



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ ΣΤΟ
ΕΛΑΦΟΣ :**

**« ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΔΑΣΙΚΟ
ΕΛΑΦΟΣ ΣΕ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ »**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΡΕΜΜΥΔΑΣ ΗΛΙΑΣ

Επιβλέπουσα καθηγήτρια : **ΠΑΠΠΑ ΑΘΗΝΑ**

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2011.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και αποτελεί μέρος ενός ερευνητικού έργου που αφορά στην μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του χημικού επιβραδυντή Fire Trol 931.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου στους συμφοιτητές μου Άνη Καροπούλου και Ντίνα Σκουφή, που εργάστηκαν σε συναφή θέματα, για τη συνεργασία μας στη συγγραφή του θεωρητικού μέρους της διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα κ. Σοφία Κουφοπούλου για την καθοριστική συμβολή της στη διεξαγωγή του πειραματικού σκέλους της εργασίας.

Για την πολύτιμη βοήθεια του στο κεφάλαιο 4 (Εδαφος και κυριότερες διεργασίες που συμβαίνουν στο έδαφος και στο νερό) ευχαριστώ τον κ.Ελεήμονα Τυλιγάδα διδάκτορα και Τμηματάρχη Υδρολογίας και Διαχείρισης Υδατικών Πόρων του ΥΠΕΧΩΔΕ.

Τον κ. Νίκο Τζαμτζή, επίκουρο καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών για την σημαντική βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα επίκουρη καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Αθηνά Παππά για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα. Η καθοδήγησή της σε όλα τα στάδια εκπόνησης αυτής της εργασίας ήταν για μένα πολύτιμη.

Περίληψη

Οι επιβραδυντές δασικών πυρκαγιών μακράς διάρκειας είναι μίγματα με κύρια συστατικά τα φωσφορικά ή θειικά άλατα του αμμωνίου, έχουν δηλαδή παρόμοια σύσταση με τα χημικά λιπάσματα. Παρ'όλα αυτά τα αμμωνιόνια (NH_4), τα φωσφορικά (PO_4) και τα θειικά ιόντα (SO_4) που περιέχονται στους επιβραδυντές δασικών πυρκαγιών πιθανότατα έχουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Η εφαρμογή των επιβραδυντών είναι πιθανό να οδηγήσει σε διήθηση των χημικών συστατικών τους στο υπέδαφος (μέσω της βροχής) και μεταφορά τους στα υπόγεια νερά με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητάς τους.

Πολλές μελέτες έχουν γίνει που να αφορούν στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των επιβραδυντών μακράς διάρκειας. Ωστόσο, δεν έχουν γίνει αρκετές μελέτες που να αφορούν στα οικοσυστήματα της Μεσογείου και ειδικότερα της Ελλάδας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετάται σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση φωσφόρου σε μορφή φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) σε στραγγίσματα που συλλέχθηκαν από γλάστρες με δασικό έδαφος και πεύκα (*Pinus halepensis*), μετά την εφαρμογή επιβραδυντή (Fire Trol 931), σε συνδυασμό με φωτιά και χωρίς. Οι παραπάνω παράμετροι προσδιορίζονται με το φασματοφωτόμετρο HACH.

Γενικά παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας του φωσφόρου στα στραγγίσματα, όπου εφαρμόστηκε ο επιβραδυντής.

Βρέθηκε ότι η απορροή του φωσφόρου, μετά την εφαρμογή επιβραδυντή, ήταν μεγαλύτερη στις γλάστρες χωρίς βλάστηση απ' ό,τι στις γλάστρες με ζωντανό δέντρο.

Η απορρόφηση του P, στα δείγματα όπου εφαρμόστηκε επιβραδυντής σε συνδυασμό με φωτιά, είναι συγκρίσιμη με αυτή που προέκυψε για γλάστρες με επιβραδυντή χωρίς δέντρο.

Η συνολική απορροή του P που προστίθεται με τους επιβραδυντές είναι μεγαλύτερη από όση μπορεί να απορροφήσει η βλάστηση. Παρ' όλα αυτά είναι ένα πολύ μικρό ποσοστό της ολικής εφαρμοζόμενης ποσότητας.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων συγκρίθηκαν με τα άρθρα της σχετικής Ελληνικής Νομοθεσίας, που καθορίζουν τα ανώτερα επιτρεπτά όρια για τις παραμέτρους που μετρήθηκαν σε αυτή την εργασία. Από τα στραγγίσματα που εξετάσαμε προέκυψε ότι οι ποσότητες P που μετρήσαμε δεν ξεπερνούν τα ανώτατα αποδεκτά όρια για απόβλητα όπως έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή ένωση.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	σελ. 1
I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	σελ.3
1. Δασικές Πυρκαγιές.....	σελ.4
1.1 Ανάφλεξη και διάδοση της πυρκαγιάς.....	σελ.4
1.2 Αιτίες εκδήλωσης δασικών πυρκαγιών.....	σελ.5
1.3 Επίδραση της πυρκαγιάς στο δασικό έδαφος.....	σελ.7
2. Επιβραδυντές δασικών πυρκαγιών.....	σελ.9
2.1 Ορισμός Επιβραδυντικών ουσιών.....	σελ.9
2.2 Χρήση χημικών επιβραδυντών στην αντιμετώπιση δασικών πυρκαγιών.....	σελ.9
2.3 Κατηγορίες αντιπυρικών ουσιών.....	σελ.11
2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα επιβραδυντών δασικών πυρκαγιών.....	σελ.15
3. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις επιβραδυντών δασικών πυρκαγιών στο έδαφος και στους υδάτινους αποδέκτες.....	σελ.18
3.1 Επιπτώσεις στα χερσαία οικοσυστήματα.....	σελ.18
3.2 Επιπτώσεις στα υδατικά οικοσυστήματα.....	σελ.19
3.3 Ρύπανση υδροφόρων στρωμάτων.....	σελ.22
3.4 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....	σελ.23
4. Έδαφος και κυριότερες διεργασίες που συμβαίνουν στο έδαφος και στο νερό.....	σελ.24
4.1 Δομή του εδάφους.....	σελ.24
4.2 Το έδαφος και το νερό.....	σελ.26
4.3 Τα φαινόμενα υδατικών μεταφορών.....	σελ.29
5. Φώσφορος.....	σελ.34
5.1 Ο κύκλος του φωσφόρου.....	σελ.34
5.2 Μορφές Φωσφόρου στο έδαφος.....	σελ.36
5.3 Αντιδράσεις του εδαφικού φωσφόρου.....	σελ.38
5.4 Διάχυση του P στο εδαφικό σύστημα.....	σελ.40
5.5 Φώσφορος και περιβάλλον.....	σελ.40
5.6 Προσδιορισμός των διαφορετικών μορφών Φωσφόρου.....	σελ.43
6. Ρύπανση υπόγειων νερών και μοντέλα διασποράς ρύπανσης.....	σελ.45
6.1 Πηγές ρύπων.....	σελ.45
6.2 Εκτίμηση ρύπανσης.....	σελ.45
6.3 Μοντέλα διασποράς ρύπανσης.....	σελ.47

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....σελ.48	
1. Προσέγγιση του προβλήματος.....σελ.49	
2. Πειραματική διαδικασία για την παραλαβή των στραγγισμάτων.....σελ.50	
3. Ανάλυση στραγγισμάτων ως προς P (PO_4^{-3}).....σελ.52	
3.1 Όργανα.....σελ.52	
3.2 Εργαστηριακή Μέθοδος Ανάλυσης.....σελ.52	
3.3 Παρουσίαση Αναλυτικών μεθόδων - Πρωτόκολλο αναλύσεων.....σελ.53	
3.4 Fire Trol 931.....σελ.57	
3.5 Δείγματα.....σελ.59	
III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....σελ.60	
1. Χημική Ανάλυση χώματος.....σελ.61	
2. Μετρήσεις P στα στραγγίσματα (πίνακες, διαγράμματα).....σελ.62	
IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....σελ.68	
V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....σελ.70	

Εισαγωγή

Το φαινόμενο των δασικών πυρκαγιών είναι γνωστό εκατοντάδες χρόνια, όμως θεωρήθηκε ως πρόβλημα μόνο τα τελευταία εκατό χρόνια, όταν οι συνεχείς καταστροφές άρχισαν να επηρεάζουν σημαντικά την ισορροπία του φυσικού οικοσυστήματος. Στην Ελλάδα, τα τελευταία χρόνια το πρόβλημα δείχνει να επιτείνεται συνεχώς, αφού τα τελευταία χρόνια καίγεται ανά έτος το 0,36% της επιφάνειας των δασών και το 0,32% της επιφάνειας των θαμνωδών εκτάσεων, ενώ το 1973 καιγόταν μόνο το 0,20%.

Για τον έλεγχο των δασικών πυρκαγιών, χρησιμοποιούνται ευρέως διάφορα χημικά ήδη από τη δεκαετία του 1930. Χρησιμοποιούνται είτε απ' ευθείας στο μέτωπο της πυρκαγιάς (κατασβεστικά) για την καταστολή της είτε μπροστά από το μέτωπο της πυρκαγιάς (επιβραδυντικά), δημιουργώντας ζώνες ελέγχου για τον περιορισμό της εξάπλωσής της. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν προληπτικά, για την αποφυγή εκδήλωσης των δασικών πυρκαγιών αλλά και για την ασφαλή καθοδήγηση ελεγχόμενης πυρκαγιάς. Τα χημικά καταστολής των δασικών πυρκαγιών περιλαμβάνουν τους επιβραδυντές μακράς διάρκειας, τους επιβραδυντές βραχείας διάρκειας και τους αφρούς κατάσβεσης των οποίων η εφαρμογή γίνεται είτε από αέρος με τη χρήση αεροσκαφών ή ελικοπτέρων είτε από εδάφους με τη χρήση μηχανικών αντλιών.

Οι επιβραδυντές μακράς διάρκειας είναι μίγματα με κύρια συστατικά τα φωσφορικά ή θειικά άλατα του αμμωνίου και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για αρκετά χρόνια σε διαφορετικές χώρες, σαν αποτελεσματικά μέσα για την πρόληψη και/ή την αντιμετώπιση της φωτιάς. Παρολ' αυτά, η διάθεση του επιβραδυντή της πυρκαγιάς στο περιβάλλον μπορεί να εμπεριέχει κίνδυνο. Αρχικά είχε θεωρηθεί ότι οι επιβραδυντές δεν θα είχαν καμιά αρνητική επίδραση στο περιβάλλον, αφού τα κύρια ενεργά συστατικά τους αποτελούν συστατικά και των γεωργικών λιπασμάτων. Όμως ακόμα και υλικά χαμηλής τοξικότητας μπορεί να επιδράσουν αρνητικά στο περιβάλλον όταν χρησιμοποιούνται με μεγάλη συχνότητα και σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Όσον αφορά στα χερσαία οικοσυστήματα, οι επιπτώσεις της χρήσης των επιβραδυντών αυτών αναμένεται να μην είναι σημαντικές αφού η σύστασή τους είναι παρόμοια με αυτή των λιπασμάτων. Σύμφωνα όμως με τελευταίες μελέτες υπάρχουν αρνητικές επιπτώσεις. Η δυσμενέστερη επίπτωση που έχουν οι επιβραδυντές δασικών πυρκαγιών στο περιβάλλον, είναι αυτή που προκαλείται στα υδατικά οικοσυστήματα όπου υποβαθμίζεται σημαντικά η ποιότητα του νερού λόγω διήθησης των χημικών συστατικών τους στο υπέδαφος (μέσω της βροχής) και μεταφορά τους στα υπόγεια νερά.

Τα αμμωνιόντα (NH_4), τα φωσφορικά (PO_4) και τα θειικά ιόντα (SO_4) είναι οι χημικές ουσίες που περιέχονται στους επιβραδυντές μακράς διάρκειας και οι οποίες πιθανότατα έχουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των επιβραδυντών δασικών πυρκαγιών και των κατασβεστικών αφρών σε θαμνώδη βλάστηση σε συνδυασμό με φωτιά ή χωρίς. Επίσης, έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα, τόσο σε πεδίο όσο και σε εργαστηριακή κλίμακα, ώστε να εκτιμηθούν οι

πιθανές οικολογικές επιπτώσεις πέντε ευρείας χρήσης επιβραδυντών, σε χερσαία και υδατικά οικοσυστήματα.

Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι δεν έχουν γίνει αρκετές μελέτες που να αφορούν στα οικοσυστήματα της Μεσογείου (περιοχή όπου εκδηλώνεται μεγάλος αριθμός δασικών πυρκαγιών) και ειδικότερα της Ελλάδας.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του Fire Trol 931, που οφείλονται στην μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους και του νερού, σε ένα τυπικό μεσογειακό δασικό έδαφος σε εργαστηριακή κλίμακα. Πιο συγκεκριμένα, μετράται η συγκέντρωση του φωσφόρου (σε μορφή φωσφορικών ιόντων PO_4^{3-}), σε στραγγίσματα που συλλέχθηκαν από γλάστρες με δασικό έδαφος και πεύκα (*Pinus halepensis*), με επιβραδυντή και χωρίς. Οι τιμή της παραπάνω παραμέτρου στα στραγγίσματα, που μεταβάλλεται λόγω της εφαρμογής του επιβραδυντή, μετράται σε συνδυασμό με φωτιά και χωρίς. Το έδαφος και τα πεύκα παρελήφθησαν από το όρος Πεντέλη, κοντά στην Αττική. Η περιοχή του όρους Πεντέλη είναι μια χαρακτηριστική δασώδης πευκόφυτη περιοχή όπου εκδηλώνεται μεγάλος αριθμός δασικών πυρκαγιών. Ο επιβραδυντής Fire Trol 931 είναι ένας μακράς διάρκειας επιβραδυντής που βασίζεται στο πολυφωσφορικό άλας του αμμωνίου και χρησιμοποιείται ευρέως στις Μεσογειακές χώρες. Η προσομοίωση ετήσιας βροχόπτωσης για αυτή την περιοχή, που είναι ύψους περίπου 50 cm, έγινε στο διάστημα ενός μήνα.

Στο πρώτο μέρος, γίνεται αναφορά στο πρόβλημα των δασικών πυρκαγιών και αναλύονται οι διάφοροι τύποι χημικών επιβραδυντών, ο τρόπος χρήσης τους και οι πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσουν. Ακολουθεί η ανάλυση του εδάφους και της λειτουργίας των υπογείων νερών. Στη συνέχεια περιγράφονται οι διεργασίες στις οποίες συμμετέχει ο εδαφικός φώσφορος υπο την μορφή φωσφορικών ιόντων καθώς και οι επιπτώσεις που παρουσιάζονται από την απορροή του στο περιβάλλον.

Στο δεύτερο μέρος, γίνεται εκτενής περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας. Αναλύεται η εργαστηριακή τεχνική λήψης των στραγγισμάτων και η διαδικασία ανάλυσής τους καθώς επίσης και η πρότυπη αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού των φωσφορικών ιόντων.

Στο τρίτο μέρος γίνεται παράθεση, επεξεργασία και σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

Τέλος, στο τέταρτο μέρος, γίνεται η εξαγωγή των συμπερασμάτων και αναλύονται οι προοπτικές που υπάρχουν για την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των επιβραδυντών δασικής πυρκαγιάς.

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Δασικές πυρκαγιές

Το φαινόμενο των δασικών πυρκαγιών είναι γνωστό εκατοντάδες χρόνια, όμως θεωρήθηκε ως πρόβλημα μόνο τα τελευταία εκατό χρόνια, όταν οι συνεχείς καταστροφές άρχισαν να επηρεάζουν σημαντικά την ισορροπία του φυσικού οικοσυστήματος. Στην Ελλάδα, τα τελευταία 32 χρόνια εκδηλώνονται κατά μέσο όρο 827 πυρκαγιές ανά έτος, που καίνε 222778 στρέμματα δασών και θαμνωδών εκτάσεων, με μέση καιγόμενη έκταση ανά πυρκαγιά 269 στρέμματα. Το πρόβλημα δείχνει να επιτείνεται συνεχώς, αφού τα τελευταία χρόνια καίγονται ανά έτος το 0,36% της επιφάνειας των δασών και το 0,32% της επιφάνειας των θαμνωδών εκτάσεων, ενώ το 1973 καιγόταν μόνο το 0,20%.

Όσον αφορά στη κατανομή των δασικών πυρκαγιών στην Ελλάδα, παρατηρούμε ότι στην υγρή Βόρεια Ελλάδα έχουμε λιγότερες πυρκαγιές απ' ότι στην ξηρότερη Νότια Ελλάδα και τα Νησιά. Σχετικά με τη κατανομή των πυρκαγιών κατά νομούς έχει παρατηρηθεί ότι κάθε χρόνο περισσότερα δάση καίγονται στην Αττική. Στην περιοχή αυτή κατοικεί το μεγαλύτερο ποσοστό του ελληνικού πληθυσμού και είναι η περιοχή που υφίσταται τις μεγαλύτερες πιέσεις. Κατά σειρά έρχονται περιοχές όπως η Ηλεία, τα Δωδεκάνησα και η Εύβοια ενώ όσον αφορά στους βοσκότοπους, αυτοί καίγονται περισσότερο στη Λάρισα, την Καβάλα και τα Δωδεκάνησα [7].

1.1 Ανάφλεξη και διάδοση της πυρκαγιάς

Για να ανάψει μία πυρκαγιά πρέπει η θερμοκρασία να ανέλθει ως ένα ορισμένο σημείο σε ένα μέρος της καύσιμης ύλης, γεγονός που εξαρτάται από την προϋπάρχουσα θερμοκρασία και την περιεχόμενη υγρασία της καύσιμης ύλης. Για να ενδυναμωθεί και να διαδοθεί χρειάζεται να υπάρχει αρκετή, σε ποσότητα και σε συνέχεια, ξηρή καύσιμη ύλη καθώς και ικανότητα αυτής να απορροφά ακτινοβολούμενη θερμότητα. Έτσι, ανάλογα με τον άνεμο, την κλίση του και το μέγεθος της εκλυόμενης θερμότητας τόσο βαθύτερα, ψηλότερα και γρηγορότερα διαδίδεται μια πυρκαγιά.

Η καύση της δασικής ύλης είναι ουσιαστικά η αντίστροφη πορεία της φωτοσύνθεσης με ταχύτατη όμως έκλυση της ενέργειας που πολύ αργά συγκεντρώθηκε από τη φωτοσύνθεση με τη δημιουργία οργανικών ενώσεων.

Η καύση του ξύλου είναι μια εξώθερμη αντίδραση της οποίας η θερμοκρασία έναρξης είναι δύσκολο να προσδιοριστεί. Κάτω από κατάλληλες συνθήκες, αυτό που χρειάζεται για την έναρξη μιας φωτιάς είναι μια μικρή πηγή θερμότητας, της οποίας η θερμότητα είναι αρκετή για να ανεβάσει ένα μέρος της καύσιμης ύλης ως τη θερμοκρασία ανάφλεξης (300-350° C).

Κατά την καύση της δασικής ύλης λαμβάνουν χώρα τα εξής στάδια:

- i) Γίνεται προθέρμανση του υλικού και η καύσιμη ύλη χάνει σταδιακά την υγρασία της. Αφού απομακρυνθεί το νερό αρχίζει η πυρόλυση του ξύλου, οπότε απομακρύνονται οι πτητικές ουσίες (190° C).

- ii) Συνεχίζεται η έκλυση πτητικών ουσιών ενώ αρχίζει και η πυράκτωση της καύσιμης ύλης (280° C). Οι πτητικές ουσίες καίγονται στους 380-425° C. Έτσι, η φλόγα που βλέπει κανείς πάνω από το ύψος των δένδρων ή μιας στοιβάδας ξύλων είναι αυτή η καύση των πτητικών ουσιών που δίνουν μη εμφανείς υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα. Εάν η καύση δεν είναι πλήρης τότε μέρος των πτητικών ουσιών συμυκνώνονται σε μορφή υγρών ή στερεών σταγόνων πάνω από τη φωτιά και δημιουργούν τον καπνό. Επίσης, μέρος των υδρατμών συμυκνώνεται και δίνει καπνό λευκού χρώματος.
- iii) Το ξύλο, που έγινε άνθρακας στο προηγούμενο στάδιο, καίγεται και αφήνει ως υπόλειμμα στάχτη.

Ειδικότερα, στην επέκταση της πυρκαγιάς σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η ακτινοβολούμενη θερμότητα, δηλαδή η θερμική ενέργεια που με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων διαδίδεται σε ευθείες γραμμές με την ταχύτητα του φωτός. Η μεταφορά της θερμότητας μιας πυρκαγιάς μπορεί να γίνει με αγωγιμότητα της νεκρής καύσιμης ύλης οπότε είναι μικρή, με ακτινοβολία οπότε είναι εν γένει μεγάλη ή και με διάχυση στην ατμόσφαιρα η οποία έμμεσα μπορεί να συμβάλλει στην ενίσχυση της πυρκαγιάς μεταφέροντας καύτρες που δημιουργούν νέες εστίες πυρκαγιών. Η ακτινοβολούμενη θερμότητα φτάνει ως το 40% της θερμότητας που χρειάζεται η ύλη για την επέκταση της πυρκαγιάς [7].

1.2 Αιτίες εκδήλωσης δασικών πυρκαγιών

Οι περισσότερες δασικές πυρκαγιές προκαλούνται από τον ίδιο τον άνθρωπο. Κάποιες άλλες, αποτελούν φυσικό φαινόμενο. Σύμφωνα με τη δασική βιομηχανία οι κυριότερες αιτίες μιας δασικής πυρκαγιάς είναι οι παρακάτω :

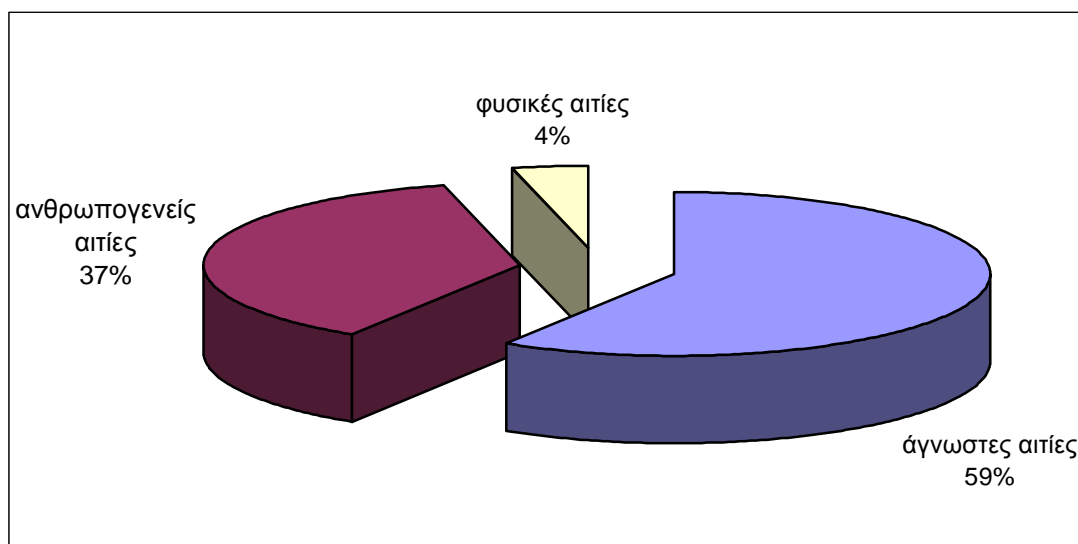
- Ø Οι εμπρηστικές πυρκαγιές αποτελούν το σοβαρότερο πρόβλημα. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει πυρκαγιές από δολιοφθορά ή εμπρησμό. Δεν περιορίζεται μόνο στους ανθρώπους που βάζουν σκόπιμα φωτιά στο δάσος. Περιλαμβάνει και ιδιοκτήτες δασών που καίνε τον υπόροφο και αφήνουν τις φωτιές ανεξέλεγκτες. Οι προγραμματισμένες πυρκαγιές γίνονται για πολλούς λόγους : η σωστή χρήση της φωτιάς σαν εργαλείο δασικής διαχείρισης είναι απαραίτητη.
- Ø Η καύση εύφλεκτων υλικών προξενεί πυρκαγιές. Η καύση απορριμμάτων, θάμνων, κορυφών των δέντρων και κλαδιών συχνά δημιουργεί ανεξέλεγκτα αποτελέσματα. Είναι μία από τις σημαντικότερες αιτίες πυρκαγιών.
- Ø Οι καπνιστές αποτελούν πάντα σοβαρό πρόβλημα. Ένα σπίρτο ή ένα τσιγάρο που καίει ακόμα είναι αρκετό για να προκαλέσει την έναρξη μιας πυρκαγιάς στο δάσος.
- Ø Οι κατασκηνωτές πάντα ήταν πρόβλημα. Οι φωτιές στις κατασκηνώσεις πρέπει πάντα να χρησιμοποιούνται με μεγάλη προσοχή στο δάσος.

- Ø Οι κεραυνοί είναι η κύρια φυσική αιτία των πυρκαγιών στο δάσος. Μια μικρή λάμψη αστραπής προκαλεί μεγάλη θερμότητα αλλά στη διάρκεια μιας βροχόπτωσης υπάρχει ελάχιστος κίνδυνος πυρκαγιάς.
- Ø Οι σιδηρόδρομοι αποτελούσαν κάποτε μεγάλο πρόβλημα. Τα παλιά ατμοκίνητα τρένα δημιουργούσαν σπινθήρα από την ταχύτητα με την οποία κινούνταν. Αυτό πλέον δεν αποτελεί αιτία δασικών πυρκαγιών.
- Ø Οι υλοτομικές επιχειρήσεις δεν αποτελούν πλέον μεγάλο αίτιο δασικών πυρκαγιών όσο κάποτε.
- Ø Τα παιδιά, ο χειρισμός των μηχανημάτων, η τυχαία ανάφλεξη και πολλά άλλα διάφορα αίτια συνυπολογίζονται σε αυτά που προκαλούν δασικές πυρκαγιές[4] .

