

Ζεόλιθοι και υδατοκαλλιέργειες

Πανεπιστήμιο Πατρών

Γεώργιος Χώτος

Καθηγητής. Τμ. Ζωικής Παραγωγής, Αλιείας και Υδατοκαλλιεργειών

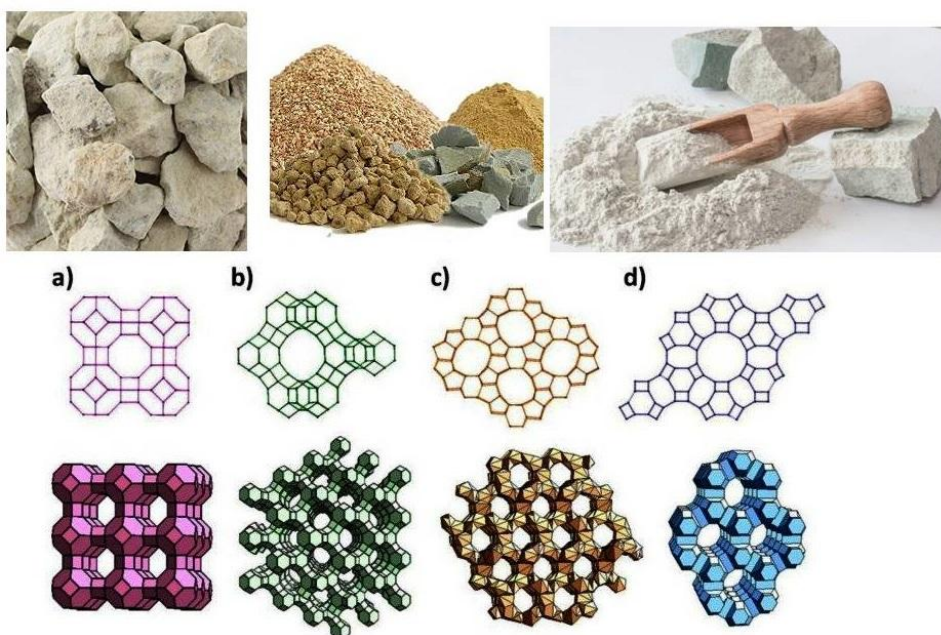
Εργαστήριο υδατοκαλλιεργειών (Μεσολόγγι)

ghotos@upatras.gr

Εισαγωγή

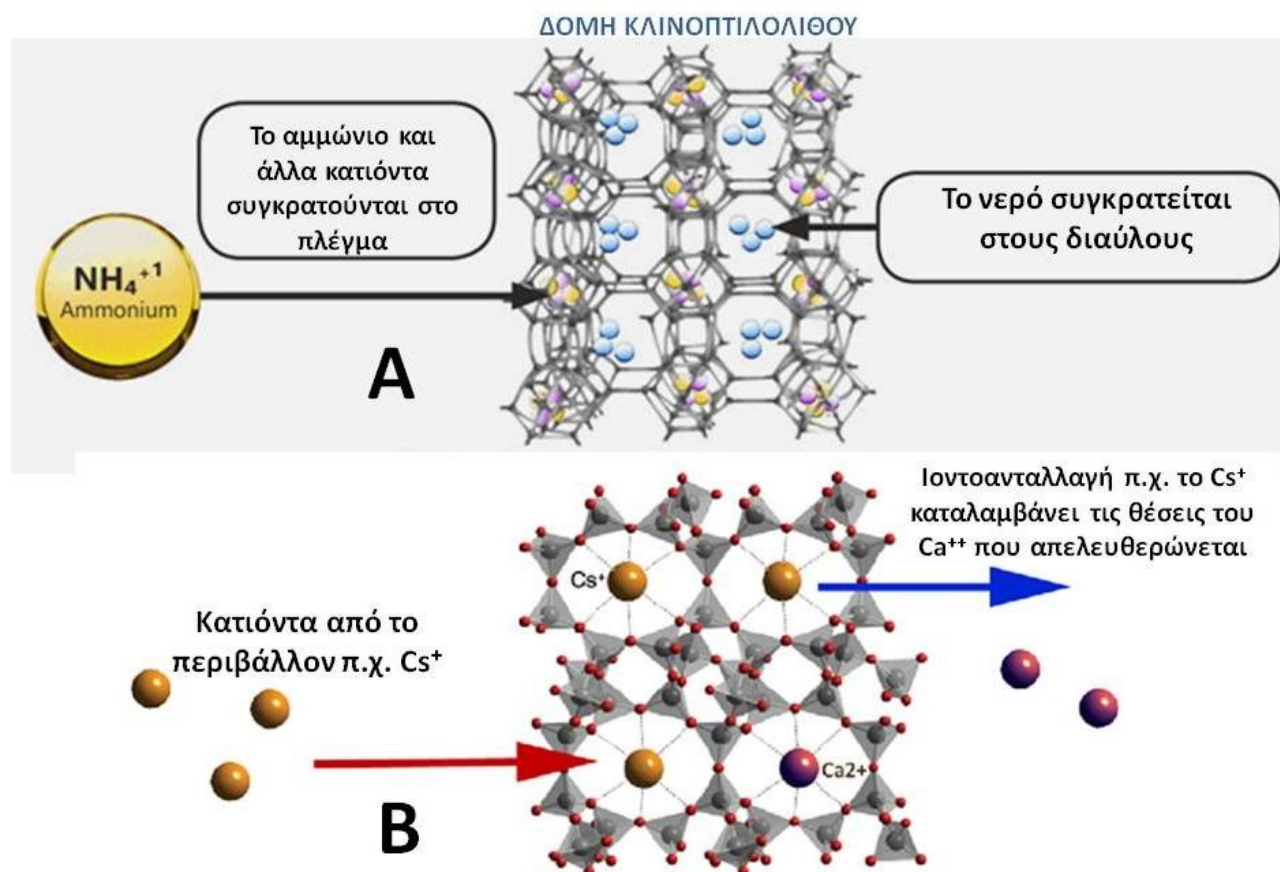
Για πρώτη φορά το όνομα "ζεόλιθος" εμφανίστηκε το 1756 από τον Σουηδό Axel Fredrik Cronstedt (1722-1765) θεωρούμενου και ως θεμελιωτή της ορυκτολογίας, ο οποίος παρατήρησε ότι κατά την ταχεία θέρμανση του ορυκτού στιλβίτη (stilbite) παράγονται μεγάλες ποσότητες ατμού από το νερό το οποίο βρισκόταν προσροφημένο στο ορυκτό. Ετσι ονόμασε αυτό το ορυκτό "zeolite", από την ελληνική λέξη ζέω (zeō), που σημαίνει βράζω και λίθος (lithos).

Οι ζεόλιθοι (Σχήμα 1) είναι μικροπορώδη κρυσταλλικού τύπου ένυδρα αλουμινο-πυριτικά ορυκτά (γνωστά ως μοριακά κόσκινα) αποτελούμενα από τετράεδρα TO_4 ($T = Si, Al$) με τα άτομα οξυγόνου (O) να ενώνουν τα γειτονικά τετράεδρα. Η αντικατάσταση του πυριτίου (Si) από αλουμίνιο (Al) στο σκελετό του ζεολιθικού συμπλόκου δημιουργεί ένα αρνητικό φορτίο στη μάζα του ζεόλιθου που πρέπει να εξουδετερωθεί με κάποια γαιο-αλκαλικά κατιόντα (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , κ.λπ.) [1]. Το πλέγμα τους σχηματίζει κανάλια ή κοιλότητες με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα υπό ανταλλάξιμη μορφή. Αυτά τα κατιόντα, μια και δεν συγκρατούνται με ισχυρούς δεσμούς στο ζεόλιθο, θεωρούνται "κινητικά" και ανάλογα με το μέγεθος και το φορτίο τους έχουν διάφορες τάσεις για ενσωμάτωση στο ζεολιθικό μοριακό κόσκινο, έτσι μπορούν εύκολα να ανταλλάγουν με άλλα κατιόντα του νερού όπου θα εμβαπτισθεί ο ζεόλιθος ανάλογα με το μέγεθος και το εν γένει ηλεκτρικό φορτίο τους που εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους στο νερό (Σχήμα 2).



Σχήμα 1. Διάφορα πετρώματα ζεολίθων σε ποικίλες καταστάσεις (κομμάτια ή τριμμένοι) και η αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής των με τη συμμετρία που τους διέπει στο πλέγμα και στους διαύλους των.

Οι ζεόλιθοι ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους (σε μοριακή τάξη μεγέθους) διαθέτουν ικανότητα να "ταξινομούν" μόρια επιλεκτικώς κυρίως με τη διαδικασία αποκλεισμού μεγέθους. Το μέγιστο μέγεθος των μοριακών ή ιοντικών ειδών που μπορούν να εισέλθουν στους πόρους του ζεόλιθου καθορίζεται από τις διαστάσεις των καναλιών της μάζας του. Μέχρι σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικών ζεόλιθων και άλλα 100 περίπου έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο. Εν τούτοις, μόνο επτά από αυτά και συγκεκριμένα τα ορυκτά: μορντενίτης, κλινοπτιλόλιθος, φερριερίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλλιψίτης και ανάλκιμο απαντούν σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά.



