



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ
ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΠΟΤΑΜΟΥΣ



ΛΕΙΒΑΔΑΡΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΝΟΥΤΣΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ
ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΠΟΤΑΜΟΥΣ

ΛΕΙΒΑΔΑΡΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΝΟΥΤΣΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

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 παρερμηνείες.

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2015

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην Αθήνα τη χειμερινή περίοδο Οκτωβρίου 2014 – Φεβρουαρίου 2015 στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.) της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, ο οποίος με εμπιστεύτηκε εξ αρχής και μου έδωσε την ευκαιρία να εργαστώ πάνω σε ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον ερευνητικό θέμα. Η καθοδήγησή και οι πολύτιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια διεκπεραίωσης της διπλωματικής εργασίας έφεραν ένα ολοκληρωμένο από κάθε άποψη αποτέλεσμα. Ευχαριστώ, επίσης, το συνεπιβλέποντα καθηγητή Δανιήλ Μαμάη και την καθηγήτρια Μαρία Χρυσοχόου, που συνέβαλαν στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και το σχεδιασμό των πειραμάτων της εργασίας. Φυσικά, η εκπόνηση της παρούσας εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς τη συμμετοχή του επιστημονικού συνεργάτη Νίκου Κουρή, ο οποίος φρόντισε για την εκπαίδευσή μου εντός του εργαστηρίου, τη μεταφορά στο πεδίο και το στήσιμο των πειραματικών διατάξεων. Ευχαριστώ, ακόμα, το προσωπικό του εργαστηρίου, τον υπεύθυνο εργαστηρίου Γιάννη Ματζιάρη, την υπεύθυνη για τις αποστειρώσεις Κλαίρη Γκέγκα, τις υποψήφιες διδάκτορες Ελένη Πανούση, Κορίνα Αντωνίου, Έλενα Κουμάκη και Θανάση Μπούρα καθώς και τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς συμφοιτητές, με τους οποίους η συνεργασία μας εντός του εργαστηρίου υπήρξε άριστη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράστασή της κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και την παροχή όλων των απαραίτητων εφοδίων για να πετύχω στη ζωή μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το χρώμιο είναι ένα βαρύ μέταλλο το οποίο απαντάται στη φύση σε δυο κυρίως μορφές: την τρισθενή και την εξασθενή, οι οποίες προέρχονται πρωτίστως από βιομηχανικές δραστηριότητες και δευτερευόντως από γηγενή αίτια. Το εξασθενές χρώμιο είναι ισχυρά τοξικό και ιδιαίτερα ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον με αποτέλεσμα να αποτελεί σοβαρή πηγή κινδύνου για το οικοσύστημα.

Στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στα επιφανειακά ύδατα της λεκάνης του ποταμού Ασωπού στην περιοχή των Οινόφυτων Βοιωτίας, έχουν ανιχνευτεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, γεγονός που εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για τους ανθρώπους και το καταναλωτικό κοινό, καθώς μέρος του νερού χρησιμοποιείται προς άρδευση ή και πόση. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας διερευνώνται οι μηχανισμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στο ποτάμι.

Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε λήψη δειγμάτων νερού και ιζήματος από την εξεταζόμενη περιοχή σε 3 διαφορετικές χρονικές στιγμές, τα οποία αφενός δέχτηκαν ανάλυση στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας και αφετέρου χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή συστημάτων εργαστηριακής κλίμακας προς πειραματισμό. Από την ανάλυση των δειγμάτων προέκυψε ότι τα ύδατα που διοχετεύονται μέσω αγωγού ομβρίων στη λεκάνη του ποταμού, φέρουν εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 4,550 mg/L, η οποία ξεπερνά το νομοθετημένο όριο συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου σε επιφανειακά ύδατα κατά 151 φορές, το οποίο μετά τη μίξη-αραίωση με τα ύδατα του ποταμού και σε σύντομη απόσταση μειώνεται ως και 455 φορές, στα 0,010 mg/L που είναι το ανώτερο επιτρεπτό όριο σύμφωνα με τα ποιοτικά περιβαλλοντικά πρότυπα της νομοθεσίας για τη λεκάνη του Ασωπού.

Τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας έλαβαν χώρα υπό το καθεστώς αερόβιων και ανοξικών συνθηκών με στόχο να καταγραφεί η μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου και να υπολογιστεί ο ρυθμός απομείωσής του. Τα συστήματα που τέθηκαν σε αυτούς τους πειραματισμούς αποτελούνταν από ίζημα και νερό, με διάφορες εναλλακτικές ως προς το ίζημα και το είδος του νερού, εμποτισμένα με επιπλέον εξασθενές ώστε η αρχική συγκέντρωσή του να κυμαίνεται περί τα 0,300 mg/L. Στα αερόβια συστήματα, αυξανόμενη της επικρατούσας θερμοκρασίας ο ρυθμός μεταβολής αυξανόταν και αυξανόμενη της αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς μειωνόταν. Στα ανοξικά συστήματα ο ρυθμός μεταβολής, αυξανόμενη της πειραματικής θερμοκρασίας αυξάνεται και αυξανόμενη της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται, ωστόσο μεταξύ των δυο, καθοριστικότερος παράγοντας επιρροής για τη μεταβολή του Cr(VI) αποδεικνύεται η θερμοκρασία. Σε κάθε περίπτωση η μεταβολή ακολουθούσε εκθετική κατανομή, δείγμα του ότι ο επικρατέστερος υπεύθυνος μηχανισμός για τη μεταβολή του εξασθενούς είναι η βιολογική αναγωγή και σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των αποστειρωμένων συστημάτων, τα οποία υπέδειξαν πως ο μηχανισμός της προσρόφησης συμμετέχει στη μεταβολή με μικρότερο ποσοστό. Οι ρυθμοί μεταβολής που επετεύχθησαν στο

εργαστήριο, ωστόσο, υπολείπονται του πραγματικού ρυθμού απομείωσης κατά τουλάχιστον 3,5 φορές.

ABSTRACT

Chromium is a heavy metal which is found in nature under two main shapes: the trivalent and the hexavalent, that come mainly from industrial activity and secondly from terrene causes. Hexavalent chromium is highly toxic and extremely agile in aquatic environment, which makes it a serious threat for the ecosystem.

In Greece and specifically in superficial water of river Asopos' basin in the area of Oinofyta Voiotia, high concentrations of hexavalent chromium have been detected and as a result there is an increased public concern, since part of water is used for irrigation or consumption purposes. The current diploma thesis investigates the mechanisms which are responsible for the removal of hexavalent chromium from the river's superficial water.

Sediment and water sampling took place in three different occasions in the area of study. The samples were first analysed in the Sanitary Engineering Laboratory (S.E.L.) and then used as components of the laboratory systems that went through experimentation. The sample analysis suggested that the rainwater which is canalized through underground constructed pipe to the river's basin, is contaminated with hexavalent chromium of 4,550 mg/L concentration that exceeds the statutory limit about hexavalent chromium in superficial water for about 151 times. However, the hexavalent chromium's high concentration in the pipe's rainwater is reduced up to 455 times in short distance, at 0,010 mg/L, due to the dilution-mixing of the rainwater with the river's mainstream water, which is the maximum acceptable level according to the statutory environmental quality standards about Asopos' basin.

The laboratory experiments took place under aerobic and anoxic conditions in order to chart hexavalent chromium's concentration progress and determine the reduction rate. The systems that went through these experimentations had sediment and water in different variations as their components, and were impregnated with extra hexavalent chromium, so that the initial concentration was about 0,300 mg/L. In aerobic systems, the rate of change of hexavalent's chromium concentration increased as the temperature rised and decreased as the initial concentration increased. In anoxic systems, the rate increased as the temperature increased and decreased as the dissolved oxygen increased, however, among the two factors, the most crucial regarding the rate of change proved to be the temperature. In any case, the reduction is expotentially distributed which proves that the main responsible mechanism for chromium's change is that of biological reduction and that comes into agreement with the sterile systems' results, which implied that the mechanism of adsorption is responsible for the reduction in a smaller but yet significant role. The rates of change of hexavalent chromium's concentration that were developed in the laboratory are at least 3,5 times inferior to the analogue river rate.

Πίνακας Περιεχομένων

| | |
|---|----|
| Κατάλογος Πινάκων | 1 |
| Κατάλογος Διαγραμμάτων..... | 3 |
| Κατάλογος Εικόνων..... | 4 |
| Κατάλογος Γραφημάτων | 6 |
| Κατάλογος Ιστογραμμάτων | 6 |
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 7 |
| 1.1 Σκοπός..... | 7 |
| 1.2 Διάρθρωση Εργασίας..... | 7 |
| 2. ΧΡΩΜΙΟ..... | 9 |
| 2.1 Εισαγωγή..... | 9 |
| 2.2 Ιδιότητες του Χρωμίου | 10 |
| 2.2.1 Φυσικές ιδιότητες..... | 10 |
| 2.2.2 Χημικές Ιδιότητες | 10 |
| 2.2.3 Οξειδωτικές Καταστάσεις..... | 11 |
| 2.2.3.1 Στοιχειακό Χρώμιο Cr(0) | 12 |
| 2.2.3.2 Δισθενές Χρώμιο Cr(II)..... | 12 |
| 2.2.3.3 Τρισθενές Χρώμιο Cr(III)..... | 12 |
| 2.2.3.4 Εξασθενές Χρώμιο Cr(VI)..... | 13 |
| 2.2.4 Χαρακτηριστικά Βασικών Ενώσεων Χρωμίου | 14 |
| 2.2.5 Οξειδοαναγωγικές Καταστάσεις του Χρωμίου | 15 |
| 2.2.6 Χημική Ισορροπία των Ιοντικών Μορφών | 17 |
| 2.2.6.1 Οξείδωση Cr(III)..... | 18 |
| 2.2.6.2 Αναγωγή Cr(VI)..... | 19 |
| 2.3 Βασικοί Μηχανισμοί Αναγωγής του Χρωμίου..... | 20 |
| 2.3.1 Βιολογική Αναγωγή..... | 20 |
| 2.3.1.1 Αερόβια αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου..... | 21 |
| 2.3.1.2 Αναερόβια αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου..... | 21 |
| 2.3.2 Προσρόφηση..... | 22 |
| 2.3.2.1 Γενικά..... | 22 |
| 2.3.2.2 Βιοπροσρόφηση..... | 23 |
| 2.3.3 Χημική Αναγωγή και Κατακρήμνιση..... | 24 |
| 2.4 Το Χρώμιο στο Περιβάλλον | 24 |

| | |
|---|----|
| 2.4.1 Προέλευση και μεταφορά του χρωμίου..... | 24 |
| 2.4.2 Το χρώμιο στα υδατικά οικοσυστήματα..... | 27 |
| 2.4.3 Επιπτώσεις του χρωμίου στο οικοσύστημα..... | 29 |
| 2.5 Παρουσία του Χρωμίου σε Υδατικά Συστήματα – Διεθνείς Αναφορές..... | 30 |
| 2.5.1 Εκπομπές χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση..... | 30 |
| 2.5.2 Περιπτώσεις ρύπανσης υδατικών συστημάτων με εξασθενές χρώμιο ανά τον κόσμο..... | 33 |
| 2.5.2.1 Νήσοι Κουραγκάνγκ, Νέα Νότια Ουαλία, Αυστραλία..... | 33 |
| 2.5.2.2 Χίνκλεϋ, Καλιφόρνια, ΗΠΑ..... | 34 |
| 2.5.2.3 Μίντλαντ, Τέξας, ΗΠΑ..... | 34 |
| 2.5.2.4 Σικάγο, Ιλλινόις, ΗΠΑ..... | 34 |
| 2.5.2.5 Τζιν Ζου, Κίνα..... | 34 |
| 2.5.2.6 Κανπούρ, Ινδία..... | 35 |
| 2.5.2.7 Ασωπός Ποταμός, Βοιωτία και Αττική, Ελλάδα..... | 35 |
| 2.6 Νομοθετικό Πλαίσιο..... | 36 |
| 2.6.1 Νομοθεσία (ΗΠΑ)..... | 36 |
| 2.6.1.1 OSHA (Occupational Safety and Health Administration)..... | 36 |
| 2.6.1.2 EPA (Environmental Protection Agency)..... | 37 |
| 2.6.1.3 Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) (NIOSH, 2013)..... | 38 |
| 2.6.2 Νομοθεσία (Ευρωπαϊκή Ένωση)..... | 38 |
| 2.6.2.1 ΟΔΗΓΙΑ 96/61 ΕΚ (IPPC)..... | 38 |
| 2.6.2.2 ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/ΕΚ (EPER (Ευρωπαϊκό Μητρώο Ρυπογόνων Εκπομπών))..... | 39 |
| 2.6.2.3 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 (REACH)..... | 39 |
| 2.6.2.4 ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ - Restriction of Hazardous substances (RoHs)..... | 41 |
| 2.6.2.5 ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΚ..... | 41 |
| 2.6.3 Νομοθεσία (Ελλάδα)..... | 42 |
| 2.6.3.1 ΚΥΑ Υ2/2600/2001 (ΦΕΚ 892/Β'/11.7.2001)..... | 42 |
| 2.6.3.2 ΚΥΑ 4859/726/2001 (ΦΕΚ 253/09.03.2001)..... | 42 |
| 2.6.3.3 ΚΥΑ 50388/2704/Ε103/2003 (ΦΕΚ 1866/Β/03)..... | 43 |
| 2.6.3.4 ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β' 749 /31.5.2010)..... | 43 |
| 2.6.3.5 ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'/8.12.2010)..... | 44 |
| 2.6.3.6 ΚΥΑ 145116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β' 354/2011)..... | 45 |

| | |
|---|----|
| 2.6.4 Συναξιολόγηση Κείμενης Νομοθεσίας..... | 45 |
| 3. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ - ΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΔΙΟΥ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ..... | 48 |
| 3.1 Εισαγωγή..... | 48 |
| 3.2 Εργασία Πεδίου | 49 |
| 3.2.1 Περιοχή Μελέτης..... | 49 |
| 3.2.2 Δειγματοληψία..... | 50 |
| 3.2.2.1 Κανόνες Δειγματοληψίας | 51 |
| 3.2.2.2 Θέσεις Δειγματοληψίας | 54 |
| 3.3 Εργαστηριακή Διάταξη..... | 59 |
| 3.3.1 Σύστημα και Συνθήκες Συστήματος..... | 59 |
| 3.3.2 Συστήματα σε Αερόβιες Συνθήκες | 60 |
| 3.3.3 Συστήματα σε Ανοξικές Συνθήκες | 64 |
| 3.3.3.1 Συστήματα σε Ισχυρά Ανοξικές Συνθήκες..... | 64 |
| 3.3.3.2 Συστήματα σε Ανοξικές Συνθήκες | 65 |
| 3.4 Πειραματικές Μέθοδοι | 67 |
| 3.4.1 Μέτρηση Διαλυμένου Οξυγόνου (DO) | 67 |
| 3.4.1.1 Γενικά..... | 67 |
| 3.4.1.2 Η Μέτρηση του DO | 67 |
| 3.4.2 Μέτρηση pH | 68 |
| 3.4.2.1 Γενικά..... | 68 |
| 3.4.2.2 Η Μέτρηση του pH..... | 68 |
| 3.4.3 Μέτρηση Θερμοκρασίας T | 69 |
| 3.4.4 Μέτρηση Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (Redox) | 70 |
| 3.4.4.1 Γενικά..... | 70 |
| 3.4.4.2 Η μέτρηση του Redox..... | 70 |
| 3.4.5 Μέτρηση Αγωγιμότητας (Conductivity «CND») | 71 |
| 3.4.5.1 Γενικά..... | 71 |
| 3.4.5.2 Η Μέτρηση της Αγωγιμότητας (CND)..... | 72 |
| 3.4.6 Αποστείρωση ύδατος και ιζήματος..... | 73 |
| 3.4.6.1 Γενικά..... | 73 |
| 3.4.6.2 Εφαρμογή της Αποστείρωσης..... | 73 |
| 3.4.7 Προσδιορισμός Υγρασίας Ιζήματος | 74 |
| 3.4.8 Προσδιορισμός Διαλυτού Εξασθενούς Χρωμίου Cr(VI) | 77 |

| | |
|--|-----|
| 3.4.8.1 Γενικά..... | 77 |
| 3.4.8.2 Η Μέτρηση του Διαλυτού Εξασθενούς Χρωμίου | 77 |
| 3.4.9 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)..... | 80 |
| 3.4.9.1 Γενικά..... | 80 |
| 3.4.9.2 Μέθοδος Μέτρησης του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD).. | 80 |
| 3.4.9.3 Φασματοφωτομετρικός Προσδιορισμός του Διαλυτού COD..... | 81 |
| 3.4.10 Μέτρηση Νιτρικού Αζώτου (NO ₃ -N)..... | 83 |
| 3.4.10.1 Γενικά..... | 83 |
| 3.4.10.2 Η Μέτρηση του Νιτρικού Αζώτου (NO ₃ -N)..... | 84 |
| 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ..... | 85 |
| 4.1 Εισαγωγή..... | 85 |
| 4.2 Αποτελέσματα Μετρήσεων Πεδίου | 86 |
| 4.2.1 Γενικά..... | 86 |
| 4.2.2 Επί Τόπου Μετρήσεις | 86 |
| 4.2.3 Προσδιορισμός Παραμέτρων στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας | 87 |
| 4.3 Εργαστηριακά Αποτελέσματα | 89 |
| 4.3.1 Πειράματα σε Αερόβιες Συνθήκες..... | 89 |
| 4.3.1.1 Σύστημα 1 ^ο : «Ίζημα και Ποτάμι» | 89 |
| 4.3.1.2 Σύστημα 2 ^ο : «Ποτάμι»..... | 96 |
| 4.3.1.3 Σύστημα 3 ^ο : «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»..... | 99 |
| 4.3.1.4 Σύστημα 4 ^ο :«Αποστειρωμένο Ίζημα και Ποτάμι» | 105 |
| 4.3.1.5 Σύστημα 5 ^ο : «Αποστειρωμένο Ίζημα και Αποστειρωμένο Ποτάμι». 107 | |
| 4.3.1.6 Αύξηση pH σε Αποστειρωμένο Σύστημα..... | 120 |
| 4.3.2 Πειράματα σε Ανοξικές Συνθήκες..... | 122 |
| 4.3.2.1 Σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» σε Ισχυρά Ανοξικές Συνθήκες | 122 |
| 4.3.2.2 Σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» σε Ανοξικές Συνθήκες | 125 |
| 4.3.3 Συναξιολόγηση Εργαστηριακών Πειραμάτων..... | 129 |
| 4.3.3.1 Σύγκριση των Συστημάτων «Ίζημα και Ποτάμι» και «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό Αερόβιες Συνθήκες..... | 129 |
| 4.3.3.2 Σύγκριση των Συστημάτων «Ίζημα και Ποτάμι» και «Αποστειρωμένο Ίζημα και Αποστειρωμένο Ποτάμι» υπό Αερόβιες Συνθήκες..... | 132 |
| 4.3.3.3 Σύγκριση των Πειραματικών Αποτελεσμάτων του Συστήματος «Ίζημα και Ποτάμι» σε Ανοξικές και Ισχυρά Ανοξικές Συνθήκες | 138 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.3.4 Σύγκριση των Πειραματικών Αποτελεσμάτων του Συστήματος «Ίζημα και Ποτάμι» σε Αερόβιες, Ανοξικές και Ισχυρά Ανοξικές Συνθήκες | 139 |
| 4.3.3.5 Σύγκριση Μέσων Εργαστηριακών Ρυθμών Μεταβολής του Cr(VI). 140 | |
| 4.4 Πρόβλεψη Δίαιτας Εξασθενούς Χρωμίου σε Ποτάμι | 142 |
| 4.4.1 Ορισμός Μοντέλου Μεταβολής Συγκέντρωσης Cr(VI) | 142 |
| 4.4.2 Εκτέλεση Μοντέλου | 144 |
| 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 149 |
| Βιβλιογραφικές Αναφορές | 153 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 2.1 Φυσικές ιδιότητες του χρωμίου..... | 10 |
| Πίνακας 2.2 Χημικές ιδιότητες του χρωμίου..... | 11 |
| Πίνακας 2.3 Οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων..... | 14 |
| Πίνακας 2.4 Εξισώσεις οξείδωσης και αναγωγής | 20 |
| Πίνακας 2.5 Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον | 26 |
| Πίνακας 2.6 Επίπεδα χρωμίου σε υδατικά οικοσυστήματα..... | 28 |
| Πίνακας 2.7 Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες άμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα..... | 31 |
| Πίνακας 2.8 Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα | 31 |
| Πίνακας 2.9 Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων γίνεται άμεση εκπομπή χρωμίου στα ύδατα | 32 |
| Πίνακας 2.10 Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων γίνεται έμμεση εκπομπή χρωμίου στα ύδατα | 33 |
| Πίνακας 2.11 Τοποθεσίες υδάτινων δεκτών με σημαντικές συγκεντρώσεις Cr(VI).... | 36 |
| Πίνακας 2.12 Οριακές τιμές επικίνδυνων αποβλήτων..... | 43 |
| Πίνακας 2.13 Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα σε επιφανειακά υδάτινα σώματα για την ΛΑΠ Ασωπού..... | 44 |
| Πίνακας 2.14 Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα σε επιφανειακά υδάτινα σώματα για την Ελλάδα..... | 44 |
| Πίνακας 2.15 Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές χρώμιο..... | 45 |
| Πίνακας 3.1 Συντεταγμένες αγωγού ομβρίων | 49 |
| Πίνακας 3.2 Αερόβια συστήματα ανά ημερομηνία εκτέλεσης..... | 62 |
| Πίνακας 3.3 Διάρκεια εκτέλεσης πειραμάτων αερόβιων συστημάτων | 62 |
| Πίνακας 3.4 Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες..... | 70 |
| Πίνακας 4.1 Επί τόπου μετρήσεις..... | 86 |
| Πίνακας 4.2 Προσδιορισμός ποιοτικών παραμέτρων δειγμάτων ποτάμιου νερού..... | 87 |
| Πίνακας 4.3 Μετρήσεις 1 ^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» | 90 |
| Πίνακας 4.4 Μετρήσεις 2 ^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» | 91 |
| Πίνακας 4.5 Μετρήσεις 3 ^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» | 92 |
| Πίνακας 4.6 Μετρήσεις 4 ^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» | 94 |
| Πίνακας 4.7 Μετρήσεις 1 ^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ποτάμι»..... | 96 |
| Πίνακας 4.8 Μετρήσεις 2 ^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ποτάμι»..... | 97 |
| Πίνακας 4.9 Μετρήσεις 1 ^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό» | 99 |
| Πίνακας 4.10 Μετρήσεις 2 ^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»..... | 101 |
| Πίνακας 4.11 Μετρήσεις 3 ^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»..... | 102 |

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 4.12 Μετρήσεις 4 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»..... | 104 |
| Πίνακας 4.13 Μετρήσεις 1 ^ο πειράματος στο σύστημα «Αποστειρωμένο Ίζημα και Ποτάμι»..... | 106 |
| Πίνακας 4.14 Μετρήσεις 1 ^ο πειράματος στο 1 ^ο αποστειρωμένο σύστημα | 108 |
| Πίνακας 4.15 Μετρήσεις 1 ^ο πειράματος στο 2 ^ο αποστειρωμένο σύστημα | 108 |
| Πίνακας 4.16 Μετρήσεις 1 ^ο πειράματος στο 3 ^ο αποστειρωμένο σύστημα | 109 |
| Πίνακας 4.17 Ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) 1 ^ο αποστειρωμένου πειράματος στις 24 και 48 ώρες..... | 110 |
| Πίνακας 4.18 Μετρήσεις 2 ^ο πειράματος στο 1 ^ο αποστειρωμένο σύστημα | 111 |
| Πίνακας 4.19 Μετρήσεις 2 ^ο πειράματος στο 2 ^ο αποστειρωμένο σύστημα | 111 |
| Πίνακας 4.20 Μετρήσεις 2 ^ο πειράματος στο 3 ^ο αποστειρωμένο σύστημα | 111 |
| Πίνακας 4.21 Ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) 2 ^ο αποστειρωμένου πειράματος στις 24 και 48 ώρες..... | 113 |
| Πίνακας 4.22 Μετρήσεις 3 ^ο πειράματος στο αποστειρωμένο σύστημα..... | 114 |
| Πίνακας 4.23 Σύγκριση αποστειρωμένων συστημάτων στις 48 ώρες..... | 116 |
| Πίνακας 4.24 Μετρήσεις 1 ^ο πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος..... | 116 |
| Πίνακας 4.25 Μετρήσεις 2 ^ο πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος..... | 116 |
| Πίνακας 4.26 Μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) στα πραγματικά αποστειρωμένα συστήματα..... | 117 |
| Πίνακας 4.27 Σύγκριση συγκέντρωσης Cr(VI) σε εκτεθειμένο και πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα | 118 |
| Πίνακας 4.28 Μετρήσεις 3 ^ο αποστειρωμένου συστήματος σε pH=12..... | 120 |
| Πίνακας 4.29 Μετρήσεις συστήματος «Αποστειρωμένο ίζημα και Αποστειρωμένο Απιονισμένο Νερό» σε pH=12 | 121 |
| Πίνακας 4.30 Μετρήσεις 1 ^ο πειράματος στο ισχυρά ανοξικό σύστημα..... | 122 |
| Πίνακας 4.31 Μετρήσεις 2 ^ο πειράματος στο ισχυρά ανοξικό σύστημα..... | 124 |
| Πίνακας 4.32 Μετρήσεις 1 ^ο πειράματος στο ανοξικό σύστημα..... | 126 |
| Πίνακας 4.33 Μετρήσεις 2 ^ο πειράματος στο ανοξικό σύστημα..... | 127 |
| Πίνακας 4.34 Μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) στα συστήματα «Ίζημα και Ποτάμι» και «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό» | 132 |
| Πίνακας 4.35 Μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) στα συστήματα «Ίζημα και Ποτάμι» και «Αποστειρωμένο Ίζημα και Αποστειρωμένο Ποτάμι» | 134 |
| Πίνακας 4.36 Μετρήσεις 3 ^ο αερόβιου «Ίζημα και Ποτάμι» | 134 |
| Πίνακας 4.37 Μετρήσεις 1 ^ο πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος..... | 134 |
| Πίνακας 4.38 Σύγκριση 3 ^ο αερόβιου «Ίζημα και Ποτάμι» και 1 ^ο πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος | 135 |
| Πίνακας 4.39 Μετρήσεις 2 ^ο αερόβιου «Ίζημα και Ποτάμι» | 136 |
| Πίνακας 4.40 Μετρήσεις 2 ^ο πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος..... | 136 |
| Πίνακας 4.41 Σύγκριση 2 ^ο αερόβιου «Ίζημα και Ποτάμι» και 2 ^ο πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος | 137 |
| Πίνακας 4.42 Μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) συναρτήσει της μέσης θερμοκρασίας και του μέσου διαλυμένου οξυγόνου στα ανοξικά συστήματα | 139 |

| | |
|---|-----|
| Πίνακας 4.43 Μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) συναρτήσει της μέσης θερμοκρασίας και του μέσου διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» | 139 |
| Πίνακας 4.44 Μέσοι Ρυθμοί Μεταβολής Cr(VI)..... | 141 |
| Πίνακας 4.45 Εξέλιξη Cr(VI) στο ποτάμι για ρυθμό μεταβολής 18,87 μg/L/h βάσει γραμμικού μοντέλου | 145 |
| Πίνακας 4.46 Εξέλιξη Cr(VI) στο ποτάμι για ρυθμό μεταβολής 1,99 μg/L/h βάσει γραμμικού μοντέλου | 146 |
| Πίνακας 4.47 Εξέλιξη Cr(VI) στο ποτάμι σε περίπτωση πλημμυρικής παροχής..... | 147 |
| Πίνακας 4.48 Εξέλιξη Cr(VI) σε ποτάμι σε περίπτωση ξηρασίας..... | 148 |

Κατάλογος Διαγραμμάτων

| | |
|---|-----|
| Διάγραμμα 2.1 Το διάγραμμα Frost για είδη χρωμίου σε όξινο διάλυμα..... | 16 |
| Διάγραμμα 2.2 Πεδία σταθερότητας του συστήματος Cr-O-H ₂ O σε διάγραμμα pH-E | 17 |
| Διάγραμμα 3.1 Καμπύλη αναφοράς Cr(VI) 2,50-250,00 μg/L..... | 79 |
| Διάγραμμα 3.2 Καμπύλη αναφοράς διαλυτού COD 15-150 mg/L | 83 |
| Διάγραμμα 4.1 Μεταβολή Cr(VI) 1 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» | 90 |
| Διάγραμμα 4.2 Μεταβολή Cr(VI) 2 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» | 91 |
| Διάγραμμα 4.3 Μεταβολή Cr(VI) 3 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» | 93 |
| Διάγραμμα 4.4 Μεταβολή Cr(VI) 4 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» | 94 |
| Διάγραμμα 4.5 Μεταβολή Cr(VI) στα 4 πειράματα του 1 ^ο συστήματος | 95 |
| Διάγραμμα 4.6 Μεταβολή Cr(VI) 1 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ποτάμι» | 96 |
| Διάγραμμα 4.7 Μεταβολή Cr(VI) 2 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ποτάμι» | 98 |
| Διάγραμμα 4.8 Μεταβολή Cr(VI) στα δυο πειράματα του 2 ^ο συστήματος | 98 |
| Διάγραμμα 4.9 Μεταβολή Cr(VI) 1 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό» | 100 |
| Διάγραμμα 4.10 Μεταβολή Cr(VI) 2 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό» | 101 |
| Διάγραμμα 4.11 Μεταβολή Cr(VI) 3 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό» | 103 |
| Διάγραμμα 4.12 Μεταβολή Cr(VI) 4 ^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό» | 104 |
| Διάγραμμα 4.13 Μεταβολή Cr(VI) στα 4 πειράματα του 3 ^ο συστήματος | 105 |
| Διάγραμμα 4.14 Μεταβολή Cr(VI) 1 ^ο πειράματος στο σύστημα «Αποστειρωμένο Ίζημα και Ποτάμι» | 107 |
| Διάγραμμα 4.15 Μεταβολή Cr(VI) 1 ^ο πειράματος στο αποστειρωμένο σύστημα... | 109 |
| Διάγραμμα 4.16 Μεταβολή Cr(VI) 2 ^ο πειράματος στο αποστειρωμένο σύστημα... | 112 |
| Διάγραμμα 4.17 Μεταβολή Cr(VI) 3 ^ο πειράματος στο αποστειρωμένο σύστημα... | 114 |
| Διάγραμμα 4.18 Μεταβολή Cr(VI) στα 3 πειράματα του αποστειρωμένου συστήματος | 115 |

| | |
|---|-----|
| Διάγραμμα 4.19 Μεταβολή Cr(VI) στο 1 ^ο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα και στο 1 ^ο εκτεθειμένο αποστειρωμένο σύστημα | 117 |
| Διάγραμμα 4.20 Μεταβολή Cr(VI) στο 2 ^ο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα και στο 2 ^ο εκτεθειμένο αποστειρωμένο σύστημα | 118 |
| Διάγραμμα 4.21 Μεταβολή Cr(VI) και NO ₃ -N 1 ^{ου} πειράματος στο ισχυρά ανοξικό σύστημα | 123 |
| Διάγραμμα 4.22 Μεταβολή Cr(VI) και NO ₃ -N 2 ^{ου} πειράματος στο ισχυρά ανοξικό σύστημα | 124 |
| Διάγραμμα 4.23 Μεταβολή Cr(VI) στα 2 πειράματα του ισχυρά ανοξικού συστήματος | 125 |
| Διάγραμμα 4.24 Μεταβολή Cr(VI) 1 ^{ου} πειράματος στο ανοξικό σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι»..... | 126 |
| Διάγραμμα 4.25 Μεταβολή Cr(VI) 2 ^{ου} πειράματος στο ανοξικό σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι»..... | 128 |
| Διάγραμμα 4.26 Μεταβολή Cr(VI) στα 2 πειράματα του ανοξικού συστήματος | 129 |
| Διάγραμμα 4.27 Μεταβολή Cr(VI) στα συστήματα «Ϊζημα και Ποτάμι» και «Ϊζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό αερόβιες συνθήκες στους 16,6°C | 130 |
| Διάγραμμα 4.28 Μεταβολή Cr(VI) στα συστήματα «Ϊζημα και Ποτάμι» και «Ϊζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό αερόβιες συνθήκες στους 22,5°C | 130 |
| Διάγραμμα 4.29 Μεταβολή Cr(VI) στα συστήματα «Ϊζημα και Ποτάμι» και «Ϊζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό αερόβιες συνθήκες στους 19,6°C | 131 |
| Διάγραμμα 4.30 Μεταβολή Cr(VI) στα συστήματα «Ϊζημα και Ποτάμι» και «Ϊζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό αερόβιες συνθήκες στους 19,4°C | 131 |
| Διάγραμμα 4.31 Μεταβολή Cr(VI) 2 ^{ου} συστήματος «Ϊζημα και Ποτάμι» και 2 ^{ου} αποστειρωμένου συστήματος | 133 |
| Διάγραμμα 4.32 Μεταβολή Cr(VI) 3 ^{ου} συστήματος «Ϊζημα και Ποτάμι» και 1 ^{ου} αποστειρωμένου συστήματος | 133 |
| Διάγραμμα 4.33 Μεταβολή Cr(VI) στο 3 ^ο αερόβιο «Ϊζημα και Ποτάμι» και στο 1 ^ο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα..... | 135 |
| Διάγραμμα 4.34 Μεταβολή Cr(VI) στο 2 ^ο αερόβιο «Ϊζημα και Ποτάμι» και στο 2 ^ο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα..... | 137 |
| Διάγραμμα 4.35 Μεταβολή Cr(VI) στα 4 ανοξικά συστήματα | 138 |
| Διάγραμμα 4.36 Μεταβολή Cr(VI) στο σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι» στους 19,6°C σε αερόβιες και ανοξικές συνθήκες | 140 |

Κατάλογος Εικόνων

| | |
|---|----|
| Εικόνα 2.1 Το χρώμιο | 9 |
| Εικόνα 2.2 Το χρώμιο ως χημικό στοιχείο | 11 |
| Εικόνα 2.3 Οξείδιο του Χρωμίου | 12 |
| Εικόνα 2.4 Χλωριούχο χρώμιο | 13 |

| | |
|--|----|
| Εικόνα 2.5 Πιθανοί μηχανισμοί ενζυμικής μείωσης του Cr(VI) υπό αερόβιες (επάνω) και αναερόβιες (κάτω) συνθήκες | 22 |
| Εικόνα 2.6 Ο κύκλος του χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον | 29 |
| Εικόνα 3.1 Θέση αγωγού ομβρίων σε σχέση με τα Οινόφυτα | 49 |
| Εικόνα 3.2 Σημείο εκβολής αγωγού ομβρίων καλυμμένο από πυκνή βλάστηση..... | 50 |
| Εικόνα 3.3 Περιοχή μελέτης σημειωμένη με πολυγωνικό σχήμα | 50 |
| Εικόνα 3.4 Συλλογή δείγματος νερού στον ποταμό Ασωπό..... | 52 |
| Εικόνα 3.5 Οξυγονομέτρηση στον ποταμό Ασωπό | 52 |
| Εικόνα 3.6 Δείγμα νερού σε επισημασμένο μπουκάλι | 53 |
| Εικόνα 3.7 Δείγματα νερού και ιζήματος εντός θαλάμου συντήρησης..... | 53 |
| Εικόνα 3.8 Βαρέλι αποθήκευσης ιζήματος..... | 54 |
| Εικόνα 3.9 Πρώτη θέση δειγματοληψίας..... | 55 |
| Εικόνα 3.10 Δεύτερη θέση δειγματοληψίας | 55 |
| Εικόνα 3.11 Τρίτη θέση δειγματοληψίας..... | 56 |
| Εικόνα 3.12 Τέταρτη θέση δειγματοληψίας | 56 |
| Εικόνα 3.13 Πέμπτη θέση δειγματοληψίας | 57 |
| Εικόνα 3.14 Έκτη θέση δειγματοληψίας | 57 |
| Εικόνα 3.15 Θέση δειγματοληψίας στο σημείο εκβολής του αγωγού..... | 58 |
| Εικόνα 3.16 Θέσεις Δειγματοληψίας..... | 59 |
| Εικόνα 3.17 Γυάλινη Φιάλη 500mL | 61 |
| Εικόνα 3.18 Αερόβια-αποστειρωμένα συστήματα κατά την εκτέλεση του πειράματος | 63 |
| Εικόνα 3.19 Αερισμός συστήματος με διαχύτη..... | 63 |
| Εικόνα 3.20 Φιάλη αζώτου | 64 |
| Εικόνα 3.21 Ανοξικό σύστημα με αυξημένη παρουσία νιτρικών | 64 |
| Εικόνα 3.22 Ανοξικό σύστημα | 66 |
| Εικόνα 3.23 Συσκευή μέτρησης DO,T | 68 |
| Εικόνα 3.24 Συσκευή μέτρησης pH..... | 69 |
| Εικόνα 3.25 Συσκευή μέτρησης REDOX..... | 71 |
| Εικόνα 3.26 Αγωγιμόμετρο | 72 |
| Εικόνα 3.27 Το αυτόκαυστο CERTOCLAV CV-EL σε λειτουργία | 74 |
| Εικόνα 3.28 Πυρίμαχες κάψες | 75 |
| Εικόνα 3.29 Πυραντήριο 550°C..... | 75 |
| Εικόνα 3.30 Ξηραντήριο με ειδικά διαμορφωμένο αφυγραντήριο..... | 75 |
| Εικόνα 3.31 Ζυγός 0-600g | 76 |
| Εικόνα 3.32 Φούρνος 103°C..... | 76 |
| Εικόνα 3.33 Αντλία κενού και μεμβράνες..... | 78 |
| Εικόνα 3.34 Αντιδραστήρια χρωμίου LCK 314 της Hach | 78 |
| Εικόνα 3.35 Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800..... | 79 |
| Εικόνα 3.36 Συσκευή διήθησης και μεμβράνη..... | 81 |
| Εικόνα 3.37 Αντιδραστήρια διαλυτού COD LCK 314 της Hach | 81 |
| Εικόνα 3.38 Χωνευτής COD, μοντέλο 45600 της Hach | 82 |
| Εικόνα 3.39 Στατώ σωληναρίων..... | 82 |
| Εικόνα 3.40 Αντιδραστήρια νιτρικών LCK 339 της Hach | 84 |

| | |
|---------------------------------|-----|
| Εικόνα 4.1 Διατομή ποταμού..... | 143 |
|---------------------------------|-----|

Κατάλογος Γραφημάτων

| | |
|---|----|
| Γράφημα 4.1 Εξελικτική πορεία Cr(VI) στο ποτάμι | 88 |
|---|----|

Κατάλογος Ιστογραμμάτων

| | |
|--|-----|
| Ιστόγραμμα 4.1 Βιολογική αναγωγή στα αποστειρωμένα συστήματα..... | 119 |
| Ιστόγραμμα 4.2 Μηχανισμοί Αναγωγής Cr(VI) στο 3 ^ο αερόβιο σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι»..... | 136 |
| Ιστόγραμμα 4.3 Μηχανισμοί Αναγωγής Cr(VI) στο 2 ^ο αερόβιο σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι»..... | 138 |

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το περιβάλλον είναι ένα σύνθετο σύστημα με μεγάλο πλήθος εσωτερικών και εξωτερικών αλληλεπιδράσεων. Ο σύγχρονος άνθρωπος με τις εντατικοποιημένες δραστηριότητές του έχει αποκτήσει την ικανότητα να επιφέρει σημαντικές μεταβολές στο περιβάλλον, όχι όμως και να ασκεί ουσιαστικό έλεγχο, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται νέοι σοβαροί κίνδυνοι για την υγεία του και τα περιβαλλοντικά στοιχεία που στηρίζουν την ανθρώπινη ευζωία. Η ρύπανση αποτελεί ευρεία και σοβαρή κατηγορία ανεπιθύμητων καταστάσεων που δημιουργεί ο άνθρωπος στο περιβάλλον. Ιδιαίτερα για το νερό, οι συνέπειες ενδέχεται να είναι οικολογικές, αισθητικές ή υγειονομολογικές με αντίστοιχες διαταραχές στο υδατικό οικοσύστημα.

Ένα από τα αναγνωρισμένα περιβαλλοντικά προβλήματα σχετίζεται με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Η συγκεκριμένη μορφή ρύπανσης λαμβάνει εκτεταμένες διαστάσεις σε περιοχές με ανεπτυγμένη βιομηχανική δραστηριότητα και γεωλογικό υπόβαθρο που συμβάλλει στη γηγενή τροφοδότηση των υδάτων με χρώμιο.

1.1 Σκοπός

Οι βιβλιογραφικές αναφορές και τα συμπεράσματα των επιστημονικών ερευνών σχετικά με τη μεταβολική τύχη του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε αρδευτικά και πόσιμα δίκτυα ανά τον κόσμο είναι περιορισμένες. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση των μηχανισμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμιο σύστημα, η αποτύπωση της ποιοτικής κατάστασης των υδάτων ενός τμήματος του ποταμού Ασωπού, η διατύπωση της εξελικτικής πορείας του Cr(VI) καθώς και η αντιπαραβολή των παραγόμενων, από πειράματα εργαστηριακής κλίμακας, αποτελεσμάτων με τις μετρήσεις πεδίου. Πιο συγκεκριμένα, διενεργήθηκαν εργαστηριακά πειράματα με δείγματα νερού και ιζήματος που ελήφθησαν από την περιοχή μελέτης υπό το καθεστώς αερόβιων και ανοξικών συνθηκών για τον προσδιορισμό του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης του Cr(VI) και για τη μεταξύ αυτών σύγκριση.

Το ερευνητικό αντικείμενο της παρούσας εργασίας αφορούσε τόσο στον έλεγχο της διεργασίας των αερόβιων και ανοξικών συστημάτων εργαστηριακής κλίμακας και στην ανταπόκριση αυτών με το πραγματικό σύστημα του ποταμού Ασωπού, όσο και στην εξελικτική πορεία του Cr(VI) σε ρυπασμένα με αυτό επιφανειακά ύδατα.

1.2 Διάρθρωση Εργασίας

Η διπλωματική εργασία αποτελείται από πέντε κεφάλαια. Το παρόν κεφάλαιο συνιστά την εισαγωγή της εργασίας και συνοψίζει το σκοπό και τη διάρθρωσή της.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσονται τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των διαφόρων μορφών χρωμίου και οι τρόποι εμφάνισης του στο υδάτινο περιβάλλον. Γίνεται αναφορά στις επιπτώσεις της παρουσίας του χρωμίου στο υδατικό οικοσύστημα και παρουσιάζεται το νομικό πλαίσιο που αφορά τα όρια εκπομπής Cr(VI).

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές μέθοδοι, τα εργαστηριακά πρωτόκολλα και η εργασία πεδίου. Γίνεται αναλυτική παρουσίαση της διαδικασίας δειγματοληψίας στην περιοχή μελέτης, των πειραματικών διατάξεων καθώς και του τρόπου εκτέλεσης των μετρήσεων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων των μετρήσεων πεδίου και των πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας. Τα αποτελέσματα αρχικά παρουσιάζονται μεμονωμένα και έπειτα σε μεταξύ τους αντιπαραβολή, είτε υπό το καθεστώς των ιδίων είτε διαφορετικών συνθηκών – αερόβιων και ανοξικών.

Στο πέμπτο κεφάλαιο διατυπώνονται συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα Διπλωματική Εργασία σχετικά με τη μεταβολική τύχη του εξασθενούς χρωμίου σε εργαστηριακά συστήματα καθώς και στο πραγματικό σύστημα του ποταμού. Τέλος προτείνονται δράσεις προς μελλοντική διερεύνηση.

Η εργασία ολοκληρώνεται με την καταγραφή των βιβλιογραφικών αναφορών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση της εργασίας.

2. ΧΡΩΜΙΟ

2.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο, εξετάζεται η χημεία του χρωμίου, οι χρήσεις του και οι επιπτώσεις εμφάνισης του σε συστήματα του περιβάλλοντος. Αναφέρεται, επίσης, ο τρόπος εμφάνισης και μεταφοράς του στο περιβάλλον, παραδείγματα υδροφορέων που ρυπάνθηκαν με εξασθενές χρώμιο και καταγράφονται τα επίπεδα και τα νομοθετικά όρια της ισχύουσας νομοθεσίας.

Το χρώμιο (Cr) είναι το πρώτο στοιχείο της έκτης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 24. Πρόκειται για ένα πολύ σκληρό και γυαλιστερό αργυρόλευκο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης, το οποίο είναι άχρωμο, άγευστο και ελατό. Το χρώμιο πήρε το όνομά του από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή σχηματίζει πολλές πολύχρωμες ενώσεις (Department of Chemistry, University of Athens, 2013), οι οποίες καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)). Οι ενώσεις αυτές είναι κυρίως με το οξυγόνο και οι περισσότερες περιέχουν το ορυκτό χρωμίτη (FeCr_2O_3 ή FeCr_2O_4), αλλά και προσμίξεις οξειδίων άλλων στοιχείων, όπως είναι το μαγνήσιο, το αργίλιο και το πυρίτιο, με συνέπεια τα πλουσιότερα σε χρώμιο απ' αυτά να είναι περιεκτικότητας 42-56% σε Cr_2O_3 .



Εικόνα 2.1 Το χρώμιο
Πηγή (Θωμαΐδης, κ.α., 2007)

Το χρώμιο είναι το 21^ο στοιχείο σε αφθονία στο φλοιό της γης με μέσο όρο συγκέντρωσης τα 100 ppm. Το εύρος των τιμών του στο έδαφος είναι 1 – 3000mg/kg, στο θαλασσινό νερό 5 – 800 μg/L και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 μg/L – 5,2 mg/L, κυρίως με τη μορφή ιζημάτων (Kotas & Stasicka, 2000). Το τρισθενές χρώμιο απαιτείται ως ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών και των σακχάρων. Ωστόσο, σε μεγάλα ποσοστά και διαφορετικές μορφές είναι δυνατόν να γίνει τοξικό ακόμη και καρκινογόνο. Η πιο τοξική μορφή του χρωμίου είναι το εξασθενές χρώμιο.

2.2 Ιδιότητες του Χρωμίου

2.2.1 Φυσικές ιδιότητες

Το χρώμιο είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο, με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, σκληρό και εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση. Οι ενώσεις του δε διαθέτουν καμία γεύση και μυρωδιά. Όταν βρίσκεται ως στοιχείο στη φύση, και όχι σαν ένωση, δεν έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Διαθέτει υψηλό σημείο θερμοκρασιακής τήξης στους 1907°C, και μεγάλη θερμοκρασία βρασμού στους 2671°C. Οι κύριες φυσικές ιδιότητες του χρωμίου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Φυσικές ιδιότητες του χρωμίου

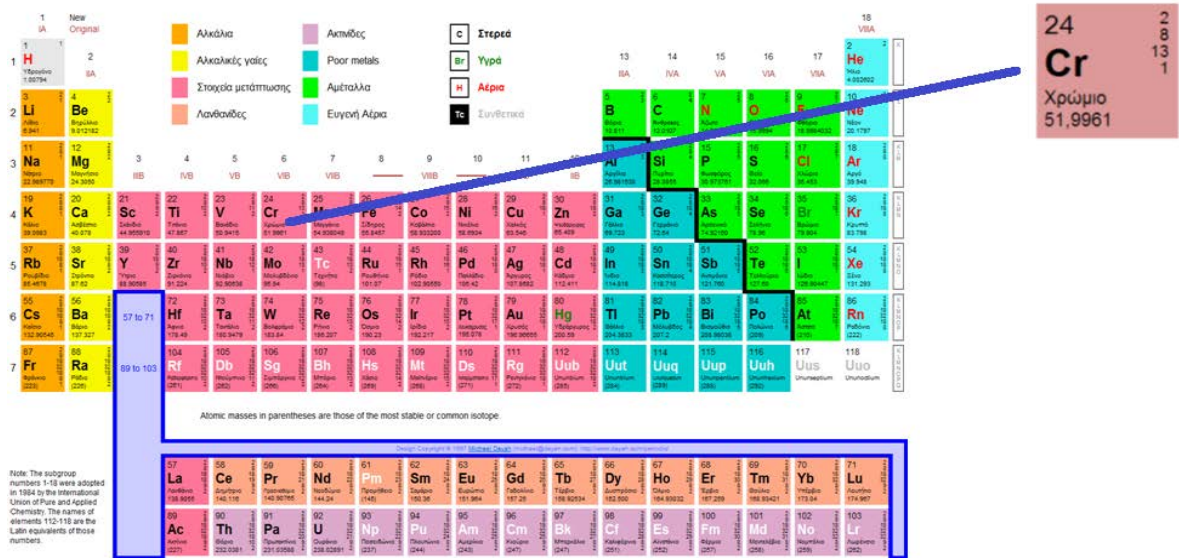
| Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου | |
|--|-------|
| Πυκνότητα στερεού (kg/m ³) | 7140 |
| Σημείο τήξης (°C) | 1.907 |
| Σημείο ζέσης (°C) | 2.671 |
| Θερμική αγωγιμότητα (W/m/K) | 93.9 |
| Ηλεκτρική ειδική αντίσταση (mΩ/cm) | 12.7 |
| Θερμότητα τήξης (kJ/mol) | 21 |
| Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol) | 339,5 |
| Σκληρότητα κατά Mohs | 8,5 |

Πηγή (Greenwood & Earnshaw, 1997)

2.2.2 Χημικές Ιδιότητες

Το χρώμιο με χημικό τύπο Cr είναι ένα χημικό στοιχείο που ανήκει στην ομάδα των βαρέων μετάλλων, στην έκτη ομάδα των στοιχείων μετάπτωσης (ομάδα 6B του περιοδικού πίνακα). Ο ατομικός του αριθμός είναι το 24 ενώ το ατομικό βάρος του είναι 51,996. Έχει ηλεκτρονιακή δομή της μορφής 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s¹ 3d⁵, λόγω της αρχής ελαχίστης ενέργειας στη διαμόρφωση του high spin (Jacobs & Testa, 2005). Οι πιο κοινές από αυτές είναι +2, +3 και +6 ενώ οι +1, +4 και +5 καταστάσεις είναι σπάνιες.

Περιοδικός Πίνακας Χημικών Στοιχείων



Εικόνα 2.2 Το χρώμιο ως χημικό στοιχείο
 Πηγή (Department of Chemistry, University of Athens, 2013)

Συνοπτικά οι χημικές ιδιότητες του χρωμίου παρουσιάζονται ακολούθως στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2 Χημικές ιδιότητες του χρωμίου

| Ιδιότητες | Μονάδες Μέτρησης |
|-------------------------|-------------------------------------|
| Ατομικός αριθμός | 24 |
| Μαζικός αριθμός | 52 |
| Ατομικό βάρος | 51,996 g·mol ⁻¹ |
| 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 ⁵ 4s ¹ |

Πηγή (Greenwood & Earnshaw, 1997)

2.2.3 Οξειδωτικές Καταστάσεις

Το χρώμιο είναι γνωστό σε διάφορες ιοντικές καταστάσεις που ποικίλουν από -2 έως και +6. Στη φύση συνήθως απαντάται μόνο στις οξειδωτικές καταστάσεις στοιχειακό

χρώμιο Cr(0), Cr(II), τρισθενές Cr(III), και εξασθενές Cr(VI) (Θωμαΐδης, et al., 2007). Συγκεκριμένα:

2.2.3.1 Στοιχειακό Χρώμιο Cr(0)

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 (Θωμαΐδης, κ.α., 2007).

2.2.3.2 Δισθενές Χρώμιο Cr(II)

Το δισθενές χρώμιο Cr⁺² ή Cr(II), θεωρείται ένα ισχυρό αναγωγικό, αλλά γίνεται ασταθές με την παρουσία οξυγόνου. Απαντάται σπάνια στη φύση και είναι αμφισβητήσιμη η ύπαρξή του (Θωμαΐδης, κ.α., 2007).



Εικόνα 2.3 Οξείδιο του Χρωμίου
Πηγή (Θωμαΐδης, κ.α., 2007)

2.2.3.3 Τρισθενές Χρώμιο Cr(III)

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), είναι οι δύο κυριότερες μορφές χρωμίου, αλλά ταυτόχρονα και οι δύο σταθερότερες καταστάσεις οξείδωσης του (οδηγός για τα συνηθέστερα συναντώμενα τοξικά). Διαφέρουν δραστικά ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, ως προς τις αντιδράσεις που σχηματίζουν με τα υπόλοιπα στοιχεία καθώς και ως προς την επικινδυνότητα τους (Θωμαΐδης, κ.α., 2007). Το τρισθενές χρώμιο Cr⁺³ ή Cr(III), θεωρείται από τις μέχρι τώρα γνωστές ενώσεις του χρωμίου ως η πλέον σταθερή με βάση την οξειδωτική βαθμίδα (διάγραμμα 2.1). Αποτελεί μια από τις δέκα πιο διαδεδομένες ουσίες στο φλοιό της γης. Σχηματίζεται φυσικά και θεωρείται ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τη ζωή του ανθρώπου (Θωμαΐδης, κ.α., 2007). Στη φύση το συναντάμε ως ορυκτό (Jacobs & Testa, 2005). Στο γεωλογικό περιβάλλον αφθονεί σε ηφαιστειακά πετρώματα (βασάλτες) αλλά και σε πυριγενή (γάβροι, δουνίτες κ.α). Συνήθως

εντοπίζεται σε υπερβασικά πυριγενή πετρώματα, καθώς και σε διάφορους τύπους σχιστολίθων. Απαντάται με την μορφή χρωμιούχων οξειδίων (Cr_2O_3) και υδροξειδίων ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), καθώς και ως διαλυτά κατιόντα CrOH^{2+} και $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (Guertin, et al., 2005).



