



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
—ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837—

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Εργαστηριακή αξιολόγηση τεχνολογίας βιο-εξυγίανσης ρυπασμένων
εδαφών με εφαρμογή αλλόχθονων μικροοργανισμών**

ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΚΟΡΦΙΑΤΗΣ

1114201800045

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Αριάδνη Αργυράκη

ΑΘΗΝΑ

2023

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	7
Κεφάλαιο 1 ^ο – Εισαγωγή.....	8
1.1. Θεματική Ιδέα της έρευνας.....	8
1.2. Σημασία της έρευνας.....	8
1.3. Σκοπός και στόχοι της ερευνητικής εργασίας.....	9
Κεφάλαιο 2 ^ο – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	9
2.1 Έδαφος - Εδαφικοί Σχηματισμοί.....	9
2.1.1 Φυσικά χαρακτηριστικά εδαφών.....	10
2.1.2 Χημικά χαρακτηριστικά εδαφών.....	10
2.2 Ρύπανση Εδαφών.....	11
2.2.1 Κατηγορίες ρύπων.....	12
2.2.2 Οργανικοί ρύποι.....	12
2.3 Μέθοδοι απορρύπανσης εδαφών.....	16
2.3.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι εξυγίανσης.....	16
2.3.2 Θερμικές μέθοδοι εξυγίανσης.....	17
2.3.3 Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης.....	18
2.4 Παράγοντες που επιδρούν στην βιολογική αποκατάσταση εδαφών.....	23
2.4.1 Βιοτικοί Παράγοντες.....	23
2.4.2 Αβιοτικοί Παράγοντες.....	25
Κεφάλαιο 3 ^ο – Μεθοδολογία.....	29
3.1 Σχεδιασμός του Πειράματος.....	29
Πρωτόκολλο Πειράματος.....	30
3.2 Μέθοδος δειγματοληψίας εδαφών.....	31
3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι.....	32
3.3.1 Προσδιορισμός pH.....	32
3.3.2 Στερεό υπόλειμμα.....	32
3.3.3 Προσδιορισμός μετάλλων με φασματομετρία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES).....	33
3.3.4 Απώλεια πύρωσης (LOI -Loss of ignition).....	33

3.3.5	Ανίχνευση Οργανικών Ουσιών με Αέριο Χρωματογράφο συζευγμένο με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (GC-FID)	33
3.3.6	Ανίχνευση κρυσταλλικών φάσεων με περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ (XRD)	34
3.3.7	Προσδιορισμός Αζώτου	34
3.3.8	Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα με τη μέθοδο Walkley Black	35
3.4	Στατιστική ανάλυση των δεδομένων	35
Κεφάλαιο 4ο – Χαρακτηρισμός Α΄ υλών		35
4.1	Χαρακτηρισμός εδαφικού υλικού	35
4.1.1	Προέλευση	36
4.1.2	pH	36
4.1.3	Υγρασία	36
4.1.4	Ιόντα Cl ⁻	37
4.1.5	Μέταλλα	37
4.1.6	Κοκκομετρία	38
4.1.7	Άζωτο	40
4.1.8	Οργανικός άνθρακας	41
4.1.9	Απώλεια πύρωσης	41
4.1.10	Ορυκτολογία	41
4.2	Προϊόντα υδρογονανθράκων	44
4.3	Προϊόντα Μικροοργανισμών	44
4.4	Compost	45
4.5	Λίπασμα	45
Κεφάλαιο 5ο – Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας		46
5.1	Ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon - TOC)	47
5.2	Μετρήσεις pH	48
5.3	Μετρήσεις Φωσφόρου (ppm)	51
5.4	Μετρήσεις Αζώτου (mg/kg)	52
5.5	Ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (Total Petroleum Hydrocarbons - TPH)	54
Κεφάλαιο 6ο – Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων		57
6.1	Ολικός οργανικός άνθρακας - TOC	57
6.2	Μετρήσεις pH	58
6.3	Μετρήσεις Φωσφόρου	59
6.4	Μετρήσεις Αζώτου	60

6.5	Ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (Total Petroleum Hydrocarbons - TPH)	60
	Κεφάλαιο 7ο – Συμπεράσματα	61
7.1	Συμπεράσματα πειραματικής διαδικασίας	61
7.2	Δυσκολίες που προέκυψαν κατά την διάρκεια του πειραματικής διαδικασίας.....	62
	Κεφάλαιο 8ο – Πρωτογενή Δεδομένα.....	63
	Κεφάλαιο 9ο – Βιβλιογραφία	68

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία πραγματεύεται την αξιολόγηση διαφόρων τεχνολογιών βιο-εξυγίανσης εδαφών που έχουν ρυπανθεί από πετρέλαιο. Ανάμεσα στις μεθόδους που εξετάζονται είναι η φυσική εξασθένηση, η βιο-διέγερση και η βιο-ενίσχυση, όπου χρησιμοποιούνται οι αυτόχθονοι μικροοργανισμοί στις πρώτες δύο περιπτώσεις και αλλόχθονοι στην τελευταία. Ο κύριος στόχος της πειραματικής διαδικασίας αποτελεί η παρατήρηση της απόδοσης κάθε μεθόδου ως προς τη μείωση της συγκέντρωσης του πετρελαίου. Για την παρακολούθηση της παραπάνω απόδοσης οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνουν μετρήσεις pH, μετρήσεις στερεού υπολείμματος, προσδιορισμός μετάλλων με φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, μετρήσεις της απώλειας πύρωσης, μετρήσεις του ολικού οξειδωμένου άνθρακα (Walkley Black), μετρήσεις αζώτου κατά Dumas, ανίχνευση οργανικών ουσιών με αέριοχρωματογράφο συζευγμένο με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας και ανίχνευση κρυσταλλικών φάσεων με περιθλασιμετρία ακτινών Χ. Μέσω των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας δόθηκε η δυνατότητα να διαφοροποιηθεί η ικανότητα απορρύπανσης και ο ρυθμός/μεταβολή της ταχύτητας απορρύπανσης μεταξύ των μεθόδων που εφαρμόστηκαν. Τα ευρήματα καθώς και οι δυσκολίες που αντιμετωπιστήκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων μπορούν να βοηθήσουν στην αναπαραγωγή και τη βελτιστοποίηση καθώς και στην περαιτέρω εμβάθυνση σε παρόμοιου τύπου διεργασίες.

Λέξεις – Κλειδιά

Γεωχημεία, Περιβάλλον, Έδαφος, Αποκατάσταση ρύπανσης

ABSTRACT

This research paper deals with the evaluation of different technologies for the bioremediation of oil-contaminated soils. Among the methods considered are natural attenuation, bio-stimulation and bio-enhancement, using indigenous microorganisms in the first two cases and allochthonous ones in the latter. The main objective of this procedure is to observe the performance in correspondence to the reduction in oil concentration respectively to each method. The analytical methods used to monitor this reduction include pH measurement, solid residue measurement, metal determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, calcination loss measurement, total oxidized carbon (Walkley Black) measurement, Dumas nitrogen measurement, detection of organic matter by gas chromatography coupled to a flame ionization detector and detection of crystalline phases by X-ray diffraction. Overall, the experimental procedure allowed us to differentiate the capacity and the rate of degradation between the methods used. The results, as well as the difficulties encountered during the experimental process, can be used to support similar types of experiments that aim to replicate and optimize or to investigate in depth bioremediation processes.

Keywords

Geochemistry, Environment, Soil, Soil Remediation

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλλαν στην εκπόνησή της.

Ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, κα Αριάδνη Αργυράκη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε εξ' αρχής, κάνοντας την πρώτη επαφή με την κα Σταυρούλα Καβούρη της POLYECO S.A. και υποστηρίζοντας με καθ' όλη την διάρκεια της πτυχιακής εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερω και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην κα Καβούρη, η οποία μου ανέθεσε το συγκεκριμένο θέμα και μου πρόσφερε την επιστημονική της καθοδήγηση, τις υποδείξεις της, την επιμονή της, το αμείωτο ενδιαφέρον της, τη συμπαράστασή της και τη συνεχή της υποστήριξη από την αρχή μέχρι το τέλος.

Ακόμη δεν θα ήταν η εργασία δυνατή χωρίς την υποστήριξη του κου Γιάννη Πολυχρονόπουλου και της κς Γιώτας Πολυχρονοπούλου που μου πρόσφεραν απλόχερα τους απαραίτητους πόρους, για την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας και την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου.

Επίσης, ευχαριστώ όλη την ομάδα του εργαστηρίου της POLYECO S.A. χάρις την οποία από την έναρξη της πρακτικής μου μέχρι και το τέλος της πειραματικής διαδικασίας της διπλωματικής εργασίας μου, μου πρόσφερε ένα ευχάριστο περιβάλλον και τις κατάλληλες γνώσεις ώστε φέρω εις πέρας την εργασία αυτή. Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω ονομαστικά τον κο. Απόστολο Κορκόλη, την κα. Χριστίνα Δρόσου, τον κο. Γιώργο Στάγια, την κα. Καλλιόπη Παπανικόλα, τον κο. Γιωργο Παπίτση, τον κ. Νίκο Αξιώτη τον κο. Μελέτη Στάθη, την κα. Ευαγγελία Παλκοπούλου, τον κο Ευάγγελο Γεροδήμος, την κα Εύα Αρμάου, τον κο. Άλκη Βασιλά, την κα. Νάνσυ Κατσαρού και τον κο Αντώνη Μουρίκης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Λογοθέτου Φραγκίσκη από την εταιρεία GAIA που μου πρόσφερε δίχως την οποιαδήποτε χρέωση τα απαραίτητα προϊόντα μικροοργανισμών για τις ανάγκες της διπλωματικής μου.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω την κα Μαίρη Δούρου, τον κο Θανάση Πετρόπουλο και τον κο. Ιωάννη Ζαρκάδα οι οποίοι με υποστήριξαν με τρόπο άμεσο και έμμεσο καθόλη την διάρκεια της πτυχιακής μου.

Τέλος, θα ήθελα εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, στους φίλους μου και στην Αθνασία για όλη τη στήριξη, τη συμπαράσταση και την κατανόησή τους, καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Κεφάλαιο 1^ο— Εισαγωγή

1.1. Θεματική Ιδέα της έρευνας

Θεματική ιδέα της εργασίας αυτής αποτελεί η διερεύνηση της απόδοσης/αποτελεσματικότητας διαφόρων βιολογικών μεθόδων αποκατάστασης ρυπασμένου με υδρογονάνθρακες πετρελαίου εδάφους και η μεταξύ τους σύγκριση με μια πειραματική διαδικασία διάρκειας 6 μηνών.

1.2. Σημασία της έρευνας

Το έδαφος ως ο πολυτιμότερος φυσικός πόρος της ανθρωπότητας και το θεμέλιο για την ύπαρξη πολλών ζώων και φυτών, αποτελεί κρίσιμο συστατικό του περιβάλλοντος. Ωστόσο, η ραγδαία αύξηση της βιομηχανικής δραστηριότητας καθώς και του ανθρώπινου πληθυσμού έχουν αυξήσει σημαντικά την απόρριψη επιβλαβών ενώσεων στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα η ρύπανση του εδάφους να γίνει σήμερα μια από τις μεγαλύτερες περιβαλλοντικές προκλήσεις παγκοσμίως. Αξίζει να σημειωθεί ότι, παρόλο που έχουν δημοσιευθεί πολυάριθμες μελέτες που ασχολούνται με τους διάφορους τύπους ρύπων, είναι ιδιαίτερα επιθυμητή και αναγκαία μια συστηματική αξιολόγηση του συνολικού ερευνητικού προτύπου και των δικτύων για την αποκατάσταση του εδάφους, η οποία θα δώσει περισσότερες πληροφορίες για τη μελλοντική ανάπτυξη της τεχνολογίας στον τομέα αυτό. Έτσι η αντιμετώπιση βιο-αποικοδομούμενων ρύπων με τη βιο-εξυγίανση, ένα πράσινο τρόπο, χρησιμοποιώντας τους μικροοργανισμούς, τα φυτά και τα ένζυμα μπορεί να βοηθήσει στην ελαχιστοποίηση και την απαλλαγή από τέτοιους ρύπους και του παραπάνω φαινομένου, δίνοντας αξία στην διερεύνηση των διάφορων τρόπων βιολογικής εξυγίανσης των εδαφών.

Το έδαφος θεωρείται ως μη ανανεώσιμη φυσική πηγή ενέργειας διότι ο ρυθμός σχηματισμού του είναι πολύ αργός (Stockman et al., 2014). Τα εδάφη παρέχουν την “βάση” για τις ρίζες, συγκρατούν νερό και θρεπτικά συστατικά. Ακόμη φιλοξενούν μικροοργανισμούς που δεσμεύουν το άζωτο και αποσυνθέτουν την οργανική ύλη καθώς και μικροσκοπικά ζώα, όπως γαιοσκώληκες και τερμίτες. Έτσι, το έδαφος διαδραματίζει ζωτικό ρόλο στα οικοσυστήματα της Γης.

Είναι αδύνατο χωρίς έδαφος να δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες και ισορροπίες μεταξύ της υδρόσφαιρας και της ατμόσφαιρας. Διότι, χάρις στην «αναπνοή» του εδάφους, των φυτών και των ζωντανών πλασμάτων που το κατοικούν, συσσωρεύεται επαρκής ποσότητα οξυγόνου για μια ζωή ευνοϊκή για τους ανθρώπους. Το έδαφος παρέχει στα φυτά το υπόβαθρο για τις ρίζες τους και συγκρατεί τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των φυτών. Παράλληλα φιλτράρει το νερό και ρυθμίζει την επιφανειακή εκροή του νερού της βροχής, αποτρέποντας τις πλημμύρες.

Είναι ικανό να αποθηκεύει μεγάλες ποσότητες οργανικού άνθρακα και να ρυθμίσει τους ρύπους, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των υπόγειων υδάτων. Το έδαφος είναι η βάση των συστημάτων διατροφής καθώς και ο τόπος όπου αναπτύσσονται όλα τα φυτά για την παραγωγή τροφίμων. Επίσης παρέχει στον άνθρωπο απαραίτητα υλικά κατασκευής και χρησιμοποιείται υπο την μορφή γεωργικών, περιβαλλοντικών, κτηνοτροφικών και αστικών εφαρμογών (ISRIC, no date). Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί μια πηγή ενέργειας ή οποία είναι υπο εκμετάλλευση για τη παραγωγή τροφίμων και πρώτων υλών.

Χρησιμοποιείται ως βάση για την κατασκευή υποδομών ενώ παράλληλα αποτελεί φυσική και πολιτιστική κληρονομιά για τον άνθρωπο. Ο πολύσημος χαρακτήρας των εδαφών όσον αφορά στην χρησιμότητά τους σε συνδυασμό με την αυξανόμενη ανάγκη χώρου λόγω των αυξητικών τάσεων του ανθρώπινου πληθυσμού έχει ως αποτέλεσμα της δημιουργία αυξημένης ζήτησης και έτσι το έδαφος συνδέεται άμεσα με την ανθρώπινη οικονομία (Sartori et al., 2019).

Τα εδάφη κινδυνεύουν να μειωθούν σε όγκο από δύο χαρακτηριστικούς παράγοντες. Ο πρώτος είναι οι διαβρωσιγενείς διεργασίες της ξηράς όπου η διάβρωση του εδάφους προκαλεί την απώλεια των

θρεπτικών συστατικών και των ανώτερων οριζόντων, το οποίο συνεπάγεται με μειωμένη γονιμότητα και χαμηλότερη αγροτική παραγωγή (Sartori et al., 2019). Ενώ ο δεύτερος παράγοντας είναι η ρύπανση του εδάφους (Várallyai, Botos and Péntek, 2015).

Σε πολλές περιοχές λόγω της ταχείας αύξησης του πληθυσμού, οι ποσότητες κατανάλωσης καυσίμου και η ανάπτυξη βιομηχανικών χημικών ουσιών, λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων και φαρμακευτικών προϊόντων αυξήθηκαν, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικής ποσότητας οργανικών ρύπων στα εδαφικά περιβάλλοντα. Σύμφωνα με τον χρόνο ημιζωής τους σε περιβάλλοντα, οι οργανικοί ρύποι ταξινομούνται σε έμμονους οργανικούς ρύπους (POPs) και μη (non-POPs). Ο πρώτος τύπος είναι δύσκολος στην διαχείριση λόγω της υψηλής αντοχής και της τοξικότητάς του στο έδαφος, θέτοντας υψηλούς κινδύνους για την υγεία του ανθρώπου μέσω των τροφικών αλυσίδων (Meng et al., 2021).

1.3. Σκοπός και στόχοι της ερευνητικής εργασίας

Σε αυτή την ερευνητική εργασία, διεξήχθη αρχικά μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των συνηθέστερων ρύπων που εντοπίζονται στο έδαφος καθώς και των διαφόρων μεθόδων εξυγίανσης εδαφών, με κεντρικό άξονα την βιολογική αποκατάσταση και τους παράγοντες από τους οποίους επηρεάζεται. Η ανασκόπηση συνοδεύεται από μια πειραματική διαδικασία διάρκειας 6 μηνών σε εργαστηριακό περιβάλλον, βάση της οποίας προκύπτουν κάποια συμπεράσματα για την χρήση μικροοργανισμών σε έδαφος ρυπασμένο με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής στοχεύουν στο σχηματισμό μιας αρχικής εικόνας για την βιωσιμότητα τέτοιων μεθόδων σε ρυπασμένα εδάφη.

Κεφάλαιο 2ο – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Έδαφος - Εδαφικοί Σχηματισμοί

Έδαφος ορίζεται το φυσικό γήινο στρώμα που εκτίθεται σε επιφανειακές συνθήκες, το οποίο χαρακτηρίζεται από μια σειρά οριζόντων και διαθέτει την ικανότητα υποστήριξης του ριζικού συστήματος διαφορετικών φυτών με φυσικό τρόπο. Το ανώτερο όριο του είναι η ατμόσφαιρα ή η εμφάνιση κάποιου υδάτινου όγκου, ενώ το κατώτερο όριο του είναι συνήθως το μητρικό του πέτρωμα. Οι κύριοι ορίζοντες από τους οποίους απαρτίζεται το έδαφος είναι το οργανικό έδαφος (O), το ανόργανο έδαφος (A), ο ορίζοντας απόθεσης (B), το διαβρωμένο μητρικό υλικό (C) και το μητρικό πέτρωμα (R). Η γένεση του εδάφους και των χαρακτηριστικών του εξαρτάται από ένα μεγάλο σύνολο παραγόντων, οι κυριότεροι των οποίων είναι: το μητρικό υλικό, οι κλιματικές συνθήκες, οι ζωντανοί οργανισμοί, οι τοπογραφικές συνθήκες και ο χρόνος (Σοφία Σπανού, 2023).

Πιο αναλυτικά, οι ορίζοντες ενός εδαφικού προφίλ, από την επιφάνεια προς το βάθος, είναι οι εξής:

- Ορίζοντας O: Τα απορρίμματα και η αποσυντιθέμενη οργανική ύλη φυτικών και ζωικών οργανισμών στην επιφάνεια του εδάφους ονομάζονται ορίζοντας O.
- Ορίζοντας A: Υπόκειται του οργανικού ορίζοντα και είναι ένα διαβρωμένο στρώμα που αποτελείται από χούμο και βιομάζα. Η βιομάζα αναμειγνύεται με κόκκους ορυκτών για να σχηματίσει διάφορες δομές.
- Ορίζοντας B: Χαρακτηρίζεται από συσσώρευση αργίλου που είτε έχει αποθεθεί από το νερό που διηθείται είτε έχει μεταφερθεί μέσω χημικών διεργασιών που εμπειρεύουν τα διαλυμένα προϊόντα της αποσάθρωσης.
- Ορίζοντας C: Είναι υποκείμενος των οριζόντων A και B, όπου είναι μια ζώνη χωρίς συγκεκριμένη δομή στην οποία συσσωρεύεται χούμος. Το υλικό που συνιστά των ορίζοντα αυτό είναι ασύνδετο και προέρχεται από αποσάθρωση του μητρικού υλικού.

- Ορίζοντας R: Βαθύτερος από τους A, B και Γ είναι ο ορίζοντας R ο οποίος αποτελεί έναν ενοποιημένο βράχο (Britannica, T. Editors of Encyclopaedia, (no date)).

2.1.1 Φυσικά χαρακτηριστικά εδαφών

Κάθε εδαφικός σχηματισμός παρουσιάζει συγκεκριμένα φυσικά χαρακτηριστικά, τα οποία επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αλληλεπίδραση του τόσο με τις φυσικές διεργασίες όσο και με τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Τέτοια χαρακτηριστικά είναι: η συνεκτικότητα, το pH, η σύσταση, το πορώδες, η θερμοκρασία, η υδροπερατότητα, η κοκκομετρία και η παρουσία ορυκτών και οργανικών ουσιών (Ταραντζόπουλος Ηλίας, 2019). Παρακάτω δίνεται μια σύντομη περιγραφή των πλέον σημαντικών από αυτά:

Συνεκτικότητα: Η συνεκτικότητα ενός εδαφικού υλικού χαρακτηρίζει τις δυνάμεις συνοχής και συνάφειας που αναπτύσσονται μεταξύ των κόκκων. Συνεπώς, σε ένα υλικό όπως η άμμος η συνοχή είναι πολύ μικρή ενώ σε υλικά που έχουν αργιλώδες μέγεθος κόκκων οι δυνάμεις συνάφειας είναι ισχυρότερες. Οι δυνάμεις αυτές αναπτύσσονται με την προϋπόθεση ότι υπάρχουν μηνίσκοι οι οποίοι έχουν μορφή μεμβράνης και διαχωρίζουν την υγρή από την αέρια φάση μόνο όταν το εδαφικό υλικό είναι νωπό (Ταραντζόπουλος Ηλίας, 2019).

Πορώδες: Ως πορώδες ορίζεται το ποσοστό των κενών σε σχέση με τον όγκο ενός εδάφους. Η κατανομή του πορώδους σε συνδυασμό με την διάμετρο των πόρων προκαλούν τον σωστό αερισμό του εδάφους. Για παράδειγμα, τα αργιλώδη εδάφη παρουσιάζουν υψηλές τιμές πορώδους (>55%) αλλά είναι ακατάλληλα για τις περισσότερες καλλιέργειες λόγω κακού αερισμού. Αντίθετα, τα αμμώδη εδάφη, με πορώδες περίπου 40-45%, παρουσιάζουν συνήθως καλό και σταθερό αερισμό (Ταραντζόπουλος Ηλίας, 2019).

pH: Το pH είναι ένας δείκτης ο οποίος χρησιμοποιείται για να αναλυθεί το κατά ποσό ένας εδαφικός σχηματισμός εμφανίζει οξύτητα ή αλκαλικότητα. Σαν δείκτης είναι σημαντικός διότι ένα έδαφος με αριθμό pH που κυμαίνεται από 7,1 έως 14 θεωρείται προοδευτικά πιο αλκαλικό, ενώ ένα pH εδάφους που είναι χαμηλότερο από 7 είναι πιο όξινο. Τα περισσότερα εδάφη με pH από 6 έως 7 θεωρούνται κατάλληλα για την καλλιέργεια φυτών. Είναι σημαντικό να ελέγχεται το έδαφος για το pH του, επειδή ο βαθμός οξύτητας ή αλκαλικότητας του μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα των φυτών να απορροφούν θρεπτικά συστατικά [ENVIRONMENTAL RESPONSE DIVISION, 1998].

Κοκκομετρία: Κοκκομετρία ονομάζεται η περιγραφή της κατανομής του μεγέθους των κόκκων. Ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων παρατηρείται και μεταβολή των συνθηκών στο εσωτερικό του εδάφους. Δηλαδή, στην περίπτωση που έχουμε μικρό μέγεθος κόκκων το έδαφος χαρακτηρίζεται τόσο από μειωμένη κατείδυση όσο και από αναερόβιες συνθήκες (Ταραντζόπουλος Ηλίας, 2019).

Θερμοκρασία: Η κύρια πηγή θερμότητας για το έδαφος προέρχεται από την ηλιακή ακτινοβολία. Το έδαφος έχει μικρή θερμοχωρητικότητα με αποτέλεσμα να θερμαίνεται και να ψύχεται πολύ γρήγορα. Πράγμα που σημαίνει ότι η θερμοκρασία του εδάφους εξαρτάται από την εποχή και την ώρα της ημέρας που εκτίθεται στον ήλιο (Ταραντζόπουλος Ηλίας, 2019).

Υδροπερατότητα: Ως υδροπερατότητα ορίζεται η ικανότητα κίνησης του νερού μέσα από ένα εδαφικό σχηματισμό. Εξαρτάται κυρίως από τον αριθμό, την κατανομή και το μέγεθος των πόρων (Ταραντζόπουλος Ηλίας, 2019).

2.1.2 Χημικά χαρακτηριστικά εδαφών

Οργανικό περιεχόμενο: Το περιεχόμενο σε οργανικές ουσίες επηρεάζει τις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες καθώς και την παραγωγικότητα των εδαφών σε μεγάλο βαθμό. Όταν επικρατούν οι κατάλληλες συνθήκες αερισμού, υγρασίας, και κατάλληλης θερμοκρασίας παρατηρείται η ανάπτυξη διάφορων

οργανισμών. Οι οργανισμοί αυτοί καταναλώνουν τις οργανικές ουσίες διασπώντας τις. Οι διαδικασίες διάσπασης της οργανικής ύλης επηρεάζονται από την σύσταση του εδάφους καθώς και την φύση/δραστηριότητα των οργανισμών του (Ταραντζόπουλος Ηλίας, 2019). Η περιεκτικότητα σε οργανικά ενός εδαφικού προφίλ βοηθά: την κατείσδυση και τη συγκράτηση περισσότερου νερού. Αυτό συμβαίνει διότι το οργανικό περιεχόμενο στο χώμα λειτουργεί σαν ένα ελαφρύ, χαμηλής πυκνότητας διογκωτικό. Η οργανική ύλη βελτιώνει δομικά τις λειτουργίες του εδάφους όπου παρατηρείται καλύτερος αερισμός, ευθρυπτότητα, υδατοπερατότητα και ανθεκτικότητα (Caley Gasch et al., 2019).

Θρεπτικά Συστατικά του εδάφους:

Άζωτο: Το επιφανειακό στρώμα καλλιεργούμενων εδαφών περιέχει άζωτο από 0,05% ως 0,4% κ.β. ενώ στο υπέδαφος το ποσοστό του αζώτου μπορεί να είναι και κάτω από 0,02%. Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την περιεκτικότητα του εδάφους σε άζωτο είναι το κλίμα, η βλάστηση, οι συνθήκες στραγγίσεως και η μηχανική σύσταση του εδαφικού υλικού. Το άζωτο είναι ένα από τα βασικά θρεπτικά συστατικά του εδάφους, το οποίο αφαιρείται από αυτό με τη συγκομιδή των αγροτικών προϊόντων, με απονιτροποίηση, με διάβρωση και με την έκπλυσή του και μεταφορά του σε βαθύτερα στρώματα του εδαφικού προφίλ. Παράλληλα, προστίθεται σε αυτό με τη μορφή λιπασμάτων (τεχνητά, κοπριά), τη βροχόπτωση (ενυδατωμένα οξείδια του αζώτου) και – κυρίως – με τη βιολογική δέσμευσή του (Ταραντζόπουλος Ηλίας, 2019).

Φωσφόρος: Τα φωσφορούχα συστατικά είναι – γενικώς – δυσδιάλυτα ή αδιάλυτα, έτσι ο φώσφορος εντοπίζεται κυρίως στη στερεή φάση και λιγότερο στην υγρή. Στη στερεή φάση, ο φωσφόρος απαντάται κυρίως σε ανόργανες ενώσεις προσροφημένες στην άργιλο, σε κρυστάλλους CaCO_3 , σε κρυστάλλους φωσφορούχων ορυκτών και σε φωσφορούχες οργανικές ενώσεις. Η μοναδική φυσική πηγή φωσφόρου για το έδαφος είναι τα φωσφορικά ορυκτά των μητρικών υλικών. Ο φωσφόρος είναι ένα από τα βασικά θρεπτικά συστατικά του εδάφους, απαραίτητος για την ανάπτυξη και τη γενικότερη υγεία των φυτών καθώς και την αυξημένη απόδοση των καλλιεργειών. Τα φωσφορούχα λιπάσματα περιέχουν κατά κύριο λόγο δισόξινο φωσφορικό ασβέστιο $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ το οποίο είναι ευδιάλυτο και εμπλουτίζει άμεσα το εδαφικό διάλυμα σε φώσφορο. Ακόμη ο φώσφορος αντιδρά σχετικά γρήγορα με τα ανόργανα συστατικά του εδάφους και ακινητοποιείται καθώς μετατρέπεται σε δυσδιάλυτες-αδιάλυτες μορφές (Ταραντζόπουλος Ηλίας, 2019).

Κάλιο: Στο έδαφος, οι κύριες πηγές καλίου είναι οι άστριοι και οι μαρμαρυγίες από όπου και απελευθερώνεται κάλιο κατά την αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων (Hillel, 2008). Στο έδαφος συναντάται σε διαλύματα, υπό την μορφή ιόντων προσροφημένο στην επιφάνεια αργιλικών κόκκων ή στην οργανική ύλη. Το Κάλιο δρα ως καταλύτης ο οποίος ρυθμίζει τις ενζυμικές διεργασίες οι οποίες είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη των φυτών. Ενώ παράλληλα επηρεάζει την αντοχή και τη ξηρασία του εδάφους καθώς και την κατανομή του νερού (European Soil Data Centre (ESDAC), no date)*.

2.2 Ρύπανση Εδαφών

Ρύπανση του εδάφους ορίζεται ως το φαινόμενο της ύπαρξης ρύπων σε ένα εδαφικό σχηματισμό το οποίο προκαλεί αλλοίωση των διεργασιών/χαρακτηριστικών του εδάφους και υποβάθμιση της ποιότητάς του. Μερικές φορές γίνεται λόγος για τη μόλυνση του περιβάλλοντος, ενώ συνήθως εννοείται η ρύπανση. Αν ωστόσο, μεταξύ των ρύπων υπάρχουν και παθογόνοι μικροοργανισμοί τότε και μόνο, γίνεται λόγος για μόλυνση (Wikipedia). Η ρύπανση εδάφους μπορεί να προέλθει από διάφορες δραστηριότητες ανθρωπογενούς ευθύνης όπως αστοχία υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων ή χημικών, τη χρήση φυτοφαρμάκων, τη διήθηση ρυπασμένων επιφανειακών υδάτων στα υπόγεια στρώματα, την έκπλυση ρύπων από ανεξέλεγκτες διαθέσεις επικινδύνων υλικών και αποβλήτων επί του εδάφους ή ακόμα και την άμεση απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων.

Οι συνηθέστεροι ρύποι που εντοπίζονται σε τέτοιες περιπτώσεις είναι είτε οργανικές ενώσεις όπως οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου, οι διαλύτες και τα φυτοφάρμακα, είτε ανόργανες ενώσεις όπως ο μόλυβδος, το χρώμιο και άλλα βαρέα μέταλλα. Η ρύπανση σχετίζεται με την χρήση γης που έχει κάθε περιοχή. Για παράδειγμα, στον αστικό ιστό είναι συχνό φαινόμενο να παρατηρούνται εμπλουτισμοί του εδάφους σε μόλυβδο λόγω της αυξημένης κυκλοφορίας των αυτοκινήτων, κυρίως κατά το παρελθόν, πριν την απαγόρευση των μολυβδούχων καυσίμων κίνησης. Αντίστοιχα η περίπτωση ρύπανσης του εδάφους με υδρογονάνθρακες είναι πολύ μεγαλύτερη κοντά σε κάποιο χώρο εξόρυξης ή επεξεργασίας πετρελαίου (European Soil Data Centre (ESDAC), (no date))*.

2.2.1 Κατηγορίες ρύπων

Οι δύο κύριες κατηγορίες ρύπων είναι οι οργανικοί και ανόργανοι. Η κύρια διαφορά μεταξύ οργανικών και ανόργανων ενώσεων έγκειται στο γεγονός ότι οι οργανικοί ρυπαντές είναι χημικές ουσίες που έχουν ως βάση τον άνθρακα (Inorganic Pollutants in Water, 2020).

Οι οργανικοί ρύποι παράγονται ως αποτέλεσμα συγκεκριμένων διεργασιών, τέτοιοι ρύποι είναι τα φυτοφάρμακα και τα βιομηχανικά χημικά, όπως τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB) ή άλλες αλογονωμένες οργανικές και πτητικές οργανικές ενώσεις. Οργανικοί ρύποι μπορεί επίσης να παραχθούν ακούσια ως υποπροϊόντα, όπως είναι βιομηχανικές εκπομπές, συχνά από τις βιομηχανίες εξόρυξης και πετρελαίου, που απελευθερώνουν πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH).

Αντίστοιχα, οι ανόργανοι ρύποι μπορεί να είναι βαρέα μέταλλα, διάφορα ιχνοστοιχεία, ραδιονουκλετίδια, αμίαντος, κ.ά. Στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων περιλαμβάνονται ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), το κοβάλτιο (Co), ο χαλκός (Cu), το χρώμιο (Cr), ο υδράργυρος (Hg), ο κασσίτερος (Sn), νικέλιο (Ni) και ψευδάργυρος (Zn). Επίσης μεταλλοειδή στοιχεία που αποτελούν συνήθεις ανόργανους ρύπους είναι το αρσενικό (As), το αντιμόνιο (Sb) και το σελήνιο (Se). Έχουν φυσική προέλευση και μπορούν να υπάρχουν σε διαφορετικές μορφές όπως: άλατα, οξείδια, σουλφίδια, οργανομεταλλικά σύμπλοκα ή μπορεί να υπάρχουν με τη μορφή ιόντων διαλυμένων σε εδαφικό υλικό.

Τα ραδιονουκλίδια είναι ρύποι που παράγουν ιονίζουσα ακτινοβολία κατά τη διάσπαση των ενεργών ατόμων και, ως εκ τούτου, αποτελούν υψηλό κίνδυνο για το περιβάλλον και τους οργανισμούς. Η ρύπανση του εδάφους από ραδιονουκλεΐδια προέρχεται είτε από φυσικές διεργασίες όπως η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων και οι ηφαιστειακές εκρήξεις είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η εξόρυξη του ραδίου.

Ο αμίαντος ανταποκρίνεται για ένα ευρύ φάσμα φυσικών ενυδατωμένων πυριτικών ορυκτών που ανήκουν στις ομάδες του σερπεντίνη και του αμιφίβολου. Ο αμίαντος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε μια ποικιλία δομικών υλικών. Όταν εισπνέονται, οι ίνες αμιάντου περνούν από την αναπνευστική οδό, διέρχονται από το βλεννογόνο σύστημα εισέρχονται στις κυψελίδες, όπου μπορούν να φαγοκυτταρωθούν από τα μακροφάγα, να αποβληθούν από τα λεμφικά αγγεία ή να έχουν ινωτικές ή καρκινογόνες επιδράσεις (FAO and UNEP, 2021).