Πίνακας 1.1: Ομαδοποίηση των αιτιών των πυρκαγιών που αναπτύχθηκαν στη Ελλάδα την περίοδο 1980-2003. [4]

Έτος	Συνολικός αριθμός πυρκαγιών στο δάσος	Συνολικά εκτάρια που κάηκαν	Αριθμός πυρκαγιών που οφείλονται σε ανθρώπινες αιτίες	Αριθμός πυρκαγιών που οφείλονται σε φυσικές αιτίες	Αριθμός πυρκαγιών που οφείλονται σε άγνωστες αιτίες
1980	1207	32965	850	20	337
1981	1159	81417	719	12	428
1982	1045	27372	695	48	302
1983	968	19613	545	38	385
1984	1284	33656	917	18	349
1985	1442	105450	804	38	600
1986	1082	24514	596	30	456
1987	1266	46315	659	63	544
1988	1898	110501	898	49	951
1989	1284	42364	599	48	637
1990	1322	38593	643	44	635
1991	941	23574	539	18	484
1992	2042	66347	868	61	1113
1993	2406	54049	860	61	1485
1994	1954	52603	765	96	1102
1995	1493	19177	539	59	895
1996	1527	22990	452	50	1025
1997	2273	34781	805	54	1414
1998	1842	92901	211	46	1585
1999	1486	8289	127	66	1293
2000	2581	145034	336	129	2116
2001	2658	18342	405	177	1953
2002	1400	4337	140	154	1106
2003	1425	3263	157	241	1026
Μέσος όρος	1583	46185	589	68	926

Στο σχήμα 1.1, βάσει του πίνακα 1.1 βλέπουμε πως ομαδοποιούνται οι αιτίες εμφάνισης των πυρκαγιών στην Ελλάδα.



Σχήμα 1.1: Ποσοτικοποίηση των αιτιών εμφάνισης πυρκαγιών στον Ελλαδικό χώρο την περίοδο 1980-2003 [4]

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, το 59% των πυρκαγιών στην Ελλάδα οφείλεται σε άγνωστες αιτίες, το 37% σε ανθρωπογενείς και μόνο το 4% σε φυσικά αίτια. Παράλληλα παρατηρείται, όπως προαναφέρθηκε, μια συνεχόμενη αύξηση της καιγόμενης έκτασης από το 1980 και μετά [4].

1.3 Επίδραση της πυρκαγιάς στο δασικό έδαφος

Η επίδραση των πυρκαγιών στο έδαφος είναι άμεση όσον αφορά στις φυσικοχημικές συνθήκες του εδάφους, στη βιολογία των μικροοργανισμών και στην παραγωγικότητά του. Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει, μετά την πυρκαγιά στο καμένο έδαφος παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νιτρικών αλάτων, αμμωνίας και καλίου στα ανώτερα εδαφικά στρώματα. Επίσης, το έδαφος εμφανίζει συνήθως μείωση της συνολικής ικανότητας ανταλλαγής ιόντων και ταυτόχρονα αύξηση του ασβεστίου και φωσφόρου ή μείωση της οξύτητάς του

Όσον αφορά στην οξύτητα του εδάφους, τα περισσότερα μεσογειακά οικοσυστήματα βρίσκονται σε γρανιτικά και ποντοσολικά εδάφη, τα οποία είναι όξινα από τη φύση τους και τείνουν να γίνουν περισσότερο όξινα κάτω από την επίδραση της βλάστησης και ιδίως κάτω από τα πεύκα ή τους ερεϊκώνες. Ο βαθμός οξύτητας επιδρά στη γονιμότητα του εδάφους και στη βιολογική δραστηριότητα των μικροοργανισμών, επηρεάζοντας έτσι έμμεσα τον κύκλο του αζώτου και την ταχύτητα αποσύνθεσης του εδαφικού χούμου (χούμος είναι η δασική οργανική ύλη που βρίσκεται σε πλήρη αποσύνθεση).

Όταν η οργανική ύλη καίγεται, τα ορυκτά στοιχεία που περιέχει απελευθερώνονται με τη μορφή οξειδίων, τα οποία συνήθως δίνουν στο έδαφος

αλκαλική αντίδραση. Για το λόγο αυτό μετά από πυρκαγιά παρατηρείται συνήθως αύξηση του pH του παραμένοντος χούμου έως 2-3 μονάδες.

Κάτω από το εδαφικό στρώμα υπάρχει το ανόργανο έδαφος όπου οι αλλαγές της οξύτητας είναι μικρές. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη του μάζα σε σύγκριση με τη μάζα που καταλαμβάνει ο χούμος. Ωστόσο σε πειράματα που έγιναν, φαίνεται ότι για είκοσι χρόνια μετά από μια πυρκαγιά το pH της επιφάνειας του ορυκτού εδάφους είναι κατά 0,04 αυξημένο σε καμένες περιοχές σε σχέση με άκαυτες.

Επίσης, σημαντική είναι η επίδραση της πυρκαγιάς στα χρήσιμα για τα φυτά ανόργανα στοιχεία καθώς μεγάλες ποσότητές τους εμφανίζονται στην τέφρα που απομένει μετά από τη φωτιά. Γενικά, όταν τα φυτά καίγονται απελευθερώνουν και αποθέτουν στο έδαφος ιόντα Ca, Mg και Na. Παρατηρήθηκε ότι μετά το κάψιμο του φυλλοστρώματος, στα φύλλα των δέντρων αυξήθηκε η περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά από 24 έως 42%.

Αυτό φυσικά συμβαίνει όταν δεν υπάρχουν δυνατές βροχές ή δυνατοί άνεμοι αμέσως μετά τη φωτιά, δηλαδή όταν δεν έχει παρασυρθεί η τέφρα προς άλλες περιοχές [4].

2. Επιβραδυντές δασικών πυρκαγιών

Οι αναπόφευκτες απώλειες νερού κατά την κατάσβεση των δασικών πυρκαγιών, από το ένα μέρος και η αδυναμία, πολλές φορές να βρούμε αρκετή ποσότητα κοντά στον τόπο της πυρκαγιάς, από το άλλο και τέλος το αυξημένο κόστος μεταφοράς του, ήταν πολύ φυσικό να επισύρουν την προσοχή όλων εκείνων, που ασχολούνται ειδικά με την κατάσβεση των δασικών πυρκαγιών και να ψάξουν να βρουν τρόπο να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα του νερού για την κατάσβεση των πυρκαγιών. Ο τρόπος αυτός βρέθηκε με τη χρησιμοποίηση διαφόρων χημικών ουσιών, οι οποίες, όταν προστεθούν στο νερό βελτιώνουν τις φυσικές του ιδιότητες.

Τα χημικά αναχαίτισης της φωτιάς είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν κατά δύο τρόπους. Σαν κατασβεστικά και σαν επιβραδυντικά. Όταν εφαρμόζονται απευθείας στις φλόγες, τότε χρησιμοποιούνται σαν κατασβεστικά. Όταν εφαρμόζονται μπροστά από το μέτωπο των φλογών για να σταματήσουν την εξάπλωση της φωτιάς, τότε χρησιμοποιούνται σαν επιβραδυντικά. Εκτός από τα παραπάνω τα χημικά επιβραδυντικά χρησιμοποιούνται και για την πρόληψη των δασικών πυρκαγιών. Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει η χρήση τους να γίνεται με σύνεση και μόνο εκεί όπου οι ευκαιρίες ανάφλεξης είναι πολλές, η δασική βλάστηση που πρόκειται να προστατευθεί είναι μεγάλης αξίας και όταν κατά την επικίνδυνη περίοδο των πυρκαγιών δεν έχουμε συχνές βροχές ύψους 7 χιλ. και άνω.

Η ποσότητα του χημικού επιβραδυντικού η οποία θα εφαρμοστεί εξαρτάται από το είδος της βλάστησης και από τη ένταση της φωτιάς. Σε γενικές γραμμές, η ελάχιστη ποσότητα που θα πρέπει να εφαρμόζεται είναι :

- Για την χλόη : 0,7-0,8 l/m² βλάστησης
- Για τους θάμνους : 0,9-1,2 l/m² βλάστησης
- Για το δάσος : 1,5-2,2 l/m² βλάστησης .

Το πλάτος ζώνης το οποίο θα διαβραχεί με χημικό επιβραδυντικό είναι γενικά ανάλογο με το ύψος της βλάστησης που καίγεται και είναι ίσο προς το ύψος της βλάστησης $\times 2,5$. Είναι ότι όσο αυξάνει ο βαθμός κινδύνου πυρκαγιάς τόσο μεγαλώνει και το πλάτος ζώνης που θα διαβραχεί[4].

2.1 Ορισμός Επιβραδυντικών ουσιών

Είναι η χημική ουσία που όταν αναμιχθεί με το νερό και εφαρμοστεί στη βλάστηση μπροστά από το μέτωπο της φωτιάς, επιβραδύνει την ανάφλεξη.

2.2 Χρήση χημικών επιβραδυντών στην αντιμετώπιση δασικών πυρκαγιών

Οι χημικοί επιβραδυντές παίζουν σημαντικό ρόλο στην προστασία των δασικών εκτάσεων από τις καταστροφικές πυρκαγιές. Η χρήση των χημικών επιβραδυντών, ως βοηθητικά μέσα στην κατάσβεση δασικών πυρκαγιών, έχει σαν σκοπό τη μείωση του ρυθμού διάδοσης της φωτιάς . Αυτό ερμηνεύεται πρακτικά σαν μείωση της έντασης και του μεγέθους της φλόγας που αναπτύσσεται [7].

Ο στόχος αυτός επιτυγχάνεται μέσω της ταχύτερης ανάπτυξης εξωτερικού καρβουνώδους στρώματος πάνω στη καιγόμενη δασική ύλη . Το καρβουνώδες αυτό στρώμα εξυπηρετεί δύο σκοπούς :

1) εμποδίζει τα πτητικά που βρίσκονται στο εσωτερικό του ξύλου να εξέλθουν από την επιφάνεια, όπου και οξειδούμενα αναφλέγονται

2) εμποδίζει το O_2 του περιβάλλοντος να διεισδύσει στο ξύλο και να προκαλέσει οξειδωτικές δράσεις στο εσωτερικό του.

Η καύση με φλόγα (flame combustion) και στις δύο περιπτώσεις καταπολεμάται.

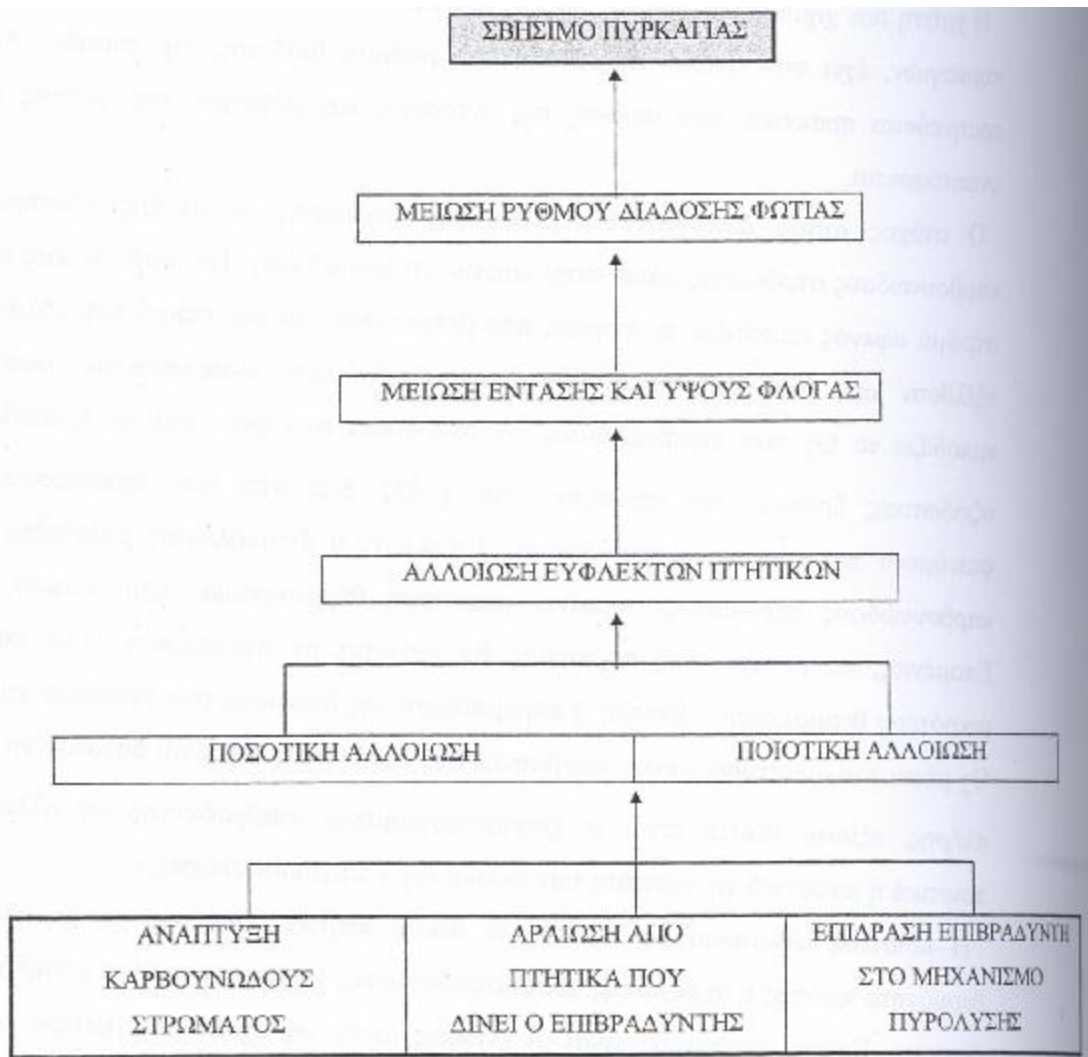
Η ευκολότερη ανάπτυξη του εξωτερικού καρβουνώδους στρώματος σημαίνει και μικρότερη θερμοκρασία σχηματισμού του . Επομένως το μέτωπο της πυρκαγιάς θα καίγεται με πυράκτωση αλλά και σε μικρότερη θερμοκρασία

Εκτός από την παρεμπόδιση της διάχυσης των πτητικών και του O_2 μέσω του αναπτυσσόμενου καρβουνώδους στρώματος η οποία δεν είναι δυνατόν να είναι πλήρης, ο χρησιμοποιούμενος επιβραδυντής μπορεί να αλλοιώνει ποιοτικά ή ποσοτικά τη σύσταση των εκλυόμενων πτητικών ενώσεων :

- Η ποιοτική αλλοίωση θα πρέπει να δώσει ενώσεις με χαμηλότερη θερμότητα καύσης ή πυρόλυσης , ώστε οξειδούμενες να δώσουν φλόγα χαμηλότερης έντασης . Επίσης επιθυμητό είναι οι ενώσεις αυτές να έχουν χαμηλότερα σημεία αναφλεξιμότητας.
- Η ποσοτική αλλοίωση σημαίνει την αραίωση των πτητικών και μπορεί να προκληθεί με δύο τρόπους :

α) Μέσω αραίωσης των εύφλεκτων πτητικών με κάποιο αδρανές αέριο που προέρχεται από τη διάσπαση του επιβραδυντή.

β) Μέσω επέμβασης του επιβραδυντή στο μηχανισμό της πυρόλυσης και μείωσης της ποσότητας των πτητικών στην πηγή τους [7].



Σχήμα 2.1: Μηχανισμός δράσης χημικών επιβραδυντικών ουσιών στην πορεία κατάσβεσης των δασικών πυρκαγιών [7]

2.3 Κατηγορίες αντιπυρικών ουσιών

2.3.1 Βραχείας διάρκειας επιβραδυντικά πυρκαγιών

Είναι γνωστό ότι πολλές χημικές ουσίες, όταν αναμιχθούν με το νερό, βελτιώνουν, ή τροποποιούν τις φυσικές του ιδιότητες και το καθιστούν, άλλες περισσότερο υδαρές (wet water) και άλλες περισσότερο ιξώδες (viscous water). Αυξάνουν δηλαδή την επιφανειακή του τάση, ή την πυκνότητά του.

Η δράση των επιβραδυντών αυτών διαρκεί μέχρι να εξατμιστεί το νερό στο οποίο έχουν διαλυθεί, γι αυτό και ονομάζονται επιβραδυντές βραχείας διάρκειας.

Για τις ουσίες που καθιστούν το νερό περισσότερο ιξώδες έχει αποδειχθεί ότι:

- 1) Επικολλάται εύκολα και γι αυτό συνδέεται στενότερα με τις δασικές καύσιμες ύλες και επομένως εμφανίζει μικρότερες απώλειες κατασβεστικού υγρού .
- 2) Εξαπλώνεται σε μία συνεχή επικάλυψη σε όλη την επιφάνεια των καυσίμων, σε παχύ στρώμα, το πάχος του οποίου πολλές φορές είναι πολλαπλάσιο του καλυπτόμενου από το κοινό νερό και γι αυτό απορροφά μεγαλύτερη ποσότητα θερμότητας από την καιγόμενη δασική ύλη και την υποβιβάζει έτσι κάτω από το σημείο ανάφλεξης της .
- 3) Το ξηρό και σκληρό στρώμα που σχηματίζεται από τέτοια ιξώδη μέσα μετά την εξάτμιση του νερού, βοηθά στην απομόνωση της καιγόμενης δασικής ύλης από το οξυγόνο του αέρα και ακολούθως συντελεί στην κατάσβεση της φωτιάς .

Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή του νερού σε υδαρές αποφεύγονται σήμερα καθώς έχει αποδειχθεί ότι εμφανίζουν αυξημένη διαβρωτική δράση και δηλητηριώδεις επιδράσεις για τον άνθρωπο και τα ζώα .

Ενδεικτικά αναφέρονται κάποια επιβραδυντικά βραχείας διάρκειας :

- § CMC-7H3S (Sodium carboxymethylcellulose) : κρυσταλλική αδρανής σκόνη
- § Gerald : συνθετικό οργανικό πολυμερές μίγμα της DOW CHEMICAL Co.
- § Οι Άργιλοι (μπετονίτης): κύριο συστατικό ο μονταμαριλλονίτης $[(MgCa)OAl_2O_2S_2 \cdot n H_2O]$ [4]

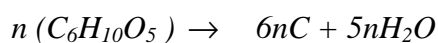
2.3.2 Μακράς διάρκειας επιβραδυντικά

Σε αυτή την κατηγορία ανήκει ο επιβραδυντής που χρησιμοποιήσαμε στην εργασία μας (FIRE TROL 931) .

Είναι γνωστό από τη φυσικοχημεία ότι ο διαποτισμός ινών κυτταρίνης με ορισμένα άλατα, εμποδίζει την καύση .

Τα φωσφορικά και αμμωνιακά άλατα ισχυρών οξέων, τα οποία είναι κατά κανόνα θερμικά ασταθή, όταν επικάθονται στην επιφάνεια των καιγόμενων δασικών υλών, μεταβάλλουν τον χημισμό της προθερμικής φάσης της φωτιάς και έτσι συντελούν στο σβήσιμό της .

Με την παρουσία αυτών των επιβραδυντών, οι οποίοι κατά βάση είναι θεϊκά και φωσφορικά λιπάσματα, δημιουργείται στην επιφάνεια της βλάστησης ένα απανθρακωμένο στρώμα άκαυστου άνθρακα κατά την αντίδραση :



το οποίο παίζει διπλό ρόλο :

- i) συνιστά ένα προστατευτικό κατά της θερμότητας θώρακα , το οποίο καθυστερεί έτσι την πυρόλυση των εσωτερικών στρωμάτων της καύσιμης ύλης
- ii) εμποδίζει την διαφυγή εύφλεκτων αερίων και την ένωση τους με το οξυγόνο του αέρα [4].

Η ύπαρξη οξέων στους επιβραδυντές όπως H_3PO_4 και H_2SO_4 μετατρέπουν την κυτταρίνη όχι σε tar (βιοέλαιο το οποίο περιέχει τα εύφλεκτα προϊόντα της λεβογλυκοζάνης και πτητικά), το οποίο διασπάται σε εύφλεκτα μόρια όπως αιθάνιο, μεθάνιο, βουτάνιο, αλδεύδες και κετόνες αλλά σε περισσότερο άκαυστο C (Char). Οι αλλαγές που συμβαίνουν είναι οι εξής:

- 1) Τα οξέα δρουν ως καταλύτες που μεταβάλλουν την πυρόλυση , έτσι ώστε η θερμική αποσύνθεση να αρχίζει από χαμηλότερη θερμοκρασία .
- 2) Η ποσότητα των υδρατμών και του CO_2 αυξάνει, απομακρύνοντας θερμότητα.
- 3) Η ποσότητα του άκαυστου Char αυξάνει από 10% σε 30 – 60% σε βάρος του tar.
- 4) Το τριοξείδιο του θείου SO_3 και το πεντοξείδιο του φωσφόρου που παράγονται από την διάσπαση των ενεργών αλάτων, οξειδώνουν το ελεύθερο υδρογόνο και εμποδίζουν έτσι την καύση του με έκρηξη και υψηλή απόδοση θερμότητας .

Ως επιβραδυντικά μακράς διάρκειας χρησιμοποιούνται η φωσφορική αμμωνία (ως όξινο φωσφορικό διαμμώνιο ,DAP = NH_4HPO_4 με το εμπορικό όνομα PHos-Chek),το φωσφορικό μονοαμμώνιο MAP= $NH_4H_2PO_4$ και η θειική αμμωνία AS η οποία έχει τα 2/3 της επιβραδυντικής ικανότητας σε ίσα βάρη από το φωσφορικό διαμμώνιο, είναι όμως περισσότερο ευκολοδιάλυτη και δημιουργεί με λίγη ανάμειξη, 25% διαλύματα . Επομένως ίσοι όγκοι 25% θειικής αμμωνίας, θα έχουν 2 φορές μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα από 8% φωσφορικής αμμωνίας . Η εκλογή εξαρτάται από το κόστος .

Στο εμπόριο για την βελτίωση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων, τα παραπάνω φωσφορικά ή θειικά λιπάσματα κυκλοφορούν με την βοήθεια διαφόρων προσθέτων :

Ø Αντιδιαβρωτικοί παράγοντες (Corrosion inhibitors)

Οι αντιδιαβρωτικοί παράγοντες απαιτούνται για την αποφυγή διαβρώσεως του μεταλλικού εξοπλισμού αποθήκευσης, μηχανολογικού εξοπλισμού μεταφοράς (αντλίες, σωληνώσεις κ.λ.π.). Ιδιαίτερα η χρήση τους είναι απαραίτητη αν τα κινητά μέρη είναι κατασκευασμένα από μαλακό ατσάλι ή χαλκό ή ορείχαλκο, καθώς επίσης και στα αλουμινένια μέρη του αεροπλάνου, που είναι εκτεθειμένα στο εξωτερικό κάτω μέρος του. Οι αντιδιαβρωτικοί παράγοντες αυξάνουν κατά πολύ το κόστος του επιβραδυντή, περίπου 20%.

Ø Χρώμα : (Fe₂O₃ ή fugitive χρώμα)

Οι επιβραδυντές πρέπει να χρωματίζονται για να μπορεί ο πιλότος να βλέπει την ρίψη τους. Πρέπει τμηματικά να ρίχνει τον επιβραδυντή σε μια συνεχόμενη ταινία (π.χ. δημιουργία φράγματος φωτιάς) χωρίς να υπάρχει κάποιο χάσμα από το οποίο θα διαφύγει η φωτιά. Η επικάλυψη των τμημάτων θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μη αυξάνει το κόστος του επιβραδυντή.

Τα οξειδία του σιδήρου είναι ένα σχετικά φτηνό χρώμα το οποίο έχει υψηλή διακρίνεται εύκολα και έχει ευρεία χρήση. Όσοι προτιμούν μια εξασθενίζουσα βαφή (fugitive) πληρώνουν περίπου 13% περισσότερο ανά μίγμα γαλονιού στις Η.Π.Α. Το ξεθώριασμα του αρχίζει αμέσως με την έκθεση στο ηλιακό φως και ξεθωριάζει εντελώς σε μια εβδομάδα έως ένα μήνα. Ο χρόνος που απαιτείται εξαρτάται από την ηλιοφάνεια [4].

Ø Κολλώδη μέσα

Τα φυτικά κολλοειδή, όπως είναι η κυτταρινούχος καρβοξυ – μεθυλο – κελουλόζη (C.M.C.), η κόλλα Cuar Cum και διάφοροι παχυντές αργίλου, χρησιμοποιούνται σαν βοηθητικά υλικά στους επιβραδυντές μακράς διάρκειας, γιατί με το υψηλό ιξώδες που έχουν, βοηθούν στην καλύτερη ρίψη τους από αέρος, συμπαρασύρονται λιγότερο από τον άνεμο και διασπείρουν καλύτερα τα άλατα των επιβραδυντών στην υγρή φάση. Επίσης τα συγκρατούν περισσότερο στα φύλλα και τους κορμούς και επιπλέον εμποδίζουν την ταχεία εξάτμιση του νερού της φλεγόμενης ύλης [4].

Οι επιβραδυντές μακράς διάρκειας κυκλοφορούν ευρέως στο εμπόριο :

- ✓ PHos-Chek
- ✓ PHos-Chek G75F
- ✓ PHos-Chek D75-F
- ✓ Pyro
- ✓ P25-051
- ✓ P25-052
- ✓ Fire Trol GTS-R
- ✓ Fire Trol LCG-R
- ✓ Fire Trol LCA-F
- ✓ Fire Trol LCM-R
- ✓ **Fire Trol-931**

2.3.3. Αφροί

Η χρησιμοποιούμενη ουσία είναι σε τετηγμένη ή αφρώδη μορφή, κατανέμεται επιφανειακά στο κυτταρινούχο υλικό εμποδίζοντας την έξοδο από αυτό των πτητικών συστατικών του και παράλληλα εμποδίζοντας την προσέγγιση του O₂ στη ζώνη καύσης. Οι αφροί χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατάσβεση πετροχημικών προϊόντων (καύσιμα – λιπαντικά), αλλά δεν αποκλείεται και η χρήση

τους στην κατάσβεση των δασικών πυρκαγιών. Οι αφροί σκεπάζουν την δασική ύλη σαν κουβέρτα, αυξάνουν το κολλώδες του διαθέσιμου νερού πάνω στη βλάστηση, όπου εφαρμόζονται, και έτσι κρατούν το νερό πάνω στην καιγόμενη ύλη με αποτέλεσμα την αναχαίτιση της φωτιάς.

