



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ
ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**



ΓΚΙΩΝΗ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΔΑΝΙΗΛ ΜΑΜΑΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Μαμάη Δανιήλ, που μου ανέθεσε το συγκεκριμένο θέμα δίνοντάς μου την ευκαιρία να εργασθώ πάνω σε ένα αντικείμενο ενδιαφέρον και με μεγάλη σημασία για το σύγχρονο άνθρωπο. Η καθοδήγησή του και η εμπειρία του στάθηκαν πολύτιμοι αρωγοί σε όλο το διάστημα εκπόνησης της εργασίας μου. Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον κύριο Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο για τη βοήθειά του και τη συμμετοχή του στην παρακολούθηση της προόδου της εργασίας.

Εν συνεχεία, πρέπει να τονιστεί η ανεκτίμητη συμβολή της υποψήφιας διδάκτορος Ελένης Πανούση. Θέλω να την ευχαριστήσω από καρδιάς για την βοήθειά της, την υποστήριξή της, την προθυμία της και τη θετική της διάθεση σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου. Επιπλέον, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτωρ Αντωνίου Κορίνα, η οποία με την πειραματική της εμπειρία βοήθησε σημαντικά στην ολοκλήρωση των πειραμάτων μου και στον Μαντζιάρα Γιάννη, που ήταν πάντα διαθέσιμος να βοηθήσει σε θέματα εργαστηρίου. Ακόμα, ευχαριστώ θερμά τον Κουρή Νίκο για τη συμβολή του στα πειράματα ολικού χρωμίου αλλά και γενικότερα.

Τέλος, περισσότερο από κάθε άλλον, ευχαριστώ την οικογένεια μου, για τη στήριξή που μου παρείχε καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου, για την εμπιστοσύνη και την αγάπη της προς εμένα και για όλα τα εφόδια που μου έχει προσφέρει για να προχωρήσω στη ζωή μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το χρώμιο απαντάται στη φύση με δύο κυρίως μορφές, το τρισθενές, το οποίο προέρχεται από φυσικές διεργασίες και το εξασθενές, το οποίο προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Το εξασθενές χρώμιο, όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Για το λόγο αυτό, εφαρμόστηκαν αρκετές φυσικοχημικές μέθοδοι για την απομάκρυνσή του, οι οποίες όμως τείνουν να περιοριστούν, αφού συνεχώς κερδίζουν έδαφος οι βιολογικές, που είναι πιο οικονομικές.

Στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στα επιφανειακά και στα υπόγεια ύδατα της λεκάνης απορροής του Ασωπού έχουν ανιχνευτεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, γεγονός που προκαλεί ιδιαίτερη ανησυχία. Στο πλαίσιο, λοιπόν, της προσπάθειας αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος, η παρούσα διπλωματική εργασία μελετάει τη βιολογική επεξεργασία των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου από αυτά. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τέσσερα αναερόβια και ένα ανοξικό – αναερόβιο σύστημα διαλείποντος έργου. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν έξι μήνες και αυτά έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε. Υ. Τ.) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε. Μ. Π.).

Οι αντιδραστήρες σχεδιάστηκαν με υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ώρες και χρόνο παραμονής στερεών τις 10 ημέρες. Οι δύο αντιδραστήρες επεξεργάζονταν νερό όγκου τριών λίτρων, και οι άλλοι δύο νερό όγκου δύο λίτρων. Όλοι οι αντιδραστήρες τροφοδοτούνταν καθημερινά με φώσφορο, άζωτο, συγκέντρωση υποστρώματος COD 200 mg/L και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που έφτανε έως και 10000 μg/L, ενώ στον ανοξικό – αναερόβιο προστίθετο επιπλέον και ποσότητα νιτρικών.

Τα συστήματα που εξετάστηκαν, λειτούργησαν σε ιδιαίτερα ικανοποιητικά επίπεδα ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, παρουσίασαν ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα από 99,9 %. Όσον αφορά στην απομάκρυνση του ολικού χρωμίου, στο ανοξικό - αναερόβιο σύστημα το ολικό χρώμιο στην έξοδο μετρήθηκε μεγαλύτερο από το ανώτατο όριο άρδευσης που έχει θέσει η Ελληνική νομοθεσία για το ολικό

χρώμιο. Παρόλα αυτά, επειδή η μορφή ολικού χρωμίου στην έξοδο ήταν τρισθενής δεν ετίθετο θέμα τοξικότητας. Τέλος, η τιμή της περιεκτικότητας του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου ανά βιομάζα στο ίδιο σύστημα θεωρήθηκε αρκετά υψηλή σε σχέση με τα επιτρεπόμενα νομοθετικά όρια, με αποτέλεσμα να κρίνεται απαραίτητη η διερεύνηση εναλλακτικών τρόπων της τελικής της διάθεσης.

Σε σύγκριση που έγινε μεταξύ των συστημάτων που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία με συστήματα προηγούμενων ερευνητικών εργασιών πάνω στη βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου διαπιστώθηκε ότι ανεξαρτήτων του είδους του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε, τόσο τα πλήρως αναερόβια όσο και τα ανοξικά – αναερόβια συστήματα πετυχαίνουν εξαιρετικές αποδόσεις κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους ακόμα και σε πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

ABSTRACT

Chromium exists in nature mainly in two forms , trivalent , derived from natural processes and hexavalent , which is derived from human activities. Hexavalent chromium, when in high concentrations, poses serious risks to human health. Therefore, several physicochemical and biological methods have been applied for its removal. Lately, biological methods are preferred because of their low cost.

In Greece and specifically in surface water and groundwater of Asopos river basin high concentrations of hexavalent chromium have been detected, a fact that is of particular concern. Therefore, as part of the effort to tackle this problem, this thesis studies the biological treatment of polluted groundwater in order to remove hexavalent and total chromium. Specifically, four anaerobic and an anoxic - anaerobic system were examined. Experimental procedures lasted six months and they took place at the Laboratory of Sanitary Engineering of School of Civil Engineering at National Technical University of Athens.

The reactors were designed with a hydraulic retention time of 24 hours and a sludge retention time of 10 days. Two of the reactors were processing water volume of three liters and the rest water volume of two liters. All reactors were fed daily with phosphorus, nitrogen, substrate concentration , COD 200 mg / L, and concentration of hexavalent chromium that reached up to 10000 mg / L, while the anoxic - anaerobic was supplied additionally with an amount of nitrate.

The systems tested operated satisfactory as to the removal of hexavalent chromium. Specifically , they showed removal rates of greater than 99.9 % . Regarding the removal of total chromium in anoxic - anaerobic system its concentration was measured at the output and was found to exceed the upper limit set by Greek legislation, for water intended for irrigation. However, because of the trivalent form of total chromium at the output, there was no toxicity issue. Finally, the concentration of the particulate chromium per biomass in the same system was quite high in relation to legal limits , thus it is necessary to explore alternative ways of final sludge disposal.

Comparing the systems examined in this thesis with previous biological systems it is observed that regardless of the type of substrate used , both anaerobic and anoxic - anaerobic systems achieve exceptional yields during their operation even at high initial concentrations of hexavalent chromium.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<i>Εικόνα 1-1: Το χρώμιο</i>	3
<i>Εικόνα 1-2: Περιοδικός πίνακας</i>	6
<i>Εικόνα 1-3: Δείγμα χρωμίτη</i>	9
<i>Εικόνα 1-4: Τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3)</i>	10
<i>Εικόνα 1-5 : Κροκοίτης</i>	10
<i>Εικόνα 1-6 : Νιτρικό χρώμιο</i>	11
<i>Εικόνα 1-7 : Οξείδιο του χρωμίου</i>	11
<i>Εικόνα 1-8 : Διχρωμικό κάλιο</i>	12
<i>Εικόνα 1-9 : Διχρωμικό νάτριο</i>	12
<i>Εικόνα 1-10 : Χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4)</i>	12
<i>Εικόνα 1-11 : Αριστερά το Cr_2O_3 και δεξιά το $PbCrO_4$</i>	19
<i>Εικόνα 2-1: Αντιδραστήρας συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος (Bitton, 1999)</i>	50
<i>Εικόνα 2-2: Διάταξη συστημάτων συνεχούς ροής ενεργού ιλύος για διερεύνηση επίδρασης του DO (Stasinakis et al.,2002)</i>	63
<i>Εικόνα 2-3 : Διάταξη αναερόβιου-αερόβιου συστήματος ενεργού ιλύος για απομάκρυνση Cr(VI) (Y. Chen et al., 2005b)</i>	73
<i>Εικόνα 3-1: Κυλινδρικός αντιδραστήρας</i>	85
<i>Εικόνα 3-2 : Κάτοψη και όψη κυλινδρικού αντιδραστήρα</i>	85
<i>Εικόνα 3-3 : Αναδευτήρας Velp ARE</i>	86
<i>Εικόνα 3-4 : Κωνικός αντιδραστήρας και το ειδικά σχεδιασμένο άνω πάμα</i>	87
<i>Εικόνα 3-5 : Αναδευτήρας ThermoLyne-Cimarec 2</i>	87
<i>Εικόνα 3-6 : Το parafilm</i>	88
<i>Εικόνα 3-7: Η διαδικασία ανάδευσης</i>	89
<i>Εικόνα 3-8: Σχηματική αναπαράσταση των φάσεων λειτουργίας (Καλδής, 2012)</i>	90
<i>Εικόνα 3-9 : Το διάλυμα του $K_2Cr_2O_7$</i>	94
<i>Εικόνα 3-10 : Το $K_2Cr_2O_7$</i>	94
<i>Εικόνα 3-11 : Η φιάλη απόθήκευσης του $K_2Cr_2O_7$</i>	94
<i>Εικόνα 3-12 : Το τυρόγαλο</i>	96
<i>Εικόνα 3-13 : Συσκευή μέτρησης του DO</i>	101
<i>Εικόνα 3-14 : Πολύμετρο (αριστερά), ηλεκτρόδιο pH (μέση), ηλεκτρόδιο REDOX (δεξιά)</i>	102
<i>Εικόνα 3-15 : Ζυγός ακριβείας</i>	104

Εικόνα 3-16 : Φούρνος των 103°C.....	104
Εικόνα 3-17 : Φούρνος των 550°C.....	105
Εικόνα 3-18 : Ξηραντήρας	105
Εικόνα 3-19 : Φίλτρα GF/C με διάμετρο πόρων 1,2 μm.....	105
Εικόνα 3-20 : Μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού	106
Εικόνα 3-21 : Μεμβράνη με διάμετρο πόρων 0.45μm	109
Εικόνα 3-22 : Αντιδραστήρια COD HACH Lange LCK314.....	109
Εικόνα 3-23 : Χωνευτής	110
Εικόνα 3-24 : Φιαλίδια COD μετά τη χώνευση	110
Εικόνα 3-25 : Φασματοφωτόμετρο τύπου HACH LANGE DR 2800.....	111
Εικόνα 3-26 : Θερμαντική πλάκα (αριστερά) και κωνικές φιάλες (δεξιά).....	113
Εικόνα 3-27 : Διάλυμα νιτρικού οξέος HNO ₃	113
Εικόνα 3-28 : Αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange LCK 313	115
Εικόνα 3-29 : Ειδική κυψελίδα.....	115
Εικόνα 3-30 : Αντιδραστήρια νιτρικών HACH Lange LCK 339.....	118
Εικόνα 3-31: Φακελάκι σκόνης SulfaVer 4 (αριστερά) και τετραγωνικό φιαλίδιο (δεξιά).....	119
Εικόνα 3-32 : Σφραγισμένο φιαλίδιο	121
Εικόνα 3-33 : Αριστερά οι αντιδραστήρες και δεξιά η φιάλη αζώτου	123

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1: Φυσικές ιδιότητες χρωμίου (Μπακρυνιώτη, 2012)	5
Πίνακας 1-2: Χημικές ιδιότητες χρωμίου (Μπακρυνιώτη, 2012).....	7
Πίνακας 1-3: Χαρακτηριστικές ενώσεις Cr για διάφορα σθένη (Greenwood et al.,1997).....	7
Πίνακας 1-4: Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον.....	20
Πίνακας 1-5 : Επίπεδα χρωμίου στην ατμόσφαιρα	21
Πίνακας 1-6 : Τα επίπεδα χρωμίου στο έδαφος.....	22
Πίνακας 1-7: Επίπεδα χρωμίου στο νερό.....	23
Πίνακας 2-1: Μικροοργανισμοί που ανάγουν τον Cr(VI) σε Cr(III).....	46
Πίνακας 2-2 : Τιμές αναερόβιου Y για διαφορετικά υποστρώματα.....	58
Πίνακας 2-3: Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου για τρεις διαφορετικές διατάξεις (Stasinakis et al.,2002) .	63
Πίνακας 2-4 : Βέλτιστες τιμές θερμοκρασίας και pH για αναγωγή Cr(VI) από διάφορα βακτήρια.....	68

Πίνακας 2-5 : Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr^{+6} στο μέσο ρυθμό αναγωγής του Cr^{+6} (Stasinakis et al., 2002)	75
Πίνακας 3-1: Βασικά χαρακτηριστικά των τεσσάρων συστημάτων που μελετήθηκαν.....	84
Πίνακας 3-2 : Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων ανά θέση δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου (9/1/2007) (Δαμαλίτη, 2009).....	92
Πίνακας 3-3 : Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων σε διάφορες θέσεις δειγματοληψίας- σύγκριση με μέση τιμή ΕΥΔΑΠ και άνω επιτρεπτά όρια.....	92
Πίνακας 3-4 : Συστατικά εισόδου στους τέσσερις αντιδραστήρες	98
Πίνακας 3-5 : Εβδομαδιαίες μετρήσεις.....	99
Πίνακας 3-6 : Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες (Gerardi M., 2003).....	100
Πίνακας 3-7 : Ποσότητες συστατικών του δείγματος	120
Πίνακας 3-8 : Ποσότητες του Batch αναγωγής $Cr(VI)$	122
Πίνακας 3-9 : Συστατικά τροφοδοσίας πειραμάτων προσδιορισμού μ_{max}	124
Πίνακας 3-10 : Ατομικά βάρη στοιχείων	126
Πίνακας 4-1: Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Ανοξικού - Αναερόβιου Συστήματος 4.....	131
Πίνακας 4-2 : Συστατικά Τροφοδοσίας Συστήματος.....	131
Πίνακας 4-3 : Μέσες τιμές λειτουργικών παραμέτρων συστήματος 4	137
Πίνακας 4-4 : Τιμές παραμέτρων πειράματος για προσδιορισμό μ_{max}	139
Πίνακας 4-5 : Αποτελέσματα διπλωματικών σχετικά με μ_{max}	140
Πίνακας 4-6 : Μετρήσεις ολικού χρωμίου και αποδόσεις.....	142
Πίνακας 4-7 : Αποτελέσματα σχετικά με το σωματιδιακό χρώμο που περιέχεται στη λάσπη.....	143
Πίνακας 4-8 : Απόδοση συστήματος 4 για διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμίου.....	145
Πίνακας 4-9 : Χαρακτηριστικά αναερόβιου συστήματος 3.....	148
Πίνακας 4-10 : Συστατικά τροφοδοσίας συστήματος 3 και ποσότητες.....	148
Πίνακας 4-11 : Μέσες τιμές παραμέτρων συστήματος 3	155
Πίνακας 4-12 : Αποτελέσματα διπλωματικών σχετικά με το συντελεστή Y	157
Πίνακας 4-13 : Η χρονική διακύμανση των T και pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναγωγής $Cr(VI)$	159
Πίνακας 4-14 : Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τριών πειραμάτων αναγωγής Cr^{+6}	164
Πίνακας 4-15 : Αποτελέσματα διπλωματικών σχετικά με ρυθμό αναγωγής Cr^{+6}	165
Πίνακας 4-16 : Αποτελέσματα ισοζυγίων.....	167

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

<i>Διάγραμμα 1-1 : Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H₂O και των OH (Kotas J. and Stasicka Z., 2000).....</i>	<i>13</i>
<i>Διάγραμμα 1-2 : Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) $1 \cdot 10^{-6}$ M και σε εύρος pH 1 έως 14 (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)</i>	<i>14</i>
<i>Διάγραμμα 1-3 : Διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής (Kotas J. and Stasicka Z., 2000).....</i>	<i>16</i>
<i>Διάγραμμα 2-1: Προσδιορισμός μέγιστης ειδικής ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών, μ_{max}, σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία υλός(Yeltis and Gokcay, 1989).....</i>	<i>51</i>
<i>Διάγραμμα 2-2 : Φάσεις αύξησης μικροοργανισμών σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με αρχική αφθονία υποστρώματος (Bitton, 1999)</i>	<i>52</i>
<i>Διάγραμμα 2-3 : Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου (Chen et al., 2005a)</i>	<i>72</i>
<i>Διάγραμμα 2-4 : Η ποσοστιαία αναγωγή του Cr⁺⁶ σε πείραμα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου (Stasinakis et al., 2002).....</i>	<i>74</i>
<i>Διάγραμμα 2-5: Η επί της εκατό αναγωγή του Cr⁺⁶ σε αρχικές συγκεντρώσεις COD: 100 mg/L (A), 500 mg/L (B), 1000 mg/L (Γ) και 2000 mg/L (Δ) (Stasinakis et al., 2002)</i>	<i>78</i>
<i>Διάγραμμα 2-6: Η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων MLSS στην απομάκρυνση του Cr⁺⁶ για αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής (Stasinakis et al., 2002)</i>	<i>82</i>
<i>Διάγραμμα 3-1 : Κύκλος λειτουργίας αντιδραστήρων</i>	<i>88</i>
<i>Διάγραμμα 3-2 : Καμπύλη βαθμονόμησης COD.....</i>	<i>111</i>
<i>Διάγραμμα 3-3: Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου.....</i>	<i>117</i>
<i>Διάγραμμα 4-1 : Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας.....</i>	<i>132</i>
<i>Διάγραμμα 4-2 : Η χρονική διακύμανση του pH.....</i>	<i>132</i>
<i>Διάγραμμα 4-3 : Η χρονική διακύμανση του DO.....</i>	<i>133</i>
<i>Διάγραμμα 4-4 : Η χρονική διακύμανση του REDOX.....</i>	<i>134</i>
<i>Διάγραμμα 4-5 : Χρονική διακύμανση TSS και VSS</i>	<i>134</i>
<i>Διάγραμμα 4-6 : Χρονική διακύμανση TSS_{out} στην έξοδο του συστήματος 4</i>	<i>135</i>
<i>Διάγραμμα 4-7 : Χρονική διακύμανση COD_{sol} και COD_{tot} στην έξοδο του συστήματος 4</i>	<i>135</i>
<i>Διάγραμμα 4-8 : Χρονική διακύμανση συγκέντρωση Cr(VI) στην έξοδο του συστήματος 4</i>	<i>136</i>
<i>Διάγραμμα 4-9 : Μεταβολή του μ_{max} με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI)</i>	<i>140</i>

<i>Διάγραμμα 4-10 : Μεταβολή του ποσοστού αναχαιτίσης μ/ων με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI)</i>	141
<i>.....</i>	<i>141</i>
<i>Διάγραμμα 4-11 : Μορφές χρωμίου στο ανάμεικτο υγρό</i>	144
<i>Διάγραμμα 4-12 : Μορφές χρωμίου στην έξοδο του αντιδραστήρα 4</i>	145
<i>Διάγραμμα 4-13 : Απόδοση συστήματος 4 στην έξοδο για ολικό χρώμιο</i>	146
<i>Διάγραμμα 4-14 : Απόδοση συστήματος 4 στην έξοδο για διαλυτό χρώμιο</i>	146
<i>Διάγραμμα 4-15 : Συγκέντρωση ολικού χρωμίου στην έξοδο του συστήματος 4</i>	147
<i>Διάγραμμα 4-16: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας συστήματος 3</i>	149
<i>Διάγραμμα 4-17 : Χρονική διακύμανση pH συστήματος 3</i>	150
<i>Διάγραμμα 4-18 : Χρονική διακύμανση DO συστήματος 3</i>	151
<i>Διάγραμμα 4-19 : Χρονική διακύμανση REDOX συστήματος 3</i>	151
<i>Διάγραμμα 4-20 : Χρονική διακύμανση TSS και VSS συστήματος 3</i>	152
<i>Διάγραμμα 4-21 : Χρονική διακύμανση TSS_{out} στην έξοδο του συστήματος 3</i>	152
<i>Διάγραμμα 4-22 : Χρονική διακύμανση COD_{sol}, COD_{tot} στην έξοδο του συστήματος 3</i>	153
<i>Διάγραμμα 4-23 : Χρονική διακύμανση Cr(VI) στην έξοδο του συστήματος 3</i>	154
<i>Διάγραμμα 4-24 : Η χρονική διακύμανση REDOX κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναγωγής Cr(VI)</i>	159
<i>.....</i>	<i>159</i>
<i>Διάγραμμα 4-25 : Η χρονική διακύμανση DO κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναγωγής Cr(VI)</i>	160
<i>Διάγραμμα 4-26: Η χρονική διακύμανση COD_{sol} κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναγωγής Cr(VI)</i>	161
<i>Διάγραμμα 4-27 Η χρονική διακύμανση Cr⁺⁶ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναγωγής Cr(VI)</i>	162

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1ο Κεφάλαιο : ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ	3
1.1 ΓΕΝΙΚΑ	3
1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	4
1.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ Cr	5
1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ Cr	6
1.5 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ Cr	7
1.5.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ ΧΡΩΜΙΟ Cr(0).....	8
1.5.2 ΔΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(II).....	8
1.5.3 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(III).....	8
1.5.4 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(VI)	9
1.6 ΣΥΝΗΘΕΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Cr	10
1.6.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ Cr(III)	13
1.6.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ Cr(VI)	13
1.7 ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	14
1.7.1 ΟΞΕΙΔΩΣΗ Cr(IV)	15
1.7.2 ΑΝΑΓΩΓΗ Cr(IV)	15
1.8 ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	16
1.8.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ	16
1.8.2 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ.....	16
1.8.3 ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΛΗ.....	17
1.8.4 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΟ ΞΥΛΟΥ	18
1.8.5 ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ.....	18
1.8.6 ΔΕΨΗ ΤΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ.....	18
1.8.7 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ	18
1.9 ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	19
1.9.1 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	20
1.9.2 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	21
1.9.3 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	22
1.9.4 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ	24
1.10 ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	24
1.10.1 ΟΦΘΑΛΜΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	25
1.10.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ	26
1.10.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΟ	27
1.10.4 ΓΑΣΤΡΕΝΤΕΡΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	28
1.10.5 ΑΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	28
1.10.6 ΝΕΦΡΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ.....	29

1.10.7	ΗΠΙΑΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	29
1.10.8	ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗ	29
1.10.9	ΠΑΙΔΙΚΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ.....	30
1.10.10	ΠΛΗΘΥΣΜΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ ΕΠΙΡΡΕΠΕΙΣ	30
1.10.11	ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΚΑΡΚΙΝΟΣ	30

2ο Κεφάλαιο : ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ..... 32

2.1	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ.....	32
2.1.1	ΦΥΣΙΚΑ ΓΕΩΦΡΑΓΜΑΤΑ ΧΑΜΗΛΗΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ	32
2.1.2	ΧΗΜΙΚΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΑ ΦΡΑΓΜΑΤΑ	33
2.1.3	ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.....	34
2.1.4	ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗ	35
2.2	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ.....	35
2.2.1	ΚΟΚΚΩΔΗΣ ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ.....	35
2.2.2	ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗ.....	36
2.2.3	ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ.....	37
2.2.4	ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ	37
2.2.5	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	38
2.2.6	ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	40
2.2.7	ΦΩΤΟΚΑΤΑΚΛΥΣΗ	41
2.3	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	41
2.3.1	ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	42
2.3.2	ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ.....	43
2.4	Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	44
2.4.1	ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΑΝΑΓΟΥΝ ΤΟ Cr ⁺⁶	44
2.4.2	ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΜΟΝΟΔ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ	47
2.4.3	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ	49
2.4.4	ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ.....	57
2.4.5	ΕΤΕΡΟΤΡΟΦΙΚΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ Υ	58
2.4.6	ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ	59
2.4.7	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ	61

3ο Κεφάλαιο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ..... 83

3.1	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	83
3.1.1	ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ 1 ΚΑΙ 3.....	84
3.1.2	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 2 ΚΑΙ ΑΝΟΞΙΚΟ - ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 4	86
3.2	Ο ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ.....	88
3.3	ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ	91
3.3.1	ΝΕΡΟ.....	91
3.3.2	ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ	93

3.3.3	ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ (COD).....	95
3.3.4	ΘΡΕΠΤΙΚΑ (NH_4^+ , PO_4^{3-}) ΚΑΙ NO_3	97
3.3.5	ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ pH.....	98
3.4	ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	98
3.5	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	100
3.5.1	ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (REDOX).....	100
3.5.2	ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΕΞΥΓΟΝΟΥ (DO)	101
3.5.3	ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T).....	101
3.5.4	ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ MLSS, MLVSS, TSS	102
3.5.5	ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)	107
3.5.6	ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	111
3.5.7	ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	114
3.5.8	ΜΕΤΡΗΣΗ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO_3N).....	117
3.5.9	ΜΕΤΡΗΣΗ ΘΕΙΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ (SO_4^{2-})	118
3.6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΣΥΝΕΧΟΥΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ (BATCH).....	119
3.6.1	ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ Υ ΤΟΥ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ 3	119
3.6.2	ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ Cr(VI) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ ΣΤΟ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 3	121
3.6.3	ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ (μ_{\max}) ΣΤΟ ΑΝΟΞΙΚΟ - ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 4	123
3.6.4	ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΤΩΝ ΤΕΣΣΑΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	125

4ο Κεφάλαιο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ..... 130

4.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΟΥ ΑΝΟΞΙΚΟΥ-ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ 4.....	130
4.1.1	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T).....	131
4.1.2	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ pH	132
4.1.3	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ DO.....	133
4.1.4	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ REDOX.....	133
4.1.5	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ TSS, VSS ΚΑΙ TSS_{out}	134
4.1.6	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ COD_{sol} ΚΑΙ COD_{tot}	135
4.1.7	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	136
4.1.8	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ (μ_{\max})	137
4.1.9	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	141
4.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΟΥ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ 3.....	148
4.2.1	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T).....	149
4.2.2	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ pH	149
4.2.3	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ DO.....	150
4.2.4	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ REDOX.....	151
4.2.5	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ TSS, VSS ΚΑΙ TSS_{out}	151
4.2.6	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ COD_{sol} ΚΑΙ COD_{tot}	152
4.2.7	ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	153
4.2.8	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ Υ	155

4.2.9	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH ΓΙΑ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ Cr(VI)	158
4.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΤΕΣΣΑΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	166
 <i>5ο Κεφάλαιο : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</i>		<i>169</i>
 BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		173

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πολλές αναφορές σε εφαρμογές βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από αρδευτικά και πόσιμα ύδατα. Σκοπός της παρούσας Διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων με Cr(VI) υπόγειων υδάτων σε δύο διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες με τη χρήση αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής (SBR). Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τέσσερα αναερόβια και ένα ανοξικό – αναερόβιο σύστημα. Τα συστήματα αυτά λειτούργησαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις βιομάζας και υποστρώματος και σε συγκεντρώσεις ρύπου Cr(VI) που έφταναν έως και 10000 μg/L. Στόχος ήταν η μελέτη διαφόρων παραμέτρων των συστημάτων ώστε να προκύψουν αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου και με την απόδοση των συστημάτων.

ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Κεφάλαιο 1^ο

Δίνονται πληροφορίες σχετικά με το χρώμιο. Πιο συγκεκριμένα περιγράφεται η παρουσία του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον, αναλύονται οι μορφές του, εξετάζονται τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του και απαριθμούνται οι χρήσεις του. Επίσης, γίνεται αναφορά στην τοξικότητα των διάφορων μορφών του χρωμίου και αναλύονται οι επιπτώσεις τους στον ανθρώπινο οργανισμό. Τέλος παρατίθενται τα νομοθετικά όρια που αφορούν τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις χρωμίου για ύδρευση και για άρδευση.

Κεφάλαιο 2^ο

Παρουσιάζονται οι κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια νερά και στη συνέχεια αναλύεται λεπτομερώς η τεχνολογία της βιολογικής απομάκρυνσης. Στο πλαίσιο αυτής της ανάλυσης περιγράφονται οι συνθήκες που επικρατούν, οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και οι λειτουργικές παράμετροι που καθορίζουν την απόδοση της μεθόδου.

Κεφάλαιο 3°

Περιγράφονται οι τέσσερις εργαστηριακοί αντιδραστήρες (τρεις αναερόβιοι και ένας ανοξικός – αναερόβιος) που μελετήθηκαν και το πρωτόκολλο καθημερινής λειτουργίας τους. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι και πειραματικές διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση της λειτουργίας τους

Κεφάλαιο 4°

Παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν κατά τη λειτουργία και παρακολούθηση των αντιδραστήρων. Επιπλέον, συγκρίνονται τα αποτελέσματα σχετικά με τη λειτουργία και την απόδοση των αντιδραστήρων με προγενέστερες εργαστηριακές μελέτες ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Κεφάλαιο 5°

Συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν και εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου από τους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Επίσης, προτείνονται δράσεις για μελλοντική διερεύνηση.

1ο Κεφάλαιο : ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το αργυρόλευκο σκληρό μέταλλο χρώμιο (Cr) είναι ένα χημικό στοιχείο που ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων (Εικόνα 1-1). Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη χρώμα, εξαιτίας των πολύχρωμων ενώσεων που σχηματίζει. Παραδείγματα αποτελούν το ρουμπίνι και το σμαράγδι που οφείλουν τα χρώματά τους στη μικρή ποσότητα χρωμικών ενώσεων που περιέχεται σε αυτά . Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης (FeCr_2O_4). Οι ενώσεις του έχουν πολυάριθμες χρήσεις η γνωστότερη από τις οποίες είναι η παραγωγή επιχρωμιωμένου και ανοξειδωτού χάλυβα. Ταυτόχρονα το χρώμιο συνιστά έναν από τους πιο ευρέως διαδεδομένους ρύπους αφού κάποιες μορφές του είναι ιδιαίτερος τοξικές και περιέχονται στα απόβλητα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Κύριες πηγές επικίνδυνων εκθέσεων θεωρούνται οι μονάδες επιχρωμίωσης κοντά σε κατοικημένες περιοχές και οι πύργοι ψύξης των εγκαταστάσεων ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το χρώμιο παρουσιάζει την εξής ιδιαιτερότητα: σε μια μορφή του είναι αναγκαίο για την ανθρώπινη υγεία ενώ σε άλλη συνιστά αιτία πρόκλησης καρκίνου του πνεύμονα (<http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf>).



Εικόνα 1-1: Το χρώμιο

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το χρώμιο ανακαλύφθηκε το 1797 από τον Γάλλο χημικό Louis-Nicolas Vauquelin. Ο Vauquelin παρήγαγε το οξείδιο του χρωμίου (CrO_3), στην προσπάθειά του να αναμίξει κροκοίτη με υδροχλωρικό οξύ. Ένα χρόνο αργότερα παρήγαγε το χρώμιο και στη μεταλλική του μορφή θερμαίνοντας το οξείδιο σε φούρνο με το κάρβουνο να λειτουργεί σαν αναγωγικό μέσο. Επιβεβαίωσε, ακόμα, την ύπαρξη ιχνών χρωμίου σε πολύτιμους λίθους, συγκεκριμένα στο ρουμπίνι και στο σμαράγδι.

Το 1798 οι γερμανοί χημικοί Louwitz και Klaroth εντόπισαν κοντά σε ορυχείο χρυσού της Σιβηρίας ένα μετάλλευμα που σήμερα αποκαλούμε χρωμίτη ενώ ένα χρόνο αργότερα ένας άλλος χημικός, ο Γερμανός Tassaert, βρήκε το ίδιο ορυκτό στην περιοχή Βαρ της νοτιοανατολικής Γαλλίας. Σήμερα, το χρώμιο παράγεται κατά κύριο λόγο από την θέρμανση του χρωμίτη (FeCr_2O_4) παρουσία αλουμινίου ή σιλικόνης.

Από το 1797 μέχρι το 1827 ο χρωμίτης παραγόταν κυρίως για χημική χρήση και προερχόταν από τα Ουράλια όρη της Ρωσίας η οποία κατείχε το μονοπώλιο εκείνη την περίοδο. Το 1808 η προμήθεια από τα Ουράλια όρη ήταν αρκετή ώστε να υποστηρίξει την αναπτυσσόμενη βιομηχανία χρωμάτων και τελικά συστάθηκε εργοστάσιο χημικών στο Μάντσεστερ της Αγγλίας. Η Ρωσία όμως δεν θα κυριαρχούσε για πολύ ακόμα στην αγορά.

Με την ανακάλυψη του χρωμίτη στο Μέριλαντ το 1827 και τις ακόλουθες ανακαλύψεις στην Πενσυλβανία και τη Βιρτζίνια, οι ΗΠΑ κυριάρχησαν στην προμήθεια του (Morning *et al.*, 1980). Ο χημικός Ισαάκ Τάισον (1792-1861), κοντά στο κτήμα του οποίου βρέθηκαν τα κοιτάσματα χρωμίτη στο Μέριλαντ (σύμφωνα με τον Abbott, 1965), θεωρείται εκείνος ο οποίος εδραίωσε την χημική βιομηχανία χρωμίου στην Αμερική ιδρύοντας τη Χημική Εταιρία της Βαλτιμόρης η οποία από 1828-1850 κατείχε το μονοπώλιο παγκοσμίως. Το 1845 ο Τάισον ανέπτυξε μια εμπορικώς βιώσιμη μέθοδο για την παρασκευή των ενώσεων του χρωμίου (Gould, 1985).

Μετά τον εντοπισμό των πρώτων κοιτασμάτων χρωμίτη το 1848 κοντά στην Προύσα της Τουρκίας και την παράλληλη εξάντληση της προμήθειας στο Μέριλαντ, η παραγωγή μεταφέρθηκε σχεδόν ολοκληρωτικά προς την Ανατολή περί το 1860 (Glenn, 1893). Το 1906 ξεκίνησαν εξορύξεις στην Ινδία και την Νότιο Αφρική.

Μέχρι τότε η κύρια εφαρμογή του χρωμίου ήταν στις βαφές, ωστόσο το 1886 το χρώμιο άρχισε να χρησιμοποιείται επίσημα στη δέψη του δέρματος στη Βρετανία. Η ευρεία χρήση του χρωμίου στη μεταλλουργία ξεκίνησε περίπου το 1900 ενώ ο ανοξειδωτος χάλυβας εισήχθη το 1913. Έκτοτε η χρήση του χρωμίου επεκτάθηκε. Σήμερα το 85% της χρήσης του αφορά σε μεταλλικά κράματα χρωμίου, ενώ το υπόλοιπο χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών ή σε διάφορες φαρμακευτικές αγωγές. Όσον αφορά την Ελλάδα είναι η μόνη χώρα της Ε.Ε. που περιέχει στο υπέδαφός της σημαντικά κοιτάσματα χρωμίτη.

1.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ Cr

Το χρώμιο είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο, με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, σκληρό και εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση. Οι ενώσεις του δε διαθέτουν καμία γεύση η μυρωδιά. Επιπλέον, είναι το μόνο στοιχείο που δεν έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία μικρότερη και ίση με τη θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, διαθέτει υψηλό σημείο βρασμού, στους 2672 °C και υψηλό σημείο τήξης στους 1857 °C. Στον Πίνακα 1-1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι φυσικές ιδιότητες του χρωμίου.

Πίνακας 1-1: Φυσικές ιδιότητες χρωμίου (Μπακρυνιώτη, 2012)

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	
ΦΑΣΗ	Στερεή
ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ	8,5 Mohs
ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ	2944 K, 2671°C, 4840 °F
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ	2180 K, 1907 °C, 3465 °F
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ(ΣΤΟΥΣ 20 °C)	7,19 g·cm ⁻³
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΣΤΟΥ (ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ)	6,3 g·cm ⁻³
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΤΗΞΗΣ	21,0 kJ/mol
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΕΞΑΤΜΗΣΗΣ	339,5 kJ/mol
ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	93.9 W/m/K

1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ Cr

Το χρώμιο συμβολίζεται με Cr και κατατάσσεται στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Στον περιοδικό πίνακα (Εικόνα 1-2) ανήκει στην ομάδα των στοιχείων μετάπτωσης και συγκεκριμένα στην VIB. Έχει ατομικό αριθμό 24 και ατομικό βάρος 51,996. Οι πιο κοινές μορφές με τις οποίες απαντάται είναι οι +2, +3, +6 και σπανιότερα οι +1, +4, +5. Περισσότερες χημικές ιδιότητες του χρωμίου παρουσιάζονται στον πίνακα 1-2.

Το χρώμιο διαλύεται εύκολα στα μη οξειδωτικά ανόργανα οξέα όπως το υδροχλωρικό οξύ, δεν οξειδώνεται από το νιτρικό οξύ και το νερό σε συνήθεις θερμοκρασίες και δεν γίνεται πιο εύθραυστο παρουσία υδρογόνου όπως συμβαίνει π.χ. με το σίδηρο και το νικέλιο. Τέλος, η καθαρή επιφάνεια του μεταλλικού Cr αντιδρά έντονα με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (Kohl, 1967), ωστόσο η αντίδραση σταματά γρήγορα λόγω του σχηματισμού μιας ισχυρής, πυκνής και μη πορώδους εξωτερικής, επιφανειακής στρώσης οξειδίου Cr(III). Η στρώση αυτή αδρανοποιεί το μέταλλο μη επιτρέποντας περαιτέρω αντίδραση με το οξυγόνο. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο το Cr δε διαβρώνεται και διατηρεί τη μεταλλική γυαλάδα του.

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

ΥΠΟΜΝΗΜΑ

31 — Χημικη περίοδος (Period)
 15 — Ομάδα στοιχείων (Group)
 92 — Ατομικός αριθμός (Atomic number)
 51,996 — Ατομικό βάρος (Atomic weight)

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

ΑΡΧΑΙΑ ΑΛΗΘΙΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ
 Ραδιενεργό Στοιχείο
 ΑΕΡΙΑ : H₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn ΥΓΡΑ : Hg, Br₂

ΕΡΜΕΣΕΙΑ:
 Μοναχός Κωνσταντίνος Βασιλιάς Μοναχών
 www.stmikos.gr

Εικόνα 1-2: Περιοδικός πίνακας

Πίνακας 1-2: Χημικές ιδιότητες χρωμίου (Μπακρυνιώτη, 2012)

ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	
ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ	24
ΜΑΖΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ	52
ΑΤΟΜΙΚΟ ΒΑΡΟΣ	51,996 g·mol ⁻¹
ΟΜΑΔΑ, ΠΕΡΙΟΔΟΣ, ΤΟΜΕΑΣ	6, 4, d
ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ	0,185 nm
ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ	0,118 nm
ΑΚΤΙΝΑ VANDERWAALS	0,127 nm
ΑΚΤΙΝΑ ΙΟΝΙΣΜΟΥ	0,0623 nm
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ	(Ar)3d ⁵ 4s ¹

1.5 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ Cr

Οι καταστάσεις οξείδωσης του χρωμίου κυμαίνονται μεταξύ -2 και +6 και είναι σημαντικές, διότι προσδιορίζουν τι είδους ενώσεις χρωμίου σχηματίζονται στο περιβάλλον (Smith, 1972). Οι καταστάσεις οξείδωσης -2, -1, 0 και 1 κυρίως εμφανίζονται σε συνθετικές οργανικές ενώσεις. Μόνο τρεις καταστάσεις μπορούν να απαντηθούν στη φύση και αυτές είναι το Cr(0), το Cr(III) ή Cr⁺³, το Cr(VI) ή Cr⁺⁶ ενώ σπανιότατα εμφανίζεται το Cr(II) ή Cr⁺². Στον Πίνακα 1-3 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές ενώσεις χρωμίου για κάθε κατάσταση οξείδωσης.

Πίνακας 1-3: Χαρακτηριστικές ενώσεις Cr για διάφορα σθένη (Greenwood *et al.*, 1997)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΕΝΩΣΗ
-2	Na ₂ [Cr(CO) ₅]
-1	Na ₂ [Cr ₂ (CO) ₁₀]
0	Cr(C ₆ H ₆) ₂
+1	K ₃ [Cr(CN) ₅ NO]
+2	CrCl ₂
+3	CrCl ₃
+4	K ₂ CrF ₆
+5	K ₃ CrO ₈
+6	K ₂ CrO ₄

1.5.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ ΧΡΩΜΙΟ Cr(0)

Το Cr(0) συναντάται τόσο σπάνια στη φύση που μερικοί επιστήμονες αμφισβητούν την ύπαρξή του. Ωστόσο έχουν βρεθεί κατά καιρούς κοιτάσματα αυτού στη Ρωσία (Gorshkov *et al.*, 1996), τη Κίνα (Guisewite, 2001) και τη Γροιλανδία.

1.5.2 ΔΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(II)

Το Cr(II) είναι ισχυρό αναγωγικό, αλλά, όταν υπάρχει οξυγόνο, γίνεται ασταθές. Απαντάται σπάνια στη φύση γι' αυτό και είναι αμφισβητήσιμη η ύπαρξή του. Η γνωστότερη ένωσή του είναι η CrCl₂, η οποία μπορεί να παρασκευαστεί μέσω αντίδρασης CrCl₃ με Zn, και έχει ένα λαμπερό μπλε χρώμα, ενώ είναι σταθερή μόνο σε ουδέτερο pH. Επιπλέον υπάρχουν πολλά χρωμικά καρβοξύλια, όπως το κόκκινο Cr₂(O₂CCH₃)₄ (Holleman, 1985).

1.5.3 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(III)

Το Cr(III) είναι η πλέον σταθερή μορφή χρωμίου με βάση την οξειδωτική βαθμίδα. Απαντάται στη φύση κατά κύριο λόγο με τη μορφή ορυκτού χρωμίτη Fe(Mg)Cr₂O₄ (Εικόνα 1-3), ο οποίος αποτελεί και το βασικό μέταλλευμα χρωμίου αλλά και μία από τις δέκα πιο διαδεδομένες ουσίες στο φλοιό της γης. Σε μικρότερο βαθμό το συναντούμε με τη μορφή οξειδίων (Cr₂O₃) και υδροξειδίων (Cr(OH)₃), αλλά και σε μορφή διαλυτών κατιόντων CrOH²⁺ και Cr(OH)₂⁺ (Guertin *et al.*, 2005). Εντοπίζεται σε ηφαιστειακά πετρώματα (βασάλτες), σε πυριγενή (γάβροι, δουνίτες κ.α.) και σε διάφορους τύπους σχιστολίθων.

Το τρισθενές χρώμιο θεωρείται απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τον ανθρώπινο οργανισμό αφού συμβάλλει μαζί με την ινσουλίνη στη διατήρηση των κατάλληλων επιπέδων σακχάρου στο αίμα. Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο τρισθενές χρώμιο και όχι σε άλλες μορφές χρωμίου, από τα τρόφιμα και μικρότερο βαθμό από το νερό. Συγκεκριμένα η καθημερινή λήψη χρωμίου υπολογίζεται σε έναν ενήλικα από 0,03 έως 0,1 χιλιοστόγραμμα με το 90% να προέρχεται από την τροφή. Όσον αφορά την τοξικότητα, καμία επίπτωση δεν έχει παρατηρηθεί η οποία να συνδέεται με τις συνηθισμένες εκθέσεις στο Cr(III).



Εικόνα 1-3: Δείγμα χρωμίτη

1.5.4 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(VI)

Το Cr(VI) δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, παρά μόνο σε κάποια ορυκτά όπως ο κροκοίτης (PbCrO_4) (Εικόνα 1-5) και ο λοπεζίτης ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (IARC, 1990,2012). Επιπλέον, όταν το εξασθενές χρώμιο συναντήσει οργανική ύλη ανάγεται σε Cr(III) με μεγάλη ταχύτητα. Για τους δύο παραπάνω λόγους, όταν απαντάται Cr(VI) στη φύση συμπεραίνουμε πως προήλθε από κάποια ανθρώπινη δραστηριότητα.

Ορισμένες χαρακτηριστικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου είναι: τα χρωμικά (CrO_4^{2-}) και διχρωμικά ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ανιόντα, το χρωμικό βάριο (BaCrO_4) και το διχρωμικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), τα οποία θεωρούνται σταθερές ενώσεις και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά (Guertin *et al.*, 2005). Επίσης, μια άλλη ένωση του εξασθενούς χρωμίου είναι το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) (Εικόνα 1-4), το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό παράγοντας χρωμικό οξύ (H_2CrO_4). Πρόκειται για μία εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση, γι' αυτό και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της, αφού σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξή τους. Παρασκευάζεται από την ανάμειξη θεικού οξέος με διχρωμικά ιόντα (Holleman A. *et al.*, 1985).

Όσον αφορά την ανθρώπινη υγεία οι ενώσεις εξασθενούς χρωμίου είναι υπεύθυνες για την πλειονότητα των επιπτώσεων του χρωμίου μία από τις οποίες είναι και ο καρκίνος του πνεύμονα.



Εικόνα 1-4: Τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3)



Εικόνα 1-5 : Κροκοίτης

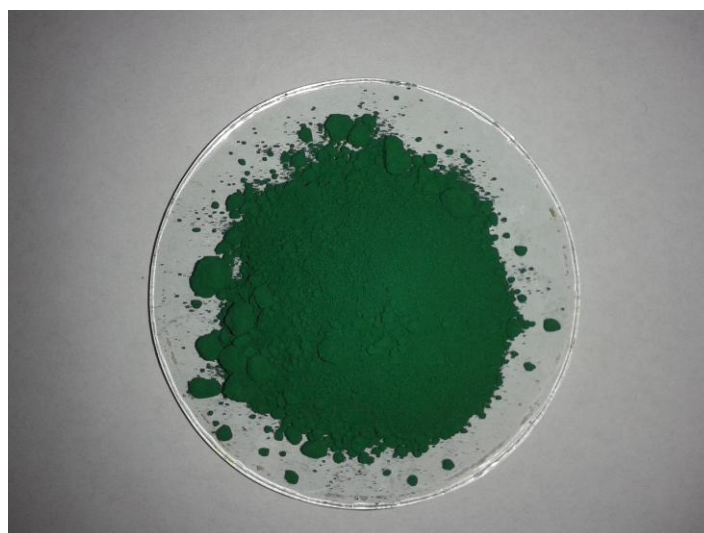
1.6 ΣΥΝΗΘΕΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Cr

Το χρώμιο μπορεί να συνδυαστεί με διάφορα αμέταλλα όπως το οξυγόνο, το φθόριο, το χλώριο κ.λπ. και με πολυατομικά ανιόντα όπως νιτρικά, θειικά κ.λπ. σχηματίζοντας ενώσεις διαλυτές ή αδιάλυτες και σχετικά σταθερές. Συνηθέστερα απαντώνται οι ενώσεις του Cr(III)

όπως αδιάλυτο τριβρωμιούχο χρώμιο (chromium tribromide), διαλυτό νιτρικό χρώμιο (chromium nitrate, Εικόνα 1-3), αδιάλυτο υδροξείδιο του χρωμίου (chromic hydroxide) και το αδιάλυτο οξείδιο του χρωμίου (chromic oxide, Εικόνα 1-4). Στη βιομηχανία παραγωγής χημικών η κύρια πρώτη ύλη είναι το διχρωμικό νάτριο (sodium dichromate, Εικόνα 1-6). Στις χημικές ενώσεις που παράγονται από διχρωμικό νάτριο περιλαμβάνονται το χρωμικό οξύ (chromic acid), το οξείδιο του χρωμίου και το διχρωμικό κάλιο (potassium dichromate, Εικόνα 1-5) (Papp, 2000). Οι περισσότερες ενώσεις του χρωμίου είναι πολύχρωμες και κάποιες από αυτές φαίνονται στις Εικόνες 1-6 με 1-10 . Τέλος, όλες είναι αρκετά πυκνότερες από το νερό γεγονός που κάνει τις κορεσμένες ενώσεις να βυθίζονται σε αυτό.



Εικόνα 1-6 : Νιτρικό χρώμιο



Εικόνα 1-7 : Οξείδιο του χρωμίου



Εικόνα 1-8 : Διχρωμικό κάλιο



Εικόνα 1-9 : Διχρωμικό νάτριο

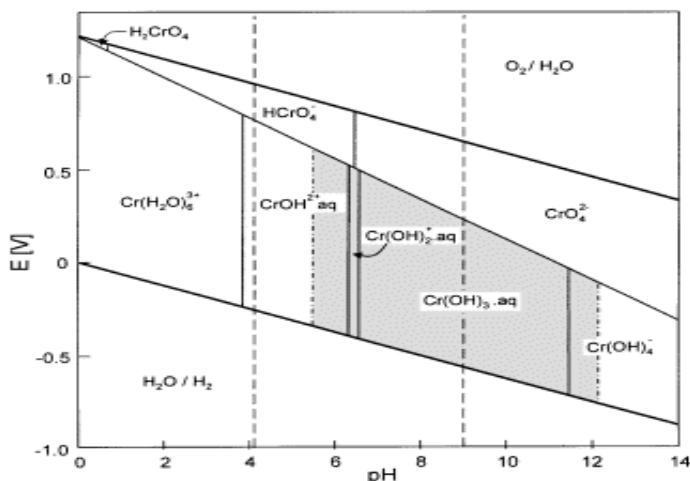


Εικόνα 1-10 : Χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4)

1.6.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ Cr(III)

Στο διάγραμμα Pourbaix (Διάγραμμα 1-1) φαίνονται οι δυναμικές ισορροπίες μεταξύ των διάφορων μορφών χρωμίου βάσει του δυναμικού και του pH.

Σε υδάτινα διαλύματα το Cr(III) κατακρημνίζεται σε τρι-υδροξείδιο του χρωμίου ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), το οποίο για τιμές pH από 5.5 έως 12, τιμές δηλαδή που απαντώνται και στα φυσικά ύδατα, είναι σπανίως διαλυτό. Για υψηλότερες τιμές pH το $\text{Cr}(\text{OH})_3$ μετασχηματίζεται στο διαλυτό τετρα-υδροξυ σύμπλοκο ($\text{Cr}(\text{OH})_4^-$).



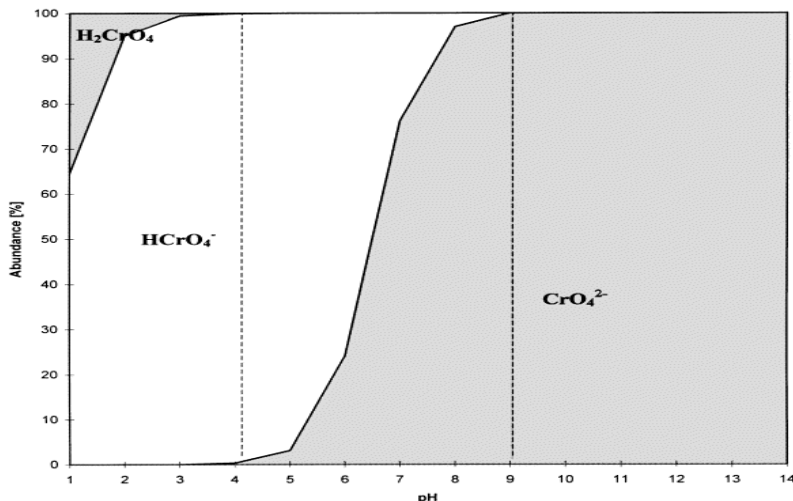
Διάγραμμα 1-1 : Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H_2O και των OH^- (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)

1.6.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ Cr(VI)

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου καθώς και η αναλογία αυτών εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI) γεγονός που απεικονίζεται στο Διάγραμμα 1-2. Από αυτό εξάγουμε τα εξής:

- Παρατηρούμε πως σε $\text{pH} < 1$ επικρατεί η μορφή του H_2CrO_4 , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα, ενώ σε $\text{pH} > 7$, επικρατούν τα χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}), για όλο το εύρος συγκεντρώσεων του Cr(VI).

- Βλέπουμε επίσης πως σε pH από 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή για συγκέντρωση Cr(VI) έως 10^{-2} M, είναι το (HCrO_4^-) , όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να διασπάται σχηματίζοντας διχρωμικά ιόντα.



Διάγραμμα 1-2 : Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδατίνα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) $1 \cdot 10^{-6}$ M και σε εύρος pH 1 έως 14 (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)

1.7 ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Για να μετατραπεί το χρώμιο από μία ιοντική μορφή σε μία άλλη θα πρέπει να υπάρξουν οι κατάλληλες συνθήκες. Αξίζει να σημειωθεί πως καμία μετατροπή δε γίνεται σε απόλυτο βαθμό, δηλαδή όταν το τρισθενές μετατρέπεται σε εξασθενές και το αντίστροφο καμία από τις δύο μορφές δεν εξαφανίζεται εντελώς (Παντέλογλου, 2007). Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις πρέπει να υπάρξει ζεύγος ιόντων που παίζει το ρόλο του δότη ή του δέκτη ηλεκτρονίων αναλόγως την αντίδραση.

Το Cr(VI) διατηρεί την ιοντική του μορφή όταν οι συνθήκες είναι ουδέτερες ή οξειδωτικές ενώ αντίστοιχα συμβαίνει το ίδιο με το Cr(III) όταν επικρατούν αναγωγικές συνθήκες.

1.7.1 ΟΞΕΙΔΩΣΗ Cr(IV)

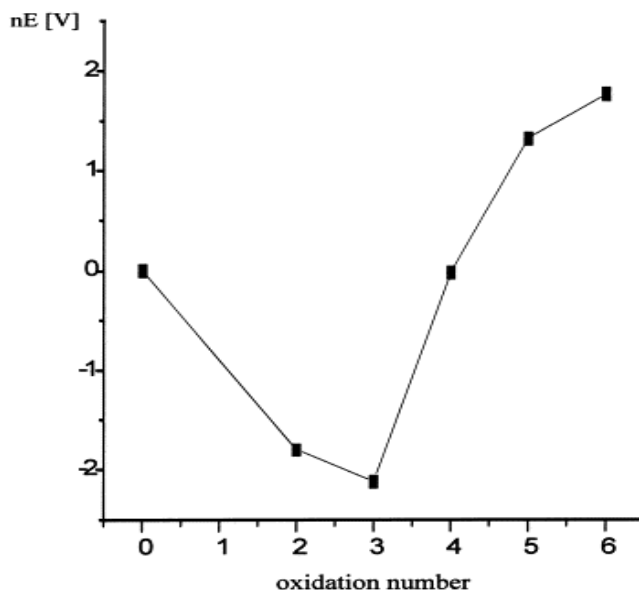
Όταν οξειδώνεται το τρισθενές χρώμιο χάνει τρία ηλεκτρόνια και μεταβαίνει σε εξασθενές. Η ύπαρξη του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό δύναται να προκαλέσει μία τέτοιου είδους αντίδραση. Από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου δεν είναι μία διαδικασία που πραγματοποιείται εύκολα στη φύση καθώς απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Αυτό φαίνεται και στο Διάγραμμα 1-3. Η οξείδωση Cr(III) επιτυγχάνεται, επίσης, με την παρουσία οξειδίων του μαγγανίου (μπιρνεσίτης, κρυπτομέλανας κ.α.), του σιδήρου και αργιλικών ορυκτών (Fendorf and Zasoski, 1992).

Η οξείδωση των ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου σε ενώσεις εξασθενούς καθίσταται δύσκολη σε όξινο περιβάλλον όπου απαιτούνται ισχυρά οξειδωτικά. Αντιθέτως, σε αλκάλινο περιβάλλον θεωρείται μια αντίδραση που πραγματοποιείται εύκολα (Χατζηιωάννου, 1972)

1.7.2 ΑΝΑΓΩΓΗ Cr(IV)

Το εξασθενές χρώμιο δέχεται τρία ηλεκτρόνια και ανάγεται σε τρισθενές. Η αντίδραση επιτυγχάνεται εύκολα με συμβατικές χημικές μεθόδους που περιλαμβάνουν χρήση FeO (Puls *et al.*, 1999), Na₂S₂O₄ (Ignatiadis *et al.*, 2005), ή CaS_x (Chrysochoou *et al.*, 2010; Kumpiene *et al.*, 2006) . Αυτές οι ουσίες απαντώνται συχνά στα απορρίμματα των βιομηχανιών και έτσι μπορεί να επιτευχθεί η αναγωγή του επικίνδунου Cr(VI) μέσω φυσικής απορρύπανσης και ειδικά με χρήση δισθενούς σιδήρου μπορεί να επιτευχθεί και με εξαιρετικά γοργούς ρυθμούς (Καλογήρου, 2013).

Αξίζει, τέλος να σημειωθεί πως ο Motzer, το 2005, είχε αναφέρει πως η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) είναι μια χημική διεργασία που πραγματοποιείται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα συγκριτικά με την ανάλογη οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI).



Διάγραμμα 1-3 : Διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)

1.8 ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

1.8.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Το ποσοστό του χρωμίου που προστίθεται κυμαίνεται από 13% έως 30%. Οι χρωμοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή από τον κοινό χάλυβα ως προς τη διάβρωση και την οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , η οποία δεν προσβάλλεται από το νερό και τον αέρα, ωστόσο είναι εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του (Ashby MF, Jones DRH 1998).

1.8.2 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) για την επίστρωση μεταλλικών επιφανειών με σκοπό την προστασία τους από τη διάβρωση. Ορισμένες ιδιότητες των ενώσεων είναι η υψηλή αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση

από τον αέρα και από ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, η αντίσταση στη φθορά και η μεγάλη σκληρότητα (Xia L *et al.*, 2000).

Ακόμη, ως προστατευτικές επικαλύψεις (επιχρωμίσεις) χρησιμοποιούνται και πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα. Όμως η υψηλή τους τοξικότητα έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στη σταδιακή αντικατάστασή τους (Kendig MW *et al.*, 2003).

Η επίστρωση με χρωμικά (chromate conversion coating, CCC) πραγματοποιείται για την αδρανοποίηση (passivation) μεταλλικών επιφανειών αλουμινίου, ψευδαργύρου, καδμίου, χαλκού, αργύρου, μαγνησίου, κασσιτέρου και κραμάτων τους. Τα κυριότερα χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται είναι το χρωμικό ασβέστιο, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και το τριοξείδιο του χρωμίου (National Toxicology Program).