Εικόνα 2.4 Χλωριούχο χρώμιο
Πηγή (Department of Chemistry, University of Athens, 2013)

2.2.3.4 Εξασθενές Χρώμιο Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο, ή Cr(VI), δεν υπάρχει στη φύση ελεύθερο, παρά μόνο σε κάποια σπάνια ορυκτά, όπως ο κροκοίτης (PbCrO_4) και ο λοπεξίτης ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (IARC, 1990, 2012). Όπου αλλού συναντάται, θεωρείται αποτέλεσμα ανθρωπίνων 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. Η παρουσία, η συγκέντρωση και οι μορφές, εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες. Απαντάται με τη μορφή χρωμικών (CrO_4^{2-}) και διχρωμικών ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ανιόντων ή ακόμα και ως χρωμικό βάριο (BaCrO_4) ή διχρωμικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Θεωρούνται σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικά ισχυρά οξειδωτικά (Guertin, et al., 2005). Ιδιαίτερα τοξική ένωση του Cr(VI), θεωρείται το χρωμικό οξύ και τα παράγωγά του (Θωμαϊδης, κ.α., 2007).

Το τετρασθενές χρώμιο Cr(IV) και το πεντασθενές Cr(V) είναι ασταθείς μορφές. Τα συναντάμε στις μεσολαβητικές αντιδράσεις και στις καταστάσεις οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου Cr(III). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.3) παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές ενώσεις με βάση τον αριθμό οξείδωσης του χρωμίου.

Πίνακας 2.3 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 Καρβουνύλιο του χρωμίου (0) | 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) Θειούχο χρώμιο (II) | CrO CrF_2 CrCl_2 CrS |
| 3 | Οξείδιο του χρωμίου (III) Φθοριούχο χρώμιο (III) Χλωριούχο χρώμιο (III) Υδροξείδιο του χρωμίου (III) | Cr_2O_3 CrF_2 CrCl_2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ |
| 4 | Οξείδιο του χρωμίου (IV) Φθοριούχο χρώμιο (IV) | CrO_2 CrF_4 |
| 5 | Χρωμικό βάριο Πενταφθοριούχο χρώμιο | BaCrO_4 CrF_5 |
| 6 | Χρωμικό βάριο Χρωμικό ανιόν Διχρωμικό νάτριο Διχρωμικό ανιόν | BaCrO_4 CrO_4^{2-} $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ |

Πηγή (Greenwood & Earnshaw, 1997)

2.2.4 Χαρακτηριστικά Βασικών Ενώσεων Χρωμίου

Οι διάφορες ενώσεις χρωμίου που βρίσκουμε στο έδαφος και στα νερά, εντοπίζονται σε περιοχές όπου συμβαίνει διάβρωση πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο ή σε περιοχές με ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις ηφαιστειών (Kotas & Stasicka, 2000). Το χρώμιο μπορεί να σχηματίσει ενώσεις με μια ποικιλία αμέταλλων (οξυγόνο, φθόριο, χλώριο κ.α) και με πολυατομικά ανιόντα (π.χ. νιτρικά, θειικά) σχηματίζοντας σχετικά σταθερές, διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις (Guertin, et al., 2005).

Στα περισσότερα εδάφη η επικρατέστερη μορφή του χρωμίου θεωρείται η τρισθενής, ενώ συγκαταλέγεται μεταξύ των 10 πιο συνηθέστερων ενώσεων στο φλοιό της γης, λόγω φυσικού σχηματισμού. Οι συνηθέστερες είναι οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, όπως 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). Οι περισσότερες ενώσεις χρωμίου χαρακτηρίζονται από έντονα χρώματα. Το βασικό χαρακτηριστικό των ενώσεων του Cr(III) είναι η σταθερότητά τους, η οποία ανά περίπτωση 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. Επιπρόσθετα, 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, κ.α., 2013).

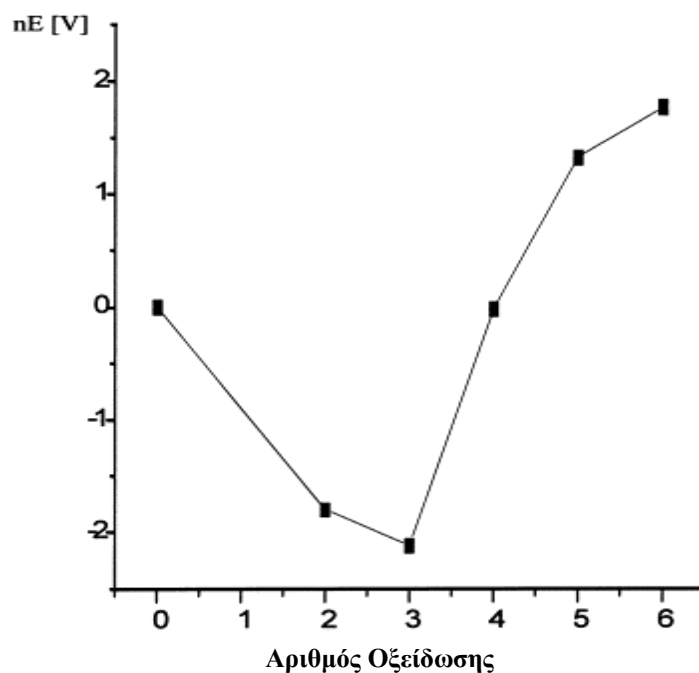
Στη χημική βιομηχανία, οι περισσότερες ενώσεις χρωμίου παράγονται από το διχρωμικό νάτριο που αποτελεί και την κύρια πρώτη ύλη. Τα χημικά τα οποία παρασκευάζονται από διχρωμικό νάτριο, περιλαμβάνουν το χρωμικό οξύ, το οξείδιο του χρωμίου και το διχρωμικό κάλιο (Motzer, 2005).

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 ενώσεων χρωμίου τείνουν να βυθίζονται στη στήλη των υπογείων υδάτων.

2.2.5 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 ότι αφορά τους αριθμούς οξείδωσης και άρα τις ενώσεις που σχηματίζονται.

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



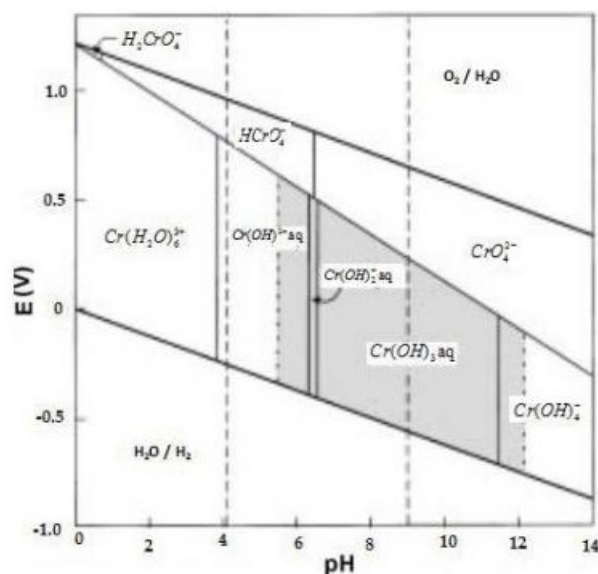
Διάγραμμα 2.1 Το διάγραμμα Frost για είδη χρωμίου σε όξινο διάλυμα
Πηγή (Kotas & Stasicka, 2000)

Γνωρίζοντας το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (E^0) 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 κάτω από αναερόβιες συνθήκες).

Το Cr(VI), είναι ισχυρό οξειδωτικό και αυτό αποδεικνύεται και από το παραπάνω γράφημα καθώς σε όξινα διαλύματα διαπιστώνουμε ότι παρουσιάζει ένα υψηλό θετικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό (E_0 ανάμεσα στο 1.33 και 1.38Volt). Όμως, όταν υπάρχει δότης ηλεκτρονίων, χάνει την σταθερότητα που το διακατέχει (Kotas & Stasicka, 2000).

Σε υδατικό περιβάλλον με δυναμικό οξειδοαναγωγής χαμηλό, 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., 1987).

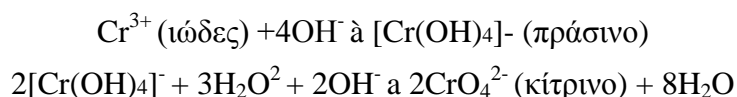
Εκτός από τη στοιχειακή μορφή του χρωμίου Cr(0), η οποία σπανίως συναντάται στη φύση, οι υπόλοιπες οξειδωτικές καταστάσεις είναι ενεργειακά ασταθείς και συνεπώς δεν συναντώνται στο φυσικό περιβάλλον. Μέσω του διαγράμματος Pourbaix παρουσιάζονται οι δυναμικές ισορροπίες μεταξύ των διάφορων μορφών χρωμίου, ανάλογα το δυναμικό και το pH.



Διάγραμμα 2.2 Πεδία σταθερότητας του συστήματος Cr-O-H₂O σε διάγραμμα pH-E
Πηγή (Kotas & Stasicka, 2000)

Το Cr(III) απουσία συμπλοκοποιητικών παραγόντων (πλην του νερού ή των OH⁻) εμφανίζεται σαν Cr(H₂O)₆⁺³ ή σαν παράγωγα της υδρόλυσης του (τα οποία θεωρούνται ισχυρά οξέα). Το ενυδατωμένο κατιόν συμπεριφέρεται ως μετρίως ισχυρό οξύ ενώ από pH: 4 -10 κυριαρχούν οι παράγωγες μορφές του CrOH⁺², Cr(OH)₂ και Cr(OH)₃.

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) θεωρείται σκληρό 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 υπεροξειδίο του υδρογόνου:



Το έξασθενές χρώμιο Cr(VI) αναφέρεται σαν η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου στη φύση. Σχηματίζει διάφορες μορφές, των οποίων οι σχετικές αναλογίες τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI). Συνήθως απαντάται ως χρωμικό ανιόν HCrO₄⁻ / Cr₂O₄²⁻ ή ως διχρωμικό ανιόν Cr₂O₇⁻. Σε πολύ όξινα pH (pH<1) το Cr(VI) συναντάται υπό μορφή H₂CrO₄, το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα. Σε pH από 1 έως 6 κυριαρχεί το πορτοκαλοκόκκινο διχρωμικό ανιόν Cr₂O₇²⁻ και το ανιόν HCrO₄⁻. Πάνω από pH>7 σχηματίζεται το τετραεδρικό κίτρινο χρωμικό ανιόν CrO₄²⁻. Οι σύμπλοκες ενώσεις των ιόντων του Cr(VI) είναι υδατοδιαλυτές και παραμένουν διαλυμένες στο νερό για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Kotas & Stasicka, 2000).

2.2.6 Χημική Ισορροπία των Ιοντικών Μορφών

Η μετάβαση του χρωμίου από μια ιοντική μορφή σε άλλη συντελείται υπό συνθήκες κατάλληλες να ευνοήσουν τη μετατροπή αυτή. Είναι επιστημονικά αποδεδειγμένο ότι

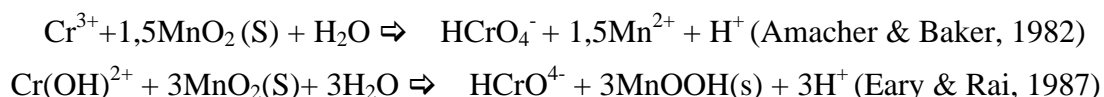
καμία μετατροπή δεν γίνεται σε απόλυτο βαθμό (δηλαδή 100% μετατροπή). Όταν μετατρέπεται η ιοντική μορφή του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές, αλλά και το αντίστροφο, πρακτικά καμία μορφή χρωμίου δεν εκμηδενίζεται. Επομένως, υπάρχει μια χημική ισορροπία μεταξύ των δυο μορφών ($\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{6+}$ ή $\text{Cr}^{6+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$) που ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν (pH), υπερισχύει (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 διαδραματίζει το ρόλο του δότη ή δέκτη των τριών ηλεκτρονίων που είναι απαραίτητα για την αντίδραση. Στο υδατικό περιβάλλον τα σημαντικότερα οξειδοαναγωγικά ζεύγη είναι: $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{Mn(II)}/\text{Mn(IV)}$, NO_2/NO_3 , $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$, $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ και CH_4/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.

2.2.6.1 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 (Fendorf & Zasoski, 1992) κατεγράφη 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 (μυρνεσίτης, κρυπτομέλανας κ.α), οξείδια σιδήρου και αργιλικά ορυκτά. Η οξείδωση από το μαγγάνιο συνήθως πραγματοποιείται σε τρία στάδια (Amacher & Baker, 1982, Bartlett & James, 1979, Schroeder & Lee, 1975): α) προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου σε επιφανειακές θέσεις των οξειδίων MnO_2 , 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 προτεινόμενη στοιχειομετρία των αντιδράσεων του τρισθενούς σε εξασθενές χρώμιο:



Το στερεό του MnOOH που είναι το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης 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).

2.2.6.2 Αναγωγή Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο δέχεται τρία ηλεκτρόνια και ανάγεται σε τρισθενές. Η αναγωγή του εξασθενούς 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., 2009, 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, κ.α., 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, κ.α., 2013).

Σε ότι αφορά την ταχύτητα διεξαγωγής των αντιδράσεων (δηλαδή την κινητική της οξειδοαναγωγής), 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) κάτω από αναερόβιες συνθήκες, ολοκληρώνεται το ανώτερο σε 53 ημέρες, ενώ κάτω από αερόβιες συνθήκες μεταξύ 15 λεπτών έως 21,5 ημερών. Στη φύση την καλύτερη επίδραση για να οξειδωθεί το Cr(III) σε Cr(VI) την έχουν τα 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 2.4 Εξισώσεις οξείδωσης και αναγωγής

| Οξείδωση | E(V) |
|---|-------|
| $2\text{Cr}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 3\text{O}_2$ | 0.87 |
| $2\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$ | 0.58 |
| $3\text{MnO}_2 + 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 20\text{H}^-$ | 1.328 |
| $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{MnO}_2$ | 0.35 |
| $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Mn}^{2+}$ | 0.18 |
| $2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{PbO}_2 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{Pb}^{2+}$ | 0.13 |
| <hr/> | |
| Αναγωγή | E(V) |
| $\text{HCrO}_4^- + 3\text{V}^{2+} + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{V}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1.45 |
| $\text{HCrO}_4^- + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 0.56 |
| $2\text{HCrO}_4^- + 3\text{H}_2\text{S} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ | 1.18 |
| $2\text{HCrO}_4^- + 5\text{H}^+ + 3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO}_3^-$ | 0.35 |
| $2\text{HCrO}_4^- + 5\text{H}^+ + 3\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_4^{2-}$ | 2.115 |
| $2\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{R}_3\text{CH} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{R}_3\text{COH}$ | |
| $2\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{RCH}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{RCH}_2\text{OH}$ | |
| $2\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{RCHO} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{RCOOH}$ | |
| $2\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{PAH} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{Quinones}$ | |
| $2\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{HCOOH} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{CO}_2$ | |
| $2\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ | |

Πηγή (Dhal, et al., 2013)

2.3 Βασικοί Μηχανισμοί Αναγωγής του Χρωμίου

Η βιολογική αναγωγή, η προσρόφηση και η χημική αναγωγή και κατακρήμνιση, αποτελούν τους κύριους μηχανισμούς για τη μείωση της κινητικότητας, της τοξικότητας ή της βιοδιαθεσιμότητας ανόργανων ρυπαντών, όπως το εξασθενές χρώμιο. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ποιοι μηχανισμοί είναι υπεύθυνοι για την αποκατάσταση των ανόργανων ρυπαντών γιατί 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 σε μικροοργανισμούς, έχει καταγραφεί ότι η μικροβιακή απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) 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 Cr(VI) σε Cr(III).

2.3.1.1 Αερόβια αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου

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

1^ο Στάδιο

Αρχικά το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) δέχεται ένα ηλεκτρόνιο από ένα μόριο NADH και παράγεται το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) σαν ενδιάμεσο προϊόν.

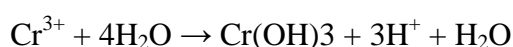
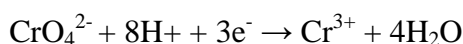
2^ο Στάδιο

Το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) δέχεται δύο ηλεκτρόνια για τον σχηματισμό του τρισθενούς χρωμίου Cr(III).

Η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές χρώμιο Cr(III) παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), αποτελεί διεργασία συµμεταβολισµού και δεν παράγεται βιοχηµική ενέργεια για την υποστήριξη της κυτταρικής αύξησης. Αξίζει να σημειώσουμε, ότι το παραγόμενο τρισθενές χρώμιο Cr(III), έχει την μορφή δυσδιάλυτου Cr(OH)₃ (Shen and Wang, 1994). Η συνολική βιοαναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και η καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις: (Chen and Gu, 2005):

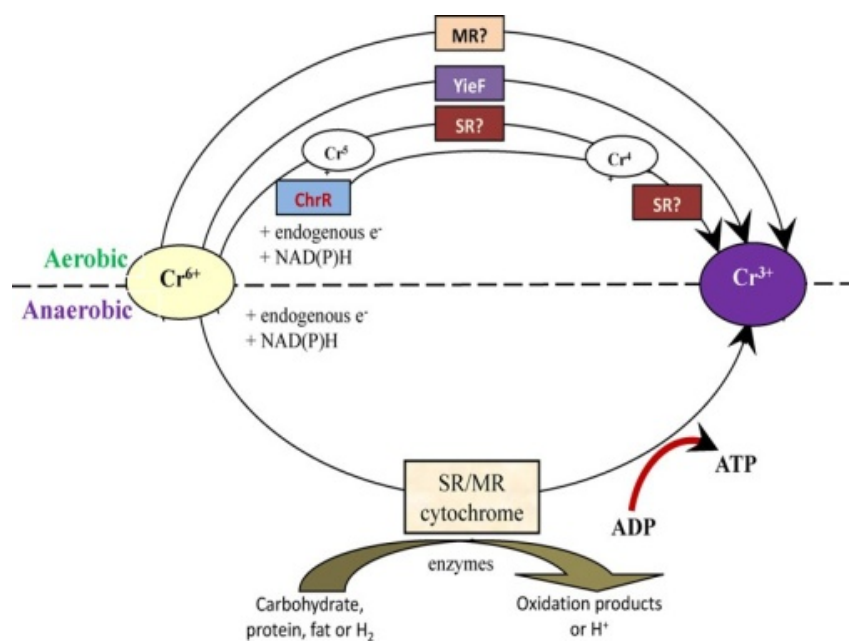


2.3.1.2 Αναερόβια αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου

Στη 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=7 το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) εμφανίζεται ως CrO₄²⁻ 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 2.5 Πιθανοί μηχανισμοί ενζυμικής μείωσης του Cr(VI) υπό αερόβιες (επάνω) και αναερόβιες (κάτω) συνθήκες
Πηγή (Shen & Wang, 1995)

2.3.2 Προσρόφηση

2.3.2.1 Γενικά

Προσρόφηση είναι η καθαρή συσσώρευση ύλης στη διεπιφάνεια μεταξύ της στερεάς και της υδατικής φάσης ενός διαλύματος. Η ύλη που συσσωρεύεται σε διαστάτες μοριακές κατανομές σε μία διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφημα. Η στερεή επιφάνεια στην οποία συσσωρεύεται ονομάζεται προσροφητής. Το μόριο ή το ιόν στο εδαφικό διάλυμα, το οποίο δυναμικά μπορεί να προσροφηθεί, είναι το προσροφούμενο. Η προσρόφηση σε επιφανειακά εδαφικά σωματίδια μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους επιφανειακής συμπλοκοποίησης:

1. στην εσωτερική στοιβάδα
2. στην εξωτερική στοιβάδα
3. στη στοιβάδα διάχυσης

Προσπάθειες μοντελοποίησης της προσρόφησης του Cr(VI) σε ένυδρα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου υπέδειξαν τη δημιουργία συμπλόκων στην εξωτερική στοιβάδα (outersphere συμπλόκων). Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης της επιφανειακής συμπλοκοποίησης, μελέτες αντικατάστασης ανταγωνιστικών ιόντων έδειξαν ότι το χρώμιο συγκρατείται πολύ πιο ισχυρά από άλλα ιόντα, όπως το Cl⁻ και το SO₄²⁻. Χρησιμοποιώντας XAFS (X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) ανάλυση, ο Fendorf (1995) διαπίστωσε ότι το Cr(VI) σχηματίζει σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα με το γκαιτίτη. Παρομοίως, μπορούμε να υποθέσουμε ότι σχηματίζει σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα με τα οξείδια του αργιλίου. Η συγκράτηση του ιόντος του Cr(VI) στα υδροξείδια του

σιδήρου και του αργιλίου και η μετέπειτα καθίζηση των υδροξειδίων αυτών, έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης του διαλυτού Cr(VI) και επομένως τη σημαντική μείωση της επικινδυνότητας του ως ρύπο. Θα πρέπει όμως να επισημανθεί πως εδάφη με μικρή περιεκτικότητα σε υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου ίσως να έχουν πολύ μικρή προσροφητική ικανότητα (Fendorf, 1995).

2.3.2.2 Βιοπροσρόφηση

Η βιοπροσρόφηση είναι η τεχνολογία περιορισμού της ρύπανσης, κατά την οποία βιολογικά υλικά μπορούν και συσσωρεύουν βαρέα μέταλλα, όπως το χρώμιο, από το ρυπασμένο νερό. Η αποτελεσματικότητά της (Mulligan, 2002) εξαρτάται από:

1. την προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού (mgcontaminant/g-biosorbent),
2. την διαθεσιμότητα του υλικού,
3. την ειδική επιφάνεια του,
4. το κόστος του,
5. ευκολία αναγέννησης του
6. τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας.

Σε περιπτώσεις όπου το προσροφητικό υλικό είναι η ενεργή βιομάζα η αποτελεσματικότητά 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. Από τις δύο επικρατέστερες οξειδωτικές μορφές του Cr, το Cr⁺³ είναι η κυρίαρχη μορφή που συγκρατείται με την προσρόφηση. Το Cr⁺³ συμπεριφέρεται ως θετικά φορτισμένο ιόν όταν προσροφάται πάνω σε επιφάνειες. Από μελέτες που έχουν γίνει, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του Cr⁺³ ενισχύεται από την αύξηση του pH.

Όσον αφορά το Cr⁺⁶ που προσροφάται, εξαρτάται από τα είδη των χημικών δεσμών μεταξύ προσροφητικού και Cr⁺⁶ (όπως οι ιοντικοί δεσμοί, ηλεκτροστατική έλξη, δεσμοί υδρογόνου), οι οποίοι διαμορφώνονται από το pH και την παρουσία ή απουσία συναγωνιστικών μορίων.

Το εξασθενές που υπάρχει στα υδατικά διαλύματα παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα ενώ το συναντάμε κυρίως με τη μορφή των HCrO_4^{2-} και CrO_7^{2-} . Σε αντίθεση με το τρισθενές, το Cr^{+6} συμπεριφέρεται σαν ανιόν. Επομένως η προσρόφηση του μειώνεται με την αύξηση του pH, ενώ μόνο σε χαμηλές τιμές pH που έλκονται τα ανιόντα μπορεί να προσροφηθεί. Η βέλτιστη τιμή pH στην οποία το Cr^{+6} υφίσταται στην πλέον προσροφητική μορφή του (HCrO_4^-) είναι το $\text{pH}=1$. Επομένως για να προσροφηθεί το Cr^{+6} προτιμότερο είναι να αναχθεί πρώτα σε Cr^{+3} .

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

2.3.3 Χημική Αναγωγή και Κατακρήμνιση

Για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Cr(VI) με καταβύθιση υδροξειδίου απαιτείται αρχικά αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) με τη χρήση αναγωγικών όπως ο δισθενής θειικός σίδηρος, το θειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ή το δισθενές χλωρίδιο του κασσίτερου (Brandhuber et al., 2005). Σε υψηλές τιμές του pH το χρώμιο δεν μπορεί να υποστεί καθίζηση εύκολα. Με αυτή την διαδικασία, δηλαδή με την μετατροπή του σε τρισθενές, καθιζάνει πιο εύκολα. Η αναγωγή πραγματοποιείται με τα μέσα που αναφέρθηκαν και με την ταυτόχρονη προσθήκη οξέος ώστε το pH να έχει τιμές μικρότερες του 3. Μετά το πέρας της αναγωγής, προστίθεται ένα αλκάλιο, κυρίως ο ασβέστης, ώστε να γίνει το διάλυμα ουδέτερο και να καθιζάνει το τρισθενές χρώμιο. Δηλαδή μετά την αναγωγή σε τρισθενές πραγματοποιείται είτε κροκιδώση είτε χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Για την καθίζηση 1mg εξασθενούς χρωμίου χρειάζονται περίπου 9,5mg ασβέστη.

Όπως καταλαβαίνουμε, ανάλογα με τη μορφή του χρωμίου, δηλαδή αν θα είναι σε τρισθενή ή εξασθενή μορφή, χρησιμοποιούμε ανάλογα μία από τις 2 παραπάνω μεθόδους. Έτσι αν έχουμε εξασθενές χρώμιο σε ένα διάλυμα ή γενικά περιεχόμενο σε υγρά απόβλητα, πρέπει πρώτα να το ανάγουμε σε τρισθενές, και έπειτα με χρήση κροκιδωτικού ή υδροξειδίου του ασβεστίου να πραγματοποιηθεί η κατακρήμνιση.

2.4 Το Χρώμιο στο Περιβάλλον

2.4.1 Προέλευση και μεταφορά του χρωμίου

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 21ο στοιχείο σε αφθονία, με μια μέση περιεκτικότητα 100 ppm. Το χρώμιο δεν το συναντάμε ελεύθερο στη φύση αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία όπως το οξυγόνο. Στην ατμόσφαιρα, τα σωματίδια

χρωμίου περιφέρονται, αλλά μετά από ένα χρονικό διάστημα τελικά καταλήγουν κατά κύριο λόγο στο έδαφος και στο νερό ή ακόμα στα φυτά και στα ζώα (Πασχαλάκης, 2014).

Συγκεκριμένα, τα σωματίδια Cr παρασύρονται και μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα μέσω του ανέμου, επηρεάζοντας έτσι πολλαπλά οικοσυστήματα (Καλογήρου, κ.α., 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, et al., 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 παραποτάμιας, 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 & Stasicka, 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 & Stasicka, 2000). Η διάρκεια παραμονής του ολικού χρωμίου σε ποταμούς και λίμνες αναλόγως της ρύπανσης κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια από τη στιγμή της παύσης της, με το μεγαλύτερο μέρος του εξασθενούς να επικάθεται στα άλγη και τους οργανισμούς του πυθμένα. Η γλωρίδα και η πανίδα δε φαίνεται να επηρεάζουν ιδιαίτερα τον κύκλο ζωής του χρωμίου στο έδαφος ή τα υπόγεια ύδατα, καθώς η συγκέντρωση του σε αυτά είναι αμελητέα (Καλογήρου, κ.α., 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 & Stasicka, 2000).

Συνήθως, το χρώμιο που συναντάμε στο περιβάλλον βρίσκεται υπό τη μορφή του τρισθενούς χρωμίου. 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 διωλιστεί από το έδαφος με αποτέλεσμα να καταλήξει σε υπόγεια νερά και από εκεί να μεταναστεύσει σε επιφανειακά νερά (Stanin & Pirmnie, 2004).

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 δυσχερές. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα όρια συγκέντρωσης του χρωμίου στη φύση.

Πίνακας 2.5 Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον

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

Πηγή (Καλογήρου, κ.α., 2013)

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

Στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα τα φυσιολογικά επίπεδα του χρωμίου κυμαίνονται στην περιοχή 1-10 μg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 μg/L. Όσον αφορά το χρώμιο στα γλυκά νερά (δηλαδή σε ποτάμια και λίμνες) που εμφανίζεται με τη μορφή ιζημάτων οι τιμές του

βρίσκονται μεταξύ 26 $\mu\text{g/L}$ -5,2 mg/L , ενώ στους ωκεανούς υπάρχει θα δούμε ένα εύρος τιμών από 5-800 $\mu\text{g/L}$ (Taylor, 1997).

Στην ατμόσφαιρα (σε μη ρυπασμένες περιοχές ή βιομηχανικές ζώνες) τα ποσοστά του χρωμίου είναι σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 0,1 $\mu\text{g/m}^3$.

2.4.2 Το χρώμιο στα υδατικά οικοσυστήματα

Στα υδατικά οικοσυστήματα το χρώμιο προέρχεται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Όταν χρησιμοποιείται ο όρος φυσικές πηγές, εννοείται η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η υγρή και ξηρή απόθεση από την ατμόσφαιρα, η ατμοσφαιρική συμπύκνωση καθώς και η απορροή από τα επίγεια συστήματα (έδαφος) (Kotas & Stasicka, 2000). 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 άλγη του βυθού και το πλαγκτόν. Σε καθαρά νερά οι συγκεντρώσεις του χρωμίου είναι συνήθως χαμηλές <5 $\mu\text{g/L}$. 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 ανθρωπογενείς πηγές: απόρριψη αποβλήτων από βιομηχανίες (βαφεία, μεταλλουργίες, βυρσοδεψία), ατυχήματα, απόπλυση από χωματερές από πύργους ψύξης, από χώρους υγειονομικής ταφής (XYTA)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 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 διάδραση 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 υποξικές συνθήκες, το τρισθενές χρώμιο αναμένεται να είναι η μόνη μορφή σε $pH \leq 6$, ενώ όταν το $pH \geq 7$ συνήθως κυριαρχούν τα ιόντα CrO_4^{2-} . Στις ενδιάμεσες τιμές του pH , η αναλογία τρισθενούς χρωμίου/εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O_2 (Kotas & Stasicka, 2000).

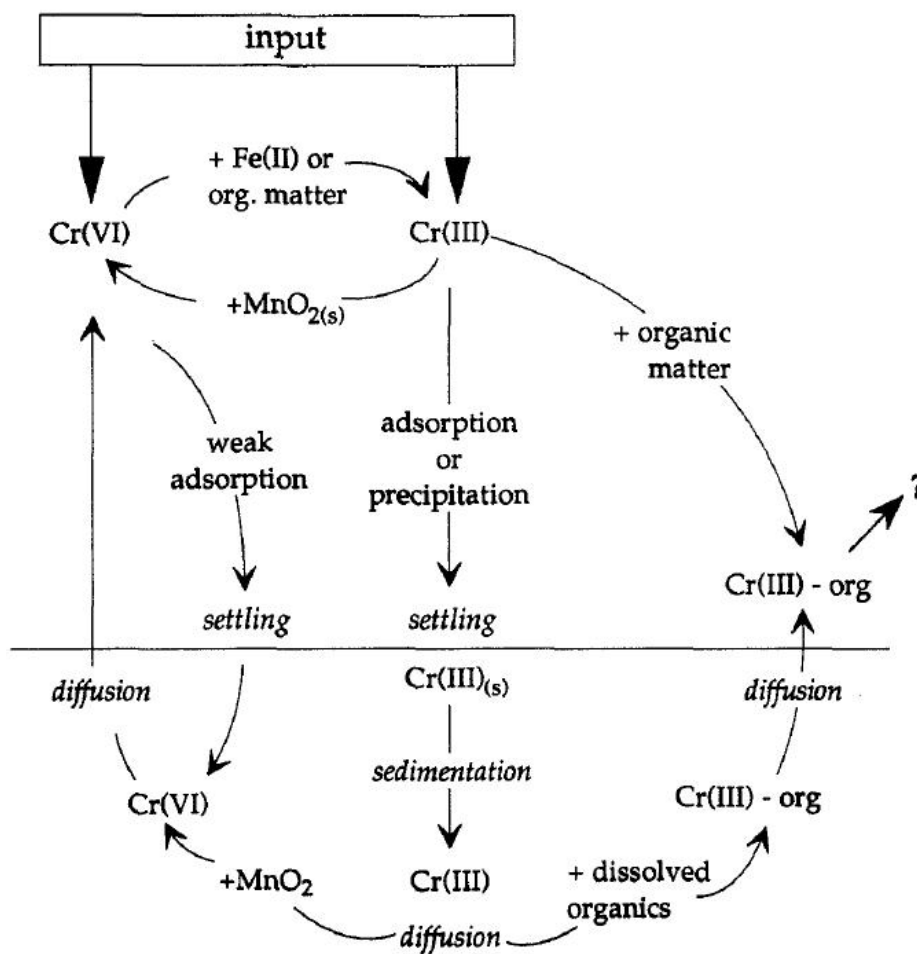
Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών χρωμίου που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στα φυσικά νερά, εξαιτίας της μεταβολής των φυσικοχημικών συνθηκών στα απόβλητα που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές πηγές. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), 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 & Stasicka, 2000). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα επίπεδα χρωμίου στα υδατικά οικοσυστήματα.

Πίνακας 2.6 Επίπεδα χρωμίου σε υδατικά οικοσυστήματα

| Μέσο: Νερό | Ολικό Cr (μg/L) | Cr(VI) (μg/L) | Σχόλιο | Αναφορά |
|---|-----------------|---------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό | <5 | | | (EPA, 2000) |
| Επιφανειακό πόσιμο | <5-17 | | | (EPA, 2000) |
| Νερό βρύσης | 0,4-8 | | | (EPA, 2000) |
| Ρυπασμένο υπόγειο νερό | 220 | | Cr(VI) ~ 33% ολ. Cr | (IARC, 1990, 2012) |
| Νερό σε πύργους ψύξης | 2500-2750 | | | (EPA, 2000) |
| Υπόγεια νερά σε βιομηχανική περιοχή | <5- 180 | <10-156 | Περιοχή Ασωπού, σε 122 θέσεις | (Γιαννόπουλος & Γκιντώνη, 2008) |
| Δίκτυα υδροδότησης κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες | <1-79 | <4-76 | Περιοχές Ωρωπού, Οινοφύτων, Θήβας | (Vasilatos, et al., 2008) |

Μια περιοχή που έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα της Ελλάδας για τη ρύπανση των επιφανειακών και 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 υδατικά συστήματα.



Εικόνα 2.6 Ο κύκλος του χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον
 Πηγή (Richard & Bourg, 1991)

Μέχρι πρόσφατα, τα υψηλά επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον αποδίδονταν αποκλειστικά σε ανθρωπογενή αίτια. Ωστόσο, έρευνες της τελευταίας δεκαετίας 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, et al., 2012).

2.4.3 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 (ΕΕΧ), 2007).

Το χρώμιο φυσικής προέλευσης έχει συνδεθεί με την έλλειψη γονιμότητας του εδάφους μόνο σε μερικές περιοχές, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεών του σε αυτές. Ακόμα και για τα φυτά οι ενώσεις χρωμίου είναι ιδιαίτερος τοξικός και είναι δυνατόν να παρουσιαστούν δυσμενείς επιδράσεις 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 (Ένωση Ελλήνων Χημικών (ΕΕΧ), 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, 2011).

Το εξασθενές χρώμιο (λόγω της διαλυτότητας του στο νερό) απορροφάται από τις ρίζες των φυτών όπου και μετατρέπεται σε Cr(III) (Ένωση Ελλήνων Χημικών (ΕΕΧ), 2007), Zayed, et al., 1998, Zayed & Terry, 2003). Κάποια φυτά, όπως αλόφυτα, που έχουν τη δυνατότητα της βιοσυσσώρευσης του χρωμίου είναι 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 (NTUA, 1990). 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.

2.5 Παρουσία του Χρωμίου σε Υδατικά Συστήματα – Διεθνείς Αναφορές

2.5.1 Εκπομπές χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει μια από τις σημαντικότερες και ταχέως αναπτυσσόμενες βιομηχανίες στον κόσμο.

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, Δρακόπουλος, 2012).

Πίνακας 2.7 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 2.8 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 στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 2.9 Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων γίνεται άμεση εκπομπή χρωμίου 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 |
| Δωλιστήρια | 0,4 |
| Επεξεργασία επιφανειών | 0,2 |
| Βυρσοδεψεία | 0,2 |
| Συνολικό ποσοστό | 99,7% |
| Συνολικές Εκπομπές | 998 τόνοι |

Πίνακας 2.10 Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων γίνεται έμμεση εκπομπή χρωμίου στα ύδατα

| Δραστηριότητα | Ποσοστό έμμεσων εκπομπών χρωμίου (%) |
|--------------------------------|---|
| Βυρσοδεψεία | 72,4 |
| Μη επικίνδυνα απόβλητα/ΧΥΤΑ | 12,3 |
| Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων | 6,7 |
| Οργανικά χημικά | 37 |
| Επικίνδυνα/αστικά απόβλητα | 2,6 |
| Υφαντουργεία | 0,5 |
| Επεξεργασία επιφανειών | 0,4 |
| Βιομηχανία χάρτιου/χαρτοπολτού | 0,4 |
| Σφαγεία/Γαλακτοκομικά | 0,4 |
| Φαρμακευτικά | 0,4 |
| Συνολικό ποσοστό | 99,9% |
| Συνολικές Εκπομπές | 252 τόνοι |

2.5.2 Περιπτώσεις ρύπανσης υδατικών συστημάτων με εξασθενές χρώμιο ανά τον κόσμο

2.5.2.1 Νήσοι Κουραγκάνγκ, Νέα Νότια Ουαλία, Αυστραλία

Στις 8 Αυγούστου 2011, στις Νήσους Κουραγκάγκ της Αυστραλίας απελευθερώθηκε εξασθενές χρώμιο από εγκατάσταση παραγωγής εκρηκτικών στην περιοχή Νιούκαστλ που ανήκε σε εταιρία παραγωγής εκρηκτικών συστημάτων και χημικών. Περίπου 20 εργάτες και 70 κοντινά νοικοκυριά εκτέθηκαν σε αυτή. Οι κάτοικοι της πόλης ενημερώθηκαν 3 ημέρες αργότερα και το Γραφείο Περιβάλλοντος και Κληρονομιάς της Νέας Νότιας Ουαλίας διέταξε τη σύνταξη μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων (NSW, 2011). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων από εδαφικά δείγματα, νερό και καλλιέργειες έδειξαν πως δεν τίθεται θέμα για τη δημόσια υγεία. Ωστόσο, υπήρξε ένα δείγμα από υδροφόρο ορίζοντα της περιοχής στο οποίο η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου μετρήθηκε στα 49 μg/L , δηλαδή ακριβώς στο

όριο των 50 µg/L ολικού χρωμίου όπως ορίζεται από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (EPA, 2008), αλλά δεν δόθηκε περαιτέρω συνέχεια καθώς θεωρήθηκε μεμονωμένο περιστατικό και δεν μετρήθηκε κάποια αντίστοιχη συγκέντρωση ανάντη ή κατόντη αυτού.

2.5.2.2 Χίνκλεϋ, Καλιφόρνια, ΗΠΑ

Εξασθενές χρώμιο βρέθηκε στο πόσιμο νερό της Νότιας Καλιφόρνια στην πόλη Χίνκλεϋ και αναδείχθηκε στην κοινή γνώμη μετά την εμπλοκή της δικαστικής υπαλλήλου και ακτιβίστριας Έριν Μπρόκοβιτς . Τα 58 µg/L Cr(VI) που μετρήθηκαν στο υπόγειο νερό της Χίνκλεϋ, ξεπερνούσαν το μέγιστο ρυπογόνο επίπεδο (MCL) των 50 µg/L ολικού χρωμίου που είχε οριστεί από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (EPA, 2008). Η πηγή των ρύπων ήταν οι νερόλακκοι που σχηματίζονται από νερό το οποίο χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των πύργων ψύξης. Κατά μέσο όρο στην εγκατάσταση τα διαλύματα περιείχαν συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου της τάξης των 7,8 ως 31,8 µg/L, ενώ στα ύδατα της Χίνκλεϋ από 1,19 ως 3,09 µg/L.

2.5.2.3 Μίντλαντ, Τέξας, ΗΠΑ

Τον Ιούνιο του 2009, το υπόγειο νερό στο Μίντλαντ του Τέξας βρέθηκε ρυπασμένο με χρώμιο. Μάλιστα, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν κατά πολύ υψηλότερες από του Χίνκλεϋ με τις μέγιστες τιμές να ανέρχονται ακόμα και στα 5250 µg/L ή 5,25 mg/L (Therealnews, 2013).

2.5.2.4 Σικάγο, Ιλλινόις, ΗΠΑ

Μετά την πρώτη εξέταση για το τοξικό ρυπογόνο μέταλλο το 2011 στο Σικάγο του Ιλλινόις, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το νερό που καταναλώνεται σε τοπική κλίμακα χαρακτηρίζεται από επίπεδα εξασθενούς χρωμίου ως και 11 φορές υψηλότερα από τον στόχο που έχει οριστεί στην Καλιφόρνια (Rodriguez, 2011). Σύμφωνα με την έρευνα (Dept.of Water Management, 2011), το νερό, που διανέμεται σε περισσότερα από 7 εκατομμύρια κατοίκους, είχε κατά μέσο όρο 0,23 µg/L εξασθενούς χρωμίου, όταν το Γραφείο Περιβαλλοντικής Υγείας και Εκτίμησης Κινδύνου της Καλιφόρνια το 2011 έθετε για το κράτος ως νέο «στόχο για τη δημόσια υγεία» τα 0,02 µg/L. Οι αρμόδιες αρχές διαβεβαιώνουν πως το νερό βρύσης είναι πόσιμο και σε περίπτωση που υιοθετηθεί ένα όριο σε κρατικό επίπεδο, τότε αυτό θα είναι σίγουρα λιγότερο αυστηρό από το στόχο της Καλιφόρνια.

2.5.2.5 Τζιν Ζου, Κίνα

Το 1960 η λειτουργία μιας μονάδας επεξεργασίας παραγωγής σιδηροχρωμίου κοντά στην πόλη Τζιν Ζου της επαρχίας Λαϊαόνιγκ στην Κίνα συνετέλεσε στην απελευθέρωση υγρών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI). Η ρύπανση αυξήθηκε δραματικά κατά το 1965, όταν η μονάδα ξεκίνησε πλήρους κλίμακας παραγωγή, και δεν αντιμετωπίστηκε αποτελεσματικά μέχρι το 1982. Στην περιοχή

των ρυπασμένων υδροφορέων βρίσκονται χωριά των οποίων οι κάτοικοι αντλούν από πηγάδια το υπόγειο νερό προς κατανάλωση. Η κίνηση των ρύπων στα υπόγεια ύδατα αποδείχθηκε ραγδαία, με το 41% των πηγαδιών του κοντινότερου χωριού και το 96% των πηγαδιών του επόμενου πλησιέστερου χωριού να έχουν ρυπανθεί ως τα τέλη του 1965. Σε πολλές μετρήσεις, η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ξεπερνούσε τα 50 mg/L, όμως τα ευρήματα, αν και υποδηλώνουν μια συσχέτιση του χρωμίου με την εμφάνιση ενός αυξημένου ποσοστού καρκίνου του στομάχου σε κατοίκους συγκριτικά με την υπόλοιπη επαρχία (Beaumont, 2008), εν τούτοις, δεν αποδεικνύεται ότι το γεγονός αυτό αποτελεί και την αναγκαία συνθήκη (Zhang & Li, 1987).

2.5.2.6 Κανπούρ, Ινδία

Το Κανπούρ αποτελεί μια από τις πιο βιομηχανοποιημένες πόλεις της Ινδίας, διαθέτοντας περισσότερες από 170 επιχειρήσεις βυρσοδεψίας (Κεντρικό Ινστιτούτο Ερευνών Δέρματος) καθώς και μονάδες παραγωγής θεικού χρωμίου. Το 1997 το Κεντρικό Συμβούλιο Ελέγχου Μόλυνσης της Ινδίας ανέφερε συγκεντρώσεις Cr(VI) ως και 12,5 mg/L σε ορισμένες περιοχές της Κανπούρ, ενώ μια νεότερη έρευνα των Sharma et al. το 2012, κατέγραψε δερματικές και πεπτικές διαταραχές σε περιορισμένο δείγμα πληθυσμού και συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου ως και 20 mg/L.

2.5.2.7 Ασωπός Ποταμός, Βοιωτία και Αττική, Ελλάδα

Το 1969 ένα προεδρικό διάταγμα, του τότε δικτατορικού καθεστώτος, επέτρεψε τη μεταφορά βιομηχανικής δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή των Οινόφυτων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ανεπίσημης βιομηχανικής ζώνης, απουσία των απαραίτητων υποδομών. Το 1979, η νομαρχία της Βοιωτίας επέτρεψε εκ νέου στις βιομηχανίες να διαθέτουν τα απόβλητά τους, μετά από επεξεργασία, στον ποταμό Ασωπό ο οποίος διατρέχει την περιοχή. Η αδυναμία των αρμόδιων φορέων να επιβάλουν περιορισμούς στη διάθεση των λυμάτων και να καθιερώσουν υγειονομικά όρια για τις επιβλαβείς ουσίες, κατέστησαν την επεξεργασία και τη διάθεση των λυμάτων αυθαίρετη. Οι πιθανές ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης (Dermatas, et al., 2012) ανέρχονται σήμερα στις 536, πλαισιωμένες από αγροτικές εκτάσεις υψηλής παραγωγικότητας. Τα σημεία όπου διαπιστώθηκαν οι μαγαλύτερες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου είναι το Νεοχωράκι Βοιωτίας, ο Άγιος Θωμάς Βοιωτίας, ο Ωρωπός Αττικής, ο Αυλώνας Αττικής και τα Οινόφυτα Βοιωτίας με τιμές 75, 156, 100, 106, 104 mg/L Cr(VI) αντίστοιχα. Οι Linos et al. (2011) μελέτησαν τη θνησιμότητα των κατοίκων της περιοχής και τη συνέκριναν με τα δεδομένα της ευρύτερης περιοχής της Βοιωτίας, με το σηματικότερο εύρημα να είναι μια στατιστικά σημαντική αναλογία για τον καρκίνο του ήπατος για ένα δείγμα πληθυσμού 5842 μόνιμων κατοίκων των Οινόφυτων. Επιπλέον μελέτες ενδέχεται να καταστήσουν τη σχέση μεταξύ του χρωμίου και των περιπτώσεων εμφάνισης καρκίνου του ήπατος σαφέστερη.

Τα παραπάνω παραδείγματα υδροφορέων με σημαντικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2.11 Τοποθεσίες υδάτινων δεκτών με σημαντικές συγκεντρώσεις Cr(VI)

| Τοποθεσία | Μέγιστη Μετρημένη Συγκέντρωση Cr(VI) |
|--|--------------------------------------|
| Νήσοι Κουραγκάνγκ, Νέα Νότια Ουαλία, Αυστραλία | 0,049 mg/L |
| Χίνκλεϋ, Καλιφόρνια, ΗΠΑ | 0,058 mg/L |
| Μίντλαντ, Τέξας, ΗΠΑ | 5,250 mg/L |
| Σικάγο, Ιλλινόις, ΗΠΑ (στο πόσιμο νερό) | 0,0003 mg/L |
| Τζιν Ζου, Κίνα | >0,050 mg/L |
| Κανπούρ, Ινδία | 20 mg/L |
| Νεοχωράκι, Βοιωτία, Ελλάδα | 0,075 mg/L |
| Άγιος Θωμάς, Βοιωτία, Ελλάδα | 0,156 mg/L |
| Ωρωπός, Αττική, Ελλάδα | >0,100 mg/L |
| Αυλώνας, Αττική, Ελλάδα | 0,106 mg/L |
| Οινόφυτα, Βοιωτία, Ελλάδα | 0,104 mg/L |

2.6 Νομοθετικό Πλαίσιο

Οι νόμοι, οδηγίες, αποφάσεις και τα νομοθετημένα όρια με ισχύ σε ΗΠΑ, Ευρωπαϊκή Ένωση και Ελλάδα σχετικά με τα βαρέα μέταλλα και, κατά επέκταση, το εξασθενές χρώμιο παρατίθενται παρακάτω.

2.6.1 Νομοθεσία (ΗΠΑ)

2.6.1.1 OSHA (Occupational Safety and Health Administration)

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, βασιζόμενος στο γεγονός ότι η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) είναι αναμφισβήτητα καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η μείωση του ορίου αυτή επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία που θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπή εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) 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 (OSHA, 2006).

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 τη προστασία αυτών σε περίπτωση επικείμενης δερματικής, αναπνευστικής ή οπτικής έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο.
- Παρακολούθηση της έκθεσης των εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI) κυρίως αν παρουσιάζουν σημάδια ή συμπτώματα έκθεσης στο εξασθενές χρώμιο Cr(VI), ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης.
- Παροχή ιατρικών εξετάσεων στους εργαζόμενους ανά τακτά χρονικά διαστήματα όπως και στο τέλος της καριέρας τους.
- Καθιέρωση ξεχωριστής ρύθμισης στους τομείς, όταν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) αναμένονται να υπερβούν τα ανώτερα όρια.
- Καθιέρωση και καταγραφή των οικιακών δραστηριοτήτων με σκοπό τον έλεγχο των διαρροών και των απορρίψεων του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)
- Επιμόρφωση των εργαζομένων για τους κινδύνους του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) 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 50% του PEL ή $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ωστόσο, εάν οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) αποδειχθούν ότι είναι μικρότερες από το όριο του $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ υπό όλες τις αναμενόμενες συνθήκες, τότε ο κανόνας OSHA δεν ισχύει καθόλου σε αυτήν την περίπτωση.

2.6.1.2 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 Cr(VI) είναι τα $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

- Αντίστοιχα, το ανώτατο όριο έκθεσης ενός εργαζόμενου για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), όπως το CrO₃, είναι τα 50 μg·m⁻³.
- Όσον αφορά τα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο RfC (συγκέντρωση αναφοράς) 0.1 μg/m³, 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 μg/m³, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
- Στο πόσιμο νερό η αναφερόμενη δόση (RfD-Reference Dose) για το εξασθενές χρώμιο είναι τα 0.003 mg/kg/d, καθώς στη παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια (EPA, 2000).

2.6.1.3 Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) (NIOSH, 2013)

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 Cr(VI) σε διάστημα δέκα ωρών, όριο το 1 μg·m⁻³.

2.6.2 Νομοθεσία (Ευρωπαϊκή Ένωση)

2.6.2.1 ΟΔΗΓΙΑ 96/61 ΕΚ (IPPC)

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.

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

- 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 την διάρκεια λειτουργία 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 την 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 απομακρύνουν το χρώμιο 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.

2.6.2.2 ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/EK (EPER (Ευρωπαϊκό Μητρώο Ρυπογόνων Εκπομπών))

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

2.6.2.3 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 (REACH)

Ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης με αριθ. 1907/2006 γνωστός και ως REACH αποτελεί έναν 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 οι 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 συμπεριλάβει την προαγωγή εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης των επικινδύνων ουσιών, καθώς και την 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, καθώς οι περισσότερες

χημικές ουσίες θα μπουν σταδιακά στο νομοθετικό κανονισμό REACH καθώς θα καταγράφονται τα στοιχεία τους σε μια κεντρική βάση δεδομένων.

Ο βασικός υπεύθυνος σύμφωνα με τον κανονισμό REACH είναι η βιομηχανία, σχετικά με τη διαχείριση των κινδύνων που προκύπτουν από τις χημικές ουσίες και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ασφαλή χρήση των χημικών ουσιών. Όσον αφορά τους κατασκευαστές και τους εισαγωγείς 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 την δυνατότητα να βρουν πληροφορίες για την επικινδυνότητα των τοξικών χημικών ουσιών τις οποίες πρόκειται να επεξεργασθούν.

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

Στα ακόλουθα παραρτήματα, καταγράφονται οι καρκινογόνες ουσίες και αναφέρονται οι περιορισμοί που θέτει ο κανονισμός απέναντι στο χρώμιο.

Στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού θέτονται οι περιορισμοί στην αγορά, στην παραγωγή, τη διάθεση και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, παρασκευασμάτων και αντικειμένων. Στο σημείο 47, αναγράφεται σε ένα περιορισμό του Cr (VI). 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 ίδιου Προσαρτήματος, αναφέρονται ως καρκινογόνες ουσίες, το χρωμικό χρώμιο και το διχλωριούχο χρωμύλιο-οξυχλωριούχο χρώμιο.

2.6.2.4 ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/EK - Restriction of Hazardous substances (RoHS)

Η Ευρωπαϊκή οδηγία 2002/95/EK 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, του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και δύο βρωμιούχων επιβραδυντικών πυρκαγιάς. Κάθε προϊόν που περιέχει πάνω από ένα καθορισμένο ποσό από οποιαδήποτε από αυτές τις 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 το εξασθενές χρώμιο Cr (VI). Η απαλλαγή που έχει ήδη εγκριθεί για το εξασθενές χρώμιο είναι η εξής:

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) 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).

Επανεξέταση πραγματοποιήθηκε μεταξύ των πιθανών εξαιρέσεων της οδηγίας RoHS, για τη μετατροπή των επιχρισμάτων του εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιούνται για την αντίσταση στην διάβρωση των ηλεκτρικών συνδέσμων και στο σασί που κατασκευάζεται από γαλβανισμένο χάλυβα. Μια άλλη πιθανή εξαίρεση της οδηγίας RoHS – υπό διαβούλευση - 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.

2.6.2.5 ΟΔΗΓΙΑ 76/464/EK

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 τοξικότητά τους, στην βιοσυσσωρευσιμότητά τους και στην εμμονή τους να αντιδρούν με άλλες χημικές ενώσεις. Από αυτήν την κατηγορία εξαιρούνται, οι χημικές ενώσεις που είναι βιολογικά αβλαβείς είτε 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, όπου 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 τη τοποθεσία του νερού μέσα στο οποίο 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.

