποκατάστασης εδαφών για περιοχές που έχουν μολυνθεί από μια βιομηχανία επιμεταλλώσεων και πιο συγκεκριμένα της ιλύος που παράγεται ως παραπροϊόν, πλούσια σε βαρέα μέταλλα και ειδικά σε μόλυβδο. Η μέθοδος που προτείνουμε για την περίπτωση μας είναι η αποκατάσταση των εδαφών με τη χρήση του τριφυλλιού. Είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται στο σημείο όπου υπάρχει το πρόβλημα. Η επί τόπου επεξεργασία των ρυπασμένων εδαφών δεν περιλαμβάνει εκσκαφή και μεταφορά του εδάφους, αλλά επί τόπου εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων, με σκοπό την εξαγωγή, αδρανοποίηση ή σταθεροποίηση των ρυπαντών. Υπολογίσαμε τον συντελεστή φυτοεξαγωγής και στη συνέχεια το χρόνο απορρύπανσης.

Η φυτοαποκατάσταση είναι ένας όρος που αναφέρεται σε μια ομάδα τεχνολογιών και διεργασιών, οι οποίες περιλαμβάνουν τη χρήση φυτών για τον καθαρισμό λυμάτων, ρυπασμένων εδαφών, ιζημάτων και ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Δύο μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τη φυτοαποκατάσταση μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την ιλύ των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, η φυτοεξαγωγή και η φυτοσταθεροποίηση. [1]. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και αναφέρονται διάφορες τεχνικές φυτοαποκατάστασης [2].

Η Φυτοεξαγωγή (Phytoextraction) είναι η απορρόφηση και μεταφορά βαρέων μετάλλων από το χώμα, μέσω του ριζικού συστήματος στα υπέργεια μέρη των φυτών. Αυτά τα φυτά ονομάζονται “υπερσυσσωρευτές” (hyperaccumulators) και απορροφούν ασυνήθιστα μεγάλες ποσότητες μετάλλων σε σύγκριση με άλλα φυτά. Ένα ή μια ομάδα από τέτοια φυτά επιλέγονται και φυτεύονται σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία. Η επιλογή γίνεται ανάλογα με τα είδη των μετάλλων που βρίσκονται στη περιοχή και αρκετών άλλων παραμέτρων της συγκεκριμένης τοποθεσίας. Αφού τα φυτά μεγαλώσουν όσο χρειάζεται, συλλέγονται, αποφερώνονται, κατά κάποιους ερευνητές “κομποστοποιούνται” ώστε να ανακυκλωθούν τα βαρέα μέταλλα. Αυτή η

διαδικασία επαναλαμβάνεται όσες φορές απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση των ρύπων που βρίσκονται στο χώμα, σε επιτρεπτά όρια. [3].

Για την εφαρμογή της τεχνολογίας της φυτοαποκατάστασης σχεδιάζονται κάποιες παράγοντες, στους οποίους περιλαμβάνονται [4],[5],[6]: 1. Ο Προσδιορισμός του επιπέδου της ρύπανσης. 2. Η επιλογή του φυτικού υλικού. 3. Ο έλεγχος της δυνατότητας χρησιμοποίησης των επιλεγμένων φυτών (Treatability tests). 4. Η συντήρηση του συστήματος της φυτοαποκατάστασης. 5. Η συγκομιδή του φυτικού υλικού. Λαμβάνοντας σοβαρά τους παράγοντες 1,2,3,4 επελέχθη το τριφύλλι ως κατάλληλο για την απορρύπανση εδαφών στην περίπτωση που εξετάζουμε.