1.8.3 ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΛΗ

Οι ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται στις χρωστικές της βαφής. Τα χρωμικά του βαρίου, του μολύβδου και του ψευδαργύρου δίνουν χρωστικές κίτρινες, κόκκινες, πορτοκαλί και πράσινες. Το χρώμιο χρησιμοποιείται για την παρασκευή του πράσινου γυαλιού και επιπλέον οι ενώσεις του ενισχύουν τα χρώματα των υφασμάτων και χρησιμοποιούνται για την δημιουργία των λαμπερών βαφών των κτιρίων και των αυτοκινήτων.

Ο χρωμικός μολύβδος (PbCrO_4) (Εικόνα 1.11), γνωστός και ως κίτρινο του χρωμίου, είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, που χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού (rubber) και του χαρτιού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα χρήσης του αποτέλεσε η βαφή των σχολικών λεωφορείων και της Ταχυδρομικής Υπηρεσίας. Παρόλα αυτά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του έχει αρχίσει να αποθαρρύνεται (Gettens and Rutherford John, 1966).

Μια άλλη χρωστική, το λαμπερό κόκκινο ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), οφείλεται και αυτή στο χρωμικό μολύβδο. Ωστόσο εξαιτίας περιβαλλοντικών λόγων και λόγων ασφαλείας αντικαταστάθηκαν από οργανικά πιγμέντα, τα οποία είναι απαλλαγμένα από την παρουσία μολύβδου.

Τέλος, το οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3) (Εικόνα 1.11) χρησιμοποιείται ως πράσινο χρώμα στην υαλοποιία, στα πλαστικά και στην κεραμική (Gerd Anger *et al.*, 2004; Royal Society of Chemistry, 2012).

1.8.4 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΟ ΞΥΛΟΥ

Αρκετές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. Τα χρωμικά αντιδρούν με τα χημικά στερεωτικά μέσα του χαλκού και του αρσενικού, δρώντας τελικά ως μυκητοκτόνα/βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα αντίστοιχα (Hingston, J. *et al.*, 2001).

1.8.5 ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

Μία ακόμα σημαντική χρήση του χρωμίου είναι αυτή στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών όπως για παράδειγμα πυρίμαχων τούβλων με μαγνήσιο, και άμμων χυτηρίων σε ποσοστά 11-18% (Ashby and Jones, 1998; Saha *et al.*, 2011).

1.8.6 ΔΕΨΗ ΤΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ

Το χρώμιο εμφανίζεται επίσης και στη βυρσοδεψία. Ορισμένες ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, όπως τα θειώδη άλατα: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$, αλλά και τα φθοριούχα, βρωμικά, οξαλικά και θειοκυανικά άλατα χρησιμοποιούνται για την κατεργασία των δερμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η δέψη με τις ενώσεις αυτές είναι ταχύτερη από τη δέψη με φυτικές τανίνες και τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην τάση και είναι ιδανικά για δερμάτινες τσάντες και ρούχα (National Research Council (U.S.), 1974).

1.8.7 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ

Όταν το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (διχρωμικό κάλιο) αναμιγνύεται με νερό και το διάλυμα ξηραίνεται και εκτίθεται στο φως, γίνεται και πάλι στερεό. Αυτή η ιδιότητα εφαρμόζεται στην κατασκευή

αδιάβροχης κόλλας αλλά και στη φωτογραφία. Τα φωτοχημικά που περιέχουν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ενώσεις είναι τοξικά.



Εικόνα 1-11 : Αριστερά το Cr_2O_3 και δεξιά το PbCrO_4

1.9 ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο το ποίο συναντάμε σε πετρώματα, στα ζώα, στα φυτά, στο έδαφος, σε ηφαιστειακή σκόνη, στον αέρα που εισπνέουμε. Ως συστατικό των φυσικών και των 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 του φλοιού της γης και έχει διαπιστωθεί ότι είναι το 21^ο στοιχείο σε αφθονία με μέση περιεκτικότητα περί τα 100 ppm. Το χρώμιο δεν το συναντάμε ελεύθερο στη φύση, αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία όπως για παράδειγμα το οξυγόνο. Στην ατμόσφαιρα τα σωματίδια περιφέρονται αλλά μετά από ένα χρονικό διάστημα καταλήγουν κατά βάση στο έδαφος και στο νερό και κατ' επέκταση στα φυτά και στα ζώα.

Το χρώμιο το συναντάμε στο περιβάλλον κυρίως με τη μορφή τρισθενούς χρωμίου. Οι βιομηχανίες αποτελούν τη βασική πηγή εξασθενούς χρωμίου, χωρίς ωστόσο να αποκλείονται οι περιπτώσεις αυξημένων συγκεντρώσεων λόγω φυσικής ρύπανσης. Οι συγκεντρώσεις και τα χαρακτηριστικά των ενώσεων του χρωμίου στο περιβάλλον είναι πολύ ευμετάβλητα με αποτέλεσμα ο εντοπισμός ενδεχόμενης ρύπανσης να καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολος. Στον Πίνακα 1-4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των τυπικών συγκεντρώσεων του χρωμίου στη φύση.

Πίνακας 1-4: Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
ΦΥΣΙΚΑ ΕΔΑΦΗ	5–3000 mg kg ⁻¹	Skeffington <i>et al.</i> , (1976)
ΟΦΙΟΛΙΘΟΙ	634–125000 mg kg ⁻¹	Adriano (1986)
ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΝΕΡΟ	0–0.5 µg l ⁻¹	Pawlisz (1997)
ΑΕΡΑΣ	1–545000 ng m ³	Pawlisz (1997)
	100 ng m ³	USEPA (1983)
ΦΥΤΑ	0.006–18 mg kg ⁻¹	Pawlisz (1997)
ΖΩΑ	0.03–1.6 mg kg ⁻¹	Pawlisz (1997)

1.9.1 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Σύμφωνα με τους Seigneur και Constantinou (1995) το χρώμιο απαντάται στην ατμόσφαιρα σε υγρή και στερεή κατάσταση. Το 30-40% της συνολικής ποσότητας αυτού προέρχεται από φυσικές πηγές ενώ το υπόλοιπο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα επίπεδα χρωμίου στην ατμόσφαιρα φαίνονται στον Πίνακα 1-5.

Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας με χρώμιο είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις, η διάβρωση του εδάφους, ο καπνός από τις πυρκαγιές των δασών και τα αιωρούμενα σωματίδια θαλάσσιων αλάτων. Αναφορικά με τις ανθρώπινες δραστηριότητες που αποτελούν πηγές ρύπανσης αυτές είναι : οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η καύση των καυσίμων, η παραγωγή των χημικών ενώσεων του χρωμίου, οι βιομηχανίες τσιμέντου, η παραγωγή φωσφορικού οξέος, η επεξεργασία του δέρματος, η καύση των απορριμμάτων και τέλος η εξόρυξη χρωμίτη (Stanin and Pirnie, 2004)

Πίνακας 1-5 : Επίπεδα χρωμίου στην ατμόσφαιρα

ΑΕΡΑΣ	ΟΛΙΚΟ Cr(ng/m^3)	Cr(VI) (ng/m^3)	ΣΧΟΛΙΟ	ΑΝΑΦΟΡΑ
Απομακρυσμένες περιοχές	0,005-1,1			EPA(1985)
Αστικές περιοχές	5,2-160			EPA(1985)
Αστικές περιοχές	<2,0-7,3	0,4-1,5	Cr(VI)=10-20% ολ.Cr	Krystek & Ritsema(2007)
Αστικές, περιαστικές και αγροτικές	5-525		Cr(VI)=33% ολ.Cr	IARC(2012)
Περιοχές κοντά σε πύργους ψύξης	50			EPA(1985)
Περιοχές κοντά σε χυτήρια	32-312	0,5-20,3	Cr(VI)=0.5-7% ολ.Cr	Krystek & Ritsema(2007)

1.9.2 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Στο χερσαίο περιβάλλον η κύρια φυσική πηγή χρωμίου προκύπτει από απελευθέρωση ενώσεων χρωμίου από τα πρωτογενή ορυκτά, μέσω αποσάθρωσης. Η συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος κυμαίνεται, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1-6, μεταξύ 5 και 3000 mg kg^{-1} (ppm) και εξαρτάται από τη γεωλογική σύσταση και προέλευση των πετρωμάτων. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις στο έδαφος μπορεί ακόμα να συνδέονται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως απορρίμματα, διαρροές βιομηχανιών και απόθεση και έκλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Richard και Bourg, 1991)

Στα εδάφη το χρώμιο απαντάται κατά βάση ως αδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_3$.aq, στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις, σε εδάφη που επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες, να ανιχνευτεί ως και Cr(VI) (IARC, 2012). Αξίζει να σημειωθεί πως το pH του εδάφους παίζει καθοριστικό ρόλο στη μορφή χρωμίου που απαντάται. Το Cr(III) είναι κυρίως προσροφημένο στα συστατικά του εδάφους, γεγονός που εμποδίζει την εκχύλισή του στα υπόγεια ύδατα και την πρόσληψή του από τα φυτά.

Πίνακας 1-6 : Τα επίπεδα χρωμίου στο έδαφος

ΕΛΑΦΟΣ	ΟΛΙΚΟ Cr(mg/kg)	ΣΧΟΛΙΟ	ΑΝΑΦΟΡΑ
Φλοιός γης	90		Salminen (2005)
Έδαφος (Ευρώπη)	60	Διάμεση τιμή,848 δειγμ	Salminen (2005)
Έδαφος (Ελλάδα)	222	Διάμεση τιμή,41 δειγμ	Salminen (2005)
Έδαφος (ΗΠΑ)	37	Μέση τιμή,1319 δειγμ	IARC (2012)

Από τον Πίνακα 1-6 διαπιστώνουμε πως η μέση τιμή της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στο στερεό φλοιό της γης ανέρχεται σε 90 mg/kg. Τα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν από ΗΠΑ και Ευρώπη δίνουν μέση και διάμεση τιμή 37 mg/kg και 60 mg/kg αντίστοιχα. Αν συγκρίνουμε τις μετρήσεις που έγιναν στην Ελλάδα με αυτές της Ευρώπης παρατηρούμε ότι είναι ιδιαίτερα υψηλές. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη γεωμορφολογία της Ελλάδας στην οποία εντοπίζονται πολλά υπερβασικά πετρώματα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου.

1.9.3 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

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

Οι καταστάσεις οξείδωσης του χρωμίου που απαντώνται είναι δύο, το Cr(III) και το Cr(VI). Η ποσότητα και το είδος των ενώσεων του χρωμίου στο νερό εξαρτάται από διάφορες διεργασίες στις οποίες περιλαμβάνονται η χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή και οι αντιδράσεις καταβύθισης - διαλυτοποίησης και προσρόφησης - εκρόφησης. Το Cr(III) είναι η μορφή του χρωμίου που τείνει να καταβυθίζεται και να προσροφάται γι' αυτό και θεωρείται αδρανές, μη βιοδιαθέσιμο και χαμηλής τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς. Αντίθετα, το Cr(VI) είναι ισχυρά τοξικό LC50(συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) και θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον. Επίσης, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο (U.S. Department of health and human services). Στα φυσικά ύδατα συνήθως επικρατεί το Cr(III) όπου παρουσία οξειδίων του μαγγανίου οξειδώνεται εύκολα σε Cr(VI). Στα επιφανειακά ύδατα, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές παρουσία του δισθενούς σιδήρου ή υδρογόνου ή οργανικής ύλης ή ακόμα μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Κάτω από ανοξικές συνθήκες ή υποανοξικές, το τρισθενές 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, η αναλογία τρισθενούς/εξασθενούς εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O_2 (Kotas and Stasicka, 2000). Στον Πίνακα 1-7 παρουσιάζονται τα επίπεδα χρωμίου στα ύδατα.

Πίνακας 1-7: Επίπεδα χρωμίου στο νερό

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

1.9.4 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ

Στις 3 Νοεμβρίου 1998 με την Οδηγία 98/83/ΕΚ θεσπίστηκε ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 50 µg/L. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο για το εξασθενές χρώμιο.

Στις ΗΠΑ, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο και στο υπόγειο νερό τα 100 µg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου.

Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 4859/726 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/L. Οι εκπομπές εξασθενούς χρωμίου στην Ελλάδα μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση, και κυμαίνονται από 0,3 έως 1 mg/L στα υγρά απόβλητα, ενώ για το έδαφος δεν έχει θεσπιστεί ακόμα όριο.

Η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI) από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι πιο σημαντική και επικίνδυνη. Ο Οργανισμός Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (OSHA) και το Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία (NIOSH) των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει επιτρεπτά όρια έκθεσης (Permissible Exposure Limits, PELs) και προτεινόμενα όρια έκθεσης (Recommended Exposure Limits, RELs) για τους εργασιακούς χώρους. Τα επιτρεπτά όρια έκθεσης για το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) στον αέρα εργασιακού χώρου, όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων (welding) κατά τη διάρκεια 8ώρου (για εβδομάδα 40ώρου) είναι 5 µg/m³ αέρα, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση. Τέλος, για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, τα επιτρεπτά όρια έκθεσης στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο και συγκεκριμένα 1 µg/m³ (NIOSH , Focus).

1.10 ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Οι σύμπλοκες ενώσεις του Cr(III) εισέρχονται στο σώμα και, λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών εξ αυτών, δε διαπερνούν εύκολα τις κυτταρικές μεμβράνες των ερυθρών αιμοσφαιρίων, αλλά συνδέονται άμεσα με την τρασφερίνη, μια πρωτεΐνη στο πλάσμα. Αντίθετα, το Cr(VI) έχει την ικανότητα να εισέρχεται στα κύτταρα διαπερνώντας την κυτταρική μεμβράνη. Στο εσωτερικό των κυττάρων το εξασθενές αντιδρά με τις αναγωγικές

ουσίες που υπάρχουν και ανάγεται σε τρισθενές. Συμπερασματικά, εάν το Cr(VI) ανάγεται σε Cr(III) εξωκυτταρικά, αυτή η μορφή του μετάλλου δεν δύναται να μεταφερθεί στο κύτταρο με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται τοξικότητα. Εάν, από την άλλη πραγματοποιηθεί η αναγωγή ενδοκυτταρικά το Cr(III) εγκλωβίζεται μέσα στο κύτταρο με αποτέλεσμα να παρατηρείται τοξικότητα και καταστροφικές για την ανθρώπινη υγεία επιπτώσεις (ATSDR 2000).

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Cr(III)

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

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Cr(VI)

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

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

1.10.1 ΟΦΘΑΛΜΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

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

1.10.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ

Το χρώμιο είναι δυνατόν να επιδράσει αρνητικά στο δέρμα, όταν έρθει σε επαφή με αυτό μέσω ενδυμάτων και υποδημάτων από δέρμα, το οποίο έχει κατεργαστεί με εξασθενές χρώμιο Cr(VI), καθώς και από το τσιμέντο, τη μαγιά μύρας, τα συντηρητικά ξύλου, το αστάρι, τη κόλλα και τις χρωστικές ουσίες. Τέτοιες αντιδράσεις μπορούν συχνά να αντιμετωπιστούν επιτυχώς με κρέμες υδροκορτιζόνης ή με διαλύματα ασκορβικού οξέος (βιταμίνης C) (Health Protection Agency, 2000; WHO, 1997).

Σύμφωνα με μελέτες το χρώμιο έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί μέσω του δέρματος και να κατανεμηθεί σε όλο το σώμα. Ωστόσο, δεν υπάρχουν εκτιμήσεις του ποσοστού της δερματικής απορρόφησης (Baranowska-Dutkiewicz, 1981). Η εισχώρηση του χρωμίου στο δέρμα γίνεται μέσω των ιδρωτοποιών αδένων, γι' αυτό και οι βλάβες γύρω από αυτούς (ILO, 2002). Αναφέρεται ότι το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) θα διαπεράσει το δέρμα 10.000 φορές γρηγορότερα από ότι το τρισθενές Cr(III), και αυτό γιατί οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) είναι γενικά πολύ πιο διαλυτές στο νερό από ό, τι οι ενώσεις του τρισθενούς Cr(III) (ATSDR, 2000).

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

Μια σημαντική επίπτωση του χρωμίου στο δέρμα είναι η πρωτογενής ερεθιστική δερματίτιδα και η αλλεργική δερματίτιδα εξ επαφής (Polak, 1983). Πιο συγκεκριμένα, η αλλεργική δερματίτιδα από χρώμιο χαρακτηρίζεται από συμπτώματα ξηρότητας και οίδημα. Το Αμερικανικό Επαγγελματικό Ινστιτούτο για την Περιβαλλοντική Ασφάλεια και Υγεία (NIOSH, 2010) έχει αναπτύξει (σύμφωνα με το Παγκοσμίως Εναρμονισμένο Σύστημα (GHS)), ένα σύστημα ταξινόμησης και επισήμανσης των χημικών ουσιών, σύμφωνα με το οποίο κατατάσσει το χρώμιο σε κατηγορίες που εκφράζουν τη σοβαρότητα της δερματίτιδας. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι εξής:

- δερματική κατηγορία 4: το χρώμιο είναι επιβλαβές σε επαφή με το δέρμα
- διάβρωση δέρματος κατηγορίας 1: το χρώμιο προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες

- ευαισθητοποίηση του δέρματος κατηγορία 1: το χρώμιο είναι δυνατόν να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση του δέρματος (UNECE, 2007; NIOSH, 2009).

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

1.10.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΟ

Πληθυσμοί που ζουν σε περιοχές όπου υπάρχουν βιομηχανίες αλλά και εργαζόμενοι σε αυτές εκτίθενται μέσω της σκόνης, των αναθυμιάσεων και των σταγονιδίων σε διάφορες ενώσεις εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου ανάλογα με τη βιομηχανική παραγωγή (ILO, 2012).

Έπειτα από επιδημιολογικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε εργαζόμενους στην παραγωγή χρωμικών και μεταλλικών επιστρώσεων διαπιστώθηκε ότι η εισπνοή σκόνης, που περιέχει εξασθενές χρώμιο, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα, όπως είναι: η ερυθρότητα του λαιμού, ο ρινικός ερεθισμός, ο κνησμός και ο πόνος, το φτέρνισμα, η ρινική καταρροή, η αιμορραγία από τη μύτη, οι ατροφίες του διαφράγματος, οι διατρήσεις, η βρογχίτιδα, η πνευμονίτιδα κ.α. (ATSDR, 2000, ILO, 2012), καθώς επίσης και αλλεργίες. Επιπλέον, σε ευαίσθητα άτομα η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI) μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε χρόνια άσθμα (Health Protection Agency, 2007; IPCS, 2006).

Αναφέρεται ότι το 53% έως 85% του εξασθενούς χρωμίου, που εισπνέεται, απομακρύνεται από τους πνεύμονες, καθώς απορροφάται από το αίμα ή από τους βλεννογόνους του φάρυγγα, ενώ το 15% έως 47% παραμένει στον πνεύμονα (ATSDR, 2000). Αυτό μπορεί να είναι η κύρια αιτία της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου και ιδιαίτερα της εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα (Guertin, 2007).

Τέλος, από ορισμένα εργαστηριακά πειράματα πάνω σε ζώα διαπιστώθηκε ότι οι ενώσεις εξασθενούς χρωμίου επηρεάζουν και καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις.

1.10.4 ΓΑΣΤΡΕΝΤΕΡΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

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

Μάλιστα, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες σε πειραματόζωα από τις οποίες έχει διαπιστωθεί ότι η πόση νερού επιβαρυνμένου με εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν έχουν προσδιοριστεί ακριβώς ποια είναι τα επίπεδα χρωμίου στο πόσιμο νερό, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν τον καρκίνο.

1.10.5 ΑΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

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

Το αίμα επηρεάζεται κυρίως σε περιπτώσεις, όπου έχει γίνει κατάποση υποθανατηφόρων ή θανατηφόρων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου ή ακόμα και σε υπέρμετρη έκθεση. Οι συνέπειες της έκθεσης αυτής για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι η εμφάνιση μικροκυτταρικής και υποχρωμικής αναιμίας, που έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του αιματοκρίτη (Hct), της αιμοσφαιρίνης (Hgb), του μέσου όγκου κυττάρου (MCV) και της μέσης μοριακής αιμοσφαιρίνης (MCH) (Khitron, 2010).

Τέλος, σύμφωνα με μελέτες που έγιναν για το εξασθενές χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό διαπιστώθηκε ότι με την είσοδο του εξασθενούς στο αίμα, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους προκαλώντας προβλήματα στο DNA. Μάλιστα, η αναγωγή του εξασθενούς Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III) - DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών - DNA.

1.10.6 ΝΕΦΡΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Τα νεφρά είναι ευαίσθητα στην επίδραση διάφορων τοξικών ουσιών, όπως τα βαρέα μέταλλα, και ιδιαίτερα το χρώμιο, εξαιτίας κυρίως της πλούσιας αιμάτωσης τους, καθώς λαμβάνουν το 1/3 της καρδιακής παροχής. Μάλιστα, στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί περιστατικά με πρόβλημα στα νεφρά, που προκλήθηκαν μετά την εισπνοή ή την κατάποση ενώσεων εξασθενούς χρωμίου. Η νεφρική προσβολή εμφανίζεται είτε οξεία είτε χρονίως, ως αποτέλεσμα της έκθεσης (ATSDR, 2000).

1.10.7 ΗΠΑΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Η έκθεση του ανθρώπου σε ενώσεις εξασθενούς χρωμίου προκαλεί σοβαρές επιδράσεις στο ήπαρ, όπως είναι η διαταραχή των κυττάρων του ακόμα και νέκρωση αυτού. Αντίθετα, η έκθεση σε τρισθενές δεν έχει βρεθεί να προκαλεί οποιεσδήποτε επιδράσεις στο ήπαρ σε εργαζόμενους (ATSDR, 2000).

1.10.8 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗ

Για να διαπιστωθεί η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου στα έμβρυα πραγματοποιήθηκαν δύο εργαστηριακές μελέτες σε ποντίκια και αρουραίους κατά την περίοδο της κύησης. Πιο συγκεκριμένα, σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων τα ποντίκια και οι αρουραίοι τροφοδοτούνταν με χρώμιο μέσω του νερού. Το γεγονός αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την καθυστέρηση της ανάπτυξης του εμβρύου, μειώσεις στο βάρος του καθώς και μια υψηλότερη συχνότητα εμφάνισης θνησιγένειας. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι το εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό ως προς την ανθρώπινη αναπαραγωγή μετά από επαγγελματική έκθεση (Λαούδη, 2011).

Μια άλλη μελέτη που εφαρμόστηκε σε πειραματόζωα τα οποία εκτέθηκαν σε εξασθενές χρώμιο έδειξε βλάβη του σπέρματος και καταστροφή του ανδρικού αναπαραγωγικού συστήματος (ATSDR, 2008). Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμένες ενδείξεις ότι οι ενώσεις του εξασθενούς είναι τοξικές για το ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα (Health Protection Agency, 2007).

1.10.9 ΠΑΙΔΙΚΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ

Γενικά δεν υπάρχει αρκετός όγκος πληροφοριών σχετικά με την τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου στα παιδιά. Γι' αυτό και οι πληροφορίες για την επίδρασή του προέρχονται κυρίως από περιπτώσεις νοσηλείας παιδιών τα οποία είχαν έρθει σε επαφή με μεγάλες ποσότητες εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, τα συμπτώματα που παρατηρήθηκαν σε παιδί 22 μηνών, το οποίο ήπια άγνωστη ποσότητα μολυσμένου νερού και σε παιδιά από 1 έτους έως 17 ετών είναι τα ακόλουθα: πόνοι στα πλευρά, βρογχοπνευμονία, υποξικές αλλαγές στο μυοκάρδιο, αυξημένη πίεση στο αίμα, πόνος στην κοιλιά, εμετός, γαστρεντερικές αιμορραγίες, μέχρι και νέκρωση του συκωτιού και των νεφρών. Επιπλέον, σε παιδί 14 χρονών εμφανίστηκε μεγάλο εγκεφαλικό οίδημα, λόγω της έκθεσης του σε μεγάλη ποσότητα χρωμίου που περιείχε το νερό. Όλες οι παραπάνω περιπτώσεις αφορούν παρατηρήσεις σε λήψη μεγάλων δόσεων και είναι μέρος μιας ακολουθίας συμπτωμάτων που τελικά οδήγησαν στον θάνατο. Τέλος, τα βρέφη μέχρι 6 μηνών, που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη, λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης χρωμίου από το νερό που χρησιμοποιείται για να διαλυθεί η σκόνη. Το όριο επικινδυνότητας για το χρώμιο σε παιδιά 0 - 6 μηνών είναι 0,2 μg ολικού χρωμίου την ημέρα, ανερχόμενο σταδιακά ως τα 21 μg μέχρι την ηλικία των 18 .

1.10.10 ΠΛΗΘΥΣΜΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ ΕΠΙΡΡΕΠΕΙΣ

Εκτός από το γενικό πληθυσμό, υπάρχει μια μεγάλη μερίδα ανθρώπων που εκδηλώνει διαφορετική πρόσληψη χρωμίου απ' ό,τι τα υπόλοιπα άτομα που θα έρθουν σε επαφή με τα ίδια επίπεδα μόλυνσης στο εξωτερικό περιβάλλον. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη γενετική κατασκευή, στην ηλικία, στην κατάσταση γενικότερης υγείας, στην ποιότητα διατροφής και στην ταυτόχρονη έκθεση σε άλλα τοξικά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι καπνιστές, οι οποίοι εκτίθενται σε μεγαλύτερα επίπεδα χρωμίου, αφού ο καπνός περιέχει χρώμιο (IARC, 1980).

1.10.11 ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΚΑΡΚΙΝΟΣ

Το 1920, για πρώτη φορά στη Γερμανία διαπιστώθηκε η αύξηση καρκίνου του πνεύμονα μεταξύ εργατών βιομηχανίας μετάλλου. Η Αμερικανική εταιρία έρευνας για τον καρκίνο από

τη δεκαετία του '90 έχει αποφανθεί ότι η εμφάνιση καρκίνων του πνεύμονα, των ιγμορείων, των οστών αλλά και λευχαιμίες σε εργαζομένους σχετικών βιομηχανιών οφείλεται στο εξασθενές χρώμιο (Λαούδη, 2011).

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

Σήμερα, η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC), ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) και το τμήμα Διεύθυνση Υγείας και Ανθρωπίνων Υπηρεσιών των ΗΠΑ (DHHS) κατατάσσουν το εξασθενές χρώμιο ως καρκινογόνο για τον ανθρώπινο οργανισμό (EPA, 1998; ATSDR, 2000; Τέττας, 2012).

Παρόλα αυτά συνεχίζεται να διεκπεραιώνονται μελέτες που αφορούν τη τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου και τους τρόπους με τους οποίους είναι δυνατόν να εκτεθεί σε αυτό ο ανθρώπινος οργανισμός.

2ο Κεφάλαιο : ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων είναι ένα περίπλοκο και δυσεπίλυτο πρόβλημα στο οποίο καλείται να δώσει λύση ο σύγχρονος άνθρωπος. Η αντιμετώπισή του επιτυγχάνεται είτε μέσω της πρόληψης, είτε μέσω της εφαρμογής κατάλληλων μεθόδων απορρύπανσης κατά περίπτωση. Η επιλογή της μεθόδου γίνεται βάσει κριτηρίων που αφορούν στις συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή εφαρμογής, στο κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας της μεθόδου, στην δυνατότητα εγκατάστασης, ελέγχου και συντήρησης της και σαφώς στην αξιοπιστία της. Οι τεχνολογίες απορρύπανσης χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες αναλόγως τον τρόπο με τον οποίο αντιμετωπίζουν τον ρύπο. Επομένως, έχουμε τις μεθόδους που περιορίζουν το ρύπο σε συγκεκριμένη περιοχή και τον ακινητοποιούν, τις μεθόδους που στοχεύουν στο να απομακρύνουν το ρύπο από υπόγειο νερό και έδαφος και, τέλος, εκείνες που στόχο έχουν να μειώσουν την τοξικότητά του. Οι τεχνολογίες απορρύπανσης παρουσιάζονται εκτενώς στη συνέχεια.

2.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ

Οι τεχνολογίες αυτές επιτυγχάνουν τον περιορισμό του ρύπου με δύο τρόπους : με παρεμπόδιση της εξάπλωσης του μέσω φυσικών γεωφραγμάτων ή με χημική ακινητοποίηση του κατά την οποία ο ρύπος λαμβάνει μορφή μη διαλυτή και συνεπώς δυσκίνητη. Τελικά, η ρυπασμένη ζώνη απομονώνεται και το ρυπασμένο νερό οδηγείται σε μία γραμμή επεξεργασίας ή απλώς εμποδίζεται ο ρύπος από το να εξαπλωθεί σε περαιτέρω ζώνες του υδροφόρου ορίζοντα (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.1.1 ΦΥΣΙΚΑ ΓΕΩΦΡΑΓΜΑΤΑ ΧΑΜΗΛΗΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία φυσικών φραγμάτων χαμηλής διαπερατότητας περιλαμβάνουν μπετονίτη, ενέματα (πηλός ασβέστη ή τσιμέντου) και συνθετικά υλικά, όπως το πολυαιθυλένιο. Η πιο συνηθισμένη μορφή φράγματος είναι ένα

συνεχές επίχωμα – τοίχος, ενώ εφαρμόζονται και οριζόντια γεωφράγματα για να εμποδίσουν την κάθετη ροή.

Για την κατασκευή τους, αρχικά, σκάβεται μία κάθετη τάφρος με πλάτος περίπου 0,6 έως 1 m και βάθος 11 έως 15 m και στη συνέχεια γίνεται επίχωση με λάσπη για τη σταθεροποίηση της τάφρου, ώστε να μην καταρρεύσει. Τα πιο συνηθισμένα μίγματα επίχωσης αποτελούνται από χώμα και μπετονίτη ή τσιμέντο και μπετονίτη. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιοι έλεγχοι συμβατότητας για να ερευνηθεί η σταθερότητα των επιχωμάτων στις εκάστοτε γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν στο έδαφος. Για παράδειγμα, η παρουσία οξέων, βάσεων, αλάτων ή οργανικών ενώσεων μπορεί να «αποξηράνει» τη τσιμεντολάσπη του γεωφράγματος, οδηγώντας σε πιθανό ράγισμα (Guertin J. *et al.*, 2004).

Η χρήση ενεμάτων λαμβάνει χώρα σε εδάφη μεγάλου πορώδους και αυτό γιατί αποτελούνται από μόρια μεγάλα σε μεγέθους, τα οποία σχηματίζονται από υλικά όπως ο πηλός, ο μπετονίτης, το τσιμέντο ή ο συνδυασμός αυτών. Αντίθετα, τα αντίστοιχα χημικά μίγματα, που χρησιμοποιούνται, αποτελούνται από υλικά γέλης (gel) με βάση SiO_2 και Al_2O_3 . Σε αυτή την περίπτωση πρώτα ξεκινά η αντίδραση πολυμερισμού και αφού σχηματιστεί το πολυμερές σκληραίνει το υλικό. Το ιξώδες τους είναι αρχικά χαμηλό, οπότε μπορεί να αντληθεί σε λεπτόκοκκο χώμα. Τέλος, πρόσφατα χρησιμοποιήθηκαν για τον περιορισμό του υπόγειου ρυπασμένου νερού συνθετικά φράγματα υψηλής πυκνότητας σε πολυαιθυλένιο (HDPE).

2.1.2 ΧΗΜΙΚΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΑ ΦΡΑΓΜΑΤΑ

Τα διαπερατά φράγματα δεν εμποδίζουν τη ροή του νερού, απλά την κινητικότητα του ρύπου. Χρησιμοποιούνται για να φιλτράρουν, να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και να προκαλέσουν κατακρήμνιση, μειώνοντας έτσι την τοξικότητά του και την κινητικότητά του. Τα διαπερατά αυτά τοιχώματα κατασκευάζονται από υλικά όπως $\text{Fe}(0)$, Fe_2O_3 , CaS , FeS , τα οποία ανάγουν το εξασθενές. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν προσροφητικά όπως οι ζεόλιθοι, ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας ή τα πολυμερή.

Το ρυπασμένο υπόγειο νερό περνάει από μία σειρά διαπερατών ζωνών επεξεργασίας (gates), οι οποίες έχουν βάθος 12 έως 15 m. Το συνολικό πλάτος των τοιχωμάτων επεξεργασίας πρέπει να αντιστοιχεί στο χρόνο παραμονής που απαιτείται για την επεξεργασία του νερού.

Προκαταρκτικές δοκιμές με χρήση ενός «τοιχίου» από Fe(0) στην πόλη Elizabeth των Η.Π.Α. έδειξαν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό, μείωσε τη συγκέντρωση χρωμικών κάτω από τα όρια ανίχνευσης (Guertin J. *et al.*, 2004).

Τέλος, η κατασκευή ενός χημικού φράγματος απαιτεί την εφαρμογή πειραμάτων με τα οποία θα ελέγχεται αν το pH και οι γεωχημικές συνθήκες της περιοχής ευνοούν την κατασκευή του. Η έρευνα αυτή απαιτείται καθώς υπάρχουν πολλές παράμετροι, οι οποίες επηρεάζουν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από ένα «τοιχώμα» - φράγμα σιδήρου. Χαρακτηριστικά, κατά την αναγωγή του εξασθενούς από Fe(II) μειώνεται το pH, όμως το χαμηλό αυτό pH μπορεί να εμποδίσει την κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου. Από την άλλη, αν προστεθεί βάση για την αύξηση του pH και το σύστημα είναι αερόβιο, ο Fe(II) θα οξειδωθεί από το O₂.

2.1.3 ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Η στερεοποίηση αφορά την επεξεργασία του χρωμίου με σκοπό να πάρει τη μορφή ενός στερεού μίγματος μέσω ενός προσθέτου στοιχείου, όπως είναι το τσιμέντο, ενώ η σταθεροποίηση αφορά το σχηματισμό αδιάλυτης χημικής ένωσης χρωμίου. Ο κύριος σκοπός αυτών των τεχνολογιών είναι η μακροπρόθεσμη σταθεροποίηση του χρωμίου.

Παρόλα αυτά μερικές φορές το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) μπορεί να ξεπλυθεί στο υπόγειο νερό με τον καιρό ή με μια αλλαγή στις περιβαλλοντικές συνθήκες του πεδίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι Allan και Kukacha, οι οποίοι βρήκαν το 1995 ότι κατά τη σταθεροποίηση με τροποποιημένο μίγμα σκωρίας - τσιμέντου δεν εκπλύθηκε τόση ποσότητα εξασθενούς χρωμίου όση με τσιμέντο Portland ή με ασβέστη. Μάλιστα, με αύξηση της περιεχόμενης σκωρίας μειωνόταν η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, που πλενόταν (Allan & Kukacha, 1995).

Τέλος, η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση εφαρμόζονται σε περιοχές με χαμηλού βάθους ρύπανση (2 έως 5 m), ενώ το εκτιμώμενο κόστος πρέπει να περιλαμβάνει το κόστος για τα χημικά της προκατεργασίας, τα αντιδραστήρια σταθεροποίησης, τον εξοπλισμό, τις ενεργειακές απαιτήσεις, τις δοκιμές και το κόστος επίβλεψης (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.1.4 ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗ

Η τεχνική της υαλοποίησης, η οποία αποτελεί μία μέθοδος που εφαρμόζεται απευθείας, είναι ιδανική σε περιοχές, όπου η απομάκρυνση της μόλυνσης δεν είναι δυνατή λόγω βάθους ή λόγω άλλων φυσικών περιορισμών. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: τοποθετείται μία διάταξη ηλεκτροδίων μέσα στο έδαφος, η οποία στέλνει ηλεκτρικό ρεύμα σε αυτό και «κλείνει» τα μέταλλα σε ένα υαλώδες μείγμα. Η θερμική αντίσταση λιώνει το έδαφος και η τήξη προχωράει προς τα έξω, καθώς το λιωμένο χώμα παρέχει περαιτέρω αγωγιμότητα στο εφαρμοζόμενο ρεύμα.

Αυτό όμως που πρέπει να ληφθεί υπόψη στην τεχνική της υαλοποίησης είναι το ενεργειακό κόστος και οι συνθήκες του εδάφους. Για παράδειγμα, αν το έδαφος είναι πολύ ξηρό, η θερμοκρασία του και η αγωγιμότητά του θα χρειαστούν ενίσχυση για να επιτευχθεί ένα αρχικό μονοπάτι για τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά συνέπεια, η υαλοποίηση χρησιμοποιείται σπάνια, λόγω του υψηλού κόστους, ενώ ένα ακόμα ελάττωμά της είναι η εναπομένουσα υαλώδη μάζα, που καθιστά το έδαφος ακατάλληλο για πολλές συχνές εφαρμογές, όπως την καλλιέργεια σπαρτών (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ

Οι τεχνολογίες απομάκρυνσης του χρωμίου εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο σε υγρά απόβλητα βιομηχανιών όπου εντοπίζονται υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου και άλλων ρύπων. Παραδείγματα αποτελούν τα βυρσοδευεία, οι βιομηχανίες επιμεταλλώσεων και επεξεργασίας ξύλου.

2.2.1 ΚΟΚΚΩΔΗΣ ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί μια αποτελεσματική τεχνολογία απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων από υδάτινα συστήματα και έχει αποδειχθεί ικανός στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όπως το χρώμιο. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας έχει υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας της τάξεως 1000 m²/g. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται μέσω της ηλεκτροστατικής προσρόφησής του στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και της αναγωγής του σε τρισθενές χρώμιο (Guertin J. *et al.*, 2004).

Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη τεχνολογία απομάκρυνσης δεν είναι ευρέως εφαρμόσιμη, λόγω των λειτουργικών παραμέτρων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, όπως το γεγονός ότι η προσρόφηση χρωμίου είναι άμεσα συνδεδεμένη με το pH και συνεπώς απαιτείται χημική προεπεξεργασία για τη μείωση της τιμής του. Επιπλέον, απαιτείται και η μελέτη της διάθεσης του εξασθενούς χρωμίου, κατόπιν της διαδικασίας αναγέννησης του κοκκώδους ενεργού άνθρακα, δημιουργώντας έτσι ένα δεύτερο ρεύμα που απαιτεί επεξεργασία.

2.2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗ

Η ηλεκτροδιάλυση βασίζεται στην εφαρμογή μικρής συγκέντρωσης δυναμικού (50 - 150 V) σε εδάφη ρυπασμένα με χρώμιο, κατά την οποία τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου συγκεντρώνονται στην άνοδο, ενώ το λιγότερο διαλυτό τρισθενές πηγαίνει στην κάθοδο. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται επιτόπου με τα ηλεκτρόδια να τοποθετούνται κατευθείαν στο έδαφος σε βάθος 3 έως 5 μέτρα. Το υπόγειο νερό μετά το πέρας της μεθόδου συλλέγεται από κάθε ηλεκτρόδιο και τίθεται σε επεξεργασία. Τα χρωμικά ιόντα τελικά απομακρύνονται με έκπλυση, λαμβάνοντας έτσι δύο είδη απορροών, μια αραιωμένη (καθαρή) και μια πιο πυκνή (Μαρκαντωνάτος Γ. Π., 1990).

Η ηλεκτροδιάλυση βελτιστοποιείται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας του εδάφους, όχι όμως σε σημείο κορεσμού, σε χαμηλή αλμυρότητα, σε χαμηλή αγωγιμότητα και σε υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης διαλυτού χρωμίου. Γενικά, η τροφοδότηση του συστήματος με νερό ίσως είναι απαραίτητη για να αντισταθμίσει τις μεγάλες ενδεχομένως αυξομειώσεις στην τιμή του pH, που παρατηρούνται τοπικά από τη μετακίνηση ιόντων H_3O^+ και OH^- σε διαφορετικές διευθύνσεις (Guertin J. *et al.*, 2004).

Παρόλα αυτά η μέθοδος αυτή ακόμα εξελίσσεται και δεν είναι εφαρμόσιμη σε μεγάλη κλίμακα, μέχρι να διερευνηθούν πολλές λειτουργικές παράμετροι σε πιλοτικά συστήματα, όπως η επιρροή της σύστασης του εκάστοτε εδάφους (σε άμμο, άργιλο, χαλίκι) και οι συνθήκες υγρασίας σε αυτό που ίσως απαιτούν κάποια περαιτέρω ρύθμιση με προσθήκη κατάλληλων αγώγιμων ρευστών, τα οποία αυξάνουν και την απόδοση της ηλεκτροδιάλυσης (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.2.3 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ

Η ιοντοανταλλαγή είναι μία φυσική διαδικασία, κατά την οποία ένα ιόν με υψηλή συγγένεια με αυτό του υλικού εναλλαγής, δηλαδή της ρητίνης, αντικαθιστά ένα ιόν χαμηλότερης συγγένειας που ήταν πριν προσδεμένο στο υλικό της ρητίνης. Καθώς περνάει το νερό, διαλυμένα ιόντα εξασθενούς χρωμίου προσδένονται στη ρητίνη και αντικαθιστούν τα ιόντα που υπήρχαν πριν (συνήθως Cl^- και OH^-). Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου είναι φυσικοί ανόργανοι ζεόλιθοι ή συνθετικές ρητίνες εναλλαγής με ασθενή ή ισχυρά βασικά ιόντα.

Οι ρητίνες εναλλαγής είναι δυνατόν να μειώσουν το Cr(VI) σε μη ανιχνεύσιμες τιμές και είναι συνήθως πιο αποτελεσματικές σε χαμηλές τιμές pH, όπου το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται στις μορφές HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και όχι ως CrO_4^{2-} . Στις δύο πρώτες μορφές η αναλογία ιόντος εναλλαγής προς ιόντος χρωμίου είναι 1/1, ενώ στην τρίτη 2/1 (Guertin J. *et al.*, 2004).

Οι ρητίνες, όταν συσσωρεύσουν ιόντα χρωμίου σε υψηλό ποσοστό, μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα πρέπει να αναγεννηθούν. Η αναγέννηση συνήθως επιτυγχάνεται με διάλυμα NaOH . Το χρώμιο που απελευθερώνεται από τη διαδικασία της αναγέννησης απορρίπτεται σε συμπυκνωμένες μορφές ή ανακτάται για επαναχρησιμοποίηση (Μαρκαντωνάτος Γ. Π., 1990).

2.2.4 MEMBRANES ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Στην επεξεργασία νερού χρησιμοποιούνται ημιπερατές μεμβράνες για την κατακράτηση διαλυτών ανιονικών και κατιονικών ενώσεων, που υπάρχουν στο νερό, συμπεριλαμβανομένων και των HCrO_4^- , CrO_4^{2-} . Η ροή του νερού που περνάει από τη μεμβράνη εξαρτάται από την πίεση που εφαρμόζεται. Οι μεμβράνες διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος των πόρων τους και η διαδικασία κατηγοριοποιείται σε μικρο - διήθηση, υπέρ - διήθηση (UF), νανο - διήθηση (NF) και αντίστροφη όσμωση (RO) από το μεγαλύτερο στο μικρότερο μέγεθος πόρων. Οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα, όμως απαιτούν πολύ υψηλές τιμές πίεσης κατά τη λειτουργία τους. Για το λόγο αυτό, η νανο - διήθηση κερδίζει ολοένα και πιο πολύ έδαφος (Guertin J. *et al.*, 2004).

Οι Hafiane *et al.* το 2000, δοκίμασαν ένα λεπτό φιλμ μεμβράνης μέσω νανο – διήθησης για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Η μεμβράνη έφερε αρνητικό φορτίο με αποτέλεσμα τα χρωμικά και λοιπά ανιόντα να απωθηθούν από την επιφάνεια της μεμβράνης. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται όσο μειώνεται το pH, καθώς η επιφάνεια της μεμβράνης αποπρωτονιώνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ηλεκτροστατική απόθεση προς τα ανιόντα. Επιπλέον, ο σχηματισμός ιόντων CrO_4^{2-} συμβάλλει στην αύξηση της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου (Hafiane *et al.*, 2000).

Τα ιόντα Cr(VI), τα οποία είναι πολύ μικρά, απαιτούν κάποιο είδος προκατεργασίας έτσι ώστε να σχηματίσουν σύμπλοκα Cr(VI) με μεγαλύτερα μόρια για να μπορέσουν να απομακρυνθούν μέσω μικρο – διήθησης ή υπέρ – διήθησης. Τέλος, η μικρο – διήθηση έχει εφαρμοστεί για την απομάκρυνση ιζημάτων τρισθενούς χρωμίου Cr(III) σε βιομηχανικά απόβλητα (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.2.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Η προσρόφηση είναι μία διαδικασία ισορροπίας μεταξύ προσροφημένης ποσότητας και ποσότητας που παραμένει στη διαλυτή φάση. Κατά συνέπεια, η μάζα του εξασθενούς χρωμίου που προσροφάται εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωσή του στην υδατική φάση και από το μηχανισμό προσρόφησης που λειτουργεί μεταξύ του υλικού και του χρωμίου. Αυτό σημαίνει ότι ο τύπος χημικών ή φυσικών δεσμών που αναπτύσσονται (ισχυροί ιοντικοί δεσμοί, ελκτικές δυνάμεις Van der Waals ή δεσμοί υδρογόνου) παίζει πολύ σημαντικό ρόλο και μπορεί να ποικίλει ανάλογα το pH και την παρουσία ή απουσία ανταγωνιστικών μορίων (Guertin J. *et al.*, 2004).

Έχουν μελετηθεί εναλλακτικά υλικά προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου με σκοπό τη μείωση του κόστους, αλλά και την εκμετάλλευση υλικών που θα αποτελούσαν απόβλητα. Τα υλικά αυτά είναι: η νεκρή βιομάζα, η οποία περιλαμβάνει μικροάλγη, μύκητες και φύκια, η άργιλος (πηλός – καολίνης), ο ζεόλιθος, η τύρφη καθώς και διάφορα φυτικά υπολείμματα.

Στα φυσικά και υπολειμματικά υλικά προσρόφησης απαιτείται η προεπεξεργασία τους με σκοπό τη βελτίωση της προσροφητικής τους ικανότητας. Το κόστος του κάθε υλικού αυξάνεται ανάλογα με την προεπεξεργασία που απαιτεί, αν και μπορεί ένα αρχικά μεγάλο

κόστος εφαρμογής να αντισταθμιστεί από μια ενδεχόμενη υψηλή ικανότητα προσρόφησης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα προεπεξεργασίας αποτελούν η χημική επεξεργασία με σκοπό τη χαλαρή διασύνδεση ελεύθερων ιόντων στα προσροφητικά υλικά, η οποία αυξάνει τις θέσεις προσρόφησης, και η πυρόλυση, η οποία εφαρμόστηκε σε απόβλητα, όπως το πριονίδι (Guertin J. *et al.*, 2004).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες για ποικίλα υλικά προσρόφησης φυσικής προέλευσης, τα οποία έχουν δοκιμαστεί για το εξασθενές χρώμιο. Μερικά τέτοια υλικά είναι τα ακόλουθα:

- τα φυλλώματα (Sharma και Forster, 1994α)
- ο φλοιός καρύδας και οι πεπιεσμένες ίνες φοίνικα (Tan *et al.*, 1993)
- ο ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας (Alaerts *et al.*, 1989)
- το κέλυφος καρύδας, το ξύλο και η σκόνη ενεργού άνθρακα (Selomulya *et al.*, 1999)
- το πριονίδι επεξεργασμένο με φωσφορικά (Ajmal *et al.*, 1996)
- ο άνθρακας από φλοιό ρυζιού (Low *et al.*, 1999; Srinivasan *et al.*, 1988)
- η βρύα (Lee *et al.*, 1995)
- ο άνθρακας από κέλυφος φουντουκιού (Koby, 2004)
- ο άνθρακας από κέλυφος αμυγδάλου κ.ά.

Οι Demirbas E. *et al.* το 2004, μελέτησαν την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικό διάλυμα με τη χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, όπως cornelian cherry, βερίκοκο και κέλυφος αμύγδαλου. Τα αποτελέσματα έδειξαν 99.99% απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στους 25°C. Η προσρόφηση του Cr(VI) ήταν υψηλά εξαρτώμενη από το pH και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βέλτιστη τιμή pH για την απομάκρυνση είναι 1, στην οποία το Cr(VI) εμφανίζεται στην πιο εύκολα προσροφημένη μορφή του, HCrO_4^- . Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) και του χρόνου επαφής αποδείχτηκε ότι αυξάνουν την εκατοστιαία απομάκρυνση του Cr(VI).

Έχουν, ακόμα, προταθεί ως εναλλακτικά προσροφητικά υλικά οι τανίνες Chestnut και Mimosa. Στην περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων χρωμίου το pH διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο. Η μέγιστη πρόσληψη χρωμίου ελήφθη σε pH=4. Χρόνος επαφής ίσος με δύο ώρες φάνηκε να είναι αρκετός για την επίτευξη ισορροπίας τα δεδομένα της οποίας συμφώνησαν ικανοποιητικά με το μοντέλο Langmuir. Τελικά, η προσροφητική ικανότητα τανινών με

11,6% πολυφαινόλη ανέρχεται σε 42 mgCr/g και 38 mgCr/g για Chestnut και Mimosa αντίστοιχα (L. Chabaane *et al.*, 2011).

2.2.6 ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η βιοπροσρόφηση είναι η δυνατότητα των βιολογικών υλικών να συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα από το ρυπασμένο νερό. Είναι μια διαδικασία ανεξάρτητη του μεταβολισμού και επιπλέον μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από ζωντανά όσο και από νεκρά κύτταρα. Μερικές πηγές πιθανών βιοπροσροφητικών ουσιών είναι τα χαμηλού κόστους βιομηχανικά απόβλητα, οι φυσικά διαθέσιμοι μικροοργανισμοί και οι ταχύτατα αναπτυσσόμενοι οργανισμοί.

Η βιοπροσρόφηση γίνεται μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα και βασίζεται σε ορισμένους μηχανισμούς όπως η συμπλοκοποίηση, η ιοντική ανταλλαγή, ο σχηματισμός χημικών ενώσεων, η μικροκαθίζηση και οι οποίοι μπορεί να λειτουργούν σε συνεργασία ή ανεξάρτητα. Επιτελείται κυρίως από εξωτερικά πολυμερή, τα οποία παράγουν οι μικροοργανισμοί και εντοπίζονται στο κυτταρικό τοίχωμα. Τα εξωκυτταρικά πολυμερή έχουν τη μορφή κάψας που περιβάλλει το κυτταρικό τοίχωμα (capsular polymers) ή τη μορφή ρευστού πολυμερούς υλικού που είναι διασπαρμένο στο μέσο ανάπτυξης (slime polymers). Τα δύο είδη πολυμερών δε φαίνεται να διαφέρουν ως προς τη χημική τους σύσταση (Dudman and Wilkinson, 1956).

Το χρώμιο βιοπροσροφάται ποσοτικά κυρίως υπό την τρισθενή μορφή. Κατά συνέπεια, αφού το εξασθενές χρώμιο αναχθεί σε τρισθενές μέσω των παραπάνω μηχανισμών, το δεύτερο καλείται να προσροφηθεί στη βιομάζα του διαλύματος. Επιπλέον, ορισμένα βακτήρια ευνοούν την κατακρήμνιση του παραγόμενου τρισθενούς ως υδροξείδιο ή σουφλίδιο μέσω της παραγωγής αμμωνίας, οργανικών βάσεων ή υδρόθειου (Stasinakis *et al.*, 2002).

Η επιτυχής εφαρμογή της βιοπροσρόφησης εξαρτάται από τη προσροφητική ικανότητα του υλικού (mg-contaminant / g-biosorbent), το κόστος, τη διαθεσιμότητα του βιοπροσροφητικού υλικού, και την ευκολία αναγέννησής του (Mulligan, 2002). Στην περίπτωση της ενεργού βιομάζας η τοξικότητα του μετάλλου είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος.

Έρευνα διεξήχθη από τους SM Nomanbhay και K. Palanisamy, 2005, οι οποίοι έφτιαξαν ένα νέο σύνθετο βιοπροσροφητικό υλικό που έχει γίνει με επικάλυψη χιτοζάνης επάνω σε

κατεργασμένο φοινικέλαιο (CCAB). Η συγκεκριμένη επιλογή είναι αρκετά ελκυστική λόγω του χαμηλού της κόστους και της μεγάλης προσροφητικής ικανότητας της χιτοζάνης συγκριτικά με άλλα προσροφητικά χαμηλού κόστους.

Ένα προϊόν αποβλήτων που παράγεται σε βιομηχανία ζάχαρης στην Ινδία έχει μετατραπεί σε ένα φτηνό δυναμικό προσροφητικό. Έχει χαρακτηριστεί και χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση του εξασθενούς από συνθετικά και πραγματικά λύματα. Η απόδοση της ρόφησης μειώνεται με την αύξηση του pH. Η προσρόφηση του Cr (VI) ακολουθεί τις ισόθερμες Freundlich και Langmuir οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι της διαδικασίας (Gupta *et al.*, 1998).

2.2.7 ΦΩΤΟΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ

Πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τη χρήση διαδικασιών φωτοκατακρήμνισης στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Το πρόσθετο πλεονέκτημα προέρχεται από την ευαισθησία φωταναγωγής του Cr (VI) στις καταλυτικές επιδράσεις ή στην παρουσία επιπλέον δοτών και αποδεκτών ηλεκτρονίων. Ένα συνεργικό αποτέλεσμα παρατηρείται με δύο ή περισσότερα συστατικά συστήματα. η απόδοση της συνολικής μείωσης του χρωμίου μελετήθηκε με καταλυτική επεξεργασία στο υπεριώδες φως και σε διάφορα συστήματα UV, TiO_2/UV , H_2O_2/UV , $TiO_2/$ κιτρικό οξύ/UV, και $TiO_2/H_2O_2/UV$. Τόσο η ομοιογενής όσο και η ετερογενής φωτοκατακρήμνιση θεωρούνται κατάλληλες μέθοδοι για τη μείωση του χρωμίου (Chaudhary and Thakur, 2012).

2.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

Ο όρος "περιορισμός της τοξικότητας" αναφέρεται κατά κύριο λόγο στην αναγωγή του τοξικού εξασθενούς χρωμίου σε αδρανές τρισθενές χρώμιο. Η αναγωγή επιτυγχάνεται με τη διαμόρφωση των κατάλληλων περιβαλλοντικών συνθηκών αλλά και τη χρήση βιομάζας, χημικών, κ.α.

2.3.1 ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η φυτοαποκατάσταση είναι μία πολύπλευρη μέθοδος, όπου τα φυτά απορροφούν το χρώμιο και ταυτόχρονα το μετατρέπουν σε εξασθενές, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την τοξικότητά του. Στα πλαίσια της φυτοαποκατάστασης έχουν μελετηθεί εργαστηριακά και σε πιλοτικές μονάδες τεχνικές, όπως η φυτοσυσσώρευση (phytoaccumulation), η φυτοεξαγωγή (phytoextraction), η φυτοσταθεροποίηση (phyto-stabilization) και η ριζοδιήθηση (rhizofiltration) (USEPA, 1997).

Η φυτοσυσσώρευση είναι η πιο γνωστή τεχνική φυτοαποκατάστασης για το εξασθενές χρώμιο και περιλαμβάνει την πρόσληψη χρωμίου από το έδαφος και τη μεταφορά του στις ρίζες του φυτού και στα υπόλοιπα μέρη, που βρίσκονται πάνω από το έδαφος. Πολλά φυτά μπορούν να συσσωρεύσουν μεγάλα ποσά από ένα συγκεκριμένο μέταλλο. Για παράδειγμα, το φυτό *Leptospermum scoparium* έχει βρεθεί ότι περιλαμβάνει διαλυτό τρισθενές χρώμιο σε μορφή ιόντος $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ (Guertin J. *et al.*, 2004).

Η φυτοσταθεροποίηση αποτελεί την ακινητοποίηση των τοξικών μετάλλων στη ζώνη του ριζικού συστήματος και τον περιορισμό της διασποράς τους. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται χρήση συγκεκριμένων φυτικών ειδών για την ακινητοποίηση των ρύπων στο έδαφος μέσω απορρόφησης και συσσώρευσης από τις ρίζες, προσρόφηση στις ρίζες και συμπλοκοποίηση και αναγωγή μετάλλων εντός του ριζικού συστήματος. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται καλύτερα σε περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων ρύπανσης ή σε εκτεταμένες περιοχές ρύπανσης, όπου οι φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης είναι πιο ακριβείς. Παρόλο που η φυτοσταθεροποίηση αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο έρευνας, ακόμα δε διατίθενται στο εμπόριο συγκεκριμένες ποικιλίες φυτών για φυτοσταθεροποίηση χρωμίου, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο χαλκός, ο μόλυβδος ή ο ψευδάργυρος.

Η ριζοδιήθηση αποτελεί την προσρόφηση (ή την κατακρήμνιση) πάνω στο ριζικό σύστημα, ή την απορρόφηση από αυτό των τοξικών μετάλλων που βρίσκονται σε διάλυμα που περιβάλλει τη ριζόσφαιρα μέσω βιοτικών ή αβιοτικών διεργασιών. Το μέταλλο είναι δυνατόν να παραμείνει πάνω στη ρίζα, μέσα στη ρίζα ή και να απορροφηθεί και να μεταφερθεί σε συγκεκριμένα τμήματα του φυτού. Αυτό, βέβαια, εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου, τη συγκέντρωσή του και το είδος του φυτού. Φυτά όπως τύπου υάκινθος (*Eichhornia crassipes*) μελετήθηκε ότι συσσωρεύουν στις ρίζες τους χρώμιο με τη μορφή τρισθενούς έως και 6 mg

/g ξηρής μάζας, ενώ και το *Herniaria hirsuta* αποδείχθηκε ικανός συσσωρευτής χρωμίου. Επίσης, λαχανικά όπως το κουνουπίδι και το λάχανο έδειξαν υψηλά ποσά συσσώρευσης χρωμίου (135 έως 160 mg/kg στις ρίζες και 1,6 – 2,0 mg/kg στους βλαστούς) (Cervantes *et al.*, 2001).