Υπάρχουν 3 μορφές αφρού :

- § Foam concentrate (ξηρή σκόνη)
- § Foam solution (διάλυμα αφρών)
- § Foam bubbles (μίγμα concentrate, νερό και αέρα) [4].

Οι συνηθέστεροι τύποι που χρησιμοποιούνται είναι: Silv-Ex, PHos-Chec WD-881, Fire Trol Fire Foam 103B, Fire Trol Fire Foam 104, Fire Quench, ForExpan S, Fyrocap B-136 [4].

2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα επιβραδυντών δασικών πυρκαγιών

2.4.1 Χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν τα χημικά επιβραδυντικά

- ✓ Να έχουν μεγάλη επιβραδυντική ικανότητα
- ✓ Να έχουν μικρό κόστος
- ✓ Να έχουν εύκολη διάλυση και αργή καθίζηση
- ✓ Να μην είναι τοξικά
- ✓ Να μην είναι διαβρωτικά
- ✓ Να είναι μακράς διάρκειας
- ✓ Να έχουν χρώμα για να φαίνονται πάνω στη βλάστηση
- ✓ Να προσκολλώνται καλά στη βλάστηση [4].

2.4.2 Πλεονεκτήματα χρήσης των χημικών επιβραδυντικών

- ✓ Ο πολλαπλασιασμός της κατασβεστικής ικανότητας του νερού .
- ✓ Η ικανότητα τους να δρουν αποτελεσματικά σαν επιβραδυντικά ακόμη και μετά την πλήρη εξάτμιση του νερού .
- ✓ Η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε περιοχές όπου είναι δύσκολο να δημιουργηθούν με όργανο αντιπυρικές γραμμές .
- ✓ Η δυνατότητα γρήγορης ενίσχυσης των δρόμων, δημιουργώντας έτσι μια πιο αποτελεσματική, πλατύτερη, γραμμή ελέγχου πυρκαγιάς [4].

2.4.3 Μειονεκτήματα χρήσης των χημικών επιβραδυντικών

- ✓ Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις στο έδαφος και στους υδάτινους αποδέκτες .
- ✓ Το κόστος τους .
- ✓ Η ανάγκη φροντίδας και γνώσης για την προμήθεια πρόσθετων εφοδίων.
- ✓ Οι πρόσθετες διαδικασίες για την αποθήκευση, ανάμιξη και διανομή τους
- ✓ Η ανάγκη εκπαίδευσης για τη σωστή αποθήκευση και χρήση τους [4].

2.4.4 Αποτελεσματικότητα ενός χημικού επιβραδυντικού

Η αποτελεσματικότητα των επιβραδυντών πυρκαγιάς συνδέεται με τη μείωση της ευφλεκτότητας και της καύσης και σχετίζεται με το διαθέσιμο P_2O_5 στο μίγμα επιβραδυντών. Η αποτελεσματικότητα του επιβραδυντή βασίζεται στη χημική ικανότητα του να εμποδίσει ή να μειώσει την καύση και μπορεί να αξιολογηθεί από τον παράγοντα SF (superiority factor), η τιμή του οποίου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0,6 για του επιβραδυντή που εγκρίνεται από την Δασική Υπηρεσία.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα είναι πάρα πολλοί και συνεχώς μεταβάλλονται :

- Η ποσότητα του επιβραδυντικού που εφαρμόζεται
- Η αναλογία του χημικού επιβραδυντικού στο υδατικό διάλυμα
- Ο τρόπος και ο χρόνος εφαρμογής τους
- Η ποσότητα των δασικών καύσιμων υλών
- Η διάταξη, το είδος, η κατάσταση των δασικών καύσιμων υλών
- Τα κλιματικά στοιχεία της ημέρας.

Από τη διεθνή βιβλιογραφία και από πειράματα που έχουν γίνει για την αξιολόγηση ξένων και Ελληνικών χημικών επιβραδυντικών προκύπτει ότι τα επιβραδυντικά πολλαπλασιάζουν την αποτελεσματικότητα του νερού στην κατάσβεση των δασικών πυρκαγιών. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι τη διπλασιάζουν όταν χρησιμοποιούνται απευθείας πάνω στις φλόγες και την τετραπλασιάζουν όταν χρησιμοποιούνται μπροστά από το μέτωπο της φωτιάς. Ένα άλλο συμπέρασμα που προκύπτει με βεβαιότητα είναι ότι όσο παρέρχεται ο χρόνος από τη στιγμή της εφαρμογής τους στα δασικά καύσιμα, τόσο μειώνεται η αποτελεσματικότητά τους [4].

2.4.5 Πότε πρέπει να χρησιμοποιούμε τα χημικά επιβραδυντικά

Τα διαλύματα των χημικών επιβραδυντών δεν μπορούν να υποκαταστήσουν τη χρήση του νερού στην κατάσβεση μιας δασικής πυρκαγιάς. Ο ρόλος τους είναι μόνο βοηθητικός και περιορίζεται στο να δημιουργήσουν φράγματα μπροστά από το μέτωπο της φωτιάς ώστε οι επίγειες δυνάμεις να περιορίσουν και τελικά να σβήσουν την φωτιά. Επομένως τα χημικά επιβραδυντικά δεν είναι πανάκεια και υπάρχουν περιπτώσεις που είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί μόνο νερό. Άρα στην περίπτωση που έχουμε δυνατότητα να ρίχνουμε πάνω ή λίγο πιο μπροστά από το μέτωπο της πυρκαγιάς, πλέον της διπλάσιας ποσότητας νερού από ότι χημικό επιβραδυντικό, τότε είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούμε νερό.

Στις εξής περιπτώσεις θα πρέπει να χρησιμοποιούνται χημικά επιβραδυντικά:

- ✓ Όταν τα αεροσκάφη προσγειώνονται αναγκαστικά σε αεροδρόμιο για τον ανεφοδιασμό τους
- ✓ Για τη δημιουργία ζωνών αναχαίτισης σε απόσταση 50- 100 m. μπροστά από το εκτεταμένο μέτωπο της φωτιάς
- ✓ Για την άμεση κατάσβεση από τον αέρα των μικρών εστιών φωτιάς ώστε να προληφθεί η εξάπλωση τους [4]

2.4.6 Εφαρμογή επιβραδυντών δασικών πυρκαγιών

Ο επιβραδυντής δασικής πυρκαγιάς εφαρμόζεται συνήθως από τα εναέρια συστήματα ρίψης, η επίγεια εφαρμογή αντιπροσωπεύει λιγότερο από 1% της συνολικής ποσότητας επιβραδυντών που χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο. Στην Ελλάδα δεν εφαρμόζεται ακόμα η εναέρια ρίψη. Κατά τις εναέρια ρίψεις έχει υπολογιστεί ότι 30% χρησιμοποιείται σε απευθείας προσβολή της πυρκαγιάς. Η εναέρια ρίψη είναι συχνότερη από την επίγεια εφαρμογή δεδομένου ότι η τελευταία παρουσιάζει δυσκολίες στην μεταφορά των χημικών προϊόντων και προβλήματα από την χρήση του ίδιου συστήματος εφαρμογής.

Η εναέρια ρίψη και επομένως η τελική επίγεια διανομή του επιβραδυντικού επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους οι οποίες μπορούν να διαιρεθούν σε παράγοντες που επιδρούν στο επίγειο σχέδιο, στα πραγματικά χαρακτηριστικά και στα κρίσιμα χαρακτηριστικά των αντιπυρικών ζωνών:

- 1) στο επίγειο σχέδιο (ύψος και ταχύτητα πτήσης, κατεύθυνση και ταχύτητα του ανέμου, η γεωμετρία της δεξαμενής και οι φυσικές ιδιότητες των πρόσθετων ουσιών).
- 2) στα πραγματικά χαρακτηριστικά των αντιπυρικών ζωνών (ύψος βλάστησης, επίπεδο κάλυψης και τα κολλοειδή μέσα του επιβραδυντή).
- 3) στα κρίσιμα χαρακτηριστικά των αντιπυρικών ζωνών (η συμπεριφορά της δασικής πυρκαγιάς και πλάτος, μήκος, επίγειο σχέδιο της αντιπυρικής ζώνης) [4].

3. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις επιβραδυντών δασικών πυρκαγιών στο έδαφος και στους υδάτινους αποδέκτες

Η εφαρμογή των επιβραδυντών δασικών πυρκαγιών και η μεταφορά τους στο περιβάλλον μπορεί να έχει τοξικές επιπτώσεις στους οργανισμούς. Λόγω της ιδιαίτερα σημαντικής συμβολής των επιβραδυντών στον έλεγχο και την αντιμετώπιση των δασικών πυρκαγιών, αρχικά δεν δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στις επιπτώσεις της χρήσης τους στο περιβάλλον. Ωστόσο ακόμη και ουσίες χαμηλής τοξικότητας είναι δυνατό να προκαλέσουν δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις όταν ο ρυθμός ή η ένταση της χρήσης τους είναι ιδιαίτερα μεγάλη [14].

Τα αμμωνιόνια (NH_4), τα φωσφορικά (PO_4) και τα θειικά ιόντα (SO_4) είναι οι χημικές ουσίες που περιέχονται στους επιβραδυντές δασικών πυρκαγιών και οι οποίες πιθανότατα έχουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Το αμμώνιο είναι διαθέσιμο στα φυτά άμεσα ή /και έμμεσα (ως νιτρώδες και νιτρικό άλας). Ένα μέρος του είναι δυνατό να απονιτροποιηθεί (εξατμιζόμενο ως αέριο αζώτου) και ένα άλλο πιθανόν να διηθηθεί στο υπόγειο νερό ή στα ρεύματα. Ένα ποσοστό αμμωνίου μπορεί επίσης να δεσμευτεί από στρώματα αργίλου. Τα φωσφορικά μπορούν να προσληφθούν άμεσα από τα φυτά (με αποδοτικότητα 20%) και έμμεσα (μετατρέπόμενο χημικά σε άλλες διαθέσιμες μορφές), ή να χαθούν στο νερό του εδάφους. Τα θειικά ιόντα σχηματίζοντας θειικό οξύ προκαλούν μείωση του pH του εδάφους. Μ' αυτό τον τρόπο στοιχεία όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο γίνονται περισσότερο διαλυτά [14].

3.1 Επιπτώσεις στα γερσαία οικοσυστήματα

Οι επιβραδυντές δασικών πυρκαγιών δεν βλάπτουν, σε γενικές γραμμές, το έδαφος και τη βλάστηση. Η ευρεία χρήση χημικών που περιέχουν διάφορες ενώσεις του αμμωνίου, έχει θεωρηθεί εδώ και καιρό ότι προκαλεί ελάχιστες τοξικές ή περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Για την ακρίβεια, οι μακράς διάρκειας επιβραδυντές είναι πιθανό να ωφεληθούν την φύση εξ αιτίας της θετικής επίδρασής τους στην ανάπτυξη των δέντρων, των φυτών και της χλόης μιας και αυτές οι χημικές ουσίες αποτελούνται κυρίως από λιπάσματα. Σε σπάνιες περιπτώσεις, η εφαρμογή υπερβολικής ποσότητας επιβραδυντή μπορεί να είναι επιβλαβής για το έδαφος και τα φυτά. Η ελεύθερη αμμωνία (NH_3) μπορεί επίσης να είναι ιδιαίτερα τοξική σε εδάφη με χαμηλή ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και χαμηλή μικροβιακή δραστηριότητα. Παρ' όλα αυτά οι κίνδυνοι αυτοί δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικοί και δεν προκαλούν μόνιμες βλάβες [14].

Οι επιβραδυντές που περιέχουν αμμωνία μπορεί έμμεσα να προκαλέσουν νιτρική δηλητηρίαση στα χορτοφάγα θηλαστικά από τις αυξημένες λήψεις νιτρικών αλάτων μέσω των φυτών. Ωστόσο αυτό δεν είναι ιδιαίτερα πιθανό αφού η διαδικασία λήψης νιτρικών αλάτων από τα φυτά απαιτεί 2-3 εβδομάδες και συμβαίνει μόνο σε ασυνήθιστες συνθήκες χαμηλού φωτός και υψηλών θερμοκρασιών και όταν η ξηρασία αργεί να εμφανιστεί. Όμως, ακόμα και κάτω από αυτές τις συνθήκες, η συνολική επίδραση θα ήταν μικρή αφού οι περιοχές όπου εφαρμόζονται οι επιβραδυντές είναι μικρές και η μολυσμένη με νιτρικά χορτονομή είναι μόνο ένα

μικρό μέρος της διατροφής των χορτοφάγων θηλαστικών που μπορεί πιο εύκολα να επηρεαστούν [14].

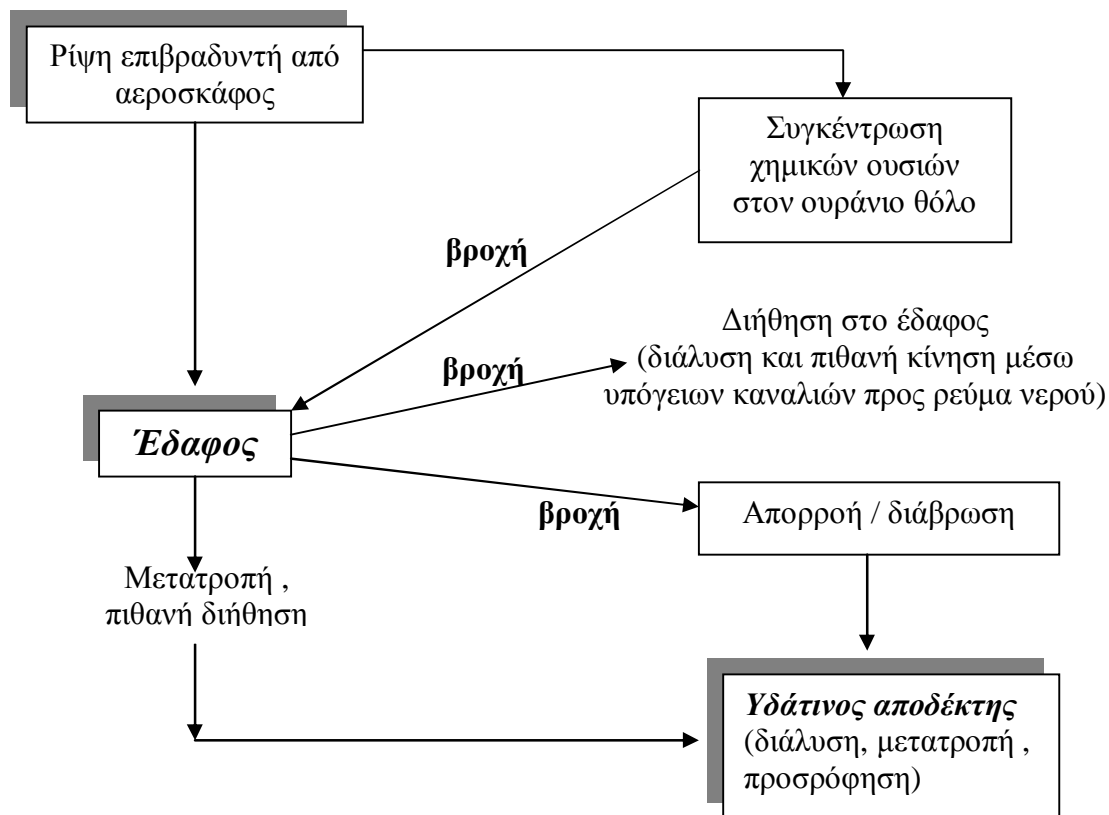
Συγκεκριμένα για το Fire Trol 931, οι επιπτώσεις του στη βλάστηση εξαρτώνται από το βαθμό εφαρμογής του. Οι επιπτώσεις που θα αναφερθούν παρακάτω αποτελούν προϊόν οπτικής παρακολούθησης κατά τη διάρκεια 15 ημερών μετά από ρίψη του επιβραδυντή σε περιοχή της Γαλλίας το 1997 :

- Σε μικρές ποσότητες, η επίδραση είναι κυρίως επιφανειακή, με αποτέλεσμα κόκκινο χρωματισμό στη βλάστηση που παραμένει.
- Σε μέτριες ποσότητες ο κόκκινος χρωματισμός είναι πολύ έντονος. Ορισμένα δέντρα καταστρέφονται ελαφρά αλλά όχι ολοκληρωτικά. Μόνο ορισμένα είδη παρουσιάζουν εγκαύματα στο φύλλωμά τους.
- Το αντίκτυπο της ρίψης μεγάλων έως πολύ μεγάλων ποσοτήτων είναι πολύ πιο σημαντικό αφού παρατηρήθηκε ξερίζωμα των φυτών και κάποιες φορές μεταφορά σε κοντινές αποστάσεις. Τα περισσότερα είδη φυτών χάνουν τα φύλλα τους και όσα φύλλα απομένουν είναι τελείως ξηρά. Η επαναφορά της βλάστησης σε ένα έδαφος στο οποίο έχει εφαρμοστεί μεγάλη ποσότητα επιβραδυντή μπορεί να είναι αρκετά αργή και δύσκολη εξαιτίας της πολύ σημαντικής ιοντικής ανισορροπίας [10].

3.2 Επιπτώσεις στα υδατικά οικοσυστήματα

Σύμφωνα με τις μελέτες, η δυσμενέστερη επίπτωση που έχουν οι επιβραδυντές δασικών πυρκαγιών στο περιβάλλον, είναι αυτή που προκαλείται στα υδατικά οικοσυστήματα όπου υποβαθμίζεται σημαντικά η ποιότητα του νερού. Το γεγονός αυτό επιδρά αρνητικά στα ψάρια γλυκού νερού αλλά και τους υπόλοιπους υδρόβιους οργανισμούς. Πολλά ιόντα, στις συγκεντρώσεις που βρίσκονται στους σύγχρονους επιβραδυντές πυρκαγιές, είναι πολύ επικίνδυνα για την υδρόβια ζωή [14].

Οι επιβραδυντές πυρκαγιές που εφαρμόζονται στα οικοσυστήματα μπορούν είτε να εκπλυθούν από την επιφάνεια του εδάφους προς κάποιο υδάτινο αποδέκτη είτε να διηθηθούν στο υπέδαφος και να μεταφερθούν μέσω υπόγειων καναλιών σε ρεύματα ή άλλους υδάτινους αποδέκτες. Οι αποθέσεις νιτρικού άλατος, αμμωνίας, οργανικού αζώτου, ή φωσφορικού άλατος στη ροή των ρευμάτων λόγω της διήθησης ή της απορροής των χημικών ουσιών, είναι σπανίως σε ποσότητες τέτοιες ώστε να προκληθεί κάποια μόνιμη καταστρεπτική επίδραση [14].



Σχήμα 3.1: Μηχανισμοί μεταφοράς επιβραδυντών δασικών πυρκαγιών σε υδάτινους αποδέκτες [16]

Η πιο άμεση και σημαντική επίδραση στο νερό οφείλεται στην απ'ευθείας εφαρμογή των επιβραδυντών, αλλά είναι πιθανώς η πλέον παροδική. Ο βαθμός της επίδρασης των χημικών ουσιών στα υδρόβια είδη εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της περιοχής, όπως η απότομη κλίση του εδάφους και το μέγεθος των ρευμάτων του ποταμού[14].

Η τοξική συγκέντρωση των επιβραδυντών και η διάρκεια της έκθεσής του σε αυτό λειτουργούν αντιστρόφως ανάλογα ως προς τη δυνατότητα ενός ψαριού να επιβιώσει. Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας στο νερό είναι ανάλογη της ποσότητας αμμωνίου που περιέχεται στον επιβραδυντή, της θερμοκρασίας και του pH του υδάτινου αποδέκτη καθώς οι παράμετροι αυτοί επηρεάζουν την ισορροπία της αντίδρασης μετατροπής του αμμωνίου σε αμμωνία. Μια μεγάλη κοίτη μπορεί να αντέξει απορροές μολυσμένων υδάτων καθώς με τον μεγάλο όγκο νερού αυξάνεται ο βαθμός διαλυτότητας ενώ μειώνεται ο παράγοντας τοξικότητας [14].

Σύμφωνα με μελέτες, συγκεκριμένα για το Fire Trol 931 έχουν παρατηρηθεί τα εξής:

Τα αζωτούχα και κυρίως τα φωσφορικά συστατικά που μεταφέρονται λόγω της άμεσης –απευθείας ρίψης του επιβραδυντή μέσα σε ένα υδατόρευμα μπορούν,

αν η ιοντική ποσότητα εισαγωγής – εισόδου είναι πολύ σημαντική, να προκαλέσουν αύξηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και επίσης φαινόμενο ευτροφισμού* [10].

Οι απευθείας ρίψεις πάνω στο ρεύμα του νερού αποτελούν εξαίρεση και τα φαινόμενα αυτο-καθαρισμού προσφέρουν πολύ μικρό χρόνο παραμονής στα ιοντικά συστατικά που περισσεύουν [10].

Πράγματι η διάλυση, που είναι συνάρτηση της παροχής του νερού (m^3/sec) και η κατά μήκος διασπορά (η ανταλλαγή μεταξύ των διαφορετικών διαδοχικών στρωμάτων νερού), μας επιτρέπουν να εξομαλύνουμε (ταπεινώσουμε) τις παρατηρούμενες κορυφές της συγκέντρωσης [10].

** Ευτροφισμός : ο εμπλουτισμός των νερών σε θρεπτικά συστατικά αζώτου και φωσφόρου με αποτέλεσμα την ανατροπή της τροφικής αλυσίδας, αφού τα σχηματιζόμενα άλγη είναι ακατάλληλα ως τροφή του ζωοπλαγκτού. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση των υδρόβιων φωτοσυνθετικών οργανισμών οδηγεί σε ανάλογη αύξηση των καταναλωτών και των αποικοδομητών και κατά συνέπεια σε αύξηση των απαιτήσεων τους σε οξυγόνο ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες αναπνοής τους. Οι αποικοδομητές στη συνέχεια χρησιμοποιούν όλο σχεδόν το διαλυμένο στο νερό οξυγόνο για να ανοργανοποιήσουν τη νεκρή κυρίως βιομάζα που θα συσσωρευτεί, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει το θάνατο άλλων οργανισμών από έλλειψη οξυγόνου [2].*

Η επιφανειακή απορροή μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα, γιατί αντίθετα από την άμεση - μαζική και μικρής διάρκειας - εφαρμογή, δίνει μία συνεχή συνεισφορά του επιβραδυντή με μικρή συγκέντρωση αλλά επί μεγάλο χρονικό διάστημα [10].

Επιπλέον, τα φωσφορικά ιόντα, που έχουν προσροφηθεί πάνω στα ορυκτά συστατικά του εδάφους, μπορούν να παρασυρθούν από τις πρώτες φθινοπωρινές βροχές λόγω της προδιάθεσης που εμφανίζουν τα καμένα εδάφη για διάβρωση. Αυτά τα ορυκτά συστατικά μπορούν να αποθεθούν λόγω καθίζησης και τα φωσφορικά ιόντα να ξαναδιαλυθούν μετά από ένα διάστημα μη καθορισμένο [10].

Συμπερασματικά, στα υδατικά οικοσυστήματα ο κίνδυνος από τους επιβραδυντές πυρκαγιών είναι μεγαλύτερος απ'ότι στα χερσαία. Οι δύο σημαντικότερες παράμετροι που καθορίζουν το βαθμό της περιβαλλοντικής επίπτωσης των επιβραδυντών είναι η ποσότητα του επιβραδυντή και η περιοχή εφαρμογής της. Λαμβάνοντας υπ'όψιν τους δύο αυτούς παράγοντες είναι δυνατό να επιτευχθεί η μείωση της θνησιμότητας των ψαριών που οφείλεται στους επιβραδυντές. Παρόλ'αυτά οι κίνδυνοι που προέρχονται από τη χρήση των επιβραδυντών δεν είναι δυνατόν να ποσοτικοποιηθούν εύκολα. Γι αυτό πρέπει να αξιολογούνται διεξοδικά στην εκάστοτε περιοχή ανάλογα με τα τοπικά χαρακτηριστικά της [14].

3.3 Ρύπανση των υδροφορέων (υδροφόρων στρωμάτων)

Η ρύπανση των υδροφόρων στρωμάτων από χημικά συστατικά του τύπου των λιπασμάτων είναι ένα φαινόμενο που παρατηρείται όταν συνυπάρχουν οι παρακάτω συνθήκες :

- ποσότητα ιόντων ικανή να διαταράξει την οικολογική ισορροπία και να προκαλέσει καταστροφικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία
- αρκετά σημαντική βροχόπτωση για να προκαλέσει έκπλυση αυτών των ιόντων
- φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους που ευνοούν μια γρήγορη διήθηση (υψηλός συντελεστής διαπερατότητας, μεγάλο μακροπορώδες, παρουσία καρστικών σχηματισμών, μικρό πάχος εδάφους)
- παρουσία ενός ελεύθερου ή ημι-ελεύθερου υδροφορέα, ικανού να μολυνθεί

Πρέπει να επισημάνουμε ότι μόνο οι ελεύθεροι υδροφορείς μπορούν να μολυνθούν γρήγορα εξαιτίας της ολοκληρωτικής ή μερικής έλλειψης ανώτερων, αδιάβροχων ορίων του υδροφορέα. Επίσης, η τροφοδοσία των υδροφόρων στρωμάτων λαμβάνει χώρα το χειμώνα. Αυτή η τελευταία διαπίστωση μας επιτρέπει να κρίνουμε την σημασία του κλιματικού παράγοντα στην προστασία των υδροφόρων στρωμάτων.

Συμπερασματικά :

- Οι ρίψεις επιβραδυντή πραγματοποιούνται σε περιόδους πυρκαγιών των δασών, επομένως στις περισσότερες περιπτώσεις κατά τη θερινή περίοδο. Η ξηρασία που οφείλεται στις θερινές κλιματικές συνθήκες της Μεσογείου ευνοεί την εξάτμιση του νερού που περιέχεται μέσα στον επιβραδυντή.

