



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ – ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ Β:

ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

**ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ
ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ ΥΠΟ
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ: ΠΛΗΡΩΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ ΚΑΙ
ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΘΕΙΚΩΝ**

Πέτρα Αναστοπούλου

Αθήνα, Φεβρουάριος 2021

**ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Επιβλέπων: Καθηγητής Δ. Μαμάης



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ – ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ Β:

ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

**ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ
ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ ΥΠΟ
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ: ΠΛΗΡΩΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ ΚΑΙ
ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΘΕΙΚΩΝ**

Πέτρα Αναστοπούλου

Αθήνα, Φεβρουάριος 2021

**ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Επιβλέπων: Καθηγητής Δ. Μαμάης

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ix
ABSTRACT	xi
EXTENDED ABSTRACT	xii
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	4
2.1 Χρόμιο	4
2.1.1 Τρισθενές χρώμιο-Cr(III).....	5
2.1.2 Εξασθενές χρώμιο-Cr(VI).....	6
2.2 Το χρώμιο στο περιβάλλον.....	7
2.2.1 Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα.....	8
2.2.2 Το χρώμιο στα εδαφικά συστήματα.....	9
2.2.3 Το χρώμιο στα υδατικά συστήματα.....	9
2.2.3.1 Επιφανειακά ύδατα.....	10
2.2.3.2 Υπόγεια ύδατα	10
2.3 Χρήσεις χρωμίου.....	11
2.3.1 Χρωστικές ουσίες	12
2.3.2 Μεταλλουργία.....	12
2.3.3 Πυρίμαχα υλικά.....	13
2.3.4 Βυρσοδεμμία.....	13
2.3.5 Φωτογραφία.....	13
2.4 Επιπτώσεις χρωμίου στην υγεία.....	13
2.4.1 Κατάποση	14
2.4.2 Δερματική επαφή.....	15
2.4.3 Εισπνοή.....	15
2.5 Νομοθετικό πλαίσιο	16
2.5.1 Πόσιμο νερό.....	16
2.5.2 Εργασιακό περιβάλλον	17
2.5.3 Αδειοδότηση.....	17
2.5.4 Εκπομπές χρωμίου στο περιβάλλον.....	17
2.5.5 Βιομηχανικά απόβλητα.....	18

2.5.6	<i>Επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων</i>	18
2.6	<i>Μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων με εξασθενές χρώμιο</i>	19
2.6.1	<i>In situ τεχνολογίες αποκατάστασης</i>	19
2.6.2	<i>Ex situ τεχνολογίες αποκατάστασης</i>	19
2.6.3	<i>Φυσικοχημικές μέθοδοι αποκατάστασης</i>	19
2.6.3.1	<i>Χημική αναγωγή</i>	20
2.6.3.2	<i>Φυτοαποκατάσταση</i>	22
2.6.3.3	<i>Ιοντοανταλλαγή</i>	23
2.6.3.4	<i>Κοκκοειδής ενεργός άνθρακας - Granular Activated Carbon (GAC)</i>	23
2.6.3.5	<i>Μεμβράνες διήθησης</i>	24
2.6.3.6	<i>Ηλεκτροχημική Μέθοδος</i>	24
2.6.3.7	<i>Φράγματα</i>	24
2.6.3.8	<i>Υαλοποίηση</i>	25
2.6.3.9	<i>Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση</i>	26
2.6.4	<i>Βιολογικές μέθοδοι αποκατάστασης</i>	26
2.6.4.1	<i>Βιορρόφηση</i>	28
2.6.4.2	<i>Βιοσυσσώρευση</i>	28
2.6.4.3	<i>Βιομετατροπή</i>	29
2.6.4.4	<i>Μικροβιακή αναγωγή</i>	29
3	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	31
3.1	<i>Πειράματα μικρόκοσμων</i>	31
3.1.1	<i>Εισαγωγή</i>	31
3.1.2	<i>Μητρικές καλλιέργειες</i>	32
3.1.3	<i>Πρωτόκολλο παρασκευής διαλυμάτων τροφοδοσίας μητρικών καλλιεργείων</i>	33
3.1.3.1	<i>Διαλύματα θρεπτικών μέσων</i>	33
3.1.3.2	<i>Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου</i>	36
3.1.3.3	<i>Διάλυμα θεικού νατρίου-Na₂SO₄</i>	36
3.1.4	<i>Υλικά γεώτρησης</i>	37
3.1.4.1	<i>Προετοιμασία εδαφικού υλικού</i>	37
3.1.4.2	<i>Προετοιμασία νερού</i>	38
3.1.5	<i>Πειραματικό πρωτόκολλο μικρόκοσμων</i>	39
3.1.6	<i>Πρωτόκολλο παρασκευής διαλυμάτων τροφοδοσίας μικρόκοσμων</i>	41

3.1.6.1	Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου.....	41
3.1.6.2	Διάλυμα θειικού σιδήρου- FeSO_4	41
3.1.6.3	Διαλύματα οργανικού φορτίου.....	42
3.1.6.4	Διάλυμα θειικού νατρίου- Na_2SO_4	42
3.2	Πειράματα στηλών.....	42
3.2.1	Εισαγωγή.....	42
3.2.2	Υλικά γεώτρησης	42
3.2.3	Πρωτόκολλο παρασκευής διαλυμάτων τροφοδοσίας εδαφικών στηλών	43
3.2.3.1	Διάλυμα τροφοδοσίας εξασθενούς χρωμίου	43
3.2.3.2	Διάλυμα τροφοδοσίας οργανικού φορτίου	43
3.2.3.3	Διάλυμα θειικού σιδήρου- FeSO_4	43
3.2.4	Πειραματικό πρωτόκολλο εδαφικών στηλών	43
3.3	Μέθοδοι ανάλυσης.....	45
3.3.1	Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου- Cr^{6+}	45
3.3.2	Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου- $\text{NO}_3\text{-N}$	45
3.3.3	Προσδιορισμός νιτρώδους αζώτου- $\text{NO}_2\text{-N}$	45
3.3.4	Προσδιορισμός θειούχων S^{2-}	45
3.3.5	Προσδιορισμός θειικών ιόντων- SO_4^{2-}	46
3.3.6	Προσδιορισμός δισθενούς σιδήρου- Fe^{2+}	46
3.3.7	Προσδιορισμός DO, ORP, pH και EC.....	46
3.3.8	Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids- VFAs).....	46
4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	48
4.1	Αποτελέσματα πειραμάτων μικρόκοσμων.....	48
4.1.1	Πειράματα μικρόκοσμων κάτω από αναερόβιες συνθήκες.....	50
4.1.1.1	Πείραμα 1: Προσρόφηση του εδάφους.....	50
4.1.1.2	Πείραμα 2: Βιοτική δράση	51
4.1.1.3	Πείραμα 3: Χημική αναγωγή παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS).....	54
4.1.1.4	Πείραμα 4: Χημική αναγωγή παρουσία θειικού σιδήρου (FeSO_4).....	55
4.1.1.5	Πείραμα 5: Βιοτική δράση με προσθήκη μελάσας.....	56
4.1.1.6	Πείραμα 6: Βιοτική δράση με προσθήκη EVO	59
4.1.1.7	Πείραμα 7: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη μελάσας και χημικής αναγωγής παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS)	62

4.1.1.8	Πείραμα 8: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη μελάσας και χημικής αναγωγής παρουσία θειικού σιδήρου (FeSO ₄).....	65
4.1.1.9	Πείραμα 9: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη EVO και χημικής αναγωγής παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS).....	67
4.1.1.10	Πείραμα 10: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη EVO και χημικής αναγωγής παρουσία θειικού σιδήρου (FeSO ₄).....	70
4.1.1.11	Σύγκριση αποτελεσμάτων μικρόκοσμων κάτω από αναερόβιες συνθήκες.....	72
4.1.1.12	Φυσικοχημικές παράμετροι.....	76
4.1.2	<i>Πειράματα μικρόκοσμων παρουσία θεικών ιόντων.....</i>	77
4.1.2.1	Πείραμα 1: Προσρόφηση του εδάφους.....	77
4.1.2.2	Πείραμα 2: Βιοτική δράση.....	79
4.1.2.3	Πείραμα 3: Χημική αναγωγή παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS).....	81
4.1.2.4	Πείραμα 4: Χημική αναγωγή παρουσία θειικού σιδήρου (FeSO ₄).....	82
4.1.2.5	Πείραμα 5: Βιοτική δράση με προσθήκη μελάσας.....	83
4.1.2.6	Πείραμα 6: Βιοτική δράση με προσθήκη EVO.....	86
4.1.2.7	Πείραμα 7: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη μελάσας και χημικής αναγωγής παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS).....	89
4.1.2.8	Πείραμα 8: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη μελάσας και χημικής αναγωγής παρουσία θειικού σιδήρου (FeSO ₄).....	92
4.1.2.9	Πείραμα 9: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη EVO και χημικής αναγωγής παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS).....	95
4.1.2.10	Πείραμα 10: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη EVO και χημικής αναγωγής παρουσία θειικού σιδήρου (FeSO ₄).....	98
4.1.2.11	Σύγκριση αποτελεσμάτων μικρόκοσμων παρουσία θειικών ιόντων.....	101
4.1.2.12	Φυσικοχημικές παράμετροι.....	104
4.1.3	<i>Σύγκριση μεταξύ αποτελεσμάτων μικρόκοσμων κάτω από αναερόβιες συνθήκες και παρουσία θεικών.....</i>	105
4.2	Αποτελέσματα πειραμάτων στηλών.....	109
4.2.1	<i>Σύστημα εδαφικής στήλης I.....</i>	110
4.2.2	<i>Σύστημα εδαφικής στήλης II.....</i>	117
4.2.3	<i>Σύγκριση πειραμάτων συστημάτων εδαφικών στηλών.....</i>	122
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	125
6	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	127

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2 1 Χαρακτηριστικές ενώσεις του χρωμίου στις διάφορες οξειδωτικές του καταστάσεις (Guertin et al., 2005, 30).....	4
Πίνακας 2 2 Τιμές LC ₅₀ πειραμάτων κατάποσης εξασθενούς χρωμίου σε αρουραίους (ATSDR, 2012: Table 3.4).....	15
Πίνακας 2 3 Ετήσια όρια εκπομπής χρωμίου στα συστήματα επιφανειακών υδάτων (ΦΕΚ 1909/Β/8-12-2010).....	18
Πίνακας 2 4 Οριακές τιμές των πρότυπων αποβολής χρωμίου στα βιομηχανικά απόβλητα (ΦΕΚ 253/9.3.2001).....	18
Πίνακας 3 1 Εβδομαδιαία τροφοδοσία μητρικών καλλιεργείων με θρεπτικά συστατικά.....	33
Πίνακας 3 2 Συγκεντρώσεις διαλυμάτων εβδομαδιαίας τροφοδοσίας μητρικών καλλιεργείων	33
Πίνακας 3 3 Αναερόβιο θρεπτικό μέσο (RAMM)	34
Πίνακας 3 4 Διάλυμα ιχνοστοιχείων μετάλλων (Trace metal solution- Tandoi et al., 1995).....	34
Πίνακας 3 5 Διάλυμα βιταμινών (Vitamins solution- Παναγιωτάκης, 2010).....	35
Πίνακας 3 6 Διάλυμα σεληνίου-βολφραμίου (Widdel F., 1988 όπως αναφέρεται στο Αντωνίου, 2010).....	36
Πίνακας 3 7 Ιδιότητες εδαφικού υλικού γεώτρησης.....	37
Πίνακας 3 8 Χαρακτηριστικά νερού γεώτρησης	38
Πίνακας 3 9 Συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων μικρόκοσμων πλήρως αναερόβιων συνθηκών.....	40
Πίνακας 3 10 Χαρακτηριστικά πειραματικών εδαφικών στηλών.....	44
Πίνακας 4 1 Μέσος όρος κινητικών προσρόφησης Cr ⁶⁺ στο Πείραμα 1.....	51
Πίνακας 4 2 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης-Πείραμα 2.....	53
Πίνακας 4 3 Μέσος όρος κινητικών απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ παρουσία FeS στο Πείραμα 3	54
Πίνακας 4 4 Συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ παρουσία FeSO ₄ στο Πείραμα 4.....	55
Πίνακας 4 5 Καθαρός ρυθμός χημικής αναγωγής Cr ⁶⁺ παρουσία FeSO ₄ στο Πείραμα 4.....	56
Πίνακας 4 6 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω της βιοτικής δράσης - Πείραμα 5.....	58
Πίνακας 4 7 Ρυθμοί απομάκρυνσης k ₁ Cr ⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης στι Πείραμα 6.....	61
Πίνακας 4 8 Συνολικοί ρυθμοί βιοτικής αποκράνσης Cr ⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους κατά το Πείραμα 7.....	63
Πίνακας 4 9 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ βιοτικής δράσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους κατά την προσθήκη FeSO ₄ και μελάσας –Πείραμα 8.....	66
Πίνακας 4 10 Ρυθμοί απομάκρυνσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω ενισχυμένης βιοτικής δράσης στο Πείραμα 9.....	68
Πίνακας 4 11 Ρυθμοί απομάκρυνσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 10.....	71

Πίνακας 4 12 Φυσικοχημικές παράμετροι στα συστήματα μικρόκοσμων αναερόβιων συνθηκών	77
Πίνακας 4 13 Μέσος όρος κινητικών προσρόφησης Cr ⁶⁺ στο Πείραμα 1	78
Πίνακας 4 14 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης-Πείραμα 2	80
Πίνακας 4 15 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 2	81
Πίνακας 4 16 Μέσος όρος κινητικών απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ παρουσία FeS στο Πείραμα 3	81
Πίνακας 4 17 Συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ παρουσία FeSO ₄ στο Πείραμα 4	83
Πίνακας 4 18 Καθαρός ρυθμός χημικής αναγωγής Cr ⁶⁺ παρουσία FeSO ₄ στο Πείραμα 4.....	83
Πίνακας 4 19 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω της βιοτικής δράσης - Πείραμα 5.....	85
Πίνακας 4 20 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 5	86
Πίνακας 4 21 Ρυθμοί απομάκρυνσης k ₁ Cr ⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης κατά το Πείραμα 6.....	88
Πίνακας 4 22 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 6	89
Πίνακας 4 23 Συνολικοί ρυθμοί βιοτικής αποκράνσης Cr ⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους κατά το Πείραμα 7.....	90
Πίνακας 4 24 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 7	92
Πίνακας 4 25 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ βιοτικής δράσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους κατά την προσθήκη FeSO ₄ και μελάσας –Πείραμα 8.....	93
Πίνακας 4 26 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 7	94
Πίνακας 4 27 Ρυθμοί απομάκρυνσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω ενισχυμένης βιοτικής δράσης στο Πείραμα 9.....	96
Πίνακας 4 28 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 7	97
Πίνακας 4 29 Ρυθμοί απομάκρυνσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 10.....	99
Πίνακας 4 30 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 7	100
Πίνακας 4 31 Φυσικοχημικές παράμετροι στα συστήματα μικρόκοσμων παρουσία θειικών ιόντων	104
Πίνακας 4 32 Σταθερές κινητικής 1 ^{ης} τάξης για τους επιμέρους πειραματικούς κύκλους του συστήματος εδαφικής στήλης I.....	115
Πίνακας 4 33 Φυσικοχημικές παράμετροι του συστήματος εδαφικής στήλης I	116
Πίνακας 4 34 Ρυθμοί απομάκρυνσης k ₁ για τους επιμέρους πειραματικούς κύκλους του συστήματος εδαφικής στήλης II.....	120
Πίνακας 4 35 Φυσικοχημικές παράμετροι του συστήματος εδαφικής στήλης II	121
Πίνακας 4 36 Σύγκριση κινητικών απομάκρυνσης των μελετώμενων συστημάτων εδαφικών στηλών με τα αποτελέσματα αντίστοιχων ερευνών.....	122
Πίνακας 4 37 Σύγκριση κινητικών απομάκρυνσης των μελετώμενων συστημάτων εδαφικών στηλών με συστήματα διερεύνησης της αναγωγικής ικανότητας θειικού σιδήρου ή μίγματος μελάσας-EVO.....	123

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2 1 Ιοντικές μορφές του Cr (III) σε συνάρτηση της μεταβολής του pH (Guertin et al., 2005: 73) ..	5
Σχήμα 2 2 Πιθανοί μηχανισμοί απομάκρυνσης του χρωμίου σε ένα κύτταρο (Jobby et al., 2018).....	28
Σχήμα 4 1 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων στο Πείραμα 1 της προσρόφησης.....	51
Σχήμα 4 2 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων στο Πείραμα 2 της βιοτικής δράσης.....	52
Σχήμα 4 3 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 5.....	57
Σχήμα 4 4 Συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 6	60
Σχήμα 4 5 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους στο Πείραμα 7.....	63
Σχήμα 4 6 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω της βιοτικής δράσης κατά το Πείραμα 8.....	65
Σχήμα 4 7 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 9.....	68
Σχήμα 4 8 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 10.....	70
Σχήμα 4 9 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη διαφορετικής οργανικής τροφής-Μελάσα (Πείραμα 5) και EVO (Πείραμα 6)	73
Σχήμα 4 10 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών αναγωγής χρωμίου παρουσία οργανικής τροφής και μη- Μελάσα (Πείραμα 5), EVO (Πείραμα 6) και απουσία οργανικής τροφής (Πείραμα2)	74
Σχήμα 4 11 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη διαφορετικής οργανικής τροφής παρουσία θειικού σιδήρου – $FeSO_4$ και Μελάσα (Πείραμα 8) και $FeSO_4$ και EVO (Πείραμα 10)	75
Σχήμα 4 12 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών αναγωγής χρωμίου παρουσία οργανικής τροφής και μη- Μελάσα (Πείραμα 5), EVO (Πείραμα 6) και απουσία οργανικής τροφής (Πείραμα2)	76
Σχήμα 4 13 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων στο Πείραμα 1 της προσρόφησης.....	78
Σχήμα 4 14 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων στο Πείραμα 2 της βιοτικής δράσης.....	79
Σχήμα 4 15 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης - Πείραμα 5.....	84
Σχήμα 4 16 Συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 6	87
Σχήμα 4 17 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους στο Πείραμα 7	90
Σχήμα 4 18 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω της βιοτικής δράσης κατά το Πείραμα 8.....	93

Σχήμα 4 19 Ρυθμού απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 9.....	96
Σχήμα 4 20 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 10.....	99
Σχήμα 4 21 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη διαφορετικής οργανικής τροφής-Μελάσα (Πείραμα 5) και EVO (Πείραμα 6)	101
Σχήμα 4 22 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών αναγωγής χρωμίου παρουσία οργανικής τροφής και μη- Μελάσα (Πείραμα 5), EVO (Πείραμα 6) και απουσία οργανικής τροφής (Πείραμα2)	102
Σχήμα 4 23 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη διαφορετικής οργανικής τροφής παρουσία θειικού σιδήρου –FeSO ₄ και Μελάσα (Πείραμα 8) και FeSO ₄ και EVO (Πείραμα 10)	103
Σχήμα 4 24 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών αναγωγής χρωμίου παρουσία οργανικής τροφής και μη- Μελάσα (Πείραμα 5), EVO (Πείραμα 6) και απουσία οργανικής τροφής (Πείραμα2)	104
Σχήμα 4 25 Σύγκριση των κινητικών απομάκρυνσης λόγω βιοτικής δράσης μεταξύ αναερόβιων και θειοαναγωγικών βακτηρίων (Πείραμα 2).....	105
Σχήμα 4 26 Σύγκριση των κινητικών απομάκρυνσης λόγω βιοτικής δράσης με την προσθήκη μελάσας μεταξύ αναερόβιων και θειοαναγωγικών βακτηρίων (Πείραμα 5).....	106
Σχήμα 4 27 Σύγκριση των κινητικών απομάκρυνσης λόγω βιοτικής δράσης μεταξύ των αναερόβιων και των των θειοαναγωγικών βακτηρίων κατά την προσθήκη EVO (Πείραμα 6)	107
Σχήμα 4 28 Σύγκριση των κινητικών απομάκρυνσης μεταξύ των αναερόβιων και των θειοαναγωγικών βακτηρίων με την προσθήκη μελάσα και θειικού σιδήρου (Πείραμα 8).....	108
Σχήμα 4 29 Σύγκριση των κινητικών απομάκρυνσης μεταξύ των αναερόβιων και των θειοαναγωγικών βακτηρίων με την προσθήκη EVO και θειικού σιδήρου (Πείραμα 10).....	109
Σχήμα 4 30 Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους της στήλης I.....	111
Σχήμα 4 31 Ψευδικινητικές απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ I ^{ης} τάξης για το σύστημα εδαφικής στήλης I.....	114
Σχήμα 4 32 Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους της στήλης II.....	117
Σχήμα 4 33 Ψευδοκινητικές απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ I ^{ης} τάξης για το σύστημα εδαφικής στήλης II.....	119

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της βιολογικής επί τόπου αποκατάστασης υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο. Στο πλαίσιο αυτό συστάθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι πειραμάτων, συστήματα εδαφικών στηλών και μικρόκοσμων.