2.6.3 Νομοθεσία (Ελλάδα)

2.6.3.1 KYA Y2/2600/2001 (ΦΕΚ 892/B'/11.7.2001)

Η Οδηγία 98/83/EK αφορά την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης. Το Υπουργείο Υγείας και Κοινωνικής Αλληλεγγύης, μέσω του Νόμου 2600/2001, σε εναρμόνιση με την Οδηγία 98/83/EK 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 καθαρότητα. Όσον αφορά το 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 50 µg/L για το ολικό χρώμιο υιοθετήθηκε στην Οδηγία 98/83/EK, 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.

2.6.3.2 KYA 4859/726/2001 (ΦΕΚ 253/09.03.2001)

Η Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859/726, λαμβάνει μέτρα και περιορισμούς σχετικά με την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις. 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 τα 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. Οι οριακές τιμές δίδονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.12 Οριακές τιμές επικίνδυνων αποβλήτων

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

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

2.6.3.3 ΚΥΑ 50388/2704/Ε103/2003 (ΦΕΚ 1866/Β/03)

Η ΚΥΑ 50388/2704/Ε103 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 4^{ης} Μαΐου 1976 (Α' 15).

Η παρούσα ΚΥΑ καθορίζει ως όριο εκπομπής 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 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.

2.6.3.4 ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β' 749 /31.5.2010)

Η Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ' αριθμόν 20488, «Καθορισμός Περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στην λεκάνη απορροής του Ασωπού» δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 749, 31 Μαΐου 2010, Τεύχος Β' και τροποποιήθηκε με την Υ.Α.οικ.100079/2015 (ΦΕΚ135Β/22.1.2015).

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 θεσπιστεί 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 όρια για τα επιφανειακά υδάτινα σώματα στη Λεκάνη Απορροής (ΛΑΠ) του Ασωπού, παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 2.13 Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα σε επιφανειακά υδάτινα σώματα για την ΛΑΠ Ασωπού

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

2.6.3.5 ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'8.12.2010)

Η Κοινή Υπουργική Απόφαση 51354/2641/Ε103/2010, «Καθορισμός Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα καθώς και για τις συγκεντρώσεις ειδικών ρύπων στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και άλλες διατάξεις», δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 1909, 8 Δεκεμβρίου 2010, Τεύχος Β'.

Η απόφαση αυτή έρχεται σε γενίκευση της 20488/2010 που αφορούσε μόνο τη ΛΑΠ του Ασωπού και θεσπίζει τα όρια συγκεντρώσεων για το ολικό και το εξασθενές χρώμιο στα επιφανειακά υδάτινα σώματα της Ελλάδας ως εξής:

Πίνακας 2.14 Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα σε επιφανειακά υδάτινα σώματα για την Ελλάδα

| Παράμετρος | Μονάδα | Ετήσια Μέση Συγκέντρωση |
|---------------------|--------|-----------------------------------|
| Χρώμιο Ολικό | µg/L | 23 (<40mg CaCO ₃ /L) |
| | | 42 (40-50mg CaCO ₃ /L) |
| | | 50 (>50mg CaCO ₃ /L) |
| Χρώμιο VI | µg/L | 3 |

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

Στη 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 ΙΙ, και συγκεκριμένα στον Πίνακα 4, ορίζεται ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για το ολικό χρώμιο τα 0,1 mg/L.

2.6.4 Συναξιολόγηση Κείμενης Νομοθεσίας

Οι προαναφερθείσες νομοθετικές ρυθμίσεις και οδηγίες συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.15 Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές χρώμιο

| Οδηγία-Κανονισμός-ΚΥΑ | Περιγραφή |
|--|---|
| Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) (2013), (ΗΠΑ) | Συνέστησε ανώτατο όριο έκθεσης για το εξασθενές χρώμιο $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ το δεκάωρο |
| Οργανισμός OSHA (Occupational Safety and Health Administration) (2006), (ΗΠΑ) | Θεσπίζει επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους (βιομηχανία) $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ το οκτάωρο |
| Οδηγία 96/61/EK (IPPC, Integrated Pollution Prevention Control) | Αφορά στην πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης από βιομηχανικές δραστηριότητες καθώς και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα. |
| Απόφαση 2000/479/EK (EPER, Ευρωπαϊκό Μητρώο Ρυπογόνων Εκπομπών) | Προβλέπει: <ul style="list-style-type: none">• 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 τη προόδου αναφορικά με την τήρηση των περιβαλλοντικών στόχων που έχουν τεθεί μέσω εθνικών και διεθνών συμφωνιών και συμβάσεων |

| | |
|---|--|
| Οδηγία 2002/95/EK (RoHs, Restriction of Hazardous substances) | Περιορίζονται αυστηρά ή και τελείως χημικές ουσίες (π.χ: Cr) στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό. |
| Οδηγία 98/83/EC | Θέσπιση του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για τα 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/EK (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 4859/726/2001 (ΦΕΚ 253/09.03.2001) | 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 |
| ΚΥΑ Υ2/2600/2001 (ΦΕΚ 892/Β'/11.7.2001) | [Cr _{total}] $<$ 50 µg/L (πόσιμο νερό) |
| ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03) | Θέσπιση ορίων εκπομπών ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμια και κατάργηση άλλων διατάξεων που αντίκεινται σε αυτήν [Cr _{total}] $<$ 50 µg/L (ποτάμι) [Cr(VI)] $<$ 1,00 mg/L (μηνιαία) [Cr(VI)] $<$ 2,00 mg/L (ημερησίως) |
| ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β'749 /31.5.2010) | [Cr _{total}] $<$ 110 µg/L (Ασωπό, μέγιστη) [Cr(VI)] $<$ 11 µg/L (Ασωπό, μέγιστη) [Cr(VI)] $<$ 3 µg/L (μέση ετήσια) [Cr _{total}] $<$ 50 µg/L (μέση ετήσια) |

Για τη λεκάνη του ποταμού Ασωπού, ειδικά, η ΚΥΑ 20488/2010 ορίζει ότι για τα επιφανειακά υδάτινα σώματα η μέση ετήσια συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου πρέπει να βρίσκεται κάτω των 3 µg/L, ενώ η μέγιστη επιτρεπόμενη δεν πρέπει να ξεπερνά τα 11 µg/L. Άλλες χώρες της Ευρώπης, όπως η Μεγάλη Βρετανία, έχουν θεσπίσει ως όριο συγκέντρωσης στα γλυκά νερά για το εξασθενές χρώμιο τα 5-50

μg/L αναλόγως της σκληρότητας του νερού. Το νέο όριο που προτείνεται σήμερα είναι τα 3,4 μg/L. Το νομοθετικό έλλειμμα έγκειται στη θέσπιση νόμου για το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό, με μόνη πρόταση να είναι αυτή της πολιτείας της Καλιφόρνια των ΗΠΑ, η οποία έθεσε ως στόχο για τη δημόσια υγεία την έως 0,02 μg/L συγκέντρωση Cr(VI).

3. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ - ΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΔΙΟΥ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Εισαγωγή

Με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση διαπιστώθηκε ότι 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 εξασθενές χρώμιο θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και στο καθαρό νερό 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).

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, κύρια πηγή προβληματισμού αποτέλεσε η σύντομη χωρικά και χρονικά απομείωση της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα του ποταμού Ασωπού στην περιοχή των Οινοφύτων Βοιωτίας. Η Εργασία εκπονήθηκε στην Αθήνα τη χειμερινή περίοδο Οκτωβρίου 2014 – Φεβρουαρίου 2015 στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.) της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Πρώτο μέλημα της εργασίας αποτέλεσε η εύρεση δειγμάτων νερού και ιζήματος από την περιοχή ενδιαφέροντος. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε 3 διαφορετικές χρονικές στιγμές. Η πρώτη δειγματοληψία είχε στόχο τη συγκέντρωση μιας μικρής ποσότητας νερού και ιζήματος για την έναρξη των μετρήσεων και τη διενέργεια του πρώτου – αναγνωριστικού πειράματος στο εργαστήριο. Κατά τη δεύτερη δειγματοληψία συγκεντρώθηκε ο μεγαλύτερος όγκος νερού και ιζήματος με τους οποίους πραγματοποιήθηκαν και τα περισσότερα πειράματα, ενώ η τρίτη δειγματοληψία χρησίμευσε στην αποτύπωση της εξελικτικής πορείας του εξασθενούς χρωμίου κατά μήκος του ποταμού. Τα δείγματα νερού ελήφθησαν από τα επιφανειακά ύδατα του ποταμού στην περιοχή μελέτης γύρω από αγωγό ομβρίων.

Τα παραπάνω δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των συστημάτων «Νερού-Ιζήματος» εργαστηριακής κλίμακας. Οι εναλλακτικές που υιοθετήθηκαν σχετικά με το σκέλος «νερό» του συστήματος ήταν: νερό ποταμού, νερό απιονισμένο, νερό ποταμού αποστειρωμένο, ενώ οι επιλογές για το «ίζημα» ήταν: ίζημα ποταμού και αποστειρωμένο ίζημα ποταμού. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 7 πειράματα τύπου batch υπό αερόβιες συνθήκες, 2 υπό ισχυρά ανοξικές και 2 υπό ανοξικές.

Φυσικά, σε όλα τα προηγούμενα προστίθενται και οι μετρήσεις βοηθητικού χαρακτήρα που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορα χρονικά σημεία κατά την διάρκεια του εξαμήνου με σκοπό τον προσδιορισμό των παραμέτρων του νερού και του ιζήματος, όπως αυτά προήλθαν από την περιοχή μελέτης.

3.2 Εργασία Πεδίου

3.2.1 Περιοχή Μελέτης

Περιοχή ενδιαφέροντος λόγω της μετρούμενης υψηλής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου αποτέλεσε η λεκάνη του ποταμού Ασωπού στα Οινόφυτα Βοιωτίας. Συγκεκριμένα, σε απόσταση 1335 μέτρων νοτιοδυτικά της πόλης των Οινόφυτων εκβάλλει αγωγός ομβρίων πλησίον βιομηχανικών μονάδων με συντεταγμένες:

Πίνακας 3.1 Συντεταγμένες αγωγού ομβρίων

| | |
|-----------------------|---------------|
| Γεωγραφικό Πλάτος | 38°18'16.68"B |
| Γεωγραφικό Μήκος | 23°37'26.39"A |
| Απόσταση από Οινόφυτα | 1,335 km |

Το σημείο εκβολής του αγωγού βρίσκεται στα 28 μέτρα βορειοανατολικά της κοίτης του ποταμού Ασωπού και σε ύψος 2,5 μέτρων σε σχέση με αυτή, ενώ το σύνολο του αγωγού είναι υπόγεια κατασκευασμένο.



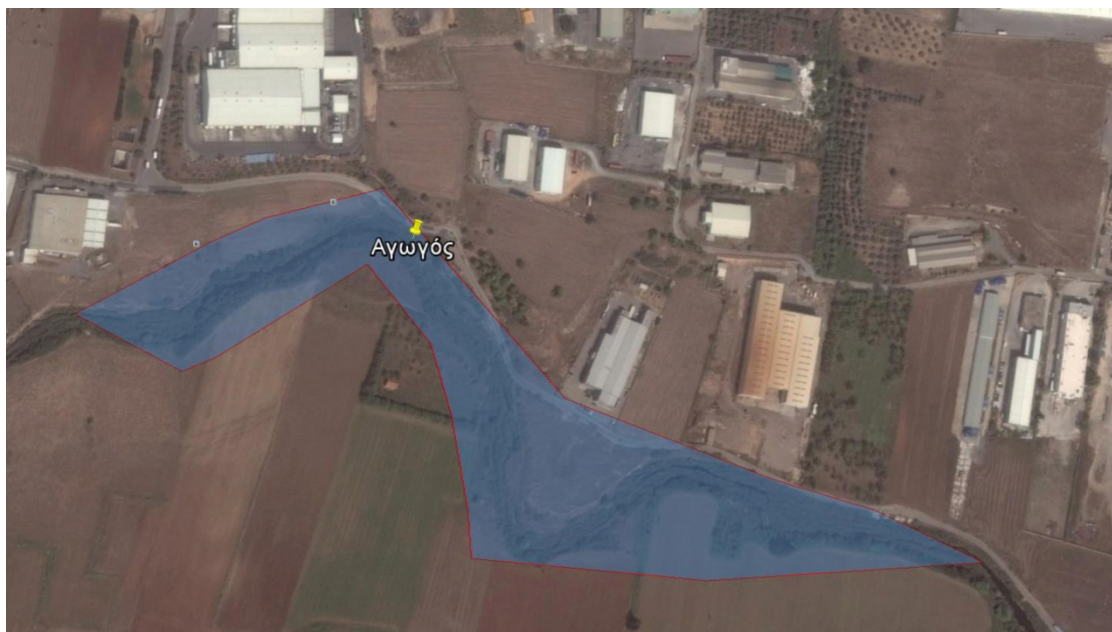
Εικόνα 3.1 Θέση αγωγού ομβρίων σε σχέση με τα Οινόφυτα

Η περιοχή χαρακτηρίζεται ως ελώδης με πυκνή βλάστηση και την παρουσία, κυρίως, καλαμιών και θαμνοειδών. Η κοίτη καταλαμβάνεται από μια στρώση ποτάμιου κροκαλοπαγούς πετρώματος.



Εικόνα 3.2 Σημείο εκβολής αγωγού ομβρίων καλυμμένο από πυκνή βλάστηση

Η παροχή του αγωγού για τις 3 ημέρες της δειγματοληψίας ήταν περιορισμένη, ωστόσο ήταν ικανή για τη δημιουργία ρυακιού παραπλεύρως του κυρίου ρεύματος του ποταμού, το οποίο μετά από μια διαδρομή 100 μέτρων κατέληγε στην κύρια ροή.



Εικόνα 3.3 Περιοχή μελέτης σημειωμένη με πολυγωνικό σχήμα

3.2.2 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία στην περιοχή μελέτης ήταν απαραίτητη για δυο λόγους:

1. Η σύνθεση των συστημάτων των εργαστηριακών πειραμάτων απαιτούσε για τα 14 αερόβια συστήματα 2,044kg ιζήματος και 1,540 λίτρα ποτάμιου νερού και για τα 4 ανοξικά 1,552kg ιζήματος και 1,648 λίτρα ποτάμιου νερού δηλαδή συνολικά 3,596kg ιζήματος και 3,188 λίτρα ποτάμιου νερού.
2. Οι βιβλιογραφικές αναφορές και οι προηγούμενες εργασίες σχετικά με τη ρύπανση του ποταμού Ασωπού από εξασθενές χρώμιο δεν περιείχαν καταγραφές σχετικά με τη συγκέντρωση Cr(VI) στα επιφανειακά ύδατά του, παρά μόνο μετρήσεις σε υπόγεια ύδατα. Επομένως, κρίθηκε αναγκαία η αποτύπωση της ποιοτικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων της περιοχής, δηλαδή η επί τόπου μέτρηση των παραμέτρων: διαλυμένο οξυγόνο, θερμοκρασία, pH και η εκ των υστέρων μέτρηση των παραμέτρων: αγωγιμότητα, συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), νιτρικού αζώτου (NO₃-N), χημικώς διαλυμένου οξυγόνου (COD).

3.2.2.1 Κανόνες Δειγματοληψίας

Το διεθνές πρότυπο ISO 5667-6:2005 καθορίζει τις βασικές αρχές σχεδιασμού των προγραμμάτων δειγματοληψίας, τις μεθόδους δειγματοληψίας και του χειρισμούς των δειγμάτων που αφορούν στο επιφανειακό νερό (ISO, 2005). Για τις δειγματοληψίες που αφορούν σε μικροβιολογικές δοκιμές (ISO, 2006), ειδικότερα, ισχύει το πρότυπο ISO 19458:2006.

Σύμφωνα με τα παραπάνω πρότυπα και λαμβάνοντας υπόψη τις επικρατούσες συνθήκες και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της περιοχής μελέτης, η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τηρώντας τα ακόλουθα:

- οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε διαστήματα όχι μεγαλύτερα του 1,5 μήνα με γνώμονα τη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού κατά την περίοδο που αυτά παραμείνουν και χρησιμοποιηθούν εντός του εργαστηρίου. Οι ημερομηνίες δειγματοληψίας ήταν 30/10/2014, 2/12/2014 και 26/1/2015
- ελήφθησαν όγκοι νερού στους οποίους τα επιμέρους συστατικά στοιχεία ήταν ομοιογενώς αναμειγμένα. Δηλαδή, το κάθε δείγμα νερού ήταν αντιπροσωπευτικό της ποιότητας του νερού στην εξεταζόμενη θέση. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον κυρίως όγκο των πειραμάτων ελήφθησαν από σημείο 15 μέτρων κατάντη της συμβολής του ρυακιού ομβρίων με το κυρίως ρεύμα του ποταμού
- τα δείγματα νερού πάρθηκαν σε βάθος 2 έως 10cm από την επιφάνεια, με τη φιάλη συλλογής να τοποθετείται πάντα αντίθετα στη φορά της ροής του ρεύματος



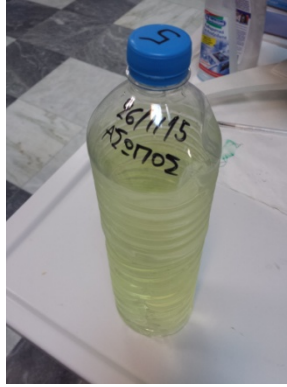
Εικόνα 3.4 Συλλογή δείγματος νερού στον ποταμό Ασωπό

- σε όλα τα δείγματα νερού αποφεύχθηκε η συλλογή ξένων σωμάτων (φύλλων, στερεών)
- στα σημεία δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε επί τόπου μέτρηση της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης οξυγόνου και του pH



Εικόνα 3.5 Οξυγονομέτρηση στον ποταμό Ασωπό

- τα δείγματα ιζήματος πάρθηκαν αφού πρώτα απομακρύνθηκαν οι επιφανειακές γαίες ώστε να αποκλειστεί το ενδεχόμενο συλλογής συστατικών μη αντιπροσωπευτικών της ποιότητάς του
- για τη συλλογή των δειγμάτων νερού χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά αποστειρωμένα μπουκάλια του 1,5L, ενώ για τα δείγματα ιζήματος αποστειρωμένες πλαστικές σακούλες των 10L
- σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκε ορθή επισήμανση με αναγραφή τοποθεσίας, ημερομηνίας και αριθμού φιάλης ή σακούλας ώστε να διευκολυνθεί το έργο της διαλογής στο εργαστήριο



Εικόνα 3.6 Δείγμα νερού σε επισημασμένο μπουκάλι

- τα δείγματα αποθηκεύτηκαν προσωρινώς σε σκιερό μέρος
- ο υπεύθυνος δειγματοληψίας τήρησε το πρωτόκολλο ασφαλείας και έκανε χρήση γαντιών, αδιάβροχης στολής και μάσκας
- τα δείγματα μεταφέρθηκαν και αποθηκεύτηκαν την ίδια ημέρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.) σε θάλαμο συντήρησης σταθερής θερμοκρασίας 1 ως 5 °C



Εικόνα 3.7 Δείγματα νερού και ιζήματος εντός θαλάμου συντήρησης

- το δείγμα ιζήματος διήλθε δευτερογενούς μηχανικής διαλογής για την απομάκρυνση των εναπομεινουσών φυτικών γαιών, τοποθετήθηκε σε πλαστικό βαρέλι των 10L και αποθηκεύτηκε επίσης σε θάλαμο συντήρησης σταθερής θερμοκρασίας 1 ως 5 °C στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας



Εικόνα 3.8 Βαρέλι αποθήκευσης ιζήματος

3.2.2.2 Θέσεις Δειγματοληψίας

Τα κριτήρια επιλογής των θέσεων δειγματοληψίας ήταν:

1. Η αποτύπωση της κατάστασης στα ανάντη της περιοχής μελέτης, δηλαδή ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών του νερού όπως αυτό έρχεται πριν διασταυρωθεί με τα όμβρια ύδατα του αγωγού.
2. Η πύκνωση του σχηματιζόμενου από τα όμβρια ύδατα ρυακιού ώστε να γίνει λεπτομερής παρακολούθηση της εξελικτικής πορείας του χρωμίου από το σημείο εκβολής του αγωγού μέχρι και το σημείο μίξης-αραίωσης στη συμβολή με το κυρίως ποτάμι.
3. Ο προσδιορισμός του μεταβολικού ρυθμού της συγκέντρωσης του Cr(VI) αφού τα όμβρια ύδατα καταλήξουν στο ποτάμι και αναμειχθούν πλήρως με τα νερά του, δηλαδή θέσεις κατάντη της περιοχής μίξης-αραίωσης.
4. Η προσβασιμότητα και η δυνατότητα λήψης δείγματος τόσο νερού όσο και ιζήματος από την εκάστοτε θέση.

Θέση 1 (γ.μ. 23°37'26.39"A, γ.π. 38°18'16.68"B, 112 μέτρα νοτίως του αγωγού)

Πρόκειται για τη βασική θέση δειγματοληψίας από την οποία προέκυψε το δείγμα νερού και ιζήματος που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση όλων των συστημάτων των πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας. Κατά την πρώτη δειγματοληψία στις 30/10/2014 συλλέχτηκαν 4,5 λίτρα νερού και 1,5 κιλό ιζήματος, ποσότητες αρκετές ώστε να στηθούν τα πρώτα «αναγνωριστικά» πειράματα. Κατά τη δεύτερη δειγματοληψία στις 2/12/2014 πάρθηκε η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα ιζήματος και νερού: 20 κιλά ιζήματος και 30 λίτρα νερού, ώστε με αυτά να στηθεί η συντριπτική πλειοψηφία των πειραμάτων. Κατά την τρίτη και τελευταία δειγματοληψία στις 26/1/2015, ελήφθη μόνο δείγμα νερού με σκοπό των προσδιορισμό των ποιοτικών

παραμέτρων του νερού του σημείου στα πλαίσια της γενικότερης αποτύπωσης της κατάστασης των υδάτων της περιοχής μελέτης.



Εικόνα 3.9 Πρώτη θέση δειγματοληψίας

Θέση 2 (γ.μ. $23^{\circ}37'26.71''\text{A}$, γ.π. $38^{\circ}18'15.97''\text{B}$, 140 μέτρα νοτίως του αγωγού)

Η δεύτερη θέση δειγματοληψίας βρίσκεται 30 μέτρα κατάντη της πρώτης σε σημείο όπου το νερό είναι πλέον πλήρως ομογενοποιημένο. Δειγματοληψία από τη θέση αυτή πραγματοποιήθηκε μόνο στις 26/1/2015 ώστε να προσδιοριστούν οι ποιοτικές παράμετροι για την αποτύπωση της κατάστασης των υδάτων. Η ποσότητα του δείγματος που ελήφθη ήταν 1,5 λίτρο νερού.



Εικόνα 3.10 Δεύτερη θέση δειγματοληψίας

Θέση 3 (γ.μ. $23^{\circ}37'26.16''\text{A}$, γ.π. $38^{\circ}18'17.04''\text{B}$, 100 μέτρα νοτίως του αγωγού)

Τρίτη θέση δειγματοληψίας αποτέλεσε το σημείο συμβολής του ρυακιού ομβρίων με το κυρίως ρεύμα του ποταμού. Πρόκειται, δηλαδή, για το σημείο μίξης-αραιώσης των υδάτων όπου τα διαφορετικά συστατικά τους ακόμα αναμειγνύονται. Η παροχή του ρυακιού στο συγκεκριμένο σημείο είναι εμφανώς περιορισμένη λόγω της πυκνής

βλάστησης (καλαμιές, θάμνοι) που προηγείται της θέσεως. Δείγματα νερού ελήφθησαν από εδώ σε δυο ημερομηνίες δειγματοληψίας, στις 30/10/2014 και στις 26/1/2015, με στόχο την αποτύπωση της κατάστασης των υδάτων. Η ποσότητα του δείγματος ήταν 0,50 λίτρο την πρώτη και 1,50 λίτρο νερού τη δεύτερη φορά.



Εικόνα 3.11 Τρίτη θέση δειγματοληψίας

Θέση 4 (γ.μ. 23°37'25.98"A, γ.π. 38°18'17.53"B, 80 μέτρα νοτίως του αγωγού)

Η θέση αυτή βρίσκεται 20 μέτρα ανάντη της συμβολής του ρυακιού ομβρίων με το ποτάμι. Παρά το ότι βρίσκεται προς το τέλος του ρυακιού, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου σε αυτό το δείγμα νερού φαίνεται πως δεν είναι σημαντικά μειωμένη σε σχέση με τη συγκέντρωση Cr(VI) στο σημείο εκβολής του αγωγού και αυτό γίνεται άμεσα αντιληπτό από το κίτρινο χρώμα που διατηρεί το νερό. Από το σημείο έγινε δειγματοληψία 0,50 λίτρου νερού στις 30/10/2014 και 1,50 λίτρου νερού στις 26/1/2015 για τον προσδιορισμό των παραμέτρων των υδάτων του ρυακιού.

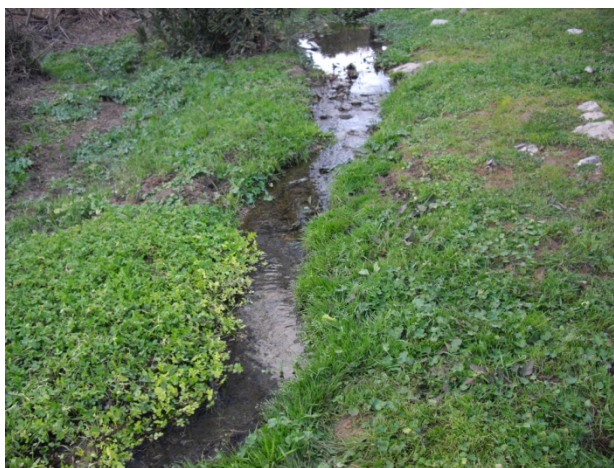


Εικόνα 3.12 Τέταρτη θέση δειγματοληψίας

Θέση 5 (γ.μ. 23°37'25.07"A, γ.π. 38°18'18.73"B, 42 μέτρα νοτίως του αγωγού)

Για την αποτελεσματική καταγραφή της κατάστασης των υδάτων του ρυακιού ομβρίων θεωρήθηκε κρίσιμη η πύκνωση των σημείων της δειγματοληψίας. Για το λόγο αυτό, εκτός της αρχής και του τέλους, ελήφθη δείγμα 1,5 λίτρου από το μέσο

του ρυακιού στις 26/1/2015. Επιπλέον, στο ίδιο σημείο πραγματοποιήθηκε και μέτρηση της ταχύτητας των υδάτων και της διατομής του ρυακιού για τον υπολογισμό της παροχής του.



Εικόνα 3.13 Πέμπτη θέση δειγματοληψίας

Θέση 6 (γ.μ. $23^{\circ}37'23.84''\text{A}$, γ.π. $38^{\circ}18'19.56''\text{B}$, 28 μέτρα δυτικά του αγωγού)

Η έκτη θέση δειγματοληψίας χαρακτηρίστηκε ως η «ανάντη» θέση μέτρησης. Επιδίωξη εδώ ήταν να ελεγχθεί το κατά πόσο απαλλαγμένο από εξασθενές χρώμιο είναι το νερό που προέρχεται από τα ανάντη της περιοχής μελέτης, προτού ακόμα διασταυρωθεί με τα όμβρια νερά του αγωγού. Δείγμα νερού 1,5 λίτρου ελήφθη μόνο κατά την τρίτη δειγματοληψία στις 26/1/2015, ενώ πραγματοποιήθηκε και μέτρηση της ταχύτητας της ροής καθώς και μέτρηση των διαστάσεων της διατομής για τον υπολογισμό της παροχής του ποταμού.



Εικόνα 3.14 Έκτη θέση δειγματοληψίας

Θέση 7 (γ.μ. $23^{\circ}37'24.76''\text{A}$, γ.π. $38^{\circ}18'20.09''\text{B}$, στόμιο αγωγού)

Πρόκειται για τη θέση εκβολής του αγωγού. Το σημείο καλύπτεται από πυκνή βλάστηση ενώ και το χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα που χαρακτηρίζει τα όμβρια ύδατα που εξέρχονται από αυτόν και υποδηλώνει την έντονη παρουσία του χρωμίου καθιστούν την προσβασιμότητα δυσχερή. Η δειγματοληψία 1 λίτρου νερού εδώ

πραγματοποιήθηκε μόνο στις 26/1/2015 και χρησίμευσε στον προσδιορισμό της αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου, η οποία είναι και η μεγαλύτερη μετρούμενη στην περιοχή.



Εικόνα 3.15 Θέση δειγματοληψίας στο σημείο εκβολής του αγωγού

Οι παραπάνω θέσεις δειγματοληψίας παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στην παρακάτω δορυφορική λήψη.



Εικόνα 3.16 Θέσεις Δειγματοληψίας

3.3 Εργαστηριακή Διάταξη

3.3.1 Σύστημα και Συνθήκες Συστήματος

Σύστημα αποτελεί μια συνάθροιση υλικών αντικειμένων τα οποία αποτελούν σύνολο και το κάθε στοιχείο αλληλεπιδρά ή συσχετίζεται με τουλάχιστον ένα ακόμη στοιχείο του συνόλου. Στα πλαίσια των πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας της παρούσας εργασίας, ως «σύστημα» ορίστηκε ο συνδυασμός νερού και ιζήματος ποταμού εμποτισμένων με εξασθενές χρώμιο εντός, κατάλληλου ανά περίπτωση, δοχείου.

Αερόβιες χαρακτηρίστηκαν οι συνθήκες κατά τις οποίες η συγκέντρωση διαλυτού οξυγόνου διατηρήθηκε φυσικώς ή τεχνητώς άνω των 5 mg/L. Ο έλεγχος της τήρησης των αερόβιων συνθηκών γινόταν με τη μέτρηση αφενός της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου και αφετέρου με τη μέτρηση της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής του συστήματος. Για τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) αρκετά άνω των 50mV, ο κυρίαρχος οξειδωτικός παράγοντας ήταν το μοριακό οξυγόνο και οι συνθήκες χαρακτηρίζονταν σαφώς αερόβιες.

Ισχυρά ανοξικές χαρακτηρίστηκαν οι συνθήκες κατά τις οποίες στο σύστημα η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου διατηρήθηκε σε τιμές μικρότερες του 0,50 mg/L μέσω της παροχέτευσης αέριου αζώτου και προστέθηκε σε αυτό, εκτός από εξασθενές χρώμιο, και επιπλέον διάλυμα νιτρικού καλίου ώστε η ολική συγκέντρωση των νιτρικών να διατηρείται άνω των 10 mg/L κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος.

Ανοξικές συνθήκες επετεύχθησαν με την τακτική παροχέτευση αέριου αζώτου στο σύστημα ώστε η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου να διατηρηθεί το δυνατόν κοντά

στο μηδέν. Το ποτάμιο νερό, που αποτέλεσε συστατικό των ανοξικών συστημάτων, διέθετε εξ αρχής μια συγκέντρωση νιτρικών, περί τα 6,51 mg/L. Σε ανοξικές συνθήκες συστήματος, το μοριακό οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο, αλλά νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δρουν ως ηπιότεροι οξειδωτικοί παράγοντες.

Σύμφωνα με το εργαστηριακό πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA, 2008) των ΗΠΑ, η συνιστώμενη αναλογία ιζήματος προς νερό ενός εργαστηριακού συστήματος πρέπει να είναι 1:3 w/v (βάρος κατά όγκο). Η αναλογία αυτή εφαρμόστηκε για τη σύνθεση όλων των συστημάτων σε κάθε συνθήκη.

Ο νόμος της αραίωσης-μίξης εφαρμόστηκε στην αρχή όλων των πειραμάτων για τον υπολογισμό της επιπλέον απαιτούμενης ποσότητας εργαστηριακού διαλύματος εξασθενούς χρωμίου που έπρεπε να προστεθεί στο σύστημα ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αρχική τιμή συγκέντρωσης Cr(VI). Η εξίσωση της αραίωσης-μίξης είναι της μορφής:

$$C_1V_1 + C_2V_2 = C_3V_3 \rightarrow V_1 = \frac{C_3V_3 - C_2V_2}{C_1}, [mL]$$

όπου

C_1 : η συγκέντρωση Cr(VI) του εργαστηριακού διαλύματος [μg/L]

V_1 : ο ζητούμενος όγκος διαλύματος Cr(VI) προς προσθήκη [mL]

C_2 : η συγκέντρωση Cr(VI) στο προστιθέμενο νερό του συστήματος [μg/L]

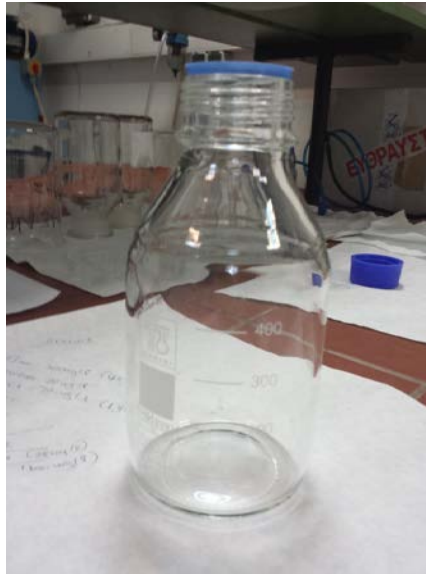
V_2 : ο προστιθέμενος όγκος νερού [mL]

C_3 : η συγκέντρωση-στόχος Cr(VI) στο σύστημα [μg/L]

V_3 : ο συνολικός όγκος νερού πειράματος [mL]

3.3.2 Συστήματα σε Αερόβιες Συνθήκες

Κατά τη δειγματοληψία στην περιοχή μελέτης, οι συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου κυμάνθηκαν σε τιμές άνω των 9,90 mg/L. Δεδομένου, λοιπόν, ότι στο κυρίως ρεύμα του ποταμού Ασωπού το διαλυμένο οξυγόνο βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, θεωρήθηκε σκόπιμο πρώτα να σχεδιαστεί μια σειρά πειραμάτων τύπου batch υπό αερόβιες συνθήκες για την καλύτερη προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών. Πρόκειται για μεμονωμένα συστήματα μη συνεχούς ροής τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινες βαθμονομημένες φιάλες των 500mL ακτίνας διατομής 4,25 εκατοστών.



Εικόνα 3.17 Γυάλινη Φιάλη 500mL

Τηρώντας την αναλογία στερεού : υγρού = 1:3 w/v (βάρους κατά όγκο) και με την υγρασία του ιζήματος σε ποσοστό 48,58% του ολικού ιζήματος, σε κάθε δοχείο προστίθετο 146g ιζήματος και 154mL νερού με το συνολικό όγκο νερού να ανέρχεται στα 225mL. Στο σύστημα που δεν περιείχε ίζημα, προστέθηκαν μόνο 225mL νερού ποταμού.

Μόνες δυο εξαιρέσεις στα παραπάνω είχαμε: στο πρώτο πείραμα, στο οποίο τα συστήματα εκτελέστηκαν εντός βαθμονομημένων δοχείων ζέσης των 1000mL ακτίνας 0,053m με αναλογία στερεού : υγρού 1:3 w/v (βάρους κατά όγκο), δηλαδή 153g ιζήματος και προσθήκη 165mL νερού ποταμού, με την υγρασία ιζήματος στο 44,44% και συνολικό όγκο πειραματικού νερού τα 225mL. Στο τελευταίο πείραμα, το σύστημα εκτελέστηκε σε γυάλινη βαθμονομημένη φιάλη των 1000mL ακτίνας διατομής 5 εκατοστών, εξαιτίας της απαίτησης λήψης περισσότερων δειγμάτων προς ανάλυση και επομένως της ανάγκης ύπαρξης μεγαλύτερης ποσότητας νερού. Τηρώντας, και σε αυτή την περίπτωση, την αναλογία στερεού : υγρού = 1:3 w/v (βάρους κατά όγκο) και με την υγρασία του ιζήματος σε ποσοστό 48,58% του ολικού ιζήματος, σε κάθε δοχείο προστίθετο 388g ιζήματος και 412mL νερού με το συνολικό όγκο νερού να ανέρχεται στα 600mL.

Σε αερόβιες συνθήκες πραγματοποιήθηκαν 7 σειρές πειραμάτων, σε καθεμία από τις οποίες εκτελέστηκαν από 1 ως 4 συστήματα παράλληλα αλλά και ανεξάρτητα μεταξύ τους. Οι συνδυασμοί παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.2 Αερόβια συστήματα ανά ημερομηνία εκτέλεσης

| | | Τζημα+Ποτάμι | Ποτάμι | Τζημα & Απιονισμένο Νερό | Αποστειρωμένο Τζημα & Ποτάμι | Αποστειρωμένο Τζημα & Αποστειρωμένο Ποτάμι |
|----------------|------------|--------------|--------|--------------------------|------------------------------|--|
| 1 ^ο | 3/11/2014 | x | x | x | | |
| 2 ^ο | 18/11/2014 | x | x | x | x | |
| 3 ^ο | 25/11/2014 | x | | x | | |
| 4 ^ο | 9/12/2014 | x | | x | | |
| 5 ^ο | 10/12/2014 | | | | | x |
| 6 ^ο | 17/12/2014 | | | | | x |
| 7 ^ο | 14/1/2015 | | | | | x |

Η διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων κυμάνθηκε από τις 20 ώρες ως τις 7 ημέρες. Η λήψη δείγματος νερού από το σύστημα γινόταν τουλάχιστον 1 φορά την ημέρα και κατά μέγιστο 6 φορές, αναλόγως της συγκέντρωσης εκκίνησης του εξασθενούς χρωμίου και του ρυθμού μεταβολής αυτής. Τα δείγματα συλλέγονταν με τη χρήση πιπέτας ακριβείας 0,50-5,00 mg/L σε συλλέκτες όγκου 100mL.

Καθοριστικός παράγων που σηματοδοτούσε το σημείο λήξης των πειραμάτων αποτελούσε σε όλα τα συστήματα το αν η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου έφτανε το δυνατόν πλησιέστερα σε μηδενικές τιμές.

Πίνακας 3.3 Διάρκεια εκτέλεσης πειραμάτων αερόβιων συστημάτων

| | | Τζημα & Ποτάμι | Ποτάμι | Τζημα & Απιονισμένο Νερό | Αποστειρωμένο Τζημα & Ποτάμι | Αποστειρωμένο Τζημα & Αποστειρωμένο Ποτάμι |
|----------------|------------|----------------|--------|--------------------------|------------------------------|--|
| Ωρες | | | | | | |
| 1 ^ο | 3/11/2014 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | | |
| 2 ^ο | 18/11/2014 | 46,5 | 46,5 | 46,5 | 46,5 | |
| 3 ^ο | 25/11/2014 | 74,4 | | 74,4 | | |
| 4 ^ο | 9/12/2014 | 145 | | 145 | | |
| 5 ^ο | 10/12/2014 | | | | | 119,8 |
| 6 ^ο | 17/12/2014 | | | | | 48 |
| 7 ^ο | 14/1/2015 | | | | | 168,8 |

Για την αποδοτικότερη παρακολούθηση της κινητικής του εξασθενούς χρωμίου κρίθηκε απαραίτητο να γίνεται εκκίνηση από μια τιμή συγκέντρωσης Cr(VI) από 250 ως 350 µg/L. Με μετρημένη τη συγκέντρωση Cr(VI) στο ποτάμι στην πρώτη θέση δειγματοληψίας, προστέθηκε εργαστηριακό διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 100 mg/L, σύμφωνα με το νόμο της αραίωσης-μίξης, κατάλληλου όγκου ώστε να επιτευχθεί η ζητούμενη τιμή εκκίνησης.



Εικόνα 3.18 Αερόβια-αποστειρωμένα συστήματα κατά την εκτέλεση του πειράματος

Για τη διατήρηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου άνω των 5 mg/L, οι φιάλες παρέμεναν χωρίς πώμα, ώστε το σύστημα να βρίσκεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα και να αερίζεται μέσω του φαινομένου της διάχυσης, και υπήρχε παροχέτευση οξυγόνου με σύστημα διαχυτού αερισμού όταν βάσει μετρήσεων υπήρχε η ένδειξη ότι τα επίπεδα του οξυγόνου έπεφταν κάτω του επιθυμητού ορίου.



Εικόνα 3.19 Αερισμός συστήματος με διαχύτη

3.3.3 Συστήματα σε Ανοξικές Συνθήκες

3.3.3.1 Συστήματα σε Ισχυρά Ανοξικές Συνθήκες

Πέρα των αερόβιων, θεωρήθηκε δόκιμο για λόγους ερευνητικού ενδιαφέροντος, να σχεδιαστεί ένα πείραμα υπό εντόνως ανοξικές συνθήκες. Ειδικότερα, το ενδιαφέρον εντοπίστηκε στο κατά πόσον ο ρυθμός απομείωσης της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου θα ήταν ανάλογος με τον αντίστοιχο ρυθμό του αερόβιου πειράματος στην περίπτωση που η παρουσία των νιτρικών ήταν αυξημένη και η συγκέντρωση του οξυγόνου ελάχιστη.

Για την υλοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν:

- βαθμονομημένη γυάλινη κωνική φιάλη του 1 λίτρου
- φιάλη αζώτου με το σύστημα διασύνδεσής της με τη γυάλινη κωνική φιάλη



Εικόνα 3.20 Φιάλη αζώτου

- πώμα σφραγίσματος της κωνικής φιάλης με μια βαλβίδα εισαγωγής αζώτου και μια βαλβίδα εξαγωγής οξυγόνου



Εικόνα 3.21 Ανοξικό σύστημα με αυξημένη παρουσία νιτρικών

Ο όγκος του συστήματος επιλέχθηκε να ανέρχεται στα 600mL, επομένως τηρώντας την αναλογία στερεού : υγρού = 1:3 w/v, με την υγρασία του ιζήματος στα 48,58%, τοποθετήθηκε εντός της φιάλης ιζήμα 388mg και προστέθηκαν 412mL ποτάμιου νερού. Με δεδομένη τη συγκέντρωση Cr(VI) στο ποτάμι στην πρώτη θέση δειγματοληψίας, προστέθηκε εργαστηριακό διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 100 mg/L, σύμφωνα με το νόμο της αραιώσης-μίξης, κατάλληλου όγκου, ώστε η «συγκέντρωση εκκίνησης» του πειράματος να είναι περί τα 300 µg/L. Αντίστοιχα, για μετρημένη συγκέντρωση νιτρικών στο ποτάμι δείγμα 6,51 mg/L, σύμφωνα με το νόμο αραιώσης-μίξης και με επιδίωξη τα τουλάχιστον 10 mg/L νιτρικών εντός του συστήματος προστέθηκαν 2,124mL εργαστηριακού διαλύματος νιτρικού καλίου συγκέντρωσης 1000 mg/L.

Η απαίτηση για τιμές συγκέντρωσης οξυγόνου μικρότερες του 0,50 mg/L επέβαλε την τακτική χορήγηση αζώτου στο σύστημα με γνώμονα την απομάκρυνση του οξυγόνου. Η παροχέτευση αζώτου λάμβανε χώρα στην αρχή και στο τέλος της ημέρας των μετρήσεων, καθώς και κάθε φορά που ανοιγόταν η φιάλη για τη λήψη δείγματος και τη διενέργεια μετρήσεων. Η διαδικασία παροχέτευσης αζώτου αποτελείται από τα εξής βήματα:

1. Σύνδεση καλωδίου παροχής αζώτου από τη φιάλη του αζώτου στη βαλβίδα εισαγωγής του ειδικά διαμορφωμένου πώματος της φιάλης του συστήματος.
2. Άνοιγμα κύριας στρόφιγγας φιάλης αζώτου και έλεγχος κύριας πίεσης.
3. Άνοιγμα της βαλβίδας εξαγωγής για την απρόσκοπτη απομάκρυνση του διαλυμένου οξυγόνου.
4. Άνοιγμα δευτερεύουσας στρόφιγγας και ρύθμιση της πίεσης παροχέτευσης με ακρίβεια δεκάτου της μονάδας bar, περί το 1,50bar.
5. Άνοιγμα τριτεύουσας στρόφιγγας και ρύθμιση της πίεσης παροχέτευσης με ακρίβεια εκατοστού του bar, περί το 1,25bar.
6. Μετά την ολοκλήρωση της παροχέτευσης αζώτου, κλείνουμε προοδευτικά την κύρια στρόφιγγα με ταυτόχρονο έλεγχο της πίεσης παροχέτευσης και στην περίπτωση που αυτή υπερβεί τα 2,0bar ελαττώνουμε την παροχή, ρυθμίζοντας τη δευτερεύουσα και την τριτεύουσα στρόφιγγα κατάλληλα, έως ότου η πίεση παροχέτευσης μηδενιστεί.
7. Σφραγίζουμε τη βαλβίδα εξαγωγής, ώστε να αποκλείσουμε τον αερισμό του συστήματος μέσω αυτής.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν υπό εντόνως ανοξικές συνθήκες ήταν δυο και μόνο για το σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι», στις 23/12/2014 και στις 19/1/2015. Η διάρκειά τους ήταν 70 και 46 ώρες αντίστοιχα.

3.3.3.2 Συστήματα σε Ανοξικές Συνθήκες

Η ολοκλήρωση των πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας για τον προσδιορισμό της μεταβολικής τύχης του χρωμίου έγινε με την εκτέλεση δυο πειραμάτων σε συστήματα υπό ανοξικές συνθήκες. Το ερευνητικό ενδιαφέρον και εδώ στράφηκε γύρω από το κατά πόσο ταχύτερα ή όχι μπορεί να αναχθεί το εξασθενές χρώμιο σε καθεστώς

μηδενικής συγκέντρωσης οξυγόνου και χαμηλής συγκέντρωσης νιτρικών συγκριτικά με τα συστήματα υπό αερόβιες ή εντόνως ανοξικές συνθήκες.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν όμοιος με αυτόν των εντόνως ανοξικών συστημάτων, δηλαδή:

- βαθμονομημένη γυάλινη κωνική φιάλη του 1 λίτρου
- φιάλη αζώτου με το σύστημα διασύνδεσής της με τη γυάλινη κωνική φιάλη
- πώμα σφραγίσματος της κωνικής φιάλης με μια βαλβίδα εισαγωγής αζώτου και μια βαλβίδα εξαγωγής οξυγόνου



Εικόνα 3.22 Ανοξικό σύστημα

Ο όγκος του συστήματος επιλέχτηκε και εδώ να είναι 600mL. Τηρώντας την αναλογία στερεού : υγρού = 1:3 w/v, με την υγρασία του ιζήματος στα 48,58%, τοποθετήθηκε εντός της φιάλης ίζημα 388mg και προστέθηκαν 412mL ποτάμιου νερού. Με δεδομένη τη συγκέντρωση Cr(VI) στο ποτάμι στην πρώτη θέση δειγματοληψίας, προστέθηκε εργαστηριακό διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 100 mg/L, σύμφωνα με το νόμο της αραιώσης-μίξης, κατάλληλου όγκου, ώστε η «συγκέντρωση εκκίνησης» του πειράματος να είναι περί τα 300 µg/L. Η συγκέντρωση των νιτρικών στο νερό παρέμεινε ως έχει, στα 6,51 mg/L.

Η παροχέτευση αζώτου γινόταν στην αρχή και στο τέλος της ημέρας των μετρήσεων, καθώς και κάθε φορά που ανοιγόταν η φιάλη για τη λήψη δείγματος και τη διενέργεια μετρήσεων. Η διαδικασία παροχέτευσης αζώτου είναι ταυτόσημη με αυτή που αναπτύχθηκε στα ισχυρά ανοξικά συστήματα.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν υπό ανοξικές συνθήκες ήταν δυο και μόνο για το σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι», στις 20/1/2015 και στις 28/1/2015. Η διάρκειά τους ήταν 68 και 96 ώρες αντίστοιχα.

3.4 Πειραματικές Μέθοδοι

Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των απαραίτητων παραμέτρων ώστε να ελέγχεται η λειτουργία κάθε συστήματος.

3.4.1 Μέτρηση Διαλυμένου Οξυγόνου (DO)

3.4.1.1 Γενικά

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους ποιότητας του νερού είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Οι περισσότεροι οργανισμοί χρησιμοποιούν το οξυγόνο για την αναπνοή τους και την οξειδωση οργανικών ουσιών. Η κυριότερη πηγή οξυγόνωσης του νερού είναι η ατμόσφαιρα, από όπου μεταφέρεται μέσω του φαινομένου της διάχυσης. Μια δεύτερη πηγή οξυγόνωσης των υδάτινων συστημάτων είναι η φωτοσύνθεση των υδρόβιων φυτικών οργανισμών. Η μείωση του οξυγόνου με το βάθος είναι εκθετική και σπάνια περιέχεται διαλυμένο οξυγόνο σε βάθη μεγαλύτερα των 20m από την υδροστατική επιφάνεια. Γενικά, η περιεκτικότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό εξαρτάται από:

1. Τη θερμοκρασία: όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία του νερού, τόσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο
2. Την ποσότητα της οργανικής ύλης, η οποία αποσυντίθεται στο νερό
3. Την παρουσία ή απουσία φυτών (μικροσκοπικών και μακροσκοπικών), τα οποία μπορούν να κάνουν φωτοσύνθεση.
4. Το βαθμό της διείσδυσης του φωτός, που εξαρτάται από το βάθος.

Σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου, οι ανώτεροι αερόβιοι οργανισμοί, δεν μπορούν να επιβιώσουν, ενώ αντίθετα επιβιώνουν ορισμένα είδη βακτηρίων.

3.4.1.2 Η Μέτρηση του DO

Το διαλυμένο οξυγόνο DO μετριόταν κάθε φορά που ο προγραμματισμός του πειράματος απαιτούσε τη λήψη δείγματος νερού. Η μέτρηση του διαλυτού οξυγόνου πραγματοποιείτο με το φορητό οξυγονόμετρο «Oxi 3301» της εταιρείας WTW. Το συγκεκριμένο οξυγονόμετρο περιελάμβανε και στοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας, όποτε σε κάθε σύστημα μετριόταν ταυτόχρονα και η θερμοκρασία σε °C, αλλά και το διαλυμένο οξυγόνο σε mg/L. Η διαδικασία της μέτρησης περιελάμβανε τις εξής ενέργειες:

- Σύνδεση του κατάλληλου ηλεκτροδίου (probe) στο φορητό οξυγονόμετρο
- Ενεργοποίηση του οξυγονόμετρου και αναμονή αναγνώρισης του ηλεκτροδίου από την κεντρική μονάδα επεξεργασίας του οργάνου
- Εκκίνηση της διαδικασίας μέτρησης και ταυτόχρονα της διαδικασίας σταθεροποίησης της μέτρησης

- Τοποθέτηση του ηλεκτροδίου εντός του συστήματος σε βάθος τέτοιο που να μην εμποδίζεται το άκρο του από το υποκείμενο ίζημα αλλά παράλληλα ο αισθητήρας της θερμοκρασίας «T» να είναι σε επαφή με το νερό
- Ήπια ανάδευση του ηλεκτροδίου και αναμονή σταθεροποίησης των ενδείξεων συγκέντρωσης οξυγόνου DO και θερμοκρασίας T
- Ανάγνωση και καταγραφή των ενδείξεων σε ειδικά διαμορφωμένο φύλλο μετρήσεων
- Απενεργοποίηση συσκευής, καθαρισμός ηλεκτροδίου και αποθήκευσή του εντός κατάλληλης υποδοχής

Σκοπός της μέτρησης ήταν να εξασφαλιστεί ότι η συγκέντρωση DO παρέμενε σε υψηλά επίπεδα για τα αερόβια σύστημα ή σε κατά το δυνατόν μηδενικές τιμές στα ανοξικά. Το κατώτερο επιθυμητό όριο για τα αερόβια ήταν τα 5,00 mg/L, ενώ το ανώτερο για τα ανοξικά το 0,50 mg/L.



Εικόνα 3.23 Συσκευή μέτρησης DO,T

3.4.2 Μέτρηση pH

3.4.2.1 Γενικά

Το pH του επιφανειακού νερού καθορίζεται από τις διάφορες χημικές αντιδράσεις και ισορροπίες μεταξύ των διαλυμένων ιόντων μέσα σε αυτό. Το pH των υδάτων γενικά μειώνεται όσο η υδάτινη μάζα ενηλικιώνεται. Μια νέα υδάτινη μάζα είναι συνήθως αλκαλική (pH>7) και σιγά-σιγά με τον χρόνο γίνεται όξινη (pH<7). Αυτό οφείλεται κυρίως στη συγκέντρωση οργανικού υλικού, που εκλύει CO₂ όταν αποσυντίθεται. Το pH του μπορεί να μειωθεί από την οξείδωση της αμμωνίας.

