

**ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ  
ΠΥΡΟΛΟΥΣΙΤΗ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΕ  
ΥΛΙΚΑ  
ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΕΥΜΑΤΩΝ**

**Δ. Αλιφραγκής<sup>1</sup>, Ε. Γαζέα<sup>2</sup>, Ε. Παυλίδου<sup>3</sup>, Α. Παπαϊωάννου<sup>1</sup> Ν. Μπαρμπαγιάννης<sup>4</sup>,  
Σ. Αποστολίδης<sup>1</sup> και Γ. Στρουθόπουλος<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Εργαστήριο Δασικής Εδαφολογίας, Σχολή Δασολογίας & Φυσικού Περιβάλλοντος,  
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 541 24 Θεσσαλονίκη

<sup>2</sup>Ελληνικός Χρυσός Α.Ε., Ερμού 25, 145 64 Αθήνα

<sup>3</sup>TOSOH HELLAS, 570 22 Σίνδος

<sup>4</sup>Εργαστήριο Εδαφολογίας, Γεωπονική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο  
Θεσσαλονίκης, 541 24 Θεσσαλονίκη

e-mail: dalifrag@forsoil.auth.gr, EGazea@hellas-gold.com, pavlidou@tosho-hellas.gr,

### **Περίληψη**

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το παραπροϊόν της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του MnO<sub>2</sub> ως υλικό για τη μείωση της διαθεσιμότητας του As που περιέχεται στα υλικά εμπλουτισμού επεξεργασίας θειούχων μεταλλευμάτων. Ως φυτό δείκτης χρησιμοποιήθηκε το είδος *Nerium oleander*. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρησιμοποίηση του παραπροϊόντος της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του MnO<sub>2</sub> σε συνδυασμό με τα παραπροϊόντα εμπλουτισμού επέδρασαν αρνητικά και μείωσαν την βιομάζα σε σχέση με τον μάρτυρα χωρίς όμως να παρατηρηθούν συμπτώματα τοξικότητας. Η συμμετοχή του παραπροϊόντος επεξεργασίας MnO<sub>2</sub> σε ποσοστό έως και 20% έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση της συγκέντρωσης του As στους διάφορους ιστούς και ιδιαίτερα στους βλαστούς του *Nerium oleander*, στους οποίους η συγκέντρωση του As μειώνεται έως και 77%.

**Λέξεις-κλειδιά:** As, βιοδιαθεσιμότητα, εδαφοβελτιωτικά, *Nerium oleander*.

## Εισαγωγή

Η μείωση της διαλυτότητας των τοξικών στοιχείων που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο εδαφικό περιβάλλον αποτελεί προϋπόθεση για την αποκατάσταση των λειτουργιών του. Η μείωση της διαλυτότητας αυτής μπορεί να γίνει με την αύξηση του pH εδάφους, την αύξηση της οργανικής ουσίας ή ακόμη και με την χρησιμοποίηση εδαφοβελτιωτικών. Μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των διαφόρων τοξικών μετάλλων επίσης μπορεί να γίνει και με τη χρησιμοποίηση μικροοργανισμών (Bentley και Chasten 2002, Turpeinen κ.α. 1999). Στην περίπτωση αυτή οι μικροοργανισμοί παίζουν σημαντικό ρόλο στη μετατροπή των διαφόρων μορφών ρύπων (μετάλλων, μεταλλοειδών και οργανικών) σε άλλες μορφές και για το λόγο αυτό διάφοροι οργανισμοί έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές περιπτώσεις στην εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών. Οι μικροοργανισμοί αυτοί στην περίπτωση του As μεταβάλλουν τις μορφές του στο εδαφικό περιβάλλον με τη μεθυλίωση, την απομεθυλίωση, την αναγωγή του  $As^V$  σε  $As^{III}$  (Gadd, 2004), επιδρώντας άμεσα ή έμμεσα στην ευκινησία και κατ' επέκταση στη βιοδιαθεσιμότητα του As στο έδαφος (Fitz και Wenzel, 2002). Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί ότι οι ανόργανες μορφές των αρσενικούχων ενώσεων στο εδαφικό περιβάλλον θεωρούνται ως οι περισσότερο τοξικές σε σχέση με τις οργανικές (Adriano, 2001). Οι Jeffries κ.α. 2002 αναφέρουν ότι οι αλλαγές στο pH και στο δυναμικό οξειδοαναγωγής ευνοούν τη βιομετατροπή των διαφόρων ενώσεων As στο εδαφικό περιβάλλον. Προσθήκη υλικών με μεγάλη ικανότητα προσρόφησης (εδαφοβελτιωτικά), ιπτάμενη τέφρα, (Clark κ.α. 2001, Garrido κ.α. 2005), καθώς και υπολείμματα από βιομηχανίες επεξεργασίας σιδήρου και αλουμινίου έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της φυτοτοξικότητας του As (Lombi κ.α. 2002a,b). Η μέθοδος αυτή αποκατάστασης των λειτουργιών του εδάφους είναι γνωστή και ως **σταθεροποίηση** (*stabilization*) και τα τελευταία χρόνια είναι η πλέον εφαρμοζόμενη μέθοδος αποκατάστασης εδαφών καθώς άλλες τεχνικές όπως η εκσκαφή και η απομάκρυνση – ενταφιασμός θεωρείται ότι δεν λύνει το πρόβλημα αλλά το μεταφέρει (Kumpiene κ.α. 2008).