2.2 Μεθοδολογία. Πειραματική διαδικασία

Δείγμα χώματος έχει ληφθεί από αγρό (αγρός με ελιές στον Αμυγδαλεώνα Καβάλας), που επιλέχθηκε τυχαία για την καλλιέργεια του τριφυλλιού. Στη συνέχεια εξετάστηκε το δείγμα για μόλυβδο. Κατόπιν το δείγμα-χώμα (50 κιλών) διαβρέχτηκε με διάλυμα μολύβδου συγκέντρωσης 400 ppm. Το αρχικό δείγμα χώματος είχε συγκέντρωση μολύβδου 1,8 mgr/l (150 mgr/kg) και μετά τον εμπλουτισμό του δείγματος με Pb το χώμα είχε συγκέντρωση 3 mgr/l (250 mgr/kg). Για τη διαδικασία του εμπλουτισμού με μόλυβδο χρησιμοποιήσαμε πρότυπο διάλυμα μολύβδου της εταιρείας Fluka. Το χώμα τοποθετήθηκε σε δύο λεκάνες πλαστικές που αριθμήθηκαν με τους αριθμούς 1 και 2. Διαστάσεις λεκάνης: 52 cm x 37cm. Και στις δύο λεκάνες χρησιμοποιήθηκε σπόρος τριφυλλιού 5gr (Μηδική, Medicago Sativa) ανά λεκάνη. Στη λεκάνη 1 προστέθηκαν 5gr λιπάσματος 0-46-0 εκτός από τον σπόρο του τριφυλλιού. Στη λεκάνη 2 δεν προστέθηκε τίποτε άλλο εκτός από τον σπόρο του τριφυλλιού. Αρχικά στον 1^ο μήνα ποτίζαμε και τις δύο λεκάνες με 200ml δις-αποσταγμένο νερό κάθε δύο μέρες. Στη συνέχεια 400 ml μέχρι το θέρους. Η σπορά έγινε στις 23-10-2009. Οι λεκάνες ήταν τοποθετημένες μπροστά σε υαλοπίνακα για πιο γρήγορη ανάπτυξη των φυτών. Μετά από διάστημα 6 μηνών το τριφύλλι ήταν έτοιμο για το 1^ο θέρους που έγινε στις 20-4-2010.

2.3. Δειγματοληψία.

Δώσαμε κάποιους συμβολισμούς για την μελέτη μας, όπως για την λεκάνη 1: 1Α.ΕΠ (λεκάνη, θέρους, επιφάνεια) και για την λεκάνη 2: 2Α.ΒΑΘ (λεκάνη, θέρους, βάθος). Το επόμενο 2^ο θέρους έγινε σε διάστημα 30 ημερών από το 1^ο θέρους. Ελήφθησαν ίδια δείγματα όπως και πριν, με συμβολισμούς 2Β.ΕΠ και 2Β.ΒΑΘ. Το 3^ο θέρους έγινε μετά από διάστημα 30 ημερών από το 3^ο θέρους και το 4^ο θέρους έγινε μετά από διάστημα 30 ημερών από το 3^ο θέρους. Ελήφθησαν σε όλες τις περιπτώσεις αντίστοιχα δείγματα χώματος και τριφυλλιού. Τα δείγματα χώματος ελήφθησαν από διάφορα σημεία της λεκάνης καλλιέργειας (επιφανειακά και σε κάποιο βάθος, περίπου 10 cm). Τα δείγματα τριφυλλιού σε κάθε θέρους ήταν 5 gr χλωρό τριφύλλι. Όλα τα δείγματα, και του τριφυλλιού και του χώματος, στη συνέχεια ξηράθηκαν. Το τριφύλλι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό σκιά και το χώμα σε κλίβανο στους 25 °C για 2 τουλάχιστον 24ωρα. Στη συνέχεια ακολούθησε για το χώμα η ομογενοποίηση και το κοσκίνισμα από κόσκινο 63 μm. Στο τριφύλλι έγινε ελαφρύ μηχανικό τρίψιμο.

Η διαδικασία χώνευσης έγινε σε φούρνο μικροκυμάτων Multiwave, Microwave Sample Preparation System της εταιρείας Anton Paar. Κατ' αυτήν, η εκάστοτε ξηρή ουσία καθώς και το οξύ ή μείγμα οξέων (ανάλογα με το πρόγραμμα χώνευσης), τοποθετούνται στα ειδικά δοχεία αντίδρασης του ρότορα. Αυτά αφήνονται για 5

λεπτά σε ηρεμία. Στη συνέχεια αφού τα δοχεία σφραγιστούν με τον κατάλληλο τρόπο τοποθετούνται στο φούρνο μικροκυμάτων. Μετά το πέρας του προγράμματος τα διαλύματα ψύχονται, διηθούνται και αραιώνονται με νερό παρασκευάζοντας διάλυμα 25 ml.

Τα αντίστοιχα προγράμματα για χόμα και τριφύλλι είναι τα εξής:

- Χόμα
 - Βάρος ξηρής ουσίας: 0,3 gr.
 - Οξύ για τη χώνευση: 5 ml νιτρικό (HNO₃)
 - Πίεση: 30 bar
 - Θερμοκρασία: 260 °C
 - Ισχύς: 1000 W
 - Διάρκεια χώνευσης: 35 min
- Τριφύλλι
 - Βάρος ξηρής ουσίας: 0,5 gr.
 - Οξύ για τη χώνευση: Μείγμα οξέων αποτελούμενο από 4 ml νιτρικό (HNO₃) και 1 ml υδροχλωρικό (HCl)
 - Πίεση: 75 bar
 - Θερμοκρασία: 300 °C
 - Ισχύς: 800 W
 - Διάρκεια χώνευσης: 35 min.

