ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ – ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ Β: ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

Κιόρραϊ Ρενίσα

Επιβλέπων: Καθηγητής Δ. Μαμάης

Αθήνα, Ιούνιος 2019

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ – ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ Β: ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

Κιόρραϊ Ρενίσα

Επιβλέπων: Καθηγητής Δ. Μαμάης

Αθήνα, Ιούνιος 2019

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

Copyright © Κιόρραϊ Ρενίσα, 2019.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσεως, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα κ. Δανιήλ Μαμάη, Καθηγητή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την αμέριστη βοήθεια και υποστήριξή του, καθώς και για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά την Υποψήφια Διδάκτορα Ανδριανή Γαλάνη, για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε στο πειραματικό μέρος της εργασίας καθώς και για τη διαρκή ενασχόλησή και προθυμία της να επιλύσει οποιαδήποτε απορίας κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Θα ήθελα ακόμη, να ευχαριστήσω τον κ. Νίκο Κουρή για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, τόσο σε γνωστικό όσο και σε εργαστηριακό επίπεδο. Ευχαριστώ επίσης, την κ. Μαριάννα Γιολδάση, για την καθοδήγησή της στους χώρους του εργαστηρίου και τη βοήθειά της σχετικά με τις μεθόδους ανάλυσης.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, που με στήριξε και με βοήθησε με κάθε δυνατό τρόπο.

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, έχει ως βασικό στόχο την αντιμετώπιση της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από εξασθενές χρώμιο, μέσω της βιολογικών και φυσικοχημικών διεργασιών. Τα υπόγεια νερά, αποτελούν αποθέματα γλυκού νερού, τα οποία βρίσκονται μέσα σε γεωλογικούς σχηματισμούς στο υπέδαφος. Λόγω της αυξημένης ανθρώπινης δραστηριότητας, μέσω της χρήσης χημικών προϊόντων και της παραγωγής αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, τα νερά αυτά, απειλούνται από επικίνδυνους ρύπους, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα και πιο συγκεκριμένα το εξασθενές χρώμιο, το οποίο αποτελεί ιδιαίτερα ευδιάλυτο και τοξικό ρύπο.

Με σκοπό την διερεύνηση μεθόδων αποκατάστασης των υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων από εξασθενές χρώμιο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εδαφικών στηλών, προσομοιώνοντας τις συνθήκες ροής σε έναν υπόγειο υδροφορέα. Αναλυτικότερα, το σύστημα που εφαρμόστηκε, αποτελούνταν από δύο εδαφικές στήλες και δύο δοχεία τροφοδοσίας με εξασθενές χρώμιο. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις (4) πειραματικοί κύκλοι.

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν σε κάθε πειραματικό κύκλο, για τον έλεγχο του συστήματος ήταν το εξασθενές και ολικό χρώμιο, το νιτρώδες και νιτρικό άζωτο (NO_2-N, NO_3-N), τα θειούχα και θειικά ιόντα (S^{-2}, SO_4^{2-}), το ολικό και διαλυτό COD και τα πτητικά οξέα (VFAs). Επιπλέον, γινόταν συχνές μετρήσεις για το διαλυμένο οξυγόνο (DO), το δυναμικό οξειδοαναγωγής (REDOX), το pH και την αγωγιμότητα (EC).

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκε control πείραμα, το οποίο διεξήχθη ανακυκλοφορώντας διάλυμα εξασθενούς χρωμίου από τη στήλη χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού ή χημικού μέσου, με σκοπό να διερευνηθεί η φυσική ικανότητα του εδάφους να απομακρύνει Cr(VI). Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου των στηλών, μέσω της προσθήκης οργανικής τροφής (μείγμα μελάσας και EVO). Στη συνέχεια, στον τρίτο πειραματικό κύκλο εξετάστηκε η ικανότητα των στηλών να ανάγουν

χημικά το Cr(VI), μέσω της προσθήκης επταένυδρου θειικού σιδήρου ($FeSO_4*7H_2O$) και τέλος, στον τέταρτο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκε προσθήκη οργανικής τροφής (μελάσα και EVO) και επταένυδρου θειικού σιδήρου, με σκοπό την εκτίμηση της συζευγμένης αβιοτικής και βιοτικής αναγωγής εξασθενούς χρωμίου. Το ρυπασμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από νερό γεώτρησης (διηθημένο) και διάλυμα εξασθενούς χρωμίου, αρχικής συγκέντρωσης 1-2 mg/L. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαπερατότητας του εδάφους, καθώς και δοκιμές ιχνηθέτησης (tracer test) με σκοπό τον υπολογισμό της υδραυλικής αγωγιμότητας του εδάφους σε κάθε πειραματικό κύκλο και την εξέταση των συνθηκών ροής, αντίστοιχα.

Με βάση τα παραπάνω πειράματα, αποδείχθηκε ότι, χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου, η φυσική ικανότητα του εδάφους να απομακρύνει εξασθενές χρώμιο, είναι περιορισμένη. Αντιθέτως, κατά τον Β πειραματικό κύκλο, μέσω της προσθήκης οργανικού δότη ηλεκτρονίων (μείγμα μελάσας, EVO), επιτεύχθηκε βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, είτε μέσω διεργασιών αναγωγής είτε μέσω βιοπροσρόφησης. Η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) από τους δύο βιοαντιδραστήρες, διήρκησε συνολικά, περίπου 3,5 μήνες, με έξι επιμέρους κύκλους τροφοδοσίας με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου, αρχικής συγκέντρωσης 1 mg/L στην πρώτη στήλη και δύο επιμέρους κύκλους τροφοδοσίας, στη δεύτερη στήλη. Κατά τον τρίτο πειραματικό κύκλο, όπου πραγματοποιήθηκε τροφοδοσία με διάλυμα δισθενούς σιδήρου, ως αναγωγικό μέσο, επιτεύχθηκε απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, είτε μέσω διεργασιών χημικής αναγωγής, είτε μέσω προσρόφησης είτε και μέσω της συν- κατακρήμνισης. Παρόλα αυτά, η χρονική διάρκεια ζωής των διεργασιών χημικής αναγωγής, ήταν αρκετά περιορισμένη (35 ημέρες περίπου) εξαιτίας πιθανότατα της γρήγορης παθητικοποίησης του 50% του δισθενούς σιδήρου, λόγω της οξείδωσης του σε τρισθενή μορφή καθώς και της κατακρήμνισής του με τη μορφή οξειδίων- υδροξειδίων. Τέλος, κατά τον τέταρτο πειραματικό κύκλο, μέσω της προσθήκης οργανικού και ανόργανου δότη ηλεκτρονίων (μείγμα μελάσας και EVO, Fe(II)), επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη συγκράτηση του Fe(II), καλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση Cr(VI) και αυξημένη μακροβιότητα του συστήματος της εδαφικής στήλης.

Αναλυτικότερα, σε αυτή την περίπτωση, μέσω των διεργασιών συζευγμένης αβιοτικής και βιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI), οι οποίες διήρκησαν περίπου 5,5 μήνες, η συνολική ποσότητα Cr(VI) που απομακρύνθηκε ήταν 13% μεγαλύτερη από το άθροισμα της βιολογικής (Β πειραματικός κύκλος) και της χημικής αναγωγής (Γ πειραματικός κύκλος) Cr(VI).

Επιπρόσθετα, όσον αφορά τις δοκιμές διαπερατότητας, προέκυψε ότι η υδραυλική αγωγιμότητα της πρώτης στήλης, μειώθηκε από την έναρξη των πειραμάτων έως τη διακοπή της λειτουργίας της, λόγω των αναγωγικών μέσων που προστέθηκαν (λιπαρά οξέα και δισθενής σίδηρος), της ανάπτυξης των μικροοργανισμών, καθώς και λόγω της συγκράτησης του αναγώμενου τρισθενούς χρωμίου από τους πόρους του εδάφους. Αντιθέτως, στη στήλη 2, η υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους, παρουσίασε μικρή αύξηση, γεγονός που σε συνδυασμό με τις δοκιμές ιχνηθέτησης, οδήγησε στο συμπέρασμα της πιθανής δημιουργίας διόδων διευκόλυνσης της ροής. Με αυτό τον τρόπο, δικαιολογήθηκε και η μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, από τη δεύτερη στήλη.

Abstract

The main objective of this master thesis was the treatment of groundwater contamination by hexavalent chromium through biological and physicochemical methods. Groundwater, is fresh water found through pore spaces in rock formations, in the subsoil. Nowadays, groundwater is threatened, due to increasing use of both chemicals and urban and industrial pollutants. A group of hazardous pollutants are heavy metals, particularly hexavalent chromium, which is a highly soluble and toxic metal.

In order to eliminate groundwater pollution caused by Cr(VI), through bioremediation, soil column experiments have been conducted, stimulating groundwater flow conditions. Two soil columns and two Cr(VI) fed tanks, have been set and overall, 4 experimental phases took place.

In all experimental phases, samples were collected frequently from inlet and outlet of the columns and where analyzed for pH, ORP, DO, EC, total and hexavalent chromium, total and soluble COD, VFAs, nitrate, nitrite, sulfate, sulfide and ferrous iron Fe(II).

At the first phase, column experiments used as a control, have been conducted with Cr(VI) contaminated groundwater recirculation, for two weeks, without addition of any reducing agent, in order to evaluate the natural soil capacity to remove Cr(VI). In order to evaluate biologically induced Cr(VI) removal, an aqueous solution including molasses and emulsified vegetable oil (EVO) have been added in both columns. Afterwards, at the third experimental phase, column 2 was supplied with a ferrous iron solution ($FeSO_4*7H_2O$), in order to evaluate chemical Cr(VI) removal of ferrous iron. Lastly, column experiments have been conducted in order to evaluate the coupled biological and chemical Cr(VI) removal. At this phase, aqueous solution containing molasses, EVO and ferrous iron, was recirculated through the column. Additionally, soil permeability tests have been carried out among the abovementioned experimental phases, as to determine the coefficient of permeability in each soil column. Also, tracer tests have been conducted, in order to

examine flow conditions of the second column, due to the fact of reduced Cr(VI) removal capacity.

According to the results, the soil, without any chemicals or organic load added, exhibited a limited removal capacity. On the other side, when organic load was added, biological removal of hexavalent chromium was achieved, either through reduction or bioassorption processes. The Cr(VI) removal capacity of the two bioreactors, lasted for a total of 3.5 months, including six individual feed cycles with hexavalent chromium solution, with an initial concentration of 1 mg / L and two feed cycles for the second column, respectively. In the third experimental phase, when ferrous sulfate added, Cr(VI) removal from groundwater was achieved, by mechanisms such as, reduction, adsorption and co- precipitation. The efficiency of the chemical removal was limited because 50% of Fe(II) added was passivated decreasing the overall performance and longevity of the process. At the last phase, the coupled abiotic and biotic processes induced by Fe(II), EVO and molasses addition, lead to a more effective iron consumption in the Fe (II)-H_2O system resulting in an enhancement of iron utilization, Cr(VI) removal performance and column longevity. Especially, these column experiments lasted for approximately 5.5 months and the rate of hexavalent chromium removal obtained, was 13% larger than the rates obtained both at biological and chemical processes.

According to the soil permeability tests, hydraulic conductivity of column 1, significantly decreased during the 6 month operation, due to the reducing agents added, biomass growth and as well as, trivalent chromium precipitation between soil's pores. Contrary to the above results, hydraulic conductivity of column 2, slightly increased during the 4 experimental phases, which indicates the formation of preferrential flow paths, that didn't allow the contaminated groundwater to come in contact with all of the column's soil. That was also observed, during the tracer test and justifies the limited Cr(VI) removal capacity of column 2.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη v

Abstract viii

Κατάλογος σχημάτων xiii

Κατάλογος Πινάκων xv

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ 4

2.1 Εισαγωγή 4

2.2 Χρώμιο 4

2.2.1 Προέλευση χρωμίου 8

2.2.2 Το χρώμιο στο περιβάλλον 9

2.2.3 Χρήσεις χρωμίου και χρωμικών ενώσεων 12

2.2.4 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία 15

2.2.5 Νομοθετικό πλαίσιο 19

2.3 Μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων 26

2.3.1 Χημικές- Φυσικοχημικές μέθοδοι 27

2.3.2 Βιολογικές μέθοδοι 33

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ 40

3.1 Υλικά δειγματοληψίας και Προετοιμασία υλικών 40

3.2 Διαλύματα τροφοδοσίας 41

3.2.1 Διάλυμα τροφοδοσίας εξασθενούς χρωμίου 41

3.2.2 Διαλύματα τροφοδοσίας οργανικού φορτίου 41

3.2.3 Διάλυμα δισθενούς σιδήρου 43

3.3 Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων 43

3.3.1 Πειραματικός κύκλος A- Control 47

3.3.2 Πειραματικός κύκλος Β- Προσθήκη οργανικού φορτίου 47

3.3.3 Πειραματικός κύκλος Γ - Προσθήκη επταένυδρου θειικού σιδήρου ...47

3.3.4 Πειραματικός κύκλος Δ -Προσθήκη οργανικού οργανικού φορτίου και επταένυδρου θειικού σιδήρου 48

3.3.5 Δοκιμή διαπερατότητας εδάφους.....49

3.3.6 Δοκιμή ιχνηθέτησης (Tracer test).....51

3.4 Μέθοδοι Ανάλυσης.....52

3.4.1 Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου Cr(VI).....53

3.4.2 Προσδιορισμός ολικού χρωμίου 55

3.4.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) 55

3.4.4 Προσδιορισμός DO, ORP, pH και EC.....56

3.4.5 Προσδιορισμός Νιτρικού (NO3-N) και Νιτρώδους (NO2-N) αζώτου....56

3.4.6 Προσδιορισμός θειούχων (S2-) και θειικών ιόντων (SO42-).....57

3.4.7 Προσδιορισμός δισθενούς σιδήρου (Fe2+) 58

3.4.8 Προσδιορισμός χλωριόντων (Cl) 59

3.4.9 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids; VFAs) 59

4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 61

4.1 Αποτελέσματα Α πειραματικού κύκλου - Control πειραμάτων, για τον έλεγχο φυσικής απομάκρυνσης Cr(VI) από το έδαφος 62

4.2 Αποτελέσματα Β πειραματικού κύκλου- Προσθήκη οργανικής τροφής (μίγμα μελάσσας και EVO), για τον έλεγχο βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI).....64

4.3 Αποτελέσματα Γ κύκλου πειραμάτων- Προσθήκη επταένυδρου θειικού σιδήρου 71

4.4 Αποτελέσματα 4ου κύκλου πειραμάτων- Προσθήκη οργανικού φορτίου και επταένυδρου θειικού σιδήρου (διερεύνηση βιοτικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI)) 76

4.5 Σύγκριση φυσικοχημικών παραμέτρων πειραματικών κύκλων.....81

4.6 Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας 89

4.7 Αποτελέσματα δοκιμής ιχνηθέτησης (tracer test) 92

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 95

5.1 Συμπεράσματα πειραματικών κύκλων απομάκρυνσης Cr(VI) 95

5.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα 97

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 99

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 2.1: Διάγραμμα Frost για τις μορφές χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής (Shriver et al., 1994) 6

Σχήμα 2.2: Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) 10-6 M και σε εύρος pH 1-14 (Kotaś J. and Stasicka Z., 2000) 8

Σχήμα 2.3: Μηχανισμοί αναγωγής Cr(VI) από τους μικροοργανισμούς υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (Wang and Shen, 1995) 39

Σχήμα 3.1: Πρότυπο διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 200 mg/L (χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα) 41

Σχήμα 3.2: Εργαστηριακή διάταξη στήλης: (1) Στήλη πληρωμένη με εδαφικό υλικό, (2) Δοχείο διαλύματος Cr(VI), (3) Περισταλτική αντλία, (4) Είσοδος στήλης, (5) Έξοδος στήλης, (6) Αέριο άζωτο 44

Σχήμα 3.3: Εργαστηριακή διάταξη στηλών 45

Σχήμα 3.4: Διαλύματα τροφοδοσίας οργανικού άνθρακα και επταένυδρου θειικού σιδήρου 48

Σχήμα 3.5: Πειραματική διάταξη δοκιμής διαπερατότητας 50

Σχήμα 3.6: Πειραματική διάταξη δοκιμής διαπερατότητας 51

Σχήμα 3.7: Πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Cr(VI) για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης 54

Σχήμα 3.8: Καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεων Cr(VI) συναρτήσει των τιμών απορρόφησης 54

Σχήμα 3.9: Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση ολικού χρωμίου (Cr) 55

Σχήμα 3.10: Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Αριστερά βρίσκονται τα αντιδραστήρια με εύρος συγκεντρώσεων 15-150 mg/L O_2 και δεξιά αυτά με εύρος 150-1000 mg/L O_2 56

Σχήμα 3.11: Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του νιτρικού αζώτου (NO_3^--N) 57

Σχήμα 3.12: Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του δισθενούς σιδήρου (Fe(II)) 58

Σχήμα 3.13: Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση των χλωριόντων (Cl^-) 59

Σχήμα 4.1: Συγκεντρώσεις Cr(VI) στην είσοδο και έξοδο της στήλης 2 κατά τη διάρκεια του Α πειραματικού κύκλου (control πειράματα) 63
Σχήμα 4.2: Αποτελέσματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI) στήλης 1 66
Σχήμα 4.3: Υπολογισμός των σταθερών απομάκρυνσης k_1 για τη βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) για τα πειράματα της στήλης 1 68
Σχήμα 4.4: Αποτελέσματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI) στήλης 2 70
Σχήμα 4.5: Υπολογισμός των σταθερών απομάκρυνσης k_1 για τη βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) για τα πειράματα της στήλης 2 71
Σχήμα 4.6: Αποτελέσματα χημικής απομάκρυνσης Cr(VI) από τη στήλη 2 με την προσθήκη δισθενούς σιδήρου 73
Σχήμα 4.7: Προσδιορισμός σταθερών k_1 κινητικής πρώτης τάξης για τη χημική αναγωγή Cr(VI), για τον Γ πειραματικό κύκλο..... 75
Σχήμα 4.8: Αποτελέσματα συνδυασμένης βιολογικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI) από τη στήλη 1..... 80
Σχήμα 4.9: Αποτελέσματα σταθερών κινητικής πρώτης τάξης k_1, για τη συνδυασμένη αβιοτική και βιοτική απομάκρυνση του Cr(VI)..... 80
Σχήμα 4.10: Διακύμανση της αγωγιμότητας στην εκροή της στήλης 2, συναρτήσει του χρόνου 93
Σχήμα 4.11: Διακύμανση της συγκέντρωσης των χλωριόντων (Cl^-), στην εκροή της στήλης 2: (α) όπως μετρήθηκε πειραματικά, (β) όπως προέκυψε με βάση το μοντέλο CTFIX και την εξίσωση (1), (γ) για συντελεστή διασποράς ίσο με D=0..... 94

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Τα επίπεδα χρωμίου στα ποτά και στα τρόφιμα 11
Πίνακας 2.2: Συνιστώμενη ημερήσια δόση πρόσληψης χρωμίου (US National Academy of Science, 1989) 11
Πίνακας 2.3: Χρήσεις χρωμίου ανάλογα με την οξειδωτική τους κατάσταση(Saha et al.,2011) 15
Πίνακας 2.4: Όρια δόσης αναφοράς για την έκθεση σε Cr(VI) (U.S. EPA, 1989).....19
Πίνακας 2.5: Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος για το χρώμιο στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα 21
Πίνακας 2.6: Οριακών τιμές προτύπων αποβολής του χρωμίου ανάλογα με τον αποδέκτη σε βιομηχανικά απόβλητα.....22
Πίνακας 2.7: Νόμοι, οδηγίες, κανονισμοί και υπουργικές αποφάσεις σχετικά με το χρώμιο.....22
Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά στηλών 45
Πίνακας 4.1: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων του Α πειραματικού κύκλου 63
Πίνακας 4.2: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της στήλης 1 κατά τη διάρκεια πειραμάτων προσθήκης οργανικού φορτίου 66
Πίνακας 4.3: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της στήλης 2 κατά τη διάρκεια πειραμάτων με προσθήκη οργανικού φορτίου 67
Πίνακας 4.4: Μέσες τιμές ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI), κατά τον Β πειραματικό κύκλο, με προσθήκη οργανικού φορτίου, για τη στήλη 1 69
Πίνακας 4.5: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων δειγμάτων εισόδου και εξόδου της στήλης 2, κατά τον πειραματικό κύκλο προσθήκης Fe(II).....72
Πίνακας 4.6: Μέσες τιμές απόδοσης χημικής απομάκρυνσης Cr(VI) κατά τον πειραματικό κύκλο Γ.....75
Πίνακας 4.7: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων των δειγμάτων εισόδου και εξόδου της στήλης 1, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων τροφοδοσίας με οργανικό φορτίο και δισθενή σίδηρο 78

Πίνακας 4.8: Μέσες τιμές απόδοσης της απομάκρυνσης Cr(VI), κατά τον Δ πειραματικό κύκλο της στήλης 1, με την ταυτόχρονη τροφοδοσία δισθενούς σιδήρου και οργανικού φορτίου 80
Πίνακας 4.9: Μάζα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε σε κάθε κύκλο 82
Πίνακας 4.10: Διακύμανση pH σε κάθε πειραματικό κύκλο 84
Πίνακας 4.11: Διακύμανση αγωγιμότητας σε κάθε πειραματικό κύκλο..... 85
Πίνακας 4.12: Διακύμανση ολικού, διαλυτού COD και VFAs σε κάθε πειραματικό κύκλο 86
Πίνακας 4.13: Διακύμανση νιτρώδους και νιτρικού αζώτου σε κάθε πειραματικό κύκλο 88
Πίνακας 4.14: Διακύμανση θειούχων και θειικών ιόντων σε κάθε πειραματικό κύκλο 89
Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας των στήλης 1 90
Πίνακας 4.16: Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας της στήλης 2 91
Πίνακας 4.17: Τιμές αρχικής ταχύτητας ροής του διαλύματος NaCl και τιμές ταχύτητας ροής και ισοδύναμου συντελεστή διάχυσης, ύστερα από προσαρμογή, με βάση το μοντέλο CTFIX, STANMOD 94

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υπόγεια ύδατα αντιπροσωπεύουν περίπου το 30% του γλυκού νερού του πλανήτη μας. Είναι ένας άμεσα αξιοποιήσιμος υδατικός πόρος, καθώς χαρακτηρίζονται συνήθως από καλής ποιότητας νερά, λόγω της φυσικής τους διήθησης από εδαφικά στρώματα. Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες, τα νερά αυτά απειλούνται από ανθρωπογενείς ρύπους, αστικής, γεωργικής και βιομηχανικής προέλευσης. Μια σημαντική κατηγορία ρυπαντών των υπόγειων υδάτων που οφείλονται στην μεταλλουργική βιομηχανία είναι τα βαρέα μέταλλα, τα οποία δεν βιοαποδομούνται. Στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων ανήκει και το χρώμιο, το οποίο αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Το χρώμιο συναντάται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, με τις σταθερότερες να είναι το τρισθενές (Cr(III)) και το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)). Παρόλο που το τρισθενές χρώμιο, σε μικρές συγκεντρώσεις, θεωρείται απαραίτητο συστατικό για τον έλεγχο του μεταβολισμού της γλυκόζης, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών στα θηλαστικά (Anderson, 1989), το εξασθενές χρώμιο, έχει χαρακτηριστεί ως ρυπαντής προτεραιότητας, ο οποίος θεωρείται ιδιαίτερα τοξικός, καρκινογόνος και μεταλλαξιογόνος (USEPA, 1989). Οι κύριες δραστηριότητες που οδηγούν στην απελευθέρωση του Cr(VI) στο περιβάλλον είναι, η μεταλλουργία, η βιομηχανία κατασκευής πυρίμαχων, οι χρωστικές ουσίες, η βυρσοδεψία, κ.ά (Saha, 2011). Η υψηλή διαλυτότητα του ρύπου και η κινητικότητά του, αποτελούν τις βασικές αιτίες της κυκλοφορίας του τόσο στα υδάτινα, όσο και τα εδαφικά και αέρια συστήματα. Για την αποκατάσταση των χώρων που έχουν ρυπανθεί με εξασθενές χρώμιο, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, οι οποίες χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις φυσικοχημικές και τις βιολογικές μεθόδους (βιοαποκατάσταση). Η βιοαποκατάσταση, αποτελεί μια ανερχόμενη κατηγορία στον τομέα της αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων, καθώς έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό λειτουργικό κόστος, είναι φιλική προς το περιβάλλον, δε δημιουργεί επικίνδυνα παραπροϊόντα και δίνει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της ρυπασμένης περιοχής μετά την αποκατάστασή της (Sinha et al., 2009).

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται τόσο η βιολογική, όσο και η φυσικοχημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο λιγότερο επικίνδυνο τρισθενές, με πειράματα εδαφικών στηλών, που προσομοιώνουν την κίνηση σε έναν φυσικό υπόγειο υδροφορέα. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις (4) πειραματικοί κύκλοι. Στον πρώτο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η φυσική ικανότητα του εδάφους και των μικροοργανισμών να ανάγουν το Cr(VI) χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου, όπως θα συνέβαινε και σε έναν υδροφορέα. Κατά τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, μέσω βιολογικών διεργασιών (αναγωγή ή βιοπροσρόφηση). Για την υλοποίηση αυτού του πειράματος, προηγήθηκε προσθήκη οργανικής τροφής, σε μορφή μείγματος μελάσας και EVO. Ακολούθησε η τρίτη φάση πειραμάτων, στην οποία εξετάστηκε η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, μέσω της προσθήκης επταένυδρου θειικού σιδήρου, ως αναγωγικό μέσο. Στον τέταρτο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η συζευγμένη δράση αβιοτικών και βιοτικών διεργασιών, μέσω της ταυτόχρονης προσθήκης μείγματος μελάσας και EVO, καθώς και διάλυματος επταένυδρου θειικού σιδήρου. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπολογισμού του συντελεστή διαπερατότητας του εδάφους, καθώς και δοκιμές ιχνηθέτησης (tracer test), με σκοπό τον υπολογισμό της υδραυλικής αγωγιμότητας του εδάφους σε κάθε πειραματικό κύκλο και την εξέταση των συνθηκών ροής, αντίστοιχα.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελείται από 6 κεφάλαια. Αναλυτικότερα:

- Το 1^{ο} Κεφάλαιο, αποτελεί την εισαγωγή στο θέμα της μεταπτυχιακής εργασίας και τον σκοπό για τον οποίο αυτή πραγματοποιήθηκε.
- Στο 2^{ο} Κεφάλαιο, παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της παρούσας εργασίας. Αρχικά, περιγράφεται η έννοια του υπόγειου νερού και η ρύπανση που έχει υποστεί, από βαρέα μέταλλα, όπως είναι και το χρώμιο, λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας,. Αναλύονται στη συνέχεια, οι μορφές εμφάνισης του χρωμίου στα διάφορα περιβάλλοντα (υδατικά, εδαφικά και ατμοσφαιρικά), οι βασικές χρήσεις του, οι επιπτώσεις που προκαλεί στην ανθρώπινη υγεία ,καθώς και τα νομοθετικά όρια για την προστασία της δημόσια υγείας. Τέλος, δίνεται έμφαση στις μεθόδους αποκατάστασης των ρυπασμένων υδάτων, καθώς και επεξεργασίας των βιομηχανικών λυμάτων. Περιγράφονται

εκτενέστερα, οι φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες εξετάζονται και πειραματικά στην παρούσα εργασία.

- Στο 3^{ο} Κεφάλαιο, παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία και τη λειτουργία του συστήματος των στηλών, καθώς και οι μέθοδοι αναλύσεων των φυσικοχημικών παραμέτρων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων.
- Στο 4^{ο} Κεφάλαιο, παρατίθονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους πειραματικούς κύκλους, που περιγράφηκαν στο 3^{ο} κεφάλαιο. Γίνεται επίσης σχολιασμός και σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών.
- Στο 5^{ο} Κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα βασικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν, από τα πειράματα που έλαβαν χώρα στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.
- Τέλος, στο 6^{ο} Κεφάλαιο, παρατίθεται η βιβλιογραφία (ξενόγλωσση και ελληνική), που χρησιμοποιήθηκε για την διεκπεραίωση της εργασίας.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Εισαγωγή

Το νερό πρόκειται για ένα βασικό αγαθό, απαραίτητο για τη διατήρηση και τη συνέχιση της ζωής στον πλανήτη. Ως υπόγειο νερό, ορίζεται το νερό που βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και αποθηκεύεται σε εδαφικούς και γεωλογικούς σχηματισμούς. Αποτελεί μια καλή πηγή υδροδότησης για τον άνθρωπο και χαρακτηρίζεται ως καλής ποιότητας νερό, λόγω του φυσικού φιλτραρίσματος που υφίσταται κατά τη διέλευσή του μέσω των εδαφικών στρωμάτων.

Ωστόσο, η ποιότητα των υπόγειων υδάτων απειλείται τις τελευταίες δεκαετίες εξαιτίας ρύπων ανθρωπογενούς προέλευσης, που σχετίζονται με τη χρήση χημικών στη γεωργία, τη βιομηχανία και τα αστικά λύματα. Στην κατηγορία αυτών των ρύπων, ανήκουν και τα βαρέα μέταλλα, τα οποία θεωρούνται αρκετά επικίνδυνα, καθώς δεν βιοδιασπώνται και συσσωρεύονται όταν εισέλθουν σε κάποιον οργανισμό. Στα βαρέα μέταλλα ανήκουν χημικά στοιχεία, όπως το χρώμιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο υδράργυρος, κ.ά. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, θα μελετηθεί εκτενέστερα το χρώμιο και θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τις εργαστηριακές δοκιμές απομάκρυνσής του από το νερό, μέσω βιολογικών και αβιοτικών μεθόδων.

2.2 Χρώμιο

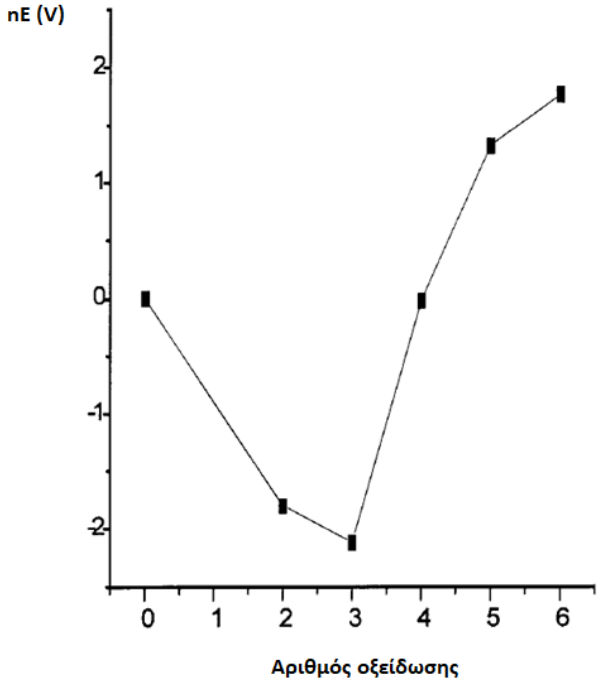
Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο που ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Έχει ατομικό αριθμό 24 και ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης του Περιοδικού Πίνακα, στην ομάδα 6B. Υπό κανονικές συνθήκες ($20^{o}C$-$25^{o}C$), είναι ένα σκληρό, σκούρο γκρι και γυαλιστερό μέταλλο, με υψηλό σημείο τήξης (Motzer et al., 2005). Χαρακτηρίζεται ως ένα σχετικά ενεργό μέταλλο, το οποίο δεν αντιδρά με το νερό, αντιδρά όμως με τα περισσότερα μέταλλα και το οξυγόνο, σχηματίζοντας

πολύχρωμες ενώσεις που καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, λόγω των οποίων έχει προέλθει και το όνομά του (από την ελληνική λέξη «χρώμα»).

