

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ



ΣΙΚΟΤΑΚΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΤΟΛΙΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Δρ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΠΑΤΡΑ 2018

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας και αναλύει την νέα τεχνολογία πλάσματα, όπου προκαλούνται στο ρυπασμένο έδαφος ηλεκτρικές εκκενώσεις, με αποτέλεσμα τον «βομβαρδισμό» αυτού από τα σωματίδια και την άμεση αντίδραση αυτών στους ρύπους.

Η απόφαση μας να ασχοληθούμε με την απορρύπανση των εδαφών είναι διότι αποτελεί μείζον θέμα του πλανήτη το οποίο συνδέεται άμεσα με την ανθρώπινη υγεία καθώς και την χρήση γης. Η απορρύπανση των εδαφών θεωρείται επιτακτική ανάγκη για την ανάπτυξη τεχνολογιών οι οποίες θα δίνουν δυνατότητες απορρύπανσης στον ελάχιστο δυνατό χρόνο αλλά και με χαμηλό κόστος.

Στο σημείο αυτό θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε ιδιαίτερως την καθηγήτρια **Δρ. Θεοδωροπούλου Μαρία** κυρίως για την εμπιστοσύνη που μας έδειξε, και την υπομονή που έκανε κατά τη διάρκεια υλοποίησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Όπως επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση της, για την επίλυση διάφορων θεμάτων. Επιπλέον, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον **Δρ. Αγγελόπουλο Χρήστο** για το χρόνο που μας αφιέρωσε με στόχο την διεξαγωγή του πειράματος στον εργαστηριακό χώρο του ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ, για την άριστη συνεργασία του, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές στα θέματα που προέκυψαν.

Τέλος, θα θέλαμε επίσης να απευθύνουμε τις ευχαριστίες μας στους γονείς μας, οι οποίοι στήριξαν τις σπουδές μας με διάφορους τρόπους, φροντίζοντας για την καλύτερη δυνατή μόρφωση μας καθώς και να εκφράσουμε την ειλικρινή μας ευγνωμοσύνη, σε όσους στάθηκαν δίπλα μας με κάθε τρόπο και μας βοήθησαν στην ολοκλήρωση της πτυχιακής μας εργασίας.

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστών: Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι σπουδαστές έχουμε επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, αναλαμβάνοντας την ευθύνη επί ολοκλήρου του κειμένου εξ ίσου, έχουμε δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μας όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε και λάβαμε ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνουμε επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχουμε ενσωματώσει στην εργασία μας προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχουμε πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχουμε αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Οι σπουδαστές

Σικοτάκης Κωνσταντίνος

Τόλιος Αθανάσιος

.....

.....

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η διεξαγωγή πειράματος με στόχο την απορρύπανση εδάφους με την τεχνολογία ψυχρού πλάσματος. Αρχικά γίνεται μια εισαγωγή με στόχο την κατανόηση των ρυπογόνων ουσιών και αναλύονται τα αίτια ρύπανση των εδαφών, του υδροφόρου ορίζοντα καθώς και των υπόγειων υδάτων.

Στο Πρώτο Κεφάλαιο δίνονται πληροφορίες για το έδαφος. Αναλύονται οι φάσεις και τα συστατικά τους εδάφους. Συγκεκριμένα περιγράφεται η στερεή φάση και τα ανόργανα και τα οργανικά συστατικά που αποτελείται, η υγρή και η αέρια φάση. Στην συνέχεια γίνεται κατάταξη των εδαφών συμφωνά με τον τρόπο σχηματισμού καθώς και με την κατανομή μεγέθους των κόκκων. Επιπλέον, περιγράφεται η ύψη του εδάφους και οι εδαφικοί ορίζοντες.

Στο Δεύτερο Κεφάλαιο αναλύεται η ρύπανση του εδάφους. Συγκεκριμένα δίνονται οι αιτίες και οι πηγές ρύπανσης. Ακολουθούν οι κατηγορίες των ρυπογόνων ουσιών και υγρών οργανικών ρύπων και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην ρύπανση από υδρογονάνθρακες πετρελαιοειδών και ατραζίνη και πώς διακρίνονται αυτοί στους υδάτινους πόρους. Επίσης, αναλύεται η εξάπλωση των οργανικών ρύπων στο έδαφος και η κινητικότητα των υγρών οργανικών ρύπων στο έδαφος.

Στο Τρίτο Κεφάλαιο περιγράφεται η απορρύπανση των εδαφών με την τεχνολογία πλάσματος. Αρχικά γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση όλων των μεθόδων απορρύπανσης εδαφών και ακολουθεί η πλήρη ανάλυση της τεχνολογίας ψυχρού πλάσματος, συγκεκριμένα δίνεται ο ορισμός και οι κατηγορίες του πλάσματος. Ακολουθούν οι διατάξεις παραγωγής ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης που είναι εκκένωση τύπου κορώνας και εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος. Στην συνέχεια πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση των εφαρμογών της τεχνολογίας ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης και καταγράφονται ποια τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας αυτής.

Στο Τέταρτο Κεφάλαιο πραγματοποιείται το πείραμα της απορρύπανσης των εδαφών με την τεχνολογία του ψυχρού πλάσματος. Το πειραματικό μέρος αποτελείται από την ανάλυση των υλικών και την παρασκευή των δειγμάτων που περιέχουν ατραζίνη, η πειραματική διαδικασία, η πειραματική διάταξη, ο αντιδραστήρας πλάσματος, τα ηλεκτρόδια, το σύστημα τροφοδοσίας και η προετοιμασία του δείγματος.

Στο Πέμπτο Κεφάλαιο καταγράφονται τα αποτελέσματα του πειράματος που αναφέρονται στην επίδραση της εφαρμοζόμενης τάσης, του ρυθμού αέρα και της υγρασίας του εδάφους στην υποβάθμιση της ατραζίνης.

Τέλος δίνονται τα συμπεράσματα της παρούσας πτυχιακής εργασίας καθώς και η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση αυτής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1. ΕΔΑΦΟΣ.....	4
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
1.2. ΦΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	4
1.2.1. Στερεά φάση.....	5
1.2.1.1. Ανόργανα συστατικά.....	5
1.2.1.2. Οργανικά συστατικά.....	6
1.2.2. Υγρή φάση.....	7
1.2.3. Αέρια φάση.....	7
1.3. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ.....	7
1.3.1. Κατάταξη εδαφών σύμφωνα με τον τρόπο σχηματισμού τους.....	7
1.3.2. Κατάταξη εδαφών σύμφωνα με την κατανομή μεγέθους των κόκκων.....	8
1.4. ΥΦΗ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	9
1.5. ΕΔΑΦΙΚΟΙ ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ.....	10
1.5.1. Ακόρεστη - κορεσμένη ζώνη εδάφους - υδροφόρος ορίζοντας.....	11
2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	15
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	15
2.2. ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ.....	15
2.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΡΥΠΟΓΟΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ.....	17
2.4. ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΠΕΤΡΕΛΟΕΙΔΩΝ.....	18
2.4.1. Οικογένειες και ομάδες υδρογονανθράκων.....	19
2.5. ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΥΓΡΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	20
2.5.1. Κινητικότητα υγρών οργανικών ρύπων στο έδαφος.....	22
2.6. ΑΤΡΑΖΙΝΗ.....	23
2.6.1. Χρήση της ατραζίνης και άλλων ζιζανιοκτόνων τριαζίνης.....	23
2.6.2. Εμφάνιση της ατραζίνης σε υδάτινους πόρους.....	24

2.6.3.	Οργανικό και ανόργανο υλικό του εδάφους.....	24
2.6.4.	Μέγεθος σωματιδίων, pH, θερμοκρασία και ιοντική ισχύς	27
	ΜΕΡΟΣ Β' : ΕΙΔΙΚΟΣ ΜΕΡΟΣ	28
3.	ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.....	29
3.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	29
3.2.	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	31
3.2.1.	Ορισμός Ψυχρού Πλάσματος.....	31
3.2.2.	Κατηγορίες Πλάσματος	32
3.3.	ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ	33
3.3.1.	Εκκένωση τύπου Κορώνας (Corona Discharge)	33
3.3.2.	Εκκένωση Διηλεκτρικού Φράγματος (Dielectric Barrier Discharge DBD).....	34
3.4.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ	35
3.5.	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.....	37
4.	ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟΥ ΜΕ ΑΤΡΑΖΙΝΗ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.....	38
4.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	38
4.2.	ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	39
4.2.1.	Υλικά και παρασκευή δειγμάτων που περιέχουν ατραζίνη.....	39
4.2.2.	Πειραματική διαδικασία	40
4.2.3.	Περιγραφή διάταξης	41
4.2.4.	Αντιδραστήρας Πλάσματος	41
4.2.5.	Ηλεκτρόδια.....	42
5.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	43
5.1.	Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΗΣ ΤΑΣΗΣ, ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΣΤΗΝ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΑΤΡΑΖΙΝΗΣ	43
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	49
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	50

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Ρύποι από ανθρώπινες δραστηριότητες	1
Εικόνα 2: Διάφορα είδη εδαφών	8
Εικόνα 3: Πηγες ρύπανση και οι αποδέκτες.....	29
Εικόνα 4: Χαρακτηριστικά της πυριτικής άμμου.....	39

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Φάσεις των εδαφικών υλικών	4
Σχήμα 2: Ποσοστιαία απεικόνιση των συστατικών του εδάφους.....	5
Σχήμα 3: Όρια μεγεθών κόκκων εδαφικών υλικών	9
Σχήμα 4: Τρίγωνο μηχανικής σύστασης εδαφών σύμφωνα με το Αμερικάνικο σύστημα (USDA)	9
Σχήμα 5: Κυριότεροι εδαφικοί ορίζοντες	11
Σχήμα 6: Απεικόνιση της ακόρεστης και κορεσμένης ζώνης του εδάφους.....	12
Σχήμα 7: Απεικόνιση ακόρεστη και κορεσμένη ζώνης σε κατακόρυφη τομή του εδάφους ...	13
Σχήμα 8: Υδροφορείς ελεύθερης και εγκιβωτισμένης ροής.....	14
Σχήμα 9: Δημιουργία υδροφορέων ελεύθερης ροής και εγκιβωτισμένης ροής.....	14
Σχήμα 10: <i>Κύριες οικογένειες και ομάδες των υδρογονανθράκων</i>	19
Σχήμα 11: Εξάπλωση ρύπανσης από υδρογονάνθρακες.....	21
Σχήμα 12: Φάσεις οργανικών ρύπων στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους	22
Σχήμα 13: Κατανομή οργανικών ρύπων στις τέσσερις φάσεις που μπορεί να υπάρξουν στην ακόρεστη ζώνη του υπεδάφους.....	22
Σχήμα 14: Τυπική διάταξη παραγωγής εκκένωσης τύπου κορώνας.....	33
Σχήμα 15: Συνήθεις διαμορφώσεις ηλεκτροδίων για την παραγωγή DBD	34
Σχήμα 16: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής εγκατάστασης για την επεξεργασία των μολυσμένων εδαφών από ατραζίνη.....	41
Σχήμα 17: Σχηματικό διάγραμμα με λεπτομέρειες του αντιδραστήρα DBD.	42
Σχήμα 18: (α) Η αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου χρόνου επεξεργασίας πλάσματος για διαφορετική τάση (συνθήκες 300 Hz και ο ρυθμός ροής αέρα ήταν σταθερός στο 1.0 L min^{-1})	44
Σχήμα 19: Αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης ως συνάρτηση του χρόνου επεξεργασίας πλάσματος για διαφορετικούς ρυθμούς ροής αέρα (συνθήκες: εφαρμοζόμενη τάση 39,6 kV, συχνότητα εκκένωσης 300 Hz).	46
Σχήμα 21: Αποδοτικότητα αποικοδόμησης ατραζίνης ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε υγρασία εδάφους(συνθήκες: εφαρμοζόμενη τάση 39,6 kV, παροχή αέρα $1,0 \text{ L min}^{-1}$, συχνότητα εκκένωσης 300 Hz, χρόνος επεξεργασίας πλάσματος 10 λεπτά).....	47

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Κατάταξη με βάση το μέγεθος των κόκκων (Βρετανικός Κανονισμός)	8
Πίνακας 2: Κατηγορίες τοξικών ουσιών στην Ευρωπαϊκή Ένωση	17
Πίνακας 3: Φυσικοχημικές ιδιότητες της ατραζίνης	23
Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός πίνακας τεχνολογιών απορρύπανσης εδαφών.....	30
Πίνακας 5: Αποτελέσματα εφαρμοζόμενης τάσης στην υποβάθμιση της ατραζίνης.....	43
Πίνακας 6: Αποτελέσματα ρυθμού ροής αέρα στην υποβάθμιση της ατραζίνης	45
Πίνακας 7: Επίδραση υγρασίας του εδάφους στην υποβάθμιση της ατραζίνης	47

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Θεωρείται αρκετά δύσκολο να δοθεί ένας γενικός ορισμός της ρύπανσης, ο οποίος θα μπορεί να περιλαμβάνει όλες τις μορφές της (χημική, ενεργειακή, βιολογική, αισθητική και πολιτιστική ρύπανση). Η άποψη των επιστημόνων, για τον ορισμό της ρύπανσης, είναι πολύπλευρη. Η πλευρά των οικολόγων ορίζει την ρύπανση ως κάθε παραγωγική διεργασία, εξαιτίας των παραπροϊόντων και υποπροϊόντων – υλικών, ενεργειακών κ.ά. - που παράγονται από αυτή. Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, σε μια ακραία βέβαια περίπτωση, ρύπανση μπορεί να θεωρηθεί ακόμα και η ίδια η ζωή. Είναι φανερό ότι η εισαγωγή ενός νέου σταδίου σε μια παραγωγική διεργασία οδηγεί, με βάση του παραπάνω ορισμού, σε αύξηση της ρύπανσης. Η πλευρά των τεχνολόγων και τεχνοκρατών και οι τεχνοκράτες ορίζει την ρύπανση κάθε τι που διαφεύγει από τις παραγωγικές διεργασίες ως αποτέλεσμα της έλλειψης ειδικευμένης τεχνολογίας με την οποία θα μπορούσε να επιτευχθεί η συγκράτηση ή η εξουδετέρωση ανεπιθύμητων ουσιών ή μορφών ενέργειας που διαφεύγουν από τις παραγωγικές διεργασίες.

Ωστόσο, πραγματοποιώντας μια βιβλιογραφική ανασκόπηση διατυπώνεται ένας πιο γενικός ορισμός ο οποίος ορίζει την ρύπανση ως κάθε μεταβολή η οποία μπορεί να προκαλέσει βραχυπρόθεσμες ή μακροπρόθεσμες αρνητικές επιδράσεις (αλλοιώσεις ή φθορές) στον ίδιο τον άνθρωπο ως ζωντανό οργανισμό, στην υλική ή πολιτιστική του κληρονομιά αλλά και στο περιβάλλον του (έδαφος, νερό, ατμόσφαιρα) όπως επίσης στους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς του πλανήτη.

Τα αίτια από όπου μπορεί να προέρχεται η ρύπανση μπορεί να είναι είτε φυσικά δηλαδή από εκρήξεις ηφαιστείου, από πετρέλαιο και τοξικά αερία κ.ά. είτε ανθρωπογενή, δηλαδή ρύποι που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες (εικόνα 1). Σημειώνεται ότι, ανθρωπογενείς δραστηριότητες μπορούν να προκαλέσουν αστική, βιομηχανική και αγροτική ρύπανση.



Εικόνα 1: Ρύποι από ανθρώπινες δραστηριότητες
[Πηγή: <http://dschool.edu.gr/>]

Η ρύπανση μπορεί να χαρακτηριστεί και από τον αποδέκτη της και διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες, οι οποίες είναι η ρύπανση του εδάφους, η όποια οφείλεται στην αλόγιστη και ανοργάνωτη διαχείριση των στερεών και υγρών αποβλήτων καθώς και στην απερίσκεπτη διάθεση των αστικών, βιομηχανικών και γεωργικών αποβλήτων. Η ατμοσφαιρική ρύπανση, η οποία οφείλεται στην αλόγιστη χρήση ορυκτών καυσίμων καθώς και την χρήση διαλυτών και χημικών κατά τις βιομηχανικές διεργασίες καθώς και σε φυσικά φαινόμενα όπως ηφαιστειογενείς εκρήξεις, εκνέφωση θαλάσσιου άλατος κ.ά.. Η ρύπανση των υδάτων, η οποία οφείλεται στην διάθεση αποβλήτων και ουσιών που διαλύονται ή κατακάθονται στον πυθμένα λιμνών, θαλασσών και ποταμών. Ωστόσο, η ρύπανση των υδάτων μπορεί να οφείλεται σε ρύπους που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα και μέσω των κατακρημνίσεων εισέρχονται στον υδάτινο ορίζοντα καθώς και σε ρύπους οι οποίοι έχουν την δυνατότητα να εισέρχονται και το διαπερνούν.

Με το πέρασμα των χρόνων το πρόβλημα της ρύπανσης έχει καταστεί ιδιαίτερα μεγάλο και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ρυπογόνες διεργασίες έχουν πολλαπλασιαστεί και συνεχίζουν να έχουν αυξητική τάση. Τα αίτια που επηρεάζουν την τάση αυτή είναι ο υπερπληθυσμός του πλανήτη (σύμφωνα με μελέτες έχει διπλασιαστεί σε διάστημα μικρότερο των εικοσιπέντε ετών), απερίσκεπτη χρήση και σπατάλη καταναλωτικών αγαθών από λαούς με ισχυρότερη οικονομία, μειωμένη περιβαλλοντική συνείδηση λόγω έλλειψης παιδείας και ενημέρωσης, καθώς και λάθος πολιτική των κρατών που θεωρούν δεδομένα τα περιβαλλοντικά αγαθά και δεν δημιουργούν συστήματα με στόχο την σωστή διαχείριση τους

Τα ολοένα αυξανόμενα περιβαλλοντικά προβλήματα καθώς και η μη δυνατή αντιμετώπιση των αιτιών που ευθύνονται για αυτά οδήγησαν στην ανάπτυξη μιας σειράς διορθωτικών κινήσεων και λύσεων. Αρχικά τα κράτη πρέπει να είναι υπεύθυνα απέναντι στο περιβάλλον και να το αντιμετωπίζουν ως ένα κοινωνικό αγαθό με συνέπεια να απαιτείται η δημιουργία νομοθετικών μέτρων αλλά και η μεγαλύτερη πρόσφορα οικονομικών πόρων. Επιπλέον, θα πρέπει να υπάρχει σωστή και έγκαιρη πρόληψη η οποία πραγματοποιείται με την εκπόνηση μελετών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, ανάλογα με το έργο και την σοβαρότητα της κατάστασης. Ωστόσο, σε περιπτώσεις που έχει ρυπανθεί κάποιο τμήμα εδάφους ή κάποιο μέρος των υδάτων θα πρέπει να πραγματοποιούνται μελέτες με στόχο την επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας απορρύπανσης αλλά και το περιορισμό της ρύπανσης. Τέλος, θα πρέπει να υπάρχει άρτια περιβαλλοντική διαχείριση, δηλαδή να γίνονται συστηματικοί έλεγχοι και συχνή παρακολούθηση των παραγωγικών διεργασιών καθ' όλη την διάρκεια της διαδικασίας.

ΜΕΡΟΣ Α'

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1. ΕΔΑΦΟΣ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

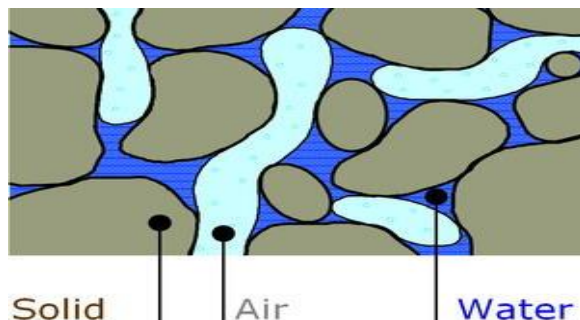
Το έδαφος είναι πορώδες και είναι το ανώτερο στρώμα του φλοιού της γης και εκτείνεται σε πάχος από 30 έως 35cm. Το επόμενο στρώμα από το έδαφος είναι το υπέδαφος και εκτείνεται από 0.5 έως 5 m από την τελική επιφάνεια του εδάφους έως και την αρχή του υδροφόρου ορίζοντα (Τζοβόλου, 2011 ; Αλεξόπουλος και Λιάπης, 2014).

Ο σχηματισμός του εδάφους πραγματοποιείται με φυσικό τρόπο από την διάβρωση των πετρωμάτων που βρίσκονται στην επιφάνεια της γης. Η διάβρωση αυτή προκαλείται από παράγοντες όπως το έντονο ηλιακό και αιολικό δυναμικό, η μεταβολή θερμοκρασίας, η ύπαρξη μικροοργανισμών, ο τύπος της βλάστησης καθώς και οι υπάρχοντες ζωικοί οργανισμοί. Η δημιουργία ενός στρώματος (εδάφους) μέσω των φυσικών διαδικασιών διάβρωσης απαιτεί από 100 έως 1000 έτη και εξαρτάται άμεσα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν. Αυτό έχει σαν συνέπεια το έδαφος να μην κατατάσσεται στους ανανεώσιμους φυσικούς πόρους (Καββαδάς 2006 ; Τζοβόλου, 2011).

Ο ρόλος τους εδάφους είναι που σημαντικός αφού δεν έχει μόνο την ιδιότητα να χρησιμοποιείται ως βάση για τις γεωργικές καλλιέργειες, την δασική παραγωγή καθώς και ως στήριγμα των φυτών αλλά παίζει τον ρόλο του προστατευτικού στρώματος των υπόγειων υδάτων αφού στην ουσία λειτουργεί ως φυσικό φίλτρο. Επιπλέον, το έδαφος είναι η «οικία» πολλών μικροοργανισμών που λαμβάνουν μέρος στην διαδικασία ανακύκλωσης διαφόρων στοιχείων (άζωτο, άνθρακας κ.ά.). Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα γίνεται κατανοητό ότι η θέση του εδάφους γίνεται ο καθημερινός αποδέκτης των δραστηριοτήτων του ανθρώπου με συνέπεια να δέχεται μεγάλα ποσοστά τοξινών και επιβλαβών ουσιών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ρύπανση και την μόλυνση του, που οδηγούν σταδιακά στην υποβάθμιση του καθώς επίσης και σε κάποιες αρνητικές επιπτώσεις για την υγεία των ανθρώπων και των ζωντανών οργανισμών (Τζοβόλου, 2011 ; Βατσέρης, 2012).

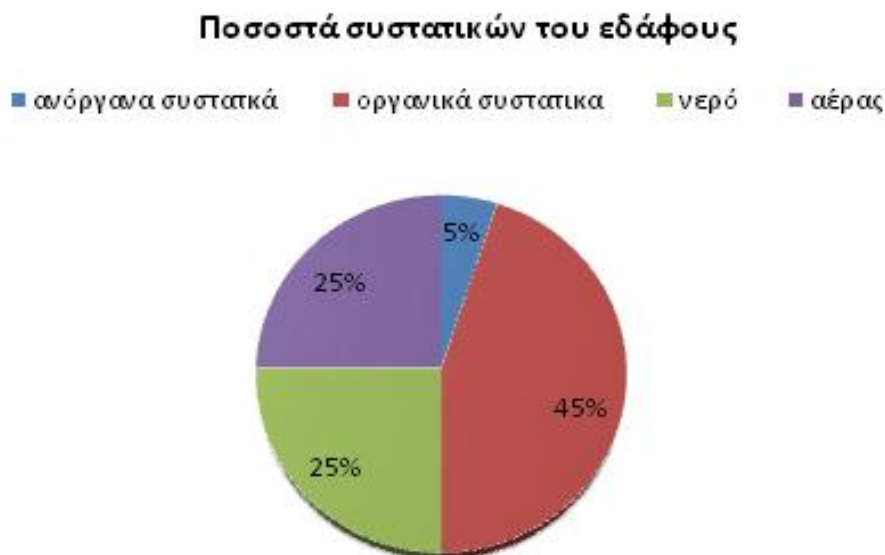
1.2. ΦΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΕΔΑΦΟΥΣ

Το έδαφος είναι ένα πολυφασικό υλικό, το οποίο αποτελείται από στερεούς κόκκους που είτε συνδέονται ελαφριά μεταξύ τους είτε είναι ασύνδετοι. Μεταξύ αυτών δημιουργούνται κενά που ονομάζονται πόροι και περιέχουν είτε υγρό είτε αέριο (σχήμα 1) (Βγενοπούλου, 2004).



Σχήμα 1: Φάσεις των εδαφικών υλικών
[Πηγή: <http://www.uibk.ac.at/dk-cim/projects/hofstette>]

Η στερεά φάση του εδάφους αποτελείται από οργανικά και ανόργανα συστατικά και καταλαμβάνουν συνήθως το 50% ενός εδαφικού δείγματος. Η υγρή φάση αποτελείται από νερό και υδατικά διαλύματα κυρίως ανόργανων αλάτων και καταλαμβάνουν το 25% ενώ η αέρια φάση αποτελείται από ατμοσφαιρικό αέρα και καταλαμβάνει το υπόλοιπο 25% ενός εδαφικού δείγματος (σχήμα 2). Στο προαναφερόμενο σύστημα των τριών φάσεων υπάρχει μια στενή επαφή και ταυτόχρονη αλληλεπίδραση (Singer et al., 1996).



Σχήμα 2: Ποσοστιαία απεικόνιση των συστατικών του εδάφους
[Πηγή: (http://www.e-yliko.gr/htmls/perivallon/kallisto_files_/edafos.pdf)]

Στην συνέχεια του κεφαλαίου θα αναπτυχθούν οι τρεις φάσεις του εδάφους και θα αναλυθεί η σύσταση αυτών.

1.2.1. Στερεά φάση

1.2.1.1. Ανόργανα συστατικά

Ένα εδαφικό δείγμα μπορεί να περιέχει ανόργανα υλικά όπως πέτρες, άμμο, πηλό και άργιλο σε αναλογίες οι οποίες δεν παρουσιάζουν κάποια σταθερότητα. Η σύσταση του εξαρτάται άμεσα από την σύσταση του μητρικού πετρώματος και από την δράση των εδαφογενετικών παραγόντων. Ωστόσο, η ορυκτολογική σύσταση ενός εδαφικού δείγματος είναι υπεύθυνη για τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους καθώς και την ικανότητα του να παρέχει θρεπτικά στοιχεία (άζωτο (N), φώσφορο (P), κάλιο (K), θείο (S), ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg), σίδηρο (Fe), μαγγάνιο (Mn), ψευδάργυρο (Zn), χαλκό (Cu), βόριο (B), μολυβδαίνιο (Mo), χλώριο (Cl), κοβάλτιο (Co)) στους αποδέκτες που είναι τα φυτά, τα δέντρα και κάθε τύπου βλάστηση.

Η δομή των ορυκτών μπορεί να είναι είτε κρυσταλλική δηλαδή τα άτομα να έχουν αρχιτεκτονική διάταξη η οποία επαναλαμβάνεται σε τρεις διαστάσεις όταν αναφέρεται σε μεγάλη κλίμακα είτε μη κρυσταλλική δηλαδή άμορφη διάταξη όπου τα άτομα δεν έχουν συγκεκριμένη επαναλαμβανόμενη διάταξη. Ως επί το πλείστον τα ορυκτά των εδαφών και

πετρωμάτων παρουσιάζουν συνήθως κρυσταλλική δομή και αποτελούνται από ενώσεις οξυγόνου, πυριτίου (Si) και αλουμινίου (Al) με κάποιες ποσότητες σιδήρου, ασβεστίου, καλίου ή μαγνησίου.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στον φλοιό της γης, σε μεγαλύτερη αφθονία παρουσιάζεται το πυρίτιο (47%) και το οξυγόνο (27%), με συνέπεια να είναι τα κυριότερα δομικά συστατικά των ορυκτών. Όμως σημαντικό ρόλο παίζει η περιεκτικότητα σε «αντισταθμιστικά» κατιόντα (Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} και K^+), τα οποία επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες που παρουσιάζει κάθε εδαφικό δείγμα. Επιπλέον, τα άτομα του οξυγόνου κατανέμονται με διαφορετικούς τρόπους και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι δομές των ορυκτών να διαφοροποιούνται. Η δομή ενός ορυκτού αποτελείται από αλυσίδες, στοιβάδες ή σκελετούς στενά συνδεδεμένων τετραέδρων (Τζοβόλου, 2011 ; Αλεξόπουλος και Λιάπης, 2014).

1.2.1.2. Οργανικά συστατικά

Τα οργανικά συστατικά που περιέχονται σε ένα εδαφικό δείγμα οφείλονται στα φυτικά και ζωικά υπολείμματα, τα οποία προέρχονται από τους οργανισμούς οι οποίοι κατά την διάρκεια της ζωής τους αλλά και του θανάτου τους μέσω της αποσύνθεσης αποβάλλουν οργανική ύλη. Το βασικό στοιχείο που βρίσκεται στην οργανική ύλη είναι ο άνθρακας αλλά περιέχει και ποσότητες υδρογόνου, οξυγόνου, φωσφόρου, αζώτου και θείου, εκ των οποίων καθορίζεται και η ανάπτυξη των φυτών.

Η οργανική ύλη που περιέχεται στα εδάφη βρίσκεται σε ποσοστό της τάξης των 5% αλλά παίζει σημαντικό ρόλο στην επίδραση των ιδιοτήτων του, αφού έχει την δυνατότητα να τροποποιεί την δομή του. Ακόμα, η οργανική ύλη είναι υπεύθυνη για την αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας διότι απελευθερώνει θρεπτικά συστατικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως πηγή ενέργειας στην μικροβιακή χλωρίδα των εδαφών (Τζοβόλου, 2011 ; Αλεξόπουλος και Λιάπης, 2014).