Αυτός ο επιβραδυντής μη μπορώντας πλέον να διεισδύσει στο έδαφος, μένει στην επιφάνεια με τη μορφή μιας "κρούστας". Τα πρώτα νερά που προέρχονται από τις -συνήθως βίαιες – καταιγίδες φθινοπωρινές, δεν διεισδύουν στο έδαφος και έχουν την τάση να λιμνάζουν, παρασύροντας τον επιβραδυντή στο επιφανειακό υδρογραφικό δίκτυο.

- Η απουσία βροχής μετά τη ρίψη επιβραδυντή κατά τη διάρκεια τουλάχιστον 15 ημερών μπορεί να επιτρέψει στα φωσφορικά συστατικά να προσροφηθούν στο αργίλο-χουμικό πλέγμα στην περίπτωση που το νερό που περιέχεται στον επιβραδυντή, και δεν έχει πλήρως εξατμιστεί, επιτρέπει τη διήθηση στο έδαφος. Αυτή η διεργασία γίνεται περισσότερο ενεργή με το πέρασμα του χρόνου.

Τα νιτρικά ιόντα μπορούν, αντίθετα, να δημιουργήσουν πραγματικά προβλήματα διότι διαπερνούν εύκολα το έδαφος και εκπλένονται γρήγορα. Εντούτοις, η παρουσία δασικής βλάστησης σε γειτονικά εδάφη με τις ζώνες όπου έχει εφαρμοστεί επιβραδυντής, μετριάξει ελαφρώς αυτήν την έκπλυση και ελαττώνει τις ποσότητες των ιόντων στο έδαφος, καταναλώνοντας νιτρικά και αμμωνιακά ιόντα.

Η καθαριστική λειτουργία του εδάφους είναι επίσης σημαντικός παράγοντας για την προστασία των υδροφόρων στρωμάτων. Η ακόρεστη ζώνη του εδάφους παίζει το ρόλο του φυσικού αυτο-καθαριστή, μέσω της διαπερατότητας και της κοκκομετρίας της. Αν διαπιστωθεί ότι ο ρυπαντής πέρασε διαμέσου αυτής της καθαριστικής ζώνης, η εξάπλωση της ρύπανσης δεν συναντά πρακτικά κανένα εμπόδιο. Εντούτοις, η ρύπανση μετριάζεται από την στασιμότητα των εισροών του ρυπαντή λόγω του αργού φιλτραρίσματος μέσω του εδάφους.

Μέσα στο υδροφόρο στρώμα (ή στον υδροφορέα), λόγω της απουσίας του οξυγόνου, οργανικού υλικού και μικροοργανισμών, ο καθαριστικός ρόλος είναι πολύ περιορισμένος. Μόνο τα φαινόμενα διάλυσης μέσα στο υδροφόρο στρώμα, ιδίως αν η παροχή του στρώματος είναι σημαντική, επιτρέπουν την μείωση των επιπτώσεων της ρύπανσης [10].

3.4 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Δύο είναι τα κυριότερα ζητήματα που επιβάλλουν η χρήση των επιβραδυντών πυρκαγιών να γίνεται με σεβασμό προς την ανθρώπινη υγεία :

- § Το ζήτημα της ασφάλειας που σχετίζεται με την προετοιμασία και την εφαρμογή των επιβραδυντών. Ο χειρισμός των ουσιών αυτών πρέπει να γίνεται με βάση τις οδηγίες που παρέχονται από τους προμηθευτές ώστε να είναι ασφαλής.
- § Ο τομέας της δημόσιας υγείας που σχετίζεται με την αποβολή συστατικών των επιβραδυντών πυρκαγιών στο περιβάλλον. Είναι ένα σύνθετο ζήτημα καθώς οι επιμολυντικές ουσίες δεν πρέπει να εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα σε ποσότητες που πιθανόν να προκαλέσουν βραχυπρόθεσμες ή μακροπρόθεσμες συνέπειες [16].

Συγκεκριμένα, η εισδοχή νιτρικών ιόντων στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του πόσιμου νερού και των τροφίμων, κυρίως των νωπών λαχανικών, έχει εγείρει δύο κύρια ζητήματα που σχετίζονται με ενδεχόμενες κλινικές-παθολογικές επιδράσεις. Το πρώτο ζήτημα αναφέρεται στον κίνδυνο της *μεθαιμογλουβιναιμίας*, ή αλλιώς του «συνδρόμου κυάνωσης των βρεφών» (*blue baby syndrome*) και το δεύτερο στον αυξημένο κίνδυνο προσβολής από καρκίνο του γαστρο-εντερικού συστήματος σε ενήλικα άτομα.

Στις προηγμένες χώρες γενικότερα οι πληθυσμοί είναι εκτεθειμένοι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νιτρικών, λόγω της τάσης για μεγαλύτερη συμμετοχή των χορταρικών στο διαιτολόγιο, αλλά και λόγω ανερχόμενης στάθμης νιτρικών στο πόσιμο νερό [8].

4. Έδαφος και κυριότερες διεργασίες που συμβαίνουν στο έδαφος και στο νερό

4.1 Δομή του εδάφους

4.1.1 Ορισμός

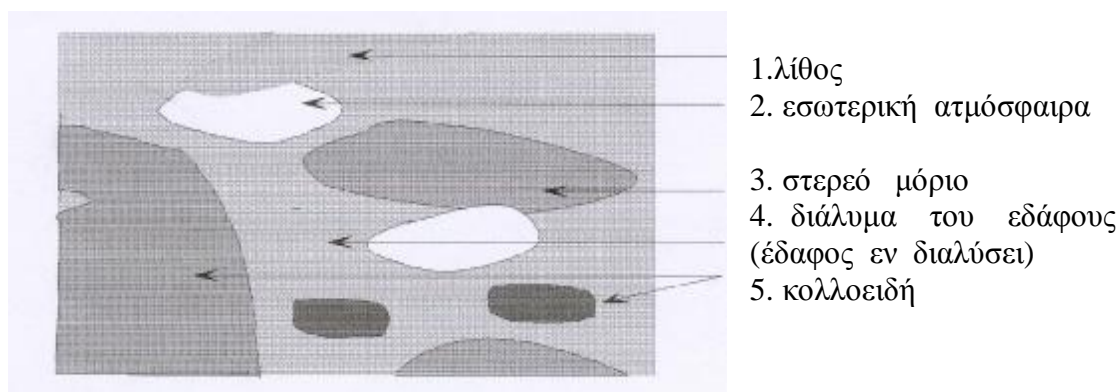
Το έδαφος είναι το επιφανειακό κομμάτι του γήινου φλοιού που τροποποιείται από τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες (βροχές, άνεμος, εναλλαγή ζέστης και κρύου, κ.λ.π.) και από τα έμβια όντα που διαφυλάσσει (χλωρίδα, πανίδα, μικροοργανισμοί). Είναι ένα μη-συμπαγές πολυφασικό υλικό, που αποτελείται από ασύνδετους ή ελαφρά συνδεδεμένους στερεούς κόκκους, τα κενά μεταξύ των οποίων (πόροι) περιέχουν υγρά, (συνήθως νερό) ή/και αέρια (συνήθως αέρα) [10].

4.1.2 Σύσταση και οργάνωση

Οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες ενός εδάφους καθορίζονται από τα χαρακτηριστικά που αφορούν την **μηχανική σύσταση (ή υφή)** (που επιδρά στο υδατικό ισοζύγιο, τη δομή και την ικανότητα συγκράτησης), την **δομή** (που εξαρτάται από τον τύπο, το μέγεθος και κυρίως την σταθερότητα του) και την **οργανική ύλη** (που επιδρά εκτός των άλλων στο υδατικό ισοζύγιο).

Η μηχανική σύσταση του εδάφους παίζει καθοριστικό ρόλο στην πυκνότητα και στο πορώδες του που συμβάλλουν στην περισσότερο ή λιγότερο μεγάλη ευκολία της διείσδυσης των ριζών, στην κυκλοφορία του αέρα και του νερού καθώς και στην βιολογική ζωή.

Η δομή του, δηλαδή το σύνολο των συστατικών του εδάφους, παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο λόγω της παρουσίας των κολλοειδών . Το έδαφος είναι ένα μέσο δομημένο και περίπλοκο που αποτελείται από διαφορετικού τύπου συστατικά :

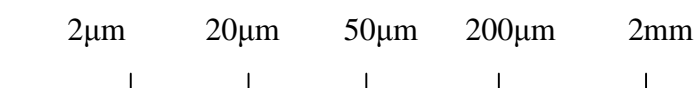


Σχήμα 4.1: Δομή του εδάφους

α) Στερεά μόρια

Προέρχονται από τον κατακερματισμό του μητρικού πετρώματος : πυριτικοί κόκκοι ή πυριτικά άλατα (περιπτώσεις πυριτικών βράχων), ανθρακικό ασβέστιο (περιπτώσεις ανθρακικών βράχων) καθώς και ορυκτά προερχόμενα από την μεταβολή αυτού του μητρικού πετρώματος (κυρίως άργιλος). Η μέση διάμετρος τους προσδιορίζει την υφή του εδάφους και η κοκκομετρική τους σύσταση είναι συνάρτηση της αναλογίας αυτών των μορίων στο έδαφος [10].

Τα ορυκτά μόρια των ομογενών εδαφών κατατάσσονται παραδοσιακά ως εξής :

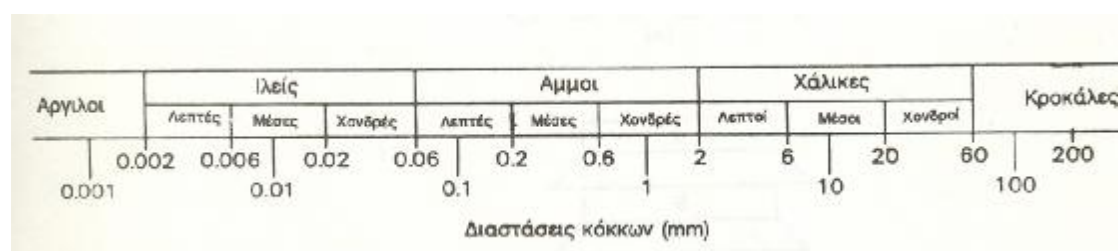


άργιλοι / λεπτόκοκκοι / χοντρόκοκκοι / λεπτόκοκκοι / χοντρόκοκκοι

{ ιλύς } { άμμος }

Σχήμα 4.2: Κατάταξη των ορυκτών συστατικών του εδάφους κατά **ATTERBERG**
Υιοθετήθηκε από την Διεθνή Εταιρία της Επιστήμης του
εδάφους(G.AUBERT,1978)[10]

Τα ιζηματογενή εδάφη, που αποτελούν το σύνολο σχεδόν των εδαφικών σχηματισμών, διακρίνονται σε χονδρόκοκκα (χάλικες και άμμοι) και λεπτόκοκκα (ιλείς και άργιλοι). Εδάφη με κόκκους μεγαλύτερους από 2mm ανήκουν στην κατηγορία των χαλίκων, οι άμμοι έχουν κόκκους με διαστάσεις από 2mm έως 0,06 mm (η διάσταση αυτή είναι περίπου ίση με το μικρότερο μέγεθος κόκκου που είναι ορατός δια γυμνού οφθαλμού), οι ιλείς έχουν κόκκους από 0,06mm έως 0,002mm και τέλος, οι άργιλοι έχουν κόκκους με μέγεθος μικρότερο από 0,002mm [9].



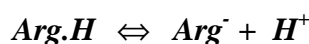
Σχήμα 4.3: Όρια μεγεθών κόκκων εδαφικών υλικών [9]

β) Κολλοειδή

Τα κολλοειδή είναι πολύ υδρόφιλα μακρομόρια:

- § ορυκτά : αργιλικά (ένυδρα SiAl), ένυδρα σιδήρου ή αργιλίου
- § οργανικά : χούμος

Τα κολλοειδή μπορούν να ιονιστούν μέσω της αντίδρασης :



Με τη μορφή **Arg⁻**, είναι ικανά να συγκρατούν με πολική προσρόφηση πρωτόνια και κατιόντα (προσκόλληση στην επιφάνεια κάτω από την επίδραση των ηλεκτροστατικών ελκτικών δυνάμεων) [10].

4.2 Το έδαφος και το νερό

Το έδαφος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ρύθμιση του υδρολογικού κύκλου. Δέχεται τα εξωτερικά νερά (βροχές, αρδεύσεις) και τα ανακατανέμει σε επιφανειακή απορροή και σε κατείδυση, αποτελώντας έτσι έναν αποθηκευτικό χώρο για τα νερά που προορίζονται για την ανάπτυξη της βλάστησης [10].

4.2.1 Το έδαφος : υδατική αποθήκη

Οι διαφορετικές καταστάσεις του νερού μέσα στο έδαφος

Πρέπει να διευκρινίσουμε, για να προσδιορίσουμε τα υδρολογικά χαρακτηριστικά των "αποθηκών", δύο τύπους υπόγειων νερών : το βαρυντικό νερό και το νερό συγκράτησης .

Το νερό βαρύτητας (ελεύθερο νερό) είναι η ποσότητα του υπόγειου νερού που απελευθερώνεται λόγω της δράσης της βαρύτητας. Το ονομάζουμε επίσης νερό κινούμενο ή **διαθέσιμο νερό**. Αυτό μόνο κυκλοφορεί μέσα στους υδροφορείς (στα υδροφόρα στρώματα) λόγω της διαφοράς δυναμικού του εδάφους και τροφοδοτεί τα έργα υδρομάστευσης και τις πηγές.

Το νερό συγκράτησης (**υγροσκοπικό νερό**) ή (νερό επιδερμικό και νερό προσροφημένο) είναι η ποσότητα του υπόγειου νερού, που συγκρατείται στα κενά, στην επιφάνεια των κόκκων ή των τοιχωμάτων των τριχοειδών ρωγμών, λόγω της δράσεως δυνάμεων ισχυρότερων της βαρύτητας [10].

Το υδατικό δυναμικό του εδάφους

Η ισορροπία του νερού εξαρτάται από παράγοντες που προσδίδουν στο νερό μια συγκεκριμένη δυναμική ενέργεια (βαρύτητα, πορώδες και πίεση της αέριας φάσης). Το δυναμικό του νερού είναι η απαραίτητη ενέργεια για να μεταφερθεί μία μονάδα μάζας καθαρού νερού προς την υγρή φάση του εδάφους κάτω από καθορισμένες συνθήκες.

Αυτό το δυναμικό μετριέται με τη βοήθεια τασεομέτρων (τενσιομέτρων) . Κατά τη διάρκεια αυτής της μεταφοράς, το νερό υφίσταται μια μεταβολή της ενέργειας του που οφείλεται στα παρακάτω δυναμικά :

§ *δυναμικό της υδροστατικής πίεσης*, που αντιστοιχεί στην πίεση που ασκείται από την βαρύτητα μιας στήλης νερού που βρίσκεται πάνω από το καθορισμένο σημείο μέσα σε ένα έδαφος κορεσμένο με νερό.

§ *δυναμικό της αέριας πίεσης*, αντιστοιχεί στην πίεση της αέριας φάσης που βρίσκεται σε επαφή με το νερό στο έδαφος.

§ *δυναμικό της όσμωσης*, που οφείλεται στην συγκέντρωση του διαλύματος σε ιόντα ή μόρια. Η μεταβολή αυτού του δυναμικού οφείλεται στην διαφορά της συγκέντρωσης ανάμεσα στο καθαρό νερό και στο διάλυμα του εδάφους.

§ *δυναμικό της βαρύτητας*, η μεταβολή του δυναμικού που οφείλεται στη βαρύτητα. Η μεταβολή αυτού του δυναμικού είναι το αποτέλεσμα της αλλαγής του υψομέτρου του μορίου του νερού.

§ *μητρώο δυναμικό*, αντιστοιχεί στις δυνάμεις που ασκούνται από την στερεά φάση στο νερό του εδάφους, χωρίζεται σε δύο δυνάμεις :

∅ Τις *δυνάμεις μηχανικής πίεσης* που οφείλονται στις ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των αρνητικών φορτίων των κολλοειδών και των θετικών φορτίων του νερού. Είναι πολύ σημαντικές όταν το έδαφος είναι πλούσιο σε άργιλο ή σε χούμο διότι η διόγκωση αυτών των συσσωματωμάτων αυξάνει την πίεση του νερού στο πορώδες.

∅ Τις *τριχοειδείς δυνάμεις* που συνδέονται με τα φαινόμενα της επιφανειακής τάσης. Επιτρέπουν την συγκράτηση του νερού μέσα στα μικρά διάκενα. Είναι η μεγαλύτερη ή μικρότερη περιεκτικότητα των εδαφών σε κολλοειδή η οποία ρυθμίζει, κάτω από ίδια υγρασία, την διαθεσιμότητα του νερού.

Αν θεωρήσουμε αποκλειστικά το νερό που συγκρατείται από το έδαφος, οι σημαντικότερες δυνάμεις είναι οι τριχοειδείς και οι οσμωτικές [10].

4.2.2 Η κυκλοφορία του νερού στα εδάφη

Οι κινήσεις του νερού μέσα στο έδαφος διέπονται από την βαρύτητα που καθορίζει τη κίνηση του νερού βαρύτητας προς τα κάτω, και από τις τριχοειδείς δυνάμεις που εκφράζονται από τις μεταβολές του τριχοειδούς δυναμικού από ένα σημείο στο άλλο.

Κάθε τοπική μείωση της περιεκτικότητας σε νερό σε ένα σημείο του εδάφους (η επιφανειακή στοιβάδα που υπόκειται σε εξάτμιση ή στοιβάδα που περιέχει ένα σημαντικό δίκτυο ριζών) προκαλεί μια ανύψωση της δύναμης μύζησης (αρνητική πίεση). Αυτό συνεπάγεται από μια ζήτηση του νερού που υπάρχει σε περίσσειμα σε γειτονικές περιοχές μεγαλύτερης υγρασίας [10].

α) Ο συντελεστής διαπερατότητας

Η διαπερατότητα είναι η ιδιότητα ενός αποθηκευτικού χώρου να μπορεί να τον διαπεράσει νερό, υπό την επίδραση μιας υδραυλικής κλίσης. Ο συντελεστής διαπερατότητας K είναι η πιο σημαντική παράμετρος που χρησιμεύει στην μέτρηση της διαπερατότητας.

Ο συντελεστής διαπερατότητας ορίζεται ως ο όγκος του βαρυντικού νερού σε mm^3 που διασχίζει στη μονάδα του χρόνου, κάτω από την επίδραση μιας μονάδας υδραυλικής κλίσης, μια μονάδα διατομής σε m^2 κάθετη στην διεύθυνση της ροής, στις συνθήκες όπου ισχύει ο νόμος του Darcy (σε θερμοκρασία 20°C). Εκφράζεται σε m/s και εξομοιώνεται με μία ταχύτητα

$$K_{(m/sec)} = [Q_{(m^3/sec)} / A (m^2)] \times i$$

Όπου

K : συντελεστής διαπερατότητας

Q : παροχή του νερού που διασχίζει τη μονάδα της διατομής

A : ολική εσωτερική διατομή της μονάδας διήθησης

i : υδραυλική κλίση

Η υδραυλική κλίση i προσδιορίζεται σαν η απώλεια φορτίου ανά μονάδα μήκους, h/l (αδιάστατη)[10]

β) Οι μεταβολές του συντελεστή διαπερατότητας στο χρόνο

Τα εδάφη με καθορισμένη δομή έχουν μια διαπερατότητα που μεταβάλλεται λίγο συναρτήσει του χρόνου, σε αντίθεση με τα αργιλώδη εδάφη που παρουσιάζουν πολύ σημαντικές μεταβολές λόγω των φαινομένων της διόγκωσης και της συρρίκνωσης. Επιπλέον, τα μόρια της αργίλου που είναι ασταθή μετά τη διόγκωση και την αποσυσσωμάτωση διασπείρονται και παρασύρονται από τα νερά στράγγισης, φράσσοντας έτσι μεγάλους πόρους του εδάφους και μειώνοντας την διαπερατότητα [10].

4.2.3 Τα υδρογεωλογικά συστήματα

Υπάρχουν τρία υδρολογικά συστήματα αλληλοεξαρτώμενα:

- Η υδρολογική λεκάνη, είναι το σύνολο των επιφανειών που συνεισφέρουν στην τροφοδοσία ενός υδατορεύματος. Εντούτοις πρέπει να παρατηρήσουμε ότι η τροφοδοσία ενός υδατορεύματος δεν πραγματοποιείται μόνο από επιφανειακές απορροές αλλά υπάρχει και συμβολή των υπογείων ροών που μπορεί να προέρχονται από υπόγειους υδροφορείς που δεν βρίσκονται απαραίτητα μέσα στην υδρολογική λεκάνη.
- Η υδρογεωλογική λεκάνη, που είναι το τμήμα της υδρολογικής λεκάνης που βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Περιλαμβάνει τα υπόγεια νερά που περιορίζονται από την υδρογεωλογική δομή.

- ο Ο υδροφορέας (υδροφόρο στρώμα), είναι ο τομέας των υπογείων νερών. Η υδρογεωλογική λεκάνη αποτελείται από δύο ή περισσότερους υδροφορείς. [10]

Η τροφοδοσία των υδρολογικών συστημάτων

Η τροφοδοσία της υδρογεωλογικής λεκάνης που περιλαμβάνει τους υδροφορείς, εξασφαλίζεται αποκλειστικά από τις βροχοπτώσεις τις λεγόμενες "ενεργές βροχοπτώσεις", αφού αφαιρεθούν οι απώλειες λόγω εξατμισοδιαπνοής.

Γενικά αυτή η ενεργή βροχόπτωση χωρίζεται σε δύο άνισα τμήματα στην επιφάνεια του εδάφους :

- § την άμεση απορροή, που τροφοδοτεί τη ροή την επιφανειακή ροή του υδρογραφικού πεδίου.
- § την κατείδυση, που είναι η ποσότητα νερού που διασχίζει την επιφάνεια του εδάφους. Αυτή η λιγότερο ή περισσότερο γρήγορη κατείδυση ανάλογα με τη φύση του εδάφους και τη γεωλογική δομή επιτρέπει την τροφοδοσία των υδροφορέων και εν μέρει των υδρογραφικών πεδίων καθώς και την ανανέωση των υπογείων νερών. [10]

Οι υδροφορείς

Ο υδροφορέας είναι ένας διαπερατός υδρογεωλογικός σχηματισμός που επιτρέπει τη ροή των υπόγειων υδάτων και την σύλληψη αρκετά μεγάλων ποσοτήτων νερού. Ο υδροφορέας επιτρέπει την αποθήκευση υπόγειου νερού.

Οι αποθήκες αυτές μπορούν να είναι συμπαγείς βράχοι που έχουν υποστεί ρωγμές. Οι υδρογεωλογικοί σχηματισμοί που αποτελούνται από ρηγματωμένα ανθρακικά πετρώματα (καρστικοί) είναι άφθονοι στην περιοχή της Μεσογείου και αποτελούν πολύ σημαντικά υδατικά αποθέματα [10].

4.3 Τα φαινόμενα υδατικών μεταφορών

Η υγρή φάση του εδάφους είναι ένα διάλυμα νερού, ορυκτών στοιχείων και οργανικών ουσιών. Αυτό το διάλυμα επιτρέπει, εκτός των άλλων, την τροφοδοσία της βλάστησης.

Επειδή το "σκέπασμα" και ο ορίζοντας υγρασίας ενός εδάφους είναι πολύ διαπερατά, οι εξωγενείς ιοντικές συνεισφορές που προέρχονται από τις βροχές και τις αγροτικές πρακτικές τροφοδοτούν λιγότερο ή περισσότερο γρήγορα το διάλυμα του εδάφους.

Τα ιόντα που περιλαμβάνονται σε αυτό το διάλυμα μπορούν να καταλήξουν:

- στην τροφοδοσία της βλάστησης, με μοριακή διάχυση λόγω της διαφοράς της συγκέντρωσης
- στην προσρόφηση στο σύμπλοκο προσρόφησης του εδάφους

- στην κάθετη ή οριζόντια μεταφορά

Ø Η ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΤΗΣ ΒΛΑΣΤΗΣΗΣ

Η ανάπτυξη και η αύξηση των φυτών απαιτούν την απορρόφηση περίπου 25 στοιχείων από τα οποία τα 6 απορροφώνται με τη μορφή ιόντων μέσα στο εδαφικό διάλυμα: άζωτο, φώσφορος, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο, θείο. Στα φυτά, η απορρόφηση των ορυκτών στοιχείων πραγματοποιείται από τα ριζικά τριχίδια ή από τις μη ξυλώδεις (πορώδεις) περιοχές των ριζών.

Θεωρία της ριζικής απορρόφησης:

Δύο ουδέτερα μόρια, ίδιων διαστάσεων και ταυτόσημης ενεργότητας C_1 και C_2 που βρίσκονται σε δυο διαμερίσματα και χωρίζονται με μια διαπερατή μεμβράνη, υπακούουν στο νόμο του Fick. Σύμφωνα με το νόμο αυτό ότι η καθαρή ροή $\phi_{1,2}$ των μορίων από το (1) στο (2) είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαφοράς ($C_2 - C_1$):

$$\phi_{1,2} = -P(C_2 - C_1)$$

όπου P είναι η σταθερά της διαπερατότητας της μεμβράνης στα μόρια που θεωρήσαμε.

Τα κύτταρα των φυτών απορροφούν εκλεκτικά τα ιόντα που τους προσφέρονται. Αυτή η επιλεκτικότητα ασκείται ιδιαίτερα απέναντι σε ορισμένα ιόντα όπως το Na που εισχωρούν πολύ δύσκολα στα κύτταρα. Αντίστροφα, τα κύτταρα συσσωρεύουν κάποια άλλα ιόντα όπως το κάλιο που κατά συνέπεια έχουν εκεί πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι στο μέσον. Συνήθως, οι ταχύτητες με τις οποίες διαπερνούν την μεμβράνη ακολουθούν την παρακάτω φθίνουσα σειρά:

* για τα κατιόντα : $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+$

* για τα ανιόντα : $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SO}_4^{-2}$

Τα ανιόντα έχουν μικρότερη ταχύτητα από τα κατιόντα αλλά η όξινη-βασική ισορροπία πρέπει πάντα να ικανοποιείται. Έτσι, στην περίπτωση του φωσφορικού αμμωνίου (σύνηθες λίπασμα), το NH_4^+ εισχωρεί πολύ πιο γρήγορα από το H_2PO_4^- , οπότε για να πραγματοποιηθεί η ισορροπία πρέπει να γίνει ταυτόχρονη έξοδος πρωτονίων H^+ [10].

