



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ  
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΚΑΙ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ  
ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ**

**Καντζάβελου Κωνσταντίνα**

**Επιβλέπων καθηγητής: Μαμάης Δανιήλ**

**ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ**

**Αθήνα, Οκτώβριος 2013**





# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΠΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

## «Βιολογική Επεξεργασία Υπόγειων Υδάτων για την Απομάκρυνση Εξασθενούς και Ολικού Χρωμίου σε Αναερόβιες Συνθήκες»

Καντζάβελου Κωνσταντίνα

Επιβλέπων καθηγητής: Μαμάης Δανιήλ

Το περιεχόμενο της ανά χείρας διπλωματικής εργασίας αποτελεί προϊόν της δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτήν υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δόκιμη αναφορά στις πηγές, που δεν επιτρέπει ασάφειες ή ερμηνείες.

Αθήνα, Οκτώβριος 2013



## Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Μαμάη Δανιήλ, ο οποίος μου έδειξε την εμπιστοσύνη του, δίνοντάς μου την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο σοβαρό και ενδιαφέρον επιστημονικά θέμα. Θα ήθελα επίσης, να τον ευχαριστήσω θερμά για την πολύτιμη βοήθεια, καθοδήγηση και αμέριστη υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και τον κύριο Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο, συν-επιβλέποντα καθηγητή της ανά χειράς εργασίας, για την παρακολούθηση και απρόσκοπτη συμμετοχή του στην εξέλιξη της εργασίας.

Θα ήταν παράλειψή μου, εάν δεν απεύθυνα τις θερμές ευχαριστίες μου στους Κουρή Νίκο, Μαντζιάρρα Γιάννη, Ανδρονίκου Βάλια, Αντωνίου Κορίνα, Χιουρέα Βασιλική, όπως επίσης και στα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας για την ανιδιοτελή βοήθεια που μου προσέφεραν και την άψογη συνεργασία τους.

Συνοδοιπόροι στο επτάμηνο αυτό πολύτιμο ταξίδι στην εργαστηριακή γνώση και πειραματική ωριμότητα, ήταν η Μπερτόλη Κορίνα και η υποψήφια διδάκτωρ Πανούση Ελένη, τις οποίες και θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για όλες τις υπέροχες στιγμές που μοιραστήκαμε εντός και εκτός του εργαστηρίου.

Τέλος, δεν θα μπορούσα παρά να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου για την ανυπολόγιστη ηθική υποστήριξη, συμπαράσταση και κατανόηση που επέδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών.

## Περίληψη

Η εκτεταμένη ρύπανση των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων από εξασθενές χρώμιο έχει προκαλέσει έντονη ανησυχία σε μεγάλο μέρος της επιστημονικής κοινότητας και της κοινωνίας, καθώς αφενός αποτελεί σοβαρό οικολογικό πρόβλημα αφετέρου εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Όσον αφορά στην Ελλάδα, σε πολλές περιοχές της και κυρίως στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού έχουν ανιχνευθεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια ύδατα, με τα τελευταία να αντλούνται και να χρησιμοποιούνται για ανθρώπινη κατανάλωση και άρδευση.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, συμβάλλοντας στην αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος, εξετάζει τρία αναερόβια SBR συστήματα βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων υπόγειων υδάτων, με στόχο την απομάκρυνση του εξασθενούς και ολικού χρωμίου. Το πειραματικό τμήμα της ανά χείρας εργασίας εκπονήθηκε από τον Σεπτέμβριο του 2012 έως τον Απρίλιο του 2013, στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, της σχολής Πολιτικών Μηχανικών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Τα δύο από τα τρία αναερόβια συστήματα ήταν αυτόματα και τριπλής τροφοδοσίας, δηλαδή με τη χρήση αντλιών και χρονοδιακοπών τροφοδοτούνταν τρεις φορές την ημέρα, λειτουργώντας έτσι με υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 8 h. Το εισερχόμενο υπόστρωμα αποτελούνταν κατά 90% από ζάχαρη και κατά 10% από γάλα, ενώ η συγκέντρωσή του ισούταν με 200 mg COD/l και για τα δύο συστήματα. Ακόμη, ο όγκος του ρυπασμένου με Cr(VI) νερού που επεξεργάζονταν κάθε ένα από τα δύο ανωτέρω συστήματα ανέρχεται σε 7,5 l ανά ημέρα ( $3 \cdot 2,5 \text{ l} = 7,5 \text{ l}$ ). Η παράμετρος που διαφοροποιεί τα δύο παραπάνω συστήματα είναι ο χρόνος παραμονής των στερεών που για το ένα σύστημα ισούταν με 10 ημέρες (1<sup>ο</sup> σύστημα) ενώ για το άλλο με 20 ημέρες (2<sup>ο</sup> σύστημα). Αξίζει να επισημάνουμε ότι η περίοδος λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος ( $\theta_c = 10 \text{ d}$ ) διακρίνεται σε δύο επιμέρους λειτουργικές φάσεις λόγω της υπολογίσιμης ελάττωσης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του χειμώνα, που επηρέασε την απόδοση του συστήματος. Το τρίτο αναερόβιο σύστημα (3<sup>ο</sup> σύστημα) λειτούργησε με χρόνο παραμονής στερεών ίσο με 10 d και με υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 24 h, καθώς τροφοδοτούνταν μία φορά την ημέρα. Στο εν λόγω σύστημα, το εισερχόμενο υπόστρωμα αποτελούνταν κατά 90% από ζάχαρη και

κατά 10% από γάλα, ενώ η συγκέντρωσή του ισούταν με 100 mg COD/l. Τέλος, το συγκεκριμένο σύστημα επεξεργάζονταν καθημερινά 2,9 l βεβαρυμμένου με Cr(VI) νερού.

Όσον αφορά στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, η 1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος και το 2<sup>ο</sup> σύστημα παρουσίασαν απόδοση μεγαλύτερη από 99%, ενώ η απόδοση της 2<sup>ης</sup> φάσης του 1<sup>ου</sup> συστήματος ισούταν με 80,7%. Το μικρότερο ποσοστό απόδοσης ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI) αντιστοιχεί στο 3<sup>ο</sup> σύστημα με τιμή που ανέρχεται σε 65,8%.

Επιπλέον, οι τιμές του ολικού χρωμίου στην εκροή των συστημάτων υπερβαίνουν τα 100 μg/l για όλα τα συστήματα, δηλαδή το ανώτατο όριο για χρήση ως αρδευτικό νερό, με μόνη εξαίρεση το 2<sup>ο</sup> σύστημα το οποίο εμφανίζει τιμή ίση με 92,80 μg/l, η εκροή του οποίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άρδευση.

Ακόμη, το ολικό διαλυτό χρώμιο εκροής του 2<sup>ου</sup> συστήματος πληροί τα όρια που έχει θέσει η Ελληνική νομοθεσία τόσο για άρδευση όσο και για ύδρευση (100 μg/l και 50 μg/l αντίστοιχα). Το ολικό διαλυτό χρώμιο εκροής του 1<sup>ου</sup> συστήματος και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του, πληροί το όριο της Ελληνικής νομοθεσίας για άρδευση αλλά όχι για ύδρευση. Τέλος, το ολικό διαλυτό χρώμιο εκροής του 3<sup>ου</sup> συστήματος δεν πληροί τα ανώτατα όρια ούτε για άρδευση ούτε και για ύδρευση.

Συνοψίζοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI) που φαίνεται να υπερτερούν έναντι των υπολοίπων είναι τόσο η 1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος, δηλαδή το αναερόβιο σύστημα τριπλής τροφοδοσίας, με  $COD_{IN}=200$  mg/l,  $\theta_c = 10$  d και μέσης θερμοκρασίας 22,7 °C όσο και το αναερόβιο σύστημα τριπλής τροφοδοσίας, με  $COD_{IN}=200$  mg/l και  $\theta_c = 20$  d (2<sup>ο</sup> σύστημα) διότι επεξεργάζονται τριπλάσιο όγκο ρυπασμένου νερού σε δεδομένο χρονικό διάστημα (24 h) κι επιτυγχάνουν πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και κατ' επέκταση πλήρη αναγωγή του σε τρισθενές.

Τέλος, ύστερα από τη σύγκριση όλων των συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας Cr(VI) που έχουν μελετηθεί συμπεράναμε ότι τόσο τα αναερόβια όσο και τα ανοξικά-αναερόβια συστήματα επιτυγχάνουν εξαιρετικές αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους. Επιπροσθέτως, τα συστήματα πολλαπλής τροφοδοσίας χαρακτηρίζονται ως τα πλέον ελπιδοφόρα καθώς εμφανίζουν πολύ υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης του εισερχόμενου ρύπου και επεξεργάζονται πολλαπλάσιο όγκο ρυπασμένου νερού σε δεδομένο χρονικό διάστημα (24 h).

# **Biological Removal of Hexavalent and Total Chromium from Groundwater Systems with Anaerobic Batch Reactors.**

## **Introduction – Motivation**

The extensive pollution of groundwater and surface water by hexavalent chromium has caused concern to a great majority of scientific community and society in general, as it is a significant environmental problem that poses serious risks to human health. As far as Greece is concerned, in many regions and mainly in the water catchment of Assopos River high concentrations of hexavalent chromium have been detected both in groundwater and surface water. To address this major problem, this thesis studies the biological treatment of contaminated groundwater for the removal of total and hexavalent chromium.

## **Existence and Treatment of Chromium**

Chromium, symbolized as Cr, is a metallic element which belongs to the first transitional series of the periodic table and does not occur freely in nature, while the main chromium mineral is chromite. The two most stable forms, in which chromium occurs in the environment, are the +3 (trivalent chromium) and +6 (hexavalent chromium) valence states. Hexavalent chromium or Cr(VI) is generally soluble, toxic and considered to be a mutagen. In the contrary to that, trivalent chromium or Cr(III) is less toxic and less soluble than Cr(VI).

Chromium and its compounds can be discharged in groundwater and surface water through various industries such as steelworks, chromium electroplating, leather tanning, wood treatment etc. In contaminated aquifers, the Cr(VI) commonly exists as chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) or dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) anions.

While trivalent chromium is an essential trace element for humans, hexavalent chromium is known for its negative health and environmental impact, and its extreme toxicity (1000 times more toxic than trivalent chromium). Health effects related to hexavalent chromium exposure include diarrhoea, stomach and intestinal bleedings, cramps, liver and kidney damage while the most serious problem that can be caused is cancer.

Most countries in Europe apply a legal limit of 50 ppb chromium in drinking water while in the United States of America the legal limit has been set at 0.1 ppm as EPA states that this level of protection would not cause any of the potential health problems. Italy has adopted



independent upper limit for hexavalent chromium in surface waters intended for drinking water supply to 5 ppb for hexavalent chromium (Dlfs 152/1999 integrato con Dlgs 258/2000) and the state of California has set a goal of public health for 0,02 mg Cr /l.

Removal of chromium can be accomplished by various methods. Ion exchange is the most frequently used treatment technology for the removal of chromium. Because of the need to develop cost-effective and more environmentally friendly techniques, biological removal of Cr(VI) have aroused great interest the last few years. Biological system, such as bio-reduction, bio-accumulation or bio-sorption using living cells have been examined for their chromium removal abilities. Several microorganisms have been reported to be capable of reducing Cr(VI). Studies performed have shown that microbial Cr(VI) removal from solutions typically includes the following stages:

1. Binding of chromium to cell surface
2. Translocation of chromium into the cell
3. Reduction of Cr (VI) to Cr(III) in the sludge flocs.

### **Experimental Process and Results**

This thesis examines three anaerobic SBR systems of activated sludge, which aimed to remove the hexavalent chromium from groundwater (through reduction). The experiments lasted seven months and took place in the Sanitary Engineering Laboratory (S.E.L.), of School of Civil Engineering, of National Technical University of Athens (NTUA).

Two out of three anaerobic systems were designed with a hydraulic retention time of 8 hours, as they operated with three feeding cycles, using an automated feeding system. The incoming substrate consisted of 90% of sugar and 10% of milk, while its concentration was equal to 200 mg COD/l for both the above-mentioned automated anaerobic systems. In addition to this, the reactors were processing daily the contaminated water volume of 7.5 liters (3 feeding cycles\*2,5 l/feeding cycle = 7,5 l). The parameter that differentiates the above two anaerobic systems is the sludge retention time, which was equal to 10 days for the one system (1<sup>st</sup> system) and to 20 days for the other (2<sup>nd</sup> system). We should mention that the operation period of the 1<sup>st</sup> system ( $\theta_c = 10$  d) is divided into two operation phases, due to the reduction of the operation temperature during the winter, which had an impact in the effectiveness of the system. The third anaerobic system (3<sup>rd</sup> system) was designed with a sludge retention time of 10 days and a hydraulic retention time of 24 hours, as it

operated with one feeding cycle. The incoming substrate of the 3<sup>rd</sup> system consisted of 90% of sugar and 10% of milk, while its concentration was equal to 100 mg COD/l. Finally, this reactor was processing daily the contaminated water volume of 2.9 liters.

As far as the removal of hexavalent chromium is concerned, the 1<sup>st</sup> phase of the 1<sup>st</sup> system and the 2<sup>nd</sup> system presented efficiency greater than 99%, while the respective percentage for the 2<sup>nd</sup> phase of the 1<sup>st</sup> system was equal to 80.7%. The lowest percentage of efficiency for the removal of Cr(VI) corresponds to the 3<sup>rd</sup> system and amounts to 65.8%.

Furthermore, the values of total chromium in the outlet of the reactors exceed the upper regulated limit for irrigation (100 µg/l) for all the systems. The 2<sup>nd</sup> system is the only exception to the above mentioned, as its value of total chromium is equal to 92,80 µg/l and the respective outlet can be used for irrigation.

In addition to this, the total soluble chromium in the outlet of 2<sup>nd</sup> system complies with the Greek regulated limits for irrigation and water supply (100 µg/l και 50 µg/l respectively). The total soluble chromium in the outlet of 1<sup>st</sup> system, for both its phases, complies with the Greek regulated limit for irrigation but not with the one for water supply. Finally, the value of the total soluble chromium in the outlet of 3<sup>rd</sup> system does not comply with the regulated limit either for irrigation or for water supply.

## **Conclusions**

All in all, we conclude that the anaerobic systems of biological removal of Cr(VI) that prevail over the other, are not only the 1<sup>st</sup> phase of the 1<sup>st</sup> system, which means the automated anaerobic system, with three feeding cycles,  $COD_{IN}=200$  mg/l,  $\theta_c = 10$  d and  $T_{average} = 22,7$  °C, but the automated anaerobic system, with three feeding cycles,  $COD_{IN}=200$  mg/l and  $\theta_c = 20$  d (2<sup>nd</sup> system) as well. This happens because these two systems process three times the volume of contaminated water during 24 hours compared to other systems and accomplish complete removal of hexavalent chromium, hence complete reduction of Cr(VI) to Cr(III).

Finally, after the comparison of several systems of biological removal of Cr(VI) that have been examined, we concluded that the anaerobic and anoxic-anaerobic systems accomplish the greatest values of efficiency for the removal of Cr(VI). Furthermore, the systems with multiple feeding cycles are considered to be very promising, as they remove the Cr(VI) almost completely and process multiple volume of contaminated water during 24 hours.

## Περιεχόμενα

Σκοπός και Διάρθρωση της Εργασίας.....	23
1. Θεωρητικό Μέρος.....	25
1.1. Η ρύπανση των υδάτων .....	25
1.1.1. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων .....	27
1.2. Το Χρώμιο (Cr).....	28
1.2.1. Ιστορική Αναδρομή.....	28
1.2.2. Γενικά για το Χρώμιο .....	30
1.2.3. Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Χρωμίου .....	32
1.2.4. Ατομική Δομή του Χρωμίου.....	34
1.2.5. Ισότοπα του Χρωμίου .....	36
1.2.6. Οξειδωτικές Καταστάσεις του Χρωμίου .....	37
1.2.7. Βασικά Χαρακτηριστικά Ενώσεων του Χρωμίου.....	39
1.2.8. Οξειδοαναγωγικές Καταστάσεις του Χρωμίου .....	40
1.2.9. Χημική Ισορροπία Ιοντικών Μορφών Χρωμίου .....	43
1.3. Χρήσεις του Χρωμίου .....	47
1.4. Προέλευση του Χρωμίου στο Περιβάλλον .....	48
1.4.1. Φυσικά Ορυκτά Χρωμίου .....	51
1.4.2. Χρώμιο στην Ατμόσφαιρα .....	52
1.4.3. Χρώμιο στα Εδαφικά Συστήματα .....	54

1.4.4.	Χρώμιο στα Υδατικά Συστήματα .....	59
1.4.5.	Χρώμιο στα Τρόφιμα .....	62
1.5.	Μεταφορά και Τύχη του Χρωμίου στη Φύση.....	63
1.6.	Εκπομπές Χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση .....	66
1.7.	Τοξικολογία Χρωμίου .....	69
1.7.1.	Εκτιθέμενος Πληθυσμός.....	69
1.7.2.	Πορεία του Χρωμίου στον Ανθρώπινο Οργανισμό.....	71
1.8.	Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία.....	73
1.8.1.	Επίδραση του Τρισθενούς Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία .....	73
1.8.2.	Επίδραση του Εξαθενούς Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία .....	75
1.8.3.	Οφθαλμολογικές Επιδράσεις .....	76
1.8.4.	Δερματικές Επιδράσεις.....	76
1.8.5.	Επιδράσεις στο Αναπνευστικό σύστημα .....	78
1.8.6.	Γαστρεντερικές Επιδράσεις .....	80
1.8.7.	Αιματολογικές Επιδράσεις.....	81
1.8.8.	Νεφρικές Επιδράσεις.....	82
1.8.9.	Ηπατικές Επιδράσεις .....	82
1.8.10.	Αναπτυξιακές και Αναπαραγωγικές Επιδράσεις .....	82
1.8.11.	Παιδική Ευαισθησία.....	83
1.8.12.	Πληθυσμοί Ιδιαίτερα Επιρρεπείς.....	84
1.8.13.	Χρώμιο και Καρκίνος.....	84

1.9.	Επιπτώσεις του Χρωμίου στο Οικοσύστημα .....	85
1.10.	Νομοθετικό Πλαίσιο .....	87
1.10.1.	Ισχύουσα Νομοθεσία (ΗΠΑ) .....	87
1.10.2.	Ισχύουσα Νομοθεσία (Ευρωπαϊκή Ένωση) .....	90
1.10.3.	Ισχύουσα Νομοθεσία (Ελλάδα) .....	97
1.10.4.	Θεσμοθετημένα Όρια .....	101
2.	Μέθοδοι Αποκατάστασης Ρυπασμένων με Χρώμιο Υπόγειων Υδάτων και Αποβλήτων.....	105
2.1.	Εισαγωγή .....	105
2.2.	Τεχνολογία Βιολογικής Απομάκρυνσης.....	108
2.3.	Βασικοί Μηχανισμοί Απομάκρυνσης Χρωμίου .....	111
2.3.1.	Βιολογική Αναγωγή.....	111
2.3.2.	Βιοπροσρόφηση .....	114
2.4.	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	116
2.4.1.	Μικροοργανισμοί που ανάγουν το Cr(VI) .....	116
2.5.	Έρευνες Σχετικά με την Αναγωγή του Cr(VI).....	123
2.5.1.	Επίδραση Περιβαλλοντικών Συνθηκών (pH, DO, T) .....	124
2.5.2.	Επίδραση Υποστρώματος .....	134
2.5.3.	Επίδραση Συγκέντρωσης Ενεργού Ιλύος (MLSS).....	141
2.5.4.	Επίδραση της Αρχικής Συγκέντρωσης Cr(VI) .....	145
2.5.5.	Αναερόβια Βιολογική Απομάκρυνση Cr(VI) από Θειογενή Βακτήρια	151

2.5.6.	Προσρόφηση και Κατακρήμνιση Τρισθενούς Χρωμίου .....	154
2.6.	Συμπεράσματα Βιβλιογραφικής Ανασκόπησης.....	158
2.7.	Τεχνικές – Εφαρμογή .....	160
3.	Περιγραφή Συστημάτων και Πειραματικών Διατάξεων – Πειραματικό Πρωτόκολλο.....	163
3.1.	Εισαγωγή.....	163
3.2.	Περιγραφή Συστημάτων και Πειραματικών Διατάξεων.....	165
3.2.1.	Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας Και Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών (Πρώτο Σύστημα).....	166
3.2.2.	Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας Και Χρόνου Παραμονής Στερεών 20 Ημερών (Δεύτερο Σύστημα).....	171
3.2.3.	Αναερόβιο Σύστημα Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών (Τρίτο Σύστημα).....	174
3.3.	Περιγραφή Καθημερινής Λειτουργίας.....	178
3.3.1.	Κύκλος Λειτουργίας .....	178
3.3.2.	Τροφοδοσία .....	183
3.4.	Συχνότητα Εργαστηριακών Αναλύσεων .....	195
3.5.	Πειραματικό Πρωτόκολλο .....	196
3.5.1.	Προσδιορισμός Οξειδοαναγωγικού Δυναμικού (Redox) .....	196
3.5.2.	Προσδιορισμός Διαλυμένου Οξυγόνου (DO).....	198
3.5.3.	Προσδιορισμός pH.....	198
3.5.4.	Προσδιορισμός Θερμοκρασίας (T) .....	199

3.5.5.	Προσδιορισμός Στερεών (MLSS, MLVSS, TSS) .....	200
3.5.6.	Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) .....	208
3.5.7.	Προσδιορισμός Εξασθενούς Χρωμίου .....	213
3.5.8.	Προσδιορισμός Ολικού Χρωμίου .....	218
3.5.9.	Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFA's).....	223
3.5.10.	Πειράματα Batch.....	229
4.	Παρουσίαση Συστημάτων Και Σχολιασμός Πειραματικών Αποτελεσμάτων....	231
4.1.	Εισαγωγή.....	231
4.2.	Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας Και Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών (Πρώτο Σύστημα).....	233
4.2.1.	Παρουσίαση και Ανάλυση Λειτουργικών Παραμέτρων Συστήματος .	233
4.2.2.	Πειράματα Προσδιορισμού Μέγιστων Ρυθμών Απομάκρυνσης Εξασθενούς χρωμίου (Batch) .....	252
4.2.3.	Πειράματα Ολικού Χρωμίου.....	261
4.2.4.	Ποσοστιαία Κατανομή Μορφών Χρωμίου Στο Σύστημα .....	267
4.2.5.	Μικροσκοπική Παρατήρηση Μικροβιακής Κοινότητας.....	271
4.3.	Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας Και Χρόνου Παραμονής Στερεών 20 Ημερών (Δεύτερο Σύστημα).....	273
4.3.1.	Παρουσίαση και Ανάλυση Λειτουργικών Παραμέτρων Συστήματος .	273
4.3.2.	Πειράματα Προσδιορισμού Μέγιστων Ρυθμών Απομάκρυνσης Εξασθενούς χρωμίου (Batch) .....	285
4.3.3.	Πειράματα Ολικού Χρωμίου.....	294

4.3.4.	Ποσοστιαία Κατανομή Μορφών Χρωμίου Στο Σύστημα .....	300
4.3.5.	Μικροσκοπική Παρατήρηση Μικροβιακής Κοινότητας.....	304
4.4.	Αναερόβιο Σύστημα Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών (Τρίτο Σύστημα).....	306
4.4.1.	Παρουσίαση και Ανάλυση Λειτουργικών Παραμέτρων Συστήματος .	306
4.4.2.	Πειράματα Προσδιορισμού Μέγιστων Ρυθμών Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου (Batch) .....	319
4.4.3.	Πειράματα Ολικού Χρωμίου.....	325
4.4.4.	Ποσοστιαία Κατανομή Μορφών Χρωμίου Στο Σύστημα .....	329
4.4.5.	Μικροσκοπική Παρατήρηση Μικροβιακής Κοινότητας.....	332
4.5.	Σύγκριση των Τριών Αναερόβιων Συστημάτων Βιολογικής Απομάκρυνσης Cr(VI) 334	
4.6.	Σύγκριση των Τριών Αναερόβιων Συστημάτων Βιολογικής Απομάκρυνσης Cr(VI) με Συστήματα Παλαιότερων Εργαστηριακών Μελετών.....	341
5.	Συμπεράσματα.....	348
6.	Βιβλιογραφικές Αναφορές .....	355

### **Κατάλογος Εικόνων**

Εικόνα 1.1:	Απεικόνιση του χρωμίου (Πηγή:HB1, HB2).....	31
Εικόνα 1.2:	Χρώματα που μπορεί να εμφανίσουν οι ενώσεις χρωμίου (Πηγή:HB3).	31
Εικόνα 1.3:	Απεικόνιση της θέσης του χρωμίου στον περιοδικό πίνακα (Πηγή:HB4). .....	33



Εικόνα 1.4: Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας. Πηγή: (HB5) .....	35
Εικόνα 1.5: Απεικόνιση χρωμίτη ( $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ ). (Πηγή: HB10) .....	51
Εικόνα 1.6: Απεικόνιση του κροκοΐτη, $\text{PbCrO}_4$ . (Πηγή: HB11, HB12).....	52
Εικόνα 1.7: Γεωχημικός Άτλας της Ευρώπης που απεικονίζει την κατανομή της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου. (Πηγή: HB13; Salminen,2005) .....	58
Εικόνα 1.8: Η κατανομή της συγκέντρωσης χρωμίου στην Ελλάδα. ....	58
Εικόνα 1.9: Κύκλος χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον (Πηγή: Richard et al., 1991)..	62
Εικόνα 1.10: Ο κύκλος ζωής του χρωμίου στο περιβάλλον (Πηγή: Καλογήρου et al., 2013). ....	64
Εικόνα 2.1: Πιθανοί μηχανισμοί ενζυμικής μείωσης του $\text{Cr}(\text{VI})$ υπό αερόβιες (επάνω) και αναερόβιες (κάτω) συνθήκες. (Πηγή: Shen και Wang, 1995).....	113
Εικόνα 3.1: Απεικόνιση του αυτόματου αναερόβιου συστήματος τριπλής τροφοδοσίας και $\theta_c$ 10 ημερών ( $1^\circ$ σύστημα).....	166
Εικόνες 3.2: Απεικόνιση του μαγνητικού αναδευτήρα και των ηλεκτρονικών χρονοδιακοπτών που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη του $1^{\text{ου}}$ συστήματος.....	168
Εικόνες 3.3: Απεικόνιση της περισταλτικής αντλίας διπλής κεφαλής και των πλαστικών φλασκών που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη του $1^{\text{ου}}$ συστήματος.....	168
Εικόνα 3.4: Απεικόνιση του αυτόματου αναερόβιου συστήματος τριπλής τροφοδοσίας και $\theta_c$ 10 ημερών ( $1^\circ$ σύστημα) με προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία. ....	170
Εικόνα 3.5: Απεικόνιση του αυτόματου αναερόβιου συστήματος τριπλής τροφοδοσίας και $\theta_c$ 20 ημερών ( $2^\circ$ σύστημα) με προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία. ....	172

Εικόνα 3.6: Απεικόνιση του αντιδραστήρα, κυκλικής διατομής, από Plexiglas, που φιλοξένησε τη μικροβιακή κοινότητα για το πρώτο χρονικό διάστημα λειτουργίας του 3 <sup>ου</sup> συστήματος. ....	175
Εικόνες 3.7: Απεικόνιση της γυάλινης, βαθμονομημένης, κωνικής φιάλης, του ειδικά σχεδιασμένου άνω πώματος και του μαγνητικού αναδευτήρα. ....	176
Εικόνα 3.8: Απεικόνιση του 3 <sup>ου</sup> συστήματος με προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία. ....	177
Εικόνες 3.9: Διαδικασία ανάδευσης, όπου η βιομάζα έρχεται σε επαφή με το προς επεξεργασία νερό. ....	179
Εικόνες 3.10: Διαδικασία παρασκευής διαλύματος K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . ....	186
Εικόνες 3.11: Λήψη τεχνητά ρυπασμένου με Cr(VI) νερού. ....	186
Εικόνα 3.12: Το είδος της ζάχαρης που χρησιμοποιήθηκε ως κύριο συστατικό του υποστρώματος και στα τρία συστήματα. ....	187
Εικόνα 3.13: Το είδος του γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε ως δευτερεύον συστατικό του υποστρώματος και στα τρία συστήματα. ....	189
Εικόνες 3.14: Συσκευή μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. ....	197
Εικόνες 3.15: Οξυγονόμετρο Oxi 3301 της εταιρείας WTW, για τη μέτρηση DO και θερμοκρασίας. ....	198
Εικόνες 3.16: Απεικόνιση του pHμέτρου Multi 3410 της εταιρίας WTW. ....	199
Εικόνες 3.17: Δεξιά απεικονίζεται ο φούρνος για τον προσδιορισμό ολικών και αριστερά το πυριαντήριο για τον προσδιορισμό οργανικών στερεών. ....	202
Εικόνες 3.18: Τα Glass Microfibre Filters που χρησιμοποιούνταν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. ....	202

Εικόνα 3.19: Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας της εταιρείας Sartorius, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των στερεών. ....	203
Εικόνες 3.20: Αριστερά η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού και δεξιά ο ξηραντήρας. ....	203
Εικόνες 3.21: Απεικόνιση του φίλτρου και του πυριαντηρίου που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία προξήρανσης των φίλτρων. ....	204
Εικόνα 3.22: Τοποθέτηση του προξηραμένου φίλτρου στον ξηραντήρα. ....	204
Εικόνα 3.23 : Ζύγιση του προξηραμένου φίλτρου. ....	205
Εικόνες 3.24: Απεικόνιση της συσκευής διήθησης και των δειγμάτων προς ανάλυση. ....	205
Εικόνα 3.25: Τοποθέτηση του προξηραμένου και προζυγισμένου φίλτρου στο φούρνο. ....	206
Εικόνες 3.26: Συσκευή διήθησης, κωνευτής για φιαλίδια COD και φασματοφωτόμετρο HACH. ....	209
Εικόνα 3.27: Απεικόνιση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm, που χρησιμοποιούνται για τη διήθηση των δειγμάτων. ....	214
Εικόνα 3.28: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού Cr(VI), με αντίστοιχο εύρος τιμών από 2,5 έως 250 μg/l. ....	214
Εικόνα 3.29: Απεικόνιση των φιαλιδίων της εταιρίας Hach Lange, με περιεχόμενο δείγμα. ....	215
Εικόνα 3.30: Απεικόνιση των πλαστικών κυψελίδων που χρησιμοποιούνται για το φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό Cr(VI) των δειγμάτων. ....	215
Εικόνα 3.31: Τοποθέτηση της κυψελίδας με περιεχόμενο δείγμα, στο φασματοφωτόμετρο. ....	216

Εικόνα 3.32: Απεικόνιση των κωνικών φιαλών που περιέχουν τα προς ανάλυση δείγματα. ....	219
Εικόνα 3.33: Τοποθέτηση των κωνικών φιαλών με τα περιεχόμενα προς ανάλυση δείγματα. ....	220
Εικόνα 3.34: Βασική διάταξη συστήματος αέριας χρωματογραφίας. (Πηγή: Pecsok et al, 1980). ....	223
Εικόνα 3.35: Απεικόνιση φιαλιδίων, καπακιών και septum, που χρησιμοποιούνταν για την εισαγωγή του δείγματος στον αυτόματο δειγματολήπτη του αέριου χρωματογράφου. ....	225
Εικόνες 4.1: Βιοκροκίδες του 1 <sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 10x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 100μm). ....	271
Εικόνες 4.2: Βιοκροκίδες του 1 <sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 20x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 50μm). ....	271
Εικόνα 4.3: Βιοκροκίδα του 1 <sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 100x (η ράβδος κάτω δεξιά της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 10μm). ..	272
Εικόνες 4.4: Βιοκροκίδες του 2 <sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 10x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 100μm). ....	304
Εικόνες 4.5: Βιοκροκίδες του 2 <sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 20x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 50μm). ....	305
Εικόνες 4.6: Βιοκροκίδες του 2 <sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 100x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 10μm). ....	305

Εικόνες 4.7: Βιοκροκίδες του 3<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 10x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 100μm).....332

Εικόνες 4.8: Βιοκροκίδες του 3<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 20x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 50μm).  
.....332

Εικόνα 4.9: Βιοκροκίδες του 3<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 100x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 10μm).....333

### **Κατάλογος Διαγραμμάτων Ροής**

Διάγραμμα Ροής 3.1 : Απεικόνιση ενός κύκλου λειτουργίας που συνίσταται από 5 λειτουργικές φάσεις. ....178

### **Κατάλογος Πινάκων**

Πίνακας 1.1: Χημικές και φυσικές ιδιότητες του χρωμίου. ....34

Πίνακας 1.2: Η ατομική δομή του Χρωμίου. ....35

Πίνακας 1.3: Ισότοπα χρωμίου και χρόνος ημιζωής. ....36

Πίνακας 1.4: Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων.  
.....38

Πίνακας 1.5: Εξισώσεις οξείδωσης και αναγωγής. ....46

Πίνακας 1.6: Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον. ....49

Πίνακας 1.7: Τα επίπεδα χρωμίου στην ατμόσφαιρα.....53

Πίνακας 1.8: Τα επίπεδα χρωμίου στο έδαφος. ....	56
Πίνακας 1.9: Τα επίπεδα χρωμίου στον αέρα.....	61
Πίνακας 1.10: Τα επίπεδα χρωμίου στα ποτά και στα τρόφιμα. ....	63
Πίνακας 1.11: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα.....	66
Πίνακας 1.12: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται χρώμιο στην ατμόσφαιρα. ....	67
Πίνακας 1.13: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες άμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα. ....	67
Πίνακας 1.14: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα. ....	68
Πίνακας 1.15: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται άμεσα χρώμιο στα ύδατα. ....	68
Πίνακας 1.16: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται έμμεσα χρώμιο στα ύδατα. ....	69
Πίνακας 1.17: Μετρήσεις χρωμίου σε ιστούς και σωματικά στο γενικό πληθυσμό. .	71
Πίνακας 1.18: Οριακές τιμές επικίνδυνων αποβλήτων. ....	98
Πίνακας 1.19: Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ). ....	100
Πίνακας 1.20: Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές χρώμιο.....	101
Πίνακας 2.1: Μικροοργανισμοί που απομακρύνουν το χρώμιο υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες.....	117
Πίνακας 2.2: Η επί της % αναγωγή του $Cr^{+6}$ και ο ειδικός ρυθμός αναγωγής του και για τα τρία συστήματα. ....	127

Πίνακας 2.3: Επίδραση συγκέντρωσης γλυκόζης στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου. ....	136
Πίνακας 2.4: Επίδραση συγκέντρωσης ιλύος στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου. ....	143
Πίνακας 2.5: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr <sup>6+</sup> στο μέσο ρυθμό αναγωγής του Cr <sup>6+</sup> .....	147
Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων ανά θέση δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου (9/1/2007).....	184
Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων ανά θέση δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου (9/1/2007).....	185
Πίνακας 3.3: Τα διατροφικά στοιχεία της κατεργασμένης, κρυσταλλικής ζάχαρης.	188
Πίνακας 3.4: Μέση σύσταση του αγελαδινού γάλακτος. ....	190
Πίνακας 3.5: Τα συστατικά του αγελαδινού γάλακτος. ....	191
Πίνακας 3.6: Παρουσίαση των τιμών συγκεντρώσεων των συστατικών τροφοδοσίας. ....	193
Πίνακας 3.7: Συχνότητα εργαστηριακών αναλύσεων. ....	195
Πίνακας 3.8: Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες (Gerardi M.) .....	197
Πίνακας 3.9: Περιγραφή των σταδίων λειτουργίας του Φασματομέτρου Ατομικής Απορρόφησης. ....	222
Πίνακας 3.10: Χρόνοι έκλυσης των VFAs. ....	227
Πίνακας 4.1 : Συγκεντρωτική παρουσίαση των κύριων χαρακτηριστικών των τριών συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. ....	231
Πίνακας 4.2 : Εύρος θερμοκρασιών για την παραγωγή μεθανίου για μεσοφιλική αναερόβια χώνευση. ....	244

Πίνακας 4.3: Τιμές συγκεντρώσεων VFAs για το πρώτο σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου.....	246
Πίνακας 4.4: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH για τα δύο πειράματα batch.....	253
Πίνακας 4.5: Τιμές συγκεντρώσεων VFAs για το δεύτερο σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου.....	281
Πίνακας 4.6: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH για τα δύο πειράματα batch.....	286
Πίνακας 4.7: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH για το batch πείραμα του 3 <sup>ου</sup> συστήματος. ....	319
Πίνακας 4.8: Συγκεντρωτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων των λειτουργικών παραμέτρων για τα τρία συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI). .....	334
Πίνακας 4.9 : Συγκεντρωτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης των VFAs για το 1 <sup>ο</sup> και 2 <sup>ο</sup> σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI). .....	338
Πίνακας 4.10: Συγκεντρωτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων του ολικού χρωμίου για τα τρία συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI).....	339
Πίνακας 4.11: Συνοπτική παρουσίαση των λειτουργικών παραμέτρων και των δεδομένων απομάκρυνσης χρωμίου των συστημάτων εργαστηριακής κλίμακας. .	342
Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτική παρουσίαση των κύριων χαρακτηριστικών των τριών αναερόβιων συστημάτων.....	348
Πίνακας 5.2: Συγκεντρωτική παρουσίαση των κυριότερων λειτουργικών χαρακτηριστικών και πειραματικών αποτελεσμάτων των τριών αναερόβιων συστημάτων.....	350



## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου. (Πηγή: Bartlett, 1991) .....	56
Σχήμα 2.1: Συστήματα συνεχούς ροής ενεργού ιλύος που χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της επίδρασης του DO στην αναγωγή του Cr <sup>6+</sup> . (Πηγή: Stasinakis et al., 2002) .....	126
Σχήμα 2.2: Διάταξη συνεχούς αναερόβιου-αερόβιου συστήματος ενεργού ιλύος για απομάκρυνση Cr(VI). (Πηγή: Chen et al., 2005b) .....	132
Σχήμα 2.3: Διάγραμμα ροής των αερόβιων πιλοτικών μονάδων ενεργού ιλύος Α και Β για την απομάκρυνση Cr(VI). (Πηγή: Stasinakis et al., 2004) .....	148
Σχήμα 2.4: Σχηματικό διάγραμμα συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων ηλεκτρόλυσης. (Πηγή: Seop Chang et al., 2007) .....	152
Σχήμα 3.1 : Γεωμετρικά χαρακτηριστικά και διαστάσεις (σε cm) του αντιδραστήρα (Πηγή: Νύκταρη, 2012) .....	167
Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση των λειτουργικών φάσεων για το μη αυτόματο σύστημα. (Πηγή: Καλδής, 2012) .....	181
Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση των λειτουργικών φάσεων για τα αυτόματα συστήματα. (Πηγή: Μπερτόλη, 2013) .....	182
Σχήμα 4.1 : Στάδια αναερόβιας επεξεργασίας (Πηγή: Appels et al., 2008) .....	244

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1: Το διάγραμμα Frost για το χρώμιο σε όξινο διάλυμα (Πηγή: Kotas and Stasicka, 2000). .....	41
--	----

Διάγραμμα 1.2: Πεδία σταθερότητας του συστήματος Cr-O-H <sub>2</sub> O σε διάγραμμα pH-E. (Πηγή: Kotsis, and Stasicka, 2000).....	42
Διαγράμματα 2.1: Επίδραση συγκέντρωσης DO στο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) και TCr (Πηγή: Chen et al., 2005a).....	129
Διαγράμματα 2.2: Επίδραση της θερμοκρασίας (T) στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου (Πηγή: Chen et al., 2005).....	130
Διάγραμμα 2.3: Μεταβολή ολικού Cr και MLVSS συναρτήσει του χρωμίου για τον αναερόβιο και αερόβιο αντιδραστήρα. (Πηγή: Chen et al., 2005b).....	131
Διάγραμμα 2.4: Επίδραση του υποστρώματος στον ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης Cr(VI), qCr (διαγραμμισμένοι ράβδοι) και στο ποσοστό απομάκρυνσης ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος YCr/S (πλήρεις ράβδοι) (Πηγή: Orozco et al., 2009). ....	135
Διάγραμμα 2.5: Επίδραση της αύξησης της εισερχόμενης συγκέντρωσης Cr <sup>6+</sup> στις συγκεντρώσεις του χρωμίου στην εκροή του συστήματος. (Πηγή: Chen et al., 2005) .....	138
Διάγραμμα 2.6: Η % αναγωγή του Cr <sup>6+</sup> σε αρχικές συγκεντρώσεις COD: 100 mg/l (Α), 500 mg/l (Β), 1000 mg/l (Γ) και 2000 mg/l (Δ). (Πηγή: Stasinakis et al., 2002) .....	141
Διάγραμμα 2.7: Επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού λύου στην απομάκρυνση χρωμίου (Πηγή: Chen et al., 2005a). ....	142
Διάγραμμα 2.8: Η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων MLSS στην απομάκρυνση του Cr <sup>6+</sup> για αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής. (Πηγή: Stasinakis et al., 2002) .....	144
Διάγραμμα 2.9: Η ποσοστιαία αναγωγή του Cr <sup>6+</sup> σε πειράματα με διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου. (Πηγή: Stasinakis et al., 2002)	146
Διάγραμμα 2.10: Συγκέντρωση των μορφών του διαλυτού χρωμίου στην εισροή και την εκροή του συστήματος Β.....	148

Διαγράμματα 2.11: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου. (Πηγή: Chen et al., 2005a) .....	149
Διαγράμματα 2.12: Συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού αναγωγής του Cr(VI) και του ρυθμού παραγωγής HS-(a) (Πηγή: Chang et al.,2007).....	153
Διάγραμμα 2.13: Συγκέντρωση διαλυτού Cr <sup>3+</sup> στην εκροή σε διαφορετικές ηλικίες υλός. (Πηγή: Stasinakis et al., 2002).....	154
Διάγραμμα 2.14: Συσχέτιση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης διαλυτού Cr <sup>3+</sup> σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις του. (Πηγή: Stasinakis et al., 2002).....	155
Διάγραμμα 3.1: Καμπύλη Βαθμονόμησης COD για εύρος τιμών από 15 – 150 mg/l. ....	212
Διάγραμμα 3.2: Καμπύλη Βαθμονόμησης Cr(VI), για εύρος τιμών από 2,5 έως 250 μg/l.....	216
Διάγραμμα 3.3: Γραμμική καμπύλη πρότυπων διαλυμάτων ButA.....	227
Διάγραμμα 3.4: Γραμμική καμπύλη πρότυπων διαλυμάτων iso-ButA.....	228
Διάγραμμα 3.5: Γραμμική καμπύλη πρότυπων διαλυμάτων PrA.....	228
Διάγραμμα 3.6: Γραμμική καμπύλη πρότυπων διαλυμάτων AcA.....	229
Διάγραμμα 4.1: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	234
Διάγραμμα 4.2: Χρονική διακύμανση του pH και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	234
Διάγραμμα 4.3: Μεταβολή του pH συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	235
Διάγραμμα 4.4: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	236

Διάγραμμα 4.5: Χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	238
Διάγραμμα 4.6: Χρονική διακύμανση των MLSS και MLVSS και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	239
Διάγραμμα 4.7: Χρονική διακύμανση των TSS <sub>out</sub> και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	240
Διάγραμμα 4.8: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης COD <sub>sol</sub> και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	241
Διάγραμμα 4.9: Μεταβολή της συγκέντρωσης COD <sub>sol</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	242
Διάγραμμα 4.10: Μεταβολή της συγκέντρωσης COD <sub>sol</sub> συναρτήσει του pH και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	243
Διάγραμμα 4.11: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης Cr(VI) και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	249
Διάγραμμα 4.12: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει της συγκέντρωσης COD <sub>sol</sub> και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	250
Διάγραμμα 4.13: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου για τα δύο πειράματα batch του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	254
Διάγραμμα 4.14: Χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για τα δύο πειράματα batch του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	254
Διάγραμμα 4.15: Κατανάλωση Cr(VI) κατά τη διάρκεια των δύο batch πειραμάτων του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	256
Διάγραμμα 4.16: Κατανάλωση COD <sub>sol</sub> κατά τη διάρκεια των δύο batch πειραμάτων του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	258

Διάγραμμα 4.17: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	262
Διάγραμμα 4.18: Χρονική διακύμανση του λόγου $\text{mg Cr(III)}_{\text{par}} / \text{kg MLSS}$ και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος. ....	263
Διάγραμμα 4.19: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	264
Διάγραμμα 4.20: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην εκροή και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος. ....	265
Διάγραμμα 4.21: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για την 1 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος. ....	268
Διάγραμμα 4.22: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για την 2 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος. ....	268
Διάγραμμα 4.23: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στην εκροή για την 1 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	269
Διάγραμμα 4.24: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στην εκροή για την 2 <sup>η</sup> φάση λειτουργίας του 1 <sup>ου</sup> συστήματος.....	270
Διάγραμμα 4.25: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	273
Διάγραμμα 4.26: Χρονική διακύμανση του pH για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα.....	274
Διάγραμμα 4.27: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	275
Διάγραμμα 4.28: Χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	276
Διάγραμμα 4.29: Χρονική διακύμανση των MLSS και MLVSS για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	277

Διάγραμμα 4.30: Χρονική διακύμανση των $TSS_{out}$ για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	278
Διάγραμμα 4.31: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης $COD_{sol}$ και $COD_{tot}$ για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	279
Διάγραμμα 4.32: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης Cr(VI) για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	283
Διάγραμμα 4.33: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει της συγκέντρωσης $COD_{sol}$ για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	284
Διάγραμμα 4.34: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου για τα δύο πειράματα batch του 2 <sup>ου</sup> συστήματος. ....	287
Διάγραμμα 4.35: Χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για τα δύο πειράματα batch του 2 <sup>ου</sup> συστήματος. ....	287
Διάγραμμα 4.36: Κατανάλωση Cr(VI) κατά τη διάρκεια των δύο batch πειραμάτων του 2 <sup>ου</sup> συστήματος. ....	289
Διάγραμμα 4.37: Κατανάλωση $COD_{sol}$ κατά τη διάρκεια των δύο batch πειραμάτων του 2 <sup>ου</sup> συστήματος. ....	291
Διάγραμμα 4.38: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	295
Διάγραμμα 4.39: Χρονική διακύμανση του λόγου $Cr(III)_{par} / kg MLSS$ για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	296
Διάγραμμα 4.40: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	297
Διάγραμμα 4.41: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην εκροή για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	298
Διάγραμμα 4.42: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα. ....	301

Διάγραμμα 4.43: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στην εκροή για το 2 <sup>ο</sup> σύστημα.....	302
Διάγραμμα 4.44: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	307
Διάγραμμα 4.45: Χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	309
Διάγραμμα 4.46: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	310
Διάγραμμα 4.47: Χρονική διακύμανση του pH για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	311
Διάγραμμα 4.48: Χρονική διακύμανση των MLSS και MLVSS για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα....	312
Διάγραμμα 4.49: Χρονική διακύμανση των TSS <sub>out</sub> για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	313
Διάγραμμα 4.50: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης COD <sub>sol</sub> για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	314
Διάγραμμα 4.51: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης Cr(VI) για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	316
Διάγραμμα 4.52: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει της συγκέντρωσης COD <sub>sol</sub> για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	318
Διάγραμμα 4.53: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου για το batch πείραμα του 3 <sup>ου</sup> συστήματος.....	320
Διάγραμμα 4.54: Κατανάλωση Cr(VI) κατά τη διάρκεια των τριών batch πειραμάτων του 3 <sup>ου</sup> συστήματος.....	321
Διάγραμμα 4.55: Κατανάλωση COD <sub>sol</sub> κατά τη διάρκεια του batch πειράματος του 3 <sup>ου</sup> συστήματος.....	323
Διάγραμμα 4.56: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	327

Διάγραμμα 4.57: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην εκροή για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	328
Διάγραμμα 4.58: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	330
Διάγραμμα 4.59: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην εκροή για το 3 <sup>ο</sup> σύστημα.....	331



## Σκοπός και Διάρθρωση της Εργασίας

### **Σκοπός**

Στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές σχετικές με εφαρμογές βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από αρδευτικά ή πόσιμα ύδατα. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να μελετήσει συστήματα βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων με Cr(VI) υπόγειων υδάτων υπό αναερόβιες συνθήκες, με τη χρήση αντιδραστήρων διαλείποντος έργου (SBR: Stirred Batch Reactor). Τέτοιου είδους συστήματα είθισται να μελετώνται αρχικά σε εργαστηριακή κλίμακα, πριν την πιλοτική εφαρμογή τους στο πεδίο που χρήζει απορρύπανσης.

Το ερευνητικό αντικείμενο της ανά χείρας εργασίας αφορούσε τόσο στον έλεγχο της λειτουργίας των αναερόβιων συστημάτων εργαστηριακής κλίμακας όσο και στην απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα με αυτό υπόγεια ύδατα.

### **Διάρθρωση εργασίας**

Στο πρώτο κεφάλαιο, περιγράφεται η παρουσία του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον, αναλύονται οι μορφές του και εξετάζονται τα χαρακτηριστικά του (φυσικές και χημικές ιδιότητες, ατομική δομή, ισότοπα, οξειδοαναγωγικές καταστάσεις, ισορροπία ιοντικών μορφών κ.α.). Επίσης γίνεται αναφορά στην προέλευση του χρωμίου στη φύση και στην επίδραση των διάφορων μορφών του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό. Τέλος, παρατίθενται τα νομοθετικά όρια που αφορούν στις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις χρωμίου τόσο για ύδρευση όσο και για άρδευση.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, γίνεται αναφορά στις κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια νερά, ενώ αναλύεται σε μεγαλύτερο βαθμό η τεχνολογία της βιολογικής απομάκρυνσης. Στη συνέχεια, παρατίθενται βιβλιογραφικές αναφορές σε σχέση με την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τους μικροοργανισμούς. Τέλος, ακολουθεί η βιβλιογραφική ανασκόπηση, που εστιάζει στα ερευνητικά αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση εξασθενούς, τρισθενούς και ολικού χρωμίου σε συστήματα ενεργού ιλύος και αναφέρονται τα πλεονεκτήματα της μεθόδου.

Στο τρίτο κεφάλαιο, περιγράφονται τα τρία αναερόβια συστήματα που μελετήθηκαν καθώς και το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για την παρακολούθηση της καθημερινής λειτουργίας τους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, γίνεται παρουσίαση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που διεξήχθησαν με σκοπό την παρακολούθηση της λειτουργίας των συστημάτων. Επίσης, συνοψίζονται και συγκρίνονται τα αποτελέσματα σχετικά με την λειτουργία και την απόδοση των αναερόβιων αντιδραστήρων μεταξύ τους αλλά και με συστήματα που έχουν μελετηθεί σε προγενέστερες εργαστηριακές μελέτες ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα ερευνητική εργασία σχετικά με την βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς και ολικού χρωμίου από τους αναερόβιους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο, παρατίθενται οι βιβλιογραφικές αναφορές που χρησιμοποιήθηκαν για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

# 1. Θεωρητικό Μέρος

## 1.1. Η ρύπανση των υδάτων

Το νερό είναι ένα από τα κυρίαρχα συστατικά της γης και η περισσότερο διαδεδομένη χημική ένωση, ενώ ταυτόχρονα είναι απόλυτα συνυφασμένο με την ύπαρξη της ζωής σε όλες τις μορφές της στον πλανήτη μας.

Είναι υγρό, διαυγές, άχρωμο σε λεπτά στρώματα και κυανίζον σε μεγάλους όγκους. Η καθαρή ουσία είναι άγευστη, ενώ το καλό πόσιμο νερό έχει ευχάριστη γεύση, που οφείλεται στα διαλυμένα άλατα και αέρια. Η πυκνότητα του νερού είναι διαφορετική σε διάφορες θερμοκρασίες, με μέγιστη στους 4 °C.

Είναι μια χημική ένωση, που αποτελείται από υδρογόνο και οξυγόνο. Το υδρογόνο σχηματίζεται από τις λέξεις “ύδωρ” (νερό) και “γένεση” (δημιουργία) και είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο. Το οξυγόνο σχηματίζεται από τις λέξεις “οξύς” και “γίνομαι” και είναι το δεύτερο πιο απλό στοιχείο της ατμόσφαιρας.

Παρότι ο πλανήτης μας χαρακτηρίζεται ως «γαλάζιος πλανήτης», το γλυκό νερό που θεωρείται το σημαντικότερο τμήμα του νερού, αποτελεί μικρό ποσοστό του συνολικού νερού του πλανήτη (περίπου ένα προς δέκα χιλιάδες).

Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί το νερό, όχι μόνο ως πόσιμο, αλλά και σε διάφορες άλλες δραστηριότητες. Στη διεθνή βιβλιογραφία το νερό διακρίνεται με βάση τις χρήσεις αλλά αναφέρεται και ως υπηρεσία για τον άνθρωπο.

Σύμφωνα με τον Charman, το νερό σε σχέση με τις χρήσεις του μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως:

- νερό ύδρευσης
- νερό οικιακής χρήσης
- αρδευτικό νερό
- νερό βιομηχανικής χρήσης
- μέσο αναψυχής

(Charman, 1996)

Επομένως, θεωρείται ζωτικής σημασίας η επαρκής διαθεσιμότητα του νερού σε σχέση με την ποιότητα και την ποσότητά του.

Το νερό σύμφωνα με τη νομοθεσία θα πρέπει να είναι ακίνδυνο από κάθε πλευρά. Επομένως, απαγορεύεται να είναι μολυσμένο, δηλαδή να έχει παθογόνα μικρόβια ή προϊόντα τους, δεν θα πρέπει να διακρίνονται αιωρούμενα και διαλυμένα στερεά και φυσικά δεν επιτρέπεται να περιέχει ρύπους (επικίνδυνες χημικές ουσίες). Σε περίπτωση όμως ρύπανσής τους, τα νερά καθίστανται ακατάλληλα για πολλές ή όλες τις χρήσεις και απαιτούν επεξεργασία με πολύπλοκες μεθόδους.

Τα τελευταία χρόνια, οι απαιτήσεις για νερό καλύτερης ποιότητας αυξάνονται, επειδή το βιοτικό επίπεδο συνεχώς βελτιώνεται. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα πρότυπα ποιότητας πόσιμου νερού με την πάροδο του χρόνου να γίνονται όλο και πιο αυστηρά.

Η διαχείριση και η αποκατάσταση της ρυπασμένης γης αλλά ειδικότερα των ρυπασμένων υδάτων, αποτελεί στις μέρες μας σημαντικό και αναπόφευκτο περιβαλλοντικό ζήτημα. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις της Ευρωπαϊκής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος, πάνω από 250 χιλιάδες ρυπασμένες τοποθεσίες απαιτούν αποκατάσταση στον Ευρωπαϊκό χώρο. Βέβαια υπάρχουν πάνω από τρία εκατομμύρια τοποθεσίες που φιλοξενούν διάφορες ρυπαντικές δραστηριότητες και πιθανόν στο μέλλον να αποτελούν εν δυνάμει χώρους αποκατάστασης (ΕΕΑ, 2007).

### **1.1.1. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων**

Τα υπόγεια ύδατα, τα οποία αποτελούν πηγές υδροδότησης σε πολλές περιοχές, συνήθως χαρακτηρίζονται ως καλής ποιότητας νερά, λόγω του φυσικού φιλτραρίσματος που υπόκεινται μέσω της διέλευσής τους από εδαφικά στρώματα. Τις τελευταίες δεκαετίες οι σύγχρονοι τρόποι ζωής, δηλαδή η αύξηση χρήσης χημικών και οι αστικοί και βιομηχανικοί ρύποι, αποτελούν σήμερα μεγάλη απειλή για τα υπόγεια ύδατα. Οι περισσότεροι ρύποι, από τη στιγμή που θα απελευθερωθούν στο περιβάλλον, σε ένα μεγάλο ποσοστό θα καταλήξουν στα υπόγεια νερά, γιατί είναι συνήθως ευδιάλυτοι στο νερό. Η αύξηση των επιπέδων ρύπανσης των υπόγειων νερών έχει εισάγει μια εξαιρετικά σοβαρή απειλή για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, τη βιοποικιλότητα αλλά πάνω απ' όλα για την ανθρώπινη υγεία.

Στις μέρες μας, το χρώμιο αποτελεί έναν από τους συνηθέστερους ρύπους στα υπόγεια ύδατα, ενώ η αντιμετώπισή του έχει προκαλέσει διεθνώς το ερευνητικό ενδιαφέρον. Στη χώρα μας χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπανσης αποτελούν τα υπόγεια ύδατα της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού ποταμού στα οποία οι συγκεντρώσεις του χρωμίου μετρήθηκαν σχεδόν τριπλάσιες του ανώτερου επιτρεπτού ορίου για τα πόσιμα ύδατα.

Η οριοθέτηση, αξιολόγηση και αποκατάσταση ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο υπόγειων υδάτων είναι ένα εξαιρετικά σύνθετο πρόβλημα με οικονομικές και κοινωνικές διαστάσεις.

## 1.2. Το Χρώμιο (Cr)

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα εξετάσουμε τη χημεία του χρωμίου, τις χρήσεις του και τις επιπτώσεις εμφάνισής του τόσο σε συστήματα του περιβάλλοντος, όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Επίσης, αναφέρονται τα επίπεδα και τα νομοθετικά όρια της ισχύουσας νομοθεσίας.

### 1.2.1. Ιστορική Αναδρομή

Αρχικά, παραθέτουμε μια ιστορική αναδρομή σχετικά με την ανακάλυψη του χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα:

3<sup>ος</sup> αιώνας Π.Χ.: Στην Κίνα σύμφωνα με τους αρχαιολόγους, βρέθηκαν όπλα του στρατού Terracotta (δυναστεία Qin) που είχαν επικάλυψη χρωμίου. Τα οξειδία του χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν από τους Κινέζους στα τέλη του τρίτου αιώνα π.Χ ως υλικό επικάλυψης του σιδήρου με στόχο την αύξηση της αντοχής. Παρόλο που τα αντικείμενα αυτά παρέμειναν θαμμένα για παραπάνω από 2000 χρόνια, λόγω της επικάλυψής τους δεν υπήρχαν σημάδια διάβρωσης ([HB19](#)).

1761: Για πρώτη φορά στη σύγχρονη ιστορία, στα ορυχεία Beresof (που βρίσκονται στα Ουράλια Όρη) ανακαλύφθηκε από τον Johann Gottlob Lehmann, ένα πορτοκαλοκόκκινο ορυκτό. Αρχικά, αναγνωρίστηκε ως ένωση του μολύβδου με βασικά συστατικά το σίδηρο και το σελήνιο, όταν όμως το μέταλλευμα επανεξετάστηκε, διαπιστώθηκε ότι ήταν κροκοϊτης (χρωμικός μόλυβδος) με χημικό τύπο  $PbCrO_4$ . Τελικά το ορυκτό αυτό ονομάστηκε «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας» (Μπακρυνιώτη, 2012).

1770: Εννιά χρόνια αργότερα δύο ερευνητές ο Lehmann και ο Peter Simon Pallas κατάφεραν να παρασκευάσουν από τον κροκοϊτη (με κονιορτοποίηση) μια ουσία που είχε έντονο λαμπερό κίτρινο χρώμα. Ύστερα από αυτήν τους την

ανακάλυψη, το ορυκτό που ονόμασαν «κόκκινο μόλυβδο της Σιβηρίας» άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως από τη βιομηχανία σαν είδος χρωστικής ([HB15](#), 2007) .

1797: Αυτή η χρονιά θεωρείται σταθμός στη μετέπειτα πορεία του χρωμίου, καθώς έλαβε χώρα μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα ανακάλυψη. Ο Γάλλος χημικός Louis-Nicolas Vauquelin, παρήγαγε για πρώτη φορά οξείδιο του χρωμίου ( $\text{CrO}_3$ ), αναμειγνύοντας κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ. Αυτή η νέα ένωση ονομάστηκε Χρώμιο (chromium) και πήρε το όνομά του από την ελληνική λέξη «χρώμα» καθώς όλες οι ενώσεις του έχουν έντονα χρώματα που καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, από το ιώδες έως το βαθύ κόκκινο ([HB15](#), 2007).

1798: Ο Vauquelin, περίπου ένα χρόνο αργότερα κατάφερε δύο σπουδαία επιτεύγματα. Αφενός κατάφερε να απομονώσει το μεταλλικό χρώμιο, χρησιμοποιώντας τη θερμότητα (θερμαίνοντας το οξείδιο) και αφετέρου εντόπισε ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους (σε ρουμπίνια και σμαράγδια) (Brandhuber et al., 2005).

1799: Τριάντα οχτώ χρόνια μετά από την πρώτη ανακάλυψη του χρωμίου, ο Γερμανός χημικός επιστήμονας, Tassaert, διαπίστωσε ότι το χρώμιο βρίσκεται σε ένα μέταλλευμα που σήμερα γνωρίζουμε ως χρωμίτη,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Brandhuber et al., 2005).

1800-1827: Από το 1800, το χρώμιο λόγω της χρωστικής του ικανότητας, χρησιμοποιήθηκε σαν κύριο συστατικό για μπογιές και χρώματα. Εκείνη τη χρονική περίοδο, τα μεγαλύτερα και πιο γνωστά αποθέματα χρωμίτη προέρχονταν από τη Ρωσία. Ανακαλύψεις κοιτασμάτων χρωμίτη γίνονται όλο και πιο συχνά μέχρι το 1827, όπου στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και συγκεκριμένα στην πολιτεία του Μέριλαντ, βρέθηκε το μεγαλύτερο απόθεμα χρωμίτη. Το γεγονός αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να καταστήσουν την Αμερική τον πιο γνωστό και τον πιο μεγάλο παραγωγό προϊόντων χρωμίου στον κόσμο (Brandhuber et al., 2005).

1828-1920: Με την πάροδο των χρόνων σε αρκετές περιοχές του κόσμου (όπως στην Προύσα της Τουρκίας, στην Ινδία και στη Νότιο Αφρική), ανακαλύφθηκαν και νέα αποθέματα χρωμίου. Στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα το χρώμιο άρχισε να χρησιμοποιείται εκτός από χρωστική και σε άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες όπως στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών, στη βυρσοδεψία κ.α. Το 1920 θεωρείται σταθμός στην ιστορική αναδρομή του χρωμίου καθώς τότε για πρώτη φορά χρησιμοποιείται στις επιμεταλλώσεις. Από τότε που η βιομηχανία εφαρμόζει τη διεργασία της ηλεκτραπόθεσης, το χρώμιο είναι βασικό συστατικό και έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον (Brandhuber et al., 2005).

Σήμερα: Το 85% της χρήσης του χρωμίου αντιπροσωπεύουν τα μεταλλικά κράματα χρωμίου. Το υπόλοιπο χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών ή σε διάφορες φαρμακευτικές αγωγές (HB19, 2013). Η μοναδική χώρα της Ε.Ε. που περιέχει στο υπέδαφός της σημαντικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα χρωμίτη είναι η Ελλάδα. Από γεωλογικές μελέτες που έχουν γίνει στον Ελλαδικό χώρο διαπιστώθηκε ότι υπάρχει χρωμίτης σε αρκετές περιοχές. Σήμερα, εκμετάλλευση χρωμίτη έχουμε στα Φάρσαλα, στο Δομοκό, στο Σουφλί, στη Χαλκιδική και στην Κοζάνη. Βέβαια, τα σημαντικότερα κοιτάσματα βρίσκονται στο Μπούρινο Κοζάνης και χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα.

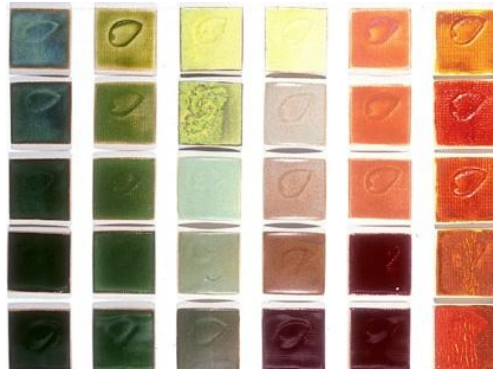
### **1.2.2. Γενικά για το Χρώμιο**

Το χρώμιο, συμβολίζεται με Cr και είναι στοιχείο που ανήκει στην ομάδα των Βαρέων μετάλλων. Το χρώμιο είναι ένα πολύ σκληρό και αργυρόχρωμο μέταλλο, με χαρακτηριστική γυαλάδα, ενώ εμφανίζει πολλές πολύχρωμες ενώσεις. Λόγω αυτών των πολύχρωμων ενώσεών του πήρε και το όνομα χρώμιο από την ελληνική λέξη «χρώμα». (HB15, 2007). Στο έδαφος συναντάται ως ορυκτό στο φλοιό της γης σε ποσοστό 0,0122%.





Εικόνα 1.1: Απεικόνιση του χρωμίου (Πηγή:[HB1](#), [HB2](#)).



Εικόνα 1.2: Χρώματα που μπορεί να εμφανίσουν οι ενώσεις χρωμίου (Πηγή:[HB3](#)).

Δεν είναι ευρέως διαδεδομένο ότι το χρώμιο και συγκεκριμένα το βιολογικά ενεργό χρώμιο, εκτός από τη φύση μπορούμε να το βρούμε και σε ζώντες οργανισμούς, όπως ζώα, φυτά ακόμα και στον ανθρώπινο οργανισμό. Το βιολογικά ενεργό χρώμιο είναι απαραίτητο για το μεταβολισμό της γλυκόζης ή τη σύνθεση αμινοξέων και θεωρείται πολύ χρήσιμο για τον ανθρώπινο οργανισμό (Aderson, 1989).

Το χρώμιο χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία και κυρίως στη μεταλλουργία και πιο συγκεκριμένα στην κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα και στις επιμεταλλώσεις. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιείται ως συστατικό χρωστικών υφασμάτων και ως συντηρητικό κατά την επεξεργασία δερμάτων και ξύλου. Ως ρύπος προέρχεται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και βιομηχανική

ρύπανση, όπως καύση ανθράκων ή πετρελαίου, παραγωγή χάλυβα, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, βυρσοδεψία, επεξεργασία ξυλείας, παραγωγή τσιμέντου κ.ά..

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας της Αμερικής, το χρώμιο χαρακτηρίζεται ως ένα από τα πλέον τοξικά, άκρως επικίνδυνα μέταλλα, τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον ίδιο τον άνθρωπο. Ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις θεωρείται άκρως επιβλαβές (Wielinga et al., 2001). Το Cr(VI) είναι η πιο τοξική μορφή του χρωμίου στη φύση και αποτελεί μια σημαντική και αρκετά σοβαρή απειλή για το περιβάλλον.

Στη συνέχεια, θα μελετήσουμε τη χημεία και τη συμπεριφορά του χρωμίου καθώς στις μέρες μας οι τοξικές μορφές του χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας.

### **1.2.3. Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Χρωμίου**

#### **Χημικές ιδιότητες**

Το χρώμιο, συμβολίζεται με Cr και είναι στοιχείο που ανήκει στην έκτη ομάδα των στοιχείων μετάπτωσης (ομάδα 6B του περιοδικού πίνακα) ή αλλιώς στην ομάδα των Βαρέων μετάλλων. Ο ατομικός του αριθμός ισούται με 24 ενώ το ατομικό βάρος του είναι 51,996. Έχει ηλεκτρονική δομή της μορφής  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ , λόγω της αρχής της ελαχίστης ενέργειας στη διαμόρφωση του high spin (HB20, 2013; Jacobs and Testa 2005). Το χρώμιο εμφανίζει πολλές οξειδωτικές καταστάσεις, οι πιο κοινές από τις οποίες είναι +2, +3 και +6 ενώ οι +1, +4 και +5 καταστάσεις είναι σπάνιες.

# Περιοδικός Πίνακας Χημικών Στοιχείων

24

2 8 13 1

**Cr**

Χρώμιο

51,9961

Εικόνα 1.3: Απεικόνιση της θέσης του χρωμίου στον περιοδικό πίνακα (Πηγή: [HB4](#)).

## Φυσικές ιδιότητες

Το χρώμιο σαν μέταλλο είναι λαμπερό, χαρακτηρίζεται αργυρόλευκο, σκληρό και ανθεκτικό στη διάβρωση. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων. Οι ενώσεις του δε διαθέτουν καμία γεύση ή μυρωδιά. Θεωρείται το μόνο στερεό στοιχείο που σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν έλκεται μαγνητικά όταν βρίσκεται σαν στοιχείο της φύσης (και όχι σαν ένωση). Το χρώμιο βρίσκεται σε παραμαγνητική κατάσταση μόνο όταν βρεθεί σε θερμοκρασία άνω των 38 °C. Επιπλέον, διαθέτει υψηλό σημείο θερμοκρασιακής τήξης, 1857 °C και υψηλή θερμοκρασία βρασμού, 2672 °C ([HB20](#), 2013).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι χημικές και φυσικές ιδιότητες του χρωμίου.

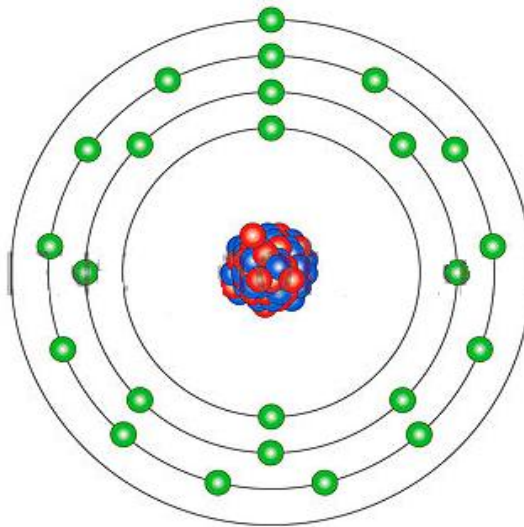
Πίνακας 1.1: Χημικές και φυσικές ιδιότητες του χρωμίου.

	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
<b>ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	Ατομικός αριθμός	24
	Μαζικός αριθμός	52
	Ατομικό βάρος	51,996 g·mol <sup>-1</sup>
	Ομάδα, περίοδος, τομέας	6, 4, d
	Ατομική Ακτίνα	0,185 nm
	Ομοιοπολική ακτίνα	0,118 nm
	Ακτίνα Vanderwaals	0,127 nm
	Ακτίνα ιονισμού	0,0623 nm
	Ηλεκτρονική δομή	(Ar)3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
<b>ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	Φάση	Στερεή
	Σκληρότητα	8,5 Mohs
	Σημείο τήξης	2180 K, 1907 °C, 3465 °F
	Σημείο βρασμού	2944 K, 2671°C, 4840 °F
	Πυκνότητα (στους 20 °C)	7,19 g·cm <sup>-3</sup>
	Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6,3 g·cm <sup>-3</sup>
	Θερμότητα τήξης	21,0 kJ/mol
	Θερμότητα εξάτμισης	339,5 kJ/mol
	Θερμική αγωγιμότητα	93.9 W/m/K

(Πηγή: Μπακρυνιώτη, 2012)

#### 1.2.4. Ατομική Δομή του Χρωμίου

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης που ανήκει στην ομάδα 6, στην περίοδο 4 και στο d-block του περιοδικού πίνακα. Στην εικόνα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η πυρηνική σύνθεση και η διαμόρφωση των ηλεκτρονίων ενός ατόμου του χρωμίου. Ο πυρήνας αποτελείται από 24 πρωτόνια (κόκκινο) και 28 νετρόνια (μπλε), ενώ υπάρχουν 24 ηλεκτρόνια (πράσινο) που καταλαμβάνουν τις διαδοχικές ηλεκτρονικές στοιβάδες ([HB5](#)).



Εικόνα 1.4: Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας. Πηγή: [HB5](#)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η ατομική δομή του χρωμίου:

Πίνακας 1.2: Η ατομική δομή του Χρωμίου.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΤΙΜΕΣ
Ατομική Ακτίνα	1,85 Å
Ατομικής Όγκος	7,23 cm <sup>3</sup> /mol
Ομοιοπολική Ακτίνα	1,18 Å
Ηλεκτρονική δομή	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας	2,8,13,1
Ιωνική Ακτίνα	0,52 Å
Αριθμός ηλεκτρονίων	24
Αριθμός νετρονίων	28
Αριθμός πρωτονίων	24
Ηλεκτρόνια σθένους	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>

(Πηγή: [HB6](#))

### 1.2.5. Ισότοπα του Χρωμίου

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει μια νέα μελέτη που αναφέρει ότι τα ισότοπα του χρωμίου έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία της γης. Σύμφωνα με τις τελευταίες δημοσιεύσεις, γνωρίζουμε ότι υπάρχουν 26 διαφορετικά ισότοπα χρωμίου, τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ως ραδιενεργά και ως σταθερά. Από τα 26 διαφορετικά ισότοπα χρωμίου, μόνο τα τρία προκύπτουν φυσιολογικά, το  $^{52}\text{Cr}$ , το  $^{53}\text{Cr}$  και το  $^{54}\text{Cr}$ . Όλα τα ισότοπα εκτός του  $^{50}\text{Cr}$  (που έχει διάρκεια ημιζωής παραπάνω από  $1,8 \cdot 10^{17}$  χρόνια) και το  $^{51}\text{Cr}$  (με διάρκεια ημιζωής 27,7 μέρες) έχουν διάρκεια ημιζωής μικρότερη από 24 ώρες. Βέβαια, τα περισσότερα ραδιενεργά ισότοπα του χρωμίου διαθέτουν χρόνο ημιζωής μικρότερο από εξήντα δευτερόλεπτα (Guertin et al, 2005). Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μίγμα των τεσσάρων σταθερών ισωτόπων του στοιχείου και συγκεκριμένα των  $^{50}\text{Cr}$  (4.31%),  $^{52}\text{Cr}$  (83.76%),  $^{53}\text{Cr}$  (9.55%) και  $^{54}\text{Cr}$  (2.38%) (Jacobs and Testa, 2005). Στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται τα πιο κοινά εμφανιζόμενα και σταθερά ισότοπα του χρωμίου στη φύση.

Πίνακας 1.3: Ισότοπα χρωμίου και χρόνος ημιζωής.

Ισότοπα	Χρόνος Ημιζωής
$^{48}\text{Cr}$	21,56 h
$^{49}\text{Cr}$	42,3 min
$^{50}\text{Cr}$	$1,8 \times 10^{17}$ yrs
$^{51}\text{Cr}$	27,7025 d
$^{52}\text{Cr}$	Σταθερός
$^{53}\text{Cr}$	Σταθερός
$^{54}\text{Cr}$	Σταθερός

(Πηγή: [HB7](#))

Τα ισότοπα του χρωμίου, τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται και στην ιατρική. Το  $^{50}\text{Cr}$  χρησιμοποιείται για την παραγωγή του ραδιοϊσοτόπου  $^{51}\text{Cr}$ , το οποίο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των ερυθρών αιμοσφαιρίων στο αίμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για τη μελέτη της ροής του αίματος εντός και εκτός ενός εμβρύου. Το  $^{53}\text{Cr}$  και  $^{54}\text{Cr}$  χρησιμοποιούνται για τη μελέτη του

μεταβολισμού και πιο συγκεκριμένα για την αντιμετώπιση της ασθένειας του διαβήτη ([HB8](#)).

### **1.2.6. Οξειδωτικές Καταστάσεις του Χρωμίου**

Το χρώμιο είναι γνωστό σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις που ποικίλουν από -2 έως και +6. Στη φύση συναντάται στις ακόλουθες οξειδωτικές καταστάσεις: στοιχειακό χρώμιο Cr(0), δισθενές Cr(II), τρισθενές Cr(III) και εξασθενές Cr(VI) ([HB15](#), 2007). Πιο συγκεκριμένα:

Το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), είναι ένα άοσμο, μη πτητικό αργυρότεφρο μέταλλο, με υψηλό σημείο τήξης. Θεωρείται αμφισβητήσιμη η ύπαρξή του από πολλούς επιστήμονες αφού απαντάται σπάνια στη φύση και όπως είναι επόμενο, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις άλλες δύο οξειδωτικές καταστάσεις (το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο) ([HB15](#)).

Το δισθενές χρώμιο Cr<sup>+2</sup> ή Cr(II) θεωρείται ισχυρό αναγωγικό, αλλά γίνεται ασταθές παρουσία οξυγόνου. Απαντάται σπάνια στη φύση και είναι αμφισβητήσιμη η ύπαρξή του ([HB15](#)).

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), είναι οι δύο κυριότερες μορφές χρωμίου, αλλά ταυτόχρονα και οι δύο σταθερότερες καταστάσεις οξείδωσής του (οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά). Διαφέρουν δραστικά ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, ως προς τις αντιδράσεις που σχηματίζουν με τα υπόλοιπα στοιχεία καθώς και ως προς την επικινδυνότητά τους ([HB15](#)).

Το τρισθενές χρώμιο Cr<sup>+3</sup> ή Cr(III), θεωρείται ως η πλέον σταθερή οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου και αποτελεί μια από τις δέκα πιο διαδεδομένες ουσίες στο φλοιό της γης. Σχηματίζεται φυσικά και θεωρείται απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τη ζωή του ανθρώπου ([HB15](#), 2007). Στη φύση το συναντάμε ως ορυκτό (Jacobs

and Testa, 2005), ενώ στο γεωλογικό περιβάλλον αφθονεί σε ηφαιστειακά πετρώματα (βασάλτες) αλλά και σε πυριγενή (γάβροι, δουνίτες κ.α). Συνήθως εντοπίζεται σε υπερβαστικά πυριγενή πετρώματα, καθώς και σε διάφορους τύπους σχιστολίθων. Απαντάται με τη μορφή χρωμιούχων οξειδίων ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) και υδροξειδίων ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), καθώς και ως διαλυτά κατιόντα  $\text{CrOH}^{2+}$  και  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  (Guertin et al., 2005).

Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), δεν υπάρχει στη φύση ελεύθερο, παρά μόνο σε κάποια σπάνια ορυκτά, όπως ο κροκοΐτης ( $\text{PbCrO}_4$ ) και ο λοπεζίτης ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (IARC, 1990, 2012). Γι' αυτό και όπου αλλού συναντάται, θεωρείται αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων (π.χ. βιομηχανικές διεργασίες). Το εξασθενές χρώμιο είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς τρισθενές όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Απαντάται με τη μορφή χρωμικών ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) και διχρωμικών ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ανιόντων ή ακόμα και ως χρωμικό βάριο ( $\text{BaCrO}_4$ ) ή διχρωμικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Θεωρούνται σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά μέσα (Guertin et al., 2005). Ιδιαίτερα τοξικές ενώσεις του Cr(VI), θεωρούνται το χρωμικό οξύ και τα παράγωγά του (HB15, 2007). Το εξασθενές και το πεντασθενές χρώμιο είναι ασταθείς μορφές. Τα συναντάμε στις μεσολαβιτικές αντιδράσεις και στις καταστάσεις οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου Cr(III). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές ενώσεις με βάση τον αριθμό οξείδωσης του χρωμίου.

Πίνακας 1.4: Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων.

Οξειδωτική κατάσταση	Παράδειγμα Ένωσης και Ονοματολογία	Χημικός τύπος
-2	Καρβουνίλιο του χρωμικού (-II) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	Καρβουνίλιο του χρωμικού (-I) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_{10}]$
0	Στοιχειακό χρώμιο Καρβονούλιο του χρωμίου (0)	$\text{Cr}^0$ $\text{Cr}(\text{CO})_6$
+1	Διπυριδικό χρώμιο (=L)	$[\text{Cr}(\text{L})_3]$
+2	Οξείδιο του χρωμίου (II) Φθοριούχο χρώμιο (II) Χλωριούχο χρώμιο (II)	$\text{CrO}$ $\text{CrF}_2$ $\text{CrCl}_2$



	Θειούχο χρώμιο (II)	CrS
+3	Οξειδίο του χρωμίου (III) Φθοριούχο χρώμιο (III) Χλωριούχο χρώμιο (III) Υδροξείδιο του χρωμίου (III)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CrF <sub>2</sub> CrCl <sub>2</sub> Cr(OH) <sub>3</sub>
+4	Οξειδίο του χρωμίου (IV) Φθοριούχο χρώμιο (IV)	CrO <sub>2</sub> CrF <sub>4</sub>
+5	Χρωμικό βάριο Πενταφθοριούχο χρώμιο	BaCrO <sub>4</sub> CrF <sub>5</sub>
+6	Χρωμικό βάριο Χρωμικό ανιόν Διχρωμικό νάτριο Διχρωμικό ανιόν	BaCrO <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>

(Πηγή: [Greenwood et al.](#), 1997)

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, το χρώμιο σχηματίζει διάφορες χημικές ενώσεις, οι κυριότερες εκ των οποίων είναι της μορφής Cr<sub>x</sub>A<sub>y</sub>.

### **1.2.7. Βασικά Χαρακτηριστικά Ενώσεων του Χρωμίου**

Οι διάφορες ενώσεις του χρωμίου που βρίσκουμε στο έδαφος και στα νερά, προέρχονται από τη διάβρωση πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο ή σε περιοχές με ηφαιστειακή δραστηριότητα από τις εκρήξεις ηφαιστειών (Kotas and Stasicka, 2000). Το χρώμιο μπορεί να σχηματίσει ενώσεις με μια ποικιλία αμετάλλων (οξυγόνο, φθόριο, χλώριο κ.ά.) και με πολυατομικά ανιόντα (π.χ. νιτρικά, θειικά) σχηματίζοντας σχετικά σταθερές, διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις (Guertin et al, 2005).

Στα περισσότερα εδάφη επικρατέστερη μορφή του χρωμίου θεωρείται η τρισθενής, ενώ συγκαταλέγεται μεταξύ των 10 συνηθέστερων ενώσεων στο φλοιό της γης, λόγω φυσικού σχηματισμού. Οι πιο συνηθείς ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι το τριβρωμιούχο χρώμιο (αδιάλυτο στο νερό), το νιτρικό χρώμιο (διαλυτό στο νερό), το υδροξείδιο του χρωμίου (αδιάλυτο στο νερό) και το οξείδιο

του χρωμίου (αδιάλυτο στο νερό). Το βασικό χαρακτηριστικό των ενώσεων του Cr(III) είναι η σταθερότητά τους, η οποία οφείλεται στη μεγάλη πλειοψηφία των ενώσεων του Cr(III) που είναι εξαεδρικές. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι που επιτρέπει σε πλήθος πολύπλοκων ενώσεων του Cr(III) να παραμένουν σε στερεά μορφή. Επιπροσθέτως, οι ενώσεις του Cr(III) αν έρθουν σε επαφή με οξείδια του μαγνησίου (Mg), μπορούν εύκολα να οξειδωθούν στο πολύ πιο επικίνδυνο και ασταθές Cr(VI) (Καλογήρου et al, 2013).

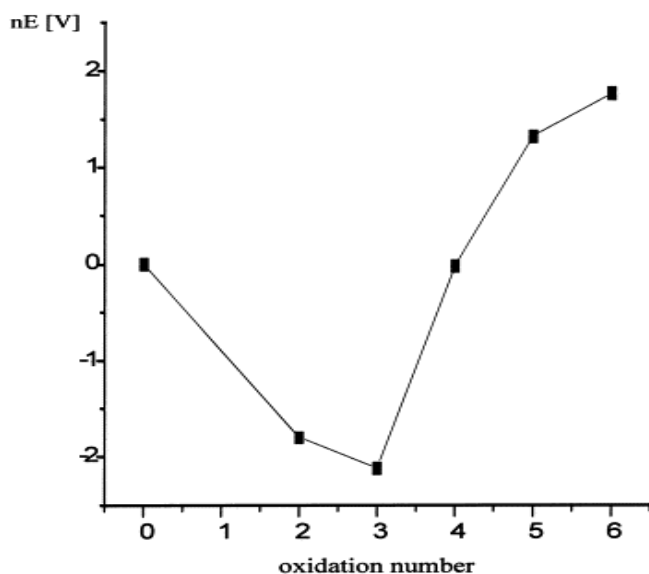
Στη χημική βιομηχανία, οι περισσότερες ενώσεις χρωμίου παράγονται από το διχρωμικό νάτριο που αποτελεί και την κύρια πρώτη ύλη. Τα χημικά τα οποία παρασκευάζονται από διχρωμικό νάτριο, περιλαμβάνουν το χρωμικό οξύ, το οξείδιο του χρωμίου και το διχρωμικό κάλιο (Motzer, 2005).

Όλες οι ενώσεις χρωμίου είναι σημαντικά πυκνότερες από το νερό με ειδικό βάρος που κυμαίνεται από 1.77 (για το ένυδρο θεικό χρώμιο) έως 6.10 (για το σεληνιούχο χρώμιο(II)). Επομένως, τα κορεσμένα πυκνά διαλύματα των ενώσεων του χρωμίου τείνουν να βυθίζονται στη στήλη των υπογείων υδάτων.

### **1.2.8. Οξειδοαναγωγικές Καταστάσεις του Χρωμίου**

Ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες (δυναμικό οξειδοαναγωγής, pH) σε διάφορα περιβάλλοντα και βάσει των διαφορετικών φυσικών και χημικών διεργασιών, (όπως υδρόλυση, συμπλοκοποίηση, προσρόφηση και αντιδράσεις οξειδοαναγωγής), κυριαρχούν διαφορετικές μορφές χρωμίου σε ό,τι αφορά τους αριθμούς οξείδωσης και άρα τις ενώσεις που σχηματίζονται.

Όπως παρατηρούμε και στο παρακάτω διάγραμμα, γνωστό και ως διάγραμμα Frost, για να μετατραπεί το τρισθενές χρώμιο σε χαμηλότερες ή σε υψηλότερες καταστάσεις οξείδωσης απαιτούνται σημαντικά ποσά ενέργειας (Kotas and Stasicka, 2000).



Διάγραμμα 1.1: Το διάγραμμα Frost για το χρώμιο σε όξινο διάλυμα (Πηγή: Kotas and Stasicka, 2000).

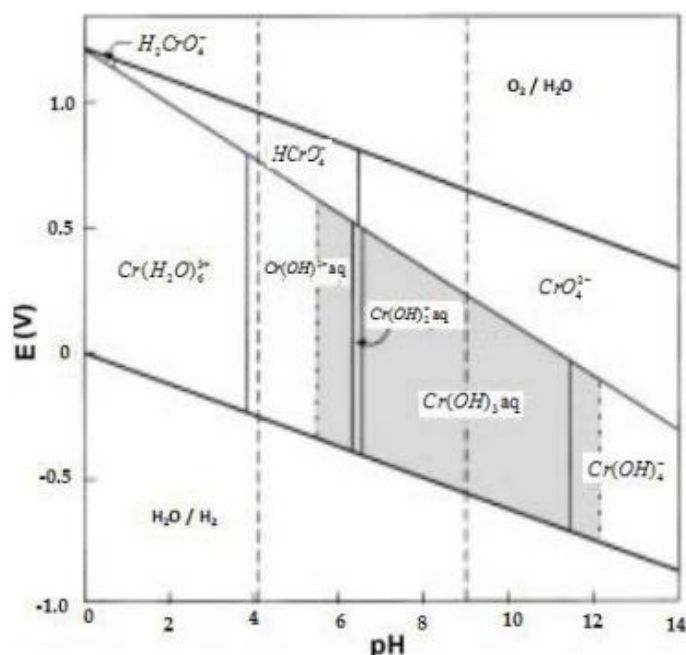
Γνωρίζοντας το οξειδοαναγωγικό δυναμικό ( $E^\circ$ ) του μέταλλο-ιονικού ζεύγους Cr(III)/Cr(II) σε όξινα διαλύματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το Cr(II) οξειδώνεται εύκολα σε Cr(III). Πρέπει όμως να αναφέρουμε ότι το Cr(II) είναι σταθερό, μόνο σε περίπτωση απουσίας οποιουδήποτε οξειδωτικού (δηλαδή υπό αναερόβιες συνθήκες).

Το Cr(VI), είναι ισχυρό οξειδωτικό και αυτό αποδεικνύεται και από το παραπάνω γράφημα καθώς σε όξινα διαλύματα διαπιστώνουμε ότι παρουσιάζει υψηλό θετικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό ( $E^\circ$  ανάμεσα στο 1.33 και 1.38Volt). Όμως, όταν υπάρχει δότης ηλεκτρονίων, χάνει την σταθερότητα που το διακατέχει (Kotas and Stasicka, 2000).

Σε υδατικό περιβάλλον με χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής, τα επικρατέστερα ιόντα χρωμίου είναι τα  $Cr^{3+}$ ,  $Cr(OH)^{2+}$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Cr(OH)^{4-}$ . Τα ιόντα  $Cr^{3+}$  επικρατούν σε τιμές pH χαμηλότερες του 3,6 (Rai et al., 1986, 1987)

Εκτός από τη στοιχειακή μορφή του χρωμίου, Cr(0), που σπανίως συναντάται στη φύση, οι υπόλοιπες οξειδωτικές καταστάσεις είναι ενεργειακά ασταθείς και συνεπώς δεν συναντώνται στο φυσικό περιβάλλον. Μέσω του

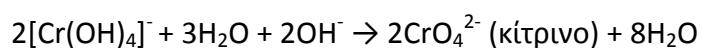
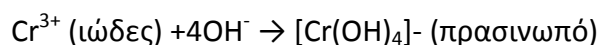
διαγράμματος Pourbaix παρουσιάζονται οι δυναμικές ισορροπίες μεταξύ των διάφορων μορφών χρωμίου, ανάλογα το δυναμικό και το pH.



Διάγραμμα 1.2: Πεδία σταθερότητας του συστήματος Cr-O-H<sub>2</sub>O σε διάγραμμα pH-E. (Πηγή: Kotas, and Stasicka, 2000)

Το Cr(III) απουσία συμπλοκοποιητικών παραγόντων (πλην του νερού ή των OH<sup>-</sup>) εμφανίζεται σαν  $Cr(H_2O)_6^{+3}$  ή σαν παράγωγα της υδρόλυσής του (τα οποία θεωρούνται ισχυρά οξέα). Το ενυδατωμένο κατιόν συμπεριφέρεται ως μετρίως ισχυρό οξύ ενώ για τιμές pH από 4 έως 10 κυριαρχούν οι παράγωγες μορφές του  $CrOH^{+2}$ ,  $Cr(OH)_2$  και  $Cr(OH)_3$ .

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) θεωρείται ισχυρό οξύ κατά Lewis και έχει την τάση να σχηματίζει σύμπλοκα με έξι υποκαταστάτες, όπως νερό, αμμωνία, ουρία, αιθυλενοδιαμίνη και με φυσικές ή συνθετικές οργανικές ενώσεις. Σε αλκαλικά διαλύματα παρέχει διαλυτά υδροξυσύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται προς χρωμικά άλατα με υπεροξείδιο του υδρογόνου:



Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), αναφέρεται σαν η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου στη φύση. Σχηματίζει διάφορες χημικές ενώσεις και ιόντα, των οποίων οι σχετικές αναλογίες εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI). Συνήθως απαντάται ως χρωμικό ανιόν  $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$  ή ως διχρωμικό ανιόν  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ . Σε πολύ όξινα pH το Cr(VI) συναντάται υπό μορφή  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα. Σε pH από 1 έως 6 κυριαρχεί το πορτοκαλοκόκκινο διχρωμικό ανιόν  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  και το ανιόν  $\text{HCrO}_4^-$ . Σε τιμές pH μεγαλύτερες του 7 σχηματίζεται το τετραεδρικό κίτρινο χρωμικό ανιόν  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Οι σύμπλοκες ενώσεις των ιόντων του Cr(VI) είναι υδατοδιαλυτές και παραμένουν διαλυμένες στο νερό για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Kotas and Stasicka, 2000).

### 1.2.9. Χημική Ισορροπία Ιοντικών Μορφών Χρωμίου

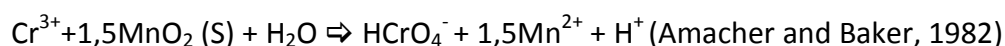
Για να μετατραπεί το χρώμιο από μια ιοντική μορφή σε μια άλλη, θα πρέπει να υπάρξουν οι κατάλληλες συνθήκες που θα ευνοήσουν αυτή την μετατροπή. Όπως είναι γνωστό, καμία μετατροπή δε γίνεται σε απόλυτο βαθμό (δηλαδή 100% μετατροπή). Όταν μετατρέπεται η ιοντική μορφή του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές αλλά και το αντίστροφο, πρακτικά καμία μορφή χρωμίου δεν εκμηδενίζεται. Επομένως, υπάρχει μια χημική ισορροπία μεταξύ των δυο μορφών ( $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{6+}$  ή  $\text{Cr}^{6+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$ ) που ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν (pH), υπερισχύει η μία ή η άλλη (Παντέλογλου, 2007) .

Χρησιμοποιώντας διάφορους γεωχημικούς μηχανισμούς, οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου μπορούν να οξειδωθούν σε ενώσεις εξασθενούς χρωμίου ενώ, αντίθετα οι ενώσεις εξασθενούς χρωμίου μπορούν να αναχθούν σε ενώσεις τρισθενούς. Για να πραγματοποιηθούν οι παραπάνω αντιδράσεις απαιτείται η παρουσία ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους ιόντων που παίζει το ρόλο του δότη ή δέκτη των τριών ηλεκτρονίων που είναι απαραίτητα για την αντίδραση. Στο υδατικό περιβάλλον τα σημαντικότερα οξειδοαναγωγικά ζεύγη είναι:  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2(\text{aq})$ ,  $\text{Mn(II)}/\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{NO}_2/\text{NO}_3$ ,  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ ,  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  (Χρίστου, 2011).

Το Cr(VI) διατηρεί την ιοντική του μορφή δηλαδή δεν μετατρέπεται σε Cr(III), όταν βρεθεί σε ουδέτερες ή οξειδωτικές συνθήκες, ενώ παράλληλα το Cr(III), κάτω από αναγωγικές συνθήκες παραμένει στην αρχική μορφή του.

Οξείδωση Cr(III): Το τρισθενές κατά την οξείδωση χάνει τρία ηλεκτρόνια και μεταβαίνει σε εξασθενές. Στο νερό, η ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να προκαλέσει οξείδωση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου σε ιόντα εξασθενούς. Από τη βιβλιογραφία, γνωρίζουμε ότι, στη φύση η αντίδραση οξείδωσης του χρωμίου από τρισθενές σε εξασθενές δεν μπορεί να γίνει εύκολα, λόγω της μεγάλης ενέργειας που απαιτείται. Βέβαια, μελετώντας διάφορους γεωχημικούς μηχανισμούς οι Fendorf and Zasoski το 1992, κατέγραψαν ότι με την παρουσία οξειδωτικών, η αντίδραση αυτή επιτυγχάνεται εύκολα. Για να πραγματοποιηθεί, η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές στο περιβάλλον, θα πρέπει να υπάρχουν οξείδια του μαγγανίου (μπιρνεσίτης, κρυπτομέλανας κ.α), οξείδια σιδήρου και αργιλικά ορυκτά. Η οξείδωση από το μαγγάνιο συνήθως πραγματοποιείται σε τρία στάδια (Amacher and Baker, 1982; Bartlett and James, 1979; Schroeder and Lee, 1975): α) προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου σε επιφανειακές θέσεις των οξειδίων MnO<sub>2</sub>, β) οξείδωση των ιόντων τρισθενούς σε ιόντα εξασθενούς χρωμίου από την δράση του τετραθενούς μαγγανίου της επιφάνειας και γ) εκρόφηση/αποδέσμευση των προϊόντων της αντίδρασης, εξασθενές χρώμιο και δισθενές μαγγάνιο.

Παρακάτω παρουσιάζεται η στοιχειομετρία των αντιδράσεων του τρισθενούς σε εξασθενές χρώμιο:



Το στερεό του MnOOH που προκύπτει σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση στη συνέχεια θα αποσυντεθεί σε ιόντα δισθενούς μαγγανίου.

Η οξείδωση των ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου σε ενώσεις εξασθενούς χρωμίου, είναι δύσκολη σε όξινο περιβάλλον, απαιτώντας ισχυρά οξειδωτικά, αλλά θεωρείται εύκολη σε αλκαλικό περιβάλλον επιτελούμενη ακόμα και από τον ατμοσφαιρικό αέρα (Χατζηιωάννου, 1972).

Ο ρυθμός της αντίδρασης σχετίζεται με τις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις των οξειδίων του μαγγανίου. Αρχικά είναι ταχύς, όμως μετά από 20-60 λεπτά έχει επιβραδυνθεί σημαντικά. Εκτός από τα οξείδια μαγγανίου και το διαλυμένο οξυγόνο μπορεί να δράσει ως οξειδωτικό.

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την κινητική της οξείδωσης (χρόνοι οξείδωσης) του τρισθενούς χρωμίου, προέκυψε ότι ταχύτερη κινητική έχει το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ). Συγκρίνοντας τους χρόνους οξείδωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τα οξείδια του μαγγανίου προκύπτει ότι  $1\mu M H_2O_2$  χρειάζεται 45 ημέρες για να οξειδωθεί, ενώ αντίστοιχα  $1\mu M MnO_2$  χρειάζεται 95 ημέρες για να οξειδωθεί (Pettine et al., 1998).

Αναγωγή Cr(VI): Το εξασθενές χρώμο δέχεται τρία ηλεκτρόνια και ανάγεται σε τρισθενές. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου επιτυγχάνεται με συμβατικές χημικές μεθόδους, δηλαδή με τη χρήση διάφορων αναγωγικών μέσων όπως  $FeO$  (Puls et al., 1999),  $Na_2S_2O_4$  (Ignatiadis et al., 2005),  $CaS_x$  (Chrysochoou et al., 2010; Kumpiene et al., 2006) ή  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (Dermatas et al., 2006). Αυτές οι ουσίες και ενώσεις μπορεί να απαντηθούν στο περιβάλλον και στα απορρίμματα των βιομηχανιών και έτσι η αναγωγή του επικίνδυνου Cr(VI) σε Cr(III) μπορεί να επέλθει μέσω φυσικών χημικών διεργασιών. Η αναγωγική αντίδραση του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές παρουσία δισθενούς σιδήρου μπορεί σε κατάλληλες συνθήκες να πραγματοποιηθεί και μέσα σε 5 λεπτά. Η μεγάλη ταχύτητα ολοκλήρωσης αυτής της αναγωγικής αντίδρασης δρα θετικά στη φυσική απορρύπανση εδαφών (Καλογήρου, 2013).

Στους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπινου, η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) συμβαίνει αυτόματα στο εσωτερικό των κυττάρων στο

κυτταρόπλασμα ή στον πυρήνα καθώς και στο αίμα. Ακριβώς αυτή η αντίδραση αναγωγής είναι που καθιστά τόσο επιβλαβές το Cr(VI) για τους οργανισμούς, με εξαίρεση περιπτώσεις όπου το Cr(VI) είναι σε αδιάλυτη μορφή, καθώς το Cr(VI) αλληλεπιδρά και επηρεάζει τα μόρια DNA (Καλογήρου, 2013).

Ο Motzer, το 2005, είχε αναφέρει σε ό,τι αφορά την ταχύτητα διεξαγωγής των αντιδράσεων (δηλαδή την κινητική της οξειδοαναγωγής), ότι η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) πραγματοποιείται σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με την ανάλογη οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI). Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) υπό αναερόβιες συνθήκες, ολοκληρώνεται κατά μέγιστο σε 53 ημέρες, υπό αερόβιες συνθήκες μεταξύ 15 λεπτών και 21,5 ημερών (Motzer, 2005). Στη φύση, η καλύτερη επίδραση για να οξειδωθεί το Cr(III) σε Cr(VI) αντιστοιχεί στα οξείδια του τετρασθενούς μαγγανίου. Μια τέτοια οξείδωση βέβαια, πραγματοποιείται σε αργούς ρυθμούς, οι οποίοι κυμαίνονται από 0,58 έως 37,2 χρόνια (Motzer, 2005).

Ακολουθεί πίνακας με τις κυριότερες εξισώσεις οξείδωσης και αναγωγής του χρωμίου.

**Πίνακας 1.5: Εξισώσεις οξείδωσης και αναγωγής.**

Oxidation	E (V)	Reduction	E (V)
$2Cr^{3+} + 5H_2O + 3O_3 \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 3O_2$	0.87	$HCrO_4^- + 3V^{2+} + 7H^+ \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3V^{3+} + 4H_2O$	1.45
$2Cr^{3+} + 2H_2O + 3H_2O_2 \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 10H^+$	0.58	$HCrO_4^- + 3Fe^{2+} + 7H^+ \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3Fe^{3+} + 4H_2O$	0.56
$3MnO_2 + 2Cr(OH)_2 \rightleftharpoons 3Mn^{2+} + 2CrO_4^{2-} + 2H_2O + 2OH^-$	1.328	$2HCrO_4^- + 3H_2S + 8H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 5H_2O + 3S$	1.18
$2Cr^{3+} + 3H_2O + 2MnO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 6H^+ + 2MnO_2$	0.35	$2HCrO_4^- + 5H^+ + 3HNO_2 \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 5H_2O + 3NO_2^-$	0.35
$2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Mn^{3+} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Mn^{2+}$	0.18	$2HCrO_4^- + 5H^+ + 3HSO_3^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 5H_2O + 3SO_4^{2-}$	2.115
$2Cr^{3+} + H_2O + 3PbO_2 \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + Pb^{2+}$	0.13	$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + R_3CH \rightleftharpoons Cr^{3+} + R_3COH$	
		$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + RCHO \rightleftharpoons Cr^{3+} + RCOOH$	
		$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + PAH \rightleftharpoons Cr^{3+} + \text{Quinones}$	
		$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + 3HCOOH \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3CO_2$	
		$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + 2CH_3CH_2OH \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 2CH_3COOH$	

(Πηγή: Dhal, 2013)



### 1.3. Χρήσεις του Χρωμίου

Το μεγαλύτερο ποσοστό χρωμίου (67-75%) χρησιμοποιείται στον κλάδο της μεταλλουργίας για την παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμιοχάλυβα, και κραμάτων (Fe–Ni/Cu–Cr). Η πιο σημαντική παραγωγή είναι αυτή του ανοξειδωτού χάλυβα, όπου και προστίθεται χρώμιο σε ποσοστά που κυμαίνονται από 13 έως 30% (HB9; Τόλη, 2012; Saha et al., 2011).

Το Cr(VI) και πολλές ενώσεις του απαντώνται επίσης στις μεταλλοβιομηχανίες καθώς έχει την ικανότητα να σχηματίζει μια εξαιρετικά λεπτή επικάλυψη, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, απροσπέλαστη από το νερό και τον αέρα. Η επικάλυψη αυτή έχει σαν αποτέλεσμα να καθιστά τις μεταλλικές επιφάνειες ανθεκτικές έναντι της οξείδωσης και της διάβρωσης μέσω γαλβανίσματος (HB9).

Επιπλέον, σε ποσοστό 3% χρησιμοποιείται σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα κράματα, για την κατασκευή πυρίμαχων υλικών (Τόλη, 2012).

Στη χημική βιομηχανία το εξασθενές χρώμιο έχει ευρεία εφαρμογή, και χρησιμοποιείται σε ποσοστό από 11 έως 15% για την παραγωγή χρωμιούχων αλάτων, στις επιχρωμιώσεις, στην χρωματοουργία και στην υφαντουργία (Τόλη, 2012). Στην κλωστοϋφαντουργία το χρώμιο το συναντάμε στο φινίρισμα, στις βαφές των ρούχων, στον καθαρισμό, στην απολίπανση κ.α. Ακόμη, απαντάται και σε βαφές υφασμάτων-δέρματος, σε χρώματα και σε μελάνια. Τα άλατα του Cr(VI) (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου) χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων (δέψη) καθώς η διαδικασία γίνεται ταχύτατα και τα δέρματα που παράγονται έχουν μεγαλύτερη αντοχή (Ashby and Jones, 1998; Saha et al., 2011).

Η χρήση του Cr(VI) συναντάται και στη συντήρηση του ξύλου. Τα χρωμικά αντιδρούν με τα χημικά στερεωτικά μέσα του χαλκού και του αρσενικού με

αποτέλεσμα να δρουν ως μυκητοκτόνα/βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα, αντίστοιχα.

Τέλος, χρησιμοποιείται για την παραγωγή πυρίμαχων υλικών, όπως για παράδειγμα για την παραγωγή πυρίμαχων τούβλων με μαγνήσιο και άμμων χυτηρίων σε ποσοστά 11-18% (Ashby and Jones, 1998; Saha et al., 2011).

Ως συνέπεια της ευρείας βιομηχανικής χρήσης του χρωμίου, το στοιχείο αυτό έχει εξελιχθεί σε σοβαρό ρύπο των φυσικών οικοσυστημάτων, καθώς το χρώμιο διαφεύγει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα. Η ρύπανση των φυσικών οικοσυστημάτων με χρώμιο αποτελεί κίνδυνο και για την ανθρώπινη υγεία (Mohan and Rittman, 2006).

#### **1.4. Προέλευση του Χρωμίου στο Περιβάλλον**

Το χρώμιο είναι ένα φυσικό στοιχείο που στη φύση το συναντάμε σε πετρώματα, στα ζώα, στα φυτά, στο έδαφος, σε ηφαιστειακή σκόνη και στον αέρα. Ως συστατικό των φυτικών και ζωικών ιστών, εντοπίστηκε και αναφέρθηκε πρώτη φορά το 1948 (Shanker et al., 2005). Η περιεκτικότητα του χρωμίου ποικίλει ανάλογα με το είδος αλλά και την κατάσταση στην οποία βρίσκεται. Στο έδαφος το βρίσκουμε ως ορυκτό στο φλοιό της γης και έχει διαπιστωθεί ότι είναι το 21<sup>ο</sup> στοιχείο σε αφθονία, με μια μέση περιεκτικότητα ίση με 100 ppm. Το χρώμιο δεν το συναντάμε ελεύθερο στη φύση αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία (π.χ. το οξυγόνο). Στην ατμόσφαιρα, τα σωματίδια χρωμίου περιφέρονται, αλλά μετά από ένα χρονικό διάστημα τελικά καταλήγουν κυρίως στο έδαφος και στο νερό ή ακόμα στα φυτά και στα ζώα (Πασχαλάκης).