Η περιεκτικότητα των διαλυμένων σε μόλυβδο έγινε σε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (Perkin Elmer 5100PC) με την τεχνική της φλόγας.

3.Αποτελέσματα και συζητήσεις

	ΔΟΧΕΙΟ 1		ΔΟΧΕΙΟ 2	
	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ	ΒΑΘΟΣ	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ	ΒΑΘΟΣ
Α' ΘΕΡΟΣ	2,7 mg/lit	2,8 mg/lit	2,6 mg/lit	2,4 mg/lit
	225,0 mg/Kg	233,3 mg/Kg	216,6 mg/Kg	200,0 mg/Kg
Β' ΘΕΡΟΣ	2,8 mg/lit	2,6 mg/lit	2,1 mg/lit	2,5 mg/lit
	233,3 mg/Kg	216,6 mg/Kg	175,0 mg/Kg	208,3 mg/Kg
Γ' ΘΕΡΟΣ	2,2 mgr/l	1,9 mgr/l	2,0mgr/l	1,7 mgr/l
	183,3mgr/Kgr	158,3mg/Kg	166,66mg/Kgr	141,66mg/Kgr
Δ' ΘΕΡΟΣ	2,4 mgr/l	2,4 mgr/l	2,5 mgr/l	2,6 mgr/l
	200,0 mg/Kg	200,0 mg/Kg	208,33mg/Kg	216,6mg/Kg

Πίνακας 1 Αποτελέσματα μετρήσεων στο χόμα. Λεκάνη 1 με λίπασμα,

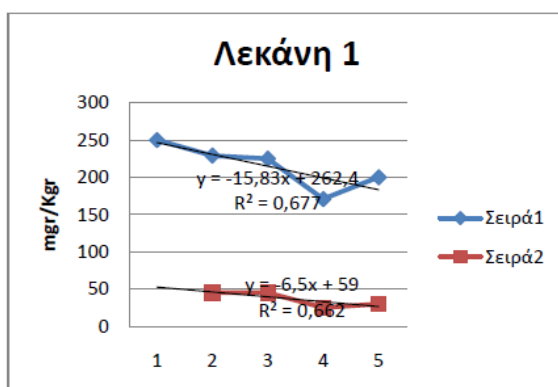
Λεκάνη 2 χωρίς λίπασμα.

	ΔΟΧΕΙΟ 1	ΔΟΧΕΙΟ 2
Α' ΘΕΡΟΣ	0,9 mg/lit	0,7 mg/lit
	45,0 mg/Kg	35,0 mg/Kg
Β' ΘΕΡΟΣ	0,9 mg/lit	0,8 mg/lit
	45,0 mg/Kg	40,0 mg/Kg
Γ' ΘΕΡΟΣ	0,5mgr/l	0,5mgr/l
	25mgr/Kgr	25mgr/Kgr
Δ' ΘΕΡΟΣ	0.6 mgr/l	0.5 mgr/l
	30mg/Kg	25mg/Kg

Πίνακας 2 . Αποτελέσματα μετρήσεων στο τριφύλλι

Λεκάνη 1 με λίπασμα, Λεκάνη 2 χωρίς λίπασμα.

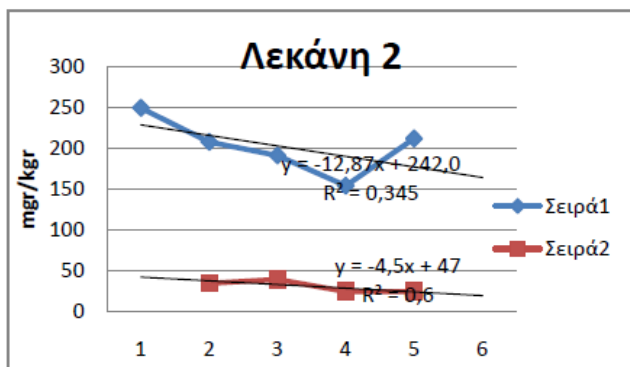
Ανάλυση αποτελεσμάτων



Σειρά 1 : Διαφορά χρώματος Επιφανειακού –βάθους

Σειρά 2: Απορρόφηση μολύβδου από το τριφύλλι

Διάγραμμα 1. Λεκάνη 1 με λίπασμα. Διαφορά χρώματος E,B με T.



Σειρά 1 : Διαφορά χρώματος Επιφανειακού –βάθους

Σειρά 2: Απορρόφηση μολύβδου από το τριφύλλι

Διάγραμμα 2. Λεκάνη 2 χωρίς λίπασμα. Διαφορά χρώματος E,B με T.

Διάγραμμα 1 . Λεκάνη 1 με λίπασμα.