Η οργανική ύλη ποικίλει στην σύνθεση της όσο αφορά τα βιοπολυμερή που είναι πολυσακχαρίτες, λιπίδια, πρωτεΐνες, κυτταρίνη και λιγνίνη καθώς και στις χουμικές ουσίες (Aiken et al., 1985; Stevenson, 1994; Song et al., 2002 ; Τζοβόλου 2011). Ωστόσο, σύμφωνα με τους Schnitzer (1978) και Stevenson (1994) σε πληθώρα τύπων οργανικών υλών κυριαρχούν οι χουμικές ουσίες, οι οποίες είναι και οι πιο διαδεδομένες στον πλανήτη, θεωρούνται δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες, έχουν σκούρο χρώμα και κατατάσσονται στις ετερογενείς οργανικές ουσίες παραγόμενες ως παραπροϊόντα μικροβιακού μεταβολισμού.

Οι χουμικές ουσίες αποτελούν μίγματα μακρομορίων και η μοριακή τους βάση μπορεί να κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες έως αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες Daltons (Daltons: ατομική μονάδα μάζας η οποία ορίζεται ως 1/12 της μάζας του ατόμου του άνθρακα). Επιπλέον, οι χουμικές ουσίες θεωρούνται και μακρομοριακά οξέα ή ολιγοηλεκτρολύτες αφού είναι ικανές να απελευθερώσουν πρωτόνια σε ένα υδατικό διάλυμα με συνέπεια μεταβολή του pH (Huang et al., 2003).

Ακόμα, οι χουμικές ουσίες έχουν την δυνατότητα να συνεισφέρουν σε διάφορες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος και να είναι ζωτικής σημασίας αφού για παράδειγμα μπορούν να συγκρατήσουν κάποια θρεπτικά συστατικά και να τα απελευθερώσουν μακροπρόθεσμα στα φυτά (Hayes et al., 1978; Stevenson, 1982). Επιπλέον, μπορούν να συνεισφέρουν στην σύνδεση οργανικών σωματιδίων με συνέπειες στην δόμηση του εδάφους και στην διατήρηση της υγρασίας σε υψηλά επίπεδα. Ωστόσο συμμετέχουν και σε άλλες γεωχημικές και περιβαλλοντικές διεργασίες όπως η διαλυτοποίηση ορυκτών, η δέσμευση μικρών οργανικών μορίων, η δέσμευση ιόντων, η αναγωγή ιόντων μετάλλων και η διαμεσολάβηση κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε μικροβιακές και αβιοτικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (Τζοβόλου, 2011).

1.2.2. Υγρή φάση

Η υγρή φάση του εδάφους συνήθως είναι νερό και θεωρείται ως ο σημαντικότερος συντελεστή αποσάθρωσης και γενικότερα της εδαφογένεσης. Αυτή η φάση είναι αναγκαία για την ανάπτυξη και την επιβίωση των φυτών, της χλωρίδας και της μικροπανίδας. Το νερό στο έδαφος προέρχεται κυρίως από τις βροχοπτώσεις καθώς και από κάποιες πηγές όπως ποτάμια, ρυάκια, λίμνες κ.ά.. Όμως, υπάρχει και κάποιο μέρος του νερού που βρίσκεται στο έδαφος και προέρχεται από την συμπύκνωση των υδρατμών (Βγενοπούλου, 2004 ; Αλεξόπουλος και Λιάπης, 2014)

1.2.3. Αέρια φάση

Η αέρια φάση είναι ο αέρας και όπως προαναφέρθηκε καταλαμβάνει τους πόρους στους οποίους δημιουργούνται μεταξύ της στερεάς φάσης και δεν έχουν καλυφθεί από την υγρή φάση. Η αέρια φάση είναι εξίσου σημαντική με τις άλλες δύο φάσεις (στερεά και υγρή) και αυτό οφείλεται στα συστατικά της, που είναι το οξυγόνο (O_2) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) σημαντικοί συντελεστές για την χημική αποσάθρωση και την εδαφογένεση.

Η διάφορα που παρουσιάζει ο εδαφικός αέρας με τον ατμοσφαιρικό είναι το ποσοστό περιεκτικότητας του σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), άζωτο (N_2) και σε υδρατμούς το οποίο είναι μεγαλύτερο καθώς και στο ποσοστό περιεκτικότητας σε οξυγόνο (O_2) το οποίο είναι μικρότερο. Αυτή η διάφορα στην περιεκτικότητα οξυγόνου (O_2) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) οφείλεται στο γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί του εδάφους και τα φυτά χρειάζονται οξυγόνο για την επιβίωση τους με συνέπεια να το καταναλώνουν αλλά ταυτόχρονα παράγουν διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Επιπλέον, το οξυγόνο (O_2) του εδάφους λαμβάνει μέρος και σε άλλες διεργασίες όπως η βιολογική διάσπαση των οργανικών υπολειμμάτων με συνέπεια να μειώνεται ακόμα περισσότερο.

Όμως αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι το επιπλέον διοξείδιο (CO_2) του άνθρακα αντισταθμίζεται με το έλλειμμα του οξυγόνου (O_2) και το άθροισμα κατ' όγκων ποσοστών των συστατικών αυτών παραμένει σταθερό και είναι περίπου ίσο με την ελεύθερη ατμόσφαιρα (Τζοβόλου, 2011; Αλεξόπουλος και Λιάπης, 2014).

1.3. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ

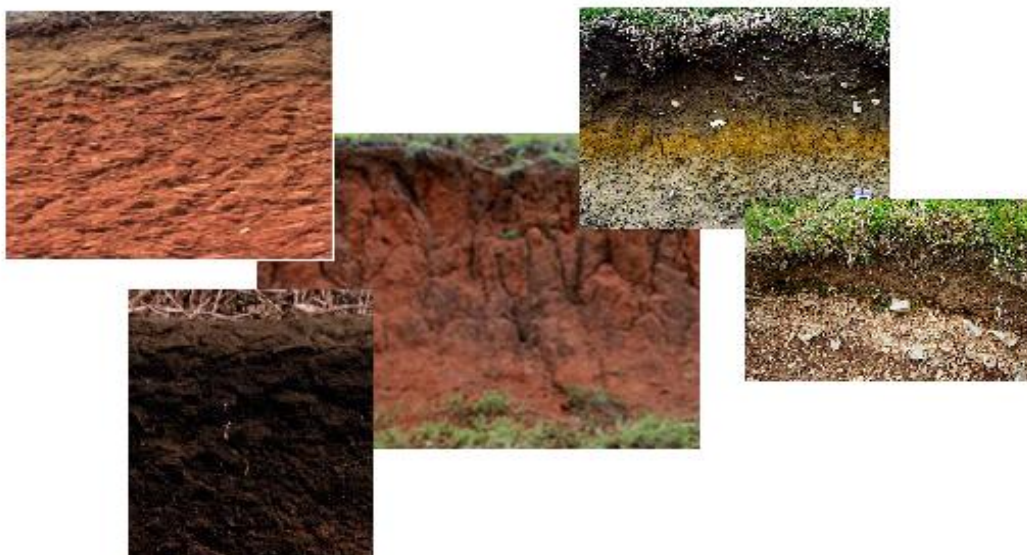
Η κατάταξη των εδαφών μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σύμφωνα με τον τρόπο σχηματισμού του είτε με το μέγεθος κόκκων το οποίο αποτελείται. Στην συνέχεια θα αναλυθούν οι δύο προαναφερόμενοι τρόποι κατάταξη και διαχωρισμού των εδαφών.

1.3.1. Κατάταξη εδαφών σύμφωνα με τον τρόπο σχηματισμού τους

Τα εδάφη κατατάσσονται σύμφωνα με τον σχηματισμό τους και διαχωρίζονται σε αμμώδη, αργιλώδη, ασβεστολιθικά, χουμώδη και ανάμεικτα (εικόνα 2).

Κάθε τύπος εδάφους παρουσιάζει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Τα αργιλώδη εδάφη παρουσιάζουν μεγάλη συνεκτικότητα, μικρή διαπερατότητα και σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται ρηγμάτωση, η οποία οφείλεται στην ξήρανση του εδάφους. Τα ασβεστολιθικά εδάφη προέρχονται από ομώνυμα πετρώματα ενώ τα χουμώδη χαρακτηρίζονται για το σκούρο χρώμα τους και την περιεκτικότητα τους σε οργανικές ουσίες. Τα ανάμεικτα εδάφη αποτελούνται από έναν συνδυασμό πολλών τύπων εδαφών και συνήθως το όνομα τους δίνεται από το έδαφος ή τα εδάφη που κυριαρχούν ποσοτικά. Επιπλέον, στα ανάμεικτα εδάφη τα μεγέθη κόκκων είναι πληθώρα με συνέπεια και τα μεγέθη

των πόρων να παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις και αυτό τα καθιστά εξαιρετικά ετερογενή. Για τους προαναφερόμενους λόγους καθώς επίσης και ότι επικρατούν στον φυσικό κόσμο, τα ανάμεικτα εδάφη παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον (Καββαδάς, 2006).



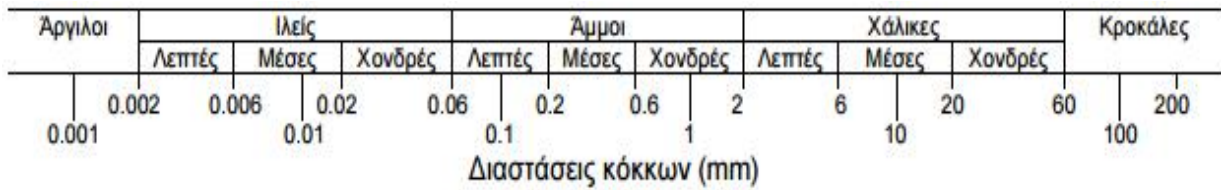
Εικόνα 2: Διάφορα είδη εδαφών
[Πηγή: Νικολοπούλου & Πανίτσα, 2017]

1.3.2. Κατάταξη εδαφών σύμφωνα με την κατανομή μεγέθους των κόκκων

Η κατάταξη των εδαφών μπορεί να πραγματοποιηθεί και σύμφωνα με το μέγεθος που παρουσιάζουν οι κόκκοι τους (μηχανικό κλάσμα), αφού είναι υπεύθυνοι σε μεγάλο βαθμό για τις χημικές ιδιότητες που παρουσιάζουν. Αυτό οφείλεται στην ισχυρή συσχέτιση της ικανότητας προσρόφησης με το εμβαδό της επιφάνειάς τους ανά μονάδα μάζας (ειδική επιφάνεια). Τα προαναφερόμενα οδήγησαν στην επιτακτική ανάγκη της δημιουργίας ενός συστήματος ταξινόμησης των κόκκων και ενός συστήματος που θα πραγματοποιείται η ποσοτική περιγραφή του μεγέθους των κόκκων (πίνακας 2 και σχήμα 3) (Καββαδάς, 2006).

Πίνακας 1: Κατάταξη με βάση το μέγεθος των κόκκων (Βρετανικός Κανονισμός)
[Πηγή: Καββαδάς, 2006]

Κατηγορία	Υποκατηγορία	Μέγεθος κόκκων (mm)	
		Από	Έως
Χάλικες	Χονδρόκοκκοι	60	20
	Μεσόκοκκοι	20	6
	Λεπτόκοκκοι	6	2
Άμμοι	Χονδρόκοκκοι	2	0.6
	Μεσόκοκκοι	0.6	0.2
	Λεπτόκοκκοι	0.2	0.06
Ίλεις	Χονδρόκοκκοι	0.06	0.02
	Μεσόκοκκοι	0.02	0.006
Αργίλοι	Λεπτόκοκκοι	0.006	0.002
	-	<0.002	-

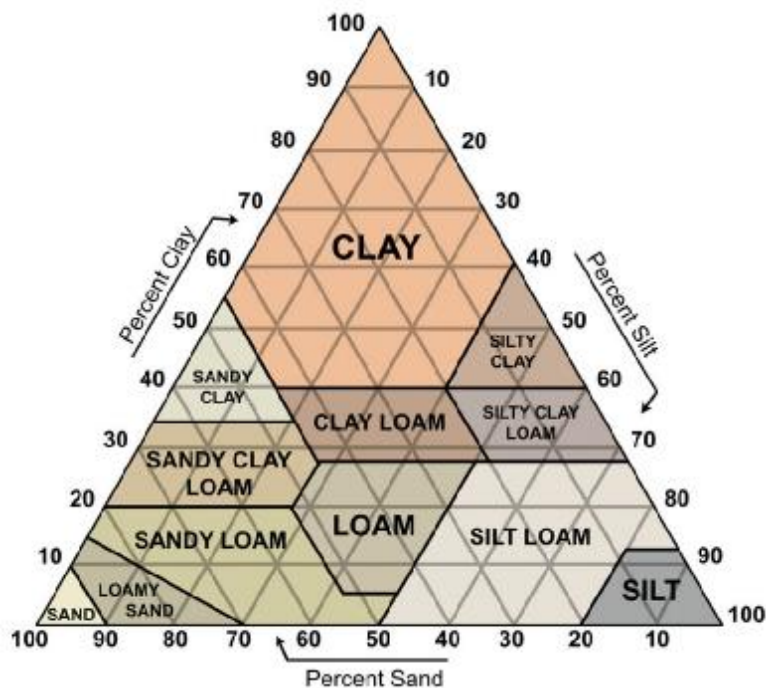


Σχήμα 3: Όρια μεγεθών κόκκων εδαφικών υλικών
[Πηγή: Καββαδάς, 2006]

Τονίζεται ότι τα όρια στα μεγέθη των κόκκων δημιουργήθηκαν σύμφωνα με τη συμβολή του μεγέθους των κόκκων των εδαφών στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες (Τζοβόλου 2011).

1.4. ΥΦΗ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Η μηχανική σύσταση ενός εδάφους εξαρτάται από την αναλογία του σε άμμο, ιλύς και άργιλο. Υπάρχουν δώδεκα κλάσεις εδαφών, όπου σύμφωνα με το Αμερικάνικο σύστημα USDA, καταλαμβάνουν συγκριμένη θέση σε ένα ισοσκελές τρίγωνο το οποίο ονομάζεται τρίγωνο μηχανικής σύστασης εδαφών (σχήμα 4) (Singer et al., 1996).



Σχήμα 4: Τρίγωνο μηχανικής σύστασης εδαφών σύμφωνα με το Αμερικάνικο σύστημα (USDA)

[Πηγή: <https://publiclab.org/wiki/soil>]

Στο τρίγωνο της μηχανικής σύστασης (σχήμα 4) κάθε γωνία αντιπροσωπεύει σε ποσοστό 100% το κλάσμα μεγέθους (άμμος, ιλύς ή άργιλος). Στο εσωτερικό του τριγώνου υπάρχουν οι επιτρεπτοί συνδυασμοί των τριών κλασμάτων μεγέθους για κάθε τάξη υφής. Ο καθορισμός ενός δείγματος εδάφους πραγματοποιείται με τον προσδιορισμό των ποσοστών

που περιέχει σε άμμο, ιλύ και άργιλο και στην συνέχεια να σχηματιστούν ευθείες οι οποίες θα είναι παράλληλες προς τις πλευρές του τριγώνου. Το σημείο τομής αυτών των τριών ευθειών βρίσκεται στην περιοχή που αντιπροσωπεύει την υφή του εδαφικού δείγματος (Singer et al., 1996).

Ωστόσο, ο διαχωρισμός των εδαφών δεν θεωρείται απλός, αφού ακόμα και κάποιοι όροι μεταξύ τους συγχέονται όπως είναι ο πηλός (loam) και άργιλος (clay). Αυτό συμβαίνει διότι για να χαρακτηριστεί ένα εδαφικό δείγμα ως πηλός μπορεί να αποτελείται από 7% έως 27% άργιλο, από 28% έως 50% ιλύ και από 23% έως 52% άμμο. Επίσης, για να χαρακτηριστεί ένα εδαφικό δείγμα ως άργιλος μπορεί να αποτελείται τουλάχιστον από 40% άργιλο και μπορεί να έχει μέχρι 40% ιλύ ή 45% Άμμο (Singer et al., 1996).

Σημειώνεται ότι ο όρος άργιλος περιγράφεται με τρεις διαφορετικές εκδοχές στην εδαφολογία και είναι οι ακόλουθες (Τζοβόλου, 2011):

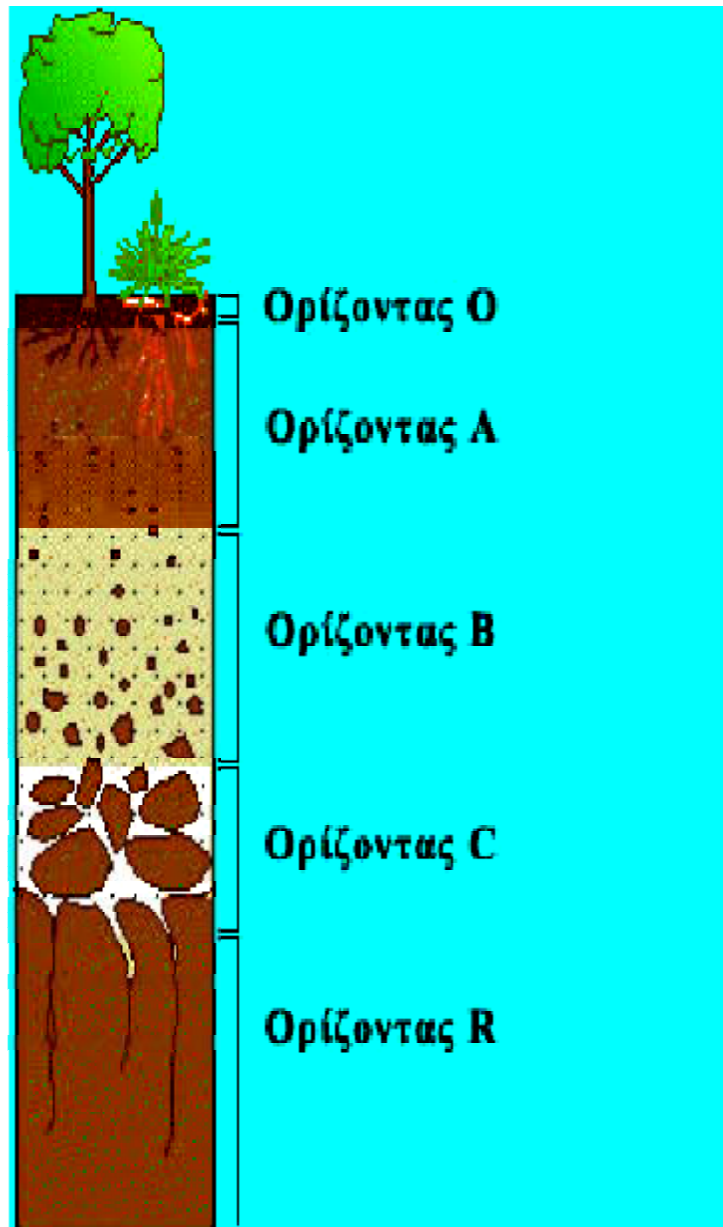
- Άργιλος είναι ένα κλάσμα μεγέθους του εδάφους
- Άργιλος είναι μια κατηγορία υφής του εδάφους
- Άργιλος είναι μια τάξη ορυκτών.

Ωστόσο, η τρίτη εκδοχή της έννοιας του αργίλου θεωρείται και ως η σημαντικότερη αφού περιγράφει μια ομάδα ορυκτών όπου χαρακτηρίζονται για τις ιδιαίτερες ιδιότητες που επηρεάζουν στον καθορισμό των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων ενός εδαφικού δείγματος, ακόμα και αν περιέχονται σε πολύ μικρό ποσοστό (Singer et al., 1996).

1.5. ΕΔΑΦΙΚΟΙ ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ

Κατά τον σχηματισμό του εδάφους δημιουργούνται διαφορετικά στρώματα τα οποία έχουν οριζόντια διεύθυνση και ονομάζονται εδαφικοί ορίζοντες (soil horizons). Κάθε εδαφικός ορίζοντας είναι χαρακτηριστικός για κάθε έδαφος αφού παρουσιάζουν διαφορές στο μέγεθος, το χρώμα και την σύσταση. Οι βασικοί εδαφικοί ορίζοντες είναι οι ακόλουθοι (σχήμα 5) (Pepper et al., 1996):

1. **O - ορίζοντας:** είναι το ανώτερο στρώμα του εδάφους αποτελούμενο από φυτά, οργανικά υπολείμματα, πεσμένα φύλλα δένδρων και μερικώς αποσυντιθεμένη οργανική ύλη
2. **A - ορίζοντας:** είναι τα πρώτα 30-50 cm εδάφους (topsoil) με χουμικά οξέα, μερικά ανόργανα ορυκτά, οργανική ύλη, ζωντανούς οργανισμούς με τη μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα από όλες τις άλλες στιβάδες.
3. **E - ορίζοντας:** είναι η ζώνη που διαχωρίζει το επιφανειακό έδαφος από το υπέδαφος. Η διαλυμένη ή αιωρούμενη ύλη κινείται προς τη στιβάδα αυτή και ονομάζεται ζώνη έκπλυσης (leaching zone).
4. **B – ορίζοντας:** ονομάζεται και υπέδαφος και είναι ορίζοντας εμπλουτισμού όπου συγκεντρώνονται τα χουμικά οξέα, αργιλικά υλικά, οξειδία του σιδήρου, του μαγνησίου και του αλουμινίου, μετά το στράγγισμα από τις επάνω ζώνες.
5. **C- ορίζοντας:** είναι ελαφρά διαβρωμένο βραχώδες έδαφος που περιέχει τα ορυκτά συστατικά του κύριου εδάφους.
6. **R- ορίζοντας:** είναι πέτρωμα (bedrock) που δεν επηρεάζεται από διάβρωση.



Σχήμα 5: Κυριότεροι εδαφικοί ορίζοντες

[Πηγή: <http://www.pe04.net/rep/eklib/pacs/chemg/common/doyouknow/chapt4/soillayers.htm>]

1.5.1. Ακόρεστη - κορεσμένη ζώνη εδάφους - υδροφόρος ορίζοντας

Η κατανομή της υγρής και της αέριας φάσης στο έδαφος δίνει την δυνατότητα της πιο εύκολης κατανόησης της μετακίνησης των υγρών και αερίων ρύπων στο εσωτερικό του εδάφους. Το έδαφος διαχωρίζεται σε ζώνες όπου είναι οι ακόλουθες (Θεοχάρης, 2013):

- Ακόρεστη ζώνη (unsaturated ή vadose zone) → συνύπαρξη νερού και αέρα
- Κορεσμένη ζώνη (saturated ή phreatic) → απουσία νερού

Ωστόσο, ο διαχωρισμός των ζωνών γίνεται από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, ο οποίος ορίζεται ως η επιφάνεια νερού στο υπέδαφος όπου επικρατεί πίεση ίση με την ατμοσφαιρική και είναι το επίπεδο εκείνο όπου θα ανυψωθεί το νερό σε ένα φρεάτιο που έχει

ανοιχθεί με γεώτρηση στην κορεσμένη ζώνη. Η ανύψωση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα έχει φυσικές διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια του χρόνου με αλλαγές στα πρότυπα φόρτισης / αποφόρτισης λόγω βροχοπτώσεων / προσρόφησης νερού (Τζοβόλου, 2011).

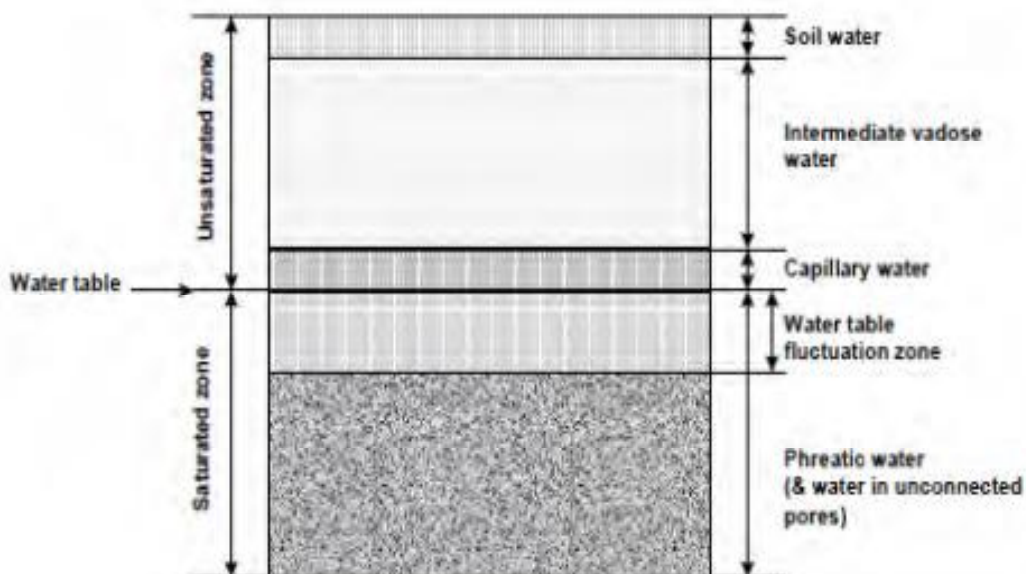
Πάνω από τον υδροφόρο ορίζοντα υπάρχει η ακόρεστη ζώνη όπου η πίεση που επικρατεί στους πόρους του εδάφους είναι μικρότερη από την ατμοσφαιρική ($=1\text{atm}$). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει τριχοειδής πίεση. Σε αυτή την ζώνη παρατηρείται ότι οι πόροι δεν είναι πλήρως γεμάτοι μόνο με νερό αλλά υπάρχει και ένα ποσοστό αέρα (Αντζουλάτου & Πετρίδη, 2011). Ωστόσο, το νερό λόγω βαρύτητας μετακινείται προς τα κάτω και προς τα πάνω λόγω τριχοειδούς εισρόφησης (capillary imbibition). Όσο αφορά την αέρια φάση έχει την δυνατότητα να μετακινείται προς όλες τις κατευθύνσεις – διευθύνσεις (Τζοβόλου, 2011).

Πάνω από τον υδροφόρο ορίζοντα υπάρχει η κορεσμένη ζώνη ή κεκορεσμένη ζώνη όπου οι πόροι του εδάφους είναι γεμάτοι με νερό και η πίεση που επικρατεί είναι μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής ($>1\text{atm}$). Η μετακίνηση του νερού σε αυτή την ζώνη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως από τις ιδιότητες του εδάφους (υδραυλική αγωγιμότητα, πορώδες κ.ά.) με συνέπεια η ταχύτητα της μετακίνησης του νερού να μην παρουσιάζει κάποια σταθερότητα.

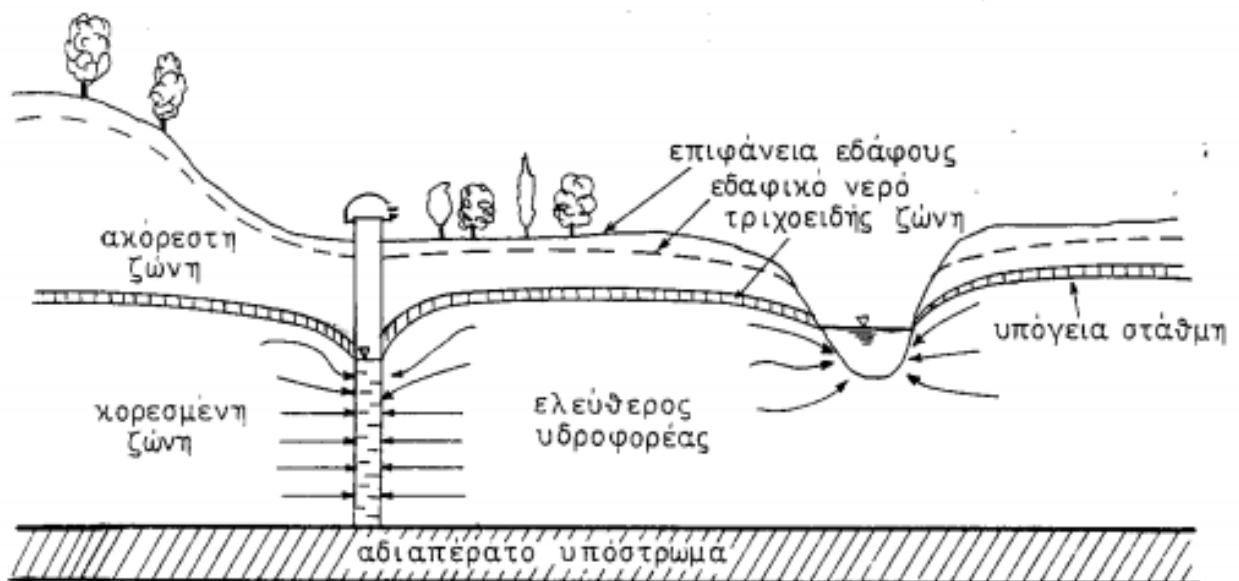
Σημειώνεται ότι ανάμεσα στις προαναφερόμενες ζώνες δημιουργείται μια τριχοειδής ζώνη (capillary zone) όπου οι πόροι είναι διαποτισμένοι με νερό και έχουν «παγιδευτεί» από τις τριχοειδείς δυνάμεις. Το πάχος της τριχοειδούς ζώνης εξαρτάται από την κατανομή του μεγέθους των κόκκων του εδάφους στο τμήμα του υδροφόρου ορίζοντα (Αλεξανδροπούλου & Κόττα, 2014).