Ø ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΤΟ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Το προσροφητικό πλέγμα του εδάφους αποτελείται από αργίλους, χούμο και υδροξείδια του σιδήρου και αργιλίου. Η προσκόλληση των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα του εδάφους σε αυτό το προσροφητικό πλέγμα επηρεάζεται από διαφορετικούς παράγοντες.:

- Το αριθμός οξείδωσης και ο βαθμός ενυδάτωσης των ιόντων: Ένα στρώμα ενυδάτωσης πολύ μεγάλο εμποδίζει ή αποτρέπει την προσρόφιση πάνω στα κολλοειδή. Τα δισθενή ιόντα προσκολλώνται πιο ενεργά απ'ότι τα μονοσθενή.

- Η φύση και η διάταξη των φύλλων αργίλου: κάθε τύπος αργίλου (Ιλλίτης, Μοντμοριλλονίτης, Χλωρίτης, Βερμικουλίτης, Αλλουσίτης, Ατταπουλζίτης Καολινίτης,...) παρέχει στο έδαφος μια τάση προσρόφισης περισσότερο ή λιγότερο δυνατή ανάλογα με την ικανότητα τους να διογκώνονται. Αυτοί οι άργιλοι κατατάσσονται ανάλογα με την ικανότητα τους να προσροφούν τα ιόντα (με φθίνουσα σειρά):

Βερμικουλίτης > Μοντμοριλλονίτης > Αλλουσίτης > Ιλλίτης > Καολινίτης = Χλωρίτης

- Η φύση των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα του εδάφους: ορισμένα ιόντα προσροφώνται πιο εύκολα από άλλα. Η μαζική παρουσία των ανιόντων: NO_3^- , Cl^- και SO_4^{2-} στα νερά των στραγγίσεων αποδεικνύει ότι αυτά συγκρατούνται ελαφρά από το πλέγμα. Μπορούμε να δημιουργήσουμε μια κλίμακα συγκράτησης των ιόντων (με φθίνουσα σειρά):



- Η αραίωση του εδαφικού διαλύματος: ανάλογα με το βαθμό αραίωσης του διαλύματος του εδάφους και το σθένος των ιόντων, η προσκόλληση πάνω στο πλέγμα είναι περισσότερο ή λιγότερο δυνατή. Τα δισθενή ιόντα είναι περισσότερο ενεργειακά προσκολλημένα παρουσία ενός αραιωμένου διαλύματος, ενώ το αντίστροφο ισχύει για τα μονοσθενή ιόντα τα οποία προσκολλώνται περισσότερο όταν η συγκέντρωση είναι υψηλή.

- Το pH του εδάφους: οι μεταβολές του pH επηρεάζουν την ικανότητα ανταλλαγής των κατιόντων. Προκύπτει ότι σε όξινο pH, η ικανότητα ανταλλαγής των κατιόντων από την άργιλο εξασθενεί, ενώ σε βασικό pH, είναι μέγιστη. Τα ανιόντα αντίθετα προσροφώνται πιο εύκολα σε όξινο pH [10].

Ø Η ΚΑΘΕΤΗ Ή ΟΡΙΖΟΝΤΙΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑ

Το έδαφος όντας ένα χώρος κυκλοφορίας του νερού, το νερό είναι φορέας των ουσιών που βρίσκονται σε διάλυση και έχουν ενδογενή ή εξωγενή προέλευση προς τα στρώματα νερού ή προς την ατμόσφαιρα (από το φαινόμενο της εξατμισοδιαπνοής). Παρά την ικανότητα φιλτραρίσματος ορισμένων εδαφών, είναι σύνηθες ότι ιοντικές ουσίες ορυκτών εκπλένονται από τα νερά των βροχών προς το βάθος. Η παράσυρση προς τους ελεύθερους υδροφορείς μπορεί να προκαλέσει κάποιες φορές αναντίστροφη ρύπανση ανάλογα με την τοξικότητα και της ανοχής του ιόντος που εκπλένεται [10].

α) Οριζόντια μεταφορά

Στην πράξη υπάρχουν δύο είδη οριζόντιας ροής: η επιφανειακή ροή και η υπόγεια ροή.

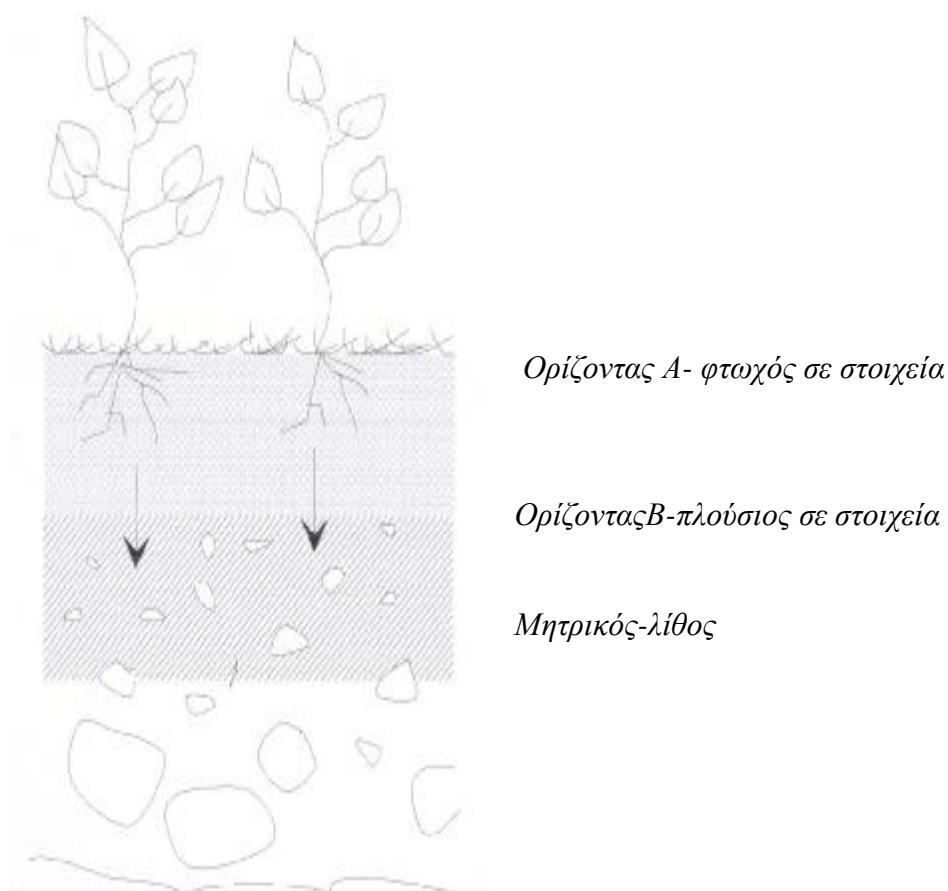
Η επιφανειακή ροή οφείλεται στο φαινόμενο της απορροής που πραγματοποιείται πάνω στην πιο μεγάλη κλίση ούτως ώστε να δημιουργήσει μεγαλύτερες ή μικρότερες συγκεντρώσεις που ονομάζονται "ροές". Το σύνολο των επιφανειακών ροών συνιστά το υδρογραφικό δίκτυο. Διακρίνουμε πολλά επίπεδα της απορροής, που έτσι δημιουργούν ένα δενδριτικό πεδίο.

Η υπόγεια ροή -η οριζόντια- ροή μοιάζει με ροή που πραγματοποιείται από προνομιούχες υπόγειες διαδρομές αναλόγως με τη φύση του εδάφους (πορώδες) ή από τη βλάστηση (μήκος και πυκνότητα ριζών). Αυτή η υπόγεια ροή επιτρέπει σε μια απορροή να συναντήσει ένα μεγαλύτερο αποδέκτη (ποτάμι) [10].

β) Κατακόρυφη ροή

Αυτό το φαινόμενο, που ονομάζεται συνήθως διήθηση, είναι το αποτέλεσμα της διείσδυσης του νερού μέσα στο έδαφος. Το νερό συμπαρασύρει μόρια ή ιόντα που περιέχονται στο έδαφος. Άρα μιλάμε για έκπλυση.

Η διήθηση απαιτεί έδαφος διαπερατό ούτως ώστε να επιτρέψει την απορρόφηση στο βάθος του νερού που υπάρχει στην επιφάνεια. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στις δυνάμεις βαρύτητας και στο πορώδες του εδάφους που αυξάνει ή μειώνει την ταχύτητα διήθηση [10].



Σχήμα 4.4: Σχηματική διάταξη μιας έκπλυσης [10]

Η έκπλυση είναι η παράσυρση ορυκτών (άλατα και άργιλοι) και οργανικών (χουμικά οξέα) συστατικών μέσω του νερού κάτω από την επίδραση των ρευμάτων που κυκλοφορούν κυρίως προς τα κάτω , μετά από βροχές, αλλά ενίοτε και προς την επιφάνεια , σε περιόδους ξηρές ή κάτω από την επίδραση της βλάστηση [10].

γ) Η επίδραση της μηχανικής σύστασης του εδάφους στην υδατική μεταφορά

Το μακροπορώδες του εδάφους αυξάνεται ανάλογα με την περιεκτικότητα του σε άργιλο. Ο σχηματισμός συσσωματώσεων προκαλεί την εμφάνιση ρωγμών και σχισμών από συρρίκνωση που επηρεάζουν τη δίοδο του νερού. Εντούτοις, σε περίοδο υγρασίας, τα αργιλικά συσσωματώματα διογκώνονται, επιτρέποντας έτσι την μείωση του μακροπορώδους προτού το νερό να έχει τον απαραίτητο χρόνο για να διηθηθεί. Αυτό το σύστημα ρύθμισης επιτρέπει τη αποφυγή των υπερβολικών εκπλύσεων [10].

5. Φώσφορος

Γενικά

Στα επιφανειακά νερά και απόβλητα, ο φώσφορος απαντάται σε πολλές μορφές, πιο συχνά με τη μορφή ορθοφωσφορικών (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) και πολυφωσφορικών (π.χ $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6$) ιόντων, ως οργανικός φώσφορος, δεσμευμένος σε οργανικές ενώσεις.

Η παρουσία του φωσφόρου στα επιφανειακά νερά, οφείλεται σε πολλές πηγές, φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης. Πολλά από τα χρησιμοποιούμενα απορρυπαντικά, οικιακής ή βιομηχανικής χρήσης, περιέχουν πολυφωσφορικά ιόντα για την αποσκλήρυνση του νερού. Έτσι λύματα και απόβλητα καταλήγουν στους επιφανειακούς αποδέκτες, επιβαρυνόμενα με σημαντικές ποσότητες φωσφόρου. Τα φωσφορούχα λιπάσματα που εφαρμόζονται στις καλλιέργειες, δεν δεσμεύονται ποσοτικά από τα φυτά ή το έδαφος και έτσι, οι εκπλύσεις εδαφών περιέχουν και αυτές σημαντικά φορτία φωσφόρου. Ο οργανικός φώσφορος δημιουργείται κυρίως από βιολογικές διαδικασίες. Οργανικός φώσφορος περιέχεται στα περιττώματα και υπολείμματα τροφών και συνεπώς και στα λύματα. Φώσφορος υπάρχει ακόμα, στα ιζήματα λιμνών, λιμνοθαλασσών και κλειστών θαλάσσιων κόλπων και στη βιολογική ύλη (προέρχεται από τον βιολογικό καθαρισμό των λυμάτων) υπό τη μορφή ανόργανων αλάτων ή δεσμευμένος σε οργανικές ενώσεις.

Ο φώσφορος είναι βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη των οργανισμών και η έλλειψη του μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη της πρωτογενούς παραγωγής σε μια υδατική μάζα. Σε περιπτώσεις, όπου ο φώσφορος είναι περιοριστικός παράγοντας, η διοχέτευσή επεξεργασμένων ή ανεπεξεργαστων λυμάτων, κτηνοτροφικών αποβλήτων, εκπλύσεων γεωργικών εδαφών ή ορισμένων βιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει την υπέρμετρη ανάπτυξη φωτοσυνθετικών, υδρόβιων φυκών ή μακροφύτων που με τη σειρά τους προκαλούν ευτροφισμό.

Στη φύση, τα πολυφωσφορικά ιόντα, βαθμιαία, υδρολύονται στο νερό προς σταθερές ομάδες ορθοφωσφορικών. Επίσης, ο δεσμευμένος σε οργανικές ενώσεις φώσφορος, με τη δράση βακτηρίων, αποικοδομείται με τελικό προϊόν ορθοφωσφορικά ιόντα. [5]

5.1 Κύκλος του φωσφόρου

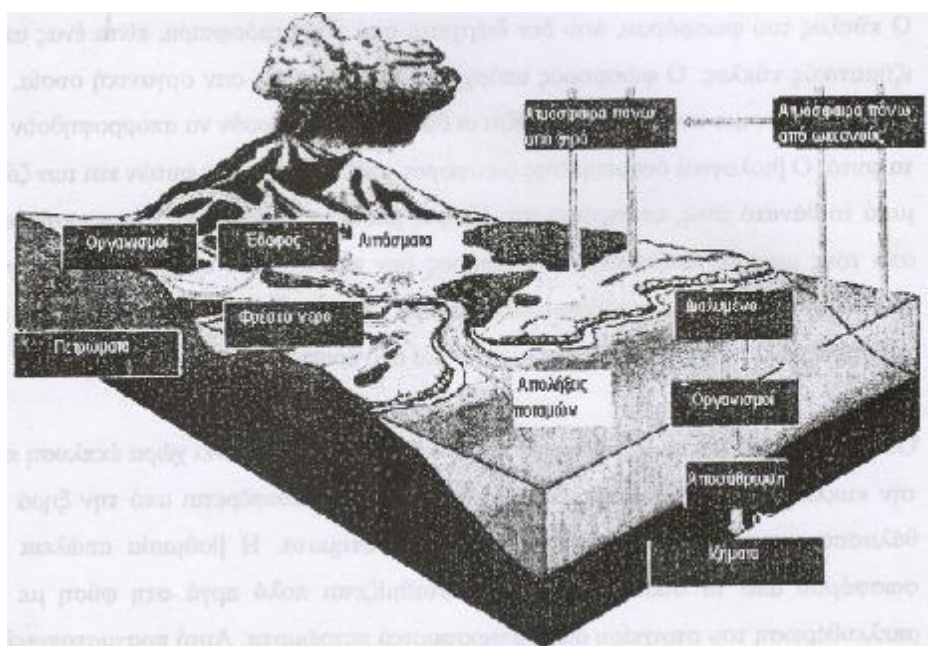
Ο κύκλος του φωσφόρου, που δεν διέρχεται από την ατμόσφαιρα, είναι ένας απλός ιζηματικός κύκλος. Ο φώσφορος υπάρχει στο έδαφος είτε σαν οργανική ουσία, είτε σαν αφομοιώσιμο ανόργανο άλας. Και οι δύο μορφές μπορούν να απορροφηθούν από τα φυτά. Ο βιολογικά δεσμευμένος φώσφορος στους ιστούς των φυτών και των ζώων, μετά το θάνατό τους, επιστρέφει στο έδαφος μέσω της διαδικασίας της αποσύνθεσης από τους μικροοργανισμούς. Ο φώσφορος των πετρωμάτων απορροφάται γρήγορα από τα φυτά. Ένα μέρος συγκρατείται ισχυρά από τον άργιλο του εδάφους και έτσι παραμένει ένα ποσοστό από το φώσφορο και στο έδαφος.

Όπως συμβαίνει με τα περισσότερα θρεπτικά στοιχεία, λαμβάνει χώρα έκπλυση κατά την κυκλική αυτή διαδικασία, δηλαδή ο φώσφορος μεταφέρεται από την ξηρά

στη θάλασσα και χάνεται από τα χερσαία οικοσυστήματα. Η βαθμιαία απώλεια του φωσφόρου από τα οικοσυστήματα αντισταθμίζεται πολύ αργά στη φύση με την απελευθέρωση του στοιχείου από τα φωσφορικά πετρώματα. Αυτό πραγματοποιείται, κατά κύριο λόγο, με τη διαδικασία της διάβρωσης και της αποσάθρωσης και αυξάνεται με την ηφαιστειακή δράση. [2]



Σχήμα 5.1 : Κύκλος φωσφόρου σε χερσαίο οικοσύστημα [2]



Σχήμα 5.2 : Κύκλος φωσφόρου σε χερσαίο και υδάτινο οικοσύστημα [2]

5.2 Μορφές Φωσφόρου στο έδαφος

Η μοναδικότητα του φωσφόρου (*P*) στον ενεργειακό μεταβολισμό των ζώντων οργανισμών και ο αναντικατάστατος ρόλος του στη βασική δομή του γενετικού υλικού καθιστούν το χημικό αυτό στοιχείο απαραίτητο για κάθε μορφή ζωής. Στα φυσικά οικοσυστήματα ο *P* συχνά αποβαίνει ο κύριος περιοριστικός παράγων ανάπτυξης των ζώντων οργανισμών εξαιτίας της μικρής βιοδιαθεσιμότητας. Και αυτό γιατί υπό φυσικές συνθήκες υπερισχύει η παρουσία των ιόντων *Al*, *Fe*, και *Ca* τα οποία δεσμεύουν τα ορθοφωσφορικά ιόντα σε αδιάλυτες ενώσεις.

Στο έδαφος ο *P* απαντάται σχεδόν αποκλειστικά στη μορφή της ορθοφωσφορικής ρίζας και σε σχετικά μικρή περιεκτικότητα που συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0,02% και 0,15%. Η ολική περιεκτικότητα του *P* στα εδάφη είναι συγκρίσιμη με εκείνη του *N*, αλλά πολύ μικρότερη σε σύγκριση με τα βασικά κατιόντα *K*, *Ca* και *Mg*. Όμως, από απόψεως εδαφικής γονιμότητας πολύ σημαντικότερο είναι το γεγονός ότι ο ολικός *P* των εδαφών κατά το μέγιστο ποσοστό του είναι αδρανής, δηλαδή μη διαθέσιμος στα φυτά. Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στο εδαφοδιάλυμα είναι πολύ χαμηλή, της τάξεως 10^{-5} έως 10^{-6} molar. Το εδαφοδιάλυμα επομένως συνήθως περιέχει λιγότερο από 0,1 mg *P* ανά kg εδάφους.

Στο έδαφος απαντώνται τόσος ανόργανες όσο και οργανικές μορφές φωσφόρου, αμφότερες δε αποτελούν πηγές τροφοδοσίας των φυτών, αλλά πιο σημαντικός είναι κατά κανόνα ο ρόλος των ανόργανων ενώσεων του *P*.

Εξάλλου, η εν διαλύσει φάση του *P* (ορθοφωσφορικά ιόντα) βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με τη στερεά ανόργανη φάση, από τη φυσικοχημική φύση της οποίας εξαρτάται η συγκέντρωση του *P* στο εδαφοδιάλυμα [8].

5.2.1. Ανόργανες ενώσεις του εδαφικού *P*

Οι δυσδιάλυτες ανόργανες ενώσεις του εδαφικού *P* εντάσσονται σε δυο κύριες κατηγορίες :

- Ενώσεις με ασβέστιο (*Ca-P*) και
- Ενώσεις με σίδηρο και αργίλιο (*Fe-P* και *Al-P*).

Μερικές από τις συνηθέστερες ενώσεις και των δυο κατηγοριών δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.1. Ενώσεις εδαφικού φωσφόρου σχηματιζόμενες ως προϊόντα αντίδρασης φωσφορικών λιπασμάτων με συστατικά του εδάφους [8].

Εμπειρικός τύπος	Ονομασία
I. Ενώσεις με Ca	
$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF$	Φθοριοαπατίτης
$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$	Ανθρακικός απατίτης
$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$	Υδροξυαπατίτης
$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$	Οξυαπατίτης
$3Ca_3(PO_4)_2$	Φωσφορικό τριασβέστιο
$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	Φωσφορικό οκτασβέστιο
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Φωσφορικό διασβέστιο
$Ca(H_2PO_4)_2$	Φωσφορικό μονασβέστιο
II. Ενώσεις με Fe και Al	
$FePO_4 \cdot 2H_2O$	Στρεγκίτης
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Βιβιανίτης
$AlPO_4 \cdot 2H_2O$	Βαρισκίτης
$Al_3(NH_4)_3H_6(PO_4)_8 \cdot 8H_2O$	NH_4 - Ταρανακίτης
$Al_3K_3H_6(PO_4)_8 \cdot 8H_2O$	K-Ταρανακίτης

Οι ενώσεις *Ca-P* κυριαρχούν στα ασβεστούχα – αλκαλικά εδάφη, οι σπουδαιότερες από τις οποίες παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα με σειρά αυξανόμενης διαλυτότητας. Οι απατίτες είναι από τα πιο δυσδιάλυτα φωσφορικά ορυκτά και ενδεικτικό του γεγονότος αυτού είναι ότι απαντώνται και στα πλέον διαβρωμένα εδάφη, κυρίως στους βαθύτερους ορίζοντες. Οι απλούστερες ενώσεις *Ca-P* είναι το φωσφορικό μονασβέστιο και το φωσφορικό διασβέστιο. Οι ενώσεις αυτές είναι οι πλέον ευδιάλυτες και ως εκ τούτου οι πιο διαθέσιμες στα φυτά, αλλά απαντώνται σε ελάχιστες ποσότητες με εξαίρεση τα προσφάτως λιπασθέντα εδάφη.

Πολύ λιγότερα είναι τα δεδομένα που υπάρχουν σχετικά με την ακριβή χημική σύσταση των *Fe-P* και *Al-P* ενώσεων, οι οποίες επικρατούν στα όξινα εδάφη [8].

5.2.2. Οργανικές ενώσεις εδαφικού P

Παρά τη σημαντική συμμετοχή τους στον ολικό P, πολύ λιγότερα δεδομένα υπάρχουν για τις οργανικές ενώσεις φωσφόρου. Πάντως 3 ομάδες ενώσεων που προέρχονται από τα φυτικά υπολείμματα φαίνεται ότι υπάρχουν και στην οργανική ύλη του εδάφους :

- **Φυτίνη** και *παράγωγα φυτίνης*. Αποτελούν τη μεγαλύτερη γνωστή ομάδα, που συμμετέχει στον οργανικό P με ποσοστό 30-40%. Η φυτίνη στο έδαφος είναι πολύ δυσδιάλυτη.
- **Νουκλεϊκά οξέα**
- **Φωσφολιπίδια**

Οι δυο τελευταίες ομάδες αποτελούν πολύ μικρό ποσοστό του ολικού P , 1-2% αντίστοιχα. Ο υπόλοιπος οργανικός P , πάνω από το 50% του συνόλου, ανήκει σε ενώσεις των οποίων η χημική σύνθεση δεν είναι προς το παρόν γνωστή [8].

5.2.3. Διαλυτό Κλάσμα P στο έδαφος

Η ιοντική μορφή του κλάσματος P προσδιορίζεται από την ενεργό συγκέντρωση των υδρογονιόντων του εδαφοδιαλύματος. Σε πολύ χαμηλό pH απαντώνται μόνο τα μονοσθενή ιόντα $H_2PO_4^-$. Ανερχομένου του pH αρχικά υπερισχύουν τα δισθενή ιόντα HPO_4^{2-} και τελικά τα τρισθενή PO_4^{3-} .

Σε ενδιάμεσα pH απαντώνται συγχρόνως και τα δύο ιοντικά είδη. Επικρατεί η άποψη ότι το μονοσθενές ιόν απορροφάται από τις ρίζες των φυτών ευκολότερα. Όμως, η διαθεσιμότητα του P σε πολύ όξινα pH επηρεάζεται αρνητικά από την παρουσία διαλυτών ιόντων Fe και Al [8].

5.3 Αντιδράσεις του εδαφικού φωσφόρου

Οι αντιδράσεις στις οποίες υπεισέρχονται τα ορθοφωσφορικά ιόντα στο εδαφικό σύστημα είναι θεμελιώδους σημασίας για την κατανόηση και την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των φωσφορικών λιπασμάτων μετά την προσθήκη τους στο έδαφος. Τα φωσφορικά λιπάσματα, μετά τη διαλυτοποίησή τους στο φωσφορικό ύδωρ, ή μετά την προσθήκη τους σε υγρά μορφή, υπεισέρχονται σε χημικές και φυσικοχημικές αντιδράσεις με τα εδαφικά συστατικά. Κοινό χαρακτηριστικό των αντιδράσεων αυτών είναι ότι τα φωσφορικά ιόντα με την πάροδο του χρόνου καθίστανται λιγότερο διαλυτά. Το φαινόμενο της προοδευτικής απώλειας διαλυτότητας περιγράφεται με τους γενικούς όρους «δέσμευση» (*fixation*) και «αδιαλυτοποίηση» (*immobilization*). Δυο φυσικοχημικές διαδικασίες εικάζεται ότι διέπουν την πορεία αυτού του ιδιαίτερα σημαντικού φαινομένου :

- Η επιφανειακή προσρόφηση (*adsorption*) και
- Η καθίζηση δυσδιάλυτων ενώσεων (*precipitation*).

Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η δέσμευση και η διαλυτοποίηση του εδαφικού P είναι:

- Ø Το pH
- Ø Η περιεκτικότητα του εδαφοδιαλύματος σε ιόντα Al , Fe και Mn
- Ø Η παρουσία σε στερεά φάση ορυκτών ενώσεων του Fe , Al και Mn
- Ø Η συγκέντρωση Ca και οι ορυκτές ενώσεις Ca
- Ø Η περιεκτικότητα και ο ρυθμός διάσπασης της ορυκτής ύλης
- Ø Η δράση της εδαφική μικροχλωρίδας, η οποία αφορά στην ενσωμάτωση ή απελευθέρωση οργανικού P .

Οι πρώτοι 4 παράγοντες βρίσκονται σε στενή αλληλεξάρτηση δεδομένου ότι το pH επηρεάζει καθοριστικά τις αντιδράσεις του P με τα προαναφερθέντα ιόντα και ορυκτές ενώσεις [8].