2.2.2 Οργανικοί ρύποι

Παρακάτω γίνεται μια ταξινόμηση των σημαντικότερων οργανικών ρύπων βάση της σύστασης και προέλευσής τους.

Υδρογονάνθρακες πετρελαϊκής προέλευσης

Στην κατηγορία των υδρογονανθράκων ανήκει οποιαδήποτε χημική ένωση η οποία απαρτίζεται αποκλειστικά από στοιχεία του υδρογόνου (H) που συνδέονται σε ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα (C) (Kurpusamy *et al.*, 2020). Οι υδρογονάνθρακες είναι οι βασικές ενώσεις-συστατικά του αργού πετρελαίου και των διαφόρων προϊόντων διύλισης του.

Το αργό είναι ένα φυσικό προϊόν αποτελούμενο από υδρογονάνθρακες και άλλα οργανικά υλικά από διάφορα κοιτάσματα ανά τον κόσμο. Θεωρείται ένας μη ανανεώσιμος πόρος ο οποίος είναι υπό εκμετάλλευση λόγω των ιδιοτήτων του σαν ορυκτό καύσιμο, βάσει των οποίων με την διύλιση παράγονται προϊόντα όπως βενζίνη, το ντίζελ και διάφορες άλλες μορφές πετροχημικών ουσιών (Kurpusamy *et al.*, 2020).

Ως πετρελαϊκό καύσιμο ορίζεται το οποιοδήποτε μείγμα υδρογονανθράκων. Το μείγμα αυτό υφίσταται απόσταξη σε μια σειρά κλασμάτων για την παραγωγή διαφορετικών προϊόντων, καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από διαφορετική θερμοκρασία και πίεση κατά την απόσταξη. Έτσι με βάση το σημείο βρασμού του αργού πετρελαίου που συνιστά το προϊόν αλλάζει και ο τύπος του προϊόντος. Η θερμοκρασία της απόσταξης είναι σημαντικός παράγοντας διότι καθορίζει την πτητικότητα του καυσίμου, με τις βενζίνες να είναι εξαιρετικά πτητικές και τα υπολειμματικά καύσιμα μόνο ελαφρώς πτητικά (Blaisdell *et al.*, 1993). Εκτός από τη διαδικασία της απόσταξης, η σύνθεση μεμονωμένων προϊόντων πετρελαίου εξαρτάται επίσης από τις διεργασίες του διυλιστηρίου που εκτελούνται για να δώσουν στο προϊόν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (Kurpusamy *et al.*, 2020).

Οι υδρογονάνθρακες δεν είναι διακριτές ενώσεις, αλλά αντιπροσωπεύουν ομάδες με βάση το μοριακό βάρος των μεμονωμένων υδρογονανθράκων. Η βενζίνη, το καύσιμο ντίζελ και τα συναφή προϊόντα περιέχουν εκατοντάδες και μερικές φορές χιλιάδες διαφορετικούς πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες. Συνηθίζεται να χωρίζονται σε τέσσερις μεγάλες δομικές ομάδες ως εξής (Kurpusamy *et al.*, 2020):

(α) Αλκάνια ή παραφίνες - είναι κορεσμένοι και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, πράγμα που σημαίνει ότι κάθε άτομο άνθρακα σχηματίζει τέσσερις απλούς δεσμούς με τα άτομα και ενώνονται μεταξύ τους με ευθείες ή διακλαδισμένες αλυσίδες.

(β) Κυκλοαλκάνια ή ναφθαλένια - Οι υδρογονάνθρακες αυτής της ομάδας είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες που χαρακτηρίζονται από τη δομή τύπου δακτυλίου.

(γ) Αλκένια ή ολεφίνες - Οι υδρογονάνθρακες αυτής της ομάδας είναι αλειφατικοί και ακόρεστοι, που σημαίνει ότι περιέχουν τουλάχιστον δύο άτομα άνθρακα ενωμένα με περισσότερους από έναν ομοιοπολικούς δεσμούς.

(δ) Αρωματικοί - Όλες οι ενώσεις αυτής της ομάδας περιέχουν τουλάχιστον έναν δακτύλιο βενζολίου. Τέτοιες ενώσεις είναι: το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλένιο και το ξυλένιο (BTEX). Οι ενώσεις αυτής της ομάδας που περιέχουν τρεις ή περισσότερους κλειστούς δακτυλίους ονομάζονται πολυπυρηνικοί ή πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) (Kurpusamy *et al.*, 2020).

Η ρύπανση από φυσικές πηγές είναι γενικά χαμηλές σε σύγκριση με αυτές από ανθρωπογενείς πηγές (Li *et al.* 2010). Στις φυσικές πηγές περιλαμβάνονται διαρροές από κοιτάσματα πετρελαίου και από την αποικοδόμηση οργανικής ύλης. Αντίστοιχα η συνηθέστερες ανθρωπογενείς πηγές υδρογονανθράκων στο έδαφος είναι μέσω διαρροής από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης πρώην πρατηρίων καυσίμων ή λόγω διαρροής καυσίμου σε χώρους ανεφοδιασμού και λίπανσης. Επίσης οι χώροι μεταφοράς και χειρισμού αργού πετρελαίου θεωρούνται πιθανά σημεία ρύπανσης, οι μονάδες αποστράγγισης σχιστολιθικού πετρελαίου παρέχουν μια άλλη πηγή ρύπανσης με TPH στο έδαφος, καθώς επίσης και οι εγκαταστάσεις εργασιασίων αερίου άνθρακα, ιδιαίτερα εκείνες στις οποίες γινόταν η «ανάκτηση βενζολίου» (Kurpusamy *et al.*, 2020).

Ως Ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες “TPH” ορίζονται η μεικτή ποσότητα μετρήσιμων υδρογονανθράκων με βάση το πετρέλαιο, η οποία εξαρτάται άμεσα από ανάλυση του μέσου στο οποίο βρίσκονται οι υδρογονάνθρακες, αναφερόμενη στη συνολική συγκέντρωση των PH που εξάγονται και μετρούνται με μια μέθοδο. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των TPH εξαρτάται επομένως από την αναλυτική μέθοδο που χρησιμοποιείται. Τα TPH περιλαμβάνουν τους αλειφατικούς (αποτελούμενα από

εξάνιο, βενζίνη, κηροζίνη και ορυκτέλαια), τους αρωματικούς (που αποτελούνται από ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους όπως το BTEX καθώς και λιπαντικά, γράσα και PAH υψηλότερου μοριακού βάρους που είναι ανθεκτικά στη φυσική εξασθένηση), και τα μόρια υδρογονανθράκων με βάση το πετρέλαιο (McIntosh, 2014). Η μέτρηση των TPH παρέχει ένα μέσο για τον ποσοτικό προσδιορισμό του μεγέθους της μόλυνσης από πετρέλαιο που παραμένει στο περιβάλλον (Vermont, 2017).

Πτητικές οργανικές ενώσεις

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) είναι μια ομάδα αρωματικών ή χλωριωμένων οργανικών χημικών ουσιών που βρίσκονται συνήθως σε βιομηχανικά προϊόντα που έχουν υψηλή πίεση ατμών και επομένως εξατμίζονται εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου (Miller et al., 2020). Οι ενώσεις που απαντώνται συχνότερα στα εδάφη είναι οι ενώσεις BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια), οι οποίες βιοδιασπώνται εύκολα. Τα VOC εκλύονται κυρίως από φυσικές πηγές όπως δασικές πυρκαγιές, ενώ οι ανθρωπογενείς πηγές είναι υπεύθυνες για το μεγαλύτερο μέρος αυτών των ρύπων. Σε τέτοιου είδους πηγές συγκαταλέγονται δραστηριότητες όπως η εξόρυξη και η καύση πετρελαίου, η χρήση φυσικού αερίου καθώς και η χρήση τους σε βιομηχανικά προϊόντα όπως χρώματα, λιπαντικά, κόλλες, και άλλα προϊόντα πετρελαίου (Galbraith et al., 2010).

Φαινόλες, χλωροφαινόλες και χλωροβενζόλες

Οι φαινόλες, τα χλωροβενζόλια και οι χλωροφαινόλες είναι χλωριωμένα παράγωγα του βενζολίου και της φαινόλης. Αυτές οι ενώσεις χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα στην παραγωγή γεωργικών χημικών, φαρμακευτικών προϊόντων, βιοκτόνων και βαφών. Οι χλωροφαινόλες εισέρχονται στο περιβάλλον από διάφορες πηγές, όπως βιομηχανικά απόβλητα, φυτοφάρμακα και εντομοκτόνα, ή με αποδόμηση σύνθετων χλωριωμένων υδρογονανθράκων. Η θερμική και χημική αποδόμηση των χλωροφαινόλων οδηγεί στο σχηματισμό επιβλαβών ουσιών που συνιστούν προβλήματα δημόσιας υγείας.

Η φαινόλη και οι σχετικές ενώσεις μπορούν να εμφανιστούν φυσικά στο έδαφος μέσω σύνθεσης από φυτά και μύκητες, απελευθέρωσης με αποσύνθεση οργανικής ύλης ή χλωρίωσης από μικροοργανισμούς και πολυαρωματικών ενώσεων στο έδαφος και το νερό. Οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να παραχθούν ως ένα παραπροϊόν βιομηχανικών δραστηριοτήτων όπως η παραγωγή βαφών, πολυμερών, ρητινών, φαρμακευτικών προϊόντων, φυτοφαμάκων, λιπασμάτων, απολυμαντικών και οργανικών συντηρητικών. Οι ανθρωπογενείς ενώσεις που περιέχουν φαινόλη είναι ουσίες προτεραιότητας λόγω της διαδεδομένης κατανομής τους στο περιβάλλον, της ανθεκτικότητας και της τοξικότητάς τους (ECB-JRC, 2006). Οι χλωροφαινόλες είναι ισχυρές νευροτοξίνες και θεωρούνται δυνητικά καρκινογόνες για τον άνθρωπο. Έχει επίσης αναφερθεί δραστηριότητα ενδοκρινικής διαταραχής σε ζώα και ανθρώπους. Αν και η περιβαλλοντική έκθεση σε αυτούς τους ρυπαντές είναι χαμηλή, λίγες ή καθόλου διαθέσιμες μελέτες είναι διαθέσιμες για τις επιπτώσεις της οξείας χρόνιας έκθεσης σε αυτή την κατηγορία μολυσματικών ουσιών στον άνθρωπο (ATSDR, 2020).

Διοξίνες και φουράνια

Συνολικά, υπάρχουν 7 πολυχλωριωμένες διβενζο-π-διοξίνες (PCDD), 10 πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDF) και 12 PCB που θεωρούνται διοξίνες ή ενώσεις παρόμοιες με τις διοξίνες από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας. Το επίπεδο τοξικότητας των διοξινών εκφράζεται μέσω του Toxic Equivalency Factor (TEF). Ο δείκτης αυτός προκύπτει από την σύγκριση της κάθε διοξίνης σε σχέση με την πιο τοξική (TCDD). Τέτοιου είδους διοξίνες παράγονται φυσικά λόγω δασικών πυρκαγιών και ηφαιστειακών εκρήξεων ή τεχνητά λόγω ανθρώπινης δραστηριότητας. Ιστορικά, οι βιομηχανικές δραστηριότητες ήταν οι μεγαλύτερες πηγές διοξινών εν αντιθέσει με το σήμερα που είναι η ανεξέλεγκτη καύση απορριμμάτων σε ανοιχτά δοχεία. Εκτός από τη σπάνια φυσική εμφάνισή τους, οι διοξίνες

παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την τοξικολογική τους ισχύ και τις ποικίλες και εκτεταμένες δυσμενείς επιπτώσεις τους στην υγεία (White and Birnbaum, 2009).

Πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs)

Οι πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs) είναι βιομηχανικές χημικές ουσίες των οποίων οι συγκεντρώσεις αυξάνονται εκθετικά στο υδάτινο περιβάλλον. Είναι παρόμοια με τα PCB, με βασική δομή διφαινυλαιθέρα υποκατεστημένη με έως και 209 πιθανούς συνδυασμούς ατόμων βρωμίου και στους δύο δακτυλίους. Οι πηγές αυτών των ανθεκτικών χημικών ουσιών είναι διάχυτες, με κύρια πηγή που πιστεύεται ότι είναι τα επιβραδυντικά φλόγας PBDE που εκπλένονται από καθημερινά προϊόντα όπως υφάσματα, υπολογιστές, αφρός επίπλων, πλαστικά, ηλεκτρονικά, αυτοκίνητα και υλικά κατασκευής. Οι βιολογικοί κίνδυνοι που δημιουργούνται από τα PBDE περιλαμβάνουν μείωση της λειτουργίας του θυρεοειδούς και διαταραχή της νευρολογικής ανάπτυξης και της συμπεριφοράς (Echols, Meadows and Orazio, 2009).

Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια

Τα PCB's ή αλλιώς πολυχλωριωμένα διφαινύλια, χαρακτηρίζονται από 209 χημικά σχετικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο 25 χρόνια πριν σε μεγάλο πλήθος βιομηχανιών σε μονωτικά υγρά και υγρά ανταλλαγής θερμότητας, για τις μονωτικές και αντιπυρικές ιδιότητές τους. Ο λόγος που σταμάτησε η χρήση τους ήταν οι έντονες επιπτώσεις που είχαν στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα PCBs είναι λιποφιλικές ενώσεις που εμμένουν στο περιβάλλον χωρίς να ανταποκρίνονται σε συμβατικές προσπάθειες εξυγίανσης του εδάφους. Λόγω αυτής της λιποφιλικότητας τους εντοπίζονται κυρίως σε περιβάλλοντα όπως το έδαφος και σε κοίτες ποταμών, όπου και βιοσυσσωρεύονται στο λίπος ζωντανών οργανισμών. Ωστόσο, η επίδραση των PCB's στους ανθρώπους καθώς και η τοξικότητα εξαρτάται από τη φυσική δομή και τη γεωμετρία τους, η οποία καθορίζεται από τον βαθμό χλωρίωσης τους (Ross, 2004).

Υπερφθοριωμένες και πολυφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες

Οι "φθοριούχες ουσίες" περιγράφουν οργανικές και ανόργανες ουσίες που περιέχουν τουλάχιστον 1 άτομο F, με πολύ διαφορετικές φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες (Banks et al. 1994). Ένα υποσύνολο των φθοριούχων ουσιών είναι οι έντονα φθοριούχες αλειφατικές ουσίες που περιέχουν 1 ή περισσότερα άτομα C στα οποία όλοι οι υποκαταστάτες H (που υπάρχουν στα μη φθοριούχα ανάλογα από τα οποία θεωρητικά προέρχονται) έχουν αντικατασταθεί από άτομα F, κατά τρόπο ώστε να περιέχουν την υπερφθοροαλκυλομάδα C_nF_{2n+1} -. Οι ενώσεις αυτές αναφέρονται εφεξής ως "υπερφθοροαλκυλικές και πολυφθοροαλκυλικές ουσίες" και συμβολίζονται με το ακρωνύμιο PFASs. Οι PFASs έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλές βιομηχανικές και εμπορικές εφαρμογές (Kissa 2001). Ως συνέπεια της ευρείας χρήσης των PFASs και των συνακόλουθων εκπομπών τους, ένα ευρύ φάσμα αυτών των ουσιών έχει ανιχνευθεί στο περιβάλλον, στην άγρια πανίδα και στον άνθρωπο. Οι PFASs είναι ενδοκρινικοί διαταράκτες και αλληλεπιδρούν με τις θυρεοειδικές ορμόνες, μεταβάλλοντας τη λειτουργία του καρδιαγγειακού συστήματος και τον μεταβολισμό των λιπιδίων (Buck et al., 2011).

Φυτοφάρμακα

Τα φυτοφάρμακα είναι οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την πρόληψη ασθενειών σε φυτά, ζιζάνια και παράσιτα καθώς και για τη βελτίωση της ποιότητας των τροφίμων. Στα φυτοφάρμακα περιλαμβάνονται εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, τρωκτικοκτόνα, χημικά για τον κήπο, συντηρητικά ξύλου και οικιακά απολυμαντικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξόντωση ορισμένων παρασίτων. Τα συνθετικά φυτοφάρμακα ταξινομούνται με βάση διάφορους τρόπους. Σε γενικές γραμμές, υπάρχουν τρεις κύριοι τρόποι ταξινόμησής τους: ταξινόμηση με βάση (α) τον τρόπο

δράσης, (b) τα είδη παρασίτων που στοχεύουν και (c) τη χημική σύνθεση των φυτοφαρμάκων (Özkara et al., 2016).

Ενδεικτικές ενώσεις που απαντώνται στα φυτοφάρμακα είναι:

1. Οργανοχλωριούχα φυτοφάρμακα και μεταβολίτες τους: Διχλωροδιφαινυλτριχλωραιθάνιο (DDT)
2. Οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα και μεταβολίτες τους: Μαλαθείονης (Malathion)
3. Ουρικά φυτοφάρμακα: Ισοπροτουρονίου (Isoproturon)
4. Δινιτροανιλινικά φυτοφάρμακα: Προπανιλίου (Propachlor)
5. Καρβαμικά φυτοφάρμακα: Καρβενδαζίμ (Carbendazim)
6. Πυρεθροειδή φυτοφάρμακα: Κυανοπυρεθρίνη (Cyanopyrethrin)
7. Φυτοφάρμακα βασισμένα σε γλυφοσάτη και ο μεταβολίτης τους AMPA: Γλυφοσάτη (Glyphosate)
8. Τριαζινικά φυτοφάρμακα και μεταβολίτες τους: Σιμαζίν (Simazine)
9. Φυτοφάρμακα χλωρακετανιλίδης και μεταβολίτες τους: Μετολαχλωρίου (Methalachlor)
10. Φαινοξυαλκανοϊκοί οξέα: 2,4-Διχλωροφαινοξυακετικό οξύ (2,4-D)
11. Τετρανημικά άλατα αμμωνίου: Βενζαλκωνίου χλωρίδιο (Benzalkonium chloride)
12. Νεονικωτινοειδή φυτοφάρμακα: Ιμιδακλοπρίνη (Imidacloprid)

2.3 Μέθοδοι απορρύπανσης εδαφών

Η αποκατάσταση ενός ρυπασμένου εδάφους επιτυγχάνεται από ένα συνδυασμό διεργασιών. Η κάθε μια από τις προσεγγίσεις αυτές μπορεί να εφαρμοστεί *in situ* ή *ex situ* δηλαδή η εφαρμογή των τεχνολογιών αυτών γίνεται είτε στο μέρος που υφίσταται ρύπανση (*in-situ* / *on site*) είτε όταν μεταφέρεται το εδαφικό υλικό σε ειδικά σχεδιασμένες μονάδες επεξεργασίας εδαφών (*ex-situ*) (Scullion, 2006). Στην πλειονότητα των περιπτώσεων ο τρόπος της αποκατάστασης ενός ρυπασμένου εδάφους που επιλέγεται διαφέρει από τοποθεσία σε τοποθεσία. Εξαρτάται κυρίως από ένα πλήθος παραγόντων που σχετίζονται με την φύση και τη σύσταση των ρύπων, τα χαρακτηριστικά της μικροβιακής κοινότητας, τις φυσικοχημικές και βιολογικές συνθήκες του περιβάλλοντος που απαιτείται αποκατάσταση. Επιπλέον, το κόστος και οι χρονικοί περιορισμοί είναι εξίσου σημαντικές μεταβλητές που ολοκληρώνουν την απόφαση επιλογής συγκεκριμένου τρόπου εξυγίανσης. Σήμερα η περιβαλλοντική ρύπανση αντιμετωπίζεται με βάση τον κίνδυνο για την υγεία ή τον έλεγχο των επιβλαβών επιπτώσεων στο επηρεαζόμενο περιβάλλον. Έτσι ο τρόπος που θα εφαρμοστεί η απορρύπανση συνδέεται άμεσα με τις επιπτώσεις στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Η προσέγγιση που θα ακολουθηθεί για την αποκατάσταση μιας τοποθεσίας αποτελείται από διάφορες μεθόδους περιορισμού, διαχωρισμού και καταστροφής της ρύπανσης μέσω τεχνολογιών επιτόπιας ή *ex-situ* αποκατάστασης του εδάφους, επιφανειακών και υπογείων υδάτων. Τέτοιου είδους τεχνολογίες είναι βιολογικές, φυσικοχημικές και θερμικές. Αυτές οι τεχνικές αποκατάστασης μπορούν να περιέχουν, να απομονώνουν, να διαχωρίζουν, να εξάγουν, να αφαιρούν, να καταστρέφουν και να μετασχηματίζουν ρύπους στο ρυπασμένο περιβάλλον σε λιγότερο επιβλαβείς, μη επικίνδυνες και λιγότερο αντιδραστικές μορφές (Ossai et al., 2020).

2.3.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι εξυγίανσης

Αντληση Εδαφικού Αέρα (Soil Vapor Extraction)

Η εφαρμογή της τεχνολογίας άντλησης εδαφικού αέρα περιλαμβάνει τη διάνοιξη γεωτρήσεων στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους και τη σύνδεσή τους με κάποια αντλία κενού, μέσω της οποίας ασκείται

υπο-πίεση. Η ασκούμενη υπο-πίεση έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ροής του εδαφικού αέρα στο υπέδαφος και τη συλλογή του από τις υφιστάμενες γεωτρήσεις άντλησης καθώς ο εδαφικός αέρας ανανεώνεται, η συγκέντρωση του ρύπου στην αέρια φάση αρχίζει να μειώνεται διαταράσσοντας την κατάσταση ισορροπίας μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης του ρύπου και ενισχύοντας παράλληλα την εξάτμιση μεγαλύτερων ποσοτήτων αυτού. Επομένως, η ανάπτυξη ροής και η απομάκρυνση του αέρα ρυπασμένων εδαφών ενισχύει την εξάτμιση των υφιστάμενων ρύπων και γενικότερα ενεργοποιεί βασικούς μηχανισμούς μεταφοράς μάζας (Ευάγγελος Γιδαράκος et al., 2008-2009).

Εδαφική Έκπλυση (Soil Flushing)

Η εδαφική έκπλυση είναι μια τεχνολογία in situ επεξεργασίας στην οποία ένα υδατικό διάλυμα εγχέεται/διεισδύει στο ρυπασμένο έδαφος. Το διάλυμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από επιφανειοδραστικά, συνδιαλύτες, οξέα, βάσεις, οξειδωτικά, χηλικές ενώσεις, διαλύτες ή νερό και αυξάνει την κινητικότητα ή τη διαλυτότητα των ρύπων που έχουν απορροφηθεί από το έδαφος. Στην συνέχεια τα ρυπασμένα υπόγεια ύδατα και υγρά εξόρυξης συλλαμβάνονται και αντλούνται στην επιφάνεια χρησιμοποιώντας τυπικά φρεάτια εξόρυξης υπόγειων υδάτων (Megharaj, et al. 2014).

Εδαφική Πλύση (Soil Washing)

Η εδαφική πλύση είναι μια τεχνολογία η οποία συνδυάζει τον διαχωρισμό των κόκκων λόγω μεγέθους και την χημική πλύση με χρήση υδατικών διαλυμάτων. Η διαδικασία βασίζεται στο γεγονός ότι οι περισσότεροι οργανικοί και ανόργανοι ρύποι τείνουν να δεσμεύονται με άργιλο, λάσπη και οργανικά σωματίδια εδάφους. Αυτή η τεχνική περιλαμβάνει μια αρχική διαδικασία μηχανικής διαλογής για την αφαίρεση χονδροειδών υλικών όπως πλαστικά απόβλητα, ξύλα και πέτρες. Στη συνέχεια, το κοσκινισμένο χώμα αναμιγνύεται με το διάλυμα πλύσης και τα κλάσματα του εδάφους διαχωρίζονται με τη βαρύτητα σε δεξαμενές καθίζησης. Οι διεργασίες πλύσης διαχωρίζουν τα λεπτά από τα χονδρότερα σωματίδια και συμπυκνώνουν τους ρύπους σε λάσπη μικρότερου όγκου, η οποία υπόκειται είτε περαιτέρω επεξεργασίας με άλλες μεθόδους (π.χ. αποτέφρωση ή βιοαποκατάσταση) είτε απόρριψης (Fernández et al., 2022).

Σταθεροποίηση – Στερεοποίηση (Stabilization – Solidification)

Η Σταθεροποίηση στοχεύει στην μείωση της επικινδυνότητας ενός αποβλήτου ή εδάφους μέσω διεργασιών οι οποίες μεταβολίζουν τους προϋπάρχοντες ρύπους σε λιγότερα διαλυτούς, κινητικούς και τοξικούς. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η χημική ακινητοποίηση των επικίνδυνων ενώσεων και η μείωση της διαλυτότητάς τους.

Η Στερεοποίηση περιλαμβάνει το σύνολο των διεργασιών που εγκλωβίζουν τα απόβλητα ή το έδαφος σε ένα στερεό αυξημένης αντοχής. Οι διεργασίες αυτές οδηγούν στην δέσμευση των ρύπων είτε με μηχανικό τρόπο είτε με χημικές αντιδράσεις μεταξύ του εδάφους και αντιδραστηρίων που τους στερεοποιούν. Η κινητικότητα των ρύπων μειώνεται λόγω της μείωσης της επιφάνειάς τους, που είναι εκτεθειμένη ή και την απομόνωσή τους εντός μιας αδιαπέρατης κάψουλας. Πράγμα που προκαλεί την μειωμένη διαπερατότητα του εδάφους (Ευάγγελος Γιδαράκος et al., 2008-2009).

2.3.2 Θερμικές μέθοδοι εξυγίανσης

Η θερμική επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών βασικό στόχο έχει την καταστροφή οργανικών κυρίως ρύπων και τη μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς και ανόργανα τελικά προϊόντα. Ανάλογα με την αναπτυσσόμενη θερμοκρασία, επιτυγχάνεται διαφορετικό ποσοστό καταστροφής των υφιστάμενων ρύπων και έκλυση απαερίων διαφορετικής σύστασης.

Αποτέφρωση (Incineration)

Η αποτέφρωση (ή καύση) αποτελεί μια μέθοδο επεξεργασίας αποβλήτων, η οποία εφαρμόζεται και στην περίπτωση ρυπασμένων εδαφών και περιλαμβάνει την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών (870 έως 1200°C) για την εξάτμιση, την αποσύνθεση ή και την καταστροφή οργανικών ρύπων, παρουσία οξυγόνου. Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορα συστήματα αποτέφρωσης, των οποίων η τελική απόδοση μπορεί να υπερβεί ακόμη και το 99,99% (Ευάγγελος Γιδαράκος et al., 2008-2009).

Πυρόλυση (Pyrolysis)

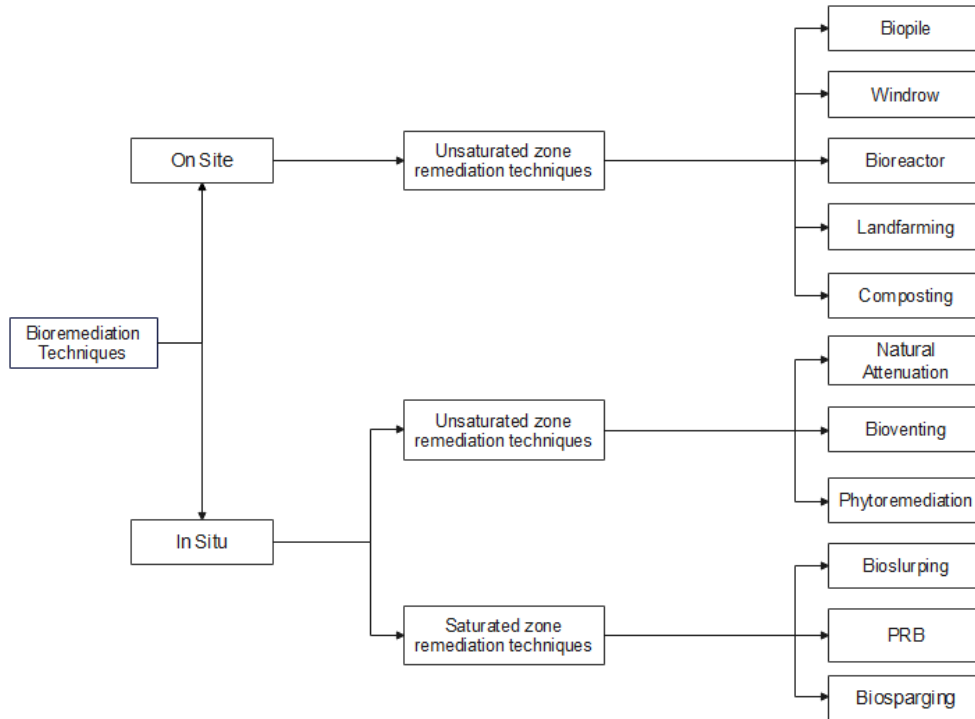
Η πυρόλυση είναι μια μέθοδος θερμικής επεξεργασίας αποβλήτων και ρυπασμένων εδαφών, η οποία περιλαμβάνει την θερμική αποδόμηση οργανικών ρύπων, απουσία οξυγόνου ή άλλων αντιδρώντων αερίων. Στην πράξη, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης δεν απουσιάζει τελείως το οξυγόνο, αλλά υπάρχει σε ποσότητα μικρότερη από τη στοιχειομετρική. Η πυρόλυση λαμβάνει χώρα υπό πίεση και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 430°C, ενώ τα τελικά προϊόντα της περιλαμβάνουν καύσιμα αέρια συστατικά (π.χ. CO, CH₄, H₂, κα.), μικρές ποσότητες υγρών και ένα στερεό υπόλειμμα, που περιέχει άνθρακα και τέφρα (Ευάγγελος Γιδαράκος et al., 2008-2009).

Θερμική Εκρόφηση (Thermal Desorption)

Η θερμική εκρόφηση αποτελεί μια διεργασία κατά την οποία πτητικοί / ημι-πτητικοί ρύποι θερμαίνονται στην κατάλληλη για κάθε περίπτωση θερμοκρασία. Θεωρείται μια τεχνολογία αποκατάστασης που χρησιμοποιεί σαν διεργασίες την εξάτμιση και την εκρόφηση ως τους κύριους μηχανισμούς για την απομάκρυνση των ρύπων. Η θέρμανση γίνεται είτε άμεσα ή έμμεσα υπό κενό είτε κατευθείαν στο φέρον αέριο ώστε να συμβεί ο διαχωρισμός των ρύπων από το έδαφος. Το αέριο αυτό ανακυκλώνεται, συμπυκνώνεται ή αφαιρείται κατά το τέλος της διαδικασίας για γίνει η διαχείριση του (Zhao et al., 2019).

2.3.3 Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης

Ως βιοαποκατάσταση ορίζεται η διαδικασία κατά την οποία τα οργανικά απόβλητα αποικοδομούνται με βιολογικές διεργασίες, υπό ελεγχόμενες συνθήκες, σε μη τοξικούς ρύπους ή σε επίπεδα κάτω από τα όρια συγκέντρωσης που έχουν καθοριστεί από τις ρυθμιστικές αρχές (Mueller, 1996). Εφαρμόζεται κυρίως ως μια μέθοδος διαχείρισης αποβλήτων αξιοποιώντας μικροοργανισμούς όπως είναι οι μύκητες, τα βακτήρια και τα φύκη. Οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στην διαδικασία αυτή μπορεί να είναι αυτόχθονοι ή αλλόχθονοί, δηλαδή μπορεί να υπάρχουν ήδη στην περιοχή ή να χρησιμοποιηθούν "ξένοι" οργανισμοί οι οποίοι δεν εντοπίζονται φυσικά στην περιοχή. Θεωρείται περισσότερο αποδοτική και οικολογική μέθοδος εξυγίανσης γι' αυτό προτιμάται σε σχέση με φυσικοχημικές μεθόδους αποκατάστασης. Οι μέθοδοι της βιο – εξυγίανσης εμφανίζονται με διαφορετικές υλοποιήσεις που διαφέρουν κατά περίπτωση ανάλογα με τις συνθήκες και τα πρωτογενή δεδομένα του ρυπασμένου χώρου. Ειδικότερα, η διαχείριση των ρύπων εξαρτώνται από τη φύση τους καθώς και άλλες μεταβλητές που αναφέρονται στο κεφάλαιο 2.5. (Sharma, 2021).



Εικόνα 1 Τεχνικές βιολογικής εξυγίανσης

Με βάση τον τόπο που εφαρμόζεται μια μέθοδος δύναται να την κατηγοριοποιήσουμε σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Ο πρώτος τρόπος εφαρμογής της απορρύπανσης είναι ο επιτόπιος (in situ) ο οποίος περιλαμβάνει το σύνολο των διαδικασιών που διεξάγονται στην τοποθεσία του ρυπασμένου εδάφους χωρίς κάποια περαιτέρω μεταφορά. Το αρνητικό αυτής της μεθόδου είναι το μεγάλο κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού. Ακόμη σε πολλές περιπτώσεις οι οργανικοί ρύποι εγκλωβίζονται κάτω από την επιφάνεια της ρυπασμένης περιοχής, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να μη είναι πάντοτε αποτελεσματική (Sutar and Das, 2012). Ο δεύτερος τρόπος ονομάζεται on-site/ex situ, ο οποίος συνδέεται με την εκσκαφή, την μεταφορά και την επεξεργασία/απορρύπανση του ρυπασμένου εδάφους σε κάποια εργαστηριακή μονάδα είτε δίπλα είτε μακριά από το χώρο ρύπανσης. Συνήθως οι μέθοδοι που υπάγονται σε αυτή την κατηγορία θεωρούνται κοστοβόρες διότι περιλαμβάνουν τα έξοδα της μεταφοράς και της εκσκαφής, όμως επιτρέπουν την εφαρμογή αποτελεσματικότερων μεθόδων σε ελεγχόμενο περιβάλλον σε σχέση με τις επιτόπιες (Gonçalves Sales Da Silva *et al.*, no date).

Με βάση τον βαθμό κορεσμού σε νερό του εδάφους, οι μέθοδοι διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: μέθοδοι εφαρμόσιμες σε κορεσμένα εδάφη και μέθοδοι εφαρμόσιμες σε ακόρεστα εδάφη.

Ακόρεστα καλούνται τα εδάφη στα οποία οι πόροι του εδάφους είναι γεμάτοι με νερό, αέρα και υδρατμούς. Η ζώνη αυτή οριοθετείται μεταξύ της επιφάνειας του εδάφους και της φρεατικής στάθμης.