Μπορεί να ανιχνευθεί σε διάφορες μορφές οξείδωσης (από-2 έως +6), οι οποίες προσδιορίζουν και τις ενώσεις που σχηματίζει. Το χρώμιο με αριθμούς οξείδωσης -2, -1, 0, +1 εμφανίζεται κυρίως σε συνθετικές οργανικές ενώσεις, ενώ οι πιο σταθερές μορφές είναι το τρισθενές (Cr(III)) και το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)). Οι δύο αυτές διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες, διαφέρουν τόσο ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και την κινητικότητά τους στο περιβάλλον, όσο και ως προς την τοξικότητά τους.

Τρισθενές χρώμιο (Cr(III))

Το τρισθενές χρώμιο είναι η πιο σταθερή μορφή χρωμίου, καθώς όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.1, η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Απαντάται στη φύση κυρίως με τη μορφή ορυκτού χρωμίτη ($Fe(Mg)Cr_2O_4$) και σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με διάφορα οξείδια-υδροξείδια. Οι βασικές ενώσεις που επικρατούν στα φυσικά συστήματα είναι $CrOH^{+2}$ και $Cr(OH)_3$ (Kotaś and Stasicka, 2000).



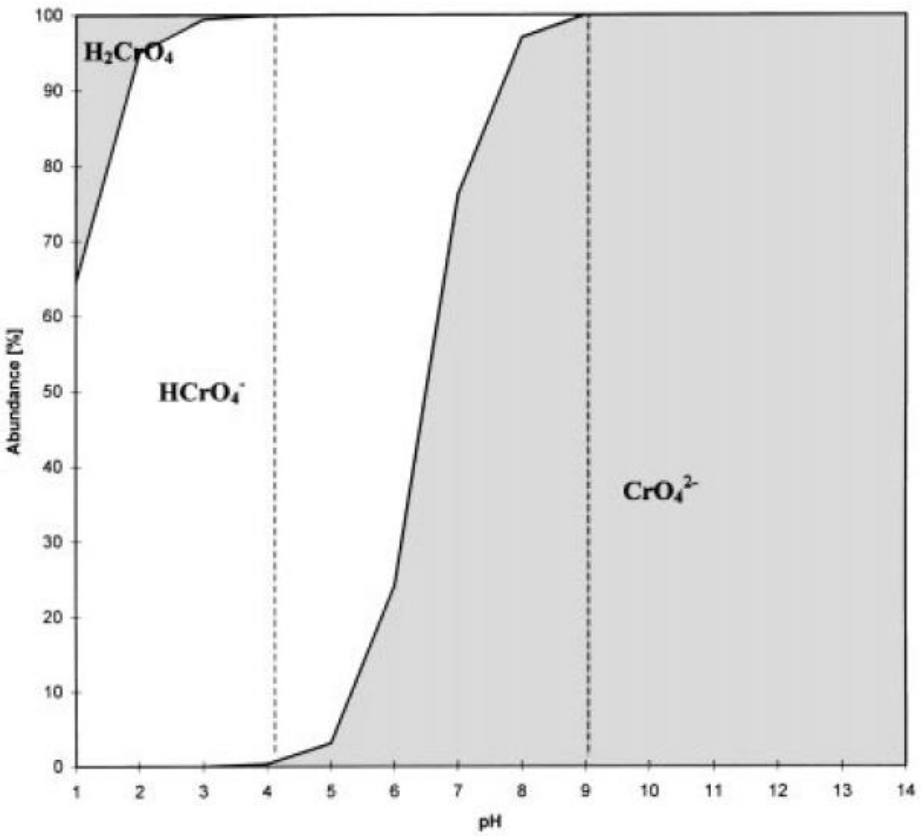
Σχήμα 2.1: Διάγραμμα Frost για τις μορφές χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής (Shriver et al., 1994)

Επιπλέον, το Cr(III) αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τη φυσιολογική λειτουργία των ζώντων οργανισμών. Στα θηλαστικά, θεωρείται υπεύθυνο για τον έλεγχο του μεταβολισμού της γλυκόζης, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών (Anderson, 1989). Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί ένα ενεργό συστατικό στο σύμπλοκο που ονομάζεται παράγοντας ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor) (Mertz, 1979) και έχει μεγάλη επίδραση στους μηχανισμούς ρύθμισης του σακχάρου στο αίμα, αφού συνεργάζεται με την ινσουλίνη, διευκολύνοντας έτσι την πρόσληψη της γλυκόζης από τα κύτταρα (Bielicka et. al, 2005). Σε αυξημένες όμως συγκεντρώσεις είναι πιθανό να περιορίσει τη λειτουργία αυτών των μεταβολικών ενζύμων και να αποβεί τοξική για τον ανθρώπινο οργανισμό. Συνεπώς, η υπολογισμένη και ασφαλής ημερήσια δόση του χρωμίου για τους ενήλικες, σύμφωνα με την US NAS (1989) είναι 50 έως 200 μg/day.

Εξασθενές χρώμιο (Cr(VI))

Η δεύτερη πιο σταθερή οξειδωτική κατάσταση, είναι το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) (Motzer and Engineers, 2004). Αποτελεί ευδιάλυτο ρύπο με αυξημένη κινητικότητα στο νερό, ισχυρά οξειδωτικό ,τοξικό, μεταλλαξιογενές σε πολλούς οργανισμούς και καρκινογενές για τον άνθρωπο (USEPA 1989). Δεν σχηματίζει αδιάλυτες ενώσεις, συνεπώς η καθίζησή του θεωρείται αδύνατη. Η προέλευση του οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, καθώς το εξασθενές χρώμιο που προέρχεται από φυσικές πηγές, οξειδώνεται ταχύτατα από την οργανική ύλη που επικρατεί στα φυσικό περιβάλλον (U.S. EPA 1984a).

Στα φυσικά υδατικά συστήματα, το εξασθενές χρώμιο κυριαρχεί με τη μορφή ενώσεων $Cr_2O_7^{-2}$, CrO_4^{-2}και $HCrO_4^-$ (Kotas and Stasicka, 2000). Η παρουσία και η κατανομή τους, επηρεάζεται από κάποιες βασικές παραμέτρους, όπως είναι το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP) των υδάτων, η συγκέντρωση του Cr(VI) στα ύδατα, η παρουσία οξειδωτικών ή αναγωγικών ενώσεων καθώς και από την κινητική των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (Jobby R. et al.,2018). Στο σχήμα 2.2, παρουσιάζεται η συχνότητα εμφάνισης των μορφών Cr(VI) στα υδάτινα συστήματα, ανάλογα με τις τιμές του pH.



Σχήμα 2.2: Συχνότητα εμφάνισης των μορφών Cr(VI) στα υδάτινα συστήματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) 10-6 M και σε εύρος pH 1-14 (Kotaś J. and Stasicka Z., 2000)

2.2.1 Προέλευση χρωμίου

Οι δυο βασικές αιτίες προέλευσης του χρωμίου είναι η φυσική και η ανθρωπογενής.

Α. Η φυσική προέλευση του χρωμίου οφείλεται στην αποσάθρωση βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων (κυρίως οφιολιθικών συμπλεγμάτων), από ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (ατμοσφαιρική συμπύκνωση, ξηρή απόθεση στην ατμόσφαιρα), καθώς και από έκπλυση χερσαίων συστημάτων (Kotas J., Stasicka Z., 2000).

Β. Η ανθρωπογενής προέλευση, με τοπικά αυξημένες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες οφείλονται σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επιμετάλλωσης, πυρίμαχων, βυρσοδεψίας και βαφών, σε διαρροές

εκχυλισμάτων από χώρους υγειονομικής ταφής, καθώς και σε απόβλητα άλλων χημικών βιομηχανιών (Nriagu, 1988).

2.2.2 Το χρώμιο στο περιβάλλον

Στο φυσικό περιβάλλον το χρώμιο εμφανίζεται κυρίως σε τρεις μορφές:

- Cr(0) στο μεταλλικό και φυσικό χρώμιο
- Cr(III) σε ενώσεις χρωμίου
- Cr(VI) σε χρωμικές (CrO_4^{2-}) και διχρωμικές ενώσεις ($Cr_2O_7^{2-}$)

Εξασθενές χρώμιο εμπεριέχεται σε μικρά ποσοστά στη σύσταση του φλοιού της γης, αλλά η κύρια μορφή εμφάνισής του στο περιβάλλον αποδίδεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Τόσο το εξασθενές, όσο και το τρισθενές χρώμιο αποτελούν, είναι μορφές του χρωμίου, παρούσες, σε όλα τα φυσικά συστήματα (ατμοσφαιρικά (Α), εδαφικά (Β) και υδατικά (Γ)) (Kotas and Stasicka, 2000).

Α) Ατμοσφαιρικό σύστημα

Η ανθρώπινη δραστηριότητα ευθύνεται για το 60-70% του χρωμίου που ανιχνεύεται στην ατμόσφαιρα. Το υπόλοιπο, είναι φυσικής προέλευσης, κυρίως από ηφαιστειακές εκρήξεις και αποσάθρωση και διάβρωση των πετρωμάτων (Kotas and Stasicka Z, 2000).

Β) Εδαφικά συστήματα

Στο έδαφος, το χρώμιο εμφανίζεται σε μικρές συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,02 έως 58 μmol/g και η κύρια πηγή προέλευσης του είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων. (Kotas and Stasicka, 2000). Αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης χρωμίου στο έδαφος υποδηλώνει την παρουσία ανθρώπινης δραστηριότητας.

Οι μορφές εμφάνισης του χρωμίου στο έδαφος, επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις τιμές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Στα περισσότερα εδάφη,

την κυρίαρχη μορφή χρωμίου αποτελεί το τρισθενές χρώμιο (Dhal et al.,2013), το οποίο εμφανίζεται είτε ως αδιάλυτη ένωση $Cr(OH)_3$ είτε ως Cr(III) προσροφημένο στα εδαφικά συστατικά.

Γ) Υδατικά συστήματα (θάλασσα, ποτάμια και υπόγεια ύδατα)

Το χρώμιο στα υδατικά συστήματα έχει κυρίως φυσική προέλευση και εντοπίζεται με τις δύο πιο σταθερές οξειδωτικές του μορφές, οι οποίες είναι το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο. Η προέλευση τους μπορεί να οφείλεται σε διεργασίες διάβρωσης πετρωμάτων, σε μεταφορά ιζημάτων μέσω π.χ. ποταμών, στην παρουσία διαλυτού οργανικού χρωμίου, καθώς και σε διεργασίες κατακρήμνισης (Langard, 1982). Επιπλέον, δεν αποκλείεται και η ανθρωπογενής προέλευση του, κυρίως μέσω των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων.

Η παρουσία και η αναλογία αυτών των δύο οξειδωτικών καταστάσεων εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, όπως χημική και φωτοχημική αλλαγή του δυναμικού οξειδοαναγωγής, καθίζηση και διαλυτοποίηση, καθώς και διεργασίες προσρόφησης/ εκρόφησης (Kotas and Stasicka, 2000).

Η κατανομή των ειδών χρωμίου στα υδατικά συστήματα επηρεάζεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Παρουσία και συγκέντρωση των ειδών χρωμίου
- Παρουσία και συγκέντρωση οξειδωτικών ή αναγωγικών μέσων
- pH και δυναμικό οξειδοαναγωγής (REDOX)

Στην υδατική φάση, το χρώμιο εμφανίζεται είτε ως διαλυτό ή ως αιωρούμενα στερεά προσροφημένα σε αργιλώδη υλικά, οργανικές ενώσεις ή οξείδια του σιδήρου. Οι βασικές διαλυτές μορφές του χρωμίου είναι το εξασθενές χρώμιο και κάποιες διαλυτές ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου (Dhal et al,2013). Η μέση συγκέντρωση του χρωμίου στα φρέσκα νερά (λίμνες και ποτάμια) είναι 1.0 μg/L, με διακύμανση από 0.1 έως 6.0 μg/L, ενώ η μέση συγκέντρωσή του στο θαλασσινό νερό είναι 0.3 μg/L, με διακύμανση από 0.2 έως 50 μg/L (Bowen, 1979).

Όσον αφορά τις τοπικά αυξημένες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες εντοπίζονται σε ρυπασμένες περιοχές, ιδίως σε ποτάμια συστήματα, αυτές οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως θα αναφερθούν και στο Κεφάλαιο 2.2.3.

Χρώμιο στα τρόφιμα

Το χρώμιο στα τρόφιμα συναντάται κυρίως στην τρισθενή του μορφή (IARC, 2012). Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι συγκεντρώσεις του χρωμίου (ως ολικό χρώμιο) στα τρόφιμα και τα ποτά.

Πίνακας 2.1: Τα επίπεδα χρωμίου στα ποτά και στα τρόφιμα

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

Πίνακας 2.2: Συνιστώμενη ημερήσια δόση πρόσληψης χρωμίου (US National Academy of Science, 1989)

Κατηγορία	**Ηλικία (χρόνια)**	**ESSADI, μg Cr/d**
Βρέφη	0 - 0,5	10 - 40

Παιδιά	0,5 – 1	20 – 60
	1 – 3	20 – 80
	4 – 6	30 - 120
	7 – 10	50 – 200
Παιδιά και έφηβοι	>11	50 – 200
Ενήλικες		50 - 200

Με βάση την US National Academy of Science και τον διατροφικό πίνακα (1989), η συνιστώμενη ημερήσια δόση πρόσληψης χρωμίου (ESSADI) ανάλογα με το ηλικιακό πλαίσιο του ανθρώπου, ορίζεται στον ακόλουθο πίνακα.

2.2.3 Χρήσεις χρωμίου και χρωμικών ενώσεων

Το χρώμιο, καθώς και οι διάφορες ενώσεις που σχηματίζει, βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία. Οι βασικές χρήσεις του συνοψίζονται, κατά 67% στη μεταλλουργία, 18% στα πυρίμαχα υλικά και στα χυτήρια και 15% στη χημική βιομηχανία (Saha et al., 2011). Στη συνέχεια, αναλύονται οι βασικότερες χρήσεις του χρωμίου:

Α) Μεταλλουργία

Η κύρια χρήση του χρωμίου είναι στη μεταλλουργία και πιο συγκεκριμένα στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Αναλυτικότερα, το χρώμιο χρησιμοποιείται στη σύνθεση διαφόρων κραμάτων, όπως τα σιδηρούχα κράματα, με σκοπό την δημιουργία ανοξείδωτου χάλυβα (κράμα σιδήρου-άνθρακα-χρωμίου). Κάνει πιο ανθεκτικές τις μεταλλικές επιφάνειες απέναντι στη φθορά από διάβρωση, την οξείδωση και τις υψηλές θερμοκρασίες και τους προσφέρει μεγάλη σκληρότητα (Xia et al., 2000). Οι ανοξείδωτοι χάλυβες χρησιμοποιούνται τόσο στη βιομηχανία και τον κατασκευαστικό τομέα, όσο και στα ανοξείδωτα μέρη ειδών υγιεινής. Επιπλέον

παράδειγμα της χρήσης του μεταλλικού σιδήρου, είναι ο χυτοσίδηρος, ο οποίος αποτελεί επίσης κράμα σιδήρου- άνθρακα και μπορεί να περιέχει Cr σε ποσοστό από 0.5 έως 30%, γεγονός που του προσδίδει ιδιότητες όπως είναι η σκληρότητα, καθώς και η αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση. Το χρώμιο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και σε μη σιδηρούχα κράματα, όπως είναι τα κράματα νικελίου, τιτανίου-χαλκού, κά (Bielicka A. et al., 2004).

Β) Πυρίμαχα

Μια ακόμα βασική χρήση του χρωμίου είναι σε βιομηχανίες κατασκευής πυρίμαχων. Πιο συγκεκριμένα, ο χρωμίτης ($FeCr_2O_4$) και το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3), λόγω της αντοχής τους σε υψηλές θερμοκρασίες και του υψηλού σημείου τήξης τους, χρησιμοποιούνται στην κατασκευή υψικαμίνων, τσιμεντοκαμίνων, καλουπιών για την παρασκευή τούβλων, αλλά και ως άμμος χυτηρίου. Το χρώμιο προσδίδει στα πυρίμαχα ιδιότητες, όπως αντοχή στην υψηλή θερμότητα και σταθερότητα του όγκου (Bielicka A. et al., 2004).

Γ) Χημική βιομηχανία

Χρωστικές ουσίες

Χημικές ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες και ως στερεωτικά για βαφές. Οι ενώσεις αυτές προσδίδουν μια ποικιλία χρωμάτων (κίτρινο, κόκκινο, πορτοκαλί, πράσινο) και ταυτόχρονα, αντοχή στη διάβρωση. Χρησιμοποιούνται σε διάφορες περιπτώσεις, όπως σε διαγραμμίσεις δρόμων για τον έλεγχο της κυκλοφορίας, σε υφάσματα για την ενίσχυση των χρωμάτων, σε κτίρια ή οχήματα με έντονα χρώματα (Jacobs and Testa, 2004), στην υαλοποιία, στα πλαστικά και στην κεραμική (Anger et al., 2000)

Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση

Χημικές ενώσεις του χρωμίου μπορούν, επίσης να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση μεταλλικών επιφανειών, τόσο για τη διακοσμητική επιχρωμίωση, όσο και για την επιχρωμίωση με σκοπό την αύξηση της αντοχής και της ανθεκτικότητας των επιφανειών αυτών (Jacobs and Testa, 2004).

Χαρακτηριστικά παραδείγματα επιχρωμίωσης, αποτελούν οι προφυλακτήρες αυτοκινήτων, εξαρτήματα ειδών υγιεινής, καθώς και εξαρτήματα μηχανημάτων (Saha et al., 2011).

Βυρσοδεψία

Άλατα του εξασθενούς χρωμίου (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου), χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βυρσοδεψία για την κατεργασία των δερμάτων (leather tanning). Τα άλατα αυτά, προσφέρουν ευκαμψία στο δέρμα και αντίσταση στο νερό (Ashby and Jones,1998). Η βασική τους χρήση, αφορά στη σταθεροποίηση της δομής του δέρματος μέσω της αντικατάστασης των πολυπεπτιδικών κλώνων κολλαγόνου του δέρματος με σύνθετα ιόντα χρωμίου (Covington, 1997).

Συντηρητικά ξύλου

Άλατα του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου για αποφυγή της φθοράς και της σήψης. Πιο συγκεκριμένα, ο χρωμιούχος αρσενικός χαλκός, θεωρείται το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο συντηρητικό ξύλου, κυρίως σε περιπτώσεις όπου η ξυλεία εκτίθεται σε υδατικά περιβάλλοντα. Τα χρωμικά άλατα του εξασθενούς χρωμίου δρουν ως χημικά στερεωτικά μέσα του χαλκού και του αρσενικού, τα οποία δρουν τελικά ως μυοκτόνα, βακτηριοκτόνα και εντομοκτόνα (Hingston, J. et al., 2001)

Πύργοι ψύξης

Χρωμιούχες ενώσεις χρησιμοποιούνται και σε συστήματα ανακυκλοφορίας νερού σε πύργους ψύξης, καθώς και ως αναστολείς διάβρωσης στους σωλήνες ψύξης στις εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Fendorf, 1995). Η αποφυγή της διάβρωσης των συστημάτων, καθώς και η αποφυγή ανάπτυξης λάσπης και αλγών, είναι τα βασικά πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι ενώσεις αυτές.

Άλλες χρήσεις

Ενώσεις του χρωμίου αντιδρούν με ζελατίνη και δημιουργούν μια υδρόφοβη γέλη, η οποία χρησιμοποιείται στην επεξεργασία χαρτιού και ενδυμάτων, στην προετοιμασία εδαφών και στην στερεοποίηση των επιφανειών των δρόμων. Η γέλη

αυτή προσφέρει στις επιφάνειες υδατοστεγανότητα, ανθεκτικότητα και απωθεί τα λίπη (Jacobs and Testa, 2004).

Επιπλέον, ορισμένες ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται και ως καταλύτες στη διαδικασία επεξεργασίας υδρογονανθράκων.

Πίνακας 2.3: Χρήσεις χρωμίου ανάλογα με την οξειδωτική τους κατάσταση(Saha et al.,2011)

Είδος χρωμίου	**Χρήσεις**
Cr(0)	Παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, παραγωγή μετάλλων και κραμάτων
Cr(III)	Παραγωγή μετάλλων και κραμάτων, επένδυση τούβλων, επιχρωμίωση, βυρσοδεψία, κλωστοϋφαντουργία
Cr(IV)	Επιχρωμίωση, βυρσοδεψία, κλωστοϋφαντουργία

2.2.4 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Όπως, αναφέρθηκε και παραπάνω, το τρισθενές χρώμιο θεωρείται θρεπτικό συστατικό και είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, σε αντίθεση με το εξασθενές, που είναι ιδιαίτερα τοξικό και προκαλεί σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά οι κύριες οδοί εισόδου του χρωμίου στον οργανισμό, καθώς και οι επιπτώσεις που προκαλεί στην ανθρώπινη υγεία.

Το χρώμιο (τρισθενές και εξασθενές) εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω τριών κύριων οδών:

- την αναπνευστική οδό (εισπνοή)
- τη γαστρεντερική οδό (κατάποση τροφής και νερού)

- την επιδερμική οδό (επαφή με το δέρμα)

Το εξασθενές χρώμιο, λόγω της μεγάλης διαλυτότητας και κινητικότητάς του στο νερό, εισέρχεται εύκολα στα ευκαρυωτικά και προκαρυωτικά κύτταρα, σε αντίθεση με τις ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου που δεν μπορούν να διεισδύσουν στην κυτταρική μεμβράνη, γεγονός που καθιστά το Cr(III) πιο αβλαβές και λιγότερο τοξικό (Jobby et al, 2018). Συνεπώς, η πρόσληψη εξασθενούς χρωμίου θεωρείται πολύ πιο εύκολη από την πρόσληψη του τρισθενούς (ATSDR, 2012), ενώ η τοξικότητα του οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στον μετασχηματισμό του σε διάφορες ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις, εξίσου τοξικές, όπως είναι το πεντασθενές Cr(V) και το τετρασθενές χρώμιο Cr(IV) (Costa,2003).

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, αφού εισέλθουν στον οργανισμό-είτε μέσω της εισπνοής, είτε μέσω της κατάποσης, είτε ακόμη και μέσω της δερματικής διείσδυσης, απορροφώνται εύκολα (Costa, 1997). Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι διότι, το εξασθενές χρώμιο σε φυσιολογικές συνθήκες pH, σχηματίζει οξυανιόντα (με πιο χαρακτηριστικό το CrO_4^{2-}), τα οποία είναι παρόμοια με τα θειϊκά (SO_4^{2-}) και τα φωσφορικά ($P0_4^{2-}$) ανιόντα, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η μεταφορά της σε κάθε κύτταρο του σώματος, όπως ακριβώς μεταφέρονται τα θειικά και φωσφορικά ανιόντα (Cohen, 1993).

Με βάση τον Οργανισμό Μητρώου Τοξικών Ουσιών και Ασθενειών (ATSDR,2000), ο πληθυσμός που κατοικεί κοντά σε περιοχές, όπου κυριαρχούν ανθρωπογενείς δραστηριότητες παραγωγής εξασθενούς χρωμίου (π.χ. μεταλλουργικές βιομηχανίες), είναι αρκετά επιρρεπής στην έκθεση σε αυτό μέσω της εισπνοής του περιβάλλοντος αέρα ή μέσω της κατάποσης ρυπασμένου πόσιμου νερού. Επιπλέον, αρκετά επιρρεπείς στην έκθεση σε χρώμιο θεωρούνται και όσοι απασχολούνται σε τέτοιου είδους δραστηριότητες.

Η πρόσληψη ενώσεων εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει επιπτώσεις στο αναπνευστικό, το γαστρεντερικό, το αιματολογικό, καθώς και το αναπαραγωγικό σύστημα (ATSDR, 2012). Αναφέρεται ότι μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα, όπως διάρροια, έλκη, δερματικούς ερεθισμούς, ερεθισμό στα μάτια και νεφρική δυσλειτουργία (Costa, 2003), ενώ σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ερευνών για

τον Καρκίνο (IARC, 1996), έχει αποδειχθεί ότι η πρόσληψη ενώσεων εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), κυρίως μέσω της αναπνευστικής οδού, δύναται να προκαλέσει καρκίνο του αναπνευστικού συστήματος.

Στη συνέχεια, αναλύονται οι κύριοι τρόποι έκθεσης στο χρώμιο, καθώς και οι επιπτώσεις που προκαλούνται σε κάθε περίπτωση.

Α) Αναπνευστική οδός

Η πρόσληψη χρωμίου μέσω του αναπνευστικού συστήματος αποτελεί την κύρια οδό εισόδου στον ανθρώπινο οργανισμό και μπορεί να συμβεί μέσω της αερομεταφοράς του σε μορφή σωματιδίων ή διαλυμένο στο νερό της βροχής. Μερικές από τις αρνητικές επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσει η εισπνοή εξασθενούς χρωμίου και η απορρόφησή του από τον ανθρώπινο οργανισμό, είναι οι εξής: ρινορραγία, χρόνια ρινόρροια, ρινικός κνησμός και πόνος, ρινική ατροφία του βλεννογόνου, διάτρηση και έλκος του ρινικού διαφράγματος, άσθμα, βρογχίτιδα, πνευμονοκονίαση, μειωμένη πνευμονική λειτουργία ακόμη και πνευμονία. (ATSDR, 2012). Επιπλέον, με βάση την IARC (1996), το εξασθενές χρώμιο που εισέρχεται στον οργανισμό μέσω εισπνοής μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του αναπνευστικού συστήματος και συνήθως καρκίνο των πνευμόνων και του ρινικού συστήματος. Τα περισσότερα από τα προαναφερθέντα προβλήματα εμφανίζονται κυρίως κατά την χρόνια έκθεση σε εξασθενές χρώμιο ή κατά την οξεία έκθεση σε αυξημένες συγκεντρώσεις (ATSDR, 1998, EPA, 1998).

Β) Γαστρεντερική οδός

Οι κύριοι τρόποι εισόδου σημαντικών ποσοτήτων χρωμίου μέσω της γαστρεντερικής οδού είναι η κατανάλωση τροφίμων, η κατάποση νερού ή η κατάποση ρυπασμένου εδάφους (κυρίως από τα παιδιά). Από τη στιγμή που θα εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό, ένα ποσοστό της τάξης του 2-3% απορροφάται από το γαστρικό σύστημα και αποβάλλεται μέσω των ούρων, ενώ το υπόλοιπο ανάγεται μέσω των γαστρικών υγρών από εξασθενές σε τρισθενές χρώμιο (Jacobs and Testa, 2004). Συνεπώς δεν ανιχνεύεται Cr(VI) στο γαστρεντερικό σύστημα και

για αυτό το λόγο το χρώμιο που εισέρχεται στον οργανισμό μέσω κατάποσης δεν θεωρείται ιδιαίτερα απειλητικό για την ανθρώπινη υγεία (ATSDR, 2000, Cohen, 1993, ATSDR, 2012). Μερικές από τις επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσει η συστηματική κατάποση εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον εργασίας, είναι επιγαστρικός πόνος, ερεθισμός και έλκος στομάχου, έμετος και αιμορραγία (ATDSR, 2012).

Διάφορες έρευνες έχουν διεξαχθεί, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η κατάποση ενώσεων εξασθενούς χρωμίου, κυρίως μέσω του πόσιμου νερού, μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του στομάχου και τα τελικά συμπεράσματα είναι αντικρουόμενα. Από τη μια πλευρά, οι Beaumont et al (2008) έπειτα από επανεξέταση δεδομένων έρευνας που είχε διεξαχθεί σε πληθυσμό της Κίνας σχετικά με την κατάποση νερού ρυπασμένου από βιομηχανία σιδηροχρωμίου, συμπέραναν ότι υπάρχει αυξημένη πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του στομάχου. Επιπλέον, ο Costa M. (2003) αναφέρει ότι η κατάποση Cr(VI) μέσω του πόσιμου νερού οδηγεί σε μεγαλύτερα ποσοστά απορρόφησης τόσο από τον ανθρώπινο οργανισμό όσο και από ζώα, συγκριτικά με την κατάποση Cr(III). Συνεπώς, συμπληρώνει ότι δεν μετατρέπεται όλο το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές, με αποτέλεσμα να καταλήγει στο συμπέρασμα ότι το εξασθενές χρώμιο οδηγεί σε καρκινογένεση στον άνθρωπο όταν εισέρχεται στον οργανισμό μέσω κατάποσης. Αντιθέτως, με βάση τον Διεθνή Οργανισμό Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC,2012), δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία που να αποδεικνύουν την πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του στομάχου στον άνθρωπο κατά την κατάποση εξασθενούς χρωμίου ή ενώσεων αυτού.

Γ) Επιδερμική οδός

Η πρόσληψη χρωμίου μέσω της επιδερμικής οδού αποτελεί την πιο ήπια μορφή πρόσληψης, συγκριτικά με τις άλλες δύο οδούς. Η επιδερμική επαφή με χρώμιο, δύναται να προκαλέσει εξανθήματα, πληγές, δερματικές αλλεργίες, δερματίτιδα, δερματική νέκρωση, καθώς και ερεθισμό και διάβρωση του δέρματος έως και δερματικά εγκαύματα (ATDSR, 2012). Οι παραπάνω επιπτώσεις παρατηρούνται κυρίως κατά την χρόνια έκθεση σε ενώσεις χρωμίου σε εργασιακούς χώρους ή σε

περιπτώσεις οξείας έκθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών. Η διείσδυση του χρωμίου στον οργανισμό γίνεται κυρίως μέσω ασυνεχειών του δέρματος και πληγών, καθώς η απευθείας απορρόφησή του από το δέρμα δεν είναι ιδιαίτερα εφικτή (Gad, 1989).

2.2.5 Νομοθετικό πλαίσιο

Λόγω της εκτεταμένης βιομηχανικής χρήσης του χρωμίου και κατά συνέπεια της ρύπανσης που έχει προκληθεί στο ευρύτερο περιβάλλον από τα απόβλητα που παράγονται, τέθηκε η ανάγκη να θεσπιστούν κάποιοι κανονισμοί σχετικά με αυτό, καθώς και τις ενώσεις που σχηματίζει. Οι κανονισμοί έχουν θεσπιστεί τόσο σε παγκόσμια κλίμακα, όσο και σε επίπεδο κρατών ή χωρών και αναλύονται παρακάτω.

Αρχικά, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, (σύμφωνα με την οδηγία WHO/SDE/WSH/03.04/4), έχει ορίσει ως οριακή τιμή για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό τα 50 μg/L.

Στις ΗΠΑ αντίστοιχα, ο Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (U.S. EPA, 2003) θέσπισε ως ανώτατο όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό τα 100 μg/L, ενώ η Υπηρεσία Δημόσιας Υγείας της Καλιφόρνια (CDPH), έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό τα 10 μg/L. Όσον αφορά το εμφιαλωμένο πόσιμο νερό, η Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA), έχει ορίσει ότι, η συγκέντρωση του χρωμίου δεν θα πρέπει να ξεπερνάει τα 0.1 mg/L.

Επιπλέον, η U.S. EPA (1989) θέσπισε τα όρια της δόσης αναφοράς για την έκθεση σε εξασθενές χρώμιο μέσω εισπνοής και κατάποσης, έτσι ώστε να αποφευχθεί η πιθανότητα καρκινογένεσης.

Πίνακας 2.4: Όρια δόσης αναφοράς για την έκθεση σε Cr(VI) (U.S. EPA, 1989)

Οδός έκθεσης	**Δόση αναφοράς**

Κατάποση (mg/kg-day)	$3x10^{-3}$
Εισπνοή ατμών χρωμικών ενώσεων και αεροζόλ διαλυμένου Cr(VI) (mg/m^3)	$8x10^{-6}$
Εισπνοή σωματιδίων Cr(VI) (mg/m^3)	$1x10^{-4}$

Σχετικά, με την έκθεση σε εξασθενές χρώμιο στο εργασιακό περιβάλλον, το Εθνικό Ινστιτούτο για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία των ΗΠΑ (NIOSH, 2013), συστήνει ως όριο έκθεσης για αερομεταφερόμενο στοιχειακό χρώμιο (Cr(0)), καθώς και ενώσεις δισθενούς (Cr(II)) και τρισθενούς (Cr(III)) χρωμίου τα 0,5 mg/m^3 για 8-ωρη εργασία κατά τη διάρκεια μιας ημέρας. Επίσης, συστήνει ως ανώτατο όριο έκθεσης σε αερομεταφερόμενο Cr(VI) και ενώσεις αυτού τα 0,001 mg/m^3 για 10-ωρη εργασία κατά τη διάρκεια μιας ημέρας.