Με τη χρησιμοποίηση των εδαφοβελτιωτικών αυτών, μειώνεται η ευκινησία των τοξικών μετάλλων και μεταλλοειδών στο εδαφικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η βιοδιαθεσιμότητα τους ή ακόμα και η έκπλυσή τους και ο εμπλουτισμός των υπόγειων νερών. Στα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της τοξικότητας ανήκουν υλικά που προσροφούν τα μέταλλα, καθώς και υλικά που συμβάλλουν στην καθίζησή τους υπό αδιάλυτη μορφή (Bolan κ.α. 2003).

Βοηθητικό ρόλο στη μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί στην περίπτωση αυτή παίζει και η ανάπτυξη της βλάστησης στις περιοχές και μάλιστα με είδη που βελτιώνουν το αποτέλεσμα της εφαρμογής της μεθόδου (Mench κ.α. 2003). Στην περίπτωση αυτή, χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι, δηλαδή αυτές της **χημικής**

**αδρανοποίησης** και της **φυτοαποκατάστασης**. Η αναγκαιότητα να εφαρμοσθούν μέθοδοι και τεχνικές, χαμηλού κόστους, που θα βοηθούν στην εξυγίανση των εδαφών και θα επιτρέπουν την μεταλλευτική δραστηριότητα με το χαμηλότερο δυνατό περιβαλλοντικό κόστος αποτελεί προϋπόθεση για την αειφορική διαχείριση των φυσικών πόρων (Chaney κ.α. 1997).

Η ευκινησία των διαφόρων ενώσεων του As στο εδαφικό περιβάλλον αλλά και η βιοδιαθεσιμότητά τους, ελέγχεται από διαδικασίες προσρόφησης/εκρόφησης, καθώς και καταβύθισής του με τη βοήθεια διαφόρων οξειδίων των μετάλλων, όπως είναι διάφορες ενώσεις του σιδήρου, του αργιλίου, του μαγγανίου, της οργανικής ουσίας ή ακόμη και των ορυκτών της αργίλου. Για το σκοπό αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί ο  $\text{FeSO}_4$  (Moore κ.α. 2000, Warren και Alloway, 2003, Hartley κ.α. 2004), μόνο που στην περίπτωση αυτή, αν και μειώνεται αποτελεσματικά η βιοδιαθεσιμότητα του As, αυξάνεται ταυτόχρονα η έκπλυση άλλων μετάλλων, όπως των Cu, Zn λόγω της ταυτόχρονης μείωσης του pH που παρατηρείται (Hartley κ.α. 2004). Αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι στην περίπτωση αυτή σχηματίζεται άμορφος αρσενικός σίδηρος  $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Carlson κ.α. 2002). Αντίθετα σε συνθήκες χαμηλού pH και ισχυρώς οξειδωτικές, σχηματίζονται αδιάλυτα δευτερογενή ορυκτά όπως ο σκοροδίτης ( $\text{FeAsFe}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Sastre κ.α. 2004), ενώ σε pH εδάφους γύρω στο 5 και σε συνθήκες οξειδωτικές σχηματίζεται αδιάλυτο  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$  (Porter κ.α. 2004). Σημαντικές, επίσης, ποσότητες αρσενικικών και αρσενωδών ανιόντων προσροφούνται από τα διάφορα υδροξείδια του σιδήρου (Jain κ.α. 2009). Με τον ίδιο τρόπο, γίνεται και η προσρόφηση των διαφόρων ανιόντων του αρσενικού από τα οξείδια του Mn (Chiu και Hering, 2002, Manning κ.α. 2002). Παράλληλα, όμως, τα οξείδια του Mn οξειδώνουν τα ιόντα του  $\text{As}^{3+}$  σε  $\text{As}^{5+}$ , μειώνοντας την τοξικότητά του (Tournassat κ.α. 2002) ή ακόμη τα οξείδια του Mn βοηθούν καθίζηση των διαφόρων ανιόντων του As, με το σχηματισμό αδιάλυτων ορυκτών όπως  $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Porter κ.α. 2004).

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η δυνατότητα αξιοποίησης του παραπροϊόντος που παράγεται από την ηλεκτροχημική επεξεργασία του πυρολουσίτη, (TOSOH Hellas) ως υλικού για την εξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με As.

### **Υλικά και Μέθοδοι**

Για τον σκοπό της έρευνας χρησιμοποιήθηκαν τα παραπροϊόντα της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του πυρολουσίτη ( $\text{MnO}_2$ ) του εργοστασίου TOSOH Hellas, υλικά που είναι πλούσια σε οξείδια του Mn και Fe, και τα παραπροϊόντα του εργοστασίου εμπλουτισμού των μεταλλείων Κασσάνδρας (υλικό από τα τέλματα Στρατωνίου και Ολυμπιάδας) καθώς και υλικό προερχόμενο από την φιλτρόπρεσσα, υλικά που είναι πλούσια σε αρσενικό λόγω της φύσεως των μεταλλευμάτων

(αρσενοπυρίτες). Στον Πίνακα 1 δίνεται η μέση χημική σύσταση των παραπροϊόντων της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας του Mn για την περιεκτικότητα σε Fe, Ca, Al, SiO<sub>2</sub> και K ενώ το σύνολο των υπολοίπων στοιχείων δεν υπερβαίνει το 1%.