Οι τεχνολογίες φυτοαποκατάστασης απαιτούν ακόμα αρκετή έρευνα, ενώ οι μηχανισμοί σύμφωνα με τους οποίους λειτουργούν ακόμα δεν είναι ξεκαθαρισμένοι πλήρως. Η συχνά μη επιτυχής μετάβαση από τις εργαστηριακές έρευνες στις επικρατούσες συνθήκες στην περιοχή ρύπανσης, αποτελεί ίσως τροχοπέδη, χωρίς βέβαια αυτό να λειτουργεί αποθαρρυντικά.

2.3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ

Η τεχνική αυτή επεξεργασίας περιλαμβάνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, καθώς το πρώτο δεν καθιζάνει εύκολα με την αύξηση του pH. Κατά συνέπεια μετατρέπεται σε τρισθενές και καθιζάνει σε δεύτερη φάση. Η αναγωγή πραγματοποιείται με την επί τόπου προσθήκη δότη ηλεκτρονίων, όπως υδρόθειο H₂S (Thornton and Amonette, 1999), Na₂S₂O₄ (Fruchter *et al.*, 2000), NaHSO₃, CaHSO₃, FeSO₄, CaS₅ (Jacobs *et al.*, 2001), Fe(II) (Seaman *et al.*, 1999), Fe(0) (Ponder *et al.*, 2000) ή χλωριούχο κασσίτερο (II), SnCl₂. Η τιμή του pH προσαρμόζεται με την προσθήκη οξέος, ενώ όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση της αναγωγής, προστίθεται ένα αλκάλιο (π.χ. ασβέστης) για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου.

Η απευθείας χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται άμεσα από τις επικρατούσες συνθήκες, όπως είναι οι φυσικοχημικές συνθήκες, το pH, η αλκαλικότητα, το βάθος του νερού, η διαπερατότητα και οι συγκεντρώσεις μετάλλων στο νερό και στο έδαφος. Με τη χρήση των δεδομένων της εκάστοτε περιοχής συνίσταται προσομοίωση σε πιλοτικό σύστημα επεξεργασίας και αν τα αποτελέσματα είναι επιτυχή γίνεται εφαρμογή της τεχνικής.

Στην ενότητα που ακολουθεί περιγράφεται αναλυτικά η μέθοδος της βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου, οι μηχανισμοί της και οι παράγοντες που την επηρεάζουν.

2.4 Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Η βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου βασίζεται στην αναγωγή του εξασθενούς τοξικού χρωμίου στην τρισθενή δυσδιάλυτη μορφή του, που θεωρείται μη τοξική, με δράση μικροοργανισμών. Στην πράξη, πραγματοποιείται αφαίρεση του ρυπασμένου υπόγειου νερού και ακόλουθη επεξεργασία αυτού στην επιφάνεια του εδάφους. Αφού γίνει η απομάκρυνση του ρύπου έπεται η επανένταξη του επεξεργασμένου πια νερού στον υδροφόρο.

Για να πραγματοποιηθεί αποσύνθεση του χρωμίου μέσω μικροοργανισμών οι βασικές προϋποθέσεις είναι οι εξής:

- Παρουσία κατάλληλων μικροοργανισμών, δηλαδή μικροοργανισμών που παράγουν ένζυμα κατάλληλα για το μεταβολισμό του χρωμίου.
- Παρουσία ουσιών οι οποίες με την αποσύνθεσή τους θα παράσχουν την απαιτούμενη ενέργεια για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.
- Παρουσία θρεπτικών ουσιών (nutrients), όπως το άζωτο, ο φωσφόρος, το κάλιο, το θείο κλπ. που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.
- Παρουσία δεκτών ηλεκτρονίων (electron acceptors), δηλαδή ατόμων ή ριζών τα οποία δέχονται τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν κατά την οξείδωση/ αναγωγή του χρωμίου.
- Παρουσία κατάλληλων συνθηκών για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών όπως θερμοκρασία και pH.

Το πώς επηρεάζουν τη μέθοδο οι παραπάνω παράμετροι αναλύεται στις επόμενες ενότητες.

2.4.1 ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΑΝΑΓΟΥΝ ΤΟ Cr⁺⁶

Η βιολογική απομάκρυνση χρησιμοποιεί μικροοργανισμούς που μπορούν και μετατρέπουν το εξασθενές σε τρισθενές. Μερικοί από αυτούς είναι οι: *Pseudomonas anbigua* G-1, *Pseudomonas fluorescence* LB 300, *Eacherichia coli* ATTC 33456, *Bacillus* sp., *Enterobacter cloacae*, *Clavibacter michiganense*, *Acinetobacter* (Wang *et al.*, 1997; Fransisco *et al.*, 2002; Camargo *et al.*, 2005). Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται διάφοροι

μικροοργανισμοί που ανάγουν το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες.

Η εφαρμογή βιολογικών συστημάτων επεξεργασίας βασίζεται στην επιλογή κατάλληλης βιομάζας ικανής να πραγματοποιήσει την εν λόγω αναγωγή. Έχει διαπιστωθεί ότι η δυνατότητα βιομετατροπής του Cr(VI) σε Cr(III) μπορεί να διαφέρει μεταξύ μικροοργανισμών. Επιπλέον διαφορετικά είδη μικροοργανισμών μπορούν να ανέχονται διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI). Επομένως πριν χρησιμοποιήσουμε τη βιολογική απομάκρυνση του Cr(VI) πρέπει να ελέγξουμε τη τοξικότητα του, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε κυτταρική αδρανοποίηση, δυσχεραίνοντας έτσι και την απόδοση της απομάκρυνσης.

Πίνακας 2-1: Μικροοργανισμοί που ανάγουν τον Cr(VI) σε Cr(III)

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ		ΔΟΤΗΣ e ⁻	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
	ΑΕΡΟΒΙΕΣ	ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ		
Achromobacter Eurydice	+		Γλυκόζη	Gvozdyak <i>et al.</i> , (1987)
Agrobacterium radiobacter	+	+	Ενδογενείς δότες ηλεκτρονίων	Liovera <i>et al.</i> , (1993)
Bacillus Subtilis	+		Γλυκόζη	Gvozdyak <i>et al.</i> , (1987)
Desulfovibrio vulgaris	+		H ₂	Lovley and Phillips, (1994a)
Enterobacter cloacae		+	Αμινοξέα	Wang <i>et al.</i> , (1987)
Micrococcus roseus	+		Γλυκόζη	Gvozdayak <i>et al.</i> , (1987)
Esherichia coli	+	+	Γλυκόζη και πεπτόνη	Shen and Wang, (1993)
P. ambigua G-1	+		Θρεπτικό ζωμό	Horitsu <i>et al.</i> , (1987)
P. dechromaticans		+	Απροσδιόριστο, καλλιεργούνταν σε πολύπλοκο μέσο	Romanenko and Korenkov, (1977)
P. fluorescens	+		Γλυκόζη (αερόβια) Οξικό άλας (αναερόβια)	Bopp and Ehrlich, (1998)
P. maltophilia	+		Γλυκόζη	Blake <i>et al.</i> , (1993)
P. putida	+		Ενδογενείς δότες ηλεκτρονίων	Ishbashi <i>et al.</i> , (1990)
Streptomyces sp.	+		Γλυκόζη	Das and Chandra, (1990)
D. vulgaris	+	+	H ₂	Wang <i>et al.</i> , (1987)
P. chromatophila	+	+	Κυρίως οργανικά οξέα	Lebedeva and Lyalikova, (1979)
Pseudomonas aeruginosa	+		Γλυκόζη	Gvozdayak <i>et al.</i> , (1987)

2.4.2 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΜΟΝΟΔ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα batch για να καθοριστεί η αναγωγή του Cr(VI) από ένα στέλεχος του τύπου *Shewanella alga* (BrY-MT) ATCC 55627. Το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III) με ανάπτυξη Bry-MT που αναπτύχθηκαν σε τρία διαφορετικά υποστρώματα: BHIB (brain heart infusionbroth), TSB (tryptic soy broth), και M9 (minimum broth). Τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) 4.836, 10.00, 37.125, και 260.00 mg l⁻¹ μειώθηκαν από Bry-MT σε δύο αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Τα δεδομένα αναγωγής υπό αναερόβιες συνθήκες υπολογίστηκαν μέσω μοντέλου Monod για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων. Οι κινητικές παράμετροι προσδιορίστηκαν μέσω των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν υπό αναερόβιες συνθήκες προκειμένου να προσομοιωθούν δεδομένα υπό αερόβιες συνθήκες. Το μοντέλο Monod τροποποιήθηκε για να υπολογιστεί η αναστολή που προκαλεί το Cr (VI) συγκέντρωσης 260 mg l⁻¹. Οι μελέτες δείχνουν επιτυχή βιοεπανόρθωση του Cr (VI) και εξαρτάται από τον τύπο των υποστρωμάτων (δότες ηλεκτρονίων) και τη συγκέντρωση του Cr (VI) medium (H. Guha K. & Jayachandran F. Maurrasse, 2001).

Η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου για το ρυθμό ανάπτυξης της ενεργοποιημένης ιλύος βακτηρίων μελετήθηκε σε χημειοστατικές (chemostatic) καλλιέργειες. Για συγκέντρωση χρωμίου ίση με 11 mg/l ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται και αυξάνεται η σταθερά Monod, K_s. Η επίδραση αυτή μπορεί να περιγραφεί από μια γενικευμένη μορφή της κινητικής εξίσωσης (Σχέση 2-1) της μορφής:

$$\mu(i) = \frac{\mu_{\max} * S * (1 + pI)}{S * (1 + qI) + K_s * (1 + rI)}$$

Σχέση 2-1

Όπου μ_{\max} , K_s, p, q, r: 0.5253 h⁻¹, 1.2071 mg/l, -0.07941 l/mg, -0.070025 l/mg, 1.758517 l/mg, αντίστοιχα (Jerzy Mazierski, 1995).

Όταν ένα υπόστρωμα αναστέλλει τη βιοαποικοδόμηση ενός συστήματος, τότε η κινητική Monod παύει να είναι ικανοποιητική. Σε αυτή την περίπτωση, πρέπει να γίνουν διορθώσεις

για αναστολή του υποστρώματος (ενσωματώνοντας τη σταθερά αναστολής, K_i) ώστε να περιγραφεί η ανάπτυξη συνδεδεμένη με την κινητική βιοαποικοδόμησης. Το μοντέλο του Andrew, στο οποίο βασίζονται οι Σχέσεις 2-2 και 2-3, χρησιμοποιείται περισσότερο (Sokol, 1986; Tang and Fan, 1987; Grady *et al.*, 1999).

$$\mu = \mu_{\max} * \left(\frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \right)$$

Σχέση 2-2

$$q = q_{\max} * \left(\frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \right)$$

Σχέση 2-3

Ένα γενικευμένο μοντέλο του Monod προτάθηκε αρχικά από τους Han και Levenspiel (1988) και χρησιμοποιήθηκε για την αναστολή υποστρώματος σε υψηλή συγκέντρωση (Σχέση 2-4).

$$q = \frac{q_{\max} * \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)^n}{S + K_s - \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)^m}$$

Σχέση 2-4

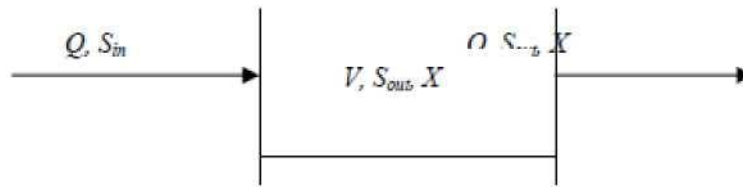
όπου μ = ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος των κυττάρων, q_{\max} = μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης, S = συγκέντρωση υποστρώματος, K_s = σταθερά Monod, S_m = κρίσιμη συγκέντρωση του αναστολέα πάνω από την οποία η αντίδραση σταματά, n και m είναι σταθερές. Οι διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με την αναστολή του υποστρώματος στην βιοαποικοδόμηση είναι κυρίως εκείνες που περιγράφουν τη μικροβιακή αποικοδόμηση της φαινόλης. Η ανασταλτική φύση της φαινόλης σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι γνωστή, και η κινητική της έχει περιγραφεί από μια ποικιλία μοντέλων αναστολής του υποστρώματος

(Livingstone and Chase, 1989; Pawlowsky and Howell, 1973; Seker *et al.*, 1997; Yang and Humphrey, 1975). Τα περισσότερα από αυτά τα μοντέλα είναι εμπειρικά. Ωστόσο, είναι σε θέση να παρέχουν ικανοποιητική περιγραφή της φαινόλης. Ο Rozich *et al.* (1985) εξέτασε 113 μικροβιακές καμπύλες και ανέφερε ότι μεταξύ 5 διαφορετικών μοντέλων, ο Andrew έχει δώσει την καλύτερη δυνατή περιγραφή των παρατηρούμενων δεδομένων (G.C. Okpokwasili and C.O. Nweke, 2005).

2.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο γίνεται ο προσδιορισμός μ_m με χρήση Αντιδραστήρων Συνεχούς - Διακοπτόμενης Ροής.

Ευρεία χρήση σε εργασίες εκτίμησης της επίδρασης των βαρέων μετάλλων στην ενεργό ιλύ έχει η μέγιστη ειδική ταχύτητα αύξησης των μικροοργανισμών (μ_m) (Yetis and Gokcay, 1989; Mazierski, 1995; Cabrero *et al.*, 1998; Dilek *et al.*, 1998). Παρά το συγκεκριμένο γεγονός, μέχρι σήμερα δεν έχει καθορισθεί με σαφήνεια η μέθοδος με την οποία θα πρέπει να προσδιορίζεται ο μ_m . Συχνά χρησιμοποιούνται τεχνικές που βασίζονται στη λειτουργία αντιδραστήρων συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος (*chemostats*) (Chudoba *et al.*, 1991; Yetis and Gokcay, 1989). Στους συγκεκριμένους αντιδραστήρες (Εικόνα 2-1) η παροχή εισόδου (Q) ισούται με την παροχή που διαφεύγει από την υπερχειλίση. Το υπόστρωμα που εισέρχεται στον αντιδραστήρα (S_m) αραιώνεται σύμφωνα με το συντελεστή Q/V , όπου V ο όγκος του αντιδραστήρα βιολογικής αύξησης. Ο συγκεκριμένος συντελεστής ονομάζεται αναλογία αραιώσης (D) και είναι αντιστρόφως ανάλογος του υδραυλικού χρόνου παρακράτησης των λυμάτων στον αντιδραστήρα (θ). Λόγω της πλήρους ανάμιξης, η συγκέντρωση του υποστρώματος (S_{out}) και της βιομάζας (X) στην έξοδο του αντιδραστήρα ισούται με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (Bitton, 1999).



Εικόνα 2-1: Αντιδραστήρας συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία υλός (Bitton, 1999)

Η αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα δίνεται από την Σχέση 2-5.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - bX$$

Σχέση 2-5

Όπου:

dX/dt = η συνολική ταχύτητα αύξησης της βιομάζας ($\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

μX = η ταχύτητα αύξησης της βιομάζας που οφείλεται στην αναπαραγωγή και στην αύξηση των μικροοργανισμών ($\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

bX = η ταχύτητα απομάκρυνσης της βιομάζας λόγω της υπερχειλίσης ($\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

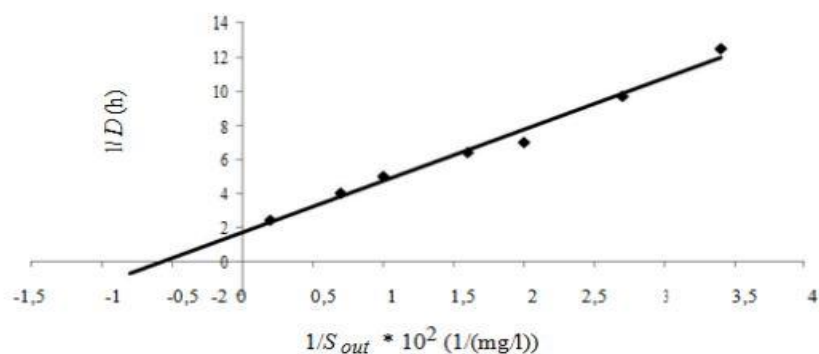
Σε περίπτωση σταθερών συνθηκών, η συγκέντρωση της βιομάζας είναι σταθερή και επομένως $dX / dt = 0$.

Ως αποτέλεσμα η Σχέση 2.5 μετατρέπεται σε 2.6 που δείχνει ότι στα συγκεκριμένα συστήματα η ειδική ταχύτητα αύξησης, μ , μπορεί να ελεγχθεί υδραυλικά.

$$\mu = D = Q / V = 1 / \theta$$

Σχέση 2-6

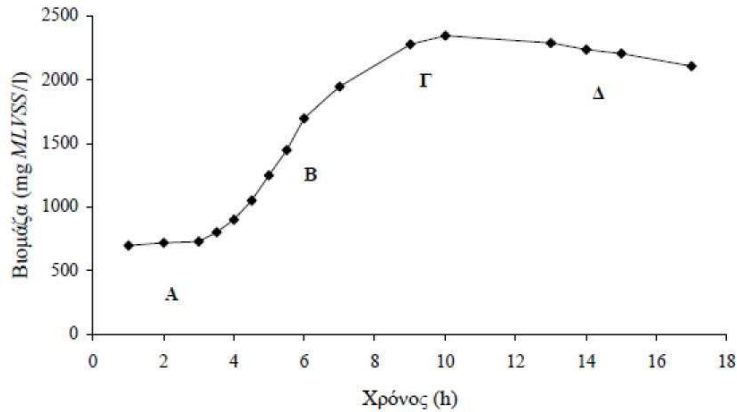
Βάσει της εξίσωσης $\mu = \mu^{TM} \chi \cdot \beta / (K_s + S)$, η τιμή του $\mu^{TM}_{3\chi}$ σε έναν αντιδραστήρα συνεχούς ροής χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια του Διαγράμματος ύστερα από λειτουργία του αντιδραστήρα σε διαφορετικές τιμές $1/D$.



Διάγραμμα 2-1: Προσδιορισμός μέγιστης ειδικής ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών, μ_{max} , σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος (Yeltis and Gokcay, 1989)

Η λειτουργία των αντιδραστήρων συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος, για τον προσδιορισμό του μ_m απαιτεί πολύ χρόνο και σειρά εντατικών πειραμάτων. Επιπλέον, σε περιπτώσεις μικτής καλλιέργειας μικροοργανισμών, όπως αυτή που προέρχεται από ένα σύστημα ενεργού ιλύος, ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για τον προσδιορισμό των κινητικών είναι πιθανό να επιτρέπει τη μεταβολή των χαρακτηριστικών της μικροβιακής κοινότητας, με συνέπεια να μεταβάλλονται και οι παρατηρούμενες κινητικές (Mackey, 1987). Εξαιτίας αυτών των προβλημάτων, παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον για τον προσδιορισμό του μ_m με τη βοήθεια πιο εύχρηστων τεχνικών, όπως είναι οι αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής (batch reactors) (Ekama *et al.*, 1986; Grady *et al.*, 1989; Kappeler and Gujer, 1992; Brouwer *et al.*, 1998).

Σε περιπτώσεις αρχικής αφθονίας υποστρώματος, η ανάπτυξη ενός μικροβιακού πληθυσμού σε έναν αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής ακολουθεί την καμπύλη ανάπτυξης που παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 2-2.



Διάγραμμα 2-2 : Φάσεις αύξησης μικροοργανισμών σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με αρχική αφθονία υποστρώματος (Bitton, 1999)

Κατά την πρώτη φάση της καμπύλης αύξησης, φάση εγκλιματισμού (A), οι μικροοργανισμοί προσαρμόζονται στο νέο περιβάλλον μέσω τροποποιήσεων του εξωκυτταρικού υλικού (συσσώρευση εξειδικευμένων ενώσεων στο μέσο ανάπτυξης) ή του κυττάρου (σύνθεση νέων ενζύμων, συσσώρευση κυτταρικών συστατικών) (Bazin, 1982). Η διάρκεια τη φάσης εγκλιματισμού εξαρτάται από τις προγενέστερες συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Κατά τη φάση της λογαριθμικής αύξησης (B), ο αριθμός των μικροοργανισμών αυξάνει εκθετικά σύμφωνα με τη Σχέση 2-7.

$$X_t = X_0 \times e^{(\mu - b)t}$$

Σχέση 2-7

όπου :

X_t =αριθμός μικροοργανισμών την χρονική στιγμή t

X_0 =αριθμός μικροοργανισμών στην αρχή του πειράματος

Κατά τη φάση στασιμότητας (Γ), η αύξηση των μικροοργανισμών εμποδίζεται από την έλλειψη θρεπτικών ή τη συσσώρευση τοξικών μεταβολιτών με αποτέλεσμα η κυτταρική αύξηση να εξισώνεται να εξισώνεται με την κυτταρική φθορά. Τέλος, κατά τη φάση της ενδογενούς αναπνοής (Δ), ο ρυθμός κυτταρικής φθοράς είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό

αύξησης των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα ο συνολικός αριθμός αυτών να μειώνεται (Bitton, 1999).

Παρά την εκτεταμένη χρήση αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής για τον προσδιορισμό της μέγιστης ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών, οι τιμές που δίνονται στη βιβλιογραφία συχνά διαφοροποιούνται μεταξύ τους ακόμη και σε περιπτώσεις καθαρών καλλιιεργειών. Η διαφοροποίηση των τιμών των κινητικών παραμέτρων οφείλεται στην επίδραση μιας σειράς παραγόντων κατά τον προσδιορισμό των κινητικών, οι σημαντικότεροι των οποίων αναφέρονται στην επόμενη ενότητα.

Ο τρόπος λειτουργίας των αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής σε ορισμένες περιπτώσεις αλλοιώνει τις προγενέστερες συνθήκες ανάπτυξης της βιομάζας, με αποτέλεσμα να επηρεάζει τις προσδιοριζόμενες τιμές των κινητικών παραμέτρων. Γενικά σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής, η αρχική συγκέντρωση υποστρώματος (S_0) αναπαριστά την πηγή άνθρακα και ενέργειας, ενώ η αρχική συγκέντρωση βιομάζας (X_0) τους μικροοργανισμούς που θα καταναλώσουν το υπόστρωμα. Ο λόγος S_0/X_0 αναπαριστά το αρχικό ενεργειακό επίπεδο της καλλιέργειας στον αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής και καθορίζει αν θα πραγματοποιηθεί κυτταρικός πολλαπλασιασμός ή όχι κατά τη διάρκεια του πειράματος (Speece *et al.*, 1973; Chudoba *et al.*, 1991). Σύμφωνα με τους Pitter και Chudoba (1990), η μικροβιακή αύξηση διακρίνεται σε αύξηση της βιομάζας με (κυτταρικός πολλαπλασιασμός) ή χωρίς (αποθήκευση ή συσσώρευση) αύξηση στον κυτταρικό αριθμό. Κατά την πρώτη περίπτωση απαιτείται η μεταφορά εξωκυτταρικού υποστρώματος στο κύτταρο, η οξειδωση μέρους του για την απόκτηση ενέργειας και η χρήση του υπολοίπου για τη σύνθεση όλων των συστατικών της βιομάζας. Αντίθετα, κατά την αποθήκευση πραγματοποιείται μεταφορά του υποστρώματος, οξειδωση μικρότερου κλάσματος και σύνθεση κυρίως πολυμερών (υδατανθράκων και λιπιδίων). Δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν αν θα επικρατήσουν φαινόμενα κυτταρικού πολλαπλασιασμού ή αποθήκευσης κατά την απομάκρυνση του εξωγενούς υποστρώματος σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής. Αυτοί είναι ο βαθμός εξάντλησης του συσσωρευμένου υποστρώματος στο κύτταρο και ο αρχικός λόγος υποστρώματος προς βιομάζα S_0/X_0 .

Τα ποσά ενέργειας που απαιτούνται στις διάφορες μεταβολικές διεργασίες διαφέρουν ανάλογα με το είδος της διεργασίας. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του υποστρώματος που

οξειδώνεται ανά μονάδα βιομάζας που συντίθεται, είναι μεγαλύτερη σε περίπτωση κυτταρικού πολλαπλασιασμού παρά σε περίπτωση αποθήκευσης (Daigger and Grady, 1982a). Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι, σε συνθήκες υπεραφθονίας υποστρώματος πραγματοποιείται αποσύνδεση των διεργασιών του αναβολισμού και του καταβολισμού (uncoupling), με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος του απομακρυνόμενου οργανικού φορτίου να μετατρέπεται σε CO₂ και να παρατηρείται σπατάλη ενέργειας (Liu, 2000). Η σπατάλη ενέργειας γίνεται μεγαλύτερη όσο αυξάνει ο λόγος S₀/X₀ και φθάνει το 50% για τιμές S₀/X₀ ίσες με 5.0 mg COD mg MLVSS⁻¹ (Liu *et al.*, 1998). Οι Chang *et al.* (1993) υποστήριξαν επίσης ότι, σε τιμές S₀/X₀ μεγαλύτερες του 10 το 64% του καταναλισκόμενου οξυγόνου δε χρησιμοποιείται για τη μικροβιακή αύξηση. Σε χαμηλούς λόγους υποστρώματος προς βιομάζα, S₀/X₀ το αρχικό ενεργειακό επίπεδο είναι χαμηλό με αποτέλεσμα η αύξηση που παρατηρείται στην βιομάζα κατά τη διάρκεια του πειράματος να οφείλεται μόνο σε αύξηση των πολυμερών (αποθήκευση-συσσώρευση) που περιέχονται στη βιομάζα. Επειδή η κυτταρική αναπαραγωγή είναι μία ενεργοβόρος διαδικασία, ο κυτταρικός πολλαπλασιασμός που πραγματοποιείται σε χαμηλούς λόγους S₀/X₀ είναι ασήμαντος. Σε υψηλότερους λόγους S₀/X₀ το αρχικό ενεργειακό επίπεδο είναι υψηλότερο και επαρκές για την πραγματοποίηση αντιδράσεων σύνθεσης ενζύμων, πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων, που λαμβάνουν χώρα κατά τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό. Πρέπει να αναφερθεί ότι, η τιμή του S₀/X₀ που θεωρείται υψηλή ή χαμηλή δεν έχει οριστεί επακριβώς στη βιβλιογραφία, αλλά φαίνεται να διαφοροποιείται ανάλογα με τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες και να εξαρτάται από παράγοντες όπως το είδος του υποστρώματος που χρησιμοποιείται και τις πρότερες συνθήκες ανάπτυξης της βιομάζας (Chudoba *et al.*, 1992).

Οι μικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών συνήθως περιέχουν μικροβιακά είδη με διαφορετικούς ρυθμούς αύξησης. Αυτά διαχωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τους γρήγορα και τους αργά αναπτυσσόμενους μικροοργανισμούς. Η αναλογία τους σε μία καλλιέργεια εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας και ιδιαίτερα από την ηλικία των μικροοργανισμών στο αρχικό σύστημα. Κατά την πραγματοποίηση πειραμάτων που ευνοείται ο κυτταρικός πολλαπλασιασμός (υψηλό S₀/X₀), μεταβάλλεται η αναλογία μεταξύ αργά αναπτυσσόμενων και γρήγορα αναπτυσσόμενων μικροοργανισμών, με συνέπεια οι κινητικές παράμετροι που προσδιορίζονται να μην αναπαριστούν αυτές της αρχικής καλλιέργειας. Έχει αναφερθεί επίσης ότι, όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος υποστρώματος προς

βιομάζα (S_0/X_0), τόσο μεγαλύτερη είναι η αλλοίωση της βακτηριακής κοινότητας και τόσο πιθανότερο είναι οι μετρούμενες κινητικές να αναπαριστούν τα χαρακτηριστικά των πιο γρήγορα αναπτυσσόμενων βακτηρίων (Chudoba *et al.*, 1992; Novak *et al.*, 1994). Η τιμή του S_0/X_0 δεν επιδρά όμως μόνο στην επιλογή των μικροοργανισμών που θα επικρατήσουν, αλλά προκαλεί και μεταβολή της φυσιολογικής κατάστασης των βακτηριδίων, μέσω σύνθεσης νέων πρωτεϊνικών συστημάτων (Grady *et al.*, 1996).

Συμπερασματικά, οι κινητικές παράμετροι που προσδιορίζονται με τη βοήθεια πειραμάτων με υψηλό S_0/X_0 φαίνεται ότι αναπαριστούν την ικανότητα αναπαραγωγής των μελών της μικροβιακής κοινότητας με τις πιο γρήγορες κινητικές αύξησης. Αντίθετα, οι κινητικές παράμετροι που μετρούνται σε πειράματα με χαμηλό S_0/X_0 φαίνεται ότι αντιπροσωπεύουν τα χαρακτηριστικά της αρχικής καλλιέργειας. Σε πρόσφατη εργασία όμως υποστηρίχτηκε ότι, ακόμη και σε χαμηλούς λόγους S_0/X_0 το περιβάλλον του αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής προκαλεί αλλαγές στη φυσιολογία των μικροοργανισμών και στη δομή της βακτηριακής κοινότητας (Pollard *et al.*, 1998). Μέχρι σήμερα δεν έχει διερευνηθεί κατά πόσον η αλλοίωση της μικροβιακής κοινότητας εξαιτίας του αρχικού λόγου υποστρώματος προς βιομάζα και τα φαινόμενα αποσύνδεσης των διεργασιών του καταβολισμού και του αναβολισμού (uncoupling), επηρεάζονται από τις αρχικές συνθήκες ανάπτυξης της βιομάζας. Επίσης, δεν έχει μελετηθεί αν οι τιμές των κινητικών παραμέτρων που προσδιορίζονται παρουσία τοξικών ουσιών επηρεάζονται από τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής.

Ο προσδιορισμός των τιμών της μέγιστης ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών, μ_m σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής πραγματοποιείται με χρήση διαφόρων τεχνικών. Οι τεχνικές που βασίζονται στον προσδιορισμό της ταχύτητας αποξυγόνωσης, OUR θεωρούνται αρκετά ευαίσθητες και χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής που λειτουργούν τόσο υπό καθεστώς υψηλού αρχικού λόγου υποστρώματος προς βιομάζα (Karpeller and Gyjer, 1992), όσο και υπό καθεστώς χαμηλού αρχικού λόγου υποστρώματος προς βιομάζα (Ekama *et al.*, 1986; Pollard *et al.*, 1998). Άλλες τεχνικές εφαρμόζονται με μέτρηση της αύξησης των πτητικά αιωρούμενων στερεών, VSS (Cabrero *et al.*, 1998), της αύξησης του κυτταρικού ρυθμού (Pollard *et al.*, 1998) με χρήση εναλλακτικών μικροβιολογικών μεθόδων όπως του τεστ θυμιδίνης (Pollard *et al.*, 1998) και της αύξησης του DNA (Speece *et al.*, 1973). Μέχρι πρόσφατα επικρατούσε η αντίληψη ότι οι τιμές του μ_H που

υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τις παραπάνω τεχνικές είναι παρόμοιες. Σε πρόσφατη εργασία όμως, οι Pollard *et al.* (1998) υποστήριξαν ότι οι τιμές του μ_H που προσδιορίζονται με διαφορετικές τεχνικές διαφοροποιούνται μεταξύ τους.

Οι Pollard *et al.* (1998) σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με χαμηλό S_0/X_0 έδειξαν ότι, οι τιμές του μ_H που προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια του τεστ θυμιδίνης αυξάνονταν συνεχώς κατά την αρχή του πειράματος, ενώ οι τιμές που προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια του αρχικού ρυθμού αποξυγόνωσης (*OUR*) παρέμεναν σταθερές στο ίδιο χρονικό διάστημα. Υποστήριξαν επιπλέον ότι, η χρήση του ρυθμού αποξυγόνωσης (*OUR*) κατά τον προσδιορισμό της μέγιστης ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών, μ_H πληροφορεί για την ικανότητα των μικροοργανισμών να οξειδώνουν το υπόστρωμα, αλλά όχι απαραίτητα και για την ικανότητά τους να αναπαράγονται. Επομένως με παρακολούθηση μόνο του *OUR* δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για τον τρόπο με τον οποίο το κύτταρο χρησιμοποιεί την ενέργεια από την οξείδωση του υποστρώματος. Η παραγόμενη ενέργεια μπορεί να καταναλώνεται για τη συντήρηση του κυττάρου, την κυτταρική σύνθεση ή την παραγωγή ενδοκυτταρικών και εξωκυτταρικών πολυμερών (Pollard *et al.*, 1998).

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, οι Dang *et al.* (1989) υποστήριξαν ότι οι τιμές του μ_H που προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια δεδομένων κατανάλωσης οξυγόνου, βακτηριακής αύξησης και απομάκρυνσης υποστρώματος, όταν χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα ανιλίνη, βενζοϊκό οξύ, 2-γλωροφαινόλη και 4-νιτροφαινόλη, δεν διαφοροποιήθηκαν σημαντικά. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι μέχρι σήμερα δεν έχει καθορισθεί αν οι τιμές του μ_H που προσδιορίζονται με τη χρήση διαφορετικών τεχνικών: α) δίνουν συγκρίσιμα αποτελέσματα μεταξύ τους, β) περιγράφουν την ταχύτητα αύξησης των μικροοργανισμών ή άλλες μεταβολικές διεργασίες, όπως για παράδειγμα την ταχύτητα οξείδωσης του υποστρώματος. Επιπλέον παρά το γεγονός ότι, πολύ συχνά προσδιορίζονται οι κινητικές παράμετροι ανάπτυξης των μικροοργανισμών σε πειράματα εκτίμησης της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων, μέχρι σήμερα δεν έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα για την εκτίμηση της ευαισθησίας των συγκεκριμένων τεχνικών προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων παρουσία τοξικής ουσίας.

2.4.4 ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Όπως έχει αξιολογηθεί από τον McCarty (1982), η αναερόβια χώνευση υφίσταται ως τεχνολογία πάνω από 100 χρόνια. Σταδιακά εξελίχθηκε, από ένα αεροστεγές δοχείο και μία σηπτική δεξαμενή, σε έναν ελεγχόμενο θερμοκρασιακά, μικτό χωνευτήρα, και τελικά σε έναν αντιδραστήρα υψηλού ρυθμού, που περιέχει ενεργό βιομάζα. Η μικροβιολογία της πέψης μεθανίου έχει εξεταστεί εντατικά κατά την τελευταία δεκαετία. Έχει διαπιστωθεί ότι τρεις είναι οι ομάδες των βακτηρίων που εμπλέκονται στην αναερόβια μετατροπή των οργανικών υλικών προς μεθάνιο. Η πρώτη ομάδα, τα βακτήρια για την υδρόλυση και ζύμωση, μετατρέπουν πολύπλοκα οργανικά υλικά σε λιπαρά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία και υδρογόνο. Η δεύτερη ομάδα βακτηρίων μετατρέπουν τα προϊόντα της πρώτης ομάδας σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και οξικό οξύ. Η τρίτη ομάδα αποτελείται από βακτήρια που σχηματίζουν μεθάνιο, μετατρέποντας υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα ή αιθύλιο σε μεθάνιο.

Σε αντίθεση με την αερόβια αποικοδόμηση, η οποία είναι κυρίως ένα μόνο φαινόμενο, η αναερόβια αποικοδόμηση προχωρά ως μια διαδικασία σε στάδια, στην οποία εμπλέκονται διάφοροι οργανισμοί. Ως εκ τούτου, για τη συνολική αναερόβια μετατροπή των σύνθετων υποστρωμάτων απαιτείται η συνεργιστική δράση των μικροοργανισμών που εμπλέκονται. Ένας παράγοντας υψίστης σημασίας, στη συνολική διαδικασία, είναι η μερική πίεση του υδρογόνου και οι θερμοδυναμικές που συνδέονται με αυτό. Το γεγονός αυτό έχει αναγνωριστεί και συζητηθεί από τους ερευνητές (Bryant *et al.*, 1967; Boone and Bryant 1980; McInerney *et al.*, 1979; Hickey and Switzenbaum, 1988). Μια τεχνολογική πρόοδος υψίστης σημασίας για την αναερόβια χώνευση είναι η ανάπτυξη των μεθόδων που επικεντρώνονται στη βιομάζα των μεθανογόνων στον αντιδραστήρα, ιδιαίτερα σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση στερεών στα υγρά απόβλητα, 1 έως 2%. Για αδιάλυτες οργανικές ενώσεις, η σημαντική πρόοδος που σημειώθηκε την τελευταία δεκαετία, αναφέρεται στα στερεά ζύμωσης (SSF), επίσης γνωστή ως ξηρή αναερόβια λιπασματοποίηση. Μεγάλη πρόοδος έχει σημειωθεί επίσης στην άμεση αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες (8 - 25 ° C). Οι αντιδραστήρες με κλίνες κοκκώδους μορφής ιλύος και με φορείς μήτρων από πολυουρεθάνη έχουν αποδειχθεί ως πλέον δυναμικές προοπτικές για την άμεση επεξεργασία των αστικών λυμάτων (Lettinga *et al.*, 1983; Verstraete 1986; Lettinga *et al.*, 1988). Η αναερόβια χώνευση θεωρείται περισσότερο ευαίσθητη σε τοξικές ουσίες από ότι η αντίστοιχη αερόβια. Τρεις

βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την ικανότητα του συστήματος βιολογικής επεξεργασίας για την αντιμετώπιση των τοξικών και ανθεκτικών χημικών ουσιών είναι: η φύση των χημικών μετατροπών, η οικοφυσιολογία των μικροοργανισμών που εμπλέκονται, η διαδικασία σχεδιασμού και η λειτουργία των εγκαταστάσεων (www.fao.org/).

2.4.5 ΕΤΕΡΟΤΡΟΦΙΚΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ Y

Κατά τη σύνθεση η ταχύτητα ανάπτυξης ετεροτροφικών μικροοργανισμών είναι ανάλογη της ταχύτητας κατανάλωσης της τροφής δηλαδή του COD. Ο συντελεστής Y εκφράζει τη μάζα ετεροτροφικών μικροοργανισμών που αναπτύσσεται για κατανάλωση συγκεκριμένης μάζας τροφής (σε όρους BOD₅ ή COD) και ονομάζεται ετεροτροφικός συντελεστής μετατροπής βιομάζας (Heterotrophic Yield Coefficient).

Σύμφωνα με τους Eastman και Ferguson (1981), οι συντελεστές Y όπως προέκυψαν σε αναερόβιες καλλιέργειες με χρήση διαφόρων υποστρωμάτων φαίνονται στον Πίνακα 2-2.

Πίνακας 2-2 : Τιμές αναερόβιου Y για διαφορετικά υποστρώματα

ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	Y (g VSS / g COD)
Γλυκόζη ή άμυλο	0.58
Γλυκόζη + Θρυπτόνη + Απόσταγμα βοδινού κρέατος	0.77
Ενεργός Ιλύς	0.4
Πρωτοβάθμια Ιλύς	0.48

Οι τιμές του Πίνακα 2-2 υπολογίστηκαν μεγαλύτερες συγκριτικά με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για αναερόβια συστήματα. Συγκεκριμένα ο McCarty (1971) προέβλεψε συντελεστές Y ίσους με 0.22 και 0.08 g VSS / g COD για υδατάνθρακες και αμινοξέα αντίστοιχα. Επιπλέον, ο Sykes (1975) προέβλεψε συντελεστή 0.28 g VSS / g COD για χρησιμοποιούμενο COD γλυκόζης.

Οι ερευνητές υποστήριξαν ότι, είναι πιθανό οι υψηλές τιμές του Y να σχετίζονται με τη χρήση μικτής καλλιέργειας ή με τη χρήση σύνθετου υποστρώματος. Σε μικτή καλλιέργεια οι μικροοργανισμοί που μπορούν και αποσπούν τη μεγαλύτερη ενέργεια για την ανάπτυξή τους, κυριαρχούν κάνοντας τον συντελεστή Y να τείνει σε υψηλές τιμές σε σύγκριση με αμιγείς καλλιέργειες. Από την άλλη, αν οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται σε ένα σύνθετο μέσο

προτιμούν να χρησιμοποιούν για τον καταβολισμό ενώσεις όπως υδατάνθρακες ενώ προτιμούν συστατικά όπως αμινοξέα για τη σύνθεση, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της τιμής του Y . Ωστόσο, η τιμή του Y δεν εξαρτάται μόνο από το είδος του υποστρώματος αλλά και από τις επικρατούσες συνθήκες όπως το pH και η θερμοκρασία της καλλιέργειας.

Αναφορικά με του συντελεστές Y ανοξικών συστημάτων οι McClintock *et al.* (1988) χρησιμοποιώντας τα πειραματικά μοντέλα των Lawrence και McCarty (1970) υπολόγισαν συντελεστή $Y = 0.272 \text{ g VSS / g COD}$. Το μοντέλο αυτό, ωστόσο, δεν λάμβανε υπόψη την ενδογενή παραγωγή υπολειμμάτων. Εφαρμόζοντας, λοιπόν, τη θεωρία των Marais και Ekama (1976) που περιλαμβάνει την παραπάνω παράμετρο στα δεδομένα των McClintock *et al.* προέκυψε συντελεστής $0.35 \text{ g VSS / g COD}$ για ανοξικό σύστημα.

Ακόμη, οι Uday Cokgor *et al.* (1998) διεξάγοντας πειράματα βρήκαν ανοξικό συντελεστή Y ίσο με $0.37 \text{ g VSS / g COD}$. Τέλος, οι Sperandio *et al.* (1999) ανέπτυξαν μία πειραματική διαδικασία που βασιζόταν στην μέτρηση του ποσοστού εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα προκειμένου να προσδιορίσουν τους συντελεστές Y για αερόβια και ανοξικά συστήματα. Με τη μέθοδο αυτή, για τα τεχνητά υποστρώματα οξικό οξύ, γλυκόζη και οξικό οξύ/άμυλο βρέθηκε συντελεστής Y ανοξικού συστήματος ίσος με $0.45 \text{ g VSS / g COD}$ για οξικό οξύ και $0.54-0.57 \text{ g VSS / g COD}$ για τα άλλα δύο υποστρώματα.

2.4.6 ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ

Η προσρόφηση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η κατακρήμνιση, αποτελούν τους κύριους μηχανισμούς υπεύθυνους για τη μείωση της κινητικότητας, τοξικότητας ή βιοδιαθεσιμότητας των ανόργανων ρύπων. Στη συνέχεια αναλύεται ο μηχανισμός της βιολογικής αναγωγής ενώ παραλείπεται η ανάλυση της βιοπροσρόφησης αφού έχει γίνει σε προηγούμενη ενότητα.

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ

Η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται σε αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες. Πρόκειται για μια αντίδραση οξειδοαναγωγής που προϋποθέτει μεταφορά ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με μελέτες, περιλαμβάνει τυπικά τα ακόλουθα στάδια (Singh Rajesh *et al.*, 2010):

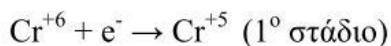
- Δέσμευση του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια
- Μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου
- Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές στις κροκίδες της ιλύος.

ΑΝΑΓΩΓΗ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΑΕΡΟΒΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

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

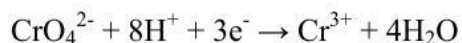
1. αρχικά το εξασθενές χρώμιο Cr (VI) δέχεται ένα μόριο NADH και παράγεται το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) σαν ενδιάμεσο προϊόν (1^ο στάδιο)
2. το πεντασθενές χρώμιο Cr (V) δέχεται δύο ηλεκτρόνια για τον σχηματισμό του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (2^ο στάδιο)

Τα παραπάνω στάδια της αναγωγής του Cr (VI) σε Cr(III) εκφράζουν οι παρακάτω αντιδράσεις:



Αξίζει να σημειωθεί ότι, 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):



ΑΝΑΓΩΓΗ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Κάτω από αναερόβιες συνθήκες οι φυσικοί μεταβολίτες των αναερόβιων μ/ων, όπως το H₂S που παράγεται από θειοαναγωγικά βακτήρια SBR, συνιστούν αποτελεσματικά χημικά αναγωγικά του Cr(VI) υπό συνθήκες ανοξικού περιβάλλοντος. Απουσία οξυγόνου, το Cr(VI) μπορεί και λειτουργεί ως τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα για μια μεγάλη ποικιλία δοτών ηλεκτρονίων συμπεριλαμβανομένων των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών, των λιπών, του υδρογόνου, του NAD(P)H και των ενδογενών αποθεμάτων ηλεκτρονίων (Chirwa and Wang, 2000).

Οι Imai και Gloyna (1993), υποστήριξαν ότι η αναερόβια αναγωγή πραγματοποιείται στην εξωτερική επιφάνεια του βακτηριακού κυττάρου. Για τιμές pH=7 το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) εμφανίζεται ως CrO₄²⁻ με αποτέλεσμα η προσέγγιση των χρωμικών ανιόντων στις αρνητικά φορτισμένες βακτηριακές επιφάνειες να επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μηχανισμών ειδικής προσρόφησης.

2.4.7 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ

Όπως προαναφέρθηκε υπάρχουν ορισμένοι παράγοντες που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών και συνεπώς στην όλη απόδοση της μεθόδου της βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Στη συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά σε τι βαθμό και με τι τρόπο επηρεάζει η κάθε παράμετρος.

2.4.7.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΕΞΥΓΟΝΟΥ (DO)

Το 1990, οι Komori et al. για πρώτη φορά μελέτησαν την επίδραση του διαλυμένου οξυγόνου στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, διαπίστωσαν ότι η παρουσία οξυγόνου δεν ευνοεί τη βιολογική αναγωγή. Μάλιστα, σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε καθαρή καλλιέργεια *E. cloacae* HO1, διαπίστωσαν ότι όταν το DO ήταν μεγαλύτερο από 4,5 mg/L, υπήρχε αναστολή της απομάκρυνσης του χρωμίου, ενώ όταν μεγαλύτερο από 6 mg/L δεν γινόταν καθόλου αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Κατά συνέπεια, συνιστούν το διαλυμένο οξυγόνο να κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα έτσι ώστε να υπάρχει ικανοποιητική απομάκρυνση.

Επίσης το 1990, οι Imai and Gloyna, σε μελέτη τους αναφέρουν ότι η αύξηση του DO σε συστήματα ενεργού ιλύος μειώνει την προσροφητική ικανότητα που έχει το χρώμιο. Πιο συγκεκριμένα, μειώνει την ικανότητά τους να κολλάει πάνω στην επιφάνεια των μικροοργανισμών και από εκεί να ανάγεται στις βιοκροκίδες της ενεργού ιλύος.

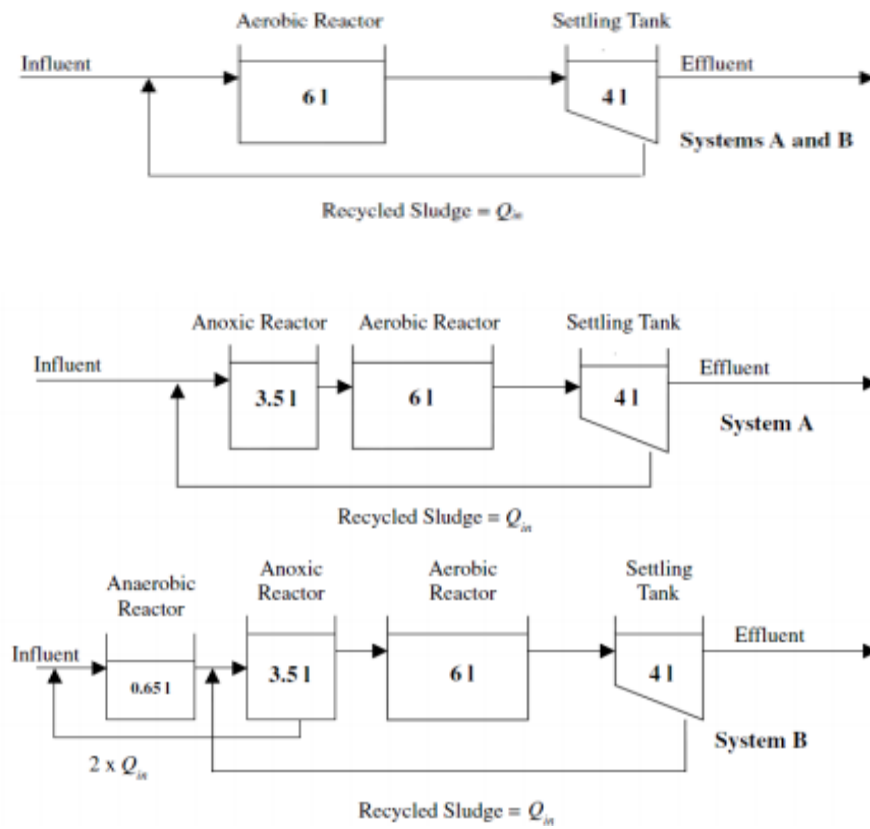
Το 1993, οι Shen και Wang, κάνοντας πειράματα υπό αερόβιες και αναερόβιες καλλιέργειες χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό E.Coli, διαπίστωσαν και αυτοί με τη σειρά τους ότι η παρουσία οξυγόνου μείωσε την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Μάλιστα, σύμφωνα με τους ερευνητές το DO επηρέασε και το ρυθμό αναγωγής του χρωμίου, ο οποίος ήταν αυξημένος υπό αναερόβιες συνθήκες.

Το 2002, οι Stasinakis *et al.* πραγματοποίησαν πειράματα με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του διαλυμένου οξυγόνου στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε μονάδες ενεργού ιλύος συνεχούς ροής. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρία διαφορετικά συστήματα (Εικόνα 2-1), τα οποία αποτελούνταν από:

1. Αερόβιο αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης
2. Ανοξικό - αερόβιο αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης
3. Αναερόβιο - ανοξικό - αερόβιο αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης

Στα συστήματα γινόταν προσθήκη εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 1 mg/L, ενώ το διαλυμένο οξυγόνο στον αερόβιο αντιδραστήρα ισούταν με 5 mg/L, στον ανοξικό κυμαινόταν από 0,2 έως 2,3 mg/L και στον αναερόβιο ήταν 0 mg/L. Ο χρόνος παραμονής των στερεών (θ_c) ήταν 20 ημέρες. Επιπλέον, η συγκέντρωση των στερεών (MLSS) κυμαίνονταν από 1500 mg/L έως 1700 mg/L ενώ το COD ισούταν με 300 mg/L.

Στον Πίνακα 2-2 παρουσιάζονται και για τα τρία συστήματα, η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cr(VI) και ο ρυθμός αναγωγής του. Είναι εμφανές ότι υπερέχει το σύστημα ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα, ενώ ακολουθεί με μικρή διαφορά ο αναερόβιος – ανοξικός - αερόβιος



Εικόνα 2-2: Διάταξη συστημάτων συνεχούς ροής ενεργού ιλύος για διερεύνηση επίδρασης του DO (Stasinakis *et al.*, 2002)

Πίνακας 2-3: Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου για τρεις διαφορετικές διατάξεις (Stasinakis *et al.*, 2002)

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

Το 2005, οι Yinguang Chen *et al.* διενέργησαν batch πειράματα για τη μελέτη της επίδρασης των περιβαλλοντικών στη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου από συνθετικά λύματα. Τα αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν ότι η απόδοση απομάκρυνσης Cr(VI) μειώθηκε με την

αύξηση του DO. Η αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου φαίνεται να παρεμποδίζει την ενζυμική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Ένας ακόμη πιθανός λόγος μπορεί να είναι ότι η αύξηση της ροής του αέρα (σε υψηλά επίπεδα DO), μειώνει την ειδική προσρόφηση στην επιφάνεια των βακτηρίων, και συνεπώς την μετέπειτα αναγωγή του Cr(VI). Έτσι, το DO στο σύστημα ενεργού ιλύος πρέπει να διατηρείται σε μία χαμηλή τιμή για την επίτευξη μιας υψηλότερης απόδοσης απομάκρυνσης χρωμίου.

2.4.7.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)

Η ανάπτυξη των κυττάρων των μικροοργανισμών επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία αφού καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη βιωσιμότητά τους. Πιο συγκεκριμένα, σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνεται η ρευστότητα της μεμβράνης των κυττάρων των μικροοργανισμών και η μεταφορική ικανότητα ουσιών με αποτέλεσμα τα υποστρώματα να μην προλαβαίνουν να εισέλθουν στο κύτταρο. Συνέπεια αυτών είναι η αδυναμία του κυττάρου να αναπτυχθεί έστω και με χαμηλούς ρυθμούς. Από την άλλη, η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει θερμική μετουσίωση των πρωτεϊνών η οποία είναι μη αναστρέψιμη. Η θερμική μετουσίωση μπορεί να οδηγήσει σε αδυναμία αναγωγής του Cr(VI), σε μεταβολή της δομής της κυτταρικής μεμβράνης ή σε απενεργοποίηση του συστήματος σύνθεσης πρωτεϊνών εξαιτίας πιθανών μεταβολών στη διαμόρφωση των ριβοσωμάτων. Η βέλτιστη θερμοκρασία εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το φύση των μικροοργανισμών.

Το 1990 οι Ohtake *et al.* και οι Wang το 1994 ανέφεραν ότι η θερμοκρασία αποτελεί βασικό παράγοντα στην απομάκρυνση του χρωμίου, ενώ η απόδοση αυτής ακολουθεί εξίσωση τύπου Arrhenius για το εύρος 10 -30°C. Το 1995, οι Wang and Xiao παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 30°C, η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου βελτιώθηκε αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε ανάλογη μελέτη το 1997, οι Chen and Hao, ανέφεραν ότι αυξανόμενη της θερμοκρασίας αυξάνεται και η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Το 2005 οι Chen *et al.*, στα batch πειράματα που διενέργησαν για τη μελέτη της επίδρασης των περιβαλλοντικών στη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου κατέληξαν και σε κάποια συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, άνοδος της από 10 σε 20°C αύξησε την απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου και η αύξηση ήταν μεγαλύτερη υπό αναερόβιες συνθήκες από ότι σε αερόβιες. Έτσι, συμπεραίνεται ότι η αναερόβια

απομάκρυνση χρωμίου είναι περισσότερο ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας από ότι η αερόβια.

Το 2007 οι Sadettin & Donmez, , πειραματιζόμενοι με το κυανοβακτήριο *Thermophil Phormidium* sp., με σκοπό την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου διαπίστωσαν ότι η αύξηση ή η μείωση της θερμοκρασίας έπαιξε σημαντικό ρόλο στην μετατροπή του εξασθενούς σε τρισθενές.

Τέλος, το 2012, 2013, 2014 εκπονήθηκαν εργασίες από τους Νύκταρη, Καβαλλάρη, Μπερτόλη, Καντζάβελου, Καλδή, Κούτουλα και Μαστραντώνη με στόχο τη μελέτη της δυνατότητας επεξεργασίας ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο νερών μέσω βιολογικών συστημάτων συνεχούς ροής υπό μορφή διακοπτόμενων κύκλων επεξεργασίας (SBR). Τα συστήματα λειτούργησαν με χρόνους παραμονής στερεών 10-20 ημερών και προσθήκη οργανικού υποστρώματος με COD 100-200 mg/l, ενώ δοκιμάσθηκαν αναερόβια και ανοξικά συστήματα με διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής καθώς και συνδυασμοί διαδοχικών κύκλων αναερόβιων-αερόβιων, ανοξικών-αερόβιων και αναερόβιων-ανοξικών διεργασιών. Ορισμένα από τα βασικά συμπεράσματα αφορούσαν τη θερμοκρασία και ήταν τα εξής:

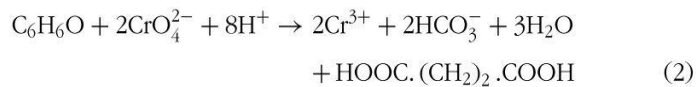
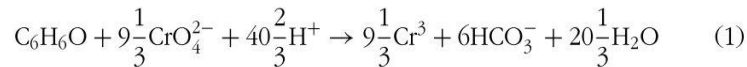
- Τόσο τα αναερόβια όσο και τα ανοξικά συστήματα ήταν αποδοτικά ως προς την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, ιδιαίτερα υπό συνθήκες σχετικά υψηλών θερμοκρασιών (>20°C) και αυξημένων συγκεντρώσεων οργανικού υποστρώματος.
- Η τιμή του ολικού χρωμίου (δηλαδή πρακτικά του τρισθενούς) στην εκροή ήταν σχετικά υψηλή και συχνά υψηλότερη των 50 ή και ακόμα των 100 μg/l. Επομένως με τη μορφή αυτή και χωρίς πρόσθετη επεξεργασία ήταν ακατάλληλη για πόση αλλά ενδεχόμενα και για αρδευτική χρήση. Αρκετά πιο μειωμένες τιμές διαλυτού και κολλοειδούς τρισθενούς χρωμίου (συστηματικά κάτω από 100 μg/l) παρατηρήθηκαν ωστόσο όταν η θερμοκρασία ήταν σχετικά υψηλή (περίπου 30 °C), λόγω μετατροπής μέρους του διαλυμένου τρισθενούς χρωμίου σε σωματιδιακό.

2.4.7.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ pH

Οι διακυμάνσεις του pH παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη και στις ιδιότητες των βακτηριακών στελεχών που αφορούν στη βιοσυσσώρευση των μετάλλων (Doenmez and Aksu, 2001).

Αυτό συμβαίνει διότι από αυτές εξαρτάται η μορφή με την οποία απαντάται το χρώμιο και κατ' επέκταση η διαλυτότητα και η βιοδιαθεσιμότητα του Cr^{+6} (Adriano, 2001). Πιο συγκεκριμένα, αναλόγως την τιμή του pH το Cr^{+6} μπορεί να λάβει διάφορες μορφές όπως διχρωμικά Cr_2O_7 , υδροχρώμιο HCrO_4 , χρωμίτη CrO_4^{2-} και το Cr^{+3} δύναται να λάβει ένυδρη τρισθενή μορφή όπως $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ή μορφή ενώσεων υδροξειδίου του χρωμίου.

Η αναγωγή του Cr^{+6} θεωρείται μια αντίδραση κατανάλωσης πρωτονίων, ως εκ τούτου αυξάνεται με τη μείωση της τιμής του pH ενώ αντίθετα η τιμή του pH αυξάνεται όσο η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου μειώνεται (Bolan *et al.*, 2003). Τα παραπάνω μπορούν να εξηγηθούν μέσω των εξισώσεων (1) και (2), όπως ανέφεραν οι Chirwa and Wang (2000, 2001), οι οποίες αναφέρονται σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες αντίστοιχα και καλλιέργειες βακτηρίου *E. coli* ATCC 33456. Αυτές οι εξισώσεις δείχνουν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι ακριβώς μία αντίδραση κατανάλωσης πρωτονίων.