Κορεσμένα καλούνται τα εδάφη στα οποία όλοι οι πόροι του εδάφους είναι γεμάτοι με νερό στην κατάσταση αυτή το έδαφος συγκρατεί τη μέγιστη ποσότητα νερού. Το πάνω όριο της ζώνης αυτής των εδαφών λέγεται φρεατική στάθμη ή υπόγεια στάθμη ενώ το κατώτερο μέρος της περιορίζεται από ένα αδιαπέρατο όριο.

On Site/Ex-situ βιολογικές μέθοδοι

Σε αυτή την περίπτωση, το ρυπασμένο υλικό απομονώνεται και μεταφέρεται σε ειδικές εγκαταστάσεις όπου υφίσταται επεξεργασία. Οι on-site/ex-situ τεχνικές βιολογικής αποκατάστασης εφαρμόζονται με

γνώμονα: το λειτουργικό κόστος, την έκταση και το βάθος, τον τύπο, τη θέση και τα γεωλογικά χαρακτηριστικά της ρυπασμένης τοποθεσίας. Οι τεχνικές αυτές εμφανίζουν αυξημένο ρυθμό αποδόμησης των ρύπων διότι επιτρέπουν τον έλεγχο συγκεκριμένων παραμέτρων που επηρεάζουν το ρυθμό αυτό. Ακόμη, δύναται να ομογενοποιηθεί το ρυπασμένο έδαφος οδηγώντας σε καλύτερα αποτελέσματα στην εφαρμογή τέτοιων μεθόδων σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Εν αντιθέσει με τις επιτόπιες τεχνικές, οι *ex situ/on site* θεωρούνται δαπανηρές λόγω της εκσκαφής του χώρου και της επεξεργασίας που απαιτείται. Επιπλέον, η εκσκαφή εδάφους οδηγεί σε αύξηση της κινητικότητας των ρύπων και της έκθεσης του εδάφους σε αυτούς. Ως εκ τούτου, η τοποθεσία πρέπει συχνά να προσαρμόζεται εκ των προτέρων με την εγκατάσταση συστημάτων επίστρωσης στην προς επεξεργασία περιοχή, προκειμένου να αποφευχθεί η διαρροή ρύπων.

Biopiles

Η συγκεκριμένη μέθοδος βιοαποκατάστασης περιλαμβάνει τη συσσώρευση ρυπασμένου εδάφους στην επιφάνεια του με την μορφή σωρού, ακολουθείται από επεξεργασία με προσθήκη θρεπτικών συστατικών, που αποσκοπεί στην αύξηση των μικροβιακών δραστηριοτήτων. Σε πολλές περιπτώσεις ενισχύεται ο ρυθμός αποκατάστασης της μεθόδου με την εισπνοή θερμού αέρα στο σωρό ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη διαθεσιμότητα οξυγόνου στους μικροοργανισμούς. The components of this technique are: aeration, irrigation, nutrient and leachate collection systems, and a treatment bed (Chibueze Azubuike *et al.*, no date). Για την σωστή εφαρμογή της μεθόδου πρέπει να ληφθούν υπόψη παράγοντες όπως η ταυτοποίηση και μελέτη της μικροβιακής κοινότητας/κοινοπραξιών μεταξύ των μικροβίων, ο τύπος των θρεπτικών συστατικών που προστίθενται στο έδαφος, η περιεκτικότητα σε υγρασία, το pH, η θερμοκρασία, ο αριθμός των μικροβίων, ο παράγοντας διόγκωσης, η προσθήκη θρεπτικών συστατικών που επηρεάζουν τη διαδικασία βιοαποδόμησης (Gandhi *et al.*, 2022).

Windrows

Τα windrows είναι ένας σωρός, παρόμοιος με τα Biopile, που κατασκευάζεται από το ρυπασμένο έδαφος και αερίζεται από περιοδική στρέψη ανά τακτά χρονικά διαστήματα χρησιμοποιώντας μηχανήματα (εκσκαφέας). Η στρέψη αυτή στοχεύει στην αύξηση της αποκατάστασης ενισχύοντας τις δραστηριότητες αποικοδόμησης μικροοργανισμών που υπάρχουν στο έδαφος. Η περιστροφή του ρυπασμένου εδάφους σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα συνοδεύεται από προσθήκη νερού. Ο κύριος στόχος της διαδικασίας είναι η ενίσχυση του αερισμού, η ελεγχόμενη κατανομή ρύπων και ο μεταβολισμός των ρύπων από τους μικροοργανισμούς (Barr, 2002).

Bioreactors

Οι βιο- αντιδραστήρες μετατρέπουν πρώτες ύλες σε συγκεκριμένα προϊόντα κατά την διάρκεια της βιοαποκατάστασης. Στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα δημιουργούνται οι ιδανικές συνθήκες για την ανάπτυξη του μικροβιακού πληθυσμού. Πιο συγκεκριμένα, οι συνθήκες που μπορεί αυτή η μέθοδος αποκατάστασης να παραμετροποιήσει είναι: η ρύθμιση του pH με μεγάλη ακρίβεια, η ανάδευση, η θερμοκρασία, ο αερισμός, η συγκέντρωση υποστρώματος, και η συγκέντρωση του εμβολίου. Αρχικά, το εδαφικό υλικό το οποίο έχει προέλθει από ανασκαφή μετακινείται μαζί με τα θρεπτικά συστατικά και το νερό, όπου αναμιγνύονται με το μολυσμένο έδαφος και το οξυγόνο σε έναν βιο- αντιδραστήρα. Στην συνέχεια γίνεται αυτή η προσαρμογή των συνθηκών βιοαποδόμησης. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας αυτής, το έδαφος αφαιρείται και ξηραίνεται με τη βοήθεια φίλτρων κενού, φίλτρων πίεσης και φυγοκεντρικών (Alori *et al.*, 2022). Το καθαρισμένο χύμα στη συνέχεια εναποτίθεται, ενώ το υγρό που προκύπτει υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία. Δεδομένης της προσαρμοστικότητάς τους, τα σχέδια βιο- αντιδραστήρα είναι σε θέση να μεγιστοποιήσουν τη μικροβιακή αποικοδόμηση ενώ οι αβιοτικές απώλειες περιορίζονται στο ελάχιστο (Bala *et al.*, 2022).

Landfarming

Το Landfarming είναι μια τεχνική βιολογικής αποκατάστασης του εδάφους, η οποία θεωρείται on site ή ex-situ ανάλογα την περιοχή επεξεργασίας, που περιλαμβάνει την ανάμειξη του ρυπασμένου εδάφους για τη βελτίωση των βιολογικών και φυσικών παραγόντων του εδάφους καθώς και των χημικών διεργασιών της βιοαποδόμησης. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, τα εδάφη πρέπει να παρακολουθούνται για να ελέγχεται το μέγεθος του μικροβιακού πληθυσμού, το pH, η συγκέντρωση των θρεπτικών συστατικών, η περιεκτικότητα σε υγρασία και η συγκέντρωση των συστατικών. Σαν τεχνολογία θεωρείται από τις πιο βασικές για την βιολογική αποκατάσταση λόγω του χαμηλού κόστους και του χαμηλού αποτυπώματος που εμφανίζει. Υπάρχουν όμως ορισμένοι περιορισμοί και μειονεκτήματα που σχετίζονται με αυτήν την τεχνική όπως η ανάγκη για μεγάλο χώρο εργασίας, το κόστος εκσκαφής και η χαμηλή απόδοση στην απομάκρυνση ανόργανων ρύπων. Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα του landfarming είναι η απελευθέρωση πτητικών οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον (Gonçalves Sales Da Silva *et al.*, no date).

Composting

Το Composting είναι μια βιολογική διαδικασία που παράγει από μόνη της θερμότητα και χρησιμοποιείται ως λύση διαχείρισης οργανικών αποβλήτων, η οποία διακρίνεται σε τέσσερις φάσεις: τη μεσόφιλη, τη θερμόφιλη, την ψύξη και την ωρίμανση. Αυτές οι φάσεις έχουν διαφορετική θερμοκρασία, ανάγκη για οξυγόνο, δομή μικροβιακής κοινότητας, σταθερότητα, περιεκτικότητα σε άνθρακα, περιεκτικότητα σε άζωτο και pH. Αυτή η διαδικασία αποδόμησης λαμβάνει τη μορφή πλήρους ανοργανοποίησης/μεταβολισμού, συν-μεταβολισμού ή μη ειδικής εξωκυτταρικής οξείδωσης. Οι διαφορετικές μικροβιακές κοινότητες που υπάρχουν στα υλικά composting είναι υπεύθυνες για τη βιοαποικοδόμηση των οργανικών ρύπων. Εκτός από τη διαχείριση οργανικών αποβλήτων, το compost μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφο-βελτιωτικό και ως οργανικό λίπασμα (Lin *et al.*, 2022).

In-Situ βιολογικές μέθοδοι

Οι επιτόπιες τεχνικές αποκατάστασης εδαφών πραγματοποιούνται στην ρυπασμένη τοποθεσία χωρίς την οποιαδήποτε μετακίνηση του ρυπασμένου εδάφους.

Φυσική Εξασθένηση

Ο όρος «φυσική εξασθένηση» (Monitored Natural Attenuation – MNA) αναφέρεται σε διεργασίες όπως αραίωση, διασπορά, εξάτμιση, καθίζηση, ανταλλαγή ιόντων, προσρόφηση, μετασηματισμός και αποδόμηση, οι οποίες οδηγούν στην αποκατάσταση τόσο της κορεσμένης όσο και της ακόρεστης ζώνης ενός εδάφους. Οι μικροοργανισμοί είναι το μέσο εφαρμογής της φυσικής εξασθένησης μέσω των οποίων αδρανοποιούνται τόσο οι οργανικοί όσο και οι ανόργανοι ρύποι. Στην μέθοδο αυτή απαιτείται η εγκατάσταση ενός δικτύου παρακολούθησης, υπό την μορφή των περιοδικών δειγματοληψιών και αναλύσεων, είναι τα χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν την φυσική εξασθένηση και με την έλλειψη ανθρώπινης παρέμβασης στον τόπο ρύπανσης (Röling *et al.*, 2002).

Βιολογική ενίσχυση

Το Bioaugmentation είναι μια φιλική μέθοδος αποκατάστασης προς το περιβάλλον και οικονομικά βιώσιμη προσέγγιση για την «ενίσχυση» των μικροβιακών πληθυσμών σε οργανικά μολυσμένα εδάφη με την προσθήκη μικροοργανισμών ή βιολογικών προσθέτων (επιφανειοδραστικά), τα οποία μεταβολίζουν τους ρύπους μετατρέποντας τους σε λιγότερο επικίνδυνες ενώσεις. Η πιο κοινή μέθοδος bioaugmentation είναι η απευθείας προσθήκη μικροοργανισμών οι οποίοι διαθέτουν τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για την μετατροπή συγκεκριμένης σύστασης ρύπων. Αποτέλεσμα της προσθήκης αυτής είναι η ενίσχυση της ικανότητας και του ρυθμού αποδόμησης. Δεδομένου ότι οι μικροοργανισμοί ή τα

ένζυμα επιλέγονται σύμφωνα με τη μεταβολική τους ικανότητα να αποδομούν τους ρύπους. Σε σύγκριση με τα βιολογικά διεγερτικά και τον βιολογικό αερισμό, οι μικροοργανισμοί ή τα ένζυμα έχουν τα πλεονεκτήματα της υψηλής επίδρασης αποικοδόμησης, μικρότερων κύκλων αποκατάστασης και ευρείας προσαρμοστικότητας (Gao et al., 2022).

Βιοδιέγερση

Η βιοδιέγερση χαρακτηρίζεται από την τροποποίηση του περιβάλλοντος για την ενεργοποίηση υπαρχόντων βακτηρίων ικανών για βιοαποκατάσταση. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη διαφόρων μορφών θρεπτικών ουσιών και δεκτών ηλεκτρονίων, όπως είναι ο φώσφορος, το άζωτο, το οξυγόνο ή ο άνθρακας, τα οποία σε άλλη περίπτωση εντοπίζονται σε αρκετά χαμηλές ποσότητες στο έδαφος, με αποτέλεσμα να περιορίζουν τη μικροβιακή δραστηριότητα. Οι δυσκολίες που προκύπτουν με την εφαρμογή της μεθόδου αυτής είναι ότι λόγω της ομοιόμορφης κατανομής των αυτόχθονων μικροοργανισμών στο έδαφος πρέπει τα θρεπτικά συστατικά που προστίθενται να είναι διαθέσιμα για το σύνολο των μικροοργανισμών. Στην πραγματικότητα όμως στο έδαφος παρεμβάλλονται αδιαπέρατες λιθολογίες (π.χ. άργιλοι) και ασυνέχειες οι οποίες εμποδίζουν την δίοδο των πρόσθετων ουσιών ή οδηγούν τις ουσίες αυτές σε μια συγκεκριμένη διαδρομή σύμφωνη με τις ασυνέχειες αντίστοιχα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αδυναμία της μεθόδου να καταφέρει ομοιόμορφη εξάπλωση και κατανομή των θρεπτικών συστατικών (Omokhagbor Adams et al., 2020).

Βιοαερισμός

Η μέθοδος του bioventing περιλαμβάνει την τροφοδοσία της ακόρεστης ζώνης (vadose zone) με οξυγόνο ώστε να προκληθεί η διεγερση της μικροβιακής δραστηριότητας. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο έδαφος, οι υπάρχοντες μικροοργανισμοί που έχουν την ικανότητα να αποικοδομούν αερόβια τους υφιστάμενους οργανικούς ρύπους, αναπτύσσονται και η δράση τους ενισχύεται. Συνήθως, προστίθενται θρεπτικά συστατικά και αυξάνεται τεχνητά η υγρασία για να ενισχυθεί η διαδικασία της αποκατάστασης. Αυτό σε συνδυασμό με την διαθεσιμότητα του οξυγόνου, οδηγεί στον πολλαπλασιασμό του μικροβιακού πληθυσμού με τελικό στόχο την μετατροπή των ρύπων σε άλλους λιγότερο μολυσματικούς (Philp and Atlas 2005).

Φυτοεξυγίανση

Φυτοεξυγίανση είναι ένα σύνολο τεχνολογιών που χρησιμοποιούν την βλάστηση ως μέσο συγκράτησης, καταστροφής ή αποβολής των ρύπων. Αυτή η τεχνολογία αποτελεί μια καινοτόμο, οικονομικά αποδοτική εναλλακτική λύση στις πιο καθιερωμένες μεθόδους επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων (Sumiahadi and Acar, 2018). Υπάρχουν διάφορες στρατηγικές φυτοαποκατάστασης που ισχύουν για την αποκατάσταση εδαφών μολυσμένων με βαρέα μέταλλα, όπως (i) phytostabilization—χρησιμοποιώντας φυτά για τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων στο έδαφος, (ii) phytoextraction—χρησιμοποιώντας φυτά για την εξαγωγή και αφαίρεση βαρέων μετάλλων από εδάφους, (iii) phytovolatilization—χρησιμοποιώντας φυτά για την απορρόφηση βαρέων μετάλλων από το έδαφος και απελευθέρωση στην ατμόσφαιρα ως πτητικές ενώσεις και (iv) phytofiltration—χρησιμοποιώντας υδροπονικά καλλιεργημένα φυτά για την απορρόφηση ή την προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων από υπόγεια ύδατα και υδατικά απόβλητα (Salt et al., 1995; Ernst, 2005; Marques et al., 2009). Άλλες στρατηγικές φυτοαποκατάστασης περιλαμβάνουν τη φυτοαποικοδόμηση και τη ριζοαποδόμηση, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση οργανικών ρύπων (M Leung et al., 2020).

Bioslurping

Το bioslurping είναι μια τεχνική η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για την αποκατάσταση τόσο της κορεσμένης όσο και της ακόρεστης ζώνης, συνδυάζει διάφορες μεθόδους όπως είναι ο βιοαερισμός, η

εξαγωγή ατμών του εδάφους (SVE) και η άντληση LNAPL. Η εφαρμογή της τεχνικής γίνεται μέσω ενός σωλήνα που απορροφά τα LNAPL από έναν ταμειυτήρα (κορεσμένη ζώνη) και μεταφέρει τους ρύπους προς την επιφάνεια. Στην συνέχεια οδηγούνται σε μια δεξαμενή στην οποία αποικοδομούνται μέσω του βιοαερισμού οι ρύποι που είναι πτητικοί και αποβάλλονται μέσω του αέρα, ενώ αυτοί που δεν είναι παραμένουν στην υγρή φάση. Οι τελευταίοι υφίστανται περαιτέρω επεξεργασία κατά την οποία διαχωρίζονται σε ρύπους και νερό. Το bioslurping εφαρμόζεται για την απομάκρυνση ρύπων που επιπλέουν στον υδροφόρο ορίζοντα όπως τα λεγόμενα ελαφριά υγρά μη υδατικής φάσης (LNAPLs), τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό. Μετά την πλήρη απομάκρυνση των ρύπων, η εγκατάσταση μπορεί να συνεχίσει να χρησιμοποιείται για τον παραδοσιακό βιοαερισμό μέχρι την ολοκλήρωση της βιοαποκατάστασης (Gonçalves Sales Da Silva et al., no date).

Biosparging

Το Biosparging είναι μια in situ μέθοδος βιοαποκατάστασης κατά την οποία ο αέρας εγχέεται είτε κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα είτε κάτω την υπόγεια επιφάνεια του εδάφους για να ενισχυθεί η διαθεσιμότητα οξυγόνου, που αποσκοπεί στη διέγερση των μικροοργανισμών. Σε αντίθεση με τον βιοαερισμό, σε αυτή τη μέθοδο, ο αέρας εγχέεται σε μια ζώνη κορεσμού για να ενισχύσει τη βιοαποικοδόμηση μετακινώντας τους ρύπους (π.χ. VOCs) προς τα πάνω στην ακόρεστη ζώνη. Η διαπερατότητα του εδάφους και η φύση των ρύπων είναι οι δύο κύριοι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η μέθοδος αυτή. Η διαπερατότητα του εδάφους συνδέεται άμεσα με τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων στους μικροοργανισμούς (Yadav et al., 2021).

2.4 Παράγοντες που επιδρούν στην βιολογική αποκατάσταση εδαφών

2.4.1 Βιοτικοί Παράγοντες

Η διαθεσιμότητα των βακτηρίων που αποικοδομούν τους υδρογονάνθρακες

Ο ρυθμός βιοαποδόμησης των υδρογονανθράκων σχετίζεται άμεσα με τη διαθεσιμότητα των οργανισμών αποικοδόμησης στο ρυπασμένο περιβάλλον. Αυτά τα πιθανά βακτήρια είναι ενεργά και μπορούν να μεταβολίσουν/αποικοδομήσουν τους υδρογονάνθρακες είτε αερόβια ή αναερόβια. Ωστόσο, η διαθεσιμότητά τους όσον αφορά την αφθονία και την ποικιλία των ειδών συνδέεται με τους περιβαλλοντικούς παράγοντες καθώς και με τον τύπο και τη φύση των ρύπων υδρογονανθράκων (Kebede et al., 2021).

Οι συνεργατικές και ανταγωνιστικές σχέσεις μεταξύ των βακτηρίων

Οι βακτηριακές κοινότητες δημιουργούν συνεργατικές ή/και ανταγωνιστικές σχέσεις για την επιβίωσή τους σε περιβάλλοντα ρυπασμένα με υδρογονάνθρακες. Οι ανταγωνιστικές σχέσεις αναπτύσσονται μεταξύ μελών διαφορετικών ειδών ή μεταξύ μελών του ίδιου είδους επηρεάζοντας την αποτελεσματικότητα της βιοαποκατάστασης (Macaulay, 2015). Μια μελέτη έδειξε ότι ο ανταγωνισμός από την αλληλεπίδραση μεταξύ αυτόχθονων και αλλόχθονων μικροβίων εμποδίζει τις μεταβολικές δραστηριότητες μεταξύ τους και ως εκ τούτου περιορίζει την αποτελεσματικότητα της βιοαποδόμησης των υδρογονανθράκων (Liu et al., no date). Επομένως, η αλληλεξάρτηση των μικροβιακών πληθυσμών είναι σημαντική για την επιτυχή εφαρμογή της βιοαποκατάστασης. Έχει αποδειχθεί ότι ορισμένες μικροβιακές κοινοπραξίες που αποικοδομούν τους υδρογονάνθρακες αναπτύσσουν συνεργατικές σχέσεις για πλήρη αποικοδόμηση.

Αυτόχθονα και Αλλόχθονα Βακτήρια Αποικοδόμησης Υδρογονανθράκων

Η προέλευση των μικροοργανισμών που καλούνται να συμμετάσχουν στην εξυγίανση ενός εδαφικού υλικού είναι πολύ σημαντική. Αυτό συμβαίνει διότι η επιβίωση και η ικανότητα μεταβολισμού των

μικροοργανισμών που εισάγονται σε μια ρυπασμένη τοποθεσία εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και την διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών. Πιο συγκεκριμένα μελέτες έχουν δείξει ότι η εκμετάλλευση αυτόχθονων βακτηριακών κοινοπραξιών ήταν πιο αποτελεσματική σε σύγκριση με τα εξωγενή βακτήρια καθώς οι γηγενείς μικροοργανισμοί είναι καλά προσαρμοσμένοι στο περιβάλλον τους και αναπτύσσονται πιο γρήγορα σαν πληθυσμός, με αποτέλεσμα να είναι πιο αποτελεσματική η βιοαποδόμηση. Αντίθετα οι αλλόχθονοι μικροοργανισμοί συνήθως δεν μπορούν να αποφύγουν τον ανταγωνισμό με τους τοπικούς οργανισμούς και τους διάφορους αβιοτικούς παράγοντες. Έτσι, χρησιμοποιούνται μόνο στην περίπτωση που ο τοπικός μικροβιακός πληθυσμός δεν μπορεί να διαχειριστεί την ρύπανση (Zawierucha *et al.*, 2014). Απόρροια των παραπάνω είναι ότι σε περιοχές με αρκετή ζέση ή κρύο προτιμάται τη χρήση γηγενών μικροοργανισμών στην διαδικασία απομάκρυνσης. Αυτοί οι γηγενείς μικροοργανισμοί θα είναι προσαρμοσμένοι, μη επεμβατικοί στην περιοχή θεραπείας και χαρακτηρίζονται από μακροχρόνια παραμονή σε τέτοιου είδους περιβάλλοντα (Yar *et al.*, 2021).

Ποικιλότητα και Δομή βακτηριακών κοινοτήτων

Τα εδαφικά περιβάλλοντα που είναι επιβαρυνμένα με ρύπους υδρογονανθράκων αλλάζουν τη δομή της μικροβιακής κοινότητας, επηρεάζοντας έτσι τη μεταβολική δραστηριότητα των βακτηρίων που αποδομούν τους υδρογονάνθρακες. Έτσι, η δομή και η ποικιλομορφία της βακτηριακής κοινότητας που έδειξαν ότι η κοινότητα (εγχώρια ή εισαγόμενη) είναι αποτελεσματική με ένα μεμονωμένο στέλεχος για την πλήρη αποικοδόμηση των ρύπων υδρογονανθράκων στο έδαφος (Kebede *et al.*, 2021). Αν και ορισμένα βακτήρια έχουν αναφερθεί ότι έχουν ένα ευρύ φάσμα ικανότητας αποικοδόμησης υδρογονανθράκων πετρελαίου σχεδόν κανένα βακτήριο δεν μπορεί να αποικοδομήσει ολόκληρο το κλάσμα υδρογονανθράκων του πετρελαίου. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι διαφορετικά γηγενή βακτήρια έχουν διαφορετικά καταλυτικά ένζυμα. Έτσι, οι ρόλοι τους σε ρυπασμένες από πετρέλαιο περιοχές ποικίλλουν επίσης ευρέως. Αυτό σημαίνει ότι η αποκατάσταση της ρύπανσης από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες απαιτεί την κοινή δράση πολλαπλών λειτουργικών βακτηρίων για να επιτευχθεί το καλύτερο αποτέλεσμα καθαρισμού του περιβάλλοντος (Cycó *et al.*, 2018). Η κατανόηση της δομής, της ποικιλομορφίας και της αλληλεπίδρασης μιας μικροβιακής κοινότητας είναι απαραίτητη για την μέτρηση της ικανότητας τους να μεταβολίσουν ρύπους αλλά και για το προσδιορισμό του είδους των υδρογονανθράκων που μπορεί αυτή η κοινότητα να αποικοδομήσει. Επομένως, χρησιμοποιώντας την κοινοπραξία πιθανών μικροβίων με γενικά ευρεία καταβολικά ένζυμα και γονίδια, η βιοαποικοδόμηση μπορεί να γίνει ταχύτερη, αποτελεσματική και πλήρης (Kebede *et al.*, 2021).

Ο Αριθμός βακτηρίων που διασπούν τους υδρογονάνθρακες

Ο αριθμός (πληθυσμιακή πυκνότητα) των βακτηρίων που αποικοδομούν τους υδρογονάνθρακες είναι βασικός παράγοντας για την αποδόμηση των ρύπων υδρογονανθράκων στο έδαφος. Οι κατευθυντήριες γραμμές της EPA των ΗΠΑ προτείνουν ότι η βιοαποκατάσταση είναι εφικτή όταν υπάρχει περίπου 10³ CFU/g χώματος του μικροβιακού πληθυσμού. Ωστόσο, ο χαμηλός μικροβιακός πληθυσμός και η ανεπαρκής μικροβιακή ποικιλότητα επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της βιοαποκατάστασης. Το αποτέλεσμα της βιοαποκατάστασης είναι συνάρτηση της ικανότητας των εμβολιασμένων μικροβιακών αποικοδομητών να παραμένουν ενεργοί στο φυσικό περιβάλλον. Επομένως, η αύξηση της ικανότητας των εμβολιασμένων μικροβιακών αποικοδομητών με βιοαύξηση ή προώθηση της δραστηριότητας των γηγενών μικροβιακών αποικοδομητών μέσω βιοδιέγερσης θα μπορούσε να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της βιοαποκατάστασης (Lin, Pan and Cheng, 2010).

Η Ικανότητα των βακτηρίων να μεταβολίσουν ρύπους

Η αποδόμηση των έμμονων οργανικών ρύπων από μικρόβια επιτελείται από τα καταβολικά τους ένζυμα. Τα ένζυμα αυτά βοηθούν στην κατάλυση της διαδικασίας αποδόμησης πολύπλοκων μορίων σε απλούστερες, απελευθερώνοντας την αποθηκευμένη χημική ενέργεια στους δεσμούς αυτών των

μορίων. Κατανοώντας λοιπόν την εξέλιξη των καταβολικών οδών και των βασικών καταβολικών ενζύμων δίνεται η δυνατότητα ανάλογα με τον τύπο του ρύπου η επίτευξη καλύτερου καθαρισμού του. Η μείωση της τοξικότητας των οργανικών ενώσεων από διάφορους μικροοργανισμούς γίνεται μέσω οξειδωτικής σύζευξης υπό την παρουσία οξειδοοδουκτασών. Στην συνέχεια τα μικρόβια εξάγουν ενέργεια για να σπάσουν χημικούς δεσμούς και για να βοηθήσουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα οργανικό υπόστρωμα σε άλλη χημική ένωση. Οι οξειδοοδουκτάσες ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες με βάση τις αντιδράσεις που καταλύουν: οξυγενάσες, μονοοξυγενάσες και διοξυγενάσες (TENG and CHEN, 2019). Τα περισσότερα βακτήρια που αποικοδομούν τους υδρογονάνθρακες δεν είναι σε θέση να καταβολίσουν όλους τους τύπους ενώσεων υδρογονανθράκων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι διαθέτουν εξειδικευμένα ένζυμα αποικοδόμησης υδρογονανθράκων. Ως αποτέλεσμα, μερικά μπορούν να αφομοιώσουν αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, ενώ άλλα μπορούν να διασπάσουν μόνο αρωματικούς, με λίγα μόνο μικρόβια να διαθέτουν φυσιολογικά διαφορετική μεταβολική ικανότητα (Kebede *et al.*, 2021).

Δυναμικό οξειδοαναγωγής βακτηρίων

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι η τάση ενός χημικού είδους είτε να μειώνεται με την αποδοχή ηλεκτρονίων είτε να οξειδώνεται με τη δωρεά ηλεκτρονίων (Reddy *et al.*, 2000). Η οξείδωση είναι η δωρεά ηλεκτρονίων σε άλλες ουσίες και η αναγωγή είναι η αποδοχή ηλεκτρονίων από άλλες ουσίες. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής δείχνει πόσο οξειδωμένο είναι το έδαφος καθώς και τη διαθεσιμότητα ηλεκτρονίων στα εδάφη. Οι χαμηλότερες τιμές οξειδοαναγωγής υποδηλώνουν περισσότερες αναερόβιες και μειωμένες συνθήκες ενώ οι υψηλότερες τιμές υποδηλώνουν αερόβιες ή λιγότερο ακραίες αναερόβιες συνθήκες (Mobilian and Craft, 2022). Τα βακτήρια απαιτούν ενέργεια η οποία παράγεται μέσα στα κύτταρα μέσω μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής. Τα βακτήρια, επομένως, καταβολίζουν τους ρύπους, σε περιβάλλον είτε αερόβιο είτε αναερόβιο, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη τη μεταφορά ηλεκτρονίων από δότες σε δέκτες ηλεκτρονίων. Αυτό το φαινόμενο εξαρτάται από τα δυναμικά οξειδοαναγωγής που είναι σημαντικά για να οδηγήσουν την οξείδωση των ρύπων που προέρχονται από υδρογονάνθρακες για παραγωγή ενέργειας (αναπνοή) και για να ενισχύσουν την ανάπτυξή τους μειώνοντας το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Για αερόβιες συνθήκες, το οξυγόνο δεν δρα μόνο ως τελικός δέκτης ηλεκτρονίων, αλλά είναι επίσης σημαντικός παράγοντας για την ενζυματική ενεργοποίηση των αρωματικών υδρογονανθράκων ως μονο ή διοξυγενάσες. Πολλές φορές η διαδικασία αναπνοής και βιοαποδόμησης μπορεί να ελεγχθεί από τη διαθεσιμότητα συγκεκριμένων δεκτών ηλεκτρονίων (Kebede *et al.*, 2021).

2.4.2 Αβιοτικοί Παράγοντες

2.4.2.1 Χαρακτηριστικά των Υδρογονανθράκων

Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του ρυπαντή

Τα φυσικά χαρακτηριστικά όπως είναι η ρευστότητα των ενώσεων και η επιφάνεια μιας πετρελαιοκηλίδας επηρεάζουν άμεσα στην ανθεκτικότητα και τον ρυθμό αφομοίωσης των υδρογονανθράκων από τα μικρόβια, με αποτέλεσμα να επιβραδύνουν ή να επιταχύνουν τη βιοαποδόμηση. Αντίστοιχα τα χημικά χαρακτηριστικά του πετρελαίου καθορίζονται από τις ενώσεις των υδρογονανθράκων που εμπεριέχονται μέσα του, τα οποία και μεταβάλλουν την ταχύτητα η ακόμα και την ικανότητα του εδάφους να εξυγιανθεί. Για παράδειγμα τα αλκάνια μπορούν να αποικοδομηθούν μέσα σε εβδομάδες, εν αντιθέσει με τα διακλαδισμένα αλκάνια και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες με πολλαπλούς δακτυλίους που είναι ανθεκτικοί στη μικροβιακή αποικοδόμηση (Macauley, 2015). Ακόμη έχουν σημειωθεί περιπτώσεις όπου μετά την δημιουργία μια πετρελαιοκηλίδας, ο ρυπαντής λόγω των συνθηκών διάβρωσης που επικρατούν στην επιφάνεια υφίσταται μια σειρά φυσικοχημικών διεργασιών. Οι διεργασίες είναι ικανές να αλλάξουν τη σύνθεση και τις ιδιότητες του πετρελαίου

επηρεάζοντας τον βαθμό αποικοδόμησης των υδρογονανθράκων, τη δέσμευση και την αλληλεπίδραση με τα μικρόβια του εδάφους. Η τύχη και η εξάπλωση αυτών των ενώσεων στο υπέδαφος εξαρτάται από το ιξώδες και την ποσότητα του πετρελαίου (Koshlaf et al., 2017).

Η Συγκέντρωση των Υδρογονανθράκων

Οι συγκεντρώσεις των ρύπων επηρεάζουν άμεσα τη μικροβιακή δραστηριότητα. Όταν οι συγκεντρώσεις είναι πολύ υψηλές, οι προσμείξεις μπορεί να είναι τοξικές και να επιδρούν αρνητικά στον ρυθμό ανάπτυξης και παραγωγή βιομάζας από τους αποικοδομητές. Αντίθετα, η χαμηλή συγκέντρωση υδρογονανθράκων μπορεί να αποτρέψει την ενεργοποίηση των ενζύμων και προκαλέσει την μη διαθεσιμότητα άνθρακα για την υποστήριξη της μικροβιακής ανάπτυξης, με αποτέλεσμα να κατασταλεί η μικροβιακή δραστηριότητα (Poznyak et al., 2019).

Βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων υδρογονανθράκων

Η διαδικασία της βιοαποκατάστασης εξαρτάται από την ικανότητα των μικροοργανισμών να αποτοξινώσουν ή να μετασχηματίσουν μέσω μεταβολισμού το ρύπο σε μοριακό επίπεδο. Αυτό ελέγχεται τόσο από την προσβασιμότητα όσο και από τη βιοδιαθεσιμότητα των αποβλήτων (Antizar-Ladislao, 2010). Μετά την είσοδο στο περιβάλλον του εδάφους, οι ρύποι συνδέονται γρήγορα με την ορυκτολογική δομή ορυκτών και με την οργανική ύλη ως αποτέλεσμα ενός συνόλου φυσικών και χημικών διεργασιών. Η ικανότητα των εδαφών να απελευθερώνουν ρύπους καθορίζει την ευαισθησία τους στη μικροβιακή αποικοδόμηση, επηρεάζοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της βιοαποκατάστασης. Η υδατοδιαλυτότητα, η πτητικότητα ή η αντιδραστικότητα των οργανικών ρύπων ποικίλλει πολύ όλοι αυτοί οι παράγοντες μπορεί να επηρεάσουν τη βιοδιαθεσιμότητά τους στο νερό και στο έδαφος (Megharaj et al., 2011). Άλλοι παράγοντες σαν και τους παραπάνω είναι η υδροφοβικότητα, η χαμηλή υδατοδιαλυτότητα (μεγάλο μοριακό βάρος), η χαμηλή συγκέντρωση, ο χαμηλός ρυθμός διάχυσης, η εκρόφιση από το έδαφος και τα ανόργανα κολλοειδή, η χημική δομή, η θερμοκρασία, το ιξώδες, η διάρκεια της μόλυνσης και τα χαρακτηριστικά του εδάφους (Kebede et al., 2021).