Βασικός σκοπός των πειραμάτων εδαφικών στηλών ήταν προσομοίωση των συνθηκών ροής σε έναν υπόγειο υδροφορέα και κατεπέκταση ο προσδιορισμός των κινητικών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Για τον λόγο αυτόν, στήθηκαν δύο συστήματα εδαφικών στηλών συνεχούς τροφοδοσίας με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Κάθε στήλη ήταν συνδεδεμένη με ένα δοχείο τροφοδοσίας διαλύματος εξασθενούς χρωμίου, ενώ η επανακυκλοφορία του διαλύματος επιτυγχανόταν με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας. Επιπλέον, στα συστήματα προστέθηκε εφάπαξ διάλυμα οργανικού φορτίου μίγματος μελάσας και EVO και επταένυδρος θειικός σιδήρος, ως χημικό αναγωγικό μέσο, με σκοπό να εξεταστεί η συζευγμένη βιοτική και αβιοτική αναγωγική ικανότητα των στηλών. Στο πλαίσιο προσομοίωσης ενός φυσικού υπόγειου υδροφορέα, οι στήλες αναπτύχθηκαν και συντηρήθηκαν κάτω από αναερόβιες συνθήκες και σε συνθήκες σκότους.

Όσον αφορά τα πειράματα μικρόκοσμων, σκοπός ήταν ο προσδιορισμός των κινητικών αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διερεύνηση διαφορετικών δοτών και αποδεκτών ηλεκτρονίων. Έτσι, συστάθηκαν δύο επιμέρους συστήματα με διαφοροποίηση ως προς τον αποδέκτη ηλεκτρονίων. Το πρώτο σύστημα ήταν κάτω από πλήρως αναερόβιες συνθήκες και το δεύτερο ήταν παρουσία θειικών ιόντων. Προκειμένου να αναπτυχθούν οι μικροβιοκοινότητες αναερόβιων και θειοαναγωγικών βακτηρίων, με ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, συστάθηκαν δύο μητρικές καλλιέργειες οι οποίες αναπτύχθηκαν στις ανάλογες συνθήκες, ως προς τον αποδέκτη ηλεκτρονίων, ενώ εγκλιματίστηκαν και στην παρουσία χρωμίου. Και στα δύο επιμέρους συστήματα μικρόκοσμων ελέγχθηκαν δέκα διαφορετικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Ο πρώτος μηχανισμός απομάκρυνσης αποτέλεσε την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος. Ο μηχανισμός αυτός αποτέλεσε σύστημα αναφοράς, προκειμένου να προσδιοριστούν οι καθαροί ρυθμοί βιοτικής και χημικής αναγωγής των επόμενων εννέα μηχανισμών. Ο δεύτερος μηχανισμός αποτέλεσε την καθαρή βιοτική αναγωγική δράση των μικροοργανισμών των μικρόκοσμων. Κατά τον τρίτο και τον τέταρτο μηχανισμό εξετάστηκε η χημική αναγωγή του χρωμίου με την προσθήκη θειούχου ή θειικού σιδήρου. Ο πέμπτος και ο έκτος μηχανισμός αφορούσε την ενισχυμένη βιοτική δράση των μικροοργανισμών, με την προσθήκη μελάσας ή EVO, ενώ στου υπόλοιπους τέσσερεις μηχανισμούς εξετάστηκε η σύζευξη της ενισχυμένης βιοτικής δράσης και της χημικής αναγωγής, με τον συνδυασμό θειούχου ή θειικού σιδήρου με μελάσα ή EVO.

Στα πειράματα μικρόκοσμων οι ρυθμοί αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκαν μεταξύ $0,118-0,436 \text{ ώρες}^{-1}$ για τους αναερόβιους και $0,572-0,887 \text{ ώρες}^{-1}$ για τα θειοαναγωγικά βακτήρια. Και στους δύο τύπους μικροβιακών κοινοτήτων ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης σημειώθηκε στον μηχανισμό σύζευξης βιοτικής και χημικής δράσης, με την προσθήκη EVO και θειικού σιδήρου, ενώ ο χαμηλότερος σημειώθηκε στην απλή παρουσία των μικροοργανισμών. Κατά την προσθήκη θειούχου σιδήρου δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από αυτήν της προσρόφησης του στο έδαφος. Γενικά, τα θειοαναγωγικά βακτήρια παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερες κινητικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου σχετικά με τους αναερόβιους μικρόκοσμους. Πιο συγκεκριμένα, με την παρουσία θειικών σημειώθηκε αύξηση του ρυθμού κατά ποσοστό 86,8% έως 375,1% συγκριτικά

με τους αναερόβιους, ενώ η απλή παρουσία μικροοργανισμών στους μικρόκοσμους θειοαναγωγικών βακτηρίων προέκυψε μικρότερη μόνο κατά 19,7% συγκριτικά με τους αναερόβιους μικρόκοσμους στους οποίους είχε προστεθεί EVO και FeSO_4 . Όσον αφορά τα πειράματα των εδαφικών στηλών, οι κινητικές απομάκρυνσης κυμάνθηκαν μεταξύ 3,748-3,943 ημέρες⁻¹, ενώ η συνολική μάζα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε από τα συστήματα ήταν 63,1-82,8 mg Cr^{6+} . Τέλος, συγκριτικά με πειράματα προηγούμενων ερευνών, όπου εξετάστηκε η μεμονωμένη προσθήκη μίγματος μελάσας-EVO και θειικού σιδήρου, οι κινητικές της παρούσας εργασίας προέκυψαν κατά 73,5% και 186,6% μεγαλύτερες, αντίστοιχα.

ABSTRACT

The main subject of this master thesis was the examination of the biological and physicochemical processes for the in situ purification of underground aquifers contaminated with hexavalent chromium. Experiments took place at the Laboratory of Sanitary Technology of the National Technical University of Athens. Specifically, soil column and microcosm experiments were conducted, simulating the flow conditions in a groundwater aquifer and the reduction of hexavalent chromium by different mechanisms, respectively.

The main purpose of the soil column experiments was to determine kinetics of hexavalent chromium reduction under the combination of chemical and biological removal processes. Two soil columns and two Cr(VI) fed tanks had been set. The soil column systems except from hexavalent chromium were also once fed with molasses, EVO and FeSO₄. Aqueous solution was recirculated through the column systems by using a peristaltic pump. The experiments lasted 189 days and 25 experimental phases took place. During all the experimental phases, samples were collected on a daily basis from inlet and outlet of the columns in order to determine hexavalent chromium concentrations. Samples were also collected frequently and were analyzed for pH, ORP, DO, EC, COD, VFAs, nitrate, nitrite, sulfate and sulfide.

Microcosm experiments were also carried out in order to examine the removal rate of hexavalent chromium under different conditions. Different electron donors and acceptors were examined. Microcosm experiments were conducted under anaerobic conditions and in the presence of sulfate. In order to carry out the microcosm experiments, it was necessary to develop microbial communities with the ability to reduce hexavalent chromium to trivalent ones. Thus, parent cultures were developed using different electron acceptors and acclimatized to hexavalent chromium. Chromium reduction rates were examined in microcosm experiments by addition of different electron donors. Ten different microcosm subsystems were examined in the presence of molasses, EVO, FeS, FeSO₄ and in coupled combinations of those, and also in the absence of molasses, EVO, FeS and FeSO₄. Microcosm experiments lasted 153 days for anaerobic conditions and 127 days in the presence of sulfate. Samples were taken in every experimental phase that took place in order to determine the removal of hexavalent chromium. Concentrations of COD, VFAs, sulfate and sulfide were also controlled during the microcosm experiments.

According to the results, chromium removal rates in microcosm experiments ranged between 0.118-0.436 hours⁻¹ for anaerobic systems and 0.572-0.887 hours⁻¹ for sulfate reducing bacteria. In both microbial communities the coupled abiotic and biotic processes induced by FeSO₄ and EVO addition led to the highest removal rates, while no further chromium removal was observed by addition of FeS. In respect to the soil column experiments hexavalent chromium reduction rates ranged between 3.748-3.943 d⁻¹, while the total estimated hexavalent chromium removed was 63.1-82.8 mg Cr⁶⁺.

EXTENDED ABSTRACT

Groundwater is the best source for water supply. The high quality of groundwater is based on the fact that it is more protected from the surface water, while at the same time it is subject to natural filtration through the soil layers.

However, water after its use is returned to the environment with degraded quality. This degradation is due to human interventions, related to agricultural activities, housing development and industry. The interest in hexavalent chromium as a pollutant is due to its widespread use in various industries. More specifically, chromium is used in the manufacture of stainless steel, in many metal alloys, in pigments, in plating, in wood impregnation varnishes, in refractory materials, etc. (Guertin et al., 2005, 16). In addition, chromium and its compounds have many non-industrial uses, such as in photography and in various household items (Dhal et al., 2013). Due to these industrial processes, large amounts of chromium compounds are disposed of in liquid, solid or gaseous form in the environment (Kotaś and Stasicka, 2000).

In general, chromium can occur in many oxidation states, with oxidation numbers from -2 to +6. However, in the natural environment the most common forms are trivalent, Cr(III), and hexavalent, Cr(VI), chromium, as they are the most stable oxidation states (Kotaś and Stasicka, 2000, Guertin et al., 2005: 29). Trivalent chromium is considered a trace element, while hexavalent chromium is considered a heavy metal (de Haan and Bolt, 1979 as reported in Guertin et al., 2005: 28). In humans, trivalent chromium is an essential nutrient that may play a role in glucose, fat, and protein metabolism. More specifically, the function of trivalent chromium in these metabolic processes may be based on enhancing the action of insulin (ATSDR, 2012, 350). The suggested safe and adequate daily intake for trivalent chromium ranges between 50 and 200 mg (Anderson, 1989).

In regard to hexavalent chromium, it has been confirmed to be associated with human lung cancer. A recent study also showed that prolonged exposure to hexavalent chromium inhibits many tumor suppressor proteins and DNA repair proteins. At the same time, human exposure to hexavalent chromium is frequent on both occupational and environmental basis. Hexavalent chromium is also involved in causing birth defects and the decrease of reproductive health. Moreover, the high solubility of Cr(VI) and, by extension, its mobility, has as a result the circulation of the pollutant between water, soil and gas ecosystems (Sinha et al., 2009). Based on the above, hexavalent chromium consists one of the major scientific concerns (IARC, 1990, OSHA, 2017), while worldwide regulations and guidelines for total chromium concentration on drinking water does not exceed 100 µg/L.

Numerous remediation strategies have been developed in order to cope with metal pollution. Remediation technologies are classified into two main categories, physico-chemical methods and bioremediation. Bioremediation refers to the productive use of microbial systems to remove pollutants, while physico-chemical methods are based on physical and chemical properties of the pollutants and systems for remediation, simultaneously (Jobby et al., 2018).

Many physico-chemical methods are simple, fast and offer the possibility of metals recovery. On the other hand, many physico-chemical methods are expensive, with high operating cost and energy consumption, while most of them are effective only under high metal concentrations (Zouboulis et al.,

2004). Considering all these disadvantages there have been developed biological methods of remediation. Bioremediation has low cost and waste generation (Rani et al., 2008). More specifically, in regard to Cr(VI) removal from contaminated sites, the use of microorganisms is an effective, economical and eco-friendly technology (Jobby et al., 2018).

In this master thesis, biological and physicochemical processes were examined for the in situ purification of underground aquifers contaminated with hexavalent chromium. Experiments took place at the Laboratory of Sanitary Technology of the National Technical University of Athens. Two different types of experiments were conducted. Soil column experiments carried out in order to simulate the flow conditions in a groundwater aquifer, while microcosm experiments were conducted for the purpose of examining chromium reduction by different electron donors and acceptors. In order to simulate conditions of a groundwater aquifer, both experiment systems were examined in the absence of light and by using water and soil collected from an injection borehole, in 31.3 -33 m depth, at Inofyta, Greece.

The main purpose of the soil column experiments was to determine kinetics of hexavalent chromium reduction under the combination of chemical and biological removal processes. Two soil columns and two Cr(VI) fed tanks had been set under anaerobic conditions. Aqueous solution was recirculated through the column systems by using a peristaltic pump. The experiments lasted 189 days and 25 experimental phases took place. Cr(VI) concentration was weekly adjusted at 1 mg/L, for the first 50 days, and at 2 mg/L, for the last 112 days. Moreover, organic matter and Fe(II) were added as reductive agents. More specifically, the soil column systems were once fed with 200 mg molasses and 800 mg emulsified vegetable oil (EVO) diluted in 1L water solution, and once with 53.1 mg Fe⁺²/L by adding FeSO₄. During all the experimental phases, samples were collected on a daily basis from inlet and outlet of the columns in order to determine hexavalent chromium concentrations. Samples were also collected frequently and were analyzed for pH, ORP, EC, COD, VFAs, nitrate, nitrite, sulfate and sulfide.

Microcosm experiments were also carried out in order to examine the removal rate of hexavalent chromium under different conditions. Microcosm experiments were conducted under anaerobic conditions and in the presence of sulfate. In order to carry out the microcosm experiments, it was necessary to develop microbial communities of anaerobic and sulfate reducing bacteria (SRB), with the ability to reduce hexavalent chromium to trivalent ones. Thus, parent cultures were developed using different electron acceptors and acclimatized to hexavalent chromium. In SRB parent culture sulfate ions were adjusted at 100 mg/L. In both parent cultures SRT (Solids Retention Time) was set at 45 days. Thus, both parent cultures were fed on a weekly basis with 249 mL of RAMM (Reduced Anaerobic Mineral Medium). Moreover, cultures were weekly fed with 0.5 mg Cr⁶⁺/L and 30 mg/L of butyric acid. After 135 days (3 SRT) the total amount of water solution and soil material of each culture was distribute equally into 20 serum flasks in order to begin microcosm experiments. Ten different microcosm subsystems (Experiment 1-10) were examined for each microbial community. Experiment 2 took place for the purpose of determining the direct microbial reduction rate. In Experiment 5 and 6 enhanced reducing microbial rate was examined by adding molasses and EVO, respectively. The combination of enhanced biotic and chemical reduction was determined in Experiment 7, 8, 9 and 10 in the four coupled combinations of molasses, EVO, FeS, and FeSO₄. Experiment 1, 3 and 4 used as controls by determining adsorption of Cr(VI) in soil material and chemical reduction of Cr(VI) by FeS and FeSO₄, respectively. For this reason, microcosm subsystems of Experiments 1, 3 and 4 were sterilized in order to terminate biotic reduction. All mechanisms of Cr(VI) removal were examined in duplicates. The total duration lasted 153 days for anaerobic bacteria and 127 days in the presence of sulfate while 49 and 35 experimental phases took place, respectively. Samples were taken in every experimental phase that took place in order to determine the removal of hexavalent chromium. Concentrations of COD, VFAs, sulfate and sulfide were also controlled during the microcosm experiments.

According to the results, chromium removal rates in microcosm experiments ranged between 0.118-0.436 hours⁻¹ for anaerobic systems and 0.572-0.887 hours⁻¹ for SRB. In both microbial communities the coupled abiotic and biotic processes induced by FeSO₄ and EVO addition led to the highest removal rates, while no further chromium removal was observed by addition of FeS. The kinetics in SRB microcosms were 86.8% to 375.1% higher than those of anaerobic bacteria, for the subsystems where EVO and FeSO₄ added and for the subsystems where direct microbial reduction was examined, respectively. It is worthy to note that biotic reducing rates (Experiment 2) in SRB microcosms was only 19.7% lower compared to anaerobic microcosm experiment where EVO and FeSO₄ had been added (Experiment 10). In respect to the soil column experiments hexavalent chromium reduction rates ranged between 3.748-3.943 d⁻¹, while the total estimated hexavalent chromium removed was 63.1-82.8 mg Cr⁶⁺. By comparing the results of soil column experiments of this master thesis with similar experiments conducted during a recent research in which the individual addition of FeSO₄ and molasses-EVO was examined, it is observed that organic matter is a faster reducing agent than FeSO₄. Specifically, the percentage increase of the kinetics was 186.6% more for molasses - EVO whereas only 73.5% for FeSO₄. Further investigation is needed to evaluate Cr(VI) concentration and its percentage growth rate inhibition that is caused to both microbial communities, anaerobic and sulfate reducing bacteria.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς φυσικούς πόρους (Κούγκολος, 2007: 61). Τα υπόγεια ύδατα αντιπροσωπεύουν περίπου το 30% του γλυκού νερού του πλανήτη μας. Ταυτόχρονα, είναι άμεσα αξιοποιήσιμα, καθώς σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν την καλύτερη πηγή νερού για ύδρευση. Η υψηλή ποιότητα των υπόγειων υδάτων οφείλεται στο γεγονός ότι σε γενικές γραμμές είναι περισσότερο προστατευμένα από τα επιφανειακά, ενώ παράλληλα υπόκεινται φυσική διήθηση διαμέσου των εδαφικών στρωμάτων (Κούγκολος, 2007: 64).

Ωστόσο, το νερό μετά τη χρήση του επιστρέφεται στο περιβάλλον ποιοτικά υποβαθμισμένο. Η υποβάθμιση αυτή οφείλεται σε ανθρώπινες παρεμβάσεις, που σχετίζονται με γεωργικές δραστηριότητες, με την οικιστική ανάπτυξη και τη βιομηχανία (Βουδούρης, 2009: 9). Το ενδιαφέρον για το εξασθενές χρώμιο, ως ρυπαντή, οφείλεται στην ευρεία χρήση του σε διάφορες βιομηχανίες. Πιο συγκεκριμένα, το χρώμιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή ανοξειδωτού ατσάλιου, σε πολλά κράματα μετάλλων, σε χρωστικές ουσίες, στην επιμετάλλωση, σε βερνίκια εμποτισμού ξύλου, σε πυρίμαχα υλικά κ.ά. (Guertin et al., 2005: 16). Επιπλέον, το χρώμιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται και στην απλή καθημερινότητα του ανθρώπου, όπως για παράδειγμα στη φωτογραφία και σε διάφορα οικιακά είδη (Dhal et al., 2013). Λόγω αυτών των βιομηχανικών διεργασιών, μεγάλες ποσότητες ενώσεων χρωμίου απορρίπτονται σε υγρή, στερεή ή και αέρια μορφή αποβλήτων στο περιβάλλον (Kotas and Stasicka, 2000).

Γενικά το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε πολλές καταστάσεις οξείδωσης, με αριθμούς οξείδωσης από -2 έως +6. Ωστόσο, στο φυσικό περιβάλλον οι κύριες μορφές είναι το τρισθενές χρώμιο, Cr (III), και το εξασθενές χρώμιο, Cr (VI), καθώς είναι πιο σταθερές καταστάσεις οξείδωσής του (Kotas and Stasicka, 2000, Guertin et al., 2005: 29). Η υψηλή διαλυτότητα του ρύπου και η κινητικότητά του, έχουν σαν αποτέλεσμα την κυκλοφορία του μεταξύ υδάτινων, εδαφικών και αέριων συστημάτων (Sinha et al., 2009). Το χρώμιο με αριθμό οξείδωσης +3 θεωρείται ιχνοστοιχείο, ενώ με +6 ανήκει στα βαρέα μέταλλα (de Haan and Bolt, 1979 όπως αναφέρεται στο Guertin et al., 2005: 28). Πιο συγκεκριμένα, το τρισθενές χρώμιο αποτελεί βασικό θρεπτικό συστατικό για την ανθρώπινη υγεία, καθώς ενώσεις του είναι απαραίτητες για τον φυσιολογικό μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και του λίπους. Η λειτουργία του τρισθενούς χρωμίου στις μεταβολικές διεργασίες αυτές, ενδέχεται να βασίζεται στην ενίσχυση της δράσης της ινσουλίνης (ATSDR, 2012: 350). Όσον αφορά το εξασθενές χρώμιο, έχει επιβεβαιωθεί η συσχέτισή του με την εμφάνιση καρκίνου των πνευμόνων. Με βάση την καρκινογένεσή του και σε συνδυασμό με τη συχνή επαγγελματική ή και περιβαλλοντική έκθεση του ανθρώπου σε αυτό, το εξασθενές χρώμιο αποτελεί βασικό επιστημονικό μέλημα, με σκοπό την προστασία της ανθρώπινης υγείας (IARC, 1990, OSHA, 2017).

Βάσει των παραπάνω έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων υδροφορέων, που εξειδικεύονται στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Γενικά, οι δύο βασικές κατηγορίες αποκατάστασης είναι οι φυσικοχημικές και οι βιολογικές (βιοαποκατάσταση). Πολλές από τις φυσικοχημικές μεθόδους αποκατάστασης είναι απλές, γρήγορες και προσφέρουν τη δυνατότητα ανάκτησης των μετάλλων. Ταυτόχρονα, όμως, πολλές από τις φυσικοχημικές μεθόδους έχουν υψηλές απαιτήσεις λειτουργικού κόστους, υψηλής κατανάλωσης ενέργειας και παραγωγής δευτερογενών ρύπων, ενώ οι περισσότερες αποδίδουν κάτω από συνθήκες υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων και η αποδοτικότητά τους εξαρτάται από την παρουσία πολλών άλλων παραγόντων (Zouboulis et al., 2004).

Όσον αφορά τις βιολογικές μεθόδους αποκατάστασης, έχουν πολλές προοπτικές λόγω του χαμηλού κόστους και της χαμηλής παραγωγής δευτερογενών ρύπων. Πιο συγκεκριμένα, η βιοαποκατάσταση για την απομάκρυνση του χρωμίου από το περιβάλλον είναι πολλά υποσχόμενη μέθοδος με αποτελεσματικό, οικονομικό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο (Jobby et al., 2018).

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της βιολογικής και φυσικοχημικής επί τόπου αποκατάστασης υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων από εξασθενές χρώμιο. Για αυτόν τον λόγο σχεδιάστηκαν δύο διαφορετικοί τύποι πειραμάτων. Ο πρώτος τύπος πειραμάτων, ήταν πειράματα μικρόκοσμων, η διεξαγωγή των οποίων αποσκοπούσε στην εύρεση του ρυθμού αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, κάτω από διαφορετικές συνθήκες ως προς τον δότη και τον αποδέκτη ηλεκτρονίων. Παράλληλα με τους μικρόκοσμους, πραγματοποιήθηκε και ο δεύτερος τύπος πειραμάτων, αυτός των εδαφικών στηλών. Στόχος των πειραμάτων εδαφικών στηλών ήταν η προσομοίωση των συνθηκών ροής σε έναν υπόγειο υδροφόρα, συνδυαστικά με τον προσδιορισμό του ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μικρόκοσμων ήταν απαραίτητη η ανάπτυξη μικροβιακών κοινοτήτων, στις οποίες θα είχαν αναπτυχθεί αναερόβια ή θειοαναγωγικά βακτήρια, ενώ ταυτόχρονα θα είχαν την ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Έτσι, παρασκευάστηκαν μητρικές καλλιέργειες που τροφοδοτούνταν με εξασθενές χρώμιο, δότη ηλεκτρονίων, θρεπτικών ουσιών και στην περίπτωση των θειοαναγωγικών και θειικά ιόντα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στα πειράματα των μικρόκοσμων ελέγχθηκαν οι πλήρως αναερόβιες συνθήκες και αυτές παρουσία θειικών ιόντων. Και στους δύο αυτούς τύπους μικρόκοσμων, ως προς τον αποδέκτη ηλεκτρονίων, διερευνήθηκαν δέκα διαφορετικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Ο πρώτος μηχανισμός απομάκρυνσης, ήταν η προσρόφηση του χρωμίου στο εδαφικό υλικό που εμπεριείχαν οι μικρόκοσμοι. Ο προσδιορισμός της προσρόφησης λειτούργησε ως σύστημα αναφοράς, προκειμένου να υπολογιστούν οι υπόλοιποι εννέα μηχανισμοί. Ο δεύτερος μηχανισμός απομάκρυνσης που μελετήθηκε ήταν αναγωγή του χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, μέσω της βιοτικής δράσης των μικροβιοκοινοτήτων που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες. Όσον αφορά τον τρίτο και τον τέταρτο μηχανισμό, διερευνήθηκε η χημική αναγωγή του χρωμίου, με προσθήκη θειούχου ή θειικού σιδήρου. Επίσης, μελετήθηκε η ενισχυμένη (enhanced) βιοτική δράση, με την προσθήκη οργανικού φορτίου, ως δότη ηλεκτρονίων, για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Για την επίτευξη της ενισχυμένης βιοτικής δράσης προστέθηκαν στους μικρόκοσμους μελάσα ή γαλακτωματοποιημένο φυτικό έλαιο (Emulsified Vegetable Oil - EVO), στον πέμπτο μηχανισμό και στον έκτο, αντίστοιχα. Τέλος, μελετήθηκε ο συνδυασμός της ενισχυμένης βιοτικής δράσης με την προσθήκη χημικού αναγωγικού μέσου, με θειούχου ή θειικού σιδήρου και μελάσας ή EVO. Το σύνολο των χημικών αναγωγικών μέσω και της οργανικής τροφής προστέθηκαν στα συστήματα εφάπαξ, κατά την έναρξη των πειραμάτων. Τέλος, τα πειράματα μικρόκοσμων και η ανάπτυξη των μητρικών καλλιεργειών πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες σκότους.

Όσον αφορά τα πειράματα εδαφικών στηλών συστάθηκαν δύο συστήματα συνεχούς τροφοδοσίας, τα οποία πληρώθηκαν με εδαφικό υλικό και νερό, προερχόμενα από γεώτρηση. Στα δύο συστήματα εδαφικών στηλών συνεχούς ροής, όπου επικρατούσαν οι ίδιες συνθήκες. Στην προσπάθεια προσομοίωσης ενός φυσικού υπόγειου υδροφόρα, οι στήλες βρισκόντουσαν κάτω από αναερόβιες συνθήκες και σε συνθήκες απουσίας φωτός. Κατά τη έναρξη των πειραμάτων των συστημάτων εδαφικών

στηλών προστέθηκαν εφάπαξ θειικός σίδηρος, ως χημικό αναγωγικό μέσο, και μίγμα μελάσας και EVO, ως οργανική τροφή.

Αναλυτικά η παρούσα διπλωματική εργασία διαρθρώνεται σε έξι κεφάλαια. Πρώτο κεφάλαιο της εργασίας αποτελεί το παρόν, η ΕΙΣΑΓΩΓΗ, κατά την οποία σκοπός είναι η συνοπτική παρουσίαση του της ευρύτερης περιοχής του ερευνητικού προβλήματος που εξετάζεται. Επιπλέον, στο κεφάλαιο της ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ παρουσιάζονται ο σκοπός και οι επιμέρους στόχοι και περιγράφεται περιληπτικά ο τρόπος διεξαγωγής των πειραμάτων που έλαβαν χώρα, ενώ γίνεται και αναφορά στο περιεχόμενο των κεφαλαίων της εργασίας. Στο δεύτερο κεφάλαιο, ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ, παρουσιάζεται αναλυτικά το θεωρητικό υπόβαθρο του θέματος υπό εξέταση, μετά από εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση. Αναλυτικότερα, το δεύτερο κεφάλαιο χωρίζεται σε έξι υποενότητες, όπου περιγράφεται η χημεία του χρωμίου, η φυσικής προέλευσης παρουσία του στο περιβάλλον και οι ανθρωπογενείς χρήσεις του. Επίσης, στο ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ περιγράφονται αναλυτικά οι επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία, το νομοθετικό πλαίσιο των ανώτατων ορίων της συγκέντρωσης του χρωμίου στις διάφορες δραστηριότητες και τέλος οι διάφορες μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων υδροφορέων με εξασθενές χρώμιο. Στη συνέχεια ακολουθεί το κεφάλαιο της ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ, στο οποίο και περιγράφεται αναλυτικά το πειραματικό πρωτόκολλο των πειραμάτων των εδαφικών στηλών, των μικρόκοσμων και των μητρικών καλλιεργειών που αναπτύχθηκαν, ενώ παρουσιάζονται και οι μέθοδοι ανάλυσης των προσδιορισμού των διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν. Όσον αφορά το τέταρτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συνόλου των πειραμάτων, καθώς η μεταξύ τους σύγκριση. Τέλος, στο πέμπτο και στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα των πειραμάτων και λεπτομερώς οι βιβλιογραφικές πηγές που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή της εργασίας.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Χρώμιο

Το στοιχειακό χρώμιο ανακαλύφθηκε το 1797 στη Γαλλία, από τον Louis-Nicholas Vauquelin. Πιο συγκεκριμένα, ο Vauquelin κατάφερε να απομονώσει το χρώμιο θερμαίνοντας το οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3). Στη συνέχεια, καθότι οι ενώσεις του χρωμίου παρουσιάζουν έντονα και χαρακτηριστικά χρώματα, το χρώμιο ονομάστηκε από τη λέξη «χρώμα» (Winter, 2002, Guertin et al., 2005: 24).

Το χρώμιο είναι στοιχείο μετάπτωσης, έχει ατομικό αριθμό (Z) 24 και ανήκει στην ομάδα 6B του περιοδικού πίνακα (Guertin et al., 2005: 25). Στη φύση συναντάται πιο συχνά το ισότοπο του χρωμίου με μαζικό αριθμό (A) 52, σε ποσοστό 83,789%. Το ατομικό βάρος του χρωμίου Cr είναι 51,9961 (Guertin et al., 2005, 26). Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το χρώμιο έχει ασημένιο χρώμα, είναι πολύ σκληρό και ταυτόχρονα εύθρυπτο (Guertin et al., 2005: 28).

Το χρώμιο ανήκει ταυτόχρονα στα βαρέα μέταλλα και στα ιχνοστοιχεία (de Haan and Bolt, 1979 όπως αναφέρεται στο Guertin et al., 2005: 28). Να σημειωθεί πως ιχνοστοιχείο ορίζεται κάθε χημικό στοιχείο που έχει συγκέντρωση μάζας στερεής φάσης λιγότερη των 100 mg/kg (Sposito, 2008: 5). Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα, ορίζονται τα χημικά στοιχεία με σχετική πυκνότητα μεγαλύτερη των 5 g/cm³ και ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 20. Το χρώμιο συγκαταλέγεται και στις δύο αυτές κατηγορίες, καθώς σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο των ζώων οργανισμών, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικό. Σε αυτές τις δύο κατηγορίες ανήκει ένα πλήθος χημικών στοιχείων και ένας όρος που έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται για να καλύψει αυτήν την ομάδα στοιχείων είναι «πιθανώς τοξικά στοιχεία» (Pulford and Flowers, 2008).

Το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε πολλές καταστάσεις οξειδωσης, με αριθμούς οξειδωσης από -2 έως +6. Ωστόσο, το τρισθενές χρώμιο, Cr (III), και το εξασθενές χρώμιο, Cr (VI), είναι πιο σταθερές καταστάσεις οξειδωσης του και έτσι απαντώνται στο φυσικό περιβάλλον (Kotas and Stasiccka, 2000, Guertin et al., 2005: 29). Στον Πίνακα 2.1, που ακολουθεί, παρουσιάζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα χημικών ενώσεων για τις διάφορες οξειδωτικές δράσεις του χρωμίου.

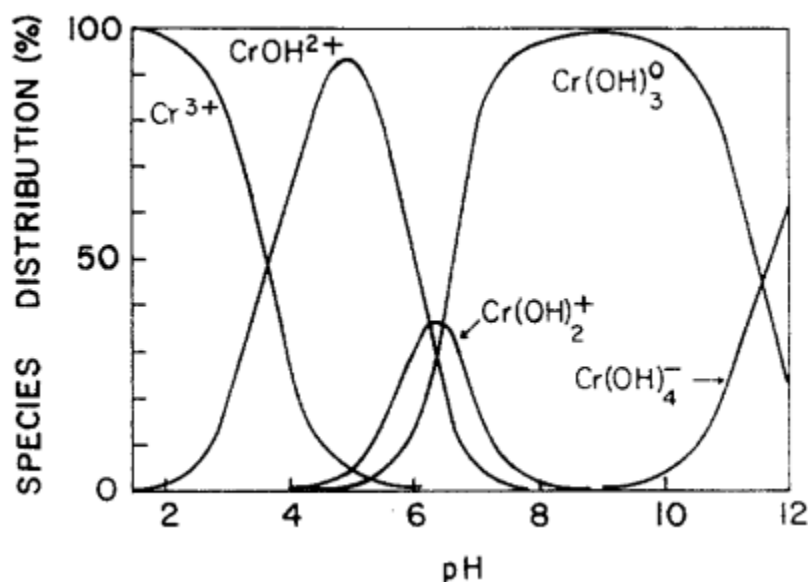
Πίνακας 2.1 Χαρακτηριστικές ενώσεις του χρωμίου στις διάφορες οξειδωτικές του καταστάσεις (Guertin et al., 2005: 30)

Οξειδωτική κατάσταση	Ονομασία	Χημικός τύπος
-2	Sodium chromium(-II) carbonyl	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	Sodium chromium(-I) carbonyl	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
0	Chromium(0) (elemental, metal)	Cr^0
	Chromium(0) carbonyl	$\text{Cr}(\text{CO})_6$
+1	Chromium bipyridil (=L)	$[\text{Cr}(\text{L})_3]$
	Chromium(II) oxide	CrO
	Chromium(II) fluoride	CrF_2
+2	Chromium(II) chloride	CrCl_2

	Chromium(II) sulfide	CrS
	Chromium(III) oxide	Cr ₂ O ₃
+3	Chromium(III) fluoride	CrF ₃
	Chromium(III) chloride	CrCl ₃
	Chromium(III) hydroxide	Cr(OH) ₃
+4	Chromium(IV) oxide	CrO ₂
	Chromium(IV) fluoride	CrF ₄
+5	Barium chromate	Ba ₃ (CrO ₄) ₂
	Chromium pentafluoride	CrF ₅
+6	Barium chromate	BaCrO ₄
	Chromate anion	CrO ₄ ²⁻
	Sodium dichromate	Na ₂ Cr ₂ O ₇
	Dichromate anion	Cr ₂ O ₇ ²⁻

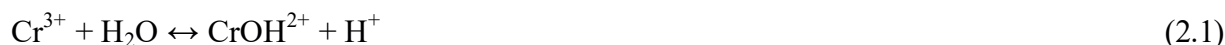
2.1.1 Τρισθενές χρώμιο-Cr(III)

Το τρισθενές χρώμιο μπορεί και αντικαθιστά ιόντα τρισθενούς σιδήρου σε κρυσταλλικά πλέγματα, λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής έλξης που του προσδίδει η τιμή της ιοντικής του ακτίνας. Έτσι, εδαφικά υλικά που περιέχουν οξείδια του σιδήρου απορροφούν τα ιόντα Cr(III). Σε πρότυπες συνθήκες, 25°C και 1 atm, το τρισθενές χρώμιο εμφανίζεται σε ένα ευρύ πεδίο τιμών του pH. Το τρισθενές χρώμιο είναι διαλυτό σε τιμές pH από 0 έως 8 περίπου και για τιμές του pH μεγαλύτερες από 12 (Guertin et al., 2005: 72). Οι διάφοροι σχηματισμοί ιόντων τρισθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με το pH παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1, που ακολουθεί.



Σχήμα 2.1 Ιοντικές μορφές του Cr (III) σε συνάρτηση της μεταβολής του pH (Guertin et al., 2005: 73)

Αναλυτικά, σε pH από 4 έως pH 7,5 σχηματίζονται τα διαλυτά κατιόντα CrOH^{2+} και Cr(OH)_2 του τρισθενούς χρωμίου. Για pH μεγαλύτερο του 8 επικρατεί το αδιάλυτο υδροξείδιο του τρισθενούς χρωμίου, Cr(OH)_3 . Τέλος, σε ακραία υψηλές τιμές pH (>12) σχηματίζεται και επικρατεί η διαλυτή μορφή τρισθενούς χρωμίου Cr(OH)_4^- . Οι αντιδράσεις μεταξύ των διάφορων μορφών ιόντων του τρισθενούς χρωμίου που λαμβάνουν χώρα, και μάλιστα κυρίως στα υπόγεια ύδατα, περιγράφονται στις εξισώσεις 2.1-2.4, που ακολουθούν, όπως αυτές διατυπώθηκαν σύμφωνα με το Guertin et al. (2005: 72).



Όσον αφορά την ανθρώπινη υγεία, το τρισθενές χρώμιο αποτελεί βασικό θρεπτικό συστατικό. Πιο συγκεκριμένα, ενώσεις τρισθενούς χρωμίου είναι απαραίτητες για τον φυσιολογικό μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και του λίπους. Η λειτουργία του τρισθενούς χρωμίου στις μεταβολικές διεργασίες αυτές, ενδέχεται να βασίζεται στην ενίσχυση της δράσης της ινσουλίνης (ATSDR, 2012: 350). Επιπλέον, το τρισθενές χρώμιο είναι ικανό να σχηματίζει σύμπλοκα με νουκλεϊκά οξέα και πρωτεΐνες. Το χρώμιο (III) μπορεί επίσης να συμμετέχει σε αντιδράσεις ενδοκυτταρικής οξειδοαναγωγής (ATSDR, 2012: 258). Η προτεινόμενη ασφαλής και ταυτόχρονα επαρκής ημερήσια πρόσληψη τρισθενούς χρωμίου κυμαίνεται μεταξύ 50 και 200 $\mu\text{g/L}$ (NAS, 1980 όπως αναφέρεται στο Anderson, 1989).

2.1.2 Εξασθενές χρώμιο-Cr(VI)

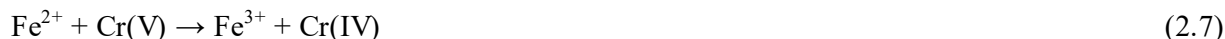
Γενικά, το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται στη διαλυτή μορφή των χρωμικών ιόντων (CrO_4^{2-}), για τιμές του pH μεταξύ 6 και 14. Για pH μικρότερο του 6 το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται πάλι σε διαλυτή μορφή, αυτή των CrOH^{2+} (Guertin et al. 2005: 73).

Στα φυσικά υδατικά συστήματα, κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, το εξασθενές χρώμιο υδρολύεται. Έτσι, το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται κυρίως στη μορφή των χρωμικών ιόντων (CrO_4^{2-}) και των ιόντων HCrO_4^- (Richard and Bourg, 1991). Η χημική ισορροπία μεταξύ των δύο αυτών ειδών ιόντων εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζεται στην εξίσωση που ακολουθεί (Guertin et al. 2005: 74).



Η οργανική ύλη του εδάφους έχει την ικανότητα να προσροφά και να ανάγει το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές. Το εξασθενές χρώμιο παραμένει σε κινητικότητα μόνο στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις του υπερσχύουν της προσροφητικής και αναγωγικής ικανότητας του εδάφους (Bartlett and James, 1979). Μάλιστα, απλά άμινο, χουμικά και φουλβικά οξέα παράγουν την ενδιάμεση οξειδωτική κατάσταση του Cr(V), το οποίο τελικά ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο εντός λίγων ημερών (Richard and Bourg, 1991).

Η αναγωγή του χρωμίου μπορεί, επίσης, να πραγματοποιηθεί παρουσία των ιόντων δισθενούς σιδήρου. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από τον δισθενή σίδηρο πραγματοποιείται σε τρία επιμέρους στάδια σύμφωνα με τους Sedlak and Chan (1997), όπως αυτά παρουσιάζονται στις εξισώσεις 2.6-2.8, που ακολουθούν .



Η συσχέτιση του εξασθενούς χρωμίου με την εμφάνιση καρκίνου των πνευμόνων έχει επιβεβαιωθεί. Με βάση την καρκινογένεσή του και σε συνδυασμό με τη συχνή επαγγελματική ή και περιβαλλοντική έκθεση του ανθρώπου σε αυτό, το εξασθενές χρώμιο αποτελεί βασικό επιστημονικό μέλημα, με σκοπό την προστασία της ανθρώπινης υγείας (IARC, 1990, OSHA, 2017). Μάλιστα, σε μία σχετικά πρόσφατη έρευνα, αποδείχτηκε πως η παρατεταμένη έκθεση σε εξασθενές χρώμιο εμποδίζει μηχανισμούς επιδιόρθωσης του DNA και τη δράση ογκοκατασταλτικών γονιδίων. Πιο συγκεκριμένα, αποδείχτηκε πως στο εξασθενές χρώμιο οφείλεται η αναστολή του υποδοχέα εισόδου στην πυρήνα RAD51. Μέσω του υποδοχέα αυτού, εισέρχονται στον πυρήνα του κυττάρου πρωτεΐνες καταστολής όγκων και επιδιορθωτικές πρωτεΐνες του DNA. Επομένως, η αναστολή του υποδοχέα RAD51 ενδέχεται να επηρεάζει σημαντικά τον μηχανισμό καρκινογένεσης (Browning and Wise, 2017).

2.2 Το χρώμιο στο περιβάλλον

Η παρουσία του χρωμίου στο περιβάλλον οφείλεται τόσο σε φυσικές πηγές όσο και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Εκτεταμένα, οι χρήσεις του χρωμίου από τον άνθρωπο παρουσιάζονται στο υποκεφάλαιο 2.3. Το φυσικής προέλευσης χρώμιο βρίσκεται κυρίως στην οξειδωτική κατάσταση του Cr(III), ενώ η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον οφείλεται κατά βάση στις βιομηχανικές δραστηριότητες (Kotas and Stasicka, 2000, Madhavi et al., 2013). Τόσο οι μορφές του χρωμίου στο περιβάλλον, όσο και οι συγκεντρώσεις αυτών, χαρακτηρίζονται από έντονη μεταβλητότητα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το μέγεθος και ο εντοπισμός ρύπανσης του περιβάλλοντος από χρώμιο να καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολος (Madhavi et al., 2013).

Γενικότερα, προκειμένου να μπορεί να εκτιμηθεί ο βαθμός της ρύπανσης που οφείλεται στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε τις συγκεντρώσεις της φυσικής προέλευσης-παρουσίας των διάφορων βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον. Καθώς, οι συγκεντρώσεις φυσικής προέλευσης-παρουσίας των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον μπορούν να λειτουργήσουν σαν σημείο αναφοράς (Guertin et al., 2005: 45).

Οι τιμές των συγκεντρώσεων φυσικής προέλευσης του χρωμίου στο περιβάλλον παρουσιάζουν μεγάλο εύρος. Φυσικής προέλευσης εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα οφείλονται στις ηφαιστειακές εκρήξεις (Das and Mathew, 2011, Joutey et al., 2015). Κυρίως, όμως, το χρώμιο συγκεντρώνεται σε διάφορα είδη πετρωμάτων στον φλοιό της γης, ενώ οι συγκεντρώσεις του εξαρτώνται από την προέλευση των πετρωμάτων (Guertin et al., 2005: 33). Τα πετρώματα τα οποία εμπεριέχουν χρώμιο είναι κυρίως

οφιολιθικών συμπλεγμάτων. Στην αποσάθρωση των πετρωμάτων αυτών οφείλεται μέρος του φυσικής προέλευσης χρωμίου στο περιβάλλον. Η αποσάθρωση των πετρωμάτων πραγματοποιείται μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων, καθώς και μέσω της έκπλυσης των χερσαίων συστημάτων (Kotas and Stasicka, 2000). Με αυτόν τον τρόπο το χρώμιο καταλήγει στα δευτερογενή γεωχημικά συστήματα, όπως είναι το έδαφος, τα ιζήματα, τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα. Αντίστοιχη ποικιλία συγκεντρώσεων του χρωμίου παρουσιάζεται και στα δευτερογενή γεωχημικά συστήματα. Η ποικιλία αυτή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στο περιβάλλον, επίσης, οφείλεται στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Guertin et al., 2005: 33).

Ο ακριβής βιογεωχημικός κύκλος του χρωμίου είναι δύσκολο να προσδιοριστεί λόγω της εκτεταμένης χρήσης του χρωμίου από διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, οι οποίες και διαταράσσουν σημαντικά τον φυσικό κύκλο (Guertin et al., 2005: 71). Ωστόσο, η γενική μορφή της μεταφοράς και της τύχης του χρωμίου στα διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα μπορεί να περιγραφεί (Kimbrough et al., 1999).

Οι κύριες φυσικές εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα προέρχονται από μεταφορά σωματιδίων του εδάφους μέσω του ανέμου και από ηφαίστεια. Επίσης, φυσικές εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα οφείλονται στα θαλάσσια αερολύματα, στις δασικές πυρκαγιές και σε βιογενείς εκπομπές (Guertin et al., 2005: 70). Το χρώμιο της ατμόσφαιρας, εξασθενές ή τρισθενές, κατακάθεται στο έδαφος ή σε υδατικά συστήματα. Στη συνέχεια, μόνο το εξασθενές χρώμιο, που έχει κατακάτσει στο έδαφος, μπορεί να καταλήξει μέσω της υπόγειας ή της επιφανειακής απορροής στα υπόγεια ή στα επιφανειακά ύδατα, αντίστοιχα. Μέσω της υπόγειας απορροής, το εξασθενές χρώμιο μπορεί είτε να καταλήξει στον υπόγειο υδροφόρο, είτε μέσω του φυσικού εμπλουτισμού να καταλήξει σε επιφανειακά ύδατα. Να σημειωθεί πως το τρισθενές χρώμιο του εδάφους μπορεί και οξειδώνεται αργά σε εξασθενές χρώμιο. Όσον αφορά τα επιφανειακά ύδατα, μόνο το εξασθενές χρώμιο μπορεί να παραμείνει στην υγρή φάση, ενώ τόσο το εξασθενές, όσο και το τρισθενές χρώμιο, μπορούν να ενσωματωθούν στα αιωρούμενα σωματίδια και στη συνέχεια να καταλήξουν στον πυθμένα του υδάτινου σώματος, δηλαδή στο ίζημα. Από το ίζημα το εξασθενές χρώμιο μπορεί να ακινητοποιηθεί κάτω από αναερόβιες συνθήκες, ενώ μπορεί να επιστρέψει στην υδατική φάση κάτω από αερόβιες συνθήκες (Kimbrough et al., 1999). Επομένως, τόσο το εξασθενές, όσο και το τρισθενές, αποτελούν μορφές του χρωμίου οι οποίες είναι παρούσες σε όλα τα φυσικά συστήματα, ατμοσφαιρικά, εδαφικά και υδατικά (Kotas and Stasicka, 2000).

2.2.1 Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα

Μόνο το 30-40 % του χρωμίου της ατμόσφαιρας οφείλεται σε φυσικές πηγές προέλευσης (Bielicka et al., 2005, Kotas and Stasicka, 2000). Οι δύο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι το εξασθενές και το τρισθενές χρώμιο. Η αναλογία Cr(III)/Cr(VI) στην ατμόσφαιρα επηρεάζεται σημαντικά από τον σχηματισμό συμπλόκων, από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και από την εναπόθεση των αερολυμάτων στο έδαφος (Kimbrough et al., 1999, Kotas and Stasicka, 2000). Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στην ατμόσφαιρα, που προέρχονται από σωματίδια εδάφους, αποτελούνται κυρίως από ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου.

Οι περισσότερες μη βιομηχανοποιημένες περιοχές έχουν ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις χρωμίου μικρότερες των 10 ng/m^3 (Guertin et al., 2005: 70).

Πιο συγκεκριμένα, το χρώμιο μπορεί να απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα μέσω των ξηρών ή

των υγρών κατακρημνίσεων. Ωστόσο, σωματίδια χρωμίου με διάμετρο μεγαλύτερη των 5,0 μm ενδέχεται να παραμένουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα, τα οποία και μπορούν να μετακινούνται σε μεγάλες αποστάσεις, μέσω του ανέμου (CARB, 2002: 275). Οι αποστάσεις μεταφοράς των σωματιδίων χρωμίου στην ατμόσφαιρα εξαρτώνται από τους μετεωρολογικούς παράγοντες, την τοπογραφία και τη βλάστηση (Guertin et al., 2005: 185)

Σε μία έρευνα, που πραγματοποιήθηκε στο Ρέγκενσμπουργκ της Γερμανίας, η αναλογία Cr(III)/Cr(VI) σε αερολύματα κυμάνθηκε μεταξύ 0,27 και 0,35. Στην ίδια περιοχή η αναλογία Cr(III)/Cr(VI) στα ανώτερα στρώματα του εδάφους ήταν 1,47 (Nusko and Heumann, 1997). Αυτό υποδηλώνει πως το τρισθενές χρώμιο οξειδώνεται σε εξασθενές στον ατμοσφαιρικό αέρα (Guertin et al., 2005: 70).

Σε μία άλλη έρευνα αποδείχτηκε μέσω μοντέλων προσομοίωσης πως σε μία ατμόσφαιρα τυπικών συνθηκών ευνοείται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Αυτό συμβαίνει λόγω της παρουσίας αναγωγικών μέσων στον αέρα, όπως για παράδειγμα Fe^{2+} , H_2S , HSO_3^- , NO_2^- , και οργανικών υλικών, είτε λόγω της οξύτητας της ατμόσφαιρας. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί πως η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές στην ατμόσφαιρα μπορεί να πραγματοποιηθεί πολύ γρήγορα (Seigneur and Constantinou, 1995). Καθώς, ο χρόνος ημιζωής της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές κυμαίνεται μεταξύ 16 ωρών και 4,8 ημερών (Grohse et al., 1988 όπως αναφέρεται στο Guertin et al., 2005: 185). Όσον αφορά την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές, οι λίγοι οξειδωτικοί παράγοντες που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, όπως το όζον για παράδειγμα, βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις για να παραχθούν αξιοσημείωτες μετατροπές (Guertin et al., 2005: 186)

2.2.2 Το χρώμιο στα εδαφικά συστήματα

Το χρώμιο στο έδαφος κυμαίνεται μεταξύ 1,04 mg/kg και 3.016 mg/kg (Richard and Bourg, 1991, Kotás and Stasicka, 2000). Ωστόσο, κατά μέσο όρο σε παγκόσμιο επίπεδο, σύμφωνα με το Guertin et al. (2005: 68), ισούται με 200 mg/kg. Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου που εμφανίζονται στο έδαφος επηρεάζονται σημαντικά από τις τιμές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP). Στα περισσότερα εδάφη, κυρίαρχη μορφή του χρωμίου αποτελεί το τρισθενές χρώμιο (Dhal et al., 2013).

Στο έδαφος το τρισθενές χρώμιο ιζηματοποιείται σε δευτερογενή εδαφικά υλικά, όπως τα αργιλικά και υλικά με οξείδια σιδήρου, και στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους, στο χούμος (Sposito, 2008, 15). Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, όπως είναι τα τροπικά κλίματα, το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζει κινητικότητα (Guertin et al., 2005: 68).

2.2.3 Το χρώμιο στα υδατικά συστήματα

Στα φυσικά ύδατα το χρώμιο υπάρχει σε δύο σταθερές οξειδωτικές του καταστάσεις, το τρισθενές και το εξασθενές (Kieber & Heiz, 1992). Η παρουσία και η αναλογία των δύο αυτών οξειδωτικών καταστάσεων του χρωμίου εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, όπως τη χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγή, την καθίζηση και επαναδιάλυση και τις διαδικασίες προσρόφησης και εκρόφησης (Kieber & Heiz, 1992, Kotás and Stasicka, 2000). Η αναλογία τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους του υδατικού συστήματος, όπως ως προς τον αποδέκτη ηλεκτρονίων και την ενεργό οξύτητα. Οι παράμετροι αυτές, δρουν συνδυαστικά ως την τελική διαμόρφωση της αναλογίας Cr(III)/Cr(VI) (Kieber & Heiz, 1992). Τέλος, οι διαλυτές μορφές του χρωμίου είναι το εξασθενές χρώμιο κυρίως και κάποιες διαλυτές ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου (Dhal et al., 2013).

2.2.3.1 Επιφανειακά ύδατα

Στις φυσικές πηγές χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα περιλαμβάνονται η αποσάθρωση των συστατικών των πετρωμάτων, η υγρή και η ξηρή κατακρήμνιση από την ατμόσφαιρα και η επιφανειακή απορροή (Kimbrough et al., 1999, Kotas and Stasicka, 2000).

Πιο συγκεκριμένα, σε αναερόβιες συνθήκες το τρισθενές χρώμιο θα ήταν αυτό που θα επικρατούσε. Αντιθέτως, εάν σε ένα επιφανειακό υδάτινο σώμα επικρατούσαν αερόβιες συνθήκες, τότε το εξασθενές χρώμιο θα ήταν κυρίαρχο. Αντιστοίχως, σε ουδέτερο προς βασικό pH το τρισθενές χρώμιο τείνει να καθιζάνει, ενώ σε όξινες συνθήκες το τρισθενές χρώμιο τείνει να παραμένει στην διαλυτή φάση. Όσον αφορά το εξασθενές χρώμιο, αν και ιόντα που το εμπεριέχουν, όπως τα χρωμικά (CrO_4^{2-}) και τα διχρωμικά ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτά σε όλα τα pH, μπορεί να πραγματοποιηθεί η καθίζησή τους παρουσία διαφόρων δισθενών κατιόντων. Τελικά, όμως, μπορεί να θεωρηθεί πως σε επιφανειακά υδατικά σώματα όπου οι τιμές του pH είναι ουδέτερες, η αναλογία τρισθενούς-εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται κυρίως από την παρουσία ή μη του οξυγόνου.

Σε αντίθεση με την ατμόσφαιρα, πολλά υδατικά συστήματα περιέχουν οξειδωτικούς παράγοντες, όπως MnO_2 και Mn^{3+} , και μάλιστα αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις για να παραχθεί εξασθενές χρώμιο. Στα οξυγονωμένα επιφανειακά ύδατα, εκτός από το pH και την συγκέντρωση του οξυγόνου, πολύ σημαντικό ρόλο έχει η φύση και η παρουσία των αναγωγικών, των οξειδωτικών και των συμπλοκοποιητών παραγόντων. Σε αυτούς τους παράγοντες φαίνεται βασίζεται η παρουσία σημαντικών συγκεντρώσεων τρισθενούς χρωμίου στα οξυγονωμένα επιφανειακά ύδατα. Για παράδειγμα, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία δισθενούς σιδήρου ή και διαλυτής οργανικής ύλης.

Επιπροσθέτως, η επίδραση του ηλιακού φωτός μπορεί να επηρεάσει την αναλογία τρισθενούς-εξασθενούς χρωμίου. Η οξειδωση και η αναγωγή του χρωμίου επηρεάζονται από το ηλιακό φως. Πιο συγκεκριμένα, το ηλιακό φως διασπά οργανικές ενώσεις απελευθερώνοντας χρώμιο. Ταυτόχρονα, το ηλιακό φως ανάγει τον σίδηρο και οξειδώνει το μαγγάνιο, τα οποία με τη σειρά τους επηρεάζουν την οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου (Kieber & Heiz, 1992).

Όσον αφορά το θαλασσινό νερό, η συγκέντρωση του χρωμίου είναι κατά μέσο όρο 0,3 $\mu\text{g/L}$, με διακύμανση από 0,2 έως 50 $\mu\text{g/L}$ (Bowen, 1979 όπως αναφέρεται στο Κιόρραϊ, 2019, Guertin et al., 2005, 69). Οι κύριες ενώσεις του χρωμίου στο θαλασσινό νερό είναι $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ και CrO_4^{2-} (Guertin et al., 2005, 69). Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου σε διάφορες θάλασσες και ωκεανούς παρουσιάζουν μεγάλο εύρος. Ταυτόχρονα, έχει βρεθεί πως οι συγκεντρώσεις του χρωμίου σε συνάρτηση με το βάθος στους ωκεανούς παρουσιάζει θετική συσχέτιση ((Donat and Bruland, 1995 όπως αναφέρεται στο Guertin et al., 2005: 69).

Τέλος, η μέση συγκέντρωση του χρωμίου στα γλυκά επιφανειακά ύδατα είναι 1,0 $\mu\text{g/L}$ (Bowen, 1979 όπως αναφέρεται στο Κιόρραϊ, 2019), με διακύμανση περίπου από 0,5 $\mu\text{g/L}$ έως 2,0 $\mu\text{g/L}$ (Guertin et al., 2005, 69), ενώ στις κατακρημνίσεις κυμαίνεται μεταξύ 0,2 $\mu\text{g/L}$ και 1,0 $\mu\text{g/L}$ (Kieber and Heiz, 1992).

2.2.3.2 Υπόγεια ύδατα

Γενικά, στους υπόγειους υδροφορείς η συγκέντρωση του χρωμίου εξαρτάται από τα εδαφικά χαρακτηριστικά. Στα περισσότερα υπόγεια ύδατα οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται σε πολύ χαμηλές τιμές, μικρότερες του 1,0 $\mu\text{g/L}$, με εύρος των συγκεντρώσεων να κυμαίνεται στα 0,02-6,0 $\mu\text{g/L}$ (Guertin et al., 2005: 69). Ωστόσο, σε περιοχές οφιολιθικών πετρωμάτων αποκλειστικά, έχουν

παρατηρηθεί τιμές συγκεντρώσεων χρωμίου που ξεπερνάνε τα 100 $\mu\text{g/L}$ (Izbicki et al., 2015).

Η κινητικότητα του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα εξαρτάται από τη διαλυτότητά του και της τάσης του να απορροφάται ή και να προσροφάται στο εδαφικό υλικό του υδροφορέα. Αυτοί οι παράγοντες με τη σειρά τους, εξαρτώνται από τη χημεία του νερού και των χαρακτηριστικών του εδαφικού υλικού του υδροφορέα.

Όσον αφορά τη διασπορά του χρωμίου σε έναν υπόγειο υδροφορέα, εξαρτάται από το είδος του πετρώματος ή του εδάφους του υδροφορέα. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν υλικά με μεγάλες τιμές διαπερατότητας, όπως η άμμος και τα χαλίκια, και κατεπέκταση οι ταχύτητες του υπόγειου νερού σε αυτά είναι υψηλές, της τάξεως των 0,1-5 m/day. Επομένως, σε αντίστοιχα εδαφικά υλικά ενός υδροφορέα η παρουσία του χρωμίου μπορεί να επεκταθεί σε μία ακτίνα μέχρι και των 5 μέτρων μέσα σε μία ημέρα. Αντιθέτως, στα αργιλικά εδαφικά υλικά υπόγειων υδροφορέων, που έχουν πολύ χαμηλές τιμές υδραυλικής αγωγιμότητας, οι ταχύτητες του υπόγειου νερού σε αυτά κυμαίνονται σε κάποια εκατοστά τον χρόνο. Έτσι, η διασπορά του χρωμίου σε αυτά είναι πολύ μικρή (Guertin et al., 2005: 188).

Στα υπόγεια ύδατα με ουδέτερο προς αλκαλικό pH οι ενώσεις που περιέχουν τρισθενές χρώμιο, όπως $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$, έχουν χαμηλή υδατοδιαλυτότητα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτού τρισθενούς χρωμίου (Guertin et al., 2005: 188). Ταυτόχρονα, σε ουδέτερα προς όξινα υπόγεια ύδατα, το τρισθενές χρώμιο αφαιρείται από την υγρή φάση μέσω ρόφησης (Guertin et al., 2005, 189). Ωστόσο, οι διαδικασίες της καθίζησης και της ρόφησης μπορούν αναχαιτιστούν από την συμπλοκοποίηση του χρωμίου με διαλυμένα συστατικά, όπως η οργανική ύλη (Gerritse et al., 1982).