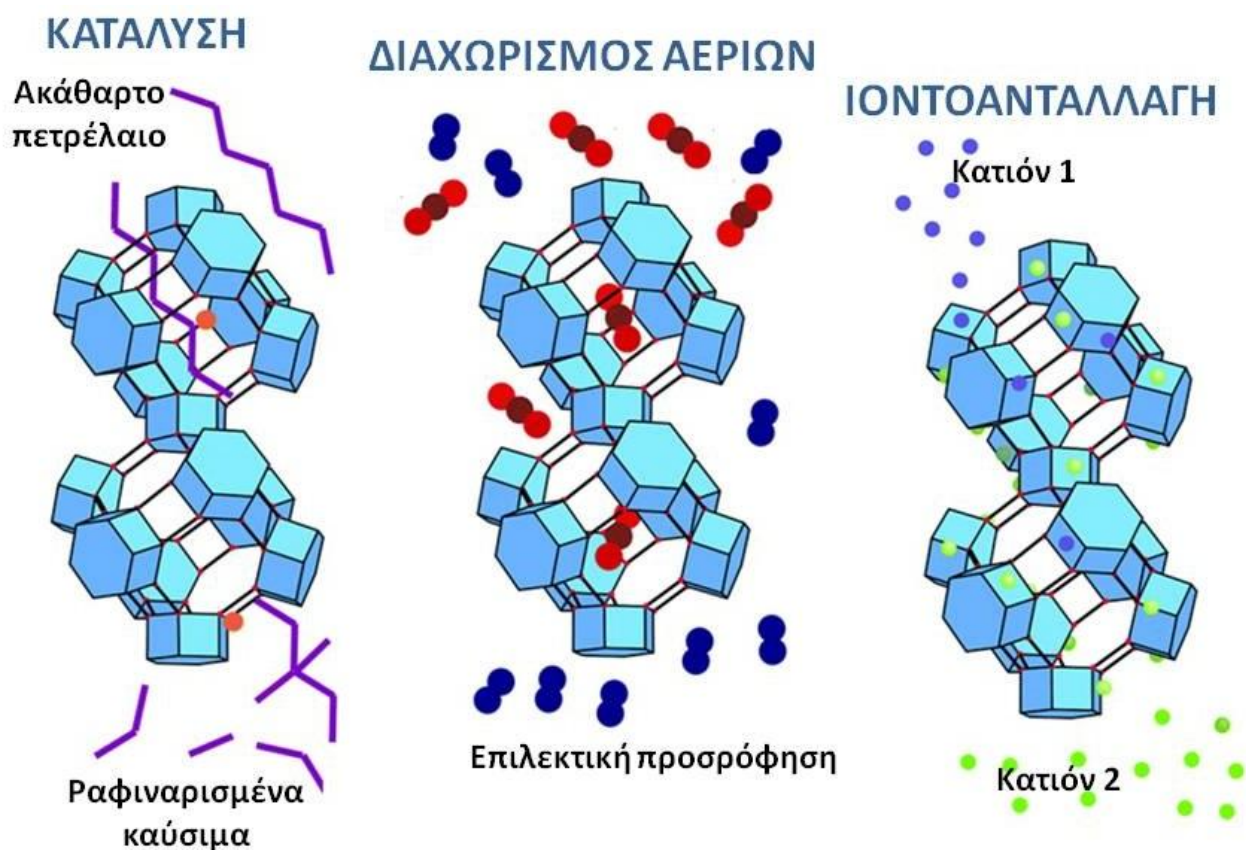
Σχήμα 2. Ο πλέον χρησιμοποιούμενος φυσικός ζεόλιθος ο κλινοπτιλόλιθος σε αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του. Στο Α αναπαριστάται το πως το νερό γεμίζει τους διαύλους του ενώ τα κατιόντα συγκρατούνται με προσρόφηση στο πλέγμα τους. Στο Β απεικονίζεται η συγκράτηση των κατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του ζεόλιθου μετά από ιοντοανταλλαγή.

Ο κρυσταλλικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου, του πιο γνωστού από τους φυσικούς ζεόλιθους, είναι: $(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Τα ιόντα στην πρώτη παρένθεση του κρυσταλλικού τύπου είναι τα λεγόμενα ανταλλάξιμα κατιόντα, ενώ αυτά στη δεύτερη χαρακτηρίζονται δομικά, γιατί μαζί με τα άτομα οξυγόνου σχηματίζουν τα τετραεδρικά πλαίσια της κρυσταλλικής δομής του ζεόλιθου. Αξίζει να σημειωθεί πως η αναλογία $(\text{Al} + \text{Si})/\text{O}$ είναι πάντοτε 1:2 στον τύπο των κρυσταλλικών ζεόλιθων. Σε σχέση με τα άλλα ηφαιστειογενούς προελεύσεως πυριτικά ορυκτά όπως άστριοι και αστριοειδή τα οποία έχουν συμπαγή δομή, οι ζεόλιθοι διαφέρουν επειδή στο εσωτερικό τους σχηματίζουν μεγάλες κοιλότητες που γεμίζουν με νερό. Έτσι η μικρή σχετικά πυκνότητα των ζεόλιθων οφείλεται στην παρουσία νερού που γεμίζει τους μικροδιαύλους τους.

Τα προσροφημένα μόρια του νερού με τα κατιόντα που περιέχουν κινούνται μέσα στους διαύλους του κρυσταλλικού πλέγματος χωρίς να το διαταράσσουν και αποτελούν συνήθως το 10-25 % της όλης στερεάς μάζας του ζεόλιθου. Αν ο ενυδατωμένος ζεόλιθος θερμανθεί σε πάνω από 100 °C το νερό εξατμίζεται, κατόπιν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η ενυδάτωση μπορεί να επαναληφθεί. Μέσα στους διαύλους του πλέγματος και ανάλογα με τα κατιόντα που βρίσκονται σε διάλυση και σε αυτά που συγκρατούνται ηλεκτροστατικώς στο πλέγμα του ζεόλιθου, μπορεί να γίνεται ανταλλαγή (ιοντοανταλλαγή) δηλαδή π.χ. αντικατάσταση του NH_4^+ από Na^+ ή K^+ .

Συνοπτικώς οι κύριες ιδιότητες των ζεόλιθων είναι:

1. Μπορούν να αφυδατωθούν πλήρως με θέρμανση,
2. Στην αφυδατωμένη κατάσταση παρουσιάζουν μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενών,
3. Μεγάλη σταθερότητα της κρυσταλλικής δομής τους,
4. Μεγάλη ιονανταλλακτική ικανότητα,
5. Οι μοριακού μεγέθους διάυλοί των είναι ομοιόμορφοι (αντίθετα του ενεργού άνθρακα όχι),
6. Διαθέτουν ικανότητα προσρόφησης (όπως ο ενεργός άνθρακας),
7. Διαθέτουν και καταλυτικές ιδιότητες.



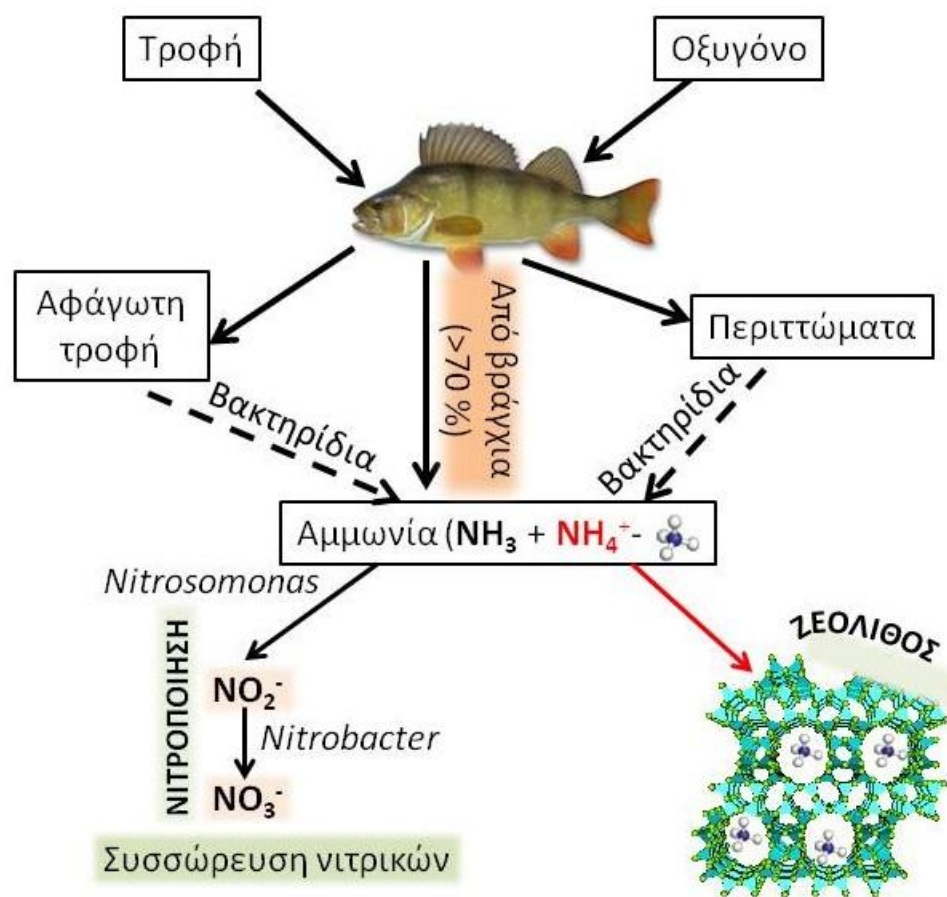
Σχήμα 3. Οι 3 σημαντικές και χρήσιμες δράσεις των ζεολίθων. Ιοντοανταλλαγή, διαχωρισμός αερίων και κατάλυση που εκμεταλλεύεται ο άνθρωπος.

Ακριβώς αυτές οι ιοντοανταλλακτικές, προσροφητικές και καταλυτικές τους ιδιότητες (Σχήμα 3) σε συνδυασμό με την περιβαλλοντικώς φιλική τους δράση είναι που εστίασαν στους ζεόλιθους την προσοχή της έρευνας. Εκτός από τους φυσικούς ζεόλιθους οι οποίοι έχουν σταθερές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ευρέως με πιο κοινό τον κλινοπτιλόλιθο,

παρασκευάζονται και πλήθος συνθετικών με επιθυμητές ιδιότητες για ειδικές χρήσεις στη βιομηχανία.

Η χρήση των ζεόλιθων στην υδατοκαλλιέργεια

Η παραγωγή αμμωνίας από τα ψάρια (Σχήμα 4) είναι το κυριότερο πρόβλημα που αντιμετωπίζει ο εκτροφέας ιδιαίτερα όταν η ιχθυοπυκνότητα είναι μεγάλη κάτι που είναι κανόνας στα κλειστά συστήματα ιχθυοκαλλιέργειας, δηλαδή σε αυτά με ανακύκλωση του νερού. Η αμμωνία προέρχεται από τις συνήθεις μεταβολικές διεργασίες της τροφής και ειδικά από την πέψη των πρωτεϊνών όταν τα αμινοξέα απαμινώνονται και ένα μέρος από την προκύπτουσα αμμωνία πρέπει να αποβληθεί. Όσο μεγαλύτερο το ποσοστό πρωτεΐνης στην τροφή, όσο εντονότερος ο μεταβολισμός (ανάλογα και με τη θερμοκρασία) και φυσικά όσο πιο πολλή τροφή παρέχεται, τόσο αυξάνει και η παραγωγή αμμωνίας από το ψάρι. Η αμμωνία εκκρίνεται στο νερό διά μέσου των βραγχίων και επειδή είναι δηλητήριο για τα ψάρια δεν πρέπει να της επιτραπεί να φθάσει επικίνδυνες συγκεντρώσεις στο νερό ($< 0,05 \text{ mg/L}$ ως NH_3).