5.3.1. Επιφανειακή προσρόφηση

Όπως έχει διαπιστωθεί από μεγάλο αριθμό πειραματικών εργασιών, όταν σε ένα έδαφος προστεθεί αραιό ουδέτερο διάλυμα φωσφορικών ιόντων, αρχικά λαμβάνει χώρα ένα είδος επιφανειακής προσρόφησης στην οποία μπορούν να συμμετάσχουν διάφορες στερεές ενώσεις και κυρίως :

- Ένυδρα οξειδία *Fe* και *Al*
- Κρυσταλλικά υλικά της αργίλου
- Ορυκτό $CaCO_3$

Σε ασβεστούχα εδάφη φαίνεται ότι στην επιφάνεια του $CaCO_3$ σχηματίζεται μια στοιβάδα φωσφορικών ιόντων, ενώ σε ουδέτερα και όξινα εδάφη τα φωσφορικά ιόντα προσροφούνται στην επιφάνεια ένυδρων οξειδίων του *Fe* και *Al* καθώς και στις ακμές θραύσεως ορυκτών της αργίλου [8].

5.3.2. Αντιδράσεις Καθίζησης

Οι αντιδράσεις του τύπου αυτού οδηγούν στο σχηματισμό πολύ δυσδιάλυτων φωσφορικών ενώσεων και λαμβάνουν χώρα από πυκνά διαλύματα ορθοφωσφορικών ιόντων με ιόντα *Fe*, *Al* και *Mn*, υπο συνθήκες αυξημένης οξύτητας του εδάφους.

Παρατηρείται ότι οι αντιδράσεις καθίζησης δημιουργούν προϊόντα τα οποία από χημικής απόψεως είναι παρόμοια με προϊόντα επιφανειακής προσρόφησης [8].

5.3.3 Αντιδράσεις με Ένυδρα Οξειδία

Τα οξειδία του *Fe* και *Al* καθώς και τα αντίστοιχα ένυδρα οξειδία απαντώνται στα εδάφη σαν αδιάλυτες στερεές ενώσεις σε μεμονωμένα τεμαχίδια, ή σαν άμορφα ένυδρα οξειδία μεταξύ στρώσεων των εκτατών αργίλων.

Ο μηχανισμός της συγκράτησης των ορθοφωσφορικών ιόντων (*Pi*) στα εδάφη από ενώσεις του *Al* και του *Fe*, παραμένει σε μεγάλο βαθμό ασαφής. Σε πολλές από τις έρευνες που έχουν γίνει το συμπέρασμα είναι ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις ορθοφωσφορικών ιόντων τα ένυδρα οξειδία συγκρατούν τα *Pi* με αντιδράσεις προσρόφησης, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις επικρατεί ο σχηματισμός και καθίζηση δυσδιάλυτων φωσφορικών αλάτων [8].

5.3.4. Συγκράτηση σε Αργίλο-πυριτικά ορυκτά

Όπως και στην περίπτωση των ένυδρων οξειδίων υπάρχουν και για τα αργίλοπυριτικά ορυκτά ενδείξεις περι ενός διπλού μηχανισμού συγκράτησης, που συνίσταται σε προσρόφηση χαμηλών συγκεντρώσεων *Pi*, ενώ με υψηλές συγκεντρώσεις *Pi* λαμβάνει χώρα καθίζηση φωσφορικών ενώσεων μετα αργιλίου και σιδήρου [8].

5.3.5. Συγκράτηση σε Ανθρακικά Άλατα Ασβεστίου

Όταν αραιά διαλύματα φωσφορικών ιόντων προστεθούν σε συστήματα $CaCO_3$ η αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα συνίσταται σε επιφανειακή προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων. Όμως με πυκνότερα διαλύματα P διαπιστώνεται μια απότομη ασυνέχεια της καμπύλης προσρόφησης, πράγμα που σημαίνει ότι με υψηλότερες συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων λαμβάνει χώρα αντίδραση αδιαλυτοποίησης.

Πυκνά φωσφορικά διαλύματα αντιδρούν με το $CaCO_3$ ταχέως και ως προϊόντα καθίζησης έχουν προσδιοριστεί το **φωσφορικό διασβέστιο** και το **φωσφορικό οκτασβέστιο** [8].

5.4 Διάχυση του P στο Εδαφικό Σύστημα

Η μετακίνηση των φωσφορικών ιόντων από τις θέσεις διαλυτοποίησης της στερεάς φάσεως προς τις θέσεις ενεργού απορρόφησης των ριζών δεν λαμβάνει χώρα κυρίως με μαζική ροή, όπως στην περίπτωση του νιτρικού αζώτου, αλλά με το φαινόμενο της διάχυσης. Αυτό συμβαίνει γιατί η ταχύτητα πρόσληψης από τις ρίζες είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα διαλυτοποίησης με συνέπεια τη δημιουργία ζωνών έκπλυσης φωσφορικών ιόντων σε άμεση γειτνίαση με τις ρίζες. Η διαφορά συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο εδαφοδιάλυμα μεταξύ δυο σημείων αποτελεί την κινητήρια δύναμη της διάχυσης.

Το φαινόμενο της διάχυσης είναι εξίσου σημαντικό για τη ροή των φωσφορικών ιόντων στο έδαφος [8].

5.5 Φώσφορος και περιβάλλον

Οι αρνητικές επιπτώσεις του P στο φυσικό περιβάλλον αναφέρονται κατά κύριο λόγο στη ρυπογόνο επιβάρυνση την οποία το θρεπτικό αυτό στοιχείο προκαλεί στα υδατικά οικοσυστήματα (λίμνες και παράκτιες θαλάσσιες περιοχές) καθώς και στην ποιότητα του πόσιμου ύδατος, όταν η συγκέντρωσή του υπερβεί ορισμένα όρια. Σε μεγάλο βαθμό οι εν λόγω παρενέργειες οφείλονται στην εντατική γεωργοκτηνοτροφική παραγωγή, η οποία συνεπάγεται αυξημένες εισροές φωσφόρου στο οικοσύστημα, είτε υπό μορφή ανόργανων λιπασμάτων, είτε με τα κτηνοτροφικά απόβλητα.

Επιπλέον τα βιομηχανικά φωσφορούχα λιπάσματα ελέγχονται για τοξικές παρενέργειες στο έδαφος και την τροφική αλυσίδα, λόγω των προσμίξεων των βαρέων μετάλλων, που εμπεριέχονται στις φυσικές πρώτες ύλες (φωσφορικά ορυκτά) παραγωγής των λιπασμάτων [8].

5.5.1. Ισοζύγιο Φωσφόρου γεωργικών εδαφών

Το οικολογικό πρόβλημα του P οφείλεται ουσιαστικά στη διατάραξη του ισοζυγίου του θρεπτικού αυτού στοιχείου με μεγάλη υπεροχή των εισροών έναντι των εκροών. Βέβαια το πρόβλημα αυτό παρουσιάζει μια έντονη γεωγραφική

ανισοκατανομή, δηλαδή εμφανίζεται σε χώρες και περιοχές με εντατική γεωργοκτηνοτροφική εκμετάλλευση [8].

5.5.2. Φώσφορος, Ποιότητα ύδατος και Ευτροφισμός.

Είναι αναμφισβήτητο ότι η ποιότητα ύδατος πολλών θαλάσσιων ζωνών και χερσαίων υδατικών συστημάτων απειλείται από ποικίλους ρυπογόνους παράγοντες, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγεται και ο *P*, αφού θεωρείται ότι αποτελεί κρίσιμο παράγοντα του ευτροφισμού.

Η Ευρωπαϊκή ένωση έχει θεσπίσει ποιοτικά κριτήρια του ύδατος που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση με τη Οδηγία «πόσιμο ύδατος» η οποία μεταξύ άλλων καθορίζει ως ανώτατο αποδεκτό όριο τα 5000 $\mu\text{g P}_2\text{O}_5/\text{lt}$ (ή 2200 $\mu\text{g P/l}$), με συνιστώμενη τιμή τα 400 $\mu\text{g P}_2\text{O}_5/\text{lt}$ (ή 175 $\mu\text{g P/l}$). Έχει επίσης καθοριστεί ως ανώτατο επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης φωσφόρου υγρών αποβλήτων που εκβάλλουν σε επιφανειακούς αποδέκτες τα 10 $\mu\text{g P/l}$.

Πίνακας 5.2 : Ανώτατα επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία [5]

	P (mg/L)
Πόσιμο νερό	2,2
Υγρά απόβλητα που εκβάλλουν σε επιφανειακούς αποδέκτες	10

Στη δική μας εργασία μας ενδιαφέρουν τα ανώτατα επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων που αφορούν τα απόβλητα που διατίθενται σε επιφανειακούς αποδέκτες, αφού με αυτά θα αξιολογήσουμε τα πειραματικά μας αποτελέσματα.

Έχουν επίσης καθοριστεί οι μέσες περιεκτικότητες ολικού *P* στους σχηματισμούς γλυκού νερού, στις οποίες αντιστοιχούν με αυξημένη πιθανότητα οι καταστάσεις oligοτροφισμού, mesοτροφισμού, ευτροφισμού και υπερτροφισμού. Οι περιεκτικότητες αυτές είναι αντιστοίχως 7,5 , 25 , 90 , 1000 $\mu\text{g P/l}$.

Διευκρινίζεται ότι ο *P* σε δείγματα ύδατος προσδιορίζεται ως ολικός φώσφορος, ή διαλυτός φώσφορος, που περιλαμβάνει το ανόργανο και το οργανικό κλάσμα. Το κατώτατο όριο περιεκτικότητας *P* των λιμναίων υδάτων, το οποίο «πυροδοτεί» την ταχεία αύξηση του φυτοπλαγκτού (υπο την προϋπόθεση επάρκειας του αζώτου και των λοιπών απαραίτητων θρεπτικών) είναι τα 20 $\mu\text{g P / lt}$, εάν συγχρόνως η βιοδιαθεσιμότητα του εμπεριεχομένου φωσφόρου είναι επαρκής. Η βιοδιαθεσιμότητα του ολικού φωσφόρου εξαρτάται από την φυσικοχημική του κατάσταση και ειδικότερα από την υδατοδιαλυτότητά του.

Συγκριτικά, η ελάχιστη απαιτούμενη συγκέντρωση $\text{NO}_3\text{-N}$ για την ανάπτυξη ευτροφισμού είναι δεκαπλάσια (200 $\mu\text{g N/l}$), αλλά πολύ μικρότερη από τις συνήθεις συγκεντρώσεις νιτρικών στα επιφανειακά λιμναία ύδατα [8].

5.5.3. Απώλειες Φωσφόρου από τα εδάφη

Η απομάκρυνση του φωσφόρου από το έδαφος μπορεί να λάβει χώρα κυρίως με 3 διαδικασίες:

- *Υδατοδιαλυτός P ή/και τεμαχιδιακός P*, απομακρυνόμενος επιφανειακά από το έδαφος με την επιφανειακή απορροή του ύδατος των βροχοπτώσεων και με τη διάβρωση του εδάφους.
- *Υδατοδιαλυτός P ή/και τεμαχιδιακός P*, παρασυρόμενος από το καθοδικό ρεύμα του ύδατος των βροχοπτώσεων, το οποίο κινούμενο διαμέσου του εδάφους καταλήγει σε ρυάκια ή ποτάμια χωρίς να φτάσει στον κύριο υπεδάφιο υδροφόρο ορίζοντα.
- *Υδατοδιαλυτός P ή/και τεμαχιδιακός P*, που απομακρύνεται με έκπλυση (leaching), δηλ. Παραλαμβάνεται από το καθοδικό ρεύμα του εδαφικού ύδατος, φθάνει στον υδροφόρο ορίζοντα και διηθείται σε ρυάκια, ποταμούς και λίμνες.

Το μεγαλύτερο ποσοστό (60-90%) του απομακρυνόμενου από τα εδάφη *P* απαρτίζεται από ορθοφωσφορικά ιόντα προσροφημένα σε ανόργανα ή οργανικά εδαφικά τεμαχίδια. Το σύνολο των μορφών αυτών μαζί με τις δυσδιάλυτες χημικές ενώσεις του *P*, αποτελούν τον *τεμαχιδιακό φωσφόρο (particulate P-PP)*, κατ' αντιδιαστολή με τον διαλυτό φωσφόρο (*dissolved P-DP*) [8].

5.5.4. Περιορισμός των απωλειών P

Με σκοπό τον περιορισμό των απωλειών *P* από τα εδάφη στα υδατικά οικοσυστήματα, η προσοχή των ερευνητών έχει στραφεί προς την κατεύθυνση του προσδιορισμού κρίσιμων τιμών εδαφικού *P*, πάνω από τις οποίες ο κίνδυνος των απωλειών είναι αυξημένος.

Από το άλλο μέρος, κρίσιμες ή οριακές τιμές διαθεσιμότητας του οριακού *P* ισχύουν και αναφορικά με την επάρκεια του θρεπτικού αυτού στοιχείου για την ανάπτυξη και παραγωγή των καλλιεργειών. Επομένως οι ανώτατες επιτρεπτές τιμές διαθεσιμότητας του εδαφικού *P* πρέπει να επαρκούν για ικανοποιητική θρέψη των καλλιεργειών και συγχρόνως να μην επιβαρύνουν το περιβάλλον.

Η εκτίμηση της διαθεσιμότητας του εδαφικού *P* έχει επιτευχθεί κατά καιρούς για διάφορες περιοχές της Ευρώπης. Το πρόβλημα όμως περιπλέκεται αφού τα διάφορα εργαστήρια των χωρών χρησιμοποιούν διαφορετικές μεθόδους ποσοτικής προσέγγισης χωρίς μια γενική μέθοδο αναφοράς.

Πολλές χώρες από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 άρχισαν να θεσπίζουν μέτρα περιορισμού των απωλειών *P* που προκύπτουν από τις γεωργικές δραστηριότητες. Βασικός άξονας για την προσπάθεια ελαχιστοποίησης των διαρροών φωσφόρου από την γεωργία στο περιβάλλον υπήρξε η εφαρμογή της αρχής της «*ισοζυγισμένης λίπανσης*», κατά την οποία η τροφοδοσία θρεπτικών συστατικών αθροιστικά από κάθε πηγή, έπρεπε να είναι τέτοια ώστε :

- Να μην υπερβάλλονται οι ανάγκες των καλλιεργειών

- Οι απώλειες θρεπτικών συστατικών και ο συνεπακόλουθος εμπλουτισμός του υδατικού περιβάλλοντος να κινούνται σε περιβαλλοντικώς αποδεκτά επίπεδα.

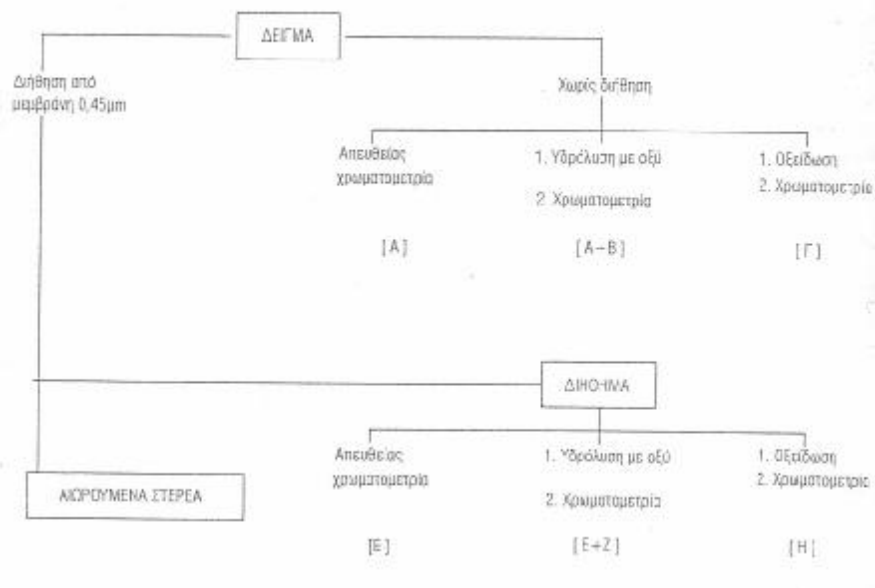
Η γενική αυτή αρχή αποδείχτηκε ανεπαρκής σε εφαρμοσμένο επίπεδο λόγω ασάφειας. Αποτέλεσε όμως την αρχή για την μετέπειτα λήψη πρακτικών μέτρων για τον περιορισμό των απωλειών φωσφόρου [8].

5.6 Προσδιορισμός των διαφορετικών μορφών φωσφόρου

Ο προσδιορισμός των διαφορετικών μορφών φωσφόρου γίνεται, εργαστηριακά, με διάφορες αναλυτικές τεχνικές. Η διήθηση δείγματος από μεμβράνη, διαμέτρου πόρου 0,45μm, διαχωρίζει τον διαλυμένο από τον εναιωρούμενο φώσφορο. Η υδρόλυση του δείγματος, με οξύ, σε θερμοκρασία βρασμού, μετατρέπει το διαλυμένο ή σωματιακό φώσφορο σε ευδιάλυτα ορθοφωσφορικά. Η χώνευση και οξείδωση του δείγματος, με ισχυρά οξειδωτικά, σε θερμοκρασία βρασμού, μετατρέπει τον οργανικό φώσφορο σε ορθοφωσφορικά. Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών γίνεται σε κάθε περίπτωση, χρωματομετρικά. Στη συνέχεια, δίνονται ορισμοί για τις διάφορες μορφές φωσφόρου, σε σχέση με την χρησιμοποιούμενη τεχνική προσδιορισμού τους.

- a) Ως "ενεργός φώσφορος" ορίζεται ο φώσφορος υπό τη μορφή ορθοφωσφορικών, που προσδιορίζονται χωρίς προκαταρκτική υδρόλυση ή χώνευση και οξείδωση του δείγματος. Διακρίνονται ο "διαλυμένος ενεργός φώσφορος" και ο εναιωρούμενος ενεργός φώσφορος" εφόσον πριν τον προσδιορισμό, έχει γίνει διήθηση του δείγματος.
- b) Ως "υδρολυμένος με οξύ φώσφορος" ορίζεται ο φώσφορος που υδρολύεται με οξύ σε θερμοκρασία βρασμού, προς ορθοφωσφορικά. Ο υδρολυόμενος με οξύ φώσφορος διακρίνεται σε σωματιδιακό και εναιωρούμενο, εφόσον πριν την υδρόλυση γίνει διήθηση του δείγματος.
- c) Ως "οργανικός φώσφορος" ορίζεται ο φώσφορος που βρίσκεται δεσμευμένος σε οργανικές ενώσεις και μετατρέπεται σε ορθοφωσφορικά μετά από χώνευση και οξείδωση, σε θερμοκρασία βρασμού. Διακρίνεται σε "διαλυμένο οργανικό φώσφορο" και "εναιωρούμενο οργανικό φώσφορο", εφόσον πριν τον προσδιορισμό, έχει γίνει διήθηση του δείγματος.
- d) Στον "ολικό φώσφορο" περιλαμβάνονται ο διαλυμένος και εναιωρούμενος φώσφορος, ο ενεργός φώσφορος, ο υδρολυόμενος με οξύ φώσφορος και ο οργανικός φώσφορος, δεσμευμένος σε οργανικές ενώσεις κλπ. [5]

Στο παρακάτω σχήμα, φαίνονται και διαγραμματικά, στάδια ανάλυσης των διαφορετικών κλασμάτων φωσφόρου. Όπως φαίνεται και στο σχήμα, οι προσδιορισμοί γίνονται μόνο στο διήθημα και το αδιήθητο δείγμα. Ο εναιωρούμενος φώσφορος προσδιορίζεται υπολογιστικά, από την διαφορά των δύο.



Όπου:

- [A] = Ολικός ενεργός φώσφορος
- [B] = Ολικός φώσφορος, υδρολυόμενος με οξύ
- [Γ] = Ολικός φώσφορος
- [Δ] = Ολικός οργανικός φώσφορος
- [E] = Διαλυμένος ενεργός φώσφορος
- [Z] = Διαλυμένος υδρολυόμενος με οξύ φώσφορος
- [H] = Ολικός διαλυμένος φώσφορος
- [Θ] = Διαλυμένος οργανικός φώσφορος

και ισχύουν :

$$\begin{aligned}
 [B] &= [A+B] - [A] \\
 [\Delta] &= [\Gamma] - [A+B] \\
 [Z] &= [E+Z] - [E] \\
 [\Theta] &= [H] - [E+Z]
 \end{aligned}$$

καθώς και ότι:

$$\begin{aligned}
 [\Gamma-H] &= \text{Ολικός σωματιδιακός φώσφορος} \\
 [A-E] &= \text{Σωματιδιακός ενεργός φώσφορος} \\
 [B-Z] &= \text{Σωματιδιακός υδρολυόμενος με οξύ φώσφορος} \\
 [\Delta-\Theta] &= \text{Σωματιδιακός οργανικός φώσφορος}
 \end{aligned}$$

[5]

6. Ρύπανση υπογείων νερών και μοντέλα διασποράς ρύπανσης

Η αυξανόμενη ρύπανση των επιφανειακών νερών οδήγησε σε μεγαλύτερη συνειδητοποίηση των περιπτώσεων ρύπανσης του εδάφους και των υπόγειων νερών. Παράλληλα με τη συλλογή στοιχείων σχετικά με τους ρύπους και τις πηγές ρύπανσης των υπόγειων νερών, πρέπει να γίνει καλύτερη έρευνα σχετικά με τις πιθανές συνέπειες των ρύπων στο οικοσύστημα και στη δημόσια υγεία, σε συνδυασμό με την πρόβλεψη μεταφοράς και συμπεριφοράς των ρύπων στα υπόγεια νερά. Οι πιο σημαντικοί ρύποι των υπογείων νερών είναι οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, οι ανόργανοι και οι οργανικοί ρύποι. Εμείς θα αναφερθούμε στους ανόργανους ρύπους, αφού τα χημικά επιβραδυντικά που εξετάζουμε ανήκουν σε αυτή την κατηγορία.

Ρυπασμένα υπόγεια νερά παρουσιάζουν γενικά αυξημένα επίπεδα ιόντων χλωρίου, νατρίου και θεικών. Υψηλά επίπεδα νιτρικών και αμμωνίας έχουν αναφερθεί ανάλογα με τα δυναμικά οξειδοαναγωγής.

Αυξημένα επίπεδα νιτρικών της τάξης των 50-100mg NO₃/l είναι συνήθη σε ρυπασμένα υπόγεια νερά. Εκπλύματα αστικών σκουπιδιών μπορεί να περιέχουν συγκεντρώσεις της τάξης των gr/l σε νάτριο, κάλιο, αμμωνία, χλωριούχα και διοξείδιο του άνθρακα / ανθρακικά [1].

6.1 Πηγές ρύπων

Το υπόγειο νερό χρησιμοποιείται ως πόσιμο σε μεγάλο ποσοστό. Εκτός από τη χλωρίωση, σπάνια υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία, γιατί θεωρείται ότι είναι απαλλαγμένο από ακαθαρσίες που υπάρχουν στα επιφανειακά νερά.

Η έλλειψη παρακολούθησης δεκάδων χιλιάδων περιοχών, όπου υπάρχει πιθανότητα ρύπανσης, μαζί με την έλλειψη πλήρους ανάλυσης της ποιότητας του νερού σε πηγάδια και πηγές, αποκλείει την πιθανότητα αξιόπιστου προσδιορισμού της έκτασης και της σοβαρότητας της υποβάθμισης του υπόγειου νερού, αλλά και των αντίστοιχων κινδύνων για την υγεία του ανθρώπου. Τμήματα σε σημαντικούς υδροφόρους ορίζοντες έχουν υποβαθμιστεί και μπορεί να χαθούν για πάντα ως πηγές πόσιμου νερού. Το πιο σημαντικό είναι ότι κάποιο τμήμα του πληθυσμού μπορεί να έχει εκτεθεί σε χημική ρύπανση για άγνωστο χρονικό διάστημα.

Παρά το γεγονός ότι ο όγκος του ρυπασμένου υπόγειου νερού μπορεί να είναι μόνο ένα μικρό ποσοστό του συνολικού όγκου του φυσικού πόρου, ο αντίκτυπος αυτής της ρύπανσης μπορεί να είναι πολύ μεγάλος [1].

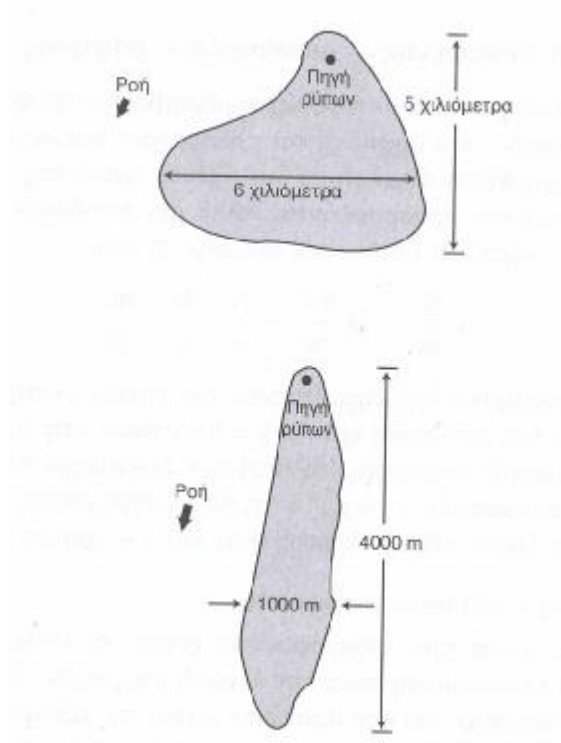
6.2 Εκτίμηση Ρύπανσης

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εκτίμηση της χημικής ρύπανσης είναι η γνώση του συστήματος ροής. Έτσι, ένα πρόγραμμα παρακολούθησης, που πραγματοποιείται χωρίς τις επαρκείς υδρογεωλογικές πληροφορίες, μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα.

Οι ταχύτητες ροής του υπόγειου νερού σε υδροφόρους κυμαίνεται γενικά από μερικά εκατοστά μέχρι μερικά μέτρα το χρόνο. Τα ρυπασμένα υπόγεια νερά είναι αποτέλεσμα της επίδρασης πολλών πηγών ρύπανσης (πιθανόν για πολλές δεκαετίες).