Υπάρχουν πολλοί ερευνητές που ασχολήθηκαν με το κατά πόσο οι τιμές του pH επηρεάζουν την διαδικασία της αναγωγής εξασθενούς από διάφορα είδη βακτηρίων.

Το 1990, οι Wang *et al.* έδειξαν πως η αναγωγή του χρωμίου στο στέλεχος του *Enterobacter* συμβαίνει σε τιμές pH 6.5–8.5, ενώ αναστέλλεται έντονα στις τιμές 5.0 και 9.0. Το 2011 οι Zhang and Li, εξήγησαν πως η τιμή του pH συσχετίζεται περισσότερο με την αναγωγή απ' ότι με την ανάπτυξη των κυττάρων, αφού το βέλτιστο pH για ανάπτυξη της *Serratia sp.* ήταν 5.0 και ταυτόχρονα στην ίδια τιμή αντιστοιχούσε ελάχιστη απομάκρυνση χρωμίου. Η αναγωγή του χρωμίου από το είδος *E. coli* ATCC 33456 επετεύχθη για τιμές μεταξύ 3.0 και 8.0 με τη βέλτιστη να είναι το 7.0 (Shen and Wang, 1994a). Στην περίπτωση του *Exiguobacterium* GS1,

η απομάκρυνση ήταν περίπου ίδια για τιμές 6.0-8.0 ενώ μειώθηκε σημαντικά στην τιμή 9.0 αλλά η ανάπτυξη των βακτηρίων αυξήθηκε με αύξηση του pH της αρχικής καλλιέργειας (Okeke, 2008). Το είδος βακτηρίου *Streptomyces* sp MS-2 ανήγαγε το Cr(VI) σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH (6–9) με μέγιστη απομάκρυνση στην τιμή 7.0 (Mabrouk, 2008). Το βέλτιστο pH για την ανάπτυξη του *Bacillus* sp και του *Pseudomonas fluorescens* ήταν 7.0 με 8.0 ενώ οι τιμές 5.0 και 9.0 ανέστειλαν τόσο την ανάπτυξη των βακτηρίων, όσο την αναγωγή Cr(VI) (Parameswari *et al.*, 2009). Ακόμη, οι QuiIntana *et al.* το 2001, μελέτησαν το αυτοτροφικό βακτήριο gram–, *Thiobacillus ferrooxidans*, το οποίο κάτω από αναερόβιες ή / και αερόβιες συνθήκες έχοντας ως πηγή ενέργειας το θείο μπορεί και μειώνει το χρώμιο. Από τα αποτελέσματα της εργασίας, προέκυψε ότι το pH έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο, αφού όσο πιο πολύ μειωνόταν η τιμή του, τόσο πιο μεγάλη ήταν η αφομοίωση του εξασθενούς χρωμίου. Το 2008 οι Zhu *et al.*, μελέτησαν το βακτηριακό στέλεχος *Achromobacter* sp. Ch1 ως προς την ικανότητά του να ανάγει το εξασθενές χρώμιο. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου διεξάγεται υπό αναερόβιες συνθήκες εντός των κυττάρων του μικροοργανισμού. Σύμφωνα με τους ερευνητές η αρχική τιμή του pH και του γαλακτικού οξέος (δότης ηλεκτρονίων) επηρέασαν τη βιοαποδόμηση του εξασθενούς χρωμίου. Μάλιστα, οι βέλτιστες συνθήκες εμφανίστηκαν όταν το pH ήταν 9 και η συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος ισούταν με 40ml. Το 2010 οι Singh *et al.*, το 2010, πραγματοποίησαν πειράματα με θειογενή βακτήρια σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων αναερόβιας χώνευσης και διαπίστωσαν ότι το pH του υποστρώματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, στην αναγωγή των θειικών ιόντων (SO_4^{2-}), σε σουλφίδια (S^{2-} ή HS^-). Σε ουδέτερες συνθήκες και σε τιμές pH < 7 η κύρια μορφή υδρόθειου είναι η αδιάστατη μορφή H_2S (Perry and Green, 1984) και μόνο όταν αυξηθεί η τιμή του pH (με χρήση γαλακτικών ιόντων ως πηγή άνθρακα), το υδρόθειο διασπάται μέσω των θειογενών βακτηρίων, σε S^{2-} ή HS^- , οπότε και ευνοείται η αναγωγή των χρωμικών ιόντων.

Ομοίως, πολλά ακόμη είδη που έχει διαπιστωθεί ότι ανάγουν το χρώμιο παρατηρήθηκε ότι το επιτυγχάνουν σε ουδέτερες τιμές pH (7–7.8) γεγονός που συνεπάγεται ότι δεν απαιτούνται δαπανηρά χημικά αντιδραστήρια.

Στην Πίνακα 2-3 παρουσιάζονται ήδη βακτηρίων και βέλτιστες τιμές θερμοκρασίας και pH για αναγωγή χρωμίου.

Πίνακας 2-4 : Βέλτιστες τιμές θερμοκρασίας και pH για αναγωγή Cr(VI) από διάφορα

S.No	Bacteria	Optimum initial pH	Optimum temperature (°C)	References
1.	<i>Bacillus</i> sp.	9	—	Mary Mangaiyarkarasi et al. (2011)
2.	<i>Bacillus</i> sp.	8	37	Masood and Malik (2011)
3.	<i>Pseudomonas</i> sp. Strain	7	—	Gutiérrez et al. (2010)
4.	<i>Pseudomonas plecoglossicida</i>	7–8	30–37	Poornima et al. (2010)
5.	<i>Arthrobacter</i>	7	—	Gutiérrez et al. (2010)
6.	<i>Agrobacterium</i>	7	—	Gutiérrez et al. (2010)
7.	<i>Bacillus</i> sp	7	37	Kathiravan et al. (2010 a)
8.	<i>Brevibacterium casei</i>	7	30	Das et al. (2010)
9.	<i>Bacillus</i> sp	7	35	Dhal et al. (2010)
10.	<i>Bacillus cereus</i> SJ1	7	37	He et al. (2010)
11.	<i>Intrasporangium</i> sp. Q5–1	8	37	Yang et al. (2009)
12.	<i>Bacillus</i> sp	8	37	Cheng and Li (2009)
13.	<i>Streptomyces</i> sp. MCI	7	30	Polti et al. (2009)
14.	<i>Bacillus</i> sp	7–8	—	Parameswari et al. (2009)
15.	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	7–8	—	Parameswari et al. (2009)
16.	<i>Thermoanaerobacter</i> -like strain	6.5	60	Bhowmick et al.(2009)
17.	<i>Cellulosimicrobium cellulans</i>	7	35	Chatterjee et al. (2009)
18.	<i>Bacillus firmus</i>	8–10	35	Sau et al. (2008)
19.	<i>Ocbrobactrum</i> sp. CSCr-3	10	35	He et al. (2009)
20.	<i>Streptomyces</i> sp. MS-2	7	37	Mabrouk et al. (2008)
21.	<i>Exiguobacterium</i> GS1	7–8	35–40	Okeke (2008)
22.	<i>Bacillus</i> sp. PB2	8	35	Okeke (2008)
23.	<i>Leucobacter</i> sp. CRB1	9	—	Zhu (2008b)
24.	<i>Burkholderia cepacia</i> MCMB-821	9	35	Revati Wani et al. (2007)
25.	<i>Brucella</i> sp.	7	37	Thacker et al. (2007)
26.	<i>Thermus scotoductus</i> SA-01	7	80	Opperman and van Heerden (2007)
27.	<i>B. thermoamylovora</i> SKC1	6.0–7.0	50	Slobodkina et al. (2007)
28.	<i>Streptomyces griseus</i>	6–7	28	Laxman et al. (2007)
29.	<i>Acidiphilium cryptum</i> strain JF-5	3.2	—	Cummings et al. (2007)
30.	<i>Actinobacter</i> sp.PCP3	7	—	Srivastha and Thakur (2007)
31.	<i>Nesterenkonia</i> sp. strain MF2	8	35	Amoozega et al. (2007)
32.	<i>Bacillus cereus</i> S-6	7	37	Muhammad Faisal and Shahida Hasnain (2006)
33.	<i>Bacillus</i> sp	9	37	Liu et al. (2006)
34.	<i>Providencia</i> sp.	7	37	Thacker et al. (2006)
35.	<i>Micrococcus</i> sp	7	37	Sultan et al (2005a)
36.	Strain (H1)	7	—	Jeyasingh and Philip (2005)
37.	<i>Ocbrobactrum</i> sp.	7	35	Thacker and Madamwar (2005)
38.	<i>Bacillus spbaericus</i>	6.0	25	Pal and Paul 2004
39.	<i>Bacillus</i> sp	—	21	Megharaj et al. (2003)
40.	<i>Bacillus thuringiensis</i>	7	30	Camargo et al. (2003)
41.	<i>Arthrobacter crystallopoites</i>	7	30	Camargo et al. (2003)
42.	<i>Bacillus</i> sp.	8	30	Camargo et al. (2003)
43.	<i>Tbiobacillus tbioparus</i>	6	30	Donati et al. (2003)
44.	<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	7	37	Humphries and Macaskie (2002)

βακτήρια

45.	<i>Microbacterium</i> sp. NCIMB 13776	7	30	Humphries and Macaskie (2002)
46.	CMBLCr1 ATCC 700729	9	37	Shakoori et al. (2000)
47.	<i>E. coli</i> ATCC 33456	7.0	37	Bae (2000)
48.	CMBLCr3	7.3–7.5	35–37	Shakoori et al. (1999)
49.	CMBLCr4	7.3–7.5	35–37	Shakoori et al. (1999)
50.	CMBLCr5	7.3–7.5	35–37	Shakoori et al. (1999)
51.	<i>Pseudomonas mendocina</i>	6.5–9.5.	25–30	Bhide et al. 1996
52.	<i>Bacillus</i> sp.	7	30	Wang and Xiao (1995)
53.	<i>Escherichia coli</i> ATCC 33456	7	36	Shen and Wang (1994a)
54.	<i>Enterobacter cloacae</i> strain HO1	7–7.8	30–37	Komori et al. (1989)
55.	<i>Pseudomonas fluorescens</i> LB 300	7	30	Bopp and Ehrlich (1988)

2.4.7.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (Eh)

Η αντιδραστικότητα και κινητικότητα των διαφόρων στοιχείων, συμπεριλαμβανομένων και των βαρέων μετάλλων, σε βιολογικό σύστημα εξαρτώνται από τις συνθήκες των αντιδράσεων της οξειδοαναγωγής (Singh *et al.*, 2011). Η βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου επηρεάζεται, επίσης, από οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh). Σε γενικές γραμμές, οι αερόβιοι μικροοργανισμοί απαιτούν ένα υπόστρωμα που θα έχει θετικό Eh ενώ αντίθετα για αναερόβιους απαιτείται υπόστρωμα με αρνητικό Eh. Η ικανότητα των βακτηρίων που κοινώς κατατάσσονται ως αυστηρώς αερόβια να αξιοποιούν το Cr(VI) σαν τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων εξηγείται από το γεγονός ότι το σύνηθες δυναμικό οξειδοαναγωγής του Cr(VI) (1333mV) είναι κοντά σε αυτό του O₂ (1228 mV) και στην παρουσία διαφόρων αποδεκτών ηλεκτρονίων οι μικροοργανισμοί πρώτα αξιοποιούν τους αποδέκτες με το υψηλότερο δυναμικό (Dmitrenko *et al.*, 2006).

Οι αλλαγές στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό είναι γνωστό ότι συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης βακτηριακών καλλιεργειών λόγω διαφόρων βιοχημικών αντιδράσεων και παραγών που σχηματίζονται. Αυτές οι αλλαγές μπορούν εμμέσως να επηρεάσουν την διαδικασία της αναγωγής. Το δυναμικό για αναγωγή χρωμίου δεν είναι συγκεκριμένο αφού ποικίλει αναλόγως το μικροοργανισμό (Gvozdyak *et al.*, 1986; Llovera *et al.*, 1993; Shen and Wang, 1994a). Ορισμένα είδη βακτηρίων είναι ικανά να ανάγουν το εξασθενές τόσο σε αερόβιες, όσο και σε αναερόβιες συνθήκες αναλόγως το O/A δυναμικό του περιβάλλοντος (Bopp, 1984; Llovera *et al.*, 1993).

Οι Llovera *et al.* (1993) ανέφεραν ότι το ποσοστό αναγωγής του χρωμίου ήταν μεγαλύτερο όταν το O/A δυναμικό του κυττάρου ήταν αρνητικό. Στην περίπτωση μ/ων που αναπτύσσονταν κάτω από αναερόβιες συνθήκες το O/A δυναμικό ήταν πολύ χαμηλότερο (-240 mV) συγκρινόμενο με το δυναμικό σε αερόβιες συνθήκες (198 mV). Απέδωσαν, τελικά, το μεγαλύτερο ποσοστό αναγωγής στο πολύ αρνητικό δυναμικό που παρατηρούνταν υπό αναερόβιες συνθήκες. Οι Gvozdyak *et al.* (1986) διαπίστωσαν ότι η αναγωγή από το βακτήριο *E. coli* K12 συνέβαινε μόνο όταν το O/A δυναμικό έπεφτε περί τα -140 mV. Ωστόσο, αντίθετα με τα προηγούμενα, Shen and Wang (1994b) ανέφεραν ότι δυναμικό δεν ήταν σημαντικός παράγοντας για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από το στέλεχος *E. coli* ATCC 33456, αφού αναγωγή πραγματοποιήθηκε κάτω από αερόβιες συνθήκες, ακόμα κι

όταν το δυναμικό αυξήθηκε από -500 mV σε περισσότερο από $+150$ mV μετά από 6 ώρες επώασης. Επιπλέον, μία γρήγορη μείωση του O/A δυναμικού, σε αερόβια καλλιέργεια, από $+200$ mV σε -500 mV μετά από 6 ώρες επώασης, δε φάνηκε να ενισχύει σημαντικά την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου. Οι Wang and Xiao, (1995) ,επίσης, υποστήριξαν πως το δυναμικό δε συσχετίζεται με την αναγωγή. Οι Komari *et al.* (1989) παρατήρησαν πτώση του δυναμικού απο -60 mV σε -220 mV κατά την αναγωγή χρωμίου. Η καλλιέργεια *Pseudomonas mendocina* P-13 ανήγαγε με επιτυχία το εξασθενές χρώμιο σε τιμές $+350$ mV $-+200$ mV (Dmitrenko *et al.*,2001). Τέλος, Οι Xu *et al.* (2009) παρατήρησαν σημαντική αύξηση της τιμής του O/A δυναμικού κατά την αναγωγή από τον μικροοργανισμό *P. aeruginosa* μεταξύ των τιμών $+3$ με $+91$ mV.

2.4.7.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cr(VI)

Οι Laxman and More (2002) and Lee *et al.* (2008), ανέφεραν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου. Επίσης, οι Revati Wani *et al.* (2007), παρατήρησαν ότι η χρονική διάρκεια που απαιτείται για ολική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Παρατηρήθηκε, ακόμα, πως τα αναγωγικά κύτταρα σε πειράματα batch απενεργοποιούνταν, χωρίς δυνατότητα επανεργοποίησης, όταν η αρχική συγκέντρωση χρωμίου ξεπερνούσε μία ορισμένη τιμή (Wang and Shen,1997). Με το είδος *E. coli* ATCC 33456 διαπιστώθηκε ότι το αρχικό ποσοστό αναγωγής Cr(VI) αυξήθηκε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Αυτή η αύξηση έχει μία ορισμένη εξήγηση.

Όσο η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου αυξάνεται, ο αριθμός των μεταλλικών ιόντων αυξάνεται γεγονός που οδηγεί τελικώς σε αύξηση του ποσοστού συγκρούσεων των μεταλλικών ιόντων πάνω στις επιφάνειες των κυττάρων. Καθώς το ποσοστό σύγκρουσης αυξάνεται, η πιθανότητα ενεργών συγκρούσεων αυξάνεται επίσης. Επειδή η αναγωγή του Cr(VI) από βακτήρια οφείλεται σε ενζυμική δράση, όσο πραγματοποιούνται ενεργές συγκρούσεις, τόσο αυξάνονται οι ενζυμικές αντιδράσεις αφού το χρώμιο καταλαμβάνει όλο και περισσότερες θέσεις όπου πραγματοποιείται ενζυμική δραστηριότητα. Συνεπώς, η αναγωγή Cr(VI) αυξάνεται αντικατοπτρίζοντας την αυξανόμενη ενζυμική δραστηριότητα η οποία συνεχίζεται έως ότου καταλειφθούν όλες οι ενεργές θέσεις επάνω στην επιφάνεια των κυττάρων, δηλαδή έως ότι το ένζυμο κορεστεί με Cr(VI). Όλες οι παραπάνω ακολουθίες

γεγονότων οδηγούν τελικώς σε αύξηση ποσοστού αναγωγής με αύξηση αρχικής συγκέντρωσης. Αυτή η τάση παρατηρείται όταν η τιμή της συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων βρίσκεται κάτω από την τιμή αναχαίτισης. Αντιθέτως, όταν η συγκέντρωση είναι πάνω από το όριο που αναστέλλει την λειτουργία του μ/ου, τότε το αναγωγικό ποσοστό θα μειωθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης, εξαιτίας της χαμηλής ανάπτυξης της βιομάζας και της χαμηλής παραγωγής ενζύμων.

Όσα προαναφέρθηκαν, παρουσιάζονται στην εργασία των Mary Mangaiyarkarasi *et al.* 2011, οι οποίοι παρατήρησαν ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση Cr(VI) αυξάνει την διάρκεια που απαιτείται για ολική αναγωγή αλλά έχει και σημαντική επίδραση στο αρχικό ποσοστό αναγωγής. Πιο συγκεκριμένα, παρατήρησαν ότι κατά τη διάρκεια των 10 πρώτων ωρών, αρχική απομάκρυνση Cr(VI) από τον *Bacillus sp.* ήταν υψηλότερη για συγκέντρωση 100 mg/l ($2.69 \text{ mg Cr(VI) l}^{-1} \text{ hr}^{-1}$) απ' ότι για 50 mg/l ($1.73 \text{ mg Cr(VI) l}^{-1} \text{ hr}^{-1}$), ενώ στα 200 mg/l Cr(VI) το ποσοστό απομάκρυνσης έπεφτε στα $1.46 \text{ mg Cr(VI) l}^{-1} \text{ hr}^{-1}$.

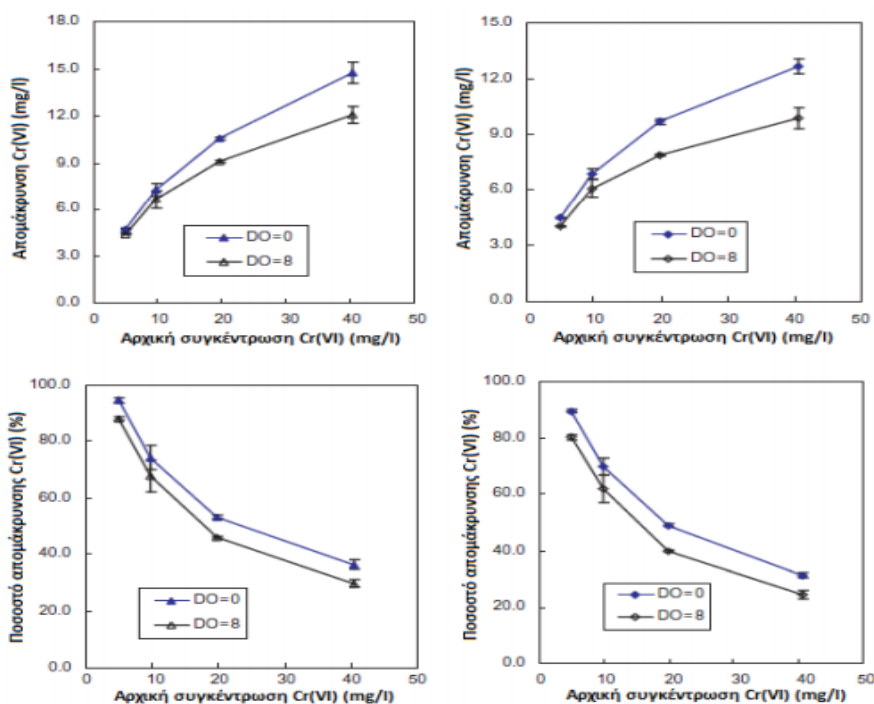
Ακόμα, οι Apel and Turick (1991), διαπίστωσαν ότι η αναγωγή Cr(VI) από το *P. fluorescens* LB300 αναστελλόταν σημαντικά σε αρχικές συγκεντρώσεις που ξεπερνούσαν τα 25 mg/l. Ο *Bacillus sp.* ανήγαγε ολοκληρωτικά το Cr(VI) όταν οι τιμές αρχικών συγκεντρώσεων ήταν 10, 20 και 40 mg/l σε 12, 18 και 66 hr αντίστοιχα, πράγμα που δεν συνέβαινε με αρχική συγκέντρωση 80mg/l ούτε μετά από 72 hr (Liu *et al.*, 2006).

Οι Philip *et al.*, το 1998, προσπάθησαν να βρουν το μέγιστο ποσοστό χρωμίου που μπορούν να απομακρύνουν οι μικροοργανισμοί χωρίς να επηρεάζονται από την τοξικότητα του. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι σε κύτταρα συγκέντρωσης 500 mg/L παρουσιάστηκε μειωμένη ικανότητα αναγωγής (φαινόμενα κορεσμού) ύστερα από αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου της τάξης των 50 - 250 mg/L. Η οριακή αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκε από 0,10 έως 0,50 mgCr(VI) / gMLSS.

Οι Yinguang Chen *et al.* (2005) διενέργησαν batch πειράματα για τη μελέτη των περιβαλλοντικών παραγόντων που επηρεάζουν τη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου από συνθετικά λύματα. Μία από τις παρατηρήσεις ήταν ότι σε υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, λόγω τοξικότητας, εμποδίζεται η βιολογική δραστηριότητα. Σε

συμφωνία με την παρατήρηση αυτή οι μελέτες των Chirwa και Wang (2000) έδειξαν ότι η απόδοση αναγωγής Cr(VI) αυξάνεται αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς, μέχρι την τιμή των 20 mg/l. Σε τιμές αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) υψηλότερες των 20 mg/l, η απόδοση αρχίζει και ελαττώνεται.

Οι Chen *et al.*, το 2005, πραγματοποίησαν batch πειράματα στα οποία μελέτησαν και τη συσχέτιση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου με την αναγωγή του εξασθενούς. Τα πειράματα τροφοδοτήθηκαν με τις εξής αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου: 5 mg/L, 9,81 mg/L, 19,80 mg/L και 40,52 mg/L και διεξήχθησαν υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Η συγκέντρωση της ιλύος ισούταν με MLSS = 9600 mg/L. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διαγράμμα 2-1.



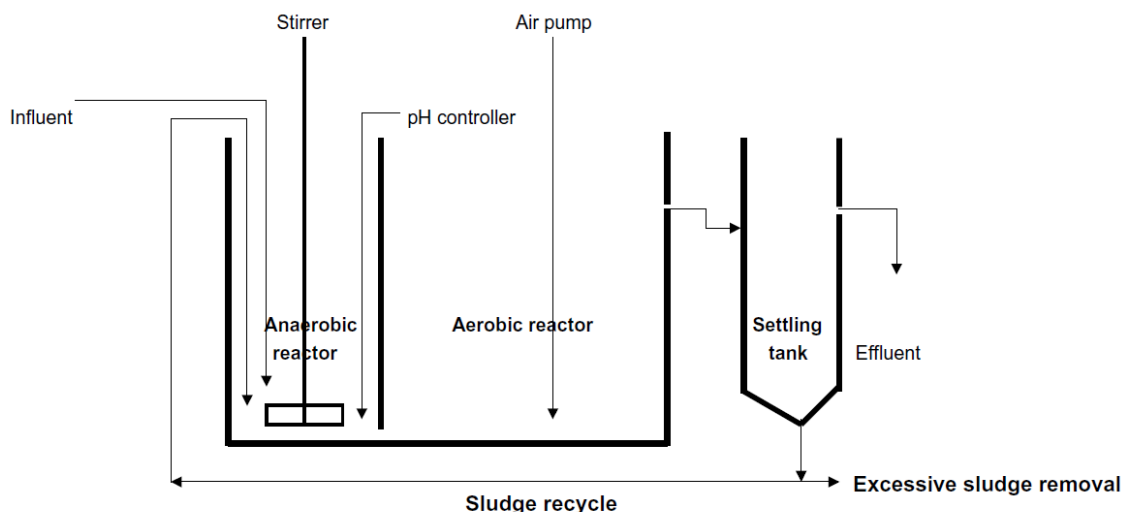
Διάγραμμα 2-3 : Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου (Chen *et al.*, 2005a)

Από τα παραπάνω διαγράμματα προέκυψε ότι η απομάκρυνση του χρωμίου αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσής του στην είσοδο. Σε αντίθεση, η επί τοις εκατό απομάκρυνση του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου παρουσίασε μείωση. Σύμφωνα με τους ερευνητές, το

γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην τοξική δράση του Cr(VI) που σε υψηλές συγκεντρώσεις αναστέλλει τη βιολογική δραστηριότητα.

Σε δεύτερη φάση, επιλέχθηκε από τους Y. Chen *et al.* (2005b) η αναερόβια-αερόβια μέθοδος ενεργού ιλύος για την επεξεργασία λυμάτων ρυπασμένων με Cr(VI). Οι ερευνητές, πρότειναν την εξέταση ενός συνεχούς αναερόβιου – αερόβιου συστήματος που τροφοδοτείται με βιομάζα άπαξ και προορίζεται για μακροπρόθεσμη λειτουργία. Η διάταξη δίνεται στην Εικόνα 2-2 και βασίζεται στην υψηλότερη απόδοση της αναερόβιας απομάκρυνσης χρωμίου και της καλύτερα συντηρούμενης αερόβιας βιομάζας που επανακυκλοφορεί. Στο αναερόβιο-αερόβιο αυτό σύστημα ενεργού ιλύος μελετήθηκαν οι μακροπρόθεσμες επιδράσεις των διαφορετικών συγκεντρώσεων Cr(VI), γλυκόζης στην απομάκρυνση εξασθενούς και ολικού χρωμίου.

Για αρχικές δόσεις εξασθενούς χρωμίου στο διάστημα 20-60 mg/ημέρα οι αποδόσεις σε όρους Cr(VI) και TCr κυμάνθηκαν από 100% έως 98,64% και από 98.56% έως 97.16%, αντίστοιχα. Ένα δεύτερο συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι με την αύξηση των συγκεντρώσεων του χρωμίου στην είσοδο (από 20 σε 40 mg/L και από 40 σε 60 mg/L) η απομάκρυνση του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου μειωνόταν τις πρώτες μέρες επαφής, ενώ στη συνέχεια αυξανόταν. Κατά συνέπεια, η αύξηση της συγκέντρωσης χρωμίου στην είσοδο επηρεάζει αρνητικά την απόδοση μόνο κατά τις πρώτες ημέρες λειτουργίας.

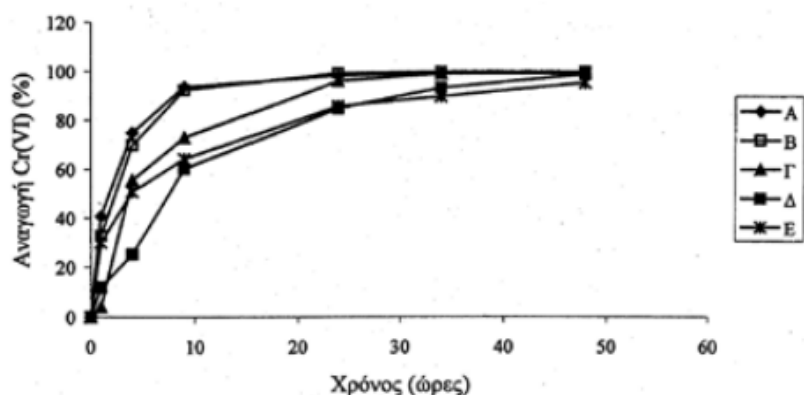


Εικόνα 2-3 : Διάταξη αναερόβιου-αερόβιου συστήματος ενεργού ιλύος για απομάκρυνση Cr(VI) (Y. Chen *et al.*, 2005b)

Το 2002, οι Stasinakis *et al.* διερεύνησαν τη δυνατότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε batch πειράματα με αερόβια μη εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικούς αντιδραστήρες στους οποίους προστέθηκε διαδοχικά διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Οι αρχικές αυτές συγκεντρώσεις ήταν οι εξής:

- A = 0,5 mg/L
- B = 1,0 mg/L
- Γ = 3,0 mg/L
- Δ = 5,0 mg/L
- E = 10,0 mg/L

Η συγκέντρωση της ιλύος ισούταν με MLSS = 4000 mg/L, ενώ η συγκέντρωση του οργανικού υποστρώματος με 1000 mg/L. Στο Διάγραμμα 2-2 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του χρωμίου και για τους πέντε αντιδραστήρες.



Διάγραμμα 2-4 : Η ποσοστιαία αναγωγή του Cr⁺⁶ σε πείραμα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου (Stasinakis *et al.*, 2002)

Από το Διάγραμμα 2-2 φαίνεται ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης επηρέασε το χρόνο που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση του χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης παρουσίασαν οι αντιδραστήρες A και B, αφού μετά τις πρώτες 9 ώρες λειτουργίας είχαν απομακρύνει το 90% της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Οι άλλοι τρεις αντιδραστήρες Γ, Δ και E κατάφεραν να φτάσουν τα ίδια ποσοστά απομάκρυνσης μετά από 24, 34 και 48 ώρες λειτουργίας αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 2-4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μέσων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου μετά τις 9 πρώτες ώρες λειτουργίας των αντιδραστήρων. Αυτό που διαπιστώνεται είναι ότι η μέση ταχύτητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στην είσοδο του συστήματος.

Πίνακας 2-5 : Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr⁺⁶ στο μέσο ρυθμό αναγωγής του Cr⁺⁶
(Stasinakis *et al.*, 2002)

Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) (mg * l ⁻¹)	Ποσοστιαία αναγωγή Cr(VI) (mg * l ⁻¹ * h ⁻¹)
0,5	0,052
1	0,103
3	0,24
5	0,33
10	0,71

Οι Stasinakis *et al.* (2004) διερεύνησαν τη δυνατότητα αναγωγής του Cr (VI) σε τυπική μονάδα ενεργού ιλύος (χωρίς απονιτριποίηση) συνεχούς ροής (MLSS 1500–2900 mg/l και χρόνο παραμονής στερεών 8 ημέρες) με αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) 0.5, 1, 3 και 5 mg/l. Παρατήρησαν μέση ποσοστιαία απομάκρυνση Cr(VI) της τάξης του 40%, ανεξάρτητα της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI).

Οι Caravelli H. Alejandro *et al.* (2007) μελέτησαν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από το *Sphaerotilus natans*, έναν νηματοειδή μικροοργανισμό, που απαντάται συνήθως στις οικολογικές κοινότητες ρυπασμένων νερών και σε συστήματα ενεργού ιλύος κυρίως με νηματοειδή προβλήματα διόγκωσης. Τα αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν ότι ο *S. natans* ήταν σε θέση να αναγάγει αποτελεσματικά το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές χρώμιο με αρχικές συγκεντρώσεις διαλύματος διχρωμικού που κυμαίνονται μεταξύ 4,5 - 80 mg/l Cr(VI) χρησιμοποιώντας γλυκόζη ως πηγή άνθρακα κάτω από αερόβιες συνθήκες. Το ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) βρέθηκε να αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI).

Τέλος, το 2009 οι Orozco *et al.* πραγματοποίησαν πειράματα με αερόβια ενεργό ιλύ συγκέντρωσης που διατηρήθηκε στα 700 ± 50 mg/L, και έλεγξαν διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες ήταν: 25 mg/L, 50 mg/L και 100 mg/L. Η συγκέντρωση του COD ισούταν με 5000 mg/L από τα οποία τα 1500 mg/L προέρχονταν από ορό γάλατος. Από τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο μειώθηκε η απόδοση της αναγωγής.

2.4.7.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Η επιλογή κατάλληλου υποστρώματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο καθώς το υπόστρωμα πέρα από πηγή άνθρακα μπορεί να αποτελέσει και δότη ηλεκτρονίων για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Τα βακτήρια προτιμούν συχνά να χρησιμοποιούν ενεργειακά ευνοϊκότερους δότες ηλεκτρονίων. Τα στελέχη που ανάγουν το Cr^{+6} μπορούν κατά τη διαδικασία της αναγωγής, να αξιοποιήσουν μία σειρά από οργανικές ενώσεις ως δότες ηλεκτρονίων. Η πλειοψηφία των γνωστών δοτών είναι χαμηλού μοριακού βάρους υδατάνθρακες, αμινοξέα και λιπαρά οξέα (Wang και Shen, 1995). Η απόδοση της αναγωγής του χρωμίου διαφέρει αναλόγως το διαθέσιμο δότη ηλεκτρονίων (Revati Wani *et al.*, 2007).

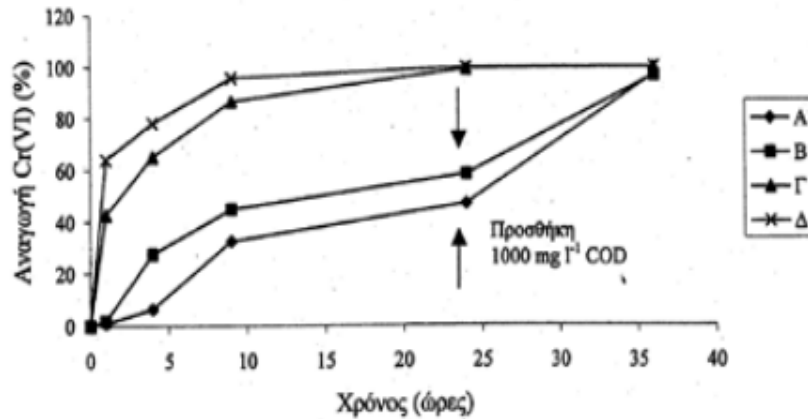
Οι Mclean και Beveridge (2001) ανέφεραν πως το είδος *Pseudomonas sp.* ανήγαγε σημαντικά το Cr^{+6} παρουσία γαλακτικού οξέως. Οι Fulladose *et al.* (2006) παρατήρησαν ότι η ικανότητα αναγωγής του χρωμίου αυξανόταν όταν στο μέσο προστίθετο γλυκερόλη. Οι Shen and Wang (1994a) διατύπωσαν ότι τα κύτταρα του μ/ου *E. coli* ATCC33456 ήταν ικανά να ανάγουν το Cr^{+6} χρησιμοποιώντας διάφορους δότες όπως γλυκόζη, οξικό άλας, προπιονικό, γλυκερόλη και γλυκίνη. Μία έρευνα σχετικά με τα διαφορετικά υποστρώματα που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων διεξήγαγαν οι Ohtake *et al.* το 1990. Τα αποτελέσματα αυτής έδειξαν ότι το οξικό άλας, η αιθανόλη, το μηλικό οξύ, η γλυκερόλη και τα μίγματα αμινοξέων ήταν αποτελεσματικοί δότες ηλεκτρονίων για αναγωγή Cr^{+6} από το *E. cloacae* HO1. Η γλυκόζη, το κιτρικό οξύ, το πυρουβικό οξύ και το γαλακτικό οξύ φάνηκαν να υποστηρίζουν την ανάπτυξη μ/ων υπό αναερόβιες συνθήκες, ωστόσο περιορισμένη φάνηκε η συνεισφορά των συγκεκριμένων οργανικών ενώσεων στην αναγωγική διαδικασία. Οι Komori *et al.*, (1989) επίσης, έδειξαν πως το *E. cloacae* HO1 αναπτυσσόταν καλύτερα με τη γλυκόζη και το πυροσταφυλικό οξύ αλλά η αναγωγή χρωμίου ήταν πολύ μικρότερη συγκριτικά με το οξικό οξύ. Η γλυκόζη έδειξε, ακόμα, μέγιστη αναγωγή στα *B. coagulans* (Philip *et al.*, 1998), *E. coli*

(Bae *et al.*, 2000), και *Bacillus* sp (Kathiravan *et al.*, 2010a; Liu *et al.*, 2006) , επειδή καταβολίστηκε σε πυροσταφυλικό οξύ μέσω της διαδικασίας της γλυκόλυσης ενώ άλλοι δότες ηλεκτρονίων όπως η σακχαρόζη και η λακτόζη είναι μόρια δισακχαρίτη που πρέπει πρώτα να μετατραπούν σε μονοσακχαρίτες και στη συνέχεια να καταβλιστούν. Επιπλέον, οι Revati Wani *et al.* (2007) παρατήρησαν ότι το *B. ceracia* ανήγαγε αποτελεσματικότερα το Cr^{+6} όταν χρησιμοποιούσε τη λακτόζη, τη γλυκόζη, τη σακχαρόζη και το άμυλο απ' ότι όταν χρησιμοποιούσε αιθανόλη, μεθανόλη και οξικό νάτριο ως δότες ηλεκτρονίων. Τέλος, οι Xu *et al.* (2011a) αναφέρουν ότι το *Pannonibacter phragmitetus* αξιοποίησε στην αναγωγή του Cr^{+6} οξέα όπως γαλακτικό, οξικό, μυρμηκικό, πυροσταφυλικό, κιτρικό και γλυκόζη ενώ στελέχη όπως τα *Cellulomonas* sp. ES6 και *A. haemolyticus* έδειξαν αναγωγική δραστηριότητα απουσία δοτών ηλεκτρονίων γεγονός που υποδηλώνει ύπαρξη ενδογενών δοτών (Viamajala *et al.*, 2007).

Οι Stasinakis *et al.*, το 2002, απέδειξαν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι δυνατόν να περιοριστεί από το δότη ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποίησαν πειράματα σε αντιδραστήρα που περιείχε βιομάζα και εξασθενές χρώμιο, αλλά δε διέθετε υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε αυτόν τον αντιδραστήρα δεν πραγματοποιήθηκε αναγωγή του χρωμίου. Κατόπιν, πραγματοποίησαν πειράματα batch με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις οξικού οξέος (COD), χρησιμοποιώντας αερόβια μη εγκλιματισμένη (όχι μόνιμες συνθήκες) ενεργό ιλύ. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του οξικού οξέος ήταν οι εξής:

- A = 100 mg/L
- B = 500 mg/L
- Γ = 1000 mg/L
- Δ = 2000 mg/L

Τα πειράματα έγιναν με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 5 mg/L και MLSS = 4000 mg/L. Στόχος ήταν η διερεύνηση της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Στο Διάγραμμα 2-3 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της αναγωγής.



Διάγραμμα 2-5: Η επί της εκατό αναγωγή του Cr^{+6} σε αρχικές συγκεντρώσεις COD: 100 mg/L (Α), 500 mg/L (Β), 1000 mg/L (Γ) και 2000 mg/L (Δ) (Stasinakis *et al.*, 2002)

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης παρουσιάστηκαν όταν η αρχική συγκέντρωση ήταν 100 mg/L και 500 mg/L, ενώ όταν στους αντιδραστήρες αυτούς προστέθηκε 24 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος, συγκέντρωση COD = 1000 mg/L διαπιστώθηκε η πλήρης αναγωγή του υπολειμματικού χρωμίου.

Το 2005, οι Chen *et al.* πραγματοποίησαν πειράματα με υπόστρωμα γλυκόζης σε αερόβια (DO = 8 mg/L) και αναερόβια (DO = 0 mg/L) ενεργό ιλύ. Πιο συγκεκριμένα, έλεγξαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκόζης 281,3 mg/L, 562,5 mg/L και 1125,0 mg/L. Οι αντιδραστήρες, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μικρής διάρκειας λειτουργίας, ενώ η συγκέντρωση ιλύος ισούταν με MLSS = 9600 mg/L και του εξασθενούς χρωμίου, που προστίθετο, ισούταν με $\text{Cr(VI)} = 9,81$ mg/L. Το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν πως η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης είχε σαν αποτέλεσμα να μειωθεί το ποσοστό απομάκρυνσης του χρωμίου. Αυτό συνέβη, σύμφωνα με τους ερευνητές, διότι σε υψηλά αποθέματα γλυκόζης, η μη εγκλιματισμένη βιομάζα ιλύος προτιμά να χρησιμοποιεί τη γλυκόζη στις μεταβολικές της δραστηριότητες παρά να ανάγει το εξασθενές χρώμιο. Ωστόσο, οι ερευνητές αναφέρουν ότι, η συγκέντρωση της γλυκόζης δεν θα πρέπει να περιοριστεί σε τέτοιο βαθμό ώστε να αποτελέσει περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Ένα δεύτερο συμπέρασμα ήταν ότι το αερόβιο σύστημα, καθώς αυξανόταν η δόση της γλυκόζης, παρουσίασε μεγαλύτερη επίδραση στο ποσοστό απομάκρυνσης από την πρώτη κιόλας ώρα εφαρμογής. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η μέση απόδοση της απομάκρυνσης

του χρωμίου σε αναερόβιες συνθήκες ήταν μεγαλύτερη από την αερόβια σε οποιαδήποτε συγκέντρωση γλυκόζης

Το 2009 οι Orozcoa Ferro A. M. *et al.* θέλησαν να εξετάσουν πως επηρεάζει την αναγωγή του Cr⁺⁶ το είδος του υποστρώματος. Χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικοί δότες ηλεκτρονίων οι οποίοι ήταν ορός γάλακτος (cheese whey), λακτόζη, γλυκόζη, κιτρικό οξύ και οξικό οξύ. Η απόδοση του συστήματος ενεργού ιλύος για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου με τους πέντε δότες ηλεκτρονίων μειώνεται ως εξής: ορός γάλακτος (cheese whey) \approx λακτόζη > γλυκόζη > κιτρικό > οξικό. Επιπλέον, υπολογίστηκε ότι λιγότερο από το 0,2% του συνόλου των ηλεκτρονίων από κάθε οργανικό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή του Cr (VI), ενώ το άλλο 99,8% χρησιμοποιείται για τη σύνθεση βιομάζας και την παραγωγή ενέργειας από μοριακό οξυγόνο. Αποδείχθηκε τέλος, ότι η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης χρωμίου εμφανίζεται όταν δεν υπάρχει περιορισμός σε πηγές άνθρακα ή αζώτου. Συνεπώς, ο ορός γάλακτος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια εναλλακτική λύση λόγω του χαμηλού κόστους του, καθώς αποτελεί ένα υπόλειμμα από τις βιομηχανίες γαλακτοκομικών προϊόντων, αλλά και λόγω των ικανοποιητικών αποδόσεων του σε σχέση με αντίστοιχες πηγές άνθρακα που μελετήθηκαν.

Οι Rajesh Singh *et al.* (2010), μελέτησαν τα θειογενή βακτήρια, με τη χρήση ιλύος αναερόβιας χώνευσης από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, σε σχέση με την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Η επίδραση των διαφόρων πηγών άνθρακα μελετήθηκε χρησιμοποιώντας το μέσο ανάπτυξης, αλλά κάθε φορά ήταν τροποποιημένο με διάφορες πηγές άνθρακα, όπως είναι το γαλακτικό νάτριο, η γλυκόζη, η σακχαρόζη και η φρουκτόζη οι οποίες τροποποιήθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα να είναι περίπου 2,58%. Οι συγκεντρώσεις των πηγών άνθρακα, που προστέθηκαν, ήταν οι εξής

- 5,0 mg/L γλυκόζη
- 5,0 mg/L φρουκτόζη
- 5,9 g/L σακχαρόζη
- 15,0 mg/L γαλακτικό νάτριο

Η απομάκρυνση κυμάνθηκε από 58,4% έως 68,2% ανάλογα με το υπόστρωμα (φρουκτόζη και γλυκόζη αντίστοιχα). Σαφώς υψηλότερες απομακρύνσεις (96,7%) παρατηρήθηκαν με

χρήση γαλακτικών ιόντων ως υπόστρωμα, πιθανόν λόγω της ευνοϊκής επίδρασης του αυξημένου pH.

2.4.7.7 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ (MLSS)

Το ποσοστό αναγωγής Cr^{+6} έχει αποδειχτεί ότι επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των στερεών τόσο κάτω από αερόβιες, όσο και κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Έχει δειχθεί ότι η αναγωγή αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ενεργού ιλύος (He *et al.*, 2011; Ibrahim *et al.*, 2011; McLean και Beveridge, 2001; Ohtake *et al.*, 1990a; Pal και Paul, 2004; Shen και Wang, 1994a; Wang και Xiao, 1995).

Η βιοσυσσώρευση των βαρέων μετάλλων συχνά περιλαμβάνει δύο φάσεις : την αρχική φάση που εξελίσσεται ταχύτατα και σχετίζεται με την προσρόφηση ή με την ανταλλαγή ιόντων των κυττάρων και τη μεταγενέστερη που εξελίσσεται πιο αργά και αφορά στη μεταφορά και το μεταβολισμό του μετάλλου μέσα στο βακτηριακό κύτταρο (Gadd, 1990). Συνεπώς, απαιτείται σημαντική ποσότητα στερεών ώστε να επιτευχθεί αρχικά η προσρόφηση και η ανταλλαγή ώστε εν συνεχεία να πραγματοποιηθεί η μεταφορά του Cr^{+6} μέσα στο κύτταρο όπου και πρόκειται να αναχθεί.

Η αναγωγική ικανότητα του *B. ceracia* βρέθηκε να αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών ενώ η βέλτιστη συγκέντρωση ήταν η 10^8 cells/ml. Οι Chen and Hao (1996) υποστήριξαν ότι υπάρχει μία γραμμική σχέση μεταξύ της αναγωγής Cr^{+6} και της συγκέντρωσης στερεών. Ο χρόνος που απαιτείται για πλήρη αναγωγή μειώθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών (Zhu *et al.*, 2008a). Επίσης, όταν ο αριθμός των κυττάρων μειώθηκε από $7 \cdot 10^8$ σε $4 \cdot 10^8$ cells/ml παρατηρήθηκε δραστική μείωση του ποσοστού αναγωγής του Cr^{+6} , ενώ η αναγωγή σταμάτησε εντελώς όταν η συγκέντρωση έφτασε στα $2 \cdot 10^8$ cells/ml (Ohtake *et al.*, 1990a).

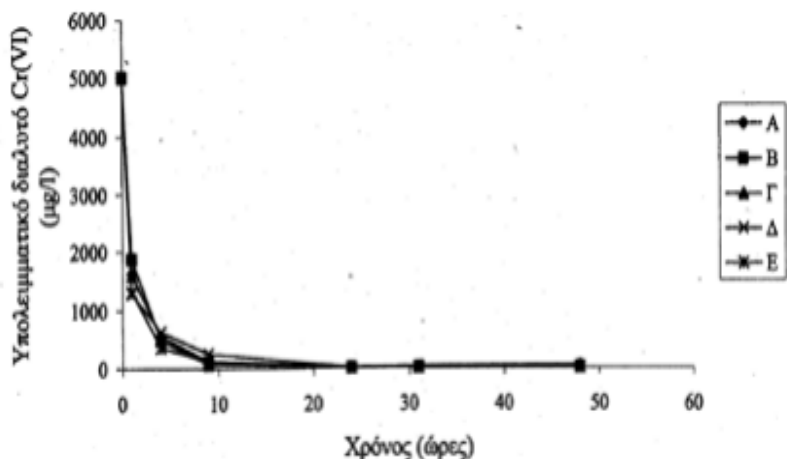
Το 1994, οι Shen and Wang πραγματοποίησαν μελέτη σε καλλιέργεια στελέχους *E. coli* ATCC 33456 με σκοπό να προσδιορίσουν την επίδραση των στερεών στην απομάκρυνση του χρωμίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση των στερεών ευνόησε την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, καθώς μόνο όταν υπήρξε υψηλή συγκέντρωση στερεών παρατηρήθηκε η πλήρης απομάκρυνσή του. Ωστόσο, ο ειδικός ρυθμός απομάκρυνσης μειώθηκε με την αύξηση των MLSS.

Οι Philip *et al.* το 1998, προσπάθησαν να βρουν το μέγιστο ποσοστό χρωμίου που μπορούν να απομακρύνουν οι μικροοργανισμοί χωρίς να επηρεάζονται από την τοξικότητα του. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι σε κύτταρα συγκέντρωσης 500 mg/L παρουσιάστηκε μειωμένη ικανότητα αναγωγής (φαινόμενα κορεσμού) ύστερα από αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου της τάξης των 50 - 250 mg/L. Η οριακή αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκε από 0,10 έως 0,50 mgCr(VI) / gMLSS.

Το 2002 οι Stasinakis *et al.*, μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης της ενεργού ιλύος χρησιμοποιώντας πέντε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής με τις εξής αρχικές συγκεντρώσεις MLSS:

- A= 10000 mg/L
- B= 5600 mg/L
- Γ= 3400 mg/L
- Δ= 1720 mg/L
- E= 1180 mg/L

Η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ισούταν με 5 mg/L, ενώ γινόταν και προσθήκη COD συγκέντρωσης 1000 mg/L. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο και για τους πέντε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής.



Διάγραμμα 2-6: Η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων MLSS στην απομάκρυνση του Cr⁺⁶ για αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής (Stasinakis *et al.*, 2002)

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

Οι Chen *et al.* (2005) εξέτασαν δύο συγκεντρώσεις ιλύος (MLSS = 9,6 & 16,1 mg/l) ως προς την επιρροή τους στην απομάκρυνση χρωμίου (Cr(VI) = 40,52 mg/l) σε αναερόβιες και αερόβιες συνθήκες (DO = 0 & 8 mg/l). Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας οδήγησε στην αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης χρωμίου. Πιθανή εξήγηση σε αυτή την αύξηση αποτελεί η παρουσία μεγαλύτερου αριθμού διαθέσιμων περιοχών προσρόφησης που αναμένεται με την αύξηση συγκέντρωσης των στερεών. Ωστόσο, η επίδραση της αύξησης των MLSS της ενεργού ιλύος στην ειδική απομάκρυνση χρωμίου, ανά μονάδα μικροοργανισμού, ήταν ελαφρώς θετική σε συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου 8 mg/l, αλλά είχε αντίθετη επίδραση υπό αναερόβιες συνθήκες. Συνεπώς, η αύξηση συγκέντρωσης της ενεργού ιλύος για τη βελτίωση της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, αποδείχθηκε μάλλον μη συμφέρουσα τόσο υπό αναερόβιες αλλά και υπό αερόβιες συνθήκες.

3ο Κεφάλαιο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ- ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

Αναφορικά με τη βιβλιογραφία του Κεφαλαίου 2, μελετώντας δηλαδή τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων που έχουν εφαρμοστεί ως τώρα για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου οι βιολογικές μέθοδοι φαίνεται να κερδίζουν συνεχώς έδαφος λόγω του χαμηλού κόστους τους (κατασκευαστικού και λειτουργικού), την εύκολη συντήρηση και λειτουργία, τα υψηλά ποσοστά απόδοσης και τη μη παραγωγή τοξικών αποβλήτων. Ωστόσο οι περισσότερες μελέτες εφαρμόστηκαν σε λύματα ή βιομηχανικά απόβλητα, ενώ τα τελευταία χρόνια έχει κριθεί αναγκαία η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και από τα υπόγεια νερά. Ειδικότερα, στην Ελλάδα λόγω της έκτασης που έχει λάβει το πρόβλημα στο ποταμό του Ασωπού η έρευνα εστιάστηκε στην βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από το υπόγειο νερό συνδυάζοντας πειράματα διακοπτόμενης ροής με διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες (αναερόβιες και ανοξικές). Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε η μελέτη τεσσάρων συστημάτων ενεργού ιλύος και συγκεκριμένα τριών αναερόβιων και ενός ανοξικού – αναερόβιου, με χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών, καθώς πρόκειται για νερό κι όχι για απόβλητο. Επίσης, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο θα είναι σαφώς χαμηλότερη από τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας, για να αντιστοιχεί στα επίπεδα που συναντώνται στο ρυπασμένο πεδίο.

Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφονται οι διατάξεις των αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν, το πειραματικό πρωτόκολλο, καθώς και οι μέθοδοι προσδιορισμού των λειτουργικών παραμέτρων τους.

3.1 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Τα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας υπογείου νερού ρυπασμένου από εξασθενές χρώμιο λειτούργησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η πειραματική διαδικασία διήρκησε συνολικά από τις 13 Νοεμβρίου 2014 έως τις 30 Μαΐου 2015 και περιελάμβανε τη μελέτη τεσσάρων συστημάτων τα τρία εκ των οποίων ήταν αναερόβια και το ένα ανοξικό - αναερόβιο. Τα συστήματα είχαν χρόνο παραμονής στερεών ίσο με 10 ημέρες και υδραυλικό

χρόνο παραμονής ίσο με 24 ώρες. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο παρελθόν έχουν εκπονηθεί διπλωματικές εργασίες αναφορικά με τα συστήματα 1, 2 και 4 από τους Κούτουλα (2014) , Μαστραντώνη (2014), Νασιώκα (2014) και Κουτσογιάννη (2015). Ωστόσο, στην παρούσα εργασία δίνονται ορισμένα συμπληρωματικά στοιχεία για τους παραπάνω αντιδραστήρες που αφορούν κυρίως σε ισοζύγια ηλεκτρονίων, ενώ η μελέτη επικεντρώνεται στο αναερόβιο σύστημα 3 και το ανοξικό-αναερόβιο 4.

Πίνακας 3-1: Βασικά χαρακτηριστικά των τεσσάρων συστημάτων που μελετήθηκαν

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	ΕΙΔΟΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ (COD) (mg/l)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (μg/l)	ΣΧΗΜΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	ΟΓΚΟΣ ΥΠΕΡΚΕΙΜΕΝΟΥ ΥΓΡΟΥ(L)
ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ 1	13/11/14-22/04/15	ΤΥΡΟΓΑΛΟ	200	200	Κυλινδρικό	3
ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ 2	13/11/14-06/04/15	ΓΑΛΑ ΚΑΙ ΖΑΧΑΡΗ	200	1800-2500(σχεδόν πλήρης αναχαίτιση)	Κωνικό	2
ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ 3	13/11/14-22/04/15	ΖΑΧΑΡΗ	200	200	Κυλινδρικό	3
ΑΝΟΞΙΚΟΣ-ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ 4	15/04/14-30/05/15	ΓΑΛΑ ΚΑΙ ΖΑΧΑΡΗ	200	10000-15000	Κωνικό	2

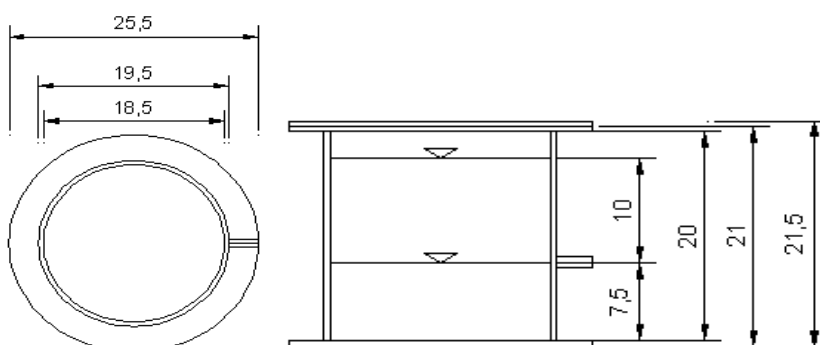
3.1.1 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ 1 ΚΑΙ 3

Ως αναερόβιοι αντιδραστήρες διακοπτόμενης λειτουργίας (SBR) 1 και 3 χρησιμοποιήθηκαν δύο πανομοιότυπες κυλινδρικές διαφανείς plexiglass δεξαμενές χωρητικότητας 5 L (Εικόνα 3-1 και 3-2). Ο λειτουργικός όγκος των συστημάτων ήταν $Q = 3L$, το οποίο ήταν νερό βρύσης με προστιθέμενη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου και τροφοδοσία που παρουσιάζεται παρακάτω. Στις δεξαμενές προσαρμοζόταν ειδικά σχεδιασμένο άνω κάλυπτρο και parafilm για την εξασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών, ενώ καλύπτονταν από φύλλα αλουμινίου (αλουμινόχαρτα) για την αποφυγή του φαινομένου της φωτοσύνθεσης, κατά το οποίο είναι δυνατή η διάχυση ποσοτήτων οξυγόνου στο διάλυμα του αντιδραστήρα. Για να επικρατήσουν ομοιόμορφες συνθήκες στο εσωτερικό των αντιδραστήρων χρησιμοποιήθηκε σύστημα ανάμιξης βιομάζας Velp ARE (Εικόνα 3-3). Ο κύκλος λειτουργίας του αντιδραστήρων ήταν

24 ώρες και περιελάμβανε 22 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση, 1 ώρα καθίζηση και 1 ώρα άδειασμα και τροφοδοσία.