Σχήμα 4. Γενική αναπαράσταση του πως παράγεται η τοξική αμμωνία από τα ψάρια και τι μπορεί να την απομακρύνει. Η πρώτη μέθοδος που εφαρμόζεται οπωσδήποτε σε κάθε κλειστό σύστημα εκτροφής είναι η νιτροποίηση. Εναλλακτικώς σε ειδικές καταστάσεις (ή και επικουρικώς) η χρήση ζεόλιθου θα απομακρύνει από το νερό την αμμωνία.

Σε ένα καλά ρυθμισμένο και λειτουργούν σύστημα εκτροφής η αμμωνία διατηρείται σε επίπεδα κάτω του τοξικού, όμως η παρουσία της σε υποθνησιγόνες συγκεντρώσεις έχει αρνητικές επιπτώσεις στα ψάρια μειώνοντας το ρυθμό αύξησης, τη μετατρεψιμότητα της τροφής και την αντίσταση στις ασθένειες. Η αμμωνία υπάρχει στο νερό ως μη ιονισμένη αμμωνία (NH_3) και ως ιονισμένη αμμωνία ή αμμώνιο (NH_4^+). Η ολική αμμωνία (TAN) αποτελείται από το άθροισμα αυτών των δύο μορφών της οι οποίες όμως ποικίλουν σε αναλογία ανάλογα με το pH και τη θερμοκρασία. Το pH πάντως είναι ο κύριος ρυθμιστής του ποσοστού που αναλογεί στην κάθε

μορφή καθώς για μια δεδομένη ποσότητα ολικής αμμωνίας το ποσοστό που καταλαμβάνει η τοξική μη ιονισμένη μορφή της (NH_3) αυξάνει εκθετικά όσο το pH αυξάνει (1 μονάδα αύξησης του pH δεκαπλασιάζει το ποσοστό). Οι δύο μορφές της αμμωνίας σε μια αμφίδρομη σχέση μετατρέπονται η μία στην άλλη και μάλιστα αν μία από αυτές αφαιρείται επιλεκτικώς για κάποιο λόγο (π.χ. διαφυγή της πτητικής NH_3 στην ατμόσφαιρα) τότε η άλλη (το αμμώνιο) μετατρέπεται σε αυτή (NH_3) που αφαιρέθηκε σε ποσοστό τέτοιο που να την αναπληρώσει ανάλογα με το pH που επικρατεί. Ισχύει φυσικά και το αντίστροφο.

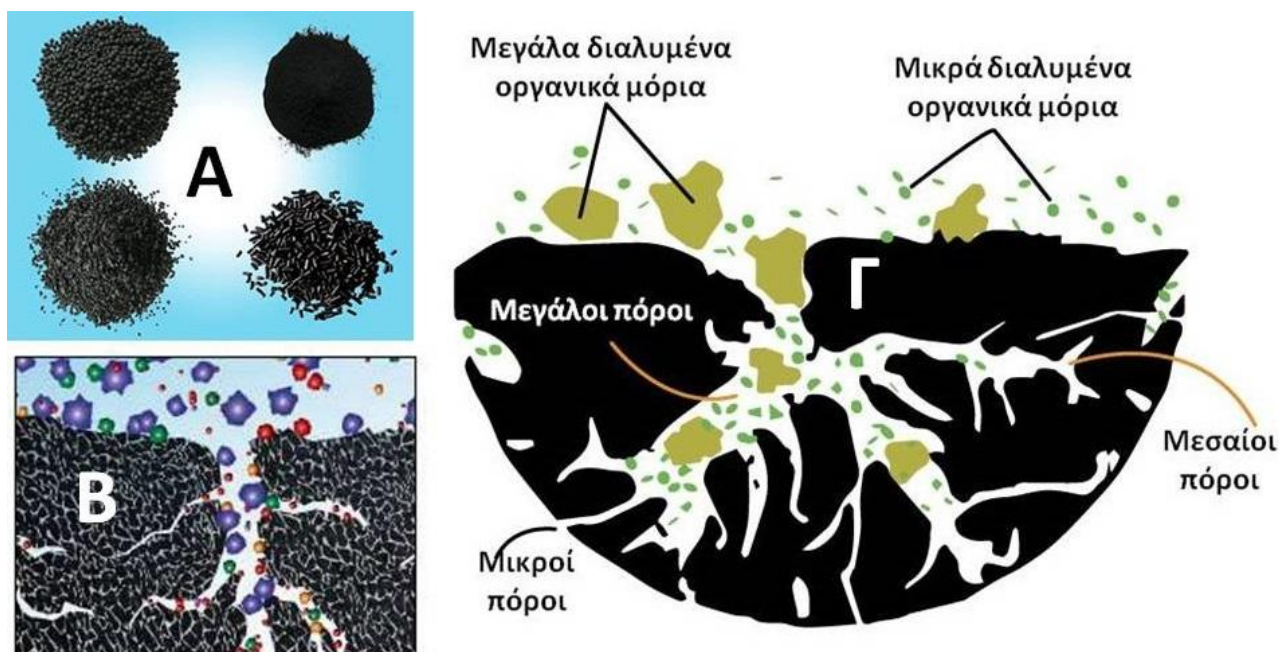
Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν μεγάλη επιλεκτικότητα για το ιόν αμμωνίου (NH_4^+) (Σχήμα 4) και έχουν την τάση να προσροφούν και ιοντο-ανταλλάσσουν αυτό το ιόν έναντι άλλων κατιόντων που πιθανόν υπάρχουν στο νερό [2] [3] [4] [5]. Όπως είναι λογικό με το που αφαιρούν από το διάλυμα κάποια ποσότητα αμμωνίου η υπάρχουσα τοξική αμμωνία (NH_3) μετατρέπεται σε αμμώνιο (NH_4^+) για να αναπληρώσει αυτό που χάθηκε έτσι ώστε να διατηρηθεί η εκάστοτε υπαγορευμένη από το pH αναλογία τους. Το αμμώνιο (NH_4^+) δεν είναι τοξικό για τα ψάρια επειδή δεν μπορεί ως ιόν να περάσει αυθόρμητα τις κυτταρικές μεμβράνες σε αντίθεση με τη μη ιονισμένη αμμωνία (NH_3) που διέρχεται ανεμπόδιστα με απλή διάχυση.

Στις υδατοκαλλιέργειες είναι ακριβώς αυτή η έντονη τάση των ζεόλιθων να **προσροφούν*** (* η προσρόφηση δεν είναι απορρόφηση, βλέπε στο τέλος για επεξήγηση) αμμώνιο που τους καθιστά πολύτιμους. Βέβαια πολλοί παράγοντες όπως ο τύπος του ζεόλιθου, η καθαρότητά του, τα δομικά χαρακτηριστικά του (όγκος κενού, μέγεθος πόρων και διαύλων, αναλογία Si/Al κ.ά.), μέγεθος κόκκων και η χημική σύσταση του προς κατεργασία νερού επηρεάζουν την ιοντοανταλλαγή του αμμωνίου [6] [7] [8] [9]. Επιπλέον η φυσική και χημική προκατεργασία του ζεόλιθου πριν την εφαρμογή του, η παρουσία οργανικών ουσιών στο προς κατεργασία νερό, το ιοντικό δυναμικό του, η σκληρότητά του, ο χρόνος επαφής του με το ζεόλιθο ανάλογα με τη ροή του και πάνω απ' όλα η αλατότητα, επηρεάζουν την ικανότητά του να αφαιρεί το αμμώνιο (NH_4^+). Επειδή το αλμυρό νερό έχει υπερβολικά μεγάλη ποσότητα κατιόντων (Na^+) όσο και αν ο ζεόλιθος έχει επιλεκτική προτίμηση για το αμμώνιο είναι τόσα πολλά τα ιόντα νατρίου που καθιστούν σχεδόν μηδαμινή την ιοντοανταλλαγή για το αμμώνιο. Αυτός είναι και ο λόγος που οι ζεόλιθοι ως απομακρυντές του αμμωνίου δουλεύουν καλά μόνο στα γλυκά νερά ή έστω ελαφρώς υφάλμυρα ενώ στα αλμυρά πρακτικώς αχρηστεύονται.

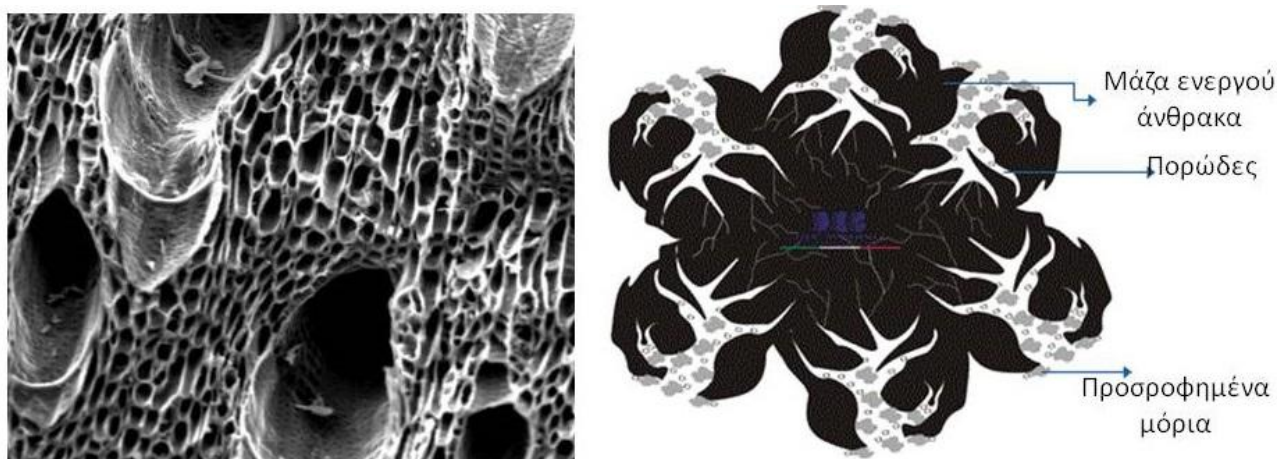
Στην αδυναμία των ζεόλιθων να δουλέψουν καλά ως προς την απομάκρυνση της αμμωνίας όταν το νερό είναι αλμυρό έγκειται και το μόνο μειονέκτημα που παρουσιάζουν συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα. Ο ενεργός άνθρακας (Σχήματα 5 & 6) στην ουσία είναι ένα ειδικώς επεξεργασμένο κάρβουνο που παρουσιάζει (στη μορφή των κόκκων με την οποία εμπορεύεται) μεγάλη σπηλαιώση και πορώδες (ακανόνιστης διάταξης). Μέσα στους διαύλους της μάζας του ενεργού άνθρακα συγκρατούνται-παγιδεύονται με προσρόφηση (λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων) διάφορα ιόντα (φυσικά και το αμμώνιο) και έτσι απομακρύνονται από το νερό. Μπορούμε να φανταστούμε τον ενεργό άνθρακα σαν σφουγγάρι που στην περίπτωση της ιχθυοκαλλιέργειας απαλλάσσει το νερό (είτε γλυκό είναι αυτό, είτε αλμυρό) από την αμμωνία. Όμως όταν οι δίαυλοί του γεμίσουν και ο ενεργός άνθρακας κορεστεί (μπουκώσει) είναι πλέον άχρηστος, πετιέται, δεν μπορεί να ανανεωθεί-αναγεννηθεί (μπορεί αλλά με ειδικές τεχνικές πρακτικώς ανεφάρμοστες).