Επειδή η ροή των υπόγειων νερών είναι περίπου γραμμική, τα διαλυμένα χημικά θα ακολουθήσουν τις γραμμές ροής του υπόγειου νερού και θα σχηματίσουν καθορισμένα πλούμια (plumes). Τα πλούμια αυτά του ρυπασμένου υπόγειου νερού έχουν ανιχνευτεί σε αποστάσεις που κυμαίνονται από μερικά μέτρα μέχρι αρκετά χιλιόμετρα από την πηγή της ρύπανσης.

Το σχήμα και το μέγεθος του πλούμιου εξαρτάται από ένα αριθμό παραγόντων, όπως το γεωγραφικό υπόβαθρο, η ροή του υπόγειου νερού σε τοπικό και περιφερειακό επίπεδο, ο τύπος και η συγκέντρωση των ρύπων καθώς και τα χαρακτηριστικά της πηγής ρύπανσης. Στο σχήμα απεικονίζονται δύο πλούμια σε διαφορετικές γεωλογικές τοποθεσίες και τα χρονικά διαστήματα που χρειάστηκαν για να αναπτυχθούν [1].



Σχήμα 6.1 : Επίδραση της γεωλογίας στη μορφή των πλουμίων διαφόρων ρύπων. [1]

- α) πλούμιο χλωριούχων Inel, Adaho, USA. Υδροφορέας : Βασάλτης, Χρόνος: 16 έτη.
- β) πλούμιο χρωμίου Long Island, USA. Υδροφορέας : άμμος και χαλίκια, Χρόνος: 13 έτη.

6.3 Μοντέλα διασποράς ρύπανσης

Η σημασία του φαινομένου της διασποράς μπορεί να υπολογισθεί από το μέγεθος του συντελεστή διασποράς D στην εξίσωση (1). Στις περισσότερες περιπτώσεις, ούτε τα πειραματικά δεδομένα ούτε η θεωρία μπορούν να προβλέψουν την τιμή του D για φυσικό υδροφορέα. Η τιμή του D προσδιορίζεται με πειράματα μεταφοράς ιχνηλάτη (tracer) στο πεδίο. Στην υδρολογία των υπόγειων νερών ο συντελεστής διασποράς έχει βρεθεί συχνά να είναι περίπου ανάλογος με την ταχύτητα :

$$D = \alpha \times u \quad (2)$$

Όπου

α = συντελεστής διασποράς (m). Οι τιμές για το α που υπολογίσθηκαν από τις μετρήσεις του πεδίου κυμαίνονται από 0,1 ως 100m, πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές α (0,0001 έως 0,01 m) που μετρήθηκαν σε ομογενή πορώδη μέσα.

$$-u \frac{qC}{\Theta x} + D \frac{q^2 C}{qx^2} - \frac{r_b}{e} \frac{qS}{qt} = \frac{qC}{qt} \quad (1)$$

όπου

u = μέση γραμμική ταχύτητα (m/sec)

c = συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην υδατική φάση (g/m³)

χ = απόσταση στη διεύθυνση ροής(m)

D = συντελεστής διασποράς (m²/sec)

ρ_b = πυκνότητα του εδάφους (g/m³)

ϵ = πορώδες εδάφους (-)

s = μάζα της διαλυμένης ουσίας προσροφημένης ανά μονάδα ξηρής μάζας εδάφους (g/g) και

t = χρόνος (sec). [1]

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Προσέγγιση του προβλήματος

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του Fire Trol 931, που οφείλονται στην μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους και του νερού, σε ένα τυπικό μεσογειακό δασικό έδαφος σε εργαστηριακή κλίμακα. Πιο συγκεκριμένα, μετρήθηκε η συγκέντρωση των ιόντων φωσφόρου σε στραγγίσματα που συλλέχθηκαν από γλάστρες με δασικό έδαφος και πεύκα (*Pinus halepensis*), με επιβραδυντή και χωρίς. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων στα στραγγίσματα, που μεταβάλλονται λόγω της εφαρμογής του επιβραδυντή, μετρώνται σε συνδυασμό με φωτιά και χωρίς. Το έδαφος και τα πεύκα παρελήφθησαν από το όρος Πεντέλη, κοντά στην Αττική. Η περιοχή του όρους Πεντέλη είναι μια χαρακτηριστική δασώδης πευκόφυτη περιοχή όπου εκδηλώνεται μεγάλος αριθμός δασικών πυρκαγιών. Ο επιβραδυντής Fire Trol 931 είναι ένας μακράς διάρκειας επιβραδυντής που βασίζεται στο πολυφωσφορικό άλας του αμμωνίου και χρησιμοποιείται ευρέως στις Μεσογειακές χώρες. Η προσομοίωση ετήσιας βροχόπτωσης για αυτή την περιοχή, που είναι ύψους περίπου 50 cm, έγινε στο διάστημα ενός μήνα.

Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνει δύο στάδια:

- Στήσιμο της εργαστηριακής τεχνικής λήψης των στραγγισμάτων
- Ανάλυση των στραγγισμάτων ως προς την περιεκτικότητά τους σε PO_4^{-3} με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου HACH.

Παρακάτω, περιγράφεται αναλυτικά το σύνολο της πειραματικής διαδικασίας.

2. Πειραματική διαδικασία για την παραλαβή των στραγγισμάτων

Η δειγματοληψία του εδάφους έγινε από την – πευκόφυτη κατά το μεγαλύτερο μέρος – δασική περιοχή του βουνού Πεντέλη Αττικής. Σκάφτηκε άνοιγμα βάθους 0,5 m και δειγματίστηκε έδαφος κατά ορίζοντες. Το έδαφος τοποθετήθηκε (χωρίς να καταστραφούν οι ορίζοντες) σε γλάστρες άνω διαμέτρου 45 cm και ύψους 50 cm. Στο κάτω μέρος της κάθε γλάστρας είχε τοποθετηθεί στρώμα από χαλίκια πάχους 5 cm. Δείγμα εδάφους τοποθετείται σε κλειστή σακούλα πολυαιθυλενίου και μεταφέρεται στο εργαστήριο για ανάλυση.

Η τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των στραγγισμάτων των δειγμάτων (με και χωρίς επιβραδυντή), μετά από προσομοίωση ετήσιας βροχόπτωσης περιγράφεται παρακάτω :

- Σκάβεται άνοιγμα βάθους 0,5 m στο δασικό έδαφος και λαμβάνονται δείγματα εδάφους κατά ορίζοντες
- Γεμίζονται οι γλάστρες με το έδαφος (χωρίς να καταστραφούν οι ορίζοντες) και καθεμία καλύπτεται με περίπου 60 g πευκοβελόνες, οι οποίες είχαν ξηρανθεί για 6 μέρες στους 40 °C.
- Μικρά πεύκα (ηλικίας 2 ετών) με όσο το δυνατόν περισσότερο χώμα, μεταφυτεύονται στις γλάστρες στη βάση των οποίων έχει τοποθετηθεί γεωόφασμα. Προστίθεται χώμα που έχει ληφθεί από τον ανώτερο ορίζοντα. Η ελεύθερη επιφάνεια της κάθε γλάστρας καλύπτεται με ξηραμένες πευκοβελόνες όπως προηγουμένως.
- Γίνεται σταθεροποίηση του εδάφους μετά από πότισμα με 0,5 L νερού κάθε 12 ώρες για μια εβδομάδα.
- Σε επιλεγμένες γλάστρες εφαρμόζεται επιβραδυντής Fire Trol συγκέντρωσης 20 % v/v σε αναλογία 1,5 L/m². Ο επιβραδυντής εφαρμόζεται με προσοχή ώστε να αποφευχθεί η επαφή του με τα εσωτερικά τοιχώματα της γλάστρας. Ο επιβραδυντής αφήνεται να ξηρανθεί για δύο μέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος.
- Καίγονται τα πεύκα που βρίσκονται σε επιλεγμένες γλάστρες. Πριν την καύση, ζεστός αέρας διαχέεται σε όλη την επιφάνεια της γλάστρας και στο πεύκο σε θερμοκρασία 50-70 °C για 10 min. Η διαδικασία της καύσης αρχίζει και ενισχύεται με τη βοήθεια μικρών ποσοτήτων καθαρής αιθανόλης. Κατά τη διάρκεια της καύσης μετρώνται οι θερμοκρασίες στην ανώτερη επιφάνεια του εδάφους και στον κυρίως κορμό των δέντρων.
- Γίνεται προσομοίωση ετήσιας βροχόπτωσης ύψους 50 cm σε ένα μήνα (με βάση την ετήσια βροχόπτωση στην Ελλάδα). Γι αυτό το σκοπό προστίθεται καθημερινά 1L νερού σε κάθε γλάστρα. Τα στραγγίσματα από τις γλάστρες συλλέγονται κάθε τρεις μέρες για ένα μήνα. Μ' αυτόν τον τρόπο προέκυψαν 10 στραγγίσματα από την κάθε γλάστρα (όπου το καθένα προκύπτει από την αντίστοιχη χρονική περίοδο των 3 ημερών).

Έγιναν δύο πειραματικοί κύκλοι. Η ετοιμασία των δειγμάτων (λήψη χώματος/μεταφύτευση δέντρων/εφαρμογή επιβραδυντή/προσομοίωση βροχόπτωσης) έγινε τον Ιανουάριο του 2005 και τον Ιανουάριο του 2006.

Η τεχνική προσομοίωσης βροχόπτωσης που περιγράφηκε πιο πάνω συγκρινόμενη με τα πειράματα σε πεδίο, παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα :

- i) καλύτερος έλεγχος των πειραμάτων
- ii) απαιτεί λιγότερο χρόνο (η προσομοίωση της ετήσιας βροχόπτωσης έγινε σε ένα μήνα).
- iii) Διατηρεί κάποια χαρακτηριστικά του πεδίου (δασικό έδαφος, δέντρα)
- iv) Είναι ένα «κλειστό σύστημα» χωρίς απώλειες στραγγισμάτων λόγω διασποράς.

Τα μειονεκτήματα της παραπάνω προσέγγισης είναι:

- i) Οι ρίζες των δέντρων αναπτύσσονται σε καθορισμένο όγκο
- ii) Είναι απαραίτητο ένα μοντέλο πρόβλεψης για τον προσδιορισμό των συνθηκών του πεδίου.

Άμεσα μετά την παραλαβή των στραγγισμάτων ακολουθεί διήθηση με χάρτινο ηθμό, ανάδευση και λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος σε πλαστικό δοχείο από πολυαιθυλένιο (σχήμα 2.1).

Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην πλήρωση των φιαλιδίων έτσι ώστε να μην υπάρχει δυνατότητα οξειδώσεων από το υπερκείμενο ατμοσφαιρικό οξυγόνο ή αντίδρασης με το διοξείδιο του άνθρακα.

Η ψύξη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε άμεσα στον τόπο της δειγματοληψίας και διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4 °C.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται από το πρότυπο ΕΛΟΤ EN ISO 5667.03/19.6.96.



Σχήμα 2.1 : Πλαστικά δοχεία με στραγγίσματα

3. Ανάλυση στραγγισμάτων ως προς P (PO_4^{-3})

3.1 Όργανα

Για τη μέτρηση των φωσφορικών ιόντων στα στραγγίσματα, χρησιμοποιήθηκε το φορητό φασματοφωτόμετρο (HACH DR /2010) που απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 3.1 : HACH DR /2010

Προηγούμενες μέλέτες με χρήση φασματοφωτομέτρου ατομικής εκπομπής με πλάσμα (AES-ICP), έδειξαν ότι ο P περιέχεται στα στραγγίσματα υπό μορφή ιόντων PO_4^{-3} . Για τον λόγο αυτό στην παρούσα πειραματική διαδικασία μετρώνται φωσφορικά ιόντα PO_4^{-3} , μέσω των οποίων υπολογίζεται ο P που απορρέει από τα εξεταζόμενα δείγματα.

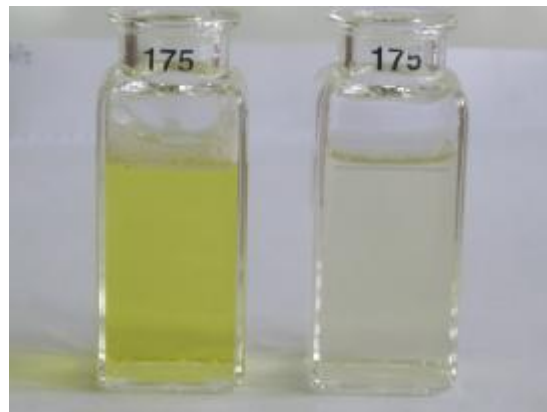
3.2 Εργαστηριακή Μέθοδος Ανάλυσης

Τα φωσφορικά ιόντα μετρήθηκαν με τη μολυβδοβαναδική μέθοδο (Molybdovanadate Method).

Όπως προβλέπεται από το εγχειρίδιο του HACH χρησιμοποιούμε το πρόγραμμα 480. Το αντιδραστήριο που απαιτείται είναι το μολυβδαινοβαναδικό (Molybdovanadate Reagent) (Cat.No 20760-32). Η ποσότητα είναι, σε κυψελίδα των 25 ml, 1ml αντιδραστηρίου στο δείγμα. [13]



Σχήμα 3.2 : Πρόγραμμα για τον προσδιορισμό των φωσφορικών με την μολυβδοβαναδική μέθοδο.



Σχήμα 3.3 : Φωσφορικά και τυφλό

3.3 Παρουσίαση Αναλυτικής μεθόδου - Πρωτόκολλο αναλύσεων

Περιγραφή της *ΜΕΘΟΔΟΥ ΒΑΝΑΔΟ-ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΩΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ (PO_4^{3-})*, η οποία προβλέπεται από την τελευταία έκδοση της Αμερικανικής Υπηρεσίας Δημόσιας Υγείας (APHA 1989) και στα Πανεπιστημιακά εγχειρίδια Χημικής Ωκεανογραφίας των Μ.Σκούλου και Μ.Δασενάκη (Αθήνα 1989) και Γ.Βσιλικιώτη και Κ.Φυτιάνου (Αθήνα 1986).

1. Αρχή Μεθόδου

Τα διαλυμένα ορθοφωσφορικά, σε όξινο περιβάλλον, αντιδρούν με το μολυβδαινικό αμμώνιο και σχηματίζουν μολυβδαινοφωσφορικό οξύ, που παρουσία βαναδίου, σχηματίζει βαναδο-μολυβδαινο-φωσφορικό οξύ, με χαρακτηριστικό

κίτρινο χρώμα. Η ένταση του κίτρινου χρώματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών.

Η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση φωσφόρου, με αυτή τη μέθοδο, είναι 0,2mg/L P ενώ τα συνήθη όρια της μεθόδου είναι 1-20 mg/L P. [5]

2. Παρεμποδιστικές ουσίες

Θετικό σφάλμα δημιουργείται από την παρουσία πυριτικών και αρσενικών ιόντων. Αρνητικά σφάλματα δημιουργούνται από την παρουσία αρσενικών, φθοριούχων, θορίου, βισμούθιου, θειωδών, θειοθεικών, θειοκυανούχων ιόντων και περίσσεια μολυβδαινίου.

Η παρουσία ιόντων σιδήρου, σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 100 mg/L, δημιουργεί μπλέ χρώμα στο διάλυμα.

Αν χρησιμοποιηθεί HNO_3 στη διαδικασία, η παρουσία χλωριόντων, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 75 mg/L, επηρεάζουν την μέτρηση. [5]

3. Εργαστηριακός εξοπλισμός

3.1 Φασματοφωτόμετρο ή φωτόμετρο φίλτρων

Φασματοφωτόμετρο 400-490 nm, ή φωτόμετρο φίλτρων, με μπλέ ή βιολέ φίλτρα, μέγιστης απορρόφησης 400-470 nm. Η επιλογή του μήκους κύματος εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση ορθοφωσφορικών και την επιθυμητή ευαισθησία. Τα ιόντα σιδήρου παρεμποδίζουν την μέτρηση, σε χαμηλά μήκη κύματος, ιδιαίτερα στα 400 nm. Στον πίνακα που ακολουθεί, δίνεται η ενδεικνυόμενη επιλογή μήκους κύματος ανάλογα με την συγκέντρωση φωσφόρου. [5]

Πίνακας 3.1 : Επιλογή μήκους κύματος ανάλογα με την συγκέντρωση του φωσφόρου

Συγκέντρωση mg/L P	Μήκος κύματος σε nm
1,0 – 5,0	400
2,0 - 10	420
4,0 - 18	470

3.2 Γυάλινα σκεύη

Πρέπει να αποφεύγεται η πλύση των γυαλικών με απορρυπαντικά, γιατί περιέχουν φωσφορικά. Τα γυαλικά πρέπει να πλένονται με ζεστό διάλυμα HCL και να ξεπλένονται καλά, με απεσταγμένο νερό. Αν είναι δυνατόν, είναι καλό, τα δυαλικά που απαιτούνται για τον προσδιορισμό των φωσφορικών να χρησιμοποιούνται μόνο για αυτή τη μέτρηση και μετά τη χρήση τους, να φυλάσσονται, καλυμμένα, γεμάτα με νερό. [5]

3.3 Συσκευή διήθησης και φίλτρα Whatman No2

4. Αντιδραστήρια

4.1 Υδατικό διάλυμα φαινολοφθαλείνης

4.2 Υδροχλωρικό οξύ, HCL 1+1

Το υδροχλωρικό οξύ μπορεί να αντικατασταθεί από H_2SO_4 , HNO_3 ή $HClO_4$. [5]

4.3 Ενεργός άνθρακας

4.4 Αντιδραστήριο Βαναδίου – Μολυβδαινίου

Διάλυμα Α : Διαλύονται 25g $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4 H_2O$ σε 300mL απ.νερού.

Διάλυμα Β : Διαλύονται 1,25g NH_4VO_3 σε 300mL απ.νερού, με βρασμό.

Το διάλυμα κρυώνεται και προστίθενται 330 mL π.HCl (ή π. H_2SO_4 ή π. HNO_3). Το διάλυμα Β αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Στη συνέχεια, το διάλυμα Α προστίθεται στο διάλυμα Β, τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και συμπληρώνονται με απεσταγμένο νερό μέχρι 1 λίτρο. [5]

4.5 Μητρικό διάλυμα φωσφορικών

Διαλύονται 219,5 mg άνυδρου KH_2PO_4 σε 1000 mL (1 mL = 50,0 $\mu g PO_4-P$) [5]

5. Περιγραφή διαδικασίας

5.1 Ρύθμιση pH

Αν το pH του διαλύματος είναι από 4-10, δεν χρειάζεται ρύθμιση. Αν το pH είναι μικρότερο από 4, τότε διαλύουμε 50 mL δείγματος, με απεσταγμένο νερό, σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Αν το pH είναι μεγαλύτερο από 10, προσθέτουμε 1 σταγόνα φαινολοφθαλείνης, σε δείγμα των 50 mL και προσθέτουμε τόσο HCl 1+1, οσότου να εξαφανιστεί το κόκκινο χρώμα. Στη συνέχεια, αραιώνουμε μέχρι χαραγής με απεσταγμένο νερό.

Οι αραιώσεις είναι απαραίτητες ακόμα κι αν το δείγμα αναμένεται να έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 15 mg PO_4-P/l . [5]

5.2 Απομάκρυνση χρώματος

Σε κωνική φιάλη, φέρονται 50 mL δείγματος και 200 mg ενεργού άνθρακα και αναδεύονται για 5 min. Στη συνέχεια, το δείγμα διηθείται από φίλτρο, τύπου Whatman No 42, για απομάκρυνση του ενεργού άνθρακα. [5]

5.3 Ανάπτυξη χρώματος

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL, φέρονται 35 mL δείγματος ή λιγότερα, που περιέχουν 50 – 1.000 µg P. Προσθέτονται 10 mL από το αντιδραστήριο βαναδίου – μολυβδαινίου και αραιώνεται, μέχρι χαραγής, με απεσταγμένο νερό.

Προετοιμάζεται ένα τυφλό, στο οποίο προσθέτονται 35 mL απεσταγμένο νερό αντί του δείγματος.

Μετά από 10 min ή περισσότερο, μετράται η απορρόφηση του δείγματος, έναντι του τυφλού, σε μήκος κύματος 400 – 490 nm, ανάλογα με την επιθυμητή αυαισθησία. Το χρώμα των διαλυμάτων αυτών παραμένει σταθερό για αρκετές ημέρες και η ένταση τους δεν επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. [5]

5.4 Χάραξη καμπύλης αναφοράς

Προετοιμάζεται σειρά προτύπων διαλυμάτων φωσφορικών, με κατάλληλες αραιώσεις του μητρικού διαλύματος. Τα πρότυπα διαλύματα επεξεργάζονται όμοια με το δείγμα. [5]

6. Υπολογισμός

$$\text{mg/LP} = \frac{\text{mgP} \times 1.000}{\text{mLdeigματοV}}$$

[5]

3.4 FIRE TROL 931

Ο επιβραδυντής που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Fire-Trol 931 σε συμπυκνωμένη μορφή και σε αραιώση 20% v/v. Ο επιβραδυντής αυτός είναι ένα χημικό παρασκεύασμα που έχει σα βάση του το πολυφωσφορικό άλας του αμμωνίου. Η εφαρμογή του επιβραδυντή έγινε σε αναλογία 1,5 L/m². Η αναλογία εφαρμογής επιλέχθηκε ως η πλησιέστερη στις πραγματικές συνθήκες. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η σύσταση (% w/w) του επιβραδυντή σε συμπυκνωμένη μορφή. Το Fire Trol περιέχει επίσης αντιδραστήριο πύκνωσης, αντιδραστήριο χρωματισμού, και κάποια πρόσθετα (αντιδιαβρωτικό).

Πίνακας 3.2 : Σύσταση του Fire Trol (συμπυκνωμένη μορφή)

Χημικά είδη	% w/w
Άζωτο σε μορφή NH ₄ ⁺	7.77
Άζωτο σε μορφή CN	0.26
Συνολικό Άζωτο	8.03
Φωσφόρος σε μορφή P ₂ O ₅	14.8
Fe συνολικό	0.87
Mg	0.58
Si	1.08
Na	0.28
SO ₄ ²⁻	2.00

i) Το συμπύκνωμα

Το συμπύκνωμα είναι ένα ιξώδες υγρό (πυκνότητα : 1,4), χρώματος κόκκινου και με pH ουδέτερο.

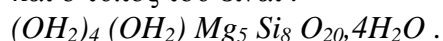
1) Πολυφωσφορικό άλας του αμμωνίου

Η ενεργή ουσία είναι : $(NH_4 H)_{n+2} P_n O_{3n+1}$ και περιέχεται στον επιβραδυντή σε ποσοστό 93,5%.

2) Αντιδραστήριο πύκνωσης

Το αντιδραστήριο πύκνωσης είναι λεπτά κονιοποιημένος άργιλος και περιέχεται στον επιβραδυντή σε ποσοστό 4%.

Ανήκει στην οικογένεια των πυριτούχων αλάτων του αλουμινίου και του μαγνησίου και ο τύπος του είναι :



3) Αντιδιαβρωτικό

Το σιδηροκυανιούχο άλας του νατρίου με τύπο $Na_4Fe (CN)_6 10H_2O$ προστατεύει από τη διάβρωση τους μεταλλικούς εξοπλισμούς σε γη και αέρα (αντλίες, σωληνώσεις κλπ.). Περιέχεται στον επιβραδυντή σε ποσοστό 1,5%.

4) Αντιδραστήριο χρωματισμού

Χρησιμοποιείται για να γίνονται φανερά τα αποτυπώματα της ρίζης στο έδαφος και συνήθως είναι το Fe_2O_3 . Περιέχεται στον επιβραδυντή σε ποσοστό 1,0%.

ii) Το αραιωμένο διάλυμα

Κυρίως χρησιμοποιείται για τη ρίψη από αεροπλάνα. Το συμπυκνωμένο υγρό του FIRE TROL 931 πρέπει να αραιωθεί 20% v/v. Η πυκνότητα του αραιωμένου διαλύματος είναι περίπου 1,08.



Σχήμα 3.4 : Συμπύκνωμα FIRE TROL 931

3.5 Δείγματα (κωδικοποίηση των δειγμάτων)

Τα στραγγίσματα που προέκυψαν μετά από την τεχνητή βροχόπτωση στα δείγματα περιγράφονται ως εξής:

Δείγμα S1 : Έδαφος + βελονοτάπητας (forest floor)

Δείγμα SR1 : Έδαφος + βελονοτάπητας (forest floor) + Επιβραδυντής

Δείγμα ST1: Έδαφος + βελονοτάπητας (forest floor) + Δέντρο

Δείγμα STR1 : Έδαφος + βελονοτάπητας (forest floor) + Δέντρο + Επιβραδυντής

Δείγμα STF 1 : Έδαφος + βελονοτάπητας (forest floor) + Δέντρο + Φωτιά

Δείγμα STRF1 : Έδαφος + βελονοτάπητας (forest floor) + Δέντρο + Επιβραδυντής
+ φωτιά

Ο αριθμός 1 αντιστοιχεί στην προσομοιωμένη βροχόπτωση κατά την οποία συλλέχθηκε το δείγμα.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Χημική ανάλυση χώματος

Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία αντιπροσωπευτικής ποσότητας από το δείγμα που προσκομίστηκε στο Εργαστήριο. Η διαλυτοποίηση του προς ανάλυση ξηρού δείγματος έγινε όπως περιγράφεται στο πρότυπο ASTM E 886 – 94 (μέθοδος Α: σύντηξη με $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Όλα τα στοιχεία προσδιορίστηκαν με Φασματογράφο επαγωγικού πλάσματος τύπου Perkin Elmer plasma1000, σύμφωνα με τις Οδηγίες χρήσεως αυτού.

Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας, τύπου Mettler AE 166

Κλίβανος υψηλής θερμοκρασίας, τύπου PHOENIX

Προσδιορισμός οργανικού υλικού. Πρότυπο ASTM D 2974-95

Στερεό υπόλειμμα στους 440°C κ.β. ξηρού δείγματος

Πυριαντήριο τύπου WTB binder

Συνήθης Εργαστηριακός εξοπλισμός.