Συνήθως το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που συναντάμε στο περιβάλλον βρίσκεται υπό τη μορφή του τρισθενούς χρωμίου, ενώ όταν εντοπίζεται εξασθενές χρώμιο προέρχεται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι βιομηχανίες (χρωμάτων, μεταλλουργίας, βυρσοδεψίας, βιομηχανίες ξύλου, βιομηχανίες

πυρίμαχων κ.α) αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή εξασθενούς χρωμίου, καθώς απελευθερώνουν πλήθος ενώσεων εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον. Βέβαια εκτός από τις βιομηχανίες, αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου μπορεί να οφείλονται και σε φυσική προέλευση (διάλυση χρωμίου). Στον αέρα και στο καθαρό νερό το Cr(VI) είναι σταθερό, αν ωστόσο έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος, στον αέρα ή ακόμα και σε οργανισμούς ανάγεται σε Cr(III). Το εξασθενές επίσης μπορεί να διυλιστεί από το έδαφος με αποτέλεσμα να καταλήξει σε υπόγεια ύδατα και από εκεί να μεταναστεύσει σε επιφανειακά ύδατα (Stanin and Pirnie, 2004).

Από τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τόσο οι φυσικές όσο και οι ανθρωπογενείς πηγές μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένα επίπεδα εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον (έδαφος, νερά) (Stanin, 2005).

Στο περιβάλλον η συγκέντρωση και τα χαρακτηριστικά των ενώσεων του χρωμίου μεταβάλλονται συνεχώς με αποτέλεσμα ο εντοπισμός της πηγής ρύπανσης αλλά και της κίνησης των ρύπων σε ένα χερσαίο ή σε ένα υδάτινο ενδιαίτημα να είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα όρια συγκέντρωσης του χρωμίου στη φύση.

**Πίνακας 1.6: Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον.**

<b>Περιβάλλον</b>	<b>Συγκέντρωση</b>	<b>Βιβλιογραφία</b>
Φυσικά εδάφη	5–3000 mg kg <sup>-1</sup>	Skeffington et al. (1976)
Οφιόλιθοι	634–125000 mg kg <sup>-1</sup>	Adriano (1986)
Θαλάσσιο νερό	0–0.5 μg l <sup>-1</sup>	Pawlisz (1997)
Αέρας	1–545000 ng m <sup>3</sup>	Pawlisz (1997)
	100 ng m <sup>3</sup>	USEPA (1983)
Φυτά	0.006–18 mg kg <sup>-1</sup>	Pawlisz (1997)
Ζώα	0.03–1.6 mg kg <sup>-1</sup>	Pawlisz (1997)

(Πηγή: Καλογήρου et al., 2013)

Στα περισσότερα πετρώματα η περιεκτικότητα του χρωμίου κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στο έδαφος το ποσοστό του χρωμίου κυμαίνεται από 1 ως 3000 mg/kg, ενώ στα περισσότερα εδάφη το ποσοστό συνήθως κυμαίνεται σε χαμηλότερες τιμές από 2 ως 60 mg/kg (Taylor, 1997).

Στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα τα φυσιολογικά επίπεδα του χρωμίου κυμαίνονται από 1 έως 10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται από 0,4 έως 8 µg/L. Όσον αφορά στο χρώμιο στα γλυκά νερά (δηλαδή σε ποτάμια και λίμνες) όπου εμφανίζεται με τη μορφή ιζημάτων οι τιμές του βρίσκονται μεταξύ 26 µg/l και 5,2 mg/l, ενώ στους ωκεανούς υπάρχει ένα εύρος τιμών από 5 ως 800 µg/l (Taylor, 1997).

Στην ατμόσφαιρα σε μη ρυπασμένες περιοχές ή βιομηχανικές ζώνες οι τιμές της συγκέντρωσης χρωμίου είναι μικρότερες από 0,1 µg/m<sup>3</sup>.

### 1.4.1. Φυσικά Ορυκτά Χρωμίου

Η πιο συνήθης μορφή μεταλλεύματος από το οποίο απομονώνεται στη βιομηχανία το χρώμιο είναι ο χρωμίτης. Ο χρωμίτης, συναντάται σε πετρώματα όπως ο περιδοίτης, ο ανορθοσίτης και άλλα βασικά πλαγιόκλαστα (τεκτονικά μέταλλα της οικογένειας των αστριών) (HB22). Σχεδόν όλες οι αποθέσεις χρωμίου στη φύση διαμορφώθηκαν από μαγματικό διαχωρισμό βασικών πλαγιόκλαστων πετρωμάτων. Σήμερα, εξάγεται χρώμιο σε ποσοστό 96% περίπου από αποθέματα μεταλλευμάτων χρωμίτη στη Νότια Αφρική (Καλογήρου et al., 2013).



Εικόνα 1.5: Απεικόνιση χρωμίτη ( $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ ). (Πηγή: HB10)

Οι συγκεντρώσεις χρωμίου σε πετρώματα πλούσια σε χρωμίτη μπορεί να κυμαίνονται μεταξύ 1000–3000 ppm ενώ σε άλλα πλαγιόκλαστα πετρώματα όπως ο γάββρος ή σε γρανίτη τα επίπεδα συγκέντρωσης χρωμίου είναι κατά πολύ χαμηλότερα, περίπου της τάξης των 200 έως 5 ppm αντίστοιχα. Μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμίου εμφανίζονται και σε ανθρακικούς μετεωριτικούς μετεωρίτες, με τιμές που ανέρχονται σε 3100 ppm (Καλογήρου et al., 2013).

Τα μόνα γνωστά ορυκτά εξασθενούς χρωμίου στη φύση είναι ο κροκοϊτης ( $\text{PbCrO}_4$ ) και ο λοπεζίτης ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (IARC, 1990, 2012).

Ο κροκοϊτης ή αλλιώς χρωμικός μόλυβδος με χημικό τύπο  $\text{PbCrO}_4$  χρησιμοποιείται δευτερευογενώς για την παραγωγή χρωμίου. Ο κροκοϊτης, είναι

ένα λαμπερό πορτοκαλί-κόκκινο μέταλλευμα, όχι ιδιαίτερα σκληρό. Πήρε το όνομα του από τον Ελληνικό κρόκο (σαφράν), είναι ένα εξαιρετικά σπάνιο ορυκτό και η ανάκτησή του από τα μεταλλεία της Σιβηρίας θεωρείται εξαιρετικά δύσκολη ([HB23](#)).



Εικόνα 1.6: Απεικόνιση του κροκοΐτη,  $PbCrO_4$ . (Πηγή: HB11, HB12)

#### **1.4.2. Χρώμιο στην Ατμόσφαιρα**

Σύμφωνα με τους Seigneur και Constantinou (1995) το χρώμιο απαντάται στην ατμόσφαιρα σε υγρή και σε στερεή κατάσταση. Το 30-40% της συνολικής ποσότητας του χρωμίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από φυσικές πηγές ενώ το υπόλοιπο 60-70% από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας με χρώμιο είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις, η διάβρωση του εδάφους (πετρωμάτων), καθώς επίσης και ο καπνός από τις πυρκαγιές δασών και τα αιωρούμενα σωματίδια θαλάσσιων αλάτων. Όσον αφορά στις ανθρωπίνες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην αύξηση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα, αυτές είναι οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η καύση των καυσίμων, η παραγωγή των χημικών ουσιών χρωμίου (χρωμικά, διχρωμικά άλατα κ.α.), οι βιομηχανίες τσιμέντου, η παραγωγή φωσφορικού οξέος με θερμικές διεργασίες, η επεξεργασία δέρματος, η καύση

απορριμμάτων και ιλύος κ.ά (Stanin and Pirnie, 2004). Μία επιπλέον πηγή χρωμίου στην ατμόσφαιρα κυρίως για τις χώρες που έχουν πετρώματα χρωμίτη είναι η εξόρυξη του. Άρα, η συγκέντρωση του χρωμίου σε κάποια χρονική στιγμή και περιοχή, εξαρτάται από την ένταση των βιομηχανικών διεργασιών, από τις πηγές και την ποσότητα του χρωμίου που απελευθερώνεται, καθώς και από τις μετεωρολογικές συνθήκες (Kotas and Stasicka, 2000).

Από μετρήσεις που έχουν γίνει στην ατμόσφαιρα, διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου κυμαίνονται από πολύ χαμηλές τιμές σε περιοχές χωρίς ρύπανση, μέχρι και 525 ng/m<sup>3</sup> κοντά σε ρυπαίνουσες δραστηριότητες ή σε αστικές περιοχές. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου βρίσκονται σε επίπεδα 0,4-20,3 ng/m<sup>3</sup>. Οι Krystek and Ritsema (2007), ύστερα από μελέτες διαπίστωσαν ότι ο λόγος του εξασθενούς προς το ολικό χρώμιο σε μη ρυπασμένες περιοχές αντιστοιχεί σε ποσοστό από 11% έως 20% ενώ κοντά σε χυτήρια σε ποσοστό 0,5-7% . Σύμφωνα με το IARC, (2012) στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής κάθε χρόνο εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα 2700-2900 τόνοι Cr. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα επίπεδα χρωμίου στην ατμόσφαιρα από ποικίλες βιβλιογραφικές παραπομπές.

**Πίνακας 1.7: Τα επίπεδα χρωμίου στην ατμόσφαιρα.**

<b>Μέσο: Αέρας</b>	<b>Ολικό Cr (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Cr(VI) (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Σχόλιο</b>	<b>Αναφορά</b>
Απομακρυσμένες περιοχές	0,005-1,1			EPA (1985)
Αστικές περιοχές	5,2-160			EPA (1985)
Αστικές περιοχές	<2,0-7,3	0,4-1,5	Cr(VI) ≈ 10-20% ολ. Cr	Krystek & Ritsema (2007)
Αστικές, περιαστικές και αγροτικές περιοχές	5-525		Cr(VI) ~ 33% ολ. Cr	IARC (2012)
Κοντά σε πύργους ψύξης	50			EPA (1985)
Κοντά σε χυτήρια	32-312	0,5-20,3	Cr(VI) ≈ 0,5-7% ολ. Cr	Krystek & Ritsema (2007)

Τα σωματίδια χρωμίου που εκπέμπονται από διάφορες πηγές διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος (διάμετρος των σωματιδίων: 0.2 – 50 nm). Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό τόσο για τη μεταφορά του χρωμίου στην ατμόσφαιρα όσο και για την ανθρώπινη υγεία. Σύμφωνα με τους επιστήμονες τα σωματίδια που χαρακτηρίζονται επικίνδυνα είναι εκείνα με διάμετρο από 0.2 έως 10 μm, καθώς είναι αναπνεύσιμα, και η κατακράτησή τους στον πνεύμονα αποτελεί σοβαρό κίνδυνο καρκινογένεσης (Kotas and Stasicka, 2000).

Η ατμόσφαιρα αποτελεί τη σημαντικότερη οδό για τη μεταφορά του χρωμίου σε διάφορα οικοσυστήματα. Επίσης λόγω των ανέμων και της τοπογραφίας της κάθε περιοχής, τα σωματίδια που περιέχουν χρώμιο μεταφέρονται σε διάφορα μέρη, πριν τελικά καταλήξουν στο έδαφος ή στα νερά μέσω της υγρής και της ξηρής εναπόθεσης. Στην ξηρή εναπόθεση, τα σωματίδια χρωμίου είτε παρακρατούνται είτε καθιζάνουν λόγω βαρύτητας ενώ στην υγρή εναπόθεση τα σωματίδια παρασύρονται από την ατμοσφαιρική υγρασία (βροχή, χιόνι κ.α). Η ταχύτητα απόθεσης του ατμοσφαιρικού χρωμίου είναι συνάρτηση της ταχύτητας καθίζησης των σωματιδίων που περιέχουν χρώμιο, δηλαδή της διαμέτρου των σωματιδίων (Kimbrough et al, 1999).

### **1.4.3. Χρώμιο στα Εδαφικά Συστήματα**

Στο χερσαίο περιβάλλον η κύρια πηγή χρωμίου οφείλεται στην απελευθέρωση ενώσεων χρωμίου από τα πρωτογενή ορυκτά, μέσω αποσάθρωσης. Οι συγκεντρώσεις του Cr στο έδαφος (υπό φυσικές συνθήκες) κυμαίνονται μεταξύ 5 και 3000 ppm. Η μεγάλη διακύμανση στη συγκέντρωση Cr στα διάφορα πετρώματα, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό και από τη γεωλογική σύσταση και προέλευση των πετρωμάτων. Βέβαια σε κάποιες περιοχές, οι αυξημένες τιμές του χρωμίου στα εδάφη προέρχονται από ανθρωπογενείς παράγοντες, κυρίως από απορρίμματα (ιλύες) ή και διαρροές (απόβλητα) από βιομηχανίες, καθώς και από απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων (από τις βιομηχανίες) (Richard and Bourg, 1991). Οι ρύποι (ενώσεις χρωμίου) που μπορεί να βρίσκονται σε μια περιοχή,



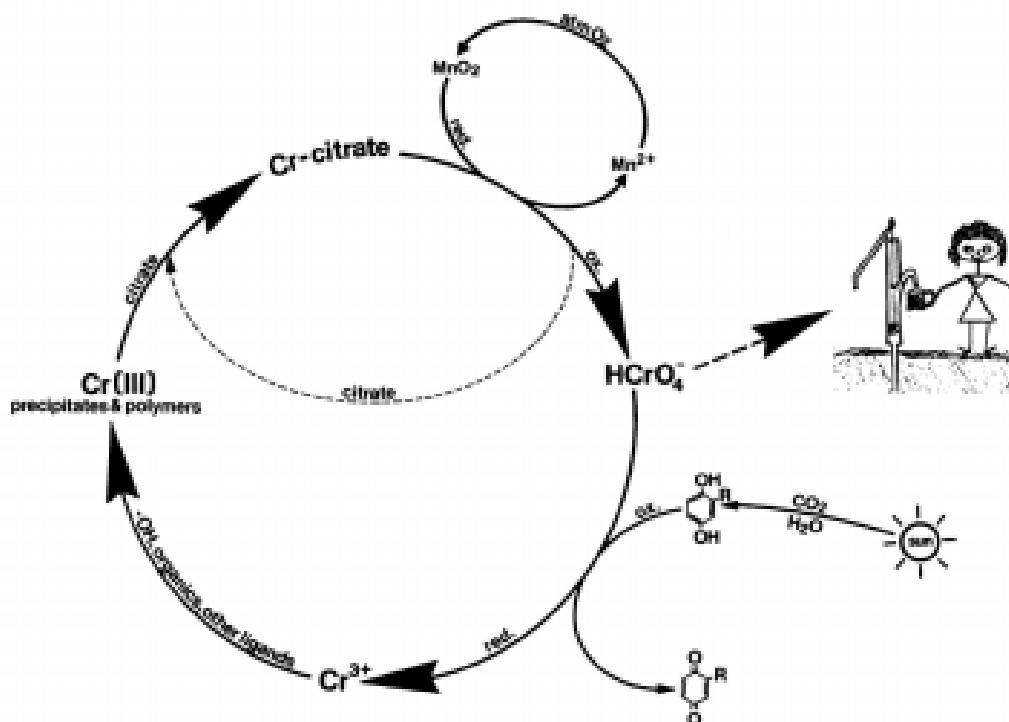
πιθανόν να σχετίζονται τόσο με τις σημερινές δραστηριότητες, όσο και με δραστηριότητες και χρήσεις γης κατά το παρελθόν (Παπασιώπη, 2008).

Στα εδάφη το χρώμιο απαντάται κυρίως ως αδιάλυτο  $\text{Cr}(\text{OH})_3\text{.aq}$ , στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις κυρίως σε εδάφη στα οποία επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες όπου έχει ανιχνευτεί και ως  $\text{Cr}(\text{VI})$  (IARC, 2012). Το  $\text{Cr}(\text{III})$  είναι κυρίως προσροφημένο στα συστατικά του εδάφους, γεγονός που εμποδίζει την εκχύλιση του  $\text{Cr}$  στα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψη του από τα φυτά.

Από το pH του κάθε εδάφους εξαρτάται η μορφή χρωμίου που θα έχουμε. Συγκεκριμένα σε εδάφη με τιμές pH μικρότερες από 5,5 η κυρίαρχη μορφή χρωμίου είναι τα προϊόντα της υδρόλυσης και κυρίως το  $\text{CrOH}^{2+}(\text{aq})$  ενώ σε όξινα εδάφη με τιμές pH μικρότερες από 4 κυριαρχεί το  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{-3}$  (Kotas and Stasicka, 2000).

Το εξασθενές χρώμιο σε ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη, συναντάται ως διαλυτές χρωμικές ενώσεις (π.χ.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  ή ακόμα και ως  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ) ενώ σε πιο όξινα εδάφη με τιμές pH μικρότερες από 6 η κυρίαρχη μορφή που συναντάται είναι το  $\text{HCrO}_4^-$ . Οι μορφές του χρωμίου στο έδαφος οι οποίες παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη κινητικότητα είναι τα ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{HCrO}_4^-$ . Προσλαμβάνονται εύκολα από τα φυτά ενώ εκχυλίζονται εύκολα στα βαθύτερα εδαφολογικά στρώματα προκαλώντας έτσι ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ο κύκλος του  $\text{Cr}$  στο έδαφος καθώς και ο συνδυασμός των διεργασιών οξείδωσης, αναγωγής και συμπλοκοποίησης.



Σχήμα 1.1: Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου. (Πηγή: Bartlett, 1991)

Όπως παρατηρούμε και από το παραπάνω σχήμα, οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής του χρωμίου στο έδαφος είναι άρρηκτα συνδεδεμένες και εξαρτημένες από το pH, τη συγκέντρωση του οξυγόνου και την παρουσία των κατάλληλων αναγωγικών μέσων (που ενεργούν ως καταλύτες ή υποκαταστάτες) (Kotas and Stasicka, 2000). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα επίπεδα χρωμίου στα εδαφικά συστήματα.

Πίνακας 1.8: Τα επίπεδα χρωμίου στο έδαφος.

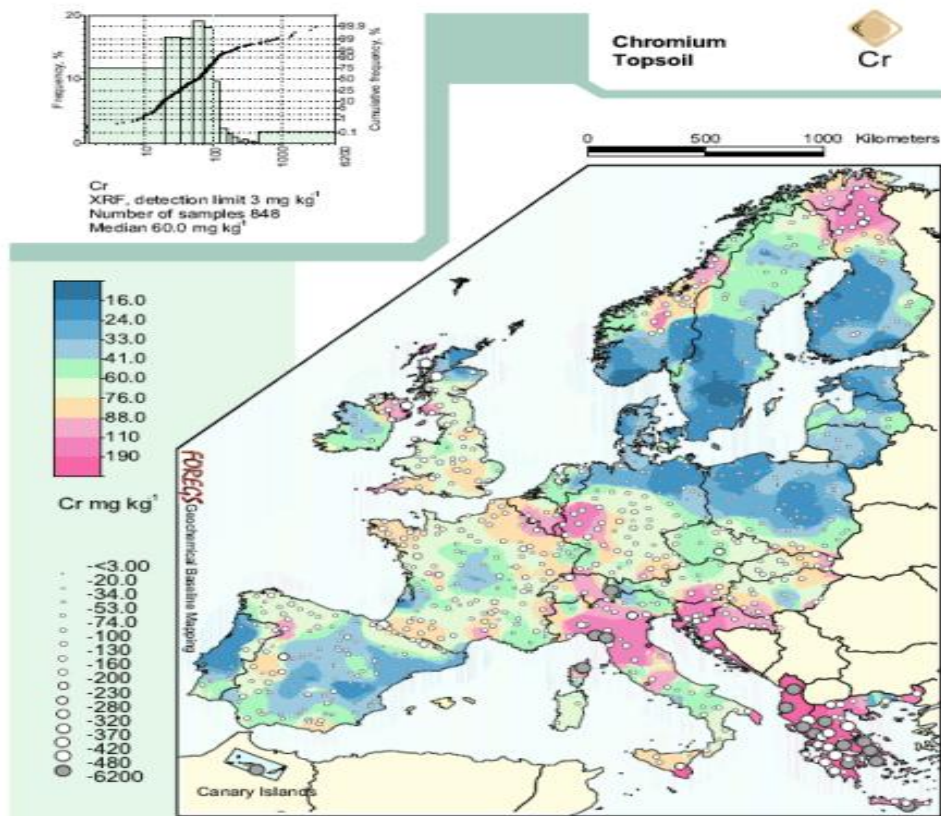
Μέσο: Αέρας	Ολικό Cr (mg/kg)	Σχόλιο	Αναφορά
Φλοιός γης	90		Salminen ( 2005)
Έδαφος (Ευρώπη)	60	Διάμεση τιμή, 848 δειγμ.	Salminen ( 2005)
Έδαφος (Ελλάδα)	222	Διάμεση τιμή, 41δειγμ	Salminen ( 2005)
Έδαφος (ΗΠΑ)	37	Μέση τιμή, 1319 δειγμ.	IARC ( 2012),

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνουμε ότι η μέση συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο στερεό φλοιό της γης εκτιμάται ότι ανέρχεται σε 90 mg/kg. Τα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν στα εδάφη των ΗΠΑ και της Ευρώπης δίνουν μέση και διάμεση τιμή στα 37 mg/kg και 60 mg/kg αντίστοιχα (IARC, 2012, Salminen, 2005).

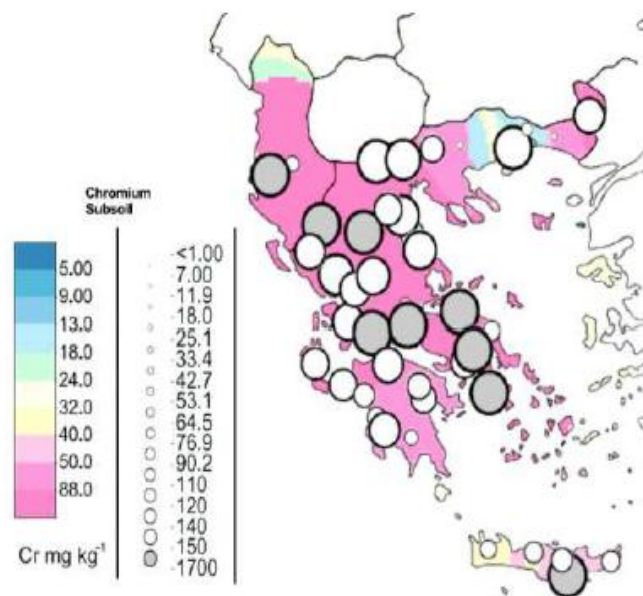
Αν συγκρίνουμε τις μετρήσεις που έγιναν στην Ελλάδα με αυτές της Ευρώπης, είναι φανερό ότι έδειξαν την παρουσία σημαντικά υψηλότερων συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου σε σύγκριση με τις υπόλοιπες χώρες. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στη γεωμορφολογία της Ελλάδας καθώς εντοπίστηκαν πολλά υπερβασικά πετρώματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου.

Σημαντικές συγκεντρώσεις γηγενούς Cr(VI) έχουν έως σήμερα βρεθεί σε διάφορες περιοχές της γης, μεταξύ αυτών στις ΗΠΑ (Gonzalez et al. 2005), στην Ιταλία (Fantoni et al. 2002) και στην Ελλάδα (Moraetis et al. 2012).

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η κατανομή ολικού χρωμίου στην Ευρώπη.



Εικόνα 1.7: Γεωχημικός Άτλας της Ευρώπης που απεικονίζει την κατανομή της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου. (Πηγή: [HB13](#); Salminen,2005)



Εικόνα 1.8: Η κατανομή της συγκέντρωσης χρωμίου στην Ελλάδα.

#### 1.4.4. Χρώμιο στα Υδατικά Συστήματα

Στα υδάτινα οικοσυστήματα το χρώμιο προέρχεται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Όταν αναφερόμαστε στις φυσικές πηγές, εννοούμε την αποσάθρωση των πετρωμάτων, την υγρή και ξηρή απόθεση από την ατμόσφαιρα, την ατμοσφαιρική συμπύκνωση καθώς και την απορροή από τα επίγεια συστήματα (έδαφος) (Kotas and Stasicka, 1999). Το χρώμιο στο υδατικό φάσμα εμφανίζεται τόσο στην υγρή του μορφή διαλυμένο, όσο και σε σταθερή μορφή ως ίζημα στον πυθμένα ποταμών, λιμνών και θάλασσας, στα άγια του βυθού και το πλαγκτόν. Σε καθαρά νερά οι συγκεντρώσεις του χρωμίου είναι συνήθως χαμηλές <5 μg/l. Βέβαια υπάρχουν και περιπτώσεις όπου βρίσκονται φυσικά πετρώματα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, όπως π.χ. ηφαιστειογενή υπερβασικά πετρώματα. Διαφορετικά το χρώμιο στα νερά και κυρίως στα ποτάμια προέρχεται από ανθρωπογενή πηγές: απόρριψη αποβλήτων από βιομηχανίες (βαφεία, μεταλλουργίες, βυρσοδεψία), ατυχήματα, απόπλυση από χωματερές από πύργους ψύξης, από χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ)κ.α (Nriagu, 1988).

Δύο είναι οι σταθερές καταστάσεις οξειδωσης του Cr στα υδατικά οικοσυστήματα, το Cr(III) και το Cr(VI). Η ποσότητα και το είδος των ενώσεων χρωμίου στο νερό εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν: τη χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή, και τις αντιδράσεις καταβύθισης- διαλυτοποίησης και προσρόφησης-εκρόφησης. Το Cr(III) είναι η μορφή του χρωμίου όπου στο νερό τείνει κυρίως να καταβυθίζεται ή να προσροφάται, για αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, μη βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς. Αντίθετα το Cr(VI) το οποίο είναι ισχυρά τοξικό με τιμές τοξικότητας LC50 (η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, ενώ παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο (U.S. Department of health and human services). Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον (αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές και οξείδωση του τρισθενούς σε εξασθενές) είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και εξαρτώμενη

από τη συνεργιστική δράση και άλλων ρυπαντών βιομηχανικής ή γεωργικής προέλευσης (ΥΠΕΚΑ, 2001).

Σύμφωνα με το Αμερικανικό τμήμα υγείας το διαλυτό χρώμιο που βρίσκεται στα νερά είναι σε ισορροπία με το χρώμιο που είναι προσροφημένο σε διάφορα είδη στερεών σωματιδίων (στα ιζήματα ποταμών, λιμνών και θαλασσών), όπως οξειδία του σιδήρου, η άλγη του βυθού, το πλαγκτόν, κλπ.

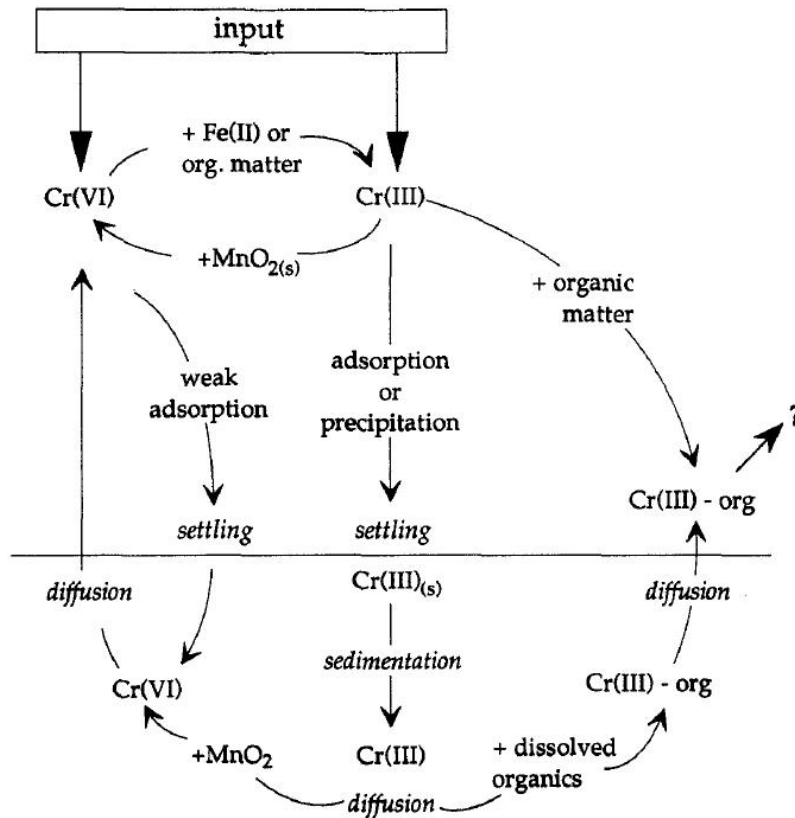
Στα φυσικά ύδατα συνήθως επικρατεί το Cr(III) όπου παρουσία οξειδίων μαγγανίου οξειδώνεται εύκολα σε εξασθενές χρώμιο. Στα επιφανειακά νερά, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο παρουσία δισθενούς σιδήρου ή υδρογόνου ή οργανικής ύλης ή ακόμα και μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Κάτω από ανοξικές ή υποοξικές συνθήκες, το τρισθενές χρώμιο αναμένεται να είναι η μόνη μορφή σε  $\text{pH} \leq 6$ , ενώ όταν το  $\text{pH} \geq 7$  συνήθως κυριαρχούν τα ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Στις ενδιάμεσες τιμές του pH, η αναλογία τρισθενούς χρωμίου/εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του  $\text{O}_2$  (Kotas and Stasicka, 2000).

Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών χρωμίου που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στα φυσικά νερά, εξαιτίας της μεταβολής των φυσικοχημικών συνθηκών στα απόβλητα που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές πηγές. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III) βρίσκεται κυρίως σε απόβλητα από βυρσοδεψεία, κλωστοϋφαντουργίες και βιομηχανίες διακοσμητικών επιμεταλλώσεων, ενώ το εξασθενές χρώμιο απαντάται κυρίως σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (επιμετάλλωση), βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων και βιομηχανιών εφαρμογής και παραγωγής αντιδιαβρωτικών χρωστικών ουσιών (Kotas and Stasicka, 2000). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα επίπεδα χρωμίου στα υδατικά οικοσυστήματα.

Πίνακας 1.9: Τα επίπεδα χρωμίου στον αέρα.

Μέσο: Νερό	Ολικό Cr (μg/l)	Cr(VI) (μg/l)	Σχόλιο	Αναφορά
Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό	<5			EPA (1985)
Επιφανειακό πόσιμο	<5-17			EPA (1985)
Νερό βρύσης	0,4-8			EPA (1985)
Ρυπασμένο υπόγειο νερό	220		Cr(VI) ~ 33% ολ. Cr	IARC (2012)
Νερό σε πύργους ψύξης	2500-2750			EPA (1985)
Υπόγεια νερά σε βιομηχανική περιοχή	<5- 180	<10-156	Περιοχή Ασωπού, σε 122 θέσεις	Γιαννουλόπουλος & Γκιντών (2008)
Δίκτυα υδροδότησης κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες	<1-79	<4-76	Περιοχές Ωρωπού, Οινοφύτων, Θήβας	Vassilatos et al (2008)

Μια περιοχή που έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα της Ελλάδας για τη ρύπανση των υπόγειων νερών από εξασθενές χρώμιο είναι η ευρύτερη περιοχή του Ασωπού. Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα στα υπόγεια νερά της περιοχής του Ασωπού, έχουν μετρηθεί ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου, μέχρι 180 μg/l ολικού και 156 μg/l εξασθενούς χρωμίου. Ανάλογα με το βαθμό της ρύπανσης των υδάτων είναι και ο χρόνος που παραμένει το ολικό χρώμιο σε αυτά. Συνήθως κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια (U.S. Department of health and human services). Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο κύκλος του χρωμίου στα υδάτινα συστήματα.



Εικόνα 1.9: Κύκλος χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον (Πηγή: Richard et al., 1991).

Μέχρι πρόσφατα, τα υψηλά επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον αποδίδονταν αποκλειστικά σε ανθρωπογενή αίτια. Ωστόσο, έρευνες της τελευταίας 10ετίας έδειξαν ότι σχετικά υψηλά επίπεδα εξασθενούς χρωμίου μπορεί να οφείλονται επίσης και σε γηγενή αίτια και συγκεκριμένα στην ύπαρξη πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο, όπως είναι τα υπερβασικά πετρώματα (Παναγιωτάκης κ.ά., 2012).

#### 1.4.5. Χρώμιο στα Τρόφιμα

Μια συνηθισμένη πηγή έκθεσης στο χρώμιο είναι η τροφική αλυσίδα. Το χρώμιο στα τρόφιμα συναντάται συνήθως με την τρισθενή μορφή του (IARC, 2012). Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται τα επίπεδα χρωμίου για τα ποτά και τα τρόφιμα



Πίνακας 1.10: Τα επίπεδα χρωμίου στα ποτά και στα τρόφιμα.

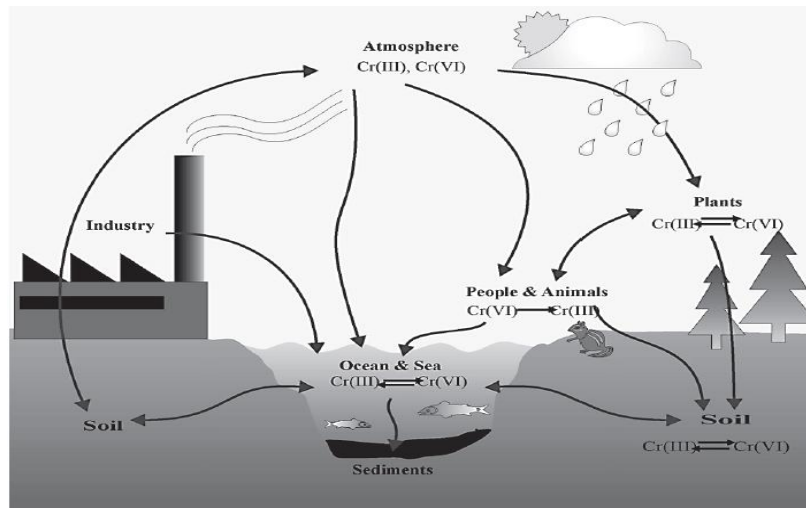
Τρόφιμα, Ποτά	Ολικό Cr	Αναφορά
Τα περισσότερα τρόφιμα	0,02-0,51 µg/l	EPA (1985)
Φρέσκα κηπευτικά	30-140µg/kg	EPA (1984)α.
Φρέσκα φρούτα	90-190 µg/kg	EPA (1984)α.
Κρέας και ψάρι	110-130 µg/kg	EPA (1984)α.
Κρασί	0,45 µg/l	EPA (1985)
Μπύρα	0,3 µg/l	EPA (1985)
Αλκοολούχα ποτά	0,135 µg/l	EPA (1985)

Η περιεκτικότητα στα τρόφιμα κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,02 και 0,51 mg/kg, ενώ στα ποτά η συνήθης κλίμακα τιμών αντιστοιχεί σε 0,1-0,45 µg/l. Ενώ στις περισσότερες τροφές παγκοσμίως τα επίπεδα κυμαίνονται κάτω των 10µg ολικού χρωμίου ανά κιλό, μεγάλες ποσότητες άνω αυτού του ορίου εμφανίζονται στα ψάρια, στους βολβούς, σε ορισμένα φρούτα και σε ορισμένα λαχανικά.

### 1.5. Μεταφορά και Τύχη του Χρωμίου στη Φύση

Σύμφωνα με τις μέχρι τώρα αναφορές, δεν έχουν καταγραφεί εκτεταμένα φαινόμενα ρύπανσης εδαφών ή υδάτων από φυσική προέλευση. Για περισσότερο από έναν αιώνα, στο βιομηχανικό περιβάλλον χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες ενώσεων εξασθενούς χρωμίου και έχει διαπιστωθεί ότι λόγω της μη ορθολογικής διαχείρισης (διαρροές, πλύσιμο και άδειασμα δεξαμενών, απορρίψεις στο έδαφος κλπ) έχουν ρυπανθεί εδάφη και υπόγεια ύδατα.

Ακολουθεί η σχηματική απεικόνιση του κύκλου ζωής του χρωμίου (στις μορφές Cr(III) και Cr(VI)) και των τρόπων μεταφοράς του μέσω αέρα, νερού και εδάφους.



Εικόνα 1.10: Ο κύκλος ζωής του χρωμίου στο περιβάλλον (Πηγή: Καλογήρου et al., 2013).

Από την παραπάνω εικόνα διαπιστώνουμε ότι τα σωματίδια Cr παρασύρονται και μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα μέσω του ανέμου, επηρεάζοντας έτσι πολλαπλά οικοσυστήματα (Καλογήρου et al., 2013). Η μέση διάρκεια παραμονής του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα έως ότου αναχθεί σε τρισθενές, αναφέρεται σε βαθμίδες από τις 16 ώρες έως τις 5 ημέρες (Kimbrough, 1999).

Το χρώμιο μετά την καθίζηση του μπορεί να επανεισαχθεί στην ατμόσφαιρα με την επαναιώρηση σωματιδίων του εδάφους. Αν τα σωματίδια έχουν διάμετρο μικρότερη από 50μm, η αιολική επαναιώρηση επάγεται και από αιολικές και από μηχανικές διαταραχές που παρέχουν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερνικήσουν τις βαρυτικές δυνάμεις και να επιτρέψουν στα σωματίδια να διασκορπιστούν από τον άνεμο (Kimbrough, 1999).

Το χρώμιο στο νερό των ωκεανών εισέρχεται με δύο βασικούς τρόπους: από τους ποταμούς και ατμοσφαιρικά. Οι δύο τρόποι εισόδου είναι ποσοτικά συγκρίσιμοι και οδηγούν σε διαφορετική κατανομή χρωμίου. Οι ατμοσφαιρικές εισροές εξαπλώνονται πιο ομοιόμορφα από τις παραποτάμιες, οι οποίες εξαρτώνται τόσο από διεργασίες απομάκρυνσης Cr στα παράκτια και την κυκλοφορία των ωκεάνιων υδάτων. Στα νερά των ωκεανών και της θάλασσας, το

διαλυμένο και το καταβυθισμένο χρώμιο βρίσκονται σε ισορροπία. Το διαλυμένο χρώμιο απομακρύνεται από το νερό μέσω της ενσωμάτωσης του σε ύλη βιολογικής προέλευσης σκελετούς, και με την προσρόφηση σωματιδίων του ιζήματος. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται σε ζώνες χωρίς οξυγόνο ή ακόμα και κάτω από ανοξικές συνθήκες. Η μείωση-απομάκρυνση του Cr(III) μπορεί να πραγματοποιηθεί με την προσρόφηση του πάνω στα ιζήματα. Βέβαια, μπορεί και πάλι να επανακινητοποιηθεί από τα ιζήματα εάν οξειδωθεί κυρίως λόγω της παρουσίας διοξειδίου του μαγγανίου (Kotas, 2000).

Οι λίμνες έχουν αρκετά διαφορετικές συνθήκες μεταφοράς χρωμίου (σε σχέση με τους ωκεανούς) καθώς έχουν μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα, διαθέτουν μεγαλύτερη αναλογία ιζήματος προς υδάτινη επιφάνεια και έχουν διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης. Η λίμνες λόγω των υψηλών επιπέδων οργανικής ύλης που διαθέτουν, δημιουργούν αναγωγικό και συμπλεκτικό μέσο, που ευνοεί την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Μετά την αναγωγή του, το τρισθενές καταβυθίζεται ή προσροφάται στα ιζήματα (πυθμένα). Από τα ιζήματα, το τρισθενές χρώμιο μπορεί να επανακινητοποιηθεί στο νερό μέσω οξείδωσης ή διαλυτοποίησης του. Σε εποχιακά ανοξικές λίμνες (όπου στο υπολίμνιο επικρατούν το καλοκαίρι ανοξικές συνθήκες: συνδυασμός υψηλής βιολογικής δραστηριότητας και θερμικής στρωμάτωσης) οι συγκεντρώσεις και οι μορφές χρωμίου αλλάζουν πολύ με το βάθος και την εποχή. Συγκεκριμένα, από τον Ιούνιο μέχρι τον Σεπτέμβριο μειώνονται οι συγκεντρώσεις διαλυτού χρωμίου ενώ το Cr (VI) συγκεντρώνεται στην επιφάνεια και το Cr (III) στο πάτο της λίμνης (Kotas, 2000). Η διάρκεια παραμονής του ολικού χρωμίου σε ποταμούς και λίμνες αναλόγως της μόλυνσης κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια από τη στιγμή της παύσης της, με το μεγαλύτερο μέρος του εξασθενούς να επικάθεται στα άγλη και τους οργανισμούς του πυθμένα.

Η χλωρίδα και η πανίδα σύμφωνα με το γράφημα δε φαίνεται να επηρεάζουν ιδιαίτερα τον κύκλο ζωής του χρωμίου στο έδαφος ή τα υπόγεια ύδατα, καθώς η συγκέντρωση του χρωμίου σε αυτά είναι αμελητέα (Καλογήρου et al., 2013). Το χρώμιο έχει μικρή κινητικότητα στα φυτά, σε ότι αφορά τη μεταφορά του μέσω των χυμών από τη ρίζα προς τον κορμό και τα φύλλα. Ενώ η ρίζα ή ο βολβός

περιέχουν ισοδύναμες ποσότητες χρωμίου με αυτές του γύρω χώματος. Αξίζει να σημειωθεί ωστόσο, ότι η εξασθενής ανιονική μορφή είναι περισσότερο διαθέσιμη για τους ζωντανούς οργανισμούς από ότι είναι το Cr(III), και παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση αυτού από τα συστήματα νερού και εδάφους (Kotas and Stasicka, 2000).

Η απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων αυξάνει σημαντικά τη συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος που συνήθως συνοδεύεται από τη ρύπανση των υπογείων υδάτων.

### 1.6. Εκπομπές Χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει μια από της σημαντικότερες και ταχεία αναπτυσσόμενες βιομηχανίες στον κόσμο. Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι Χώρες της ΕΕ που συνεισφέρουν σε εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα (Brand et al., 2004).

Πίνακας 1.11: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα.

Χώρα	Ποσοστό εκπομπών χρωμίου (%)
Ισπανία	36,0
Γερμανία	11,5
Ιταλία	9,9
Ηνωμένο Βασίλειο	9,8
Βέλγιο	7,1
Γαλλία	7,0
Φινλανδία	5,3
Πορτογαλία	4,9
Ελλάδα	2,7
Σουηδία	2,5
Συνολικό ποσοστό	96,7%
Συνολικές Εκπομπές	223 τόνοι

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δραστηριότητες με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα (Brand et al., 2004).

Πίνακας 1.12: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται χρώμιο στην ατμόσφαιρα.

Δραστηριότητα	Ποσοστό εκπομπών χρωμίου (%)
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	57,7
Καύση	21,4
Βιομηχανία τσιμέντου/ασβέστου/ορυκτών	5,3
Διυλιστήρια	4,9
Ανόργανα χημικά	4,2
Οργανικά χημικά	2,7
Επικίνδυνα/αστικά απόβλητα	2,3
Επεξεργασία επιφανειών	0,8
Παραγωγή κωκ	0,6
Βιομηχανία χαρτιού/ χαρτοπολτού	0,1
Συνολικό ποσοστό	100,0%
Συνολικές Εκπομπές	223 τόνοι

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης που κυρίως συνεισφέρουν άμεσα ή έμμεσα στις εκπομπές χρωμίου στα ύδατα (Brand et al., 2004).

Πίνακας 1.13: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες άμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα.

Χώρα	Ποσοστό άμεσων εκπομπών χρωμίου (%)
Γαλλία	79,3
Ιταλία	14,2
Γερμανία	1,8
Ηνωμένο Βασίλειο	1,1
Ισπανία	0,7
Ελλάδα	0,7
Φινλανδία	0,5
Πορτογαλία	0,4
Ολλανδία	0,3
Σουηδία	0,3
Συνολικό ποσοστό	99,3%
Συνολικές Εκπομπές	998 τόνοι

Πίνακας 1.14: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα.

Χώρα	Ποσοστό έμμεσων εκπομπών χρωμίου (%)
Ιταλία	46,9
Ηνωμένο Βασίλειο	40,0
Γαλλία	7,2
Ισπανία	2,0
Γερμανία	1,9
Ουγγαρία	1,4
Βέλγιο	0,4
Πορτογαλία	0,1
Αυστρία	0,1
Ελλάδα	0,0
Συνολικό ποσοστό	100%
Συνολικές Εκπομπές	252 τόνοι

Οι δραστηριότητες με τις κυριότερες άμεσες ή έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1.15: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται άμεσα χρώμιο στα ύδατα.

Δραστηριότητα	Ποσοστό άμεσων εκπομπών χρωμίου (%)
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	86,7
Ανόργανα χημικά	6,3
Οργανικά χημικά	2,1
Μη επικίνδυνα απόβλητα/ΧΥΤΑ	1,3
Βιομηχανία χαρτιού/ χαρτοπολτού	1,1
Βιομηχανία τσιμέντου/ασβέστου/ορυκτών	0,8
Καύση	0,6
Διυλιστήρια	0,4
Επεξεργασία επιφανειών	0,2
Βυρσοδεψεία	0,2
Συνολικό ποσοστό	99,7%
Συνολικές Εκπομπές	998 τόνοι

Πίνακας 1.16: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται έμμεσα χρώμιο στα ύδατα.

Δραστηριότητα	Ποσοστό έμμεσων εκπομπών χρωμίου (%)
Βυρσοδεψεία	72,4
Μη επικίνδυνα απόβλητα/ΧΥΤΑ	12,3
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	6,7
Οργανικά χημικά	3,7
Επικίνδυνα/αστικά απόβλητα	2,6
Υφαντουργεία	0,5
Επεξεργασία επιφανειών	0,4
Βιομηχανία χάρτιου/ χαρτοπολλτού	0,4
Σφαγεία/Γαλακτοκομικά	0,4
Φαρμακευτικά	0,4
Συνολικό ποσοστό	99,9%
Συνολικές Εκπομπές	252 τόνοι

## 1.7. Τοξικολογία Χρωμίου

### 1.7.1. Εκτιθέμενος Πληθυσμός

Τα τελευταία χρόνια έχει αναγνωριστεί η αρνητική επίδραση που έχει η υπερβολική συγκέντρωση του χρώμιο στα οικοσυστήματα και στους ζωντανούς μικροοργανισμούς.

Ο γενικός πληθυσμός του πλανήτη έρχεται σε επαφή με το χρώμιο σε καθημερινή βάση, καθώς αποτελεί βασικό ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, όπως το ασβέστιο και ο σίδηρος. Στη καθημερινότητα, το τρισθενές χρώμιο το βρίσκουμε σε πολλά φρούτα, λαχανικά, κρέας σπόρους, ζύμη, ενώ λαμβάνεται και φαρμακευτικά μαζί με βιταμίνες και άλλα ιχνοστοιχεία σαν διατροφικό συμπλήρωμα. (ATSDR, 2008) Εκτός από τα τρόφιμα, εμφανίζεται και σε πολλά φυσικά και τεχνικά προϊόντα, που είναι πλούσια σε περιεκτικότητα χρωμίου (Cr(0), Cr(III)), όπως χρώματα, βαφές, τσιμέντα, υλικά καθαρισμού, λιπαντικά έλαια, υφάσματα-

δέρματα (που έχουν υποστεί επεξεργασία με χρωμικές ενώσεις), εμποτισμένη ξυλεία κ.α. (Polak et al 1973, [U.S. Environmental Protection Agency](#), 1998).

Άρα, το χρώμιο προσλαμβάνεται μέσω της διατροφής (από το νερό και από τα τρόφιμα) καθώς και μέσω της αναπνοής (αναπνέοντας ρυπασμένο αέρα). Υπάρχει και η περίπτωση της πρόληψης του χρωμίου και διαδερματικά κυρίως από προϊόντα που μπορεί να το περιέχουν ή ακόμα και κάνοντας μπάνιο με ρυπασμένο νερό. Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 σε 0,1 χιλιοστόγραμμα, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα (OSHA).

Εκτός όμως από το γενικό πληθυσμό, υπάρχουν και ομάδες πληθυσμών οι οποίες ζουν σε περιοχές όπου υπάρχουν βιομηχανίες που χρησιμοποιούν ενώσεις εξασθενούς χρωμίου ή ακόμα εργάζονται σε αυτές. Εκτιμάται ότι σε περίπου 80 διαφορετικές επαγγελματικές κατηγορίες, όπου οι εργαζόμενοι εμφανίζουν αυξημένο κίνδυνο έκθεσης σε διάφορες ενώσεις εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου ανάλογα με τη βιομηχανική εγκατάσταση (π.χ: εργαζόμενοι στις επιμεταλλώσεις ή στη παραγωγή χρωστικών χρωμίου εκτίθονταν σε διαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου κ.α) (Παντελόγλου, 2007). Οι πληθυσμοί αυτοί ενδέχεται να εκτεθούν μέσω του αέρα που περιέχει σωματίδια Cr (VI), μέσω του πόσιμου νερού, αν διαλυτές μορφές του Cr (VI) διαφύγουν στα υπόγεια νερά, ή μέσω της επαφής του δέρματος με το χώμα ή νερό το οποίο είναι ρυπασμένο.

Οι πιθανές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου από μακρόχρονη έκθεσή του σε χρώμιο, εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως την ποσότητα του χρωμίου τη χημική μορφή του, τη χρονική περίοδο έκθεσης του ατόμου, τον τρόπο απορρόφησης από τον οργανισμό (εισπνοή, τροφή, πόση, απορρόφηση από το δέρμα), την ηλικία του ατόμου, το φύλο, το βάρος και τη γενική εικόνα υγείας του (ATSDR 2008, Τέττας 2012). Οι δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ως προς τη χρονική διάρκεια μπορούν να ταξινομηθούν σε: οξεία (14 ημέρες ή και λιγότερο) ενδιάμεση (15 έως 364 ημέρες), χρόνια (365 ημέρες ή περισσότερο) (Guertin J., 2005)



Όσον αφορά στα παιδιά, δεν υπάρχουν μελέτες που να έχουν εξετάσει τις επιπτώσεις της έκθεσης τους σε αυτό. Είναι πιθανό ότι θα έχουν τα ίδια αποτελέσματα με την υγεία ως ενήλικες (ATSDR, 2008).

Το χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να μετρηθεί στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος, στα ούρα και στις τρίχες από τα μαλλιά. Αφού όπως αναφέραμε και παραπάνω το τρισθενές χρώμιο χορηγείται και σαν θεραπεία, σε μικρές συγκεντρώσεις εντοπίζεται στους ιστούς και στα ούρα. Οι αναλύσεις του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό μας δείχνουν την έκθεση του στις ενώσεις χρωμίου (VI ή III).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι φυσιολογικές τιμές χρωμίου σε ιστούς και σωματικά υγρά σε δείγμα γενικού πληθυσμού.

**Πίνακας 1.17: Μετρήσεις χρωμίου σε ιστούς και σωματικά στο γενικό πληθυσμό.**

<b>Δείγμα</b>	<b>Μέσος όρος</b>	<b>Περιοχή</b>	<b>Βιβλιογραφία</b>
Πλάσμα αίματος	0,006 µg/l	0,01-0,17 µg/l	Suderman et all, 1987
Ούρα	0,4 µg/l	0,24-1,8 µg/l	Iyenger and Woittiez, 1988
Πνευμονικά εκρίματα	201 µg/l	28-898 µg/l	(Υγρό βάρος) Raithe et all, 1987
Γάλα θηλασμού	0,30 µg/l	0,06-1,56 µg/l	Casey and Handridge, 1984
Τρίχα	0,234 mg/kg		Takagi et all, 1986
Νύχια	0,52 mg/kg		Takagi et all, 1986

### **1.7.2. Πορεία του Χρωμίου στον Ανθρώπινο Οργανισμό**

#### **Απορρόφηση**

Οι σύμπλοκες ενώσεις του Cr(III), που εισέρχεται στο σώμα λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, δε διαπερνούν εύκολα τις κυτταρικές μεμβράνες των ερυθρών αιμοσφαιρίων, αλλά συνδέονται άμεσα με την τρανσφερίνη, μία πρωτεΐνη στο πλάσμα. Σε αντίθεση, το Cr(VI) στον οργανισμό έχει

την ικανότητα να εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων, καθώς τα χρωμικά ιόντα, έχουν την ίδια δομική ομοιότητα με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) (ATSDR 2000). Εάν το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III) εξωκυτταρικά, αυτή η μορφή του μετάλλου δεν μπορεί να μεταφερθεί εύκολα στα κύτταρα και έτσι δεν παρατηρείται τοξικότητα. Δεδομένου ότι η μεμβράνη των ερυθρών κυττάρων του αίματος είναι διαπερατή προς Cr(VI), αλλά όχι προς το Cr(III), το Cr(III) που σχηματίζεται με αναγωγή του Cr(VI) παγιδεύεται μέσα στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος. (ATSDR, 2000).

### **Μεταβολικές οδοί**

Η πρώτη άμυνα κατά του Cr(VI), μετά από την είσοδο από τη στοματική κοιλότητα είναι η αναγωγή του Cr(VI) προς Cr(III) στο γαστρικό περιβάλλον (Da Flora et al, 1990) Η IARC (International Energy for Research on Cancer) σε έκθεση της αναφέρει ότι, όταν το εξασθενές χρώμιο προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε τρισθενές στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό (αφού το τρισθενές δε διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη). Το Cr(VI) μπορεί επίσης να αναχθεί προς Cr(III) στο υγρό επιθηλιακής επιστρώσεως των πνευμόνων.

Έπειτα από μελέτες που έγιναν από εθελοντές, διαπιστώθηκε ότι ποσότητες του Cr(VI) που εισέρχονταν στο σώμα απομακρύνθηκαν πιο γρήγορα από τις ποσότητες του Cr(III) (ATSDR 2000). Η απομάκρυνση της απορροφούμενης ποσότητας χρωμίου από το σώμα λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω των ούρων εντός μιας εβδομάδας, αν και ορισμένο μπορεί να παραμείνει σε κύτταρα για αρκετούς μήνες ή ακόμα και χρόνια (ATSDR, 2008). Η κάθαρση από το πλάσμα είναι γενικά ταχεία (εντός ωρών), ενώ η εξάλειψη από τους ιστούς είναι βραδύτερη (μερικές ημέρες). Το νεφρό παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς μέσα σε 8 ώρες από την κατάποση Cr(VI), εκκρίνει περίπου 60% του απορροφούμενου με τη μορφή του Cr(III). Τέλος, περίπου 10% μιας

απορροφούμενης δόσης αποβάλλεται με απέκκριση από τη χολή, με μικρότερες ποσότητες να εκκρίνονται στα μαλλιά, τα νύχια, το γάλα, και ιδρώτα (ATSDR 2000).

## **1.8. Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία**

### **1.8.1. Επίδραση του Τρισθενούς Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία**

Καθώς το Cr(III) αποτελεί βασικό βιοστοιχείο του ανθρώπινου οργανισμού, σύμφωνα το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (NRC) ενδείκνυται η πρόσληψη από 30 μέχρι και 200μg. Περίπου 0.5-1% του χρωμίου (III) που υπάρχει στην κανονική διαίτα απορροφάται από το γαστρεντερικό σύστημα ([HB15](#), [HB14](#)).

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, το τρισθενές θεωρείται ως η επικρατέστερη μορφή του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό, γεγονός που στηρίζεται έπειτα από την ανακάλυψη του ονομαζόμενου glucose tolerance factor (CrGTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη, ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έπειτα από πειράματα που έγιναν σε πειραματόζωα παρατηρήθηκε, ότι η έλλειψη χρωμίου προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Επιπρόσθετα, το χρώμιο υποστηρίζει τη δράση ενζύμων τα οποία είναι απαραίτητα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης για την παραγωγή ενέργειας. Θεωρείται απαραίτητο διατροφικό στοιχείο καθώς επηρεάζει το μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων και βοηθά στην ανάπτυξη ([INCHEM](#), 1988).

Μερικοί επιστήμονες έχουν χαρακτηρίσει το χρώμιο και ως προϊόν αδυνατίσματος βασιζόμενοι στον έλεγχο του μεταβολισμού. Στην αγορά κυκλοφορούν πολλά σκευάσματα που περιέχουν ως βασικό συστατικό το εξασθενές χρώμιο και υπόσχονται απώλεια βάρους. Το χρώμιο (III) είναι ένα ουσιαστικό

στοιχείο που εμπλέκεται στον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων, αν και υπάρχουν κάποια στοιχεία που δείχνουν ότι πρόσληψη πάνω από το συνιστώμενη δόση μπορεί να προκαλεί τοξικές επιδράσεις. Στη βιβλιογραφία έχει καταγραφεί περιστατικό, όπου ένα άτομο έκανε χρήση συμπληρώματος πρόσληψης τρισθενούς χρωμίου (600 μg/ημέρα για έξι εβδομάδες) το οποίο είχε σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη νεφρική ανεπάρκεια λόγω της υπέρμετρης λήψη (12-14 φορές της κανονικής). Σε μια άλλη περίπτωση, γινόταν για 4-5 μήνες κατάποση τρισθενούς χρωμίου από 1200-2400μg/ημέρα με αποτέλεσμα την απώλεια βάρους, αναιμία, ηπατική δυσλειτουργία και νεφρική ανεπάρκεια. Το θέμα έλαβε νοσοκομειακή περίθαλψη (μεταγγίσεις και αιμοκάθαρση και όλες οι παράμετροι που μετρήθηκαν επέστρεψαν στο φυσιολογικό εντός ενός έτους ([Health Protection Agency, 2007](#)).

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό του, σύμφωνα με τους Jacob and Testa, (2005), είναι ότι βοηθά στην ανάπτυξη των μυών.

Η μεγαλύτερη πρόσληψη του Cr(III) ως ένα σύμπλοκο πρωτεΐνης είναι μέσω του μυελού των οστών, πνεύμονες, λεμφαδένες, σπλήνα, νεφρά και ήπαρ. Αυτοψίες αποκαλύπτουν ότι τα επίπεδα χρωμίου στους πνεύμονες είναι σταθερά υψηλότερα από τα επίπεδα στα άλλα όργανα (ATSDR 2000). Στο αίμα, το τρισθενές, σε ποσοστό 95% είναι συνδεδεμένο με πρωτεΐνες μεγάλου μοριακού μάζας (π.χ. τρανσφερίνης) ([Health Protection Agency, 2007](#)).

Μέχρι σήμερα, δεν υπάρχουν στοιχεία που να αποδεικνύουν ότι το τρισθενές χρώμιο είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό ή προκαλεί βλάβη του DNA στους οργανισμούς ([INCHEM, 1988](#)). Το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον καρκίνο (IARC) έχει κατατάξει τις ενώσεις του Cr(III) στην ομάδα 3, δηλαδή ότι δεν προκαλούν καρκινογένεση στους ανθρώπους (Τέττας Κ., 2012). Βέβαια, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η χρόνια έκθεση σε χρώμιο (III) είχε ως αποτέλεσμα την απώλεια βάρους, την αναιμία, την ηπατική και νεφρική ανεπάρκεια.

### 1.8.2. Επίδραση του Εξασθενούς Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία

Οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως ισχυρά τοξικές, καρκινογόνες (Carc. Cat. 1), μεταλλαξιογόνες (Muta. Cat. 2), βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή (Repr. Cat. 2), οξειδωτικές και ως επικίνδυνες για το περιβάλλον (Πανεπιστήμιο Αθηνών ([HB15](#)), 2007).

Η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) τοποθετεί το εξασθενές χρώμιο στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογόνο τους ισχύ και το ταξινομεί στην ομάδα A, το οποίο σημαίνει ότι έχει μεγάλη καρκινογόνο ισχύ. Η έκθεση του γενικού πληθυσμού σε εξασθενές χρώμιο επιφέρει πληθώρα κλινικών προβλημάτων και πραγματοποιείται μέσω της εισπνοής, με το πόσιμο νερό, μέσω κατάποσης ή μέσω δερματικής επαφής με προϊόντα που περιέχουν ενώσεις εξασθενούς χρωμίου. Από επαγγελματικές δραστηριότητες, η έκθεση γίνεται κυρίως μέσω εισπνοής και δερματικής επαφής.

Οι πρωταρχικές επιδράσεις από έκθεση στο εξασθενές χρώμιο και τις ενώσεις του, είναι στην αναπνευστική οδό, στο γαστρεντερικό σύστημα, είναι επίσης αιματολογικές, ανοσολογικές, αναπαραγωγικές και επιδράσεις στην ανάπτυξη των παιδιών και νέων. Επιπρόσθετα, δερματικές και οφθαλμολογικές παθήσεις μπορούν να εμφανιστούν σε απ' ευθείας επαφή με ενώσεις χρωμίου ([HB16](#))

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι επιδράσεις που μπορεί να έχει το χρώμιο στους ανθρώπινους οργανισμούς.

### 1.8.3. Οφθαλμολογικές Επιδράσεις

Για να υπάρξει πρόβλημα στα μάτια και στην όραση θα πρέπει να υπάρξει απευθείας επαφή με ενώσεις χρωμίου. Υπάρχουν διάφορες αναφορές που αφορούν εργάτες μεταλλουργικών εργοστασίων που εμφάνισαν επιπεφυκίτιδες και εγκαύματα, πληγές, διάλυση του βολβού του ματιού ακόμα και καταστροφή του κερατοειδούς χιτώνας [HB6](#).

### 1.8.4. Δερματικές Επιδράσεις

Η πιο συνηθισμένη απόκριση είναι μια αλλεργική αντίδραση του δέρματος λόγω επαφής με προϊόντα που περιέχουν χρώμιο, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI), καθώς και από το τσιμέντο, τη μαγιά μπύρας, τα συντηρητικά ξύλου, το αστάρι, τη κόλλα και τις χρωστικές ουσίες. Τέτοιες αντιδράσεις μπορούν συχνά να αντιμετωπιστούν επιτυχώς με κρέμες υδροκορτιζόνης ή με διαλύματα ασκορβικού οξέος (βιταμίνης C) ([Health Protection Agency](#), 2000; WHO, 1997).

Σύμφωνα με μελέτες το χρώμιο έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί μέσω του δέρματος και να κατανεμηθεί σε όλο το σώμα, αλλά δεν υπάρχουν εκτιμήσεις του ποσοστού της δερματικής απορρόφησης (Baranowska-Dutkiewicz, 1981). Επειδή οι ενώσεις του Cr(VI) είναι γενικά πολύ πιο διαλυτές στο νερό από ό,τι οι ενώσεις του Cr(III), το Cr(VI) θα διαπεράσει το δέρμα 10.000 φορές γρηγορότερα από ότι το Cr(III) (ATSDR, 2000). Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε πειραματόζωα έδειξαν ότι οι ενώσεις του Cr(III) έχουν κακή απορρόφηση από το δέρμα ([NIOSH](#), 2010).

Η εισχώρηση χρωμίου στο δέρμα γίνεται μέσω των αδένων ιδρώτα, το γεγονός αυτό εξηγεί την εντόπιση των βλαβών κυρίως γύρω από τους ιδρωτοποιούς αδένες (ILO, 2002).

Τα άτομα που χρησιμοποιούν νερό που περιέχει εξασθενές χρώμιο στο μπάνιο ή το ντους, μπορούν επίσης να εκτεθούν σε αρκετά υψηλές δόσεις εξασθενούς χρωμίου μέσω του δέρματος, όπως επίσης και μέσω των αναθυμιάσεων και υδρατμών (Finley, 1996).

Μια από τις κύριες επιδράσεις του χρωμίου στο δέρμα είναι η πρωτογενής ερεθιστική δερματίτιδα και η αλλεργική δερματίτιδα εξ' επαφής (Polak, 1983). Αλλεργική δερματίτιδα από χρώμιο χαρακτηρίζεται από συμπτώματα ξηρότητας, και οίδημα.

Σύμφωνα με το Αμερικανικό Επαγγελματικό Ινστιτούτο για την Περιβαλλοντική Ασφάλεια και Υγεία (NIOSH, 2010) το χρώμιο έχει τη δυνατότητα να προκαλέσει δερματίτιδα που μπορεί να κυμαίνεται από ήπια έως σοβαρή, καθώς και εγκαύματα. Το NIOSH έχει αναπτύξει (σύμφωνα με το Παγκοσμίως Εναρμονισμένο Σύστημα (GHS)), ένα σύστημα ταξινόμησης και επισήμανσης των χημικών ουσιών, κατατάσσοντας έτσι το Cr στη:

- δερματική κατηγορία 4: επιβλαβές σε επαφή με το δέρμα
- διάβρωση δέρματος κατηγορίας 1: προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες
- ευαισθητοποίηση του δέρματος κατηγορία 1: μπορεί να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση του δέρματος

([UNECE](#), 2007; NIOSH, 2009).

Οι εργαζόμενοι σε βιομηχανίες παραγωγής χρωμίου, μπορεί να αναπτύξουν ερεθισμό του δέρματος, ιδιαίτερα στο λαιμό ή στον καρπό, αμέσως μετά την έναρξη των εργασιών με χρωμικά. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, ο ερεθισμός έπειτα από φαρμακευτική αγωγή απομακρύνεται και δεν επαναλαμβάνεται. Ωστόσο, μερικές φορές μπορεί λόγω ευαισθησίας να χρειαστεί η αλλαγή εργασίας (ILO, 2012).

### **1.8.5. Επιδράσεις στο Αναπνευστικό σύστημα**

Το μεγαλύτερο τμήμα του Cr(VI) που εισέρχεται στο σώμα μέσω της εισπνοής καταλήγει στους πνεύμονες. Ορισμένες μορφές του χρωμίου μπορεί να παραμείνουν στους πνεύμονες από μήνες, χρόνια ή ακόμα και δεκαετίες.

Ομάδες πληθυσμών οι οποίες ζούνε σε περιοχές όπου υπάρχουν βιομηχανίες αλλά και εργαζόμενοι σε αυτές εκτίθενται μέσω της σκόνης, των αναθυμιάσεων και των σταγονιδίων σε διάφορες ενώσεις εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου ανάλογα με την βιομηχανική παραγωγή (ILO, 2012).

Ύστερα από επιδημιολογικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε εργαζόμενους στην παραγωγή χρωμικών, μεταλλικών επιστρώσεων διαπιστώθηκε ότι η εισπνοή σκόνης που περιέχει εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα, όπως: ερυθρότητα του λαιμού, ρινικό ερεθισμό, κνησμό και πόνο, φτέρνισμα, ρινική καταρροή, αιμορραγία από τη μύτη, ατροφίες του διαφράγματος, διατηρήσεις, βρογχίτιδα, πνευμονίτιδα κ.α. (ATSDR, 2000, ILO, 2012). Πολλοί εργαζόμενοι έχουν επίσης αναπτύξει αλλεργίες σε ενώσεις του χρωμίου. Οι συγκεντρώσεις που προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα σε εργάτες είναι τουλάχιστον 60 φορές υψηλότερες, από αυτές που συνήθως συναντώνται στο περιβάλλον (ATSDR, 2008).

Σε ευαίσθητα άτομα έκθεση σε χρώμιο (VI) μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε χρόνια άσθμα ([Health Protection Agency](#), 2007; IPCS, 2006).

Οι επιπτώσεις στην υγεία εισπνοής (σκόνη, αναθυμιάσεις, αερόλυμα) του Cr(VI), είναι σαφώς διαφορετικές από εκείνες του Cr(III). Για παράδειγμα, η εισπνοή Cr(VI), όπως οξείδιο του χρωμίου (VI) (CrO<sub>3</sub>) προκαλεί ρινική βλάβη, ενώ δεν υπάρχει καμία ενόχληση από την εισπνοή του Cr(III). Μολονότι 53 έως 85% του Cr(VI) απομακρύνεται από τους πνεύμονες δι' απορροφήσεως μέσα στο αίμα ή από τους βλεννογόνους του φάρυγγα, 15 έως 47% του Cr(VI) παραμένει στον πνεύμονα



(ATSDR, 2000). Αυτό μπορεί να είναι η κύρια αιτία της τοξικότητας του Cr(VI), ιδιαίτερα του καρκίνου (Guertin, 2007).

Έκθεση των εργαζομένων σε Cr(VI) από σειρά βιομηχανιών έχει συσχετισθεί με αυξημένο κίνδυνο καρκίνων του αναπνευστικού συστήματος (ATSDR, 2000). Τα περιστατικά που έχουν καταγραφεί σε εργαζομένους στις βιομηχανίες χημικών χρωμίου στις ΗΠΑ, τη Μεγάλη Βρετανία, την πρώην Δυτική Γερμανία και την Ιαπωνία, αποδεικνύουν ότι υπάρχει σαφής συσχέτιση μεταξύ της έκθεσης σε χρώμιο και του καρκίνου των πνευμόνων. Οι παραπάνω μελέτες επιβεβαιώθηκαν και με εργαστηριακά πειράματα πάνω σε ζώα, όπου και προέκυψε ότι οι ενώσεις εξασθενούς χρωμίου επηρεάζουν-καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις ([HB14](#)).

Σε μια άλλη έρευνα αναφέρεται, ότι εργάτες με χρόνια έκθεση σε χρώμιο, εμφάνισαν πολύ υψηλή συχνότητα καρκίνου του πνεύμονα έπειτα από 15 ή περισσότερα χρόνια μετά την πρώτη έκθεση.

Τόσο οι επιστημονικές όσο και οι επιδημιολογικές μελέτες αναφέρουν μια εμφανής σχέση μεταξύ της έκθεσης σε ενώσεις χρωμίου (VI) και καρκίνου του πνεύμονα (IPCS,2006; ATSDR, 2010). Αν και δεν έχει εδραιωθεί, μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι η έκθεση σε χρωμικά μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένο κίνδυνο καρκίνου στα ρινικά ιγμόρια και στη πεπτική οδό (ILO, 2012).

### 1.8.6. Γαστρεντερικές Επιδράσεις

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, η κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, ακόμα και θάνατο (Πασχαλάκης).

Σε μια μελέτη 97 εργαζομένων που εκτίθονταν σε ένα μίγμα αδιάλυτου μεταλλεύματος χρωμίτη που περιείχε Cr(III) και διαλυτό Cr(VI), δέκα από τους εργάτες είχαν σχηματισμό έλκους, και από αυτούς, έξι είχαν υπερτροφική γαστρίτιδα. Σχεδόν το σύνολο των εργαζομένων ανέπνεαν μέσω του στόματος, εκθέτοντας έτσι άμεσα τη γαστρεντερική βλεννογόνο.

Έπειτα από μελέτες που έγιναν σε πειραματόζωα διαπιστώθηκε, ότι η πόση νερού επιβαρυνμένου με εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν έχουν προσδιοριστεί ακριβώς αν τα επίπεδα χρωμίου στο πόσιμο νερό μπορεί να προκαλέσουν καρκίνο.

Η IARC (International Energy for Research on Cancer) σε έκθεσή της αναφέρει ότι, όταν το εξασθενές χρώμιο προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε τρισθενές στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό (αφού το τρισθενές δεν διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη) (Τέττας, 2012).

Σύμφωνα με άλλους ερευνητές, η παραπάνω άποψη θεωρείται ανακριβής, καθώς νέες πειραματικές έρευνες όπως αναφέρθηκε και παραπάνω αποδεικνύουν την εμφάνιση όγκων στο στομάχι και στη γαστρεντερική οδό. Η άποψη αυτή έχει αρχίσει και κερδίζει έδαφος στην επιστημονική κοινότητα, καθώς όλο και περισσότερα επιστημονικά δεδομένα έρχονται στο φως και ενισχύουν τη θεώρηση ότι το εξασθενές χρώμιο αποδεικνύεται καρκινογόνο μέσω της κατάποσης ([Ένωση Ελλήνων Χημικών](#) 2007; Λαούδη, 2011).

### 1.8.7. Αιματολογικές Επιδράσεις

Το αιματολογικό σύστημα του ανθρώπου είναι ένα από τα πιο ευπρόσβλητα σύστημα στον ανθρώπινο οργανισμό αφού, το απορροφημένο από τον οργανισμό χρώμιο, μεταφέρεται ταχύτατα σε όλο το σώμα μέσω του αίματος, ακόμα και στους πιο απομακρυσμένους ιστούς. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχουν εντοπιστεί στο αίμα, στο συκώτι, στους πνεύμονες, στη σπλήνα, στα νεφρά και στην καρδιά (Khitron, 2010).

Το αίμα επηρεάζεται κυρίως σε περιπτώσεις όπου έχει γίνει κατάποση υποθανατηφόρων ή θανατηφόρων συγκεντρώσεων Cr(VI) ή ακόμα και σε υπέρμετρη έκθεση.

Το χρώμιο που απορροφάται μέσω των πνευμόνων και καταλήγει στο σύστημα του αίματος απεκκρίνεται από τα νεφρά και το ήπαρ. Τα αποτελέσματα αναλόγως του μεγέθους των δόσεων παρουσιάζονται στον οργανισμό από την 4η ως την 300η ημέρα έκθεσης, με ορατά μέγιστα αποτελέσματα μετά την 3η εβδομάδα. Οι συνέπειες έκθεσης μεταφράζονται στον οργανισμό συνήθως ως μικροκυτταρική και υποχρωμική αναιμία που χαρακτηρίζεται από μείωση του αιματοκρίτη (Hct), της αιμοσφαιρίνης (Hgb), του μέσου όγκου κυττάρου (MCV) και της μέσης μοριακής αιμοσφαιρίνης (MCH) (Khitron, 2010).

Μεγάλες δόσεις χρωμίου μέσα στο αίμα μπορεί να οδηγήσουν σε βλάβες ή οξεία νεφρική και ηπατική (Khitron, 2010). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με μελέτες που έγιναν για το εξασθενές στον ανθρώπινο οργανισμό διαπιστώθηκε ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο αίμα, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους προκαλώντας προβλήματα στο DNA. Εντός του κυττάρου, η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA (Πασχαλάκης; [HB14](#)).

### **1.8.8. Νεφρικές Επιδράσεις**

Οι νεφροί είναι ευαίσθητοι στην επίδραση διάφορων τοξικών ουσιών, όπως τα βαρέα μέταλλα (χρώμιο), εξαιτίας κυρίως της πλούσιας αιμάτωσης τους, δεδομένου ότι λαμβάνουν το 1/3 της καρδιακής παροχής. Στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί περιστατικά με πρόβλημα στους νεφρούς που προκλήθηκαν μετά την εισπνοή ενώσεων Cr(VI) ή μέσω της κατάποσης αυτών. Η νεφρική προσβολή μπορεί να εμφανιστεί είτε οξεία, είτε χρονίως, ως αποτέλεσμα έκθεσης. Σύμφωνα με τους ερευνητές μόνο η εξασθενημένη μορφή του χρωμίου φαίνεται να επηρεάζει τις νεφρικές λειτουργίες (ATSDR, 2000; Παλέτας).

### **1.8.9. Ηπατικές Επιδράσεις**

Οι ενώσεις Cr(VI) έχει καταγραφεί ότι προκαλούν σοβαρές επιδράσεις στο ήπαρ. Οι αναφερόμενες επιδράσεις στο ήπαρ περιλαμβάνουν διαταραχή των κυττάρων του ακόμα και νέκρωση αυτού. Η έκθεση σε Cr(III), δεν έχει βρεθεί να προκαλεί οποιεσδήποτε επιδράσεις στο ήπαρ σε εργαζόμενους (ATSDR, 2000).

### **1.8.10. Αναπτυξιακές και Αναπαραγωγικές Επιδράσεις**

Για να διαπιστωθεί η τοξικότητα του εξασθενομένου χρωμίου στα έμβρυα πραγματοποιήθηκαν δύο εργαστηριακές μελέτες σε ποντίκια και αρουραίους κατά την περίοδο της κύησης. Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων τροφοδοτούνταν με χρώμιο μέσω του νερού. Το γεγονός αυτό είχε σαν αποτέλεσμα, την καθυστέρηση της ανάπτυξης του εμβρύου, μειώσεις στο βάρος του καθώς και μια υψηλότερη συχνότητα εμφάνισης θνησιγένειας. Δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι το χρώμιο VI είναι τοξικό όσον αφορά στην ανθρώπινη αναπαραγωγή μετά από επαγγελματική έκθεση (Λαούδη, 2011). Έπειτα από μελέτη σε πειραματόζωα που εκτέθηκαν σε χρώμιο (VI) παρατηρήθηκε βλάβη του σπέρματος και καταστροφή του ανδρικού αναπαραγωγικού συστήματος (ATSDR, 2008). Ωστόσο, υπάρχουν

περιορισμένες ενδείξεις ότι οι ενώσεις χρωμίου (VI) μπορεί να είναι τοξικές για το ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα ([Health Protection Agency](#), 2007).

#### **1.8.11. Παιδική Ευαισθησία**

Γενικά δε διαθέτουμε αρκετό όγκο πληροφοριών σχετικά με την τοξικότητα του εξασθενούς στα παιδιά. Οι πληροφορίες για την επίδραση του χρωμίου στα παιδιά προέρχονται κυρίως από περιπτώσεις νοσηλείας παιδιών τα οποία είχαν έρθει σε επαφή με μεγάλες ποσότητες εξασθενούς χρωμίου. Στη συνέχεια ακολουθούν παραδείγματα με ιατρικά περιστατικά. Μια μεγάλη ποικιλία επιπτώσεων στον οργανισμό παρατηρήθηκε σε παιδί 22 μηνών που ήπιε άγνωστη ποσότητα μολυσμένου νερού. Ανάλογα επίσης αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε παιδιά από 1 έτους έως 17 ετών. Τα συμπτώματα περιελάμβαναν: πόνους στα πλευρά, βρογχοπνευμονία, υποξικές αλλαγές στο μυοκάρδιο, αυξημένη πίεση στο αίμα, πόνο στην κοιλιά, εμετό, γαστρεντερικές αιμορραγίες, μέχρι και νέκρωση του συκωτιού και των νεφρών. Σε παιδί 14 χρονών εμφανίστηκε μεγάλο εγκεφαλικό οίδημα λόγω της έκθεσης του σε μεγάλη ποσότητα χρωμίου που περιείχε νερό. Όλες οι ανωτέρω περιπτώσεις αφορούν παρατηρήσεις σε λήψη μεγάλων δόσεων και είναι μέρος μιας ακολουθίας συμπτωμάτων που τελικά οδήγησαν στον θάνατο ([HB37](#)).

Τα βρέφη μέχρι 6 μηνών που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης χρωμίου από το νερό που χρησιμοποιείται για να διαλύσει τη σκόνη. Οι γονείς των μωρών που τρέφονται με γάλα σε σκόνη θα πρέπει να εξακριβώνουν την ποιότητα του τοπικού δικτύου τροφοδοσίας νερού και, εάν υπάρχουν αμφιβολίες, θα πρέπει να αναζητούν άλλη πηγή νερού για να διαλύουν τη σκόνη γάλατος. Το όριο επικινδυνότητας για το χρώμιο σε παιδιά 0-6 μηνών είναι 0,2 μg ολικού χρωμίου την ημέρα, ανερχόμενο σταδιακά ως τα 21 μg μέχρι την ηλικία των 18 ([HB6](#)).

### **1.8.12. Πληθυσμοί Ιδιαίτερα Επιρρεπείς**

Εκτός από το γενικό πληθυσμό, υπάρχει μια μεγάλη μερίδα ανθρώπων που εκδηλώνει διαφορετική πρόσληψη χρωμίου απ' ότι τα υπόλοιπα άτομα που θα έρθουν σε επαφή με τα ίδια επίπεδα μόλυνσης στο εξωτερικό περιβάλλον. Οι λόγοι μπορεί να περιλαμβάνουν: γενετική κατασκευή, ηλικία, κατάσταση γενικότερης υγείας, ποιότητα διατροφής, όπως επίσης και ταυτόχρονη έκθεση σε άλλα τοξικά. Ένα παράδειγμα είναι οι καπνιστές. Εκτίθενται σε μεγαλύτερα επίπεδα χρωμίου, από τη στιγμή που ο καπνός περιέχει χρώμιο (I.A.R.C., 1980). Από τη στιγμή που η χρόνια εισπνοή καπνού από το τσιγάρο μπορεί να προκαλέσει καρκινογένεση στο αναπνευστικό σύστημα, το ρίσκο καρκίνου του πνεύμονα υπάρχει, τόσο στα άτομα που καπνίζουν, όσο και σ' αυτά που υφίστανται παθητικό κάπνισμα.

### **1.8.13. Χρώμιο και Καρκίνος**

Στη Γερμανία για πρώτη φορά διαπιστώθηκε το 1920 η αύξηση καρκίνου του πνεύμονα μεταξύ εργατών βιομηχανίας μετάλλου. Η Αμερικανική εταιρία έρευνας για τον καρκίνο από τη δεκαετία του '90 έχει αποφανθεί πως το εξασθενές χρώμιο ενοχοποιείται για εμφάνιση καρκίνων του πνεύμονα, των ιγμορείων, των οστών αλλά και λευχαιμίες, μεταξύ εργαζομένων σχετικών βιομηχανιών (Λαούδη, 2011).

Η πρώτη επιδημιολογική μελέτη, διεξήχθη στις Ηνωμένες Πολιτείες (από 1930 έως 1947) και συγκεκριμένα σε 1.445 εργαζόμενους στην παραγωγή χρωμίου σε επτά εργοστάσια που ασχολούνται με την εξόρυξη μεταλλευμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια συσχέτιση του χρωμίου με τον καρκίνο του πνεύμονα. Το ποσοστό θνησιμότητας που οφειλόταν στον καρκίνο του αναπνευστικού συστήματος ήταν 21,8%, ενώ το αναμενόμενο 1,4% .

Σήμερα, η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC), ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) και το τμήμα

Διεύθυνση Υγείας και Ανθρωπίνων Υπηρεσιών των ΗΠΑ (DHHS), κατατάσσουν το εξασθενές χρώμιο ως καρκινογόνο για τον ανθρώπινο οργανισμό (EPA, 1998, ATSDR, 2000, Τέττας, 2012)

Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) έχει ταξινομήσει το εξασθενές χρώμιο από τις βιομηχανίες, ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο (Ομάδα 1) βασιζόμενο σε πληθώρα επιστημονικών και επιδημιολογικών ερευνών που το αποδεικνύουν. Ενώ αντίστοιχα το Εθνικό Πρόγραμμα Τοξικολογίας της Αμερικής κατατάσσει το εξασθενές χρώμιο στην 11<sup>η</sup> θέση με τις πιο καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο.

Ακόμα και σήμερα διεκπεραιώνονται συνεχώς μελέτες που αφορούν τη τοξικότητά του και τους τρόπους με τους οποίους είναι δυνατόν να εκτεθεί σε αυτό ο ανθρώπινος οργανισμός, όπως μέσω της αναπνοής, της τροφής, του πόσιμου νερού, ακόμα και μέσω του δέρματος.

### **1.9. Επιπτώσεις του Χρωμίου στο Οικοσύστημα**

Η απόρριψη υψηλών ποσοτήτων χρωμίου στα οικοσυστήματα έχει κατά κύριο λόγο καταστροφικές επιπτώσεις στη χλωρίδα, στην πανίδα αλλά και στον άνθρωπο. Κάτι που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι το χρώμιο δεν βιοσυγκεντρώνεται στην τροφική αλυσίδα.

Η ρύπανση του εδάφους και των νερών με χρώμιο, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί σειρά προβλημάτων, τόσο στη γεωργία όσο και στην κτηνοτροφία ([Ένωση Ελλήνων Χημικών](#), 2007).

Το χρώμιο φυσικής προέλευσης έχει συνδεθεί με την έλλειψη γονιμότητας του εδάφους μόνο σε μερικές περιοχές, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεών του σ' αυτές. Ακόμα και για τα φυτά οι ενώσεις χρωμίου είναι ιδιαίτερως τοξικές και είναι δυνατόν να παρουσιαστούν δυσμενείς επιδράσεις και στα φυτά με αποτέλεσμα την

κακή ανάπτυξη διαφόρων τμημάτων του φυτού όπως τα φύλλα του ή οι ρίζες τους και αναπόφευκτα είναι δυνατόν να παρουσιαστεί και μειωμένη παραγωγικότητα όταν πρόκειται για καλλιέργειες. Όλο αυτό συμβαίνει λόγω της υψηλής διαλυτότητας του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στο νερό με αποτέλεσμα την απορρόφησή του από τα φυτά μέσω του ριζικού τους συστήματος ([Ενωση Ελλήνων Χημικών](#), 2007).

Το χρώμιο στη μορφή των χημικών χρωμικών αλάτων είναι ιδιαίτερα τοξικό για τα φυτά, αλλά και τα άλατα χρωμίου θα πρέπει να αποφεύγονται σε όλα τα λιπάσματα για την ανάπτυξη των φυτών. (Λαούδη Ι., 2011)

Το εξασθενές χρώμιο (λόγω της διαλυτότητας του στο νερό) απορροφάται από τις ρίζες των φυτών όπου και το μετατρέπεται σε Cr(III) (Ενωση Ελλήνων Χημικών, 2007; Zayed, 1998; Zayed, 2003). Τα φυτά που έχουν τη δυνατότητα της βιοσυσσώρευσης του χρωμίου είναι πολύ λίγα και εξωτικά.

Το Cr(VI) είναι τοξικό για την υδρόβια ζωή, ενώ έχουν καθιερωθεί πρότυπα για την ποιότητα του νερού για την προστασία των υδρόβιων ειδών ([HB14](#)). Το pH του νερού έχει μια τεράστια επίδραση στον καθορισμό της βιοδιαθεσιμότητας του μετάλλου προς τα ψάρια και τις συναφείς τοξικές επιδράσεις του. Η τοξικολογική παθολογία στα ψάρια επηρεάζεται από παράγοντες όπως τα είδη, την ηλικία, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, το χρόνο έκθεσης και τη συγκέντρωση έκθεσης. (Velma et al, 2010). Ορισμένα είδη ψαριών, ωστόσο, φαίνεται να δείχνουν μεγαλύτερη ευαισθησία στην τοξικότητα του Cr από άλλα.



## **1.10. Νομοθετικό Πλαίσιο**

Το σύνολο των νόμων, των οδηγιών, των αποφάσεων και των νομοθετημένων ορίων που ισχύουν στις ΗΠΑ, στην Ευρώπη και στην Ελλάδα, για τα βαρέα μέταλλα και πιο συγκεκριμένα για το εξασθενές χρώμιο περιγράφονται παρακάτω.

### **1.10.1. Ισχύουσα Νομοθεσία (ΗΠΑ)**

#### **OSHA (Occupational Safety and Health Administration) (N3)**

Στις 28 Φεβρουαρίου του 2006, ο Οργανισμός Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (OSHA), των Ηνωμένων Πολιτειών εξέδωσε επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) για το εξασθενές χρώμιο.

Συγκεκριμένα μείωσε το προηγούμενο ανώτατο όριο έκθεσης των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων, στα 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  αέρα κατά τη διάρκεια ενός οχταώρου. Ο OSHA θέτει αυτό το νέο όριο για το εξασθενές χρώμιο, βασισμένος στο γεγονός ότι η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), είναι αναμφισβήτητα καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η μείωση αυτή του ορίου επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία που θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπή εξασθενούς χρωμίου στον αέρα όπως: επιχρωμίωση, προσθήκη χρωμικών ως αντιδιαβρωτικό σε πάσης φύσεως επικαλύψεις επιφανειών, επιμετάλλωση επιφανειών με απόθεση χρωμικών, χρήση χρωμικού οξέος, απελευθέρωση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της τήξης του μεταλλεύματος χρωμικού σιδήρου, συγκόλληση, καθώς και σε νέες κατεργασίες των υλικών που περιέχουν χρώμιο.

Τέλος, ο οργανισμός OSHA θέτει μια σειρά επιβαρύνσεων στους εργοδότες, οι οποίοι καλούνται σήμερα να πληρούν τις εξής προϋποθέσεις:

- Αγορά κατάλληλου εξοπλισμού για τους εργαζόμενους, με σκοπό την προστασία αυτών σε περίπτωση επικείμενης δερματικής, αναπνευστικής ή οπτικής έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο.
- Παρακολούθηση της έκθεσης των εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο κυρίως αν παρουσιάζουν σημάδια ή συμπτώματα έκθεσης στο Cr(VI) ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης.
- Παροχή ιατρικών εξετάσεων στους εργαζομένους ανά τακτά χρονικά διαστήματα όπως και στο τέλος της καριέρας τους.
- Καθιέρωση ξεχωριστής ρύθμισης στους τομείς, όταν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου αναμένονται να υπερβούν τα ανώτερα όρια.
- Καθιέρωση και καταγραφή των οικιακών δραστηριοτήτων με σκοπό τον έλεγχο των διαρροών και των απορρίψεων του Cr(VI).
- Επιμόρφωση των εργαζομένων για τους κινδύνους του εξασθενούς χρωμίου καθώς και χρήση σημάτων και ετικετών για την κοινοποίηση των κινδύνων.
- Καταγραφή γεγονότων έκθεσης, επίβλεψης και εκπαίδευσης των εργαζομένων αναφορικά με το εξασθενές χρώμιο.

Το επίπεδο δράσης του ανώτατου ορίου έκθεσης είναι το όριο που καθορίζει την συνεχή παρακολούθηση που είναι απαραίτητη και αποτελεί το 50% του PEL ή  $2,5 \mu\text{g m}^{-3}$ . Ωστόσο, εάν οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου αποδειχθούν ότι είναι μικρότερες από το όριο του  $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$  υπό όλες τις αναμενόμενες συνθήκες, τότε σε αυτήν την περίπτωση ο κανόνας OSHA δεν ισχύει καθόλου.

## **EPA (Environmental Protection Agency)**

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής, με βάση συγκεκριμένες μελέτες επιδημιολογικές ή ερευνητικού χαρακτήρα θέσπισε τα παρακάτω:

- Το ανώτατο όριο έκθεσης ενός εργαζόμενου για αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι τα  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Αντίστοιχα, το ανώτατο όριο έκθεσης ενός εργαζόμενου για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του Cr(VI), όπως το  $\text{CrO}_3$ , είναι τα  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Όσον αφορά στα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο RfC (συγκέντρωση αναφοράς)  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (chromic acid mists and dissolved Cr(VI) aerosols) δίδεται το όριο (RfC-Reference Concentration)  $0.008 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
- Στο πόσιμο νερό η αναφερόμενη δόση (RfD-Reference Dose) για το εξασθενές χρώμιο είναι τα  $0.003 \text{ mg}/\text{kg}/\text{d}$ , καθώς στην παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια ([HB21](#)).

## **Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) ([N4](#))**

Το Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία των Ηνωμένων Πολιτειών, το οποίο εντάσσεται στο Υπουργείο Υγείας, συνέστησε για όλες τις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου σε διάστημα δέκα ωρών, όριο το  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

### **1.10.2. Ισχύουσα Νομοθεσία (Ευρωπαϊκή Ένωση)**

#### **ΟΔΗΓΙΑ 96/61 ΕΚ (IPPC) (N1)**

Η οδηγία 96/61/ΕΚ γνωστή ως οδηγία IPPC (Integrated Pollution Prevention Control) αποτελεί νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η οδηγία έχει σαν στόχο την ολοκληρωμένη πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης που προκαλούν ορισμένες επικίνδυνες βιομηχανικές δραστηριότητες με βάση την πρόγνωση και την λήψη ορισμένων αναγκαίων μέτρων, προκειμένου να επιτευχθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από τα επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα (N1).

Κύριο μέλημά της είναι ο συνδυασμός της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων, με τη μείωση της σπατάλης των φυσικών πόρων και ενέργειας καθώς επίσης και ο περιορισμός της έκθεσης επικίνδυνων ουσιών και εκπομπών χημικού και τοξικού τύπου (N1). Τα βασικά στοιχεία της Οδηγίας, είναι τα εξής (N1):

- Αναφέρεται σε διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες που έχουν υψηλό δυναμικό ρύπανσης.
- Καθορίζει τις θεμελιώδεις υποχρεώσεις των βιομηχανιών οι οποίες πρέπει να ακολουθούνται πιστά ώστε να είναι ορθές και νόμιμες κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους.
- Θεσπίζει ένα σύστημα αδειοδότησης και θέτει τις ελάχιστες απαιτήσεις που πρέπει να περιλαμβάνονται σε κάθε άδεια.
- Προβλέπει τον τρόπο ανταλλαγής πληροφοριών για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές μεταξύ της Επιτροπής, των κρατών μελών και των ενδιαφερόμενων βιομηχανικών κλάδων. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας της ανταλλαγής πληροφοριών καταγράφεται στα κείμενα αναφοράς ώστε με αυτόν τον τρόπο να καθορίζονται οι οριακές τιμές εκπομπής.

- Αναφέρει ότι τα κράτη μέλη είναι υπεύθυνα για τη συμμόρφωση των βιομηχανικών εγκαταστάσεων απέναντι στην τήρηση των οριακών τιμών που έχουν οριστεί.
- Καταγράφει ότι όλες οι βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται και χρησιμοποιούν το εξασθενές χρώμιο θα πρέπει να δεσμεύονται να το απομακρύνουν ώστε να μην υπάρχουν δυσάρεστες συνέπειες από την έκθεση ζωντών οργανισμών σε εξασθενές χρώμιο.
- Προβλέπει ότι η παράβαση της νομοθεσίας αυτής μπορεί να επιφέρει ακόμα και τη διακοπή λειτουργίας της συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας.

#### **ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/ΕΚ (EPER)**

Η νομοθετική απόφαση 2000/479/ΕΚ που προέκυψε από την Επιτροπή στις 17ης Ιουλίου 2000, σχετίζεται με την υιοθέτηση ενός κοινού ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών (σύμφωνα με το άρθρο 15 της οδηγίας 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου) σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο ρύπανσης.

#### **ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 (REACH) (N2)**

Ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης με **αριθ. 1907/2006** γνωστός και ως REACH αποτελεί ένα νέο κανονισμό για τα χημικά και την ασφαλή χρήση τους. Ο νέος νόμος τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιουνίου 2007. Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι η δήλωση, η αποτίμηση, η αδειοδότηση και η καταγραφή των περιορισμών των διάφορων χημικών ουσιών.

Ο βασικός σκοπός του παρόντος κανονισμού, είναι να εξασφαλισθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Θέλει

να συμβάλλει στην προαγωγή εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης των επικινδύνων ουσιών, καθώς και στην ελεύθερη κυκλοφορία των ουσιών εντός της εσωτερικής αγοράς, με παράλληλη ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας και της καινοτομίας. Ο κανονισμός βασίζεται στην αρχή, ότι αποτελεί ευθύνη των παραγωγών, των εισαγωγέων και των μεταγενέστερων χρηστών να εξασφαλίζουν, ότι οι ουσίες που παρασκευάζουν, διαθέτουν στην αγορά, ή χρησιμοποιούν δε βλάπτουν την υγεία του ανθρώπου ούτε το περιβάλλον. Οι διατάξεις του στηρίζονται στην αρχή της προφύλαξης.

Ο στόχος του νομοθετικού Κανονισμού REACH δύναται να επιτευχθεί μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών. Τα οφέλη του συστήματος REACH θα έρθουν σταδιακά, αφού οι περισσότερες χημικές ουσίες θα μπου σταδιακά στο νομοθετικό κανονισμό REACH καθώς θα καταγράφονται τα στοιχεία τους σε μια κεντρική βάση δεδομένων.

Ο βασικός υπεύθυνος σχετικά με τη διαχείριση των κινδύνων που προκύπτουν από τις χημικές ουσίες σύμφωνα με τον κανονισμό REACH είναι η βιομηχανία και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ασφαλή χρήση των χημικών ουσιών. Όσον αφορά στους κατασκευαστές και τους εισαγωγείς, αυτοί θα υποχρεούνται να συλλέγουν πληροφορίες για τις ιδιότητες των χημικών ουσιών, οι οποίες θα επιτρέπουν τον ασφαλή χειρισμό τους. Επίσης, θα πρέπει να καταγράφουν τα στοιχεία σε μια κεντρική βάση δεδομένων που θα διαχειρίζεται ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA) στο Ελσίνκι. Ο Οργανισμός θα ενεργεί ως το κεντρικό σημείο του συστήματος REACH.

Σύμφωνα με τον κανονισμό ο ρόλος του ECHA είναι:

- να διαχειρίζεται τις βάσεις δεδομένων που απαιτούνται για τη λειτουργία του συστήματος.
- να συντονίζει σε βάθος την αξιολόγηση των ύποπτων χημικών ουσιών.
- να διευθύνει μία δημόσια και έγκυρη βάση δεδομένων.

Οι καταναλωτές και οι επαγγελματίες θα έχουν τη δυνατότητα να βρουν πληροφορίες για την επικινδυνότητα των τοξικών χημικών ουσιών τις οποίες πρόκειται να επεξεργασθούν.

Ένα βασικό στοιχείο του κανονισμού είναι ότι απαιτεί τη σταδιακή αντικατάσταση των επικίνδυνων χημικών όταν υπάρχουν κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις.

Στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού θέτονται οι περιορισμοί στην αγορά, την παραγωγή, τη διάθεση και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, παρασκευασμάτων και αντικειμένων. Το σημείο 47 αναφέρεται σε περιορισμό για το Cr(VI) και πιο συγκεκριμένα, ότι η κονία και τα παρασκευάσματα κονίας δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ή να διατίθενται στην αγορά, εάν περιέχουν, όταν ενυδατωθούν, άνω του 0,0002 % διαλυτού Cr(VI) επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού.

Στο Προσάρτημα I του κανονισμού στο Σημείο 28-κατηγορία 1, όπου αναγράφονται όλες οι καρκινογόνες ουσίες, αναφέρεται και το τριοξείδιο του χρωμίου (εξασθενής μορφή του χρωμίου).

Στο Προσάρτημα II, σημείο 28-κατηγορία 2, αναφέρονται ως καρκινογόνες όλες οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, εξαιρουμένων ελάχιστων περιπτώσεων εκ των οποίων και το χρωμικό βάριο. Εν συνεχεία του ιδίου Προσαρτήματος, αναφέρονται ως καρκινογόνες ουσίες, το χρωμικό χρώμιο και το διχλωριούχο χρωμύλιο-οξυχλωριούχο χρώμιο (N2).

## **ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ (End of Life Vehicles) (N5)**

Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2000/53/ΕΚ με τίτλο «Τέλος κύκλου ζωής» (ELV) αφορά στη διάθεση των οχημάτων και των εξαρτημάτων στην ΕΕ. Η νομοθετική οδηγία ξεχωρίζει τέσσερα βαρέα μέταλλα των οποίων η χρήση έχει περικοπεί σημαντικά, σε όλα τα οχήματα που πωλούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση από την 1 Ιουλίου 2003. Τα βαρέα μέταλλα αυτά είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και το εξασθενές χρώμιο. Σε μεταγενέστερη τροποποίηση της οδηγίας, η μέγιστη τιμή του 0,1 wt.% για το εξασθενές χρώμιο καθορίστηκε για κάθε «ομοιογενές υλικό» σε ένα όχημα. Το όριο για το Cr(VI) εμποδίζει αποτελεσματικά τη χρήση των επιχρισμάτων του χρωμίου, που σκοπό έχουν την ενίσχυση της αντοχής στη διάβρωση για εξαρτήματα κατασκευασμένα από γαλβανισμένο ατσάλι.

Η νομοθετική οδηγία ELV ισχύει για κάθε όχημα στο δρόμο ή τον εξοπλισμό (συμπεριλαμβανομένων των ρυμουλκούμενων), ικανό να αναπτύξει ταχύτητα μεγαλύτερη των 25 χλμ/ώρα. Ωστόσο, εξαιρεί τα οχήματα παντός εδάφους, αυτοκινητάμαξες, οχήματα εξόρυξης και γεωργικού εξοπλισμού, καθώς και ιστορικά αυτοκίνητα. Υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις από την οδηγία, μερικές από αυτές είναι μόνιμες και άλλες είναι προσωρινές. Δύο εξαιρέσεις επιτρέπουν την προσωρινή συνεχόμενη χρήση του εξασθενούς χρωμίου για την πρόληψη της διάβρωσης στα καινούρια αυτοκίνητα, ενώ η βιομηχανία έχει αρχίσει ήδη μια σημαντική προσπάθεια αντικατάστασης του Cr(VI) από Cr(III). Η παρούσα οδηγία παραμένει κάτω από συζητήσεις και από έρευνες σχετικά με τη βελτίωση της.



## **ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ - Restriction of Hazardous substances (RoHS) (N6)**

Η Ευρωπαϊκή οδηγία 2002/95/ΕΚ με τίτλο “περιορισμοί των επικίνδυνων ουσιών” RoHS, αποτελεί τη βελτιωμένη μορφή της οδηγίας WEEE. Αναθεωρήθηκε με σκοπό να μειώσει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από απόβλητα που προέρχονται από τον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό (WEEE) περιορίζοντας αυστηρά ή και τελείως τη χρήση μολύβδου, υδραργύρου, καδμίου, εξασθενούς χρωμίου και δύο βρωμιούχων επιβραδυντικών πυρκαγιάς. Για κάθε προϊόν που περιέχει πάνω από ένα καθορισμένο ποσό από οποιαδήποτε από τις παραπάνω ουσίες σε ένα «ομοιογενές υλικό», απαγορεύεται η πώληση του στην Ευρωπαϊκή Ένωση μετά την 1 Ιουλίου 2006. Η RoHS δεν ισχύει για ορισμένες ειδικές εξαιρέσεις που αφορούν στο εξασθενές χρώμιο. Η απαλλαγή που έχει ήδη εγκριθεί για το εξασθενές χρώμιο είναι η εξής:

Το εξασθενές χρώμιο ως αντιδιαβρωτικό μέσο του ανθρακούχου χάλυβα σε συστήματα ψύξης στα ψυγεία απορρόφησης, που χρησιμοποιούνται ευρέως σε μίνι μπαρ ξενοδοχείου, τροχόσπιτα και αυτοκίνητα, ή σε απομακρυσμένες περιοχές όπου η ηλεκτρική ενέργεια δεν είναι διαθέσιμη.

Πραγματοποιήθηκε επανεξέταση της οδηγίας RoHS και μεταξύ των πιθανών εξαιρέσεων είναι και η μετατροπή των επιχρισμάτων του εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιούνται για την αντίσταση στη διάβρωση των ηλεκτρικών συνδέσμων και στα σασί που κατασκευάζονται από γαλβανισμένο χάλυβα. Μια άλλη πιθανή εξαίρεση της οδηγίας RoHS, που ακόμη βρίσκεται σε συζήτηση, είναι η διεργασία της επιχρωμίωσης. Η διεργασία της επιχρωμίωσης πραγματοποιείται με σκοπό την προστασία του προϊόντος από την διάβρωση των ηλεκτροχημικών φύλλων χαλκού που χρησιμοποιούνται για ελάσματα στο κύκλωμα ενός σκάφους.

## **ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΚ (N10)**

Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 76/464 έχει σαν βασικό στόχο την απομάκρυνση των επικίνδυνων και τοξικών χημικών ενώσεων από το υδατικό περιβάλλον. Στην οδηγία, οι χημικές ενώσεις ταξινομούνται σε δύο διαφορετικές κατηγορίες.

Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ουσίες, οι οποίες βασίζονται στην τοξικότητα τους, στη βιοσυσώρευσή τους και στην τάση τους να αντιδρούν με άλλες χημικές ενώσεις. Από αυτήν την κατηγορία εξαιρούνται, οι χημικές ενώσεις που είναι βιολογικά αβλαβείς ή που μπορούν να μετατραπούν σε χημικές ενώσεις που δεν είναι βλαβερές.

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ενώσεις, που στο υδατικό περιβάλλον χαρακτηρίζονται τοξικές-δηλητηριώδεις. Το εξασθενές χρώμιο, που ανήκει στη δεύτερη κατηγορία χημικών ενώσεων πρέπει να περιορίζεται σε μια δεδομένη περιοχή. Ο περιορισμός του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από το pH και τη συγκέντρωση καθώς και από την τοποθεσία του νερού, εντός του οποίου έχει εκφορτιστεί.

Η οδηγία θεσπίζει επίσης ότι όλα τα κράτη-μέλη υποχρεούνται να μειώσουν τη ρύπανση στα ύδατα, εφαρμόζοντας οικονομικές μεθόδους, ενώ αν το κόστος το επιτρέπει θα πρέπει να αναβαθμίζουν τη μέθοδο. Επιπρόσθετα, κάθε μέλος πρέπει να γνωστοποιεί στο αρμόδιο συμβούλιο-Αρχή, τη μέθοδο που θα ακολουθήσει. Οι τεχνικές μείωσης της ρύπανσης χρωμίου θα πρέπει να μη ρυπαίνουν περισσότερο το νερό. Η αρμόδια Αρχή μπορεί να παρακολουθεί τη μέθοδο περιορισμού και να προτείνει αλλαγές.

### 1.10.3. Ισχύουσα Νομοθεσία (Ελλάδα)

#### **ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ (N7)**

Η παρούσα Οδηγία αφορά στην ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης. Το υπουργείο υγείας και κοινωνικής αλληλεγγύης, μέσω του Νόμου 2600/2001, σε εναρμόνιση με την Οδηγία 98/83/ΕΚ για την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, θέσπισε όρια για τα βαρέα μέταλλα στο πόσιμο νερό. Στόχος της οδηγίας είναι η προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στη μόλυνση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, εξασφαλίζοντας την υγιεινή και την καθαριότητα. Όσον αφορά στο πόσιμο νερό, έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου τα 50 µg/L ή 0,05 mg/l. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο.

Η ανωτέρω παραμετρική τιμή των 50µg/l για το ολικό χρώμιο υιοθετήθηκε στην Οδηγία 98/83/ΕΚ, με βάση τις κατευθυντήριες οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (ΠΟΥ) (Guidelines for drinking water quality).

Σε κάθε περίπτωση η τήρηση της ανωτέρω τιμής για το ολικό χρώμιο είναι υποχρεωτική και οποιαδήποτε υπέρβασή της πρέπει να ανακοινώνεται από τους υπεύθυνους ύδρευσης στο κοινό, να διακόπτεται (υπό προϋποθέσεις) η παροχή του νερού και να αναλαμβάνονται αμέσως επανορθωτικές ενέργειες αποκατάστασης του προβλήματος.

## ΚΥΑ 4859/726 (N8)

Η Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859–726, λαμβάνει μέτρα και περιορισμούς σχετικά με την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορίζει οριακές τιμές ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο 2 της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976. Η παρούσα απόφαση αφορά στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και στα εσωτερικά παράκτια ύδατα. Οι οριακές τιμές πρέπει να εφαρμόζονται υποχρεωτικά από τις βιομηχανικές μονάδες της Ελλάδας, που διαχειρίζονται επικίνδυνα απόβλητα.

Πίνακας 1.18: Οριακές τιμές επικίνδυνων αποβλήτων.

		Τύπος Μέσης Τιμής	Συγκέντρωση (mg/L)	Πρέπει να τηρούνται από την
Βιομηχανική εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας	0.6	01.01.2004
		Μέρα	1.2	01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Ποτάμια	Μήνας	1.0	01.01.2004
		Μέρα	2.0	01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Παράκτια ύδατα	Μήνας	1.5	01.01.2004
		Μέρα	3.0	01.01.2004

Σύμφωνα με την απόφαση, οι δειγματοληψίες πρέπει να πραγματοποιούνται στον τόπο απόρριψης του μολυσμένου νερού. Σε περίπτωση παραβίασης της σχετικής οδηγίας, λαμβάνονται μέτρα και κυρώσεις από το αρμόδιο Υπουργείο (ΥΠΕΧΩΔΕ), ενώ σε τακτά χρονικά διαστήματα το υπουργείο είναι υπεύθυνο και πρέπει να πραγματοποιεί ελέγχους για την επιτήρηση των οριακών τιμών.

#### **KYA 50388/2704/E 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03) (Ν9)**

Η ΚΥΑ **50388/2704/E 103** αποτελεί τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 “Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο ΙΙ” της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α’ 15).

Η παρούσα ΚΥΑ καθορίζει ως όριο εκπομπής (ELV: για τέλος κύκλου ζωής) για το χρώμιο που υπάρχει σε υγρά απόβλητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων που απορρίπτονται σε ποτάμια το 1,0 mg/l μηνιαία και τα 2,0 mg/l ημερήσια αλλά με το όριο του ποιοτικού στόχου στο ποτάμι για ολικό χρώμιο να είναι ίσο με 50 μg/l (άρθρο 1 παρ. 4.1 πίνακας 5 της απόφασης). Αντίστοιχα όρια για λίμνες είναι τα 0,6 mg/l μηνιαία και 1,2 mg/l ημερήσια και για τα παράκτια νερά 1,5 mg/l μηνιαία και 3,0 mg/l ημερήσια.

#### **KYA 20488/2010 (ΦΕΚ Β’ 749 /31.5.2010) ([N11](#))**

Η Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ’ αριθμόν 20488, “Καθορισμός Περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού”, δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 749, 31 Μαΐου 2010, Τεύχος Β’.

Στην απόφαση θεσπίζονται οριακές τιμές εκπομπών για απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές και λοιπές δραστηριότητες που αναπτύσσονται εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού.

Στο Παράρτημα Α της Απόφασης, περιλαμβάνονται τα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) που έχουν θεσπισθεί σε επίπεδο Ευρωπαϊκής

Ένωσης (Οδηγία 2008/105/ΕΚ), ενώ στο Παράρτημα Β και συγκεκριμένα στον Πίνακα 5, ορίζονται, το όριο των 30 µg/L για το εξασθενές χρώμιο και των 200 µg/L για το ολικό χρώμιο.

Τα ισχύοντα για το χρώμιο περιλαμβάνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 1.19: Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ).**

Παράμετρος	Μονάδα	Ετήσια Μέση Συγκέντρωση	Μέγιστη Επιτρεπόμενη Συγκέντρωση
Χρώμιο Ολικό	µg/l	23 (<40mg CaCO <sub>3</sub> /l)	110
		42 (40-50mg CaCO <sub>3</sub> /l)	
		50 (>50mg CaCO <sub>3</sub> /l)	
Χρώμιο VI	µg/l	3	11

**ΚΥΑ 145116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β' 354/2011) (N12)**

Στην Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ' αριθμόν 145116 όπως δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 354, 8 Μαρτίου 2011 με τίτλο “Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις”, στο Τεύχος Β, στο Παράρτημα II και συγκεκριμένα στον Πίνακα 4 ορίζεται ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για το ολικό χρώμιο τα 0,1 mg/L.

#### 1.10.4. Θεσμοθετημένα Όρια

Όλες οι παραπάνω νομοθετικές ρυθμίσεις συνοψίζονται και περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1.20: Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές χρώμιο.

Οδηγία-Κανονισμός-ΚΥΑ	Περιγραφή
Οργανισμός NIOSH	Συνέστησε ανώτατο όριο έκθεσης για το εξασθενές χρώμιο.
Οργανισμός OSHA PEL	Θεσπίζει όριο έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους (βιομηχανία).
Οδηγία 96/61/ΕΚ (IPPC)	Αφορά στην πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης από βιομηχανικές δραστηριότητες καθώς και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα.
Οδηγία 2000/53/ΕΚ (ELV)	Καθορίζει το μέγιστο όριο του εξασθενούς χρωμίου για οχήματα εντός της ΕΕ στο 0,1 wt.% .
Απόφαση 2000/479/ΕΚ (EPER)	Προβλέπει: τη δημιουργία βάσης ώστε το κοινό να έχει πρόσβαση στην πληροφόρηση σε θέματα ρύπανσης του περιβάλλοντος, τη βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης των βιομηχανιών, την αξιολόγηση της προόδου αναφορικά με την τήρηση των περιβαλλοντικών στόχων που έχουν τεθεί μέσω εθνικών και διεθνών συμφωνιών και συμβάσεων.
Οδηγία 2002/95/ΕΚ (RoHs)	Περιορίζει αυστηρά ή και τελείως χημικές ουσίες (π.χ: Cr) στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό.
Οδηγία 98/83/ΕΚ	Θέσπιση του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για το ολικό χρώμιο στα 50 µg/L στο πόσιμο νερό.
Οδηγία 76/464	Απομάκρυνση των επικίνδυνων και τοξικών χημικών ενώσεων (π.χ: Cr) από το υδατικό περιβάλλον.
Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006/ΕΚ (Reach)	Βελτίωση της προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών.
ΚΥΑ 4859/ 726	Ρύθμιση του ορίου των εκπομπών του ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον

	αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/L.
KYA 50388/2704/E 103 (ΦΕΚ 1866/B/03)	Θέσπιση ορίων εκπομπών ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμια και κατάργηση άλλων διατάξεων που αντίκεινται σε αυτήν.

Η οδηγία 67/458/ΕΟΚ όπως τροποποιήθηκε με την οδηγία 92/32/ΕΟΚ χαρακτηρίζει το εξασθενές χρώμιο καρκινογόνο, μεταλλαξιογόνο, οξειδωτικό, πολύ τοξικό, διαβρωτικό, τοξικό κατά την αναπαραγωγή και επικίνδυνο για το περιβάλλον ανάλογα με τις συνθήκες δράσεις του και την πύλη εισόδου του στον ανθρώπινο οργανισμό (εισπνοή, κατάποση, δερματική επαφή).

Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η ΕΡΑ έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο του ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100μg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (ΕΡΑ).

Στην Ελλάδα, το υπουργείο υγείας και κοινωνικής αλληλεγγύης μέσω του Νόμου 2600/2001, σε εναρμόνιση με την Οδηγία 98/83/ΕΚ για την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης θέσπισε όρια για τα βαρέα μέταλλα στο πόσιμο νερό. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο στο νερό για ανθρώπινη κατανάλωση θεσπίζεται στα 50 μg/l ή 0,05 mg/l . Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο. Η παραπάνω οδηγία βασίζεται στις κατευθυντήριες οδηγίες του WHO-1992 (Guidelines for drinking water quality) και στις οδηγίες WHO-2004 που δεν παρουσίασαν τροποποιήσεις για το χρώμιο. Επομένως, το εξασθενές χρώμιο στο νερό αντιμετωπίζεται από την Ε.Ε. με βάση τις κατευθυντήριες γραμμές της WHO που εκδόθηκαν προ 15ετίας, στηριγμένες σε προγενέστερα ερευνητικά δεδομένα. Υπάρχει επίσης η απόφαση του Διοικητικού Πρωτοδικείου Χαλκίδας υπ' αριθμόν 1158/2010 όπου καθόρισε ανώτερο όριο για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό της περιοχής των Μεσσαπίων τα 2 μg/l (Ζαμπετάκης, 2012).

Η Ιταλία έχει θεσπίσει αυτόνομο ανώτερο όριο για το εξασθενές χρώμιο στα επιφανειακά νερά που προορίζονται για παροχή πόσιμου νερού τα 5 μg/l για το εξασθενές χρώμιο ([Dlfs 152/1999 integrato con Dlgs 258/2000](#)) και η πολιτεία της



Καλιφόρνιας έχει θέσει ως στόχο δημόσιας υγείας για το Cr τα 0,02 mg/l και αναμένεται μέσα στο 2013 το όριο αυτό να γίνει νόμος. Σύμφωνα με τελευταίες επιδημιολογικές μελέτες που πραγματοποίησαν, διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα των 0,02 mg/l σε εξασθενές χρώμιο οδηγεί σε έναν επιπλέον καρκίνο ανά ένα εκατομμύριο κατοίκους (Ζαμπετάκης, 2012).

Όσον αφορά στις εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, η ΚΥΑ 4859/726 ορίζει ότι οι συγκεντρώσεις θα πρέπει να κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη: λίμνη, ποτάμι, παράκτια ύδατα) από 0,6 έως 3 mg/l. Ενώ σύμφωνα με την ΚΥΑ 4859/726, οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα (π.χ. εξασθενούς χρωμίου) μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση και κυμαίνονται για το Cr(VI) από 0,3 έως 1 mg/L στα υγρά απόβλητα. Μέχρι σήμερα δεν έχει θεσπιστεί όριο για τις εκπομπές στο έδαφος.

Για τον καθορισμό ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό δημιουργήθηκε η Κ.Υ.Α. 20488/2010 (ΦΕΚ Β' 749) (βασισμένη στην Οδηγία 2008/105/ΕΚ) που προτείνει τις οριακές τιμές εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού.

Η Οδηγία 86/278/ΕΟΚ διαμορφώνει ένα πλαίσιο για την αξιοποίηση της ιλύος στο έδαφος και ενσωματώνεται στην Ελληνική νομοθεσία μέσω της Κοινής Υπουργικής Απόφασης 80568/4225/1991. Πιο συγκεκριμένα, γίνονται αναφορές σε οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος (κάδμιο, χαλκός, νικέλιο, μόλυβδος, ψευδάργυρος, υδράργυρος), όμως για το συνολικό χρώμιο δεν υπάρχει προτεινόμενο όριο. Η οδηγία επιτρέπει στα κράτη μέλη να επιλέξουν εκείνα όρια, αρκεί να μην υπερβαίνουν τις οριακές τιμές που δίνονταν. Στην Ελλάδα έγινε προσθήκη ορίων της τάξης των 500 mg/kg ξηρού βάρους ιλύος για το Cr<sup>+3</sup> και 10 mg/kg ξηρού βάρους για το Cr<sup>+6</sup>. Αρκετές χώρες εφαρμόζουν οριακές τιμές συγκέντρωσης χρωμίου στην ιλύ προς γεωργική χρήση. Συγκεκριμένα η Σουηδία, η Ολλανδία και η Δανία εφάρμοσαν στις νομοθεσίες τους οριακές τιμές ολικού χρωμίου στα 75 - 100 mg/kg ξηράς μάζας, τιμές πολύ χαμηλότερες από τις

αντίστοιχες στις Η.Π.Α. (1200 mg/kg ξηράς ουσίας) (Ανδρεαδάκης, 2009). Το Υπουργείο Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, έθεσε σε διαβούλευση το 2012 σχέδιο για μια νέα Κ.Υ.Α. η οποία χρησιμοποιεί αυστηρότερα όρια στην χρησιμοποίηση ιλύος βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για γεωργική χρήση. Πλέον θα ισχύουν αυστηρότερα όρια για βαρέα μέταλλα στην ιλύ, ενώ γίνεται αναφορά σε όρια για το χρώμιο που ακολουθούν τις τιμές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η Κ.Υ.Α. αναμένεται να υπογραφεί εντός του 2013.

Ο OSHA και ο NIOSH των ΗΠΑ θεωρούν την έκθεση σε εξασθενές χρώμιο από τον αέρα στον εργασιακό χώρο πολύ σημαντική και επικίνδυνη. Για το λόγο αυτό, έχουν θεσπίσει (PELs) και προτείνουν (RELs) αντίστοιχα όρια έκθεσης για το επίπεδο έκθεσης σε εργασιακούς χώρους. Το νέο μειωμένο PEL για το εξασθενές χρώμιο στον αέρα εργασιακού χώρου κατά την διάρκεια οκταώρου (για μία εβδομάδα 40 ώρες) είναι  $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση (OSHA). Το PEL για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο, μόλις  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## 2. Μέθοδοι Αποκατάστασης Ρυπασμένων με Χρώμιο Υπόγειων Υδάτων και Αποβλήτων

### 2.1. Εισαγωγή

Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων αποτελεί για τις σημερινές κοινωνίες ένα πρόβλημα εκτεταμένο αλλά και δύσκολο στην αντιμετώπισή του. Για τον έλεγχο της ρύπανσης υπάρχουν δύο τρόποι αντιμετώπισης: η πρόληψη και οι μέθοδοι ελέγχου. Η πρόληψη ή ο έλεγχος των αποβλήτων στην πηγή είναι φθηνότεροι από ότι η επεξεργασία και αποκατάσταση του νερού (Καλογήρου, 2013).

Η επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων από ύδατα και λύματα, πρέπει να πληροί κάποιες προϋποθέσεις όπως να είναι συμβατή με τις υπάρχουσες εφαρμογές, λειτουργική ως προς το κόστος, προσαρμοστική στις διακυμάνσεις της ποιότητας των αποβλήτων και αξιόπιστη. Οι κυριότερες μέθοδοι απομάκρυνσης χρωμίου από βιομηχανικά λύματα και ύδατα είναι:

- Ιοντοεναλλαγή
- Χημική αναγωγή
- Αναγωγική καταβύθιση (με χημικά αντιδραστήρια)
- Ηλεκτροκινητική ανάκτηση
- Φυτορόφηση και έμμεση αναγωγή από προϊόντα διάσπασης φυτών
- Ρόφηση σε ζεόλιθους
- Βιορόφηση (ρόφηση στην επιφάνεια των κυττάρων μικροοργανισμών)
- Ρόφηση σε υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας
- Χρήση μεμβρανών

(Ανδρέου, 2010).

Η συνδυαστική εφαρμογή των τεχνικών συνηθίζεται έτσι ώστε να αυξηθεί η απόδοση της διαδικασίας συνολικά. Τέτοιες διαδικασίες μπορεί να περιλαμβάνουν την άντληση των νερών και την επεξεργασία τους στην επιφάνεια του εδάφους, την επί τόπου επεξεργασία τους με την προσθήκη αναγωγικών ή τον περιορισμό της ρυπασμένης κηλίδας μέσα στον υδροφόρο ορίζοντα καθώς και πολλές άλλες.

Οι διαθέσιμες επιτόπιες (in situ) τεχνολογίες ή προσεγγίσεις επεξεργασίας, χρησιμοποιούν χημική αναγωγή και σταθεροποίηση (fixation) για εξυγίανση (π.χ. γεωχημική στερέωση, ενεργά διαπερατά διαφράγματα (PRBs) κ.α.. Άλλοι τύποι in situ προσεγγίσεων που δεν είναι τόσο διαδεδομένοι, περιλαμβάνουν ηλεκτροκινητική (electrokinetics), βιολογικές διαδικασίες, φυτοθεραπεία, αλλά και φυσική εξασθένηση της ρύπανσης (EPA, 2000).

Επίσης, υπάρχουν μέθοδοι υπέργειας (ex situ) επεξεργασίας. Το πόσιμο νερό μπορεί να καθαριστεί μετά την άντλησή του στην επιφάνεια (pump and treat). Το τρισθενές και εξασθενές χρώμιο μπορούν να αφαιρεθούν με την εφαρμογή μεθόδων όπως η αντίστροφη όσμωση και η ανταλλαγή ιόντων ρητίνης (ιοντοεναλλαγή). Η μέθοδος της ανταλλαγής ιόντων θα πρέπει να εφαρμόζεται με προσοχή, καθώς η παρουσία άλλων μετάλλων στο νερό μπορεί να αλληλεπιδράσουν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας και να μειώσει την αποτελεσματικότητά της (Ανδρέου, 2010).

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης (π.χ. ιοντοεναλλαγή, ρόφηση) χαρακτηρίζονται υψηλού κόστους μέθοδοι και για αυτό η εφαρμογή τους σε υγρά απόβλητα είναι περιορισμένη.

Η αναγωγική καταβύθιση με χημικά αντιδραστήρια όπως διαλυτός Fe(II), σουλφίδια, διαλυτές οργανικές ενώσεις κ.α. έχουν υψηλό κόστος ενώ παράγουν και μεγάλο όγκο στερεών αποβλήτων. Γενικά παρουσιάζουν μειωμένη απόδοση σε απόβλητα με χαμηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς. Από την άλλη πλευρά, η χρήση φτηνών υλικών, όπως ρινισμάτων σιδήρου, αποτελεί μια οικονομική λύση που

συνήθως εφαρμόζεται στην περίπτωση των ενεργών υδροπερατών φραγμάτων (Ανδρέου, 2010).

Τα τελευταία χρόνια, έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται βιολογικές μέθοδοι για τους ανόργανους ρύπους, όπως τα βαρέα μέταλλα (π.χ. χρωμίο) (Σκορδίλης και Κομνίτσας, 2004).

Οι βιολογικές μέθοδοι που θεωρούνται οικονομικά αποδεκτές και βιώσιμες κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

- Τη βιορόφηση: η οποία αφορά στην προσρόφηση του χρωμίου στην επιφάνεια των κυττάρων των μικροοργανισμών.
- Την αναγωγή του Cr(VI) από μικροοργανισμούς: η οποία πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού “αντίστασης” του κυττάρου στην τοξικότητα των χρωμικών ιόντων.

Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) έχει δοκιμαστεί με επιτυχία με διάφορα μέσα όπως με βιοαποροφητικά φύκια (biosorbent) και με βακτήρια ακόμα και με ανάμιξη του ρυπασμένου νερού με ιπτάμενη τέφρα από τη ΔΕΗ (Moraki, 2010). Η τελευταία έχει δοκιμαστεί μόνο σε πειραματικό επίπεδο. Αυτές όμως είναι μέθοδοι που δεν συνηθίζονται πολύ στην πράξη σε αντίθεση με αυτή της αντίστροφης όσμωσης.

Επίσης, σπάνια είναι τα φυτά που έχουν την ικανότητα της βιοσυσσώρευσης και χρησιμοποιούνται στη μέθοδο αποκατάστασης με την ονομασία «φυτοαποκατάσταση», τα οποία κατά πλειοψηφία είναι εξωτικά, οπότε και δεν αναπτύσσονται εύκολα σε όλες τις περιοχές.

Οι Demir και Arisoy το 2007, σύγκριναν τις μεθόδους βιολογικής και χημικής απομάκρυνσης σε σχέση με το κόστος και την απόδοσή τους ως προς την απομάκρυνση χρωμίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της σύγκρισης, το κόστος ανά μονάδα στην απομάκρυνση με χημικά (Amberlite IRA-904 και IR-120 Plus)

υπολογίστηκε σε τιμή σχεδόν διπλάσια από αυτή για τη βιολογική απομάκρυνση (*Bacillus Thuringiensis*).

## **2.2. Τεχνολογία Βιολογικής Απομάκρυνσης**

Ο σκοπός της τεχνολογίας αυτής είναι να μετατρέψει το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), στα υπόγεια ύδατα και στα ρυπασμένα εδάφη στην πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή του, το τρισθενές χρώμιο, Cr(III).

Η τεχνολογία βασίζεται στην ιδέα της αφαίρεσης του ρυπασμένου υπόγειου νερού, στην επεξεργασία του στην επιφάνεια του εδάφους και ακολούθως στην επανένταξη του επεξεργασμένου πλέον νερού στον υδροφόρο.

Η εφαρμογή βιολογικών συστημάτων επεξεργασίας με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας, επιτρέπει να γίνει αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας του εξασθενούς χρωμίου, μετατρέποντάς το σε τρισθενές. Η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), σε τρισθενές χρώμιο, Cr(III), με βιολογική επεξεργασία αποτελεί μια μέθοδο «σταθεροποίησης» του ρύπου, η οποία μπορεί να μειώσει ουσιαστικά τους περιβαλλοντικούς κινδύνους. Γενικότερα, τα τελευταία χρόνια, έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται βιολογικές μέθοδοι για τους ανόργανους ρύπους, όπως τα βαρέα μέταλλα (π.χ. χρώμιο) (Σκορδίλης και Κομνίτσας, 2004).

Η διαδικασία της βιολογικής επεξεργασίας περιλαμβάνει μια ποικιλία από φυσικές, χημικές και βιολογικές διαδικασίες που υπό ευνοϊκές συνθήκες μπορούν να δραστηριοποιηθούν χωρίς την ανθρώπινη παρέμβαση έτσι ώστε να μειώσουν τη μάζα, την τοξικότητα, την κινητικότητα, την ένταση ή τη συγκέντρωση των ρύπων στους υδροφόρους.

Αρκετοί μικροοργανισμοί έχει αναφερθεί ότι μετατρέπουν το ισχυρά διαλυτό και τοξικό εξασθενές χρώμιο, στο λιγότερα επικίνδυνο και αδιάλυτο τρισθενές. Μερικοί από αυτούς είναι οι: *Pseudomonas anbigua G-1*, *Pseudomonas fluorescence LB 300*, *E. coli* ATCC 33456, *Bacillus sp.*, *Enterobacter cloacae*, *Clavibacter michiganense*, *Acinetobacter* (Wang et al., 1997; Fransisco et al., 2002; Camargo et al., 2005).

Για να συντελεσθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μέσω μικροοργανισμών υπάρχουν οι εξής βασικές απαιτήσεις:

1. Παρουσία κατάλληλων μικροοργανισμών, δηλαδή μικροοργανισμών που παράγουν ένζυμα κατάλληλα για τον μεταβολισμό του χρωμίου.
2. Παρουσία ουσιών οι οποίες με την αποσύνθεσή τους θα παράσχουν την απαιτούμενη ενέργεια για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.
3. Παρουσία θρεπτικών ουσιών (nutrients), όπως το άζωτο, ο φωσφόρος, το κάλιο, το θείο κλπ. που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.
4. Παρουσία δεκτών ηλεκτρονίων (electron acceptors), δηλαδή ατόμων ή ριζών τα οποία δέχονται τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν κατά την οξείδωση/αναγωγή του χρωμίου.
5. Παρουσία κατάλληλων συνθηκών για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών όπως θερμοκρασία και pH:
  - i. *Θερμοκρασία:* Ο ρυθμός ανάπτυξης και δράσης των μικροοργανισμών, επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω των 5-10 °C) οι μικροοργανισμοί αδρανοποιούνται (χωρίς όμως να καταστρέφονται), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 60° C) οι μικροοργανισμοί καταστρέφονται. Η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνεται σε εύρος 20-35 °C, που συμπίπτει με τη βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης μικροοργανισμών.

- ii. *pH*: είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες καθώς επηρεάζει τη χημεία των διαλυμάτων, τη δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων στη βιομάζα κ.α. Οι βέλτιστες τιμές του pH για τη δράση των μικροοργανισμών είναι 5.5-8.5 (ουδέτερο pH).

Συνεπώς, σκοπός των τεχνολογιών βιολογικής αποκατάστασης, είναι η εξασφάλιση και η ενίσχυση, με ελεγχόμενο τρόπο των ανωτέρω συνθηκών ώστε να συντελεσθεί η απομάκρυνση των ουσιών που αποτελούν το ρυπαντικό φορτίο.

Ο φορέας EPA της Αμερικής έχει αποδεχτεί ότι η μορφή της βιολογικής επεξεργασίας αναφέρεται στην πεποίθηση ότι αυτή η μέθοδος (στο πλαίσιο μιας προσεκτικά ελεγχόμενης και παρακολουθούμενης προσέγγισης εξυγίανσης), μπορεί να επιτύχει σε συγκεκριμένα σημεία της ρυπασμένης περιοχής διορθωτικούς στόχους μέσα σε ένα χρονικό πλαίσιο, που να είναι λογικό και συγκρινόμενο με αυτό που προσφέρουν άλλες πιο δραστικές μέθοδοι.

Η χρήση της παρακολουθούμενης μείωσης της ρύπανσης δεν είναι καινούρια για τους μελετητές της αποκατάστασης. Είχε ενσωματωθεί στα σχέδια αποκατάστασης ρύπανσης από το 1985. Από τη στιγμή εκείνη και έπειτα, η διαδικασία αυτή έχει συνεχίσει να υπάρχει και αναπτύσσεται με ολοένα μεγαλύτερη εμπειρία σε επιστημονικά προγράμματα και επιστημονική κατανόηση των διαδικασιών που εμπλέκονται.



## **2.3. Βασικοί Μηχανισμοί Απομάκρυνσης Χρωμίου**

Η προσρόφηση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η κατακρήμνιση, αποτελούν τους κύριους μηχανισμούς, τους υπεύθυνους για τη μείωση της κινητικότητας, τοξικότητας ή βιοδιαθεσιμότητας των ανόργανων ρυπαντών. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ποιοι μηχανισμοί είναι υπεύθυνοι για την αποκατάσταση των ανόργανων ρυπαντών, καθώς μερικοί είναι περισσότερο επιθυμητοί από άλλους.

### **2.3.1. Βιολογική Αναγωγή**

Η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να είναι αερόβια, αναερόβια ή/και να πραγματοποιείται από βακτήρια που αναπτύσσονται παρουσία και απουσία οξυγόνου. Στην πραγματικότητα, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής και απαιτεί τη μεταφορά/παροχή ηλεκτρονίων. Από μελέτες που έγιναν σε μικροοργανισμούς, έχει καταγραφεί ότι η μικροβιακή απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από διαλύματα, περιλαμβάνει τυπικά τα ακόλουθα στάδια (Singh et al, 2010):

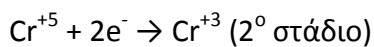
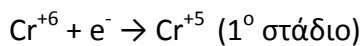
1. Δέσμευση του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια.
2. Μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου.
3. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (στις κροκίδες της ιλύος).

#### **Η αερόβια αναγωγή του εξασθενούς Cr (VI)**

Στην περίπτωση της αερόβιας μικροβιακής αναγωγής, η διεργασία της αναγωγής οφείλεται σε διαλυτές πρωτεΐνες που βρίσκονται στο κυτταρόπλασμα ή στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου και χρειάζονται προσθήκη άνθρακα για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή (Pal et al., 2005). Το NADH χρησιμοποιείται ως δότης ηλεκτρονίων. Η αντίδραση της αναγωγής διεξάγεται σε 2 ενδιάμεσα στάδια:

- i. αρχικά το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) δέχεται ένα μόριο NADH και παράγεται το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) σαν ενδιάμεσο προϊόν (1<sup>ο</sup> στάδιο)
- ii. το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) δέχεται δύο ηλεκτρόνια για το σχηματισμό του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (2<sup>ο</sup> στάδιο)

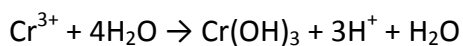
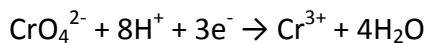
Η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Η αντίδραση αναγωγής του Cr(VI) αποτελεί διεργασία συν-μεταβολισμού και δεν παράγεται βιοχημική ενέργεια για την υποστήριξη της κυτταρικής αύξησης.

Αξίζει να σημειώσουμε, ότι το παραγόμενο τρισθενές χρώμιο έχει τη μορφή του δυσδιάλυτου Cr(OH)<sub>3</sub> (Shen and Wang, 1994).

Η συνολική βιοαναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και η καθίζηση του τρισθενούς παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις (Chen and Gu, 2005):

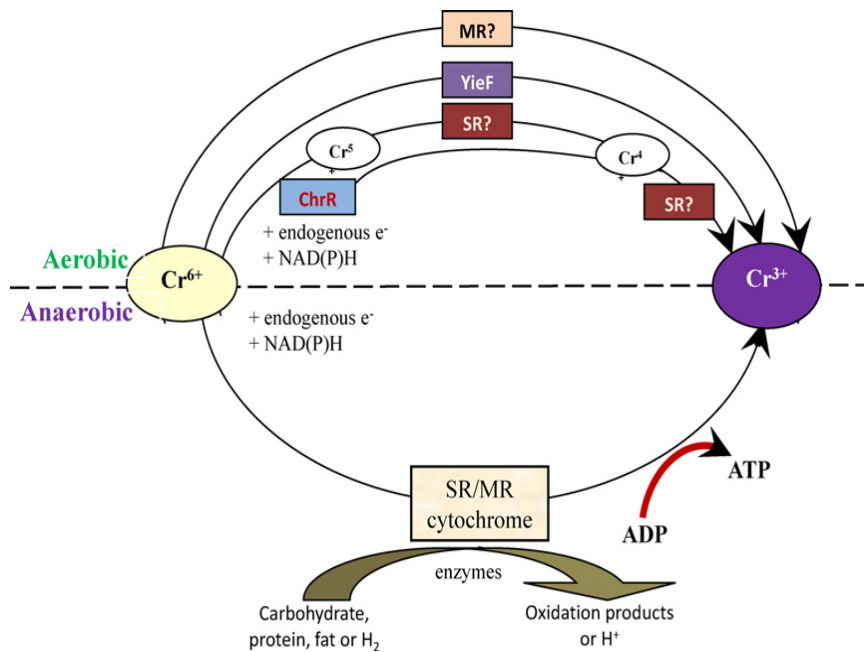


### **Η αναερόβια αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)**

Στην περίπτωση της αναερόβιας μικροβιακής αναγωγής, η αναγωγή οφείλεται σε αναγωγάσες της κυτταρικής μεμβράνης. Κατά την απουσία οξυγόνου, το Cr(VI) μπορεί να χρησιμεύσει ως δέκτης ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα για ένα μεγάλο φάσμα δοτών ηλεκτρονίων, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη, υδρογόνο, NAD(P)H και ενδογενή αποθέματα ηλεκτρονίων (Chirwa and Wang, 2000).

Οι Imai και Gloyna (1993), υποστήριξαν ότι η αναερόβια αναγωγή πραγματοποιείται στην εξωτερική επιφάνεια του βακτηριακού κυττάρου, αφού για τιμές pH ίσες με 7 το Cr(VI) εμφανίζεται ως  $\text{CrO}_4^{2-}$  και η προσέγγιση των χρωμικών ανιόντων στις αρνητικά φορτισμένες βακτηριακές επιφάνειες επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μηχανισμών ειδικής προσρόφησης.

Η τυπική αναερόβια μείωση του Cr(VI) φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.1: Πιθανοί μηχανισμοί ενζυμικής μείωσης του Cr(VI) υπό αερόβιες (επάνω) και αναερόβιες (κάτω) συνθήκες. (Πηγή: Shen και Wang, 1995)

### 2.3.2. Βιοπροσρόφηση

Η βιοπροσρόφηση είναι η τεχνολογία περιορισμού της ρύπανσης, κατά την οποία βιολογικά υλικά μπορούν και συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα (π.χ. χρώμιο) από το ρυπασμένο νερό. Η αποτελεσματικότητα της εξαρτάται από:

- την προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού (mg-contaminant/g-biosorbent)
- τη διαθεσιμότητα του υλικού
- την ειδική επιφάνεια του υλικού
- το κόστος του υλικού
- την ευκολία αναγέννησης του υλικού
- τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας.

(Mulligan, 2002)

Σε περιπτώσεις όπου το προσροφητικό υλικό είναι η ενεργή βιομάζα, η αποτελεσματικότητα της βιοπροσρόφησης εξαρτάται και από την τοξικότητα του μετάλλου.

Η βιοπροσρόφηση είναι ανεξάρτητη του μεταβολισμού των μικροοργανισμών. Επομένως, πραγματοποιείται τόσο από ζωντανά όσο και από νεκρά-αδρανή κύτταρα (βακτήρια, ζύμες, μύκητες κ.α). Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που συντελούν στη διαδικασία της προσρόφησης η οποία πραγματοποιείται μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα. Συγκεκριμένα, οι μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται για να πραγματοποιηθεί η προσρόφηση είναι η συμπλοκοποίηση, η ιοντική ανταλλαγή, ο σχηματισμός χημικών ενώσεων και η μικροκαθίζηση (Srivastava et al., 2006).

Η προσρόφηση επιτελείται κυρίως από εξωκυτταρικά πολυμερή που παράγουν οι μικροοργανισμοί και εντοπίζονται στο κυτταρικό τοίχωμα (Dudman and Wilkinson, 1956).

Στη φύση υπάρχουν πολλά βιοπροσροφητικά υλικά όπως χαμηλού κόστους βιομηχανικά απόβλητα, φυσικά διαθέσιμοι μικροοργανισμοί ή ακόμα και ταχύτατα αναπτυσσόμενοι οργανισμοί.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, από τις δύο επικρατέστερες οξειδωτικές μορφές του χρωμίου, το  $\text{Cr}^{3+}$  είναι η κυρίαρχη μορφή που συγκρατείται με την προσρόφηση. Το  $\text{Cr}^{3+}$  συμπεριφέρεται ως θετικά φορτισμένο ιόν όταν προσροφάται πάνω σε επιφάνειες. Από μελέτες που έχουν γίνει, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του  $\text{Cr}^{3+}$  ενισχύεται από την αύξηση του pH.

Όσον αφορά στην προσρόφηση του  $\text{Cr}^{6+}$ , αυτή εξαρτάται από τα είδη των χημικών δεσμών μεταξύ προσροφητικού υλικού και  $\text{Cr}^{6+}$  (όπως ιοντικοί δεσμοί, ηλεκτροστατική έλξη, δεσμοί υδρογόνου), οι οποίοι διαμορφώνονται από το pH και την παρουσία ή απουσία ανταγωνιστικών μορίων.

Το εξασθενές χρώμιο που υπάρχει στα υδατικά διαλύματα παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα, ενώ το συναντάμε κυρίως με τη μορφή των  $\text{HCrO}_4^{2-}$  και  $\text{CrO}_7^{2-}$ . Σε αντίθεση με το τρισθενές, το  $\text{Cr}^{6+}$  συμπεριφέρεται σαν ανιόν. Επομένως, η προσρόφηση του μειώνεται με την αύξηση του pH, ενώ μόνο σε χαμηλές τιμές pH όπου τα ανιόντα έλκονται, μπορεί το  $\text{Cr}^{6+}$  να προσροφηθεί. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η βέλτιστη τιμή pH στην οποία το  $\text{Cr}^{6+}$  υφίσταται στην πλέον προσροφητική μορφή του ( $\text{HCrO}_4^-$ ) είναι ίση με 1. Επομένως για να προσροφηθεί το  $\text{Cr}^{6+}$  προτιμότερο είναι να αναχθεί πρώτα σε  $\text{Cr}^{3+}$ .

Τα πλεονεκτήματα της βιοπροσρόφησης είναι η επαναχρησιμοποίηση της βιομάζας, η απομάκρυνση του χρωμίου από το νερό ανεξαρτήτως τοξικότητας, καθώς και το χαμηλό κόστος.

## **2.4. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση**

Αρχικά παρουσιάζονται διάφορες μελέτες σχετικά με τους μικροοργανισμούς που μπορούν να ανάξουν το εξασθενές χρώμιο αλλά και με τον τρόπο με τον οποίο η τοξικότητα του Cr<sup>6+</sup> τους επηρεάζει.

### **2.4.1. Μικροοργανισμοί που ανάγουν το Cr(VI)**

Τα τελευταία χρόνια όπως προαναφέρθηκε, η έρευνα έχει προσανατολιστεί στη μελέτη των βιολογικών (αναερόβιων ή/και αερόβιων) μεθόδων επεξεργασίας αποβλήτων βεβαρυμμένων με χρωμικά ιόντα λόγω χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων και κόστους (Ganguli et al., 2002).

Η πρόοδος στο πεδίο της περιβαλλοντικής μικροβιολογίας και της βιοτεχνολογίας δείχνουν ότι βακτήρια, μύκητες, μαγιά και φύκια είτε ως αμιγείς ή μικτές καλλιέργειες, μπορούν να απομακρύνουν το Cr(VI) από υδατικά διαλύματα υπό αερόβιες ή/και αναερόβιες συνθήκες (Wang et al, 1989; Dmitrenko et al, 2003; Ramirez et al, 2004).

Αρκετοί είναι οι μικροοργανισμοί που έχει αναφερθεί ότι επιτυγχάνουν ικανοποιητική αναγωγή του Cr(VI). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι πιο συχνά εμφανιζόμενοι μικροοργανισμοί είναι κυρίως τα βακτήρια (Eccles, 1999), γιατί είναι ανθεκτικά στην τοξικότητα του χρωμίου. Τα περισσότερα βακτήρια μπορούν και ανέχονται το χρώμιο ή/και αντιστέκονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του.

Οι δύο παραπάνω όροι χρησιμοποιούνται χωρίς να διαχωρίζονται, με αποτέλεσμα να αλλοιώνεται η σημασία τους. Ο όρος "Αντίσταση" ορίζεται ως η ικανότητα ενός μικροοργανισμού να επιβιώνει από τις τοξικές επιδράσεις της έκθεσης σε ένα μέταλλο με τη βοήθεια μηχανισμών αποτοξίνωσης. Από την άλλη μεριά, ο όρος "ανοχή" ορίζεται ως η ικανότητα ενός μικροοργανισμού να επιβιώσει από την τοξικότητα των μετάλλων με τη βοήθεια των εγγενών ιδιοτήτων ή/και λόγω περιβαλλοντικής τροποποίησης της τοξικότητας (Gadd, 1992).

Η δυνατότητα βιομετατροπής του Cr(VI) σε Cr(III) μπορεί να διαφέρει μεταξύ μικροοργανισμών. Επιπλέον, διαφορετικά είδη μικροοργανισμών μπορούν να ανέχονται διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI). Επομένως, πριν χρησιμοποιήσουμε τη βιολογική απομάκρυνση του Cr(VI) πρέπει να ελέγξουμε την τοξικότητά του, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε κυτταρική αδρανοποίηση, δυσχεραίνοντας έτσι και την απόδοση της απομάκρυνσης.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές που περιγράφουν την τοξική επίδραση του Cr(VI) στο ρυθμό ανάπτυξης των βακτηρίων και στην απομάκρυνσή του από αυτά. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλες που αναφέρουν το αντίθετο. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται διάφοροι μικροοργανισμοί που απομακρύνουν το χρώμιο καθώς και οι δότες ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούν για να τα καταφέρουν.

**Πίνακας 2.1: Μικροοργανισμοί που απομακρύνουν το χρώμιο υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες.**

Οργανισμοί	Απομάκρυνση χρωμίου		Δότης ηλεκτρονίων	Βιβλιογραφία
	Αερόβια	Αναερόβια		
<i>Achromobacter eurydice</i>	+		Γλυκόζη	Gvozdyak et al., (1987)
<i>Agrobacterium radiobacter</i>	+	+	Ενδογενείς δότες ηλεκτρονίων	Liovera et al., (1993)
<i>Bacillus Subtilis</i>	+		Γλυκόζη	Gvozdyak et al., (1987)
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	+		H <sub>2</sub>	Lovley and Phillips, (1994a)
<i>Enterobacter cloacae</i>		+	Αμινοξέα	Wang et al., (1987)
<i>Micrococcus roseus</i>	+		Γλυκόζη	Gvozdayak et al., (1987)
<i>Esherichia coli</i>	+	+	Γλυκόζη και πεπτόνη	Shen and Wang, (1993)
<i>P. ambigua G-1</i>	+		Θρεπτικό ζωμό	Horitsu et al., (1987)
<i>P. dechromaticans</i>		+	Απροσδιόριστο, καλλιεργούνται σε πολύπλοκο μέσο	Romanenko and Korenkov, (1977)
<i>P. fluorescens</i>	+		Γλυκόζη (αερόβια) Οξικό άλας (αναερόβια)	Bopp and Ehrlich, (1998)
<i>P. maltophilia</i>	+		Γλυκόζη	Blake at al., (1993)
<i>P. putida</i>	+		Ενδογενείς δότες ηλεκτρονίων	Ishbashi et al., (1990)
<i>Streptomyces sp.</i>	+		Γλυκόζη	Das and Chandra, (1990)
<i>D. vulgaris</i>	+	+	H <sub>2</sub>	Wang et al., (1987)
<i>P. chromatophila</i>	+	+	Κυρίως οργανικά οξέα	Lebedeva and Lyalikova,

				(1979)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	+		Γλυκόζη	Gvozdayak et al., (1987)

(Πηγή: Lovley, [HB43](#))

Επιπλέον, στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες σε υγρή καλλιέργεια, το *E.coli* ATCC 33456 και το *Agrobacterium radiobacter* EPS-916 μπορούν και ανάγουν το Cr<sup>6+</sup>. Διαπιστώθηκε επίσης, ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης κάτω από αναερόβιες συνθήκες ήταν υψηλότερα σε σχέση με αυτά των αερόβιων συνθηκών. Πιο συγκεκριμένα, το *Agrobacterium radiobacter* EPS-916 απομάκρυνε 0,15 mM χρωμικών ιόντων υπό αναερόβιες και 0,05 mM υπό αερόβιες συνθήκες (Wang and Shen, 1997; Francisco et al., 2002; Camargo et al., 2005).

Σε μια πιο πρόσφατη μελέτη εξετάστηκε από τους Sadettin και Donmez (2007) το κυανοβακτήριο *Thermophil Phormidium sp.*. Τα αποτελέσματα της μελέτης αποδεικνύουν ότι το κυανοβακτήριο κατάφερε να απομακρύνει τόσο το χρώμιο όσο και κάποιες χρωστικές ουσίες (Reactive Black B και Remazol Blue).

Επιπρόσθετα, σε μια μελέτη των Ozturk et al., (2009), αναφέρονται δύο επιπλέον κυανοβακτήρια, συγκεκριμένα τα στελέχη του *Synechocystis sp.* (*Synechocystis sp. BASO672* και *Synechocystis sp. BASO672*) που και αυτά με τη σειρά τους κατάφεραν να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο.

Οι Martins et al. (2010) θεώρησαν ενδιαφέρον να συγκρίνουν την αναερόβια απομάκρυνση του U(VI) και του Cr(VI) από το γένος *Clostridium* και από την οικογένεια των *Enterobacteriaceae* αντίστοιχα, διότι αυτά τα δύο στοιχεία έχουν κοινά χαρακτηριστικά (πολλοί αριθμοί οξειδωσης, μη σταθερότητα, επιβλαβή στο περιβάλλον), αν και το Cr(VI) χαρακτηρίζεται από τους μελετητές πιο τοξικό. Παρατηρήθηκε, μέσω μιας σειράς πειραμάτων, πως τα βακτήρια απομάκρυναν το U(VI) σε ποσοστό 91% και το Cr(VI) σε ποσοστό 99%. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί επηρεάζονταν και ανάλογα με το βαρύ μέταλλο που τους τροφοδοτούσαν.



Σύμφωνα με μελέτη που έγινε το 2006 από τους Quan et al., διαπιστώθηκε ότι η μείωση του Cr(VI) μπορεί να πραγματοποιηθεί και από τρία στελέχη του γένους *Bacillus* υπό σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία =30 °C, pH = 7.0, ταχύτητα περιστροφής=150 rpm).

Επιπλέον, σύμφωνα με τους Myers et al., (2000), στελέχη του γένους *Bacillus* strain QC1-2 και βακτήρια του είδους *Shewanella putrefaciens* MR-1 μπορούν και ανάγουν το εξασθενές χρώμιο στο κυτταρόπλασμα. Αναφέρουν, επίσης, ότι το είδος *Pseudomonas putida* πραγματοποιεί την αναγωγή στο διαλυτό κλάσμα ενώ τα βακτήρια του γένους *Enterobacter* και του είδους *Pseudomonas fluorescens* χρησιμοποιούν τις μεμβρανικές πρωτεΐνες.

Το *Thiobacillus ferrooxidans* είναι ένα αυτοτροφικό βακτήριο gram- το οποίο με τη σειρά του υπό αναερόβιες και αερόβιες συνθήκες έχοντας ως πηγή ενέργειας το θείο έχει την ικανότητα να μειώνει τις συγκεντρώσεις των V, Mn, Fe και Cr (Quilntana et al., 2001).

Μια επιπλέον ομάδα που έχει μελετηθεί για την ικανότητα της να ανάγει το Cr(VI), είναι τα βακτήρια που μειώνουν τα θειικά ιόντα (SRB-sulfate reducing bacteria). Επειδή τα χρωμικά ιόντα έχουν το ίδιο φορτίο και ανάλογη δομή με αυτή των θειικών, το εξασθενές μπορεί να εισέλθει στο κύτταρο διαμέσου του μεταβολικού μονοπατιού των θειικών και να αναχθεί σε τρισθενές μέσω διάφορων διεργασιών (Goulhen et al., 2006).

Οι Pattanapitpaisal et al., (2002), αναφέρουν ότι σε πειράματα batch που πραγματοποίησαν κατέγραψαν ότι ο *Citrobacter sp.* είναι σε θέση να μειώσει το Cr(VI) υπό αερόβιες συνθήκες (απομακρύνει περίπου το 50% του Cr(VI)) ενώ υπό αναερόβιες συνθήκες, απομακρύνει το χρώμιο από λίγο έως καθόλου.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν επίσης, πολλές αναφορές μικροοργανισμών (π.χ. *Brucella sp.*, στελέχη του γένους *Ochrobactrum stain* SDCr-5 κ.α.) που πραγματοποιούν τη διαδικασία της αναγωγής του χρωμίου στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου (Thacker et al., 2007).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η μελέτη για την εξωκυτταρική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από μύκητες. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia guilliermondii* ATCC 20191, *Rhodotorula pilimanae* D-76, *Yarrowia lipolytica* VKMY-917 και *Hansenula polymorpha* 356. Σύμφωνα με τους ερευνητές η αναγωγική τους ικανότητα οφείλεται στη δυνατότητα που έχουν να εκκρίνουν μικρομοριακά προϊόντα, που επιτρέπουν την αναγωγή του εξασθενούς εξωκυτταρικά (Ksheminska et al., 2006).

Παρακάτω παρουσιάζονται διάφορες μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την τοξικότητα του χρωμίου σε διάφορα είδη μικροοργανισμών.

Οι Alkan et al., το 1996 μελέτησαν την τοξικότητα του τρισθενούς χρωμίου σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιώντας 4 χωνευτές. Ο ένας από τους χωνευτές λειτουργούσε ως πρότυπο και ο δεύτερος δεχόταν Cr(III) με αυξανόμενες συγκεντρώσεις, επιτρέποντας τον εγκλιματισμό του βακτηριακού πληθυσμού. Στους άλλους δύο χωνευτές έγιναν ενέσεις σοκ χρωμίου, χωρίς εγκλιματισμό. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, η συνολική συγκέντρωση των 1.140 mg/L Cr(III) όταν εγχύεται με σταδιακό τρόπο είναι τοξική για την αναερόβια χώνευση. Από την άλλη πλευρά, τοξική επίδραση του μετάλλου παρατηρήθηκε στα 500 mg/L Cr(III) όταν η έγχυση σοκ εφαρμόστηκε, με αποτέλεσμα την αποτυχία της διαδικασίας. Ωστόσο, μια ένεση σοκ των 400 mg/L Cr(III) προκάλεσε αναστολή της διαδικασίας μόνο για ένα σύντομο χρονικό διάστημα, με την ανάκτηση να λαμβάνει χώρα μέσα σε μια εβδομάδα.

Με τα κυανοβακτήρια και συγκεκριμένα με τα στελέχη του *Synechocystis sp.* (*Synechocystis sp.* BASO672 και *Synechocystis sp.* BASO672) ασχολήθηκαν οι Ozturk et al. (2009). Σκοπός της εργασίας τους ήταν να αναδείξουν τυχόν συσχέτιση της απομάκρυνσης του χρωμίου με την έκκριση πολυσακχαριτών εξωκυτταρικά (EPS). Τα EPS πιστεύεται ότι προστατεύουν τα βακτηριακά κύτταρα από την ξήρανση, τα βαρέα μέταλλα ή άλλες περιβαλλοντικές πιέσεις και επίσης βοηθούν στη δημιουργία βιοφίλμ (Sutherland, 2001). Από τα πειράματά τους προέκυψε ότι η ύπαρξη των EPS δεν παίζει ρόλο στην απομάκρυνση του Cr(VI), αλλά πως υπάρχει

θετική συσχέτιση ανάμεσα στην ανοχή της τοξικότητας του Cr(VI) και στην παραγωγή των EPS.

Οι Maziersky et al. (1995) σε έρευνα που πραγματοποίησαν, διαπίστωσαν ότι η παρουσία 2-11 mg/l Cr<sup>6+</sup> οδήγησε σε συνεχή μείωση της μέγιστης ειδικής ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών ( $\mu_m$ ).

Σε μία πιο πρόσφατη έρευνα που πραγματοποίησαν οι Stasinakis et al. (2002), διαπιστώθηκε ότι συγκέντρωση Cr<sup>6+</sup> ίση με 1mg/l δεν προκαλεί σχεδόν καμία αναχαίτιση στις τιμές της μέγιστης ειδικής ταχύτητας αύξησης των μη εγκλιματισμένων μικροοργανισμών ( $\mu_m$ ) και στο συντελεστή μετατροπής υποστρώματος βιομάζας ( $Y_H$ ). Στην ίδια μελέτη ελέχθησαν και συγκεντρώσεις Cr<sup>6+</sup> ίσες ή και μεγαλύτερες των 10mg/l. Από τις εν λόγω αυξημένες τιμές συγκέντρωσης παρατηρήθηκε αναχαίτιση των τιμών των συγκεντρώσεων των κινητικών παραμέτρων. Σύμφωνα με τους μελετητές, ο εγκλιματισμός της βιομάζας στην παρουσία του Cr<sup>6+</sup> και η αύξηση των ηλικιών υλός συνέβαλλαν δραστικά στη μείωση της παρατηρούμενης τοξικότητας του Cr<sup>6+</sup>.

Οι Vankova et al. (1999) μελέτησαν τις επιπτώσεις του Cr(VI) στη βιομάζα του αντιδραστήρα για διάρκεια έκθεσης 1 h. Η συγκέντρωση του Cr<sup>6+</sup> κυμάνθηκε από 4 έως 90 mg/l. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάστηκε αναχαίτιση στο ρυθμό αναπνοής της ενεργού βιομάζας κατά 50%.

Ακόμη, έχει διαπιστωθεί, ότι έκθεση της ενεργού υλός για 1h σε 100 mg/l Cr<sup>6+</sup> μείωσε την ταχύτητα αποξυγόνωσης (OUR) κατά 21.5% (Madoni et al., 1999).

Ο μικροοργανισμός *Euglena gracilis* εξετάστηκε από τους Jasso-Chávez et al., (2010), όσον αφορά στην ικανότητά του να αντιστέκεται και να συσσωρεύει ενδοκυτταρικά βαρέα μέταλλα. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το μηλικό οξύ για pH ίσο με 3,5 και αιθανόλη και γλυταμίνη για pH ίσο με 7. Διαπιστώθηκε ότι σε 6 ημέρες η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώθηκε κατά 14%. Αυτό που σημειώνεται από την παρούσα εργασία είναι πως το Cr(III) μπορεί να είναι πιο τοξικό από το Cr(VI) ανάλογα με την καλλιέργεια.

Από έρευνες που έγιναν για την τοξικότητα του χρωμίου σε gram θετικά βακτήρια διαπιστώθηκε ότι τα gram+ βακτήρια είναι πιο ανεκτικά (tolerant) στο Cr(VI) από τα gram- (Dhal et al., 2013).

Η διαδικασία της νιτροποίησης φαίνεται να επηρεάζεται από συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου ίσες με 0.5 mg/l καθώς αναχαιτίστηκαν σημαντικά οι διεργασίες της. Οι αυτότροφοι νιτροποιητές σε σύγκριση με τους ετερότροφους μικροοργανισμούς σε παρουσία συγκεντρώσεων εξασθενούς έως και 5 mg/l φαίνεται να επηρεάζονται περισσότερο (Stasinakis et al., 2002). Στην ίδια μελέτη αναφέρεται ότι σε ηλικία ιλύος ίση με 8 ημέρες και συγκεντρώσεις Cr<sup>6+</sup> μεγαλύτερες του 1 mg/l παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση της ποικιλότητας των πρωτοζώων και τροχοζώων. Επίσης, επηρεάστηκε και η αφθονία των νηματοειδών μικροοργανισμών. Όλα αυτά είχαν σαν αποτέλεσμα να ευνοηθεί η παρουσία των μικροσκοπικών βιοκροκίδων και των ελεύθερων βακτηρίων στο ανάμεικτο υγρό (Stasinakis et al., 2002).

Η μείωση του Cr(VI) από τρία στελέχη του γένους *Bacillus* μελετήθηκε το 2006 από τους Quan et al. (2006). Η βιοαποδόμηση του χρωμίου ήταν αποτελεσματική κάτω από τις ακόλουθες συνθήκες: θερμοκρασία = 30 °C, pH = 7.0, ταχύτητα περιστροφής = 150 rpm. Η επιπρόσθετη συγκέντρωση χρωμίου σύμφωνα με τους ερευνητές, δεν φαίνεται να επηρέαζε αρνητικά την ανάπτυξη της κοινότητας. Η κινητική διαδικασία αποτοξίνωσης από το Cr(VI) μελετήθηκε και μπορεί να περιγραφεί ως  $\eta=0.0615e^{0.1573t}$ , η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη απόδοσης στην αφαίρεση του Cr(VI).

Οι ερευνητές Zahoor και Rehman το 2009, παρουσίασαν μια μελέτη σχετικά με τη βιοαποδόμηση του χρωμίου από τα στελέχη των βακτηρίων *Bacillus sp. JDM-2-1* και *Staphylococcus capitis*. Από τα αποτελέσματα προκύπτει, ότι τα παραπάνω βακτήρια μπορούν να αντισταθούν σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου όπως 4500 µg/mL και 2800 µg/mL, αντίστοιχα.

Οι Garavaglia et al., (2010) σε έρευνα που πραγματοποίησαν διαπίστωσαν ότι ο *R. ornithinolytica* (πρώην *Klebsiella ornithinolytica*) είναι σε θέση να αναπτυχθεί και να εξελιχθεί, παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI).

Οι Fatmawati et al., (2009), αναφέρουν ότι ο *K. pneumoniae* χαρακτηρίζεται ως ανθεκτικός ως προς την παρουσία του Cr(VI), ενώ μπορεί και να μειώσει το εξασθενές χρώμιο (47,82%).

Σε έρευνα για την απομάκρυνση του Cr(VI) των Fernandez et al., (2010), μελετήθηκε η αναγωγική ικανότητα του ζυμομύκητα *P. jadinii*. Αυτή η μαγιά εμφάνισε μια αξιοσημείωτη ικανότητα να ανέχεται το χρώμιο ενώ κατάφερε να το απομακρύνει εντελώς όταν οι συγκεντρώσεις του χρωμίου ήταν μικρότερες του 1 mM.

Τέλος, οι Ma et al. (2011), μελέτησαν την ανθεκτικότητα βακτηριδίων του εδάφους στο Cr(VI). Στη μελέτη τους αναφέρουν ότι το *Achromobacter sp.* ήταν ικανό να μειώσει τις συγκεντρώσεις του Cr(VI), καθώς εμφάνισε ποσοστά απομάκρυνσης από 60 έως 99,5%.

## **2.5. Έρευνες Σχετικά με την Αναγωγή του Cr(VI)**

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα βιβλιογραφικά αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που έχουν προκύψει από την εργαστηριακή λειτουργία συστημάτων ενεργού ιλύος.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές για μελέτες που έχουν γίνει τόσο για τη βιολογική αναγωγή του Cr<sup>6+</sup> όσο και για την απομάκρυνση του παραγόμενου τρισθενούς.

Συγκεκριμένα υπάρχουν αναφορές για συστήματα:

- αερόβια, αναερόβια, ανοξικά ακόμα και συνδυαστικά
- συνεχούς, διαλείποντος έργου,
- με διαφορετικά υποστρώματα,
- με διαφορετικές συγκεντρώσεις ιλύος,
- σε διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος .

Για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε καλύτερα τη βιολογική αναγωγή αποφασίστηκε η παρουσίαση των αποτελεσμάτων να γίνει με βάση τους παράγοντες που φαίνεται να την επηρεάζουν, όπως:

- Υπόστρωμα
- Περιβαλλοντικές Συνθήκες
  - Διαλυμένο οξυγόνο (DO)
  - Θερμοκρασία (T)
  - pH
- Συγκέντρωσης Ενεργού Ιλύος (MLSS)
- Αρχική συγκέντρωση  $Cr^{6+}$

### **2.5.1. Επίδραση Περιβαλλοντικών Συνθηκών (pH, DO, T)**

Ακολούθως, παρουσιάζονται διάφορες μελέτες, στις οποίες διερευνάται η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

Όπως έχουμε αναφέρει και πάλι οι μικροοργανισμοί μπορεί να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Επομένως, η συγκέντρωση του DO στην αναγωγή του Cr(VI), φαίνεται να εξαρτάται από τα μικροβιακά είδη (Shen and Wang, 1994, Philip et al, 1998). Ο ρυθμός βιοαναγωγής του Cr(VI) είναι πιο γρήγορος σε αερόβιες συνθήκες από ότι σε αναερόβιες συνθήκες (Jeyasingh και Ligy, 2005).

**1990:** Οι Komori et al., για πρώτη φορά μελέτησαν την επίδραση του διαλυμένου οξυγόνου στην απομάκρυνση του Cr<sup>6+</sup>. Αν και είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι το οξυγόνο βοηθάει τους μικροοργανισμούς να αναπτύσσονται, οι μελετητές διαπίστωσαν ότι η παρουσία οξυγόνου δεν ευνοεί την βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Συγκεκριμένα, σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε καθαρή καλλιέργεια *E. cloacae* HO1, διαπίστωσαν ότι όταν το DO ήταν μεγαλύτερο από 4,5 mg/l υπήρχε αναστολή της απομάκρυνσης του χρωμίου, ενώ όταν ήταν μεγαλύτερο από 6 mg/l δεν γινόταν καθόλου αναγωγή του Cr<sup>6+</sup>. Επομένως, συνιστάται το διαλυμένο οξυγόνο να κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα ώστε να υπάρχει ικανοποιητική απομάκρυνση του Cr<sup>6+</sup>.

**1990:** Οι Imai and Gloyna, σε μελέτη τους αναφέρουν ότι η αύξηση της ροής του αέρα (αύξηση του DO) σε συστήματα ενεργού ιλύος μειώνει την προσροφητική ικανότητα που έχει το χρώμιο. Πιο συγκεκριμένα, μειώνει την ικανότητα του χρωμίου να κολλάει πάνω στην επιφάνεια των μικροοργανισμών και στη συνέχεια να ανάγεται στις βιοκροκίδες της ενεργού ιλύος.

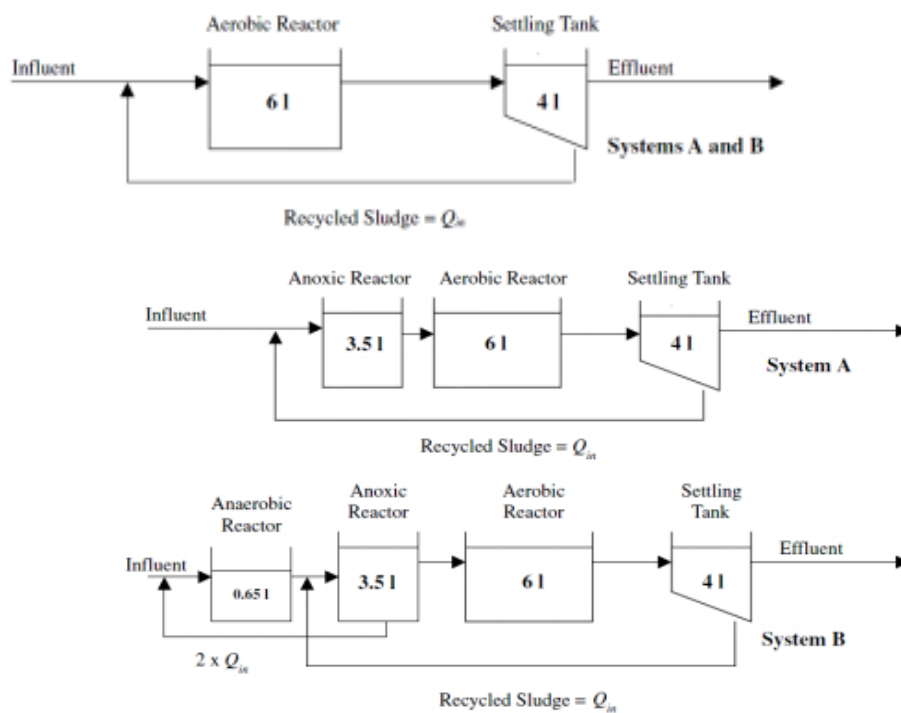
**1993:** Σε ανάλογη μελέτη οι Shen και Wang κάνοντας πειράματα σε αερόβιες και αναερόβιες καλλιέργειες χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *E.Coli*, διαπίστωσαν και αυτοί με την σειρά τους ότι παρουσία οξυγόνου, μειώθηκε η απομάκρυνση Cr<sup>6+</sup>. Σύμφωνα με τους ερευνητές το DO επηρέασε και το ρυθμό αναγωγής του χρωμίου, ο οποίος ήταν αυξημένος υπό αναερόβιες συνθήκες.

**2001:** Οι Guha et al., σύμφωνα με έρευνα που πραγματοποίησαν χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *Shewanella alga*, αναφέρουν ότι η αναγωγή του χρωμίου ήταν παρόμοια τόσο σε αερόβιες όσο και σε αναερόβιες συνθήκες.

**2002:** Οι Stasinakis et al., μελετώντας συστήματα ενεργού ιλύος, αναφέρουν ότι σε συστήματα, όπου επικρατούν πολλά διαφορετικά είδη μικροοργανισμών, η αναγωγή του χρωμίου γίνεται σε αερόβιες, ανοξικές αλλά και σε αναερόβιες συνθήκες.

Αναλυτικότερα, πραγματοποίησαν πειράματα για τη διερεύνηση της επίδρασης του διαλυμένου οξυγόνου στην απομάκρυνση  $\text{Cr}^{6+}$  σε μονάδες ενεργού ιλύος συνεχούς ροής. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρία διαφορετικά συστήματα, τα οποία αποτελούνταν από:

- Αερόβιο αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης.
- Ανοξικό και αερόβιο αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης.
- Αναερόβιο, ανοξικό και αερόβιο αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης.



Σχήμα 2.1: Συστήματα συνεχούς ροής ενεργού ιλύος που χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της επίδρασης του DO στην αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$ . (Πηγή: Stasinakis et al., 2002)



Στα εν λόγω συστήματα γινόταν προσθήκη  $\text{Cr}^{6+}$  συγκέντρωσης 1 mg/l, ενώ η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στον αναερόβιο αντιδραστήρα ισούταν με 5 mg/l, στον ανοξικό κυμαίνονταν από 0,2 έως 2,3 mg/l και στον αναερόβιο ήταν ίση με 0 mg/l. Ο χρόνος παραμονής των στερεών στα συστήματα ισούταν με 20 ημέρες. Επίσης, η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (MLSS) κυμαίνονταν από 1500 mg/l έως 1700 mg/l, ενώ η συγκέντρωση του COD ήταν ίση με 300 mg/l. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  καθώς και ο ρυθμός αναγωγής του και για τα τρία συστήματα.

Πίνακας 2.2: Η επί της % αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  και ο ειδικός ρυθμός αναγωγής του και για τα τρία συστήματα.

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΕΙΔΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ (mgCr(VI)/g MLSS/h)	ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗ Cr(VI) (%)
ΑΕΡΟΒΙΟ	0.014 ± 0.005	42 ± 11
ΑΝΟΞΙΚΟ - ΑΕΡΟΒΙΟ	0.027 ± 0.003	84 ± 9
ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ – ΑΝΟΞΙΚΟ - ΑΕΡΟΒΙΟ	0.025 ± 0.004	80 ± 11

(Πηγή: Stasinakis et al., 2002)

Από τον παραπάνω πίνακα, είναι προφανής η υπεροχή του ανοξικού-αερόβιου συστήματος και του αναερόβιου-ανοξικού-αερόβιου.

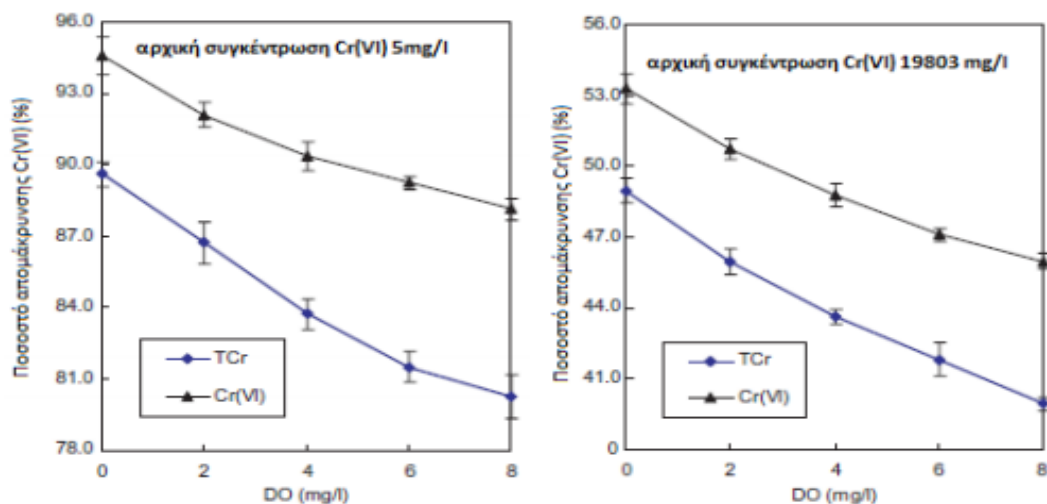
**2005:** Οι Chen et al., με τη σειρά τους πραγματοποίησαν μελέτη που διερευνούσε κατά πόσο οι περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν να επηρεάσουν την απομάκρυνση του χρωμίου. Η διερεύνηση έγινε μέσω πέντε πειραμάτων batch τα οποία περιείχαν συνθετικά λύματα. Οι πέντε batch αντιδραστήρες λειτούργησαν ταυτόχρονα με διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου. Η συγκέντρωση ιλύος (MLSS) ισούταν με 9600 mg/l, ενώ για όλα τα πειράματα ο χρόνος επαφής ήταν 24 ώρες. Η ενεργός ιλύς που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από μια ενδιάμεση ζώνη μεταξύ αερόβιας δεξαμενής και καθίζησης. Η σύνθεση του συνθετικού μέσου τροφοδοσίας ήταν η ακόλουθη:

- Γλυκόζη (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>): 281.3 mg/l
- NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>: 100 mg/l
- NaCl: 29.2 mg/l
- FeSO<sub>4</sub>: 10 mg/l
- ZnSO<sub>4</sub>: 2.5 mg/l
- MnSO<sub>4</sub>: 2.5 mg/l
- CuSO<sub>4</sub>: 4 mg/l
- CoCl<sub>2</sub>: 1 mg/l
- H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: 2 mg/l
- KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: 33.3 mg/l
- CaCl<sub>2</sub>: 4 mg/l
- MgSO<sub>4</sub>: 16.2 mg/l

Στα πειράματα batch οι μελετητές διερεύνησαν την απομάκρυνση του χρωμίου σε:

- διαφορετικές θερμοκρασίες
  - T = 10 °C
  - T = 20 °C
- διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου
  - DO = 8 mg/l, (αερόβιες συνθήκες)
  - DO = 0 mg/l, (αναερόβιες συνθήκες)
- διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr<sup>6+</sup>
  - Cr<sup>6+</sup> = 5 mg/l
  - Cr<sup>6+</sup> = 19.80 mg/l

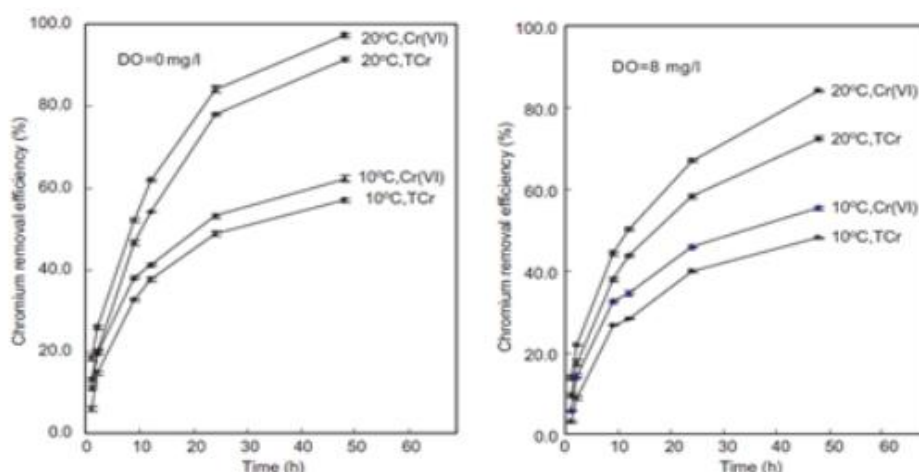
Στο διάγραμμα που ακολουθεί είναι προφανής η μείωση της απόδοσης απομάκρυνσης Cr(VI) με την αύξηση του DO και για τις δύο αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου.



Διαγράμματα 2.1: Επίδραση συγκέντρωσης DO στο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) και TCr (Πηγή: Chen et al., 2005a).

Σύμφωνα με τους ερευνητές, η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου ενδεχομένως παρεμπόδιζε την ενζυμική αναγωγή του χρωμίου.

Με βάση τα παραπάνω, οι ερευνητές αναφέρουν ότι σε σύστημα ενεργού ιλύος είναι προτιμότερο το DO να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, καθώς έτσι θα επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Όπως προαναφέρθηκε εκτός από την επίδραση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου, οι ερευνητές στον ίδιο κύκλο πειραμάτων εξέτασαν και την επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του χρωμίου. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα αυτά παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



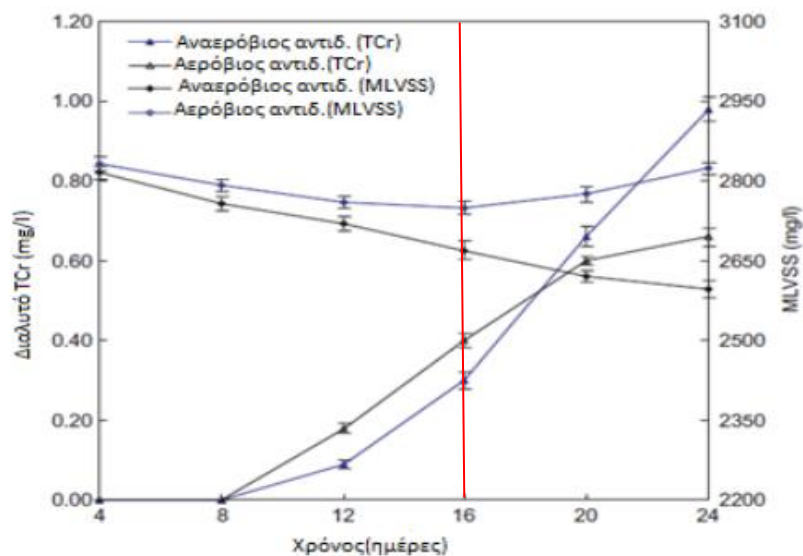
Διαγράμματα 2.2: Επίδραση της θερμοκρασίας (T) στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου (Πηγή: Chen et al., 2005).

Στα παραπάνω γραφήματα παρουσιάζεται συνδυαστικά η απομάκρυνση του χρωμίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το διαλυμένο οξυγόνο.

Με βάση τα παραπάνω, διαπιστώνουμε ότι και η επίδραση της θερμοκρασίας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 °C στους 20 °C παρατηρήθηκε και αύξηση της απομάκρυνσης του Cr(VI). Επίσης, από την κλίση των καμπυλών συμπεραίνουμε ότι η αναερόβια απομάκρυνση χρωμίου είναι περισσότερο ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας από ότι η αερόβια.

Ένας ακόμη παράγοντας που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι ο χρόνος, καθώς όπως είναι εμφανές η απομάκρυνση του χρωμίου αυξάνεται αυξανόμενου του χρόνου.

Οι Chen et al., μελέτησαν την μακροπρόθεσμη απομάκρυνση χρωμίου από συνθετικά υγρά λύματα (με υπόστρωμα γλυκόζη). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο αντιδραστήρες, οι οποίοι λειτουργούσαν κάτω από αερόβιες (DO = 6.2-6.6 mg/l) και αναερόβιες (χωρίς οξυγόνο, νιτρικά και νιτρώδη) συνθήκες αντίστοιχα. Οι αντιδραστήρες τροφοδοτήθηκαν μια φορά στην αρχή της λειτουργίας τους. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο επόμενο διάγραμμα και αποδίδονται χρονικά μαζί με την αντίστοιχη εξέλιξη των μικροοργανισμών (MLVSS).

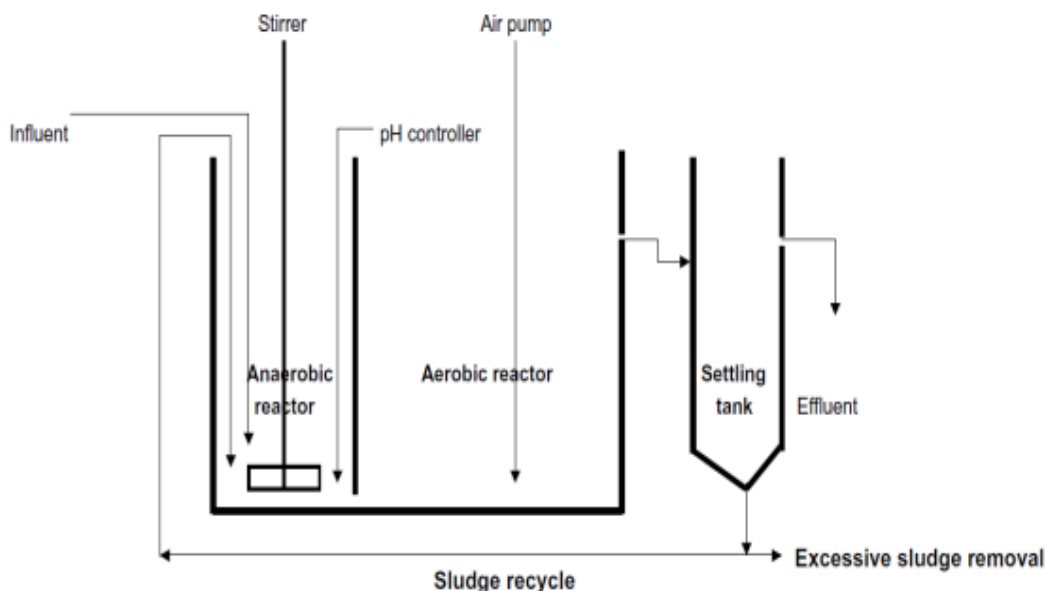


Διάγραμμα 2.3: Μεταβολή ολικού Cr και MLVSS συναρτήσει του χρόνου για τον αναερόβιο και αερόβιο αντιδραστήρα. (Πηγή: Chen et al., 2005b)

Από το παραπάνω διάγραμμα διακρίνεται ότι, μέχρι τη 16<sup>η</sup> ημέρα (όριο με κόκκινη γραμμή) η αναερόβια απομάκρυνση χρωμίου φαίνεται να ήταν υψηλότερη από την αερόβια. Ωστόσο, μετά 16<sup>η</sup> ημέρα παρατηρείται το αντίθετο αποτέλεσμα, δηλαδή καλύτερη απομάκρυνση χρωμίου να παρουσιάζει το αερόβιο σύστημα επεξεργασίας. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτή η μεταβολή μπορεί να προκλήθηκε από τη διαφορετική εξέλιξη της βιομάζας στους δύο αντιδραστήρες. Αναλυτικότερα, με εξαίρεση τις τέσσερις πρώτες μέρες, η συγκέντρωση των στερεών (MLVSS) και για τα δύο συστήματα μέχρι την 16<sup>η</sup> ημέρα φαίνεται να μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Μετά την 16<sup>η</sup> ημέρα τα MLVSS του αερόβιου συστήματος άρχισαν να αυξάνονται, ενώ αυτά του αναερόβιου συνέχισαν να μειώνονται. Επομένως, χωρίς ανατροφοδότηση βιομάζας δεν έχουμε ανάπτυξη μικροοργανισμών κάτω από αναερόβιες συνθήκες, συνεπώς η απομάκρυνση χρωμίου χαρακτηρίζεται ως μειωμένη.

Οι ίδιοι ερευνητές, θέλοντας να καταφέρουν τη μακροπρόθεσμη και αποτελεσματική απομάκρυνση Cr(VI), χωρίς επανατροφοδότηση βιομάζας, κατασκεύασαν ένα αναερόβιο-αερόβιο συνεχές σύστημα ενεργού υλίου για την

επεξεργασία λυμάτων ρυπασμένων με Cr(VI). Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η διάταξη του συνεχούς συστήματος.



Σχήμα 2.2: Διάταξη συνεχούς αναερόβιου-αερόβιου συστήματος ενεργού ιλύος για απομάκρυνση Cr(VI). (Πηγή: Chen et al., 2005b)

Βασιζόμενοι στην υψηλότερη απόδοση της αναερόβιας απομάκρυνσης χρωμίου καθώς και στην καλύτερα συντηρούμενη αερόβια βιομάζα (προηγούμενη μελέτη) κατασκεύασαν το παραπάνω σύστημα όπου η αερόβια βιομάζα θα επανακυκλοφορεί. Η επανακυκλοφορία είχε σαν στόχο, η βιομάζα των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται υπό αερόβιες συνθήκες να χρησιμοποιείται κατά την αναερόβια διεργασία για καλύτερη απομάκρυνση χρωμίου. Το παρόν σύστημα θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα καθώς διεξήχθησαν πειράματα διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης χρωμίου.

Όσον αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγή του Cr<sup>6+</sup>, οι Ohtake et al., (1990) και Wang, (1994b) αναφέρουν χαρακτηριστικά ότι αποτελεί βασικό παράγοντα στην απομάκρυνση του χρωμίου, ενώ η απόδοση αυτής ακολουθεί εξίσωση τύπου Arrhenius για το εύρος από 10 °C έως 30 °C.

**1995:** Οι Wang and Xiao, παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 30 °C, η απομάκρυνση του Cr<sup>6+</sup> βελτιώθηκε αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

**1997:** Σε ανάλογη μελέτη οι Chen and Hao, αναφέρουν ότι αυξανόμενη της θερμοκρασίας αυξάνεται και η απομάκρυνση του Cr<sup>6+</sup>.

**2007:** Οι Sadettin & Donmez πειραματιζόμενοι με το κυανοβακτήριο *Thermophil Phormidium sp.*, με σκοπό την αναγωγή του Cr(VI) διαπίστωσαν ότι η αύξηση ή η μείωση της θερμοκρασίας επηρέαζε σημαντικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III).

Οι Zhu et al., (2008), μελέτησαν το βακτηριακό στέλεχος *Achromobacter sp. Ch1* ως προς την ικανότητα του να ανάγει το Cr(VI). Η αναγωγή του Cr(VI) διεξάγονταν υπό αναερόβιες συνθήκες εντός των κυττάρων του μικροοργανισμού. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η αρχική τιμή του pH και του γαλακτικού οξέος (δότης ηλεκτρονίων) βρέθηκαν να επηρεάζουν τη βιοαποδόμηση του Cr(VI). Βέλτιστες χαρακτηρίζονται οι συνθήκες όταν το pH ισούται με 9.0 και η συγκέντρωση γαλακτικού οξέος ισούται με 40mM.

Σε ανάλογη μελέτη των Quilntana et al., (2001) μελετήθηκε το αυτοτροφικό βακτήριο gram-, *Thiobacillus ferrooxidans*. Το συγκεκριμένο βακτήριο υπό αναερόβιες ή/και αερόβιες συνθήκες έχοντας ως πηγή ενέργειας το θείο μπορεί και απομακρύνει το Cr. Από τα αποτελέσματα της εργασίας, προκύπτει ότι το pH διαδραμάτισε πολύ σημαντικό ρόλο καθώς όσο πιο πολύ μειωνόταν η τιμή του τόσο πιο μεγάλη ήταν η αφομοίωση του Cr(VI).

Οι Shen and Wang, (1995) διερεύνησαν την επίδραση του pH στην αναγωγή του Cr(VI). Από τα αποτελέσματά τους προκύπτει ότι η βέλτιστη τιμή pH για την απομάκρυνση χρωμίου είναι το 7.

Οι Singh et al. (2010), πραγματοποίησαν πειράματα με θειογενή βακτήρια σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων αναερόβιας χώνευσης και διερεύνησαν την επίδραση του pH στην αναγωγή του χρωμίου. Από τα αποτελέσματα διαπίστωσαν ότι το pH του υποστρώματος αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην αναγωγή των

θειικών ιόντων ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) σε σουλφίδια ( $\text{S}^{2-}$  ή  $\text{HS}^-$ ). Σε ουδέτερες συνθήκες και σε τιμές pH μικρότερες του 7, η κύρια μορφή υδρόθειου είναι η αδιάστατη μορφή  $\text{H}_2\text{S}$  (Perry and Green, 1984) και μόνο όταν αυξηθεί η τιμή του pH (με χρήση γαλακτικών ιόντων ως πηγή άνθρακα), το υδρόθειο διασπάται μέσω των θειογενών βακτηρίων, σε  $\text{S}^{2-}$  ή  $\text{HS}^-$ , οπότε και ευνοείται η αναγωγή των χρωμικών ιόντων.

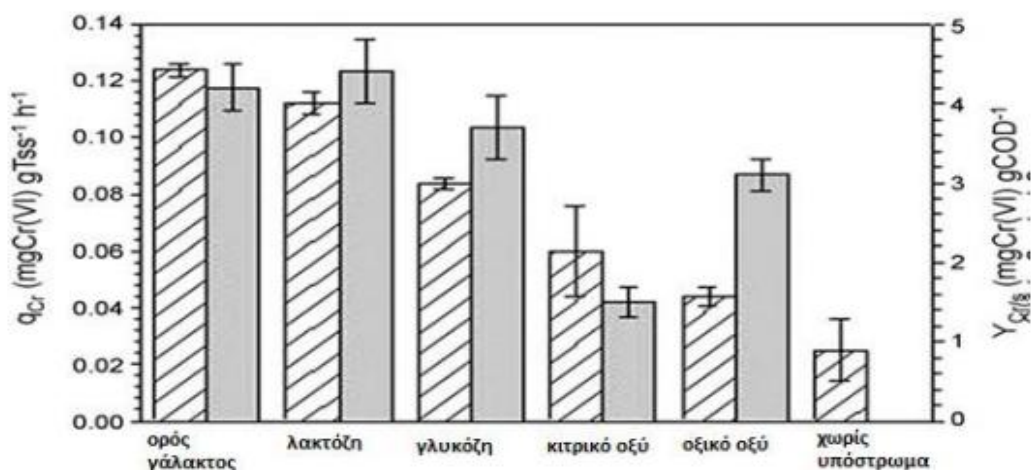
### **2.5.2. Επίδραση Υποστρώματος**

Η δυνατότητα επιλογής υποστρώματος αποτελεί έναν από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Η παρουσία του υποστρώματος, εκτός από πηγή άνθρακα, μπορεί να αποτελέσει και τον δότη ηλεκτρονίων για την αναγωγή του χρωμίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται μελέτες που επιβεβαιώνουν την παραπάνω διαπίστωση.

Οι Orozco et al. (2009) πραγματοποίησαν μελέτη στην οποία ανέλυσαν τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζεται η ικανότητα αναγωγής του Cr(VI) της ενεργού ιλύος από πηγές αζώτου και άνθρακα. Η βιομάζα συλλέχθηκε και αναπτύχθηκε σε ένα συνθετικό μέσο ενώ χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά υποστρώματα (πηγές άνθρακα) ως δότες ηλεκτρονίων, οι οποίοι ήταν ορός γάλακτος (cheese whey), λακτόζη, γλυκόζη, κιτρικό οξύ και οξικό οξύ. Στόχος ήταν να ελεγχθεί ποια από τα πέντε υποστρώματα συμβάλλουν στην επιτυχέστερη απομάκρυνση των 25 mg/l  $\text{Cr}^{6+}$  από αερόβια ενεργό ιλύ.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση του οργανικού υποστρώματος τόσο στην ποσότητα του Cr(VI) που απομακρύνεται ανά μονάδα καταναλωθέντος οργανικού υποστρώματος ( $Y_{\text{Cr}/s}$ , mgCr(VI) gCOD<sup>-1</sup>) όσο και στον ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης Cr(VI) ( $q_{\text{Cr}}$ , mgCr(VI) gTSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).





Διάγραμμα 2.4: Επίδραση του υποστρώματος στον ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης Cr(VI),  $q_{Cr}$  (διαγραμμισμένοι ράβδοι) και στο ποσοστό απομάκρυνσης ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος  $Y_{Cr/S}$  (πλήρεις ράβδοι) (Πηγή: Orozco et al., 2009).

Με βάση τα ανωτέρω, προκύπτει ότι η υψηλότερη ειδική ταχύτητα αναγωγής ( $q_{Cr}$ ), αντιστοιχεί στον ορό του γάλακτος (cheese whey), ενώ ακολουθεί με πολύ μικρή διαφορά η λακτόζη και στη συνέχεια η γλυκόζη, το κιτρικό οξύ και τέλος το οξικό οξύ. Επομένως, η μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζεται στις περιπτώσεις ζυμώσιμων υποστρωμάτων, όπως ο ορός γάλακτος, η λακτόζη και η γλυκόζη.

Όσον αφορά στην ποσότητα Cr(VI) που ανάγεται ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος COD ( $Y_{Cr(VI)/S}$ ), αυτή είναι υψηλότερη στην περίπτωση της λακτόζης και του ορού γάλακτος, ενώ στην περίπτωση του κιτρικού οξέος μειώνεται αρκετά.

Ο ορός του γάλακτος φαίνεται να υπερτερεί έναντι των άλλων πηγών άνθρακα που μελετήθηκαν, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την αναγωγή του χρωμίου.

Σύμφωνα με τους μελετητές, από το σύνολο των ηλεκτρονίων το 99,8% χρησιμοποιείται για τη σύνθεση βιομάζας και την παραγωγή ενέργειας, ανάγοντας

το μοριακό οξυγόνο. Μόλις το 0,2% από κάθε οργανικό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του Cr(VI).

Από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια μελέτη, σχετικά με διαφορετικούς λόγους αζώτου προς άνθρακα, διαπιστώθηκε ότι η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης χρωμίου εμφανίζεται όταν δεν υπάρχει περιορισμός σε πηγές άνθρακα ή αζώτου.

Οι Chen et al., (2005), πραγματοποίησαν πειράματα με υπόστρωμα γλυκόζης σε αερόβια (DO = 8mg/l) και αναερόβια (DO = 0mg/l) ενεργό ιλύ, όπου ελέχθησαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκόζης 281.3 mg/l, 562.5 mg/l, 1125.0 mg/l. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν χαρακτηρίζονται μικρής διάρκειας λειτουργίας ενώ η συγκέντρωση ιλύος (MLSS) ισούταν με 9600 mg/l και η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που προστίθετο ισούταν με 9,81 mg/l. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η απομάκρυνση του χρωμίου υπό αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες και για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκόζης.

Πίνακας 2.3: Επίδραση συγκέντρωσης γλυκόζης στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου.

Glucose concentration (mg/l)	Time (h)	DO (mg/l)	Chromium removal efficiency (%)		
				Cr(VI)	TCr
281.3	1	0	Average	14.11	9.15
			STDEV <sup>a</sup>	0.74	0.61
	8	Average	8.13	4.20	
		STDEV	0.67	0.55	
	24	0	Average	74.23	70.12
			STDEV	0.56	0.67
8	Average	67.76	61.49		
	STDEV	0.78	0.74		
562.5	1	0	Average	10.33	6.18
			STDEV	0.59	0.86
	8	Average	3.75	1.46	
		STDEV	0.31	0.11	
	24	0	Average	60.45	55.27
			STDEV	0.85	0.91
8	Average	53.39	48.65		
	STDEV	0.79	0.48		
1125.0	1	0	Average	7.87	4.04
			STDEV	0.31	0.26
	8	Average	1.79	0.75	
		STDEV	0.16	0.08	
	24	0	Average	49.48	43.34
			STDEV	0.73	0.22
8	Average	42.07	37.56		
	STDEV	0.54	0.17		

<sup>a</sup> Abbreviation STDEV: standard deviation.

(Πηγή: Y. Chen et al., 2005a).

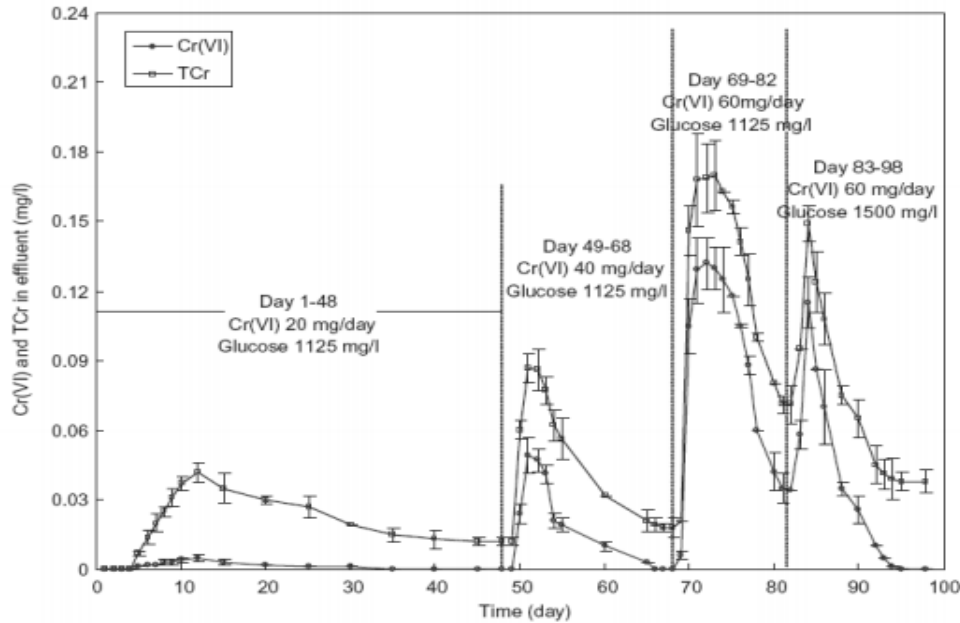
Όπως διαπιστώνεται και από τον παραπάνω πίνακα, τόσο σε αερόβιες όσο και σε αναερόβιες συνθήκες, η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στο σύστημα επηρέασε αρνητικά την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο το αερόβιο σύστημα από την πρώτη κιόλας ώρα εφαρμογής.

Να επισημάνουμε, επίσης, ότι η μέση απόδοση της απομάκρυνσης χρωμίου σε αναερόβιες συνθήκες ήταν υψηλότερη από την αντίστοιχη σε αερόβιες συνθήκες, για οποιαδήποτε τιμή συγκέντρωσης γλυκόζης.

Οι ερευνητές αναφέρουν ότι όταν τα αποθέματα γλυκόζης είναι υψηλά, πιθανώς, η μη εγκλιματισμένη βιομάζα ιλύος προτιμά να χρησιμοποιεί γλυκόζη στις μεταβολικές της δραστηριότητες από το να ανάγει το Cr(VI). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου να είναι μεγαλύτερη όταν η συγκέντρωση της γλυκόζης είναι μικρότερη. Βέβαια, οι ερευνητές αναφέρουν χαρακτηριστικά ότι, η συγκέντρωση της γλυκόζης δεν πρέπει να περιοριστεί σε τέτοιο βαθμό ώστε να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Chen et al., 2005).

Οι Chen et al. Μελέτησαν, επίσης, την απομάκρυνση χρωμίου (VI) σε συνεχές αναερόβιο-αερόβιο σύστημα ενεργού ιλύος με βασικό παράγοντα τη συγκέντρωση του υποστρώματος γλυκόζης. Στο συνεχές μακροπρόθεσμο σύστημα (λειτουργήσε 100 ημέρες), η συγκέντρωση ιλύος (MLSS) ισούταν με 3500 mg/l, η συγκέντρωση του COD με 1125 mg/l και η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου κυμαίνονταν από 20 mg/l έως 60 mg/l.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η συγκέντρωση τόσο του ολικού όσο και του εξασθενούς χρωμίου καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συνεχούς συστήματος.



Διάγραμμα 2.5: Επίδραση της αύξησης της εισερχόμενης συγκέντρωσης  $\text{Cr}^{6+}$  στις συγκεντρώσεις του χρωμίου στην εκροή του συστήματος. (Πηγή: Chen et al., 2005)

Σύμφωνα με το ανωτέρω διάγραμμα, παρατηρούμε ότι την τελευταία περίοδο λειτουργίας (συγκεκριμένα μετά την 83<sup>η</sup> ημέρα) χωρίς να αυξηθεί επιπλέον η εισερχόμενη συγκέντρωση του  $\text{Cr}^{6+}$  (60 mg/d) αυξήθηκε η εισερχόμενη συγκέντρωση της γλυκόζης (από 1125 mg/l σε 1500 mg/l). Το γεγονός αυτό οδήγησε στην αύξηση των τιμών της συγκέντρωσης τόσο του εξασθενούς όσο και του ολικού χρωμίου στην εκροή. Παρόλα αυτά, μετά από δύο μέρες παρατηρείται μια σταδιακή μείωση των τιμών των συγκεντρώσεων χρωμίου, έως ότου προς το τέλος της περιόδου λειτουργίας (μετά την 95<sup>η</sup> ημέρα) οι τιμές αυτές να σταθεροποιηθούν.

Όπως διαπιστώθηκε από το συνεχές αναερόβιο-αερόβιο πείραμα αλλά και από το προηγούμενο πείραμα που πραγματοποίησαν οι Chen et al., η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης μειώνει την απομάκρυνση του χρωμίου. Παρόλα αυτά, λόγω της εγκλιματισμένης βιομάζας που διαθέτει ο συνεχής αντιδραστήρας παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου επανέρχονται στα προηγούμενα επίπεδα κάτι που δε συμβαίνει με τα ασυνεχή συστήματα. Συνοψίζοντας, σύμφωνα με τους ερευνητές η αύξηση της γλυκόζης επέφερε τελικά αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης του χρωμίου.

Μια πιο πρόσφατη μελέτη πραγματοποιήθηκε από τους Tekerlorouliou et al. (2010), σε batch αντιδραστήρες με βιομηχανική ιλύ μονάδος επιμεταλλώσεων. Σκοπός της ήταν να εξετάσει την αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα (δύο πηγές άνθρακα) το οξικό νάτριο και τη ζάχαρη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η γλυκόζη έχει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης  $\text{Cr}^{6+}$  απ' ότι το οξικό άλας. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι η αλλαγή του υποστρώματος οδήγησε και σε αλλαγή της μικροβιακής κοινότητας που επικρατούσε, από βακτήρια σε μύκητες. Αυτός ήταν και ο λόγος που το οξικό νάτριο δεν εμφάνισε ιδιαίτερα καλές αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση χρωμίου.

Μια επιπλέον μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Singh et al. (2011), ασχολείται με την επίδραση των διάφορων πηγών άνθρακα στην απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν θειογενή βακτήρια που προέρχονταν από αναερόβιο χωνευτή από μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων. Αρχικά, η βιομάζα διατηρήθηκε υπό αναερόβιες συνθήκες για 7 ημέρες στους  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ώστε να αναπτυχθούν αναερόβια βακτήρια. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκαν 100 ml και 400 ml αποστειρωμένου μέσου ανάπτυξης σε αντιδραστήρα συνολικού όγκου 500 ml. Η σύνθεση του μέσου ανάπτυξης αποτελούνταν από:

- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : 0,5 mg/l
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 1,0 mg/l
- $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 2,0 mg/l
- $\text{CaCl}_2$ : 0,06 mg/l
- $\text{FeSO}_4$ : 0,005 mg/l
- Κιτρικό νάτριο: 0,3 mg/l
- Εκχύλισμα ζύμης: 0,1 mg/l
- Γαλακτικό νάτριο: 15 ml

Η επίδραση των διαφόρων πηγών άνθρακα μελετήθηκε χρησιμοποιώντας το μέσο ανάπτυξης, τροποποιημένο κάθε φορά με διάφορες πηγές άνθρακα, όπως γαλακτικό νάτριο, γλυκόζη, σακχαρόζη και φρουκτόζη. Παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των πηγών άνθρακα που προστέθηκαν :

- Γλυκόζη: 5,0 mg/l
- Φρουκτόζη: 5,0 mg/l
- Σακχαρόζη: 5,9 g/l
- Γαλακτικό νάτριο: 15 ml/l

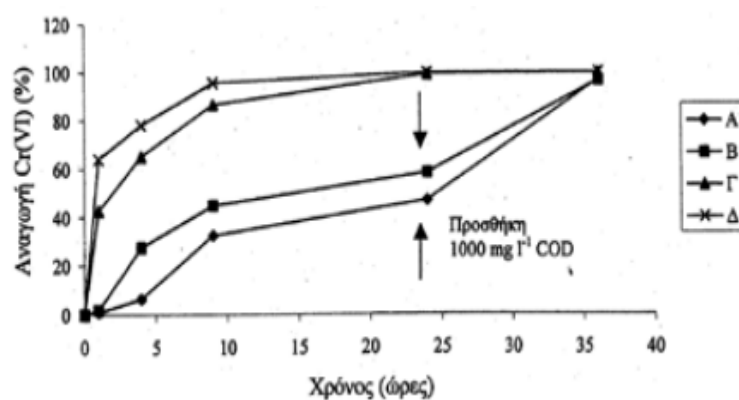
Οι διάφορες πηγές άνθρακα (που αναφέρονται παραπάνω) είχαν τροποποιηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα να είναι περίπου 2,58%.

Σύμφωνα με τους μελετητές, η πηγή άνθρακα που παρουσίασε τη μέγιστη απομάκρυνση χρωμίου (96,7%) ήταν τα γαλακτικά ιόντα, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στις υψηλότερες τιμές του pH που επικρατούσαν. Τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου παρουσίασαν η φρουκτόζη και η γλυκόζη με τιμές ίσες με 58,4% και 68,2% αντίστοιχα.

Οι Stasinakis et al., (2002), απέδειξαν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να περιοριστεί από το δότη ηλεκτρονίων. Αρχικά, πραγματοποίησαν πειράματα σε αντιδραστήρα που περιείχε βιομάζα και  $\text{Cr}^{6+}$ , αλλά δε διέθετε υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε αυτόν τον αντιδραστήρα δεν πραγματοποιήθηκε αναγωγή του χρωμίου.

Στη συνέχεια, πραγματοποίησαν πειράματα batch με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις οξικού οξέος (100, 500, 1000, 2000 mg COD/l) χρησιμοποιώντας αερόβια μη εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ. Τα πειράματα έγιναν με αρχική συγκέντρωση  $\text{Cr}^{6+}$  ίση με 5 mg/l και αρχική συγκέντρωση MLSS ίση με 4000 mg/l, με

στόχο τη διερεύνηση της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της αναγωγής του  $\text{Cr}^{6+}$ .



Διάγραμμα 2.6: Η % αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  σε αρχικές συγκεντρώσεις COD: 100 mg/l (Α), 500 mg/l (Β), 1000 mg/l (Γ) και 2000 mg/l (Δ). (Πηγή: Stasinakis et al., 2002)

Από το παραπάνω διάγραμμα, προκύπτει ότι τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης παρουσιάστηκαν όταν η αρχική συγκέντρωση ήταν χαμηλή (100 και 500 mg/l αντίστοιχα). Ωστόσο, όταν στους αντιδραστήρες με τη χαμηλή συγκέντρωση COD, προστέθηκε υπόστρωμα συγκέντρωσης 1000 mg COD/l, 24 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος, διαπιστώθηκε πλήρης αναγωγή του υπολειμματικού χρωμίου.

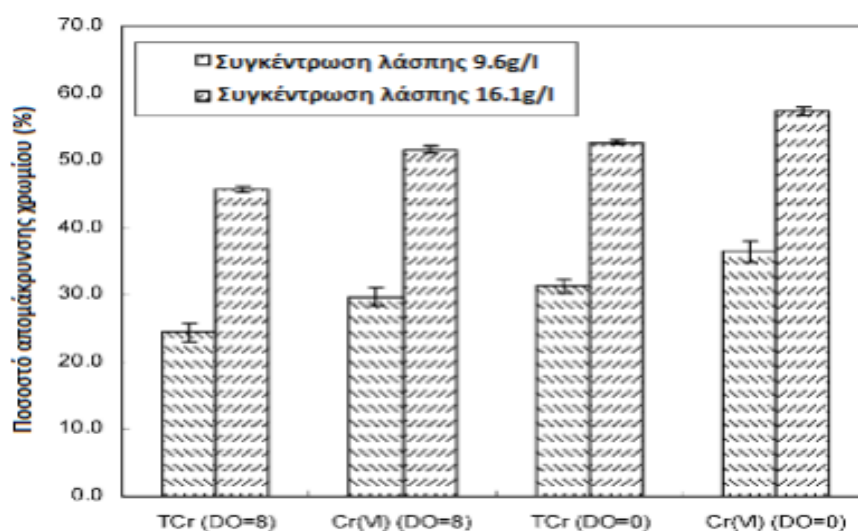
### 2.5.3. Επίδραση Συγκέντρωσης Ενεργού Ιλύος (MLSS)

Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμικτο υγρό (MLSS), αποτελούν μια εκτίμηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών του αντιδραστήρα, ενώ η συγκέντρωσή τους επιδρά και στην αναγωγή του εξασθενούς.

Για να διαπιστωθεί τι είδους επίδραση έχουν τα στερεά στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου οι Shen and Wang (1994a), πραγματοποίησαν μελέτη σε

καλλιέργεια στελέχους *E. coli* ATCC 33456. Από τα αποτελέσματα της μελέτης, διαπίστωσαν ότι η αύξηση των στερεών ευνόησε την αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$ . Πιο συγκεκριμένα, μόνο όταν υπήρξε υψηλή συγκέντρωση στερεών παρατηρήθηκε πλήρης απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο, ο ειδικός ρυθμός απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου μειώθηκε με την αύξηση των MLSS.

Για να διερευνήσουν την επίδραση των MLSS στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου οι Chen et al., (2005), πραγματοποίησαν μελέτη εξετάζοντας δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις λύος (MLSS = 9,6 και 16,1 mg/l αντίστοιχα) υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (DO = 0 και 8 mg/l αντίστοιχα). Στα συστήματα γινόταν προσθήκη εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 40,52 mg/l. Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα, προκύπτει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας βελτίωσε την απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου.



Διάγραμμα 2.7: Επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού λύος στην απομάκρυνση χρωμίου (Πηγή: Chen et al., 2005a).



Πίνακας 2.4: Επίδραση συγκέντρωσης υλός στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου.

Activated sludge MLSS (g/l)	Time (h)	DO (mg/l)	Chromium removed (mg/g, MLSS)		
				Cr(VI)	TCr
9.6	24	0	Average	1.54	1.32
			STDEV <sup>a</sup>	0.07	0.04
	48	8	Average	1.26	1.03
			STDEV	0.06	0.06
		0	Average	1.87	1.69
			STDEV	0.07	0.06
8	Average	1.60	1.27		
	STDEV	0.06	0.04		
16.1	24	0	Average	1.44	1.32
			STDEV	0.02	0.03
	48	8	Average	1.30	1.15
			STDEV	0.01	0.01
		0	Average	1.76	1.62
			STDEV	0.04	0.03
	8	Average	1.67	1.51	
		STDEV	0.03	0.03	

<sup>a</sup> Abbreviation STDEV: standard deviation.

(Πηγή: Chen et al., 2005a).

Οι ερευνητές θέλοντας να δώσουν μια πιθανή εξήγηση για την αύξηση της απομάκρυνσης του χρωμίου αυξανόμενων των στερεών, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι όταν με την αύξηση των MLSS αυξάνονται και οι διαθέσιμες περιοχές προσρόφησης, στις οποίες αφού το χρώμιο προσροφηθεί μπορεί έπειτα να αναχθεί.

Ωστόσο, παρατηρώντας τον ανωτέρω πίνακα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η επίδραση της αύξησης των MLSS, στην ειδική απομάκρυνση χρωμίου, ανά μονάδα μικροοργανισμού, είναι λιγότερο σημαντική σε συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου ίση με 8 mg/l. Οι ερευνητές καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι για να βελτιωθεί η ειδική ταχύτητα αναγωγής θα πρέπει να αυξηθούν πάρα πολύ τα MLSS, γεγονός που κρίνεται οικονομικά ασύμφορο.

Παρόμοια ευρήματα έχουν αναφερθεί και από τους Chen and Hao (1996), όπου αναφέρουν χαρακτηριστικά ότι σε πειράματα που πραγματοποίησαν, η αύξηση των στερεών φαίνεται να επηρέασε θετικά την αναγωγή του Cr<sup>6+</sup>.

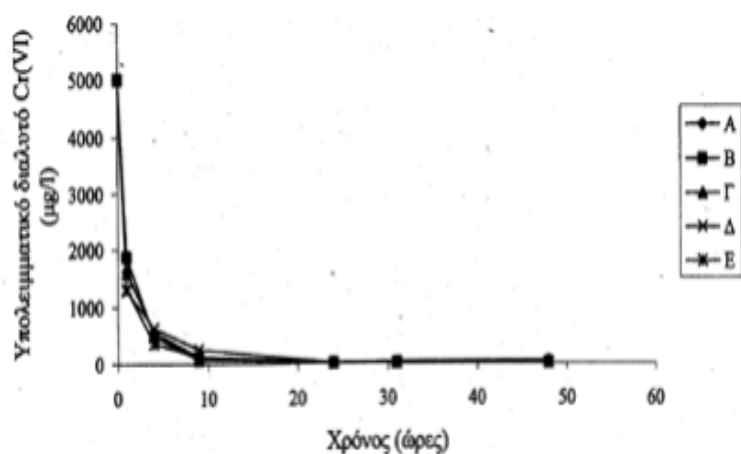
Η επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού λύου μελετήθηκε και από τους Stasinakis et al. (2002), χρησιμοποιώντας πέντε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις MLSS και για τους πέντε αντιδραστήρες:

- A= 10000 mg/l
- B= 5600 mg/l
- Γ= 3400 mg/l
- Δ= 1720 mg/l
- Ε= 1180 mg/l

Η αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ισούταν με  $\text{Cr}^{6+} = 5\text{mg/l}$  ενώ η συγκέντρωση του εισερχόμενου COD ήταν 1000 mg/l.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις διαλυτού  $\text{Cr}^{6+}$  στην εκροή και για τους πέντε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής.



Διάγραμμα 2.8: Η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων MLSS στην απομάκρυνση του  $\text{Cr}^{6+}$  για αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής. (Πηγή: Stasinakis et al., 2002)

Από το παραπάνω διάγραμμα, διαπιστώθηκε ότι τόσο η απομάκρυνση του χρωμίου όσο και η μέση ταχύτητα αναγωγής του δεν επηρεάστηκαν από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών. Σύμφωνα με τους ερευνητές η πλήρης αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (εντός των 24 ωρών) οφείλεται στη μικρή αρχική συγκέντρωση του χρωμίου και στην υψηλή συγκέντρωση των MLSS.

Το 1998, οι Philip et al., μελέτησαν την αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών. Πιο συγκεκριμένα, προσπάθησαν να βρουν το μέγιστο ποσοστό χρωμίου που μπορεί να ανάξουν οι μικροοργανισμοί χωρίς να επηρεάζονται από την τοξικότητα του.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, σε κύτταρα με συγκέντρωση 500 mg/l παρουσιάστηκε μειωμένη ικανότητα αναγωγής (φαινόμενα κορεσμού) ύστερα από αρχικές συγκεντρώσεις  $\text{Cr}^{6+}$  της τάξης των 50-250 mg/l. Η οριακή αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκε από 0,10 έως 0,50 mg  $\text{Cr}^{6+}$ /g MLSS.

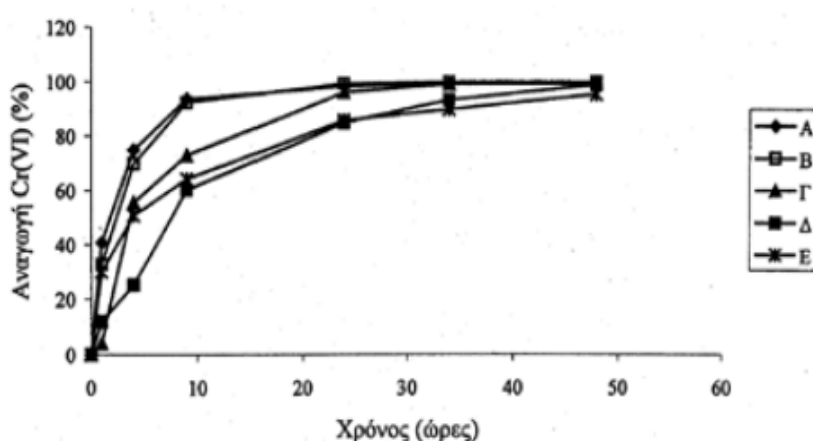
#### **2.5.4. Επίδραση της Αρχικής Συγκέντρωσης Cr(VI)**

Στη βιβλιογραφία έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για τον τρόπο με τον οποίο η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου επηρεάζει την αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών. Τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών παρουσιάζονται παρακάτω.

**2000:** Οι Chirva and Wang πραγματοποίησαν μελέτη που διερευνούσε κατά πόσο η αρχική συγκέντρωση χρωμίου μπορεί να επηρεάσει τη συνολική απομάκρυνση του χρωμίου. Από τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης προέκυψε ότι αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης  $\text{Cr}^{6+}$ , μέχρι την τιμή των 20 mg/l, αυξήθηκε και η μέση απόδοση αναγωγής του  $\text{Cr}^{6+}$ .

**2002:** Οι Stasinakis et al διερεύνησαν τη δυνατότητα αναγωγής του Cr(VI) σε batch πειράματα με αερόβια μη εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικοί αντιδραστήρες στους οποίους επιλέχτηκε να προστεθεί διαδοχικά διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cr<sup>6+</sup>. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου και για τους πέντε αντιδραστήρες: A= 0.5 mg/l, B= 1.0 mg/l, Γ= 3.0 mg/l, Δ= 5.0 mg/l, E= 10.0 mg/l.

Στα συστήματα αυτά η συγκέντρωση ιλύος ισούταν με 4000 mg/l ενώ η συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος με 1000 mg COD/l. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του χρωμίου και για τους πέντε αντιδραστήρες.



Διάγραμμα 2.9: Η ποσοστιαία αναγωγή του Cr<sup>6+</sup> σε πειράματα με διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου. (Πηγή: Stasinakis et al., 2002)

Σύμφωνα με τους ερευνητές, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) επηρέασε το χρόνο που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση του ρύπου. Καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης φαίνεται να παρουσιάζουν οι αντιδραστήρες A (0.5 mg/l) και B (1.0 mg/l) καθώς μετά τις πρώτες 9 ώρες λειτουργίας είχαν απομακρύνει το 90% της αρχικής συγκέντρωσης του Cr<sup>6+</sup>. Οι υπόλοιποι τρεις αντιδραστήρες Γ (3.0 mg/l), Δ (5.0 mg/l) και E (10.0 mg/l), κατάφεραν να εμφανίσουν τα ίδια ποσοστά απομάκρυνσης μετά από 24, 34 και 48 ώρες λειτουργίας αντίστοιχα.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μέσων ρυθμών απομάκρυνσης του Cr<sup>6+</sup> μετά τις 9 πρώτες ώρες λειτουργίας των αντιδραστήρων.

Πίνακας 2.5: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr<sup>6+</sup> στο μέσο ρυθμό αναγωγής του Cr<sup>6+</sup>.

Initial Cr(VI) (mg l <sup>-1</sup> )	Average rate of Cr(VI) reduction (mg l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
0,5	0,052
1	0,103
3	0,24
5	0,33
10	0,71

(Πηγή: Stasinakis et al., 2002)

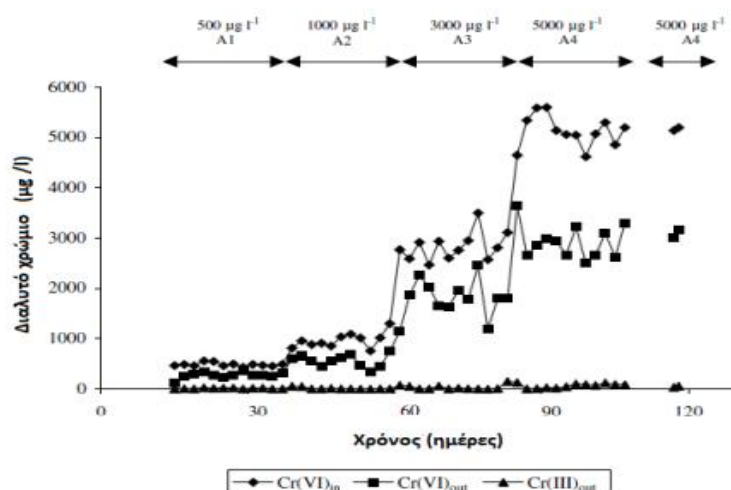
Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, η μέση ταχύτητα αναγωγής του Cr<sup>6+</sup> μετά τις 9 πρώτες ώρες αυξάνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης Cr<sup>6+</sup> στην είσοδο του συστήματος.

**2004:** Οι ίδιοι ερευνητές αυτή τη φορά πραγματοποίησαν πειράματα για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, σε μονάδες συνεχούς ροής. Συνολικά λειτούργησαν δύο όμοιες μονάδες επεξεργασίας οι οποίες αποτελούνταν: από μια μονάδα αερισμού και μια δεξαμενή καθίζησης. Από τις δύο μονάδες, η πρώτη (μονάδα Α) λειτούργησε σαν ομάδα έλεγχου (δεν γινόταν προσθήκη Cr<sup>6+</sup>) ενώ η δεύτερη (ομάδα Β) λειτούργησε προσθέτοντας διαδοχικά πέντε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, προστέθηκαν διαδοχικά οι εξής συγκεντρώσεις: 0.5 , 1, 3 και 5 mg/l. Παρακάτω παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση του συστήματος συνεχούς ροής.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα ροής των αερόβιων πιλοτικών μονάδων ενεργού ιλύος Α και Β για την απομάκρυνση Cr(VI). (Πηγή: Statinakis et al., 2004)

Στα εν λόγω συστήματα, η συγκέντρωση ιλύος κυμάνθηκε από 1500 έως 2900 mg/l, ενώ ο χρόνος παραμονής των στερεών ισούταν με 8 ημέρες. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου καθώς και η συγκέντρωση διαλυτού χρωμίου στην εκροή (τρισθενές και εξασθενές).



Διάγραμμα 2.10: Συγκέντρωση των μορφών του διαλυτού χρωμίου στην εισροή και την εκροή του συστήματος Β.

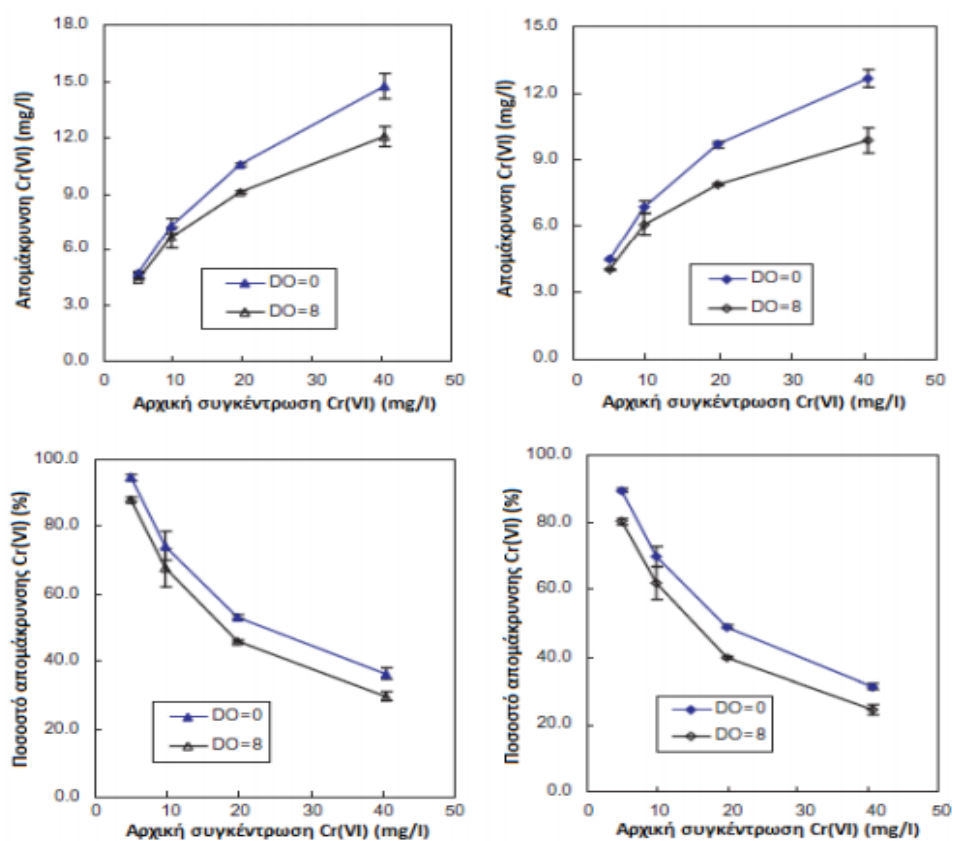
Σύμφωνα με τους ερευνητές η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση Cr(VI) για τις τέσσερις διαφορετικές τιμές εισόδου που μελετήθηκαν, ισούταν με  $41.5 \pm 11\%$  και βρέθηκε ανεξάρτητη της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI).

**2005:** Οι Chen et al. (2005) πραγματοποίησαν batch πειράματα για τη μελέτη των περιβαλλοντικών στοιχείων που επηρεάζουν τη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου από συνθετικά λύματα. Σε αυτά τα πειράματα μελέτησαν και τη συσχέτιση

της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου με την αναγωγή του εξασθενούς. Οι διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr<sup>6+</sup> με τις οποίες τροφοδοτούνταν τα πειράματα είναι: 5 mg/l, 9,81 mg/l, 19,80 mg/l, 40,52 mg/l.

Τα πειράματα διεξήχθησαν υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες ενώ η συγκέντρωση της λύος σε αυτά ισούταν με 9600 mg/l.

Τα αποτελέσματα της εν λόγω μελέτης παρατίθενται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διαγράμματα 2.11: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου. (Πηγή: Chen et al., 2005a)

Σύμφωνα με τους ερευνητές, η απομάκρυνση του χρωμίου (σε mg/l) αυξήθηκε με την αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης του χρωμίου. Αντίθετα όμως παρατηρήθηκε μείωση στην % απομάκρυνση του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου. Το γεγονός αυτό (σύμφωνα με του ερευνητές) μπορεί να οφείλεται στην

τοξική δράση του Cr(VI) που σε υψηλές συγκεντρώσεις αναστέλλει τη βιολογική δραστηριότητα.

**2005:** Σε μελέτη τους, οι Chen et al. διερεύνησαν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε αναερόβια-αερόβια εργαστηριακή μονάδα συνεχούς ροής. Οι αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου που πρόσθεταν στο σύστημα καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ισούσαν με: 20 mg/l, 40 mg/l και 60 mg/l. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι, όταν αυξάνονταν οι τιμές συγκέντρωσης χρωμίου στην είσοδο (από 20 σε 40 mg/l και από 40 σε 60 mg/l) η απομάκρυνση τόσο του ολικού όσο και του εξασθενούς χρωμίου μειωνόταν τις πρώτες μέρες επαφής ενώ στη συνέχεια αυξάνονταν. Επομένως, η αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης χρωμίου επηρεάζει αρνητικά την απόδοση μόνο κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας.

**2006:** Οι Quan et al., μελετώντας τη μείωση του Cr(VI) σε 3 στελέχη του γένους *Bacillus*, διαπίστωσαν ότι η επιπρόσθετη συγκέντρωση χρωμίου δεν επηρέαζε αρνητικά την ανάπτυξη της κοινότητας.

**2007:** Οι Caravelli et al, μελέτησαν την αναγωγική ικανότητα του *Sphaerotilus natans* (νηματοειδής μικροοργανισμός). Σύμφωνα με τους ερευνητές ο μικροοργανισμός χρησιμοποιώντας γλυκόζη ως πηγή άνθρακα υπό αερόβιες συνθήκες κατάφερε να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο σε διάφορες τιμές συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου από 4,5 έως και 80 mg/l. Από τα αποτελέσματα, προκύπτει ότι αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) και /ή την αρχική συγκέντρωση της βιομάζας, αυξήθηκαν και τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cr(VI).

**2009:** Οι Orozco et al. πραγματοποίησαν πειράματα με αερόβια ενεργό ιλύ και διαφορετικές τιμές εισερχόμενης συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου: 25 mg/l, 50 mg/l και 100 mg/l. Η συγκέντρωση ιλύος διατηρήθηκε σταθερή και ίση με  $700 \pm 50$  mg/l, ενώ η συγκέντρωση του COD ισούσαν με 5000 mg/l. Με βάση τα εξαγόμενα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης  $\text{Cr}^{6+}$  μειώνεται η απόδοση ως προς την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.



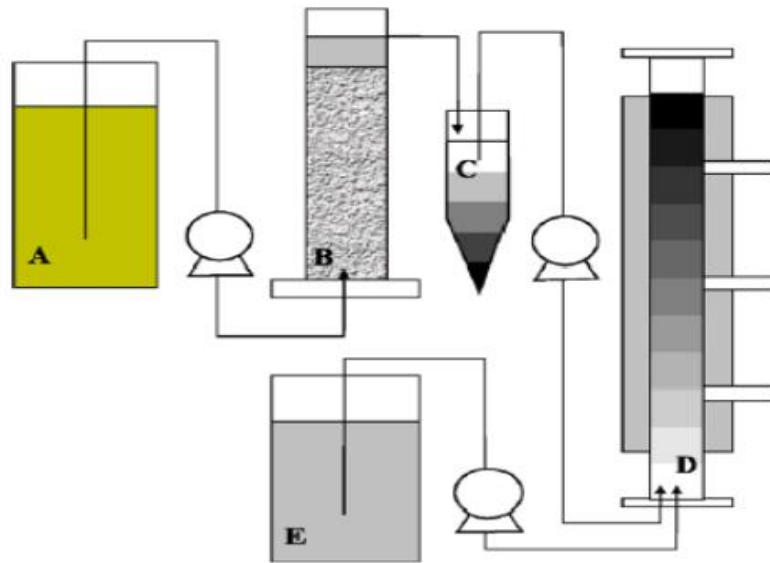
### 2.5.5. Αναερόβια Βιολογική Απομάκρυνση Cr(VI) από Θειογενή Βακτήρια

Στο παρελθόν, η αναερόβια αναγωγή του Cr(VI) θεωρήθηκε ως μια τυχαία διαδικασία που δεν παρέχει ενέργεια για τη μικροβιακή ανάπτυξη (Wang και Shen, 1995). Πιο πρόσφατα ωστόσο, από μια SRB (sulfate reducing bacteria) απομόνωση βρέθηκε ότι η ενέργεια που παράγεται κατά τη διάρκεια της αναερόβιας μείωσης του Cr(VI), χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς (Tebo και Obratzsova, 1998).

Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν κάποια θειοαναγωγικά βακτήρια (SRB) των οποίων τα προϊόντα χρησιμοποιούνται για να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές.

Απουσία οξυγόνου, το Cr(VI) μπορεί να χρησιμεύσει ως δέκτης ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα για ένα μεγάλο φάσμα δοτών ηλεκτρονίων (Wang, 2000).

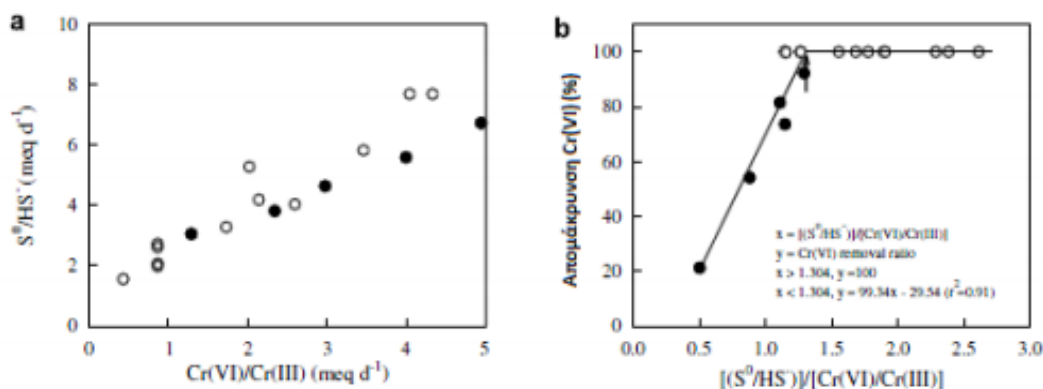
Το 2007, οι Seop et al., μελέτησαν την αναγωγή του Cr(VI) σε έναν θειογενή αντιδραστήρα που περιείχε υψηλές συγκεντρώσεις  $SO_4^{2-}$ . Τα λύματα που χρησιμοποίησαν, προέρχονταν από διεργασία ηλεκτρόλυσης (EW) και ήταν επιβαρυσμένα με βαρέα μέταλλα Cr ( $225 \pm 5$  mg / l), Cu ( $36,5 \pm 2,5$  mg/l) και Ni ( $54,5 \pm 5,0$ mg/l), αλλά και Fe, Zn, Sn και Ag σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται το σύστημα επεξεργασίας που χρησιμοποίησαν οι ερευνητές.



Σχήμα 2.4: Σχηματικό διάγραμμα συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων ηλεκτρόλυσης. (Πηγή: Seop Chang et al.,2007)

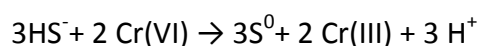
Αρχικά, τα λύματα από την ηλεκτρόλυση, τα οποία ήταν όξινα, τοποθετούνταν σε αλκαλικό αντιδραστήρα με ασβεστόλιθο ώστε να εξουδετερωθεί η οξύτητά τους. Έπειτα, η έξοδος του αντιδραστήρα μαζί με λύματα από ένα εργοστάσιο επεξεργασίας αμύλου (SPW), οδηγούνταν για περαιτέρω επεξεργασία σε ένα βιοαντιδραστήρα. Η προσθήκη λυμάτων από την επεξεργασία αμύλου είχε σκοπό να συμπληρώσει το δότη ηλεκτρονίων που χρειάζονται τα θειογενή βακτήρια για να ανάξουν το εξασθενές χρώμιο.

Οι ερευνητές θέλησαν να διαπιστώσουν εάν το χρώμιο ανάγεται βιολογικά ή χημικά, μέσω της οξείδωσης του παραγόμενου από τα θειοαναγωγικά βακτήρια,  $HS^-$  σε στοιχειακό  $S^0$ . Η αρχική τους υπόθεση ήταν, ότι αν το  $Cr^{6+}$  αναγόταν κυρίως βιολογικά, τότε το  $HS^-$  θα συσσωρεύονταν ταχέως στο διάλυμα, εφόσον δε θα οξειδώνονταν από το  $Cr^{6+}$  σε στοιχειακό θείο. Ωστόσο, όταν ανιχνεύθηκε  $Cr(VI)$ , δεν ανιχνεύτηκαν στην εκροή  $HS^-$ . Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζεται η σχέση μεταξύ της παραγωγής  $HS^-$  και αναγωγής του  $Cr(VI)$ , με το  $HS^-$  να βρίσκεται σε περίσσεια.



Διαγράμματα 2.12: Συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού αναγωγής του Cr(VI) και του ρυθμού παραγωγής HS<sup>-</sup>(a) (Πηγή: Chang et al.,2007).

Τελικά, οι ερευνητές κατέληξαν ότι η πιο πιθανή αντίδραση για την αναγωγή του Cr(VI) είναι αυτή που ακολουθεί:



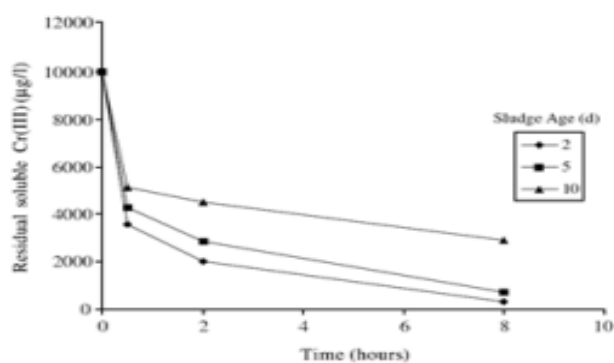
Η στοιχειομετρική ανάλυση έδειξε ότι το 63% περίπου των ηλεκτρονίων από την κατανάλωση οργανικών χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή των θεικών. Ενώ για την πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI) χρειάστηκε περίπου 30% περίσσεια HS<sup>-</sup>. Η πλήρης απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου επετεύχθη όταν τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια για την αναγωγή των θεικών προς στοιχειακό θείο ήταν τουλάχιστον 1.3 φορές υψηλότερα από ό,τι για την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Τελικά, οι ερευνητές αναφέρουν στα αποτελέσματά τους ότι η αναγωγή του Cr(VI) είναι δυνατή κάτω από αναερόβιες συνθήκες πλούσιες σε θειικά, καθώς τα σουλφίδια που παράγονται από τη βιο-αναγωγή των θεικών συμβάλλουν στην αναγωγή του Cr(VI).

### 2.5.6. Προσρόφηση και Κατακρήμνιση Τρισθενούς Χρωμίου

Όπως διαπιστώθηκε και από την παραπάνω βιβλιογραφική ανασκόπηση, η βιολογική αναγωγή σε συστήματα ενεργού ιλύος έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Για να απομακρυνθεί με τη σειρά του το τρισθενές, θα πρέπει είτε να προσροφηθεί είτε να κατακρημνιστεί. Πιο συγκεκριμένα το τρισθενές χρώμιο δρα ως αντιδρών για τις διεργασίες της προσρόφησης και της κατακρήμνισης.

Η προσρόφηση του χρωμίου έχει μελετηθεί από διάφορους μελετητές και με διαφορετικά υλικά προσρόφησης. Αναλυτικότερα:

**2002:** Οι Stasinakis et al. πραγματοποίησαν batch πειράματα για να διαπιστώσουν την προσροφητική ικανότητα της ενεργού ιλύος. Συγκεκριμένα έλεγξαν την ικανότητα προσρόφησης τόσο του εξασθενούς όσο και του τρισθενούς χρωμίου σε μη εγκλιματισμένη βιομάζα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το τρισθενές χρώμιο ανέπτυξε τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε ποσοστό περίπου 95% έναντι 15% του εξασθενούς χρωμίου. Σε πειράματα που πραγματοποίησαν με διαφορετικές ηλικίες ενεργού ιλύος, διαπίστωσαν ότι σε μικρότερες ηλικίες ιλύος έχουμε καλύτερη απομάκρυνση Cr(III). Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με την ηλικία της ιλύος.

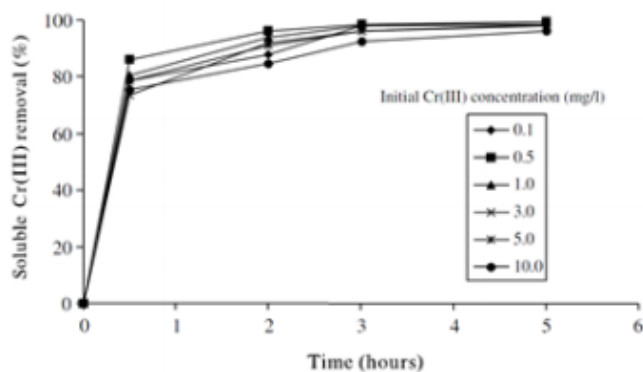


Διάγραμμα 2.13: Συγκέντρωση διαλυτού Cr<sup>3+</sup> στην εκροή σε διαφορετικές ηλικίες ιλύος. (Πηγή: Stasinakis et al., 2002)

Επίσης, οι ερευνητές πραγματοποίησαν πειράματα χρησιμοποιώντας εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ. Σύμφωνα με τους τελευταίους, η απομάκρυνση του τρισθενούς ήταν αισθητά μειωμένη με τη χρήση εγκλιματισμένης βιομάζας. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η εγκλιματισμένη βιομάζα διαθέτει λιγότερες θέσεις προσρόφησης (από τη μη εγκλιματισμένη), καθώς λειτούργησε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Οι ερευνητές μελέτησαν και τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζει η συγκέντρωση των MLSS και η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου την προσρόφηση του Cr(III). Τελικά, διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση των στερεών αυξάνεται και η απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου, γεγονός αναμενόμενο καθώς αυξάνονται οι θέσεις προσρόφησης.

Όσον αφορά στην αρχική συγκέντρωση χρωμίου πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις τρισθενούς χρωμίου (από 0,1 έως 10mg/l). Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων.



Διάγραμμα 2.14: Συσχέτιση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης διαλυτού Cr<sup>3+</sup> σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις του. (Πηγή: Stasinakis et al., 2002)

Με βάση το ανωτέρω γράφημα, διαπιστώνουμε ότι κατά τη διάρκεια της πρώτης μισής ώρας του πειράματος, όλα τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cr<sup>3+</sup> ήταν ιδιαίτερα υψηλά για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν.

**2006:** Οι Cheng et al., αναφέρουν ότι η επεξεργασμένη ιλύς από μονάδα παραγωγής κρασιού (WPWS) αποτελεί ένα εξαιρετικό προσροφητικό μέσο για τη ρόφηση των βαρέων μετάλλων (π.χ. χρωμίου). Η αύξηση της συγκέντρωσης του Cr(VI), φαίνεται να μειώνει το ρυθμό διάχυσης των μεταλλικών ιόντων στην εξωτερική στοιβάδα της επεξεργασμένης ιλύος από κρασί (WPWS), γεγονός που μειώνει και το ποσοστό απορρόφησης. Οι καρβοξυλικές ομάδες ήταν εκείνες που διαδραμάτισαν το σημαντικότερο ρόλο στην προσρόφηση. Όλα τα πειράματα που πραγματοποίησαν οι ερευνητές έλαβαν χώρα σε τιμή pH ίση με 2. Με την αύξηση της τιμής του pH σε 4,2 παρατηρήθηκε μείωση της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Διαπιστώθηκε επίσης ότι το Cr(III) σε ποσοστά από 2 έως 18% παρέμεινε στη διαλυτή φάση και ότι η θερμοκρασία είναι καθοριστικός παράγοντας, καθώς με η αύξησή της προκάλεσε αύξηση της ποσότητας του χρωμίου που απομακρύνονταν.

**2008:** Οι Khambhaty et al., μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα που έχει η νεκρή βιομάζα του θαλάσσιου μύκητα, *Aspergillus niger* ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Αρχικά, οι ερευνητές επέλεξαν να εξετάσουν με ποιο τρόπο η θερμοκρασία επηρεάζει την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν είναι τα εξής:

- Αυξανόμενη της θερμοκρασίας αυξήθηκε και το ποσοστό Cr(VI) που βιο-προσροφήθηκε πάνω στο μύκητα. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε μείωση του χρόνου επαφής που απαιτούνταν για την πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.
- Επιπρόσθετα, διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI) και βιομάζας καθώς και με τη μείωση του pH, αυξήθηκε ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI), δηλαδή ο ρυθμός προσρόφησης του στην επιφάνεια της βιομάζας.

**2010:** Οι Sarabjeet et al., σε έρευνά τους, αναφέρουν ότι υπάρχουν αρκετοί μύκητες που έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο μέσω της προσρόφησης. Ειδικότερα, μελέτησαν τη ζωντανή βιομάζα από διάφορα είδη μυκήτων και κατέληξαν σε συμπεράσματα σχετικά με την αποτελεσματικότητα του καθενός ως προς την βιοπροσρόφηση. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρουν ότι τη μεγαλύτερη απόδοση εμφάνισε ο *Aspergillus terricola*, ενώ ακολουθούν οι *Aspergillus niger* > *Acremonium strictum* > *Aureobasidium pullulans* > *Paecilomyces variotii* > *Aspergillus foetidus* > *Cladosporium resinae*, με το χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης να νατιστοιχεί στον *Phanerochaete chrysosporium*.

**2010:** Εκτός από τη μελέτη της ζωντανής βιομάζας από μύκητες που αναφέρθηκε παραπάνω, μελετήθηκε από τους Sarabjeet S. και Goyal Dinesh, και η νεκρή βιομάζα αυτών. Σε πειράματα προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος διαπιστώθηκε ότι μύκητες όπως *P. chrysosporium*, *C. resinae* και *P. Variotii* παρουσίασαν μια μέγιστη προσροφητική ικανότητα εξασθενούς χρωμίου η οποία ήταν 11.02, 10.69, και 10.35 mg/g ξηρής βιομάζας, αντίστοιχα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο μύκητας *P. Chrysosporium* καθώς κατάφερε να απομακρύνει Cr(VI) από συνθετικά διαλύματα που περιείχαν ποικίλα μέταλλα, όπως επίσης και από βιομηχανικά απόβλητα μειώνοντας το υπολειμματικό Cr(VI) σε τιμές ίσες με 0.1 mg/l.

## 2.6. Συμπεράσματα Βιβλιογραφικής Ανασκόπησης

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση σε ό,τι αφορά στη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου:

- Υπάρχουν πολλά είδη μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα κ.α) τα οποία μπορούν να ανάξουν το εξασθενές χρώμιο.
- Υπάρχουν πολλά διαφορετικά βακτήρια τα οποία μπορούν και ανέχονται το χρώμιο ή/και αντιστέκονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του.
- Η τοξικότητα του χρωμίου φαίνεται ότι επηρεάζει κάποια είδη μικροοργανισμών, ενώ υπάρχουν και μελέτες που αναφέρουν ότι οι μικροοργανισμοί δεν επηρεάζονται από την τοξικότητα του ρύπου.
- Στην πλειοψηφία τους οι μελέτες, αναφέρουν ότι η αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  μειώνεται με την αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου (DO).
- Αυξανόμενη της θερμοκρασίας αυξάνεται και η απόδοση απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.
- Το pH φαίνεται να επηρεάζει συγκεκριμένα είδη μικροοργανισμών ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου.
- Το υπόστρωμα που δρα ως δότης ηλεκτρονίων για την αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  αν δε βρίσκεται σε επάρκεια μπορεί να αναστείλει την απομάκρυνση του εξασθενούς, αποτελεί δηλαδή σοβαρό περιοριστικό παράγοντα.
- Για την επίτευξη της μέγιστης ταχύτητας αναγωγής χρωμίου θα πρέπει το άζωτο και ο άνθρακας να βρίσκονται σε περίσσεια στο σύστημα.



- Από τα υποστρώματα ανάπτυξης της ενεργού ιλύος που μελετήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι αποδοτικότερα ήταν ο ορός του γάλακτος και η γλυκόζη, ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.
- Σε συνεχή συστήματα που διαθέτουν εγκλιματισμένη βιομάζα, η αύξηση του υποστρώματος μπορεί να οδηγήσει αρχικά σε μείωση της απομάκρυνσης του χρωμίου, αλλά μετά από ένα χρονικό διάστημα, στη βελτίωσή της.
- Η αύξηση των MLSS επηρεάζει θετικά την αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  αλλά αρνητικά στο ρυθμό απομάκρυνσής του.
- Η οριακή αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών κυμαίνεται από 0.10 έως 0.50 mg  $\text{Cr}^{6+}$ /gMLSS.
- Υπό αναερόβιες συνθήκες και παρουσία θειϊκών μπορεί να πραγματοποιηθεί αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$ , καθώς τα παραγόμενα σουλφίδια από την βιο-αναγωγή των θειϊκών συμμετέχουν στην αναγωγή του χρωμίου.
- Αυξανόμενη της εισερχόμενης συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται ο απαιτούμενος χρόνος για την απομάκρυνσή του.
- Η αύξηση του εισερχόμενου  $\text{Cr}^{6+}$  σε συστήματα ενεργού ιλύος, τις πρώτες μέρες επαφής μειώνει την απόδοση των συστημάτων, ενώ στη συνέχεια αφού επέλθει εγκλιματισμός της βιομάζας παρουσιάζεται βελτίωση αυτής.
- Το τρισθενές χρώμιο έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι του εξασθενούς χρωμίου.
- Οι μικρότερες ηλικίες ιλύος και η αύξηση των MLSS, ευνοούν την απομάκρυνση του  $\text{Cr(III)}$ , ενώ η απομάκρυνσή του μειώνεται αισθητά όταν χρησιμοποιηθεί εγκλιματισμένη βιομάζα.

- Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορα είδη ζωντανής και νεκρής βιομάζας από μύκητες τα οποία μπορούν να απομακρύνουν το Cr(VI) μέσω προσρόφησης.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην αύξηση του ποσοστού του εξασθενούς χρωμίου που βιο-προσροφάται. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί και σε μείωση του χρόνου επαφής που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου.

## 2.7. Τεχνικές – Εφαρμογή

Πρόσφατες επιστημονικές μελέτες αποδεικνύουν το συνεχόμενα αυξανόμενο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας προς τη βιολογική επεξεργασία.

Η διαδικασία της βιολογικής επεξεργασίας τυπικά συμβαίνει σε όλες τις ρυπασμένες περιοχές, αλλά με διαφορετικό βαθμό αποτελεσματικότητας, που κάθε φορά εξαρτάται από το είδος και τις συγκεντρώσεις των ρύπων που είναι παρόντες, καθώς και από τα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του υδροφόρου.

Η διαδικασία αυτή μπορεί να μειώσει τους κινδύνους που εγκυμονεί η ρυπασμένη περιοχή με διάφορους τρόπους:

1. Ο ρύπος μπορεί να μετατραπεί σε μία λιγότερο τοξική μορφή μέσα από καταστροφικές διαδικασίες, όπως η βιοαποικοδόμηση ή οι αβιοτικές μετατροπές.
2. Τα πιθανά επίπεδα έκθεσης μπορούν να μειωθούν, μειώνοντας τα επίπεδα συγκέντρωσης με τις διαδικασίες της αραίωσης ή της διασποράς.
3. Η κινητικότητα των ρύπων καθώς και η βιοδιαθεσιμότητα μπορούν να μειωθούν μέσα από τη διαδικασία της ρόφησης στο έδαφος ή στα ορυκτά.

4. Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) μπορεί να μετατραπεί σε μία λιγότερο τοξική μορφή με μικρότερη κινητικότητα δηλαδή σε τρισθενές χρώμιο Cr(III), με τη βοήθεια φυσικών αναγωγικών μέσων.
5. Οι μεταλλικοί ρύποι μπορούν να ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα ορυκτών ή μετάλλων.

Με την προϋπόθεση του περιορισμού της πηγής της ρύπανσης, η βιολογική επεξεργασία μπορεί να αποδειχτεί αποδοτική μέθοδος για να επιτευχθεί ο στόχος της αποκατάστασης ρυπασμένων περιοχών χωρίς την ανάγκη βοήθειας από άλλη πιο δραστική μέθοδο αποκατάστασης. Επίσης, η βιολογική επεξεργασία είναι εφαρμόσιμη και σε περιοχές που δεν είναι έντονα ρυπασμένες.

Πιο συγκεκριμένα, για την περίπτωση του χρωμίου είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε τον κύκλο του χρωμίου στο περιβάλλον. Αλλαγές στη συγκέντρωση των ρυπαντών, του pH, μιας πιθανής οξειδοαναγωγικής και χημικής διαφοροποίησης μπορεί να μειώσουν τη σταθερότητα ενός ρύπου στο πεδίο και κατά συνέπεια να απελευθερωθεί στο περιβάλλον (EPA, 2000).

Για τις μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας, τα στάδια που ακολουθούνται είναι:

1. Εργαστηριακές δοκιμές με σκοπό να προσδιοριστεί ο βαθμός βιο-αποδόμησης των ενώσεων-στόχων από τους ενδογενείς μικροοργανισμούς ή από άλλους τεχνητά προστιθέμενους.
2. Πιλοτική εφαρμογή της μεθόδου (μικρή κλίμακα) είτε στο εργαστήριο, είτε στην προς αποκατάσταση περιοχή με σκοπό να συλλεγούν περισσότερα απαραίτητα στοιχεία για το σχεδιασμό της εφαρμογής της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα.
3. Εφαρμογή της μεθόδου στην προς αποκατάσταση περιοχή ή σε άλλο καθορισμένο και ελεγχόμενο χώρο.

Αξίζει να σημειώσουμε, ότι όταν πρόκειται να εφαρμοστεί μια μέθοδος βιολογικής επεξεργασίας στην προς αποκατάσταση περιοχή, θα πρέπει να υπάρχει πρόβλεψη κατασκευής εγκαταστάσεων για την αποφυγή περιβαλλοντικών επιπτώσεων κατά τη διάρκεια των εργασιών.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα της μεθόδου σε σχέση με τις υπόλοιπες που εφαρμόζονται:

1. Πολύ λιγότερο δαπανηρή η επί τόπου τεχνολογία αποκατάστασης.
2. Μπορεί να αφαιρέσει και τις συγκεντρώσεις του χρωμίου από τα πιο βαθιά στρώματα, κάτι που η κλασική μέθοδος της “άντλησης και επεξεργασίας” δεν είναι ικανή να πραγματοποιήσει.
3. Παραγωγή μικρότερης έντασης αποβλήτων αποκατάστασης, μειωμένη πιθανότητα μεταφοράς των ρύπων από τα ενδιάμεσα μέσα, κάτι που είναι συνήθως συνδεδεμένο με την *ex situ* επεξεργασία και μειωμένο ρίσκο ανθρώπινης έκθεσης στους ρυπαντές.
4. Μικρότερη κατάληψη γης αφού ελάχιστα επιφανειακά οικοδομήματα απαιτούνται. Πιθανή εφαρμογή σε ολόκληρο ή μέρος του δοσμένου πεδίου, ανάλογα με τις συνθήκες στο πεδίο και τους στόχους καθαρισμού.
5. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με κάποια άλλη πιο δραστική τεχνολογία αποκατάστασης ή σαν μέθοδος που ακολουθεί το πέρας κάποιας άλλης επίσης περισσότερο δραστικής.

### 3. Περιγραφή Συστημάτων και Πειραματικών Διατάξεων – Πειραματικό Πρωτόκολλο

#### 3.1. Εισαγωγή

Όπως γίνεται αντιληπτό από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση του 2<sup>ου</sup> Κεφαλαίου, πολλές έρευνες και μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με τη βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υγρά απόβλητα. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν ισχύει και για τη βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από βεβαρυμμένα με αυτό, υπόγεια, πόσιμα ή αρδευτικά ύδατα, παρά το γεγονός ότι η ανάγκη έρευνας των συγκεκριμένων κατηγοριών υδάτων, είναι πλέον επιτακτική.

Πράγματι, πάνω από το 20% όλων των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων της Ευρωπαϊκής Ένωσης απειλείται σοβαρά από ρύπανση. Σε πολλές περιοχές της Ελλάδας και κυρίως στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού έχουν ανιχνευθεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια ύδατα (Γιαννακοπούλου et al, 2010). Η υπάρχουσα κατάσταση, έχει προκαλέσει την ανησυχία και το ενδιαφέρον όχι μόνο του Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής αλλά και της επιστημονικής κοινότητας και του ευρύτερου κοινού, καθώς τα υπόγεια ύδατα της περιοχής αντλούνται και χρησιμοποιούνται για ανθρώπινη κατανάλωση και για άρδευση.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, συμβάλλοντας στην αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος, εξετάζει τρία διαφορετικά συστήματα βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων υπόγειων υδάτων, με στόχο την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Τα συστήματα αυτά ταυτίζονται με αντιδραστήρες διαλείποντος έργου ή αλλιώς SBR, Stirred Batch Reactors. Τέτοιου είδους συστήματα, προτού να εφαρμοστούν στο πεδίο που χρήζει απορρύπανσης, είθισται να μελετώνται σε εργαστηριακή κλίμακα (εργαστηριακός πιλότος), ώστε να

προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας τους αλλά και να αντιμετωπιστούν αποτελεσματικά δυσλειτουργίες που ενδεχομένως να προκύψουν.

Το πειραματικό τμήμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκε από τον Σεπτέμβριο του 2012 έως τον Απρίλιο του 2013, στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, της σχολής Πολιτικών Μηχανικών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Οι στόχοι της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι οι ακόλουθοι:

- Η διερεύνηση της απόδοσης του κάθε συστήματος βιολογικής επεξεργασίας υπόγειου νερού ως προς την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου.
- Η διερεύνηση της τύχης του εξασθενούς χρωμίου κάτω από αναερόβιες συνθήκες.
- Η συγκριτική μελέτη της απόδοσης των αναερόβιων συστημάτων με άλλα συστήματα που ερευνήθηκαν προγενέστερα ή και παράλληλα, δηλαδή η εξέταση των επιμέρους οξειδοαναγωγικών συνθηκών ως προς την απόδοση και την αποτελεσματικότητά τους.
- Η ανάπτυξη εργαλείων σχεδιασμού και λειτουργίας μονάδων με σκοπό να χρησιμοποιηθούν αργότερα σε πλήρους κλίμακας συστήματα βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων νερών.

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται τα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, οι αντίστοιχες πειραματικές διατάξεις, το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε, καθώς και οι μέθοδοι προσδιορισμού των λειτουργικών παραμέτρων τους.

### 3.2. Περιγραφή Συστημάτων και Πειραματικών Διατάξεων

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω επιλέχτηκαν να κατασκευαστούν αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR), οι οποίοι αποτελούν μία χρήσιμη παραλλαγή της συμβατικής μεθόδου του συστήματος της ενεργού ιλύος. Η διαφοροποίηση σε σχέση με τη συμβατική σχεδίαση αντιδραστήρων ενεργού ιλύος είναι ότι στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου ή εναλλασσόμενης λειτουργίας (SBR), οι φάσεις της επεξεργασίας διαχωρίζονται χρονικά και όχι χωρικά καθώς οι φάσεις της τροφοδοσίας, της καθίζησης και της εκκένωσης, διαδέχονται η μία την άλλη. Έτσι, δεν απαιτούνται ξεχωριστές δεξαμενές βιολογικής επεξεργασίας και καθίζησης, αλλά οι δύο αυτές διεργασίες πραγματοποιούνται σε μια κοινή δεξαμενή. Σήμερα λειτουργούν χιλιάδες μονάδες SBR σε όλο τον κόσμο. Τέτοιου είδους συστήματα έχουν το πλεονέκτημα της προσαρμοστικότητας και της ευελιξίας που παρέχει η κυκλική εναλλαγή λειτουργικών φάσεων.

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων λειτούργησαν και μελετήθηκαν τρία αναερόβια συστήματα επεξεργασίας βεβαρυμμένου με Cr(VI) υπόγειου νερού. Όλα τα συστήματα ήταν αναερόβιοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, εκ των οποίων οι δύο λειτουργούσαν με τρεις κύκλους τροφοδοσίας ανά ημέρα, με τη χρήση αυτόματου συστήματος, και διαφορετικό  $\theta_c$  (10 και 20 ημέρες αντίστοιχα), ενώ ο τρίτος με έναν κύκλο τροφοδοσίας ανά ημέρα και χρόνο παραμονής στερεών 10 ημέρες.

Στις επόμενες παραγράφους, περιγράφεται αναλυτικά καθένα από τα τρία συστήματα επεξεργασίας ρυπασμένου με Cr(VI) υπόγειου νερού.

### 3.2.1. Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας Και Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών (Πρώτο Σύστημα)

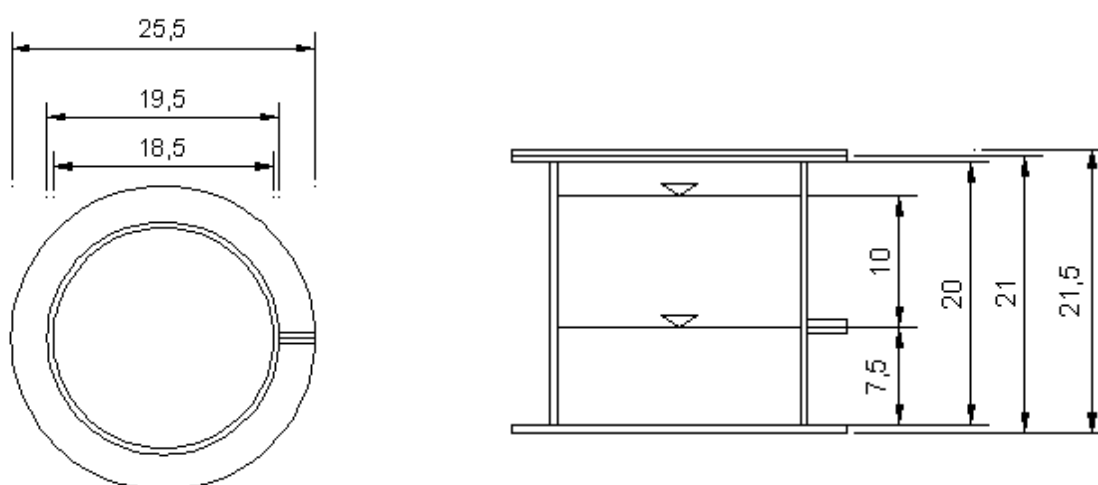
Το εν λόγω σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου ήταν ένας αναερόβιος αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (SBR: Stirred Batch Reactor), με τρεις κύκλους αυτόματης τροφοδοσίας και χρόνο παραμονής στερεών ίσο με 10 ημέρες ( $\theta_c = 10 \text{ d}$ ). Με τον όρο αυτόματη τροφοδοσία εννοούμε ότι το σύστημα τροφοδοτούνταν με αυτόματο τρόπο, δηλαδή με τη χρήση αντλιών συνδεδεμένων με κατάλληλα ρυθμισμένους χρονοδιακόπτες, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 3.1: Απεικόνιση του αυτόματου αναερόβιου συστήματος τριπλής τροφοδοσίας και  $\theta_c$  10 ημερών (1<sup>ο</sup> σύστημα).



Όπως είναι εμφανές και από την παραπάνω εικόνα, ο αντιδραστήρας αυτός ήταν στην ουσία μία διάφανη δεξαμενή, κυκλικής διατομής, κατασκευασμένη από Plexiglas, ώστε να είναι δυνατή η οπτική επαφή με το εσωτερικό του αντιδραστήρα. Στη δεξαμενή αυτή, της οποίας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και οι διαστάσεις (σε cm) φαίνονται στα ακόλουθα σχέδια όψης και κάτοψης, σχήμα 3.1, εφαρμόζονταν ειδικά σχεδιασμένο άνω κάλυπτρο για την εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό της.



Σχήμα 3.1 : Γεωμετρικά χαρακτηριστικά και διαστάσεις (σε cm) του αντιδραστήρα (Πηγή: Νύκταρη, 2012).

Αναλυτικότερα, το πρώτο σύστημα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου αποτελούνταν από:

- μία κυλινδρική, διάφανη δεξαμενή, συνοδευόμενη από το αντίστοιχο κάλυπτρο, κατασκευασμένα και τα δύο από Plexiglas.
- ένα μαγνητικό αναδευτήρα για την επίτευξη ομοιόμορφων συνθηκών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (Εικόνες 3.2).
- δύο περισταλτικές αντλίες διπλής κεφαλής, τύπου Masterflex L/S, μία για την εισαγωγή του προς επεξεργασία νερού και μία για τη συλλογή του υπερκείμενου υγρού (Εικόνες 3.3).

- δύο πλαστικές φιάσκες (μπουκάλες) όγκου 10 λίτρων η καθεμία, για την αποθήκευση του προς επεξεργασία νερού και του υπερκείμενου υγρού (Εικόνες 3.3).
- τρεις ηλεκτρονικούς χρονοδιακόπτες, κατάλληλα προγραμματισμένους για τη ρύθμιση της ανάδευσης, της εισαγωγής του προς επεξεργασία νερού και της συλλογής του υπερκείμενου υγρού, σε κάθε έναν από τους τρεις κύκλους τροφοδοσίας ανά ημέρα (Εικόνες 3.2).



Εικόνες 3.2: Απεικόνιση του μαγνητικού αναδευτήρα και των ηλεκτρονικών χρονοδιακοπών που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

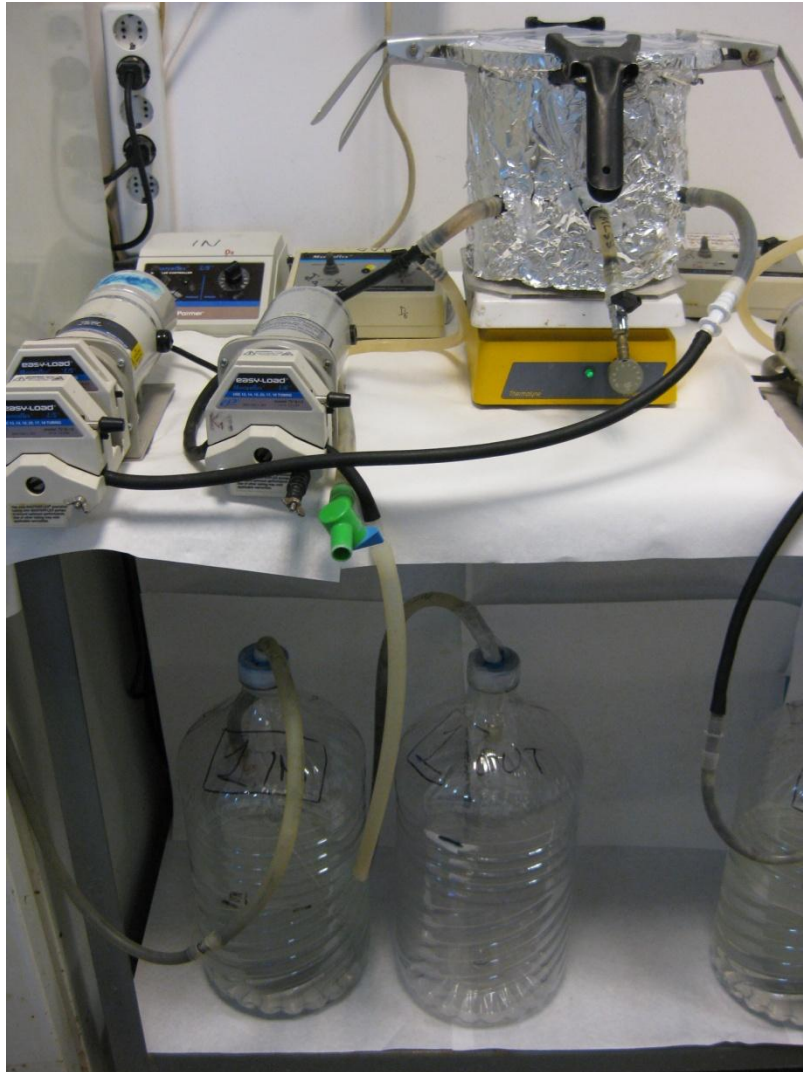


Εικόνες 3.3: Απεικόνιση της περισταλτικής αντλίας διπλής κεφαλής και των πλαστικών φιασκών που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα ισοδυναμούσε με 4,6 l, ενώ αντίστοιχα ο λειτουργικός του όγκος (δηλαδή ο όγκος του βεβαρυμμένου με Cr(VI) νερού προς επεξεργασία) ισούταν με 2,5 l. Πιο συγκεκριμένα, το προς επεξεργασία νερό περιείχε εξασθενές χρώμιο σε συγκέντρωση 200 μg Cr(VI)/l και υπόστρωμα συγκέντρωσης 200 mg COD/l και σύστασης 90% ζάχαρη και 10% γάλα, που όμως θα αναλύσουμε εκτενέστερα παρακάτω.

Το σύστημα αυτό μελετήθηκε και λειτούργησε υπό σταθερές συνθήκες, από τις 7/11/2012 έως τις 21/01/2013 (εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας). Λόγω επιδείνωσης των καιρικών συνθηκών κατά τη διάρκεια του χειμώνα, η θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος μειώθηκε αισθητά, γεγονός που οδήγησε στο διαχωρισμό της περιόδου λειτουργίας του σε δύο επιμέρους φάσεις λειτουργίας. Η πρώτη φάση διήρκεσε από τις 7/11/2012 έως τις 9/12/2012 και χαρακτηρίζονταν από μέση θερμοκρασία λειτουργίας ίση με 22,7 °C, ενώ η δεύτερη φάση διήρκεσε από τις 10/12/2012 έως τις 21/01/2012 με μέση θερμοκρασία λειτουργίας ίση με 19,7 °C.

Τέλος, καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του, ο αντιδραστήρας έπρεπε να είναι προστατευμένος από την ηλιακή ακτινοβολία, έτσι κρίθηκε σκόπιμο να καλυφθεί με αλουμινόχαρτο, όπως δείχνει η εικόνα 3.4. Αυτό συνέβη, για την αποφυγή ανάπτυξης φωτοσυνθετικών αλγών στο εσωτερικό του, καθώς τα τελευταία πιθανόν να διέχεαν ποσότητες οξυγόνου και να διατάρασσαν τις αναερόβιες συνθήκες του συστήματος.



Εικόνα 3.4: Απεικόνιση του αυτόματου αναερόβιου συστήματος τριπλής τροφοδοσίας και  $\theta_c$  10 ημερών (1<sup>ο</sup> σύστημα) με προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία.

### 3.2.2. Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας Και Χρόνου Παραμονής Στερεών 20 Ημερών (Δεύτερο Σύστημα)

Το συγκεκριμένο σύστημα αποτέλεσε διαφοροποιημένη συνέχεια του πρώτου συστήματος βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, αφού συγκεντρώσαμε ικανοποιητικό αριθμό πειραματικών μετρήσεων και εξάγαμε τους βαθμούς απομάκρυνσης του εξασθενούς και ολικού χρωμίου από το πρώτο σύστημα και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του, αποφασίσαμε να μεταβάλλουμε ελαφρά τις συνθήκες λειτουργίας δημιουργώντας έτσι το δεύτερο σύστημα. Πράγματι, η μόνη παράμετρος που μεταβλήθηκε από εμάς ήταν ο χρόνος παραμονής των στερεών που έγινε ίσος με 20 ημέρες, κι αυτό διότι η απόδοση του πρώτου συστήματος, όσον αφορά στην απομάκρυνση Cr(VI), είχε περιθώρια βελτίωσης, τα οποία θελήσαμε να εξαντλήσουμε, μέσω της αύξησης των MLSS, που θα επέφερε η αύξηση του  $\theta_c$ .

Αντίθετα, όλες οι άλλες παράμετροι όπως η συγκέντρωση, το είδος και η σύσταση του υποστρώματος, η ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών, η συγκέντρωση Cr(VI) στο προς επεξεργασία νερό, οι τρεις κύκλοι αυτόματης τροφοδοσίας και ο συνολικός και λειτουργικός όγκος του αντιδραστήρα, παρέμειναν σταθερές.

Όπως γίνεται αντιληπτό, ο αντιδραστήρας αυτός ήταν η ίδια διάφανη δεξαμενή, κυκλικής διατομής, με το αντίστοιχο κάλυπτρο, κατασκευασμένα και τα δύο από Plexiglas, που αναφέραμε και στο πρώτο σύστημα. Επίσης, ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο, για να προστατευτεί από την ηλιακή ακτινοβολία έτσι, ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη φωτοσυνθετικών αλγών στο εσωτερικό του.

Όπως γίνεται αντιληπτό και από την εικόνα 3.5, το 2<sup>ο</sup> σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI), ομοίως με το 1<sup>ο</sup>, αποτελούνταν από:

- μία κυλινδρική, διάφανη δεξαμενή, συνοδευόμενη από το αντίστοιχο κάλυπτρο, κατασκευασμένα και τα δύο από Plexiglas.
- ένα μαγνητικό αναδευτήρα για την επίτευξη ομοιόμορφων συνθηκών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.
- δύο περισταλτικές αντλίες διπλής κεφαλής, τύπου Masterflex L/S, μία για την εισαγωγή του προς επεξεργασία νερού και μία για τη συλλογή του υπερκείμενου υγρού.
- δύο πλαστικές φιάσκες (μπουκάλες) όγκου 10 λίτρων η καθεμία, για την αποθήκευση του προς επεξεργασία νερού και του υπερκείμενου υγρού.
- τρεις ηλεκτρονικούς χρονοδιακόπτες, κατάλληλα προγραμματισμένους για τη ρύθμιση της ανάδευσης, της εισαγωγής του προς επεξεργασία νερού και της συλλογής του υπερκείμενου υγρού, σε κάθε έναν από τους τρεις κύκλους τροφοδοσίας ανά ημέρα.



Εικόνα 3.5: Απεικόνιση του αυτόματου αναερόβιου συστήματος τριπλής τροφοδοσίας και θ<sub>c</sub> 20 ημερών (2<sup>ο</sup> σύστημα) με προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία.

Τέλος, το αυτόματο αναερόβιο σύστημα τριπλής τροφοδοσίας και χρόνου παραμονής στερεών 20 ημέρες, μελετήθηκε και λειτούργησε υπό σταθερές συνθήκες, από τις 09/03/2012 έως τις 18/04/2013 (εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας).

### 3.2.3. Αναερόβιο Σύστημα Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών (Τρίτο Σύστημα)

Το συγκεκριμένο σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου ήταν ένας αναερόβιος αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (SBR: Stirred Batch Reactor), με χρόνο παραμονής στερεών ίσο με 10 ημέρες ( $\theta_c = 10 \text{ d}$ ). Το αναερόβιο αυτό σύστημα μελετήθηκε και λειτούργησε συνολικά από τις 24/10/2012 έως τις 21/01/2013, ενώ η λειτουργία του υπό σταθερές συνθήκες (steady state) διήρκεσε από τις 30/11/2012 έως τις 01/01/2013 (εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας). Η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας είναι μικρή συγκριτικά με τη συνολική περίοδο λειτουργίας του συστήματος λόγω δυσκολιών στην επικράτηση αναερόβιων συνθηκών, όπως θα δούμε παρακάτω.

Στην αρχή, και πιο συγκεκριμένα από τις 24/10/2012 έως τις 29/11/2012, ο αντιδραστήρας αυτός ήταν μία διάφανη δεξαμενή, κυκλικής διατομής, κατασκευασμένη από Plexiglas, όμοια με αυτήν των δύο παραπάνω συστημάτων, στην οποία εφαρμόζονταν ειδικά σχεδιασμένο άνω κάλυπτρο για την εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών (εικόνα 3.6). Ωστόσο, το κάλυπτρο δεν εφάρμοζε στον αντιδραστήρα αρκετά καλά με αποτέλεσμα την επικράτηση αερόβιων συνθηκών στο σύστημα. Έτσι, αποφασίσαμε να μεταφέρουμε τη μικροβιακή κοινότητα σε μία γυάλινη, βαθμονομημένη, κωνική φιάλη όγκου 5 l στην οποία εφάρμοζε ειδικά σχεδιασμένο άνω πώμα και parafilm για την επίτευξη αναερόβιων συνθηκών (εικόνες 3.7). Πράγματι, η αλλαγή ήταν επιτυχής, καθώς η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώθηκε ακαριαία, λόγω της μείωσης του επιφανειακού αερισμού του συστήματος, από το πολύ στενότερο στόμιο, κυκλικής διατομής, της κωνικής φιάλης αλλά και από την μόνωση που παρείχε το parafilm στο σύστημα.





Εικόνα 3.6: Απεικόνιση του αντιδραστήρα, κυκλικής διατομής, από Plexiglas, που φιλοξένησε τη μικροβιακή κοινότητα για το πρώτο χρονικό διάστημα λειτουργίας του 3<sup>ου</sup> συστήματος.

Αναλυτικότερα, το σύστημα αποτελούνταν από:

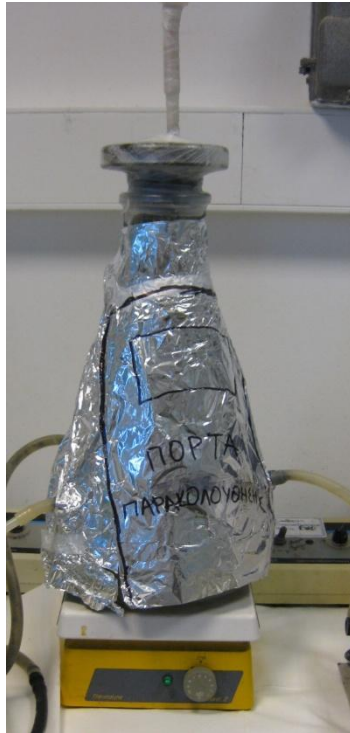
- μία γυάλινη, βαθμονομημένη, κωνική φιάλη με ειδικά σχεδιασμένο άνω πώμα (εικόνες 3.7).
- ένα μαγνητικό αναδευτήρα για την επίτευξη ομοιόμορφων συνθηκών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (εικόνες 3.7).



Εικόνες 3.7: Απεικόνιση της γυάλινης, βαθμονομημένης, κωνικής φιάλης, του ειδικά σχεδιασμένου άνω πώματος και του μαγνητικού αναδευτήρα.

Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα ισοδυναμούσε με 5,0 l ενώ αντίστοιχα ο λειτουργικός του όγκος (δηλαδή ο όγκος του βεβαρυμμένου με Cr(VI) νερού προς επεξεργασία) ισούσαν με 2,9 l. Πιο συγκεκριμένα, το προς επεξεργασία νερό περιείχε εξασθενές χρώμιο σε συγκέντρωση 200 μg Cr(VI)/l και υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg COD/l και σύστασης 90% ζάχαρη και 10% γάλα, που θα αναλύσουμε εκτενέστερα παρακάτω.

Τέλος, καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του, ο αντιδραστήρας έπρεπε να είναι προστατευμένος από την ηλιακή ακτινοβολία, γι' αυτό και ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο (εικόνα 3.8). Αυτό συνέβη, για την αποφυγή ανάπτυξης φωτοσυνθετικών αλγών στο εσωτερικό του, καθώς τα τελευταία πιθανόν να διέχεαν ποσότητες οξυγόνου και να διατάρασσαν τις αναερόβιες συνθήκες του συστήματος.

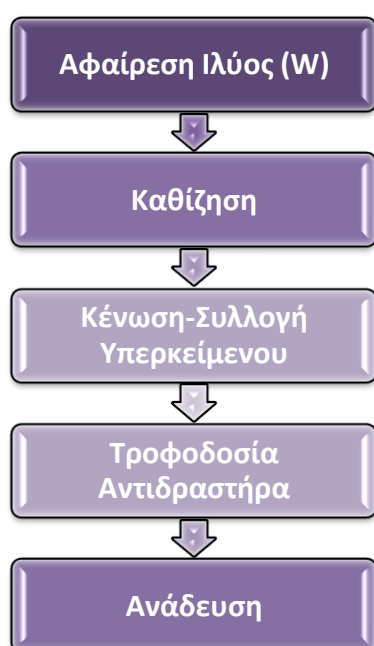


Εικόνα 3.8: Απεικόνιση του 3<sup>ου</sup> συστήματος με προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία.

### 3.3. Περιγραφή Καθημερινής Λειτουργίας

#### 3.3.1. Κύκλος Λειτουργίας

Όλες οι διεργασίες των συστημάτων λάμβαναν χώρα στο εσωτερικό των αντιδραστήρων και διακρίνονταν σε 5 λειτουργικές φάσεις, οι οποίες διαδέχονταν η μία την άλλη, πάντοτε με τη σειρά που παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα ροής:



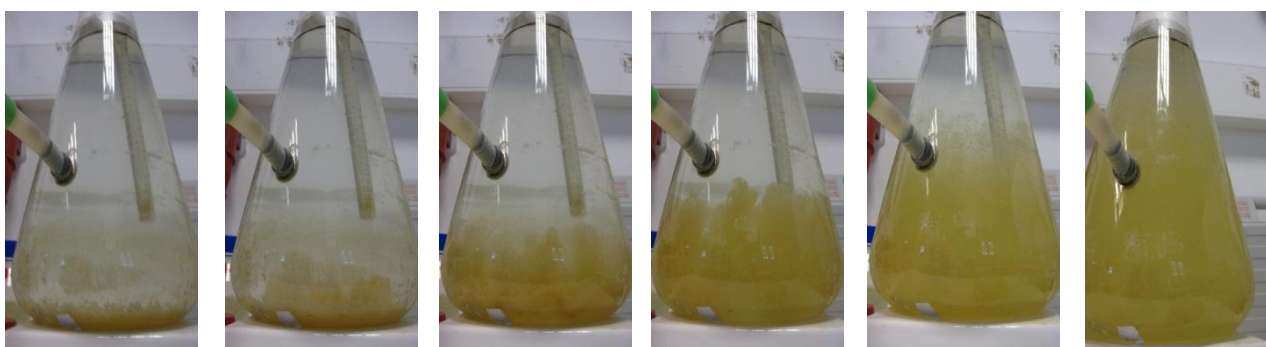
Διάγραμμα Ροής 3.1 : Απεικόνιση ενός κύκλου λειτουργίας που συνίσταται από 5 λειτουργικές φάσεις.

Η παραπάνω πεντάδα των λειτουργικών φάσεων μπορούσε να συμβαίνει παραπάνω από μία φορές την ημέρα, αλλά η συνολική διάρκεια αυτών των φάσεων ήταν πάντα 24 ώρες. Αναλυτικότερα, στο πρώτο και δεύτερο σύστημα με τους τρεις κύκλους αυτόματης τροφοδοσίας, κάθε μία από τις λειτουργικές φάσεις συνέβαινε 3 φορές κατά τη διάρκεια της ημέρας, αφού ολοκληρώνονταν τρεις κύκλοι λειτουργίας, διάρκειας 8 h ο καθένας. Αντίθετα, στο τρίτο σύστημα (αναερόβιο, με  $\theta_c = 10$  d), το οποίο ήταν και το απλούστερο, οι πέντε λειτουργικές φάσεις συνέβαιναν μία φορά κατά τη διάρκεια του 24ώρου.

Στη συνέχεια, αναλύονται οι λειτουργικές φάσεις των συστημάτων, καθώς και οι απαιτούμενοι χρόνοι ολοκλήρωσής τους τόσο για τα δύο πρώτα, αυτόματα συστήματα με τρεις κύκλους λειτουργίας ανά ημέρα (1η τιμή), όσο και για το τρίτο σύστημα με έναν κύκλο λειτουργίας ανά ημέρα (2η τιμή).

**Τροφοδοσία-Πλήρωση (10 min, αμελητέος χρόνος):** Καθημερινά, στους αντιδραστήρες γίνονταν προσθήκη του προς επεξεργασία νερού, το οποίο περιείχε νερό από το Πολυτεχνείο, Cr(VI), υπόστρωμα και θρεπτικά.

**Ανάδευση (6 h και 40 min, 23 h):** Τα συστήματα αναδεύονταν για την επικράτηση ομοιόμορφων συνθηκών στο εσωτερικό τους, αλλά και για να βρίσκεται όλη η βιομάζα σε επαφή με το βεβαρυμμένο με Cr(VI) νερό. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης, κυρίως, λάμβανε χώρα η αναγωγή του Cr(VI), καθώς επίσης και οι πάγιες διεργασίες ανάπτυξης της βιομάζας όπως κατανάλωση υποστρώματος, ενδογενής αναπνοή, παραγωγή στερεών, μεταβολή T, DO και Redox.



Εικόνες 3.9: Διαδικασία ανάδευσης, όπου η βιομάζα έρχεται σε επαφή με το προς επεξεργασία νερό.

**Αφαίρεση Ανάμικτου Υγρού (αμελητέος χρόνος):** Καθημερινά, λίγο πριν τη λήξη της ανάδευσης, αφαιρούνταν χειρωνακτικά κατάλληλος όγκος ανάμικτου υγρού (W), ώστε να διατηρηθεί σταθερό το  $\theta_c$  του κάθε συστήματος.

Για να προκύψει η ποσότητα της λάσπης που έπρεπε καθημερινά να αφαιρεθεί, λύθηκε η εξίσωση του  $\theta_c$  ως προς W:

$$\theta c = (V \cdot X)/(W \cdot X + (Q - W) \cdot X_e) \Rightarrow$$

$$W = (V \cdot X - Q \cdot X_e \cdot \theta c)/(\theta c \cdot (X - X_e)) \Rightarrow$$

Αντικαθιστώντας:

- $X=MLSS$ = συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό
- $X_e=TSS_{out}$ = συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο υπερκείμενο υγρό

Άρα, η σχέση υπολογισμού του αφαιρούμενου όγκου του ανάμικτου υγρού, είχε ως εξής:

$$W = (V \cdot MLSS - Q \cdot TSS \cdot \theta c)/(\theta c \cdot (MLSS - TSS))$$

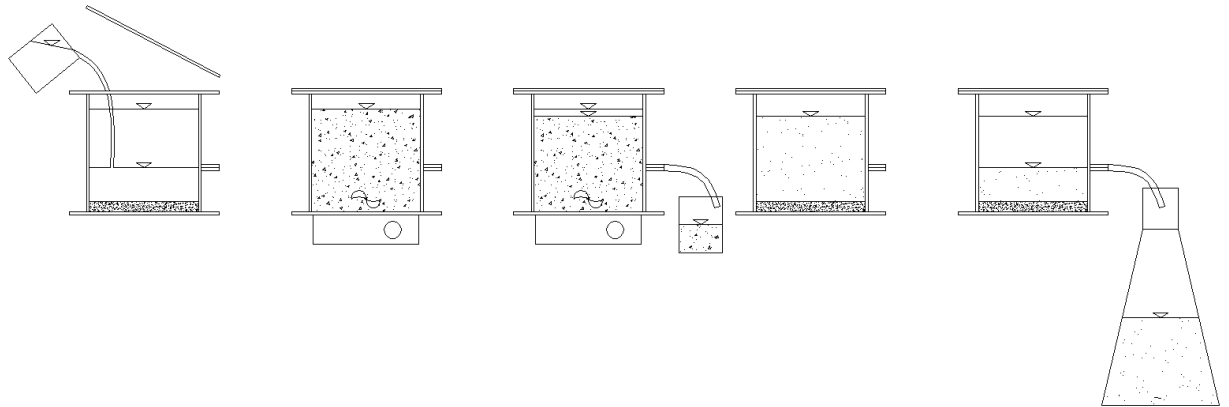
Για την αρχική ποσότητα λάσπης που αφαιρούνταν, απλοποιούσαμε την παραπάνω εξίσωση, αντικαθιστώντας όπου  $SS_{out}$  την τιμή 0 mg/l, οπότε προέκυπτε η ζητούμενη τιμή από τον ακόλουθο απλοποιημένο τύπο:  $W = 1/\theta c \cdot V_{\delta ε ξ}$

Έπειτα, με βάση τις προκύπτουσες μετρήσεις των MLSS και  $TSS_{out}$ , επαληθεύονταν καθημερινά η ποσότητα W, που έπρεπε να αφαιρεθεί για τη διατήρηση του επιθυμητού χρόνου παραμονής των στερεών.

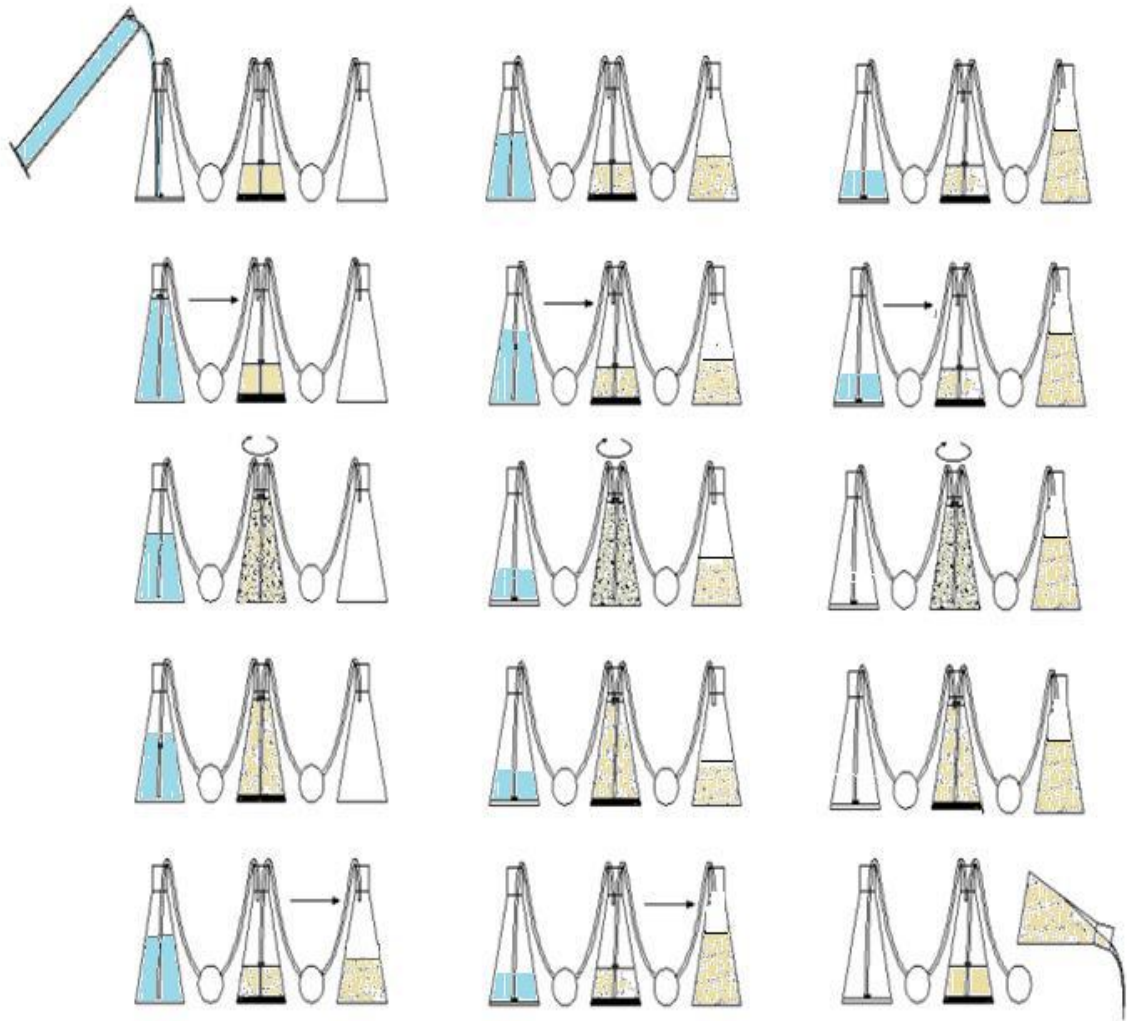
**Καθίζηση (1 h):** Σε αυτή τη φάση, η ανάδευση σταματούσε ώστε να επικρατήσουν συνθήκες ηρεμίας στον αντιδραστήρα και να καθιζάνουν τα αιωρούμενα στερεά. Με τον τρόπο αυτό γίνονταν ο διαχωρισμός των αιωρούμενων στερεών από το υπερκείμενο υγρό.

**Κένωση-Συλλογή Υπερκείμενου (10 min, αμελητέος χρόνος):** Σε αυτή τη φάση, γίνονταν η απομάκρυνση του υπερκείμενου, δηλαδή του απορρυπασμένου νερού.

Οι διαφορές που παρατηρούνται όσον αφορά στο χρόνο ολοκλήρωσης της συλλογής του υπερκείμενου υγρού και της τροφοδοσίας, οφείλεται στο γεγονός ότι οι λειτουργικές αυτές φάσεις στα αυτόματα συστήματα λάμβαναν χώρα με τη χρήση αντλιών ενώ στο μη αυτόματο σύστημα (3<sup>ο</sup> σύστημα) γίνονταν χειρωνακτικά και κατ' επέκταση πολύ πιο γρήγορα. Η σχηματική αναπαράσταση των λειτουργικών φάσεων για τα αυτόματα και το μη αυτόματο σύστημα παρουσιάζεται ακόλουθα.



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση των λειτουργικών φάσεων για το μη αυτόματο σύστημα. (Πηγή: Καλδής, 2012)



Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση των λειτουργικών φάσεων για τα αυτόματα συστήματα. (Πηγή: Μπερτόλη, 2013)



### **3.3.2. Τροφοδοσία**

#### **Εισαγωγή**

Η επιλογή του υποστρώματος αποτελεί έναν από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες στη λειτουργία και αποδοτικότητα ενός συστήματος βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Αυτό συμβαίνει, διότι όπως εύκολα γίνεται αντιληπτό, οι μικροοργανισμοί για να ανάξουν το εξασθενές χρώμιο και να αναπτυχθούν, χρειάζονται κατάλληλη πηγή ενέργειας (υπόστρωμα) αλλά και θρεπτικά συστατικά. Μελετώντας τη διεθνή βιβλιογραφία, διαπιστώνουμε πως υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη υποστρώματος που έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγή COD σε παρόμοιου τύπου συστήματα. Σε προγενέστερες ερευνητικές εργασίες, ως κύριο συστατικό του υποστρώματος έχει χρησιμοποιηθεί το γάλα, καθώς αποτελεί τροφή πλούσια σε θρεπτικά και ιχνοστοιχεία. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, επιλέξαμε να είναι η ζάχαρη το κύριο συστατικό του υποστρώματος και το γάλα το δευτερεύον, σε ποσοστά 90% και 10% αντίστοιχα και για τα τρία συστήματα που μελετήσαμε. Ο κύριος λόγος για τον οποίο επιλέξαμε τη ζάχαρη ως βασικό συστατικό του υποστρώματος είναι η μελέτη της λειτουργίας και της απόδοσης των συστημάτων με τη χρήση ενός υποστρώματος, το οποίο αφ' ενός δεν έχει εφαρμοστεί ιδιαίτερα σε παρελθοντικές ερευνητικές εργασίες, αφετέρου δε μειώνει το λειτουργικό κόστος των συστημάτων και αποτελεί μια βελτιωμένη οικονομοτεχνικά λύση.

Συνοψίζοντας, και στους τρεις αντιδραστήρες καθημερινά προσθέταμε νερό από την Πολυτεχνειούπολη, το οποίο εκτός από το υπόστρωμα (90% ζάχαρη και 10% γάλα) περιείχε εξασθενές χρώμιο και ως θρεπτικά, άζωτο και φωσφόρο.

## Η ποιότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις

Τα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, τροφοδοτούνταν με νερό βρύσης, στο οποίο γίνονταν προσθήκη εξασθενούς χρωμίου, καθώς δεν υπήρχε η δυνατότητα χρησιμοποίησης φυσικά ρυπασμένου με Cr(VI) νερού. Το νερό που υδροδοτεί το κτίριο Υδραυλικής, στο οποίο στεγάζεται το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα, προέρχεται από ένα αυτόνομο σύστημα υδροδότησης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου. Στην περιοχή λειτουργούν τρεις γεωτρήσεις και τροφοδοτούν μια κεντρική δεξαμενή από την οποία ξεκινά η διανομή του νερού μέσω ενός μικτού δικτύου ύδρευσης και άρδευσης σε όλες τις εγκαταστάσεις του Πολυτεχνείου.

Οι πιο πρόσφατες αναλύσεις για τον έλεγχο της ποιότητας του νερού στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου πραγματοποιήθηκαν από το εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών, του ΕΜΠ. Πιο συγκεκριμένα, στις 9/1/2007 έγιναν δειγματοληψίες σε 13 διαφορετικές τοποθεσίες εντός της Πολυτεχνειούπολης και μετρήθηκαν φυσικοχημικές και μικροβιολογικές παράμετροι, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων ανά θέση δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου (9/1/2007).

Θέση Δειγματοληψίας	Μονάδα Μέτρησης	Γεώτρηση Ν° 1 Παλαιά	Δεξαμενή Αποθήκευσης Χλωριωμένου νερού	Γεώτρηση Ν° 2 Νέα	ΣΕΜΦΕ Αντοχή Υλικών	Εργ. Λιμεν. Έργων	Νέο Κτίριο Πολιτικών Μηχανικών	Κτίριο Διοίκησης (Κυλικείο)	ΕΥΔΑΠ, Μέση Τιμή 2006 (επεξεργασμένο νερό)	Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο (Υ2/2600/2001)
Χαρακτηρισμός Δείγματος		01/07	02/07	03/07	04/07	05/07	06/07	07/07		
Θερμοκρασία	°C	20.4	22.1	22.8	15.8	14.2	14.1	22		
pH		7.28	7.14	7.11	7.20	7.25	7.27	7.22	7.88	6.5<pH<9.5
Αγωγιμότητα	μS/cm	1022	868	852	839	841	831	846	283	2500
Ολική σκληρότητα	°dH	21.2	21.2	20.7	20.7	21.7	21.8	21.8	7.95	
Ολική σκληρότητα	mgCaCO <sub>3</sub> /l	379	380	370	370	388	389	389	142	
Θολότητα	NTU	0.17	0.15	0.31	0.93	1.16	0.48	0.82	0.17	<1
Διαλελυμένα στερεά	mg/l	614	533	511	620	545	552	507	169	1500
Υπολειμματικό Χλώριο	mg/l	-	0.55	-	0.40	0	0.55	0.55	0.6	≥0.25
Χλωριόντα	mg/l	61	62	61	61	62	61	63	4.0	250
Νιτρικά	mg/l	21	23 (30.6)	22	21	29	22	25	0.21	50

Νιτρώδη	mg/l	0.03	0.02 (<0.006)	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.005	0.5
Αμμωνία	mg/l	<0.2	<0.2 (0.11)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.02	0.5
Ψευδάργυρος	μg/l	44	164	51	350	2278	360	460	5.41	3000
Μόλυβδος	μg/l	2.8	3.5	3.5	5	4	2	2.9	<0.05	25
Χαλκός	μg/l	8	4	7	2	11	6	5	8.86	50
Νικέλιο	μg/l	12	13	11	11	12	11	11	0.12	50
Σίδηρος	μg/l	<5	<5 (3)	<5	<5 *	<5 *	<5	<5	<50	200
Κάδμιο	μg/l	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1	<0.5	<0.5	<0.03	<5

(Πηγή: Δαμαλίτη, 2009)

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων ανά θέση δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου (9/1/2007).

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Αποτελέσματα	ΕΥΔΑΠ, Μέση Τιμή 2006 (επεξεργασμένο νερό)	Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο (Υ2/2600/2001)
Αλκαλικότητα (Φαινολοφθαλεΐνης)	mgCaCO <sub>3</sub> /l	0		
Αλκαλικότητα (Ηλιανθίνης)	mgCaCO <sub>3</sub> /l	333	123	
Οξειδωσιμότητα	mgO <sub>2</sub> /l	0,2	0.4	5.0
Φθοριόντα	mg/l	0,25		1.5
Βρομιόντα	mg/l	0,073	<0.006	
Φωσφορικά	mg/l	<0,01	<0.012	3
Θειικά	mg/l	28,2	23.2	250
Νάτριο	mg/l	37,8	4.4	150
Κάλιο	mg/l	1,6	1.8	12
Ασβέστιο	mg/l	98	46.7	
Μαγνήσιο	mg/l	33,4	5.4	
Μαγγάνιο	μg/l	<D.L.	0.28	50
Αργίλιο	μg/l	<14	122	200

(Πηγή: Δαμαλίτη, 2009)

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ότι οι τιμές όλων των παραμέτρων που εξετάστηκαν στο νερό των γεωτρήσεων, είναι σύμφωνες με την ισχύουσα νομοθεσία. Παρ' όλα αυτά, οι τιμές της σκληρότητας, της υδραυλικής αγωγιμότητας και των διαλυμένων στερεών είναι περίπου τριπλάσιες από αυτές της ΕΥΔΑΠ. Οι υψηλές τιμές σκληρότητας που μετρήθηκαν στο νερό της Πολυτεχνειούπολης υποδεικνύουν ένα σκληρό νερό, ακατάλληλο για ορισμένες χρήσεις όπως πχ. νερό για την τροφοδότηση ορισμένων εργαστηρίων, καθώς δημιουργεί λειτουργικά προβλήματα σε εργαστηριακό εξοπλισμό, όπου απαιτείται νερό υψηλής ποιότητας. Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών μετρήθηκαν συστηματικά χαμηλότερες (κατά μέσο

όρο στα 31 mg/l) από την παραμετρική τιμή των 50 mg/l που ορίζει η νομοθεσία, αλλά χαρακτηρίζονται υψηλές και είναι κατά πολύ υψηλότερες των συγκεντρώσεων των νιτρικών του νερού της ΕΥΔΑΠ. (Δαμαλίτη, 2009).

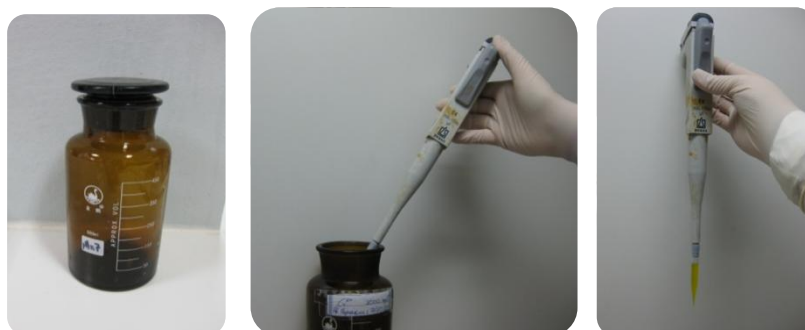
### Το Εξασθενές χρώμιο στα συστήματα

Για να μπορέσουμε να προσομοιώσουμε το φυσικά ρυπασμένο με εξασθενές χρώμιο νερό, παρασκευάσαμε πρότυπο διάλυμα  $K_2Cr_2O_7$  (εικόνες 3.10) με περιεκτικότητα ως προς Cr(VI) 1000 mg/l, το οποίο φυλάσσαμε σε σκουρόχρωμη φιάλη και διατηρούσαμε στο ψυγείο.



Εικόνες 3.10: Διαδικασία παρασκευής διαλύματος  $K_2Cr_2O_7$ .

Έτσι, στο νερό της βρύσης γίνονται προσθήκη διαλύματος  $K_2Cr_2O_7$ , με αποτέλεσμα τη δημιουργία τεχνητά ρυπασμένου με Cr(VI) νερού συγκέντρωσης 200  $\mu\text{g Cr(VI) / l}$ , για κάθε έναν από τους τρεις αντιδραστήρες (εικόνες 3.11).



Εικόνες 3.11: Λήψη τεχνητά ρυπασμένου με Cr(VI) νερού.

## Υπόστρωμα (COD)

Για την εκτίμηση της συγκέντρωσης COD που αντιστοιχεί στη ζάχαρη και στο γάλα, παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα (ζάχαρης και γάλακτος) γνωστής συγκέντρωσης και μετρήθηκε το COD που περιείχαν. Αρχικά, παρασκευάστηκε διάλυμα ζάχαρης (προστέθηκαν 1,5 g ζάχαρης σε 200 ml νερό) συγκέντρωσης 7.500 mg/l. Έπειτα μετρήθηκε το COD του διαλύματος: 8298,2432 mg/l. Συνεπώς, ο λόγος μαζών υπολογίζεται:  $\frac{COD}{Ζάχαρη} = \frac{8298,243}{7500} = 1,106$ . Ομοίως εκτιμήθηκε και ο λόγος μάζας προς όγκο για το γάλα:  $\frac{COD}{Γάλα} = \frac{200}{1} = 200$ .

## Ζάχαρη

Ως κύρια πηγή COD χρησιμοποιήθηκε λευκή κρυσταλλική ζάχαρη της Ελληνικής Εταιρίας Ζάχαρης (EBZ), ποιότητας STANDARD (ΕΟΚ Κατηγορία II), που παράγεται από την επεξεργασία των ζαχαρότευτλων. Θεωρείται ευκολοδιασπάσιμη πηγή ενέργειας για τους μικροοργανισμούς ενώ παράλληλα είναι οικονομική, μειώνοντας έτσι το κόστος λειτουργίας των συστημάτων απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.



Εικόνα 3.12: Το είδος της ζάχαρης που χρησιμοποιήθηκε ως κύριο συστατικό του υποστρώματος και στα τρία συστήματα.

Η ζάχαρη ή αλλιώς σακχαρόζη είναι οργανική, κρυσταλλική, γλυκαντική ουσία που ανήκει στους δισακχαρίτες, παραγόμενη από την επεξεργασία διαφόρων

φυτών. Ο χημικός της τύπος είναι  $C_{12}H_{22}O_{11}$  και στην καθαρή μορφή της είναι λευκή και άχρωμη. Αποτελεί χημική ένωση ενός μορίου γλυκόζης και ενός μορίου φρουκτόζης και είναι προϊόν της φωτοσύνθεσης των φυτικών κυττάρων. Η σακχαρόζη αποτελεί μη αναγωγικό και ιδιαίτερα υδατοδιαλυτό μόριο (Avigad and Dey, 1997). Όπως όλοι οι πολυσακχαρίτες, υδρολύεται σε διαλύματα οξέων ή βάσεων και σε ιδιαίτερα ένζυμα, οπότε διασπάται στους δισακχαρίτες που την αποτελούν.

Η ζάχαρη αποτελείται από απλούς υδατάνθρακες (δισακχαρίτες) και δεν έχει μικροθρεπτικά συστατικά, εκτός από ορισμένα σε απειροελάχιστες ποσότητες. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα διατροφικά στοιχεία της κατεργασμένης, κρυσταλλικής ζάχαρης.

Πίνακας 3.3: Τα διατροφικά στοιχεία της κατεργασμένης, κρυσταλλικής ζάχαρης.

<b>Τα διατροφικά στοιχεία της κατεργασμένης, κρυσταλλικής ζάχαρης (ανά 100 g)</b>	
Θεωρητική ενεργειακή απόδοση	387 kcal
νερό	0 g
<b>Μακροθρεπτικά Συστατικά</b>	
λίπη	0 g
<i>κορεσμένα</i>	0 g
<i>μονοακόρεστα</i>	0 g
<i>πολυακόρεστα</i>	0 g
<i>ωμέγα-3</i>	0 g
<i>ωμέγα-6</i>	0 g
υδατάνθρακες	100 g
<i>εκ των οποίων σάκχαρα</i>	99,9 g
πρωτεΐνες	0 g
<b>Ιχνοστοιχεία- Μέταλλα</b>	
ασβέστιο	1 mg
σίδηρος	0 mg
μαγνήσιο	0 mg
κάλιο	2 mg
νάτριο	0 mg
ψευδάργυρος	0 mg
χαλκός	0 mg
μαγγάνιο	0 mg
φωσφόρος	~ mg

Βιταμίνες	
Λιποδιαλυτές	
βιταμίνη Α	0 I.U
βιταμίνη D	0 I.U
βιταμίνη E	0 mg
βιταμίνη K	0 mg
Υδατοδιαλυτές	
βιταμίνη B1 (θειαμίνη)	0 mg
βιταμίνη B2 (ριβοφλαβίνη)	0 mg
βιταμίνη B3 (νιασίνη)	0 mg
βιταμίνη B5 (παντοθενικό οξύ)	0 mg
βιταμίνη B6	0 mg
βιταμίνη B7 (βιοτίνη)	0 mg
βιταμίνη B9 (φολικό οξύ)	0 mg
βιταμίνη B12 (κυανοκοβαλαμίνη)	0 mg
βιταμίνη C	0 mg
Άλλα	
καφεΐνη	0 mg
θεοβρωμίνη	0 mg
τέφρα	0 g

(Πηγή: USDA SR-21)

## Γάλα

Ως δευτερεύον συστατικό του υποστρώματος, σε ποσοστό 10% αυτού, χρησιμοποιήθηκε το αγελαδινό γάλα της εταιρίας Δέλτα. Το γάλα είναι ευκολοδιασπάσιμο ενώ θεωρείται πλούσιο σε θρεπτικά, πρωτεΐνες και ιχνοστοιχεία.



Εικόνα 3.13: Το είδος του γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε ως δευτερεύον συστατικό του υποστρώματος και στα τρία συστήματα.

Γενικά με τον όρο γάλα νοείται αποκλειστικά και μόνο το γάλα το οποίο προέρχεται από αγελάδα, είναι νωπό, πλήρες, δεν έχει υποστεί αφυδάτωση ή συμπύκνωση και δεν περιέχει άλλες εξωγενώς προστιθέμενες ουσίες (Μάντης, 2000). Περιλαμβάνει μεγάλη ποικιλία συστατικών, μερικά από τα οποία υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες και χαρακτηρίζονται ως κύρια, ενώ άλλα, πολύ περισσότερα σε αριθμό, απαντούν σε μικρές έως πολύ μικρές ποσότητες και ονομάζονται δευτερεύοντα, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.5. Τα κυριότερα συστατικά του γάλακτος είναι το νερό, το λίπος, οι πρωτεΐνες, η λακτόζη, τα διάφορα άλατα κ.α. (Ανυφαντάκης και Καλατζόπουλος, 1993). Το γάλα περιέχει πάνω από 100 ενώσεις από τις οποίες άλλες είναι διαλυμένες, ενώ άλλες είναι σε μορφή αιωρήματος ή γαλακτώματος.

Για να είναι γνωστή η τιμή του COD του γάλακτος που προστίθεντο στους αντιδραστήρες, πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές αναλύσεις και προέκυψε ένας μέσος όρος (ολικού) COD: 200.870 mg/l, ενώ το διαλυτό COD πρόεκυψε 48.467 mg/l κατά μέσο όρο. Επομένως, περίπου το 25% του ολικού COD του γάλακτος είναι διαλυτό.

Ενδεικτικά στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 3.4) παρέχεται μία τυπική σύσταση των συστατικών του γάλακτος ενώ, ακολουθεί και μία σύντομη περιγραφή των συστατικών του.

Πίνακας 3.4: Μέση σύσταση του αγελαδινού γάλακτος.

Είδος γάλακτος	Συστατικά %					
	Νερό	Λίπος	Πρωτεΐνη	Λακτόζη	Τέφρα	Ολικά στερεά
Αγελάδας	86,90	3,90	3,54	4,93	0,71	13,39

(Πηγή: Ανυφαντάκης, 2004).



Πίνακας 3.5: Τα συστατικά του αγελαδινού γάλακτος.

Κύρια	Δευτερεύοντα	
Νερό (88%)	Αέρια	
	Οξυγόνο άζωτο διοξείδιο του άνθρακα	
Λίπος (3,7%)	Λιπίδια εκτός λίπους	
	Φωσφολιπίδια βιταμίνες D, E, K, A,	στερόλες καροτεινοειδή κερεβροσίτες
Πρωτεΐνες (3,2%) Καζεΐνες Πρωτεΐνες ορού	Ένζυμα	
	Καταλάση Υπεροξειδάση ξανθίνη οξειδάση φωσφατάσες αμυλάσες ανυδράση	λιπάσες εστεράσες πρωτεάσες αλδολάσες καρβονική
Υδατάνθρακες (4,7%) Λακτόζη	Υδατοδιαλυτές βιταμίνες	
	Θειαμίνη Βιοτίνη Ριβοφλαβίνη βιταμίνη B12 και C	νιασίνη πυριδοξίνη παντοθενικό οξύ φολικό οξύ
Άλατα (0,75%) Φωσφορικά Θειικά Χλωριούχα Κιτρικά Ανθρακικά	Μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ουσίες	
	Αμμωνία αμινοξέα ουρία ουρικό οξύ	
	Ίχνη μετάλλων	
	Χαλκός Σίδηρος Ψευδάργυρος Μαγνήσιο μόλυβδος κ.α.	
	Ορμόνες	
	Αντιβακτηριακές ουσίες	
	Μικροοργανισμοί	
	Βακτήρια Ζύμες Μύκητες	
	Σωματικά κύτταρα	
	Επιθηλιακά λευκοκύτταρα	

(Πηγή: Ανυφαντάκης, 2004).

## Νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ )

Τα συστήματα επεξεργασίας της παρούσας εργασίας, επιθυμούσαμε να λειτουργούν υπό πλήρως αναερόβιες συνθήκες, δηλαδή απουσία οξυγόνου και νιτρικών ιόντων. Ωστόσο, το νερό του Πολυτεχνείου, με το οποίο τροφοδοτούνταν τα συστήματα, περιέχει νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση 6-7 mg/l, γεγονός που, όπως φάνηκε, δεν επηρέασε σημαντικά τη λειτουργία τους.

Πράγματι, τα νιτρικά αποτελούν τμήμα του κύκλου του αζώτου στη φύση, επομένως υπάρχουν στα φυσικά νερά, αλλά η συγκέντρωσή τους είναι συνήθως χαμηλή. Αποτελούν το τελικό στάδιο υδρόλυσης της αμμωνίας και η παρουσία τους στα νερά δείχνει παλαιά ρύπανση. Υψηλές συγκεντρώσεις οφείλονται σε λιπάσματα, απορρίμματα και ζωικά ή ανθρώπινα απόβλητα (Κατσίρη και Κουζέλη).

## Θρεπτικά Συστατικά, $\text{NH}_4^+$ -N και $\text{PO}_4^{3-}$ -P

Καθημερινά, τα συστήματα τροφοδοτούνταν με άζωτο, N, και φωσφόρο, P, αφού τα θρεπτικά αυτά συστατικά αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη της μικροβιακής κοινότητας. Αναλυτικότερα, φροντίσαμε ώστε να μην υπάρξει έλλειψη θρεπτικών, κάτι που θα οδηγούσε στην παύση σύνθεσης της βιομάζας και κατ' επέκταση στην παρακμή των συστημάτων. Το άζωτο και ο φωσφόρος παρέχονταν στο σύστημα με τη μορφή υδατικών διαλυμάτων των αλάτων χλωριούχου αμμωνίου,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και όξινου φωσφορικού καλίου,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , αντίστοιχα.

Το πρότυπο διάλυμα  $\text{NH}_4\text{Cl}$  είχε συγκέντρωση 1000 mg  $\text{NH}_4^+$ -N/l και το πρότυπο διάλυμα  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  είχε συγκέντρωση 1000 mg  $\text{PO}_4^{3-}$ -P/l. Έτσι, στο νερό με το οποίο τροφοδοτούνταν οι αντιδραστήρες, γίνονταν προσθήκη πρότυπου διαλύματος  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , με αποτέλεσμα το προς επεξεργασία νερό να έχει συγκέντρωση 3 mg  $\text{NH}_4^+$ -N/l και 2 mg  $\text{PO}_4^{3-}$ -P/l.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συστατικά τροφοδοσίας και η συγκέντρωσή τους στον όγκο του προς επεξεργασία νερού.

Πίνακας 3.6: Παρουσίαση των τιμών συγκεντρώσεων των συστατικών τροφοδοσίας.

Συστατικά τροφοδοσίας	Συγκέντρωση (mg/l)
Cr <sup>6+</sup>	0,2
COD: Ζάχαρη	180
COD: Γάλα	20
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (νερού)	6-7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	2

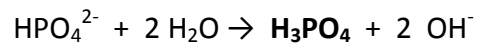
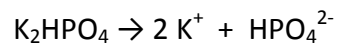
### Ρυθμιστικό διάλυμα

Κατά τη λειτουργία των αντιδραστήρων, όταν το pH στο εσωτερικό τους έπεφτε κάτω από 6,8 προστίθεντο ρυθμιστικό διάλυμα, κι αυτό διότι το ρυθμιστικό διάλυμα είναι ένα διάλυμα με την ικανότητα να ανθίσταται σε μεταβολές του pH, όταν προστίθενται σε αυτό περιορισμένες ποσότητες οξέος ή βάσης ή όταν αραιώνεται (Πνευματικάκης, Μητσοπούλου, Μεθενίτης, 2005). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και όποτε χρειάστηκε χρησιμοποιήσαμε ρυθμιστικό διάλυμα όξινου φωσφορικού καλίου, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, και δισόξινου φωσφορικού καλίου, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, κατάλληλα κατασκευασμένο ώστε να έχει pH ίσο με 7,2. Η παρασκευή του συγκεκριμένου ρυθμιστικού διαλύματος βασίστηκε σε υπολογισμούς που έγιναν σύμφωνα με την εξίσωση Henderson – Hasselbach που ακολουθεί:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Άλας}]}{[\text{Οξύ}]}$$

Η παραπάνω σχέση μας δίνει το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις συζυγούς οξέος και βασικού άλατος. Στην περίπτωση μας το συζυγές οξύ είναι το H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> και το βασικό άλας το KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Το φωσφορικό οξύ (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) προέρχεται από την υδρόλυση\* του όξινου φωσφορικού ανιόντος, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,

το οποίο παράγεται από τη διάσπαση του  $K_2HPO_4$  (άλας), όπως φαίνεται στις παρακάτω χημικές αντιδράσεις:



\***Υδρόλυση** ενός ιόντος είναι η αντίδραση του ιόντος με νερό, η οποία παράγει το συζυγές οξύ και το ιόν υδροξειδίου ή τη συζυγή βάση και το ιόν υδρονίου (Πνευματικάκης, Μητσοπούλου, Μεθενίτης, 2005).

### 3.4. Συχνότητα Εργαστηριακών Αναλύσεων

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επιδιώκαμε την ομαλή λειτουργία των συστημάτων υπό σταθερές συνθήκες (steady state) και για το λόγο αυτό πραγματοποιούσαμε εργαστηριακές αναλύσεις που στόχο είχαν την παρακολούθηση και εξασφάλιση της. Οι αναλύσεις αφορούσαν δείγματα τόσο ανάμικτου υγρού όσο και υπερκείμενου υγρού, και από τα τρία συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI). Οι εργαστηριακές αναλύσεις πραγματοποιούνταν με συγκεκριμένη και σταθερή συχνότητα και παρατίθενται στον πίνακα 3.7, με μόνη εξαίρεση τα πειράματα διακοπτόμενης λειτουργίας, batch πειράματα, που προγραμματίζονταν κατά βούληση, με σκοπό την εξαγωγή των ρυθμών κατανάλωσης Cr(VI), COD, DO κτλ. και τη λεπτομερέστερη εποπτεία των συστημάτων.

Πίνακας 3.7: Συχνότητα εργαστηριακών αναλύσεων.

Μετρούμενες Λειτουργικές Παράμετροι	Συχνότητα
Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Redox)	Καθημερινά
Διαλυμένο οξυγόνο (DO)	Καθημερινά
pH	Καθημερινά
Θερμοκρασία (T)	Καθημερινά
Ολικά αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (MLSS)	Καθημερινά
Πτητικά αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (MLVSS)	1 φορά την εβδομάδα
Ολικά αιωρούμενα στερεά εξόδου (TSS)	Καθημερινά
Ολικό COD	1 φορά κάθε 2 εβδομάδες
Διαλυτό COD	2 φορές την εβδομάδα
Ολικό Χρώμιο	1 φορά την εβδομάδα
Εξασθενές Χρώμιο	2 φορές την εβδομάδα

### 3.5. Πειραματικό Πρωτόκολλο

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο και στις ακόλουθες παραγράφους περιγράφεται αναλυτικά κάθε μία από τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό των επιθυμητών λειτουργικών παραμέτρων των συστημάτων.

#### 3.5.1. Προσδιορισμός Οξειδοαναγωγικού Δυναμικού (Redox)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (REDOX) προσδιορίζει τη δυνατότητα μιας ουσίας να προσδίδει ή να λαμβάνει ηλεκτρόνια, είναι δηλαδή ένας δείκτης του πόσο ισχυρή είναι η οξειδωτική/αναγωγική ικανότητα ενός διαλύματος. Ο χρόνος ζωής των μικροοργανισμών σε ένα υδατικό διάλυμα είναι συνάρτηση του REDOX. Η τιμή του εξαρτάται από τη συγκέντρωση στο διάλυμα αντίστοιχων ενώσεων. Χαρακτηριστικές ενώσεις με οξειδωτική δράση είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ), τα θειικά ιόντα ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ενώ αντίστοιχα αναγωγικές ενώσεις είναι τα αμμωνιακά ιόντα ( $\text{NH}_4^+$ ), το θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), και το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Οι τιμές του Redox κυμαίνονται μεταξύ -300 έως +400 mV με τις πιο αρνητικές τιμές να δηλώνουν αναγωγικό περιβάλλον. Όσον αφορά σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, στην περιοχή τιμών +50 mV και άνω υπάρχει ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, όπως είναι το διαλυμένο οξυγόνο. Για τιμές +50 έως -50 mV το μοριακό οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο, αλλά νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δρουν ως ήπιοι οξειδωτικοί παράγοντες (ανοξικές συνθήκες). Σε τιμές από -51 mV έως -300 mV επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Συγκεντρωτικά, στον πίνακα 3.8 παρουσιάζεται η αντιστοίχιση τιμών ORP και συνθηκών. (Gerardi M.)

