



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Δ.Π.Μ.Σ. ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ

ΕΠΙΤΟΠΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΥΠΟΓΕΙΟΥ
ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟΥ ΜΕ ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ
ΧΡΩΜΙΟ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΡΟΦΗΣ

Νασιώκα Μαρία

Επιβλέπων καθηγητής: Μαμάης Δανιήλ

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μετά την ολοκλήρωση αυτής της εποικοδομητικής προσπάθειας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Οφείλω, αρχικά, να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου τον κύριο Μαμάη Δανιήλ, ο οποίος μου ανέθεσε αυτό το εξαιρετικά ενδιαφέρον θέμα, καθοδηγώντας με αρμονικά από το πρώτο μέχρι το τελικό του στάδιο. Θα ήθελα να ευχαριστήσω, επίσης, τον καθηγητή κύριο Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο για τη συμμετοχή του στην εκτέλεση του πειράματος και στην παρακολούθηση της προόδου της εργασίας.

Καθοριστική ήταν, ακόμα, η συνδρομή του Κουρή Νίκου για τον κόπο του, το χρόνο του και την προθυμία του να με βοηθήσει στην εξασφάλιση του απαραίτητου υλικού για την εκτέλεση του πειράματος, στο στήσιμο των πειραμάτων OUR. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω, επίσης, στις υποψήφιες διδάκτορες Αντωνίου Κορνηλία και Κουμάκη Έλενα για τη συμβολή τους στην παρασκευή των διαλυμάτων μελάσας και οξικού οξέος. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μαντζιάρα Γιάννη, που δε δίστασε ποτέ να με βοηθήσει σε θέματα εργαστηρίου και όχι μόνο.

Ολοκληρώνοντας θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, που με στήριξαν και με στηρίζουν πάντα και που μου έχουν προσφέρει μέχρι τώρα την αγάπη τους και όλα τα εφόδια για να πετύχω 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 της γενικής προσπάθειας αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος, η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετάει την επιτόπου αποκατάσταση με ενίσχυση της φυσικής εξασθένησης του εξασθενούς χρωμίου μέσω προσθήκης τροφής. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η δυνατότητα εφαρμογής μιας επιτόπου βιολογικής εξυγίανσης και ενίσχυσης της υφιστάμενης βιοκοινότητας με την προσθήκη υποστρώματος. Η εφαρμογή με τη χρήση δύο στηλών σε σειρά συνεχούς ροής. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν για κάθε στήλη από δύο πειράματα OUR με και χωρίς προσθήκη ευκολοδιασπάσιμης τροφής, με σκοπό τον προσδιορισμό της ταχύτητας αποξυγόνωσης και της εποπτείας της βιομάζας, που αναπτύχθηκε για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν 7,5 μήνες και έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε. Υ. Τ.) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε. Μ. Π.).

Για κάθε σύστημα χρησιμοποιήθηκαν δύο σύριγγες εσωτερικής διαμέτρου $d=2,75$ cm. Στο κάτω μέρος της κάθε σύριγγας τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας, για να μην φράσσεται η οπή από το χώμα. Το βάρος του εδάφους, που προστέθηκε, μέσα στη κάθε στήλη ήταν 50gr. Το ύψος, το οποίο καταλάμβανε το έδαφος μέσα στη στήλη ήταν 8,5cm. Η λειτουργία των συστημάτων περιλάμβανε μία αντλία, η οποία αντλούσε με ένα λεπτό σωλήνα, από έναν ογκομετρικό κύλινδρο, το προς επεξεργασία νερό όγκου 200 mL, που περιείχε εξασθενές χρώμιο και υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD στο πρώτο σύστημα, εκ των οποίων τα 80 mg / L ήταν ελαιϊκό νάτριο και τα 20 mg / L μελάσα και 1000 mg / L στο δεύτερο, εκ των οποίων τα 800 mg / L ήταν ελαιϊκό νάτριο και τα 200 mg / L μελάσα. Το νερό έμπαινε στην πρώτη σύριγγα, περνούσε μέσα από το έδαφος και εξερχόταν από την πλαϊνή οπή. Συνέχιζε μέσω ενός σωλήνα μεγαλύτερης διαμέτρου από τον αρχικό και έμπαινε στη δεύτερη σύριγγα. Ακολουθούσε τη διαδρομή μέσα από το έδαφος και εξερχόταν από την πλαϊνή οπή για να καταλήξει, μέσω ενός σωλήνα, ίδιας διαμέτρου με εκείνο που συνέδεε τις δύο σύριγγες, πάλι πίσω στον ογκομετρικό κύλινδρο.

Για το πρώτο σύστημα στηλών πραγματοποιήθηκαν συνολικά τέσσερις κύκλοι πειραμάτων. Κατά τον πρώτο κύκλο (control) το σύστημα τροφοδοτήθηκε τέσσερις φορές μόνο με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L μέχρις ότου το έδαφος κορεστεί και ολοκληρωθεί η ικανότητά του να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο. Για τον λόγο αυτό δε λήφθηκαν μετρήσεις των λειτουργικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου. Στο δεύτερο κύκλο το σύστημα τροφοδοτήθηκε μία φορά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD και τέσσερις φορές με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L, ενώ στον τρίτο κύκλο με υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD και μία φορά με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L. Τέλος, κατά τον τέταρτο κύκλο το σύστημα τροφοδοτήθηκε ξανά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους

COD. Αντίθετα, για το δεύτερο σύστημα πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις κύκλοι πειραμάτων. Κατά τον πρώτο κύκλο (control) το σύστημα τροφοδοτήθηκε τέσσερις φορές μόνο με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L μέχρις ότου το έδαφος κορεστεί και ολοκληρωθεί η ικανότητά του να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο. Για τον λόγο αυτό στην αρχή δε λήφθηκαν μετρήσεις των λειτουργικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου. Στο δεύτερο κύκλο το σύστημα τροφοδοτήθηκε μία φορά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 1000 mg / L σε όρους COD και δύο φορές με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L. Για το συγκεκριμένο σύστημα δεν πραγματοποιήθηκε τρίτος κύκλος πειραμάτων. Τέλος, κατά τον τέταρτο κύκλο το σύστημα τροφοδοτήθηκε ξανά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 1000 mg / L σε όρους COD. Η διαφορά στο πλήθος των κύκλων ανάμεσα στα δύο πειράματα οφείλεται στο ότι στο δεύτερο σύστημα η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν πιο αργή.

Συγκρίνοντας, τα δύο συστήματα ανά κύκλο πειραμάτων, διαπιστώνεται από τις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής πως και τα δύο συστήματα λειτουργούν υπό αερόβιες συνθήκες κατά το δεύτερο κύκλο πειραμάτων. Επιπλέον, οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας των δύο συστημάτων διαφέρουν, λόγω της διαφορετικής διάρκειας του δεύτερου κύκλου πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, ο δεύτερος κύκλος του πρώτου συστήματος διήρκεσε μέχρι το τέλος Φεβρουαρίου, ενώ του δεύτερου συστήματος μέχρι τα μέσα Μαΐου, όπου η θερμοκρασία περιβάλλοντος ήταν υψηλότερη, γι' αυτό και η μέση θερμοκρασία του δεύτερου συστήματος ήταν μεγαλύτερη. Ακόμη, η διαφορά της διάρκειας του δεύτερου κύκλου πειραμάτων των δύο συστημάτων (10 περίπου εβδομάδων), καθώς και ο διαφορετικός αριθμός των επαναλήψεων της προσθήκης εξασθενούς χρωμίου οφείλεται στο γεγονός ότι στο δεύτερο σύστημα παρατηρήθηκε πιο αργή μείωση του εξασθενούς απ' ότι στο πρώτο σύστημα, παρόλο που το δεύτερο τροφοδοτούνταν με μεγαλύτερη συγκέντρωση υποστρώματος (100 mg / L το πρώτο και 1000 mg / L το δεύτερο). Σημειώνεται ότι το εξασθενές χρώμιο απομακρύνθηκε πλήρως από το πρώτο σύστημα μέχρι και τη διάρκεια της τρίτης προσθήκης και από το δεύτερο σύστημα μέχρι και τη διάρκεια της πρώτης. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί, ακόμη, πως τόσο για το πρώτο σύστημα όσο και για το δεύτερο η τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου (για το στάδιο της τέταρτης προσθήκης στο πρώτο σύστημα και το στάδιο της δεύτερης στο δεύτερο σύστημα) διατηρούνταν περίπου σταθερή για διάστημα 13 και 7 ημερών αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό, πιθανώς, σημαίνει ότι η βιομάζα που είχε αναπτυχθεί σε κάθε σύστημα είχε αναχαιτιστεί από την υψηλή συγκέντρωση του εξασθενούς και αδυνατούσε να το απομακρύνει περαιτέρω. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι παρόλο που το δεύτερο σύστημα τροφοδοτήθηκε με μεγαλύτερη συγκέντρωση υποστρώματος από το πρώτο, η συνολική μάζα εξασθενούς χρωμίου, που απομακρύνθηκε κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου πειραμάτων στο πρώτο σύστημα ήταν μεγαλύτερη απ' ότι στο δεύτερο, γεγονός που δεν ήταν αναμενόμενο. Η συγκέντρωση του COD ακολούθησε μια συνεχή φθίνουσα πορεία για το πρώτο σύστημα στη διάρκεια του δεύτερου κύκλου και του σταδίου της πρώτης προσθήκης εξασθενούς. Η καθοδική αυτή πορεία συνεχίστηκε και στο στάδιο της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς, ενώ στο στάδιο της τρίτης και τέταρτης προσθήκης, η συγκέντρωση του ολικού COD παρουσίασε μια σταθερή διακύμανση. Από την άλλη, στο δεύτερο σύστημα, παρατηρείται πολύ μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του COD τις πρώτες ημέρες του σταδίου της πρώτης προσθήκης εξασθενούς, ενώ στη συνέχεια η συγκέντρωσή του ακολουθεί μια σταθερή διακύμανση, η οποία συνεχίστηκε μέχρι το τέλος της δεύτερης προσθήκης αυτού του κύκλου στο τέλος δε της δεύτερης προσθήκης παρατηρείται μια μικρή αύξηση. Τέλος, παρατηρείται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου ήταν

μεγαλύτερος στο πρώτο σύστημα απ' ό τι στο δεύτερο, γεγονός που αποδεικνύει πως η μεγαλύτερη συγκέντρωση υποστρώματος, με την οποία τροφοδοτήθηκε το δεύτερο σύστημα, δε συνέβαλε στην αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης. Σχετικά με το ρυθμό απομάκρυνσης του ολικού COD δεν είναι εφικτή η σύγκριση των δύο συστημάτων, αφού το κάθε σύστημα τροφοδοτήθηκε με διαφορετική αρχική συγκέντρωση υποστρώματος και συνεπώς οι τιμές που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα δεν μπορούν να θεωρηθούν συγκρίσιμες.

Για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων δεν παρατίθεται σύγκριση των συστημάτων, αφού ο κύκλος αυτός πραγματοποιήθηκε μόνο για το πρώτο σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια του τρίτου κύκλου, όπου προστέθηκε υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD και εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L, από τις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής διαπιστώθηκε ότι το σύστημα λειτουργούσε υπό αερόβιες συνθήκες. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μικρή μείωση του εξασθενούς σε διάστημα 6 ημερών. Στο διάστημα αυτό καθώς και για 7 ημέρες ακόμη το ολικό COD ακολούθησε φθίνουσα πορεία. Την υπόλοιπη χρονική διάρκεια του κύκλου, το εξασθενές χρώμιο διατηρήθηκε σταθερό στα 8 mg / L περίπου κατά μέσο όρο και το ολικό COD σε τιμές από 30 – 35 mg / L. Από την παραπάνω εξέλιξη διαπιστώνεται ότι αν και η αρχική μείωση του ολικού COD είναι μεγάλη, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου διατηρούταν σταθερή κατά τη μεγαλύτερη διάρκεια του τρίτου κύκλου λειτουργίας. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να τονιστεί πως η αναμενόμενη εξέλιξη ήταν η παραπάνω κατανάλωση του υποστρώματος να συμβάλλει έμμεσα στην περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου.

Συγκρίνοντας τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων, διαπιστώθηκε και πάλι από την τιμή του διαλυμένου οξυγόνου ότι τα συστήματα λειτουργούσαν υπό αερόβιες συνθήκες. Ακόμη, διαπιστώθηκε πως στο πρώτο σύστημα η τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου μειώθηκε περισσότερο σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο λειτουργίας και λιγότερο στο δεύτερο, παρόλο που το δεύτερο σύστημα είχε τροφοδοτηθεί με λιγότερη συνολικά ποσότητα εξασθενούς και περισσότερη ποσότητα τροφής από το πρώτο. Ωστόσο, και για τα δύο συστήματα η μείωση θεωρείται μικρή, γεγονός που σημαίνει ότι η προσθήκη νέας συγκέντρωσης τροφής δε συνέβαλε πολύ στην περαιτέρω μείωση του εξασθενούς. Μάλιστα, πιθανώς να οφείλεται στο ότι η βιομάζα που είχε αναπτυχθεί σε κάθε σύστημα είχε αναχαιτιστεί από την υψηλή συγκέντρωση του εξασθενούς και αδυνατούσε να το απομακρύνει περαιτέρω. Τέλος, η συγκέντρωση του COD παρουσίασε μια αρχική μικρή αύξηση, λόγω της αραιώσης, η οποία αντικαταστάθηκε από μια συνεχή φθίνουσα πορεία τόσο στο πρώτο όσο και στο δεύτερο σύστημα σε όλη τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας. Είναι σκόπιμο να αναφερθεί πως η αναμενόμενη εξέλιξη ήταν η μεγαλύτερη κατανάλωση της τροφής να επιφέρει και μεγαλύτερη απομάκρυνση του εξασθενούς, κάτι που δε συνέβη στην προκειμένη περίπτωση. Τέλος, σχετικά με το ρυθμό απομάκρυνσης του ολικού COD δεν ήταν εφικτή η σύγκριση των δύο συστημάτων, αφού το κάθε σύστημα τροφοδοτήθηκε με διαφορετική αρχική συγκέντρωση υποστρώματος και συνεπώς οι τιμές που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα δεν μπορούν να θεωρηθούν συγκρίσιμες.

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων προέκυψαν ορισμένα συμπεράσματα. Ειδικότερα, η μεγάλη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου πρακτικά πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων τόσο στο πρώτο όσο και στο δεύτερο σύστημα στηλών, ενώ στους επόμενους κύκλους η μείωση ήταν πολύ μικρή. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην αναχαιτίση της βιομάζας που είχε αναπτυχθεί, λόγω της μεγάλης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου. Ακόμη, το

δεύτερο σύστημα, αν και τροφοδοτήθηκε με μεγαλύτερη συγκέντρωση υποστρώματος σε σχέση με το πρώτο σύστημα και παρουσίασε μεγάλη μείωση του ολικού COD, εμφάνισε πιο αργή συνολική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Κατά συνέπεια, πιθανώς να υπάρχει μια μέγιστη βέλτιστη συγκέντρωση υποστρώματος, με την οποία θα πρέπει να τροφοδοτούνται τα συστήματα, έτσι ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Η παραπάνω διαπίστωση προκύπτει από το γεγονός ότι μια μικρή σχετικά συγκέντρωση υποστρώματος (100 mg / L) συνέβαλε περισσότερο στην απομάκρυνση μίας μεγάλης (αθροιστικά) ποσότητας εξασθενούς χρωμίου σε σύντομο χρονικό διάστημα, απ' ό,τι μια πολύ μεγάλη συγκέντρωση υποστρώματος (1000 mg / L). Επιπλέον, από τα πειράματα προσδιορισμού της ταχύτητας αποξυγόνωσης διαπιστώθηκε πως οι τιμές του OUR ήταν πολύ μικρές (ενδογενής αναπνοή) και στα δύο συστήματα, γεγονός που αποδεικνύει είτε πως η δραστηριότητα των μικροοργανισμών έχει αναχαιτιστεί, εξαιτίας της προσθήκης μεγάλης συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου είτε δεν είχε αναπτυχθεί καθόλου βιομάζα. Βέβαια, η δεύτερη περίπτωση δε συνάδει με την εξέλιξη που παρουσίασαν τα δύο συστήματα, αφού απομακρύνθηκε μεγάλη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου, όταν πραγματοποιήθηκε προσθήκη υποστρώματος. Τέλος, δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας του εδάφους, ακόμη και στην περίπτωση του δεύτερου συστήματος στηλών, το οποίο τροφοδοτήθηκε με υψηλότερη συγκέντρωση τροφής απ' ό,τι το πρώτο.

ABSTRACT

The chromium is found in nature under two main shapes, the trivalent, which comes from natural processes and the hexavalent, which comes from human processes. Hexavalent chromium, when found on high concentrations, may be dangerous for our health. In order to remove it, biological methods were practiced, since they are less expensive than the physicochemical ones.

High concentrations of hexavalent chromium are detected in superficial and underground water of Asopos, fact that causes particular concern. In the context of facing this problem, the master thesis deals with the in situ restoration enhancing the physical attenuation of hexavalent chromium by adding food. More specifically, the possibility of applying an in situ biological consolidation and reinforcement of the existing microbial community by adding substrate was examined. The application was realized using two columns in series streaming. Moreover, two OUR experiments were performed for each column, with and without adding easily degradable food, in order to determine the speed deoxygenation and supervision of biomass, developed for the removal of hexavalent chromium. The total duration of the experiments was 7,5 months and took place in the Sanitary Engineering Laboratory of School of Civil Engineering at National Technical University of Athens (N.T.U.A.).

For each system, two syringes with inside diameter $d = 2,75$ cm were used. At the bottom of each syringe glass wool was placed so as the hole remains unblocked by the soil. The weight of inserted soil inside each column was 50 gr. The height occupied by the territory in the column was 8,5 cm. The operation of the systems included a pump which drew with a thin tube from a measuring cylinder the treated water volume of 200 mL containing hexavalent chromium and concentration substrate 100 mg / L in terms of COD in the first system, of which 80 mg / L was sodium oleate and 20 mg / L molasses, and 1000 mg / L in the second, of which 800 mg / L was sodium oleate and 20 mg / L molasses. The water entering the first syringe, passed through the soil and exiting the side hole. It was going through a pipe of larger diameter than the first and was entering the second syringe. It was following the path through the ground and exiting from the side hole to come through a pipe of the same diameter as that linking the two syringes, back in the measuring cylinder. For the first system a total of four cycles of experiments were performed. During the first cycle (control), the system was fed four times only with hexavalent chromium with concentration of 10 mg / L until the soil is saturated and its ability to remove the hexavalent chromium is completed. Therefore, there were no measurements of operating parameters obtained during this cycle. During the second cycle, the system was fed once with substrate with concentration 100 mg / L in terms of COD and four times with hexavalent chromium with concentration 10 mg / L, while in the third cycle with substrate with concentration 100 mg / L in terms of COD and once with hexavalent chromium with concentration 10 mg / L. Finally, in the fourth cycle, the system was fed again with substrate with concentration 100 mg / L in terms of COD. Conversely, for the second system, a total of three rounds of experiments were taken place. During the first cycle (control), the system was fed four times only with hexavalent chromium with concentration of 10 mg / L until the soil is saturated and its ability to remove the hexavalent chromium is completed. Therefore, there were no measurements of operating parameters obtained during this cycle. In the second cycle, the system was fed once with substrate with concentration 1000 mg / L in terms of COD and twice with hexavalent chromium with concentration of 10 mg / L. For this system a third testing cycle was not carried out. Finally, during the fourth cycle, the system was fed

again with substrate with concentration of 1000 mg / L in terms of COD. The difference in the number of cycles between the two experiments is due to the fact that for the second system, the removal of hexavalent chromium was slower.

Comparing the systems per cycle of experiments, it is detected by the dissolved oxygen values and redox potential that both systems operate aerobically during the second cycle. Moreover, the average prices of the two systems differ in temperature, due to the different duration of the second cycle of experiments. More specifically, the second cycle of the first system lasted until the end of February, while the second system until mid-May, where the ambient temperature was higher, and this is the reason why the average temperature of the second system was higher. Furthermore, the difference in the duration of the second cycle of experiments of both systems (approximately 10 weeks), and the different number of repeats of the addition of hexavalent chromium is due to the fact that in the second system, slower reduction of hexavalent than in the first system was observed, although the latter was fed with higher substrate concentration (100 mg / L the first and 1000 mg / L the second). Note that the hexavalent chromium was completely removed from the first system up during the third addition and from the second system until the duration of the first. It is necessary to mention, additionally, that for the first and the second system the value of the concentration of hexavalent chromium (on the stage of the fourth addition to the first system and of the second to the second system) was maintained approximately constant for a period of 13 and 7 days respectively. This probably means that the biomass which was grown in each system was halted by the high concentration of the hexavalent and it was unable to further remove it. Moreover, it appears that although the second system was fed by higher substrate concentration than the first, the total mass of hexavalent chromium, which is removed during this testing cycle at the first system was greater than in the second, which was not expected. The concentration of COD followed a continuous downward trend for the first system in the second cycle and in the stage of the first addition of hexavalent. This downward trend continued in the second stage of hexavalent addition, while in the third and fourth step of adding, the concentration of total COD showed a constant fluctuation. On the other hand, in the second system, there is a very large reduction of the concentration of COD in the first days of the stage of the first addition of hexavalent; then the concentration follows a constant variation and at the end of the second addition a slight increase is observed, at the end though of the second addition a slight increase is observed. Finally, it is observed that the removal rate of hexavalent chromium during the second cycle was greater in the first system than in the second, which shows that the greatest concentration of substrate in which the second system was fed did not contribute to the increase of the rate removal. Concerning the rate of removal of total COD, it is not possible to compare the two systems, since each system was fed with different initial substrate concentration and thus the values in the table above may not be considered comparable.

For the third cycle of experiments, there is not a comparison of systems, since the cycle is performed only for the first system. More specifically, during the third cycle, where we added substrate with concentration of 100 mg / L in terms of COD and hexavalent chromium with concentration of 10 mg / L, it was found by the dissolved oxygen values and the redox potential that the system was operating under aerobic conditions. Moreover, a slight reduction of hexavalent was noticed over six days. During this period and for seven days more, the total COD followed a declining pace. The rest period of the cycle, the hexavalent chromium was kept constant at 8 mg / L as an average and the total COD at rates from 30 - 35 mg / L. From the above trend, it

is found that although the initial decrease of the total COD is large, the concentration of hexavalent chromium was maintained constant during the larger duration of the third cycle. However, it is necessary to emphasize that what we expected was the above consumption of the substrate to contribute indirectly to further reduction of the concentration of hexavalent chromium.

Comparing the fourth round of experiments, it was found again by the value of dissolved oxygen that the systems were operating under aerobic conditions. Furthermore, it was found that in the first system the value of the concentration of the hexavalent chromium was reduced more than in the previous operating cycle and less in the second, even though the second system was fed with less total amount of hexavalent and more amount of feed from the first. However, the reduction is considered low for both systems, which means that the addition of a new concentration of food did not contribute much to the further reduction of hexavalent. This is happening probably due to the fact that the biomass which was grown in each system was halted by the high concentration of the hexavalent and it was unable to further remove it. Last but not least, the concentration of COD showed an initial slight increase due to the dilution, which was replaced by a continuous decline in both first and second system throughout the operating cycle. It should be noted that what we expected was that the greater consumption of food can lead to higher removal of hexavalent, something that did not happen in this case. Finally, on the rate of removal of total COD, it was not possible to compare the two systems, since each system was fed with different initial substrate concentration and thus the values in the table above may not be considered comparable.

After the completion of the experiments, a number of conclusions was revealed. In particular, the great removal of hexavalent chromium practically took place during the second cycle of experiments both in the first and second system of columns, while in the subsequent cycles the reduction was very small. This is probably due to the inhibition of biomass which was developed because of the large addition of hexavalent chromium. The second system, although fed with higher substrate concentration with respect to the first system and showed a large decrease of the total COD, exhibited slower overall removal of hexavalent chromium. Consequently, there may be a maximum optimum substrate concentration, with which the systems must be powered in order to achieve the desired results. The above consequence comes from the fact that a relatively small substrate concentration (100 mg / L) further contributed to the removal of a large (cumulatively) quantity of hexavalent chromium in a short time, than a very high substrate concentration (1000 mg / L). Furthermore, the deoxygenation rate determining experiments found that the prices of OUR were very small (endogenous respiration) in both systems, which demonstrates either that the activity of microorganisms has been halted due to the addition of high concentration of hexavalent chromium or biomass had not been developed at all. The second case, though, is not consistent with the trend presented by the two systems, since a large amount of hexavalent chromium was removed, when the addition of substrate was performed. Finally, no significant reduction of the hydraulic conductivity of the soil was noticed, even in the case of the second system of columns, which was fed at a higher feed concentration than the first.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	11
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: ΧΡΩΜΙΟ & ΦΥΣΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	16
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	16
1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	16
1.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	17
1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	18
1.5 ΙΣΟΤΟΠΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ & ΧΡΩΜΙΟΥ	18
1.6 ΟΙ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	19
1.6.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ ΧΡΩΜΙΟ Cr(0).....	20
1.6.2 ΔΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr+2 ή Cr(II).....	20
1.6.3 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr+3 ή Cr(III).....	20
1.6.4 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(VI).....	24
1.6.5 ΤΕΤΡΑΣΘΕΝΕΣ Cr(IV) ΚΑΙ ΠΕΝΤΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(V).....	22
1.7 ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΣΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	22
1.7.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	22
1.7.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	23
1.8 ΟΡΥΚΤΑ ΧΡΩΜΙΟΥ	24
1.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ & ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	27
1.9.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ.....	27
1.9.2 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ	27
1.9.3 ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΛΗ	27
1.9.4 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΟ ΞΥΛΟΥ.....	28
1.9.5 ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ	28
1.9.6 ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑ.....	28
1.10 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	28
1.10.1 ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	28
1.10.2 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	29
1.10.3 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΕΔΑΦΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	31
1.10.4 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	33
1.10.5 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ.....	33
1.11 ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	34
1.11.1 ΤΟ ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ ΩΣ ΒΑΣΙΚΟ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΟ	34
1.11.2 ΟΙ ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	34
1.11.2.1 ΟΦΘΑΛΜΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	35
1.11.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ	35
1.11.2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΟ.....	36
1.11.2.4 ΓΑΣΤΡΕΝΤΕΡΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	36
1.11.2.5 ΑΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	36
1.11.2.6 ΝΕΦΡΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ.....	37

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.11.2.7 ΗΠΑΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	37
1.11.2.8 ΑΝΑΠΤΥΞΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	37
1.11.2.9 ΠΑΙΔΙΚΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ	37
1.11.2.10 ΠΛΗΘΥΣΜΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ ΕΠΙΡΡΕΠΕΙΣ	38
1.11.2.11 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟ DNA	38
1.11.2.12 ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΚΑΡΚΙΝΟΣ	39
1.12 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ – ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ	39
1.12.1 ΑΝΤΙΦΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΟΙΝΟΤΙΚΗΣ & ΕΘΝΙΚΗΣ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑΣ	41
1.12.1.1 1η ΑΝΤΙΦΑΣΗ	41
1.12.1.2 2η ΑΝΤΙΦΑΣΗ	42
1.12.1.3 3η ΑΝΤΙΦΑΣΗ	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ	43
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	43
2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	43
2.2.1 ΡΟΦΗΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΥΛΙΚΑ	43
2.2.1.1 ΡΟΦΗΣΗ – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ – ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	43
2.2.1.2 ΡΟΦΗΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	44
2.2.1.3 ΡΟΦΗΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	44
2.2.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ	47
2.2.3 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ & ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ	48
2.2.3.1 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ	48
2.2.3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ	49
2.2.4 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ	50
2.2.4.1 ΦΥΣΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ	50
2.2.4.2 ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ	50
2.2.4.3 ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ H ₂ O ₂ & ΜΕ ΟΞΥ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ	51
2.2.5 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ	51
2.2.6 ΔΙΗΘΗΣΗ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ & ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗ ΟΣΜΩΣΗ	52
2.2.7 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	52
2.2.8 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗ	53
2.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	54
2.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	54
2.4.1 ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ	55
2.4.2 ΒΙΟΡΡΟΦΗΣΗ / ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	55
2.4.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ	56

2.4.4 ΒΙΟ-ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ.....	57
2.4.5 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ	58
2.5 ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΕΠΑΓΟΜΕΝΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΥΓΡΩΝ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	59
2.6 ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΕΠΙΤΟΠΟΥ ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	60
2.6.1 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΒΙΟΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΒΙΟΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΟΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ nZVI ΚΑΙ ΤΥΡΟΓΑΛΟΥ	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: Η ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	64
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	64
3.2 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ & ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	64
3.3 ΑΣΩΠΟΣ.....	65
3.3.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ & ΥΔΡΟΓΡΑΦΙΑ.....	65
3.3.2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ.....	68
3.3.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΓΗΣ.....	69
3.3.4 ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	69
3.3.5 ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	70
3.3.6 ΣΩΣΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΒΙ. ΠΕ.	70
3.3.7 ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΑΣΩΠΟΥ	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ & ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ..	73
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	73
4.2 ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	73
4.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ	74
4.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ	74
4.3.1.1 1ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ.....	74
4.3.1.2 2ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ.....	75
4.3.2 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ	76
4.3.2.1 ΝΕΡΟ.....	76
4.3.2.2 ΕΔΑΦΟΣ	78
4.3.2.3 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ	80
4.3.2.4 1ο ΕΙΔΟΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ: ΜΕΛΑΣΑ	80
4.3.2.4.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ.....	80
4.3.2.4.2 ΒΑΣΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.....	81
4.3.2.4.3 ΟΙ ΙΔΙΩΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΣΑΣ	82
4.3.2.4.4 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΛΑΣΑΣ	83
4.3.2.4.5 ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΛΑΣΑΣ ΖΑΧΑΡΟΤΕΥΤΛΩΝ & ΖΑΧΑΡΟΚΑΛΑΜΟΥ	84
4.3.2.4.6 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΕΛΑΣΑΣ.....	84
4.3.2.4.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΕΛΑΣΑΣ ΣΕ ΚΑΘΕ ΣΥΣΤΗΜΑ.....	86
4.3.2.5 2ο ΕΙΔΟΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ: ΕΛΑΪΚΟ ΝΑΤΡΙΟ	86

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

4.3.2.5.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ.....	86
4.3.2.5.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΕΛΑΪΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ	87
4.3.2.5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΕΛΑΪΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΣΕ ΚΑΘΕ ΣΥΣΤΗΜΑ	88
4.3.3 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	89
4.3.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ	89
4.3.4.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (REDOX) ..	89
4.3.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO).....	90
4.3.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T).....	91
4.3.4.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VSS) ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ OUR.....	91
4.3.4.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)	92
4.3.4.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	92
4.3.4.5.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD	93
4.3.4.5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ COD ΤΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ.....	94
4.3.4.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (Cr(VI)).....	94
4.3.4.7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ (OUR)	96
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	98
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	98
5.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΩΝ	98
5.2.1 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ 1ου ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΗΛΩΝ ...	98
5.2.1.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ (T, pH, DO, REDOX) ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	99
5.2.1.2 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	99
5.2.1.2.1 2ος ΚΥΚΛΟΣ.....	99
5.2.1.2.2 3ος ΚΥΚΛΟΣ.....	103
5.2.1.2.3 4ος ΚΥΚΛΟΣ.....	105
5.2.1.2.4 ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΚΥΚΛΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	106
5.2.1.3 ΡΥΘΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	107
5.2.1.3.1 2ος ΚΥΚΛΟΣ.....	107
5.2.1.3.2 3ος ΚΥΚΛΟΣ.....	108
5.2.1.3.3 4ος ΚΥΚΛΟΣ.....	108
5.2.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ 2ου ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΗΛΩΝ ..	108
5.2.2.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ (T, pH, DO, REDOX) ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	109

5.2.2.2 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	109
5.2.2.2.1 2ος ΚΥΚΛΟΣ.....	109
5.2.2.2.2 3ος ΚΥΚΛΟΣ.....	111
5.2.2.2.3 4ος ΚΥΚΛΟΣ.....	111
5.2.2.2.4 ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΚΥΚΛΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	112
5.2.2.3 ΡΥΘΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	114
5.2.2.3.1 2ος ΚΥΚΛΟΣ.....	114
5.2.2.3.2 4ος ΚΥΚΛΟΣ.....	114
5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ (OUR)	114
5.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ 1ου ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΗΛΩΝ	114
5.3.1.1 1η ΣΤΗΛΗ.....	114
5.3.1.2 2η ΣΤΗΛΗ.....	115
5.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ 2ου ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΗΛΩΝ	116
5.3.2.1 1η ΣΤΗΛΗ.....	116
5.3.2.2 2η ΣΤΗΛΗ.....	116
5.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ ΣΕ CONTROL ΣΥΣΤΗΜΑ.....	116
5.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΓΚΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟ ΒΑΡΟΣ & ΤΟΝ ΟΓΚΟ ΤΟΥ ΙΖΗΜΑΤΟΣ.....	117
5.4.1 1ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ	117
5.4.1.1 Α΄ ΦΑΣΗ.....	117
5.4.1.2 Β΄ ΦΑΣΗ	117
5.4.2 2ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ	117
5.4.2.1 Α΄ ΦΑΣΗ.....	117
5.4.2.2 Β΄ ΦΑΣΗ	118
5.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΠΟΥ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΘΗΚΕ ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟ ΒΑΡΟΣ ΤΟΥ ΙΖΗΜΑΤΟΣ	118
5.5.1 1ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ	118
5.5.1.1 Α΄ ΦΑΣΗ.....	118
5.5.1.2 Β΄ ΦΑΣΗ	118
5.5.2 2ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ	119
5.5.2.1 Α΄ ΦΑΣΗ.....	119
5.5.2.2 Β΄ ΦΑΣΗ	119
5.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ.....	119
5.6.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ	119

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

5.6.1.1 2ος ΚΥΚΛΟΣ	119
5.6.1.2 3ος ΚΥΚΛΟΣ	122
5.6.1.3 4ος ΚΥΚΛΟΣ	122
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	124
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	126
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	126
ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	131
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	133
ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ - ΟΔΗΓΙΕΣ	135

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΑΡΙΘΜΗΣΗ	ΤΙΤΛΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ
1.1	Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου	18
1.2	Αριθμοί Οξειδωσης Χρωμίου και Χαρακτηριστικές Ενώσεις	19
1.3	Τα ορυκτά του εξασθενούς χρωμίου	26
1.4	Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον	29
1.5	Επίπεδα χρωμίου σε τρόφιμα και ποτά (EPA, 1985)	34
1.6	Οδηγίες – Κανονισμοί – ΚΥΑ για το ολικό χρώμιο	40
2.1	Ορυκτά που περιέχουν δισθενή σίδηρο, πυριτικά, οξείδια, σουλφίδια	48
2.2	Μικροοργανισμοί που απομακρύνουν το χρώμιο υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες	57
4.1	Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων ανά θέση δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου (9/1/2007)	77
4.2	Διαφορές στη σύσταση μελάσας από ζαχαροκάλαμα και τεύτλα	84
4.3	Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων	89
4.4	Αντιστοίχιση τιμών ΟΡΙΠ με επικρατούσες συνθήκες	90
5.1	Μέγιστες, ελάχιστες και μέσες τιμές της θερμοκρασίας, του pH, του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής ανά κύκλο πειραμάτων του πρώτου συστήματος	99
5.2	Μέγιστες, ελάχιστες και μέσες τιμές της θερμοκρασίας, του pH, του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής ανά κύκλο πειραμάτων του δεύτερου συστήματος	109
5.3	Μετρήσεις και προσδιορισμός της ταχύτητας αποξυγόνωσης χωρίς την παρουσία οξικού οξέος για τη βιομάζα της πρώτης στήλης του πρώτου συστήματος	115
5.4	Μετρήσεις και προσδιορισμός της ταχύτητας αποξυγόνωσης με την παρουσία οξικού οξέος για τη βιομάζα της πρώτης στήλης του πρώτου συστήματος	115
5.5	Ταχύτητα αποξυγόνωσης της κάθε στήλης του κάθε συστήματος και του control με και χωρίς την προσθήκη οξικού οξέος	116
5.6	Λειτουργικά χαρακτηριστικά του δεύτερου κύκλου του κάθε συστήματος	120
5.7	Λειτουργικά χαρακτηριστικά του τέταρτου κύκλου του κάθε συστήματος	122

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΑΡΙΘΜΗΣΗ	ΤΙΤΛΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ
1.1	Διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής	20
1.2	Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H ₂ O και των OH-	22
1.3	Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) 1*10 ⁻⁶ M και σε εύρος pH 1 έως 14	24
4.1	Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου	96
5.1	Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της πρώτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα	100
5.2	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της πρώτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα	100
5.3	Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα	101
5.4	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα	101
5.5	Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της τρίτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα	102
5.6	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της τρίτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα	102
5.7	Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της τέταρτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα	103
5.8	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της τέταρτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα	103
5.9	Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του τρίτου κύκλου πειραμάτων στο πρώτο σύστημα	104
5.10	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του τρίτου κύκλου πειραμάτων στο πρώτο σύστημα	104
5.11	Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων στο πρώτο σύστημα	105
5.12	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων στο πρώτο	105

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

	σύστημα	
5.13	Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου πειραμάτων του πρώτου συστήματος	106
5.14	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου πειραμάτων του πρώτου συστήματος	107
5.15	Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της πρώτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο δεύτερο σύστημα	110
5.16	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της πρώτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο δεύτερο σύστημα	110
5.17	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο δεύτερο σύστημα	111
5.18	Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων στο δεύτερο σύστημα	112
5.19	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων στο δεύτερο σύστημα	112
5.20	Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου πειραμάτων του δεύτερου συστήματος	113
5.21	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου πειραμάτων του δεύτερου συστήματος	113

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΑΡΙΘΜΗΣΗ	ΤΙΤΛΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ
1.1	Το χρώμιο ως χημικό στοιχείο	17
1.2	Διάφορες ενώσεις του χρωμίου	18
1.3	Ένυδρο χλωριούχο χρώμιο $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ στα αριστερά και άνυδρο χλωριούχο χρώμιο (CrCl_3) στα δεξιά	21
1.4	Τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3)	21
1.5	Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)	22
1.6	Χρωμικό ανιόν (αριστερά) και διχρωμικό ανιόν (δεξιά)	23
1.7	Απεικόνιση χρωμίτη ($\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$)	25
1.8	Απεικόνιση του κροκοίτη (PbCrO_4)	26
1.9	Συλλογή από διάφορα μηχανικά εξαρτήματα με προστατευτική επίστρωση χρωμικού ψευδαργύρου	27
1.10	Cr_2O_3 ως πράσινο πιγμέντο	28
1.11	Ο κύκλος του χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον	30
1.12	Χάρτης των περιοχών δειγματοληψίας και μετρώνται Cr (VI) τα επίπεδα συγκέντρωσης	31
1.13	Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου	32
1.14	Χάρτης με την κατανομή των οφιολιθικών και υπερβασικών πετρωμάτων στην Ελλάδα σύμφωνα με το ΙΓΜΕ	33
1.15	Συνοπτικός πιθανός μηχανισμός δράσης βιοχημικής δράσης του Cr(VI)	39
3.1	Συγκεντρώσεις Χρωμίου στο επιφανειακό έδαφος στην Ευρώπη	64
3.2	Εύρος ολικού χρωμίου ανά Υδατικό Διαμέρισμα	65
3.3	Γεωμορφολογικός χάρτης της λεκάνης του Ασωπού	67
3.4	Οι κλίσεις του αναγλύφου	67
3.5	Το υδρογραφικό δίκτυο της λεκάνης του Ασωπού	68
3.6	Η κατανομή των χρήσεων γης	69
4.1	Η περιοχή του Σχηματαρίου	73
4.2	Σημείο δειγματοληψίας	73
4.3	Σημείο δειγματοληψίας	74
4.4	Πρώτο σύστημα στηλών	75
4.5	Αντλία	75
4.6	Δεύτερο σύστημα στηλών	76
4.7	Αριστερά εικονίζεται το κόσκινο διαμέτρου 2mm και στο κέντρο και δεξιά η διαδικασία της κοσκίνησης	79
4.8	Μέτρηση βάρους εδάφους για την τροφοδότηση των συριγγών	79
4.9	Τροφοδότηση των συριγγών με έδαφος βάρους 50 gr	79
4.10	Αριστερά εικονίζεται το εξασθενές χρώμιο και δεξιά το διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	80
4.11	Αριστερά εικονίζεται η μελάσα, στο κέντρο η προσθήκη ποσότητας μελάσας στο ποτήρι ζέσεως και δεξιά η μετρημένη ποσότητα μελάσας για την παρασκευή του διαλύματος	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

4.12	Αριστερά εικονίζεται το θερμό απιονισμένο νερό και δεξιά η ανάδευση του διαλύματος	85
4.13	Διάλυμα μελάσας συγκέντρωσης 1000 mg/L και 10000 mg/L αντίστοιχα	86
4.14	Στοιχειομετρική απεικόνιση ελαϊκού νατρίου	87
4.15	Αριστερά εικονίζεται το διάλυμα καυστικού νατρίου και δεξιά το διάλυμα ελαϊκού οξέος	88
4.16	Αριστερά εικονίζεται η συσκευή υπερήχων και δεξιά το διάλυμα ελαϊκού νατρίου	88
4.17	Συσκευή μέτρησης Redox	90
4.18	Συσκευή μέτρησης DO μοντέλο Oxi 3301 της WTW	91
4.19	Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW	91
4.20	Ζύγιση του ξηρού ιζήματος	92
4.21	Αριστερά εικονίζονται φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 314 με εύρος τιμών από 15 έως 150 mg / L και δεξιά φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 514 με εύρος τιμών 100 έως 1500 mg / L	93
4.22	Αριστερά εικονίζεται ο χωνευτής για φιαλίδια COD και δεξιά το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800	93
4.23	Αριστερά και στο κέντρο εικονίζονται αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών 0,03 – 1 mg / L και δεξιά η ειδική κυψελίδα	95
4.24	Αριστερά εικονίζονται τα φίλτρα με πόρους, στο κέντρο η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού και δεξιά το πλαστικό μπουκαλάκι 50 mL	95
4.25	Αριστερά εικονίζονται τα stock διαλύματα N 5000 mg / L και P 2000 mg / L, στο κέντρο το stock διάλυμα οξικού οξέος 10 gr / L και δεξιά ο περιέκτης με το διάλυμα βιομάζας	97
4.26	Αριστερά εικονίζεται η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου και δεξιά ο αναδευτήρας Velp ARE	97

ΕΙΣΑΓΩΓΗ**ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:**

Στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πολλές αναφορές σε εφαρμογές επιτόπου βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υπόγεια ύδατα. Σκοπός της παρούσας Μεταπτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση της βιολογικής απομάκρυνσης μεγάλης συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια ύδατα. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δύο παράλληλα συστήματα με 2 στήλες σε σειρά συνεχούς ροής, τα οποία προσομοίωναν την επιτόπου αποκατάσταση του υπόγειου υδροφορέα. Τα συστήματα αυτά λειτούργησαν σε υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος και εξασθενούς χρωμίου. Στόχος ήταν η μελέτη του κάθε συστήματος ως προς **την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από την υγρή φάση με τη βοήθεια της βιομάζας που αναπτύχθηκε.**

ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:

Στο Πρώτο Κεφάλαιο περιγράφεται η παρουσία του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον, αναλύονται οι μορφές του και εξετάζονται τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του. Επιπλέον, γίνεται αναφορά στην προέλευση του χρωμίου στη φύση και στην τοξικότητα των διάφορων μορφών του στον ανθρώπινο οργανισμό. Τέλος, παρατίθενται οι εθνικοί και ευρωπαϊκοί νόμοι που διέπουν την παρουσία του.

Στο Δεύτερο Κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται οι κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια νερά και περιγράφονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων.

Στο Τρίτο Κεφάλαιο περιγράφεται η περιοχή μελέτης, η λεκάνη του Ασωπού ποταμού, το σημείο δειγματοληψίας και γίνεται μια σύντομη ανασκόπηση των προβλημάτων ρύπανσης, που αντιμετωπίζει η περιοχή από εξασθενές χρώμιο.

Στο Τέταρτο Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα δύο συστήματα, που μελετήθηκαν και περιγράφεται το πειραματικό πρωτόκολλο λειτουργίας τους. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι που έλαβαν χώρα για την παρακολούθηση των συστημάτων.

Στο Πέμπτο Κεφάλαιο παρατίθενται αναλυτικά και σχολιάζονται τα αποτελέσματα, που προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις σχετικά με την έκλυση του εξασθενούς χρωμίου και τους παράγοντες που την επηρεάζουν. Επιπλέον, συγκρίνονται τα αποτελέσματα σχετικά με τη λειτουργία και την απόδοση των δύο συστημάτων ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Στο Έκτο Κεφάλαιο συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με τη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου και προτείνονται δράσεις για μελλοντική διερεύνηση.

Στο Έβδομο Κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βιβλιογραφικές αναφορές που αξιοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: ΧΡΩΜΙΟ & ΦΥΣΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Σε αυτό το κεφάλαιο κρίνεται σκόπιμο να γίνει μια εκτενής αναφορά στο χρώμιο και μια προσπάθεια προσέγγισης όλων των θεμάτων που αφορούν την παρούσα Μεταπτυχιακή εργασία. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται μια ιστορική αναδρομή για το χρώμιο, αναλύονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, τα ισότοπά του, τα ορυκτά του, οι οξειδωτικές του καταστάσεις και η οξειδοαναγωγική του συμπεριφορά. Στη συνέχεια γίνονται αναφορές σχετικά με την παρουσία του χρωμίου στο περιβάλλον, τις χρήσεις του και τις επιπτώσεις του στην υγεία του ανθρώπου. Τέλος, παρουσιάζονται οι νόμοι που το διέπουν σε εθνικό, ευρωπαϊκό και παγκόσμιο επίπεδο.

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η χρήση του χρωμίου ξεκινά από τον 3^ο αιώνα π. Χ., κατά τον οποίο, σύμφωνα με τους αρχαιολόγους, οι Κινέζοι χρησιμοποιούσαν οξειδία του χρωμίου ως υλικό επικάλυψης των όπλων τους με στόχο την προστασία του σιδήρου, που ήταν το κύριο υλικό και την αύξηση της αντοχής τους. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι τα όπλα που ήταν θαμμένα για πάνω από 2000 χρόνια δεν παρουσίασαν κανένα ίχνος διάβρωσης ακριβώς λόγω αυτής της επικάλυψης που είχαν.

Το 1761 στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη ανακαλύφθηκε ένα πορτοκαλί-κόκκινο ορυκτό, από τον Johann Gottlob Lehmann, το οποίο ονομάστηκε «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας». Αρχικά, αναγνωρίστηκε ως ένωση μολύβδου με βασικά συστατικά το σελήνιο και το σίδηρο, όμως στην πορεία επανεξετάστηκε και το μέταλλευμα τελικά ήταν κροκοΐτης (χρωμικός μόλυβδος) με χημικό τύπο $PbCrO_4$ (Testa and Jacobs, 2004). Το 1770, ο Peter Simon Pallas σε συνεργασία με τον Lehmann ανακάλυψαν πως από το ορυκτό αυτό μπορούσαν να παρασκευάσουν με κονιορτοποίηση μια φωτεινή κίτρινη χρωστική ουσία. Έτσι, η χρήση του κόκκινου μολύβδου της Σιβηρίας χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως χρωστική ουσία.

Έπειτα από κάποια χρόνια, το 1797 ο Γάλλος χημικός Louis-Nicolas Vauquelin παρήγαγε για πρώτη φορά οξείδιο του χρωμίου (CrO_3), αναμειγνύοντας κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ. Αυτή η νέα ένωση ονομάστηκε Χρώμιο (chromium) και πήρε το όνομα του από την ελληνική λέξη «χρώμα» καθώς έχει πολλές πολύχρωμες ενώσεις. Ένα χρόνο αργότερα (1798) ο Vauquelin απομόνωσε το χρώμιο σε μεταλλική μορφή χρησιμοποιώντας τη θερμότητα (θερμαίνοντας το οξείδιο). Επιπλέον, εντόπισε ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους και συγκεκριμένα σε ρουμπίνια και σε σμαράγδια. Το 1799, ο Γερμανός χημικός Tassaert διαπίστωσε ότι το χρώμιο βρίσκεται σε ένα μέταλλευμα που σήμερα γνωρίζουμε ως χρωμίτη ($FeCr_2O_4$).

Από το 1800 το χρώμιο άρχισε να χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό για μπογιές και χρώματα, λόγω της χρωστικής του ικανότητας καθώς και σε διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες (παραγωγή πυρίμαχων υλικών, στη βυρσοδεψία κ.α), ενώ από το 1920 χρησιμοποιήθηκε στις επιμεταλλώσεις. Καινοτομία, ωστόσο, θεωρείται η χρήση του ως συστατικό στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, λόγω της υψηλής αντίστασης του στη διάβρωση αλλά και της σκληρότητάς του. Σήμερα το 85% της χρήσης του χρωμίου αποτελούν τα μεταλλικά κράματα χρωμίου, ενώ το

15% χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και σε διάφορες φαρμακευτικές αγωγές.

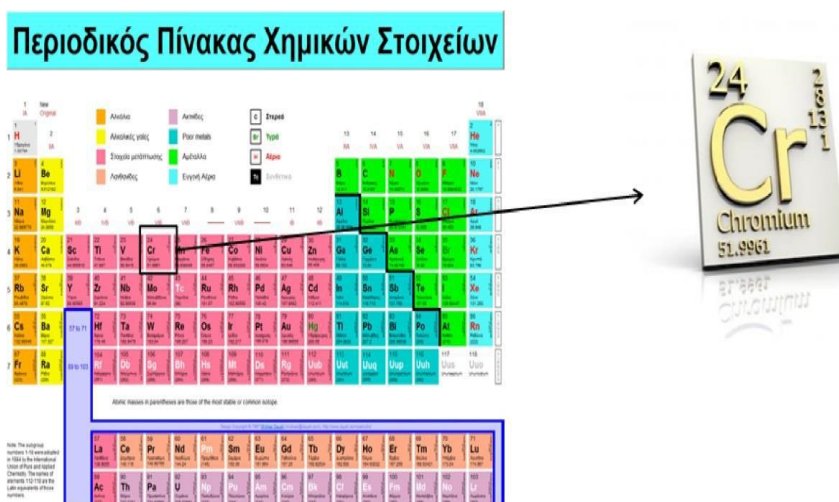
Η Ελλάδα είναι ίσως η μοναδική χώρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης με σημαντικές ποσότητες σε εκμεταλλεύσιμα αποθέματα χρωμίτη στο υπέδαφος της, γεγονός που επιβεβαιώθηκε κατόπιν εφαρμογής αρκετών γεωλογικών μελετών. Σήμερα, εκμετάλλευση χρωμίτη υπάρχει στα Φάρσαλα, στο Σουφλί, στο Δομοκό, στη Χαλκιδική και στην Κοζάνη. Τα πιο πολλά κοιτάσματα είναι στο Μπούρινο Κοζάνης και χρησιμοποιούνται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα.