Αντιθέτως, ο Οργανισμός Υγιεινής και Ασφάλειας στην Εργασία (OSHA) θέσπισε ως ανώτατο όριο για την έκθεση σε αερομεταφερόμενο Cr(VI) και ενώσεις αυτού, στον εργασιακό χώρο τα 0,005 mg/m^3, για το Cr(III) τα 0,5 mg/m^3 και για το Cr(0) τα 1.0 mg/m^3 για 8-ωρη εργασία κατά τη διάρκεια μιας ημέρας.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, σύμφωνα με τον Κανονισμό Reach (ΕΚ αριθ. 1907/2006) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, ο οποίος σχετίζεται με την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων, ορίζονται για τις ενώσεις που περιέχουν Cr(VI), όπως η κονία και τα μείγματα κονίας, ότι δεν πρέπει να διατίθενται στην αγορά ούτε να χρησιμοποιούνται, εάν περιέχουν, όταν ενυδατωθούν, άνω των 2 mg/kg (0,0002 %) διαλυτού χρωμίου Cr(VI) επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού.

Επιπλέον, με βάση τον συγκεκριμένο κανονισμό ορίζονται κάποιες ουσίες, τις οποίες ένας παρασκευαστής, εισαγωγέας ή μεταγενέστερος χρήστης δεν μπορεί να διαθέτει στην αγορά για χρήση ούτε να τις χρησιμοποιεί ο ίδιος, χωρίς αδειοδότηση, καθώς θεωρούνται καρκινογόνες. Μερικές από τις ουσίες αυτές, είναι ο χρωμικός και θειοχρωμικός μόλυβδος, το τριοξείδιο του χρωμίου (VI) και τα οξέα

που παράγονται από αυτό, το χρωμικό και διχρωμικό νάτριο, το χρωμικό και διχρωμικό κάλιο, κ.ά.

Στην Ελλάδα, με βάση την ΚΥΑ Γ1(δ)/ ΓΠ οικ.67322/2017, η οποία αφορά την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, προκύπτει ότι η ανώτατη συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης είναι ίση με 50 μg/l.

Επιπλέον, διευκρινίζεται ότι σχετικά με την διερεύνηση παραμέτρων για την εξέταση της ποιότητας του πόσιμου νερού, μια παράμετρος που θα πρέπει να παρακολουθείται συχνά είναι το εξασθενές χρώμιο. Πιο συγκεκριμένα, η συχνότητα παρακολούθησης ανέρχεται στις 5 αναλύσεις ανά έτος για ημερήσια παραγωγή ή διανομή νερού όγκου 8.000- 10.000 κυβικών μέτρων.

Όσον αφορά τα όρια για το ολικό χρώμιο στην ατμόσφαιρα και τα νερά, αυτά δεν θα πρέπει να υπερβαίνουν τα 100 kg/έτος και τα 50 kg/έτος, αντίστοιχα (Απόφαση 2000/479/ΕΚ).

Στον Πίνακα 2.5, ορίζονται για το χρώμιο τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος, που αφορούν τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα (ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010).

Πίνακας 2.5: Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος για το χρώμιο στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα

Χημική παράμετρος	**Μέση Ετήσια Συγκέντρωση (mg/L)**
Χρώμιο VI	3
	23 (<40 mg$CaCO_3$/L)
Χρώμιο ολικό	42 (40-50 mg$CaCO_3$/L)
	50(>50 mg$CaCO_3$/L)

Σχετικά με το χρώμιο που περιέχεται στα παραγόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα και την απόρριψη τους σε εσωτερικά επιφανειακά νερά και εσωτερικά παράκτια

νερά (ΚΥΑ 4859/726 (ΦΕΚ 253/9.3.2001)) αναφέρονται οι ακόλουθες οριακές τιμές (Πίνακας 2.6).

Πίνακας 2.6: Οριακών τιμές προτύπων αποβολής του χρωμίου ανάλογα με τον αποδέκτη σε βιομηχανικά απόβλητα

Αποδέκτης	**Τύπος μέσης τιμής**	**Συγκέντρωση (mg/L)**
Λίμνες	Μήνας	0,6
	Ημέρα	1,2
Ποτάμια	Μήνας	1,0
	Ημέρα	2,0
Παράκτια ύδατα	Μήνας	1,5
	Ημέρα	3,0

Για επιφανειακά νερά της χώρας, ορίζονται ως ποιοτικός στόχος τα 50 μg/L (ΚΥΑ 50388/2704/Ε103/2003).

Όσον αφορά την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (ΚΥΑ 145116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β΄ 354/2011)), η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση ολικού χρωμίου στην περίπτωση επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για περιορισμένη και απεριόριστη άρδευση είναι τα 0,1 mg/L.

Στον ακόλουθο πίνακα, συνοψίζονται το σύνολο των νόμων, των οδηγιών, των αποφάσεων και των νομοθετημένων ορίων για το χρώμιο.

Πίνακας 2.7: Νόμοι, οδηγίες, κανονισμοί και υπουργικές αποφάσεις σχετικά με το χρώμιο

Οργανισμός-	**ΚΥΑ-**	**Πεδίο Αναφοράς**	**Όρια**

Χώρα	**Κανονισμός-Οδηγία**		
Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO)	WHO/SDE/WSH /03.04/4	Πόσιμο νερό	50 μg/L για το Ολικό Cr
Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (U.S. EPA)	2003 1989	Πόσιμο νερό Κατάποση Εισπνοή ατμών χρωμικών ενώσεων και αεροζόλ διαλυμένου Cr(VI) Εισπνοή σωματιδίων Cr(VI)	100 μg/L για το Ολικό Cr $3x10^{-3}$ mg/kg-d Cr(VI) $8x10^{-6}$ (mg/m^3) $1x10^{-4}$ (mg/m^3)
Υπηρεσία Δημόσιας Υγείας της Καλιφόρνια (CDPH)	2013	Πόσιμο νερό	10 μg/L για το Cr(VI)
Εθνικό Ινστιτούτο για την Επαγγελματική Ασφάλεια	2013	Αερομεταφερόμενο χρώμιο σε εργασιακό περιβάλλον (για 8-ωρη	0,5 mg/m^3 για το Cr(0), Cr(II) και Cr(III) 0,001 mg/m^3 για το Cr(VI)

και Υγεία των ΗΠΑ (NIOSH)		εργασία/ημέρα) Αερομεταφερόμενο χρώμιο σε εργασιακό περιβάλλον (για 10-ωρη εργασία/ημέρα)	
Οργανισμός Υγιεινής και Ασφάλειας στην Εργασία (OSHA)		Αερομεταφερόμενο χρώμιο σε εργασιακό περιβάλλον (για 8-ωρη εργασία/ημέρα)	0,005 mg/m^3 για το Cr(VI) και ενώσεις αυτού, 0,5 mg/m^3 για το Cr(III) και 1,0 mg/m^3 για το Cr(0)
Ευρωπαϊκή Ένωση	Κανονισμός Reach (ΕΚ αριθ. 1907/2006)	Ανώτατο όριο στην κονία και τα μείγματα κονίας	2 mg/kg (0,0002 %) διαλυτού Cr(VI) επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού
	ΚΥΑ Γ1(δ)/ ΓΠ οικ.67322/2017	Πόσιμο νερό	50 μg/l για τι ολικό χρώμιο
Ελλάδα	Απόφαση 2000/479/ΕΚ	Όριο χρωμίου στην ατμόσφαιρα Όριο χρωμίου στα νερά	100 kg/έτος 50 kg/έτος

	ΚΥΑ 51354/2641/Ε1 03/2010	Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος για τα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα	Μέση ετήσια συγκέντρωση Cr(VI)= 3 μg/L Ολικό Cr 23 (<40 mg$CaCO_3$/L) 42 (40-50 mg$CaCO_3$/L) 50(>50 mg$CaCO_3$/L)
	ΚΥΑ 4859/726 (ΦΕΚ 253/9.3.2001)	Πρότυπα αποβολής βιομηχανικών αποβλήτων σε λίμνες, ποτάμια και παράκτια ύδατα (για το ολικό Cr)	Λίμνες=0,6 mg/L-month ή 1,2 mg/L-day Ποτάμια=1,0 mg/L-month ή 2,0 mg/L-day Παράκτια ύδατα=1,5 mg/L-month ή 3,0 mg/L-day
	ΚΥΑ 50388/2704/Ε1 03/2003 (ΦΕΚ 1866/Β/03)	Ποιοτικός στόχος για τα επιφανειακά νερά	<50 μg/L για το ολικό Cr
	ΚΥΑ 145116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β΄ 354/2011)	Επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων	0,1 mg/L για το ολικό Cr

		υγρών αποβλήτων	

Η ισχύουσα εθνική νομοθεσία, βρίσκεται σε συμφωνία τόσο με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, όσο και με την Ευρωπαϊκή Ένωση, οι οποίοι έχουν ορίσει ως οριακή τιμή για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό τα 50 μg/L. Αντιθέτως, η Υπηρεσία Δημόσιας Υγείας της Καλιφόρνια, έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο, συγκεκριμένα για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό, τα 10 μg/L. Όσον αφορά το αερομεταφερόμενο χρώμιο στον εργασιακό χώρο, σύμφωνα με το Εθνικό Ινστιτούτο για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία των ΗΠΑ, τα όρια είναι πιο αυστηρά σε αντίθεση με τον Οργανισμό Υγιεινής και Ασφάλειας στην Εργασία (ΗΠΑ), τόσο για το εξασθενές χρώμιο, όσο και για το στοιχειακό χρώμιο. Τέλος, με βάση την Ευρωπαϊκή Ένωση και τον Κανονισμό Reach, έχουν τεθεί συγκεκριμένα όρια για προϊόντα που περιέχουν εξασθενές χρώμιο, καθώς επίσης αναφέρονται και ορισμένες ενώσεις, οι οποίες για να διατεθούν στην αγορά απαιτούν αδειοδότηση, καθώς είναι καρκινογόνες.

2.3 Μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων

Σύμφωνα με την USEPA και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, το χρώμιο αποτελεί ρυπαντή προτεραιότητας, λόγω της καρκινογένεσης και της μεταλλαξιογένεσης που προκαλεί. Συνεπώς, πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί με σκοπό τον περιορισμό της εξάπλωσής του, την απομάκρυνσή του από τα υπόγεια νερά και τα βιομηχανικά λύματα και την αποκατάσταση της εκάστοτε ρυπασμένης περιοχής.

Οι δύο βασικές κατηγορίες μηχανισμών αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων με εξασθενές χρώμιο είναι: α) οι Χημικές-Φυσικοχημικές μέθοδοι και β) οι Βιολογικές μέθοδοι.

2.3.1 Χημικές- Φυσικοχημικές μέθοδοι

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομάκρυνση του χρωμίου είναι η ρόφηση, η βιοπροσρόφηση, η χημική αναγωγή, τα φίλτρα και οι μεμβράνες διήθησης, η ιοντοανταλλαγή και η ηλεκτροχημική επεξεργασία (Owlad et al., 2009). Υπάρχουν επίσης και μέθοδοι, οι οποίες έχουν στόχο τον περιορισμό της εξάπλωσης του ρύπου και την ακινητοποίησή του. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα περατά διαφράγματα, η σταθεροποίηση-στερεοποίηση, καθώς και η υαλοποίηση. Στη συνέχεια, περιγράφονται αναλυτικά όλες οι προαναφερθείσες μέθοδοι.

- **Ρόφηση**

Ο όρος ρόφηση περιλαμβάνει δύο διαφορετικές διαδικασίες, την απορρόφηση και την προσρόφηση. Προσρόφηση ονομάζεται η ιδιότητα ορισμένων ουσιών και υλικών να συγκρατούν στην επιφάνειά τους τα μόρια μίας άλλης ουσίας (υγρής ή αέριας). Αντιθέτως, απορρόφηση είναι η διαδικασία όπου η διαλυμένη ουσία διαχέεται μέσα σε μια πορώδη και συμπαγή επιφάνεια και προσκολλάται πλέον στο εσωτερικό της επιφάνειας αυτής.

Ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση του Cr(VI), έχει χρησιμοποιηθεί μια πληθώρα φυσικών και συνθετικών υλικών όπως, ο ενεργός άνθρακας, βιολογικά υλικά (π.χ. ενεργή βιομάζα), ζεόλιθοι και βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. ερυθρά ιλύς).

Το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του χρωμίου είναι ο ενεργός άνθρακας (Mohan and Pittman, 2006). Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί μια ακατέργαστη μορφή γραφίτη τυχαίας ή άμορφης δομής, με υψηλό ποσοστό πορώδους και μεγάλη ειδική επιφάνεια (500-1500 m^2/g). Παρασκευάζεται κυρίως από φυσικά υλικά, όπως τα κελύφη καρύδας και φουντουκιού, το πριονίδι, το φλοιό του ρυζιού, τη ζάχαρη, τα απόβλητα ελαστικών από καουτσούκ κλπ, καθώς και από πετρελαιοειδή (Mohan and Pittman, 2006). Η ενεργοποίηση των υλικών αυτών γίνεται είτε με χημική, είτε με θερμική επεξεργασία. Ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα του ενεργού άνθρακα, διακρίνεται σε τέσσερις τύπους: σκόνη-ενεργού άνθρακα (Powder- Activated

Carbon- PAC), κοκκώδης-ενεργός άνθρακας (Granular-Activated Carbon), ινώδης ενεργός άνθρακας (Activated Carbon Fibrous- ACF) και φύλλα ενεργού άνθρακα (Activated Carbon Cloth- ACC).

Ο ενεργός άνθρακας και η χρήση του ως προσροφητικό υλικό για διάφορους ρύπους έχει μελετηθεί εκτενώς από πολλούς ερευνητές. Για παράδειγμα, οι Candela et al. (1995) χρησιμοποίησαν διάφορα είδη PAC, προερχόμενα από διαφορετικές πρώτες ύλες, για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από βιομηχανικά απόβλητα. Διαπιστώθηκε ότι η προεπεξεργασία, στην όποια έχει υποβληθεί ο ενεργός άνθρακας επηρεάζει την προσροφητική του ικανότητα και ότι η μέγιστη απομάκρυνση χρωμίου επιτυγχάνεται με τη χρήση ενεργού άνθρακα, προερχόμενου από φυσική ή θερμική ενεργοποίηση.

Βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου, είναι ότι ο ενεργός άνθρακας αποτελεί ένα ακριβό υλικό που προσροφά μικρή μάζα χρωμίου ανά μάζα ενεργού άνθρακα και η διαδικασία αναγέννησής και επαναχρησιμοποίησης του δεν είναι απλή, αλλά σύνθετη και χρονοβόρα (Owlad et al., 2009).

Μια άλλη κατηγορία προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του Cr(VI), είναι τα γεωργικά απόβλητα. Μερικά από αυτά μπορεί να είναι κελύφη φουντουκιών και αμυγδάλων, ελαιοπυρήνες, πευκοβελόνες, πριονίδι, κάκτοι, κ.α. Τα περισσότερα υλικά υπόκεινται σε τροποποιήσεις, οι οποίες έχουν ως στόχο την αύξηση της ειδικής τους επιφάνειας με αποτέλεσμα τη βελτίωση της προσροφητικής τους ικανότητας και της επιλεκτικότητας τους κατά την προσρόφηση (Owlad et al., 2009).

Στην κατηγορία της προσρόφησης ανήκει και η βιοπροσρόφηση, η οποία αποτελεί μια αναπτυσσόμενη μέθοδο για την απομάκρυνση μετάλλων. Η μέθοδος βασίζεται στην ικανότητα μερικών βιολογικών υλικών να συσσωρεύουν βαρέα μέταλλα από ρυπασμένα υπόγεια ύδατα ή βιομηχανικά λύματα. Είναι μια διαδικασία ανεξάρτητη του μεταβολισμού των μικροοργανισμών και πραγματοποιείται μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα ζωντανών, αλλά και νεκρών κυττάρων. Βασίζεται σε μηχανισμούς όπως η συμπλοκοποίηση, η ιοντοεναλλαγή, ο σχηματισμός χημικών ενώσεων και η

μικροκαθίζηση, οι οποίοι είτε λειτουργούν ανεξάρτητα είτε σε συνεργασία (Srivastava and Thakur, 2006).

Προσροφητική ικανότητα στο χρώμιο, παρουσιάζουν επίσης ορισμένα πετρώματα και εδάφη. Όσον αφορά το εξασθενές χρώμιο, η προσρόφησή του γίνεται κυρίως από ορυκτά, στις επιφάνειες των οποίων είναι εκτεθειμένες ανόργανες ομάδες υδροξυλίων. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ορυκτά, όπως οξείδια του σιδήρου, του αργιλίου, κάποια αργιλικά ορυκτά, καθώς και φυσικά εδάφη και κολλοειδή (Davies and Leckie, 1980).

- **Μεμβράνες Διήθησης**

Οι μεμβράνες διήθησης έχουν τη δυνατότητα απομάκρυνσης υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, όπως είναι και το Cr(VI). Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες μεμβρανών: οι ανόργανες, οι πολυμερικές και οι υγρές. Οι ανόργανες μεμβράνες αποτελούνται από κεραμικά υλικά ή ζεόλιθους και είναι από τα πιο σημαντικά πορώδη υλικά, λόγω της υψηλής χημικής και θερμικής σταθερότητας τους. Οι πολυμερικές μεβράνες προσφέρουν τη δυνατότητα ανάκτησης του διαλύτη μετά το διαχωρισμό, ενώ οι υγρές μεμβράνες χαρακτηρίζονται από υψηλή επιλεκτικότητα των ρύπων (Owlad et al., 2009). Η μέθοδος των μεμβρανών διήθησης, βασίζεται στην ιδιότητα που έχει μια ημιπερατή μεμβράνη να επιτρέπει τη διέλευση μιας ουσίας μέσα από τους πόρους της και ταυτόχρονα να εμποδίζει τη διέλευση άλλων ουσιών που αρχικά αποτελούσαν ένα μείγμα (Λέκκας, 1996). Διαχωρίζονται επίσης, με βάση το μέγεθος των πόρων τους σε μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης.

- **Ιοντοεναλλαγή (ή ιοντοανταλλαγή)**

Κατά τις διεργασίες ιοντοεναλλαγής επιτυγχάνεται μεταφορά ιόντων από έναν διαλυμένο ηλεκτρολύτη στη ρευστή φάση σε έναν αδιάλυτο ηλεκτρολύτη της στερεάς φάσης και αντίστροφα, τα οποία έχουν μεταξύ τους ιοντική συγγένεια. Στερεά υλικά που χρησιμοποιούνται στην ιοντοανταλλαγή είναι οι ζεόλιθοι, οι ρητίνες, το πολυστυρένιο και άλλα συνθετικά πολυμερή (Owlad et al., 2009). Πριν

από τη διαδικασία ιοντοανταλλαγής, απαιτείται προεπεξεργασία των βιομηχανικών λυμάτων και απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών.

- **Ηλεκτροχημικές μέθοδοι**

Οι δύο βασικές ηλεκτροχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα, όπως το εξασθενές χρώμιο, είναι οι μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης και η ηλεκτροχημική καταβύθιση (Owlad et al., 2009). Απαιτούμενο και για τις δύο αυτές χημικές μεθόδους είναι η ύπαρξη ηλεκτρικού δυναμικού πεδίου. Ο τρόπος λειτουργίας αυτής της μεθόδου, βασίζεται στην ιδιότητα των ιόντων, όταν περιέχονται σε ένα υδατικό διάλυμα σε υψηλή συγκέντρωση, κι αυτό εκτεθεί σε ηλεκτρικό πεδίο, να διαχωρίζονται και να παρατηρείται κίνηση των κατιόντων προς την κάθοδο και των ανιόντων προς την άνοδο. Η ηλεκτροδιάλυση, χρησιμοποιείται κυρίως για αφαλάτωση υφάλμυρων υδάτων, αλλά έχει αναφερθεί η εφαρμογή της και για την απομάκρυνση εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα (Γκέκας, 2002).

- **Περατά διαφράγματα**

Πρόκειται για μια in situ τεχνολογία απομάκρυνσης ρύπων από τα υπόγεια νερά. Τα περατά διαφράγματα διακρίνονται σε φυσικά και χημικά (Brostein, 2005).

Τα φυσικά διαφράγματα (γεωφράγματα) κατασκευάζονται από υλικά χαμηλής διαπερατότητας όπως, μπεντονίτης, ενέματα (πηλός ασβέστη ή τσιμέντου), καθώς και συνθετικά υλικά, όπως το πολυαιθυλένιο. Η πιο συνηθισμένη μορφή φράγματος είναι ένα συνεχές επίχωμα- τοίχος, ενώ εφαρμόζονται και οριζόντια φράγματα για να εμποδίσουν την κάθετη ροή των ρύπων.

Τα χημικά διαφράγματα, έχουν ως στόχο τον περιορισμό της κινητικότητας του ρύπου. Ως πληρωτικά υλικά χρησιμοποιούνται ο στοιχειακός σίδηρος Fe(0) (Kjeldsen and Locht, 2002), το τριοξείδιο του σιδήρου Fe_2O_3, το θειούχο ασβέστιο CaS, κ.ά., για τη δημιουργία αναγωγικού περιβάλλοντος, με σκοπό την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μερικά

προσροφητικά υλικά, όπως είναι οι ζεόλιθοι, ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας και διάφορα πολυμερή (ITRC, 2011).

- **Σταθεροποίηση- στερεοποίηση**

Σταθεροποίηση είναι η διεργασία κατά την οποία διάφορα υλικά προστίθενται στα απόβλητα μετάλλων, με σκοπό την μείωση της κινητικότητάς τους στο περιβάλλον και τη μείωση της τοξικότητάς τους μέσω της δημιουργίας αδιάλυτων ενώσεων χρωμίου (La Grega et al., 2014),σε αντίθεση με τη στερεοποίηση, όπου χρησιμοποιούνται πρόσθετα υλικά, όπως το τσιμέντο, με σκοπό τον εγκλωβισμό των μετάλλων σε ένα στερεό μείγμα (La Grega et al., 2014). Παρόλα αυτά, με την πάροδο του χρόνου ή λόγω αλλαγών στις περιβαλλοντικές συνθήκες του πεδίου, υπάρχει η πιθανότητα το εξασθενές χρώμιο να ξεπλυθεί στο υπόγειο νερό και να απαιτείται εκ νέου απομάκρυνσή του.

- **Υαλοποίηση**

Η υαλοποίηση αποτελεί μια ακόμη in situ τεχνική περιορισμού του ρύπου, η οποία ανήκει στην ευρύτερη τεχνολογία σταθεροποίησης- στερεοποίησης ρύπων (La Grega et al., 2014). Κατά τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιείται μια διάταξη ηλεκτροδίων στο έδαφος και με το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται, μέταλλα, όπως το Cr(VI), λιώνουν και εγκλωβίζονται σε ένα υαλώδες μίγμα.

- **Φυτοαποκατάσταση**

Η φυτοαποκατάσταση είναι μια ανερχόμενη τεχνολογία απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων. Ουσιαστικά, εκμεταλλεύεται τις φυσικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα φυτά, οι οποίες περιλαμβάνουν την απορρόφηση νερού και χημικών ενώσεων, τον μεταβολισμό εντός του φυτού, την απελευθέρωση ανόργανων και οργανικών ενώσεων (εκκρίματα) στο έδαφος και τις φυσικές και βιολογικές επιδράσεις των ριζών του φυτού (Sinha et al, 2009).

Οι κυριότεροι μηχανισμοί που έχουν χρησιμοποιηθεί για αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών με χρώμιο είναι η φυτοσταθεροποίηση και η φυτοεξαγωγή.

Κατά τη φυτοσταθεροποίηση, γίνεται χρήση συγκεκριμένων φυτικών ειδών για την ακινητοποίηση των ρύπων στο έδαφος μέσω απορρόφησης και συσσώρευσης από τις ρίζες, προσρόφηση στις ρίζες, ή καταβύθιση, συμπλοκοποίηση και αναγωγή μετάλλων εντός του ριζικού συστήματος. Η φυτοεξαγωγή, αναφέρεται στη χρήση συγκεκριμένων φυτών για τη μεταφορά μετάλλων από το έδαφος και την συγκέντρωσή τους στις ρίζες και στα υπέργεια τμήματα του φυτού. Αφού τα φυτά αφεθούν να μεγαλώσουν για μερικές εβδομάδες ή μήνες, θερίζονται και είτε καίγονται ή χρησιμοποιούνται ως μετάλλευμα. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί όσο απαιτείται έτσι ώστε τα επίπεδα του ρύπου στο έδαφος να είναι χαμηλότερα από τα επιτρεπόμενα όρια (Ξενίδης, 2007).

- **Χημική αναγωγή & Κατακρήμνιση**

Η χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο αποκατάστασης υγρών αποβλήτων, η οποία πραγματοποιείται με τη χρήση δοτών ηλεκτρονίων, όπως είναι το θείο (S), ο δισθενής σίδηρος Fe(II) και ο στοιχειακός σίδηρος Fe(0) μέσω της προσθήκης θειούχων και σιδηρούχων αλάτων, αντίστοιχα (Barrera-Diaz et al., 2012). Μερικοί χαρακτηριστικοί δότες ηλεκτρονίων που προστίθονται είναι οι εξής: υδρόθειο (H_2S) (Thornton and Amonette, 1999), μεταδιθειώδες νάτριο ($NaHSO_3$), μεταδιθειώδες ασβέστιο ($CaHSO_3$), θειικός σίδηρος ($FeSO_4$), πολυσουλφίδιο του ασβεστίου (CaS_5) (Jacobs et al., 2001), στοιχειακός σίδηρος (Fe(0)) (Ponder et al.,2000) και δισθενής σίδηρος (Fe(II)) (Seaman et al., 1999), καθώς και θειοθειικό νάτριο ($Na_2S_2O_5$) και χλωρίδιο του δισθενούς κασσίτερου ($SnCl_2$) (Brandhuber et al., 2005). Δύο είναι τα βασικά στάδια που λαμβάνουν χώρα διαδοχικά κατά την χημική αναγωγή του Cr(VI). Αρχικά, υπό όξινες συνθήκες pH, το Cr(VI) ανάγεται σε Cr(III) και στη συνέχεια, υπό αλκαλικές συνθήκες, το Cr(III) κατακρημνίζεται (Barrera-Diaz et al., 2012). Συνήθως, η προσαρμογή του pH στα παραπάνω στάδια πραγματοποιείται με την προσθήκη κάποιου οξέος ή αλκαλίου, αντίστοιχα. Αντιθέτως, η απευθείας χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, εξαρτάται άμεσα από τις επικρατούσες φυσικοχημικές συνθήκες του περιβάλλοντος, όπως είναι το pH, η αλκαλικότητα, το βάθος του νερού, η διαπερατότητα και οι συγκεντρώσεις των μέταλλων στο νερό και το έδαφος. Πρακτικά, η αναγωγή με δισθενή σίδηρο, είναι ταχύτερη από την

βιολογική αναγωγή (Madhavi et al., 2013) και πιο συγκεκριμένα, με βάση τους Fantonini et al., 2002, θεωρείται 100 φορές ταχύτερη και λαμβάνει χώρα υπό αναερόβιες συνθήκες. Βασικό όμως, μειονέκτημα αυτής της μεθόδου, αποτελεί η παραγωγή ιλύος με αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου, η οποία απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία.

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση δισθενούς σιδήρου (Fe(II)), πραγματοποιείται με βάση την ακόλουθη αντίδραση:

$$Cr(VI)(aq) + 3Fe(II)(aq) \rightarrow Cr(III)(aq) + 3Fe(III)(aq) \qquad (2.1)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι οι φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων, έχουν τη δυνατότητα περιορισμού του ρύπου, μείωσης της τοξικότητάς του και αποκατάστασης των ρυπασμένων χώρων, παράλληλα όμως έχουν και αρκετά μειονεκτήματα, όπως :

- Το υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος
- Η πιθανή ανάγκη για προεπεξεργασία των αποβλήτων
- Συνήθως απαιτείται εκσκαφή ή και άντληση των ρυπογόνων ουσιών (ex situ αποκατάσταση)
- Η παραγωγή τοξικής ιλύος ή άλλων αποβλήτων που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία καθώς και η δυσκολία διάθεσής τους
- Η ζήτηση μεγάλων ποσοτήτων χημικών αντιδραστηρίων
- Οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις (Owlad et al., 2009, Barrera-Diaz et al., 2012)

2.3.2 Βιολογικές μέθοδοι

Για τους παραπάνω λόγους, εδώ και αρκετές δεκαετίες έγινε επιτακτική η ανάγκη εύρεσης νέων μεθόδων, πιο οικονομικών και με φιλικότερο αποτύπωμα προς το περιβάλλον. Σε αυτές τις μεθόδους ανήκουν και οι βιολογικές μέθοδοι

αποκατάστασης (βιοαποκατάσταση), οι οποίες στηρίζονται στις βιολογικές διεργασίες των μικροοργανισμών. Πιο αναλυτικά, η βιοαποκατάσταση ρυπασμένων χώρων με τη χρήση μικροοργανισμών, αποτελεί μια αρκετά οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο, η οποία δεν παράγει επικίνδυνα παραπροϊόντα και δίνει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της ρυπασμένης περιοχής μετά την αποκατάσταση της (Sinha R. et al, 2009).

Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα, είναι γνωστό ότι δεν είναι δυνατόν να βιοαποδομηθούν. Ωστόσο, είναι εφικτή η βιολογική τους επεξεργασία μέσω της προσρόφησης ή της πρόσληψής τους από τους μικροοργανισμούς, της αλλαγής του σθένους τους ή ακόμα και της κατακρήμνισή τους.

Οι δύο βασικές κατηγορίες βιολογικών μεθόδων αποκατάστασης, είναι η βιοπροσρόφηση, η οποία αφορά στην προσρόφηση του χρωμίου στην επιφάνεια των κυττάρων των μικροοργανισμών και η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) από μικροοργανισμούς, η οποία πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμών αντίστασης του κυττάρου στην τοξικότητα των χρωμικών ιόντων. Η βιοπροσρόφηση αφορά κυρίως κατιόντα μετάλλων, ενώ η βιολογική αναγωγή αφορά και ανιόντα μετάλλων.

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, γίνεται με βάση την ακόλουθη αντίδραση:

$$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- \leftrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O \qquad (2.2)$$

Οι μικροοργανισμοί για να μπορέσουν να ανταπεξέλθουν στην τοξικότητα του χρωμίου, αναπτύσσουν κάποιους μηχανισμούς αντίστασης. Αυτοί οι μηχανισμοί αντίστασης οφείλονται είτε στην ύπαρξη συγκεκριμένων πλασμιδίων (Ohda et al, 1971) είτε σε ορισμένες χρωμοσωμικές μεταλλάξεις (Cervantes and Silver, 1992). Κάποιοι από αυτούς τους μηχανισμούς αντίστασης είναι οι ακόλουθοι: οξείδωση, αναγωγή, μεθυλίωση, διμεθυλίωση, ενζυματική αναγωγή, ενδοκυτταρική και εξωκυτταρική δέσμευση μετάλλων, συμπλοκοποίηση μετάλλων-οργανικών, αποδόμηση συμπλοκοποίησης των μετάλλων, μειωμένη πρόσληψη ή αποκλεισμός των μετάλλων μέσω παραγώγων των μικροοργανισμών, όπως μεταλλοθειονίνες και βιομόρια της ενεργής επιφάνειας, τα οποία λειτουργούν ως φραγμοί (Sinha R. et al, 2009).

Αξίζει να σημειωθεί, ότι η ανθεκτικότητά των μικροοργανισμών ως προς το εξασθενές χρώμιο και η διαδικασία αναγωγής του δεν είναι απαραίτητα αλληλοσυνδεόμενα, καθώς η αναγωγή μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από στελέχη μικροοργανισμών ανθεκτικά ως προς το εξασθενές χρώμιο, όσο και από άλλα πιο ευαίσθητα σε αυτό (Kamaludeen et al,2003).