2.4.2.2 Φυσικοί Παράμετροι

Εδαφικά Χαρακτηριστικά

Τα χαρακτηριστικά των μικροοργανισμών και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων στο έδαφος καθορίζουν την πιθανή αλληλεπίδραση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Ωστόσο, εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες του τόπου. Η ανάπτυξη και η δραστηριότητα των μικροοργανισμών επηρεάζονται από το pH, τη θερμοκρασία, την υγρασία, τη δομή του εδάφους, τη διαλυτότητα στο νερό, τα θρεπτικά συστατικά, τα χαρακτηριστικά τοποθεσίας, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, την έλλειψη εκπαιδευμένου ανθρώπινου δυναμικού σε αυτόν τον τομέα και τη φυσικοχημική βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων (Abatenh et al., 2017).

Προφίλ Εδάφους

Η περιοχή του εδάφους είναι σημαντικός παράγοντας που περιορίζει τη βιοαποικοδόμηση των υδρογονάνθρακες στο χερσαίο περιβάλλον. Οι υπόγειες εδαφικές περιοχές περιλαμβάνουν τη ζώνη vadose (ακόρεστη ζώνη) και τη ζώνη των υπόγειων υδάτων (κορεσμένη ζώνη). Η περιοχή του επιφανειακού εδάφους έχει τον υψηλότερο μικροβιακό πληθυσμό λόγω της τακτικής εισροής του οργανικού υλικού από φυτά και ζώα. Αντίθετα, το ίζημα στην περιοχή της ζώνης των υπόγειων υδάτων έχει τον χαμηλότερο μικροβιακό πληθυσμό λόγω της επικράτησης ανοξικών συνθηκών (ανεπαρκής οξυγόνο, φαινόμενο που αυξάνεται με το βάθος (Adriaens et al., 1993). Πολλά αναερόβια και λίγα αερόβια έχουν βρεθεί να επιβιώνουν στην κορεσμένη ζώνη (Macaulay, 2015).

Κοκκομετρία

Η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων ενός εδάφους χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των υδραυλικών ιδιοτήτων όπως είναι η καμπύλη συγκράτησης νερού των κόκκων καθώς και την κορεσμένη/ακόρεστη αγωγιμότητα. Μια τέτοιου είδους ανάλυση βοηθά στην καλύτερη κατανόηση τόσο των χημικών όσο και των φυσικών ιδιοτήτων ενός εδαφικού υλικού (π.χ. διατμητική αντοχή, αντιδραστικότητα, χημικές αντιδράσεις). Ακόμη σημαντικός παράγοντας θεωρείται η ειδική επιφάνεια των κόκκων διότι επιδρά και αυτή στην ταχύτητα/ευκολία έναρξης των αντιδράσεων (Emeka Arinze, Nnamdi Ekwueme and Chibuzo Ekeleme, 2022). Αυτό φαίνεται σε μελέτη των (Haghollahi, Fazaelipour and Schaffie, 2016) όπου καταλήγει στο συμπέρασμα ότι σε αμμώδες εδαφικό υλικό (63μm – 2 mm) δύναται η εξυγίανση οργανικών ρύπων σε ποσοστό 70 % ενώ σε ιλυώδες υλικό δεν είναι εφικτό λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων, πράγμα που οφείλεται στην έλλειψη διαθεσιμότητας οξυγόνου και θρεπτικών συστατικών. Ως εκ τούτου, για αποτελεσματική και ταχεία βιοαποικοδόμηση, τα σωματίδια του εδάφους που στραγγίζονται απότομα (αύξηση του πορώδους) είναι απαραίτητα για την εντατικοποίηση της βιοδιαθεσιμότητας του ρύπου, την παροχή οξυγόνου και την ενίσχυση του μεταβολισμού και της ανάπτυξης πιθανών αυτόχθονων μικροβίων.

Διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών

Η βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών επηρεάζει την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των μικροβίων, καθώς και τον ρυθμό βιοαποδόμησης και την αποτελεσματικότητα. Η βελτιστοποίηση της βακτηριακής αναλογίας C:N:P μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της βιοαποδόμησης, ειδικά όταν παρέχονται βασικά θρεπτικά συστατικά όπως το N και το P. Ο άνθρακας, ο φώσφορος και το άζωτο είναι μερικά μόνο από τα θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται οι μικροοργανισμοί για να επιβιώσουν (Bala *et al.*, 2022). Αυτό σημαίνει ότι η παρουσία ή η προσθήκη θρεπτικών συστατικών (N, P, και K) στο ρυπασμένο έδαφος προκαλεί έντονη βιοδιέγερση των μικροοργανισμών και καθορίζει την κατανομή και την αποικοδόμηση των ρύπων. Όταν υπάρχει μεγάλη συσσώρευση περιεχομένου οργανικού άνθρακα στις ρυπασμένες με υδρογονάνθρακες περιοχές, υπάρχει η ταχεία εξάντληση άλλων ανόργανων θρεπτικών συστατικών, με αποτέλεσμα η αποικοδόμηση των υδρογονανθράκων να είναι επίσης περιορισμένη. Έτσι για να αποφευχθεί κάτι τέτοιο, οι μελέτες συνέστησαν προσαρμογή της αναλογίας άνθρακα/αζώτου/φωσφόρου (C/N/P) σε 100:10:1 έως 100:20:1 για σημαντική βιοαποδόμηση υδρογονανθράκων. Πράγμα που μπορεί να επιτευχθεί είτε μέσω της προσθήκης ουρίας, φωσφορικών, λιπασμάτων N-P-K είτε αμμωνίου (Kebede *et al.*, 2021).

Διαθεσιμότητα του Οξυγόνου

Η διαθεσιμότητα οξυγόνου είναι πολύ σημαντικός παράγοντας, διότι ως τελικός δέκτης ηλεκτρονίων διασφαλίζει το οξειδωτικό και αναγωγικό περιβάλλον στο έδαφος. Η αερόβια διαδικασία χαρακτηρίζεται από μεταβολικές δραστηριότητες που περιλαμβάνουν αντιδρών οξυγόνο. Οι μονοοξυγενάσες και οι διοξυγενάσες είναι δύο ένζυμα από τα κύρια που χρησιμοποιούνται από τα αερόβια μικρόβια στη διαδικασία μετασχηματισμού και ανοργανοποίησης των ρύπων. Οι μικροβιακές διεργασίες συχνά περιορίζονται από τη διαθεσιμότητα οξυγόνου, το οποίο προέρχεται είτε με διάχυση από την ατμόσφαιρα είτε μέσω διάλυσης και μεταφοράς από το νερό. Η διαδικασία αυτή είναι πολύ αργή με αποτέλεσμα πολλές φορές οι συγκεντρώσεις του O₂ να είναι μικρότερες το 1mg/L, δηλαδή να καταναλωθεί πλήρως το οξυγόνο και το σύστημα να μετατραπεί σε αναερόβιο. Η διαθεσιμότητα αυτή επηρεάζεται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες και την κοκκομετρία του εδάφους. Ειδικότερα, όταν το έδαφος είναι αμμώδες ή μεγέθους χαλικιού τότε παρατηρείται σωστός αερισμός, εν αντιθέσει με τα αργιλικά ή και τα υψηλά σε οργανικά εδάφη που περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό η κυκλοφορία του οξυγόνου ((European Soil Data Centre (ESDAC), no date; Kebede *et al.*, 2021; Dar and Naseer, 2022)).

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη του μικροβιακού φορτίου και το περιεχόμενο του εδάφους σε οργανικούς ρύπους. Αυτό συμβαίνει διότι μερικοί ρύποι για να αποικοδομηθούν αλλά και οι κύκλοι στους οποίους τα ένζυμα μπορούν να τους μεταβολίσουν απαιτούν ορισμένες θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία επηρεάζει τα μικροβιακά φυσιολογικά χαρακτηριστικά. Ως εκ τούτου, μπορεί να επιταχύνει ή να επιβραδύνει τη διαδικασία βιοαποκατάστασης. Ο ρυθμός της μικροβιακής δραστηριότητας, η διαλυτότητα, η βιοδιαθεσιμότητα, η διάχυση και οι ενζυμικές δραστηριότητες των μικροοργανισμών αυξάνονται επίσης καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, όπου και κορυφώνονται στη βέλτιστη θερμοκρασία. Αρχίζει όμως να μειώνεται απότομα όταν η θερμοκρασία αυξηθεί ή μειωθεί πέρα από το βέλτιστο αυτό σημείο (Sharma *et al.*, 2022).

Επίδραση του pH

Το pH σχετίζεται με το πόσο όξινη, βασική ή αλκαλική είναι μια ένωση, το οποίο έχει τη δική του επίδραση στη μικροβιακή δραστηριότητα, όπου επηρεάζει το μεταβολισμό και απομακρύνει τους ρύπους. Υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές pH από 6-8 έδειξαν κατώτερα αποτελέσματα αποικοδόμησης των αποβλήτων (Abatenh *et al.*, 2017). Η παραγωγή και η συσσώρευση βακτηριακών αποβλήτων μπορεί να αλλάξει το pH των μολυσμένων με υδρογονάνθρακες εδάφους και κατά συνέπεια να επηρεάσει τη διαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών, τη διαλυτότητα των ρύπων, τη βιοδιαθεσιμότητα και τις μικροβιακές δραστηριότητες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το βέλτιστο pH του εδάφους είναι σημαντικό επειδή ρυθμίζει την μικροβιακή βιομάζα, την δραστηριότητα των ενζύμων και για την ενίσχυση της βιοαποικοδόμησης των υδρογονανθράκων (Kebede *et al.*, 2021).

Υγρασία

Η υγρασία λειτουργεί ως μέσο για την μεταφορά θρεπτικών συστατικών και την απομάκρυνση των παράγωγων αποβλήτων των μικροοργανισμών στα σωματίδια του εδάφους. Επίσης επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα των υδρογονανθράκων, την κατάσταση αερισμού, τη φύση και την ποσότητα των διαλυτών υλικών, την ωσμωτική πίεση, τις διαδικασίες διάχυσης, τη μεταφορά των παραγόμενων αερίων, το επίπεδο τοξικότητας του εδάφους και το pH του εδάφους (Kebede *et al.*, 2021). Τα χαμηλά επίπεδα υγρασίας μειώνουν τη μικροβιακή δραστηριότητα, ενώ η περίσσεια νερού μπορεί να δημιουργήσει αντίσταση στη μεταφορά οξυγόνου και μπορεί επίσης να δημιουργήσει ανεπιθύμητα στραγγίσματα (Schjøning *et al.*, 2011). Στη βιοαποκατάσταση η περιεκτικότητα σε υγρασία αντιπροσωπεύεται συνήθως σε ένα κλάσμα της ικανότητας συγκράτησης νερού του εδάφους. Η βέλτιστη τιμή της υγρασίας, ωστόσο, είναι συνάρτηση του τύπου του εδάφους, της κατανομής του μεγέθους των πόρων και της υφής του εδάφους (Haghollahi *et al.*, 2016).

Αλατότητα

Στους πιθανούς λόγους για την επίδραση της αλατότητας στη διαδικασία βιοαποκατάστασης συγκαταλέγεται η άμεση αναστολή της μεταβολικής δραστηριότητας λόγω του δυσμενούς-υψηλού ωσμωτικού δυναμικού του περιβάλλοντος του μικροβίου και η αλλοιωμένη διαλυτότητα ή η προσρόφηση τοξικών ή βασικών ιόντων (Amatya *et al.* 2002). Το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι η αλατότητα είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την ανάπτυξη και την ποικιλότητα των μικροβίων. Διεργασίες όπως η έκπλυση και η αλλαγή της δομής των σωματιδίων του μολυσμένου εδάφους είναι σημαντικές για την αλλαγή της αλατότητας του εδάφους και επομένως θα διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στη βιοαποκατάσταση του ρυπασμένου με πετρέλαιο εδάφους (Qin *et al.*, no date).

Κεφάλαιο 3^ο – Μεθοδολογία

3.1 Σχεδιασμός του Πειράματος

Στόχος του πειράματος είναι να εξεταστεί ο ρυθμός με τον οποίο αποδομείται το πετρέλαιο στο έδαφος σε συνάρτηση με τις διάφορες συνθήκες που επικρατούν σε αυτό. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε να εξεταστεί ο ρυθμός βιο-αποδόμησης σε έδαφος μετά από τεχνητή ρύπανση με πετρέλαιο, ως έχει, με προσθήκη θρεπτικών συστατικών και με προσθήκη θρεπτικών συστατικών και εμπορικού προϊόντος μικροοργανισμών. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε και τυφλό δείγμα– στο οποίο το εδαφικό υλικό δεν ρυπάνθηκε.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την τοποθέτηση 20 κιλών εδαφικού υλικού, το οποίο αποτελείται από χώμα εκκαφής και compost σε αναλογία 4:1 κ.β. ως έχει, μοιρασμένα ισόποσα σε 4 ομάδες δοχείων. Σε κάθε ομάδα εφαρμόζονται διαφορετικές διαδικασίες βιο-εξυγίανσης με τέτοιο τρόπο ώστε να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητά τους. Για να γίνει αυτή η σύγκριση μεταξύ των μεθόδων πρέπει οι τέσσερις ομάδες δειγμάτων να συντηρούνται στις ίδιες συνθήκες (pH, Υγρασία, Θερμοκρασία).

Στην πρώτη ομάδα ΔΧ1 δεν γίνεται κάποια προσθήκη ρύπου, έτσι ώστε το έδαφος να χρησιμοποιηθεί ως τυφλό δείγμα, ενώ στις υπόλοιπες ομάδες (ΔΧ2-ΔΧ3-ΔΧ4) προστίθεται 5% diesel. Στην ομάδα ΔΧ2 μετά την προσθήκη του diesel δεν υπάρχει κάποια άλλη παρέμβαση ενώ στις ομάδες ΔΧ3 και ΔΧ4 ακολουθεί περεταίρω επεξεργασία. Πιο συγκεκριμένα, στην ομάδα ΔΧ3 προκαλείται τεχνητή διέγερση των προϋπαρχόντων μικροοργανισμών με προσθήκη θρεπτικών συστατικών μέσω εφαρμογής λιπάσματος και στην ομάδα ΔΧ4 προστίθενται οι μικροοργανισμοί και τα θρεπτικά συστατικά. Τα παραπάνω συνοψίζονται στον Πίνακα 1:

Πίνακας 1 Κωδικοποίηση και σύσταση αρχικών δειγμάτων

Ομάδα	Δείγματα	Έδαφος	Compost	Πετρέλαιο κίνησης	Θρεπτικά συστατικά	Μικροοργανισμοί
ΔΧ1	Δ1 – Δ2 - Δ3	80%	20%	-	-	-
ΔΧ2	Δ4 – Δ5 – Δ6	76%	19%	5%	-	-
ΔΧ3	Δ7 – Δ8 – Δ9	76%	19%	5%	0,88g	-
ΔΧ4	Δ10 – Δ11 – Δ12	76%	19%	5%	0,88 g	0,22 g

Η αρχική ποσότητα των 5kg επιλέχθηκε διότι απαιτούνται περίπου 200g εδαφικού υλικού για να γίνουν οι απαραίτητες μετρήσεις εβδομαδιαίως. Αυτές οι μετρήσεις περιλαμβάνουν τον υπολογισμό του pH, της υγρασίας, της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα (TOC) και των υδρογονανθράκων (TPH). Οι μετρήσεις της συγκέντρωσης των TPH γίνονται με τη χρήση της μεθόδου Gas Chromatography-FID. Αντίστοιχα οι μετρήσεις της υγρασίας διεξάγονται με την χρήση μιας ζυγαριάς ξηρού βάρους. Στην περίπτωση που καταγραφούν μειωμένες τιμές υγρασίας γίνεται προσθήκη αποστειρωμένου – απειονισμένου νερού ώστε να επανέλθει σε κανονικά επίπεδα η τιμή αυτή. Για την μέτρηση του pH χρησιμοποιείται ένα πεχάμετρο. Ο άμεσος υπολογισμός του TOC επιτυγχάνεται μέσω της μεθόδου Walkley Black, η οποία μετρά το ποσοστό του εύκολα οξειδωμένου άνθρακα.

Η παραπάνω μεθοδολογία επαναλαμβάνεται 2 ακόμη φορές (για ένα σύνολο 12 δοχείων) ώστε να λάβουμε στατιστικά δεδομένα για την ακρίβεια και το αποτέλεσμα των μετρήσεων/του πειράματος.

Το σύνολο της πειραματικής διαδικασίας και των μετρήσεων έλαβε χώρα στο εργαστήριο της POLYECO S.A.

Πρωτόκολλο Πειράματος

Σημείωση: Πρέπει να διασφαλιστεί ότι η αποθήκευση των δειγμάτων θα γίνει σε ένα χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας, διότι είναι σημαντικοί παράγοντες που μπορούν να δημιουργήσουν αμφιβολίες ως προς την αξιοπιστία των μετρήσεων.

Προετοιμασία Εδάφους

Βήμα 1^ο – Ανάμειξη του εδαφικού υλικού με Compost σε αναλογία 1:4 με το χώμα.

Βήμα 2^ο – Προσθήκη εδαφικού υλικού σε κάθε ένα δοχείο των ομάδων ΔΧ1, ΔΧ2, ΔΧ3 και ΔΧ4.

Βήμα 3^ο – Προσθήκη diesel συγκέντρωσης 50.000 mg/kg στις ομάδες ΔΧ2, ΔΧ3 και ΔΧ4.

Βήμα 4^ο – Προσαρμογή του pH σε τιμές μεταξύ 6 – 8. Στην περίπτωση που είναι κάτω από το προαναφερμένο εύρος απαιτείται προσθήκη ασβέστη, ενώ σε περίπτωση που είναι μεγαλύτερη η τιμή του pH από 8 τότε κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη θείου ή θειικού αργιλίου ή θειικού οξέος.

Βήμα 5^ο – Προσθήκη θρεπτικών συστατικών (N , P). Σύμφωνα με τις οδηγίες του προϊόντος απαιτούνται για 5kg δείγματος εδάφους 0,00013kg λιπάσματος 20:10:10 N:P:K (αφορά στις ομάδες ΔΧ3 και ΔΧ4).

Προετοιμασία Μικροοργανισμών

Βήμα 6^ο – Προσθήκη της απαιτούμενης ποσότητας των μικροοργανισμών (0,000333kg ανά 5kg δείγματος) σε δεκαπλάσια ποσότητα από τον όγκο νερού (εξαρτάται από το προϊόν που θα χρησιμοποιήσουμε).

Βήμα 7^ο – Ανάδευση του κάθε δοχείου έως ομογενοποίησης του υλικού.

Βήμα 8^ο – Επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας 2 φορές.

Συχνότητα δειγματοληψίας:

Εβδομαδιαίος έλεγχος υγρασίας, pH, TOC, N, P, K.

Μηνιαίος έλεγχος: TRH

3.2 Μέθοδος δειγματοληψίας εδαφών

Η δειγματοληψία των εδαφών έγινε σύμφωνα με τα οριζόμενα της οδηγίας Laga PN98, η οποία περιλαμβάνει τον τρόπο που διεξάγεται η δειγματοληψία σε σωρούς χώματος. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία χωρίζεται:

- Στο σχεδιασμό της δειγματοληψίας
- Στην διεξαγωγή της δειγματοληψίας
- Στην καταγραφή της δειγματοληψίας

Ο σχεδιασμός της δειγματοληψίας προσαρμόζεται ανάλογα με τον τόπο προέλευσης του υλικού, τον τύπο του χώματος, την ομοιογένεια/ετερογένεια και την κοκκομετρία του. Η διεξαγωγή της δειγματοληψίας εμπεριέχει την εφαρμογή είτε στατιστικών είτε εμπειρικών τρόπων για τον προσδιορισμό του αριθμού των δειγμάτων που απαιτούνται για αντιπροσωπευτική δειγματοληψία καθώς και συγκεκριμένων οδηγιών που αφορούν τον όγκο συγκεκριμένων υλικών μέσα στο σωρό που πρέπει να αφαιρούνται αν είναι πολύ μεγάλος από την συνολική κοκκομετρία του σωρού.

Υπάρχουν διαφορετικές μεθοδολογίες ανάλογα με τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται για την δειγματοληψία, τέτοια εργαλεία είναι: σωλήνες δειγματοληψίας, τρυπάνι, σέσουλα και φορτωτής. Ο τρόπος που επιλέχθηκε να γίνει η δειγματοληψία στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν με τη χρήση φορτωτή όπου ανοίγεται η σωρός στο έδαφος και στην συνέχεια λαμβάνεται ανά 30 εκατοστά δείγμα με φτυάρι για τον χαρακτηρισμό του σωρού. Ενώ το υπόλοιπο χώμα αποθηκεύεται για την χρήση του κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Στην συνέχεια οι ποσότητες που λήφθηκαν από το σωρό μειώθηκαν περαιτέρω για τις ανάγκες του πειράματος με τετραμερισμό και με την χρήση splitter.

Μεθοδολογία Splitter

Για να γίνει αντιπροσωπευτική δειγματοληψία του χώματος που θα χρησιμοποιηθεί στα δοχεία του πειράματος χρησιμοποιείται splitter, κατά το οποίο:

1. Το χώμα μέσω ενός splitter χωρίζεται σε 2 ποσότητες
2. Μετακινείται εναλλάξ το πάνω μέρος του Splitter στα δύο ακριανά δοχεία κρατώντας το μεσαίο σταθερό
3. Η ποσότητα χώματος ρίπτεται από το προηγούμενο ακριανό δοχείο στο επόμενο ζευγάρι δοχείων
4. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου ληφθεί η επιθυμητή ποσότητα.
5. Στην συνέχεια το χώμα υφίστανται τετραμερισμό έως ότου φτάσει στην απαιτούμενη ποσότητα.

Η καταγραφή της δειγματοληψίας περιλαμβάνει την καταχώρηση σε φόρμες οποιασδήποτε παρατήρησης ή δεδομένου που προκύπτει κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας. Η παραπάνω

διαδικασία εκτελέστηκε στα πλαίσια του χαρακτηρισμού του χώματος που χρησιμοποιήθηκε μετέπειτα στο πείραμα.

Όσον αφορά την δειγματοληψία κατά την διάρκεια του πειράματος μετά από ανάδευση του χώματος συλλεγόταν τυχαίο δείγμα από 5 διαφορετικά σημεία το οποίο χρησιμοποιούταν για όλες της αναλύσεις του πειράματος με εξαίρεση των TPH όπου απομακρύνονταν οι πέτρες με μέγεθος μεγαλύτερο των 2mm. Η συγκεκριμένη μέτρηση απαιτεί 10g δείγμα ως έχει, με αποτέλεσμα αν συμπεριληφθεί κάποιο τεμάχιο πολύ αδρής κοκκομετρίας πέτρα κατά την δειγματοληψία να επιδρά άμεσα στην αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος και κατά συνέπεια στη ποιότητα της μέτρησης.

3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι

3.3.1 Προσδιορισμός pH

Ο προσδιορισμός του pH περιλαμβάνει την χρήση ενός ηλεκτροδίου για την εύρεση της πραγματικής συγκέντρωσης (ελεύθερων) ιόντων υδρογόνου ενός δείγματος, και η οποία προσδίδει τις όξινες ή αλκαλικές ιδιότητες στο δείγμα. Το pH υπολογίζεται με pH-μετρο το οποίο αποτελείται από ένα ποτενσιόμετρο, ένα ηλεκτρόδιο συνδυασμού και σύστημα μέτρησης θερμοκρασίας. Το εύρος εφαρμογής της μεθόδου είναι για τιμές pH από 0 – 14 ενώ η μέτρηση διεξάγεται σύμφωνα με τα πρότυπα EN 13037 (Soil improvers and growing media - Determination of pH) και ISO 10390 (Soil, treated biowaste and sludge - Determination of pH). Ο κύριος περιορισμός της μεθόδου είναι ο χρονικός περιορισμός για τα στερεά και οργανικά υποστρώματα όπου η μέτρηση του pH πρέπει να γίνει εντός μίας ώρας από την στιγμή προετοιμασίας του διαλύματος.

3.3.2 Στερεό υπόλειμμα

Η μέτρηση του στερεού υπολείμματος γίνεται μέσω της τοποθέτησης ενός δείγματος σε κλίβανο θερμοκρασίας $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως ότου σταθεροποιηθεί η μάζα και φανεί το υπόλειμμα ξηρό. Η μέθοδος της ξήρανσης εφαρμόζεται σύμφωνα με το πρότυπο EN 15934 (Ιλύες, κατεργασμένα βιοαπόβλητα, εδάφη και απόβλητα - Υπολογισμός του κλάσματος ξηράς ύλης με προσδιορισμό ξηρού υπολείμματος ή περιεκτικότητας νερού) και μετράται το στέρεο υπόλειμμα που μένει με την ολοκλήρωσή της. Το % στερεό υπόλειμμα του δείγματος υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$w_{dr} = \frac{m_c - m_a}{m_b - m_a} \cdot f$$

w_{dr} είναι το ξηρό υπόλειμμα του δείγματος, εκφρασμένο ως κλάσμα μάζας σε ποσοστό (%) ή σε γραμμάρια ανά χιλιόγραμμο (g/kg).

m_a είναι η μάζα του άδειου πιάτου, εκφρασμένη σε γραμμάρια (g).

m_b είναι η μάζα του δίσκου που περιέχει το δείγμα, εκφρασμένη σε γραμμάρια (g).

m_c είναι η μάζα του δίσκου που περιέχει το αποξηραμένο δείγμα, εκφρασμένη σε γραμμάρια (g).

f είναι ο συντελεστής μετατροπής $f = 100$ για την έκφραση των αποτελεσμάτων ως κλάσμα μάζας σε ποσοστό (%) και $f = 1\ 000$ για την έκφραση των αποτελεσμάτων σε γραμμάρια ανά χιλιόγραμμο (g/kg)

Αν και το πρότυπο EN 15934 (Ιλύες, κατεργασμένα βιοαπόβλητα, εδάφη και απόβλητα - Υπολογισμός του κλάσματος ξηράς ύλης με προσδιορισμό ξηρού υπολείμματος ή περιεκτικότητας νερού) ορίζει ως θερμοκρασία θέρμανσης του εδαφικού υλικού για τον υπολογισμό του στερεού υπολείμματος τους 105°C , για την αποφυγή της απώλειας υδρογονανθράκων χαμηλής αλυσίδας άνθρακα λόγω πτητικότητας, η θερμοκρασία ξήρανσης ορίστηκε στους $45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.3 Προσδιορισμός μετάλλων με φασματομετρία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES)

Για να προσδιοριστεί το περιεχόμενο ενός δείγματος σε μέταλλα ακολουθούνται συνδυαστικά δύο μεθοδολογίες. Η πρώτη μεθοδολογία περιλαμβάνει την ανίχνευση των κύριων στοιχείων (Al, Si, Ca & Fe) μέσω σύντηξης. Στην σύντηξη το δείγμα αφού είναι κατάλληλα επεξεργασμένο, εκνεφώνεται και τοποθετείται στο πυρσό του πλάσματος. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του πλάσματος, (>6.000°C) τα άτομα διεγείρονται και εκπέμπουν ενέργεια σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος το καθένα. Η ενέργεια αυτή καταγράφεται από τα οπτικά συστήματα του μηχανήματος και ποσοτικοποιείται μέσω λογισμικού.

Η σύντηξη των δειγμάτων πραγματοποιείται με την συσκευή αυτόματης σύντηξης της Claisse Fluxer και την χρήση flux. Αρχικά εντός πλατίνας ζυγίζονται 0,25 g δείγματος με 2,5 g lithium borate και 0,5 g lithium bromide και στην συνέχεια τοποθετούνται στους 1.050 °C για 12 λεπτά. Τέλος, το τήγμα εγχύεται σε δ/μα 10% HCl. Για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων K και P απαιτείται ομογενοποιημένο και λειοτριβημένο δείγμα, το οποίο χρησιμοποιείται χώνευση με διάλυμα βασιλικού νερού. Το διάλυμα αυτό αποτελείται από τρία μέρη υδροχλωρίου προς ένα μέρος νιτρικού οξέος. Τα δείγματα με το μείγμα των οξέων (aqua regia) τοποθετούνται σε θερμαντική πλάκα για 17min, στους 80-85 °C. Στην συνέχεια τα δείγματα αυτά διηθούνται με διηθητικό χαρτί σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 2 φορές για κάθε δείγμα.

3.3.4 Απώλεια πύρωσης (LOI -Loss of ignition)

Η απώλεια πύρωσης (L.O.I., Loss on Ignition) αποτελεί την επί τοις % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Σύμφωνα με την EN 196-2 (Method of testing cement Chemical analysis of cement), ποσότητα ξηρού δείγματος μάζας (1,00 ± 0,05) g τοποθετείται σε καλυμμένο χωνευτήριο στον κλίβανο στους 950 °C ±25 °C για 5min. Στην συνέχεια, αφαιρείται το καπάκι και αφήνεται στον κλίβανο για τουλάχιστον άλλα 10min μέχρις ότου επιτευχθεί σταθερή μάζα, κάνοντας διαδοχικές αναφλέξεις 15 λεπτών που ακολουθούνται κάθε φορά με ψύξη και στη συνέχεια ζύγισμα. Η σταθερή μάζα επιτυγχάνεται όταν η διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών ζυγίσεων είναι μικρότερη από 0,000 5 g.

$$LOI = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100$$

Όπου,

- m_1 , μάζα κάψας και δείγματος πριν το στάδιο της θέρμανσης σε (g),
- m_2 , μάζα κάψας και δείγματος μετά το στάδιο της θέρμανσης σε (g)

3.3.5 Ανίχνευση Οργανικών Ουσιών με Αέριο Χρωματογράφο συζευγμένο με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (GC-FID)

Σε αυτή την μέθοδο ανάλυσης χρησιμοποιείται ομογενοποιημένο δείγμα το οποίο για την συγκράτηση της υγρασίας του εκχυλίζεται με μίγμα ακετόνης/εξανίου υπο την παρουσία μηχανικής ανάδευσης η υπερήχων. Η οργανική φάση διαχωρίζεται και εκπλένεται εις διπλούν με υπερκάρθαρο νερό. Τοποθετείται σε χρωματογραφικές στήλες πληρωμένων με florasil και Na₂SO₄ ώστε να απομακρυνθούν οι πολικές ενώσεις. Ακολουθεί ανάλυση με την βοήθεια αέριου χρωματογράφου συζευγμένου με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (GC-FID) όπου υπολογίζεται το συνολικό εμβαδόν των κορυφών μεταξύ των χρόνων έκλουσης των προτύπων του n-decane και του n-tetracontane και η ποσότητα των υδρογονανθράκων προσδιορίζεται με την βοήθεια εξωτερικού προτύπου που αποτελείται από μίγμα δύο διαφορετικών τύπων ορυκτελαίων. Το εύρος διαπιστευμένης μέτρησης είναι 100-50000 mg/kg και τα αποτελέσματα δίνονται σε ξηρή βάση. Για περιοχή συγκέντρωσης 100-10000 mg/kg, η μέθοδος που

εφαρμόζεται είναι η EN 14039:2004 (Characterization of waste — Determination of hydrocarbon content in the range of C10 to C40 by gas chromatography), ενώ για περιοχή συγκέντρωσης 10001-50000 mg/Kg η μέθοδος που εφαρμόζεται είναι εσωτερική που βασίζεται στη EN 14039:2004 (Characterization of waste — Determination of hydrocarbon content in the range of C10 to C40 by gas chromatography). Με αυτήν την μέθοδο προσδιορίζονται όλοι οι υδρογονάνθρακες των οποίων το σημείο ζέσεως κυμαίνεται προσεγγιστικά μεταξύ της περιοχής των 175°C έως 525°C. Κανονικά αλκάνια από C₁₀H₂₂ έως C₄₀H₈₂, ισοαλκάνια, κυκλοαλκάνια, αλκυλο-βενζόλια, αλκυλοναφθαλένια και πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις ορίζονται ως υδρογονάνθρακες με την προϋπόθεση ότι δεν προσροφώνται στο florisil κατά το στάδιο του καθαρισμού. Οι πτητικοί υδρογονάνθρακες δεν μπορούν να προσδιοριστούν ποσοτικά με αυτήν την μέθοδο.

3.3.6 Ανίχνευση κρυσταλλικών φάσεων με περιθλασιμετρία ακτίνων – X (XRD)

Τα φαινόμενα περίθλασης παράγονται από την παρεμβολή ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων και δεσμιδών σωματιδίων με την ύλη. Αυτή η παρεμβολή σχετίζεται άμεσα με τις ιδιότητες των κρυσταλλικών φάσεων που υπάρχουν στο σύστημα. Ο νόμος του Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$), περιγράφει τη γεωμετρική σχέση μεταξύ τριών παραγόντων οι οποίοι πρέπει να ικανοποιούνται για να υπάρξει περίθλαση. Οι παράγοντες σχετίζονται με: (1) την απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων στον κρύσταλλο (d_{hkl}), (2) το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (λ) και (3) τη γωνία περίθλασης (2θ) –δηλαδή η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας και της περιθλασμένης δέσμης. Οι τεχνικές περίθλασης στην ουσία παρέχουν πολύ βασικές πληροφορίες για τη φύση του υλικού, τη φυσική του κατάσταση και την κρυσταλλοχημική του διάταξη σε ατομικό και μοριακό επίπεδο, παρέχοντας μέσα χαρακτηρισμού και ερμηνείας κρυσταλλικών ενώσεων (Artioli, 2017).

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την προεπεξεργασία του δείγματος περιλαμβάνει την ξήρανση του στους 100°C και την κονιορτοποιησή του με την χρήση του δισκόμυλου έως ότου το μέγεθος των κόκκων φτάσει <600 μm. Στην συνέχεια σε αχάτινο γουδί τρίφθηκε το δείγμα ώστε να μειωθεί περαιτέρω το μέγεθος των κόκκων σε επίπεδο <63 μm. Στο πλαίσιο της ανάλυσης του δείγματος χρησιμοποιήθηκε το περιθλασιόμετρο Brucker Model D2 phaser το οποίο λειτουργεί με τη χρήση ακτινοβολίας Cu Ka στα 40 mA και στις ακόλουθες παραμέτρους σάρωσης : 0.020° step size and 1.0 / 5.0 sec. Step time, όπου και αναλύθηκαν ως προς την ορυκτολογική ταυτοποίηση με τη χρήση του λογισμικού προγράμματος EVA 10.0.