Σε συνδυασμό με την ακριβή τιμή του θεωρείται μια "πολυτελής" λύση για την απομάκρυνση της αμμωνίας και είναι πρακτικώς κατάλληλος μόνο για ψάρια ενυδρείων και αυτό

με την προϋπόθεση ότι έχουμε χαμηλή ιχθυοπυκνότητα και λίγους ρύπους στο νερό. Έτσι στο επίπεδο της πρακτικότητας ο ζεόλιθος στα γλυκά νερά κυρίως υπερέχει σαφώς του ενεργού άνθρακα μια και κάθε φορά που "μπουκώνει" μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί (απλώς τον εμβαπτίζουμε σε αλμυρό νερό).



Σχήμα 5. Ο ενεργός άνθρακας με τρόπο δράσης παρόμοιο (όχι όμως απόλυτα) με του ζεόλιθου αναπαρίσταται στο Α με τη μορφή των κόκκων που χρησιμοποιείται, στο Β με φανταστική απεικόνιση των μορίων που συγκρατούνται στους διαύλους του και στο Γ με την ποικιλία των διαύλων που διατρέχουν τη μάζα του για ναδειχθεί η ποικιλία των θέσεων που παγιδεύονται οι διάφοροι ρύποι.



Σχήμα 6. Αριστερά φαίνεται το εκπληκτικό πορώδες της μάζας του ενεργού άνθρακα με τις αναρίθμητες σπηλαιώσεις του σε επίπεδο νανομέτρων (nm) και δεξιά φανταστική αναπαράσταση του πορώδους. Είναι τόσο μεγάλη η ελεύθερη επιφάνεια που προσφέρουν οι διάυλοί του που αγγίζει τα $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Απομάκρυνση της διαλυμένης αμμωνίας μέσω της χρήσης διαφόρων τύπων ζεόλιθων.

Εχουν πλέον συσσωρευτεί πολλές μελέτες που αποδεικνύουν την αποτελεσματικότητα των ζεόλιθων και ειδικά των φυσικών, όπως ο κλινοπτιλόλιθος και ο χαμπαζίτης, στην απορρόφηση της αμμωνίας και της απομάκρυνσή της από το νερό. Η τοξική για τα ψάρια αμμωνία που συνεχώς παράγεται λόγω του μεταβολισμού τους και συσσωρεύεται στο νερό, ιδιαίτερα το ανακυκλούμενο στα κλειστά συστήματα εκτροφής, πρέπει να διατηρείται στο ελάχιστο διότι αποτελεί τον σπουδαιότερο τοξικό παράγοντα για αυτά. Ο ζεόλιθος λόγω της ιδιότητάς του να προσροφά κατιόντα όπως το αμμώνιο (NH_4^+) είναι ευεργετικός στην καταπολέμηση της αμμωνίας. Εχουν δοκιμαστεί ποικίλες μορφές ζεόλιθων φυσικών και τεχνητών, λεπτόκοκκων και αδρόκοκκων σε κλειστά συστήματα εκτροφής ποικίλων ψαριών όπως: ιριδίζουσα πέστροφα, κυπρίνος, στουργιόνι, γατόψαρο, τιλάπια, γκάπι, κ.ά. Σε όλα, αλλού λιγότερο κι αλλού περισσότερο, ο ζεόλιθος μείωσε εντυπωσιακά το επίπεδο της αμμωνίας. Οι δοσολογίες εφαρμογής των ζεόλιθων αυτών αν και ποικίλουν στη βιβλιογραφία κυμαίνονται κατά μια γενική προσέγγιση στο επίπεδο του 10 - 15 mg ζεόλιθου / L.

Εκτός όμως από την πρόσθετη τοποθέτηση της όποιας ποσότητας ζεόλιθου στο σύστημα του βιολογικού φίλτρου των κλειστών κυκλωμάτων, προτείνεται και η ενσωμάτωση των κόκκων του ζεόλιθου στο ίδιο το υπόστρωμα του βιολογικού φίλτρου για να αποτελέσει μέρος του. Έτσι στην προσροφητική δράση του ζεόλιθου για το αμμώνιο προστίθεται και η βιολογική του δράση ως ιδανική επιφάνεια ανάπτυξης των ευεργετικών νιτροποιητικών βακτηριδίων που οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρικά. Ακόμα πιο εντυπωσιακό όμως είναι και το αποτέλεσμα της προσθήκης φυσικού ζεόλιθου στην τροφή όπως συνέβη σε πειραματισμό με ιριδίζουσα πέστροφα. Σε αυτή την περίπτωση προστέθηκε σε ποσοστό 2,5 % φυσικός ζεόλιθος στο σιτηρέσιο με αποτέλεσμα να μειωθεί η έκκριση αμμωνίας αυτής καθ' αυτής από τα ψάρια κατά 24 % συγκριτικά με το δείγμα κοντρόλ (τροφή χωρίς ζεόλιθο).

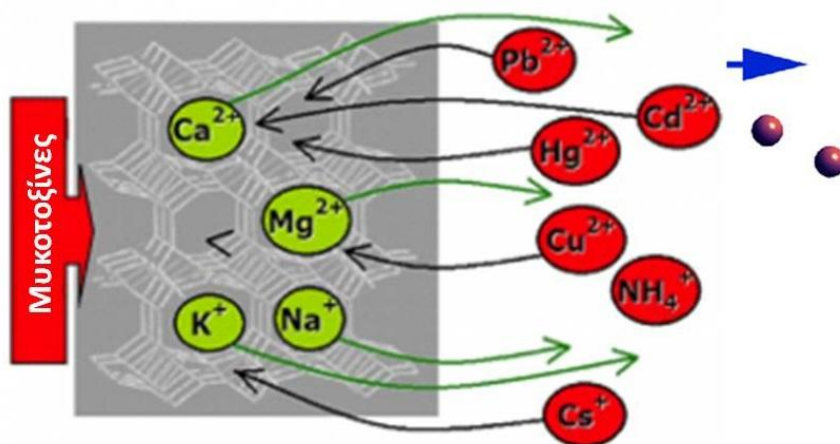
Ακόμα και σε συστήματα ενυδρειοπονίας όπως αυτά που χρησιμοποιούν κλειστό σύστημα εκτροφής τιλάπια *Oreochromis* sp. [10] και υδροπονικής καλλιέργειας μαρουλιού *Lactuca sativa* η προσθήκη ζεόλιθου ακόμα και σε ποσότητα 10 g κλεισμένου σε μια βαμβακερή σακούλα και βυθισμένου στο νερό ως υπόστρωμα για ανάπτυξη των φύτρων του μαρουλιού, είχε ευεργετικά αποτελέσματα στην καλλιέργεια χαμηλώνοντας το επίπεδο της αμμωνίας.

Και σε δεξαμενές εκτροφής ψαριών στην ύπαιθρο όμως, η τοποθέτηση φυσικών ζεόλιθων μπορεί να μειώσει τη σκληρότητα του νερού, την αμμωνία αλλά και τα νιτρικά (NO_3^-) (άγνωστο με ποιο μηχανισμό). Επιπλέον εξετάζοντας και άλλες πέραν των υδατοκαλλιεργειών χρήσεις των ζεόλιθων βρέθηκε ότι μπορούν να αφαιρούν την αμμωνία και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων όπου για συγκεντρώσεις μέχρι και 150 mg/L ολικής αμμωνίας (TAN) οι ζεόλιθοι επέφεραν 87 - 98 % απομάκρυνση [11].

Καθώς η έρευνα για τις χρήσεις των ζεόλιθων διευρύνεται τίθεται το ερώτημα αν για την υδατοκαλλιέργεια είναι το ίδιο αποτελεσματικοί οι φυσικοί και οι τεχνητοί ζεόλιθοι. Μέχρι σήμερα επικρατεί τόσο στην εφαρμογή όσο και στην έρευνα η μεριά των φυσικών ζεόλιθων. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι πιο ακριβοί από τους φυσικούς. Επιπροσθέτως οι περισσότεροι από αυτούς διατίθενται στη μορφή πολύ λεπτής σκόνης (<0,05 mm) κάτι που δεν μπορεί να γίνει αποδεκτό στην υδατοκαλλιέργεια μια και θα διασπαρούν στο νερό με ανεπιθύμητα

αποτελέσματα για την ποιότητά του. Μια λύση θα ήταν βέβαια η συγκόλληση της ζεολιθικής σκόνης σε κόκκους ή συσσωματώματα αλλά οι περιβαλλοντικώς φιλικές πηκτωματικές ουσίες που θα χρησιμοποιηθούν δεν είναι ανθεκτικές επί πολύ στη διάλυσή τους στο νερό. Σε αντίθεση με τους συνθετικούς οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να παραχθούν εύκολα σε διάφορα επιθυμητά μεγέθη κόκκων (0,1 - 1 mm ή και μεγαλύτεροι της τάξεως των ~3mm) μέσω άλεσης του πετρώματος και κοσκίνισματος. Πάντως σε όλες τις δοκιμές οι πλέον λεπτόκοκοι ζεόλιθοι έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα δέσμευσης του αμμωνίου συγκριτικά με τους αδρόκοκκους [12]. Από τους φυσικούς ζεόλιθους που έχουν περιγραφεί (60-80 "είδη") μόνο 7 από αυτούς υπάρχουν σε επαρκή και σχετικά εύκολα ανευρισκόμενα κοιτάσματα με πιο κοινούς τους κλινοπτιλόλιθους, χαμπαζίτες, εριονίτες, φιλιπσίτες, αναλσίτες, μορντενίτες και σιδηρίτες. Ομως κάποιοι από αυτούς ιδιαίτερα του εριονίτη είναι ινώδους φύσεως κάτι που τους κάνει εν δυνάμει επικίνδυνους για την υγεία του ανθρώπου (κάτι παρόμοιο με τις ίνες του αμιάντου). Είναι γνωστή η περίπτωση της περιοχής της Κεντρικής Ανατολίας στην Τουρκία όπου οι κάτοικοι εκτεθειμένοι περιβαλλοντικώς στα άφθονα κοιτάσματα του εριονίτη παρουσιάζουν μεγάλο ποσοστό ανάπτυξης περιτοναϊκού μεσοθηλιώματος [13].