Πίνακας 3.8: Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες (Gerardi M.)

Περιοχή Τιμών ORP (mV)	Οξειδωτικοί / Αναγωγικοί Παράγοντες	Επικρατούσες Συνθήκες
>+ 50	O <sub>2</sub>	Οξειδωτικές / Αερόβιες
+50 έως -50	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ανοξικές
<-50	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Αναγωγή Θεικών Ιόντων/Αναερόβιες
<-100	Οργανικές Ενώσεις	Οξυγένεση/Αναερόβιες
<-300	CO <sub>2</sub>	Παραγωγή Βιοαερίου / Αναερόβιες

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετριόταν καθημερινά και στους τρεις αντιδραστήρες, με τη χρήση συσκευής μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και αντίστοιχου ηλεκτροδίου της εταιρείας WTW (εικόνες 3.14).



Εικόνες 3.14: Συσκευή μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο.

Σκοπός της μέτρησης του Redox ήταν η επιβεβαίωση της επικράτησης αναερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό των αντιδραστήρων, καθώς η τιμή του ORP αποτελεί ένδειξη για τον επικρατέστερο δέκτη ηλεκτρονίων, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες.

### 3.5.2. Προσδιορισμός Διαλυμένου Οξυγόνου (DO)

Η μέτρηση του DO λάμβανε χώρα καθημερινά, με τη χρήση οξυγονομέτρου Oxi 3301 της εταιρείας WTW. Το συγκεκριμένο οξυγονόμετρο περιλάμβανε και στοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας, έτσι σε κάθε αντιδραστήρα μετριόταν ταυτόχρονα το διαλυμένο οξυγόνο σε mg/l αλλά και η θερμοκρασία σε °C, όπως απεικονίζουν οι εικόνες 3.15.



Εικόνες 3.15: Οξυγονόμετρο Oxi 3301 της εταιρείας WTW, για τη μέτρηση DO και θερμοκρασίας.

Σκοπός της μέτρησης του DO, όπως και του Redox, ήταν να διαπιστωθεί αν όντως επικρατούσαν οι επιθυμητές αναερόβιες συνθήκες στο εσωτερικό των συστημάτων. Επίσης, ένας ακόμη λόγος αυτής της μέτρησης, είναι ότι μέσω της ύπαρξης και επάρκειας ή μη διαλυμένου οξυγόνου στο εσωτερικό των συστημάτων, καθορίζονταν και η μικροβιακή κοινότητα που επικρατούσε εντός αυτών.

### 3.5.3. Προσδιορισμός pH

Ο προσδιορισμός του pH λάμβανε χώρα καθημερινά σε όλους τους αντιδραστήρες, ηλεκτρομετρικά, με τη βύθιση του ηλεκτροδίου στο υδατικό σώμα του αντιδραστήρα. Η εν λόγω μέτρηση διεξάγονταν με pHμετρο Multi 3410 της



εταιρείας WTW, το οποίο απεικονίζεται στις ακόλουθες εικόνες. Το συγκεκριμένο pHμετρο περιλάμβανε και στοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας, έτσι σε κάθε αντιδραστήρα μετριόταν ταυτόχρονα το pH αλλά και η θερμοκρασία σε °C.



Εικόνες 3.16: Απεικόνιση του pHμέτρου Multi 3410 της εταιρείας WTW.

#### **3.5.4. Προσδιορισμός Θερμοκρασίας (T)**

Όπως αναφέρθηκε στις παραγράφους 3.5.2 και 3.5.3, η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνονταν από δύο όργανα ένα οξυγονόμετρο Oxi 3301 και ένα pHμετρο Multi 3410, και τα δύο της εταιρείας WTW. Με άλλα λόγια, ταυτόχρονα με τη μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου και pH, μετριόταν και η θερμοκρασία σε °C. Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνονταν ηλεκτρομετρικά, βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στο υδατικό σώμα των αντιδραστήρων.

Σκοπός της συγκεκριμένης μέτρησης ήταν να διαπιστωθεί πώς επιδρά η θερμοκρασία στο ρυθμό και την απόδοση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, στην προσρόφηση και στην κατακρήμνιση του τρισθενούς, καθώς επίσης και στην μικροβιακή ανάπτυξη.

### **3.5.5. Προσδιορισμός Στερεών (MLSS, MLVSS, TSS)**

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμικτο υγρό (Mixed Liquid Suspended Solid: MLSS) αποτελούν μια εκτίμηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών των αντιδραστήρων, όταν αυτοί βρίσκονται υπό ανάδευση. Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία η συγκέντρωση των στερεών επιδρά όχι μόνο στην αναγωγή του εξασθενούς αλλά και στην προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά, MLVSS, (Mixed Liquid Volatile Suspended Solid), αποτελούν την πιο αντιπροσωπευτική τιμή της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στα συστήματα κατά τη λειτουργία της ανάδευσης.

Καθημερινά, μετά το πέρας της καθίζησης του πρώτου χρονικά κύκλου λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα (για τις περιπτώσεις των αυτόματων συστημάτων με τρεις κύκλους λειτουργίας την ημέρα), μετρούνταν τα ολικά αιωρούμενα στερεά του υπερκείμενου υγρού, TSS. Τα ολικά αιωρούμενα στερεά προσδιορίζονταν διότι αποτελούν μέτρο της ποιότητας της καθιζησιμότητας της βιομάζας. Προσδιορίζονται επίσης, επειδή περιέχονται στον επεξεργασμένο όγκο νερού (εκροή) και το επιβαρύνουν με σωματιδιακό χρώμιο, που ενδεχομένως έχει κατακρημνιστεί ή προσροφηθεί στη βιομάζα και διαφεύγει με την εκροή.

#### **Η μέθοδος προσδιορισμού στερεών**

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμικτο υγρό και στην έξοδο μετρούνταν καθημερινά, με σκοπό τον υπολογισμό της αφαιρούμενης βιομάζας από το σύστημα και τη μελέτη της πορείας των τιμών τους, ως προς τη σταθερότητα ή τη μεταβλητότητά τους με την πάροδο του χρόνου.

Για τη μέτρηση των αιωρούμενων στερεών εφαρμόστηκε η μέθοδος προσδιορισμού που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2005). Σκοπός της μέτρησης ήταν ο προσδιορισμός των

ολικά αιωρούμενων στερεών και των οργανικά αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό αλλά και στην εκροή των συστημάτων.

Η μέθοδος στηρίζεται στο διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών από τα αντίστοιχα διαλυμένα μέσω της διήθησης. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τα φίλτρα με πόρους και τα στρωματικά φίλτρα.

Τα φίλτρα με πόρους, όπως είναι οι μεμβράνες, φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (0,22  $\mu\text{m}$  και 0,45  $\mu\text{m}$ ) και συγκρατούν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους, μη επιτρέποντας, έτσι, τη διέλευση σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη της διαμέτρου των πόρων που φέρουν.

Τα στρωματικά φίλτρα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο, όπως για παράδειγμα τα glass fibre filters (GF/C). Τα στρωματικά φίλτρα χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.

Μετά από τη διεργασία της διήθησης, ακολουθεί η εξάτμιση του νερού, η οποία γίνεται στους 103-105  $^{\circ}\text{C}$  ή 179-181  $^{\circ}\text{C}$ . Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως χρησιμοποιούνται όταν έχουμε δείγματα που περιέχουν οργανικές ουσίες που μπορεί να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180  $^{\circ}\text{C}$ . Γενικά, παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους 103  $^{\circ}\text{C}$ . Μόνο κάποιες μικρές ποσότητες  $\text{CO}_2$  μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών ανιόντων σε ανθρακικά ανιόντα. Κάποια προβλήματα παρουσιάζονται κατά το διαχωρισμό του νερού από τα στερεά στους 103  $^{\circ}\text{C}$  εξ' αιτίας κάποιων ποσοτήτων νερού που δεν εξατμίζονται πλήρως, λόγω παγίδευσης του νερού σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Σε αυτές τις περιπτώσεις προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179-181  $^{\circ}\text{C}$ , όπου όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου. Στην περίπτωση των πειραμάτων της παρούσας

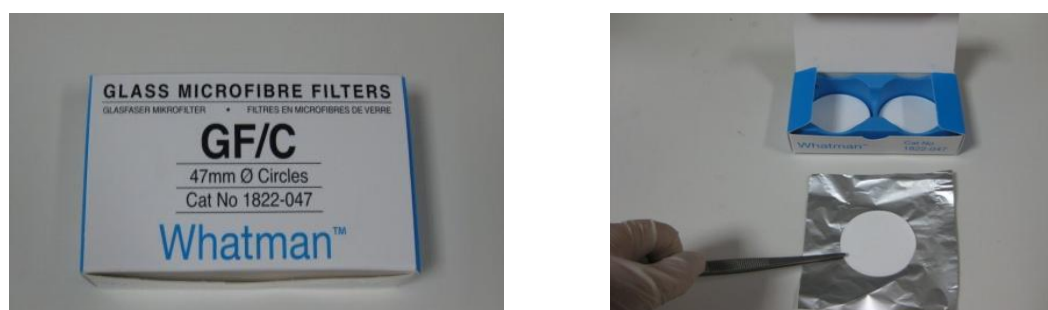
διπλωματικής εργασίας, που αφορούν σε συνθετικά λύματα, προτιμήθηκε η θερμοκρασία των 103 °C.

Οι πειραματικές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, είναι οι εξής:

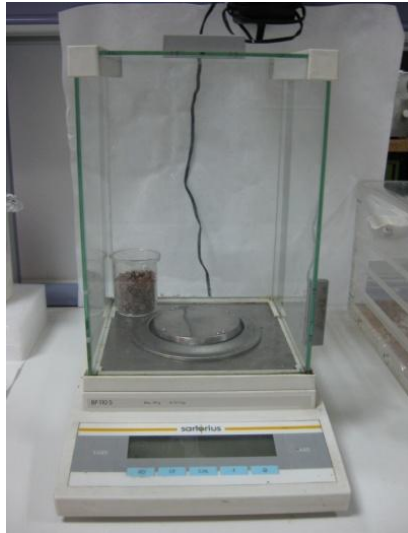
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας (εικόνα 3.19)
- Φούρνος 103 °C (εικόνες 3.17)
- Πυριαντήριο (Φούρνος 550 °C) (εικόνες 3.17)
- Ξηραντήρας (εικόνες 3.20)
- Φίλτρα GF/F με διάμετρο πόρων 1,2 μm (εικόνες 3.18)
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού (εικόνες 3.20)



Εικόνες 3.17: Δεξιά απεικονίζεται ο φούρνος για τον προσδιορισμό ολικών και αριστερά το πυριαντήριο για τον προσδιορισμό οργανικών στερεών.



Εικόνες 3.18: Τα Glass Microfibre Filters που χρησιμοποιούνται καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.



Εικόνα 3.19: Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας της εταιρείας Sartorius, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των στερεών.



Εικόνες 3.20: Αριστερά η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού και δεξιά ο ξηραντήρας.

### Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών

Για τη μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό, ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Αρχικά, τοποθετούσαμε το φίλτρο GF/C διαμέτρου 4,7cm στο πυριαντήριο (φούρνος) στους 550 °C για 15 min για να απομακρυνθεί η υγρασία που ενδεχομένως να είχε απορροφήσει το φίλτρο.



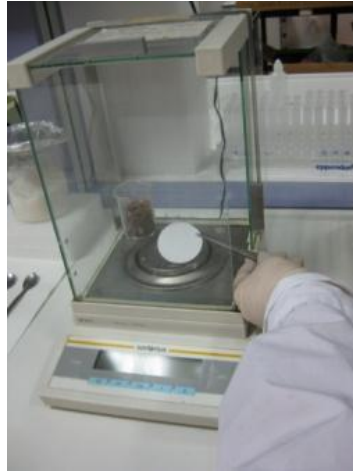
Εικόνες 3.21: Απεικόνιση του φίλτρου και του πυριαντηρίου που χρησιμοποιούνταν στη διαδικασία προξήρανσης των φίλτρων.

2. Αφού το αφαιρούσαμε από το φούρνο, το βάζαμε στον ξηραντήρα για 15 min, ώστε να έρθει σε ισορροπία με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 3.22: Τοποθέτηση του προξηραμένου φίλτρου στον ξηραντήρα.

3. Στη συνέχεια, ζυγίζουμε το προξηραμένο φίλτρο GF/C με τη χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (1<sup>η</sup> ζύγιση).



Εικόνα 3.23 : Ζύγιση του προξηραμένου φίλτρου.

4. Τοποθετούμε το φίλτρο στη συσκευή διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διηθούμε 10 ml ποσότητα δείγματος ανάμικτου υγρού (MLSS) και 50-100 ml δείγματος υπερκείμενου υγρού (TSS<sub>out</sub>).



Εικόνες 3.24: Απεικόνιση της συσκευής διήθησης και των δειγμάτων προς ανάλυση.

5. Αφαιρούμε το φίλτρο με τη λαβίδα και το τοποθετούμε στο φούρνο των 103 °C για 1 hr.



Εικόνα 3.25: Τοποθέτηση του προξηραμένου και προζυγισμένου φίλτρου στο φούρνο.

6. Στη συνέχεια, μεταφέρουμε το φίλτρο από το φούρνο στον ξηραντήρα και το αφήνουμε για 15 min.
7. Επαναλαμβάνουμε τη μέτρηση του βάρους του δείγματος χρησιμοποιώντας τον αναλυτικό ζυγό (2<sup>η</sup> ζύγιση).

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$TSS (mg/l) = \frac{Zύγιση_{τελική} - Zύγιση_{αρχική}}{V_{δείγματος}} \cdot 10^6$$

Όπου:

$Zύγιση_{τελική}$  : η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103 °C (g)

$Zύγιση_{αρχική}$  : η αρχική μάζα του προξηραμένου φίλτρου (g)

V: ο όγκος του δείγματος (ml)



## Προσδιορισμός αιωρούμενων οργανικών στερεών (VSS)

Για τη μέτρηση των πτητικών αιωρούμενων στερεών ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Αφού ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία τοποθετούμε το ήδη ξηραμένο φίλτρο με το δείγμα στο πυραντήριο στους 550 °C για 15 min με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών.
2. Αφαιρούμε το δείγμα από το φούρνο και το τοποθετούμε στον ξηραντήρα για 15 min.
3. Επαναλαμβάνουμε τη μέτρηση του βάρους του δείγματος χρησιμοποιώντας τον αναλυτικό ζυγό (3<sup>η</sup> ζύγιση).

Η μείωση του βάρους μετά την καύση αντιστοιχεί στην ποσότητα των οργανικών αιωρούμενων στερεών και η συγκέντρωση αυτών υπολογίζεται από τη σχέση:

$$VSS \text{ (mg/l)} = \frac{Zύγιση_{103^{\circ}\text{C}} - Zύγιση_{550^{\circ}\text{C}}}{V_{\text{δείγματος}}} * 10^6$$

Όπου:

Zύγιση<sub>550 °C</sub>: η μάζα του φίλτρου μετά την καύση στους 550 °C (g)

Zύγιση<sub>103 °C</sub>: η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103 °C (g)

V: ο όγκος του δείγματος (ml)

### 3.5.6. Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

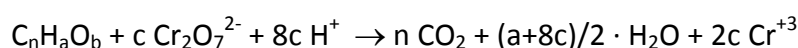
#### Εισαγωγή

Η μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD: Chemical Oxygen Demand) χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε λύματα. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα.

#### Μέθοδος μέτρησης COD

Η μέτρηση του COD που διαρκεί 2 περίπου ώρες, γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, που λειτουργεί ως καταλύτης και προστίθεται για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, και το διχρωμικό ανιόν Cr<sup>+6</sup> (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr<sup>+3</sup> (πράσινο). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοαποικοδομήσιμες είτε όχι, με αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται σχεδόν πάντα μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD: Biochemical Oxygen Demand), που προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπώμενο. Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι τα πτητικά οργανικά οξέα, που λόγω της πτητικότητας τους δεν οξειδώνονται ιδιαίτερα αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD έχει ως εξής:



Όπου  $c = 2/3 n + a/6 - b/3$

Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

Για τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν:

- Μια συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD.
- Φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  και θειικό υδράργυρο ( $\text{HgSO}_4$ ).
- Πιπέττα μεταβλητού όγκου (1000 -5000 μl).
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR 2000.



Εικόνες 3.26: Συσκευή διήθησης, χωνευτής για φιαλίδια COD και φασματοφωτόμετρο HACH.

### Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός ολικού COD

Το ολικό COD προσδιορίζονται φασματοφωτομετρικά με τη χρήση φιαλιδίων, κατάλληλων για συγκεντρώσεις από 100 έως 2000 mg COD /l, της εταιρίας Hach Lange, με κωδικό LCK 514. Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του ολικού COD είχε ως εξής:

Αρχικά, σε κάθε φιαλίδιο εισάγονταν 2 ml από το επιθυμητό δείγμα και κλείνονταν με προσοχή. Στη συνέχεια, τα όλα τα προαναφερθέντα φιαλίδια (εκείνα που περιείχαν δείγμα), καθώς και ένα φιαλίδιο που περιείχε απιονισμένο νερό και αποτελούσε το τυφλό δείγμα (blank), τοποθετούνταν στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονταν στους 150 °C για 2 h. Μετά την πάροδο των 2 h, τα δείγματα απομακρύνονταν από το χωνευτή και αφήνονταν σε περιβάλλον δωματίου για 30 min, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθως, το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός, τύπου HACH DR2010, ρυθμίζονταν ώστε να μετράει σε μήκος κύματος ( $\lambda$ ) ίσο με 620 nm. Έπειτα, τα φιαλίδια σκουπίζονταν με μαλακό πανί για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων σκόνης ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να επηρέαζαν τη μέτρηση. Πρώτο κατά σειρά, τοποθετούνταν στο φασματοφωτόμετρο το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να γίνει ο κατάλληλος μηδενισμός, ενώ στη συνέχεια τοποθετούνταν τα υπόλοιπα δείγματα και μετριόταν η απορρόφηση τους.

### **Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός διαλυτού COD**

Το διαλυτό COD μετριόταν δύο φορές την εβδομάδα σε δείγματα υπερκείμενου υγρού κάθε αντιδραστήρα, για να μελετηθεί η απομάκρυνσή του από τη βιομάζα και να επαληθευτεί η σωστή λειτουργία των συστημάτων. Το εισερχόμενο υπόστρωμα καταναλώνονταν (κατά τη διάρκεια ενός κύκλου λειτουργίας) από τους μικροοργανισμούς με σκοπό να καλύψουν τις μεταβολικές τους ανάγκες, ανάγοντας ταυτόχρονα το  $\text{Cr}^{6+}$ . Το υπολειμματικό διαλυτό COD στο τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας, αποτελούσε δείκτη του μεταβολικού ρυθμού της μικροβιακής κοινότητας.

Σκοπός της μέτρησης ήταν αφ' ενός μεν να διαπιστώσουμε αν το εισερχόμενο οργανικό φορτίο καταναλώνονταν πλήρως και κατ' επέκταση αν επαρκούσε, αφετέρου δε να ελέγξουμε αν και κατά πόσο η εκροή του κάθε συστήματος ήταν επιβαρυνμένη με οργανικό φορτίο.

## Η Μέτρηση

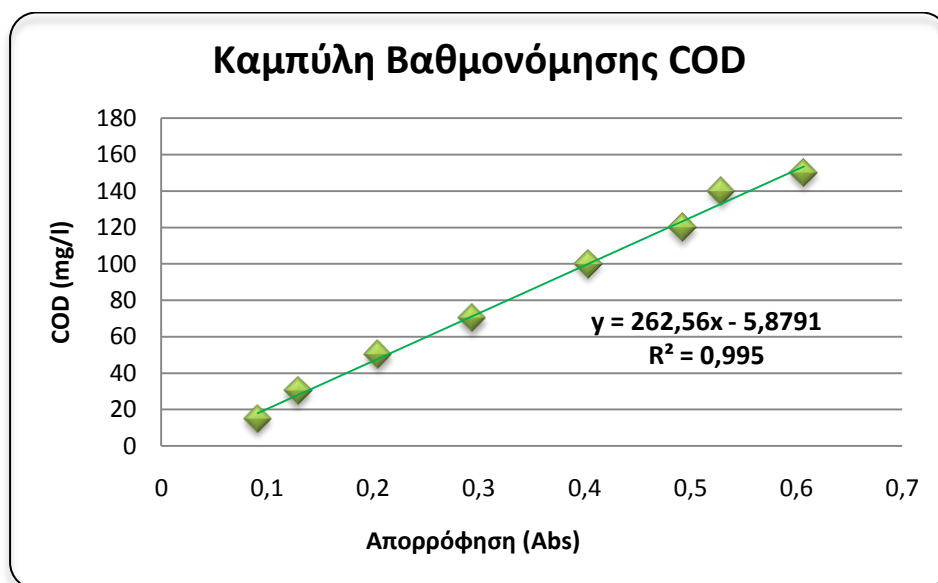
Για τη μέτρηση του διαλυτού COD, τα δείγματα, αρχικά, διηθούνται με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη με διάμετρο πόρων 0,45 μm, ώστε να απομακρυνθούν στερεά σωματίδια που ενδεχομένως περιείχαν. Το διαλυτό COD προσδιορίζονταν φασματοφωτομετρικά με τη χρήση φιαλιδίων, κατάλληλων για συγκεντρώσεις από 100 έως 150 mg COD /l, της εταιρίας Hach Lange, με κωδικό LCK 314. Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του ολικού COD είχε ως εξής:

Αρχικά, σε κάθε φιαλίδιο εισάγονταν 2 ml από το επιθυμητό διηθημένο δείγμα και κλείνονταν με προσοχή. Στη συνέχεια, τα όλα τα προαναφερθέντα φιαλίδια (εκείνα που περιείχαν δείγμα), καθώς και ένα φιαλίδιο που περιείχε απιονισμένο νερό και αποτελούσε το τυφλό δείγμα (blank), τοποθετούνταν στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονταν στους 150 °C για 2 h. Μετά την πάροδο των 2 h, τα δείγματα απομακρύνονταν από το χωνευτή και αφήνονταν σε περιβάλλον δωματίου για 30 min, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθως, το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός, τύπου HACH DR2010, ρυθμίζονταν ώστε να μετράει σε μήκος κύματος (λ) ίσο με 448 nm. Έπειτα, τα φιαλίδια σκουπίζονταν με μαλακό πανί για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων σκόνης ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να επηρέαζαν τη μέτρηση. Πρώτο κατά σειρά, τοποθετούνταν στο φασματοφωτόμετρο το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να γίνει ο κατάλληλος μηδενισμός, ενώ στη συνέχεια τοποθετούνταν τα υπόλοιπα δείγματα και μετρήθηκαν η απορρόφηση τους.

Τα δείγματα μετρούνταν σε μήκος κύματος ίσο με 448 nm καθώς σε αυτή την περίπτωση μετρήσαν το υπολειπόμενο εξασθενές χρώμιο και οι τιμές απορρόφησης αναμένονταν μειούμενες με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του COD στο εύρος των χαμηλών τιμών, 15 – 150 mg COD /l, κατασκευάσαμε καμπύλη βαθμονόμησης. Τα πρότυπα

διαλύματα κατασκευάστηκαν από οξικό οξύ αρχικής συγκέντρωσης 1000 mg/l και με κατάλληλες αραιώσεις, οι τιμές των συγκεντρώσεών τους κυμαίνονταν από 15 έως 150 mg COD /l. Τέλος, μετρήθηκαν οι τιμές των απορροφήσεων των πρότυπων διαλυμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις, με φασματόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2010 σε μήκος κύματος ίσο με 448 nm και η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 3.1: Καμπύλη Βαθμονόμησης COD για εύρος τιμών από 15 – 150 mg/l.

Από την παραπάνω πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης εξάγαμε την ακόλουθη σχέση, σύμφωνα με την οποία υπολογίζαμε τη συγκέντρωση διαλυτού COD κάθε δείγματος:

$$\text{COD (mg/l)} = - 262,56 \cdot \text{Abs} - 5,879$$

Για την κατασκευή της παραπάνω καμπύλης βαθμονόμησης, αφαιρέθηκε το περιεχόμενο από ένα φιαλίδιο, καθαρίστηκε πάρα πολύ καλά ώσπου ήταν τελείως καθαρό και τέλος τοποθετήθηκε σε αυτό απιονισμένο νερό. Τοποθετώντας το φιαλίδιο με το απιονισμένο νερό στο φασματοφωτόμετρο, λήφθηκε η μέτρηση που αποτέλεσε την αρχή της καμπύλης βαθμονόμησης. Έπειτα, κατασκευάστηκε το

τυφλό δείγμα, blank, το οποίο αποτελούνταν από 2ml απιονισμένο νερού και το αντιδραστήριο του φιαλιδίου της Hach, του οποίου η απορρόφηση μετρήθηκε.

### **3.5.7. Προσδιορισμός Εξασθενούς Χρωμίου**

Το εξασθενές χρώμιο συναντάται κατά κανόνα σε διαλυτή μορφή, γι' αυτό και ο προσδιορισμός του γίνονταν σε δείγματα υπερκείμενου υγρού κάθε συστήματος, δύο φορές την εβδομάδα.

Σκοπός της παρούσας μέτρησης ήταν ο έλεγχος της λειτουργίας των συστημάτων ως προς το ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Το υπολειμματικό διαλυτό  $\text{Cr}^{+6}$  στο τέλος του κύκλου λειτουργίας ήταν ο δείκτης για την εκτίμηση της αναγωγικής ικανότητας και άρα της απόδοσης κάθε συστήματος, δεδομένου ότι στη διάρκεια ενός κύκλου το  $\text{Cr(VI)}$  ανάγονταν βιοχημικά σε  $\text{Cr(III)}$ .

Για τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν:

1. Φιαλίδια με αντιδραστήρια χρωμίου, Hach Lange με κωδικό LCK 313.
2. Membranefilter με διάμετρο πόρων 0,45  $\mu\text{m}$ .
3. Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού.
4. Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000

Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του  $\text{Cr(VI)}$  είχε ως εξής:

Τα δείγματα αρχικά, διηθούνταν με τη βοήθεια αντλίας κενού και με τη χρήση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45  $\mu\text{m}$ .



Εικόνα 3.27: Απεικόνιση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm, που χρησιμοποιούνται για τη διήθηση των δειγμάτων.

Υστερα, σε κάθε φιαλίδιο της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, εισάγονταν 4 ml από το επιθυμητό διηθημένο δείγμα και σε ένα φιαλίδιο 4 ml απιονισμένου νερού για το τυφλό δείγμα.



Εικόνα 3.28: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού Cr(VI), με αντίστοιχο εύρος τιμών από 2,5 έως 250 μg/l.

Στη συνέχεια, το φιαλίδιο ανακινούνται και αφήνονται για 2 min, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, κατά την οποία τα ιόντα Cr(VI) αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ( $C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$ ) προς σχηματισμό 1,5 diphenylcarbazono το οποίο δημιουργεί ένα κόκκινο σύμπλεγμα με το Cr(VI).





Εικόνα 3.29: Απεικόνιση των φιαλιδίων της εταιρίας Hach Lange, με περιεχόμενο δείγμα.

Έπειτα, το περιεχόμενο του κάθε φιαλιδίου μεταφέρονταν σε ειδική κυψελίδα, με σκοπό την ελάττωση του κάτω ορίου μέτρησης της απορρόφησης.



Εικόνα 3.30: Απεικόνιση των πλαστικών κυψελίδων που χρησιμοποιούνταν για το φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό Cr(VI) των δειγμάτων.

Ακολούθως, οι κυψελίδες καθαρίζονταν με μαλακό πανί για την απομάκρυνση σκόνης, υγρασίας ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να βρίσκονταν στην επιφάνεια των κυψελίδων και να επηρέαζαν τη μέτρηση.

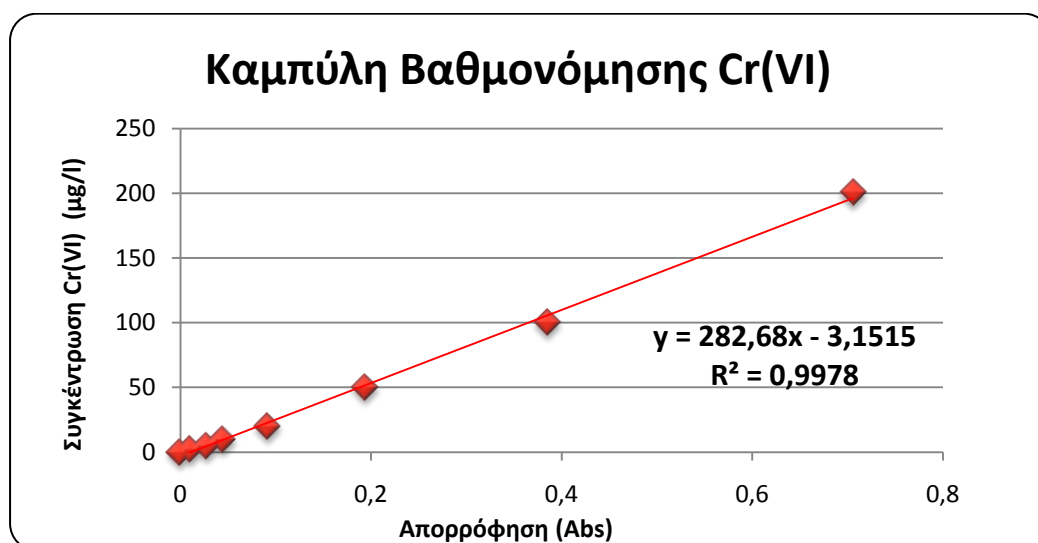
Η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονταν με τη χρήση φασματοφωτομέτρου ορατού φωτός τύπου HACH DR2000, σε μήκος κύματος ίσο με 543 nm.

Πιο συγκεκριμένα, στο φασματοφωτόμετρο τοποθετούνταν πρώτη κατά σειρά η κυψελίδα με το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να γίνει ο κατάλληλος μηδενισμός και στη συνέχεια τοποθετούνταν οι κυψελίδες με τα υπόλοιπα δείγματα και μετρίονταν η απορρόφησή τους.



Εικόνα 3.31: Τοποθέτηση της κυψελίδας με περιεχόμενο δείγμα, στο φασματοφωτόμετρο.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Cr(VI) του δείγματος έπρεπε να κατασκευαστεί αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης. Με πρότυπο διάλυμα εξαθενούς χρωμίου της HACH συγκέντρωσης 1000 mg/l δημιουργήθηκε η καμπύλη αναφοράς για εύρος τιμών 2,5 - 250 μg Cr(VI) /l, η οποία δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 3.2: Καμπύλη Βαθμονόμησης Cr(VI), για εύρος τιμών από 2,5 έως 250 μg/l.

Από την παραπάνω πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης εξάγαμε την ακόλουθη σχέση, σύμφωνα με την οποία υπολογίζαμε τη συγκέντρωση Cr(VI) κάθε δείγματος:

$$\text{Cr(VI) (}\mu\text{g/l)} = 282,68 \cdot \text{Abs} - 3,1515$$

Όπου,

Abs : η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος.

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, υπήρξαν δείγματα των οποίων οι τιμές συγκέντρωσης Cr(VI) ήταν μικρότερες από το κάτω όριο της καμπύλης βαθμονόμησης, δηλαδή μικρότερες από 2,5  $\mu\text{g Cr(VI) /l}$ . Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των προαναφερθέντων δειγμάτων, εφαρμόστηκε η μέθοδος της ιοντικής χρωματογραφίας σε ορισμένα από τα δείγματα αυτά.

### 3.5.8. Προσδιορισμός Ολικού Χρωμίου

#### Γενικά

Για να διαπιστωθεί η τύχη του χρωμίου στους βιολογικούς αντιδραστήρες, μετριόταν η τιμή του ολικού χρωμίου τόσο στη βιομάζα (υπό ανάδευση) όσο και στο υπερκείμενο υγρό μια φορά την εβδομάδα, μετρούνταν, δηλαδή, οι τιμές του ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου αντίστοιχα.

Το ολικό διαλυτό χρώμιο θεωρούμε πως αφορά στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό κάθε συστήματος και συνίσταται από τη διαλυτή φάση του τρισθενούς χρωμίου (υπολειμματικό  $Cr^{+3}$ ) που δεν έχει προσροφηθεί/κατακρημνιστεί και κυρίως από το εξασθενές χρώμιο που συναντάται σε διαλυτή φάση. Η ποσότητα του  $Cr^{+3}$  που παραμένει στη διαλυτή φάση υπολογίζεται από τη διαφορά του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου από το ολικό διαλυτό χρώμιο, δηλαδή  $[Cr^{3+}_{sol}] = [TCr_{sol}] - [Cr^{6+}_{sol}]$ . Το υπολειμματικό  $Cr^{3+}_{sol}$  που υπολογίζεται στο τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας, αποτελεί δείκτη της ικανότητας προσρόφησης ή/και κατακρήμνισής του και άρα της απόδοσης του συστήματος.

Η μέτρηση του ολικού χρωμίου γινόταν τόσο στο ανάμεικτο υγρό όσο και στην εκροή κάθε συστήματος. Η εξαγόμενη τιμή εμπεριείχε τόσο τη διαλυτή φάση του Cr(VI) που δεν έχει αναχθεί και του Cr(III) που δεν είχε προσροφηθεί/κατακρημνιστεί, όσο και το σωματιδιακό χρώμιο το περιεχόμενο στη βιομάζα. Αφαιρώντας το διαλυτό χρώμιο από το ολικό προκύπτει το σωματιδιακό προσροφημένο χρώμιο, το οποίο ανοιγμένο ανά MLSS ή TSS αποτελεί ένδειξη για την ποιότητα της βιομάζας που αφαιρούνταν, ως προς το αν ικανοποιούσε τα όρια αγροτικής διάθεσης αλλά και ως προς την καθιζησιμότητά της. Αναλυτικότερα, εάν η συγκέντρωση σωματιδιακού χρωμίου στην έξοδο είναι αυξημένη συμπεραίνουμε πως η διαφυγή στερεών με την εκροή είναι επίσης αυξημένη, γεγονός που συνεπάγεται κακή καθιζησιμότητα της ιλύος.

Σκοπός της εν λόγω μέτρησης ήταν να υπολογιστεί το ποσοστό ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου που τελικά απομακρύνονταν βιολογικά από τα συστήματα καθώς και να καταστρωθεί το ισοζύγιο συγκεντρώσεων των διαφόρων μορφών χρωμίου.

### Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία προσδιορισμού ολικού χρωμίου που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

1. Αρχικά, συλλέγονταν δείγματα ανάμεικτου υγρού (10 ml), υπερκείμενου υγρού (50 ml) και διηθημένου υπερκείμενου υγρού (50 ml) από κάθε αντιδραστήρα και μεταφέρονταν σε κωνικές φιάλες των 100 ml. Τα δείγματα ανάμεικτου υγρού αραιώνονταν μέχρι τελικού όγκου 50 ml. Ενώ, όσον αφορά στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό, τα δείγματα διηθούνταν με τη χρήση αντλίας κενού και μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm. Επίσης, κατασκευάζονταν τυφλό δείγμα, που αποτελούνταν από 50 ml υπερκάθαρου νερού και μεταφέρονταν και αυτό σε κωνική φιάλη των 100 ml.



Εικόνα 3.32: Απεικόνιση των κωνικών φιαλών που περιέχουν τα προς ανάλυση δείγματα.

2. Στη συνέχεια, λάμβανε χώρα προσθήκη 1 ml πυκνού νιτρικού οξέος,  $\text{HNO}_3$ , ανά 10 ml δείγματος, δηλαδή προστίθεντο συνολικά 5 ml  $\text{HNO}_3$  σε κάθε δείγμα όγκου 50 ml.

3. Ακολούθως, τα δείγματα τοποθετούνταν σε θερμαντική πλάκα για περίπου δύο ώρες ώστε να πραγματοποιηθεί όξινη χώνευση των δειγμάτων στην ήπια θερμοκρασία των 90 °C.



Εικόνα 3.33: Τοποθέτηση των κωνικών φιαλών με τα περιεχόμενα προς ανάλυση δείγματα.

4. Μετά την πάροδο των δύο ωρών και την ολοκλήρωση της χώνευσης, τα δείγματα απομακρύνονταν από τη θερμαντική πλάκα και αφήνονταν για μία ώρα περίπου να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.
5. Έπειτα, ακολουθούσε διήθηση των δειγμάτων με τη χρήση αντλίας κενού και μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0,45 μm.

6. Τέλος, τα διηθημένα δείγματα μετρούνταν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης.

### **Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης**

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, AAS (Atomic Absorption Spectrometry), είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες φασματομετρικές μεθόδους ανάλυσης μεμονωμένων στοιχείων (single-element method) κυρίως μετάλλων, σε διάφορα δείγματα και αναπτύχθηκε το 1955 από τον Walsh και τους συνεργάτες του στη Αυστραλία. Η AAS βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση και ενδείκνυται για τα περισσότερα στοιχεία εκτός από τα αλκάλια και τις αλκαλικές γαίες (Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Όταν το διάλυμα ενός δείγματος περνάει μέσα από μια φλόγα με τη βοήθεια κατάλληλων αερίων, αφού προηγουμένως εκνεφωθεί, πραγματοποιούνται μια σειρά από αλληλοσυνδεόμενες διεργασίες. Στην αρχή εξατμίζεται ο διαλύτης και προκύπτει ένα μοριακό αερόλυμα ενώ κατόπιν δίστανται τα μόρια σε άτομα (ατομοποίηση). Ένα κλάσμα των ατόμων διεγείρεται από τη θερμότητα της φλόγας, ενώ μερικά από τα σχηματιζόμενα άτομα ιονίζονται και δίνουν κατιόντα και ηλεκτρόνια. Στην AAS επιτυγχάνονται με τη φλόγα η εξάτμιση του διαλύτη και η ατομοποίηση του δείγματος, ενώ η διέγερση των ατόμων επιτυγχάνεται με μια εξωτερική πηγή. Στη συγκεκριμένη μέθοδο ο ιονισμός είναι ανεπιθύμητο φαινόμενο, διότι οδηγεί σε ιοντικά φάσματα που διαφέρουν από τα ατομικά (Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Τέλος, στην AAS χρειάζεται μια ξεχωριστή πηγή ακτινοβολίας για κάθε μετρούμενο στοιχείο, που για την περίπτωση του χρωμίου είναι λυχνία κοίλης καθόδου (Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

### Περιγραφή της μεθόδου της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης.

Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο Perkin Elmer 3110 εξοπλισμένο με φούρνο γραφίτη Perkin Elmer HGA – 600, με σύστημα διόρθωσης υποβάθρου λυχνία Δευτερίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 357.9 nm, χρησιμοποιώντας λυχνία κοίλης καθόδου Varian που δεχόταν ρεύμα έντασης 20 mA. Όγκος 20 μl δειγμάτων εισάγονταν στο φούρνο γραφίτη με τη βοήθεια αυτόματου δειγματολήπτη Perkin Elmer AS – 60. Η ατομοποίηση του δείγματος πραγματοποιούνταν εντός λεμβιδίου από γραφίτη, που βρίσκονταν ακριβώς κάτω από τον οπτικό άξονα της ακτινοβολίας. Αναλυτικότερα, διαβιβάζονταν ρεύμα υψηλής έντασης με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας και την ατομοποίηση του δείγματος. Στην πράξη η διαδικασία πραγματοποιούνταν σε στάδια (πίνακας 3.9), ώστε πρώτα να εξατμισθεί ο διαλύτης, στη συνέχεια να καταστραφεί τυχόν υπάρχουσα οργανική ύλη και τέλος να ατομοποιηθούν τα επιθυμητά μέταλλα.

Πίνακας 3.9: Περιγραφή των σταδίων λειτουργίας του Φασματομέτρου Ατομικής Απορρόφησης.

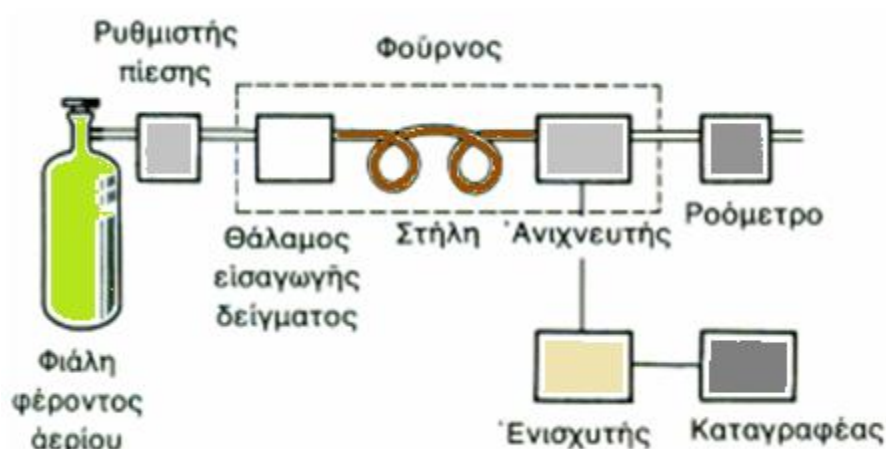
Πρόγραμμα ανάλυσης				Τροποποιητής
Στάδιο	T (°C)	Χρόνος μέχρι σταθεροποίηση θερμοκρασίας (s)	Χρόνος θέρμανσης (s)	0,05 mg Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ξήρανση	120	10	60	
Προεπεξεργασία	1650	20	30	
Ατομοποίηση	2500	0	4	
Καθαρισμός	2600	1	3	



### 3.5.9. Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFA's)

#### Γενικά

Ο προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων, VFAs (Volatile Fatty Acids), πραγματοποιήθηκε με χρήση αέριας χρωματογραφίας, GC (Gas Chromatography). Τα βασικά συστατικά ενός αέριου χρωματογράφου αποτυπώνονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 3.34: Βασική διάταξη συστήματος αέριας χρωματογραφίας. (Πηγή: Pecsok et al, 1980).

Το φέρον αέριο που υπάρχει μέσα σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση μπορεί και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης που ρυθμίζουν την ταχύτητα της ροής του. Στην αέρια χρωματογραφία το ήλιο, το υδρογόνο, το άζωτο και το αργό είναι τα συνηθέστερα φέροντα αέρια που χρησιμοποιούνται. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από την κατάσταση καθαρότητας στην οποία βρίσκεται ή από τις απαιτήσεις του ανιχνευτή (Pecsok et al, 1980).

Το δείγμα που πρέπει να αναλυθεί εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο του χρωματογράφου, είτε με μια ειδική βαλβίδα είτε με μια σύριγγα που τρυπάει ένα λεπτό ελαστικό δίσκο (Pecsok et al, 1980).

Από εκεί το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου και διαχωρίζονται το ένα με το άλλο, και διέρχονται από τον ανιχνευτή που στέλνει σήμα στον καταγραφέα (Pecsok et al, 1980).

Η στήλη είναι τοποθετημένη μέσα σε θερμοστατούμενο φούρνο, ενώ και το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά. Υπάρχουν δυο διαφορετικά είδη στηλών που χρησιμοποιούνται συνήθως, οι γεμισμένες και οι τριχοειδείς, ενώ οι κυριότεροι τύποι ανιχνευτών είναι: α) ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID), β) ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και γ) ανιχνευτής συλληψης ηλεκτρονίων (ECD) (Pecsok et al, 1980).

### **Πειραματική διαδικασία**

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε αέριο χρωματογράφο της εταιρίας Agilent Technologies, model 7890A.

Η στήλη διαχωρισμού που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Supelco (Nukol 15m x 0,53 mm) και ο ανιχνευτής ήταν ιονισμού φλόγας, FID (Flame ionization Detector). Το φέρον αέριο αποτελούνταν από μίγμα υδρογόνου, ηλίου και αέρα, υψηλής καθαρότητας.

Καθ' όλη τη διάρκεια εφαρμογής της μεθόδου η θερμοκρασία του εισαγωγέα και του ανιχνευτή ήταν ίση με 220 °C και αυτή του φούρνου σταθερή και ίση με 90°C,

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε για τέσσερα διαφορετικά πτητικά λιπαρά οξέα: το οξικό οξύ (Ac), το προπιονικό οξύ (Pr), το βουτυρικό οξύ (But) και του ισοβουτυρικό ανιόν (inso-But).

Για τη μέτρηση των VFAs ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Αρχικά τα δείγματα από τους τρεις αντιδραστήρες διηθούνται με τη χρήση αντλίας κενού και μεμβρανών μεγέθους πόρων 0,45 μm.
2. Από το διηθημένα δείγματα 1ml αποθηκεύονται σε φιαλίδια erpendorf (παρακάτω εικόνα) και στην συνέχεια καταψύχονται στους -20 °C.
3. Όταν έπρεπε να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις για τα VFAs, τα δείγματα αρχικά αποψύχονται, οξινίζονται (με 2% κ.ο. διαλύματος HCl, 2N), και μετρούνται (σύμφωνα με τα παρακάτω βήματα).
4. Τα οξινισμένα δείγματα, όγκου 0,5 μL υγρού δείγματος εισάγονταν σε φιαλίδια της εταιρείας Agilent Technologies (εικόνα 3.35) και μετά τοποθετούνταν στον αυτόματο δειγματολήπτη του αέριου χρωματογράφου.



Εικόνα 3.35: Απεικόνιση φιαλιδίων, καπακιών και septum, που χρησιμοποιούνται για την εισαγωγή του δείγματος στον αυτόματο δειγματολήπτη του αέριου χρωματογράφου.

5. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα και του ανιχνευτή ήταν ίση με 220 °C και αυτή του φούρνου σταθερή και ίση με 90°C, καθ' όλη τη διάρκεια της μεθόδου.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα βήματα για τη μέθοδο κατασκευής των πρότυπων καμπυλών των πτητικών λιπαρών οξέων.

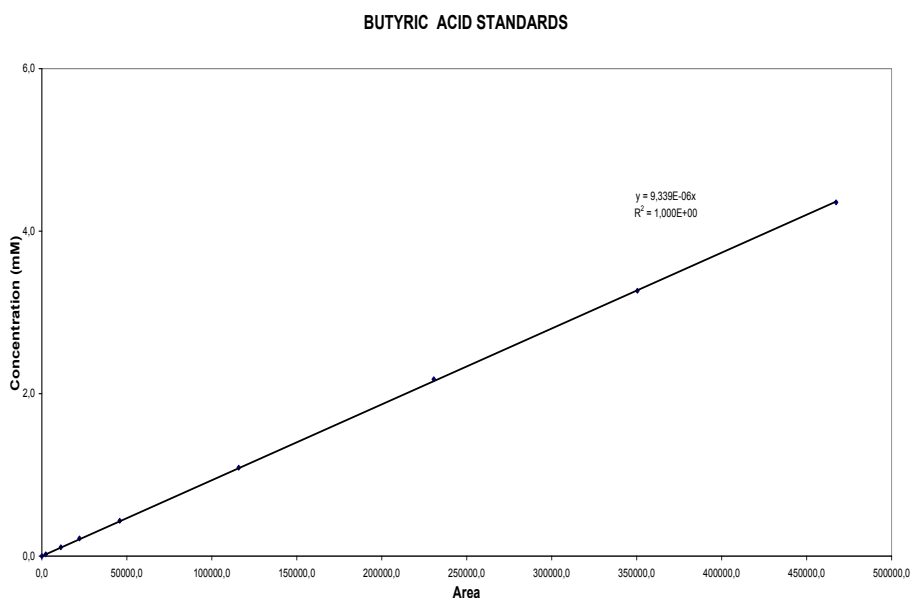
1. Αρχικά ρυθμίστηκε ο αέριος χρωματογράφος. Συγκεκριμένα ρυθμίστηκε η θερμοκρασία του φούρνου στους 90 °C, του εισαγωγέα στους 220 °C και του ανιχνευτή (FID) στους 220 °C.
2. Αρχικά παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL ένα διάλυμα που περιέχει 50 μL από καθένα από τα τέσσερα πτητικά λιπαρά οξέα.
3. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το πρότυπο διάλυμα κατασκευάστηκαν οχτώ διαφορετικά διαλύματα σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL, με τις εξής αραιώσεις: 0,1/25, 0,5/25, 1/25, 2/25, 5/25, 10/25, 15/25, 20/25.
4. Τα οχτώ αυτά διαλύματα οξινίστηκαν με διάλυμα 2 N HCl aq , σε αναλογία 2%, έτσι ώστε τα πτητικά λιπαρά οξέα να μετατραπούν στην αδιάστατη μορφή τους.
5. Τα οξινισμένα δείγματα 0,5 μL υγρού δείγματος εισάγονταν σε φιαλίδια agilent και από εκεί τοποθετούνταν σε αυτόματο δειγματολήπτη στον αέριο χρωματογράφο.
6. Το βήμα 4 επανελήφθη τρεις φορές.
7. Στη συνέχεια σημειώθηκαν τα εμβαδά (area) που έδωσε το χρωματογράφημα και υπολογίστηκε ο μέσος όρος αυτών.
8. Τέλος, γνωρίζοντας τις συγκεντρώσεις και τα εμβαδά που αντιστοιχούν σε αυτές, κατασκευάστηκαν καμπύλες με τη βοήθεια του Excel που ήταν μορφής  $y=ax+b$ .

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χρόνοι έκλυσης των πτητικών λιπαρών οξέων.

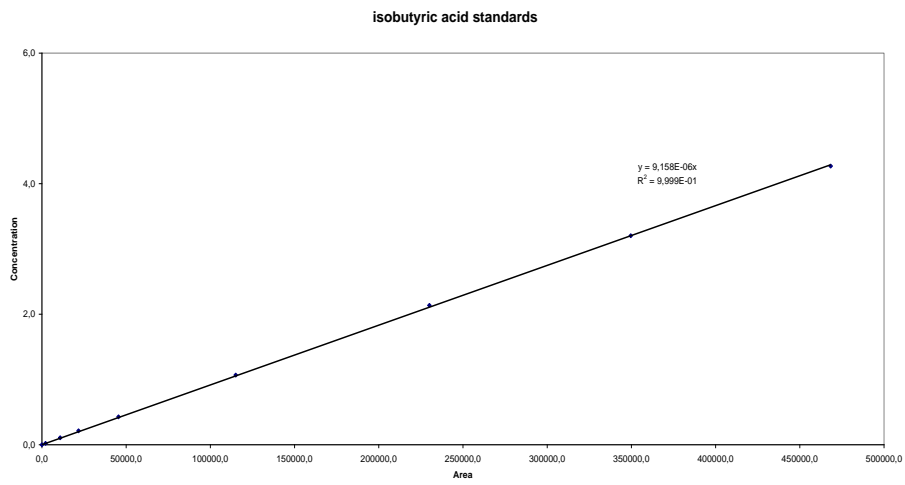
Πίνακας 3.10: Χρόνοι έκλυσης των VFAs.

Ένωση	T <sub>R</sub> (min)
Οξικό οξύ	2,6
Προπιονικό οξύ	4,0
Ισοβουτυρικό ανιόν	4,6
Βουτυρικό οξύ	6.4

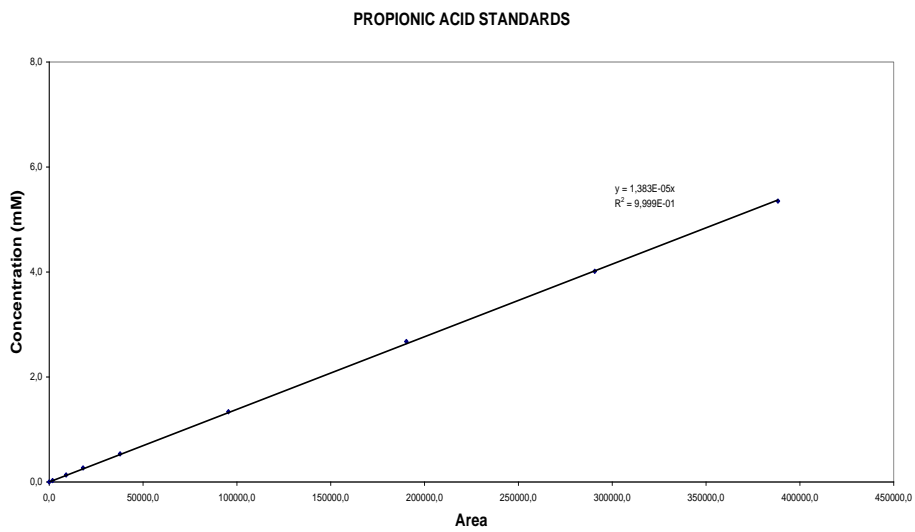
Στα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι καμπύλες των πρότυπων διαλυμάτων πτητικών λιπαρών οξέων.



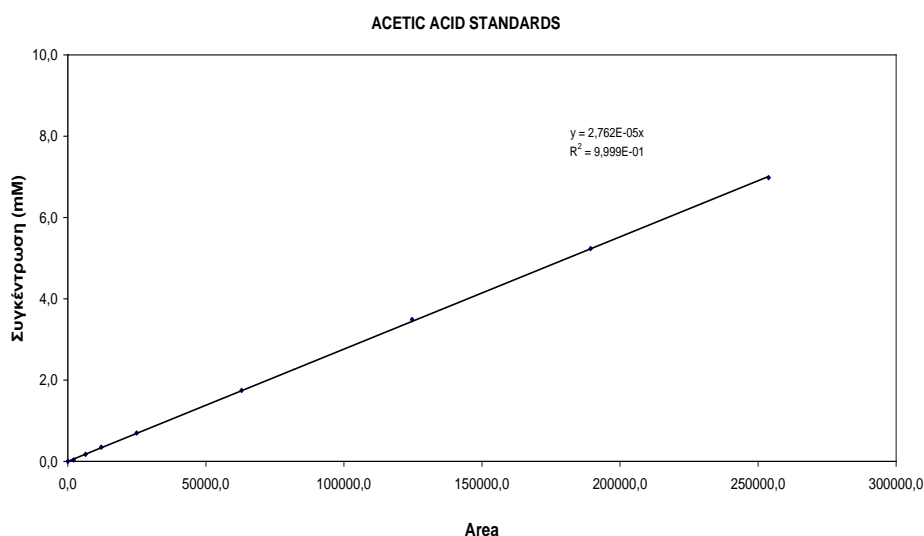
Διάγραμμα 3.3: Γραμμική καμπύλη πρότυπων διαλυμάτων ButA.



**Διάγραμμα 3.4: Γραμμική καμπύλη πρότυπων διαλυμάτων iso-ButA.**



**Διάγραμμα 3.5: Γραμμική καμπύλη πρότυπων διαλυμάτων PrA.**



**Διάγραμμα 3.6:** Γραμμική καμπύλη πρότυπων διαλυμάτων AcA.

### 3.5.10. Πειράματα Batch

Σκοπός των πειραμάτων αυτών, ήταν η εποπτεία των συστημάτων αλλά και η μελέτη της κινητικής που ακολουθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, του διαλυτού COD αλλά και διάφορων άλλων λειτουργικών παραμέτρων.

Η διαδικασία που ακολουθούνταν κατά τη διεξαγωγή των batch πειραμάτων παρουσιάζεται παρακάτω:

1. Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με νερό, συγκέντρωσης εισερχόμενου ρύπου 200  $\mu\text{g Cr}^{6+}/\text{l}$  και συγκέντρωσης υποστρώματος 200 mg COD/l, καθώς και με θρεπτικά και ξεκινούσε η ανάδευση.
2. Το δείγμα υγρού λαμβάνονταν αρχικά κάθε μία ώρα, ενώ στη συνέχεια κάθε δύο ώρες και τελικά λαμβάνονταν μία μέτρηση στο τέλος του 24ώρου κύκλου (δηλαδή το πρωί της επόμενης ημέρας από τη διενέργεια του batch πειράματος). Ταυτόχρονα με τη λήψη του δείγματος, μετριόταν κάθε φορά η τιμή του pH, της

θερμοκρασίας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox) και του διαλυτού οξυγόνου (DO) στον αντιδραστήρα.

3. Το δείγμα υγρού που λαμβάνονταν διηθούνταν με τη χρήση αντλίας κενού και μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm.

4. Τέλος, στο διηθημένο δείγμα γίνονταν μέτρηση της τιμής εξασθενούς χρωμίου και διαλυτού COD.



## 4. Παρουσίαση Συστημάτων Και Σχολιασμός Πειραματικών Αποτελεσμάτων

### 4.1. Εισαγωγή

Η εκπόνηση των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας τοποθετείται χρονικά στο διάστημα από τις 20/09/2012 έως τις 24/04/2013, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής αυτής χρονικής περιόδου μελετήθηκαν τρεις αναερόβιοι αντιδραστήρες, δύο εκ των οποίων με τρεις κύκλους λειτουργίας ανά ημέρα με τη χρήση αυτόματου συστήματος και ένας με έναν κύκλο λειτουργίας ανά ημέρα. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα τρία συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου που μελετήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Πίνακας 4.1 : Συγκεντρωτική παρουσίαση των κύριων χαρακτηριστικών των τριών συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.

	Πρώτο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών		Δεύτερο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και Χρόνου Παραμονής Στερεών 20 Ημερών	Τρίτο Σύστημα: Αναερόβιο Σύστημα Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών
	1η Φάση	2η Φάση		
<b>Εγκλιματισμένη Περίοδος Λειτουργίας</b>	7/11/12 - 9/12/12	10/12/12 - 21/01/13	09/03/12 - 18/04/13	30/11/12 - 01/01/13
<b><math>\theta_c</math> (d)</b>	10	10	20	10
<b>[Cr(VI)] (μg/l)</b>	200	200	200	200
<b>[COD] (mg/l)</b>	200	200	200	100
<b><math>T_{average}</math> (°C)</b>	22,7	19,7	21,1	20,6

Σύσταση Υποστρώματος	90% ζάχαρη, 10% γάλα	90% ζάχαρη, 10% γάλα	90% ζάχαρη, 10% γάλα	90% ζάχαρη, 10% γάλα
$V_{total}$ (l)	4,6	4,6	4,6	5
$V_{εκροής}$ (l)	2,5	2,5	2,5	2,9

Επισημαίνουμε, επίσης, ότι κάθε φορά που αναφερόμαστε στην περίοδο λειτουργίας ενός συστήματος, εννοούμε την εγκλιματισμένη περίοδο λειτουργίας του. Με τον όρο εγκλιματισμένη, εννοούμε την περίοδο εκείνη κατά την οποία το σύστημα λειτουργεί σε σταθερές συνθήκες (steady state), έχοντας επιτύχει μία νέα ισορροπία, ύστερα από την προσαρμογή του σε κάθε μεταβολή που συμβαίνει.

Η ύπαρξη των σταθερών συνθηκών λειτουργίας των συστημάτων επιβεβαιώνονταν καθημερινά μέσω της μέτρησης της θερμοκρασίας (T), του pH, του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Redox), της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO) και της συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών στο εσωτερικό των αντιδραστήρων. Επίσης, μετρούνταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα οι βασικές παράμετροι λειτουργίας των συστημάτων όπως η κατανάλωση του ολικού και διαλυτού COD και η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Παράλληλα έγινε ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε κάθε σύστημα ενώ υπολογίστηκαν μέσω πειραμάτων batch και οι ρυθμοί απομάκρυνσης του. Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται τα τρία συστήματα καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την πειραματική τους λειτουργία.

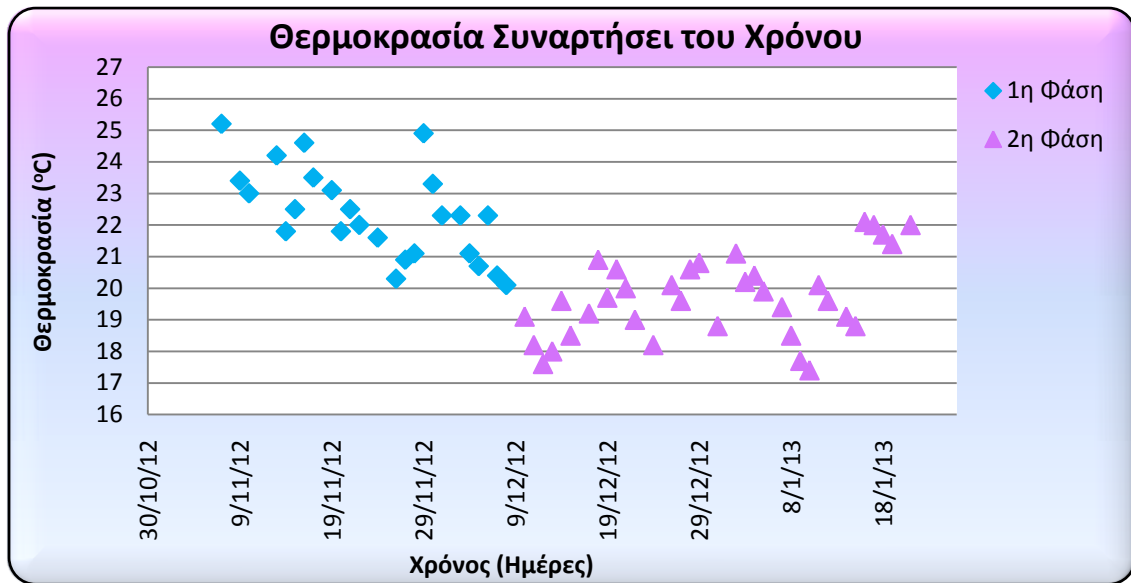
## **4.2. Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας Και Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών (Πρώτο Σύστημα)**

Όπως αναλύσαμε διεξοδικά και στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο, το συγκεκριμένο σύστημα λειτούργησε υπό αναερόβιες συνθήκες με  $\theta_c = 10$  d, ενώ τροφοδοτούνταν με  $COD_{IN} = 200$  mg/l τρεις φορές την ημέρα με τη χρήση αυτόματου συστήματος. Το σύστημα αυτό τέθηκε σε λειτουργία στις 17/10/2012 ενώ λειτούργησε υπό σταθερές συνθήκες (steady state) από τις 7/11/2012 έως τις 21/01/2013 (εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας).

### **4.2.1. Παρουσίαση και Ανάλυση Λειτουργικών Παραμέτρων Συστήματος**

#### **Θερμοκρασία, T**

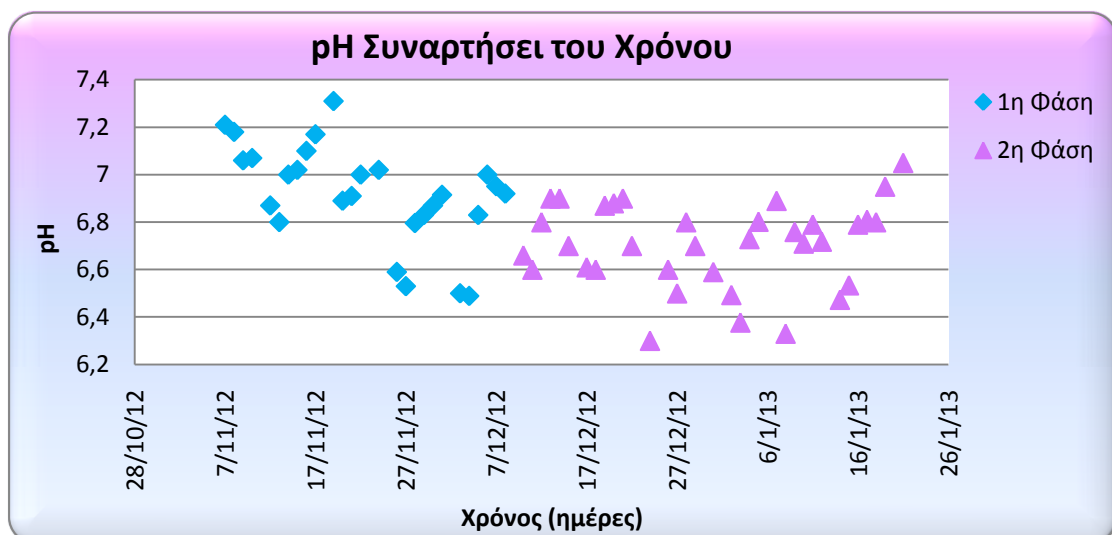
Αρχικά, παρουσιάζουμε τη γραφική απεικόνιση της θερμοκρασίας λειτουργίας του συστήματος συναρτήσει του χρόνου (διάγραμμα 4.1), όπου γίνεται εμφανής η ανάγκη διαχωρισμού της περιόδου λειτουργίας του συστήματος σε δύο φάσεις με κριτήριο τη θερμοκρασία λειτουργίας. Αρχικά, για την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος, δηλαδή για το χρονικό διάστημα από 7/11/2012 έως 9/12/2012, οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονταν από 20 °C έως 26 °C, με τη μέση θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος να ισούται με 22,7 °C. Ενώ, όσον αφορά στη 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του συστήματος και στο χρονικό διάστημα από 10/12/12 έως 21/01/2013, οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονταν από 17 °C έως 22 °C και η μέση θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος ήταν ίση με 19,7 °C.



Διάγραμμα 4.1: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

## pH

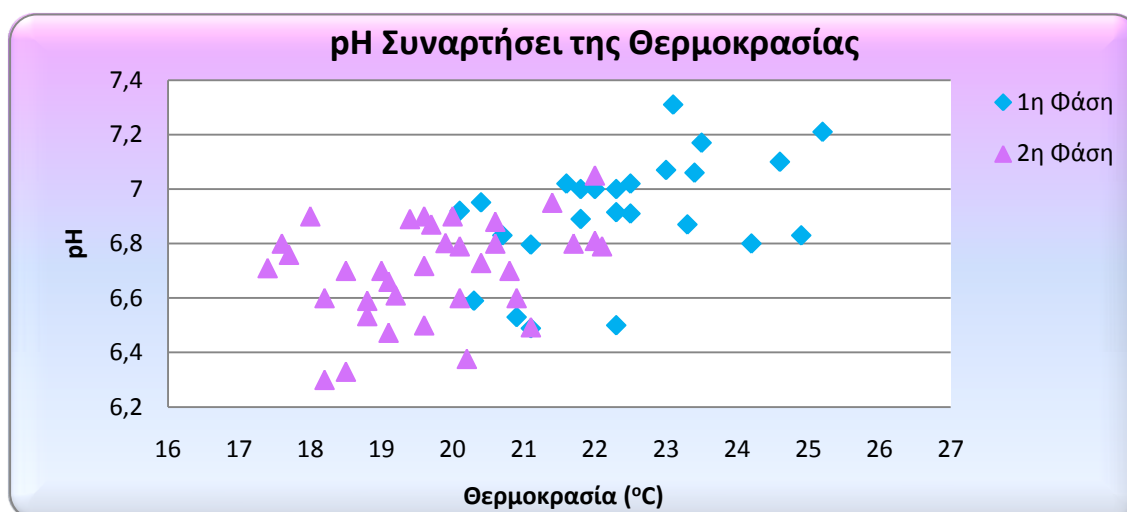
Επιπλέον, αξίζει να παρατηρήσουμε τη χρονική διακύμανση του pH για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος, όπως εκείνη παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.2.



Διάγραμμα 4.2: Χρονική διακύμανση του pH και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Με βάση την παραπάνω γραφική απεικόνιση, παρατηρούμε ότι κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του συστήματος οι τιμές του pH ξεκινούν από 7,2 και σταδιακά μειώνονται, μέχρι που αγγίζουν το 6,5 προς το τέλος της συγκεκριμένης φάσης λειτουργίας. Αντίστοιχα, στη δεύτερη φάση λειτουργίας οι τιμές του pH παρέμεναν σταθερά μικρότερες του 7, ενώ μειώθηκαν ακόμη περισσότερο, συγκριτικά με την πρώτη φάση, αγγίζοντας έως και τα 6,3. Οι μέσες τιμές του pH για την πρώτη και τη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος ισούνται με 6,9 και 6,7 αντίστοιχα.

Παρατηρώντας τα δύο παραπάνω γραφήματα, διακρίνουμε σημαντική ομοιότητα στη χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH. Με άλλα λόγια, φαίνεται πως οι δύο αυτές παράμετροι μεταβάλλονται κατά παρόμοιο τρόπο με την πάροδο του χρόνου. Κρίνουμε, λοιπόν, σκόπιμο να απεικονίσουμε γραφικά τη συσχέτιση του pH με τη θερμοκρασία στο διάγραμμα 4.3.



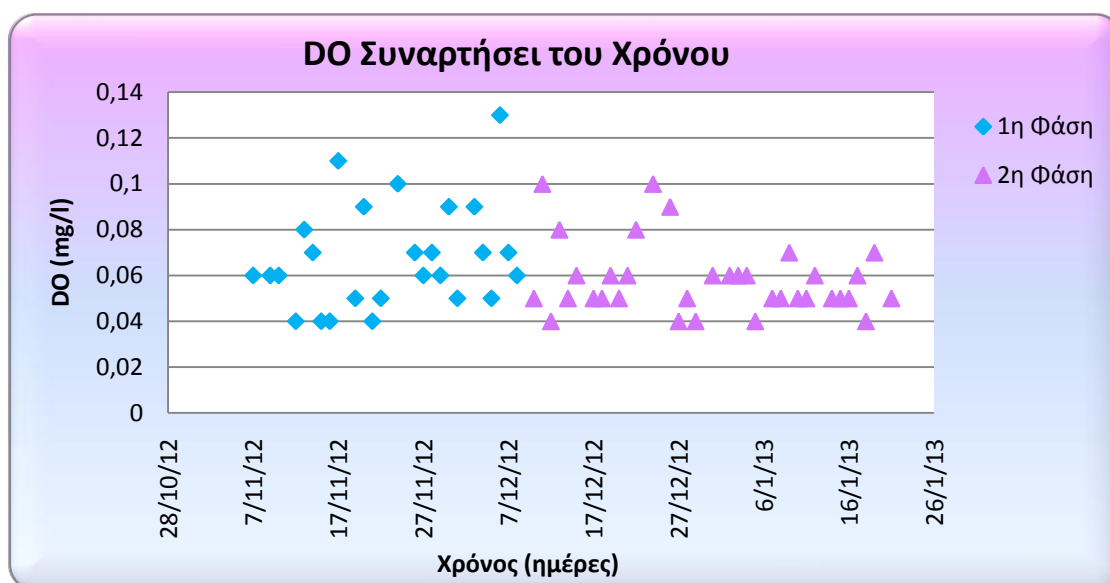
Διάγραμμα 4.3: Μεταβολή του pH συναρτήσεως της θερμοκρασίας.

Πράγματι, είναι προφανές από το διάγραμμα 4.3 ότι υπάρχει αλληλεπίδραση των δύο παραγόντων. Πιο συγκεκριμένα, αυξανόμενης της θερμοκρασίας, κατά κανόνα, αυξάνεται και το pH. Χρησιμοποιούμε τον όρο «κατά κανόνα» για να δηλώσουμε ότι η αλληλεπίδραση θερμοκρασίας και pH δεν ακολουθεί κάποιο απόλυτο και αυστηρά μαθηματικό μοντέλο, τουλάχιστον όσον

αφορά στα συγκεκριμένα πειραματικά αποτελέσματα, αλλά μια γενικότερα όμοια αύξουσα πορεία. Η αλληλεξάρτηση αυτή που μόλις παρατηρήσαμε, ενδεχομένως να σχετίζεται με τη μειωμένη και, άρα, ατελή κατανάλωση υποστρώματος (COD), κάτι που θα εξετάσουμε αναλυτικότερα στη συνέχεια.

### Συγκέντρωση Διαλυμένου Οξυγόνου, DO

Το συγκεκριμένο σύστημα λειτουργούσε υπό αμιγώς αναερόβιες συνθήκες σε όλο το διάστημα λειτουργίας του. Πιο συγκεκριμένα, για την πρώτη φάση λειτουργίας η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου ισούται με 0,07 mg/l κατά μέσο όρο ενώ, όσον αφορά στη δεύτερη φάση, η μέση τιμή για τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου ανέρχεται στα 0,06 mg/l. Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου για τις δύο φάσεις λειτουργίας, όπως απεικονίζει το διάγραμμα 4.4.



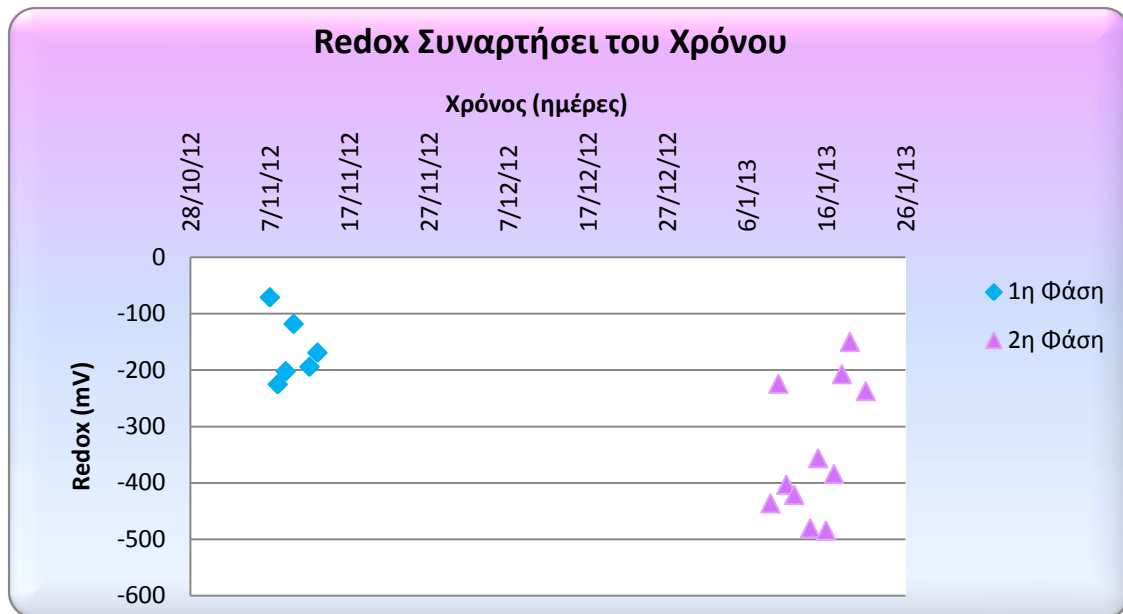
Διάγραμμα 4.4: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Αξίζει να τονίσουμε ότι στην επικράτηση των απόλυτα αναερόβιων συνθηκών του συστήματος συνέβαλε το γεγονός ότι ο αντιδραστήρας ήταν προστατευμένος από την ηλιακή ακτινοβολία, με στόχο να παρεμποδιστεί η

ανάπτυξη φωτοσυνθετικών αλγών στο εσωτερικό του, καθώς τα τελευταία πιθανόν να διέχχαν ποσότητες οξυγόνου στο περιεχόμενο ανάμικτο υγρό.

### **Οξειδοαναγωγικό Δυναμικό, Redox**

Για να επαληθεύσουμε την ύπαρξη των απόλυτα αναερόβιων συνθηκών, που διαπιστώσαμε παραπάνω από τις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου, μετρούσαμε καθημερινά το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του συστήματος. Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.8, θετικές τιμές Redox μεγαλύτερες από +50mV δηλώνουν την ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου, τιμές από +50 mV έως -50 mV δηλώνουν την ύπαρξη ποσοτήτων νιτρικών ανιόντων, ενώ τιμές Redox μικρότερες από -50 mV δηλώνουν την επικράτηση αναερόβιων συνθηκών στο σύστημα. Πράγματι, για την πρώτη φάση λειτουργίας το οξειδοαναγωγικό δυναμικό ισούται με -163 mV κατά μέσο όρο και για τη δεύτερη φάση με -343 mV κατά μέσο όρο, ενώ το σύνολο των τιμών του Redox ήταν μικρότερες από - 50 mV και για τις δύο φάσεις λειτουργίας. Τα παραπάνω αποδεικνύουν ότι τόσο το διαλυμένο οξυγόνο όσο και τα νιτρικά ιόντα που περιέχονταν στο νερό του Πολυτεχνείου είχαν καταναλωθεί πλήρως και επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για τις δύο φάσεις λειτουργίας, όπως απεικονίζει το διάγραμμα 4.5.



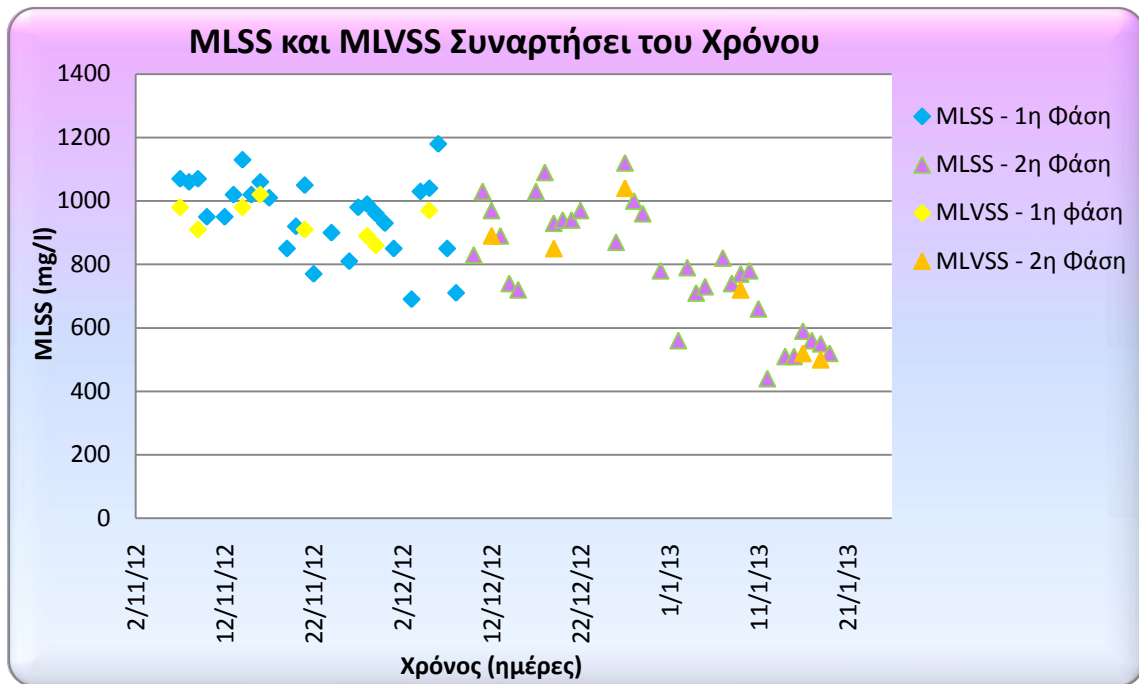
Διάγραμμα 4.5: Χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Να διευκρινίσουμε ότι η απώλεια πειραματικών τιμών του δυναμικού οξειδοαναγωγής για το χρονικό διάστημα από 14/11/2012 έως 08/01/2013 οφείλεται σε βλάβη του ηλεκτροδίου της συσκευής μέτρησης του Redox.

### Συγκέντρωση Ολικών και Ολικών Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών Ανάμικτου Υγρού

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι καθημερινές μετρήσεις της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών, MLSS, και των ολικών πτητικών αιωρούμενων στερεών, MLVSS, συναρτήσεις του χρόνου (διάγραμμα 4.6).





Διάγραμμα 4.6: Χρονική διακύμανση των MLSS και MLVSS και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

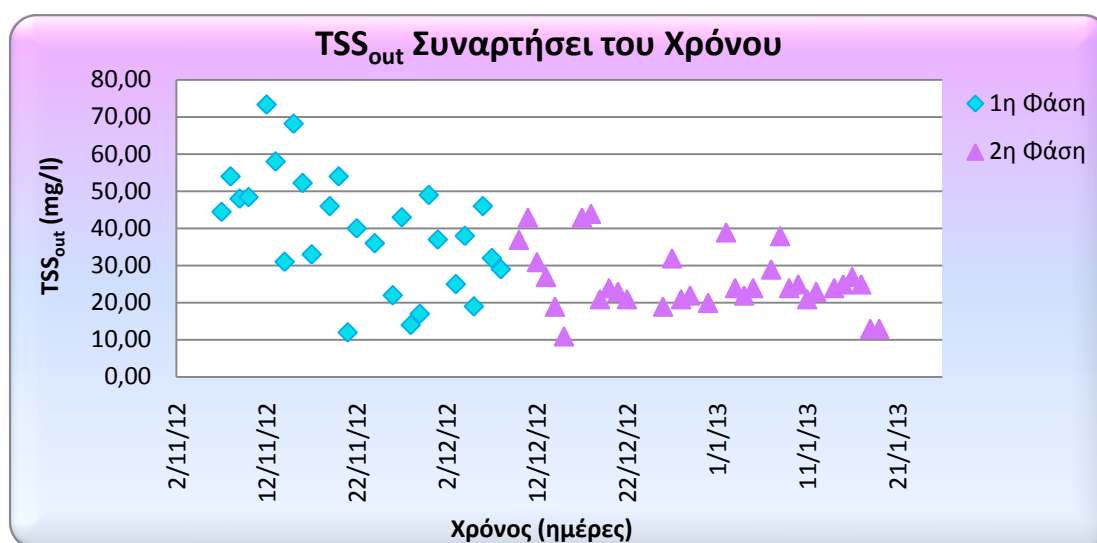
Σύμφωνα με το γράφημα παραπάνω, για την πρώτη φάση λειτουργίας οι τιμές της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών κυμαίνονται πρακτικά από 700 έως 1100 mg/l, με μέση τιμή τα 957 mg/l, ενώ οι αντίστοιχες τιμές των ολικών πτητικών αιωρούμενων στερεών από 850 έως 1000 mg/l, με μέσο όρο τιμών τα 940 mg/l. Αντίστοιχα, για τη δεύτερη φάση λειτουργίας οι τιμές της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών κυμαίνονται από 500 έως 1100 mg/l, με μέση τιμή τα 789 mg/l, ενώ, οι αντίστοιχες τιμές των ολικών πτητικών αιωρούμενων στερεών από 500 έως 1000 mg/l, με μέσο όρο τιμών τα 753 mg/l.

Επίσης, με βάση το διάγραμμα 4.6, συμπεραίνουμε ότι με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών μειώνεται. Το γεγονός αυτό, συνδέεται όπως θα δούμε παρακάτω πρωτίστως με την πτώση του pH και την ατελή κατανάλωση COD. Δευτερευόντως συνδέεται με τη δυσλειτουργία του αυτόματου συστήματος, καθώς στο διάστημα από 7/11/2012 έως 21/01/2013, δηλαδή στο τέλος της πρώτης και καθ' όλη τη διάρκεια της δεύτερης φάσης, το αυτόματο σύστημα τροφοδοσίας και λήψης υπερκείμενου υγρού εμφάνιζε δυσλειτουργίες αρκετά συχνά, λόγω διακοπών ρεύματος στο ΕΜΠ. Αυτό είχε σαν

αποτέλεσμα τη μη ορθή τροφοδοσία του συστήματος και κατ' επέκταση τη μείωση της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών.

### Συγκέντρωση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών Εκροής, $TSS_{out}$

Παραθέτουμε, επίσης, τη χρονική διακύμανση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο,  $TSS_{out}$ , στο διάγραμμα 4.7.

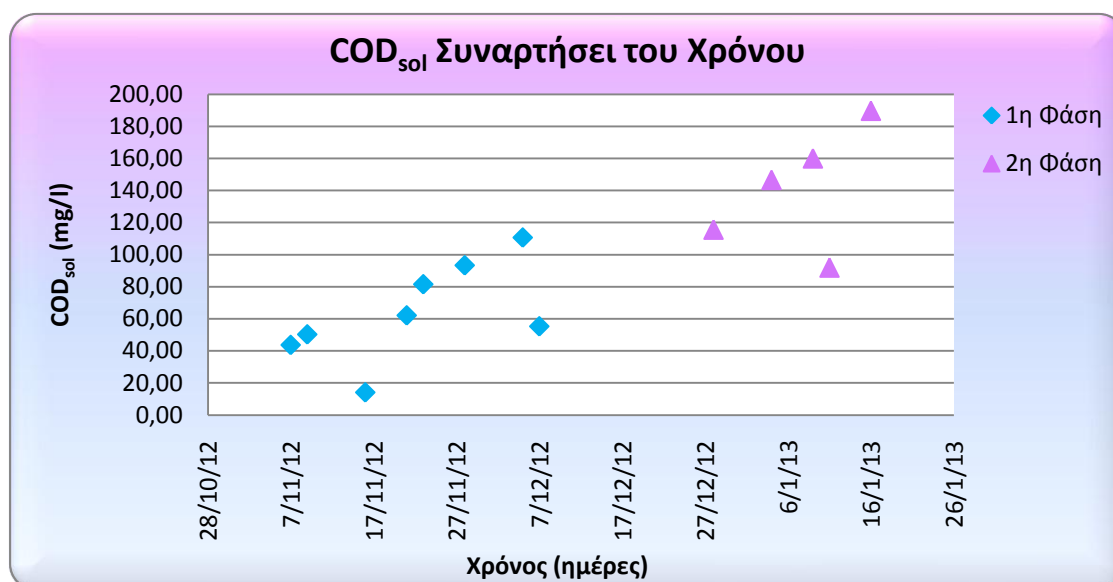


Διάγραμμα 4.7: Χρονική διακύμανση των  $TSS_{out}$  και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Οι τιμές της συγκέντρωσης των  $TSS_{out}$  κυμαίνονται για την πρώτη φάση από 10 mg/l έως 70 mg/l με μέσο όρο τιμών τα 40 mg/l ενώ για τη δεύτερη από 10 mg/l έως 45 mg/l με μέσο όρο τιμών τα 26 mg/l. Παρατηρούμε ότι, κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας, η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο μειώνεται σε σχέση με την πρώτη φάση. Το γεγονός αυτό οφείλεται αφενός μεν στη μείωση των MLSS, αφετέρου δε στη μείωση της θερμοκρασίας, που οδηγεί σε καλύτερη καθιζηματικότητα της ιλύος, κατά τη δεύτερη φάση.

## Συγκέντρωση Διαλυτού και Ολικού COD, COD<sub>sol</sub> και COD<sub>tot</sub>

Μία από τις σημαντικότερες λειτουργικές παραμέτρους που μελετάμε, είναι η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο, της οποίας τη χρονική διακύμανση παραθέτουμε στο διάγραμμα 4.8.



Διάγραμμα 4.8: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης COD<sub>sol</sub> και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

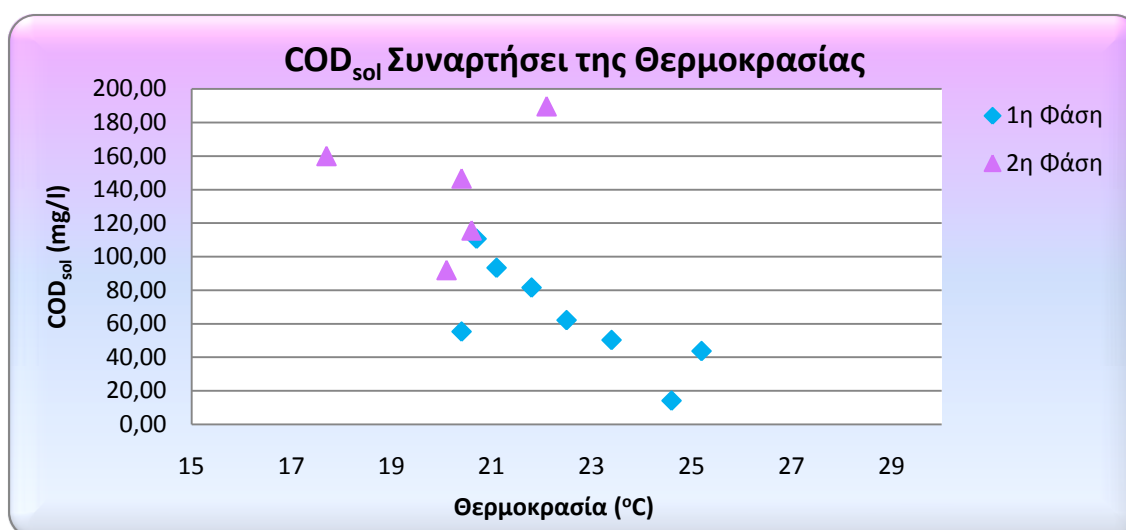
Διαπιστώνουμε, από το παραπάνω γράφημα, ότι με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο συνεχώς αυξάνει. Πράγματι, ενώ στην πρώτη φάση οι τιμές του COD<sub>sol</sub> κυμαίνονται από 14 mg/l έως 110 mg/l, με μέση τιμή τα 67 mg/l, στη δεύτερη φάση οι αντίστοιχες τιμές κυμαίνονται από 92 mg/l έως 190 mg/l, με αντίστοιχη μέση τιμή τα 141 mg/l. Επιπλέον, υπολογίζουμε την απόδοση του συστήματος ως προς την κατανάλωση του διαλυτού COD σε κάθε μία από τις φάσεις λειτουργίας του ως εξής:

$$E_{1ης \text{ Φάσης}} = \frac{(200 - 67) \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} = 66,5 \%$$

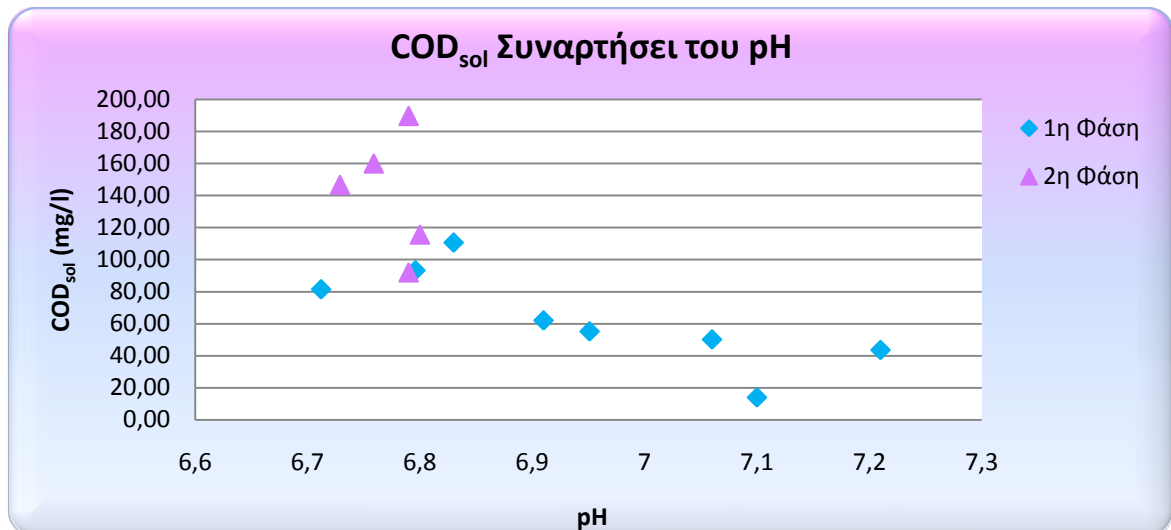
$$E_{2ης \text{ Φάσης}} = \frac{(200 - 141) \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} = 29,5 \%$$

Με βάση τα ανωτέρω εξαγόμενα αποτελέσματα διαπιστώνουμε πως η απόδοση του συστήματος ως προς την κατανάλωση του διαλυτού COD για τη δεύτερη φάση μειώθηκε κατά 37% σε σχέση με την αντίστοιχη πρώτη.

Η κατανάλωση του διαλυτού COD που συνεχώς μειώνονταν με την πάροδο του χρόνου, όπως αποδείχθηκε και παραπάνω, δεν μπορεί παρά να σχετίζεται με τη συνεχώς μειούμενη θερμοκρασία και pH, που παρατηρήσαμε αρχικά. Προς επιβεβαίωση τούτου, απεικονίζουμε γραφικά τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο σε συνάρτηση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας (διάγραμμα 4.9) και τη μεταβολή του pH (διάγραμμα 4.10).



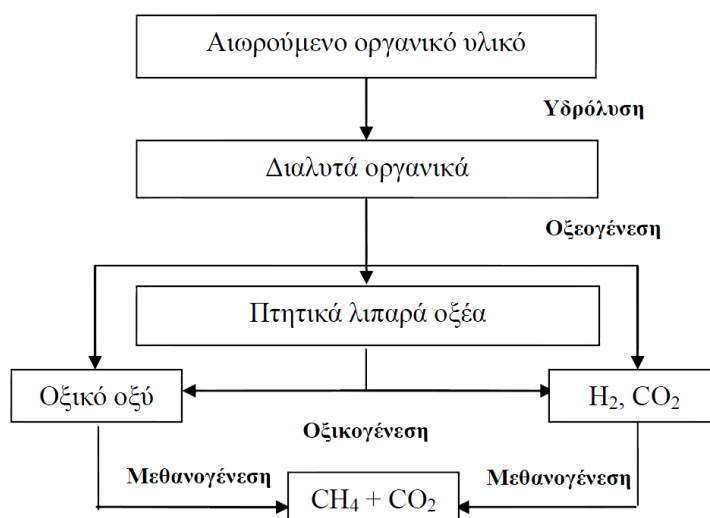
Διάγραμμα 4.9: Μεταβολή της συγκέντρωσης COD<sub>sol</sub> συναρτήσεσι της θερμοκρασίας και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.



Διάγραμμα 4.10: Μεταβολή της συγκέντρωσης COD<sub>sol</sub> συναρτήσει του pH και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Μέσω των παραπάνω γραφημάτων, αποδεικνύεται ότι η απομάκρυνση του διαλυτού COD από το σύστημα ελαττώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας και την ελάττωση του pH, μεταβολές που επιδρούν στη διαδικασία της αναερόβιας επεξεργασίας.

Η διαδικασία της αναερόβιας επεξεργασίας χωρίζεται σε τρία στάδια, τα οποία χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τις αντιδράσεις που συντελούνται και είναι η υδρόλυση, η οξεογένεση και η μεθανογένεση (Αβραμίδης, 2011). Στο στάδιο της υδρόλυσης λαμβάνει χώρα η διάσπαση (λύση) ενός συστατικού με το νερό, ενώ στο στάδιο της οξεογένεσης (δεύτερο στάδιο) τα εύκολα διαλυτά συστατικά της λάσπης και τα αντίστοιχα που δημιουργήθηκαν κατά το πρώτο στάδιο ζυμώνονται με αποτέλεσμα την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, αέριου υδρογόνου, πτητικών λιπαρών οξέων, αλκοόλης και άλλων οργανικών ενώσεων. Στο τρίτο στάδιο, αυτό της μεθανογένεσης, τα μεθανογόνα βακτήρια παράγουν μεθάνιο κυρίως από το οξικό οξύ, το διοξείδιο του άνθρακα και το αέριο υδρογόνο. Η μεθανογένεση είναι το πιο αργό και ευαίσθητο στάδιο σε σχέση με τα υπόλοιπα, καθώς τα μεθανογόνα βακτήρια είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στις μεταβολές της θερμοκρασίας και του pH.



Σχήμα 4.1 : Στάδια αναερόβιας επεξεργασίας (Πηγή: Appels *et al.*, 2008)

Πράγματι, όσον αφορά στη μεσοφιλική αναερόβια μεθανογένεση που λαμβάνει χώρα στα συστήματα που μελετάμε, η παραγωγή του μεθανίου επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, σύμφωνα με τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.2 : Εύρος θερμοκρασιών για την παραγωγή μεθανίου για μεσοφιλική αναερόβια χώνευση.

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ, °C	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ
35-37	Βέλτιστη
32-34	Ελάχιστη
21-31	Πολύ μικρή
<21	Μηδαμινή

Τα πειραματικά δεδομένα του διαγράμματος 4.9 συμφωνούν με τις παραπάνω βιβλιογραφικές τιμές, καθώς σε τιμές χαμηλότερες από τους 21 °C, η κατανάλωση πτητικών λιπαρών οξέων προς παραγωγή μεθανίου είναι εξαιρετικά μειωμένη. Με άλλα λόγια, το στάδιο της μεθανογένεσης λαμβάνει χώρα με πολύ αργό ρυθμό, καθώς η μείωση της θερμοκρασίας την αναχαιτίζει.

Όσον αφορά στο pH, αυτό μειώνεται όσο ο ρυθμός της μεθανογένεσης είναι μικρότερος από αυτόν της οξεογένεσης, διότι προκαλεί συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Αν και σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, οι μικροοργανισμοί που παράγουν μεθάνιο έχουν

βέλτιστη ανάπτυξη στο εύρος pH ανάμεσα σε 6,6 και 7,4, το βέλτιστο pH εξαρτάται από τον τύπο των μικροοργανισμών που συμπεριλαμβάνεται στη διαδικασία μεθανογένεσης, όσο και από τον τύπο του υποστρώματος. Με βάση το διάγραμμα 4.10, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί του συγκεκριμένου συστήματος φαίνεται ότι αναχαιτίζονται έντονα σε τιμές pH χαμηλότερες από 6,9.

Σε αντίθεση με τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, τα οξεογενή βακτήρια, δεν είναι τόσο ευαίσθητα στις μεταβολές του pH. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι η παραγωγή των οξέων μπορεί να συνεχιστεί ελεύθερα στον αντιδραστήρα, παρά το ότι η παραγωγή μεθανίου έχει ουσιαστικά διακοπεί λόγω των χαμηλών τιμών του pH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα περιεχόμενα του αντιδραστήρα να γίνουν όξινα. (Φουντουλάκης, 2012)

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, κατά τη διάρκεια της δεύτερης φάσης λειτουργίας, η ελάττωση της θερμοκρασίας επέφερε μείωση στον ρυθμό της μεθανογένεσης, γεγονός που οδήγησε σε ελάττωση του pH και, άρα, σε περαιτέρω αναχαιτίση της μεθανογένεσης. Η συγκεκριμένη αλληλουχία αλληλεπιδράσεων προκάλεσε τη μειωμένη έως ελάχιστη απομάκρυνση του διαλυτού COD από το σύστημα, που παρατηρούμε στο διάγραμμα 4.8 και συνεπώς τη μείωση του ρυθμού σύνθεσης της βιομάζας που επέφερε τη μείωση των MLSS και MLVSS που παρατηρήσαμε στο διάγραμμα 4.6.

### **Συγκέντρωση Πτητικών Λιπαρών Οξέων, VFAs**

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής λειτουργίας του συγκεκριμένου συστήματος διαπιστώθηκαν χαμηλές τιμές pH και χαμηλά ποσοστά κατανάλωσης  $COD_{sol}$ . Έτσι αποφασίστηκε να πραγματοποιηθούν μετρήσεις της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) με στόχο να διαπιστωθεί αν η μείωση του pH και η ατελής κατανάλωση του υποστρώματος οφείλονταν σε συσσώρευση VFAs που παράγονταν κατά την αναερόβια ατελή απομάκρυνση του υποστρώματος.

Η συσσώρευση των VFAs υποδηλώνει ανισορροπία μεταξύ των σταδίων παραγωγής και κατανάλωσής τους (οξεογένεση και μεθανογένεση αντίστοιχα) και οδηγεί σε απώλεια αλκαλικότητας και πτώση του pH, αναχαιτίζοντας το πιο ευαίσθητο στάδιο της αναερόβιας διαδικασίας, τη μεθανογένεση. Η συσσώρευση των VFAs είναι τυπική για συστήματα που λειτουργούν σε υψηλές οργανικές φορτίσεις. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε συσσώρευση των VFAs στην περίπτωση του μειωμένου χρόνου παραμονής των στερεών, καθώς δεν αναπτύσσονται αρκετά τα μεθανογόνα βακτήρια που καταναλώνουν τα πτητικά λιπαρά οξέα και διατηρούν το σύστημα σε ισορροπία. Στη βιβλιογραφία δεν καθορίζεται ένα συγκεκριμένο επίπεδο για τα VFAs το οποίο να υποδεικνύει την κατάσταση του συστήματος. Διαφορετικά αναερόβια συστήματα έχουν τα δικά τους «φυσιολογικά» επίπεδα VFAs, τα οποία καθορίζονται από τη σύσταση του υποστρώματος ή από τις λειτουργικές συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής) που επικρατούν μέσα σε αυτά (Angelidaki et al., 1993).

Στα πειράματα που διεξήχθησαν, μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του οξικού, προπιονικού, ισοβουτυρικού και βουτυρικού οξέος, οι οποίες παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται το pH και η συγκέντρωση του COD<sub>sol</sub> για τις συγκεκριμένες ημερομηνίες δειγματοληψίας, καθώς αποτελούν παραμέτρους άρρηκτα συνδεδεμένες με τη συγκέντρωση των VFAs.

**Πίνακας 4.3: Τιμές συγκεντρώσεων VFAs για το πρώτο σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου.**

<b>Ημερομηνία Δειγματοληψίας</b>	<b>Συγκέντρωση Οξικού Οξέος (mg/l)</b>	<b>Συγκέντρωση Προπιονικού Οξέος (mg/l)</b>	<b>Συγκέντρωση Ισοβουτυρικού Οξέος (mg/l)</b>	<b>Συγκέντρωση Βουτυρικού Οξέος (mg/l)</b>	<b>COD<sub>sol</sub> (mg/l)</b>	<b>pH</b>
16/01/2013	60,56	3,08	0,00	0,00	189,70	6,79
18/01/2013	51,69	2,51	0,37	0,00	105,10	6,80

Με βάση τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα επαληθεύεται το συμπέρασμα ότι, όσον αφορά στο συγκεκριμένο σύστημα, σε τιμές pH μικρότερες από 6,9 η διαδικασία της μεθανογένεσης αναχαιτίζεται με αποτέλεσμα τη συσσώρευση VFAs στο εσωτερικό του. Πράγματι, οι τιμές των συγκεντρώσεων του οξικού οξέος, που



είναι και η επικρατέστερη μορφή οξέος, είναι αρκετά υψηλές με την αντίστοιχη μέση τιμή να αγγίζει τα 56,13 mg/l, ενώ οι τιμές συγκέντρωσης  $COD_{sol}$  είναι πολύ υψηλές και αποδεικνύουν την πρακτικά ελάχιστη κατανάλωση του υποστρώματος. Οι τιμές των συγκεντρώσεων για το βουτυρικό και το ισοβουτυρικό οξύ είναι μηδενικές ενώ αυτές του προπιονικού οξέος δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες αλλά είναι σαφώς πολύ μικρότερες των αντίστοιχων του οξικού οξέος, με μέση τιμή τα 2,8 mg/l. Τέλος, παρατηρούμε ότι οι αυξημένες τιμές των VFAs συνδέονται με αυξημένες τιμές διαλυτού COD.

### Υπολογισμός του Συντελεστή Μετατροπής Υποστρώματος σε Βιομάζα, Y

Στη συγκεκριμένη υποπαράγραφο υπολογίζουμε το μέσο συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα, Y, του συστήματος και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του. Ο συντελεστής Y διακρίνεται σε παρατηρούμενο,  $Y_{\text{παρ}}$  ή  $Y_{\text{obs}}$ , και πραγματικό,  $Y_{\text{πραγμ}}$  ή  $Y_{\text{act}}$ . Πειραματικά, μετράται ο  $Y_{\text{παρ}}$  ενώ ο  $Y_{\text{πραγμ}}$  συνδέεται με τον πρώτο μέσω του συντελεστή φθοράς (ή θανάτου) των μικροοργανισμών, b. Ο b αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αποτελεί δείκτη της ταχύτητας της ενδογενούς αναπνοής (θανάτου).

$$Y_{\text{παρ}} = \frac{[W * MLVSS + (Q - W) * TSS_{\text{out}} * \frac{MLVSS}{MLSS}]}{Q * (COD_{\text{tot},in} - COD_{\text{sol},out})}$$

$$Y_{\text{παρ}} = \frac{Y_{\text{πραγμ}}}{1 + b * \theta_c}$$

$$b = 0,03d^{-1} * 1,035^{(T-35)} \text{ (Νύκταρη, 2012)}$$

Για το σύστημα αυτό και ύστερα από εφαρμογή των παραπάνω τριών σχέσεων και για τις δύο φάσεις βρέθηκαν τα εξής αποτελέσματα:

$$\checkmark Y_{\text{παρ},1\text{ης Φάσης}} = 0,42$$

$$\checkmark b_{1\text{ης Φάσης}} = 0,020 \text{ d}^{-1}$$

$$\checkmark Y_{\text{πραγμ},1\text{ης Φάσης}} = 0,49$$

$$\checkmark Y_{\text{παρ},2\text{ης Φάσης}} = 0,77$$

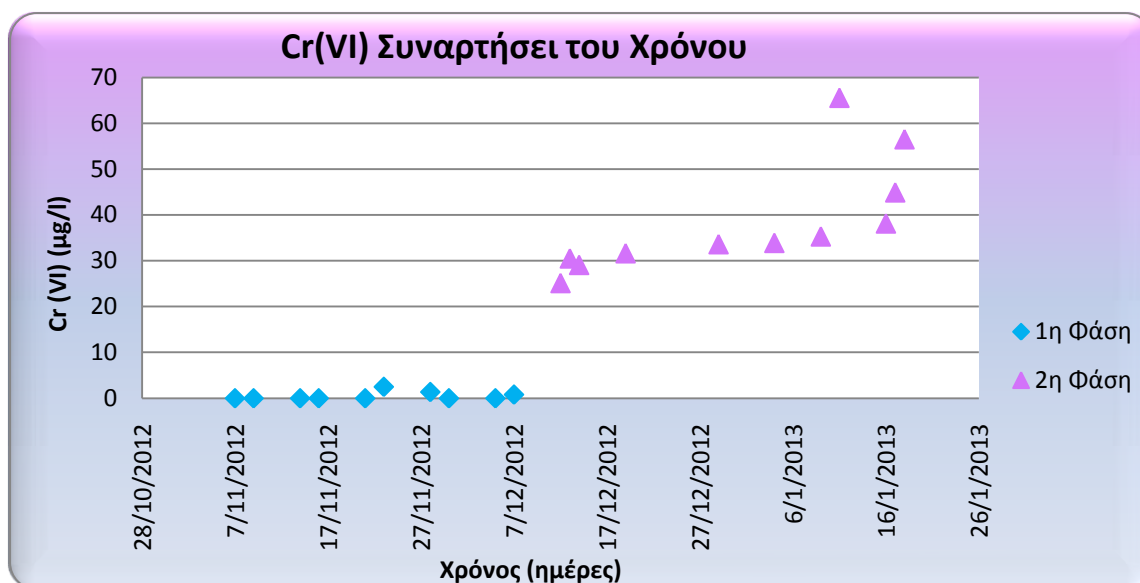
$$\checkmark b_{2\text{ης Φάσης}} = 0,018 \text{ d}^{-1}$$

$$\checkmark Y_{\text{πραγμ},2\text{ης Φάσης}} = 0,91$$

Όσον αφορά στο 1<sup>ο</sup> σύστημα οι τιμές του  $Y_{\text{παρ}}$  ισούνται για την 1<sup>η</sup> φάση με 0,42 mg VSS/mg COD ενώ για τη 2<sup>η</sup> φάση με 0,77 mg VSS/mg COD και είναι μεγαλύτερες από τις βιβλιογραφικά αναμενόμενες τιμές, 0,2 mg VSS/mg COD. Οι εν λόγω αυξημένες τιμές ενδεχομένως να προκύπτουν από τις υψηλές τιμές συγκέντρωσης υποστρώματος στην εκροή, οι οποίες οφείλονται αφενός στη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, λόγω της τριπλής τροφοδοσίας, αφετέρου στη συσσώρευση των VFAs στο εσωτερικό του αντιδραστήρα κατά τη 2<sup>η</sup> φάση. Επίσης, αξίζει να τονίσουμε ότι η ύπαρξη νιτρικών ιόντων, σε συγκέντρωση ίση με 7 mg/l, στο νερό του Ε.Μ.Π., με το οποίο τροφοδοτούνταν τα συστήματα, συνέβαλε στις αυξημένες τιμές του  $Y_{\text{παρ}}$  για το 1<sup>ο</sup> σύστημα.