3.3.7 Προσδιορισμός Αζώτου

Ο προσδιορισμός αζώτου γίνεται σύμφωνα με την μέθοδο Dumas. Η αρχή της μεθόδου Dumas για τον προσδιορισμό του αζώτου βασίζεται quantitative combustion digestion του δείγματος. Το δείγμα καίγεται στους 900°C με περίσσεια οξυγόνου και τα οργανικά στοιχεία οξειδώνονται. Τα αέρια της καύσης (O₂, CO₂, H₂O, N₂ και οξείδια του αζώτου NO_x) συλλέγονται και περνούν από πολλές παγίδες έως ότου να αποβληθούν όλα εκτός από το άζωτο και τα οξείδια του αζώτου. Το δεσμευμένο άζωτο μεταφέρεται σε μοριακό άζωτο και οξείδια του αζώτου. Τα αέρια ανάλυσης μεταφέρονται μετά την καύση μέσω μιας καταλυτικής ζώνης υπό την μορφή του CO₂ που δρα ως φέρον αέριο σε μια ζώνη αναγωγής. Στην συνέχεια τα οξείδια του αζώτου μετατρέπονται σε άζωτο υπό την παρουσία θερμού βολφραμίου ενώ το οξυγόνο που βρίσκεται σε περίσσεια δεσμεύεται. Ακολουθεί μια φάση ξήρανσης όπου το μείγμα αερίων ρέει στον ανιχνευτή θερμο-αγωγιμότητας μέσω ενός ηλεκτρονικού ελεγκτή ροής, όπου ένας υπολογιστής υπολογίζει η συγκέντρωση αζώτου στο δείγμα από το σήμα TCD του N₂ στο CO₂ και από το βάρος του δείγματος (Mihaljev *et al.*, 2015).

3.3.8 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα με τη μέθοδο Walkley Black

Η μέθοδος Walkley-Black (Walkley and Black, 1934) προσδιορίζει τον οργανικό άνθρακα του εδάφους (OA) μέσω της οξειδωση του με όξινο διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$). Το βήμα της οξειδωσης ακολουθείται από τιτλοδότηση περίσσειας διχρωμικού με θειικό σίδηρο. Ο οργανικός άνθρακας υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ του συνολικού διχρωμικού που προστέθηκε και της ποσότητας του διχρωμικού που έμεινε χωρίς αντίδραση μετά την οξειδωση του οργανικού άνθρακα. Η μέθοδος παρέχει μια εκτίμηση της οργανικής ύλης του εδάφους από τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα. Στην πράξη στην μέθοδο χρησιμοποιούνται 0.1-2g δείγματος τα οποία τοποθετούνται σε κωνική φιάλη χωρητικότητας 500 mL. Στην συνέχεια έχουμε 2 κύκλους θέρμανσης στους 80 διάρκειας 4 λεπτών. Όπου στον πρώτο κύκλο προστίθεται NaF και H_3PO_4 ενώ στο δεύτερο $K_2Cr_2O_7$ και πυκνό H_2SO_4 . Τέλος το δείγμα τιτλοδοτείται με 10 σταγόνες διαλύματος Fe^{2+} 0.5M. Ο τύπος που χρησιμοποιείται για το ποσοστό του οξειδωμένου οργανικού άνθρακα είναι:

$$\%easilyoxidizableorganicC = \frac{(B - S) \cdot M_{Fe=2} \cdot 12 \cdot 100}{m \cdot 4000}$$

B: mL Fe^{2+} που καταναλώθηκαν για το blank

S: mL Fe^{2+} που καταναλώθηκαν για το δείγμα

3.4 Στατιστική ανάλυση των δεδομένων

Η στατιστική ανάλυση ορίζεται ως η διαδικασία συλλογής και ανάλυσης συγκεκριμένου όγκου δεδομένων με σκοπό τον εντοπισμό τάσεων και την ανάπτυξη πολύτιμων πληροφοριών. Η στατιστική ανάλυση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, την περιγραφική στατιστική ανάλυση και την συμπερασματική στατιστική ανάλυση. Πιο συγκεκριμένα, η περιγραφική στατιστική συνοψίζει τις πληροφορίες μέσα σε ένα σύνολο δεδομένων χωρίς να εξάγει συμπεράσματα για το περιεχόμενό του. Αντίθετα η επαγωγική στατιστική πηγαίνει τα αποτελέσματα της περιγραφικής στατιστικής ένα βήμα παραπέρα με την εξαγωγή συμπερασμάτων από τα δεδομένα. Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη μέθοδος όπου το πείραμα εκτελέστηκε τρεις φορές με τέτοιο τρόπο ώστε να παραχθούν δεδομένα τα οποία ενισχύουν την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του πειράματος. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται σε διαγράμματα υπό τη μορφή: Μέσου Όρου \pm Τυπικής απόκλισης ενώ τα πρωτογενή δεδομένα περιγράφονται στο κεφάλαιο 8. Ως μέσος όρος ορίζεται το άθροισμα των τιμών μιας ομάδας αριθμών διαιρούμενο με το πλήθος των αριθμών αυτής της ομάδας. Παράλληλα ως τυπική απόκλιση ορίζεται ως το μέτρο που χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί το ποσό της μεταβολής ή της διασποράς ενός συνόλου τιμών δεδομένων. Ειδικότερα, μια χαμηλή τυπική απόκλιση υποδηλώνει ότι τα σημεία των δεδομένων τείνουν να είναι κοντά στο μέσο όρο του συνόλου, ενώ μία υψηλή τυπική απόκλιση υποδεικνύει ότι τα στοιχεία απλώνονται σε ένα ευρύτερο φάσμα τιμών.

Κεφάλαιο 4ο – Χαρακτηρισμός Α΄υλών

4.1 Χαρακτηρισμός εδαφικού υλικού

Πριν την έναρξη του πειράματος απαιτούνται κάποιες μετρήσεις στο εδαφικό υλικό, σύμφωνα με την αναφορά που γίνεται στο κεφάλαιο 2.1. Αυτό συμβαίνει διότι η φυσική και χημική κατάσταση του εδαφικού υλικού επηρεάζει τον πληθυσμό και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Έτσι πρέπει να υπολογιστεί η κοκκομετρία του υλικού χρησιμοποιώντας την μέθοδο των κοσκίνων και του laser. Αντίστοιχα υπολογίζεται η χημική και ορυκτολογική σύσταση χρησιμοποιώντας τις μεθόδους ICP-OES για το προσδιορισμό των μετάλλων και των ιχνοστοιχείων και XRD για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων που συμμετέχουν στο υλικό. Επίσης γίνονται οι αναλύσεις του pH, της υγρασίας, της απώλειας

πύρωσης (LOI) και του οργανικού περιεχομένου. Οι μετρήσεις καθόλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας λαμβάνονται σε ομάδες των τριών δειγμάτων για την ίδια μέτρηση ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακρίβεια.

4.1.1 Προέλευση

Το εδαφικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες του πειράματος προέρχεται από υλικά εκσκαφής οικοδομικών εργασιών εντός του λεκανοπεδίου Αττικής. Κατά συνέπεια, γεωλογικά τοποθετείται στα ανώτερα στρώματα που απαντώνται στο λεκανοπέδιο, και πιο συγκεκριμένα σε μαργαϊκά στρώματα του Νεογενούς.

Το εδαφικό υλικό μετά την εκσκαφή του, μεταφέρεται χύδην επί φορτηγού έως τις εγκαταστάσεις εταιρείας διαχείρισης ΑΕΚΚ. Στη συνέχεια υπόκειται σε επεξεργασία – θραύση και κοσκίνιση – και διανέμεται πλέον ως χώμα με εμπορική αξία. Η POLYECO παραλαμβάνει το χώμα ως ανόργανη πρώτη ύλη και το εντάσσει στην παραγωγική διαδικασία του εργοστασίου της στον Ασπρόπυργο Αττικής.

4.1.2 pH

Οι μετρήσεις του pH διεξήχθησαν σε τρία δείγματα – ΠΥ1, ΠΥ2, ΠΥ3 - που προέκυψαν από υπο-δειγματοληψία του εδαφικού υλικού. Οι μετρήσεις αυτές είναι:

Πίνακας 2 Μετρήσεις pH εδαφικού υλικού

Δείγμα εδαφικού υλικού	Μέτρηση pH	Μέτρηση θερμοκρασίας
ΠΥ1	8,4	26°C
ΠΥ2	8,6	25 °C
ΠΥ3	8,5	25 °C
Μέση τιμή	8,5	

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι έχουμε ένα εδαφικό υλικό αλκαλικής σύστασης με pH ίσο με 8,5.

4.1.3 Υγρασία

Η υγρασία του εδάφους μετρήθηκε με ξήρανση 100-150g υλικού στους 100°C. Τα δείγματα εμφάνισαν ποσοστά υγρασία σύμφωνα με τα ακόλουθα:

Πίνακας 3 Μετρήσεις υγρασίας εδαφικού υλικού

Δείγμα εδαφικού υλικού	Υγρασία %
ΠΥ1	7,14
ΠΥ2	6,93
ΠΥ3	7,22
Μέση τιμή	7,1

4.1.4 Ιόντα Cl⁻

Οι μετρήσεις της συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου του εδαφικού υλικού είναι:

Πίνακας 4 Συγκέντρωση Cl⁻ στο εδαφικό υλικό

Δείγμα εδαφικού υλικού	Συγκέντρωση Cl ⁻ %
ΠΥ1	2,48
ΠΥ2	1,94
ΠΥ3	2,06
Μέση τιμή	2,16

4.1.5 Μέταλλα

Οι μετρήσεις των μετάλλων έγιναν υπό την μορφή τριών υποδειγματοληψιών, ο μέσος όρος των οποίων ήταν:

Πίνακας 5 Μέσες συγκεντρώσεις μετάλλων ιχνοστοιχείων στο εδαφικό υλικό

Μέταλλο	Μέση συγκέντρωση επί ξηρής ουσίας δείγματος (mg/kg)	Μέταλλο	Μέση συγκέντρωση μετάλλου επί ξ.ο. δείγματος (mg/kg)
As	20,80	P	208,42
Cd	0,59	Pb	55,08
Co	15,18	S	211,28
Cr	46,47	Sb	n.d.
Cu	24,88	Se	n.d.
Hg	n.d.	Sn	n.d.
K	1220,82	Te	n.d.
Mn	40,03	Tl	n.d.
Na	356,66	V	18,93
Ni	61,40	Zn	46,63

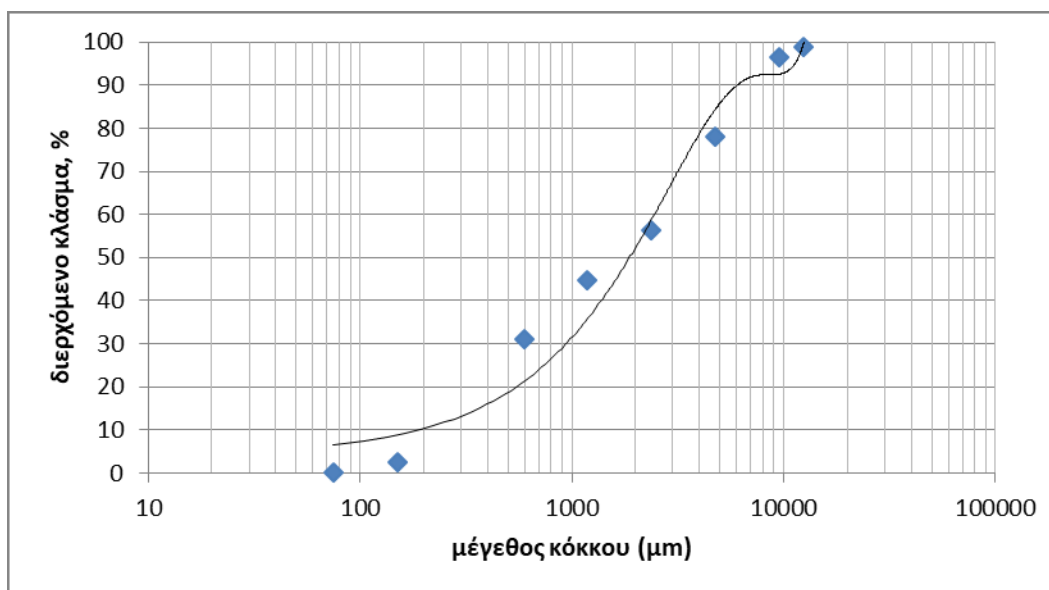
Αντίστοιχα οι μετρήσεις των κύριων μετάλλων μέσω σύντηξης εμφανίζονται με τον ίδιο τρόπο παρακάτω:

Πίνακας 6 Μέσες συγκεντρώσεις βασικών μετάλλων στο εδαφικό υλικό

Μέταλλα	Μέση συγκέντρωση επί ξηρής ουσίας δείγματος (mg/Kg ξ.ο.)	Οξειδία	Οξειδία (%κ.β. ξ.ο.)
Al	54.728	Al ₂ O ₃	10,3
Si	175.893	SiO ₂	37,6
Ca	157.239	CaO	22,0
Fe	27.413	Fe ₂ O ₃	3,92
Mg	11.974	MgO	1,98
K	12.668	K ₂ O	1,52
Na	4.195	Na ₂ O	0,566
Cr	197	Cr ₃ O ₂	0,020
Cu	47	CuO	0,005
Ni	121	NiO	0,012

4.1.6 Κοκκομετρία

Η κοκκομετρική ανάλυση των πρώτων υλών πραγματοποιήθηκε μέσω ξηρής κοσκίνισης με κοσκίνα διαμέτρου 12,5 mm, 9,5mm, 4,75 mm, 2 mm, 1,18 mm, 600 μm, 150 μm και 75 μm.

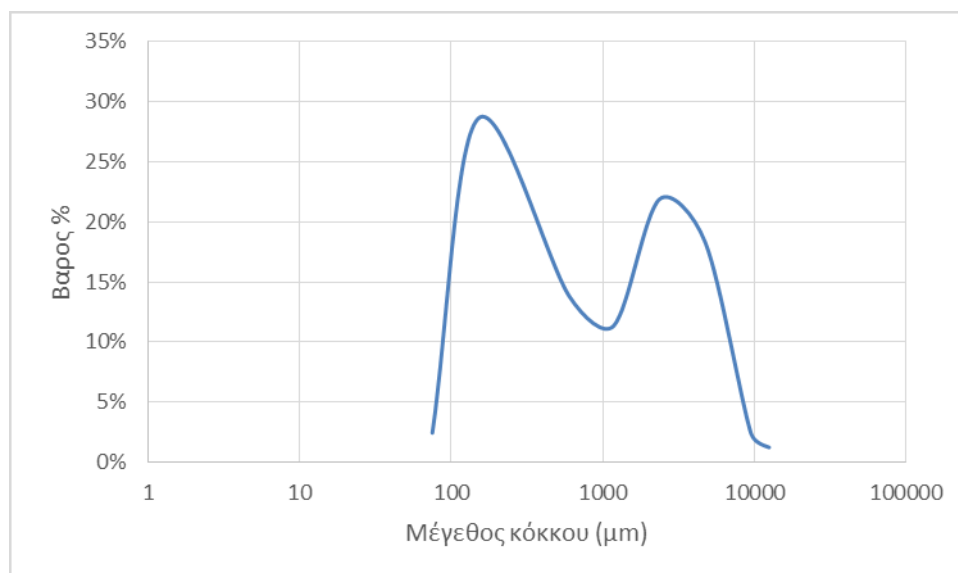


Διάγραμμα 1 Κοκκομετρική καμπύλη εδαφικού υλικού (75-12500μm)

Παρατηρούμε με βάση τη παραπάνω αθροιστική καμπύλη ότι το μεγαλύτερο μέρος της κοκκομετρίας του εδαφικού υλικού κατατάσσεται μεταξύ των 600 μm και 4,75 mm. Μόνο το 2% του συνολικού δείγματος έχει μέγεθος κόκκου <75 μm , γεγονός που το κατατάσσει στα πιο αδρόκοκκα εδαφη. Επιπροσθέτως χρησιμοποιώντας το διάγραμμα 2 καταλήγουμε ότι πρόκειται για μια δι-πληθυσμιακή κατανομή κόκκων με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κόκκων να είναι μεγέθους από 150 μm έως 600 μm και από 1,18 mm έως 2 mm.

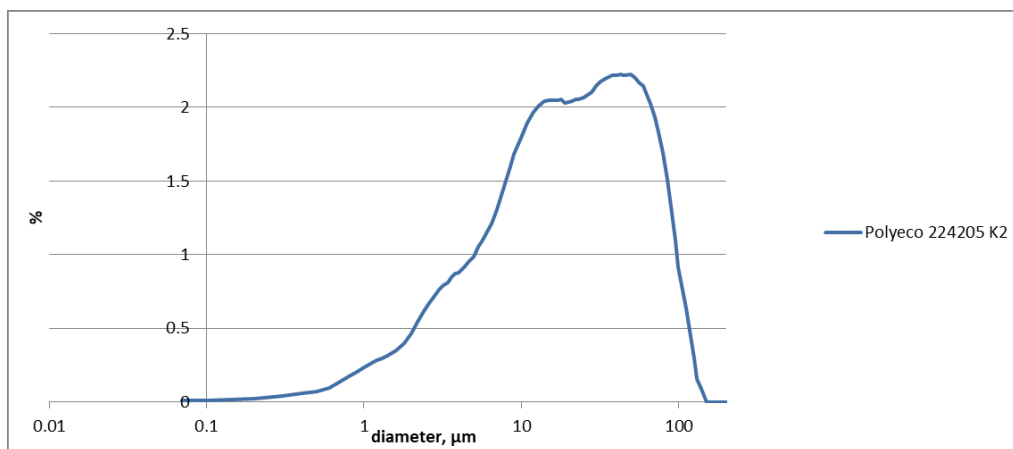
Ως προς τους βασικούς δείκτες της κοκκομετρικής ανάλυσης καταγράφονται τα εξής:

- Η ενεργή διάμετρος D_{10} αντιστοιχεί σε διερχόμενο ποσοστό δείγματος 10% και συνδέεται με τη δυνατότητα ροής του νερού μέσα στο έδαφος. Ο εδαφικός σχηματισμός παρουσιάζει D_{10} περίπου 200 μm .
- Ο συντελεστής ομοιομορφίας $C_u = D_{60}/D_{10}$ είναι δείκτης της διαβάθμισης των κόκκων, με τιμές $C_u < 5$ να παρουσιάζουν τα ομοιόμορφα εδάφη ενώ τιμές $C_u > 5$ τα καλύτερα διαβαθμισμένα. Στην περίπτωση του εδαφικού σχηματισμού του πειράματος, ο συντελεστής ομοιομορφίας παίρνει την τιμή 12, οπότε πρόκειται για ένα καλά διαβαθμισμένο έδαφος.
- Ο συντελεστής καμπυλότητας $C_c = D_{30}^2 / (D_{60} * D_{10})$ αποτελεί δείκτη καμπυλότητας της γραμμής και στο συγκεκριμένο δείγμα παίρνει την τιμή 0,75.



Διάγραμμα 2 Συχνότητα μεγέθους κόκκων (75-12500 μm)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η κοκκομετρία που πραγματοποιήθηκε με laser με σκοπό να αναγνωρισθεί το πλήθος των κόκκων του υλικού που είναι μικρότεροι από 75 μm.



4.1.7 Άζωτο

Η συγκέντρωση του αζώτου υπολογίστηκε σύμφωνα με την μέθοδο Dumas από τρία δείγματα του εδαφικού υλικού. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι:

Πίνακας 7 Συγκεντρώσεις αζώτου στο εδαφικό υλικό

Δείγμα εδαφικού υλικού	Συγκέντρωση N mg/kg
ΠΥ1	540
ΠΥ2	620

ΠΥ3	550
Μέση τιμή	570

4.1.8 Οργανικός άνθρακας

Το οργανικό περιεχόμενο του εδαφικού υλικού μετρήθηκε με την μέθοδο Walkley-Black, όπου παρουσίασε εύκολα οξειδωμένο άνθρακα όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 8 Συγκέντρωση οργανικού άνθρακα στο εδαφικό υλικό

Δείγμα εδαφικού υλικού	TOC %
ΠΥ1	0,17
ΠΥ2	0,16
ΠΥ3	0,22
Μέση τιμή	0,18

4.1.9 Απώλεια πύρωσης

Η απώλεια πύρωσης του αρχικού εδαφικού υλικού στους 900°C παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 9 Μετρήσεις απώλειας πύρωσης του εδαφικού υλικού

Δείγμα εδαφικού υλικού	Απώλεια πύρωσης 900°C %
ΠΥ1	21,95
ΠΥ2	23,1
ΠΥ3	21,2
Μέση τιμή	22,08

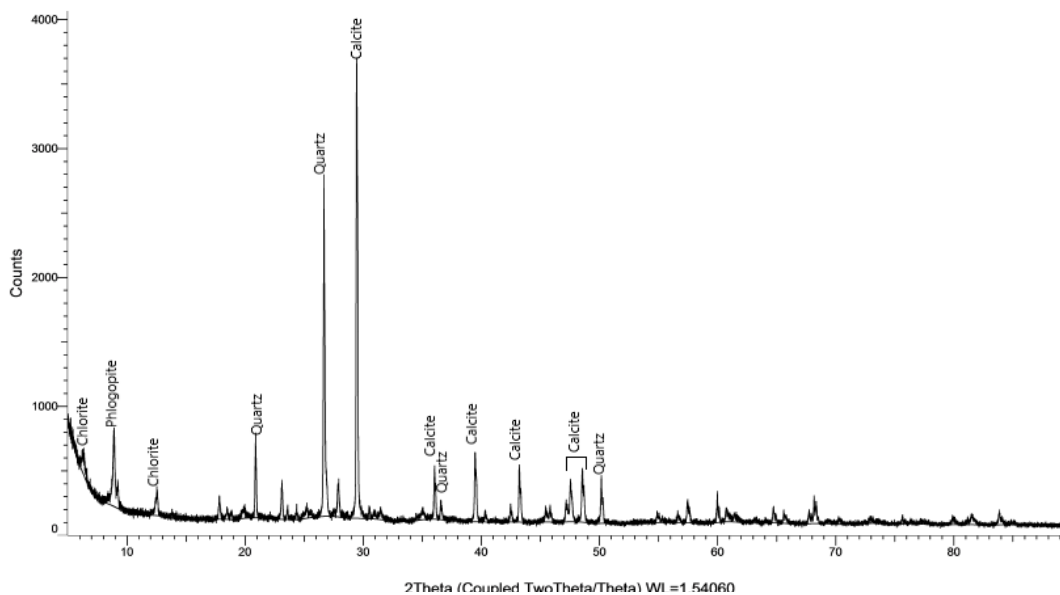
Συμπερασματικά η τελική μέση απώλεια πύρωσης του δείγματος ισούται με 22,08% κ.β το οποίο συσχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με το ποσοστό του οργανικού φορτίου καθώς και την περιεκτικότητα του υλικού σε ασβεστίτη. Η περιεκτικότητά σε ανθρακικά ορυκτά είναι τυπική του εδαφικού υλικού της αττικής που περιλαμβάνει ασβεστολίθους και μάρμαρα.

4.1.10 Ορυκτολογία

Εξήχθησαν 3 ακτινοδιαγράμματα ορυκτολογικών φάσεων με τη μέθοδο XRD, των οποίων τα αποτελέσματα της αποτίμησης παρουσιάζονται ακολούθως:

Στο ακτινοδιάγραμμα του πρώτου δείγματος (ΔΧ1) εμφανίζονται κυρίως χαλαζίας και ασβεστίτης, ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζεται ο φλογοπίτης και ο χλωρίτης. Ο χαλαζίας παρουσιάζει ανακλάσεις στα $d=3.342$ Å, $d=4.257$ Å και $d=1.818$ Å ενώ ο ασβεστίτης έχει χαρακτηριστικές τις ανακλάσεις $d= 3.035$ Å, $d=2.095$ Å, $d= 2.285$ Å και $d= 2.883$ Å, $d=1.785$ Å, $d= 2.191$ Å αντίστοιχα. Τέλος ο φλογοπίτης παρουσιάζει τις ανακλάσεις $d=5.305(1)$ Å, $d=9.180(2)$ Å, $d=14.339(1)$ Å ενώ ο χλωρίτης $d=5.305(1)$ Å, $d=9.180(2)$ Å, $d=14.339(1)$ Å.

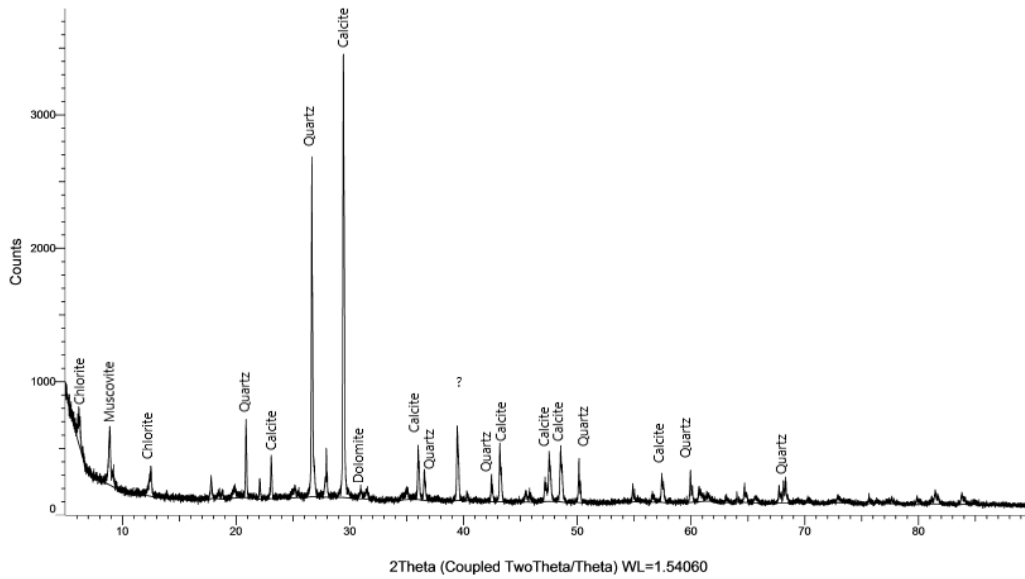
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 5 Ακτινοδιάγραμμα κρυσταλλικών φάσεων δείγματος Δ1

Στο ακτινοδιάγραμμα του δεύτερου δείγματος (ΔΧ2) εμφανίζονται κυρίως χαλαζίας και ασβεστίτης, ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζεται ο δολομίτης, ο φλογοπίτης και ο χλωρίτης. Ο χαλαζίας παρουσιάζει ανακλάσεις στα $d=3.342$ Å, $d=4.257$ Å και $d=1.818$ Å. Τα ανθρακικά ορυκτά ασβεστίτης και δολομίτης έχουν χαρακτηριστικές τις ανακλάσεις $d= 3.035$ Å, $d=2.095$ Å, $d= 2.285$ Å και $d= 2.883$ Å, $d=1.785$ Å, $d= 2.191$ Å αντίστοιχα. Τέλος ο φλογοπίτης παρουσιάζει τις ανακλάσεις $d=5.305(1)$ Å, $d=9.180(2)$ Å, $d=14.339(1)$ Å.

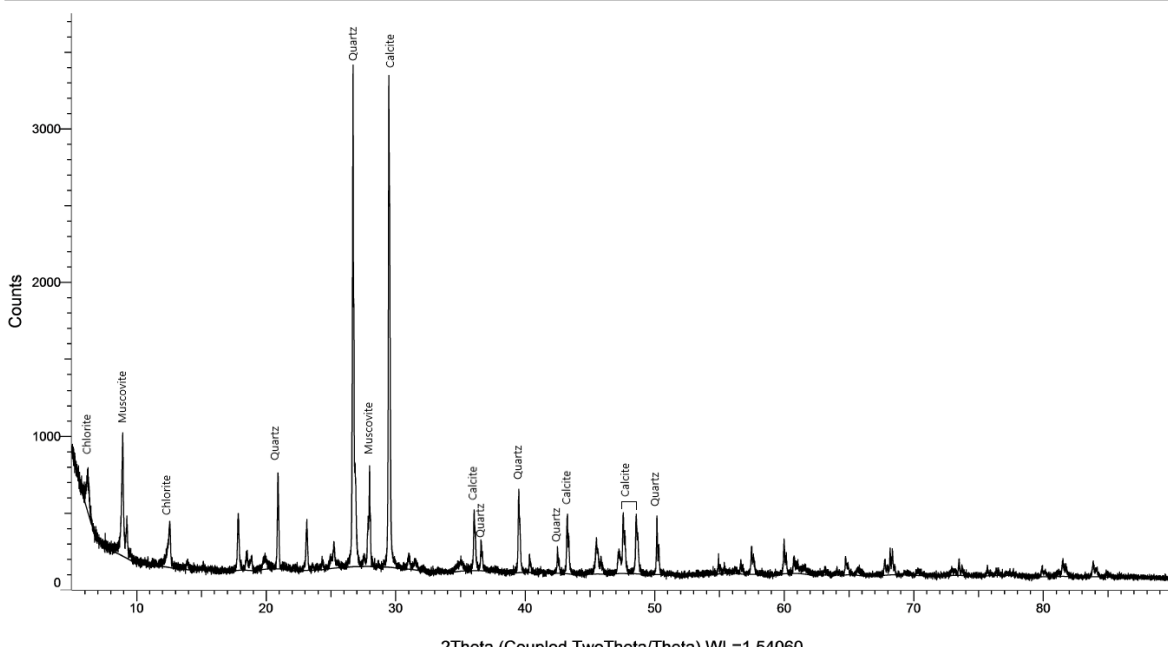
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 6 Ακτινοδιάγραμμα κρυσταλλικών φάσεων δείγματος Δ2

Στο ακτινοδιάγραμμα του τρίτου δείγματος (ΔΧ3) εμφανίζονται κυρίως χαλαζίας και ασβεστίτης, ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζεται ο μοσχοβίτης και ο χλωρίτης. Ο χαλαζίας παρουσιάζει ανακλάσεις στα $d=3.342 \text{ \AA}$, $d=4.257 \text{ \AA}$ και $d=1.818 \text{ \AA}$ ενώ ο ασβεστίτης έχει χαρακτηριστικές τις ανακλάσεις $d= 3.035 \text{ \AA}$, $d=2.095 \text{ \AA}$, $d= 2.285 \text{ \AA}$. Τέλος ο χλωρίτης και ο μοσχοβίτης παρουσιάζουν ανακλάσεις στα $d=5.305(1)\text{\AA}$, $d=9.180(2)\text{\AA}$, $d=14.339(1)\text{\AA}$ και $d=5.305(1)\text{\AA}$, $d=9.180(2)\text{\AA}$, $d=14.339(1)\text{\AA}$ αντίστοιχα.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 7 Ακτινοδιάγραμμα κρυσταλλικών φάσεων δείγματος Δ3

4.2 Προϊόντα υδρογονανθράκων

Οι υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία προέρχονται από πετρέλαιο κίνησης (Diesel). Το πετρέλαιο είναι ένα από τα σημαντικότερα καύσιμα και καλύπτει περίπου το 50% των ενεργειακών αναγκών της σημερινής κοινωνίας. Βρίσκεται σε κοιτάσματα μέσα στο έδαφος με τη μορφή αργού πετρελαίου και από αυτό, με κλασματική απόσταξη, διαχωρίζονται τα διάφορα συστατικά του, όπως: τα υγραέρια, τη βενζίνη, την κηροζίνη, το diesel, το μαζούτ, τα ορυκτέλαια, την ασφαλτο κλπ. Το diesel χρησιμοποιείται ως καύσιμο στους πετρελαιοκινητήρες και αποστάζεται μεταξύ 200 και 360 βαθμών Κελσίου.

Βασικές ιδιότητες του πετρελαίου κίνησης είναι:

Πίνακας 10 Ιδιότητες πετρελαίου κίνησης

Ιδιότητα	Μονάδα μέτρησης	Τιμή
Θερμογόνος δύναμη	MJ/kg	45,5
Πυκνότητα, 15°C	Kg/m ³	820-845
Αριθμός κετανίου	min	51
Δείκτης κετανίου	min	46
Ιξώδες, 40°C	cst ή mm ² /s	2,00-4,50
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	10
Περιεχόμενο νερού	mg/kg	200
Περιεχόμενο αιωρούμενων σωματιδίων	mg/kg	24
Σημείο ανάφλεξης	°C	55
Ανθρακούχο υπόλειμμα	% m/m	0.3
Απόσταξη, 350°C	%, v/v	85

Στα πλαίσια του πειράματος, το diesel προστέθηκε στα εδαφικά δείγματα σε αναλογία 5% κ.β.

4.3 Προϊόντα Μικροοργανισμών

Ο τύπος των μικροοργανισμών που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της διπλωματικής έρευνας προέρχονται από την εταιρία Bio – Systems, η προμήθεια των οποίων έγινε με ευγενική χορηγία της κ. Λογοθέτου από την εταιρία GAIA. Το προϊόν αυτό ονομάζεται EnBac B350 και περιλαμβάνει υπό την μορφή σκόνης μια σειρά μικροοργανισμών για την εξυγίανση ρυπασμένων από υδρογονάνθρακες εδαφών. Σαν συσκευασία περιέχει ένα συνδυασμό από αερόβιους και αναερόβιους μικροοργανισμούς, μικρο-θρεπτικά (π.χ. αμινοξέα, διεγερτικά, βιταμίνες, ιχνοστοιχεία) και μακρο-θρεπτικά συστατικά. Οι μικροοργανισμοί στο EnBac B350 συγκεντρώνονται με τη μορφή βιομάζας. Στη συνέχεια παράγουν ένζυμα τα οποία αποικοδομούν τις ενώσεις που έχουν ως βάση τους υδρογονάνθρακες στο έδαφος, με

τα τελικά προϊόντα να είναι διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η προσθήκη των μικροοργανισμών έγινε στην ημέρα 0 του πειράματος για την έναρξη του πειράματος. Στην συνέχεια έγινε προσθήκη σε πενταπλάσια ποσότητα μετά το πέρας του πρώτου μήνα διότι όπως αποδείχθηκε στα αποτελέσματα των ΤΡΗ δεν είχαμε μείωση των υδρογονανθράκων. Η τελευταία προσθήκη διεξήχθη στο τέλος του δεύτερου μήνα σε δεκαπλάσια ποσότητα, με σκοπό την διερεύνηση του αν η μέτρηση της μείωσης των ΤΡΗ είναι αποτέλεσμα της επίδρασης των γηγενών ή των αλλόχθονων μικροοργανισμών.