Όσον αφορά τη βιολογική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται από τους μικροοργανισμούς, καταλύοντας τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με δύο βασικούς τρόπους: είτε άμεσα μέσω της δραστηριότητας των βακτηριακών ενζύμων, είτε έμμεσα μέσω των παραπροϊόντων της βακτηριακής δράσης (αναγωγικά ή οξειδωτικά μέσα) (Lovley, 1993) και διεξάγεται από τις κυτταρικές μεμβράνες ή από τις διαλυτές πρωτεΐνες (Chen & Hao, 1998). Επίσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο υπό αερόβιες, όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες και συνήθως λαμβάνει χώρα σε ουδέτερες συνθήκες pH και σε ένα μέτριο εύρος θερμοκρασιών, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν απαιτείται η προσθήκη ακριβών χημικών ενώσεων ή η χρήση πρόσθετης ενέργειας (Wang and Shen, 1995).

Οι βασικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την αναγωγή του Cr(VI) μέσω μικροοργανισμών είναι :

1) Η συγκέντρωση της βιομάζας

2) Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI)

3) Η πηγή άνθρακα

4) Οι συνθήκες pH και θερμοκρασίας και δυναμικού οξειδοαναγωγής

5) Τα οξυανιόντα και τα κατιόντα μετάλλων (Chen and Hao, 1998)

Για την ενίσχυση της βιολογικής αναγωγής του χρωμίου, συνήθως προστίθενται οργανική τροφή, καθώς και κάποια θρεπτικά συστατικά στο νερό ή στο έδαφος, έτσι ώστε να προαχθεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Συνεπώς, με την παρουσία πηγής οργανικού άνθρακα ή άλλων αναγωγικών μέσων, όπως Fe ή Mn, τα οποία λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων, το Cr(VI) ανάγεται άμεσα σε Cr(III) και καθιζάνει με τη μορφή υδροξειδίων. Η διαδικασία αναγωγής ξεκινάει με την διείσδυσή του

εξασθενούς χρωμίου στην κυτταρική μεμβράνη των ευκαρυωτικών και προκαρυωτικών οργανισμών, όπου στη συνέχεια διαχέεται και ανάγεται ενδοκυτταρικά σε Cr(III), αφού πρώτα αναχθεί σε ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις, όπως Cr(V) και Cr(IV) (Singh et al., 2010).

Η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου τόσο υπό αερόβιες όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες, πραγματοποιείται από μια μεγάλη κατηγορία μικροοργανισμών, η οποία περιλαμβάνει βακτήρια, ζυμομύκητες και άλγη (Lovley, 1995). Δυο μεγάλες κατηγορίες μικροοργανισμών που έχουν την ικανότητα έμμεσης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές είναι τα θειοαναγωγικά και σιδηροαναγωγικά βακτήρια, τα οποία αναλύονται στη συνέχεια.

- **Θειοαναγωγικά και Σιδηροαναγωγικά βακτήρια**

Τόσο τα θειοαναγωγικά όσο και τα σιδηροαναγωγικά βακτήρια, έχουν την ικανότητα έμμεσης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, μέσω των παραπροϊόντων που παράγονται κατά τη διάρκεια του αναερόβιου μεταβολισμού τους, όπως είναι το υδρόθειο (H_2S) και ο δισθενής σίδηρος (Fe) αντίστοιχα (Sedlak and Chan, 1997).

Οι Smillie et al.(1980) μελέτησαν τα θειοαναγωγικά βακτήρια (SRB) σε θαλάσσιο περιβάλλον, τα οποία οξειδώνοντας οργανικές ενώσεις κατά τις μεταβολικές τους διεργασίες, παράγουν προϊόντα, όπως είναι χαρακτηριστικά το υδρόθειο (H_2S). Το υδρόθειο στη συνέχεια, υπό συγκεκριμένες συνθήκες pH και REDOX, έχει τη δυνατότητα να ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III), το οποίο είτε σχηματίζει ενώσεις όπως $Cr(OH)_3$, είτε σχηματίζει θειούχες ενώσεις, που έχουν την τάση να κατακρημνίζονται.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε διαδοχικά στάδια (Viti and Giovanetti, 2007, Somasundaram et al,2011) :

1. Αναγωγή των θειικών σε θειούχα:

$$SO_4^{2-} + 2CH_2O + H^+ \rightarrow HS^- + 2H_2O + 2CO_2 \qquad (2.3)$$

2. Αναγωγή των χρωμικών ενώσεων από τα θειούχα

$$8CrO_4^{2-} + 3HS^- + 17H_2O \rightarrow 8Cr(OH)_3 + 3SO_4^{2-} + 11OH^- \quad (2.4)$$

3. Κατακρήμνιση του εξασθενούς χρωμίου με τη μορφή θειούχων ενώσεων

$$Cr^{6+} + 3HS^- \rightarrow CrS_3 + 3H^+ \quad (2.5)$$

Επιπλέον, οι Tebo και Obraztsova (1998), αναφέρουν την ανακάλυψη ενός θειοαναγωγικού βακτηρίου με ικανότητα παραγωγής σπορίων (spore-forming sulfate-reducing bacterium), το λεγόμενο Desulfotomaculum reducens sp. nov. strain MI-1. Το συγκεκριμένο βακτήριο χρησιμοποιεί για την ανάπτυξή του ως αποδέκτες ηλεκτρονίων, εκτός από διάφορες θειούχες ενώσεις, Cr(VI), Mn(IV), Fe(III) ,καθώς και U(VI). Ακόμη υποστηρίζουν, ότι τα θειοαναγωγικά βακτήρια, μπορούν και αναπτύσσονται συνδέοντας την οξείδωση οργανικών ενώσεων με την αναγωγή μετάλλων, όπως το Cr(VI) σε Cr(III) και ότι η αναγωγή του Cr(VI) συνεισφέρει στην αναερόβια ανάπτυξη σε κάθε οργανισμό.

Παρόμοια με τα θειοαναγωγικά, έτσι και τα σιδηροαναγωγικά βακτήρια (IRB) ανήκουν στην κατηγορία των DMRB (Dissimilatory Metal Reduction Bacteria). Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για μικροοργανισμούς, οι οποίοι έχουν την ικανότητα μέσω ενζύμων και προϊόντων που παράγονται κατά τις μεταβολικές διεργασίες τους να ανάγουν μέταλλα, όπως είναι τα Fe(III), Mn(IV), Cr(VI), κ.ά. Οι μικροοργανισμοί αυτοί διατηρούν την ενέργεια που παράγεται κατά την οξείδωση απλών οργανικών οξέων και αλκοολών, υδρογόνου ή αρωματικών ενώσεων και στη συνέχεια, αυτή αξιοποιείται για την αναγωγή των μετάλλων (Lovley, 1993).

Σύμφωνα με τους Nyman et al. (2002), αυτά τα βακτήρια μελετήθηκαν για την αποκατάσταση υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο. Αναλυτικότερα, μελέτησαν βακτήρια, που έχουν τη δυνατότητα αναγωγής ιόντων τρισθενούς σιδήρου Fe(III) φυσικής προέλευσης σε δισθενή σίδηρο Fe(II). Ο δισθενής σίδηρος που προκύπτει, αντιδράει στη συνέχεια χημικά, με μέταλλα όπως το Cr(VI), τα οποία και ανάγει, σχηματίζοντας τελικά αδιάλυτες ενώσεις Cr(III) που κατακρημνίζονται. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές συνεχίζεται έως ότου υπάρχει διαθέσιμος βιογενής Fe(II). Ταυτόχρονα, παρατήρησαν και την απευθείας αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) από τους μικροοργανισμούς, όμως οι

αντιδράσεις αυτές ήταν αρκετά πιο αργές και με μικρότερα ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI), σε σύγκριση με τα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτυγχάνονται κατά την αναγωγή του με το βιολογικά παραγόμενο Fe(II). Για τις παραπάνω οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις απαραίτητη είναι η πηγή οργανικού άνθρακα, όπου στα συγκεκριμένα πειράματα ήταν το γαλακτικό οξύ.

Η αναγωγή του Cr(VI) με την προσθήκη Fe(II) εξαρτάται από τις συνθήκες pH και θερμοκρασίας και πραγματοποιείται σε τρία στάδια με βάση τους Sedlak and Chan 1997:

1. $Fe(II) + Cr(VI) \rightarrow Fe(III) + Cr(V)$ (2.6)

2. $Fe(II) + Cr(V) \rightarrow Fe(III) + Cr(IV)$ (2.7)

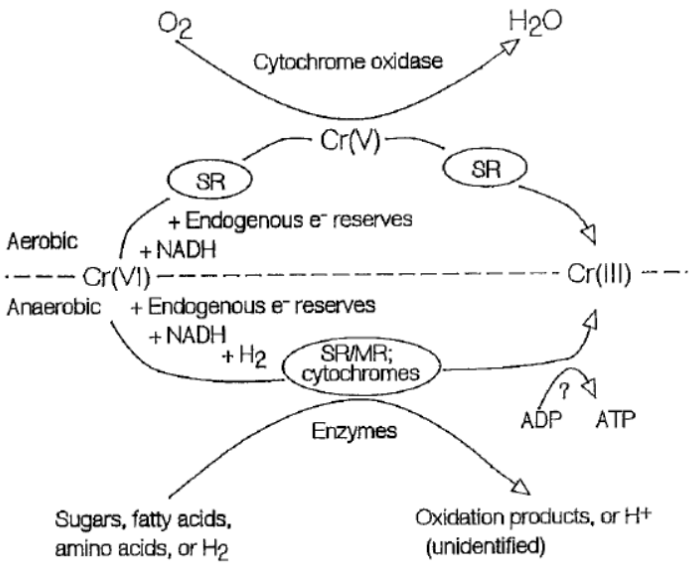
3. $Fe(II) + Cr(IV) \rightarrow Fe(III) + Cr(III)$ (2.8)

- **Αναερόβια- Αερόβια αναγωγή**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αναγωγή του Cr(VI) μπορεί να συμβεί τόσο υπό αερόβιες, όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες. Ωστόσο, κάτω από αναερόβιες συνθήκες, οι αβιοτικοί και οι βιοτικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης θεωρούνται πιο ανταγωνιστικοί (Hawley et al., 2004).

Αναλυτικότερα, υπό αναερόβιες συνθήκες, τόσο τα διαλυτά στο κυτταρόπλασμα (SR-διαλυτή αναγωγάση) όσο και τα μεμβρανικά ενζυμικά μόρια (MR-δεσμευμένη σε μεμβράνη αναγωγάση) συμμετέχουν στην διαδικασία αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Πιο συγκεκριμένα, κατά την απουσία οξυγόνου, στη διαδικασία της κυτταρικής αναπνοής, το Cr(VI) χρησιμεύει ως αποδέκτης ηλεκτρονίων για πολλούς δότες ηλεκτρονίων όπως είναι διάφοροι υδρογονάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη, υδρογόνο, NAD(P)H και ηλεκτρόνια από τον ενδογενή μεταβολισμό (Lovley and Phillips,1994 & Barrera-Diaz et al, 2012). Αντιθέτως, παρουσία οξυγόνου, η μικροβιακή αναγωγή του Cr(VI) πραγματοποιείται σε δύο ή τρία στάδια, με την αρχική αναγωγή του Cr(VI) σε ενδιάμεσες ασταθείς οξειδωτικές βαθμίδες, δηλαδή Cr(V) ή/ και Cr(IV) για να καταλήξει στην τελική

αναγωγή του στην πιο θερμοδυναμικά σταθερή του μορφή, το Cr(III) (Barrera-Diaz et al, 2012). Στα αερόβια βακτήρια, η αναγωγή του Cr(VI) διεξάγεται από διαλυτά κυτταρικά αναγωγικά μέσα (διαλυτή αναγωγάση) (Wang and Shen, 1995).



Σχήμα 2.3: Μηχανισμοί αναγωγής Cr(VI) από τους μικροοργανισμούς υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (Wang and Shen, 1995)

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται οι εργαστηριακές διατάξεις των στηλών που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της βιολογικής και φυσικοχημικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Αναλύεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε σε κάθε πειραματικό κύκλο, καθώς και οι μέθοδοι ανάλυσης και προσδιορισμού των διαφόρων παραμέτρων.

Το σύστημα των στηλών παρακολουθούνταν συχνά μέσω δειγματοληψίας στην είσοδο και στην έξοδο αυτών. Πιο συγκεκριμένα, το βασικό στοιχείο παρακολούθησης του συστήματος αποτέλεσε το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)). Παράλληλα, έγιναν μετρήσεις και για μια σειρά άλλων στοιχειών και ενώσεων, όπως είναι τα NO_2^-, NO_3^-, S^{-2}, SO_4^{-2}, Fe^{+2}, Cl^-, VFAs, καθώς και το ολικό και διαλυτό COD. Επιπλέον, για τον έλεγχο των συνθηκών τόσο των βιολογικών, όσο και των αβιοτικών διεργασιών του συστήματος γίνονταν συχνές μετρήσεις του διαλυμένου οξυγόνου (DO), του δυναμικού οξειδοαναγωγής (REDOX), του pH και της αγωγιμότητας (EC).

3.1 Υλικά δειγματοληψίας και Προετοιμασία υλικών

Για την προετοιμασία του συστήματος των στηλών χρησιμοποιήθηκε εδαφικό υλικό από την περιοχή των Οινοφύτων, καθώς και νερό γεωτρήσεων από διάφορα σημεία του υπόγειου υδροφορέα.

Προετοιμασία εδάφους

Το εδαφικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων με στήλες, προέρχεται από τον βαθύτερο υδροφόρο ορίζοντα (28-28.5 μέτρα) της περιοχής των Οινοφύτων. Αρχικά, το έδαφος αυτό υπέστη ξήρανση στους 40°C και στη συνέχεια, με τη βοήθεια σφυριού, θρυμματίστηκαν τα αδρομερή συσσωματώματά του. Ακολούθησε διαχωρισμός των κόκκων, με τη χρήση κοσκίνων διαφορετικών διαμέτρων. Τα χαλίκια με κοκκομετρικό μέγεθος >2mm, απομακρύνθηκαν και διατηρήθηκε, για τα πειράματα, το κλάσμα εδάφους με

κοκκομετρικό μέγεθος <2mm. Συνολικά 1176 g από το εδαφικό αυτό κλάσμα χρησιμοποιήθηκε για την πλήρωση των δύο στηλών (588 g εδάφους σε κάθε στήλη).

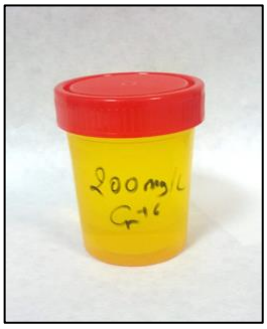
Προετοιμασία νερού

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων τροφοδοσίας του συστήματος των στηλών προέρχεται από γεωτρήσεις της περιοχής των Οινοφύτων και πριν χρησιμοποιηθεί για τα πειράματα, διηθήθηκε πρώτα με τη χρήση μεμβρανών (τύπου ME 25/21 ST 0.45mm).

3.2 Διαλύματα τροφοδοσίας

3.2.1 Διάλυμα τροφοδοσίας εξασθενούς χρωμίου

Το διάλυμα τροφοδοσίας των στηλών με εξασθενές χρώμιο παρασκευάστηκε από διηθημένο νερό γεώτρησης και πρότυπα διαλύματα $K_2Cr_2O_7$ συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 100 mg/L και 200 mg/L, που φυλάσσονταν στο ψυγείο.



Σχήμα 3.1: Πρότυπο διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 200 mg/L (χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα)

3.2.2 Διαλύματα τροφοδοσίας οργανικού φορτίου

Η οργανική τροφή, χρησιμεύει ως δότης ηλεκτρονίων κατά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, με τη βοήθεια των μικροοργανισμών και έχουν ως στόχο την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές.

Ως πηγή οργανικού φορτίου χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα μελάσας και γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου (EVO). Οι δύο αυτές ουσίες επιλέχθηκαν λόγω των διαφορετικών τους ιδιοτήτων και κυρίως, της διαφορετικής διαθεσιμότητας τους στους μικροοργανισμούς. Η μελάσα, χαρακτηρίζεται ως ευκολοδιασπάσιμη πηγή ενέργειας, πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία, που παραμένει για μικρό χρονικό διάστημα στο σύστημα λόγω της διαλυτότητας της, σε αντίθεση με το EVO, που είναι μια δύσκολα βιοδιασπάσιμη τροφή, λόγω των λιπών που περιέχει. Το διάλυμα οργανικού φορτίου προετοιμάστηκε διαλύοντας 200 mg συμπυκνωμένης μελάσας και 800 mg γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου (EVO) σε 1L διηθημένου νερού γεώτρησης.

Η βασική σύσταση των επιμέρους πηγών άνθρακα παρουσιάζεται παρακάτω.

Μελάσα:

Η μελάσα αποτελεί ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας επεξεργασίας της ζάχαρης. Είναι μια σκουρόχρωμη ουσία με υψηλό ιξώδες, που αποτελείται κυρίως από νερό, σάκχαρα (σακχαρόζη, γλυκόζη, φρουκτόζη, κλπ), οργανικά οξέα, λιπίδια και ανόργανα συστατικά, όπως ιχνοστοιχεία (σίδηρος, μαγγάνιο, μαγνήσιο, ασβέστιο), βιταμίνες και αυξητικές ουσίες (Olbrich, 1963). Πρόκειται για ένα χαμηλού κόστους υλικό, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή άνθρακα και ενέργειας (Jeyasingh and Ligy, 2005). Τα θρεπτικά συστατικά που περιέχει, είναι απαραίτητα στη διαδικασία της αναερόβιας ζύμωσης (Makkar and Cameotra, 1997) και γι’αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συχνά στην επί τόπου αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων από βαρέα μέταλλα και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες.

EVO:

Το γαλακτωματοποιημένο φυτικό έλαιο (EVO) παρασκευάζεται κυρίως από σογιέλαιο και λειτουργεί ως ένας χαμηλού κόστους δότης ηλεκτρονίων (Watson et al., 2013). Πρόκειται για ένα βραδέως ζυμώσιμο υπόστρωμα, το οποίο χρησιμοποιείται ως πηγή οργανικού άνθρακα σε πολλές περιπτώσεις αναερόβιας βιολογικής αναγωγής διαφόρων βαρέων μετάλλων (Tang et al, 2013).

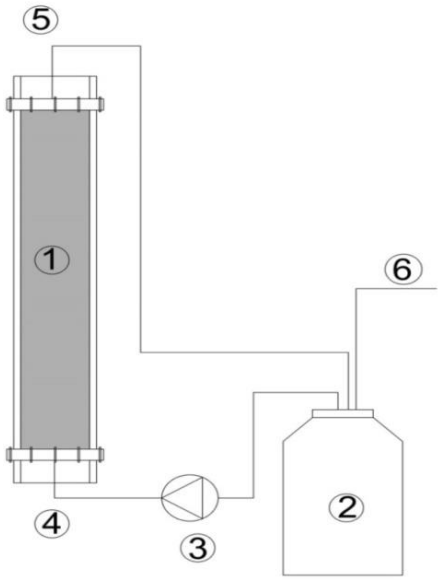
3.2.3 Διάλυμα δισθενούς σιδήρου

Το διάλυμα δισθενούς σιδήρου παρασκευάστηκε διαλύοντας 312 mg άλατος επταένυδρου θειικού σιδήρου ($FeSO_4*7H_2O$) σε 1L απιονισμένο νερό. Για την αποφυγή οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή, προτού προστεθεί το άλας σιδήρου, απομακρύνθηκε όλο το οξυγόνο από το απιονισμένο νερό, προσθέτοντας αέριο άζωτο.

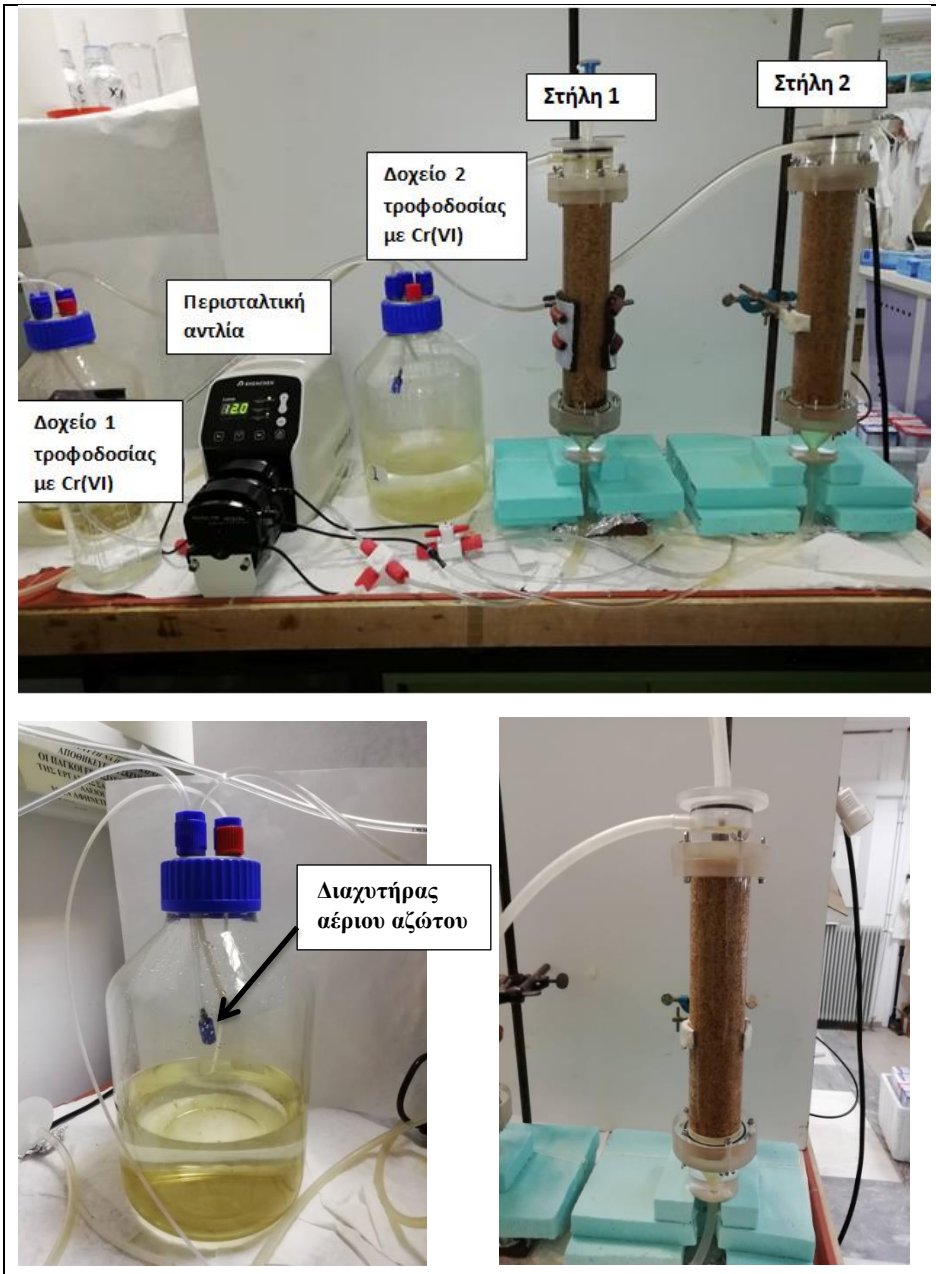
3.3 Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο στήλες, κατασκευασμένες από plexiglass, οι οποίες πληρώθηκαν με εδαφικό υλικό. Η εσωτερική διάμετρος των στηλών ήταν ίση με 50 mm και το ύψος τους ίσο με 300 mm. Τα διαλύματα τροφοδοσίας με εξασθενές χρώμιο διατηρούνταν σε δοχεία, όγκου 5L, υπό αναερόβιες συνθήκες (με τη χρήση αέριου αζώτου) και ήταν συνδεδεμένα μέσω μια περισταλτικής αντλίας (τύπου Shenchen LabM6) με τις στήλες. Με τη βοήθεια της αντλίας, κάθε στήλη τροφοδοτούνταν με ανοδική ροή με διάλυμα Cr(VI) και η εκροή επανακυκλοφορούνταν στο δοχείο, με σκοπό την προσομοίωση της ροής στον υδροφόρο ορίζοντα. Η παροχή ήταν ίση με 1L/ημέρα, με αποτέλεσμα η μέση ταχύτητα ροής να προκύπτει περίπου 0,85 m/d. Οι στήλες ήταν κορεσμένες με νερό καθ’όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, δηλαδή δεν παρεμβαλλόταν αέρας μεταξύ των πόρων του εδάφους. Σε κάθε σύστημα στήλης δοχείου τροφοδοσίας, υπήρχαν δύο σημεία δειγματοληψίας για τον έλεγχο των συνθηκών του συστήματος. Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας, βρισκόταν στην είσοδο της στήλης και το δεύτερο, στην έξοδό της.

Στα Σχήματα 3.2 και 3.3 και στον Πίνακα 3.1 , παρουσιάζονται οι στήλες που τοποθετήθηκαν στο εργαστήριο, καθώς και τα βασικά χαρακτηριστικά τους.



Σχήμα 3.2: Εργαστηριακή διάταξη στήλης: (1) Στήλη πληρωμένη με εδαφικό υλικό, (2) Δοχείο διαλύματος Cr(VI), (3) Περισταλτική αντλία, (4) Είσοδος στήλης, (5) Έξοδος στήλης, (6) Αέριο άζωτο



Σχήμα 3.3: Εργαστηριακή διάταξη στηλών

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά στηλών

Χαρακτηριστικά	Στήλη I, II
Βάρος εδάφους, M (g)	588
Εσωτερική διάμετρος στήλης, d (mm)	50
Ύψος στήλης, L (mm)	300
Bed Volume, BV (cm^3)	589

Πυκνότητα σωματιδίων, ρ_p (g/cm^3)	2,55
Φαινόμενη ξηρή πυκνότητα, ρ_b (a) (g/cm^3)	0,998
Πορώδες, θ (b)	0,609
Όγκος πόρων, Vpv (cm^3)	358,46
Παροχή, Q (mL/min)	0.7

(a) Η φαινόμενη ξηρή πυκνότητα υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση ρ_b= M/BV

(b) Το πορώδες υπολογίστηκε από την εξίσωση $\theta = 1-\rho_b/\rho_p$

Πειράματα στηλών

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων βιολογικής και φυσικοχημικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, στήθηκαν δύο ίδιες στήλες στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ. Τόσο η προετοιμασία, όσο και το ξεκίνημα των πειραμάτων με στήλες έγιναν με τον ίδιο τρόπο. Στη συνέχεια, περιγράφονται αναλυτικά η εκκίνηση των στηλών, καθώς και οι πειραματικοί κύκλοι που ακολούθησαν.

Εκκίνηση στηλών

Η πειραματική διαδικασία ξεκίνησε με την εμβάπτιση των στηλών για 7 ημέρες, υπό αερόβιες συνθήκες, σε νερό γεώτρησης, το οποίο ήταν πλούσιο σε μικροοργανισμούς και περιείχε μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Σκοπός ήταν ο εμπλουτισμός του εδαφικού υλικού με γηγενείς μικροοργανισμούς, οι οποίοι είχαν αναπτυχθεί με φυσικό τρόπο στον υπόγειο υδροφορέα, για την επίτευξη της επί τόπου βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.

Πειραματικό πρωτόκολλο

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 πειραματικοί κύκλοι με σκοπό να διερευνηθεί τόσο η βιοτική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, όσο και η αβιοτική.

3.3.1 Πειραματικός κύκλος Α- Control

Κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, η στήλη 2, μετά τη διαδικασία έναρξης των στηλών, τροφοδοτήθηκε για 2 εβδομάδες με διάλυμα εξασθενούς Cr(VI) συγκέντρωσης 1 mg/L και αρχικού όγκου 4 L. Σκοπός αυτού του πειράματος, ήταν να εξεταστεί η φυσική ικανότητα του εδάφους και των μικροοργανισμών να ανάγουν το Cr(VI), χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου, όπως θα συνέβαινε και σε έναν υδροφορέα. Πριν την έναρξη του επόμενου πειραματικού κύκλου, η στήλη ξεπλύθηκε από το εξασθενές χρώμιο, για περίπου μια ημέρα, με νερό γεώτρησης.

3.3.2 Πειραματικός κύκλος Β- Προσθήκη οργανικού φορτίου

Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου μέσω της βιολογικής αναγωγής. Πιο αναλυτικά, και οι δύο στήλες τροφοδοτήθηκαν για 2 ημέρες με διάλυμα οργανικού φορτίου, αποτελούμενο από μείγμα μελάσας και EVO διαλυμένα σε 1L διηθημένο νερό γεώτρησης, αφού πρώτα αφαιρέθηκε όλο το διαλυμένο οξυγόνο με τη βοήθεια αέριου αζώτου. Στη συνέχεια, ξεκίνησε η ανακυκλοφορία διαλύματος εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 1 mg/L και αρχικού όγκου 4 L. Όταν η συγκέντρωση στο δοχείο ανακυκλοφορίας ήταν μικρότερη από 0,1 mg/L, γινόταν εκ νέου προσθήκη διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 1 mg/L. Η ανακυκλοφορία χρωμίου συνεχίστηκε έως ότου μειώθηκε δραστικά η δυνατότητα αναγωγής του από τις δύο στήλες.

3.3.3 Πειραματικός κύκλος Γ - Προσθήκη επταένυδρου θειικού σιδήρου

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η φυσικοχημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, με τη χρήση δισθενούς σιδήρου. Η στήλη 2 τροφοδοτήθηκε για 1 ημέρα με διάλυμα δισθενούς σιδήρου, το οποίο παρασκευάστηκε διαλύοντας το άλας του επταένυδρου θειικού σιδήρου ($FeSO_4*7H_2O$) σε 1L απιονισμένο νερό (pH=5.9), αφού πρώτα απομακρύνθηκε όλο το οξυγόνο με τη βοήθεια αέριου

αζώτου. Ύστερα, ανακυκλοφορήθηκε ξανά στη στήλη το διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 1 mg/L, έως ότου δεν ήταν πια δυνατή η απομάκρυνσή του.

3.3.4 Πειραματικός κύκλος Δ -Προσθήκη οργανικού φορτίου και επταένυδρου θειικού σιδήρου

Στον τελευταίο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η ταυτόχρονη βιολογική και χημική απομάκρυνση Cr(VI). Η στήλη 1 τροφοδοτήθηκε με διάλυμα που περιείχε το απαραίτητο οργανικό φορτίο (μείγμα μελάσας και EVO), για 2 ημέρες. Ακολούθησε ανακυκλοφορία διαλύματος εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 1 mg/L για μια εβδομάδα, έτσι ώστε να μπορέσουν οι μικροοργανισμοί να αναπτύξουν εκ νέου αναγωγικές συνθήκες μέσα στη στήλη, καθώς και για να επαληθευτεί η ικανότητα αναγωγής Cr(VI) της στήλης, προτού προστεθεί ο θειικός σίδηρος. Έπειτα, η στήλη 1 τροφοδοτήθηκε για μια ημέρα με διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου, αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/L, στο οποίο είχε αφαιρεθεί το οξυγόνο, με τη βοήθεια αέριου αζώτου. Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου ανακυκλοφορήθηκε ξανά στη στήλη, έως ότου μειώθηκε η ικανότητά της να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο.

Σχήμα 3.4: Διαλύματα τροφοδοσίας οργανικού άνθρακα και επταένυδρου θειικού σιδήρου

3.3.5 Δοκιμή διαπερατότητας εδάφους

Στα πλαίσια των εργαστηριακών πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές διαπερατότητας, με σκοπό την εκτίμηση του συντελεστή διαπερατότητας (k) του εδάφους των δύο στηλών. Οι δοκιμές διαπερατότητας πραγματοποιήθηκαν στην αρχή και το πέρας κάθε πειραματικού κύκλου, για να διαπιστωθεί αν υπάρχει κάποια αλλαγή στην υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους λόγω ανάπτυξης της βιομάζας, της προσθήκης των αναγωγικών μέσων και της συγκράτησης του τρισθενούς χρωμίου στους πόρους του εδάφους.