Στον Πίνακα 2 δίνεται η μέση χημική σύσταση των υλικών των τελμάτων και των υλικών της φιλτρόπρεσσας που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα και τα οποία προκύπτουν από την διεργασία εμπλουτισμού του μεταλλεύματος.

Για την αξιολόγηση της επίδρασης του παραπροϊόντος της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του MnO<sub>2</sub> στη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας του As, χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης φυτό η πικροδάφνη (*Nerium oleander*) η οποία αποτελεί καλό βιοδείκτη (Aksoy και Ozturk, 1997, Rossin Oliva και Valdes 2003, Rossin Oliva και Mingorance, 2004, Mingorance και Rossin Oliva, 2006, Mingorance κ.α. 2007). Τα φυτά της πικροδάφνης αναπτύχθηκαν σε μίγματα που περιελάμβαναν 7 χειρισμούς (Πίνακας 3).

**Πίνακας 1. Χημική σύσταση των παραπροϊόντων της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του πυρολουσίτη.**

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (%)
Υδατοδιαλυτό Mn	Mn ανιχνεύσιμο
Διαλυτό Mn σε H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,13
Fe	9,60
Ca	9,89
Al	5,04
SiO <sub>2</sub>	5,16
K	0,97

**Πίνακας 2. Μέση χημική σύσταση των υλικών των τελμάτων.**

Fe	Ca	Mn	Mg	Pb	S	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Αδιάλυτο υπόλειμμα
%						mg/kg					
24,4	4,4	2,15	1,1	0,42	27,15	0,68					

Ο ριζοφλοιός χρησιμοποιήθηκε για να αυξηθεί η βιολογική δραστηριότητα του υλικού πλήρωσης στα φυτοδοχεία, διότι τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν παρουσίαζαν μικρή βιολογική δραστηριότητα, λόγω της έλλειψης οργανικής ουσίας.

**Πίνακας 3. Πειραματικοί χειρισμοί ανάπτυξης της πικροδάφνης.**

Χειρισμός	Υλικά (% κ.ο)				
	Υλικό τέλματος	Έδαφος	Παραπροϊόν TOSOH	Ριζοφλοιός	Σκελετικό υλικό
1	30	20	10	10	30
2	30	20	20	10	20
3	60	10	10	10	10
4	60	10	20	10	0
5	50	20	10	10	10
6	50	10	20	10	10
Μάρτυρας	0	0	100	0	0

Με τα υλικά που αναφέρονται στον πίνακα 1 πληρώθηκαν δοχεία όγκου 2 L, στα μεταφυτεύθηκαν σπορόφυτα του είδους *Nerium oleander*, ηλικίας 4 μηνών. Ο κάθε χειρισμός περιελάμβανε 10 επαναλήψεις. Η φύτευση έγινε τον Φεβρουάριο του 2008 και σε όλη τη διάρκεια της αυξητικής περιόδου, τα φυτά λιπαίνονταν κάθε 20 ημέρες με θρεπτικό διάλυμα Hoagland. Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος τα δοχεία διατηρήθηκαν σε μη θερμαινόμενο θερμοκήπιο και γίνονταν καταγραφή του ύψους.

Τον Νοέμβριο του 2008 τα φυτά συγκομίσθηκαν και έγινε διαχωρισμός σε ρίζες, βλαστούς και φύλλα και μετρήθηκε η βιομάζα τους. Μετά από ξήρανση για 72 h στους 84°C οι ιστοί κονιοποιήθηκαν και το υλικό αυτό χρησιμοποιήθηκε για τις διάφορες αναλύσεις. Προσδιορίσθηκαν το οργανικό άζωτο με τη μέθοδο Kjeldahl. Ο ολικός φώσφορος προσδιορίσθηκε, μετά από υγρή οξειδωση του δείγματος, με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ορατού φωτός και τα στοιχεία K, Ca, Mg, Na, Zn, Cu, Mn και As μετρήθηκαν στο δείγμα μετά από την υγρή οξειδωση με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας της ατομικής απορρόφησης. Για τον προσδιορισμό του As χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια υδριδίων.