Εικόνα 3-1: Κυλινδρικός αντιδραστήρας



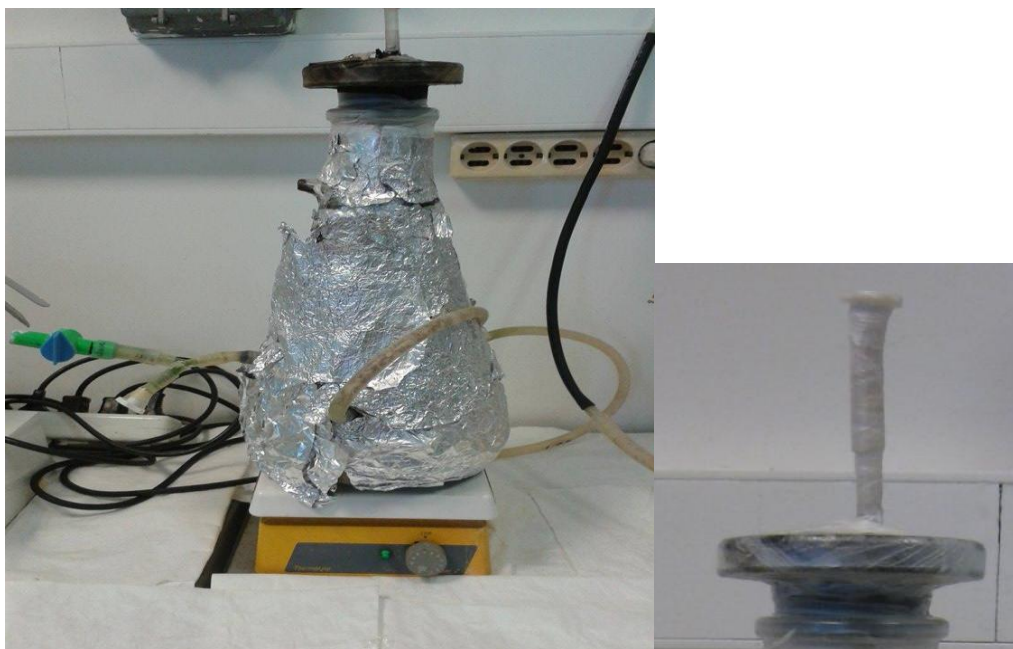
Εικόνα 3-2 : Κάτοψη και όψη κυλινδρικού αντιδραστήρα



Εικόνα 3-3 : Αναδευτήρας Velp ARE

3.1.2 ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 2 ΚΑΙ ΑΝΟΞΙΚΟ - ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 4

Για το αναερόβιο σύστημα 2 και το ανοξικό - αναερόβιο σύστημα χρησιμοποιήθηκαν δύο όμοιοι αντιδραστήρες διακοπτόμενης λειτουργίας (SBR) με μορφή γυάλινης διαφανούς κωνικής φιάλης (Εικόνα 3-4), στην οποία έγινε βαθμονόμηση και υπολογίστηκε ότι η κατώτερη στάθμη για την έξοδο της λάσπης ήταν στα 3 L. Κατά συνέπεια, με όγκο νερού στην είσοδο 2 L, ο συνολικός όγκος προέκυψε 5 L. Κατά τη λειτουργία τους οι αντιδραστήρες ήτανε καλυμμένοι με φύλλα από αλουμίνιο (αλουμινόχαρτα) για την προστασία αυτών από την ηλιακή ακτινοβολία. Επιπλέον, προσαρμοζόταν ειδικά σχεδιασμένο άνω πώμα και parafilm (Εικόνα 3-6) για να εξασφαλιστούν οι αναερόβιες συνθήκες στο εσωτερικό. Για να επικρατήσουν ομοιόμορφες συνθήκες στο εσωτερικό των αντιδραστήρων χρησιμοποιήθηκε σύστημα ανάμιξης βιομάζας με μηχανικό αναδευτήρα Thermolyne-Cimarec 2 (Εικόνα 3-5). Ο κύκλος λειτουργίας περιελάμβανε 22 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση, 1 ώρα καθίζηση και 1 ώρα άδειασμα και τροφοδοσία δηλαδή συνολικά ένα 24ωρο.



Εικόνα 3-4 : Κωνικός αντιδραστήρας και το ειδικά σχεδιασμένο άνω πώμα



Εικόνα 3-5 : Αναδευτήρας Thermolyne-Cimarec 2



Εικόνα 3-6 : Το parafilm

3.2 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Όταν αναφερόμαστε στον κύκλο λειτουργίας των αντιδραστήρων διακρίνουμε 5 βασικά στάδια που διαδέχονται το ένα το άλλο όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3-1.



Διάγραμμα 3-1 : Κύκλος λειτουργίας αντιδραστήρων

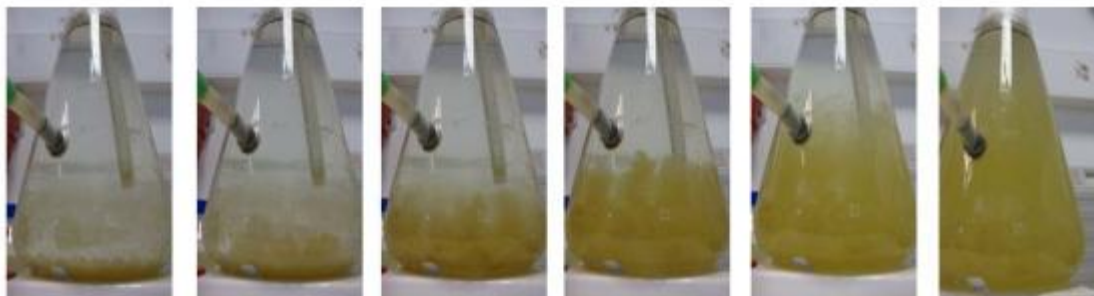
Οι φάσεις αυτές συνέβαιναν μία φορά την ημέρα, συνολικής διάρκειας 24 ώρες. Αναλυτικότερα:

ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ - ΠΛΗΡΩΣΗ

Η φάση της τροφοδοσίας διαρκούσε συνολικά 15 λεπτά, στα οποία γινόταν χειρωνακτικά προσθήκη του νερού από το Πολυτεχνείο, της τροφής, των θρεπτικών και του εξασθενούς χρωμίου σε διάφορες συγκεντρώσεις.

ΑΝΑΔΕΥΣΗ

Το στάδιο της ανάδευσης για επικράτηση ομοιόμορφων συνθηκών στο μίγμα αλλά και για πλήρη επαφή της βιομάζας με το προς επεξεργασία νερό διαρκούσε συνολικά 22 ώρες. Στο διάστημα αυτό, γινόταν η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο καθώς και οι διεργασίες ανάπτυξης της βιομάζας, δηλαδή, η κατανάλωση υποστρώματος, παραγωγή στερεών, ενδογενής αναπνοή, μεταβολή παραμέτρων όπως θερμοκρασία και οξειδοαναγωγικού δυναμικού.



Εικόνα 3-7: Η διαδικασία ανάδευσης

ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΙΛΥΟΣ (W) ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ

Η φάση της αφαίρεσης ανάμεικτου υγρού γινόταν ακριβώς πριν τη λήξη της ανάδευσης και την έναρξη της καθίζησης, σε πολύ μικρό χρόνο 10 - 15 λεπτά, μέσω εξόδου που υπήρχε σε κάθε αντιδραστήρα. Η αφαίρεση γινόταν χειρωνακτικά με σκοπό τη διατήρηση του χρόνου παραμονής σταθερό μέσω του ισοζυγίου. Ο υπολογισμός της ποσότητας που έπρεπε να αφαιρεθεί κάθε μέρα υπολογιζόταν με χρήση της Σχέσης 3-1.

$$\theta_c = \frac{(V * MLSS)}{W * MLSS + (Q - W) * TSS_{out}} \Leftrightarrow W = \frac{(V * MLSS - Q * TSS_{out} * \theta_c)}{\theta_c * (MLSS - TSS_{out})}$$

Σχέση 3-1

Αντικαθιστώντας στη Σχέση 3-1, τη συγκέντρωση των στερεών στην έξοδο ίση με μηδέν, προκύπτει:

$$W = \frac{V}{\theta_c} = \frac{1}{\theta_c * V}$$

Σχέση 3-2

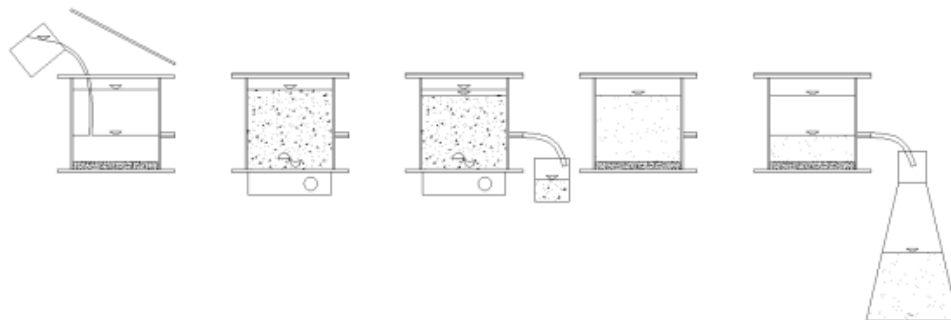
ΚΑΘΙΖΗΣΗ

Η καθίζηση πραγματοποιούνταν μετά από την αφαίρεση της ιλύος και διαρκούσε 60 λεπτά. Σκοπός αυτής ήταν να διαχωριστεί η βιομάζα από το υπερκείμενο υγρό ώστε αυτό μετέπειτα να απομακρυνθεί.

ΣΥΛΛΟΓΗ ΥΠΕΡΚΕΙΜΕΝΟΥ

Η φάση εκκένωσης ήταν το τελευταίο στάδιο και ακολουθούσε την καθίζηση. Διαρκούσε περίπου 30 λεπτά και κατά τη διάρκεια αυτού απομακρυνόταν το υπερκείμενο υγρό απαλλαγμένο πλέον από εξασθενές χρώμιο. Στη συνέχεια ξεκινούσε εκ νέου η ανάδευση.

Στην Εικόνα 3-8 αναπαρίστανται σχηματικά οι 5 φάσεις λειτουργίας που περιγράφηκαν προηγουμένως.



Εικόνα 3-8: Σχηματική αναπαράσταση των φάσεων λειτουργίας (Καλδής, 2012)

3.3 ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ

Η είσοδος υπόγειου νερού από το πολυτεχνείο μαζί με εξασθενές χρώμιο δεν προσέδιδε αυτούσια κάποια πηγή άνθρακα στο σύστημα για την απαραίτητη ανάπτυξη της βιομάζας, καθιστώντας έτσι αναγκαία την εύρεση κατάλληλης τροφής για τους μικροοργανισμούς. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε μεγάλο εύρος τροφών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή COD για τα συγκεκριμένα συστήματα. Επιλέχθηκε η ζάχαρη για το αναερόβιο σύστημα 3 και ο συνδυασμός ζάχαρης και γάλακτος για το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα 4. Για τη διασφάλιση της απαραίτητης ποσότητας αζώτου και φωσφόρου προστέθηκαν και κάποιες κατάλληλες ενώσεις ως θρεπτικά, ώστε να μην υπάρχει κάποιος περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη της βιομάζας.

3.3.1 ΝΕΡΟ

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

Οι πιο πρόσφατες αναλύσεις για τον έλεγχο της ποιότητας του νερού στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου πραγματοποιήθηκαν από το εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών. Πιο συγκεκριμένα, στις 9/1/2007 έγιναν δειγματοληψίες σε 13 διαφορετικές τοποθεσίες εντός της Πολυτεχνειούπολης και μετρήθηκαν φυσικοχημικές και μικροβιολογικές παράμετροι, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στους Πίνακες 3-1 και 3-2.

Πίνακας 3-2 : Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων ανά θέση δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου (9/1/2007) (Δαμαλίτη, 2009)

Θέση Δειγματοληψίας		Γεώτρηση Ν ^ο 1 Παλαιά	Δεξαμενή αποθήκευσης χλωριωμένου νερού	Γεώτρηση Ν ^ο 2 Νέα	ΣΕΜΦΕ Αντοχή Υλικών	Εργ.Λιμν. Εργων	Νέο Κτίριο Πολιτικών Μηχανικών	Κτίριο Διοίκησης (Κυλικείο)	ΕΥΔΑΠ Μέση Τιμή 2006 (επεξεργασμένο νερό)	Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο (Υ2/2600 /2001)
Χαρακτηρισμός Δείγματος		01/07	02/07	03/07	04/07	05/07	06/07	07/07		
Θερμοκρασία	°C	20.4	22.1	22.8	15.8	14.2	14.1	22		25
pH		7.28	7.14	7.11	7.20	7.25	7.27	7.22	7.88	6.5<pH<9.5
Αγωγιμότητα	μS/cm	1022	868	852	839	841	831	846	283	2500
Ολική σκληρότητα	°dH	21.2	21.2	20.7	20.7	21.7	21.8	21.8	7.95	
Ολική σκληρότητα	mgCaCO ₃ /l	379	380	370	370	388	389	389	142	
Θολότητα	NTU	0.17	0.15	0.31	0.93	1.16	0.48	0.82	0.17	<1
Διαλυμένα στερεά	mg/l	614	533	511	620	545	552	507	169	1500
Υπολειμ. χλώριο	mg/l	-	0.55	-	0.40	0	0.55	0.55	0.6	≥ 0.25
Χλωριόντα	mg/l	61	62	61	61	62	61	63	4.0	250
Νιτρικά	mg/l	21	23 (30.6)	22	21	29	22	25	0.21	50
Νιτρώδη	mg/l	0.03	0.02 (<0.006)	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.005	0.5
Αμμωνία	mg/l	<0.2	<0.2 (0.11)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.02	0.5
Ψευδάργυρος	μg/l	44	164	51	350	2278	360	460	5.41	3000
Μόλυβδος	μg/l	2.8	3.5	3.5	5	4	2	2.9	<0.05	25
Χαλκός	μg/l	8	4	7	2	11	6	5	8.86	50
Νικέλιο	μg/l	12	13	11	11	12	11	11	0.12	50
Σίδηρος	μg/l	<5	<5 (3)	<5	<5 *	<5 *	<5	<5	<50	200
Κάδμιο	μg/l	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1	<0.5	<0.5	<0.03	<5

Πίνακας 3-3 : Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων σε διάφορες θέσεις δειγματοληψίας- σύγκριση με μέση τιμή ΕΥΔΑΠ και άνω επιτρεπτά όρια

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Αποτελέσματα	ΕΥΔΑΠ Μέση Τιμή 2006 (επεξεργασμένο νερό)	Ανώτατο επιτρεπτό όριο (Υ2/2600/2001)
Αλκαλικότητα (Φαινολοφθαλεΐνης)	mgCaCO ₃ /l	0		
Αλκαλικότητα (Ηλιανθίνης)	mgCaCO ₃ /l	333	123	
Οξειδωσιμότητα	mgO ₂ /l	0.2	0.4	5.0
Φθοριόντα	mg/l	0.25		1.5
Βρωμιόντα	mg/l	0.073	<0.006	
Φωσφορικά	mg/l	<0.01	<0.012	3
Θειικά	mg/l	28.2	23.2	250
Νάτριο	mg/l	37.8	4.4	150
Κάλιο	mg/l	1.6	1.8	12
Ασβέστιο	mg/l	98	46.7	
Μαγνήσιο	mg/l	33.4	5.4	
Μαγγάνιο	μg/l	<D.L.	0.28	50
Αργύλιο	μg/l	<14	122	200

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ότι οι τιμές όλων των παραμέτρων που εξετάστηκαν στο νερό των γεωτρήσεων, είναι σύμφωνες με την ισχύουσα νομοθεσία. Οι τιμές της σκληρότητας, της υδραυλικής αγωγιμότητας και των διαλυμένων στερεών είναι περίπου τριπλάσιες από αυτές της ΕΥΔΑΠ και υποδεικνύουν ένα σκληρό νερό, ακατάλληλο για ορισμένες χρήσεις όπως πχ. για την τροφοδότηση ορισμένων εργαστηρίων, καθώς δημιουργεί λειτουργικά προβλήματα σε εργαστηριακό εξοπλισμό όπου απαιτείται νερό υψηλής ποιότητας. Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών μετρήθηκαν συστηματικά χαμηλότερες (κατά μέσο όρο στα 31 mg/L) από την παραμετρική τιμή των 50 mg/L που ορίζει η νομοθεσία, αλλά χαρακτηρίζονται υψηλές και είναι κατά πολύ υψηλότερη των συγκεντρώσεων νιτρικών του νερού της ΕΥΔΑΠ (Δαμαλίτη, 2009).

3.3.2 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

Για την παρασκευή του διαλύματος εξασθενούς χρωμίου (Εικόνα 3-9) το οποίο προστίθεται στους αντιδραστήρες, χρησιμοποιήθηκε η πολύ διαλυτή στο νερό ένωση του Cr(VI), διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇). Η ένωση αυτή απεικονίζεται στην Εικόνα 3-10. Η περιεκτικότητα της ένωσης στο διάλυμα νερού βρύσης - εξασθενούς χρωμίου ήταν 1g/l. Το διάλυμα φυλασσόταν στην φιάλη που φαίνεται στην Εικόνα 3-11. Όπως δείχνουν και τα

δεδομένα του Πίνακα 3-1 που παρουσιάστηκε προηγουμένως η προστιθέμενη συγκέντρωση χρωμίου ήταν 200 $\mu\text{g/l}$, 1800-2500 $\mu\text{g/l}$, 200 $\mu\text{g/l}$ και 10000-15000 $\mu\text{g/l}$ για τα συστήματα 1, 2, 3 και 4 αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε δε από τη διπλωματική εργασία του Κουτσογιάννη Κων/νου (2015), ότι όσον αφορά το αναερόβιο σύστημα 2 η συγκέντρωση 2500 $\mu\text{g/l}$ προκάλεσε σχεδόν πλήρη αναχαίτιση της δράσης των μικροοργανισμών.



Εικόνα 3-9 : Το διάλυμα του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



Εικόνα 3-10 : Το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



Εικόνα 3-11 : Η φιάλη αποθήκευσης του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

3.3.3 ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ (COD)

Όπως προαναφέρθηκε τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το τυρόγαλο, το γάλα και η ζάχαρη ενώ σε όλους τους αντιδραστήρες απαιτούνταν μία συγκέντρωση COD ίση με 200 mg/l.

ΤΥΡΟΓΑΛΟ

Το τυρόγαλο είναι το υγρό υπόλοιπο που ακολουθεί την καθίζηση και την απομάκρυνση της καζεΐνης του γάλακτος κατά τη διαδικασία παραγωγής τυριού (Εικόνα 3-12 και 3-13). Το παραπροϊόν αυτό, αντιπροσωπεύει περίπου το 85 - 95% του όγκου του γάλακτος και συγκρατεί περίπου το 55% από τα θρεπτικά του συστατικά. Από αυτά σε μεγαλύτερη αφθονία απαντάται η λακτόζη (4,5 - 5% w/v), οι διαλυτές πρωτεΐνες (0,6 - 0,8% w/v), τα λιπίδια (0,4 - 0,5% w/v) και τα μεταλλικά άλατα (8 - 10% του ξηρού εκχυλίσματος), ενώ αποτελείται κατά 93% από νερό (Mishra *et al.*, 2000). Τα μεταλλικά άλατα του τυρόγαλου είναι κυρίως χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο κάλιο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% καθώς και άλατα του ασβεστίου. Στο τυρόγαλο βρίσκονται και άλλα συστατικά σε πολύ μικρότερες αναλογίες, όπως γαλακτικό και κιτρικό οξύ, μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ενώσεις όπως ουρία και ουρικό οξύ και βιταμίνες του συμπλέγματος B (Venetsaneas *et al.*, 2009; González Siso, 1996).

Το τυρόγαλο είναι υψηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη. Οι τιμές του τυρόγαλου σε βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD₅) κυμαίνονται από 30000 -50000 ppm και σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) από 60000 - 80000 ppm (González Siso, 1996). Τα κυριότερα συστατικά του τυρόγαλου και οι τιμές στις οποίες αυτά κυμαίνονται παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2 (González Siso, 1996; Venetsaneas *et al.*, 2009).

Το τυρόγαλο χρησιμοποιήθηκε σαν υπόστρωμα στο αναερόβιο σύστημα 1. Η συγκέντρωση COD έπρεπε να ισούται σε αυτό το σύστημα με 200 mg/l. Εφόσον το υπερκείμενο υγρό ήταν 3L η συνολική ποσότητα του τυρόγαλου προέκυπτε ίση με 600 mg COD. Επιπλέον, το CODολικό του τυρόγαλου, το οποίο μετριόταν κάθε βδομάδα, ήταν κατά μέσο όρο 65000 mg/L, δηλαδή 65 mg/mL. Αυτό σημαίνει ότι το 1 mL τυρόγαλου περιέχει 65 mg COD. Συνεπώς, τα 600 mg COD, που απαιτούνται στο διάλυμα του αντιδραστήρα περιέχονται σε 9,2 mL τυρόγαλου. Αυτή, λοιπόν, ήταν περίπου η ποσότητα τυρόγαλου που προστίθετο καθημερινά στον αναερόβιο αντιδραστήρα 1.



Εικόνα 3-12 : Το τυρόγαλο

ZAXAPH

Μια άλλη πηγή COD που χρησιμοποιήθηκε ήταν η λευκή κρυσταλλική ζάχαρη. Η ζάχαρη θεωρείται ευκολοδιασπύσιμη πηγή ενέργειας για τους μικροοργανισμούς ενώ παράλληλα είναι οικονομική, μειώνοντας έτσι το κόστος λειτουργίας των συστημάτων απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Η ζάχαρη ή αλλιώς σακχαρόζη είναι οργανική, κρυσταλλική, γλυκαντική ουσία που ανήκει στους δισακχαρίτες, παραγόμενη από την επεξεργασία διαφόρων φυτών. Ο χημικός της τύπος είναι $C_{12}H_{22}O_{11}$ και στην καθαρή μορφή της είναι λευκή και άχρωμη. Αποτελεί χημική ένωση ενός μορίου γλυκόζης και ενός μορίου φρουκτόζης και είναι προϊόν της φωτοσύνθεσης των φυτικών κυττάρων. Η σακχαρόζη αποτελεί μη αναγωγικό και ιδιαίτερα υδατοδιαλυτό μόριο (Avigad and Dey, 1997). Όπως όλοι οι πολυσακχαρίτες, υδρολύεται σε διαλύματα οξέων ή βάσεων και σε ιδιαίτερα ένζυμα, οπότε διασπάται στους δισακχαρίτες που την αποτελούν. Η ζάχαρη αποτελείται από απλούς υδατάνθρακες (δισακχαρίτες) και δεν έχει μικροθρεπτικά συστατικά, εκτός από ορισμένα σε απειροελάχιστες ποσότητες.

Στα συστήματα 2, 3 και 4 η ζάχαρη η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν με τη μορφή διαλύματος ζαχαρόνευρο το οποίο δημιουργούνταν βάζοντας 20 gr ζάχαρης σε 1L νερού (περιεκτικότητα 2 % w/v). Στα συστήματα 2 και 4 η ζάχαρη αποτελούσε το 90% του COD, αφού σε αυτά προστίθετο και γάλα που αποτελούσε το 10% του COD. Όσον αφορά το σύστημα 3 το 100%

του προστιθέμενου COD προερχόταν από το διάλυμα της ζάχαρης. Γνωρίζοντας ότι το COD που περιέχεται σε 1 mL ζάχαρης είναι περίπου 23 mg COD, η ποσότητα ζαχαρόνευρου που τελικά βάζαμε στα συστήματα 2 και 4 ήταν 15.5 mL ενώ στο σύστημα 3 βάζαμε 26.2 mL, εφόσον θέλαμε το ολικό COD κάθε αντιδραστήρα να είναι 200 mg COD / L.

ΓΑΛΑ

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

Το αγελαδινό πλήρες γάλα χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα στα αναερόβια συστήματα 2 και 4. Στους δύο αντιδραστήρες το γάλα αντιπροσώπευε το 10% του συνολικού COD. Το συνολικό COD που έπρεπε να προσθέσουμε καθημερινά στους αντιδραστήρες ήταν 200 mg/L. Γνωρίζοντας από τις μετρήσεις ότι σε 1 mL γάλακτος περιέχονται 200gr COD η ποσότητα γάλακτος που τελικά απαιτούνταν ήταν 0.2 mL.

3.3.4 ΘΡΕΠΤΙΚΑ (NH_4^+ , PO_4^{-3}) ΚΑΙ NO_3

Για την εξασφάλιση της σωστής λειτουργίας των συστημάτων και τη μη έλλειψη θρεπτικών, γινόταν προσθήκη αζώτου και φωσφόρου με τη μορφή διαλυμάτων NH_4Cl και K_2HPO_4 αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα NH_4Cl με περιεκτικότητα ως προς το άζωτο (N) 1000 mg/L και στους αντιδραστήρες γινόταν προσθήκη του παραπάνω διαλύματος συγκέντρωσης 6 mg/L. Αντίστοιχα, παρασκευάστηκε και πρότυπο διάλυμα K_2HPO_4 με περιεκτικότητα ως προς το φωσφόρο (P) 1000 mg/L και από αυτό γινόταν προσθήκη σε κάθε αντιδραστήρα συγκέντρωσης 2 mg/L.

Όπως προαναφέρθηκε, μελετήθηκε και σύστημα υπό ανοξικές - αναερόβιες συνθήκες γεγονός που καθιστούσε απαραίτητη την προσθήκη νιτρικών. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα NO₃-N περιεκτικότητας 1000 mg/L και από αυτό γινόταν προσθήκη στον ανοξικό - αναερόβιο αντιδραστήρα 4 συγκέντρωσης 10 mg/L.

Όλα τα παραπάνω συστατικά και οι ποσότητες αυτών παρουσιάζονται στον συγκεντρωτικό Πίνακα 3-4.

Πίνακας 3-4 : Συστατικά εισόδου στους τέσσερις αντιδραστήρες

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ 1	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ 2	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ 3	ΑΝΟΞΙΚΟ- ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ 4
ΝΕΡΟ (L)	3	2	3	2
ΤΥΡΟΓΑΛΟ(mL)	9.2	-	-	-
ΖΑΧΑΡΟΝΕΡΟ(mL)	-	15.5	26.2	15.5
ΓΑΛΑ (μL)	-	200	-	200
NH ₄ -N (mg)	18	12	18	12
PO ₄ -P (mg)	6	4	6	4
NO ₃ -N (mg)	-	-	-	20
Cr(VI) (μL)	600	3600-5000	600	20000-30000

3.3.5 ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ pH

Κατά τη λειτουργία των αντιδραστήρων όταν το pH τους έπεφτε κάτω από 6.8 γινόταν προσθήκη κατάλληλα κατασκευασμένου διαλύματος με pH ίσο με 7.2. Το διάλυμα περιείχε K₂HPO₄ και KH₂PO₄.

3.4 ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Προκειμένου να γίνεται μία ολοκληρωμένη παρακολούθηση των συνθηκών που επικρατούν στο εσωτερικό των αντιδραστήρων, πραγματοποιούνταν μετρήσεις παραμέτρων και αναλύσεις σε εβδομαδιαία βάση. Οι μετρήσεις γίνονταν τόσο στο υπερκείμενο υγρό των

αντιδραστήρων, δηλαδή στην έξοδο τους, όσο και στο ανάμεικτο υγρό. Στον Πίνακα 3-5 παρουσιάζονται οι μετρήσεις και συχνότητας της κάθε μίας. Πραγματοποιήθηκαν, ακόμα, ορισμένα πειράματα διακοπτόμενης λειτουργίας (batch) ο στόχος των οποίων ήταν να προσδιορίσουν πιο ειδικές παραμέτρους όπως το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI) από τους μικροοργανισμούς, τη μέγιστη ταχύτητα ανάπτυξης των μικροοργανισμών μ_{max} με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 10000 mg/l και τέλος το βαθμό απόδοσης Y της ανάπτυξης των μικροοργανισμών (MLVSS) προς την τροφή που καταναλώνουν (COD).

Πίνακας 3-5 : Εβδομαδιαίες μετρήσεις

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ	REDOX	ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΑ
ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ	DO	ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΑ
pH	pH	ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΑ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	T	ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΑ
ΟΛΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΝΑΜΕΙΚΤΟΥ ΥΓΡΟΥ	MLSS	3 ΦΟΡΕΣ / ΕΒΔΟΜΑΔΑ
ΠΗΤΤΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΝΑΜΕΙΚΤΟΥ ΥΓΡΟΥ	MLVSS	3 ΦΟΡΕΣ / ΕΒΔΟΜΑΔΑ
ΟΛΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ ΕΞΟΔΟΥ	TSS _{out}	3 ΦΟΡΕΣ / ΕΒΔΟΜΑΔΑ
ΟΛΙΚΟ COD	COD _{total}	2 ΦΟΡΕΣ / ΜΗΝΑ
ΔΙΑΛΥΤΟ COD	COD _{soluble}	2 ΦΟΡΕΣ / ΕΒΔΟΜΑΔΑ
ΟΛΙΚΟ Cr(VI)	Cr(VI) _{total}	1 ΦΟΡΑ / ΕΒΔΟΜΑΔΑ
ΔΙΑΛΥΤΟ Cr(VI)	Cr(VI) _{soluble}	2 ΦΟΡΕΣ / ΕΒΔΟΜΑΔΑ
ΝΙΤΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ	NO ₃ ⁻	1 ΦΟΡΑ / ΕΒΔΟΜΑΔΑ
ΘΕΙΙΚΑ ΙΟΝΤΑ	SO ₄ ⁻²	1 ΦΟΡΑ / ΕΒΔΟΜΑΔΑ

3.5 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

3.5.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (REDOX)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι ένας δείκτης του πόσο ισχυρή είναι ή οξειδωτική / αναγωγική ικανότητα ενός διαλύματος. Η τιμή του εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντίστοιχων ενώσεων στο διάλυμα. Χαρακτηριστικές ενώσεις με οξειδωτική δράση είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) και τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), ενώ με αναγωγική τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+), το θειικό νάτριο (Na_2SO_3) και το υδρόθειο (H_2S).

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής κυμαίνονται από -300 έως +400 mV με τις πιο αρνητικές τιμές να δηλώνουν αναγωγικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα όσον αφορά σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, στην περιοχή τιμών από +50 mV και άνω υπάρχει ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, όπως είναι το διαλυμένο οξυγόνο. Για τιμές +50 έως -50mV το μοριακό οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο, αλλά νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δρουν ως ήπιοι οξειδωτικοί παράγοντες (ανοξικές συνθήκες), ενώ στις πιο χαμηλές τιμές επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Το Redox μετρήθηκε με πολύμετρο Multi 3410 της εταιρίας WTW (Εικόνα 3-14). Στον Πίνακα 3-6 παρουσιάζεται η αντιστοίχιση τιμών ORP (oxydation-reduction potential) και των συνθηκών. Στις περισσότερες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν οι τιμές ήταν <-100 σε όλους τους αντιδραστήρες.

Πίνακας 3-6 : Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες (Gerardi M., 2003)

ΤΙΜΕΣ ORP (mV)	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΙ/ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΣΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ
>+ 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	Παραγωγή Βιοαερίου / Αναερόβιες

3.5.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO)

Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου γινόταν σε mg/L με το φορητό οξυγονόμετρο Oxi 3301 της εταιρείας WTW (Εικόνα 3.13). Σκοπός της μέτρησης ήταν να διαπιστωθεί αν επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες σε όλη τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας. Επιπλέον, η τιμή του DO επιβεβαίωνε τα αποτελέσματα του REDOX σχετικά με τις επικρατούσες συνθήκες και τέλος, βοηθούσε στον καθορισμό της μικροβιακής κοινότητας που επικρατούσε μέσα στον κάθε αντιδραστήρα. Το σύνηθες εύρος τιμών του DO ήταν 0.05-0.11 mg/L δηλαδή αναμέναμε μία μέση τιμή περίπου στο 0.08 mg/L.



Εικόνα 3-13 : Συσκευή μέτρησης του DO

3.5.3 ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)

Ο προσδιορισμός του pH γινόταν καθημερινά μέσω ηλεκτροδίου το οποίο ερχόταν σε επαφή με το δείγμα. Η εν λόγω μέτρηση γινόταν με pHμετρο Multi 3410 της εταιρείας WTW (Εικόνα 3.14). Το συγκεκριμένο pHμετρο είναι ουσιαστικά ένα πολύμετρο με το οποίο γίνεται να μετρηθούν επιπλέον και το REDOX και η θερμοκρασία. Γενικώς η επιδιωκόμενη τιμή pH ήταν περίπου 7 ενώ η θερμοκρασία του ανάμεικτου υγρού θέλαμε να διατηρείται γύρω στους 26°C αφού γνωρίζουμε ότι σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ευνοείται η ανάπτυξη της βιομάζας.



Εικόνα 3-14 : Πολύμετρο (αριστερά), ηλεκτρόδιο pH (μέση), ηλεκτρόδιο REDOX (δεξιά)

3.5.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ MLSS, MLVSS, TSS

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμεικτο υγρό, MLSS (Mixed Liquid Suspended Solid), αποτελούν μια εκτίμηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών των αντιδραστήρων, όταν αυτοί βρίσκονται υπό ανάδευση. Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία η συγκέντρωση των στερεών επιδρά όχι μόνο στην αναγωγή του εξασθενούς αλλά και στην προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά, MLVSS (Mixed Liquid Volatile Suspended Solid), αποτελούν την πιο αντιπροσωπευτική τιμή της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στα συστήματα κατά τη λειτουργία της ανάδευσης.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά του υπερκείμενου υγρού, TSS (Total Soluble Solids), αποτελούν μέτρο της ποιότητας της καθιζησιμότητας της βιομάζας. Προσδιορίζονται επίσης, επειδή περιέχονται στον επεξεργασμένο όγκο νερού (εκροή) και το επιβαρύνουν με σωματιδιακό χρώμιο, που ενδεχομένως έχει κατακρημνιστεί ή προσροφηθεί στη βιομάζα και διαφεύγει με την εκροή.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμεικτο υγρό και στην έξοδο μετρούνταν με σκοπό τον υπολογισμό της αφαιρούμενης βιομάζας από το σύστημα και τη μελέτη της πορείας των

τιμών τους, ως προς τη σταθερότητα ή τη μεταβλητότητά τους. Για τη μέτρηση των αιωρούμενων στερεών εφαρμόστηκε η μέθοδος προσδιορισμού που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2005). Σκοπός της μέτρησης ήταν ο προσδιορισμός των ολικά αιωρούμενων στερεών και των οργανικά αιωρούμενων στερεών στο ανάμεικτο υγρό αλλά και στην εκροή των συστημάτων.

Η μέθοδος στηρίζεται στο διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών από τα αντίστοιχα διαλυμένα μέσω της διήθησης. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε φίλτρα με πόρους και τα στρωματικά φίλτρα. Τα φίλτρα με πόρους, όπως είναι οι μεμβράνες, φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (0,22 μm και 0,45 μm) και συγκρατούν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους, μη επιτρέποντας, έτσι, τη διέλευση σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα στρωματικά φίλτρα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο, όπως για παράδειγμα τα glass fibre filters (GF/C). Τα στρωματικά φίλτρα χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.

Η εξάτμιση του νερού γίνεται στους 103 - 105°C ή στους 179 - 181°C. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται συνήθως όταν τα δείγματα περιέχουν οργανικές ουσίες, που μπορούν να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 103°C. Επιπλέον, στους 103°C παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών και μόνο κάποιες μικρές ποσότητες CO₂ μπορεί να εκλυθούν λόγω της μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά. Ωστόσο, σε αυτή τη θερμοκρασία είναι δυνατόν να παρουσιαστούν κάποια προβλήματα στο διαχωρισμό του νερού από τα στερεά, λόγω κάποιων ποσοτήτων νερού που δεν εξατμίζονται πλήρως λόγω παγίδευσης του νερού σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Κατά συνέπεια, σε αυτές τις περιπτώσεις προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179 - 181°C, όπου όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου. Στο συγκεκριμένο όμως πείραμα, το οποίο αφορά συνθετικά λύματα προτιμάται η θερμοκρασία των 103°C.

Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα εξής πειραματικά μέσα:

- αναλυτικός ζυγός ακριβείας (Εικόνα 3-15)
- φούρνος 103 °C (Εικόνα 3-16)

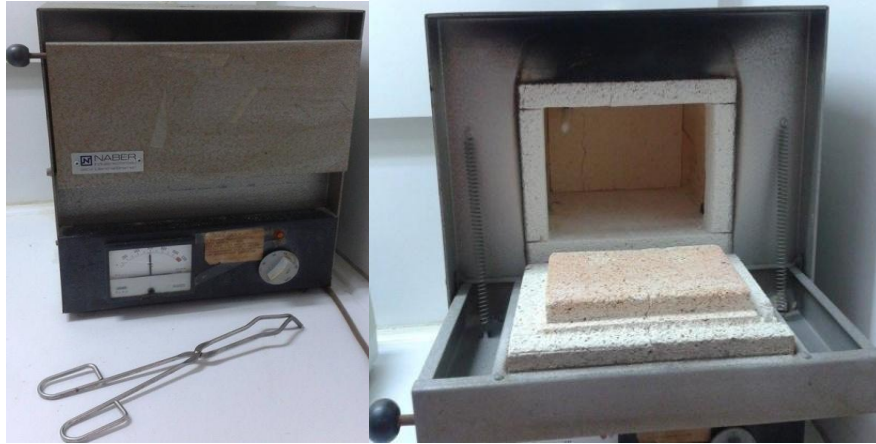
- φούρνος 550 °C (Εικόνα 3-17)
- ξηραντήρας (Εικόνα 3-18)
- φίλτρα GF/C με διάμετρο πόρων 1,2 μm (Εικόνα 3-19)
- μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού (Εικόνα 3-20)



Εικόνα 3-15 : Ζυγός ακριβείας



Εικόνα 3-16 : Φούρνος των 103°C



Εικόνα 3-17 : Φούρνος των 550°C



Εικόνα 3-18 : Ξηραντήρας



Εικόνα 3-19 : Φίλτρα GF/C με διάμετρο πόρων 1,2 μm



Εικόνα 3-20 : Μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού

Τα βήματα που ακολουθούνταν για τον προσδιορισμό των αιωρούμενων στερεών ήταν τα ακόλουθα:

1. Τοποθετούνταν φίλτρο GF/C στο φούρνο των 103°C για 1 ώρα ή σε αυτόν των 550°C για 15 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία που ενδεχομένως είχε απορροφήσει.
2. Αφηνόταν να κρυώσει στο ξηραντήρα για 15 λεπτά.
3. Ζυγίζοταν με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (1^η ζύγιση).
4. Τοποθετούνταν στη συσκευή διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διηθούνταν συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος. Ειδικότερα, διηθούνταν 20 ml για δείγματα ανάμεικτου υγρού και υπολογισμό των MLSS και 100 ml για δείγματα εξόδου και υπολογισμό των TSS_{out}.
5. Αφαιρούνταν το φίλτρο με λαβίδα και τοποθετούνταν εκ νέου στο φούρνο των 103°C για 1 ώρα και πάλι με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας.
6. Τοποθετούνταν στο ξηραντήρα για 15 λεπτά.
7. Ζυγίζοταν με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (2^η ζύγιση).
8. Υπολογιζόταν η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών από την παρακάτω σχέση:

$$\text{TSS} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{2^{\text{η}} \text{ Ζύγιση (g)} - 1^{\text{η}} \text{ Ζύγιση (g)}}{V_{\text{δείγματος}} \text{ (mL)}} * 10^6$$

Στη συνέχεια ξεκινούσε η διαδικασία υπολογισμού των αιωρούμενων οργανικών στερεών. Τα βήματα ήταν τα εξής:

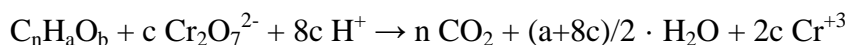
9. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας για τον υπολογισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών (1 – 8 βήματα), το ξηραμένο φίλτρο με το δείγμα τοποθετούνταν, τυλιγμένο με αλουμινόχαρτο ώστε να μην καεί το φίλτρο, στο φούρνο των 550°C για 15 λεπτά με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών.
10. Τοποθετούνταν και πάλι στο ξηραντήρα για 15 λεπτά.
11. Ζυγίζονταν με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (3^η ζύγιση).
12. Υπολογιζόταν η συγκέντρωση των αιωρούμενων οργανικών στερεών από την παρακάτω σχέση:

$$VSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{2^{\text{η}} \text{ Ζύγιση (g)} - 3^{\text{η}} \text{ Ζύγιση (g)}}{V_{\text{δείγματος}} \text{ (mL)}} * 10^6$$

3.5.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)

Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Η μέτρησή του διαρκεί δυόμιση περίπου ώρες και γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag₂SO₄, το οποίο προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων και συγκεκριμένα πτητικών οργανικών οξέων. Υπό αυτές τις συνθήκες, οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO₂, H₂O, NH₄⁺¹, PO₄⁻³ και SO₄⁻² και το διχρωμικό ανιόν Cr(VI) (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr(III) (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), το οποίο προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπάσιμο.

Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD είναι η εξής:



όπου $c = 2/3 c + a/6 - b/3$

Για τον προσδιορισμό του ολικού και του διαλυτού COD εφαρμόστηκε κοινή μέθοδος που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater και περιελάμβανε :

1. Φιαλίδια COD LCK314 με έτοιμα αντιδραστήρια (standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag_2SO_4 και θειικό υδράργυρο HgSO_4)
2. Πιπέττα μεταβλητού όγκου (1000-5000 μL)
3. Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD
4. Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800
5. Φίλτρα με πόρους (μεμβράνη) με διάμετρο πόρων 0,45 μm
6. Μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού
7. Πλαστικό μπουκαλάκι 50 mL

Τα τρία τελευταία χρησιμοποιούνταν μόνο για την μέτρηση διαλυτού COD. Το διαλυτό COD μετριόταν σε δείγματα υπερκείμενου υγρού, με σκοπό την ποσοτικοποίηση της τροφής που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς αλλά και την εξασφάλιση της σωστής λειτουργίας των 2 αντιδραστήρων. Το εισερχόμενο υπόστρωμα καταναλώνονταν (κατά τη διάρκεια ενός κύκλου λειτουργίας) από τους μικροοργανισμούς με σκοπό να καλύψουν τις μεταβολικές τους ανάγκες, ανάγοντας ταυτόχρονα το Cr^{6+} . Το υπολειμματικό διαλυτό COD στο τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας, αποτελούσε δείκτη του μεταβολικού ρυθμού της μικροβιακής κοινότητας. Έτσι, αφ' ενός διαπιστωνόταν αν το εισερχόμενο οργανικό φορτίο καταναλώνονταν πλήρως και κατ' επέκταση αν επαρκούσε, αφετέρου να ελεγχθεί αν και κατά πόσο η εκροή ήταν επιβαρυμένη με οργανικό φορτίο.

Η διαδικασία της μέτρησης γενικά συνίσταται στα παρακάτω βήματα :

1. Αρχικά διηθούμε δείγμα με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη με διάμετρο πόρων 0.45 μm (Εικόνα 3-21). Αυτό το πρώτο βήμα αναφέρεται μόνο στο διαλυτό COD. Τα υπόλοιπα βήματα είναι κοινά και για διαλυτό και για ολικό.



Εικόνα 3-21 : Μεμβράνη με διάμετρο πόρων 0.45μm

2. Στα φιαλίδια COD (αντιδραστήρια) της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK314 (Εικόνα 3-22) τοποθετούμε 2 mL, διηθημένου δείγματος στην περίπτωση διαλυτού COD και 2 mL αδιήθητου δείγματος στην περίπτωση του ολικού COD, με χρήση της πιπέτας. Τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια είχαν εύρος τιμών 15-150mg/L COD.



Εικόνα 3-22 : Αντιδραστήρια COD HACH Lange LCK314

3. Τα φιαλίδια με το δείγμα, καθώς και ένα φιαλίδιο που περιέχει απιονισμένο νερό (blank), τοποθετούνται στον χωνευτή (Εικόνα 3-23) για δύο ώρες όπου θερμαίνονται σε θερμοκρασία 150°C.



Εικόνα 3-23 : Χώνευτής

4. Μετά από δύο ώρες βγάζουμε τα δείγματα από το χώνευτή και τα αφήνουμε να κρυώσουν για περίπου 30 λεπτά ώστε να πιάσουν τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. (Εικόνα 3-24)



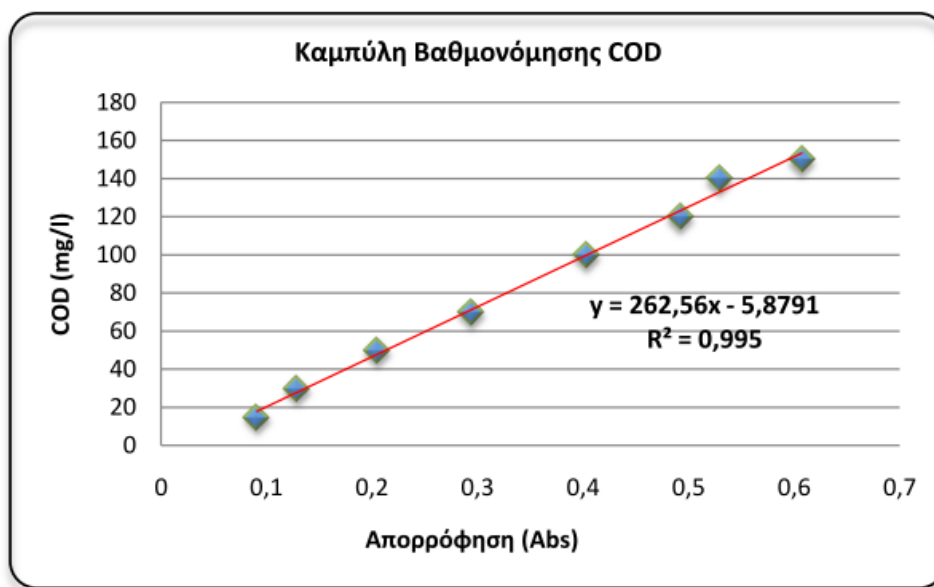
Εικόνα 3-24 : Φιαλίδια COD μετά τη χώνευση

5. Στη συνέχεια, προγραμματίζουμε το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800 (Εικόνα 3-25) να μετράει σε μήκος κύματος ίσο με 448 nm. Τα αντιδραστήρια καθαρίζονται με καθαρό πανί για να φύγουν τυχόν υπολείμματα σκόνης που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη μέτρηση. Αρχικά τοποθετείται το blank ώστε να γίνει ο μηδενισμός πατώντας "τυφλό" και στη συνέχεια τοποθετούνται τα υπόλοιπα δείγματα και μετριέται η απορρόφησή τους σε Abs πατώντας "μέτρηση".



Εικόνα 3-25 : Φασματοφωτόμετρο τύπου HACH LANGE DR 2800

6. Με χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης (Διάγραμμα 3-2) υπολογίζεται η συγκέντρωση του δείγματος σε mg/L.



Διάγραμμα 3-2 : Καμπύλη βαθμονόμησης COD

3.5.6 ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Για να διαπιστωθεί η τύχη του χρωμίου στους βιολογικούς αντιδραστήρες, μετρίταν η τιμή του ολικού χρωμίου τόσο στο ανάμεικτο όσο και στο υπερκείμενο υγρό με σκοπό τον υπολογισμό του ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου, αντίστοιχα.

Κατά τη διαδικασία, το ολικό διαλυτό χρώμιο θεωρούνταν πως αφορούσε στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό κάθε συστήματος και συνίστατο από τη διαλυτή φάση του τρισθενούς χρωμίου (υπολειμματικό Cr^{+3}) που δεν είχε προσροφηθεί / κατακρημνιστεί και κυρίως από το εξασθενές χρώμιο σε διαλυτή φάση. Η ποσότητα του Cr^{+3} που παρέμενε στη διαλυτή φάση υπολογιζόταν από τη διαφορά του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου από το ολικό διαλυτό χρώμιο. Η τελική τιμή του ολικού χρωμίου αποτελούνταν από τη διαλυτή φάση του Cr(VI) που δεν είχε αναχθεί και από το Cr(III) που δεν είχε προσροφηθεί / κατακρημνιστεί, όσο και το σωματιδιακό χρώμιο. Αφαιρώντας το διαλυτό χρώμιο από το ολικό προέκυπτε το σωματιδιακό προσροφημένο χρώμιο, το οποίο ανοιγμένο ανά MLSS αποτελούσε ένδειξη για την ποιότητα της βιομάζας που αφαιρούνταν, ως προς το αν ικανοποιούσε τα όρια αγροτικής διάθεσης αλλά και ως προς την καθαρισιμότητά της, δηλαδή αν επιτυγχανόταν καλή καθίζηση με μικρή διαφυγή στερεών στην έξοδο. Γενικώς, εάν η συγκέντρωση σωματιδιακού χρωμίου στην έξοδο είναι αυξημένη συμπεραίνεται πως η διαφυγή στερεών με την εκροή είναι επίσης αυξημένη, γεγονός που συνεπάγεται κακή καθαρισιμότητα της ιλύος.

Στη μέτρηση ολικού χρωμίου χρησιμοποιούνταν τα παρακάτω:

- φίλτρα με πόρους (μεμβράνη)
- μονή συσκευή διήθησης (γυάλινη) με χρήση αντλίας κενού
- ογκομετρικός σωλήνας των 50 mL
- κωνικές φιάλες των 100 mL (Εικόνα 3-26)
- θερμαντική πλάκα της Cimarec 3 (Εικόνα 3-26)
- πλαστικό μπουκαλάκι
- διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος HNO_3 (Εικόνα 3-27)



Εικόνα 3-26 : Θερμαντική πλάκα (αριστερά) και κωνικές φιάλες (δεξιά)



Εικόνα 3-27 : Διάλυμα νιτρικού οξέος HNO₃

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό του ολικού χρωμίου σύμφωνα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο είναι τα ακόλουθα:

1. Διηθείται μέσα από μεμβράνη δείγμα 50 mL υπερκείμενου υγρού με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού και συλλέγεται σε κωνική φιάλη των 100 mL.
2. Συλλέγεται δείγμα 10 mL ανάμεικτου υγρού, το οποίο συμπληρώνεται με 40 mL υπερκάθαρου νερού, δείγμα 50 mL υπερκείμενου υγρού αδιάθητου και δείγμα 50 mL υπερκάθαρου νερού (blank) σε κωνικές των 100 mL.
3. Προθερμαίνεται για περίπου 20 λεπτά η θερμαντική πλάκα της Cimarec 3.
4. Γίνεται προσθήκη 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος HNO₃ σε κάθε δείγμα, δηλαδή 1 mL HNO₃ ανά 10 mL δείγματος.
5. Τα δείγματα ανακινούνται και τοποθετούνται σε θερμαντική πλάκα για δύομιση ώρες και ακολουθεί όξινη χώνευση των δειγμάτων σε ήπια θερμοκρασία στους 90°C.

6. Στη διάρκεια των δύομιση ωρών ελέγχεται τακτικά αν η στάθμη των δειγμάτων είναι πάνω από 20 mL. Σε περίπτωση που δεν συμβαίνει αυτό προστίθεται στα δείγματα υπερκάθαρο νερό.
7. Αφού ολοκληρωθεί η χώνευση, τα δείγματα αφήνονται για μία ώρα περίπου να κρυώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
8. Τα δείγματα διηθούνται μέσα από μεμβράνες με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού και συλλέγονται σε πλαστικά μπουκαλάκια, στα οποία αναγράφεται το είδος του διηθήματος και ο αύξων αριθμός του και η ημερομηνία μέτρησης.

Τα δείγματα μετρώνται με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης. Ειδικότερα, χρησιμοποιείται φασματόμετρο Perkin Elmer 3110 εξοπλισμένο με φούρνο γραφίτη Perkin Elmer HGA – 600 με σύστημα διόρθωσης υποβάθρου λυχνία δευτερίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στα 357,9 nm, χρησιμοποιώντας λυχνία κοίλης καθόδου Varian, που δέχεται ρεύμα έντασης 20 mA. Όγκος 20 μ L δειγμάτων εισάγεται στο φούρνο γραφίτη με τη βοήθεια αυτόματου δειγματολήπτη Perkin Elmer AS – 60. Η ατομοποίηση του δείγματος πραγματοποιείται εντός λεμβιδίου από γραφίτη, που βρίσκεται ακριβώς κάτω από τον οπτικό άξονα της ακτινοβολίας. Διαβιβάζεται ρεύμα υψηλής έντασης οπότε αυξάνει απότομα η θερμοκρασία και ατομοποιείται το δείγμα. Στην πράξη, η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε στάδια, ώστε πρώτα να εξατμισθεί ο διαλύτης, στη συνέχεια να καταστραφεί τυχόν υπάρχουσα οργανική ύλη και τέλος να ατομοποιηθούν τα επιθυμητά μέταλλα.

3.5.7 ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

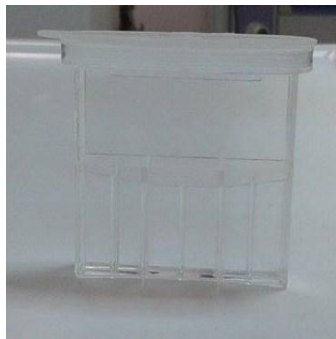
Το υπολειμματικό διαλυτό Cr(VI) στο τέλος του κύκλου είναι ο δείκτης για την εκτίμηση της αναγωγικής ικανότητας και άρα της απόδοσης του συστήματος. Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πειραματικά μέσα:

- αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών 0,03 – 1 mg/L (Εικόνα 3-28)
- φίλτρα με πόρους (μεμβράνη)

- μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού
- φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800
- πλαστικό μπουκαλάκι των 50 ml
- ειδική κυψελίδα (Εικόνα 3-29)



Εικόνα 3-28 : Αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange LCK 313



Εικόνα 3-29 : Ειδική κυψελίδα

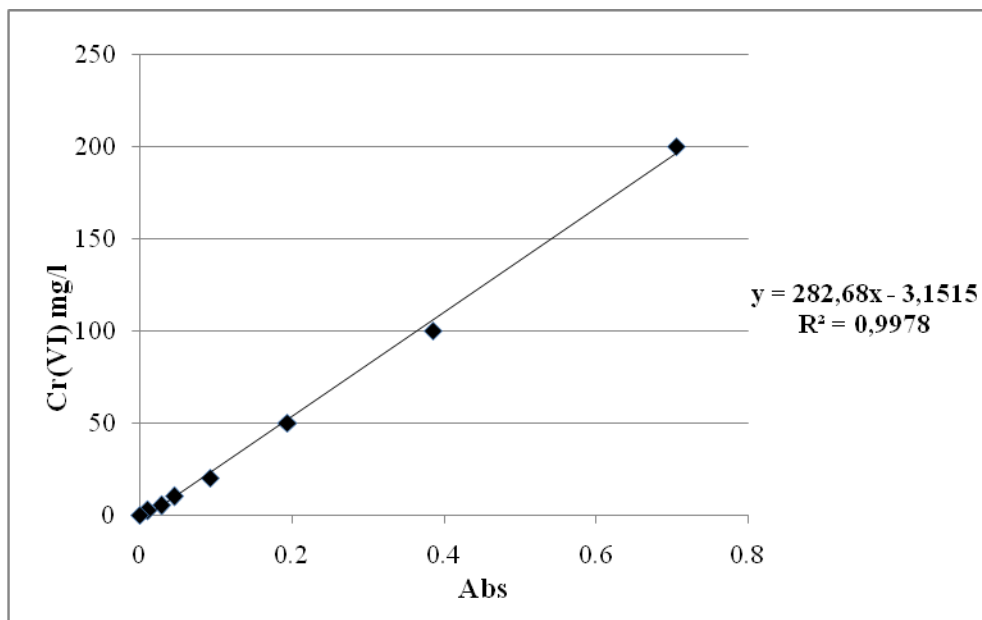
Τα βήματα που προβλέπει η διαδικασία είναι τα εξής:

1. Διηθείται δείγμα των 10 mL του υπερκείμενου υγρού σε πλαστικό μπουκαλάκι, με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μέσα από φίλτρα με πόρους (μεμβράνη).
2. Σε ένα φιαλίδιο χρωμίου της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών από 0,03 – 1 mg/L εισάγονται 4 mL του παραπάνω διηθημένου υγρού και σε ένα άλλο 4 mL απιονισμένου νερού για τη δημιουργία ενός blank δείγματος.
3. Τα φιαλίδια ανακινούνται καλά και αφήνονται σε αναμονή 2 λεπτών.
4. Πραγματοποιείται αντίδραση, κατά την οποία τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ($C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$) και σχηματίζουν 1,5 diphenylcarbazon, το οποίο δημιουργεί ένα ροζ σύμπλεγμα με το Cr(VI).
5. Ρυθμίζεται το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800 σε μήκος κύματος ίσο με 543 nm.
6. Μεταφέρεται το σύμπλεγμα σε ειδική κυψελίδα για να διευρυνθεί το κάτω όριο απορρόφησης.
7. Η κυψελίδα καθαρίζεται με διηθητικό χαρτί για την αποφυγή υπολειμμάτων σκόνης, νερού ή άλλων ουσιών, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν την μέτρηση.
8. Τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο η κυψελίδα με το απιονισμένο νερό (blank) και μηδενίζεται η ένδειξη πατώντας "τυφλό".
9. Τοποθετείται το άλλο δείγμα και μετριέται η απορρόφηση του.
10. Χρησιμοποιείται κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης και με την εξίσωσή της υπολογίζεται η συγκέντρωση του δείγματος.

Η καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3-3. Ο τύπος με τον οποίο προσδιορίζεται η συγκέντρωση είναι:

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

όπου Abs: η απορρόφηση του δείγματος.



Διάγραμμα 3-3: Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου

3.5.8 ΜΕΤΡΗΣΗ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO₃⁻N)

Ο προσδιορισμός των νιτρικού αζώτου γίνεται με χρήση φιαλιδίων με αντιδραστήρια της HACH Lange με κωδικό LCK 339 (Εικόνα 3-30) και βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ανιόντων με 2,6 - διμεθυλφαινόλη προς σχηματισμό 4 - νιτρο - 2,6 - διμεθυλφαινόλη, σε διάλυμα που περιέχει θειικό και φωσφορικό οξύ. Το δείγμα που χρησιμοποιούνταν στη διαδικασία ήταν δείγμα υπερκείμενου υγρού διηθημένου σε μεμβράνη 0.45 μm. Η διαδικασία ανάλυσης με βάση την κατασκευάστρια εταιρία είναι ως εξής:

1. Σε κάθε φιαλίδιο που περιέχει το αντιδραστήριο προστίθεται 1 mL δείγματος και 0,2 mL από το διάλυμα της 2,6 - διμεθυλφαινόλης.
2. Γίνεται καλή ανακίνηση του φιαλιδίου και αναμονή για 15 min.
3. Ακολουθεί μέτρηση της απορρόφησης τοποθετώντας κατευθείαν το φιαλίδιο στο φασματοφωτόμετρο και λαμβάνοντας την τιμή σε mg/L.