Από τους φυσικούς ζεόλιθους ο κλινοπτιλόλιθος με την πλούσια σε πυρίτιο δομή του (λόγος Si/Al >4) φαίνεται να είναι ο πλέον άφθονος στα φυσικά κοιτάσματα ιζηματογενών πετρωμάτων ηφαιστειακής προέλευσης. Ο κλινοπτιλόλιθος έχει μεγάλη κατιονοανταλλακτική χωρητικότητα και ιδιαίτερη επιλεκτικότητα για ιόντα αμμωνίου ανάμεσα σε υπάρχοντα άλλα ανταγωνιστικά κατιόντα. Συνεπώς θεωρείται ο καλύτερος απορροφητής της αμμωνίας στα νερά των κλειστών (κυρίως) συστημάτων υδατοκαλλιέργειας. Ομως και προκειμένου να γίνεται η καλύτερη δυνατή εκμετάλλευση των φυσικών ζεόλιθων, πρέπει να γίνεται συνεχής αναζήτηση μια και οι φυσικο-χημικές ιδιότητες ενός εκάστου από αυτούς ποικίλλουν ανάλογα με τα πετρώματα της κάθε περιοχής (συνθήκες που υπήρξαν κατά το σχηματισμό τους, πορώδες και προσμίξεις) οπότε μόνο η δοκιμή τους θα τους αξιολογήσει για το αν δίδουν μέτρια ή καλά αποτελέσματα στην προσρόφηση του αμμωνίου.



Σχήμα 7. Αναπαράσταση της δράσης ζεόλιθου ως προς την απομάκρυνση από το νερό μέσω ιοντοανταλλαγής βαρέων μετάλλων που υπάρχουν σε διάφορα χημικά (π.χ. αντιμυκητιακά) με άλλα ασφαλή κατιόντα).

Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό

Οι ζεόλιθοι ως κατιοντο-ανταλλάκτες χρησιμοποιούνται και για να απαλλάξουν το νερό από τοξικά βαρέα μέταλλα-κατιόντα χαλκού (Cu^{++}), καδμίου (Cd^{++}), χρωμίου (Cr^{++}), ψευδαργύρου (Zn^{++}), μολύβδου (Pb^{++}) και υδραργύρου (Hg^{++}) (Σχήμα 7). Αυτά τα βαρέα μέταλλα δεν είναι μόνο

άμεσα τοξικά για τον άνθρωπο μέσω της χρήσης νερού ρυπασμένου με αυτά αλλά και έμμεσα μέσω κατανάλωσης ψαριών που τα συσσωρεύσαν στη σάρκα τους εκτρεφόμενα σε νερά με μεγάλη περιεκτικότητα σε αυτά. Αλλά και πέραν του ανθρώπου τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά και για τα ίδια τα ψάρια. Από τα σχετικά πειράματα σε ποικίλα ψάρια (τιλάπια, γατόψαρα, κ.ά.) και μαλάκια βρέθηκε ότι η πρόσθεση στο νερό ζεόλιθων σε επίπεδα 4 - 10 g/L απάλλαξε τα ψάρια από την ανεπιθύμητη συγκέντρωση μολύβδου, υδραργύρου ή καδμίου στη σάρκα τους. Αποδεικνύεται λοιπόν ότι οι ζεόλιθοι μπορούν εύκολα να προσροφήσουν αυτά τα δυσθερή κατιόντα ανταλλάσσοντάς τα με το επίσης δυσθερές κατιόν ασβεστίου (Ca^{++}) το οποίο αρκετοί από αυτούς διαθέτουν στις κατιονικές θέσεις του πλέγματός των [14].

Χρήση των ζεόλιθων στη μεταφορά ψαριών

Η μεταφορά των ψαριών σε ειδικά δοχεία-δεξαμενές αποτελεί μια κρίσιμη διαδικασία η οποία πρέπει να ολοκληρώνεται με τις ελάχιστες δυνατόν απώλειες. Το μεγαλύτερο πρόβλημα το δημιουργεί η αμμωνία που συσσωρεύεται σε ένα τέτοιο κλειστό χώρο καθώς δεν υπάρχει δυνατότητα ούτε ανανέωσης του νερού ούτε βιολογικής φίλτρανσής του όσο διαρκεί το ταξίδι. Για να μειωθεί η παραγωγή αμμωνίας στο ελάχιστο τα ψάρια δεν ταϊζονται για αρκετό διάστημα πριν τη μεταφορά και επιπροσθέτως κατά τη διάρκειά της χρησιμοποιούνται ήπια αναισθητικά με σκοπό να μειωθεί ο μεταβολικός ρυθμός των ψαριών ελαχιστοποιώντας έτσι την παραγωγή αμμωνίας. Όμως, ιδιαίτερα όταν οι αποστάσεις είναι μεγάλες και η διάρκεια του ταξιδιού παρατείνεται, η αμμωνία συσσωρευόμενη μπορεί να φθάσει τοξικά επίπεδα. Εδώ είναι που οι ζεόλιθοι μπορούν να δράσουν αποτελεσματικά και να αποφορτίζουν το νερό από την αμμωνία. Αν και το αποτέλεσμα εξαρτάται από ποικίλες παραμέτρους όπως το είδος και το μέγεθος του ψαριού, η ιχθυοπυκνότητα, ο όγκος του δοχείου, η θερμοκρασία, η αλατότητα και η διάρκεια της μεταφοράς (θεωρουμένης ως δεδομένης της παροχής οξυγόνου), η προσθήκη ζεόλιθων στο νερό είναι ευεργετική.

Η βιβλιογραφία βρίθει από μελέτες στο πεδίο αυτό. Η πρόσθεση ζεόλιθων (κυρίως φυσικών όπως ο κλινοπτιλόλιθος) στο νερό μεταφοράς, πολλές φορές σε συνδυασμό με ένα αναισθητικό όπως γαρυφαλέλαιο ή φαινοξυαιθανόλη σε πλήθος ειδών ψαριών (πέστροφες, κυπρίνοι, γατόψαρα, τιλάπιες, γκάπες, χρυσόψαρα, κ.ά.) και σε ποικίλες συγκεντρώσεις, μείωσε το επίπεδο της όποιας παραγόμενης αμμωνίας και το κράτησε σε ασφαλή επίπεδα. Οι δοσολογίες που χρησιμοποιήθηκαν ποικίλουν αλλά κατά μια γενική μέση εκτίμηση κυμαίνονται σε επίπεδα μεταξύ 10 και 20 g ζεολίθου/L. Για τα αναισθητικά η δόση είναι περίπου στο 1/5 αυτής που επιφέρει αναισθησία (π.χ. 0,11 ml/L 2-φαινοξυαιθανόλης αντί για 0,5 ml/L) [15].

Ακόμα και στη μεταφορά θαλασσινών ψαριών με αλμυρό νερό όπου η ικανότητα κατιοντοανταλλαγής των ζεόλιθων επηρεάζεται αρνητικά από τα πολλά κατιόντα του θαλασσινού νερού, βρέθηκε ότι παρόλα αυτά ο ζεόλιθος μπορεί να συγκρατήσει κάποιο έστω μικρό ποσό αμμωνίας βοηθώντας σε σύντομες μεταφορές να επιζήσουν τα ψάρια (π.χ. λαβράκι). Όμως σε αυτή την περίπτωση η δοσολογία για την προσθήκη ζεόλιθων είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι στα γλυκά νερά και πρέπει να ξεπερνά κατά πολύ τα 20 g/L (40-100 g/L) αν είναι ο ζεόλιθος να έχει κάποια ευεργετική δράση στην "απορρόφηση" της αμμωνίας [16].

Άλλες εφαρμογές των ζεόλιθων στην υδατοκαλλιέργεια

α) Αντιμυκητιακή δράση [17]

Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν ισχυρή έλξη για να ενσωματώνουν στη δομή τους ιόντα αργύρου (Ag^+) μέχρι και 40 % ακόμα από ένα διάλυμα αργύρου, μέσω της ηλεκτροστατικής συγκράτησης των ιόντων αργύρου μέσα στους πόρους τους [17]. Τέτοιοι ζεόλιθοι ονομάζονται αργυρο-τροποποιημένοι ή όπως είναι συντομογραφικά γνωστοί SZ-ζεόλιθοι (Silver Zeolites). Η δράση τους αποδεικνύεται αποτελεσματική στην αναστολή της ανάπτυξης του μύκητα *Saprolegnia* sp. που προσβάλλει συχνά τόσο τις εξωτερικές επιφάνειες των ψαριών όσο και τα αυγά. Η ελάχιστη συγκέντρωση SZ-ζεολίθου προκειμένου να επιφέρει τέτοια αντιμυκητιακή δράση υπολογίστηκε στα 600 mg/L. Από πρακτική άποψη ενσωματώνοντας την κατάλληλη ποσότητα SZ-ζεολίθου στο φίλτρο ενός κλειστού συστήματος αποτρέπεται η μυκητιακή προσβολή και μάλιστα στην περίπτωση της απολύμανσης των αυγών των ψαριών αντικαθιστά τα χημικά αντιμυκητιακά που καθιερωμένα χρησιμοποιούνται.

β) Αντιμικροβιακή δράση [18]

Έχει μελετηθεί η επίδραση της συνδυασμένης δράσης φυσικών ζεόλιθων και μακροφύτων *Lemna minor* και *Elodea canadensis* ενσωματωμένων στο σύστημα φιλτραρίσματος του νερού σε κλειστά συστήματα εκτροφής στο βακτηριδιακό φορτίο της όλης υδάτινης μάζας. Βρέθηκε ότι επιτεύχθηκε ταχύτατη μείωση του ολικού αριθμού των βακτηριδίων τύπου coli καθώς και αυτών του γένους *Salmonella* συγκριτικά με κλειστό σύστημα χωρίς ζεόλιθο και μακρόφυτα όμως δεν υπήρξε αξιοσημείωτη μείωση των εντεροβακτηριδίων.