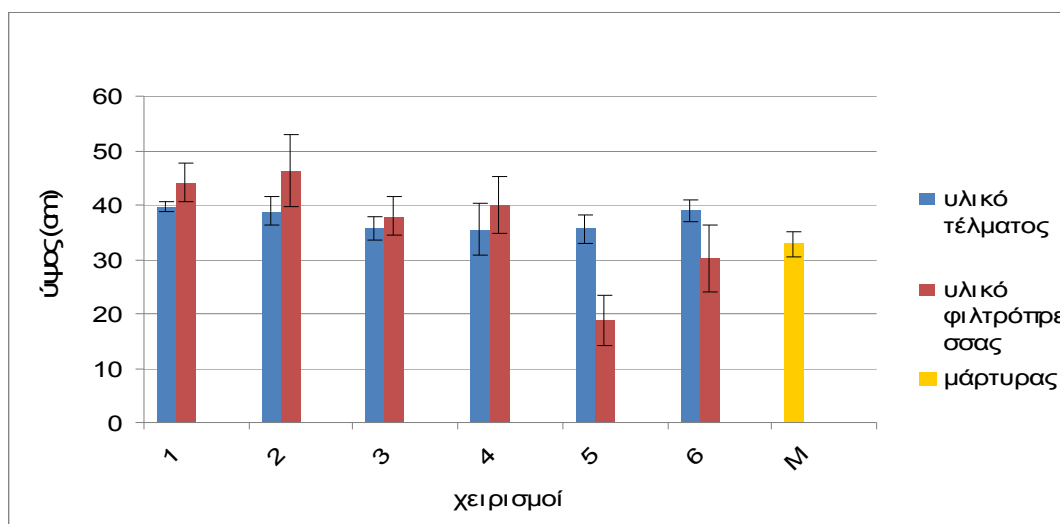
### Αποτελέσματα και Συζήτηση

Στον Πίνακα 4 και στο Σχήμα 1 δίνονται τα αυξητικά στοιχεία του *Nerium oleander*. Από τον Πίνακα 4 φαίνεται ότι παρατηρείται αύξηση του ύψους των φυτών σε όλους τους χειρισμούς σε σχέση με τον μάρτυρα. Σε αντίθεση με το ύψος, η βιομάζα των φυτών μειώνεται. Χαρακτηριστική είναι η μείωση της βιομάζας των ριζών σ' όλους τους χειρισμούς σε σχέση με το μάρτυρα. Ταυτόχρονα, όμως, παρατηρείται μια σημαντική αύξηση της αναλογίας υπέργειο/υπόγειο τμήμα του φυτού, φαινόμενο που συνδέεται με τη μικρότερη αντοχή των φυτών στην ξηρασία. Από τον στατιστικό έλεγχο (με τη χρησιμοποίηση του κριτηρίου Duncan, σε επίπεδο 0,05 και πιθανότητα 95%), στη βιομάζα των φύλλων παρουσιάζονται στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των χειρισμών 2,3,4 και 5 με τον χειρισμό 6, ενώ αντίθετα παρουσιάζονται στατιστικώς σημαντικές διαφορές σε σχέση με το μάρτυρα, σ' όλους τους χειρισμούς στη βιομάζα των ριζών.

**Πίνακας 4. Μέσα αυξητικά στοιχεία του *Nerium oleander* στα μίγματα με υλικό του τέλματος.**

Χειρισμός	Ύψος φυτών	Βιομάζα φύλλων	Βιομάζα βλαστού	Σύνολο υπέργειας βιομάζας	Βιομάζα ριζών	Σύνολο βιομάζας	Αναλογία υπέργειο/υπόγειο τμήμα φυτού
	cm	g/φυτό	g/φυτό	g	g/φυτό	g	
1	39,6 (0,96)*	7,204 (0,74)	5,614 (0,49)	12,818	7,058 (0,78)	19,876	1,816
2	38,9 (2,55)	6,895 (0,89)	5,744 (0,64)	12,639	6,414 (1,51)	19,053	1,970
3	35,6 (2,17)	6,028 (0,73)	4,94 (0,51)	10,968	5,979 (0,68)	16,947	1,834
4	35,5 (4,83)	6,13 (1,35)	5,417 (1,29)	11,547	6,787 (1,50)	18,334	1,701
5	35,6 (2,54)	6,932 (1,05)	5,804 (0,77)	12,736	8,084 (2,01)	20,82	1,575
6	39 (2,05)	8,953 (1,29)	7,018 (0,88)	15,971	9,162 (1,50)	25,133	1,743
Μάρτυρας	32,8 (2,28)	7,730 (0,72)	6,204 (0,76)	13,934	14,134 (6,3)	28,068	0,985

\*sd = τυπική απόκλιση.



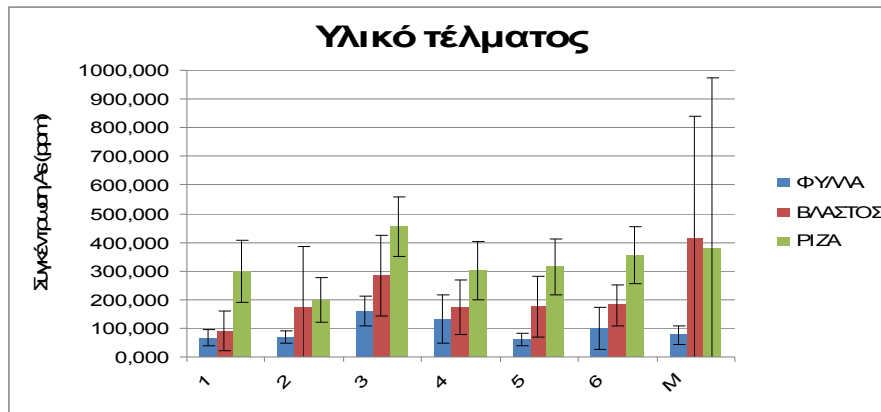
**Σχήμα 1. Επίδραση των χειρισμών στο ύψος των φυτών του *Nerium oleander*.**