Εικόνα 3-30 : Αντιδραστήρια νιτρικών HACH Lange LCK 339

3.5.9 ΜΕΤΡΗΣΗ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ (SO₄²⁻)

Τα θειικά ιόντα τα οποία περιέχονταν στο υπερκείμενο υγρό των αντιδραστήρων προέρχονταν από το νερό βρύσης του Πολυτεχνείου. Προκειμένου να μετρηθεί η ποσότητα αυτών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος με τα φακελάκια σκόνης SulfaVer 4 (SulfaVer 4 powder pillow procedure). Η μέθοδος αυτή ακολουθεί τα εξής βήματα:

1. Στο φασματοφωτόμετρο ξεκινάμε το πρόγραμμα 680 θειικά.
2. Ετοιμάζουμε το δείγμα γεμίζοντας το τετραγωνικό φιαλίδιο (Εικόνα 3-31) μέχρι την ένδειξή του, δηλαδή στα 10mL, χρησιμοποιώντας πιπέττα για μεγάλη ακρίβεια.
3. Προσθέτουμε στο φιαλίδιο ένα φακελάκι σκόνης SulfaVer 4 (Εικόνα 3-31) .
4. Ανακινούμε προσεκτικά. Μη διαλυμένη σκόνη δεν επηρεάζει την ακρίβεια της μέτρησης. Αν το δείγμα περιέχει θειικά θα παρατηρηθεί θολότητα μετά την ανακίνηση.
5. Αφήνω το δείγμα για 5 λεπτά κατά τη διάρκεια των οποίων δεν το ανακινώ. Σε αυτά τα λεπτά πραγματοποιείται η αντίδραση.
6. Ετοιμάζω το blank γεμίζοντας καινούριο τετράγωνο φιαλίδιο με 10 mL δείγματος. Αυτή τη φορά δεν ρίχνω σκόνη.

7. Σκουπίζω το blank, το τοποθετώ στο φασματοφωτόμετρο και μηδενίζω πατώντας "τυφλό".
8. Κατόπιν και δεδομένου ότι έχουν παρέλθει 5 λεπτά και όχι περισσότερα απο 10 λεπτά, τοποθετώ το δείγμα αφού πρώτα το σκουπίσω.
9. Πατάω "μέτρηση" και λαμβάνω την τιμή σε mg/L.



Εικόνα 3-31: Φακελάκι σκόνης SulfVer 4 (αριστερά) και τετραγωνικό φιαλίδιο (δεξιά)

3.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΣΥΝΕΧΟΥΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ (BATCH)

3.6.1 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ Υ ΤΟΥ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ 3

Κατά τη σύνθεση η ταχύτητα ανάπτυξης ετεροτροφικών μικροοργανισμών είναι ανάλογη της ταχύτητας κατανάλωσης της τροφής δηλαδή του COD. Ο συντελεστής Y εκφράζει τη μάζα ετεροτροφικών μικροοργανισμών που αναπτύσσεται για κατανάλωση συγκεκριμένης μάζας τροφής (σε όρους BOD₅ ή COD) και ονομάζεται ετεροτροφικός συντελεστής μετατροπής βιομάζας (Heterotrophic Yield Coefficient).

Το συγκεκριμένο πείραμα batch πραγματοποιήθηκε τρεις φορές : στις 16/3/15, στις 30/3/15 και στις 16/4/15. Σε όλες τις υπόλοιπες διπλωματικές εργασίας που σχετίζονταν με το

συγκεκριμένο θέμα, ο συντελεστής Y κυμαινόταν σε υψηλά σε σχέση με τη βιβλιογραφία επίπεδα. Σκοπός του προσδιορισμού του συντελεστή Y στο σύστημα 3 που λειτουργούσε με υπόστρωμα τη ζάχαρη, σε πλήρως ελεγχόμενες αναερόβιες συνθήκες, είναι η επαλήθευση ή μη των προηγούμενων πειραμάτων και η σύγκριση τους. Για την προετοιμασία του δείγματος που θα χρησιμοποιούνταν στο πείραμα ελήφθησαν από τον αναερόβιο αντιδραστήρα 3, 55 mL ανάμεικτου υγρού και προστέθηκαν σε αυτό νερό, θρεπτικά και ζάχαρη. Οι ποσότητες φαίνονται στον Πίνακα 3-7. Το δείγμα ήταν συνολικού όγκου 140 mL.

Πίνακας 3-7 : Ποσότητες συστατικών του δείγματος

ΣΥΣΤΑΣΤΙΚΟ	ΠΟΣΟΣΤΗΤΑ
MLSS (mL)	55
PO ₄ -P (mL)	10
NH ₄ -N (mL)	15
ZAXAPH (mL)	20
H ₂ O (mL)	40
V _{total} (mL)	140

Η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

1. Προετοιμασία του δείγματος σύμφωνα με τα παραπάνω.
2. Μέτρηση των στερεών VSS, δηλαδή των μικροοργανισμών και του διαλυτού COD του δείγματος τη στιγμή της έναρξης του πειράματος. Λαμβάνονταν δύο μετρήσεις για VSS και δύο για COD και έβγαине ο μέσος όρος για μεγαλύτερη ακρίβεια.
3. Σφράγισμα του φιαλιδίου που περιείχε το δείγμα (Εικόνα 3-32) και διαμόρφωση αναερόβιων συνθηκών. Οι αναερόβιες συνθήκες διαμορφώνονταν τοποθετώντας στο πώμα του φιαλιδίου δύο σωληνάκια. Από το ένα γινόταν χορήγηση αζώτου και από το άλλο έβγαине το οξυγόνο.
4. Ανάδευση του δείγματος για 5 ημέρες.
5. Άνοιγμα του φιαλιδίου και μέτρηση των VSS και του διαλυτού COD (δύο μετρήσεις).
6. Υπολογισμός του συντελεστή σύμφωνα με τη σχέση $Y = \Delta VSS \text{ (mg/L)} / \Delta COD \text{ (mg/L)}$



Εικόνα 3-32 : Σφραγισμένο φιαλίδιο

3.6.2 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ Cr(VI) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ ΣΤΟ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 3

Το πείραμα είχε διάρκεια 24 ώρες και πραγματοποιήθηκε τρεις φορές στις 7, 8 και 9/4/2015. Σκοπός του ήταν να διερευνηθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από τους μικροοργανισμούς του αντιδραστήρα 3 σε σχέση με το χρόνο. Ταυτόχρονα γινόταν παρακολούθηση της κατανάλωσης του υποστρώματος (COD) σε σχέση με το χρόνο. Σε παλαιότερες διπλωματικές είχε γίνει η παρακολούθηση της αναγωγής του χρωμίου σε συστήματα όπου το υπόστρωμα ήταν το τυρόγαλο ή ο συνδυασμός γάλακτος και ζάχαρης. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, ως συνέχεια των προηγούμενων, εξετάστηκε σύστημα που είχε ως υπόστρωμα μόνο τη ζάχαρη.

Τα βήματα που ακολουθούνταν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι τα ακόλουθα:

1. Προετοιμαζόταν αντιδραστήρας προς μελέτη (Εικόνα 3-33). Τα συστατικά του ήταν βιομάζα από τον αντιδραστήρα 3, θρεπτικά και υπόστρωμα. Οι ποσότητες φαίνονται στον Πίνακα 3-8.
2. Ξεκινούσε η ανάδευση.

3. Λαμβανόταν δείγμα για να μετρηθεί το COD και τυχόν υπολειμματική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.
4. Προστίθετο εξασθενές χρώμιο σε συγκέντρωση 200 mg/L.
5. Μια ώρα αργότερα λαμβανόταν δείγμα υγρού.
6. Γινόταν χορήγηση αζώτου στον αντιδραστήρα για διαμόρφωση αναερόβιων συνθηκών για περίπου 30 min (Εικόνα 3-33).
7. Το δείγμα διηθούνταν μέσα από φίλτρο με πόρους (μεμβράνη), χρησιμοποιώντας μονή συσκευή διήθηση με χρήση αντλίας κενού. Το διηθημένο δείγμα χρησιμοποιούταν για τη μέτρηση της τιμής εξασθενούς χρωμίου και του διαλυτού COD.
8. Η διαδικασία λήψης δειγμάτων ανά μία ώρα συνεχιζόταν έως τον μηδενισμό του εξασθενούς χρωμίου ενώ μετριόταν η τιμή του pH, της θερμοκρασίας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox) και του διαλυτού οξυγόνου (DO) σε κάθε φάση του πειράματος.

Πίνακας 3-8 : Ποσότητες του Batch αναγωγής Cr(VI)

ΣΥΣΤΑΣΤΙΚΟ	ΠΟΣΟΣΤΗΤΑ
MLSS (mL)	500
PO ₄ -P (mL)	1
NH ₄ -N (mL)	3
ZAXAPH (mL)	10
H ₂ O (mL)	490



Εικόνα 3-33 : Αριστερά οι αντιδραστήρες και δεξιά η φιάλη αζώτου

3.6.3 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ (μ_{max}) ΣΤΟ ΑΝΟΞΙΚΟ - ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ 4

Πειράματα batch διεξήχθησαν κατά τη διάρκεια λειτουργίας του ανοξικού - αναερόβιου αντιδραστήρα 4, προκειμένου να μελετηθεί και να ποσοτικοποιηθεί ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών του συγκεκριμένου συστήματος. Στόχος, επομένως, ήταν ο προσδιορισμός των αιωρούμενων πτητικών στερεών στο δείγμα και η συσχέτισή τους ως προς το χρόνο διεξαγωγής του πειράματος.

Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνταν, ήταν κωνικές φιάλες, στα πώματα των οποίων είχαν προστεθεί δύο σωληνάκια. Το ένα επικοινωνούσε με τον διαχυτήρα της φιάλης αζώτου ενώ το άλλο ήταν ανοικτό. Η παροχή αερίου αζώτου γινόταν για να εξασφαλιστούν ανοξικές - αναερόβιες συνθήκες, κατά τη δειγματοληψία ώστε να απομακρύνεται το οξυγόνο της ατμόσφαιρας που πιθανόν να εισερχόταν, να εκτονώνεται και να διαφεύγει από το ανοικτό στόμιο.

Την ώρα της δειγματοληψίας λαμβάνονταν κάθε φορά δύο δείγματα των 20 ml για μεγαλύτερη αξιοπιστία και αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Παράλληλα με αυτή, γινόταν μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας. Τη λήψη δείγματος ακολουθούσε η διαμόρφωση αναερόβιων συνθηκών με χορήγηση αζώτου στο εσωτερικό των φιαλών από

σωληνάκι και παράλληλη έξοδο οξυγόνου από το δεύτερο σωληνάκι. Η χορήγηση διαρκούσε περίπου 30 min. Το δείγμα περιείχε κάθε φορά ποσότητα βιομάζας, υπερκείμενου υγρού, τροφής (γάλα και ζάχαρη με $COD_{tot} = 5000 \text{ mg/l}$) και θρεπτικών συστατικών (φωσφορικά, αμμωνικά και νιτρικά ιόντα - ίδιων συγκεντρώσεων με την καθημερινή τροφοδοσία των βιοαντιδραστήρων). Η αρχική συγκέντρωση χρωμίου ήταν $10000 \mu\text{g/l}$. Η τροφή και τα θρεπτικά στοιχεία βρίσκονται σε περίσσεια για να μην αποτελούν περιοριστικό παράγοντα στα αποτελέσματα. Οι ποσότητες των συστατικών του αντιδραστήρα φαίνονται στον Πίνακα 3-9.

Πίνακας 3-9 : Συστατικά τροφοδοσίας πειραμάτων προσδιορισμού μ_{max}

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ
Cr (VI)	10000 $\mu\text{g/l}$
COD	5000 mg/l
MLSS _{αρχ.}	500 ml
Υπερκείμ.	300 ml
PO ₄ -P	80 ml
NH ₄ -N	150 ml
Ζάχαρη	4 gr
Γάλα	2.5 ml
NO ₃	10 ml

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε τρεις φορές στις 12/5/2015, 14/5/2015 και 16/5/2015. Κάθε μέρα έπρεπε να λαμβάνονται δείγματα από τους αντιδραστήρες 3 φορές, είτε ανά 3, είτε ανά 2 ώρες. Την πρώτη μέρα λαμβάνονταν δύο δείγματα από τον αντιδραστήρα ανά 3 ώρες (συνολική διάρκεια 9 ώρες). Στα δείγματα αυτά μετρούνταν τα TSS και στη συνέχεια τα VSS με τον τρόπο που έχει περιγραφθεί στο Κεφάλαιο 3. Μετρούνταν επίσης το COD για λόγους εποπτείας των συνθηκών του συστήματος. Την δεύτερη μέρα τα δείγματα λαμβάνονταν ανά 2 ώρες (συνολική διάρκεια 6 ώρες), ομοίως και την τρίτη και πραγματοποιούνταν οι ίδιες μετρήσεις. Θα πρέπει να τονιστεί ότι πριν την έναρξη κάθε πειράματος batch, μετρίονταν η τιμή του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο των δύο συστημάτων προκειμένου να υπολογιστεί το υπολειπόμενο και να προστεθεί η κατάλληλη ποσότητα από αυτό ώστε το μίγμα να έχει ακριβώς την συγκέντρωση που του αντιστοιχεί.

3.6.4 ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΤΩΝ ΤΕΣΣΑΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Προκειμένου να διαπιστωθεί το κατά πόσο ικανοποιούνται τα ισοζύγια ηλεκτρονίων στις μητρικές καλλιέργειες των τεσσάρων αντιδραστήρων όγκου 5 L διεξήχθησαν ορισμένες μετρήσεις στο πλαίσιο πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch). Πιο συγκεκριμένα προετοιμάστηκαν αντιδραστήρες όγκου 200 mL που προσομοίαζαν επακριβώς τις συνθήκες των τεσσάρων συστημάτων (Εικόνα 3-32), στους οποίους είχε διοχετευτεί αέριο άζωτο και εν συνεχεία σφραγίστηκαν πλήρως για να αποκλειστεί η πιθανότητα εισροής οξυγόνου. Με δεδομένες τιμές εισόδου και με το πέρας ορισμένου χρονικού διαστήματος (2 ημερών), σε αυτούς μετρήθηκαν τα εξής:

- ολικό COD
- διαλυτό COD
- νιτρικά $\text{NO}_3\text{-N}$
- νιτρώδη $\text{NO}_2\text{-N}$
- θειικά SO_4
- θειώδη S
- μεθάνιο
- βιομάζα MLVSS

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΙΣΟΖΥΓΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

1) ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

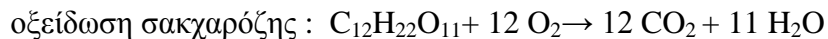
Στα πειράματα που διεξήχθησαν ως δότης ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκαν τα υποστρώματα γάλα, ζάχαρη και τυρόγαλο. Στον Πίνακα 3-10 δίνονται τα ατομικά βάρη των στοιχείων που θα χρησιμοποιηθούν στους υπολογισμούς που θα ακολουθήσουν.

Πίνακας 3-10 : Ατομικά βάρη στοιχείων

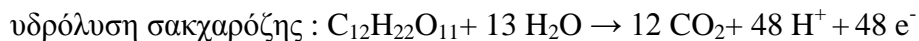
ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΑΤΟΜΙΚΟ ΒΑΡΟΣ (gr/L)
O	16
H	1
C	12
N	14

ΔΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ Η ΖΑΧΑΡΗ

Η ζάχαρη ανήκει στους δισακχαρίτες, παραγόμενη από την επεξεργασία διαφόρων φυτών. Αποτελεί χημική ένωση ενός μορίου γλυκόζης και ενός μορίου φρουκτόζης και ανήκει στην κατηγορία των υδατανθράκων. Η οξείδωσή της και η υδρόλυσή της πραγματοποιούνται ως εξής:



Συνεπώς, 1 mole σακχαρόζης μετατρέπεται σε 12 mole διοξειδίου του άνθρακα καταναλώνοντας 12 mole οξυγόνου, δηλαδή $2 \cdot 12 \cdot 16 = 384 \text{ gr / L COD (1)}$.



Επομένως, 1 mole σακχαρόζης μετατρέπεται σε 12 mole διοξειδίου του άνθρακα παράγοντας $48 e^-$ (2). Συνεπάγεται ότι καταναλώνοντας 384 gr / L COD παράγονται $48 e^- / L$.

Για κατανάλωση 1 gr / L COD βρίσκουμε τα e^- που παράγονται συμφωνά με την σχέση:

$$(2)/(1) = 0,125 e^-/L \text{ για κάθε gr/L κατανάλωσης COD}$$

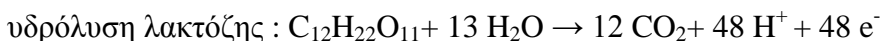
ΔΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΤΟ ΓΑΛΑ

Το γάλα δεν είναι ομοιογενές, αλλά μείγμα διάφορων οργανικών ουσιών και αποτελείται από νερό(86%), λίπος(4%), πρωτεΐνες (3,5%), λακτόζη (5%), μερικά ένζυμα, άλατα και βιταμίνες.

Όσον αφορά τη λακτόζη, η οξείδωσή της και η υδρόλυσή της πραγματοποιούνται ως εξής:



Το ατομικό βάρος της λακτόζης υπολογίζεται 342 gr / L. Επομένως, 1 mole λακτόζης (342 gr / L) μετατρέπεται σε 12 mole διοξειδίου του άνθρακα καταναλώνοντας 12 mole οξυγόνου (384 gr / L COD). Επιπλέον, το ποσοστό 5% λακτόζης στο γάλα μεταφράζεται ως 5 gr λακτόζης / 100 mL γάλακτος ή 50 gr λακτόζη / L γάλακτος. Άρα γνωρίζοντας ότι για μετατροπή 342 gr / L λακτόζης σε διοξείδιο του άνθρακα απαιτούνται 384 gr / L COD βρίσκουμε πως για 50 gr / L λακτόζης απαιτούνται 56 gr / L COD (3).



Από την εξίσωση παρατηρείται ότι 1 mole λακτόζης (342 gr / L λακτόζη), μετατρέπεται σε 12 mole διοξειδίου του άνθρακα παράγοντας 48 e⁻. Τα 50 gr / L λακτόζη, επομένως, θα παράγουν 7 e⁻ / L (4).

Ομοίως για την οξείδωση και υδρόλυση της πρωτεΐνης :

- $C_{16}H_{24}O_5N_4 + 33/2 O_2 \rightarrow 32/2 CO_2 + 6 H_2O + 4 NH_3$
- $C_{16}H_{24}O_5N_4 + 27 H_2O \rightarrow 16 CO_2 + 4 NH_4^+ + 62 H^+ + 66 e^-$

Κατά την οξείδωση 1 mole πρωτεΐνης (352 gr / L πρωτεΐνη) καταναλώνονται 33/2 mole οξυγόνου (528 gr / L COD) ώστε να παραχθούν 32/2 mole διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, το ποσοστό 3.5 % πρωτεΐνη στο γάλα μεταφράζεται ως 35 gr πρωτεΐνης / L γάλακτος. Άρα για την οξείδωση 35 gr / L πρωτεΐνη καταναλώνονται 52 gr / L COD (5).

Κατά την υδρόλυση, από 1 mole πρωτεΐνης (352 gr / L πρωτεΐνη) παράγονται 66 e⁻. Συνεπώς, από 35 gr / L πρωτεΐνη θα παράγονται 7 e⁻ / L (6).

Ομοίως για την οξείδωση και υδρόλυση του λίπους :

- $C_8H_{16}O + 12 O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 8 H_2O$
- $C_8H_{16}O + 15 H_2O \rightarrow 8 CO_2 + 46 H^+ + 46 e^-$

Κατά την οξείδωση 1 mole λίπους (128 gr/L λίπος) καταναλώνονται 12 mole οξυγόνου (384 gr / L COD). 4% λίπος στο γάλα σημαίνει 40 gr/L. Άρα για οξείδωση 40 gr/L λίπος θα καταναλώνονται 120 gr / L COD (7).

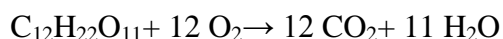
Κατά την υδρόλυση 1 mole λίπους (128 gr/L λίπος) μετατρέπεται σε 8 mole διοξειδίου του άνθρακα και $46 e^-$. Συνεπώς, 40 gr/L λίπος θα παράγουν $14,5 e^-/L$ (8).

Τελικά $(4)+(6)+(8) / (3)+(5)+(7) = 0,125 e^-/L$ για κάθε gr/L κατανάλωσης COD

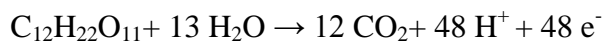
ΔΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΤΟ ΤΥΡΟΓΑΛΟ

Το τυρόγαλο δεν είναι ομοιογενές, αλλά μείγμα διάφορων οργανικών ουσιών και αποτελείται από νερό (93%), λίπος - πρωτεΐνες (1%), υδατάνθρακες (5%), μερικά ένζυμα, άλατα και βιταμίνες.

Η οξείδωση των κυριότερων συστατικών του γάλατος συμπεριλαμβανομένων και των ποσοστών τους περιλαμβάνει:



Επομένως, 1 mole γαλακτόζης (342 gr / L) μετατρέπεται σε 12 mole διοξειδίου του άνθρακα και καταναλώνει 12 mole οξυγόνου (384 gr / L COD). 5% υδατάνθρακες, δηλαδή γαλακτόζη, σημαίνει 50 gr / L υδατάνθρακες οπότε για μετατροπή 50 gr / L υδατανθράκων απαιτούνται 56 gr/L COD (9).



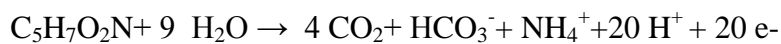
Τέλος, 1 mole γαλακτόζης (342 gr / L) μετατρέπεται σε 12 mole διοξειδίου του άνθρακα και παράγει $48 e^-$. Από τα 50 gr / L γαλακτόζης, επομένως, παράγονται αντίστοιχα $7 e^-/L$ (10).

Συνεπώς $(10)/(9) = 0,125 e^-/L$ για κάθε gr/L κατανάλωσης COD

2) ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

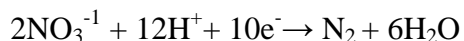
Στα πειράματα που διεξήχθησαν, οι διαδικασίες που απαιτούν δότη ηλεκτρονίων θεωρούνται η απονιτροποίηση, η αποθείωση, η μεθανογένεση, ενώ πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις νιτρικού αζώτου, νιτρώδους αζώτου και θειικών ιόντων, μεθανίου και ανάπτυξη βιομάζας σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές.

Η οξειδοαναγωγική αντίδραση της κοινότητας βακτηρίων που χρησιμοποιούν ως πηγή αζώτου την αμμωνία:



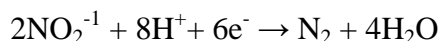
Επομένως για την αναγωγή 1 mole $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ απαιτούνται 20 ηλεκτρόνια.

Η αντίδραση αναγωγής του νιτρικού αζώτου είναι η εξής:



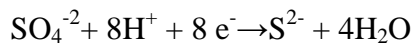
Επομένως για την αναγωγή 1 mole νιτρικού αζώτου απαιτούνται 5 ηλεκτρόνια.

Η αναγωγή του νιτρώδους αζώτου φαίνεται παρακάτω:



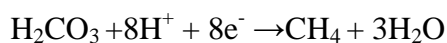
Επομένως για την αναγωγή 1 mole νιτρώδους αζώτου απαιτούνται 3 ηλεκτρόνια.

Η αντίδραση πλήρους αναγωγής των θεικών ιόντων είναι η εξής:



Επομένως για την αναγωγή 1 mole θεικών ιόντων απαιτούνται 8 ηλεκτρόνια.

Η παραγωγή μεθανίου φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:



Τελικά, για την παραγωγή 1 mole μεθανίου απαιτούνται 8 ηλεκτρόνια.

4ο Κεφάλαιο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στην παρούσα διπλωματική εξετάστηκαν τέσσερα συστήματα τρία αναερόβια και ένα ανοξικό - αναερόβιο. Για όλα τα συστήματα, ο χρόνος παραμονής των στερεών ήταν 10 ημέρες και ο κύκλος λειτουργίας αντιδραστήρα 24 ώρες, από τις οποίες τις 22 βρισκόταν υπό ανάδευση, 1 ώρα διαρκούσε η καθίζηση και 1 ώρα γινόταν το άδειασμα και η τροφοδοσία. Ο χρόνος εγκλιματισμού της βιομάζας, δηλαδή η περίοδος εκείνη κατά την οποία το σύστημα λειτουργούσε σε σταθερές συνθήκες (steady state), θεωρείται ότι ήταν 30 ημέρες ($3 \cdot \theta_c$). Τέλος, όλα τα συστήματα τροφοδοτούνταν καθημερινά με $\text{COD}_{\text{ολικό}} = 200 \text{ mg/L}$.

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα αποτελέσματα όπως αυτά προέκυψαν από τις εβδομαδιαίες μετρήσεις κι από τα πειράματα batch.

4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΟΥ ΑΝΟΞΙΚΟΥ-ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ 4

Ο ανοξικός - αναερόβιος αντιδραστήρας (σύστημα 4) ήταν μια κωνική διαφανή γυάλινη δεξαμενή χωρητικότητας $V = 5 \text{ L}$. Η μελέτη του συστήματος διήρκησε από τις 15/4/2015 έως τις 30/5/2015, δηλαδή για 46 ημέρες. Στη διάρκεια αυτής της περιόδου τροφοδοτούνταν καθημερινά με 2 L νερό βρύσης, συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 10000 $\mu\text{g/L}$. Η κατώτερη στάθμη της δεξαμενής για την έξοδο της λάσπης βρισκόταν στα $V = 3 \text{ L}$. Αναφορικά με τις συνθήκες λειτουργίας, ο αντιδραστήρας λειτούργησε υπό συνήθεις θερμοκρασίες με τιμές διαλυμένου οξυγόνου μικρότερες από $\text{DO} = 0,1 \text{ mg/L}$, ενώ το Redox κυμαινόταν σε αρνητικές τιμές. Το σύστημα τροφοδοτούνταν καθημερινά με $\text{COD}_{\text{ολικό}} = 200 \text{ mg/L}$ (90% ζάχαρη που είναι απόλυτα διαλυτή και 10% γάλα. Ως εκ τούτου το $\text{COD}_{\text{διαλυτό}} = 180 \text{ mg/L}$ επειδή υπάρχει αισθητή διαφορά ανάμεσα στο $\text{COD}_{\text{ολικό}}$ και στο $\text{COD}_{\text{διαλυτό}}$ του γάλατος).

Στον Πίνακα 4-1 εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά του συστήματος, ενώ στον Πίνακα 4-2 η τροφοδοσία του.

Πίνακας 4-1: Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Ανοξικού - Αναερόβιου Συστήματος 4

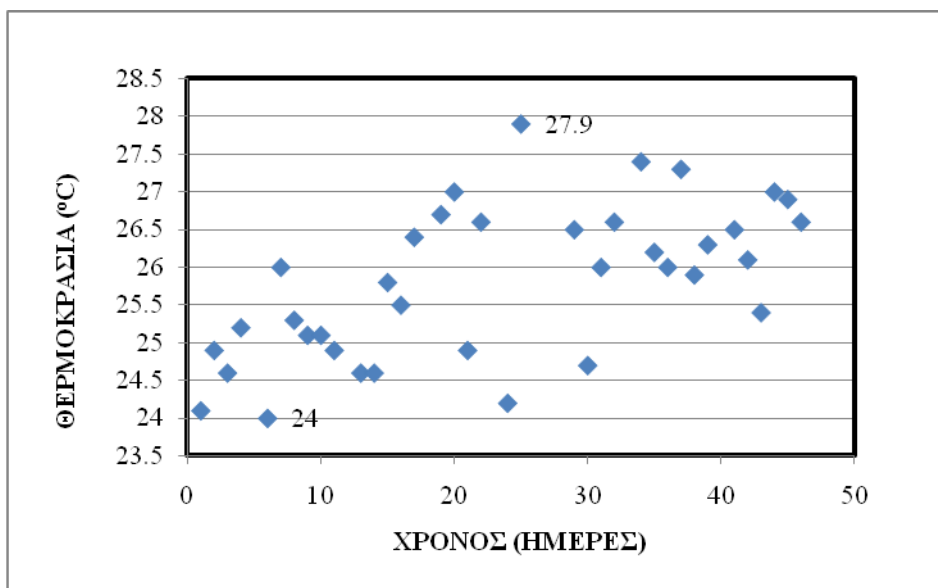
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	ΤΙΜΗ
Χρόνος παραμονής (θ_c) (d)	10
Υδραυλικός χρόνος παραμονής (h)	24
Παροχή υπερκείμενου (Qυπερ) (L)	2
Συνολικός όγκος (Vtot) (L)	5

Πίνακας 4-2 : Συστατικά Τροφοδοσίας Συστήματος

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΕΙΣΟΔΟΥ	ΠΟΣΟΣΤΗΤΑ
Νερό(L)	2
Ζαχαρόνερο (mL)	15.5
Γάλα (μL)	200
NH ₄ Cl (mL)	12
K ₂ HPO ₄ (mL)	4
KNO ₃ (mL)	20
K ₂ Cr ₂ O ₇ (μL)	20000

4.1.1 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)

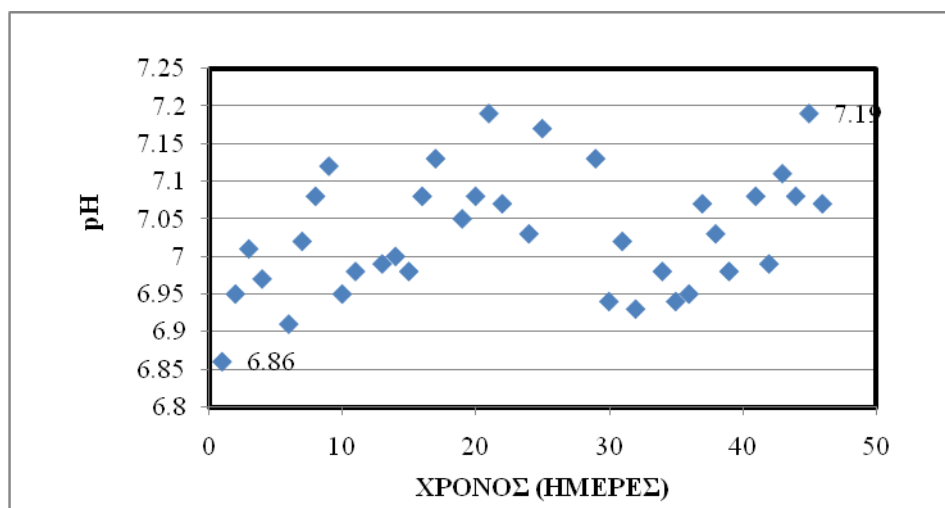
Στο Διάγραμμα 4-1 φαίνεται η διακύμανση της θερμοκρασίας κατά την περίοδο των 46 ημερών μελέτης του αντιδραστήρα. Διαπιστώνεται ότι η μέγιστη θερμοκρασία που παρατηρήθηκε ήταν οι 27.9 °C, η ελάχιστη ήταν 24 °C ενώ η μέση ήταν 25.8 °C.



Διάγραμμα 4-1 : Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας

4.1.2 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ pH

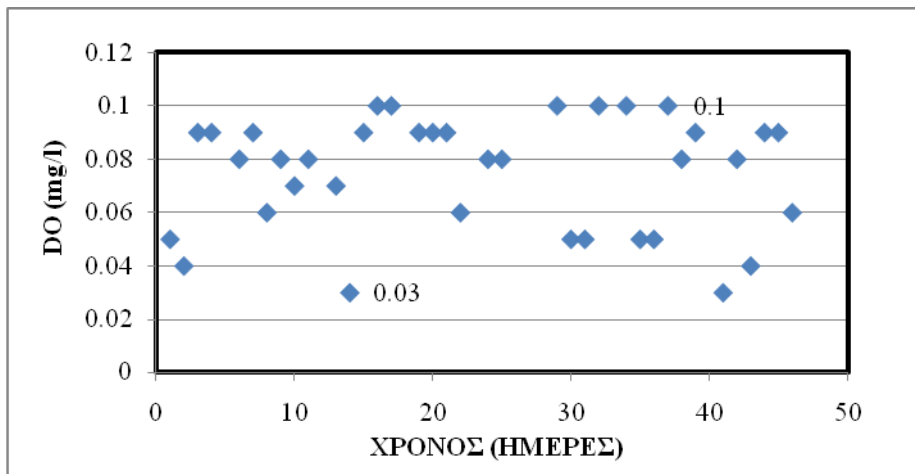
Στο Διάγραμμα 4-2 φαίνεται η διακύμανση των τιμών του pH κατά την περίοδο μελέτης του αντιδραστήρα. Διαπιστώνεται ότι η μέγιστη τιμή pH που παρατηρήθηκε ήταν 7.19, η ελάχιστη ήταν 6.86 ενώ η μέση ήταν 7.03.



Διάγραμμα 4-2 : Η χρονική διακύμανση του pH

4.1.3 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ DO

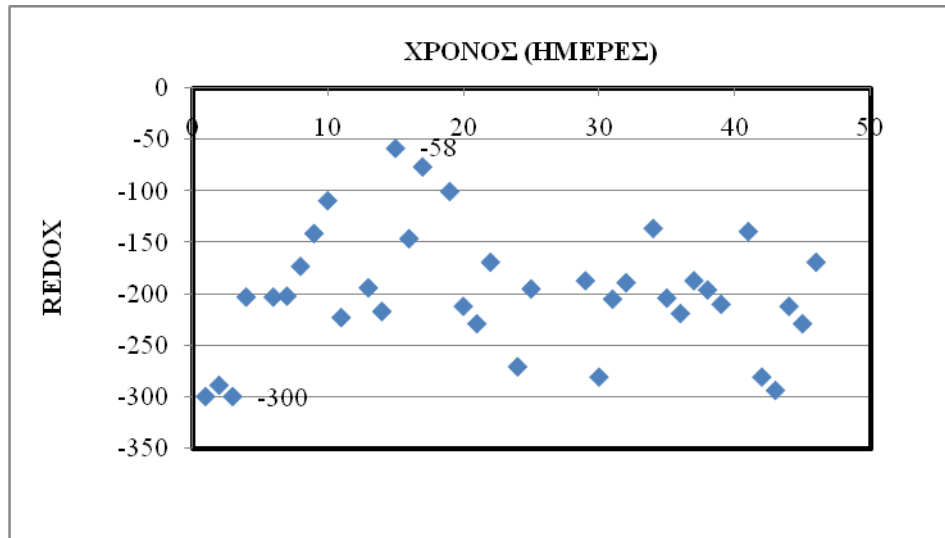
Στο Διάγραμμα 4-3 φαίνεται η διακύμανση των τιμών του DO κατά την περίοδο μελέτης του αντιδραστήρα. Διαπιστώνεται ότι η μέγιστη τιμή DO που παρατηρήθηκε ήταν 0.1 mg/l, η ελάχιστη ήταν 0.03 mg/l ενώ η μέση ήταν 0.08 mg/l.



Διάγραμμα 4-3 : Η χρονική διακύμανση του DO

4.1.4 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ REDOX

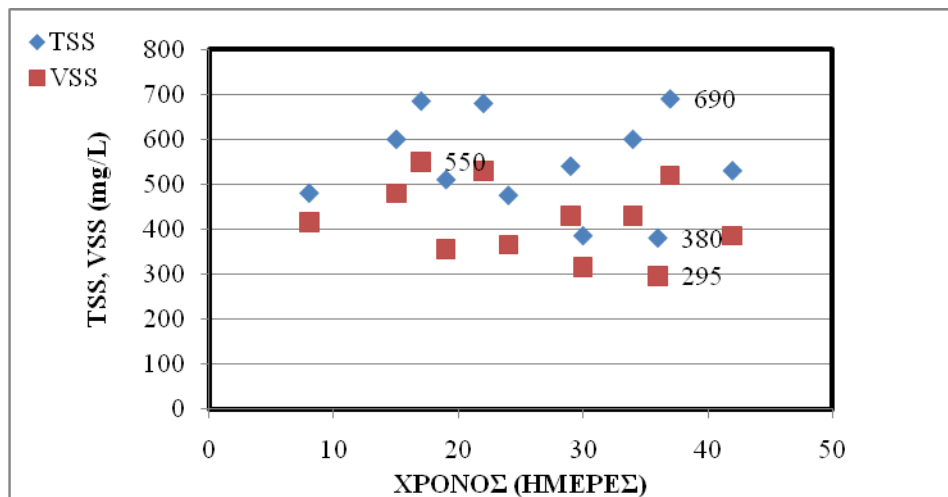
Στο Διάγραμμα 4-4 φαίνεται η διακύμανση των τιμών του Redox κατά την περίοδο μελέτης. Διαπιστώνεται ότι η μέγιστη τιμή Redox που παρατηρήθηκε ήταν -58, η ελάχιστη ήταν -300 ενώ η μέση ήταν -199.



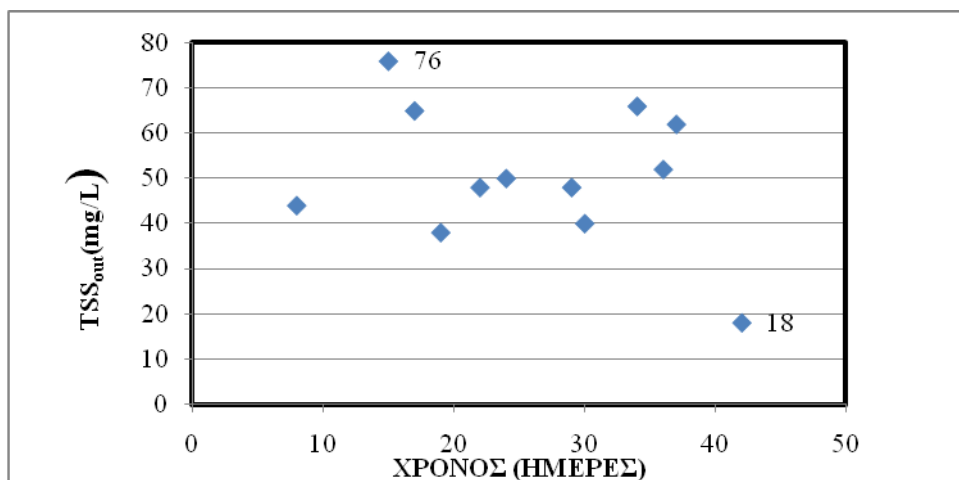
Διάγραμμα 4-4 : Η χρονική διακύμανση του REDOX

4.1.5 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ TSS, VSS ΚΑΙ TSS_{out}

Στα Διαγράμματα 4-5 και 4-6 παρουσιάζονται οι χρονικές διακυμάνσεις των ολικών στερεών TSS, των οργανικών στερεών VSS και των ολικών στερεών στην έξοδο TSS_{out}. Στο Διάγραμμα 4-5 φαίνεται πως η μέγιστη τιμή TSS ήταν 690 mg/l, η ελάχιστη 380 mg/l, ενώ η μέση τιμή προκύπτει 546 mg/l. Επίσης, παρατηρούμε πως η μέγιστη τιμή VSS είναι 550 mg/l, η ελάχιστη 295 mg/l και η μέση 423 mg/l. Τέλος, στο Διάγραμμα 4-6 η μέγιστη τιμή TSS_{out} φαίνεται πως είναι τα 76 mg/l, η ελάχιστη τα 18 mg/l και η μέση υπολογίζεται στα 50.6 mg/l.



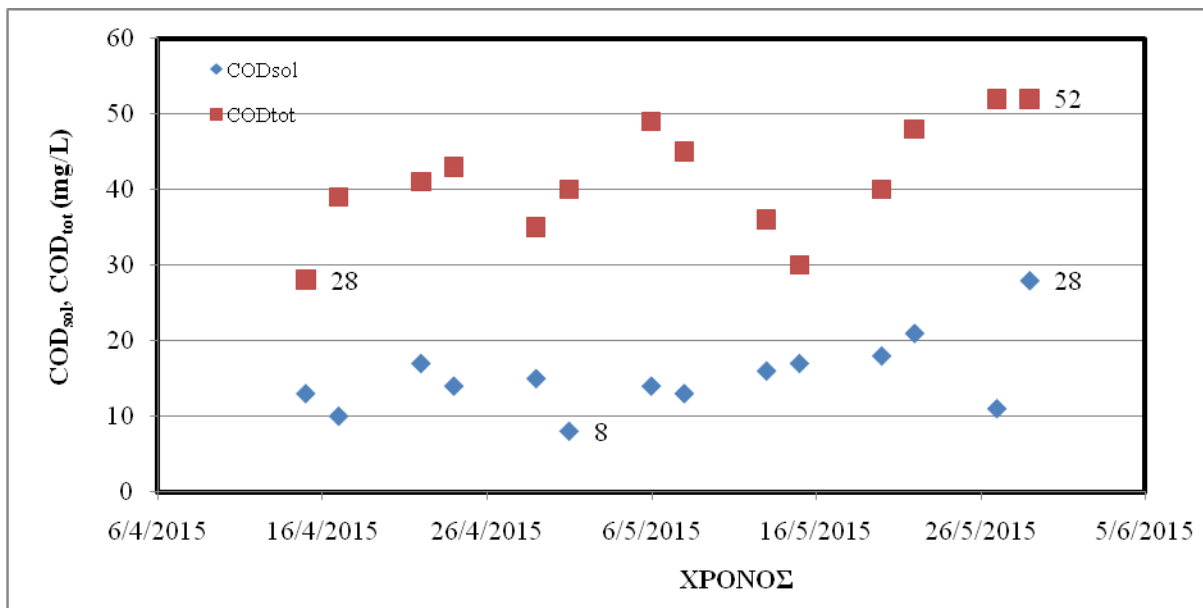
Διάγραμμα 4-5 : Χρονική διακύμανση TSS και VSS



Διάγραμμα 4-6 : Χρονική διακύμανση TSS_{out} στην έξοδο του συστήματος 4

4.1.6 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ COD_{sol} ΚΑΙ COD_{tot}

Οι εβδομαδιαίες μετρήσεις που αφορούσαν στις συγκεντρώσεις του ολικού και του διαλυτού COD στην έξοδο του ανοξικού - αναερόβιου συστήματος 4, φαίνονται στο Διάγραμμα 4-7.



Διάγραμμα 4-7 : Χρονική διακύμανση COD_{sol} και COD_{tot} στην έξοδο του συστήματος 4

Από το γράφημα παρατηρούμε πως οι συγκεντρώσεις παρουσιάζουν διακυμάνσεις με το ολικό COD να κινείται μεταξύ των τιμών 28 mg/L και 52 mg/L και το διαλυτό μεταξύ των

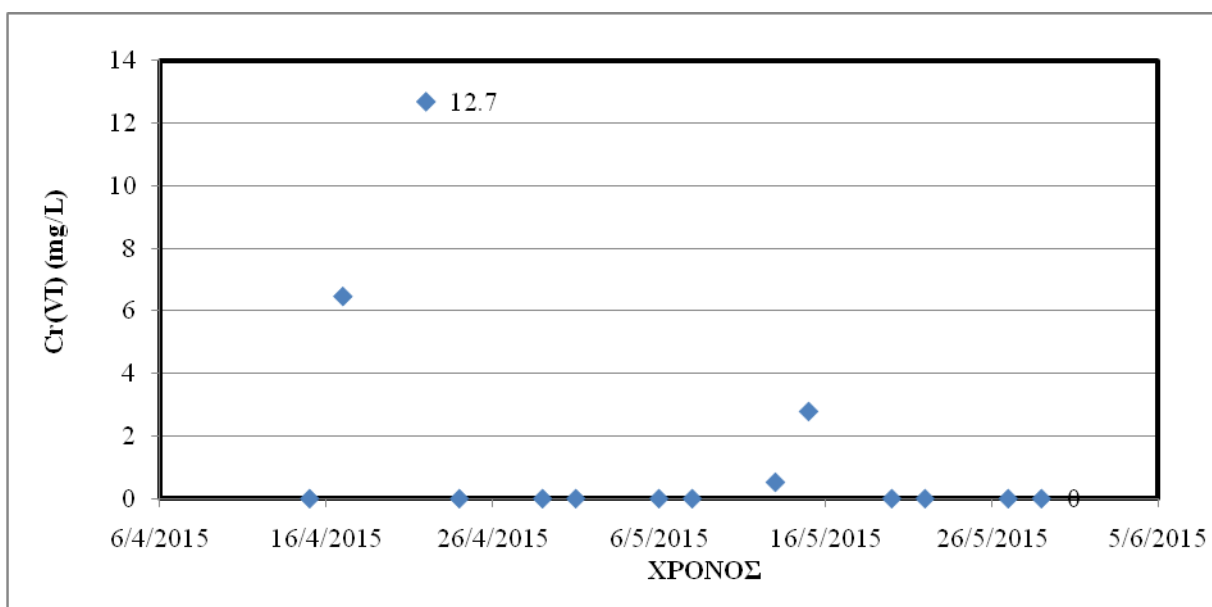
τιμών 8 mg/L και 28 mg/L. Οι μέσες τιμές του διαλυτού και του ολικού COD υπολογίζονται 15.4 mg/L και 41.3 mg/L αντίστοιχα

Η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD υπολογίζεται από τη σχέση $E = (180-15.4) / 180 = 91 \%$

Ενώ η αντίστοιχη απόδοση ως προς την απομάκρυνση ολικού COD προκύπτει $E = (200-41.3) / 200 = 79.4 \%$

4.1.7 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Οι εβδομαδιαίες μετρήσεις που αφορούσαν στη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού - αναερόβιου συστήματος 4 παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4-8.



Διάγραμμα 4-8 : Χρονική διακύμανση συγκέντρωση Cr(VI) στην έξοδο του συστήματος 4

Παρατηρούμε πως η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης που σημειώθηκε ήταν 12.7 μg/L ενώ η ελάχιστη ήταν 0. Η μέση τιμή υπολογίστηκε 1.6 μg/L.

Η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου υπολογίζεται ως εξής

$$E = (10000-1.6)/10000 = 99.98 \%$$

Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει ο Πίνακας 4-3 με τις μέσες τιμές των μεγεθών που προαναφέρθηκαν και που αφορούν στη λειτουργία του συστήματος 4.

Πίνακας 4-3 : Μέσες τιμές λειτουργικών παραμέτρων συστήματος 4

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ
T (°C)	25.8
pH	7.03
DO (mg/L)	0.08
Redox	-199
TSS (mg/L)	546
VSS (mg/L)	423
TSS _{out} (mg/L)	50.6
COD _{sol} (mg/L)	15.4
COD _{tot} (mg/L)	41.3
Cr(VI) (μg/L)	1.6

4.1.8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ (μ_{max})

Πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch) του ανοξικού - αναερόβιου συστήματος 4, με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 10000 μg/L, διεξήχθησαν προκειμένου να μελετηθεί και να ποσοτικοποιηθεί ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών του συγκεκριμένου συστήματος. Στόχος, επομένως, των πειραμάτων ήταν ο προσδιορισμός των αιωρούμενων πτητικών στερεών στο δείγμα και η συσχέτισή τους ως προς το χρόνο διεξαγωγής του πειράματος ώστε να διαπιστωθεί το πώς επιδρά η υψηλή συγκέντρωση χρωμίου στην κινητική των μικροοργανισμών.

ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε τρεις φορές στις 12/5/2015, 14/5/2015 και 16/5/2015 και διαρκούσε 3 μέρες. Κάθε μέρα έπρεπε να λαμβάνονται δείγματα από τους αντιδραστήρες

τουλάχιστον 3 φορές, είτε ανά 3, είτε ανά 2 ώρες. Την πρώτη μέρα λαμβάνονταν δύο δείγματα από τον κάθε αντιδραστήρα ανά 3 ώρες. Στα δείγματα αυτά μετρούνταν τα TSS και στη συνέχεια τα VSS. Μετρούνταν επίσης το COD. Την δεύτερη μέρα τα δείγματα λαμβάνονταν ανά 2 ώρες, ομοίως και την τρίτη και πραγματοποιούνταν οι ίδιες μετρήσεις. Κάθε φορά που λαμβάνονταν δείγματα από τους αντιδραστήρες ακολουθούσε διαμόρφωση αναερόβιων συνθηκών και γινόταν μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Σε ένα πείραμα διακοπτόμενης λειτουργίας με υψηλό λόγο S_0/X_0 (υπόστρωμα / βιομάζα), ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης μικροοργανισμών μ_{max} , δίνεται από τη Σχέση 4-1, σύμφωνα με τους Kappeler και Gujer.

$$\ln \frac{X(t)}{X(t_0)} = \mu_{max} * t = \ln \frac{VSS}{VSS_0} = \mu_{max} * t$$

Σχέση 4-1

όπου :

$$\ln \frac{X(t)}{X(t_0)} = y \quad , \quad t = x \quad \text{και} \quad \mu_{max} (\text{day}^{-1}) = \alpha$$

Στα συγκεκριμένα πειράματα δεν λαμβάνεται υπόψη η ταχύτητα φθοράς - ενδογενούς αναπνοής, η τιμή της οποίας για αναερόβια - ανοξικά συστήματα κυμαίνεται σε $0,02 \text{ day}^{-1}$, περίπου. Έτσι, κατά σύμβαση θεωρείται ότι η τιμή των κινητικών αντιπροσωπεύει τους μέγιστους ρυθμούς ανάπτυξης.

Όσον αφορά στη θερμοκρασία, η ειδική σταθερά ρυθμού της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου ακολουθεί μια καμπύλη θερμοκρασιακής εξάρτησης τύπου Arrhenius. Λόγω, λοιπόν, διαφορετικής θερμοκρασίας, ανάγονται όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν σε ίδια θερμοκρασία ώστε να μπορέσει να γίνει και σύγκριση μεταξύ τους, θεωρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές (ποσότητες βιομάζας, υπερκείμενου υγρού, τροφής και θρεπτικών συστατικών) με μόνη διαφορά στη τιμή συγκέντρωσης. Έτσι, προκύπτει η Σχέση 4-2.

$$\mu(T) = \mu(20^{\circ}C) * \theta^{(T-20^{\circ}C)} = \mu(20^{\circ}C) * 1,067^{(T-20^{\circ}C)}$$

Σχέση 4-2

όπου μ : ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης

T: θερμοκρασία (οC)

θ : συντελεστής θερμοκρασιακής διόρθωσης 1.067

Οι τιμές των παραμέτρων των δύο πειραμάτων batch και τα αποτελέσματά τους φαίνονται στον Πίνακα 4-4.

Πίνακας 4-4 : Τιμές παραμέτρων πειράματος για προσδιορισμό μ_{max}

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΠΕΙΡΑΜΑ 1 ^ο (12/5/2015- 14/5/2015)	ΠΕΙΡΑΜΑ 2 ^ο (14/5/2015- 16/5/2015)	ΠΕΙΡΑΜΑ 3 ^ο (16/5/2015- 18/5/2015)
Cr(VI) (μg/L)	10000	10000	10000
ΕΥΡΟΣ pH	7.2 - 7.7	6.9 - 7.9	7.0 - 7.3
ΕΥΡΟΣ T	22.1 - 24.7	20.3 - 22	21.2 - 23
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ T	23.6	21.9	22.1
$\mu_{max}=\mu(T)$	0.18	0.132	0.142
$\mu_{max, διορθ}=\mu(20^{\circ}C)$	0.143	0.117	0.124
R ²	0.89	0.78	0.91
M.O μ_{max}	0.13		

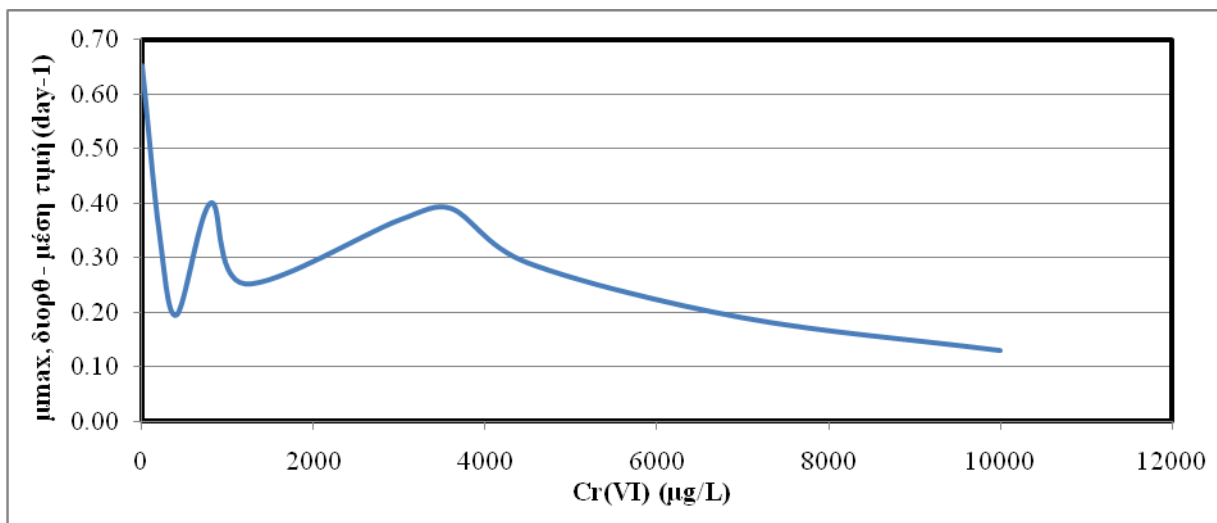
Από τον Πίνακα 4-4 βλέπουμε πως ο μέσος όρος μ_{max} από τα τρία πειράματα υπολογίστηκε 0.13. Επιπλέον, παρατηρήθηκε, όπως ήταν αναμενόμενο, ότι με την πάροδο του χρόνου τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αυξάνονταν, στο 1ο πείραμα από 303 mg/L σε 438 mg/L και στο 2ο από 408 mg/L σε 538 mg/L, καθώς η συγκέντρωση υποστρώματος μειωνόταν. Τέλος, είχαμε ένα μεγάλο ποσοστό περίσσειας COD στο τέλος του πειράματος λόγω της μεγάλης ποσότητας υποστρώματος που είχε προστεθεί στην αρχή ώστε η έλλειψη τροφής να μην αποτελέσει περιοριστικό παράγοντα στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΠΑΛΑΙΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ μ_{\max}

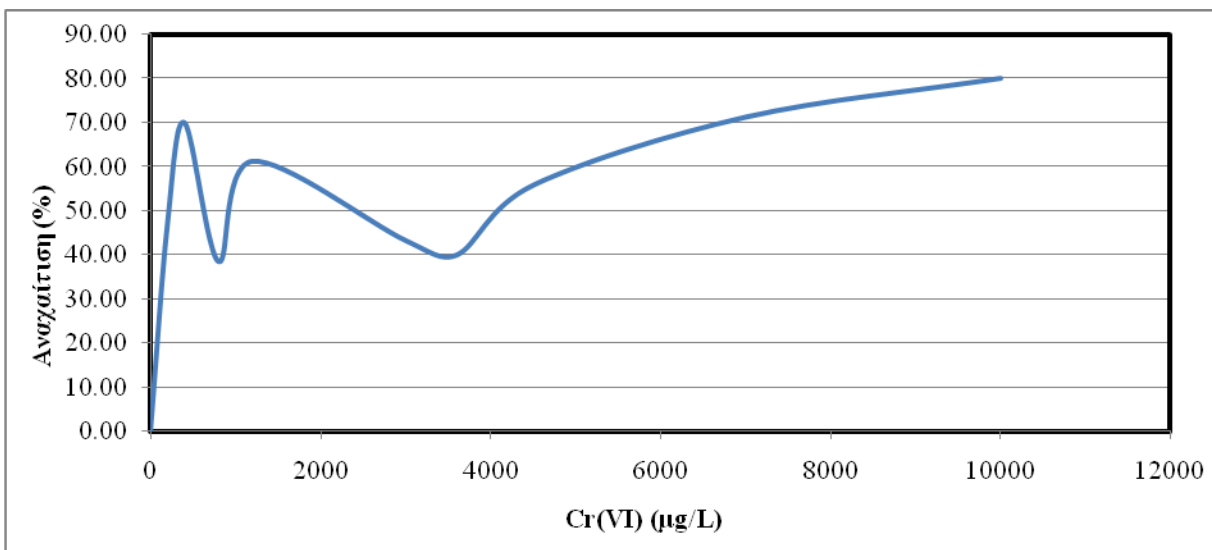
Σε προηγούμενες διπλωματικές έχει γίνει έρευνα σχετικά με το ρυθμό ανάπτυξης μικροοργανισμών σε μικρότερες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Τα συνολικά αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 4-5 και στα Διαγράμματα 4-9 και 4-10.

Πίνακας 4-5 : Αποτελέσματα διπλωματικών σχετικά με μ_{\max}

Cr (VI) ($\mu\text{g/L}$)	μ_{\max} (day^{-1})	Αναχαίτιση (%)	Βιβλιογραφία
0	0.65	0.00	Κούτουλα, 2014
200	0.35	47.01	
400	0.20	70.06	
800	0.40	38.58	
1200	0.25	61.30	
3000	0.37	43.35	
3600	0.39	40.02	Κουτσογιάννης, 2015
4500	0.29	55.86	
7000	0.19	71.31	
10000	0.13	80.10	Γκιώνη, 2015



Διάγραμμα 4-9 : Μεταβολή του μ_{\max} με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI)



Διάγραμμα 4-10 : Μεταβολή του ποσοστού αναχαίτισης μ/ων με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI)

Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως αύξηση του χρωμίου από 0 μέχρι 3600 μg/L οδηγεί σε αυξομειώσεις τόσο της ταχύτητας ανάπτυξης μικροοργανισμών όσο και του ποσοστού αναχαίτισης αυτών. Η γενική τάση, ωστόσο, είναι πτωτική όσον αφορά στην ταχύτητα ανάπτυξης μικροοργανισμών και ανοδική όσον αφορά στα ποσοστά αναχαίτισης. Για τιμές συγκέντρωσης μεγαλύτερες από 3600 μg/L και έως 10000 μg/L παρατηρείται σταθερή πτώση της ταχύτητας ανάπτυξης μικροοργανισμών από 0.39 day^{-1} σε 0.13 day^{-1} και σταθερή αύξηση του ποσοστού αναχαίτισης από 40.02 % σε 80.10 %.