3.4.2.2 Η Μέτρηση του pH

Το pH μετριόταν κάθε φορά που ο προγραμματισμός του πειράματος απαιτούσε τη λήψη δείγματος νερού. Ειδικότερα, από το τέταρτο πείραμα και έπειτα θεωρήθηκε απαραίτητο να γίνεται μέτρηση έτσι ώστε να διαπιστωθεί σε τι είδους περιβάλλον γίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) και πως αυτό ενδέχεται να

σχετίζεται με το ρυθμό της. Η μέτρηση του pH γινόταν με το φορητό pHμετρο «pH 315i» της εταιρείας WTW με τη χρήση κατάλληλου ηλεκτροδίου (probe) με δυνατότητα μέτρησης τιμής pH από 0 ως 14 σε κατά μέγιστο θερμοκρασία 80°C, το άκρο του οποίου αποθηκεύεται εντός διαλύματος χλωριούχου καλίου (KCl) περιεκτικότητας 3mol/L. Η διαδικασία της μέτρησης αποτελείται από τα εξής βήματα:

- Σύνδεση του ηλεκτροδίου (probe) στο φορητό pHμετρο
- Ενεργοποίηση του pHμετρου και αναμονή αναγνώρισης του probe από την κεντρική μονάδα επεξεργασίας του οργάνου
- Εκκίνηση της διαδικασίας μέτρησης και ταυτόχρονα της διαδικασίας σταθεροποίησης της μέτρησης
- Τοποθέτηση του probe εντός του συστήματος σε βάθος 2-3cm και με τρόπο τέτοιο που να μην εμποδίζεται το άκρο του από το υποκείμενο ίζημα
- Ήπια ανάδευση του ηλεκτροδίου και αναμονή σταθεροποίησης της ένδειξης pH
- Ανάγνωση και καταγραφή της ένδειξης σε ειδικά διαμορφωμένο φύλλο μετρήσεων
- Απενεργοποίηση συσκευής, καθαρισμός probe και αποθήκευσή του εντός κατάλληλης υποδοχής που περιέχει διάλυμα χλωριούχου καλίου



Εικόνα 3.24 Συσκευή μέτρησης pH

3.4.3 Μέτρηση Θερμοκρασίας T

Η θερμοκρασία μετριόταν με κάθε λήψη δείγματος από το εκάστοτε σύστημα. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείτο τόσο το οξυγονόμετρο «Oxi 3301» όσο και το pHμετρο «pH 315i» της εταιρείας WTW μιας και στον δυο συσκευών τα ηλεκτρόδια ήταν προσαρμοσμένος αισθητήρας καταγραφής της θερμοκρασίας. Η μέτρηση γινόταν ηλεκτρομετρικά, βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στο υδατικό σώμα των συστημάτων. Η διαδικασία της μέτρησης της θερμοκρασίας ταυτίζεται με τις διαδικασίες μέτρησης διαλυμένου οξυγόνου και pH όπως αναφέρθηκαν παραπάνω. Σκοπός της 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 και στην μικροβιακή ανάπτυξη.

3.4.4 Μέτρηση Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (Redox)

3.4.4.1 Γενικά

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Redox) προσδιορίζει τη δυνατότητα μιας ουσίας να προσδίδει ή να λαμβάνει ηλεκτρόνια. Είναι δείκτης του πόσο ισχυρή είναι η οξειδωτική/αναγωγική ικανότητα του διαλύματος. Ο χρόνος ζωής των μικροοργανισμών σε υδατικό διάλυμα είναι συνάρτηση του Redox. Μελέτες έδειξαν ότι η ζωή ενός μικροοργανισμού μειώνεται πιο δραστικά ακολουθώντας την καμπύλη του Redox από ότι απλώς τις συγκεντρώσεις χλωρίου. Η τιμή του εξαρτάται από τη συγκέντρωση στο διάλυμα αντίστοιχων ενώσεων. Χαρακτηριστικές ενώσεις με οξειδωτική δράση είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-), τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), ενώ αντίστοιχα αναγωγικές ενώσεις είναι τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+), το θειικό νάτριο (Na_2SO_3), και το υδρόθειο (H_2S).

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, που 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 πιο χαμηλές τιμές από -51 mV έως 300 mV επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Συγκεντρωτικά, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η αντιστοίχιση τιμών ORP και συνθηκών (Gerardi, 2010).

Πίνακας 3.4 Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες

| Περιοχή Τιμών ORP (mV) | Οξειδωτικοί / Αναγωγικοί Παράγοντες | Επικρατούσες Συνθήκες |
|------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| >+ 50 | O_2 | Οξειδωτικές / Αερόβιες |
| +50 έως -50 | $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ | Ανοξικές |
| <-50 | SO_4^{2-} | Αναγωγή Θεικών Ιόντων/Αναερόβιες |
| <-100 | Οργανικές Ενώσεις | Οξυγένεση/Αναερόβιες |
| <-300 | CO_2 | Αναερόβιες |

Πηγή (Gerardi, 2010)

3.4.4.2 Η μέτρηση του Redox

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετριόταν κάθε φορά που ο προγραμματισμός του πειράματος απαιτούσε τη λήψη δείγματος νερού και ειδικότερα μετά το τρίτο αερόβιο

πείραμα, οπότε και θεωρήθηκε ουσιαστικής σημασίας να προσδιοριστεί αν στα τρέχοντα συστήματα κυριαρχεί ο οξειδωτικός παράγοντας, δηλαδή το διαλυμένο οξυγόνο. Για να μετρηθεί το δυναμικό οξειδοαναγωγής χρησιμοποιήθηκε το φορητό πολύμετρο «Multi 3410» της εταιρείας WTW σε συνδυασμό με κατάλληλο ηλεκτρόδιο δυνατότητας μέτρησης Redox. Τα βήματα της μέτρησης ήταν τα ακόλουθα:

- Σύνδεση του ηλεκτροδίου (probe) στο φορητό πολύμετρο
- Ενεργοποίηση του πολύμετρου και αναμονή αναγνώρισης του probe από την κεντρική μονάδα επεξεργασίας του οργάνου
- Άνοιγμα του διακόπτη ροής επί του probe
- Εκκίνηση της διαδικασίας μέτρησης και ταυτόχρονα της διαδικασίας σταθεροποίησης της μέτρησης
- Τοποθέτηση του probe εντός του συστήματος σε βάθος 2-3cm και με τρόπο τέτοιο που να μην εμποδίζεται το άκρο του από το υποκείμενο ίζημα
- Αναμονή σταθεροποίησης της ένδειξης
- Ανάγνωση και καταγραφή της ένδειξης σε ειδικά διαμορφωμένο φύλλο μετρήσεων
- Κλείσιμο διακόπτη ροής, απενεργοποίηση συσκευής, καθαρισμός probe και αποθήκευσή του εντός κατάλληλης υποδοχής που περιέχει διάλυμα χλωριούχου καλίου



Εικόνα 3.25 Συσκευή μέτρησης REDOX

3.4.5 Μέτρηση Αγωγιμότητας (Conductivity «CND»)

3.4.5.1 Γενικά

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας του υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, το σθένος τους, την κινητικότητά τους, τη συγκέντρωσή τους, τη θερμοκρασία, το ιξώδες του διαλύματος και το μέγεθος της διαφοράς δυναμικού με την οποία γίνεται η μέτρηση.

Το καθαρό νερό δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Η αύξηση της ποσότητας των διαλυμένων αλάτων και η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγονται και αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, για αυτό η μέτρησή τους πρέπει να γίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, συνήθως 20-25°C (Lenntech, 2015). Οι τιμές της αγωγιμότητας του πόσιμου νερού κυμαίνονται από 0,050 έως 0,500 mS/cm. Απότομη αύξηση της αγωγιμότητας του νερού αποτελεί ένδειξη ρύπανσης και έντονης βιολογικής παραγωγικότητας. Σε μερικά βιομηχανικά απόβλητα η τιμή της αγωγιμότητας υπερβαίνει ακόμα και τα 10 mS/cm.

3.4.5.2 Η Μέτρηση της Αγωγιμότητας (CND)

Η μέτρηση της αγωγιμότητας CND ξεκίνησε από το τέταρτο πείραμα και έπειτα, ώστε να προκύψει ένας ακόμη δείκτης της ποιοτικής κατάστασης των υδάτων των πειραματικών συστημάτων. Για να μετρηθεί η αγωγιμότητα στο υδατικό διάλυμα του εκάστοτε συστήματος χρησιμοποιήθηκε η συσκευή «Conductivity/TDS Meter 44600-00» της εταιρείας HACH με το κατάλληλο ηλεκτρόδιό της. Τα βήματα μέτρησης ήταν τα εξής:

- Ενεργοποίηση της συσκευής
- Επιλογή προγράμματος μέτρησης αγωγιμότητας «CND» αντί του ισοδύναμου προγράμματος μέτρησης ολικών διαλυμένων στερεών «TDS»
- Επιλογή κατάλληλης κλίμακας μέτρησης: στην περίπτωση των υδάτων του ποταμού, του απιονισμένου νερού και του αποστειρωμένου ποτάμιου ύδατος επιλέχτηκε η μονάδα μέτρησης $\frac{mS}{cm}$ με εύρος τιμών από 0,100 έως 2,000 $\frac{mS}{cm}$.
- Εισαγωγή ηλεκτροδίου στο διάλυμα και αναμονή σταθεροποίησης της μέτρησης
- Ανάγνωση και καταγραφή της ένδειξης σε ειδικά διαμορφωμένο φύλλο μετρήσεων
- Απενεργοποίηση συσκευής και καθαρισμός του ηλεκτροδίου



Εικόνα 3.26 Αγωγιμόμετρο

3.4.6 Αποστείρωση ύδατος και ιζήματος

3.4.6.1 Γενικά

Αποστείρωση είναι η διαδικασία που απαιτείται ώστε να καταστεί ένα φορτίο ελεύθερο από επιζώντες μικροοργανισμούς. Υγρή αποστείρωση είναι η μέθοδος αποστείρωσης, κατά την οποία εφαρμόζεται έκθεση του φορτίου σε συνθήκες συνδυασμού πίεσης και θερμοκρασίας (ώστε να επιτευχθεί περιβάλλον κορεσμένου ατμού) για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα μέσα σε θάλαμο αυτόκαυστου. Ένας κύκλος αποστείρωσης περιλαμβάνει τα διαδοχικά στάδια που απαιτούνται ώστε να ολοκληρωθεί η αποστείρωση και τα οποία ελέγχονται από τον αυτόματο ελεγκτή του αυτόκαυστου.

Κατά την αποστείρωση σε αυτόκαυστο οι βασικές παράμετροι που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας αποστείρωσης είναι ο χρόνος έκθεσης, η θερμοκρασία και η πίεση. Οι δύο τελευταίες παράμετροι είναι ευθέως ανάλογες μεταξύ τους και ο συνδυασμός τους μπορεί να ποικίλει. Γενικά, ένας κύκλος αποτελείται από τα στάδια της θέρμανσης, της αποστείρωσης και της ψύξης. Η επιλογή του κύκλου για κάθε φορτίο εξαρτάται από την θερμοευαισθησία των υλικών του φορτίου και τη γνώση της διεύθυνσης της θερμότητας στα μόρια των υλικών. Σύμφωνα με τις EP (European Pharmacopoeia) και BP (British Pharmacopoeia) οι συνθήκες αναφοράς για παρασκευές υδατικών διαλυμάτων (υποστρωμάτων και αντιδραστηρίων) είναι η θέρμανση προς 121°C για 15 min. Και στα δύο ανωτέρω κείμενα αναφοράς δηλώνεται ξεκάθαρα ότι μπορεί να εφαρμόζονται και άλλοι συνδυασμοί θερμοκρασίας-χρόνου αρκεί να τεκμηριώνεται ότι οι εφαρμοζόμενες συνθήκες επιφέρουν επίπεδο θνησιμότητας επαρκές και επαναλήψιμο (Department of Environmental Health and Safety, 2008).

3.4.6.2 Εφαρμογή της Αποστείρωσης

Για την καταστροφή υλικών χρησιμοποιείται το αυτόκαυστο CERTOCLAV CV-EL. Οι εφαρμοζόμενες συνθήκες στον κύκλο είναι 121°C για 30 min ώστε να εξασφαλιστεί ο εκμηδενισμός του μικροβιακού φορτίου. Το συγκεκριμένο αυτόκαυστο δεν διαθέτει αυτόματο ελεγκτή. Ο αναλυτής κατέστη υπεύθυνος να λειτουργήσει το αυτόκαυστο με τον ακόλουθο τρόπο: Φροντίζουμε πάντα να υπάρχει επαρκής ποσότητα απιονισμένου νερού ώστε να δημιουργείται ατμόσφαιρα κορεσμένου ατμού. Αφού τοποθετήσουμε το φορτίο στο θάλαμο κλείνουμε το καπάκι του αυτόκαυστου και σφραγίζουμε γυρίζοντας την ασφάλεια στην κατάλληλη θέση. Βεβαιωνόμαστε ότι η βαλβίδα εκτόνωσης του ατμού στο καπάκι του αυτόκαυστου είναι ανοιχτή. Ανοίγουμε τον διακόπτη στο «ON». Όταν δημιουργηθεί περιβάλλον κορεσμένου ατμού και η πίεση ανέλθει στο επιθυμητό επίπεδο (γεγονός που διαπιστώνουμε από τις σταγόνες που εξέρχονται από τη βαλβίδα ατμού) κλείνουμε τη βαλβίδα. Περιμένουμε να ανέλθει η θερμοκρασία στο επιθυμητό επίπεδο (121°C), πράγμα που γίνεται αντιληπτό τόσο από την ένδειξη θερμοκρασίας πάνω στο καπάκι του αυτόκαυστου όσο και από τον ήχο του αυτόκαυστου και

χρονομετρούμε 30 min. Μόλις παρέλθει το χρονικό διάστημα της έκθεσης κλείνουμε τον διακόπτη στο «OFF» και αφήνουμε το φορτίο να κρυώσει φυσιολογικά. Στη συνέχεια ανοίγουμε τη βαλβίδα του ατμού, γυρίζουμε το διακόπτη, ώστε να απασφαλίσουμε το καπάκι, ανοίγουμε το αυτόκαυστο και απορρίπτουμε το κατεστραμμένο φορτίο.

Σημειώνουμε ότι σε περίπτωση έλλειψης χρόνου είναι δυνατή η εκτόνωση του ατμού του αυτόκαυστου πριν την πλήρη ψύξη του φορτίου, ωστόσο αυτή η τακτική θα πρέπει πρώτον να αποφεύγεται, λόγω κινδύνου εγκαύματος, και δεύτερον αν εφαρμόζεται, ο χειριστής θα πρέπει να διαθέτει επαρκή γνώση και εμπειρία στη χρήση του συγκεκριμένου εξοπλισμού. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, η ενέργεια αυτή δεν εκτελέστηκε.

Η διαδικασία της αποστείρωσης εφαρμόστηκε 5 φορές σε συστήματα τα οποία έπειτα τέθηκαν σε πειραματισμό υπό αερόβιες συνθήκες.



Εικόνα 3.27 Το αυτόκαυστο CERTOCLAV CV-EL σε λειτουργία

3.4.7 Προσδιορισμός Υγρασίας Ιζήματος

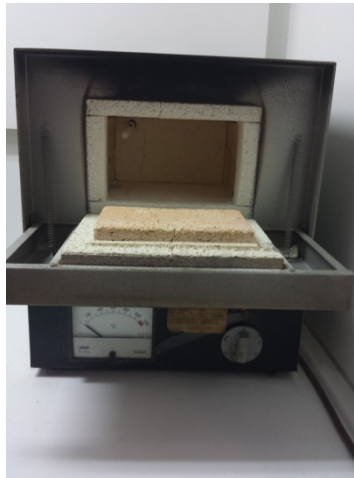
Το δείγμα ιζήματος που συλλέχτηκε από την περιοχή δειγματοληψίας του ποταμού Ασωπού ήταν σαφές πως περιείχε μεγάλο ποσοστό υγρασίας. Για την εξακρίβωση της τιμής της υγρασίας υιοθετήθηκε η εξής τεχνική που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2005):

- Ελήφθησαν δυο πυρίμαχες κάψες οι οποίες διατηρούντο σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας 103°C



Εικόνα 3.28 Πυρίμαχες κάψες

- Τοποθετήθηκαν για 20 λεπτά σε πυραντήριο 550°C για να απομακρυνθεί όποια υγρασία είχε παραμείνει απορροφημένη σε αυτές



Εικόνα 3.29 Πυραντήριο 550°C

- Μετά την αφαίρεσή τους από το πυραντήριο τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με ειδικά διαμορφωμένο αφυγραντήριο για 20 λεπτά ώστε να ψυχθούν



Εικόνα 3.30 Ξηραντήρας με ειδικά διαμορφωμένο αφυγραντήριο

- Οι δυο κάψες ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας 0-600 γραμμαρίων, με τις μάζες τους να είναι $m_1=40,16g$ και $m_2=37,35g$



Εικόνα 3.31 Ζυγός 0-600g

- Τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα ιζήματος εντός των καψών και ζυγίστηκαν και πάλι με τις μάζες τους να είναι $m_3=67,88g$ και $m_4=66,22g$.
- Οι κάψες με το ιζήμα πλέον τοποθετήθηκαν στο πυραντήριο των $550^\circ C$ για 2 ώρες και έπειτα μεταφέρθηκαν στο φούρνο των $103^\circ C$



Εικόνα 3.32 Φούρνος $103^\circ C$

- Μετά το πέρας 24 ωρών, οι κάψες εισήχθησαν για 20 λεπτά στο ξηραντήρα και έπειτα ζυγίστηκαν, με τις τελικές μάζες να είναι $m_5=54,32g$ και $m_6=52,29g$

Αναλυτικά οι υπολογισμοί για τον προσδιορισμό της υγρασίας του ιζήματος:

$$\text{Ποσοστό Στερεού} = \frac{\text{Μάζα κάψας \& δείγματος}_{\text{τελική}} - \text{Μάζα κάψας}}{\text{Μάζα κάψας \& δείγματος}_{\text{αρχική}} - \text{Μάζα κάψας}}$$

ή συμβολικά

$$TS_1 = \frac{m_5 - m_1}{m_3 - m_1} = \frac{54,32g - 40,16g}{67,88g - 40,16g} = 0,5108 \text{ ή } 51,08\%$$

$$TS_2 = \frac{m_6 - m_2}{m_4 - m_2} = \frac{52,29g - 37,35g}{66,22g - 37,35g} = 0,5175 \text{ ή } 51,75\%$$

Κατά μέσο όρο, λοιπόν, το ποσοστό του στερεού στο ίζημα είναι:

$$TS_{average} = \frac{TS_1 + TS_2}{2} = \frac{0,5108 + 0,5175}{2} = 0,5142 \text{ ή } 51,42\%$$

Επομένως η υγρασία του ιζήματος είναι:

$$\text{Υγρασία} = 1 - \text{Ποσοστό Στερεού} \rightarrow$$

$$H = 1 - TS_{average} \rightarrow$$

$$H = 1 - 0,5142 \rightarrow H = 0,4858 \text{ ή } 48,58\%$$

Η υγρασία του ιζήματος, δηλαδή, ανέρχεται σε ποσοστό 48,58% επί της συνολικής ποσότητας ιζήματος.

3.4.8 Προσδιορισμός Διαλυτού Εξασθενούς Χρωμίου Cr(VI)

3.4.8.1 Γενικά

Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο έκαστοτε σύστημα αποτέλεσε τον καθοριστικό παράγοντα αξιολόγησης της πορείας κάθε πειράματος. Η πειραματική διαδικασία ξεκινούσε με τη διαμόρφωση μιας αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) περί τα 300 µg/L και ολοκληρωνόταν μετά την απομείωση της κατά τουλάχιστον 200 µg/L. Ο σκοπός της μέτρησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ήταν η ορθή διατύπωση της κινητικής, δηλαδή ο καθορισμός της ταχύτητας απομείωσης του Cr(VI), η σύνδεση του ρυθμού μεταβολής με τις υπόλοιπες ποιοτικές παραμέτρους, η σύγκριση με τους ρυθμούς μεταβολής διαφορετικών συνθηκών πειράματος και η εξακρίβωση του μηχανισμού ο οποίος ευθύνεται για τη μεταβολή αυτή. Η λήψη δείγματος νερού γινόταν τουλάχιστον μια φορά την ημέρα και για την αξιόπιστη διατύπωση της κινητικής μέσω μαθηματικής εξίσωσης απαιτούνταν τουλάχιστον 4 μετρήσεις συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στο σύνολο του πειράματος.

3.4.8.2 Η Μέτρηση του Διαλυτού Εξασθενούς Χρωμίου

Οι εργαστηριακές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέθοδο μέτρησης του Cr(VI) είναι:

1. Αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange με κωδικό LCK 313
2. Membranefilter με διάμετρο πόρων 0,45µm
3. Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού
4. Πιπέτα ακριβείας (0,50-5,00 mg/L)
5. Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800

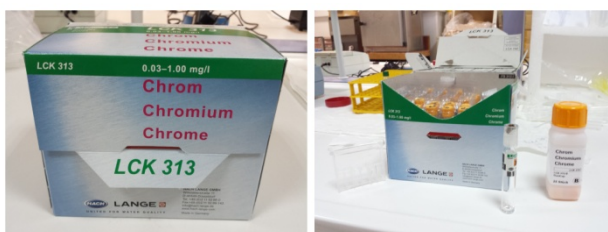
Η διαδικασία ανάλυσης προτείνεται από την κατασκευάστρια εταιρεία ως εξής:

- Διήθηση δείγματος με τη βοήθεια αντλίας κενού μέσα από μεμβράνη διαμέτρου πόρων 0,45µm



Εικόνα 3.33 Αντλία κενού και μεμβράνες

- Λαμβάνονται 4mL διηθημένου υπερκείμενου δείγματος και εισάγονται στα φιαλίδια που περιέχουν το αντιδραστήριο χρωμίου της εταιρείας Hach Lange με κωδικό LCK 313. Το εύρος της μέτρησης που επιτρέπουν τα συγκεκριμένα αντιδραστήρια είναι από 0,25 ως 250 $\mu\text{g/L}$ για $\text{pH} < 9,50$.



Εικόνα 3.34 Αντιδραστήρια χρωμίου LCK 314 της Hach

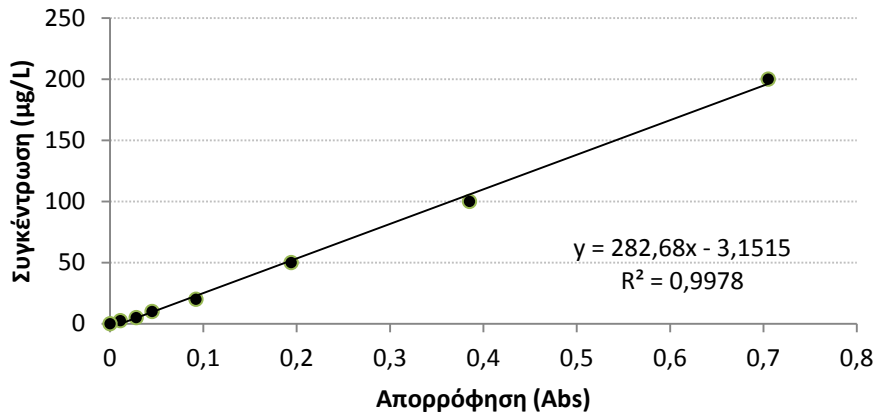
- Ανακινούμε το φιαλίδιο, στερεώνουμε σε στατώ και αναμένουμε για 2 λεπτά
- Πραγματοποιείται αντίδραση κατά την οποία τα ιόντα Cr(VI) αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONHNHC}_6\text{H}_5$) και σχηματίζουν 1,5 diphenylcarbazone, το οποίο δημιουργεί ένα μωβ σύμπλεγμα με το Cr(VI)
- Το σύμπλεγμα μεταφέρεται σε ειδικές κυψελίδες ώστε να διευρύνεται το κάτω όριο απορρόφησης. Οι κυψελίδες καθαρίζονται με καθαρό πανί ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα σκόνης, νερού ή άλλων ουσιών που ενδέχεται να επηρεάσουν τη μέτρηση
- Παράλληλα, δημιουργείται μια κυψελίδα με απιονισμένο νερό (blank) ώστε να χρησιμοποιηθεί για τον ορισμό του μηδενικού σημείου αναφοράς στο φασματοφωτόμετρο
- Γίνεται χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός τύπου HACH DR2800 σε μήκος κύματος 543nm. Πρώτα ορίζεται το σημείο μηδενισμού με την εισαγωγή και μέτρηση της κυψελίδας «blank» και έπειτα εισάγεται η κυψελίδα με το σύμπλεγμα και μετριέται η απορρόφησή του (Abs)



Εικόνα 3.35 Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Cr(VI) του δείγματος απαιτείται η κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης. Με πρότυπο διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 1000 mg/l δημιουργήθηκε η καμπύλη αναφοράς για εύρος τιμών 2,5 – 250 µg/l Cr(VI) η οποία δίνεται στο παρακάτω γράφημα.

Καμπύλη Βαθμονόμησης Cr(VI)



Διάγραμμα 3.1 Καμπύλη αναφοράς Cr(VI) 2,50-250,00 µg/L

Με βάση την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του δείγματος σε Cr(VI) με τη βοήθεια του ακόλουθου τύπου:

$$Cr(VI) = 282,68 * Abs - 3,1515, \left[\frac{\mu g}{L} \right]$$

όπου

Abs: απορρόφηση συμπλέγματος «αντιδραστήριο-υπερκείμενο διηθημένο δείγμα»

Για τα δείγματα των οποίων η περιεχόμενη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου υπερβαίνει τα 250 µg/L, πραγματοποιείται αραιώση από 1:2 έως 1:100. Για τα

δείγματα των οποίων το pH ξεπερνούσε την τιμή 9,50, επίσης πραγματοποιείται αραιώση από 1:5 έως 1:10.

3.4.9 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

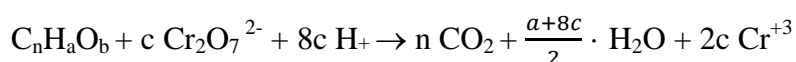
3.4.9.1 Γενικά

Ο προσδιορισμός του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου «COD» χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται στο νερό. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα.

3.4.9.2 Μέθοδος Μέτρησης του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Η μέτρηση του COD που έχει διάρκεια 2 περίπου ώρες, γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag₂SO₄ που προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO₂, H₂O, NH₄⁺, PO₄⁻³, SO₄⁻², και το διχρωμικό ανιόν Cr⁺⁶ (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr⁺³ (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) που προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπώμενο. Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι πτητικά οργανικά οξέα που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται Ag₂SO₄.

Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD δίνεται κατωτέρω:



$$\text{όπου } c = \frac{2}{3}c + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Η μέτρηση του διαλυτού COD στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. Για τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν:

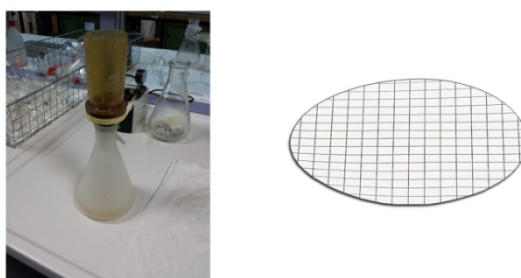
1. Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD, μοντέλο 45600 της εταιρείας Hach
2. Φιαλίδια COD Hach Lange με κωδικό LCK 314 με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag₂SO₄ και θειικό υδράργυρο HgSO₄
3. Πιπέτα ακριβείας (0,50-5,00 mg/L)
4. φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου DR2800 της εταιρείας Hach

3.4.9.3 Φασματοφωτομετρικός Προσδιορισμός του Διαλυτού COD

Το υπολειμματικό διαλυτό COD αποτελεί δείκτη του ρυθμού μεταβολής της βιομάζας. Κατά την εκκίνηση, το μέσο και το πέρας της πειραματικής διαδικασίας, ελεγχόταν αν στα συστήματα καταναλωνόταν ή αυξανόταν το οργανικό φορτίο.

Η διαδικασία ανάλυσης, όπως ορίζεται από την κατασκευάστρια εταιρεία Hach, είχε ως εξής:

- Για τη μέτρηση του διαλυτού COD το δείγμα, αρχικά, διηθούνταν με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη με διάμετρο πόρων 0,45μm



Εικόνα 3.36 Συσκευή διήθησης και μεμβράνη

- 2mL διηθήματος εισάγονταν στα φιαλίδια COD Hach Lange κωδικού LCK 314, τα οποία περιείχαν το αντιδραστήριο και δυνατότητα μέτρησης συγκέντρωσης COD μεταξύ 15-150 mg/L



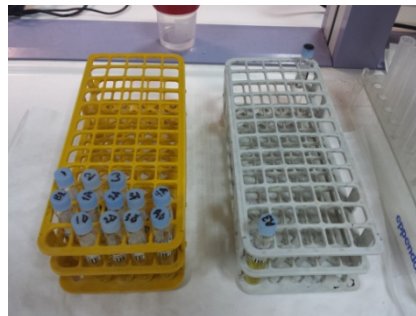
Εικόνα 3.37 Αντιδραστήρια διαλυτού COD LCK 314 της Hach

- Τα φιαλίδια ανακινούνταν έντονα ώστε να αναμιχθεί το εισερχόμενο δείγμα με το H_2SO_4 και το Ag_2SO_4
- Τα φιαλίδια, στη συνέχεια, εισέρχονταν στην προθερμασμένη στους $148^{\circ}C$ συσκευή χώνευσης COD, μοντέλο 45600 της εταιρείας Hach, για ένα διάστημα 2 ωρών



Εικόνα 3.38 Χωνευτής COD, μοντέλο 45600 της Hach

- Μετά το τέλος της διαδικασίας χώνευσης, τα φιαλίδια απομακρύνονταν από το χωνευτή και τοποθετούνταν σε στατώ προς ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου

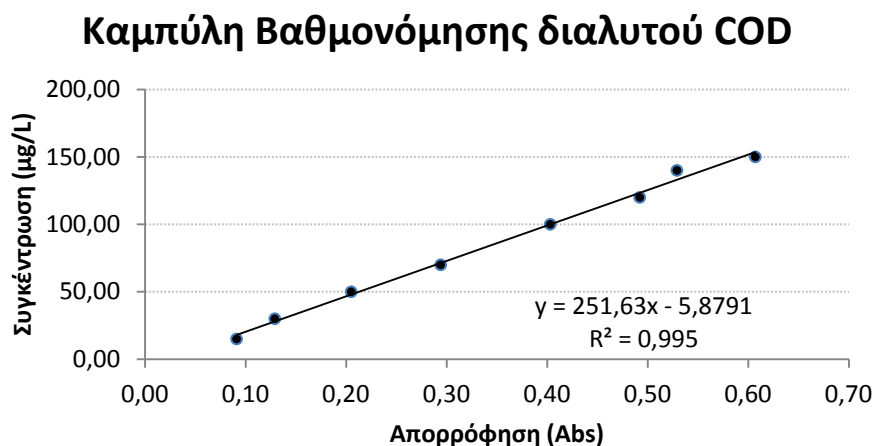


Εικόνα 3.39 Στατώ σωληναρίων

- Αφού η θερμοκρασία τους έπεφτε στα επίπεδα της θερμοκρασίας δωματίου, τα φιαλίδια καθαρίζονταν προσεκτικά με καθαρό πανί για την απομάκρυνση υπολειμμάτων σκόνης ή άλλων ουσιών που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη μέτρηση
- Γινόταν εκκίνηση του φασματοφωτόμετρου ορατού τύπου Hach DR 2800 και επιλογή προγράμματος μέτρησης σε μήκος κύματος ίσο με 448nm
- Αρχικά, τοποθετείτο στο φασματοφωτόμετρο φιαλίδιο στο οποίο είχε αφαιρεθεί το αντιδραστήριο, με μόνο περιεχόμενο υπερκάθαρο νερό (blank) για να γίνει ο απαραίτητος μηδενισμός. Στη συνέχεια, τοποθετούνταν ένα μη χωνευμένο blank και γινόταν μέτρηση απορρόφησης ($Abs_{μη\ χων.}$). Τέλος, εισάγονταν τα χωνευμένα φιαλίδια στα οποία μετριόταν η απορρόφηση (Abs).

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του COD στο εύρος των χαμηλών τιμών, 15 – 150 mg/L COD, πραγματοποιήθηκε κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης. Τα πρότυπα διαλύματα κατασκευάστηκαν από οξικό οξύ αρχικής συγκέντρωσης 1000 mg/L με κατάλληλες αραιώσεις που είχαν εύρος από 15 – 150 mg/l COD. Οι απορροφήσεις των γνωστών συγκεντρώσεων των προτύπων μετρήθηκαν, στη συνέχεια, με φασματόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800 σε μήκος κύματος

ίσο με 448nm και η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 3.2 Καμπύλη αναφοράς διαλυτού COD 15-150 mg/L

Επειδή η διαδικασία της μέτρησης διαλυτού COD περιελάμβανε τη μέτρηση ενός μη χωνευμένου φιαλιδίου στο οποίο μαζί με το αντιδραστήριο έχουν προστεθεί 2mL υπερκάθαρου νερού ($blank_{μη\ χων.}$), μια τιμή η οποία έπρεπε να αφαιρεθεί από την αρχική μετρούμενη απορρόφηση Abs, η παραπάνω εξίσωση υπολογισμού της συγκέντρωσης του COD έλαβε την εξής τελική μορφή:

$$[COD] = 251,634 * (blank_{μη\ χων.} - Abs) + 0,1453, \left[\frac{mg}{L} \right]$$

όπου

$blank_{μη\ χων.}$: η απορρόφηση του συμπλέγματος «αντιδραστήριο-υπερκάθαρο νερό»

Abs: η απορρόφηση του συμπλέγματος «αντιδραστήριο-υπερκεείμενο διηθημένο δείγμα»

3.4.10 Μέτρηση Νιτρικού Αζώτου (NO_3-N)

3.4.10.1 Γενικά

Το νιτρικό άζωτο ($NO_3 - N$), ορίζεται ως η ποσότητα αζώτου που υπολογίζεται στα νιτρικά ιόντα και μόνο. Ο προσδιορισμός τους γίνεται με χρήση φιαλιδίων με αντιδραστήρια της Hach Lange, κωδικού LCK 339, και βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ανιόντων με 2,6 – διμεθυλφαινόλη προς σχηματισμό 4 – νίτρο – 2,6 – διμεθυλφαινόλη, σε διάλυμα που περιέχει θειικό και φωσφορικό οξύ. Το νιτρικό άζωτο μετριόταν στα συστήματα στα οποία είχε γίνει επιπλέον προσθήκη νιτρικού καλίου για την ενίσχυση των ανοξικών συνθηκών μετά από κάθε λήψη δείγματος, ώστε να παρακολουθηθεί ο ρυθμός κατανάλωσης αυτών αλλά και να διατηρηθεί στο σύστημα η ελάχιστη συγκέντρωση $[NO_3-N]=10,0\ mg/L$.

3.4.10.2 Η Μέτρηση του Νιτρικού Αζώτου ($\text{NO}_3\text{-N}$)

Η διαδικασία ανάλυσης προτείνεται από την κατασκευάστρια εταιρεία ως εξής:

- Στο φιαλίδιο της Hach Lange LCK 339 προστίθεται 1mL υπερκείμενου διηθημένου δείγματος και 0,2mL από το περιεχόμενο στη συσκευασία διάλυμα, κωδικού LCK 339 A.



Εικόνα 3.40 Αντιδραστήρια νιτρικών LCK 339 της Hach

- Το φιαλίδιο ανακινείται έντονα, τοποθετείται σε στατώ σωληναρίων για 15 λεπτά και καθαρίζεται με πανί για την απομάκρυνση σκόνης ή άλλων ουσιών που μπορούν να επηρεάσουν τη μέτρηση.
- Γίνεται εκκίνηση του φασματοφωτόμετρου ορατού τύπου Hach DR2800.
- Το φιαλίδιο εισάγεται στην υποδοχή φιαλιδίων του φασματοφωτόμετρου, όπου σαρώνεται το «barcode» του και η συσκευή εξάγει απευθείας ως αποτέλεσμα την τιμή συγκέντρωσης των νιτρικών του συμπλέγματος.

Το εύρος τιμών του νιτρικού αζώτου που μετράται είναι μεταξύ 0,23 – 13,50 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$. Για τον υπολογισμό συγκεντρώσεων απαιτείται η χρήση καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία κατασκευάζεται από πρότυπα διαλύματα νιτρικού καλίου (KNO_3). Η καμπύλη αυτή είχε ήδη κατασκευαστεί και ενσωματωθεί στη μνήμη του φασματοφωτόμετρου για τη μετατροπή των τιμών απορρόφησης σε συγκέντρωση νιτρικού αζώτου και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$[\text{NO}_3 - \text{N}] = 8,8364 * \text{Abs} + 0,0210, \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$$

όπου

Abs: η απορρόφηση του συμπλέγματος «αντιδραστήριο-υπερκείμενο διηθημένο δείγμα»

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Εισαγωγή

Η πειραματική διαδικασία της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας ξεκίνησε στις 31 Οκτωβρίου 2014 και ολοκληρώθηκε στις 6 Φεβρουαρίου 2015. Υπήρξαν 6 ημέρες βοηθητικών μετρήσεων και εκτελέστηκαν 11 βασικά πειράματα συνολικής διάρκειας 1301,5 ωρών.

Στο παρόν κεφάλαιο καταγράφονται οι μετρήσεις που έγιναν στα εργαστηριακά πειράματα τύπου batch καθώς και αυτές που έγιναν στα δείγματα που ελήφθησαν από την περιοχή μελέτης του ποταμού Ασωπού. Ταυτόχρονα, συντάσσονται διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), προσδιορίζεται η κινητική που διέπει τα παραπάνω και εξετάζεται σε ποιο βαθμό επιδρούν αφενός οι επικρατούσες συνθήκες – αερόβιες ή ανοξικές – και αφετέρου οι ποιοτικές παράμετροι του νερού – θερμοκρασία (T), pH, συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO), δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox), αγωγιμότητα (CND), συγκέντρωση νιτρικών (NO₃-N) και συγκέντρωση χημικώς διαλυμένου οξυγόνου (COD) – στη μεταβολική τύχη του Cr(VI).

Πρώτα, παρουσιάζεται η κατάσταση των υδάτων του ποταμού της περιοχής μελέτης στις 7 θέσεις δειγματοληψίας. Αναφέρονται οι μετρήσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν επί τόπου (T, DO, pH) και ακολουθεί η παραβολή των παραμέτρων CND, συγκέντρωση Cr(VI), NO₃-N και COD, των υδάτων, όπως προσδιορίστηκαν στο Εργαστήριο Υγιεινομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με τις πειραματικές μεθόδους που αναπτύχθηκαν στο τρίτο κεφάλαιο.

Ακολουθούν τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο Ε.Υ.Τ. Η αναφορά στα πειράματα γίνεται ανά εξεταζόμενο σύστημα και κατά χρονολογική σειρά. Αρχικά, στήθηκαν 5 συστήματα υπό αερόβιες συνθήκες, καθένα από τα οποία τέθηκε σε διαδικασία πειραματισμού από 1 ως 4 φορές, με τη συνολική διάρκεια των αερόβιων πειραμάτων να ανέρχεται στις 1021,4 ώρες. Η πειραματική διαδικασία συνεχίστηκε με 2 πειράματα υπό ισχυρά ανοξικές συνθήκες, διάρκειας 116,2 ωρών, και ολοκληρώθηκε με 2 πειράματα υπό ανοξικές συνθήκες, διάρκειας 163,9 ωρών, σε καθένα από τα οποία «έτρεχε» κάθε φορά ένα σύστημα. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται συναξιολόγηση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων:

1. των συστημάτων «Ίζημα και Ποτάμι» και «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό αερόβιες συνθήκες
2. των συστημάτων «Ίζημα και Ποτάμι» και «Αποστειρωμένο Ίζημα και Αποστειρωμένο Ποτάμι» σε αερόβιες συνθήκες
3. του συστήματος «Ίζημα και Ποτάμι» μεταξύ ισχυρά ανοξικών και ανοξικών συνθηκών

4. του βασικού συστήματος «Ϊζημα και Ποτάμι» σε αερόβιες συνθήκες με το αντίστοιχο σύστημα σε ανοξικές συνθήκες

Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με την πρόβλεψη της διαίτας του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στο ποτάμι με τη χρήση απλού μαθηματικού μοντέλου και με τη χρήση δεδομένων τόσο από τα εργαστηριακά πειράματα όσο και από τις μετρήσεις πεδίου.

4.2 Αποτελέσματα Μετρήσεων Πεδίου

4.2.1 Γενικά

Αντικείμενο ενδιαφέροντος στην περιοχή μελέτης αποτέλεσε η σύντομη χωρικά και χρονικά μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) κατά μήκος του ποταμού Ασωπού. Οι προηγούμενες πειραματικές εργασίες και η βιβλιογραφία δεν διαθέτουν αναφορές σχετικά με τη μεταβολική τύχη του Cr(VI) στα επιφανειακά ύδατα του ποταμού, επομένως κρίθηκε απαραίτητη η δειγματοληψία στην περιοχή ενδιαφέροντος με σκοπό προφανώς τη διαπίστωση της εν λόγω «απότομης» μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) και, έπειτα, των ποιοτικών παραμέτρων των υδάτων που ενδέχεται να την επηρεάζουν.

4.2.2 Επί Τόπου Μετρήσεις

Η τρίτη και τελευταία δειγματοληψία ύδατος από την περιοχή του ποταμού Ασωπού στα Οινόφυτα Βοιωτίας πραγματοποιήθηκε στις 26/1/2015 και αποτύπωσε την ποιοτική κατάσταση των υδάτων του. Οι μετρήσεις που έγιναν παράλληλα με τη διαδικασία της λήψης δειγμάτων αφορούσαν τις παραμέτρους DO, T και pH και τα γεωμετρικά στοιχεία των 7 θέσεων δειγματοληψίας, όπως αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.1 Επί τόπου μετρήσεις

| Σημείο | DO | T | pH | Ταχύτητα | Πλάτος | Βάθος | Εμβαδόν | Παροχή |
|--------|-------|------|------|----------|--------|-------|----------------|-------------------|
| | mg/L | °C | | m/s | m | m | m ² | m ³ /s |
| 1 | 11,84 | 10,0 | 8,30 | | | | | |
| 2 | 12,12 | 10,0 | 8,29 | | | | | |
| 3 | 11,90 | 10,3 | 8,33 | | | | | |
| 4 | 12,90 | 16,3 | 8,47 | | | | | |
| 5 | 9,97 | 15,2 | 8,28 | 0,211 | 0,47 | 0,09 | 0,042 | 0,009 |
| 6 | 11,56 | 10,1 | 8,33 | 0,450 | 4,10 | 0,45 | 1,845 | 0,830 |
| 7 | 9,91 | 14,8 | 8,33 | | | | | |

Οι μετρήσεις των παραμέτρων αυτών αποδεικνύουν τα εξής:

1. Είτε πρόκειται για τα ύδατα του κυρίως ποταμού – θέσεις 1,2,3 και 6 – είτε πρόκειται για τα ύδατα του ρυακιού ομβρίων, οι επικρατούσες συνθήκες είναι

αερόβιες εφόσον η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου είναι υψηλή σε κάθε θέση. Παρατηρείται η ελάχιστη τιμή του DO στα 9,91 mg/L, που είναι σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερη του κατώτερου ορίου των 5,00 mg/L που θέτουμε για τη διατήρηση των αερόβιων συνθηκών στα εργαστηριακά συστήματα που θέτουμε προς πειραματισμό.

2. Δεδομένου ότι τα νερά στη φύση έχουν μια παραμετρική τιμή $6,5 < \text{pH} < 9,5$ (Κατσίρη, 2009), το pH του συγκεκριμένου νερού του ποταμού κυμαίνεται εντός των αναμενόμενων τιμών. Επίσης, οι μετρούμενες τιμές pH βρίσκονται εντός των ορίων των τιμών pH για το πόσιμο νερό, δηλαδή $6,5 < \text{pH} < 8,5$.
3. Το εύρος της θερμοκρασίας $10,0 < T < 16,3$ °C για το σύνολο των υδάτων είναι αναμενόμενο για τη χειμερινή περίοδο του Ιανουαρίου. Η διαφορά της θερμοκρασίας που παρατηρείται μεταξύ των υδάτων της κύριας ροής του ποταμού και του ρυακιού οφείλεται στη μικρή ταχύτητα των υδάτων του ρυακιού και στη στασιμότητα που συναντάται σε ορισμένες θέσεις μηδενικής κλίσης.
4. Η παροχή του αγωγού ομβρίων είναι μικρή και, ειδικά, κατά τις ξηρότερες περιόδους η διατομή του ρυακιού ομβρίων εκμηδενίζεται, με αποτέλεσμα η περιοχή να μετατρέπεται σε έλος και σε σημεία με μηδενική κλίση να συσσωρεύονται τα όμβρια νερά.

4.2.3 Προσδιορισμός Παραμέτρων στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας

Σε διάστημα 24 ωρών μετά την άφιξη των δειγμάτων του ποτάμιου νερού στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας πραγματοποιήθηκε η μέτρηση των παρακάτω παραμέτρων:

Πίνακας 4.2 Προσδιορισμός ποιοτικών παραμέτρων δειγμάτων ποτάμιου νερού

| Σημείο | Cr(VI) | NO ₃ -N | COD | CND |
|--------|--------|--------------------|-------|-------|
| | mg/L | mg/L | mg/L | mS/cm |
| 1 | 0,019 | | 8,95 | |
| 2 | 0,010 | 4,06 | 13,73 | 0,850 |
| 3 | 0,169 | 4,12 | 12,22 | 0,907 |
| 4 | 4,300 | 8,98 | 8,45 | 1,950 |
| 5 | 4,400 | | 8,95 | |
| 6 | 0,013 | 4,11 | 11,47 | 0,874 |
| 7 | 4,550 | 9,35 | 3,42 | 2,020 |

Η αποτύπωση της εξελικτικής πορείας του εξασθενούς χρωμίου στο ποτάμι γίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Γράφημα 4.1 Εξελικτική πορεία Cr(VI) στο ποτάμι

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν τα εξής:

1. Γίνεται άμεση διαπίστωση της έντονης σημειακής ρύπανσης από εξασθενές χρώμιο στο σημείο εκβολής του αγωγού ομβρίων (σημείο 7), με την τιμή της συγκέντρωσής του να μετράται περίπου 350 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του Cr(VI) στα ύδατα του ποταμού τα οποία έρχονται από τα ανάντη (σημείο 6).
2. Κατά μήκος του ρυακιού ομβρίων (σημεία 7, 5, 4) η συγκέντρωση του Cr(VI) δε μεταβάλλεται σημαντικά, με αποτέλεσμα στο ποτάμι να καταλήγει το μεγαλύτερο ποσοστό του ρύπου.
3. Στο σημείο μίξης-αραίωσης (σημείο 3) του ρυακιού ομβρίων με το ποτάμι, το Cr(VI) αραιώνεται κατά περίπου 25 φορές, ωστόσο διατηρεί ακόμα μια σημαντική τιμή, στα 169 $\mu\text{g/L}$. Εφαρμόζοντας το νόμο αραιώσης μίξης για τη θέση 3, με δεδομένα παροχής ποταμού και ρυακιού όπως μετρήθηκαν στο πεδίο, έχουμε:

$$C_{\text{ποτ}}V_{\text{ποτ}} + C_{\text{ομβρ}}V_{\text{ομβρ}} = C_3V_3 \rightarrow C_3 = \frac{13 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \times 830\text{L} + 4300 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \times 9\text{L}}{830\text{L}}$$

$$\rightarrow C_3 = 60 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$$

Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι ο νόμος προβλέπει μια συγκέντρωση Cr(VI) μικρότερη κατά 2,8 φορές από την πραγματικά μετρούμενη στο ποτάμι, όμως το γεγονός ότι βρισκόμαστε ακόμα εντός της ζώνης αραιώσης-μίξης συνεπάγεται ότι διαφοροποιήσεις τέτοιας τάξεως είναι αποδεκτές, λόγω των μη ομογενοποιημένων υδάτων.

4. Από τη συμβολή του ρυακιού ομβρίων με το ποτάμι ως τη δεύτερη θέση δειγματοληψίας 30m νοτιότερα, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου μειώνεται 17 φορές, αποδεικνύοντας τη χρονικά σύντομη απομείωση της τιμής της, η οποία ωστόσο μπορεί να αποδοθεί στην ημιτελή ομογενοποίηση των υδάτων του ποταμού με τα όμβρια στο σύντομο αυτό χωρικό διάστημα.
5. Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου σε όλες τις θέσεις είναι αισθητή και με διπλάσια συγκέντρωση στην εκβολή του αγωγού των ομβρίων σε σχέση με το κυρίως ποτάμι. Το όριο των 25-50 mg/L που ορίζεται για το πόσιμο νερό (Κατσίρη, 2009) αφορά τη συγκέντρωση της ένωσης NO₃. Η εργαστηριακή μέτρηση αφορά την ένωση νιτρικό άζωτο με τύπο NO₃-N για την οποία το παραπάνω όριο αντιστοιχεί σε 11,30 mg/L. Επομένως, η συγκέντρωση νιτρικών στο ποτάμι βρίσκεται τυπικά εντός του ορίου για το πόσιμο νερό, ωστόσο έχει σημαντική τιμή.
6. Οι υψηλές τιμές αγωγιμότητας στα όμβρια ύδατα του ρυακιού συνεπάγονται την αυξημένη παρουσία ιόντων, όπως είναι τα νιτρικά, και είναι ένας δείκτης της επικρατούσας ρύπανσης.
7. Οι μικρές τιμές συγκέντρωσης χημικώς διαλυμένου οξυγόνου στο ρυάκι ομβρίων σε συνδυασμό με τα αυξημένα νιτρικά αλλά, κυρίως, την αυξημένη τιμή της αγωγιμότητας υποδεικνύουν ότι τα νερά του αγωγού δεν είναι υγρά απόβλητα με οργανικές ενώσεις (όπως τα λύματα), αλλά νερά στα οποία έχουν υπεισέλθει ποσότητες νιτρικών.

4.3 Εργαστηριακά Αποτελέσματα

4.3.1 Πειράματα σε Αερόβιες Συνθήκες

4.3.1.1 Σύστημα 1^ο: «Ϊζημα και Ποτάμι»

Στα πλαίσια των πειραμάτων υπό αερόβιες συνθήκες, το σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι» τέθηκε 4 φορές προς πειραματισμό.

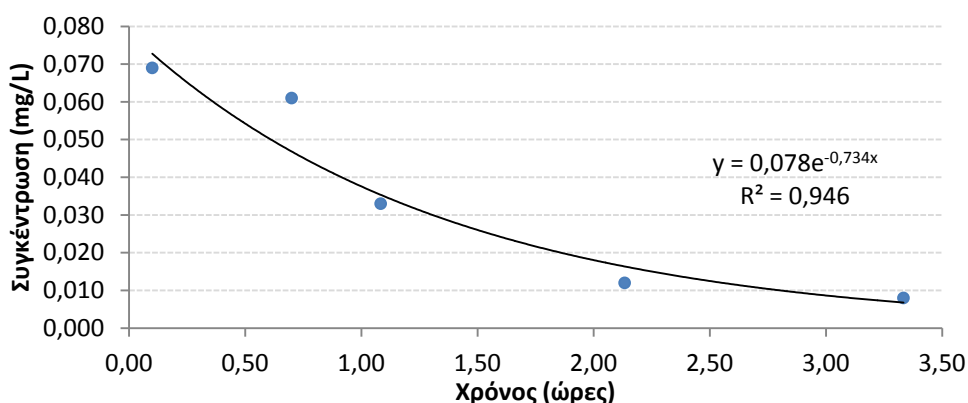
1^ο Πείραμα

Κατά την πρώτη πειραματική διαδικασία στις 3/11/2014, επιλέχτηκε Ϊζημα και νερό ποταμού από την πρώτη δειγματοληψία. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,042 mg/L και στην υγρασία του Ϊζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,064mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,069 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 6 υπερκείμενα δείγματα νερού και το σύστημα αερίστηκε μια φορά στις 20 ώρες.

Πίνακας 4.3 Μετρήσεις 1^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι»

| t | DO | T | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | mg/L | mg/L |
| 0,10 | 9,06 | 16,6 | 0,069 | 17,51 |
| 0,70 | 8,37 | 16,7 | 0,061 | |
| 1,08 | 7,29 | 16,9 | 0,033 | |
| 2,13 | 6,04 | 16,9 | 0,012 | |
| 3,33 | 5,69 | 16,9 | 0,008 | |
| 20,00 | 7,85 | 15,8 | 0,008 | 21,53 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 16,6°C και η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 7,38 mg/L. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 18,87 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.1 Μεταβολή Cr(VI) 1^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε μετά το πέρας 3,33 ωρών εφόσον τότε η συγκέντρωση Cr(VI) μηδενίστηκε. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται τα 5 πρώτα μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Το πρώτο αυτό πείραμα απέδειξε ότι πράγματι υπάρχει μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) εντός ενός συστήματος ιζήματος με ποτάμι, και μάλιστα απομείωση αυτής με έναν σημαντικό ρυθμό. Ωστόσο, η μικρή συγκέντρωση εκκίνησης Cr(VI), δεδομένης της συγκέντρωσης 0,169 mg/L από την οποία ξεκινά το Cr(VI) στο ποτάμι (στη θέση 3 της δειγματοληψίας), και η περιορισμένη διάρκεια του πειράματος δημιούργησε την ανάγκη εκτέλεσης νέων πειραμάτων με υψηλότερη αρχική συγκέντρωση Cr(VI) και την εκ νέου παρακολούθηση της μεταβολής, ώστε να επιβεβαιωθεί αφενός ότι όντως συμβαίνει η απομείωση και αφετέρου να υπολογιστεί ένας μέσος ρυθμός μεταβολής αυτής. Η συγκέντρωση του χημικώς διαλυμένου οξυγόνου COD παρέμεινε σχεδόν

σταθερή οδηγώντας μας στο συμπέρασμα πως το οργανικό φορτίο δε μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος.

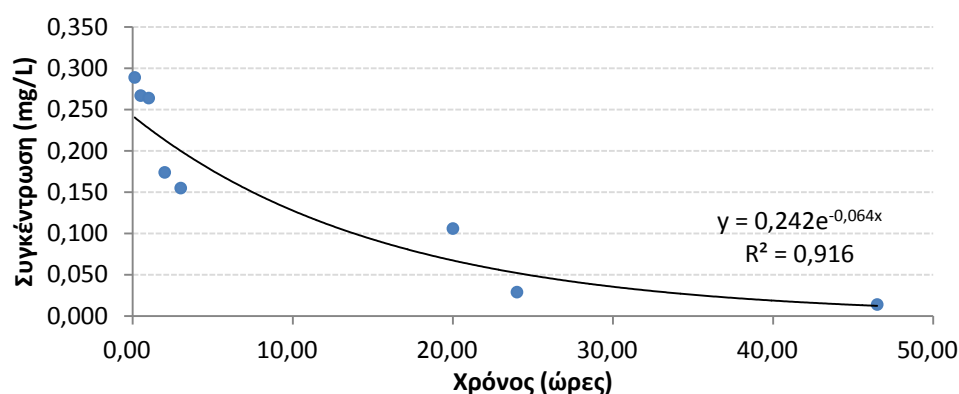
2^ο Πείραμα

Κατά τη δεύτερη πειραματική διαδικασία στις 18/11/2014, επιλέχτηκε ίζημα και νερό ποταμού από την πρώτη δειγματοληψία. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,042 mg/L και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,493mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,289 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 8 υπερκείμενα δείγματα νερού και το σύστημα αερίστηκε μια φορά στις 46 ώρες.