1.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο (Cr) είναι το πρώτο στοιχείο της έκτης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 24 (Εικόνα 1.1). Πρόκειται για ένα πολύ σκληρό και γυαλιστερό αργυρόλευκο μέταλλο, άχρωμο, άγευστο, ελατό και εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση. Το χρώμιο πήρε το όνομά του από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή σχηματίζει πολλές πολύχρωμες ενώσεις, οι οποίες καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)). Οι ενώσεις αυτές είναι κυρίως με το οξυγόνο και οι περισσότερες περιέχουν το ορυκτό χρωμίτη (FeCr_2O_3 ή FeCr_2O_4), αλλά και προσμίξεις οξειδίων άλλων στοιχείων, όπως είναι το μαγνήσιο, το αργίλιο και το πυρίτιο, με συνέπεια τα πλουσιότερα σε χρώμιο απ' αυτά να είναι περιεκτικότητας 42-56% σε Cr_2O_3 (Εικόνα 1.2).

Το χρώμιο είναι το 21^ο στοιχείο σε αφθονία στο φλοιό της γης με έσο όρο συγκέντρωσης τα 100 ppm. Το εύρος των τιμών του στο έδαφος είναι 1 – 3000 mg / kg, στο θαλασσινό νερό 5 – 800 μg / L και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 μg / L – 5,2 mg / L, κυρίως με τη μορφή ιζημάτων (Kotas and Stasicka, 2000).

Το τρισθενές χρώμιο απαιτείται ως ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών και των σακχάρων. Ωστόσο, σε μεγάλα ποσοστά και διαφορετικές μορφές είναι δυνατόν να γίνει τοξικό ακόμη και καρκινογόνο. Η πιο τοξική μορφή του χρωμίου είναι το εξασθενές χρώμιο.



Εικόνα 1.1: Το χρώμιο ως χημικό στοιχείο



Εικόνα 2.2: Διάφορες ενώσεις του χρωμίου

Οι ενώσεις του χρωμίου δε διαθέτουν καμία γεύση και μυρωδιά. Όταν βρίσκεται σε στοιχείο στη φύση, και όχι σαν ένωση, δεν έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, διαθέτει υψηλό σημείο θερμοκρασιακής τήξης στους 1907 °C, και μεγάλη θερμοκρασία βρασμού στους 2671 °C. Οι κύριες φυσικές ιδιότητες του παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου (Wikipedia)

Φυσικές ιδιότητες του χρωμίου	
Σύμβολο	Cr
Ατομικός αριθμός	24
Ατομικό βάρος	51.996
Πυκνότητα στερεού (kg/m³)	7140
Σημείο τήξης (°C)	1.907
Σημείο ζέσης (°C)	2.671
Θερμική αγωγιμότητα (W/m/K)	93.9
Ηλεκτρική ειδική αντίσταση (mΩ/cm)	12.7
Ηλεκτρονική δομή	(Ar)3d ⁵ 4s ¹
Θερμότητα τήξης (kJ/mol)	21,0
Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol)	339,5
Σκληρότητα κατά Mohs	8,5

1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο διαλυτοποιείται εύκολα στα μη οξειδωτικά ανόργανα οξέα, όπως είναι το υδροχλωρικό οξύ και το αραιό θειικό οξύ. Αντίθετα, στη συνήθη θερμοκρασία, δεν οξειδώνεται από το νιτρικό οξύ και το νερό, λόγω της παθητικοποίησής του από αυτά, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος του οξειδίου. Για το λόγο αυτό, το μέταλλο δε διαβρώνεται στις συνήθεις θερμοκρασίες από το θαλασσινό νερό ή από τον ξηρό ή τον υγρό αέρα. Παρόλα αυτά, σε υψηλές θερμοκρασίες το χρώμιο ενώνεται απευθείας με τα αλογόνα, το θείο, το πυρίτιο, το βόριο, το οξυγόνο, τον άνθρακα, και αντιδρά με το άζωτο σχηματίζοντας εύθραυστα νιτρίδια (Testa and Jacobs, 2004).

1.5 ΙΣΟΤΟΠΑ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ & ΧΡΩΜΙΟΥ

Τα ισότοπα μπορούν να χαρακτηριστούν ως παραλλαγές του ίδιου του στοιχείου, με ίδιο ατομικό αριθμό, άρα και ίδιες χημικές ιδιότητες, αλλά διαφορετικό μαζικό αριθμό, άρα και διαφορετικές φυσικές ιδιότητες (π.χ. πυκνότητα). Πιο συγκεκριμένα, ένα ισότοπο περιγράφεται από το μαζικό αριθμό του, δηλαδή το συνολικό αριθμό πρωτονίων και νετρονίων του πυρήνα ενός ατόμου. Οι χημικές ιδιότητες των

στοιχείων εξαρτώνται από τον αριθμό των πρωτονίων των πυρήνων τους. Τα νετρόνια επηρεάζουν μόνο την τιμή της ατομικής μάζας των ατόμων των στοιχείων. Συνεπώς, τα ισότοπα διακρίνονται μεταξύ τους από τις ατομικές μάζες τους.

Σημαντική διαφορά μεταξύ των ισωτόπων ενός ίδιου ατομικού αριθμού είναι ότι τα περισσότερα ισότοπα είναι ασταθή, ενώ μερικά μόνο είναι σταθερά. Τα ασταθή ισότοπα χαρακτηρίζονται και ως ραδιενεργά και ονομάζονται ραδιοϊσότοπα.

Κάθε ισότοπο ορίζεται από το όνομα του συγκεκριμένου στοιχείου ακολουθούμενο από μία παύλα και τον μαζικό αριθμό του όπως για παράδειγμα ήλιο-3 ή το ήλιο-4. Ως χημικό σύμβολο του ισωτόπου χρησιμοποιείται πάλι το χημικό σύμβολο του στοιχείου, παραδείγματος χάρη, «Cr» για το χρώμιο, με δύο αριστερούς εκθέτες, έναν πάνω αριστερά και ένα κάτω επίσης αριστερά. Ο πάνω εκθέτης αποδίδει τον μαζικό αριθμό του ισωτόπου, ο δε κάτω τον ατομικό αριθμό του στοιχείου.

Τα ισότοπα του χρωμίου, που είναι γνωστά, είναι 26. Τα τέσσερα είναι μη ραδιενεργά, φυσικά εμφανιζόμενα και είναι τα εξής: ⁵²Cr (83,789%), ⁵³Cr (9.509%), ⁵⁰Cr (4.345%), ⁵⁴Cr (2.465%) (Kotz et al., 2000). Τα ραδιενεργά ισότοπα του χρωμίου δημιουργήθηκαν τεχνητά και αρκετά έχουν χρόνους ημιζωής μικρότερους από 24 ώρες, ενώ η πλειονότητα αυτών έχει χρόνο ημιζωής λιγότερο από 1 λεπτό (IUPAC, 1998; Winter, 2001; Audi et al., 2003).

Αξίζει να σημειωθεί ότι μερικά από τα ισότοπα του χρωμίου βρίσκουν εφαρμογή στην ιατρική. Πιο συγκεκριμένα, το ισότοπο ⁵⁰Cr χρησιμοποιείται ώστε να παραχθεί το ραδιοϊσότοπο ⁵¹Cr, το οποίο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των ερυθρών αιμοσφαιρίων του αίματος καθώς και για τη μελέτη της ροής του αίματος μέσα σε ένα έμβρυο, αλλά και έξω από αυτό. Τέλος, το ⁵³Cr και ⁵⁴Cr βρίσκουν εφαρμογές στη μελέτη του μεταβολισμού και στην αντιμετώπιση της ασθένειας του διαβήτη.

1.6 ΟΙ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο είναι γνωστό σε διάφορες ιοντικές καταστάσεις που ποικίλουν από -2 έως και +6. Στη φύση συνήθως συναντάτε μόνο στις οξειδωτικές καταστάσεις, δηλαδή ως στοιχειακό χρώμιο Cr(0), δισθενές Cr(II), τρισθενές Cr(III) και εξασθενές Cr(VI). Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές ενώσεις για κάθε σθένος του χρωμίου.

Πίνακας 1.2: Αριθμοί Οξείδωσης Χρωμίου και Χαρακτηριστικές Ενώσεις (Greenwood *et al.*, 1997)

Αριθμός Οξείδωσης	Χαρακτηριστική Ένωση
-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

1.6.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ ΧΡΩΜΙΟ Cr(0)

Το στοιχειακό χρώμιο Cr(0) είναι ένα άοσμο, μη πτητικό αργυρότεφο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης. Πολλοί επιστήμονες αμφισβητούν η ύπαρξή του, καθώς απαντάται σπάνια στη φύση (HB12).

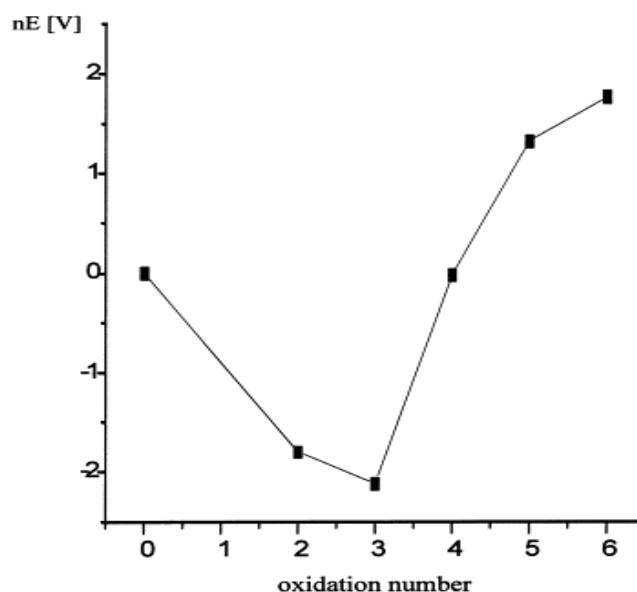
1.6.2 ΔΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr⁺² ή Cr(II)

Το δισθενές χρώμιο Cr⁺² ή Cr(II) είναι ισχυρό αναγωγικό, αλλά, όταν υπάρχει οξυγόνο, γίνεται ασταθές. Απαντάται σπάνια στη φύση και είναι αμφισβητήσιμη η ύπαρξή του (HB12). 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).

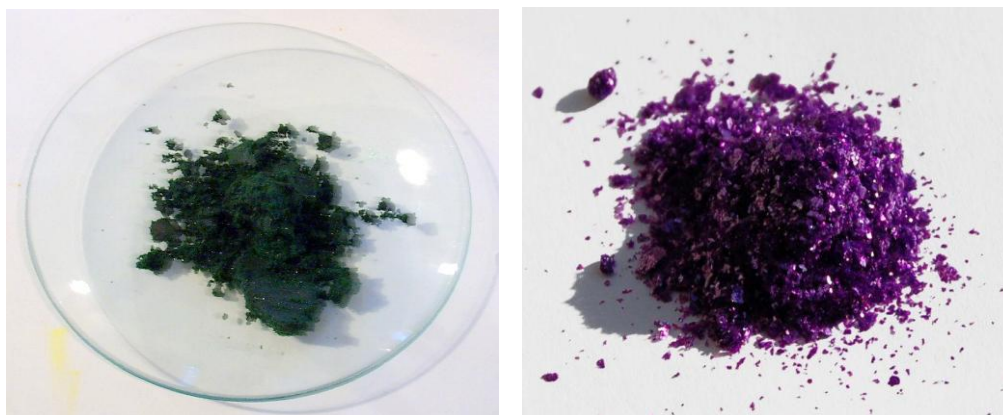
1.6.3 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr⁺³ ή Cr(III)

Το τρισθενές χρώμιο Cr⁺³ ή Cr(III) είναι η πλέον σταθερή ένωση με βάση την οξειδωτική βαθμίδα, καθώς η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. (Διάγραμμα 1.1). Πρόκειται για μια από τις δέκα πιο διαδεδομένες ουσίες στο φλοιό της γης, ενώ σχηματίζεται φυσικά και θεωρείται ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τη ζωή του ανθρώπου (HB12). Στη φύση μπορούμε να το εντοπίσουμε ως ορυκτό (Jacobs and Testa, 2005), ενώ στο γεωλογικό περιβάλλον εντοπίζεται σε ηφαιστειακά πετρώματα (βασάλτες), σε πυριγενή (γάβροι, δουνίτες κ. α.) και σε διάφορους τύπους σχιστόλιθων.

Χαρακτηριστικές ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι: το εμπορικά διαθέσιμο ένυδρο χλωριούχο χρώμιο ([CrCl₂(H₂O)₄]Cl) με ένα σκούρο πράσινο χρώμα (Εικόνα 1.1 αριστερά), το ανοιχτό πράσινο [CrCl(H₂O)₅]Cl₂, το βιολετί [Cr(H₂O)₆]Cl₃, η άνυδρη μορφή (CrCl₃) με έντονο βιολετί χρώμα (Εικόνα 1.3 δεξιά), τα χρωμιούχα οξείδια (Cr₂O₃) και υδροξείδια (Cr(OH)₃) και τα διαλυτά κατιόντα CrOH²⁺ και Cr(OH)²⁺ (Guertin *et al.*, 2005).



Διάγραμμα 1.1: Διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής (Kotaš J. and Stasicka Z., 2000)



Εικόνα 1.3: Ένυδρο χλωριούχο χρώμιο $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ στα αριστερά και άνυδρο χλωριούχο χρώμιο (CrCl_3) στα δεξιά

1.6.4 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, αλλά σε κάποια σπάνια ορυκτά, όπως ο κροκοίτης (PbCrO_4) και ο λοπεζίτης ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (IARC, 1990, 2012). Για το λόγο αυτό όπου αλλού το συναντάμε, θεωρείται αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως οι βιομηχανικές διεργασίες. Είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, όμως ανάγεται ταχύτατα σε τρισθενές όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η συγκέντρωση και οι μορφές εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες.

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).

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 ανάφλεξη τους. Παρασκευάζεται από την ανάμειξη θειικού οξέος με διχρωμικά ιόντα (Holleman A. *et al.*, 1985).



Εικόνα 1.4: Τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) (Wikipedia)

Τέλος, μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα ένωση του εξασθενούς χρωμίου είναι το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2), λόγω της πτητικότητάς του (Εικόνα 1.5). Πρόκειται για ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού 117°C , πυκνότητα $1,91 \text{ g/mL}$ και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Η παρασκευή του απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, λόγω της πιθανότητας εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου, γεγονός που συνεπάγεται την απευθείας μεταφορά του τοξικότατου εξασθενούς χρωμίου στους πνεύμονες.



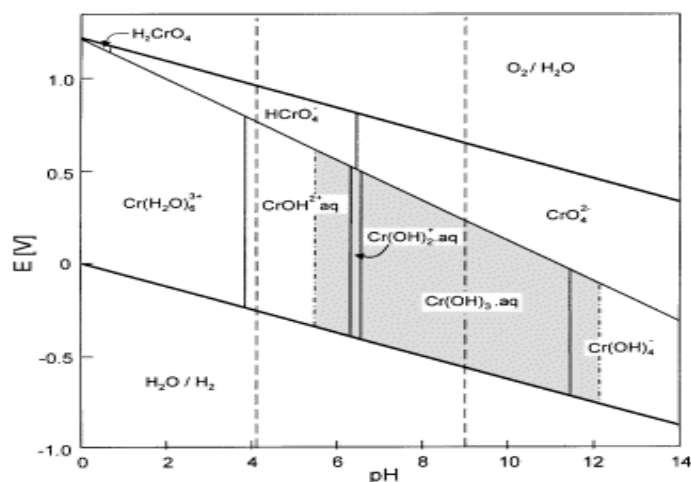
Εικόνα 1.5: Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)

1.6.5 ΤΕΤΡΑΣΘΕΝΕΣ Cr(IV) ΚΑΙ ΠΕΝΤΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(V)

Το τετρασθενές Cr(IV) και το πεντασθενές Cr(V) χρώμιο είναι ασταθείς μορφές και εμφανίζονται στις καταστάσεις οξειδωσης του τρισθενούς χρωμίου.

1.7 ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΣΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Στο διάγραμμα Pourbaix του χρωμίου (Διάγραμμα 1.2), παρουσιάζονται οι διάφορες (σταθερές) οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου, ανάλογα με το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Τα διάφορα είδη χρωμικών ιόντων σε αραιωμένα υδατικά διαλύματα παρουσία αέρα και απουσία παραγόντων συμπλοκοποίησης, άλλων εκτός από του H_2O και το OH^- , χωρίς ωστόσο να λαμβάνονται υπόψη κινητικές παρεμπόδισης καθώς και οι πραγματικές μορφές και οι σχηματισμοί του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον (Kotas and Stasicka, 2000).



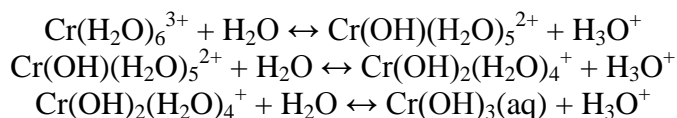
Διάγραμμα 1.2: Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδατίνα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H_2O και των OH^- (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)

1.7.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

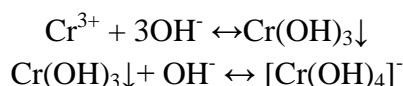
Η παρουσία του τρισθενούς χρωμίου στο περιβάλλον εξαρτάται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση, η προσρόφιση και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Στα υδατικά διαλύματα το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζει τάση κατακρήμνισης ως υδροξείδιο του χρωμίου [$\text{Cr(OH)}_3\downarrow$]. Αντιδρώντας χημικά με άλλα ανόργανα και οργανικά μόρια, που είναι διαλυμένα στο νερό, σχηματίζει σταθερές σύμπλοκες ενώσεις. Συνεπώς, ο χρόνος

παραμονής του τρισθενούς χρωμίου στο νερό είναι μικρός και υπάρχει σε μικρό ποσοστό στα ρυπασμένα ύδατα.

Απουσία μέσων συμπλοκοποίησης (εκτός από το H₂O και το OH⁻), το τρισθενές χρώμιο υπάρχει ως ένυδρο [Cr(H₂O)₆]³⁺, με τα προϊόντα υδρόλυσής του (Rai *et al.*, 1987). Το [Cr(H₂O)₆]³⁺ είναι ένα μέτρια ισχυρό οξύ (pH ~ 4) και σε pH μεταξύ 4 έως 10 επικρατούν οι εξής αποπρωτονιωμένες του μορφές: Cr(OH)²⁺(aq), Cr(OH)₂⁺(aq) και Cr(OH)₃(aq), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

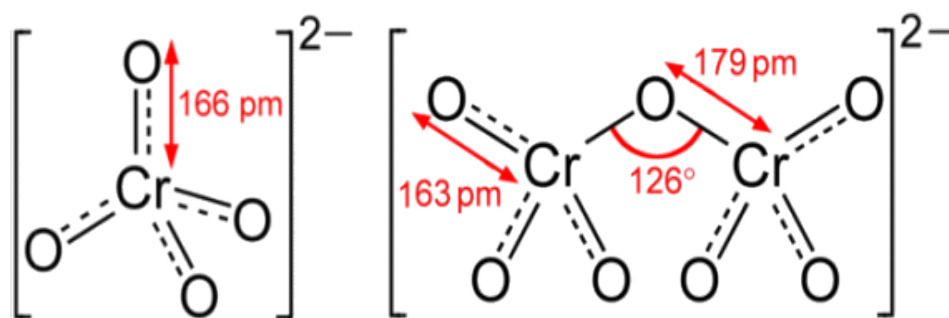


Το τρι-υδροξείδιο του χρωμίου [Cr(OH)₃], είναι σπάνια διαλυτό σε εύρος pH 5,5 έως 12 (Rai *et al.*, 1987; Saleh *et al.*, 1989; Ball and Nordstrom, 1998), που είναι συνήθως το pH των φυσικών υδάτων. Κατά συνέπεια, τα υδροξυ-σύμπλοκα Cr(OH)²⁺(aq) και Cr(OH)₃(aq) αναμένονται να είναι οι κυρίαρχες μορφές του τρισθενούς χρωμίου στο περιβάλλον. Σε υψηλότερο pH (αλκαλικά διαλύματα) σχηματίζεται αρχικά το κυανοπράσινο δυσδιάλυτο Cr(OH)₃(aq) το οποίο ως επαμφοτερίζον υδροξείδιο, διαλύεται εύκολα σε περίσσεια βάσης σχηματίζοντας τα τετρα-υδροξυ-σύμπλοκα [Cr(OH)₄]⁻ (χρωμιώδη ανιόντα) (Kotas and Stasicka, 2000).



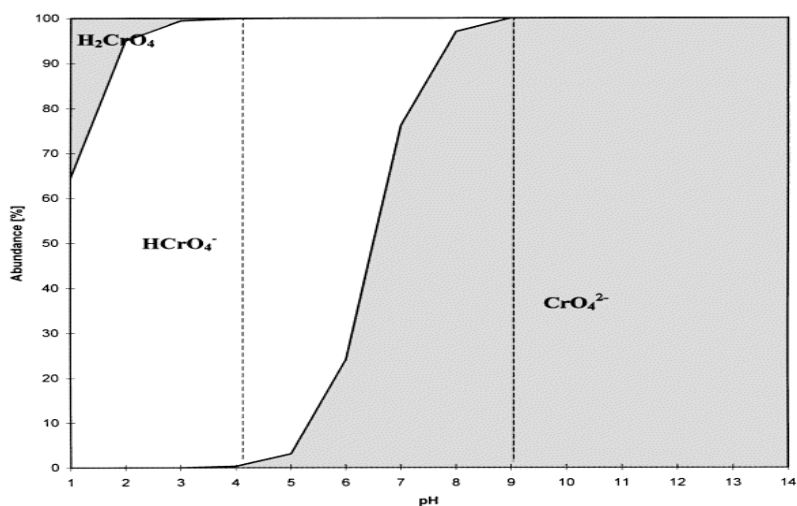
1.7.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Οι σύμπλοκες ενώσεις των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου (Εικόνα 1.6) είναι υδατοδιαλυτές και μπορεί να παραμένουν διαλυτές στο νερό για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα. Τα ιόντα αυτά είναι αρκετά διαλυτές, καθώς και αρκετά κινητικές μορφές χρωμίου στα περιβαλλοντικά συστήματα (εδαφικά, υδάτινα, ατμοσφαιρικά). Εντός της φυσιολογικής διακύμανσης pH στα φυσικά ύδατα, οι αναμενόμενες μορφές εξασθενούς χρωμίου είναι: κίτρινα χρωμικά CrO₄²⁻, HCrO₄⁻, και πορτοκαλόχρωμα διχρωμικά Cr₂O₇²⁻.



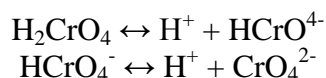
Εικόνα 1.6: Χρωμικό ανιόν (αριστερά) και διχρωμικό ανιόν (δεξιά) (http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)

Οι διάφορες χημικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, όπως φαίνεται στο ακόλουθο Διάγραμμα 1.3.



Διάγραμμα 1.3: 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)

Σε $\text{pH} > 1$, επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες μορφές του H_2CrO_4 , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα:



Σε $\text{pH} > 7$, επικρατούν εξ' ολοκλήρου, σε όλο το διάλυμα τα χρωμικά ιόντα CrO_4^{2-} . Σε pH μεταξύ 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή είναι το HCrO_4^- (για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έως 10^{-2} M), όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να συμπυκνώνεται σχηματίζοντας διχρωμικά ιόντα (Nieboer and Jusys, 1988; Greenwood and Earnshaw, 1997).



Ωστόσο τα ανιόντα του εξασθενούς χρωμίου ανάγονται σε τρισθενείς μορφές πολύ γρήγορα παρουσία δοτών ηλεκτρονίων, όπως η οργανική ουσία, η οποία υπάρχει στο περιβάλλον (έδαφος, νερό) (Stollenwerk and Grove, 1985).

1.8 ΟΡΥΚΤΑ ΧΡΩΜΙΟΥ

Υπάρχουν 82 ορυκτά χρωμίου (International Minerals Association (IMA), 2000), τα περισσότερα από τα οποία είναι αρκετά σπάνια και ορισμένα είναι μοναδικά σε μετεωρίτες. Στη φύση το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζεται με τη μορφή του ορυκτού χρωμίτη, $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$, το οποίο είναι η πιο αντιπροσωπευτική μορφή χρωμίου. Το χρωμικό οξείδιο σε αυτά ποικίλει από περίπου 15% μέχρι 65%, λόγω της ισόμορφης αντικατάστασης του χρωμίου από σίδηρο και αργίλιο. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στο χρωμίτη κυμαίνονται κατά μέσο όρο 46.46% (Sposito, 1989) (Darrie, 2001) (Barthelmy, 2002).



Εικόνα 1.7: Απεικόνιση χρωμίτη ($(\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4)$) (<http://svahtraders.com/wp-content/uploads/2012/04/photo-chromite>)

Ο χρωμίτης συναντάται σε διάφορα πετρώματα, από τα οποία τα βασικότερα είναι ο περιδοίτης, ο ανορθοσίτης και άλλα βασικά πλαγιόκλαστα πετρώματα (τεκτονικά μέταλλα της οικογένειας των αστριών). Οι αποθέσεις αυτές χρωμίου διαμορφώθηκαν από μαγνητικό διαχωρισμό των βασικών πλαγιόκλαστων πετρωμάτων. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι σήμερα εξάγεται χρώμιο σε ποσοστό 96% από αποθέματα μεταλλευμάτων χρωμίτη στην περιοχή της Νότιας Αφρικής (Καλογήρου et al., 2013).

Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στα πετρώματα, που είναι πλούσια σε περιεκτικότητα χρωμίτη βρίσκονται μεταξύ των τιμών 1000 έως 3000 ppm. Σε άλλα πλαγιόκλαστα πετρώματα (π.χ. ο γάββρος) ή σε γρανίτη η συγκέντρωση του χρωμίου είναι αρκετά χαμηλότερη. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου βρίσκονται μεταξύ των τιμών των 200 έως 5 ppm αντίστοιχα. Τέλος, μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμίου είναι δυνατόν να εμφανιστούν και σε ανθρακικούς μετεωριτικούς μετεωρίτες, με τιμές που ανέρχονται σε 3100 ppm (Καλογήρου et al., 2013).

Από τα 82 ορυκτά του χρωμίου τα 23 (περίπου ένα ποσοστό 30%) έχουν σαν «συστατικό» το εξασθενές χρώμιο. Σπάνιο και ταυτόχρονα το πιο κοινό σε εμφάνιση ορυκτό εξασθενούς χρωμίου είναι ο κροκοϊτης, PbCrO_4 , που πήρε το όνομα του από τον Ελληνικό κρόκο (σαφράν). Ο κροκοϊτης είναι ένα λαμπερό πορτοκαλί-κόκκινο μέταλλευμα, όχι ιδιαίτερα σκληρό και χρησιμοποιείται δευτερογενώς για την παραγωγή χρωμίου. Η ανάκτησή του από τα μεταλλεία της Σιβηρίας θεωρείται εξαιρετικά δύσκολη. Άλλο γνωστό ορυκτό είναι ο λοπεζίτης ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (IARC, 1990) (IARC, 2012).

Στον Πίνακα 1.3, που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ορυκτά του εξασθενούς χρωμίου, ενώ στην Εικόνα 1.8 παρουσιάζονται ορισμένες απεικονίσεις του κροκοϊτη.

Πίνακας 1.3: Τα ορυκτά του εξασθενούς χρωμίου

Όνομα Ορυκτού	Χημικός Τύπος	Ποσοστό Περιεκτικότητας σε χρώμιο (%)
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16}4(H_2O)$	15,90
Cassendranneite	$Pb_5(VO_4)_2(CrO_4)_2(H_2O)$	6,86
Cromatite	$CaCrO_4$	33,32
Κροκοϊτης	$PbCrO_4$	16,09
Deanessmithite	$Hg^+_2Hg^{+2}_3Cr^{+6}O_5S_2$	4,34
Dietzeite	$Ca_2(IO_3)_2(CrO_4)$	9,52
Dukeite	$Bi_{24}Cr^{+6}_8O_{57}(OH)_6(H_2O)_3$	6,40
Edoylerite	$Hg^{+2}_3Cr^{+6}O_4S_2$	6,65
Embreyite	$Pb_5(CrO_4)_2(PO_4)_2H_2O$	7,05
Fornacite	$(Pb, Cu)_3[(Cr, As)O_4]_2(OH)$	6,93
Georgeericksenite	$Na_6CaMg(IO_3)_6(CrO_4)_212(H_2O)$	6,12
Hashemite	$Ba(Cr,S)O_4$	15,70
Hemihedrite	$Pb_{10}Zn(CrO_4)_6(SiO_4)_2F_2$	10,21
IMA 1999-018	$Ca_{0,2}(H_2O)_2CrS_2$	32,46
Iquiqueite	$K_3Na_4Mg(Cr^{+6}O_4)B_{24}O_{39}(OH)12(H_2O)$	3,55
Iranite	$Pb_{10}Cu(CrO_4)_6(SiO_4)_2(F, OH)_2$	10,22
Lopezite	$K_2Cr_2O_7$	35,35
Loveringite	$(Ca,Ce)(Ti,Fe^{+3},Cr,Mg)_{21}O_{38}$	6,81
Macquartite	$Pb_3Cu(CrO_4)(SiO_3)(OH)_42H_2O$	5,30
Molybdoformacite	$Pb_2Cu[(As,P)O_4][(Mo,Cr)O_4](OH)$	1,32
Phoenicochroite	$Pb_2(CrO_4)O$	9,52
Santanaite	$Pb_{11}CrO_6$	2,01
Tarapacaite	K_2CrO_4	26,78
Tongbaite	Cr_3C_2	86,66
Vauquelinite	$Pb_2Cu(CrO_4)(PO_4)(OH)$	7,37
Wattersite	$Hg^+4Hg^{+2}Cr^{+6}O_6$	9,47



Εικόνα 1.8: Αλεικόνιση του κροκοϊτη ($PbCrO_4$) (<http://www.davesrockshop.com/oldsite/images/crocoite/>)

1.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ & ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

1.9.1 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).

1.9.2 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) για την επίστρωση μεταλλικών επιφανειών με σκοπό την προστασία τους από τη διάβρωση, καθώς διαθέτουν σημαντικές ιδιότητες. Μερικές από αυτές 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).

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

Η επίστρωση με χρωμικά (chromate conversion coating, CCC) πραγματοποιείται για την παθητικοποίηση (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 (Εικόνα 1.9). Για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και το τριοξείδιο του χρωμίου (National Toxicology Program).



Εικόνα 1.9: Συλλογή από διάφορα μηχανικά εξαρτήματα με προστατευτική επίστρωση χρωμικού ψευδαργύρου (http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)

1.9.3 ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΛΗ

Ο χρωμικός μόλυβδος (PbCrO_4), 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 ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), οφείλεται και αυτή στο χρωμικό μόλυβδο. Ωστόσο εξαιτίας περιβαλλοντικών λόγων και λόγων ασφαλείας αντικαταστάθηκαν από οργανικά πιγμέντα, τα οποία είναι απαλλαγμένα από την παρουσία μόλυβδου.

Τέλος, το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3) (Εικόνα 1.10) χρησιμοποιείται ως πράσινο χρώμα στην υαλοποιία, στα πλαστικά και στην κεραμική (Gerd Anger *et al.*, (2004); Royal Society of Chemistry, 2012).



Εικόνα 1.10: Cr_2O_3 ως πράσινο πιγμέντο (Wikipedia)

1.9.4 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΟ ΞΥΛΟΥ

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

1.9.5 ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

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

1.9.6 ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑ

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 στη βυρσοδεψία για την κατεργασία 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).

1.10 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.10.1 ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο είναι φυσικό στοιχείο και στη φύση βρίσκεται σε πετρώματα, σε ζώντες οργανισμούς, σε φυτά, στο έδαφος, σε σκόνη που προέρχεται από ηφαίστεια αλλά και στον αέρα. Σαφέστατα η περιεκτικότητα του χρωμίου διαφέρει ανάλογα με το είδος αλλά και την κατάσταση στην οποία εμφανίζεται.

Υπό τη μορφή ορυκτού βρίσκεται στο φλοιό της γης και είναι το 21ο στοιχείο σε αφθονία. Η μέση περιεκτικότητά του είναι 100 ppm. Σχεδόν πάντα βρίσκεται σε ενώσεις.

Στην ατμόσφαιρα, τα σωματίδια του χρωμίου περιφέρονται, αλλά μετά από ένα χρονικό διάστημα τελικά καταλήγουν κυρίως στο έδαφος και στο νερό ή ίσως ακόμα και στα φυτά και στα ζώα (Πασχαλάκης). Αυτό είναι και το κύριο πρόβλημα που απασχολεί τον άνθρωπο.

Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που συναντιέται στο περιβάλλον είναι υπό τη μορφή τρισθενούς, ενώ εάν εντοπιστεί σαν εξασθενές τότε πιθανότητα προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Για παράδειγμα, οι βιομηχανίες είναι ουσιαστικά η μεγαλύτερη πηγή εξασθενούς χρωμίου, διότι απελευθερώνουν πάμπολλες ενώσεις εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον. Σπάνια θα συναντηθεί εξασθενές χρώμιο το οποίο προέρχεται από φυσικό τρόπο. Εάν συμβαίνει αυτό τότε θα προέρχεται από διάλυση χρωμίου. Το εξασθενές, επιπλέον, μπορεί να διυλιστεί από το έδαφος και έτσι θα καταλήξει σε υπόγεια ύδατα και από εκεί να μεταναστεύσει σε επιφανειακά ύδατα (Stanin and Pirnie, 2004). Συνεπώς, τελικώς προκύπτει το συμπέρασμα ότι τόσο οι φυσικές όσο και οι ανθρωπογενείς πηγές οδηγούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον (Stanin, 2005).

Ο εντοπισμός της πηγής ρύπανσης στο περιβάλλον όσον αφορά το χρώμιο είναι πάρα πολύ δύσκολος, αφού η συγκέντρωση και τα χαρακτηριστικά γενικά οποιασδήποτε ένωσης χρωμίου μεταβάλλεται συνεχώς. Επιπρόσθετα είναι δύσκολο να εξηγηθεί και η κίνηση των ρύπων σε ένα χερσαίο ή υδάτινο σύστημα. Στον Πίνακα 1.4 φαίνονται τα όρια συγκέντρωσης του χρωμίου στη φύση.

Πίνακας 1.4: Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον (Καλογήρου et al., 2013)

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

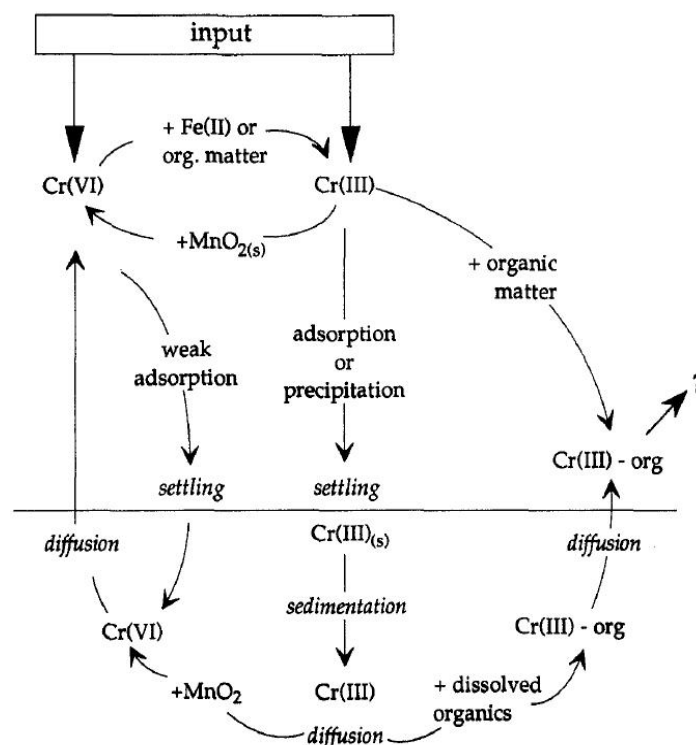
1.10.2 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Το χρώμιο στα υδάτινα συστήματα προέρχεται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Φυσικές πηγές του χρωμίου αποτελούν η αποσάθρωση πετρωμάτων (π.χ. χρωμίτη), η ατμοσφαιρική συμπύκνωση, η ξηρή απόθεση στην ατμόσφαιρα καθώς και η απόπλυση των χερσαίων συστημάτων. Η συγκέντρωση του χρωμίου στα ποτάμια και στις λίμνες κυμαίνεται μεταξύ 26 µg/L έως 5,2mg/L ενώ στα θαλάσσια ύδατα κυμαίνεται από 5 έως 800 µg/L. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 µg/L. Στα φυσικά νερά το χρώμιο εμφανίζεται στις δύο σταθερότερες καταστάσεις οξειδώσεώς του, ως τρισθενές και ως εξασθενές χρώμιο (Kotas and Stasicka, 2000).

Η ανθρωπογενής προέλευση χρωμίου στα υδάτινα συστήματα προκαλείται από τη ρίψη υγρών αποβλήτων από μεταλλουργικές βιομηχανίες (εξασθενές χρώμιο), τις διεργασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, τις επιχρωμιώσεις, τη βυρσοδεψία, τα

στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής, τους πύργους ψύξης νερού και άλλες χημικές βιομηχανίες. Ο αριθμός και ο τύπος των ειδών χρωμίου που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα, εξαρτάται από το χαρακτήρα των βιομηχανικών διεργασιών (Kotas and Stasicka, 2000).

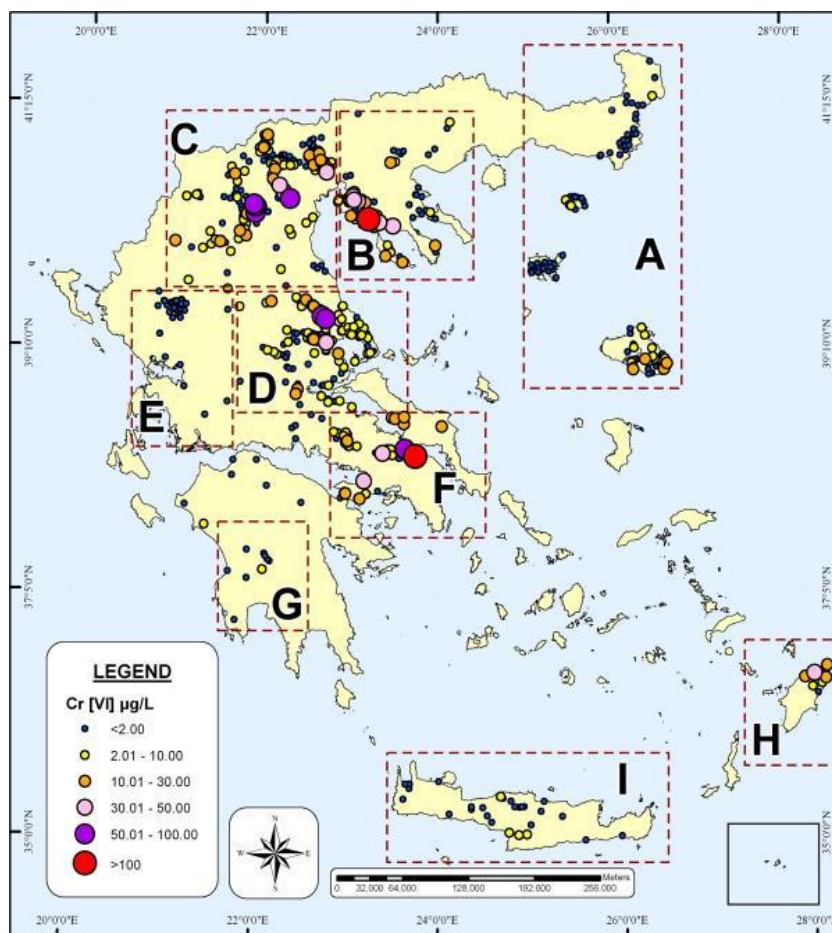
Στην ακόλουθη Εικόνα 1.11 παρουσιάζεται ο κύκλος του χρωμίου στα υδάτινα συστήματα.



Εικόνα 1.11: Ο κύκλος του χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον (Richard et al., 1991)

Η Karpara *et al.* (2015) μελέτησε την παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό στην Ελλάδα. Πραγματοποιήθηκαν περίπου 600 δειγματοληψίες σε όλη την Ελλάδα. Από τα αποτελέσματα προκύπτει η παρουσία Cr(VI) στο πόσιμο νερό σε μεγάλο τμήμα του Ελλαδικού χώρου. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων δε βρεθήκαν ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου, επιβεβαιώνοντας τη φυσική προέλευση του Cr(VI) στα υπόγεια νερά. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων, το Cr(VI) καταλάμβανε πάνω από το 95% της συνολικής συγκέντρωσης χρωμίου, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία χρωμίου στα φυσικά νερά θα πρέπει να αποδίδεται κυρίως στο Cr(VI). Ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων Cr(VI) (1-135 µg/L) ανιχνεύθηκε στις περιοχές που μελετήθηκαν, με τις περισσότερες από αυτές να κυμαίνονται κάτω από το όριο των 50 µg/L. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίστηκαν σε πορώδεις υδροφορείς που αναπτύσσονται σε Τριτογενή και Τεταρτογενή ιζήματα. Τα ιζήματα αυτά βρίσκονται σε επαφή με οφιολιθικά πετρώματα που τα τροφοδότησαν με υλικό από την αποσάθρωση και διάβρωση τους και είναι πλούσιο σε χρώμιο. Στους οφιολιθικούς υδροφορείς που εκφορτίζονται από πηγές ή υδρομαστεύονται από γεωτρήσεις οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 1 έως 15 µg/L. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο μικρό χρόνο παραμονής του νερού εντός των υδροφορέων αυτών και στη μικρή επιφάνεια επαφής του νερού με το οφιολιθικό πέτρωμα καθώς η κίνηση του νερού λαμβάνει χώρα σε δευτερογενές πορώδες που αναπτύσσεται στις ζώνες διάρρηξης του. Στις περιοχές

που επικρατούν ανθρακικά πετρώματα δεν ανιχνεύτηκε εξασθενές χρώμιο ή οι συγκεντρώσεις αυτού ήταν μικρότερες των 2 µg/L (Εικόνα 1.12).

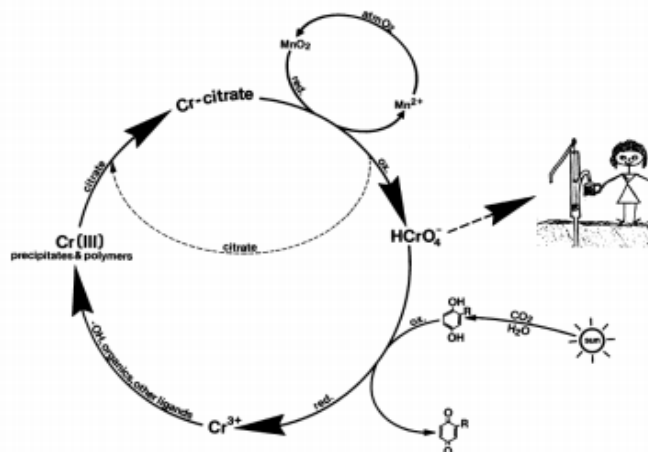


Εικόνα 1.12: Χάρτης των περιοχών δειγματοληψίας και μετρώνται Cr (VI) τα επίπεδα συγκέντρωσης (Kaprara et al., 2015)

1.10.3 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΕΛΛΑΦΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η κύρια πηγή χρωμίου στα εδαφικά συστήματα είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις του μετάλλου στο έδαφος κυμαίνονται μεταξύ 1-300 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη, βέβαια υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2 - 60 mg/kg) και από αυτά ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) (INCHEM, 1988) (<http://en.wikipedia.org>). Δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο (Taylor, 1997). Αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης του χρωμίου στο έδαφος προέρχεται από την απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων που περιέχουν χρώμιο, καθώς επίσης και από την απόθεση ιλύων και αποβλήτων από βιομηχανικές δραστηριότητες. Στα εδάφη το χρώμιο παρουσιάζεται κυρίως ως αδιάλυτο Cr(OH)₃ ή ως Cr(III) προσροφημένο σε εδαφικά συστατικά, γεγονός που εμποδίζει την εκχύλιση στα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψή του από τα φυτά. Η μορφή του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το pH (Dhal et al., 2013).

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται σχηματικά ο κύκλος του χρωμίου στο έδαφος καθώς και ο συνδυασμός των διεργασιών οξειδοαναγωγής και συμπλοκοποίησης (Εικόνα 1.13).



Εικόνα 1.13: Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου (Bartlett, 1991)

Από το παραπάνω σχήμα φαίνεται καθαρά πως οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής του χρωμίου στο έδαφος είναι εξαρτημένες από το pH, τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και την παρουσία των κατάλληλων αναγωγικών μέσων (που ενεργούν ως καταλύτες ή υποκατάστατες) (Kotas and Stasicka, 2000).

Στην Ελλάδα, τα κοιτάσματα χρωμίου εμφανίζονται σε μανδρακής προέλευσης περιδοτίτες (υπερβασικά πετρώματα) και κυρίως μέσα σε δουνίτες οφιολιθικών συμπλεγμάτων. Συγκεκριμένα κατά τη σύγκλιση των λιθοσφαιρικών πλακών σημαντικό τμήμα του ωκεάνιου φλοιού καταστράφηκε και το υπόλοιπο ανεβαίνοντας στην επιφάνεια δημιούργησε τα οφιολιθικά συμπλέγματα. Τα οφιολιθικά συμπλέγματα στην Ελλάδα σχηματίζουν δύο διακριτές, παράλληλες ζώνες, με γενική ΒΔ-ΝΑ κατεύθυνση, το εσωτερικό κατά μήκος της ζώνης του Αξιού και το εξωτερικό κατά μήκος της ζώνης της Πίνδου (Εικόνα 1.14) (Mountrakis, 1986; Robertson et al., 1991). Υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου βρέθηκαν σε ορυκτά όπως μαγνησιόχρωμίτης και χρωμίτης και στο μαγνητίτη. Πολύ φτωχοί σε χρώμιο (<70 mg/kg) είναι οι ολιβίνες, ενώ το χρώμιο στους σερπεντίνες είναι της τάξης των 100 mg/kg (Karpara et al., 2015).



Εικόνα 1.14: Χάρτης με την κατανομή των οφιολιθικών και υπερβασικών πετρωμάτων στην Ελλάδα σύμφωνα με το ΙΓΜΕ (ΙΓΜΕ, 1983; Kaprara et al., 2015)

1.10.4 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η συνολική ποσότητα του χρωμίου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα προέρχεται κυρίως από ανθρωπογενής πηγές που αντιπροσωπεύουν το 60 – 70%, καθώς επίσης και από φυσικές πηγές που αντιπροσωπεύουν το 30 – 40% (Seigneur and Constantinou, 1995). Οι κυριότερες φυσικές πηγές του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις καθώς και η διάβρωση των πετρωμάτων. Σημαντικό ρόλο στην αύξηση των επιπέδων του χρωμίου στο περιβάλλον έχουν οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η παραγωγή αλάτων του χρωμίου και χρωστικών ουσιών. Η παραγωγή χάλυβα, η καύση του κάρβουνου και του πετρελαίου, καθώς και η παραγωγή χημικών χρωμίου ελευθερώνουν το μεγαλύτερο ποσοστό χρωμίου στον αέρα. Στην ατμόσφαιρα (όπως στα εδάφη και στα νερά) οι δυο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου, είναι το τρισθενές χρώμιο και το εξασθενές χρώμιο (Kotas and Stasicka, 2000).

1.10.5 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

Το χρώμιο στα τρόφιμα συναντάται ως επί το πλείστον στην τρισθενή μορφή του (IARC, 2012). Η περιεκτικότητα του χρωμίου στα τρόφιμα κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,02 έως 0,51 mg/Kg, ενώ στα ποτά μεταξύ 0,1 έως 0,45 µg/L (Πίνακας 1.5) (EPA, 1985). Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη ενός ενήλικα κυμαίνεται από 0,03

έως 0,1 mg, όπου το 90% προέρχεται από τα τρόφιμα. Τα όρια αυτά θεωρούνται ασφαλή για τους ενήλικες (Krejpcio, 2001).

Πίνακας 1.5: Επίπεδα χρωμίου σε τρόφιμα και ποτά (EPA, 1985) (<http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf>)

Τρόφιμα, Ποτά	Συγκεντρώσεις (µg/L)	Σχόλια
Τα περισσότερα τρόφιμα	0,020 - 0,510	Συχνά υψηλότερες στα όξινα τρόφιμα
Κρασί	0,450	
Μπύρα	0,300	
Αλκοολούχα ποτά	0,135	

1.11 ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Το χρώμιο είναι ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς (Bailar, 1997). Τα τελευταία χρόνια έχει αναγνωριστεί όμως η αρνητική επίδραση που έχει η υπερβολική συγκέντρωση του χρωμίου στα οικοσυστήματα και στους ζωντανούς μικροοργανισμούς. Το μεταλλικό χρώμιο φαίνεται να είναι βιολογικά αδρανές και δεν έχει αναφερθεί καμία επίπτωσή του στην ανθρώπινη υγεία. Μικρές ποσότητες του Cr(III) είναι χρήσιμες για όλους οργανισμούς, ενώ οι ενώσεις του Cr(VI) είναι υπεύθυνες για την πλειονότητα των δυσμενών επιπτώσεων του στοιχείου.

1.11.1 ΤΟ ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ ΩΣ ΒΑΣΙΚΟ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΟ

Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί βασικό ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό και η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη ενός ενήλικα κυμαίνεται από 30 έως 50 µg ημερησίως (Demir and Arisoy, 2007), ενώ ποσότητες μέχρι 200 µg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας (Krejpcio, 2001). Λόγω του ότι εμπλέκεται στον έλεγχο του μεταβολισμού, χρησιμοποιείται σε πολλά σκευάσματα, τα οποία υπόσχονται απώλεια βάρους. Γι αυτό μερικοί επιστήμονες το χαρακτηρίζουν ως προϊόν αδυνατίσματος.

Θεωρείται, λοιπόν, ως η επικρατέστερη μορφή του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό και αποτελεί απαραίτητο διατροφικό στοιχείο, καθώς επηρεάζει το μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων. Αναγνωρίστηκε ως ενεργό συστατικό του παράγοντα ανεκτικότητας της γλυκόζης (glucose tolerance factor – CrGTF), ο οποίος δρα ως ένζυμο που δεσμεύει την ινσουλίνη, ρυθμίζοντας την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα για την παραγωγή ενέργειας. Ύστερα από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε πειραματόζωα, παρατηρήθηκε πως η έλλειψη του τρισθενούς χρωμίου προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση της γλυκόζης στα ούρα (De Flora *et al.*, 1990). Μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν στοιχεία που να αποδεικνύουν πως αυτή η μορφή χρωμίου είναι τοξική για τον ανθρώπινο οργανισμό ή προκαλεί βλάβη του DNA (INCHEM, 1988).