4.1.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Τα πειράματα ολικού χρωμίου διεξήχθησαν ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση χρωμίου τόσο στο υπερκείμενο υγρό των αντιδραστήρων, όσο και στην ιλύ. Σκοπός της διαδικασίας ήταν να διαπιστωθεί το κατά πόσο τηρούνται τα ανώτατα όρια χρωμίου στην έξοδο του αντιδραστήρα όπως αυτά ορίζονται από τη νομοθεσία. Η μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου πραγματοποιήθηκε στο ανάμεικτο και στο υπερκείμενο υγρό, ενώ η συγκέντρωση του διαλυτού χρωμίου πραγματοποιήθηκε σε διηθημένο δείγμα υπερκείμενου υγρού.

Στον Πίνακα 4-6 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου του ανοξικού - αναερόβιου αντιδραστήρα με αρχική συγκέντρωση $Cr_{tot} = Cr_{sol} = 10000 \mu\text{g} / \text{L}$ καθώς και οι αποδόσεις του ως προς την απομάκρυνση του ολικού και διαλυτού χρωμίου στην έξοδο. Ο υπολογισμός των αποδόσεων πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της παρακάτω σχέσης:

$$E_{\text{ολικό χρώμιο}} = \frac{TCr_{(in)} - \text{Τιμή εξόδου}}{TCr_{(in)}} = \frac{10000 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} TCr - \text{Τιμή εξόδου}}{10000 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} TCr}$$

Πίνακας 4-6 : Μετρήσεις ολικού χρωμίου και αποδόσεις

ΟΛΙΚΟ Cr (μg/L)	ΟΛΙΚΟ Cr ΕΞΟΔΟΥ (μg/L)	ΔΙΑΛΥΤΟ Cr ΕΞΟΔΟΥ (μg/L)	ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΛΙΚΟΥ Cr ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ %	ΑΠΟΔΟΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΥ Cr ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ %
16879	610	466	93.90	95.34
18911	626	511	93.74	94.89
		M.O.	93.82	95.12

Διαπιστώνουμε, βλέποντας τον Πίνακα 4-6, ότι οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στο ανάμεικτο υγρό μετρήθηκαν 16879 και 18911 $\mu\text{g}/\text{L}$, δηλαδή μεγαλύτερες από τα 10000 $\mu\text{g}/\text{L}$ που προστίθεντο καθημερινά στον αντιδραστήρα. Αυτό συμβαίνει διότι ποσότητα τρισθενούς χρωμίου είχε προσροφηθεί σταδιακά στους μικροοργανισμούς.

Οι αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση χρωμίου βλέπουμε πως είναι εξίσου μεγάλες, συγκεκριμένα μεγαλύτερες από 93% , τόσο για διαλυτό όσο και για ολικό χρώμιο. Επιπλέον, προκύπτει ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού χρωμίου είναι σταθερά μικρότερες από αυτές του ολικού, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων.

Αξίζει να σημειωθεί, ακόμη, ότι η μέση συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο αδιάλυτο υπερκείμενο υγρό ήταν 618 $\mu\text{g} / \text{L}$, γεγονός που συνεπάγεται ότι δεν πληρούνται τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο στο νερό που προορίζεται για αρδευτική χρήση, δηλαδή 100 $\mu\text{g}/\text{L}$. Τέλος, παρατηρείται ότι η μέση συγκέντρωση του διαλυτού χρωμίου στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό ήταν 488.5 $\mu\text{g} / \text{L}$.

Ένας άλλος παράγοντας που είναι απαραίτητο να υπολογιστεί είναι το ποσοστό σωματιδιακού χρωμίου στη λάσπη, το οποίο δε θα πρέπει να ξεπερνάει τα όρια αγροτικής διάθεσης, που ορίζει η νομοθεσία και είναι 500 mg σωματιδιακού Cr⁺³ / kg MLSS. Στον Πίνακα 4-7 παρουσιάζονται τα σχετικά αποτελέσματα.

Πίνακας 4-7 : Αποτελέσματα σχετικά με το σωματιδιακό χρώμιο που περιέχεται στη λάσπη

Σωματιδιακό Cr(III) µg/L (ανάμεικτο υγρό)	Σωματιδιακό Cr(III) (mg) (ανάμεικτο υγρό)	MLSS (mg/L)	MLSS (kg)	MLSS (mg/L)	MLSS (kg)	mg Σωματιδιακού Cr+3 / kg MLSS	mg Σωματιδιακού Cr+3 / kg MLVSS
16413	82.07	550	0.00275	501	0.00251	29841	32760
18400	92.00	475	0.00238	442	0.00221	38736	41628

Οι τιμές του Πίνακα 4-7 είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από το ανώτατο όριο της νομοθεσίας, συνεπώς κρίνεται απαραίτητη η διάθεση της λάσπης του συγκεκριμένου συστήματος σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων. Ωστόσο, δεν τίθεται θέμα τοξικότητας, αφού το χρώμιο απαντάται στην τρισθενή μορφή του.

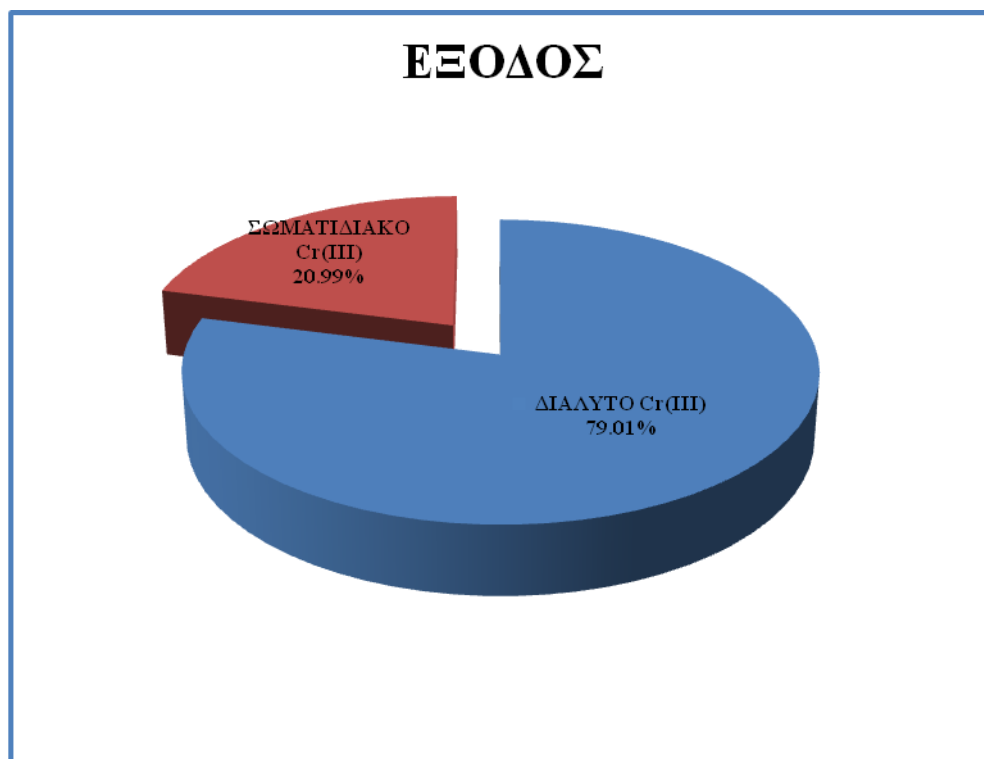
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το χρώμιο παρουσιάζεται υπό δύο μορφές : ως εξασθενές, το οποίο συναντάται στη φύση σε διαλυτή μορφή και σπάνια σε σωματιδιακή και ως τρισθενές, το οποίο εντοπίζεται σε σωματιδιακή μορφή και ορισμένες φορές σε διαλυτή. Για τον υπολογισμό της ποσοτικοποίησης των μορφών του χρωμίου (Διαγράμματα 4-11 και 4-12) υπολογίστηκαν τα μεγέθη ως εξής:

- Το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο θεωρήθηκε αμελητέο και ίσο με μηδέν.
- Το ολικό χρώμιο υπολογίστηκε ως το άθροισμα του διαλυτού εξασθενούς, του διαλυτού τρισθενούς και του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου.
- Το διαλυτό εξασθενές χρώμιο ισούταν με εκείνο που μετρίοταν στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800.
- Το ολικό τρισθενές χρώμιο υπολογίστηκε αφαιρώντας το διαλυτό εξασθενές από το ολικό χρώμιο του ανάμεικτου υγρού.

- Το διαλυτό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας το διαλυτό εξασθενές χρώμιο από το ολικό διαλυτό χρώμιο του διηθημένου υπερκείμενου υγρού.
- Το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στο ανάμεικτο υγρό υπολογίζεται από τη διαφορά του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου από το ολικό τρισθενές
- Το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στην έξοδο υπολογίζεται από τη διαφορά του ολικού χρωμίου του διηθημένου υπερκείμενου υγρού από το αδιάηθτο υπερκείμενο υγρό.



Διάγραμμα 4-11 : Μορφές χρωμίου στο ανάμεικτο υγρό



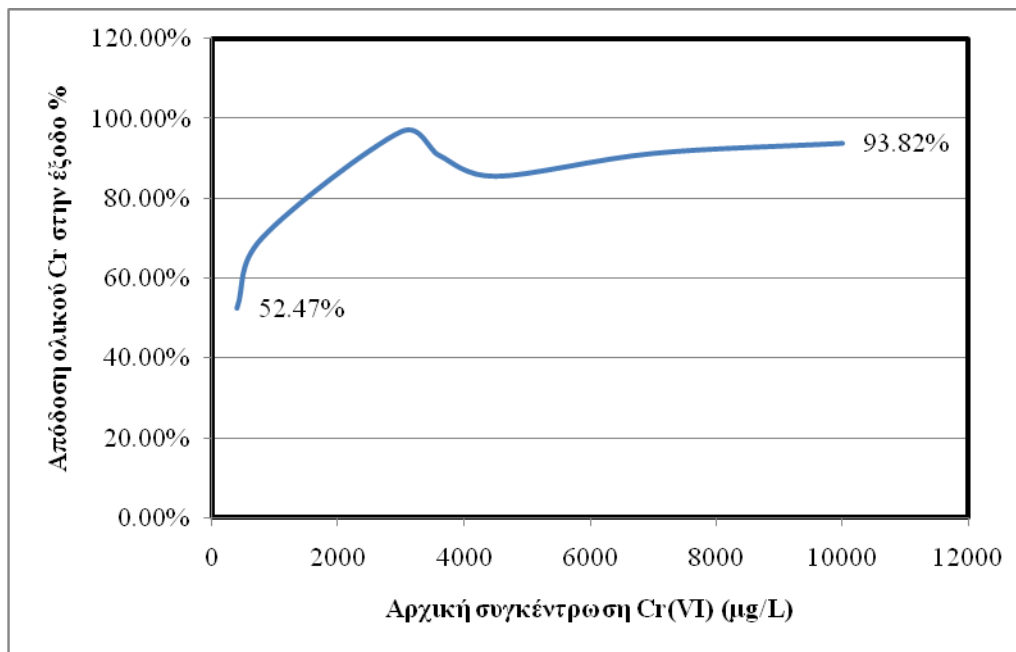
Διάγραμμα 4-12 : Μορφές χρωμίου στην έξοδο του αντιδραστήρα 4

ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΠΑΛΑΙΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ

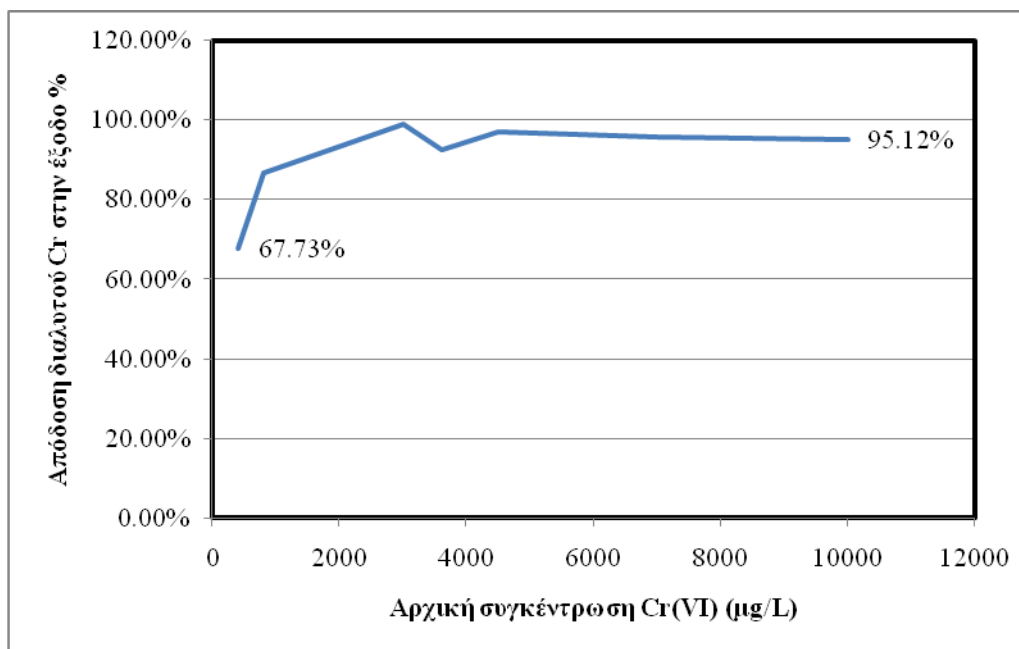
Τα πειράματα ολικού χρωμίου έχουν διεξαχθεί στο παρελθόν με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο ανοξικό - αναερόβιο σύστημα 4. Τα αποτελέσματα ως προς την απόδοση του συστήματος στην έξοδο φαίνονται στον Πίνακα 4-8 και στα Διαγράμματα 4-13 και 4-14.

Πίνακας 4-8 : Απόδοση συστήματος 4 για διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμίου

ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cr(VI)	ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΛΙΚΟΥ Cr ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ %	ΑΠΟΔΟΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΥ Cr ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ %
400	52.47%	67.73%
800	70.13%	86.76%
3000	96.70%	99.03%
3600	90.83%	92.50%
4500	85.55%	97.11%
7000	91.29%	95.71%
10000	93.82%	95.12%



Διάγραμμα 4-13 : Απόδοση συστήματος 4 στην έξοδο για ολικό χρώμιο

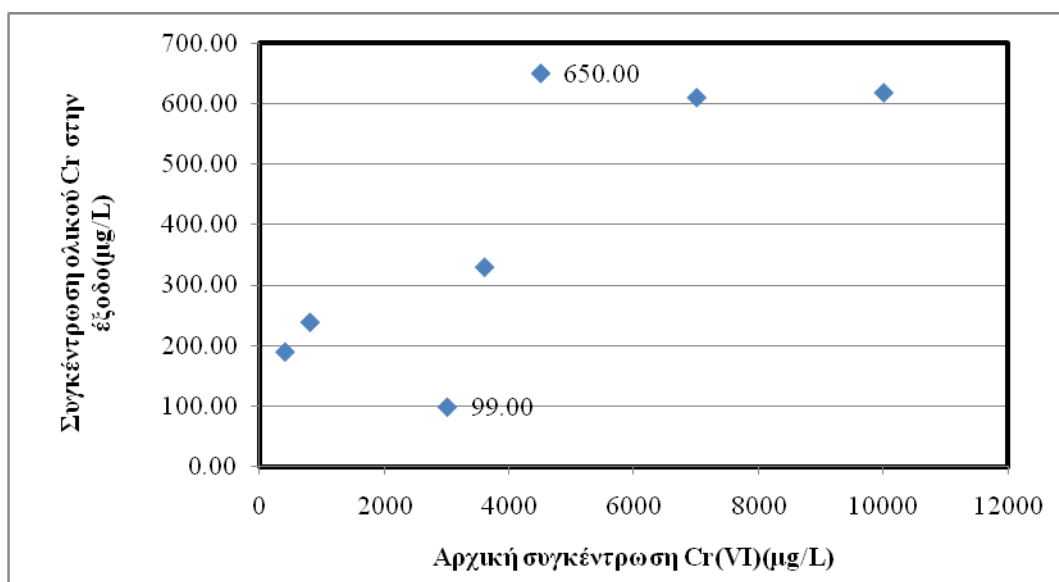


Διάγραμμα 4-14 : Απόδοση συστήματος 4 στην έξοδο για διαλυτό χρώμιο

Γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω ότι όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου τόσο αυξάνεται και η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση ολικού

και διαλυτού χρωμίου. Συγκεκριμένα η απόδοση ως προς το ολικό χρώμιο αυξάνεται από 52.47% για αρχική συγκέντρωση 400 $\mu\text{g/L}$ σε 93.82% για αρχική συγκέντρωση 10000 $\mu\text{g/L}$. Αντίστοιχα για διαλυτό η απόδοση αυξάνεται από 67.73% σε 95.12% για την ίδια μεταβολή αρχικής συγκέντρωσης.

Επίσης, προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο τηρούνται τα ανώτατα όρια, που επιβάλλει η νομοθεσία, καταστρώθηκε το Διάγραμμα 4.15 που δείχνει πως μεταβάλλεται η συγκέντρωση ολικού χρωμίου στη έξοδο σε σχέση με τη μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στον αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται όπως αυτά προέκυψαν από παλαιότερα πειράματα.



Διάγραμμα 4-15 : Συγκέντρωση ολικού χρωμίου στην έξοδο του συστήματος 4

Βλέπουμε πως η ελάχιστη συγκέντρωση ολικού χρωμίου στην έξοδο έχει την τιμή 99 $\mu\text{g/L}$ και δεν αντιστοιχεί στην μικρότερη αρχική συγκέντρωση χρωμίου 400 $\mu\text{g/L}$, αλλά στην συγκέντρωση 3000 $\mu\text{g/L}$. Επίσης, τα 99 $\mu\text{g/L}$ είναι τιμή οριακά χαμηλότερη από το ανώτατο όριο για άρδευση (100 $\mu\text{g/L}$). Η μέγιστη συγκέντρωση ολικού χρωμίου στην έξοδο είναι 650 $\mu\text{g/L}$ και αντιστοιχεί σε αρχική συγκέντρωση 4500 $\mu\text{g/L}$.

4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΟΥ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ 3

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας, που χρησιμοποιήθηκε, ήταν μια κυλινδρική διαφανής plexiglass δεξαμενή χωρητικότητας $V = 5 \text{ L}$. Η μελέτη αυτού διήρκεσε από τις 13/11/14 έως τις 22/4/2015, δηλαδή για 161 ημέρες. Στη διάρκεια αυτής της περιόδου τροφοδοτούνταν καθημερινά με 3 L νερό βρύσης, συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 $\mu\text{g/L}$. Η κατώτερη στάθμη της δεξαμενής για την έξοδο της λάσπης βρισκόταν στα $V = 2 \text{ L}$. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε υπό συνήθεις θερμοκρασίες με τιμές διαλυμένου οξυγόνου μικρότερες από $\text{DO} = 0,1 \text{ mg/L}$, ενώ το Redox κυμαινόταν σε αρνητικές τιμές. Το σύστημα τροφοδοτούνταν καθημερινά με $\text{COD}_{\text{ολικό}} = 200 \text{ mg/L}$ (100% ζάχαρη που είναι απόλυτα διαλυτή).

Στον Πίνακα 4-9 εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά του συστήματος, ενώ στον Πίνακα 4-10 η τροφοδοσία του.

Πίνακας 4-9 : Χαρακτηριστικά αναερόβιου συστήματος 3

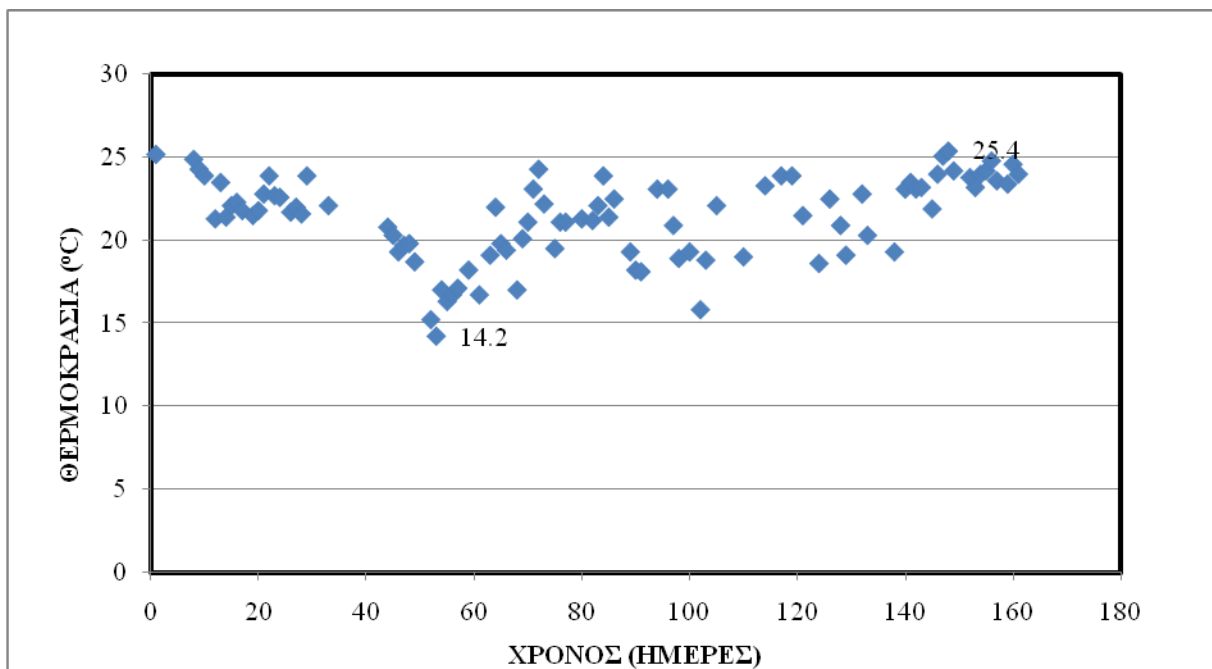
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	ΤΙΜΗ
Χρόνος παραμονής (θ_c) (d)	10
Υδραυλικός χρόνος παραμονής (h)	24
Παροχή υπερκείμενου ($Q_{\text{υπερ}}$) (L)	3
Συνολικός όγκος (V_{tot}) (L)	5

Πίνακας 4-10 : Συστατικά τροφοδοσίας συστήματος 3 και ποσότητες

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΕΙΣΟΔΟΥ	ΠΟΣΟΣΤΗΤΑ
Νερό(L)	3
Ζαχαρόνερο (mL)	26.2
NH_4Cl (mL)	18
K_2HPO_4 (mL)	6
KNO_3 (mL)	-
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (μL)	600

4.2.1 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)

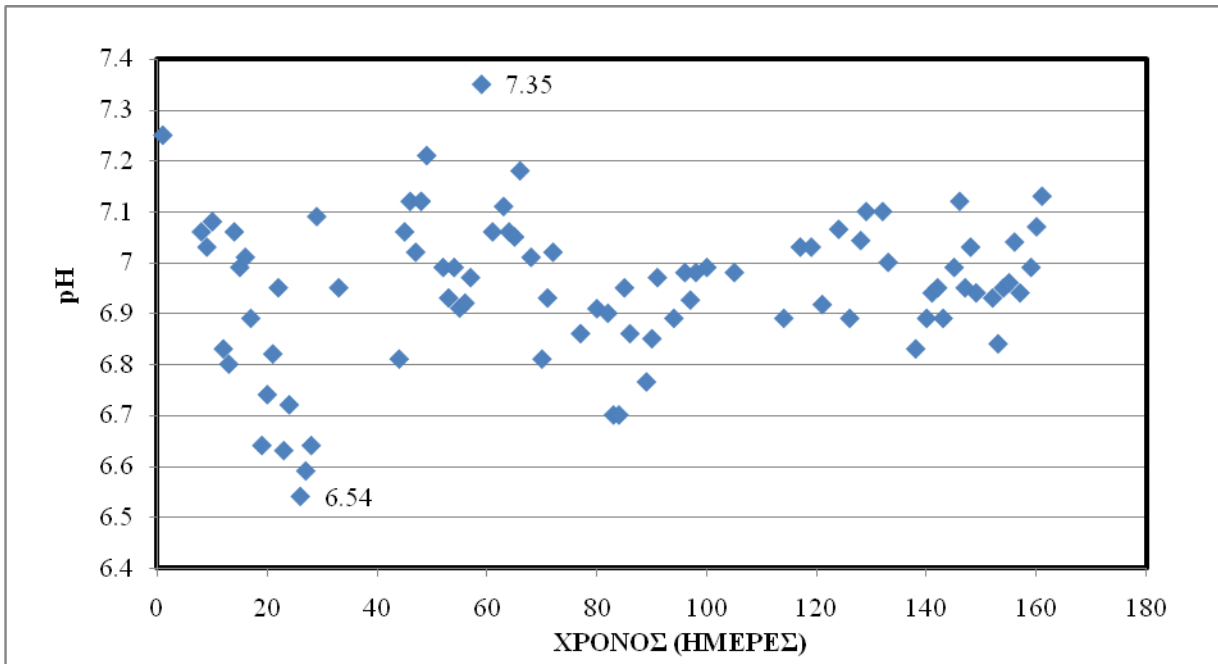
Στο Διάγραμμα 4-16 φαίνεται η διακύμανση της θερμοκρασίας κατά την περίοδο των 161 ημερών μελέτης του αντιδραστήρα. Διαπιστώνεται ότι η μέγιστη θερμοκρασία που παρατηρήθηκε ήταν οι 25.4 °C, η ελάχιστη ήταν 14.2 °C ενώ η μέση ήταν 21.4 °C.



Διάγραμμα 4-16: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας συστήματος 3

4.2.2 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ pH

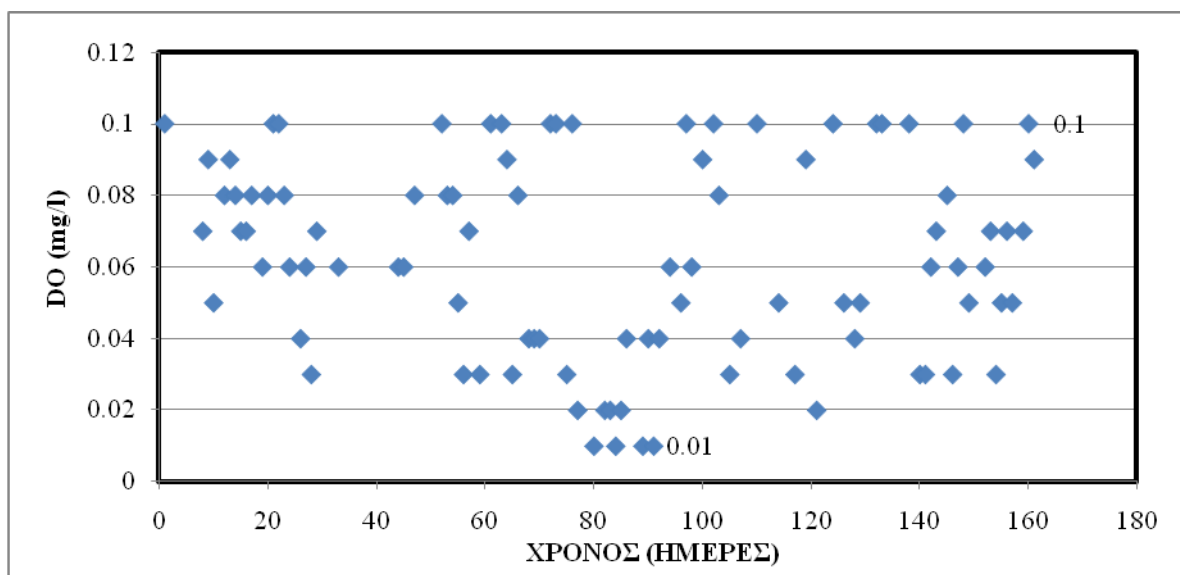
Στο Διάγραμμα 4-17 φαίνεται η διακύμανση των τιμών του pH κατά την περίοδο μελέτης του αντιδραστήρα. Διαπιστώνεται ότι η μέγιστη τιμή pH που παρατηρήθηκε ήταν 7.35, η ελάχιστη ήταν 6.54 ενώ η μέση ήταν 6.95.



Διάγραμμα 4-17 : Χρονική διακύμανση pH συστήματος 3

4.2.3 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ DO

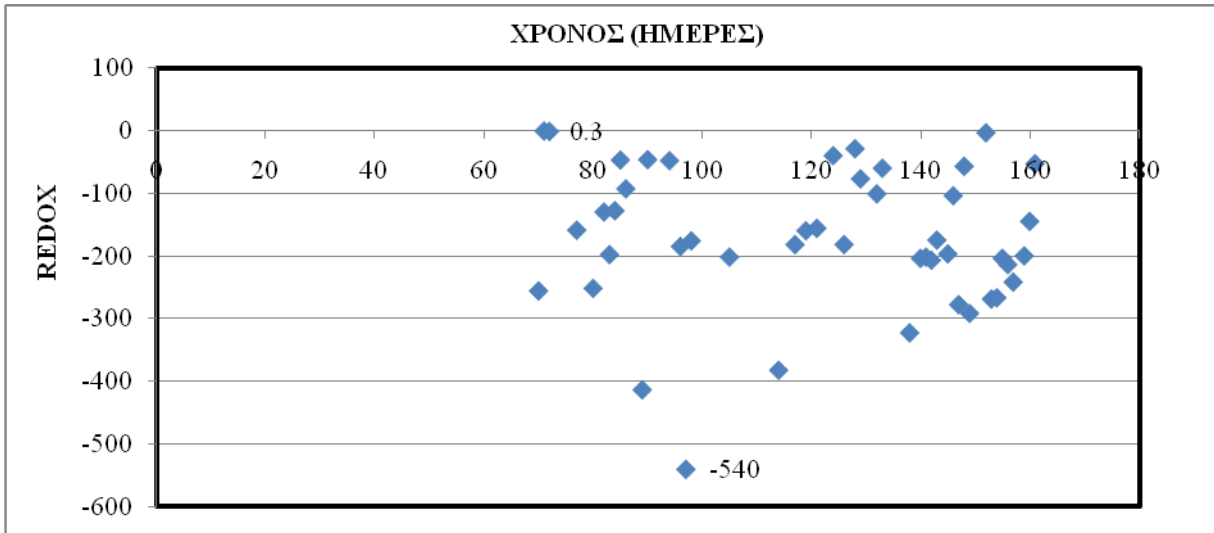
Στο Διάγραμμα 4-18 φαίνεται η διακύμανση των τιμών του DO κατά την περίοδο μελέτης του αντιδραστήρα. Διαπιστώνεται ότι η μέγιστη τιμή DO που παρατηρήθηκε ήταν 0.1 mg/l, η ελάχιστη ήταν 0.01 mg/l ενώ η μέση ήταν 0.06 mg/L.



Διάγραμμα 4-18 : Χρονική διακύμανση DO συστήματος 3

4.2.4 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ REDOX

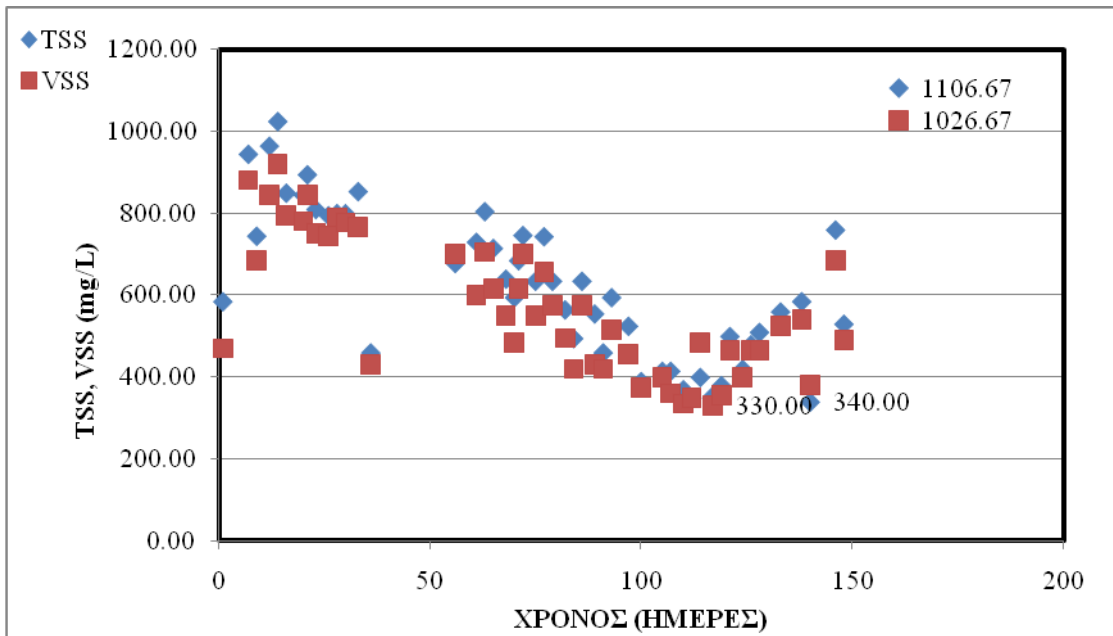
Στο Διάγραμμα 4-19 φαίνεται η διακύμανση των τιμών του Redox κατά την περίοδο μελέτης. Διαπιστώνεται ότι η μέγιστη τιμή Redox που παρατηρήθηκε ήταν 0.3, η ελάχιστη ήταν -540 ενώ η μέση ήταν -170.4.



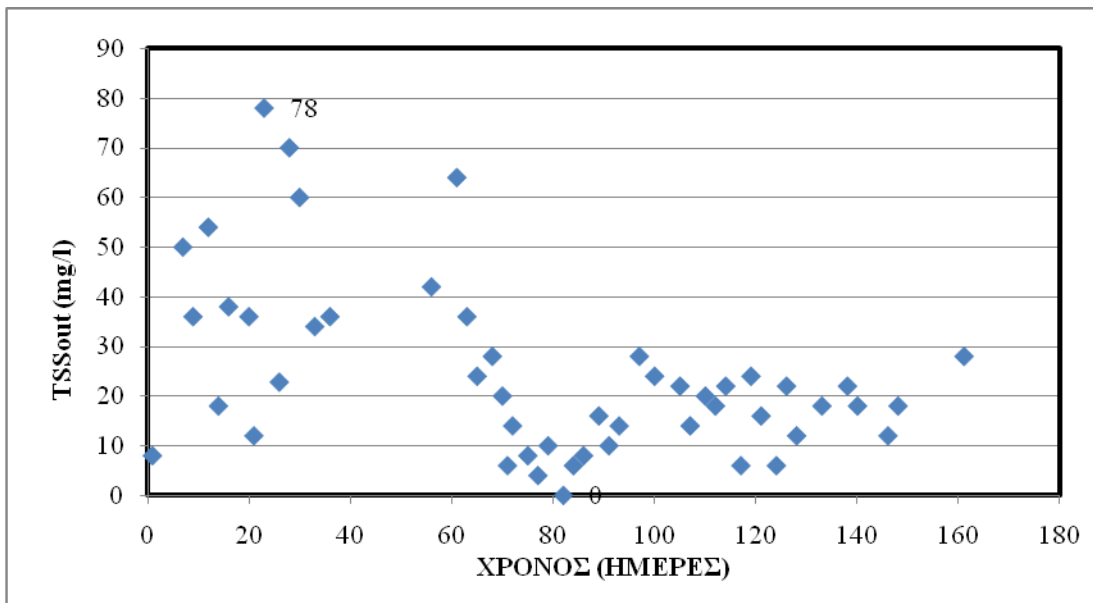
Διάγραμμα 4-19 : Χρονική διακύμανση REDOX συστήματος 3

4.2.5 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ TSS, VSS ΚΑΙ TSS_{out}

Στα Διαγράμματα 4-20 και 4-21 , και παρουσιάζονται οι χρονικές διακυμάνσεις των ολικών στερεών TSS, των οργανικών στερεών VSS και των ολικών στερεών στην έξοδο TSS_{out}. Στο Διάγραμμα 4-20 φαίνεται πως η μέγιστη τιμή TSS ήταν 1107 mg/l, η ελάχιστη 340 mg/l, ενώ η μέση τιμή προκύπτει 633.6 mg/l. Επίσης, η μέγιστη τιμή VSS είναι 1026.7 mg/l, η ελάχιστη 330 mg/l και η μέση 579.4 mg/l. Τέλος, στο Διάγραμμα 4-21 η μέγιστη τιμή TSS_{out} φαίνεται πως είναι τα 78 mg/l, η ελάχιστη τα 0 mg/l και η μέση υπολογίζεται στα 24.3 mg/l.



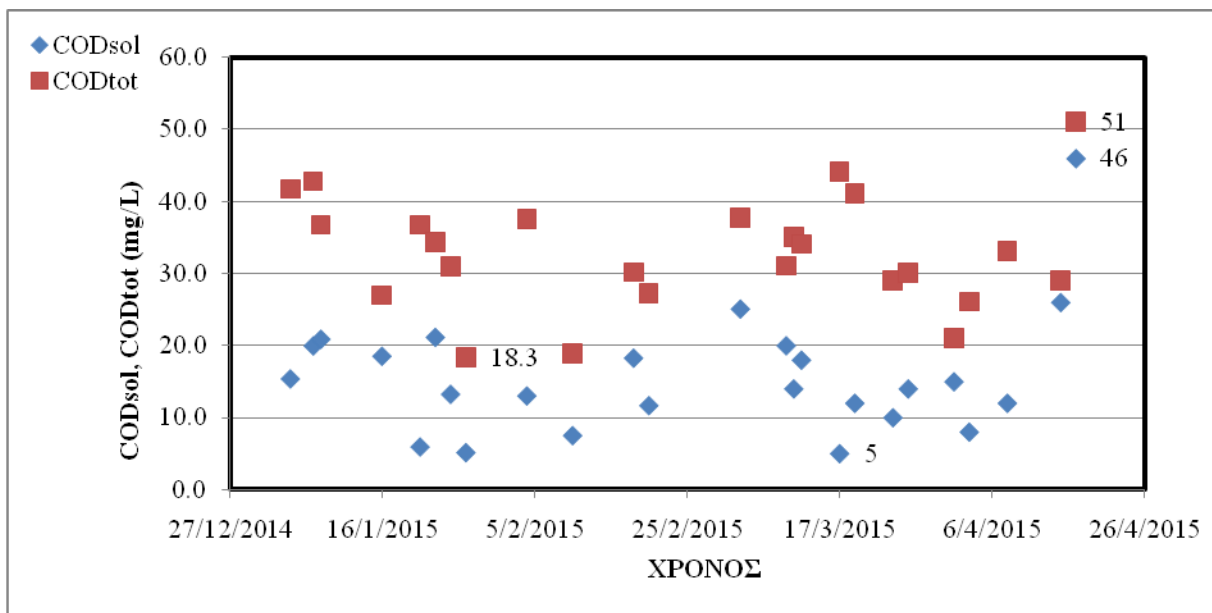
Διάγραμμα 4-20 : Χρονική διακύμανση TSS και VSS συστήματος 3



Διάγραμμα 4-21 : Χρονική διακύμανση TSS_{out} στην έξοδο του συστήματος 3

4.2.6 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ COD_{sol} ΚΑΙ COD_{tot}

Οι εβδομαδιαίες μετρήσεις που αφορούσαν στις συγκεντρώσεις του ολικού και του διαλυτού COD στην έξοδο του αναερόβιου συστήματος 3, φαίνονται στο Διάγραμμα 4-22.



Διάγραμμα 4-22 : Χρονική διακύμανση COD_{sol}, COD_{tot} στην έξοδο του συστήματος 3

Παρατηρούμε πως οι συγκεντρώσεις παρουσιάζουν διακυμάνσεις με το ολικό COD να κινείται μεταξύ των τιμών 18.3 mg/L και 51 mg/L και το διαλυτό μεταξύ των τιμών 5 mg/L και 46 mg/L. Οι μέσες τιμές του διαλυτού και του ολικού COD υπολογίζονται 15.8 mg/L και 32.9 mg/L αντίστοιχα.

Η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD υπολογίζεται από τη σχέση

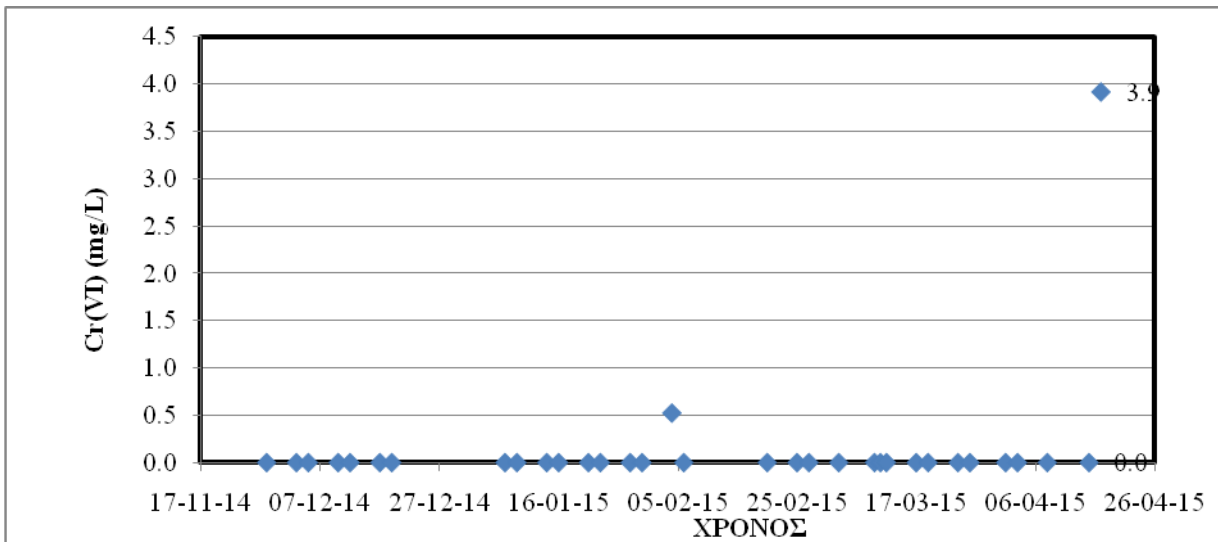
$$E = (200-15.8)/200 = 92.1\%$$

Ενώ η αντίστοιχη απόδοση ως προς την απομάκρυνση ολικού COD προκύπτει

$$E = (200-32.9)/200 = 83.6\%$$

4.2.7 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Οι εβδομαδιαίες μετρήσεις που αφορούσαν στη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου συστήματος 3 παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4-23.



Διάγραμμα 4-23 : Χρονική διακύμανση Cr(VI) στην έξοδο του συστήματος 3

Παρατηρούμε από το Διάγραμμα 4-23 ότι η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης στην έξοδο ήταν 3.9 μg/L και η χαμηλότερη 0. Η μέση υπολογίστηκε 0.1 μg/L.

Η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου υπολογίζεται με τη σχέση

$$E = (200-0.1) / 200 = 99.95 \%$$

Στη συνέχεια γίνεται παράθεση του Πίνακα 4-11 με τις μέσες τιμές των μεγεθών που προαναφέρθηκαν και που αφορούν στη λειτουργία του αναερόβιου συστήματος 3.

Πίνακας 4-11 : Μέσες τιμές παραμέτρων συστήματος 3

ΜΕΓΕΘΟΣ	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ
T (°C)	21.4
pH	6.95
DO (mg/L)	0.06
Redox	-170.4
TSS (mg/L)	633.6
VSS (mg/L)	574.6
TSS _{out} (mg/L)	24.3
COD _{sol} (mg/L)	15.8
COD _{tot} (mg/L)	32.9
Cr(VI) (μg/L)	0.1

4.2.8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ Y

Ο συντελεστής Y είναι το μέγεθος που δείχνει πόσο αναπτύσσεται η βιομάζα σε σχέση με την αντίστοιχη κατανάλωση υποστρώματος. Σειρά πειραμάτων batch έλαβε χώρα με σκοπό τον προσδιορισμό του Y στον αναερόβιο αντιδραστήρα 3 ο οποίος λειτουργούσε με υπόστρωμα μόνο τη ζάχαρη. Το πείραμα έγινε τρεις φορές : στις 16/3/15, στις 30/3/15 και στις 16/4/15.

ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Αρχικά γινόταν προετοιμασία του δείγματος. Ακολουθούσε διπλή μέτρηση των στερεών VSS, και του διαλυτού COD. Στη συνέχεια, σφραγιζόταν το φιαλίδιο με το δείγμα και διαμορφώνονταν οι αναερόβιες συνθήκες. Αμέσως μετά, ξεκινούσε η ανάδευση του δείγματος η οποία διαρκούσε 5 ημέρες. Μετά το άνοιγμα του φιαλιδίου γινόταν εκ νέου μέτρηση των VSS και του διαλυτού COD (δύο μετρήσεις). Τέλος, υπολογιζόταν ο ζητούμενος συντελεστής Y ως κλάσμα το οποίο έχει ως αριθμητή την μεταβολή (αύξηση) των VSS (mg/L) σε δεδομένη χρονική διάρκεια 5 ημερών και ως παρονομαστή την μεταβολή (μείωση) του COD (mg/L) στην ίδια χρονική διάρκεια.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ Y ΑΠΟ ΤΙΣ ΜΗΤΡΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ

Όσον αφορά στο προσδιορισμό του Y από τις μητρικές καλλιέργειες, αυτός υπολογίζεται βάσει των σχέσεων που παρατίθενται στη συνέχεια. Αρχικά υπολογίζεται το παρατηρούμενο Y_{obs} από τη Σχέση 4-3.

$$Y_{obs} = \frac{W * MLVSS + (Q - W) * TSS_{out} * \frac{MLVSS}{MLSS}}{Q * (COD_{tot,in} - COD_{sol,out})}$$

Σχέση 4-3

και στη συνέχεια υπολογίζεται το πραγματικό Y_{act} σύμφωνα με τη Σχέση 4-4.

$$Y_{obs} = \frac{Y_{act}}{1 + b * \theta_c} \Leftrightarrow Y_{act} = Y_{obs} * (1 + b * \theta_c)$$

Σχέση 4-4

όπου b ο συντελεστής φθοράς της μικροβιακής μάζας που υπολογίζεται από τη Σχέση 4-5.

$$b = 0,03 d^{-1} * 1,035^{(T-35)} = 0,021 d^{-1}$$

Σχέση 4-5

όπου T μέση τιμή της θερμοκρασίας

ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΠΑΛΑΙΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΑ ΤΩΡΙΝΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σε προηγούμενες διπλωματικές είχε γίνει προσδιορισμός του Y από τις μητρικές καλλιέργειες κάνοντας χρήση των σχέσεων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτές, οι συνθήκες των συστημάτων μελέτης και η περίοδος λειτουργίας αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-12. Γίνεται αντιληπτό ότι τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα όσα ειπώθηκαν στο Κεφάλαιο 2 σχετικά με τον συντελεστή απόδοσης Y. Πιο συγκεκριμένα, οι Eastman και Ferguson (1981) προσδιόρισαν πειραματικά τους συντελεστές Y αναερόβιων συστημάτων μεταξύ 0.4 - 0.77. δηλαδή τιμές πολύ μεγαλύτερες από την τιμή 0.2 που δίνεται κατά προσέγγιση στη βιβλιογραφία. Ομοίως και στον Πίνακα 4-12, με εξαίρεση τα αποτελέσματα της

Μαστραντώνη (2014), παρατηρούμε υψηλές τιμές του Y έως και 0.91, ενώ οι τιμές που προέκυψαν από τα τρία πειράματα batch του αναερόβιου συστήματος 3 ήταν 0.38, 0.43 και 0.5. Όσον αφορά στα ανοξικά συστήματα οι πειραματικές έρευνες έχουν δώσει μεγάλο εύρος τιμών για τον Y μεταξύ 0.27 (McClintock *et al.*, 1988) και 0.57 (Sperandio *et al.*, 1999) κάτι που βλέπουμε να συμβαίνει και στα αποτελέσματα αφού παρατηρείται εύρος τιμών 0.31 - 0.72.

Πίνακας 4-12 : Αποτελέσματα διπλωματικών σχετικά με το συντελεστή Y

ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	ΜΕΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (οC)	ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	COD (mg/L)	Cr(VI) (μg/L)	Yact (μητρικές καλλιέργειες)	Y (batch)	ΠΗΓΗ
18/9/13 - 16/12/13	ΑΝΟΞΙΚΟΣ-ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	23.9	ΖΑΧΑΡΗ-ΓΑΛΛΑ (αναλογία: 90/10)	200	0	0.51		Κούτουλα, 2014
17/12/13 - 11/3/14		23.3			200	0.72		
4/10/13 - 16/12/13		22.6			400	0.43		
17/12/13 - 16/5/14		24.3			800	0.31		
21/3/14 - 18/6/14		26.4			1200	0.49		
19/5/14 - 3/7/14		27.2			3000	0.71		
1/12/11 - 8/8/12	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	17.4 12 33.8	ΓΑΛΛΑ	200	200	0.67 0.65 0.53		Νύκταρη, 2012
30/9/13 - 16/12/13	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	25.5	ΖΑΧΑΡΗ-ΓΑΛΛΑ (αναλογία: 90/10)	200	0	0.18		Μαστραντώνη, 2014
17/1/14 - 11/3/14		25.2			200	0.18		
4/11/13 - 16/12/13		22.7			400	0.26		
14/3/14 - 6/5/14		23.3			800	0.18		
21/4/14 - 19/6/14		28.3			1200	0.38		
7/11/12 - 9/12/12	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΤΡΙΠΛΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ θc=10d	22.7	ΖΑΧΑΡΗ-ΓΑΛΛΑ (αναλογία: 90/10)	200	200	0.49		Κατζάβελου, 2013
10/12/12 - 21/1/13	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΤΡΙΠΛΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ θc=10d	19.7				0.91		
9/3/12 - 18/4/13	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΤΡΙΠΛΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ θc=20d	21.1				0.22		
30/11/12 - 1/1/13	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ θc=10d	20.6				0.58		
17/12/12 - 17/3/13	ΑΝΟΞΙΚΟΣ-ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	20.2	ΖΑΧΑΡΗ-ΓΑΛΛΑ	200	200	0.65		Μπερτόλη, 2013
7/3/13 - 18/4/13	ΑΝΟΞΙΚΟΣ-ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	22.1	150	0.59				
15/2/13 - 26/4/13	ΑΝΟΞΙΚΟΣ-ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΤΡΙΠΛΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ	21.1	200	0.41				
13/11/14-22/4/15	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	21.4	ΖΑΧΑΡΗ	200	200	-	0.44	Γκιώνη, 2015

4.2.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH ΓΙΑ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ Cr(VI)

Το συγκεκριμένο πείραμα batch πραγματοποιήθηκε τρεις φορές στις 7, 8 και 9/4/2015. Σκοπός του ήταν να βρεθεί ο μέγιστος ρυθμός αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από τους μικροοργανισμούς του αντιδραστήρα 3. Ταυτόχρονα γινόταν παρακολούθηση της κατανάλωσης του υποστρώματος της ζάχαρης (COD) σε σχέση με το χρόνο ώστε σε καμία φάση του πειράματος να μην αποτελεί η τροφή περιοριστικό παράγοντα για ανάπτυξη μικροοργανισμών ή διαδικασία αναγωγής εξασθενούς χρωμίου.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Αρχικά προετοιμαζόταν αντιδραστήρας προς μελέτη και κατόπιν ξεκινούσε η ανάδευση. Λαμβανόταν δείγμα για να μετρηθεί το COD και τυχόν υπολειμματική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου και αμέσως μετά προστίθετο εξασθενές χρώμιο σε συγκέντρωση 200 mg/L στον αντιδραστήρα. Μια ώρα αργότερα λαμβανόταν δείγμα του ανάμεικτου υγρού το οποίο χρησιμοποιούνταν για τη μέτρηση της τιμής εξασθενούς χρωμίου και του διαλυτού COD. Στη συνέχεια διαμορφώνονταν αναερόβιες συνθήκες στον αντιδραστήρα. Η διαδικασία λήψης δειγμάτων ανά μία ώρα συνεχιζόταν έως τον μηδενισμό του εξασθενούς χρωμίου ενώ μετριόταν η τιμή του pH, της θερμοκρασίας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox) και του διαλυτού οξυγόνου (DO) σε κάθε φάση του πειράματος.

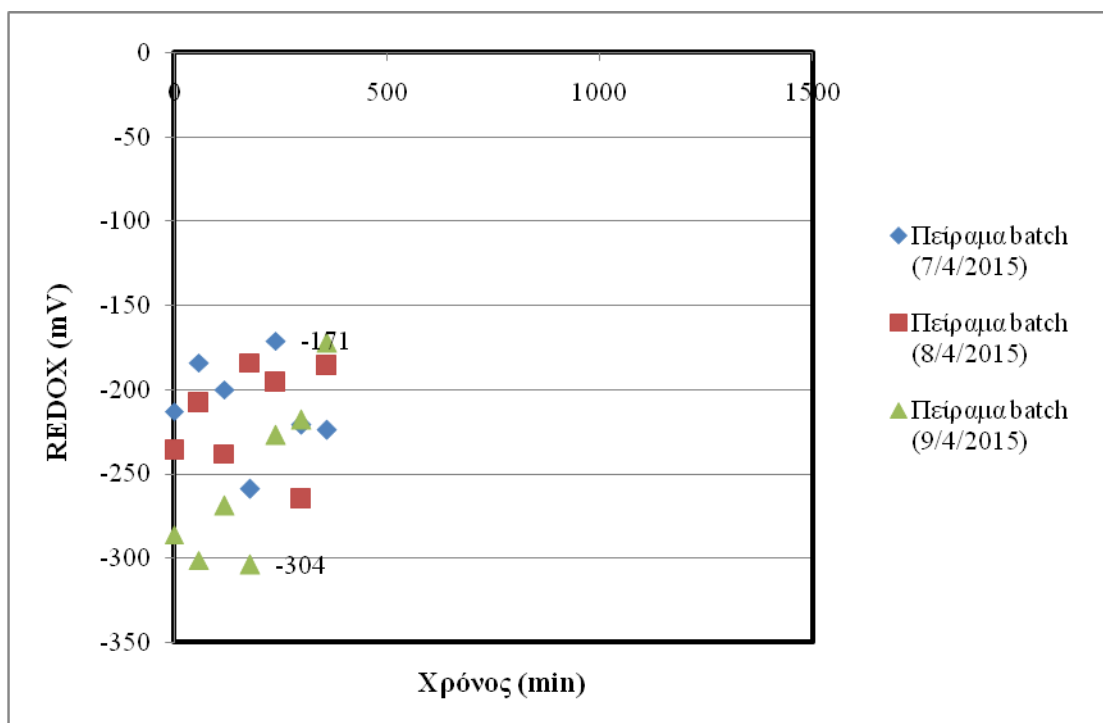
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ T, pH, DO, Redox,

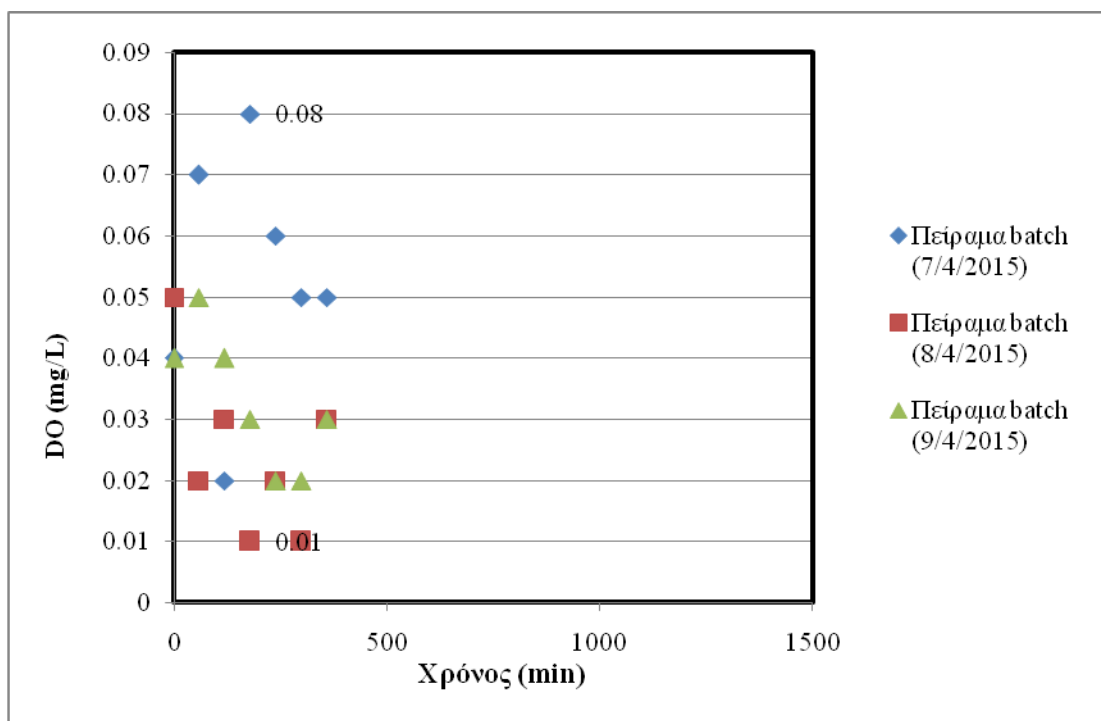
Στον Πίνακα 4-13 καθώς και στα Διαγράμματα 4-24 και 4-25 παρουσιάζεται η διακύμανση των παραμέτρων T, pH, DO και Redox στο χρόνο διεξαγωγής των τριών πειραμάτων batch.