Στον Πίνακα 5 και στο Σχήμα 2 δίνεται η μέση συγκέντρωση του As στους διάφορους ιστούς με τη χρησιμοποίηση του υλικού του τέλματος. Όπως φαίνεται η συγκέντρωση As στις ρίζες είναι μεγαλύτερη 2 έως 4 φορές σε σχέση με τους υπόλοιπους ιστούς. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση As στα φύλλα στο χειρισμό 1, είναι κατά 4,4 φορές μικρότερη σε σχέση με αυτή των ριζών ενώ στον μάρτυρα η διαφορά αυτή είναι μεγαλύτερη. Η διαφορά αυτή είναι ακόμη μεγαλύτερη στο χειρισμό 5 που περιλαμβάνει την χρησιμοποίηση των υπολειμμάτων από την ηλεκτρολυτική επεξεργασία του Μπ σε ποσοστό 20% κ.β. Η διαφορά της συγκέντρωσης του As μεταξύ των βλαστών και των ριζών είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή μεταξύ των φύλλων και των ριζών. Από τον Πίνακα 5 η κατάταξη μεταξύ των διαφόρων ιστών του *Nerium oleander* ακολουθεί τη σειρά *φύλλα < βλαστός < ρίζα*.

**Πίνακας 5. Μέση συγκέντρωση του As στους διάφορους ιστούς του *Nerium oleander* με τη χρησιμοποίηση υλικού του τέλματος.**

Χειρισμός	Συγκέντρωση (ppb)			Συσώρευση (mg/φυτό)			
	Φύλλα	Βλαστός	Ρίζες	Φύλλα	Βλαστός	Ρίζες	Σύνολο
1	67,03 (29,48)*	92,15 (69,63)	297,43 (108,3)	4,60	5,13	21,09	30,82
2	68,64 (22,44)	174,32(211,9)	198,85 (79,5)	4,74	10,87	13,05	28,66
3	159,76 (51,2)	284,39 (140,10)	454,66 (103,5)	9,57	14,16	27,35	51,08
4	131,37 (84,7)	173,17 (96,88)	302,69 (101,9)	8,02	9,59	20,24	37,85
5	59,96 (21,17)	175,39 (107,39)	314,1 (97,8)	4,09	10,61	25,82	40,52
6	99,43 (74,92)	180,67 (70,4)	355,71 (99,85)	9,51	12,59	32,09	54,19
Μάρτυρας	76,22 (33,65)	413,48 (427,89)	381,84 (591,3)	5,95	27,56	36,99	70,50

\* τυπική απόκλιση.



**Σχήμα 2. Επίδραση χειρισμών στη συγκέντρωση As στους ιστούς του *Nerium oleander* με υλικό τέλματος.**

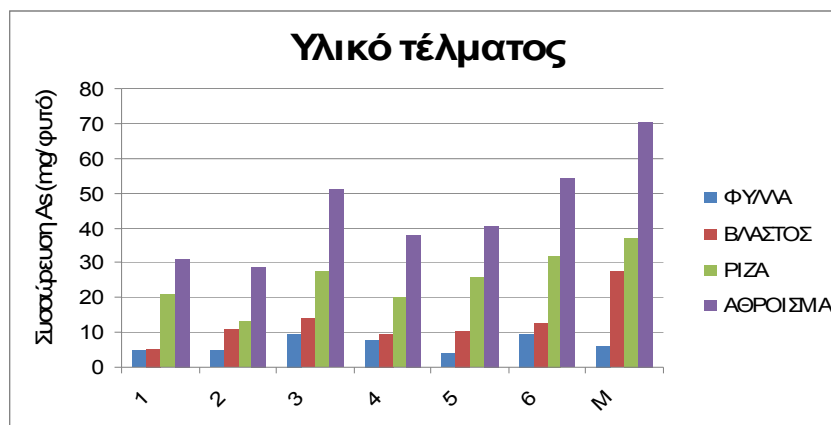
Ανάλογη σειρά για την συγκέντρωση του As σε ιστούς διαφορετικών ειδών αναφέρουν και άλλοι ερευνητές (Tlustos κ.α. 2006). Από τα στοιχεία του Πίνακα 5 φαίνεται ότι στους χειρισμούς που περιελάμβαναν χρησιμοποίηση υλικού τέλματος 30% (χειρισμοί 1, 2), η προσθήκη υπολειμμάτων ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας πυρολουσίτη, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης σε όλους τους ιστούς του *Nerium oleander* με τη μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης As να παρουσιάζεται στο βλαστό σε όλους τους χειρισμούς όπου η συγκέντρωση του As στους βλαστούς μειώνεται από 413 ppb (μάρτυρας) σε 92,1 ppb. Επισημαίνεται ότι σε όλους τους χειρισμούς η συγκέντρωση του As δεν έφθασε σε επίπεδα τοξικότητας τα οποία σύμφωνα με τους Kabata-Pedias και Pedias, (1986) είναι 5-20 ppm.