γ) Καταπολέμηση δυσάρεστης μυρωδιάς τύπου γεοσμίνης [19]

Σε ψάρια προερχόμενα από εκτροφή σε χωμάτινες δεξαμενές όπως αυτή των γατόψαρων στις ΗΠΑ ένα σημαντικό μέρος της παραγωγής (μέχρι και 30 %) καθίσταται μη εμπορεύσιμο λόγω της μυρωδιάς και της γεύσης της σάρκας των ψαριών που αποκτάται από τη γεοσμίνη που παράγεται στον πυθμένα λόγω του μεταβολισμού διαφόρων βακτηριδίων (κυρίως κυανοβακτηρίων). Η γεοσμίνη προκαλεί μια μυρωδιά-γεύση χώματος στα ψάρια και αυτό είναι απωθητικό για τους καταναλωτές. Ζεόλιθοι ειδικά κατεργασμένοι για την απομάκρυνση της γεοσμίνης μέσω προσρόφησης ή φωτοκατάλυσης γνωστοί ως TiO_2 -USY-ζεόλιθοι σε συγκέντρωση 100 ppt μείωσαν τη συγκέντρωση γεοσμίνης από 4 ppt σε 1,2 ppt.

δ) Απελευθέρωση ανόργανου αζώτου για φυκοκαλλιέργειες [20]

Τα φύκια όπως και τα φυτά χρειάζονται άζωτο ως το βασικό θρεπτικό για να αυξηθούν. Οι ζεόλιθοι που έχουν απορροφήσει μεγάλη ποσότητα ιόντων αμμωνίου από συστήματα εκτροφής ψαριών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αποθήκες ανόργανου αζώτου το οποίο κατόπιν μπορεί να απελευθερωθεί σε καλλιέργειες φυκών που το χρειάζονται. Και πράγματι βρέθηκε ότι το σταδιακά απελευθερούμενο άζωτο (υπό μορφή αμμωνίου) από τους ζεόλιθους προκάλεσε μεγάλη αύξηση των κυανοβακτηρίων τόσο σε ενυδρεία όσο και σε δεξαμενές.

Οι ζεόλιθοι ως πρόσθετα τροφής για τη βελτίωση της υγείας και της αύξησης των ψαριών

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ήδη στη γεωργική καλλιέργεια και στην κτηνοτροφία. Ως βελτιωτικά εδάφους ή ως υπόστρωμα για τα φυτά βοηθούν την ανάπτυξή τους μέσω της αργής απελευθέρωσης λιπασματικών ουσιών. Ως πρόσθετα στην τροφή ζώων (βοοειδή, γαλακτοτροφία, χοίροι, όρνιθες) βελτιώνουν την υγεία, την αύξηση και την παραγωγή κρέατος, γάλακτος ή αυγών.

Ακόμα και στον άνθρωπο βρέθηκε ότι η τακτική καθημερινή κατανάλωση ορισμένων ποσοτήτων φυσικού κλινοπτιλόλιθου είναι ένας ασφαλής και αποτελεσματικός τρόπος για την απομάκρυνση μέσω της ούρησης τοξικών μετάλλων του σώματος χωρίς να επηρεάζεται το ισοζύγιο των ζωτικών ιόντων του αίματος.

Οι ζεόλιθοι ως μη πτητικά και μη διαλυτά στερεά στο νερό λόγω ακριβώς της δομής των που μοιάζει με κλωβό και του αρνητικού τους φορτίου μπορούν να παγιδεύουν θετικώς φορτισμένα βαρέα μέταλλα ή άλλες τοξικές ουσίες. Δεν είναι να απορεί κανείς λοιπόν που διάφορες μελέτες έχουν αποδείξει τη δράση τους στο να αποτρέπουν ή μειώνουν ή και να θεραπεύουν στα εκτρεφόμενα ζώα ασθένειες όπως η διάρροια και γενικώς μέσω της ευεργετικής επίδρασης που έχουν στην εντερική μικροχλωρίδα και της αντιοξειδωτικής και της ανοσοενισχυτικής τους δράσης να βελτιώνουν την υγεία (ακόμα και του ανθρώπου, Σχήμα 8).



Σχήμα 8. Ακόμα και στον άνθρωπο έχει αρχίσει να βρίσκει εφαρμογή η χρήση των ζεόλιθων. Εξ' ου και το παραπάνω εμπορικό σκεύασμα. Πιστεύεται ότι οι κόκκοι του ζεόλιθου στο πεπτικό σύστημα απομακρύνουν διάφορες τοξικές ουσίες.

Από άποψη φυσιολογίας πτηνά και ψάρια μοιάζουν [21] και τα οφέλη που προκύπτουν από την πρόσθεση ζεόλιθων στο σιτηρέσιο των πουλερικών έχουν το ανάλογό τους στην εκτροφή των ψαριών. Προσθέτοντας κλινοπτιλόλιθο στο σιτηρέσιο ψαριών, μεταξύ των οποίων και η τσιπούρα (*Sparus aurata*), παρουσιάστηκε σημαντική θετική επίδραση στον ειδικό ρυθμό αύξησης, στο συντελεστή μετατρεψιμότητας της τροφής, στην αύξηση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη και στο τελικό βάρος. Όλα αυτά χωρίς να επηρεαστεί η περιεκτικότητα της σάρκας σε υγρασία ή το λιπιδικό περιεχόμενο. Επιπροσθέτως παρουσιάστηκε και τάση μείωσης της απέκκρισης αμμωνίας όσο το ποσοστό πρόσθεσης ζεόλιθου στην τροφή αυξανόταν με βέλτιστη τιμή τα 26 g ζεολίθου / kg τροφής [22].

Οι σχετικές μελέτες για την επίδραση του κλινοπτιλόλιθου στην τροφή των ψαριών περιλαμβάνουν πολλά είδη και όλες δείχνουν προς την κατεύθυνση της βελτίωσης των παραμέτρων της εκτροφής. Βελτίωση στο ρυθμό αύξησης στο ενυδρειακό αγγελόψαρο (*Pterophyllum scalare*), βελτίωση του λιπιδικού προφίλ στην ιριδίζουσα πέστροφα, βελτίωση στην

αύξηση και στην αφομοίωση της τροφής στο γόνο της τιλάπιας *Tilapia zillii* [23]. Και άλλοι φυσικοί ζεόλιθοι όπως ο μπεντονίτης και ο μορντενίτης σε ποσοστό 2,5-5% επί της τροφής δίδουν παρόμοια αποτελέσματα στην πέστροφα όπως επίσης το ίδιο ωφέλιμοι είναι και οι χαμπαζίτης και στιλβίτης στο γατόψαρο. Αξιοσημείωτη επίσης είναι και η θετική επίδραση ενός ζεόλιθου που περιέχει ψευδάργυρο (Zn) του ονομαζόμενου ζεόλιθου-οξειδίου ψευδαργύρου (Z-ZnO), στην τιλάπια του Νείλου (*Oreochromis niloticus*) όπου βοηθά στην εντερική λειτουργία διά της αποτελεσματικότερης απόδοσης των πεπτικών της ενζύμων [24].

Γενικώς η βελτιωμένη αυξητική τάση στα ψάρια των οποίων το σιτηρέσιο εμπλουτίστηκε με ζεόλιθο πιθανώς να συνδέεται με τις αποτοξινωτικές τους ιδιότητες. Η αμμωνία η οποία αποτελεί κυτταρική τοξίνη στα ζώα, με τη χρήση των ζεόλιθων αποτρέπεται από το να φθάνει σε τοξικά επίπεδα στον εντερικό σωλήνα και να μειώνει έτσι τον πολλαπλασιασμό των απορροφητικών επιθηλιακών κυττάρων κάτι που δημιουργεί ενεργειακό πρόσθετο φορτίο και κακή απορρόφηση των θρεπτικών ουσιών. Η ωφέλειά του μπορεί επίσης να αιτιολογηθεί με τη μείωση της ταχύτητας διέλευσης της τροφής διά του εντέρου, που επιφέρει ο αναμεμιγμένος με την τροφή ζεόλιθος, καθώς έτσι δρουν για περισσότερο χρόνο τα πεπτικά ένζυμα με αποτέλεσμα καλύτερη απορρόφηση των θρεπτικών και ιδιαίτερα του αζώτου.

Μερικά μειονεκτήματα στη χρήση ζεόλιθων στην υδατοκαλλιέργεια

Εφαρμογές

Η γενική εικόνα από τη χρήση των ζεόλιθων (κυρίως φυσικών) για τη βελτίωση της ποιότητας του νερού στην υδατοκαλλιέργεια είναι θετική, αλλά υπάρχουν και μερικές αναφορές που προβληματίζουν ως προς την αποτελεσματικότητά τους. Όμως αν εξεταστεί πιο προσεκτικά η κάθε μια από αυτές τις περιπτώσεις τότε η μειωμένη αποτελεσματικότητα των χρησιμοποιούμενων ζεόλιθων μπορεί να αποδοθεί είτε στην περιορισμένη ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε (σε σχέση με τον όγκο του προς εξυγίανση νερού), είτε στο μέγεθος των κόκκων του ζεόλιθου, είτε στην κατιοντο-ανταλλακτική ικανότητα του χρησιμοποιηθέντος ζεόλιθου, είτε στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού.

Η χρήση του φυσικού ζεόλιθου στη γαριδοκαλλιέργεια στη Νοτιοανατολική Ασία όταν πρόκειται για αλμυρά νερά δίδει μάλλον φτωχά αποτελέσματα. Οι καλλιεργητές χρησιμοποιώντας ζεόλιθο προσβλέπουν στην απαλλαγή του νερού από το αμμώνιο (NH_4^+), το υδρόθειο (H_2S) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και επιπροσθέτως στην απελευθέρωση από τον ζεόλιθο πυριτίου (Si) το οποίο θα βοηθήσει στην αύξηση των διατόμων τα οποία αποτελούν τροφή για τις γαρίδες. Όμως το υδρόθειο και το διοξείδιο του άνθρακα δεν αποτελούν θετικά ιόντα (κατιόντα) οπότε ο ζεόλιθος ως κατιοντο-ανταλλάκτης και με περιορισμένη προσροφητικότητα για πολικά μόρια, δεν έχει παρά περιορισμένη επίδραση σε αυτά. Το πυρίτιο πάλι αποτελώντας δομικό στοιχείο του ορυκτού ζεόλιθου δεν μπορούμε να πούμε ότι απελευθερώνεται στο νερό. Οπότε μένει μόνο το αμμώνιο για να εξουδετερωθεί και βεβαίως αυτό είναι το ιόν που ενδιαφερόμαστε να απομακρύνουμε διότι αποτελεί μέρος του συνόλου της τοξικής αμμωνίας για όλα τα υδρόβια ζώα [25].