Πίνακας 4-13 : Η χρονική διακύμανση των T και pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναγωγής Cr(VI)

ΧΡΟΝΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (min)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)			pH		
	7/4/2015	8/4/2015	9/4/2015	7/4/2015	8/4/2015	9/4/2015
0	21.4	26.9	26.4	7.23	7.26	7.28
60	23.2	25.3	26.3	7.22	7.29	7.13
120	22.9	25.3	25.8	7.23	7.28	7.15
180	23.8	25.3	26	7.27	7.33	7.2
240	22	25.5	26	7.29	7.31	7.32
300	22.8	25.6	25.9	7.33	7.32	7.36
360	21.3	25.6	25.7	7.35	7.34	7.38
1440	21.6	26.3	-	7.2	7.14	-
Μέσος Όρος	22.4	25.7	26	7.27	7.28	7.26



Διάγραμμα 4-24 : Η χρονική διακύμανση REDOX κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναγωγής Cr(VI)

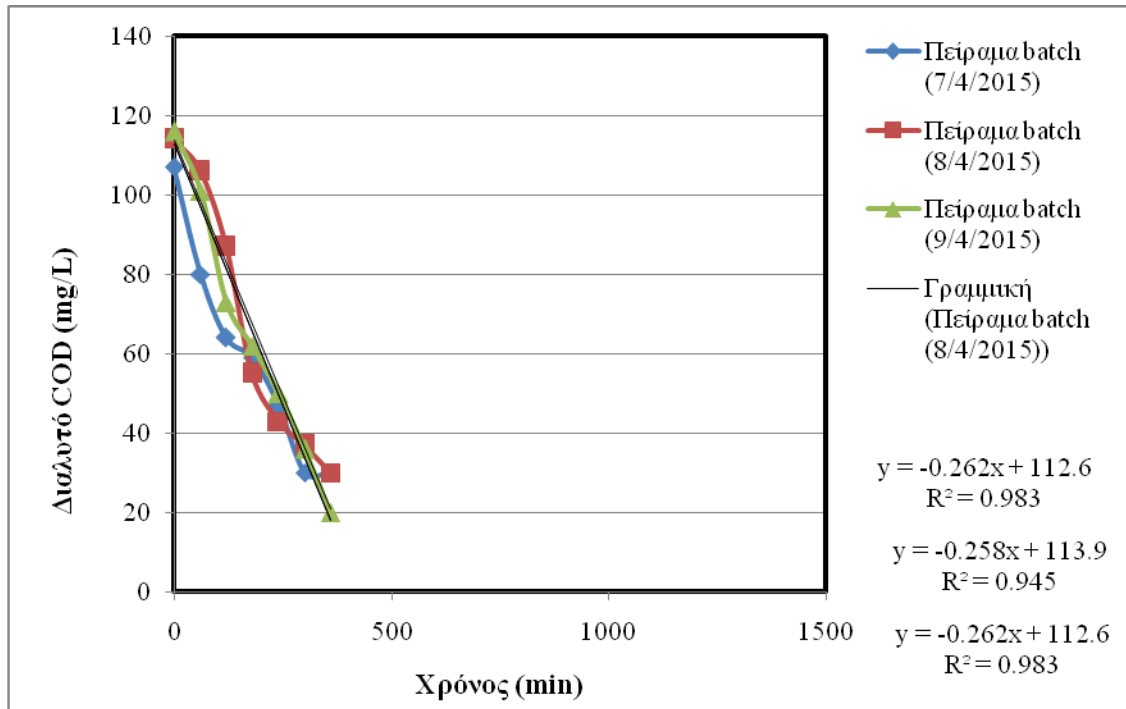


Διάγραμμα 4-25 : Η χρονική διακύμανση DO κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναγωγής Cr(VI)

Από τον Πίνακα 4-13 βλέπουμε ότι οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας για τα τρία πειράματα είναι μεταξύ 22.4°C - 26°C, ενώ αντίστοιχα οι μέσες τιμές pH παρουσιάζουν πολύ μικρή διακύμανση αφού κινούνται μεταξύ 7.26 - 7.28. Στο Διάγραμμα 4-24 βλέπουμε πως η μέγιστη τιμή Redox που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια και των τριών πειραμάτων ήταν -171 και η ελάχιστη -304 γεγονός που δηλώνει ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών στον αντιδραστήρα. Οι μέσες τιμές Redox για τα τρία πειράματα υπολογίστηκαν -210, -214 και -254 αντίστοιχα. Τέλος, όσον αφορά το Διάγραμμα 4-25 η μέγιστη τιμή DO που σημειώθηκε ήταν 0.08 mg/L και η ελάχιστη 0.01mg/L, ενώ οι μέσες τιμές για κάθε πείραμα βρέθηκαν 0.05 mg/L, 0.02 mg/L και 0.03 mg/L.

ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD_s

Στο Διάγραμμα 4-26 που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD κατά τη διάρκεια των τριών πειραμάτων batch.



Διάγραμμα 4-26: Η χρονική διακύμανση COD_{sol} κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναγωγής Cr(VI)

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης του COD ανοιγμένος ανά g VSS για κάθε batch, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης κάθε φορά ευθείας (y_1 , y_2 , y_3) από το Διάγραμμα 4-26.

- Πείραμα batch 7/4/2015:

$$\frac{0.2625 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} \cdot \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{630 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 25 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 8/4/2015:

$$\frac{0.2583 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} \cdot \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{630 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 24.6 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 9/4/2015:

$$\frac{0.2625 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{619 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 25.4 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

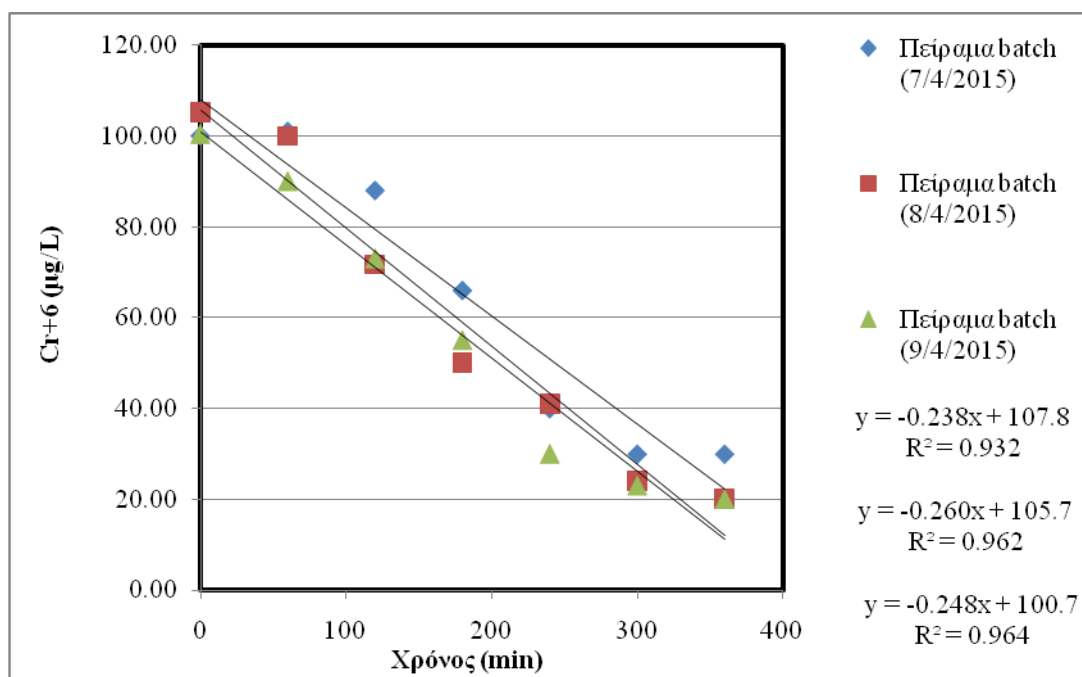
Ο μέσος όρος των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του COD των τριών πειραμάτων batch είναι ίσος με 25 mg COD / g VSS * h.

ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ Cr⁺⁶

Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, που προστίθεντο σε κάθε πείραμα ήταν 200 μg/L. Ωστόσο, λόγω της αραιώσης που πραγματοποιούνταν κατά την είσοδό του, η συγκέντρωσή του ήταν διαφορετική. Ο υπολογισμός της γίνεται ως εξής:

$$\text{Αραιώση} = \frac{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6} * Q}{V} = \frac{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6} * 3 \text{ L}}{5 \text{ L}} = 120 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6}$$

Στο Διάγραμμα 4-27 παρουσιάζεται η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη χρονική διάρκεια των τριών batch πειραμάτων.



Διάγραμμα 4-27 Η χρονική διακύμανση Cr⁺⁶ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναγωγής Cr(VI)

Προκύπτει το συμπέρασμα ότι και στα τρία batch η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν πλήρης, δηλαδή οι τελικές τιμές της συγκέντρωσής του ήταν μηδενικές. Πιο συγκεκριμένα, ο μηδενισμός και στα τρία πειράματα έγινε περίπου την έβδομη ώρα.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS για κάθε batch, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης κάθε φορά ευθείας (y_1, y_2, y_3) από το Διάγραμμα 4-27.

- Πείραμα batch 7/4/2015:

$$\frac{0.2381 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{630 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 22.68 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 8/4/2015:

$$\frac{0.2607 * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{630 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 24.83 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 9/4/2015:

$$\frac{0.2489 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{619 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 24.13 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

Ο μέσος όρος των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου των τριών πειραμάτων batch είναι ίσος με $23.88 \mu\text{g Cr}^{+6} / \text{g VSS} * \text{h}$.

Στον Πίνακα 4-14 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Πίνακας 4-14 : Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τριών πειραμάτων αναγωγής Cr⁺⁶

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCH 7/4/2015	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCH 8/4/2015	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCH 9/4/2015	ΓΕΝΙΚΟΣ Μ.Ο. ΤΙΜΩΝ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	22.4	25.7	26	24.7
pH	7.27	7.28	7.26	7.27
DO (mg/L)	0.05	0.02	0.03	0.03
REDOX (mV)	-210	-214	-254	-226
MLSS (mg/L)	680	670	670	673
MLVSS (mg/L)	630	630	619	626
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr ⁺⁶ (μg Cr ⁺⁶ / g VSS * h)	21.9	24.7	23.2	23.2
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ COD (mg COD / g VSS * h)	25	24.6	25.4	25

ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΠΑΛΑΙΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΑ ΤΩΡΙΝΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σε παλαιότερες διπλωματικές είχε γίνει η παρακολούθηση της αναγωγής του χρωμίου σε συστήματα όπου το υπόστρωμα ήταν το τυρόγαλο, το γάλα, η ζάχαρη ή ο συνδυασμός ζάχαρης - γάλακτος. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 4-15.

Πίνακας 4-15 : Αποτελέσματα διπλωματικών σχετικά με ρυθμό αναγωγής Cr⁺⁶

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ	ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	Cr(VI) (μg/L)	COD (mg/L)	ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr ⁺⁶ (μg Cr ⁺⁶ / g VSS * h)	ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ COD (mg COD / g VSS * h)	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Αναερόβιο	Μονή	Ζάχαρη	200	200	23.2	25	Γκιώνη, 2015
Αναερόβιο	Μονή	Τυρόγαλο	200	200	179.11	35,2	Νασιώκα, 2014
Ανοξικό - Αναερόβιο					127.91	30,6	
Αναερόβιο			1000		209.9	36,9	
Ανοξικό - Αναερόβιο					60.16	34	
Ανοξικό - Αναερόβιο	Μονή	Ζάχαρη-Γάλα	200	200	19.7	16.3	Μπερτόλη, 2013
Ανοξικό - Αναερόβιο	Τριπλή			200	23.6	28.4	
Αναερόβιο	Τριπλή (θc=10d)	Ζάχαρη-Γάλα	200	200	19.7	20.35	Καντζάβελου, 2013
	Τριπλή (θc=20d)				17	26.75	
Αναερόβιο	Διπλή	Γάλα	200	200	391.7	-	Νύκταρη, 2012
	Μονή				101.6		
Ανοξικό - Αερόβιο	Μονή	Γάλα	200	200	67.4	-	Καβαλλάρη, 2012
Αναερόβιο - Αερόβιο	Μονή				40.1		

Από τον Πίνακα 4-15 μπορούμε να εξάγουμε τα εξής συμπεράσματα :

1. Η μέγιστη τιμή ρυθμού απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου είναι 391.7 μg Cr⁺⁶ / g VSS * h και παρατηρείται σε αναερόβιο σύστημα με υπόστρωμα το γάλα.

2. Οι τιμές ρυθμού απομάκρυνσης για συστήματα με υπόστρωμα το τυρόγαλο είναι αρκετά υψηλές, κοντά στις τιμές που προκύπτουν από τα συστήματα με υπόστρωμα το γάλα.

Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, όσο κι από αυτά των παλαιότερων συμπεραίνουμε ότι το γάλα ή εναλλακτικά το τυρόγαλο υπερέχουν από άποψη διατροφικής αξίας, αφού όπως φαίνεται, αυξάνουν το ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ενώ ταυτόχρονα μειώνουν την απαίτηση για μεγάλες ποσότητες υποστρώματος. Αντίθετα, ο συνδυασμός υποστρωμάτων ζάχαρης - γάλακτος ή η χρήση σκέτης ζάχαρης φαίνεται να μην είναι εξίσου αποδοτικές λύσεις αφού η αναγωγή γίνεται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και με μεγαλύτερη κατανάλωση τροφής από τους μικροοργανισμούς.

4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΤΕΣΣΑΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Ο έλεγχος των ισοζυγίων ηλεκτρονίων στους τέσσερις αντιδραστήρες έγινε με τη διεξαγωγής πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στον Πίνακα 4-16.

Πίνακας 4-16 : Αποτελέσματα ισοζυγίων

1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ (ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ -ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ 200 µg/L- COD: ΤΥΡΟΓΑΛΟ)																
Days	COD _{tot}		CODs		Σ _{donor}	NO ₃ -N		NO ₂ -N		SO ₄		S		biomass		Σ _{acceptor}
	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	meq/L
0.0	682	0	71	0	0.00	3.83	0.00	0.329	0.00	30	0	0.00	0.00	365	0	0.00
1.0			14	7.1	7.13	0.06	1.35			24	0.47	1.98	0.47			1.82
1.77	660	3	11	7.5	7.50	0.10	1.33	0.03	0.06	13	1.46	4.58	1.07	389	4.3	7.20
																96%
2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ (ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ -ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ 1800 µg/L- COD: ΖΑΧΑΡΗ/ΓΑΛΑ)																
Days	COD _{tot}		CODs		Σ _{donor}	NO ₃ -N		NO ₂ -N		SO ₄		S		biomass		Σ _{acceptor}
	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	meq/L
0.0	510	0	70	0	0	2.75	0.00	0.075	0.00	30	0	0.00	0.00	393	0	0.00
1.0			21	6	6	0.03	0.97			28	0.20	0.83	0.20			1.17
1.77	498	2	25	6	5.56	0.05	0.97	0.03	0.01	25	0.42	0.89	0.21	416	4	5.55
																100%
3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ (ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ -ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ 200 µg/L- COD: ΖΑΧΑΡΗ)																
Days	COD _{tot}		CODs		Σ _{donor}	NO ₃ -N		NO ₂ -N		SO ₄		S		biomass		Σ _{acceptor}
	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	meq/L
0.0	470	0	63	0	0	4.07	0.00	0.164	0.00	28	0	0.00	0.00	361	0	0.00
1.0			18	6		0.08	1.42			26	0.15	0.65	0.15			1.59
1.77	458	2	20	5	5.4	0.15	1.40	0.03	0.03	26	0.17	0.43	0.10	379	3.2	4.79
																89%
4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ (ΑΝΟΞΙΚΟΣ/ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ -ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ 4500 µg/L- COD: ΓΑΛΑ/ΖΑΧΑΡΗ)																
Days	COD _{tot}		CODs		Σ _{donor}	NO ₃ -N		NO ₂ -N		SO ₄		S		biomass		Σ _{acceptor}
	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	meq/L
0.0	356	0	53	0	0	5.93	0.00	0.092	0.00	30	0	0.00	0.00	200	0	0.00
1.0			15	5		0.07	2.09			27	0.23	0.97	0.23			2.33
1.77	340	2	13	5	5.00	0.08	2.09	0.03	0.01	26	0.33	0.83	0.20	215	3	5.18
																104%

Από τα δεδομένα του Πίνακα 4-16 βλέπουμε πως τα ηλεκτρόνια που έχουν δοθεί από το COD έχουν χρησιμοποιηθεί για ανάπτυξη της βιομάζας ή αλλιώς του σωματιδιακού COD καθώς και για διαδικασίες απονιτροποίησης και θεικοαναγωγής. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπήρξε μεθανογένεση γι' αυτό και παραλείπεται η στήλη μεθανίου στον πίνακα. Στην τελευταία στήλη του πίνακα, στα υπογραμμισμένα με κίτρινο κελία, βλέπουμε τον λόγο Σ_{donor} (meq/L) / Σ_{acceptor} (meq/L), δηλαδή τον λόγο που έχει ως αριθμητή τα ηλεκτρόνια που δόθηκαν και ως παρονομαστή τα ηλεκτρόνια που καταναλώθηκαν. Για να ικανοποιείται το ισοζύγιο ο λόγος αυτός πρέπει να υπολογίζεται ίσος με 100% . Στην περίπτωση των τεσσάρων αντιδραστήρων βλέπουμε τιμές από 89% έως 104%, δηλαδή πολύ κοντά στην ζητούμενη

τιμή. Οι μικρές αποκλίσεις οφείλονται πιθανότατα σε στρογγυλοποιήσεις που έγιναν κατά τον επιμέρους υπολογισμό των ηλεκτρονίων και όχι σε σφάλματα κατά την εκτέλεση των πειραμάτων.

5ο Κεφάλαιο : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τέσσερις εργαστηριακούς αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR) και συγκεκριμένα σε τρεις αναερόβιους και σε έναν ανοξικό – αναερόβιο. Ο κάθε αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν καθημερινά με συγκέντρωση υποστρώματος (τυρόγαλου, γάλακτος - ζάχαρης, ζάχαρης) 200 mg/L και με συγκέντρωση χρωμίου, διαφορετική για κάθε αντιδραστήρα. Οι στόχοι της μελέτης ήταν οι εξής:

- Η διερεύνηση της απόδοσης των συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας υπόγειου νερού ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου.
- Ο προσδιορισμός των ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου σε αντιδραστήρα με υπόστρωμα τη ζάχαρη.
- Ο προσδιορισμός της μέγιστης ταχύτητας ανάπτυξης μικροοργανισμών για δεδομένη αρχική συγκέντρωση χρωμίου 10000 $\mu\text{g} / \text{L}$.
- Ο προσδιορισμός της σχέσης μεταξύ της ανάπτυξης μικροοργανισμών και της κατανάλωσης υποστρώματος ζάχαρης.
- Η διερεύνηση του κατά πόσο ικανοποιούνται τα ισοζύγια ηλεκτρονίων σε κάθε έναν από τους υπό μελέτη αντιδραστήρες.
- Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των συστημάτων που μελετήθηκαν με συστήματα προηγούμενων εργασιών.

Αναφορικά με το ανοξικό - αναερόβιο σύστημα 4, το οποίο λειτουργούσε με υπόστρωμα ζάχαρης - γάλακτος και συγκέντρωση χρωμίου στα 10000 $\mu\text{g} / \text{L}$, τα συμπεράσματα που εξάγονται από τη μελέτη του είναι τα εξής :

- Η απόδοσή του ως προς την απομάκρυνση COD ολικού και διαλυτού είναι 79.4% και 92.3 %. Η μέση τιμή ολικού COD στην έξοδο βρέθηκε 41.3 mg/L.
- Η απόδοσή του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι 99.98 % ενώ η μέση συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο φτάνει μόλις

τα 1.6 $\mu\text{g/L}$. Συμπεραίνεται ότι το συγκεκριμένο σύστημα πιθανότατα θα είναι αποτελεσματικό και σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10000 $\mu\text{g / L}$.

- Ως προς το ολικό χρώμιο, η μέση συγκέντρωσή του στην έξοδο του συστήματος ήταν 618 $\mu\text{g / L}$, γεγονός που συνεπάγεται ότι η τιμή υπερβαίνει το ανώτατο όριο των 100 $\mu\text{g / L}$ για νερό που προορίζεται για άρδευση.
- Το σωματιδιακό χρώμιο που περιέχεται στη λάσπη από το σύστημα που δεχόταν 10000 $\mu\text{g / L}$ ξεπερνά κατά πολύ τα επιτρεπόμενα όρια και συνεπώς κρίνεται απαραίτητη η διάθεση της λάσπης του συγκεκριμένου συστήματος σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων. Ωστόσο, δεν τίθεται θέμα τοξικότητας, αφού το χρώμιο απαντάται στην τρισθενή μορφή του.
- Η συγκέντρωση των στερεών στην έξοδο του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα είχε μία μέση τιμή στα 50.6 mg / L . Γίνεται, επομένως, αντιληπτό το γεγονός ότι η λάσπη δεν καθίζανε επαρκώς και συνεπώς το στάδιο της καθίζησης θα έπρεπε να διαρκεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για τον συγκεκριμένο αντιδραστήρα.
- Η ταχύτητα ανάπτυξης μικροοργανισμών, από τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας, βρέθηκε, για συγκέντρωση 10000 $\mu\text{g / L}$, ίση με 0.13 day^{-1} ενώ το αντίστοιχο ποσοστό αναχαίτισης των μικροοργανισμών ίσο με 80.1%. Συμπεραίνεται, δηλαδή, πως οι μικροοργανισμοί δυσκολεύονται να αναπτυχθούν εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου. Κάνοντας τη σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής με τα αποτελέσματα παλαιότερων διπλωματικών συμπεραίνουμε πως η γενική τάση είναι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου τόσο να μειώνεται η μέγιστη ταχύτητα ανάπτυξης μικροοργανισμών και να αυξάνεται το ποσοστό αναχαίτισης.

Όσον αφορά στο αναερόβιο σύστημα 3, το οποίο λειτουργούσε με υπόστρωμα ζάχαρης και συγκέντρωση χρωμίου στα 200 $\mu\text{g / L}$, τα συμπεράσματα που εξάγονται από τη μελέτη του είναι τα εξής :

- Η απόδοσή του ως προς την απομάκρυνση COD ολικού και διαλυτού είναι 83.6 % και 92.1 %, ενώ μέση τιμή ολικού COD στην έξοδο 32.9 mg/L .

- Η απόδοση του συστήματος στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι 99.95 % και το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο έχει μέση τιμή 0.1 μg/L, γεγονός που καταδεικνύει την καταλληλότητα τη ζάχαρης ως υποστρώματος.
- Η συγκέντρωση των στερεών στην έξοδο του αντιδραστήρα ήταν εντός των επιτρεπτών ορίων με μέση τιμή 24.3 mg / L , γεγονός που σημαίνει ότι η λάσπη καθίζανε καλά.
- Ο συντελεστής ανάπτυξης βιομάζας Y, από τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας, προέκυψε, ίσως με 0.44 δηλαδή εξίσου υψηλός με αυτόν που είχε προκύψει στις προηγούμενες διπλωματικές που αφορούσαν στο αντικείμενο της βιολογικής επεξεργασίας.
- Ο μέσος όρος των μέγιστων ρυθμών αναγωγής χρωμίου, για αρχική συγκέντρωση 200 μg / L και υπόστρωμα ζάχαρης, βρέθηκε από τα πειράματα batch ίσως με 23.88 μg Cr⁺⁶ / g VSS * h . Σε παλαιότερες διπλωματικές οι μέγιστες τιμές που παρατηρήθηκαν σε μητρικές καλλιέργειες με υπόστρωμα το γάλα, το τυρόγαλο και το συνδυασμό γάλα - ζάχαρη ήταν 101, 179 και 23.6 μg Cr⁺⁶ / g VSS * h αντίστοιχα (σε μονή τροφοδοσία). Συνεπάγεται, επομένως, από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, όσο κι από αυτά των παλαιότερων ότι το γάλα ή εναλλακτικά το τυρόγαλο υπερέχουν από άποψη διατροφικής αξίας, αφού όπως φαίνεται, αυξάνουν το ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ενώ ταυτόχρονα μειώνουν την απαίτηση για μεγάλες ποσότητες υποστρώματος. Αντίθετα, ο συνδυασμός υποστρωμάτων ζάχαρης - γάλακτος ή η χρήση σκέτης ζάχαρης φαίνεται να μην είναι εξίσου αποδοτικές λύσεις αφού η αναγωγή γίνεται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και με μεγαλύτερη κατανάλωση τροφής από τους μικροοργανισμούς.

Τέλος, όσον αφορά στα ισοζύγια των τεσσάρων συστημάτων αποδείξαμε πως αυτά ικανοποιούνται και επομένως, οι αντιδραστήρες λειτουργούν φυσιολογικά.

Αναφορικά με τη μελλοντική έρευνα στο αντικείμενο της βιολογικής επεξεργασίας κρίνεται σκόπιμο να γίνουν τα ακόλουθα:

1. Προσπάθεια αναγνώρισης και ταυτοποίησης του μικροβιακού πληθυσμού. Με αυτό το τρόπο θα γίνει αντιληπτό ποιοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται κάτω από

δεδομένες συνθήκες, σε ποιές διεργασίες συμμετέχουν και ποιοι κυριαρχούν έναντι άλλων σε μεικτές καλλιέργειες.

2. Διερεύνηση της μέγιστης ταχύτητας ανάπτυξης μικροοργανισμών στο ανοξικό - αναερόβιο σύστημα 4 σε συγκεντρώσεις χρωμίου μεγαλύτερες των 10000 $\mu\text{g/L}$. Εφόσον το ποσοστό αναχαίτισης για 10000 $\mu\text{g/L}$ είναι 80.1% συμπεραίνεται πως υπάρχει ακόμα περιθώριο αύξησης της συγκέντρωσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). "CHROMIUM" CAS # 7440-47-3, U.S. Department of Health and Human Services, <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.pdf>

Health Protection Agency, Chromium: Toxicological Overview, (2007). http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb_C/1194947362170

<http://chemistry.about.com/od/periodictableelements/ig/Element-Photo-Gallery.--98/Chromium-Crystals-and-Cube.htm#step-heading>

<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%8E%CE%BC%CE%B9%CE%BF>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>

<http://messapiagaia.blogspot.gr/2009/11/blog-post.html>

<http://scienceviews.com/geology/chromium.html>

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

<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>

<http://www.wikishareideas.gr>

INCHEM (International Programme on Chemical Safety) (1988). "Environmental Health Criteria 61: Chromium"

IPCS (International Programme on Chemical Safety), ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA,

National Technical University of Athens, Χρώμιο, Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά, 467-470 <http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>

NIOSH (Safety and Health Topic: "Hexavalent Chromium" <http://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/>

OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Chromium Cr(III)
<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/chromium3/recognition.html>

OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Hexavalent Chromium,
<http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>

U.S. Environmental Protection Agency, Chromium (VI), (1998).
<http://www.epa.gov/iris/subst/0144.htm>

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe), (2007). Part 3: health hazards. In: Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS). 2nd Rev. Ed.....
http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/02files_e.html

ΕΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Abbott, C.M., 1965, Isaac Tyson Jr. Pioneer Mining Engineer and Metallurgist, Maryland Historical Magazine, March, pp. 15–25.

Adriano, D. C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry, bioavailability and risks of metals (2nd ed.). New York, NY: Springer.

Ajmal M., Rao Rak, Siddiqui B.A., (1996). “Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes, Water Res. 30, 1478 – 1482.

Alaerts G.J., Jitjaturant V., Kelderman P., (1989). “Use of coconut shell based activated carbon for Cr (VI) removal”, Water Sci. Technol. 21, 1701 – 1704.

Allan, M.L. and Kukacka, L.E., (1995). “Blast furnace slag-modified grouts for in situ stabilization of Cr-contaminated soil”, Waste Management ,193–202.

Amoozegar, M. A., Ghasemi, A., Razavi, M. R., and Naddaf, S. (2007). Short communication: Evaluation of hexavalent chromium reduction by chromate-resistant moderately halophile, *Nesterenkonia* sp. strain MF2. Proc. Biochem.,42, 1475–1479.

Apel, W. A., and Turick, C. E. (1991). Bioremediation of hexavalent chromium by bacterial reduction. In R. W. Smith and M. Misra (Eds.), Mineral bioprocessing (pp.). Pittsburgh, PA: Minerals, Metals, and Materials Society, 376–387.

Ashby MF, Jones D.R.H., (1998). "An introduction to microstructures, processing, and design", Oxford, Pergamon Press.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2000). Toxicological profile for chromium. US department of Health and Human Services, Atlanta, US.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Chromium Toxicity, U.S. Department OF Health and Human Services.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Public Health Statement for Chromium.

Bae, W. C., Kang, T. G., Kang, I. K., Won, T. I., and Jeong, B. C. (2000). Reduction of hexavalent chromium by *Escherichia coli* ATCC33456 in batch and continuous cultures. *J. Microbiol.*, 38, 36–39.

Baranowska, Dutkiewicz B., (1981). Absorption of hexavalent chromium by skin in man. *Arch Toxicol* 47(1):47-50.

Bhide, J. V., Dhakephalkar, P. K., and Paknikar, K. M. (1996). Microbiological process for the removal of Cr(VI) from chromate-bearing cooling tower effluent. *Biotechnol. Lett.*, 18, 667–672.

Bhowmick, D., Bal, B., Chatterjee, N., Ghosh, A., and Pal, S. (2009). A low-GC Gram-positive *Thermoanaerobacter*-like bacterium isolated from an Indian hot spring contains Cr(VI) reduction activity both in the membrane and cytoplasm. *J. Appl. Microbiol.*, 106, 2006–2016.

Bolan, N. S., Adriano, D. C., Natesan, R., and Bon-jun, K. (2003). Reduction and phytoavailability of Cr(VI) as influenced by organic manure compost. *J. Environ.Qual.*, 32, 120–128.

Bopp, L.H. and Ehrlich, H. L. (1988). Chromate resistance and reduction in *Pseudomonas fluorescens* strain LB300. *Arch. Microbiol.*, 150, 426–431.

C.K., Low K.S. and Kek K.L., (1995). “Removal of chromium from aqueous solution”, *Bioresour. Technol.* 54 183 – 189.

Camargo, F. A. O., Bento, F. M., Okeke, B. C., and Frankenberger, W. T. (2003). Chromate reduction by chromium resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *J. Environ. Qual.*, 32, 1228–1233.

Camargo, F. A. O., Okeke, B. C., Bento, F. M., and Frankenberger, W. T. (2005). Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *App. Soil Ecol.*, 29, 193–202.

Caravelli H. Alejandro, Giannuzzi Leda, Zaritzky E. Noemi, (2008). “Reduction of hexavalent chromium by *Sphaerotilus natans* a filamentous micro – organism present in activated sludges, *Journal of Hazardous Materials* 156 , 214 - 222.

Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C., and Moreno-Sanchez, R., (2001). "Interactions of Cr with microorganisms and plants", *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335–347.

Chatterjee, S., Sau, G. B., and Mukherjee, S. K. (2009). Plant growth promotion by a hexavalent chromium reducing bacterial strain, *Cellulosimicrobium cellulans* KUCr3. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 25, 1829–1836.

Chen, J. M., and Hao, O. J. (1996). Environmental factors and modeling in microbial chromium(VI) reduction. *Water Environ. Res.*, 68, 1156–1164.

Chen, J. M., and Hao, O. J. (1998). Microbial chromium(VI) reduction. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 28, 219–251.

Chen, Y., and Gu, G. (2005). Preliminary studies on continuous chromium(VI) biological removal from wastewater by anaerobic–aerobic activated sludge process. *Bioresour. Technol.*, 96, 1713–1721.

Cheng, G., and Li, X. (2009). Bioreduction of chromium (VI) by *Bacillus* sp. isolated from soils of iron mineral area. *Eur. J. Soil. Biol.*, 45, 483–487.

Chirwa, E. M. N., and Wang, Y. T. (2000). Simultaneous Cr(VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria. *Water Res.*, 34, 2376–2384.

Chrysochoou M., Moon D.H., Fakra S., Marcus M. Dermatas D. and Christodoulatos C. (2009). "Use of micro X-Ray Absorption Spectroscopy and Diffraction to Delineate Cr(VI) speciation in COPR", *Global NEST Journal*, 11(3), 318-324.

Cummings, D. E., Fendorf, S., Singh, N., Sani, R. K., Peyton, B. M., and Magnuson, T. S. (2007). Reduction of Cr(VI) under acidic conditions by the facultative Fe(III)-reducing bacterium *Acidiphilium cryptum*. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 146–152.

Das, S., and Chandra, A. L. (1990). Chromate reduction in *Streptomyces*. *Experientia*, 46, 731–733. Wang, P. C., Mori, T., Komori, K., Sasatsu, M., Toda, K., and Ohtake, H. (1989). Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 1665–1669.

Demirbas E, Kobya M, Senturk E, Ozkan T.,(2004)" Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes", *Water SA*, Issue 4, 533-539.

Dhal, B., Thatoi, H., Das, N., and Pandey, B. D. (2010). Reduction of hexavalent chromium by *Bacillus* sp. isolated from chromite mine soils and characterization of reduced product. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85, 1471–1479.

- Dmitrenko, G. N., Konovalova, V. V., and Ereshko, T. V. (2006). The successive reduction of Cr(VI) and NO₃⁻ or Mn(IV) ions present in the cultivation medium of denitrifying bacteria. *Mikrobiologiya*, 75, 160–164.
- Dmitrenko, G. N., Konovalova, V. V., and Gvozdyak, P. I. (2001). The use of a membrane bioreactor for the reduction of hexavalent chromium. *Khim. Tekhnol. Vody*,
- Doenmez, G., and Aksu, Z. (2001). Bioaccumulation of copper (II) and nickel (II) by the non-adapted and adapted growing *Candida* sp. *Water Res.*, 35, 1425–1434.
- Donati, E., Oliver, C., and Curutchet, G. (2003). Reduction of chromium (VI) by the indirect action of *Thiobacillus thioparus*. *Braz. J. Chem. Eng.*, São Paulo, 20, 1,69–73.
- Dudman W.F. and Wilkinson J.F., (1956). “The composition of the extracellular polycaccharides of *Aerobacter-Klebsiella* strains”, *Biochem. J.* 62, 289-295.
- Fendorf S.C. and Zasoski R., (1992). Chromium(III), Oxidation by δ -MnO₂, 1, Characterization, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 79-85.
- Finley B.L et al, (1996). “Assessment of Airborne Chromium VI in home following use of contaminated tap water”, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 6 (2) 229-245.
- Francisco, R., Alpoim, M. C., and Morais, P. V. (2002). Diversity of chromium-resistant and reducing bacteria in a chromium-contaminated activated sludge. *J. Appl. Microbiol.*, 92, 837–843.
- Fulladose, E., Dejardin, V., Murat, J. C., Gourdon, R., and Villaescusa, I. (2006). Cr(VI) reduction into Cr(III) as a mechanism to explain the low sensitivity of *Vibrio fischeri* bioassay to detect chromium pollution. *Chemosphere*, 65, 644–650.
- Gadd, G. M. (1990). Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, 46, 834–840.
- Gerd Anger et al.(2001)"Chromium compounds" *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2005, Wiley-VCH, Weinheim. doi 10.1002/14356007.a07 067.
- Gettens and Rutherford John (1966) *Painting Materials: A Short Encyclopaedia*, New York, Dover Publications, Inc.
- Glenn, W., 1893, *Chrome: In Maryland, its Resources, Industries and Institutions*, prepared for the Board of World's Fair, Chicago, IL, Mannigers, Baltimore, MD, pp. 120–122.

Gorshkov, A.I., Tikov, S.V., Bershov, L.V., and Marfunin, A.S., 1996, The first finds of native Cr, Ni, and Fe in carbonato from the diamond deposits of Yakutia, *Geochem. Int.* 33, 59–63.

Gould, R.F., 1985, Eminent Chemists of Maryland, *Maryland Historical Magazine*, Vol.80, No. 1, Spring, pp. 19–21.

Greenwood Norman N., Earnshaw Alan, (1997). *Chemistry of the Elements* (2nded.), Butterworth–Heinemann, ISBN 0080379419.

Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C. P., (2005). “Chromium (VI) Handbook”, Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC Press.

Guisewite, A, 2001, Mineral Collection Images, <http://www-2.cscmu.edu/~adg/adg-peimages.html>, 5 p.

Gutiérrez, A. M., Cabriales, J. J. P., and Vega, M. M. (2010). Isolation and characterization of hexavalent chromium-reducing rhizospheric bacteria from a wetland. *Int. J. Phytorem.*, 12, 317–334.

Gvozdyak, P. I., Mogilevich, N. F., Rylskii, A. F., and Grishchenko, N. M. (1986). Reduction of hexavalent chromium by collection strains of bacteria. *Mikrobiologiya*, 55, 962–964.

Hafiane, A., Lemordant, D., and Dhahbi, M., (2000). “Removal of Cr(VI) by nanofiltration, Desalination”, 130, 305–312.

He, M., Li, X., Guo, L., Miller, S. J., Rensing, C., and Wang, G. (2010). Characterization and genomic analysis of chromate resistant and reducing *Bacillus cereus* strain SJ1. *BMC Microbiol.*, 10, 221 (1–10).

He, M., Li, X., Liu, H., Miller, S. J., Wang, G., and Rensing, C. (2011). Characterization and genomic analysis of a highly chromate resistant and reducing bacterial strain *Lysinibacillus fusiformis* ZC1. *J. Hazard. Mater.*, 185, 682–688.

Hingston J et al.(2001)."Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review". *Environmental pollution III*(1)

Holleman, Arnold F, Wiberg, Egon, Wiberg, Nils, (1985). "Chromium" (in German). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91–100 ed.). Walter de Gruyter. pp. 1081 1095. ISBN 3-11-007511-3.

Horitsu, H., Nishita, H., Kato, H., and Tomoyeda, M. (1978). Isolation of potassium chromate tolerant bacterium and chromate uptake by the bacterium. *Agric. Biol.Chem.*, 42, 2037–2043.

Humphries, A. C., and Macaskie, L. E. (2002). Reduction of Cr(VI) by *Desulfovibrio vulgaris* and *Microbacterium* sp. *Biotechnol. Lett.*, 24, 1261–1267.

IARC, (1990). Chromium and chromium compounds. In *Chromium, Nickel and Welding. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, vol. 49. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. pp. 49-256.

IARC, (2012). Chromium(VI) compounds. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, vol. 100C. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, Vol 100C, pp. 148-167.

Ibrahim, A. S. S., El-Tayeb, M. A., Elbadawi, Y. B., and Al-Salamah, A. A. (2011). Bioreduction of Cr(VI) by potent novel chromate resistant alkaliphilic *Bacillus* sp. strain KSUCr5 isolated from hypersaline Soda lakes. *African J. Biotechnol.*, 10, 7207–7218.

Ignatiadis I., Morin D., Ragot C., Oudin J.C., and Dueso N., (2005). “Development and in situ implementation of a chemical process for immobilisation of the chromate contained in an industrial ground”, *Proc. 9th Int. Conference on Contaminated Soil (ConSoil 2005)*, Bordeaux , pp. 2555-2564.

ILO (International Labour Office), (2012). Chromium

Imai A., Gloyna E.F., (1993). Cr(III) in activated sludge., *J. Environ. Eng.* 119, 137 – 158.

INCHEM, (1988). International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM", Geneva.

Ishibashi Y. Cervantes, C., Silver, S., (1990). “Chromium Reduction in *Pseudomonas putida*. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 2268 – 2270.

Jacobs, J., Hardison, R.L., and Rouse, J.V., (2001). “In-situ remediation of heavy metals using sulfur-based treatment technologies”, *Hydrovisions*, 10, 2, 1–4.

Jeyasingh, J., and Philip, L. (2005). Bioremediation of chromium contaminated soil: Optimization of operating parameters under laboratory conditions. *J. Hazard. Mater.*, 118, 113–120.

John A. Eastman and John F. Ferguson "Solubilization of Particulate Organic Carbon during the Acid Phase of Anaerobic Digestion"*Journal (Water Pollution Control Federation)* Vol. 53, No. 3, Part I (Mar., 1981) , pp. 352-366

Kathiravan, M. N., Karthick, R., Muthu, N., Muthukumar, K., and Velan, M. (2010a). Sonoassisted microbial reduction of chromium. *Appl Biochem Biotechnol.*, 160, 2000–2013.

Koby M., (2004). "Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon", *Adsorp. Sci. Technol.* 22, 51 – 64.

Kohl, W.H., 1967, *Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices*, Reinhold Publishing, New York, p. 161.

Komori, K., Rivas, A., Toda, K., and Ohtake, H. (1990a). Biological removal of toxic chromium using an *Enterobacter cloacae* strain that reduces chromates under anaerobic conditions. *Biotechnol. Bioeng.*, 35, 951–954.

Komori, K., Toda, K., and Ohtake, H. (1990b). Effects of oxygen stress on chromate reduction in *Enterobacter-cloacae* strain HO1. *J. Ferment. Bioeng.*, 69, 67–69.

Komori, K., Wong, P., and Ohtake, H. (1989). Factors affecting chromate reduction in *Enterobacter cloacae* strain HO1. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 31, 567–570.

Kotaś J, Stasicka Z. (2000). «Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation», *Environ Pollut.*, 107(3):263-83.

Krystek P., and Ritsema R., (2007). Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment, *Int J Mass Spectrom*, 265:23–29.

Kumpiene J, Ore S, Renella G, Mench M, Lagerkvist A, Maurice C., (2006). "Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil", *Environ Pollut*, Nov;144 (1):62-9.

L. Chabaane, S. Tahiri * , A. Albizane, M. El Krati, M.L. Cervera, M. de la Guardia, Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water, *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 310– 317.

Lawrence AW, McCarty PL. Unified basis for biological treatment design and operation. *J Sanit Eng Div ASCE* 1970;96(SA3):757–78.

Laxman, R. S., and More, S. (2002). Reduction of Hexavalent Chromium by *Streptomyces* Lebedeva, E. V., and Lyalikova, N. N. (1979). Reduction of crocoite by *Pseudomonas chromatophila* species nova. *Mikrobiologiya*, 48, 517–522.

Lin Xia, Ejii Akiyama, Gerald Frankel and Richard McCreery, 2000. " Storage and Release of Soluble Hexavalent Chromium from Chromate Conversion Coatings Equilibrium Aspects of Cr VI Concentration", *J. Electrochem. Soc.* 2000 volume 147, issue 7, 2556-2562

- Liu, Y. G., Xu, W. H., Zeng, G. M., Li, X., and Gao, H. (2006). Cr(VI) reduction by *Bacillus* sp. isolated from chromium landfill. *Proc. Biochem.*, 41, 1981–1986.
- Llovera, S., Bonet, R., Simon-Pujol, M. D., and Congregado, F. (1993). Effects of culture medium ions on chromate reduction by resting cells of *Agrobacterium radiobacter*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 39, 424–430.
- Lovley, D. R., and Phillips, E. J. P. (1994). Reduction of chromate by *Desulfovibrio vulgaris* and its c3 cytochrome. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 60, 726–728.
- Low K.S., Lee C.K., N.G. AY, (1999) “Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls”, *Bioresour. Technol.* 68, 205 – 208.
- M. W. Kendig and R. G. Buchheit (2003) Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings. *Corrosion: May 2003, Vol. 59, No. 5*, pp. 379-400.
- Mabrouk Mona, E. M. (2008). Statistical optimization of medium components for chromate reduction by halophilic *Streptomyces* sp. MS-2. *Afr. J. Microbiol. Res.*, 2, 103–109.
- Marais GvR, Ekama GA. The activated sludge process Part 1—steady state behaviour. *Water SA* 1976;2(4): 163–200.
- Mary Mangaiyarkarasi, M. S., Vincent, S., Janarthanan, S., Subba Rao, T., Tata, B. V.R. (2011). Bioreduction of Cr(VI) by alkaliphilic *Bacillus subtilis* and interaction of the membrane groups. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 18, 157–167.
- Masood, F and Malik, A. (2011). Hexavalent chromium reduction by *Bacillus* sp. strain FM1 isolated from heavy-metal contaminated soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 86, 114–119.
- McCarty . P. L., " Energetics and Kinetics of Anaerobic Treatment " In " Anaerobic Biological Treatment Processes," *Advan. Chem. Ser.*, 105, 91 (1971).
- McClintock SA, Sherrard JH, Novak JT, Randall CW. Nitrate versus oxygen respiration in the activated sludge process. *J WPCF* 1988;60(3):342–50.
- McLean, J., and Beveridge, T. J. (2001). Chromate reduction by a pseudomonad isolated from a site contaminated with chromated copper arsenate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 67, 1076–1079.
- Megharaj, M., Avudainayagam, S., and Naidu, R. (2003). Toxicity of hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery waste. *Curr. Microbiol.*, 47, 51–54.

- Morning, J.L., Matthews, N.A., and Peterson, E.C., 1980, Chromium: In Mineral Facts and Problems, 1980 ed., U.S. Bureau of Mines, Bulletin 671, pp. 167–182.
- Motzer W.E., Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds, In Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., (2005). Chromium(VI) Handbook, CRC Press. Ch, 2.
- Mulligan C.N, (2002). “Environmental Biotreatment Technologies for Air, Water, Soil and Wastes. ABS consulting, Government Institutes, Maryland, USA.
- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2009). Current Intelligence Bulletin (CIB) #61: A Strategy for Assigning New NIOSH Skin Notations.
- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2010). Department of Health and Human Services, Department of Health and Human Services.
- Nriagu, (1988). “Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron” Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, California, USA.
- Ohtake, H., Fujii, E., and Toda, K. (1990b). A survey of effective electron-donors for reduction of toxic hexavalent chromium by *Enterobacter cloacae* (strain HO1). *J. Gen. Appl.*, 36, 203–208.
- Ohtake, H., Komori, K., Cervantes, C., and Toda, K. (1990a). Chromate resistance in chromate-reducing strain of *Enterobacter cloacae*. *FEMS Microbiol. Lett.*, 67, 85–88.
- Okeke, B. C. (2008). Bioremoval of hexavalent chromium from water by a salt tolerant bacterium *Exiguobacterium* sp. GS1. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 35, 1571–1579.
- Opperman, D. J., and van Heerden, E. (2007). Aerobic Cr(VI) reduction by *Thermus scotoductus* strain SA-01. *J Appl Microbiol.*, 103, 1907–1913.
- Orozcoa Ferro A.M., Contrerasa E.M., Zaritzkya N.E., (2010). “Cr(Vi) reduction capacity of activated sludge as affected by nitrogen and carbon sources, microbial acclimation and cell multiplication”, *Journal of Hazardous Materials* 176 657–665.
- OSHA (Occupational Safety and Health Administration), “Health Effects of Hexavalent Chromium
- Pal, A., and Paul, A. K. (2004). Aerobic, chromate reduction by chromium-resistant bacteria isolated from serpentine soil. *Microbiol. Res.*, 159, 347–354.
- Papp, J., 2000, Chromium, <http://www.chromium-asoc.com/thcrfl.htm>, 6 p.

- Parameswari, E., Lakshmanan, A., and Thilagavathi, T. (2009). Chromate resistance and reduction by bacterial isolates. *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, 3, 1363–1368.
- Philip, L., Iyengar, L., and Venkobachar, C. (1998). Cr(VI) reduction by *Bacillus coagulans* isolated from contaminated soils. *J. Environ. Eng.*, 124, 1165–1170.
- Polak L., Turk JL., Frey FR., (1973). Studies on contact hypersensitivity to chromium compounds, *Progr Allergy* 17:145-219.
- Polti, M. A., Garc'ia, R. O., Amoroso, M. J., and Abate, C. M. (2009). Bioremediation of chromium(VI) contaminated soil by *Streptomyces* sp. MC1. *J. Basic Microbiol.*, 49, 285–292.
- Poopal, A. C., and Laxman, R. S. (2008). Hexavalent chromate reduction by immobilized *Streptomyces griseus*. *Biotechnol. Lett.*, 30, 1005–1010.
- 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.*, 14, 989-1000.
- QuiIntana M., Curutchet G., Donati E., (2001). Factors affecting chromium (VI) reduction by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Biochemical Engineering Journal*, Volume 9, Issue 1, November, Pages 11-15.
- Revati Wani, Kodam, K., Gawai, K., and Dhakephalkar, P. (2007). Chromate reduction by *Burkholderia cepacia* MCMB-821, isolated from the pristine habitat of alkaline Crater Lake. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 75, 627–632.
- Richard F.C., and Bourg A.C.M., (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review, *Water Research*, Vol 25, No. 7, pp 807 – 816.
- Romanenko, V. I., and Korenkov, V. N. (1977). A pure culture of bacterial cells assimilating chromates and bichromates as hydrogen acceptors when grown under anaerobic conditions. *Mikrobiologiya*, 46, 414–417.
- Sadettin Sevgil and Dönmez Gönül, (2007). Simultaneous bioaccumulation of reactive dye and chromium(VI) by using thermophil *Phormidium* sp., *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 41, Issues 1–2, 2 July, Pages 175-180
- Saha R, Nandi R, Saha B, (2011). ‘‘Sources and toxicity of hexavalent chromium’’. Department of Chemistry, The University of Burdwan, Burdwan - 713104, WB, India.
- Salminen R. (Ed.), (2005). *Geochemical Atlas of Europe*. Forum of European Geological Surveys (FOREGS), ISBN 951-690-913-2

Sau, G. B., Chatterjee, S., Sinha, S., and Mukherjee, S. K. (2008). Isolation and characterization of a Cr(VI) reducing *Bacillus firmus* strain from industrial effluents. *Polish J. Microbiol.*, 57, 327–332.

Seaman, J.C., Bertsch, P.M., and Schwallie, L., (1999). “In-situ Cr(VI) reduction within coarse textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions”, *Environmental Science and Technology*, 938–944.

Seigneur C., and Constantinou E., (1995). Chemical kinetics mechanism for atmospheric chromium, *Environmental Science and Technology*, 29, 222-231.

Selomulya C., Meeyoo V. and Amal R, (1999). “Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 111 – 122.

Shakoori, A. R., Tahseen, S., and Haq, R. U. (1999). Chromium-tolerant bacteria isolated from industrial effluents and their use in detoxification of hexavalent chromium. *Folia Microbiol.*, 44, 50–54.

Shanker A., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S., (2005). “Chromium toxicity in plants”, *Environmental International*, Vol. 31, Issue 5, 739-753.

Sharma, D.C. and Forster, C.F., (1994). “The treatment of Cr wastewaters using the sorptive potential of leaf mould”, *Bioresource Technology*, 49, 31–40.

Shen, H., and Wang, Y. T. (1993). Characterization of enzymatic reduction of hexavalent chromium by *Escherichia coli* ATCC 33456. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 3771–3777.

Shen, H., and Wang, Y. T. (1994a). Modeling hexavalent chromium reduction in *Escherichia coli* 33456. *Biotechnol. Bioeng.*, 43, 293–300.

Singh, R., Kumar, A., Kirrolia, A., Kumar, R., Yadav, N., Bishnoi, N. R., and Lohchab, R. K. (2011). Removal of sulfate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulfate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study. *Bioresour. Technol.*, 102, 677–682.

Singh, V., Chauhan, P. K., Kanta, R., Dhewa, T., and Kumar, V. (2010). Isolation and characterization of *Pseudomonas* resistant to heavy metals contaminants. *Int. J. Pharmaceut. Sci. Rev. Res.*, 3, 164–167.

Singh, V., Chauhan, P. K., Kanta, R., Dhewa, T., and Kumar, V. (2010). Isolation and characterization of *Pseudomonas* resistant to heavy metals contaminants. *Int. J. Pharmaceut. Sci. Rev. Res.*, 3, 164–167.

- Slobodkina, G. B., Bonch-Osmolovskaya, E. A., and Slobodkin, A. I. (2007). Reduction of chromate, selenite, tellurite, and iron (III) by the moderately thermophilic bacterium *Bacillus thermoamylovorans* SKC1. *Mikrobiologiya*, 76, 602–607.
- Sperandio M, Urbain V, Audic J-M, Paul E. Use of carbon dioxide evolution rate for denitrifying heterotrophic yield and characterizing denitrifying biomass. *Water Sci Technol* 1999;39(1):139–46.
- Srivastava, S., and Thakur, I. S. (2007). Evaluation of biosorption potency of *Acinetobacter* sp. for removal of hexavalent chromium from tannery effluent. *Biodegradation*, 18, 637–646.
- Stanin F., Pirmnie M., (2004). The transport and the fate of Cr(VI) in the environment, CRC Press, L1608_C05, 161-212.
- Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Mamais, D., and Lekkas, T. D. (2004). Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems. *Chemosphere*, 57, 1069–1077.
- Sultan, S., and Hasnain, S. (2005a). Chromate reduction capability of a gram positive bacterium isolated from effluent of dyeing industry. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 75, 699–706.
- Sykes, R.M. " Theoretical Heterotrophic Yields " *Jour. Water Poll. Control Fed.*, 47, 591 (1975)
- Thacker, U., and Madamwar, D. (2005). Reduction of toxic chromium and partial localization of chromium reductase activity in bacterial isolate DM1. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 21, 891–899.
- Thacker, U., Parikh, R., Shouche, Y., and Madamwar, D. (2007). Reduction of chromate by cell-free extract of *Brucella* sp. isolated from Cr(VI) contaminated sites. *Bioresour. Technol.*, 98, 1541–1547.
- Thornton, E.C. and Amonette, J.E., (1999). "Hydrogen sulfide gas treatment of Cr(VI)-contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site—implications for in-situ remediation" , *Environmental Science and Technology*, 4096–4101.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), (1997). "Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils", Office of Solid Waste and Emergency Response).
- Ubay . Cokgor E, S . ozen S, Orhon D, Henze M. Respiro- . metric analysis of activated sludge behaviour—I Assessment of the readily biodegradable substrate. *Water Res* 1998;32(2):461–75.

Vasilatos C., Megremi I., Economou-Eliopoulos M., Mitsis I., (2008). Hexavalent chromium and toxic elements in natural waters in the Thiva - Tanagra - Malakasa Basin, Greece, *Hellenic Journal of Geosciences*, 43, 57-66, 2008.

Viamajala, S., Smith, W. A., Sani, R. K., Apel, W. A., Petersen, J. N., and Neal, A. L. (2007). Isolation and characterization of Cr(VI) reducing *Cellulomonas* spp. from subsurface soils: Implications for long-term chromate reduction. *Bioresour. Technol.*, 98, 612–622.

Vinod K. Gupta, Dinesh Mohan, Saurabh Sharma, Kuk T. Park, Removal of chromium(VI) from electroplating industry wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste material, June 1998, Volume 19, Issue 2, pp 129-136.

Wang, P. C., Mori, T., Toda, K., and Ohtake, H. (1990). Membrane-associated chromate reductase activity from *Enterobacter cloacae*. *J. Bacteriol.*, 172, 1670–1672.

Wang, Y. T., and Shen, H. (1997). Modelling Cr(VI) reduction by pure bacterial cultures. *Water Res.*, 31, 727–732.

Wang, Y. T., and Xiao, C. (1995). Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria. *Water Res.*, 29, 2467–2474.

WHO, International Agency for Research on Cancer, (1997). "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding"

Xu, L., Luo, M., Li, W., Wei, X., Xie, L., Jiang, C., and Liu, H. (2011a). Reduction of hexavalent chromium by *Pannonibacter phragmitetus* LSSE-09 stimulated with external electron donors under alkaline conditions. *J. Hazard. Mater.*, 185, 1169–1176.

Xu, W.-H., Liu, Y.-G., Zeng, G.-M., Li, X., Song, H.-X., and Peng, Q.-Q. (2009). Characterization of Cr(VI) resistance and reduction by *Pseudomonas aeruginosa*. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19, 1336–1341.

Yang, J., He, M., and Wang, G. (2009). Removal of toxic chromate using free and immobilized Cr(VI)-reducing bacterial cells of *Intrasporangium* sp. Q5-1. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 25, 1579–1587.

Zhang, K., and Li, F. (2011). Isolation and characterization of a chromium-resistant bacterium *Serratia* sp. Cr-10 from a chromate-contaminated site. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 90, 1163–1169.

Zhu W., Chai L., Ma Z., Wang Y., Xiao H., Zhao K., (2008). Anaerobic reduction of hexavalent chromium by bacterial cells of *Achromobacter* sp. Strain Ch1, *Microbiological Research*, Volume 163, Issue 6, November, Pages 616-623.

Zhu, W., Yang, Z., Ma, Z., and Chai, L. (2008b). Reduction of high concentrations of chromate by *Leucobacter* sp. CRB1 isolated from Changsha, China. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 24, 991–996.

ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ

Γιαννουλόπουλος Π., Γκιντώνη Ε., (2008). Αναγνωριστική Υδρογεωλογική – Υδροχημική Έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας, ΙΓΜΕ, Αθήνα.

Καβαλλάρη Ι., (2012). “Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου με χρήση αντιδραστών διακοπτόμενης ροής.”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.

Καλδής Α., (2012). “Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου και απομάκρυνση ολικού χρωμίου με τη χρήση αναερόβιου αντιδραστήρα διαλείποντος έργου”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.

Καλογήρου Μ., Μπομπότη Ν., Μπουντάς Ν., Σάκαλης Α., Τρανού Σ., (2013). “Χρώμιο στο Περιβάλλον”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Εργασία στα πλαίσια του μαθήματος: Διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων, Αθήνα.

Λαούδη Ι., (2011). Αποτίμηση του Κόστους Ρύπανσης των Νερών της Λεκάνης του Ασωπού με τη Μέθοδο της Αποτρεπτικής Συμπεριφοράς, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Μαρκαντωνάτος Γ. Π., Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1990.

Μπακρυνιώτη Ζωίτσα, (2012). “Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα και λύματα, με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας 1: Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας/Μονάδα Επιστημής και Τεχνολογίας Περιβαλλοντος, Αθήνα.

Μπερτόλη Κ., (2013). “Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση εξασθενούς και ολικού χρωμίου σε ανοξικές – αναερόβιες συνθήκες.”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.

Νύκταρη Ε., (2012). “Εφαρμογή αναερόβιων συνθηκών βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων για την απόκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου.”, Διπλωματική

εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.

Παντέλογλου Αθαν. Π., (2007). Εξασθενές χρώμιο και υγεία: τα δεδομένα, Έκδοση του Ινστιτούτου Αειφόρου Ανάπτυξης και Πολιτισμού (Ι.Τ.Α.Π), Σειρά Περιβάλλον/Αειφόρα Βιώσιμη Ανάπτυξη, Οινόφυτα Βοιωτίας.

Πασχαλάκης Π., «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Στασινάκης Αθανάσιος, (2002). Διδακτορική Διατριβή: «Διερεύνηση Τοξικότητας και Μελέτη Συμπεριφοράς Χημικών Μορφών Μετάλλων σε Συστήματα Ενεργού Ιλύος με έμφαση στο Χρώμιο», Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Τομέας Περιβαλλοντικής Μηχανικής και Επιστήμης, Μυτιλήνη.

Τέττας Κ., (2012). Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Χατζηγιάννου Θ. Π., (1972), Ποιοτική ανάλυση και Χημική Ισορροπία, Αθήνα.