Όσον αφορά το εξασθενές χρώμιο στα υπόγεια ύδατα η παρουσία του εξαρτάται σημαντικά από το γεωλογικό υπόβαθρο, ενώ οι συγκεντρώσεις του επηρεάζονται από τις επικρατούσες υδρογεωλογικές συνθήκες (Karara et al., 2015, Kazakis et al., 2015). Οι ενώσεις στις οποίες εμπεριέχεται το εξασθενές χρώμιο στα υπόγεια ύδατα, είναι ιδιαίτερα διαλυτές, ενώ ταυτόχρονα τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου έχουν χαμηλή έως μέτρια τάση ρόφησης, σε ουδέτερα προς αλκαλικά ύδατα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το εξασθενές χρώμιο να έχει κινητικότητα στα υπόγεια ύδατα. Ωστόσο, η παρουσία σιδήρου και μαγγανίου στο εδαφικό υλικό του υπόγειου υδροφορέα μπορεί και επηρεάζει την κινητικότητα του χρωμίου, μέσω της ρόφησης του από αυτά. Αξίζει να σημειωθεί, βέβαια, πως η πιθανότητα ρόφησης του εξασθενούς χρωμίου μειώνεται σημαντικά, λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών του ιόντων. Γενικά, η προσρρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με την ενεργό οξύτητα σε έναν υπόγειο υδροφορέα παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση, καθώς με τη μείωση του pH αυξάνεται η προσρρόφηση του $\text{Cr}(\text{VI})$ στο εδαφικό υλικό. Ταυτόχρονα, αρνητική συσχέτιση παρουσιάζεται μεταξύ συγκεντρώσεως εξασθενούς χρωμίου και ρόφησης του, καθώς όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή του τόσο μειώνεται η ρόφησης του.

Όσον αφορά την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο στα υπόγεια ύδατα, πραγματοποιείται σε περιβάλλοντα πλούσια σε δισθενή σίδηρο και σε διαλυτή οργανική ύλη (Guertin et al., 2005: 189).

2.3 Χρήσεις χρωμίου

Το χρώμιο ξεκίνησε να χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τον 20^ο αιώνα σε χιλιάδες προϊόντα. Πιο συγκεκριμένα, το χρώμιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή ανοξείδωτου ατσάλιου, σε πολλά κράματα μετάλλων, σε χρωστικές ουσίες, στην επιμετάλλωση, σε βερνίκια εμποτισμού ξύλου, σε πυρίμαχα υλικά κ.ά. (Guertin et al., 2005: 16). Ωστόσο, το χρώμιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται και στην απλή

καθημερινότητα του ανθρώπου, όπως για παράδειγμα στη φωτογραφία και σε διάφορα οικιακά είδη (Dhal et al., 2013).

Η ευρεία αυτή χρήση του χρωμίου οφείλεται σε κάποια χαρακτηριστικά που προσδίδει, τα οποία βασίζονται στο υψηλό σημείο τήξης του, της αντίστασής του απέναντι στη θερμική διαστολή και γενικότερα λόγω της σταθερότητας της κρυσταλλικής του δομής (Guertin et al., 2005: 16). Επιπλέον, το χρώμιο σε θερμοκρασία δωματίου είναι ανθεκτικό σε συνηθισμένους διαβρωτικούς παράγοντες. Το γεγονός αυτό εξηγεί τη χρήση του στην επιμετάλλωση (Bielička et al., 2005).

Οι ενώσεις εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία μεταλλουργίας, για την παραγωγή κραμάτων χρωμίου και για την επιχρωμίωση. Επιπλέον, το χρώμιο χρησιμοποιείται ως οξειδωτικός παράγοντας. Όσον αφορά το τρισθενές χρώμιο, η χρήση του είναι λιγότερο διαδεδομένη από αυτή του εξασθενούς. Άλατα τρισθενούς χρωμίου χρησιμοποιούνται στις βαφές υφασμάτων, στη βιομηχανία κεραμικών και γυαλιού, και στη φωτογραφία.

Από τη συνολική παραγωγή μεταλλευμάτων χρωμίου το 90% χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες μεταλλουργίας χάλυβα και στην παραγωγή κραμάτων, ενώ μόνο το 5% χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία, για την παραγωγή πυρίμαχων υλικών, στη βυρσοδεψία, στην επιμετάλλωση, στα συντηρητικά ξύλου και στις χρωστικές ουσίες (Dhal et al., 2013).

2.3.1 Χρωστικές ουσίες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, διάφορες ενώσεις του χρωμίου έχουν χαρακτηριστικά ιδιαίτερα και έντονα χρώματα. Τα χρωμικά άλατα του βαρίου (Ba), του μολύβδου (Pb) και του ψευδαργύρου (Zn) ή και ο συνδυασμός τους προσδίδουν σε βαφές το λεμονί του χρωμίου, το κίτρινο του χρωμίου, το κόκκινο του χρωμίου, το πορτοκαλί του χρωμίου, το κίτρινο του ψευδαργύρου, του πράσινο του ψευδαργύρου. Οι χημικές ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση των χρωμάτων υφασμάτων, αυτοκινήτων και κτιρίων (Guertin et al., 2005: 17).

2.3.2 Μεταλλουργία

Η κύρια χρήση του χρωμίου στη μεταλλουργία είναι στην παραγωγή ανοξειδωτού ατσάλιου. Όπως έχει αναφερθεί, η χρήση του χρωμίου στα κράματα μετάλλων προσδίδει ανθεκτικότητα απέναντι στη φθορά από την οξείδωση (σκουρίασμα) και στις υψηλές θερμοκρασίες, καθώς τους προσφέρει και μεγάλη σκληρότητα (Xia and McCreery, 1998). Πιο συγκεκριμένα, η κραματοποίηση του ατσάλιου με ποσοστό μόλις 10% χρωμίου, του προσδίδει αντοχή απέναντι στην οξείδωσή του. Να σημειωθεί πως το ανοξειδωτό ατσάλι χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορα οικιακά είδη (Guertin et al., 2005: 17).

Εκτός από την παραγωγή του ανοξειδωτού ατσάλιου, η προσθήκη χρωμίου πραγματοποιείται και στα κράματα σιδήρου. Σε ένα εύρος ποσοστού μεταξύ 0,5-30%, η προσθήκη χρωμίου στα κράματα σιδήρου τους προσδίδει χαρακτηριστικά σκληρότητας και αντοχής απέναντι στην οξείδωση και τη φθορά. Τέλος, η προσθήκη χρωμίου πραγματοποιείται σε κράματα συνδυαστικά με νικέλιο, κοβάλτιο, αλουμίνιο, τιτάνιο και χαλκό (Bielička et al., 2005).

2.3.3 Πυρίμαχα υλικά

Η προσθήκη χρωμίου στην κατασκευή πυρίμαχων προσδίδει ιδιαίτερη σκληρότητα και αντοχή. Τα οξείδια του χρωμίου, και κυρίως το Cr_2O_3 , χρησιμοποιούνται για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας, όπως τούβλα σε κλιβάνους επένδυσης (Guertin et al., 2005: 17). Να σημειωθεί, πως το Cr_2O_3 έχει σημείο τήξης τους 2275°C (Bielicka et al., 2005). Εκτός από το οξείδιο του χρωμίου, ο χρωμίτης (FeCr_2O_4) χρησιμοποιείται, επίσης, στην κατασκευή πυρίμαχων τούβλων και ασβεστοκονίας. Η προσθήκη χρωμίτη στα υλικά αυτά ενισχύει την θερμική τους αντοχή και την σταθερότητα του όγκου τους (Dhal et al., 2013).

Παλιότερα, αντί του χρωμίου, χρησιμοποιούταν το νικέλιο στα πυρίμαχα υλικά. Ωστόσο, επικράτησε η χρήση του χρωμίου λόγω της ανώτερης ανθεκτικότητάς του (Guertin et al., 2005, 17).

2.3.4 Βυρσοδεψία

Κατά τη διαδικασία της βυρσοδεψίας, το βιολογικά ασταθές δέρμα μετατρέπεται σε ένα σταθερό υλικό, το οποίο αντιστέκεται στη μικροβιακή προσβολή και αποκτά αυξημένη αντοχή στο νερό και στη θερμότητα (Covington, 1997). Ενώσεις του χρωμίου, όπως στυπτηρία χρωμίου ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$) και χρωμικό οξύ, χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία (Guertin et al., 2005: 17). Οι συγκεκριμένες ενώσεις χρωμίου που χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία, οδηγούν στη μετατροπή των πολυπεπτιδικών ινών κολλαγόνου σε μία μορφή διασταυρωμένης έλικας (Covington, 1997). Η μετατροπή των ινών του δέρματος είναι αυτή που τελικά προσδίδει ανοχή απέναντι στη διείσδυση του νερού στους δερματικούς πόρους και θερμική σταθερότητα (Irving and Soc, 1994 όπως αναφέρεται στο Saha and Orvig, 2010).

Τέλος, να σημειωθεί πως σύμφωνα με το Dhal et al. (2013) το 80 % με 90 % της παραγωγής του δέρματος επεξεργάζεται σύμφωνα με τη διαδικασία βυρσοδεψίας που αναλύθηκε προηγουμένως, ενώ πάνω από το 40% του χρωμίου που χρησιμοποιείται, καταλήγει στα βιομηχανικά λύματα, υπό τη μορφή του Cr(VI) ή και του Cr(III) (Saha and Orvig, 2010).

2.3.5 Φωτογραφία

Εκτός από άλατα τρισθενούς σιδήρου, στη φωτογραφία χρησιμοποιείται και το διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Γενικά, η ανάμιξη του διχρωμικού καλίου με νερό, η ξήρανσή του και στη συνέχεια η έκθεσή του στο φως, δημιουργεί ένα στερεό υλικό. Τα χημικά που περιέχουν διχρωμικά ιόντα ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) είναι τοξικά. (Guertin et al., 2005: 17). Πιο συγκεκριμένα, διαλύματα χρωμίου χρησιμοποιούνται στο τελικό στάδιο της διαδικασίας εμφάνισης του φωτογραφικού φιλμ. Στο τελικό στάδιο αυτό, σκοπός είναι η σταθεροποίηση των αργυρούχων ενώσεων (IARC, 1990: 81).

2.4 Επιπτώσεις χρωμίου στην υγεία

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το χρώμιο είναι βασικό θρεπτικό συστατικό και ταυτόχρονα μπορεί να αποτελέσει σημαντικό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Γενικά η έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου είναι πάντα τοξική. Ωστόσο, η τοξικότητα εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται το χρώμιο. Το εξασθενές χρώμιο θεωρείται πολύ τοξικό, καθώς προκαλεί διάφορες αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, όπως διάρροια, έλκη, ερεθισμούς στα μάτια και στο

δέρμα, δυσλειτουργία των νεφρών και καρκίνο των πνευμόνων (Jobby et al., 2018). Αντιθέτως, το τρισθενές χρώμιο θεωρείται απαραίτητο για την υγεία, σε συγκεκριμένες δόσεις. Εκτός από το εξασθενές και το τρισθενές χρώμιο, επιπτώσεις στην υγεία ή θρεπτικά οφέλη έχουν και άλλες οξειδωτικές καταστάσεις, αυτές του δισθενούς χρωμίου και του μεταλλικού χρωμίου (Cr^0) (Guertin et al., 2005: 216).

Πιο συγκεκριμένα, το εξασθενές χρώμιο δεν είναι μόνο καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο, αλλά μπορεί επίσης να προκαλέσει γενετικές ανωμαλίες και μείωση της αναπαραγωγικής υγείας. Επιπλέον, πολύ μεγάλες δόσεις εξασθενούς χρωμίου μπορούν να οδηγήσουν σε θάνατο. Ο βασικός μηχανισμός της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου, τόσο σε προκαρυώτες όσο και σε ευκαρυώτες, σχετίζεται με την εύκολη διάχυσή του κατά μήκος της κυτταρικής μεμβράνης, ακολουθούμενη από την αναγωγή του στα κύτταρα, προκαλώντας ελεύθερες ρίζες, οι οποίες μπορούν άμεσα να προκαλέσουν αλλοιώσεις του DNA και διάφορες άλλες τοξικές επιπτώσεις.

Όσον αφορά το τρισθενές χρώμιο, η αδιαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης απέναντί του, το καθιστά από 10 έως 100 φορές λιγότερο τοξικό από το εξασθενές χρώμιο. Επιπλέον, το τρισθενές χρώμιο παίζει θετικό ρόλο στη μείωση των επιπέδων του σωματικού λίπους, της χοληστερόλης και των τριγλυκεριδίων, και στην αύξηση της μυϊκής μάζας (Jobby et al., 2018).

Κάθε πιθανώς τοξική ουσία, έτσι και το χρώμιο, για να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία, πρέπει αρχικά να υπάρξει έκθεση του οργανισμού σε αυτήν και στη συνέχεια να εισέλθει στο σώμα. Οι βασικοί τρόποι έκθεσης-πρόσληψης μίας τοξικής ουσίας είναι η κατάποση, η δερματική επαφή και η εισπνοή (Guertin et al., 2005, 217). Οι επιπτώσεις στην υγεία με βάση τον τρόπο έκθεσης στο χρώμιο περιγράφονται αναλυτικά στις ενότητες 2.4.1, 2.4.2, 2.4.3, που ακολουθούν.

2.4.1 Κατάποση

Η κατάποση πραγματοποιείται κυρίως μέσω της κατανάλωσης φαγητού και νερού. Από τη συνολική ποσότητα του χρωμίου που θα καταναλωθεί, μόνο το 2-3% απορροφάται τελικά από το γαστρεντερικό σύστημα, ενώ τα γαστρικά υγρά του στομάχου ανάγουν το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές, το οποίο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις λειτουργεί ως θρεπτικό συστατικό για τον οργανισμό (Guertin et al., 2005: 217). Μάλιστα, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου φαίνεται να επιτυγχάνεται στο 100%, καθώς δεν μπορεί αυτό να εντοπιστεί ούτε στο γαστρεντερικό σύστημα ούτε στο αίμα (Guertin et al., 2005: 219).

Ωστόσο, περιπτώσεις κατάποσης χρωμίου, κατά λάθος ή σκόπιμης, που οδήγησαν σε θάνατο έχουν καταγραφεί και συνεχίζουν να καταγράφονται (ATSDR, 2012: 113). Με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης κατάποσης εξασθενούς χρωμίου που οδηγεί στον θάνατο, έχει πραγματοποιηθεί πληθώρα ερευνών σε αρουραίους. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Πιο συγκεκριμένα, στα πειράματα αυτά, πραγματοποιήθηκε η εφάπαξ δόση προς κατάποση ενώσεων που περιείχαν εξασθενές χρώμιο και υπολογίστηκε η μέση θανατηφόρος δόση (LC_{50}). Επίσης, ο υπολογισμών των LC_{50} έγινε ξεχωριστά για αρσενικούς (Α) και θηλυκούς (Θ) αρουραίους. Οι LC_{50} κυμάνθηκαν μεταξύ 13 και 811 mg Cr^{6+}/kg στο σύνολο των πειραματόζωων, ανεξαρτήτως φύλου, ενώ για τα αρσενικά ήταν μεταξύ 21-811 mg Cr^{6+}/kg και για τα θηλυκά 13-108 mg Cr^{6+}/kg .

Πίνακας 2.2 Τιμές LC₅₀ πειραμάτων κατάποσης εξασθενούς χρωμίου σε αρουραίους (ATSDR, 2012: Table 3.4)

LC ₅₀ (mg/kg)	Χημικός τύπος	Βιβλιογραφική αναφορά
29 A 25 Θ	CrO ₃ (VI)	American Chrome and Chemicals 1989
21 A 14 Θ	Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O (VI)	Gad et al. 1986
26 A 17 Θ	K ₂ Cr ₂ O ₇ (VI)	Gad et al. 1986
22 A 19 Θ	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (VI)	Gad et al. 1986
28 A 13 Θ	Na ₂ CrO ₄ (VI)	Gad et al. 1986
89 A	K ₂ Cr ₂ O ₇ (VI)	Kanojia et al. 1998
811 Θ	CrO ₄ (VI)	Shubochkin and Pokhodzie 1980
249 A 108 Θ	CaCrO ₄ (VI)	Vernot et al. 1977

2.4.2 Δερματική επαφή

Η δερματική επαφή με χρώμιο αφορά κυρίως εργαζόμενους σε βιομηχανίες, είτε μέσω καθίζησης σωματιδίων του αέρα είτε μέσω της άμεσης επαφής με διαλύματα που το περιέχουν. Καθώς, οι ενώσεις που εμπεριέχουν ιόντα εξασθενούς χρωμίου είναι πολύ πιο υδατοδιαλυτές από αυτές που περιέχουν τρισθενή χρώμιο, το εξασθενές χρώμιο διεισδύει στο δέρμα πολύ πιο γρήγορα από ότι το τρισθενές (Guertin et al., 2005, 219). Πιο συγκεκριμένα, σε έρευνα που έχει διεξαχθεί το τρισθενές χρώμιο διαλύματος θεικού χρωμίου διεισδύει σε πτωματικό ανθρώπινο δέρμα με ταχύτητα 5x10⁻¹¹ cm/sec, ενώ το εξασθενές χρώμιο με ταχύτητα 5x10⁻⁷ cm/sec (Spruit & van Neer, 1966). Ωστόσο, στην περίπτωση που το δέρμα παρουσιάζει δερματικές αλλοιώσεις, δεν υπάρχει διαφορά στον ρυθμό διείσδυσης. Τέλος, το ενδεχόμενο εμφάνισης καρκίνου μετά από δερματική επαφή με χρώμιο δεν έχει εξεταστεί (ATSDR, 2012: 215)

2.4.3 Εισπνοή

Μέσω της αναπνευστικής οδού μπορεί να εισέλθει σε έναν οργανισμό το χρώμιο της ατμόσφαιρας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην ατμόσφαιρα το χρώμιο υπάρχει είτε στη μορφή σωματιδίων είτε στη μορφή αερολυμάτων. Οι επιπτώσεις στην υγεία μεταξύ της εισπνοής εξασθενούς χρωμίου και τρισθενούς χρωμίου διαφέρουν σημαντικά. Καθώς, οι ενώσεις που εμπεριέχουν εξασθενές χρώμιο είναι πολύ πιο υδατοδιαλυτές από αυτές που εμπεριέχουν τρισθενές, το εξασθενές χρώμιο απορροφάται από τους πνεύμονες πολύ περισσότερο από ότι το τρισθενές. Η απορρόφηση του χρωμίου από τους πνεύμονες έχει σαν αποτέλεσμα την είσοδό του στο κυκλοφορικό σύστημα.

Πιο συγκεκριμένα, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε, αρουραίοι εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα ρυπασμένη από εξασθενές και τρισθενές χρώμιο. Η αναλογία του εξασθενούς χρωμίου στο αίμα ως προς τους πνεύμονες κυμάνθηκε μεταξύ 1,44 - 0,96, σε διάστημα 0,5 έως 168 ώρες μετά την έκθεση,

αντίστοιχα. Όσον αφορά την αναλογία αίματος/πνεύμονες του τρισθενούς χρωμίου, ήταν από 0,39 έως 0,26 για τις αντίστοιχες ώρες μετά την έκθεση (0,5 έως 168). Επομένως, η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου που μεταφέρθηκε στο αίμα ήταν τουλάχιστον τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτή του τρισθενούς χρωμίου (Suzuki et al., 1984 όπως αναφέρεται στο ATSDR, 2012: 240). Ταυτόχρονα, σε άλλες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν, η απομάκρυνση του χρωμίου από τους πνεύμονες μέσω της απορρόφησής στο κυκλοφορικό ή μέσω της βλεννογόνου του φάρυγγα κυμάνθηκε στα 53–85% για το εξασθενές, ενώ για το τρισθενές χρώμιο ήταν μόνο 5–30% (Baetjer et al., 1959b, Bragt and van Dura, 1983 όπως αναφέρεται στο ATSDR, 2012: 241, Visek et al., 1953, Wiegand et al., 1984, 1987). Ωστόσο, στην απορρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από το κυκλοφορικό έχει αποδοθεί ένα ποσοστό μείωσης των λευκών αιμοσφαιρίων περίπου ίσο με 17% (ATSDR, 2012: 87) Να σημειωθεί, πως τα λευκά αιμοσφαίρια έχουν πολύ σημαντικό ρόλο στο ανοσοποιητικό σύστημα.