Η διαπερατότητα του εδάφους μετρήθηκε μέσω της δοκιμής διαπερατότητας σταθερού υδραυλικού φορτίου (Σχήμα 3.5). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για λεπτόκοκκα εδάφη με ενδιάμεσες προς χαμηλές τιμές διαπερατότητας, όπως είναι οι ιλύς και οι άργιλοι. Η συγκεκριμένη δοκιμή περιλαμβάνει ροή νερού μέσα από ένα εδαφικό δείγμα, το οποίο είναι συνδεδεμένο με μια στήλη νερού που παρέχει την απαιτούμενη διαφορά υδραυλικού φορτίου. Προτού ξεκινήσουν οι μετρήσεις παροχής, το έδαφος πληρώνεται με νερό και παραμένει κορεσμένο και ταυτόχρονα, πληρώνεται και η στήλη νερού μέχρι μια συγκεκριμένη στάθμη, η οποία διατηρείται σταθερή με τη βοήθεια αντλίας. Η δοκιμή ξεκινάει, όταν αφήνεται το νερό να διαπεράσει τη στήλη και συγκεκριμένος όγκος νερού συλλέγεται σε δεδομένο χρονικό διάστημα.

Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής διαπερατότητας, η υδραυλική αγωγιμότητα του εδαφικού δείγματος υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$k = \frac{V*L}{A*\Delta H*t} \qquad (3.1)$$

όπου,

k: συντελεστής διαπερατότητας/ υδραυλική αγωγιμότητα (cm/s)

V: συλλεγόμενος όγκος νερού (mL)

ΔH: διαφορά υδραυλικού φορτίου (cm)

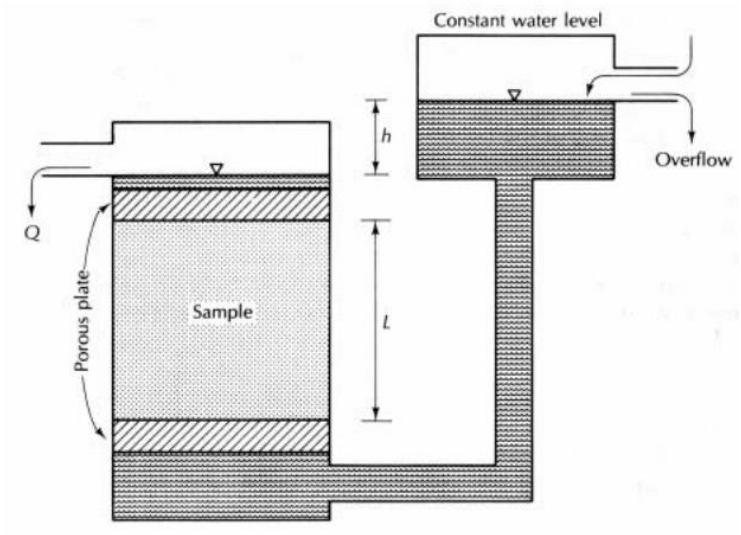
L: ύψος εδαφικού δείγματος (cm)

t: απαιτούμενος χρόνος για τη συλλογή όγκου V (s)

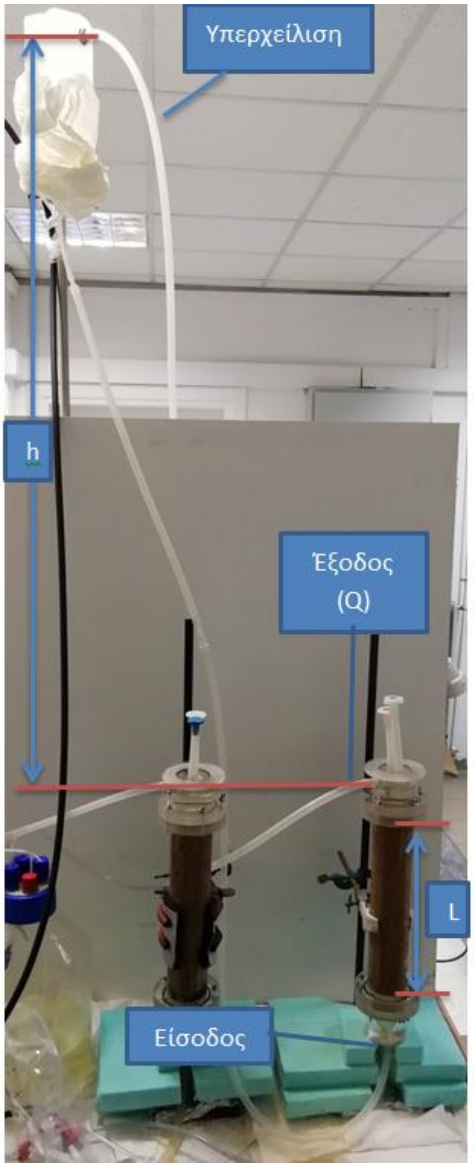
A: κάθετη στο δείγμα επιφάνεια (cm^2)

Η δοκιμή διαπερατότητας πραγματοποιήθηκε σε εδαφικό δείγμα με κάθετη επιφάνεια A=19,63 cm^2 και ύψος L= 30 cm (με φαινόμενη ξηρή πυκνότητα ίση με 2,55 g/cm^3). Οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν τρεις φορές.

Στα Σχήματα 3.5, 3.6 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη της δοκιμής περατότητας.



Σχήμα 3.5: Πειραματική διάταξη δοκιμής διαπερατότητας σταθερού υδραυλικού φορτίου



Σχήμα 3.6: Πειραματική διάταξη δοκιμής διαπερατότητας

3.3.6 Δοκιμή ιχνηθέτησης (Tracer test)

Στο πέρας των πειραματικών κύκλων, παρατηρήθηκε ότι η στήλη 2 απομάκρυνε μικρότερη ποσότητα Cr(VI) σε σχέση με τη στήλη 1 (Βλ. Κεφάλαιο 4), παρόλο που και οι δύο είχαν κατασκευαστεί με το ίδιο πρωτόκολλο. Θεωρήθηκε ότι τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά των δύο στηλών διέφεραν μεταξύ τους και ότι πιθανότατα στη 2^{η} στήλη δημιουργήθηκαν δίοδοι (σωλήνες) διευκόλυνσης της ροής, οι οποίες δεν επέτρεπαν στο διάλυμα του Cr(VI) να έρθει σε επαφή με όλο το

έδαφος. Για να διαπιστωθεί αν όντως υπάρχουν διαφορές στη ροή, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ιχνηθέτησης (tracer test).

Για την υλοποίηση των tracer test χρησιμοποιούνται ιχνηθέτες, δηλαδή ουσίες ή μορφές ενέργειας (π.χ. θερμική), οι οποίες μεταφέρονται από το νερό και μπορούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με τη διεύθυνση ροής του νερού, την ταχύτητα ροής του, καθώς και πληροφορίες σχετικά με πιθανούς ρυπαντές που μεταφέρονται από το νερό. Επιπλέον, οι ιχνηθέτες μπορούν να συμβάλλουν στον καθορισμό της υδραυλικής αγωγιμότητας και του πορώδους του υδροφορέα, καθώς και της διασποράς μιας πιθανής ρυπαντικής ουσίας (Davis et al.,1980).

Ο ιδανικός ιχνηθέτης είναι μη τοξικός, οικονομικός, χημικά σταθερός, δεν αντιδράει δηλαδή χημικά με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται και δεν προσροφάται, δεν αλλάζει τη φυσική κατεύθυνση ροής του νερού και δεν υπάρχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε αυτό (Davis et al.,1980). Ένας ιχνηθέτης που χρησιμοποιείται συχνά σε τέτοιου είδους εφαρμογές είναι το χλωριούχο νάτριο (NaCl), το οποίο, όταν διαλυθεί σε νερό, ιοντίζεται πλήρως σε ιόντα Na^+ και Cl^-, αυξάνοντας έτσι και την αγωγιμότητα του νερού.

Στην παρούσα πειραματική δοκιμή, χρησιμοποιήθηκε ως ιχνηθέτης το NaCl και κατά τη διάρκεια της δοκιμής έγινε προσδιορισμός της αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης των ιόντων Cl^-. Αναλυτικότερα, για την εκτέλεση του tracer test, παρασκευάστηκε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl), διαλύοντας 3g NaCl σε 1L απιονισμένο νερό. Η αρχική συγκέντρωση των χλωριόντων στο διάλυμα ήταν 1970 mg/L και η αγωγιμότητα του διαλύματος 5830 μS/cm. Η στήλη 2 τροφοδοτήθηκε για 10 περίπου ώρες με το συγκεκριμένο διάλυμα και η εκροή συλλέγονταν σε ξεχωριστό δοχείο ανά τακτά χρονικά διαστήματα για τον έλεγχο των παραμέτρων που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

3.4 Μέθοδοι Ανάλυσης

Για την παρακολούθηση των στηλών, συλλέγονταν συχνά δείγματα τόσο από την είσοδο όσο και από την έξοδο τους, στα οποία πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραματικών αναλύσεων για τις ακόλουθες παραμέτρους:

- Εξασθενές χρώμιο (Cr(VI))
- Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD_t και COD_s αντίστοιχα)
- Νιτρικό (NO_3-N) και νιτρώδες (NO_2-N) άζωτο
- Θειούχα (S^{2-}) και θειικά (SO_4^{2-})
- Δισθενής σίδηρος (Fe^{2+})
- VFAs
- Χλωριόντα (Cl^-)
- Διαλυμένο οξυγόνο (DO)
- Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP)
- pH
- Αγωγιμότητα (EC)

Στη συνέχεια αναλύονται οι μέθοδοι ανάλυσης για την κάθε παράμετρο.

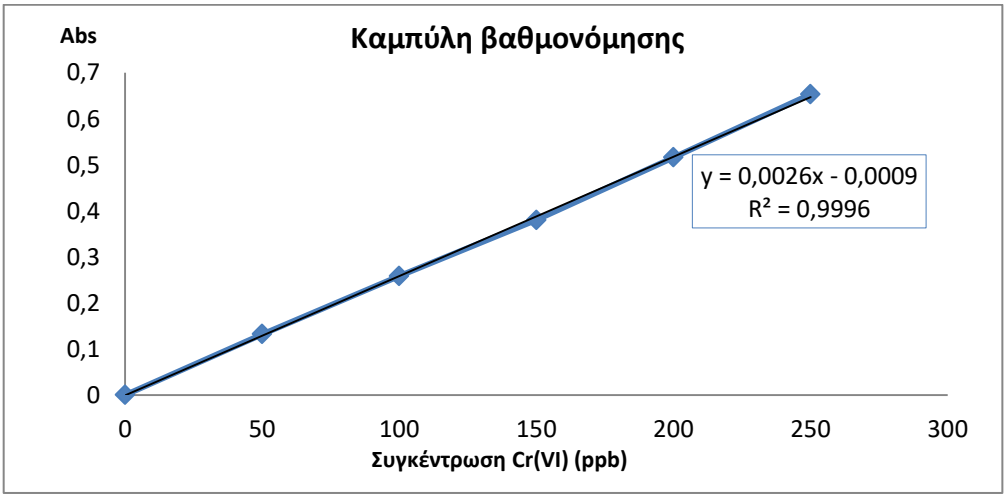
3.4.1 Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο μετρήθηκε, με βάση τη μέθοδο της USEPA 7196a στο φασματοφωτόμετρο HACH DR2800. Με βάση την συγκεκριμένη μέθοδο, τα ιόντα Cr(VI) αντιδρούν με το 1,5-diphenylcabazide σχηματίζοντας 1,5-diphenylcarbazone, η οποία στη συνέχεια σχηματίζει μια κοκκινωπή ένωση με το Cr(VI). Η αντίδραση πραγματοποιείται υπό όξινες συνθήκες, μέσω της προσθήκης θειικού οξέος (H_2SO_4) 1M και η θολότητα του δείγματος απομακρύνεται μέσω της προσθήκης δισ-όξινου-φωσφορικού νατρίου (NaH_2PO_4) 4M. Για τη μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου επιλέγεται μήκος κύματος στο φασματοφωτόμετρο ίσο με λ=543 nm.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης Cr(VI) του δείγματος, κατασκευάστηκε καμπύλη βαθμονόμησης με χρήση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου. Σε κάθε πρότυπο διάλυμα αντιστοιχήθηκε μια τιμή απορρόφησης με χρήση του φασματοφωτόμετρου. Με αυτό τον τρόπο προσδιορίστηκε η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου και της απορρόφησης. Το εύρος συγκεντρώσεων για το οποίο παρουσιάζει γραμμικότητα η συγκεκριμένη καμπύλη ήταν 25-250 ppb Cr(VI).

Σχήμα 3.7: Πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Cr(VI) για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε:



Σχήμα 3.8: Καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεων Cr(VI) συναρτήσει των τιμών απορρόφησης

Η σχέση που προκύπτει για τη συσχέτιση συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου-απορρόφησης είναι η εξής:

$$Cr(VI)= \frac{1}{0.0026} * Abs \qquad (3.2)$$

όπου, Cr(VI) σε μg/L (ppb)

3.4.2 Προσδιορισμός ολικού χρωμίου

Το ολικό χρώμιο προσδιορίστηκε με βάση τη φασματοφωτομετρική μέθοδο της HACH 10219, η οποία, όπως και για το εξασθενές χρώμιο, βασίζεται στην μέθοδο 1,5-Diphenylcarbohydrazide. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια της HACH με κωδικό LCK 313.

Σχήμα 3.9: Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση ολικού χρωμίου (Cr)

3.4.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, προσδιορίστηκε με βάση τη φασματοφωτομετρική μέθοδο ISO 6060-1989, κατά την οποία οι οξειδώσιμες ουσίες (οργανικές και ανόργανες) αντιδρούν με διάλυμα θειικού οξέος- διχρωμικού καλίου υπό την παρουσία θειικού αργύρου (Ag_2SO_4) ως καταλύτη. Πιο αναλυτικά, για τον προσδιορισμό του COD, χρησιμοποιήθηκαν δυο είδη αντιδραστηρίων της HACH για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις COD. Το αντιδραστήριο με κωδικό LCK 314, χρησιμοποιήθηκε για εύρος συγκεντρώσεων 15-50 mgO_2/L και το δεύτερο με κωδικό LCK 114, για εύρος 150-1000 mgO_2/L.

Σχήμα 3.10: Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Αριστερά βρίσκονται τα αντιδραστήρια με εύρος συγκεντρώσεων 15-150 mg/L O_2 και δεξιά αυτά με εύρος 150-1000 mg/L O_2

3.4.4 Προσδιορισμός DO, ORP, pH και EC

Οι τιμές των παραμέτρων DO, ORP και EC προσδιορίστηκαν μέσω του Φορητού Ψηφιακού Πολύμετρου WTW™ MultiLine™ 3410, ενώ για τη μέτρηση του pH, χρησιμοποιήθηκε το WTW™ pH 296. Ηλεκτρόδια για κάθε παράμετρο βυθίζονταν στο προς ανάλυση δείγμα και η μέτρηση λαμβάνονταν υπό ανάδευση.

3.4.5 Προσδιορισμός Νιτρικού (NO_3-N) και Νιτρώδους (NO_2-N) αζώτου

Το νιτρικό άζωτο προσδιορίστηκε μέσω της φασματοφωτομετρικής μεθόδου EN ISO 26777, DIN 38405 D10, με βάση την οποία τα νιτρικά ιόντα αντιδρούν με τη 2.6-διμεθυλφαινόλη σχηματίζοντας 4-νιτρο-2,6-διμεθυλφαινόλη, σε διάλυμα που περιέχει θειικό και φωσφορικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια της HACH με κωδικό LCK 339, στα οποία προστέθηκαν 1 mL δείγματος και 0,2 mL αντιδραστηρίου LCK 339A. Το εύρος συγκεντρώσεων, για τις οποίες εμφανίζει γραμμικότητα η μέθοδος είναι 0,23-13,50 mg/L NO_3-N.

Σχήμα 3.11: Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του νιτρικού αζώτου (NO_3^--N)

Το νιτρώδες άζωτο μετράται με βάση τη φασματοφωτομετρική μέθοδο της HACH 8507 (εγκεκριμένη μέθοδος από την USEPA για την ανάλυση υγρών αποβλήτων, Federal Register 44(85), 25505 01/05/1979), κατά την οποία τα νιτρώδη που περιέχονται στο δείγμα αντιδρούν με το σουλφανιλικό οξύ του αντιδραστηρίου, σχηματίζοντας ενδιάμεσο διαζονικό άλας. Οι συγκεντρώσεις για τις οποίες εμφανίζει γραμμικότητα η μέθοδος είναι 0,010-0,3 mg/L NO_2-N.

Η συγκέντρωση των νιτρωδών είναι ανάλογη της θολότητας που προκαλείται λόγω της συνύπαρξης του δισόξινου φωσφορικού καλίου, του θειικού καλίου και του σουλφανιλικού νατρίου.

3.4.6 Προσδιορισμός θειούχων (S^{2-}) και θειικών ιόντων (SO_4^{2-})

Οι θειούχες ενώσεις προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Methylene Blue (HACH method 8131) (εγκεκριμένη μέθοδο από την USEPA, για την ανάλυση δειγμάτων υγρών αποβλήτων, η οποία ακολουθεί ίδια πειραματική διαδικασία με την Standard Method 4500-S2– D). Το υδρόθειο καθώς και τα όξινα διαλυτά θειούχα μέταλλα αντιδρούν με το θειικό N,N-dimethyl-p-phenylenediamine σχηματίζοντας μεθυλένιο (methylene blue) , ένωση με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα. Η ένταση του μπλε χρώματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των θειούχων. Το εύρος

συγκεντρώσεων που εμφανίζει γραμμικότητα η παρούσα μέθοδος είναι 5-800 μg/L S^{2-}.

Τα θειικά ιόντα, μετρήθηκαν με βάση τη φασματοφωτομετρική μέθοδο της HACH 8051 (εγκεκριμένη μέθοδος από την USEPA για την ανάλυση δειγμάτων υγρών αποβλήτων και ακολουθεί ίδια πειραματική διαδικασία με την μέθοδο 375.4 της USEPA για υγρά απόβλητα). Τα θειικά ιόντα του δείγματος αντιδρούν με το βάριο που περιέχεται στο αντιδραστήριο SulfaVer 4 της HACH και σχηματίζουν ένα ίζημα θειικού βαρίου ($BaSO_4$). Η ένταση της θολότητας του δείγματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των θειικών. Το μήκος κύματος που επιλέγεται για αυτή τη μέθοδο είναι 665mm και εμφανίζεται γραμμικότητα για εύρος συγκεντρώσεων 2-70 mg/L SO_4^{2-}.

3.4.7 Προσδιορισμός δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+})

Ο δισθενής σίδηρος μετρήθηκε με τη μέθοδο 1.10-phenanthroline. Πρόκειται για μια φασματοφωτομετρική μέθοδο, με βάση την standard DIN 38405-D17, κατά την οποία τα ιόντα Fe(II) αντιδρούν με την 1.10-phenanthroline και σχηματίζουν μια πορτοκαλί κοκκινωπή ένωση. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου χρησιμοποιούνται τα αντιδραστήρια της HACH LCK 320 και το εύρος των ανιχνεύσιμων συγκεντρώσεων κυμαίνεται από 0,2-6,0 mg/L Fe(II).

Σχήμα 3.12: Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του δισθενούς σιδήρου (Fe(II))

3.4.8 Προσδιορισμός χλωριόντων (Cl)

Τα χλωριόντα προσδιορίζονται με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο της HACH X. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια της HACH με κωδικό LCK 311, τα οποία καλύπτουν δύο εύρη συγκεντρώσεων, το πρώτο εύρος για συγκεντρώσεις 1-70 mg/L Cl (I) και το δεύτερο, για συγκεντρώσεις 70-1000 mg/L Cl (II). Ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση των δειγμάτων, επιλέγεται και το επιθυμητό εύρος.

Σχήμα 3.13: Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση των χλωριόντων (Cl^-)

3.4.9 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids; VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids; VFAs) που παρήχθησαν λόγω των αναερόβιων συνθηκών στο σύστημα των στηλών, δηλαδή το οξικό (Acetic acid; Ac) και προπιονικό οξύ (Propionic acid; Pr), αναλύθηκαν με τη χρήση αέριου χρωματογράφου εξοπλισμένου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Στον αέριο χρωματογράφο, η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα (αυτόματα ή χειροκίνητα) στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο (He) κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από καταγραφικό και εξάγονται με τη μορφή διαγραμμάτων σε υπολογιστή.

Πριν από την ανάλυση, μερικά mL δείγματος από την είσοδο και την έξοδο κάθε συστήματος διηθούνταν μέσω μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm. Το διηθημένο δείγμα θεωρείται πλήρως διαλυτό και αποθηκευόταν στους -20 °C, έως ότου πραγματοποιούνταν η μέτρηση. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα τήκονταν και

οξινίζονταν με την προσθήκη 2% v/v HCl (2N). Στη συνέχεια, τοποθετούνταν σε ειδικά δοχεία για να γίνει η έγχυση 0,5 μL στο όργανο, μέσω ενός αυτοματοποιημένου συστήματος δειγματοληψίας (Autosampler XL PerkinElmer). Η θερμοκρασία του εισαγωγέα και του ανιχνευτή ήταν 220 °C, ενώ η στήλη (Nukol; 15 m, 0,53 mm; της εταιρείας Supelco) ρυθμιζόταν στους 90 °C. Οι χρόνοι έκλουσης για το οξικό και το προπιονικό οξύ είναι 2,2 και 3,4 min αντίστοιχα.

4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα στηλών. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χωρίστηκαν σε τέσσερεις (4) πειραματικούς κύκλους:

- Πειραματικός κύκλος Α: Πραγματοποιήθηκε control πείραμα, το οποίο διεξήχθη ανακυκλοφορώντας διάλυμα εξασθενούς χρωμίου από τη στήλη χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού ή χημικού μέσου. Σκοπός του πειράματος ήταν να διερευνηθεί η φυσική ικανότητα του εδάφους να απομακρύνει Cr(VI).
- Πειραματικός κύκλος Β: Εξετάστηκε η βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου των στηλών, μέσω της προσθήκης οργανικής τροφής (μείγμα μελάσας και EVO
- Πειραματικός κύκλος Γ: Εξετάστηκε η φυσικοχημική ικανότητα των στηλών να ανάγουν το Cr(VI), μέσω της προσθήκης επταένυδρου θειικού σιδήρου ($FeSO_4*7H_2O$).
- Πειραματικός κύκλος Δ: Μελετήθηκε η ταυτόχρονη βιοτική και αβιοτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μέσω της προσθήκης οργανικής τροφής (μελάσα και EVO) και επταένυδρου θειικού σιδήρου.

Πέρα από τους βασικούς πειραματικούς κύκλους που αναφέρθηκαν παραπάνω, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαπερατότητας και δοκιμές ιχνηθέτησης (tracer test). Οι δοκιμές διαπερατότητες πραγματοποιήθηκαν στην αρχή και το πέρας κάθε πειραματικού κύκλου, με σκοπό να υπολογισθεί ο συντελεστής διαπερατότητας του εδάφους και να διερευνηθεί η μεταβολή του με το πέρας των πειραμάτων. Οι δοκιμές διαπερατότητας έγιναν με βάση τη μέθοδο του σταθερού υδραυλικού φορτίου.

Το tracer test, πραγματοποιήθηκε όταν εξαντλήθηκε η αναγωγική ικανότητα Cr(VI) της δεύτερης στήλης, με σκοπό τη διερεύνηση τυχόν ανάπτυξης διόδων διευκόλυνσης της ροής.

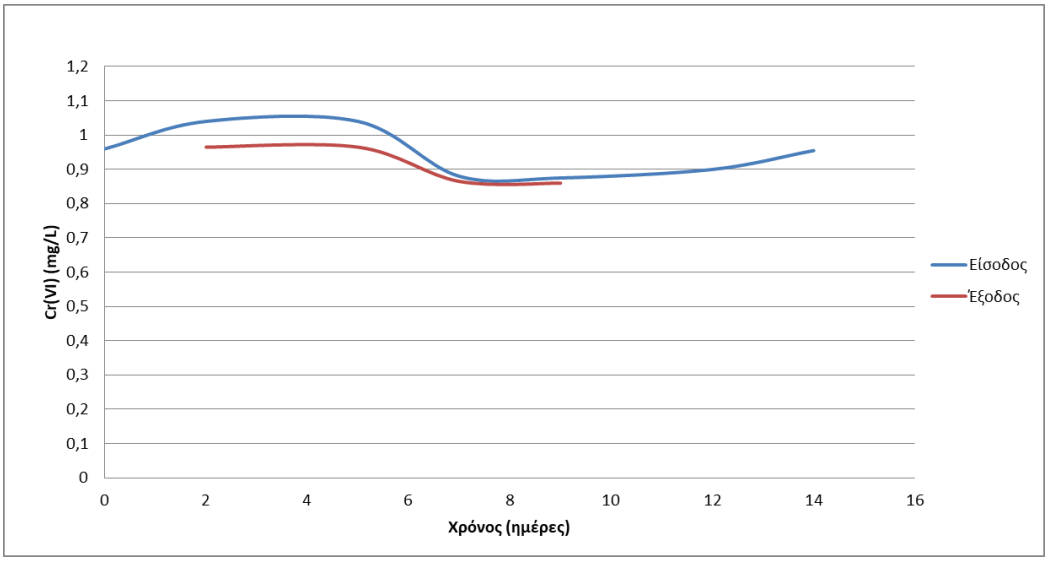
Όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 3, αρχικά, οι στήλες εμβαπτίστηκαν για 1 εβδομάδα, με νερό γεώτρησης πλούσιο σε μικροοργανισμούς, έτσι ώστε να γίνει επανενεργοποίηση της μικροβιακής δραστηριότητας του εδάφους. Ακολούθησε διαδοχικά, τροφοδοσία των στηλών με τρία διαφορετικά διαλύματα., τα οποία περιείχαν αναγωγικά μέσα. Τα διαλύματα αυτά ήταν: α) διάλυμα οργανικής τροφής, που περιείχε 200 mg/L μελάσα και 800 mg/L EVO, β) διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου συγκέντρωσης 50 mg/L Fe(II) και γ) διάλυμα συνδυασμού των δύο παραπάνω διαλυμάτων (200 mg/L μελάσα, 800 mg/L EVO, 50 mg/L Fe(II)). Ύστερα από την τροφοδοσία, γινόταν συνεχής ανακυκλοφορία διαλύματος εξασθενούς χρωμίου με συγκέντρωση 1-2 mg/L Cr(VI). Με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας, η ροή όλων των διαλυμάτων στις στήλες ήταν ανοδική και η παροχή ήταν ίση με 0,7 mL/min, άρα η μέση ταχύτητα ροής ήταν ίση με 0,85 m/d. Ο όγκος των πόρων ήταν ίσος με 360 mL, συνεπώς ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ισούταν με 8,6 ώρες.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα των στηλών σε κάθε πειραματικό κύκλο.

4.1 Αποτελέσματα Α πειραματικού κύκλου - Control πειραμάτων, για τον έλεγχο φυσικής απομάκρυνσης Cr(VI) από το έδαφος

Κατά τη διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου, η στήλη 2 τροφοδοτήθηκε για 14 ημέρες με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου, συγκέντρωσης 1 mg/L. Σε αυτό τον πειραματικό κύκλο, δεν προστέθηκε κανένα αναγωγικό μέσο, διότι σκοπός ήταν να διερευνηθεί η φυσική ικανότητα του εδάφους να απομακρύνει Cr(VI). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, το διάλυμα Cr(VI), εισερχόταν με ανοδική ροή μέσα στη στήλη και η εκροή της στήλης, κατέληγε στο δοχείο τροφοδοσίας, με αποτέλεσμα την ανακυκλοφορία του διαλύματος στην είσοδο της στήλης. Δείγματα συλλέγονταν συχνά από την είσοδο και την έξοδο του συστήματος και τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις συγκεντρώσεις χρωμίου, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1. Με βάση το διάγραμμα αυτό, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση Cr(VI) ήταν αρκετά αργή και μόνο μια μικρή ποσότητα Cr(VI) κατάφερε να απομακρυνθεί φυσικά από το έδαφος. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του Cr(VI) από το έδαφος, υπολογίστηκε

ίση με 450 μgCr(VI)/kg εδάφους. Επιπλέον, στον Πίνακα 4.1, εμφανίζονται και οι μέσες τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της στήλης, όπως αυτές προέκυψαν κατά τη διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου. Αξίζει να αναφερθεί ότι, κατά τη διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου, οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων παρέμειναν σταθερές, χωρίς σημαντικές διακυμάνσεις.



Σχήμα 4.1: Συγκεντρώσεις Cr(VI) στην είσοδο και έξοδο της στήλης 2 κατά τη διάρκεια του Α πειραματικού κύκλου (control πειράματα)

Πίνακας 4.1: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων του Α πειραματικού κύκλου

Α πειραματικός κύκλος, Στήλη 2	**Παράμετρος**	**Είσοδος**	**Έξοδος**
Διάρκεια πειραμάτων (14 ημέρες)	COD, mg/L	34 ± 21,1	26 ± 14,8
	NO_3-N, mg/L	0,34 ± 0,04	0,39 ± 0,01
	NO_2-N, mg/L	0,50 ± 0,01	0,55 ± 0,01
	S^{2-}, μg/L	21 ± 13	19 ± 9
	SO_4^{2-}, mg/L	20 ± 1,4	20 ± 1,4

pH	8,0 ± 0,07	8,04 ± 0,03
ORP, mV	157,1 ±	152,7 ± 32,8
DO, mg/L	16,1	-
	1,03 ± 0,22	
EC, μS/cm	1470 ± 29	1453 ± 34

4.2 Αποτελέσματα Β πειραματικού κύκλου- Προσθήκη οργανικής τροφής (μείγμα μελάσας και EVO), για τον έλεγχο βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI)

Κατά τον Β πειραματικό κύκλο, οι στήλες τροφοδοτήθηκαν για 2 ημέρες με διάλυμα οργανικού φορτίου, αποτελούμενο από μίγμα μελάσας και EVO, συγκέντρωσης 200 mg/L και 800 mg/L, αντίστοιχα. Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν να μελετηθεί η βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, χωρίς την προσθήκη κάποιου χημικού αναγωγικού μέσου. Μετά την τροφοδοσία με οργανικό άνθρακα, ακολούθησε τροφοδοσία των στηλών με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 1 mg/L Cr(VI). Όπως και κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, η εκροή των στηλών οδηγούνταν στο δοχείο τροφοδοσίας, κι από κει γινόταν συνεχής ανακυκλοφορία των διαλυμάτων Cr(VI) στην είσοδο των δύο στηλών.