1.11.2 ΟΙ ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το Cr(VI) είναι ένα τοξικός, καρκινογόνος (Venitt and Levy, 1974) και μεταλλαξιογόνος (Nishioka, 1975) παράγοντας, που μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου (Sharma *et al.*, 1995; Costa, 1997). Στη συνέχεια, περιγράφονται αναλυτικά οι επιπτώσεις του εξασθενούς χρωμίου.

1.11.2.1 ΟΦΘΑΛΜΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

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 (HB13).

1.11.2.2 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 μπύρας, τα συντηρητικά ξύλου, το αστάρι, τη κόλλα και τις χρωστικές ουσίες. Τέτοιες αντιδράσεις μπορούν συχνά να αντιμετωπιστούν επιτυχώς με κρέμες υδροκορτιζόνης ή με διαλύματα ασκορβικού οξέος (βιταμίνης C) (Health Protection Agency, 2000; WHO, 1997).

Σύμφωνα με μελέτες το χρώμιο έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί μέσω του δέρματος και να κατανεμηθεί σε όλο το σώμα. 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).

1.11.2.3 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 χρόνιο 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 (HB6).

1.11.2.4 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 (Πασχαλάκης).

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.

1.11.2.5 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 (Πασχαλάκης; HB6).

1.11.2.6 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; Παλέτας).

1.11.2.7 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 οποιοσδήποτε επιδράσεις στο ήπαρ σε εργαζόμενους (ATSDR, 2000).

1.11.2.8 ΑΝΑΠΤΥΞΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

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).

1.11.2.9 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 (HB15). 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 21μg μέχρι την ηλικία των 18 (HB13).

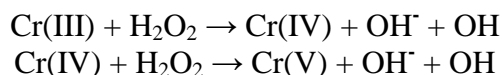
1.11.2.10 ΠΛΗΘΥΣΜΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ ΕΠΙΡΡΕΠΕΙΣ

Εκτός από το γενικό πληθυσμό, υπάρχει μια μεγάλη μερίδα ανθρώπων που εκδηλώνει διαφορετική πρόσληψη χρωμίου απ' ότι τα υπόλοιπα άτομα που θα έρθουν σε επαφή με τα ίδια επίπεδα μόλυνσης στο εξωτερικό περιβάλλον. 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 (I.A.R.C., 1980).

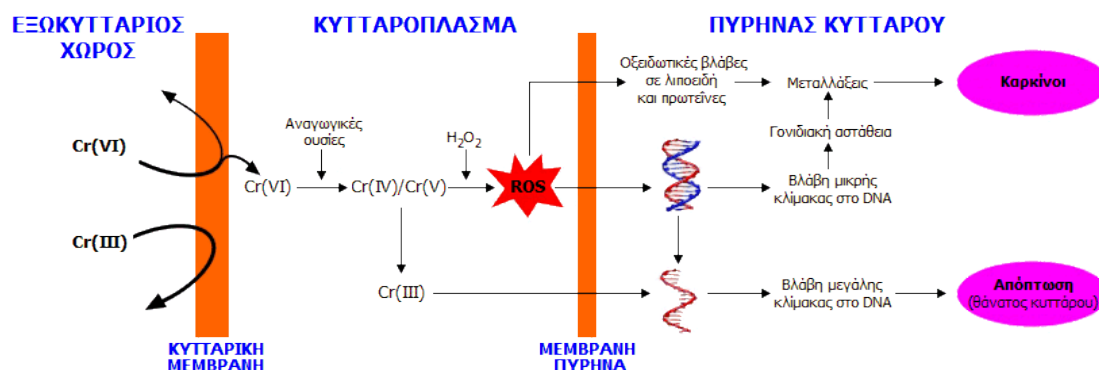
1.11.2.11 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟ DNA

Το εξασθενές χρώμιο αποτελεί την επικίνδυνη μορφή του χρωμίου στα κύτταρα και όχι το τρισθενές χρώμιο. Το εξασθενές χρώμιο, υπό τη μορφή των χρωμικών ιόντων (CrO₄²⁻) και λόγω της δομικής ομοιότητάς του με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται σαν «Δούρειος Ίππος» στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης, χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες, που θα βρει εκεί και ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο, το οποίο φαίνεται ότι είναι και ο "πραγματικός κίνδυνος". Η πορεία αναγωγής του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III) – DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών – DNA. Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητάς τους, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου.

Με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος (σε πολύ μικρές βέβαια συγκεντρώσεις), παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH[·]), δηλαδή δημιουργούν δραστικά οξυγονούχα σωματίδια, τα γνωστά ως ROS (Reactive Oxygen Species). Το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) αντιδρά με το H₂O₂ και δημιουργούν τις ρίζες OH[·] με αντιδράσεις τύπου αντίδρασης Fenton (αντίδραση Fe(II)) με το H₂O₂, όπως:



Οι ρίζες OH[·] είναι σε θέση να προκαλέσουν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυγουανοσίνη (8-OHdG) (De Flora *et al.*, 1990; Bridgewater *et al.*, 1994; Xu *et al.*, 1996; De Flora *et al.*, 1997; Voitkun *et al.*, 1998; Bagchi *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2006) (Εικόνα 1.15).



Εικόνα 1.15: Συνοπτικός πιθανός μηχανισμός δράσης βιοχημικής δράσης του Cr(VI) (http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm#13)

1.11.2.12 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.

1.12 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ – ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται συνοπτικά τα όρια, οι οδηγίες και οι αποφάσεις σχετικά με το εξασθενές χρώμιο, που ισχύουν στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στην Ελλάδα.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες, στην πολιτεία της Καλιφόρνια το 1977 το Τμήμα Δημόσιας Υγείας (California Department of Public Health) θέσπισε ως όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό τα 50 µg/L. Η U.S. EPA υιοθέτησε το όριο αυτό μέχρι το 1991, όπου και αναθεώρησε το ανώτατο επιτρεπτό όριο του ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό στα 100 µg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου. Το Τμήμα Δημόσιας Υγείας της Καλιφόρνιας δεν άλλαξε το όριο συμβαδίζοντας με το όριο της U.S. EPA, αλλά στις 1 Ιουλίου 2014 και μετά από δημόσια διαβούλευση θέσπισε ανώτατο επιτρεπτό όριο και για το εξασθενές χρώμιο στα 10 µg/L.

Η Ευρωπαϊκή Κοινότητα με την Οδηγία 98/83/EC έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 50 µg/L (EC, 1998). Ωστόσο, δεν

υπάρχει θεσμοθετημένο ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο, αλλά θεωρώντας ότι το ολικό χρώμιο αποτελείται εξολοκλήρου από εξασθενές χρώμιο ορίζει ως ανώτατο επιτρεπόμενο όριο τα 50 µg/L.

Η Ελλάδα εναρμονίζεται με την οδηγία 98/83/EC με την Κ.Υ.Α. 50388/2704/Ε103, ορίζοντας ως μέγιστη ποσότητα ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό και τα επιφανειακά ύδατα 50 µg/L. Στην ΚΥΑ 4859/7267 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη: λίμνη, ποτάμι, παράκτια ύδατα) από 0,6 έως 3 mg/L. Τέλος, στην Κ.Υ.Α. 145116/02-02-2011 αναθεωρείται η ποσότητα για το ολικό χρώμιο από βιομηχανικά απόβλητα στα 0.1 mg/L.

Η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι η πιο σημαντική και επικίνδυνη. Η OSHA (Occupational Safety and Health Administration) και το NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει επιτρεπτά όρια έκθεσης (Permissible Exposure Limits - PELs) και προτεινόμενα όρια έκθεσης (Recommended Exposure Limits - RELs) για τους εργασιακούς χώρους. Το νέο επιτρεπόμενο όριο έκθεσης για το εξασθενές χρώμιο στον αέρα εργασιακού χώρου, όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων ανά οκτώωρο (για εβδομάδα 40 ώρες) είναι 5 µg/L, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση (OSHA). Το επιτρεπόμενο όριο έκθεσης για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του χρωμίου στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο, μόλις 1 µg/L.

Στον Πίνακα 1.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα διεθνή όρια, καθώς επίσης και οι σημαντικότερες Οδηγίες-Κανονισμοί - ΚΥΑ για το ολικό χρώμιο.

Πίνακας 1.6: Οδηγίες – Κανονισμοί – ΚΥΑ για το ολικό χρώμιο

Οδηγίες – κανονισμοί - ΚΥΑ	Περιγραφή
Οργανισμός NIOSH <ul style="list-style-type: none"> • N.I.O.S.H. (National Institute for Occupational Safety and Health) • O.S.H.A. (Occupational Safety and Health Administration) 	Συνέστησε ανώτατο όριο εξασθενούς χρωμίου τα 5 µg/L Cr(VI) / 8 ώρες έκθεσης εργαζομένων σε εργασιακούς χώρους (βιομηχανία).
Οδηγία 96/61/ΕΚ (IPPC)	Αφορά στην πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης από βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα.
Οδηγία 2000/53/ΕΚ (ELV)	Καθορίζει το μέγιστου όριο του εξασθενούς χρωμίου για οχήματα εντός της ΕΕ στο 0,1 wt. %
Απόφαση 2000/479/ΕΚ (EPER)	Προβλέπει: α) τη δημιουργία βάσης ώστε το κοινό να έχει πρόσβαση στην πληροφόρηση σε θέματα ρύπανσης του περιβάλλοντος, β) τη βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης των βιομηχανιών και γ) την αξιολόγηση της προόδου αναφορικά με την τήρηση των περιβαλλοντικών στόχων που έχουν τεθεί μέσω εθνικών και διεθνών συμφωνιών και συμβάσεων.
Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006/ΕΚ (Reach)	Βελτίωση της προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος μέσα από την καλύτερη

	και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών.
Οδηγία 2002/95/ΕΚ (RoHs)	Αυστηρός ή και τελείως περιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό.
Οδηγία 98/83/ΕΚ	Θέσπιση του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για τα ολικό χρώμιο στα 50 µg/L στο πόσιμο νερό.
Οδηγία 76/464	Απομάκρυνση του χρωμίου από το υδατικό περιβάλλον.
ΚΥΑ 4859/ 726	Ρύθμιση του ορίου των εκπομπών του ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/L.
ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)	Θέσπιση ορίων εκπομπών ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμια και κατάργηση άλλων διατάξεων που αντίκεινται σε αυτήν.

1.12.1 ΑΝΤΙΦΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΟΙΝΟΤΙΚΗΣ & ΕΘΝΙΚΗΣ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑΣ

Οι συγκεκριμένες συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν και διατυπώθηκαν από το Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος στο τεύχος «Το πρόβλημα του Ασωπού ποταμού, Προτάσεις Αντιμετώπισης του», Ιούλιος 2009. Στην παρούσα Μεταπτυχιακή εργασία αναδιατυπώθηκαν συγκεκριμένα σημεία από τη συγκεκριμένη δουλειά.

1.12.1.1 1^η ΑΝΤΙΦΑΣΗ

Στην νομοθεσία υπάρχει μια αντίφαση, που διαμορφώνεται σε κοινοτικό και εθνικό επίπεδο. Πιο συγκεκριμένα, η οδηγία 94/62/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας, στο άρθρο 11 με τίτλο «Επίπεδα συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στις συσκευασίες» ορίζει ότι: «Τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι το άθροισμα των επιπέδων συγκέντρωσης μολύβδου, καδμίου, υδραργύρου και εξασθενούς χρωμίου στις συσκευασίες ή στα στοιχεία των συσκευασιών, δεν πρέπει να υπερβαίνει τις ακόλουθες τιμές: 600 ppm κατά βάρος, δύο έτη μετά την ημερομηνία που αναφέρεται στην παρ.1 του άρθρου 22 [σ.σ. δηλ. από 30/6/1998] 100ppm κατά βάρος, πέντε έτη μετά την ημερομηνία που αναφέρεται στην παρ.1 του άρθρου 22 [σ.σ. δηλ. από 30/6/2001]». Επιπλέον, σύμφωνα με την αιτιολογική σκέψη της Οδηγίας: «χρειάζεται να περιοριστεί στις συσκευασίες η παρουσία βλαβερών μετάλλων και άλλων ουσιών, λαμβανομένων υπόψη των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον και ιδίως σε σχέση με την πιθανή τους παρουσία στις εκπομπές ή τις κόνες όταν οι συσκευασίες αποτεφρώνονται ή στα υπόλοιπα πλύσης [εννοεί «στραγγίσματα»] κατά τη διάθεση.»

Το χρώμιο ανήκει στα βαρέα μέταλλα και η βλαπτικότητα του θεωρείται ίδιας τάξης με τα υπόλοιπα 3 βαρέα μέταλλα. Ειδικότερα, η βλαπτικότητα θεωρήθηκε τόσο μεγάλη, ώστε να μειωθεί στο 1/6 η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων, σε διάστημα 3 χρόνων, ένα διάστημα αρκετά μικρό.

Η αντιφατικότητα έγκειται στο γεγονός ότι για τους τοξικούς αυτούς ρυπαντές η κοινοτική και εθνική νομοθεσία για το πόσιμο νερό προβλέπουν τα εξής ανώτατα όρια:

- Μόλυβδος 49 (Pb): 1,0 µg/L,
- Κάδμιο (Cd): 5,0 µg/L,
- Υδράργυρος (Hg): 1,0 µg/L και

- Ολικό χρώμιο: 50 µg/L.

1.12.1.2 2^η ΑΝΤΙΦΑΣΗ

Η Οδηγία 2002/95/ΕΚ «Σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού» βγήκε 8 χρόνια μετά από την προαναφερόμενη. Το περιεχόμενο της έρχεται να απαγορεύσει απολύτως την περιεκτικότητα σε μόλυβδο, υδράργυρο, κάδμιο, εξασθενές χρώμιο, πολυβρωμοδιφαινύλια (PBB) ή πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PBDE) για το νέο ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμός που διατίθεται στην αγορά [από την 1-7-06 (Αρθ.4 «Πρόληψη»)].

Ο λόγος που χρησιμοποιούνται τόσο αυστηρά όρια είναι ο ίδιος όπως και πριν. Μια ποσότητα αποβλήτων του παραπάνω εξοπλισμού (τα ΑΗΗΕ) θα εξακολουθήσουν, έτσι κι αλλιώς, «να καταλήγουν στις συνήθεις διαδικασίες διάθεσης» δηλ. σε Υγειονομική Ταφή και Αποτέφρωση, οπότε το περιεχόμενό τους «θα ήταν δυνατόν να εξακολουθήσει να αποτελεί κίνδυνο για την υγεία ή το περιβάλλον» (παρ.5 του «Σκεπτικού»).

1.12.1.3 3^η ΑΝΤΙΦΑΣΗ

Στις 18 Δεκεμβρίου 2008, έρχεται στην Ελλάδα ανακοίνωση με τίτλο: «Το Ε.Κ. καθιστά ασφαλέστερα τα παιδικά παιχνίδια». Γίνεται με άλλα λόγια συμφωνία ότι «οι κατασκευαστές πρέπει να διασφαλίζουν ότι τα παιχνίδια που διαθέτουν στην αγορά δεν είναι τοξικά ή επικίνδυνα για την υγεία των παιδιών». «Το ΕΚ πέτυχε, τέλος, να συμπεριληφθούν στη συμφωνία νέοι περιορισμοί τόσο για τις ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες ή τοξικές για την αναπαραγωγή (CMR) όσο και για ορισμένα μέταλλα, και συγκεκριμένα για το αρσενικό, το κάδμιο, το χρώμιο(VI), τον μόλυβδο, τον υδράργυρο και τον οργανικό κασσίτερο.»

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υγρά απόβλητα είναι μια διαδικασία μεγάλης σημασίας, που αποβλέπει στην απομάκρυνση, εξουδετέρωση ή κατάλληλη τροποποίηση των επιβλαβών χαρακτηριστικών του εξασθενούς, έτσι ώστε να εξαλειφθούν ή να ελαττωθούν σε αποδεκτό επίπεδο οι δυσμενείς για τον τελικό αποδέκτη (επιφανειακά νερά, έδαφος, κλπ.) συνέπειες. Η επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας απομάκρυνσης χρωμικών από τα υγρά απόβλητα πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις, όπως να είναι συμβατή με τις υπάρχουσες εφαρμογές, να είναι χαμηλού κόστους, προσαρμοστική στις διακυμάνσεις της ποιότητας και της ποσότητας των υγρών αποβλήτων, καθώς και αξιόπιστη. Οι μέθοδοι επεξεργασίας διακρίνονται σε φυσικοχημικές και βιολογικές.

2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Οι συμβατικές φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης του χρωμίου από τα υγρά απόβλητα είναι η ρόφηση σε υλικά, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η χημική αναγωγή και κατακρήμνιση, η χημική οξειδωση, η ανταλλαγή ιόντων, η διήθηση με μεμβράνες και η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροχημική επεξεργασία και η ηλεκτροδιάλυση.

2.2.1 ΡΟΦΗΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΥΛΙΚΑ

2.2.1.1 ΡΟΦΗΣΗ – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ – ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Ο όρος ρόφηση περιλαμβάνει δύο διαφορετικές διαδικασίες, την απορρόφηση και την προσρόφηση. Προσρόφηση μπορεί να συμβεί, όταν η διαλυμένη ουσία προσκολλάται σε συμπαγή επιφάνεια, ενώ απορρόφηση, όταν η διαλυμένη ουσία διαχέεται μέσα σε μια πορώδη και συμπαγή επιφάνεια και προσκολλάται στο εσωτερικό της επιφάνειας αυτής. Όταν πραγματοποιούνται και οι δύο διαδικασίες ή όταν δεν είναι σαφές ποια από τις δύο πραγματοποιείται, τότε πρόκειται για ρόφηση.

Προσρόφηση, ουσιαστικά, είναι η καθαρή συσσώρευση της ύλης σε μια διεπιφάνεια, όπως για παράδειγμα διεπιφάνεια στερεού και αερίου, στερεού και υγρού, υγρού και αερίου ή υγρού και υγρού. Η ύλη που συσσωρεύεται σε διαστάτες μοριακές κατανομές στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφηση, ενώ η επιφάνεια στην οποία συσσωρεύεται προσροφητής. Στις περιπτώσεις ρύπανσης υπογείων εδαφών και υδάτων ο κατ' εξοχήν προσροφητής είναι το έδαφος και τα γεωλογικά υλικά των υδροφορέων. Το μόριο ή το ιόν στο εδαφικό διάλυμα, το οποίο δυναμικά μπορεί να προσροφηθεί, είναι το προσροφούμενο.

Η προσρόφηση σε επιφανειακά εδαφικά σωματίδια μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους επιφανειακής συμπλοκοποίησης: στην εσωτερική στοιβάδα, στην εξωτερική στοιβάδα και στη στοιβάδα διάχυσης. Αποτελεί ένα επιφανειακό φαινόμενο, σε αντίθεση με την απορρόφηση και επηρεάζει σημαντικά διάφορες διεργασίες, όπως τη βιολογική ή μη βιολογική αποδόμηση, την κίνηση, την εξαέρωση και συνεπώς είναι καθοριστικής σημασίας για την τύχη των ρυπαντικών ουσιών στο έδαφος.

Η έννοια της ρόφησης, όταν παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά, περιγράφεται μαθηματικά με τη χρήση ενός συντελεστή ισορροπίας, K_d . Ωστόσο, αυτό δε συμβαίνει στην πραγματικότητα, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται περισσότεροι από

ένας συντελεστής ή αναπτύσσονται μαθηματικά μοντέλα, δηλαδή οι ισόθερμες ρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, οι ισόθερμες ρόφησης εκφράζουν τη σχέση της συγκέντρωσης της υπό εξέταση ουσίας, που παραμένει στο υδατικό διάλυμα, με τη συγκέντρωση της υπό εξέταση ουσίας, που προστέθηκε αρχικά στο υδατικό διάλυμα (Schwarzenbach, 2000). Συνεπώς, για την περιγραφή των ισόθερμων ρόφησης έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα, όπως το γραμμικό, που είναι το πιο απλό, το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης του Freundlich και το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης του Langmuir. Είναι γεγονός ότι, εξαιτίας τις πολυπλοκότητας του μηχανισμού ρόφησης στο περιβάλλον και του ετερογενούς χαρακτήρα των συστημάτων, που λαμβάνουν μέρος στη διεργασία της ρόφησης, τα παραπάνω μοντέλα πολλές φορές είναι ανίκανα να περιγράψουν το μηχανισμό ρόφησης. Έτσι, χρησιμοποιούνται τα εμπειρικά μοντέλα (Freundlich), τα οποία αποτελούν συνδυασμό του μοντέλου της γραμμικής συμπεριφοράς και της μη γραμμικής (Langmuir) (Schwarzenbach, 2000). Τέλος, είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι οι αντιδράσεις της ρόφησης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως το pH, το εμβαδόν της επιφάνειας, η πυκνότητα του ενεργού υλικού (Kimbrough et al., 1999).

2.2.1.2 ΡΟΦΗΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το τρισθενές χρώμιο μπορεί να απορροφηθεί ακαριαία στο έδαφος από οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου, αργιλικά ορυκτά και άμμο (Bartlett and Kimble, 1976), (Shcroeder and Lee, 1975), (Korte et al., 1976), (Griffin et al., 1977), (Rai et al., 1984), (Dreiss, 1986). Από πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι το 90% περίπου του χρωμίου απορροφάται από αργιλικά ορυκτά και οξείδια του σιδήρου σε διάστημα 24ων ωρών. Η ρόφηση του τρισθενούς χρωμίου αυξάνεται όσο αυξάνεται το pH και αυτό γιατί με την αύξηση του pH οι αργιλικές επιφάνειες φορτίζονται όλο και περισσότερο αρνητικά. Επιπρόσθετα, η ρόφηση του τρισθενούς χρωμίου αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του οργανικού υλικού ως συστατικό των εδαφών (Paya Perez et al., 1988), ενώ μειώνεται με την παρουσία ανόργανων κατιόντων ή διαλυμένων οργανικά συνδετών. Τέλος, η ρόφηση του τρισθενούς χρωμίου είναι μη γραμμική και οι συντελεστές Kd είναι αρκετά μεγάλοι.

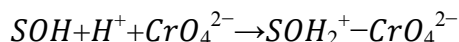
2.2.1.3 ΡΟΦΗΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Τα χρωμικά ανιόντα είναι δυνατόν να προσροφηθούν, όταν υπάρχουν ορυκτά που έχουν εκτεθειμένες στην επιφάνεια τους ομάδες υδροξυλίων, οι οποίες είναι ανόργανες. Τέτοιες είναι τα οξείδια μαγγανίου, αργιλίου και σιδήρου και υδροξείδια (θετικά φορτισμένες επιφάνειες), αργιλικά ορυκτά (καολινίτης, μοντμοριλλονίτης), φυσικά στερεά και κolloειδή (Rai et al., 1986), (James and Bartleet, 1983), (Stollenwerk and Grove, 1985), (Rai et al., 1986), (Griffin et al., 1977), (MacNaughton, 1975), (Davis and Leckie, 1980), (Music et al., 1986), (Zachara et al., 1987).

Από batch tests επιβεβαιώθηκε ότι τα υδροξείδια του σιδήρου προσροφούνται στο εξασθενές χρώμιο δυναμικά (James and Bartleet, 1983). Άλλα πειράματα, έδειξαν ότι η διαδικασία της ρόφησης του εξασθενούς χρωμίου ταιριάζει περισσότερο σε μια ισόθερμη καμπύλη Freundlich (Davis and Olsen, 1995). Βέβαια, υπάρχουν και αναφορές σχετικά με τη συμπεριφορά του εξασθενούς χρωμίου σε ένα ουδέτερο pH με μειούμενο συντελεστή Kd και αυξανόμενη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, που δηλώνουν ότι συμπεριφέρεται σαν Langmuir (Griffin et al., 1977). Αυτό μπορεί να συμβαίνει, σύμφωνα με τους ερευνητές, λόγω της ανταγωνιστικής αναχαίτησης μεταξύ των επιφανειών σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χρωμίου. Γραμμική ρόφηση

εμφανίστηκε, μάλλον, λόγω του χαμηλού διαστήματος συγκεντρώσεων του χρωμίου σε συγκεκριμένα πειράματα.

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι μια αντίδραση επιφανειακής συμπλοκοποίησης, στην οποία εμπλέκονται είδη του Cr(VI), όπως CrO_4^{2-} και HCrO_4^- και επιφανειακές ομάδες υδροξυλίων:



Το SOH είναι η στερεή φάση, που φέρει και την ομάδα υδροξυλίων. Μπορεί να βρίσκεται ή σε οξειδία του σιδήρου ή του αλουμινίου ή στις άκρες πυριτικών στρωμάτων. Η παραγόμενη ένωση είναι το σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο. Ο βαθμός προσρόφησης του CrO_4^{2-} από ένα ίζημα ή έδαφος εξαρτάται (Rai et al., 1986) από την ίδια τη συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων (mol SOH/g υλικού), από το μέγεθος των σταθερών ισορροπίας για τα υλικά, που έχουν την ιδιότητα προσρόφησης και από το pH του διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, για γνωστή συγκέντρωση ενεργών κέντρων ο κυρίαρχος προσροφητής του χρωμίου είναι τα οξειδία του σιδήρου και κάποιες φορές τα οξειδία του αργιλίου.

Η συγκέντρωση των επιφανειακών ομάδων σε προσροφητή είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ειδική επιφάνεια στην οποία εκτίθεται και αυτό, γιατί οι ομάδες υδροξυλίου έχουν σχεδόν πάντα συγκεκριμένη τιμή ανά μονάδα επιφάνειας ορυκτού. Έχει διαπιστωθεί ότι κάθε σύμπλοκο του εξασθενούς χρωμίου καλύπτει 3 έως 4 επιφανειακά κέντρα υδροξυλίου (Davis and Leckie, 1980), (Benjamin and Bloom, 1981).

Κατόπιν εκτεταμένης μελέτης της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου (Benjamin and Bloom, 1981), (Rai et al., 1984), (Rai et al., 1986), (Stollenwerk and Grove, 1985), (Zachara et al., 1987), προέκυψε το συμπέρασμα ότι όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του CrO_4^{2-} , το προσροφημένο κλάσμα μπορεί να μειώνεται, όμως αυξάνεται η πυκνότητα προσρόφησης. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ισχύς του διαλύματος, όπου βρίσκεται το χρώμιο, τόσο πιο πολύ μπορεί να μειωθεί η προσρόφησης του, γεγονός που οφείλεται στη μείωση της ενεργότητας του CrO_4^{2-} , δηλαδή της δύναμης Coulomb, που έλκει τα ανιόντα του χρωμίου στην επιφάνεια των στερεών υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων (Richard and Bourg, 1991).

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου με την παρουσία διαφόρων κατιόντων (Rai et al., 1986), (James and Bartleet, 1983), (Stollenwerk and Grove, 1985), (Rai et al., 1986), (Griffin et al., 1977), (MacNaughton, 1975), (Davis and Leckie, 1980), (Music et al., 1986), (Zachara et al., 1987) έδειξε ότι συγκεντρώσεις της τάξης milimolar από κάποια ιόντα (καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου) έχουν πολύ μικρή έως καθόλου επιρροή στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Με άλλα λόγια με την προσθήκη κατιόντων στο διάλυμα αυξάνεται το θετικό επιφανειακό φορτίο και άρα η ηλεκτροστατική προσρόφηση των ανιόντων χρωμίου. Επιπλέον, οι μελετητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα χρωμικά ιόντα ή αυξάνουν ή δεν έχουν καμία επίδραση στην προσρόφηση των βαρέων μετάλλων (Cd^+ , Co^{2+} , Zn^{2+}) (Benjamin and Bloom, 1981).

Η παρουσία ανιόντων προκαλεί ανταγωνισμό και επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Τέτοια ιόντα είναι το SO_4^{2-} , H_2SiO_4^- όπως και ο διαλυμένος ανόργανος άνθρακας, τα οποία μειώνουν δραστικά την ποσότητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου. Τέλος, η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων σε ένα διάλυμα πολλαπλών ιόντων είναι μικρότερη από ένα σύστημα με δύο

συστατικά και ιδιαίτερα αν υπάρχει το H_2SiO_4^- . Ποιοτικά το φαινόμενο φαίνεται να είναι προσθετικό (Zachara et al., 1987).

Ένα ακόμη στοιχείο, που διαπιστώθηκε από την αντίδραση της προσρόφησης, είναι ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι στην πραγματικότητα μια αντίδραση δύο σταδίων διαφορετικών ρυθμών (Amacher et al., 1988). Από τους συγκεκριμένους μελετητές έγινε αρχικώς η υπόθεση πώς οι αντιδράσεις αυτές, που είναι γρήγορα αναστρέψιμες, φτάνουν σε μια ισορροπία μέσα σε ένα εικοσιτετράωρο. Παρόλα αυτά, η συνολική αντίδραση προσρόφησης δεν καταλήγει σε ισορροπία τόσο εύκολα, ούτε και μετά από 2 εβδομάδες. Επιπλέον, η αντίδραση αυτή δεν είναι πλήρως αναστρέψιμη, γεγονός που εξηγήθηκε με δύο διαφορετικούς τρόπους. Το πρώτο σενάριο αποδίδεται στην έλλειψη αναστρεψιμότητας, λόγω αναγωγής του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο με καθοριστικό παράγοντα την οργανική ύλη που εμπριέχεται στο έδαφος και οδηγεί στην συνέχεια σε ισχυρή συγκράτηση (Stollenwerk and Grove, 1985), (Richard and Bourg, 1991), ενώ το δεύτερο στο γεγονός ότι πραγματοποιείται ειδική ρόφηση, ένας χημικός δεσμός μεταξύ χρωμίου και προσροφητή (Amacher et al., 1988).

Κατά συνέπεια, η προσρόφηση των ιόντων του χρωμίου στη φύση συνδέεται με τις ηλεκτροστατικές συνθήκες, οι οποίες προκύπτουν από τα διάφορα ιόντα που βρίσκονται τη στιγμή εκείνη στο στερεό. Άρα, η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου δεν είναι μια απλή υπόθεση και για να εξηγηθεί πλήρως, θα χρειαστεί η πλήρης κατανόηση της πολυπλοκότητας και ετερογένειας των ορυκτών καθώς και η ανταγωνιστική επίδραση των διάφορων διαλυμένων ουσιών.

Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι έγιναν αρκετές προσπάθειες να μοντελοποιηθεί η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε ένυδρα οξειδία του σιδήρου και του αργιλίου, γεγονός που έδειξε ότι δημιουργούνται σύμπλοκα στην εξωτερική στοιβάδα, σε αντίθεση με άλλες έρευνες αντικατάστασης ανταγωνιστικών ιόντων, που έδειξαν ότι το χρώμιο συγκρατείται με πολύ πιο δυνατούς δεσμούς από άλλα ιόντα, όπως αυτά του χλωρίου και της θειϊκής ρίζας. Επιπλέον, με τη χρήση της X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy ανάλυσης προέκυψε το συμπέρασμα ότι το εξασθενές χρώμιο σχηματίζει σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα με τον γκαϊτίτη (Fendorf, 1995) καθώς και στην εσωτερική στοιβάδα των οξειδίων αργιλίου. Συνεπώς, εάν τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου συγκρατούνται στα υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, καθιζάνουν και τελικά μειώνεται η συγκέντρωση του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου, γεγονός που οδηγεί σε μιας μορφής εξυγίανσης του εδάφους. Είναι κατανοητό πλέον ότι τα εδάφη που έχουν μικρή περιεκτικότητα σε υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου έχουν αρκετά πιο μικρή προσροφητική ικανότητα (Fendorf, 1995).

Τέλος, η επίδραση του pH αλλά και των συγκεντρώσεων των ιόντων σε ένα διάλυμα μπορεί να μελετηθεί διαμέσου μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης, τα οποία χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των διεργασιών της προσρόφησης στο γεωπεριβάλλον με τις μεταβαλλόμενες γεωχημικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται με την αύξηση του pH, μη έχοντας σημασία ποιο είναι το προσροφητικό υλικό, γεγονός που δείχνει ότι το εξασθενές χρώμιο «προτιμά» προσροφητικά υλικά θετικά φορτισμένα σε χαμηλές τιμές του pH προς ουδέτερες. Ενδιαφέρον είναι ότι σε σύγκριση με αργιλικά εδάφη, τα αμμώδη υλικά έχουν μεγαλύτερη υπεροχή θετικά φορτισμένων επιφανειών στο εύρος τιμών του pH 5 - 7.5, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη έλξη για το CrO_4^- και άρα μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή K_d του εξασθενούς χρωμίου στην άμμο παρά σε αργιλικό υλικό.

Σημειώνεται ότι η ρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι μη γραμμική, εκτός από την περίπτωση των χαμηλών συγκεντρώσεων, και ταιριάζει στο Langmuir μοντέλο προσρόφησης.

2.2.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το πιο μελετημένο και ελκυστικό προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του χρωμίου είναι ο ενεργός άνθρακας (Owlad et al., 2009), εξαιτίας των ιδιοτήτων του, δηλαδή της επιφάνειάς του, που κυμαίνεται από 500 έως 1500 m²/g, της καλά ανεπτυγμένης εσωτερικής δομής μικροπορώδων και ενός υψηλού βαθμού επιφανειο - δραστηκής ικανότητας σε σχέση με τα υπόλοιπα προσροφητικά υλικά (Mohan and Pittman, 2006). Ο ενεργός άνθρακας είναι μια ακατέργαστη μορφή γραφίτη με μια τυχαία ή άμορφη δομή, η οποία είναι ιδιαίτερα πορώδης, παρουσιάζοντας ένα ευρύ φάσμα πόρων, από τις ορατές ρωγμές και τις σχισμές των μοριακών διαστάσεων. Παρασκευάζεται από το κέλυφος καρύδας, το κέλυφος φουντούκιου, τον ξύλινο προσροφητικό άνθρακα, τη λιγνίνη, την τύρφη, το πριονίδι, το φλοιό του ρυζιού, τη ζάχαρη, τα ψάρια, τα απόβλητα των λιπασμάτων, τα απόβλητα ελαστικών από καουτσούκ (Mohan and Pittman, 2006).

Με βάση το μέγεθος και το σχήμα του, ο ενεργός άνθρακας ταξινομείται σε τέσσερις τύπους: σκόνη - ενεργού άνθρακα (Powder-Activated Carbon - PAC), κοκκώδης - ενεργός άνθρακας (Granular Activated Carbon - GAC), ινώδης ενεργός άνθρακας (Activated Carbon Fibrous - ACF) και ενεργοποιημένος άνθρακας τύπου Zorflex (Activated Carbon Clothe (Zorflex) - ACC). Λόγω των διαφορετικών πρώτων υλών, τον βαθμό της χημικής ενεργοποίησης και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, κάθε τύπος ενεργού άνθρακα έχει ειδική εφαρμογή, καθώς επίσης πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα στην επεξεργασία των λυμάτων (Babel and Kurniawan, 2004).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο ενεργός άνθρακας μπορεί να απομακρύνει υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου έως και 400 mg Cr(VI)/L. Ωστόσο, σε καμία βιβλιογραφία έως σήμερα δεν αναφέρεται η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης χαμηλών συγκεντρώσεων χρωμίου από το πόσιμο νερό (Mohan and Pittman, 2006).

Διάφορες εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο με χρήση ενεργού άνθρακα. Ο Pérez-Candela et al. (1995) χρησιμοποίησαν διαφορετικούς τύπους ενεργού άνθρακα τύπου PAC, οι οποίοι ήταν από διαφορετικές πρώτες ύλες, για την απομάκρυνση Cr(VI) από βιομηχανικά απόβλητα. Διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία προσρόφησης εξαρτάται από την προεπεξεργασία του ενεργού άνθρακα, ενώ μεγαλύτερη ικανότητα μείωσης του ρύπου είχαν οι τύποι PAC, των οποίων η ενεργοποίηση γινόταν φυσικά ή θερμικά. Οι Sharma and Forster (1996) μελέτησαν την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα τύπου GAC-Filtrisorb 400. Η ικανότητα προσρόφησης, που επιτεύχθηκε ήταν 145 mg Cr(VI)/g σε ένα εύρος pH από 2.5 - 3.0. Σε αντίθεση, οι Hamadi et al. (2001) χρησιμοποιώντας τον ίδιο τύπο ενεργού άνθρακα GAC-Filtrisorb 400 παρατήρησαν ότι η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνει τη διαθέσιμη επιφάνεια για την προσρόφηση των μετάλλων και οδηγεί σε υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI). Αναφέρθηκε, επίσης, ότι η προσρόφηση του Cr(VI) ήταν ευνοϊκότερη σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Τέλος, ο ενεργός άνθρακας αποτελεί μια ιδιαίτερα επιτυχής τεχνολογία απομάκρυνσης του τοξικού χρωμίου. Ωστόσο, το υψηλό του κόστος καθώς και το γεγονός ότι η προσρόφηση του χρωμίου είναι άμεσα συνδεδεμένη με το pH και απαιτείται χημική και θερμική αναγέννηση του άνθρακα, την καθιστούν δύσκολα εφαρμόσιμη σε μεγαλύτερη κλίμακα (Hawley & al., 2004).

2.2.3 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ & ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ

Η ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος επεξεργασίας που εφαρμόζεται στα υγρά αποβλήτα, τα οποία περιέχουν εξασθενές χρώμιο, είναι αυτή της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης, κατά την οποία το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές και στη συνέχεια ιζηματοποιείται στη μορφή του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου $[Cr(OH)_3\downarrow]$ (Eckenfelder, 1989). Τα αναγωγικά μέσα, που χρησιμοποιούνται συνήθως, είναι ενώσεις θείου και άλατα δισθενούς σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, προστίθονται οι ακόλουθοι δότες ηλεκτρονίων: υδρόθειο H_2S (Thornton and Amonette, 1999), $Na_2S_2O_4$ (Fruchter *et al.*, 2000), $NaHSO_3$, $CaHSO_3$, $FeSO_4$, CaS_5 (Jacobs *et al.*, 2001), $Fe(II)$ (Seaman *et al.*, 1999), $Fe(0)$ (Ponder *et al.*, 2000) ή χλωριούχο κασσίτερο (II), $SnCl_2$. Η διεργασία περιλαμβάνει δύο στάδια που πραγματοποιούνται διαδοχικά, αυτό της αναγωγής, που γίνεται σε περιβάλλον με $pH < 3$ και αυτό της κατακρήμνισης, που γίνεται σε περιβάλλον με $pH > 3$ (Barrera-Diaz *et al.*, 2012). Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι σε αρκετές μελέτες (Gheju and Iovi, 2006; Chen *et al.*, 2007; Gheju *et al.*, 2008), που έχουν διεξαχθεί, φαίνεται πως για να επιταχυνθεί ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, σε υδατικά διαλύματα, απαιτούνται τιμές pH μικρότερες του 3.

Η χρήση αλάτων σιδήρου για τη χημική αναγωγή και κατακρήμνιση είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη με τα ποσοστά αφαίρεσης να είναι μεγαλύτερα από 99.9% για συγκεντρώση εξασθενούς χρωμίου έως 418 mg/L (Chen *et al.*, 2007). Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της χρήσης της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ιλύος, η οποία παρουσιάζει δυσκολίες ως προς το χειρισμό της, τη μεταφορά και την τελική διάθεσή της καθώς και του εμπλεκόμενου κόστους (Barrera-Diaz *et al.*, 2012).

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται αναλυτικά η χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με την παρουσία δισθενούς σιδήρου και σουλφιδίων.

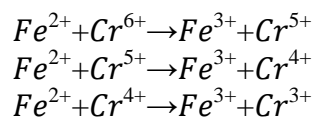
2.2.3.1 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία δισθενούς σιδήρου αρχικώς αναφέρθηκε (Fendfor *et al.*, 1992) και ακολούθως μετά από 5 χρόνια περιγράφηκε ως μια πολύπλοκη διαδικασία. Αρχικά, είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι ο σίδηρος μπορεί να υπάρξει στο περιβάλλον λόγω βιομηχανικών αποβλήτων. Επιπλέον, υπάρχουν αρκετά ορυκτά, που περιέχουν δισθενή σίδηρο, πυριτικά, οξείδια και σουλφίδια:

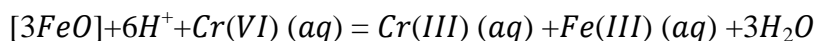
Πίνακας 2.1: Ορυκτά που περιέχουν δισθενή σίδηρο, πυριτικά, οξείδια, σουλφίδια

Πυριτικά	Ολιβίνη
	Πρόξενοι (αυγίτης και εδενβεργίτης)
	Αμφίβολη (κεροστίλβη, κουμμινγκτονίτης, γρυνερίτης)
	Μαρμαρυγία (βιοτίτης, φλογοπίτης, γλαυκονίτης)
	Χλωρίτης
	Άργιλος
Οξείδια	Μανητίτης
	ίμενίτης
	αιματίτης
Σουλφίδια	Πυρίτης

Ο σίδηρος στην κρυσταλλική δομή οξειδώνεται, απελευθερώνονται ιόντα καλίου στο διάλυμα και εν τέλει το εξασθενές χρώμιο ανάγεται από το δισθενή σίδηρο. Ο τρισθενής σίδηρος που προκύπτει από την αντίδραση αναγωγής προσροφάται έπειτα από την επιφάνεια του βιοτίτη, που ανάγεται πάλι σε δισθενή σίδηρο (Palmer and Puls, 1944). Η παραπάνω διαδικασία των τριών σταδίων περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις (Seldak and Chan, 1997):



Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου παρουσία οξειδίων σιδήρου παρατηρήθηκε σε αρκετά πειράματα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του αιματίτη η αναγωγή πραγματοποιήθηκε, αφού το FeO διαλύθηκε σε διάλυμα και υπήρξε με την παρουσία ιόντων. Στην περίπτωση του πυριτίου, η αναγωγή συμβαίνει πάλι με την παρουσία δισθενούς σιδήρου (Lancy, 1966). Το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται στην επιφάνεια του πυριτίου και όχι σε διάλυμα. Συνεπώς, με αυτόν τον τρόπο αποτρέπεται η διάβρωση του. Πειράματα που έγιναν σε πυρίτιο με την παρουσία ή όχι ασβεστίτη έδειξαν ότι υπάρχει πιο γρήγορη «αφαίρεση» του εξασθενούς χρωμίου στην περίπτωση που δεν υπάρχει ασβεστίτης (Blowers and Ptacek, 1992). Η αντίδραση από την οποία ο FeO προέρχεται από βιοτίτη ή αιματίτη είναι η ακόλουθη (Richard and Bourg, 1991):



Η παραπάνω είναι μια σχετικά γρήγορη αντίδραση, όταν πραγματοποιείται στο περιβάλλον, ενώ στο εργαστήριο ολοκληρώνεται σε λιγότερο από 5 λεπτά (Early and Rai, 1988). Σε όξινα νερά τα τελικά της προϊόντα είναι ο τρισθενής σίδηρος και το τρισθενές χρώμιο (Stollenwerk and Grove, 1985), ενώ σε ουδέτερες προς αλκαλικές συνθήκες το υδροξείδιο του χρωμίου, λόγω, μάλλον, της χαμηλής διαλυτότητας του υδροξειδίου του σιδήρου. Σε υπόγεια νερά με pH πάνω από 4, το τρισθενές χρώμιο ιζηματοποιείται μαζί με τον τρισθενή σίδηρο σε ένα συμπαγές διάλυμα με τη γενική μορφή $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$. Υπό ουδέτερες έως αλκαλικές συνθήκες, ο δισθενής σίδηρος ελέγχει την αναγωγή του χρωμίου από εξασθενές σε τρισθενές σε φυσικά αναερόβια συστήματα (Pettine et al., 1998), ενώ σε όξινες συνθήκες άλλα αναγωγικά μέσα μπορεί να αποβούν καίριας σημασίας έναντι του σιδήρου.

Τέλος, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η ταχύτητα ολοκλήρωσης της αναγωγικής αντίδρασης είναι μεγάλη και δρα θετικά στη φυσική απορρύπανση των εδαφών (Καλογήρου et al., 2013). Ωστόσο, έχει αμφισβητηθεί αρκετά η μέθοδος αυτή με την έννοια του ότι για τους διάχυτους ρύπους θα πρέπει να τοποθετηθεί παντού στο έδαφος δισθενής σίδηρος, κάτι που δεν φαίνεται αρκετά λογικό.

2.2.3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ

Τα περισσότερα σουλφίδια δεν είναι διαλυτά, ενώ μπορούν να εμφανιστούν διαλυμένα στο περιβάλλον, λόγω βιομηχανικών αποβλήτων, αποσύνθεσης της οργανικής ύλης ή αναγωγής τωνθεικών. Η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές είναι στην αρχή γρήγορη, μετά επιβραδύνει, αφού περάσουν κάποια λεπτά και ολοκληρώνεται μετά από μια μέρα (Deng et al., 2003). Ο ρυθμός αναγωγής του

εξασθενούς χρωμίου από υδρόθειο (H₂S) μελετήθηκε εκτενώς (Pettine et al., 1994), (Pettine et al., 1998).

2.2.4 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Το τρισθενές χρώμιο κατά την οξείδωση χάνει τρία ηλεκτρόνια και μεταβαίνει σε εξασθενές.

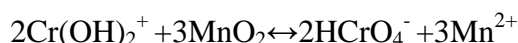
2.2.4.1 ΦΥΣΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ

Η οξείδωση του Cr³⁺ από το διαλυμένο οξυγόνο χωρίς να μεσολαβήσουν άλλες χημικές ενώσεις είναι μηδαμινής πιθανότητας. Πιο συγκεκριμένα, 2 - 3% από μια συγκέντρωση τρισθενούς χρωμίου 10-5.65 M σε φυσικά λιμναία νερά μπορούν να οξειδωθούν από το διαλυμένο οξυγόνο έπειτα από 24 μέρες ή ακόμη και μήνες (Kimbrough et al., 1999). Μια τόσο αργή αντίδραση δίνει τόπο ουσιαστικά σε άλλες διεργασίες. Έτσι, προηγούνται η ρόφηση και η κατακρήμνιση, οι οποίες είναι και αρκετά πιο γρήγορες, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται ουσιαστικά οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες.

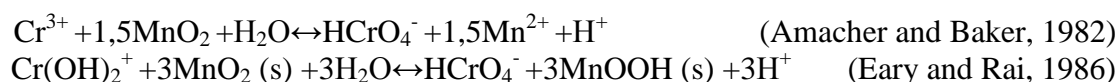
2.2.4.2 ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

Η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου MnO₂ (μπιρνεσίτης, κρυπτομέλανας κ.α.) και βακτηρίων είναι δυνατόν να προωθήσουν αποτελεσματικά μηχανισμούς οξείδωσης. Στο περιβάλλον τα οξείδια αυτά προέρχονται από επιστρώσεις σιτηρών, εναποθέσεις σε ρωγμές ή θραύσεις, σπόρους και δραστηριότητες βακτηρίων και θεωρούνται υπεύθυνα κατά κύριο λόγο για την οξείδωση του Cr³⁺.

Αρχικώς, παρατηρήθηκε μια συσχέτιση μεταξύ της ποσότητας του τρισθενούς χρωμίου που οξειδώθηκε από εδάφη και της ποσότητας των μειωμένων πλέον διοξειδίων του μαγγανίου (Bartlett and James, 1979). Πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι αυτή η αντίδραση είναι (Palmer and Puls, 1944):



Τα οξυ-υδρόξεια του Mn(III) και του Mn(IV) και τα οξείδια του Mn(IV) (π.χ. ορυκτά πυρολουσίτη) είναι ικανά να οξειδώσουν το Cr³⁺ σε Cr⁶⁺. Ο ρυθμός οξείδωσης παρατηρείται ότι τείνει να αυξάνεται σε μεγαλύτερες τιμές pH (Eary and Rai, 1986), (Hug et al., 1997). Οι κινητικές είναι αρκετά αργές και σε αυτήν την περίπτωση. Αναλυτικότερα, η οξείδωση πραγματοποιείται σε τρία στάδια (Rai et al., 1986), (Shcroeder and Lee, 1975), (Bartlett and James, 1979), (Eary and Rai, 1987), (Amacher and Baker, 1982). Πρώτα, το τρισθενές προσροφάται στις επιφάνειες των οξειδίων του μαγγανίου, ακολούθως οξειδώνεται σε εξασθενές από τα ιόντα τετρασθενούς μαγγανίου Mn(IV) σε αυτές τις θέσεις και τελικά προκύπτουν τα προϊόντα της αντίδρασης, τα οποία είναι το εξασθενές χρώμιο και το δισθενές μαγγάνιο, που απομακρύνονται από τις θέσεις προσρόφησης. Πιο κάτω φαίνονται οι θεωρητικές εξισώσεις στοιχειομετρίας (Richard and Bourg, 1991):



Στη συνέχεια, το στερεό MnOOH μετατρέπεται υγρό Mn²⁺.

Ο ρυθμός της αντίδρασης σχετίζεται με τις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις των οξειδίων του μαγγανίου. Αρχικά είναι ταχύς, όμως μετά από 20 - 60 λεπτά επιβραδύνεται σημαντικά.

Στη φύση, η καλύτερη επίδραση για να οξειδωθεί το τρισθενές χρώμιο σε εξασθενές έχει να κάνει με τα οξείδια του τετρασθενούς μαγγανίου. Μια τέτοια οξείδωση βέβαια, πραγματοποιείται με αργούς ρυθμούς, οι οποίοι κυμαίνονται από 0,58 έως 37,2 χρόνια (Mozter, 2005).

2.2.4.3 ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ H₂O₂ & ΜΕ ΟΞΥ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

Ως οξειδωτικά μέσα μπορούν να θεωρηθούν το H₂O₂ και το οξύ υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, που παράγεται από αποσύνθεση του μαγνητίτη. Συγκέντρωση υπεροξειδίου της τάξης 26*10⁻⁶ mole/L, pH=6 (κανονική τιμή βρόχινου νερού), θερμοκρασία 15°C δίνουν χρόνο ημιζωής του τρισθενούς σε εξασθενές χρώμιο 4,6 μέρες (Amacher and Baker, 1982).

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα τόσο για υπόγειο νερό (Davis and Olsen, 1995) όσο και σε βασικά διαλύματα (Pettine and Millero, 1990) (Pettine and Millero, 1991) και προέκυψε ότι η συγκέντρωση του υπεροξειδίου στα επιφανειακά νερά ελέγχει το ρυθμό οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου.