### **Συγκέντρωση Εξαθενούς Χρωμίου, Cr(VI)**

Τέλος, το αναερόβιο αυτό σύστημα απομάκρυνε σε ικανοποιητικό βαθμό το εξαθενές χρώμιο κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του, ενώ κατά τη δεύτερη φάση η απομάκρυνση ήταν λιγότερο επιτυχής, γεγονός που απεικονίζεται γραφικά στο διάγραμμα 4.11.



Διάγραμμα 4.11: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης Cr(VI) και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης του συστήματος παίρνει τιμές από 0 µg/l έως 2,5 µg/l, δηλαδή τιμές ίσες ή μικρότερες από το κάτω όριο ανίχνευσης της μεθόδου, με μέσο όρο τιμών τα 0,47 µg/l. Επιπλέον, για κάποια από τα δείγματα που εμφάνισαν τιμές μικρότερες από το κάτω όριο ανίχνευσης της μεθόδου (2,5 µg/l), πραγματοποιήθηκαν ενδεικτικά μετρήσεις με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας με στόχο να εξακριβωθεί η ακριβής υπολειμματική συγκέντρωση Cr(VI)<sub>sol</sub> στην εκροή. Με τον τρόπο αυτό, διαπιστώθηκε ότι η τελευταία ήταν μικρότερη από 0,50 µg/l, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις εμφάνισε τιμές μικρότερες και από το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου (Lod = 0,05 ppm). Με άλλα λόγια, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου για την πρώτη φάση ισούται πρακτικά με 100%, ή ακριβέστερα όπως υπολογίζεται ακόλουθα, ίση με **99,8%**.

$$E_{1ης \text{ Φάσης}} = \frac{(200 - 0,47) \mu\text{g/l}}{200 \mu\text{g/l}} = 99,8 \%$$

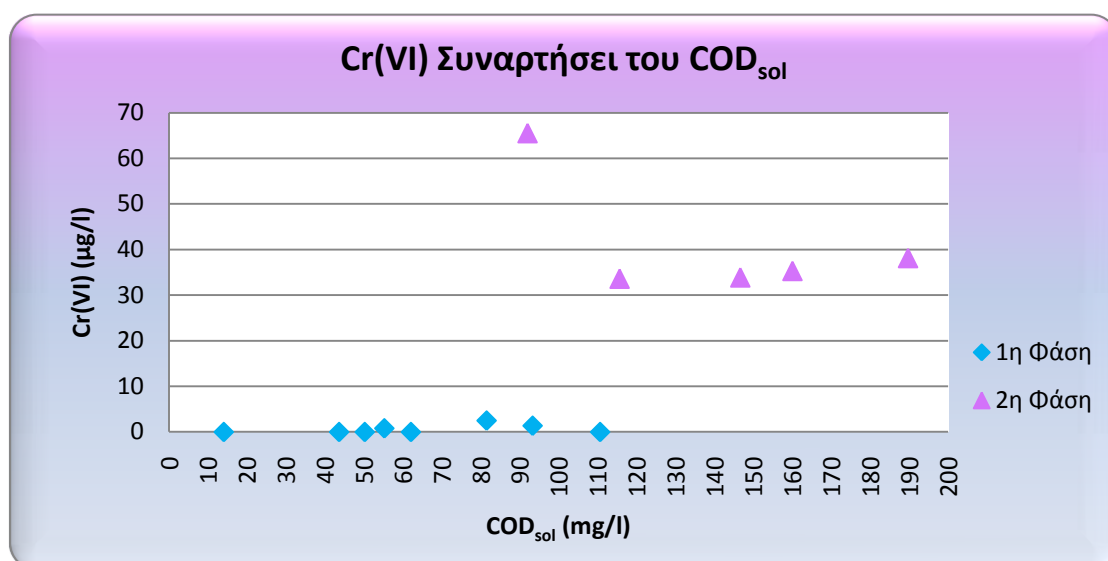
Όσον αφορά στη δεύτερη φάση του συστήματος, οι τιμές της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο κυμαίνονται από 25 µg/l έως 56 µg/l, με μέσο

όρο αυτών τα 38,56 μg/l. Αυτό σημαίνει ότι, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου για την δεύτερη φάση αναμένεται μειωμένη, ενώ πράγματι ισούται με **80,7%** όπως υπολογίζεται παρακάτω.

$$E_{2ης \text{ φάσης}} = \frac{(200 - 38,56) \mu\text{g/l}}{200 \mu\text{g/l}} = 80,7 \%$$

Κάνοντας την παραδοχή ότι ο μόνος παράγοντας στον οποίο οφείλεται η μείωση της απόδοσης κατά τη δεύτερη φάση είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας, εξάγουμε το συμπέρασμα ότι μείωση της θερμοκρασίας κατά **13,2%** επιφέρει μείωση στην απόδοση απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά **19,1%**.

Επιπροσθέτως, απεικονίζεται γραφικά η συσχέτιση των δύο άρρηκτα συνδεδεμένων λειτουργικών παραμέτρων, της συγκέντρωσης διαλυτού COD στην έξοδο και της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο (διάγραμμα 4.12).



Διάγραμμα 4.12: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσσει της συγκέντρωσης COD<sub>sol</sub> και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Όπως ήταν αναμενόμενο, αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο. Αυτό συμβαίνει διότι ο μικροβιακός πληθυσμός δεν καταναλώνει επαρκή ποσότητα

υποστρώματος σε διαλυτή μορφή ώστε να χρησιμοποιήσει όλη τη μάζα του εξασθενούς χρωμίου σαν αποδέκτη ηλεκτρονίων, κατά τη διάρκεια των μεταβολικών διεργασιών που διεξάγει.

Επίσης, παρατηρούμε ότι κατά την πρώτη φάση λειτουργίας, το σύστημα απομακρύνει πλήρως το εξασθενές χρώμιο, αν και η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο συνεχώς αυξάνεται, προφανώς λόγω περιορισμού του σταδίου της μεθανογένεσης και κατ' επέκταση συσσώρευσης πτητικών λιπαρών οξέων στο σύστημα. Αντίθετα, κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας το σύστημα δεν απομακρύνει το ίδιο αποτελεσματικά το εξασθενές χρώμιο, ενώ η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο εξακολουθεί να αυξάνεται και να παίρνει πολύ μεγαλύτερες τιμές, λόγω ισχυρότερου περιορισμού του σταδίου της μεθανογένεσης και μεγαλύτερης αύξησης της συγκέντρωσης των VFA's.

Ακόμη, υπολογίζουμε τους λόγους της καταναλισκόμενης μάζας εξασθενούς χρωμίου προς την καταναλισκόμενη μάζα COD, για κάθε μία φάση λειτουργίας του συστήματος και τους βρίσκουμε ίσους με:

$$\frac{Cr_{καταν}^{6+}}{COD_{καταν}} 1ης φάσης = 1,47$$

$$\frac{Cr_{καταν}^{6+}}{COD_{καταν}} 2ης φάσης = 2,73$$

Παρατηρούμε μια αρκετά μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα παραπάνω αποτελέσματα για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος. Αυτό συμβαίνει λόγω της ατελούς κατανάλωσης του υποστρώματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας, που συνεπάγεται μείωση της καταναλισκόμενης μάζας COD και άρα αύξηση ολόκληρου του παραπάνω λόγου.

#### 4.2.2. Πειράματα Προσδιορισμού Μέγιστων Ρυθμών Απομάκρυνσης Εξασθενούς χρωμίου (Batch)

Κατά τη διάρκεια της περιόδου λειτουργίας του συστήματος, διεξάγαμε δύο batch πειράματα, με σκοπό να αποκτήσουμε μία πιο σαφή και ξεκάθαρη εικόνα του συστήματος, σχετικά με την κατανάλωση του εξασθενούς χρωμίου και του διαλυτού COD, αλλά κυρίως των αντίστοιχων ρυθμών απομάκρυνσης. Αναλυτικότερα, για την πρώτη φάση λειτουργίας του συστήματος δεν προλάβαμε να διεξάγουμε κάποιο batch πείραμα, καθώς η θερμοκρασία του περιβάλλοντος μειώθηκε ραγδαία, με αποτέλεσμα η δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος να αρχίσει νωρίτερα απ' ό,τι είχαμε προβλέψει. Αντίθετα, κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιήθηκαν δύο batch πειράματα, ένα στις 19 Δεκεμβρίου (1<sup>ο</sup> batch πείραμα) και ένα στις 18 Ιανουαρίου (2<sup>ο</sup> batch πείραμα). Πιο συγκεκριμένα, και τα δύο batch πειράματα έλαβαν χώρα στο χρονικό διάστημα κατά το οποίο το σύστημα δεν λειτουργούσε με απόλυτη επιτυχία, διότι είχε σημειωθεί πτώση της θερμοκρασίας και του pH αλλά και προβλήματα κατανάλωσης COD και Cr(VI). Στα δύο αυτά batch πειράματα, οι μετρήσεις λαμβάνονταν αρχικά κάθε μία ώρα, για τις πρώτες τρεις ώρες μετά την τροφοδότηση του συστήματος, στη συνέχεια κάθε δύο ώρες και τελικά λαμβάνονταν μία μέτρηση στο τέλος του τρίτου κύκλου λειτουργίας (1440 min), δηλαδή το πρωί της επόμενης ημέρας. Στη συνέχεια παρατίθενται και αναλύονται τα πειραματικά δεδομένα σχετικά με τις επικρατούσες συνθήκες και με την εξαγωγή των ρυθμών απομάκρυνσης που μας ενδιαφέρουν.

## Συνθήκες Διεξαγωγής Batch Πειραμάτων

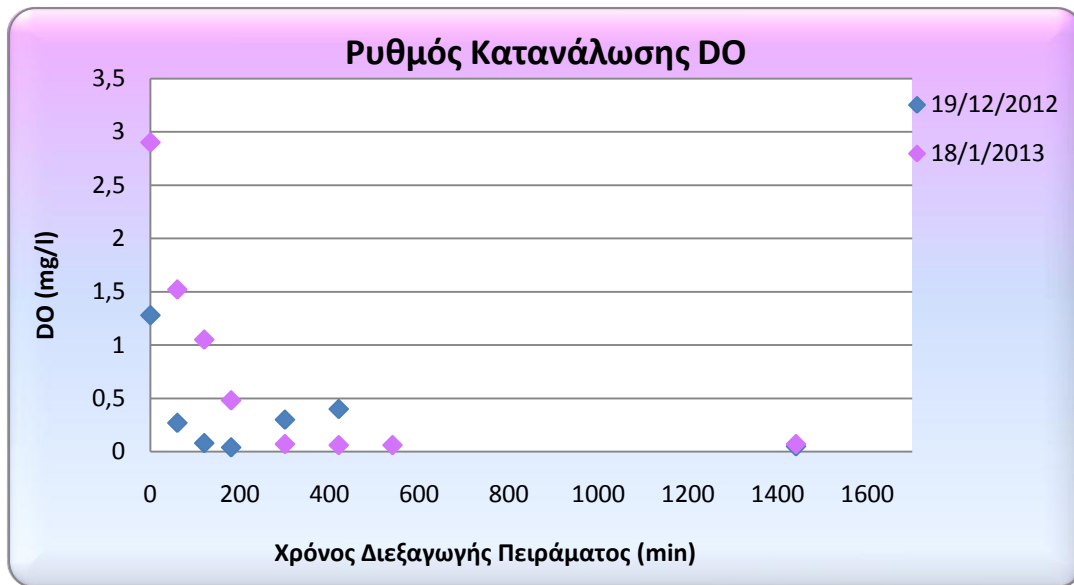
Αρχικά, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH για τα δύο πειράματα batch, όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4.4: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH για τα δύο πειράματα batch.

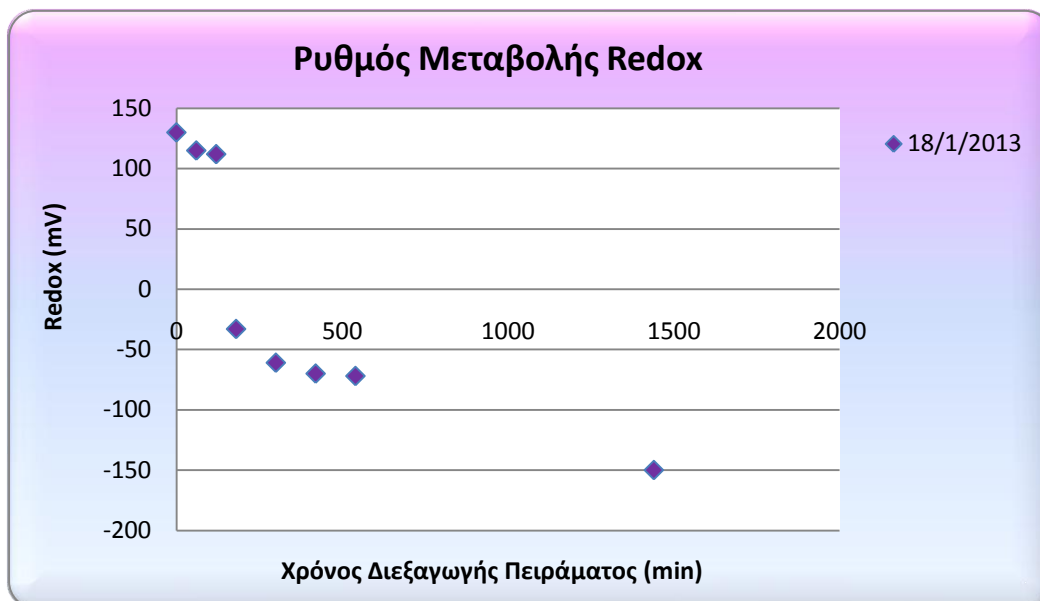
Χρόνος Διεξαγωγής Πειράματος (min)	Θερμοκρασία (°C)		pH	
	19/12/2012 (1 <sup>ο</sup> batch πείραμα)	18/01/2013 (2 <sup>ο</sup> batch πείραμα)	19/12/2012 (1 <sup>ο</sup> batch πείραμα)	18/01/2013 (2 <sup>ο</sup> batch πείραμα)
0	19,1	19,7	7,11	7,30
60	18,7	20,8	7,07	6,90
120	19,1	21,1	7,08	6,90
180	19,8	21,4	7,08	6,90
300	19,5	22,6	7,06	6,86
420	19,7	23,6	7,04	6,85
540	-	24,0	-	6,90
1440	20,6	21,4	6,88	6,90

Με βάση τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα συμπεραίνουμε ότι κατά τη διάρκεια του 1<sup>ου</sup> batch πειράματος η θερμοκρασία και το pH δεν παρουσίασαν μεγάλη διακύμανση. Όσον αφορά στο 2<sup>ο</sup> batch πείραμα, η θερμοκρασία κυμάνθηκε πρακτικά από τους 21 °C έως τους 24 °C, ενώ το pH παρέμεινε ουσιαστικά σταθερό και ίσο με 6,9.

Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση του DO και του Redox για τα δύο πειράματα batch, όπως φαίνεται στα ακόλουθα διαγράμματα.



Διάγραμμα 4.13: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου για τα δύο πειράματα batch του 1<sup>ου</sup> συστήματος.



Διάγραμμα 4.14: Χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για τα δύο πειράματα batch του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Όπως είναι εμφανές, για το batch πείραμα της 19<sup>ης</sup> Δεκεμβρίου δεν υπάρχουν τιμές Redox, διότι παρουσιάστηκε βλάβη στο ηλεκτρόδιο της συσκευής μέτρησης του Redox. Όσον αφορά στη χρονική διακύμανση του DO κατά το 1<sup>ο</sup> batch πείραμα, αυτή ακολούθησε μια μη αναμενόμενη πορεία, καθώς άγγιξε πρακτικά



μηδενική τιμή με την πάροδο των δύο πρώτων ωρών (0,08 mg/l) αλλά μετά τις 5 ώρες άρχισε να αυξάνεται και πάλι (0,3 mg/l και 0,4 mg/l).

Για το 2<sup>ο</sup> batch πείραμα και από τα παραπάνω δύο διαγράμματα, διαπιστώνουμε ότι η κατανάλωση του DO ακολουθεί την ίδια πορεία με τη μεταβολή του Redox. Παραδείγματος χάριν, στο τέλος των πέντε πρώτων ωρών, δηλαδή με την πάροδο των 300 min, το DO πρακτικά μηδενίζεται (0,07 mg/l) και το Redox ισούται για πρώτη φορά με αρνητική τιμή (-61 mV). Το DO μέχρι το τέλος του πειράματος εξακολουθεί να παίρνει μηδενικές τιμές, ενώ το Redox συνεχώς μειώνεται, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών στο σύστημα.

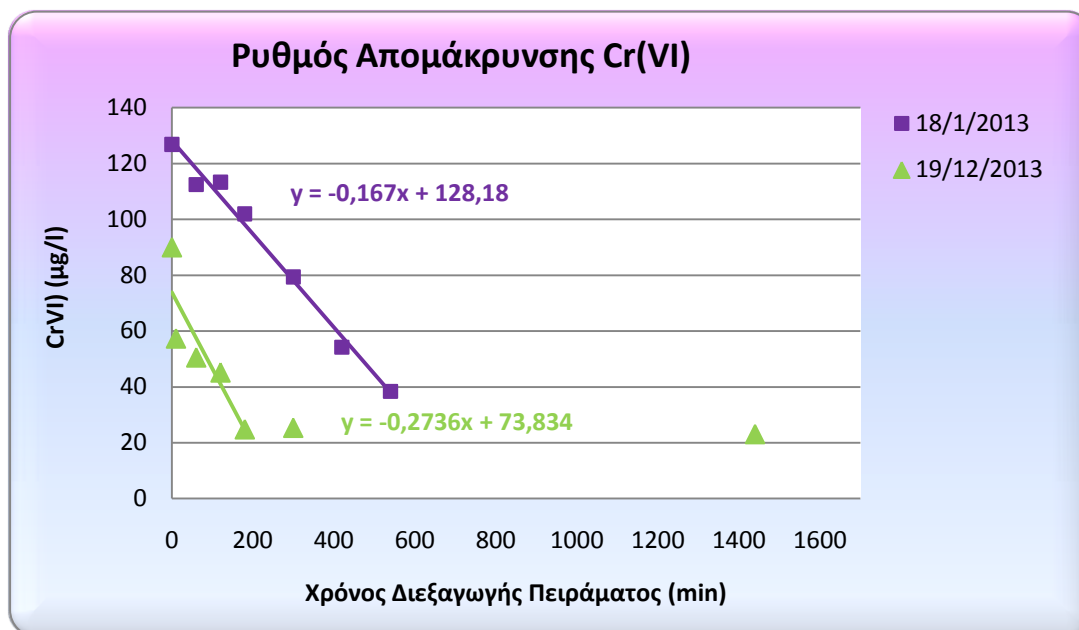
### Ρυθμός Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου

Αρχικά, θα μελετήσουμε το ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από το πρώτο σύστημα. Η πρώτη μέτρηση αντιστοιχεί σε δείγμα που λήφθηκε τη χρονική στιγμή  $t = 0$  min, δηλαδή αμέσως μετά την τροφοδότηση του συστήματος. Η αναμενόμενη τιμή συγκέντρωσης Cr(VI), στο συνολικό όγκο του αντιδραστήρα, για την πρώτη μέτρηση ισούται με:

$$[Cr(VI)]_{\text{συστ.}} = \frac{[Cr(VI)]_{IN} * Q_{\text{υπερκ}}}{V_{ολ}} = \frac{200 \frac{\mu g Cr(VI)}{l} * 2,5 l}{4,6 l} = 108,7 \mu g Cr(VI)/l$$

Το παραπάνω αποτέλεσμα, είναι η τιμή που θα μετρούσαμε αν το σύστημα λειτουργούσε και αναδεύονταν υπό ιδανικές συνθήκες από την πρώτη στιγμή της τροφοδότησής του, γεγονός πρακτικά ανέφικτο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζουμε τη χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του Cr(VI), για κάθε ένα από τα δύο batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της περιόδου λειτουργίας του συστήματος (διάγραμμα 4.15).



Διάγραμμα 4.15: Κατανάλωση Cr(VI) κατά τη διάρκεια των δύο batch πειραμάτων του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 4.15, διαπιστώνουμε ότι το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του Cr(VI) καταναλώθηκε σε 9 h (540 min) στο 2<sup>ο</sup> batch πείραμα ενώ στο 1<sup>ο</sup> batch πείραμα μόλις σε 3 h (180 min). Παρατηρούμε, επίσης, ότι και στα δύο batch πειράματα η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου δεν είναι πλήρης. Πράγματι, η τελική τιμή της συγκέντρωσης του Cr(VI) ισούται με 23,1 µg/l για το πείραμα της 19<sup>ης</sup> Δεκεμβρίου και με 38,4 µg/l για το πείραμα της 18<sup>ης</sup> Ιανουαρίου. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σαφώς αναμενόμενα, αφού, όπως εξηγήσαμε και στην παράγραφο 4.2.2, το σύστημα δεν καταναλώνει πλήρως το εξασθενές χρώμιο κατά τη διάρκεια της δεύτερης φάσης λειτουργίας λόγω ατελούς κατανάλωσης του υποστρώματος, η οποία προκλήθηκε από την αναχαίτιση του σταδίου της μεθανογένεσης.

Αφού επαληθεύσαμε τα όσα συμπεράναμε στην προηγούμενη παράγραφο, υπολογίζουμε παρακάτω την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση Cr(VI) για κάθε πείραμα batch.

- **19/12/2012**

$$E_{19/12/2012} = \frac{(200 - 23,1)\mu gCr(VI)/l}{200 \mu gCr(VI)/l} * 100\% = \mathbf{88,5\%}$$

- **18/01/2013**

$$E_{18/01/2013} = \frac{(200 - 38,4)\mu gCr(VI)/l}{200 \mu gCr(VI)/l} * 100\% = \mathbf{80,8\%}$$

Παρατηρούμε ότι στο δεύτερο batch πείραμα, πλησιάζοντας δηλαδή προς το τέλος της δεύτερης φάσης λειτουργίας, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση Cr(VI) είναι μειωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη του πρώτου batch πειράματος, γεγονός που επιβεβαιώνει την φθίνουσα πορεία λειτουργίας του συστήματος.

Στη συνέχεια, υπολογίζουμε το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου ανηγμένο ανά g VSS, για κάθε batch πείραμα, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης κάθε φορά ευθείας από το διάγραμμα 4.15.

- **19/12/2012**

$$= \frac{0,2736 \frac{\mu gCr(VI)}{l * min} * 60 \frac{min}{h}}{850 * 10^{-3} \frac{gVSS}{l}} = 19,3 \frac{\mu gCr(VI)}{h * gVSS}$$

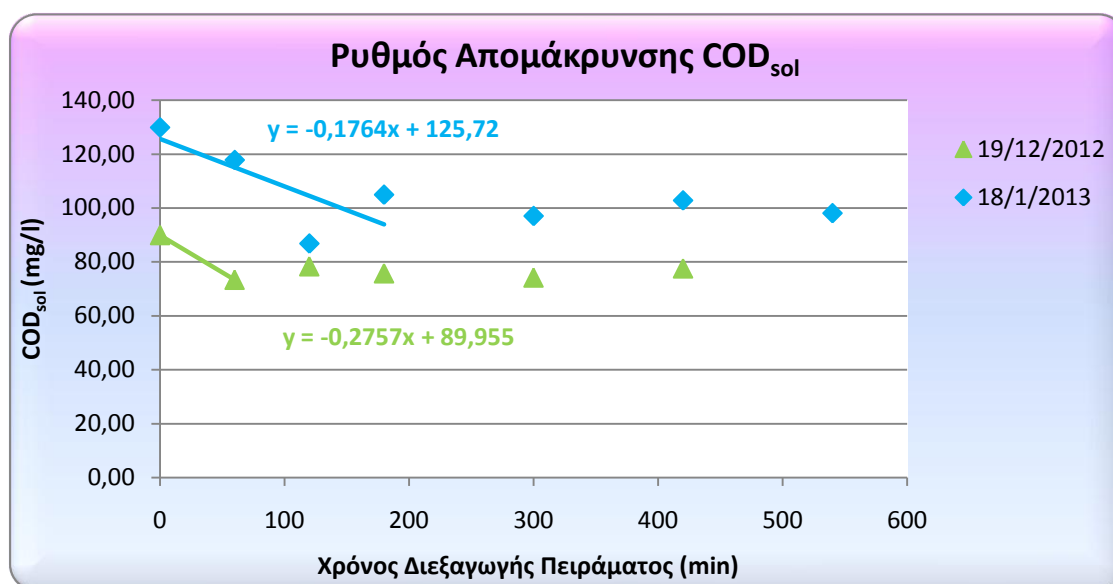
- **18/01/2013**

$$= \frac{0,167 \frac{\mu gCr(VI)}{l * min} * 60 \frac{min}{h}}{500 * 10^{-3} \frac{gVSS}{l}} = 20,1 \frac{\mu gCr(VI)}{h * gVSS}$$

Με βάση τα παραπάνω, διαπιστώνουμε ότι οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για τα δύο batch πειράματα ανέρχονται στο ίδιο επίπεδο τιμών.

### Ρυθμός Απομάκρυνσης Διαλυτού COD

Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD,  $COD_{sol}$ , κατά τη διάρκεια καθενός από τα δύο batch πειράματα (διάγραμμα 4.16).



Διάγραμμα 4.16: Κατανάλωση  $COD_{sol}$  κατά τη διάρκεια των δύο batch πειραμάτων του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Όπως είναι εμφανές και από το ανωτέρω διάγραμμα, στο batch πείραμα της 19<sup>ης</sup> Δεκεμβρίου το διαλυτό COD καταναλώνεται κυρίως μέσα στην πρώτη ώρα από τη στιγμή της τροφοδοσίας του συστήματος, ενώ η τελική τιμή της συγκέντρωσης του  $COD_{sol}$  ισούται με 77,6 mg/l. Όσον αφορά στο batch πείραμα της 18<sup>ης</sup> Ιανουαρίου, το διαλυτό COD πρακτικά απομακρύνεται μέσα στις πρώτες δύο ώρες από τη στιγμή της τροφοδοσίας του συστήματος, ενώ η τελική τιμή της συγκέντρωσης του  $COD_{sol}$  ισούται με 98,1 mg/l και είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτήν του 1<sup>ου</sup> πειράματος. Το τελευταίο συνάδει και με τα αποτελέσματα του διαγράμματος 4.15, καθώς στο 2<sup>ο</sup> batch πείραμα που αντιστοιχεί μεγαλύτερη τιμή

$COD_{sol}$  αντιστοιχεί και μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης Cr(VI) ή αλλιώς μικρότερη απόδοση απομάκρυνσης Cr(VI).

Συνδυάζοντας τα διαγράμματα 4.15 και 4.16 συμπεραίνουμε το προφανές γεγονός κατά το οποίο το διαλυτό COD που καταναλώνεται και στα δύο batch πειράματα, δεν επαρκεί για την απομάκρυνση του Cr(VI). Ωστόσο, υπάρχει διαθέσιμο υπόστρωμα που θα μπορούσε να καταναλωθεί, αφού ανιχνεύεται σε αρκετά μεγάλη τιμή συγκέντρωσης στην τελευταία μέτρηση. Ως εκ τούτου, καταλήγουμε στο ίδιο συμπέρασμα με αυτό της παραγράφου 4.2.2, ότι δηλαδή δεν λαμβάνει χώρα πλήρης κατανάλωση του διαλυτού COD, λόγω μειωμένου ρυθμού μεθανογένεσης.

Ακόλουθα, υπολογίζουμε την απόδοση απομάκρυνσης του διαλυτού COD για κάθε πείραμα batch.

- **19/12/2012**

$$E_{19/12/2012} = \frac{(200 - 77,6)mgCOD/l}{200 mgCOD/l} * 100\% = \mathbf{61,2\%}$$

- **18/01/2013**

$$E_{18/01/2013} = \frac{(200 - 98,1)mgCOD/l}{200 mgCOD/l} * 100\% = \mathbf{51\%}$$

Παρατηρούμε ότι στο δεύτερο batch πείραμα, πλησιάζοντας δηλαδή προς το τέλος της δεύτερης φάσης λειτουργίας, η απόδοση του συστήματος ως προς την κατανάλωση  $COD_{sol}$  είναι μειωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη του πρώτου batch πειράματος, γεγονός που συμφωνεί με τις τιμές απόδοσης σχετικά με την απομάκρυνση Cr(VI) και επιβεβαιώνει την φθίνουσα πορεία λειτουργίας του συστήματος.

Στη συνέχεια, υπολογίζουμε το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης  $COD_{sol}$  ανηγμένο ανά g VSS, για κάθε batch πείραμα, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης κάθε φορά ευθείας, από το διάγραμμα 4.16.

- 19/12/2012

$$\frac{0,2757 \frac{mgCOD}{l * min} * 60 \frac{min}{h}}{850 * 10^{-3} \frac{gVSS}{l}} = 19,5 \frac{mgCOD}{h * gVSS}$$

- 18/01/2013

$$\frac{0,1764 \frac{mgCOD}{l * min} * 60 \frac{min}{h}}{500 * 10^{-3} \frac{gVSS}{l}} = 21,2 \frac{mgCOD}{h * gVSS}$$

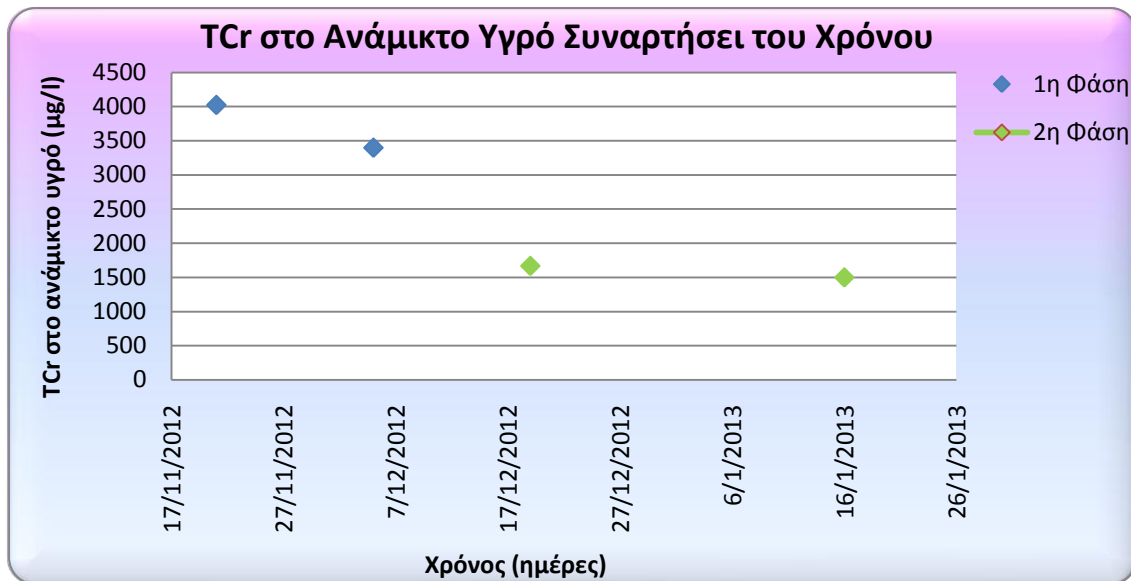
Με βάση τα παραπάνω, διαπιστώνουμε ότι οι ρυθμοί απομάκρυνσης του COD<sub>sol</sub> για τα δύο batch πειράματα ανέρχονται στο ίδιο επίπεδο τιμών, όπως ακριβώς και οι ρυθμοί απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, που υπολογίστηκαν προηγουμένως.

### 4.2.3. Πειράματα Ολικού Χρωμίου

Τα τελευταία ερωτήματα που μένει να απαντήσουμε σχετικά με το συγκεκριμένο αναερόβιο σύστημα σχετίζονται με τη δυνατότητα τήρησης των ορίων για πόσιμο ή αρδευτικό νερό και με την περιεκτικότητα της ιλύος σε χρώμιο, καθώς και με ενδεχόμενη διάθεσή της για αγροτική χρήση. Κρίναμε, λοιπόν, σκόπιμο να διεξάγουμε πειράματα απομάκρυνσης ολικού και διαλυτού χρωμίου καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος, μετρώντας τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο και στο υπερκείμενο υγρό και τη συγκέντρωση του διαλυτού χρωμίου σε διηθημένο δείγμα υπερκείμενου υγρού. Ο διαχωρισμός της σωματιδιακής και διαλυτής φάσης γίνεται κάνοντας την παραδοχή ότι η διηθημένη έξοδος του συστήματος (διήθηση χρησιμοποιώντας μεμβράνη μεγέθους πόρων 0,45 μm) αποτελεί τη διαλυτή φάση.

#### Ολικό Χρώμιο στο Ανάμικτο Υγρό

Οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου, TCr, στο ανάμικτο υγρό κυμαίνονται από 4000 μg/l έως 1500 μg/l και είναι ξεκάθαρα πολύ μεγαλύτερες από την αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, με την οποία τροφοδοτείται καθημερινά το σύστημα. Κάτι τέτοιο είναι απόλυτα λογικό κι αναμενόμενο, δεδομένου ότι οι μικροοργανισμοί συσσωρεύουν στο εσωτερικό τους χρώμιο, κατά κανόνα υπό τη μορφή του τρισθενούς. Η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη και άμεσα εξαρτώμενη από το χρόνο παραμονής των στερεών, πράγμα που σημαίνει ότι αυξανόμενου του χρόνου παραμονής των στερεών αυξάνεται και η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα. Όμως, η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα εξαρτάται προφανώς και από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS. Με άλλα λόγια, αυξανόμενης της συγκέντρωσης των MLSS, αυξάνεται και η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα. Ακόλουθα, παρατίθεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος (διάγραμμα 4.17).



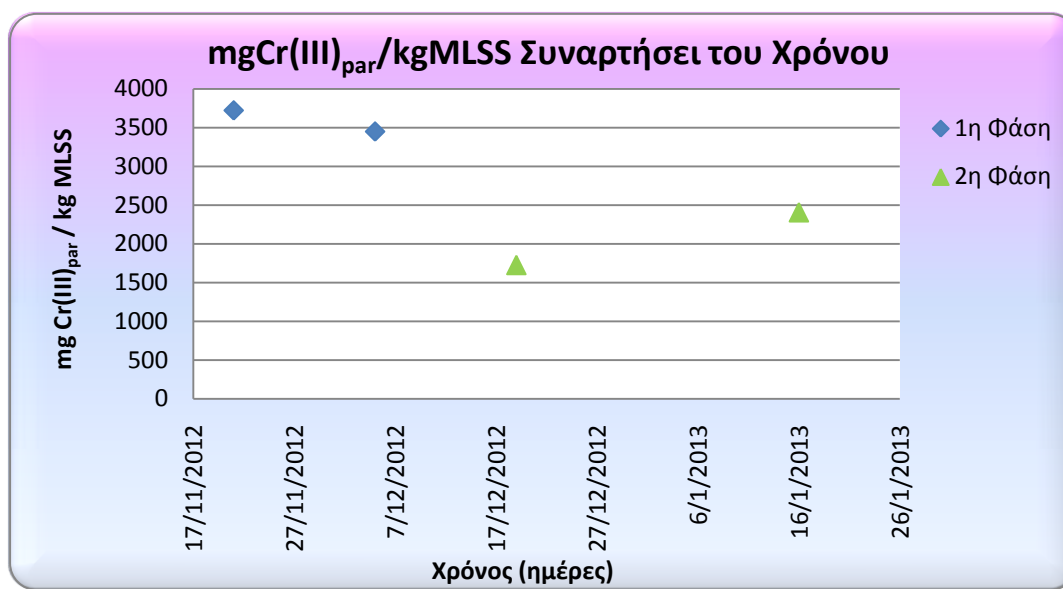
Διάγραμμα 4.17: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Σύμφωνα με το παραπάνω γράφημα, διαπιστώνουμε ότι η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό μειώνεται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης λειτουργίας οι τιμές του ολικού χρωμίου είναι σχεδόν διπλάσιες από τις αντίστοιχες της 2<sup>ης</sup> φάσης, γεγονός που οφείλεται στην ελάττωση της καταναλισκόμενης μάζας Cr(VI) και κατ' επέκταση της παραγόμενης μάζας σωματιδιακού χρωμίου κατά τη 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας. Η πτωτική αυτή πορεία συμφωνεί και με τη μείωση της συγκέντρωσης των MLSS, που παρατηρείται κατά τη δεύτερη φάση, αφού το ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό βρίσκεται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή.

Επίσης, μένει ακόμη να μελετήσουμε την ενδεχόμενη διάθεση της παραγόμενης ιλύος για αγροτική χρήση, με κριτήριο τη συγκέντρωση χρωμίου στην ιλύ και ανώτατο όριο αυτής τα 500 mg Cr/kg MLSS. Όμως, η συγκέντρωση χρωμίου στην ιλύ υπολογίζεται μέσω του σωματιδιακού χρωμίου, το οποίο αποτελεί άθροισμα του σωματιδιακού τρισθενούς και του σωματιδιακού εξαθενούς χρωμίου. Ωστόσο, το σωματιδιακό εξαθενές χρώμιο σε αναερόβια συστήματα μετρήθηκε σε παλαιότερες διπλωματικές εργασίες και βρέθηκε ίσο με 1,7 ng Cr(VI)/mg TSS (Νύκταρη, 2012) και 0,8 ng Cr(VI)/mg TSS (Καλδής, 2012), δηλαδή



ουσιαστικά αμελητέο. Έτσι, το μέγεθος που εμείς θα εξετάσουμε είναι η συγκέντρωση του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στην ιλύ, καθώς, όπως εξηγήσαμε, το σωματιδιακό εξασθενές και το διαλυτό χρώμιο που βρίσκεται αποθηκευμένο στο εσωτερικό της βιομάζας, είναι πρακτικά μηδενικά. Έτσι, παραθέτουμε κατωτέρω τη χρονική διακύμανση του λόγου  $\text{mg Cr(III)}_{\text{par}}/\text{kg MLSS}$ .

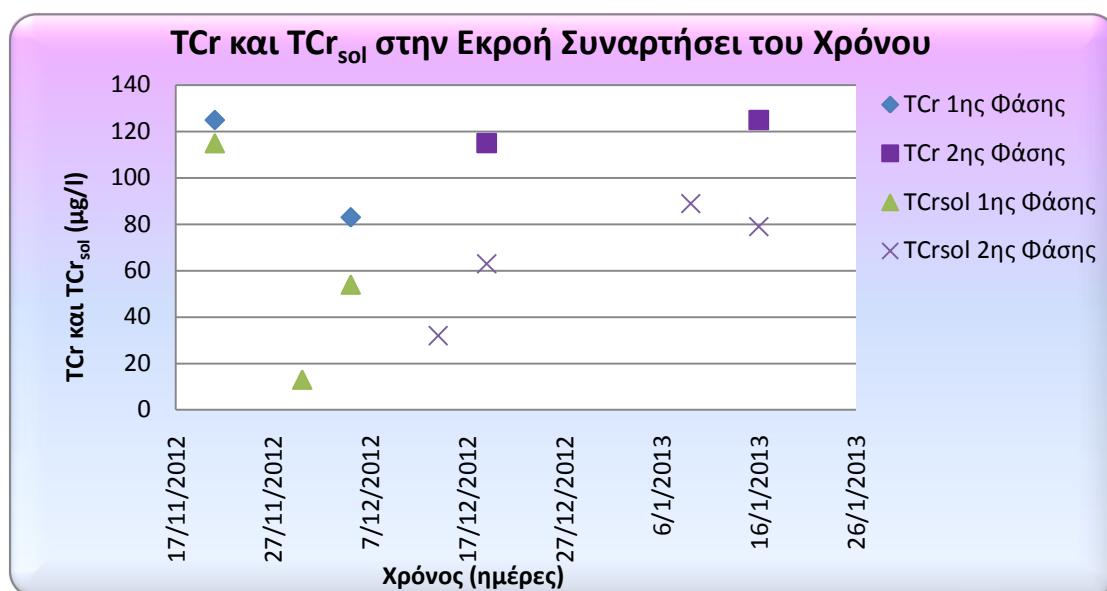


Διάγραμμα 4.18: Χρονική διακύμανση του λόγου  $\text{mg Cr(III)}_{\text{par}}/\text{kg MLSS}$  και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι οι τιμές συγκέντρωσης σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στην ιλύ κυμαίνονται από 1728  $\text{mg Cr(III)}_{\text{par}}/\text{kg MLSS}$  έως 3724  $\text{mg Cr(III)}_{\text{par}}/\text{kg MLSS}$ . Είναι προφανές πως όλες οι μετρήσεις ξεπερνούν κατά πολύ τα όρια αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης ιλύος που είναι τα 500  $\text{mg Cr/kg MLSS}$ . Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η διάθεση της ιλύος του συστήματος σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων αν και δεν τίθεται θέμα τοξικότητάς της, αφού το χρώμιο βρίσκεται με τη μορφή του τρισθενούς, που δεν είναι τοξικό. Τέλος, η συγκέντρωση του σωματιδιακού χρωμίου στην ιλύ, απαλλαγμένη πλέον από την επίδραση της συγκέντρωσης των MLSS, φαίνεται να ακολουθεί παρόμοια πορεία με αυτή του διαγράμματος 4.17.

## Ολικό Χρώμιο στο Υπερκείμενο Υγρό

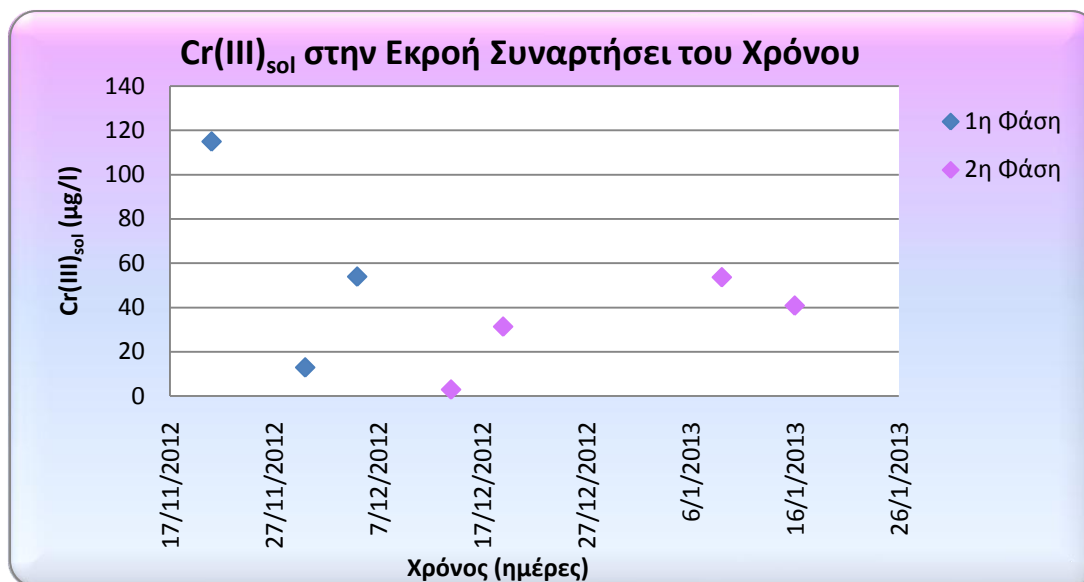
Όπως προαναφέραμε, όσον αφορά στο ολικό χρώμιο της εκροής, έγιναν αναλύσεις και στο υπερκείμενο υγρό και σε διηθημένο δείγμα αυτού. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων του υπερκείμενου υγρού μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με το ολικό χρώμιο της εξόδου, ενώ αυτά του διηθημένου υπερκείμενου υγρού σχετικά με το ολικό διαλυτό χρώμιο της εξόδου. Στο διάγραμμα 4.19 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην έξοδο και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος.



Διάγραμμα 4.19: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο υπερκείμενο υγρό ισούται για την πρώτη φάση λειτουργίας με 104 μg/l και για τη δεύτερη φάση με 120 μg/l. Ως εκ τούτου, η μη διηθημένη έξοδος δεν πληροί τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο, για χρήση του ως αρδευτικό νερό που είναι τα 100 μg Cr/l. Ωστόσο, το διηθημένο δείγμα εξόδου πληροί τα συγκεκριμένα όρια, μιας και η μέση συγκέντρωση ολικού χρωμίου ανέρχεται για την πρώτη φάση στα 61 μg/l και για τη δεύτερη στα 66 μg/l.

Επιπλέον, σύμφωνα και με το παραπάνω διάγραμμα, διαπιστώνουμε ότι οι τιμές συγκέντρωσης του ολικού διαλυτού χρωμίου είναι σταθερά μικρότερες από αυτές του ολικού, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων. Συγκρίνοντας τις τιμές του εξασθενούς χρωμίου που παρουσιάσαμε στο διάγραμμα 4.11 με αυτές του διαλυτού χρωμίου στο διάγραμμα 4.19, διαπιστώνουμε ότι οι πρώτες είναι μικρότερες από τις δεύτερες. Αυτό συμβαίνει διότι το διαλυτό χρώμιο συνίσταται από το εξασθενές και το διαλυτό τρισθενές χρώμιο. Έτσι, αυτή η διαφορά που παρατηρούμε μεταξύ των τιμών του διαλυτού και του εξασθενούς χρωμίου αντιστοιχεί στο διαλυτό τρισθενές χρώμιο. Ο όρος «διαλυτό» χρησιμοποιείται κατά παράβαση για να χαρακτηρίσει το τρισθενές χρώμιο, καθώς το τελευταίο βρίσκεται υπό τη μορφή κολλοειδών και μικροκολλοειδών σωματιδίων, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν από τη διαλυτή φάση με χρήση διυλιστηρίου, όπως έδειξε προγενέστερη εργασία (Καλδής, 2012). Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην εκροή και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του πρώτου συστήματος.



Διάγραμμα 4.20: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην εκροή και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

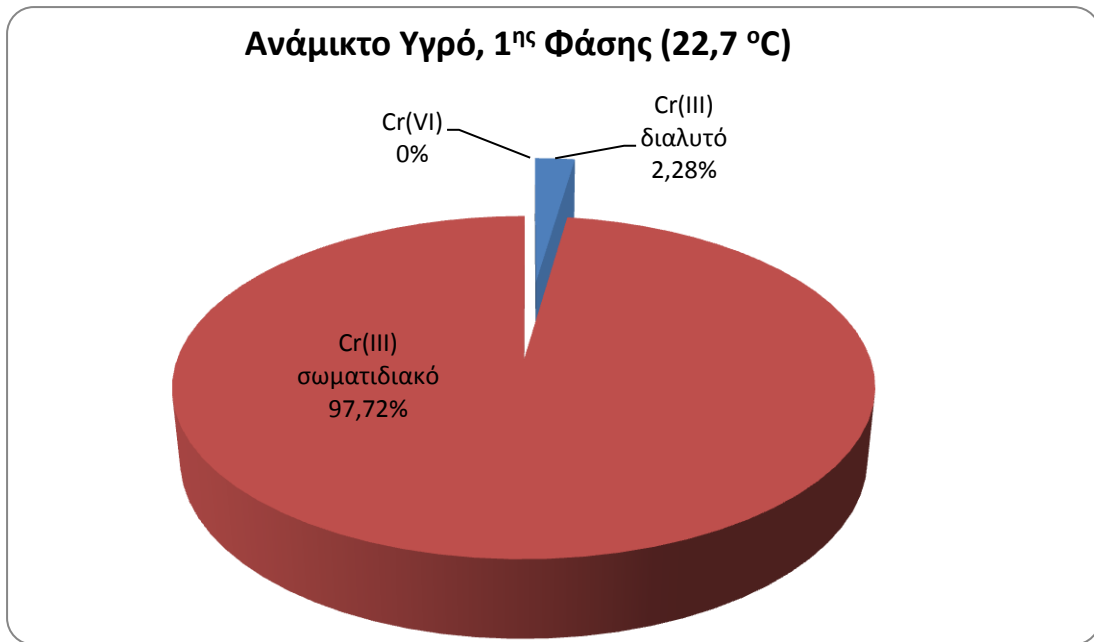
Οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου κυμαίνονται για την πρώτη φάση από 10 µg/l έως 115 µg/l, με μέση τιμή τα 84,5 µg/l, ενώ για τη

δεύτερη φάση από 3 µg/l έως 55 µg/l, με μέσο όρο τιμών τα 36 µg/l. Είναι εμφανές, ότι κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας, η συγκέντρωση του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές, με σαφώς χαμηλότερο μέσο όρο, σε σχέση με τις αντίστοιχες της πρώτης φάσης, γεγονός αναμενόμενο αφού και οι τιμές του ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή παρουσιάζουν παρόμοια πορεία σύμφωνα με τα δεδομένα του διαγράμματος 4.19.

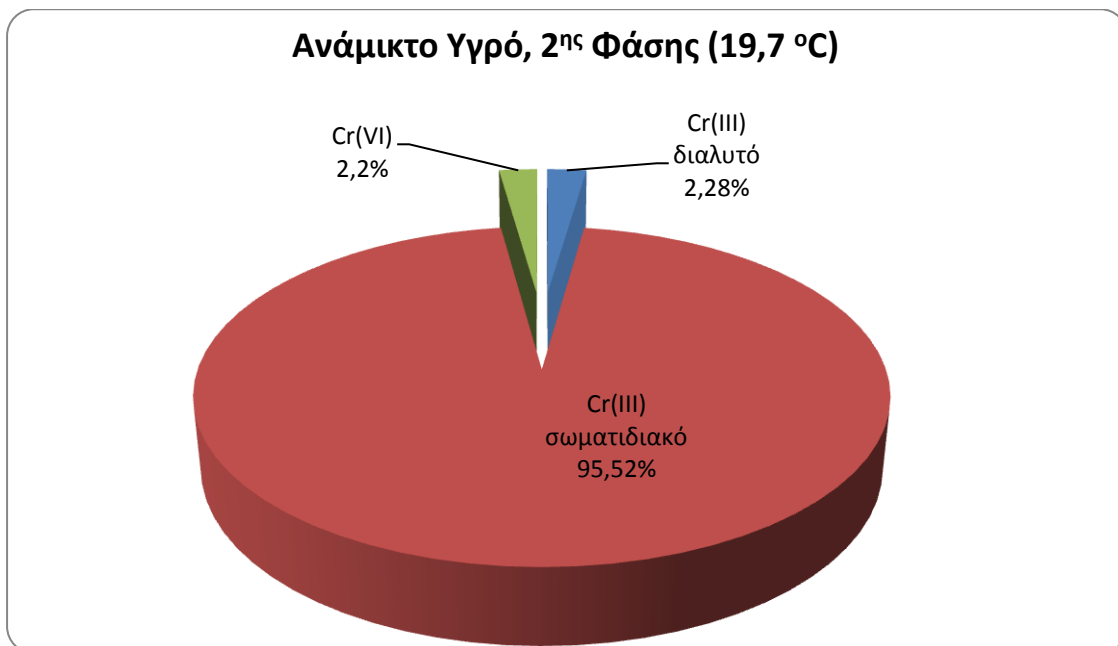
#### 4.2.4. Ποσοστιαία Κατανομή Μορφών Χρωμίου Στο Σύστημα

Το χρώμιο, όπως έχει ήδη αναλυθεί και στο θεωρητικό μέρος, απαντάται σε δύο μορφές, στο εξασθενές ( $\text{Cr}^{6+}$ ) και το τρισθενές ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται σχεδόν πάντα σε διαλυτή μορφή, ενώ το τρισθενές κυρίως σε σωματιδιακή. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει πολύ μικρή πιθανότητα να συναντήσουμε εξασθενές χρώμιο σε σωματιδιακή μορφή, ενώ είναι αρκετά πιο πιθανό να συναντήσουμε τρισθενές χρώμιο σε διαλυτή μορφή. Για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και την ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου, θεωρούμε αμελητέο το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο, κάτι που ούτως ή άλλως δεν απέχει πολύ από την πραγματικότητα. Συνεπώς, το ολικό χρώμιο είναι στην ουσία το άθροισμα του εξασθενούς, του σωματιδιακού τρισθενούς και του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου. Έτσι, το ολικό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας το εξασθενές από το ολικό χρώμιο ανάμικτου υγρού, ενώ για τον υπολογισμό του σωματιδιακού, δηλαδή του τρισθενούς χρωμίου αφαιρείται από το ολικό χρώμιο του ανάμικτου υγρού το ολικό διαλυτό της εξόδου. Τέλος, το διαλυτό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας από το ολικό τρισθενές χρώμιο το σωματιδιακό τρισθενές.

Στη συνέχεια, παρατίθενται τα διαγράμματα 4.21 και 4.22, τα οποία απεικονίζουν τη σύσταση του ολικού χρωμίου από τις τρεις μορφές του, στο ανάμικτο υγρό και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος.



Διάγραμμα 4.21: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

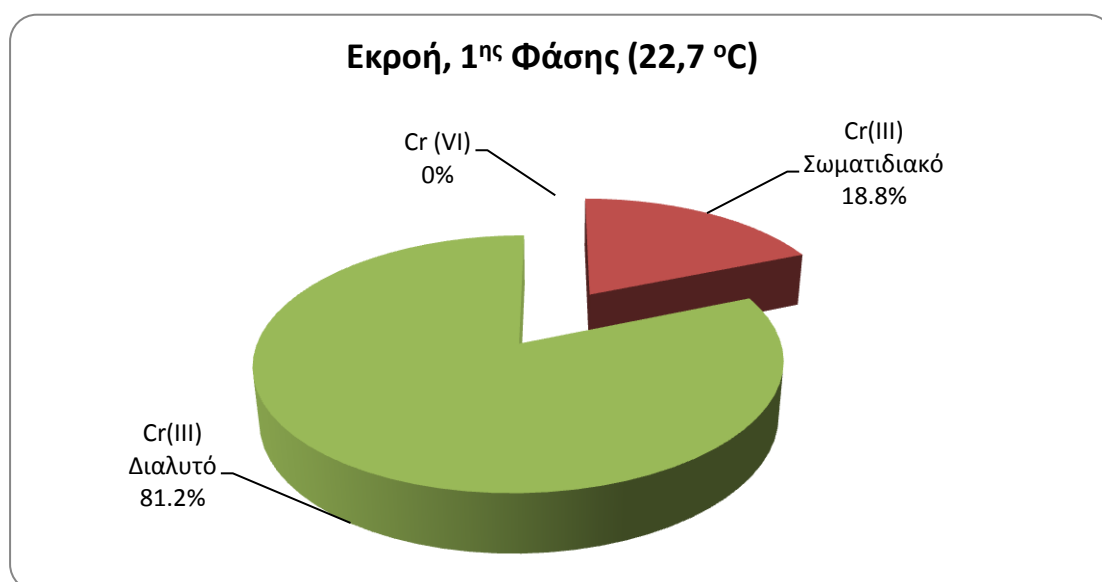


Διάγραμμα 4.22: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

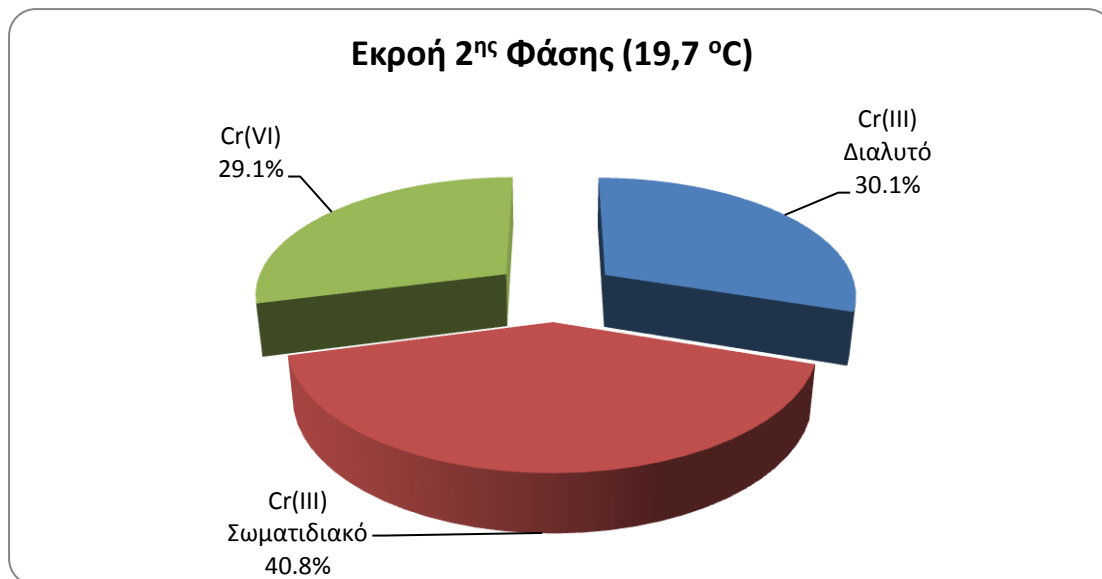
Σύμφωνα με τα δύο παραπάνω γραφήματα, συμπεραίνουμε ότι η μορφή που επικρατεί στο ανάμικτο υγρό του συστήματος είναι αυτή του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου, γεγονός που επαληθεύει την αναγωγή του εξασθενούς σε

τρισθενές χρώμιο από τους μικροοργανισμούς, το οποίο συσσωρεύεται στη βιομάζα. Πιο συγκεκριμένα, το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο εμφανίζει μία ελαφρά μείωση από 97,72% σε 95,52%, που οφείλεται ξεκάθαρα στην αύξηση του εξασθενούς κατά 2,2%. Στη συνέχεια, συγκρίνοντας τα δύο αυτά διαγράμματα μεταξύ τους, διαπιστώνουμε ότι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο αντιστοιχεί στο σταθερό ποσοστό του 2,28% και για τις δύο φάσεις του συστήματος. Έτσι, συμπεραίνουμε πως η μεταβολή της θερμοκρασίας κατά 3 °C δεν επιδρά στη συγκέντρωση του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου, στο ανάμικτο υγρό. Ωστόσο, παρατηρείται διαφορά στο ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου, που από 0% στην πρώτη φάση αυξάνεται μέχρι τα 2,2% στη δεύτερη φάση. Με άλλα λόγια, μείωση της θερμοκρασίας κατά 13,2% επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης του Cr<sup>6+</sup> κατά 2,2%.

Επιπλέον, ακολουθούν τα διαγράμματα 4.23 και 4.24, τα οποία απεικονίζουν τη σύσταση του ολικού χρωμίου από τις τρεις μορφές του, στην έξοδο και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του συστήματος.



**Διάγραμμα 4.23:** Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στην εκροή για την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.



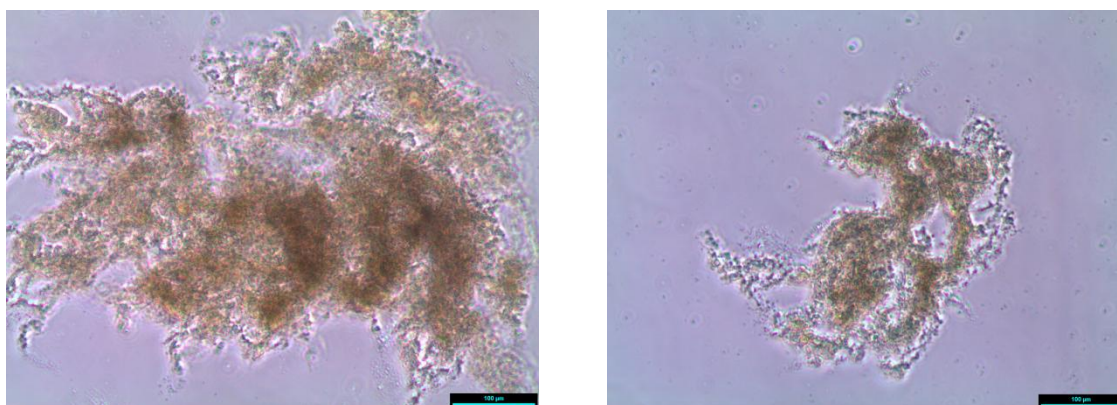
Διάγραμμα 4.24: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στην εκροή για την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του 1<sup>ου</sup> συστήματος.

Με βάση τα παραπάνω γραφήματα, παρατηρούμε αύξηση του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου, και για την ακρίβεια υπερδιπλασιασμό του, από 18,8% σε 40,8%, κάτι που συμφωνεί με την αύξηση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο, στη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος. Όντως, για τις ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων ολικού χρωμίου η μέση τιμή των TSSout για την πρώτη φάση ισούται με 15,5 mg/l ενώ για τη δεύτερη με 24 mg/l. Το εξασθενές χρώμιο από 0% αυξήθηκε στα 29,1%, γεγονός αναμενόμενο, αφού όπως διαπιστώσαμε και νωρίτερα, το σύστημα δεν απομάκρυνε ικανοποιητικά το εξασθενές χρώμιο στη δεύτερη φάση, ενώ στην πρώτη φάση η απομάκρυνση ήταν πλήρης (100%). Τέλος, το διαλυτό τρισθενές χρώμιο στην έξοδο παρουσιάζει μείωση κατά 51%, δηλαδή από 81,2% στην πρώτη φάση σε 30,1% στη δεύτερη, η οποία οφείλεται κυρίως στη μείωση της απομάκρυνσης Cr(VI), δηλαδή σε μείωση της αναγωγής του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο κατά τη 2<sup>η</sup> φάση.



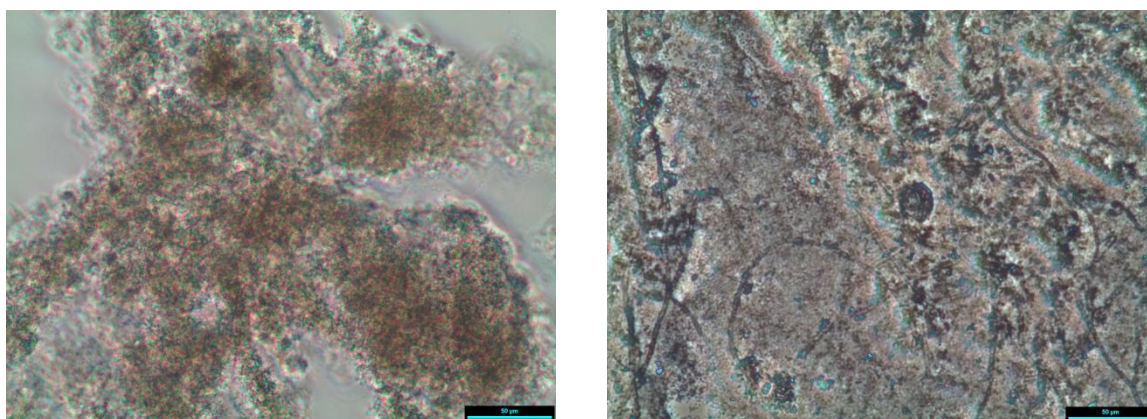
#### 4.2.5. Μικροσκοπική Παρατήρηση Μικροβιακής Κοινότητας

Εκτός από τη μελέτη των βασικών παραμέτρων του συστήματος, έλαβε χώρα και μικροσκοπική παρατήρηση των μικροοργανισμών που αποτελούν τη μικροβιακή κοινότητα του συστήματος. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας της συναδέλφου Χιουρέα Βασιλικής, πόνημα της οποίας αποτελούν και οι παρακάτω εικόνες.



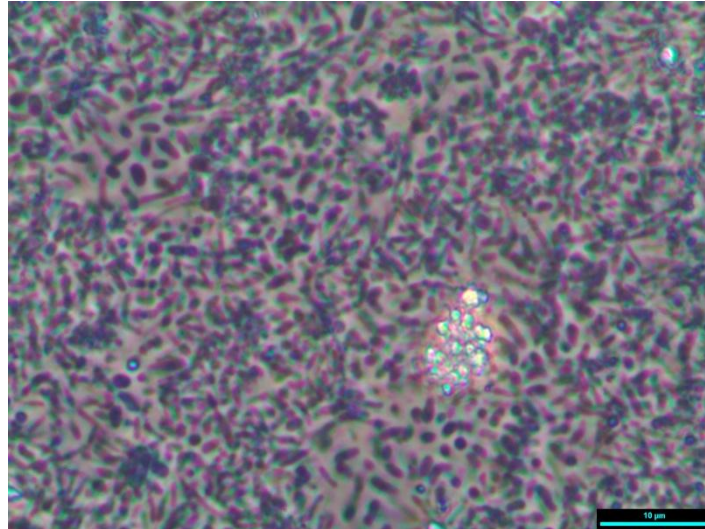
Εικόνες 4.1: Βιοκροκίδες του 1<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 10x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 100μm).

Από τις παραπάνω εικόνες, παρατηρούμε ότι η ανάπτυξη των μικροοργανισμών του 1<sup>ου</sup> συστήματος είναι διεσπαρμένη και ότι οι αντίστοιχες βιοκροκίδες δεν είναι συμπαγείς αλλά «ανοιχτές», έχοντας ακανόνιστη μορφή.



Εικόνες 4.2: Βιοκροκίδες του 1<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 20x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 50μm).

Παρατηρώντας τις ανωτέρω εικόνες, συμπεραίνουμε ότι στο σύστημα υπάρχει ανάπτυξη νηματοειδών μικροοργανισμών, οι οποίοι προσδίδουν στη βιοκροκίδα δομή και σταθερότητα χωρίς όμως να εκτείνονται εκτός αυτής. Έτσι, οι νηματοειδείς μικροοργανισμοί δεν επηρεάζουν την καθίζηση της λύσης του συστήματος, καθώς δεν δημιουργούν κανένα είδος γεφύρωσης μεταξύ των βιοκροκίδων.



Εικόνα 4.3: Βιοκροκίδα του 1<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 100x (η ράβδος κάτω δεξιά της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 10μm).

Από την παραπάνω εικόνα, διαπιστώνουμε ότι η κατανομή των μικροοργανισμών, όσον αφορά στο σχήμα και το μέγεθός τους, είναι αρκετά ομοιόμορφη.

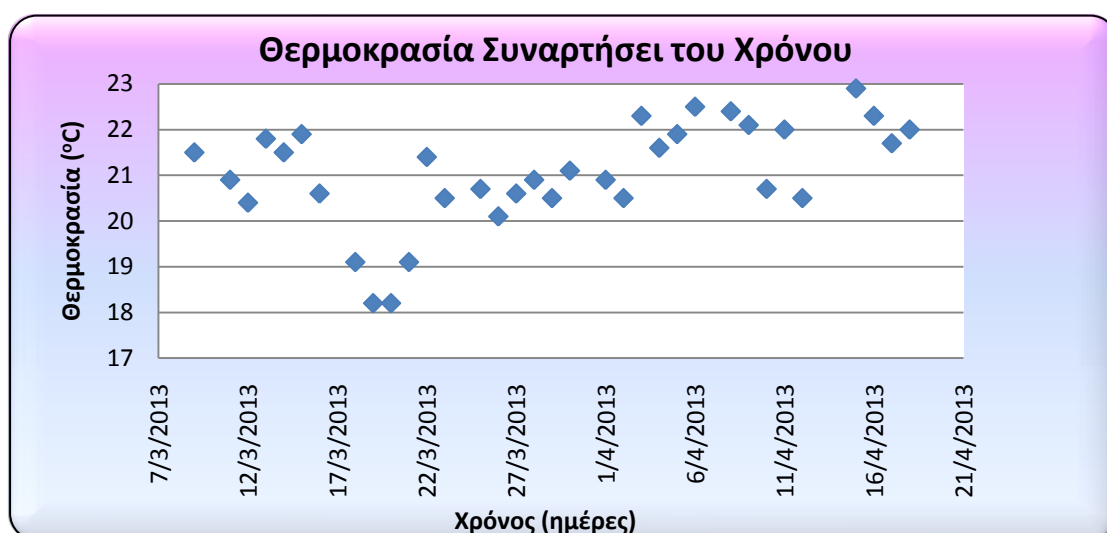
### 4.3. Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας Και Χρόνου Παραμονής Στερεών 20 Ημερών (Δεύτερο Σύστημα)

Όπως αναλύσαμε διεξοδικά και στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο, το συγκεκριμένο σύστημα λειτούργησε υπό αναερόβιες συνθήκες με  $\theta_c = 20$  d, ενώ τροφοδοτούνταν με  $COD_{IN} = 200$  mg/l τρεις φορές την ημέρα με τη χρήση αυτόματου συστήματος. Το σύστημα αυτό τέθηκε σε λειτουργία στις 22/01/2013, ενώ λειτούργησε υπό σταθερές συνθήκες (steady state) από τις 09/03/2013 έως τις 18/04/2013 (εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας).

#### 4.3.1. Παρουσίαση και Ανάλυση Λειτουργικών Παραμέτρων Συστήματος

##### Θερμοκρασία, T

Αρχικά, παρουσιάζουμε τη γραφική απεικόνιση της θερμοκρασίας λειτουργίας του συστήματος συναρτήσει του χρόνου (διάγραμμα 4.25).

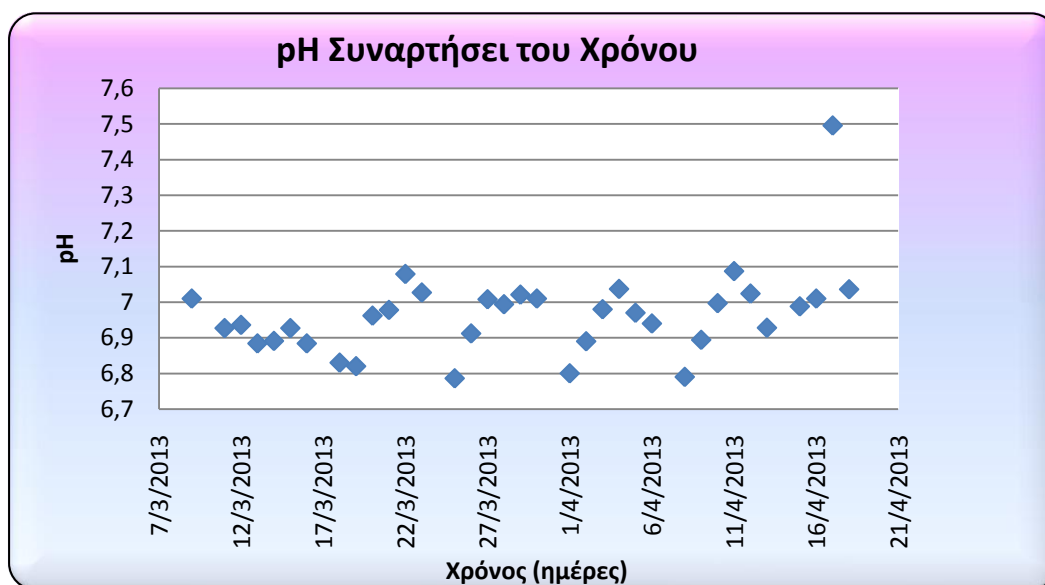


Διάγραμμα 4.25: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

Όπως είναι εμφανές από το ανωτέρω διάγραμμα, καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονταν από 18 °C έως 23 °C, ενώ η μέση θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος ισούται με 21,1 °C.

## pH

Όσον αφορά στο pH, η μέση τιμή του για το 2<sup>ο</sup> σύστημα είναι ίση με 6,96 ενώ κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων οι τιμές του pH δεν παρουσίαζαν μεγάλη διακύμανση και κυμαίνονταν από 6,8 έως 7,1. Αξίζει να παρατηρήσουμε τη χρονική του διακύμανση, όπως εκείνη παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.26.

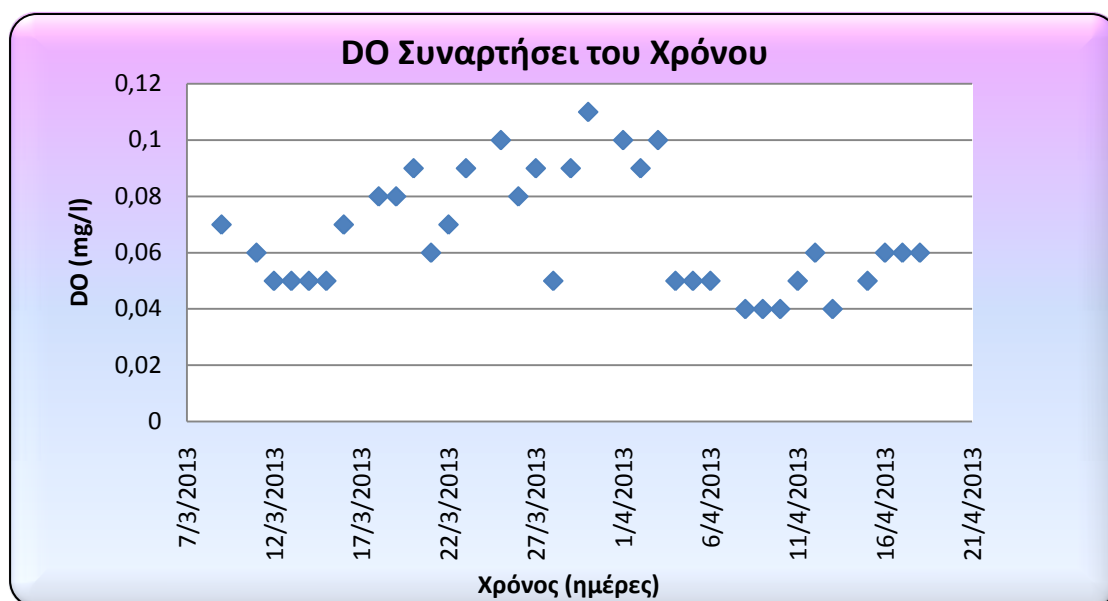


Διάγραμμα 4.26: Χρονική διακύμανση του pH για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

## Συγκέντρωση Διαλυμένου Οξυγόνου, DO

Το συγκεκριμένο σύστημα λειτουργούσε υπό αμιγώς αναερόβιες συνθήκες σε όλο το διάστημα λειτουργίας του. Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική

διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου όπως απεικονίζει το διάγραμμα 4.27.



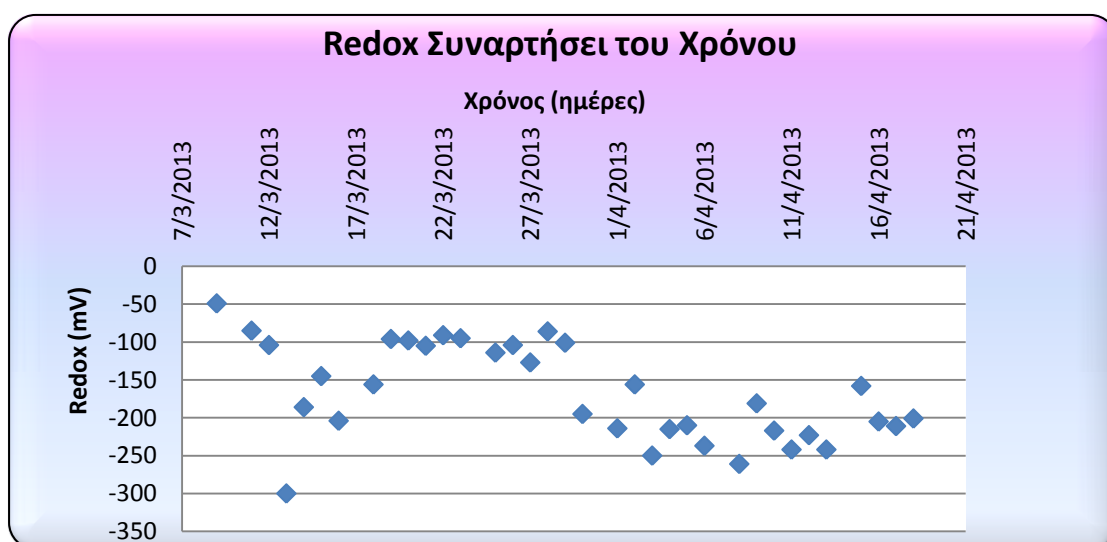
Διάγραμμα 4.27: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου για το 2° σύστημα.

Το παραπάνω διάγραμμα αποδεικνύει ότι στον αντιδραστήρα επικρατούσαν πλήρως αναερόβιες συνθήκες, καθώς οι τιμές του διαλυμένου οξυγόνου παρέμεναν σταθερά μικρότερες από 0,1 mg/l, με μέση τιμή τα 0,07 mg/l. Στο σημείο αυτό, να επισημάνουμε ότι στην επικράτηση των απόλυτα αναερόβιων συνθηκών του συστήματος συνέβαλε το γεγονός ότι ο αντιδραστήρας ήταν προστατευμένος από την ηλιακή ακτινοβολία, με στόχο να παρεμποδιστεί η ανάπτυξη φωτοσυνθετικών αλγών στο εσωτερικό του, καθώς τα τελευταία πιθανόν να διέχεαν ποσότητες οξυγόνου στο περιεχόμενο ανάμικτο υγρό.

### Οξειδοαναγωγικό Δυναμικό, Redox

Για να επαληθεύσουμε την ύπαρξη των απόλυτα αναερόβιων συνθηκών, που διαπιστώσαμε παραπάνω από τις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου, μετρούσαμε καθημερινά το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του συστήματος. Σύμφωνα με τον

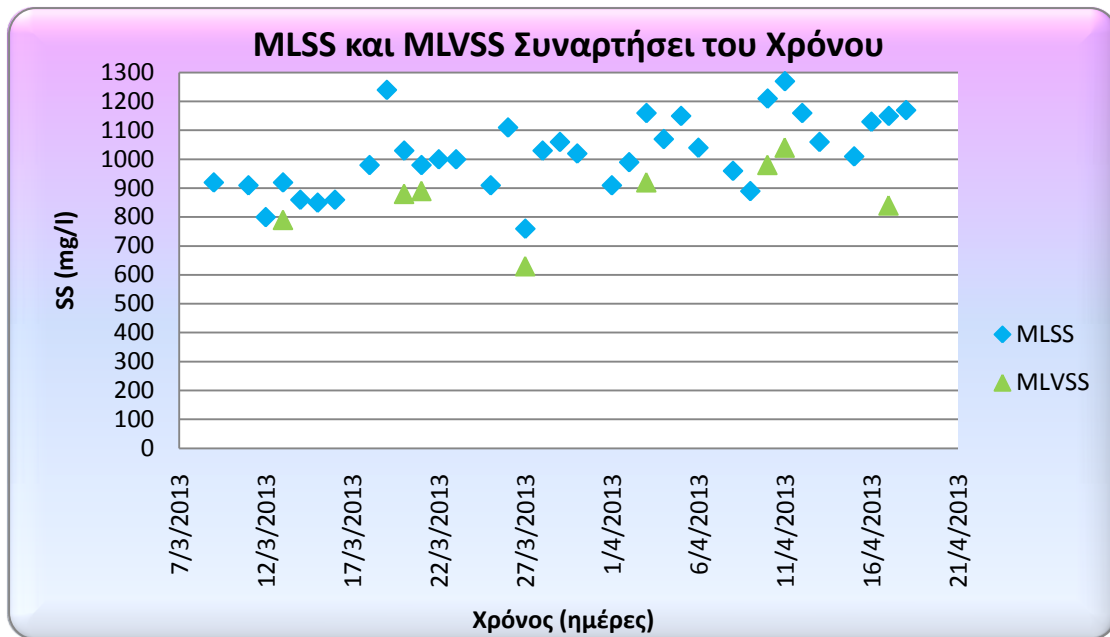
Πίνακα 3.8, θετικές τιμές Redox μεγαλύτερες από +50mV δηλώνουν την ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου, τιμές από +50 mV έως -50 mV δηλώνουν την ύπαρξη ποσοτήτων νιτρικών ανιόντων, ενώ τιμές Redox μικρότερες από -50 mV δηλώνουν την επικράτηση αναερόβιων συνθηκών στο σύστημα. Πράγματι, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό ισούται με -167,5 mV κατά μέσο όρο, ενώ το σύνολο των τιμών του Redox ήταν μικρότερες από - 50 mV. Τα παραπάνω αποδεικνύουν ότι τόσο το διαλυμένο οξυγόνο όσο και τα νιτρικά ιόντα που περιέχονταν στο νερό του Πολυτεχνείου είχαν καταναλωθεί πλήρως και επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες στον αντιδραστήρα. Ακολούθως, παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού στο διάγραμμα 4.28.



Διάγραμμα 4.28: Χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

### Συγκέντρωση Ολικών και Ολικών Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών Ανάμικτου Υγρού

Στη συνέχεια, ακολουθεί η γραφική απεικόνιση των καθημερινών μετρήσεων της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών, MLSS, και ολικών πτητικών αιωρούμενων στερεών, MLVSS, συναρτήσσει του χρόνου (διάγραμμα 4.29).

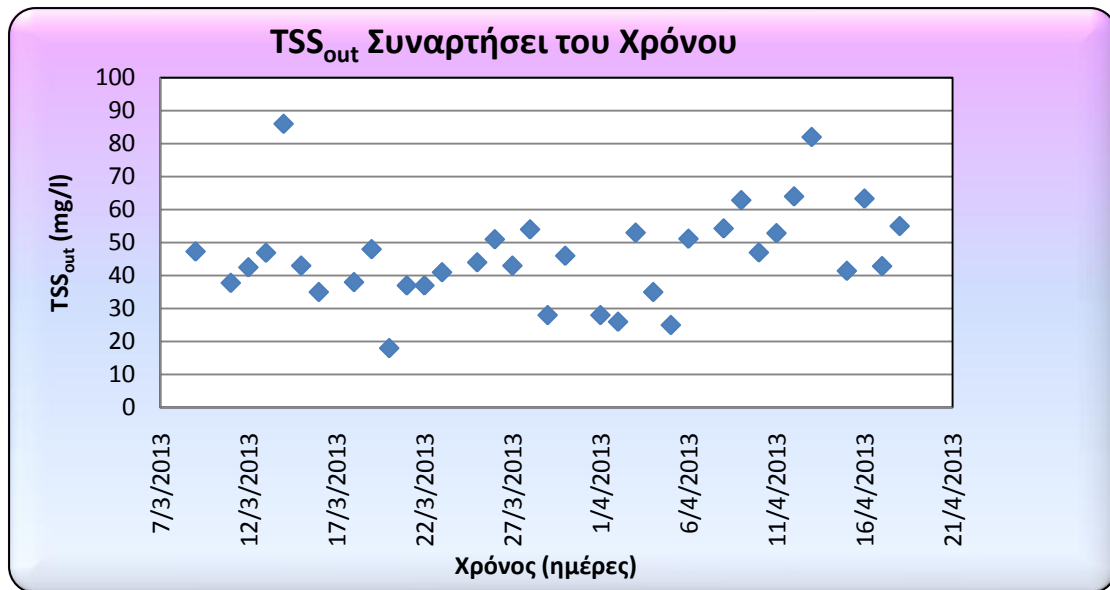


Διάγραμμα 4.29: Χρονική διακύμανση των MLSS και MLVSS για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

Όπως είναι εμφανές και στο παραπάνω διάγραμμα, οι τιμές της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών κυμαίνονται πρακτικά από 800 έως 1200 mg/l, με μέση τιμή τα 1016 mg/l. Αντίστοιχα, οι τιμές της συγκέντρωσης των ολικών πτητικών αιωρούμενων στερεών κυμαίνονται κυρίως από 700 έως 1000 mg/l, με μέσο όρο τιμών τα 871 mg/l.

#### Συγκέντρωση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών Εκροής, $TSS_{out}$

Όσον αφορά στη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο,  $TSS_{out}$ , αυτή παίρνει τιμές κυρίως από 20 έως 70 mg/l, με μέσο όρο τιμών τα 46 mg/l, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 4.30.



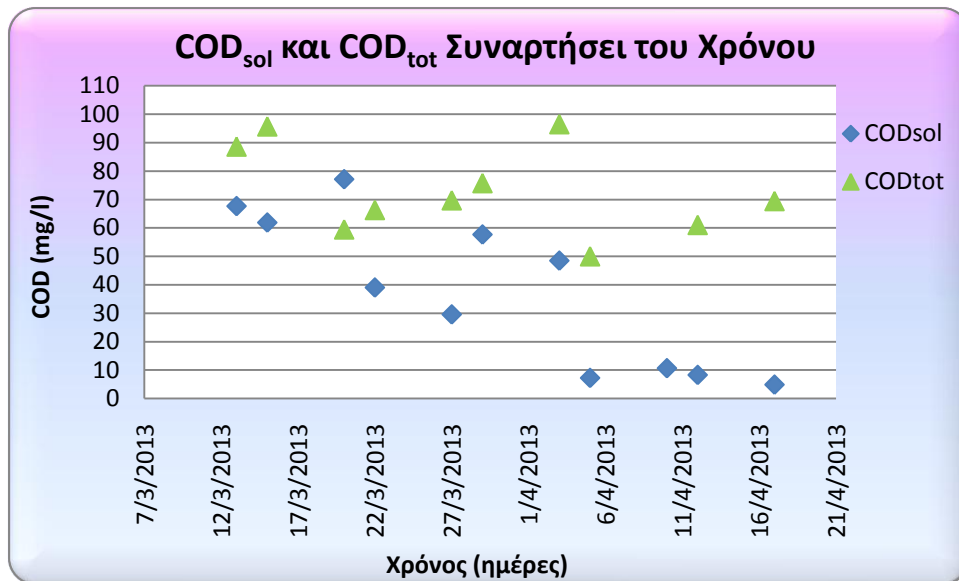
Διάγραμμα 4.30: Χρονική διακύμανση των TSS<sub>out</sub> για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

Παρατηρούμε ότι πλησιάζοντας προς το τέλος της λειτουργικής περιόδου του 2<sup>ου</sup> συστήματος η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο αυξάνεται ελαφρά. Το γεγονός αυτό οφείλεται αφενός μεν στην αύξηση των MLSS, αφετέρου δε στην αύξηση της θερμοκρασίας, που οδηγεί σε επιδείνωση της καθιζηματικότητας της ιλύος.

#### Συγκέντρωση Διαλυτού και Ολικού COD, COD<sub>sol</sub> και COD<sub>tot</sub>

Στη συνέχεια, εξετάζουμε δύο πολύ σημαντικές λειτουργικές παραμέτρους τη συγκέντρωση του διαλυτού, COD<sub>sol</sub>, και τη συγκέντρωση του ολικού, COD<sub>tot</sub>, στην έξοδο, των οποίων τις χρονικές διακυμάνσεις παραθέτουμε στο διάγραμμα 4.31.





Διάγραμμα 4.31: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης COD<sub>sol</sub> και COD<sub>tot</sub> για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.31, διακρίνουμε μια σχετικά μεγάλη διακύμανση των τιμών συγκέντρωσης του διαλυτού COD, οι οποίες κυμαίνονται από 4 έως 77 mg/l, με τη μέση τιμή ίση με 37,49 mg/l. Επίσης, όσον αφορά στη συγκέντρωση του ολικού COD, οι τιμές της κυμαίνονται από 50 έως 95 mg/l με το μέσο όρο αυτών να ισούται με 73,3 mg/l. Παρατηρούμε, ακόμη, ότι με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του COD<sub>sol</sub> στην έξοδο μειώνεται, γεγονός που υποδηλώνει την πληρέστερη κατανάλωση του υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς. Πράγματι, η απόδοση του συστήματος όσον αφορά στην κατανάλωση του COD<sub>sol</sub> είναι υψηλή, αφού ισούται με 81,3% και υπολογίζεται ως εξής:

$$E = \frac{(200 - 37,49) \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} = 81,3 \%$$

Τέλος, μένει να εξετάσουμε παρακάτω αν η πληρέστερη κατανάλωση του υποστρώματος, προς το τέλος της περιόδου λειτουργίας, επηρέασε τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην εκροή, όπως επίσης και αν η κατανάλωση του υποστρώματος γενικότερα αποτέλεσε περιοριστικό παράγοντα για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στο συγκεκριμένο σύστημα.

## Συγκέντρωση Πτητικών Λιπαρών Οξέων, VFA's

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής λειτουργίας του συγκεκριμένου συστήματος δεν διαπιστώθηκαν χαμηλές τιμές pH ούτε χαμηλά ποσοστά κατανάλωσης COD<sub>sol</sub>. Παρ' όλα αυτά, αποφασίστηκε να πραγματοποιηθούν μετρήσεις της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) με στόχο να διαπιστωθεί αν η ατελής κατανάλωση του υποστρώματος (αντίστοιχη απόδοση 81,3%) οφείλονταν σε συσσώρευση VFAs που παράγονταν κατά την αναερόβια απομάκρυνση του υποστρώματος.

Η συσσώρευση των VFAs υποδηλώνει ανισορροπία μεταξύ των σταδίων παραγωγής και κατανάλωσής τους (οξεογένεση και μεθανογένεση αντίστοιχα) και οδηγεί σε απώλεια αλκαλικότητας και πτώση του pH, αναχαιτίζοντας το πιο ευαίσθητο στάδιο της αναερόβιας διαδικασίας, τη μεθανογένεση. Η συσσώρευση των VFAs είναι τυπική για συστήματα που λειτουργούν σε υψηλές οργανικές φορτίσεις. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε συσσώρευση των VFAs στην περίπτωση του μειωμένου χρόνου παραμονής των στερεών, καθώς δεν αναπτύσσονται αρκετά τα μεθανογόνα βακτήρια που καταναλώνουν τα πτητικά λιπαρά οξέα και διατηρούν το σύστημα σε ισορροπία. Στη βιβλιογραφία δεν καθορίζεται ένα συγκεκριμένο επίπεδο για τα VFAs το οποίο να υποδεικνύει την κατάσταση του συστήματος. Διαφορετικά αναερόβια συστήματα έχουν τα δικά τους «φυσιολογικά» επίπεδα VFAs, τα οποία καθορίζονται από τη σύσταση του υποστρώματος ή από τις λειτουργικές συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής) που επικρατούν μέσα σε αυτά (Angelidaki et al., 1993).

Στα πειράματα που διεξήχθησαν, μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του οξικού, προπιονικού, ισοβουτυρικού και βουτυρικού οξέος, οι οποίες παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται το pH και η συγκέντρωση του COD<sub>sol</sub> για τις συγκεκριμένες ημερομηνίες δειγματοληψίας, καθώς αποτελούν παραμέτρους άρρηκτα συνδεδεμένες με τη συγκέντρωση των VFAs.

Πίνακας 4.5: Τιμές συγκεντρώσεων VFAs για το δεύτερο σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου.

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Συγκέντρωση Οξικού Οξέος (mg/l)	Συγκέντρωση Προπιονικού Οξέος (mg/l)	Συγκέντρωση Ισοβουτυρικού Οξέος (mg/l)	Συγκέντρωση Βουτυρικού Οξέος (mg/l)	COD <sub>sol</sub> (mg/l)	pH
09/03/2013	4,93	4,9	0,00	0,16	89,69	6,9
20/03/2013	11,33	5,13	0,73	0,13	77,08	6,96
29/03/2013	11,84	7,04	0,00	0,00	57,66	7,02

Παρατηρώντας τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα διαπιστώνουμε ότι το οξικό οξύ είναι η επικρατέστερη μορφή οξέος καθώς οι αντίστοιχες τιμές συγκεντρώσεων είναι πιο υψηλές από αυτές των υπόλοιπων VFAs, με τη μέση τιμή να αγγίζει τα 9,4 mg/l. Επίσης, οι τιμές των συγκεντρώσεων του προπιονικού οξέος είναι λίγο μικρότερες των αντίστοιχων του οξικού οξέος, με μέση τιμή τα 5,7 mg/l, ενώ αυτές για το βουτυρικό και το ισοβουτυρικό οξύ είναι πρακτικά μηδενικές. Επιπλέον, οι τιμές συγκέντρωσης COD<sub>sol</sub> είναι σχετικά υψηλές και αποδεικνύουν τη μη πλήρη κατανάλωση του υποστρώματος από τη μικροβιακή κοινότητα του συστήματος. Συνοψίζοντας, στο σύστημα επικρατεί σχετική ανισορροπία μεταξύ των σταδίων παραγωγής και κατανάλωσης των VFAs, που αποδεικνύεται από την ελαφρά συσσώρευση τους στο εσωτερικό του. Ωστόσο, το γεγονός αυτό δεν προκαλεί σημαντική πτώση του pH και αναχαίτιση του σταδίου της μεθανογένεσης και κατ' επέκταση δεν οφείλεται για τη μη πλήρη κατανάλωση του COD<sub>sol</sub>.

#### Υπολογισμός του Συντελεστή Μετατροπής Υποστρώματος σε Βιομάζα, Y

Επιπλέον, υπολογίζουμε το μέσο συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα, Y, του συστήματος, ο οποίος διακρίνεται σε παρατηρούμενο, Y<sub>παρ</sub> ή Y<sub>obs</sub>, και πραγματικό, Y<sub>πραγμ</sub> ή Y<sub>act</sub>. Πειραματικά, μετράται ο Y<sub>παρ</sub> ενώ ο Y<sub>πραγμ</sub> συνδέεται με τον πρώτο μέσω του συντελεστή φθοράς (ή θανάτου) των μικροοργανισμών, b. Ο b αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αποτελεί δείκτη της ταχύτητας της ενδογενούς αναπνοής (θανάτου).

$$Y_{\text{παρ}} = \frac{\left[ W * MLVSS + (Q - W) * TSS_{\text{out}} * \frac{MLVSS}{MLSS} \right]}{Q * (COD_{\text{tot,in}} - COD_{\text{sol,out}})}$$

$$Y_{\text{παρ}} = \frac{Y_{\text{πραγμ}}}{1 + b * \theta_c}$$

$$b = 0,03d^{-1} * 1,035^{(T-35)} \text{ (Νύκταρη, 2012)}$$

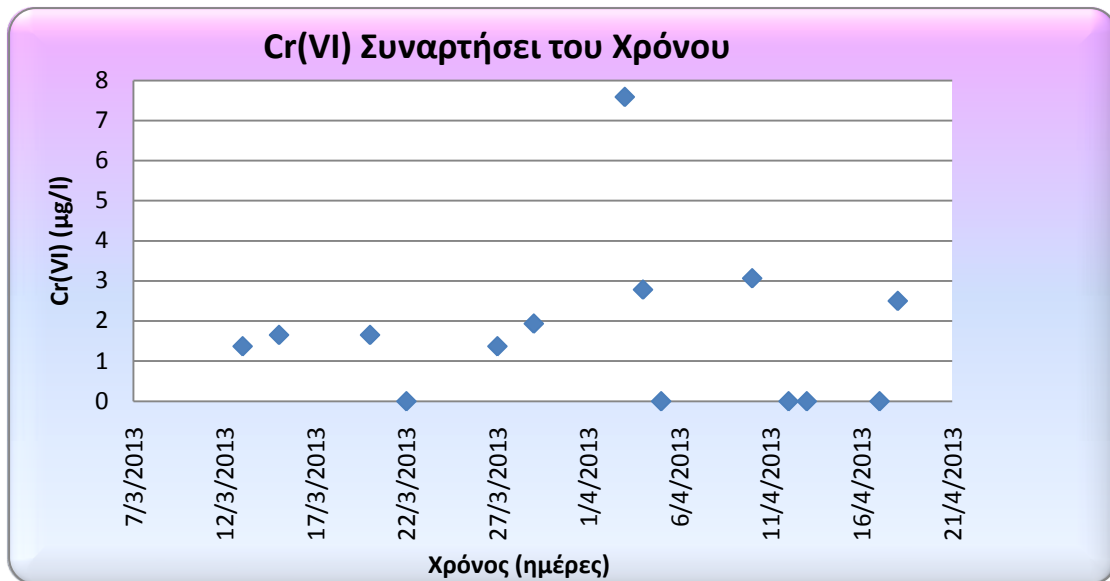
Για το σύστημα αυτό και ύστερα από εφαρμογή των παραπάνω τριών σχέσεων βρέθηκαν τα εξής αποτελέσματα:

- ✓  $Y_{\text{παρ}} = 0,16$
- ✓  $b = 0,019 d^{-1}$
- ✓  $Y_{\text{πραγμ}} = 0,22$

Οι εν λόγω τιμές βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές που ανέρχονται σε 0,2 mg VSS/mg COD για αναερόβια συστήματα. Αυτό συμβαίνει διότι στο 2<sup>ο</sup> σύστημα επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του και η απομάκρυνση του υποστρώματος όπως και η αναερόβια μεθανογένεση δεν αναχαιτίζονταν και λάμβαναν χώρα επιτυχώς.

### **Συγκέντρωση Εξασθενούς Χρωμίου, Cr(VI)**

Το αναερόβιο αυτό σύστημα απομάκρυνε σε εξαιρετικά ικανοποιητικό βαθμό το εξασθενές χρώμιο, γεγονός που απεικονίζεται γραφικά στο διάγραμμα 4.32.



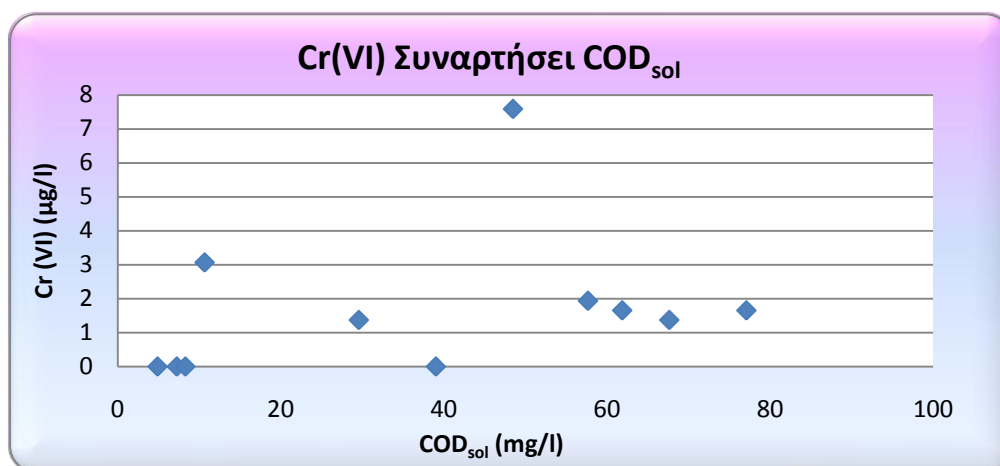
Διάγραμμα 4.32: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης Cr(VI) για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

Πράγματι, εξαιρώντας τη μία και μοναδική τιμή των 7,6 µg/l, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο κυμαίνεται από 0 έως 3 µg/l, με μέση τιμή τα 1,7 µg/l. Αξίζει να τονίσουμε ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο αγγίζουν και ως επί το πλείστον είναι μικρότερες από το κάτω όριο ανίχνευσης της μεθόδου, που είναι τα 2,5 µg/l. Για τα λόγο αυτό, για κάποια από τα δείγματα που εμφάνισαν τιμές μικρότερες από το κάτω όριο ανίχνευσης της μεθόδου (2,5 µg/l), πραγματοποιήθηκαν ενδεικτικά μετρήσεις με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας με στόχο να εξακριβωθεί η ακριβής υπολειμματική συγκέντρωση Cr(VI)<sub>sol</sub> στην εκροή. Έτσι, διαπιστώθηκε ότι η τελευταία ήταν μικρότερη από 0,50 µg/l, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις εμφάνισε τιμές μικρότερες και από το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου (Lod = 0,05 ppm).

Επιπλέον, υπολογίζουμε την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, όπως παρουσιάζεται ακόλουθα, και τη βρίσκουμε ίση με **99,2%**.

$$E = \frac{(200 - 1,7) \mu\text{g/l}}{200 \mu\text{g/l}} = 99,2 \%$$

Προς συμπλήρωση των παραπάνω, απεικονίζεται γραφικά η συσχέτιση της συγκέντρωσης διαλυτού COD με τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο στο διάγραμμα 4.33.



Διάγραμμα 4.33: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσεσι της συγκέντρωσης COD<sub>sol</sub> για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

Με μια πρώτη ματιά στο παραπάνω διάγραμμα θα πιστεύαμε ότι σε μικρότερες συγκεντρώσεις διαλυτού COD αντιστοιχούν κατά κανόνα μικρότερες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο, οι εν λόγω τιμές των συγκεντρώσεων Cr(VI) απέχουν μεταξύ τους μόλις κατά 1 - 2 μg/l και σχεδόν όλες οι τιμές είναι μικρότερες από το κάτω όριο ανίχνευσης της μεθόδου (2,5 μg/l), δηλαδή πρακτικά μηδενικές. Συνοψίζοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η κατανάλωση υποστρώματος δεν αποτέλεσε περιοριστικό παράγοντα για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στο 2<sup>ο</sup> σύστημα, δηλαδή το υπόστρωμα υπήρχε σε περίσσεια, ώστε και να επιτευχθεί απόδοση πρακτικά ίση με 100% και να μετρηθεί στην εκροή μέση συγκέντρωση διαλυτού COD ίση με 37,5 mg/l.

Τέλος, υπολογίζουμε το λόγο της καταναλισκόμενης μάζας εξασθενούς χρωμίου προς την καταναλισκόμενη μάζα διαλυτού COD και τον βρίσκουμε ίσο με:

$$\frac{Cr_{καταν}^{6+}}{COD_{καταν}} = 1,22$$

### 4.3.2. Πειράματα Προσδιορισμού Μέγιστων Ρυθμών Απομάκρυνσης Εξασθενούς χρωμίου (Batch)

Κατά τη διάρκεια της περιόδου λειτουργίας του συστήματος, διεξαγάμε δύο batch πειράματα, με σκοπό να αποκτήσουμε μία πιο σαφή και ξεκάθαρη εικόνα του συστήματος, σχετικά με την κατανάλωση του εξασθενούς χρωμίου και του διαλυτού COD αλλά κυρίως των αντίστοιχων ρυθμών απομάκρυνσης. Το πρώτο batch πείραμα έλαβε χώρα στις 20 Μαρτίου (1<sup>ο</sup> batch πείραμα), δηλαδή όταν το σύστημα όχι μόνο είχε εγκλιματιστεί και λειτουργούσε υπό αναερόβιες συνθήκες, αλλά ήδη απομάκρυνε πλήρως το εξασθενές χρώμιο. Το δεύτερο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 10 Απριλίου (2<sup>ο</sup> batch πείραμα), ενώ το σύστημα εξακολουθούσε να λειτουργεί επιτυχώς και λίγο πριν τερματιστεί η λειτουργία του. Στα δύο αυτά batch πειράματα, οι μετρήσεις λαμβάνονταν αρχικά κάθε μία ώρα, για τις πρώτες τρεις ώρες μετά την τροφοδότηση του συστήματος, στη συνέχεια κάθε δύο ώρες και τελικά λαμβάνονταν μία μέτρηση στο τέλος του τρίτου κύκλου λειτουργίας (1440 min), δηλαδή το πρωί της επόμενης ημέρας. Στη συνέχεια παρατίθενται και αναλύονται τα πειραματικά δεδομένα σχετικά με τις επικρατούσες συνθήκες και με την εξαγωγή των ρυθμών απομάκρυνσης που μας ενδιαφέρουν.

#### **Συνθήκες Διεξαγωγής Batch Πειραμάτων**

Αρχικά, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH για τα δύο πειράματα batch, όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

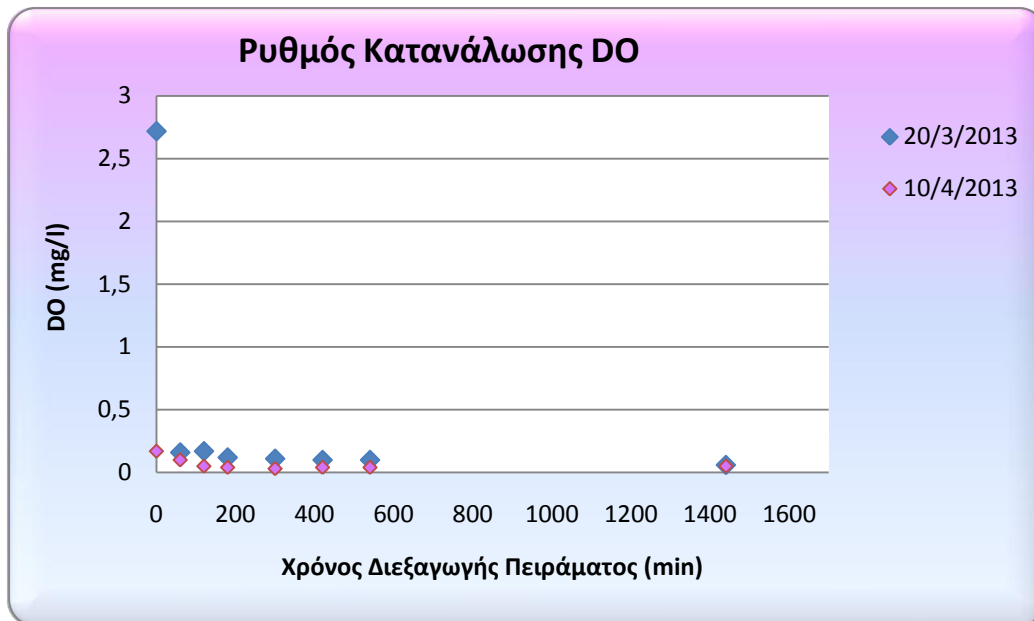
Πίνακας 4.6: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH για τα δύο πειράματα batch.