Επιπλέον, υπάρχει μια ακόμα ζώνη που ονομάζεται μεταβατική ζώνη όπου είναι κορεσμένη με νερό και βρίσκεται στο ανώτερο τμήμα του υδροφόρου ορίζοντα. Το πάχος της εξαρτάται από το μέγιστο ύψος διείσδυσης νερού μέσω των πόρων του εδάφους λόγω αυθόρμητης εισρόφησης. Όταν το έδαφος απαρτίζεται από μικρό μέγεθος πόρων τότε οι μεταβατικές ζώνες παρουσιάζουν μεγαλύτερα πάχη συγκρινόμενες με αυτές που διαθέτουν μεγαλύτερα μεγέθη πόρων (Τζοβόλου, 2011).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι πηγές του υπόγειου νερού μπορεί να είναι οι βροχοπτώσεις όπου το νερό εισέρχεται στο έδαφος με διήθηση ή με την υπόγεια ροή από μια περιοχή που είναι φορτισμένη είτε από έντονες βροχοπτώσεις είτε από κάποια πηγή (ποταμός, ρυάκι, λίμνη κ.ά.) που αυτοτροφοδοτεί με νερό μια περιοχή.



Σχήμα 6: Απεικόνιση της ακόρεστης και κορεσμένης ζώνης του εδάφους
[Πηγή: Domenico & Schwartz, 1990]



Σχήμα 7: Απεικόνιση ακόρεστη και κορεσμένη ζώνης σε κατακόρυφη τομή του εδάφους
[Πηγή: Θεοχάρης, 2013]

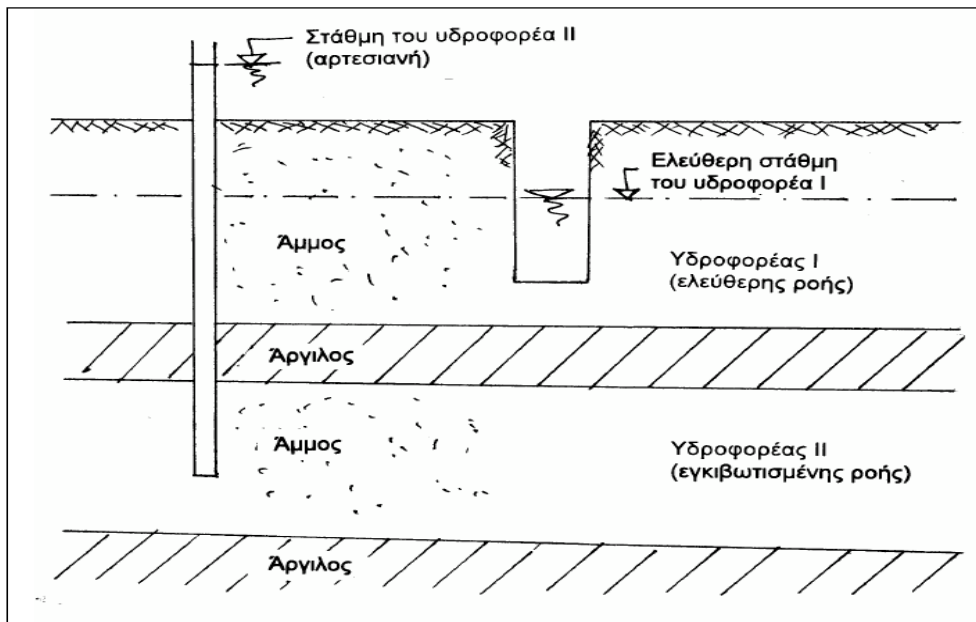
Οι εδαφικές στρώσεις που υπάρχουν μεταξύ της κορεσμένης και ακόρεστης ζώνης μπορεί να είναι αδιαπέρατες (aquiclude), αδιαπέρατες στεγανές (aquifluge), υδροφορείς (aquifer) ή ημιδιαπερατές στρώσεις (aquitard) (Καββαδάς & Πανταζίδου, 2007 ; Αλεξανδροπούλου & Κόττα, 2014). Σύμφωνα με το είδος των στρώσεων κατηγοριοποιούνται οι υδροφόροι ορίζοντες στην κορεσμένη ζώνη ως εξής (Καββαδάς & Πανταζίδου, 2007):

✓ Περιορισμένοι υδροφορείς

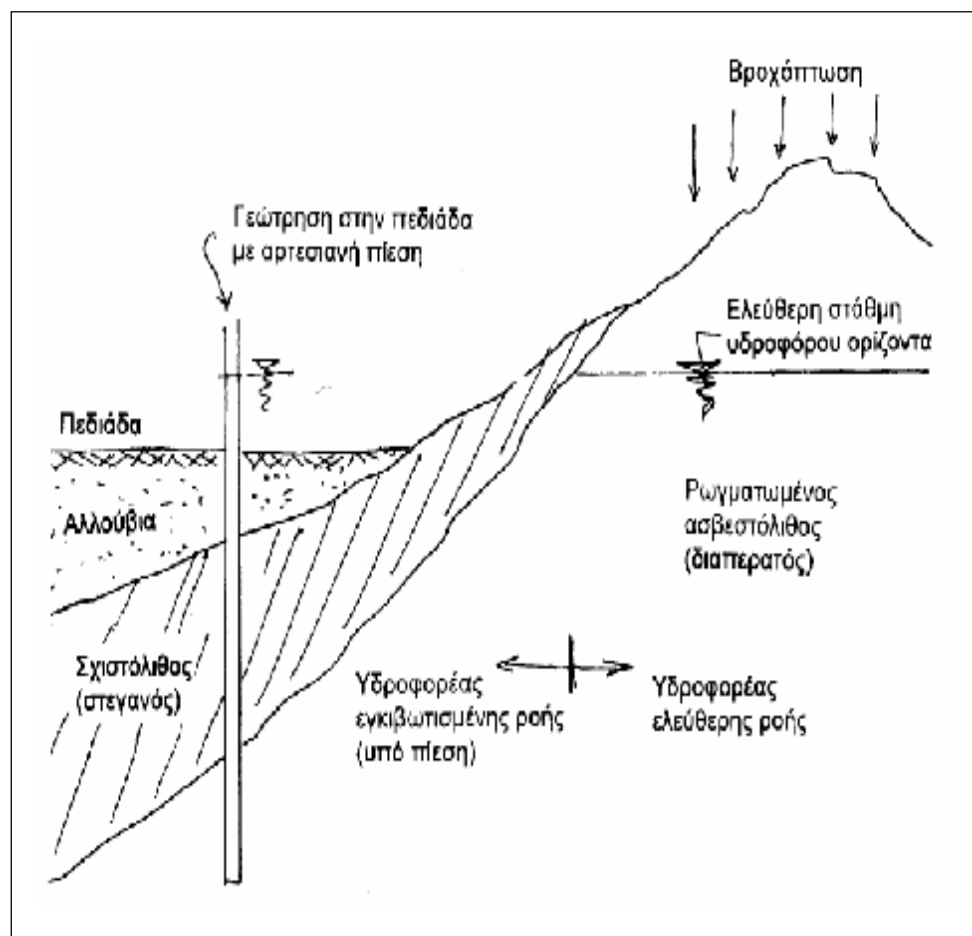
Οι περιορισμένοι υδροφορείς ονομάζονται και υπό πίεση υδροφορείς και είναι αυτοί που σχηματίζονται αδιαπέρατοι σχηματισμοί στο ανώτερο και στο κατώτερο τμήμα του εδάφους με συνέπεια η ροή που επικρατεί να είναι ανάλογη με αυτή των κλειστών αγωγών. Αν το πιεζομετρικό ύψος είναι υψηλότερο από την επιφάνεια του εδάφους τότε ο υδροφόρας είναι ατερσιανός

✓ Μη περιορισμένους υδροφορείς

Οι μη περιορισμένοι υδροφορείς ονομάζονται και φρεάτιοι υδροφορείς όπου στο κατώτερο τμήμα σχηματίζονται αδιαπέρατοι σχηματισμοί και στο ανώτερο τμήμα υπάρχει ελεύθερη επιφάνεια. Αυτό έχει σαν συνέπεια η ροή εντός αυτών να πραγματοποιείται όπως η ροή σε ανοιχτούς αγωγούς.



Σχήμα 8: Υδροφορείς ελεύθερης και εγκιβωτισμένης ροής
 [Πηγή: Καββαδάς & Πανταζίδου, 2007]



Σχήμα 9: Δημιουργία υδροφορέων ελεύθερης ροής και εγκιβωτισμένης ροής
 [Πηγή: Καββαδάς & Πανταζίδου, 2007]

2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιβαλλοντική επιβάρυνση του εδάφους και κατ' επέκταση των υπόγειων υδάτων δεν μπορεί να γίνει άμεσα αντιληπτή και επιπλέον η εξάπλωση της πραγματοποιείται με αργούς ρυθμούς. Σύμφωνα με διάφορα επιστημονικά άρθρα γίνεται άμεσα αντιληπτό ότι η ρύπανση του εδάφους μπορεί να προκαλέσει και να αποτελέσει μεγάλο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία αλλά και γενικότερα για το περιβαλλοντικό σύστημα (Τζοβόλου, 2011; Αλεξόπουλος και Λιάπης, 2014).

Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι τα προβλήματα που δημιουργούνται από την ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων είναι κάτι που απασχόλησε την επιστημονική κοινότητα σχετικά πρόσφατα. Όμως ακόμα πιο πρόσφατα αναδείχθηκε η ανάγκη της προστασίας του εδάφους ως μια διαφορετική οντότητα (Defra, 2001; EC, 2001), αν και υπήρχαν περιπτώσεις χωρών, όπως η Γερμανία, που εφαρμόζαν μέτρα προστασίας του εδάφους πριν από το 2001 (Bachmann, 1991).

Τα ρυπασμένα εδάφη είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία είτε όταν αυτά έρχονται σε επαφή με το δέρμα των ανθρώπων, είτε μέσω της κατάποσης, είτε μέσω εισπνοής ατμών και σκόνης, είτε μέσω της κατανάλωσης τροφίμων αναπτυγμένα σε ρυπασμένα εδάφη (Nathanail and Earl, 2001). Η ρύπανση των εδαφών μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα όπως είναι η μη γονιμότητα των εδαφών, που μπορεί να οφείλεται είτε στην φυτοτοξική επίδραση των ρύπων (Chaineau et al., 1997; Siddiqui et al., 2001) είτε στην διακοπή του βιολογικού κύκλου των θρεπτικών συστατικών (Khan & Scullion, 1999 ; Belyaeva et al., 2005).

Ωστόσο, όταν τα εδάφη είναι ρυπασμένα υπάρχουν πιθανότητες να επηρεασθούν αρνητικά οι πηγές υδάτων (υποβάθμιση ποιότητας υδάτων) και να επιβαρυνθεί το υδατικό οικοσύστημα. Για τους προαναφερόμενους λόγους αν και καθυστερημένα θεσπίστηκε Διεθνή Νομοθεσία για την ρύπανση των εδαφών. Τονίζεται ότι η ρύπανση των εδαφών παρουσιάζεται συνήθως τοπικά σε περιοχές όπου υπάρχει σημαντική διαρροή ή εναπόθεση ποσοτήτων αποβλήτων για μεγάλα χρονικά διαστήματα (έτη).

Με την συνεχή εξέλιξη και την ανάπτυξη της τεχνολογίας καθώς και με την επαγρύπνηση της επιστημονικής κοινότητας για την διαφύλαξη των εδαφών δημιουργήθηκαν διαφορές μέθοδοι απορρύπανσης εδαφών και υπόγειων υδάτων με στόχο την απορρύπανση των εδαφών που έχουν ρυπανθεί αλλά και την βελτιστοποίηση των διαδικασιών απόθεσης απορριμμάτων (κυκλική οικονομία διαχείρισης απορριμμάτων).

Στην συνέχεια του κεφαλαίου θα αναλυθούν οι βασικές κατηγορίες των ρυπογόνων ουσιών και των υγρών οργανικών ρύπων του εδάφους. Επιπλέον, θα αναλυθεί η ρύπανση της κορεσμένης και της ακόρεστης ζώνης καθώς και η διάχυτη ρύπανση του υπεδάφους και των υπόγειων υδάτων. Επιπλέον, θα γίνει αναφορά στην ρύπανση του εδάφους από προϊόντα πετρελαίου που θεωρούνται από τους ρύπους που χρήζουν άμεση αντιμετώπιση και απομάκρυνση από το έδαφος.

2.2. ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

Το έδαφος όπως έχει προαναφερθεί είναι ζωτικής σημασία για την ανθρωπινή ζωή γιατί αποτελεί ένα αναπόσπαστο μέρος του περιβάλλοντος. Η επιτάχυνση της αστικοποίησης καθώς και η ανάπτυξη της βιομηχανίας με το πέρασμα των χρόνων οδήγησε στην σταδιακή

ρύπανση του εδάφους. Ωστόσο, η βιολογική αυτή ρύπανση αυξάνεται καθημερινά με αποτέλεσμα τα προβλήματα που δημιουργούνται να αποτελούν μείζον θέμα παγκοσμίως, με συνέπεια να απαιτείται η επιτακτική ανάγκη λύσης αυτών αλλά και να δίνεται η απαραίτητη προσοχή.

Στις περισσότερες χώρες του πλανήτη, οι χερσαίοι πόροι δείχνουν ανησυχητικές καταστάσεις, αφού το 33% των εδαφών θεωρούνται μέτριας έως και υποβαθμισμένης ποιότητας έχοντας υποστεί διάβρωση από παράγοντες όπως η απερίσκεπτη εναπόθεση αποβλήτων από βιομηχανίες χωρίς καμία επεξεργασία με στόχο την μείωση του ρυπαντικού τους φορτίου. Το 2014 πραγματοποιήθηκε στην Κίνα μια έκθεση με στόχο την γενική επισκόπηση της ρύπανσης των εδαφών όπου αναδείχθηκε ότι από τα 5000 εδαφικά δείγματα το 36,3% περιείχαν ή υπερβολικά βαρέα μέταλλα ή οργανικές μολυσμένες ουσίες ή ο συνδυασμός αυτών (Hao et al., 2017).

Οι πηγές ρύπανσης των εδαφών είναι πληθώρες, όμως τέσσερις εξ' αυτών θεωρούνται οι σημαντικότερες και είναι οι ακόλουθες:

Ø *Ρύπανση από βιομηχανία απόβλητα:*

Τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούνται από μεγάλη ποικιλία οργανικών ρύπων και εναποτίθενται σε μεγάλες ποσότητες στο έδαφος. Η εναπόθεσή τους πραγματοποιείται είτε άμεσα είτε έμμεσα και εξαρτάται από διαδικασίες όπως η διάθεση στερεών αποβλήτων, η διαρροή σύνθετων ουσιών, η απόρριψη λυμάτων κ.ά.. Το αποτέλεσμα των προαναφερόμενων οδηγεί στην επέκταση της ρύπανσης καθώς και σοβαρής ρύπανση των βιομηχανικών περιοχών (Mansurov et al., 2001).

Ø *Ρύπανση από γεωργική παραγωγή:*

Τα καλλιεργούμενα εδάφη μπορούν να ρυπανθούν από την χρήση ακατάλληλων χημικών, φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων που σκοπεύουν στην βελτίωση των καλλιεργούμενων προϊόντων. Ωστόσο, τα χρησιμοποιούμενα από αυτά βελτιωτικά δεν απορροφούνται πλήρως από τα καλλιεργούμενα προϊόντα με συνέπεια να παραμένουν στο έδαφος και με την πάροδο του χρόνου να καταστρέφουν την δομή του αφού δεν βιοαποικοδομούνται εύκολα. Σημειώνεται ότι το τμήμα των βελτιωτικών που παραμένει στο έδαφος είναι τοξικό με αποτέλεσμα να θεωρείται μεγάλη απειλή για την ανθρώπινη υγεία (Patil et al., 1970).

Ø *Ρύπανση από άρδευση λυμάτων:*

Τα λύματα χρησιμοποιούνται ως εδαφικό βελτιωτικό, αφού περιέχουν θρεπτικά συστατικά με συνέπεια να θεωρούνται κατάλληλα για την ανάπτυξη των φυτών. Ωστόσο, στα λύματα υπάρχουν και διάφοροι ρύποι, με αποτέλεσμα το έδαφος να υποβαθμίζεται στην περίπτωση που η άρδευση με λύματα πραγματοποιείται για μεγάλο χρονικά διάστημα ή με υπερβολικές ποσότητες (Wang et al., 2003).

Ø *Ρύπανση από εναπόθεση ατμοσφαιρικών ρύπων:*

Με την διαδικασία της εξάτμισης, της καύσης καυσίμων, τα βιομηχανικά αέρια κ.ά. προκαλείται ατμοσφαιρική ρύπανση, η οποία εναποθέτει στην ατμόσφαιρα οργανικές ρυπασμένες ουσίες. Οι οργανικοί ρυπαντές μπορούν να μεταφερθούν στο έδαφος με μεθόδους όπως οι κατακρημνίσεις και η ξηρή εναπόθεση με συνέπεια την μόλυνση αυτού (Blake et al., 2003).

2.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΡΥΠΟΓΟΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Οι συνέπειες του ρυπασμένου περιβάλλοντος εξαρτώνται άμεσα από το είδος του ρύπου\ καθώς επίσης και από το χρονικό διάστημα που παραμένει ο ρύπος σε αυτό. Ο χαρακτηρισμός των επικίνδυνων ρυπογόνων ουσιών δίνεται από την οδηγία 76/464/EEC της Ευρωπαϊκής Ένωσης και διαχωρίζει τις ουσίες αυτές σε δύο μεγάλες κατηγορίες όπου είναι οι ακόλουθες:

Κατηγορία 1^η: Black List και είναι οι επικίνδυνες ρυπογόνες ουσίες που ανήκουν στις πλέον τοξικές

Κατηγορία 2^η: Grey List και είναι οι επικίνδυνες ρυπογόνες ουσίες που ανήκουν στις λιγότερο τοξικές

Στην πίνακα 3 που ακολουθεί, καταγράφονται ποιες επικίνδυνες ρυπογόνες ουσίες περιλαμβάνονται στις δύο προαναφερόμενες κατηγορίες. Αυτό που θα πρέπει να τονιστεί είναι ότι για την διαφύλαξη και μη ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων θα πρέπει να μην ρυπαίνονται με ουσίες που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία. Η μη απόθεση για μεγάλο χρονικό διάστημα (έτος) μπορεί να απαλειφθεί σε μεγάλο βαθμό τις επιπτώσεις της ρύπανση τους. Ωστόσο, απαιτείται και ο περιορισμός από ρυπογόνες ουσίες που ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία.

Πίνακας 2: Κατηγορίες τοξικών ουσιών στην Ευρωπαϊκή Ένωση
[Πηγή: Καββαδάς, 2006]

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΗΝ Ε.Ε.
Τοξικές ρυπαντικές ουσίες Κατηγορίας 1 (Black List)
Οργανο-αλογόνες (Organohalogen) ουσίες και ουσίες που μπορούν να τις παράγουν Ουσίες που περιέχουν οργανικό φώσφορο ή οργανικό κασσίτερο Ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν καρκινογενέσεις Ουσίες που περιέχουν υδράργυρο ή κάδμιο Ανθεκτικά ορυκτέλαια και ανθεκτικοί υδρογονάνθρακες πετρελαιοειδών Ανθεκτικές συνθετικές ουσίες (persistentsyntheticcompounds)
Τοξικές ρυπαντικές ουσίες Κατηγορίας 2 (GreyList)
Μέταλλα: ψευδάργυρος, χαλκός, νικέλιο, χρώμιο, μόλυβδος, σελήνιο, αρσενικό, αντιμόνιο, μολυβδένιο, τιτάνιο, κασσίτερος, βάριο, βηρύλιο, βόρον, ουράνιο, βανάδιο, κοβάλτιο, θάλλιο, τελλούριο, άργυρος Οργανικές ενώσεις των ανωτέρω μετάλλων που δεν περιλαμβάνονται στην Κατηγορία 1 Ουσίες που μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς τη γεύση ή την οσμή του υπόγειου νερού, σε περίπτωση που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για ύδρευση Τοξικές ή ανθεκτικές οργανικές ενώσεις του πυριτίου που μπορούν να ανιχνευτούν στο υπόγειο νερό Ανόργανες ενώσεις του φωσφόρου και καθαρός φωσφόρος Μή- ανθεκτικά ορυκτέλαια και υδρογονάνθρακες πετρελαιοειδών Κυανιούχα και φθοριούχες ενώσεις Ουσίες που έχουν δυσμενείς επιδράσεις στην ισορροπία του οξυγόνου όπως αμμωνία, νιτρικά, κλπ.

Σύμφωνα με τις μελέτες των τελευταίων δεκαετιών παρατηρείται ανησυχία σε ότι αφορά τους υγρούς οργανικούς ρύπους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, ιδιαίτερα ως πρώτη ύλη και διαλύτες, στη βιομηχανία με συνέπεια να συντελούν μεγάλο μέρος των αποβλήτων τους (Collins et al., 2002). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτών των ρυπογόνων ουσιών του εδάφους και κατ' επέκταση των υπόγειων

υδάτων είναι οι υδρογονάνθρακες των πετρελαιοειδών καθώς επίσης και κάθε διεργασία καύσεως. Επιπλέον, οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) χαρακτηρίζονται για υψηλά ποσοστά τοξικότητας (Van Brummelen et al., 1996).

Οι οργανικοί ρύποι θεωρούνται από τους μεγαλύτερους κινδύνους διότι έχουν την δυνατότητα να συσσωρεύονται στους βιολογικούς ιστούς και ιδιαίτερα στους λιπώδεις. Επιπλέον, οι επιδράσεις τους μπορούν να γίνουν αντιληπτές μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι υγροί οργανικοί ρύποι διαχωρίζονται σε 2 κατηγορίες και είναι οι ακόλουθες (Καββαδάς, 2006 ; Τζοβόλου, 2011):

- *1^η Κατηγορία:* Μη υδατικές υγρές φάσεις με πυκνότητα μικρότερη του νερού (Light non-aqueous phase liquids, LNAPL), οι οποίες έχουν την δυνατότητα να δημιουργήσουν μια νέα φάση πάνω από αυτό. Παραδείγματα υγρών οργανικών ρύπων αυτής της κατηγορίας είναι βενζίνη, κηροζίνη, diesel, πετρέλαιο θέρμανσης κ.ά.
- *2^η Κατηγορία:* μη υδατικές υγρές φάσεις με πυκνότητα μεγαλύτερη του νερού (Dense non-aqueous phase liquids, DNAPL), οι οποίες έχουν την δυνατότητα να διεισδύουν στα υπόγεια ύδατα και να σχηματίζουν πλούμια (plumes) μέσα στο έδαφος και τα πετρώματα. Παραδείγματα υγρών οργανικών ρύπων αυτής της κατηγορίας είναι λινθρακόπισσα, κρεόζωτο, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες κ.ά.

Ωστόσο, η αντιμετώπιση της ρύπανσης δεν θεωρείται κάτι απλό αφού θα πρέπει αρχικά να εκτιμηθεί ο βαθμός της με στόχο την σωστή αντιμετώπιση της και χρήση της βέλτιστης αντιρρυπαντικής μεθόδου. Για τους προαναφερόμενους λόγους έχουν θεσπιστεί κάποια μέγιστα αποδεκτά όρια που μπορεί να υπάρχει ένας οργανικός ρύπος στο έδαφος ή στα υπόγεια ύδατα χωρίς να θεωρείται ότι είναι ρυπασμένο. Τα μέγιστα αποδεκτά όρια διαφοροποιούνται ανάλογα με τον ρύπο αφού κάθε ένας παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά και επικινδυνότητα. Επιπλέον, σημαντικός παράγοντας που θεσπίζονται τα όρια αυτά είναι η χρήση του χώρου στον οποίον έχει εντοπισθεί ο οργανικός ρύπος.

Όμως, τα μέγιστα αποδεκτά όρια ρύπανσης εξαρτώνται άμεσα από την μέθοδο που χρησιμοποιείται με στόχο την μέτρηση του βαθμού ρύπανσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζονται διαφορές στα όρια από χώρα σε χώρα που οφείλεται στην μέθοδο ή την εφαρμογή μέτρησης της ρύπανσης και όχι στην περιβαλλοντική ευαισθησία που παρουσιάζει κάθε μια από αυτές (Καββαδάς, 2006).

Συνέπεια των όσων αναλύθηκαν είναι ότι έχουν θεσπιστεί πολυάριθμες Οδηγίες στην Ευρωπαϊκή Ένωση για τα μέγιστα επιτρεπτά όρια της ρύπανσης τους εδάφους αλλά και των υπόγειων υδάτων. Κάθε νέα Οδηγία συγκρινόμενη με την παλαιότερη παρουσιάζει τις αύξηση των απαιτήσεων σε συνάρτηση με την πληρέστερη κατανόηση των πιθανών επιπτώσεων των ρυπογόνων ουσιών στην ανθρώπινη υγεία.

2.4. ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΠΕΤΡΕΛΟΕΙΔΩΝ

Όπως προαναφέρθηκε στο προηγούμενο εδάφιο οι υδρογονάνθρακες των πετρελαιοειδών κατατάσσονται στις πιο επικίνδυνες ουσίες (Black List) που μπορούν να ρυπάνουν σε μεγάλο βαθμό το έδαφος και τα υπόγεια ύδατα. Αυτός είναι και ο λόγος που θα ακολουθήσει η εκτενέστερη ανάλυση τους.

Ο Tissot and Welte (1984) αναφέρουν ότι το αργό πετρέλαιο (crude oil) θεωρείται ένα από τα πιο πολύπλοκα μίγματα αφού αποτελείται από χιλιάδες διαφορετικές ενώσεις, οι οποίες σχηματίζονται σε στρώματα εδάφους κάτω από την επιφάνεια της γης από οργανικά υλικά τα οποία έχουν υποστεί κάποια χημική μετατροπή με την βοήθεια των ποικίλων γεωλογικών συνθηκών που επικρατούν για μεγάλα χρονικά διάστημα. Το αργό πετρέλαιο περιέχει άνθρακα και υδρογόνο, ένα συνδυασμό που είναι ικανός να δημιουργήσει μεγάλο πλήθος χημικών ενώσεων τους λεγόμενους υδρογονάνθρακες. Επιπλέον, περιέχει σε πιο μικρά ποσοστά θείο, οξυγόνο, άζωτο μέταλλα (νικέλιο, βανάδιο και σίδηρο).

Κατά την διαδικασία διύλισης του αργού πετρελαίου (refining process), τα προϊόντα αυξάνουν την περιεχόμενη ποσότητα τους σε υδρογονάνθρακες, με συνέπεια να υπάρχει μια ποσότητα που απομένει (residual material), η οποία αποτελείται από τα ανόργανα συστατικά του καθώς και από οργανικές ενώσεις που είναι πλούσιες σε θείο, άζωτο και οξυγόνο. Η σύσταση του αργού πετρελαίου και οι ιδιότητες του εξαρτώνται άμεσα από την πηγή όπου προέρχεται. Επιπλέον, τα προϊόντα του εξαρτώνται από την διαδικασία της διύλισης.

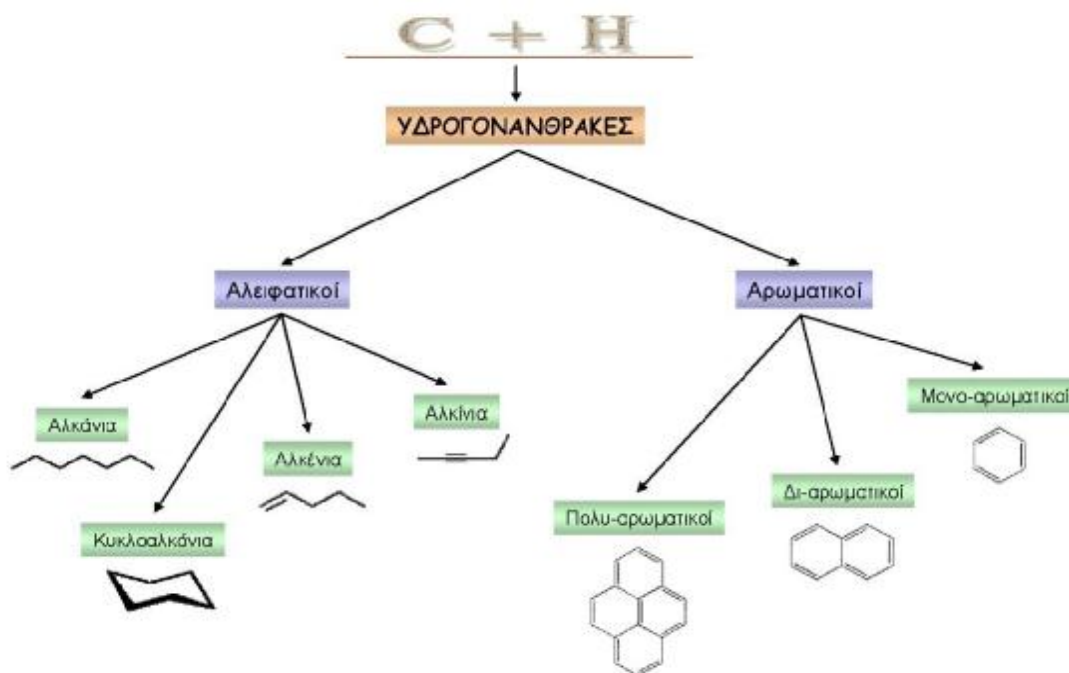
Όπως έχει προαναφερθεί, οι υδρογονάνθρακες των πεταλοειδών κατατάσσονται σε μια σημαντική κατηγορία ρυπογόνων ουσιών για το έδαφος και τα υπόγεια ύδατα. Αυτό επιβαρύνει σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον, διότι είναι μια σημαντική πηγή ενέργειας και χρησιμοποιείται ως πρώτη υλη για την παραγωγή προϊόντων (διαλύτες, λιπάσματα, φυτοφάρμακα, σύνθετα προϊόντα), με συνέπεια να γίνεται εκτεταμένη χρήση του και αυτόματα να αυξάνονται δραματικά η ρύπανση του (Τζοβόλου, 2011; Αλεξόπουλος και Λιάπης, 2014).