2.2.5 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ

Ανάμεσα στις φυσικοχημικές μεθόδους που έχουν μελετηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια για την απομάκρυνση του χρωμίου από βιομηχανικά λύματα, είναι η ιοντοανταλλαγή. Οι διεργασίες ιοντοανταλλαγής είναι κατά βάση μεταθετικές χημικές αντιδράσεις μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη διαλυμένου στη ρευστή φάση και ενός αδιάλυτου ηλεκτρολύτη (στερεά φάση) με τον οποίο το διάλυμα έρχεται σε επαφή (Allen and Ming, 1995). Στην ιοντοανταλλαγή χρησιμοποιείται μια στερεά φάση, η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες (bound groups), που φέρουν ιοντικό φορτίο (- ή +) συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου (Mumpton and Fishman, 1977). Η στερεά φάση μπορεί να είναι ζεόλιθοι, ρητίνες, πολυστυρένιο και άλλα συνθετικά πολυμερή (Owlad et al., 2009). Έτσι υπάρχει η δυνατότητα να ανταλλάξει τα ιόντα, που περιέχει η στερεά φάση με κάποια διαφορετικά ιόντα που περιέχονται στην υγρή φάση.

Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα είδη ρητινών (Downex 2-X4, Ambersep και aliquat 336) για να εξεταστεί η ανάκτηση του εξασθενούς χρωμίου από βιομηχανικά απόβλητα, με τα ποσοστά αφαίρεσης να είναι 100%. Είναι συνήθως πιο αποτελεσματικές σε χαμηλές τιμές pH, όπου το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται στις μορφές HCrO₄⁻, Cr₂O₇⁻² και όχι ως CrO₄⁻². Στις δύο πρώτες μορφές η αναλογία ιόντος εναλλαγής προς ιόντος χρωμίου είναι 1/1, ενώ στην τρίτη 2/1 (Guertin J. et al., 2004). Επιπλέον, τονίζεται ότι οι ρητίνες εναλλαγής, 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).

Τέλος, είναι σκόπιμο να αναφερθούν τα μειονεκτήματα της μεθόδου, στα οποία συγκαταλέγονται η χρήση συστημάτων προεπεξεργασίας για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών καθώς και το υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος της (Owlad et al., 2009).

2.2.6 ΔΙΗΘΗΣΗ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ & ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗ ΟΣΜΩΣΗ

Μια άλλη βασική μέθοδος η οποία έχει λάβει μια σημαντική προσοχή στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι η διήθηση με μεμβράνες. Διάφοροι τύποι μεμβρανών, όπως οι ανόργανες (κεραμικά υλικά ή ζεόλιθοι), οι πολυμερικές (με ανάκτηση του διαλύτη) και οι υγρές (υψηλή εκλεκτικότητα) είναι ικανές να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όπως το εξασθενές χρώμιο (Owlad *et al.*, 2009).

Πιο αναλυτικά, 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 απώθηση 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).

2.2.7 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Κατά την τελευταία δεκαετία μελετήθηκε μία παραλλαγή της χημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με χρήση δισθενούς σιδήρου, η οποία είναι η αναγωγή και κατακρήμνιση του Cr(VI) από το υγρά απόβλητα σε ένα μόνο στάδιο με ηλεκτροχημική προσθήκη του δισθενούς σιδήρου Fe(II) και τα ποσοστά αφαίρεσης να είναι μεγαλύτερα από 99.9% (Mukhopadhyay *et al.*, 2007).

Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής προσθήκης του δισθενούς σιδήρου πλεονεκτεί της κλασσικής μεθόδου της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης στα εξής:

- 1) η απουσία των θεικών και χλωρικών ιόντων ελαχιστοποιεί τον ανταγωνισμό των ιόντων στο διάλυμα,
- 2) μειώνονται οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις των μετάλλων,
- 3) παράγεται μικρότερη ποσότητα λάσπης,
- 4) η ρύθμιση του pH γίνεται με φυσικό τρόπο από την απελευθέρωση υδροξυλίων στο διάλυμα,
- 5) η παρουσία των υδροξυλίων οδηγεί την ισορροπία της αντίδρασης, στο σχηματισμό και την κατακρήμνιση των υδροξειδίων του τρισθενούς χρωμίου και του σιδήρου,
- 6) η αντίδραση πραγματοποιείται σε λίγα λεπτά από την προσθήκη του σιδήρου και

7) στην περίπτωση που στο υγρό απόβλητο περιέχονται και άλλοι ρύποι απομακρύνονται από το διάλυμα με την κατακρήμνισή τους μέσω διάφορων μηχανισμών (κατακρήμνιση μεταλλικών υδροξειδίων, επιφανειακή συμπλοκοποίηση, προσρόφηση και ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με την επιφάνεια του υδροξειδίου του σιδήρου) (Mukhopadhyay *et al.*, 2007).

Η ηλεκτροχημική μέθοδος είναι μια εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας των λυμάτων, επειδή πολλές βιομηχανίες παράγουν τοξικά υγρά απόβλητα, τα οποία δεν είναι εύκολα βιοδιασπώμενα και απαιτούν δαπανηρές φυσικές ή φυσικοχημικές προεργασίες. Το κύριο αντιδραστήριο των ηλεκτροχημικών μεθόδων είναι το ηλεκτρόνιο, το οποίο αποτελεί ένα «καθαρό αντιδραστήριο». Για το λόγο αυτό οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι χαρακτηρίζονται και ως «καθαρές τεχνολογίες» (Barrera-Díaz *et al.*, 2003), ενώ επιτυγχάνουν την άμεση και επιλεκτική ανάκτηση των μετάλλων ως καθαρά μέταλλα ή κράματα. Η ηλεκτροχημική μέθοδος αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από το pH του υδατικού διαλύματος, την ένταση της πυκνότητας του ρεύματος και το υλικό του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται. Ένα σημαντικό μειονέκτημα, όμως, αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, οπότε αυξάνεται το κόστος επεξεργασίας, αλλά και το κόστος του εξοπλισμού που χρειάζεται (Barrera-Díaz *et al.*, 2012). Οι Heidmann and Calmano (2008) σε αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας χρησιμοποιώντας την ηλεκτροχημική μέθοδο για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου με ηλεκτρόδιο σιδήρου, κατάφεραν να απομακρύνουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99% για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου 10 - 50 mg/L. Την ηλεκτροχημική μέθοδο με ηλεκτρόδιο σιδήρου χρησιμοποίησε και ο Martinez *et al.* (2000), ο οποίος κατάφερε να απομακρύνει συγκεντρώση εξασθενούς χρωμίου 1700 mg/L από βιομηχανικά απόβλητα επιμετάλλωσης.

2.2.8 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 αγωγίμων ρευστών, τα οποία αυξάνουν και την απόδοση της ηλεκτροδιάλυσης (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων, παρά τα μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου (>99%), δεν κρίνονται πάντα αποτελεσματικές, καθώς σημαντικά είναι τα μειονεκτήματα τους καθιστώντας τες μη ελκυστικές. Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα είναι τα εξής:

- 1) Το υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος.
- 2) Η απαίτηση για προεπεξεργασία του αποβλήτου.
- 3) Η παραγωγή τοξικής λάσπης ή άλλων αποβλήτων, που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία, καθώς επίσης και η δύσκολη διάθεσή της.
- 4) Η ανάγκη για μεγάλες ποσότητες χημικών αντιδραστηρίων.
- 5) Οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις.
- 6) Η ύπαρξη βέλτιστων αποδόσεων σε χαμηλά pH (pH~2) (Demir and Arisoy, 2007; Owlad *et al.*, 2009; Barrera-Diaz *et al.*, 2012).

Εξαιτίας αυτών των προβλημάτων είναι επιτακτική η ανάγκη επεξεργασίας των διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο με άλλες διεργασίες. Η ανάπτυξη διεργασιών χαμηλού κόστους, τόσο οικονομικού όσο και περιβαλλοντικού, είναι επιβεβλημένη.

2.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται μεγάλο ενδιαφέρον στη μελέτη βιολογικών διεργασιών, για την επεξεργασία των υγρών χρωμικών αποβλήτων. Η εφαρμογή βιολογικών συστημάτων επεξεργασίας με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας (χρώμιο-ανθεκτικούς μικροοργανισμούς) επιτρέπει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, μετατρέποντας το στο λιγότερο επικίνδυνο τρισθενές χρώμιο, μέσω κυτταρικών δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών. Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορεί να είναι βακτήρια (Stasinakis *et al.*, 2002; Zouboulis *et al.*, 2004), μύκητες (Hamadi *et al.*, 2001; Sağ, 2001), ζύμες (Shen and Wang, 1994; Krauter *et al.*, 1996) ή άλγη (Muñoz and Guieysse, 2006).

Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν διάφορες διεργασίες για να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές. Οι βασικές διεργασίες, με τις οποίες αλληλεπιδρούν οι μικροοργανισμοί με τοξικά μέταλλα καθιστώντας δυνατή την απομάκρυνση ή/και ανάκτησή τους, είναι η βιοσυσσώρευση, η βιορρόφηση ή βιοπροσρόφηση και η μικροβιακή αναγωγή (Sharma and Forster, 1993; Shen and Wang, 1993; Fude *et al.*, 1994; Srinath *et al.*, 2002). Επιπλέον, είναι σκόπιμο να αναφερθεί ότι έχουν χρησιμοποιηθεί και βιο-προσροφητικά μέσα για την αποτελεσματική μείωση των ιόντων του χρωμίου από τα βιομηχανικά λύματα. Τέλος, κρίνεται αξιοσημείωτο ότι το σύστημα ενεργού ιλύος αποτελεί ένα σύστημα εφαρμογής των παραπάνω διεργασιών.

Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό της βιολογικής αναγωγής Cr(VI), όπως: η αρχική συγκέντρωση της βιομάζας (Shen and Wang, 1995a; Stasinakis *et al.*, 2002; Chen and Gu, 2005), η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (Stasinakis *et al.*, 2004; Orozco *et al.*, 2010), το pH, η θερμοκρασία και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Wu *et al.*, 2010; Ye *et al.*, 2010). Επιπλέον, η παρουσία της κατάλληλης πηγής άνθρακα μπορεί να βοηθήσει στην καλύτερη ανάπτυξη των μικροοργανισμών και τη βέλτιστη απομάκρυνση του Cr(VI) (Orozco *et al.*, 2010; Tekerlekopoulou *et al.*, 2010; Contreras *et al.*, 2011; Mrudula *et al.*, 2012; Field *et al.*,

2013). Αλλαγές σε αυτές τις παραμέτρους μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές στο περιβάλλον των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας στην απομάκρυνση του ρύπου.

2.4.1 ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ

Η βιοσυσσώρευση αποτελείται από τρεις φάσεις. Αρχικά, μία γρήγορη φάση που περιλαμβάνει τη φυσική προσρόφηση ή ιοντοανταλλαγή του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια, στη συνέχεια τη μετακίνηση του χρωμίου εντός του κυττάρου και τέλος την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (η ενδοκυτταρική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές είναι γνωστή ως ο κύριος μηχανισμός αποτοξίνωσης) (Gadd, 1990; Donmez and Kocherber, 2005). Η βιοσυσσώρευση συνοδεύεται από μια ποικιλία μηχανισμών ικανών να τροποποιήσουν γενετικά τα κύτταρα και να επιφέρουν αλλαγές στα μορφολογικά και φυσιολογικά τους χαρακτηριστικά (Langley and Beveridge, 1999; Mejáre and Bülow, 2001).

Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί μελετώντας τη βιοσυσσώρευση (Badar *et al.*, 2000; Saxena *et al.*, 2000; Srinath *et al.*, 2002; Zouboulis *et al.*, 2004) με τα ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου να είναι μεγαλύτερα από 90%.

2.4.2 ΒΙΟΠΡΟΦΗΣΗ / 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 κατακρήμιση του παραγόμενου τρισθενούς ως υδροξείδιο ή σουφλίδιο μέσω της παραγωγής αμμωνίας, οργανικών βάσεων ή υδρόθειου (Stasinakis *et al.*, 2002).

Τα πλεονεκτήματα της διαδικασίας της βιορρόφησης είναι η επαναχρησιμοποίηση της βιομάζας, η απομάκρυνση των μετάλλων από λύματα ανεξάρτητα από την τοξικότητά τους, ο σύντομος χρόνος λειτουργίας (~90 λεπτά). Σημαντικό πλεονέκτημα είναι επίσης, ότι δεν παράγονται δευτερογενείς ενώσεις οι οποίες μπορεί να είναι τοξικές, καθώς και το χαμηλό κόστος της μεθόδου (Hu *et al.*, 1996; Srinath *et al.*, 2002).

Τέλος, 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.

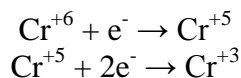
2.4.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ

Η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου λαμβάνει χώρα είτε άμεσα – ενζυμικά, είτε έμμεσα μέσω της παραγωγής υδροθείου, το οποίο αντιδρά με το εξασθενές χρώμιο και καθιζάνει ως σουλφίδιο του χρωμίου ($\text{Cr}_2\text{S}_3\downarrow$) (Losi *et al.*, 1994). Η άμεση μικροβιακή αναγωγή μπορεί να είναι αερόβια (Garbisu *et al.*, 1998; Pal *et al.*, 2005), αναερόβια (Pattanapitipraisal *et al.*, 2001) ή/και τα δύο μαζί (McLean and Beveridge, 2001).

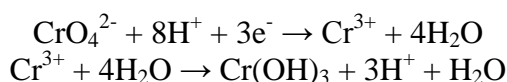
Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με μικροοργανισμούς έχουν δείξει ότι η μικροβιακή απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από διαλύματα, περιλαμβάνει τυπικά τα ακόλουθα στάδια:

- 1) Δέσμευση του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια.
- 2) Μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου.
- 3) Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές στις κροκίδες της ιλύος. (Singh Rajesh *et al.*, 2010).

Αερόβια αναγωγή: Πραγματοποιείται με ένα διαλυτό κλάσμα πρωτεΐνης χρησιμοποιώντας NADH ως δότη ηλεκτρονίων, ενώ στις αντιδράσεις αναγωγής εμπλέκονται δυο στάδια αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, το εξασθενές χρώμιο αρχικά δέχεται σε ένα μόριο NADH και παράγεται πεντασθενές χρώμιο σαν ενδιάμεσο προϊόν και στη συνέχεια, το πεντασθενές δέχεται δύο ηλεκτρόνια για το σχηματισμό του τρισθενούς, όπως περιγράφεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το παραγόμενο τρισθενές από την μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς υπάρχει κυρίως με τη μορφή του αδιάλυτου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Shen and Wang, 1994). Τέλος, η συνολική βιοαναγωγή του εξασθενούς και η καθίζηση του τρισθενούς μπορεί να απεικονισθεί από τις εξισώσεις (Yinguang Chen, Guowei Gu, 2005):



Αναερόβια αναγωγή: Το εξασθενές χρώμιο δρα ως τελικός δέκτης ηλεκτρονίων μέσω μιας αναγωγικής δραστηριότητας που πραγματοποιείται στη μεμβράνη των κυττάρων (Wang *et al.*, 1990). Οι Imai και Gloyna, το 1993, υποστήριξαν ότι η αναγωγή πραγματοποιείται στην εξωτερική επιφάνεια του βακτηριακού κυττάρου. Όταν το pH είναι 7 το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται ως CrO_4^{2-} , με συνέπεια η προσέγγιση των χρωμικών ανιόντων στις αρνητικά φορτισμένες βακτηριακές επιφάνειες να επιτυγχάνεται πιθανότατα με τη βοήθεια μηχανισμών ειδικής προσρόφησης (Imai and Gloyna, 1993).

Σε αρκετές μελέτες με καθαρές καλλιέργειες μικροοργανισμών, έχει αποδειχθεί ότι ο ίδιος μικροοργανισμός είναι δυνατόν να αναγάγει το εξασθενές χρώμιο, υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Παρ' όλα αυτά, η επίδραση της συγκέντρωσης DO στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, φαίνεται να εξαρτάται από τα μικροβιακά είδη (Ishibashi *et al.*, 1990; Shen and Wang, 1994; Philip *et al.*, 1998).

Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα βακτήρια που περιλαμβάνονται στους μικροοργανισμούς, που ανάγουν το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές.

Πίνακας 2.2: Μικροοργανισμοί που απομακρύνουν το χρώμιο υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (HB5)

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ	ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ		ΔΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
	Αερόβια	Αναερόβια		
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)

2.4.4 ΒΙΟ-ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

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 (Kobya, 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^- . Τέλος, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) και του χρόνου επαφής αποδείχτηκε ότι αυξάνουν την εκατοστιαία απομάκρυνση του Cr(VI).

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο ήταν η άμεση πρόσληψη διαλυμένης ουσίας, η οποία έγινε μέσα σε λίγες ώρες και το δεύτερο στάδιο η επακόλουθη πρόσληψη της διαλυμένης ουσίας, η οποία συνεχίστηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα (Demirbas *et al.*, 2004).

2.4.5 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ

Το σύστημα ενεργού ιλύος διαθέτει ένα σύνολο χαρακτηριστικών που ευνοούν την εφαρμογή των διεργασιών της βιολογικής αναγωγής, της προσρόφησης και της κατακρήμνισης. Τα χαρακτηριστικά αυτού του συστήματος είναι τα ακόλουθα:

- Η βιομάζα του αποτελεί μια μικτή καλλιέργεια μικροοργανισμών και κυρίως βακτηρίων, η οποία προσαρμόζεται εύκολα σε διαφορετικά περιβάλλοντα και δε χρειάζεται αυστηρούς χειρισμούς των συνθηκών περιβάλλοντος.
- Η βιομάζα του έχει, επίσης, τη δυνατότητα να συσσωματώνεται. Πιο συγκεκριμένα, η βιοπροσρόφηση ενισχύεται σημαντικά από την ύπαρξη των βιοκροκίδων, οι οποίες παρέχουν μεγάλο πλήθος θέσεων προς κατάληψη από το διαλυτό χρώμιο. Αφού γίνει η προσρόφηση του χρωμίου, αυτό απομακρύνεται από το επεξεργασμένο νερό μέσω της καθίζησης βαρύτητας, που αποτελεί τη βιωσιμότερη οικονομικά μέθοδο διαχωρισμού της βιομάζας από το επεξεργασμένο υγρό σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας πλήρους κλίμακας.
- Είναι δυνατή η ρύθμιση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου και κατά συνέπεια η εφαρμογή αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών, οι οποίες καθορίζουν και το είδος των μηχανισμών αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.
- Είναι δυνατή η ρύθμιση της συγκέντρωσης των στερεών βιομάζας και του βιολογικού χρόνου παραμονής τους, μέσω του ελέγχου της ιλύος, η οποία εν μέρει

ανακυκλοφορείται στο σύστημα και εν μέρει απορρίπτεται. Η ποσότητα της βιομάζας, δηλαδή η συγκέντρωση των αιρούμενων στερεών, συνδέεται με την αναγωγική της ικανότητα, ενώ η ηλικία της βιομάζας, δηλαδή ο βιολογικός χρόνος παραμονής, συνδέεται με την παραγωγή των εξωκυτταρικών πολυμερών τα οποία καταλύουν την βιοπροσρόφηση.

- Είναι δυνατή η επιλογή του υποστρώματος, το οποίο μπορεί να έχει καθοριστικό ρόλο στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.
- Το pH του υγρού περιβάλλοντος αυτορυθμίζεται σε τιμές (περίπου 7), που ευνοούν την κατακρήμνιση του παραγόμενου, από αναγωγή, τρισθενούς χρωμίου. Το κατακρημνισμένο τρισθενές χρώμιο, υπό τη μορφή Cr(OH)₃, απομακρύνεται προστιθέμενο στη παραγόμενη ιλύ.

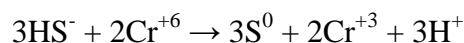
Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν το σύστημα ενεργού ιλύος μια ιδιαίτερα ελκυστική τεχνολογία απομάκρυνσης του χρωμίου. Αυτό γενικεύεται και για τις διάφορες παραλλαγές του συστήματος ενεργού ιλύος, είτε είναι συνεχούς ροής, είτε διακοπτόμενης (σύστημα SBR).

2.5 ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΕΠΑΓΟΜΕΝΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΥΓΡΩΝ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Το εξασθενές χρώμιο είναι δυνατόν να αναχθεί, επίσης, μέσω αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται στην κυτταρική επιφάνεια μικροοργανισμών (βακτήρια), αλλά δεν αποτελούν μέρος των μεταβολικών διεργασιών. Στις αντιδράσεις αυτές τα χρωμικά δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων, ενώ ως δότες οι καρβοξυλικές ομάδες και αμινομάδες.

Η παρουσία υποστρώματος στο διάλυμα εκτός από πηγή άνθρακα μπορεί να αποτελεί και το δότη ηλεκτρονίων για τη χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Παρόλα αυτά οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται από τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι τροποποιούν τις οργανικές ενώσεις σε κατάλληλους δότες ηλεκτρονίων. Ως τέτοια υποστρώματα μπορούν να δράσουν η λακτόζη, η γλυκόζη, ο ορός γάλακτος, τα κιτρικά και οξικά άλατα κ.ά.

Ακόμη ως αναγωγικές ενώσεις μπορούν να δράσουν και παραπροϊόντα των μεταβολικών διεργασιών συγκεκριμένων μικροοργανισμών. Για παράδειγμα, τα αναερόβια θειοαναγωγικά βακτήρια για την οξειδωση του υποστρώματος χρησιμοποιούν ως δέκτη ηλεκτρονίων θειικά SO₄⁻, τα οποία τελικώς ανάγονται σε HS⁻. Το HS⁻ δρα ως αναγωγικό του εξασθενούς χρωμίου, όπως φαίνεται και στην εξίσωση που ακολουθεί:



Η μη βιολογική αναγωγή συναγωνίζεται τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Κατά συνέπεια, η εφαρμογή της καθαρά βιολογικής ή της χημικής αλλά βιολογικά επαγόμενης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (αερόβιες – αναερόβιες συνθήκες). Τέλος, το pH, η θερμοκρασία και οι γεωχημικές συνθήκες επηρεάζουν το ρυθμό αναγωγής.

2.6 ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΕΠΙΤΟΠΟΥ ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται μία επιτόπου συνδυασμένη χημική και βιολογική εφαρμογή επεξεργασίας υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου.

2.6.1 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΒΙΟΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΒΙΟΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΟΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ nZVI ΚΑΙ ΤΥΡΟΓΑΛΟΥ

Πρόκειται για μια δοκιμή πιλοτικής αποκατάστασης, που συνδυάζει δύο μεθόδους, την αρχική χημική αναγωγή με σίδηρο μηδενικού σθένους (nZVI) σε νανοκλίμακα και τη μετέπειτα βιοτική μείωση, που υποστηρίζεται από το τυρόγαλο. Ο συνδυασμός των μεθόδων εκμεταλλεύεται τα πλεονεκτήματα και των δύο και συγκεκριμένα τη γρήγορη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) από το σίδηρο μηδενικού σθένους, ο οποίος εμπόδισε την περαιτέρω εξάπλωση της μόλυνσης και διευκόλυνε τη μετέπειτα χρήση της φθηνότερης βιολογικής μεθόδου. Η διαδοχική εφαρμογή του τυρόγαλου ως οργανικό υπόστρωμα, για την προώθηση της βιοτικής μείωσης του εξασθενούς χρωμίου μετά την εφαρμογή του nZVI οδήγησε σε περαιτέρω και μακροπρόθεσμη μείωση στα επίπεδα του Cr (VI) στα υπόγεια ύδατα. Η επίδραση της βιοτικής μείωσης παρατηρήθηκε ακόμη και σε μια παρακολούθηση, που βρίσκεται σε απόσταση 22 μέτρων από τα σημεία εισόδου του υποστρώματος μετά από 10 μήνες. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια αμοιβαία επίδραση και των δύο φάσεων. Ειδικότερα, ο σίδηρος μηδενικού σθένους nZVI οξειδώνεται σε Fe (III) κατά τη διάρκεια της αβιοτικής φάσης, μειώνεται μικροβιακά σε Fe (II) και δρα ως αναγωγικό μέσο για το Cr (VI), ακόμη και όταν η μικροβιακή πυκνότητα είναι ήδη χαμηλή λόγω της κατανάλωσης του υποστρώματος. Η κοινοτική ανάλυση επιβεβαίωσε την περαιτέρω μερική ανακύκλωση του nZVI υπό τη μορφή Fe (II), όπου τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μείωση του Cr (VI) προκαλείται κυρίως από σίδηρο-αναγωγικά και από θείο-αναγωγικά βακτήρια.

Η πιλοτική δοκιμή διεξήχθη στη τοποθεσία Kortan στο Hradek nad Nisou της Τσεχικής Δημοκρατίας. Η περιοχή είναι μολυσμένη με Cr (VI) προερχόμενο από διχρωμικό κάλιο, που χρησιμοποιούνταν παλαιότερα για την παραγωγή αλάτων τρισθενούς χρωμίου Cr (III) στη βυρσοδεγνία. Η διαδικασία τερματίστηκε στις αρχές του 1990. Οι συγκεντρώσεις του Cr (VI) στα υπόγεια ύδατα δεν υπερέβαινε τα 3 mg / L και στο χώμα του υδροφόρου ορίζοντα ήταν 2 - 46 mg / kg πριν από τη δοκιμή. Ο υδροφορέας βρίσκεται σε τετραδική άμμο και χαλίκια με αργιλώδης πρόσμιξη. Τα επίπεδα των υπόγειων υδάτων κυμαίνονται σε βάθος 4,5 - 5,5 m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και ο υδροφόρος ορίζοντας έχει κορεσμένο πάχος περίπου 5 m. Η ταχύτητα ροής των υπόγειων υδάτων κυμαίνεται από 0,2 2 m / d. Τα υπόγεια ύδατα είναι τύπου Ca-SO₄ και χαρακτηρίζονται από χαμηλή ανοργανοποίηση (συνολικά διαλυμένα στερεά < 0.3 g / L), μάλλον χαμηλό pH (5.4), υψηλή οξειδωτική ικανότητα (450-550 mV) και χαμηλή περιεκτικότητα σε ολικό οργανικό άνθρακα (TOC <1.5 mg / L).

Κατά την πρώτη αβιοτική φάση, η έγχυση του nZVI είχε ως αποτέλεσμα την ταχεία μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής των υπόγειων υδάτων έως περίπου - 480 mV στα φρεάτια «εμβολιασμού» και -330 mV στα φρεάτια παρακολούθησης. Μια μείωση στο redox είχε ακόμη παρατηρηθεί σε φρεάτιο, που βρίσκεται σε απόσταση 7 m από τα φρεάτια «εμβολιασμού». Τους επόμενους μήνες, η αύξηση του

redox παρατηρήθηκε και πάλι, ιδιαίτερα στα πιο απομακρυσμένα φρεάτια παρακολούθησης, ενώ η ανάκαμψη του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα φρεάτια «εμβολιασμού» nZVI ήταν βραδύτερη και έφτασε περίπου τα -90 έως -170 mV, ακόμη και μετά από 9 μήνες της έγχυσης του nZVI. Η εφαρμογή του τυρόγαλου άλλαξε τη σταδιακά αυξανόμενη τάση του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα φρεάτια «εμβολιασμού» nZVI, αλλά οδήγησε σε μείωση στα φρεάτια ελέγχου. Ο Fe (III) πιθανώς έδρασε ως δέκτης ηλεκτρονίων και η διαδικασία κράτησε το οξειδοαναγωγικό δυναμικό κοντά στο μηδέν για το υπόλοιπο της βιοτικής φάσης στα περισσότερα φρεάτια. Το pH αυξήθηκε μετά την έγχυση του nZVI στα πηγάδια «εμβολιασμού» nZVI και μειώθηκε ελαφρά μετά την εφαρμογή του τυρόγαλου στο εύρος 6,5-7,7.

Οι συγκεντρώσεις σιδήρου, νιτρικών και θεικών αντανάκλυσαν την οξειδοαναγωγική κατάσταση του υδροφόρου ορίζοντα και των μικροβιακών διεργασιών κατά τη διάρκεια της πιλοτικής δοκιμής. Πριν από την έγχυση του nZVI, οι συγκεντρώσεις των νιτρικών αλάτων στα υπόγεια ύδατα κυμαινόταν από 4 έως 12 mg / L και μετά από την έγχυση του nZVI, έπεσαν κάτω από 3 mg / L. Στα φρεάτια «εμβολιασμού» nZVI, οι συγκεντρώσεις των νιτρικών παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα για άλλους 10 μήνες, ενώ αυξήθηκε αργά σχεδόν μέχρι το αρχικό επίπεδο στα φρεάτια παρακολούθησης. Μετά την εφαρμογή του τυρόγαλου, η συγκέντρωση των νιτρικών μειώθηκε σταδιακά κάτω από το αντίστοιχο όριο του ποσοτικού προσδιορισμού (0.5 mg / L) σε όλα τα φρεάτια παρακολούθησης, αφού τα νιτρικά πιθανώς να έδρασαν ως δέκτης ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια των διεργασιών μικροβιακής αναπνοής. Η συγκέντρωση του διαλυμένου Fe στα υπόγεια ύδατα ήταν κάτω ή κοντά στο όριο του 0,1 mg / L πριν από την εφαρμογή του nZVI, ενώ μετά την έγχυση, η συγκέντρωση του Fe αυξήθηκε στα φρεάτια «εμβολιασμού» και στα φρεάτια παρακολούθησης. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν κάτω από 10 mg / L. Η εφαρμογή του τυρόγαλου είχε ως αποτέλεσμα μια επιπλέον αύξηση στις συγκεντρώσεις του Fe. Αυτή η αύξηση ήταν σημαντικά υψηλότερη στα πρώην φρεάτια «εμβολιασμού» nZVI, συγκρίνοντάς τα με τα άλλα φρεάτια. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το nZVI, το οποίο οξειδώνεται σε Fe (III) κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης της αναγωγής του Cr (VI), μειώνεται αφού χρησιμοποιείται ως αποδέκτης ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια των διαδικασιών της μικροβιακής αναπνοής.

Οι συγκεντρώσεις των θεικών μειώθηκαν προσωρινά κάτω από 50 mg / L. Μετά την εφαρμογή του nZVI στα φρεάτια «εμβολιασμού» nZVI πιθανώς η μείωση αυτή να είναι αποτέλεσμα του Fe (0). Η επίδραση του nZVI στη συγκέντρωση των θεικών στα φρεάτια παρακολούθησης ήταν ασήμαντη. Μετά την εφαρμογή του τυρόγαλου, η πτώση στις συγκεντρώσεις των θεικών ήταν αξιοσημείωτη στα πρώην φρεάτια «εμβολιασμού» nZVI και στα φρεάτια παρακολούθησης. Η συγκέντρωση των θεικών παρέμεινε κάτω των 25 mg / L, ενώ η ανάκαμψη στη συγκέντρωσή τους στο αρχικό επίπεδο παρατηρήθηκε στα άλλα φρεάτια μέσα στους επόμενους 5 μήνες. Παρόμοια με το νιτρικό άλας και ο Fe (III), το θεικό άλας πιθανώς να έδρασε ως δέκτης ηλεκτρονίων στις διαδικασίες μικροβιακής αναπνοής. Ωστόσο, οι ειδικές συνθήκες της θεικής μείωσης μικροβιακών διεργασιών ήταν περιορισμένες χρονικά και τοπικά, σε σύγκριση με τις νιτρικές και Fe (III) αναγωγικές συνθήκες.

Η παρακολούθηση των υπογείων υδάτων, που εκτελέστηκε 9 ημέρες μετά την έγχυση του υποστρώματος παρουσίασε αύξηση σε TOC σε ένα επίπεδο από 189 mg / L στο φρεάτιο, που βρίσκεται σε απόσταση 10 m από τα φρεάτια «εμβολιασμού» με ορό γάλακτος έως και 367 mg / L στο φρεάτιο, που βρίσκεται 2 m από την έγχυση του τυρόγαλου. Η κυκλοφορία του τυρόγαλου στα υπόγεια ύδατα στον υδροφόρο

ορίζοντα διευκόλυνε την ομοιογενή κατανομή του υποστρώματος μέσα με τα προβλεπόμενα επίπεδα TOC περίπου στα 200 mg / L. Κατά τη διάρκεια της κυκλοφορίας του τυρόγαλου, η ταχεία μείωση στο TOC παρατηρήθηκε σε όλα τα φρεάτια παρακολούθησης εντός της ζώνης κυκλοφορίας. Ο TOC μειώθηκε κάτω από το 3 mg / L μέσα σε 5,5 μήνες μετά την εφαρμογή του τυρόγαλου σε όλα τα φρεάτια παρακολούθησης. Με βάση την αύξηση της PLFA στα υπόγεια ύδατα, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η μικροβιακή δραστηριότητα συνέβαλε στην πτώση του TOC μέσω της διαδικασίας της βιομετατροπής. Οι ρυθμοί αποδόμησης του TOC υπολογίστηκαν με βάση τις συγκεντρώσεις του TOC στα υπόγεια ύδατα από 5 φρεάτια παρακολούθησης κατά τη διάρκεια μιας περιόδου 169 ημερών μετά την εφαρμογή του ορού γάλακτος. Υποθέτοντας κινητική πρώτης τάξεως, οι συντελεστές βιομετατροπής ήταν 0,024 έως 0,031 d⁻¹. Τοποθετώντας την πρώτη τάξης εξίσωση, οι συντελεστές προσδιορισμού ήταν στο εύρος 0,76 - 0,85.

Σχετικά με τις συγκεντρώσεις του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου, η έγχυση του nZVI ακολουθήθηκε από μια ταχεία μείωση των συγκεντρώσεών τους στα υπόγεια ύδατα των φρεατίων «εμβολιασμού», καθώς και στα φρεάτια παρακολούθησης, που βρίσκονται σε απόσταση 7 m. Ενώ οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου Cr (VI) στο υπόγειο νερό στα φρεάτια «εμβολιασμού» nZVI και στο κοντινό φρεάτιο παρακολούθησης παρέμειναν σε χαμηλά επίπεδα για τους επόμενους εννέα μήνες, η μείωση ήταν μόνο προσωρινή στα πιο απομακρυσμένα φρεάτια παρακολούθησης, λόγω της κατανάλωσης του nZVI. Καθώς οι προκύπτουσες συγκεντρώσεις του ολικού χρωμίου στα υπόγεια ύδατα ήταν σχεδόν ταυτόσημες με τις συγκεντρώσεις του εξασθενούς, είναι προφανές ότι το μειωμένο Cr (III) έχει καθοριστεί στο έδαφος με την εφαρμογή του nZVI. Ο εφοδιασμός του οργανικού υποστρώματος είχε ως αποτέλεσμα την ταχεία μείωση των συγκεντρώσεων του εξασθενούς σε όλα τα φρεάτια παρακολούθησης εντός της ζώνης κυκλοφορίας και παρέμειναν κάτω από το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου LOQ (0,05 mg / L) για τους επόμενους 10 μήνες. Παρόλα αυτά, οι συγκεντρώσεις του ολικού χρωμίου δεν μειώνονταν με τον ίδιο ρυθμό, όπως μετά την εφαρμογή του nZVI και παρέμειναν αυξημένες κατά τον πρώτο μήνα μετά την εφαρμογή του υποστρώματος. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το σχηματισμό των οργανικών συμπλοκών του Cr (III), ο οποίος αύξησε προσωρινά τη διαλυτότητα της ανηγμένης μορφής του χρωμίου. Ωστόσο, η βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών συμπλοκών, που πιθανώς προέρχεται από το τυρόγαλο, είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση της διαλυτότητας του ολικού χρωμίου.

Όταν η κυκλοφορία του τυρόγαλου στο υπόγειο νερό ολοκληρώθηκε και η φυσική ροή των υπογείων υδάτων αποκαταστάθηκε, όσον αφορά τη συγκέντρωση του Cr (VI), η επίδραση της βιοτικής φάσης παρατηρήθηκε σε φρεάτιο παρακολούθησης, που βρισκόταν σε απόσταση 22 m από τα φρεάτια «εμβολιασμού» του υποστρώματος. Μέσα σε αυτή τη ζώνη (έκταση περίπου 350 m²), η περιεκτικότητα σε Cr (VI) ήταν κάτω από ή κοντά στα όρια των 0,05 mg / L, ενώ το ολικό χρώμιο ανιχνεύθηκε σε ένα επίπεδο συγκέντρωσης των εκατοστών mg / L κατά τη διάρκεια μιας περιόδου 10 μηνών από την έγχυση του υποστρώματος. Τέλος, οι αναγωγικές συνθήκες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου δείχνουν μια διαδοχική επίδραση των αβιοτικών και βιοτικών φάσεων. Ο σίδηρος μηδενικού σθένους οξειδώθηκε κατά τη διάρκεια της πρώτης αβιοτικής φάσης μερικώς και ανακτήθηκε κατά τη διάρκεια της δεύτερης βιοτικής φάσης, δηλαδή μικροβιακά μειώθηκε (μαζί με το φυσικό Fe) σε Fe (II). Αυτό πιθανώς έδρασε ως ανθεκτικό αναγωγικό μέσο για το εξασθενές χρώμιο, ακόμη και στην περίοδο που η μικροβιακή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ

πυκνότητα μειώθηκε στο αρχικό της επίπεδο λόγω της κατανάλωσης του οργανικού υποστρώματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: Η ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει αναφορά στην περιοχή μελέτης, που είναι η λεκάνη του Ασωπού και στην εμφάνιση του εξασθενούς χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα. Η αναφορά αυτή θα αρχίσει από το γενικό πλαίσιο της Ευρώπης, θα συνεχιστεί στην ευρύτερη Ελλάδα και θα ολοκληρωθεί με τη λεκάνη του Ασωπού και συγκεκριμένα τον προσδιορισμό των σημείων δειγματοληψίας και της περιγραφής της «ιστορίας» της περιοχής, για το πώς κατέληξε να παρουσιάζει υψηλά επίπεδα χρωμίου.

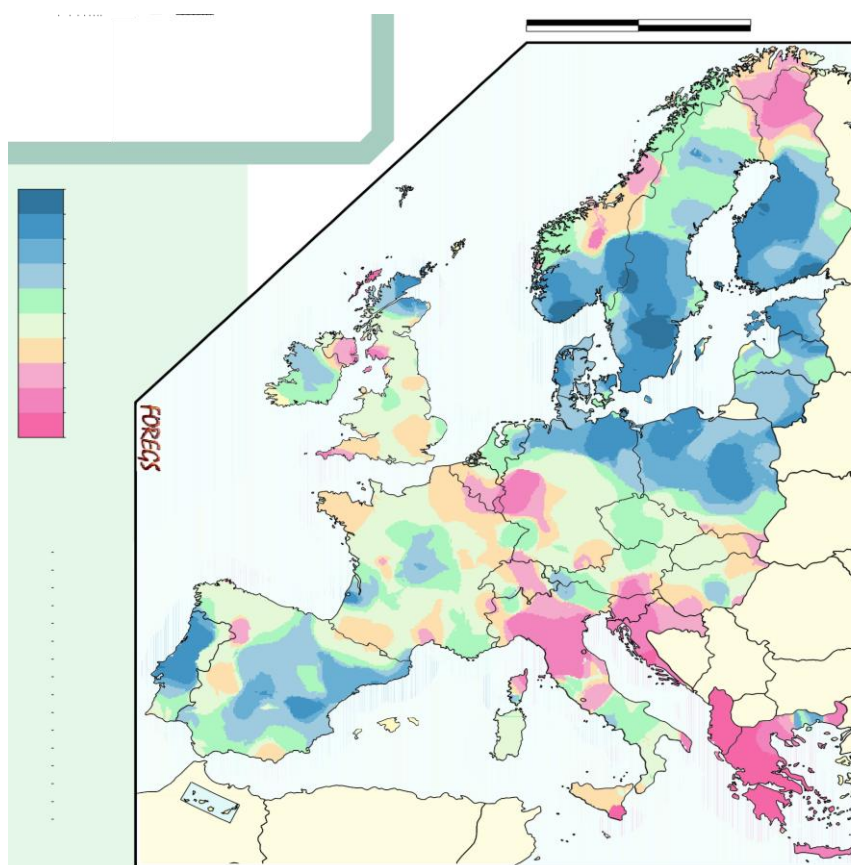
Επιπλέον, θα γίνει αναφορά στο έδαφος του Ασωπού, στις χρήσεις γης, στις υδρογεωλογικές συνθήκες, στις πηγές ρύπανσης και στα οφιολιθικά εδάφη, που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.

Τέλος, θα γίνει αναφορά στους νόμους όπου σχετίζονται με την περιοχή καθώς και στον σωστό τρόπο λειτουργίας μιας Βιομηχανικής Περιοχής, ΒΙΠΕ, μιας και οι περιοχές αυτές είναι περιοχές με βιομηχανική δραστηριότητα.

3.2 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ & ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Τα τελευταία χρόνια εντοπίζονται όλο και περισσότερα σημεία του επιφανειακού εδάφους που περιέχει εξασθενές χρώμιο, γι' αυτό υπάρχει μια «διαίτερη» ανησυχία.

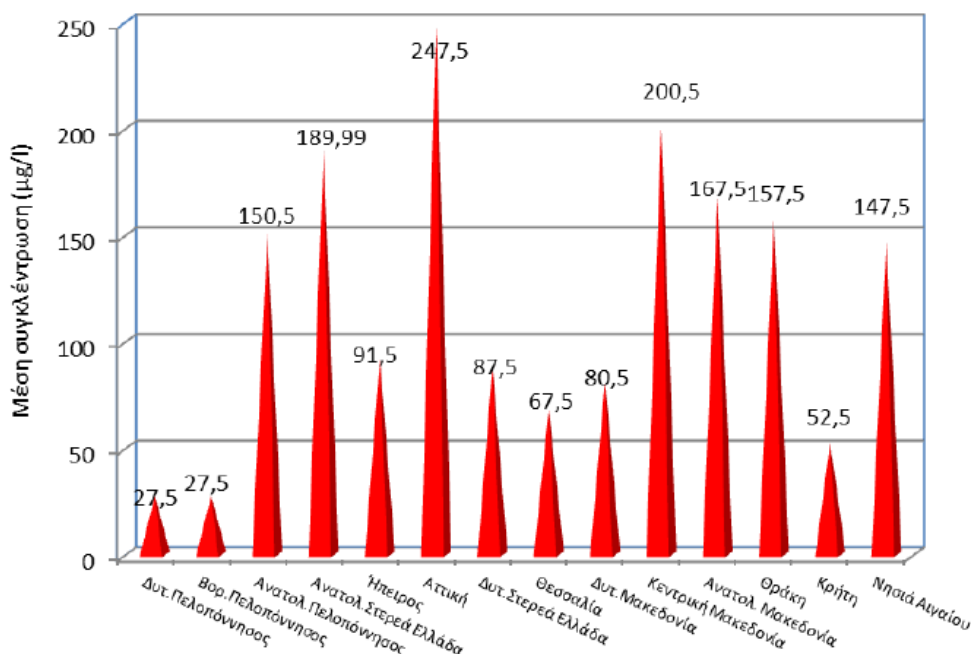
Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται ο χάρτης της Ευρώπης με τις συγκεντρώσεις του χρωμίου στο επιφανειακό έδαφος για τις διάφορες χώρες της Ευρώπης.



Εικόνα 3.1: Συγκεντρώσεις Χρωμίου στο επιφανειακό έδαφος στην Ευρώπη (Χάρτης από http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps/Topsoil/t_xrf_cr_edit.pdf)

Από την παραπάνω εικόνα, διαπιστώνεται ότι η Ελλάδα κατατάσσεται στις πρώτες χώρες της Ευρώπης ως προς το χρώμιο που υπάρχει στα επιφανειακά εδάφη.

Το έδαφος το οποίο μελετήθηκε ήταν από τον Ασωπό και συγκεκριμένα από το Σχηματάρι και αυτό γιατί εκεί εντοπίζεται το πρόβλημα και εκεί υπάρχουν αρκετές ανησυχίες για την τελική έκβαση των γεγονότων.



Εικόνα 3.2: Εύρος ολικού χρωμίου ανά Υδατικό Διαμέρισμα (Τέττας, 2012)

3.3 ΑΣΩΠΟΣ

3.3.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ & ΥΔΡΟΓΡΑΦΙΑ

Ο κατακόρυφος διαμελισμός της περιοχής είναι πολύ έντονος. Γενικά, οι μορφολογικές μονάδες της περιοχής παρουσιάζουν χαρακτηριστική παράλληλη επέκταση και η δημιουργία τους οφείλεται σε τεκτονικά γεγονότα γι' αυτό και τα όρια τους είναι πολύ διακριτά. Το ανάγλυφο και το υδρογραφικό δίκτυο της λεκάνης του Ασωπού παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.3.

Το νότιο τμήμα συγκροτείται από τη βορειανατολική Πάρνηθα. Ψηλές κορυφές με απότομες κλιτύες διαδέχονται βαθιές κοιλάδες και μεμονωμένα υψίπεδα. Η μορφολογία ανέρχεται ταχέως προς τα νότια και σε απόσταση 8 km από το χωριό Αυλώνα ως την υψηλότερη κορυφή της Πάρνηθας, την Όζα (1413 μέτρα), φθάνει στα 1250 m. Στον κύριο άξονα της οροσειράς της Πάρνηθας, που διευθύνεται από δυτικά προς ανατολικά, βρίσκονται οι ψηλότερες κορυφές, Πέντε έως οκτώ km βορειότερα σχηματίζεται ένα δεύτερο συγκρότημα κορυφών μικρότερων υψομέτρων, παράλληλο προς το πρώτο. Χαρακτηριστικό γνώρισμα για το σύστημα αυτό είναι ο κάθετος διαμελισμός του από βαθιές χαράδρες. Μεταξύ των ραχιαίων σχηματισμών διαμορφώνονται ομαλά τμήματα. Το πλέον ενδιαφέρον από γεωμορφολογική και γεωλογική άποψη είναι η κοινότητα των Σκούρτων, που ξεχωρίζει στη δυτική περιοχή για την ομαλή της επιφάνεια. Ο μεγαλύτερος άξονας ανέρχεται στα 7 km και διατηρεί γενικά τη διεύθυνση της οροσειράς της Πάρνηθας. Προς τα ανατολικά η πόλη των Σκούρτων παρουσιάζει χαρακτηριστικά υψιπέδου, η αποστράγγιση δε των υδάτων αυτής γίνεται δια της ομωνύμου καταβόθρας. Ως όριο του υψιπέδου μπορεί να θεωρηθεί η κοιλάδα του Μαυρορέματος (Δούνας κ.α, 1978).

Η γεωμορφολογία της περιοχής έχει άμεση σχέση με τη γεωλογική δομή και τους λιθολογικούς σχηματισμούς. Επειδή το μεγαλύτερο τμήμα της περιοχής αποτελείται από ασβεστόλιθους, η καρστική διάβρωση και οι καρστικές μορφές παρουσιάζουν μεγάλη ανάπτυξη. Ο βαθμός της καρστικής διαβρώσεως των ασβεστόλιθων γίνεται πιο αισθητός κατά την παρατήρηση του φαινομένου αυτού κατά μήκος του υδρογραφικού δικτύου. Οι κοιλάδες παρουσιάζουν απότομα και πολύ συχνά κατακόρυφα τοιχώματα, το ύψος των οποίων είναι συνήθως μεγαλύτερο από 80 m και επί των οποίων παρατηρούνται κατά κανόνα διάφορες καρστικές μορφές.

Το ορεινό τμήμα της Πάρνηθας διαδέχεται η λεκάνη Οινοφύτων – Μαλακάσας που τα όριά της διαγράφονται πολύ έντονα κατά μήκος του μεγάλου μορφολογικού τόξου Αγίου Θωμά – Αυλώνας – Μαλακάσας.

Γενικά η λεκάνη παρουσιάζει ομαλή μορφολογία. Μεμονωμένοι λόφοι παρατηρούνται στην περιοχή των Οινοφύτων και μεταξύ Αυλώνα και Μαλακάσας, των οποίων το απόλυτο ύψος κυμαίνεται από 130 έως 345 m. Το χαμηλότερο σημείο της λεκάνης βρίσκεται στη θέση Παλαιοκαντούντι, στην Κοιλάδα του Ασωπού και έχει υψόμετρο περίπου 70 m. Η λεκάνη επεκτείνεται από δυτικά προς ανατολικά, μειώνοντας σταθερά το πλάτος της, ιδιαίτερα στην περιοχή της Μαλακάσας, όπου ήδη παρατηρούνται τα μεγαλύτερα υψόμετρα. Η λεκάνη πληρώνεται από νεογενείς και τεταρτογενείς αποθέσεις. Οι κλίσεις του αναγλύφου της λεκάνης παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.4.

Οι κύριοι παράγοντες της σημερινής γεωμορφολογικής εικόνας της λεκάνης είναι οι αποθέσεις των χειμάρρων και η διαβρωτική ενέργειά τους, κυρίως του Ασωπού ποταμού. Η βάση της διάβρωσης του Ασωπού βρίσκεται περίπου 5 m κάτω από την επιφάνεια, ενώ σε μερικά σημεία αποκαλύπτεται το τριαδικό υπόβαθρο. Εκ των στοιχείων των γεωτρήσεων, που εκτελεστήκαν στον κάμπο του Αγίου Θωμά, ενισχύεται η άποψη, ότι η κοίτη του Ασωπού στο Νεογενές βρισκόταν πιο νότια, σε απόσταση 500 – 800 m από τη σημερινή θέση της (Δούνας κ.α., 1978).

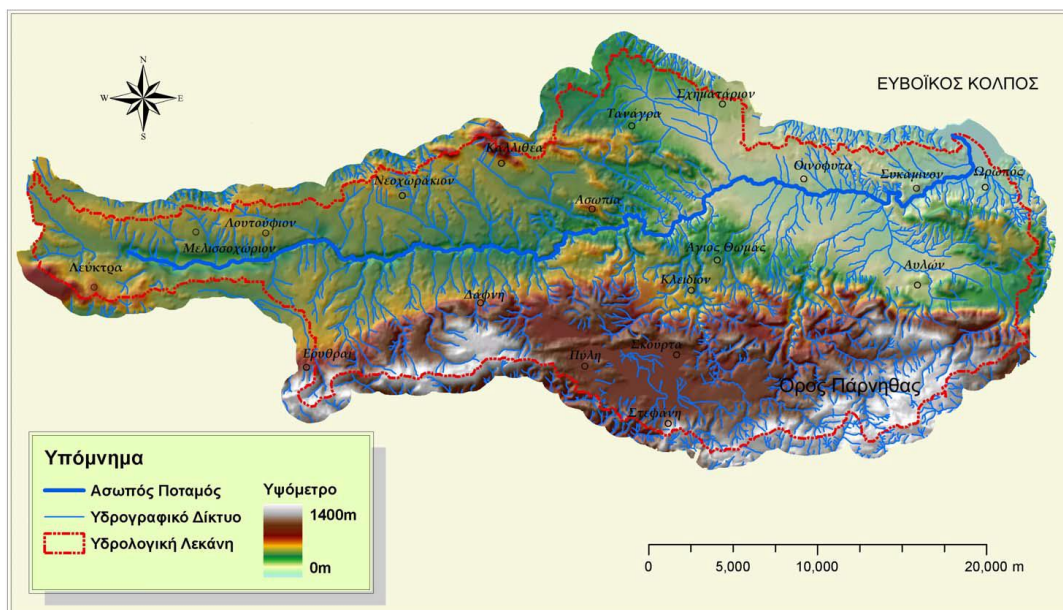
Στην έξοδο της κοιλάδας, στο ύψος του χωριού Αυλώνα, παρατηρείται κώνος χειμάρρου, μεγάλης εκτάσεως, αποτελούμενος από κροκαλοπαγή και κροκάλες.

Βορειοανατολικά από τη λεκάνη Οινόφυτα – Μαλακάσα εκτείνεται η ομαλή οροσειρά Ωρωπός – Κάλαμος που καταλήγει στον Ευβοϊκό Κόλπο, όπου επικρατούν χαμηλά υψόμετρα, με μεγαλύτερο υψόμετρο περίπου 500 m. Στο ύψος της Μαλακάσας συνδέεται με την ορεινή περιοχή της Πάρνηθας.

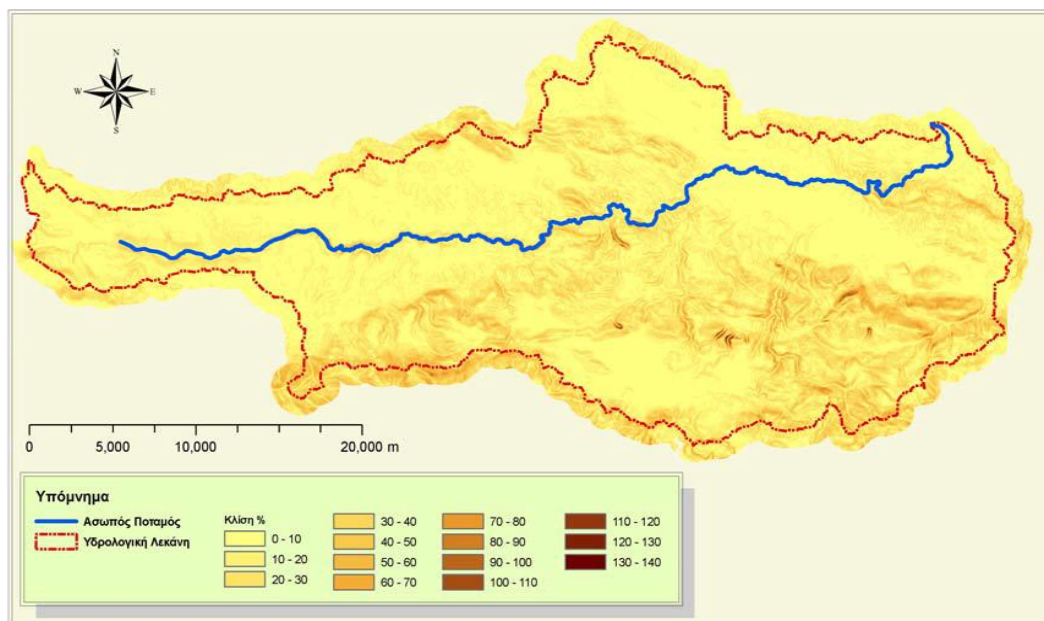
Το επιφανειακό υδρογραφικό δίκτυο είναι ασήμαντο, γιατί η περιοχή της μελέτης καλύπτεται σχεδόν στο σύνολό της από ανθρακικά πετρώματα, που συνήθως παρουσιάζουν υψηλό βαθμό αποκάρστωσης (Παπαϊωάννου κ.α., 1999). Μόνο σε περιορισμένες περιοχές που αναπτύσσονται στεγανοί νεοπαλαιοζωϊκοί σχιστόλιθοι και νεώτερες αργιλικές αποθέσεις, παρατηρούνται μικροί χειμάρροι που διατηρούν τη ροή του νερού για μικρό διάστημα. Τέτοιοι χειμάρροι είναι ο Λαντικός και ο Γκούρας, που διασχίζουν τους νεοπαλαιοζωϊκούς σχιστόλιθους βόρεια από το Πλατύ Βουνό. Τα νερά των χειμάρρων μόλις φθάνουν στην περιοχή, που η κοίτη τους διέρχεται από ασβεστόλιθους, εξαφανίζονται κατεισδύοντα εντός αυτών. Εποχική ροή παρουσιάζεται στο ρέμα Λιβέα βορειοδυτικά από τη Μαλακάσα, το οποίο διάνοιξε την κοίτη του μέσα στις τεταρτογενείς αργίλους αποστραγγίζοντας την περιοχή. Ακόμα και ο Ασωπός ποταμός, παρά τη μεγάλη επιφάνεια απορροής του, μόνο για ελάχιστο χρόνο διατηρεί νερό στη κοίτη του, λόγω των αυξημένων κατεισδύσεων προς τους υδροφόρους ορίζοντες της λεκάνης. Όμως σήμερα, λόγω του υψηλού ρυπαντικού φορτίου που δέχεται ο ποταμός, υπάρχει σ' αυτόν νερό ακόμα και τους καλοκαιρινούς μήνες. Έτσι, από χειμάρρος έχει μετατραπεί σε

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Η ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

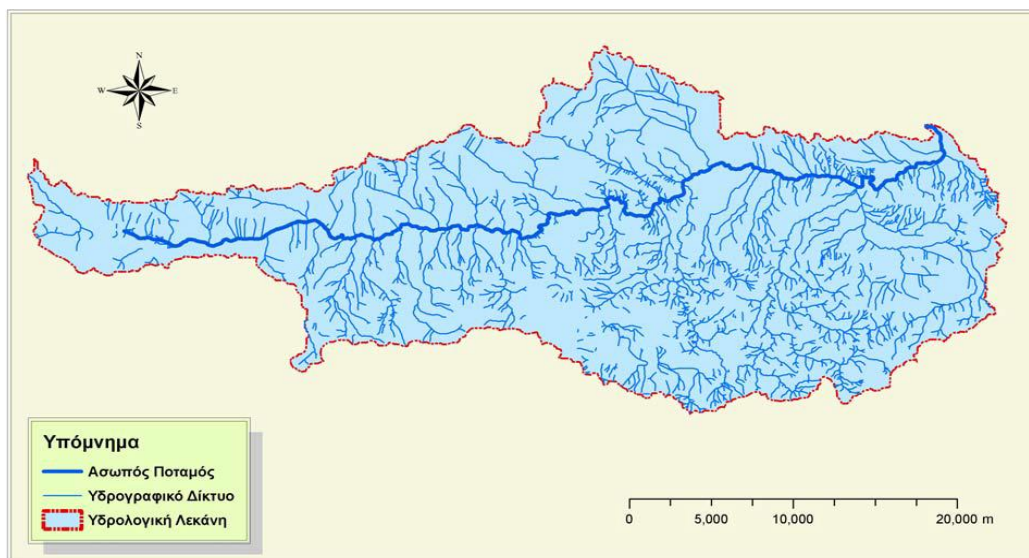
ποταμοχείμαρρο (υδατόρεμα). Η ανάπτυξη του υδρογραφικού δικτύου της λεκάνης του Ασωπού παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.5.



Εικόνα 3.3: Γεωμορφολογικός χάρτης της λεκάνης του Ασωπού (Πηγή: Μασούρα Γ., 2008, κατά Δούνα κ.ά., 1978)



Εικόνα 3.4: Οι κλίσεις του αναγλύφου (Πηγή: Μασούρα Γ., 2008)



Εικόνα 3.5: Το υδρογραφικό δίκτυο της λεκάνης του Ασωπού (Πηγή: Μασούρα Γ., 2008, κατά Δούνα κ.ά., 1978)

3.3.2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Στην περιοχή μελέτης συναντώνται οι ακόλουθες κατηγορίες εδαφών:

Τα Αλλουβιακά προέρχονται κυρίως από φερτές ύλες του Ασωπού ποταμού και των ρεμάτων. Είναι πλούσια σε άνθρακα και ασβέστιο και χαρακτηρίζονται σαν γεωργικά εδάφη υψηλής παραγωγικότητας (με λαχανικά ή αρδευόμενες μεγάλες καλλιέργειες). Τα εδάφη αυτά συναντώνται στις κοίτες του Ασωπού ποταμού και στην πεδινή περιοχή εκβολών του καθώς επίσης και νότια της Μαλακάσας.

Τα εδάφη των Πλειστοκαινικών αποθέσεων (Διλουβιακά) απαρτίζονται από μάργες, ψαμμίτες και κροκαλλοπαγή. Συναντώνται στη ζώνη των χαμηλών λόφων της παραλίας. Χαρακτηρίζονται από καλλιέργειες οπωροφόρων, αμπελώνων ή συνδυασμό δενδρωδών και χαμηλών καλλιεργειών. Η βλάστηση τους περιλαμβάνει αραιά δάση πεύκων.

Τα εδάφη του νεογενούς συστήματος συναντώνται κυρίως στην εγκάρσια ζώνη της γεωγραφικής ενότητας και απαρτίζονται από μαργαϊκούς, τραβερτινοειδείς ασβεστόλιθους και μάργες, ψαμμίτες, κροκαλοπαγή. Συναντώνται επίσης και ασβεστόλιθοι του μη μεταμορφωμένου συστήματος της Πάρνηθας. Τα εδάφη αυτά καλύπτονται από δασική βλάστηση ή δενδρώδεις καλλιέργειες.

Σημαντικός επίσης σχηματισμός, είναι η εμφάνιση υπερβασικών πετρωμάτων. Κατατάσσονται στα πυριγενή πετρώματα, ενώ στην περιοχή μελέτης κυριαρχούν ως οφιολιθικοί σχηματισμοί. Τα υπερβασικά πετρώματα εμφανίζονται κυρίως στο νότιο κομμάτι της λεκάνης απορροής του Ασωπού ποταμού και εντοπίζονται στις παρυφές των βουνών.

Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στα οφιολιθικά εδάφη. Ο όρος οφιολίθος εισήχθη από το 1827 (Brogniart, 1827) και προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «όφιος» και «λίθος». Παρατίθεται στη συνέχεια ένας ορισμός (Παπανικολάου, Σιδέρης, 2014): «Με τον όρο οφιολιθικά συμπλέγματα (ophiolothic complexes) περιγράφονται πολύπλοκα σύνολα βασικών (βασάλτες/γάββροι) και υπερβασικών πετρωμάτων, μαζί με κάποια συνοδά ιζήματα ωκεάνιου τύπου. Πρόκειται για υπολείμματα ωκεάνιας λιθόσφαιρας παλιών εξαφανισμένων ωκεανών, που διέφυγαν της υποβύθισης σε μεγάλα βάθη και σήμερα διατηρούνται ενσφηνωμένα στη ζώνη σύγκρουσης των ηπειρωτικών μονάδων που ήταν εκατέρωθεν του παλαιωκεανού. Απαραίτητη προϋπόθεση για το χαρακτηρισμό τέτοιων συνόλων ως οφιολίθων είναι η συνύπαρξη

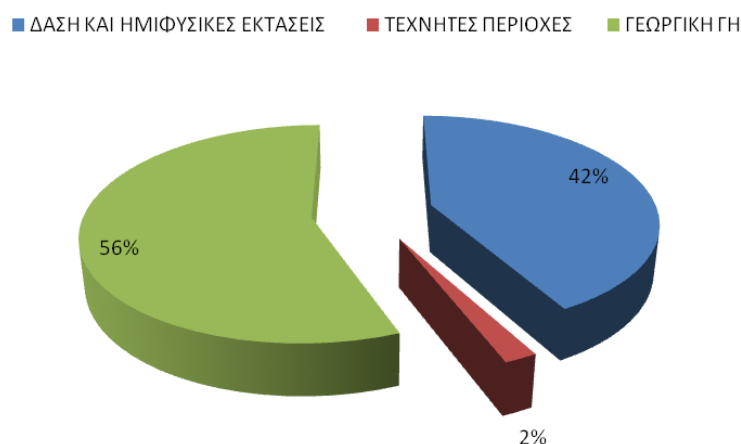
βασικών και υπερβασικών μελών. Τα οφιολιθικά συμπλέγματα έχουν τεράστια σημασία στη γεωλογική έρευνα γιατί αποτελούν αποδεικτικό στοιχείο για την ύπαρξη παλαιωκεανών εκεί που δεν υπάρχουν σήμερα.»

3.3.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΓΗΣ

Η μεγαλύτερη από την μισή έκταση της λεκάνης (56%) καλύπτεται από γεωργική γη, ένα σημαντικό ποσοστό (42%) από δάση και ημιφυσικές εκτάσεις ενώ οι αστικές περιοχές αποτελούν μόλις το 2% της συνολικής έκτασης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.6.

Η βιομηχανική δραστηριότητα εντοπίζεται στους Δήμους Οινοφύτων και Αυλώνα δηλαδή στην λεκάνη του μέσου ρου του ποταμού Ασωπού. Στα ανάντη του ποταμού κύρια χρήση γης αποτελεί η γεωργία. Εκτεταμένο συγκοινωνιακό δίκτυο εντοπίζεται στους Δήμους Σχηματαρίου, Τανάγρας και Οινοφύτων γεγονός που σχετίζεται άμεσα και με τη βιομηχανική ανάπτυξη της περιοχής.

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΧΡΗΣΕΩΝ ΓΗΣ



Εικόνα 3.6: Η κατανομή των χρήσεων γης (Πηγή: Μασούρα Γ., 2008)

3.3.4 ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Ο τρόπος διακινήσεως του κατεισδύοντος ύδατος και η διαμόρφωση υπόγειων υδροφόρων οριζόντων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι σπουδαιότεροι από τους οποίους είναι η περατότητα των λιθολογικών μονάδων, η σχετική θέση μεταξύ περατών, ημιπερατών και στεγανών σχηματισμών, η τεκτονική της περιοχής και η θέση της επιφάνειας της θάλασσας.

Στην περιοχή ενδιαφέροντος οι λιθολογικοί τύποι, που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην κατείσδυση, είναι οι ασβεστόλιθοι γενικά και κατά δεύτερο λόγο οι αδρομερείς σχηματισμοί του Νεογενούς και Τεταρτογενούς. Οι ασβεστόλιθοι, επειδή έχουν μεγάλη υδροπερατότητα και μεγάλη ανάπτυξη στον ευρύτερο χώρο της περιοχής, επιτρέπουν την κατείσδυση σημαντικού ποσοστού από τα ετήσια κατακρημνίσματα που δέχεται η περιοχή. Ένα κατά πολύ μικρότερο ποσοστό από αυτά, κατεισδύει μέσα στους αδρομερείς σχηματισμούς του Νεογενούς και Τεταρτογενούς.

Οι σχηματισμοί της περιοχής διακρίνονται υδρογεωλογικά σε υδροπερατούς (το μεγαλύτερο μέρος των μεσοζωικών ασβεστόλιθων, οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι του Νεογενούς και οι αδρομερείς αποθέσεις του Τεταρτογενούς), σε ημιπερατούς (ένα μέρος των ασβεστόλιθων, τα μεσοκοκκώδη στρώματα του Νεογενούς και του

Τεταρτογενούς και οι εξ' αποσαθρώσεως μανδύες των νεοπαλαιζωικών στρωμάτων, των υλικών της σχιστοκερατολιθικής διαπλάσεως και των ιζημάτων του φλύσχη) και σε υδατοστεγείς (η σχιστοκερατολιθική διάπλαση πλην των ασβεστόλιθων, ο υγής φλύσχη, τα αργιλομαργαϊκά στρώματα του Νεογενούς και οι λεπτομερείς αποθέσεις του Τεταρτογενούς). Πρέπει να σημειωθεί ότι η κατείσδυση γίνεται και με πλευρική μετάγγιση των υδάτων των χειμάρρων που ρέουν κατά την υγρή κυρίως περίοδο του έτους. Κατόπιν των ανωτέρω, δυνατότητα δημιουργίας αξιόλογων υδροφόρων οριζόντων υπάρχει κυρίως για τους ασβεστόλιθους και τους αδρομερείς σχηματισμούς νεότερης ηλικίας, κατά δεύτερο λόγο.

Από το χάρτη των υδρολιθολογικών σχηματισμών παρατηρείται μεγάλη εξάπλωση τόσο των ημιπερατών Νεογενών-Τεταρτογενών αποθέσεων (54,7%), όσο και των υδροπερατών ασβεστολιθικών σχηματισμών (41,3%), ενώ οι αδιαπέρατοι σχηματισμοί (φλύσχη, σχιστολιθιστολιθικά στρώματα) καταλαμβάνουν μόλις το 4% της επιφάνειας της λεκάνης.

3.3.5 ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Ο ποταμός του Ασωπού πηγάζει από τον Κιθαιρώνα και τον Ελιώνα και διασχίζει την Βοιωτία και την Αττική. Συγκεκριμένα διασχίζει το Συκάμινο, το Σχηματάρι και τα Οινόφυτα καθώς και τον Ωρωπό. Η ύπαρξη βιομηχανιών και άρα λυμάτων που διοχετεύονται τα τελευταία χρόνια στον ποταμό αυτό μολύνουν τον ποταμό. Η υπόθεση αυτή της ρύπανσης του Ασωπού έχει ως σημείο αφετηρίας τη χρονολογία 1969 όπου με ΠΔ, επιτρέπεται η εγκατάσταση βιομηχανιών στην ευρύτερη περιοχή των Οινόφυτων ουσιαστικά. Δεν υπάρχουν όμως ούτε όρια στις δραστηριότητες των βιομηχανιών και ούτε οδηγίες για τον τρόπο λειτουργίας τους. Το 1979, μετά από 10 χρόνια έρχεται στο προσκήνιο η Διανομαρχιακή Απόφαση με την οποία επιτρέπεται πλέον η ρίψη αποβλήτων στον Ασωπό ποταμό, εφόσον όμως ελέγχονται οι ποσότητες χρωμίου που περιέχουν. Παράλληλα, η περιοχή είχε ήδη εξελιχθεί βιομηχανικά σε μεγάλο βαθμό. Πολλά εργοστάσια έχουν συγκεντρωθεί στην ευρύτερη περιοχή και χιλιάδες εργαζόμενοι έχουν μετοικήσει έτσι ώστε να βρίσκονται κοντά στη δουλειά τους.

Οι πηγές ρύπανσης κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- Σημειακές πηγές ρύπανσης, που θεωρούνται περιοχές όπου υπάρχουν βιομηχανίες ή περιοχές που είναι αστικά κέντρα. Εκεί πιθανότατα να ακολουθούνται κακές πρακτικές διάθεσης των αποβλήτων στους επιφανειακούς αποδέκτες.
- Διάχυτες πηγές ρύπανσης, που σε αυτήν την κατηγορία κατατάσσονται οι επιφανειακές απορροές αρδευτικών και όμβριων υδάτων. Αυτά με τη σειρά τους αποπλένουν τις γεωργικές καλλιέργειες ή τους χώρους διάθεσης αποβλήτων.
- Φυσικές πηγές ρύπανσης. Για παράδειγμα στην περιοχή υπάρχει το γηγενές χρώμιο που οφείλει την ύπαρξη του στα υπερβασικά πετρώματα ή στις αποθέσεις προερχόμενες από διάβρωση τέτοιου είδους πετρωμάτων.

Τα τελευταία χρόνια έχουν εκφραστεί αρκετές ανησυχίες όχι μόνο για το χρώμιο αλλά γενικότερα για τα βαρέα μέταλλα και για άλλες πηγές ρύπανσης στη λεκάνη του Ασωπού με αποτέλεσμα να ξεκινήσει μια εκτεταμένης μορφής μελέτη από ερευνητές.

3.3.6 ΣΩΣΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΒΙ. ΠΕ.

Το νομοθετικό πλαίσιο για την ίδρυση βιομηχανιών σε συγκεκριμένες περιοχές εμφανίζεται για πρώτη φορά μεταπολεμικά. Αρχικά, γίνεται με τη θέσπιση κινήτρων από τους Ν. 843/48, Α.Ν 942/49, Α.Ν. 976/49, Α.Ν. 1524/50. Με το ΝΔ 2176/52 έρχονται στην επιφάνεια κίνητρα για την δημιουργία Βιομηχανικών Ζωνών και έτσι δημιουργείται η πρώτη συγκέντρωση βιομηχανικών δραστηριοτήτων, συγκεκριμένα

στην περιοχή των Οινοφύτων. Ακολούθησαν τα σχετικά νομοθετήματα Ν. 3206/55 (περί χωροθέτησης Βιομηχανικών Ζωνών), Ν. 4458/65, ο διευκρινιστικός νόμος 742/77 και ο Ν. 2545/97. Ο τελευταίος έχει και σήμερα ισχύ με μερικές τροποποιήσεις. Σημαντική τροποποίηση θεωρείται εκείνη της κατάργησης του άρθρου 15. Σημαντικό ρόλο για τη χωροθέτηση οργανωμένων βιομηχανικών ζωνών είχαν και διάφοροι οργανισμοί, όπως ο Οργανισμός Βιομηχανικής Ανάπτυξης και η υπό κρατικό έλεγχο ΕΤΒΑ.

Τελικώς, με την ισχύουσα νομοθεσία η ίδρυση Βιομηχανικών Επιχειρηματικών Περιοχών (ΒΕΠΕ) δίνεται αποκλειστικά σε ιδιώτες. Η ΕΤΒΑ έχει ιδιωτικοποιηθεί, όμως οι υπηρεσίες της κατέχουν σημαντική τεχνογνωσία και εμπειρία.

Στο γενικό τίτλο Βιομηχανικών Επιχειρηματικών Περιοχών εντάσσονται:

- οι Βιομηχανικές Περιοχές, στις οποίες μπορούν να ιδρυθούν βιομηχανικές μονάδες υψηλής όχλησης,
- τα Βιομηχανικά Πάρκα με ίδρυση βιομηχανικών μονάδων μέχρι τη μέση όχληση,
- τα Βιοτεχνικά Πάρκα με ίδρυση μονάδων χαμηλής περιβαλλοντικής όχλησης καθώς και
- οι Τεχνοπόλεις.

Στον νόμο 2545/97 ορίζεται με απόφαση του Υπουργού Ανάπτυξης ότι μπορούν να υπαχθούν στις διατάξεις του Νόμου αυτού και άλλες περιπτώσεις χωροθέτησης ειδικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

3.3.7 ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΑΣΩΠΟΥ

Η ΚΥΑ 20488 το 2010 που ορίζει τα ποιοτικά περιβαλλοντικά πρότυπα για τον Ασωπό, τους παραπόταμους καθώς και τα ρέματα. Ουσιαστικά σκιαγραφεί με συγκεκριμένο πλέον τρόπο το τι θα πρέπει να συμβαίνει στην λεκάνη του Ασωπού ως σύνολο. Απαγορεύονται πλέον ρητώς η οποιαδήποτε διάθεση υγρών αποβλήτων και έτσι ακυρώνονται οι άδειες που είχαν οι βιομηχανίες για αυτή τη λειτουργία.

Για το χρώμιο οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις είναι:

- 3 μg/L για το εξασθενές χρώμιο και
- 23 μg/L (<40 mg CaCO₃/L), 42 μg/L (40-50 mg CaCO₃/L) και 50 μg/L (>50 mg CaCO₃/L) για το ολικό χρώμιο.

Οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις είναι:

- 11 μg/L για το εξασθενές χρώμιο και
- 110 μg/L για το ολικό χρώμιο.

Ως προς τις οριακές τιμές εκπομπών οι τιμές που καθορίζονται είναι:

- 30 μg/L για το εξασθενές χρώμιο και
- 200 μg/L για το ολικό χρώμιο.

Για μια συγκεκριμένη επιφάνεια υδάτινης μάζας, η εφαρμογή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης σημαίνει ουσιαστικά ότι για οποιοδήποτε σημείο παρακολούθησης εντός του ποταμού Ασωπού, ο ετήσιος μέσος αριθμός των μετρούμενων συγκεντρώσεων μέσα στο έτος δεν θα πρέπει να εξαντλεί την αντίστοιχη οριακή τιμή.

Η εφαρμογή της μέγιστης επιτρεπόμενης συγκέντρωσης σημαίνει πρακτικά ότι η μετρούμενη συγκέντρωση σε οποιοδήποτε σημείο παρακολούθησης που θεωρείται αντιπροσωπευτικό και είναι εντός του ποταμού δεν θα πρέπει να εξαντλεί την αντίστοιχη οριακή τιμή.

Οι οριακές τιμές εκπομπών είναι οι μέγιστες τιμές τις οποίες θα πρέπει να ικανοποιούν σε όλες τις περιπτώσεις τα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών και λοιπών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Η ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

δραστηριοτήτων, που πραγματοποιούνται εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού (ΦΕΚ, 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ & ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

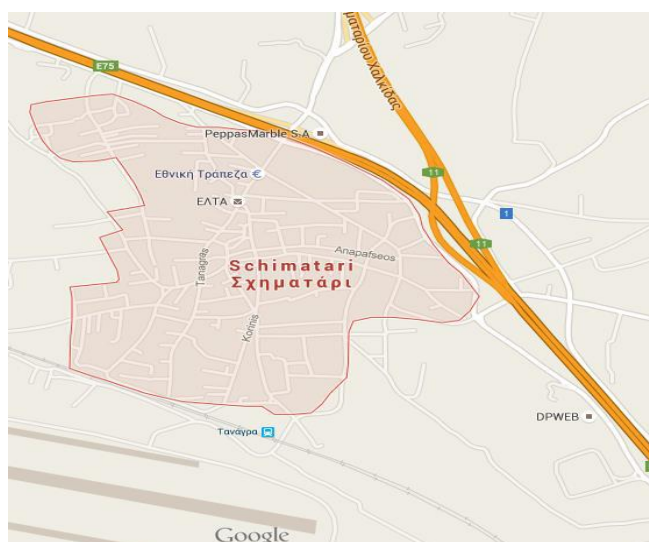
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μία ανασκόπηση της λειτουργίας κάθε συστήματος και θα παρουσιαστούν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά, που υιοθετήθηκαν στις εργαστηριακές αναλύσεις με σκοπό τη διερεύνηση της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.

Σε όλες τις περιπτώσεις τα πειράματα περιλαμβάνουν τη χρήση φασματοφωτόμετρου για τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου και του ολικού COD. Παράλληλα με αυτά γινόταν και συνεχής παρακολούθηση των παραμέτρων pH, Redox, DO και θερμοκρασία με στόχο την πλήρη κατανόηση των βιολογικών μηχανισμών που έλαβαν χώρα.

4.2 ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Το σημείο δειγματοληψία βρισκόταν στο Σχηματάρι, σε χωράφι με καλλιέργειες καρότων. Η περιοχή είναι βιομηχανική, αλλά μένουν και κάτοικοι εκεί. Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι το έδαφος είναι οφιολιθικό. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζεται η περιοχή δειγματοληψίας.



Εικόνα 4.1: Η περιοχή του Σχηματαρίου (Πηγή: Google)



Εικόνα 4.2: Σημείο δειγματοληψίας (Πηγή: Google)



Εικόνα 4.3: Σημείο δειγματοληψίας (Πηγή: Επιτόπου επίσκεψη)

4.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

Τα συστήματα στηλών για την επεξεργασία του ρυπασμένου υπογείου νερού με εξασθενές χρώμιο λειτούργησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τις 24 Νοεμβρίου του 2015 έως τις 4 Ιουλίου του 2016 και περιλάμβαναν τη μελέτη δύο συστημάτων στηλών.

4.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ

4.3.1.1 1^ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ

Για το πρώτο σύστημα χρησιμοποιήθηκαν δύο σύριγγες εσωτερικής διαμέτρου $d = 2,75 \text{ cm}$ (Εικόνα 4.4). Στο κάτω μέρος της κάθε σύριγγας τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας, για να μην φράσσεται η οπή από το χώμα. Το βάρος του εδάφους, που προστέθηκε, μέσα στη κάθε στήλη ήταν 50 gr. Ο όγκος του πορώδους προέκυψε μετά από δοκιμές ότι ήταν 16 mL. Το ύψος, το οποίο καταλάμβανε το έδαφος μέσα στη στήλη ήταν 8,5 cm.

Η λειτουργία του συστήματος περιλάμβανε μία αντλία (Εικόνα 4.5), η οποία αντλούσε με ένα λεπτό σωλήνα, από έναν ογκομετρικό κύλινδρο, το προς επεξεργασία νερό όγκου 200 mL, που περιείχε εξασθενές χρώμιο και υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD. Το νερό έμπαινε στην πρώτη σύριγγα, περνούσε μέσα από το έδαφος και εξερχόταν από την πλαϊνή οπή. Συνέχιζε μέσω ενός σωλήνα μεγαλύτερης διαμέτρου από τον αρχικό και έμπαινε στη δεύτερη σύριγγα. Ακολουθούσε τη διαδρομή μέσα από το έδαφος και εξερχόταν από την πλαϊνή οπή για να καταλήξει, μέσω ενός σωλήνα, ίδιας διαμέτρου με εκείνο που συνέδεε τις δύο σύριγγες, πάλι πίσω στον ογκομετρικό κύλινδρο.

Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι το πρώτο σύστημα λειτουργούσε για τον πρώτο περίπου μήνα ως «control», δηλαδή τροφοδοτούνταν μόνο με εξασθενές χρώμιο, χωρίς υπόστρωμα, μέχρις ότου το χώμα να «σταματήσει» να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο με φυσικό τρόπο.

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά τέσσερις κύκλοι πειραμάτων, κατά τους οποίους:

- 1^{ος} κύκλος – Control: Το σύστημα τροφοδοτήθηκε τέσσερις φορές μόνο με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L μέχρις ότου σταματήσει η απομάκρυνσή του.
- 2^{ος} κύκλος: Το σύστημα τροφοδοτήθηκε μία φορά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD και τέσσερις φορές με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L.
- 3^{ος} κύκλος: Το σύστημα τροφοδοτήθηκε ξανά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD και μία φορά με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L.
- 4^{ος} κύκλος: Το σύστημα τροφοδοτήθηκε ξανά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD.



Εικόνα 4.4: Πρώτο σύστημα στηλών



Εικόνα 4.5: Αντλία

4.3.1.2 2^ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ

Για το δεύτερο σύστημα χρησιμοποιήθηκαν δύο σύριγγες εσωτερικής διαμέτρου $d = 2,75 \text{ cm}$ (Εικόνα 4.6). Στο κάτω μέρος της κάθε σύριγγας τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας, για να μην φράσσεται η οπή από το χώμα. Το βάρος του εδάφους, που προστέθηκε, μέσα στη κάθε στήλη ήταν 50 gr. Ο όγκος του πορώδους προέκυψε μετά από δοκιμές ότι ήταν 16 mL. Το ύψος, το οποίο καταλάμβανε το έδαφος μέσα στη στήλη ήταν 8,5 cm.

Η λειτουργία του συστήματος περιλάμβανε μία αντλία (Εικόνα 4.5), η οποία αντλούσε με ένα λεπτό σωλήνα, από έναν ογκομετρικό κύλινδρο, το προς επεξεργασία νερό όγκου 200 mL, που περιείχε εξασθενές χρώμιο και υπόστρωμα

συγκέντρωσης 1000 mg / L σε όρους COD. Το νερό έμπαινε στην πρώτη σύριγγα, περνούσε μέσα από το έδαφος και εξερχόταν από την πλαϊνή οπή. Συνέχιζε μέσω ενός σωλήνα μεγαλύτερης διαμέτρου από τον αρχικό και έμπαινε στη δεύτερη σύριγγα. Ακολουθούσε τη διαδρομή μέσα από το έδαφος και εξερχόταν από την πλαϊνή οπή για να καταλήξει, μέσω ενός σωλήνα, ίδιας διαμέτρου με εκείνο που συνέδεε τις δύο σύριγγες, πάλι πίσω στον ογκομετρικό κύλινδρο.

Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι το δεύτερο σύστημα λειτουργούσε για τον πρώτο περίπου μήνα ως «control», δηλαδή τροφοδοτούνταν μόνο με εξασθενές χρώμιο, χωρίς υπόστρωμα, μέχρις ότου το χρώμα να «σταματήσει» να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο με φυσικό τρόπο.

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις κύκλοι πειραμάτων, κατά τους οποίους:

- 1^{ος} κύκλος – Control: Το σύστημα τροφοδοτήθηκε τέσσερις φορές μόνο με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L, μέχρις ότου σταματήσει η απομάκρυνσή του.
- 2^{ος} κύκλος: Το σύστημα τροφοδοτήθηκε μία φορά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 1000 mg / L σε όρους COD και δύο φορές με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L.
- 3^{ος} κύκλος: Δεν πραγματοποιήθηκε τρίτος κύκλος πειραμάτων για το συγκεκριμένο σύστημα.
- 4^{ος} κύκλος: Το σύστημα τροφοδοτήθηκε ξανά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 1000 mg / L σε όρους COD.



Εικόνα 4.6: Δεύτερο σύστημα στηλών

4.3.2 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ

4.3.2.1 ΝΕΡΟ

Επειδή δεν υπήρχε η δυνατότητα της χρησιμοποίησης φυσικά ρυπασμένου με χρώμιο νερού, τα συστήματα επεξεργασίας, τροφοδοτούνταν με νερό βρύσης στο οποίο γινότανε 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, που

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ & ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

τροφοδοτείται με υπόγειο νερό. 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 παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 4.1: 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. γλάριο	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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ & ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Αποτελέσματα	ΕΥΔΑΠ Μέση Τιμή 2006 (επεξεργασμένο νερό)	Ανώτατο επιτρεπτό όριο (Υ2/2600/2001)
Αλκαλικότητα (Φαινόλοφθαλεΐνης)	mgCaCO ₃ /l	0		
Αλκαλικότητα (Ηλιανθίνης)	mgCaCO ₃ /l	333	123	
Οξειδοσιμότητα	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
Αργύριο	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).

4.3.2.2 ΕΛΔΦΟΣ

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε δείγμα εδάφους, που λήφθηκε από την περιοχή του Σχηματαρίου. Πριν χρησιμοποιηθεί το εδάφος, πραγματοποιήθηκε η ξήρανό του και η κοσκίνισή του με κόσκινο διαμέτρου 2 mm στο χώρο του Εργαστηρίου. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζεται το κόσκινο, που χρησιμοποιήθηκε και η διαδικασία κοσκίνισης.



Εικόνα 4.7: Αριστερά εικονίζεται το κόσκινό διαμέτρου 2mm και στο κέντρο και δεξιά η διαδικασία της κοσκίνησης

Οι σύριγγες του κάθε συστήματος τροφοδοτήθηκαν με έδαφος 50 gr. Στις ακόλουθες εικόνες παρουσιάζεται η μέτρηση του εδάφους και η τροφοδότηση των συριγγών.



Εικόνα 4.8: Μέτρηση βάρους εδάφους για την τροφοδότηση των συριγγών



Εικόνα 4.9: Τροφοδότηση των συριγγών με έδαφος βάρους 50 gr

4.3.2.3 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

Παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ με περιεκτικότητα ως προς το εξασθενές χρώμιο 100 mg / L (Εικόνα 4.10). Από αυτό το διάλυμα γινόταν προσθήκη σε κάθε σύστημα εξασθενές χρωμίου συγκέντρωσης 10 mg / L .



Εικόνα 4.10: Αριστερά εικονίζεται το εξασθενές χρώμιο και δεξιά το διάλυμα $K_2Cr_2O_7$

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ που έπρεπε να προστεθεί σε κάθε σύστημα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- **1^ο Σύστημα:** Η συγκέντρωση του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ στο σύστημα έπρεπε να είναι 10 mg / L . Η ποσότητα του προς επεξεργασία νερού ήταν 200 mL . Κατά συνέπεια, η ποσότητα $Cr(VI)$, με βάση το πρότυπο διάλυμα έπρεπε να είναι:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \Rightarrow 100 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * V_1 = 200 \text{ mL} * 10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \Rightarrow V_1 = 20 \text{ mL Cr(VI)}$$

- **2^ο Σύστημα:** Η ποσότητα $Cr(VI)$ στο δεύτερο σύστημα είναι ίδια μ' εκείνη του πρώτου συστήματος.

4.3.2.4 1^ο ΕΙΔΟΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ: ΜΕΛΑΣΑ

4.3.2.4.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Ως "μελάσα" ορίζεται η τελική εκροή λαμβανομένη κατά την παραγωγή ζάχαρης μετά από επανειλημμένη κρυσταλλοποίηση. Το ποσό της λαμβανόμενης μελάσας καθώς και η ποιότητα της, παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη φύση των τεύτλων (τοπικές συνθήκες ανάπτυξης και επιρροή από τις καιρικές συνθήκες) και την διαδικασία παραγωγής στο εργοστάσιο ζάχαρης, όπως την αποτελεσματικότητα της διάγυσης, τη μέθοδο κρυσταλλοποίησης κατά τη διάρκεια του βρασμού και τον διαχωρισμό των κρυστάλλων ζάχαρης από το χαμηλής ποιότητας μίγμα (Olbrich, 1963).

Λαμβάνοντας υπόψη την πρώτη ύλη, είναι σημαντικό να γίνει διαχωρισμός μεταξύ:

- της μελάσας από ζαχαρότευτλα και
- της μελάσας από ζαχαροκάλαμα.

Μπορούν να διακριθούν 4 είδη μελάσας προερχόμενης από ζαχαρότευτλα, τρία εκ των οποίων παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

- ακατέργαστη ή πράσινη μελάσα: σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της παραγωγής της ακατέργαστης ζάχαρης.
- λευκή μελάσα: λαμβάνεται από τα εργοστάσια τα οποία ξεπλένουν τους κίτρινους ακατέργαστους κρυστάλλους ζάχαρης με ατμό σε φυγοκεντρητές και παράγουν λευκή ζάχαρη.
- εξευγενισμένη μελάσα: είναι το αποτέλεσμα από την επαναραίωση και κρυσταλλοποίηση της ακατέργαστης ζάχαρης κατά την παραγωγή της ραφιναρισμένης ζάχαρης.
- απορρίπτουσα Steffen ή αποσακχαροποιημένη μελάσα: παράγεται κατά την αποσακχάρωση της μελάσας και αποτελεί μειωμένης εμπορικής σημασίας προϊόν. Όσον αφορά τη χημική σύσταση των τριών κυρίων τύπων μελάσας από ζαχαρότευτλα, δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφορές, λαμβάνοντας υπόψη τις φυσικές μεταβολές στη σύνθεση.

4.3.2.4.2 ΒΑΣΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Τα βασικά συστατικά της μελάσας είναι τα ακόλουθα:

- Το νερό στη μελάσα είναι ως συνήθως μη δεσμευμένο, αλλά μέρος του παραμένει ως ενυδατωμένο ή ένυδρο νερό. Η εμπορική μελάσα έχει μία μέση περιεκτικότητα σε νερό της τάξης του 20%, ενώ τα πραγματικά τελικά προϊόντα του εργοστασίου περιέχουν 12 -17% νερό.
- Τα σάκχαρα στην μελάσα αποτελούνται κυρίως από σακχαρόζη, όμως εμφανίζονται και κάποια ιμβερτοσάκχαρα καθώς και ραφινόζη.
- Αζωτούχες ουσίες: Κατά την εξαγωγή των σακχάρων από τις φέτες τεύτλων, τα αζωτούχα συστατικά μεταφέρονται στο διάλυμα - περίπου το ήμισυ του αζώτου από το διάλυμα διάχυσης βρίσκεται στην μελάσα. Το αζωτούχο τμήμα των τεύτλων αποτελεί περίπου το 1% ή περισσότερο του κύριου κορμού, που αντιστοιχεί σε άζωτο της τάξης 0,15 - 0,2%, αποτελούμενο από περίπου 20% αζωτούχα αμινοξέα, το μισό των οποίων αποτελείται από γλουταμινικό οξύ. Η περιεκτικότητα σε άζωτο της μελάσας τεύτλων κυμαίνεται από 1,2 έως 2,2%. (Olbrich, 1956).
- Μη αζωτούχες ουσίες: Μεταξύ των μη αζωτούχων ουσιών, μαζί με τις πηκτίνες τεύτλων, είναι οι ημικυτταρίνες (αραβάνες και γαλακτάνες), καθώς και τα προϊόντα διάσπασης τους (αραβινόζη και γαλακτόζη). Σε αντίθεση με την πηκτίνη, τα υλικά αυτά δεν καθιζάνουν κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης και συνεπώς παρευρίσκονται στη μελάσα. Τα δικαρβοξυλικά οξέα που υπάρχουν στα τεύτλα καθώς και τα υδροκαρβοξυλικά οξέα, απομακρύνονται σε μεγάλο βαθμό κατά τη διάρκεια του καθαρισμού του χυμού, ενώ τα διάφορα πτητικά (μυρμηκικό, οξικό, προπιονικό) βρίσκονται στη μελάσα, συνήθως σε πολύ μικρό βαθμό.
- Οι χρωστικές ουσίες πρέπει να συμπεριληφθούν μεταξύ των μη σακχαρούχων οργανικών συστατικών της μελάσας. Παρόλο το γεγονός πως τα ζαχαρότευτλα δεν περιέχουν χρωστικές ύλες, περιέχουν συστατικά τα οποία αντιδρώντας μπορούν να προσδώσουν χρώμα στη μελάσα. Ο βαθμός αποχρωματισμού, σχετίζεται κατά κύριο λόγο με το pH και τη θερμοκρασία. Ο αποχρωματισμός σακχαρούχων διαλυμάτων αυξάνεται με τριπλάσιο βαθμό για κάθε αύξηση θερμοκρασίας 10 °C.

Οι χρωστικές ύλες που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της παραγωγής ζάχαρης μπορούν να διαχωριστούν στις ακόλουθες κατηγορίες: α) καραμελώδη υλικά, β) συμπλέγματα πολυφαινόλων - σιδήρου, γ) μελανοϊδίνες και δ) μελανίνες.

- Κολλοειδή: Αποτελούν ένα σύστημα διασποράς, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 0,1 έως 0,001 μ. Τα κολλοειδή σωματίδια στη μελάσα βρίσκονται μεταξύ των διηθήσιμων στερεών, της σκόνης και των αιωρούμενων στερεών και είναι πολύ δύσκολο να μετρηθούν και να προσδιοριστούν καθώς διαφέρουν πολύ σε μέγεθος και τύπο. Σύμφωνα με τον Von Brodowski (1929) τα κολλοειδή στη μελάσα ανέρχονται σε 1,07% κατά βάρος. Επιπρόσθετα μιας μικρής ποσότητας ανώτερων λιπαρών οξέων, δύο κλάσματα κολλοειδών τα οποία έχουν βρεθεί είναι:
 - τα μη αναστρέψιμα (αδιάλυτα στο νερό), που χαρακτηρίζονται από οξέα ή έχουν επαμφοτερίζουσα φύση, έχουν έντονο σκούρο καφέ χρώμα και υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και
 - τα αναστρέψιμα (διαλυτά στο νερό), με ουδέτερο χημικό χαρακτήρα, ανοικτό καφέ χρώμα και χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο. Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως το βάρος των αναστρέψιμων κολλοειδών υπερβαίνει εκείνο των μη αναστρέψιμων.
- Αιωρούμενα σωματίδια: Υπάρχει μία ομαλή μετάβαση από την κολλοειδή φάση στο διασπαρμένο διάλυμα. Όσο καλύτερη είναι η φίλτραση του διαλύματος στο εργοστάσιο ζάχαρης, τόσο μικρότερη και η περιεκτικότητα της μελάσας σε αιωρούμενα στερεά. Σε γενικές γραμμές η περιεκτικότητα σε στερεά για την μελάσα προερχόμενη από τεύτλα κυμαίνεται μεταξύ 0,3 - 0,5%. Για ολοκληρωτική απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων χρειάζεται αραίωση του αρχικού διαλύματος μελάσας 3 φορές του αρχικού όγκου καθώς και φίλτραση.

4.3.2.4.3 ΟΙ ΙΔΙΩΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΣΑΣ

Μερικές από τις ιδιότητες της μελάσας είναι οι ακόλουθες:

- Ιξώδες: Το ιξώδες προσδιορίζεται ως η αντίσταση που προσφέρεται από ένα υγρό κατά την κίνηση του ή όταν ένα στερεό σώμα κινείται μέσα σε αυτό (Olbrich, 1956). Το μέσο απόλυτο ιξώδες της μελάσας από τεύτλα για πυκνότητα 75 - 82 brix σε θερμοκρασία 18 °C κυμαίνεται μεταξύ 40 - 600 poise (Olbrich, 1956). Σε θερμοκρασία 10 °C, το ιξώδες της εργοστασιακής μελάσας είναι πιθανό να είναι τόσο μεγάλο ώστε να μην μπορεί πλέον να προσδιοριστεί με ιξωδόμετρα εκροής ή άλλα παρόμοια όργανα μέτρησης (Winkeler, 1954).
- Ειδική θερμότητα: Η ειδική θερμότητα μιας ουσίας δίνει τον αριθμό των μονάδων θερμότητας που απαιτούνται ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία σώματος μάζας 1 kg κατά 1 °C υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η συνήθης τιμή της ειδικής θερμότητας που δίνεται για την μελάσα είναι 0,5 (Olbrich, 1956). Στα σακχαρούχα διαλύματα η ειδική θερμότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και τη σύνθεση (καθαρότητα) τους. Έχει διαπιστωθεί πως η ειδική θερμότητα μειώνεται, με αντίστοιχη αύξησης της συγκέντρωσης ακάθαρτων σακχαρούχων διαλυμάτων (Taegener, 1936).

- Αύξηση του σημείου βρασμού: Έχει σημειωθεί πως η συμπεριφορά της μελάσας συνήθως διαφέρει σημαντικά από το διάλυμα καθαρής ζάχαρης. Αυτό συμβαίνει λόγω της σύστασης της μελάσας και ειδικότερα λόγω της περιεκτικότητας της σε μη σακχαρούχες ουσίες.
- Αλλαγές στο pH λόγω μεταβολής της θερμοκρασίας: Το pH της μελάσας αλλάζει σημαντικά με την αλλαγή θερμοκρασίας, όπως και του νερού. Στην περίπτωση του νερού είναι γνωστό ότι η μεταβολή στο pH οφείλεται στη μεταβολή της σταθεράς διαστάσεως με την αλλαγή θερμοκρασίας. Το φυσικό νερό έχει ουδέτερο pH στους 22 °C, με την αύξηση της θερμοκρασίας όμως το ουδέτερο σημείο πέφτει, με αποτέλεσμα στους 100 °C να είναι 6,16 και στους 200 °C να είναι 5,7.

4.3.2.4.4 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΛΑΣΑΣ

Η αξιοποίηση της μελάσας πάντοτε αποτελούσε μία επιθυμία των εργοστασίων παραγωγής ζάχαρης, λόγω του μεγάλου της ιξώδους, όμως η επεξεργασία της είναι εξαιρετικά δύσκολη.

- Ανάκτηση των σακχάρων: Πολλές είναι οι τεχνικές οι οποίες αναπτύχθηκαν κατά καιρούς για την ανάκτηση των σακχάρων που περιέχει η μελάσα, σήμερα όμως δεν εκδηλώνεται κανένα ενδιαφέρον για τις συγκεκριμένες τεχνικές. Νέες προτάσεις για την ανάκτηση ζάχαρης από μελάσα έχουν έρθει πρόσφατα από το Frelstedt.
- Χημική μετατροπή της ζάχαρης προερχόμενης από τη μελάσα: Μεταξύ όλων των άλλων διεργασιών για παραγωγή ζάχαρης από τη μελάσα, τεχνική σημασία έχει και η παραγωγή γαλακτικού οξέος. Η ζάχαρη στη μελάσα μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ παρουσία περίσσειας ασβεστίου και υποβάλλοντας το διάλυμα σε υψηλή θερμοκρασία για επαρκές χρονικό διάστημα, κατά προτίμηση υπό πίεση.
- Βιοχημική χρήση της ζάχαρης από τη μελάσα: Οι βιοχημικές διεργασίες από τη χρήση της μελάσας είναι υψηλής τεχνικής και οικονομικής σημασίας.
- Παραγωγή αιθανόλης: Μέχρι περίπου το 1880, η παρασκευή αλκοόλ ήταν η μοναδική βιομηχανική χρήση της μελάσας, μια διαδικασία που πραγματοποιείται σε αποστακτήρια. Οι διαδικασία ζύμωσης της μελάσας έχει υποστεί διάφορες αλλαγές με το πέρασμα των ετών. Οι πιο πρόσφατες εξελίξεις έχουν χαρακτηριστεί από τις προσπάθειες προς την κατεύθυνση: α) της αύξησης της απόδοσης της αλκοόλης, β) της συνεχούς ζύμωσης και γ) της χρησιμοποίησης και της ανάκτησης των παραπροϊόντων. Η πείρα έχει αποδείξει πως μελάσα, η οποία αποστειρώνεται για καθαρή ζύμωση, δίνει μικρότερη απόδοση αλκοόλ και ζύμης, ανάλογα με το χρόνο βρασμού και το pH. Είναι πιθανό το πρόβλημα της αργής ζύμωσης της μελάσας να μην έχει λάβει τη δέουσα προσοχή σε διάφορες έρευνες. Σε παλαιότερες εποχές, παρεμβολές κατά τη διαδικασία, αποδίδονταν στην αντίσταση της μελάσας στη ζύμωση, συνήθως όμως η αστοχία οφειλόταν σε κακή διαχείριση της μαγιάς ή ανεπαρκείς συνθήκες καθαριότητας.
- Παραγωγή γλυκερίνης: Στην απλή αλκοολική ζύμωση, περίπου το 3% του βάρους του σακχάρου μετατρέπεται σε γλυκερίνη, η οποία αντιπροσωπεύει θεωρητικά, ένα υποπροϊόν. Σε ασθενές αλκαλικό διάλυμα η ζύμωση μπορεί να οδηγείται με τέτοιο τρόπο ώστε η γλυκερίνη και η ακεταλδεΰδη να είναι τα κυρίαρχα προϊόντα, σε συνδυασμό με την αλκοόλη και το διοξείδιο του άνθρακα.
- Βιομηχανία της ζύμης από τη μελάσα: Η εισαγωγή, περίπου 40 χρόνια πριν, της μελάσας ως πρωταρχικό υλικό για την παραγωγή ζύμης οδήγησε σε μια θεμελιώδη αλλαγή στον κλάδο αυτό, που κατέληξε σε κάποια τυποποίηση των διαδικασιών

παραγωγής. Η μελάσα και κάποια φθηνότερα ανόργανα θρεπτικά συστατικά, ο αερισμός, το σύστημα τροφοδοσίας, η καλλιέργεια ζύμης, καθώς και ο διαχωρισμός σταδίων κατά τη διήθηση της ζύμης συνιστούν διακριτικά χαρακτηριστικά των σύγχρονων μεθόδων της παραγωγής ζύμης.

- Άλλες χρήσεις: Εκτός από τις χρήσεις της μελάσας, που συζητήθηκαν στις προηγούμενες ενότητες, υπάρχουν ακόμα προτεινόμενες χρήσεις, της οι οποίες μπορούν να βρουν πρακτική εφαρμογή όπως: η χρήση της μελάσας α) ως πρόσμιξη σε γυαλιστικά παπουτσιών, β) ως ποντικοφάρμακο, γ) σε κόλλες, δ) ως καύσιμο και ε) σε υλικά πεζοδρόμησης.