Σε ανθρώπους που εργάζονται σε βιομηχανίες παραγωγής χρωμίου, η έκθεση σε Cr(VI) έχει συσχετιστεί με τον αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου στο αναπνευστικό σύστημα. Στις περισσότερες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, αναπτύχθηκαν εφαρμογές υπολογισμού της δόσης του εξασθενούς χρωμίου και στη συνέχεια συσχετίστηκαν με την εμφάνιση καρκίνου. Σε άλλες έρευνες, που δεν υπολογίστηκε η δόση, η εμφάνιση καρκίνου συσχετίστηκε με άλλες παραμέτρους, όπως για παράδειγμα το χρονικό διάστημα απασχόλησης σε θέσεις όπου υπήρχε έκθεση στο χρώμιο. Ωστόσο, να σημειωθεί πως αυτές οι παράμετροι, υποκατάστασης των δόσεων, παρουσιάζουν αποτελέσματα με μεγάλη αβεβαιότητα (ATSDR, 2012: 102). Συνοπτικά, από έρευνες προκύπτει, πως από την έκθεση στο εξασθενές χρώμιο εργαζομένων στη βιομηχανία χρωμίου, η εκτίμηση εμφάνισης καρκίνου του αναπνευστικού κυμαίνεται από 0,002 έως 0,005 ανά $\mu\text{g Cr}^{6+}/\text{m}^3$ καθόλη τη διάρκεια ζωής. Ωστόσο, οι αλλαγές στη διαδικασία παραγωγής, καθώς και οι συνθήκες υγιεινής κάτω από τις οποίες δουλεύουν οι εργαζόμενοι στη βιομηχανία, φαίνεται να έχουν μειώσει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου τα τελευταία περίπου 50 χρόνια (ATSDR, 2012: 106).

2.5 Νομοθετικό πλαίσιο

2.5.1 Πόσιμο νερό

Στην Ελλάδα η ΚΥΑ Γ1(δ)/ΓΠοικ.67322/2017 ορίζει τη συγκέντρωση του χρωμίου για ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, η οποία δε θα πρέπει να υπερβαίνει τα 50 $\mu\text{g}/\text{L}$. Επιπλέον, βάσει της ΚΥΑ Γ1(δ)/ΓΠοικ.67322/2017 ορίζεται η συχνότητα παρακολούθησης του χρωμίου στο πόσιμο νερό, η οποία είναι 5 αναλύσεις ανά έτος, για ημερήσια παραγωγή ή διανομή νερού όγκου 8.000- 10.000 m^3 .

Η νομοθεσία της Ελλάδας συμπίπτει με την αντίστοιχη των κρατών μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ (DWD) το ανώτατο όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι τα 50 $\mu\text{g}/\text{L}$.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, επίσης, έχει ορίσει τα 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ ως οριακή τιμή, για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό (σύμφωνα με την οδηγία WHO/SDE/WSH/03.04/4). Εξαιρέση αποτελεί η αντίστοιχη νομοθεσία των Ηνωμένων Πολιτειών, βάση της οποίας το ανώτατο όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό έχει θεσπιστεί στα 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ (U.S. EPA, 2003). Ωστόσο, το ανώτατο όριο για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό, σύμφωνα με την Υπηρεσία Δημόσιας Υγείας της Καλιφόρνια

(CDPH) έχει θεσπιστεί στα 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.

2.5.2 Εργασιακό περιβάλλον

Όσον αφορά την έκθεση σε χρώμιο στο εργασιακό περιβάλλον, το Εθνικό Ινστιτούτο για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία των Ηνωμένων Πολιτειών συστήνει ως όριο έκθεσης αερομεταφερόμενου στοιχειακού, δισθενούς και τρισθενούς χρωμίου τα 0,5 mg/m³ για εργασία 8 ωρών, κατά τη διάρκεια μιας ημέρας. Επιπλέον, ως ανώτατο όριο έκθεσης σε αερομεταφερόμενο εξασθενές χρώμιο έχει ορίσει τα 1 µg Cr⁶⁺/m³ για 10 ώρες εργασίας, κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (NIOSH, 2013).

Τα αντίστοιχα ανώτατα όρια για την έκθεση σε αερομεταφερόμενο χρώμιο στο εργασιακό περιβάλλον που έχει θεσπίσει ο Οργανισμός Υγιεινής και Ασφάλειας στην Εργασία (OSHA) είναι 5 µg Cr⁶⁺/m³, 0,5 mg Cr³⁺/m³ και 1.0 mg Cr⁰/m³, για 8 ώρες εργασίας στη διάρκεια μιας ημέρας. Ενώ, ταυτόχρονα παρέχει στους εργαζομένους των βιομηχανιών χρωμίου τακτικές ιατρικές εξετάσεις.

2.5.3 Αδειοδότηση

Καθώς, οι ενώσεις του χρωμίου θεωρούνται καρκινογόνες, έχουν θεσπιστεί νομοθετικά πλαίσια βάσει των οποίων η ελεύθερη κυκλοφορία τους στην αγορά είναι περιορισμένη. Πιο συγκεκριμένα, στην Ευρωπαϊκή Ένωση, έχει θεσπιστεί ο κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH). Σύμφωνα με το διορθωτικό του κανονισμού της 18ης Δεκεμβρίου 2006, στον κατάλογο ουσιών που υπόκεινται υποχρεωτικά σε αδειοδότηση συμπεριλαμβάνεται η κονία και τα παρασκευάσματα αυτής. Αναλυτικότερα, η κονία και τα παρασκευάσματα κονιάς δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ή να διατίθενται στην αγορά, εάν περιέχουν, όταν ενυδατωθούν, άνω του 0,0002% διαλυτού εξασθενούς χρωμίου επί του συνολικού βάρους της κονιάς επί ξηρού.

2.5.4 Εκπομπές χρωμίου στο περιβάλλον

Όρια εκπομπών ρύπων στο περιβάλλον έχουν θεσπιστεί στο πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, προκειμένου να εφαρμοστεί ενιαία η ολοκληρωμένη πρόληψη και ο έλεγχος της ρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα, την 17η Ιουλίου 2000 ορίστηκε για το ολικό χρώμιο ότι δε θα πρέπει να υπερβαίνει τα 100 kg/έτος στην ατμόσφαιρα και τα 50 kg/έτος στα νερά (Απόφαση 2000/479/ΕΚ).

Στην Ελλάδα, με σκοπό την υποβοήθηση του προσδιορισμού της οικολογικής κατάστασης, έχουν καθοριστεί τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) των συγκεντρώσεων ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα συστήματα επιφανειακών υδάτων. Ο ορισμός των συστημάτων επιφανειακών υδάτων αναφέρεται σε ποταμούς και λίμνες και τα συναφή τεχνητά ή ιδιαίτερος τροποποιημένα υδατικά συστήματα (ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010- ΦΕΚ 1909/Β/8-12-2010). Τα όρια του χρωμίου στα συστήματα επιφανειακών υδάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3, που ακολουθεί.

Πίνακας 2.3 Ετήσια όρια εκπομπής χρωμίου στα συστήματα επιφανειακών υδάτων (ΦΕΚ 1909/Β/8-12-2010)

Χημική παράμετρος	Ετήσια μέση συγκέντρωση (mg/L)
Χρώμιο VI	3
	23 (<40 mgCaCO ₃ /L)
Χρώμιο ολικό	42 (40-50 mgCaCO ₃ /L)
	50(>50 mgCaCO ₃ /L)

2.5.5 Βιομηχανικά απόβλητα

Προκειμένου να επιτευχθούν τα όρια εκπομπών χρωμίου στο περιβάλλον, έχουν θεσπιστεί όρια των συγκεντρώσεων χρωμίου στα βιομηχανικά απόβλητα. Οι μέσες τιμές χρωμίου στα βιομηχανικά απόβλητα, ανάλογα με τον τύπο του αποδέκτη, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4. Να σημειωθεί πως τα όρια αυτά έχουν εφαρμογή από την 1^η Ιανουαρίου 2004 (ΦΕΚ 253/9.3.2001).

Πίνακας 2.4 Οριακές τιμές των πρότυπων αποβολής χρωμίου στα βιομηχανικά απόβλητα (ΦΕΚ 253/9.3.2001)

Τύπος αποδέκτη	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

2.5.6 Επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων

Ως προς την επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων, έχουν θεσπιστεί οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων. Πιο συγκεκριμένα, στο πλαίσιο της Ελλάδας, έχει οριστεί η επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων με σκοπό την τροφοδότηση ή τον εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων και την περιορισμένη ή και την απεριόριστη άρδευση. Το όριο της μέγιστης συγκέντρωσης του χρωμίου σε λύματα προς επαναχρησιμοποίηση έχει θεσπιστεί στο 0,1 mg/L (ΦΕΚ 354/Β' 8.3.2011).

2.6 Μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων με εξασθενές χρώμιο

Ένας βασικός διαχωρισμός μεταξύ των μεθόδων αποκατάστασης είναι η επί τόπου αποκατάσταση της ρυπασμένης περιοχής (*in situ*) και η αποκατάσταση της ρυπασμένης περιοχής μέσω της μεταφοράς του ρυπασμένου τμήματος (*ex situ*), γνωστή και ως *rump and treat*. Δύο άλλες επιμέρους κατηγορίες, είναι οι φυσικοχημικές μέθοδοι αποκατάστασης και οι βιολογικές (βιοαποκατάσταση). Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο κατηγοριών αφορά τις διεργασίες στις οποίες βασίζεται η απομάκρυνση του ρύπου, οι οποίες είναι χημικές, φυσικές, βιολογικές ή και συνδυασμός αυτών. Οι φυσικοχημικές και οι βιολογικές μέθοδοι αποκατάστασης μπορούν να ανήκουν είτε στις *in situ* είτε στις *ex situ* μεθόδους. Στις ενότητες που ακολουθούν, 2.6.1, 2.6.2, 2.6.3 και 2.6.4, περιγράφονται οι *in situ*, οι *ex situ*, οι φυσικοχημικές και οι βιολογικές μέθοδοι αποκατάστασης, αντίστοιχα.

2.6.1 *In situ* τεχνολογίες αποκατάστασης

Οι *in situ* τεχνολογίες είναι ιδιαίτερα επιθυμητές, καθώς η αποκατάσταση της ρυπασμένης περιοχής γίνεται επί τόπου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να εξαιρείται το κόστος άντλησης και μεταφοράς. Χαρακτηριστική επί τόπου μέθοδος αποκατάστασης είναι η ηλεκτροχημική, κατά την οποία το εξασθενές χρώμιο συγκεντρώνεται στην επιφάνεια του εδάφους (Guertin et al., 2005: 295). Άλλες επί τόπου μέθοδοι αποκατάστασης είναι η υαλοποίηση και τα φράγματα, ενώ η χημική αναγωγή εφαρμόζεται είτε ως *in situ* τεχνολογία είτε ως *ex situ*.

2.6.2 *Ex situ* τεχνολογίες αποκατάστασης

Κατά τις *ex situ* τεχνολογίες, πραγματοποιείται άντληση των ρυπασμένων υδάτων με χρώμιο και στη συνέχεια μπορεί να μεταφερθεί σε ειδικούς χώρους επεξεργασίας. Ωστόσο, λόγω του κόστους μεταφοράς, συχνά η επεξεργασία πραγματοποιείται επί τόπου. Οι περισσότερες *ex situ* τεχνολογίες είναι κατάλληλες για υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου στον υπόγειο υδροφόρο, που έχουν προκύψει από εκροές βιομηχανικών αποβλήτων. Επιπλέον, *ex situ* τεχνολογίες εφαρμόζονται σε βιομηχανικά λύματα υψηλών συγκεντρώσεων χρωμίου απευθείας, όπως είναι αυτά της βυρσοδεψίας για παράδειγμα (Guertin et al., 2005: 290). Χαρακτηριστικά παραδείγματα *ex situ* τεχνολογιών αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων, είναι μέθοδος της ιοντοανταλλαγής και του κοκκοειδούς ενεργού άνθρακα.

2.6.3 Φυσικοχημικές μέθοδοι αποκατάστασης

Κατά τις φυσικοχημικές μεθόδους αποκατάστασης διερευνώνται οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες των ρύπων και των συστημάτων προς αποκατάσταση. Στις τεχνολογίες φυσικοχημικών μεθόδων αποκατάστασης συμπεριλαμβάνονται η προσρόφηση, διήθηση μέσω μεμβρανών, η προσρόφηση σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα κ.ά.. (Kang et al., 2004, Kent et al., 1995, Rana et al., 2004).

Οι φυσικές μέθοδοι αποκατάστασης χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες. Στην πρώτη πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του εξασθενούς χρωμίου από το ρυπασμένο μέσο, όπως είναι η εξαγωγή των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων. Η δεύτερη αφορά την απομόνωση και στη συνέχεια εξαγωγή του χρωμίου, όπως είναι για παράδειγμα οι ρητίνες ιοντοανταλλαγής. Η τρίτη βασίζεται στον περιορισμό της

έκτασης της ρύπανσης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της τελευταίας αποτελούν τα φράγματα (Guertin et al., 2005: 282).

Πολλές από τις φυσικοχημικές μεθόδους αποκατάστασης είναι απλές, γρήγορες και προσφέρουν τη δυνατότητα ανάκτησης των μετάλλων. Ταυτόχρονα, όμως, πολλές από τις φυσικοχημικές μεθόδους έχουν υψηλές απαιτήσεις λειτουργικού κόστους, υψηλής κατανάλωσης ενέργειας και παραγωγής δευτερογενών ρύπων. Επιπλέον, οι περισσότερες φυσικοχημικές μέθοδοι αποδίδουν κάτω από συνθήκες υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων και η αποδοτικότητά τους εξαρτάται από την παρουσία πολλών άλλων παραγόντων (Zouboulis et al., 2004).

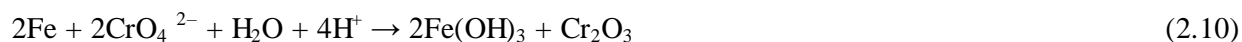
Βάσει αυτών των μειονεκτημάτων αναπτύχθηκαν αιεφόρες και οικονομικές μέθοδοι απομάκρυνσης μετάλλων, οι βιολογικές μέθοδοι αποκατάστασης (Rani et al., 2008). Οι βιολογικές μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων χωρών περιγράφονται αναλυτικά στις υποενότητες 2.6.2.1, 2.6.2.2 και 2.6.2.3, της ενότητας 2.6.2.

2.6.3.1 Χημική αναγωγή

Ο όρος χημική αναγωγή αναφέρεται στην αβιοτική *in situ* ή *ex situ* αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με την παρουσία ενός δότη ηλεκτρονίων. Κατά τη χημική αναγωγή το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές το οποίο καθιζάνει. Με τη μέθοδο αυτή, επιτυγχάνονται τόσο η μείωση της τοξικότητας του χρωμίου, καθώς το εξασθενές μετατρέπεται σε τρισθενές, όσο και η απομάκρυνση του χρωμίου γενικότερα από την υδατική φάση (Guertin et al., 2005: 284).

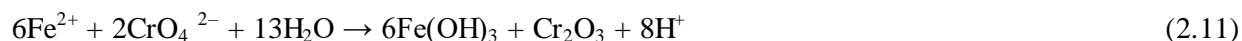
Πολλές από τις πιο συνήθεις μεθόδους αποκατάστασης βασίζονται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, μετατρέποντας το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές. Ως δότης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται συχνά ο δισθενής σίδηρος, ο οποίος είτε προστίθεται είτε υπάρχει στο σύστημα με τη φυσική παρουσία οξειδίων του σιδήρου. Ο στοιχειακός σίδηρος, Fe(0), το δισθενές μαγγάνιο, Mn(II), και αναγωγικές οργανικές ουσίες, επίσης, χρησιμοποιούνται ως δότες ηλεκτρονίων (Palmer and Wittbrodt, 1991).

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί και επηρεάζει το pH του συστήματος. Οι νέες συνθήκες στο σύστημα, με την αλλαγή του pH, είναι αυτές που οδηγούν τελικά στην καθίζηση του παραγόμενου τρισθενούς χρωμίου (Barrera-Díaz et al., 2012). Παράδειγμα μίας τέτοιας αντίδρασης είναι η εξίσωση που ακολουθεί.



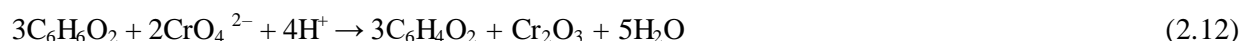
Στην παραπάνω εξίσωση παρουσιάζεται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με δότη ηλεκτρονίων τον στοιχειακό σίδηρο. Η πιθανή αύξηση του pH σχετίζεται με τον σχηματισμό του τρισθενούς χρωμίου.

Η περίπτωση αναγωγής του χρωμίου με δότη ηλεκτρονίων το δισθενή σίδηρο, παρουσιάζεται στην ακόλουθη αντίδραση.



Όπως φαίνεται στην παραπάνω εξίσωση, κατά την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, με τον δισθενή σίδηρο ως αναγωγικό μέσο, παράγεται οξύτητα.

Τέλος, ένα παράδειγμα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με τη δράση αναγωγικών οργανικών ουσιών παρουσιάζεται στην παρακάτω αντίδραση.



Στην παραπάνω αντίδραση δότης ηλεκτρονίων είναι η υδροκινόνη, η οξειδωση της οποίας παράγει αλκαλικότητα (James et al., 1997).

Στη μέθοδο αποκατάστασης της χημικής αναγωγής-κατακρήμνισης του χρωμίου, εκτός από τη προσθήκη του αναγωγικού μέσου, πραγματοποιείται και η ρύθμιση του pH. Πιο συγκεκριμένα, το pH ρυθμίζεται με σκοπό να βελτιστοποιηθεί η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των ανιόντων του εξασθενούς χρωμίου και του δότη ηλεκτρονίου. Για παράδειγμα, σε χώρους ρυπασμένους από βιομηχανικά λύματα, όπου οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ιδιαίτερα υψηλές, πραγματοποιείται αύξηση του pH, έτσι ώστε το τρισθενές χρώμιο να σχηματίζει ιόντα που κατακρημνίζονται (Guertin et al., 2005: 284).

Στη χημική αναγωγή πάρα πολύ σημαντικό ρόλο έχουν οι προϋπάρχουσες φυσικοχημικές συνθήκες της ρυπασμένης περιοχής, όπως το pH, η διαπερατότητα, τα χαρακτηριστικά των πετρωμάτων, το βάθος του νερού και οι συγκεντρώσεις μετάλλων στο νερό και στο έδαφος. Για αυτόν τον λόγο, αρχικά πραγματοποιείται μία σειρά δοκιμών σε τμήματα (sites) της ρυπασμένης περιοχής. Όταν προσδιοριστούν οι συνθήκες επιτυχούς αποκατάστασης των τμημάτων, τότε πραγματοποιείται η επί τόπου αποκατάσταση του συνόλου της ρυπασμένης περιοχής.

Επίσης, για την επιτυχία της μεθόδου της επί τόπου χημικής αναγωγής, πολύ σημαντική είναι η έγχυση των χημικών στη ρυπασμένη περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, η έγχυση πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε οι χημικές ουσίες να έρχονται άμεσα σε επαφή με τον υπόγειο υδροφόρο. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι έγχυσης των χημικών εκμεταλλεύμενες τη γεωμορφολογία των ρυπασμένων περιοχών, όπως είναι τα πηγάδια και οι τάφροι. Στην περίπτωση υδροφορών σε εδαφικά υλικά που τα χαρακτηρίζει χαμηλή διαπερατότητα, χρησιμοποιούνται εγχύσεις υψηλής πίεσης, προκειμένου να επιτευχθεί η διάχυση των χημικών ουσιών (Guertin et al., 2005: 285).

Η χρήση του δισθενούς σιδήρου για τη χημική αναγωγή του εξασθενούς σιδήρου σε τρισθενή και της κατακρήμνισής αυτού, έχει πολύ υψηλά ποσοστά επιτυχίας, που πλησιάζουν την καθολική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, για συγκέντρωση 418 mg Cr⁶⁺/L (Chen et al., 2007).