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων μεταξύ των χειρισμών 3 και 4 που περιελάμβαναν χρησιμοποίηση 60% υλικού του τέλματος και 10 και 20% παραπροϊόντος της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του πυρολουσίτη αντίστοιχα, φαίνεται ότι η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας του πλούσιου σε οξείδια του Mn και Fe υλικού, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του As σ' όλους τους ιστούς και ιδιαίτερα στους βλαστούς. Φαίνεται, επίσης, ότι σ' όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποίησης του παραπροϊόντος της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας Mn, εκτός από το χειρισμό 3 που περιλαμβάνει χρησιμοποίηση 60% υλικού του τέλματος και 10% παραπροϊόντων του εργοστασίου Mn, μειώνεται δραστικά.

Στο Σχήμα 3 δίνεται η συσσώρευση του As στους διάφορους ιστούς του *Nerium oleander* όπου φαίνεται ότι σε όλους τους χειρισμούς η συσσώρευση του As στους ιστούς ήταν μικρότερη σε σχέση με τον μάρτυρα. Η μεγαλύτερη επίδραση στην προσθήκη των υπολειμμάτων της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας του  $MnO_2$  παρατηρήθηκε στους χειρισμούς 1 και 2 που περιελάμβαναν την χρησιμοποίηση του



υλικού των τελμάτων σε ποσοστό 30%. Όσο δε αυξάνεται το ποσοστό τόσο αυξάνεται και η συσσώρευση.



Σχήμα 3. Επίδραση χειρισμών στη συσσώρευση As στους ιστούς του *Nerium oleander* στα μίγματα με υλικό τέλματος.

Από τη στατιστική επεξεργασία και με σκοπό να γίνουν συγκρίσεις στη συγκέντρωση του As στους ιστούς μεταξύ των χειρισμών και με τη χρησιμοποίηση του κριτηρίου Duncan φαίνεται ότι υπάρχουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές για ακρίβεια 0,05 και πιθανότητα 95% μεταξύ των χειρισμών 1 και 3, 2 και 3, 3 και 5 και 3 με τον μάρτυρα. Όσον αφορά την συγκέντρωση του As στο βλαστό στατιστικώς σημαντικές διαφορές παρουσιάζονται μεταξύ όλων των χειρισμών και του μάρτυρα. Αντίθετα για τις ρίζες παρουσιάζονται στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των χειρισμών 2 και 3 καθώς και μεταξύ του χειρισμού 2 με τον μάρτυρα.

Στον Πίνακα 5 και στο Σχήμα 3 δίνεται η βιοσυσσώρευση του As στους διάφορους ιστούς του *Nerium oleander*. Από τα στοιχεία του Πίνακα 5 φαίνεται ότι σ' όλους τους χειρισμούς παρατηρείται μείωση της βιοσυσσώρευσης του As στο σύνολο του φυτού σε σχέση με τον μάρτυρα. Μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται στο χειρισμό 2, στον οποίο μειώνεται από 70,5 mg σε 28,6 mg/φυτό.

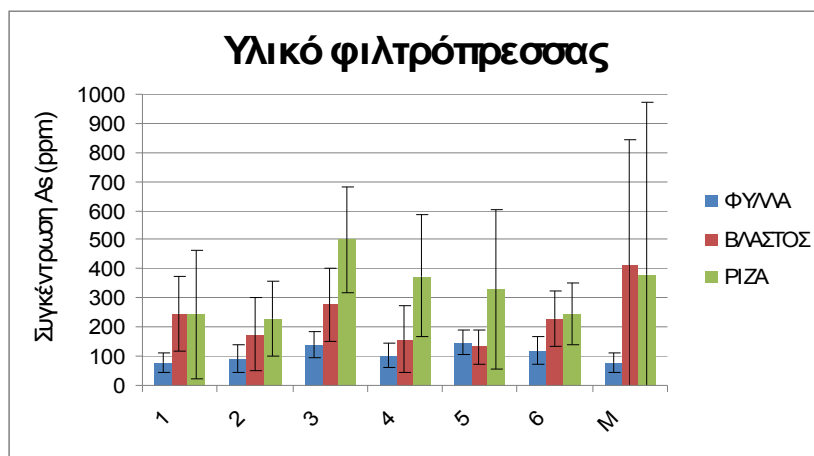
Στον Πίνακα 6 και στο Σχήμα 4 δίνεται η συγκέντρωση του αρσενικού στους ιστούς (φύλλα, βλαστός, ρίζα) του *Nerium oleander* στα μίγματα με χρησιμοποίηση υλικού προερχόμενου από την φιλτρόπρεσσα ενώ στο Σχήμα 5 εμφανίζεται η επίδραση των ίδιων χειρισμών στη συσσώρευση As στους διάφορους ιστούς (φύλλα, βλαστός, ρίζα) του *Nerium oleander*.