2.4.1. Οικογένειες και ομάδες υδρογονανθράκων

Οι υδρογονάνθρακες διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες οικογένειες οι οποίες είναι οι ακόλουθες:

- **1^η Οικογένεια Υδρογονανθράκων:** ονομάζονται αλειφατικοί (aliphatics) και διαχωρίζονται στα αλκάνια (alkanes), αλκένια (alkenes) και κυκλοαλκάνια (cycloalkanes)
- **2^η Οικογένεια Υδρογονανθράκων:** ονομάζονται αρωματικοί (aromatics): και διαχωρίζονται στους μονοαρωματικούς (monoaromatics), τους διαρωματικούς (diaromatics) και τους πολυαρωματικούς (polyaromatics, PAHs)

Στην συνέχεια ακολουθεί το σχήμα 10 όπου απεικονίζονται οι κύριες οικογένειες και ομάδες των υδρογονανθράκων.



Σχήμα 10: Κύριες οικογένειες και ομάδες των υδρογονανθράκων
[Πηγή: Αλεξόπουλος και Λιάπης, 2014]

Σε επίπεδο μορίου, οι δύο οικογένειες υδρογονανθράκων διαφέρουν στον τύπο των δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ των γειτονικών ατόμων άνθρακα. Στην περίπτωση των αρωματικών μορίων παρουσιάζονται δομές οι οποίες είναι επίπεδες, κυκλικές, ακόρεστες, πλήρως συζυγιακές και φέρουν κατάλληλο αριθμό π-ηλεκτρονίων. Ωστόσο, επειδή επικρατεί το φαινόμενο του συντονισμού, τα π-ηλεκτρόνια διαμοιράζονται σε όλα τα άτομα άνθρακα του αρωματικού δακτυλίου με αποτέλεσμα τα μόρια τους να παρουσιάζουν ιδιαίτερη σταθερότητα. Στην περίπτωση των ακόρεστων αλειφατικών ενώσεων τα π-ηλεκτρόνια διαμοιράζονται μόνο στα γειτονικά άτομα άνθρακα. Οι κορεσμένες αλειφατικές ενώσεις έχουν την δυνατότητα να περιστραφούν ελεύθερα γύρω από τους δεσμούς των ατόμων άνθρακα με συνέπεια να δημιουργούνται ποικίλες στερεοχημικές διατάξεις.

Η δομική οικογένεια και υπο – οικογένεια των υδρογονανθράκων αποτελούνται από ομόλογες σειρές, οι οποίες με τις σειρά τους αποτελούνται από μεμονωμένα μέλη, τα οποία ονομάζονται ομόλογα. Κάθε ομόλογο διαφοροποιείται ανάλογα με τα γειτονικά του στην ίδια σειρά κατά μια επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα. Κάθε ομόλογη σειρά δημιουργείται από ενώσεις οι οποίες έχουν συγκεκριμένη χημική συμπεριφορά και διαφοροποιούνται στις φυσικές ιδιότητες, οι οποίες παρουσιάζουν μεταβολή όταν υπάρξει αλλαγή της μορφής της ανθρακικής αλυσίδας.

Ένα ακόμα βασικό χαρακτηριστικό των υδρογονανθράκων είναι ότι αποτελούνται από μεγάλο αριθμό ισομερών, που στην ουσία οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν τον ίδιο μοριακών τύπο αλλά έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η ισομέρεια οφείλεται στην διαφοροποίηση της διάταξης των ατόμων του μορίου στο επίπεδο και στο χώρο και ονομάζεται συντακτική ισομέρεια και στερεοϊσομέρεια αντίστοιχα.

Σε γενικές γραμμές όταν υπάρχει αύξηση των ατόμων του άνθρακα, ο πιθανός αριθμός ισομερών αυξάνεται αλματωδώς. Γίνεται κατανοητό ότι ο μεγάλος αριθμός των ισομερών στα μίγματα του πετρελαίου αυξάνει την πολυπλοκότητα του. Σημειώνεται ότι τα μίγματα πετρελαίου που αποτελούνται από συστατικά με υψηλό σημείο βρασμού έχουν ενώσεις με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερος αριθμός ισομερών και μεγαλύτερη πολυπλοκότητα συγκρινόμενα με άλλα προϊόντα πετρελαίου που παρουσιάζουν συστατικά με μικρότερο αριθμό ατόμων C και με χαμηλότερο σημείο βρασμού.

2.5. ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΥΓΡΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η εξάπλωση των υγρών οργανικών ρύπων (NAPL) στο έδαφος εξαρτάται από τον όγκο και τις ιδιότητες που παρουσιάζει καθώς επίσης και από τα χαρακτηριστικά του εδάφους που πραγματοποιείται η διεισδύσει του ρύπου.

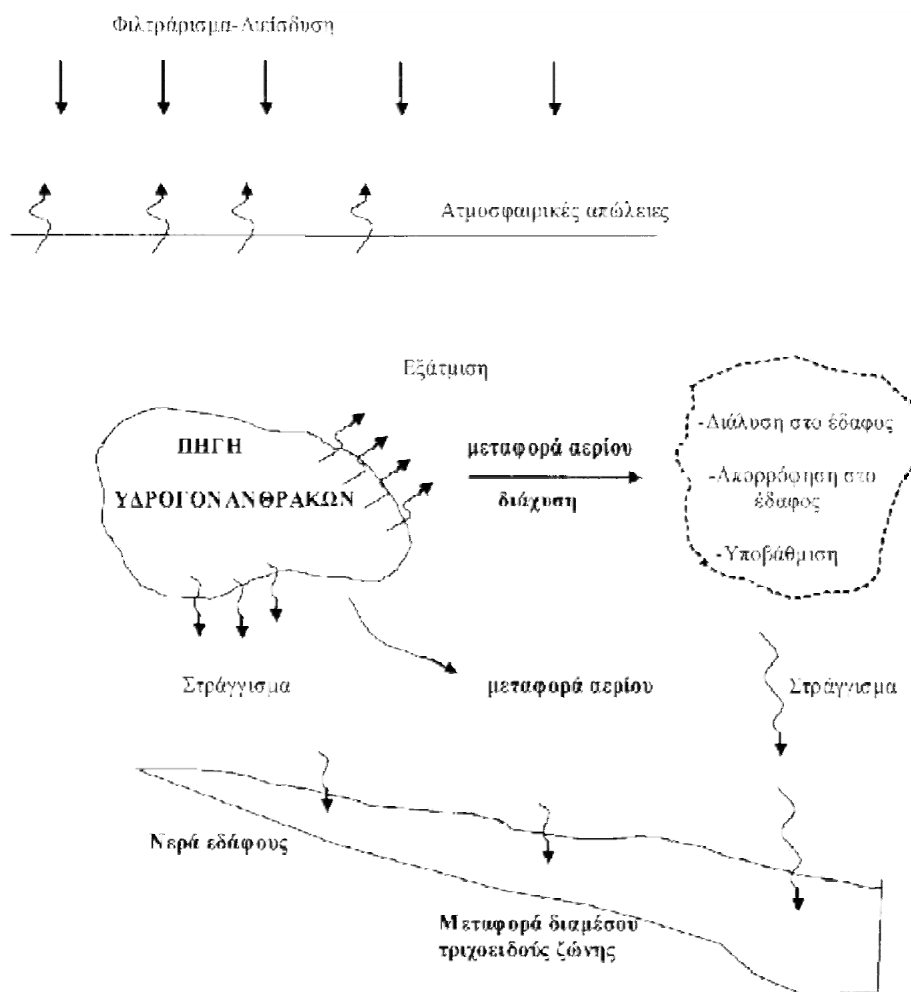
Οι υγροί οργανικοί ρύποι (NAPL) όταν διαρρέουν στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους μπορούν να μετακινηθούν σε διαφορές διευθύνσεις. Ωστόσο, τις περισσότερες φορές κατευθύνονται προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους, έως και στα υπόγεια ύδατα λόγω της βαρύτητας. Οι οργανικοί ρύποι που κατατάσσονται στην οικογένεια των LNAPL μετακινούνται με πιο αργούς ρυθμούς συγκρινόμενους με τους οργανικούς ρύπους της οικογένειας DNAPL διότι χαρακτηρίζονται από μικρότερη πυκνότητα. Ωστόσο, η εξάπλωση των οργανικών ρύπων (NAPL) δεν πραγματοποιείται μόνο κατακόρυφα, στην ουσία υπάρχει και μια μικρή οριζόντια εξάπλωση του ρύπου που γίνεται λόγω της επίδρασης τριχοειδών δυνάμεων και της χωρικής μεταβλητότητας του γεωλογικού μέσου (Schwille, 1988).

Κατά την διαδικασία μετακίνησης των οργανικών ρύπων (NAPL), στα κατώτερα στρώματα του εδάφους, ένα μέρος τους συγκρατείται στους πόρους του εδάφους ως ακίνητα γάγγλια (ganglia). Η συγκράτηση αυτή οφείλεται σε επιφανειακές τάσεις. Στην περίπτωση που οι οργανικοί ρύποι (NAPL) καταλαμβάνουν μικρό όγκο τότε η συγκράτηση θα πραγματοποιηθεί ως υπολειπόμενος κορεσμός στους πόρους του εδάφους με συνέπεια την συνεχή μείωση των υγρών ρύπων (NAPL) μέχρι την λήξη της μετακίνησης τους. Στην περίπτωση που ο όγκος των υγρών ρύπων (NAPL), είναι μεγαλύτερος τότε η μετακίνηση τους είτε θα πραγματοποιείται μέχρι να συναντήσουν κάποιο φυσικό εμπόδιο όπως κάποιο

σχηματισμό με χαμηλό ποσοστό διαπερατότητας είτε μέχρι να επηρεαστούν από τις δυνάμεις άνωσης πλησίον των υπόγειων υδάτων.

Οι υγροί ρύποι (NAPL) τύπου LNAPL έχουν την δυνατότητα να συσσωρευτούν και να μετακινηθούν σε οριζόντια διεύθυνση όταν πλησιάσουν την μεταβατική ζώνη του υπεδάφους. Η μετακίνηση αυτή πραγματοποιείται ως μια συνεχόμενη ελεύθερη φάση κατά μήκος του ανώτερου ορίου της κορεσμένης ζώνης του εδάφους και προς την κατεύθυνση μείωσης της υδραυλικής βαθμίδας. Όμως το στρώμα αυτό των υδρογονανθράκων θα εξαπλωθεί μέχρι την στιγμή που θα επανέρθει ισορροπία μεταξύ του πάχους του στρώματος και της τριχοειδούς πίεσης. Οι υγροί ρύποι (NAPL) τύπου DNAPL αντιδρούν διαφορετικά αφού εκτοπίζουν ένα ποσοστό νερού και συνεχίζουν την μετακίνηση του κάτω από την επίδραση πίεσης καθώς και των βαρυτικών δυνάμεων που ασκούνται.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι όταν υπάρχει συσσώρευση μεγάλης ποσότητας υγρών οργανικών ρύπων (NAPL) τότε μπορεί να υπάρξει κάποια συμπίεση της μεταβατικής ζώνης και να προκληθεί ακόμα και η κατάρρευση αυτής. Επίσης, μπορεί να δημιουργηθεί δυνητική συμπίεση του υπόγειου υδροφόρου οριζοντα. Επιπλέον, όταν το νερό διέρχεται μέσα από κάποιο υπολειπόμενο μέρος των υγρών ρύπων πραγματοποιείται διάλυση των συστατικών του με αργούς ρυθμούς δημιουργώντας ρυπασμένους θύλακες υδατικής φάσης, οι οποίοι έχουν την δυνατότητα να μετακινηθούν διαμέσου του υπεδάφους και να διανύσουν μεγάλες αποστάσεις με συνέπεια την χιλιομετρική εξάπλωση της ρύπανσης. Επιπλέον, κάποιο μέρος των υγρών αποβλήτων (NAPL) θα εξατμιστεί στην αέρια φάση με συνέπεια να λαμβάνει μέρος και αυτή η διαδικασία στην εξάπλωση της ρύπανσης (Mendoza and McAlary, 1989).



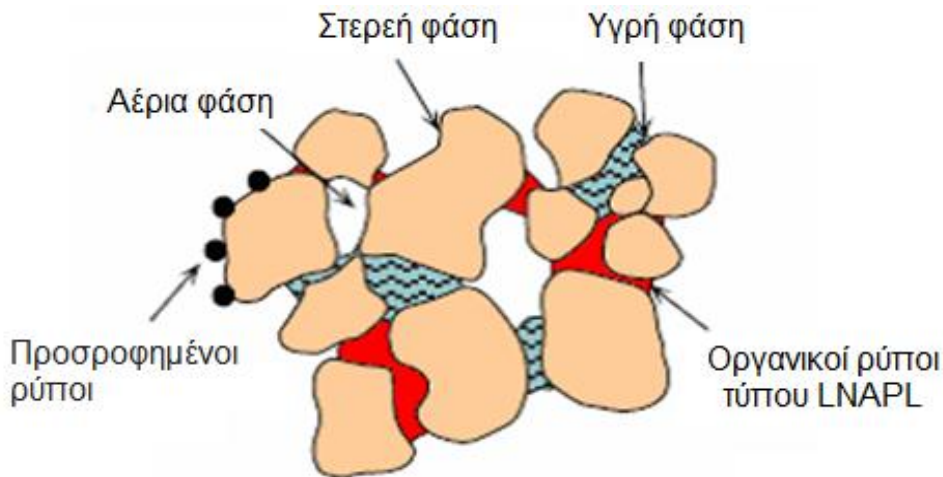
Σχήμα 11: Εξάπλωση ρύπανσης από υδρογονάνθρακες [Πηγή: Καββαδάς & Πανταζίδου, 2007]

2.5.1. Κινητικότητα υγρών οργανικών ρύπων στο έδαφος

Η κατανομή των φάσεων στην ακόρεστη ζώνη των υγρών οργανικών ρύπων (NAPL) στο έδαφος σύμφωνα με τους Brost και DeVaul (2000) διακρίνεται ως εξής:

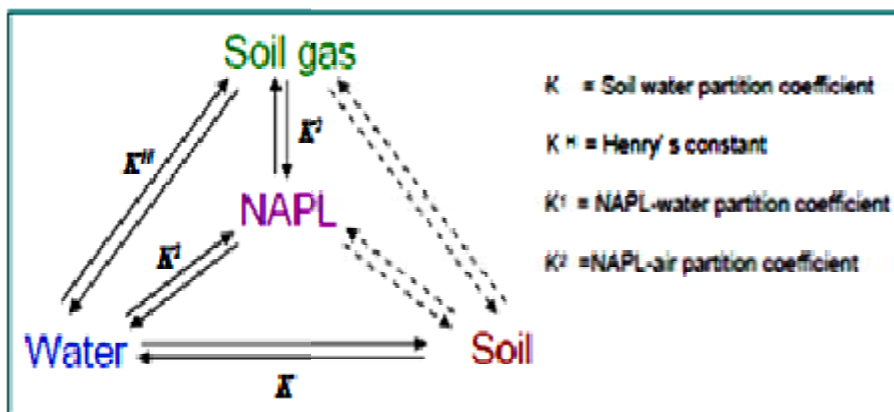
- Ατμοί στον εδαφικό αέρα
- Υπολείμματα προσροφημένα στα σωματίδια του εδάφους
- Υδατοδιαλυτά συστατικά στο νερό των πόρων του εδάφους
- Ελεύθερη ή ξεχωριστή υγρή φάση μη αναμίξιμη με το νερό

Στο σχήμα 11 δίνεται η απεικόνιση των οργανικών ρύπων στην ακόρεστη ζώνη και διακρίνονται οι τέσσερις φυσικές καταστάσεις που προαναφέρθηκαν.



Σχήμα 12: Φάσεις οργανικών ρύπων στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους
[Πηγή: Huling and Weaver, 1991]

Τα συστατικά των οργανικών ρύπων (NAPL) έχουν την δυνατότητα είτε να κατανέμονται μεταξύ των φάσεων είτε να μεταφέρονται από την μία φάση στην άλλη. Ωστόσο, κάθε διαδικασία εξαρτάται από έναν αριθμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών (σχήμα 12).



Σχήμα 13: Κατανομή οργανικών ρύπων στις τέσσερις φάσεις που μπορεί να υπάρξουν στην ακόρεστη ζώνη του υπεδάφους
[Πηγή: DiGiulio and Cho, 1990]

Η τάση ενός ρύπου να κατανέμεται μεταξύ δύο φάσεων περιγράφεται με διάφορους συντελεστές, οι οποίοι εξαρτώνται από τις ιδιότητες των ρευστών και των υλικών του υπεδάφους. Η κατανομή των φάσεων ενός ρύπου θεωρείται σημαντικός παράγοντας για την λήψη αποφάσεων σε ότι έχει να κάνει με την απορρύπανση του εδάφους (Huling and Weaver, 1991). Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατανομή των φάσεων του ρύπου δεν είναι σταθερά αφού μπορεί να πραγματοποιηθεί μεταβολή των φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων του εδάφους από τις οποίες εξαρτάται του ρύπου η κατανομή του ρύπου των δύο φάσεων (Τζοβόλου, 2011).

2.6. ΑΤΡΑΖΙΝΗ

2.6.1. Χρήση της ατραζίνης και άλλων ζιζανιοκτόνων τριαζίνης

Σύμφωνα με τους Vencill et al., (2002) η ατραζίνη [2-chloro-4-(enthylamino)-6-isopropylamino)-s-triazine] είναι ένα ευρέου φάσματος χλωροτριαζινικό ζιζανιοκτόνο το οποίο χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των ετήσιων ειδών χλόης και των πλατύφυλλων ζιζανίων κυρίως στο καλαμπόκι και το σόργο. Η κατανάλωση των ΗΠΑ σε φυτοφάρμακα αγγίζει έως και τους 500,000 τόνους ετησίως. Ωστόσο το 30% του προαναφερόμενου ποσοστού χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες καλαμποκιού με συχνότερη χρήση της ατραζίνης. Η κατανάλωση της ατραζίνης φτάνει έως και τους 30,000 ή 40,000 τόνους το χρόνο εκ των οποίων το 85% χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες καλαμποκιού. Το 15% χρησιμοποιείται τόσο σε καλλιέργειες σόργου όσο και σε καλλιέργειες καλαμποσακχάρου (Vencill et al., 2002).

Φυσική κατάσταση		Άχρωμο, άοσμο, κρυσταλλικό στερεό	
Μοριακό βάρος		215,7	
Πυκνότητα		1,187 g cm ³	
Διαλυτότητα σε H ₂ O		33 ppm στους 25 °C 0,007% στους 25°C	
Διαλυτότητα σε άλλους διαλύτες	Διαλύτης	T(°C)	Διαλυτότητα
	Χλωροφόρμιο	25	52000 ppm
	Διαιθυλαιθέρας	27	1,2%
	Διμεθυλοσουλφοξείδιο	27	18,3%
	Αιθέρας	25	12000 ppm
	Οξικό οξύ	27	2,8%
	Μεθανόλη	25	18000 ppm
Σημείο τήξης		173 – 175 °C	
Τάση ατμών:		3,0 x 10 ⁻⁷ mm Hg στους 20 °C. Η ατραζίνη είναι ελαφρώς πτητική.	
K _{ow}		398	
pK _a		1,7 στους 20 °C (πολύ ασθενής βάση)	
K _{oc}		100 g mL ⁻¹ : 0,6 σε αμμώδη πηλό (sandy loam), 1,8 σε χαλκώδη άμμο (gravelly sand), 5,6 σε ιλυώδη άργιλο (silty clay), 7,9 σε αργιλώδη πηλό (clay loam), 8,7 σε αμμώδη πηλό ((sandy loam), 11,6 σε ιλυώδη αργιλώδη πηλό (silty clay loam) και μεγαλύτερος από 21 σε τύρφη (peat).	
LD50 σε πειραματόζωα		750 – 3090 mg Kg ⁻¹	
LC50 (εισπνοή 1 h) σε αρουραίους		από 0,7 mg L ⁻¹	
Χημική ομάδα:		υποκατεστημένη τριαζίνη	

Πίνακας 3: Φυτικοχημικές ιδιότητες της ατραζίνης
[Πηγή: Κωβαίου, 2007]

Βασική παραγωγός της ατραζίνης είναι η Ελβετική εταιρεία «Syngenta Crop Protection». Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή της ατραζίνης πλησιάζει τους 70,000 τόνους. Στοιχεία που παραχωρήθηκαν από στην Στατιστική Υπηρεσίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης από το Ευρωπαϊκό Γραφείο Προστασίας αποδεικνύουν την σταθερή αύξηση της χρήσης των φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. στην διάρκεια της δεκαετίας του 90. Επιπλέον παρατηρήθηκε σταθεροποίηση της χρήσης τους προς τα τέλη της ίδιας δεκαετίας και στην συνέχεια φθίνουσα πορεία της χρήσης τους. Αυτό συνέβη λόγω της απόσυρσης πολλών μυκητοκτόνων αλλά και λόγω της αντικατάστασής τους από άλλα σπανιότερα εφαρμοζόμενα. Παράλληλα παρατηρήθηκε αύξηση της χρήσης παρασιτοκτόνων (2002), ενώ το 2003 έγινε αισθητή η μείωση των τριαζινών που από την κατοχή της 5^{ης} θέσης βρέθηκαν στην 12^η. Η ίδια χρονιά ήταν η αφετηρία των διαδικασιών απαγόρευσης της χρήσης των κυριότερων ζιζανιοκτόνων τριαζίνης από την Ε.Ε (Κωβαίου, 2007).

2.6.2. Εμφάνιση της ατραζίνης σε υδάτινους πόρους

Λόγω της υψηλής ανθεκτικότητας και κινητικότητας της ατραζίνης στο έδαφος είναι το πιο συχνά ανιχνεύσιμο στα νερά των Η.Π.Α. ακόμα και 9 χρόνια μετά την εφαρμογή της. Ενδεικτικά οι χρόνοι ημιζωής της ατραζίνης σύμφωνα με μελέτες επηρεάζονται από το έδαφος και έχουν ως εξής (Κωβαίου, 2007):

- 49 - 119 ημέρες σε αερόβιο έδαφος.
- 124 - 407 ημέρες σε αναερόβιο έδαφος.
- 77 – 101 ημέρες σε επιφανειακό έδαφος.
- περισσότερες από 900 ημέρες σε έδαφος από κατώτερα στρώματα.

Η βασική παράμετρος που επηρεάζει την ρόφηση της ατραζίνης είναι το κυριότερο συστατικό του εδάφους η οργανική ύλη, η οποία είναι ένα σύνθετο μίγμα καρβοξυλικών οξέων, πεπτιδίων, αμινοξέων, πολυσακχαριτών, μονοσακχαριτών και χουνικών ουσιών (χουμικά οξέα, φουλβικά οξέα, χουμίνη). Αυτό συμβαίνει διότι η οργανική ύλη είναι αυτή που έχει τον έλεγχο όσον αφορά την βιοδιαθεσιμότητα, την παραμονή, την διεισδυτικότητα, την διάσπαση και την πτητικότητα των ζιζανιοκτόνων γενικότερα. Ωστόσο σημαντικό ρόλο στην ρόφηση της ατραζίνης έχει το pH του εδάφους, το μέγεθος των σωματιδίων του, η θερμοκρασία, η αλατότητα (ιοντική ισχύς) και η ικανότητα κατιονανταλλαγής (CEC) (Κωβαίου, 2007).

2.6.3. Οργανικό και ανόργανο υλικό του εδάφους

2.6.3.1. Αδιάλυτο οργανικό υλικό

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Abate et al. (2004) σε πλούσιο σε άργιλο έδαφος το οποίο υπέστη κατεργασία με χουμικό οξύ παρατηρήθηκε ότι αυξήθηκε σημαντικά η ρόφηση των ενώσεων, ενώ η σειρά εκρόφησης των ενώσεων ήταν αντίστροφη. Επιπλέον, σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποίησαν οι Blume et al. (2004), διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση της ρόφησης της ατραζίνης στο δείγμα από την επιφανειακή ζώνη συγκριτικά με τα δείγματα από βαθύτερες ζώνες, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανικό άνθρακα. Μελέτες πραγματοποιήθηκαν και από τους Coquet (2003) σε δείγματα της επιφανειακής ζώνης αλλά με διαφορετική περιεκτικότητα σε οργανική ύλη.

Σύμφωνα με τον Κωβαίου (2007) οι Abate et al. (2004) πραγματοποίησαν μελέτη για το ποία είναι η επίδραση χουμικού οξέος στη ρόφηση και στην εκρόφηση της ατραζίνης (AT) καθώς και των κύριων μεταβολιτών της, της υδροξυατραζίνης (AT-OH), ντεεθυλατραζίνης (DEA) και ντεϊσοπροπυλατραζίνης (DIA), σε έδαφος πλούσιο σε άργιλο, το οποίο υπεβλήθη

σε κατεργασία με χουμικό οξύ. Βρέθηκε ότι η παρουσία χουμικού οξέος αυξάνει σημαντικά τη ρόφηση όλων των ενώσεων και μάλιστα ο βαθμός συγγένειας ακολουθεί την ίδια σειρά που παρατηρήθηκε σε έδαφος που δεν είχε υποστεί κατεργασία με χουμικό οξύ ($AT-OH > AT > DIA > DEA$). Η σειρά εκρόφησης των ενώσεων σε έδαφος το οποίο είχε υποστεί κατεργασία με χουμικό οξύ ήταν αντίστροφη. Οι Blume et al. (2004), μελέτησαν τη ρόφηση της ατραζίνης σε έδαφος από διαφορετικά βάρη και βρήκαν σημαντικά αυξημένη ρόφηση στο δείγμα από την επιφανειακή ζώνη σε σχέση με τα δείγματα από μεγαλύτερα βάρη. Το αποτέλεσμα αυτό, αποδόθηκε στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του επιφανειακού εδάφους σε οργανικό άνθρακα (Κωβαίου, 2007).

Σύμφωνα με τον Κωβαίου (2007) σε αντίστοιχα πειράματα με δείγματα εδάφους από την επιφανειακή ζώνη αλλά με διαφορετικές περιεκτικότητες σε οργανικό υλικό, οι Coquet (2003) βρήκαν ότι περισσότερο από το 97 % της διακύμανσης του K_f και περισσότερο από το 60 % της διακύμανσης του N_f (παράμετροι του μοντέλου Freundlich) μπορούν να εξηγηθούν από τον οργανικό άνθρακα ο οποίος περιέχεται στο έδαφος. Μάλιστα, οι ερευνητές αυτοί, βρήκαν αρνητική συσχέτιση του οργανικού άνθρακα με το N_f , σε αντίθεση με τους Abate et al. (2004), που βρήκαν μεγαλύτερες τιμές N_f όταν στο έδαφος είχαν προσθέσει χουμικό οξύ. Θετική συσχέτιση του συντελεστή K_f με το οργανικό υλικό του εδάφους βρήκαν και οι Fingler et al. (2004), σε μελέτη ρόφησης της ατραζίνης σε μοντέλα εδάφους (EURO-Soils). Οι ερευνητές αυτοί έδειξαν ότι η ρόφηση της ατραζίνης δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των οξειδίων του αργιλίου και του σιδήρου που περιέχοντο στα εδάφη (Κωβαίου, 2007).

Σύμφωνα με τον Κωβαίου (2007) το σημαντικότερο ρόλο του οργανικού υλικού του εδάφους (Soil Organic Matter, SOM) σε σχέση με τα ανόργανα ορυκτά έδειξαν επίσης οι Celis et al., 1997, οι οποίοι μελέτησαν τη ρόφηση της ατραζίνης σε συστατικά του εδάφους όπως σε μοντμοριλονίτη, σε υδροξειδίο του σιδήρου (ferrihydrite) και σε χουμικό οξύ. Η ρόφηση της ατραζίνης, βρέθηκε ότι ήταν μεγαλύτερη στο χουμικό οξύ σε σχέση με το μοντμοριλονίτη, ενώ δε βρέθηκε σημαντική ρόφηση του ζιζανιοκτόνου στο υδροξειδίο του σιδήρου. Πολλοί άλλοι ερευνητές, όπως οι Borggaard et al. (1988), Johnson et al. (1993), Payá-Pérez et al. (1992), Moorman et al. (2001), Spark et al. (2002), βρήκαν επίσης ότι το οργανικό υλικό του εδάφους είναι η κυριότερη παράμετρος που επηρεάζει τη ρόφηση της ατραζίνης στα εδάφη (Κωβαίου, 2007).