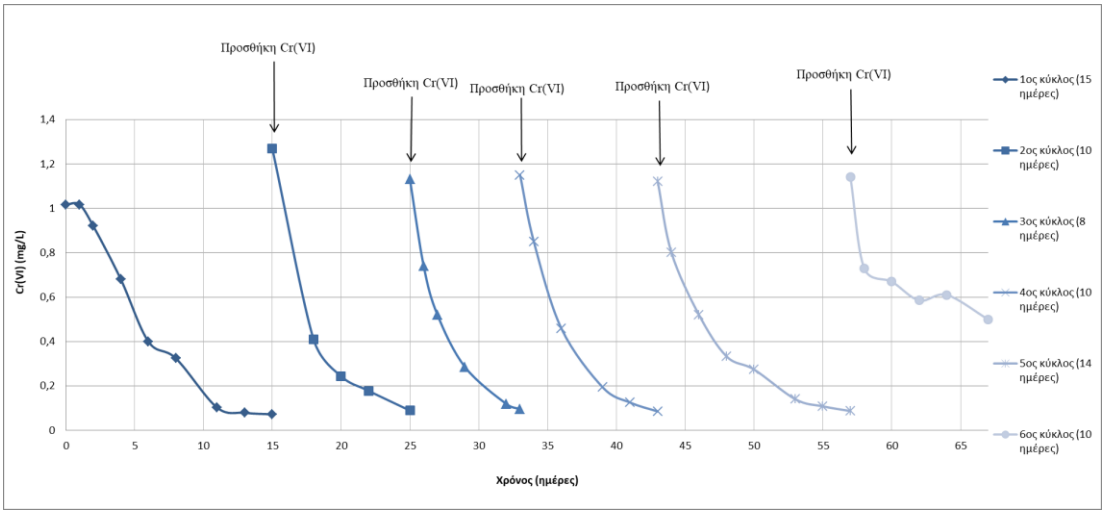
Η συνολική απομάκρυνση οργανικού φορτίου που επιτεύχθηκε κατά τη διάρκεια της διήμερης τροφοδοσίας, ήταν παρόμοια και για τις δύο στήλες. Οι μέσες τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως μετρήθηκαν για τα δείγματα εισόδου και εξόδου των στηλών 1 και 2, συνοψίζονται στους Πίνακες 4.2 και 4.3, αντίστοιχα. Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται και στους ακόλουθους πίνακες, η συγκέντρωση του COD, κατά την τροφοδοσία των στηλών, μειώθηκε από 1740 mg/L σε 516 mg/L (στήλη 1) και από 1555 mg/L σε 316 mg/L (στήλη 2). Συνεπώς, η συνολική μάζα COD, που συγκρατήθηκε από τη στήλη 1 ήταν 1224 mg και από τη στήλη 2, 1239 mg. Οι υπόλοιπες φυσικοχημικές παράμετροι, δεν μεταβλήθηκαν ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και το εύρος τιμών τους παρέμεινε σταθερό και περίπου ίσο με τις μέσες τιμές που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2 και 4.3.

Στο Σχήμα 4.2, απεικονίζεται η εξέλιξη της απομάκρυνσης Cr(VI) από τη στήλη 1 συναρτήσει του χρόνου. Η ικανότητα απομάκρυνσης χρωμίου, συνεπώς και η τροφοδοσία της $1^{ης}$ στήλης με το διάλυμα Cr(VI), διήρκησε 67 ημέρες. Επεξεργάστηκε συνολικός όγκος ρυπασμένου νερού (διάλυμα εξασθενούς χρωμίου) ίσος με 18,32 L και η συνολική μάζα Cr(VI) που απομακρύνθηκε ήταν ίση με 20,03 mg. Στη στήλη 1, κατά τον Β πειραματικό κύκλο, προστέθηκε συνολικά έξι (6) φορές Cr(VI) στο διάλυμα της τροφοδοσίας. Στον κάθε επιμέρους κύκλο, η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ήταν ίση με 1 mg/L και η ανακυκλοφορία συνεχιζόταν, έως ότου η συγκέντρωση Cr(VI) στην είσοδο να φτάσει τα 0,1 mg/L. Η συνολική μάζα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε από τη στήλη 1 ήταν ίση με 34,064 mg Cr(VI)/kg εδάφους.

Υποθέτοντας ότι, η απομάκρυνση Cr(VI), μέσω βιολογικής αναγωγής, ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI), η συγκέντρωση Cr(VI) που ανακυκλοφορείται στο δοχείο τροφοδοσίας προκύπτει με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

$$ln\left(\frac{C_t}{C_{initial}}\right) = -k_1 x \left(\frac{V_{soil}}{V_{liquid}}\right) x\ t \qquad (4.1)$$

Όπου, $C_{initial}$ η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στην αρχή των πειραμάτων βιοτικής αναγωγής, C_t η συγκέντρωση Cr(VI) στο ανακυκλοφορούμενο διάλυμα σε χρόνο t, t η διάρκεια κάθε επιμέρους πειραματικού κύκλου σε ημέρες, k_1 η σταθερά κινητικής $1^{ης}$ τάξης σε ημέρες^{-1} (ή αλλιώς ο ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI)) και V_{soil}/V_{liquid}, ο λόγος του όγκου εδάφους προς όγκο νερού που επεξεργάστηκε).



Σχήμα 4.2: Αποτελέσματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI) στήλης 1

Ο λόγος V_{solid}/V_{liquid}, χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει το γεγονός ότι το προς επεξεργασία διάλυμα Cr(VI) που βρίσκεται στο δοχείο της τροφοδοσίας, δεν έρχεται συνεχώς σε επαφή με τον βιοαντιδραστήρα του συστήματος, δηλαδή το έδαφος, στην επιφάνεια του οποίου έχουν αναπτυχθεί οι μικροοργανισμοί. Παρατηρήθηκε ότι όταν αυξάνεται ο λόγος εδάφους προς νερό, το νερό έρχεται σε επαφή με μεγαλύτερη ποσότητα εδάφους, το οποίο περιέχει τη βιομάζα και τα προστιθέμενα αναγωγικά μέσα, με αποτέλεσμα να αναμένεται υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της στήλης 1, η αναλογία V_{solid}/V_{liquid} κυμαίνονταν από 6,4% έως 9%.

Πίνακας 4.2: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της στήλης 1 κατά τη διάρκεια πειραμάτων προσθήκης οργανικού φορτίου

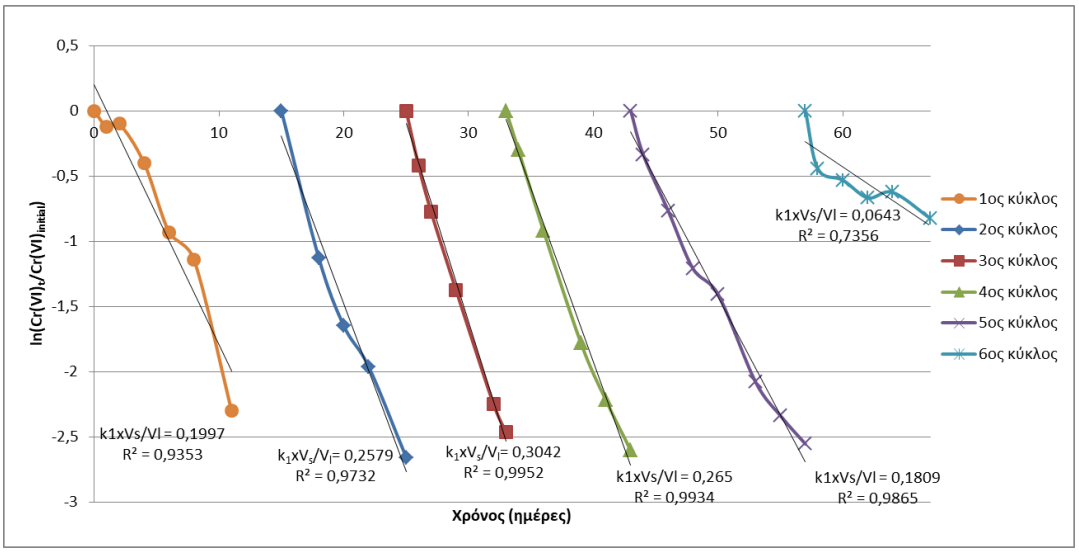
Β πειραματικός κύκλος- Στήλη 1	**Παράμετρος**	**Είσοδος**	**Έξοδος**
2-ήμερη τροφοδοσία	COD, mg/L	1740	516
Διάρκεια πειραμάτων	COD, mg/L	26 ± 7,7	30 ± 12,8
	VFAs, mg/L	-	12,7 ± 0

(67 ημέρες)	NO_3-N, mg/L	< 0,23 ± 0	< 0,23 ± 0
	NO_2-N, mg/L	0,004 ± 0,002	0,007 ± 0,003
	SO_4^{2-}, mg/L	16 ± 3,5	19 ± 8,7
	S^{-2}, μg/L	16 ± 13,9	23 ± 15,8
	pH	8,2 ± 0,1	8,1 ± 0,1
	ORP, mV	164,3 ± 25,2	129,5 ± 45,3
	DO, mg/L	1,3 ± 0,5	-
	EC, μS/cm	1518 ± 169	1449 ± 68

Πίνακας 4.3: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της στήλης 2 κατά τη διάρκεια πειραμάτων με προσθήκη οργανικού φορτίου

Β πειραματικός κύκλος- Στήλη 2	**Παράμετρος**	**Είσοδος**	**Έξοδος**
2-ήμερη τροφοδοσία	COD, mg/L	1740	516
Διάρκεια πειραμάτων (30 ημέρες)	COD, mg/L	14 ± 8,8	22 ± 4,6
	NO_3-N, mg/L	<0,23 ± 0	<0,23 ± 0
	NO_2-N, mg/L	0,34 ± 0,24	0,26 ± 0,14
	SO_4^{2-}, mg/L	21 ± 0,6	21 ± 0,6
	S^{-2}, μg/L	10 ± 2	9 ± 2
	pH	8,2 ± 0,1	8,1 ± 0
	ORP, mV	155,3 ± 34,6	160,0 ± 27,6
	DO, mg/L	1,7 ± 1,5	-
	EC, μS/cm	1341 ± 12	1330 ± 23

Στο Σχήμα 4.3, απεικονίζονται τα αποτελέσματα του Β πειραματικού κύκλου της στήλης 1. Πιο συγκεκριμένα, στον άξονα Χ εμφανίζονται οι ημέρες του πειραματικού κύκλου και στον άξονα Υ, οι τιμές $\ln(C/C_o)$. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, τα αποτελέσματα της βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI), μπορούν να αναπαρασταθούν μέσω ευθειών, μεγάλης ακρίβειας, όπως αναμένεται και από την κινητική πρώτης τάξης που περιγράφει την απομάκρυνση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου. Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2, ο οποίος προκύπτει από την ανάλυση παλινδρόμησης των πειραματικών αποτελεσμάτων για τους πέντε πρώτους επιμέρους κύκλους προσθήκης Cr(VI), κυμαινόταν από 0,935 έως 0,995, ενώ κατά τον έκτο κύκλο, στον οποίο, η αναγωγική ικανότητα της στήλης 1 έχει μειωθεί δραστικά, ο συντελεστής συσχέτισης ήταν μικρότερος σε σχέση με τους προηγούμενους κύκλους και ίσος με 0,736.



Σχήμα 4.3: Υπολογισμός των σταθερών απομάκρυνσης k_1 για τη βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) για τα πειράματα της στήλης 1

Οι σταθερές k_1 της κινητικής πρώτης τάξης για κάθε επιμέρους κύκλο προσθήκης Cr(VI), υπολογίστηκαν με βάση την εξίσωση 1 και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4, μαζί με τις αναλογίες V_{soil}/V_{liquid}, οι οποίες, επίσης, υπολογίστηκαν για κάθε επιμέρους κύκλο λειτουργίας της στήλης. Όπως φαίνεται λοιπόν και στον Πίνακα 4.4, για τους 5 πρώτους κύκλους τροφοδοσίας με εξασθενές χρώμιο, οι ρυθμοί απομάκρυνσης Cr(VI) k_1 κυμαίνονταν από 2,2 έως 4,35 d^{-1}, αποδεικνύοντας ότι η μικροβιακή καλλιέργεια που αναπτύσσονταν στη στήλη 1 και η οποία απομάκρυνε

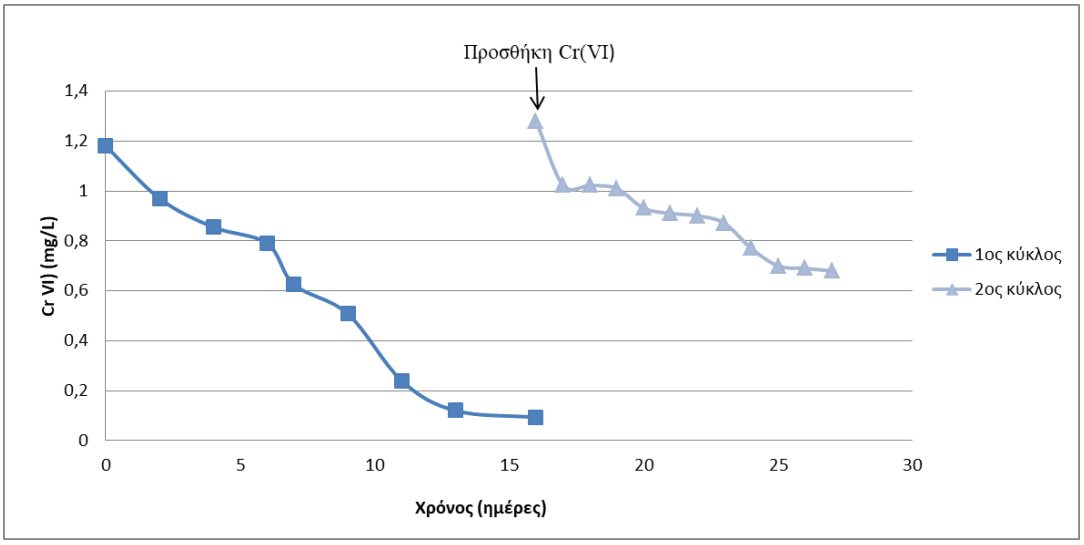
Cr(VI), γινόταν σταδιακά πιο αποτελεσματική. Στην πορεία, πιθανόν λόγω της εξάντλησης του οργανικού άνθρακα, ελαττώθηκε αρκετά και η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI). Αυτό συμπεραίνεται από τους ρυθμούς απομάκρυνσης, κατά τη διάρκεια του πέμπτου και έκτου κύκλου, οι οποίοι ήταν ίσοι με 2,2 d^{-1} και 0,71 d^{-1}, αντίστοιχα. Συνεπώς, λόγω του ιδιαίτερα μειωμένου ποσοστού απομάκρυνσης Cr(VI) κατά τον έκτο κύκλο, η ανακυκλοφορία χρωμίου στη στήλη διακόπηκε.

Πίνακας 4.4: Μέσες τιμές ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI), κατά τον Β πειραματικό κύκλο, με προσθήκη οργανικού φορτίου, για τη στήλη 1

Β πειραματικός κύκλος	**Επιμέρους κύκλοι λειτουργίας**	**k_1x V_{soil}/V_{liquid} (d^{-1})**	**V_{soil}/V_{liquid} (mL/mL)**	**Ρυθμός απομάκρυνσης k_1 (d^{-1})**
Στήλη 1	$1^{ος}$	0,200	230/3600	3,1
	$2^{ος}$	0,258	230/3500	3,9
	$3^{ος}$	0,304	230/3300	4,35
	$4^{ος}$	0,265	230/3085	3,55
	$5^{ος}$	0,181	230/2810	2,2
	$6^{ος}$	0,064	230/2600	0,71
Στήλη 2	$1^{ος}$	0,171	230/2850	2,11
	$2^{ος}$	0,053	230/2480	0,56

Στο Σχήμα 4.4, παρουσιάζεται η εξέλιξη της απομάκρυνσης Cr(VI), που πραγματοποιήθηκε στη στήλη 2, η οποία υπολογίστηκε για διάστημα ανακυκλοφορίας του διαλύματος εξασθενούς χρωμίου 30 ημερών. Ο ολικός όγκος ρυπασμένου νερού που επεξεργάστηκε, μέχρι τη διακοπή της λειτουργίας της στήλης 2, ήταν 5,8 L και η συνολική ποσότητα Cr(VI) που απομακρύνθηκε ήταν ίση με 5,2 mg. Συνολικά, ολοκληρώθηκαν δύο επιμέρους κύκλοι τροφοδοσίας με

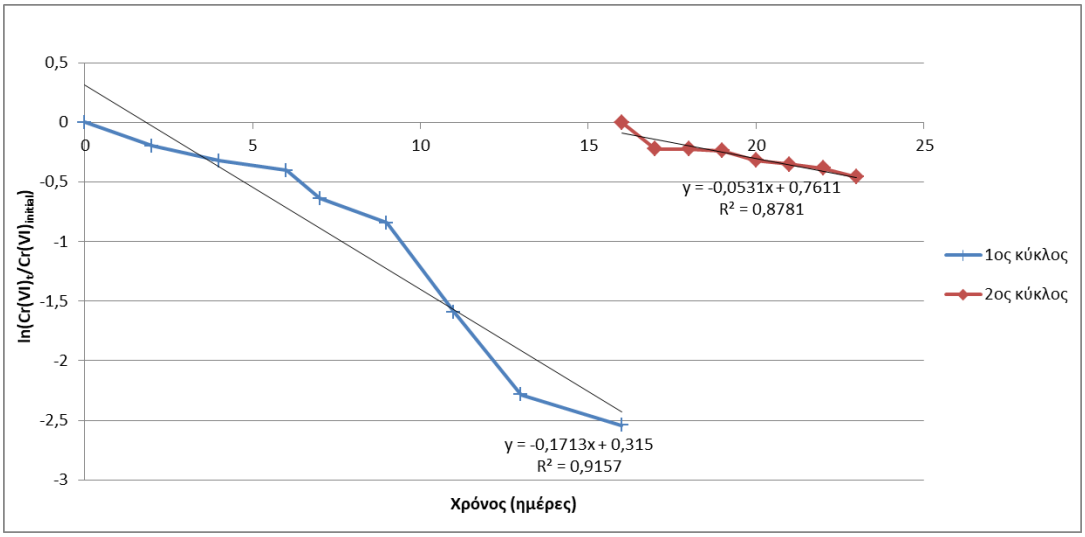
χρώμιο, ακολουθώντας το ίδιο πειραματικό πρωτόκολλο, όπως και στη στήλη 1. Η συνολική βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου που επετεύχθη από τη στήλη 2, υπολογίστηκε ίση με 8,858 μg Cr(VI)/kg εδάφους. Η μάζα αυτή είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη μάζα που απομακρύνθηκε βιολογικά από την 1η στήλη.



Σχήμα 4.4: Αποτελέσματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI) στήλης 2

Στο Σχήμα 4.5, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της στήλης 2. Πιο συγκεκριμένα, απεικονίζεται η μεταβολή του λόγου $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου, έτσι ώστε να υπολογιστεί η σταθερά (k_1) της κινητικής εξίσωσης πρώτης τάξης, η οποία περιγράφει το ρυθμό της βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI). Ομοίως με τη στήλη 1, έτσι και η βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) από τη στήλη 2 περιγράφεται μέσω κινητικής πρώτης τάξης (Σχήμα 4.5). Ο συντελεστής συσχέτισης R^2, για τον πρώτο και δεύτερο επιμέρους κύκλο τροφοδοσίας με χρώμιο, είναι ίσος με 0,916 και 0,879, αντίστοιχα. Ακολούθως, στον Πίνακα 4.4, παρουσιάζονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 για τους δύο επιμέρους κύκλους και οι αναλογίες V_{soil}/V_{liquid} που επικρατούσαν σε κάθε κύκλο. Οι ρυθμοί αυτοί προέκυψαν ίσοι με 2,11 d^{-1} για τον πρώτο κύκλο τροφοδοσίας και 0,56 d^{-1} για τον δεύτερο. Συγκρίνοντας με τους αντίστοιχους ρυθμούς απομάκρυνσης της στήλης 1, συμπεραίνεται ότι, στην περίπτωση της στήλης 2, αυτοί είναι αρκετά μικρότεροι.

Αξίζει όμως να τονιστεί ότι, οι δύο στήλες προετοιμάστηκαν και λειτούργησαν κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Συνεπώς, οι διαφορές στην απόδοση κατά την απομάκρυνση Cr(VI), πιθανόν να οφείλονται σε διαφορετικές υδραυλικές συνθήκες που αναπτύχθηκαν στις 2 στήλες.



Σχήμα 4.5: Υπολογισμός των σταθερών απομάκρυνσης k_1 για τη βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) για τα πειράματα της στήλης 2

4.3 Αποτελέσματα Γ κύκλου πειραμάτων- Προσθήκη επταένυδρου θειικού σιδήρου

Τα πειράματα χημικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν απουσία οργανικής τροφής, προσθέτοντας δισθενή σίδηρο, ως δότη ηλεκτρονίων. Ο τρίτος κύκλος πειραμάτων, ξεκίνησε με την τροφοδοσία της στήλης 2, με διάλυμα δισθενούς σιδήρου για 1 ημέρα, με αρχική συγκέντρωση 49,4 mg/L Fe(II). Μετά το πέρας της πρώτης ημέρας, η στήλη τροφοδοτήθηκε με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 1 mg/L Cr(VI). Ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς πειραματική διαδικασία, όπως και στους Α και Β πειραματικούς κύκλους, κατά τους οποίους η εκροή της στήλης συλλεγόταν στο δοχείο τροφοδοσίας και από κει ανακυκλοφορούταν στην είσοδο της στήλης. Σκοπός, αυτού του πειραματικού

κύκλου ήταν να διερευνηθεί η χημική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, χωρίς την μεσολάβηση βιολογικής αναγωγής.

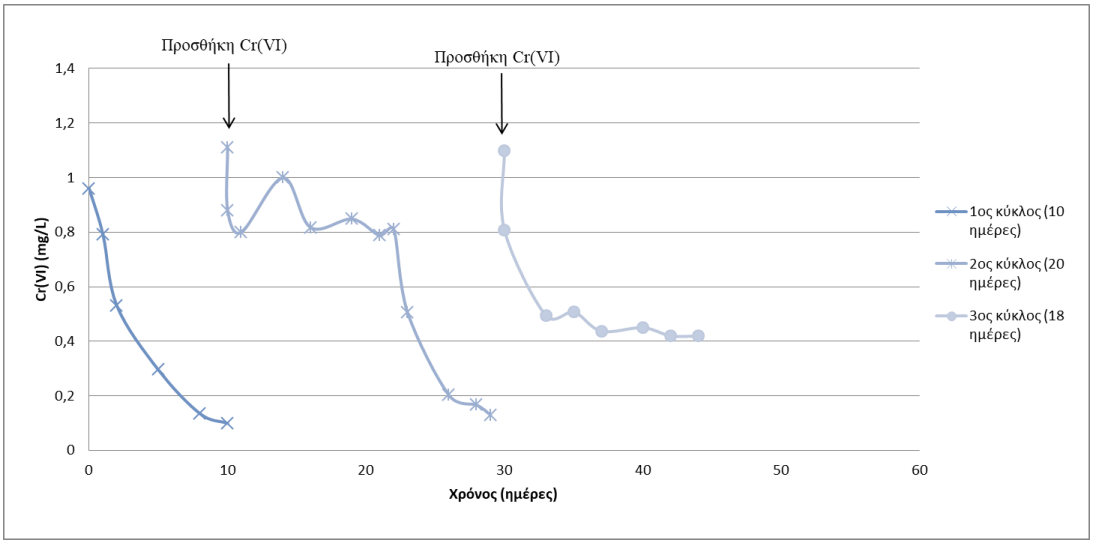
Για την προετοιμασία του διαλύματος τροφοδοσίας Fe(II), διαλύθηκε σκόνη επταένυδρου θειικού σιδήρου σε απιονισμένο νερό με pH=5,9 , έτσι ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου, κατά τη διάρκεια της τροφοδοσίας. Κατά τη διάρκεια, της ημερήσιας τροφοδοσίας, οι συγκεντρώσεις Fe(II) κυμαίνονταν από 45-49 mg/L, γεγονός που αποδεικνύει ότι δεν έλαβε χώρα οξείδωση του δισθενούς σιδήρου. Οι μέσες τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων των δειγμάτων εισόδου και εξόδου της στήλης 2, συνοψίζονται στον Πίνακα 4.5. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του πίνακα, υπήρξε πλήρης απομάκρυνση του Fe(II) και συνολικά, από τη στήλη 2 συγκρατήθηκε ποσότητα σιδήρου ίση με 49,4 mg. Δεδομένου ότι, η στήλη αποτελείται από 588 g έδαφος, η συνολική μάζα Fe(II) που συγκρατήθηκε από αυτό, είναι ίση με 84 mg Fe(II)/kg εδάφους. Βασιζόμενοι στη στοιχειομετρική αναλογία 1:3, του Cr(VI) που ανάγεται και του Fe(II) που οξειδώνεται (δηλαδή 3 mole Fe(II)/mole Cr(VI)), η αναμενόμενη συνολική ποσότητα Cr(VI) που θα έπρεπε να αναχθεί μέσω της προσθήκης δισθενούς σιδήρου, είναι ίση με 15,3 mg Cr(VI). Οι υπόλοιπες φυσικοχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν κατά τη διάρκεια του τρίτου πειραματικού κύκλου, δεν παρουσίασαν κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή.

Πίνακας 4.5: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων δειγμάτων εισόδου και εξόδου της στήλης 2, κατά τον πειραματικό κύκλο προσθήκης Fe(II)

Γ πειραματικός κύκλος- Στήλη 2	**Παράμετρος**	**Είσοδος**	**Έξοδος**
2-ήμερη τροφοδοσία	Fe(II), mg/L	49,4	<0,2
Διάρκεια πειραμάτων (48 ημέρες)	COD, mg/L	18 ± 0,0	21 ± 0,0
	NO_3-N, mg/L	< 0,23 ± 0,0	< 0,23 ± 0,0
	NO_2-N, mg/L	0,004 ± 0,002	0,004 ± 0,001

	SO_4, mg/L	23 ± 0,7	23 ± 0,7
	S^{2-}, μg/L	12 ± 1,4	12 ± 3,5
	pH	8,17 ± 0,04	8,09 ± 0,03
	ORP, mV	168,9 ± 18,6	172,5 ± 26,5
	DO, mg/L	1,72 ± 1,00	-
	EC, μS/cm	1341 ± 12	1330 ± 23

Στο Σχήμα 4.6, απεικονίζεται η εξέλιξη της απομάκρυνσης Cr(VI) από τη στήλη 2, η οποία υπολογίστηκε για χρονικό διάστημα ίσο με 48 ημέρες. Ο συνολικός όγκος ρυπασμένου νερού που επεξεργάστηκε, έως ότου διακόπηκε ο τρίτος πειραματικός, ήταν ίσος με 8,15 L και η συνολική μάζα Cr(VI) που απομακρύνθηκε, ήταν ίση με 7,70 mg. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν 3 επιμέρους κύκλοι τροφοδοσίας του συστήματος με ρυπασμένο νερό με Cr(VI), και κατά τη διάρκεια κάθε πειραματικού κύκλου, η αρχική συγκέντρωση ήταν ίση με 1 mg/L. Κατά τους δύο πρώτους κύκλους τροφοδοσίας, η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου μειώθηκε από 1 mg/L σε 0,1 mg/L, ενώ κατά τον τρίτο πειραματικό κύκλο, η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) εξαντλήθηκε.



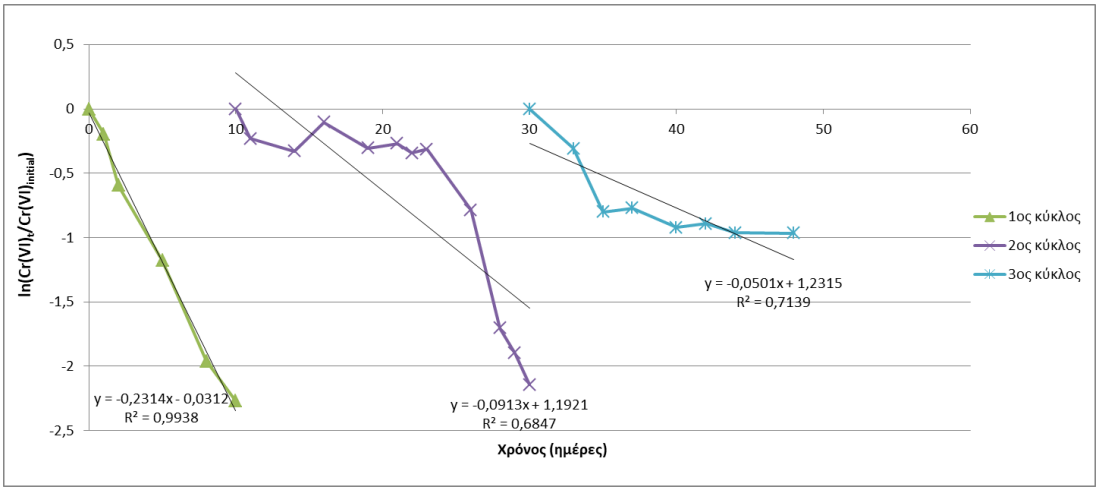
Σχήμα 4.6: Αποτελέσματα χημικής απομάκρυνσης Cr(VI) από τη στήλη 2 με την προσθήκη δισθενούς σιδήρου

Η συνολική ικανότητα χημικής απομάκρυνσης Cr(VI) από τη στήλη 2, υπολογίστηκε ίση με 1,31 μg Cr(VI)/kg εδάφους, ή αλλιώς 154 μg Cr(VI)/g Fe(II) που συγκρατήθηκε από το έδαφος της στήλης. Η ποσότητα αυτή, αντιστοιχεί περίπου στη μισή που θα έπρεπε να απομακρυνθεί, με βάση τη στοιχειομετρική αντίδραση. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι δεν ήταν διαθέσιμη μεγάλη ποσότητα δισθενούς σιδήρου, έτσι ώστε να αξιοποιηθεί για την αναγωγή Cr(VI), είτε διότι οξειδώθηκε αμέσως σε ιόντα σιδήρου, είτε λόγω σχηματισμού στερεών ενώσεων , όπως σιδηρίτης ($FeCO_3$), θειούχος σίδηρος (FeS), σιδηροπυρίτης (FeS_2), κυρίως στα κατώτερα τμήματα της στήλης, κοντά στην είσοδο. Επισημαίνεται ότι, λόγω των ασβεστιτικών συστατικών του εδάφους και του νερού που προέρχεται από υπόγειο υδροφορέα με μέση τιμή pH περίπου ίση με 8.05, ευνοείται ο σχηματισμός τέτοιων στερεών ενώσεων, κυρίως στην είσοδο της στήλης. Η μειωμένη λοιπόν, χημική αναγωγή του Cr(VI), μπορεί να αποδοθεί στην γρήγορη παθητικοποίηση του Fe(II) μέσα στη στήλη.

Επιπλέον, ο δισθενής σίδηρος, καθώς και τα ορυκτά του δισθενούς σιδήρου που σχηματίστηκαν, αρχικά δρούσαν ως αναγωγικά μέσα του Cr(VI), έτσι, ενώ ο Fe(II) οξειδώνοταν σε Fe(III), ταυτόχρονα το Cr(VI) αναγόταν σε Cr(III). Συνεπώς, η οξείδωση του Fe(II), οδηγεί στην κατακρήμνιση των οξειδίων- υδροξειδίων του σιδήρου (π.χ. FeOOH, Fe_3O_4, Fe_2O_3), τα οποία στη συνέχεια έχουν την ικανότητα προσρόφησης Cr(VI) και κατακρήμνισης του Cr(III) (0et al., 2011; Lai and Lo, 2008; Mitra et al., 2011). Η συνεχόμενη καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου, οδηγεί στο σχηματισμό ενός περιβλήματος του εδάφους, με σύσταση μίγματος υδροξειδίου Fe(III)-Cr(III) (Gheju and Balcu, 2011). Αυτά τα συσσωματώματα χαμηλής αγωγιμότητας, οξειδίων- υδροξειδίων που καθιζάνουν, μπορούν να λειτουργήσουν ως φυσικός φραγμός μεταξύ του Cr(VI) και των υποκείμενων ενεργών περιοχών των στερεών που περιέχουν Fe(II), με αποτέλεσμα να περιορίζουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και να μειώνουν την διαθεσιμότητα της ενεργής επιφάνειας, καταλήγοντας έτσι, σε σημαντική μείωση της ικανότητας αντίδρασης του Fe(II), καθώς και μείωση της μακροβιότητάς του (Cundy et al., 2008).