Το πρόβλημα της αναποτελεσματικότητας ή της ελάχιστης αποτελεσματικότητας των ζεόλιθων να απαλλάξουν το αλμυρό νερό από το αμμώνιο ανταλλάσσοντάς το με άλλον ιόν, έγκειται στην παρουσία στο αλμυρό νερό πολλών εν διαλύσει θετικών ιόντων, κυρίως νατρίου (Na^+) αλλά και καλίου (K^+), ασβεστίου (Ca^{++}) και μαγνησίου (Mg^{++}). Όλα αυτά τα θετικά ιόντα

ανταγωνίζονται ευθέως το αμμώνιο (NH_4^+) για τις θέσεις της ιοντοανταλλαγής στις επιφάνειες του ζεόλιθου. Είναι φυσικό επακόλουθο λοιπόν η δεδομένη ικανότητα του ζεόλιθου για ιοντοανταλλαγή να είναι ανεπαρκής για να μπορέσει να εξυπηρετήσει όλα αυτά τα ιόντα, του αμμωνίου συμπεριλαμβανομένου. Έτσι ως αποτέλεσμα παρατηρείται ολοένα και μικρότερη ικανότητα του ζεόλιθου να απομακρύνει την αμμωνία από διάλυση όσο η αλατότητα αυξάνεται. Για να γίνουμε πιο συγκεκριμένοι ας αναφέρουμε την περίπτωση μιας τυπικής δεξαμενής γαριδοκαλλιέργειας στη Ν.Α. Ασία με χωρητικότητα 15.000 m^3 νερού [25]. Για να επιτευχθεί απομάκρυνση 1 mg/L αμμωνίας απαιτούνται 1667 kg ζεόλιθου σε γλυκό νερό (0 ppt), ενώ σε υφάλμυρο νερό αλατότητας μόλις 4 ppt η ανάλογη ποσότητα ζεόλιθου "εκτοξεύεται" στα 125.000 kg . Αυτό και άλλα παραδείγματα από ερευνητικές εργασίες όπου αναδεικνύουν και την ολοκληρωτική απώλεια της ικανότητας του ζεόλιθου να απορροφά αμμωνία μέσα σε μόλις 8 ώρες στα αλμυρά νερά, αποδεικνύουν τη μη καταλληλότητα των ζεόλιθων για χρήση σε αλμυρό νερό. Παρόλα αυτά όμως οι γαριδοκαλλιεργητές δέσμιοι της συνήθειας προσθέτουν σημαντικές ποσότητες ζεόλιθου στις δεξαμενές αποδίδοντας τις καλές σοδειές και στη χρήση του.

Και στα γλυκά νερά όμως, ιδιαίτερα σε φυσικές δεξαμενές καλλιέργειας γατόψαρου, η αποτελεσματικότητα του ζεόλιθου φαίνεται πολύ μειωμένη στο να απομακρύνει την αμμωνία και αυτό οφείλεται στο υψηλό οργανικό φορτίο των φυσικών νερών. Και πράγματι η μεγάλη μάζα φυτοπλαγκτού που αναπτύσσεται εκεί καθώς και η υψηλή συγκέντρωση των οργανικών ουσιών μπλοκάρουν τις προσροφητικές επιφάνειες των ζεόλιθων μη επιτρέποντάς τους το μέγιστο της ιοντοανταλλακτικής τους ικανότητας στην απομάκρυνση του αμμωνίου.

Στο κλειστό σύστημα πάλι όπου χρησιμοποιείται ανακυκλούμενο γλυκό νερό, η απομάκρυνση της αμμωνίας από το ζεόλιθο δεν φθάνει πάντοτε στο μέγιστο και μειώνεται δραματικά αν δεν λαμβάνονται περιοδικά μέτρα συντήρησης. Δηλαδή πέραν του ότι όλη η μάζα του νερού πρέπει να περνά μέσα από το φίλτρο ζεόλιθου για να βελτιστοποιείται η απομάκρυνση της αμμωνίας, χρειάζεται και περιοδική απομάκρυνση του ζεόλιθου για να αποφορτιστεί από την αμμωνία που μάζεψε (δηλαδή μπούκωσε) και να επαναφορτιστεί με θετικά ιόντα νατρίου. Αυτό γίνεται ξεπλένοντας όλη τη μάζα του ζεόλιθου σε καθαρό αλμυρό νερό αλλά τώρα προκύπτουν περιβαλλοντικά θέματα δεδομένου ότι αυτό το θαλασσινό νερό που είναι φορτισμένο με αμμωνία κάπου πρέπει να απορριφθεί. Τα προβλήματα αυτά (αν και όχι δισεπίλυτα) γίνονται ολοένα και δυσκολότερα όσο μεγαλύτερη είναι η μονάδα εκτροφής κλειστού συστήματος. Συνεπώς φαίνεται ότι η πλέον αποτελεσματική και διαχειρίσιμη κατάσταση είναι η χρήση των ζεόλιθων σε μικρά συστήματα ανακύκλωσης καθώς και σε ενυδρεία [26].

Τροποποιήσεις φυσικού ζεόλιθου [27]

Ο φυσικός ζεόλιθος μπορεί να τροποποιηθεί με απλή ή συνδυασμένη επεξεργασία όπως θέρμανση και με χημική τροποποίηση (οξέα, βάσεις και ανόργανα άλατα). Η χημική και θερμική επεξεργασία του ζεόλιθου μπορεί να οδηγήσει σε μετανάστευση κατιόντων και έτσι να επηρεάσει την θέση του κατιόντος και το άνοιγμα των πόρων. Η "μηχανική των πόρων" είναι ένας δημοφιλής όρος για τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στην τροποποίηση του ζεόλιθου.

Τροποποίηση με διάλυμα ανόργανων αλάτων

Η χημική τροποποίηση με τα ανόργανα άλατα (NaCl , CaCl_2 , BaCl_2 , NH_4Cl , FeCl_3) ή ένα κατιονικό επιφανειοδραστικό (βρωμιούχο hexadecyltri-methylammonium-HDTMA) βελτιώνει την απόδοση του ζεόλιθου. Υπό κανονικές συνθήκες, μεγάλες κοιλότητες στα κανάλια εντός του ζεολιθικού πλέγματος γεμίζουν με μόρια νερού σχηματίζοντας σφαίρες ενυδάτωσης γύρω από

εναλλάξιμα κατιονικά. Μετά την επαφή του ζεόλιθου με ένα ανόργανο διάλυμα άλατος όπως το NaCl, λαμβάνει χώρα ανταλλαγή κατιόντων (H^+ ή Na^+) από το διάλυμα με εναλλάξιμα κατιόντα (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) από το ζεόλιθο. Για την απομάκρυνση των ανιόντων από το νερό, η επιφάνεια του ζεόλιθου πρέπει να τροποποιηθεί με ένα διάλυμα ανόργανων αλάτων (για παράδειγμα $FeCl_3$) των οποίων η προσρόφηση στην επιφάνεια του ζεόλιθου οδηγεί στο σχηματισμό οξυ-υδροξειδίων, τα οποία στη συνέχεια σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με ανιόντα.

Τροποποίηση με επεξεργασία με οξύ /βάση

Η δομή του ζεόλιθου και οι χημικές και φυσικές του ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν είτε με ανόργανα βασικά [$NaOH$, $Ca(OH)_2$] είτε με όξινα διαλύματα (HCl , HNO_3). Η επεξεργασία με οξέα είναι μία από τις πιο κοινές και απλές μεθόδους για την τροποποίηση του ζεόλιθου. Η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας οξέος εξαρτάται από τη χημική σύνθεση, τη δομή, την καθαρότητα των ανόργανων αλάτων και τις συνθήκες εργασίας. Η διάλυση κάποιων άμορφων υλικών που φράζουν τους πόρους των φυσικών ζεόλιθων είναι μια άλλη συνέπεια της τροποποίησης με οξύ.

Υδροθερμική επεξεργασία φυσικού ζεόλιθου

Η θερμική επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία, ανάλογα με το στερεό δείγμα και τη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται, μπορεί να αυξήσει τον όγκο πόρων με την απομάκρυνση των μορίων ύδατος και των οργανικών ουσιών από τους πόρους των καναλιών. Το νερό που υπάρχει στα κλουβιά και τα κανάλια του πλαισίου του ζεόλιθου συνεισφέρει 10 - 25% στη συνολική μάζα των ζεόλιθων. Για να καταστεί δυνατή η αποτελεσματική χρήση ζεόλιθων στην επεξεργασία νερού, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τις ιδιότητες της αφυδάτωσης και της δομικής σταθερότητας συγκεκριμένων ζεολιθικών υλικών.

Διαδικασίες ανταλλαγής ιόντων, προσρόφηση και υδρόλυση

Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων χαρακτηρίζεται από την ικανότητα, την επιλεκτικότητα και την κινητική της ανταλλαγής. Απαιτείται πρώτα μελέτη για διάφορους προσδιορισμούς, όπως η εξομάλυνση ισόθερμων ισορροπίας και η εφαρμογή κινητικών μοντέλων για τον προσδιορισμό των συντελεστών διάχυσης της ιοντοανταλλαγής

Διαδικασίες ανταλλαγής ιόντων, προσρόφηση και υδρόλυση

Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων χαρακτηρίζεται από την ικανότητα, την επιλεκτικότητα και την κινητική της ανταλλαγής. Η εκλεκτικότητα των ζεόλιθων ως προς τα κατιόντα (φορτίο +) και τα ανιόντα (-) είναι μια σημαντική ιδιότητα στη διαδικασία της επεξεργασίας του νερού. Οι ζεόλιθοι με χαμηλή πυκνότητα και με υψηλότερη περιεκτικότητα σε πυρίτιο (Si), όπως ο κλινοπιλόλιθος, είναι πιο επιλεκτικοί για τα κατιόντα με χαμηλότερο φορτίο (K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Cs^+). Οι ζεόλιθοι με υψηλή ισχύ πεδίου, δηλαδή υψηλότερη περιεκτικότητα σε αργίλιο (Al), είναι περισσότερο επιλεκτικοί προς τα κατιόντα υψηλού φορτίου (Na^+ , Li^+). Τα υδρολυμένα κατιόντα που υπάρχουν στα κανάλια της δομής του ζεόλιθου έχουν καλή κινητικότητα και ικανότητα ανταλλαγής με τα κατιόντα από το διάλυμα (που διαβρέχει το ζεόλιθο) επειδή συνδέονται με αδύναμους ηλεκτροστατικούς δεσμούς στην βασική δομή αλουμινίου-πυριτικού άλατος. Η ταχύτητα ανταλλαγής και η ποσότητα των ανταλλάξιμων ιόντων εξαρτώνται από το μέγεθος των κατιόντων και το φορτίο τους, τη συγκέντρωση κατιόντων στο διάλυμα και την ιοντική ισχύ του διαλύματος.