Χρόνος Διεξαγωγής Πειράματος (min)	Θερμοκρασία (°C)		pH	
	20/03/2013 (1 <sup>ο</sup> batch πείραμα)	10/04/2013 (2 <sup>ο</sup> batch πείραμα)	20/03/2013 (1 <sup>ο</sup> batch πείραμα)	10/04/2013 (2 <sup>ο</sup> batch πείραμα)
0	16,8	18,9	7,13	7,06
60	17,2	19,1	7,07	7,14
120	17,7	19,7	7,06	7,14
180	18,3	20,4	7,08	7,07
300	19,3	21,4	7,11	7,17
420	20,1	22,3	7,16	7,19
540	20,8	23	7,17	7,16
1440	19,1	22	6,97	7,09

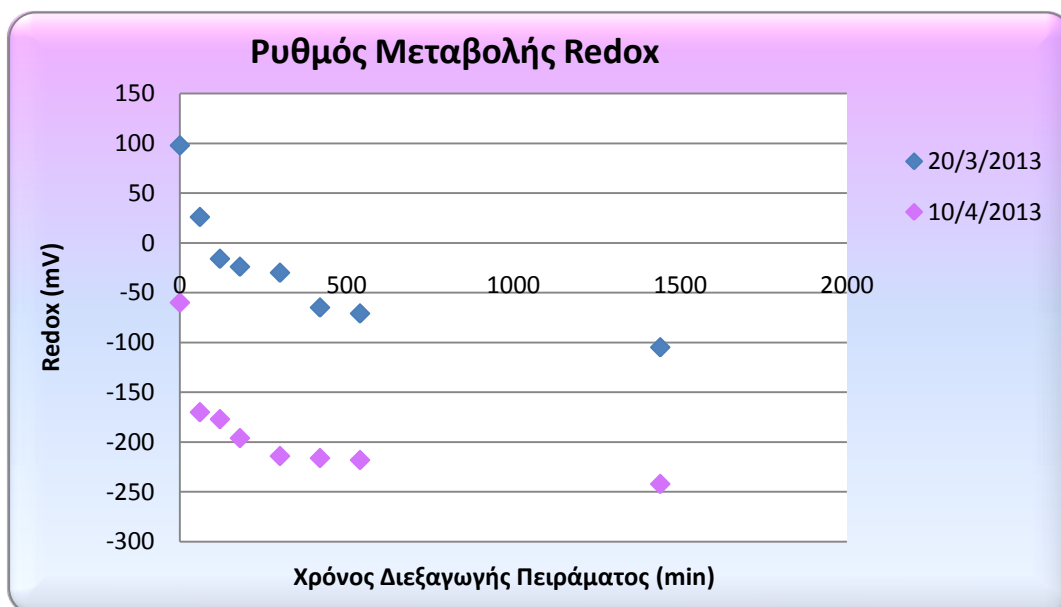
Με βάση τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα συμπεραίνουμε ότι κατά τη διάρκεια του 1<sup>ου</sup> batch πειράματος η θερμοκρασία κυμάνθηκε πρακτικά από τους 17 °C έως τους 21 °C, ενώ το pH από 6,97 έως 7,17. Όσον αφορά στο 2<sup>ο</sup> batch πείραμα, οι τιμές της θερμοκρασίας ξεκίνησαν από τους 19 °C και ανήλθαν έως τους 23 °C, ενώ το pH πήρε τιμές από 7,06 μέχρι 7,02.

Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση του DO και του Redox για τα δύο πειράματα batch, όπως φαίνεται στα ακόλουθα διαγράμματα.





Διάγραμμα 4.34: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου για τα δύο πειράματα batch του 2<sup>ου</sup> συστήματος.



Διάγραμμα 4.35: Χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για τα δύο πειράματα batch του 2<sup>ου</sup> συστήματος.

Από τα παραπάνω δύο διαγράμματα διαπιστώνουμε ότι για το 1<sup>ο</sup> batch πείραμα (20/3/2013) η κατανάλωση του DO ακολουθεί την ίδια πορεία με τη μεταβολή του Redox. Πράγματι, η πρώτη πρακτικά μηδενική τιμή DO αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή των 420 min, όπως ακριβώς και η πρώτη τιμή Redox κάτω από

τα -50 mV, που είναι δείκτης της απουσίας οξυγόνου και νιτρικών. Από τα 420 min και μέχρι το τέλος του πειράματος το DO εξακολουθεί να παίρνει μηδενικές τιμές, ενώ το Redox συνεχώς μειώνεται, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στο σύστημα επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες.

Όσον αφορά στο 2<sup>ο</sup> batch πείραμα και σύμφωνα με τα ανωτέρω, διαπιστώνουμε ότι και εδώ η κατανάλωση του DO συμφωνεί με τη μεταβολή του Redox. Το DO παίρνει μηδενικές και το Redox αρνητικές τιμές από τις πρώτες κιάλας ώρες του πειράματος, γεγονός που αποδεικνύει την ταχεία κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου και των νιτρικών από τους μικροοργανισμούς. Τέλος, το DO παραμένει σταθερά μηδενικό και το Redox ακολουθεί συνεχώς πτωτική πορεία τιμών έως το τέλος του πειράματος, δηλώνοντας έτσι την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών στο σύστημα.

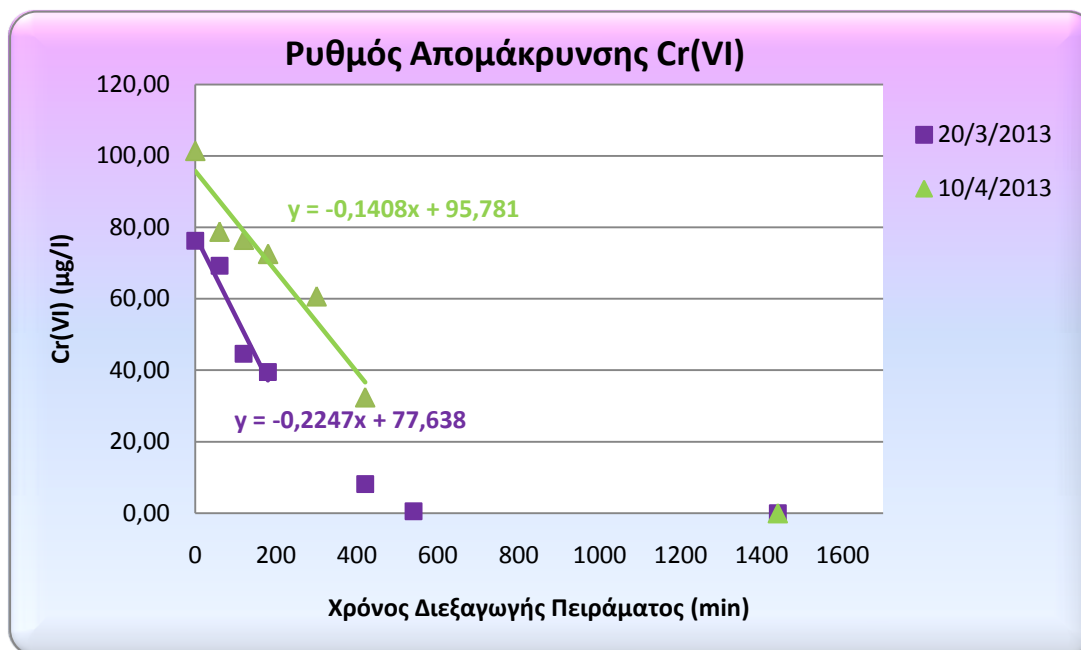
### Ρυθμός Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου

Αρχικά, θα μελετήσουμε το ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από το δεύτερο σύστημα. Η πρώτη μέτρηση αντιστοιχεί σε δείγμα που λήφθηκε τη χρονική στιγμή  $t = 0$  min, δηλαδή αμέσως μετά την τροφοδότηση του συστήματος. Η αναμενόμενη τιμή συγκέντρωσης Cr(VI), στο συνολικό όγκο του αντιδραστήρα, για την πρώτη μέτρηση ισούται με:

$$[Cr(VI)]_{\text{σουστ.}} = \frac{[Cr(VI)]_{IN} * Q_{\text{υπερκ}}}{V_{ολ}} = \frac{200 \frac{\mu\text{g Cr(VI)}}{\text{l}} * 2,5 \text{ l}}{4,6 \text{ l}} = 108,7 \mu\text{g Cr(VI)/l}$$

Το παραπάνω αποτέλεσμα, είναι η τιμή που θα μετρούσαμε αν το σύστημα λειτουργούσε και αναδεύονταν υπό ιδανικές συνθήκες από την πρώτη στιγμή της τροφοδότησής του, γεγονός πρακτικά ανέφικτο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζουμε τη χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του Cr(VI), για κάθε ένα από τα δύο batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της περιόδου λειτουργίας του συστήματος (διάγραμμα 4.36).



Διάγραμμα 4.36: Κατανάλωση Cr(VI) κατά τη διάρκεια των δύο batch πειραμάτων του 2<sup>ου</sup> συστήματος.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 4.36, διαπιστώνουμε ότι και στα δύο batch πειράματα η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι πλήρης, δηλαδή οι τελικές τιμές της συγκέντρωσης του Cr(VI) είναι μηδενικές. Παρατηρούμε, επίσης, ότι το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του Cr(VI) καταναλώθηκε σε 9 h (540 min) στο 2<sup>ο</sup> batch πείραμα ενώ στο 1<sup>ο</sup> batch πείραμα σε 5 h (300 min). Αναμένουμε, συνεπώς, ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για το 2<sup>ο</sup> batch πείραμα να είναι μικρότερος από αυτόν του 1<sup>ου</sup> batch πειράματος.

Στη συνέχεια, υπολογίζουμε παρακάτω την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση Cr(VI) για κάθε batch πείραμα.

- **20/03/2013 (1<sup>ο</sup> batch πείραμα)**

$$E_{20/03/2013} = \frac{(200 - 0,0)\mu gCr(VI)/l}{200 \mu gCr(VI)/l} * 100\% = \mathbf{100\%}$$

- **10/04/2013 (2<sup>ο</sup> batch πείραμα)**

$$E_{10/04/2013} = \frac{(200 - 0,0)\mu gCr(VI)/l}{200 \mu gCr(VI)/l} * 100\% = \mathbf{100\%}$$

Τα ανωτέρω αποτελέσματα είναι σαφώς αναμενόμενα, αφού, όπως εξηγήσαμε και στην παράγραφο 4.3.2, το σύστημα κατανάλωνε πλήρως το εξασθενές χρώμιο καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του.

Επιπλέον, υπολογίζουμε το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου ανηγμένο ανά g VSS, για κάθε batch πείραμα, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης κάθε φορά ευθείας, από το διάγραμμα 4.36.

- **20/03/2013 (1<sup>ο</sup> batch πείραμα)**

$$= \frac{0,2247 \frac{\mu gCr(VI)}{l * min} * 60 \frac{min}{h}}{800 * 10^{-3} \frac{gVSS}{l}} = 16,85 \frac{\mu gCr(VI)}{h * gVSS}$$

- **10/04/2013 (2<sup>ο</sup> batch πείραμα)**

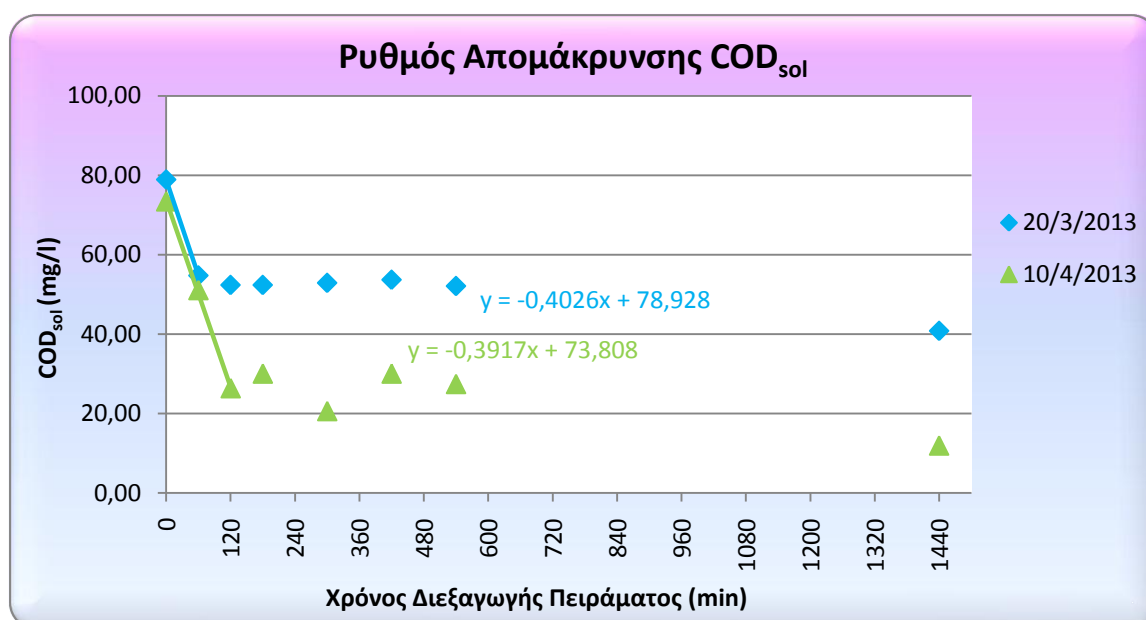
$$= \frac{0,1408 \frac{\mu gCr(VI)}{l * min} * 60 \frac{min}{h}}{1010 * 10^{-3} \frac{gVSS}{l}} = 8,36 \frac{\mu gCr(VI)}{h * gVSS}$$

Με βάση τα παραπάνω, διαπιστώνουμε ότι οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι χαμηλοί, παρά την 100% απομάκρυνση του εισερχόμενου ρύπου. Διαπιστώνουμε επίσης, ότι οι τιμές των ρυθμών

απομάκρυνσης Cr(VI) συμφωνούν με τον αρχικό σχολιασμό σχετικά με το διάγραμμα 4.36 και τον απαιτούμενο χρόνο για την κύρια κατανάλωση του ρύπου.

### Ρυθμός Απομάκρυνσης Διαλυτού COD

Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD,  $COD_{sol}$ , κατά τη διάρκεια καθενός από τα δύο batch πειράματα (διάγραμμα 4.37).



Διάγραμμα 4.37: Κατανάλωση  $COD_{sol}$  κατά τη διάρκεια των δύο batch πειραμάτων του 2<sup>ου</sup> συστήματος.

Όπως είναι εμφανές και από το ανωτέρω γράφημα, στο batch πείραμα της 20<sup>ης</sup> Μαρτίου το διαλυτό COD καταναλώνεται κυρίως μέσα στην πρώτη ώρα από τη στιγμή της τροφοδοσίας του συστήματος, ενώ η τελική τιμή της συγκέντρωσης του  $COD_{sol}$  ισούται με 40,9 mg/l. Συμπεραίνουμε, συνεπώς, ότι το διαλυτό COD όχι μόνο επαρκεί για την απομάκρυνση του Cr(VI) (100% απομάκρυνση), αλλά υπάρχει και σε περίσσεια, αφού ανιχνεύεται σε υπολογίσιμη τιμή συγκέντρωσης στο τέλος του 24ώρου κύκλου. Όσον αφορά στο batch πείραμα της 10<sup>ης</sup> Απριλίου, το διαλυτό COD

πρακτικά απομακρύνεται μέσα στις πρώτες δύο ώρες από τη στιγμή της τροφοδοσίας του συστήματος, ενώ η τελική τιμή της συγκέντρωσης του  $COD_{sol}$  ισούται με 12 mg/l. Στο συγκεκριμένο πείραμα και με τη βοήθεια του διαγράμματος 4.36 γνωρίζουμε ότι το  $COD_{sol}$  επαρκεί για την απομάκρυνση του Cr(VI), αφού το τελευταίο καταναλώνεται πλήρως. Ωστόσο, δεν μπορούμε να συμπεράνουμε ότι υπάρχει και σε περίσσεια, διότι η τελική τιμή συγκέντρωσης  $COD_{sol}$  είναι πολύ χαμηλή, για την ακρίβεια, μάλιστα, μικρότερη από το κάτω όριο ανίχνευσης της αντίστοιχης μεθόδου μέτρησης.

Επιβεβαιώθηκε, λοιπόν, το συμπέρασμα που εξάγαμε στην προηγούμενη παράγραφο, ότι δηλαδή το διαλυτό COD δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για το σύστημα. Ακόλουθα, υπολογίζουμε την απόδοση απομάκρυνσης του διαλυτού COD για κάθε πείραμα batch.

- **20/03/2013 (1<sup>ο</sup> batch πείραμα)**

$$E_{20/03/2013} = \frac{(200 - 40,9)mgCOD/l}{200 mgCOD/l} * 100\% = 79,6\%$$

- **10/04/2013 (2<sup>ο</sup> batch πείραμα)**

$$E_{10/04/2013} = \frac{(200 - 12,0)mgCOD/l}{200 mgCOD/l} * 100\% = 94,0\%$$

Στη συνέχεια, υπολογίζουμε το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης  $COD_{sol}$  ανηγμένο ανά g VSS, για κάθε batch πείραμα, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης κάθε φορά ευθείας, από το διάγραμμα 4.37.

- **20/03/2013 (1<sup>ο</sup> batch πείραμα)**

$$\frac{0,4026 \frac{mgCOD}{l * min} * 60 \frac{min}{h}}{800 * 10^{-3} \frac{gVSS}{l}} = 30,2 \frac{mgCOD}{h * gVSS}$$

- 10/04/2013 (2<sup>ο</sup> batch πείραμα)

$$\frac{0,3917 \frac{mgCOD}{l * min} * 60 \frac{min}{h}}{1010 * 10^{-3} \frac{gVSS}{l}} = 23,3 \frac{mgCOD}{h * gVSS}$$

Παρατηρούμε ότι στο 1<sup>ο</sup> batch πείραμα ο ρυθμός κατανάλωσης COD<sub>sol</sub> είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του 2<sup>ου</sup> batch πειράματος, όπως ακριβώς ισχύει και για το ρυθμό απομάκρυνσης Cr(VI) του 1<sup>ου</sup> batch πειράματος σε σχέση με αυτόν του 2<sup>ου</sup>. Η συμφωνία των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων αποδεικνύει την ορθότητα και την αξιοπιστία των εν λόγω πειραματικών μετρήσεων.

### 4.3.3. Πειράματα Ολικού Χρωμίου

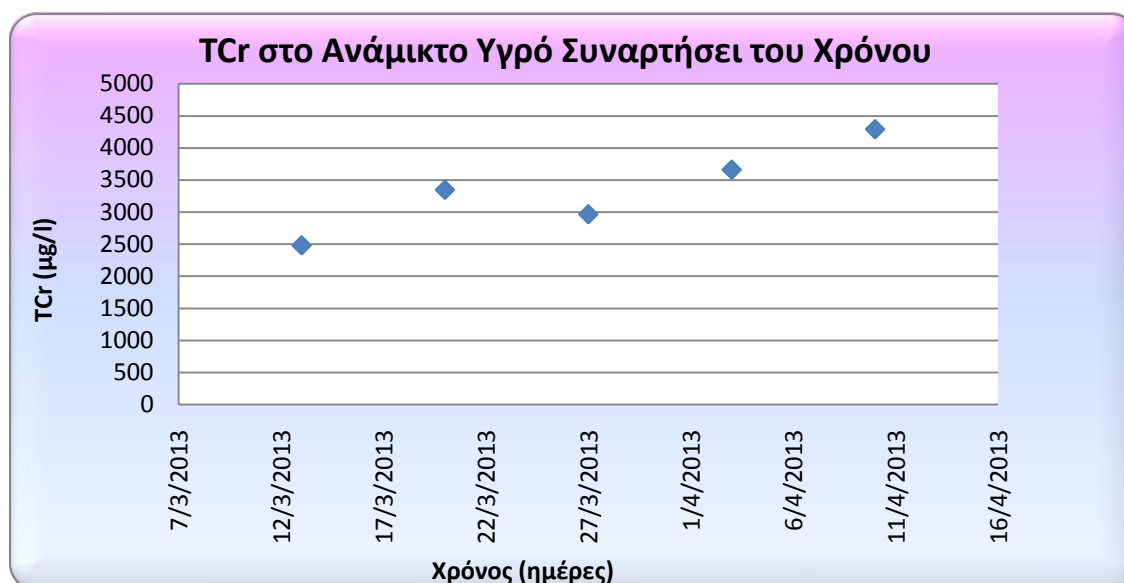
Τα τελευταία ερωτήματα που μένει να απαντήσουμε σχετικά με το 2<sup>ο</sup> αναερόβιο σύστημα σχετίζονται με τη δυνατότητα τήρησης των ορίων για πόσιμο ή αρδευτικό νερό και με την περιεκτικότητα της ιλύος σε χρώμιο, καθώς και με ενδεχόμενη διάθεσή της για αγροτική χρήση. Κρίναμε, συνεπώς, σκόπιμο να διεξάγουμε πειράματα απομάκρυνσης ολικού και διαλυτού χρωμίου καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος, μετρώντας τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο και στο υπερκείμενο υγρό και τη συγκέντρωση του διαλυτού χρωμίου σε διηθημένο δείγμα υπερκείμενου υγρού. Ο διαχωρισμός της σωματιδιακής και διαλυτής φάσης γίνεται κάνοντας την παραδοχή ότι η διηθημένη έξοδος του συστήματος (διήθηση με τη χρήση μεμβράνης μεγέθους πόρων 0,45 μm) αποτελεί τη διαλυτή φάση.

#### Ολικό Χρώμιο στο Ανάμικτο Υγρό

Οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό κυμαίνονται από 2500 μg/l έως 4300 μg/l και είναι ξεκάθαρα πολύ μεγαλύτερες από την αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, με την οποία τροφοδοτείται καθημερινά το σύστημα. Κάτι τέτοιο είναι απόλυτα λογικό κι αναμενόμενο, δεδομένου ότι οι μικροοργανισμοί συσσωρεύουν στο εσωτερικό τους χρώμιο, κατά κανόνα υπό τη μορφή του τρισθενούς. Η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη και άμεσα εξαρτώμενη από το χρόνο παραμονής των στερεών, πράγμα που σημαίνει ότι αυξανόμενου του χρόνου παραμονής των στερεών αυξάνεται και η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα. Όμως, η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα εξαρτάται προφανώς και από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS. Με άλλα λόγια, αυξανόμενης της συγκέντρωσης των MLSS, αυξάνεται και η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα. Ακόλουθα, παρατίθεται η χρονική διακύμανση της



συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του συστήματος (διάγραμμα 4.38).

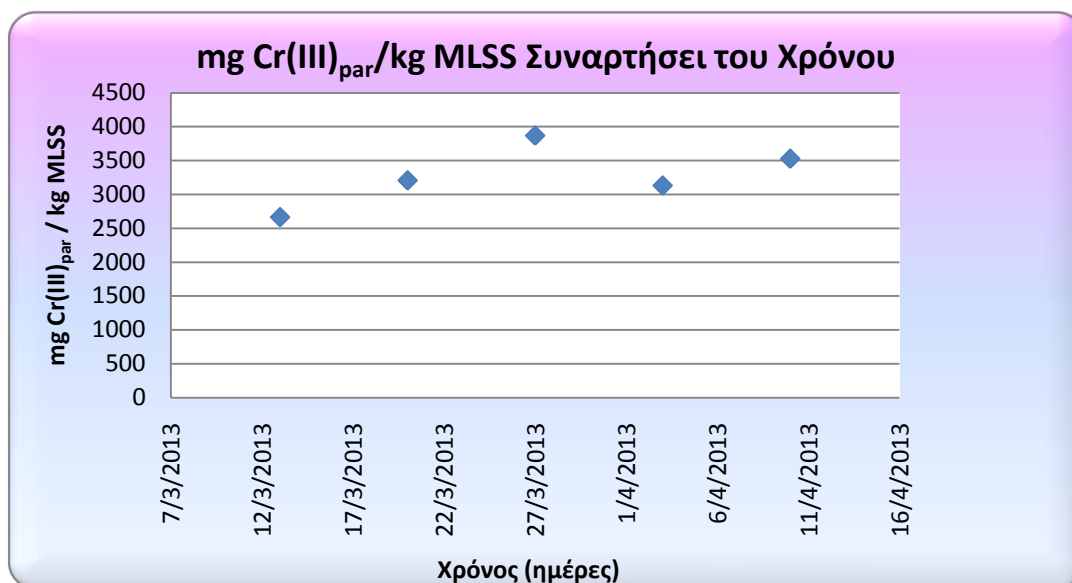


Διάγραμμα 4.38: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

Σύμφωνα με το παραπάνω γράφημα, διαπιστώνουμε ότι η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό αυξάνεται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές στο τέλος της περιόδου λειτουργίας είναι λίγο μικρότερες από το διπλάσιο των τιμών στην αρχή της περιόδου λειτουργίας. Η αύξουσα αυτή πορεία συμφωνεί και με την αύξηση της συγκέντρωσης των MLSS, που παρατηρείται με την πάροδο του χρόνου, αφού το ολικό χρώμο στο ανάμικτο υγρό βρίσκεται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή.

Επίσης, μένει ακόμη να μελετήσουμε την ενδεχόμενη διάθεση της παραγόμενης ιλύος για αγροτική χρήση, με κριτήριο τη συγκέντρωση χρωμίου στην ιλύ και ανώτατο όριο αυτής τα 500 mg Cr/kg MLSS. Όμως, η συγκέντρωση χρωμίου στην ιλύ υπολογίζεται μέσω του σωματιδιακού χρωμίου, το οποίο αποτελεί άθροισμα του σωματιδιακού τρισθενούς και του σωματιδιακού εξαθενούς χρωμίου. Ωστόσο, το σωματιδιακό εξαθενές χρώμο σε αναερόβια συστήματα μετρήθηκε σε παλαιότερες διπλωματικές εργασίες και βρέθηκε ίσο με 1,7 ng

Cr(VI)/mg TSS (Νύκταρη, 2012) και 0,8 ng Cr(VI)/mg TSS (Καλδής, 2012), δηλαδή ουσιαστικά αμελητέο. Έτσι, το μέγεθος που εμείς θα εξετάσουμε είναι η συγκέντρωση του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στην ιλύ, καθώς, όπως εξηγήσαμε, το σωματιδιακό εξασθενές και το διαλυτό χρώμιο που βρίσκεται αποθηκευμένο στο εσωτερικό της βιομάζας, είναι πρακτικά μηδενικά. Έτσι, παραθέτουμε κατωτέρω τη χρονική διακύμανση του λόγου  $\text{mg Cr(III)}_{\text{par}}/\text{kg MLSS}$ .

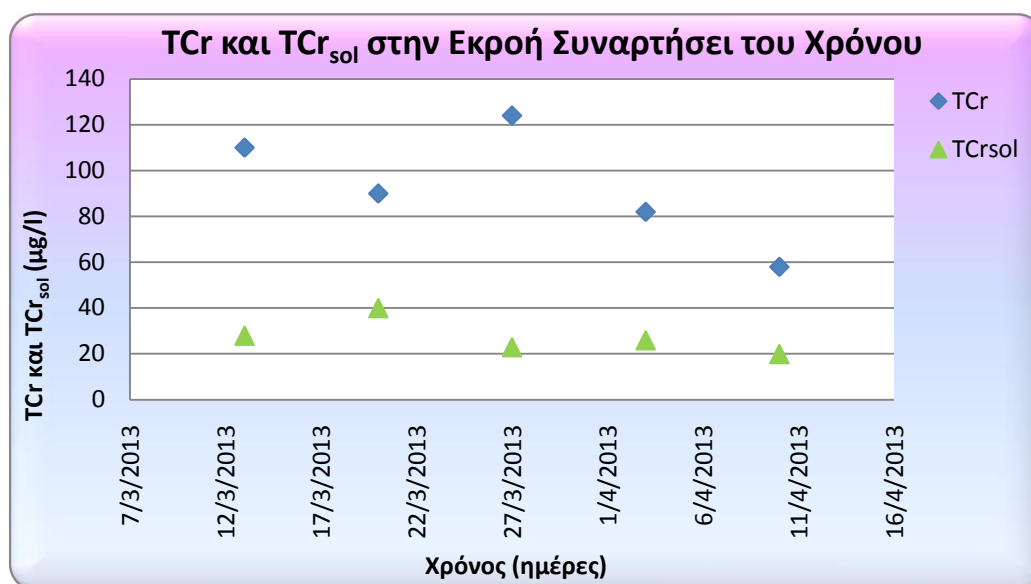


Διάγραμμα 4.39: Χρονική διακύμανση του λόγου  $\text{Cr(III)}_{\text{par}} / \text{kg MLSS}$  για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι οι τιμές συγκέντρωσης σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στην ιλύ κυμαίνονται από 2665  $\text{mg Cr(III)}_{\text{par}}/\text{kg MLSS}$  έως 3871  $\text{mg Cr(III)}_{\text{par}}/\text{kg MLSS}$ , με μέση τιμή τα 3281  $\text{mg Cr(III)}_{\text{par}}/\text{kg MLSS}$ . Είναι προφανές πως όλες οι μετρήσεις ξεπερνούν κατά πολύ τα όρια αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης ιλύος που είναι τα 500  $\text{mg Cr/kg MLSS}$ . Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η διάθεση της ιλύος του συστήματος σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων αν και δεν τίθεται θέμα τοξικότητάς της, αφού το χρώμιο βρίσκεται με τη μορφή του τρισθενούς, που δεν είναι τοξικό. Τέλος, η συγκέντρωση του σωματιδιακού χρωμίου στην ιλύ, απαλλαγμένη πλέον από την επίδραση της συγκέντρωσης των MLSS, φαίνεται να ακολουθεί παρόμοια πορεία με αυτή του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του διαγράμματος 4.38.

## Ολικό Χρώμιο στο Υπερκείμενο Υγρό

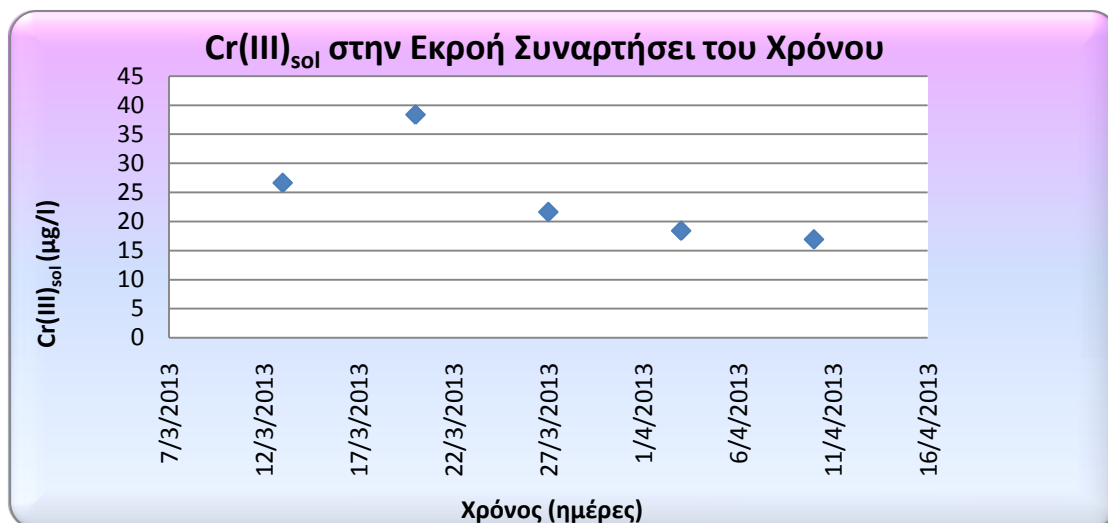
Όπως προαναφέραμε, όσον αφορά στο ολικό χρώμιο της εξόδου, έγιναν αναλύσεις και στο υπερκείμενο υγρό και σε διηθημένο δείγμα αυτού. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων του υπερκείμενου υγρού μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με το ολικό χρώμιο της εξόδου, ενώ αυτά του διηθημένου υπερκείμενου υγρού σχετικά με το ολικό διαλυτό χρώμιο της εξόδου. Στο διάγραμμα 4.40 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην έξοδο του συστήματος.



Διάγραμμα 4.40: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο υπερκείμενο υγρό ισούται με 92,8 μg/l, ενώ μόνο δύο τιμές συγκέντρωσης υπερβαίνουν ελαφρά τα 100 μg/l. Ως εκ τούτου, η μη διηθημένη έξοδος πληροί τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο, για χρήση του ως αρδευτικό νερό που είναι τα 100 μg Cr/l. Επιπλέον, το διηθημένο δείγμα εξόδου πληροί, επίσης, τα συγκεκριμένα όρια, μιας και η μέση συγκέντρωση ολικού διαλυτού χρωμίου ανέρχεται στα 27,4 μg/l και όλες οι τιμές συγκέντρωσης δεν υπερβαίνουν τα 50 μg/l.

Επιπλέον, σύμφωνα και με το παραπάνω διάγραμμα, διαπιστώνουμε ότι οι τιμές συγκέντρωσης του ολικού διαλυτού χρωμίου είναι σταθερά μικρότερες από αυτές του ολικού, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων. Συγκρίνοντας τις τιμές του εξασθενούς χρωμίου που παρουσιάσαμε στο διάγραμμα 4.32 με αυτές του διαλυτού χρωμίου στο διάγραμμα 4.40, διαπιστώνουμε ότι οι πρώτες είναι μικρότερες από τις δεύτερες. Αυτό συμβαίνει διότι το διαλυτό χρώμιο συνίσταται από το εξασθενές και το διαλυτό τρισθενές χρώμιο. Έτσι, αυτή η διαφορά που παρατηρούμε μεταξύ των τιμών του διαλυτού και του εξασθενούς χρωμίου αντιστοιχεί στο διαλυτό τρισθενές χρώμιο. Ο όρος «διαλυτό» χρησιμοποιείται κατά παράβαση για να χαρακτηρίσει το τρισθενές χρώμιο, καθώς το τελευταίο βρίσκεται υπό τη μορφή κολλοειδών και μικροκολλοειδών σωματιδίων, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν από τη διαλυτή φάση με χρήση διυλιστηρίου, όπως έδειξε προγενέστερη εργασία (Καλδής, 2012). Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην εκροή και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του πρώτου συστήματος.



Διάγραμμα 4.41: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην εκροή για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

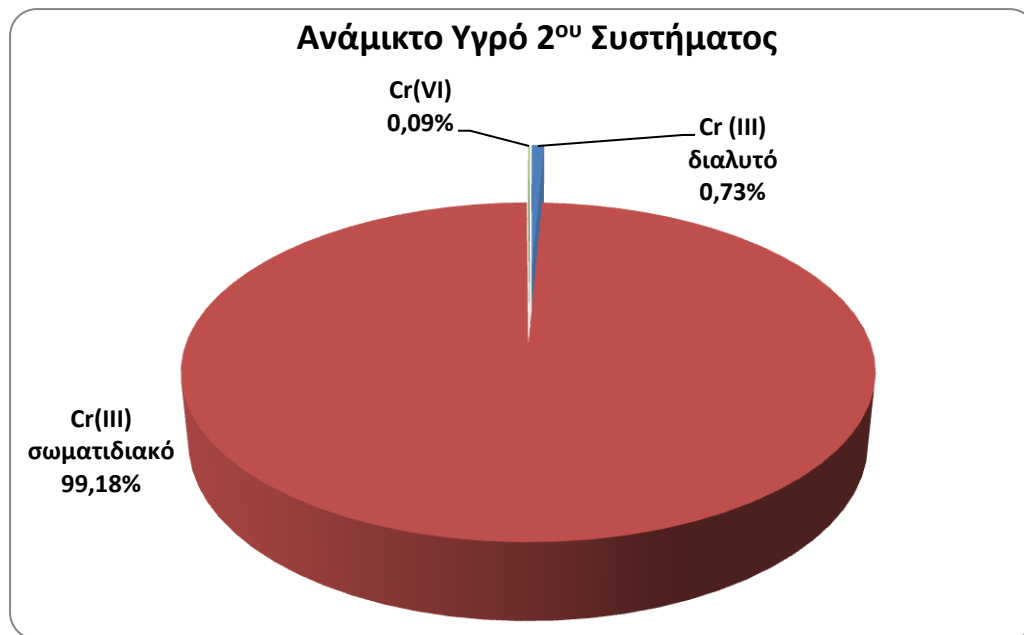
Οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου κυμαίνονται από 17 µg/l έως 39 µg/l, με μέση τιμή τα 24,4 µg/l. Είναι εμφανές, ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην έξοδο μειώνονται, γενικά, με

την πάροδο του χρόνου, γεγονός αναμενόμενο αφού και οι τιμές του ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή παρουσιάζουν παρόμοια πορεία σύμφωνα με τα δεδομένα του διαγράμματος 4.40.

#### 4.3.4. Ποσοστιαία Κατανομή Μορφών Χρωμίου Στο Σύστημα

Το χρώμιο, όπως έχει ήδη αναλυθεί και στο θεωρητικό μέρος, απαντάται σε δύο μορφές, στο εξασθενές ( $\text{Cr}^{6+}$ ) και το τρισθενές ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται σχεδόν πάντα σε διαλυτή μορφή, ενώ το τρισθενές κυρίως σε σωματιδιακή. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει μια πολύ μικρή πιθανότητα να συναντήσουμε εξασθενές χρώμιο σε σωματιδιακή μορφή, ενώ είναι αρκετά πιο πιθανό να συναντήσουμε τρισθενές χρώμιο σε διαλυτή μορφή. Για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και την ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου, θεωρούμε αμελητέο το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο, κάτι που ούτως ή άλλως δεν απέχει πολύ από την πραγματικότητα. Συνεπώς, το ολικό χρώμιο είναι στην ουσία το άθροισμα του διαλυτού εξασθενούς, του σωματιδιακού τρισθενούς και του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου. Έτσι, το ολικό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας το εξασθενές από το ολικό χρώμιο ανάμικτου υγρού, ενώ για τον υπολογισμό του σωματιδιακού, δηλαδή του τρισθενούς χρωμίου αφαιρείται από το ολικό χρώμιο του ανάμικτου υγρού το ολικό διαλυτό της εξόδου. Επίσης, το διαλυτό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας από το ολικό τρισθενές χρώμιο το σωματιδιακό τρισθενές. Τέλος, να επισημάνουμε ότι κάθε φορά που θα γίνεται αναφορά στο εξασθενές χρώμιο θα εννοείται το διαλυτό εξασθενές.

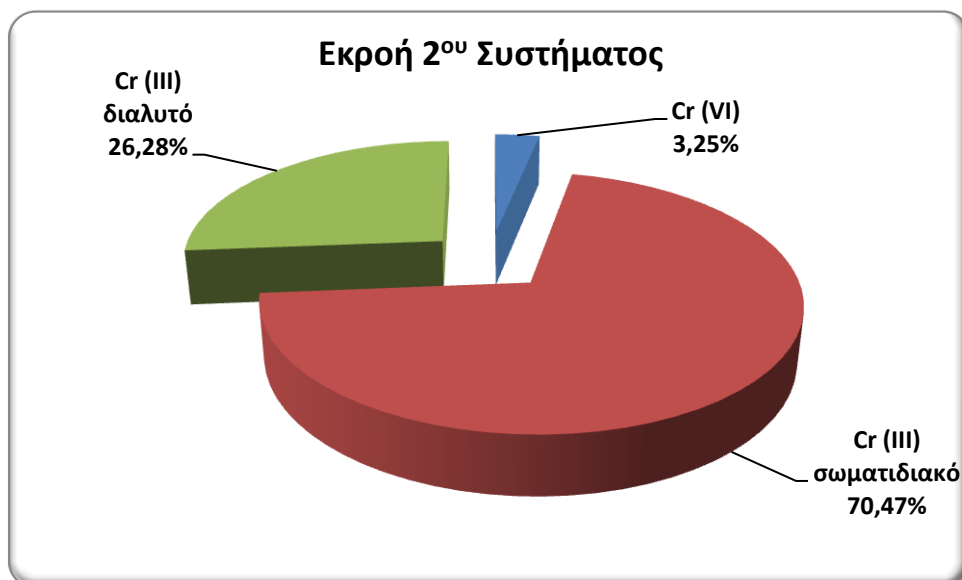
Στη συνέχεια, παρατίθεται το διάγραμμα 4.42, το οποίο απεικονίζει τη σύσταση του ολικού χρωμίου από τις τρεις μορφές του, στο ανάμικτο υγρό του συστήματος.



Διάγραμμα 4.42: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

Είναι προφανές στο παραπάνω γράφημα, ότι η μορφή που επικρατεί στο ανάμικτο υγρό του συστήματος είναι αυτή του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου, που αντιστοιχεί σε ποσοστό 99,18% (3320,6  $\mu\text{g/l}$ ). Πρακτικά, δηλαδή, όλο το χρώμιο που υπάρχει στο σύστημα, βρίσκεται υπό τη μορφή σωματιδιακού τρισθενούς, γεγονός που επαληθεύει την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο από τους μικροοργανισμούς, το οποίο συσσωρεύεται στη βιομάζα. Επίσης, η αυξημένη συσσώρευση τρισθενούς χρωμίου στους μικροοργανισμούς οφείλεται και στον αυξημένο χρόνο παραμονής των στερεών στο σύστημα,  $\theta_c = 20$  d. Στη συνέχεια, διαπιστώνουμε ότι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο αντιστοιχεί σε αμελητέο μέρος επί του συνόλου, δηλαδή σε ποσοστό μικρότερο κι από 1% (0,73%, 24.39  $\mu\text{g/l}$ ). Τέλος, το ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου ισούται με 0,09% (3,01  $\mu\text{g/l}$ ), πρόκειται δηλαδή στην ουσία για μηδενική τιμή. Το γεγονός αυτό ήταν άκρως αναμενόμενο, καθώς όπως εξετάσαμε στις προηγούμενες παραγράφους, το συγκεκριμένο σύστημα απομάκρυνε το εξασθενές χρώμιο πλήρως, με την αντίστοιχη απόδοση απομάκρυνσης να ανέρχεται στο 99,2%.

Στη συνέχεια, ακολουθεί το διάγραμμα 4.43, το οποίο απεικονίζει τη σύσταση του ολικού χρωμίου από τις τρεις μορφές του, στην έξοδο του συστήματος.



Διάγραμμα 4.43: Ποσοτικοποίηση των μορφών Χρωμίου στην εκροή για το 2<sup>ο</sup> σύστημα.

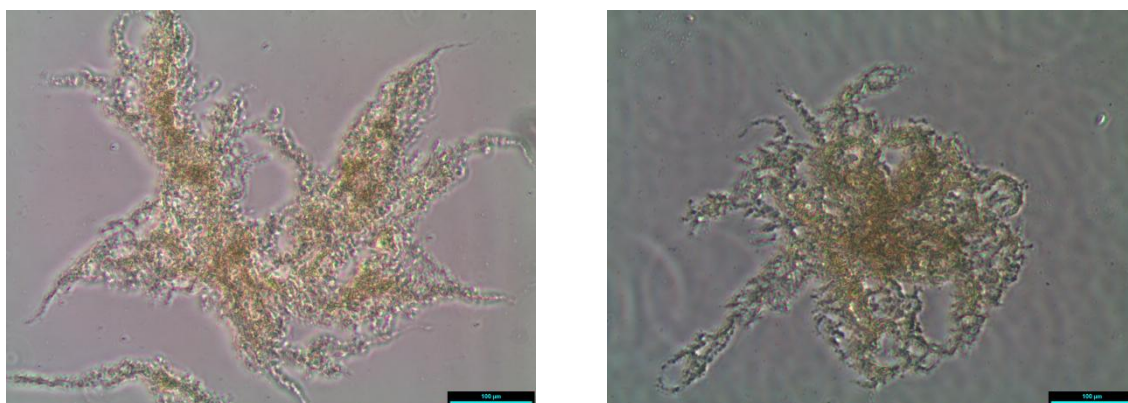
Παρατηρώντας το διάγραμμα 4.43, διαπιστώνουμε ότι όπως και στο ανάμικτο υγρό έτσι και στην έξοδο του συστήματος, η επικρατούσα μορφή χρωμίου είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, με ποσοστό 70,47% (65,4 μg/l). Το γεγονός, αυτό συμφωνεί όχι μόνο με την πλήρη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, και τη συσσώρευση του τελευταίου στους μικροοργανισμούς, αλλά και με τον αυξημένο χρόνο παραμονής των στερεών στο σύστημα, των 20 ημερών, που συνεπάγεται αυξημένη συσσώρευση τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα. Το εξασθενές χρώμιο αντιστοιχεί στο πολύ χαμηλό ποσοστό του 3,25% (3,01 μg/l), κάτι αναμενόμενο, αφού όπως διαπιστώσαμε και νωρίτερα, η κατανάλωση του εξασθενούς από το σύστημα ήταν ιδιαίτερα επιτυχής. Τέλος, το διαλυτό τρισθενές χρώμιο στην έξοδο αντιστοιχεί στο 26,28% (24,39 μg/l) του συνολικού χρωμίου, φαίνεται δηλαδή αυξημένο συγκριτικά με αυτό του ανάμικτου υγρού. Η αύξηση αυτή, δεν αφορά στη συγκέντρωση του διαλυτού τρισθενούς αλλά στο ποσοστό αυτού και οφείλεται ξεκάθαρα στη μείωση του σωματιδιακού τρισθενούς στην



έξοδο, μιας και η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στην έξοδο αγγίζει τα 46 mg/l.

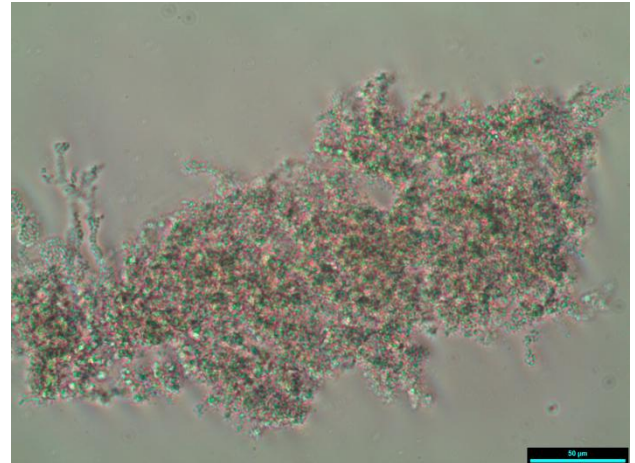
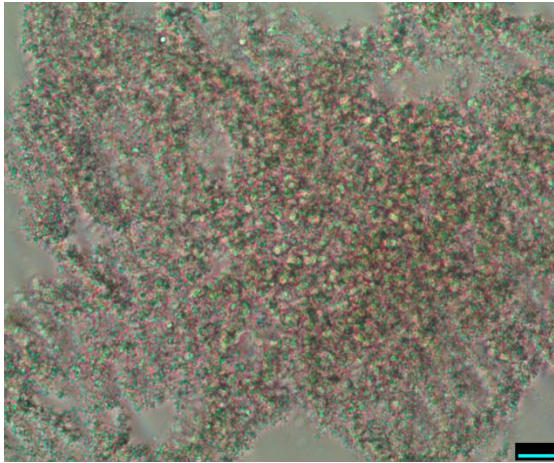
#### 4.3.5. Μικροσκοπική Παρατήρηση Μικροβιακής Κοινότητας

Εκτός από τη μελέτη των βασικών παραμέτρων του συστήματος, έλαβε χώρα και μικροσκοπική παρατήρηση των μικροοργανισμών που αποτελούν τη μικροβιακή κοινότητα του συστήματος. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας της συναδέλφου Χιουρέα Βασιλικής, πόνημα της οποίας αποτελούν και οι παρακάτω εικόνες.



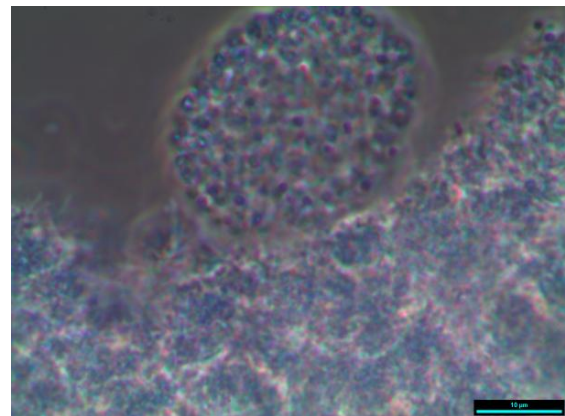
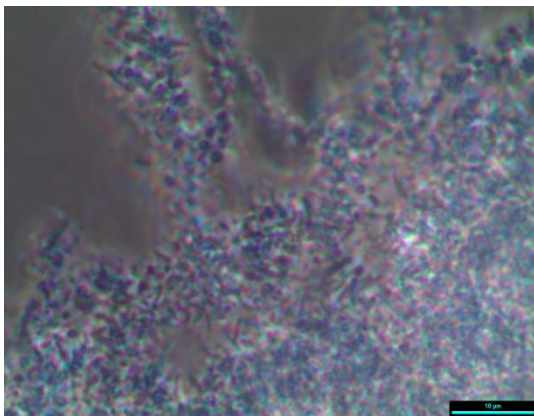
Εικόνες 4.4: Βιοκροκίδες του 2<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 10x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 100μm).

Παρατηρώντας τις παραπάνω εικόνες, συμπεραίνουμε ότι η ανάπτυξη των μικροοργανισμών του 2<sup>ου</sup> συστήματος είναι διεσπαρμένη και ότι οι αντίστοιχες βιοκροκίδες δεν είναι ιδιαίτερα συμπαγείς και έχουν ακανόνιστη μορφή. Ακόμη, διαπιστώνουμε την ύπαρξη ελεύθερων κυττάρων εκτός των βιοκροκίδων.



Εικόνες 4.5: Βιοκροκίδες του 2<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 20x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 50μm).

Σύμφωνα με τις ανωτέρω εικόνες, επιβεβαιώνουμε τα όσα παρατηρήσαμε προηγουμένως σχετικά με τη μη συμπαγή δομή των βιοκροκίδων και την ύπαρξη ελεύθερων κυττάρων εκτός από αυτές.



Εικόνες 4.6: Βιοκροκίδες του 2<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 100x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 10μm).

Από τις παραπάνω εικόνες, διαπιστώνουμε ότι η κατανομή των μικροοργανισμών, όσον αφορά στο σχήμα και το μέγεθός τους, είναι αρκετά ομοιόμορφη. Επίσης, με βάση τη δεξιά ανωτέρω εικόνα, παρατηρούμε ένα καλοσχηματισμένο, κυκλικό σύνολο σφαιρικών μικροοργανισμών που προφανώς πρόκειται για αποικία σφαιρικών αναερόβιων βακτηρίων.

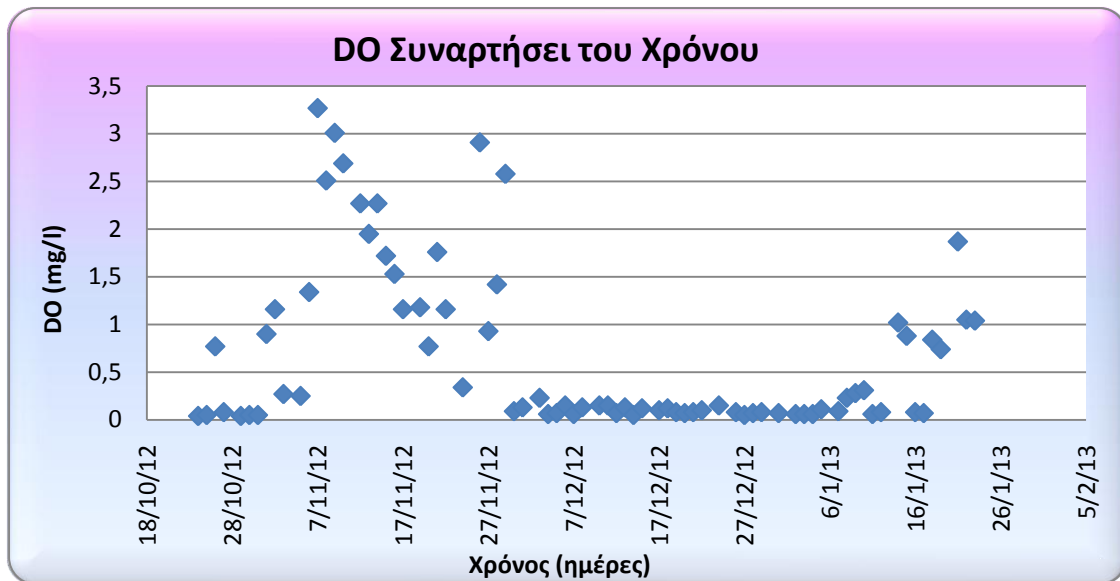
#### **4.4. Αναερόβιο Σύστημα Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών (Τρίτο Σύστημα)**

Όπως αναλύσαμε διεξοδικά και στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο, το συγκεκριμένο σύστημα λειτούργησε υπό αναερόβιες συνθήκες με  $\theta_c = 10$  d, ενώ τροφοδοτούνταν με  $COD_{IN} = 100$  mg/l μία φορά την ημέρα. Το σύστημα αυτό λειτούργησε συνολικά από τις 24/10/2012 έως τις 21/01/2013, ενώ η λειτουργία του υπό σταθερές συνθήκες (steady state) διήρκεσε από τις 30/11/2012 έως τις 01/01/2013 (εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας). Η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας είναι μικρή συγκριτικά με τη συνολική περίοδο λειτουργίας του συστήματος λόγω δυσκολιών στην επικράτηση αναερόβιων συνθηκών, όπως θα δούμε ευθύς αμέσως.

##### **4.4.1. Παρουσίαση και Ανάλυση Λειτουργικών Παραμέτρων Συστήματος**

###### **Συγκέντρωση Διαλυμένου Οξυγόνου, DO**

Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (Dissolved Oxygen: DO) του συστήματος μετρούνταν καθημερινά ώστε να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη ή μη, αναερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό του. Παρακάτω, παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου για ολόκληρη την περίοδο λειτουργίας του συστήματος, ώστε να γίνει σαφές με ποιο σκεπτικό αποφασίστηκε η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας (διάγραμμα 4.44).



Διάγραμμα 4.44: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Όπως είναι εμφανές από το παραπάνω διάγραμμα, το 3<sup>ο</sup> σύστημα δε λειτουργούσε πάντα υπό αναερόβιες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, από την έναρξη λειτουργίας του συστήματος (24/10/2012) και μέχρι και τις 29/11/2012, στο σύστημα δεν επικρατούν αναερόβιες συνθήκες, καθώς η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου παίρνει τιμές από 0,04 mg/l έως 3,27 mg/l, ενώ ο μέσος όρος των τιμών ισούται με 1,3 mg/l. Για το λόγο αυτό, αποφασίσαμε να αντικαταστήσουμε τον αντιδραστήρα κυκλικής διατομής, από Plexiglas, που φιλοξενούσε τη μικροβιακή κοινότητα έως τότε, με μία κωνική φιάλη, όγκου 5 λίτρων, όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 3.2.3. Η αλλαγή ήταν επιτυχής, καθώς η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώθηκε ακαριαία, λόγω της μείωσης του επιφανειακού αερισμού του συστήματος, από το πολύ στενότερο στόμιο, κυκλικής διατομής, της κωνικής φιάλης. Τελικά, η αλλαγή αυτή είχε ως αποτέλεσμα οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου να κυμαίνονται από 0,05 mg/l έως 0,15 mg/l, με μέσο όρο τιμών τα 0,09 mg/l.

Ωστόσο, από τις 02/01/2013 έως τις 24/01/2013, όπου και σταμάτησε η λειτουργία του συστήματος, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου αυξήθηκε και πάλι αγγίζοντας τη μέγιστη τιμή των 1,87 mg/l, με μέσο όρο τιμών τα 0,46 mg/l. Το συγκεκριμένο γεγονός, είναι σχεδόν βέβαιο ότι συνδέεται με την κακή ή και

αμελητέα κάποιες φορές ανάδευση του συστήματος, που άρχισε να παρατηρείται από τις 02/01/2013. Με άλλα λόγια, η καθίζηση της βιομάζας στον αντιδραστήρα, επέτρεπε σε ορισμένους μόνο μικροοργανισμούς να έρθουν σε επαφή με το διαλυμένο οξυγόνο και να το χρησιμοποιήσουν ως αποδέκτη ηλεκτρονίων, για τις μεταβολικές τους διεργασίες. Το παραπάνω, είχε ως αποτέλεσμα την ατελή κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου και κατ' επέκταση τη συσσώρευσή του στο σύστημα και, άρα, την ύπαρξη αερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό του.

Για όλους τους παραπάνω λόγους, θεωρούμε ότι η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του 3<sup>ου</sup> συστήματος διήρκεσε από τις 30/11/2012 έως τις 01/01/2013.

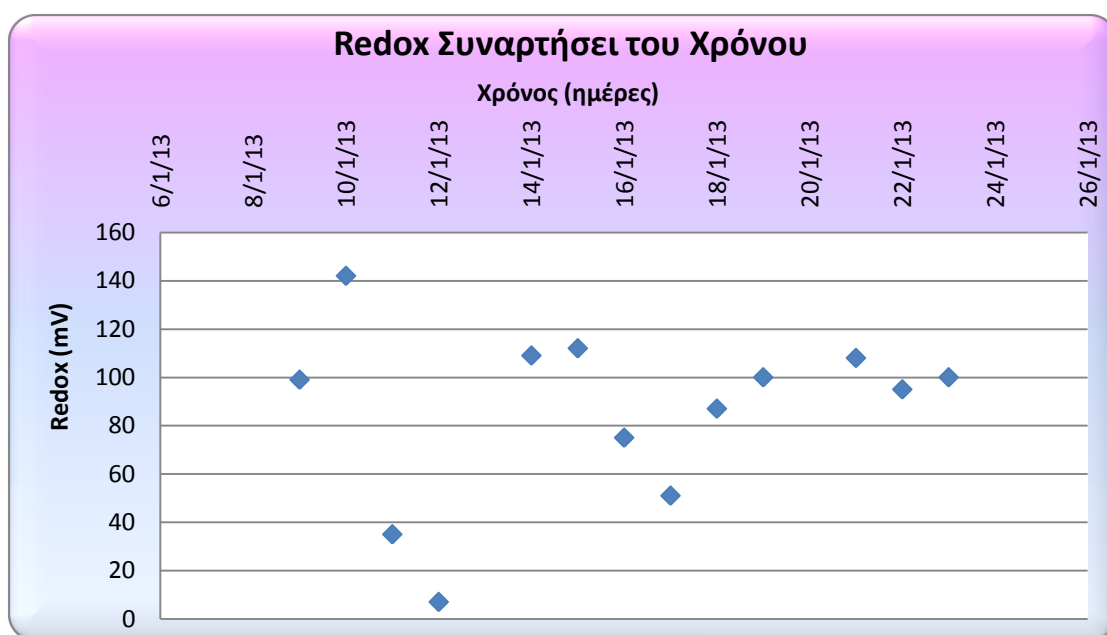
Τέλος, αξίζει να επισημάνουμε ότι καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του, 24/10/2012 – 24/01/2013, ο αντιδραστήρας ήταν προστατευμένος από την ηλιακή ακτινοβολία, με στόχο να παρεμποδιστεί η ανάπτυξη φωτοσυνθετικών αλγών στο εσωτερικό του, καθώς τα τελευταία πιθανόν να διέχεαν ποσότητες οξυγόνου στο περιεχόμενο ανάμικτο υγρό.

### **Οξειδοαναγωγικό Δυναμικό, Redox**

Για να επαληθεύσουμε την ύπαρξη ή μη των αναερόβιων συνθηκών, που διαπιστώσαμε παραπάνω από τις τιμές του DO, μετρούσαμε καθημερινά το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του συστήματος. Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.8, θετικές τιμές Redox μεγαλύτερες από +50mV δηλώνουν την ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου, τιμές από +50 mV έως -50 mV δηλώνουν την ύπαρξη ποσοτήτων νιτρικών ανιόντων, ενώ τιμές Redox μικρότερες από -50 mV δηλώνουν την επικράτηση αναερόβιων συνθηκών στο σύστημα.

Να διευκρινίσουμε ότι υπάρχει απώλεια πειραματικών τιμών του δυναμικού οξειδοαναγωγής έως τις 08/01/2013, που οφείλεται σε βλάβη του ηλεκτροδίου της συσκευής μέτρησης του Redox. Έτσι, στο 3<sup>ο</sup> σύστημα οι διαθέσιμες τιμές του Redox αντιστοιχούν στο χρονικό διάστημα από τις 09/01/2013 έως τις 24/01/2013, δηλαδή στο χρονικό διάστημα εκείνο που, όπως διαπιστώσαμε παραπάνω, επικρατούσαν

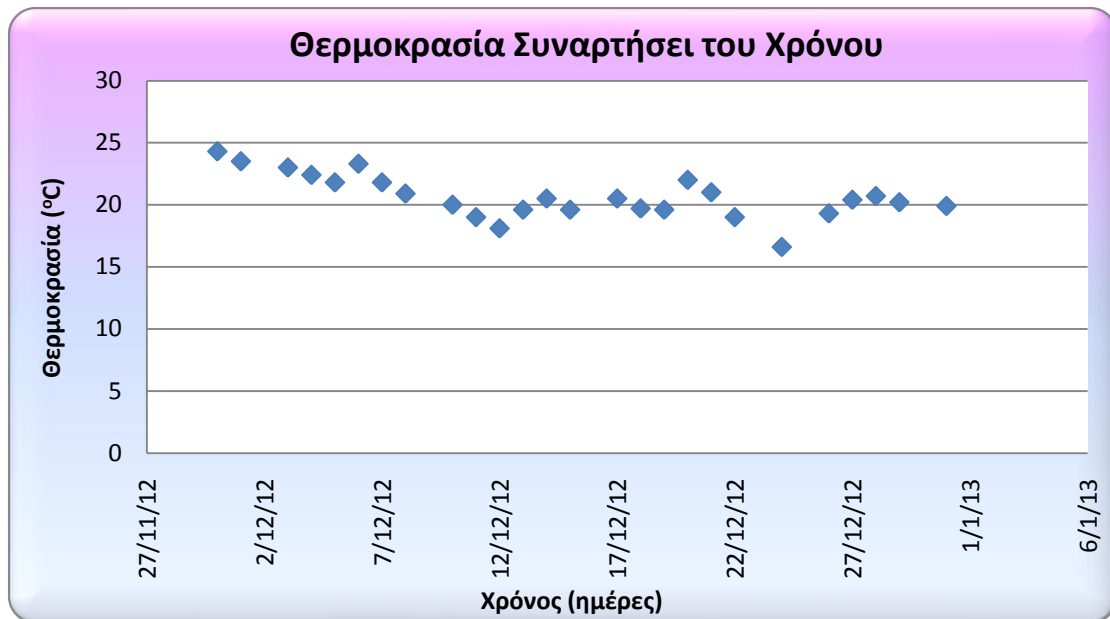
αερόβιες συνθήκες στον αντιδραστήρα. Πράγματι, η μέση τιμή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού ισούται με 86,15 mV, ενώ η πλειονότητα των τιμών του Redox είναι μεγαλύτερες από 50 mV. Τα παραπάνω αποδεικνύουν ότι τόσο το διαλυμένο οξυγόνο όσο και τα νιτρικά ιόντα που περιέχονταν στο νερό του Πολυτεχνείου δεν είχαν καταναλωθεί πλήρως με αποτέλεσμα την ύπαρξη αερόβιων συνθηκών στον αντιδραστήρα. Ακολούθως, στο διάγραμμα 4.45, παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του συστήματος.



Διάγραμμα 4.45: Χρονική διακύμανση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

### Θερμοκρασία, T

Ακόλουθα, παρουσιάζουμε τη γραφική απεικόνιση της θερμοκρασίας λειτουργίας του συστήματος συναρτήσεΙ του χρόνου (διάγραμμα 4.46).



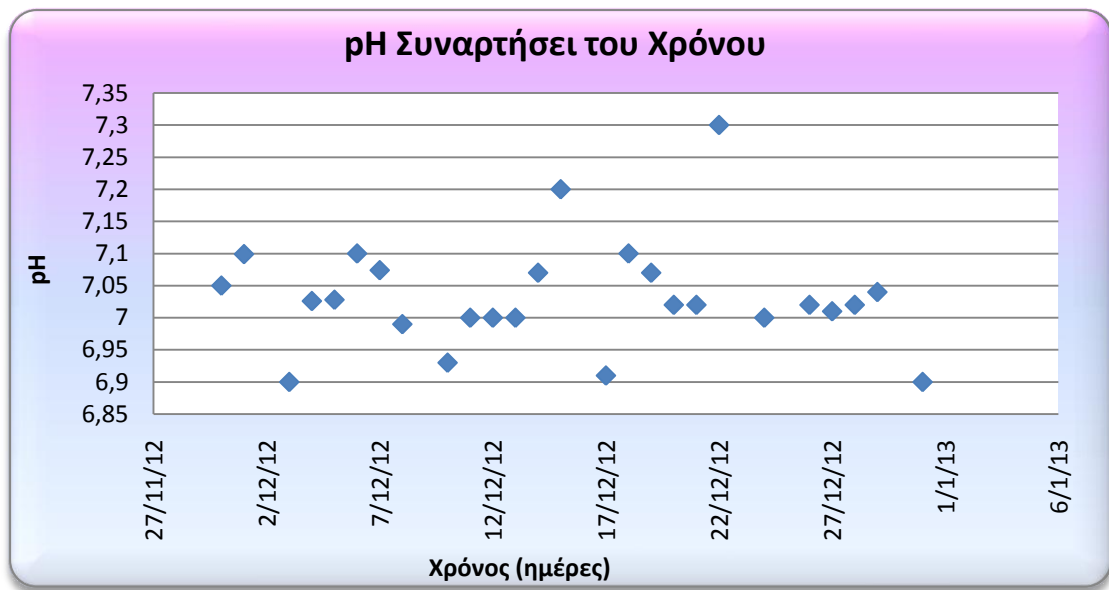
Διάγραμμα 4.46: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, διαπιστώνουμε ότι καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του 3<sup>ου</sup> συστήματος οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονταν από 16,6 °C έως 24,3 °C, ενώ η μέση θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος ισούται με 20,6 °C.

## pH

Όσον αφορά στο pH, η μέση τιμή του για το 3<sup>ο</sup> σύστημα είναι ίση με 7,03 ενώ κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων οι τιμές του pH δεν παρουσίαζαν μεγάλη διακύμανση και κυμαίνονταν από 6,9 έως 7,3. Αξίζει να παρατηρήσουμε τη χρονική του διακύμανση, όπως εκείνη παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.47.

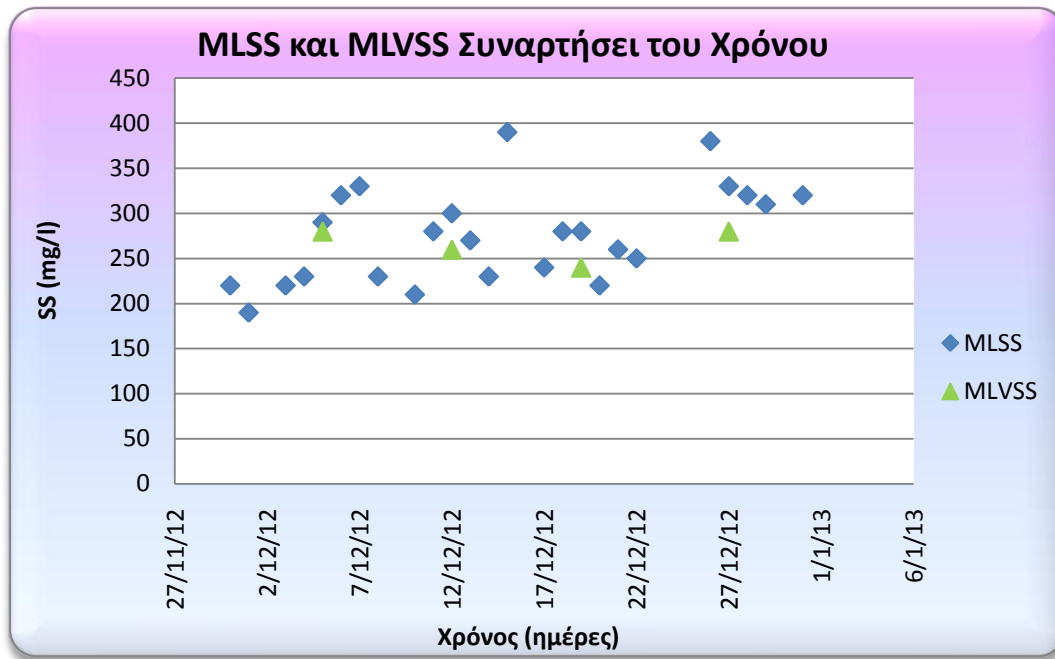




Διάγραμμα 4.47: Χρονική διακύμανση του pH για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

### Συγκέντρωση Ολικών και Ολικών Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών Ανάμικτου Υγρού

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι καθημερινές μετρήσεις της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών, MLSS, και των ολικών πτητικών αιωρούμενων στερεών, MLVSS, συναρτήσει του χρόνου (διάγραμμα 4.48).



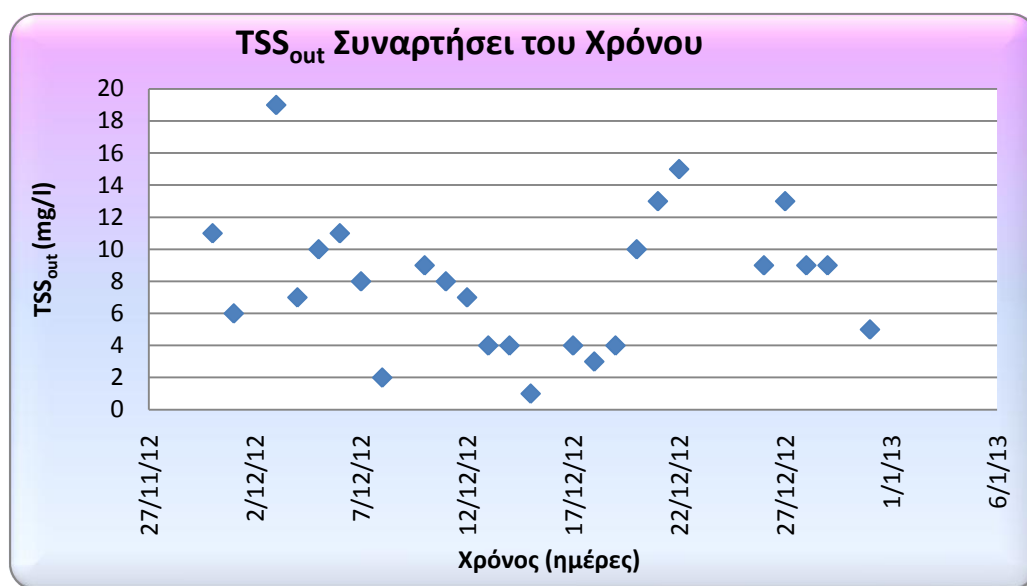
Διάγραμμα 4.48: Χρονική διακύμανση των MLSS και MLVSS για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Όπως βλέπουμε και στο παραπάνω γράφημα, οι τιμές της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών κυμαίνονται από 190 έως 390 mg/l, με μέση τιμή τα 276 mg/l, ενώ οι αντίστοιχες τιμές των ολικών πτητικών αιωρούμενων στερεών από 240 έως 280 mg/l, με μέσο όρο τιμών τα 265 mg/l. Παρατηρούμε, επίσης, ότι με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών αυξάνεται ελαφρά, αλλά με τρόπο μη σταθερό, που δεν μας επιτρέπει να εξάγουμε κάποιο συμπέρασμα.

Διαπιστώνουμε, τέλος, ότι οι τιμές της συγκέντρωσης των MLSS είναι σαφώς κατά πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες του 1<sup>ου</sup> και 2<sup>ου</sup> συστήματος, που μελετήθηκαν προηγουμένα, γεγονός αναμενόμενο λόγω της μειωμένης κατά το ήμισυ συγκέντρωσης υποστρώματος (COD = 100 mg/l), κάτι που όμως θα αναλύσουμε διεξοδικότερα παρακάτω.

## Συγκέντρωση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών Εκροής, TSS<sub>out</sub>

Όσον αφορά στη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο, TSS<sub>out</sub>, αυτή παίρνει τιμές από 2 έως 19 mg/l, με μέσο όρο τιμών τα 8 mg/l, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 4.49.

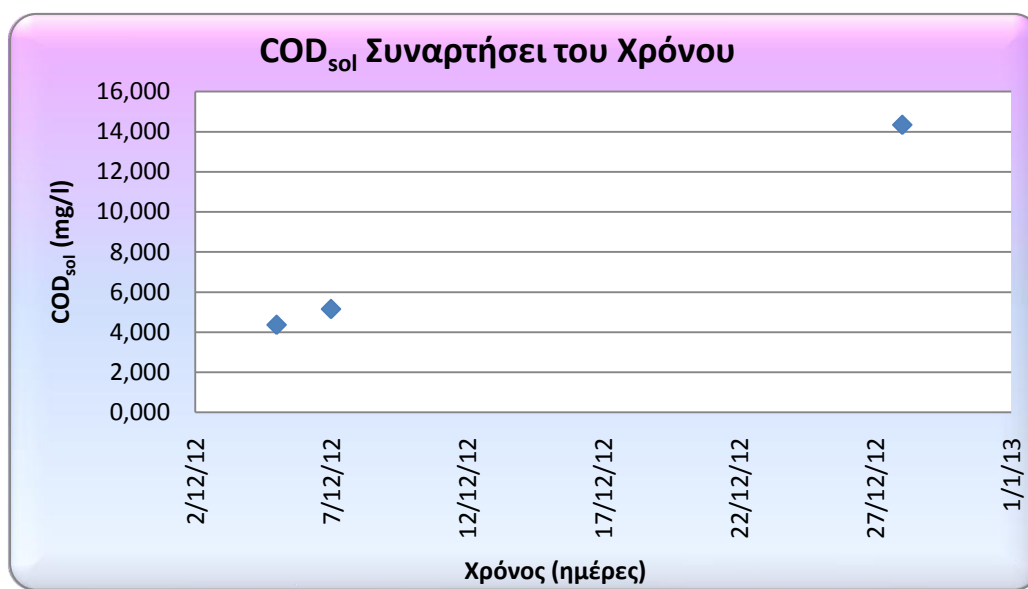


Διάγραμμα 4.49: Χρονική διακύμανση των TSS<sub>out</sub> για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Στο σημείο αυτό, να τονίσουμε ότι η αντικατάσταση του αρχικού αντιδραστήρα από την κωνική φιάλη, στις 29/11/2012, επηρέασε θετικά τη διαδικασία της καθίζησης της βιομάζας του συστήματος. Συμπεραίνουμε, κατ' επέκταση, ότι η γεωμετρία της κωνικής φιάλης, λόγω ύπαρξης κλίσης στα τοιχώματα αυτής, και το υλικό της, δηλαδή το γυαλί, λόγω μείωσης των δυνάμεων τριβής με τη βιομάζα, οδήγησε στην καλύτερη καθιζησιμότητα της βιομάζας και κατ' επέκταση στη μικρότερη μέση συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο.

## Συγκέντρωση Διαλυτού COD, COD<sub>sol</sub>

Στη συνέχεια, εξετάζουμε μία πολύ σημαντική λειτουργική παράμετρο του συστήματος, τη συγκέντρωση του διαλυτού COD, COD<sub>sol</sub>, στην έξοδο, της οποίας τη χρονική διακύμανση παραθέτουμε στο διάγραμμα 4.50.



Διάγραμμα 4.50: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης COD<sub>sol</sub> για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Παρατηρώντας το παραπάνω γράφημα, διαπιστώνουμε ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού COD κυμαίνονται από 4,4 mg/l έως 14,3 mg/l, με μέσο όρο τιμών τα 7,9 mg/l. Δεδομένου ότι το κάτω όριο ανίχνευσης της μεθόδου μέτρησης του COD ισούται με 15 mg/l, συμπεραίνουμε ότι καμία τιμή δεν το υπερβαίνει. Αυτό σημαίνει ότι πρακτικά όλο το υπόστρωμα καταναλώνεται από τη βιομάζα καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το ποσοστό απομάκρυνσης του COD<sub>sol</sub>.

$$E = \frac{(100 - 7,9) \text{ mg/l}}{100 \text{ mg/l}} = 92,1 \%$$

Η παραπάνω διαπίστωση μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το υπόστρωμα αποτελεί έναν από τους κυριότερους περιοριστικούς παράγοντες όσον αφορά στην ανάπτυξη της βιομάζας και στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου του συγκεκριμένου συστήματος. Τέλος, αξίζει να επισημάνουμε ότι η απώλεια πειραματικών μετρήσεων από 7/12/2012 έως 28/12/2012 οφείλεται στην έλλειψη των κατάλληλων αντιδραστηρίων.

### **Συγκέντρωση Πτητικών Λιπαρών Οξέων, VFA's**

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής λειτουργίας του συγκεκριμένου συστήματος δεν διαπιστώθηκαν χαμηλές τιμές pH ούτε χαμηλά ποσοστά κατανάλωσης  $COD_{sol}$ , γι' αυτό και δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) .

### **Υπολογισμός του Συντελεστή Μετατροπής Υποστρώματος σε Βιομάζα, Y**

Στη συνέχεια, υπολογίζουμε το μέσο συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα, Y, του συστήματος. Ο συντελεστής Y διακρίνεται σε παρατηρούμενο,  $Y_{\text{παρ}}$  ή  $Y_{\text{obs}}$ , και πραγματικό,  $Y_{\text{πραγμ}}$  ή  $Y_{\text{act}}$ . Πειραματικά, μετράται ο  $Y_{\text{παρ}}$  ενώ ο  $Y_{\text{πραγμ}}$  συνδέεται με τον πρώτο μέσω του συντελεστή φθοράς (ή θανάτου) των μικροοργανισμών, b. Ο b αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αποτελεί δείκτη της ταχύτητας της ενδογενούς αναπνοής (θανάτου).

$$Y_{\text{παρ}} = \frac{\left[ W * MLVSS + (Q - W) * TSS_{\text{out}} * \frac{MLVSS}{MLSS} \right]}{Q * (COD_{\text{tot,in}} - COD_{\text{sol,out}})}$$

$$Y_{\text{παρ}} = \frac{Y_{\text{πραγμ}}}{1 + b * \theta_c}$$

$$b = 0,03d^{-1} * 1,035^{(T-35)} \text{ (Νύκταρη, 2012)}$$

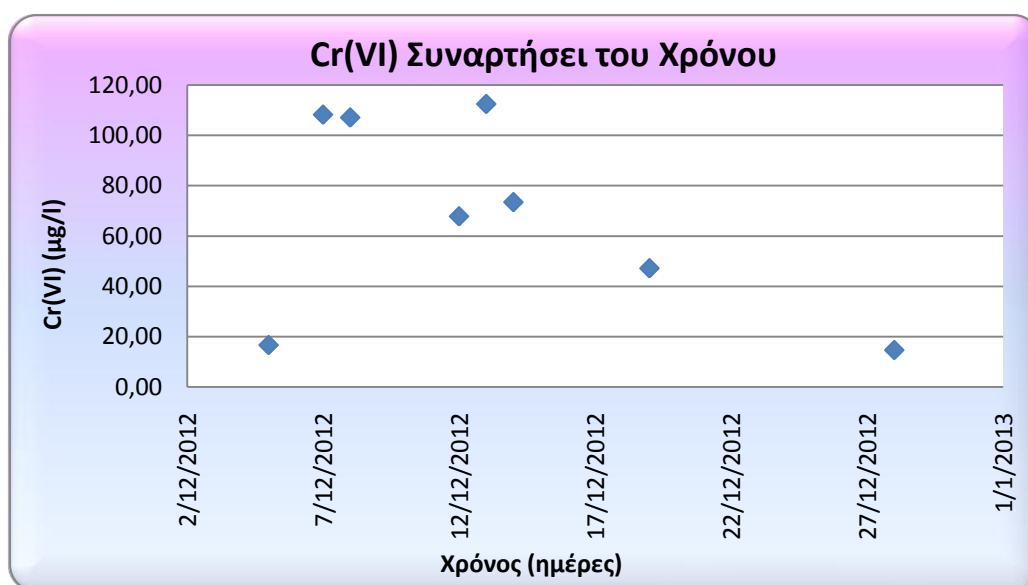
Για το σύστημα αυτό και ύστερα από εφαρμογή των παραπάνω τριών σχέσεων βρέθηκαν τα εξής αποτελέσματα:

- ✓  $Y_{\text{παρ}} = 0,49$
- ✓  $b = 0,019 \text{ d}^{-1}$
- ✓  $Y_{\text{πραγμ}} = 0,58$

Οι εν λόγω τιμές είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές που ανέρχονται σε  $0,2 \text{ mg VSS/mg COD}$  για αναερόβια συστήματα. Αξίζει να τονίσουμε ότι η ύπαρξη νιτρικών ιόντων, σε συγκέντρωση ίση με  $7 \text{ mg/l}$ , στο νερό του Ε.Μ.Π., με το οποίο τροφοδοτούνταν τα συστήματα, συνέβαλε στις αυξημένες τιμές του  $Y_{\text{παρ}}$  για το εν λόγω αναερόβιο σύστημα.

#### Συγκέντρωση Εξασθενούς Χρωμίου, Cr(VI)

Το αναερόβιο αυτό σύστημα, κατά τη μεγαλύτερη διάρκεια λειτουργίας του, δεν απομάκρυνε ικανοποιητικά το εξασθενές χρώμιο, γεγονός που απεικονίζεται γραφικά στο διάγραμμα 4.51.



Διάγραμμα 4.51: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης Cr(VI) για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Πράγματι, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο κυμαίνεται σε πολύ μεγάλο εύρος τιμών, από 14,7 µg/l έως 112,5 µg/l, με μέση τιμή τα 68,4 µg/l. Επιπλέον, η μορφή του παραπάνω γραφήματος πυροδοτεί τη σκέψη προς αναζήτηση και εύρεση κάποιου παράγοντα που εμποδίζει την κατανάλωση εξασθενούς χρωμίου από το συγκεκριμένο σύστημα.

Υπολογίζοντας την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου για την εγκλιματισμένη περίοδο λειτουργίας του συστήματος, τη βρίσκουμε ίση με **65,8 %**, όπως παρουσιάζεται ακόλουθα.

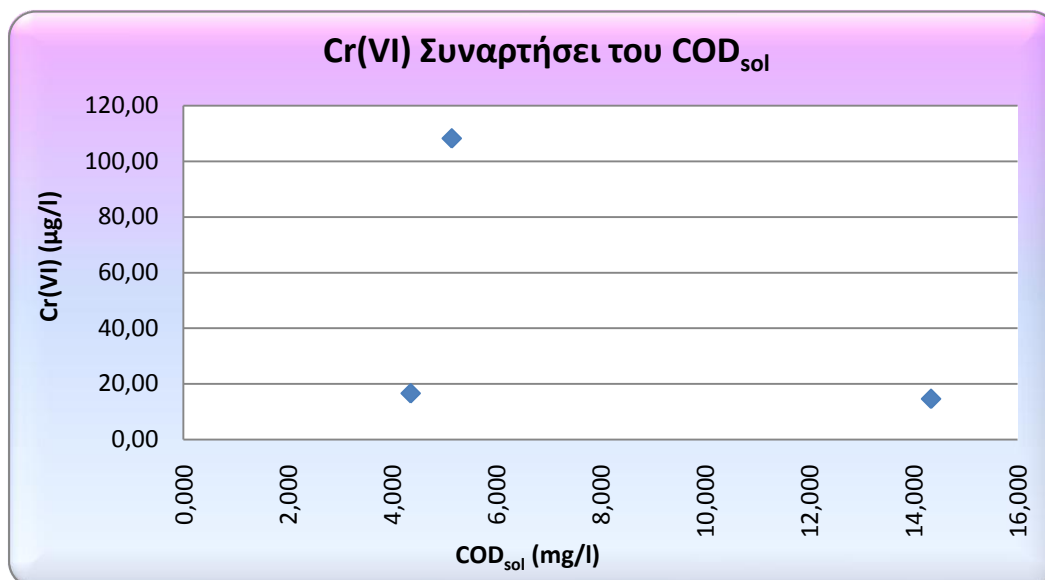
$$E = \frac{(200 - 68,4) \mu\text{g/l}}{200 \mu\text{g/l}} = 65,8 \%$$

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το να υπολογίσουμε την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, για το χρονικό διάστημα κατά το οποίο επικρατούσαν αερόβιες συνθήκες (02/01/2013 – 23/01/2013) στην κωνική φιάλη. Όπως φαίνεται παρακάτω, η τιμή της απόδοσης ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου είναι ίση με **27,6 %**.

$$E = \frac{(200 - 144,9) \mu\text{g/l}}{200 \mu\text{g/l}} = 27,6 \%$$

Κάνοντας την παραδοχή ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου είναι ο μόνος παράγοντας στον οποίο οφείλεται η αύξηση της απόδοσης κατά την εγκλιματισμένη περίοδο λειτουργίας, 30/11/2012 έως 01/01/2013, σε σχέση με τη χρονική περίοδο από 02/01/2013 έως 23/01/2013, εξάγουμε το συμπέρασμα ότι μείωση της συγκέντρωσης του DO κατά **80,4%** επιφέρει μείωση της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο κατά **52,8%** και αύξηση στην απόδοση απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά **38,2%**.

Επιπροσθέτως, απεικονίζεται γραφικά η συσχέτιση των δύο άρρηκτα συνδεδεμένων λειτουργικών παραμέτρων, της συγκέντρωσης διαλυτού COD στην έξοδο και της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο (διάγραμμα 4.52).



Διάγραμμα 4.52: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσσει της συγκέντρωσης COD<sub>sol</sub> για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Όπως προαναφέρθηκε, το υπόστρωμα (COD) αποτελεί έναν από τους βασικότερους περιοριστικούς παράγοντες για το συγκεκριμένο σύστημα, γεγονός που εμποδίζει τη μικροβιακή κοινότητα του τελευταίου από το να απομακρύνει επιτυχώς το εξασθενές χρώμιο. Συνοψίζοντας, καταλήγουμε στο λογικό και αναμενόμενο συμπέρασμα ότι η επάρκεια του υποστρώματος αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την επιτυχημένη λειτουργία του συγκεκριμένου αναερόβιου συστήματος.

Τέλος, υπολογίζουμε το λόγο της καταναλισκόμενης μάζας εξασθενούς χρωμίου προς την καταναλισκόμενη μάζα COD και τον βρίσκουμε ίσο με:

$$\frac{Cr_{καταν}^{6+}}{COD_{καταν}} = 1,32$$



#### 4.4.2. Πειράματα Προσδιορισμού Μέγιστων Ρυθμών Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου (Batch)

Κατά τη διάρκεια της εγκλιματισμένης περιόδου λειτουργίας του συστήματος, 30/11/2012 - 01/01/2013, διεξήγαμε ένα batch πείραμα, με σκοπό να αποκτήσουμε μία πιο σαφή και ξεκάθαρη εικόνα του συστήματος, σχετικά με την κατανάλωση του εξασθενούς χρωμίου και του διαλυτού COD, αλλά κυρίως των αντίστοιχων ρυθμών απομάκρυνσης. Το συγκεκριμένο batch πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 19 Δεκεμβρίου 2012, ύστερα από την αντικατάσταση του αντιδραστήρα από Plexiglas από τη γυάλινη κωνική φιάλη και πριν την εκδήλωση των προβλημάτων ανάδευσης, δηλαδή όσο το σύστημα λειτουργούσε υπό αναερόβιες συνθήκες. Κατά τη διάρκειά του, οι μετρήσεις λαμβάνονταν αρχικά κάθε μία ώρα για τις πρώτες τρεις ώρες μετά την τροφοδότηση του συστήματος, στη συνέχεια κάθε δύο ώρες και τελικά λαμβάνονταν μία μέτρηση στο τέλος του 24ώρου κύκλου (1440 min), δηλαδή το πρωί της επόμενης ημέρας. Στη συνέχεια παρατίθενται και αναλύονται τα πειραματικά δεδομένα σχετικά με τις επικρατούσες συνθήκες και με την εξαγωγή των ρυθμών απομάκρυνσης που μας ενδιαφέρουν.

##### **Συνθήκες Διεξαγωγής Batch Πειραμάτων**

Αρχικά, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH για το batch πείραμα, όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

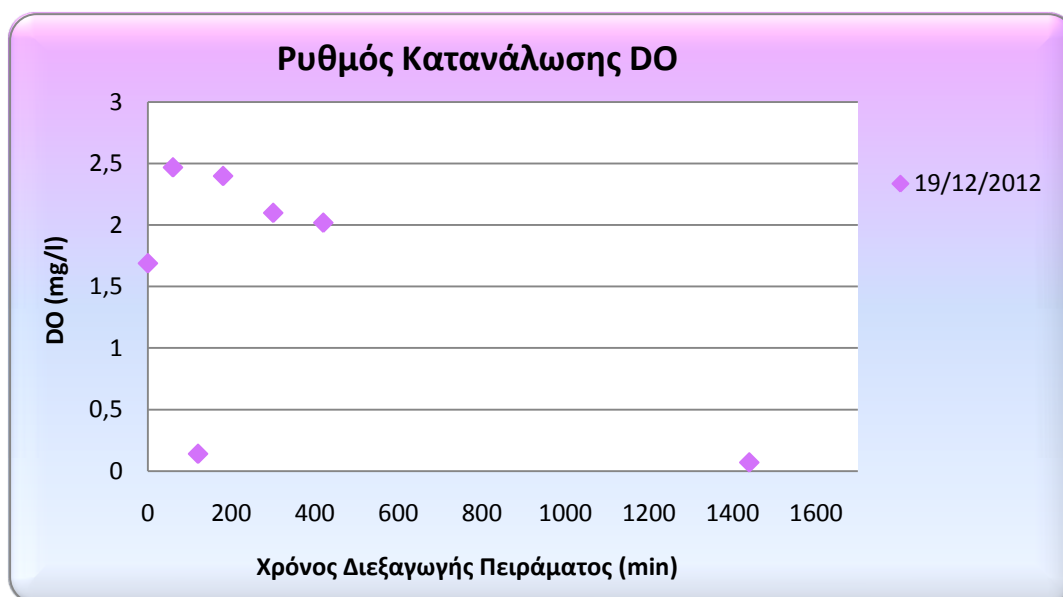
Πίνακας 4.7: Χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH για το batch πείραμα του 3<sup>ου</sup> συστήματος.

Χρόνος Διεξαγωγής Πειράματος (min)	Θερμοκρασία (°C) (19/12/2012)	pH (19/12/2012)
0	19,7	7,39
60	18,9	7,38
120	19,6	7,47
180	19,1	7,38
300	18,8	7,45
420	18,9	7,36

1440	22	7,02
------	----	------

Όπως διαπιστώνουμε από τα παραπάνω κατά τη διάρκεια του batch πειράματος η θερμοκρασία ήταν σχεδόν σταθερή και ίση με 19 °C, ενώ το pH δεν παρουσίασε μεγάλη διακύμανση και διατηρήθηκε σε υψηλές τιμές κυρίως από 7,36 μέχρι 7,47. Μόνη εξαίρεση αποτέλεσε η μέτρηση στο τέλος του κύκλου λειτουργίας (1440 min) καθώς η θερμοκρασία ήταν αυξημένη (22 °C) αλλά το pH μειωμένο (7,02) συγκριτικά με τις υπόλοιπες τιμές.

Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση του DO για το batch πείραμα, όπως φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.53: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου για το batch πείραμα του 3<sup>ου</sup> συστήματος.

Παρατηρώντας το παραπάνω γράφημα, διαπιστώνουμε ότι η κατανάλωση του DO λαμβάνει χώρα με πολύ αργό ρυθμό κατά τη διάρκεια του batch πειράματος, πιθανότατα λόγω της μικρής συγκέντρωσης του εισερχόμενου υποστρώματος και δε μηδενίζεται παρά μόνο στο τέλος του κύκλου λειτουργίας. Να επισημάνουμε ότι για το συγκεκριμένο batch πείραμα δεν υπάρχουν τιμές Redox, διότι είχε παρουσιαστεί βλάβη στο ηλεκτρόδιο της συσκευής μέτρησης του Redox.

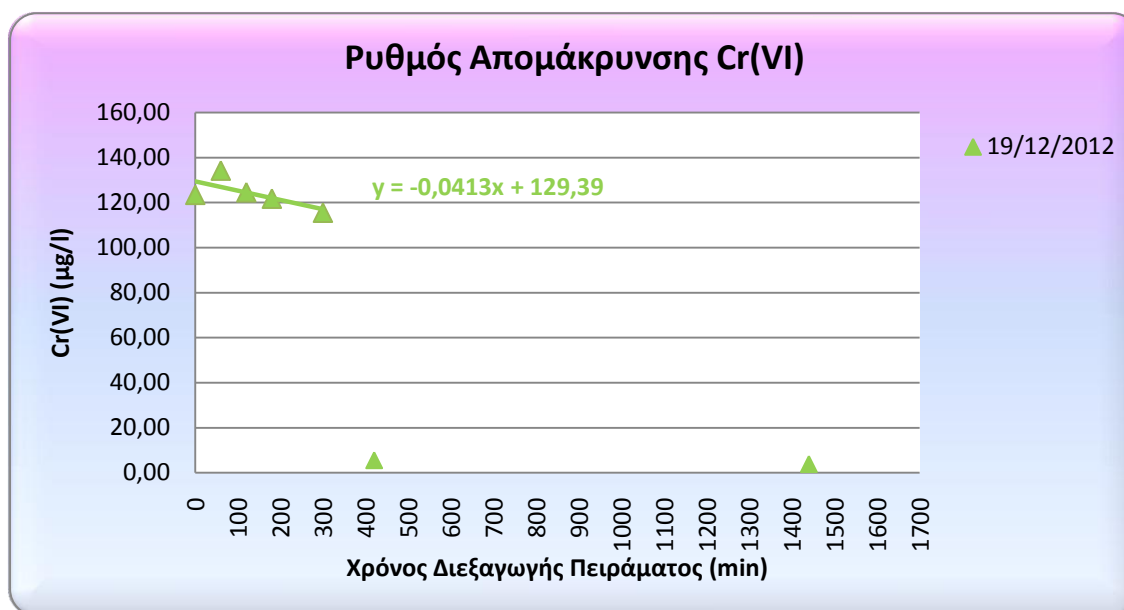
## Ρυθμός Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου

Αρχικά, θα μελετήσουμε το ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από το τρίτο σύστημα. Η πρώτη μέτρηση αντιστοιχεί σε δείγμα που λήφθηκε τη χρονική στιγμή  $t = 0 \text{ min}$ , δηλαδή αμέσως μετά την τροφοδότηση του συστήματος. Η αναμενόμενη τιμή συγκέντρωσης  $\text{Cr(VI)}$ , στο συνολικό όγκο του αντιδραστήρα, για την πρώτη μέτρηση ισούται με:

$$[\text{Cr(VI)}]_{\text{συστ.}} = \frac{[\text{Cr(VI)}]_{\text{IN}} * Q_{\text{υπερκ}}}{V_{\text{ολ}}} = \frac{200 \frac{\mu\text{g Cr(VI)}}{\text{l}} * 2,9 \text{ l}}{5 \text{ l}} = 116 \mu\text{g Cr(VI)/l}$$

Το παραπάνω αποτέλεσμα, είναι η τιμή που θα μετρούσαμε αν το σύστημα λειτουργούσε και αναδεύονταν υπό ιδανικές συνθήκες από την πρώτη στιγμή της τροφοδότησής του, γεγονός πρακτικά ανέφικτο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζουμε τη χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, για το batch πείραμα που έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της εγκλιματισμένης περιόδου λειτουργίας του συστήματος (διάγραμμα 4.54).



Διάγραμμα 4.54: Κατανάλωση  $\text{Cr(VI)}$  κατά τη διάρκεια των τριών batch πειραμάτων του 3<sup>ου</sup> συστήματος.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 4.54, διαπιστώνουμε ότι στο batch πείραμα της 19<sup>ης</sup> Δεκεμβρίου η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι πλήρης, αγγίζει δηλαδή μηδενικές τιμές συγκεντρώσεων. Η εν λόγω διαπίστωση είναι λογική καθώς στις 19 Δεκεμβρίου επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες στο σύστημα, διότι είχε αντικατασταθεί ο αντιδραστήρας από Plexiglas από τη γυάλινη κωνική φιάλη και δεν είχε ακόμη παρατηρηθεί κάποιο πρόβλημα σχετικό με την ανάδευση. Παρατηρούμε, επίσης, ότι το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του Cr(VI) καταναλώθηκε εντός των πρώτων 7 h (420 min).

Αφού επιβεβαιώθηκαν, τα όσα συμπεράναμε στην προηγούμενη παράγραφο, υπολογίζουμε παρακάτω την απόδοση απομάκρυνσης Cr(VI) για το πείραμα batch.

- **19/12/2012 (batch πείραμα)**

$$E_{19/12/2012} = \frac{(200 - 3,9)\mu gCr(VI)/l}{200 \mu gCr(VI)/l} * 100\% = \mathbf{98,1\%}$$

Το ανωτέρω αποτέλεσμα είναι σαφώς αναμενόμενο και επιβεβαιώνει το σχολιασμό του διαγράμματος 4.54.

Στη συνέχεια, υπολογίζουμε το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου ανηγμένο ανά g VSS, για το batch πείραμα, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης ευθείας, από το διάγραμμα 4.54.

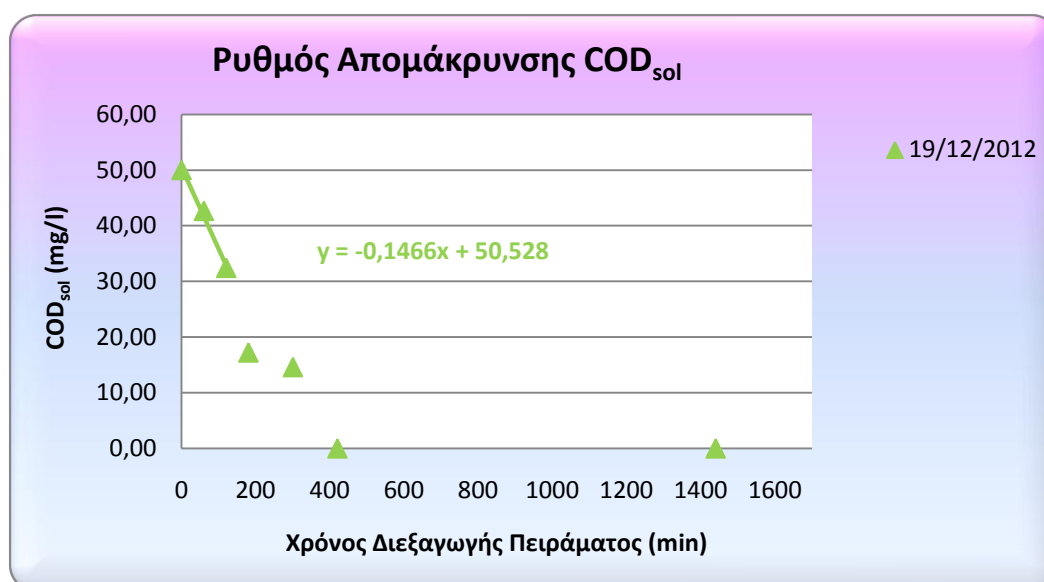
- **19/12/2012 (batch πείραμα)**

$$= \frac{0,0413 \frac{\mu gCr(VI)}{l * min} * 60 \frac{min}{h}}{240 * 10^{-3} \frac{gVSS}{l}} = 10,33 \frac{\mu gCr(VI)}{h * gVSS}$$

Με βάση την ανωτέρω τιμή, εξαγάγουμε το συμπέρασμα ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) του τρίτου συστήματος είναι ιδιαίτερα υψηλός και υπερτριπλάσιος από αυτούς του 1<sup>ου</sup> και 2<sup>ου</sup> συστήματος.

### Ρυθμός Απομάκρυνσης Διαλυτού COD

Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD, COD<sub>sol</sub>, κατά τη διάρκεια του batch πειράματος (διάγραμμα 4.55).



Διάγραμμα 4.55: Κατανάλωση COD<sub>sol</sub> κατά τη διάρκεια του batch πειράματος του 3<sup>ου</sup> συστήματος.

Όπως είναι εμφανές και από το ανωτέρω γράφημα, το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του διαλυτού COD καταναλώνεται μέσα στις πρώτες τρεις ώρες (180 min) από τη στιγμή της τροφοδοσίας του συστήματος στο συγκεκριμένο batch πείραμα. Επίσης, μετά την πάροδο των πρώτων επτά ωρών (420 min) η συγκέντρωση του COD<sub>sol</sub> είναι απόλυτα μηδενική. Επαληθεύτηκαν, έτσι, τα συμπεράσματα της προηγούμενης παραγράφου, ότι δηλαδή το διαλυτό COD καταναλώνεται πλήρως και αποτελεί σημαντικό περιοριστικό παράγοντα του συστήματος. Προς

επαλήθευση των παραπάνω, υπολογίζουμε την απόδοση απομάκρυνσης του διαλυτού COD για το συγκεκριμένο batch πείραμα.

- **19/12/2012 (batch πείραμα)**

$$E_{19/12/2012} = \frac{(200 - 0,0)mgCOD/l}{200 mgCOD/l} * 100\% = \mathbf{100,0\%}$$

Πράγματι, η απόδοση του συστήματος ως προς την κατανάλωση του  $COD_{sol}$  αγγίζει το 100% , πρόκειται δηλαδή για πλήρης κατανάλωση του υποστρώματος από τη μικροβιακή κοινότητα.

Στη συνέχεια, υπολογίζουμε το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης  $COD_{sol}$  ανηγμένο ανά g VSS, για το batch πείραμα, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης ευθείας, από το διάγραμμα 4.55.

- **19/12/2012 (batch πείραμα)**

$$\frac{0,1466 \frac{mgCOD}{l * min} * 60 \frac{min}{h}}{240 * 10^{-3} \frac{gVSS}{l}} = 36,65 \frac{mgCOD}{h * gVSS}$$

Παρατηρούμε ότι για το εν λόγω batch πείραμα ο ρυθμός κατανάλωσης  $COD_{sol}$  εμφανίζει ιδιαίτερα αυξημένη τιμή, όπως άλλωστε και ο αντίστοιχος ρυθμός απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.

### 4.4.3. Πειράματα Ολικού Χρωμίου

Τα τελευταία ερωτήματα που μένει να απαντήσουμε σχετικά με το συγκεκριμένο αναερόβιο σύστημα σχετίζονται με τη δυνατότητα τήρησης των ορίων για πόσιμο ή αρδευτικό νερό και με την περιεκτικότητα της ιλύος σε χρώμιο, καθώς και με ενδεχόμενη διάθεσή της για αγροτική χρήση. Κρίναμε, έτσι, σκόπιμο να διεξάγουμε πειράματα απομάκρυνσης ολικού και διαλυτού χρωμίου καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος, μετρώντας τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο και στο υπερκείμενο υγρό και τη συγκέντρωση του διαλυτού χρωμίου σε διηθημένο δείγμα υπερκείμενου υγρού. Ο διαχωρισμός της σωματιδιακής και διαλυτής φάσης γίνεται κάνοντας την παραδοχή ότι η διηθημένη έξοδος του συστήματος (διήθηση με τη χρήση μεμβράνης μεγέθους πόρων 0,45 μm) αποτελεί τη διαλυτή φάση.

#### Ολικό Χρώμιο στο Ανάμικτο Υγρό

Όσον αφορά στη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό, για την εγκλιματισμένη περίοδο λειτουργίας, μετρήθηκε και βρέθηκε ίση με 1025 μg/l, τιμή σαφέστατα πολύ μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, με την οποία τροφοδοτείται καθημερινά το σύστημα. Κάτι τέτοιο είναι απόλυτα λογικό κι αναμενόμενο, δεδομένου ότι οι μικροοργανισμοί συσσωρεύουν στο εσωτερικό τους χρώμιο, κατά κανόνα υπό τη μορφή του τρισθενούς. Η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη και άμεσα εξαρτώμενη από το χρόνο παραμονής των στερεών, πράγμα που σημαίνει ότι αυξανόμενου του χρόνου παραμονής των στερεών αυξάνεται και η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα. Όμως, η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα εξαρτάται προφανώς και από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS. Με άλλα λόγια, αυξανόμενης της συγκέντρωσης των MLSS, αυξάνεται και η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα.

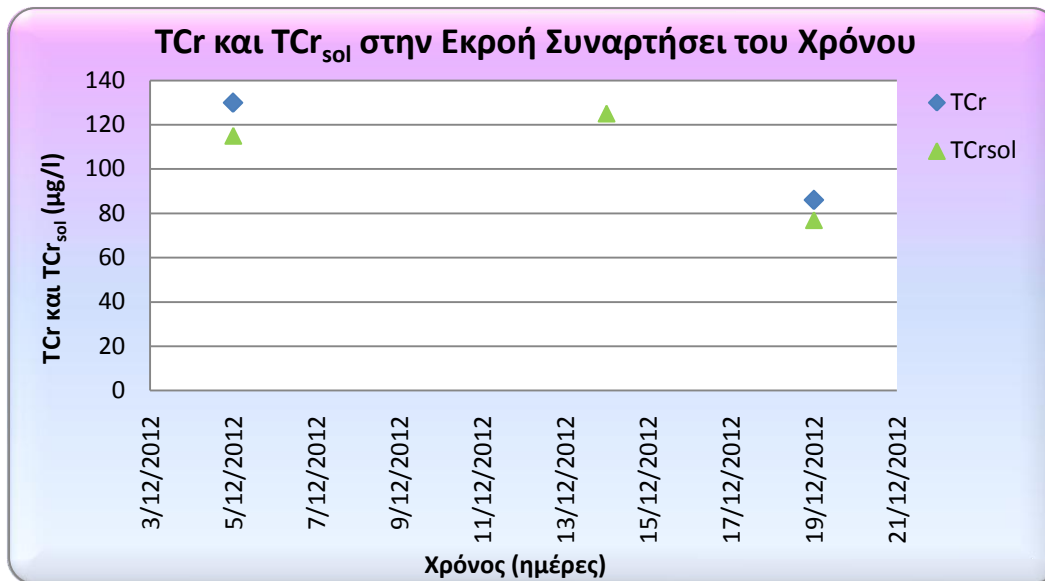
Επίσης, μένει ακόμη να μελετήσουμε την ενδεχόμενη διάθεση της παραγόμενης ιλύος για αγροτική χρήση, με κριτήριο τη συγκέντρωση χρωμίου στην

λύ και ανώτατο όριο αυτής τα 500 mg Cr/kg MLSS. Όμως, η συγκέντρωση χρωμίου στην λύ υπολογίζεται μέσω του σωματιδιακού χρωμίου, το οποίο αποτελεί άθροισμα του σωματιδιακού τρισθενούς και του σωματιδιακού εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο, το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο σε αναερόβια συστήματα μετρήθηκε σε παλαιότερες διπλωματικές εργασίες και βρέθηκε ίσο με 1,7 ng Cr(VI)/mg TSS (Νύκταρη, 2012) και 0,8 ng Cr(VI)/mg TSS (Καλδής, 2012), δηλαδή ουσιαστικά αμελητέο. Έτσι, το μέγεθος που εμείς θα εξετάσουμε είναι η συγκέντρωση του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στην λύ, καθώς, όπως εξηγήσαμε, το σωματιδιακό εξασθενές και το διαλυτό χρώμιο που βρίσκεται αποθηκευμένο στο εσωτερικό της βιομάζας, είναι πρακτικά μηδενικά. Έτσι, όσον αφορά στη συγκέντρωση σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στην λύ για την εγκλιματισμένη περίοδο λειτουργίας, μετρήθηκε και βρέθηκε ίση με 3138 mg Cr(III)<sub>par</sub>/kg MLSS. Είναι προφανές πως η τιμή αυτή ξεπερνά κατά πολύ τα όρια αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης λύος που είναι τα 500 mg Cr/kg MLSS. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η διάθεση της λύος του συστήματος σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων αν και δεν τίθεται θέμα τοξικότητάς της, αφού το χρώμιο βρίσκεται με τη μορφή του τρισθενούς, που δεν είναι τοξικό.