Πίνακας 4.4 Μετρήσεις 2^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι»

| t | DO | T | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | mg/L | mg/L |
| 0,13 | 7,59 | 23,3 | 0,289 | 25,31 |
| 0,50 | 7,55 | 22,3 | 0,267 | |
| 1,00 | 7,29 | 22,0 | 0,264 | |
| 2,00 | 6,17 | 22,4 | 0,174 | |
| 3,00 | 5,62 | 22,5 | 0,155 | |
| 20,00 | 4,20 | 22,2 | 0,106 | |
| 24,00 | | | 0,029 | |
| 46,50 | 3,18 | 22,6 | 0,014 | 34,87 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 22,5°C και η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 5,94 mg/L. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 5,49 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.2 Μεταβολή Cr(VI) 2^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε μετά το πέρας 46,50 ωρών εφόσον τότε η συγκέντρωση Cr(VI) σχεδόν μηδενίστηκε. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 8 μετρημένα

σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Το δεύτερο πείραμα επιβεβαίωσε ότι σε ένα σύστημα ιζήματος με νερό ποταμού η συγκέντρωση Cr(VI) μειώνεται εκθετικά με το χρόνο. Παρατηρήθηκε, ωστόσο, μια αδράνεια κατά την πρώτη ώρα του πειράματος κατά την οποία δεν υπήρχε σημαντική αλλαγή στη συγκέντρωση Cr(VI). Ο ρυθμός μεταβολής της υπολογίστηκε 3 φορές μικρότερος από τον αντίστοιχο του πρώτου, γεγονός που κατέδειξε ότι αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI), ο ρυθμός μεταβολής της μειώνεται. Η υψηλή θερμοκρασία κατά την εκτέλεση του πειράματος θεωρητικά διατήρησε σε μεγάλη τιμή το ρυθμό μεταβολής, ωστόσο αυτό έμεινε να αποδειχθεί σε σύγκριση και με επόμενα πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η αύξηση της συγκέντρωσης του COD έδωσε την ένδειξη μιας ελαφράς αύξησης του οργανικού φορτίου στο σύστημα.

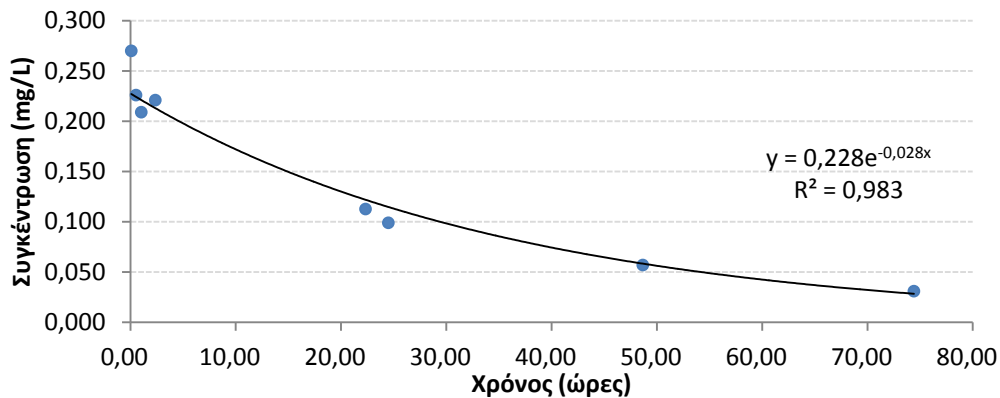
3^ο Πείραμα

Η κατανάλωση του συνόλου των δειγμάτων νερού και ιζήματος, που είχαν παρθεί κατά την πρώτη δειγματοληψία από τον ποταμό Ασωπό, στα δυο πρώτα πειράματα μας υποχρέωσε στη χρήση του ίδιου νερού και του ίδιου ιζήματος για τη σύνθεση του συστήματος που θα ετίθετο προς πειραματισμό για τρίτη φορά. Στην τρίτη, λοιπόν, πειραματική διαδικασία στις 25/11/2014, διατηρήθηκε το ίζημα και το νερό του ποταμού από το δεύτερο πείραμα. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν μηδενική, αφού το προηγούμενο πείραμα είχε κλείσει με το μηδενισμό αυτής. Μετά την προσθήκη 0,451mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,270 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 8 υπερκείμενα δείγματα νερού και το σύστημα δεν απαίτησε αερισμό.

Πίνακας 4.5 Μετρήσεις 3^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι»

| t | DO | T | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | mg/L | mg/L |
| 0,08 | 8,42 | 19,9 | 0,270 | 30,09 |
| 0,53 | 7,74 | 19,2 | 0,226 | |
| 1,03 | 7,41 | 18,9 | 0,209 | |
| 2,37 | 6,64 | 19,6 | 0,221 | |
| 22,33 | 6,70 | 19,3 | 0,113 | |
| 24,50 | 7,02 | 19,8 | 0,099 | |
| 48,67 | 6,88 | 20,1 | 0,057 | |
| 74,42 | 6,66 | 21,0 | 0,031 | |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 19,7°C και η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 7,18 mg/L. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 3,22 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.3 Μεταβολή Cr(VI) 3^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 74,42 ώρες εφόσον τότε η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 239 μg/L και έφθασε κοντά στο μηδέν. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 8 μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Το πείραμα έδειξε μια εκθετική μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) με μέσο ρυθμό μικρότερο του δεύτερου πειράματος που πιθανώς να οφείλεται στη μικρότερη κατά 2,8°C θερμοκρασία. Παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση μια αδράνεια κατά τις δυο πρώτες ώρες του πειράματος κατά την οποία δεν υπήρχε σημαντική αλλαγή στη συγκέντρωση Cr(VI). Η μέτρηση της συγκέντρωσης του COD έγινε μόνο στην αρχή για να αντιληφθεί ο παρατηρητής την τάξη μεγέθους των οργανικών που βρίσκονται στο σύστημα και με δεδομένο ότι κατά τα δυο πρώτα πειράματα δεν υπήρχε αξιοσημείωτη μεταβολή αυτών. Το ερώτημα που δημιουργείται πλέον είναι το κατά πόσο η μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) οφείλεται σε βιολογική διεργασία, σε χημική αντίδραση ή σε προσρόφηση και στη συγκεκριμένη περίπτωση, αν στο ίζημα, που προηγουμένως έχει χρησιμοποιηθεί και στο δεύτερο πείραμα, είναι προσροφημένη κάποια ποσότητα χρωμίου και πόση ενδέχεται να είναι αυτή.

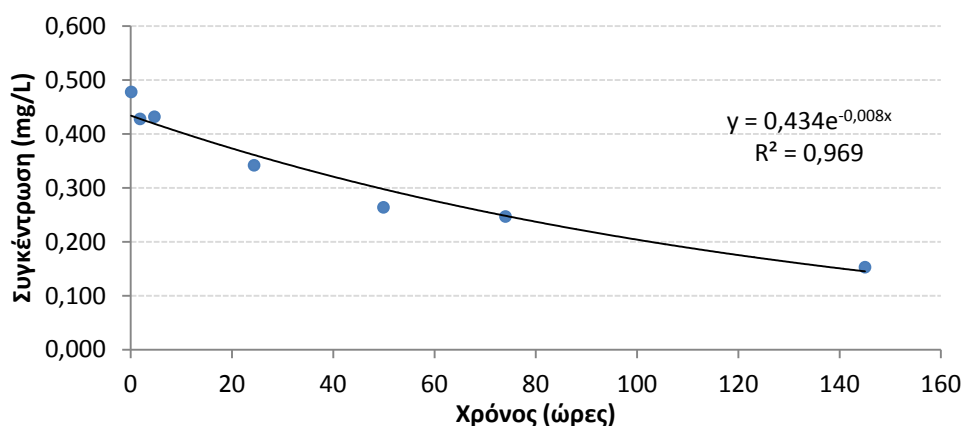
4^ο Πείραμα

Κατά την τέταρτη πειραματική διαδικασία στις 9/12/2014, επιλέχτηκε ίζημα και νερό ποταμού από τη δεύτερη δειγματοληψία. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,038 mg/L και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,925mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,478 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 7 υπερκείμενα δείγματα νερού και στο σύστημα δεν απαιτήθηκε αερισμός.

Πίνακας 4.6 Μετρήσεις 4^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι»

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|--------|------|------|------|-------|-------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,08 | 8,28 | 19,8 | 8,21 | | 1,182 | 0,478 | 26,57 |
| 1,83 | 8,63 | 18,9 | | | | 0,428 | |
| 4,67 | 8,33 | 20,8 | 8,18 | 232 | 1,170 | 0,432 | |
| 24,35 | 8,31 | 18,4 | 8,41 | 240 | 1,400 | 0,342 | |
| 49,90 | 7,92 | 20,6 | 8,40 | 229 | 1,240 | 0,264 | 18,51 |
| 74,00 | 8,24 | 19,8 | 8,38 | 240 | 1,245 | 0,247 | 21,28 |
| 145,00 | 8,78 | 18,2 | 8,47 | 240 | 1,290 | 0,153 | 22,04 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 19,5°C και η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 8,36 mg/L. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 1,99 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.4 Μεταβολή Cr(VI) 4^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι»

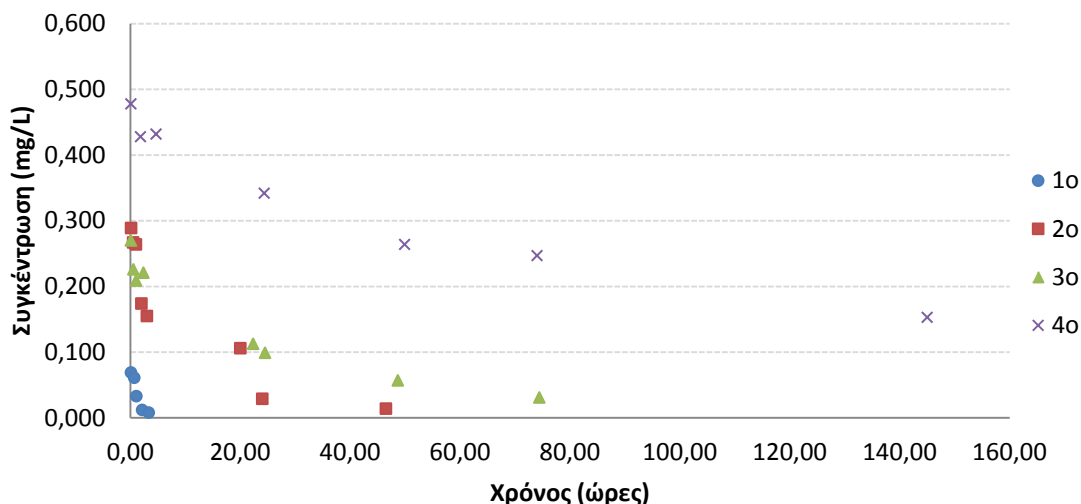
Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 145 ώρες ή 6 ημέρες, όταν η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 325 μg/L και έφθασε στα 153 μg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 7 μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Το πείραμα έδειξε μια εκθετική μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) σε ίδια περίπου θερμοκρασία, με μέσο ρυθμό μικρότερο του τρίτου πειράματος ενισχύοντας την υπόθεση ότι αυξανόμενη της αρχικής τιμής συγκέντρωσης Cr(VI) ο ρυθμός απομείωσης φθίνει. Παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση μια αδράνεια κατά τις 4,50 πρώτες ώρες του πειράματος κατά την οποία η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) είχε μειωμένο ρυθμό σε σχέση με το ρυθμό που επικράτησε από εκεί και έπειτα. Η συγκέντρωση του COD παρέμεινε αμετάβλητη, δηλαδή το οργανικό φορτίο δεν επηρεάστηκε.

Η σημαντικά θετική τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής redox επιβεβαιώνει την παρουσία ισχυρού οξειδωτικού παράγοντα, ο οποίος εδώ είναι το διαλυμένο οξυγόνο, και επομένως την επικράτηση αερόβιων συνθηκών.

Συναξιολόγηση

Συγκρίνοντας τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) μεταξύ των 4 πειραμάτων που έλαβαν χώρα για το σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι» :



Διάγραμμα 4.5 Μεταβολή Cr(VI) στα 4 πειράματα του 1^{ου} συστήματος

Παρατηρείται ότι:

1. Για την ίδια τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) (2^ο και 3^ο πείραμα), ο μεγαλύτερος ρυθμός μεταβολής αντιστοιχεί στο πείραμα με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία εκτέλεσης, δηλαδή το 2^ο, του οποίου η μέση θερμοκρασία ήταν 22,5°C έναντι των 19,7°C του 3^{ου} πειράματος.
2. Αυξανόμενη της αρχικής τιμής του Cr(VI) και για την ίδια θερμοκρασία, ο ρυθμός μεταβολής του εξασθενούς χρωμίου βαίνει μειούμενος.
3. Η αδράνεια ως προς την απομείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) παρουσιάζεται κατά αναλογία στην αρχή και των τεσσάρων πειραμάτων. Η συμπεριφορά αυτή αποτελεί ενδεχομένως ένδειξη της διαδικασίας εγκλιματισμού των μικροοργανισμών του βιολογικού συστήματος, ειδικά αν ληφθεί υπόψη ότι το ίζημα από τη στιγμή της συλλογής του και μέχρι και την έναρξη της εκάστοτε πειραματικής διαδικασίας παρέμενε σφραγισμένο σε βαρέλι εντός θαλάμου συντήρησης χωρίς να βρίσκεται σε επαφή με το ποτάμι νερό και χωρίς να ανανεώνεται, αντίθετα με τις πραγματικές συνθήκες πεδίου. Επίσης, αν δεχθούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των υπεύθυνων για την αναγωγή του Cr(VI) μικροοργανισμών βρίσκεται στο ίζημα του συστήματος, τότε η χρονική αυτή υστέρηση θα μπορούσε να οφείλεται στο χρονικό διάστημα που απαιτείται ώστε να εκπλυθούν οι μικροοργανισμοί από το ίζημα και να περάσουν και στη μάζα του νερού με αφετηρία τη στιγμή της παρασκευής του συστήματος.

4.3.1.2 Σύστημα 2^ο: «Ποτάμι»

Το σύστημα του οποίου συστατικό αποτέλεσε μόνο το νερό του ποταμού χωρίς την παρουσία ιζήματος τέθηκε δυο φορές προς πειραματισμό υπό αερόβιες συνθήκες. Στα πειράματα αυτά, στόχος ήταν να διαπιστωθεί αν το ποτάμιο νερό, μόνο του ως σύστημα, διαθέτει τους απαραίτητους παράγοντες για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

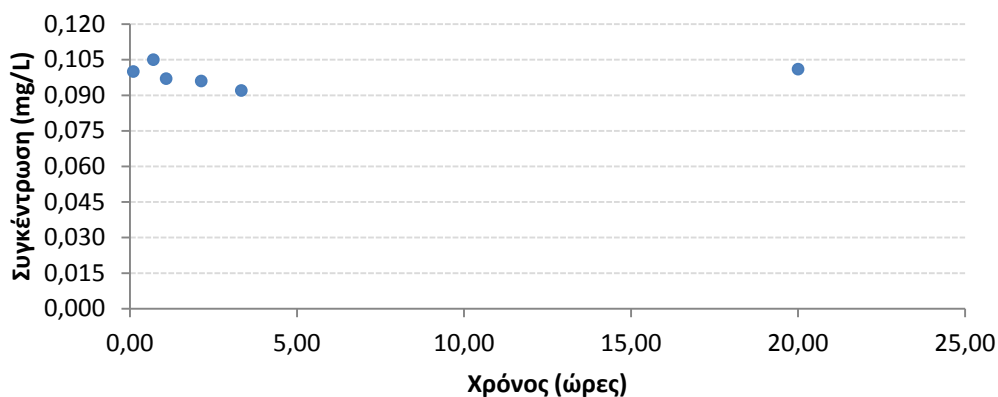
1^ο Πείραμα

Κατά την πρώτη πειραματική διαδικασία στις 3/11/2014, επιλέχτηκε νερό ποταμού από την πρώτη δειγματοληψία. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,042 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,131mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,100 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 6 υπερκείμενα δείγματα νερού και το σύστημα δεν απαιτήσε αερισμό.

Πίνακας 4.7 Μετρήσεις 1^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ποτάμι»

| t | DO | T | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | mg/L | mg/L |
| 0,10 | 9,38 | 16,8 | 0,100 | 13,73 |
| 0,70 | 9,60 | 16,8 | 0,105 | |
| 1,08 | 9,46 | 17,0 | 0,097 | |
| 2,13 | 9,46 | 17,0 | 0,096 | |
| 3,33 | 9,38 | 17,0 | 0,092 | |
| 20,00 | 9,58 | 15,7 | 0,101 | 16,75 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 16,7°C και η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 9,48 mg/L. Στο παρόν σύστημα δεν υπήρξε μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) και η ισορροπία αυτή αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.6 Μεταβολή Cr(VI) 1^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ποτάμι»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε μετά από 20 ώρες παρατηρώντας ότι η συγκέντρωση Cr(VI) παραμένει αμετάβλητη. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 6 μετρημένα σημεία τα οποία είναι σχεδόν συνευθειακά.

Το παρόν πείραμα αποδεικνύει ότι το νερό από μόνο του δε διαθέτει αφενός τους απαραίτητους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς που μέσω του μεταβολισμού τους ενδεχομένως να απομάκρυναν το Cr(VI) και αφετέρου τους χημικούς παράγοντες ώστε με τη συμβολή τους να πραγματοποιηθεί η φυσικοχημική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Ισοδύναμα, γίνεται αντιληπτό πως η ύπαρξη του ιζήματος είναι αυτή η οποία καθιστά την απομείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) δυνατή.

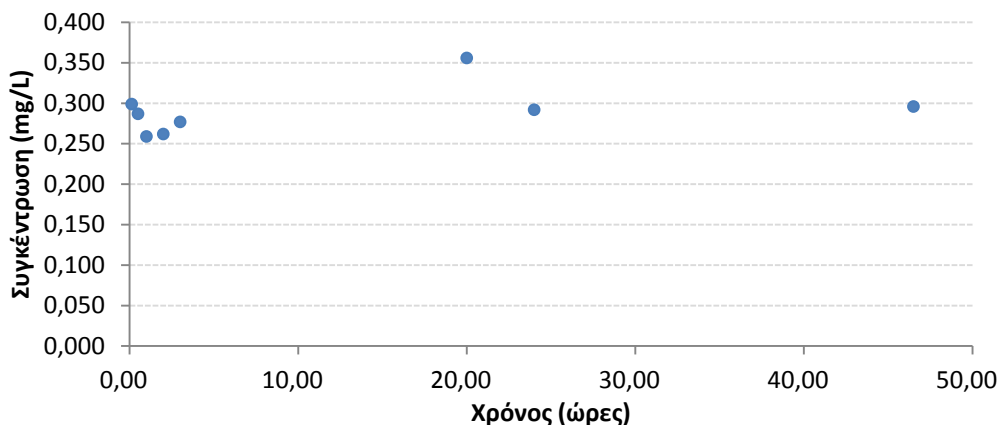
2^ο Πείραμα

Κατά τη δεύτερη πειραματική διαδικασία στις 18/11/2014, επιλέχτηκε νερό ποταμού από την πρώτη δειγματοληψία. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,042 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,578mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,299 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 8 υπερκείμενα δείγματα νερού και το σύστημα δεν απαίτησε αερισμό.

Πίνακας 4.8 Μετρήσεις 2^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ποτάμι»

| t | DO | T | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | mg/L | mg/L |
| 0,13 | 7,98 | 22,5 | 0,299 | 18,77 |
| 0,50 | 8,04 | 22,1 | 0,287 | |
| 1,00 | 8,11 | 22,1 | 0,259 | |
| 2,00 | 8,12 | 22,5 | 0,262 | |
| 3,00 | 8,15 | 22,5 | 0,277 | |
| 20,00 | 8,03 | 22,1 | 0,356 | 155,66 |
| 24,00 | 7,79 | 22,4 | 0,292 | |
| 46,50 | 7,84 | 22,7 | 0,296 | 55,25 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 22,4°C και η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 8,01 mg/L. Στο σύστημα δεν υπήρξε μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) και η ισορροπία αυτή αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



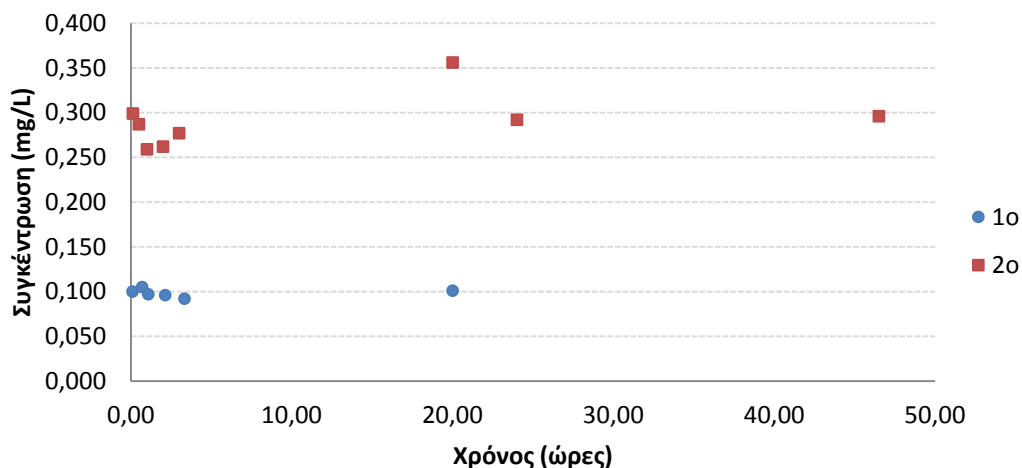
Διάγραμμα 4.7 Μεταβολή Cr(VI) 2^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ποτάμι»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε μετά από 46,50 ώρες παρατηρώντας ότι η συγκέντρωση Cr(VI) παραμένει αμετάβλητη. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 8 μετρημένα σημεία τα οποία είναι σχεδόν συνευθειακά.

Τα παραπάνω επαληθεύουν το συμπέρασμα του πρώτου πειράματος, ότι παρουσία μόνο του ποτάμιου νερού, καμία μεταβολή στη συγκέντρωση του Cr(VI) δεν υφίσταται, ανεξάρτητα από το ποια είναι η αρχική του συγκέντρωση στο σύστημα.

Συναξιολόγηση

Τοποθετώντας τις μετρήσεις των 2 πειραμάτων σε ένα κοινό διάγραμμα λαμβάνουμε:



Διάγραμμα 4.8 Μεταβολή Cr(VI) στα δυο πειράματα του 2^{ου} συστήματος

Συμπεραίνεται ότι:

1. Ανεξαρτήτως της τιμής εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) και των συνθηκών εκτέλεσης του πειράματος, δεν υφίσταται μεταβολή του Cr(VI).
2. Το νερό του ποταμού μόνο του ως σύστημα δε διαθέτει αφενός τους κατάλληλους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς που μέσω του μεταβολισμού τους ενδεχομένως να απομάκρυναν το Cr(VI) και αφετέρου τους χημικούς

παράγοντες ώστε με τη συμβολή τους (μέσω χημικής αντίδρασης) να πραγματοποιηθεί η φυσικοχημική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III).

3. Η ύπαρξη του ιζήματος είναι αυτή η οποία καθιστά την απομείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) δυνατή.

4.3.1.3 Σύστημα 3^ο: «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»

Το σύστημα του οποίου συστατικά αποτέλεσαν το ποτάμιο ίζημα και το απιονισμένο νερό στήθηκε 4 φορές προς πειραματισμό υπό αερόβιες συνθήκες. Ο απιονισμός του νερού επιτυγχάνεται με τη χρήση διαφόρων ιονανταλλακτικών ρητινών που έχουν την ιδιότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα (κατιονανταλλακτικές ρητίνες, R(H)_n) με ιόντα H⁺ και τα ανιόντα (ανιονανταλλακτικές ρητίνες, R(OH)_n) με ιόντα OH⁻. Περιέχει βακτήρια και ιούς που δεν έχουν ηλεκτρικό φορτίο και, επομένως, δεν μπορούν να αφαιρεθούν. Στόχος αυτής της σειράς πειραμάτων ήταν να διαπιστωθεί αν η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου διαφοροποιείται στην περίπτωση που το νερό του συστήματος αφενός είναι απαλλαγμένο από ιόντα και αφετέρου δε διαθέτει αρχικά τους εκπλυμένους από το ίζημα παράγοντες, όπως συμβαίνει με το ποτάμιο νερό.

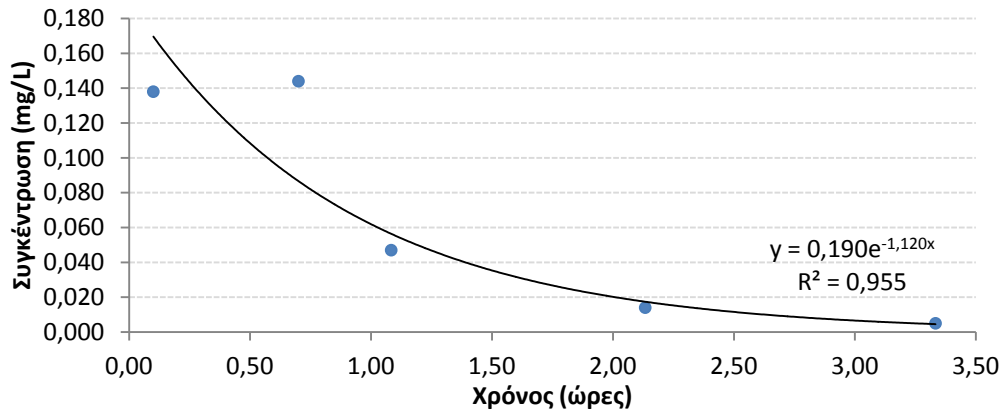
1^ο Πείραμα

Κατά την πρώτη πειραματική διαδικασία στις 3/11/2014, επιλέχτηκε απιονισμένο νερό και ίζημα ποταμού από την πρώτη δειγματοληψία. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν μηδενική και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,299mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,138 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 6 υπερκείμενα δείγματα νερού και το σύστημα αερίστηκε μια φορά στις 20 ώρες.

Πίνακας 4.9 Μετρήσεις 1^ο πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»

| t | DO | T | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | mg/L | mg/L |
| 0,10 | 8,94 | 16,6 | 0,138 | 10,46 |
| 0,70 | 7,99 | 16,8 | 0,144 | |
| 1,08 | 7,06 | 16,9 | 0,047 | |
| 2,13 | 5,65 | 16,6 | 0,014 | |
| 3,33 | 5,55 | 16,9 | 0,005 | |
| 20,00 | 8,16 | 15,8 | 0,009 | 43,17 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 16,6°C και η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 7,23 mg/L. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 6,48 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.9 Μεταβολή Cr(VI) 1^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ϊζημα και Απιονισμένο Νερό»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε μετά το πέρας 3,33 ωρών εφόσον τότε η συγκέντρωση Cr(VI) μηδενίστηκε. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται τα 5 πρώτα μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Το πρώτο αυτό πείραμα απέδειξε ότι πράγματι υπάρχει μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) εντός ενός συστήματος ιζήματος με απιονισμένο νερό, και μάλιστα απομείωση αυτής με ρυθμό μεγαλύτερο του αντίστοιχου ρυθμού του πρώτου πειράματος στο σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι». Ωστόσο, η μικρή συγκέντρωση εκκίνησης Cr(VI), δεδομένης της συγκέντρωσης 0,169 mg/L από την οποία ξεκινά το Cr(VI) στο ποτάμι (στη θέση 3 της δειγματοληψίας), και η περιορισμένη διάρκεια του πειράματος δημιούργησε την ανάγκη εκτέλεσης νέων πειραμάτων με υψηλότερη αρχική συγκέντρωση Cr(VI) και την εκ νέου παρακολούθηση της μεταβολής, ώστε να επιβεβαιωθεί αφενός ότι όντως συμβαίνει η απομείωση και αφετέρου να υπολογιστεί ένας μέσος ρυθμός μεταβολής αυτής. Η συγκέντρωση του χημικώς διαλυμένου οξυγόνου COD αυξήθηκε υποδεικνύοντας ότι υπήρξε βιολογική παραγωγικότητα.

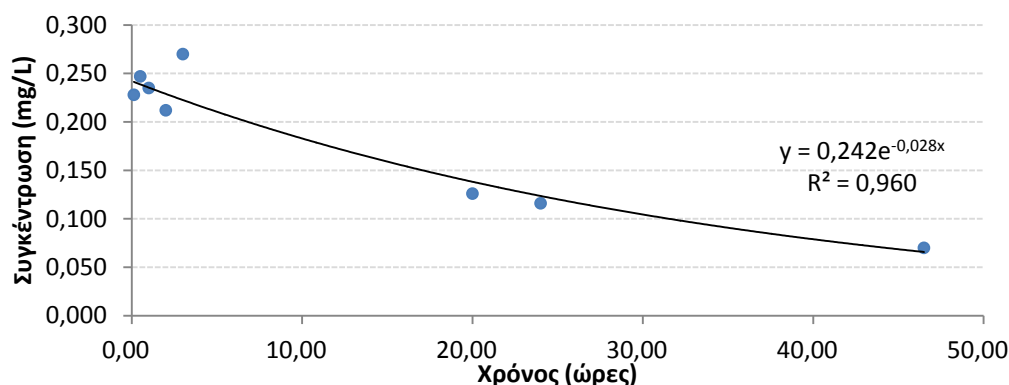
2^ο Πείραμα

Κατά τη δεύτερη πειραματική διαδικασία στις 18/11/2014, επιλέχτηκε ίζημα ποταμού από την πρώτη δειγματοληψία και απιονισμένο νερό. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο απιονισμένο νερό ήταν μηδενική και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,596mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,270 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 8 υπερκείμενα δείγματα νερού και το σύστημα δε χρειάστηκε αερισμό.

Πίνακας 4.10 Μετρήσεις 2^{οο} πειράματος στο σύστημα «Ιζήμα και Απιονισμένο Νερό»

| t | DO | T | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | mg/L | mg/L |
| 0,13 | 8,12 | 22,5 | 0,228 | 11,97 |
| 0,50 | 8,01 | 22,2 | 0,247 | |
| 1,00 | 7,62 | 22,2 | 0,235 | |
| 2,00 | 7,11 | 22,3 | 0,212 | |
| 3,00 | 6,77 | 22,5 | 0,270 | |
| 20,00 | 6,48 | 21,8 | 0,126 | |
| 24,00 | 6,01 | 22,4 | 0,116 | |
| 46,50 | 6,51 | 22,7 | 0,070 | 27,83 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 22,3°C και η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 7,08 mg/L. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 4,60 μg/L/h λαμβάνοντας υπόψη την πέμπτη και την όγδοη μέτρηση. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.10 Μεταβολή Cr(VI) 2^{οο} πειράματος στο σύστημα «Ιζήμα και Απιονισμένο Νερό»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 46,50 ώρες, όταν η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 200 μg/L και έφθασε στα 70 μg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 8 μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Το δεύτερο πείραμα επιβεβαίωσε ότι σε ένα σύστημα ιζήματος με απιονισμένο νερό η συγκέντρωση Cr(VI) μειώνεται εκθετικά με το χρόνο. Παρατηρήθηκε και εδώ μια αδράνεια κατά τις τρεις πρώτες ώρες του πειράματος, στη διάρκεια της οποίας η συγκέντρωση του Cr(VI) κυμάνθηκε από τα 228 μg/L ως τα 270 μg/L. Ο ρυθμός μεταβολής της υπολογίστηκε 1,4 φορές μικρότερος από τον αντίστοιχο του πρώτου. Η υψηλή θερμοκρασία κατά την εκτέλεση του πειράματος θεωρητικά διατήρησε σε μεγάλη τιμή το ρυθμό μεταβολής, ωστόσο αυτό έμεινε να αποδειχθεί σε σύγκριση και με επόμενα πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η αύξηση της συγκέντρωσης

του COD έδωσε την ένδειξη μιας ελαφράς αύξησης του οργανικού φορτίου στο σύστημα.

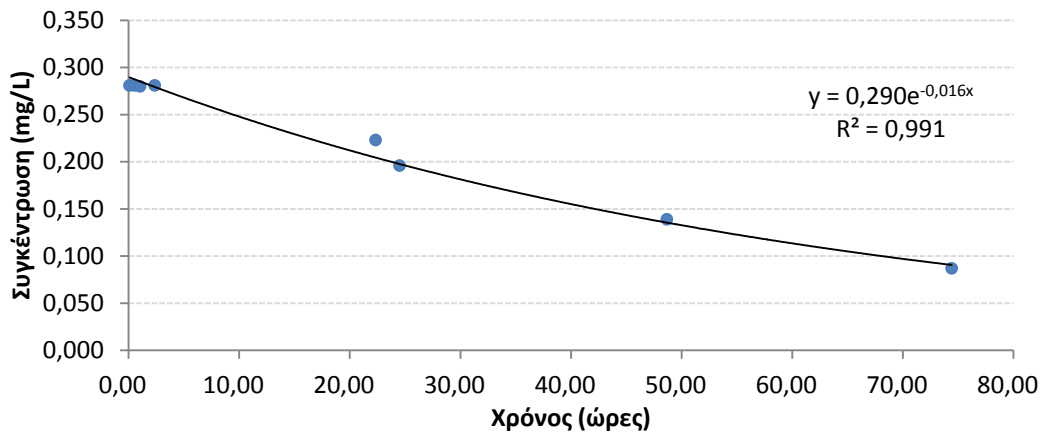
3^ο Πείραμα

Η κατανάλωση του συνόλου του δείγματος ιζήματος, που είχαν παρθεί κατά την πρώτη δειγματοληψία από τον ποταμό Ασωπό, στα δυο πρώτα πειράματα μας υποχρέωσε στη χρήση του ίδιου ιζήματος για τη σύνθεση του συστήματος που θα ετίθετο προς πειραματισμό για τρίτη φορά. Στην τρίτη, λοιπόν, πειραματική διαδικασία στις 25/11/2014, διατηρήθηκε το ίζημα του ποταμού και το απιονισμένο νερό από το δεύτερο πείραμα. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο απιονισμένο νερό ήταν μηδενική. Μετά την προσθήκη 0,632mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,281 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 8 υπερκείμενα δείγματα νερού και το σύστημα δεν χρειάστηκε αερισμό.

Πίνακας 4.11 Μετρήσεις 3^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»

| t | [O₂] | T | [Cr⁺⁶] | [COD] |
|----------|------------------------|----------|--------------------------|--------------|
| ώρες | mg/l | °C | mg/l | mg/l |
| 0,08 | 8,20 | 19,6 | 0,281 | 16,75 |
| 0,53 | 8,20 | 19,0 | 0,281 | |
| 1,03 | 8,15 | 18,9 | 0,280 | |
| 2,37 | 7,73 | 19,3 | 0,281 | |
| 22,33 | 7,57 | 18,8 | 0,223 | |
| 24,50 | 7,55 | 19,6 | 0,196 | |
| 48,67 | 7,56 | 19,5 | 0,139 | |
| 74,42 | 7,35 | 20,1 | 0,087 | |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 19,3°C και η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 7,79 mg/L. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 2,69 μg/L/h, λαμβάνοντας υπόψη την τέταρτη και την όγδοη μέτρηση. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.11 Μεταβολή Cr(VI) 3^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 74,42 ώρες εφόσον τότε η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 194 μg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 8 μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Το πείραμα έδειξε μια εκθετική μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) με μέσο ρυθμό μικρότερο του δεύτερου πειράματος που πιθανώς να οφείλεται στη μικρότερη κατά 3°C θερμοκρασία. Παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση μια αδράνεια κατά τις δυο πρώτες ώρες του πειράματος κατά την οποία δεν υπήρχε σημαντική αλλαγή στη συγκέντρωση Cr(VI). Η μέτρηση της συγκέντρωσης του COD έγινε μόνο στην αρχή για να αντληφθεί ο παρατηρητής την τάξη μεγέθους των οργανικών που βρίσκονται στο σύστημα. Το ερώτημα που δημιουργείται πλέον είναι το κατά πόσο η μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) οφείλεται σε βιολογική διεργασία, σε χημική αντίδραση ή σε προσρόφηση και στη συγκεκριμένη περίπτωση, αν στο ίζημα, που προηγουμένως έχει χρησιμοποιηθεί και στο δεύτερο πείραμα, είναι προσροφημένη κάποια ποσότητα χρωμίου και πόση ενδέχεται να είναι αυτή.

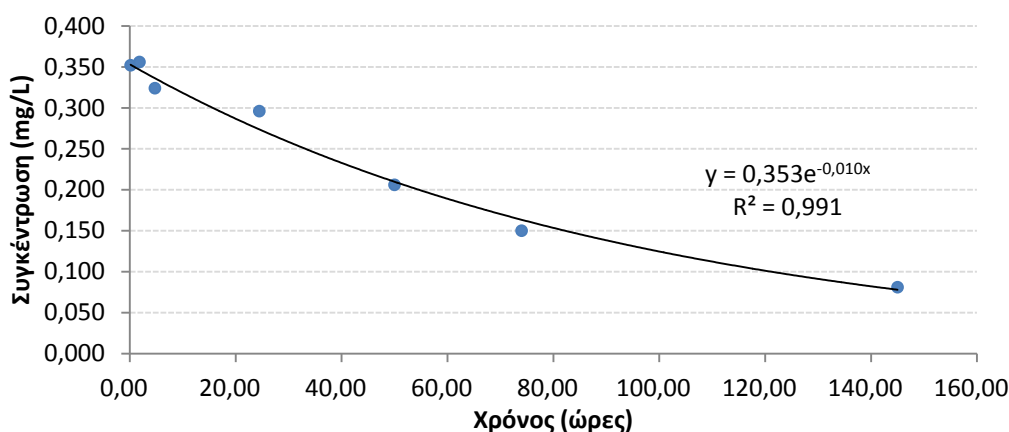
4^ο Πείραμα

Κατά την τέταρτη πειραματική διαδικασία στις 9/12/2014, επιλέχτηκε ίζημα ποταμού από τη δεύτερη δειγματοληψία και απιονισμένο νερό. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν μηδενική και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,781mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,352 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 7 υπερκείμενα δείγματα νερού και στο σύστημα έγινε αερισμός στις 25 ώρες.

Πίνακας 4.12 Μετρήσεις 4^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|--------|------|------|------|-------|-------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,17 | 8,01 | 19,1 | 8,85 | | 0,189 | 0,352 | 24,30 |
| 1,83 | 8,00 | 18,9 | | | | 0,356 | |
| 4,75 | 7,54 | 20,2 | 8,35 | 250 | 0,305 | 0,324 | |
| 24,47 | 5,78 | 18,4 | 8,20 | 257 | 0,418 | 0,296 | |
| 50,00 | 7,21 | 20,6 | 8,10 | 250 | 0,390 | 0,206 | 17,76 |
| 74,00 | 8,08 | 19,6 | 8,15 | 260 | 0,534 | 0,150 | 26,82 |
| 145,00 | 8,89 | 17,6 | 8,31 | 275 | 0,631 | 0,081 | 15,75 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 19,2°C, η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 7,64 mg/L και το μέσο pH 8,33. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 1,92 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.12 Μεταβολή Cr(VI) 4^{ου} πειράματος στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 145 ώρες ή 6 ημέρες, όταν η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 271 μg/L και έφθασε στα 81 μg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 7 μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

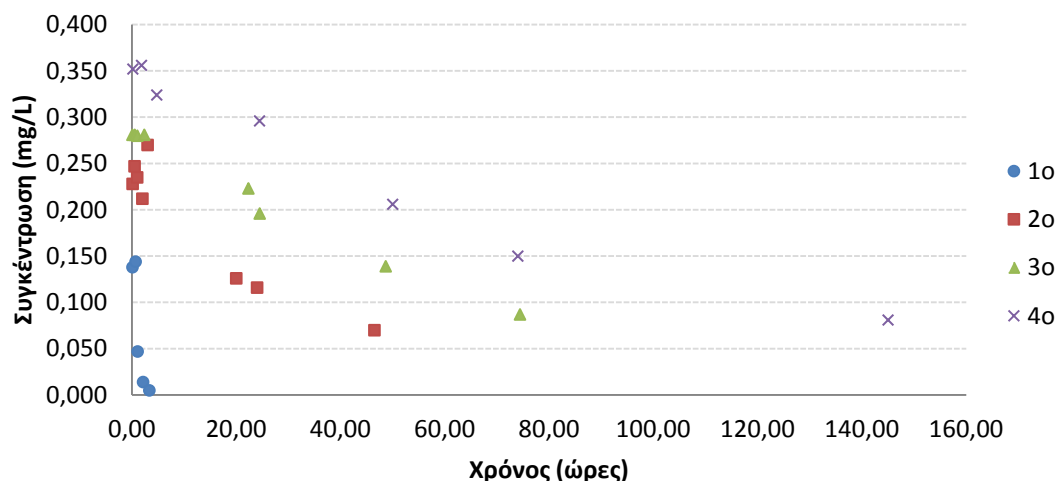
Το πείραμα έδειξε μια εκθετική μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) σε ίδια περίπου θερμοκρασία, με μέσο ρυθμό μικρότερο του τρίτου πειράματος. Παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση μια αδράνεια κατά τις δυο πρώτες ώρες του πειράματος κατά την οποία η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) δεν μεταβαλλόταν. Η συγκέντρωση του COD έπεσε ελαφρώς, δηλαδή το οργανικό φορτίο μειώθηκε κατά την εκτέλεση.

Η σημαντικά θετική τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής redox επιβεβαιώνει την παρουσία ισχυρού οξειδωτικού παράγοντα, ο οποίος εδώ είναι το διαλυμένο οξυγόνο,

και επομένως την επικράτηση αερόβιων συνθηκών. Η σταδιακή αύξηση της αγωγιμότητας CNΔ υποδεικνύει πως το νερό του συστήματος παύει να είναι απιονισμένο μετά από μικρό χρονικό διάστημα και οδεύει προς την τιμή του φυσικού νερού.

Συναξιολόγηση

Συγκρίνοντας τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) μεταξύ των 4 πειραμάτων που έλαβαν χώρα για το σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»:



Διάγραμμα 4.13 Μεταβολή Cr(VI) στα 4 πειράματα του 3^{ου} συστήματος

Παρατηρείται ότι:

1. Για την ίδια τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) (2^ο και 3^ο πείραμα), ο μεγαλύτερος ρυθμός μεταβολής αντιστοιχεί στο πείραμα με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία εκτέλεσης, δηλαδή το 2^ο, του οποίου η μέση θερμοκρασία ήταν 22,3°C έναντι των 19,3 °C του 3^{ου} πειράματος.
2. Αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) και για την ίδια θερμοκρασία εκτέλεσης πειράματος, φαίνεται πως ο ρυθμός απομείωσης του Cr(VI) βαίνει μειούμενος.
3. Η αδράνεια ως προς την απομείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) παρουσιάζεται κατά αναλογία στην αρχή και των τεσσάρων πειραμάτων. Η συμπεριφορά αυτή αποτελεί ενδεχομένως ένδειξη της διαδικασίας έκπλυσης των μικροοργανισμών από το ίζημα προς το νερό, ειδικά αν ληφθεί υπόψη ότι αρχικά στο απιονισμένο νερό δεν υπάρχει δότης ηλεκτρονίων και γενικά θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη μικροοργανισμών κατάλληλων για την αναγωγή του Cr(VI).

4.3.1.4 Σύστημα 4^ο: «Αποστειρωμένο Ίζημα και Ποτάμι»

Το σύστημα συνετέθη από αποστειρωμένο ίζημα και νερό ποταμού και τέθηκε μια φορά προς πειραματισμό. Επιδίωξη του πειράματος ήταν να διαπιστωθεί αν το μικροβιακό φορτίο που διαθέτει το ίζημα όπως προέρχεται από τον ποταμό αποτελεί

τον καθοριστικό παράγοντα για την απομείωση του Cr(VI), με δεδομένο ότι από τα προηγούμενα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η παρουσία του ιζήματος είναι αυτή που καθιστά τη μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) εφικτή, δίχως όμως να είναι σαφής ο μηχανισμός με τον οποίο η μεταβολή επιτυγχάνεται.

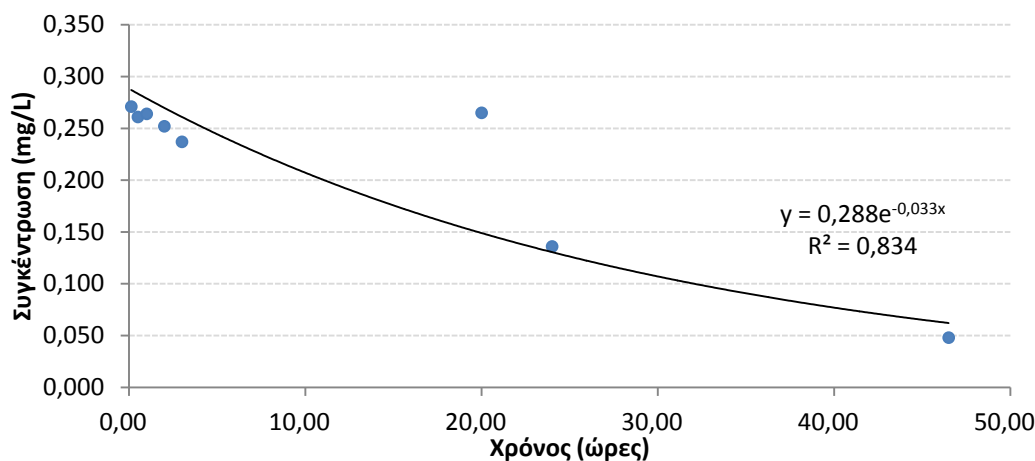
1^ο Πείραμα

Κατά την πειραματική διαδικασία στις 18/11/2014, επιλέχθηκε ίζημα και νερό ποταμού από την πρώτη δειγματοληψία. Το ίζημα στάλθηκε αρχικά προς αποστείρωση στο αυτόκαυστο και έπειτα τοποθετήθηκε μαζί με το ποτάμιο νερό για τη σύνθεση του συστήματος. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,042 mg/L και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,515mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,271 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 8 υπερκείμενα δείγματα νερού και το σύστημα αερίστηκε στις 46 ώρες.

Πίνακας 4.13 Μετρήσεις 1^{ου} πειράματος στο σύστημα «Αποστειρωμένο Ίζημα και Ποτάμι»

| t | DO | T | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | mg/L | mg/L |
| 0,13 | 8,14 | 22,2 | 0,271 | 164,46 |
| 0,50 | 8,17 | 22,2 | 0,261 | |
| 1,00 | 8,09 | 22,2 | 0,264 | |
| 2,00 | 7,94 | 22,4 | 0,252 | |
| 3,00 | 7,94 | 22,5 | 0,237 | |
| 20,00 | 2,64 | 22,2 | 0,265 | 172,51 |
| 24,00 | 1,43 | 22,5 | 0,136 | |
| 46,50 | 0,41 | 22,5 | 0,048 | 172,01 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος ήταν 22,3°C και η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 5,60 mg/L. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 4,34 μg/L/h λαμβάνοντας υπόψη την πέμπτη και την όγδοη μέτρηση. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.14 Μεταβολή Cr(VI) 1^{ου} πειράματος στο σύστημα «Αποστειρωμένο Ίζημα και Ποτάμι»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 46,50 ώρες, όταν η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 223 μg/L και έφθασε στα 48 μg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 8 μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική. Η έκτη μέτρηση με τιμή [Cr(VI)]=265 μg/L στις 20 ώρες, εκτιμάται ως λανθασμένη παρατηρώντας την προηγούμενη και την επόμενη μέτρηση με τιμές 237 και 136 μg/L αντίστοιχα και οφείλεται σε αναποτελεσματική διήθηση του υπερκείμενου δείγματος που τέθηκε προς φασματοφωτομέτρηση.

Το πείραμα έδειξε μια εκθετική μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) με μέσο ρυθμό αντίστοιχο των υπόλοιπων πειραμάτων. Παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση μια αδράνεια κατά τις τρεις πρώτες ώρες του πειράματος κατά την οποία δεν υπήρχε σημαντική αλλαγή στη συγκέντρωση του Cr(VI). Η συγκέντρωση του COD είχε εξ αρχής μεγάλη τιμή και κατά την διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος αυξήθηκε ελαφρά. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις DO που μετρήθηκαν μετά τις 24 ώρες οφείλονται σε αιώρηση του ιζήματος του συστήματος, το οποίο παρεμπόδισε τον αισθητήρα της συσκευής μέτρησης να αποτυπώσει την πραγματική τιμή του διαλυμένου οξυγόνου.

Έγινε, πλέον, αντιληπτό ότι όταν φέρουμε σε επαφή ίζημα, απαλλαγμένο από μικροοργανισμούς, με φυσικό νερό ποταμού, το μικροβιακό φορτίο που υπάρχει στο νερό κινητοποιεί βιολογικές διεργασίες και κατά επέκταση τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Το επόμενο στοιχείο, λοιπόν, προς διερεύνηση είναι αν σε ένα πλήρως αποστειρωμένο σύστημα η μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) είναι εφικτή.

4.3.1.5 Σύστημα 5^ο: «Αποστειρωμένο Ίζημα και Αποστειρωμένο Ποτάμι»

Το σύστημα του οποίου συστατικά μέρη αποτέλεσαν το αποστειρωμένο ίζημα με το αποστειρωμένο νερό ποταμού στήθηκε 3 φορές προς πειραματισμό. Σκοπός του πειράματος ήταν να διαπιστωθεί αν σε ένα σύστημα στο οποίο το μικροβιακό φορτίο έχει καταστραφεί, και άρα η βιολογική διεργασία που αφορά την αναγωγή του

εξασθενούς χρωμίου είναι σχεδόν αδύνατο να τελεστεί, θα μεταβάλλεται και πάλι η συγκέντρωση του Cr(VI).

1^ο Πείραμα

Κατά την πρώτη πειραματική διαδικασία στις 10/12/2014, επιλέχτηκε νερό και ίζημα ποταμού από τη δεύτερη δειγματοληψία. Το ίζημα και το νερό στάλθηκαν αρχικά προς αποστείρωση στο αυτόκαυστο. Με τα αποστειρωμένα αυτά δείγματα παρασκευάστηκαν 3 ίδια συστήματα ιζήματος και νερού, εκ των οποίων το πρώτο θα ετίθετο κανονικά στην πειραματική διαδικασία όπως εκτελέστηκε και στα προηγούμενα πειράματα, το δεύτερο θα σφραγιζόταν και θα άνοιγε μετά το πέρασ 24 ωρών για μια μέτρηση και το τρίτο θα σφραγιζόταν και θα άνοιγε μετά το πέρασ 48 ωρών για μια μέτρηση. Τα 3 αυτά συστήματα θα έτρεχαν παράλληλα με τη διαφορά ότι το πρώτο θα ήταν ανοιχτό και σε επαφή με την ατμόσφαιρα, ενώ τα άλλα δυο θα παρέμεναν σφραγισμένα έως ότου έρθει η ώρα για τη μέτρηση. Σκοπός της ιδιαίτερης αυτής μεθοδολογίας ήταν να φανεί αφενός ο βαθμός στον οποίο το σύστημα παραμένει αποστειρωμένο με το πέρασμα των ωρών και αφετέρου αν στα σφραγισμένα συστήματα οι εσωτερικές διεργασίες είναι ίδιες με τις αντίστοιχες του ανοιχτού, δηλαδή αν συγκέντρωση του Cr(VI) ακολουθεί την ίδια εξελικτική πορεία.

Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,038 mg/L και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,547mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,274 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 5 υπερκείμενα δείγματα νερού και στο σύστημα δεν έγινε αερισμός.

Πίνακας 4.14 Μετρήσεις 1^{ου} πειράματος στο 1^ο αποστειρωμένο σύστημα

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|-----------|--------------|------------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,13 | 5,07 | 21,2 | 8,61 | 171 | 1,178 | 0,274 | 60,54 |
| 1,67 | 5,81 | 19,8 | 8,59 | | 1,233 | 0,255 | |
| 24,00 | 6,04 | 20,8 | 8,50 | 105 | 1,295 | 0,195 | 123,95 |
| 47,80 | 3,69 | 21,0 | 8,15 | 90 | 1,235 | 0,110 | 122,94 |
| 119,83 | 3,78 | 17,6 | 8,24 | -45 | 1,266 | 0,025 | 133,01 |

Από το δεύτερο αποστειρωμένο σύστημα που σφραγίστηκε και ανοίχτηκε μετά από μια ημέρα, εξήχθη ένα δείγμα υπερκείμενου νερού προς ανάλυση.