Συμπεράσματα

Οι μοναδικές ιδιότητες ιοντοανταλλαγής και προσρόφησης, το υψηλό πορώδες και η εξαιρετική θερμική σταθερότητα των ζεόλιθων τους καθιστούν πολύ κατάλληλους για πολλές εφαρμογές στις διαδικασίες επεξεργασίας νερού και μεταξύ αυτών των νερών στις ιχθυοκαλλιέργειες. Πολλές διαφορετικές μελέτες έχουν αποδείξει την αποτελεσματικότητά τους στη μείωση των συγκεντρώσεων τόσο του τοξικού για τα ψάρια αμμωνίου όσο και των άλλων ρύπων (βαρέα μέταλλα, ανιόντα και οργανική ύλη) στο νερό. Η πολυπλοκότητα των υδρόβιων συστημάτων απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή και την προετοιμασία υλικών καθαρισμού του νερού. Η χημική συμπεριφορά των φυσικών ζεόλιθων σε διαφορετικά υδατικά περιβάλλοντα, αποτέλεσε επίσης αντικείμενο πρόσφατων γεωχημικών και τεχνολογικών μελετών. Σήμερα, οι τροποποιημένοι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για τη βιολογική επεξεργασία του νερού, ακριβώς για την επιφανειακή δέσμευση των ανεπιθύμητων ουσιών από το νερό. Περαιτέρω έρευνα είναι χρήσιμη και επιθυμητή στη βελτιστοποίηση των διαδικασιών τροποποίησης της επιφάνειας ώστε να αυξηθεί η αποτελεσματικότητά τους και να ενισχυθεί η ικανότητα αναγέννησης. Επιπλέον, απαιτείται λεπτομερής χαρακτηρισμός φυσικών και τροποποιημένων ζεόλιθων για την καλύτερη κατανόηση της σχέσης δομής-ιδιότητας. Για να ανοίξουν νέες δυνατότητες για την εφαρμογή τους, θα πρέπει να εξεταστούν οι πιθανές περαιτέρω χρήσεις των χρησιμοποιούμενων ζεόλιθων καθώς και η συμπεριφορά των ζεόλιθων σε ακραίες συνθήκες, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επεξήγηση: *Ενίοτε δημιουργείται σύγχυση μεταξύ των όρων **προσρόφηση** και **απορρόφηση**. Πρόκειται για σαφώς διακριτές φυσικές (ή χημικές) διεργασίες που αφορούν στο πως αναμιγνύονται τα μόρια της μάζας μιας ουσίας με τα μόρια της μάζας μιας άλλης ουσίας. Ετσι κατά την απορρόφηση τα μόρια κάποιας ουσίας διαλύονται μέσα στη μάζα της ουσίας που παίζει το ρόλο του διαλύτη. Αντίθετα κατά την προσρόφηση τα μόρια κάποιας ουσίας συγκρατούνται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (αντίθετα ελκυσόμενα φορτία) στην επιφάνεια μιας άλλης (κατά κανόνα στερεάς). Δηλαδή ενώ κατά την απορρόφηση η ουσία διαλύτης (υγρή ή ημιστερεά ή και αέρια) αντιδρά με την ουσία που απορροφά και δημιουργεί ενίοτε καινούργια χημική ένωση (π.χ. διάλυση διοξειδίου του άνθρακα- CO_2 στο νερό- H_2O δημιουργεί ανθρακικό οξύ- H_2CO_3) ή δεν δημιουργεί αλλά τα μόρια που διαλύονται (π.χ. αέριο οξυγόνο- O_2) σε αυτή (π.χ. νερό- H_2O) κατανέμονται ομοιόμορφα στη μάζα της λόγω άλλων δυνάμεων (π.χ. London) μέχρι βέβαια κάποιου επιπέδου κορεσμού. Η προσρόφηση είναι μια εντελώς διαφορετική κατάσταση που αφορά αποκλειστικώς ιόντα (μικρά ή μεγάλα) τα οποία λόγω του ηλεκτρικού φορτίου που φέρουν έλκονται και συγκρατούνται στην επιφάνεια ενός υλικού που φέρει αντίθετο φορτίο. Ετσι οι ζεόλιθοι που στην επιφάνεια των πλεγμάτων τους έχουν αρνητικό φορτίο έλκουν μόνο θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα όπως το αμμώνιο) και κατόπιν μπορούν να απελευθερώνουν στις θέσεις "υποδοχής" αυτών των κατιόντων άλλα κατιόντα που είχαν στο πλέγμα τους.*

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Querol X, Moreno N, Umana J.C, Juan R, Hernandez S & Fernandez-Pereira C. (2002). Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 77: 292–298.

- [2] Mumpton F.A & Fishman P.H. (1977). The application of natural zeolites in animal science and aquaculture. *Journal of Animal Science* 45: 1188–1203.
- [3] Beler-Baykal B, Oldenburg M & Sekoulov I. (1996). The use of ion exchange in ammonia removal under constant and variable loads. *Environmental Technology* 17: 717–726.
- [4] Booker N.A, Cooney E.L & Priestley A.J. (1996). Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water Science and Technology* 34: 17–24.
- [5] Pansini M. (1996). Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineral Deposita* 31: 563–575.
- [6] Koon J.H & Kaufman W.J. (1975). Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange.
- [7] Jorgensen S.E, Libor O, Lea Graber K & Barkacs K. (1976). Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Water Research* 10: 213–224.
- [8] Klieve J.R & Semmens M.J. (1980). An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Research* 14: 161–168.
- [9] Curkovic L, Cerjan-Stefanovic S & Filipan T. (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research* 31:1379–1382.
- [10] Rafiee G & Saad C.R. (2006). The effect of natural zeolite (clinoptilolite) on aquaponic production of red tilapia (*Oreochromis* sp.) and lettuce (*Lactuca sativa* var. Longifolia), and improvement of water quality. *Journal of Agricultural Science and Technology* 8: 313–322.
- [11] Bergero D, Boccignone M, Di Natale F, Forneris G, Palmegiano G.B & Roagna L. (1994). Ammonia removal capacity of European natural zeolite tuffs: application to aquaculture waste water. *Aquaculture Research* 25: 813–821.
- [12] Semmens M.J. (1983). Cation exchange properties of natural zeolites. In: Pond W.G & Mumpton F.A. (eds) *Proceedings of the Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, pp. 45–53. Westview Press, Colorado.
- [13] Dikensoy O. (2008). Mesothelioma due to environmental exposure to erionite in Turkey. *Current Opinion in Pulmonary Medicine* 14: 322–325.
- [14] Jain S.K. (1999). Protective role of zeolite on short- and long-term lead toxicity in the teleost fish *Heteropneustes fossilis*. *Chemosphere* 39: 247–251.
- [15] Teo L.H, Chen T.W & Lee B.H. (1989). Packaging of the guppy, *Poecilia reticulata*, for air transport in a closed system. *Aquaculture* 78: 321–332.
- [16] Kanyılmaz M, Kocer M.A.T., Sevgili H, Pak F & Aydın I. (2014a). Use of natural zeolite for ammonia removal during a simulated live juvenile sea bass (*Dicentrarchus labrax*) transportation. *The Israeli Journal of Aquaculture – Bamidgeh* 66: 1–5.
- [17] Johari S, Kalbassi M, Soltani M, Yu I. (2015). Application of nanosilver-coated zeolite as water filter media for fungal disinfection of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) eggs. *Aquaculture International* 24: 23–38.
- [18] Sirakov I, Velichkova K & Stoyanova S. (2015). Comparison of microbiological parameters in experimental and conventional recirculation aquaculture systems. *Journal of Applied Biology and Biotechnology* 3: 21–23.
- [19] Wee L.H, Janssens N, Vercammen J, Tamaraschi L, Thomassen L.C.J & Martens J.A. (2015). Stable zeolite composite coatings for efficient adsorptive and photocatalytic elimination of geosmin from water. *Journal of Materials Chemistry A3*: 2258–2264.
- [20] Ferdous J, Reza M.S, Khan M.N.A, Saha S, Alamgir M & Akhter J.N. (2013). Effects of water treatment chemicals on plankton biomass in aquaculture. *Journal of Agroforestry and Environment* 7: 65–70.
- [21] Pavelic K, Katic M, Sverko V, Marotti T, Bosnjak B & Balog T. (2002). Immunostimulatory effect of natural clinoptilolite as a possible mechanism of its antimetastatic ability. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology* 128: 37–44.

- [22] Kanyılmaz M, Tekelio N, Sevgili H, Uysal R & Aksoy A. (2014b). Effects of dietary zeolite (clinoptilolite) levels on growth performance, feed utilization and waste excretions by gilthead sea bream juveniles (*Sparus aurata*). *Animal Feed Science and Technology* 200: 66–75.
- [23] Yıldırım O, Turker A & Senel B. (2009). Effects of natural zeolite (clinoptilolite) levels in fish diet on water quality, growth performance and nutrient utilization of tilapia (*Tilapia zillii*) fry. *Fresenius Environmental Bulletin* 18: 1567–1571.
- [24] El-Gendy M.O, Gouda A.H, & Shehab El-Din M.T. (2015). Effect of zeolite on feeding rates and growth performance for Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *International Journal of Scientific Research in Agricultural Sciences* 2: 18–24.
- [25] Boyd C.E. (2003). Zeolite ineffective as pond treatment. *Global Aquaculture Advocate* 6: 33–34.
- [26] Helfrich LA & Libey G. (1991). Fish farming in recirculating aquaculture systems (RAS): Virginia Cooperative Extension.
- [27] Margeta K, Zabukovec Logar N, Siljeg M & Farkas A. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment-How effective is their use, pp 88-96.