Στο Σχήμα 4.7, εμφανίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της στήλης 2. Αναλυτικότερα, απεικονίζεται η διακύμανση του λόγου $\ln(C/C_o)$ με το χρόνο, με

σκοπό να υπολογιστεί η σταθερά κινητικής πρώτης τάξης, η οποία θα περιγράφει τη χημική απομάκρυνση Cr(VI). Ο συντελεστής προσδιορισμούR^2 για τον 1°, 2° και 3° πειραματικό κύκλο τροφοδοσίας, είναι ίσος με 0,994, 0,685 και 0,866, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 3.6, παρουσιάζονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 που υπολογίστηκαν, βασιζόμενοι στους λόγους V_{soil}/V_{liquid} για κάθε επιμέρους πειραματικό κύκλο. Οι σταθερές αυτές, για τον 1°, 2° και 3° κύκλο είναι ίσες με 3,11 d^{-1}, 1,15 d^{-1} and 0,92 d^{-1}, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.7: Προσδιορισμός σταθερών k_1 κινητικής πρώτης τάξης για τη χημική αναγωγή Cr(VI), για τον Γ πειραματικό κύκλο

Πίνακας 4.6: Μέσες τιμές απόδοσης χημικής απομάκρυνσης Cr(VI) κατά τον πειραματικό κύκλο Γ

Γ πειραματικός κύκλος	**Επιμέρους κύκλοι λειτουργίας**	**k_1x V_{soil}/V_{liquid} (d^{-1})**	**V_{soil}/V_{liquid} (mL/mL)**	**Ρυθμός απομάκρυνσης k_1 (d^{-1})**
Στήλη 2	1st	0,231	230/3100	3,11
	2nd	0,096	230/2760	1,15
	3rd	0,091	230/2330	0,92
	Μέση τιμή	*0,139*	-	*1,73*

Συγκρίνοντας τις σταθερές πρώτης τάξης κατά την διάρκεια των πειραμάτων αβιοτικής και βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI) (Πίνακες 4.4 και 4.6), προκύπτει ότι οι μέσες τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI), είναι αρκετά παραπλήσιες. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός βιολογικής απομάκρυνσης ήταν ίσος με 1,34 d^{-1} και ο ρυθμός χημικής απομάκρυνσης ήταν ίσος με 1,73 d^{-1}. Αξίζει να σημειωθεί, ότι τόσο τα βιοτικά όσο και τα αβιοτικά πειράματα που διεξήχθησαν στη στήλη 2, καθώς και τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά της στήλης παρέμειναν ίδια και στις δύο περιπτώσεις.

4.4 Αποτελέσματα 4ου κύκλου πειραμάτων- Προσθήκη οργανικού φορτίου και επταένυδρου θειικού σιδήρου (διερεύνηση βιοτικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI))

Στον τελευταίο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκε τροφοδοσία με οργανικό φορτίο και δισθενή σίδηρο. Σκοπός αυτού του πειραματικού κύκλου ήταν να διερευνηθεί η ταυτόχρονη δράση βιοτικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI). Προκειμένου όμως, να προληφθεί η οξείδωση του Fe(II) σε Fe(III), το διάλυμα δισθενούς σιδήρου προστέθηκε μια εβδομάδα αργότερα από την τροφοδοσία του μείγματος οργανικής τροφής. Αυτό συνέβη έτσι ώστε, να υπάρξει αρκετός χρόνος για τους μικροοργανισμούς, να αναπτύξουν ξανά αναγωγικές συνθήκες μέσα στη στήλη. Πιο αναλυτικά, η στήλη 1 τροφοδοτήθηκε αρχικά με οργανική τροφή για 2 ημέρες, με συγκέντρωση 200 mg/L μελάσα και 800 mg/L EVO, ακολουθώντας το ίδιο πειραματικό πρωτόκολλο, όπως και κατά τον Β πειραματικό κύκλο. Στη συνέχεια, ρυπασμένο νερό με εξασθενές χρώμιο, συγκέντρωσης 1 mg/L, ανακυκλοφορήθηκε στη στήλη για 1 εβδομάδα, έως ότου απομακρύνθηκε όλο το Cr(VI). Ακολούθησε, τροφοδοσία για 1 ημέρα, με διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου συγκέντρωσης 48 mg/L Fe(II). Το διάλυμα προετοιμάστηκε, διαλύοντας $FeSO_4*7H_2O$ σε απιονισμένο νερό με pH= 5,9 , έτσι ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου κατά τη διάρκεια της τροφοδοσίας. Μετά το πέρας της τροφοδοσίας με τα αναγωγικά μέσα, διάλυμα εξασθενούς χρωμίου ανακυκλοφορήθηκε στη στήλη 1 για περίπου 4 μήνες.

Στον Πίνακα 4.7, συνοψίζονται οι μέσες τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων των δειγμάτων εισόδου και εξόδου της στήλης 1. Αρχικά, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του COD κατά τη διάρκεια της διήμερης τροφοδοσίας του συστήματος, μειώθηκε από 1580 mg/L σε 328 mg/L. Συνεπώς, η ολική ποσότητα COD που συγκρατήθηκε, είναι ίση με 1252 mg, η οποία προσεγγίζει αρκετά την αντίστοιχη ποσότητα που συγκρατήθηκε από τη στήλη 1 κατά τον Β πειραματικό κύκλο. Όσον αφορά τον δισθενή σίδηρο, συγκρατήθηκε πλήρως από το έδαφος, της στήλης. Δεδομένου ότι, η στήλη 1 περιέχει 588 gr εδαφικό υλικό, προκύπτει ότι η συνολική ποσότητα COD και Fe(II) που συγκρατήθηκε, είναι ίση με 2130 mg COD/kg εδάφους και 81,6 mg Fe(II)/kg εδάφους, αντίστοιχα. Με βάση τη στοιχειομετρική αναλογία της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης Cr(VI)- Fe(II), για κάθε 3 mole Fe(II) που οξειδώνονται, 1 mole Cr(VI) ανάγεται, (δηλαδή, 3 mole Fe(II)/mole Cr(VI)), οπότε η μέγιστη ποσότητα Cr(VI) που αναμένεται να αναχθεί σε Cr(III), εξαιτίας της οξείδωσης του Fe(II), είναι ίση με 15 mg Cr(VI). Όσον αφορά τη βιολογική αναγωγή του Cr(VI), η αναγόμενη μάζα αναμένεται να είναι περίπου ίση με την αντίστοιχη του Β πειραματικού κύκλου για τη στήλη 1, δηλαδή περίπου 20,03 mg Cr(VI). Ακολούθως, η συνολική ποσότητα βιολογικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI), θα έπρεπε να είναι ίση με το άθροισμα των δύο παραπάνω μηχανισμών αναγωγής. Ωστόσο, η αναγέννηση του δισθενούς σιδήρου και η επιπλέον χημική απομάκρυνση του Cr(VI) μπορεί να οφείλονται σε προστιθέμενους οργανικούς δότες ηλεκτρονίων, που αυξάνουν την μικροβιακή δραστηριότητα και συνεισφέρουν έμμεσα στην αναγωγή του Cr(VI) μέσω της αναγωγής των ιόντων τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή (Nevin and Lovley, 2000).

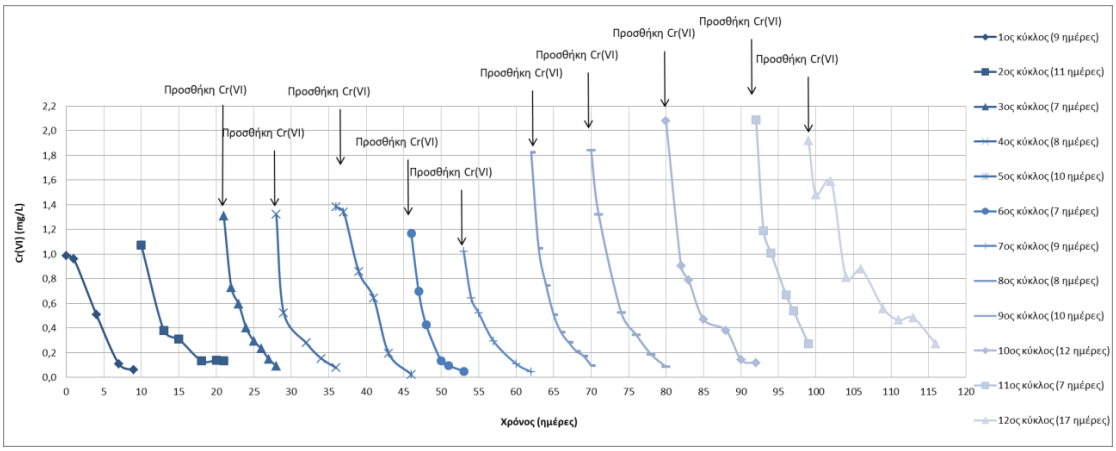
Όσον αφορά τις υπόλοιπες φυσικοχημικές παραμέτρους που εξετάστηκαν κατά τον τελευταίο πειραματικό κύκλο, δεν θεωρείται πως υπήρχαν σημαντικές μεταβολές. Εξαίρεση αποτέλεσαν, οι συγκεντρώσεις των θειικών ιόντων, οι οποίες ακολούθησαν μειωτική τάση από την αρχή του Δ πειραματικού κύκλου, έως ότου διακόπηκε η λειτουργία της στήλης.

Πίνακας 4.7: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων των δειγμάτων εισόδου και εξόδου της στήλης 1, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων τροφοδοσίας με οργανικό φορτίο και δισθενή σίδηρο

Δ πειραματικός κύκλος, Στήλη 1	**Παράμετρος**	**Είσοδος**	**Έξοδος**
2-ήμερη τροφοδοσία με οργανική τροφή	COD, mg/L	1580	158
	Fe(II), mg/L	0	0
Ανακυκλοφορία διαλύματος Cr(VI) (9 ημέρες)	COD, mg/L	28	39
	NO_3-N, mg/L	0,27	<0,23
	NO_2-N, mg/L	0,006	0,002
	SO_4^{2-}, mg/L	21	17
	S^{-2}, μg/L	10	12
	pH	8,16	8,14
	ORP, mV	162,7	173,7
	DO, mg/L	2,03	-
	EC, μS/cm	1535	1531
1-ήμερη τροφοδοσία με Fe(II)	COD, mg/L	< 15	< 15
	Fe(II), mg/L	48,4	< 0,2
Ανακυκλοφορία διαλύματος Cr(VI) (106 ημέρες)	COD, mg/L	< 15 ± 0,0	< 15 ± 0,0
	VFAs, mg/L	5,3	7,1
	NO_3-N, mg/L	< 0,23 ± 0,0	< 0,23 ± 0,0
	NO_2-N, mg/L	0,006 ± 0,003	0,005 ± 0,003
	SO_4^{2-}, mg/L	15 ± 10	12 ± 9

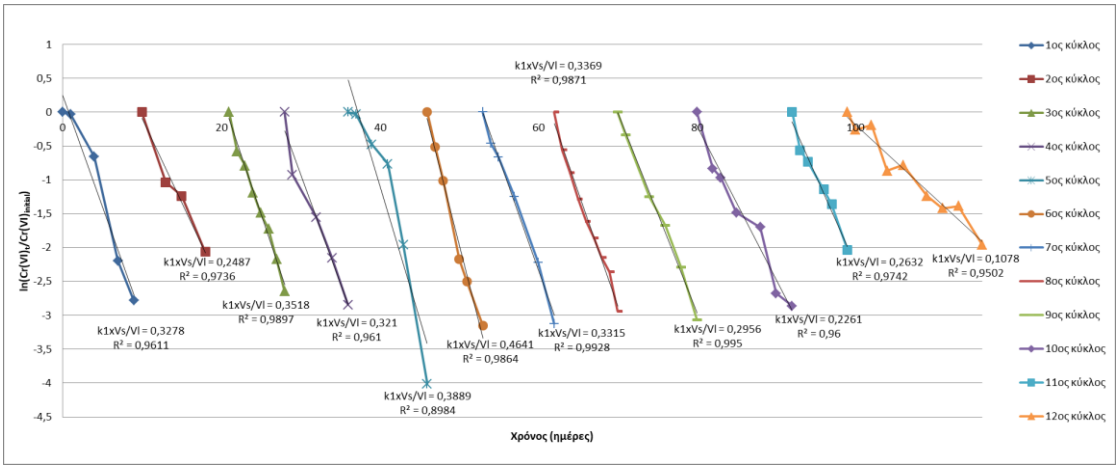
S^{-2}, μg/L	8 ± 2	9 ± 3
pH	8,19 ± 0,09	8,16 ± 0,10
ORP, mV	169,6 ± 23,7	131,7 ± 63,1
DO, mg/L	2,62 ± 1,24	-
EC, μS/cm	1091 ± 217	1160 ± 235

Στο Σχήμα 4.8, απεικονίζεται η εξέλιξη της απομάκρυνσης Cr(VI) στη στήλη 1 κατά τον Δ πειραματικό κύκλο, η οποία είχε διάρκεια ίση με 116 ημέρες. Ο συνολικός όγκος ρυπασμένου νερού που επεξεργάστηκε σε αυτό τον πειραματικό κύκλο ήταν ίσος με 27 L και η συνολική ποσότητα Cr(VI) που απομακρύνθηκε ισούται με 38,5 mg. Πραγματοποιήθηκαν 12 επιμέρους κύκλοι τροφοδοσίας του συστήματος με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου, όπου σε κάθε κύκλο η αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ήταν ίση με 1-2 mg/L και η ανακυκλοφορία κάθε κύκλου συνεχίζονταν, έως ότου μειωθεί πλήρως η συγκέντρωση του Cr(VI). Η συνολική βιολογική και αβιοτική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου που επετεύχθη από τη στήλη 1 ήταν ίση με 65,47 μg Cr(VI)/kg εδάφους και αξίζει να αναφερθεί ότι η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) της στήλης 1 δεν είχε εξαντληθεί πλήρως, όταν διεκόπη ο τελευταίος κύκλος πειραμάτων.



Σχήμα 4.8: Αποτελέσματα συνδυασμένης βιολογικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI) από τη στήλη 1

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.9, η συνδυασμένη αβιοτική και βιοτική απομάκρυνση Cr(VI), μπορεί να αναπαρασταθεί μέσω μιας ψευδοκινητικής πρώτης τάξης. Οι συντελεστές προσδιορισμού R^2 για τους δώδεκα επιμέρους κύκλους τροφοδοσίας, κυμαίνονταν από 0,90 έως 0,99. Επιπλέον, η σταθερά k πρώτης τάξης για κάθε κύκλο, υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση 1 και με βάση την αναλογία V_{soil}/V_{liquid}, προκύπτουν τα αποτέλεσματα στον Πίνακα 4.8. Φαίνεται λοιπόν, ότι κατά τη διάρκεια των 12 επιμέρους κύκλων πειραμάτων βιοτικής και αβιοτικής απομάκρυνσης, οι ρυθμοί απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, κυμαίνονταν από 1,1 έως 4,4 d^{-1}.



Σχήμα 4.9: Αποτελέσματα σταθερών κινητικής πρώτης τάξης k_1, για τη συνδυασμένη αβιοτική και βιοτική απομάκρυνση του Cr(VI)

Πίνακας 4.8: Μέσες τιμές απόδοσης της απομάκρυνσης Cr(VI), κατά τον Δ πειραματικό κύκλο της στήλης 1, με την ταυτόχρονη τροφοδοσία δισθενούς σιδήρου και οργανικού φορτίου

Δ πειραματικός κύκλος	**Επιμέρους κύκλοι λειτουργίας**	**k_1x V_{soil}/V_{liquid} (d^{-1})**	**V_{soil}/V_{liquid} (ml/ml)**	**Ρυθμός απομάκρυνσης k_1(d^{-1})**
Στήλη 1	$1^{ος}$	0,3278	230/3110	4,4

2ος	0,2487	230/2890	3,1
3ος	0,3518	230/2577	3,9
4ος	0,3210	230/2229	3,2
5ος	0,3889	230/2150	3,6
6ος	0,4641	230/1850	3,7
7ος	0,3315	230/2325	3,4
8ος	0,3369	230/2010	2,9
9ος	0,2956	230/1696	2,2
10ος	0,2261	230/1832	1,8
11ος	0,2632	230/1692	1,9
12ος	0,1078	230/2425	1,1
Μέση τιμή			*2,93*

4.5 Σύγκριση φυσικοχημικών παραμέτρων πειραματικών κύκλων

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, γινόταν παράλληλα, προσδιορισμός μερικών φυσικοχημικών παραμέτρων για τον έλεγχο των συνθηκών των στηλών. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για NO_2-N , NO_3-N, S^{2-} , SO_4^{2-}, ολικό και διαλυτό COD και VFAs . Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν συχνές μετρήσεις για το διαλυμένο οξυγόνο (DO), το δυναμικό οξειδοαναγωγής (REDOX), το pH και την αγωγιμότητα (EC).

Εξασθενές και ολικό χρώμιο

Το εξασθενές χρώμιο ελέγχονταν τακτικά, κατά τη διάρκεια όλων των πειραματικών κύκλων και οι συνολικές ποσότητες που απομακρύνθηκαν μέσω των βιολογικών και αβιοτικών διεργασιών συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4.9: Μάζα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε σε κάθε πειραματικό κύκλο

Πειραματικός κύκλος	**Μάζα Cr(VI) που απομακρύνθηκε (mg)**	**Διάρκεια πειραματικού κύκλου (ημέρες)**
Α Πειραματικός κύκλος (Control)	0,26	14
Β Πειραματικός κύκλος (Βιολογική απομάκρυνση)	25,23 ($1^{η}$ στήλη=20,03 mg $2^{η}$ στήλη= 5,2 mg)	101 ($1^{η}$ στήλη= 69 ημέρες, $2^{η}$ στήλη= 32 ημέρες)
Γ Πειραματικός κύκλος (Χημική αναγωγή)	7,70	49
Δ Πειραματικός κύκλος (Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση)	38,50	118

Συγκρίνοντας τους ρυθμούς απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου μεταξύ των πειραματικών κύκλων, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα. Οι σταθερές απομάκρυνσης Cr(VI), τόσο κατά τη βιοτική, όσο και κατά τη συνδυασμένη αβιοτική και βιοτική απομάκρυνση Cr(VI), είναι περίπου ίδιες. Ωστόσο, η ταυτόχρονη προσθήκη δισθενούς σιδήρου και του μείγματος μελάσας και EVO, έδωσε καλύτερα αποτελέσματα, όχι τόσο ποσοτικά, αλλά όσον αφορά τη διάρκεια λειτουργίας της στήλης, όπου αυξήθηκε αρκετά, σε χρονική διάρκεια, η ικανότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Επιπλέον, ο συνδυασμός αβιοτικής και βιολογικής απομάκρυνσης, κατάφερε να απομακρύνει συνολικά, ποσότητα ίση με 38,50 mg Cr(VI), η οποία είναι σαφώς μεγαλύτερη από το άθροισμα της βιολογικής και της χημικής απομάκρυνσης Cr(VI), που επιτεύχθηκε κατά τους Β και Γ πειραματικούς κύκλους, αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, κατά τον πειραματικό κύκλο Β, η βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) της στήλης 1 ήταν ίση με 20,03 mg και κατά τον πειραματικό κύκλο Γ, η αβιοτική αναγωγή Cr(VI) της στήλης 2 ήταν ίση με 7,72 mg. Συνεπώς, το

αναμενόμενο άθροισμα βιολογικής και αβιοτικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, θα έπρεπε να είναι ίσο με 27,75 mg Cr(VI). Όμως, το άθροισμα αυτό αφορά και τις δύο στήλες και η διαφορά που εντοπίζεται στη συνολικά αναγόμενη ποσότητα Cr(VI), μπορεί να δικαιολογηθεί από την μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) της στήλης 2, λόγω των διαφορετικών υδροδυναμικών χαρακτηριστικών των 2 στηλών. Παρόλα αυτά, εάν μόνο το 25% του δισθενούς σιδήρου είχε υποστεί παθητικοποίηση (μετατροπή σε στερεές ενώσεις οξειδίων-υδροξειδίων), τότε το άθροισμα που θα αντιστοιχούσε στη βιολογική και χημική αναγωγή του Cr(VI), θα ήταν ίσο με 31,25 mg Cr(VI), το οποίο είναι επίσης μικρότερο, από το αντίστοιχο άθροισμα της συνδυασμένης βιολογικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI).

Τα παραπάνω αποτελέσματα, υποδηλώνουν ότι η ταυτόχρονη δράση διεργασιών βιολογικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI), μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στις βιοχημικές διεργασίες του εδάφους, μέσω της επιτάχυνσης της οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου και της παραγωγής ενεργών ορυκτών, τα οποία μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά την απομάκρυνση Cr(VI) από το υπόγειο νερό. Με βάση τους Zhong, et al. (2017) και Ona-Nguema et al. (2002), η μικροβιακή δραστηριότητα μπορεί να ενισχύσει την αβιοτική αναγωγή του Cr(VI), μέσω της προσθήκης Fe(II), διότι συνήθως παράγει χημικά ενεργά ορυκτά, όπως σουλφίδια του σιδήρου, πράσινες σκωρίες, καθώς και μαγνητίτη. Συγκρίνοντας τα παραγόμενα αυτά ορυκτά με τα οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου που κατακρημνίζονται, συμπεραίνεται ότι τα πρώτα, είναι ουσιαστικά, πιο ενεργά λόγω της μεγαλύτερης ειδικής τους επιφάνειας, της υψηλής αγωγιμότητας των ηλεκτρονίων και του χαμηλότερου δυναμικού οξειδοαναγωγής, χαρακτηριστικά το οποία μπορούν να ευνοήσουν τις διεργασίες προσρόφησης/ταυτόχρονης-καθίζησης και αναγωγής του Cr(VI).

Με βάση τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για το ολικό χρώμιο, προέκυψε ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου από τα υδατικά δείγματα εξόδου, συμπίπτουν με τις αντίστοιχες τιμές του εξασθενούς χρωμίου. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι εφόσον το εξασθενές χρώμιο των δειγμάτων εξόδου, που περιέχεται στη διαλυτή φάση συμπίπτει με το ολικό χρώμιο, το τρισθενές χρώμιο που καθιζάνει και

είναι λιγότερο υδατοδιαλυτό, παραμένει στη στερεή φάση, μέσα δηλαδή στο εδαφικό υλικό των στηλών.

pH

Αρχικά, όσον αφορά το pH, οι τιμές του παρέμειναν σχεδόν σταθερές κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων. Παρόλο που προστέθηκαν διάφορα διαλύματα στις στήλες με διαφορετικές τιμές pH, αυτό δεν μεταβλήθηκε ιδιαίτερα, γεγονός που οφείλεται στην αλκαλική σύσταση του εδάφους των στηλών.

Πίνακας 4.10: Διακύμανση pH σε κάθε πειραματικό κύκλο

Πειραματικός κύκλος	**pH**	
	ΕΙΣΟΔΟΣ	*ΕΞΟΔΟΣ*
Α Πειραματικός κύκλος (Control)	8,00	8,04
Β Πειραματικός κύκλος (Βιολογική απομάκρυνση)	8,20 ($1^{η}$, $2^{η}$ στήλη),	8,10 ($1^{η}$, $2^{η}$ στήλη)
Γ Πειραματικός κύκλος (Χημική αναγωγή)	8,20	8,10
Δ Πειραματικός κύκλος (Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση)	8,19	8,16

Αγωγιμότητα

Σχετικά με την αγωγιμότητα, δεν εντοπίστηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις, κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων στις δύο στήλες, διότι τα περισσότερα διαλύματα τροφοδοσίας παρασκευάστηκαν με χρήση υπόγειου νερού, με σταθερές τιμές αγωγιμότητας. Ελάχιστες αλλαγές στις τιμές της αγωγιμότητας οφείλονται σε μερικά διαλύματα τροφοδοσίας, τα οποία παρασκευάστηκαν με απιονισμένο νερό, το οποίο έχει μικρότερη αγωγιμότητα σε σύγκριση με το φυσικό υπόγειο νερό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελεί το διάλυμα επταένυδρου σιδήρου.

Πίνακας 4.11: Διακύμανση αγωγιμότητας σε κάθε πειραματικό κύκλο

Πειραματικός κύκλος	**Αγωγιμότητα (μS/cm)**	
	ΕΙΣΟΔΟΣ	*ΕΞΟΔΟΣ*
Α Πειραματικός κύκλος (Control)	1470	1453
Β Πειραματικός κύκλος (Βιολογική απομάκρυνση)	1493 ($1^{η}$ στήλη), 1417 ($2^{η}$ στήλη)	1449 ($1^{η}$ στήλη) 1414 ($2^{η}$ στήλη)
Γ Πειραματικός κύκλος (Χημική αναγωγή)	1341	1330
Δ Πειραματικός κύκλος (Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση)	1091	1160

Διαλυμένο οξυγόνο και Δυναμικό οξειδοαναγωγής

Όσον αφορά το διαλυμένο οξυγόνο και το δυναμικό οξειδοαναγωγής, με βάση τις μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα εισόδου και εξόδου των στηλών, δεν υποδηλώνουν την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών στις στήλες. Αυτό, οφείλεται κυρίως στην ευαισθησία των οργάνων των μετρήσεων, τα οποία επηρεάζονται αρκετά από τις συνθήκες του εξωτερικού περιβάλλοντος. Επιπλέον, θεωρείται ότι, οι αναγωγικές συνθήκες έχουν αναπτυχθεί μέσα στις στήλες και πιο συγκεκριμένα, μέσα στο ίδιο το έδαφος, όπου έχουν αναπτυχθεί και οι μικροοργανισμοί, συνεπώς για τον ορθή μέτρηση αυτών των παραμέτρων, θα έπρεπε να γίνονται επιτόπου μετρήσεις στο εσωτερικό των στηλών.

Πίνακας 4.16: Διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου και δυναμικού οξειδοαναγωγής σε κάθε πειραματικό κύκλο

Πειραματικός κύκλος	**DO (mg/L)**	**ORP (mV)**	
	ΕΙΣΟΔΟΣ	*ΕΙΣΟΔΟΣ*	*ΕΞΟΔΟΣ*

Α Πειραματικός κύκλος (Control)	1,03	157,1	152,7
Β Πειραματικός κύκλος (Βιολογική απομάκρυνση)	1,30 (1η στήλη) 1,70 (2η στήλη)	164,3(1η στήλη) 155,3 (2η στήλη)	129,5 (1η στήλη) 160,0 (2η στήλη)
Γ Πειραματικός κύκλος (Χημική αναγωγή)	1,72	168,9	172,5
Δ Πειραματικός κύκλος (Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση)	2,62	169,6	131,7

Ολικό και διαλυτό COD

Το ολικό και διαλυτό COD, κατά τη διάρκεια τροφοδοσίας των στηλών με οργανική τροφή, βρίσκονταν σε ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις. Στη συνέχεια, σε διάστημα λίγων ημερών, όλος ο διαθέσιμος οργανικός άνθρακας, καταναλώνονταν από τους μικροοργανισμούς, με σκοπό την ανάπτυξή τους και την παραγωγή ενέργειας. Αντιθέτως, οι συγκεντρώσεις των πτητικών οξέων (VFAs), παρουσίασαν μια μερική αύξηση κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία αναερόβιων συνθηκών, κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα η διαδικασία της πτητικοποίησης του οργανικού άνθρακα.

Πίνακας 4.12: Διακύμανση ολικού, διαλυτού COD και VFAs σε κάθε πειραματικό κύκλο

Πειραματικός κύκλος	**COD_t (mg/L)**		**COD_s (mg/L)**		**VFAs (mg/L)**	
	ΕΙΣ.	ΕΞ.	ΕΙΣ.	ΕΞ.	ΕΙΣ.	ΕΞ.

Α Πειραματικός κύκλος (Control)	34	26	<15	<15	157,1	152,7
Β Πειραματικός κύκλος (Βιολογική απομάκρυνση)	26 (1η στήλη) 14 (2η στήλη)	30 (1η στήλη) 22 (2η στήλη)	<15	<15	-	12,7
Γ Πειραματικός κύκλος (Χημική αναγωγή)	18	21	<15	<15	-	-
Δ Πειραματικός κύκλος (Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση)	28	39	<15	<15	5,3	7,1

Νιτρώδη και νιτρικά ιόντα

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις νιτρικού και νιτρώδους αζώτου, οι τιμές τους ήταν ιδιαίτερα χαμηλές σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Ελάχιστες αυξήσεις, παρατηρούνταν στις συγκεντρώσεις των ιόντων αυτών, στην αρχή των πειραματικών κύκλων, όπου γινόταν ξέπλυμα των στηλών με νερό γεώτρησης ή γινόταν πλήρωση των δοχείων τροφοδοσίας με Cr(VI), πάλι με νερό γεώτρησης, το οποίο περιέχει νιτρικά.

Πίνακας 4.13: Διακύμανση νιτρώδους και νιτρικού αζώτου σε κάθε πειραματικό κύκλο

Πειραματικός κύκλος	**NO_2^--N (mg/L)**		**NO_3^--N (mg/L)**	
	ΕΙΣΟΔΟΣ	*ΕΞΟΔΟΣ*	*ΕΙΣΟΔΟΣ*	*ΕΞΟΔΟΣ*
Α Πειραματικός κύκλος (Control)	0,50	0,55	0,34	0,39
Β Πειραματικός κύκλος (Βιολογική απομάκρυνση)	<0,23 ($1^η$, $2^η$ στήλη)	<0,23 ($1^η$, $2^η$ στήλη)	0,004 ($1^η$ στήλη) 0,34 ($2^η$ στήλη)	0,007 ($1^η$ στήλη) 0,26 ($2^η$ στήλη)
Γ Πειραματικός κύκλος (Χημική αναγωγή)	<0,23	<0,23	0,004	0,004
Δ Πειραματικός κύκλος (Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση)	<0,23	<0,23	0,006	0,004

Θειικά και θειούχα ιόντα

Οι συγκεντρώσεις θειικών ιόντων, δεν μεταβλήθηκαν αισθητά κατά τη διάρκεια των τεσσάρων πειραματικών κύκλων. Οι μέσες τιμές τους, παρουσιάζονται στον συγκεντρωτικό πίνακα 4.19.

Τέλος, τα θειούχα ιόντα, βρίσκονταν και αυτά σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις από την αρχή των πειραματικών κύκλων, με τιμές οι οποίες κυμαίνονταν κοντά στα όρια της μεθόδου ανάλυσης. Αυτό θεωρείται λογικό, διότι τα θειούχα προκύπτουν από την αναγωγή των θειικών ιόντων, κατά τη διάρκεια αναερόβιων συνθηκών.

Επίσης, οι θειούχες ενώσεις είναι ιδιαίτερα πτητικές, με αποτέλεσμα, να εξαερώνονται ταχύτατα κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και κατά συνέπεια, να μην είναι τελικά, δυνατόν να μετρηθούν.

Πίνακας 4.14: Διακύμανση θειούχων και θειικών ιόντων σε κάθε πειραματικό κύκλο

Πειραματικός κύκλος	**S^{2-} (μg/L)**		**SO_4^{2-} (mg/L)**	
	ΕΙΣΟΔΟΣ	*ΕΞΟΔΟΣ*	*ΕΙΣΟΔΟΣ*	*ΕΞΟΔΟΣ*
Α Πειραματικός κύκλος (Control)	21	19	20	20
Β Πειραματικός κύκλος (Βιολογική απομάκρυνση)	16 (1η στήλη)	23 (1η στήλη)	16 (1η στήλη)	19 (1η στήλη)
	10 (2η στήλη)	9 (2η στήλη)	21 (2η στήλη)	21 (2η στήλη)
Γ Πειραματικός κύκλος (Χημική αναγωγή)	12	12	23	23
Δ Πειραματικός κύκλος (Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση)	9	11	18	15

4.6 Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαπερατότητας, με σκοπό την εκτίμηση του συντελεστή διαπερατότητας (k) του εδάφους στις δύο στήλες. Πιο συγκεκριμένα, οι δοκιμές αυτές, πραγματοποιήθηκαν

κυρίως στην αρχή και το πέρας των πειραματικών κύκλων, έτσι ώστε να διερευνηθεί η επίδραση των διεργασιών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στην υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους. Η δοκιμή διαπερατότητας έγινε με βάση τη μέθοδο σταθερού υδραυλικού φορτίου και πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις σε κάθε περίπτωση, για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων.