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις κατά τις οποίες η ρόφηση της ατραζίνης στο έδαφος αυξάνεται όταν αφαιρεθεί το οργανικό υλικό, όπως έδειξαν οι Beck et al., 1996. Οι ερευνητές αυτοί μελέτησαν τη ρόφηση της ατραζίνης σε έδαφος και σε έδαφος το οποίο είχε υποβληθεί σε επεξεργασία με υπεροξειδίο του υδρογόνου ώστε να οξειδωθεί το οργανικό υλικό. Ο συντελεστής κατανομής (K_d) της ατραζίνης στην περίπτωση του άθικτου εδάφους βρέθηκε ότι ήταν μεγαλύτερος ενώ ο συντελεστής κατανομής ανοιγμένος ως προς τον περιεχόμενο στο έδαφος οργανικό άνθρακα (KOC) ήταν τρεις φορές μεγαλύτερος. Με την υπόθεση ότι το H_2O_2 δεν επηρεάζει τη ρόφηση, προτάθηκε ότι η ατραζίνη μπορεί να ροφείται σε θέσεις, οι οποίες πριν την επεξεργασία με το υπεροξειδίο του υδρογόνου καταλαμβάνονταν από οργανικό υλικό. Και άλλοι ερευνητές έχουν δείξει ότι οι προσροφητικές ικανότητες ενός στερεού (εδάφους ή αργίλου) το οποίο έχει υποστεί κατεργασία με χουμικό οξύ είναι συχνά χαμηλότερες από το άθροισμα των επί μέρους προσροφητικών ικανοτήτων του μη επεξεργασμένου στερεού και του χουμικού οξέος (Wang, et al., 1992 ; Gamble et al., 1992; Liu et al., 2002).

Σύμφωνα με τον Κωβαίου (2007) το χαρακτηριστικό αυτό αποδόθηκε στη δημιουργία συσσωματωμάτων και στο μερικό φράξιμο των θέσεων ρόφησης από το οργανικό υλικό. Στην προσροφητική ικανότητα του εδάφους παίζει σημαντικό ρόλο όχι μόνο η ποσότητα του οργανικού υλικού αλλά και η ποιότητά του. Έχει γίνει κοινά αποδεκτό ότι η συγγένεια του SOM με υδρόφοβες οργανικές ενώσεις (HOC) εξαρτάται από την περιοχή που βρίσκεται και τη γεωλογική του ιστορία. Για παράδειγμα, οι Lesan and Bhandari (2003) σε πειράματα ρόφησης της ατραζίνης σε δύο διαφορετικά εδάφη (ένα από δασική και ένα από καλλιεργήσιμη περιοχή) διαπίστωσαν ότι το έδαφος από τη δασική περιοχή συγκρατούσε περισσότερη ατραζίνη. Το γεγονός αυτό, αποδόθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση οργανικού υλικού στο συγκεκριμένο έδαφος. Μετά την κανονικοποίηση των συντελεστών

Freundlich Kf ως προς τον οργανικό άνθρακα, φάνηκε ότι το έδαφος από την καλλιεργήσιμη περιοχή είχε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Η παρατήρηση αυτή, αποδόθηκε στο γεγονός ότι το έδαφος από τη δασική περιοχή περιείχε «φρέσκο» οργανικό υλικό στα πρώτα στάδια χουμοποίησης. Οι κυτταρινικοί ή φαινολικοί πρόδρομοι του οργανικού υλικού του εδάφους που παράγονται κατά την αποσύνθεση των φυτικών υπολειμμάτων προσροφούν σε μικρότερο βαθμό υδρόφοβες οργανικές ενώσεις σε σχέση με το καλά χουμοποιημένο εδαφικό οργανικό υλικό (Xing et al., 1996). Το αν η ρόφηση θα αυξηθεί ή θα μειωθεί ανάλογα με την παλαιότητα της οργανικής ύλης φαίνεται να εξαρτάται από το πως συμπεριφέρεται ο λόγος του περιεχόμενου H προς το O (H/O). Όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος H/O, τόσο λιγότερες οξυγονούχες ομάδες περιέχονται στην οργανική ύλη, οδηγώντας σε σχετικά χαμηλή πολικότητα και μεγάλη υδροφοβικότητα με αποτέλεσμα την αύξηση της συγγένειας του οργανικού υλικού για υδρόφοβες ενώσεις. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξε ο Grathwohl (1990), που βρήκε μεγαλύτερη ρόφηση σε νέο οργανικό υλικό όπου ο λόγος H/O ήταν μικρός. Στα ίδια συμπεράσματα όσον αφορά την επίδραση του λόγου H/O κατέληξαν και οι Weber et al. (1992). Την επίδραση της ετερογένειας του οργανικού υλικού στη ρόφηση οργανικών ρυπαντών στο έδαφος έχουν αναλύσει οι Huang et al., 2003, σε αντίστοιχο άρθρο ανασκόπησης (Κωβαίου, 2007).

2.6.3.2. Διαλυμένο οργανικό υλικό

Πραγματοποιήθηκαν πολλές μελέτες σχετικά με την επίδραση του διαλυμένου οργανικού υλικού στην ρόφηση της ατραζίνης τις οποίες αναφέρουμε συνοπτικά:

- Σύμφωνα με τους Beck and Jones (1996) το διαλυμένο οργανικό υλικό δεν επηρεάζει σημαντικά τη ρόφηση της ατραζίνης.
- Σύμφωνα με τους Seol et al., (2000) η ρόφηση της ατραζίνης δεν επηρεάζεται σημαντικά εάν η ποσότητα του διαλυμένου οργανικού υλικού δεν ξεπερνά τα 150 mg.
- Σύμφωνα με τους Ben-Hur et al. (2003) η ρόφηση της ατραζίνης μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί παρουσία του διαλυμένου οργανικού υλικού (απευθείας ρόφηση ή αύξηση της κινητικότητας προς τον υδροφόρο ορίζοντα).
- Σύμφωνα με τους Ling et al. (2006) το διαλυμένο οργανικό υλικό οδηγεί σε αύξηση της ατραζίνης έως μία κρίσιμη συγκέντρωση.

Τα συμπεράσματα των ανωτέρω ήταν ότι όταν δεν υπάρχουν προτιμώμενα μονοπάτια ροής είναι αποδεδειγμένο πως το διαλυμένο οργανικό υλικό κινείται μέσω των εδαφικών στρωμάτων. Έτσι λοιπόν σχηματίζονται συμπλοκές μεταξύ του διαλυμένου οργανικού υλικού και των μορίων των ζιζανιοκτονίων γεγονός που αυξάνει την διαλυτότητα του ζιζανιοκτονίου στο διάλυμα του εδάφους και κατ' επέκταση αυξάνει την κινητικότητά του στο έδαφος.

2.6.3.3. Ανόργανο υλικό του εδάφους

Η ρόφηση της ατραζίνης επηρεάζεται επιπλέον από το ανόργανο υλικό του εδάφους και ιδιαίτερα του αργιλικού κλάσματος. Έρευνες έχουν δείξει ότι η ρόφηση της ατραζίνης γίνεται εξίσου στον οργανικό άνθρακα και τα ορυκτά (Laird, 1992). Ωστόσο η σημασία του ανόργανου υλικού είναι σπουδαία σε άνυδρα περιβάλλοντα. Αυτό συμβαίνει λόγω του ανταγωνισμού για θέσεις ρόφησης μεταξύ των οργανικών μορίων και των μορίων του νερού.

2.6.4. Μέγεθος σωματιδίων, pH, θερμοκρασία και ιοντική ισχύς

Σύμφωνα με μελέτες που πραγματοποιήθηκαν αποδεικνύεται πως γενικά το μέγεθος των σωματιδίων του εδάφους δεν επηρεάζει σημαντικά την ρόφηση της ατραζίνης, σε αντίθεση με την μεταβολή της θερμοκρασίας η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ρόφησης της. Επιπλέον. παράγοντες που επηρεάζουν την ρόφηση της ατραζίνης είναι το pH με μεγιστοποίηση της ρόφησης για pH=5 αλλά και η ιοντική ισχύς. Πιο συγκεκριμένα, αποδείχτηκε ότι όταν αυξάνεται η ιοντική ισχύς του διαλύματος έχουμε μείωση της διαλυτότητας της οργανικής ουσίας και κατά συνέπεια την αύξηση της ρόφησης της στην στερεά φάση (φαινόμενο της «εξαλάτωσης») (Κωβαίου, 2007).

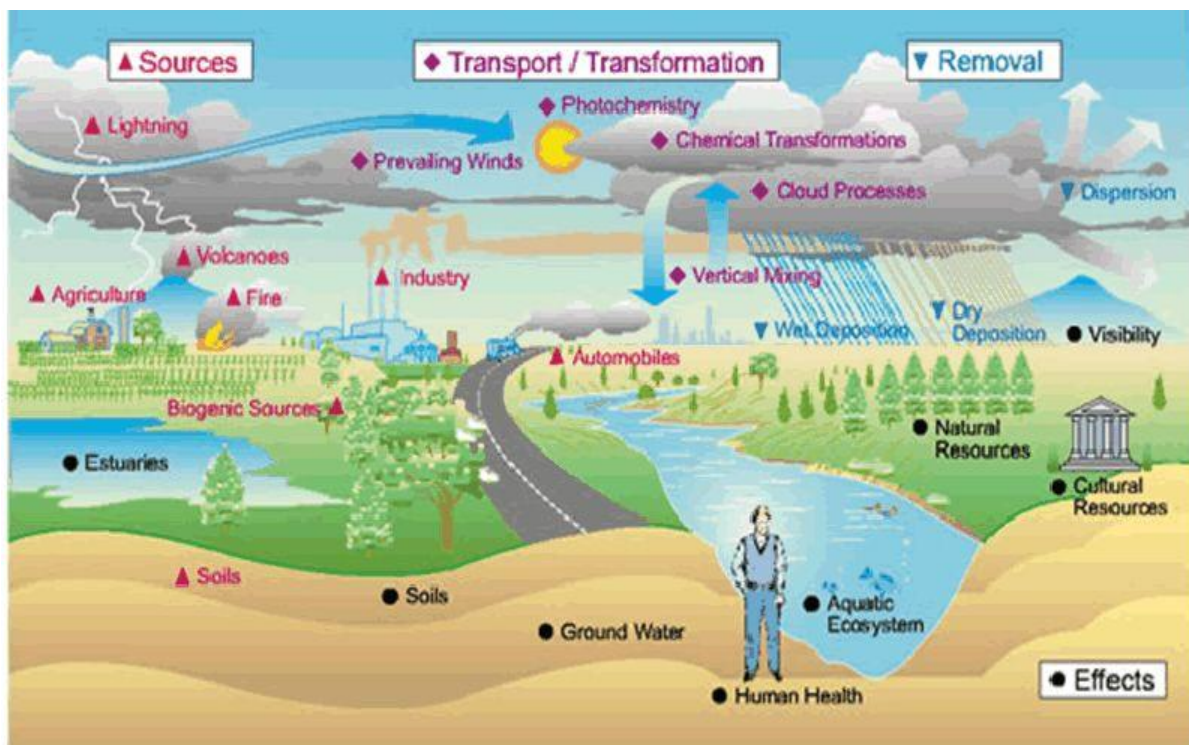
ΜΕΡΟΣ Β'

ΕΙΔΙΚΟΣ ΜΕΡΟΣ

3. ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για την απορρύπανση των εδαφών έχουν αναπτυχθεί διαφορές τεχνολογίες με στόχο την πλήρη αντιμετώπιση του προβλήματος. Πραγματοποιώντας μια σύντομη ανασκόπηση, οι μέθοδοι για την αποκατάσταση των εδαφών καταγράφονται στον πίνακα 1 δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζουν (Hao et al., 2017).



Εικόνα 3: Πηγες ρύπανση και οι αποδέκτες
[Πηγή: <https://www.intechopen.com/>]

Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός πίνακας τεχνολογιών απορρύπανσης εδαφών
[Πηγή: Hao et al., 2017]

Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονέκτημα	
Φυσική αποκατάσταση (Physical remediation)	Θερμική εκρόφηση (Thermal desorption)	<ul style="list-style-type: none"> - Ωριμη τεχνολογία κατάλληλη για διαφορές οργανικές ενώσεις - Σχετικά υψηλή απόδοση - Αναισθησία στα επίπεδα συγκέντρωσης μολυσματικών ουσιών 	<ul style="list-style-type: none"> - Απαιτεί υψηλό οικονομικό κεφάλαιο και υψηλά λειτουργικά έξοδα - Παραγωγή ρυπασμένου αέρα που προκαλείται από την εκρόφηση οργανικών ενώσεις
	Εκχύλισης ατμών εδάφους (Soil vapor extraction)	<ul style="list-style-type: none"> - Ωριμη και αποδοτική τεχνολογία - Επεξεργασία μεγάλου όγκου εδάφους με σχετικά χαμηλό κόστος - Διαδικασία επί τόπου (in situ) που προκαλεί ελάχιστη διαταραχή στο έδαφος 	<ul style="list-style-type: none"> - Περιορισμένη δυνατότητα εφαρμογής σε περιπτώσεις που εμπλέκονται VOCs και τοποθεσίες με χαμηλή στάθμη υπόγειων υδάτων - Εξάρτηση της αποτελεσματικότητας από τη διαπερατότητα του εδάφους
Βιολογική αποκατάσταση (Bioremediation)	Μικροβιακή αποκατάσταση (Microbial remediation)	<ul style="list-style-type: none"> - Ασφαλής, υγιής και εξαιρετικά αποδοτική διαδικασία - Χαμηλό κόστος λειτουργίας 	<ul style="list-style-type: none"> - Εξάρτηση της αποτελεσματικότητας από τον τύπο των προσμειξεων και του εδάφους - Απαιτήση μιας περιόδου μακρού κύκλου - Πιθανότητα δευτερογενούς μόλυνσης που προκαλείται από τα μικρόβια
	Φυτοθεραπεία (Phytoremediation)	<ul style="list-style-type: none"> - Αποκατάσταση με ελάχιστη περιβαλλοντική διαταραχή - Φυσική και οικονομικά αποδοτική διαδικασία για μεγάλες μολυσμένες περιοχές - Εφαρμογή σε μια ποικιλία μολυσματικών ουσιών 	<ul style="list-style-type: none"> - Απαιτήση μιας περιόδου μακρού κύκλου (απαιτείται πάνω από μία καλλιεργητική περίοδος) - Δυνατότητα δράσης σε περιορισμένο βάθος
Χημική αποκατάσταση (Chemical remediation)	Έκπλυση εδάφους (Soil washing)	<ul style="list-style-type: none"> - Εφαρμογή για εδάφη με ρύπους σε διαφορετικά βάθη - Σχετικά πλήρης αποκατάσταση 	<ul style="list-style-type: none"> - Σχετικά υψηλό κόστος - Μεγάλο κόστος υλικών έκπλυσης - Εξάρτηση της αποτελεσματικότητας από τη διαπερατότητα του εδάφους - Πιθανότητα δευτερογενούς ρύπανσης από διαρροές
	Ηλεκτροχημική αποκατάσταση (Electrochemical remediation)	<ul style="list-style-type: none"> - Εφαρμογή σε εδάφη με χαμηλή διαπερατότητα ή κολλώδεις ιδιότητες - Απλή διαδικασία με ελάχιστη περιβαλλοντική διαταραχή - Χαμηλό κόστος 	<ul style="list-style-type: none"> - Χαμηλή απόδοση με συνέπεια την απαίτηση κλιμακωτής αποκατάστασης
	Αποκατάσταση χημικής οξειδωσης (Chemical oxidation remediation)	<ul style="list-style-type: none"> - Ευέλικτη τεχνολογία επεξεργασίας - Ταχεία και πλήρης χημική καταστροφή των μολυσματικών ουσιών - Εφαρμογή σε χαμηλές συγκεντρώσεις μολυσματικών ουσιών 	<ul style="list-style-type: none"> - Υψηλό αρχικό αλλά και συνολικό κόστος - Απαιτήσεις για το χειρισμό μεγάλων ποσοτήτων επικίνδυνων οξειδωτικών χημικών ουσιών - Εξάρτηση της αποτελεσματικότητας από τη διαπερατότητα του εδάφους - Πιθανότητα επιζήμιων επιδράσεων που προκαλούνται από τη διαδικασία

Οι τεχνικές που αναλύθηκαν σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν μειονεκτήματα όπως υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων, χαμηλός βαθμός απόδοσης καθώς και ο υψηλό κόστος (Redolfi et al., 2010 ; Wang et al., 2010). Όλα αυτά οδήγησαν στην επιτακτική ανάγκη δημιουργίας μίας άλλης μεθόδου, η οποία θα υπερτερεί και θα μηδενίσει τα προαναφερόμενα μειονεκτήματα. Η μέθοδος αυτή είναι η χημική οξειδωση και θεωρείται μια αρκετά ελκυστική λύση γιατί τα παραπροϊόντα που παράγονται είναι συνήθως αβλαβή. Επιπλέον, τα μέχρι τώρα αποτελέσματα είναι αρκετά ενθαρρυντικά αφού παρουσιάζει υψηλή απόδοση στην απορρύπανση των εδαφών (Καλαϊτζής, 2015).

Η μέθοδος της χημική οξειδωσης χρησιμοποιεί αέριο, το οποίο περιέχει όζον, και πραγματοποιείται επιτόπου. Οι δυνατότητες που παρουσιάζει είναι η απορρύπανση εδαφών τα οποία είναι ρυπασμένα είτε από τοξικά είτε από βιοαπικοδομήσιμα απόβλητα (Teasley and Onochie, 2009). Η τεχνολογία πλάσματος είναι μια οικονομική τεχνική και η απόδοση της στην απορρύπανση των εδαφών αγγίζει το 99%. Επιπλέον, είναι πολύ φιλική προς το περιβάλλον αφού δεν υπάρχουν ρυπογόνα κατάλοιπα μετά την πραγματοποίηση της (Aggelopoulos et al., 2013).

3.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

3.2.1. Ορισμός Ψυχρού Πλάσματος

Σύμφωνα με τον Tonks (1967) το 1920 έγινε για πρώτη φορά χρήση του όρου «πλάσμα» από τον αμερικανό χημικό Irving Langmuir.

Πλάσμα ορίζεται η ιονισμένη μορφή της ύλης, η οποία δημιουργείται στην περίπτωση που ένα αέριο προσλάβει μια ποσότητα ενέργειας η οποία μπορεί να είναι είτε θερμική είτε ηλεκτρική. Η ενέργεια αυτή θα πρέπει να είναι τόση ώστε να δίνεται η δυνατότητα να αποσπαστούν από τα άτομα του αερίου, τα ηλεκτρόνια, τα οποία είναι ελεύθερα να κινηθούν στο χώρο. Όταν μελετηθεί η συμπεριφορά του αερίου μικροσκοπικά διακρίνονται θετικοί και αρνητικοί φορείς, ενώ όταν μελετηθεί η συμπεριφορά του αερίου μακροσκοπικά διακρίνεται ένα ηλεκτρικά ουδέτερο μέσο.

Στην περίπτωση που αυξάνεται το ποσό της ενέργειας που προσλαμβάνεται παρατηρείται αύξηση του βαθμού του ιονισμού, με συνέπεια την δημιουργία ενός νέφους ιόντων και ηλεκτρονίων, τα οποία έχουν μεγάλη πυκνότητα. Ο βασικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η σύσταση του πλάσματος είναι η φύση του αερίου από το οποίο αποτελείται, ωστόσο, παρουσιάζονται κάποια γενικά συστατικά ως προς την σύσταση οποία είναι τα ακόλουθα (Καλαϊτζής, 2015):

- Ηλεκτρόνια
- Θετικά/Αρνητικά ιόντα
- Διεγερμένα σωματίδια (π.χ. μετασταθή)
- Φωτόνια
- Ελεύθερες ρίζες

Οι Nehra et al. (2008) αναφέρουν ότι η σύσταση του πλάσματος καλείται και ως τέταρτη κατάσταση της ύλης. Επιπλέον, η σύσταση του πλάσματος εξαρτάται από τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία που εφαρμόζονται. Υπάρχουν διάφορα είδη πλάσματος τα οποία δημιουργούνται σύμφωνα με την φύση του αερίου, τον βαθμό ιονισμού, την ενέργεια των σωματιδίων κ.ά., με συνέπεια να δημιουργούνται διάφορα είδη πλάσματος τα οποία διαφοροποιούνται είτε σε κάποια χαρακτηριστικά είτε στην συμπεριφορά τους (Nasser, 1971 ; Nicholson, 1983 ; Nehra et al., 2008). Σημειώνεται ότι το πλάσμα χρησιμοποιείται σε πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών και η επιλογή του γίνεται σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζει.

3.2.2. Κατηγορίες Πλάσματος

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκκένωση του πλάσματος είναι η πίεση και η θερμοκρασία του. Η κατηγοριοποίηση του γίνεται σύμφωνα με αυτούς τους δύο παράγοντες. Στην συνέχεια γίνεται ανάλυση και περαιτέρω διαχωρισμός των ειδών του πλάσματος.

3.2.2.1. Κατηγορίες πλάσματος με κριτήριο την πίεση

Ο διαχωρισμός των ειδών πλάσματος σύμφωνα με την πίεση πραγματοποιείται ως προς την ατμοσφαιρική πίεση και είναι ο ακόλουθος (Καλαϊτζής, 2015):

- *Πλάσμα υψηλής πίεσης:* η πίεση που επικρατεί είναι υψηλότερη από την ατμοσφαιρική πίεσης ($> 1\text{atm}$)
- *Πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης:* η πίεση που επικρατεί είναι ίση την ατμοσφαιρική πίεσης ($= 1\text{atm}$)
- *Πλάσμα χαμηλής πίεσης:* η πίεση που επικρατεί είναι χαμηλότερη από την ατμοσφαιρική πίεσης ($< 1\text{atm}$)

3.2.2.2. Κατηγορίες πλάσματος με κριτήριο την θερμοκρασία

Ο διαχωρισμός των ειδών πλάσματος σύμφωνα με την θερμοκρασία πραγματοποιείται ως εξής (Go, 2012):

- *Ψυχρό πλάσμα:* τα ιόντα και τα ουδέτερα σωματίδια παραμένουν σε χαμηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται περίπου $\sim 100\text{K}$, ενώ τα ηλεκτρόνια σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται κοντά στους 10.000K .
- *Θερμικό πλάσμα:* τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια διατηρούν θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 10.000K .
- *Θερμό πλάσμα:* τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια διατηρούν θερμοκρασίες της τάξης των $1.000.000\text{K}$.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο ψυχρό πλάσμα παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που προσδίδεται διοχετεύεται στα ηλεκτρόνια, με συνέπεια να γίνονται τόσο δραστικά που αποκτούν την δυνατότητα να διεγείρουν τα ουδέτερα σωματίδια και να δημιουργούν χημικές ρίζες. Οι θερμοκρασίες στις οποίες κυμαίνεται το αέριο στις προαναφερόμενες διαδικασίες, παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα (Nehra, 2008). Επιπλέον, το ψυχρό πλάσμα παράγεται και σε ατμοσφαιρική πίεση, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται ακριβός και εξειδικευμένος εξοπλισμός συγκρινόμενος με τον εξοπλισμό δημιουργίας κενού (Γκέλιος, 2014 ; Καλαϊτζής, 2015). Ακόμα ο εξοπλισμός προς παραγωγή ψυχρού πλάσματος παρουσιάζει μεγάλη αξιοπιστία και μετά από πολλές ώρες λειτουργίας (Γκέλιος, 2014).

Όλα αυτά οδηγούν στην αύξηση του επιστημονικού ενδιαφέροντος για τις εφαρμογές που μπορούν να πραγματοποιηθούν με την χρήση του ψυχρού πλάσματος αφού μπορεί να παράγει υψηλής πυκνότητας ενεργά σωματίδια (ηλεκτρόνια, ιόντα, άτομα, ελεύθερες ρίζες, μετασταθή, κ.ά.) με μεγάλη χημική και ενεργειακή δράση σε θερμοκρασίες χαμηλών επιπέδων (Γκέλιος, 2014 ; Καλαϊτζής, 2015).

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες μελέτες, οι οποίες δίνουν έμφαση σε συστήματα βιοϊατρικής (Nehra, 2008 ; Kogelshatz, 2009), στην επεξεργασία υλικών (Wagner et al., 2003 ; Liu and Neiger, 2003 ; Tendero et al., 2006 ; Rajasekaran, 2011) καθώς και στην εναπόθεση λεπτών υμένων (Babayán et al., 1998 ;

Benedikt et al., 2006), όπου η επίδραση του πλάσματος σε δείγματα τα οποία παρουσιάζουν ευαισθησία στη θερμοκρασία μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα (Γκέλιος, 2014).

3.3. ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Οι διατάξεις παραγωγής ψυχρού πλάσματος σε ατμοσφαιρική πίεση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους εκκένωσης και είναι:

- Εκκένωση τύπου Κορώνας (Corona Discharge)
- Εκκένωση Διηλεκτρικού Φράγματος (Dielectric Barrier Discharge DBD)

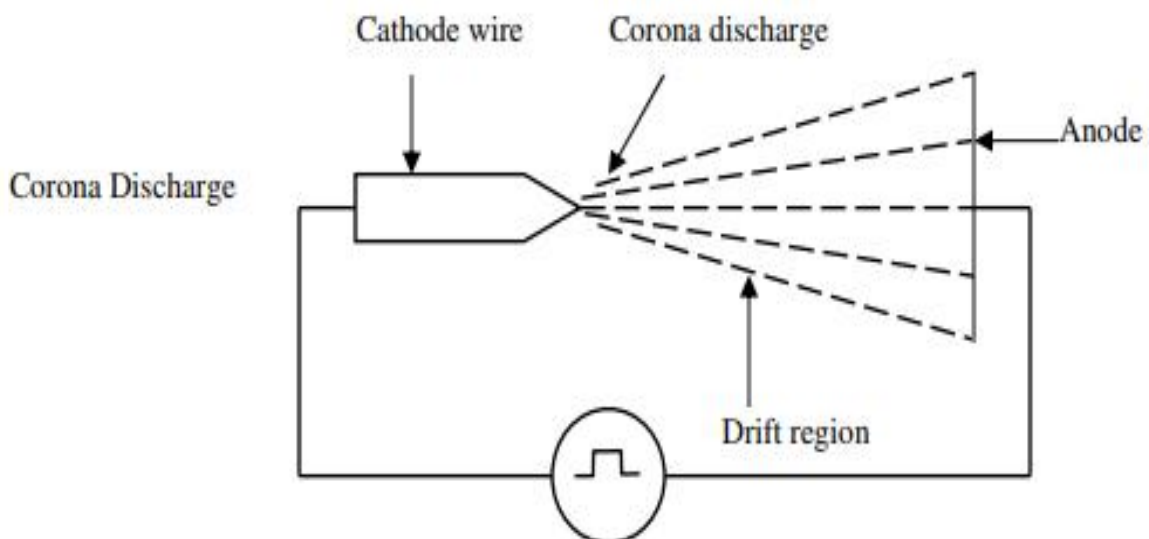
Στην συνέχεια θα πραγματοποιηθεί εκτενέστερη ανάλυση των προαναφερόμενων διατάξεων παραγωγής ψυχρού πλάσματος.

3.3.1. Εκκένωση τύπου Κορώνας (Corona Discharge)

Η διάταξη παραγωγής εκκένωσης τύπου κορώνας (Corona Discharge) είναι η πρώτη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την παραγωγή του ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης (Nehra et al., 2008). Η διάταξη αυτή υλοποιείται σε διαφορές μορφές σύμφωνα με την πολικότητα του πεδίου και τη γεωμετρία των ηλεκτροδίων (Καλαϊτζής, 2015), οι οποίες μπορεί να είναι ακίδα – πλάκα, σφαίρα – πλάκα, σφαίρα – σφαίρα, ράβδος – πλάκα και έλασμα – κύλινδρος (Λίαρου και Κουρσούμη, 2011)

Η ασυμμετρία που παρουσιάζουν τα ηλεκτρόνια δημιουργούν ένα μη – ομογενές ηλεκτρικό πεδίο, στο οποίο η τιμή γύρωθεν του πολωμένου ηλεκτρόδιου ξεπερνά την τιμή της πεδιακής έντασης διάσπασης, με συνέπεια την έναρξη του ιονισμού (Καλαϊτζής, 2015).