Πίνακας 4.15 Μετρήσεις 1^{ου} πειράματος στο 2^ο αποστειρωμένο σύστημα

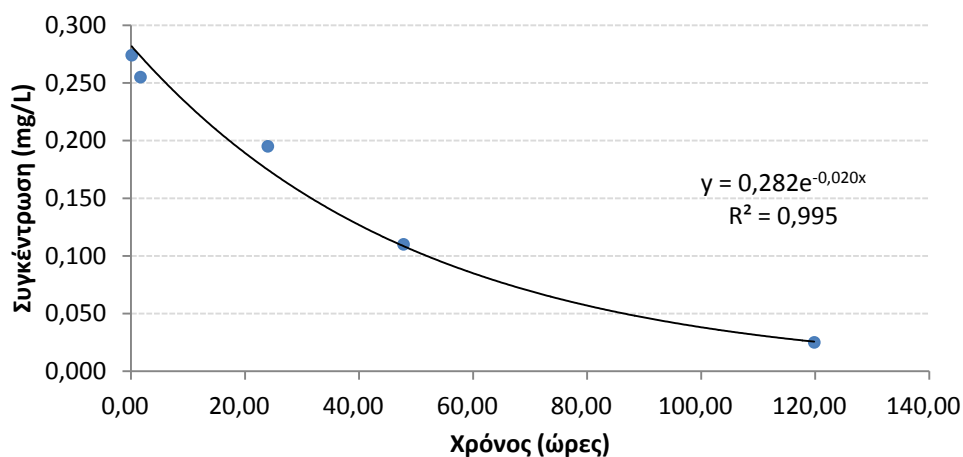
| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|-----------|--------------|------------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 24,25 | 7,57 | 20,6 | 8,50 | 90 | 1,020 | 0,231 | 119,17 |

Το τρίτο αποστειρωμένο σύστημα σφραγίστηκε και ανοίχτηκε μετά από δυο ημέρες για τη λήψη ενός υπερκείμενου δείγματος νερού προς ανάλυση.

Πίνακας 4.16 Μετρήσεις 1^{ου} πειράματος στο 3^ο αποστειρωμένο σύστημα

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|------|-------|-------|--------|--------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 48,00 | 7,27 | 20,1 | 8,40 | 221 | 1,097 | 0,167 | 149,36 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος για το πρώτο σύστημα ήταν 20,1°C, η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 4,88 mg/L και το μέσο pH 8,42. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 1,95 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.15 Μεταβολή Cr(VI) 1^{ου} πειράματος στο αποστειρωμένο σύστημα

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 119,8 ώρες ή 5 ημέρες, όταν η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 249 μg/L και έφθασε κοντά σε μηδενική τιμή. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 5 μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Αν και η θερμοκρασία εκτέλεσης του πειράματος ήταν φυσιολογική προς υψηλή, ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) ήταν μικρός σε σύγκριση με τα υπόλοιπα αερόβια πειράματα. Το σύστημα, επίσης, έτεινε να διατηρήσει μια μικρότερη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στο εσωτερικό του σε σχέση με τα λοιπά αερόβια. Το οργανικό φορτίο ξεκινά από υψηλή τιμή και αυξάνεται σημαντικά με την πάροδο του χρόνου, ένδειξη που οφείλεται στα διαλυτά οργανικά που προέκυψαν κατά τη διαδικασία της αποστείρωσης από το ίζημα και αυξήθηκαν σημαντικά με την πάροδο του χρόνου δίνοντας υψηλή τιμή COD και βαθύ κίτρινο χρώμα στο νερό προς πειραματισμό, αλλά και στα διηθημένα δείγματα. Στην τελευταία μέτρηση των 5 ημερών, παρατηρείται η αρνητική τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής -45mV που συνεπάγεται τη μη διαθεσιμότητα του μοριακού

οξυγόνου και την επικράτηση ανοξικών συνθηκών με τη δράση πιο ήπιων οξειδωτικών παραγόντων, των νιτρικών.

Συγκρίνοντας το εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα με τα σφραγισμένα συστήματα διαπιστώνουμε τα εξής:

1. Μείωση της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται τόσο στο εκτεθειμένο όσο και στα σφραγισμένα συστήματα. Στα πρώτο σφραγισμένο σύστημα, ωστόσο, στις 24 ώρες η συγκέντρωση

$$[\text{Cr(VI)}]_{\text{σφρ.}}=0,231 \text{ mg/L} > [\text{Cr(VI)}]_{\text{εκτεθ.}}=0,195 \text{ mg/L}$$

και στις 48 ώρες όμοια

$$[\text{Cr(VI)}]_{\text{σφρ.}}=0,167 \text{ mg/L} > [\text{Cr(VI)}]_{\text{εκτεθ.}}=0,110 \text{ mg/L}$$

Ο ρυθμός απομείωσης, δηλαδή, για τις πρώτες 48 ώρες στα σφραγισμένα συστήματα είναι μικρότερος από το ρυθμό του εκτεθειμένου, αλλά υπάρχει και δεν είναι μηδενικός.

Πίνακας 4.17 Ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) 1^ο αποστειρωμένου πειράματος στις 24 και 48 ώρες

| t=24h | | t=48h | |
|---------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| Εκτεθειμένο | 1 ^ο Σφραγισμένο | Εκτεθειμένο | 2 ^ο Σφραγισμένο |
| $\Delta C/\Delta t$ | $\Delta C/\Delta t$ | $\Delta C/\Delta t$ | $\Delta C/\Delta t$ |
| μg/L/h | μg/L/h | μg/L/h | μg/L/h |
| 3,31 | 1,78 | 3,44 | 2,24 |

Δεχόμενοι ότι πραγματικά αποστειρωμένα παρέμειναν τα συστήματα που ήταν σφραγισμένα διότι δεν ήταν σε έπαψη με την ατμόσφαιρα και τα όργανα μέτρησης και άρα ήταν αδύνατο να υπάρχει επιμόλυνση και εκ νέου ανάπτυξη μικροβιακών παραγόντων, οι μετρήσεις που προσδιορίζουν το ρυθμό μεταβολής του Cr(VI) είναι αυτές των σφραγισμένων συστημάτων σε σχέση με την πρώτη μέτρηση στο εκτεθειμένο σύστημα. Ο μέσος όρος των δυο ρυθμών που προκύπτουν στα σφραγισμένα αποστειρωμένα συστήματα είναι 2,01 μg/L/h.

2. Η συγκέντρωση του χημικώς διαλυμένου οξυγόνου COD αυξάνεται σημαντικά και στα 3 συστήματα, με το μεγαλύτερο ρυθμό, για τις πρώτες 2 ημέρες, να διαπιστώνεται στο δεύτερο σφραγισμένο σύστημα, του οποίου η συγκέντρωση στις 48 ώρες μετρήθηκε

$$[\text{COD}]_{\text{σφρ.}}=149,36 \text{ mg/L} > [\text{Cr(VI)}]_{\text{εκτεθ.}}=122,94 \text{ mg/L}$$

3. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στα σφραγισμένα συστήματα διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα παρά το γεγονός ότι δεν αερίστηκαν καθόλου και δεν ήταν σε επαφή με την ατμόσφαιρα όπως το εκτεθειμένο σύστημα, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στη διατήρηση του μηδενικού μικροβιακού φορτίου η οποία συνεπάγεται και μηδενική αερόβια αναπνοή.

2^ο Πείραμα

Κατά τη δεύτερη πειραματική διαδικασία στις 17/12/2014, επιλέχτηκε νερό και ίζημα ποταμού από τη δεύτερη δειγματοληψία. Το ίζημα και το νερό στάλθηκαν αρχικά

προς αποστείρωση στο αυτόκαυστο. Με τα αποστειρωμένα αυτά δείγματα παρασκευάστηκαν 3 ίδια συστήματα ιζήματος και νερού, εκ των οποίων το πρώτο θα ετίθετο κανονικά στην πειραματική διαδικασία όπως εκτελέστηκε και στα προηγούμενα πειράματα, το δεύτερο θα σφραγιζόταν και θα άνοιγε μετά το πέρας 24 ωρών για μια μέτρηση και το τρίτο θα σφραγιζόταν και θα άνοιγε μετά το πέρας 48 ωρών για μια μέτρηση. Τα 3 αυτά συστήματα θα έτρεχαν παράλληλα με τη διαφορά ότι το πρώτο θα ήταν ανοιχτό και σε επαφή με την ατμόσφαιρα, ενώ τα άλλα δυο θα παρέμεναν σφραγισμένα έως ότου έρθει η ώρα για τη μέτρηση. Σκοπός ήταν να επαληθευτούν τα αποτελέσματα του πρώτου πειράματος, δηλαδή να φανεί αφενός ο βαθμός στον οποίο το σύστημα παραμένει αποστειρωμένο με το πέρασμα των ωρών και αφετέρου αν στα σφραγισμένα συστήματα οι εσωτερικές διεργασίες είναι ίδιες με τις αντίστοιχες του ανοιχτού, δηλαδή αν συγκέντρωση του Cr(VI) ακολουθεί την ίδια εξελικτική πορεία.

Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,038 mg/L και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 0,589mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 225mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,293 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 4 υπερκείμενα δείγματα νερού και στο σύστημα δεν έγινε αερισμός.

Πίνακας 4.18 Μετρήσεις 2^{ου} πειράματος στο 1^ο αποστειρωμένο σύστημα

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|-----------|--------------|------------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,10 | 3,43 | 25,4 | 8,92 | 152 | 1,095 | 0,293 | 58,52 |
| 2,00 | 6,94 | 21,4 | 8,69 | 90 | 1,100 | 0,323 | |
| 24,00 | 5,73 | 20,9 | 8,54 | 100 | 1,145 | 0,186 | 137,03 |
| 48,00 | 4,54 | 18,1 | 8,22 | 104 | 1,049 | 0,130 | |

Από το δεύτερο αποστειρωμένο σύστημα που σφραγίστηκε και ανοίχτηκε μετά από μια ημέρα, εξήχθη ένα δείγμα υπερκείμενου νερού προς ανάλυση.

Πίνακας 4.19 Μετρήσεις 2^{ου} πειράματος στο 2^ο αποστειρωμένο σύστημα

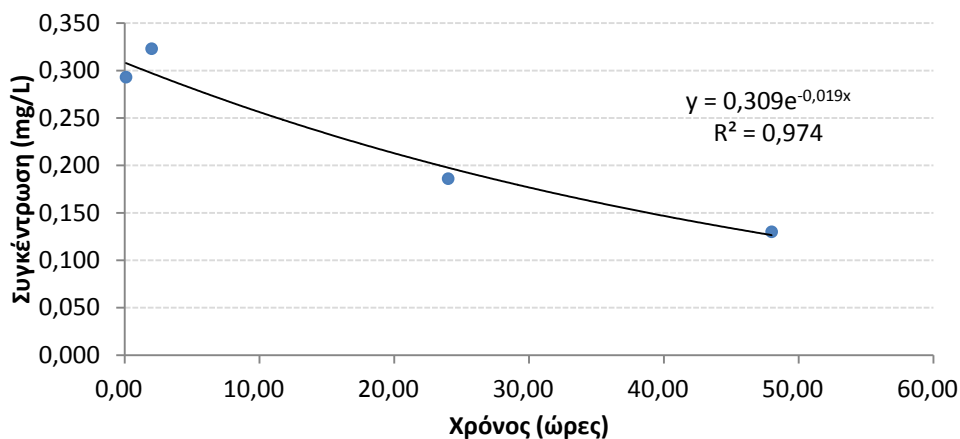
| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|-----------|--------------|------------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 24,00 | 6,92 | 20,7 | 8,51 | 122 | 1,073 | 0,253 | 152,38 |

Το τρίτο αποστειρωμένο σύστημα σφραγίστηκε και ανοίχτηκε μετά από δυο ημέρες για τη λήψη ενός υπερκείμενου δείγματος νερού προς ανάλυση.

Πίνακας 4.20 Μετρήσεις 2^{ου} πειράματος στο 3^ο αποστειρωμένο σύστημα

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|-----------|--------------|------------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 48,00 | 8,38 | 17,8 | 8,47 | 80 | 1,049 | 0,217 | |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος για το πρώτο σύστημα ήταν 21,5°C, η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 5,16 mg/L και το μέσο pH 8,59. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 4,20 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.16 Μεταβολή Cr(VI) 2^{ου} πειράματος στο αποστειρωμένο σύστημα

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 48 ώρες με τη συγκέντρωση Cr(VI) να έχει μειωθεί κατά 0,163 mg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 4 μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Η υψηλή θερμοκρασία εκτέλεσης του πειράματος έδωσε ένα σημαντικό ρυθμό μεταβολής του εξασθενούς χρωμίου συγκρίνοντας με τα υπόλοιπα αερόβια πειράματα αλλά και με το προηγούμενο αποστειρωμένο. Το σύστημα και εδώ έτεινε να διατηρήσει μια μικρότερη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στο εσωτερικό του σε σχέση με τα λοιπά αερόβια. Το οργανικό φορτίο φαίνεται πως αυξάνεται σημαντικά με την πάροδο του χρόνου ένδειξη που οφείλεται στα διαλυτά οργανικά που προέκυψαν κατά τη διαδικασία της αποστείρωσης από το ίζημα και αυξήθηκαν σημαντικά με την πάροδο του χρόνου δίνοντας υψηλή τιμή COD και βαθύ κίτρινο χρώμα στο νερό προς πειραματισμό, αλλά και στα διηθημένα δείγματα. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής διατηρείται σε θετικές τιμές, ωστόσο ελαφρώς μεγαλύτερες των 50mV, δείχνοντας ότι οι επικρατούσες συνθήκες είναι αερόβιες αλλά δεν απέχουν πολύ από τις ανοξικές, δηλαδή το μοριακό οξυγόνο οριακά καταφέρνει να είναι διαθέσιμο ως οξειδωτικός παράγοντας συγκριτικά με τα νιτρικά, που είναι ηπιότεροι οξειδωτικοί παράγοντες.

Συγκρίνοντας το εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα με τα σφραγισμένα συστήματα επαληθεύουμε τα αποτελέσματα του πρώτου πειράματος:

1. Μείωση της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται τόσο στο εκτεθειμένο όσο και στα σφραγισμένα συστήματα. Στα πρώτο σφραγισμένο σύστημα, ωστόσο, στις 24 ώρες η συγκέντρωση

$$[\text{Cr(VI)}]_{\text{σφρ.}}=0,253 \text{ mg/L} > [\text{Cr(VI)}]_{\text{εκτεθ.}}=0,186 \text{ mg/L}$$

και στις 48 ώρες όμοια

$$[\text{Cr(VI)}]_{\text{σφρ.}}=0,217 \text{ mg/L} > [\text{Cr(VI)}]_{\text{εκτεθ.}}=0,130 \text{ mg/L}$$

Ο ρυθμός απομείωσης, δηλαδή, για τις πρώτες 48 ώρες στα σφραγισμένα συστήματα είναι μικρότερος από το ρυθμό του εκτεθειμένου, αλλά υπάρχει και δεν είναι μηδενικός:

Πίνακας 4.21 Ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) 2^{ου} αποστειρωμένου πειράματος στις 24 και 48 ώρες

| t=24h | | t=48h | |
|---------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| Εκτεθειμένο | 1 ^ο Σφραγισμένο | Εκτεθειμένο | 2 ^ο Σφραγισμένο |
| $\Delta C/\Delta t$ | $\Delta C/\Delta t$ | $\Delta C/\Delta t$ | $\Delta C/\Delta t$ |
| μg/L/h | μg/L/h | μg/L/h | μg/L/h |
| 4,48 | 1,67 | 3,40 | 1,59 |

Δεχόμενοι, και εδώ, ότι πραγματικά αποστειρωμένα παρέμειναν τα συστήματα που ήταν σφραγισμένα διότι δεν ήταν σε έπαφή με την ατμόσφαιρα και τα όργανα μέτρησης και άρα ήταν αδύνατο να υπάρχει επιμόλυνση και εκ νέου ανάπτυξη μικροβιακών παραγόντων, οι μετρήσεις που προσδιορίζουν το ρυθμό μεταβολής του Cr(VI) είναι αυτές των σφραγισμένων συστημάτων σε σχέση με την πρώτη μέτρηση στο εκτεθειμένο σύστημα. Ο μέσος όρος των δυο ρυθμών που προκύπτουν στα σφραγισμένα αποστειρωμένα συστήματα είναι 1,63 μg/L/h.

2. Η συγκέντρωση του χημικώς διαλυμένου οξυγόνου COD αυξάνεται σημαντικά και στα 3 συστήματα, με το μεγαλύτερο ρυθμό, για τις πρώτες 2 ημέρες, να διαπιστώνεται στο πρώτο σφραγισμένο σύστημα, του οποίου η συγκέντρωση στις 24 ώρες μετρήθηκε

$$[\text{COD}]_{\text{σφρ.}}=152,38 \text{ mg/L} > [\text{Cr(VI)}]_{\text{εκτεθ.}}=137,03 \text{ mg/L}$$

3. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στα σφραγισμένα συστήματα διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα παρά το γεγονός ότι δεν αερίστηκαν καθόλου και δεν ήταν σε επαφή με την ατμόσφαιρα όπως το εκτεθειμένο σύστημα, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στη διατήρηση του μηδενικού μικροβιακού φορτίου η οποία συνεπάγεται και μηδενική αερόβια αναπνοή.

3^ο Πείραμα

Η διαφορά που προέκυψε στο ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) μεταξύ των εκτεθειμένων αποστειρωμένων συστημάτων του πρώτου και του δεύτερου πειράματος, δημιούργησε την ανάγκη εκτέλεσης μιας τρίτης επανάληψης του πειράματος για την εξαγωγή τελικού συμπεράσματος. Έτσι, κατά την τρίτη πειραματική διαδικασία στις 14/1/2015, επιλέχτηκε νερό και ίζημα ποταμού από τη δεύτερη δειγματοληψία. Το ίζημα και το νερό στάλθηκαν αρχικά προς αποστείρωση

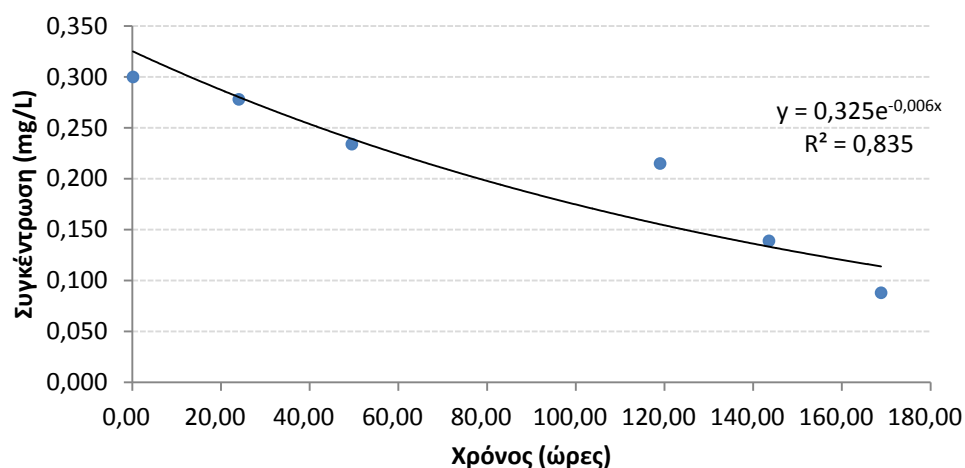
στο αυτόκαυστο. Με τα αποστειρωμένα αυτά δείγματα παρασκευάστηκε ένα σύστημα ιζήματος και νερού και τέθηκε κανονικά προς πειραματισμό.

Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,038 mg/L και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 1,613mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 600mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,300 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 6 υπερκείμενα δείγματα νερού και στο σύστημα έγινε αερισμός στις 24, 48, 120 και 168 ώρες.

Πίνακας 4.22 Μετρήσεις 3^{ου} πειράματος στο αποστειρωμένο σύστημα

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|--------|------|------|------|-------|-------|--------|--------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,17 | 7,28 | 19,4 | 8,74 | 194,6 | 1,050 | 0,300 | 53,74 |
| 24,02 | 5,21 | 19,4 | 8,60 | | | 0,278 | |
| 49,50 | 5,06 | 21,1 | 7,97 | 133,2 | 1,000 | 0,234 | 93,75 |
| 119,00 | 3,87 | 19,0 | 8,29 | 27,6 | 1,125 | 0,215 | 101,81 |
| 143,55 | 3,37 | 17,5 | | | | 0,139 | |
| 168,83 | 4,89 | 22,6 | 8,43 | -2,8 | 1,130 | 0,088 | 141,56 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος για το αποστειρωμένο σύστημα ήταν 19,8°C, η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 4,95 mg/L και το μέσο pH 8,41. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 1,26 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του Cr(VI) αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



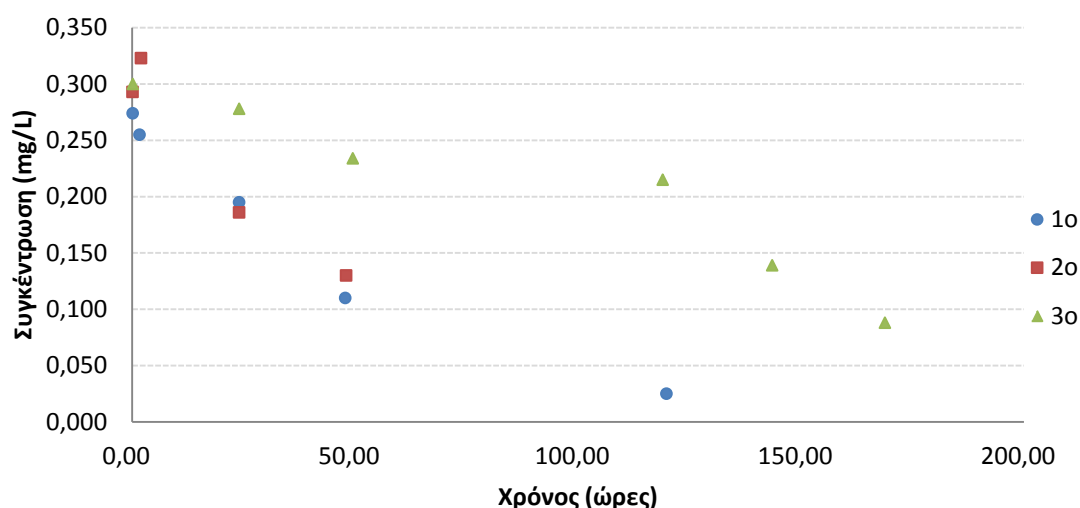
Διάγραμμα 4.17 Μεταβολή Cr(VI) 3^{ου} πειράματος στο αποστειρωμένο σύστημα

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 169 ώρες, όταν η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 212 μg/L και έφθασε στα 88 μg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται και τα 6 μετρημένα σημεία στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) σε θερμοκρασία περί τους 20°C, φαίνεται να είναι μικρότερος των 2,00 μg/L/h, όπως προέκυψε και από το πρώτο αποστειρωμένο σύστημα. Το COD παρουσιάζει μια αυξημένη αρχική τιμή που οφείλεται στη διαλυτοποίηση οργανικών στοιχείων κατά την αποστείρωση, όχι όμως με ρυθμό ανάλογο του ρυθμού αύξησης των δυο πρώτων πειραμάτων λόγω της καθυστερημένης έκπλυσης των διαλυτοποιημένων οργανικών από το ίζημα. Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής τις πρώτες δυο ημέρες έχουν σημαντικά θετικές τιμές αποδεικνύοντας την επικράτηση αερόβιων συνθηκών, ενώ μετά τις 119 ώρες έπεσαν κάτω των 50mV, φανερώνοντας την επικράτηση ηπιότερων οξειδωτικών παραγόντων, που είναι τα νιτρικά ιόντα, έναντι του μη διαθέσιμου σε ανοξικές συνθήκες μοριακού οξυγόνου.

Συναξιολόγηση

Συγκρίνοντας τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) μεταξύ των 3 πειραμάτων που έλαβαν χώρα για το αποστειρωμένο σύστημα:



Διάγραμμα 4.18 Μεταβολή Cr(VI) στα 3 πειράματα του αποστειρωμένου συστήματος

Παρατηρείται ότι:

1. Για τις πρώτες 48 ώρες, το πρώτο και το δεύτερο πείραμα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την απομείωση της συγκέντρωσης Cr(VI), με τους ρυθμούς μεταβολής να είναι 3,44 μg/L/h και 4,20 μg/L/h αντίστοιχα. Παρατηρώντας τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου να είναι κατά μέσο όρο ίδια στο διήμερο (5,15 mg/L στο πρώτο και 5,16 mg/L στο δεύτερο πείραμα), ο μεγαλύτερος ρυθμός στο δεύτερο πείραμα οφείλεται στην κατά 1,4°C υψηλότερη θερμοκρασία του. Στο τρίτο πείραμα, οι έντονα αερόβιες συνθήκες (κατά μέσο όρο [DO]=5,85 mg/L και redox=163,9mV) τις πρώτες 48 ώρες σε σχέση με τις συνθήκες των δυο πρώτων πειραμάτων (κατά μέσο όρο [DO]=5,15 mg/L και redox=116,8mV), διατηρούν ένα χαμηλότερο ρυθμό μεταβολής του Cr(VI), περί τα 1,34 μg/L/h. Συνοπτικά τα αποτελέσματα:

Πίνακας 4.23 Σύγκριση αποστειρωμένων συστημάτων στις 48 ώρες

| | | 48h | | | |
|---------------------------|-----------|----------|--------------|--|--|
| 1 ^ο Πείραμα | DO | T | redox | $\Delta C_{Cr(VI)}/\Delta t$ | |
| | mg/L | °C | mV | μg/L/h | |
| | 5,15 | 20,7 | 122,0 | 3,44 | |
| 2 ^ο Πείραμα | DO | T | redox | $\Delta C_{Cr(VI)}/\Delta t$ | |
| | mg/L | °C | mV | μg/L/h | |
| | 5,16 | 21,5 | 111,5 | 4,20 | |
| 3 ^ο Πείραμα | DO | T | redox | $\Delta C_{Cr(VI)}/\Delta t$ | |
| | mg/L | °C | mV | μg/L/h | |
| | 5,85 | 20,0 | 163,9 | 1,34 | |

2. Πραγματικά αποστειρωμένα παρέμειναν τα σφραγισμένα συστήματα που ανοίχτηκαν μετά από 24 και 48 ώρες διότι δεν ήταν σε έπαφη με την ατμόσφαιρα και τα όργανα μέτρησης και άρα ήταν αδύνατο να υπάρξει επιμόλυνση και εκ νέου ανάπτυξη μικροβιακών παραγόντων. Για το λόγο αυτό, η πραγματική σύγκριση των πειραμάτων ως προς τη μεταβολή του Cr(VI) γίνεται λαμβάνοντας υπόψη την τιμή εκκίνησης του εκτεθειμένου και έπειτα τη μια τιμή που μετρήθηκε στα δυο σφραγισμένα συστήματα που ακολουθούσαν το εκτεθειμένο κατά τις δυο πρώτες πειραματικές διαδικασίες. Συνδυάζοντας τις 3 παραπάνω μετρήσεις, δημιουργείται το «πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα». Στο πρώτο σύστημα οι μετρήσεις θα ήταν:

Πίνακας 4.24 Μετρήσεις 1^ο πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|-----------|--------------|------------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,13 | 5,07 | 21,2 | 8,61 | 171 | 1,178 | 0,274 | 60,54 |
| 24,25 | 7,57 | 20,6 | 8,50 | 90 | 1,020 | 0,231 | 119,17 |
| 48,00 | 7,27 | 20,1 | 8,40 | 221 | 1,097 | 0,167 | 149,36 |

Στο δεύτερο σύστημα θα είχαμε:

Πίνακας 4.25 Μετρήσεις 2^ο πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος

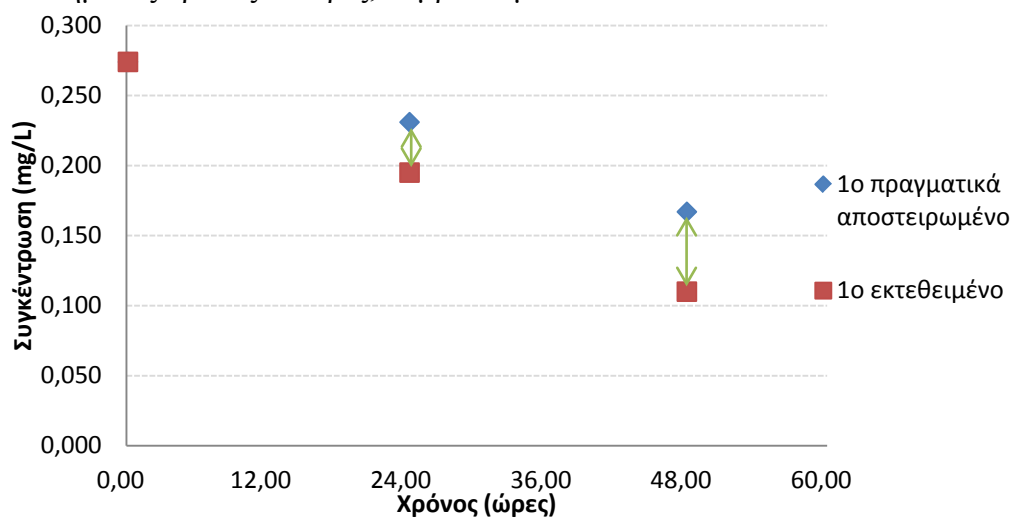
| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|-----------|--------------|------------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,10 | 3,43 | 25,4 | 8,92 | 152 | 1,095 | 0,293 | 58,52 |
| 24,00 | 6,92 | 20,7 | 8,51 | 122 | 1,073 | 0,253 | 152,38 |
| 48,00 | 8,38 | 17,8 | 8,47 | 80 | 1,049 | 0,217 | |

Οι μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) που προκύπτουν είναι:

Πίνακας 4.26 Μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) στα πραγματικά αποστειρωμένα συστήματα

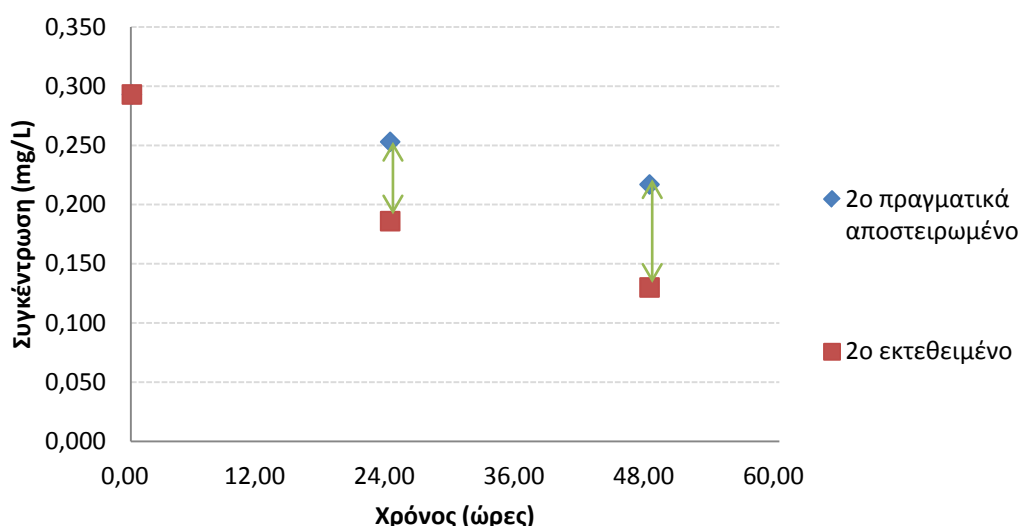
| | | | |
|----------------|-----------|----------|---------------------------------------|
| 1 ^ο | DO | T | $\Delta C/\Delta t$ |
| | mg/L | °C | μg/L/h |
| | 6,64 | 20,6 | 2,01 |
| 2 ^ο | DO | T | $\Delta C/\Delta t$ |
| | mg/L | °C | μg/L/h |
| | 6,24 | 21,3 | 1,63 |

Αντιπαραβάλλοντας τη μεταβολή του Cr(VI) στο πρώτο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα με το αντίστοιχο πρώτο εκτεθειμένο αποστειρωμένο σύστημα τις πρώτες 48 ώρες, λαμβάνουμε:



Διάγραμμα 4.19 Μεταβολή Cr(VI) στο 1^ο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα και στο 1^ο εκτεθειμένο αποστειρωμένο σύστημα

Όμοια για το δεύτερο πραγματικά αποστειρωμένο και το το δεύτερο εκτεθειμένο αποστειρωμένο σύστημα, παίρνουμε:



Διάγραμμα 4.20 Μεταβολή Cr(VI) στο 2^ο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα και στο 2^ο εκτεθειμένο αποστειρωμένο σύστημα

Διαπιστώνεται, επομένως, ότι σε αερόβιες συνθήκες θερμοκρασίας 21,0°C, υπάρχει αξιόλογη μείωση της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου παρά τον εκμηδενισμό του μικροβιακού φορτίου. Εφόσον δίχως το μικροβιακό φορτίο η βιολογική αναγωγή του Cr(VI) αποκλείεται, οι μηχανισμοί αναγωγής που απομένουν είναι η προσρόφηση και η χημική αντίδραση-κατακρήμνιση, διότι:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Βιολογική Αναγωγή} + \text{Χημική Αντίδραση} + \text{Προσρόφηση} = \Delta C_{Cr(VI)} \\ \text{Βιολογική Αναγωγή} \approx 0 \end{array} \right.$$

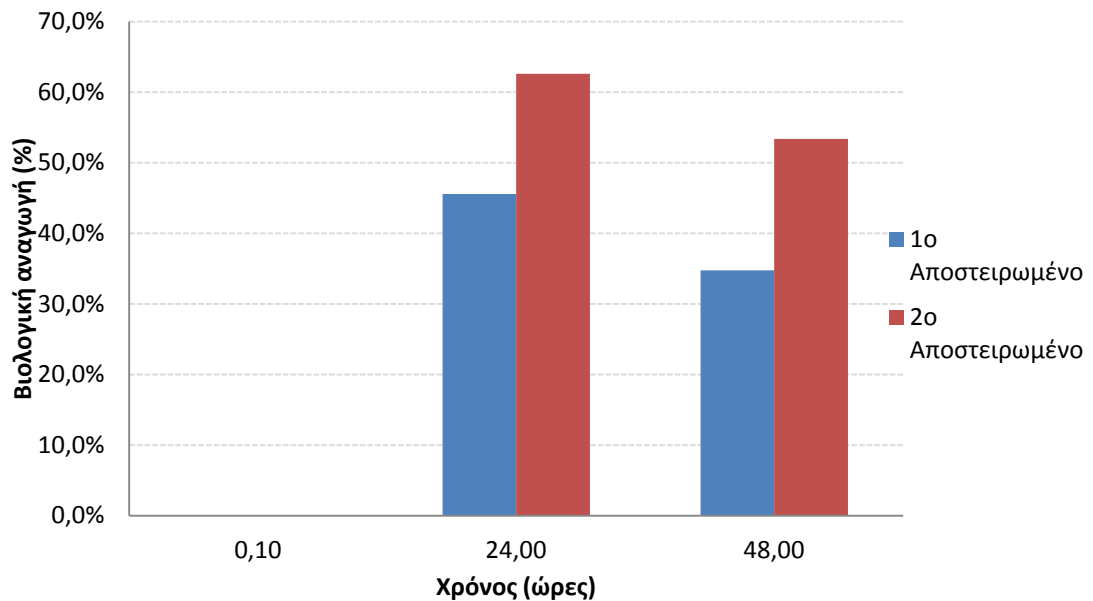
$$\rightarrow \Delta C_{Cr(VI)} = \text{Προσρόφηση} + \text{Χημική Αντίδραση}$$

Λαμβάνοντας τη διαφορά των μετρήσεων συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στις 24 και 48 ώρες μεταξύ των πραγματικά αποστειρωμένων συστημάτων και των αντίστοιχων εκτεθειμένων:

Πίνακας 4.27 Σύγκριση συγκέντρωσης Cr(VI) σε εκτεθειμένο και πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα

| Πείραμα | Σύστημα | Πραγματικά Αποστειρωμένο | Εκτεθειμένο | $\Delta Cr(VI)$ | Βιολογική Αναγωγή |
|----------------|---------|--------------------------|-------------|-----------------|-------------------|
| | t | Cr(VI) | Cr(VI) | | |
| | ώρες | mg/L | mg/L | mg/L | % |
| 1 ^ο | 0,13 | 0,274 | 0,274 | 0,000 | |
| | 24,25 | 0,231 | 0,195 | 0,036 | 45,6% |
| | 48,00 | 0,167 | 0,110 | 0,057 | 34,8% |
| 2 ^ο | 0,10 | 0,293 | 0,293 | 0,000 | |
| | 24,00 | 0,253 | 0,186 | 0,067 | 62,6% |
| | 48,00 | 0,217 | 0,130 | 0,087 | 53,4% |

Συμπεραίνουμε ότι η ποσότητα Cr(VI) που ανάγεται στις 24 ώρες οφείλεται κατά 45,6% στο πρώτο και κατά 62,6% στο δεύτερο πείραμα στο μηχανισμό της βιολογικής αναγωγής. Στις 48 ώρες το αναγόμενο σε ποσοστό 34,8% στο πρώτο και 53,4% στο δεύτερο πείραμα εξασθενές χρώμιο γίνεται λόγω βιολογικής αναγωγής. Ισοδύναμα, προκύπτει ότι στους μηχανισμούς της προσρόφησης και της χημικής αντίδρασης αντιστοιχεί το ποσοστό 54,4% και 37,4% στις 24 ώρες και το 65,2% και 46,6% στις 48 ώρες για το πρώτο και το δεύτερο πείραμα αντίστοιχα.



Ιστόγραμμα 4.1 Βιολογική αναγωγή στα αποστειρωμένα συστήματα

Αποδεικνύεται, δηλαδή, ότι το εκτεθειμένο αποστειρωμένο σύστημα ήδη από τις πρώτες 24 ώρες υφίσταται μια επιμόλυνση λόγω της οποίας το μικροβιακό φορτίο αυξάνεται σταδιακά και καθιστά δυνατή τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

- Μετρήσεις έπειτα από το διήμερο υπάρχουν μόνο για το πρώτο και το τρίτο πείραμα. Σε αυτό το χρονικό διάστημα, λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής ($-45\text{mV} < \text{redox} < 27,6\text{mV}$) συμπεραίνουμε ότι πλέον το μοριακό οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο, αλλά επικρατούν ηπιότεροι οξειδωτικοί παράγοντες, τα νιτρικά, που δημιουργούν ανοξικές συνθήκες. Σε αυτές τις συνθήκες, από το τρίτο πείραμα στο οποίο υπάρχουν 3 μετρήσεις εκτιμάται ένας ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) στα 2,55 $\mu\text{g/L/h}$ ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον «αερόβιο» ρυθμό των 48 πρώτων ωρών του ίδιου πειράματος. Υπάρχει, επομένως, η υπόθεση ότι ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) σε ανοξικές συνθήκες είναι μεγαλύτερος του αντίστοιχου ρυθμού μεταβολής σε αερόβιες συνθήκες και η οποία χρήζει διερεύνησης σε μια σειρά από ανοξικά πειράματα που ακολουθούν.

4.3.1.6 Αύξηση pH σε Αποστειρωμένο Σύστημα

Για τον προσδιορισμό της προσροφημένης στο ίζημα ποσότητας εξασθενούς χρωμίου σχεδιάστηκε μια πειραματική διαδικασία κατά την οποία ένα αποστειρωμένο σύστημα θα ετίθετο σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον (pH=12) με την προσθήκη της βάσεως νατρίου NaOH.

1^η Εκτέλεση

Στο 3^ο αποστειρωμένο σύστημα, που τέθηκε σε πειραματισμό στις 14/1/2015 και ολοκληρώθηκε μετά από 7 ημέρες, η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, που ξεκίνησε από τα 300 μg/L, έπεσε στα 40 μg/L με pH=8,43, όπως μετρήθηκε την 27/1/2015. Την ίδια ημέρα αυξήθηκε το pH του πειραματικού νερού στην τιμή 11,99 μετά την προσθήκη 3,75mL βάσεως νατρίου περιεκτικότητας 1N και 5,45mL βάσεως νατρίου περιεκτικότητας 6N και αφέθηκε για μέτρηση στις 24 και 48 ώρες.

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου, η τυπική διαδικασία τροποποιήθηκε εξαιτίας

1. του έντονου κίτρινου χρώματος του δείγματος το οποίο δεν απομακρύνθηκε με τη διήθηση και οφειλόταν στα διαλυμένα οργανικά που διαπερνούσαν τη μεμβράνη διήθησης των 0,45μm
2. του υψηλού pH του διηθημένου δείγματος

Ο μηδενισμός του φασματοφωτόμετρου που γίνεται τυπικά με το φιαλίδιο της Hach Lange κωδικού LCK313 για τη μέτρηση Cr(VI) συνδυάζοντας απιονισμένο νερό με το αντιδραστήριο diphenylcabazide, σε αυτή την περίπτωση έγινε χρησιμοποιώντας διηθημένο δείγμα του συστήματος, αραιωμένο κατά 10 φορές, χωρίς ανάμιξη με το αντιδραστήριο ώστε να μειωθεί ο έντονος χρωματισμός και το pH. Τα 4mL, έπειτα, αραιωμένου διηθημένου δείγματος ακολούθησαν την τυπική διαδικασία μέτρησης, δηλαδή την ανάμιξή τους με το αντιδραστήριο και την εισαγωγή στο φασματοφωτόμετρο.

Πίνακας 4.28 Μετρήσεις 3^{ου} αποστειρωμένου συστήματος σε pH=12

| t | pH | Cr(VI) |
|-------|-------|--------|
| ώρες | | mg/L |
| | 8,43 | 0,040 |
| 0,00 | 11,99 | |
| 24,00 | 11,63 | 0,190 |
| 48,00 | 12,24 | 0,290 |

Οι μετρήσεις έδειξαν ότι στις 24 ώρες στο σύστημα γίνεται εκρόφιση 150 mg/L και στις 48 ώρες 250 mg/L εξασθενούς χρωμίου. Δεδομένου ότι το σύστημα στις 14/1/2015 ξεκίνησε από τα 300 μg/L Cr(VI), συμπεραίνουμε ότι η μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) οφείλεται στο μηχανισμό της προσρόφησης σε ποσοστό άνω του 96%. Αν δεχτούμε ότι, σύμφωνα με τα συμπεράσματα στα πραγματικά αποστειρωμένα συστήματα, κατά μέσο όρο το 50,9% οφείλεται στους μηχανισμούς

της προσρόφησης και της χημικής αντίδρασης, τότε η προσρόφηση είναι υπεύθυνη για το

$$96,6\% \times 50,9\% = 49,2\%$$

της ολικής μεταβολής εξασθενούς χρωμίου σε ένα σύστημα ιζήματος με νερό που εκκινεί ως αποστειρωμένο, ενώ η χημική αναγωγή για το

$$50,9\% - 49,2\% = 1,7\%.$$

Ωστόσο, η τροποποίηση της τυπικής διαδικασίας μετρήσεων θέτει τα αποτελέσματα υπό αμφισβήτηση και τα συμπεράσματα χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης.

2^η Εκτέλεση

Για τη δεύτερη εκτέλεση της παρούσας πειραματικής διαδικασίας, παρασκευάστηκε ένα σύστημα με συστατικά:

1. αποστειρωμένο ίζημα και
2. αποστειρωμένο απιονισμένο νερό

στο οποίο δεν έγινε αρχική προσθήκη Cr(VI), σφραγίστηκε, αφέθηκε για 48 ώρες και έπειτα πραγματοποιήθηκε αύξηση του pH με προσθήκη βάσεως νατρίου στην τιμή 11,98. Το έντονο κίτρινο χρώμα του διαλύματος σε συνδυασμό με το υψηλό pH υποχρέωσαν και σε αυτή την περίπτωση την τροποποίηση της διαδικασίας μέτρησης όπως και στην πρώτη επανάληψη.

Πίνακας 4.29 Μετρήσεις συστήματος «Αποστειρωμένο ίζημα και Αποστειρωμένο Απιονισμένο Νερό» σε pH=12

| t | T | pH | Cr(VI) |
|----------|----------|-----------|---------------|
| ώρες | °C | | mg/L |
| 0,00 | | | 0,000 |
| 48,00 | | 11,98 | |
| 72,00 | 23,1 | 11,84 | 0,130 |

Η μέτρηση υπέδειξε ότι από το ίζημα ενός συστήματος στο οποίο δεν έχει υπάρξει προηγούμενη επιβάρυνση με Cr(VI), ώστε να προσροφηθεί Cr(VI) στη μάζα του, εκροφάται μια σημαντική ποσότητα εξασθενούς χρωμίου, συγκέντρωσης 130 µg/L στις 24 ώρες.

Συναξιολόγηση

Οι ενδείξεις της παραπάνω πειραματικής διαδικασίας υποδηλώνουν ότι ο μηχανισμός της προσρόφησης ευθύνεται σε ένα σημαντικό βαθμό για τη μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σε ένα σύστημα ποταμού, όχι όμως περισσότερο από το μηχανισμό της βιολογικής αναγωγής και με δεδομένη την τροποποίηση της διαδικασίας μετρήσεων λόγω του χρωματισμού και του υψηλού pH του δείγματος, τα αποτελέσματα τίθενται υπό αμφισβήτηση με ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση.

4.3.2 Πειράματα σε Ανοξικές Συνθήκες

Η ανάγκη διερεύνησης της εξελικτικής πορείας του εξασθενούς χρωμίου σε συνθήκες μη αερόβιες, οδήγησε στο σχεδιασμό πειραμάτων υπό ανοξικές συνθήκες. Το σύστημα που τέθηκε προς πειραματισμό ήταν το πρώτο και βασικό σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι». Αρχικά εκτελέστηκαν δυο πειράματα σε συνθήκες αυξημένης παρουσίας νιτρικών και ελάχιστου διαλυμένου οξυγόνου και έπειτα δυο πειράματα με μειωμένη παρουσία νιτρικών και μηδενική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου.

4.3.2.1 Σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι» σε Ισχυρά Ανοξικές Συνθήκες

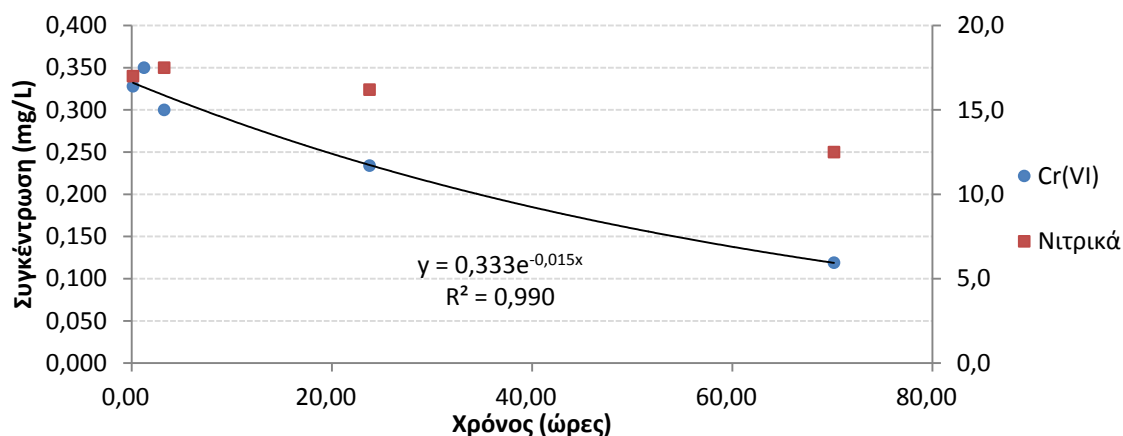
1^ο Πείραμα

Κατά την πρώτη πειραματική διαδικασία στις 23/12/2014, επιλέχτηκε ίζημα και νερό ποταμού από τη δεύτερη δειγματοληψία. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,038 mg/L και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 1,913mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 600mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,350 mg/L. Η αρχική συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο ποτάμι δείγμα ήταν 6,51 mg/L, οπότε μετά την προσθήκη 2,124mL εργαστηριακού διαλύματος νιτρικού καλίου συγκέντρωσης 1000 mg/L, η συγκέντρωση των νιτρικών στο σύστημα ανήλθε στα 17,5 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 5 υπερκείμενα δείγματα νερού και στο σύστημα παροχετεύονταν αέριο άζωτο μετά από κάθε άνοιγμα της φιάλης για τη λήψη δείγματος, με σκοπό την απομάκρυνση του διαλυτού οξυγόνου από τη μάζα του νερού.

Πίνακας 4.30 Μετρήσεις 1^{ου} πειράματος στο ισχυρά ανοξικό σύστημα

| t | DO | T | pH | redox | CND | NO ₃ -N | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|------|-------|-------|--------------------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L | mg/L |
| 0,13 | 0,99 | 16,3 | 8,53 | 156 | 1,250 | 17,0 | 0,328 | 32,86 |
| 1,23 | 0,97 | 16,4 | | | | | 0,350 | |
| 3,25 | 0,79 | 19,7 | 8,48 | 227 | 1,200 | 17,5 | 0,300 | 19,52 |
| 23,77 | 3,69 | 17,8 | 8,21 | 249 | 1,210 | 16,2 | 0,234 | |
| 70,17 | 1,11 | 18,2 | 8,02 | 267 | 1,180 | 12,5 | 0,119 | 34,62 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος για το σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι» ήταν 17,7°C, η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 1,51 mg/L, το μέσο pH 8,31 και το μέσο redox 224,7mV. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 2,70 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου και της συγκέντρωσης των νιτρικών αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.21 Μεταβολή Cr(VI) και NO₃-N 1⁰⁰ πειράματος στο ισχυρά ανοξικό σύστημα

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 70,2 ώρες, όταν η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 209 μg/L και έφθασε στα 119 μg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται τα 5 μετρημένα σημεία συγκέντρωσης Cr(VI), στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική, και τα 4 μετρημένα σημεία συγκέντρωσης νιτρικών, τα οποία ακολουθούν μια γραμμική σχέση μεταβολής.

Παρά την έντονη παρουσία των νιτρικών ιόντων στο σύστημα και τη μικρή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, η υψηλή τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής υποδεικνύει ότι οι ανοξικές συνθήκες δεν επετεύχθησαν στο βαθμό που είχαν σχεδιαστεί. Το μοριακό οξυγόνο, δηλαδή, συνέχισε να είναι διαθέσιμο και να αποτελεί τον κύριο οξειδωτικό παράγοντα έναντι των ηπιότερων οξειδοτικών παραγόντων, που είναι τα νιτρικά. Η συνθήκη αυτή σε συνδυασμό με τη χαμηλή θερμοκρασία εκτέλεσης του πειράματος, προκάλεσαν ένα μέτριο ρυθμό μεταβολής του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα.

Η συγκέντρωση των νιτρικών ακολούθησε έναν γραμμικό ρυθμό απομείωσης, με μέση τιμή 0,075mg/L/h και διατηρήθηκε άνω των 10,0 mg/L κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης του πειράματος. Το COD δε σημείωσε αξιόλογη μεταβολή και κατέληξε σε τελική τιμή ταυτόσημη με την αρχική.

2^ο Πείραμα

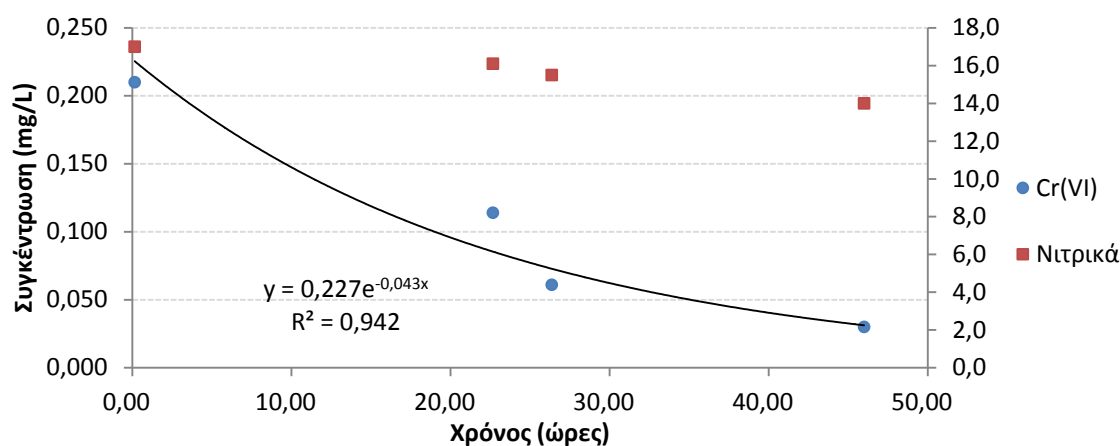
Κατά τη δεύτερη πειραματική διαδικασία στις 19/1/2015, επιλέχτηκε ίζημα και νερό ποταμού από τη δεύτερη δειγματοληψία. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,038 mg/L και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 1,073mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 600mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,210 mg/L. Η αρχική συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο ποτάμιο δείγμα ήταν 6,51 mg/L, οπότε μετά την προσθήκη 2,124mL εργαστηριακού διαλύματος νιτρικού καλίου συγκέντρωσης 1000 mg/L, η συγκέντρωση των νιτρικών στο σύστημα ανήλθε στα 17,0 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 4 υπερκείμενα δείγματα νερού και στο σύστημα παροχετευόταν αέριο άζωτο μετά από κάθε άνοιγμα της

φιάλης για τη λήψη δείγματος, με σκοπό την απομάκρυνση του διαλυτού οξυγόνου από τη μάζα του νερού.

Πίνακας 4.31 Μετρήσεις 2^{ου} πειράματος στο ισχυρά ανοξικό σύστημα

| t | DO | T | pH | redox | CND | NO ₃ -N | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|------|-------|-------|--------------------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L | mg/L |
| 0,15 | 0,13 | 19,1 | 8,74 | 179,6 | 1,200 | 17,0 | 0,210 | 41,66 |
| 22,67 | 0,92 | 19,0 | | | 1,100 | 16,1 | 0,114 | |
| 26,37 | 0,40 | 19,4 | 8,39 | 232,9 | 1,100 | 15,5 | 0,061 | 25,31 |
| 46,00 | 0,19 | 21,3 | 8,61 | 131,6 | 1,120 | 14,0 | 0,030 | 33,36 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος για το σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι» ήταν 19,7°C, η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 0,41 mg/L, το μέσο pH 8,58 και το μέσο redox 181,4mV. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 3,93 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου και της συγκέντρωσης των νιτρικών αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.22 Μεταβολή Cr(VI) και NO₃-N 2^{ου} πειράματος στο ισχυρά ανοξικό σύστημα

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 46 ώρες, όταν η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 180 μg/L και έφθασε στα 30 μg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται τα 4 μετρημένα σημεία συγκέντρωσης Cr(VI), στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική, και τα 4 μετρημένα σημεία συγκέντρωσης νιτρικών, τα οποία ακολουθούν μια γραμμική σχέση μεταβολής.