- **Στήλη 1**

Η πρώτη δοκιμή διαπερατότητας πραγματοποιήθηκε μετά την εκκίνηση των στηλών, μετά το πέρας δηλαδή, της περιόδου εμβάπτισης των εδαφών, για μία εβδομάδα, με νερό γεώτρησης πλούσιο σε γηγενείς μικροοργανισμούς. Με βάση αυτή τη δοκιμή, προέκυψε ο αρχικός συντελεστής διαπερατότητας του εδάφους της πρώτης στήλης, ο οποίος ήταν ίσος με 1,6 x 10^{-5} m/sec. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαπερατότητας εδάφους, στην αρχή και το πέρας των πειραμάτων βιοτικής απομάκρυνσης (Β πειραματικός κύκλος). Κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.10, η υδραυλική αγωγιμότητα της στήλης μειώθηκε από 1,6 x 10^{-5} m/sec σε 3,4 x 10^{-6} m/sec. Τέλος, κατά τον Δ πειραματικό κύκλο, στον οποίο έγινε έγχυση οργανικού φορτίου και χημικού αναγωγικού μέσου, (Fe(II)), φαίνεται ότι η υδραυλική αγωγιμότητα της στήλης μειώθηκε ακόμη περισσότερο, δηλαδή από 3,4 x 10^{-6} m/sec σε 2,1 x 10^{-7} m/sec. Συνολικά, συμπεραίνεται ότι, στο διάστημα των 6 μηνών λειτουργίας της στήλης, η αγωγιμότητα μειώθηκε δραστικά, καθώς, από 1,6 x 10^{-5} m/sec που ήταν στην αρχή των πειραμάτων έφτασε στο 2,1 x 10^{-7} m/sec κατά την διακοπή της λειτουργίας της.

Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας των στήλης 1

Δοκιμή διαπερατότητας – Στήλη 1	**Συντελεστής διαπερατότητας εδάφους, k (m/sec)**
1η δοκιμή- Πριν την έναρξη του Β πειραματικού κύκλου	1,6 x 10^{-5}
2η δοκιμή- Λήξη Β πειραματικού	3,4 x 10^{-6}

κύκλου	
3η δοκιμή- Λήξη Δ πειραματικού κύκλου	$2,1 \times 10^{-7}$

➢ **Στήλη 2**

Κατά την πρώτη δοκιμή διαπερατότητας (μετά την εκκίνηση των στηλών), ο συντελεστής διαπερατότητας του εδάφους της δεύτερης στήλης, προέκυψε ίσος με 10^{-4} m/sec. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μερικές δοκιμές διαπερατότητας στο τέλος των πειραμάτων χημικής αναγωγής Cr(VI) της στήλης 2 (Γ πειραματικός κύκλος), με βάση τις οποίες προέκυψε ότι, η υδραυλική αγωγιμότητα της στήλης 2 δεν μειώθηκε, αλλά παρέμεινε σταθερή και περίπου ίση με $1,6 \times 10^{-4}$ m/sec. Συνεπώς, δεν υπήρξαν ενδείξεις για φράξιμο των πόρων της στήλης 2, αντιθέτως κατά τη διάρκεια των 3-μηνών πειραμάτων, από την εκκίνηση της στήλης έως τη διακοπή της λειτουργίας της, φαίνεται κι από τον Πίνακα 4.11, ότι υπήρξε μικρή αύξηση της αρχικής υδραυλικής αγωγιμότητας του εδάφους από 10^{-4} m/s σε $1,8 \times 10^{-4}$ m/sec, όπως υπολογίστηκε κατά την τελευταία δοκιμή διαπερατότητας.

Πίνακας 4.16: Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας της στήλης 2

Δοκιμή διαπερατότητας - Στήλη 2	**Συντελεστής διαπερατότητας εδάφους, k (m/sec)**
1η δοκιμή- Πριν την έναρξη του Α πειραματικού κύκλου	10^{-4}
2η δοκιμή- Πριν την έναρξη του Γ πειραματικού κύκλου	$1,6 \times 10^{-4}$
3η δοκιμή- Μετά τη λήξη Γ πειραματικού κύκλου	$1,8 \times 10^{-4}$

4.7 Αποτελέσματα δοκιμής ιχνηθέτησης (tracer test)

Στη $2^{η}$ στήλη, λόγω μειωμένης απόδοσης κατά την απομάκρυνση Cr(VI), πραγματοποιήθηκε δοκιμή ιχνηθέτησης (tracer test), με σκοπό την εξακρίβωση των υδροδυναμικών χαρακτηριστικών που είχαν αναπτυχθεί στη στήλη.

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής ιχνηθέτησης, παρασκευάστηκε διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 1970 mg/L Cl^- και αγωγιμότητας ίσης με 5830 μS/cm. Το διάλυμα αυτό τροφοδοτήθηκε στη στήλη για 10 ώρες και η εκροή συλλεγόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα (ανά 30 min) με στόχο τον προσδιορισμό της αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης των χλωριόντων. Η παροχή διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 0,7 mL/min, όπως και κατά τη διάρκεια των υπόλοιπων πειραματικών κύκλων. Σημειώνεται ότι η στήλη 2, περιείχε μια αρχική συγκέντρωση χλωριόντων ίση με περίπου 214 mg/L και αγωγιμότητα ίση με 928 μS/cm.

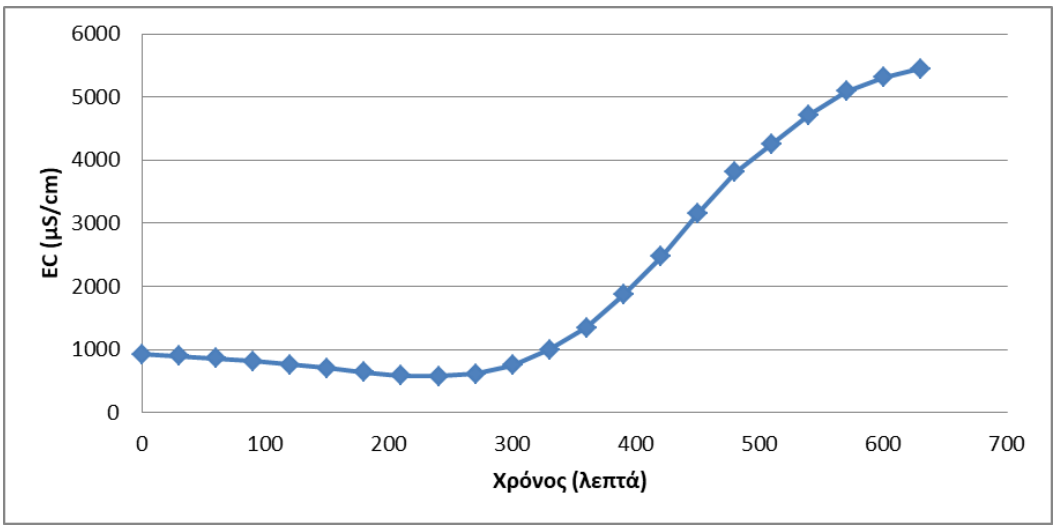
Στα Σχήματα 4.10 και 4.11, παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των χλωριόντων και της αγωγιμότητας, αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου.Κατά τη διάρκεια του πειράματος, τόσο η συγκέντρωση των χλωριόντων, όσο και η αγωγιμότητα, αυξάνονταν διαρκώς. Με βάση το Σχήμα 4.11, υποδηλώνεται ότι, εάν η ροή στη στήλη 2 ήταν εμβολοειδής (γ περίπτωση), θα έπρεπε μετά από 8 ώρες από την αρχή της τροφοδοσίας του διαλύματος NaCl, να εμφανίζεται στην εκροή όλη η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος χλωριούχου νατρίου και στη συνέχεια, η συγκέντρωση των χλωριόντων να παραμένει σταθερή. Αντιθέτως, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα (α περίπτωση), προκύπτει ότι μετά από 5 ώρες τροφοδοσίας με το διάλυμα ιχνηθέτησης, ξεκίνησε να αυξάνεται σταδιακά η συγκέντρωση των χλωριόντων, έως ότου έφτασε στη μέγιστη συγκέντρωση (δηλαδή την αρχική).

Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων του tracer test χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό STANMOD- Μοντέλο CXTFIT. Πιο αναλυτικά, επιλέχθηκε η προσομοίωση μονοδιάστατης ροής και θεωρήθηκε ότι δεν υπάρχει προσρόφηση του ιχνηθέτη (NaCl) από το έδαφος, ούτε μετατροπή του σε άλλη μορφή. Συνεπώς στην εκροή του συστήματος αναμένονταν η αρχική συγκέντρωση εισόδου του διαλύματος.

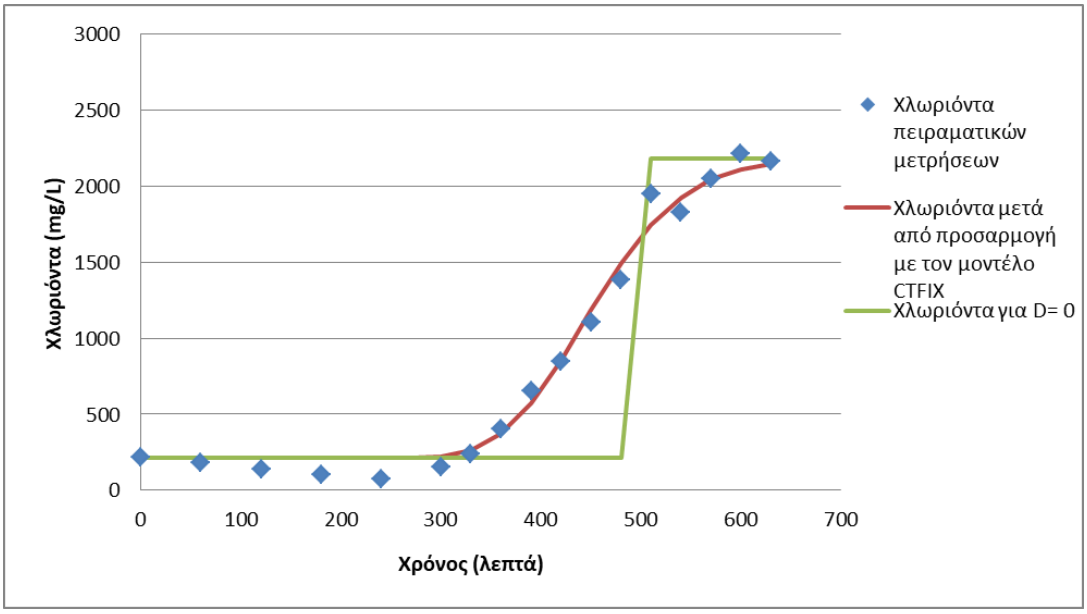
Η ταχύτητα ροής και ο ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης υπολογίστηκαν με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v\frac{\partial C}{\partial z} \qquad (4.2)$$

όπου, C η συγκέντρωση χλωριόντων στην υδατική φάση (mg/cm^3), v η ταχύτητα ροής (cm/min), D ο ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης (cm^2/min) και R, ο παράγοντας καθυστέρησης.



Σχήμα 4.10: Διακύμανση της αγωγιμότητας στην εκροή της στήλης 2, συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 4.11: Διακύμανση της συγκέντρωσης των χλωριόντων (Cl^-), στην εκροή της στήλης 2: (α) όπως μετρήθηκε πειραματικά, (β) όπως προέκυψε με βάση το μοντέλο CTFIX και την εξίσωση (1), (γ) για συντελεστή διασποράς ίσο με D=0

Ύστερα από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων, με το πρόγραμμα STANMOD, προέκυψαν τιμές για την ταχύτητα ροής (v) και τον ισοδύναμο συντελεστή διάχυσης (D) του διαλύματος, οι οποίες παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4.12).

Πίνακας 4.17: Τιμές αρχικής ταχύτητας ροής του διαλύματος NaCl και τιμές ταχύτητας ροής και ισοδύναμου συντελεστή διάχυσης, ύστερα από προσαρμογή, με βάση το μοντέλο CTFIX, STANMOD

Παράμετρος	**Θεωρητική/ Υποθετική τιμή**	**Προσαρμοσμένη τιμή (Μοντέλο CTFIX, STANMOD)**
Ταχύτητα ροής v, cm/min	0,06	0,067
Ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης D, cm^2/min	0	0,026

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Συμπεράσματα πειραματικών κύκλων απομάκρυνσης Cr(VI)

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα εργαστηριακά πειράματα εδαφικών στηλών που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη διερεύνηση της ικανότητας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, μέσω βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών.

Παρακάτω, συνοψίζονται τα συμπεράσματα:

- Οι στήλες, παρουσίασαν αυξημένη ικανότητα αναγωγής Cr(VI), κατά την προσθήκη τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων αναγωγικών μέσων. Αναλυτικότερα, μέσα σε διάστημα 2 ημερών, απομακρύνθηκε συγκέντρωση COD ίση με 1300 mg/L. Η οργανική τροφή που είχε προστεθεί, περιείχε μελάσα και EVO, σε συγκεντρώσεις ίσες με 200 mg/L και 800 mg/L, αντίστοιχα. Συνολικά, η αναλογία απομάκρυνσης COD, προέκυψε ίση με 1100 mgCOD/kg εδάφους/ημέρα. Ωστόσο, η κινητικότητα του Fe(II) μέσα στο έδαφος των στηλών ήταν περιορισμένη, καθώς απομακρύνθηκε, μέσα σε μία ημέρα, λόγω προσρόφησης, οξείδωσης ή κατακρήμνισης, ποσότητα ίση με 82 mgFe(II)/kg εδάφους/ημέρα.

- Οι αβιοτικές, οι βιοτικές, καθώς και οι συζευγμένες αβιοτικές και βιοτικές διεργασίες που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων, απομάκρυναν το εξασθενές χρώμιο, που τροφοδοτούνταν στο σύστημα με αρχική συγκέντρωση 1 mg/L, σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 10 μg/L. Η απομάκρυνση αυτή συναρτήσει του χρόνου, ακολουθούσε μια ψευδοκινητική πρώτης τάξης. Όσον αφορά τα ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI) και τη μακροβιότητα των συστημάτων, αυτά διαφέρουν δραστικά, ανάμεσα στα πειράματα βιοτικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI).

- Η προσθήκη οργανικού μείγματος μελάσας και EVO, ενίσχυσε την απόδοση των στηλών ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI), τόσο μέσω των βιοτικών όσο και μέσω των αβιοτικών διεργασιών. Με βάση τα πειράματα στηλών, μέσω της απομάκρυνσης 2100 mg COD/kg εδάφους (υπό τη μορφή μείγματος μελάσας

και EVO), επιτεύχθηκε απομάκρυνση Cr(VI) ίση με 21,5 mg Cr(VI)/kg εδάφους. Συνεπώς, μέσω της προσθήκης οργανικού φορτίου στις στήλες, επεξεργάστηκαν περίπου 21,5 L διαλύματος Cr(VI), με αρχική συγκέντρωση Cr(VI), 1 mg/L. Ο ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης, κυμαινόταν από 2,11 έως 4,35 d^{-1}, και εξαρτιόνταν άμεσα από τη διαθεσιμότητα του αναγωγικού μέσου, κατά την κίνηση του ρυπασμένου νερού μέσα από τις στήλες.

- Η προσθήκη επταένυδρου θειικού σιδήρου, είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση Cr(VI), μέσω των διεργασιών αναγωγής εξασθενούς χρωμίου, προσρόφησης και κατακρήμνισης. Η απόδοση όμως, της αβιοτικής απομάκρυνσης προέκυψε αρκετά περιορισμένη, λόγω της παθητικοποίησης του 50% του Fe(II) που προστέθηκε, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την μειωμένη διάρκεια ζωής των διεργασιών αβιοτικής απομάκρυνσης. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, προέκυψε ότι, με την προσθήκη 82 mg Fe(II)/kg εδάφους απομακρύνθηκε ποσότητα Cr(VI) ίση με 13 mg Cr(VI)/kg εδάφους ή 159 μgCr(VI)/g Fe(II) που προστέθηκε. Λόγω της περιορισμένης διάρκειας ζωής των αβιοτικών διεργασιών στη στήλη, επεξεργάστηκαν μόνο 13 L ρυπασμένου με Cr(VI) νερού, με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 1 mg/L.

- Τα πειράματα συζευγμένης βιοτικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI), πραγματοποιήθηκαν μέσω της προσθήκης μελάσας, EVO και δισθενούς σιδήρου. Με βάση αυτά τα πειράματα, υπήρξε πιο αποτελεσματική κατανάλωση δισθενούς σιδήρου, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης απομάκρυνσης Cr(VI), καθώς και την αύξηση της διάρκειας ζωής του συστήματος. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης Cr(VI), ήταν παραπλήσιοι, τόσο στην περίπτωση της βιοτικής, όσο και στην περίπτωση της αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI). Η συνδυαστική προσθήκη Fe(II), μελάσας και EVO, έδωσε καλύτερα αποτελέσματα, όχι τόσο στο μέγεθος του ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI), αλλά όσο στην αύξηση της διάρκειας ζωής των διεργασιών της συζευγμένης αβιοτικής και βιοτικής αναγωγής Cr(VI). Η συνολική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου που επιτεύχθηκε, ήταν ίση με 65,5 mg Cr(VI)/kg εδάφους, ποσότητα αρκετά μεγαλύτερη από το άθροισμα της βιοτικής και χημικής απομάκρυνσης. Συνολικά, σε αυτό τον πειραματικό κύκλο, επεξεργάστηκε όγκος ρυπασμένου με

Cr(VI) νερού, περίπου ίσος με 65,5 L και αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI), 1 mg/L, σε κάθε επιμέρους κύκλο τροφοδοσίας.

- Με βάση τις δοκιμές διαπερατότητας που πραγματοποιήθηκαν, προέκυψε ότι με το πέρας των πειραματικών κύκλων, η υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους στην 1η στήλη μειώθηκε, ενώ στη 2η αυξήθηκε. Πιο συγκεκριμένα, στη στήλη 1 η υδραυλική αγωγιμότητα μειώθηκε από 3,4 x 10^{-6} m/sec σε 2,1 x 10^{-7} m/sec. Γεγονός που οφείλεται, στην προσθήκη των οργανικών και ανόργανων αναγωγικών μέσων στη στήλη, στην ανάπτυξη της βιομάζας καθώς και στην καθίζηση του αναγώμενου τρισθενούς χρωμίου και των σχηματιζόμενων ορυκτών του δισθενούς σιδήρου που οξειδώθηκαν. Αντιθέτως, στη στήλη 2 παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση της υδραυλικής αγωγιμότητας του εδάφους, γεγονός που υποδηλώνει την πιθανή ανάπτυξη διόδων διευκόλυνσης της ροής.
- Για τη διερεύνηση των υδροδυναμικών χαρακτηριστικών της δεύτερης στήλης και πιο συγκεκριμένα το είδος ροής που έχει αναπτυχθεί, πραγματοποιήθηκε δοκιμή ιχνηθέτησης (tracer test), από την οποία προέκυψε ότι, η ροή που υπάρχει στη στήλη δεν είναι εμβολοειδής. Αντιθέτως, συμπεραίνεται ότι, πιθανότατα έχουν αναπτυχθεί δίοδοι διευκόλυνσης της ροής, οι οποίες δεν επιτρέπουν στο διάλυμα του Cr(VI) να έρθει σε επαφή με όλο το έδαφος και συμβάλουν στην αδυναμία της στήλης να απομακρύνει μεγάλες ποσότητες εξασθενούς χρωμίου.

5.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Έχοντας ως στόχο τη βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας του συστήματος βιολογικής απομάκρυνσης με τη χρήση στηλών, προτείνονται οι παρακάτω δράσεις προς διερεύνηση:

- Διερεύνηση της απόκρισης του συστήματος σε συγκεντρώση Cr(VI) μεγαλύτερη από 2 mg/L.
- Διερεύνηση της απόδοσης του συστήματος με την προσθήκη διαφορετικού δότη ηλεκτρονίων, όπως οξικού οξέος, γλυκόζης, κλπ.

- Διερεύνηση της απόδοσης του συστήματος με την προσθήκη δέκτη ηλεκτρονίων (πχ. θειικών ή νιτρικών ενώσεων) σε υψηλές συγκεντρώσεις.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γκέκας, Β., Φραντζεσκάκης, Ν., Κατσίβελα, Ε. (2002): Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών – Επικίνδυνων Αποβλήτων, εκδόσεις Τζιόλα

Λέκκας, Δ.Θ. (1996): «Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Technograph, Αθήνα.

Ξενίδης Α., Πανταζίδου Μ., Παπασιώπη Ν. (2007) 'Αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων', Διεπιστημονικό- Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του ΕΜΠ Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων.

Anderson, R.A. (1989). Essentiality of chromium in humans. The Science of the total environment, 86: 75-81

Anger, G., Halstenberg, J., Hochgeschwender K., Scherhag C., Korallus U., Knopf, H., Schmidt P., Ohlinger, M. (2000). Chromium Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.

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

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2012). Toxicological Profile for Chromium, U.S. Department of Health and Human Services, Washington, DC

Barrera-Diaz, C.E,, Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction, Journal of Hazardous Materials: 223– 224

Beaumont, J., Sedman R., Reynolds, S, Sherman C., Li, L.H., Howd, R., Sandy, M., Zeise, L., Alexeeff, G. (2008). Cancer Mortality in a Chinese population Exposed to Hexavalent Chromium in Drinking Water. Epidemiology. 19(1):12-23

Bielicka, A., Bojanowska, I., Wiśniewski, A. (2005). Two Faces of Chromium - Pollutant and Bioelement, *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 14, No. 1: 5-10

Bowen, H. J. M. (1979). Environmental chemistry of the elements

Brandhuber, P., Frey, M., McGuire, M.J., Chao, P.F., Seidel, C., Amy, G., Yoon, J., McNeill, L., Banerjee, K. (2005). Low Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench Scale Evaluation, Publisher AwwaRF

Bronstein, K. (2005). Permeable Reactive Barriers for Inorganic and Radionuclide Contamination. U.S. EPA, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation: 63

Candela, M. P., Martinez, J. M., & Macia, R. T. (1995). Chromium (VI) removal with activated carbons. Water Research, 29(9): 2174–2180.

Cervantes, C. and Silver, S. (1992). Plasmid chromate resistance and chromate reduction. Plasmid 27: 65-71.

Chen, J.M. and Hao, O.J. (1998). Microbial Chromium (VI) Reduction, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 28:3, 219-251

Cohen, M.D., Kargacin, B., Klein, C.B. and Max, C. (1993). Mechanisms of Chromium Carcinogenicity and Toxicity, Critical Reviews in Toxicology, 23:3, 255-281,

Covington A.D. (1997). Modern tanning chemistry. Chemical Society Reviews, 26 (2), (Royal Society of Chemistry)

Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D., 2008. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. Sci. Total Environ. 400 (1-3), 42-51.

Davis, S. N., Thompson, G. M., Bentley, H. W. and Stiles, G. (1980). Ground-water tracers--A short review, Ground Water, 18(I): 14-23

Dhal, B., Thatoib, H.N., Dasc, N.N, Pandeya, B.D. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and

mining/metallurgical solid waste: A review, Journal of Hazardous Materials: 250– 251

Fang, Z., Qiu, X., Huang, R., Qiu, X., Li, M., 2011. Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization. Desalination 280 (1-3), 224-231.

Fendorf, S.E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters, Geoderma, Elsevier science, 67: 55-71.

Gad, S.C. (1989) Acute and chronic systemic chromium toxicity. The Science of the Total Environment, 86: 149-157.

Gheju, M., Balcu, I., 2011. Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations. J. Hazard. Mater. 196 (196), 131-138.

Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., & Lu, M. G. Q. (2001). Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. Chemical Engineering Journal, 84 (2): 95–105.

Hawley, E.L., Deeb, R.A.,. Kavanaugh, M.C.,. Jacobs, J. (2005). Overview of Treatment Technologies for Chromium(VI). In Chromium(VI) Handbook. [written by Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG)], edited by Jacobs J., Guertin J. and Avakian C., CRC Press]

Hingston, J. et al (2001). Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. Environmental pollution, Volume 111, Issue 1: 53-66

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: 148-167

Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC) (2011). Technical Regulatory Guidance Document: Permeable Reactive Barrier: Technology Update

Jacobs, J., and Testa, S. (2004). Overview of Chromium (VI) in the Environment: Background and History. In Chromium(VI) Handbook. [written by

Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG)], edited by Jacobs J., Guertin J. and Avakian C., CRC Press

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

Jeyasingh, J., Ligy, P. (2005). Bioremediation of chromium contaminated soil: optimization of operating parameters under laboratory conditions J. Hazard. Mater., B118: 113-120

Jobby, R., Jha, P., Yadav, A.K., Desai, N. (2018). Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review: Chemosphere 207 :255-266

Kamaludeen, S.P.B., Megharaj, M., Juhasz, A.L., Sethunathan, N. and Naidu, R. (2003). Chromium–Microorganism Interactions in Soils: Remediation Implications: Reviews of environmental contamination and toxicology, 178: 93–164

Kjeldsen, P., and Locht, T. (2002). Removal of chromate in a permeable reactive barrier using zero-valent iron. Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution (Proceedings of the Groundwater Quality 2001 Conference held at Sheffield, UK, June 2001): 409-414

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

LaGrega, M., Buckingham, P.L., Evans, J.C. (2014) Hazardous Waste Management

Lai, K.C.K., Lo, I.M.C., 2008. Removal of chromium (VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions. Environ. Sci. Technol. 42 (4), 1238-1244.

Langard, S. (1982)- E.E Cary: Biological and environmental aspects of chromium

Lovley, D. R. (1993). Dissimilatory metal Reduction. Annu. Rev. Microbiol.47:263-290

Lovley, D. R., and Phillips, E.J.P. (1994). Reduction of chromate by Desulfovibrio vulgaris (Hilden-borough) and its c, cytochrome. Journal of Appl. Environ. Microbiol. 60, pp 726-728

Lovley, D.R., (1995). Microbial reduction of iron, manganese, and other metals: Advances in Agronomy, v. 54, p. 175-231

Madhavi, V., Reddy, A.V.B., Reddy, K.G., Madhavi, G. and Prasad, T.N.V.K.V. (2013). "An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium", Research Journal of Recent Sciences, 2

Makkar, R.S. and Cameotra, S.S (1997). Utilization of Molasses for Biosurfactant Productionby Two BacillusStrains at Thermophilic Conditions. JAOCS, Vol. 74, no. 7

Max, C. (1997). Toxicity and Carcinogenicity of Cr(VI) in Animal Models and Humans, Critical Reviews in Toxicology, 27:5, 431-442

Max, C. (2003). Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. Toxicology and Applied Pharmacology 188: 1–5

Mertz, W., (1979). Chromium nutrition and metabolism, Elsevier, Holland Publish. Co.:1-14.

Mitra, P., Sarkar, D., Chakrabarti, S., Dutta, B.K., 2011. Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: batch kinetic studies and rate model. Chem. Eng. J. 171 (1), 54-60.

Mohan, D., & Pittman, C. U. Jr. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and Cr (VI) from water. Journal of Hazardous Materials, 137 (2), 762–811

Motzer, W.E., and Engineers, T. (2004). Overview of Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds. In Chromium(VI) Handbook. [written by Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG)], edited by Jacobs J., Guertin J. and Avakian C., CRC Press

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. (1989) Recommended Dietary Allowance. 10 ed. Washington DC: National Academy Press

Nevin, K.P. and Lovley, D.R., 2000. Potential for Nonenzymatic Reduction of Fe(III) Via Electron Shuttling in Subsurface Sediments, Environ. Sci. Technol. 34 (12), 2472-2478.

NIOSH, (2013): Occupational Exposure to Hexavalent Chromium DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health

Nriagu, J.O., and Niebbore, E. (1988). Chromium in the natural and human environment, Wiley Interscience, New York

Nyman, J.L., Caccavo, F., Cunningham, A.B. & Gerlach, R. (2002). Biogeochemical Elimination of Chromium (VI) from Contaminated Water, Bioremediation Journal, 6:1, 39-55

Ohta, N., Galsworthy, P. R., Pardee, A. B. (1971). Genetics of sulfate transport in Salmonella typhimurium. J. Bacterial. 105: 1053-1062.

Ona-Nguema, G., Abdelmoula, M., Jorand, F., Benali, O., G ehin, A., Block, J.C., Genin, J.M., 2002. Iron(II,III) hydroxycarbonate green rust formation and stabilization from lepidocrocite bioreduction. Environ. Sci. Technol. 36 (1), 16-20.

Owlad, M., Aroua, M., Daud, W., Baroutian, S., (2009). Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. Water Air Soil Pollut 200: 59-77.

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, Journal of Environmental Science and Technology, 34, 12: 2564–2569

Saha, R., Nandi, R. and Saha, B. (2011) Sources and toxicity of hexavalent chromium, Journal of Coordination Chemistry, 64:10, 1782-1806

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, Journal of Environmental Science and Technology, 33, 6: 938–944

Sedlak, D. L., and Chan, P. G. (1997). Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. Geochim. Cosmochim. Acta 61: 2185–2192

Sedlak, D.L. and Seldak, P.G (1997). Reduction of Hexavalent Chromium [Cr(VI)] by Ferrous Iron [Fe(II)], Geochimica et Cosmochimica Acta 61(11): 2185-2192

Shen, H. and Wang, Y.T., (1995). Hexavalent chromium removal in two-stage bioreactor system, J. Environ. Chem. 121: 798-804

Shen, H., Wang YT. (1993) Characterization of enzymatic reduction of hexavalent chromium by Escherichia coli ATCC 33456. Applied Environmental Microbiology 59:3771- 3777

Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H., (1994). Inorganic Chemistry 2nd Edition (App. 2, B14) Oxford University Press, Oxford

Singh, S., Goyal A.D., (2010). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by fungal biomass

Sinha, R.K., Valani, D., Sinha, S., Singh, S. and Herat, S., (2009). Bioremediation of contaminated sites:a low-cost nature's biotechnology for environmental clean up by versatile microbes, plants &earthworms, In: Solid Waste Management and Environmental Remediation

Smillie, R.H., Hunter, K., Loutit, M. (1981) Reduction of chromium(VI) by bacterially produced hydrogen sulphide in a marine environment. Water Research: Volume 15, Issue 12: 1351-1354

Somasundaram, V., Philip, L., Bhallamudi, S.M. (2011). Laboratory scale column studies on transport and biotransformation of Cr(VI) through porous media in presence of CRB, SRB and IRB, Chemical Engineering Journal 171: 572–581

Srivastava, S. and Thakur, I.S. (2006). Isolation and process parameter optimization of Aspergillus sp. for removal of chromium from tannery effluent, Journal of Bioresource Technology , 97, 10: 1167–1173

Tang, G.P., Wu W.M., Watson, D.B., Parker, J.C., Schadt, C.W., Shi, X.Q., and Brooks, S.C. (2013b) U(VI) bioreduction with emulsified vegetable oil as the electron

donor – microcosm tests and model development. Environ Sci Technol 47: 3209–3217

Tebo, B.M, Obraztsova, A.Y. (1998). Sulfate-reducing bacterium grows with Cr(VI), U(VI), Mn(IV), and Fe(III) as electron acceptors, FEMS Microbiology Letters, Volume 162, Issue 1: 193–199

Thorton, 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, 33, 22: 4096–4101

Wang, Y.T and Shen, H. (1995). Bacterial reduction of hexavalent chromium: Journal of Industrial Microbiology, 14, 159-163

Wang, Y.T., and Shen, H. (1995). Bacterial reduction of hexavalent chromium. Journal of Industrial Microbiology 14, pp 159–163

Watson, D.B., Wu, W.M., Mehlhorn, T., Tang, G., Earles, J., Lowe, K., Gihring, T.M., Zhang, G., Phillips, J., Boyanov, M.I. and Spalding, B.P. In situ bioremediation of uranium with emulsified vegetable oil as the electron donor. Environmental science & technology,2013, 47, 12, pp.6440-6448

WHO (2003): “Chromium in Drinking-water”, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality (Originally Published in Guidelines for Drinking-water Quality, second ed., vol. 2. Health criteria and other supporting information, World Health Organization, Geneva. 1996

WHO (2011): Guidelines for Drinking-water Quality

Xia, L, McCreerya, 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

Zhong J.,Yin, W., Li, Y., Li, P. Wu, J., Jiang G., Gu, J., Liang H. (2017). Column study of enhanced Cr(VI) removal and longevity by couple abiotic and biotic processes using Fe0 and mixed anaerobic culture. Wat. Res. 122, 536-544.