4.4 Compost

Το Compost που χρησιμοποιήθηκε στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας για την τεχνητή αύξηση του οργανικού περιεχομένου του εδαφικού υλικού, προήλθε από την ΜέγαEco. Οι φυσικοχημικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν το υλικό ήταν οι εξής:

Πίνακας 11 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά compost

ρΗ	7.2-7.7
Οργανική Ουσία (Corg)	20-25%
Λόγος C/N	27-33
Αγωγιμότητα	15-20 ms/cm
Άζωτο (Norg)	1,7-2,5%
Φώσφορος (P ₂ O ₅)	2,2-2,7%
Κάλιο (K ₂ O)	5,5-6%
Μαγνήσιο (Mg)	2-2,25%
Ασβέστιο (Ca)	13-15%
Νάτριο (Na ₂ O)	0,3-0,6%
Θείο (SO ₃)	4-4,5%

4.5 Λίπασμα

Το λίπασμα που χρησιμοποιήθηκε για την αναπλήρωση των θρεπτικών συστατικών κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν σύμφωνο με τις προδιαγραφές που απαιτήθηκαν για την εύρυθμη λειτουργία των μικροοργανισμών. Ειδικότερα, είναι ένα σύνθετο κοκκώδες λίπασμα υδατοδιαλυτό με σύσταση 20-10-10 N:P:K. Περιλαμβάνει 20% ολικό άζωτο (100% υδατοδιαλυτό) το οποίο χωρίζεται 60% άζωτο αμμωνιακό και 40% άζωτο νιτρικό, 10% φωσφόρο (80% υδατοδιαλυτό) και 10% Κάλιο (100% υδατοδιαλυτό).

Κεφάλαιο 5ο – Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας

Με σκοπό τον έλεγχο του ρυθμού αποδόμησης του πετρελαίου στο έδαφος υπό τις διαφορετικές συνθήκες που επικρατούν σε αυτό σύμφωνα με τον σχεδιασμό του πειράματος, πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες αναλύσεις με περιοδική επανάληψη:

Πίνακας 12 Χημικές αναλύσεις πειραματικής διαδικασίας

Εργαστηριακές αναλύσεις	Χρόνος επανάληψης
Ολικός οργανικός άνθρακας	Εβδομαδιαίως για τους πρώτους 2 μήνες Ανά 15 ημέρες για τους επόμενους 4 μήνες
Ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες	Μηνιαίως
pH	Εβδομαδιαίως για τους πρώτους 2 μήνες Ανά 15 ημέρες για τους επόμενους 4 μήνες
Φώσφορος	Εβδομαδιαίως για τους πρώτους 2 μήνες Μηνιαίως για τους επόμενους 4 μήνες
Άζωτο	Εβδομαδιαίως για τους πρώτους 2 μήνες Μηνιαίως για τους επόμενους 4 μήνες

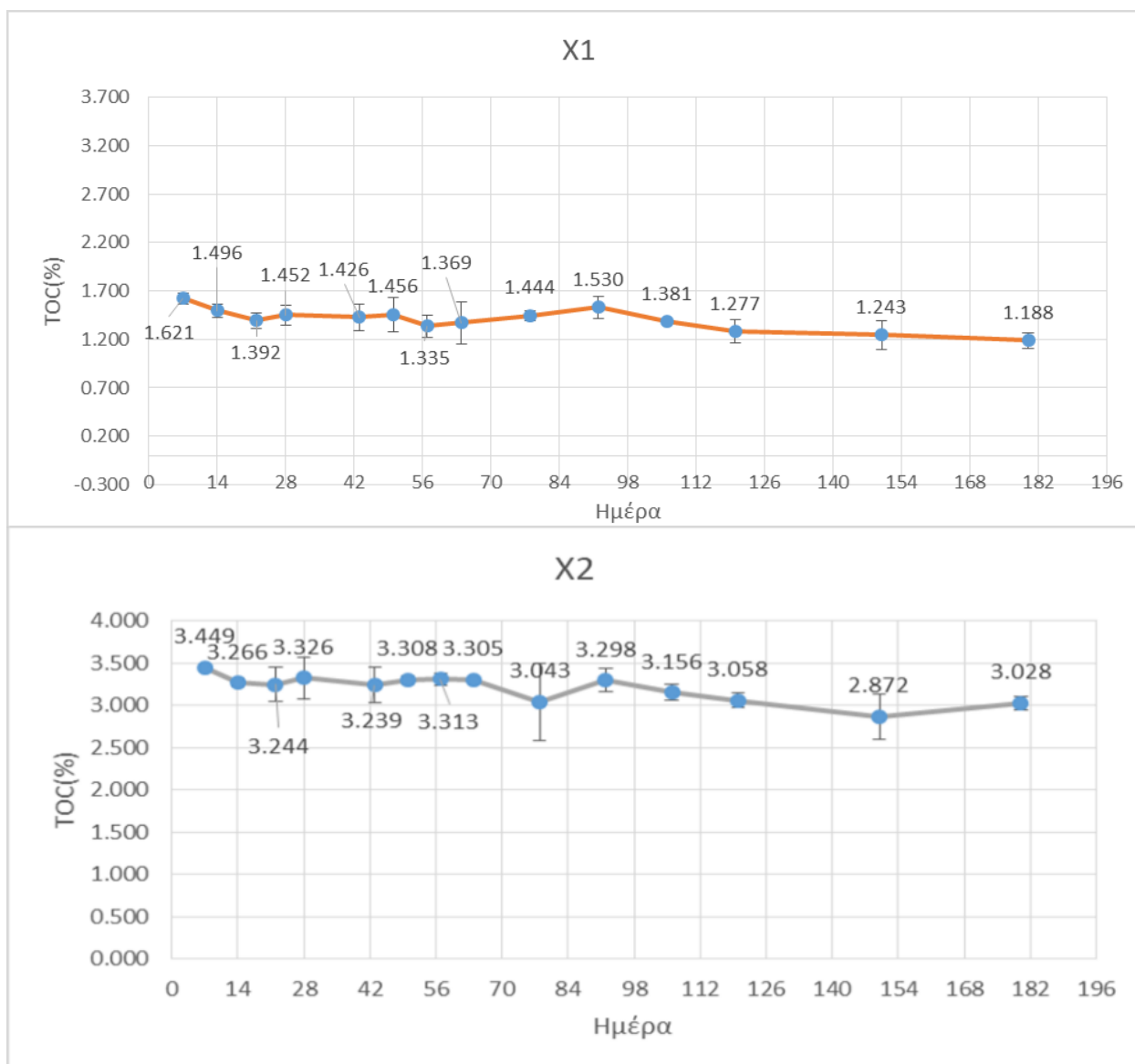
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων σε σχέση με τον χρόνο εφαρμογής της επεξεργασίας του εδάφους αποτυπώνονται παρακάτω σε μορφή διαγραμμάτων.

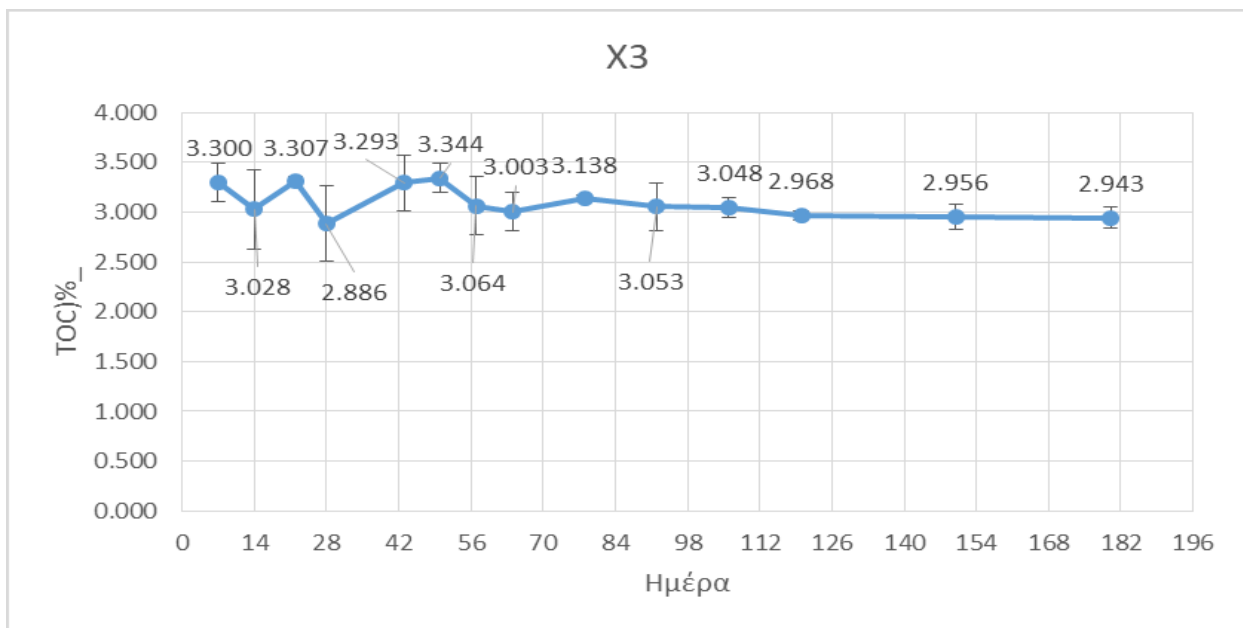
5.1 Ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon - TOC)

Οι μετρήσεις το ολικού οργανικού άνθρακα εμφανίζουν διακυμάνσεις σε συγκεκριμένα εύρη. Ειδικότερα, στο διάγραμμα ΔΧ1 παρατηρούνται τιμές από 1,19% έως 1,62% TOC. Στο δεύτερο διάγραμμα, στα δείγματα της ομάδας ΔΧ2 οι εμφανίζονται τιμές από 2,87 % έως 3,50% εύκολα οξειδωμένου άνθρακα. Τα δοχεία με πετρέλαιο και θρεπτικά συστατικά (ΔΧ3) μετρούνται τιμές από 2,89% έως 3,34% TOC. Τέλος στα δοχεία της τελευταίας ομάδας (ΔΧ4) εντοπίζονται τιμές από 2,71% έως 3,37%.

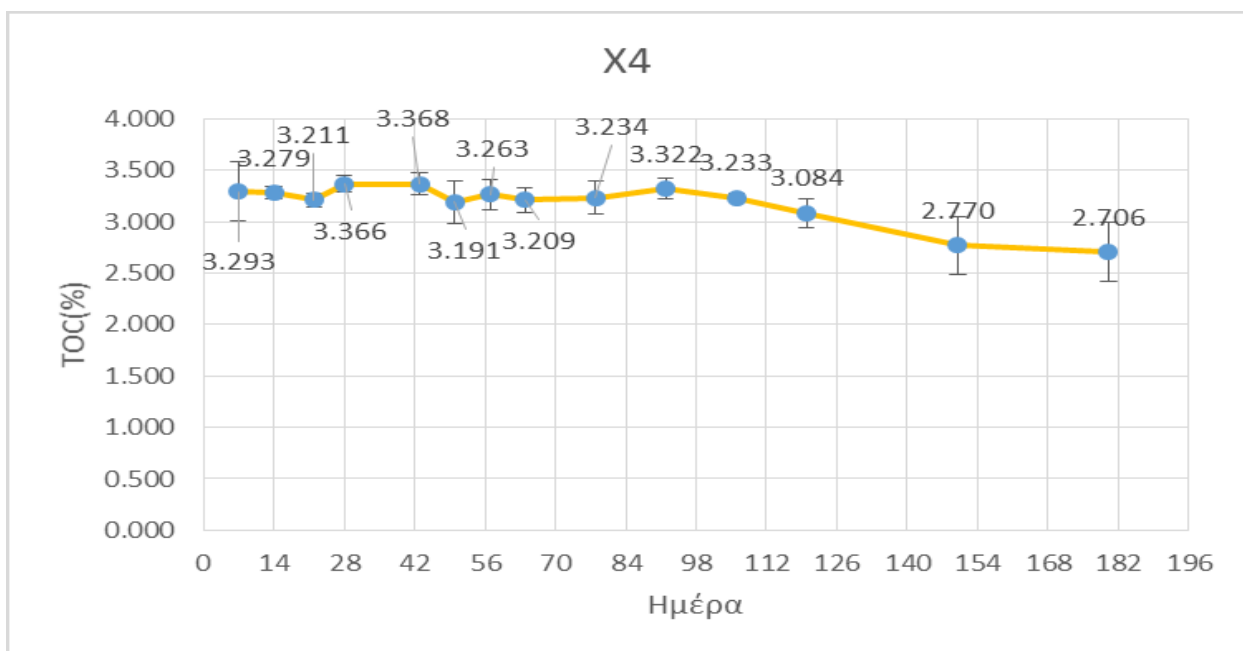
Διάγραμμα 8 Μεταβολή συγκέντρωσης TOC ως προς τον χρόνο – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ1

Διάγραμμα 9 Μεταβολή συγκέντρωσης TOC ως προς τον χρόνο – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ2





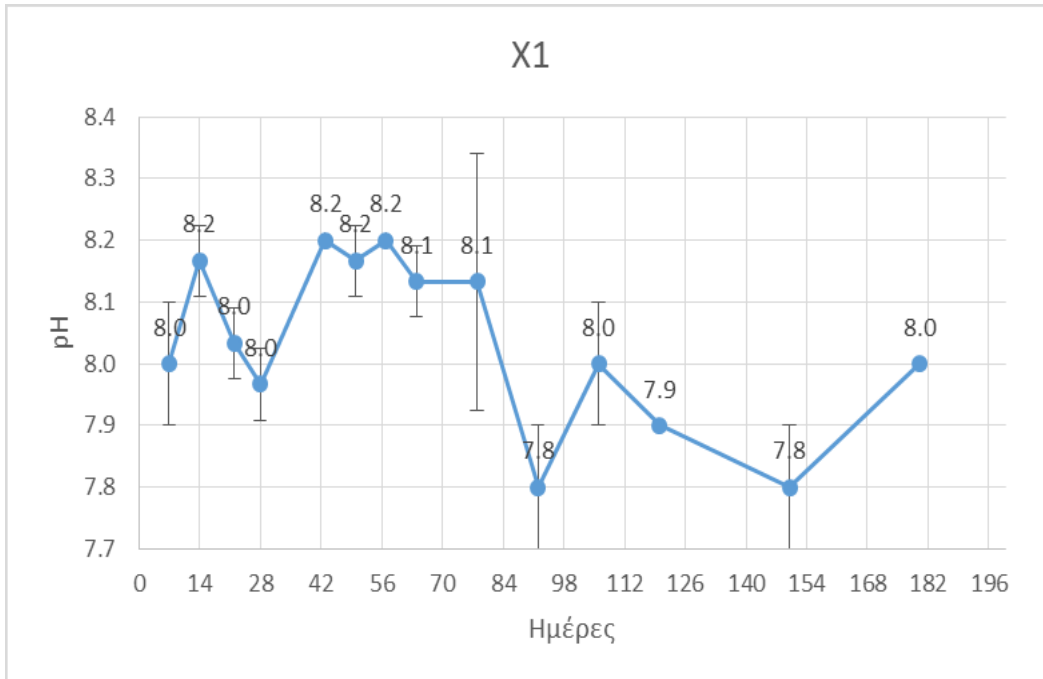
Διάγραμμα 10 Μεταβολή συγκέντρωσης TOC ως προς τον χρόνο – Ομάδα δειγμάτων ΔX3



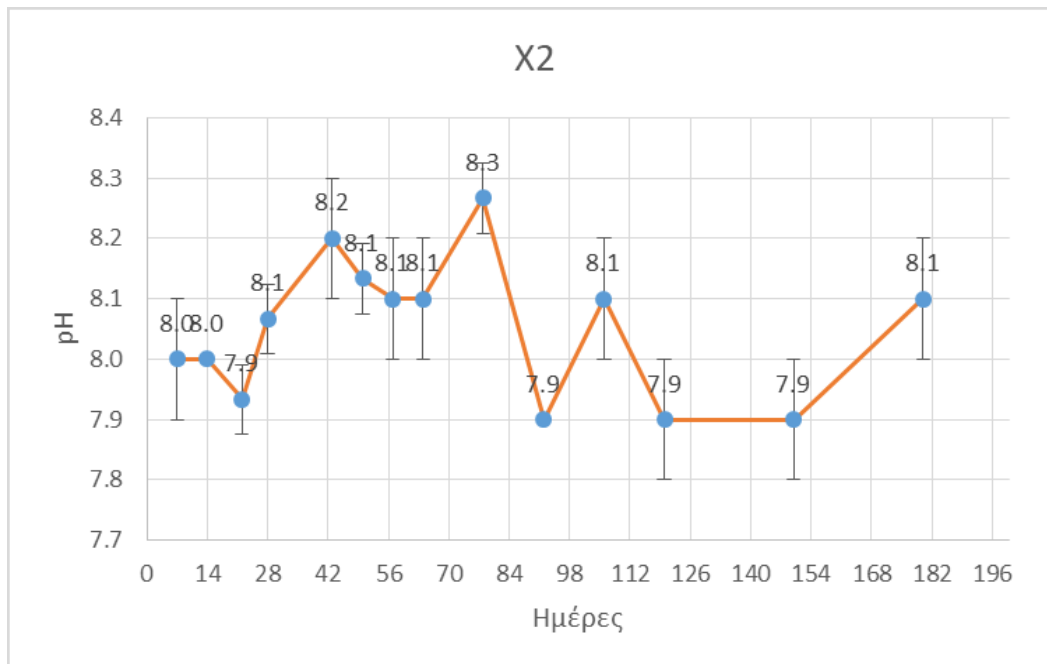
Διάγραμμα 11 Μεταβολή συγκέντρωσης TOC ως προς τον χρόνο – Ομάδα δειγμάτων ΔX4

5.2 Μετρήσεις pH

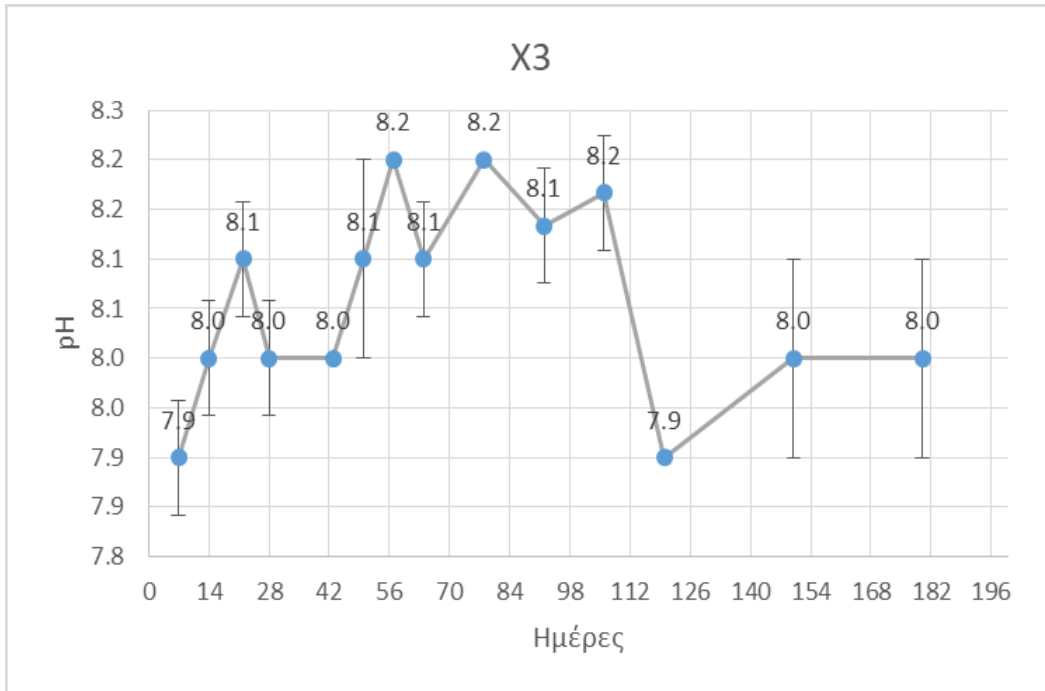
Όσον αφορά την μεταβολή του pH παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα η τιμή του κυμαίνεται από 7.8 - 8.3 με αποτέλεσμα να μην καταγράφεται κάποια ιδιαίτερη μεταβολή στους τέσσερις πρώτους μήνες.



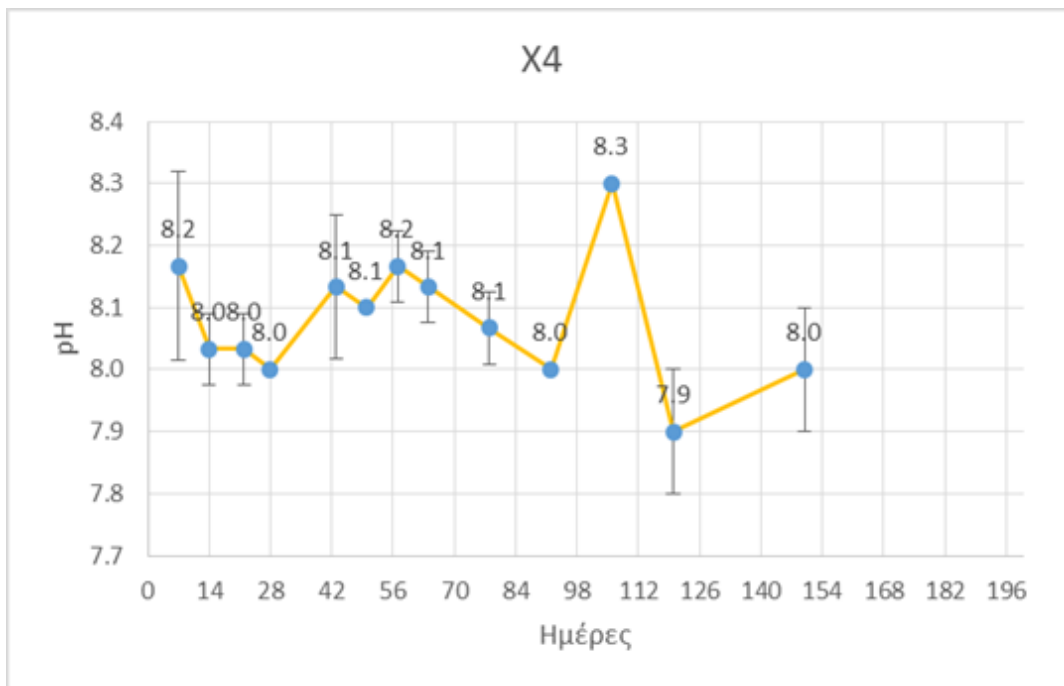
Διάγραμμα 12 Μετρήσεις pH – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ1



Διάγραμμα 13 Μετρήσεις pH – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ2



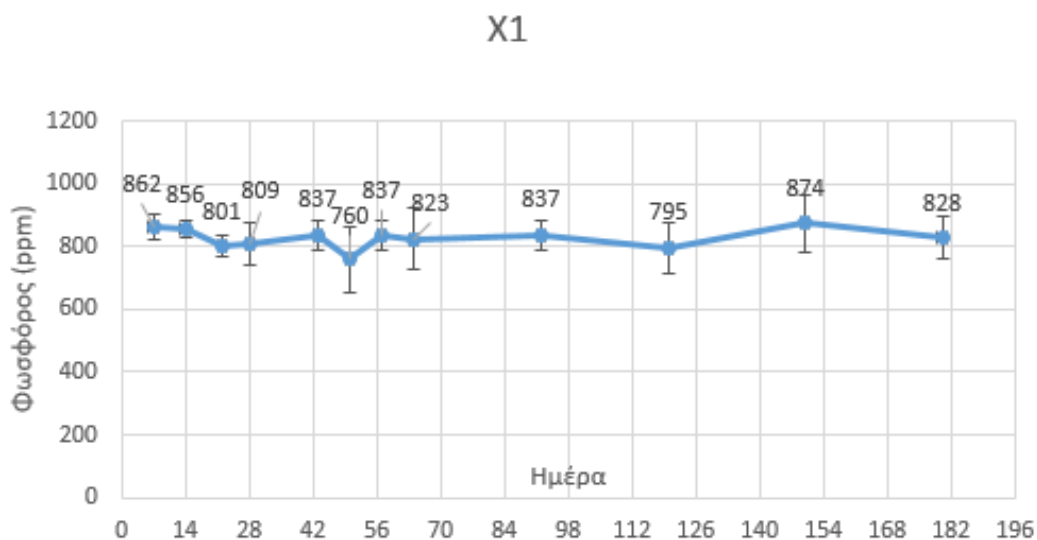
Διάγραμμα 14 Μετρήσεις pH – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ3



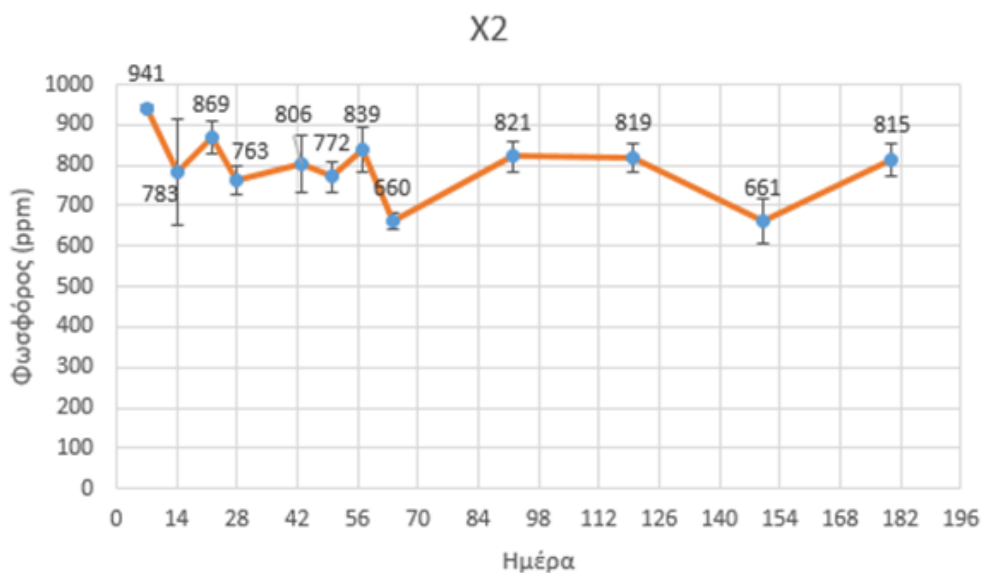
Διάγραμμα 15 Μετρήσεις pH – Μετρήσεις δειγμάτων ΔΧ4

5.3 Μετρήσεις Φωσφόρου (ppm)

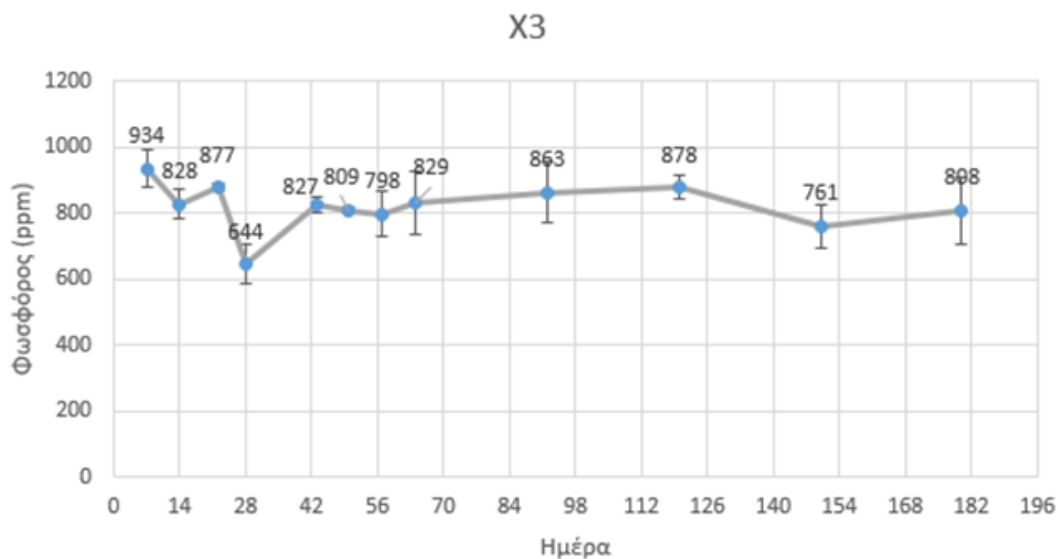
Οι διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του φωσφόρου κυμαίνονται από 760 - 862 ppm (mg/kg) για την ομάδα ΔΧ1. Αντίστοιχα παρατηρούνται εύρη από 660 - 941 ppm (mg/kg) στην ομάδα ΔΧ2, 644 - 934 ppm (mg/kg) στην ομάδα ΔΧ3 και 807 - 923 ppm (mg/kg) στην ομάδα ΔΧ4.



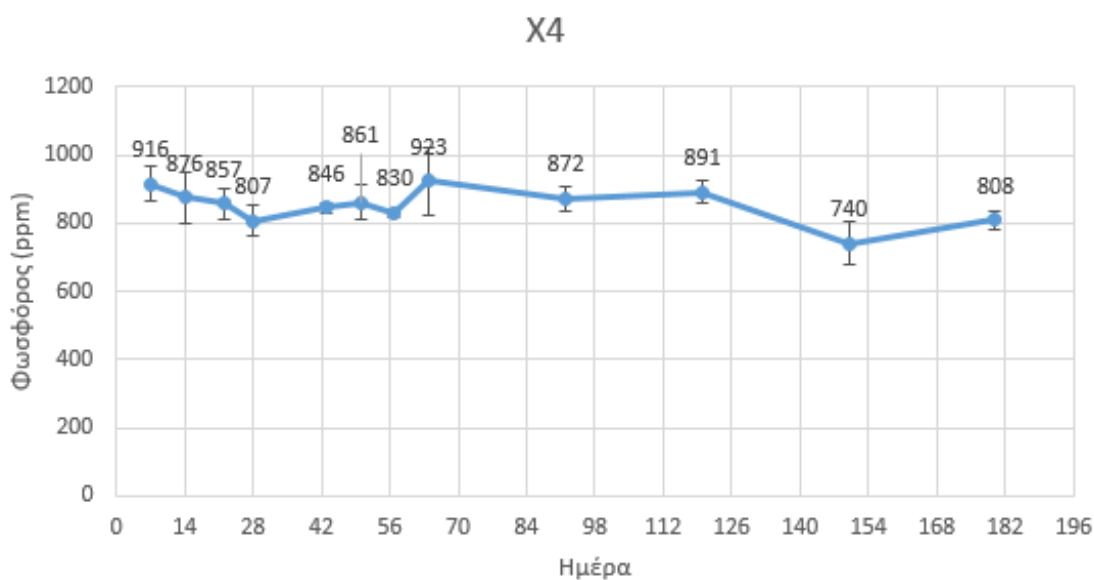
Διάγραμμα 16 Συγκεντρώσεις P – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ1



Διάγραμμα 17 Συγκεντρώσεις P – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ2



Διάγραμμα 18 Συγκεντρώσεις P – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ3

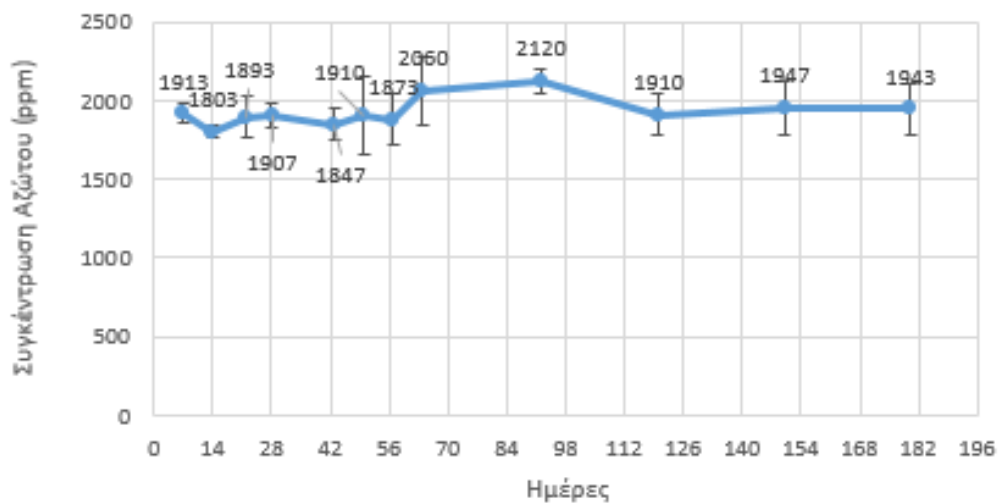


Διάγραμμα 19 Συγκεντρώσεις P – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ4

5.4 Μετρήσεις Αζώτου (mg/kg)

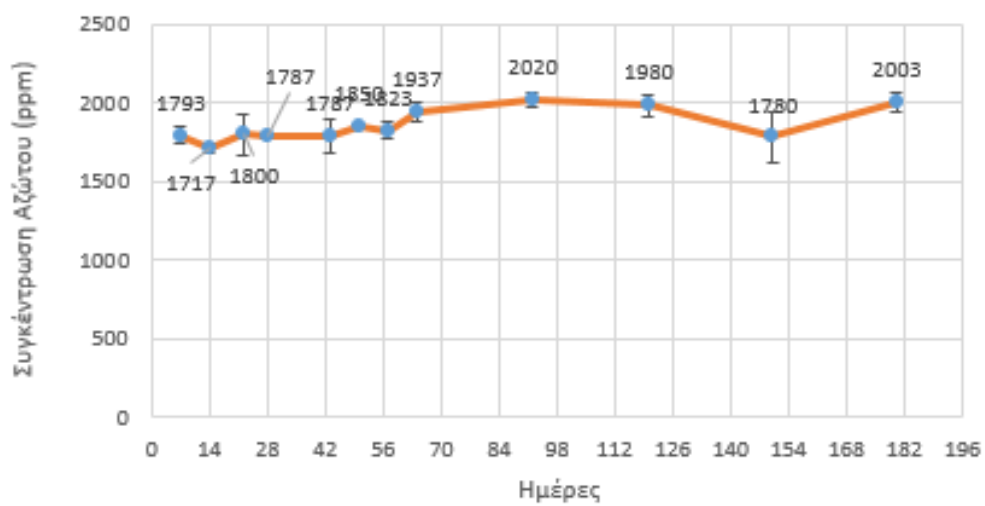
Στις μετρήσεις του Αζώτου παρατηρείται παρόμοια κατάσταση με τον φωσφόρο όπου και στις 4 διαφορετικές ομάδες δοχείων εντοπίζονται κοντινές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα Χ1 καταγράφονται από 1803 – 2060 ppm (mg/kg) φωσφόρου, στο Χ2 1717 – 2020 ppm (mg/kg), στο Χ3 1623 – 2077 ppm (mg/kg) ενώ στο Χ4 1827 – 2187 ppm (mg/kg).