**Πίνακας 6. Συγκέντρωση και συσσώρευση As στα μίγματα με χρησιμοποίηση υλικού από τη φιλτρόπρεσσα (Μέσος όρος 10 επαναλήψεων).**

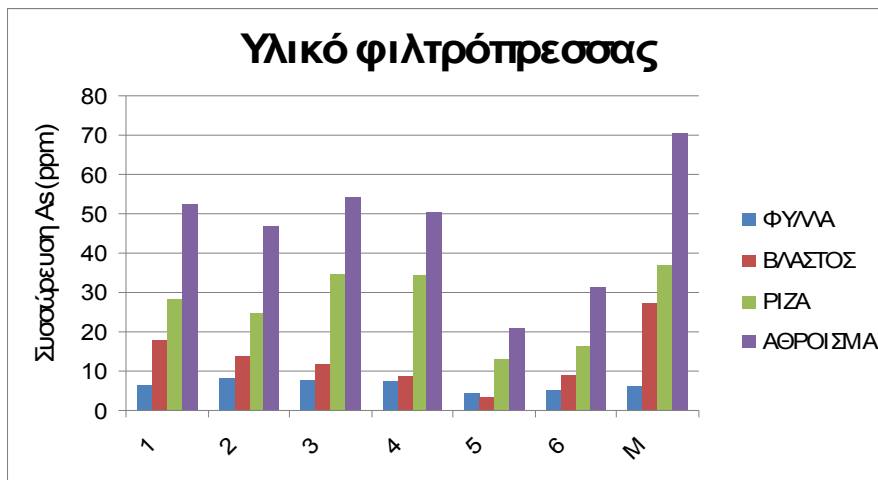
Χειρισμός	Συγκέντρωση (ppm)			Συσσώρευση (mg/φυτό)				
	Φύλλα	Βλαστός	Ρίζες	Φύλλα	Βλαστός	Ρίζες	Σύνολο	
1	77,39 (33,15)*	243,95 (128,0)	244,26 (219,23)	6,52	17,62	28,42	52,56	
2	91,51 (49,08)	175,74 (125,1)	228,73 (129,11)	8,19	13,93	24,86	46,98	
3	139,60 (42,11)	277,72 (124,6)	500,79 (182,03)	8,01	11,87	34,57	54,45	
4	102,21 (43,19)	159,08 (112,2)	375,41 (210,13)	7,18	8,89	34,40	50,47	
5	147,54 (43,15)	133,86	58,62	331,06 (274,19)	4,29	3,27	13,17	20,73
6	119,52 (45,88)	229,25	92,81	243,23 (106,09)	5,42	9,03	16,67	31,12
Μάρτυρας	76,22 (33,65)	413,48	427,89	381,84 (591,30)	5,95	27,56	36,99	70,50

\* τυπική απόκλιση.

Από τα στοιχεία του πίνακα και τα σχεδιαγράμματα φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται η αναλογία του υλικού που προέρχεται από τη φιλτρόπρεσσα αυξάνεται και η συγκέντρωση του As στους διάφορους ιστούς. Στον χειρισμό 3 που περιλάμβανε χρησιμοποίηση υλικού φιλτρόπρεσσας σε ποσοστό έως και 60% έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του αρσενικού στις ρίζες σε τιμές μεγαλύτερες από αυτές του μάρτυρα. Παρόλα αυτά δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα τοξικότητας.



**Σχήμα 4. Επίδραση χειρισμών στη συγκέντρωση As στους ιστούς του *Nerium oleander* στα μίγματα με υλικό φιλτρόπρεσσας.**



**Σχήμα 5. Επίδραση χειρισμών στη συσσώρευση As στους ιστούς του *Nerium oleander* στα μίγματα με υλικό φιλτρόπρεσσας.**

### Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα από την εργασία αυτή ήταν:

(1) Το παραπροϊόν της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του Mn είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της διαθεσιμότητας του As στο *Nerium oleander*.

(2) Η χρησιμοποίηση του παραπροϊόντος σε ποσοστό έως 20% έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση της συγκέντρωσης του As ιδιαίτερα στους βλαστούς του *Nerium oleander*, στους οποίους η συγκέντρωση του As μειώνεται έως και 77% (χειρισμός 1).

(3) Σημαντική είναι η μείωση της βιοσυσσώρευσης του As σε ολόκληρο το φυτό.

(4) Το ύψος των φυτών σε όλους τους χειρισμούς αυξάνεται σε σχέση με το αντίστοιχο του μάρτυρα, ενώ η βιομάζα σε όλους τους χειρισμούς μειώνεται σε σχέση με αυτή του μάρτυρα.

(5) Δεν παρουσιάστηκαν φαινόμενα τοξικότητας στα φυτά του *Nerium oleander* και η επιβίωση των φυτών του *Nerium oleander* σ' όλους τους χειρισμούς ήταν 100%.

## USE OF PYROLUSITE ELECTROLYTIC PRODUCTION WASTES FOR THE REDUCTION OF ARSENIC BIOAVAILABILITY IN TAILS

D. Alifragkis<sup>1</sup>, E. Gazea<sup>2</sup>, E. Pavlidou<sup>3</sup>, A. Papaioanou<sup>1</sup>, N. BArbayiannis<sup>4</sup>,  
S. Apostolidis<sup>1</sup> and G. Strouthopoulos<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Forest Soils, Faculty of Forestry & Environment, Aristotle University of  
Thessaloniki, 541 24 Thessaloniki, Greece