Ένας βασικός προβληματισμός κατά τη χημική αναγωγή του χρωμίου, είναι η σταθερότητα της μορφής των ιόντων τρισθενούς χρωμίου που σχηματίζονται. Έχει αποδειχτεί πως το 15% του Cr(III) που έχει υποστεί καθίζηση οξειδώνεται σε εξασθενές χρώμιο παρουσία οξειδίων του μαγγανίου. Ταυτόχρονα, η κινητικότητα του τρισθενούς χρωμίου προκαλεί προβληματισμό, καθώς έχει επίσης αποδειχτεί πως το Cr(III) μπορεί να επιστρέψει στη διαλυτή φάση παρουσία διαλυτών χηλικών οργανικών ενώσεων (James et al., 1997).

2.6.3.2 Φυτοαποκατάσταση

Η φυτοαποκατάσταση αποτελεί βασικό θέμα διερεύνησης. Κατά τη φυτοαποκατάσταση απομακρύνονται βαρέα μέταλλα μέσω των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα ενός φυτού. Οι διαδικασίες αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν την απορρόφηση νερού και χημικών ενώσεων, τον μεταβολισμό εντός του φυτού και τις φυσικές και βιολογικές επιδράσεις των ριζών του φυτού (Sinha et al., 2009).

Ο βασικός μηχανισμός, σύμφωνα με τον οποίο πραγματοποιείται η απομάκρυνση του χρωμίου σε ρυπασμένες περιοχές με τη χρήση φυτών, είναι η δυνατότητα των φυτών να απορροφούν το χρώμιο στις ρίζες τους και στους υπέργειους ιστούς τους και να το αποθηκεύουν στη οξειδωτική κατάσταση του εξασθενούς χρωμίου. Με αυτόν τον τρόπο, κατά τη συγκομιδή των φυτών, το χρώμιο απομακρύνεται πλήρως από το σύστημα. Ένας άλλος μηχανισμός της φυτοαποκατατάστασης αποτελεί η ικανότητα των φυτών να σταθεροποιούν το χρώμιο στο περιβάλλον, μετατρέποντάς το σε τρισθενές χρώμιο (Guertin et al., 2005: 281-282).

Η ανοχή στο χρώμιο έχει εντοπιστεί σε επιλεγμένα υδρόβια φυτά. Για παράδειγμα, ο υάκινθος του νερού (*Eichhornia crassipes*) μπορεί και συσσωρεύει μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμίου, στην οξειδωτική κατάσταση του τρισθενούς ιόντος. Πιο συγκεκριμένα, σε υάκινθο του νερού που καλλιεργήθηκε σε περιοχή με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 10 ppm, μετρήθηκε στις ρίζες του συγκέντρωση 6 mg Cr³⁺ ανά γραμμάρια ξηρής μάζας (Cervantes et al., 2001). Ωστόσο, τα υδρόβια φυτά, ακριβώς επειδή αναπτύσσονται σε επιφανειακά ύδατα, έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Πολύ υψηλές τιμές συσσώρευσης χρωμίου εντοπίζονται σε θειόφιλα είδη (sulfur-loving plant species), όπως είναι το κουνουπίδι, το λάχανο και η λαχανίδα. Σε αυτά τα είδη οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν μεταξύ 160-350 mg Cr ανά kg ξηρού βάρους στις ρίζες και μεταξύ 1,6-2,0 mg Cr ανά kg ξηρού βάρους στους βλαστούς. Ωστόσο, σε άλλα θειόφιλα είδη, όπως τα μπιζέλια, οι φράουλες και το μαρούλι δεν εντοπίστηκαν αξιοσημείωτες τιμές συσσώρευσης (Zayed et al., 1998 όπως αναφέρεται στο Cervantes et al., 2001).

Τέλος, να σημειωθεί πως η φυτοαποκατάσταση με τη μέθοδο συσσώρευσης χρωμίου στα φυτά αμφισβητείται, λόγω της δημιουργίας επικίνδυνων αποβλήτων και του κινδύνου βιοσυσσώρευσης σε ανώτερα τροφικά επίπεδα μέσω της τροφικής αλυσίδας (Guertin et al., 2005: 289).

2.6.3.3 Ιοντοανταλλαγή

Η ιοντοανταλλαγή αποτελεί *ex situ* μέθοδο αποκατάστασης. Κατά την ιοντοανταλλαγή ιόντα υψηλής τάσης προς ένωση-συγγένειας με τη ρητίνη της στήλης ιοντοανταλλαγής αντικαθιστούν ιόντα με χαμηλότερη συγγένεια που ήταν αρχικά συνδεδεμένα στη στήλη ρητίνης. Καθώς το νερό ρέει διαλυμένα ιόντα εξασθενούς χρωμίου δεσμεύονται στη ρητίνη αντικαθιστώντας τα προϋπάρχοντα δεσμευμένα ιόντα (συνήθως ιόντα Cl^- ή OH^-). Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση του χρωμίου είναι συνήθως ο φυσικός ανόργανος ζεόλιθος, μία ασθενής συνθετική βάση ή μία ισχυρή βάση ανταλλαγής ιόντος (Owlad et al., 2009). Στα συστήματα αυτά υπάρχει ένα κατώτατο όριο δεσμευμένων θέσεων ιόντων, κάτω από το οποίο οι ρητίνες πρέπει να ανανεώνονται.

Όσον αφορά την ανανέωση των ρητινών, αποτελεί μία διαδικασία αναγέννησής τους, η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση οξειδίου του νατρίου (NaOH) και διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) υψηλής συγκέντρωσης. Κατά την αναγέννηση των στηλών το χρώμιο που απελευθερώνεται στο διάλυμα αντιμετωπίζεται είτε ως επικίνδυνο απόβλητο είτε ανακτάται για επαναχρησιμοποίηση σε βιομηχανικό επίπεδο (Guertin et al., 2005: 291).

Οι ρητίνες ανταλλαγής ιόντων έχουν την ικανότητα να μειώνουν το εξασθενές χρώμιο σε επίπεδα μη ανιχνεύσιμα. Οι ρητίνες συνήθως είναι αποτελεσματικές σε χαμηλές τιμές του pH, καθώς τότε το εξασθενές χρώμιο θα είναι στη μορφή των HCrO_4^- ή και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Σε αυτές τις μορφές το χρώμιο παρουσιάζει πολύ υψηλή συγγένεια για όλους τους τύπους πολυμερικών εναλλακτών ιόντων (Guertin et al., 2005, 290). Εκτός από το pH, η ικανότητα πρόσληψης χρωμίου από τις ρητίνες φαίνεται να επηρεάζεται και τη θερμοκρασία, την αρχική συγκέντρωση του χρωμίου και τον χρόνο επαφής (Kocaoba and Akcin, 2005, Lasanta et al., 2005).

2.6.3.4 Κοκκοειδής ενεργός άνθρακας - Granular Activated Carbon (GAC)

Η αποκατάσταση με τη χρήση κοκκοειδούς ενεργού άνθρακα αποτελεί, επίσης, *ex situ* μέθοδο. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση οργανικών από το νερό ύδρευσης, όμως έχει εφαρμοστεί και για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου και του χρωμίου (Guertin et al., 2005: 291). Ο ενεργός άνθρακας παρασκευάζεται κυρίως από φυσικά υλικά, όπως είναι τα κελύφη καρύδας και φουντουκιού, το πριονίδι, ο φλοιός του ρυζιού και η ζάχαρη.

Ο κοκκοειδής ενεργός άνθρακας αποτελεί το πιο διαδεδομένο υλικό της μεθόδου αποκατάστασης της προσρόφησης (Mohan and Pittman, 2006). Στην πραγματικότητα, όμως, η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη μέθοδο GAC, βασίζεται σε δύο μηχανισμούς, ένας εκ των οποίων είναι η προσρόφηση. Ο πρώτος μηχανισμός αφορά την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές και ο δεύτερος έχει να κάνει με την ηλεκτροστατική προσρόφηση στην ελεύθερη επιφάνεια του ενεργού άνθρακα μέθοδο (Guertin et al., 2005: 291). Η ελεύθερη επιφάνεια σε ένα σύστημα GAC είναι της τάξεως των $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$ (Guertin et al., 2005: 291, Mohan and Pittman, 2006). Όσον αφορά τον μηχανισμό της προσρόφησης εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το pH, λόγω των ηλεκτροστατικών επιφανειών αντίδρασης των ιόντων. Η μορφή του εξασθενούς χρωμίου η οποία προσροφάται με μεγαλύτερη επιτυχία είναι το HCrO_4^- (Guertin et al., 2005: 291).

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι το κόστος του ίδιου του κοκκοειδούς ενεργού άνθρακα, η μικρή ικανότητα προσρόφησης του χρωμίου σε αυτόν και η δυσκολία της αναγέννησής του

χρησιμοποιημένου GAC (Owlad et al., 2009). Να σημειωθεί πως ο χρησιμοποιημένος ενεργός άνθρακας μεταφέρεται κυρίως σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων (Guertin et al., 2005: 291).

2.6.3.5 Μεμβράνες διήθησης

Οι μεμβράνες διήθησης έχουν τη δυνατότητα απομάκρυνσης υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, όπως είναι και το Cr(VI) (Owlad et al., 2009). Πιο συγκεκριμένα, η χρήση ημιπερατών μεμβρανών διήθησης στην επεξεργασία του νερού βασίζεται στη συγκράτηση ιόντων και κατιόντων από τη διαλυτή φάση, συμπεριλαμβανομένων και των HCrO_4^- και CrO_4^{2-} . Η ροή του νερού διαμέσου των μεμβρανών είναι ανάλογη της πίεσης που εφαρμόζεται. Τα συστήματα μεμβρανών διήθησης ταξινομούνται κυρίως βάσει του μεγέθους των πόρων. Στην κατηγορία μεμβρανών διήθησης συγκαταλέγεται και η μέθοδος της αντίστροφης όσμωσης, η οποία αν και επιτυγχάνει την υψηλότερη καθαρότητα του νερού εκροής, δε χρησιμοποιείται ιδιαίτερα λόγω της υψηλής πίεσης νερού που απαιτεί. Για αυτόν τον λόγο η διήθηση με νανομεμβράνες έχει προσελκύει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας (Guertin et al., 2005: 293).

Σε έρευνα νανοδιήθησης που πραγματοποιήθηκε, τα επίπεδα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου ήταν υψηλά. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί, πως η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου παρουσίασε θετική συσχέτιση με την αύξηση του pH (Hafiane et al., 2000).

2.6.3.6 Ηλεκτροχημική Μέθοδος

Η χρήση της ηλεκτροχημικής μεθόδου αποτελεί ενδιαφέρουσα επιλογή, καθώς ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, κατά την εφαρμογή της (Barrera-Díaz et al., 2012). Κατά την ηλεκτροχημική αποκατάσταση εφαρμόζεται ηλεκτρική ενέργεια χαμηλής τάσης στη ρυπασμένη περιοχή, προκειμένου να αυξηθεί η κινητικότητα των ιόντων εξασθενούς χρωμίου. Η τάση που εφαρμόζεται κυμαίνεται μεταξύ 50 και 150 V. Η ηλεκτροχημική μέθοδος εφαρμόζεται επί τόπου, με τα ηλεκτρόδια να τοποθετούνται απευθείας στο έδαφος της ρυπασμένης περιοχής, σε βάθος 3 - 5 μέτρων. Με αυτόν τον τρόπο τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου συγκεντρώνονται στην άνοδο της, ενώ το τρισθενές χρώμιο μπορεί να συγκεντρωθεί γύρω από την κάθοδο (Guertin et al., 2005: 296). Γενικά, κατά την ηλεκτροχημική μέθοδο αποκατάστασης απαιτείται όξινο pH, έτσι ώστε τα ιόντα χρωμίου να βρίσκονται στη διαλυτή φάση.

Η ηλεκτροχημική μέθοδος φαίνεται να υπερέχει της χημικής αναγωγής, καθώς παράγει λιγότερη λάσπη και απαιτεί λιγότερα χημικά αντιδραστήρια (Barrera-Díaz et al., 2012). Επιπλέον, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε, οι διαφορετικοί τύποι εδαφικών υλικών δε φάνηκε να επηρεάζουν τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην άνοδο (Reddy et al., 2001).

2.6.3.7 Φράγματα

Τα φράγματα αποτελούν υποκατηγορία των μεθόδων περιορισμού της εξάπλωσης της ρύπανσης. Οι τεχνολογίες αυτές είτε περιορίζουν φυσικά την εξάπλωση των ρυπασμένων υδάτων είτε ακινητοποιούν χημικά τους ρύπους. Η τεχνολογία των φραγμάτων αποτελεί μέθοδο επί τόπου αποκατάστασης. Το πλεονέκτημα των φυσικών φραγμάτων είναι το εύρος των ρυπογόνων ουσιών στις οποίες μπορούν να εφαρμοστούν, συμπεριλαμβανομένου και του εξασθενούς χρωμίου. Τα φράγματα κατασκευάζονται από

υλικά χαμηλής διαπερατότητας, ωστόσο, η πλήρης στεγάνωση είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την πιθανότητα διαρροής μικρών ποσοτήτων. Για αυτόν τον λόγο έχουν αναπτυχθεί οι εναλλακτικές μορφές των χημικών φραγμάτων. Τα χημικά φράγματα σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να επιτρέπουν το νερό να τα διαπερνά, ενώ ταυτόχρονα ακινητοποιούν τους ρύπους (Guertin et al., 2005: 297).

Τα φυσικά φράγματα πέραν της εγκατάστασής τους απαιτούν μόνο την παρακολούθησή τους. Τα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται μπορεί να είναι ρευστοκονίαμα, μπετονίτης, τσιμεντολάσπη και συνθετικά υλικά, όπως το πολυαιθυλένιο. Η πιο συνηθισμένη μορφή φράγματος είναι ένα συνεχές τείχος, ενώ εφαρμόζονται και οριζόντια φράγματα, προκειμένου να εμποδίσουν την κάθετη ροή των ρύπων (Kjeldsen and Loch, 2002, Guertin et al., 2005: 298).

Τα χημικά φράγματα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, επιτρέπουν την κίνηση του νερού δια μέσου, ακινητοποιώντας τους ρύπους ταυτόχρονα. Επομένως, για τα χημικά φράγματα έχει επικρατήσει ο όρος περατά διαφράγματα. Πιο συγκεκριμένα, τα περατά διαφράγματα σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε να τα χαρακτηρίζουν τιμές διαπερατότητας υψηλότερες από αυτές του εδαφικού υλικού του υπόγειου υδροφορέα. Με αυτόν τον τρόπο τα υπόγεια ύδατα περνάνε διαμέσου το διαφράγματος, καθώς δεν επηρεάζεται η υδρογεωλογία του υπόγειου υδροφορέα (ITRC, 2011: 2). Τα περατά διαφράγματα μπορούν να κατασκευάζονται από αναγωγικά μέσα, όπως για παράδειγμα ο σίδηρος (Kjeldsen and Loch, 2002). Εναλλακτικά, τα περατά διαφράγματα κατασκευάζονται από υλικά προσρόφησης όπως ο ζεόλιθος, ο GAC ή πολυμερή. Κατά τον σχεδιασμό ενός περατού διαφράγματος υπάρχουν κάποιοι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Στους παράγοντες αυτούς συμπεριλαμβάνονται η ταχύτητα ροής του νερού, η στρωματογραφία, η κατανομή του ρύπου, η χημεία του νερού, τα χαρακτηριστικά του εδαφικού υλικού και η μικροβιολογία του υπόγειου υδροφορέα. Για παράδειγμα, σε ένα διαπερατό διάφραγμα σιδήρου, το pH μειώνεται καθώς το εξασθνές χρώμιο ανάγεται από τα ιόντα Fe(II). Το χαμηλό pH, όμως, περιορίζει την καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιοριστεί με την προσθήκη κάποιας βάσης. Στην περίπτωση όμως που στο σύστημα υπάρχει διαλυμένο οξυγόνο, ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται από το οξυγόνο λόγω του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνδυασμό με τις υψηλότερες τιμές του pH. Για αυτόν τον λόγο, λεπτομερείς δοκιμές σε τμήματα (sites) της ρυπασμένης περιοχής συστήνονται, προτού πραγματοποιηθεί η επί τόπου αποκατάσταση του συνόλου της ρυπασμένης περιοχής (Guertin et al., 2005: 302).

2.6.3.8 Υαλοποίηση

Στην ευρύτερη κατηγορία αποκατάστασης μέσω του περιορισμού των ρύπων κατατάσσεται και η υαλοποίηση (vitrification). Όπως όλες οι μέθοδοι περιορισμού, έτσι και η υαλοποίηση είναι μία μέθοδος in situ αποκατάστασης (ISV). Η ISV πραγματοποιείται με την τοποθέτηση μίας σειράς ηλεκτροδίων στο έδαφος και στέλνοντας ηλεκτρικό ρεύμα τα μέταλλα λιώνουν και εγκλωβίζονται σε ένα υαλώδες μίγμα. Μία σειρά τεσσάρων ηλεκτροδίων έχει την ικανότητα να επεξεργαστεί έως και 907 τόνους ρυπασμένου εδάφους σε βάθος 6 μέτρων. Κατά την υαλοποίηση καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Έτσι, η χρήση της μεθόδου της υαλοποίησης συστήνεται σε περιοχές όπου άλλες μέθοδοι δε θα ήταν επιτυχείς, λόγω βάθους (Guertin et al., 2005: 303).

2.6.3.9 Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση

Η στερεοποίηση αναφέρεται σε μέθοδο κατά την οποία το χρώμιο στερεοποιείται σε ένα πρόσθετο συμπαγές μίγμα, όπως είναι το τσιμέντο. Η σταθεροποίηση αναφέρεται σε διαδικασία κατά την οποία επιτυγχάνεται ο σχηματισμός ενώσεων χρωμίου με περιορισμένη υδατοδιαλυτότητα. Κατά τη σταθεροποίηση, η διαπερατότητα της επεξεργασμένης περιοχής μειώνεται, με αποτέλεσμα το νερό του υπόγειου υδροφορέα να ρέει γύρω και όχι δια μέσου της περιοχής (Guertin et al., 2005: 303).

Με την πάροδο του χρόνου ή με την αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών υπάρχει η πιθανότητα το χρώμιο να επαναδιαλυτοποιηθεί μετά την εφαρμογή της σταθεροποίησης ή της στερεοποίησης. Μέθοδοι αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, πριν την εφαρμογή των μεθόδων στερεοποίησης-σταθεροποίησης, έχει αποδειχτεί να αποτρέπουν το φαινόμενο επαναδιαλυτοποίησης του χρωμίου στο σύστημα.

Η εφαρμογή των μεθόδων στερεοποίησης-σταθεροποίησης μπορεί και καθίσταται επιτυχής σε περιοχές όπου η ρύπανση είναι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Για το συνολικό κόστος των μεθόδων αυτών πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα χημικά της προεπεξεργασίας, τα αντιδραστήρια και τα υλικά των μεθόδων αυτών καθυλών και η παρακολούθηση. Να σημειωθεί, πως η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση θεωρείται από τις καλύτερες μεθόδους αποκατάστασης μαζί με τις μεθόδους αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου (Guertin et al., 2005: 304).