Χ1

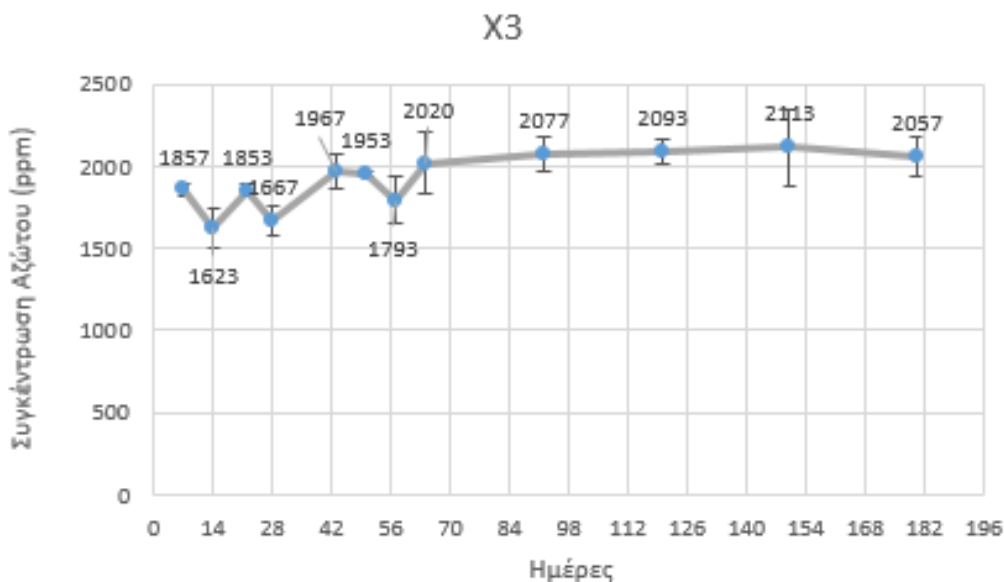


Διάγραμμα 20 Συγκεντρώσεις N – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ1

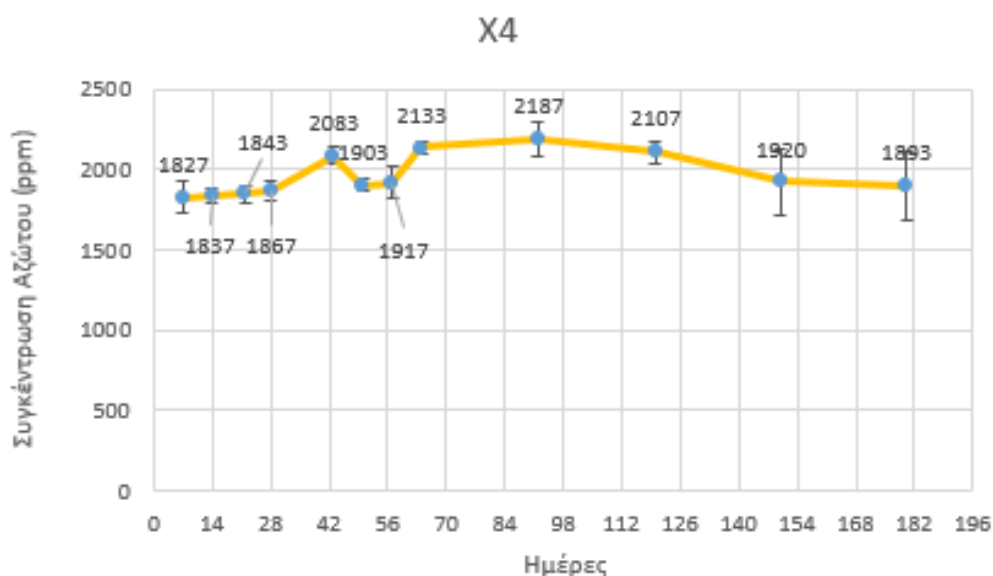
Χ2



Διάγραμμα 21 Συγκεντρώσεις N – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ2



Διάγραμμα 22 Συγκεντρώσεις N – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ3



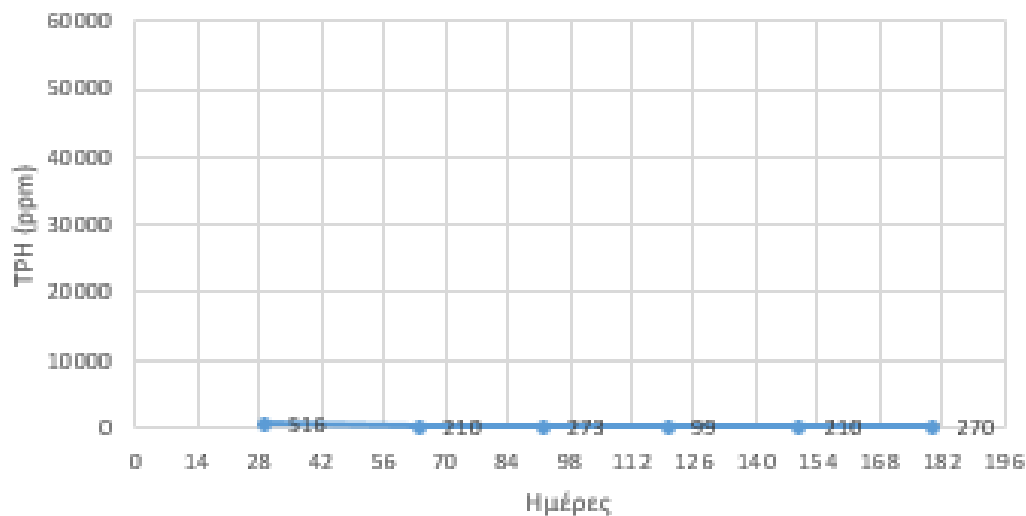
Διάγραμμα 23 Συγκεντρώσεις N – Ομάδα δειγμάτων ΔΧ4

5.5 Ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (Total Petroleum Hydrocarbons - TPH)

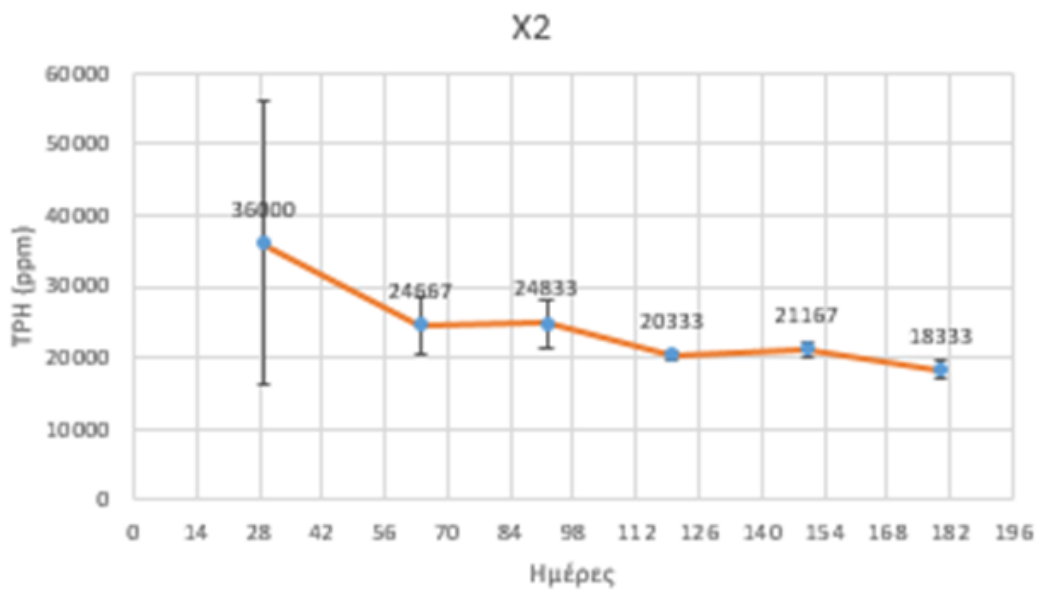
Στα παρακάτω διαγράμματα καταγράφεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών υδρογονανθράκων στις ομάδες δειγμάτων ΔΧ1, ΔΧ2, ΔΧ3 και ΔΧ4. Για την ομάδα των πρώτων δοχείων (ΔΧ1) εμφανίζονται μεταβολή σε κάθε μηνιαία μέτρηση, όπου στον 1^ο μήνα μετρήθηκαν 516 ppm (mg/kg), στο 2^ο 210 ppm (mg/kg), στον 3^ο 273 ppm (mg/kg), στον 4^ο μήνα 99 ppm (mg/kg), στον 5^ο μήνα 210 ppm (mg/kg) ενώ στον 6^ο μήνα 270 ppm (mg/kg). Η συνολική πτώση που καταγράφηκε ισούται με 246 ppm (mg/kg) ή 52,32 % της αρχικής συγκέντρωσης. Στην συνέχεια στο διάγραμμα ΔΧ2 στο οποίο έχει προστεθεί μόνο πετρέλαιο παρατηρείται μείωση της τάξεως των 31,667 ppm (mg/kg) ή του 73,33% σε ένα διάστημα των 6 μηνών. Συγκεκριμένα, στους πρώτους μήνες παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις με

σειρά από το παλαιότερο στο νεότερο των 36.000ppm, 24.667ppm, 24.833ppm, 20.333ppm, 21.167ppm και 18.333ppm (mg/kg). Η μείωση στη συγκέντρωση των TPH που καταγράφηκε σε σχέση με τη μέτρηση των 28 ημερών είναι 50,66%, 50,33%, 59,33%, 57,66% και 63,33 % σε κάθε μηνιαία μέτρηση αντίστοιχα. Όμοια στα δείγματα ΔΧ3 συνολικά μετράται μείωση της τάξεως των 34.167 ppm (mg/kg) ή στο 68,33% της αρχικής ποσότητας στο πέρας των 4 μηνών. Ειδικότερα οι συγκεντρώσεις κάθε μήνα ήταν 50.000ppm, 26.667ppm, 18.167ppm, 16.667ppm, 17.500ppm και 15.833ppm (mg/kg) με μείωση 0%, 46,66%, 63,66%, 66,66%, 65% και 68,33% της αρχικής συγκέντρωσης. Τέλος στο διάγραμμα ΔΧ4 που περιλαμβάνει τις τιμές με τα δοχεία που είχαν πετρέλαιο, θρεπτικά και μικροοργανισμούς σημειώνεται μείωση στην συγκέντρωση του πετρελαίου. Η συνολική μείωση που εμφανίζεται ισούται με 35.667 ppm (mg/kg) ή ανέρχεται στο 71.33 % σε σχέση με την αρχική τιμή. Αναλυτικότερα, τον 1^ο μήνα μετρήθηκαν 37.667 ppm (mg/kg), στο 2^ο μήνα 26.500 ppm (mg/kg), στον 3^ο μήνα 20.333 ppm (mg/kg), στον 4^ο μήνα 17.667, στον 5^ο μήνα 15.000 και στον 6^ο μήνα 14.333 ppm (mg/kg). Ενώ η μείωση που καταγράφηκε σαν σύνολο στο τέλος κάθε μήνα σε σχέση με το θεωρητικό ήταν 24.66%, 47%, 59.33%, 64.66%, 70% και 71,33 %.

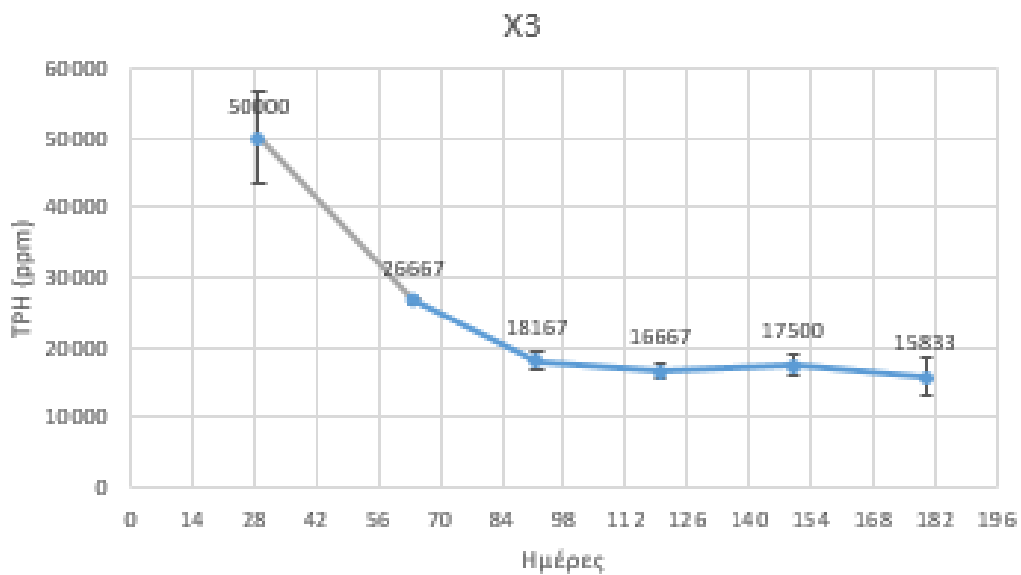
X1



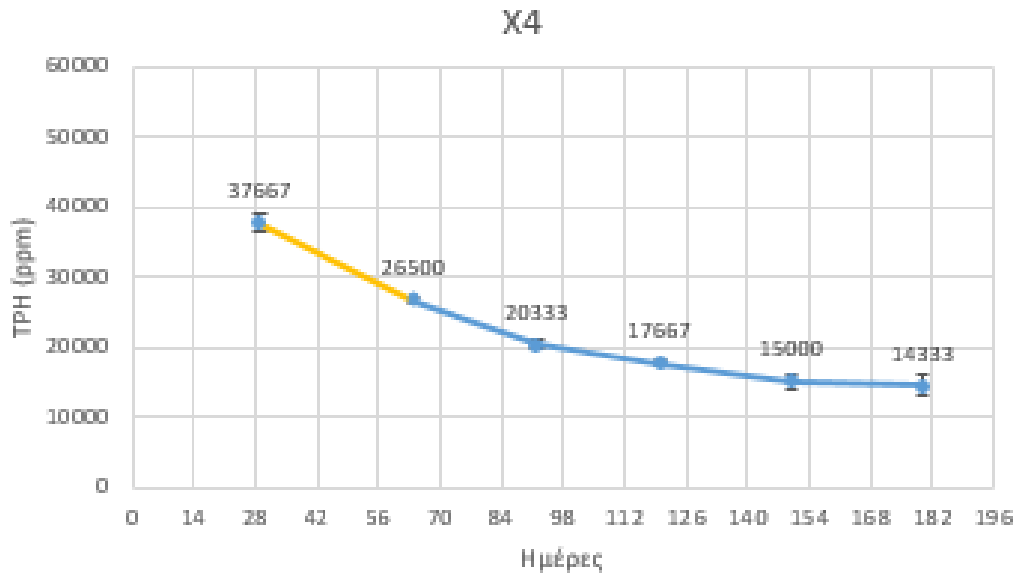
Διάγραμμα 24 Συγκέντρωση TPH σε σχέση με το χρόνο - Ομάδα δειγμάτων ΔΧ1



Διάγραμμα 25 Συγκέντρωση TPH σε σχέση με το χρόνο - Ομάδα δειγμάτων ΔX2



Διάγραμμα 26 Συγκέντρωση TPH σε σχέση με το χρόνο - Ομάδα δειγμάτων ΔX3



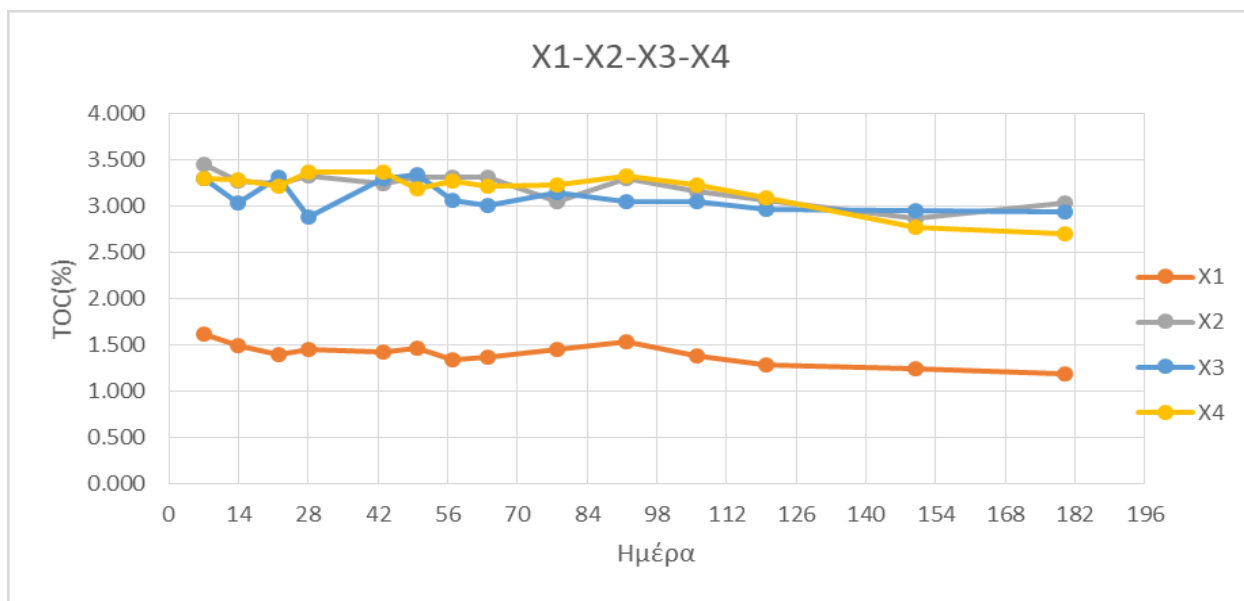
Διάγραμμα 27 Συγκέντρωση TPH σε σχέση με το χρόνο - Ομάδα δειγμάτων ΔΧ4

Κεφάλαιο 6ο – Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων

6.1 Ολικός οργανικός άνθρακας - TOC

Αρχικά, είναι απόλυτα αναμενόμενο να παρατηρείται διαφοροποίηση στο εύκολα οξειδωμένο οργανικό περιεχόμενο μεταξύ των δειγμάτων της ομάδας ΔΧ1, η οποία αποτελεί το τυφλό δείγμα, και των δειγμάτων των υπολοίπων ομάδων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ομάδες ΔΧ2-ΔΧ3-ΔΧ4 έχουν ρυπανθεί τεχνητά με πετρέλαιο το οποίο επηρεάζει την τιμή του TOC.

Όσον αφορά την μεταβολή της συγκέντρωσης του TOC κατά το πέρας των μηνών δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη μείωση, εκτός μιας ελαφριάς τάσης στους τελευταίους μήνες της πειραματικής διαδικασίας. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε δύο αίτια, είτε να υπάρχει μείωση και οι μικροοργανισμοί να μεταβολίζουν το πετρέλαιο σε κάποιο δευτερογενούς προέλευσης μη τοξικό οργανικό ρύπο, με αποτέλεσμα να μην καταγράφεται αυτή η μεταβολή στις μετρήσεις του TOC, είτε η αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού του TOC να μην είναι κατάλληλη για την ανάλυση της συγκέντρωσης σε πετρελαϊκούς ρύπους.

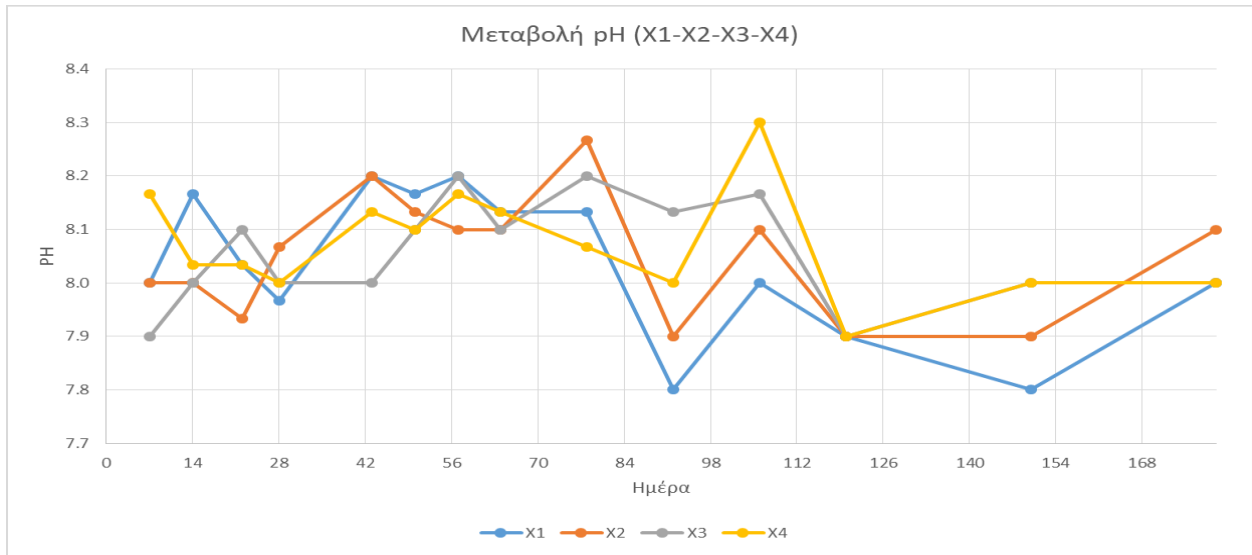


Διάγραμμα 28 Συγκριτικό διάγραμμα χρονικής μεταβολής του TOC

Λαμβάνοντας ως αναφορά τον μέσο όρο των μετρήσεων της συγκέντρωσης TOC της 1ης εβδομάδας, για τα ρυπασμένα με πετρέλαιο δείγματα, αυτός ισούται με 3,347% ενώ των μη ρυπασμένων δειγμάτων είναι 1,621%. Αυτό σημαίνει ότι το ποσοστό του TOC που μετρήθηκε την 1η εβδομάδα και μπορεί να αποδοθεί στη προσθήκη του πετρελαίου είναι της τάξης 1,726%, σύμφωνα με το μέσο όρο των τυφλών δειγμάτων, ενώ η προσθήκη του πετρελαίου ήταν 5% και η θεωρητική τιμή θα έπρεπε να ήταν περίπου 6,621%. Η διαπίστωση αυτή μπορεί να οφείλεται στην απώλεια των πτητικών κλασμάτων του πετρελαίου κατά την ξήρανση των δειγμάτων για τη διεξαγωγή της ανάλυσης ή ακόμη και στην αδυναμία της μεθόδου να ανιχνεύσει μεγέθη σε τέτοια συγκέντρωση.

6.2 Μετρήσεις pH

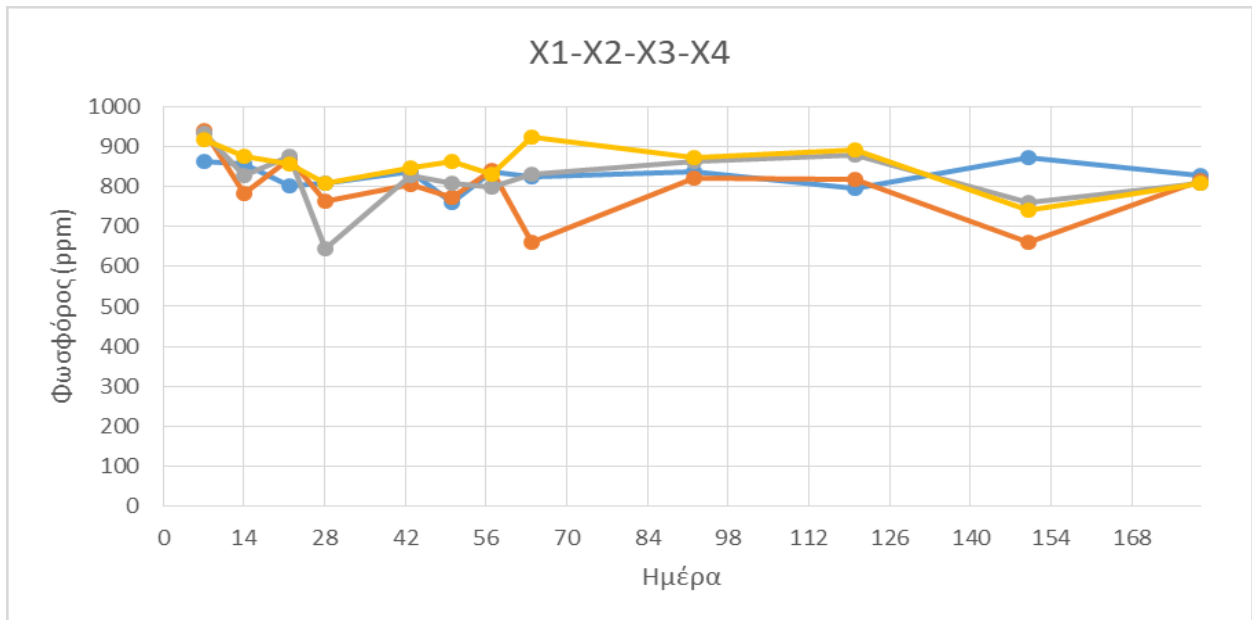
Όσον αφορά την μεταβολή του pH παρατηρούμε ότι σε όλα τα δείγματα η τιμή του ρυπασμένου κυμαίνεται από 7,8 έως 8,3 με αποτέλεσμα να μην καταγράφεται κάποια ιδιαίτερη μεταβολή καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Οι τιμές αυτές θεωρούνται αναμενόμενες, δεδομένης της ασβεστικής σύστασης του εδαφικού υλικού.



Διάγραμμα 29 Συγκεντρωτικό διάγραμμα χρονικής μεταβολής του pH

6.3 Μετρήσεις Φωσφόρου

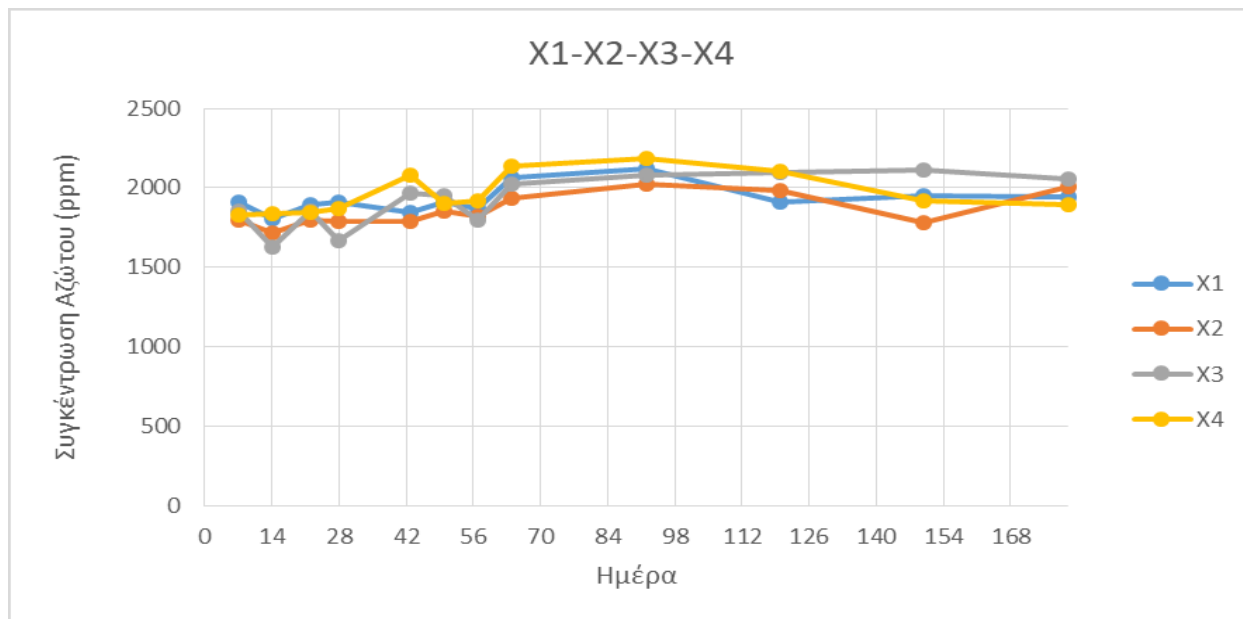
Το εύρος της συγκέντρωσης φωσφόρου ισούται με 661-941 ppm(mg/kg), όπου δεν παρατηρείται ιδιαίτερη μείωση, αν λάβουμε υπόψη ότι σημειώνονται αυξομειώσεις σε κάποιες μετρήσεις λόγω της ανομοιογένειας του εδάφους.



Διάγραμμα 30 Συγκεντρωτικό διάγραμμα μεταβολής P

6.4 Μετρήσεις Αζώτου

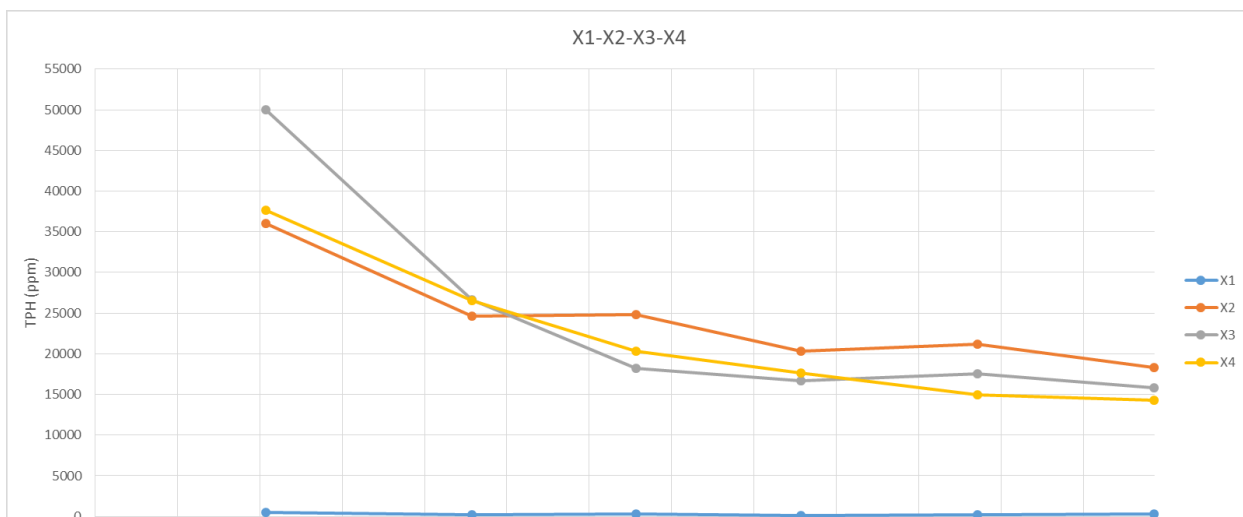
Συγκρίνοντας τις παραπάνω τιμές ανά δείγμα δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική μεταβολή. Συμπεραίνουμε ότι οποιαδήποτε μεταβολή στην συγκέντρωση του αζώτου έχει να κάνει με την ανομοιογένεια του δείγματος και έχει εύρος 1623-2187 ppm(mg/kg)



Διάγραμμα 31 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής N

6.5 Ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (Total Petroleum Hydrocarbons - TPH)

Αναλύοντας το παρακάτω διάγραμμα παρατηρούμε μια ξεκάθαρη τάση μείωσης της συγκέντρωσης υδρογονανθράκων σε σχέση με τον χρόνο. Ειδικότερα, μετά το πέρας του πρώτου μήνα παρατηρείται παρόμοια μείωση των TPH στις ομάδες των δειγμάτων ΔΧ2 (προσθήκη πετρελαίου) και ΔΧ4 (προσθήκη πετρελαίου, θρεπτικών συστατικών και μικροοργανισμών), κάτι που υποδεικνύει τόσο τη δράση των αλλόχθονων όσο και τον αυτόχθονων πληθυσμών ως προς τον μεταβολισμό των πετρελαϊκών ρύπων.



Διάγραμμα 32 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής TPH

Αντίθετα δεν εντοπίζεται μείωση της συγκέντρωσης των ΤΡΗ στην ομάδα δειγμάτων ΔΧ3, γεγονός που αποδίδεται πιθανότητα σε εσφαλμένη δειγματοληψία (περισσότερες αναφορές στο κεφάλαιο 7.2).

Στην συνέχεια, στο τέλος του 2ου μήνα καταγράφεται περαιτέρω μείωση στην συγκέντρωση των υδρογονανθράκων, η οποία όμως κινείται σε παρόμοιους ρυθμούς μεταξύ των ομάδων ΔΧ2 και ΔΧ4. Το παραπάνω γεγονός μας οδήγησε στην προσθήκη δεκαπλάσιας ποσότητας μικροοργανισμών, ώστε να δοθεί περαιτέρω ώθηση στην βιολογική διεργασία. Κατά το ίδιο χρονικό διάστημα παρατηρείται όμοια τάση μείωσης μεταξύ των ομάδων ΔΧ2, ΔΧ3 και ΔΧ4, γεγονός που επιβεβαιώνει τις υποψίες για λανθασμένη δειγματοληψία στο ΔΧ3 κατά τον 1ο μήνα.

Στον 3ο μήνα καταγράφεται μείωση του ρυθμού εξυγίανσης στα δείγματα της ομάδας ΔΧ2, εν αντιθέσει με τις ομάδες ΔΧ3 και ΔΧ4, στις οποίες διατηρείται ο ρυθμός σε παρόμοια επίπεδα σε σχέση με τους προηγούμενους μήνες.

Στον 4ο και 5ο μήνα παρατηρείται σημαντική μείωση του ρυθμού απορρύπανσης του εδάφους των ομάδων ΔΧ2 και ΔΧ3, φαινόμενο που δεν παρατηρείται στα δείγματα της ομάδας ΔΧ4 όπου η απορρύπανση του εδάφους συνεχίζει με σταθερό ρυθμό και με αξιοσημείωτη μείωση των ΤΡΗ.

Μετά το πέρας του 6ου μήνα καταγράφεται μια ελαφριά μείωση των ΤΡΗ στα περισσότερα δείγματα η οποία τείνει να σταθεροποιηθεί προς το τέλος του πειράματος.

Γενικότερα παραθέτοντας τις τάσεις μείωσης ΤΡΗ των ομάδων ΔΧ2, ΔΧ3 και ΔΧ4 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι μειώνονται οι περιεκτικότητες του πετρελαίου ανεξαιρέτως επεξεργασίας, με την διαφορά ότι μεταβάλλεται η αποτελεσματικότητα, η ταχύτητα και η ικανότητα του εδάφους και άρα των μικροοργανισμών με μεταβολίσουν το πετρέλαιο. Έτσι παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση με την προσθήκη των αλλόχθονων μικροοργανισμών όμως με μικρότερους και πιο ομαλούς ρυθμούς μείωσης του ρύπου. Αντίθετα με την χρήση των αυτόχθονων μικροοργανισμών καταγράφεται μια πιο έντονη γρήγορη μείωση της συγκέντρωσης του πετρελαίου, η οποία έχει μικρότερη ικανότητα να εξυγιάνει τους ρύπους, εμφανίζοντας όμως τάσεις ενίσχυσης με την προσθήκη θρεπτικών συστατικών όπως φαίνεται από την σύγκριση Χ2-Χ3.