<sup>2</sup>Hellenic Gold S.A. 25 Ermou, 145 Athens, Greece

<sup>3</sup>THOSH HELLAS, 570 22 Sindos, Greece

<sup>4</sup>Laboratory of Forest Soils, Faculty of Forestry & Environment, Aristotle University of  
Thessaloniki, 541 24 Thessaloniki, Greece

e-mail: dalifrag@forsoil.auth.gr, EGazea@hellas-gold.com, pavlidou@tosho-hellas.gr

### Abstract

The purpose of the present work was to test the effectiveness of the electrolytic treatment of pyrolusite byproduct as a means of reducing As bioavailability to plants. As a source of As was used the tails of As enrichment possess. The species *Nerium oleander* was used as a plant index. The results showed that the combination of the two byproducts affected negatively the biomass of *Nerium oleander* although toxicity symptoms were not observed. The use of the MnO<sub>2</sub> byproduct up to 20% in the mixtures with the As-containing tails reduced As content of *Nerium oleander* up to 77%.

**Key-words:** As, bioavailability, soil conditioners, *Nerium oleander*.

### Βιβλιογραφία

Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer, New York.

Benfley, R. and T.G. Chasteen. 2002. Microbial methylation of metalloids: Arsenic, antimony and bismuth. Microbiol. Mol. Biol. Rev. 66: 250-271.

Carlson, L., J.M. Bingham, U Schwermann, A. Kyek and F. Wagner. 2002. Scavenging of As from acid mine drainage by Schwertmannite and ferryhydrite: a comparison with synthetic analogues. Envir. Sci. Tech. 36: 1712-1719.

Chaney, R.L., M. Malik, Y.M, Li, S.L. Brawn, E.P. Brewer and S. Angle. 1997. Phytoremediation of soil metals. Curr. Op. Biotechnol. 8: 279-284.

- Chiu, V.Q. and J.G. Hering. 2000. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Envir. Sci. Tech.* 34: 2029-2034.
- Fitz, W.J. and W.W. Wenzel. 2002. Arsenic transformations in the soil rhizosphere – plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *J. Biotech.* 99: 259-278.
- Gadd, G.M. 2004. Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma*, 122: 109-199.
- Garrido, F., V. Illera and M.T. Garcia-Gonzales. 2005. Effect of the addition of gypsum and lime-rich industrial by products on Cd, Cu, and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Applied Geochemistry*. 20: 397-408.
- Hartley, W., R. Edwards and N.W. Lepp. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide – amended contaminated soils as evaluated by short and long term leaching tests, *Envir. Pollution*. 131: 495-504.
- Jeffries, P. S. Gianinazzi, S. Perotto, K. Turnau and J.M. Barea. 2002. The contribution of arbuscular mycorrhizal fungi in sustainable maintenance of plant health and soil fertility. *Biol. Fert. Soils*. 37: 1-16.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 2000. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Kumpiene, J., A. Lagerkvist and C. Maurice. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb, and Zn in soil using amendments. A review. *Waste Management*. 28: 215-225.
- Lombi, E., F.J. Zhao, G. Zhang, B. Sun, W. Fittz, H. Zhang and S.p. McGrath. 2002a. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue chemical assessment. *Environmental Pollution*. 118: 435-443.
- Lombi, E., F.J. Zhao, G. Zhang, G. Wieshammer, G. Zhang and S.P. McGrath. 2002b. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects. *Environmental Pollution*. 118: 445-452.
- Manning, B.A., S.E. Fendorf, B. Bostick and D.L. Suarez. 2002. Arsenic (III) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnesite. *Environ Sci. Tech.* 36: 976-981.
- Mench, M., S. Bussiere, J. Boisson, E. Castaing, J. Vangronveld, A. Ruttents, J. Dekoe, P. Blecker, A. Assuncao and A. Amnceau. 2003. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatment. *Plant Soil*. 249: 187-202.
- Moore, T.J., C.M. Rightmire and R.K. Vempati. 2000. Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic – containing wood – pressurizing solution. *Soil Sediment Contamination*. 9: 345-405.

- Porter, S.K., K.G. Scheckel, C.A. Impellitterg and J.A. Ryan. 2004. Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, and Hg. *Critical Rev. Environ. Sci. Tech.* 34: 495-604.
- Sastre, J., E. Hernandez, R. Rondrigues, V. Alcobe, M. Vidal and G. RAuret. 2004. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by the mine tailing accident. *Sci. Total Environ.* 324: 261-281.
- Tlustos, P., D. Pavlikova, J. Szakova and J. Balik. 2003. Plant accumulation capacity for potentially toxic elements. In: *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils*. Morel, H.L. Echeveria G., and Goncharova N. NATO Science Series IV Earth and Environmental Sciences Vol 68, 53-84.
- Tournassat, C., L. Charlet, D. Bosbach and A. Manceau. 2002. Arsenic (III) oxidation by birnessite and co precipitation of manganese II arsenate. *Envir. Sci. Tech.* 36: 493-500.
- Turpeinen, R., M. Pansar-Kallio, M. Haggblom and T. Kairesalo. 1999. Influence of the mobilization, toxicity, and biomethylation of arsenic in soil. *Sci. Total Environ.* 236: 173-180.
- Warren, G.P. and B.J. Alloway. 2003. Reduction of arsenic uptake by the lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil. *J. Environ. Qual.* 32: 767-772.