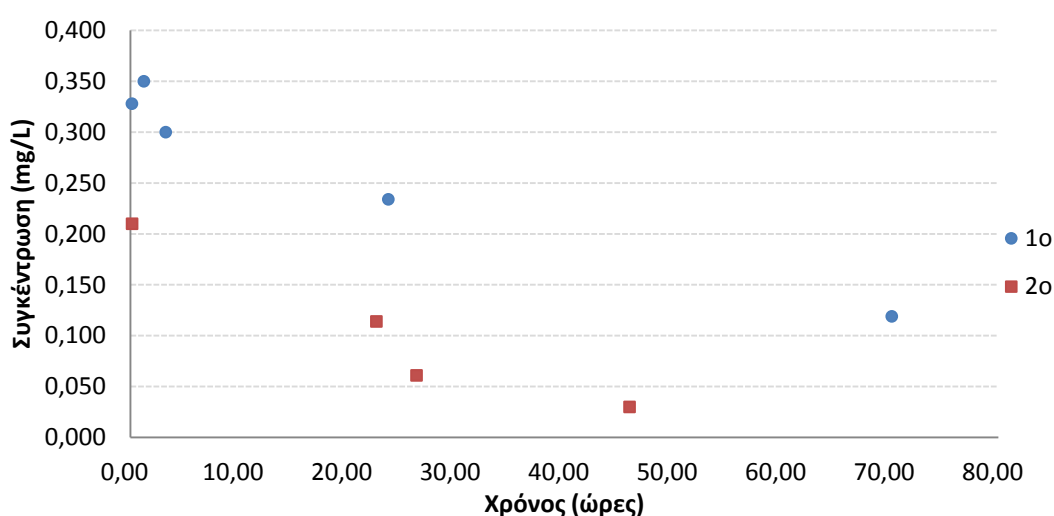
Στο δεύτερο ισχυρά ανοξικό πείραμα, η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου διατηρήθηκε κοντά σε μηδενικές τιμές (κατά μέσο όρο 1,10 mg/L μικρότερη τιμή σε σχέση με το πρώτο πείραμα) και σε συνδυασμό με την κατά 2°C υψηλότερη μέση θερμοκρασία, προέκυψε ένας σημαντικότερος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, κατά 1,23 μg/L/h μεγαλύτερος του αντίστοιχου ρυθμού του πρώτου πειράματος. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής και σε αυτή την περίπτωση, αν και

διατηρήθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα, δεν υπέδειξε την επικράτηση σαφών ανοξικών συνθηκών αλλά τη διαθεσιμότητα του μοριακού οξυγόνου ως οξειδωτικού παράγοντα.

Η συγκέντρωση των νιτρικών ακολούθησε έναν γραμμικό ρυθμό απομείωσης, με μέση τιμή 0,065mg/L/h και διατηρήθηκε άνω των 10,0 mg/L κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης του πειράματος. Το COD μειώθηκε ελαφρώς, δείχνοντας μια μικρή κατανάλωση του οργανικού φορτίου.

Συναξιολόγηση

Συγκρίνοντας τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) μεταξύ των 2 πειραμάτων που έλαβαν χώρα για το σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι» υπό ισχυρά ανοξικές συνθήκες:



Διάγραμμα 4.23 Μεταβολή Cr(VI) στα 2 πειράματα του ισχυρά ανοξικού συστήματος

Παρατηρείται ότι:

1. Ο ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) ήταν υψηλότερος στο δεύτερο πείραμα, ως συνέπεια της χαμηλότερης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου κατά 1,23 μg/L/h αλλά και της υψηλότερης κατά 2°C θερμοκρασίας εκτέλεσης του πειράματος.
2. Η συγκέντρωση των νιτρικών ακολούθησε και στα δυο πειράματα γραμμική πορεία απομείωσης με ρυθμό μεταβολής από 65 έως 75 μg/L/h.
3. Παρά τη μικρή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και την αυξημένη παρουσία νιτρικών και στα δυο πειράματα, η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής υποδεικνύει ότι δεν επετεύχθησαν σαφώς ανοξικές συνθήκες, αλλά ο οξειδωτικός παράγοντας που επικράτησε ήταν το μοριακό οξυγόνο.

4.3.2.2 Σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι» σε Ανοξικές Συνθήκες

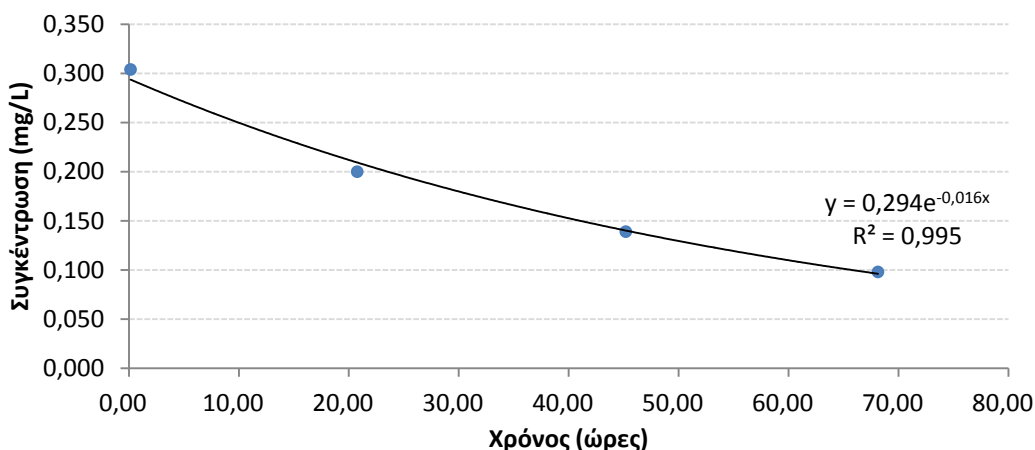
1^ο Πείραμα

Κατά την πρώτη πειραματική διαδικασία στις 20/1/2015, επιλέχθηκε ίζημα και νερό ποταμού από τη δεύτερη δειγματοληψία. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,038 mg/L και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 1,637mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 600mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,304 mg/L. Η αρχική συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο ποτάμιο δείγμα ήταν 6,51 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 4 υπερκείμενα δείγματα νερού και στο σύστημα παροχετευόταν αέριο άζωτο μετά από κάθε άνοιγμα της φιάλης για τη λήψη δείγματος, με σκοπό την απομάκρυνση του διαλυτού οξυγόνου από τη μάζα του νερού.

Πίνακας 4.32 Μετρήσεις 1^{ου} πειράματος στο ανοξικό σύστημα

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|------|-------|-------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,15 | 0,28 | 18,9 | 8,37 | 164,1 | 1,083 | 0,304 | 24,81 |
| 20,77 | 0,21 | 22,8 | 8,48 | 135,5 | 1,080 | 0,200 | 29,33 |
| 45,20 | 0,30 | 23,0 | 8,54 | 165,2 | 1,075 | 0,139 | 28,58 |
| 68,13 | 0,40 | 23,0 | 8,56 | 195,3 | 1,065 | 0,098 | 28,58 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος για το σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι» ήταν 21,9°C, η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 0,30 mg/L, το μέσο pH 8,49 και το μέσο redox 165,0mV. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 3,03 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.24 Μεταβολή Cr(VI) 1^{ου} πειράματος στο ανοξικό σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι»

Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 68 ώρες, όταν η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 206 μg/L και έφθασε στα 98 μg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται τα 4 μετρημένα σημεία συγκέντρωσης Cr(VI), στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Ο ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) διαθέτει μια μέτρια τιμή συγκρινόμενος με τους ρυθμούς τόσο των ισχυρά ανοξικών όσο και των αερόβιων πειραμάτων του ίδιου συστήματος. Ενδεικτικά, το αερόβιο πείραμα με παρόμοια θερμοκρασία (22,5°C) στο ίδιο σύστημα ήταν το δεύτερο, στο οποίο ο ρυθμός ήταν 5,49 μg/L/h, δηλαδή κατά 2,43 μg/L/h μεγαλύτερος. Εκτιμώντας ότι η συγκέντρωση των νιτρικών του νερού ακολούθησε την ίδια πορεία με το ανοξικό στο αερόβιο σύστημα, συμπεραίνουμε πως σε ένα σύστημα με τα ίδια συστατικά μέρη και την ίδια θερμοκρασία, η εξέλιξη της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου είναι εντονότερη στο σύστημα όπου επικρατούν ισχυρά αερόβιες συνθήκες. Η συγκέντρωση του χημικώς διαλυμένου οξυγόνου παρέμεινε σταθερή και μικρή, υποδεικνύοντας ήπια βιολογική παραγωγικότητα σε συνθήκες περιορισμένης διαθεσιμότητας οξυγόνου.

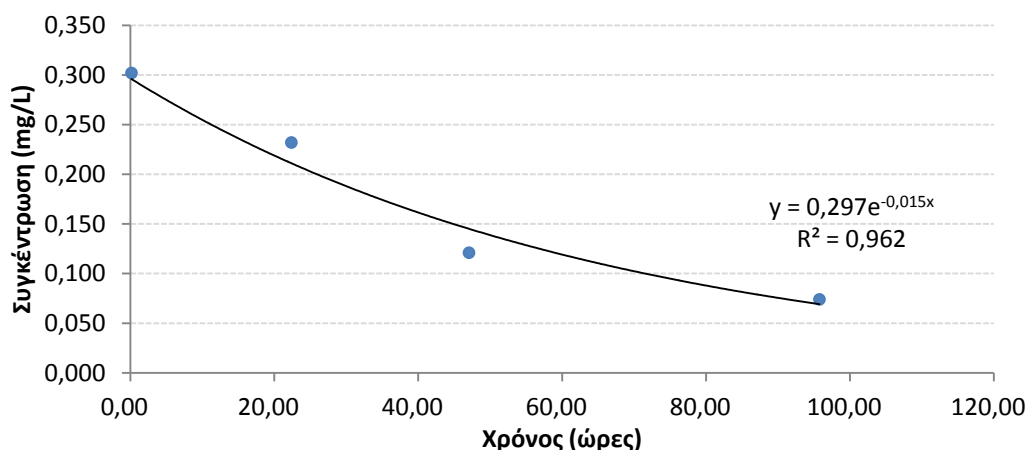
2^ο Πείραμα

Κατά τη δεύτερη πειραματική διαδικασία στις 28/1/2015, επιλέχτηκε ίζημα και νερό ποταμού από τη δεύτερη δειγματοληψία. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό ήταν 0,038 mg/L και στην υγρασία του ιζήματος 0,016 mg/L. Μετά την προσθήκη 1,625mL εργαστηριακού διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L σε πειραματικό όγκο νερού 600mL, η τιμή εκκίνησης της συγκέντρωσης Cr(VI) ανέβηκε στα 0,302 mg/L. Η αρχική συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στο ποτάμιο δείγμα ήταν 6,51 mg/L. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, ελήφθησαν 4 υπερκείμενα δείγματα νερού και στο σύστημα παροχετεύονταν αέριο άζωτο μετά από κάθε άνοιγμα της φιάλης για τη λήψη δείγματος, με σκοπό την απομάκρυνση του διαλυτού οξυγόνου από τη μάζα του νερού.

Πίνακας 4.33 Μετρήσεις 2^{ου} πειράματος στο ανοξικό σύστημα

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|----------|-----------|----------|-----------|--------------|------------|---------------|------------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,15 | 0,73 | 19,7 | 8,21 | 149,9 | 1,098 | 0,302 | 27,57 |
| 22,37 | 0,17 | 20,4 | 7,99 | 75,3 | 1,080 | 0,232 | |
| 47,05 | 0,17 | 21,2 | 8,47 | 109,6 | 1,084 | 0,121 | 22,54 |
| 95,75 | 0,30 | 17,0 | 8,74 | 131,8 | 1,022 | 0,074 | 26,82 |

Η μέση θερμοκρασία του πειράματος για το σύστημα «Ϊζημα και Ποτάμι» ήταν 19,6°C, η μέση συγκέντρωση οξυγόνου 0,34 mg/L, το μέσο pH 8,35 και το μέσο redox 116,7mV. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 2,38 μg/L/h. Η εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.25 Μεταβολή Cr(VI) 2^{ου} πειράματος στο ανοξικό σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι»

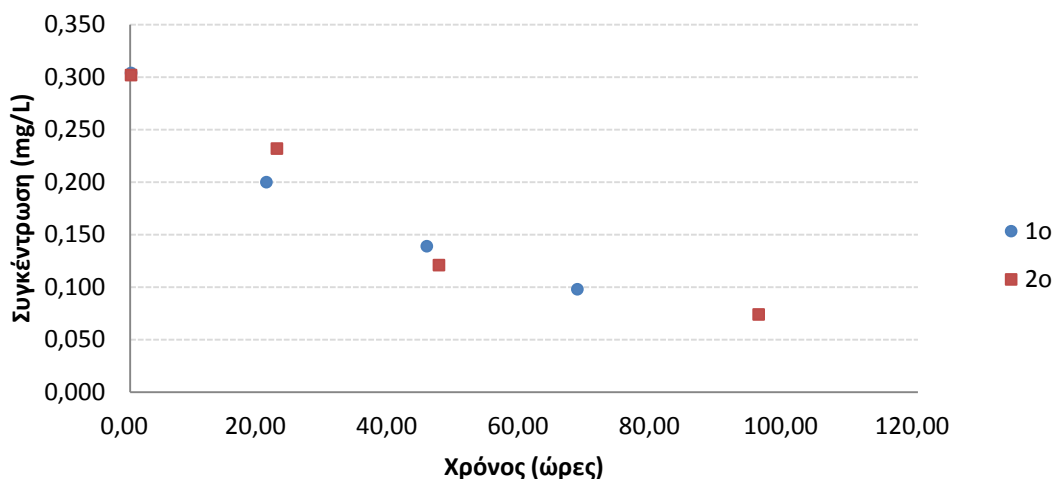
Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 96 ώρες, όταν η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κατά 228 μg/L και έφθασε στα 74 μg/L. Στο διάγραμμα αποτύπωνονται τα 4 μετρημένα σημεία συγκέντρωσης Cr(VI), στα οποία και έχει προσαρμοστεί μια καμπύλη εκθετικού τύπου που προσομοιάζει αποτελεσματικά την κινητική.

Ο ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) που προέκυψε διαθέτει μικρότερη τιμή από τον αντίστοιχο του πρώτου ανοξικού πειράματος (2,38 μg/L/h έναντι 3,03 μg/L/h) σε συνθήκες χαμηλότερης κατά 2,3°C θερμοκρασίας. Ο ρυθμός είναι, επίσης, μικρότερος από το ρυθμό του δεύτερου ισχυρά ανοξικού πειράματος (2,38 μg/L/h έναντι 3,93 μg/L/h) το οποίο διεξήχθη στην ίδια θερμοκρασία, γεγονός που οφείλεται στη μειωμένη παρουσία νιτρικών στο παρόν πείραμα. Στην ίδια θερμοκρασία, ακόμα, στο αερόβιο σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι» ο ρυθμός ήταν μεγαλύτερος (3,22 μg/L/h έναντι 2,38 μg/L/h) με μέση συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου 7,18 mg/L έναντι των 0,34 mg/L αυτού του πειράματος. Επομένως, για το σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι» σε θερμοκρασία 19,6°C και για την ίδια ποσότητα νιτρικών εντός του, μεγαλύτερο ρυθμό μεταβολής του Cr(VI) δίνει το σύστημα με το περισσότερο διαλυμένο οξυγόνο.

Η συγκέντρωση του χημικώς διαλυμένου οξυγόνου παραμένει σταθερή και μικρή, υποδηλώνοντας ήπια βιολογική παραγωγικότητα. Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής πλησίασαν το όριο των 50mV κάτω του οποίου οι συνθήκες είναι σαφώς ανοξικές, ωστόσο το γεγονός ότι δεν το κατέβηκαν δηλώνει πως το μοριακό οξυγόνο παρέμενε έστω και οριακά διαθέσιμο ως οξειδωτικός παράγοντας.

Συναξιολόγηση

Συγκρίνοντας τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) μεταξύ των 2 πειραμάτων που έλαβαν χώρα για το σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι» υπό ανοξικές συνθήκες:



Διάγραμμα 4.26 Μεταβολή Cr(VI) στα 2 πειράματα του ανοξικού συστήματος

Συμπεραίνεται ότι εκκινώντας από την ίδια συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου με την ίδια περιεχόμενη στο σύστημα ποσότητα νιτρικών και ταυτόσημη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, στο σύστημα με την υψηλότερη επικρατούσα θερμοκρασία ο μέσος ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) είναι μεγαλύτερος.

4.3.3 Συναξιολόγηση Εργαστηριακών Πειραμάτων

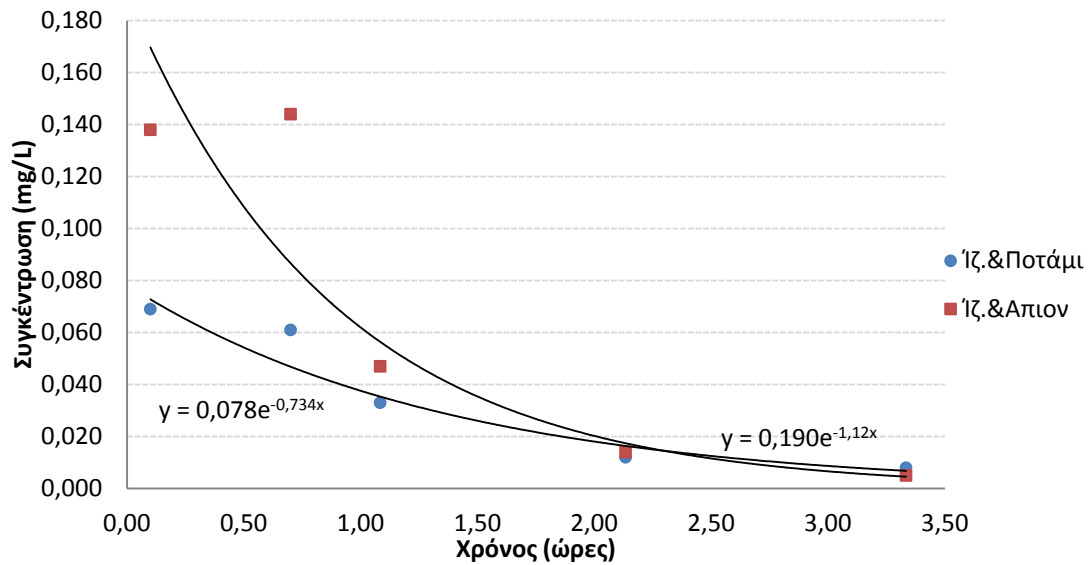
Στην παρούσα ενότητα γίνεται αντιπαραβολή και σχολιασμός των πειραματικών αποτελεσμάτων

1. δυο ζευγών διαφορετικών συστημάτων σε ίδιες πειραματικές συνθήκες,
2. του ίδιου συστήματος «Ιζημα και Ποτάμι» σε συνθήκες ισχυρά ανοξικές και ανοξικές,
3. του συστήματος «Ιζημα και Ποτάμι» και στις 3 συνθήκες που εκτελέστηκε.

4.3.3.1 Σύγκριση των Συστημάτων «Ιζημα και Ποτάμι» και «Ιζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό Αερόβιες Συνθήκες

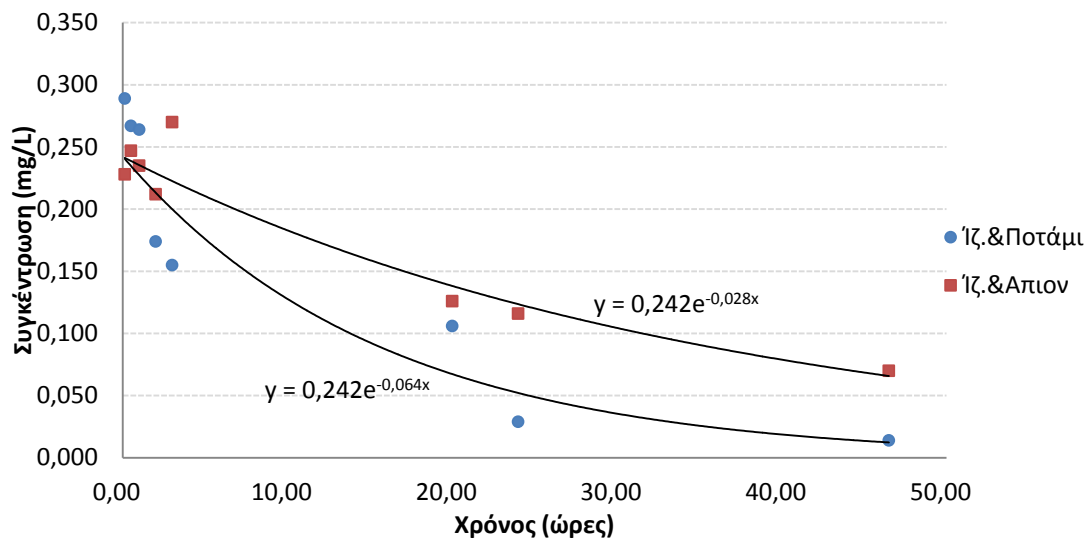
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε κοινά διαγράμματα με κριτήριο την εκτέλεση των πειραμάτων στην ίδια, κατά μέσο όρο, θερμοκρασία.

Στο πρώτο πείραμα, η θερμοκρασία ανήλθε στους 16,6°C.



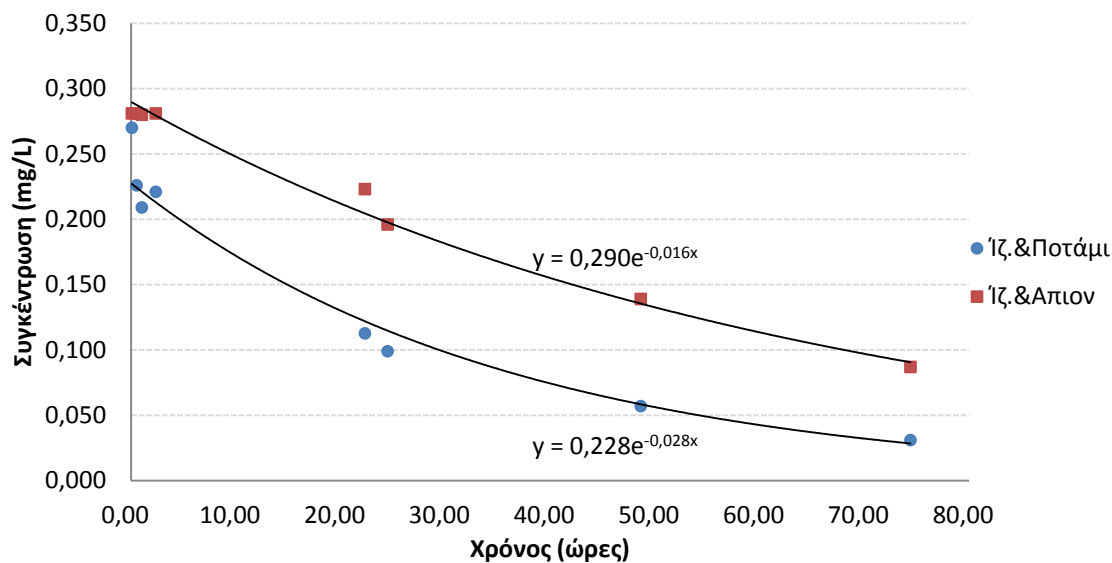
Διάγραμμα 4.27 Μεταβολή Cr(VI) στα συστήματα «Ιζημα και Ποτάμι» και «Ιζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό αερόβιες συνθήκες στους 16,6°C

Στο δεύτερο πείραμα, η θερμοκρασία ανήλθε στους 22,5°C.



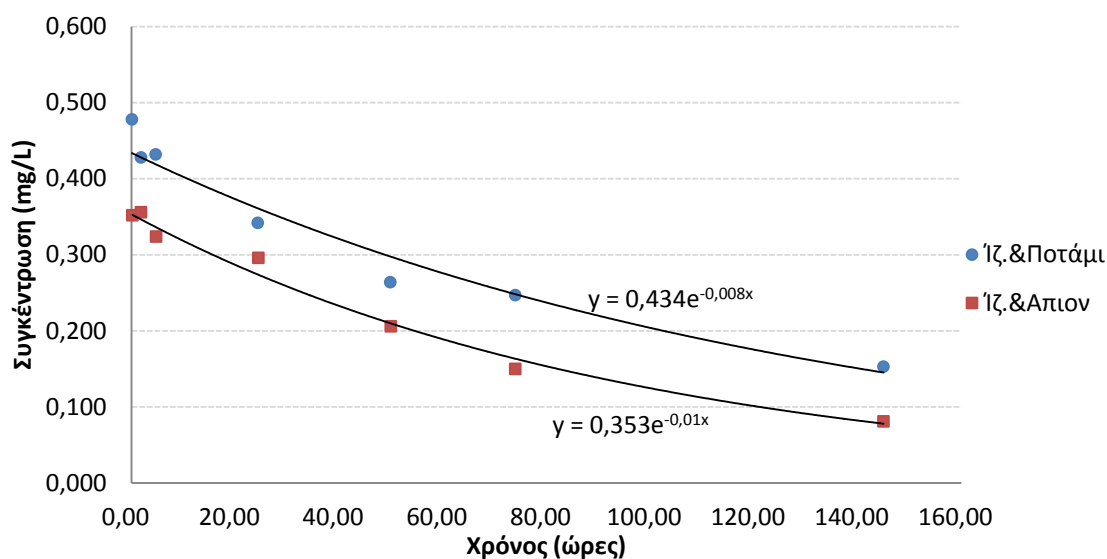
Διάγραμμα 4.28 Μεταβολή Cr(VI) στα συστήματα «Ιζημα και Ποτάμι» και «Ιζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό αερόβιες συνθήκες στους 22,5°C

Στο τρίτο πείραμα, η θερμοκρασία ανήλθε στους 19,6°C.



Διάγραμμα 4.29 Μεταβολή Cr(VI) στα συστήματα «Ιζημα και Ποτάμι» και «Ιζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό αερόβιες συνθήκες στους 19,6°C

Στο τέταρτο πείραμα, η θερμοκρασία ανήλθε στους 19,4°C.



Διάγραμμα 4.30 Μεταβολή Cr(VI) στα συστήματα «Ιζημα και Ποτάμι» και «Ιζημα και Απιονισμένο Νερό» υπό αερόβιες συνθήκες στους 19,4°C

Η σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων οδηγεί στα εξής συμπεράσματα:

1. Στα δυο συστήματα υπάρχει μια αδράνεια ως προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) τις πρώτες 1 έως 4 ώρες. Η συμπεριφορά αυτή αποτελεί ενδεχομένως ένδειξη της διαδικασίας εγκλιματισμού των μικροοργανισμών του βιολογικού συστήματος, ειδικά αν ληφθεί υπόψη ότι το ίζημα από τη στιγμή της συλλογής του και μέχρι και την έναρξη της εκάστοτε πειραματικής διαδικασίας παρέμενε σφραγισμένο σε βαρέλι εντός θαλάμου συντήρησης χωρίς

να βρίσκεται σε επαφή με το ποτάμιο νερό και χωρίς να ανανεώνεται, αντίθετα με τις πραγματικές συνθήκες πεδίου. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη, ότι στοιχεία του ιζήματος, που ενδεχομένως συμβάλλουν στην αναγωγή του Cr(VI), εκπλένονται σταδιακά από τη μάζα του ιζήματος προς το νερό του συστήματος.

2. Εκκινώντας από την ίδια τιμή συγκέντρωσης Cr(VI), όπως στο τρίτο πείραμα, το σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» τείνει στον ίδιο χρόνο να μειώσει περισσότερο τη συγκέντρωση Cr(VI). Άμεση συνέπεια, στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο νερό» προκύπτει πάντα μικρότερος μέσος ρυθμός μεταβολής του Cr(VI).

Πίνακας 4.34 Μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) στα συστήματα «Ίζημα και Ποτάμι» και «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό»

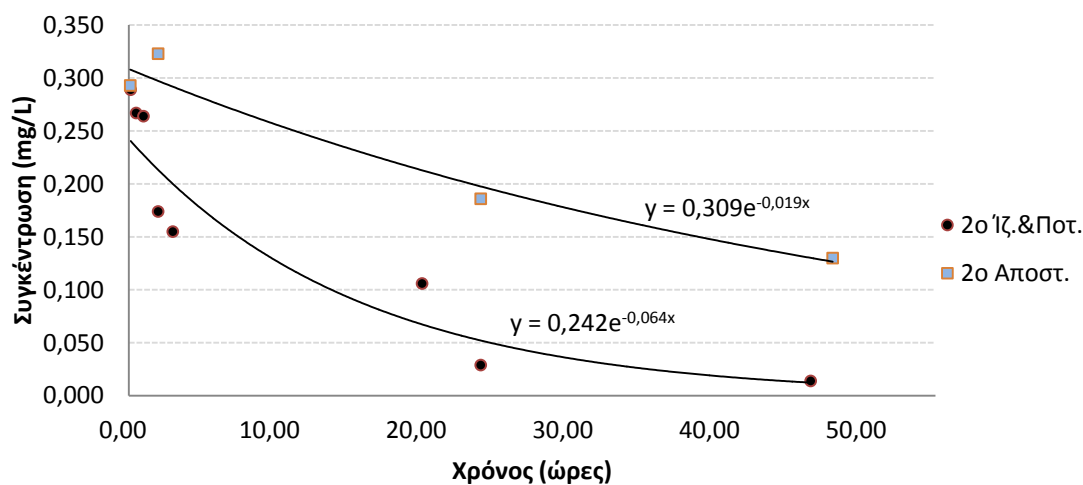
| α/α | Ίζημα και Ποτάμι | | Ίζημα και Απιονισμένο Νερό | | Ποσοστό % |
|----------------|------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------|
| | T | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | T | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | |
| | °C | μg/L/h | °C | μg/L/h | |
| 1 ^ο | 16,6 | 18,87 | 16,6 | 6,48 | 34,36% |
| 2 ^ο | 22,5 | 5,49 | 22,3 | 4,60 | 83,68% |
| 3 ^ο | 19,7 | 3,22 | 19,4 | 2,69 | 83,74% |
| 4 ^ο | 19,5 | 1,99 | 19,2 | 1,92 | 96,62% |

Υπολογίζεται ότι ο μέσος ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) στο σύστημα «Ίζημα και Απιονισμένο Νερό» είναι από το 34% ως το 96% του αντίστοιχου ρυθμού του συστήματος «Ίζημα και Ποτάμι». Υπάρχει, επομένως, η ένδειξη ότι ο ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) ενός συστήματος στο οποίο ο μηχανισμός της βιολογικής αναγωγής βρίσκεται εξαρχής σε λειτουργία και μάλιστα ευθύνεται για το μεγαλύτερο μέρος της μεταβολής υπερτερεί του ρυθμού ενός συστήματος του οποίου το νερό είναι αρχικά απαλλαγμένο από ιόντα και λοιπούς αναγωγικούς παράγοντες και άρα ο ρυθμός της βιολογικής αναγωγής δεν αποκτά άμεσα τη μέγιστη τιμή του. Στη συνέχεια, η σύγκριση του συστήματος «Ίζημα και Ποτάμι» με ένα πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα, θα καταστήσει σαφέστερη τη συμμετοχή του μηχανισμού της βιολογικής αναγωγής στη μεταβολή του Cr(VI) σε σχέση με τους μηχανισμούς της προσρόφησης και της χημικής αναγωγής.

4.3.3.2 Σύγκριση των Συστημάτων «Ίζημα και Ποτάμι» και «Αποστειρωμένο Ίζημα και Αποστειρωμένο Ποτάμι» υπό Αερόβιες Συνθήκες

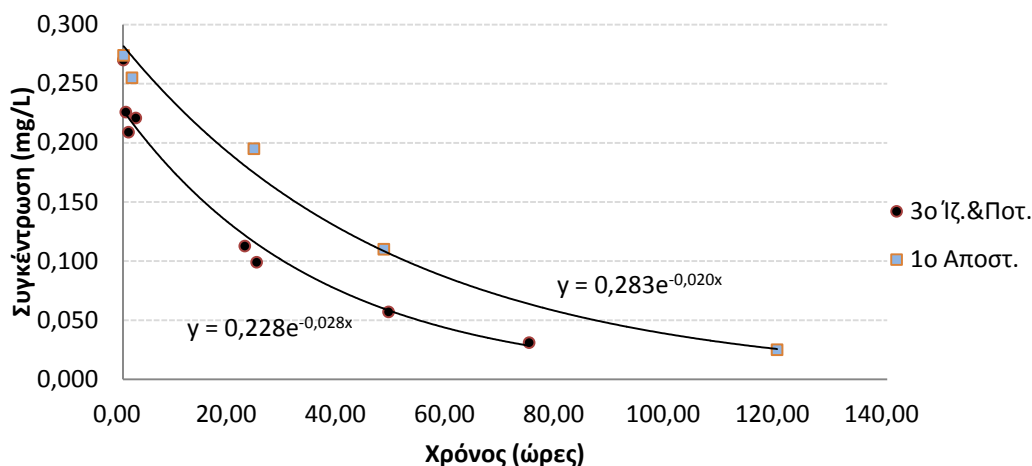
Στο εδάφιο αυτό αντιπαραβάλλονται εκείνα τα πειραματικά αποτελέσματα των συστημάτων «Ίζημα και Ποτάμι» και «Αποστειρωμένο Ίζημα και Αποστειρωμένο Ποτάμι» στα οποία παρατηρείται παραπλήσια αρχική τιμή συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου και θερμοκρασία.

Το σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι» κατά τη δεύτερη πειραματική διαδικασία σημείωσε αρχική τιμή συγκέντρωσης $[Cr(VI)]=289 \mu\text{g/L}$ στους $22,5^{\circ}\text{C}$ και το αποστειρωμένο σύστημα στη δεύτερη επανάληψή του, $[Cr(VI)]=293 \mu\text{g/L}$ στους $21,5^{\circ}\text{C}$.



Διάγραμμα 4.31 Μεταβολή $Cr(VI)$ 2^{ου} συστήματος «Ιζήμα και Ποτάμι» και 2^{ου} αποστειρωμένου συστήματος

Ακόμα, το σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι» κατά την τρίτη πειραματική διαδικασία σημείωσε αρχική τιμή συγκέντρωσης $[Cr(VI)]=270 \mu\text{g/L}$ στους $19,7^{\circ}\text{C}$ και το αποστειρωμένο σύστημα στην πρώτη επανάληψή του, $[Cr(VI)]=274 \mu\text{g/L}$ στους $20,1^{\circ}\text{C}$.



Διάγραμμα 4.32 Μεταβολή $Cr(VI)$ 3^{ου} συστήματος «Ιζήμα και Ποτάμι» και 1^{ου} αποστειρωμένου συστήματος

Οι μέσοι ρυθμοί μεταβολής της συγκέντρωσης $Cr(VI)$ είναι:

Πίνακας 4.35 Μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) στα συστήματα «Ιζήμα και Ποτάμι» και «Αποστειρωμένο Ιζήμα και Αποστειρωμένο Ποτάμι»

| Ιζήμα και Ποτάμι | | | Αποστειρωμένο | | |
|------------------|------|--------------------------|----------------|------|--------------------------|
| α/α | T | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | α/α | T | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ |
| | °C | μg/L/h | | °C | μg/L/h |
| 2 ^ο | 22,5 | 5,49 | 2 ^ο | 21,5 | 1,63 |
| 3 ^ο | 19,7 | 3,22 | 1 ^ο | 20,1 | 2,01 |

Η σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων οδηγεί στα εξής συμπεράσματα:

1. Στα δυο συστήματα υπάρχει μια αδράνεια ως προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) τις πρώτες 2 ώρες του πειράματος.
2. Στον ίδιο χρόνο στο σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι» η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου τείνει να μειωθεί περισσότερο από ότι στο αποστειρωμένο σύστημα. Για το λόγο αυτό, ο μέσος ρυθμός μεταβολής Cr(VI) υπολογίζεται μεγαλύτερος στο πρώτο σύστημα και στις δυο περιπτώσεις.
3. Στο δεύτερο αποστειρωμένο σύστημα παρατηρείται μια περισσότερο γραμμική εξέλιξη της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με την εκθετική του πρώτου συστήματος.

Όπως παρατηρήθηκε στην ενότητα (4.3.1.5), τα πραγματικά αποστειρωμένα συστήματα προκύπτουν αν συνδυάσουμε την πρώτη μέτρηση του εκτεθειμένου αποστειρωμένου συστήματος με τις δυο μετρήσεις στα σφραγισμένα συστήματα που ακολουθούσαν παράλληλα το εκτεθειμένο. Συγκρίνοντας, τώρα, το 3^ο αερόβιο «Ιζήμα και Ποτάμι»

Πίνακας 4.36 Μετρήσεις 3^{ου} αερόβιου «Ιζήμα και Ποτάμι»

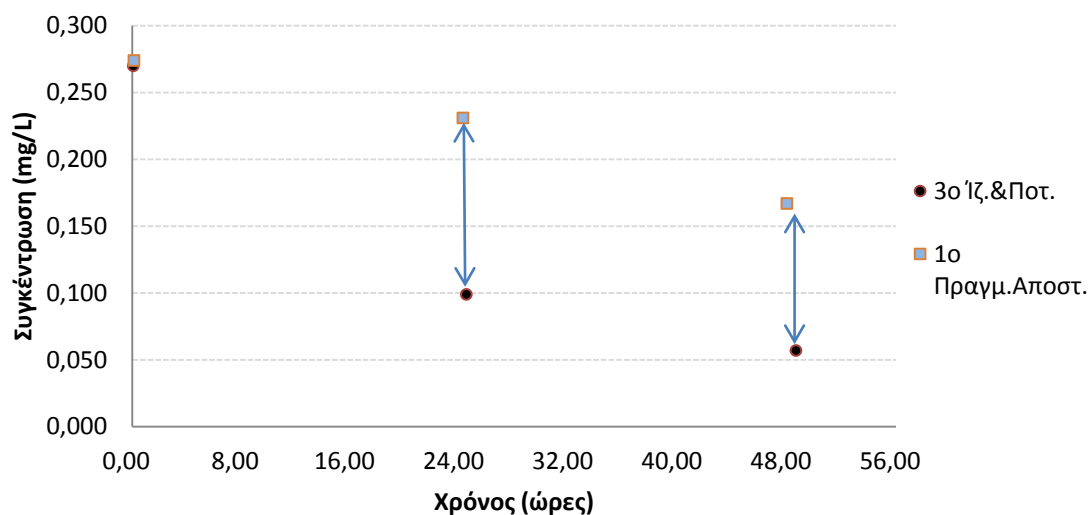
| t | DO | T | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | mg/L | mg/L |
| 0,08 | 8,42 | 19,9 | 0,270 | 30,09 |
| 24,50 | 7,02 | 19,8 | 0,099 | |
| 48,67 | 6,88 | 20,1 | 0,057 | |

με το 1^ο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα

Πίνακας 4.37 Μετρήσεις 1^{ου} πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|------|-------|-------|--------|--------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,13 | 5,07 | 21,2 | 8,61 | 171 | 1,178 | 0,274 | 60,54 |
| 24,25 | 7,57 | 20,6 | 8,50 | 90 | 1,020 | 0,231 | 119,17 |
| 48,00 | 7,27 | 20,1 | 8,40 | 221 | 1,097 | 0,167 | 149,36 |

παρατηρούμε ότι



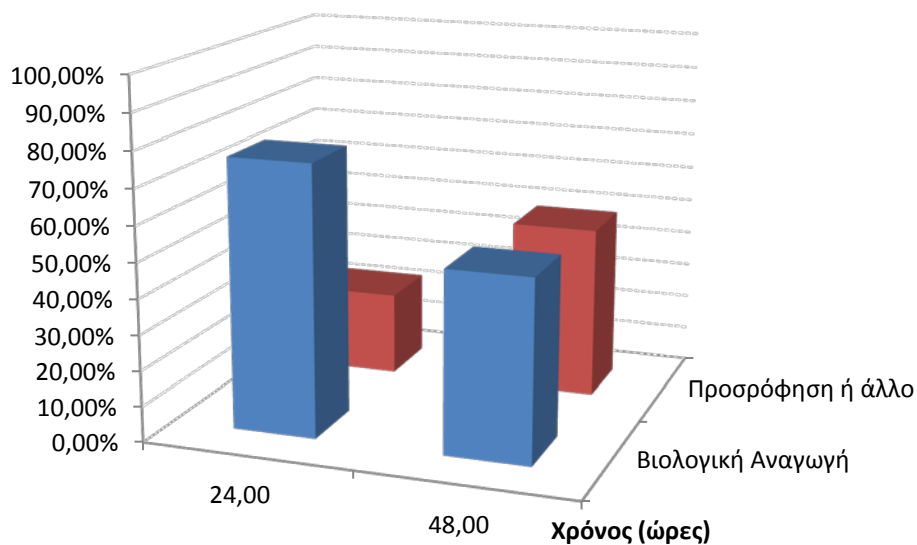
Διάγραμμα 4.33 Μεταβολή Cr(VI) στο 3^ο αερόβιο «Ίζημα και Ποτάμι» και στο 1^ο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα

Οπότε αν υπολογίσουμε τις διαφορές στη συγκέντρωση του Cr(VI) στις 24 και 48 ώρες:

Πίνακας 4.38 Σύγκριση 3^{ου} αερόβιου «Ίζημα και Ποτάμι» και 1^{ου} πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος

| t | Cr(VI) | Cr(VI) | $\Delta C_{Cr(VI)}$ | Βιολογική Αναγωγή | Προσρόφηση ή άλλο |
|-------|-----------------------------|--------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| ώρες | mg/L | mg/L | mg/L | % | % |
| | 3 ^ο Ίζημα&Ποτάμι | Πραγματικά αποστειρωμένο | | | |
| 0,13 | 0,272 | | | | |
| 24,00 | 0,099 | 0,231 | 0,132 | 76,30% | 23,70% |
| 48,00 | 0,057 | 0,167 | 0,110 | 51,16% | 48,84% |

Το ποσοστό της βιολογικής αναγωγής ανέρχεται σε 76,30% στις 24 και 51,16% στις 48 ώρες στο 3^ο αερόβιο σύστημα ιζήματος και ποτάμιου νερού.



Ιστόγραμμα 4.2 Μηχανισμοί Αναγωγής Cr(VI) στο 3^ο αερόβιο σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι»

Ομοίως, αν συγκρίνουμε το 2^ο αερόβιο «Ιζήμα και Ποτάμι»

Πίνακας 4.39 Μετρήσεις 2^{ου} αερόβιου «Ιζήμα και Ποτάμι»

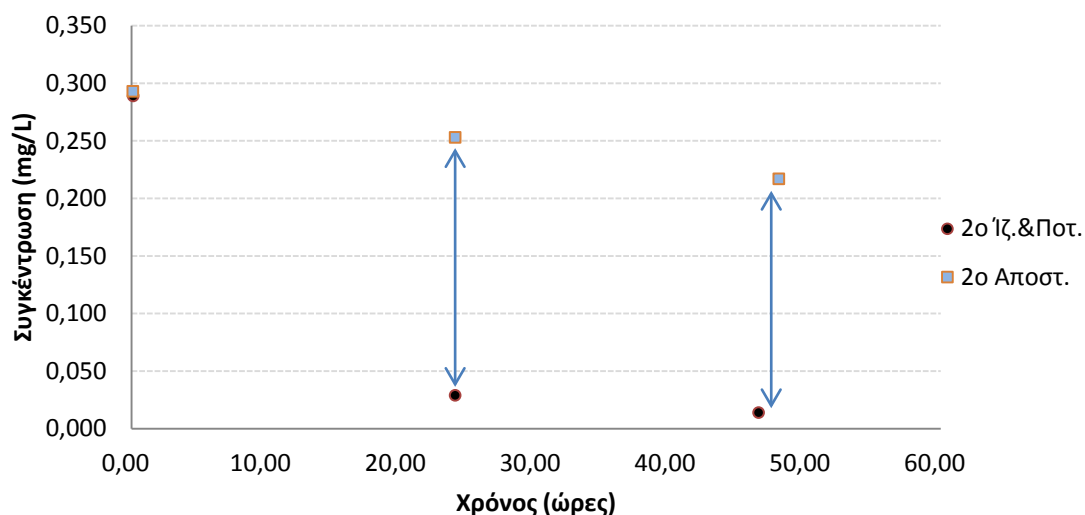
| t | DO | T | Cr(VI) | COD |
|-------|------|-------|--------|-------|
| ώρες | mg/L | °C | mg/L | mg/L |
| 0,13 | 7,59 | 23,30 | 0,289 | 25,31 |
| 24,00 | | | 0,029 | |
| 46,50 | 3,18 | 22,60 | 0,014 | 34,87 |

με το 2^ο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα

Πίνακας 4.40 Μετρήσεις 2^{ου} πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος

| t | DO | T | pH | redox | CND | Cr(VI) | COD |
|-------|------|------|------|-------|-------|--------|--------|
| ώρες | mg/L | °C | | mV | mS/cm | mg/L | mg/L |
| 0,10 | 3,43 | 25,4 | 8,92 | 152 | 1,095 | 0,293 | 58,52 |
| 24,00 | 6,92 | 20,7 | 8,51 | 122 | 1,073 | 0,253 | 152,38 |
| 48,00 | 8,38 | 17,8 | 8,47 | 80 | 1,049 | 0,217 | |

παρατηρούμε ότι



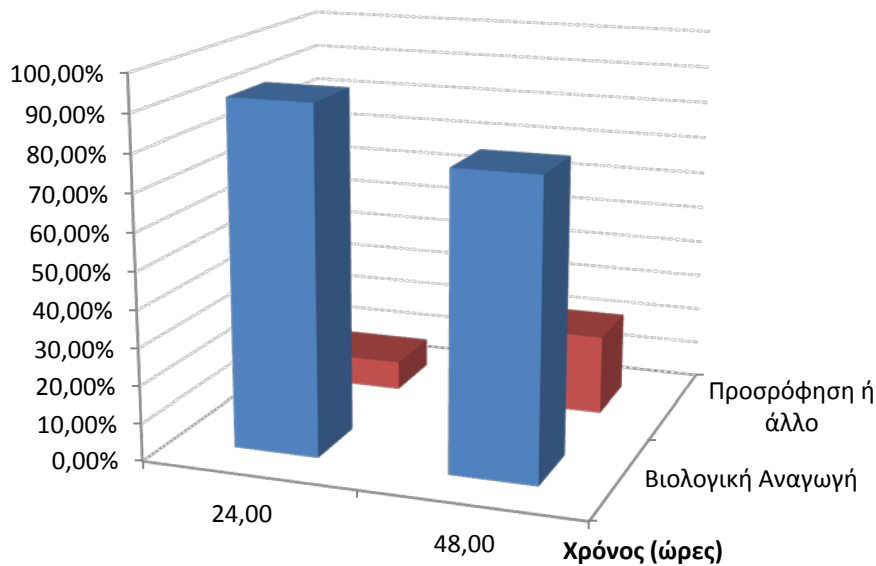
Διάγραμμα 4.34 Μεταβολή Cr(VI) στο 2^ο αερόβιο «Ιξημα και Ποτάμι» και στο 2^ο πραγματικά αποστειρωμένο σύστημα

Οπότε αν υπολογίσουμε τις διαφορές στη συγκέντρωση του Cr(VI) στις 24 και 48 ώρες:

Πίνακας 4.41 Σύγκριση 2^{ου} αερόβιου «Ιξημα και Ποτάμι» και 2^{ου} πραγματικά αποστειρωμένου συστήματος

| t | Cr(VI) | Cr(VI) | $\Delta C_{Cr(VI)}$ | Βιολογική Αναγωγή | Προσρόφηση ή άλλο |
|-------|--------------|--------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| ώρες | mg/L | mg/L | mg/L | % | % |
| | Ιξημα&Ποτάμι | πραγματικά αποστειρωμένο | | | |
| 0,10 | 0,289 | | | | |
| 24,00 | 0,029 | 0,253 | 0,224 | 92,18% | 7,82% |
| 48,00 | 0,014 | 0,217 | 0,203 | 78,68% | 21,32% |

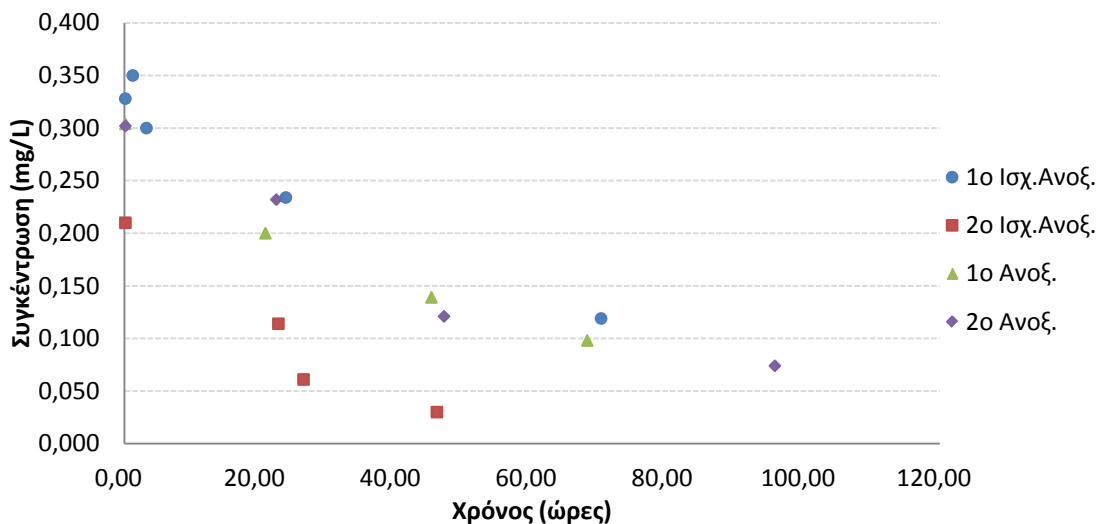
Το ποσοστό της βιολογικής αναγωγής ανέρχεται σε 92,18% στις 24 και 78,68% στις 48 ώρες στο 2^ο αερόβιο σύστημα ιξήματος και ποτάμιου νερού.



Ιστόγραμμα 4.3 Μηχανισμοί Αναγωγής Cr(VI) στο 2^ο αερόβιο σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι»

4.3.3.3 Σύγκριση των Πειραματικών Αποτελεσμάτων του Συστήματος «Ιζήμα και Ποτάμι» σε Ανοξικές και Ισχυρά Ανοξικές Συνθήκες

Στην ενότητα αυτή αντιπαραβάλλονται τα αποτελέσματα των 4 ανοξικών πειραμάτων για το σύστημα «Ιζήμα και Ποτάμι».



Διάγραμμα 4.35 Μεταβολή Cr(VI) στα 4 ανοξικά συστήματα

Οι μέσοι ρυθμοί μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) είναι:

Πίνακας 4.42 Μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) συναρτήσει της μέσης θερμοκρασίας και του μέσου διαλυμένου οξυγόνου στα ανοξικά συστήματα

| Ισχυρά Ανοξικό Ύζημα και Ποτάμι | | | | Ανοξικό Ύζημα και Ποτάμι | | | |
|---------------------------------|------|------|--------------------------|--------------------------|------|------|--------------------------|
| α/α | T | DO | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | α/α | T | DO | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ |
| | °C | mg/L | μg/L/h | | °C | mg/L | μg/L/h |
| 1° | 17,7 | 1,51 | 2,70 | 1° | 21,9 | 0,30 | 3,03 |
| 2° | 19,7 | 0,41 | 3,93 | 2° | 19,6 | 0,34 | 2,38 |

Από τη σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων προκύπτει το συμπέρασμα ότι παρουσία της ίδιας ποσότητας νιτρικών σε ένα ανοξικό σύστημα, τότε:

1. αυξανόμενης της πειραματικής θερμοκρασίας, ο ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) αυξάνεται και
2. αυξανόμενης της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου, ο ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) μειώνεται, ωστόσο
3. μεταξύ των δυο, καθοριστικότερος παράγοντας επιρροής για τη μεταβολή του Cr(VI) αποδεικνύεται η θερμοκρασία, αν παρατηρήσουμε τη διαφορά στους ρυθμούς των δυο απλά ανοξικών συστημάτων, στα οποία, για την ίδια τιμή εκκίνησης Cr(VI) και σχεδόν ταυτόσημη μέση συγκέντρωση DO, ο ρυθμός απομείωσης του Cr(VI) είναι μεγαλύτερος στο πείραμα της μεγαλύτερης κατά 1,3°C θερμοκρασίας, δηλαδή του πρώτου ανοξικού.