#### Ολικό Χρώμιο στο Υπερκείμενο Υγρό

Όπως προαναφέραμε, όσον αφορά στο ολικό χρώμιο της εξόδου, έγιναν αναλύσεις και στο υπερκείμενο υγρό και σε διηθημένο δείγμα αυτού. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων του υπερκείμενου υγρού μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με το ολικό χρώμιο της εξόδου, ενώ αυτά του διηθημένου υπερκείμενου υγρού σχετικά με το διαλυτό χρώμιο της εξόδου. Στο διάγραμμα 4.56 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού και διαλυτού χρωμίου στην έξοδο του συστήματος.





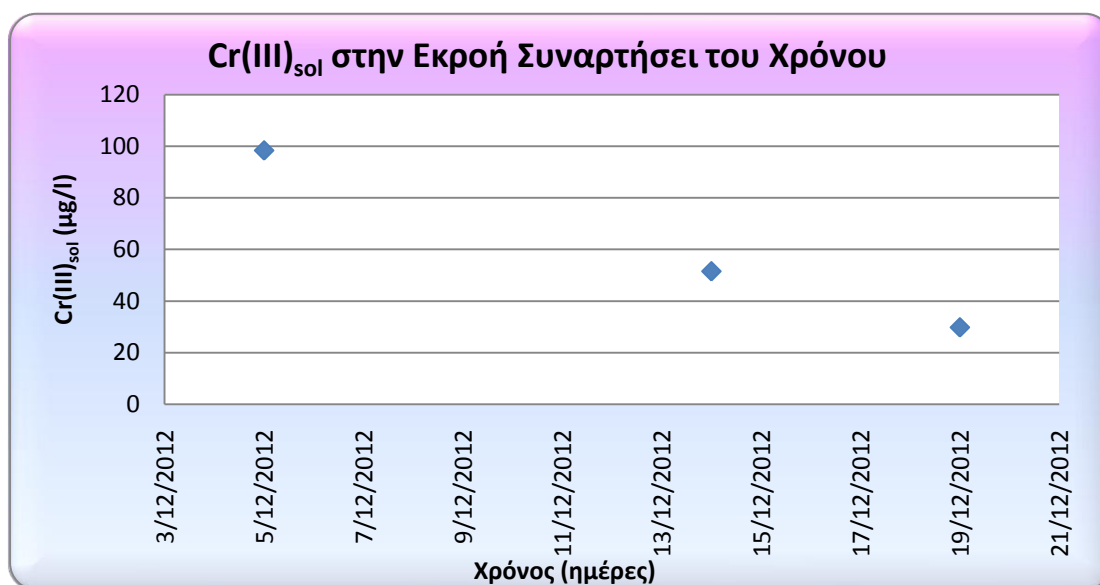
Διάγραμμα 4.56: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Σύμφωνα με το παραπάνω γράφημα, διαπιστώνουμε ότι οι τιμές συγκέντρωσης του διαλυτού χρωμίου είναι σταθερά μικρότερες από τις αντίστοιχες του ολικού, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων. Όσον αφορά στο ολικό χρώμιο, η μέση τιμή της συγκέντρωσής του στο υπερκείμενο υγρό ισούται με 108 μg/l, ενώ από τις τιμές συγκέντρωσης, η μία υπερβαίνει τα 100 μg/l ενώ η δεύτερη όχι. Ως εκ τούτου, η μη διηθημένη έξοδος δεν πληροί τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο, για χρήση του ως αρδευτικό νερό που είναι τα 100 μg Cr/l. Επιπλέον, ούτε το διηθημένο δείγμα εξόδου πληροί, τα συγκεκριμένα όρια, μιας και η μέση συγκέντρωση του ολικού διαλυτού χρωμίου ανέρχεται στα 105,7 μg/l και οι τιμές συγκέντρωσης, πλην μίας, υπερβαίνουν τα 100 μg/l.

Ακόμη, αξίζει να σχολιάσουμε ότι η κατά κανόνα φθίνουσα πορεία των τιμών της συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην έξοδο, (διάγραμμα 4.56) ακολουθεί σχεδόν πιστά την πορεία της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο (διάγραμμα 4.51).

Επιπλέον, σύμφωνα και με το παραπάνω διάγραμμα, διαπιστώνουμε ότι οι τιμές συγκέντρωσης του ολικού διαλυτού χρωμίου είναι σταθερά μικρότερες από

αυτές του ολικού, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων. Συγκρίνοντας τις τιμές του εξασθενούς χρωμίου που παρουσιάσαμε στο διάγραμμα 4.51 με αυτές του διαλυτού χρωμίου στο διάγραμμα 4.56, διαπιστώνουμε ότι οι πρώτες είναι μικρότερες από τις δεύτερες. Αυτό συμβαίνει διότι το διαλυτό χρώμιο συνίσταται από το εξασθενές και το διαλυτό τρισθενές χρώμιο. Έτσι, αυτή η διαφορά που παρατηρούμε μεταξύ των τιμών του διαλυτού και του εξασθενούς χρωμίου αντιστοιχεί στο διαλυτό τρισθενές χρώμιο. Ο όρος «διαλυτό» χρησιμοποιείται κατά παράβαση για να χαρακτηρίσει το τρισθενές χρώμιο, καθώς το τελευταίο βρίσκεται υπό τη μορφή κολλοειδών και μικροκολλοειδών σωματιδίων, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν από τη διαλυτή φάση με χρήση διωλιστηρίου, όπως έδειξε προγενέστερη εργασία (Καλδής, 2012). Στη συνέχεια, παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην εκροή για το τρίτο σύστημα.



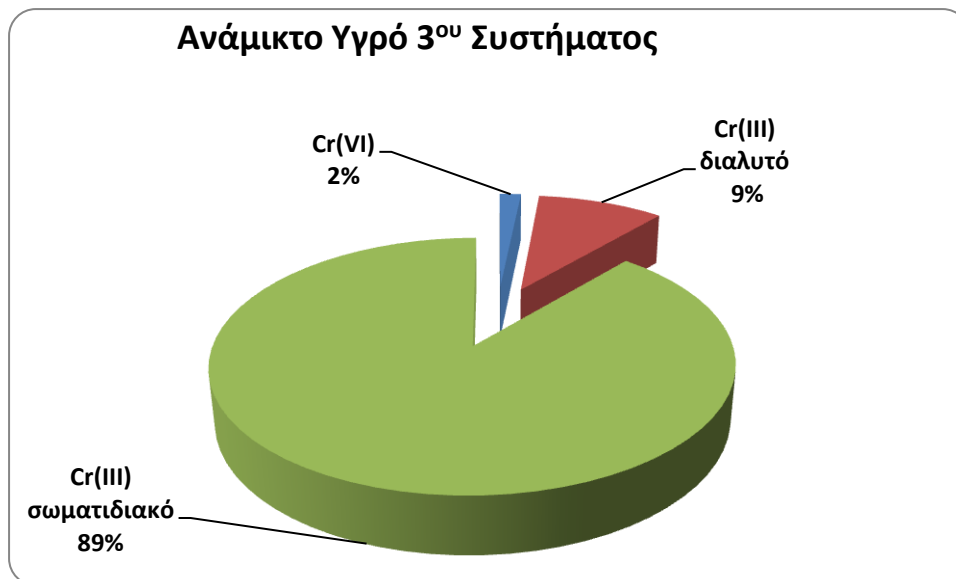
Διάγραμμα 4.57: Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην εκροή για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου κυμαίνονται από 29,8 µg/l έως 98,4 µg/l, με μέση τιμή τα 59,9 µg/l. Είναι εμφανές, ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην έξοδο μειώνονται, γενικά, με την πάροδο του χρόνου, ενδεχομένως λόγω αύξησης της θερμοκρασίας.

#### 4.4.4. Ποσοστιαία Κατανομή Μορφών Χρωμίου Στο Σύστημα

Το χρώμιο, όπως έχει ήδη αναλυθεί και στο θεωρητικό μέρος, απαντάται σε δύο μορφές, στο εξασθενές ( $\text{Cr}^{6+}$ ) και το τρισθενές ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται σχεδόν πάντα σε διαλυτή μορφή, ενώ το τρισθενές κυρίως σε σωματιδιακή. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει μια πολύ μικρή πιθανότητα να συναντήσουμε εξασθενές χρώμιο σε σωματιδιακή μορφή, ενώ είναι αρκετά πιο πιθανό να συναντήσουμε τρισθενές χρώμιο σε διαλυτή μορφή. Για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και την ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου, θεωρούμε αμελητέο το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο, κάτι που ούτως ή άλλως δεν απέχει πολύ από την πραγματικότητα. Συνεπώς, το ολικό χρώμιο είναι στην ουσία το άθροισμα του εξασθενούς, του σωματιδιακού τρισθενούς και του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου. Έτσι, το ολικό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας το εξασθενές από το ολικό χρώμιο ανάμικτου υγρού, ενώ για τον υπολογισμό του σωματιδιακού, δηλαδή του τρισθενούς χρωμίου αφαιρείται από το ολικό χρώμιο του ανάμικτου υγρού το ολικό διαλυτό της εξόδου. Τέλος, το διαλυτό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας από το ολικό τρισθενές χρώμιο το σωματιδιακό τρισθενές.

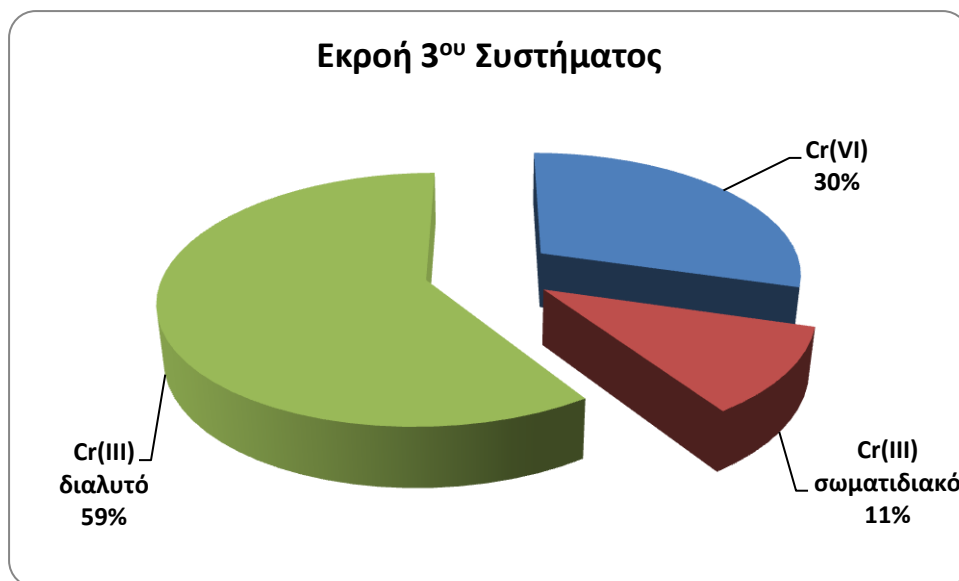
Στη συνέχεια, παρατίθεται το διάγραμμα 4.58, το οποίο απεικονίζει τη σύσταση του ολικού χρωμίου από τις τρεις μορφές του, στο ανάμικτο υγρό του συστήματος.



Διάγραμμα 4.58: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Είναι προφανές στο παραπάνω γράφημα, ότι η μορφή που επικρατεί στο ανάμικτο υγρό του συστήματος είναι αυτή του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου, που αντιστοιχεί σε ποσοστό 89%. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι λαμβάνει χώρα αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο από τους μικροοργανισμούς, το οποίο συσσωρεύεται στη βιομάζα. Στη συνέχεια, διαπιστώνουμε ότι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο αντιστοιχεί σε χαμηλό ποσοστό, που είναι ίσο με 9%. Τέλος, το ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου είναι αρκετά χαμηλό και ισούται με 2%. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο, καθώς όπως εξετάσαμε στις προηγούμενες παραγράφους, κατά τη διάρκεια της εγκλιματισμένης περιόδου λειτουργίας το 3<sup>ο</sup> σύστημα απομάκρυνε το εξασθενές χρώμιο με μέτρια επιτυχία, με την αντίστοιχη απόδοση απομάκρυνσης να ισούται με το χαμηλό ποσοστό του 65,8 %.

Στη συνέχεια, ακολουθεί το διάγραμμα 4.59, το οποίο απεικονίζει τη σύσταση του ολικού χρωμίου από τις τρεις μορφές του, στην έξοδο του συστήματος.

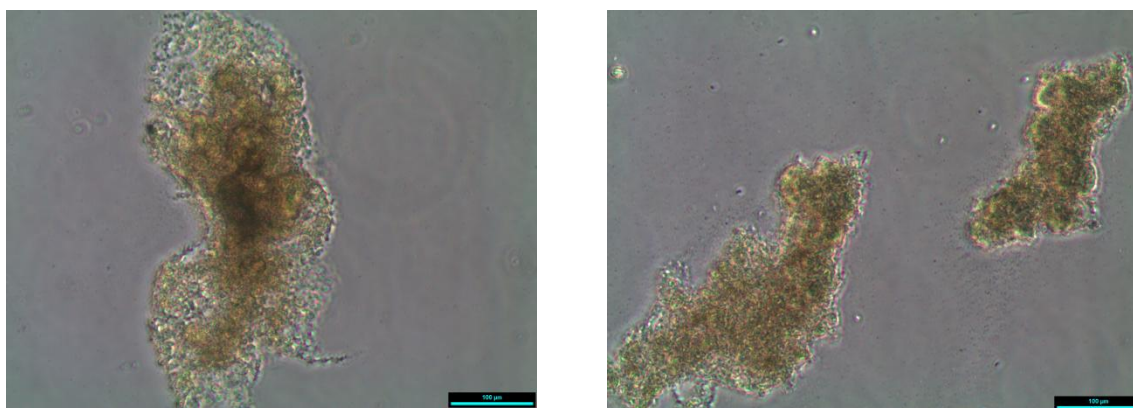


Διάγραμμα 4.59: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην εκροή για το 3<sup>ο</sup> σύστημα.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 4.59, διαπιστώνουμε ότι στην έξοδο του συστήματος, η επικρατούσα μορφή χρωμίου είναι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο, με ποσοστό 59%. Ακόμη, το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο αντιστοιχεί σε ποσοστό ίσο με 11%, τιμή πολύ χαμηλότερη από την αντίστοιχη του ανάμικτου υγρού. Η μείωση αυτή που εμφανίζει η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου συμφωνεί με τη χαμηλή τιμή της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο, που είναι ίση με 8 mg/l. Τέλος, το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο αντιστοιχεί στο 30% του συνολικού χρωμίου, φαίνεται δηλαδή αυξημένο συγκριτικά με αυτό του ανάμικτου υγρού. Ωστόσο, η αύξηση αυτή, δεν αφορά στη συγκέντρωση του εξασθενούς αλλά στο ποσοστό αυτού και οφείλεται ξεκάθαρα στη μείωση του σωματιδιακού τρισθενούς στην έξοδο.

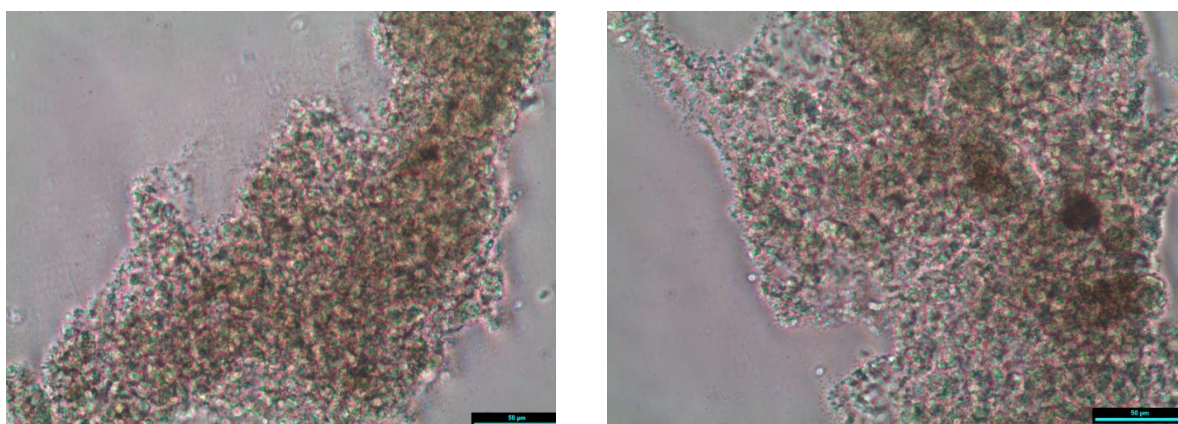
#### 4.4.5. Μικροσκοπική Παρατήρηση Μικροβιακής Κοινότητας

Εκτός από τη μελέτη των βασικών παραμέτρων του συστήματος, έλαβε χώρα και μικροσκοπική παρατήρηση των μικροοργανισμών που αποτελούν τη μικροβιακή κοινότητα του συστήματος. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας της συναδέλφου Χιουρέα Βασιλικής, πόνημα της οποίας αποτελούν και οι παρακάτω εικόνες.



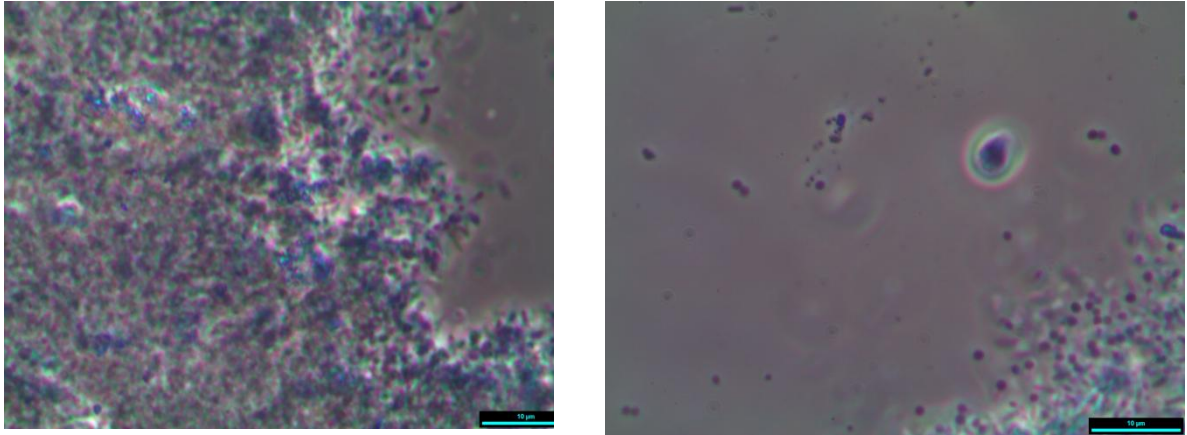
Εικόνες 4.7: Βιοκροκίδες του 3<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 10x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 100μm).

Από τις παραπάνω εικόνες, παρατηρούμε ότι οι μικροοργανισμοί του 3ου συστήματος αναπτύσσονται δημιουργώντας βιοκροκίδες οι οποίες είναι συμπαγείς αλλά μικρές, ενώ υπάρχουν και ελεύθερα κύτταρα εκτός των βιοκροκίδων.



Εικόνες 4.8: Βιοκροκίδες του 3<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 20x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 50μm).

Σύμφωνα με τις ανωτέρω εικόνες, επιβεβαιώνουμε τα όσα παρατηρήσαμε προηγουμένως σχετικά με τη συμπαγή δομή των βιοκροκίδων.



Εικόνα 4.9: Βιοκροκίδες του 3<sup>ου</sup> συστήματος με τεχνική αντίθεσης φάσεως και μεγέθυνση 100x (η ράβδος κάτω δεξιά της κάθε φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 10µm).

Από τις παραπάνω εικόνες, διαπιστώνουμε ότι η κατανομή των μικροοργανισμών, όσον αφορά στο σχήμα και το μέγεθός τους, είναι σχετικά ομοιόμορφη. Επίσης, με βάση τη δεξιά ανωτέρω εικόνα, επαληθεύουμε την ύπαρξη ελεύθερων κυττάρων εκτός των βιοκροκίδων, όπως παρατηρήσαμε και παραπάνω.

#### 4.5. Σύγκριση των Τριών Αναερόβιων Συστημάτων Βιολογικής Απομάκρυνσης Cr(VI)

Ύστερα από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων των λειτουργικών παραμέτρων καθενός από τα τρία συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, κρίνεται σκόπιμη η σύγκρισή τους αφού πρώτα παρουσιαστούν συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.8: Συγκεντρωτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων των λειτουργικών παραμέτρων για τα τρία συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI).

Λειτουργικές Παράμετροι	Πρώτο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και $\theta_c = 10$ d		Δεύτερο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και $\theta_c = 20$ d	Τρίτο Σύστημα: Αναερόβιο Σύστημα με $\theta_c = 10$ d
	1 <sup>η</sup> Φάση	2 <sup>η</sup> Φάση		
Παροχή Εισόδου (l) (προς επεξεργασία)	2,5	2,5	2,5	2,9
COD <sub>IN</sub> (mg /l)	200	200	200	100
Cr(VI) <sub>IN</sub> (mg /l)	200	200	200	200
pH	6,9	6,7	6,96	7,03
T (°C)	22,7	19,7	21,1	20,6
DO (mg /l)	0,07	0,06	0,07	0,09
Redox (mV)	-163	-343	-167,5	--
MLSS (mg /l)	957	789	1016	276
MLVSS (mg /l)	940	753	871	265
TSS <sub>out</sub> (mg /l)	40	26	46	8
Cr(VI) Εκροής (μg /l)	0,47	38,56	1,7	68,4
% Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI)	99,8	80,7	99,2	65,8
Μέσος Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης Cr(VI) (μg Cr(VI)/ h/ g VSS)	--	19,7	12,6	10,3
Διαλυτό COD Εκροής (mg/l)	67	141	37,49	7,9
% Ποσοστό Απομάκρυνσης COD	66,5	29,5	81,3	92,1
Μέσος Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης COD (mg COD/ h/ g VSS)	--	20,35	26,75	36,65



$Y_{\text{παρ}}$ (mg VSS/ mg COD)	0,42	0,77	0,16	0,49
$\text{Cr}^{6+}_{\text{κατ}} / \text{COD}_{\text{κατ}}$	1,47	2,73	1,22	1,32

Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε πως η μέση τιμή του pH διαμορφώνεται στο ίδιο επίπεδο για όλα τα συστήματα, με μόνη εξαίρεση τη 2<sup>η</sup> φάση του πρώτου συστήματος λόγω της συσσώρευσης VFAs στο εσωτερικό του. Όσον αφορά στη θερμοκρασία, το δεύτερο και τρίτο σύστημα χαρακτηρίζονται από πολύ κοντινές μέσες τιμές, ενώ η 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος διαφέρουν αρκετά αφού όπως προαναφέρθηκε η θερμοκρασία αποτελεί το κριτήριο διαχωρισμού της λειτουργικής περιόδου του 1<sup>ου</sup> συστήματος σε δύο φάσεις. Επίσης, η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου ανέρχεται στην ίδια, πρακτικά μηδενική, μέση τιμή για όλα τα συστήματα. Ακόμη, οι τιμές του Redox συμφωνούν και επιβεβαιώνουν τα δεδομένα για τη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου.

Επιπλέον, η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών εμφανίζει τη μέγιστη μέση τιμή της στο 2<sup>ο</sup> σύστημα λόγω του αυξημένου χρόνου παραμονής των στερεών ( $\theta_c = 20$  d) και την ελάχιστη στο 3<sup>ο</sup> σύστημα αφ' ενός λόγω της μειωμένης κατά το ήμισυ συγκέντρωσης υποστρώματος (COD = 100 mg/l) αφ' ετέρου λόγω της ύπαρξης ενός κύκλου τροφοδοσίας σε αντίθεση με τους τρεις κύκλους τροφοδοσίας των υπόλοιπων δύο συστημάτων.

Η συγκέντρωση του υποστρώματος στην εκροή, μετρήθηκε ιδιαίτερα αυξημένη στη 2<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος λόγω αναχαίτισης του σταδίου της μεθανογένεσης, ατελούς κατανάλωσης του διαλυτού COD και κατ' επέκταση συσσώρευσής του στο σύστημα. Η 1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος εμφανίζει την αμέσως πιο μειωμένη μέση τιμή συγκέντρωσης του υποστρώματος στην εκροή ενώ ακολουθεί το 2<sup>ο</sup> και τέλος το 3<sup>ο</sup> σύστημα. Η προαναφερθείσα κατάταξη πειραματικών αποτελεσμάτων είναι σαφώς εύλογη, καθώς κατά την 1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος η μεθανογένεση δεν αναχαιτίζονταν όπως στη 2<sup>η</sup> φάση και το

υπόστρωμα απομακρύνονταν σύμφωνα με τις μεταβολικές ανάγκες της μικροβιακής κοινότητας. Επίσης, το 2<sup>ο</sup> σύστημα, έχοντας ίδια συγκέντρωση COD<sub>IN</sub> αλλά διπλάσιο χρόνο παραμονής στερεών από το 1<sup>ο</sup>, κατανάλωνε σε μεγαλύτερο βαθμό το υπόστρωμα με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του υποστρώματος στην εκροή να πάρει τιμή σχεδόν υποδιπλάσια από αυτήν του 1<sup>ου</sup> συστήματος. Τέλος, το 3<sup>ο</sup> σύστημα απομάκρυνε πρακτικά πλήρως το υπόστρωμα, αφού η μέση τιμή συγκέντρωσης είναι χαμηλότερη από το κάτω όριο της μεθόδου μέτρησης του COD<sub>sol</sub>, και δεδομένου ότι η συγκέντρωση COD<sub>IN</sub> ήταν ίση με 100 mg/l, συμπεραίνουμε ότι η συγκέντρωση υποστρώματος αποτέλεσε περιοριστικό παράγοντα στην ανάπτυξη της βιομάζας του συστήματος.

Ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης COD<sub>sol</sub> επιτυγχάνεται από το 3<sup>ο</sup> σύστημα ενώ ακολουθεί το 2<sup>ο</sup> και τέλος το 1<sup>ο</sup> (2<sup>η</sup> φάση). Η κατάταξη αυτή ακολουθεί την αντίστοιχη για τα ποσοστά απομάκρυνσης COD<sub>sol</sub>, δηλαδή σε υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης COD<sub>sol</sub> αντιστοιχούν υψηλότεροι ρυθμοί απομάκρυνσης COD<sub>sol</sub>. Πράγματι, το 3<sup>ο</sup> σύστημα που εμφάνισε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης COD<sub>sol</sub>, καθώς τροφοδοτούνταν με τη μικρότερη συγκέντρωση υποστρώματος (COD<sub>sol</sub>=100 mg/l), εμφάνισε και το μεγαλύτερο ρυθμό απομάκρυνσης COD<sub>sol</sub>.

Ο παρατηρούμενος συντελεστής παραγωγής βιομάζας,  $Y_{\text{παρ}}$ , για το 2<sup>ο</sup> σύστημα ισούται με 0,16 mg VSS/mg COD και βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τις βιβλιογραφικά αναμενόμενες τιμές που ανέρχονται σε 0,2 mg VSS/mg COD για αναερόβια συστήματα. Επιπλέον, οι τιμές του  $Y_{\text{παρ}}$  είναι παραπλήσιες για το 3<sup>ο</sup> σύστημα και την 1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος και ισούται με 0,49 και 0,42 mg VSS/mg COD αντίστοιχα, τιμές ελαφρώς μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές για αναερόβια συστήματα. Αυτό συμβαίνει διότι η 1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος εμφάνιζε μεγάλη τιμή συγκέντρωσης υποστρώματος στην εκροή (πιθανόν λόγω μείωσης του υδραυλικού χρόνου παραμονής), γεγονός που οδήγησε σε μαθηματική αύξηση του λόγου που ισούται με το  $Y_{\text{παρ}}$ . Όσον αφορά στη 2<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος, η τιμή του  $Y_{\text{παρ}}$  εμφανίζεται αρκετά αυξημένη καθώς ισούται με 0,77 mg VSS/mg COD. Η αυξημένη τιμή του  $Y_{\text{παρ}}$  ενδεχομένως να προκύπτει από την αυξημένη τιμή συγκέντρωσης υποστρώματος στην εκροή, η οποία οφείλεται

αφενός στη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, λόγω της τριπλής τροφοδοσίας, αφετέρου στη συσσώρευση των VFAs στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ωστόσο, αξίζει να τονίσουμε ότι η ύπαρξη νιτρικών ιόντων, σε συγκέντρωση ίση με 7 mg/l, στο νερό του Ε.Μ.Π., με το οποίο τροφοδοτούνταν τα συστήματα, συνέβαλε στις αυξημένες τιμές του  $Y_{\text{par}}$  για τα δύο από τα τρία αναερόβια συστήματα.

Επιπροσθέτως, οι υψηλότερες μέσες τιμές για το ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, αντιστοιχούν στην 1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος και στο 2<sup>ο</sup> σύστημα και υπερβαίνουν το 99%. Η 2<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος εμφανίζει την αμέσως χαμηλότερη τιμή απόδοσης που ισούται με 80,7%, ενώ τέλος το 3<sup>ο</sup> σύστημα εμφανίζει τη μικρότερη μέση τιμή απόδοσης, η οποία είναι ίση με 65,8%. Συνοψίζοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI) που φαίνεται να υπερτερούν έναντι των υπολοίπων είναι τόσο το αναερόβιο σύστημα τριπλής τροφοδοσίας,  $COD_{IN}=200$  mg/l,  $\theta_c = 10$  d και μέσης θερμοκρασίας 22,7 °C (1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος) όσο και το αναερόβιο σύστημα τριπλής τροφοδοσίας,  $COD_{IN}=200$  mg/l και  $\theta_c = 20$  d (2<sup>ο</sup> σύστημα) διότι επεξεργάζονται τριπλάσιο όγκο ρυπασμένου νερού στον ίδιο υδραυλικό χρόνο παραμονής (24 h) κι επιτυγχάνουν πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και κατ' επέκταση πλήρη αναγωγή του σε τρισθενές. Πράγματι, σύμφωνα με μετρήσεις που έγιναν σε προγενέστερα συστήματα, σχετικά με την προσρόφηση του εξασθενούς στη βιομάζα ( $Cr^{6+}_{\text{par}}$ ) διαπιστώθηκε ότι είναι πολύ χαμηλή και συνεπώς πρακτικά έχουμε πλήρη αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο και όχι προσρόφηση.

Στη συνέχεια, θα συγκρίνουμε τα πειραματικά αποτελέσματα της συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων, VFAs, για το 1<sup>ο</sup> και το 2<sup>ο</sup> σύστημα βιολογικής επεξεργασίας, με τη βοήθεια του παρακάτω πίνακα. Αξίζει να τονίσουμε ότι ενώ προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις του οξικού, του προπιονικού, του βουτυρικού και του ισοβουτυρικού οξέος, όπως είδαμε στην ανάλυση του κάθε συστήματος ξεχωριστά, παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις μόνο των δύο πρώτων, καθώς οι τιμές των δύο τελευταίων είναι πρακτικά μηδενικές. Επιπλέον,

επισημαίνουμε ότι δεν κρίθηκε σκόπιμο να λάβουν χώρα μετρήσεις VFAs για το 3<sup>ο</sup> σύστημα, γι' αυτό και δεν παρατίθενται παρακάτω.

Πίνακας 4.9 : Συγκεντρωτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης των VFAs για το 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI).

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Πρώτο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και $\theta_c = 10$ d (2 <sup>η</sup> φάση)				Δεύτερο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και $\theta_c = 20$ d			
	Οξικό Οξύ (mg/l)	Προπιονικό οξύ (mg/l)	COD <sub>sol</sub> (mg/l)	pH	Οξικό οξύ (mg/l)	Προπιονικό οξύ (mg/l)	COD <sub>sol</sub> (mg/l)	pH
16/1/2013	60,56	3,08	189,70	6,79	--	--	--	--
18/1/2013	51,69	2,51	105,10	6,80	--	--	--	--
21/2/2013	--	--	--	--	--	--	--	--
1/3/2013	--	--	--	--	--	--	--	--
8/3/2013	--	--	--	--	4,93	4,90	89,69	6,90
20/3/2013	--	--	--	--	11,33	5,13	77,08	6,96
29/3/2013	--	--	--	--	11,84	7,04	57,66	7,02

Με βάση τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης VFAs και COD<sub>sol</sub> και οι χαμηλότερες τιμές pH αντιστοιχούν στη 2<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος. Η διαπίστωση αυτή είναι άκρως αναμενόμενη αφού, στο συγκεκριμένο σύστημα, η διαδικασία της μεθανογένεσης αναχαιτίστηκε με αποτέλεσμα τη συσσώρευση VFAs στο εσωτερικό του. Τέλος, οι αυξημένες τιμές των VFAs είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με αυξημένες τιμές διαλυτού COD και χαμηλές τιμές pH.

Επιπλέον, κρίνουμε απαραίτητο να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των πειραμάτων ολικού χρωμίου για τα τρία συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, με τη βοήθεια του παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.10: Συγκεντρωτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων του ολικού χρωμίου για τα τρία συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI).

Λειτουργικές Παράμετροι	Πρώτο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και $\theta_c = 10 \text{ d}$		Δεύτερο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και $\theta_c = 20 \text{ d}$	Τρίτο Σύστημα: Αναερόβιο Σύστημα με $\theta_c = 10 \text{ d}$
	1 <sup>η</sup> Φάση	2 <sup>η</sup> Φάση		
Ολικό Χρώμιο στο Ανάμικτο Υγρό (μg/l)	3712,50	1585,00	3348,00	1025,00
Ολικό Χρώμιο Εκροής (μg/l)	104,00	120,00	92,80	108,00
Ολικό Διαλυτό Χρώμιο Εκροής (μg/l)	60,67	65,75	27,40	105,70
Απόδοση Συστήματος ως προς το Ολικό Χρώμιο Εκροής (%)	48,00	40,00	53,60	46,00
Απόδοση Συστήματος ως προς το Ολικό Διαλυτό Χρώμιο Εκροής (%)	69,67	67,13	86,30	47,15

Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, η μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό αντιστοιχεί στην 1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος, με αμέσως χαμηλότερη τιμή αυτήν του δεύτερου συστήματος, με μικρή όμως διαφορά. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι άκρως λογικά και αναμενόμενα, καθώς πρόκειται για τα δύο συστήματα στα οποία λάμβανε χώρα με μεγαλύτερη επιτυχία η βιοχημική αναγωγή του Cr(VI) προς σωματιδιακό Cr(III). Την πιο χαμηλή τιμή εμφάνισε το 3<sup>ο</sup> σύστημα καθώς απομάκρυνε στο μικρότερο βαθμό, από τα άλλα συστήματα το Cr(VI) και κατ' επέκταση δεν το ανήγαγε σε σωματιδιακό τρισθενές σε εφάμιλλο ποσοστό. Επιπλέον, οι χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή, όπως ήταν αναμενόμενο, αντιστοιχούν στο 2<sup>ο</sup> σύστημα το οποίο απομάκρυνε πρακτικά 100% τον εισερχόμενο ρύπο. Αυτός είναι και ο λόγος που το 2<sup>ο</sup> σύστημα παρουσιάζει τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή. Οι αμέσως υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην

εκροή είναι αυτές της 1<sup>ης</sup> φάσης του 1<sup>ου</sup> συστήματος, το οποίο εμφανίζει και τα αμέσως χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή, καθώς αποτελεί ένα εξίσου επιτυχημένο σύστημα όσον αφορά στην απομάκρυνση του Cr(VI). Τέλος, οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή αντιστοιχούν στο 3<sup>ο</sup> σύστημα, το οποίο εμφανίζει και τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου στην εκροή, που ισούνται με 46% και 47,15%. Όπως είναι εμφανές πρόκειται για το λιγότερο επιτυχημένο σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI), που δεν ενδείκνυται να εφαρμοστεί ως μέθοδος απορρύπανσης, κυρίως λόγω της μειωμένης εισερχόμενης συγκέντρωσης υποστρώματος, η οποία αποτέλεσε και το βασικό περιοριστικό παράγοντα του συστήματος.

Συνοψίζοντας και σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, η κατάταξη των συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI), ξεκινώντας από το περισσότερο και καταλήγοντας στο λιγότερο επιτυχημένο, έχει ως εξής:

1. Δεύτερο Σύστημα, Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και  $\theta_c = 20$  d.
2. Πρώτο Σύστημα, Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και  $\theta_c = 10$  d (με πιο επιτυχημένη την 1<sup>η</sup> Φάση με  $T_{average} = 22,7$  °C και λιγότερο επιτυχημένη τη 2<sup>η</sup> Φάση με  $T_{average} = 19,7$  °C).
3. Τρίτο Σύστημα, Αναερόβιο Σύστημα με  $\theta_c = 10$  d και COD = 100 mg/l.

#### 4.6. Σύγκριση των Τριών Αναερόβιων Συστημάτων Βιολογικής Απομάκρυνσης Cr(VI) με Συστήματα Παλαιότερων Εργαστηριακών Μελετών

Για τη λεπτομερέστερη και βαθύτερη αξιολόγηση της λειτουργίας των αναερόβιων συστημάτων της παρούσας εργασίας, κρίνεται σκόπιμη η σύγκριση αυτών με προγενέστερα συστήματα εργαστηριακής κλίμακας, τα οποία λειτούργησαν στο πλαίσιο άλλων μεταπτυχιακών και προπτυχιακών διπλωματικών εργασιών (Νύκταρη, 2012; Καβαλλάρη, 2012; Καλδής, 2012; Μπερτόλη 2013) και σχετίζονταν με το επιστημονικό πεδίο της βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση εξασθενούς και ολικού χρωμίου. Η σύγκριση των συστημάτων θα βασιστεί μόνο στις εν λόγω εργασίες, καθώς στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές σε εφαρμογές βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα.

Συνοπτικά, τα συστήματα εργαστηριακής κλίμακας που θα παρουσιαστούν και θα συγκριθούν παρακάτω είναι τα εξής:

- ✓ Πέντε (5) Ανοξικά – Αναερόβια Συστήματα
- ✓ Τρία (3) Αναερόβια - Αερόβια Συστήματα
- ✓ Οχτώ (8) Αναερόβια Συστήματα
- ✓ Ένα (1) Αναερόβιο Διπλής Τροφοδοσίας Συστήματα
- ✓ Ένα (1) Ανοξικό - Αναερόβιο Τριπλής Τροφοδοσίας Συστήματα
- ✓ Τρία (3) Αναερόβια Τριπλής Τροφοδοσίας Συστήματα

Πίνακας 4.11: Συνοπτική παρουσίαση των λειτουργικών παραμέτρων και των δεδομένων απομάκρυνσης χρωμίου των συστημάτων εργαστηριακής κλίμακας.

	Ανοξικό-Αναερόβιο	Αναερόβιο/Αερόβιο			Ανοξικό / Αερόβιο		Αναερόβιο			Αναερόβιο Διπλής Τροφοδοσίας	Αναερόβιο				Ανοξικό / Αναερόβιο		Ανοξικό /Αναερόβιο Τριπλής Τροφοδοσίας	Αναερόβιο Τριπλής Τροφοδοσίας, θc = 10 d		Αναερόβιο Τριπλής Τροφοδοσίας, θc = 20 d	Αναερόβιο, θc =10 d
		5,2	10,4	7,8	5	5	2,9	2,9	2,9		2,9	2,9	2,9	2,9	3,1	3,1		3*2,5=7,5	1 <sup>η</sup> Φάση		
Παροχή Εισόδου (l/d)	5	5,2	10,4	7,8	5	5	2,9	2,9	2,9	2*2,8=5,6	2,9	2,9	2,9	2,9	3,1	3,1	3*2,5=7,5	3*2,5=7,5	3*2,5=7,5	3*2,5=7,5	2,9
Σύσταση Υποστρώματος	Γάλα	Γάλα	Γάλα	Γάλα	Γάλα	Γάλα	Γάλα	Γάλα	Γάλα	Γάλα	80% ζάχαρη 20% γάλα	80% ζάχαρη 20% γάλα	80% ζάχαρη 20% γάλα	80% ζάχαρη 20% γάλα	90% ζάχαρη 10% γάλα	90% ζάχαρη 10% γάλα	90% ζάχαρη 10% γάλα	90% ζάχαρη 10% γάλα	90% ζάχαρη 10% γάλα	90% ζάχαρη 10% γάλα	90% ζάχαρη 10% γάλα
θc (days)	3	3	3	3	3	3	10	10	10	6,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	10
COD <sub>IN</sub> (mg/l)	200	200	100	133,3	200	400	200	200	200	200	200	200	200	200	200	150	200	200	200	200	100
Cr(VI) <sub>IN</sub> (μg/l)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	300	200	200	200	200	200	200	200	200
T (°C)	29,9	18,4	21,9	28,04	18,5	23,6	17,4	12	33,8	32,2	23	33	18.6	18.6	20,2	22,12	21,1	22,7	19,7	21,1	20,6
pH	7,5	7,8	7,8	7,7	7,9	7,8	7,3	7,3	7,4	7,3	6,9-7,3	6,9-7,3	6,9-7,3	6,9-7,3	6,95	7,07	6,95	6,9	6,7	6,96	7,03
MLSS (mg/l)	240	222	140	210	215	370	604,4	724,4	463,9	390	571	469	624	694	623,2	517,84	736,6	957	789	1016	276
MLVSS (mg/l)	215	185	120	200	188	335	541,2	659,7	414,4	335	-	-	-	-	564	434,3	669	940	753	871	265
TSS <sub>out</sub> (mg/l)	27,6	48	6,7	5,6	17,2	12,5	65,1	59,2	36,5	37,19	39	23	60	35	30,36	19,95	27	40	26	46	8
Cr(VI) εκροής (μg/l)	1,1	6,1	130,4	76	101,4	18,2	2,9	<1,25	<1,25	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<1,5	22,01	<2,5	0,47	38,56	1,7	68,4
% Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI)	99,5	94,7	36,4	62	49,3	91	98	>99	>99	>99	>98,75	>98,75	>98,75	>99,16	>99	88,99	>99	99,8	80,7	99,2	65,8
Μέσος όρος μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) (μg Cr(VI)/h/g VSS)	73,8	71,3	25	24	46,3	67,1	101	87,63	288,8	391,65	232,77	537,77	280,69	237,52	19,67	8,09	22,66	--	19,7	12,6	10,3
% Ποσοστό Απομάκρυνσης COD	87,7	90	90,3	92	92,7	96	86	92	88	87,43	84,07	86,95	94,80	92,25	82,25	95	82,43	66,5	29,5	81,3	92,1
Βιβλιογραφία	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4	5	5	5	5

Ο πίνακας συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα.



Συνέχεια του πίνακα.

	Ανοξικό/ Αναερόβιο	Αναερόβιο/Αερόβιο			Ανοξικό / Αερόβιο		Αναερόβιο			Αναερόβιο Διπλής Τροφο- δοσίας	Αναερόβιο				Ανοξικό / Αναερόβιο		Ανοξικό/ Αναερόβιο Τριπλής Τροφο- δοσίας	Αναερόβιο Τριπλής Τροφοδοσίας, θc = 10 d		Αναερόβιο Τριπλής Τροφο- δοσίας, θc = 20 d	Αναερόβιο, θc =10 d
															1 <sup>η</sup> Φάση	2 <sup>η</sup> Φάση					
<b>Ολικό Χρώμιο Ανάμικτου Υγρού (μg/l)</b>	362	449,5	204,0	387,2	371,5	350,5	1917,5	1490,3	1260,4	1198,3	-	-	-	-	1463,6	1817,5	3450	3712,5	1585,0	3348,0	1025
<b>Ολικό Χρώμιο Εκροής (μg/l)</b>	45,5	122,3	189,4	116,4	168,4	135,2	139	114	61	84	73	31	137	120	37,2	38,5	62,2	104,0	120,0	92,8	108
<b>Ολικό Διαλυτό Χρώμιο Εκροής (μg/l)</b>	17,1	79,9	161,2	96,7	135,7	105,4	83	81	44	34	54	7	39	55	13,3	21	23	60,7	65,8	27,4	105,7
<b>Απόδοση Ολικού Χρωμίου Εκροής (%)</b>	77,3	38,9	5,3	51,2	15,7	35,6	30	42	69	58	63,5	84,5	31,5	40	81,4	80,8	68,9	48,0	40,0	53,6	46
<b>Απόδοση Ολικού Διαλυτού Χρωμίου Εκροής (%)</b>	91,7	67,6	19,4	51,7	32,2	50	58	59	77	83	73	96,6	80,7	71,9	93,3	89,5	88,5	69,7	67,1	86,3	47,15
<b>Βιβλιογραφία</b>	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4	5	5	5	5

(1: Καβαλλάρη Ι., 2012; 2: Νύκταρη Ε., 2012; 3: Καλδής Α., 2012; 4: Μπερτόλη Κ., 2013; 5: Καντζάβελου Κ., 2013)

Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, συμπεραίνουμε ότι τα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου που έχουν μελετηθεί έως τώρα, λειτούργησαν, στην πλειοψηφία τους, με εξαιρετική επιτυχία. Τα συστήματα που φαίνεται να υπερισχύουν είναι τα πλήρως αναερόβια και τα ανοξικά-αναερόβια συστήματα, καθώς τα περισσότερα από αυτά παρουσιάζουν ποσοστά απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου μεγαλύτερα από 98 %. Αντιθέτως, τα συστήματα στα οποία επικρατούσαν και αερόβιες συνθήκες, όπως τα αναερόβια – αερόβια και ανοξικά-αερόβια συστήματα εμφάνισαν σαφώς πολύ πιο μειωμένα ποσοστά απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.

Τα πλήρως αναερόβια συστήματα παρουσιάζουν σταθερότητα ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας, δηλαδή απομακρύνουν επιτυχώς το Cr(VI) σε όλες τις θερμοκρασιακές τιμές στις οποίες μελετήθηκαν και που κατά μέσο όρο ισούνται με: 12 °C, 17,4 °C, 18,6 °C, 19,7 °C, 21,1 °C, 22,7 °C, 23 °C, 32,2 °C, 33 °C, 33,8 °C. Επιπλέον, όσον αφορά στα πλήρως αναερόβια συστήματα, παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI), κατά κανόνα, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Ακόμη, με βάση τον ανωτέρω πίνακα, τα αναερόβια συστήματα που έχουν μελετηθεί διαφέρουν ως προς τη σύσταση του υποστρώματος, αφού κάποια από αυτά τροφοδοτούνταν με 100% γάλα, άλλα με 80% ζάχαρη και 20% γάλα και άλλα όπως και τα συστήματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας τροφοδοτούνταν με 90% ζάχαρη και 10% γάλα. Η αλλαγή της σύστασης του υποστρώματος φαίνεται να μην επηρεάζει, τουλάχιστον όχι αισθητά, την απόδοση των συστημάτων ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI). Ωστόσο, η χρήση της ζάχαρης αντί του γάλακτος, ως κύριο συστατικό του υποστρώματος συμβάλλει στη μείωση του λειτουργικού κόστους του συστήματος, καθώς η ζάχαρη αποτελεί πιο οικονομική πρώτη ύλη. Επιπλέον, η ζάχαρη σε αντίθεση με το γάλα, είναι μια ουσία που δεν αλλοιώνεται με την πάροδο του χρόνου και κατ'επέκταση μπορεί να αποθηκευτεί σε μεγάλες ποσότητες. Συνεπώς, δεν υπάρχει κίνδυνος δυσλειτουργίας του συστήματος και πρόσθετης οικονομικής επιβάρυνσης σε περίπτωση αλλοίωσης της πρώτης ύλης αλλά ούτε και ανησυχία για συνεχή προμήθεια της πρώτης ύλης του υποστρώματος. Έτσι, ενώ σε πιλοτική κλίμακα τόσο το γάλα όσο

και η ζάχαρη χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα επιτυγχάνοντας τα ίδια αποτελέσματα, σε πλήρους κλίμακας συστήματα και για όλους τους παραπάνω λόγους η ζάχαρη αποτελεί την πιο συμφέρουσα λύση.

Αφού αναλύσαμε την επίδραση της σύστασης του υποστρώματος στην απόδοση των συστημάτων, σειρά έχει η συγκέντρωση του υποστρώματος που αποτελεί έναν εξαιρετικά καθοριστικό παράγοντα όχι μόνο για τα αναερόβια αλλά για όλα ανεξαιρέτως τα συστήματα. Συγκρίνοντας τα στοιχεία του ανωτέρω πίνακα, διαπιστώνουμε ότι μειούμενης της συγκέντρωσης του εισερχόμενου στο σύστημα COD, μειώνεται και η απόδοση του εκάστοτε συστήματος. Πράγματι, τα συστήματα που τροφοδοτούνταν με 100, 133,3 και 150 mg/l COD παρουσιάζουν χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI) σε σχέση με εκείνα των 200 και 400 mg/l COD και όπως είναι αναμενόμενο το μικρότερο ποσοστό όλων αντιστοιχεί σε σύστημα με COD<sub>IN</sub> ίσο με 100 mg/l. Από τα παραπάνω, επιβεβαιώνεται η συμμετοχή του υποστρώματος στη βιοχημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, ενώ καθίσταται σαφές ότι η μη επάρκειά του αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την απομάκρυνση του Cr(VI) και την απόδοση του συστήματος.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, παρουσιάζουν τα αυτόματα συστήματα, δηλαδή τα συστήματα διπλής και τριπλής τροφοδοσίας, καθώς εμφανίζουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI) ενώ ταυτόχρονα επεξεργάζονται πολλαπλάσιους όγκους ρυπασμένου νερού. Το αναερόβιο σύστημα διπλής τροφοδοσίας παρουσίασε απόδοση μεγαλύτερη από 98%, χωρίς να μειώνεται ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI). Επιπλέον, τα αναερόβια συστήματα τριπλής τροφοδοσίας, που επεξεργάζονταν τριπλάσιο όγκο ρυπασμένου νερού, εμφάνισαν ποσοστά απομάκρυνσης ίσα με 99,8 % και 99,2%, γεγονός εξαιρετικά ελπιδοφόρο. Εκτός από τα αναερόβια αυτόματα συστήματα, μελετήθηκε και ένα ανοξικό-αναερόβιο σύστημα με τρεις κύκλους τροφοδοσίας το οποίο απομάκρυνε το εξασθενές χρώμιο σε ποσοστό μεγαλύτερο από 99%. Μόνη εξαίρεση στα παραπάνω αποτελεί η 2<sup>η</sup> φάση του αναερόβιου συστήματος τριπλής τροφοδοσίας (1<sup>ου</sup> συστήματος της παρούσας εργασίας), το οποίο εμφάνισε ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) ίσο με 80,7% εξ' αιτίας της αναχαίτισης του σταδίου της μεθανογένεσης.

Όσον αφορά στην παρουσία αερισμού στα συστήματα, όπως προαναφέραμε, συμπεραίνουμε ότι τα συστήματα εκείνα που διέθεταν αερισμό παρουσίασαν πολύ χαμηλές αποδόσεις. Παραδείγματος χάριν, αν και το αναερόβιο-αερόβιο σύστημα ( $Q = 5,2 \text{ l}$ ,  $\text{COD} = 200 \text{ mg/l}$ ) λειτούργησε με υψηλή απόδοση απομάκρυνσης  $\text{Cr(VI)}$  (94,7 %), όταν αυξήθηκε ο εισερχόμενος όγκος ρυπασμένου νερού ( $Q = 7,8 \text{ l}$  και  $10,4 \text{ l}$  αντίστοιχα) το σύστημα δεν απομάκρυνε επιτυχώς το  $\text{Cr(VI)}$ . Επίσης, το ανοξικό-αερόβιο σύστημα απομάκρυνε το εξασθενές χρώμιο σε ποσοστό μόλις 49,3%. Η απόδοση του συστήματος αυτού δεν αυξήθηκε παρά μόνο όταν διπλασιάστηκε η συγκέντρωση του εισερχόμενου υποστρώματος (από  $200 \text{ mg COD /l}$  σε  $400 \text{ mg COD/l}$ ) και αυξήθηκε η θερμοκρασία (απ' τους  $18,5 \text{ }^\circ\text{C}$  στους  $23,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Συνοψίζοντας, τα συστήματα που λειτουργούν και υπό αερόβιες συνθήκες, συνοδεύονται από ένα πρόσθετο κόστος λειτουργίας (λόγω του αερισμού), ενώ δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτικά όσον αφορά στην απομάκρυνση  $\text{Cr(VI)}$ , γι' αυτό και δεν ενδείκνυνται για εφαρμογή σε πλήρους κλίμακας συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης.

Όσον αφορά στην απομάκρυνση ολικού διαλυτού και ολικού χρωμίου, τα μεγαλύτερα ποσοστά αυτής αντιστοιχούν κατά κανόνα στα αναερόβια και ανοξικά-αναερόβια συστήματα, ακολουθούν τα αναερόβια-αερόβια και τέλος τα ανοξικά-αερόβια με σαφώς πολύ πιο μειωμένα ποσοστά.

Επιπλέον, παρατηρώντας τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, συμπεραίνουμε ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού διαλυτού χρωμίου είναι πάντοτε και για όλα ανεξαιρέτως τα συστήματα μικρότερες από τις αντίστοιχες του ολικού χρωμίου. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την ορθότητα των μετρήσεων, καθώς η μέτρηση του ολικού διαλυτού χρωμίου έχει προκύψει ύστερα από διήθηση του υπερκείμενου υγρού. Επίσης, ιδιαίτερα θετικό είναι το γεγονός ότι σχεδόν όλες οι τιμές ολικού διαλυτού χρωμίου για τα αναερόβια και ανοξικά-αναερόβια συστήματα είναι μικρότερες από  $100 \text{ } \mu\text{g/l}$ .

Όσον αφορά στη συγκέντρωση χρωμίου στην ιλύ, διαπιστώνουμε ότι στα αναερόβια και ανοξικά-αναερόβια συστήματα παίρνει τιμές που υπερβαίνουν κατά πολύ τα  $500 \text{ mg Cr/kg TSS}$ , τιμή που αποτελεί όριο για την αγροτική διάθεση της ιλύος.

Μόνη εξαίρεση στο ανωτέρω γενικό συμπέρασμα αποτελεί το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα, (υπόστρωμα 100% γάλα,  $COD_{IN} = 200 \text{ mg/l}$ ,  $\theta_c = 3 \text{ d}$ ) που εμφανίζει τιμή συγκέντρωσης χρωμίου στην ιλύ ίση με  $362 \text{ mg/l}$ , πιθανότατα λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών,  $MLSS = 240 \text{ mg/l}$ . Τέλος, η υψηλότερη τιμή του εν λόγω μεγέθους αντιστοιχεί στην 1<sup>η</sup> φάση του αναερόβιου συστήματος τριπλής τροφοδοσίας, με  $\theta_c = 10 \text{ d}$  και ισούται με  $3712,5 \text{ mg/l}$ .

Συνολικά, με βάση όλα τα παραπάνω είμαστε σε θέση να συμπεράνουμε ότι τα πιο επιτυχημένα συστήματα είναι τα αναερόβια και ανοξικά-αναερόβια συστήματα πολλαπλής τροφοδοσίας, διότι απομακρύνουν επιτυχώς τον εισερχόμενο ρύπο, δίνοντας υψηλά ποσοστά αποδόσεων, επεξεργάζονται πολλαπλάσιο όγκο ρυπασμένου νερού και δεν αποτελούν δαπανηρή λύση, αφού τροφοδοτούνται με ζάχαρη και δεν διαθέτουν αερισμό.

## 5. Συμπεράσματα

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας λειτούργησαν και μελετήθηκαν τρία αναερόβια συστήματα βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων, που ταυτίζονταν με τρεις αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR: Stirred Batch Reactor). Τα δύο πρώτα αναερόβια συστήματα τροφοδοτούνταν τρεις φορές την ημέρα, με τη βοήθεια αυτόματου συστήματος, με υπόστρωμα συγκέντρωσης 200 mg COD/l και  $\theta_c$  ίσο με 10 d και 20 d αντίστοιχα, ενώ το τρίτο αναερόβιο σύστημα τροφοδοτούνταν μία φορά την ημέρα, με υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg COD/l και  $\theta_c$  ίσο με 10 d. Ακολούθως, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των τριών αναερόβιων συστημάτων.

Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτική παρουσίαση των κύριων χαρακτηριστικών των τριών αναερόβιων συστημάτων.

	Πρώτο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών		Δεύτερο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και Χρόνου Παραμονής Στερεών 20 Ημερών	Τρίτο Σύστημα: Αναερόβιο Σύστημα Χρόνου Παραμονής Στερεών 10 Ημερών
	1η Φάση	2η Φάση		
Εγκλιματισμένη Περίοδος Λειτουργίας	7/11/12 - 9/12/12	10/12/12 - 21/01/13	09/03/12 - 18/04/13	30/11/12 - 01/01/13
$\theta_c$ (d)	10	10	20	10
[Cr(VI)] (μg/l)	200	200	200	200
[COD] (mg/l)	200	200	200	100
Σύσταση Υποστρώματος	90% ζάχαρη, 10% γάλα	90% ζάχαρη, 10% γάλα	90% ζάχαρη, 10% γάλα	90% ζάχαρη, 10% γάλα
$V_{total}$ (l)	4,6	4,6	4,6	5
$V_{εκροής}$ (l)	2,5	2,5	2,5	2,9

Στόχοι της ανά χείρας διπλωματικής εργασίας ήταν:

- Η διερεύνηση της απόδοσης ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς και ολικού χρωμίου σε καθένα από τα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων.
- Η μελέτη της πορείας του εξασθενούς χρωμίου, όταν το τελευταίο βρίσκεται σε υπόγεια ύδατα, τα οποία επεξεργάζονται βιολογικά υπό αναερόβιες συνθήκες.
- Η σύγκριση των τριών αναερόβιων συστημάτων της παρούσας εργασίας μεταξύ τους, όσον αφορά στην αποδοτικότητά τους.
- Η σύγκριση των τριών αναερόβιων συστημάτων της παρούσας εργασίας με συστήματα προγενέστερων ερευνών, ως προς τη λειτουργία και την αποδοτικότητά τους.
- Η ανάπτυξη εργαλείων σχεδιασμού και λειτουργίας μονάδων με σκοπό να χρησιμοποιηθούν αργότερα σε πλήρους κλίμακας συστήματα βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων.

Στη συνέχεια, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα, οι μέσες τιμές των κυριότερων λειτουργικών χαρακτηριστικών και πειραματικών αποτελεσμάτων καθενός από τα τρία αναερόβια συστήματα.

Πίνακας 5.2: Συγκεντρωτική παρουσίαση των κυριότερων λειτουργικών χαρακτηριστικών και πειραματικών αποτελεσμάτων των τριών αναερόβιων συστημάτων.

Λειτουργικές Παράμετροι	Πρώτο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και $\theta_c = 10$ d		Δεύτερο Σύστημα: Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και $\theta_c = 20$ d	Τρίτο Σύστημα: Αναερόβιο Σύστημα με $\theta_c = 10$ d
	1 <sup>η</sup> Φάση	2 <sup>η</sup> Φάση		
Παροχή Εισόδου (l) (προς επεξεργασία)	2,5	2,5	2,5	2,9
COD <sub>IN</sub> (mg /l)	200	200	200	100
Cr(VI) <sub>IN</sub> (mg /l)	200	200	200	200
pH	6,9	6,7	6,96	7,03
T (°C)	22,7	19,7	21,1	20,6
DO (mg /l)	0,07	0,06	0,07	0,09
Redox (mV)	-163	-343	-167,5	--
MLSS (mg /l)	957	789	1016	276
MLVSS (mg /l)	940	753	871	265
TSS <sub>out</sub> (mg /l)	40	26	46	8
Cr(VI) Εκροής (μg /l)	0,47	38,56	1,7	68,4
% Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI)	99,8	80,7	99,2	65,8
Μέσος Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης Cr(VI) (μg Cr(VI)/ h/ g VSS)	--	19,7	12,6	10,3
Διαλυτό COD Εκροής (mg/l)	67	141	37,49	7,9
% Ποσοστό Απομάκρυνσης COD	66,5	29,5	81,3	92,1
Μέσος Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης COD (mg COD/ h/ g VSS)	--	20,35	26,75	36,65
Y <sub>παρ</sub> (mg VSS/ mg COD)	0,42	0,77	0,16	0,49
Cr <sup>6+</sup> <sub>κατ</sub> / COD <sub>κατ</sub>	1,47	2,73	1,22	1,32
Ολικό Χρώμιο στο Ανάμικτο Υγρό (μg/l)	3712,50	1585,00	3348,00	1025,00
Ολικό Χρώμιο Εκροής (μg/l)	104,00	120,00	92,80	108,00
Ολικό Διαλυτό Χρώμιο Εκροής (μg/l)	60,67	65,75	27,40	105,70
% Απόδοση Συστήματος ως προς Ολικό Χρώμιο Εκροής	48,00	40,00	53,60	46,00
% Απόδοση Συστήματος ως προς Ολικό Διαλυτό Χρώμιο Εκροής	69,67	67,13	86,30	47,15



Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, είμαστε σε θέση να εξάγουμε τα εξής συμπεράσματα:

- Το 1<sup>ο</sup> σύστημα κατά την 1<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του, απομακρύνει το Cr(VI) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 99%, δηλαδή πρακτικά πλήρως, ενώ επειδή πρόκειται για αυτόματο σύστημα τριπλής τροφοδοσίας επεξεργάζεται τριπλάσιο όγκο ρυπασμένου νερού κατά τη διάρκεια ενός 24ώρου.
- Το 2<sup>ο</sup> σύστημα εμφανίζει, επίσης, εξαιρετικά υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI), που είναι μεγαλύτερο από 99% κι επειδή τροφοδοτείται αυτόματα τρεις φορές την ημέρα, επεξεργάζεται τριπλάσιο όγκο ρυπασμένου νερού κατά τη διάρκεια ενός 24ώρου.
- Το 1<sup>ο</sup> σύστημα κατά την 2<sup>η</sup> φάση λειτουργίας του, εξακολουθεί να επεξεργάζεται τριπλάσιο όγκο ρυπασμένου νερού κατά τη διάρκεια ενός 24ώρου, αλλά το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) εμφανίζεται μειωμένο σε σχέση με τα παραπάνω και ισούται με 80,7%, λόγω πτώσης της θερμοκρασίας και αναχαίτισης του σταδίου της μεθανογένεσης.
- Τη μικρότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI) εμφανίζει το 3<sup>ο</sup> σύστημα, με ποσοστό που ανέρχεται σε 65,8%, λόγω μη επάρκειας του εισερχόμενου υποστρώματος ( $COD_{IN} = 100 \text{ mg/l}$ ). Επίσης, το εν λόγω σύστημα δεν είναι σύστημα πολλαπλής τροφοδοσίας, τροφοδοτείται δηλαδή μία φορά την ημέρα και κατ' επέκταση επεξεργάζεται το μικρότερο όγκο ρυπασμένου νερού συγκριτικά με τα υπόλοιπα συστήματα.
- Η συγκέντρωση του υποστρώματος αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη λειτουργία και την αποδοτικότητα των συστημάτων, καθώς μειούμενης της συγκέντρωσης του υποστρώματος μειώνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης του εισερχόμενου ρύπου.
- Όσον αφορά στους μέσους μέγιστους ρυθμούς απομάκρυνσης Cr(VI) των τριών συστημάτων, η μεγαλύτερη τιμή αντιστοιχεί στο 3<sup>ο</sup> σύστημα και ισούται με 62,5  $\mu\text{g Cr(VI)}/ \text{h/ g VSS}$  ενώ ακολουθεί η τιμή της 2<sup>ης</sup> φάσης του 1<sup>ου</sup> συστήματος που είναι ίση με 19,7  $\mu\text{g Cr(VI)}/ \text{h/ g VSS}$ . Ο μικρότερος μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) αντιστοιχεί στο 2<sup>ο</sup> σύστημα και ανέρχεται σε 12,15  $\mu\text{g}$

Cr(VI)/ h/ g VSS, ενώ για την 1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος και το συγκεκριμένο μέγεθος δεν διαθέτουμε πειραματικά δεδομένα. Από τα παραπάνω, φαίνεται ότι οι μέσοι μέγιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης Cr(VI) ακολουθούν αντίστροφη κατάταξη από τα ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI), δηλαδή αυξανόμενου του ρυθμού μειώνεται το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI).

- Η συγκέντρωση του υποστρώματος στην εκροή είναι πρακτικά μηδενική στο 3<sup>ο</sup> σύστημα (7,9 mg COD/l), χαμηλή στο 2<sup>ο</sup> σύστημα (37,49 mg COD/l), σχετικά αυξημένη στην 1<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος (67 mg COD/l) και ιδιαίτερα υψηλή στην 2<sup>η</sup> φάση του 1<sup>ου</sup> συστήματος (141 mg COD/l). Συνεπώς, το 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> σύστημα εμφανίζουν εκροές ουσιαστικά απαλλαγμένες από οργανικό φορτίο, ενώ το αποτέλεσμα της 2<sup>ης</sup> φάσης του 1<sup>ου</sup> συστήματος είναι αναμενόμενο λόγω αναχαίτισης του σταδίου της μεθανογένεσης και ατελούς κατανάλωσης του υποστρώματος.
- Όσον αφορά στο ολικό χρώμιο στην εκροή των συστημάτων, οι τιμές του υπερβαίνουν τα 100 μg/l για όλα τα συστήματα, δηλαδή το ανώτατο όριο για χρήση ως αρδευτικό νερό, με μόνη εξαίρεση το 2<sup>ο</sup> σύστημα το οποίο εμφανίζει τιμή ίση με 92,80 μg/l, η εκροή του οποίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άρδευση.
- Επιπλέον, η μη διηθημένη εκροή κανενός από τα αναερόβια συστήματα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ύδρευση, αφού το αντίστοιχο ανώτατο όριο ανέρχεται σε 50μg/l.
- Το ολικό διαλυτό χρώμιο εκροής του 2<sup>ου</sup> συστήματος πληροί τα όρια που έχει θέσει η Ελληνική νομοθεσία τόσο για άρδευση όσο και για ύδρευση (100 μg/l και 50 μg/l αντίστοιχα). Το ολικό διαλυτό χρώμιο εκροής του 1<sup>ου</sup> συστήματος και για τις δύο φάσεις λειτουργίας του, πληροί το όριο της Ελληνικής νομοθεσίας για άρδευση αλλά όχι για ύδρευση. Τέλος, το ολικό διαλυτό χρώμιο εκροής του 3<sup>ου</sup> συστήματος δεν πληροί τα ανώτατα όρια ούτε για άρδευση ούτε και για ύδρευση.
- Τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα δείχνουν ότι οι τιμές αποδόσεων της διηθημένης εκροής (ολικό διαλυτό χρώμιο εκροής) όλων των συστημάτων είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της μη διηθημένης εκροής (ολικό χρώμιο

εκροής). Συνεπώς, η χρήση διυλιστηρίου θα βελτιώσει την απόδοση των συστημάτων ως προς το ολικό χρώμιο της εκροής.

- Η συγκέντρωση του χρωμίου στην ιλύ σε όλα τα συστήματα υπερβαίνει κατά πολύ το ανώτατο όριο αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης ιλύος που ανέρχεται σε 500 mg TCr/kg MLSS. Συνεπώς, δεν κρίνεται δυνατή η αγροτική διάθεση της ιλύος των συστημάτων και θα πρέπει να διερευνηθούν εναλλακτικοί τρόποι τελικής διάθεσής της (ΧΥΤΑ, Χ.Υ.Τ.Ε.Α.).

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, το σύστημα που φαίνεται να υπερτερεί έναντι των άλλων είναι το 2<sup>ο</sup> σύστημα, δηλαδή το αυτόματο αναερόβιο σύστημα τριπλής τροφοδοσίας και  $\theta_c = 20$  d, καθώς επιτυγχάνει πλήρη απομάκρυνση Cr(VI), με την αντίστοιχη απόδοση να υπερβαίνει το 99%. Επιπλέον, η μη διηθημένη εκροή του 2<sup>ου</sup> συστήματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αρδευτικό νερό, καθώς δεν υπερβαίνει το αντίστοιχο όριο, ενώ η διηθημένη εκροή πληροί τα όρια που έχει θέσει η Ελληνική νομοθεσία τόσο για άρδευση όσο και για ύδρευση. Ακόμη, η εκροή του συγκεκριμένου συστήματος εμφανίζει χαμηλή συγκέντρωση υποστρώματος και θεωρείται πρακτικά απαλλαγμένη από οργανικό φορτίο. Τέλος, με χρήση αυτόματου συστήματος πολλαπλής τροφοδοσίας το 2<sup>ο</sup> σύστημα επεξεργάζεται τριπλάσιο όγκο ρυπασμένου νερού κατά τη διάρκεια του 24ώρου.

Συνοψίζοντας και σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, η κατάταξη των συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI), ξεκινώντας από το περισσότερο και καταλήγοντας στο λιγότερο επιτυχημένο, έχει ως εξής:

1. Δεύτερο Σύστημα, Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και  $\theta_c = 20$  d.
2. Πρώτο Σύστημα, Αυτόματο Αναερόβιο Σύστημα Τριπλής Τροφοδοσίας και  $\theta_c = 10$  d (με πιο επιτυχημένη την 1<sup>η</sup> Φάση με  $T_{average} = 22,7$  °C και λιγότερο επιτυχημένη τη 2<sup>η</sup> Φάση με  $T_{average} = 19,7$  °C).
3. Τρίτο Σύστημα, Αναερόβιο Σύστημα με  $\theta_c = 10$  d και COD = 100 mg/l.

Τέλος, ύστερα από τη σύγκριση όλων των συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας Cr(VI) που έχουν μελετηθεί συμπεράναμε ότι τόσο τα αναερόβια όσο και τα ανοξικά-αναερόβια συστήματα επιτυγχάνουν εξαιρετικές αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους. Επίσης, η σύσταση του υποστρώματος δε φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση απομάκρυνσης Cr(VI), ενώ η συγκέντρωση υποστρώματος αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην αποδοτικότητα των συστημάτων. Ακόμη, τα αναερόβια και ανοξικά-αναερόβια συστήματα χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα χαμηλό λειτουργικό κόστος, καθώς δε διαθέτουν ενεργοβόρες τεχνικές, δεν απαιτούν αερισμό, και για την τροφοδοσία τους δεν απαιτείται η χρήση δαπανηρού υποστρώματος. Επιπροσθέτως, τα συστήματα πολλαπλής τροφοδοσίας χαρακτηρίζονται ως τα πλέον ελπιδοφόρα καθώς εμφανίζουν πολύ υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης του εισερχόμενου ρύπου και επεξεργάζονται πολλαπλάσιο όγκο ρυπασμένου νερού σε δεδομένο υδραυλικό χρόνο παραμονής.

## 6. Βιβλιογραφικές Αναφορές

### Ξενόγλωσσες

- Alkan U., Anderson G.K., Ince O., (1996). Toxicity of trivalent chromium in the anaerobic digestion process, *Water Research*, Volume 30, Issue 3, March, Pages 731-741.
- Amacher M. C. and Baker D. E., (1982). Redox reactions involving chromium, plutonium and manganese in soils. Final Report DOE/DP/04515-1, Pennsylvania State Univ., Inst. for Research on Land and Water Resources.
- Ashby MF, Jones D.R.H., (1998). "An introduction to microstructures, processing, and design", Oxford, Pergamon Press.
- Athanasios S. Stasinakis, Daniel Mamais, Nikolaos S. Thomaidis, Themistokles D. Lekkas, "Effect of chromium(VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge", *Water Research* 36 (2002) 3341–3349.
- Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Marianna Karivali, Themistokles D. Lekkas, "Chromium species behaviour in the activated sludge process", *Chemosphere* 52 (2003) 1059–1067.
- Athanasios S. Stasinakisa, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Evangelia C. Papanikolaou, Angeliki Tsakon, Themistokles D. Lekkas, "Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process", *Water Research* 37 (2003) 2140–2148.128
- Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Themistokles D. Lekkas, "Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems", *Chemosphere* 57 (2004) 1069–1077.
- Avigad G., Dey P.M., (1997). Carbohydrate metabolism: Storage carbohydrates, in: *plant biochemistry* (ed. Dey PM & Harborne JB). Academic Press 143-204
- Baranowska, Dutkiewicz B., (1981). Absorption of hexavalent chromium by skin in man. *Arch Toxicol* 47(1):47-50.
- Bartlett R. and James B., (1979). Behavior of chromium in soils. II1. Oxidation. *J. envir. Qual.* 8, 3t-35.

- Brand R., Pulles T. Gljswljk R.V. Fribourg-Blanc B., Courbet C., (2004). EPER Review Report
- Brandhuber P., Frey M., McGuire M.J., Chao PengFei, Seidel C., Amy G., Yoon J., McNeill L., Banerjee K., (2005). *“Low-Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench Scale Evaluation”*, IWA Publishing, ISBN: 184339 9245.
- Camargo F.A.O., Okeke B.C., Bento F. M., Frankenberrger W.T., (2005). Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *Applied soil ecology*, 29, 193-202.
- Casey C.E., Hambridge K.M., (1984). Chromium in human Milk from American mothers, *Br. J. Nutr.* 52:73-77.
- Chapman D., (1996). *Water Quality Assessments: A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*, University Press, Cambridge, Great Britain, p:128,253, 274-286.
- Chen Y. and Gu G., (2005). *“Preliminary studies chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process”*.
- Chrysochoou M., Moon D.H., Fakra S., Marcus M. Dermatas D. and Christodoulatos C. (2009). *“Use of micro X-Ray Absorption Spectroscopy and Diffraction to Delineate Cr(VI) speciation in COPR”*, *Global NEST Journal*, 11(3), 318-324.
- Chirwa E.N., Wang Y.T., (2000), *“Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria”*, *Water Res.* 34, 2376 – 2384.
- Da Flora, Bagnasco M., et al, (1990). Genotoxicity of chromium compounds. A review, *Mutation Research* 238(2):99-172.
- Dermatas D, Chrysochoou M, Moon DH, Grubb DG, Wazne M., (2006). Ettringite-induced heave in chromite ore processing residue (CORP) upon ferrous sulphate treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40:5786–92.
- Demir A. and Arisoy M. (2007). Biological and chemical removal of Cr(VI) from waste water: cost and benefit analysis. *J. Hazard. Mater.*
- Dhal B., Thatoi H.N., Das N.N., Pandey B.D., (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Volumes 250–251, 15 April, Pages 272-291.

- Dmitrenko G.N., Konovalova V.V., Shum, O.A., (2003). The reduction of Cr(VI) by bacteria of the genus *Pseudomonas*. *Microbiology* 72 (3), 370-373.
- Dudman W.F. and Wilkinson J.F., (1956). The composition of the extracellular polycaccharides of *Aerobacter-Klebsiella* strains. *Biochem, J.* 62, 289-295.
- Eccles Harry, (1999). Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process, *Trends in Biotechnology*, Volume 17, Issue 12, 1 December, Pages 462-46.
- EEA, (2007). Progress in management of contaminated sites, Report CSI 015, Copenhagen, Denmark: European Environment Agency.
- EPA, (2000). In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium, Technical Resource Guide.
- Fatmawati U., Suranto Sajidan, (2009). Protein expression on Cr resistant microorganism using electrophoresis method. *Bioscience* 1, 31-37.
- Fernandez P.M., Farina J.I., Figueroa L.C., (2010). The significance of inoculum standardization and cell density on the Cr(VI) removal by environmental yeast isolates, *Water Air and Soil Pollution* 212 (1-4), 275-279.
- Fendorf S.C. and Zasoski R., (1992). Chromium(III), Oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, 1, Characterization, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 79-85.
- Finley B.L et al, (1996). "Assessment of Airborne Chromium VI in home following use of contaminated tap water", *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 6 (2) 229-245.
- Garavaglia L. , Cerdeira S.B., Vullo D. L., (2010). Chromium (VI) biotransformation by  $\beta$ - and  $\gamma$ -Proteobacteria from natural polluted environments: A combined biological and chemical treatment for industrial wastes, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 175, Issues 1–3, 15 March, Pages 104-110.
- Greenwood Norman N., Earnshaw Alan, (1997). *Chemistry of the Elements* (2<sup>nd</sup> ed.), Butterworth–Heinemann, ISBN 0080379419.
- Gonzalez AR, Ndung'u K, Flegal AR, (2005). Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas red sands aquifer, California, *Environmental Science and Technology*, 39, 5505-5511.
- Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C. P., (2005). "Chromium (VI) Handbook", Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC Press.

- Guha H., Jayachandran K., Maurrasse F., (2001). Kinetics of chromium (VI) reduction by a type strain *Shewanella* alga under different growth conditions, *Environmental Pollution*, Volume 115, Issue 2, December, Pages 209-218.
- IARC, (1990). Chromium and chromium compounds. In *Chromium, Nickel and Welding. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, vol. 49. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. pp. 49-256.
- IARC, (2012). Chromium(VI) compounds. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, vol. 100C. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, Vol 100C, pp. 148-167.
- Ignatiadis I., Morin D., Ragot C., Oudin J.C., and Dueso N., (2005). "Development and in situ implementation of a chemical process for immobilisation of the chromate contained in an industrial ground", *Proc. 9th Int. Conference on Contaminated Soil (ConSoil 2005)*, Bordeaux, pp. 2555-2564.
- Imai A., Gloyna E.F., (1990). Effects of pH and oxidation state of chromium on the behavior of chromium in the activated sludge process, *Water Research*, Volume 24, Issue 9, September, Pages 1143-1150.
- Imai A., Gloyna E.F., (1993). Cr(III) in activated sludge., *J. Environ. Eng.* 119, 137 – 158.
- Iyenger V., Woittiez J., (1988). Trace elements in human Clinical Spacemen's, Evaluation of literature data to identify reference values, *Clin. Chem.* 34 (3): 474-481.
- Jacobs J. and Testa S., (2005). Overview of Chromium (VI) in the Environment: Background and History. In "*Chromium (VI) Handbook*", Guertin J. Jacobs J. and Avakian C Eds, CRC Press.
- Jasso-Chávez R., Pacheco-Rosales A., Lira-Silva E., Gallardo-Pérez J. C., García N., Moreno-Sánchez R., (2010). Toxic effects of Cr(VI) and Cr(III) on energy metabolism of heterotrophic *Euglena gracilis*, *Aquatic Toxicology*, Volume 100, Issue 4, 15 November 2010, Pages 329-338.
- Jeyasingh J., Philip L., (2005). Bioremediation of chromium contaminated soil: optimization of operating parameters under laboratory conditions, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 118, Issues 1–3, 14 February, Pages 113-120.



- Khambhaty Y., Kalpana M., Shaik B., Bhavanath J., (2009). "Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*", *Chemical Engineering Journal* 145 489 – 495.
- Kimbrough David Eugene Cohen, Winer Yoram, Creelman Arthur M., Mabuni Lynn, Clayton (1999). «A Critical Assessment of Chromium in the Environment», *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.
- Komori K., Toda K., Ohtake H., (1990). Effects of oxygen stress on chromate reduction in *Enterobacter cloacae* strain HO1, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, Volume 69, Issue 1, Pages 67-69.
- Kotaś J, Stasicka Z. (2000). «Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation», *Environ Pollut.*, 107(3):263-83.
- Krystek P., and Ritsema R., (2007). Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment, *Int J Mass Spectrom*, 265:23–29.
- Kumpiene J, Ore S, Renella G, Mench M, Lagerkvist A, Maurice C., (2006). "Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil", *Environ Pollut*, Nov;144 (1):62-9.
- Ma L., He Z., Zhang S., Yu J., Wang L., Cao W., Wang W., (2011). Chromium-resistant bacteria screening, identification and remediation of chromium contaminated soil. *International Symposium on Water Resource and Environmental Protection (ISWREP)* 3, 1814 - 1818.
- Madoni P., Davoli D., Guglielmi L., (1999). Response of sOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge, *Water Research*, Volume 33, Issue 10, 1 July, Pages 2459-2464.
- Martins M., Faleiro M.L., Chaves S., Tenreiro R., Santos E., Costa M.C., Anaerobic bio-removal of uranium (VI) and chromium(VI): Comparison of microbial community structure, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 176, Issues 1–3, 15 April 2010, Pages 1065-1072.
- Moraetis D., Nikolaidis N. P., Karatzas G. P., Dokou Z., Kalogerakis N., Winkel .L and Palaioianni-Bellou A., (2012). Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece, *Applied Geochemistry*, 27, 6, 1170-1178.

- Motzer W.E., Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds, In Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., (2005). Chromium(VI) Handbook, CRC Press. Ch, 2.
- Mohan D., Rittman J.C.U., (2006). "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", Journal of Hazardous Materials.
- Mulligan C.N, (2002). "Environmental Biotreatment. Technologies for Air, Water, Soil and Wastes. ABS consulting, Government Institutes, Maryland, USA.
- Nriagu, (1988). "Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron" Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, California, USA.
- Nriagu J. O., Niebbore E., (1988). «Chromium in the natural and human environment», Wiley Interscience, New York.
- Ohtake H., Komori K., Cervantes C., Toda K., (1990). Chromate-resistance in a chromate-reducing strain of *Enterobacter cloacae*, FEMS Microbiology Letters, Volume 67, Issues 1–2, 15 January, Pages 85-88
- Orozcoa Ferro A.M., Contrerasa E.M., Zaritzkya N.E., (2010). "Cr(VI) reduction capacity of activated sludge as affected by nitrogen and carbon sources, microbial acclimation and cell multiplication", Journal of Hazardous Materials 176 657–665.
- Ozturk S., Aslim B., Suludere Z., (2009). Evaluation of chromium(VI) removal behaviour by two isolates of *Synechocystis* sp. in terms of exopolysaccharide (EPS) production and monomer composition, Bioresource Technology, Volume 100, Issue 23, December, Pages 5588-5593.
- Pal PK, Hanajima R, Gunraj CA, Li J-Y, Wagle-Shukla A, Mogante F, and Chen R. Effect of low frequency repetitive transcranial magnetic stimulation on interhemispheric inhibition. *J Neurophysiol* 94: 1668–1675, 2005.
- Pattanapitpaisal P., Mabbett A.N., Finlay J.A., Beswick A.J., Paterson-Beedle M., Essa A.M., Wright J., Tolley M.R., Badar U., Ahmed N., Hobman J.L., Brown N.L., Macaskie L.E., (2002). Reduction of Cr(VI) and bioaccumulation of chromium by Gram-positive and Gram-negative microorganisms not previously exposed to Cr-stress. *Environmental Technology* 23 (7), 731—745.

- Pettine M., D'Ottone L., Campanella L., Millero F.J., Passino R., (1998). The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, No. 9, pp, 1509 – 1519.
- Polak L., Turk JL., Frey FR., (1973). Studies on contact hypersensitivity to chromium compounds, *Progr Allergy* 17:145-219.
- Puls R., Paul C., Powell R., (1999). The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Appl. Geochem.*, 14, 989-1000.
- Quan X., Tan H., Zhao Y., Hu Y., (2006). Detoxification of chromium slag by chromate resistant bacteria Original Research Article *Journal of Hazardous Materials*, Volume 137, Issue 2, 21 September, Pages 836-841.
- Quilintana M., Curutchet G., Donati E., (2001). Factors affecting chromium(VI) reduction by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Biochemical Engineering Journal*, Volume 9, Issue 1, November, Pages 11-15.
- Rai D., Sass M.B., and Moore A.D., (1987). "Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide", *Inorganic Chemistry*, 26 No 3, 345-349.
- Raithel et al. (1987). Problem in establishing norm values for Nickel and Chromium, Concentrations in human Pulmonary tissues, *Am. J. Ind. Med.* 12:55-70.
- Ramirez-Ramirez, R., Calvo-Mendez, C., Avila-Rodriguez, M., Lappe, P., Ulloa, M., Vazquez-Juarez, R., Gutierrez-Corona, J.F., (2004). Cr(VI) reduction in a chromate-resistant strain of *Candida maltose* isolated from the leather industry. *Anton Leeuw* 85 (1), 63–68.
- Richard F.C., and Bourg A.C.M., (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review, *Water Research*, Vol 25, No. 7, pp 807 – 816.
- Rosaria B.M., Scaffoni S., (2009). "The potential of compost – based biobarriers for Cr(VI) removal from contaminated groundwater: Column test, *Journal of Hazardous Materials* 166, 1087 – 1095.
- Sadettin Sevgil and Dönmez Gönül, (2007). Simultaneous bioaccumulation of reactive dye and chromium(VI) by using thermophilic *Phormidium* sp., *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 41, Issues 1–2, 2 July, Pages 175-180

- Saha R, Nandi R, Saha B, (2011). Sources and toxicity of hexavalent chromium. Department of Chemistry, The University of Burdwan, Burdwan - 713104, WB, India.
- Salminen R. (Ed.), (2005). Geochemical Atlas of Europe. Forum of European Geological Surveys (FOREGS), ISBN 951-690-913-2.
- Sarabjeet Singh, Ahluwalia Dinesh Goyal, (2010). "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by fungal biomass".
- Schroeder D, C., and Lee G. F., (1975). Potential transformations of chromium in natural waters. *Wat. Air Soil Pollut.* 4, 355-365.
- Seigneur C., and Constantinou E., (1995). Chemical kinetics mechanism for atmospheric chromium, *Environmental Science and Technology*, 29, 222-231.
- Seop C., Byung H.K., "Effect of sulfate reduction activity on biological "Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition", *Chemosphere*, 218–226, 2007.
- Shanker A., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S., (2005). "Chromium toxicity in plants", *Environmental International*, Vol. 31, Issue 5, 739-753.
- Shen H. and Wang Y.T., (1993). Characterization of enzymatic reduction of hexavalent chromium by *Escherichia coli* ATCC 33456, April, *Environ. Microbiol.* 59, 3771-3777.
- Shen H. and Wang Y.T., (1994). Modelling hexavalent chromium reduction in *Escherichia coli* 33456., *Biotechnol. Bioeng.* 43, 293-300.
- Shen H., Wang Y.T., (1994). "Biological reduction of chromium by E. Coli", *J. Environ. Eng.* 120, 560 - 572.
- Shen H., Wang Y.T., (1995), "Hexavalent chromium reduction in two stage bioreactor system", *J. Environ. Eng.* 121, 798 – 804.
- Singh R., Kumar A., Kirrolia A., Kumar R., Yadav N., Bishnoi N. R., Lohchab R. K., (2011). "Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study", *Bioresource Technology* 102 , 677–682,
- Stanin F., Pirmnie M., (2004). The transport and the fate of Cr(VI) in the environment, CRC Press, L1608\_C05, 161-212.

- Suderman et al., (1987). Cobalt, Chromium, and Nickel concentrations in baby fluids of Patients with porous –coated knee or hip prosthesis, J. orthop, 7Q 307-315.
- Takagi et al., (1986). Trace elements in human hair, Bull Environ. Contam Toxic. 36:793-800.
- Takagi et al., (1988). Survey of trace elements in human Nails, Bull. Environ. Contam Toxicol 41: 683-689.
- Taylor O.C., (1997). “In-situ Reduction of Hexavalent Chromium by Electroremediation with Ferrous Iron”, Master of Science, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Mechanical Engineering Department.
- Tebo B.M., Obratsova A. Y., (1998). Sulfate-reducing bacterium grows with Cr(VI), U(VI), Mn(IV), and Fe(III) as electron acceptors, FEMS Microbiology Letters, Volume 162, Issue 1, May, Pages 193-198.
- Thacker U., Parikh R., Shouche Y., Madamwar D., (2007). Reduction of chromate by cell-free extract of Brucella sp. isolated from Cr(VI) contaminated sites, Bioresource Technology, Volume 98, Issue 8, May, Pages 1541-1547.
- Vaňková S., Kupec J., Hoffmann J., (1999) Toxicity of Chromium to Activated Sludge, Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 42, Issue 1, January, Pages 16-21.
- Vasilatos C., Megremi I., Economou-Eliopoulos M., Mitsis I., (2008). Hexavalent chromium and toxic elements in natural waters in the Thiva - Tanagra - MalakasaBasin, Greece, Hellenic Journal of Geosciences, 43, 57-66, 2008.
- Velma V., Vutukuru S., Tchounwou P., (2010). Ecotoxicology of Hexavalent Chromium in Freshwater Fish: A Critical Review, National Library of Medicine.
- Wang, P.C., Mori, T., Komori, K., Sasatsu, M., Toda, K., Ohtake, H., (1989). Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions. Applied and Environmental Microbiology 55, 1665-1669.
- Wang Y.T. and Shen H., (1997). Modelling Cr(VI) reduction by pure bacteria cultures, Water Res. 31, 727-732.
- Wang Yi-Tin, Changsong Xiao, (1995). Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria, Water Research, Volume 29, Issue 11, November, Pages 2467-2474.

- Wielinga B., M.M, Mizuba C.M, Hansel S., Fendorf, (2001). Environment Science Technolofy, 35, 522-527.
- Zayed A., Terry N., (2003). Chromium in the environment: factors affecting biological remediation, Plant and Soil, 249, p. 139-156.
- Zayed A., Lytle C., Qian J., Terry N., (1998). Chromium accumulation, translocation and chemical specialization in vegetable crops, Planta, 206, p. 293-299.
- Zahoor Ahmed and Rehman Abdul, (2009). Isolation of Cr(VI) reducing bacteria from industrial effluents and their potential use in bioremediation of chromium containing wastewater, Journal of Environmental Sciences, Volume 21, Issue 6, Pages 814-820.
- Zhu W., Chai L., Ma Z., Wang Y., Xiao H., Zhao K., (2008). Anaerobic reduction of hexavalent chromium by bacterial cells of *Achromobacter* sp. Strain Ch1, Microbiological Research, Volume 163, Issue 6, November, Pages 616-623.

## Ελληνόγλωσσες

- Αβραμίδης Χ., (2011). «Διερεύνηση της επίδρασης της περιεκτικότητας λιπών στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης μίγματος ιλύων και λιπών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Αθήνα.
- Ανδρέου Α., (2010). Διπλωματική Εργασία: «Σύνθεση και χρήση νανοδομημένου σιδήρου για τον καθορισμό υπόγειων υδάτων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα.
- Ανυφαντάκης Ε., (2004). Τυροκομία Χημεία-Φυσικοχημεία-Μικροβιολογία, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα.
- Ανυφαντάκης Ε., Καλαντζόπουλος Γ., (1993). Γαλακτοκομία, Α΄ και Β΄ Τόμοι (Εκδόσεις Σταμούλης).
- Αντωνίου Κ., Μαυρονικόλα Χ., (2006). Διπλωματική Εργασία: «Βιολογική Απομάκρυνση Χρωμικών από βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση πυρωδών μέσων», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Ιωάννινα.
- Γιαννουλόπουλος Π. (2008 α). Αναγνωριστική Υδρογεωλογική – Υδροχημική Έρευνα Ποιοτικής Επιβάρυνσης των Υπόγειων νερών της Ευρύτερης περιοχής της Λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας. ΙΓΜΕ, Διεύθυνση Υδρογεωλογίας, 75 σελ. και 12 χάρτες.
- Γιαννουλόπουλος Π. (2008 β). Περίληψη της μελέτης του ΙΓΜΕ (Γιαννουλόπουλος, 2008 α) που χορηγήθηκε στην ΟΕ.
- Γιαννουλόπουλος Π., Γκιντώνη Ε., (2008). Αναγνωριστική Υδρογεωλογική –Υδροχημική Έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας, ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Δαμαλίτη Π., (2009). Διερεύνηση της ποιότητας νερού της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου, Διεπιστημονικό – Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Καβαλλάρη Ι., (2012). “Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου με χρήση αντιδραστήρων

διακοπτόμενης ροής.”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.

- Καλδής Α., (2012). “Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου και απομάκρυνση ολικού χρωμίου με τη χρήση αναερόβιου αντιδραστήρα διαλείποντος έργου”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
- Καλογήρου Μ., Μπομπότη Ν., Μπουντάς Ν., Σάκαλης Α., Τρανού Σ., (2013). “Χρώμιο στο Περιβάλλον”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Εργασία στα πλαίσια του μαθήματος: Διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων, Αθήνα.
- Κατσίρη Α. – Κουζέλη Α. Επεξεργασία πόσιμου νερού, Σημειώσεις μαθήματος Πόσιμου και Ανακτημένου Νερού.
- Λαούδη Ι., (2011). Αποτίμηση του Κόστους Ρύπανσης των Νερών της Λεκάνης του Ασωπού με τη Μέθοδο της Αποτρεπτικής Συμπεριφοράς, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Μάντης Α., (2000). Υγιεινή και Τεχνολογία του γάλακτος και των προϊόντων του, Εκδόσεις Κυριακίδη.
- Μπακρυνιώτη Ζωίτσα, (2012). “Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα και λύματα, με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας 1: Χημικών Επιστήμων, Εργαστήριο Γενικής Χημείας/Μονάδα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Αθήνα.
- Νύκταρη Ε., (2012). “Εφαρμογή αναερόβιων συνθηκών βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου.”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.
- Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Επικ. Καθηγήτρια, (2008). Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, Μάιος, Αθήνα.
- Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., Καθηγήτρια ΕΜΠ (2006). Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.
- Παναγιωτάκης Η., Τέττας Κ., Δερματάς Δ., Μαμάης Δ., Γαβαλάκη Ε., Παπασιώπη Ν., Ξενίδης Α., Βατσέρης Χ., (2012). Διερεύνηση της Παρουσίας Γηγενούς Χρωμίου στο



Υπόγειο Νερό της Ελλάδας χρησιμοποιώντας Διαθέσιμα και νέα Δεδομένα, 1<sup>ο</sup> Περιβαλλοντολογικό Συνέδριο Θεσσαλίας, Σκιάθος.

- Παντέλογλου Αθαν. Π., (2007). Εξασθενές χρώμιο και υγεία: τα δεδομένα, Έκδοση του Ινστιτούτου Αειφόρου Ανάπτυξης και Πολιτισμού (Ι.Τ.Α.Π), Σειρά Περιβάλλον/Αειφόρα Βιώσιμη Ανάπτυξη, Οινόφυτα Βοιωτίας.
- Πασχαλάκης Π., «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Τέττας Κ., (2012). Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Τόλη Α., (2012). Διπλωματική Εργασία: Απομάκρυνση χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη με εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών.
- ΥΠΕΚΑ, (2001), Δελτίο Τύπου: Κύρια Συμπεράσματα της Συνδιάσκεψης για το Εξασθενές Χρώμιο στο Νερό.
- Φουντουλάκης Ι., (2012). «Διερεύνηση της οργανικής φόρτισης στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης μίγματος ιλύος και λιπών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Αθήνα.
- Χατζηιωάννου Θ. Π., (1972). Ποιοτική Ανάλυση και Χημική Ισορροπία, Αθήνα.
- Χρίστου Χ., (2011). Προσδιορισμός δομής και σταθερότητας μικτών οξειδίων τρισθενούς σιδήρου – τρισθενούς χρωμίου που προκύπτουν κατά την επεξεργασία χρωμιούχων ρυπασμένων υδάτων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Επιστήμη και τεχνολογία υδατικών πόρων», Αθήνα.

## ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ – ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΑ - ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (1988). Toxicological Profile for Chloroform. Washington, D.C.:U.S. Public Health Service.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2000). Toxicological profile for chromium. US department of Health and Human Services, Atlanta, US.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Chromium Toxicity, U.S. Department OF Health and Human Services.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Public Health Statement for Chromium.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), (2012). Chromium VI: Toxicology.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), (1999). Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons, U.S.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), (1999). Remedial Technology Fact Sheet, EPA/600/F-98/021, May, U.S.
- ILO (International Labour Office), (2012). Chromium
- IPCS (International Programme on Chemical Safety), (2006). Inorganic chromium (VI) compounds, Draft.Concise International Chemical Assessment Document, WHO, Geneva.
- INCHEM, (1988). International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM", Geneva.
- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2009). Current Intelligence Bulletin (CIB) #61: A Strategy for Assigning New NIOSH Skin Notations.
- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2010). Department of Health and Human Services, Department of Health and Human Services.
- OSHA (Occupational Safety and Health Administration), "Health Effects of Hexavalent Chromium"
- WHO, International Agency for Research on Cancer, (1997). "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding"

## ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ – ΟΔΗΓΙΕΣ (N)

1. ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L330, 32-54, 5/12/98
2. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 18ης Δεκεμβρίου 2006 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) και για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων καθώς και για την τροποποίηση της οδηγίας
3. 1999/45/ΕΚ και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 793/93 του Συμβουλίου και του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1488/94 της Επιτροπής καθώς και της οδηγίας 76/769/ΕΟΚ του Συμβουλίου και των οδηγιών της Επιτροπής 91/155/ΕΟΚ, 93/67/ΕΟΚ, 93/105/ΕΚ και 2000/21/ΕΚ, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L 396, 1-853, 30/12/2006.
4. OSHA, Health Effects of Hexavalent Chromium.  
<http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>
5. Hazmat-Alternatives.com.  
[http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US-OSHA\\_Cr6PEL.php](http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US-OSHA_Cr6PEL.php)
6. ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ End of Life Vehicles Οδηγία 2000/53/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 18ης Σεπτεμβρίου 2000, για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L269, 34-43, 21/10/2000.
7. ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L37, 19-23, 13/2/2003.
8. ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L330, 32-54, 5/12/98  
<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EL:P>  
[DF](#)

9. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001 (PDF αρχείο 283 KB).
10. Κοινή Υπουργική Απόφαση ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103: Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α' 15). Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 1866, σελ. 25329, 12/12/2003.
11. Οδηγία 76/464/ΕΟΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 4ης Μαΐου 1976 περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων N129/23, 139-144, 18/5/1976.  
<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:01:31976L0464:EL:PDF>
12. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 20488/19/5/2010: Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 749, σελ. 9409, 31/5/2010.  
[http://www.elinyae.gr/el/lib\\_file\\_upload/749b\\_10.1275556743250.pdf](http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/749b_10.1275556743250.pdf)
13. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 145116/02-02-2011: Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις, Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 354, σελ. 5229, 8/3/2011.  
[http://www.elinyae.gr/el/lib\\_file\\_upload/749b\\_10.1275556743250.pdf](http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/749b_10.1275556743250.pdf)

## Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία (ΗΒ)

1. <http://images-of-elements.com/chromium.php> (Προσπελάστηκε: 14-5-13)
2. [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chromium\(III\)\\_sulfate.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chromium(III)_sulfate.jpg)  
(Προσπελάστηκε 10-4-13)
3. <http://rhrising.blogspot.gr/2012/01/color-my-world.html> (Προσπελάστηκε: 1-5-13)
4. [http://tinanantsou.blogspot.gr/2011/05/blog-post\\_30.html](http://tinanantsou.blogspot.gr/2011/05/blog-post_30.html) (Προσπελάστηκε: 1-3-13)
5. <http://www.sciencephoto.com/media/460725/enlarge> (Προσπελάστηκε: 10-4-13)
6. <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cr.html> (Προσπελάστηκε: 16-3-13)
7. <http://chemwiki.ucdavis.edu> (Προσπελάστηκε: 27-4-13)
8. <http://www.webelements.com/chromium/isotopes.html> (Προσπελάστηκε: 1-5-13)
9. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium> (Προσπελάστηκε: 14-5-13)
10. <http://svahtraders.com/iron-ore-products/chromite-ore/> (Προσπελάστηκε: 6-4-13)
11. <http://www.flickr.com/photos/unforth/3302861885/in/photostream/lightbox/>  
(Προσπελάστηκε: 5-5-13)
12. <http://www.davesrockshop.com/oldsite/minerals2.htm> (Προσπελάστηκε: 1-4-13)
13. <http://www.gsf.fi/pudl/foregsatlas/> (Προσπελάστηκε: 25-4-13)
14. National Technical University of Athens, Χρώμιο, Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά, 467-470  
<http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>  
(Προσπελάστηκε: 30-4-13)
15. Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιο Αθηνών, (2007). Η Χημική Ένωση του Μήνα, Τμήμα Χημείας,  
[http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm) (Προσπελάστηκε: 22-4-13)
16. <http://messapiagaia.blogspot.gr/2009/11/blog-post.html>(Προσπελάστηκε: 1-3-

- 13)
17. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/structurefly.cgi?cid=107815&width=700&height=700> (Προσπελάστηκε: 10-4-13)
  18. <http://www.monumenta.org/article.php?IssueID=3&lang=gr&CategoryID=3&ArticleID=150> (Προσπελάστηκε: 12-5-13)
  19. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium> (Προσπελάστηκε: 18-5-13)
  20. <http://chemistry.about.com/od/chromium/a/10-Chromium-Facts.htm>  
(Προσπελάστηκε: 30-4-13)
  21. <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html#ref7>  
(Προσπελάστηκε: 18-4-13)
  22. <http://en.wikipedia.org/wiki/Plagioclase> (Προσπελάστηκε: 1-4-13)
  23. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%81%CE%BF%CE%BA%CE%BF%CE%90%CF%84%CE%B7%CF%82> (Προσπελάστηκε: 3-5-13)
  24. U.S. Environmental Protection Agency, Chromium (VI), (1998).  
<http://www.epa.gov/iris/subst/0144.htm> (Προσπελάστηκε: 4-4-13)
  25. OSHA ([Occupational Safety and Health Administration](http://www.osha-slc.gov)), Chromium Cr(III)  
<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/chromium3/recognition.html>  
(Προσπελάστηκε: 3-4-13)
  26. OSHA ([Occupational Safety and Health Administration](http://www.osha-slc.gov)), Hexavalent Chromium,  
<http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>  
(Προσπελάστηκε: 11-4-13)
  27. IPCS (International Programme on Chemical Safety), ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA,  
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>  
(Προσπελάστηκε: 2-4-13)
  28. Health Protection Agency, Chromium: Toxicological Overview, (2007).  
[http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb\\_C/1194947362170](http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb_C/1194947362170)  
(Προσπελάστηκε: 27-4-13)
  29. INCHEM (International Programme on Chemical Safety) (1988).  
["Environmental Health Criteria 61: Chromium"](http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm) (Προσπελάστηκε: 3-5-13)
  30. NIOSH (Safety and Health Topic: "Hexavalent Chromium")  
<http://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/> (Προσπελάστηκε: 6-5-13)
  31. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008).

- "CHROMIUM" CAS # 7440-47-3, U.S. Department of Health and Human Services, <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.pdf> (Προσπελάστηκε: 9-5-13)
32. Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, "Η Χημική Ένωση του Μήνα", Νοέμβριος 2007  
[http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm) (Προσπελάστηκε: 15-5-13)
33. Environmental Health Perspectives, (2000). "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium" ...<http://ehp03.niehs.nih.gov/docs/2000/108-9/focus.pdf>  
(Προσπελάστηκε: 12-5-13)
34. UNECE (United Nations Economic Commission for Europe), (2007). Part 3: health hazards. In: Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS). 2<sup>nd</sup> Rev. Ed  
[http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs\\_rev02/02files\\_e.html](http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/02files_e.html)  
(Προσπελάστηκε: 23-5-13)
35. Ένωση Ελλήνων Χημικών (ΕΕΧ), (2007). Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας, Θέσεις για την Επικινδυνότητα Παρουσίας Cr (VI) στα Υπόγεια Νερά,  
<http://asopossos.files.wordpress.com/2007/12/enosiellinonximikon-chromiuminfo27112007.pdf> (Προσπελάστηκε: 8-5-13)
36. Health Protection Agency, (2007). Chromium: Toxicological Overview,  
[http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb\\_C/1194947362170](http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb_C/1194947362170)  
(Προσπελάστηκε: 13-5-13)
37. <http://www.servitoros.gr/education/view.php/68/1140/> (Προσπελάστηκε: 18-5-13)
38. <http://www.coleparmer.com/buy/product/1843-heidolph-rzr-2020-mixer-system-propeller-clamp-stand-115va.html> (Προσπελάστηκε: 7-5-13)
39. <http://www.webelements.com/chromium/isotopes.html> (Προσπελάστηκε: 2-5-13)
40. Brand R., Pulles T. Gljswljk R.V. Fribourg-Blanc B., Courbet C., (2004) EPER Review Report <http://www.eper.cec.eu.it> (Προσπελάστηκε: 26-6-13)
41. [Dlfs 152/1999 integrato con Dlgs 258/2000, http://spazioinwind.libero.it/ambiente/kr/normativa/acque/dlgs152-1999\\_allegati.htm](http://spazioinwind.libero.it/ambiente/kr/normativa/acque/dlgs152-1999_allegati.htm) (Προσπελάστηκε: 21-6-13)

42. Ζαμπετάκης Γ., 2012, <http://www.zabetakis.net/?p=4231> (Προσπελάστηκε: 20-6-13)
43. Lovley Derek R., Water Resources Division, United States Geological Survey Reston, Virginia 22092, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC201373/> (Προσπελάστηκε: 27-5-13)