Πίνακας 1.1 : Φυσικές ιδιότητες του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε

Φυσική ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή που μετρήθηκε
pH	/---	7,09
Ειδική αγωγιμότητα	$/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	428
Υγρασία	/ % w/w	3,53
Πυκνότητα σωματιδίων	$/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,49
Ολική πυκνότητα	$/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,20
Πορώδες	$/\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	0,52
Νερό βαρύτητας	$/\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0,22

Πίνακας 1.2 : Χημική σύσταση του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε

Στοιχείο	% w/w	Οξείδια	% w/w
Ca	13,63	CaO	20,58
Mg	0,84	MgO	1,38
Fe	3,98	Fe_2O_3	5,69
Al	6,49	Al_2O_3	9,65
Si	17,34	SiO_2	38,79
Na	1,18	Na_2O	1,59
K	1,23	K_2O	1,28
Mn	0,052	MnO	0,067
Cu	0,013	CuO	0,016
Οργανικά	21,36		

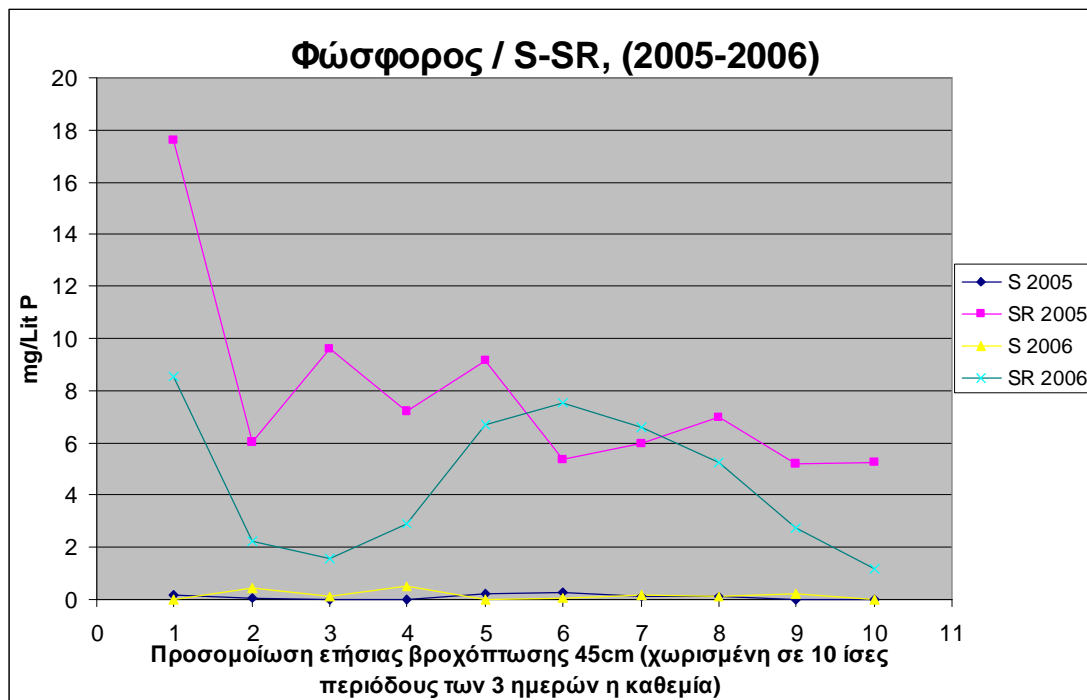
2. Μετρήσεις συγκέντρωσης Φωσφόρου στα στραγγίσματα

Πίνακας 2.1 : Αποτελέσματα μετρήσεων συγκέντρωσης P στα στραγγίσματα το 2005.

2005						
P mg/Lit						
Περίοδοι	S	SR	ST	SRT	STF	SRTF
1	0,18	17,6	0,17	0,65	0,34	7,15
2	0,05	6,05	0,29	0,48	0,23	5,18
3	0	9,59	0	0,25	0	8,66
4	0	7,23	0	0	0	5,69
5	0,2	9,15	0,42	0,4	0	3,88
6	0,27	5,35	0,07	0,33	0	3,34
7	0,12	5,99	0	0,32	0	4,28
8	0,13	6,98	0,1	0,36	0,1	3,82
9	0	5,17	0,09	0	0	3,06
10	0	5,24	0,1	0,16	0,09	3,08

Πίνακας 2.2 : Αποτελέσματα μετρήσεων συγκέντρωσης P στα στραγγίσματα το 2006.

2006						
P mg/Lit						
Περίοδοι	S	SR	ST	SRT	STF	SRTF
1	0	8,52	0,084	2,3	0,43	19,2
2	0,43	2,24	0	0,41	0,16	2,06
3	0,091	1,55	0,2	0,62	0,24	4,52
4	0,49	2,9	0,32	0,77	0,37	5,1
5	0	6,7	0,04	1,17	0,084	5,09
6	0,07	7,55	0,2	0,83	0,035	6,93
7	0,16	6,58	0,3	1,51	0,21	7,3
8	0,122	5,24	0,044	0,65	0,38	6,24
9	0,238	2,75	0,287	0,55	0	4,17
10	0	1,2	0	0,58	0	1,48

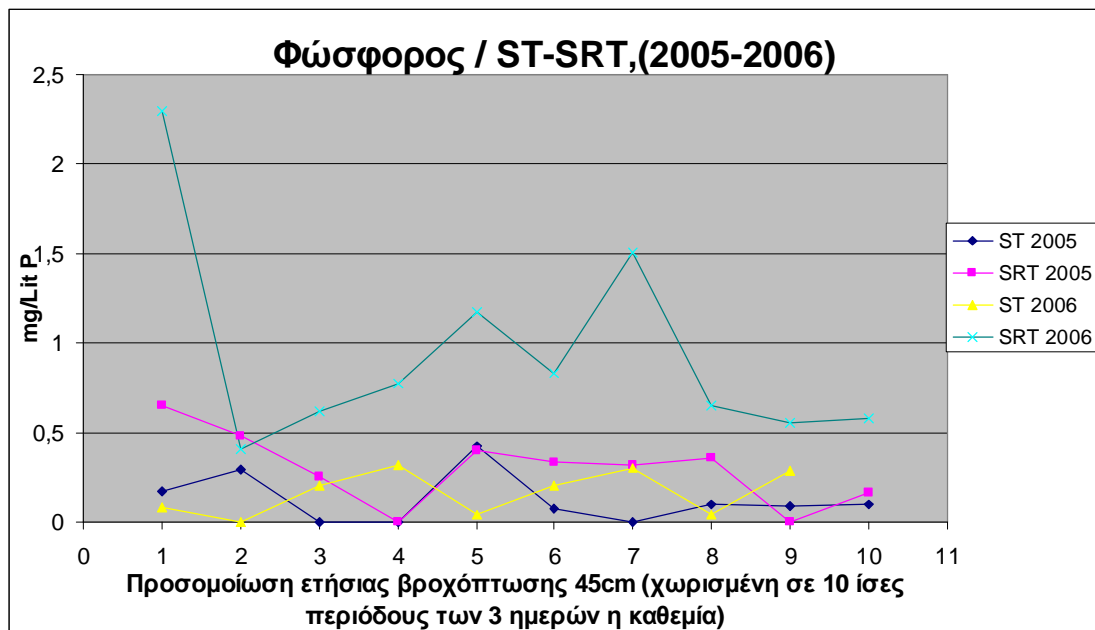


Σχήμα 2.1 : Συγκεντρώσεις P σε στραγγίσματα από δείγματα S και SR σε δύο πειραματικούς κύκλους (το 2005 και 2006).

Στο σχήμα απεικονίζεται η καμπύλη έκλυσης του P από δείγμα μόνο με έδαφος και βελονοτάπητα (τυφλό) και από δείγμα με έδαφος, βελονοτάπητα και επιβραδυντή.

Και στους δύο πειραματικούς κύκλους που πραγματοποιήθηκαν (το 2005 και το 2006) παρατηρούμε ότι στο δείγμα SR η συγκέντρωση του P είναι πολύ μεγαλύτερη απ'ότι στο δείγμα S. Παρατηρούμε ότι το 2005 η αύξηση της συγκέντρωσης του φωσφόρου λόγω της προσθήκης του επιβραδυντή ήταν αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με το 2006.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση που μετρήθηκε είναι 17,6 mg/L σε δείγμα SR.

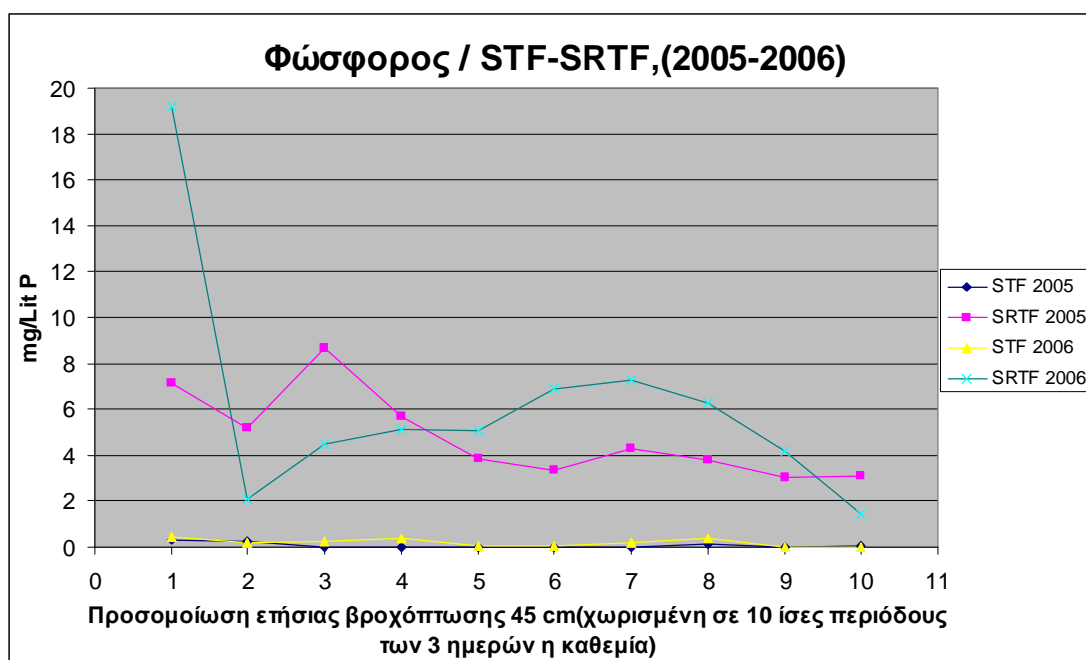


Σχήμα 2.2: Συγκεντρώσεις P σε στραγγίσματα από δείγματα ST και SRT σε δύο πειραματικούς κύκλους (το 2005 και 2006).

Στο σχήμα απεικονίζεται η καμπύλη έκλυσης του P από δείγμα με έδαφος, βελονοτάπητα και δέντρο (τυφλό) και από δείγμα με έδαφος, βελονοτάπητα, δέντρο και επιβραδυντή.

Παρατηρούμε ότι το 2006 η συγκέντρωση P αυξάνεται με την προσθήκη του επιβραδυντή. Μικρότερη είναι η αντίστοιχη αύξηση που παρατηρείται το 2005. Παρατηρείται επίσης στα δείγματα STR του 2005, μηδενικές συγκεντρώσεις του P στην 4^η και 9^η περίοδο, φαινόμενο το οποίο πιθανόν να οφείλεται στο ότι ο φώσφορος χρησιμοποιείται από το δέντρο για θρεπτικούς σκοπούς και την ανάπτυξή του.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση που μετρήθηκε είναι 2,3 mg/L σε δείγμα SRT.



Σχήμα 2.3 : Συγκεντρώσεις P σε στραγγίσματα από δείγματα STF και SRTF σε δύο πειραματικούς κύκλους (το 2005 και 2006).

Στο σχήμα απεικονίζεται η καμπύλη έκλυσης του P από δείγμα με έδαφος, βελονοτάπητα, δέντρο και φωτιά (τυφλό) και από δείγμα με έδαφος, βελονοτάπητα, δέντρο, φωτιά και επιβραδυντή.

Παρατηρούμε ότι η απορροή του φωσφόρου στις γλάστρες με τα καμένα δέντρα και τον επιβραδυντή (SRTF) είναι μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα τυφλά και τις δυο χρονιές.

Στην περίπτωση φωτιάς, ο φώσφορος που βρίσκεται στον επιβραδυντή μετατρέπεται σε φωσφορικό οξύ και ένα μέρος αυτών των οξέων αναμένεται να εξαερωθεί. Στην περίπτωσή μας η φωτιά ήταν πιθανόν σχετικά χαμηλής έντασης και δεν ήταν ικανή να εξαερώσει αρκετή ποσότητα φωσφόρου που περιέχεται στον επιβραδυντή. Η μεγαλύτερη ποσότητα φωσφόρου φαίνεται ότι προσροφάται και συσσωματώνεται στο έδαφος ενώ ο υπόλοιπος P απορρέει στα στραγγίσματα.

Οι διαφορές που παρατηρούνται ανάμεσα στους δύο κύκλους πειραμάτων πιθανόν να οφείλονται στην διαφορετική θερμοκρασία και ένταση της φωτιάς το 2005 και 2006. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση που μετρήθηκε είναι 19,2 mg/L σε δείγμα SRTF.

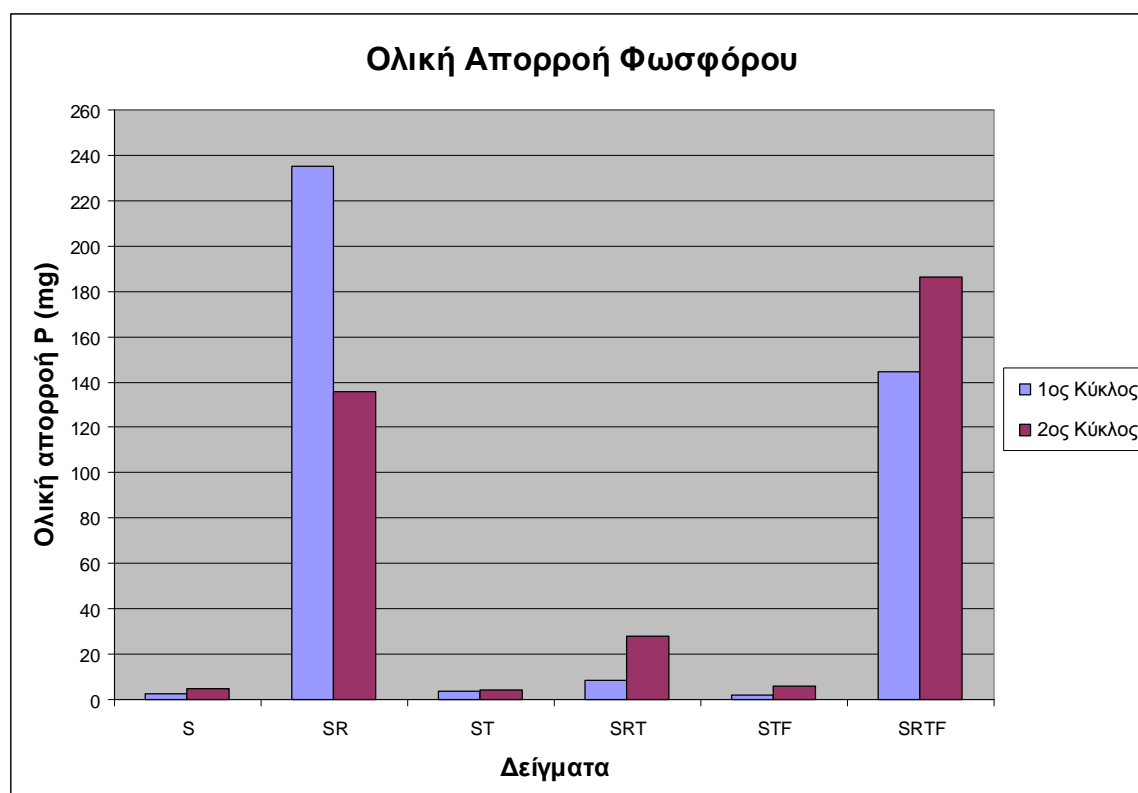
Ολικός Φώσφορος

Πίνακας 2.3 : Ολική απορροή P το 2005

Ολικός P 5470 /mg 2005					
Ολική απορροή P /mg					
S	SR	ST	SRT	STF	SRTF
2,85	235,05	3,72	8,85	2,28	144,42

Πίνακας 2.4 : Ολική απορροή P το 2006

Ολικός P 5470 /mg 2006					
Ολική απορροή P /mg					
S	SR	ST	SRT	STF	SRTF
4,803	135,69	4,425	28,17	5,727	186,27



Σχήμα 2.4: Ολική απορροή P, μετά από προσομοίωση της ετήσιας βροχόπτωσης

Παρατηρούμε ότι τα τυφλά και στους δύο κύκλους δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους όσον αφορά τον ολικό P που απορρέει.

Το 2005 το δείγμα SR εμφανίζει μεγαλύτερη ολική απορροή P από το δείγμα SRTF και τη μικρότερη ολική απορροή P εμφανίζει το δείγμα SRT.

Το 2006 το δείγμα SRTF εμφανίζει μεγαλύτερη ολική απορροή P από το δείγμα SR και τη μικρότερη ολική απορροή P εμφανίζει το δείγμα SRT.

Και στους δύο κύκλους το δείγμα SRT παρουσιάζει τη μικρότερη ολική απορροή P, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στο ότι ο φώσφορος χρησιμοποιείται από το δέντρο για θρεπτικούς σκοπούς και την ανάπτυξή του.

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εφαρμογή του επιβραδυντή Fire Trol 931 προκαλεί απορροή P στα νερά αποστραγγίσεων από ένα τυπικό μεσογειακό δασικό έδαφος σε γλάστρες, μετά από προσομοίωση ετήσιας βροχόπτωσης. Η απορροή των φωσφορικών συστατικών του επιβραδυντή, που μετρήθηκε ως ολική απορροή P, κάτω από τις δεδομένες συνθήκες, αποτέλεσε μικρο ποσοστό των αρχικών ποσοτήτων P που εφαρμόστηκαν. Αυτό είναι αποτέλεσμα της απορρόφησης φωσφόρου που παρατηρήθηκε απο τα δείγματα, είτε λόγω αντίδρασής του με συστατικά του εδάφους, είτε λόγω απορρόφησης του από το δέντρο (για τα δείγματα που έχουν ζωντανό δέντρο).

Γενικά παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας του φωσφόρου στα στραγγίσματα, όπου εφαρμόστηκε ο επιβραδυντής.

Η απορροή του φωσφόρου, μετά την εφαρμογή επιβραδυντή, ήταν μεγαλύτερη στις γλάστρες χωρίς βλάστηση απ' ότι στις γλάστρες με ζωντανό δέντρο, αφού σε αυτή την περίπτωση η ποσότητα P στα στραγγίσματα ήταν αμελητέα. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι τα φυτά χρησιμοποιούν τα θρεπτικά στοιχεία, όπως το P, για την ανάπτυξή τους. Αυτό επιβεβαιώθηκε και με την γρήγορη ανάπτυξη του ζωντανού δέντρου με επιβραδυντή, ένα χρόνο μετά την εφαρμογή του επιβραδυντή. Φαίνεται ότι όταν ο επιβραδυντής χρησιμοποιείται (ή εφαρμόζεται) για προληπτικούς σκοπούς (χωρίς να υπάρχει φωτιά), μπορεί να δράσει σαν λίπασμα για τα δέντρα κάτω από τις δεδομένες συνθήκες.

Η απορρόφηση του P, στα δείγματα όπου εφαρμόστηκε επιβραδυντής σε συνδυασμό με φωτιά, είναι συγκρίσιμη με αυτή που προέκυψε για γλάστρες με επιβραδυντή χωρίς δέντρο. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανόν στο ότι και στις δυο περιπτώσεις δεν υπάρχει ζωντανό δέντρο για να απορροφήσει ποσότητα P, όπως επίσης και στο ότι η φωτιά στα δείγματα μας ήταν πιθανόν σχετικά χαμηλής έντασης και δεν ήταν ικανή να εξαερώσει αρκετή ποσότητα φωσφόρου που περιέχεται στον επιβραδυντή.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι η απορροή από γλάστρες με καμένο δέντρο και επιβραδυντή, παρουσίασε σημαντικές μεταβολές που μπορεί να οφείλονται στα χαρακτηριστικά της φωτιάς.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων συγκρίθηκαν με τα άρθρα της σχετικής Ελληνικής Νομοθεσίας που καθορίζουν τα ανώτερα επιτρεπτά όρια για την συγκέντρωση φωσφόρου*. Από τα στραγγίσματα που εξετάσαμε προέκυψε ότι οι ποσότητες P που μετρήσαμε δεν ξεπερνούν τα ανώτατα αποδεκτά όρια για απόβλητα όπως έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή ένωση. (Οι μεγαλύτερες συγκέντρωσεις φωσφόρου που μετρήθηκαν είναι 19,2 mg P/lit και 17,6 mg P/lit σε SRTF και SR δείγματα αντίστοιχα. Οι μετρήσεις αυτές αφορούν τα πρώτα στραγγίσματα και είναι οι μοναδικές που ξεπερνούν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Στις μετρήσεις αυτές ο P πιθανόν να είχε διαφύγει ως υδατοδιαλυτός, χωρίς να προλάβει να επεισέλθει στις αντιδράσεις ακινητοποίησής του από το έδαφος).

* Βλέπε Πίνακα 5.2 σελ. 41

Συμπερασματικά, η συνολική απορροή του P (ποσότητα σε mg) που προστίθεται με τους επιβραδυντές είναι μεγαλύτερη από όση μπορεί να απορροφήσει η βλάστηση. Για την καλύτερη εκτίμηση των επιπτώσεων του επιβραδυντή στο υδατικό περιβάλλον, πρέπει να ληφθούν υπόψη τα χαρακτηριστικά της ροής του υπόγειου νερού.

Τέλος, είναι απαραίτητο να αναπτυχθεί ένα μοντέλο πρόβλεψης για υπολογισμούς σε συνθήκες πεδίου που θα βασίζεται σε αποτελέσματα που έχουν προκύψει από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα. Επίσης, είναι σκόπιμο να γίνουν μελέτες όπου θα εφαρμοστεί μεγαλύτερη ποσότητα επιβραδυντή (έστω κι αν στην πράξη αυτό δε συμβαίνει συχνά) ώστε σε περίπτωση ρίψης επιβραδυντή σε ποσότητα μεγαλύτερη από την συνήθη, να υπάρχουν καταγραμμένες επιπτώσεις. Ακόμα, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν πειράματα όπου θα εξετάζονται πολλές παράμετροι και θα λαμβάνονται υπόψη πολλοί διαφορετικοί παράγοντες, ώστε να προκύψουν αξιοποιήσιμα αποτελέσματα σχετικά με τη δράση των χημικών επιβραδυντών.

V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] - "Χημεία Περιβάλλοντος", Θ.Κουμτζή, Κ.Φυτιάνου, Κ.Σαμαρά – Κωνσταντίνου
- [2] - "Εισαγωγή στο Περιβάλλον, Σημειώσεις για το μάθημα ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ", Μ.Λοιζίδου, ΑΘΗΝΑ 2003
- [3] - "Επιστήμη και Τεχνολογία Περιβάλλοντος", Φώτης Ρήγας, ΑΘΗΝΑ 2003
- [4] - "Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις Επιβραδυντικών Δασικών Πυρκαγιών στο έδαφος και τους υδάτινους αποδέκτες", Μεταπτυχιακή (Διπλωματική) Εργασία, Θεόδωρος Γ. Σκαρογιάννης, ΑΘΗΝΑ 2005
- [5] - "Έλεγχος Ποιότητας Νερού", ΕΛΚΕΠΑ, Ζανάκη, 1983
- [6] - "Καύση δασικής βιομάζας. Ανώτερη θερμογόνο δύναμη και περιεχόμενη υγρασία βασικών ελληνικών δασοπονικών ειδών", Διπλωματική εργασία Λύτρα Αναξαγόρα, ΑΘΗΝΑ 2000
- [7] - "ΣΥΝΔΕΣΗ ΘΕΡΜΟΖΥΓΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ ΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΕΚΛΥΟΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΥΛΙΚΩΝ", Διδακτορική Διατριβή Στυλιανού Α.Κυριακού, Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π, Αθήνα 2000
- [8] - "Έδαφος, Θρεπτικά στοιχεία και φυτική παραγωγή", Δημήτριος Α.Αναλογίδης, ΑΘΗΝΑ 2000
- [9] - "ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΔΑΦΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ", Μ.Καββαδά, Ιανουάριος 1992
- [10] - "ETUDE DE LA MIGRATION DES RETARDANTS DANS LE SOL, Premiere partie : comportement sur cas lysimetrique", Conservatoire de la Foret Mediterraneenne, 1997.
- [11] - "Leaching of nitrogen compounds due to long-term fire retardant (Fire Trol 931) application: Lab scale studies in pots with living and burnt pine trees", Εργασία Α.Παππά

[12] – ‘‘Leaching of phosphorus due to long-term fire retardant(Fire Trol 931) application: Lab scale studies in pots with living and burnt pine trees’’, A.Pappa, N.Tzamtzis, S.Koufopoulou

[13] - Εγχειρίδιο HACH

[14] - ‘‘ EFFECTS OF WILDFIRE SUPPRESSION CHEMICALS ON PEOPLE AND THE ENVIRONMENT – A REVIEW ’’ , Kostas D.Kalabokidis , University of the Aegean Departement of Geography , Mytilene , Greece , 27/9/00

[15] - ‘‘ Long term forest fire retardants : a review of quality , effectiveness , application and environment considerations’’ , Anna Gimenez , Elsa Pustor , Luis Zarate , Eulalia Planas , Josep Arnaldos

[16] – Fire Management-Assessement of the effectiveness and Environmental risk of the use of retardants to assist in wildfire control in Victoria’’, (Natural Resources and Environment 2000) Researsch Report No 50 prepared by CSIRO Forestry and Forest products for the departement of Natural Resources and Environment 2000.