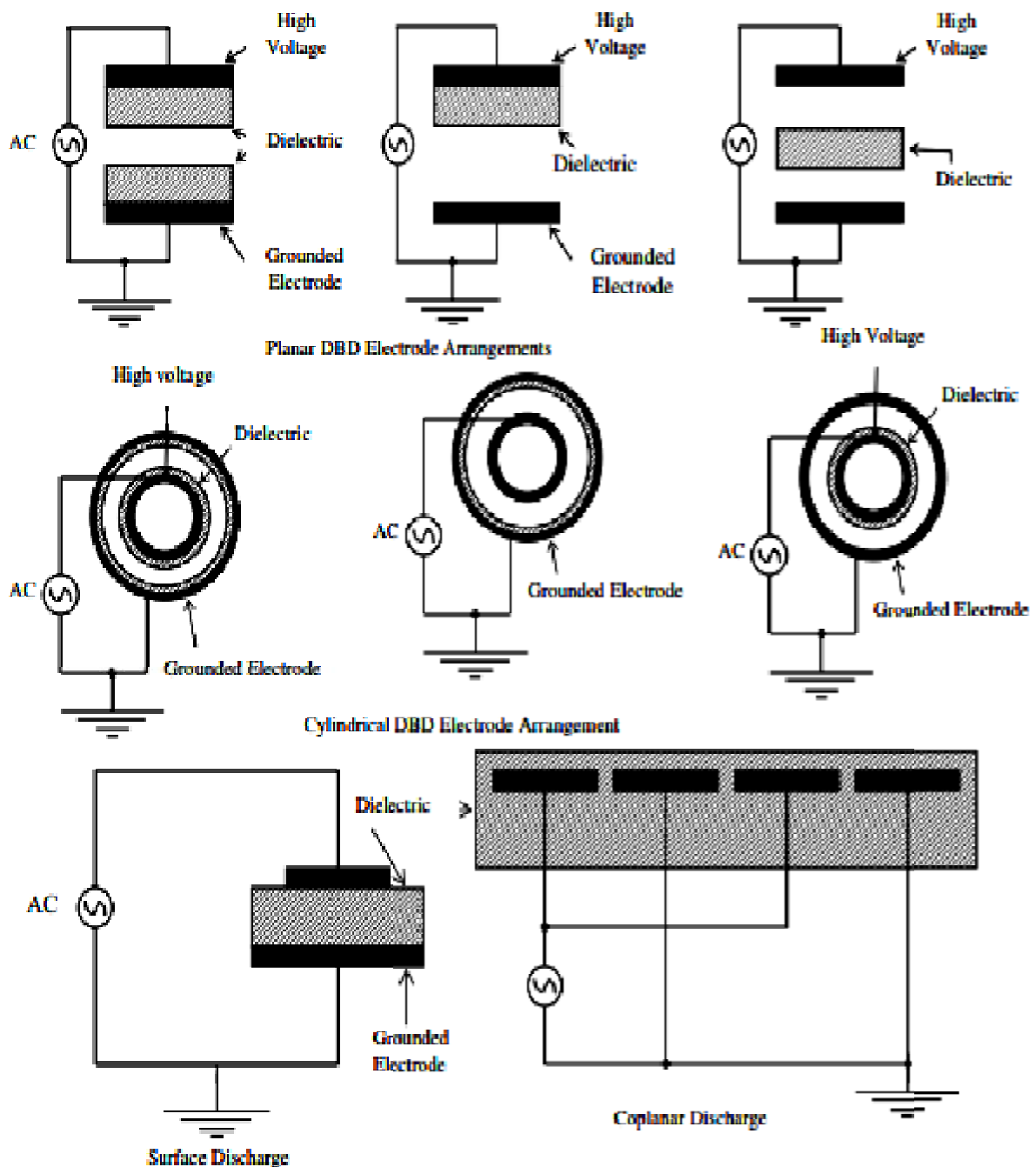
Στην συνέχεια ακολουθεί το σχήμα 14, όπου διακρίνεται μια τυπική διάταξη εκκένωσης τύπου κορώνας.



Σχήμα 14: Σχηματική απεικόνιση – εκκένωση κορώνας
[Πηγή: Nehra et al., 2008]

3.3.2. Εκκένωση Διηλεκτρικού Φράγματος (Dielectric Barrier Discharge DBD)

Η εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος θεωρείται ένας από τους πιο διαδεδομένους τύπους εκκένωσης. Με αυτόν τον τύπο διάταξης, παράγεται μη θερμικό (ψυχρό) πλάσμα σε ατμοσφαιρική πίεση. Αυτό πραγματοποιείται με την βοήθεια δύο παράλληλων ηλεκτροδίων, τα οποία έχουν απόσταση μεταξύ τους μερικά χιλιοστά (mm). Θα πρέπει έστω ένα από τα δύο ηλεκτρόδια να καλύπτεται με ένα στρώμα διηλεκτρικού υλικού (Kogelshatz, 2000 ; Kogelshatz, 2003 ; Wagner et al., 2003) (σχήμα 15).



Σχήμα 15: Τυπικές διατάξεις ηλεκτροδίων για την παραγωγή DBD [Πηγή: Nehra et al, 2008]

Η εκκένωση αυτού του τύπου χρησιμοποιείται με σκοπό τον περιορισμό της του ρεύματος αγωγιμότητας και της αποφυγής της μετάβασης σε ένα σύστημα ηλεκτρικού τόξου (Tendero et al., 2006 ; Rajasekaran, 2011), κρατώντας την θερμοκρασία του αερίου σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Ωστόσο, επειδή υπάρχει το διηλεκτρικό φράγμα απαιτείται η χρήση εναλλασσόμενης τάσης (Kogelshatz, 2000 ; Kogelshatz, 2003). Η μορφή που έχει το πλάσμα είναι νηματοειδείς αγώγιμα κανάλια (filaments), που καταλαμβάνουν ολόκληρη την επιφάνεια του διηλεκτρικού φράγματος και έχουν διάρκεια που κυμαίνεται σε λίγα νανοδευτερόλεπτα (Liu and Neiger, 2003). Σύμφωνα με τον Καλαϊτζή (2015) κατά τη διάρκεια της εκκένωσης παράγονται τόσο σωματίδια με βραχύ χρόνο ζωής, όσο και μετασταθή (διεγερμένα μόρια και άτομα με μακρύ χρόνο ζωής). Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με άτομα και μόρια, προκαλώντας επιπλέον αντιδράσεις διαχωρισμού, επανασύνδεσης, ιονισμού κ.α., εμπλουτίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την αέρια φάση με χημικές ρίζες, ιόντα, όζον κ.λ.π. (Καλαϊτζής, 2015).

3.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Η τεχνολογία του ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης εφαρμόζεται σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Όπως προαναφέρθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εναπόθεση λεπτών υμενίων (Babayán et al., 1998 ; Benedikt et al., 2006) αλλά και στην επεξεργασία πολυμερών (Gancarz et al., 2003 ; Gomathi et al., 2008) δίνοντας δυνατότητες τροποποίησης των χημικών ιδιοτήτων τους. Οι διατάξεις πλάσματος χρησιμοποιούνται και στην παραγωγή όζοντος (Kogelshatz, 2000 ; Wagner et al., 2003).

Επιπλέον, το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης εφαρμόζεται στον τομέα της βιοϊατρικής, αφού λειτουργεί στην αδρανοποίηση των βακτηρίων (Ekem et al., 2006 ; Boudam et al., 2006 2006). Έχουν δημιουργηθεί και συστήματα τα οποία είναι κατάλληλα για την επούλωση πληγών, την πήξη του αίματος (Kalghatgi et al., 2007 ; Kuo et al., 2009) καθώς και την αναδόμηση του δέρματος μειώνοντας του κινδύνους που παρουσιάζονται για την δημιουργία εγκαυμάτων στον βιολογικό ιστό (Gonzalez et al., 2008 ; Higashimori et al., 2010). Ακόμα, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για την επίδραση του πλάσματος σε καρκινικά κύτταρα (Lee et al., 2009).

Η τεχνολογία του ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης βρίσκει εφαρμογές και στην απορρύπανση των εδαφών που είναι και το θέμα που μελετά η παρούσα πτυχιακή εργασία. Κάποιες από τις σημαντικότερες εφαρμογές είναι η απορρύπανση εδάφους με την εφαρμογή ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης, η απορρύπανση «Ex-situ» μέσω ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης, η απορρύπανση εδάφους από αντιβιοτικά μέσω ψυχρού πλάσματος, η απορρύπανση εδάφους από πετρελαιοειδή, η αποδόμηση εδάφους από φυτοφάρμακα μέσω παλμικής εκκένωσης κορώνας καθώς και η απορρύπανση εδάφους από χλωρισμένους αρωματικούς υδρογονάνθρακες μέσω ψυχρού πλάσματος.

Παρατίθεται στην συνέχεια μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση των εφαρμογών που έχουν πραγματοποιηθεί με την χρήση ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης (Cheng et al., 2016). Η πρώτη μελέτη έλαβε χώρα από τους Redolfi et al., (2010) όπου χρησιμοποιείται η απόρριψη LTP για την επεξεργασία μολυσμένου εδάφους και την αξιολόγηση της οξειδωσης συστατικών κηροζίνης σε μια μήτρα εδάφους από έναν αντιδραστήρα DBD ατμοσφαιρικής πίεσης. Τα αποτελέσματα της μελέτης κατέληξαν ότι η συνολική μείωση των συστατικών κηροζίνης μπορεί να φτάσει το ποσοστό της τάξης του 90% και ο μηχανισμός αφαίρεσης προσδιορίστηκε ως η οξειδωση της κηροζίνης στο εδαφικό πλέγμα (Redolfi et al., 2010).

Στις διαδοχικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τους Wang et al., (2010,2014) γίνεται αναφορά στην αποκατάσταση μολυσμένου εδάφους από PCP κάνοντας χρήση πλάσματος PCD. Τα αποτελέσματα των μελετών θεωρήθηκαν πολλά υποσχόμενα αφού έδειξαν την αύξηση της αποδοτικότητας της αποικοδόμησης PCP είτε με αυξητική τάση παλμού κορυφής είτε με αυξητική τάση συχνότητας παλμών (Wang et al., 2010 ; Wang et al.,

2010 ; Wang et al., 2014). Αυτό οφείλεται στην ενίσχυση της ενέργειας εισόδου που συμβάλλει στην αύξηση των ενεργών ειδών (Wang et al., 2010). Επιπλέον, ο χρόνος ρύπανσης παρουσίασε μια μικρή επίδραση στην αποικοδόμηση του PCP, ενώ το κοκκώδες μέγεθος του εδάφους βρέθηκε πολύ σημαντικό (Wang et al., 2010). Αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι το κοκκώδες έδαφος με μικρότερο μέγεθος κόκκων θα επέτρεπε μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής για ενεργά είδη που θα αντιδρούν με οργανικές ενώσεις στο έδαφος (Wang et al., 2010 ; Wang et al., 2013). Επιπροσθέτως, η βελτίωση του pH του εδάφους και η μείωση του χουμικού οξέος στο έδαφος ευρέθη ότι είναι ευνοϊκή για την αποτελεσματικότητα της αποικοδόμησης PCP. Η αλκαλική κατάσταση του εδάφους είναι επίσης ευνοϊκή για την αποσύνθεση του O₃ στο ισχυρό OH (Wang et al., 2010), το οποίο βρίσκεται και στη πειραματική μελέτη των Wang et al., (2014). Παρατηρήθηκε ότι το χουμικό οξύ αποικοδομήθηκε μερικώς κατά την διάρκεια της διαδικασίας εκκένωσης (Wang et al., 2010). Αυτό δείχνει την ανταγωνιστική αντίδραση μεταξύ χουμικού οξέος και PCP με τα δραστικά είδη, με αποτέλεσμα τη μείωση της αποτελεσματικότητας της αποικοδόμησης PCP. Σύμφωνα με τους Wang et al (2014) παρατηρήθηκε χαμηλότερη αποδοτικότητα ανοργανοποίησης p-νιτροφαινόλης (PNP) σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα κάτι που οφειλόταν στη συμπεριφορά διάχυσης των δραστικών ειδών στις εδαφικές στρώσεις όσο και στα χαρακτηριστικά της αποικοδόμησης του PNP (Wang et al., 2014).

Επιπλέον, ο Aggelopoulos et al. (2015) αναφέρουν ότι το πλάσμα DBD εξετάστηκε ως μέθοδος για την εκ των υστέρων αποκατάσταση υγρών - υδατικών φάσεων υγρού (NAPL). Η απόδοση αποκατάστασης NAPL (100.000 mg kg⁻¹) βρέθηκε σε ποσοστό 99.9% μετά από 2 min επεξεργασίας του δείγματος με αντιδραστήρα πλάσματος DBD (Aggelopoulos et al., 2015). Ωστόσο, πραγματοποιώντας σύγκριση ενός κυλινδρικού αντιδραστήρα DBD με επίπεδο διακρίνεται ότι η απόδοση αποκατάστασης από NAPL παρουσιάζει μείωση αφού η συγκέντρωση NAPL αυξάνεται από 1000 σε 100.000 mg kg⁻¹, με συνέπεια να απαιτούνται υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας για να επιτευχθεί η υψηλή απομάκρυνση NAPL (Aggelopoulos et al., 2014).

Από τους Aggelopoulos et al., (2014) προτείνεται ότι οι πλέον πτητικές ενώσεις NAPL εξατμίζονται και στην συνέχεια οξειδώνονται σε αέρια φάση, ενώ οι λιγότερο πτητικές ενώσεις εξατμίζονται και οξειδώνονται σε αέρια φάση και μήτρα χώματος (Aggelopoulos et al., 2014). Συνήθως το πλάσμα εκκένωσης λαμβάνει χώρα αρχικά σε αέρια φάση και στη συνέχεια τα παραγόμενα χημικά ενεργά είδη διαπερνούν το ρυπασμένο στρώμα του εδάφους με στόχο την οξείδωση των ρύπων. Στην περίπτωση αυτή κάποια δραστικά είδη βραχείας διάρκειας θα εξαφανιστούν πριν εισέλθουν και έδαφος και συμμετέχουν στην υποβάθμιση των ρύπων (Wang et al., 2014).

Πρόσφατα, αναπτύχθηκε η τεχνολογία πλάσματος πολλαπλών καναλιών με παλμική απόρριψη στο έδαφος για την αποκατάσταση του ρυπασμένου εδάφους (Wang et al., 2014 ; Wang et al., 2015). Σε αυτή την προσέγγιση, το πλάσμα εκκένωσης ενεργοποιήθηκε απευθείας σε ρυπασμένο έδαφος, γεγονός που μπορεί να ενισχύσει την αποτελεσματικότητα αντιμετώπισης των χημικά ενεργών ειδών (Wang et al., 2015). Τα πειραματικά δεδομένα των Wang et al., (2014) δείχνουν ότι η αποδοτικότητα της αποικοδόμησης των ρύπων και η ενεργειακή απόδοση που λαμβάνεται από το πλάσμα άμεσης απόρριψης στο έδαφος ήταν συγκρίσιμες με αυτές που λαμβάνονται από το πλάσμα έμμεσης εκκένωσης από το έδαφος (Wang et al., 2014).

Ωστόσο, σε κάποιες μελέτες των Wang et al. (2011) διερευνήθηκε η τεχνική καταλυτικής κατανομής πλάσματος - ΤίΟ₂ (PDPTC) για την ενίσχυση της αποκατάστασης του ρυπασμένου εδάφους (Wang et al., 2011 ; Wang et al., 2011). Τα πειραματικά αποτελέσματα οδήγησαν στην εφικτή απομάκρυνση του PNP σε ποσοστό 88,8% χρησιμοποιώντας το σύστημα PDPTC, εντός 10 min, σε σύγκριση του ποσοστού 78,1% χρησιμοποιώντας σύστημα απλού πλάσματος (Wang et al., 2011). Σε σύγκριση με το σύστημα απλού πλάσματος η επίδραση ενίσχυσης στην ανοργανοποίηση PNP αποδίδεται σε περισσότερες ποσότητες χημικών ενεργών ειδών (π.χ. O₃ και H₂O₂) που παράγονται στο σύστημα PDPTC (Wang et al., 2011).

3.5. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Σύμφωνα με τους Hao et al., (2017) οι τεχνολογία πλάσματος παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα (Hao et al., 2017):

- Ευρεία εφαρμογή για διάφορες ρυπαντικές ουσίες, για διαφορετικές συγκεντρώσεις χαμηλής απαίτησης καθώς και για τη διαδικασία προεπεξεργασίας του εδάφους
- Υψηλή απόδοση για την παραγωγή μιας ποικιλίας ριζών και οξειδωτικών παραγόντων
- Ταχεία και σχετικά πλήρης καταστροφή των ρυπογόνων προσμείξεων του εδάφους
- Ταχεία εκκίνηση και τερματισμός της διαδικασίας
- Απλός και συμπαγής σχεδιασμός
- Χαμηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας
- Ανεξαρτησία από την χρήση χημικού παράγοντα
- Καλή προσαρμοστικότητα σε συνδυασμό με άλλη τεχνική

Ωστόσο, παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα, τα οποία είναι τα ακόλουθα (Hao et al., 2017):

- Νέα και περίπλοκη διαδικασία που απαιτεί εις βάθος μελέτη
- Σχετικά μη ελεγχόμενες χημικές αντιδράσεις
- Πρόκληση για την παραγωγή και διατήρηση πλάσματος μεγάλου όγκου για κλιμακούμενη εφαρμογή.

4. ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟΥ ΜΕ ΑΤΡΑΖΙΝΗ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία 50 χρόνια τα φυτοφάρμακα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον περιορισμό των παρασίτων και των ζιζανίων. Επίσης βοηθούν στην βελτίωση της γεωργικής παραγωγής. Η επανειλημμένη χρήση ορισμένων φυτοφαρμάκων σε συνδυασμό με τη χαμηλή βιοαποικοδόμηση και την υψηλή τοξικότητά τους έχει σαν αποτέλεσμα την ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα. Αρνητικές επιπτώσεις έχουν διαπιστωθεί και στην ανθρώπινη υγεία (Graziano et al., 2006 ; Baranowska et al., 2006)

Η ατραζίνη είναι ένα από τα πιο αποτελεσματικά και ως εκ τούτου ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα στη γεωργία. Χρησιμοποιείται επίσης ευρέως σε φυλλοβόλα δέντρα και εφαρμόζεται σε καλλιέργειες όπως του καλαμποκιού και του ζαχαροκάλαμου (Graymore et al., 2001). Η αποικοδόμηση της ατραζίνης στο έδαφος είναι μια σχετικά αργή διαδικασία, που κυμαίνεται από 60 μέχρι 100 ημέρες (Goolsby, 1997). Υπάρχουν περιπτώσεις που μπορεί να χρειαστεί για την πλήρη αποικοδόμησή της έως και ένα έτος. Λόγω της χαμηλής της βιοδιασπασιμότητας και της υψηλής κινητικότητάς της στο έδαφος, η ατραζίνη έχει βρεθεί σε μεγάλες ποσότητες ακόμη σε περιοχές που δεν είναι καλλιεργήσιμες και σε υπόγεια ύδατα. Η ατραζίνη φαίνεται να είναι μεταξύ των πιο τοξικών ζιζανιοκτόνων (Weiner et. al, 2004) και είναι ένας παράγοντας που μπορεί να μεταβάλει τη φυσική ισορροπία της λειτουργίας του οργανισμού (Murphy et al., 2006 ; Hayes et al., 2011).

Για τους λόγους αυτούς, η ατραζίνη απαγορεύτηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση από το 2004, όταν τα επίπεδα τοξικότητας σε υπόγεια ύδατα περιοχών που έχει χρησιμοποιηθεί βρέθηκαν να υπερβαίνουν τα όρια που έχουν θεσπιστεί από τις ρυθμιστικές αρχές (Bethsass and Colangelo, 2006). Παρόλο τις απαγορεύσεις εξακολουθεί να εφαρμόζεται ευρέως από χώρες όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Κίνα, η Βραζιλία κ.ά.. Πρόσφατα, πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη κατάλληλων τεχνολογιών αποκατάστασης του εδάφους που έχει μολυνθεί με ατραζίνη και άλλα φυτοφάρμακα όπως: βιοαποκατάσταση, μικροβιακή και φυτο-μικροβιακή αποκατάσταση, χημική οξειδωση με αντιδραστήριο του Fenton, φωτοκαταλυτική οξειδωση, προσρόφηση, κλπ. (Xu et al., 2011 ; Long et al., 2015 ; Fang et al., 2015 ; Cheng et al., 2016; Douglass, 2017 ; Aggelopoulos, Tataraki and Rassias, 2018). Παρά τις πολλές εντατικές προσπάθειες που διενεργούνται έχουν εντοπιστεί κάποια μειονεκτήματα στις προαναφερθείσες μεθόδους αποκατάστασης. Συνοπτικά τα μειονεκτήματα αυτά είναι: η αργή αποικοδόμηση, η χαμηλή αποτελεσματικότητα αποκατάστασης λόγω μορφολογίας και χωροταξίας των πόρων του εδάφους, η υψηλή ζήτηση ενέργειας, η απαίτηση για μεγάλους όγκους χημικών αντιδραστηρίων και δευτερογενής ρύπανση λόγω των προαναφερθέντων (Aggelopoulos et al., 2005).

Έτσι, η ανάγκη να αναπτυχθούν πολύ αποδοτικές, γρήγορες, οικονομικότερες και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες αποκατάστασης για την εξάλειψη των φυτοφαρμάκων από το έδαφος παραμένει βασική προτεραιότητα τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για κοινωνικούς λόγους. Το μη θερμικό πλάσμα (NTP) θεωρείται ως μία οικολογική, καινοτόμα και ιδιαίτερα ανταγωνιστική τεχνολογία για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων μεταξύ της προηγμένης οξειδωσης (AOPs) (Qu et al., 2019 ; Cheng et al., 2016). Το NTP έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία λυμάτων (Locke et al., 2006 ; Gumuchian et al., 2014 ; Vanraes et al., 2015), ενώ πρόσφατα έχει εξεταστεί όλο και περισσότερο για τη βιώσιμη και αποδοτική αποκατάσταση των μολυσμένων εδαφών (Wang et al., 2014 ; Ognier et al., 2014; Aggelopoulos et et al., 2014 ; Aggelopoulos, 2016).

Κατά την διάρκεια παραγωγής του πλάσματος όπως προαναφέρθηκε, παρουσιάζεται σχηματισμός ηλεκτρονίων με υψηλή ενέργεια, αλλά και η δημιουργία O, OH και H, καθώς και μόρια O₃ και H₂O₂. Όλα τα ανωτέρω με τη φυσική ενέργεια που παρέχεται από την υπεριώδη ακτινοβολία, είναι ικανά να οξειδώσουν διάφορους ρύπους, καθιστώντας έτσι το NTP μια μέθοδο υψηλής αποτελεσματικότητας σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους (Locke et al., 2006). Μέχρι σήμερα, η διάσπαση των περισσοτέρων ρύπων από το έδαφος γίνεται μέσω της παλμικής απόρριψης κορώνας (PCD) (Wang et al., 2014 ; Wang et al., 2014 ; Wang et al., 2011), της απόρριψης διηλεκτρικού φραγμού (DBD) (Lou et al., 2012 ; Aggelopoulos et al., 2015 ; Aggelopoulos et al., 2015) ή τον συνδυασμό αυτών των δύο μεθόδων PCD-DBD (Lu et al., 2016). Η δημοσιευμένη βιβλιογραφία για την αποκατάσταση του εδάφους από την NTP έχει επικεντρωθεί κυρίως στους ρύπους όπως πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες (π.χ. κηροζίνη), μοντέλο μη υδατικό (NAPLs) (Aggelopoulos et al., 2015 ; Aggelopoulos et al., 2015 ; Aggelopoulos et al., 2016) φαρμακευτικά προϊόντα (Lou et al., 2012), χρωστικές, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (π.χ. πυρένιο, φαινανθρένιο) (Mu et al., 2016 ; Li et al., 2016). Αντίθετα, για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων από το έδαφος με τη χρήση NTP είναι σπάνια. Επίσης η αποικοδόμηση του glyphosate (Wang et al., 2016) και της πενταχλωροφαινόλης (Wang et al., 2010) γίνεται κυρίως με τις μεθόδους DBD και PCD.

Από όσο γνωρίζουμε, δεν έχει καταβληθεί καμία προσπάθεια για την αφαίρεση της ατραζίνης από το έδαφος χρησιμοποιώντας της μέθοδο NTP. Σε αυτή τη μελέτη, το πλάσμα DBD διερευνάται για την αποκατάσταση των ρυπασμένων με ατραζίνη δειγμάτων εδάφους. Η επίδραση πολλών παραγόντων που συνδέονται με τις συνθήκες λειτουργίας DBD όπως ο χρόνος επεξεργασίας, η εφαρμοζόμενη τάση, η ενεργειακή απόδοση, η παροχή αέρα και η υγρασία του εδάφους μελετήθηκαν σε σχέση με τη διαδικασία αποικοδόμησης ώστε να διαφανεί η αποδοτικότητα της μεθόδου. Η συγκέντρωση της υπολειμματικής ατραζίνης που παραμένει στο έδαφος μετά την εφαρμογή του DBD προσδιορίστηκε με υψηλή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) (Aggelopoulos, Tataraki and Rassias, 2018).

4.2. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

4.2.1. Υλικά και παρασκευή δειγμάτων που περιέχουν ατραζίνη

Η ατραζίνη είναι ένα ζιζανιοκτόνο της κατηγορίας χλωροτριαζίνης. Το χρώμα ήταν πυριτική άμμος με περιορισμένη κατανομή μεγέθους κόκκων (Aggelopoulos, Tataraki and Rassias, 2018) (Πίνακας 4).

Εικόνα 4: Χαρακτηριστικά της πυριτικής άμμου
[Πηγή: Aggelopoulos, Tataraki and Rassias, 2018]

Έδαφος	pH	Χρώμα	Κύρια σύσταση	Μέγεθος σωματιδίου (μm)
Πυριτική άμμος	7.5	Λευκό	SiO ₂	100-420

Πριν από τα πειράματα, το χρώμα πλύθηκε με μεθανόλη στους 50°C, για να απομακρυνθούν προσμίξεις που θα μπορούσαν να περιπλέξουν ή να παρεμποδίσουν την HPLC. Τα δείγματα πλυμένου εδάφους στη συνέχεια ρυπάνθηκαν με ατραζίνη αναμιγνύοντάς τα με αμεθανολικό διάλυμα ατραζίνης. Μετά την ανάμιξη, τα δείγματα εδάφους τοποθετήθηκαν σε εξαεριστήρα έως ότου εξατμιστεί η μεθανόλη παρέχοντας έτσι

καθαρά δείγματα εδάφους που περιέχουν ατραζίνη. Με τον τρόπο αυτό, ρυπασμένα δείγματα εδάφους δημιουργήθηκαν με τη συγκέντρωση της ατραζίνης ρυθμισμένη στα 100 mg / kg χώματος (Aggelopoulos, Tataraki and Rassias, 2018).

4.2.2. Πειραματική διαδικασία

Η εγκατάσταση της πειραματικής διάταξης παρουσιάζεται στο σχήμα 16. Ο αντιδραστήρας DBD ήταν μία κυλινδρική διάταξη διασταυρούμενου τύπου, κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα χωρητικότητας 304L. Αναλυτική περιγραφή της διάταξης αυτής μπορεί να βρεθεί σε προγενέστερη μελέτη των Aggelopoulos et al., 2016. Εν συντομία, το ηλεκτρόδιο υψηλής τάσης ήταν ένας δίσκος από ανοξείδωτο χάλυβα (Ø 50 mm, πάχος 2 mm) που καλύφθηκε με ένα διηλεκτρικό χαλαζία πάχους 2 mm που αποτελεί το διηλεκτρικό φράγμα εκπλήρωσης. Το γειωμένο ηλεκτρόδιο ήταν ένα πλέγμα από ανοξείδωτο χάλυβα (Ø 50 mm) το οποίο επίσης χρησίμευσε ως δείκτης, επιτρέποντας τη ροή αέρα μέσω του δικτύου / του εδάφους. Η εναλλασσόμενη (AC) τροφοδοτήθηκε από μια εξειδικευμένη τροφοδοσία υψηλής τάσης (0-50 kV από κορυφή σε κορυφή) και κυμαινόταν από 34,2 έως 44,8 kV για όλα τα πειράματα. Η εφαρμοζόμενη υψηλή τάση μετρήθηκε με έναν ανιχνευτή Tektronix P6015 και το ρεύμα του κυκλώματος υπολογίστηκε με τη μέτρηση της τάσης στα άκρα μιας αντίστασης 50 Ω. Οι κυματομορφές τους παρακολουθούσαν συνεχώς το a Rigol DS1102E, ψηφιακός παλμογράφος 100 MHz και η ισχύς εκφόρτισης, υπολογίστηκε όσο το δυνατόν ακριβέστερα με την ενσωμάτωση μίας στιγμιαίας τάσης και ενός ρεύματος σε δύο περιόδους.

$$P = \frac{1}{2T} \int_0^{2T} V(t) I(t) dt \quad [1]$$

Όπου: P (Watt) είναι η ισχύς εκφόρτισης

V (t) είναι η χρονική μεταβαλλόμενη κυματομορφή τάσης

I (t) είναι η χρονική μεταβαλλόμενη κυματομορφή ρεύματος

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ξηρός πεπιεσμένος αέρας (Respal™) διοχετευόταν στον αντιδραστήρα και ο ρυθμός ροής του ελέγχονταν με έναν ροής μάζας αερίου. Μια οπή που διαπερνούσε τον πυθμένα του αντιδραστήρα ενεργούσε ως η μόνη έξοδος αερίου που εξανάγκαζε το αέριο να περάσει μέσα από το έδαφος. Σε κάθε πείραμα, χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένη μάζα, 5 g μολυσμένου εδάφους απλώνονταν ομοιόμορφα στο γειωμένο ηλεκτρόδιο σε πάχος κοντά στα 2,5 mm. Η απόσταση μεταξύ του ηλεκτροδίου υψηλής τάσης και του γειωμένου ηλεκτροδίου ήταν σταθερή. Ο χρόνος διερεύνησης του εδάφους κυμαινόταν από 5 έως 60 λεπτά. Τα πειράματα (δηλαδή διέλευση ενός ρεύματος αέρα χωρίς εφαρμογή πλάσματος) διεξήχθησαν και σε άλλα δείγματα εδάφους για να διαπιστωθεί ότι δεν μεταβλήθηκε η περιεκτικότητα σε ατραζίνη από τον αερισμό του εδάφους. Η αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης ορίστηκε ως:

$$DE (\%) = \left[\frac{C_o - C_f}{C_o} \right] * 100 \quad [2]$$

Όπου: C_o και C_f είναι η αρχική και η τελική (μετά την αποκατάσταση) συγκέντρωση ατραζίνης στο το έδαφος, αντίστοιχα.