Κεφάλαιο 7ο – Συμπεράσματα

7.1 Συμπεράσματα πειραματικής διαδικασίας

Η πτυχιακή εργασία έχει ως στόχο να αποδείξει και να συγκρίνει την ικανότητα διαφορετικών μεθόδων για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών ρυπασμένων με πετρέλαιο σε εργαστηριακό περιβάλλον, με απώτερο σκοπό την χρήση τους μεταγενέστερα στην ύπαιθρο, σε πραγματικές συνθήκες έργων αποκατάστασης εδαφών.

Γενικά συμπεράσματα :

- Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα δεν αποτέλεσε αξιόπιστο παράγοντα παρατήρησης της μείωσης του οργανικού φορτίου διότι καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας δεν εμφάνιζε αξιοσημείωτες αυξομειώσεις
- Η ανομοιογένεια του εδαφικού υλικού είναι ένας παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη σε μελλοντικές έρευνες λόγω της δυσκολίας που παραθέτει στην αντιπροσωπευτική δειγματοληψία για τις μετρήσεις κατά την διάρκεια του πειράματος
- Δεν παρατηρήθηκε καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος σημαντική μείωση στα θρεπτικά συστατικά ούτε στο λόγο Ν:Ρ:Κ, ο οποίος θεωρείται πολύ σημαντικό προαπαιτούμενο για την εύρυθμη λειτουργία και επιβίωση των προστιθέμενων μικροοργανισμών,
- Δεν υπήρξε ιδιαίτερη μεταβολή στο pH

- Καταγράφηκε μείωση στους ολικούς πετρελαιοειδής υδρογονάνθρακες της τάξεως 63.33 – 71.33 %

Η σύγκριση μεταξύ των προαναφερθέντων μεθόδων βιολογικής αποκατάστασης έδειξε ότι οι κύριες διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν η ρυθμός και η ικανότητα απορρύπανσης του εδαφικού υλικού. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός αποκατάστασης ήταν εντονότερος κατά την διάρκεια των πρώτων μηνών με τις μεθόδους της φυσικής εξασθένησης σε μικρότερο και της βιο-διέγερσης σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την μέθοδο βιο-ενίσχυσης με την χρήση των μικροοργανισμών.

Αντίθετα κατά την διάρκεια των τελευταίων μηνών οι πρώτες δύο μέθοδοι παρουσιάζουν μείωση της αποδοτικότητας τους με μειωμένους ρυθμούς, εν αντιθέσει με την μέθοδο της βιο-ενίσχυσης που εμφανίζει ένα σχετικά σταθερό ρυθμό μεταβολισμού του πετρελαίου καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Όσον αφορά στη δυναμικότητα των μεθόδων να εξυγιάνουν το εδαφικό υλικό, με βάση τα δεδομένα που συλλέχθηκαν η βιο-ενίσχυση παρουσιάζει την μεγαλύτερη δυναμικότητα η οποία ακολουθείται από την βιοδιέγερση και στο τέλος την φυσική εξασθένηση.

7.2 Δυσκολίες που προέκυψαν κατά την διάρκεια του πειραματικής διαδικασίας

Κάθε πειραματική διαδικασία ανεξάρτητα με την ποιότητα του σχεδιασμού της εμφανίζει διάφορες δυσκολίες οι οποίες πρέπει να αντιμετωπιστούν από την ομάδα που δουλεύει για την ολοκλήρωση του. Το συγκεκριμένο πείραμα δεν διαφέρει σε αυτόν τον τομέα.

Ειδικότερα, οι μεγαλύτερες δυσκολίες που προέκυψαν ήταν η αποτελεσματική δειγματοληψία σε ένα δείγμα που φαινομενικά θεωρείται ομοιογενές αλλά στην πραγματικότητα είναι ανομοιογενές, το οποίο σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η διαθέσιμη ποσότητα προς δειγματοληψία μειώνεται συνεχώς δυσκολεύει την δειγματοληψία. Ο τρόπος που αντιμετωπίστηκε αυτό το πρόβλημα ήταν το σχολαστικό ανακάτεμα το δειγμάτων καθώς και η λήψη υπο-δείγματος από 5 τυχαία σημεία σε κάθε δοχείο.

Ο τρόπος δειγματοληψίας εφαρμόστηκε σε όλες τις αναλύσεις εκτός της μέτρησης των υδρογονανθράκων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην συγκεκριμένη μέτρηση απαιτείται 10 γραμμάρια ως έχει δείγμα με αποτέλεσμα ο υπεύθυνος της δειγματοληψίας πρέπει με βάση την εμπειρία του να μην συμπεριλάβει στο δείγμα προς μέτρηση μεγάλο δείγμα πέτρας (>2mm) διότι επιδρά άμεσα στην αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος και άρα ποιότητα της μέτρησης.

Στην συνέχεια γίνεται έλεγχος στις τελικές μετρήσεις και συγκρίνονται με τα υπόλοιπα αποτελέσματα που εκφράζουν την περιεκτικότητα σε πετρέλαιο των υπόλοιπων δειγμάτων. Μια ακόμη δυσκολία ήταν η διατήρηση της υγρασίας κοντά στο 25% όπου στην αρχή του πειράματος η αναπλήρωσή της γινόταν μια φορά την εβδομάδα, όμως εκ των αποτελεσμάτων (χαμηλή υγρασία) έπρεπε από μια φορά να γίνει τουλάχιστον δύο φορές ώστε να διατηρηθεί η υγρασία.

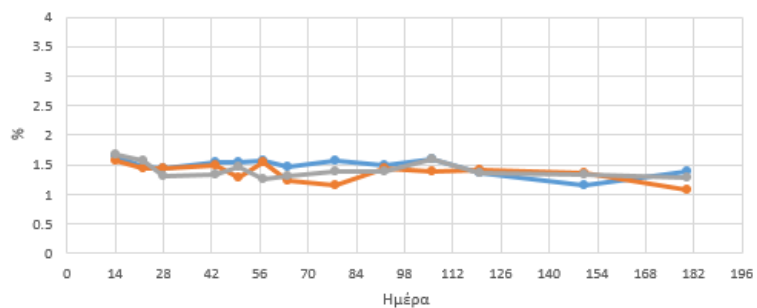
Απαιτητικό ήταν επίσης το κόμματι της εφαρμογής και του ελέγχου λειτουργίας των μικροοργανισμών διότι η βιβλιογραφία διαφέρει κατά περίπτωση με τον τύπο των μικροοργανισμών, του χώματος και του κλίματος. Ακόμη σε τέτοιου είδους πειραματικές διαδικασίες είναι αδύνατον να καταγράψει ολόκληρη η πληροφορία όσον αναφορά στα βήματα που οι διάφοροι αναλυτές εφάρμοσαν σε ένα τέτοιου είδους πείραμα με αποτέλεσμα η επαναληψιμότητα των πειραμάτων σε αυτό το τομέα να είναι δύσκολη. Έτσι, πολλές φορές απαιτούνται συνεχείς δοκιμές διαφόρων μεθοδολογιών ώστε να παρατηρηθεί ποια είναι η πιο αποτελεσματική.



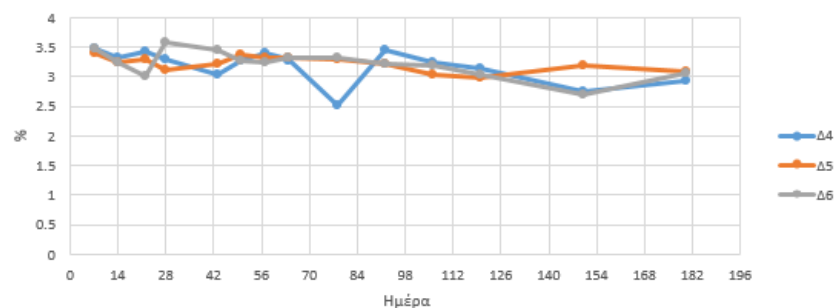
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

Κεφάλαιο 8ο – Πρωτογενή Δεδομένα
Ολικός οργανικός άνθρακας - TOC

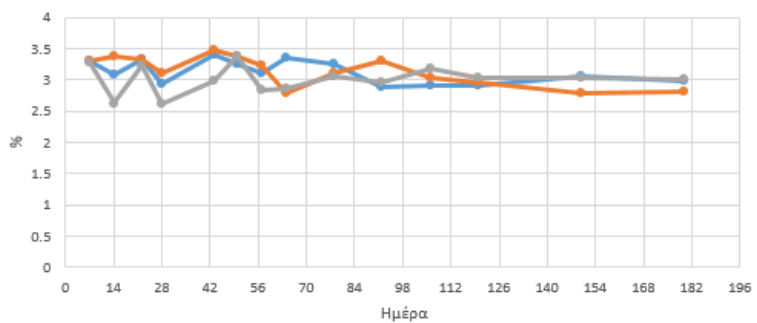
Οργανικό Περιεχόμενο Δ1-Δ2-Δ3



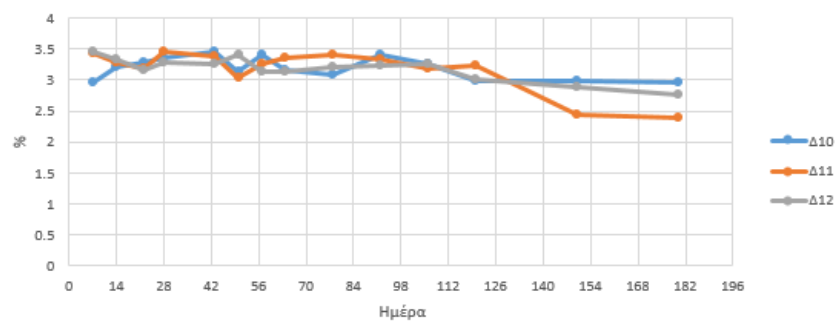
Οργανικό Περιεχόμενο Δ4-Δ5-Δ6



Οργανικό Περιεχόμενο Δ7-Δ8-Δ9

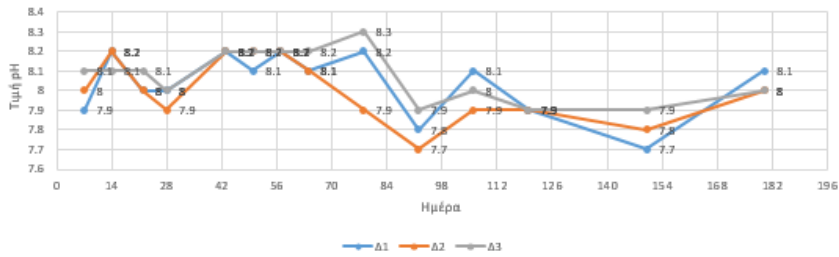


Οργανικό Περιεχόμενο Δ10-Δ11-Δ12

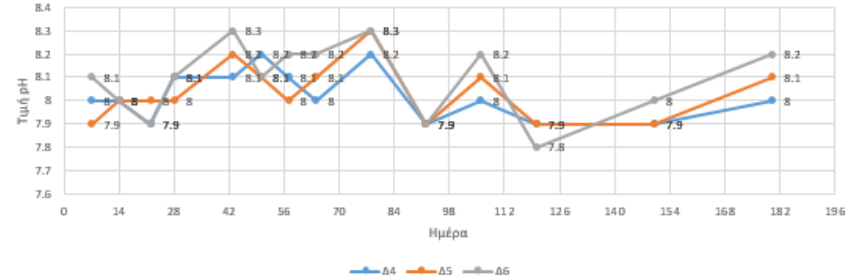


pH

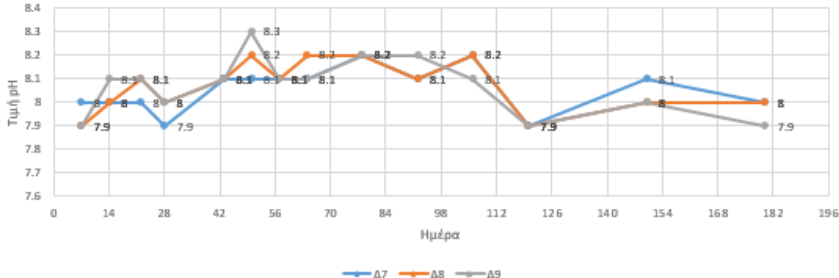
Μεταβολή pH (Δ1-Δ2-Δ3)



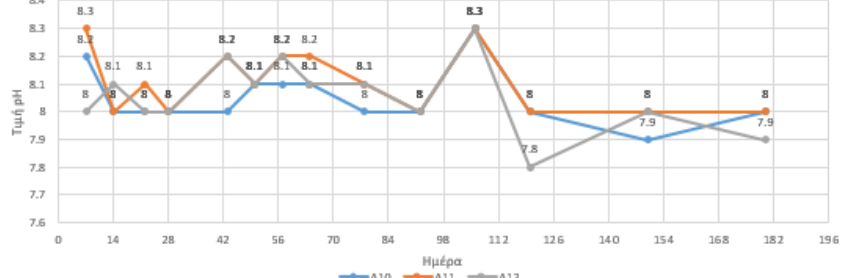
Μεταβολή pH (Δ4-Δ5-Δ6)



Μεταβολή pH (Δ7-Δ8-Δ9)

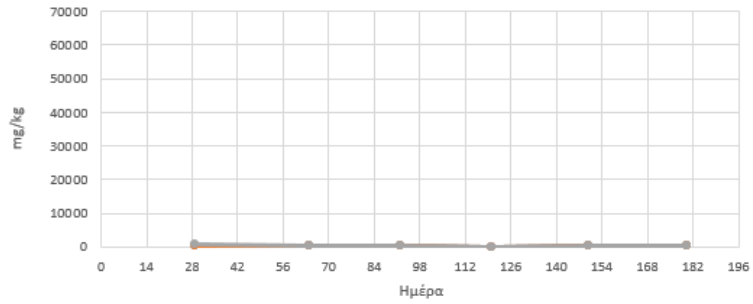


Μεταβολή pH (Δ10-Δ11-Δ12)

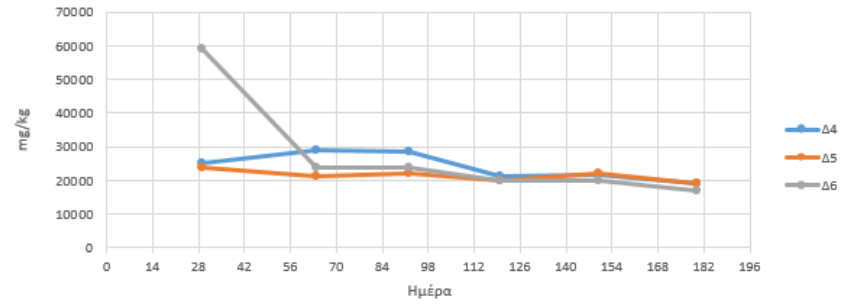


Ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες - ΤΡΗ

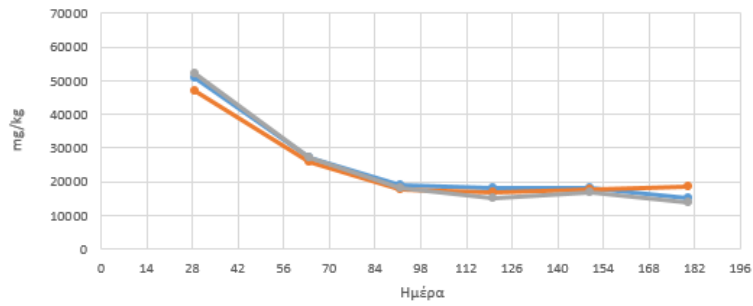
Μεταβολή ΤΡΗ Δ1-Δ2-Δ3



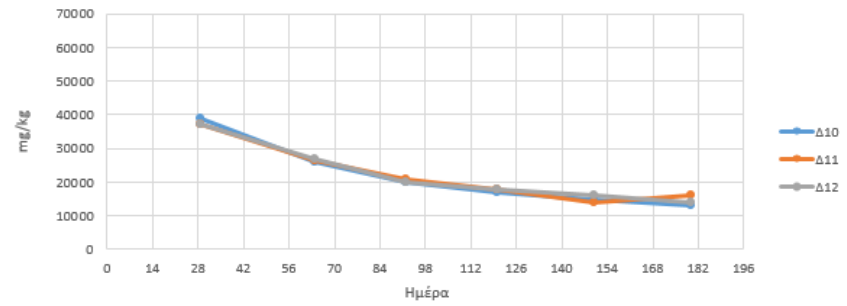
Μεταβολή ΤΡΗ Δ4-Δ5-Δ6



Μεταβολή ΤΡΗ Δ7-Δ8-Δ9

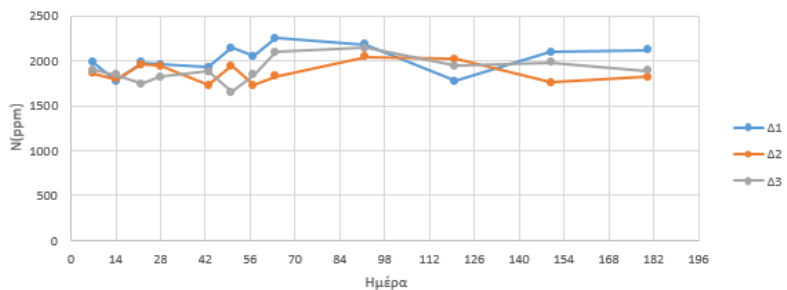


Μεταβολή ΤΡΗ Δ10-Δ11-Δ12

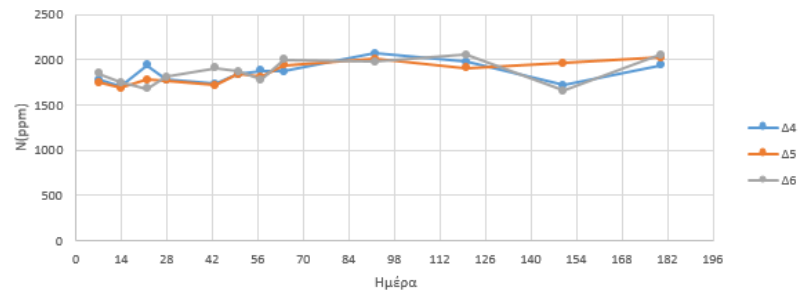


Άζωτο - N

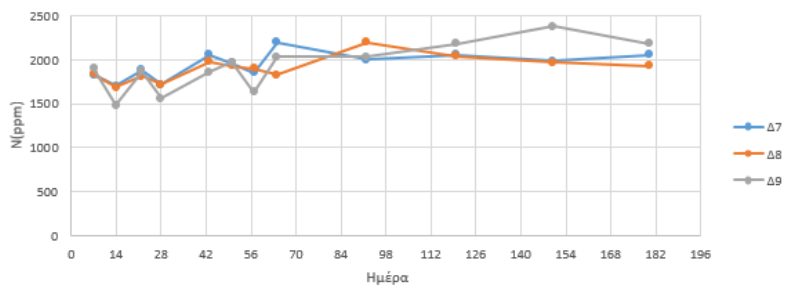
Μεταβολή N Δ1-Δ2-Δ3



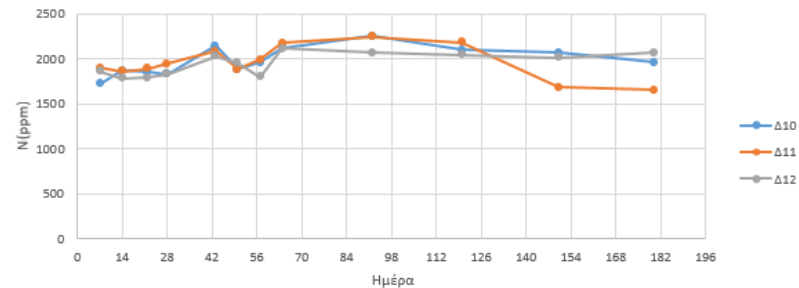
Μεταβολή N Δ4-Δ5-Δ6



Μεταβολή N Δ7-Δ8-Δ9

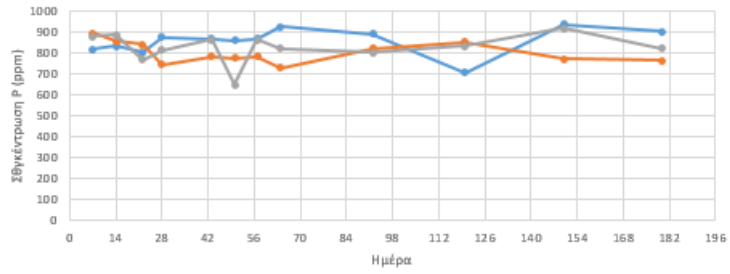


Μεταβολή N Δ10-Δ11-Δ12

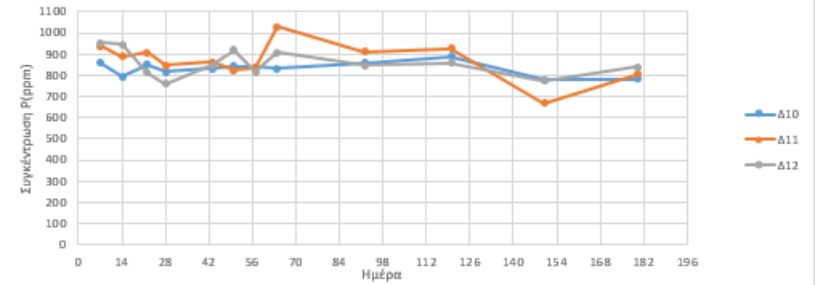


Φώσφορος – P

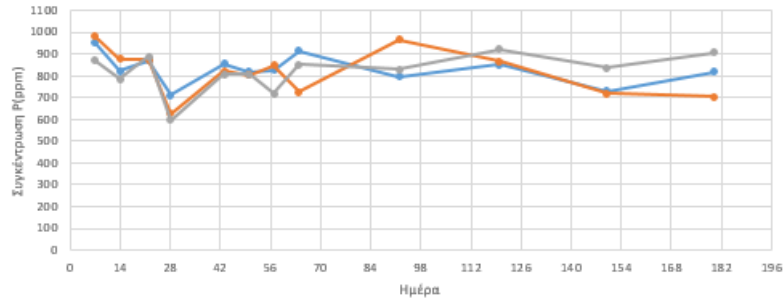
Μεταβολή P Δ1-Δ2-Δ3



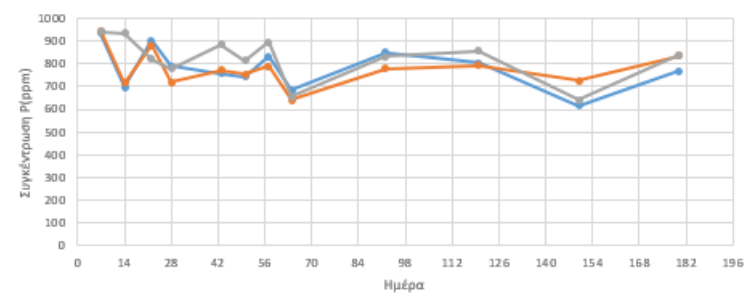
Μεταβολή P Δ10-Δ11-Δ12



Μεταβολή P Δ7-Δ8-Δ9



Μεταβολή P Δ4-Δ5-Δ6





ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

Κεφάλαιο 9ο – Βιβλιογραφία

Abatenh, E. *et al.* (2017) 'The Role of Microorganisms in Bioremediation- A Review', *Open Journal of Environmental Biology*, 2(1), pp. 038–046. doi: 10.17352/ojeb.000007.

Alori, E. T. *et al.* (2022) 'Bioremediation techniques as affected by limiting factors in soil environment'. doi: 10.3389/fsoil.2022.937186.

Artioli, G. (2017) 'X-ray Diffraction (XRD)', in Gilbert, A. S. (ed.) *Encyclopedia of Geoarchaeology*. Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 1019–1025. doi: 10.1007/978-1-4020-4409-0_29.

Bala, S. *et al.* (2022) 'toxics Review Recent Strategies for Bioremediation of Emerging Pollutants: A Review for a Green and Sustainable Environment'. doi: 10.3390/toxics10080484.

Bănăduc, Angela & Lyche, Jan & Berg, Vidar & Burcea, Alexandru & Bănăduc, Doru. (2016). Assessment and monitoring of persistent organic pollutants in lotic ecosystems methodological guide.

Bharagava, Ram & Saxena, Gaurav. (2019). Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety- Volume II: Biological Agents and Methods for Industrial Waste Management. 10.1007/978-981-13-3426-9.

Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (Invalid Date.). "soil summary." Encyclopedia Britannica, <https://www.britannica.com/summary/soil>.

Caley Gasch, Jodi DeJong-Hughes (2019), North Dakota State University, 'Soil organic matter does matter', <https://www.ag.ndsu.edu/publications/crops/soil-organic-matter-does-matter>

Chibueze Azubuiké, C. *et al.* (no date) 'Bioremediation techniques-classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects'. doi: 10.1007/s11274-016-2137-x.

Cycó, M. *et al.* (2018) 'Petroleum Hydrocarbon-Degrading Bacteria for the Remediation of Oil Pollution Under Aerobic Conditions: A Perspective Analysis'. doi: 10.3389/fmicb.2018.02885.

Dar, A. and Naseer, A. (2022) 'Recent Applications of Bioremediation and Its Impact', in Jeyakumar, R. B., Sankarapandian, K., and Ravi, Y. K. (eds) *Hazardous Waste Management*. Rijeka: IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.104959.

Emeka Arinze, E., Nnamdi Ekwueme, B. and Chibuzo Ekeleme, A. (2022) 'Soil and Sediment Contamination: An International Journal ISSN: (Print) (The Effect of Soil Particle Sizes on Bioremediation Efficiency of Petroleum Contaminated Soils The Effect of Soil Particle Sizes on Bioremediation Efficiency of Petroleum Contaminated Soils'. doi: 10.1080/15320383.2022.2079609.

Environmental Response Division Design - O & M Unit, (1998). 'FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF BIOREMEDIATION (An Aid to the Development of Bioremediation Proposals)' <https://www.mdeq.ms.gov/wp-content/uploads/2017/06/Bioremediation.pdf>

European Soil Data Centre (ESDAC), esdac.jrc.ec.europa.eu, European Commission, Joint Research Centre (no date), 'NPK european soils', <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/themes/npk-european-soils>

European Soil Data Centre (ESDAC), esdac.jrc.ec.europa.eu, European Commission, Joint Research Centre (no date), 'Soil Contamination', <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/themes/soil-contamination>

FAO and UNEP. 2021. Global assessment of soil pollution - Summary for policy makers. Rome, FAO. <https://doi.org/10.4060/cb4827en>.

Fernández, M. D., Sánchez-Arguello, P. S. and García-Gómez, C. (2022) 'Soil pollution remediation', *Reference Module in Biomedical Sciences*. doi: 10.1016/B978-0-12-824315-2.00002-6.

Gonçalves Sales Da Silva, I. *et al.* (no date) 'Soil Bioremediation: Overview of Technologies and Trends'. doi: 10.3390/en13184664.

Haghollahi, A., Fazaelpoor, M. H. and Schaffie, M. (2016) 'The effect of soil type on the bioremediation of petroleum contaminated soils', *Journal of Environmental Management*, 180. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.05.038.

Hussain, Athar. (2014). Phenol Biodegradation: A review. *International Journal of Environmental Engineering*. 1. 151-157.

ISRIC (no date). 'Why are soils important', <https://www.isric.org/discover/about-soils/why-are-soils-important>

Kebede, G. *et al.* (2021) 'Factors Influencing the Bacterial Bioremediation of Hydrocarbon Contaminants in the Soil: Mechanisms and Impacts'. doi: 10.1155/2021/9823362.

Koshlaf, E. and Ball, A. S. (2017) 'Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments', *AIMS Microbiology*, 3(1), pp. 25–49. doi: 10.3934/microbiol.2017.1.25.

Kuppusamy, S. *et al.* (2020) 'An Overview of Total Petroleum Hydrocarbons', in *Total Petroleum Hydrocarbons: Environmental Fate, Toxicity, and Remediation*. Cham: Springer International Publishing, pp. 1–27. doi: 10.1007/978-3-030-24035-6_1.

Lin, C. *et al.* (2022) 'Composting and its application in bioremediation of organic contaminants', *Bioengineered*. doi: 10.1080/21655979.2021.2017624.

Lin, T. C., Pan, P. T. and Cheng, S. S. (2010) 'Ex situ bioremediation of oil-contaminated soil', *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3). doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.080.

Liu, H. *et al.* (no date) 'Bioremediation of oil-contaminated soil by combination of soil conditioner and microorganism'. doi: 10.1007/s11368-020-02591-6.

M Leung, D. W. *et al.* (2020) 'Phytoremediation: A Promising Approach for Revegetation of Heavy Metal-Polluted Land'. doi: 10.3389/fpls.2020.00359.

Macaulay, B. M. (2015) 'Understanding the behaviour of oil-degrading micro-organisms to enhance the microbial remediation of spilled petroleum', *Applied Ecology and Environmental Research*, 13(1). doi: 10.15666/aeer/1301_247262.

Megharaj, M. *et al.* (2011) 'Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective', *Environment International*, 37(8), pp. 1362–1375. doi: 10.1016/J.ENVINT.2011.06.003.

Megharaj, M., Venkateswarlu, K. and Naidu, R. (2014) 'Bioremediation', in *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*. Elsevier, pp. 485–489. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.01001-0.

Mihaljev, Ž. *et al.* (2015) 'Comparison of the Kjeldahl method, Dumas method and NIR method for total nitrogen determination in meat and meat products', *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 21, pp. 365–370.

Mylavarapu, R., F. J. Sikora, and K. P. Moore. "Walkley-Black Method." *Soil test methods from the Southeastern United States* (2014): 158.

Mobilian, C. and Craft, C. B. (2022) 'Wetland Soils: Physical and Chemical Properties and Biogeochemical Processes', in *Encyclopedia of Inland Waters*. Elsevier, pp. 157–168. doi: 10.1016/b978-0-12-819166-8.00049-9.

Ossai, I. C. *et al.* (2020) 'Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review', *Environmental Technology and Innovation*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.eti.2019.100526.

Poznyak, T. I., Chairez Oria, I. and Poznyak, A. S. (2019) 'Chapter 11 - Biodegradation', in Poznyak, T. I., Chairez Oria, I., and Poznyak, A. S. (eds) *Ozonation and Biodegradation in Environmental Engineering*. Elsevier, pp. 353–388. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812847-3.00023-8>.

Qin, X. *et al.* (no date) 'Effect of salinity on the bioremediation of petroleum hydrocarbons in a saline-alkaline soil'. doi: 10.1111/j.1472-765X.2012.03280.x.

Röling, W. F. M. and Van Verseveld, H. W. (2002) 'Natural attenuation: What does the subsurface have in store?', in *Biodegradation*. doi: 10.1023/A:1016310519957.

Sartori, M. *et al.* (2019) 'A linkage between the biophysical and the economic: Assessing the global market impacts of soil erosion', *Land Use Policy*, 86. doi: 10.1016/j.landusepol.2019.05.014.

Sharma, I. (2021) 'Bioremediation Techniques for Polluted Environment: Concept, Advantages, Limitations, and Prospects', in *Trace Metals in the Environment - New Approaches and Recent Advances*. doi: 10.5772/intechopen.90453.

Sharma, P. *et al.* (2022) 'Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction'. doi: 10.1080/21655979.2022.2037273.

Sumiahadi, A. and Acar, R. (2018) 'A review of phytoremediation technology: Heavy metals uptake by plants', in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. doi: 10.1088/1755-1315/142/1/012023.

Sutar, H. and Das, C. K. (2012) 'A Review on : Bioremediation International Journal of Research in Chemistry and Environment A Review on : Bioremediation', *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 2(1).

TENG, Y. and CHEN, W. (2019) 'Soil Microbiomes—a Promising Strategy for Contaminated Soil Remediation: A Review', *Pedosphere*, 29(3). doi: 10.1016/S1002-0160(18)60061-X.

U., Minasny, B., & McBratney, A. B. (2014). How fast does soil grow? *Geoderma*, 216, 48e61. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.007>

Várallyai, L., Botos, S. and Péntek, Á. (2015) 'Socio-economic Factors of Soil Pollution', *Procedia Economics and Finance*, 33, pp. 573–583. doi: 10.1016/S2212-5671(15)01739-6.

Yadav, M., Singh, G. and Jadeja, R. N. (2021) 'Bioremediation of organic pollutants: a sustainable green approach', *Sustainable Environmental Clean-up: Green Remediation*, pp. 131–147. doi: 10.1016/B978-0-12-823828-8.00006-2.

Yap, S. *et al.* (2021) 'biology Bibliometric Analysis of Hydrocarbon Bioremediation in Cold Regions and a Review on Enhanced Soil Bioremediation'. doi: 10.3390/biology10050354.

Zawierucha, I. *et al.* (2014) 'Effectiveness of intrinsic biodegradation enhancement in oil hydrocarbons contaminated soil', *Archives of Environmental Protection*, 40(1). doi: 10.2478/aep-2014-0010.

Zhao, C. *et al.* (2019) 'Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review', *Chemosphere*, 221, pp. 841–855. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.01.079.

(Ευάγγελος Γιδαράκος *et al.*, 2008-2009), Μελέτη για τη διερεύνηση, αξιολόγηση και αποκατάσταση ανεξέλεγκτων ρυπασμένων χώρων / εγκαταστάσεων από βιομηχανικά και επικίνδυνα απόβλητα στην Ελλάδα, http://www.epperaa.gr/elibrary/meleti_apokat_ripasm_xoron.pdf

Ταραντζόπουλος Ηλίας (2019), 'Βασικές φυσικές και χημικές παράμετροι του εδάφους', <https://geo-analysis.gr/enimerwseis/vasikes-fysikes-kai-chimikes-parametroi-toy-edafouys/>

Σοφία Σπανού (2023), 'Έδαφος και βλάστηση', [https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/BIO344/%CE%94%CE%B9%CE%B1%CE%BB%CE%AD%CE%BE%CE%B5%CE%B9%CF%82/SOIL%20Final Spanou 2023%20for%20eclass.pdf](https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/BIO344/%CE%94%CE%B9%CE%B1%CE%BB%CE%AD%CE%BE%CE%B5%CE%B9%CF%82/SOIL%20Final%20Spanou%2023%20for%20eclass.pdf)