4.3.2.4.5 ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΛΑΣΑΣ ΖΑΧΑΡΟΤΕΥΤΛΩΝ & ΖΑΧΑΡΟΚΑΛΑΜΟΥ

Τα κύρια συστατικά τα οποία βρίσκονται στην ίδια κατάσταση και στους δύο τύπους μελάσας, διαφέρουν ως προς την ποσοστιαία σχέση τους όπως φαίνονται στον Πίνακα 4.2. Σε γενικές γραμμές η μελάσα από τεύτλα έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μη σακχαρούχα συστατικά. Το αντίθετο όμως συμβαίνει όσον αφορά τα σακχαρούχα, όπου ανέρχονται σε περίπου 50% στην εμπορική μελάσα από ζαχαροκάλαμα.

Πίνακας 4.2: Διαφορές στη σύσταση μελάσας από ζαχαροκάλαμα και τεύτλα (Olbrich, 1963)

Constituents (%)	Beet molasses ³⁷	Cane molasses ⁵
Dry substance	78-85	77-84
Total sugar as invert sugar	48-58	52-65
C	28-34	—
N	0.2-2.8	0.4-1.5
P ₂ O ₅	0.02-0.07	0.6-2.0
CaO	0.15-0.7	0.1-1.1
MgO	0.01-0.1	0.03-0.1
K ₂ O	2.2-4.5	2.6-5.0
SiO ₂	0.1-0.5	—
Al ₂ O ₃	0.005-0.06	—
Fe ₂ O ₃	0.001-0.02	—
Total ash	4-8	7-11

Η μελάσα ζαχαροκάλαμων συνήθως έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άλατα, τα οποία είναι γνωστό πως επηρεάζουν θετικά την διαλυτότητα της ζάχαρης, όμως η ολική αζωτούχος περιεκτικότητα στην μελάσα ζαχαροκάλαμων είναι ιδιαίτερα χαμηλή.

4.3.2.4.6 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΕΛΑΣΑΣ

Για την τροφοδότηση των δύο συστημάτων, παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα μελάσας, συγκέντρωσης 1000 mg / L το πρώτο και 10000 mg / L το δεύτερο, έτσι ώστε να τροφοδοτηθούν με 20 mg / L σε όρους COD και 200 mg / L σε όρους COD αντίστοιχα. Η διαδικασία παρασκευής διαλύματος μελάσας περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1. Ζυγίζεται ένα ποτήρι ζέσεως 300 mL για κάθε διάλυμα και μηδενίζεται η ένδειξη.
2. Σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως θερμαίνονται 800 mL απιονισμένου νερού στους 35 °C περίπου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ & ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3. Στα πρώτα ποτήρια προστίθεται με ένα «τιπ» ποσότητα μελάσας 0,25 gr για το πρώτο διάλυμα και 2,5 gr για το δεύτερο.
4. Προστίθενται στα πρώτα ποτήρια από 250 mL θερμό απιονισμένο νερό, έτσι ώστε η συγκέντρωση για το πρώτο διάλυμα να είναι 1000 mg / L και για το δεύτερο 10000 mg / L.
5. Τα ποτήρια τοποθετούνται στον αναδευτήρα για να αναδευτούν για ένα τέταρτο περίπου.
6. Τα διαλύματα τοποθετούνται σε περιέκτη και φυλάσσονται.
Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζεται η διαδικασία παρασκευής του διαλύματος μελάσας.



Εικόνα 4.11: Αριστερά εικονίζεται η μελάσα, στο κέντρο η προσθήκη ποσότητας μελάσας στο ποτήρι ζέσεως και δεξιά η μετρημένη ποσότητα μελάσας για την παρασκευή του διαλύματος



Εικόνα 4.12: Αριστερά εικονίζεται το θερμό απιονισμένο νερό και δεξιά η ανάδευση του διαλύματος



Εικόνα 4.13: Διάλυμα μελάσας συγκέντρωσης 1000 mg/L και 10000 mg/L αντίστοιχα

4.3.2.4.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΕΛΑΣΑΣ ΣΕ ΚΑΘΕ ΣΥΣΤΗΜΑ

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του διαλύματος μελάσας, που έπρεπε να προστεθεί σε κάθε σύστημα, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- **1^ο Σύστημα:** Η συγκέντρωση του πρώτου υποστρώματος στο πρώτο σύστημα έπρεπε να είναι 20 mg / L σε όρους COD. Η ποσότητα του προς επεξεργασία νερού ήταν 200 mL. Κατά συνέπεια, η ποσότητα διαλύματος μελάσας έπρεπε να είναι:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \Rightarrow 1000 \frac{mg}{L} * V_1 = 20 \frac{mg}{L} * 200 mL \Rightarrow V_1 = 4 mL \text{ διαλ. μελάσας}$$

- **2^ο Σύστημα:** Η συγκέντρωση του πρώτου υποστρώματος στο δεύτερο σύστημα έπρεπε να είναι 200 mg / L σε όρους COD. Η ποσότητα του προς επεξεργασία νερού ήταν 200 mL. Κατά συνέπεια, η ποσότητα διαλύματος μελάσας έπρεπε να είναι:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \Rightarrow 10000 \frac{mg}{L} * V_1 = 200 \frac{mg}{L} * 200 mL \Rightarrow V_1 = 4 mL \text{ διαλ. μελάσας}$$

4.3.2.5 2^ο ΕΙΔΟΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ: ΕΛΑΪΚΟ ΝΑΤΡΙΟ

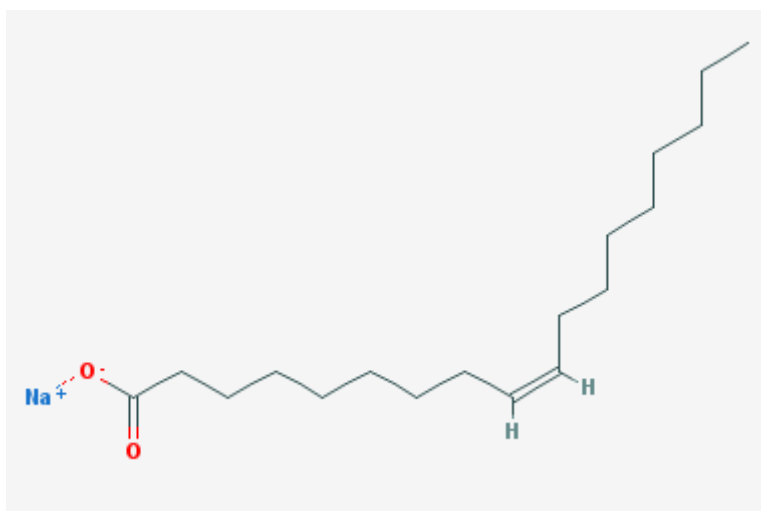
4.3.2.5.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Το ελαϊκό νάτριο πρόκειται για μία λευκή σκόνη με άρωμα ζωικού λίπους, που είναι διαλυτό στην αλκοόλη και στο νερό, με μερική αποσύνθεση. Η στοιχειομετρία του είναι C₁₈H₃₃NaO₂ (Εικόνα 4.14) και το μοριακό του βάρος είναι 304,44 gr / mol. Χρησιμοποιείται στην ιατρική και στη κλωστοϋφαντουργία.

Αποτελεί το άλας νατρίου του ελαϊκού οξέος, ένα μονοακόρεστο λιπαρό οξύ. Είναι ένας ανιονικός επιφανειοδραστικός γαλακτωματοποιητής, που αποτελεί ένα συστατικό του εμπορικού σαπουνιού. Μια έρευνα για τις επιπτώσεις του pH και της θερμοκρασίας στην ισορροπία και δυναμική επιφανειακή τάση των υδατικών λύσεων ελαϊκού νατρίου έχει δημοσιευθεί. Η σύζευξη ελαϊκού νατρίου με ελαϊκό οξύ έχει μελετηθεί με περίθλαση ακτινών - X, FT-IR φωτοακουστική φασματοσκοπία, φασματοσκοπία FT-Raman και διαφορική σάρωση θερμιδομετρίας.

Η επίδραση του ελαϊκού νατρίου και άλλων γαλακτωματοποιητών έχει μελετηθεί σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης και πολυμορφισμού των νανοσωματιδίων. Η σταθερότητα του ενζύμου προλιδάσης έχει διερευνηθεί σε μικρό - τυποποιήσεις σωματιδίων (λακτίδιο, - συν - γλυκολίδιο), που περιλαμβάνουν το ελαϊκό νάτριο ως ένα γαλακτωματοποιητή.

Το ελαϊκό νάτριο έχει χρησιμοποιηθεί σε μια μελέτη μακράς αλυσίδας μεταφοράς των λιπαρών οξέων σε φωσφατιδυλοχολίνη κυστίδια. Η χρήση του ελαϊκού νατρίου είναι μεγάλη στο σχηματισμό σωματιδίων υψηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνης και απολιποπρωτεΐνης.



Εικόνα 4.14: Στοιχειομετρική απεικόνιση ελαϊκού νατρίου (Πηγή: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_oleate#section=2D-Structure)

4.3.2.5.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΕΛΑΪΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ

Για την τροφοδότηση των δύο συστημάτων, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα ελαϊκού νατρίου, συγκέντρωσης 100 mM. Η διαδικασία παρασκευής διαλύματος ελαϊκού νατρίου περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1. Παρασκευάζεται διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH 10 N.
2. Για να παραχτεί διάλυμα ελαϊκού νατρίου 100 mM απαιτούνται 100 mM NaOH και 100 mM ελαϊκού οξέος με 99 % καθαρότητα. Συνεπώς, θεωρώντας ότι για κάθε 1 mL διαλύματος NaOH 10 N προστίθενται 32 μL ελαϊκού οξέος, προκύπτει ότι για κάθε 30 mL διαλύματος NaOH 10 N προστίθενται 960 μL ελαϊκού οξέος.
3. Το διάλυμα τοποθετείται για δύο λεπτά στους υπερήχους και στη συνέχεια φυλάσσεται.

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζεται η διαδικασία παρασκευής του διαλύματος ελαϊκού νατρίου.



Εικόνα 4.15: Αριστερά εικονίζεται το διάλυμα καυστικού νατρίου και δεξιά το διάλυμα ελαϊκού οξέος



Εικόνα 4.16: Αριστερά εικονίζεται η συσκευή υπερήχων και δεξιά το διάλυμα ελαϊκού νατρίου

4.3.2.5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΕΛΑΪΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΣΕ ΚΑΘΕ ΣΥΣΤΗΜΑ

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του διαλύματος ελαϊκού νατρίου, που έπρεπε να προστεθεί σε κάθε σύστημα, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- **1^ο Σύστημα:** Η συγκέντρωση του δεύτερου υποστρώματος στο πρώτο σύστημα έπρεπε να είναι 80 mg / L σε όρους COD. Η ποσότητα του προς επεξεργασία νερού ήταν 200 mL. Κατά συνέπεια, η ποσότητα διαλύματος ελαϊκού νατρίου έπρεπε να είναι:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \Rightarrow 95350 \frac{mg}{L} * V_1 = 80 \frac{mg}{L} * 200 mL \Rightarrow$$

$$V_1 = 168 \mu L \text{ διαλ. ελαϊκού νατρίου}$$

- **2^ο Σύστημα:** Η συγκέντρωση του δεύτερου υποστρώματος στο δεύτερο σύστημα έπρεπε να είναι 800 mg / L σε όρους COD. Η ποσότητα του προς επεξεργασία νερού ήταν 200 mL. Κατά συνέπεια, η ποσότητα διαλύματος ελαϊκού νατρίου έπρεπε να είναι:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \Rightarrow 95350 \frac{mg}{L} * V_1 = 800 \frac{mg}{L} * 200 mL \Rightarrow$$

$$V_1 = 1,68 \text{ mL διαλ. ελαϊκού νατρίου}$$

4.3.3 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι βασικές λειτουργικές παράμετροι που παρακολουθούνταν συστηματικά για το χαρακτηρισμό και τον έλεγχο των συστημάτων καθώς και η συχνότητά τους.

- **Cr(VI):** Το εξασθενές χρώμιο μετριόταν στη διαλυτή φάση 3 φορές την εβδομάδα, για τον έλεγχο του ποσοστού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.
- **Ολικό COD (Chemical Oxygen Demand):** Το ολικό COD μετριόταν 3 φορές την εβδομάδα, για τον έλεγχο της κατανάλωσης του οργανικού φορτίου που προστίθεται στα συστήματα.
- **COD Μελάσας:** Το COD της μελάσας μετριόταν στην έναρξη κάθε κύκλου πειράματος για τον καθορισμό της ποσότητας, που θα προστίθετο στο διάλυμα κάθε συστήματος και 1 φορά το μήνα, για έλεγχο.
- **COD Ελαϊκού νατρίου:** Το COD του ελαϊκού νατρίου μετριόταν στην έναρξη κάθε κύκλου πειράματος για τον καθορισμό της ποσότητας, που θα προστίθετο στο διάλυμα κάθε συστήματος και 1 φορά το μήνα, για έλεγχο.
- **Redox:** Το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετριόταν 3 φορές την εβδομάδα στο διάλυμα των συστημάτων, για τον έλεγχο της οξειδωτικής ή αναγωγικής του ικανότητας.
- **DO:** Το διαλυμένο οξυγόνο μετριόταν 3 φορές την εβδομάδα στο διάλυμα των συστημάτων, για τον προσδιορισμό των συνθηκών, που επικρατούσαν.
- **Θερμοκρασία και pH:** Η θερμοκρασία και το pH μετριόντουσαν 3 φορές την εβδομάδα στο διάλυμα των συστημάτων, καθώς πρόκειται για παραμέτρους που επηρεάζουν τη μικροβιακή ανάπτυξη και την απόδοση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η συνοπτική παρουσίαση των λειτουργικών παραμέτρων, που παρακολουθούνταν καθώς και η συχνότητά τους.

Πίνακας 4.3: Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
Cr ⁺⁶	3 φορές / εβδομάδα
Ολικό COD	3 φορές / εβδομάδα
COD Μελάσας	1 φορά / μήνα
COD Ελαϊκού οξέος	1 φορά / μήνα
Redox και DO	3 φορές / εβδομάδα
Θερμοκρασία και Ph	3 φορές / εβδομάδα

Εκτός από τη λειτουργία των συστημάτων, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον και πειράματα προσδιορισμού της ταχύτητας αποξυγόνωσης OUR, όπου οι μετρήσεις του διαλυμένου οξυγόνου γίνονταν κάθε πέντε λεπτά. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η εποπτεία της βιομάζας, που είχε αναπτυχθεί σε κάθε σύστημα.

4.3.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

4.3.4.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ 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

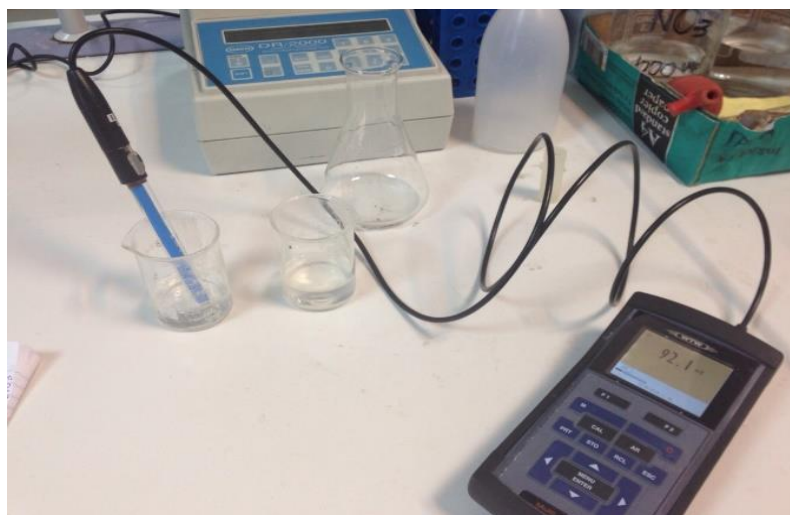
συγκέντρωση των αντίστοιχων ενώσεων στο διάλυμα. Χαρακτηριστικές ενώσεις με οξειδωτική δράση είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) και τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), ενώ με αναγωγική τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+), το θειικό νάτριο (Na_2SO_3) και το υδρόθειο (H_2S).

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 -50 mV 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 τη συσκευή που φαίνεται στην Εικόνα 4.16. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η αντιστοίχιση τιμών ORP και των συνθηκών.

Πίνακας 4.4: Αντιστοίχιση τιμών ΟΡΠ με επικρατούσες συνθήκες (Gerardi M.)

ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΙΜΩΝ 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



Εικόνα 4.17: Συσκευή μέτρησης Redox

4.3.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO)

Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου γινόταν σε mg / L με το φορητό οξυγονόμετρο Oxi 3301 της εταιρείας WTW (Εικόνα 4.17). Σκοπός της μέτρησης ήταν να διαπιστωθούν οι συνθήκες, που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια λειτουργίας του κάθε συστήματος στηλών.



Εικόνα 4.18: Συσκευή μέτρησης DO μοντέλο Oxi 3301 της WTW

4.3.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)

Το pH μετριόταν με φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW (Εικόνα 4.18) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στο υδατικό σώμα του αντιδραστήρα. Το συγκεκριμένο pHμετρο περιελάμβανε και στοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας, οπότε σε κάθε αντιδραστήρα μετριόταν ταυτόχρονα και η θερμοκρασία σε °C.



Εικόνα 4.19: Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW

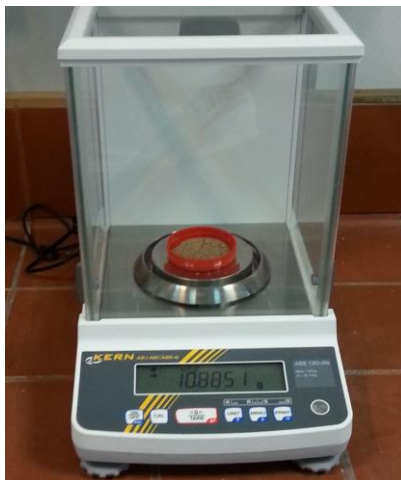
4.3.4.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VSS) ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ OUR

Για τον υπολογισμό των οργανικά αιωρούμενων στερεών ακολουθήθηκε μια απλοποιημένη μέθοδος, λόγω της μεγάλης τοξικότητας του εδάφους από την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, τα βήματα που ακολουθήθηκαν ήταν τα εξής:

1. Ζυγίζεται ένα πλαστικό καπάκι ουροσυλλέκτη και καταγράφεται το βάρος του.
2. Μηδενίζεται η προηγούμενη ένδειξη και προστίθεται στο καπάκι συγκεκριμένη ποσότητα ιζήματος, ζυγίζεται και καταγράφεται η ένδειξη.
3. Το καπάκι με το ίζημα τοποθετείται στον απαγωγό για 15 περίπου ημέρες μέχρι να ξηραθεί εντελώς.
4. Ζυγίζεται το καπάκι με το ξηραμένο ίζημα και καταγράφεται η ένδειξη.
5. Η συγκέντρωση των οργανικά αιωρούμενων στερεών υπολογίζονται από την ακόλουθη σχέση:

$$VSS \left(\frac{\text{gr}}{\text{L}} \right) = \frac{W_{\text{υγρού ιζήματος}} (\text{gr}) - (W_{\text{ξηρού ιζήματος}} - W_{\text{καπακι}}) (\text{gr})}{V_{\text{διαλ.βιομάζας}} (\text{L})}$$

Στις εικόνες, που ακολουθούν, παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των οργανικά αιωρούμενων στερεών.



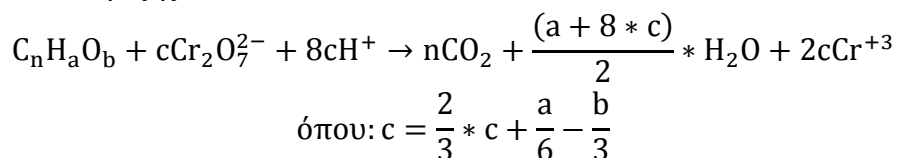
Εικόνα 4.20: Ζύγιση του ξηρού ιζήματος

4.3.4.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)

4.3.4.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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 δύομιση 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:



Για τον προσδιορισμό του ολικού και του διαλυτού COD εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι ανάλογα με τις ελλείψεις του εργαστηρίου. Η διαφορά των δύο μεθόδων έγκειται στη χρήση διαφορετικών φιαλιδίων COD, διαφορετικού φασματοφωτόμετρου καθώς και στη χρήση ή μη καμπύλης βαθμονόμησης για τον υπολογισμό.

Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειραματικά μέσα:

- συσκευή χώνευσης των φιαλιδίων
- φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag_2SO_4 και θειικό υδράργυρο HgSO_4
- φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800

Στις εικόνες, που ακολουθούν, παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση του ολικού COD.



Εικόνα 4.21: Αριστερά εικονίζονται φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 314 με εύρος τιμών από 15 έως 150 mg / L και δεξιά φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 514 με εύρος τιμών 100 έως 1000 mg / L



Εικόνα 4.22: Αριστερά εικονίζεται ο χωνευτής για φιαλίδια COD και δεξιά το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800

4.3.4.5.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό του ολικού COD περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Από το κάθε σύστημα λαμβάνεται δείγμα.
2. Το δείγμα από το δεύτερο σύστημα αραιώνεται με χρήση απιονισμένου νερού.
3. Σε ένα αντιδραστήριο COD της Hach Lange με εύρος τιμών 0 – 150 mg / L ή 100 – 1000 mg / L, εισάγονται 2 mL από το δείγμα (για το πρώτο σύστημα) ή το αραιωμένο δείγμα (για το δεύτερο σύστημα).

4. Τα φιαλίδια κλείνονται με προσοχή, ανακινούνται καλά και τοποθετούνται στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονται στους 150°C για 2 ώρες.
5. Αφήνονται να κρυώσουν για περίπου μία ώρα.
6. Τα φιαλίδια τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800 και μετριέται η τιμή της συγκέντρωσης του COD σε mg / L με τη μέθοδο barcode.

4.3.4.5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ COD ΤΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό του COD του τυρόγαλου είναι τα ακόλουθα:

1. Επειδή το COD των υποστρωμάτων είναι αρκετά υψηλό και δεν υπάρχουν φιαλίδια με εύρος τιμών που να το καλύπτουν, γίνεται αραιώση 1/10 για το διάλυμα μελάσας συγκέντρωσης 1000 mg / L, 1/20 για το διάλυμα μελάσας συγκέντρωσης 10000 mg / L και 1/500 για το διάλυμα ελαϊκού νατρίου.
2. Σε ένα αντιδραστήριο COD της Hach Lange με εύρος τιμών 0 – 150 mg / L ή 100 – 1000 mg / L, εισάγονται 2 mL από το αραιωμένο δείγμα.
3. Τα φιαλίδια κλείνονται με προσοχή, ανακινούνται και τοποθετούνται στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονται στους 150°C για 2 ώρες.
4. Αφήνονται να κρυώσουν για περίπου μία ώρα.
5. Τα φιαλίδια τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800 και μετριέται η τιμή της συγκέντρωσης του COD σε mg / L με τη μέθοδο barcode.

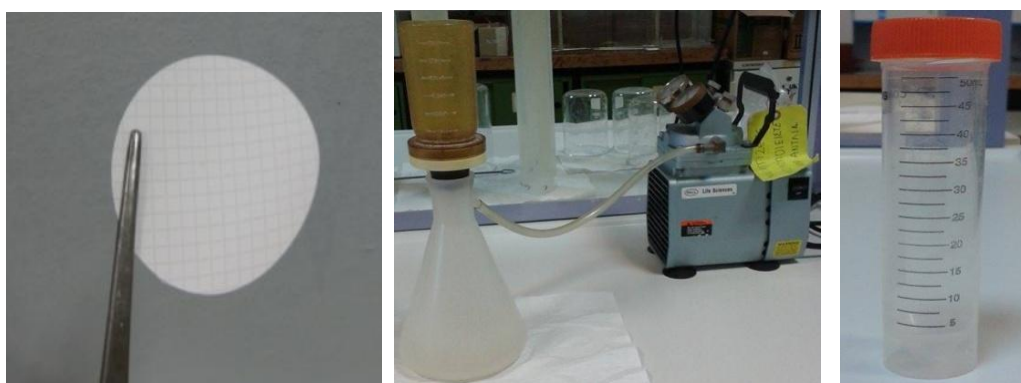
4.3.4.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (Cr(VI))

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 4.22)
- φίλτρα με πόρους (μεμβράνη) (Εικόνα 4.23)
- μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού (Εικόνα 4.23)
- φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800 (Εικόνα 4.21)
- πλαστικό μπουκαλάκι των 50 mL (Εικόνα 4.23)
- ειδική κυψελίδα (Εικόνα 4.22)



Εικόνα 4.23: Αριστερά και στο κέντρο εικονίζονται αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών 0,03 – 1 mg / L και δεξιά η ειδική κυψελίδα

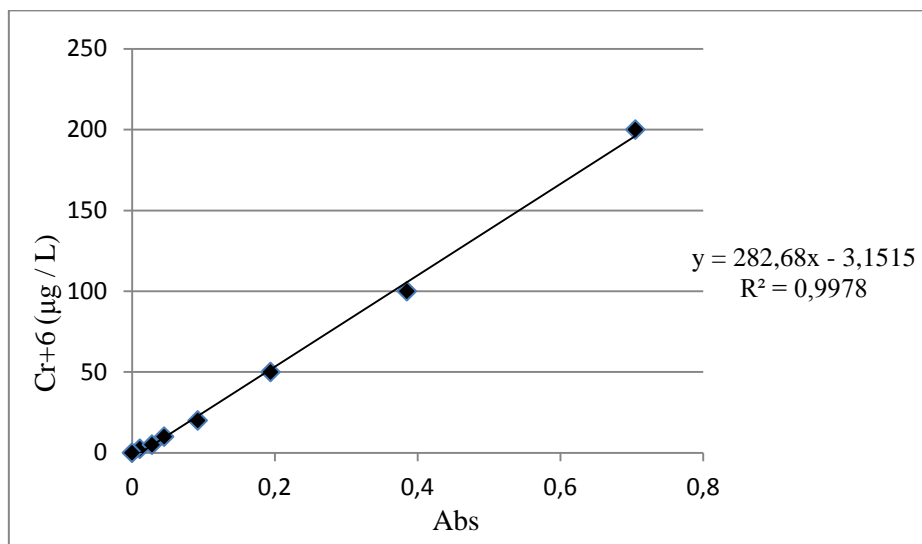


Εικόνα 4.24: Αριστερά εικονίζονται τα φίλτρα με πόρους, στο κέντρο η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού και δεξιά το πλαστικό μπουκαλάκι 50 mL

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου είναι τα ακόλουθα:

1. Διηθείται δείγμα των 3 mL του διαλύματος του κάθε συστήματος με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μέσα από φίλτρα με πόρους (μεμβράνη).
2. Γίνεται αραιώση του παραπάνω δείγματος.
3. 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 αραιωμένου δείγματος και σε ένα άλλο 4 mL απιονισμένου νερού για τη δημιουργία ενός blank δείγματος.
4. Τα φιαλίδια ανακινούνται καλά και αφήνονται σε αναμονή 2 λεπτών.
5. Πραγματοποιείται αντίδραση, κατά την οποία τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ($C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$) και σχηματίζουν 1,5 diphenylcarbazone, το οποίο δημιουργεί ένα ροζ σύμπλεγμα με το Cr(VI).
6. Ρυθμίζεται το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800 σε μήκος κύματος ίσο με 543 nm.
7. Μεταφέρεται το σύμπλεγμα σε ειδική κυψελίδα για να διευρυνθεί το κάτω όριο απορρόφησης.
8. Η κυψελίδα καθαρίζεται με διηθητικό χαρτί για την αποφυγή υπολειμμάτων σκόνης, νερού ή άλλων ουσιών, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν την μέτρηση.

9. Τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο η κυψελίδα με το απιονισμένο νερό (blank) και μηδενίζεται η ένδειξη.
10. Τοποθετείται το άλλο δείγμα και μετριέται η απορρόφηση του.
11. Χρησιμοποιείται κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης και με την εξίσωσή της υπολογίζεται η συγκέντρωση του δείγματος.
Η καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.1: Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου

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.

4.3.4.7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΞΥΓΝΩΣΗΣ (OUR)

Για κάθε στήλη πραγματοποιήθηκαν πειράματα OUR. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν ο προσδιορισμός της ταχύτητας αποξυγόνωσης και η εποπτεία της βιομάζας, που αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια λειτουργίας των συστημάτων.

Τα βήματα, που ακολουθήθηκαν κατά τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων, είναι τα ακόλουθα:

1. Αφαιρείται προσεκτικά το ίζημα από τη κάθε σύριγγα και τοποθετείται σε ουροσυλλέκτη.
2. Σε έναν περιέκτη 1 L προστίθενται 400 mL απιονισμένου νερού, 20 mg / L από stock διαλύματος N 5000 mg / L και 3 mg / L από stock διαλύματος P 2000 mg / L και ανακινείται πολύ καλά.
3. Ζυγίζονται περίπου 15 gr ιζήματος και προσθέτονται στον περιέκτη.
4. Ανακατεύεται πολύ καλά ο περιέκτης για περίπου 1 λεπτό.
5. Σε ένα μπουκάλι, που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση BOD, προστίθεται ποσότητα από το διάλυμα βιομάζας του περιέκτη και το ποτήρι τοποθετείται στον αναδευτήρα Velp ARE.

6. Στο μπουκάλι τοποθετείται το φορητό οξυγονόμετρο Oxi 3301 της εταιρείας WTW και κάθε 5 λεπτά λαμβάνεται μέτρηση.
7. Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος, το διάλυμα βιομάζας από το μπουκάλι του BOD μεταφέρεται πίσω στον περιέκτη και προστίθενται 100 mg / L οξικού οξέος από stock διαλύματος οξικού οξέος 10 gr / L.
8. Ανακατεύεται πολύ καλά ο περιέκτης για περίπου 1 λεπτό.
9. Στο μπουκάλι του BOD προστίθεται ποσότητα από το διάλυμα βιομάζας του περιέκτη και το μπουκάλι τοποθετείται στον αναδευτήρα Velp ARE.
10. Στο μπουκάλι τοποθετείται το φορητό οξυγονόμετρο Oxi 3301 της εταιρείας WTW και κάθε 5 λεπτά λαμβάνεται μέτρηση.
11. Από το περίσσιο ίζημα, ζυγίζεται συγκεκριμένη ποσότητα σε ένα καπάκι ουροσυλλέκτη, το οποίο κατόπιν τοποθετείται στον απαγωγό για 15 περίπου ημέρες μέχρις ότου ξηραθεί.

Στις εικόνες, που ακολουθούν, παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα πειράματα προσδιορισμού της ταχύτητας αποξυγόνωσης.



Εικόνα 4.25: Αριστερά εικονίζονται τα stock διαλύματα N 5000 mg / L και P 2000 mg / L, στο κέντρο το stock διάλυμα οξικού οξέος 10 gr / L και δεξιά ο περιέκτης με το διάλυμα βιομάζας



Εικόνα 4.26: Αριστερά εικονίζεται η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου και δεξιά ο αναδευτήρας Velp ARE

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πειράματα της παρούσας εργασίας άρχισαν στις 24 Νοεμβρίου 2015 και ολοκληρώθηκαν στις 4 Ιουλίου 2016. Τα δύο συστήματα στηλών λειτούργησαν συνολικά 215 ημέρες. Το ερευνητικό αντικείμενο αφορούσε την επιτόπου αποκατάσταση με ενίσχυση της φυσικής εξασθένησης του εξασθενούς χρωμίου μέσω προσθήκης τροφής. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η δυνατότητα εφαρμογής μιας επιτόπου βιολογικής εξυγίανσης και ενίσχυσης της υφιστάμενης βιοκοινότητας με την προσθήκη υποστρώματος. Το πρώτο σύστημα στηλών τροφοδοτήθηκε με συγκέντρωση υποστρώματος σε όρους COD 100 mg / L, εκ των οποίων τα 80 mg / L ήταν ελαϊκό νάτριο και τα 20 mg / L μελάσα. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά τέσσερις κύκλοι πειραμάτων, οι οποίοι περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια. Το δεύτερο σύστημα στηλών τροφοδοτήθηκε με συγκέντρωση υποστρώματος σε όρους COD 1000 mg / L, εκ των οποίων τα 800 mg / L ήταν ελαϊκό νάτριο και τα 200 mg / L μελάσα. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις κύκλοι πειραμάτων, τα αποτελέσματα των οποίων εμφανίζονται στις επόμενες παραγράφους. Η σταθερότητα της λειτουργίας των συστημάτων παρακολουθούνταν μέσω της μέτρησης της θερμοκρασίας, του pH, του Redox και του DO. Επιπλέον, μελετήθηκε η χρονική διακύμανση των βασικών παραμέτρων λειτουργίας των συστημάτων, όπως της κατανάλωση του ολικού COD και της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Επιπλέον, μετά την ολοκλήρωση της λειτουργίας των συστημάτων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσδιορισμού της ταχύτητας αποξυγόνωσης με σκοπό τη διερεύνηση της ενεργότητας της βιομάζας, που αναπτύχθηκε. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, που προέκυψαν, κατά την πειραματική λειτουργία των συστημάτων.

5.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΩΝ

5.2.1 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ 1^{ου} ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΗΛΩΝ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το πρώτο σύστημα στηλών προσομοιώνει την επιτόπου βιολογική εξυγίανση υπόγειου υδροφορέα ρυπασμένου με εξασθενές χρώμιο και την ενίσχυση της υφιστάμενης βιοκοινότητας με την προσθήκη τροφής για την απομάκρυνσή του. Για το στήσιμό του χρησιμοποιήθηκαν δύο σύριγγες εσωτερικής διαμέτρου $d = 2,75 \text{ cm}$, οι οποίες τροφοδοτήθηκαν με έδαφος βάρους 50 gr, η καθεμία. Ο όγκος του προς επεξεργασία υγρού στον ογκομετρικό κύλινδρο ήταν 200 mL νερού βρύσης και το σύστημα τροφοδοτήθηκε με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L και υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD, 80 mg / L ελαϊκό νάτριο και 20 mg / L μελάσα. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά τέσσερις κύκλοι πειραμάτων. Κατά τον πρώτο κύκλο (control) το σύστημα τροφοδοτήθηκε τέσσερις φορές μόνο με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L μέχρις ότου το έδαφος κορεστεί και ολοκληρωθεί η ικανότητά του να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο. Για τον λόγο αυτό δε λήφθηκαν μετρήσεις των λειτουργικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου. Στο δεύτερο κύκλο το σύστημα τροφοδοτήθηκε μία φορά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD και τέσσερις φορές με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L, ενώ στον τρίτο κύκλο με υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD και μία φορά με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L. Τέλος, κατά τον τέταρτο κύκλο το σύστημα τροφοδοτήθηκε ξανά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD.

5.2.1.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ (T, pH, DO, REDOX) ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέγιστες, οι ελάχιστες και οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας, του pH, του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του πρώτου συστήματος στηλών. Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων δεν λαμβάνονταν μετρήσεις του δυναμικού οξειδοαναγωγής, καθώς υπήρξε πρόβλημα με το ηλεκτρόδιο της συσκευής μέτρησης του Redox.

Πίνακας 5.1: Μέγιστες, ελάχιστες και μέσες τιμές της θερμοκρασίας, του pH, του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής ανά κύκλο πειραμάτων του πρώτου συστήματος

		T (°C)	pH	DO (mg/L)	REDOX (mV)
2ος Κύκλος	Μέγιστη τιμή	23,4	8,1	4,5	198,0
	Ελάχιστη Τιμή	12,9	7,2	1,6	20,8
	Μέση Τιμή	18,6	7,7	2,6	135,2
3ος Κύκλος	Μέγιστη τιμή	24,6	8,5	6,1	177,1
	Ελάχιστη Τιμή	17,0	7,3	0,7	64,3
	Μέση Τιμή	21,5	7,8	2,4	121,9
4ος Κύκλος	Μέγιστη τιμή	28,8	8,7	5,5	-
	Ελάχιστη Τιμή	23,5	8,0	4,0	-
	Μέση Τιμή	26,6	8,4	4,4	-

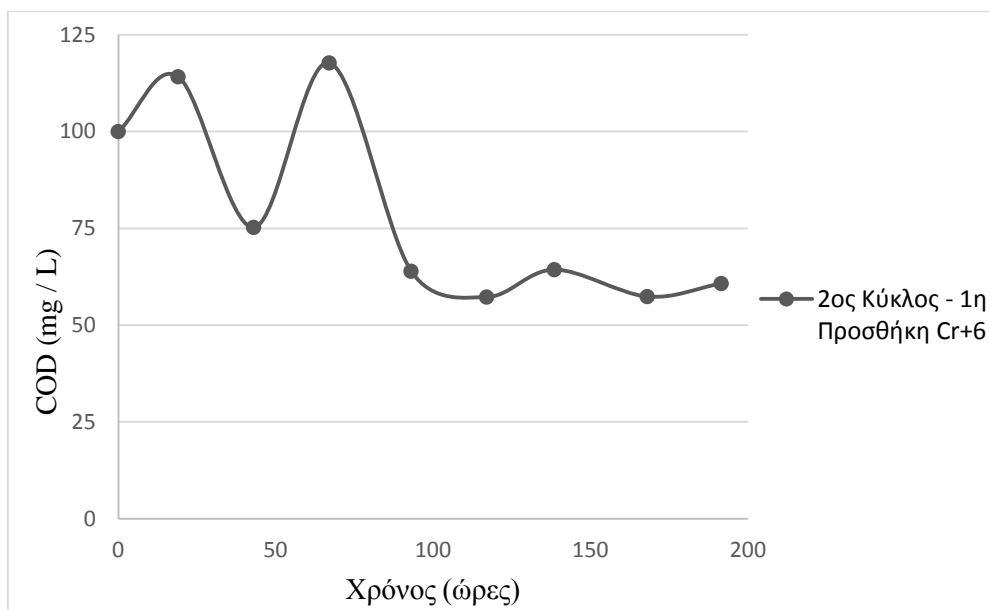
Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται από τις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής ότι το σύστημα λειτούργησε υπό αερόβιες συνθήκες σε όλους τους κύκλους πειραμάτων. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι από τα αποτελέσματα δεν προκύπτει ότι οι ανωτέρω παράμετροι επηρέασαν την επιτόπου απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

5.2.1.2 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

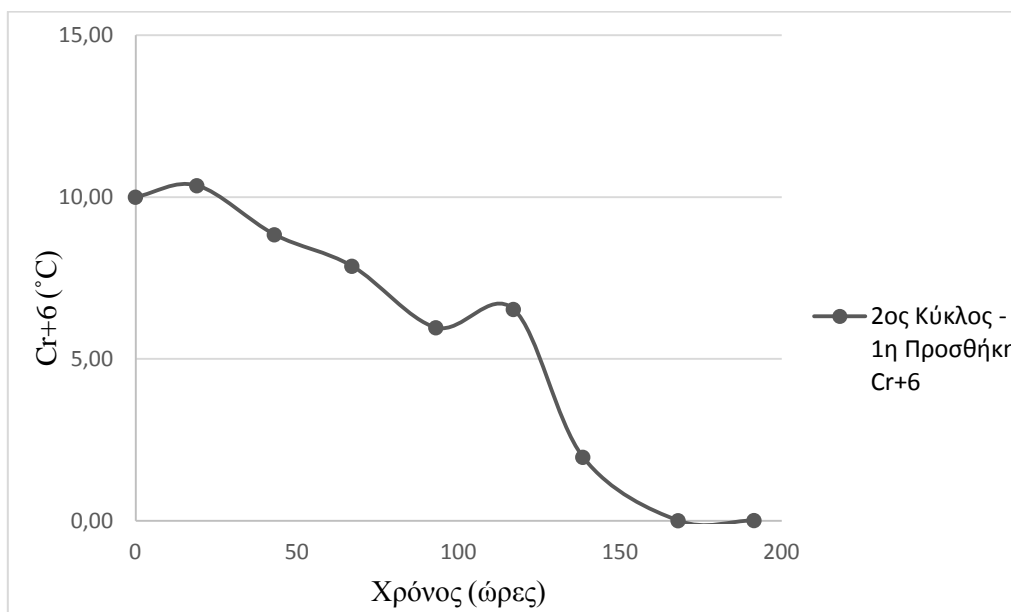
5.2.1.2.1 2^{ος} ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων, όπου προστέθηκε υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD και εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L, παρατηρήθηκε, σε διάστημα 8 ημερών, μείωση του εξασθενούς στα 0,01 mg / L καθώς και μία συνεχής φθίνουσα πορεία της συγκέντρωσης του ολικού COD, το οποίο έφτασε στα 61 mg / L, με εξαίρεση μόνο μια υψηλή τιμή, που εμφανίστηκε κατά την τρίτη ημέρα λειτουργίας του συστήματος. Από αυτή την παραπάνω εξέλιξη αποδεικνύεται πως η μείωση του ολικού COD συνέβαλε έμμεσα στη μείωση του εξασθενούς χρωμίου. Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού COD και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα κατά τη διάρκεια της πρώτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου του δεύτερου κύκλου πειραμάτων. Τονίζεται πως η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε την χρονική στιγμή «μηδέν», που παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

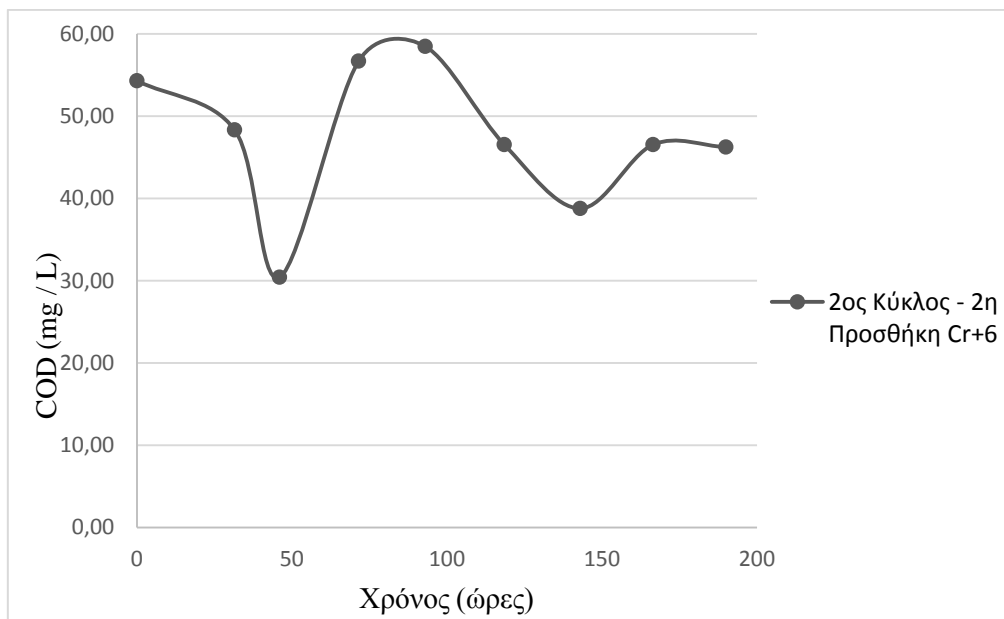


Διάγραμμα 3.1: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της πρώτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα

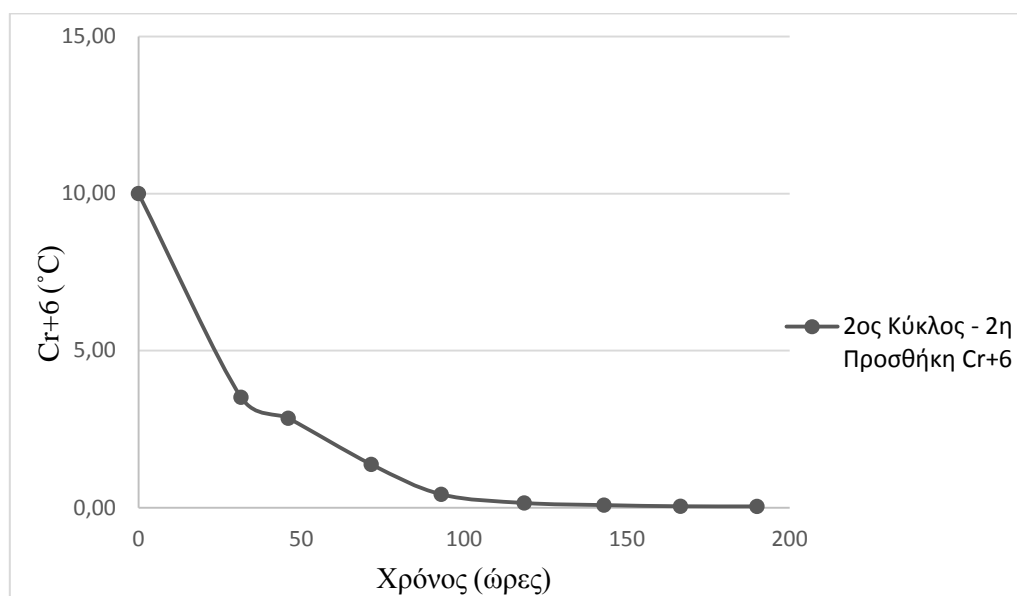


Διάγραμμα 4.2: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της πρώτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ξανά προσθήκη εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 10 mg / L, η οποία απομακρύνθηκε και πάλι από την υγρή φάση σε διάστημα 8 ημερών. Και σε αυτή την περίπτωση η μείωση του εξασθενούς χρωμίου έφτασε στα 0,04 mg / L. Η συγκέντρωση του ολικού COD μειώθηκε κι άλλο και έφτασε στα 46 mg / L κατά τη διάρκεια των 8 ημερών. Από αυτή την παραπάνω εξέλιξη αποδεικνύεται πως η μείωση του ολικού COD συνέβαλε έμμεσα στη μείωση του εξασθενούς χρωμίου. Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού COD και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα κατά τη διάρκεια της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου του δεύτερου κύκλου πειραμάτων. Τονίζεται πως η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε την χρονική στιγμή «μηδέν», που παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.



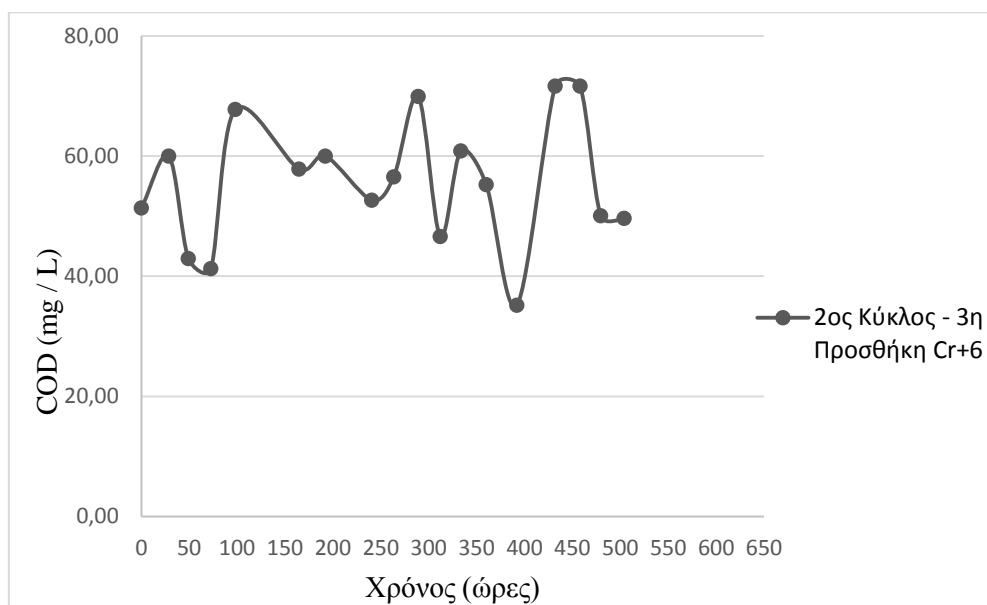
Διάγραμμα 5.3: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα



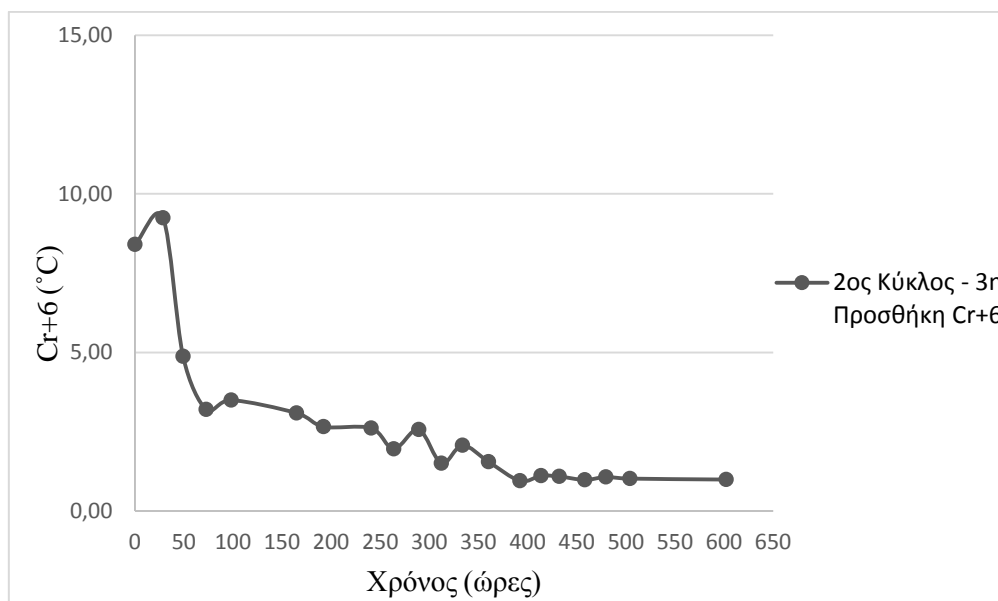
Διάγραμμα 6.4: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα

Κατόπιν, έγινε προσθήκη εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 10 mg / L, η οποία απομακρύνθηκε από την υγρή φάση σε διάστημα 25 ημερών. Σε αυτή την περίπτωση η μείωση του εξασθενούς χρωμίου έφτασε στο 1,00 mg / L. Η συγκέντρωση του ολικού COD παρουσίασε μια σταθερή διακύμανση στο παραπάνω διάστημα γύρω από τη μέση τιμή των 56 mg / L, η οποία αποδεικνύει πως δεν υπήρξε κάποια περαιτέρω μείωση του ολικού COD κατά τη διάρκεια των 25 ημερών σε σχέση με το προηγούμενο στάδιο της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της συγκέντρωσης, που ενδεχομένως να οφείλεται στην ύπαρξη θολότητας στα δείγματα. Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού COD και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα κατά τη

διάρκεια της τρίτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου του δεύτερου κύκλου πειραμάτων. Τονίζεται πως η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε την χρονική στιγμή «μηδέν», που παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.



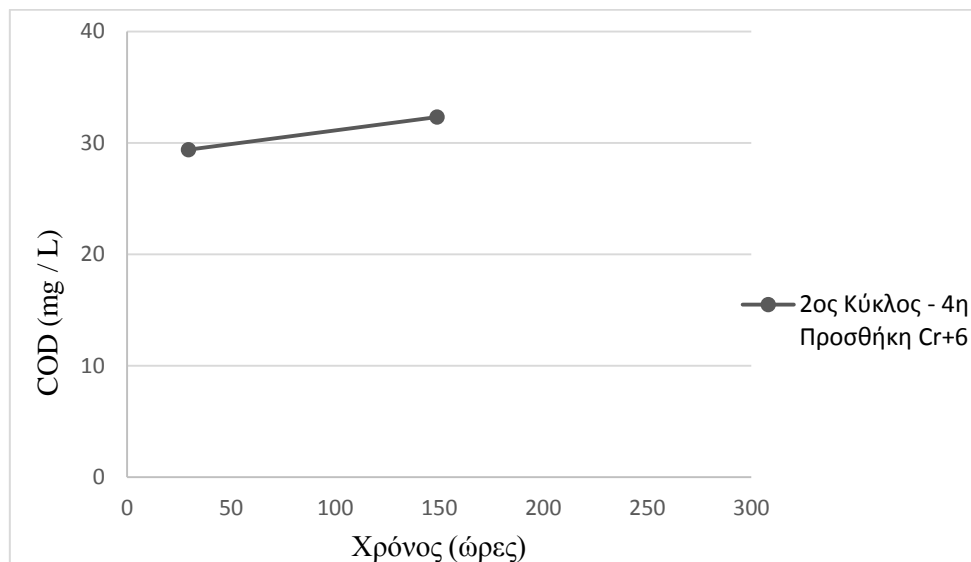
Διάγραμμα 7.5: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της τρίτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα



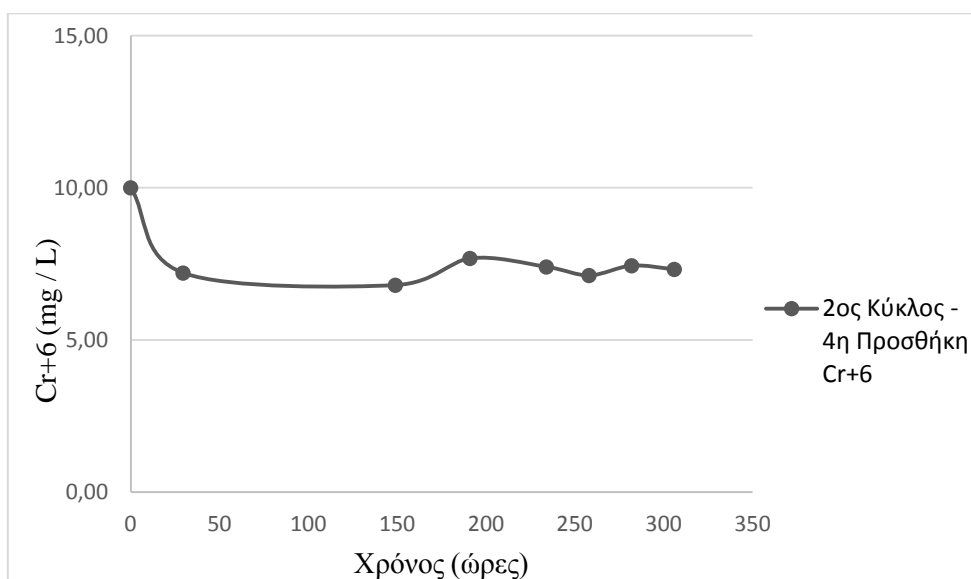
Διάγραμμα 8.6: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της τρίτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα

Τέλος, για τέταρτη φορά προστέθηκε εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L, χωρίς παράλληλη προσθήκη COD. Από τις μετρήσεις, που λήφθηκαν, διαπιστώθηκε ότι από την πρώτη κιόλας ημέρα το εξασθενές χρώμιο μειώθηκε κατά 2,7 mg / L περίπου. Η μείωση αυτή διατηρήθηκε σταθερή για διάστημα 13 ημερών, με το εξασθενές να διατηρείται στα 7,3 mg / L περίπου. Η συγκέντρωση του ολικού COD παρέμεινε περίπου σταθερή μεταξύ των 30 – 40 mg / L. Επειδή, η συγκέντρωση του εξασθενούς διατηρήθηκε σταθερή, κρίθηκε σκόπιμο να προχωρήσουμε στον επόμενο

κύκλο πειραμάτων με την προσθήκη υποστρώματος και εξασθενούς. Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού COD και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα κατά τη διάρκεια της τέταρτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου του δεύτερου κύκλου πειραμάτων. Τονίζεται πως η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε την χρονική στιγμή «μηδέν», που παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 9.7: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της τέταρτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα

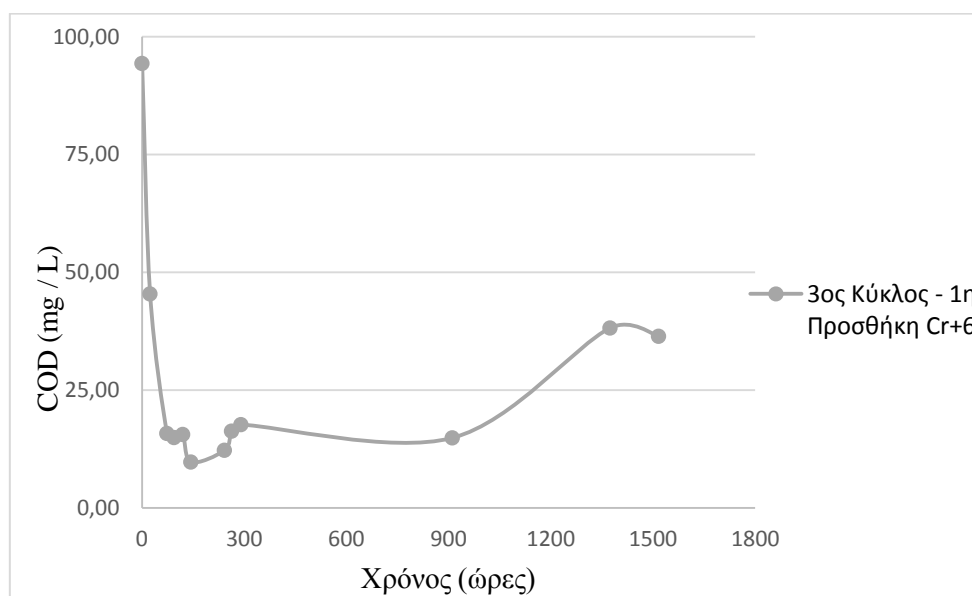


Διάγραμμα 10.8: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της τέταρτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο πρώτο σύστημα

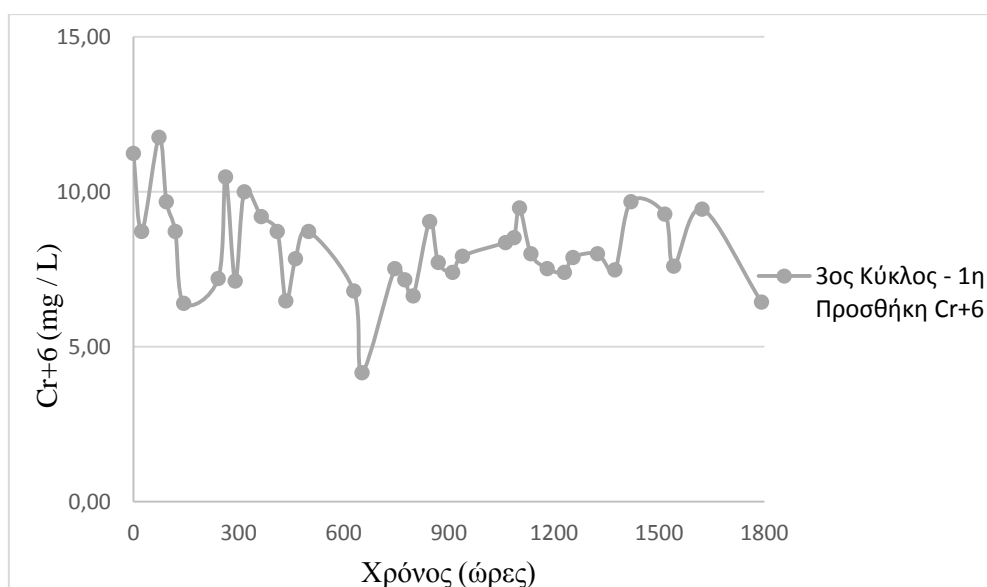
5.2.1.2.2 3^{ος} ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του τρίτου κύκλου πειραμάτων, όπου προστέθηκε υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD και εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L, παρατηρήθηκε μείωση του εξασθενούς κατά 3 mg / L περίπου σε διάστημα 6 ημερών. Στο διάστημα αυτό καθώς και για 7 ημέρες ακόμη το ολικό COD ακολούθησε φθίνουσα πορεία και έφτασε στα 18 mg / L. Την υπόλοιπη χρονική

διάρκεια του κύκλου, το εξασθενές χρώμιο διατηρήθηκε σταθερό στα 8 mg / L περίπου κατά μέσο όρο και το ολικό COD σε τιμές από 30 – 35 mg / L. Από την παραπάνω εξέλιξη διαπιστώνεται ότι αν και η αρχική μείωση του ολικού COD είναι μεγάλη, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου διατηρούταν σταθερή κατά τη μεγαλύτερη διάρκεια του τρίτου κύκλου λειτουργίας. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να τονιστεί πως η αναμενόμενη εξέλιξη ήταν η παραπάνω κατανάλωση του υποστρώματος να συμβάλλει έμμεσα στην περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού COD και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα κατά τη διάρκεια του τρίτου κύκλου πειραμάτων. Τονίζεται πως η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε την χρονική στιγμή «μηδέν», που παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.



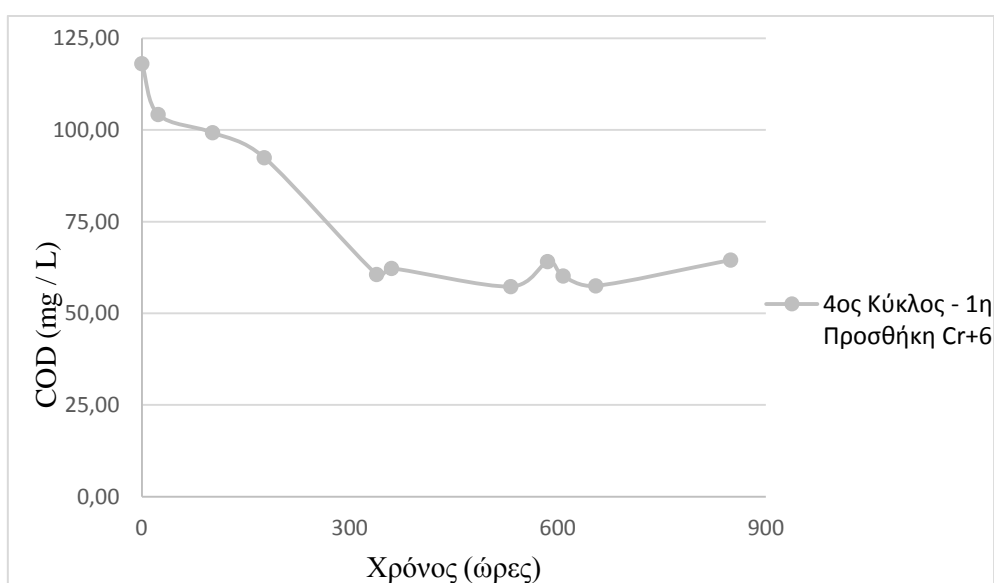
Διάγραμμα 11.9: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του τρίτου κύκλου πειραμάτων στο πρώτο σύστημα



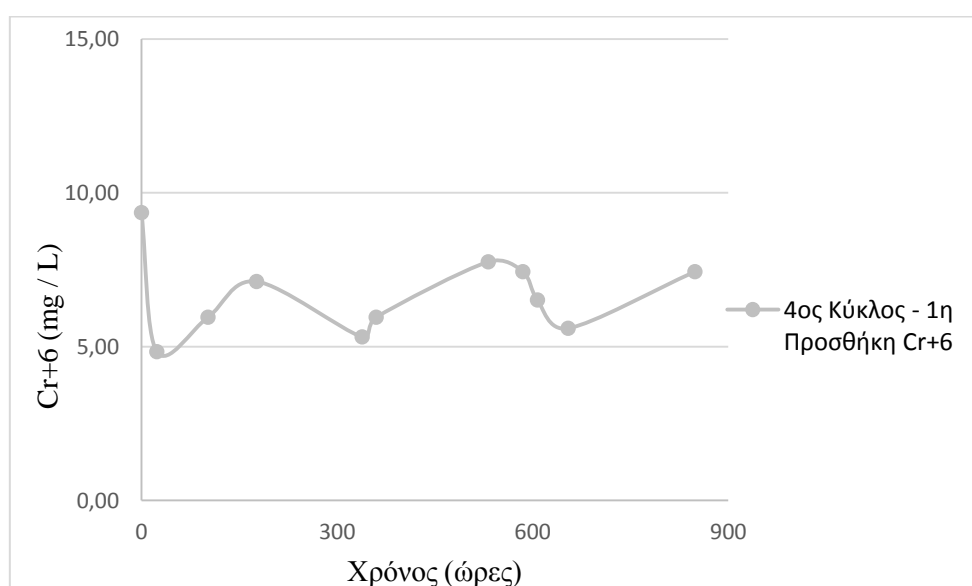
Διάγραμμα 12.10: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του τρίτου κύκλου πειραμάτων στο πρώτο σύστημα

5.2.1.2.3 4^ος ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων, όπου προστέθηκε μόνο υπόστρωμα συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD, παρατηρήθηκε μικρή μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου της τάξης των 1,3 mg / L για διάστημα 35 ημερών. Στην πραγματικότητα, η συγκέντρωσή του βρισκόταν κατά μέσο όρο στα 6,7 mg / L. Η συγκέντρωση του ολικού COD ακολούθησε μια συνεχή φθίνουσα πορεία και έφτασε στα 65 mg / L. Από την παραπάνω εξέλιξη διαπιστώνεται ότι η μείωση του ολικού COD πιθανώς συνέβαλε έμμεσα στη μικρή μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου. Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού COD και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων. Τονίζεται πως η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε την χρονική στιγμή «μηδέν», που παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.



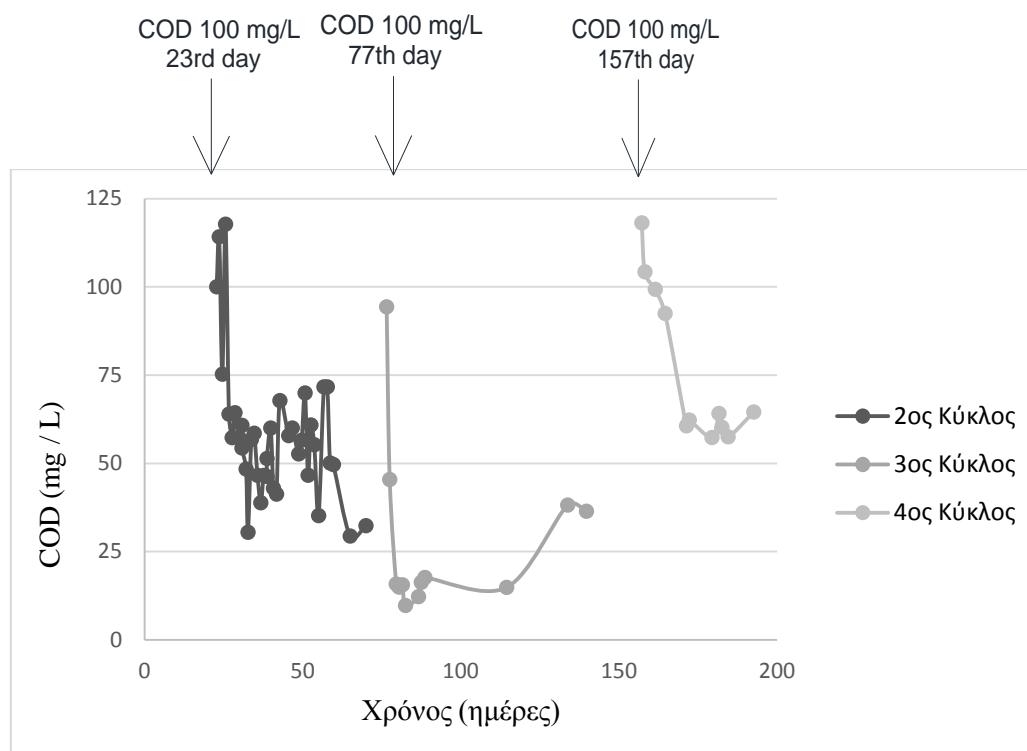
Διάγραμμα 13.11: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων στο πρώτο σύστημα



Διάγραμμα 14.12: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων στο πρώτο σύστημα

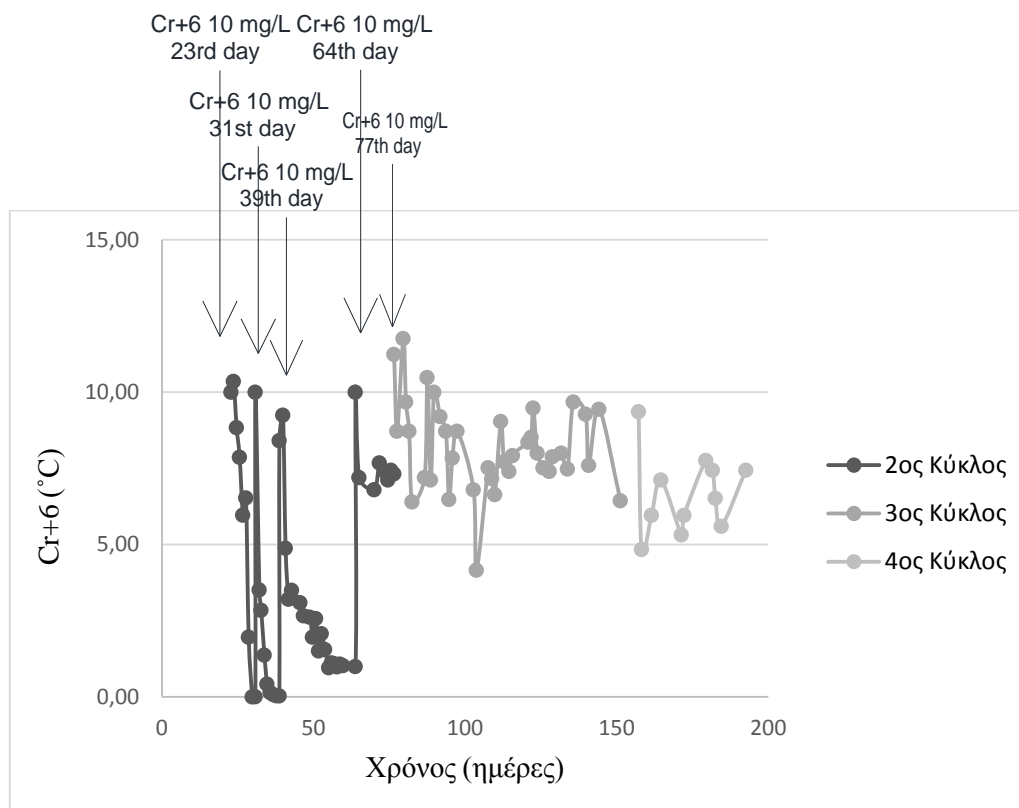
5.2.1.2.4 ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΚΥΚΛΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού COD και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου πειραμάτων του πρώτου συστήματος.



Διάγραμμα 15.13: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου πειραμάτων του πρώτου συστήματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Διάγραμμα 16.14: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου πειραμάτων του πρώτου συστήματος

5.2.1.3 ΡΥΘΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

5.2.1.3.1 2^{ος} ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων είναι εφικτός ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κατά την πρώτη, δεύτερη και τρίτη προσθήκη εξασθενούς, ενώ του ρυθμού απομάκρυνσης του ολικού COD κατά την πρώτη προσθήκη εξασθενούς, όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα. Πιο συγκεκριμένα:

- 1^η Προσθήκη Cr⁺⁶:

Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD:

$$\frac{\Delta COD}{\text{χρόνος}} = - \frac{57,26 \frac{mg}{L} - 100 \frac{mg}{L}}{117 h - 0 h} = 0,37 \frac{mg COD}{L * h} = 8,8 \frac{mg COD}{L * d}$$

Ρυθμός απομάκρυνσης Cr⁺⁶:

$$\frac{\Delta Cr^{+6}}{\text{χρόνος}} = - \frac{1,96 \frac{mg}{L} - 10 \frac{mg}{L}}{138,5 h - 0 h} = 0,06 \frac{mg Cr^{+6}}{L * h} = 1,4 \frac{mg Cr^{+6}}{L * d}$$

- 2^η Προσθήκη Cr⁺⁶:

Ρυθμός απομάκρυνσης Cr⁺⁶:

$$\frac{\Delta Cr^{+6}}{\text{χρόνος}} = - \frac{1,38 \frac{mg}{L} - 10 \frac{mg}{L}}{71,5 h - 0 h} = 0,12 \frac{mg Cr^{+6}}{L * h} = 2,9 \frac{mg Cr^{+6}}{L * d}$$

- 3^η Προσθήκη Cr⁺⁶:

Ρυθμός απομάκρυνσης Cr⁺⁶:

$$\frac{\Delta Cr^{+6}}{\chi\rho\acute{o}\nu\omicron\varsigma} = -\frac{1,51 \frac{mg}{L} - 8,41 \frac{mg}{L}}{312 h - 0 h} = 0,02 \frac{mg Cr^{+6}}{L * h} = 0,5 \frac{mg Cr^{+6}}{L * d}$$

5.2.1.3.2 3^{ος} ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του τρίτου κύκλου πειραμάτων είναι εφικτός ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης μόνο του ολικού COD, όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα, καθώς η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου παρουσίαζε μια συνεχή διακύμανση. Πιο συγκεκριμένα:

Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD:

$$\frac{\Delta COD}{\chi\rho\acute{o}\nu\omicron\varsigma} = -\frac{9,72 \frac{mg}{L} - 94,32 \frac{mg}{L}}{143,5 h - 0 h} = 0,59 \frac{mg COD}{L * h} = 14,2 \frac{mg COD}{L * d}$$

5.2.1.3.3 4^{ος} ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων είναι εφικτός ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης μόνο του ολικού COD, όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα, καθώς η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου παρουσίαζε μια συνεχή διακύμανση. Πιο συγκεκριμένα:

Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD:

$$\frac{\Delta COD}{\chi\rho\acute{o}\nu\omicron\varsigma} = -\frac{57,29 \frac{mg}{L} - 118,10 \frac{mg}{L}}{532 h - 0 h} = 0,11 \frac{mg COD}{L * h} = 2,7 \frac{mg COD}{L * d}$$

5.2.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ 2^{ου} ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΗΛΩΝ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το δεύτερο σύστημα στηλών προσομοιώνει την επιτόπου βιολογική εξυγίανση υπόγειου υδροφορέα ρυπασμένου με εξασθενές χρώμιο και την ενίσχυση της υφιστάμενης βιοκοινότητας με την προσθήκη τροφής συγκέντρωσης σε όρους COD ίσης με 1000 mg / L για την απομάκρυνσή του. Για το στήσιμό του χρησιμοποιήθηκαν δύο σύριγγες εσωτερικής διαμέτρου d = 2,75 cm, οι οποίες τροφοδοτήθηκαν με έδαφος βάρους 50 gr, η καθεμία. Ο όγκος του προς επεξεργασία υγρού στον ογκομετρικό κύλινδρο ήταν 200 mL νερού βρύσης και το σύστημα τροφοδοτήθηκε με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L και υπόστρωμα συγκέντρωσης 1000 mg / L σε όρους COD, 800 mg / L ελαϊκό νάτριο και 200 mg / L μελάσα. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις κύκλοι πειραμάτων. Κατά τον πρώτο κύκλο (control) το σύστημα τροφοδοτήθηκε τέσσερις φορές μόνο με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L μέχρις ότου το έδαφος κορεστεί και ολοκληρωθεί η ικανότητά του να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο. Για τον λόγο αυτό στην αρχή δε λήφθηκαν μετρήσεις των λειτουργικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου. Στο δεύτερο κύκλο το σύστημα τροφοδοτήθηκε μία φορά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 1000 mg / L σε όρους COD και δύο φορές με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L. Για το συγκεκριμένο σύστημα δεν πραγματοποιήθηκε τρίτος κύκλος πειραμάτων. Τέλος, κατά τον τέταρτο κύκλο το σύστημα τροφοδοτήθηκε ξανά με υπόστρωμα συγκέντρωσης 1000 mg / L σε όρους COD.

5.2.1.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ (T, pH, DO, REDOX) ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέγιστες, οι ελάχιστες και οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας, του pH, του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του δεύτερου συστήματος στηλών. Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων δεν λαμβάνονταν μετρήσεις του δυναμικού οξειδοαναγωγής, καθώς υπήρξε πρόβλημα με το ηλεκτρόδιο της συσκευής μέτρησης του Redox.

Πίνακας 5.2: Μέγιστες, ελάχιστες και μέσες τιμές της θερμοκρασίας, του pH, του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής ανά κύκλο πειραμάτων του δεύτερου συστήματος

		T (°C)	pH	DO (mg/L)	REDOX (mV)
2ος Κύκλος	Μέγιστη τιμή	24,6	8,5	5,7	189,0
	Ελάχιστη Τιμή	17,1	7,3	0,4	20,5
	Μέση Τιμή	21,5	7,7	2,1	127,5
3ος Κύκλος	Μέγιστη τιμή	-	-	-	-
	Ελάχιστη Τιμή	-	-	-	-
	Μέση Τιμή	-	-	-	-
4ος Κύκλος	Μέγιστη τιμή	28,7	8,9	4,8	-
	Ελάχιστη Τιμή	23,7	7,6	2,6	-
	Μέση Τιμή	26,7	8,3	3,9	-

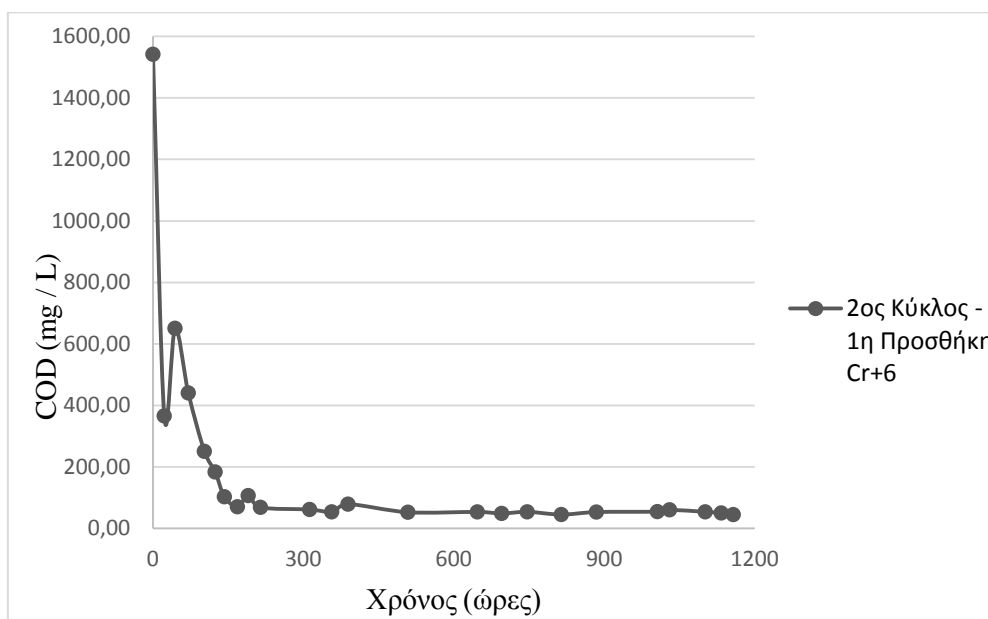
Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται από τις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής ότι το σύστημα λειτούργησε υπό αερόβιες συνθήκες σε όλους τους κύκλους πειραμάτων. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι από τα αποτελέσματα δεν προκύπτει ότι οι ανωτέρω παράμετροι επηρέασαν την επιτόπου απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

5.2.1.2 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

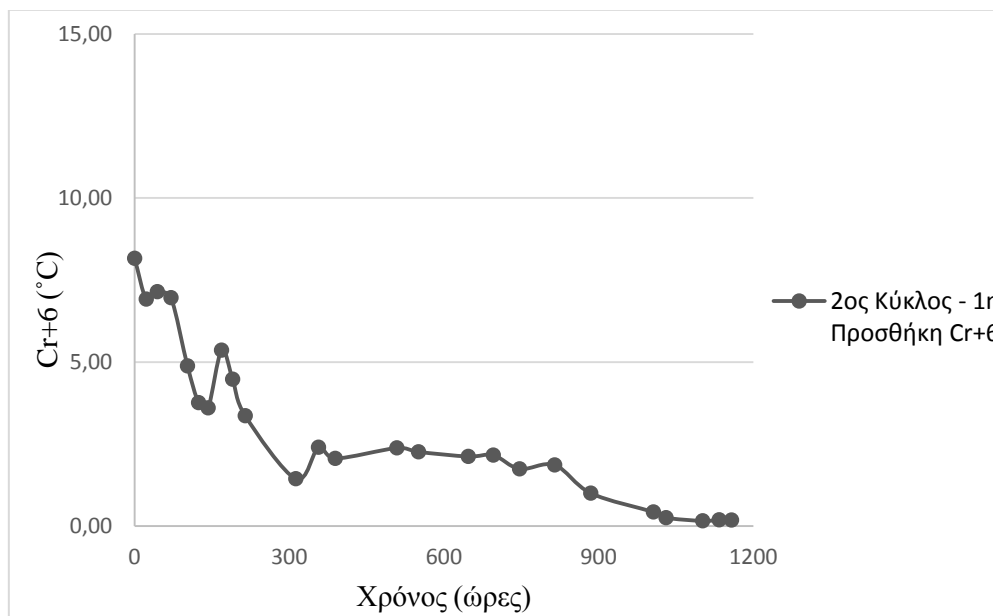
5.2.1.2.1 2^ος ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων, όπου προστέθηκε υπόστρωμα συγκέντρωσης 1000 mg / L σε όρους COD και εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 10 mg / L, παρατηρήθηκε μείωση του εξασθενούς σε διάστημα 48 ημερών. Στην πραγματικότητα, η τιμή της συγκέντρωσής του έφτασε στα 0,18 mg / L. Το ολικό COD παρουσίασε μια συνεχή φθίνουσα πορεία κατά τη διάρκεια των 8 πρώτων ημερών του δεύτερου κύκλου. Τις υπόλοιπες μέρες λειτουργίας του και μέχρι να πραγματοποιηθεί η δεύτερη προσθήκη εξασθενούς χρωμίου, η συγκέντρωση του ολικού COD παρουσίασε μια σταθερή τιμή στα 56 mg / L κατά μέσο όρο. Είναι απαραίτητο να τονιστεί πως η μεγάλη αυτή μείωση του ολικού COD πιθανώς συνέβαλε έμμεσα στη μείωση του εξασθενούς χρωμίου, παρόλο που η μείωση αυτή δεν ήταν πολύ μεγάλη μέχρι την όγδοη ημέρα λειτουργίας του κύκλου. Επιπλέον, παρόλο που το εξασθενές χρώμιο συνέχισε να απομακρύνεται με αργό ρυθμό, η συγκέντρωση του ολικού COD παρέμεινε σταθερή, όπως προαναφέρθηκε, αν και η αναμενόμενη εξέλιξη ήταν η περαιτέρω μείωσή του. Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού COD και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα κατά τη διάρκεια της πρώτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου του

δεύτερου κύκλου πειραμάτων. Τονίζεται πως η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε την χρονική στιγμή «μηδέν», που παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.



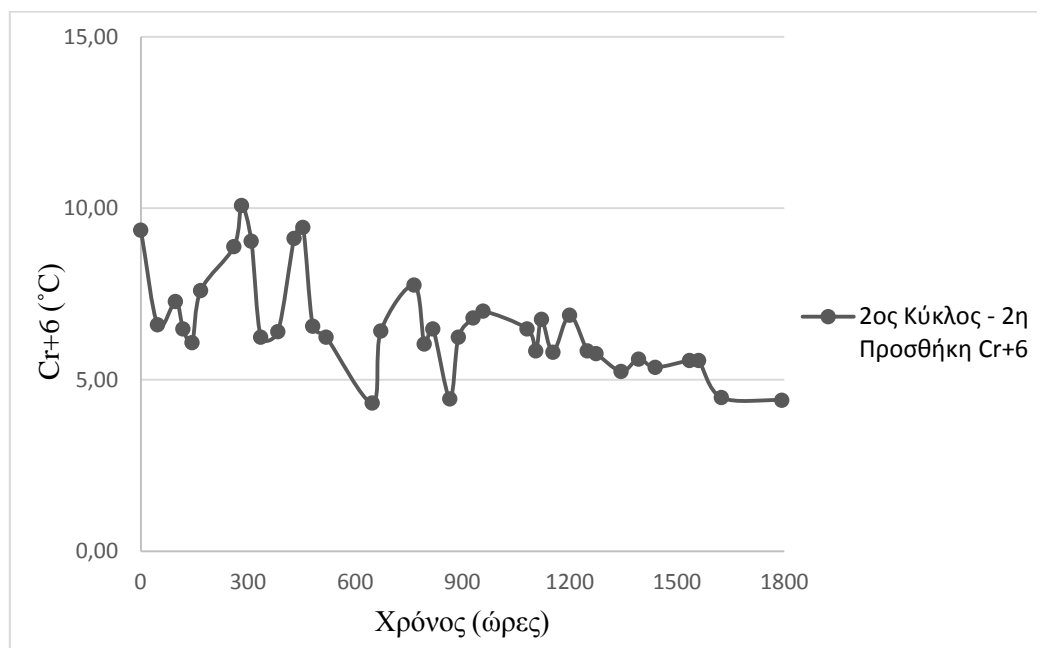
Διάγραμμα 17.15: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της πρώτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο δεύτερο σύστημα



Διάγραμμα 18.16: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της πρώτης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο δεύτερο σύστημα

Στη συνέχεια, έγινε ξανά προσθήκη εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 10 mg / L. Για διάστημα 81 ημερών, η συγκέντρωση του εξασθενούς παρουσίαζε μια έντονη διακύμανση, ενώ το ολικό COD μειώθηκε κι άλλο και έφτασε στα 30 – 35 mg / L μετά τις πρώτες 13 ημέρες. Μετά το πέρας της παραπάνω περιόδου (81 ημέρες) και για διάστημα 13 ημερών το εξασθενές χρώμιο διατηρούταν σταθερό γύρω από την τιμή των 4,40 mg / L. Από την παραπάνω εξέλιξη, προκύπτει ότι δεν είναι εφικτή η

εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος σχετικά με το αν η περαιτέρω μείωση του ολικού COD συνέβαλε στη βελτίωση του συστήματος, δηλαδή στην περαιτέρω μείωση του εξασθενούς χρωμίου. Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου του δεύτερου κύκλου πειραμάτων. Τονίζεται πως η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε την χρονική στιγμή «μηδέν», που παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 19.17: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων και της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου στο δεύτερο σύστημα

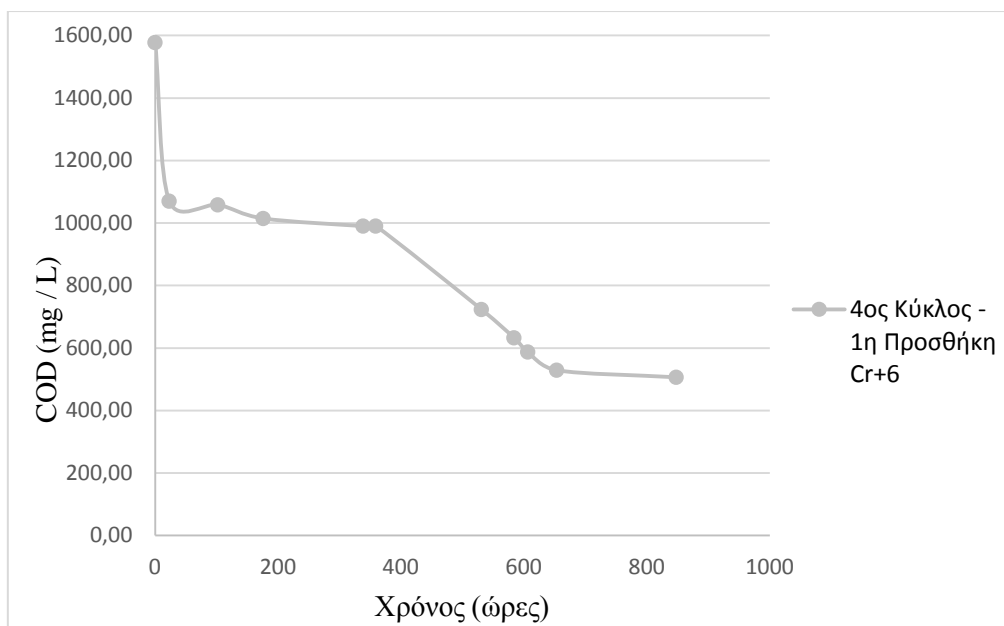
5.2.1.2.2 3^{ος} ΚΥΚΛΟΣ

Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, δεν πραγματοποιήθηκε τρίτος κύκλος πειραμάτων, λόγω της αργής μείωσης του εξασθενούς χρωμίου.

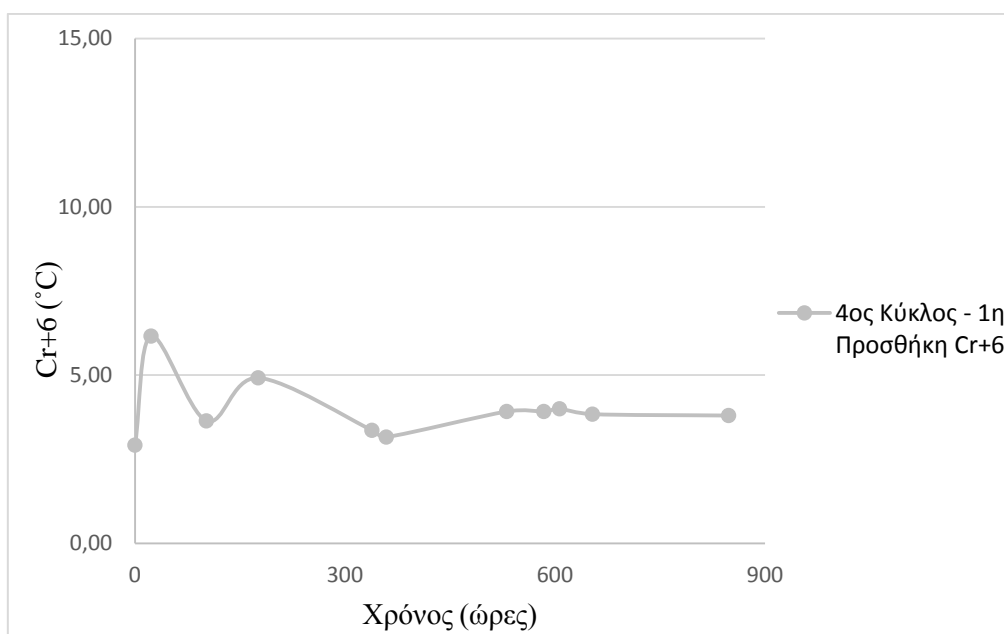
5.2.1.2.3 4^{ος} ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων, όπου προστέθηκε υπόστρωμα συγκέντρωσης 1000 mg / L σε όρους COD, παρατηρήθηκε μία μικρή μείωση του εξασθενούς της τάξης των 0,50 mg / L σε διάστημα 35 ημερών. Στην πραγματικότητα, η τιμή της συγκέντρωσής του βρισκόταν κατά μέσο όρο στα 3,9 mg / L. Η συγκέντρωση του ολικού COD παρουσίασε μια συνεχή φθίνουσα πορεία και έφτασε στα 507 mg / L. Η μείωση αυτή πιθανώς συνέβαλε έμμεσα στη μικρή μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου. Τέλος, είναι απαραίτητο να αναφερθεί πως η μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του ολικού COD ήταν αναμενόμενο να επιφέρει μεγαλύτερη μείωση του εξασθενούς χρωμίου και όχι μόνο μείωση της τάξης των 0,50 mg / L. Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού COD και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων. Τονίζεται πως η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε την χρονική στιγμή «μηδέν», που παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Διάγραμμα 20.18: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων στο δεύτερο σύστημα

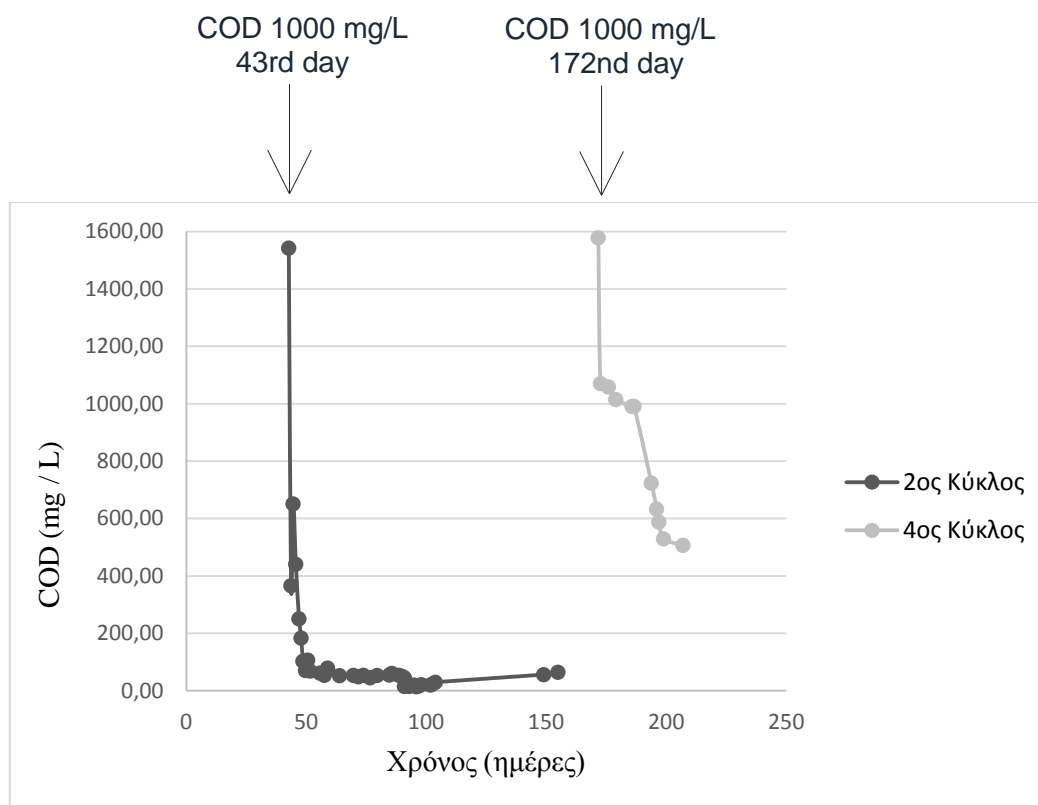


Διάγραμμα 21.19: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων στο δεύτερο σύστημα

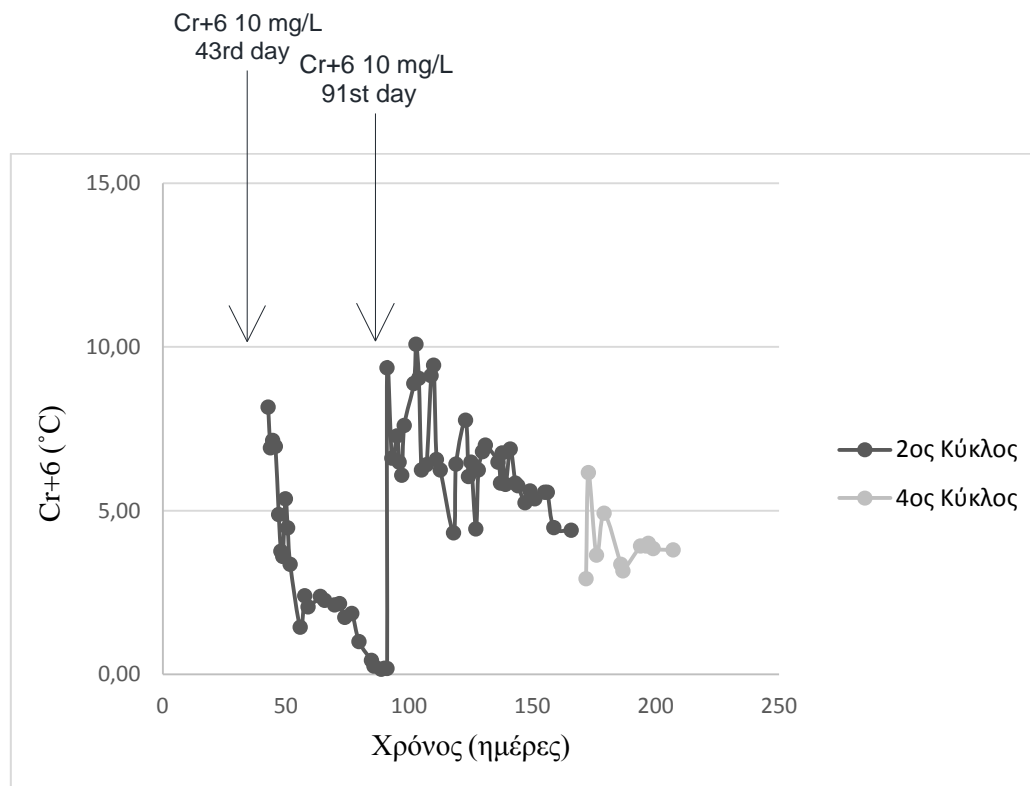
5.2.1.2.4 ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΚΥΚΛΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού COD και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου πειραμάτων του δεύτερου συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Διάγραμμα 22.20: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου πειραμάτων του δεύτερου συστήματος



Διάγραμμα 23.21: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου πειραμάτων του δεύτερου συστήματος

5.2.1.3 ΡΥΘΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΝΑ ΚΥΚΛΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

5.2.1.3.1 2^ο ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων είναι εφικτός ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου και του ολικού COD κατά την πρώτη προσθήκη εξασθενούς, όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα. Πιο συγκεκριμένα:

- 1^η Προσθήκη Cr⁺⁶:

Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD:

$$\frac{\Delta COD}{\text{χρόνος}} = - \frac{53,76 \frac{mg}{L} - 1542,04 \frac{mg}{L}}{356,5 h - 0 h} = 4,17 \frac{mg COD}{L * h} = 100,2 \frac{mg COD}{L * d}$$

Ρυθμός απομάκρυνσης Cr⁺⁶:

$$\frac{\Delta Cr^{+6}}{\text{χρόνος}} = - \frac{1,44 \frac{mg}{L} - 8,16 \frac{mg}{L}}{312,5 h - 0 h} = 0,02 \frac{mg Cr^{+6}}{L * h} = 0,5 \frac{mg Cr^{+6}}{L * d}$$

5.2.1.3.2 4^ο ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων είναι εφικτός ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης μόνο του ολικού COD, όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα, καθώς η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου παρουσίαζε μια συνεχή διακύμανση. Πιο συγκεκριμένα:

Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD:

$$\frac{\Delta COD}{\text{χρόνος}} = - \frac{506,49 \frac{mg}{L} - 1577,73 \frac{mg}{L}}{848 h - 0 h} = 1,26 \frac{mg COD}{L * h} = 30,3 \frac{mg COD}{L * d}$$

5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ (OUR)

Μετά την ολοκλήρωση των κύκλων λειτουργίας των συστημάτων, πραγματοποιήθηκαν για κάθε στήλη του κάθε συστήματος πειράματα προσδιορισμού της ταχύτητας αποξυγόνωσης, με σκοπό την εποπτεία της βιομάζας, που είχε αναπτυχθεί σε κάθε σύστημα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν αρχικά χωρίς την παρουσία ευκολοδιασπάσιμης τροφής και στη συνέχεια με την προσθήκη οξικού οξέος.

5.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ 1^ο ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΗΛΩΝ

5.3.1.1 1^η ΣΤΗΛΗ

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ταχύτητας αποξυγόνωσης της βιομάζας, που είχε αναπτυχθεί στην πρώτη στήλη του πρώτου συστήματος, η τιμή της οποίας προέκυψε 0,04 mg O₂ / g VSS – h και παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.3. Ωστόσο, επειδή η τιμή του OUR ήταν ιδιαίτερα μικρή, έγινε προσθήκη ευκολοδιασπάσιμης τροφής και συγκεκριμένα οξικού οξέος συγκέντρωσης 100 mg / L προκειμένου να διαπιστωθεί αν θα υπάρξει βελτίωση. Από τον Πίνακα 5.4 διαπιστώνεται ότι δεν υπήρξε βελτίωση, αντίθετα η τιμή του OUR ήταν μικρότερη και από την αρχική, με μικρή βέβαια διαφορά (0,03 mg O₂ / g VSS – h). Στους πίνακες, που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ταχύτητας αποξυγόνωσης με και χωρίς παρουσία οξικού οξέος για τη βιομάζα της πρώτης στήλης του πρώτου συστήματος.

Πίνακας 5.3: Μετρήσεις και προσδιορισμός της ταχύτητας αποξυγόνωσης χωρίς την παρουσία οξικού οξέος για τη βιομάζα της πρώτης στήλης του πρώτου συστήματος

ΧΩΡΙΣ ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	
Χρόνος (min)	DO (mg / L)
0	7,54
1	7,53
3	7,49
6	7,47
11	7,45
15	7,42
18	7,41
24	7,38
34	7,36
VSS (gr / L)	7,33
OUR (mg O₂ / g VSS - h)	0,04

Πίνακας 5.4: Μετρήσεις και προσδιορισμός της ταχύτητας αποξυγόνωσης με την παρουσία οξικού οξέος για τη βιομάζα της πρώτης στήλης του πρώτου συστήματος

ΜΕ ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	
Χρόνος (min)	DO (mg / L)
0	7,5
1	7,49
5,5	7,47
9	7,46
12	7,45
16	7,43
21	7,41
28	7,38
34	7,36
37	7,35
45	7,31
VSS (gr / L)	7,33
OUR (mg O₂ / g VSS - h)	0,03

5.3.1.2 2^η ΣΤΗΛΗ

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ταχύτητας αποξυγόνωσης της βιομάζας, που είχε αναπτυχθεί στη δεύτερη στήλη του πρώτου συστήματος, η τιμή της οποίας προέκυψε 0,07 mg O₂ / g VSS – h. Ωστόσο, επειδή η τιμή του OUR ήταν ιδιαίτερα μικρή, έγινε προσθήκη ευκολοδιασπάσιμης τροφής και συγκεκριμένα οξικού οξέος συγκέντρωσης 100 mg / L προκειμένου να διαπιστωθεί αν θα υπάρξει βελτίωση. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπιστώθηκε ότι υπήρξε μία μικρή βελτίωση, καθώς η τιμή του OUR, που προέκυψε, ήταν 0,09 mg O₂ / g VSS – h.