Εξετάζοντας

$$Y = -15,83x + 262,4$$

$$\varphi(\theta_1) = \frac{262,4}{16,58} = 15,826 \quad \theta_1 = 0,282$$

$$Y = -6,5x + 59$$

$$\varphi(\theta_2) = \frac{59}{9,077} = 6,5 \quad \theta_2 = 0,114$$

$$\text{Διαφορά γωνιών } \theta_2 - \theta_1 = 0,168 \quad (\alpha)$$

Διάγραμμα 2. Λεκάνη 2 χωρίς λίπασμα.

Υπολογισμός του συντελεστή φυτοεξαγωγής

Με βάση αυτού υπολογίζεται ο χρόνος απορρύπανσης για μια μόλυνση 250 mgr/kg.

Εξετάζω :

$$A) Y = -12,87x + 242$$

$$\varphi(\theta_1) = \frac{242}{18,803} = 12,87 \quad \theta_1 = 0,23$$

$$B) Y = -4,5x + 47$$

$$\epsilon\phi(\theta_2) = \frac{47}{10,44} = 4,5 \quad \theta_2 = 0,08$$

Η διαφορά των γωνιών $\theta_2 - \theta_1 = 0,15$ (β)

(α) + (β) = 0,15 + 0,168 = 0,344 \Rightarrow 0,318/2 = 0,159 **συντελεστής φυτοεξαγωγής.**

Με βάση αυτού υπολογίζουμε το χρόνο απορρύπανσης.

250 x 0,159 = 39,75 mgr/kg 1^{05} χρόνος.

Άρα για τα 250 mgr/Kgr θέλουμε 6,3έτη .

Κατά το 4^ο θέρος το ίδιο το τριφύλλι παράγει άζωτο. Αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος είναι το τριφύλλι να αδυνατεί να απορροφήσει το μόλυβδο λόγω της κακής ανάπτυξης. Στην έρευνά μας εξετάσαμε και την περίπτωση μέχρι και το 3^ο θέρος, οι εξισώσεις που προκύπτουν είναι ικανοποιητικές. Για την λεκάνη 1 το R² παίρνει τις τιμές: 0,854, 0,75 και για την λεκάνη 2, το R² παίρνει τις τιμές 0,976 , 0,428. Ο χρόνος της απορρύπανσης μειώνεται μέχρι και 2 έτη.

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αναπτυσσόμενη εναλλακτική μέθοδος απορρύπανσης εδαφών από βαρέα μέταλλα αποτελεί η απορρύπανση με φυτά. Η μέθοδος αυτή είναι φυσική, έχει σχετικά χαμηλό κόστος και υψηλή αποτελεσματικότητα καθώς επίσης μηδενική επικινδυνότητα για τον ανθρώπινο παράγοντα.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της φυτοαποκατάστασης γενικά είναι ότι έχει τη δυνατότητα να μετατρέπει τους ρυπαντές σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις. Στα μειονεκτήματα της φυτοαποκατάστασης συγκαταλέγονται, η δυσκολία πρόβλεψης της απόδοσής της, η εφαρμογή της σε σχετικά περιορισμένο βάθος ρύπανσης, η μεγάλη χρονική διάρκεια που απαιτείται για την ολοκλήρωσή της, η εξάρτησή της από τις φυσικοχημικές και περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής και τέλος η αρκετά συχνά μη επιτυχής μετάβαση από τις εργαστηριακές έρευνες στις επικρατούσες συνθήκες στην περιοχή της ρύπανσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1.Raskin, I., Salt, D., Kramer, U., and Schulman, R. "Phytoremediation: Green and Clean". Acta Horticulture, Vol. 457, pp. 329-331. 1998.
- 2.Fiorenza, S., Balshaw, K., Lowe, D. F., Oubre, C. L., and Ward, C. H. Innovative bioremediation technologies: The DOD/AATDE contribution. In Global Environmental Biotechnology, D. L. Wise, ed. Kluwer Academic Publishers), pp. 365-376. 1998.
- 3.McCrath, S. P.. Phytoextraction for soil remediation. In Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: their role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining, R. R. Brooks, ed. (New York: CAB International), pp. 261-287. 1998.

4. Cunningham, S. D., Anderson, T. A., Schwab, A. P., and Hsu, F. C. "Phytoremediation of soil contaminated with organic pollutants". *Advances in Agronomy*, Vol. 56, pp. 55-114. 1996.
5. Miller, P. G. "Phytoremediation", *Ground Water Remediation Technologies Analysis Center*. 1996
6. Brix, H. "Do macrophytes play a role in constructed wetlands?" *Wat. Sci. Tech.* Vol. 35, pp. 11-17. 1997.