4.3.3.4 Σύγκριση των Πειραματικών Αποτελεσμάτων του Συστήματος «Ύζημα και Ποτάμι» σε Αερόβιες, Ανοξικές και Ισχυρά Ανοξικές Συνθήκες

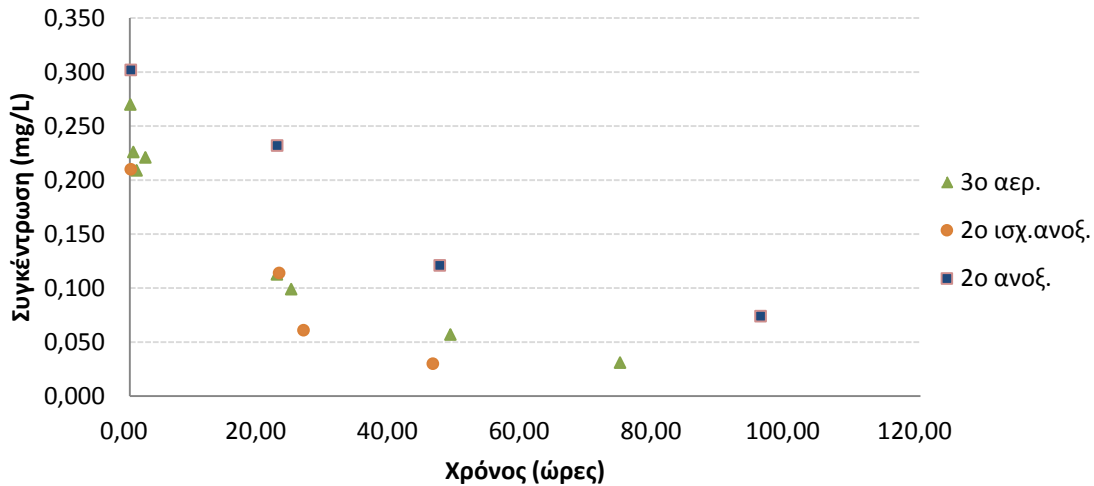
Το βασικό σύστημα το οποίο εκτελέστηκε πειραματικά σε κάθε συνθήκη ήταν το «Ύζημα και Ποτάμι». Σε αυτή την ενότητα αποτυπώνεται η συμπεριφορά του συστήματος σε συνθήκες αερόβιες, ανοξικές και ισχυρά ανοξικές.

Οι μέσοι ρυθμοί της συγκέντρωσης Cr(VI) αναγράφονται παρακάτω:

Πίνακας 4.43 Μέσοι ρυθμοί μεταβολής Cr(VI) συναρτήσει της μέσης θερμοκρασίας και του μέσου διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα «Ύζημα και Ποτάμι»

| α/α | Αερόβιες | | | Ισχυρά Ανοξικές | | | Ανοξικές | | |
|-----|----------|------|--------------------------|-----------------|------|--------------------------|----------|------|--------------------------|
| | T | DO | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | T | DO | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | T | DO | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ |
| | °C | mg/L | μg/L/h | °C | mg/L | μg/L/h | °C | mg/L | μg/L/h |
| 1° | 16,6 | 7,38 | 18,87 | 17,7 | 1,51 | 2,70 | 21,9 | 0,30 | 3,03 |
| 2° | 22,5 | 5,94 | 5,49 | 19,7 | 0,41 | 3,93 | 19,6 | 0,34 | 2,38 |
| 3° | 19,7 | 7,18 | 3,22 | | | | | | |
| 4° | 19,5 | 8,36 | 1,99 | | | | | | |

Στην ίδια θερμοκρασία (19,5 < T < 19,7 °C) και για τιμές αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου από 210 μg/L έως 302 μg/L διακρίνεται το τρίτο αερόβιο, το δεύτερο ισχυρά ανοξικό και το δεύτερο ανοξικό πείραμα.



Διάγραμμα 4.36 Μεταβολή Cr(VI) στο σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» στους 19,6°C σε αερόβιες και ανοξικές συνθήκες

Η σύγκριση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το βασικό σύστημα του ιζήματος με το ποτάμι, σε συνθήκες ισχυρά ανοξικές, τείνει να απομειώνει τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου με μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με το ρυθμό κάθε άλλης συνθήκης. Ωστόσο, επειδή το παραπάνω συμπέρασμα προκύπτει από τη σύγκριση μόλις ενός συνδυασμού πειραματικών διατάξεων, χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

4.3.3.5 Σύγκριση Μέσων Εργαστηριακών Ρυθμών Μεταβολής του Cr(VI)

Αν αντιπαραβάλλουμε τους μέσους ρυθμούς μεταβολής του εξασθενούς χρωμίου που υπολογίστηκαν σε κάθε πειραματική διαδικασία, παρατηρούμε ότι:

1. Οι υψηλότεροι ρυθμοί σημειώθηκαν σε αερόβιες συνθήκες επί των δειγμάτων που προήλθαν από την πρώτη δειγματοληψία και μάλιστα τις πρώτες ημέρες της παρουσίας τους στο εργαστήριο, δηλαδή όσο παρέμεναν φρέσκα. Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει, ότι όσο τα συστατικά του ιζήματος παραμένουν αναλλοίωτα, η δράση και η συμμετοχή τους στους μηχανισμούς αναγωγής του Cr(VI) είναι εντονότερη.
2. Αν λάβουμε υπόψη ότι το 2^ο ισχυρά ανοξικό πείραμα και τα δυο απλά ανοξικά εκτελέστηκαν με τη χρήση πολυκαιρισμένων δειγμάτων ιζήματος και νερού (47, 48, και 56 ημερών αντίστοιχα), οι ρυθμοί που επετεύχθησαν, συγκρινόμενοι και με το ρυθμό του πρώτου ισχυρά ανοξικού συστήματος, φαίνεται πως δεν υστερούν, άρα στην περίπτωση των ανοξικών συστημάτων, η νωπότητα δε διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο.
3. Στα πραγματικά αποστειρωμένα συστήματα στα οποία η βιολογική αναγωγή του Cr(VI) είναι εκμηδενισμένη, οι ρυθμοί που προκύπτουν είναι οι μικρότεροι εμφανιζόμενοι.
4. Τα ισχυρά ανοξικά συστήματα πλεονεκτούν των απλών ανοξικών ως προς τους ρυθμούς μεταβολής του Cr(VI).

Πίνακας 4.44 Μέσοι Ρυθμοί Μεταβολής Cr(VI)

| | | Αερόβια | | | | |
|----------------------|-------------------|--|--------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|
| | | Τζημα&Ποτάμι | Ποτάμι | Τζημα&Απιονισμένο Νερό | Αποστειρωμένο Τζημα&Ποτάμι | Πραγματικά Αποστειρωμένο Τζημα&Αποστειρωμένο Ποτάμι |
| α/α | Ημερομηνία | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ |
| | | μg/L/h | μg/L/h | μg/L/h | μg/L/h | μg/L/h |
| 1^ο | 3/11/2014 | 18,87 | 0,00 | 6,48 | | |
| 2^ο | 18/11/2014 | 5,49 | 0,00 | 4,60 | 4,34 | |
| 3^ο | 25/11/2014 | 3,22 | | 2,69 | | |
| 4^ο | 9/12/2014 | 1,99 | | 1,92 | | |
| 5^ο | 10/12/2014 | | | | | 2,01 |
| 6^ο | 17/12/2014 | | | | | 1,63 |
| 7^ο | 14/1/2015 | | | | | 1,26 |
| | | Ισχυρά Ανοξικά Τζημα&Ποτάμι | | | | |
| α/α | Ημερομηνία | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | | | | |
| | | μg/L/h | | | | |
| 1^ο | 23/12/2014 | 2,70 | | | | |
| 2^ο | 19/1/2015 | 3,93 | | | | |
| | | Ανοξικά Τζημα&Ποτάμι | | | | |
| α/α | Ημερομηνία | $\Delta C_{Cr}/\Delta t$ | | | | |
| | | μg/L/h | | | | |
| 1^ο | 20/1/2015 | 3,03 | | | | |
| 2^ο | 28/1/2015 | 2,38 | | | | |

4.4 Πρόβλεψη Δίαιτας Εξασθενούς Χρωμίου σε Ποτάμι

4.4.1 Ορισμός Μοντέλου Μεταβολής Συγκέντρωσης Cr(VI)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων πεδίου, η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στον ποταμό Ασωπό σε μια απόσταση 40m μειώνεται κατά 17 φορές, προσεγγίζοντας μηδενικές τιμές. Συγκεκριμένα, από την τρίτη θέση της δειγματοληψίας ως τη δεύτερη, η συγκέντρωση Cr(VI) μειώνεται από τα 169 μg/L στα 10 μg/L. Με δεδομένη την ταχύτητα του ποταμού στα 0,450m/s και την απόσταση των 40m, συνεπάγεται ότι ο χρόνος στον οποίο συμβαίνει αυτή η μείωση είναι:

$$t = \frac{x}{U_x} = \frac{40m}{0,450 \frac{m}{s}} \rightarrow t = 89s \text{ ή } t = 0,025h$$

Παράλληλα, από τα εργαστηριακά πειράματα υπό αερόβιες και ανοξικές συνθήκες εξήχθησαν μέσοι ρυθμοί μεταβολής της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου ανά σύστημα, όπως παρουσιάστηκαν στην ενότητα (4.3.3.5).

Το μοντέλο μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) επιλέχτηκε να είναι γραμμικής μορφής. Ο πειραματικός μέσος ρυθμός μεταβολής Cr(VI) αρχικά απαλλάσσεται από τη συσχέτιση του με τον πειραματικό όγκο νερού και εκφράζεται ανά μονάδα βρεχόμενης επιφάνειας μέσω της σχέσης:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t_1} = \frac{V_{\text{πειρ.}}}{E_{\text{βρεχ.επιφ.}}} * \frac{\Delta C}{\Delta t_{\text{αρχ.}}}, \left[\frac{\mu g}{m^2 h} \right]$$

όπου

$(\Delta C/\Delta t)_{\text{αρχ.}}$: ρυθμός μεταβολής του εξασθενούς χρωμίου συσχετισμένος με τον πειραματικό όγκο νερού [μg/L/h]

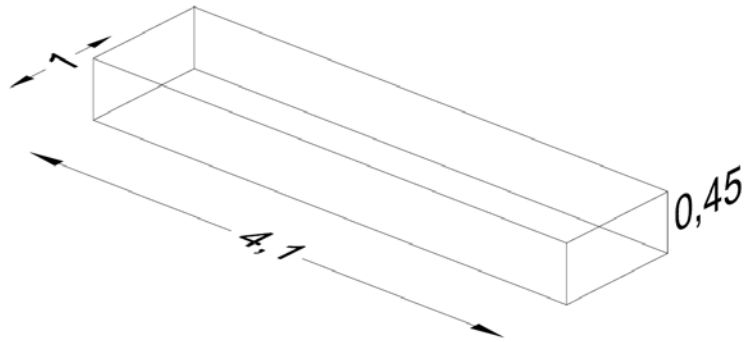
$V_{\text{πειρ.}}$: πειραματικός όγκος νερού [L]

$E_{\text{βρεχ.επιφ.}}$: εμβαδόν βρεχόμενης επιφάνειας πειραματικού συστήματος [m^2]

$(\Delta C/\Delta t)_1$: ρυθμός μεταβολής του εξασθενούς χρωμίου συσχετισμένος με τη βρεχόμενη επιφάνεια του πειραματικού συστήματος [μg/ m^2 /h]

Η αποσυσχέτιση, έπειτα, του ρυθμού μεταβολής από τη βρεχόμενη επιφάνεια γίνεται με τον πολλαπλασιασμό του με τον ανηγμένο όγκο της διατομής του ποταμού. Η διατομή του ποταμού έχει πλάτος 4,10m και βάθος 0,45m, επομένως ο όγκος της ανά μονάδα μήκους είναι:

$$V_{\text{ανηγ.}} = 4,10m \times 0,45m = 1,845 \frac{m^3}{m}$$



Εικόνα 4.1 Διατομή ποταμού

Ο ρυθμός απαλλαγμένος από την επιφάνεια υπολογίζεται ως η ποσότητα του Cr(VI) που μεταφέρει ο ποταμός στη μονάδα του χρόνου:

$$a = \frac{\Delta C}{\Delta t_1} * V_{ανηγ.}, \left[\frac{\mu g}{h} \right]$$

όπου

$(\Delta C/\Delta t)_1$: ρυθμός μεταβολής του εξασθενούς χρωμίου συσχετισμένος με τη βρεχόμενη επιφάνεια του πειραματικού συστήματος $[\mu g/m^2/h]$

$V_{ανηγ.}$: όγκος διατομής ποταμού ανά μονάδα μήκους $[m^3/m]$

a : μάζα Cr(VI) που μεταφέρει ο ποταμός διά μέσου μιας διατομής του στη μονάδα του χρόνου $[\mu g/h]$

Λαμβάνοντας διαστήματα ανά 20m, δηλαδή ανά $t=0,0123$ ώρες ή $t=44$ δευτερόλεπτα, αν πολλαπλασιάσουμε την παραπάνω ποσότητα « a » με το χρόνο t , προκύπτει η μεταφερόμενη μάζα Cr(VI) τη χρονική στιγμή t .

$$M_t = a * t, [\mu g]$$

όπου

a : μάζα Cr(VI) που μεταφέρει ο ποταμός στη μονάδα του χρόνου $[\mu g/h]$

t : χρονικό διάστημα $[h]$

M_t : μάζα Cr(VI) που μεταφέρεται μετά την πάροδο του διαστήματος t $[\mu g]$

Γνωρίζοντας ότι στην τρίτη θέση δειγματοληψίας η συγκέντρωση Cr(VI) είναι $169 \mu g/L$, η αρχική μάζα είναι

$$169 \frac{\mu g}{L} * 1845L = 311805 \mu g$$

εξασθενούς χρωμίου ανά μέτρο μήκους.

Μέσω του ισοζυγίου μάζας

$$\Delta M_t = \Delta M_{t-1} - M_t, [\mu g]$$

παρατηρούμε τη μεταβολή της μάζας του Cr(VI) με την πάροδο του χρόνου ως το σημείο μηδενισμού της ανά μέτρο μήκους του ποταμού. Ταυτόχρονα, διαιρώντας με τον ανηγμένο όγκο, αποτυπώνουμε και την εξελικτική πορεία της συγκέντρωσης Cr(VI) στο ποτάμι, που είναι και το ζητούμενο του μοντέλου:

$$C_t = \frac{M_t}{V_{\text{ανηγ.}}}, \left[\frac{\mu g}{L} \right]$$

όπου

M_t : μάζα Cr(VI) τη χρονική στιγμή t [μg]

$V_{\text{ανηγ.}}$: ανηγμένος όγκος ποταμού (=1845L)

C_t : συγκέντρωση Cr(VI) στο ποτάμι τη χρονική στιγμή t [$\mu g/L$]

4.4.2 Εκτέλεση Μοντέλου

Τα παραπάνω εκτέλεστηκαν αρχικά σε δυο σενάρια για το σύστημα «Ίζημα και Ποτάμι» ώστε να αποτυπωθεί το μέγιστο και το ελάχιστο χρονικό διάστημα εντός του οποίου γίνεται ο μηδενισμός της συγκέντρωσης Cr(VI) και να γίνει η σύγκριση με τον πραγματικό χρόνο μηδενισμού. Έπειτα εκτελέστηκαν δυο σενάρια διερευνητικού χαρακτήρα: το πρώτο έχοντας ως δεδομένη μια τριπλάσια από την πραγματική παροχή και το δεύτερο με μια υποδιπλάσια παροχή, ώστε να αποτυπωθεί η εξελικτική πορεία του Cr(VI) σε περίπτωση πλημμύρας και ξηρασίας αντίστοιχα.

1^ο Σενάριο ($\Delta C/\Delta t = 18,87 \mu g/L/h$, $Q = 0,830 m^3/s$, $V_{\text{ανηγ.}} = 1,845 m^3/m$)

Ο μέγιστος μέσος ρυθμός μεταβολής Cr(VI) σημειώθηκε στο πρώτο αερόβιο πείραμα και ήταν $18,87 \mu g/L/h$. Διαδοχικά τα βήματα της ενότητας (4.4.1) έχουν ως εξής:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t_1} = \frac{V_{\text{πειρ.}}}{E_{\text{βρεχ.επιφ.}}} * \frac{\Delta C}{\Delta t_{\text{αρχ.}}} = \frac{225mL}{0,0089m^2} * 18,87 \frac{\mu g}{L * h} = 478166 \frac{\mu g}{m^2 h}$$

$$a = \frac{\Delta C}{\Delta t_1} * V_{\text{ανηγ.}} = 478166 \frac{\mu g}{m^2 h} * 1,845 \frac{m^3}{m} = 882216 \frac{\mu g}{h}$$

Πίνακας 4.45 Εξέλιξη Cr(VI) στο ποτάμι για ρυθμό μεταβολής 18,87 µg/L/h βάσει γραμμικού μοντέλου

| x | u _x | t | C ₀ | M _t | ΔM _t | C _t |
|-----|----------------|-------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| m | m/s | h | µg/L | µg | µg | µg/L |
| 0 | 0,45 | 0,000 | 169 | 0 | 311805 | |
| 20 | | 0,012 | | 10892 | 300913 | 163 |
| 40 | | 0,025 | | 21783 | 279130 | 151 |
| 60 | | 0,037 | | 32675 | 246456 | 134 |
| 80 | | 0,049 | | 43566 | 202889 | 110 |
| 100 | | 0,062 | | 54458 | 148432 | 80 |
| 120 | | 0,074 | | 65349 | 83082 | 45 |
| 140 | | 0,086 | | 76241 | 6841 | 4 |

Όπως προκύπτει, ο μηδενισμός της συγκέντρωσης Cr(VI) πραγματοποιείται μετά από 140 μέτρα ή 0,086 ώρες, δηλαδή μετά από 5,16 λεπτά. Συγκρίνοντας με την πραγματική μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στο ποτάμι, παρατηρούμε ότι:

$$t_{\text{μηδ.ποτάμι}}=1,48\text{min} < t_{\text{μηδ.πειρ.}}=5,16\text{min}$$

Συνεπώς ακόμα και στην ακραία περίπτωση του ταχύτερου πειραματικού ρυθμού, η μεταβολή του Cr(VI) στο ποτάμι είναι 3,5 φορές ταχύτερη. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι οι υπεύθυνοι για τη μεταβολή του Cr(VI) μηχανισμοί στο ποτάμι (βιολογική αναγωγή, χημική αναγωγή, προσρόφηση) έχουν σαφώς ισχυρότερη δράση στις πραγματικές συνθήκες του πεδίου του ποταμού. Ειδικά για τον παράγοντα της προσρόφησης, η ύπαρξη χλωρίδας ακόμα και εντός της κοίτης του ποταμού (καλαμιές κ.α.) φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη μεταβολή του Cr(VI) από θέση σε θέση. Ταυτόχρονα, όμως, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι η απόσταση των 40m στο πεδίο, ενδεχομένως να μην είναι αρκετή ώστε τα όμβρια ύδατα να αναμειχθούν πλήρως με το ποτάμιο νερό, δηλαδή να βρισκόμαστε ακόμα εντός της ζώνης μίξης-αραιώσης.

2^ο Σενάριο ($\Delta C/\Delta t=1,99 \mu\text{g/L/h}$, $Q = 0,830 \text{ m}^3/\text{s}$, $V_{\text{ανηγ.}} = 1,845 \text{ m}^3/\text{m}$)

Ο ελάχιστος μέσος ρυθμός μεταβολής Cr(VI) σημειώθηκε στο τέταρτο αερόβιο πείραμα και ήταν 1,99 µg/L/h. Διαδοχικά τα βήματα της ενότητας (4.4.1) έχουν ως εξής:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t_1} = \frac{V_{\text{πειρ.}}}{E_{\text{βρεχ.επιφ.}}} * \frac{\Delta C}{\Delta t_{\text{αρχ.}}} = \frac{225\text{mL}}{0,0089\text{m}^2} * 1,99 \frac{\mu\text{g}}{\text{L} * \text{h}} = 78852 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^2\text{h}}$$

$$a = \frac{\Delta C}{\Delta t_1} * V_{\text{ανηγ.}} = 78852 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^2\text{h}} * 1,845 \frac{\text{m}^3}{\text{m}} = 145482 \frac{\mu\text{g}}{\text{h}}$$

Πίνακας 4.46 Εξέλιξη Cr(VI) στο ποτάμι για ρυθμό μεταβολής 1,99 µg/L/h βάσει γραμμικού μοντέλου

| x | u _x | t | C ₀ | ΔM _t | M _t | C _t |
|-----|----------------|-------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| m | m/s | h | µg/L | µg | µg | µg/L |
| 0 | 0,45 | 0 | 169 | 0 | 311805 | |
| 20 | | 0,012 | | 1796 | 310009 | 168 |
| 40 | | 0,025 | | 3592 | 306417 | 166 |
| 60 | | 0,037 | | 5388 | 301029 | 163 |
| 80 | | 0,049 | | 7184 | 293844 | 159 |
| 100 | | 0,062 | | 8980 | 284864 | 154 |
| 120 | | 0,074 | | 10776 | 274087 | 149 |
| 140 | | 0,086 | | 12573 | 261515 | 142 |
| 160 | | 0,099 | | 14369 | 247146 | 134 |
| 180 | | 0,111 | | 16165 | 230982 | 125 |
| 200 | | 0,123 | | 17961 | 213021 | 115 |
| 220 | | 0,136 | | 19757 | 193264 | 105 |
| 240 | | 0,148 | | 21553 | 171711 | 93 |
| 260 | | 0,160 | | 23349 | 148362 | 80 |
| 280 | | 0,173 | | 25145 | 123217 | 67 |
| 300 | | 0,185 | | 26941 | 96276 | 52 |
| 320 | | 0,198 | | 28737 | 67539 | 37 |
| 340 | | 0,210 | | 30533 | 37005 | 20 |
| 360 | | 0,222 | | 32329 | 4676 | 3 |

Όπως προκύπτει, ο μηδενισμός της συγκέντρωσης Cr(VI) πραγματοποιείται μετά από 360 μέτρα ή 0,222 ώρες, δηλαδή μετά από 13,32 λεπτά. Συγκρίνοντας με την πραγματική μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στο ποτάμι, παρατηρούμε ότι:

$$t_{\text{μηδ.ποτάμι}}=1,48\text{min} < t_{\text{μηδ.πειρ.}}=13,32\text{min}$$

Στην περίπτωση, δηλαδή, του βραδύτερου πειραματικού ρυθμού, η μεταβολή του Cr(VI) στο ποτάμι είναι 9 φορές ταχύτερη από την αντίστοιχη στο πείραμα εργαστηριακής κλίμακας.

Συναξιολόγηση

Το διάστημα, επομένως, μέσα στο οποίο θα γινόταν ο μηδενισμός της συγκέντρωσης Cr(VI) στο ποτάμι σύμφωνα με το μοντέλο θα ήταν από από τα 140 ως τα 360 μέτρα ή από τα 5,16 ως τα 13,32 λεπτά. Οι πραγματικές συνθήκες (διαρκής ανανέωση ιζήματος, συνεχής παροχή νερού, ισχυρά αερόβιες συνθήκες, επαφή νερού με χλωρίδα και ηλιοφάνεια), ωστόσο, επιβάλλουν μια απομείωση που είναι από 3,5 έως 9 φορές ταχύτερη, αποδεικνύοντας ότι οι υπεύθυνοι για τη μεταβολή του Cr(VI) μηχανισμοί (βιολογική αναγωγή, χημική αναγωγή, προσρόφηση) έχουν σαφώς ισχυρότερη δράση σε συνθήκες πεδίου. Φυσικά, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι η απόσταση των 40m στο πεδίο από το σημείο μίξης-αραιώσης ως την τελευταία κατάντη θέση δειγματοληψίας, ενδεχομένως να μην είναι αρκετή ώστε τα όμβρια ύδατα να αναμειχθούν πλήρως με το ποτάμιο νερό, δηλαδή να βρισκόμαστε ακόμα

εντός της ζώνης μίξης-αραιώσης, στην οποία η μετρούμενη συγκέντρωση Cr(VI) πιθανώς να διαφοροποιείται από θέση σε θέση.

3^ο Σενάριο ($\Delta C/\Delta t=18,87 \mu\text{g/L/h}$, $Q_{\text{πλημ.}}=2,490 \text{ m}^3/\text{s}$, $V_{\text{ανηγ.}}=2,767 \text{ m}^3/\text{m}$)

Στην περίπτωση της πλημμυρικής παροχής $Q = 2,490 \text{ m}^3/\text{s}$, το βάθος ροής αυξάνεται κατά εκτίμηση στα $0,675\text{m}$, οπότε ο ανηγμένος όγκος μιας διατομής του ποταμού αυξάνεται σε $V_{\text{ανηγ.}} = 2,767 \text{ m}^3/\text{m}$ και η ταχύτητα εκτιμάται ότι διπλασιάζεται σε $u_x = 0,900 \text{ m/s}$ σε σχέση με τις μετρήσεις πεδίου.

Ο μέσος ρυθμός μεταβολής Cr(VI) που επιλέχθηκε ήταν ο μέγιστος πειραματικός που σημειώθηκε στο πρώτο αερόβιο πείραμα ($18,87 \mu\text{g/L/h}$), καθώς από την εκτέλεση των δυο πρώτων σεναρίων αποδείχτηκε ότι το μοντέλο υστερεί ως προς τη μεταβολή του Cr(VI) σε σχέση με την πραγματικότητα. Διαδοχικά τα βήματα της ενότητας (4.4.1) έχουν ως εξής:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t_1} = \frac{V_{\text{πειρ.}}}{E_{\text{βρεχ.επιφ.}}} * \frac{\Delta C}{\Delta t_{\text{αρχ.}}} = \frac{225\text{mL}}{0,0089\text{m}^2} * 18,87 \frac{\mu\text{g}}{\text{L} * \text{h}} = 478166 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^2\text{h}}$$

$$a = \frac{\Delta C}{\Delta t_1} * V_{\text{ανηγ.}} = 478166 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^2\text{h}} * 2,767 \frac{\text{m}^3}{\text{m}} = 1322926 \frac{\mu\text{g}}{\text{h}}$$

Πίνακας 4.47 Εξέλιξη Cr(VI) στο ποτάμι σε περίπτωση πλημμυρικής παροχής

| x | u_x | t | C_0 | M | ΔM | C |
|-----|-------|-------|-----------------|---------------|---------------|-----------------|
| m | m/s | h | $\mu\text{g/L}$ | μg | μg | $\mu\text{g/L}$ |
| 0 | 0,900 | 0,000 | 169 | 0 | 467567 | |
| 20 | | 0,006 | | 8166 | 459400 | 166 |
| 40 | | 0,012 | | 16332 | 443068 | 160 |
| 60 | | 0,019 | | 24499 | 418569 | 151 |
| 80 | | 0,025 | | 32665 | 385905 | 139 |
| 100 | | 0,031 | | 40831 | 345073 | 125 |
| 120 | | 0,037 | | 48997 | 296076 | 107 |
| 140 | | 0,043 | | 57163 | 238913 | 86 |
| 160 | | 0,049 | | 65330 | 173583 | 63 |
| 180 | | 0,056 | | 73496 | 100087 | 36 |
| 200 | | 0,062 | | 81662 | 18425 | 7 |

Όπως προκύπτει, ο μηδενισμός της συγκέντρωσης Cr(VI) πραγματοποιείται μετά από 200 μέτρα ή 0,062 ώρες, δηλαδή μετά από 3,72 λεπτά. Συγκρίνοντας με τη μεταβολή του 1^{ου} σεναρίου και την πραγματική μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στο ποτάμι, παρατηρούμε ότι:

$$t_{\text{μηδ.ποτάμι}}=1,48\text{min} < t_{\text{πλημ.}}=3,72\text{min} < t_{\text{μηδ.1ου σεν.}}=5,16\text{min}$$

Στην περίπτωση πλημμύρας, δηλαδή, το μοντέλο προβλέπει μια ταχύτερη κατά 38,7% μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) σε σχέση με το αποτέλεσμα του 1^{ου} σεναρίου, ωστόσο ο ρυθμός αυτός είναι 2,5 φορές βραδύτερος του πραγματικού.

4^ο Σενάριο ($\Delta C/\Delta t=18,87 \mu\text{g/L/h}$, $Q_{\xi\eta\rho.}=0,415 \text{ m}^3/\text{s}$, $V_{\text{ανηγ.}}=1,186 \text{ m}^3/\text{m}$)

Στην περίπτωση της παροχής ξηρασίας $Q = 0,415 \text{ m}^3/\text{s}$, το βάθος ροής μειώνεται κατά εκτίμηση στα 0,290m, οπότε ο ανηγμένος όγκος μιας διατομής του ποταμού μειώνεται σε $V_{\text{ανηγ.}} = 1,186 \text{ m}^3/\text{m}$ και η ταχύτητα σε $u_x = 0,350 \text{ m/s}$ σε σχέση με τις μετρήσεις πεδίου.

Ο μέσος ρυθμός μεταβολής Cr(VI) που επιλέχτηκε ήταν ο μέγιστος πειραματικός που σημειώθηκε στο πρώτο αερόβιο πείραμα (18,87 $\mu\text{g/L/h}$), καθώς από την εκτέλεση των δυο πρώτων σεναρίων αποδείχτηκε ότι το μοντέλο υστερεί ως προς τη μεταβολή του Cr(VI) σε σχέση με την πραγματικότητα. Διαδοχικά τα βήματα της ενότητας (4.4.1) έχουν ως εξής:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t_1} = \frac{V_{\text{πειρ.}}}{E_{\beta\rho\epsilon\chi.\epsilon\pi\iota\phi.}} * \frac{\Delta C}{\Delta t_{\alpha\rho\chi.}} = \frac{225\text{mL}}{0,0089\text{m}^2} * 18,87 \frac{\mu\text{g}}{\text{L} * \text{h}} = 478166 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^2\text{h}}$$

$$a = \frac{\Delta C}{\Delta t_1} * V_{\text{ανηγ.}} = 478166 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^2\text{h}} * 1,186 \frac{\text{m}^3}{\text{m}} = 566968 \frac{\mu\text{g}}{\text{h}}$$

Πίνακας 4.48 Εξέλιξη Cr(VI) σε ποτάμι σε περίπτωση ξηρασίας

| x | u _x | t | C ₀ | M | ΔM | C |
|-----|----------------|-------|----------------|-------|--------|------|
| m | m/s | h | μg/L | μg | μg | μg/L |
| 0 | 0,350 | 0,000 | 169 | 0 | 200386 | |
| 20 | | 0,016 | | 8999 | 191386 | 161 |
| 40 | | 0,032 | | 17999 | 173387 | 146 |
| 60 | | 0,048 | | 26998 | 146389 | 123 |
| 80 | | 0,063 | | 35998 | 110391 | 93 |
| 100 | | 0,079 | | 44997 | 65393 | 55 |
| 120 | | 0,095 | | 53997 | 11396 | 10 |

Όπως προκύπτει, ο μηδενισμός της συγκέντρωσης Cr(VI) πραγματοποιείται μετά από 120 μέτρα ή 0,095 ώρες, δηλαδή μετά από 5,70 λεπτά. Συγκρίνοντας με τη μεταβολή του 1^{ου} σεναρίου και την πραγματική μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στο ποτάμι, παρατηρούμε ότι:

$$t_{\text{μηδ.ποτάμι}}=1,48\text{min} < t_{\text{μηδ.1ου σεν.}}=5,16\text{min} < t_{\xi\eta\rho.}=5,70\text{min}$$

Στην περίπτωση ξηρασίας, δηλαδή, το μοντέλο προβλέπει μια βραδύτερη κατά 10,4% μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) σε σχέση με το αποτέλεσμα του 1^{ου} σεναρίου, ωστόσο ο ρυθμός αυτός είναι και 3,85 φορές βραδύτερος του πραγματικού.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση των μηχανισμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμιο σύστημα και ο προσδιορισμός της εξελικτικής πορείας του. Στο πλαίσιο αυτής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό το καθεστώς αερόβιων και ανοξικών συνθηκών σε συστήματα ιζήματος με νερό. Σε κάθε σύστημα γινόταν προσθήκη ποσότητας διαλύματος εξασθενούς χρωμίου ώστε η αρχική του συγκέντρωση να ανέλθει στα 300 $\mu\text{g/L}$ και να γίνει λήψη 4 τουλάχιστων δειγμάτων προς μέτρηση ώστε να αποτυπωθεί αξιόπιστα η μεταβολή, να υπολογιστεί ένας μέσος ρυθμός απομείωσης Cr(VI) και να προσδιοριστούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες αυτή πραγματοποιείται. Ταυτόχρονα, η ανάλυση των δειγμάτων που ελήφθησαν από την περιοχή μελέτης του ποταμού Ασωπού, αποτύπωσε την ποιοτική κατάσταση των υδάτων του ποταμού αλλά και το χωροχρονικό πλαίσιο στο οποίο πραγματοποιείται η μεταβολή του εξασθενούς. Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων και της ανάλυσης των δειγμάτων πεδίου.

Οι μετρήσεις πεδίου υποδεικνύουν τα εξής:

1. Είτε πρόκειται για τα ύδατα του κυρίως ποταμού είτε πρόκειται για τα ύδατα του ρυακιού ομβρίων, οι επικρατούσες συνθήκες είναι ισχυρά αερόβιες εφόσον η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου είναι υψηλή σε κάθε θέση. Η ελάχιστη καταγεγραμμένη τιμή του DO είναι 9,91 mg/L , που ξεπερνά σε κάθε περίπτωση το κατώτερο όριο των 5 mg/L που θέτουμε για τη διατήρηση των αερόβιων συνθηκών στα εργαστηριακά συστήματα που θέτουμε προς πειραματισμό.
2. Η παροχή του αγωγού ομβρίων είναι μικρή και, ειδικά, κατά τις ξηρότερες περιόδους η διατομή του ρυακιού ομβρίων εκμηδενίζεται, με αποτέλεσμα η περιοχή να μετατρέπεται σε έλος και σε σημεία με μηδενική κλίση να συσσωρεύονται όμβρια νερά πλούσια σε χρώμιο και νιτρικά ιόντα, που αποτελούν εστίες ρύπανσης.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων, όπως αυτά προήλθαν από την περιοχή μελέτης, οδηγούν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Γίνεται άμεση διαπίστωση της έντονης σημειακής ρύπανσης από εξασθενές χρώμιο στο σημείο εκβολής του αγωγού ομβρίων, με την τιμή της συγκέντρωσής του να μετράται περίπου 350 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του Cr(VI) στα ύδατα του ποταμού τα οποία έρχονται από τα ανάντη.
2. Κατά μήκος του ρυακιού ομβρίων η συγκέντρωση του Cr(VI) δε μεταβάλλεται σημαντικά, με αποτέλεσμα στο ποτάμι να καταλήγει το μεγαλύτερο ποσοστό του ρύπου.
3. Στο σημείο μίξης-αραιώσης του ρυακιού ομβρίων με το ποτάμι, το Cr(VI) αραιώνεται κατά περίπου 25 φορές, ωστόσο διατηρεί ακόμα μια σημαντική

τιμή. Το γεγονός ότι βρισκόμαστε εντός της ζώνης αραιώσης-μίξης, επιτρέπει διαφοροποιήσεις στις μετρούμενες συγκεντρώσεις Cr(VI) λόγω των μη ομογενοποιημένων υδάτων.

4. Από τη συμβολή του ρυακιού ομβρίων με το ποτάμι ως τη δεύτερη θέση δειγματοληψίας 30m νοτιότερα, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου μειώνεται 17 φορές, αποδεικνύοντας τη χρονικά σύντομη απομείωση της τιμής της, η οποία ωστόσο μπορεί να αποδοθεί στην ημιτελή ομογενοποίηση των υδάτων του ποταμού με τα όμβρια στο σύντομο αυτό χωρικό διάστημα.
5. Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου σε όλες τις θέσεις είναι αισθητή και με διπλάσια συγκέντρωση στην εκβολή του αγωγού των ομβρίων σε σχέση με το κυρίως ποτάμι. Η παρουσία νιτρικών ιόντων υποδηλώνει ότι στα όμβρια ύδατα που μεταφέρει ο αγωγός έχουν εισχωρήσει βιομηχανικά απόβλητα ανόργανης φύσεως ή ποσότητες λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων που έχουν εκπλυθεί με τη συμβολή της βροχής από τους αγρούς.
6. Οι υψηλές τιμές αγωγιμότητας στα όμβρια ύδατα του ρυακιού συνεπάγονται την αυξημένη παρουσία ιόντων, όπως είναι τα νιτρικά, και είναι ένας δείκτης της επικρατούσας ρύπανσης.
7. Οι μικρές τιμές συγκέντρωσης χημικώς διαλυμένου οξυγόνου στο ρυάκι ομβρίων σε συνδυασμό με τα αυξημένα νιτρικά αλλά, κυρίως, την αυξημένη τιμή της αγωγιμότητας υποδεικνύουν ότι τα νερά του αγωγού δεν είναι υγρά απόβλητα με οργανικές ενώσεις (όπως τα λύματα), αλλά νερά στα οποία έχουν υπεισέλθει ποσότητες αποβλήτων ανόργανης φύσεως.

Οι πειραματικές διαδικασίες εργαστηριακής κλίμακας συγκλίνουν στα εξής συμπεράσματα:

1. Ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αντίθετα, όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς, ο ρυθμός φθίνει.
2. Το νερό του ποταμού μόνο του ως σύστημα δε διαθέτει αφενός τους κατάλληλους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς που μέσω του μεταβολισμού τους ενδεχομένως να απομάκρυναν το Cr(VI) και αφετέρου τους χημικούς παράγοντες ώστε με τη συμβολή τους (μέσω χημικής αντίδρασης) να πραγματοποιηθεί η φυσικοχημική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Ισοδύναμα, η ύπαρξη του ιζήματος είναι αυτή η οποία καθιστά την απομείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) δυνατή.
3. Σε ανοξικές συνθήκες, είτε σε συστήματα με σημαντική συγκέντρωση νιτρικών είτε σε συστήματα με μικρότερες συγκεντρώσεις, αυξανόμενης της πειραματικής θερμοκρασίας, ο ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) αυξάνεται και αυξανόμενης της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου, ο ρυθμός μεταβολής του Cr(VI) μειώνεται, ωστόσο μεταξύ των δυο, καθοριστικότερος παράγοντας επιρροής για τη μεταβολή του Cr(VI) αποδεικνύεται η θερμοκρασία.
4. Στα συστήματα που τέθηκαν προς πειραματισμό υπό αερόβιες συνθήκες, στα οποία έγιναν περισσότερες από μια μετρήσεις το πρώτο τετράωρο της

εκτέλεσης του πειράματος, παρατηρήθηκε μια αδράνεια ως προς την έναρξη της μείωσης της συγκέντρωσης Cr(VI). Η χρονική αυτή υστέρηση αφενός ενδέχεται να οφείλεται στο χρονικό διάστημα που απαιτείται ώστε να εκπλυθούν μικροοργανισμοί και λοιποί αναγωγικοί παράγοντες από το ίζημα προς τη μάζα του νερού και αφετέρου αποτελεί ένδειξη της διαδικασίας εγκλιματισμού των μικροοργανισμών του βιολογικού συστήματος, ειδικά αν ληφθεί υπόψη ότι το ίζημα από τη στιγμή της συλλογής του και μέχρι και την έναρξη της εκάστοτε πειραματικής διαδικασίας παρέμενε σφραγισμένο σε βαρέλι εντός θαλάμου συντήρησης χωρίς να βρίσκεται σε επαφή με το ποτάμιο νερό και χωρίς να ανανεώνεται, αντίθετα με τις πραγματικές συνθήκες πεδίου.

5. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σε όλα τα συστήματα που τέθηκαν προς πειραματισμό, ακολουθεί εκθετική κατανομή, ένδειξη ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της απομείωσης του Cr(VI) οφείλεται σε βιολογική αναγωγή. Ειδικότερα, η σύγκριση μεταξύ των πραγματικά αποστειρωμένων συστημάτων και των συστημάτων ιζήματος και ποτάμιου νερού, υπέδειξε ότι η μεταβολή του Cr(VI) οφείλεται κατά 84,24% στις 24 ώρες και κατά 64,92% στις 48 ώρες του πειράματος στο μηχανισμό της βιολογικής αναγωγής.
6. Η διαδικασία τοποθέτησης του μη επιβαρυσμένου με εξασθενές χρώμιο αποστειρωμένου συστήματος με ίζημα και απιονισμένο νερό σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον, έδωσε μια εκρόφηση Cr(VI) της τάξεως των 130 μg/L στις 24 ώρες και υπέδειξε αφενός ότι το ίδιο το ίζημα έχει τη δυνατότητα να προσροφά σημαντικές ποσότητες Cr(VI) και αφετέρου ότι ερχόμενο από την περιοχή μελέτης, είναι ήδη επιβαρυσμένο με 130 μg/L Cr(VI).
7. Το γραμμικό μοντέλο που υιοθετήθηκε για την προσομοίωση της μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στο ποτάμι, έδειξε πως ακόμα και με δεδομένο τον ταχύτερο πειραματικό ρυθμό απομείωσης, η μεταβολή του Cr(VI) είναι κατά 3,5 φορές ταχύτερη στο ποτάμι, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στην ενίσχυση των υπεύθυνων για τη μεταβολή μηχανισμών από τις πραγματικές συνθήκες πεδίου (διαρκής ανανέωση ιζήματος, συνεχής παροχή νερού, ισχυρά αερόβιες συνθήκες, επαφή νερού με χλωρίδα και ηλιοφάνεια) ή και στην ημιτελή ομογενοποίηση των υδάτων του ποταμού με τα όμβρια, καθώς το τελευταίο κατάντη δείγμα ελήφθη στα 40m μετά το σημείο αραίωσης-μίξης, εντός της ζώνης μίξης των 41m.

Οι δράσεις που προτείνονται προς μελλοντική διερεύνηση είναι οι ακόλουθες:

1. Εκτέλεση πειραματικών συστημάτων με μόνο συστατικό το νερό που δύναται να εξαχθεί από τη μάζα του ιζήματος, ώστε να προσδιοριστεί αν διαθέτει τους απαραίτητους αναγωγικούς παράγοντες που θα οδηγήσουν στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.
2. Μεταβολή της αναλογίας ιζήματος και νερού εντός πειραματικού συστήματος, ώστε να προσδιοριστεί η ελάχιστη ποσότητα ιζήματος που μπορεί να συμβάλει στη μεταβολή της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης.

3. Λήψη δείγματος νερού και ιζήματος από το ποτάμι σε απόσταση μεγαλύτερη της έκτασης της ζώνης αραίωσης-μίξης του ποτάμιου νερού με τα όμβρια (δηλαδή σε απόσταση μεγαλύτερη των 50-100 μέτρων με δεδομένο το πλάτος του ποταμού στα 4,10m), ώστε τα συστατικά του νερού να είναι πλήρως ομογενοποιημένα και επομένως η αποτύπωση της εξελικτικής πορείας του εξασθενούς χρωμίου να αποκτήσει μεγαλύτερο βαθμό αξιοπιστίας.
4. Επέκταση του μοντέλου πρόβλεψης της εξελικτικής πορείας της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμι, με την εισαγωγή περισσότερων παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία και η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στα ύδατα.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

Ξενόγλωσσες

Amacher, M. C. & Baker, D. E., 1982. *Redox reactions involving chromium, plutonium and manganese in soils*

Bartlett, R. & James, B., 1979. Oxidation J. envir. Qual. 8. In: *Behavior of chromium in soils*, pp. 31-35.

Beaumont, 2008. OEHHA Draft Public Health Goal for Hexavalent Chromium in Drinking Water.

Brand, R. και συν., 2004. *EPER Review Report*

Chrysochoou, M. και συν., 2009. Use of micro X-Ray Absorption Spectroscopy and Diffraction to Delineate Cr(VI) speciation in COPR. *Global NEST Journal*, 3(11), pp. 318-324.

Department of Chemistry, University of Athens, 2013. *Department of Chemistry : University of Athens*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm

Department of Environmental Health and Safety, 2008. Disinfectants and sterilization methods. Στο: *Biosafety-EMS.Disinfectants & Sterilization Methods.12_08.*, University of Colorado, pp. 1-20.

Dept.of Water Management, 2011. *Enhanced Monitoring for Hexavalent Chromium (Chromium-6)*, Σικάγο

Dermatas, D. και συν., 2006. Ettringite-induced heave in chromite ore processing residue (CORP) upon ferrous sulphate treatment. Στο: *Environ.Scienc.Technol.*, pp. 5786-5792.

Dermatas, D. και συν., 2012. *Technical Report Deliverable 4.1: Groundwater quality and anthropogenic pollution in Asopos river basin according to existing data, CHARM:Chromium in Asopos groundwater system: remediation technologies and measures*

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*, 15 April, Issue 250-251, pp. 272-291.

EPA, 2000. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html#ref7>

[Πρόσβαση 11/1/2015].

EPA, 2000. *In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium*

EPA, 2008. *MAXIMUM CONTAMINANT LEVELS AND REGULATORY DATES FOR DRINKING WATER*. [Ηλεκτρονικό]

Available at:

<http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Documents/DWdocuments/EPAandCD PH-11-28-2008.pdf>

[Πρόσβαση 12 1 2015].

Environmental protection Agency (2008), Aerobic Aquatic Metabolism. Harmonised Test Guidelines OPPTS 835.4300. EPA 712-C-08-018

Fendorf, S. C. & Zasoski, R., 1992. Chromium(III) Oxidation by δ -MnO₂. In: *Characterization Environmental Science Technology*, pp. 79-85.

Gerardi, M., 2010. *Troubleshooting the Sequencing Batch Reactor.*, John Wiley & Sons, Inc..

Greenwood, N. N. & Earnshaw, A., 1997. *Chemistry of the Elements*. 2nd Edition ed.:Butterworth-Heinemann.

Guertin, J., Jacobs, J. A. & Avakian, C. P., 2005. *Chromium (VI) Handbook*, CRC Press.

IARC, 1990, 2012. *Chromium and chromium compounds. In Chromium, Nickel and Welding. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*. Λυόν, Γαλλία, s.n., pp. 49-256, 148-167.

Ignatiadis, I. και συν., 2005. *Development and in situ implementation of a chemical process for immobilisation of the chromate contained in an industrial ground*. Bordeaux, pp. 2555-2564.

ISO, 2005. www.iso.org. [Ηλεκτρονικό]

Available at: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=34815

[Πρόσβαση 18 1 2015].

ISO, 2006. www.iso.org. [Online]

Available at: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:33845:en>

[Accessed 18 1 2015].

Kimbrough, D. E. C., Winer, Y., Creelman, A. M. & Mabuni, L., 1999. *A Critical Assessment of Chromium in the Environment*, Clayton.

Kotas, J. & Stasicka, Z., 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Στο: *Environmental Pollution*. s.l.:Elsevier Science Ltd., pp. 263-283.

Kumpiene, J. et al., 2006. *Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil*.

Lenntech, 2015. *Water Conductivity*. [Online]

Available at: <http://www.lenntech.com/applications/ultrapure/conductivity/water-conductivity.htm>

[Accessed 4 2 2015].

Motzer, W. E., 2005. Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds. In: J. Guertin, C. P. Avakian & J. A. Jacobs, eds. *Chromium(VI) Handbook*. CRC Press, pp. 23-91.

NIOSH, 2013. *Hazmat-Alternatives.com*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US-OSHA_Cr6PEL.php
[Πρόσβαση 11 1 2015].

Nriagu, J. O., 1988. *Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron*, Berkeley, California, USA

NSW, 2011. <http://www.epa.nsw.gov>. [Ηλεκτρονικό]
Available at:
<http://www.epa.nsw.gov.au/resources/air/StocktonSamplingResults9to12Aug11rev3Feb12.pdf>
[Πρόσβαση 12 1 2015].

NTUA, 1990. *Χρόμιο, Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά*.
[Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>
[Πρόσβαση 8 1 2015].

OSHA, 2006. *Health effects of hexavalent chromium*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>
[Πρόσβαση 11 1 2015].

Pettine, M. et al., 1998. The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 62 ed., pp. 1509-1519.

Puls, R., Paul, C. & Powell, R., 1999. *The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromatecontaminated groundwater: a field test*. *Appl. Geochem.*

Rai, D., Sass, M. B. & Moore, A. D., 1987. Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. Στο: *Inorganic Chemistry*, pp. 345-349.

Richard, F. C. & Bourg, A. C., 1991. *Aqueous geochemistry of chromium: A review*

Rodriguez, R., 2011. Toxic Metal Found in Chicago Drinking Water. *NBC Chicago*, 6 August.

Schroeder, D. C. & Lee, G. F., 1975. Potential transformations of chromium in natural waters. Στο: *Water air soil pollution*, pp. 355-365.

Shanker, A., Cervantes, C., Loza-Tavera, H. & Avudainayagam, S., 2005. Chromium toxicity in plants. Στο: 31 επιμ. s.l.:Environmental International, pp. 739-753.

Shen, H. & Wang, Y. T., 1995. *Hexavalent chromium reduction in two stage bioreactor system*, *J.Environmental Engineering*.

Stanin, F. & Pirmnie, M., 2004. The transport and the fate of Cr(VI) in the environment. pp. 161-212.

Taylor, O. C., 1997. *In-situ Reduction of Hexavalent Chromium by Electromediation with Ferrous Iron*

Therealnews, 2013. Environmental crusader Erin Brockovich is investigating contaminated well water in Midland, Texas. *Therealnews.com*, 5 12.

Vasilatos, C., Mergemi, I., Economoy-Eliopoulos, M. & Mitsis, I., 2008. Hexavalent chromium and toxic elements in natural waters in the Thiva - Tanagra - Malakasa Basin. *Hellenic Journal of Geosciences*, pp. 43, 57-66.

Velma, V., Vutukuru, S. & Tchounwou, P., 2010. *Ecotoxicology of Hexavalent Chromium in Freshwater Fish: A Critical Review*, s.l.: National Library of Medicine.

Zayed, A., Lytle, C., Qian, J. & Terry, N., 1998. *Chromium accumulation, translocation and chemical specialization in vegetable crops*, Planta

Zayed, A. & Terry, N., 2003. *Chromium in the environment: factors affecting biological remediation*

Zhang, J. D. & Li, S., 1987. *Cancer mortality in a Chinese population exposed to hexavalent chromium in water*, JinZhou City, Liao-Ning Province, China

Ελληνικές

Βικιπαίδεια, 2015. *ΒΙΚΙΠΑΙΔΕΙΑ Η ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ*.

[Ηλεκτρονικό], *Χρώμιο*

Available at:

<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%8E%CE%BC%CE%B9%CE%BF>

[Πρόσβαση 3 1 2015].

Γιαννόπουλος, Π. & Γκιντώνη, Ε., 2008. *Αναγνωριστική Υδρογεωλογική – Υδροχημική Έρευνα Ποιοτικής Επιβάρυνσης των Υπόγειων νερών της Ευρύτερης περιοχής της Λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας*, Αθήνα: ΙΓΜΕ.

Δρακόπουλος, Β., 2012. *Διερεύνηση των τεχνικών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα*, Αθήνα

Ένωση Ελλήνων Χημικών (ΕΕΧ), 2007. *Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <http://asopossos.files.wordpress.com/2007/12/enosiellinonximikon-chromiuminfo27112007.pdf>

[Πρόσβαση 2015].

Θωμαΐδης, Ν., Βαλαβανίδης, Θ. & Ευσταθίου, Κ., 2007. *chem.uoa.gr*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm

[Πρόσβαση Ιανουάριος 2015].

Καλογήρου, Μ. και συν., 2013. *Χρώμιο στο Περιβάλλον*, Αθήνα

Κατσίρη, Α., 2009. *Επεξεργασία Πόσιμου Νερού*

Λαούδη, Ι., 2011. *Αποτίμηση του κόστους ρύπανσης των νερών της λεκάνης του Ασωπού με τη μέθοδο της αποτρεπτικής συμπεριφοράς*, Αθήνα

Παναγιωτάκης, Η. και συν., 2012. *Διερεύνηση της Παρουσίας Γηγενούς Χρωμίου στο Υπόγειο Νερό της Ελλάδας χρησιμοποιώντας Διαθέσιμα και νέα Δεδομένα*. Σκιάθος, 1ο Περιβαλλοντολογικό Συνέδριο Θεσσαλίας.

Παντέλογλου, Α. Π., 2007. *Εξασθενές χρώμιο και υγεία : τα δεδομένα*. Σειρά Περιβάλλον/Αειφόρα Βιώσιμη Ανάπτυξη επιμ. Οινόφυτα Βοιωτίας: Έκδοση του Ινστιτούτου Αειφόρου Ανάπτυξης και Πολιτισμού (Ι.Τ.Α.Π.).

Πασχαλάκης, Π., 2014. *Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα*, Αθήνα: s.n.

ΥΠΕΚΑ, 2001. *Δελτίο Τύπου: Κύρια Συμπεράσματα της Συνδιάσκεψης για το Εξασθενές Χρώμιο στο Νερό*

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*, Αθήνα

Ελληνικό Νομοθετικό Πλαίσιο

ΚΥΑ 4859/726/2001 (ΦΕΚ 253/09.03.2001): Μέτρα και περιορισμοί του υδάτινου περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976

ΚΥΑ Υ2/2600/2001 (ΦΕΚ 892/Β' /11.7.2001): Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998

ΚΥΑ 50388/2704/Ε103/2003 (ΦΕΚ 1866/Β/03): Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α/15)»

ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β'749 /31.5.2010): Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού (τροποποιήθηκε με Υ.Α.οικ.100079/2015 (ΦΕΚ135Β/22.1.2015))

ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β' /8.12.2010): Καθορισμός Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα, σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2008 «σχετικά με Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) στον

τομέα της πολιτικής των υδάτων και σχετικά με την τροποποίηση και μετέπειτα κατάργηση των οδηγιών του Συμβουλίου 82/176/ΕΟΚ, 83/513/ΕΟΚ, 84/156/ΕΟΚ, 84/491/ΕΟΚ και 86/280/ΕΟΚ και την τροποποίηση της οδηγίας 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου», καθώς και για τις συγκεντρώσεις ειδικών ρύπων στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και άλλες διατάξεις

ΚΥΑ 145116/02.02.2011 (ΦΕΚ Β΄ 354/2011): Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις