

Μέθοδοι εκτίμησης των Περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων

Β. Τσιρίδης¹, Ε. Νταρακάς¹, Μ. Πεταλά¹ και Α. Κούγκολος²

¹Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη

²Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας, Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Πεδίον Άρεως, 38334 Βόλος

Λέξεις κλειδιά: δοκιμές έκπλυσης, ιπτάμενη τέφρα, οικοτοξικότητα, REACH.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Το σημαντικότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που μπορεί να προκύψει από τη διάθεση και αξιοποίηση των στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, ιλύς κλπ.) είναι η αποδέσμευση διαφόρων συστατικών κατά την επαφή τους με το νερό. Έτσι, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων περιλαμβάνουν την εφαρμογή δοκιμών έκπλυσης. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι τεχνικές που εφαρμόζονται για τη διερεύνηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση των στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων. Προτείνεται συνδυασμός τεχνικών στα πλαίσια των περιβαλλοντικών απαιτήσεων της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας, καθώς και των απαιτήσεων του κανονισμού REACH.

Methods for estimation of the environmental impacts from disposal and utilization of industrial by-products

V. Tsiroidis¹, E. Darakas¹, M. Petala¹ and A. Kungolos²

¹Division of Hydraulics and Environmental Engineering, Department of Civil Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

²Department of Planning and Regional Development, University of Thessaly, Pedion Areos, 38334 Volos, Greece

Key words: leaching tests; fly ash; ecotoxicity; REACH.

ABSTRACT: The release of various compounds from solid to liquid phase, when solid industrial by-products (such as fly ash, slag, sludge etc.) come into contact with water is of major environmental concern, arising during their disposal or utilization. Thus, the testing approaches for the evaluation of the environmental impact include the application of various leaching tests. The techniques that can be used for the evaluation of the environmental impacts resulting from disposal or utilization of industrial by-products are presented in this study. An application of various techniques is suggested under the framework of the environmental legislation of the European Union, as well as under the requirements of REACH regulation.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση των στερεών αποβλήτων αποτελεί μια δύσκολη και πολύπλοκη διαδικασία (Twardowska and Szczepanska, 2002). Η βασικότερη δυσκολία στην προσέγγιση του συγκεκριμένου θέματος είναι το γεγονός ότι ο προσδιορισμός της σύστασης των στερεών αποβλήτων είναι συχνά δύσκολος και δεν επαρκεί για την εκτίμηση της επικινδυνότητάς της. Κατά την επαφή των στερεών αποβλήτων με το νερό μπορεί διάφορα συστατικά να μεταφερθούν στην υγρή φάση. Η μεταφορά των συστατικών περιλαμβάνει μια σειρά μηχανισμών, η δράση των οποίων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το pH, η φάση στην οποία είναι δεσμευμένα τα συστατικά στην ιπτάμενη τέφρα, οι διεργασίες προσρόφησης/ εκρόφησης, η διαλυτότητα των συστατικών, καθώς και η παρουσία φυσικής οργανικής ύλης (Jegadeesan et al., 2008). Για το λόγο αυτό και η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση των στερεών αποβλήτων περιλαμβάνει την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών έκπλυσης (van der Sloot et al., 1996). Οι δοκιμές έκπλυσης βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές σε διάφορα πεδία, όπως η επεξεργασία και διάθεση των στερεών αποβλήτων, η καύση στερεών αποβλήτων και απορριμμάτων, η καύση στερεών καυσίμων, η αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, η ανακύκλωση στερεών αποβλήτων κ.ά.. Διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες, οι οποίες περιλαμβάνουν στατικές και δυναμικές δοκιμές έκπλυσης, καθώς και δοκιμές έκπλυσης σε όξινες συνθήκες (Kosson et al., 2002). Στόχος των δοκιμών αυτών είναι η εκτίμηση της αποδέσμευσης των συστατικών από τα στερεά απόβλητα, προσομοιώνοντας διάφορες συνθήκες έκπλυσης.

Οι βασικές παράμετροι που εξετάζονται κατά τον προσδιορισμό της αποδέσμευσης των συστατικών από τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν συνήθως το pH του υγρού μέσου έκπλυσης, την αναλογία υγρού/στερεού (L/S) και τη διαλυτότητα των συστατικών μέσω διαδοχικών σταδίων έκπλυσης. Επιπλέον, η μεταφορά των συστατικών στο περιβάλλον μελετάται με την εφαρμογή δοκιμών πεδίου ή την εφαρμογή διαφόρων μοντέλων που προσομοιώνουν συγκεκριμένες συνθήκες διαχείρισης ενός αποβλήτου (Kosson et al., 2002). Η εφαρμογή των δοκιμών πεδίου αποδίδει τη μεταφορά των ρύπων στο περιβάλλον κάτω από πραγματικές συνθήκες έκθεσης του αποβλήτου. Ωστόσο η μέθοδος είναι αρκετά πολύπλοκη και απαιτεί από μερικά χρόνια έως και μία δεκαετία για να προκύψουν σαφή συμπεράσματα σχετικά με την αποδέσμευση των ρύπων. Γι' αυτό και η μέθοδος της δοκιμής πεδίου εφαρμόζεται για την εκτίμηση του βαθμού στον οποίο τα αποτελέσματα της μεθόδου συμφωνούν με τις εργαστηριακές δοκιμές ή για την παρακολούθηση της ρύπανσης κατά τη διάθεση των στερεών αποβλήτων (Twardowska and Szczepanska, 2002).

Οι εργαστηριακές δοκιμές έκπλυσης ποικίλουν και εφαρμόζονται ανάλογα με το ισχύον νομικό πλαίσιο, τη φύση των στερεών δειγμάτων και το πεδίο έρευνας. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων, έχει εκδοθεί η απόφαση 2000/532/EK, με την οποία θεσπίζεται κατάλογος στερεών αποβλήτων, ενώ σαφή όρια χαρακτηρισμού των στερεών αποβλήτων καθορίζονται με την απόφαση 2003/33/EK. Σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EK, ο χαρακτηρισμός των στερεών αποβλήτων γίνεται με βάση τη διεξαγωγή συγκεκριμένων μεθόδων έκπλυσης. Τα υγρά έκπλυσης των στερεών αποβλήτων λαμβάνονται κατά την εφαρμογή της δοκιμής έκπλυσης ενός σταδίου EN 12457-2, για αναλογία υγρού στερεού L/S= 10 L/kg (CEN, 2002), της δοκιμής δύο σταδίων EN 12457-3, για αναλογία L/S= 2 και αθροιστική αναλογία L/S= 10 L/kg (CEN, 2002b), καθώς και της δοκιμής διήθησης EN 14405, η οποία βασίζεται στην Ολλανδική μέθοδο έκπλυσης NEN 7343 (NEN 7343, 1995, Hage and Mulder, 2004).

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη διάθεση των στερεών αποβλήτων εκτιμώνται επιπλέον με την ταυτόχρονη εφαρμογή δοκιμών τοξικότητας με οργανισμούς που ανήκουν σε διάφορα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας, για παράδειγμα σε βακτήρια, μικροφύκη και καρκινοειδή

(Wilke et al., 2008). Τα υγρά έκπλυσης των στερεών αποβλήτων αποτελούν ένα πολύπλοκο μίγμα αναρίθμητων συστατικών. Η τοξικότητά τους εξαρτάται από τη βιοδιαθεσιμότητα των συστατικών και το είδος του ζωντανού οργανισμού που προσβάλλουν (Tsiridis et al., 2006). Έτσι, την τελευταία δεκαετία, το ενδιαφέρον των ερευνητών αλλά και των νομοθετών κατευθύνθηκε στην αναζήτηση και θέσπιση μιας πρότυπης μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων με την εφαρμογή οικοτοξικολογικών αναλύσεων (CEN, 2005, Wilke et al., 2008).

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των μεθόδων εκτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων, όπως σκωρίες, τέφρες, ιλύες, συμπαγή στερεά απόβλητα, κλπ. Επίσης, παρουσιάζονται οι πρακτικές χαρακτηρισμού των στερεών αποβλήτων, οι βασικές αρχές των δοκιμών έκπλυσης, η εκτίμηση της ποιότητας των υγρών έκπλυσης και οι στρατηγικές ελέγχου ποιότητας με βάση τις οικοτοξικολογικές αναλύσεις.

2. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ

Η έκπλυση των στερεών δειγμάτων, όπως ιπτάμενες τέφρες, σκωρίες, ιλύες, περιλαμβάνει την εφαρμογή των στατικών δοκιμών EN 12457-2 (CEN, 2002), EN 12457-3 (CEN, 2002b), TCLP (US EPA, 1992), τη δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7341 (NEN 7341, 1995) και την εφαρμογή της δυναμικής δοκιμής NEN 7343 (NEN 7343 1995). Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των δοκιμών έκπλυσης που συνήθως εφαρμόζονται σε δείγματα τέφρας, ιλύος και λεπτόκοκκων στερεών αποβλήτων.

Πίνακας 1. Βασικά χαρακτηριστικά των δοκιμών έκπλυσης που συνήθως εφαρμόζονται.

	Μέθοδος				
	EN 12457-2	EN 12457-3	TCLP	NEN 7341	NEN 7343
Μάζα δείγματος (g)	100	100	40	6	500
Υγρό μέσο έκπλυσης	Απιονισμένο νερό	Απιονισμένο νερό	Διάλυμα οξικού οξέος (pH 2.88)	Απιονισμένο νερό, συνεχείς ρύθμιση σε pH 7 και 4 με HNO ₃	Απιονισμένο νερό σε pH ~5 με HNO ₃
Αριθμός σταδίων	1	2	1	7	2
Αναλογία υγρού/στερεού ανά στάδιο (L/S, L/kg)	10	2 και 8	20	50	Μεταβαλλόμενη κατά τη διάρκεια της δοκιμής (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 και 10)
Συνολική αναλογία υγρού/στερεού (L/S, L/kg)	10	10	20	100	10
Χρόνος επαφής ανά στάδιο	24 h	6 και 18 h	18 h	3 h	Μεταβαλλόμενος κατά τη διάρκεια της δοκιμής, συνολικά ~21 ημέρες
Ανανέωση του υγρού μέσου έκπλυσης	Όχι	Ναι	Όχι	Ναι	Ναι
Τρόπος ανάμιξης	Περιστροφική 10 rpm	Περιστροφική 10 rpm	Περιστροφική 30 rpm	Με μαγνητικό αναδευτήρα	Συνεχόμενη ανοδική ροή ~10 mL/h

Στις δοκιμές EN 12457 και στη δυναμική δοκιμή το pH του υγρού έκπλυσης ελέγχεται από το στερεό δείγμα, χωρίς την προσθήκη οξέος ή βάσεως κατά την διάρκεια της έκπλυσης. Στη δοκιμή TCLP χρησιμοποιείται ως υγρό μέσο έκπλυσης διάλυμα οξικού οξέος σε pH 2.88, ενώ στη δοκιμή διαθεσιμότητας το pH του υγρού έκπλυσης ρυθμίζεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής στο 7 ± 0.5 (πρώτο στάδιο) και στο 4 ± 0.5 (δεύτερο στάδιο), με την προσθήκη διαλύματος νιτρικού οξέος.

Το βασικότερο κριτήριο για την επιλογή των δοκιμών είναι το γεγονός ότι οι στατικές δοκιμές EN 12457-2, EN 12457-3 και η δυναμική δοκιμή NEN 7343 (πρώτο κλάσμα έκπλυσης αναλογίας L/S= 0.1 L/kg) χρησιμοποιούνται στην απόφαση 2003/33/EK (ΕΚ, 2002) για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων, ενώ η δοκιμή TCLP χρησιμοποιείται από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής για το χαρακτηρισμό των τοξικών αποβλήτων (US EPA, 2003). Επίσης, οι συγκεκριμένες δοκιμές, μαζί με τη δοκιμή NEN 7341 που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της μέγιστης διαθεσιμότητας για έκπλυση των συστατικών, αποτελούν τις πιο διαδεδομένες δοκιμές που εφαρμόζονται για τη μελέτη της αποδέσμευσης των συστατικών από τα στερεά απόβλητα.

Δοκιμή έκπλυσης για συμπαγή υλικά NEN 7345

Η δοκιμή έκπλυσης για συμπαγή υλικά NEN 7345 βρίσκει εφαρμογή στην περίπτωση αξιοποίησης των βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση και στην κατασκευή δομικών υλικών (όπως πλακάκια, τούβλα), καθώς επίσης και στη μελέτη της συμπεριφοράς στερεών αποβλήτων που έχουν υποστεί σταθεροποίηση/στερεοποίηση (Kosson et al., 2002). Σκοπός της δοκιμής είναι να προσομοιώσει την έκπλυση συμπαγών υλικών σε αερόβιες συνθήκες, σε συνάρτηση με το χρόνο. Ως υγρό μέσο έκπλυσης χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό το οποίο ανανεώνεται σε χρονικά διαστήματα 0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36 και 64 ημερών από την έναρξη της δοκιμής. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν 8 κλάσματα έκπλυσης για τα οποία προσδιορίζεται η αποδέσμευση των συστατικών σε mg/m^2 επιφάνειας υλικού (NEN 7345, 1995). Η δοκιμή είναι σχεδιασμένη για τον προσδιορισμό της αποδέσμευσης συστατικών από συμπαγή υλικά, όπου ο βασικότερος μηχανισμός ελέγχου της αποδέσμευσης είναι η διάχυση. Η διάκριση αυτή είναι πολύ σημαντική, καθώς η περιορισμένη μεταφορά των συστατικών από την κύρια μάζα ενός συμπαγούς υλικού στο υγρό έκπλυσης, δίνει πολύ χαμηλότερες τιμές αποδέσμευσης σε σχέση με την εφαρμογή μιας δοκιμής έκπλυσης του ίδιου υλικού μετά από τον τεμαχισμό του σε λεπτόκοκα σωματίδια. Βέβαια, τα παραπάνω ισχύουν για όσο διάστημα το υλικό παραμένει στη συμπαγή του κατάσταση (van der Sloot et al., 2001). Έτσι, για έναν πιο ολοκληρωμένο έλεγχο των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από την επαναχρησιμοποίηση ή την απόθεση των βιομηχανικών παραπροϊόντων (με τη μορφή συμπαγών υλικών) η συγκεκριμένη δοκιμή θα πρέπει να συνοδεύεται κι από δοκιμές για κοκκώδη στερεά, όπως για παράδειγμα τη δοκιμή δύο σταδίων EN 12357-3 και τη δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7341.

3. ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Παρά το γεγονός ότι σύμφωνα με την κατευθυντήρια οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 1991/689/EK και την οδηγία πλαίσιο 2008/98/EC (EEC, 2008) θα πρέπει να γίνεται ο προσδιορισμός των οικοτοξικολογικών ιδιοτήτων των στερεών αποβλήτων (ιδιότητα H14), δεν υπάρχουν σαφείς οδηγίες για τις βιοδοκιμές που θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν (Rombke et al., 2009). Στο πρότυπο EN 14735 (CEN, 2005) όπου περιγράφεται η διαδικασία προετοιμασίας των στερεών αποβλήτων για τη μέτρηση των οικοτοξικολογικών ιδιοτήτων, προτείνονται διάφοροι οργανισμοί για τις οικοτοξικολογικές αναλύσεις. Με βάση το συγκεκριμένο πρότυπο, η Υπηρεσία Περιβάλλοντος της Γερμανίας διοργάνωσε μια διεργαστηριακή δοκιμή με τη συμμετοχή 16 εργαστηρίων. Οι βασικότερες δοκιμές τοξικότητας που χρησιμοποιήθηκαν περιελάμβαναν τρεις κατηγορίες υδρόβιων οργανισμών (μικροφύκη, *D. magna* και *V. fischeri*) και δύο κατηγορίες οργανισμών του εδάφους (σκουλήκια και τα φυτά βρώμη και ελαιοκράμβη).

Γενικά, οι οργανισμοί που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων περιλαμβάνουν τα βακτήρια *V. fischeri* τα μικροφύκη *P. subcapitata* και το καρκινοειδές *D. magna* (Lara et al., 2007, Quilici et al., 2004, Rombke et al., 2009b, Stiernstrom et al., 2010). Επίσης, οι Wilke et al. (2008) επισημαίνουν ότι η μελέτη της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων θα πρέπει να επικεντρώνεται σε δοκιμές στερεής φάσης (π.χ. φυτά, μικροοργανισμούς του εδάφους, σκουλήκια). Οι δοκιμές τοξικότητας στερεής φάσης έχουν χρησιμοποιηθεί σε αρκετές μελέτες οι οποίες επικεντρώθηκαν στον προσδιορισμό της ιδιότητας H14 που αναφέρεται στην οδηγία 1991/689/EK (Ferrari et al., 1999; Pandard et al., 2006; Rombke et al., 2009b).

Οι Ferard and Ferrari (2005) προτείνουν τα παρακάτω κριτήρια επιλογής των βέλτιστων βιοδοκιμών για τη μέτρηση της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων:

- Χαμηλό κόστος.
- Οι οργανισμοί που θα χρησιμοποιηθούν να μην ανήκουν σε ίδια επίπεδα της τροφικής αλυσίδας.
- Να καλύπτουν κατά το δυνατό περισσότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας, καθώς και να μελετούν διάφορες επιδράσεις (π.χ. θνησιμότητα, αναστολή ανάπτυξης και αναπνοής).
- Να έχουν υψηλή ευαισθησία.
- Να έχουν πρότυπη μέθοδο μέτρησης.
- Να είναι σχετικά γρήγορες, απλές και να δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα.
- Να έχουν οικολογική σπουδαιότητα (π.χ. να σχετίζονται με τις πραγματικές συνθήκες έκθεσης).
- Να μην περιλαμβάνουν σπονδυλωτούς οργανισμούς.

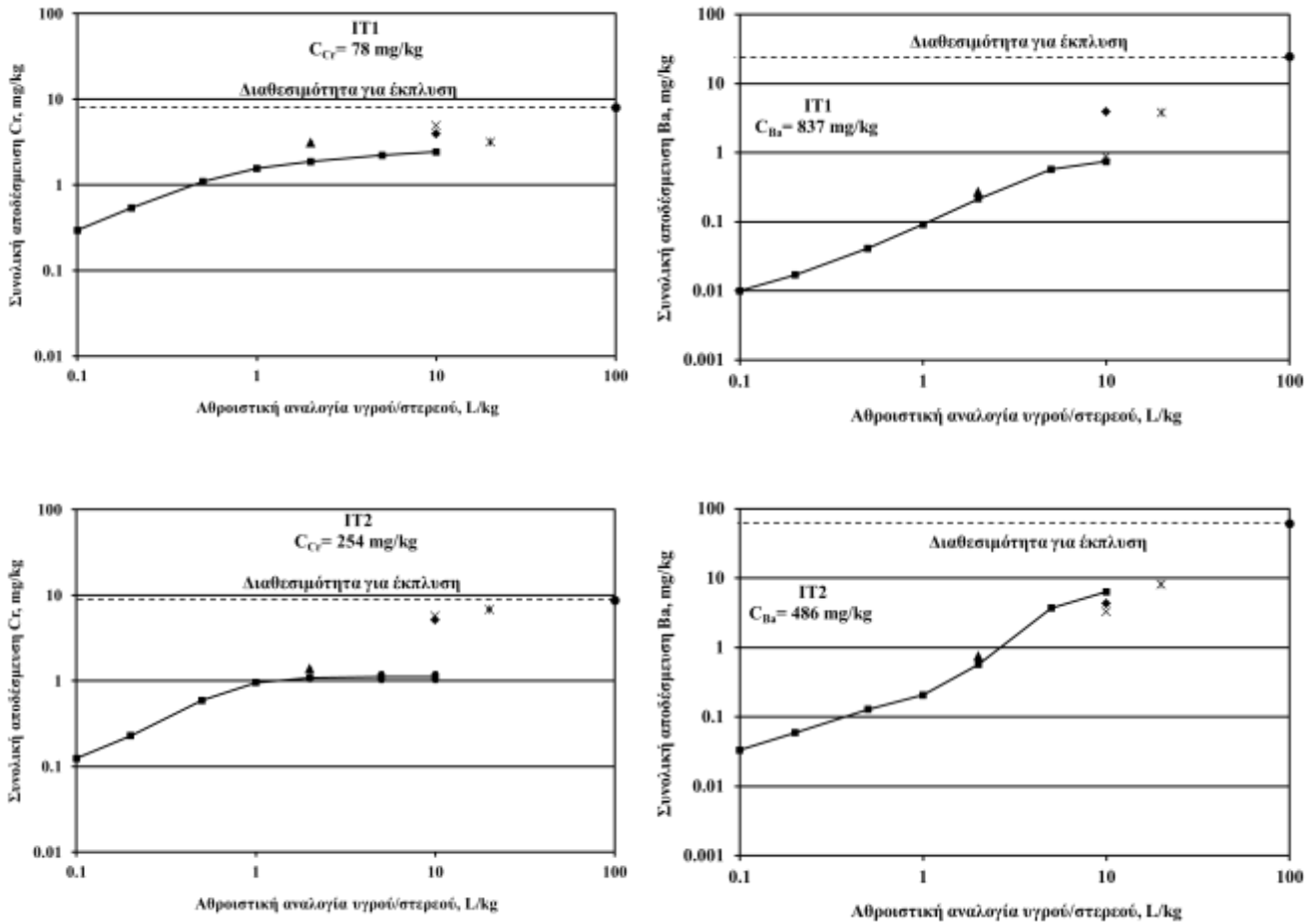
4. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ

Βασικός σκοπός της σύγκρισης των διάφορων δοκιμών έκπλυσης είναι η διερεύνηση του βαθμού στον οποίο παράγοντες όπως το pH, η αναλογία υγρού στερεού L/S, καθώς και τα στάδια έκπλυσης επηρεάζουν την αποδέσμευση των συστατικών από τα στερεά δείγματα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή των δοκιμών έκπλυσης μπορούν να εκφραστούν ως συγκέντρωση ενός συστατικού στο υγρό έκπλυσης, σε mg/L ή ως αποδέσμευση του συστατικού, σε mg/kg. Για τη σύγκριση των διαφορετικών δοκιμών έκπλυσης όπου χρησιμοποιούνται διαφορετικές αναλογίες L/S (για τις στατικές δοκιμές έκπλυσης συνήθως κυμαίνονται από 2 έως 100 L/kg), οι συγκεντρώσεις των συστατικών που ανιχνεύονται στα υγρά έκπλυσης εκφράζονται ως μάζα συστατικού ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος (mg/kg). Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διαφόρων δοκιμών έκπλυσης που εφαρμόστηκαν σε δύο δείγματα ιπτάμενης τέφρας που προέκυψαν από την καύση υπο-βιτουμινικού άνθρακα (IT1) και λιγνίτη (IT2). Η αποδέσμευση Cr στις δοκιμές EN 12457-2 και 12457-3 για αθροιστική αναλογία L/S= 10 L/kg παρουσιάζει σχετικά μικρές διαφορές, ενώ στη δοκιμή διήθησης NEN 7343 η αποδέσμευση του Cr είναι μικρότερη για τα δύο δείγματα. Επίσης, η δοκιμή διήθησης δείχνει ότι το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που είναι διαθέσιμο για έκπλυση αποδεσμεύεται στα αρχικά στάδια της δοκιμής, για αθροιστική αναλογία L/S έως 1 L/kg. Αντίθετα, το Ba φαίνεται να αποδεσμεύεται καθ' όλα τα στάδια της δοκιμής διήθησης, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αποδέσμευση του Ba από τα δείγματα ελέγχεται από μηχανισμούς διαλυτότητας.

Η αποδέσμευση του Ba από τα δείγματα IT1 και IT2 για αναλογία L/S= 2 L/kg της δοκιμής EN 12457-3 ήταν παρόμοια με την αποδέσμευση που προέκυψε κατά την εφαρμογή της δοκιμής NEN 7343 για την ίδια αθροιστική αναλογία L/S= 2 L/kg. Μικρή διαφορά στην αποδέσμευση Ba μεταξύ της δοκιμής EN 12457-3 και της δοκιμής NEN 7343 παρατηρήθηκε και για αθροιστική αναλογία L/S= 10 L/kg. Επίσης, η αποδέσμευση του Ba από τα δύο δείγματα IT1 και IT2 κατά την εφαρμογή της δοκιμής TCLP παρουσίασε σχετικά μικρές διαφορές από την αποδέσμευση που παρατηρήθηκε στη δοκιμή EN 12457-2. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μέρος του Ba περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα σε φάση που

είναι άμεσα διαλυτή, ανεξάρτητα από το pH του υγρού που έρχεται σε επαφή με το στερεό δείγμα.

■ NEN 7343 ◆EN 12457-2 ▲EN 12457-3 (L/S= 2 L/kg)
 ×EN12457-3 (L/S= 10 L/kg) ✕TCLP ●NEN 7341



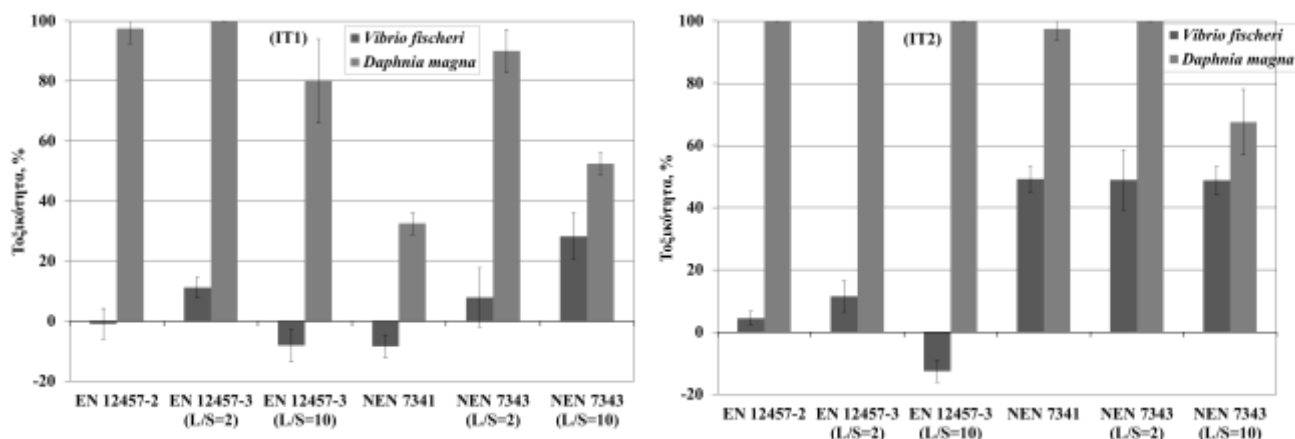
(A)

(B)

Σχήμα 1. Αποδέσμευση Cr (A) και Ba (B) από δύο δείγματα (IT1 και IT2) ιπτάμενης τέφρας ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε ($C_{Cr, Ba}$: η συγκέντρωση Cr και Ba στα στερεά δείγματα).

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η τοξικότητα των υγρών έκπλυσης των δύο δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας στο φωτοβακτήριο *V. fischeri* και στο καρκινοειδές *D. magna*. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με την αναγωγή της συγκέντρωσης ενός συστατικού από mg/L σε mg/kg, είναι δυνατή η σύγκριση της αποδέσμευσης του συστατικού που προκύπτει από την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών έκπλυσης όπου χρησιμοποιούνται διαφορετικές αναλογίες υγρού/στερεού (L/S). Ωστόσο, μια αντίστοιχη αναγωγή για την τοξικότητα των δειγμάτων, έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση της τοξικότητας μεταξύ διαφορετικών δοκιμών έκπλυσης, έχει σημαντικούς περιορισμούς. Η τοξικότητα του υγρού έκπλυσης που προκύπτει από την εφαρμογή μιας δοκιμής έκπλυσης εξαρτάται κυρίως από τη συγκέντρωση των ρύπων. Έτσι, όταν εφαρμόζονται χαμηλές αναλογίες υγρού/στερεού (L/S) συνήθως παρατηρούνται υψηλές τιμές τοξικότητας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση των ρύπων στο υγρό έκπλυσης είναι σχετικά υψηλές, κυρίως όταν δεν υπάρχει σημαντικός περιορισμός στη διαλυτότητά τους. Επίσης, όταν εφαρμόζονται διαδοχικά στάδια έκπλυσης η αποδέσμευση των συστατικών (mg συστατικού/kg στερεού δείγματος) υπολογίζεται αθροιστικά για κάθε στάδιο. Αυτό δεν μπορεί να εφαρμοσθεί για την τοξικότητα των υγρών έκπλυσης του κάθε σταδίου, καθώς η τοξικότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των συστατικών και όχι από τη

συνολική αποδέσμευσή τους. Έτσι, η επιλογή της μεθόδου έκπλυσης καθορίζει ως έναν μεγάλο βαθμό και την τοξικότητα των υγρών έκπλυσης που θα προκύψουν.



Σχήμα 2. Τοξικότητα των υγρών έκπλυσης δύο δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας στο φωτοβακτήριο *V. fischeri* και στο καρκινοειδές *D. magna*.

Έτσι, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2, η δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7341 παρουσιάζει σχετικά χαμηλές τιμές τοξικότητας (κυρίως στο δείγμα IT1), παρά το γεγονός ότι στις περισσότερες περιπτώσεις παρουσιάζει την υψηλότερη αποδέσμευση συστατικών (ως mg συστατικού/kg στερεού) συγκριτικά με άλλες δοκιμές έκπλυσης. Βέβαια, ανάλογα με τη δοκιμή (π.χ. έλεγχος του pH, αριθμός σταδίων έκπλυσης) μπορεί να υπάρξουν διαφορές στο είδος και στη συγκέντρωση των συστατικών που αποδεσμεύονται από το στερεό και κατά συνέπεια στην τοξικότητα των υγρών έκπλυσης που προκύπτουν. Επίσης, η επιλογή του είδους του ζωντανού οργανισμού που θα χρησιμοποιηθεί για το προσδιορισμό της τοξικότητας των υγρών έκπλυσης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα συμπεράσματα που θα προκύψουν για την οικοτοξικότητα ενός δείγματος. Διαφορετικές κατηγορίες οργανισμών έχουν διαφορετική ευαισθησία στα συστατικά που μπορεί να περιέχονται σε ένα υγρό έκπλυσης. Για παράδειγμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, το καρκινοειδές *D. magna* φαίνεται να είναι πιο ευαίσθητο στη δράση των συστατικών που περιέχονται στα υγρά έκπλυσης σε σχέση με το φωτοβακτήριο *V. fischeri*.

Η επιλογή της μεθόδου που θα εφαρμοσθεί για τον προσδιορισμό της οικοτοξικότητας ενός βιομηχανικού παραπροϊόντος είναι ένα ζήτημα που απασχολεί και την προετοιμασία του φακέλου REACH για την καταγραφή και τον έλεγχο των χημικών που κυκλοφορούν στην αγορά. Η οδηγία αναφέρει με σαφήνεια τους ζωντανούς οργανισμούς για τους οποίους θα πρέπει να δίδονται στοιχεία για μια ουσία σχετικά με την οικοτοξικότητά της (ψάρια, καρκινοειδές *Daphnia* και φυτοπλαγκτόν). Ωστόσο, επικρατεί μια ασάφεια σχετικά με τον τρόπο προσδιορισμού των οικοτοξικολογικών ιδιοτήτων βιομηχανικών παραπροϊόντων όπως σκωρίες, ιπτάμενη τέφρα κλπ. Η ασάφεια έγκειται στο γεγονός ότι οι οδηγίες προετοιμασίας του φακέλου επικεντρώνονται σε χημικές ουσίες και σκευάσματα και όχι σε υλικά που μπορεί να προκύψουν ως παραπροϊόντα μιας παραγωγικής διαδικασίας. Έτσι, το πρόβλημα που προκύπτει είναι η επιλογή μιας αντιπροσωπευτικής διαδικασίας έκπλυσης, έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι οικοτοξικές ιδιότητες των παραπροϊόντων που προωθούνται προς αξιοποίηση. Συνήθως, στην περίπτωση αυτή τα προϊόντα διαχειρίζονται ως υλικά περιορισμένης διαλυτότητας υιοθετώντας την οδηγία κατά OECD No 23 (OECD, 2000). Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη οδηγία, η οικοτοξικότητα των στερεών υλικών προσδιορίζεται στο υγρό που προκύπτει από την ανάμιξη 100 mg υλικού σε 1 L νερό. Ωστόσο, η πρακτική αυτή έρχεται σε πλήρη αντίθεση με τις πρακτικές που εφαρμόζονται στις δοκιμές έκπλυσης, καθώς η αναλογία υγρού/στερεού είναι ιδιαίτερα υψηλή, με αποτέλεσμα ενδεχόμενη οικοτοξικότητα να είναι πρακτικά μη ανιχνεύσιμη.