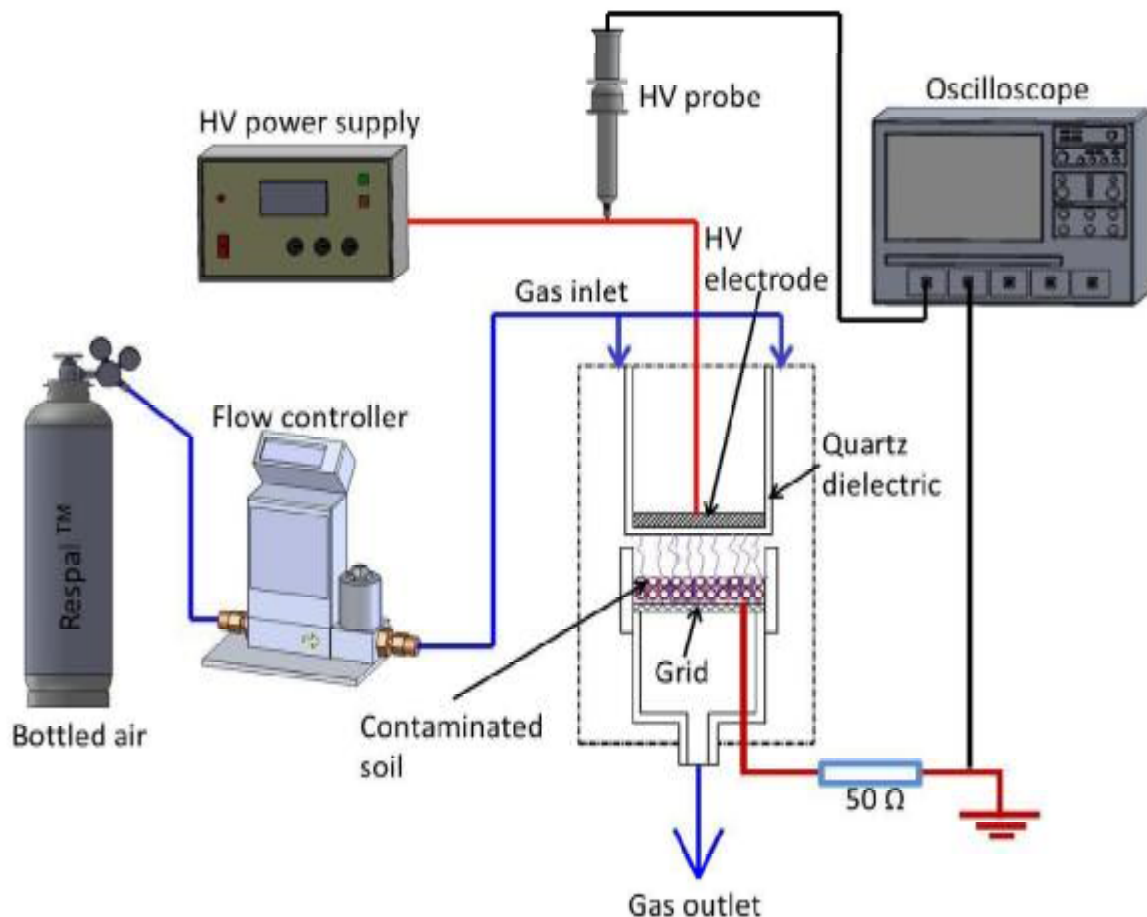
Όλα τα πειράματα της αποκατάστασης του εδάφους διεξήχθησαν, τουλάχιστον δύο φορές το καθένα με εξαιρετική αναπαραγωγιμότητα.

Η ενεργειακή απόδοση, E (mg kJ⁻¹), ορίζεται ως:

$$E = \frac{m_{atr}}{P * t} \quad [3]$$

4.2.3. Περιγραφή διάταξης

Στην συνέχεια περιγράφεται ένας αντιδραστήρας ψυχρού πλάσματος μαζί με το λεπτομερή αναπαράσταση του αντιδραστήρα DBD, που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία των εδαφών που έχουν ρυπανθεί (Aggelopoulos, Tataraki and Rassias, 2018), φαίνεται στο σχήμα 16.

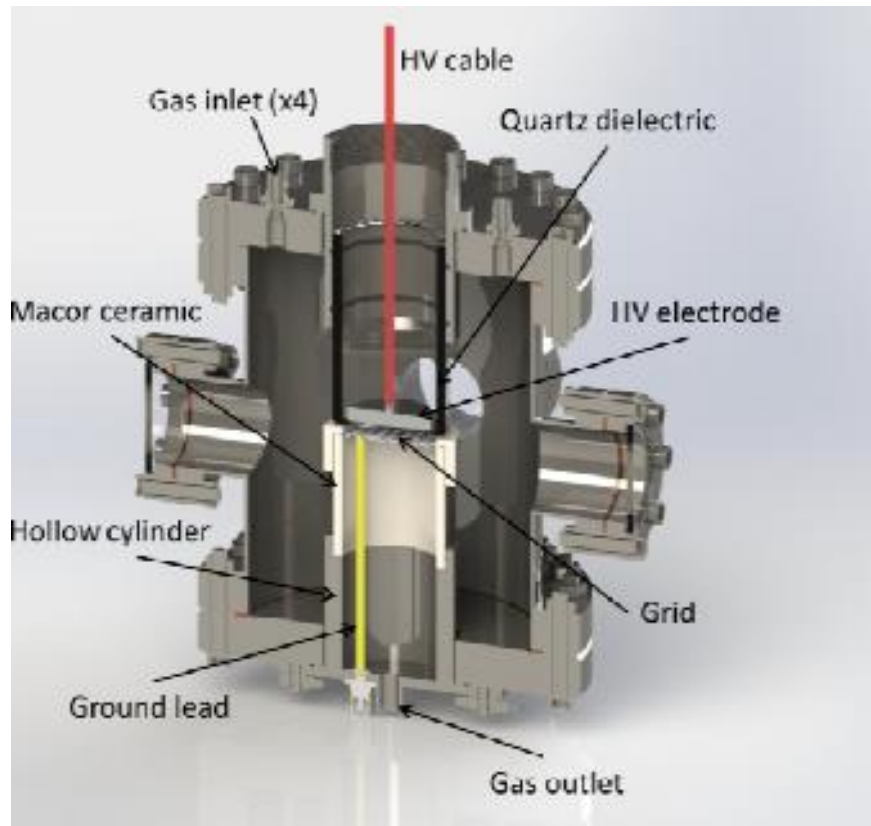


Σχήμα 16: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής εγκατάστασης για την επεξεργασία των μολυσμένων εδαφών από ατραζίνη.
[Πηγή: Aggelopoulos, Tataraki and Rassias, 2018]

4.2.4. Αντιδραστήρας Πλάσματος

Ο αντιδραστήρας αποτελεί ένα από τα βασικότερα τμήμα της διάταξης. Ο αντιδραστήρας είναι κυλινδρικό δοχείο από βοριοπιριτικό γυαλί (Pyrex™) με δύο σκεπάσματα από PTFE (πάνω και κάτω) τα οποία σφραγίζονται με δακτυλιοειδή στυπία Viton™ τοποθετημένων εντός στυπιοθλιπτών. Η εσωτερική διάμετρος και το ύψος του κυλινδρικού αντιδραστήρα είναι 124 mm και 100 mm αντίστοιχα. Ο εσωτερικός, κίλος κύλινδρος από PTFE έχει την δυνατότητα να επιτρέπει την αλλαγή των δοκιμών και τη

ρύθμιση του διακένου της εκκένωσης μέσω του σπειρώματος στην περιφέρειά του (Aggelopoulos, Tataraki and Rassias, 2018).



Σχήμα 17: Σχηματικό διάγραμμα με λεπτομέρειες του αντιδραστήρα DBD.
[Πηγή: Aggelopoulos, Tataraki and Rassias, 2018]

4.2.5. Ηλεκτρόδια

Η λειτουργία του αντιδραστήρα βασίζεται σε εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος (DBD). Το ηλεκτρόδιο είναι ένας δίσκος διαμέτρου ανοξειδωτου χάλυβα 50 mm και πάχους 5 mm. Αυτό το ηλεκτρόδιο στεγάζεται σε χαλαζία και συνδέεται με το καλώδιο υψηλής τάσης. Ο τοίχος αυτού του κυλίνδρου είναι πάχους 5 mm, ενώ ο πυθμένας είχε πάχος από 2 mm σχηματίζοντας έτσι το διηλεκτρικό φράγμα της εκκένωσης. Το γειωμένο ηλεκτρόδιο είναι ένα πλέγμα από ανοξειδωτο χάλυβα διαμέτρου 46 mm όπου έχουν εξαπλωθεί δείγματα μολυσμένου εδάφους πάχους 1-4 mm ομοιόμορφα. Το γειωμένο ηλεκτρόδιο στηρίχθηκε σε ένα κοίλωμα (Aggelopoulos et al., 2016).

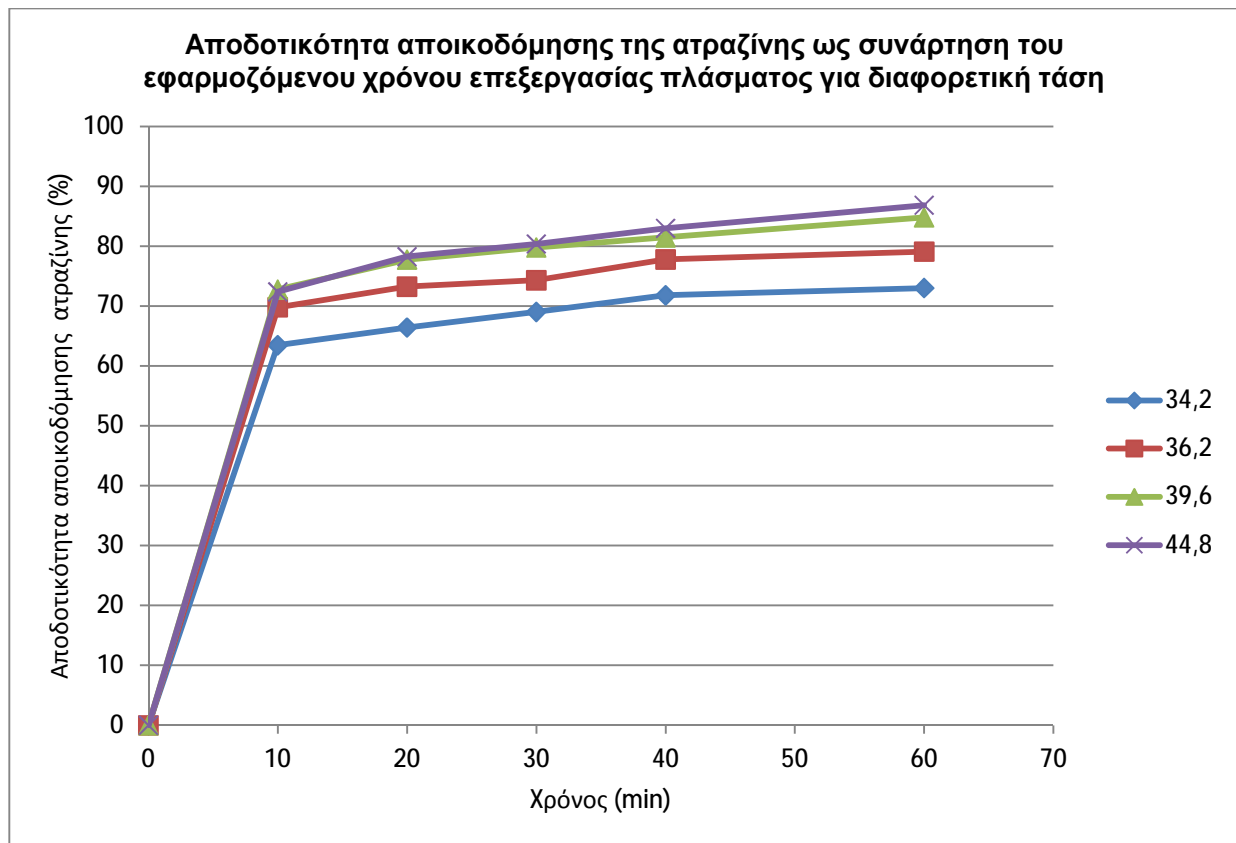
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΗΣ ΤΑΣΗΣ, ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΣΤΗΝ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΑΤΡΑΖΙΝΗΣ

Τα αποτελέσματα πειραμάτων ξηρού εδάφους που είχαν ρυπανθεί με ατραζίνη και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με DBD σε διάφορες περιόδους με χρόνους επεξεργασίας που κυμαίνονται από 5 έως 60 λεπτά και σε διάφορες τιμές εφαρμοζόμενης τάσης παρουσιάζονται παρακάτω. Οι περιπτώσεις της εφαρμοζόμενης τάσης ήταν 34,2, 36,2 39,6 και 44,8 kV από κορυφή σε κορυφή. Η συχνότητα εκφόρτισης ήταν 300 Hz και ο ρυθμός ροής αέρα ήταν σταθερός στο 1.0 L min⁻¹. Η επίδραση του χρόνου επεξεργασίας και τη εφαρμοζόμενης τάσης στην αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης παρουσιάζεται στον Πίνακα 5 και Σχήμα 18α.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα εφαρμοζόμενης τάσης στην υποβάθμιση της ατραζίνης

ΤΑΣΗ (kV)				
Χρόνος (min)	34,2	36,2	39,6	44,8
	Αποδοτικότητα αποικοδόμησης ατραζίνης (%)			
10	3.47777	69.81767	72.78326	72.39326
20	66.43453	73.26447	77.77714	78.27714
30	69.04971	74.32193	79.8	80.39439
40	71.81955	77.79264	81.49359	82.99448
60	73.02991	79.10383	84.82589	86.86995



Σχήμα 18: Η αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου χρόνου επεξεργασίας πλάσματος για διαφορετική τάση (συνθήκες 300 Hz και ο ρυθμός ροής αέρα ήταν σταθερός στο 1.0 L min^{-1})

Για όλες τις εφαρμοζόμενες τάσεις, η αποδοτικότητα αποικοδόμησης αυξήθηκε με το χρόνο επεξεργασίας ενώ ο ρυθμός υποβάθμισης μειώθηκε σταδιακά σύμφωνα με τα πρόσφατα δημοσιευμένα αποτελέσματα. Σε σύντομο χρονικό διάστημα επεξεργασίας, τα ενεργά είδη που παράγονται από το πλάσμα αντιδρούν γρήγορα και εκτεταμένα με τα μόρια ατραζίνης, με αποτέλεσμα την υψηλή αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης. Συγκεκριμένα, μετά από επεξεργασία 10 λεπτών DBD στα 39,6 kV, το επίπεδο αποδοτικότητας αποικοδόμησης που επιτεύχθηκε ήταν 72,8% (Σχήμα 18α). Επεκτείνοντας τον χρόνο επεξεργασίας DBD σε 60 λεπτά η αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης αυξήθηκε από 72,8% σε 84,8%. Σε μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας, η υποβάθμιση εξακολουθεί να γίνεται, αν και με μειωμένο ρυθμό, όπως αναμένεται, λόγω της μειωμένης συγκέντρωσης της διαθέσιμης ατραζίνης, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της είναι ήδη αποικοδομοίμενο μετά από 10 λεπτά επεξεργασίας σε DBD.

Η αποδοτικότητα αποδόμησης της ατραζίνης αυξήθηκε ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης ανεξάρτητα από το χρόνο θεραπείας και σύμφωνα με τα στοιχεία της βιβλιογραφίας. Μετά από 60 λεπτά από την επεξεργασία πλάσματος, η αποδοτικότητα αποικοδόμησης ατραζίνης ήταν 73,0% σε τάση 34,2 kV και βελτιώθηκε σε 79,1%, 84,8% και 86,9% για τάσεις 36,2, 39,6 και 44,8 kV, αντίστοιχα. Η υψηλότερη τάση απόρριψης προκάλεσε ισχυρότερο ηλεκτρικό πεδίο και μεγαλύτερη ηλεκτρική ισχύ που παρέχεται στο DBD, με αποτέλεσμα την αυξημένη πυκνότητα, το πιο έντονο υπεριώδες φως και το αυξημένο σχηματισμό ενεργών ειδών, που βελτίωσαν την αποικοδόμηση της ατραζίνης στο έδαφος. Σε αυτά τα πειράματα, η ενεργειακή πυκνότητα, E_D , κυμαινόταν από 200 έως $100 \text{ J / g-εδάφους}$, ανάλογα με τη μάζα του επεξεργασμένου εδάφους και την δύναμη του DBD σύμφωνα με την σχέση:

$$E_D = P * \frac{t}{m}$$

[4]

όπου: P είναι η μετρούμενη μέση ισχύς του DBD (W),
t είναι ο χρόνος (s) επεξεργασίας,
m είναι η ξηρή μάζα του δείγματος εδάφους (g).

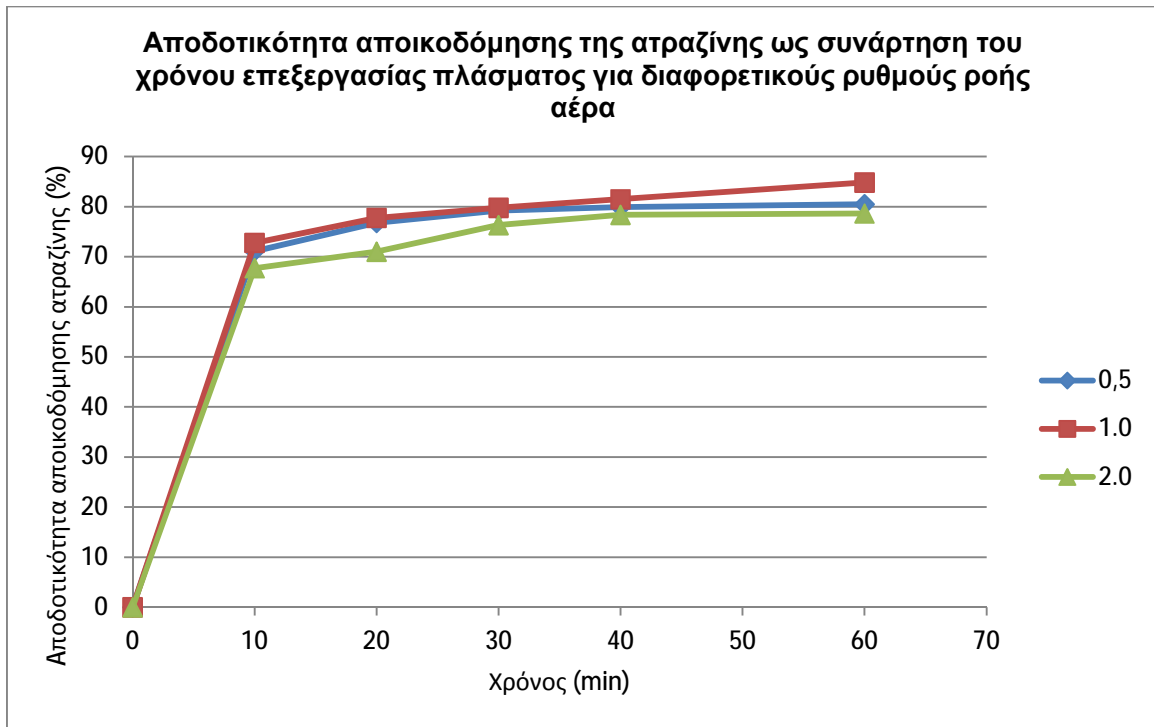
Η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα σε εδάφη με υψηλή ατραζίνης υποδεικνύει ότι το πλάσμα DBD έχει τη δυνατότητα να είναι μια πολύ αποδοτική τεχνολογία για την αποκατάσταση μολυσμένων με φυτοφάρμακα εδάφη. Για το προαναφερθέν εύρος ενεργειακής πυκνότητας, το ποσοστό εξάτμισης της ατραζίνης αναμένεται να είναι χαμηλό, δεδομένου ότι η μετρούμενη θερμοκρασία πλησίον του εδάφους (χρησιμοποιώντας θερμοστοιχείο συνδεδεμένο στο πλέγμα) δεν υπερβαίνει ποτέ τους 40°C, ακόμη και στις υψηλότερες εφαρμοζόμενες τάσεις αυτής της μελέτης (δηλαδή 44,8 kV από κορυφή σε κορυφή) μετά από 60 λεπτά εφαρμογής του πλάσματος.

Έχει αναφερθεί ότι η ροή του αέρα επιταχύνει την παραγωγή δραστικών ειδών (π.χ. O, OH, H) και ενισχύει τη διεύθυνση τους στους πόρους του εδάφους με αποτέλεσμα την υψηλότερη αποδοτικότητα αποικοδόμησης ρύπων σε σύγκριση με τη μη ροή αέρα. Για να βρεθεί ο βέλτιστος ρυθμός ροής του αέρα που οδηγεί στο μέγιστο της αποδοτικότητας της αποδόμησης, τα πειράματα απαλλαγής από το πλάσμα επαναλήφθηκαν σε τρεις τιμές ροή αέρα: 0,5, 1,0 και 2,0 L min⁻¹. Η αποτελεσματικότητα του αέρα αποικοδόμησης της ατραζίνης φαίνεται στον Πίνακα 5 και Σχήμα 19.

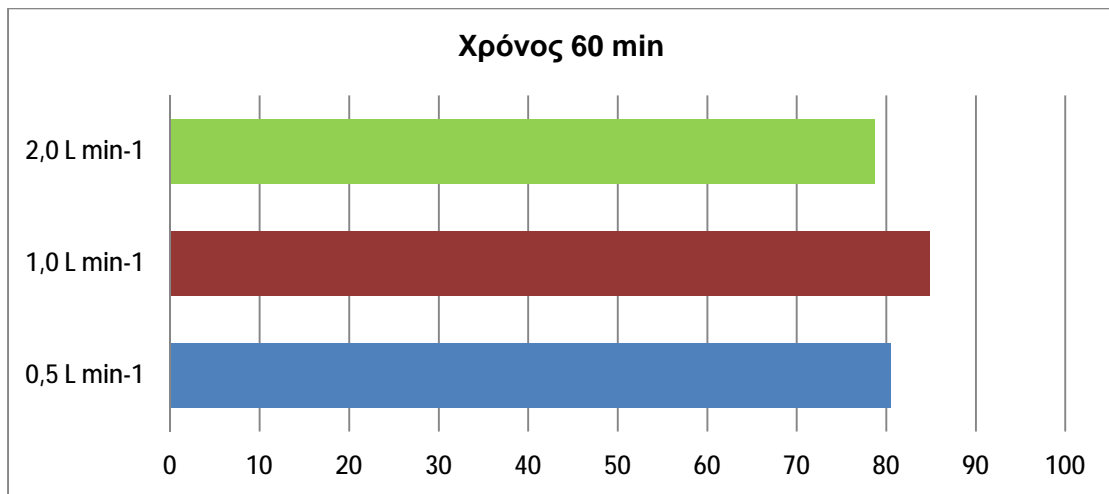
Μετά από 20 λεπτά χρόνου επεξεργασίας πλάσματος, η αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης ήταν μεταξύ 76,8% και 77,8% για ρυθμούς ροής αέρα ίσο με 0,5 και 1,0 L min⁻¹, αντίστοιχα. Ωστόσο, αυτό μειώθηκε σε 71,0% για ρυθμό ροής αέρα ίση με 2,0 L min⁻¹. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε μετά από 60 λεπτά χρόνου επεξεργασίας πλάσματος, όπου η αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης ήταν 80,5% και 84,8% για ρυθμούς ροής αέρα ίσους με 0,5 και 1,0 L min⁻¹, αντίστοιχα και μειώθηκε σε 78,7% για ρυθμό ροής αέρα ίση με 2,0 L min⁻¹. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει ροή αέρα (δηλαδή 0 L min⁻¹) η αποτελεσματικότητα αποδόμησης της ατραζίνης βρέθηκε να είναι 68,4% μετά από 60 λεπτά χρόνο επεξεργασία (Σχήμα 19). Προφανώς, η αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης ήταν μέγιστη σε ρυθμό ροής αέρα 1.0 L min⁻¹ ανεξάρτητα από τον χρόνο επεξεργασίας πλάσματος.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα ρυθμού ροής αέρα στην υποβάθμιση της ατραζίνης

Χρόνος (min)	Ρυθμός ροής αέρα L min ⁻¹		
	0,5	1,0	2,0
	Αποδοτικότητα αποικοδόμησης ατραζίνης (%)		
10	71.12608	72.78326	67.74232
20	76.79253	77.77714	71.04956
30	79.19777	79.80000	76.32613
40	79.9108	81.49359	78.39655
60	80.50552	84.82589	78.6658



Σχήμα 19: Αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης ως συνάρτηση του χρόνου επεξεργασίας πλάσματος για διαφορετικούς ρυθμούς ροής αέρα (συνθήκες: εφαρμοζόμενη τάση 39,6 kV, συχνότητα εκκένωσης 300 Hz).



Σχήμα 20: Αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης για χρόνο επεξεργασίας πλάσματος 60 min για διαφορετικούς ρυθμούς ροής αέρα

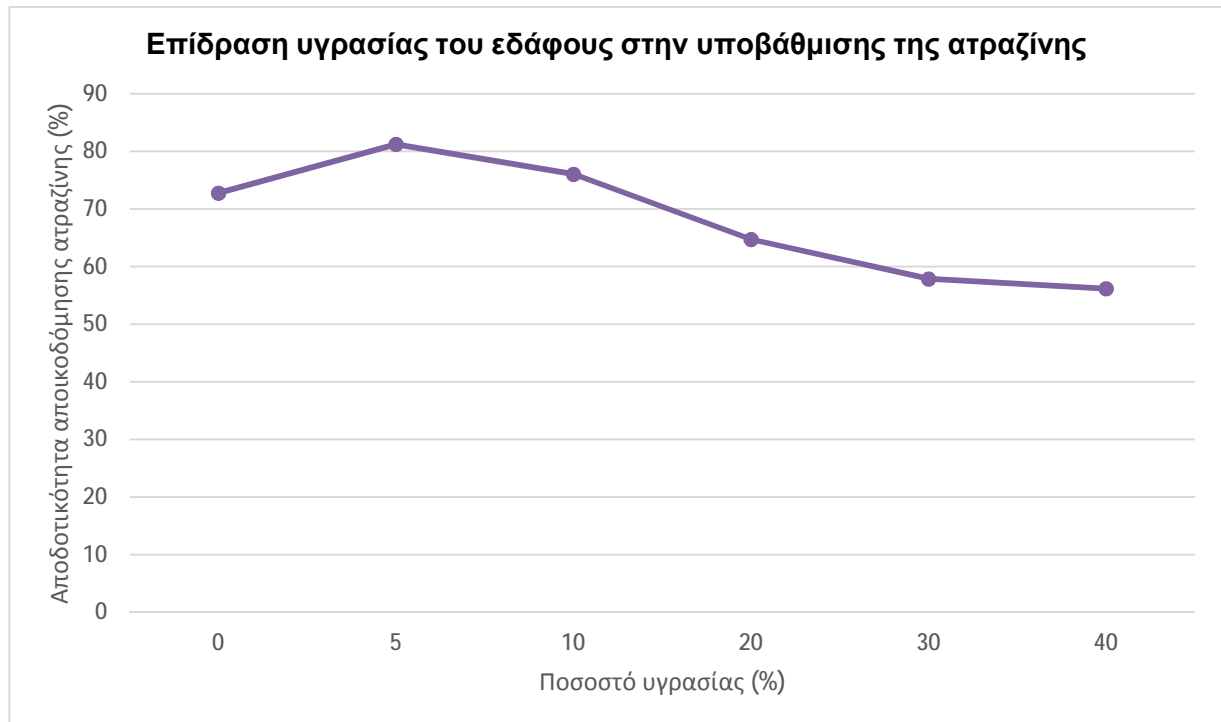
Η υγρασία του εδάφους είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τόσο τη μεταφορά ρύπων στο υπέδαφος όσο και την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης από τις διάφορες τεχνολογίες αποκατάστασης. Για τον λόγο αυτόν πραγματοποιήθηκαν πειράματα DBD σε δείγματα ρυπασμένου εδάφους από ατραζίνη με διάφορα επίπεδα υγρασίας που κυμαίνονταν από 5% έως 40% w/w. Οι επιπτώσεις της υγρασίας στην αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης φαίνεται στο Σχήμα 21. Μετά από 10 λεπτά εφαρμογής η αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης στο ξηρό

χώμα ήταν 72,8% και βελτιώθηκε σε 81,3% και 76,0% σε έδαφος με υγρασία 5% και 10%, αντίστοιχα.

Ωστόσο, η αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης μειώθηκε σε 64,7%, 57,9% και 55,2% εδάφη με υγρασία 20%,30% και 40% αντίστοιχα. Με άλλα λόγια, η αποικοδόμηση της ατραζίνης στο DBD μεγιστοποιείται σε χαμηλή περιεκτικότητα υγρασίας στο έδαφος, ενώ η βέλτιστη περίπτωση είναι για έδαφος με υγρασία περίπου 5% w/w. Σε περίπτωση υψηλότερης περιεκτικότητα σε υγρασία εδάφη (δηλ. 20%, 30% και 40%), η αποδοτικότητα αποικοδόμησης της ατραζίνης ήταν χαμηλότερη από την απόδοση του ξηρού εδάφους. Αυτά τα συμπεράσματα συμφωνούν με τα δεδομένα που αφορούν άλλους ρύπους, όπως η πινοτροφαινόλη, η χλωραμφενικόλη και το πυρένιο.