5.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ 2^{οο} ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΗΛΩΝ

5.3.2.1 1^η ΣΤΗΛΗ

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ταχύτητας αποξυγόνωσης της βιομάζας, που είχε αναπτυχθεί στην πρώτη στήλη του δεύτερου συστήματος, η τιμή της οποίας προέκυψε 0,15 mg O₂ / g VSS – h. Ωστόσο, επειδή η τιμή του OUR ήταν ιδιαίτερα μικρή, έγινε προσθήκη ευκολοδιασπάσιμης τροφής και συγκεκριμένα οξικού οξέος συγκέντρωσης 100 mg / L προκειμένου να διαπιστωθεί αν θα υπάρξει βελτίωση. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπιστώθηκε ότι υπήρξε μία μικρή βελτίωση, καθώς η τιμή του OUR, που προέκυψε, ήταν 0,17 mg O₂ / g VSS – h.

5.3.2.2 2^η ΣΤΗΛΗ

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ταχύτητας αποξυγόνωσης της βιομάζας, που είχε αναπτυχθεί στη δεύτερη στήλη του δεύτερου συστήματος, η τιμή της οποίας προέκυψε 0,21 mg O₂ / g VSS – h. Ωστόσο, επειδή η τιμή του OUR ήταν ιδιαίτερα μικρή, έγινε προσθήκη ευκολοδιασπάσιμης τροφής και συγκεκριμένα οξικού οξέος συγκέντρωσης 100 mg / L προκειμένου να διαπιστωθεί αν θα υπάρξει βελτίωση. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρξε βελτίωση, αντίθετα η τιμή του OUR ήταν μικρότερη και από την αρχική και συγκεκριμένα 0,10 mg O₂ / g VSS – h.

5.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ ΣΕ CONTROL ΣΥΣΤΗΜΑ

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ταχύτητας αποξυγόνωσης της βιομάζας, που ενδεχομένως να έχει αναπτυχθεί στο control σύστημα, η τιμή της οποίας προέκυψε 0,06 mg O₂ / g VSS – h. Ωστόσο, επειδή η τιμή του OUR ήταν ιδιαίτερα μικρή, έγινε προσθήκη ευκολοδιασπάσιμης τροφής και συγκεκριμένα οξικού οξέος συγκέντρωσης 100 mg / L προκειμένου να διαπιστωθεί αν θα υπάρξει βελτίωση. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπιστώθηκε ότι πρακτικά δεν υπήρξε βελτίωση, αφού η τιμή του OUR ήταν 0,07 mg O₂ / g VSS – h.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ταχύτητας αποξυγόνωσης με και χωρίς παρουσία οξικού οξέος για τη βιομάζα όλων των στηλών και των δύο συστημάτων καθώς και του control συστήματος.

Πίνακας 5.5: Ταχύτητα αποξυγόνωσης της κάθε στήλης του κάθε συστήματος και του control με και χωρίς την προσθήκη οξικού οξέος

ΣΥΣΤΗΜΑ	OUR (mg O ₂ / g VSS – h) ΧΩΡΙΣ ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	OUR (mg O ₂ / g VSS – h) ΜΕ ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ
1 ^η ΣΤΗΛΗ – 1 ^{οο} ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	0,04	0,03
2 ^η ΣΤΗΛΗ – 1 ^{οο} ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	0,07	0,09
1 ^η ΣΤΗΛΗ – 2 ^{οο} ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	0,15	0,17
2 ^η ΣΤΗΛΗ – 2 ^{οο} ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	0,21	0,10
CONTROL	0,06	0,07

5.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΓΚΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟ ΒΑΡΟΣ & ΤΟΝ ΟΓΚΟ ΤΟΥ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

Στην ενότητα αυτή γίνεται μια προσπάθεια προσδιορισμού του όγκου του προς επεξεργασία νερού σε σχέση με το συνολικό βάρος και το συνολικό όγκο του εδάφους των στηλών του κάθε συστήματος. Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται σε δύο φάσεις. Πιο συγκεκριμένα, σε πρώτη φάση εκτιμάται ο όγκος του νερού κατά το δεύτερο, τρίτο και τέταρτο κύκλο πειραμάτων, όταν δηλαδή είχε πραγματοποιηθεί προσθήκη υποστρώματος και σε δεύτερη φάση κατά τον πρώτο, δεύτερο, τρίτο και τέταρτο κύκλο.

5.4.1 1^ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ

5.4.1.1 Α΄ ΦΑΣΗ

Ο συνολικός όγκος του προς επεξεργασία υγρού κατά το δεύτερο, τον τρίτο και τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων του πρώτου συστήματος στηλών προσδιορίζεται αρχικά ανά mL και στη συνέχεια ανά gr εδάφους. Πιο συγκεκριμένα:

$$\frac{610 \text{ mL υγρού}}{47 \frac{\text{mL εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{610 \text{ mL υγρού}}{94 \text{ mL εδάφους}} = 6,5 \frac{\text{mL υγρού}}{\text{mL εδάφους}}$$

$$\frac{610 \text{ mL υγρού}}{50 \frac{\text{gr εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{610 \text{ mL υγρού}}{100 \text{ gr εδάφους}} = 6,1 \frac{\text{mL υγρού}}{\text{gr εδάφους}}$$

5.4.1.2 Β΄ ΦΑΣΗ

Ο συνολικός όγκος του προς επεξεργασία υγρού κατά τον πρώτο, το δεύτερο, τον τρίτο και τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων του πρώτου συστήματος στηλών προσδιορίζεται αρχικά ανά mL και στη συνέχεια ανά gr εδάφους. Πιο συγκεκριμένα:

$$\frac{630 \text{ mL υγρού}}{47 \frac{\text{mL εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{630 \text{ mL υγρού}}{94 \text{ mL εδάφους}} = 6,7 \frac{\text{mL υγρού}}{\text{mL εδάφους}}$$

$$\frac{630 \text{ mL υγρού}}{50 \frac{\text{gr εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{630 \text{ mL υγρού}}{100 \text{ gr εδάφους}} = 6,3 \frac{\text{mL υγρού}}{\text{gr εδάφους}}$$

5.4.2 2^ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ

5.4.2.1 Α΄ ΦΑΣΗ

Ο συνολικός όγκος του προς επεξεργασία υγρού κατά το δεύτερο, τον τρίτο και τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων του δεύτερου συστήματος στηλών προσδιορίζεται αρχικά ανά mL και στη συνέχεια ανά gr εδάφους. Πιο συγκεκριμένα:

$$\frac{400 \text{ mL υγρού}}{47 \frac{\text{mL εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{400 \text{ mL υγρού}}{94 \text{ mL εδάφους}} = 4,3 \frac{\text{mL υγρού}}{\text{mL εδάφους}}$$

$$\frac{400 \text{ mL υγρού}}{50 \frac{\text{gr εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{400 \text{ mL υγρού}}{100 \text{ gr εδάφους}} = 4 \frac{\text{mL υγρού}}{\text{gr εδάφους}}$$

5.4.2.2 Β' ΦΑΣΗ

Ο συνολικός όγκος του προς επεξεργασία υγρού κατά τον πρώτο, το δεύτερο, τον τρίτο και τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων του δεύτερου συστήματος στηλών προσδιορίζεται αρχικά ανά mL και στη συνέχεια ανά gr εδάφους. Πιο συγκεκριμένα:

$$\frac{460 \text{ mL υγρού}}{47 \frac{\text{mL εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{460 \text{ mL υγρού}}{94 \text{ mL εδάφους}} = 4,9 \frac{\text{mL υγρού}}{\text{mL εδάφους}}$$

$$\frac{460 \text{ mL υγρού}}{50 \frac{\text{gr εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{460 \text{ mL υγρού}}{100 \text{ gr εδάφους}} = 4,6 \frac{\text{mL υγρού}}{\text{gr εδάφους}}$$

5.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΠΟΥ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΘΗΚΕ ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟ ΒΑΡΟΣ ΤΟΥ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

Στην ενότητα αυτή υπολογίζεται το εξασθενές χρώμιο που απομακρύνθηκε συνολικά σε σχέση με το συνολικό βάρος του εδάφους των στηλών του κάθε συστήματος. Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται σε δύο φάσεις. Πιο συγκεκριμένα, σε πρώτη φάση εκτιμάται η μάζα του εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε κατά το δεύτερο, τρίτο και τέταρτο κύκλο πειραμάτων, όταν δηλαδή είχε πραγματοποιηθεί προσθήκη υποστρώματος και σε δεύτερη φάση κατά τον πρώτο, δεύτερο, τρίτο και τέταρτο κύκλο.

5.5.1 1^ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ

5.5.1.1 Α' ΦΑΣΗ

Η συνολική μάζα του εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε κατά το δεύτερο, τον τρίτο και τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων του πρώτου συστήματος στηλών προσδιορίζεται ανά gr εδάφους. Πιο συγκεκριμένα:

$$\begin{aligned} \frac{7,6 \text{ mg Cr}^{+6}}{50 \frac{\text{gr εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} &= \frac{7,6 \text{ mg Cr}^{+6}}{100 \text{ gr εδάφους}} = 0,08 \frac{\text{mg Cr}^{+6}}{\text{gr εδάφους}} \\ &= 80 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{gr εδάφους}} \end{aligned}$$

5.5.1.2 Β' ΦΑΣΗ

Η συνολική μάζα του εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε κατά τον πρώτο, το δεύτερο, τον τρίτο και τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων του πρώτου συστήματος στηλών προσδιορίζεται ανά gr εδάφους. Πιο συγκεκριμένα:

$$\frac{8,8 \text{ mg Cr}^{+6}}{50 \frac{\text{gr εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{8,8 \text{ mg Cr}^{+6}}{100 \text{ gr εδάφους}} = 0,09 \frac{\text{mg Cr}^{+6}}{\text{gr εδάφους}}$$

$$= 90 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{gr εδάφους}}$$

5.5.2 2^ο ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΗΛΩΝ

5.5.2.1 Α΄ ΦΑΣΗ

Η συνολική μάζα του εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε κατά το δεύτερο, τον τρίτο και τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων του δεύτερου συστήματος στηλών προσδιορίζεται ανά gr εδάφους. Πιο συγκεκριμένα:

$$\frac{2,7 \text{ mg Cr}^{+6}}{50 \frac{\text{gr εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{2,7 \text{ mg Cr}^{+6}}{100 \text{ gr εδάφους}} = 0,03 \frac{\text{mg Cr}^{+6}}{\text{gr εδάφους}}$$

$$= 30 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{gr εδάφους}}$$

5.5.2.2 Β΄ ΦΑΣΗ

Η συνολική μάζα του εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε κατά τον πρώτο, το δεύτερο, τον τρίτο και τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων του δεύτερου συστήματος στηλών προσδιορίζεται ανά gr εδάφους. Πιο συγκεκριμένα:

$$\frac{4 \text{ mg Cr}^{+6}}{50 \frac{\text{gr εδάφους}}{\text{στήλη}} * 2 \text{ στήλες}} = \frac{4 \text{ mg Cr}^{+6}}{100 \text{ gr εδάφους}} = 0,04 \frac{\text{mg Cr}^{+6}}{\text{gr εδάφους}}$$

$$= 40 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{gr εδάφους}}$$

5.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ

Στην ενότητα αυτή συνοψίζονται και συγκρίνονται τα αποτελέσματα σχετικά με τη λειτουργία και την απόδοση του πρώτου και του δεύτερου συστήματος στηλών ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και την κατανάλωση του υποστρώματος.

5.6.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ

Είναι απαραίτητο να επισημανθεί ότι για το πρώτο σύστημα πραγματοποιήθηκαν τέσσερις κύκλοι λειτουργίας, ενώ για το δεύτερο τρεις. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το δεύτερο σύστημα παρουσίαζε πιο αργή μείωση του εξασθενούς χρωμίου.

5.6.1.1 2^ος ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου λήφθηκαν μετρήσεις για τη θερμοκρασία, το pH, το διαλυμένο οξυγόνο, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, το εξασθενές χρώμο και το ολικό COD, προκειμένου να εξασφαλιστεί η εποπτεία των συστημάτων. Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου στο πρώτο σύστημα έγινε τέσσερις φορές προσθήκη εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 10 mg / L και μία φορά υποστρώματος συγκέντρωσης 100 mg / L, ενώ στο δεύτερο δύο φορές

προσθήκη εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 10 mg / L και μία φορά υποστρώματος συγκέντρωσης 1000 mg / L. Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι πειραματικές μετρήσεις του κάθε συστήματος.

Πίνακας 5.6: Λειτουργικά χαρακτηριστικά του δεύτερου κύκλου του κάθε συστήματος

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ 1 ^ο ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ 2 ^ο ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ
T	18,6 °C	21,5 °C
pH	7,7	7,7
DO	2,6 mg / L	2,1 mg / L
Redox	135 mV	128 mV
Διάρκεια Ολοκλήρωσης Κύκλου	54 days	129 days
Συγκέντρωση Cr ⁺⁶ στο τέλος της 1 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	0,01 mg / L	0,18 mg / L
Διάρκεια 1 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	8 days	48 days
Συγκέντρωση Cr ⁺⁶ στο τέλος της 2 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	0,04 mg / L	4,4 mg / L
Διάρκεια 2 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	8 days	81 days
Συγκέντρωση Cr ⁺⁶ στο τέλος της 3 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	1,00 mg / L	-
Διάρκεια 3 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	25 days	-
Συγκέντρωση Cr ⁺⁶ στο τέλος της 4 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	7,3 mg / L	-
Διάρκεια 4 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	13 days	-
Συγκέντρωση COD στο τέλος της 1 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	61 mg / L	45 mg / L
Συγκέντρωση COD στο τέλος της 2 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	46 mg / L	30 mg / L
Συγκέντρωση COD στο τέλος της 3 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	35 mg / L	-
Μάζα Cr ⁺⁶ που απομακρύνθηκε στο τέλος του 2 ^ο Κύκλου	5,9 mg	2,6 mg
Ρυθμός Απομάκρυνσης Cr ⁺⁶ στο τέλος της 1 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	1,4 mg / L * h	0,5 mg / L * h
Ρυθμός Απομάκρυνσης Cr ⁺⁶ στο τέλος της 2 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	2,9 mg / L * h	-
Ρυθμός Απομάκρυνσης Cr ⁺⁶ στο τέλος της 3 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	0,5 mg / L * h	-
Ρυθμός Απομάκρυνσης COD στο τέλος της 1 ^{ης} Προσθήκης Cr ⁺⁶	8,8 mg / L * h	100,2 mg / L * h

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται ότι οι μέσες τιμές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής των δύο συστημάτων ήταν σχεδόν ίδιες, ενώ οι τιμές της θερμοκρασίας και του διαλυμένου οξυγόνου παρουσίαζαν μια μικρή διαφορά, της τάξης των 3 °C και 0,55 mg / L αντίστοιχα. Οι παραπάνω τιμές τόσο του διαλυμένου οξυγόνου όσο και του δυναμικού οξειδοαναγωγής αποδεικνύουν πως και τα δύο συστήματα λειτουργούσαν υπό αερόβιες συνθήκες. Η διαφορά στη μέση τιμή της θερμοκρασίας των δύο συστημάτων οφείλεται στη διαφορετική διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων για κάθε σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, ο δεύτερος κύκλος του πρώτου συστήματος διήρκησε μέχρι το τέλος Φεβρουαρίου, ενώ του δεύτερου συστήματος μέχρι τα μέσα Μαΐου, όπου η θερμοκρασία περιβάλλοντος ήταν υψηλότερη, γι' αυτό και η μέση θερμοκρασία του δεύτερου συστήματος ήταν μεγαλύτερη. Επιπλέον, η διαφορά της διάρκειας του δεύτερου κύκλου πειραμάτων των δύο συστημάτων (10 περίπου εβδομάδων), καθώς και ο διαφορετικός αριθμός των επαναλήψεων της προσθήκης εξασθενούς χρωμίου οφείλεται στο γεγονός ότι στο δεύτερο σύστημα παρατηρήθηκε πιο αργή μείωση του εξασθενούς απ' ότι στο πρώτο σύστημα, παρόλο που το δεύτερο τροφοδοτούνταν με μεγαλύτερη συγκέντρωση υποστρώματος (100 mg / L το πρώτο και 1000 mg / L το δεύτερο).

Είναι απαραίτητο να αναφερθεί πως τόσο για το πρώτο σύστημα όσο και για το δεύτερο η τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου (για το στάδιο της τέταρτης προσθήκης στο πρώτο σύστημα και το στάδιο της δεύτερης στο δεύτερο σύστημα) διατηρούνταν περίπου σταθερή στην τιμή των 7,3 mg / L και 4,4 mg / L για διάστημα 13 και 7 ημερών αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό, πιθανώς, σημαίνει ότι η βιομάζα που πιθανώς είχε αναπτυχθεί σε κάθε σύστημα είχε αναχαιτιστεί από την υψηλή συγκέντρωση του εξασθενούς και αδυνατούσε να το απομακρύνει περαιτέρω. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι παρόλο που το δεύτερο σύστημα τροφοδοτήθηκε με μεγαλύτερη συγκέντρωση υποστρώματος από το πρώτο, η συνολική μάζα εξασθενούς χρωμίου, που απομακρύνθηκε κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου πειραμάτων στο πρώτο σύστημα (5,9 mg Cr⁺⁶) ήταν μεγαλύτερη απ' ότι στο δεύτερο (2,6 mg Cr⁺⁶), γεγονός που δεν ήταν αναμενόμενο. Μια ακόμη διαπίστωση που προκύπτει από τον Πίνακα 5.6 είναι η συνεχής φθίνουσα πορεία που ακολούθησε η συγκέντρωση του ολικού COD για το πρώτο σύστημα στη διάρκεια του δεύτερου κύκλου και του σταδίου της πρώτης προσθήκης εξασθενούς. Η καθοδική αυτή πορεία συνεχίστηκε και στο στάδιο της δεύτερης προσθήκης εξασθενούς, ενώ στο στάδιο της τρίτης και τέταρτης προσθήκης, η συγκέντρωση του ολικού COD παρουσίασε μια σταθερή διακύμανση. Από την άλλη, στο δεύτερο σύστημα, παρατηρείται πολύ μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του COD τις πρώτες κιόλας ημέρες του σταδίου της πρώτης προσθήκης εξασθενούς, ενώ στη συνέχεια η συγκέντρωσή του ακολουθεί μια σταθερή διακύμανση, η οποία συνεχίστηκε μέχρι το τέλος της δεύτερης προσθήκης αυτού του κύκλου. Τέλος, παρατηρείται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου ήταν μεγαλύτερος στο πρώτο σύστημα απ' ότι στο δεύτερο και συγκεκριμένα στο πρώτο ήταν 1,6 mg / L * h κατά μέσο όρο, ενώ στο δεύτερο μόλις 0,5 mg / L * h. Η διαφορά αυτή αποδεικνύει πως η μεγαλύτερη συγκέντρωση υποστρώματος, με την οποία τροφοδοτήθηκε το δεύτερο σύστημα, δε συνέβαλε στην αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς. Σχετικά με το ρυθμό απομάκρυνσης του ολικού COD δεν είναι εφικτή η σύγκριση των δύο συστημάτων, αφού το κάθε σύστημα τροφοδοτήθηκε με διαφορετική αρχική συγκέντρωση υποστρώματος και συνεπώς οι τιμές που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα δεν μπορούν να θεωρηθούν συγκρίσιμες.

5.6.1.2 3^ο ΚΥΚΛΟΣ

Για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων δεν παρατίθεται σύγκριση των συστημάτων, αφού ο κύκλος αυτός πραγματοποιήθηκε μόνο για το πρώτο σύστημα και οι πειραματικές μετρήσεις έχουν παρουσιαστεί αναλυτικά σε προηγούμενη παράγραφο.

5.6.1.3 4^ο ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου πειραμάτων λήφθηκαν μετρήσεις για τη θερμοκρασία, το pH, το διαλυμένο οξυγόνο, το εξασθενές χρώμο και το ολικό COD, προκειμένου να εξασφαλιστεί η εποπτεία των συστημάτων. Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου έγινε προσθήκη υποστρώματος συγκέντρωσης 100 mg / L σε όρους COD στο πρώτο σύστημα και 1000 mg / L σε όρους COD στο δεύτερο. Στον Πίνακα 5.7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι πειραματικές μετρήσεις του κάθε συστήματος.

Πίνακας 5.7: Λειτουργικά χαρακτηριστικά του τέταρτου κύκλου του κάθε συστήματος

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ 1 ^ο ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ 2 ^ο ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ
T	26,6 °C	26,7 °C
pH	8,4	8,34
DO	4,37 mg / L	3,88 mg / L
Διάρκεια Ολοκλήρωσης Κύκλου	35 days	35 days
Συγκέντρωση Cr ⁺⁶ στο τέλος του Προηγούμενου Κύκλου (3 ^ο για το 1 ^ο σύστημα και 2 ^ο για το 2 ^ο σύστημα)	7,9 mg / L	4,4 mg / L
Συγκέντρωση Cr ⁺⁶ στο τέλος του Κύκλου	7,4 mg / L	3,8 mg / L
Μέση Τιμή Συγκέντρωση Cr ⁺⁶	6,7 mg / L	3,9 mg / L
Συγκέντρωση COD στο τέλος του Κύκλου	65 mg / L	507 mg / L
Μάζα Cr ⁺⁶ που απομακρύνθηκε στο τέλος του 4 ^ο Κύκλου	0,2 mg	0,05 mg
Ρυθμός Απομάκρυνσης COD	2,7 mg / L * h	30,3 mg / L * h

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται ότι οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας και του pH ήταν ίδιες, ενώ η τιμή του διαλυμένου οξυγόνου παρουσίαζε μια μικρή διαφορά, της τάξης 0,50 mg / L. Η παραπάνω τιμή του διαλυμένου οξυγόνου αποδεικνύει πως και τα δύο συστήματα λειτουργούσαν υπό αερόβιες συνθήκες και σε αυτόν τον κύκλο πειραμάτων. Η υψηλότερη τιμή της θερμοκρασίας των δύο συστημάτων στον τέταρτο κύκλο πειραμάτων σε σχέση με τους προηγούμενους οφείλεται στο ότι ο κύκλος αυτός έλαβε χώρα από τα μέσα Μαΐου έως τα τέλη Ιουνίου, όπου η θερμοκρασία περιβάλλοντος ήταν υψηλότερη, γι' αυτό και η μέση θερμοκρασία των συστημάτων ήταν μεγαλύτερη.

Ένα ακόμη συμπέρασμα που προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα είναι πως στο πρώτο σύστημα η τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου μειώθηκε περισσότερο σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο λειτουργίας και λιγότερο στο

δεύτερο, παρόλο που το δεύτερο σύστημα είχε τροφοδοτηθεί με λιγότερη συνολικά ποσότητα εξασθενούς και περισσότερη ποσότητα τροφής από το πρώτο. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση για το πρώτο σύστημα ήταν της τάξης των 1,30 mg / L και για το δεύτερο των 0,50 mg / L, ενώ σε όρους μάζας η ποσότητα του εξασθενούς, που απομακρύνθηκε κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου ήταν μόλις 0,2 mg στο πρώτο σύστημα και 0,05 mg στο δεύτερο σύστημα. Ωστόσο, και για τα δύο συστήματα η παραπάνω μείωση θεωρείται μικρή, γεγονός που σημαίνει ότι η προσθήκη νέας συγκέντρωσης τροφής δε συνέβαλε πολύ στην περαιτέρω μείωση του εξασθενούς. Η μικρή αυτή μείωση πιθανώς να οφείλεται στο ότι η βιομάζα, που πιθανώς είχε αναπτυχθεί σε κάθε σύστημα, είχε αναχαιτιστεί από την υψηλή συγκέντρωση του εξασθενούς και αδυνατούσε να το απομακρύνει περαιτέρω. Επιπλέον, από τον Πίνακα 5.7 διαπιστώνεται μια αρχική μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του COD, λόγω της αραίωσης, η οποία αντικαθίσταται από μια συνεχή φθίνουσα πορεία τόσο στο πρώτο όσο και στο δεύτερο σύστημα σε όλη τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας. Η μείωση για το πρώτο σύστημα ήταν της τάξης των 35 mg / L περίπου, ενώ για το δεύτερο της τάξης των 500 mg / L περίπου. Είναι σκόπιμο να αναφερθεί πως η αναμενόμενη εξέλιξη ήταν η μεγαλύτερη κατανάλωση της τροφής να επιφέρει και μεγαλύτερη απομάκρυνση του εξασθενούς, κάτι που δε συνέβη στην προκειμένη περίπτωση, όπως φαίνεται και από τις παραπάνω τιμές. Τέλος, σχετικά με το ρυθμό απομάκρυνσης του ολικού COD δεν είναι εφικτή η σύγκριση των δύο συστημάτων, αφού το κάθε σύστημα τροφοδοτήθηκε με διαφορετική αρχική συγκέντρωση υποστρώματος και συνεπώς οι τιμές που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα δεν μπορούν να θεωρηθούν συγκρίσιμες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Ο στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας ενίσχυσης της επιτόπου φυσικής εξασθένησης της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά με προσθήκη τροφής, που αποτελείται από μελάσα και ελαϊκό οξύ. Στο πλαίσιο αυτής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δύο συστήματα στηλών, που τροφοδοτήθηκαν, η καθεμιά, με έδαφος 50 gr από την περιοχή του Σχηματαρίου, με διαφορετική συγκέντρωση υποστρώματος σε όρους COD και συγκεκριμένα το πρώτο με 100 mg / L, εκ των οποίων τα 80 mg / L ήταν ελαϊκό οξύ και τα 20 mg / L μελάσα και το δεύτερο με 1000 mg / L, εκ των οποίων τα 800 mg / L ήταν ελαϊκό οξύ και τα 200 mg / L μελάσα και με διαφορετική συνολικά συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Επιπλέον, για τον έλεγχο της δραστηριότητας της βιομάζας πραγματοποιήθηκαν και δέκα πειράματα προσδιορισμού της ταχύτητας αποξυγόνωσης.

Τα συμπεράσματα, που προέκυψαν από τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων, που πραγματοποιήθηκαν, κατά τη διάρκεια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στη συνέχεια.

1. Πρακτικά η μεγάλη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου πειραμάτων τόσο στο πρώτο όσο και στο δεύτερο σύστημα στηλών, ενώ στους επόμενους κύκλους η μείωση ήταν πολύ μικρή. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην αναχαίτιση της βιομάζας που είχε αναπτυχθεί, λόγω της μεγάλης προσθήκης εξασθενούς χρωμίου.
2. Το δεύτερο σύστημα, αν και τροφοδοτήθηκε με μεγαλύτερη συγκέντρωση υποστρώματος σε σχέση με το πρώτο σύστημα και παρουσίασε μεγάλη μείωση του ολικού COD, εμφάνισε πιο μικρή συνολική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Πιθανώς να υπάρχει μια μέγιστη βέλτιστη συγκέντρωση υποστρώματος, με την οποία θα πρέπει να τροφοδοτούνται τα συστήματα, έτσι ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Η παραπάνω διαπίστωση προκύπτει από το γεγονός ότι μια μικρή σχετικά συγκέντρωση υποστρώματος (100 mg / L) συνέβαλε περισσότερο στην απομάκρυνση μίας μεγάλης (αθροιστικά) ποσότητας εξασθενούς χρωμίου σε σύντομο χρονικό διάστημα, απ' ό,τι μια πολύ μεγάλη συγκέντρωση υποστρώματος (1000 mg / L).
3. Από τα πειράματα προσδιορισμού της ταχύτητας αποξυγόνωσης διαπιστώθηκε πως οι τιμές του OUR ήταν πολύ μικρές και στα δύο συστήματα, γεγονός που αποδεικνύει είτε πως η δραστηριότητα των μικροοργανισμών έχει αναχαιτιστεί, εξαιτίας της προσθήκης μεγάλης συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου είτε δεν είχε αναπτυχθεί καθόλου βιομάζα. Βέβαια, η δεύτερη περίπτωση δε συνάδει με την εξέλιξη που παρουσίασαν τα δύο συστήματα, αφού απομακρύνθηκε μεγάλη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου, όταν πραγματοποιήθηκε προσθήκη υποστρώματος.
4. Δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας του εδάφους, ακόμη και στην περίπτωση του δεύτερου συστήματος στηλών, το οποίο τροφοδοτήθηκε με υψηλότερη συγκέντρωση τροφής απ' ό,τι το πρώτο.

Τα αποτελέσματα των συστημάτων, που εξετάστηκαν, παρουσιάζονται ικανοποιητικά. Ωστόσο, κρίνεται σημαντική η περαιτέρω διερεύνησή τους. Για το λόγο αυτό παρουσιάζονται παρακάτω προτάσεις, που αφορούν τη μελλοντική έρευνα πάνω στο τομέα της ενίσχυσης της επιτόπου φυσικής εξασθένησης του εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια νερά με την προσθήκη υποστρώματος.

1. Διερεύνηση της λειτουργίας των συστημάτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, για να διαπιστωθεί αν η θερμοκρασία επηρεάζει την απόδοση τους.
2. Διερεύνηση της λειτουργίας των συστημάτων σε εξασφαλισμένες αναερόβιες συνθήκες, για να διαπιστωθεί αν επηρεάζουν την απόδοση τους.
3. Διερεύνηση της λειτουργίας των συστημάτων με ενδιάμεση συγκέντρωση των 100 mg / L και 1000 mg / L υποστρώματος, με σκοπό να διαπιστωθεί αν επηρεάζεται η απόδοση τους.
4. Διερεύνηση της λειτουργίας των συστημάτων με άλλο είδος υποστρώματος, με σκοπό να διαπιστωθεί αν επηρεάζεται η απόδοση τους.
5. Διερεύνηση της λειτουργίας των συστημάτων με μεγαλύτερο αριθμό στηλών, με σκοπό να διασφαλιστεί μεγαλύτερη επιφάνεια ανάπτυξης βιομάζας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ**ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Ajmal M., Rao Rak, Siddiqui B.A., (1996). "Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes, *Water Res.* 30, 1478 – 1482.
2. 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.
3. 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.
4. Amacher M. C. and Baker D. E., (1982). Redox reactions involving chromium, plutonium and manganese in soils. Final Report DOE/DP/04515-1, Pennsylvania State Univ., Inst. for Research on Land and Water Resources.
5. Ashby MF, Jones D.R.H., (1998). "An introduction to microstructures, processing, and design", Oxford, Pergamon Press.
6. Athanasios S. Stasinakis, Daniel Mamais, Nikolaos S. Thomaidis, Themistokles D. Lekkas, (2002). "Effect of chromium(VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge", *Water Research* 36 3341–3349.
7. Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Marianna Karivali, Themistokles D. Lekkas, (2003). "Chromium species behaviour in the activated sludge process", *Chemosphere* 52 1059–1067.
8. Athanasios S. Stasinakisa, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Evangelia C. Papanikolaou, Angeliki Tsakon, Themistokles D. Lekkas, (2003). "Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process", *Water Research* 37 2140– 2148.128.
9. Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Themistokles D. Lekkas, (2004). "Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems", *Chemosphere* 57 1069–1077.
10. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2000). Toxicological profile for chromium. US department of Health and Human Services, Atlanta, US.
11. 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.
12. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Public Health Statement for Chromium.
13. Baranowska, Dutkiewicz B., (1981). Absorption of hexavalent chromium by skin in man. *Arch Toxicol* 47(1):47-50.
14. Bartlett R. and James B., (1979). Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. *J. envir. Qual.* 8, 3t-35.
15. Camargo F.A.O., Okeke B.C., Bento F. M., Frankenberrger W.T., (2005). Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *Applied soil ecology*, 29, 193-202.
16. 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.
17. 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.

18. Chen Y. and Gu G., (2005). “Preliminary studies chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process”.
19. Chirwa E.N., Wang Y.T., (2000). “Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria”, *Water Res.* 34, 2376 – 2384.
20. 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.
21. Dermatas D, Chrysochoou M, Moon DH, Grubb DG, Wazne M., (2006). Ettringite-induced heave in chromite ore processing residue (CORP) upon ferrous sulphate treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40:5786–92.
22. Dudman W.F. and Wilkinson J.F., (1956). “The composition of the extracellular polycaccharides of *Aerobacter-Klebsiella* strains”, *Biochem, J.* 62, 289-295.
23. EPA, (2000). In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium, Technical Resource Guide.
24. 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.
25. Fruchter, J.S., Cole, C.R., Williams, M.D., Vermeul, V.R., Amonette, J.E., Szecsody, J.E., Istok, J.D., and Humphrey, M.D., (2000). “Creation of a subsurface permeable treatment barrier using in situ redox manipulation”, *Groundwater Monitoring and Remediation Review*.
26. González Siso M.I. (1996). “The biotechnological utilization of cheese whey: a review”. *Bioresource Technology* 57: 1-11.
27. Greenwood Norman N., Earnshaw Alan, (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.), Butterworth–Heinemann, ISBN 0080379419.
28. Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C. P., (2005). “Chromium (VI) Handbook”, Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC Press.
29. Hach Company/Hach Lange GmbH, (1989–2014). « Oxygen Demand, Chemical », DOC316.53.01099, Method 8000.
30. Hach Company/Hach Lange GmbH, (1989–2014). « Iron, Total», DOC316.53.01053, Method 8008.
31. Hafiane, A., Lemordant, D., and Dhahbi, M., (2000). “Removal of Cr(VI) by nanofiltration, Desalination”, 130, 305–312.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. ILO (International Labour Office), (2012). Chromium
36. Imai A., Gloyna E.F., (1993). Cr(III) in activated sludge., *J. Environ. Eng.* 119, 137 – 158.

37. INCHEM, (1988). International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM", Geneva.
38. IPCS, WHO, (1988).
39. Ishibashi Y. Cervantes, C., Silver, S., (1990). "Chromium Reduction in *Pseudomonas putida*. Appl. Environ. Microbiol. 56, 2268 – 2270.
40. 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.
41. Jacobs J. and Testa S., (2005). Overview of Chromium (VI) in the Environment: Background and History. In "Chromium (VI) Handbook", Guertin J. Jacobs J. and Avakian C Eds, CRC Press.
42. James Jacobs and Stephen M. Testa, (2004). "Chromium(VI) Handbook", CRC press 2004.
43. Jan Nemecek, petr pokorny, Lenka Lacinova, Miroslav Cernik, Zuzana Masopustova, Ondrej Lhotsky, Alena Filipova, Tomas Cajthaml, (2015). "Combined abiotic and biotic in-situ reduction of hexavalent chromium in groundwater using nZVI and whey: A remedial pilot test". Technical University of Liberec Studentska 2, Prague, Czech Republic.
44. Kendig MW, Buchheit RG: (2003). "Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings", Corrosion, 59:379-400.
45. Khambhaty Y., Kalpana M., Shaik B., Bhavanath J., (2009). "Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*", Chemical Engineering Journal 145 489 – 495.
46. Kimbrough David Eugene Cohen, Winer Yoram, Creelman Arthur M., Mabuni Lynn, Clayton (1999). «A Critical Assessment of Chromium in the Environment», Critical Reviews in Environmental Science and Technology.
47. Koby M., (2004). "Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon", Adsorp. Sci. Technol. 22, 51 – 64.
48. Komori K., Toda K., Ohtake H., (1990). Effects of oxygen stress on chromate reduction in *Enterobacter cloacae* strain HO1, Journal of Fermentation and Bioengineering, Volume 69, Issue 1, Pages 67-69.
49. Kotaś J, Stasicka Z. (2000). "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", Environ Pollut., 107(3):263-83.
50. Lee C.K., Low K.S. and Kek K.L., (1995). "Removal of chromium from aqueous solution", Bioresour. Technol. 54 183 – 189.
51. 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.
52. Mawson A.J. (1994). "Bioconversions for whey utilization and waste abatement". Bioresource Technology 47: 195-203.
53. Mishra S., Barik S.K., Ayyappan S., Mohapatra B.C. (2000). Fish bioassay for evaluation of raw and bioremediated dairy effluent. Bioresource Technology 72: 213-218.
54. Moraetis D., Nikolaidis N. P., Karatzas G. P., Dokou Z., Kalogerakis N., Winkel .L and Palaioyianni-Bellou A., (2012). Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece, Applied Geochemistry, 27, 6, 1170-1178.
55. Mulligan C.N, (2002). "Environmental Biotreatment Technologies for Air, Water, Soil and Wastes. ABS consulting, Government Institutes, Maryland, USA.

56. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2009). Current Intelligence Bulletin (CIB) #61: A Strategy for Assigning New NIOSH Skin Notations.
57. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2010). Department of Health and Human Services, Department of Health and Human Services.
58. National Toxicology Program, Report on Carcinogens: "Chromium hexavalent compounds, 11th Edition".
59. National Toxicology Program: "TOX 72: NTP Report on sodium dichromate dehydrate (CAS No. 7789-12-0) administered in drinking water to male and female F344/N rats and B6C3F1 mice and male BALB/c and am3-C57BL/6 mice" (NTP Studies Report, Jan. 2007).
60. Nriagu, (1988). "Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron" Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, California, USA.
61. Nriagu J. O., Niebbore E., (1988). «Chromium in the natural and human environment», Wiley Interscience, New York.
62. Ohtake H., Komori K., Cervantes C., Toda K., (1990). Chromate-resistance in a chromate-reducing strain of *Enterobacter cloacae*, FEMS Microbiology Letters, Volume 67, Issues 1–2, 15 January, Pages 85-88.
63. 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.
64. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), "Health Effects of Hexavalent Chromium".
65. Polak L., Turk JL., Frey FR., (1973). Studies on contact hypersensitivity to chromium compounds, *Progr Allergy* 17:145-219.
66. Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E., (2000). "Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron", *Environmental Science and Technology*, 2564–2569.
67. Quan X., Tan H., Zhao Y., Hu Y., (2006). Detoxification of chromium slag by chromate resistant bacteria Original Research Article *Journal of Hazardous Materials*, Volume 137, Issue 2, 21 September, Pages 836-841.
68. 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.
69. Rosaria B.M., Sbaffoni S., (2009). "The potential of compost – based biobarriers for Cr(VI) removal from contaminated groundwater: Column test, *Journal of Hazardous Materials* 166, 1087 – 1095.
70. 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.
71. Saha R, Nandi R, Saha B, (2011). "Sources and toxicity of hexavalent chromium". Department of Chemistry, The University of Burdwan, Burdwan - 713104, WB, India.
72. Sarabjeet Singh, Ahluwalia Dinesh Goyal, (2010). "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by fungal biomass".
73. Schroeder D, C., and Lee G. F., (1975). Potential transformations of chromium in natural waters. *Wat. Air Soil Pollut.* 4, 355-365.

74. 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.
75. Seigneur, C., Constantinou E., 1995. "Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Chromium" *Environ Sci. Technol.* Vol. 29, 222 – 231.
76. 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.
77. 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.
78. Shen H., Wang Y.T., (1994). "Biological reduction of chromium by E. Coli", *J. Environ. Eng.* 120, 560 - 572.
79. Shen H., Wang Y.T., (1995). "Hexavalent chromium reduction in two stage bioreactor system", *J. Environ. Eng.* 121, 798 – 804.
80. Singh R., Kumar A., Kirrolia A., Kumar R., Yadav N., Bishnoi N. R., Lohchab R. K., (2011). "Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study", *Bioresource Technology* 102 , 677–682.
81. 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.
82. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), (1997). "Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils", Office of Solid Waste and Emergency Response).
83. 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.
84. Venetsaneas N., Antonopoulou G., Stamatelatos K., Kornaros M., Lyberatos G. (2009) "Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches". *Bioresource Technology* 100 (15): 3713-3717.
85. Victoria Voitkun, Anatoly Zhitkovich and Max Costa, (1998). «Cr(III)-mediated crosslinks of glutathione or amino acids to the DNA phosphate backbone are mutagenic in human cells», Department of Environmental Medicine and The Kaplan Comprehensive Cancer Center, New York University.
86. Wang, P.C., Mori, T., Komori, K., Sasatsu, M., Toda, K., Ohtake, H., (1989). "Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions". *Applied and Environmental Microbiology* 55, 1665-1669.
87. WHO, International Agency for Research on Cancer, (1997). "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding".
88. Wayne Boyles, (1997). «The Science of CHEMICAL OXYGEN DEMAND Technical Information Series, Booklet No. 9», Hach Company.
89. Xia L, McCreery R, (1998). "Chemistry of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA2024-T3 probed by vibrational spectroscopy", *Journal of the Electrochemical Society*, 145:3083-3089.

90. Yinguang Chen, Guowei Gu, (2005). “Preliminary studies chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process”.
91. 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.

ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ανδρεαδάκης Α., (2008). «Επεξεργασία Νερού: Βασικές αρχές και διεργασίες», Εκδόσεις Συμμετρία.
2. Ανδρέου Α., (2010). Διπλωματική Εργασία: «Σύνθεση και χρήση νανοδομημένου σιδήρου για τον καθορισμό υπόγειων υδάτων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα.
3. Αντωνίου Κ., Μαυρονικόλα Χ., (2006). Διπλωματική Εργασία: «Βιολογική Απομάκρυνση Χρωμικών από βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση πυρωδών μέσων», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Ιωάννινα.
4. Βασιλείου Ε., (2013). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία: «Διερεύνηση της παρουσίας Βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα των μορφών τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου, στα υπόγεια νερά των οφιολιθικών μαζών και των χαλαρών σχηματισμών κεντρικής έυβοιας», Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
5. Γιαννακοπούλου Ι., Γκούτσε Μ., Γρίβας Δ., Κυρζίδη Α., Μοραΐτη Σ., (2009-2010). «Η μόλυνση του Ασωπού», Οικονομικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
6. Γκούφα Νικολάου – Ανδρέα, (2013). Διπλωματική Εργασία: «Πειραματική μελέτη παραγωγής καύσιμης βιοαιθανόλης από μελάσα της Ελληνικής βιομηχανίας ζάχαρης», Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
7. Δαμαλίτη Π., (2009). Διερεύνηση της ποιότητας νερού της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου, Διεπιστημονικό – Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
8. Δημαράς Α, Μαστρογιάννης Φ. (2010). Διπλωματική Εργασία: «Αποτίμηση του κόστους ρύπανσης του Ασωπού ποταμού», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Αθήνα.
9. Δροσόπουλος Ι. Β. 1998. Φυσιολογία Φυτών, Μέρος ΙΙ. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
10. Ένωση Ελλήνων Χημικών, (2007). «Θέσεις για την επικυδινότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά», Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας.
11. Καβαλλάρη Ι., (2012). “Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου με χρήση αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής.”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.
12. 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.
13. Καραδήμα Κ., (2009), “Εκτίμηση της τοξικότητας διαφόρων σταδίων επεξεργασίας αποβλήτων τυροκομικών μονάδων με χρήση βιοδεικτών”,

- Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Βιολογίας, Τομέας Βιολογίας Ζώων.
14. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φύλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001 (PDF αρχείο 283 KB).
 15. Κ. Κόλλια, Σ. Χαμηλάκης, Π. Βασιλείου, (2006). «ΤΟΞΙΚΑ ΑΠΟ ΤΟ Α ΩΣ ΤΟ Ω: Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
 16. Κωνσταντίνου Χαράλαμπος, Αταλιώτη Αθηνά (2015). Διπλωματική Εργασία: «Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης υπόγειων νερών και οφιολιθικών εδαφών στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
 17. Λαγιάδης Ι., (2014). Μεταπτυχιακή Εργασία: «Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας Ρυπασμένου με Εξασθενές Χρώμιο Νερού», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
 18. 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.
 19. Μαρκαντωνάτος Γ. Π., Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1990.
 20. Μπακρυνιώτη Ζ., (2012). Διπλωματική Εργασία: « Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα και λύματα, με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.
 21. 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.
 22. 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.
 23. Οδηγία 98/83/ΕΚ της 3/11/1998: "Σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης", Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L330, 32-54, 5/12/98.
 24. Πανούση Ε.,(2012). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία: «Χρήση των Ανόργανων Κροκιδωτικών στην επεξεργασία λυμάτων και ιλύος», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
 25. Παπανικολάου Δ, Σιδέρης Χρ., (2014). Γεωλογία, η επιστήμη της γης, 152.
 26. Παναγιώτης Ν Παπανικολάου (2006-2007), « Σημειώσεις πειραματικής υδραυλικής», Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
 27. Παντέλογλου Α., (2007). «Εξασθενές Χρώμιο και υγεία: Τα δεδομένα», Έκδοση του Ινστιτούτου Αειφόρου Ανάπτυξης και Πολιτισμού Ι.Τ.Α.Π.
 28. Πασχαλάκης Π., «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

29. Σιανούδης Ιωάννης Α., Ανδρέας Γ. Καρύδας , Χαράλαμπος Ζαρκάδας. Φθορισμός Ακτίνων Χ (XRF): Προτάσεις για ανάπτυξη εργαστηριακών ασκήσεων και ερευνητικών εφαρμογών.
30. 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.
31. Τέττας Κ., (2012). Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
32. ΥΠΕΚΑ, (2001), Δελτίο Τύπου: Κύρια Συμπεράσματα της Συνδιάσκεψης για το Εξασθενές Χρώμιο στο Νερό.
33. Χίου Ε., (2014). Διπλωματική Εργασία: «Φυσικοχημική Συμπεριφορά Γηγενούς Χρωμίου στο Γεωπεριβάλλον», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. 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>
2. Health Protection Agency, Chromium: Toxicological Overview, (2007). http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb_C/1194947362170
3. IPCS (International Programme on Chemical Safety), ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>
4. INCHEM (International Programme on Chemical Safety) (1988). "Environmental Health Criteria 61: Chromium"
5. Lovley Derek R., Water Resources Division, United States Geological Survey Reston, Virginia 22092, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC201373/>
6. National Technical University of Athens, Χρώμιο, Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά, 467-470 <http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>
7. NIOSH (Safety and Health Topic: "Hexavalent Chromium" <http://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/>
8. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Chromium Cr(III) <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/chromium3/recognition.html>
9. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Hexavalent Chromium, <http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>
10. 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
11. U.S. Environmental Protection Agency, Chromium (VI), (1998). <http://www.epa.gov/iris/subst/0144.htm>
12. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, (2007). Η Χημική Ένωση του Μήνα, Τμήμα Χημείας, http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
13. Ένωση Ελλήνων Χημικών (ΕΕΧ), (2007). Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας, Θέσεις για την Επικινδυνότητα Παρουσίας Cr (VI) στα Υπόγεια Νερά, <http://asopossos.files.wordpress.com/2007/12/enosiellinonximikon-chromiuminfo27112007.pdf>

14. Τμήμα Γεωλογίας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών
http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/chrom.pdf
15. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής >Γραφείο Τύπου> Δελτίο Τύπου> ΘΕΜΑ: Κύρια Συμπεράσματα της Συνδιάσκεψης για το εξασθενές χρώμιο στο νερό (7/2/2011).
<http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=362&sni%5B524%5D=806&language=el-GR>
16. <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cr.html>
17. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>
18. <http://www.servitoros.gr/education/view.php/68/1140/>
19. <http://webelements.com>
20. http://www2.unitar.org/cwm/publications/cbl/prtr/pdf/cat3/eper_gr.pdf
21. <http://images-of-elements.com/chromium.php>
22. <http://library.certh.gr/libfiles/PDF/EU-EKETA-1606-H-ODHGIA-96-61-EC-PP-164-Y-2001.pdf>
23. <http://www.sciencephoto.com/media/460725/enlarge>
24. <http://www.ekk.aua.gr/seminar/seminar11.pdf>
25. <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cr.html>
26. <http://oikopress.gr/index.php/sustainable-growth/103-a>
27. <http://chemwiki.ucdavis.edu>
28. <http://messapiagaia.blogspot.gr/2009/11/blog-post.html>
29. <http://www.webelements.com/chromium/isotopes.html>
30. <https://en.wikipedia.org/wiki/Plagioclase>
31. <http://svahtraders.com/iron-ore-products/chromite-ore/>
32. <http://www.flickr.com/photos/unforth/3302861885/in/photostream/lightbox/>
33. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%81%CE%BF%CE%BA%CE%BF%CE%90%CF%84%CE%B7%CF%82>
34. <http://www.davesrockshop.com/oldsite/minerals2.htm>
35. <http://www.sciencephoto.com/media/460725/view>
36. <http://messapiagaia.blogspot.gr/2009/11/blog-post.html>
37. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/structurefly.cgi?cid=107815&width=700&height=700>
38. <http://www.monumenta.org/article.php?IssueID=3&lang=gr&CategoryID=3&ArticleID=150>
39. <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html#ref7>
40. <http://www.food-info.net/gr/min/chromium.htm>
41. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%81%CE%BF%CE%BA%CE%BF%CE%90%CF%84%CE%B7%CF%82>
42. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%99%CF%83%CF%8C%CF%84%CE%BF%CF%80%CE%BF>
43. <http://www.lenntech.com/fenton-reaction.htm>
44. http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/02files_e.html
45. <http://ods.od.nih.gov/factsheets/ChromiumHealthProfessional/>
46. <http://www.webelements.com/chromium/isotopes.html>
47. https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/2/o7501pis.pdf

ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ – ΟΔΗΓΙΕΣ

1. ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L330, 32-54, 5/12/98
2. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 18ης Δεκεμβρίου 2006 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) και για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων καθώς και για την τροποποίηση της οδηγίας
3. 1999/45/ΕΚ και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 793/93 του Συμβουλίου και του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1488/94 της Επιτροπής καθώς και της οδηγίας 76/769/ΕΟΚ του Συμβουλίου και των οδηγιών της Επιτροπής 91/155/ΕΟΚ, 93/67/ΕΟΚ, 93/105/ΕΚ και 2000/21/ΕΚ, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L 396, 1-853, 30/12/2006.
4. OSHA, Health Effects of Hexavalent Chromium. <http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>
5. Hazmat-Alternatives.com.
6. http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US-OSHA_Cr6PEL.php
7. ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ End of Life Vehicles Οδηγία 2000/53/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 18ης Σεπτεμβρίου 2000, για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L269, 34-43, 21/10/2000.
8. ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L37, 19-23, 13/2/2003.
9. ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L330, 32-54, 5/12/98
10. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EL:PDF>
11. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001 (PDF αρχείο 283 KB).
12. Κοινή Υπουργική Απόφαση ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103: Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α' 15). Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 1866, σελ. 25329, 12/12/2003.
13. Οδηγία 76/464/ΕΟΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 4ης Μαΐου 1976 περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινοτήτας, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων N129/23, 139-144, 18/5/1976.

- <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:01:31976L0464:EL:PDF>
14. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 20488/19/5/2010: Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 749, σελ. 9409, 31/5/2010. http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/749b_10.1275556743250.pdf
 15. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 145116/02-02-2011: Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επανααχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις, Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 354, σελ. 5229, 8/3/2011.
 16. http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/749b_10.1275556743250.pdf