Βιβλιογραφία

- CEN (2005) Characterization of waste – Preparation of waste samples for ecotoxicity tests. EN 14735, *European Committee for Standardization*.
- CEN (2002) Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste material and sludge – Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg with article size below 4 mm (without or with size reduction). EN 12457-2, *European Committee for Standardization*.
- CEN (2002)b Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 3: Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 L/kg and 8 L/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction). EN 12457-3, *European Committee for Standardization*.
- EEC (2008) Directive 2008/98/EC on waste and repealing certain Directives. European Parliament and of the Council of 19 November 2008, L312/3-30.
- EK (2002) Απόφαση 2003/33/EK για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής. *Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων*, L11/27-49.
- Ferrari, B., Radetski, C.M., Veber, A.M. and Ferard, J.F. (1999) Ecotoxicological assessment of solid wastes: A combined liquid and solid phase testing approach using a battery of bioassays and biomarkers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 1195-1202.
- Ferard J.-F. and Ferrari B. (2005) Wastoxhas: a bioanalytical strategy for solid wastes assessment. In Blaise C. and Ferard J.-F. editors, Chapter 11, *Small-scale Freshwater Toxicity Investigations Volume 2 - Hazard Assessment Schemes*, Springer, The Netherland, 331-375.
- Hage J.L.T., Mulder E. (2004) Preliminary assessment of three new European leaching tests. *Waste Management* 24, 165-172.
- Jegadeesan G., Al-Abed S.R. and Pinto P. (2008) Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash. *Fuel* 87, 1887-1893.
- Kosson D.S., van der Sloot H.A., Sanchez F. and Garrabrants A.C. (2002) An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science* 19, 159-204.
- Kosson D.S., van der Sloot H.A., Sanchez F. and Garrabrants A.C. (2002) An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science* 19, 159-204.
- Lapa N., Barbosa R., Lopes M.H., Mendes B., Abelha P., Gulyurtlu I. and Oliveira J.S. (2007) Chemical and ecotoxicological characterization of ashes obtained from sewage sludge combustion in a fluidised-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials* 147, 175-183.
- NEN 7345 (1995) Tank Leaching Test – Determination of Leaching From Monolithic Construction Materials and Waste Materials by Means of a Diffusion Test, *Nederlands Normalisatie Instituut*.
- NEN 7341 (1995) Leaching characteristics of solid earthy and stony building materials. Leaching tests. Determination of the availability of inorganic components for leaching. *Nederlands Normalisatie Instituut*.
- NEN 7343 (1995) Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. *Nederlands Normalisatie Instituut*.
- OECD (2000) Series on testing and assessment: Guidance Document on Aquatic Testing of Difficult Substances and mixtures, Paris, France, No 23, 1-53.
- Pandard P., Devillers J., Charissou A.M., Poulsen V., Jourdain M.-J., Ferard J.F., Grand C. and Bispo A. (2006). Selecting a battery of bioassays for ecotoxicological characterization of wastes. *Science of the Total Environment* 363, 114-125.
- Quilici L., Praud-Tabaries A., Tabaries F. and Siret B. (2004) Integration of ecotoxicity index and carboxylic of MSW incineration bottom ashes. *Ecotoxicology* 13, 503-509.

- Rombke J., Moser Th. and Moser H. (2009)b Ecotoxicological characterisation of 12 incineration ashes using 6 laboratory tests. *Waste Management* 29, 2475-2484.
- Rombke J., Moser H. and Moser T. (2009) Chapter 1: Overview on the results of the ring test. In: H. Moser and J. Rombke editors. *Ecotoxicological Characterization of Waste Results and Experiences of an International Ring Test*. Springer Science and Business Media, Inc., 3-25.
- Stiernstrom, S., Hemstrom, K., Wik, O., Carlsson, G., Bengtsson, B.-E., Breitholtz, M., 2011. An ecotoxicological approach for hazard identification of energy ash. *Waste Management* 31, 342-352.
- Tsiridis V., Petala M., Samaras P., Hadjispyrou S., Sakellariopoulos G.P. and Kungolos A. (2006) Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 158-167.
- Twardowska I. and Szczepanska J. (2002) Solid waste: terminological and long-term environmental risk assessment problems exemplified in a power plant fly ash study. *The Science of the Total Environment* 285, 29-51.
- US EPA (1992) The Toxicity Characteristics Leaching Procedure-Method 1311. Washington, DC: *US Code of Federal Regulations*, 40th edition, Part 261, Appendix II.
- US EPA (2003) Toxicity Characteristic, Table 1-Maximum concentration of contaminants for the toxicity characteristic. *Title 40 Code of Federal Regulations*, Part 261.24, Edition 7-1-03, 59-60.
- van der Sloot H.A., Hoede D., Cresswell D.J.F. and Barton J.R. (2001) Leaching behaviour of synthetic aggregates. *Waste Management* 21, 221-228.
- van der Sloot H.A., Comans R.N.J., and Hjelmar O (1996) Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *The Science of the Total Environment* 178, 111-126.
- Wilke B.-M., Riepert F., Koch C. and Kuhne T. (2008) Ecotoxicological characterization of hazardous wastes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 70, 283-293.