Πίνακας 7: Επίδραση υγρασίας του εδάφους στην υποβάθμιση της ατραζίνης

Συνθήκες	Ποσοστό υγρασίας %	Αποδοτικότητα αποικοδόμησης ατραζίνης (%)
Εφαρμοζόμενη τάση 39,6 kV Παροχή αέρα 1,0 L min ⁻¹ Συχνότητα εκκένωσης 300 Hz Χρόνος επεξεργασίας 10 min	0	72.78326
	5	81.25588
	10	76.04661
	20	64.7406
	30	57.88127
	40	55.20833



Σχήμα 21: Αποδοτικότητα αποικοδόμησης ατραζίνης ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε υγρασία εδάφους(συνθήκες: εφαρμοζόμενη τάση 39,6 kV, παροχή αέρα 1,0 L min⁻¹, συχνότητα εκκένωσης 300 Hz, χρόνος επεξεργασίας πλάσματος 10 λεπτά).

Η υποβάθμιση της ατραζίνης σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας μπορεί να οδηγήσει σε ενεργά υδροξύλιαριζών και σε μόρια H_2O_2 που παράγονται μέσω της αντίδρασης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και της διέγερσης του οξυγόνου, που δημιουργείται κατά την εκκένωση, με μόρια νερού.

Ως εκ τούτου, σε σύγκριση με την αποικοδόμηση της ατραζίνης στο ξηρό χώμα, η αποικοδόμηση ενισχύθηκε κατά 5 έως 10% σε υγρά εδάφη πιθανώς λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης υδροξυλίου και μορίων H_2O_2 που παράγονται από το επιπλέον νερό. Σε έδαφος με υψηλή υγρασία, ο χώρος των πόρων μειώνεται εξαιτίας της απορρόφησης του νερού και συνεπώς η διείσδυση του ενεργού αερίου μέσω του εδάφους με αποτέλεσμα την μείωση του υποβιβασμού της ατραζίνης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε πειράματα που χρησιμοποιήθηκε πλάσμα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος υπό ατμοσφαιρική πίεση και υπό ροή αέρα για την επεξεργασία ρυπασμένου εδάφους με ατραζίνη. Υπήρξαν τα ακόλουθα αποτελέσματα, η ατραζίνη υπέστη σημαντική υποβάθμιση (87%) εντός 60 λεπτών από την επεξεργασία πλάσματος με την απαιτούμενη ενεργειακή πυκνότητα να είναι 100 J / g-εδάφους, υποδεικνύοντας ότι το πλάσμα με βάση το DBD έχει τη δυνατότητα να είναι μια πολύ αποδοτική τεχνολογία για την αποκατάσταση των ρυπασμένων με φυτοφάρμακα εδαφών. Η αποικοδόμηση της ατραζίνης λειτούργησε αναλογικά με την τάση και την συχνότητα εκκένωσης λόγω της αυξημένης παραγωγής δραστικών ειδών πλάσματος. Ο βέλτιστος ρυθμός ροής αέρα που ήταν ευνοϊκός για τη μεταφορά και διείσδυση του πλάσματος στο έδαφος ήταν 1,0 L / min.

Η χαμηλή περιεκτικότητα νερού στο έδαφος αποδείχθηκε ευεργετική για την αποικοδόμηση της ατραζίνης σε σύγκριση με τα ξηρά δείγματα λόγω της αυξημένης παραγωγής ριζών υδροξυλίου και μορίων H₂O₂. Ωστόσο, σε υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία του εδάφους, η υποβάθμιση της ατραζίνης μειώθηκε πιθανότατα επειδή η περίσσεια νερού φράζει τη δομή των πόρων στο έδαφος και κατά συνέπεια παρεμποδίζει την μεταφορά και διείσδυση των ενεργών μερών του πλάσματος στο μεγαλύτερο όγκο του εδάφους.

Η περίπτωση της ατραζίνης έδειξε ότι το ψυχρό πλάσμα αποτελεί μια εξαιρετικά φτηνή και αξιόπιστη λύση για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του εδάφους από οργανικές ουσίες και αξίζει η τεχνολογία αναπτυχθεί σε μεγάλη κλίμακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία

- Abate G., Penteado J. C., Cuzzi J. D., Vitti G. C., Lichtig J., and Masini J. C., 2004, Influence of humic acid on adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto a clay-rich soil sample. *J. Agric. Food Chem.* 52
- Aggelopoulos C., Klepetsanis P., Theodoropoulou M.A., Pomoni K., Tsakiroglou C.D., 2005 Large-scale effects on resistivity index of porous media, *J. Contam. Hydrol.* 77
- Aggelopoulos C., Tsakiroglou C. D., Ognier S., Cavadias S., 2013, Ex situ remediation by cold atmospheric plasma discharge, *Procedia Environmental Sciences* 18
- Aggelopoulos C.A., Tsakiroglou C.D., Ognier S., Cavadias S., 2014 Non-aqueous phase liquid-contaminated soil remediation by ex situ dielectric barrier discharge plasma, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12.
- Aggelopoulos C, Svarnas P., Klapa M., Tsakiroglou C., 2015 Dielectric barrier discharge plasma used as a means for the remediation of soils contaminated by non-aqueous phase liquids, *Chem. Eng. J.* 270.
- Aggelopoulos C., Gkelios A., Klapa M.I., Kaltsonoudis C., Svarnas P., Tsakiroglou C.D., 2016, Parametric analysis of the operation of a non-thermal plasma reactor for the remediation of NAPL-polluted soils, *Chem. Eng. J.* 301
- Aggelopoulos C.A, 2016, Atmospheric pressure dielectric barrier discharge for the remediation of soil contaminated by organic pollutants, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13
- Aggelopoulos C.A, Tataraki D, Rassias G., 2018, Degradation of atrazine in soil by dielectric barrier discharge plasma - evidence for singlet oxygen mediation, Elsevier Editorial System(tm) for *Journal of Hazardous Materials*, Manuscript Draft, Patra.
- Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., Mac Carthy P., 1985, *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, Geochemistry, Isolation, and Characterization*, Wiley-Interscience, New York.
- Babayan S. E., Jeong J. Y., Tuw V. J., Park J., Selwyn G. S., Hicks R. F., 1998 Deposition of silicon dioxide films with an atmospheric-pressure plasma jet, *Plasma Sources Science Technology* 7
- Bachmann G., 1991, Soil clean-up policies in the Federal Republic of Germany, *Soil Use Manage* 7

- Baranowska I., Barchańska H., Pacak E., 2006, Procedures of trophic chain samples preparation for determination of triazines by HPLC and metals by ICP-AES methods, *Environ. Pollut.* 143
- Beck A. J. and Jones K. C., 1996. The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil, *Chemosphere* 32
- Belyaeva O.N., Haynes R.J., Birukova O.A., 2005, Barley yield and soil microbial and enzyme activities as affected by contamination of two soils with lead, zinc or copper. *Biol. Fertil. Soils*, 41
- Ben-Hur, M., Letey J., Farmer W. J., Williams C. F., and Nelson S. D., 2003, Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67
- Benedikt J., Focke K., Yanguas-Gil A., 2006, A. von Keudell, Atmospheric pressure microplasma jet as a depositing tool, *Applied Physics Letters* 89.
- Bethsass J., Colangelo A., 2006, European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use, *Int. J. Occup. Environ. Health*, 12
- Blake L., Goulding K., 2002, Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of seminatural ecosystems at Rothamsted Experimental Station, UK, *Plant Soil* 240
- Blume E., Bischoff M. J., Moorman T. B. and Turco R. F., 2004, Degradation and binding of atrazine in surface and subsurface soils. *J. Agric. Food Chem* 52
- Brost E.J. and De Vaull G.E., 2000. Non-aqueous phase liquid (NAPL) mobility limits in soil. *Soil and Groundwater Research Bulletin*, No. 9, American Petroleum Institute (API), (<http://www.api.org>).
- Borggaard O. K. and Streibig J. C., 1988, Atrazine Adsorption by some Soil Samples in Relation to their Constituents, *Acta Agric Scand*, 38.
- Boudam M. K., Moisan M., Saoudi B., Popovici C., Gherardi N., Massines F., 2006, Bacterial spore inactivation by atmospheric-pressure plasmas in the presence or absence of UV photons as obtained with the same gas mixture, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 39
- Celis R., Cornejo, Herminos M. C. and Koskinen W. C., 1997, Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components, *SOIL SCI. SOC. AM. J.* 61
- Chaîneau C.H., Morel J.L., Oudot J., 1997. Phytotoxicity and plant uptake of fuel oil hydrocarbons. *J. Environ. Qual.* 26
- Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C., Liu Y., Wan J., Gong X., Zhu Y., 2016 Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil, *J. Hazard, Mater*, 312
- Cheng Min, Guangming Zeng, Danlian Huang, Cui Lai, Piao Xu, Chen Zhang, Yang Liu, 2016, Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds, College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha, Hunan, China

- Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C., Liu Y., 2016, Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review, *Chem. Eng. J.* 284
- Claire Tendero, Christelle Tixier, Pascal Tristant, Jean Desmaison, Philippe Leprince, 2006, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B* 61
- Collins C., Laturnus F., Nepovim A., 2002, Remediation of BTEX and trichloroethene-current knowledge with special emphasis on phytoremediation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 9.
- Coquet Y., 2003, Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale, *Pest Manage, Sci.* 59
- David B. G., 2012, Gaseous ionization and ion transport: An introduction to gas discharges, University of Notre Dame, Notre Dame.
- Defra, 2001, The Draft Soil Strategy for England a consultation paper, Department for Environment, Food and Rural Affairs, HMSO, London.
- Di Giulio D.C. and Cho J.S., 1990. Conducting field tests for evaluation of soil vacuum extraction application. In: *Proc. Fourth Natl. Outdoor Action Conf. on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring, and Geophysical Methods*, Natl. Ground Water Assoc., Dublin, OH, p. 587-61.
- Douglass J.F., Radosevich M., Tuovinen O.H., 2017, Microbial attenuation of atrazine in agricultural soils: Biometer assays, bacterial taxonomic diversity, and catabolic genes, *Chemosphere* 176
- E.C, 2001, Commission of the European Communities. Environment 2010: our future, our choice: the sixth environment action. (http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/6eapbooklet_en.pdf).
- EPA, 1996. How to effectively recover free product at leaking underground storage sites, EPA 510-R-96-001, United States Environmental Protection Agency, Washington, (<http://www.epa.gov/swrust1/pubs>).
- Ekem Naci, Tamer Akan, Yurdanur Akgun, Abdurrahman Kiremitci, Suat Pat, Geavit Musa, 2006, Sterilization of *Staphylococcus aureus* by atmospheric pressure pulsed plasma, *SurfaceCoatings Technology* 201
- Fang H., Lian J., Wang H., Cai L., Yu Y., 2015, Exploring bacterial community structure and function associated with atrazine biodegradation in repeatedly treated soils, *J. Hazard. Mater.* 286
- Fingler S., Stipičević S., and Drevenkar V.. 2004, Sorption behaviour of chlorophenols and triazine herbicides in reference euro-soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84
- Gancarz I., J. Bryjak, G. Pozniak, W. Tylus, 2003, Plasma modified polymers as a support for enzyme immobilization II. Amines plasma, *European Polymer Journal* 39
- Gamble D. S. and Ismaily L. A.. 1992, Atrazine in Mineral Soil - the Analytical - Chemistry of Speciation, *Can. J. Chem. - Rev. Can. Chim.* 70

- Grathwohl P., 1990. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on Koc correlations, *Environmental Science & Technology* 24
- Graziano N., McGuire M.J., Roberson A., Adams C., Jiang H., Blute N., 2006, 2004 National atrazine occurrence monitoring program using the Abraxis ELISA method, *Environ. Sci. Technol* 40
- Graymore M., Stagnitti F., Allinson G., 2001, Impacts of atrazine in aquatic ecosystems, *Environ. Int.* 26
- Goolsby D.A., Thurman E.M., Pomes M.L., Meyer M.T., Battaglin W.A., 1997, Herbicides and their metabolites in rainfall: Origin, transport, and deposition patterns across the midwestern and northeastern United States, 1990-1991, *Environ. Sci. Technol.* 31
- Gonzalez M. J., Sturgill W. H., Ross E. V., Uebelhoer N. S., 2008, Treatment of Acne Scars Using the Plasma Skin Regeneration (PSR) System, *Lasers in Surgery and Medicine* 40
- Gomathi N., Sureshkumar A., Sudarsan Neogi, 2008, RF plasma-treated polymers for biomedical applications, *Current Science*, Volume 94, Number 11.
- Gumuchian D., Cavadias S., Duten X., Tatouliau M., Da Costa P., Ognier S., 2014, Organic pollutants oxidation by needle/plate plasma discharge: On the influence of the gas nature, *Chem. Eng. Process.* 82
- Hao Zhang, Danyan Ma, Rongliang Qiu, Yetao Tang, and Changming Du, 2017, Non-thermal plasma technology for organic contaminated soil remediation, *Chemical Engineering Journal* 313, A review
- Hayes M.H.B. and Swift R.S., 1978, The chemistry of soil organic colloids. In: *The Chemistry of Soil Constituents*, Greenland D.J. and Hayes M.H.B. (eds.), Wiley, Chichester, UK
- Hayes T.B., Anderson L.L., Beasley V.R., S.R. de Solla, Iguchi T., Ingraham H., Kestemont P., Kniewald J., Kniewald Z., Langlois V.S., Luque E.H., McCoy K.A., Muñoz-de-Toro M., Oka T., Oliveira C.A., Orton F., Ruby S., Suzawa M., Tavera-Mendoza L.E., Trudeau V.L., Victor-Costa A.B., Willingham E., 2011, Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 127
- Higashimori T., Kono T., Sakurai H., Nakazawa H., Groff W. F., 2010, Treatment of Mesh Skin Grafted Scars Using a Plasma Skin Regeneration System, *Plastic Surgery International*.
- Huang W., Ping' an Peng, Yu Z., Fu J., 2003, Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Appl. Geochem* 18
- Huang W., Yu Z., Peng P. and Fu J., 2003, Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry* 18
- Huling S.G. and Weaver J.W., 1991. Dense nonaqueous phase liquids, *Ground Water Issue*, EPA/540/4-91-002, U.S.EPA, R.S. Kerr, *Environ. Res. Lab.*, Ada, OK, p. 21.

- Huling S.G. and Weaver J.W., 1991. Dense nonaqueous phase liquids, Ground Water Issue.
- Johnson R. M. and Sims J. T., 1998, Sorption of atrazine and dicamba in Delaware Coastal Plain soils: A comparison of soil thin layer and batch equilibrium results, Pesticide Science 54.
- Kalghatgi S. U., Fridman G., Cooper M., Nagaraj G., Peddinghaus M., Balasubramanian M., Vasilets V. N., Gutsol A. F., Fridman A., Friedman G., 2007, Mechanism of Blood Coagulation by Nonthermal Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma, IEEE Transactions on Plasma Science.
- Khan M. and Scullion J., 1999. Microbial activity in grassland soil amended with sewage sludge containing varying rates and combinations of Cu, Ni, and Zn. Biol., Fertil. Soils 30
- Kogelshatz U., 2000, Fundamentals and applications of dielectric-barrier discharges.
- Kogelshatz U., 2003 Dielectric-barrier Discharges: Their history, Discharge Physics, and Industrial Applications, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Volume 23.
- Kuo S. P., Tarasenko O., Chang J., Popovic S., Chen C. Y., Fan H. W., 2009, A. Scott, M. Lahiani, P. Alusta, J. D. Drake, M. Nikolic, Contribution of a portable air plasma torch to rapid blood coagulation as a method of preventing bleeding, New Journal Of Physics 11
- Laird, D. A., Barriuso E., Dowdy R. H. and Koskinen W. C., 1992. Adsorption of atrazine on smectites. Soil Science Society of America Journal 56
- Lee H. J., Shon C. H., Kim Y. S., Kim S., Kim G. C., Kong M. G., 2009, Degradation of adhesion molecules of G361 melanoma cells by a non-thermal atmospheric pressure microplasma, New Journal of Physics 11
- Lesan H. M. and Bhandari A., 2003, Atrazine sorption on surface soils: Time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis, Water Research 37
- Li R., Liu Y., Cheng W., Zhang W., Xue G., Ognier S., 2016, Study on remediation of phenanthrene contaminated soil by pulsed dielectric barrier discharge plasma: The role of active species, Chem. Eng. J. 296
- Ling W., Xu J., and Gao Y., 2006, Dissolved organic matter enhances the sorption of atrazine by soil. Biol. Fertil. Soils 42
- Liu Shuhai, Manfred Neiger, 2003, Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage, Journal of Physics D: Applied Physics 36
- Liu W., Gan J. and Yates S. R., 2002b. Influence of herbicide structure, clay acidity, and humic acid coating on acetanilide herbicide adsorption on homoionic clays. J. Agric. Food Chem, 50
- Liu W., Fang Z., Liu H. and Yang W., 2002a., Adsorption of chloroacetanilide herbicides on soil and its components III, Influence of clay acidity, humic acid coating and herbicide structure on acetanilide adsorption on homoionic clays. J. Environ. Sci. 14

- Locke B.R., Sato M., Sunka P., Hoffmann M.R., Chang J.S., 2006, Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45
- Long F., Zhu A., Shi H., Sheng J., Zhao Z., 2015, Adsorption kinetics of pesticide in soil assessed by optofluidics-based biosensing platform, *Chemosphere* 120
- Lou J., Lu N., Li J., Wang T., Wu Y., 2012, Remediation of chloramphenicol-contaminated soil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge, *Chem. Eng. J.* 180
- Luster-Teasley Stephanie, Patrick Onochie, 2009, Development of Slow-release chemical oxidation methods for environmental remediation, *World Environmental and Water Resources Congress*
- Lu N., Luo P., Guo Y., Shang K., Zhang X., Li J., Wu Y., 2016, Evaluation of energyconversion efficiency of multineedle-to-plate corona-DBD plasma for organic degradation in soil, *IEEE Tran. Plasma Sci.* 44
- Mansurov Z.A., Ongarbaev E.K., B.K. Tuleutaev B.K., 2011, Contamination of soil by crude oil and drilling muds. Use of wastes by production of road construction materials, *Chem, Technol, Fuels Oils* 37.
- Mendoza C.A. and Mc Alary T.A., 1989. Modeling of groundwater contamination caused by organic solvent vapors. *Ground Water*, 28
- Moorman T. B., Jayachandran K. and Reungsang A., 2001, Adsorption and desorption of atrazine in soils and subsurface sediments. *Soil Sci.* 166
- Mu R., Liu Y., Li R., Xue G., Ognier S., 2016, Remediation of pyrene-contaminated soil by active species generated from flat-plate dielectric barrier discharge, *Chem. Eng. J.* 296
- Murphy M.B., Hecker M., Coady K.K., Tompsett A.R., Jones P.D., Du Preez L.H., G.J. Everson, K.R. Solomon, J.A. Carr, E.E. Smith, R.J. Kendall, G. Van Der Kraak, J.P. Giesy, 2006, Atrazine concentrations, gonadal gross morphology and histology in ranid frogs collected in Michigan agricultural areas, *Aquat. Toxicol.* 76
- Nasser E., 1971, *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*, Wiley and Sons, New York
- Nathanail C.P., Earl N., 2001. Human health risk assessment: guideline values and magic numbers. In: Hester R.E., Harrison R.M. (eds), *Assessment and reclamation of contaminated land*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, p.85.
- Nasser E., 1971, *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*, Wiley and Sons, New York
- Nicholson Dwight R. 1983, *Introduction to Plasma Theory*, John Wiley and Sons, United States of America.
- Nehra V., Kumar A., Dwivedi H. K., 2008 *Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources*, *International Journal of Engineering*, Volume 2, Issue 1.
- Ognier S., Rojo J., Liu Y., Duten X., Cavadias S., Thannberger L., 2014, Mechanisms of pyrene degradation during soil treatment in a dielectric barrier discharge reactor, *Plasma Processes Polym.* 11

- Patil K.C., Matsumura F., Boush G.M., 1970, Degradation of endrin, aldrin, and DDT by soil microorganisms, *Appl. Microbiol* 19.
- Paya-Perez, A. B., Cortes A., Sala M. N., and Larsen B.. 1992, Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sandy soils, *Chemosphere* 25
- Pepper I.L., Charles G.P., Brusseau M.L., 1996, *Pollution Science*, Academic Press, San Diego.
- Priyadarshini Rajasekaran, 2011 Atmospheric-pressure dielectric barrier discharge (DBD) in air: Plasma characterization for skin therapy, Ruhr University, Bochum
- Qu G.-Z., Lu N., Li J., Wu Y., Li G.-F., Li D., 2009, Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by dielectric barrier discharge plasma, *J. Hazard. Mater.* 172
- Redolfi M., Makhloufi C., Ognier S., Cavadias S., 2010, Oxidation of kerosene components in a soil matrix by a dielectric barrier discharge reactor, *Process Safety and Environmental Protection* 88.
- Schwille F., 1988, *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media*. Lewis, Chelsea, MI, USA, p. 146.
- Seol Y. and Lee L. S., 2000, Effect of dissolved organic matter in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64
- Spark K. M. and Swift R. S., 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Science of the Total Environment* 298
- Stevenson F.J., 1994, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reaction*, John Wiley and Sons, New York.
- Stevenson F.J., 1982, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Wiley, New York.
- Siddiqui S., Adams W.A., Scullion J., 2001. The phytotoxicity and degradation of diesel hydrocarbons in soil. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 164
- Singer J.T. and Finnerty W.R., 1984. Genetics of hydrocarbon-utilising microorganisms. In: *Petroleum Microbiology*. Atlas R.M. (editor), Macmillan Publishing. Company. Inc., New York, USA.
- Singer M.J. and Munns D.N., 1996. *Soils, An Introduction*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Tissot B.P and Welte D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, New York, p. 699.
- Tonks Lewi, 1967, The Birth of Plasma, *American Journal of Physics* 35 857.
- Van Brummelen T.C., Van Gestel C.A.M. and Verweij R. A., 1996. Long-term toxicity of five polycyclic aromatic hydrocarbons for the terrestrial isopods *Oniscus asellus* and *Porcellio scaber*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15
- Vanraes P., Willems G., Nikiforov A., Surmont P., Lynen F., Vandamme J., Van Durme J., Verheust Y.P., Van Hulle S.W.H., Dumoulin A., Leys C., 2015, Removal of atrazine in

- water by combination of activated carbon and dielectric barrier discharge, *J. Hazard. Mater.* 299
- Vencill W., 2002, *Herbicide Handbook*, 8th ed.; Weed Science Society of America: Lawrence, KS.
- Vijay Nehra, Ashok Kumar and H K Dwivedi, 2012, *Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources*, https://is.muni.cz/el/1431/jaro2012/C6900/um/Atmospheric_Non-Thermal_Plasma_Sources.pdf
- Wang Z., Gamble D. S. and Langford C. H., 1992, Interaction of atrazine with Laurentian soil. *Environmental Science and Technology* 26:560-565.
- Wang G., Lin W., 2003, Contamination of soil from sewage irrigation and its remediation, *J. Agro-Environ. Sci.* 22
- Wang T. C., Lu N., Li J., Yan W., 2010, Degradation of pentachlorophenol in soil by pulsed corona discharge plasma, *Journal of Hazardous Materials* 180
- Wang T.C, Lu N., Li J., Wu Y., 2010, Evaluation of the potential of pentachlorophenol degradation in soil by pulsed corona discharge plasma from soil characteristics, *Environ. Sci. Technol.* 44
- Wang T.C., Lu N., Li J., Wu Y., 2011, Plasma-TiO₂ catalytic method for high efficiency remediation of p-nitrophenol contaminated soil in pulsed discharge, *Environ. Sci. Technol.* 45
- Wang T.C., Lu N., Li J., Wu Y., Su Y., 2011, Enhanced degradation of p-nitrophenol in soil in a pulsed discharge plasma-catalytic system, *J. Hazard. Mater.* 195
- Wang T.C., Qu G., Li J., Lu N., 2013, Kinetics studies on pentachlorophenol degradation in soil during pulsed discharge plasma process, *J. Electrostat.* 71
- Wang T.C., Qu G., Li J., Lu N., 2014, Transport characteristics of gas phase ozone in soil during soil remediation by pulsed discharge plasma, *Vacuum* 101
- Wang T.C., Qu G., Li J., Liang D., 2014, Remediation of p-nitrophenol and pentachlorophenol mixtures contaminated soil using pulsed corona discharge plasma, *Sep. Purif. Technol.* 122
- Wang T.C., Qu G., Li J., Liang D., Hu S., 2014, Depth dependence of p-nitrophenol removal in soil by pulsed discharge plasma, *Chem. Eng. J.* 239
- Wang T.C., Qu G., Li J., Liang D., 2014, Evaluation of the potential of soil remediation by direct multi-channel pulsed corona discharge in soil, *J. Hazard. Mater.* 264
- Wang T.C., Qu G., Sun Q., Liang D., Hu S., 2015, Formation and roles of hydrogen peroxide during soil remediation by direct multi-channel pulsed corona discharge in soil, *Sep. Purif. Technol.* 147.
- Wang T.C, Ren J., Qu G., Liang D., Hu S., 2016, Glyphosate contaminated soil remediation by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma and its residual toxicity evaluation, *J. Hazard. Mater.* 320

- Wagner H.-E., Brandenburg R., Kozlov K. V., Sonnenfeld A., Michel P., Behnke J. F., 2003, The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment, Vacuum 71
- Weber Jr., W. J., Mc Ginley P. M., and Katz L. E., 1992, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1, Conceptual basis and equilibrium assessments. Environmental Science Technology 26
- Weiner J.A., DeLorenzo M.E., Fulton M.H., 2004, Relationship between uptake capacity and differential toxicity of the herbicide atrazine in selected microalgal species, Aquat. Toxicol. 68.
- Xing B., Pignatello J. J., Gigliotti B., and Xing B., 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. Environmental Science and Technology 30
- Xu X., Ji F., Fan Z., He L., 2011, Degradation of glyphosate in soil photocatalyzed by Fe(3)O(4)/SiO(2)/TiO(2) under solar light, Int. J. Environ. Res. Public Health 8
- Zhang X., Feng F., Li S., Tang X., Huang Y., Liu Z., Yan K., 2013, Aerosol formation from styrene removal with an AC/DC streamer corona plasma system in air, Chem. Eng. J. 232

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αλεξόπουλος Π. και Λιάπης Κ., 2014, Βιολογικός καθαρισμός πετρελαιοειδών, Πτυχιακή εργασία, Εκδόσεις Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, Καβαλά
- Αλεξανδροπούλου Η. και Κόττα Α., 2014, Προβλήματα ρύπανσης στην Ευρωπαϊκή Ένωση και πολιτικές αντιμετώπισης τους, Πτυχιακή εργασία, Εκδόσεις Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Ελλάδας, Πάτρα.
- Αντζουλάτου Α. και Πετρίδη Α., 2011, Εκτίμηση επικινδυνότητας ρύπανσης, Πτυχιακή εργασία, Εκδόσεις Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Ελλάδας, Πάτρα.
- Βατσέρης Χ., 2012, Ολοκληρωμένο Εργαλείο Διαχείρισης Ρυπασμένου Εδάφους, Εκδόσεις Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας
- Βγενοπούλου Ε., 2004, Σημειώσεις Εδαφομηχανικής Ι, Εκδόσεις ΤΕΙ Δυτικής Ελλάδας, Σημειώσεις Μαθήματος, Πάτρα.
- Γκέλιος Α., 2014, Παράγωγη και χαρακτηρισμός «πίδακα πλάσματος» (jet plasma) ευγενών αερίων από ηλεκτρική εκκένωση ατμοσφαιρικής πίεσης σε υψηλές συχνότητες, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Διπλωματική Εργασία, Πάτρα
- Θεοχάρης Μ., 2013 Ρύπανση υδάτινων πόρων, Διδακτορική Διατριβή Εκδόσεις Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Ηπείρου, Άρτα
- Καβαδάς Μ., 2006, Στοιχεία εδαφομηχανικής, Έκδοση 13 Εθνικό Μετσόβιο, Πολυτεχνείο, Αθήνα.

- Καββαδάς Μ. και Πανταζίδου Μ., 2007, Στοιχεία περιβαλλοντικής γεωτεχνικής, Σημειώσεις Μαθήματος, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Καλαιτζής, 2014, Απορρύπανση εδάφους από ηλεκτρικές εκκενώσεις διηλεκτρικού φράγματος, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Διπλωματική Εργασία, Πάτρα
- Κωβαίου Η., 2007, αλληλεπίδραση υποκατεστημένων τριαζινών στη διεπιφάνεια εδάφους – ύδατος, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα.
- Λίαρου Β. και Κουρσούμη Κ., 2011, Μελέτη της ανάπτυξης και εξέλιξης του φαινομένου κορώνας σε διάκενα ατμοσφαιρικού αέρα:1) ηλεκτρική συμπεριφορά και 2) υδροδυναμική συμπεριφορά, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Διπλωματική Εργασία, Πάτρα.
- Μουσουλιώτης Α., Σύσταση, φυσικές και χημικές ιδιότητες εδάφους, <http://www.moa.gov.cy/moa/da/da.nsf/>
- Νικολοπούλου Α. και Πανίτσα Β., 2017, Διόγκωση εδαφών, Πτυχιακή Εργασία Εκδόσεις Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό ίδρυμα Δυτικής Ελλάδας, Πάτρα.
- Τζοβόλου, Δ., 2011, συγκριτική αξιολόγηση μεθόδων απορρύπανσης της ακόρεστης ζώνης εδάφους μολυσμένου με κηροζίνη, Διδακτορική Διατριβή, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
- Τσαμπάζογλου Ν. και της Πρελορέντζου Τ., 2017, Μόλυνση και Ρύπανση <http://arazw.wikispaces.com/>
- Χανιώτης Ι., και Ποντικός Μ., 2012, Καινοτόμες μέθοδοι απορρύπανσης εδαφών μολυσμένων από διάχυση πετρελαίου, Πτυχιακή Εργασία, Εκδόσεις Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό ίδρυμα Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, Καβαλά