2.6.4 Βιολογικές μέθοδοι αποκατάστασης

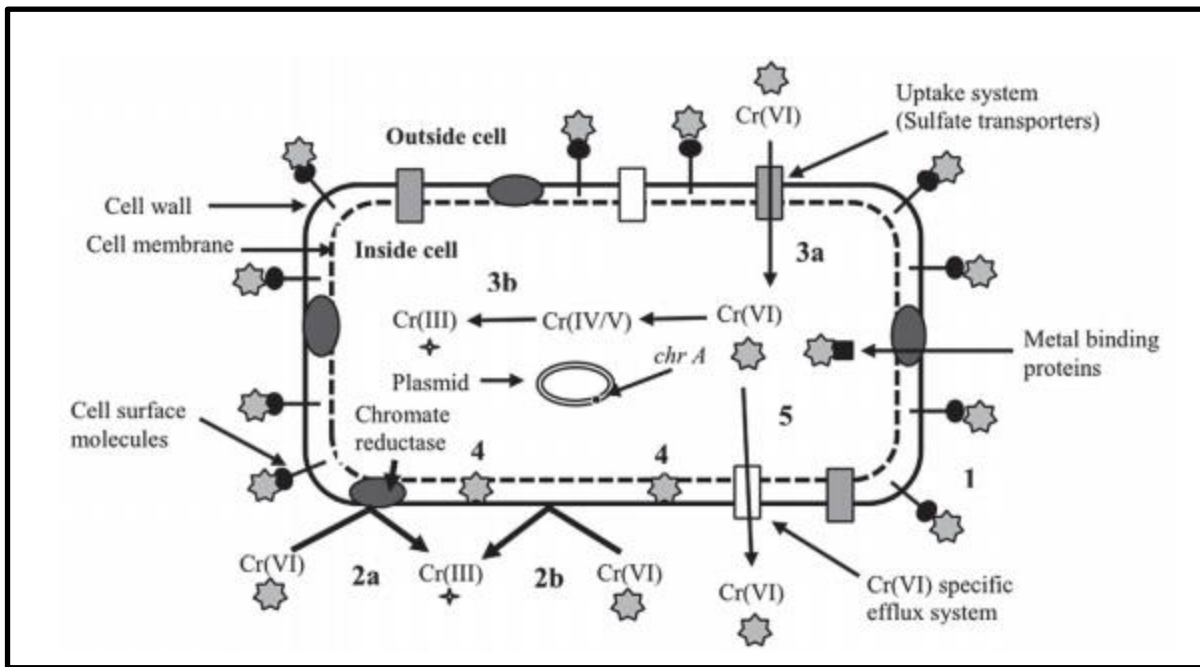
Οι βιολογικές μέθοδοι αποκατάστασης αναφέρονται στη χρήση μικροβιακών συστημάτων για την απομάκρυνση ή τη μείωση τοξικότητας των ρύπων. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση μικροβιοκοινοτήτων για την αποκατάσταση χωρών ρυπασμένων με μέταλλα έχει πολλές προοπτικές λόγω του χαμηλού κόστους και της χαμηλής παραγωγής δευτερογενών ρύπων. Με βάση τα παραπάνω, οι βιολογικές μέθοδοι αποκατάστασης φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενες για την απομάκρυνση του χρωμίου από το περιβάλλον με αποτελεσματικό, οικονομικό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο (Jobby et al., 2018).

Αναλυτικότερα, οι μικροοργανισμοί μπορούν και δρουν καταλυτικά στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον όπου έχουν αναπτυχθεί, μέσω των μεταβολικών τους διεργασιών. Η καταλυτική αναγωγή του χρωμίου μπορεί, επίσης, να επιτευχθεί μέσω μη-μεταβολικών διεργασιών που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια βακτηρίων και μικροαλγών (Cervantes et al., 2001, Fein et al., 2002). Ο μετασχηματισμός επιβλαβών ρύπων σε μη τοξικές ενώσεις από μικροοργανισμούς ονομάζεται βιοαποκατάσταση (Asha and Sandeep, 2013). Μέσω της βιοαποκατάστασης, μία ρυπασμένη περιοχή από βαρέα μέταλλα μπορεί να επανέλθει στην αρχική της κατάσταση χωρίς να επιβαρύνεται το περιβάλλον (Adhikari et al., 2004). Μικροοργανισμοί όπως είναι οι μύκητες, τα άλγη και κυρίως τα βακτήρια, έχει αποδειχτεί ότι έχουν υψηλή ικανότητα αποκατάστασης. Βασικά πλεονεκτήματα της βιοαποκατάστασης είναι η χαμηλή απαίτηση ενέργειας, το χαμηλό λειτουργικό κόστος, η απουσία κινδύνων απέναντι στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία, η υψηλή απόδοση και η δυνατότητα ανάκτησης και κατεπέκταση επαναχρησιμοποίησης των μετάλλων (Garbisu and Alkorta, 2003).

Σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την επιτυχία της βιοαποκατάστασης είναι η χημική φύση των ρύπων, η περιεκτικότητα σε υγρασία, τα θρεπτικά, η υδρογεωλογία και το pH του εδάφους, η γηγενής μικροβιακή κοινότητα της περιοχής και η θερμοκρασία (Asha and Sandeep, 2013).

Διαφορετικοί μικροοργανισμοί αναπτύσσουν διαφορετικές άμυνες-στρατηγικές επιβίωσης όταν βρεθούν σε μία περιοχή ρυπασμένη από βαρέα μέταλλα. Οι τρεις βασικοί μηχανισμοί είναι η βιορρόφηση, η βιοσυσσώρευση και βιομετατροπή, σύμφωνα με τους οποίους επιτυγχάνεται η μείωση της τοξικότητας του ρύπου (Jobby et al., 2018). Και οι τρεις μηχανισμοί ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία της βιοαποκατάστασης, η οποία έχει αναγνωρισθεί ως ανώτερη τεχνολογία απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένες περιοχές, σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες αποκατάστασης (Wang et al., 1989).

Ο μοριακός μηχανισμός της βιορρόφησης, της βιοσυσσώρευσης και της βιομετατροπής παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2, το εξασθενές χρώμιο προσκολλάται σε κύτταρα μικροοργανισμών μέσω χημικών δεσμών μεταξύ του μετάλλου και λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν στη κυτταρική επιφάνεια, όπως διάφορες πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, γλυκολιπίδια κ.ά.. Κατά την προσρόφηση, το εξασθενές χρώμιο είτε κατακρημνίζεται στην κυτταρική επιφάνεια είτε μετατρέπεται σε τρισθενές χρώμιο. Αυτή η μετατροπή είτε καταλύεται από μία αναγωγή (Singh et al., 2008) είτε συμβαίνει αυθόρμητα (Thatheyus and Ramya, 2016). Τόσο στους προκαρυώτες όσο και στους ευκαρυώτες, τα χρωμικά ιόντα (CrO_4^{-2}) μεταφέρονται ενεργά διαμέσου των μεμβρανών μέσω θεικών μεταφορέων. Το εξασθενές χρώμιο εισάγεται στο εσωτερικό του κυττάρου μέσω της σύνδεσής του με συγκεκριμένες πρωτεΐνες και τελικά ανάγεται σε τρισθενές. Μέχρι την τελική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές μεσολαβούν οι εξαιρετικά ασταθείς οξειδωτικές καταστάσεις των Cr(V) και Cr(IV). Τόσο οι αερόβιοι όσο και οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί, έχουν την ικανότητα να ανάγουν το εξασθενές σε τρισθενές χρώμιο. Παρουσία οξυγόνου, οι ελεύθερα διαχεόμενοι μεταφορείς ηλεκτρονίων (NADH ή NADPH) λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων. Απουσία οξυγόνου, όμως, το εξασθενές χρώμιο αποτελεί τον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων (Singh et al., 2008, Wielinga et al., 2001). Να σημειωθεί, πως η περίσσεια εξασθενούς χρωμίου εκκρίνει εκτός του κυττάρου διαμέσου μίας διαμεμβρανικής πρωτεΐνης (αντλία εκροής) (Shahid et al., 2017).



Σχήμα 2.2 Πιθανοί μηχανισμοί απομάκρυνσης του χρωμίου σε ένα κύτταρο (Jobby et al., 2018)

1. Το εξασθενές χρώμιο προσροφάται στο κύτταρο σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς με μόρια της κυτταρικής επιφάνειας που έχουν συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες.
2. A. Το προσροφημένο εξασθενές χρώμιο ενδέχεται να αναχθεί σε τρισθενές μέσω του ενζύμων αναγωγής.
B. Αυθόρμητη μετατροπή εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές.
3. A. Το εξασθενές χρώμιο εισέρχεται στο κύτταρο μέσω του συστήματος πρόσληψης των θεικών μεταφορέων
B. Εντός του κυττάρου το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές, ενώ μεσολαβούν οι εξαιρετικά ασταθείς οξειδωτικές καταστάσεις του Cr(V) και του Cr(IV). Η εισαγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο κύτταρο πραγματοποιείται μέσω ειδικών πρωτεϊνών.
4. Συσσώρευση εξασθενούς χρωμίου στο κυτταρικό τοίχωμα.
5. Η περίσσεια εξασθενούς χρωμίου εκρέεται από το κύτταρο μέσω ενός ειδικού συστήματος εκροής.

Φαίνεται, λοιπόν, πως τόσο οι μοριακοί μηχανισμοί της βιορρόφησης, της βιοσυσσώρευσης και της βιομετατροπής μεταξύ τους, όσο και με την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, είναι διεργασίες που είναι άμεσα συνδεδεμένες. Για αυτόν τον λόγο στις υποενότητες 2.6.2.1, 2.6.2.2, 2.6.2.3 και 2.6.2.4 που ακολουθούν, περιγράφονται ξεχωριστά η βιορρόφηση, η βιοσυσσώρευση, η βιομετατροπή και η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, αντίστοιχα.

2.6.4.1 Βιορρόφηση

Η βιορρόφηση είναι μία φυσικοχημική διαδικασία, κατά την οποία το μέταλλο-ρύπος συνδέεται στην επιφάνεια της νεκρής, της ανενεργής ή και της ζωντανής βιομάζας. Η βιορρόφηση είναι μία φυσική ικανότητα ορισμένων τύπων βιομάζας, όπου οι ρύποι συνδέονται στις δομές της κυτταρικής επιφάνειας σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς (Wang et al., 1989, Vankar and Bajrai, 2008).

2.6.4.2 Βιοσυσσώρευση

Η βιοσυσσώρευση αποτελεί παρόμοια διαδικασία με αυτή της βιορρόφησης, μόνο που η βιοσυσσώρευση πραγματοποιείται μέσω μηχανισμών του μεταβολισμού των μικροοργανισμών. Πιο συγκεκριμένα, η

βιοσυσσώρευση πραγματοποιείται κατά την κυτταρική αναπνοή, ενώ το εξασθενές χρώμιο εισέρχεται στο κυτταρικό τοίχωμα (Wang et al., 1989).

Η βιοσυσσώρευση των βαρέων μετάλλων συνήθως πραγματοποιείται σε δύο επιμέρους στάδια. Το αρχικό στάδιο αποτελεί ταχεία διαδικασία και αφορά την προσρόφηση ή την ιοντοανταλλαγή στην κυτταρική επιφάνεια. Το δεύτερο στάδιο είναι βραδύτερο του πρώτου και περιλαμβάνει την ενεργό μεταφορά των μετάλλων στο εσωτερικό των κυττάρων, καθώς αυτή πραγματοποιείται από τις μεταβολικές διεργασίες του μικροοργανισμού (Gadd, 1990 όπως αναφέρεται στο Narayani and Shetty, 2013).

2.6.4.3 Βιομετατροπή

Η βιομετατροπή αναφέρεται στη μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, μέσω βιολογικών συστημάτων (Wang et al., 1989).

2.6.4.4 Μικροβιακή αναγωγή

Καθώς η παρουσία των μικροοργανισμών δρα καταλυτικά στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, η παρουσία των χημικών αναγωγικών μέσων δεν παύει να είναι απαραίτητη. Οι δότες ηλεκτρονίων, όπως έχει αναφερθεί στην απλή χημική αναγωγή, μπορεί να είναι ο σίδηρος, το μαγγάνιο και η οξειδωμένη οργανική ύλη. Οι αντιδράσεις αναγωγής παραμένουν οι ίδιες, λοιπόν, με διαφορά τις τιμές των κινητικών, οι οποίες είναι ενισχυμένες λόγω της βιοτικής δράσης. Επομένως, η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι πλεονεκτική της χημικής αναγωγής του, ιδιαιτέρως σε αερόβιες συνθήκες (Guertin et al., 2005: 286).

Εργαστηριακές έρευνες έχουν ποσοτικοποιήσει την επίδραση διαφόρων παραγόντων που επηρεάζουν τον ρυθμό της μικροβιακής αναγωγής, όπως το διαλυμένο οξυγόνο, ο οργανικός άνθρακας, το pH και του φορτίου του εξασθενούς χρωμίου. Παρόλο που η βιολογική αναγωγή του χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε κάτω από αερόβιες συνθήκες είτε κάτω από αναερόβιες, γενικά ισχύει πως οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι ευαίσθητες στην παρουσία του οξυγόνου. Κάτω από αναερόβιες συνθήκες, τόσο η βιοτική όσο και η χημική αναγωγή είναι ανταγωνιστικές (Guertin et al., 2005: 287).

Πιο συγκεκριμένα, κάτω από αναερόβιες συνθήκες, το εξασθενές χρώμιο χρησιμεύει ως αποδέκτης ηλεκτρονίων για πολλούς δότες ηλεκτρονίων όπως είναι διάφοροι υδρογονάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη, υδρογόνο, NAD(P)H και ηλεκτρόνια του ενδογενούς μεταβολισμού (Barrera-Díaz et al., 2012). Επιπλέον, απουσία οξυγόνου, θειοαναγωγικά όσο και 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 (H₂S) και ο δισθενής σίδηρος (Sedlak and Chan, 1997).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με την προσθήκη δισθενούς σιδήρου εξαρτάται από τις συνθήκες pH και πραγματοποιείται σε τρία επιμέρους στάδια, σύμφωνα με τους Sedlak and Chan (1997).



Αντίστοιχα, κάτω από αερόβιες συνθήκες η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου 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 και πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή, το Cr(III) (Barrera-Díaz et al., 2012). Επιπλέον, η αερόβια μικροβιακή αναγωγή, πραγματοποιείται εντός του κυττάρου, στο κυτταρόπλασμα, ενώ η δράση διαλυτών ενζύμων τα οποία παίζουν τον ρόλο των αναγωγικών μέσων, με συμπαραγόντες NADH ή NADPH, χρειάζονται την προσθήκη πηγής άνθρακα (Cervantes et al., 2001).

Με σκοπό την ενίσχυση της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών, συχνά κατά τη μέθοδο της μικροβιακής αναγωγής, πραγματοποιείται η τροφοδότηση οργανικού φορτίου, όπως για παράδειγμα μελάσα και γαλακτικό οξύ (Guertin et al., 2005: 281).

Όσον αφορά το pH, με την πάροδο του χρόνου η διάσπαση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το οποίο αυξάνουν την οξύτητα. Οι βέλτιστοι ρυθμοί φορτίου του εξασθενούς χρωμίου επηρεάζονται σημαντικά από διάφορες άλλες περιβαλλοντικές παραμέτρους (Guertin et al., 2005: 288).

Ωστόσο, η λειτουργία των μικροοργανισμών κατά την αποκατάσταση ρυπασμένων υδροφορέων με εξασθενές χρώμιο συνεχίζει να διερευνάται. Στα θέματα υπό διερεύνηση συγκαταλέγεται και ο συνδυασμός βιοτικής δράσης με την προσθήκη χημικού αναγωγικού μέσου (Guertin et al., 2005: 281).

3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας, που περιγράφεται στα υποκεφάλαια 3.1, 3.2 και 3.3, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το σύνολο των πειραμάτων διήρκησε από τον Μάιο του 2020 έως και τον Δεκέμβριο του 2020.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της βιολογικής και φυσικοχημικής επί τóπου αποκατάστασης υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων από εξασθενές χρώμιο. Για αυτόν τον λόγο σχεδιάστηκαν δύο διαφορετικοί τύποι πειραμάτων. Ο πρώτος τύπος πειραμάτων, ήταν πειράματα μικρόκοσμων, η διεξαγωγή των οποίων αποσκοπούσε στην εύρεση του ρυθμού αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, κάτω από διαφορετικές συνθήκες ως προς τον δότη και τον αποδέκτη ηλεκτρονίων. Παράλληλα με τους μικρόκοσμους, πραγματοποιήθηκε και ο δεύτερος τύπος πειραμάτων, αυτός των εδαφικών στηλών. Στόχος των πειραμάτων εδαφικών στηλών ήταν η προσομοίωση των συνθηκών ροής σε έναν υπόγειο υδροφορέα.

Στα υποκεφάλαια 3.1 και 3.2 περιγράφονται αναλυτικά το πειραματικό πρωτόκολλο και οι εργαστηριακές διατάξεις των πειραμάτων των μικρόκοσμων και των εδαφικών στηλών, αντίστοιχα, ενώ στο τελευταίο υποκεφάλαιο, 3.3, παρουσιάζονται οι μέθοδοι ανάλυσης των πειραμάτων.

3.1 Πειράματα μικρόκοσμων

3.1.1 Εισαγωγή

Με σκοπό τον προσδιορισμό του ρυθμού αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου διαφορετικών τρόπων βιοαποκατάστασης μίας ρυπασμένης περιοχής, διεξάχθηκαν πειράματα μικρόκοσμων. Πιο συγκεκριμένα, τα πειράματα των μικρόκοσμων πραγματοποιήθηκαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες ως προς τον δότη και τον αποδέκτη ηλεκτρονίων. Η μελέτη της επίδρασης διάφορων δοτών ηλεκτρονίων στη σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας θεωρείται ότι μπορεί να οδηγήσει στη βελτιστοποίηση των στρατηγικών για επιτόπια βιοαποκατάσταση (Azizian et al., 2010).

Αναλυτικότερα, ο δότης ηλεκτρονίων διαφοροποιήθηκε μεταξύ οργανικού φορτίου, χημικού αναγωγικού μέσου ή και συνδυασμού αυτών. Όσον αφορά τον αποδέκτη ηλεκτρονίων, πραγματοποιήθηκαν δύο διαφορετικές σειρές πειραμάτων μικρόκοσμων. Στην πρώτη επικρατούσαν πλήρως αναερόβιες συνθήκες και στη δεύτερη υπήρχε παρουσία θεικών ιόντων.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μικρόκοσμων ήταν απαραίτητη η ανάπτυξη μικροβιακής κοινότητας, η οποία θα είχε την ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, στη λιγότερο τοξική του μορφή, αυτή του τρισθενούς χρωμίου. Έτσι, παρασκευάστηκαν μητρικές καλλιέργειες που τροφοδοτούνταν με εξασθενές χρώμιο, δότη ηλεκτρονίων και θρεπτικών ουσιών. Η διαδικασία ανάπτυξης και τροφοδοσίας των μητρικών καλλιεργειών, καθώς και η παρασκευή των επιμέρους διαλυμάτων τροφοδοσίας περιγράφονται στις ενότητες, 3.1.2 και 3.1.3.

3.1.2 Μητρικές καλλιέργειες

Για τη δημιουργία των μητρικών καλλιεργειών, αρχικά χρησιμοποιήθηκε νερό από γεώτρηση της περιοχής των Οινόφυτων. Επίσης, για τη δημιουργία των μητρικών χρησιμοποιήθηκε ενεργός ιλύς αναερόβιου αντιδραστήρα, που λειτουργεί στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Μεταμόρφωσης (ΚΕΑΜ), του Νομού Αττικής. Εκτός από την υγρή φάση, οι καλλιέργειες εμπειρεύσαν και εδαφικό υλικό, προερχόμενο από την ίδια γεώτρηση στην περιοχή των Οινόφυτων. Η ακριβής προέλευση, τα χαρακτηριστικά και η προετοιμασία του εδαφικού υλικού και του νερού της γεώτρησης αναφέρονται αναλυτικά στην ενότητα 3.1.4. Τέλος, οι καλλιέργειες αναπτύχθηκαν και συντηρήθηκαν σε συνθήκες σκότους, στους 24 ± 2 °C, κατόπιν ρύθμισης της θερμοκρασίας του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας.

Το πλήθος των μητρικών καλλιεργειών που αναπτύχθηκαν ήταν δύο. Η πρώτη ήταν υπό αναερόβιες συνθήκες, ενώ η δεύτερη είχε παρουσία θεικών. Προκειμένου να εξασφαλιστούν οι αναερόβιες συνθήκες, οι καλλιέργειες αναπτύχθηκαν σε σφραγισμένες φιάλες serum, χωρητικότητας 2 L. Κάθε καλλιέργεια αποτελούταν από 1600 mL διαλύματος και 400 gr εδαφικού υλικού. Οι καλλιέργειες συντηρήθηκαν σε αυτές τις συνθήκες, για διάστημα μεγαλύτερο των 135 ημερών, 210 ημέρες η αναερόβια και 165 ημέρες η καλλιέργεια με την παρουσία θεικών. Τα διαστήματα αυτά συντήρησης των μητρικών καλλιεργειών εξαρτώνταν από την ανάπτυξη μικροβιοκοινοτήτων, με ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

Με σκοπό λοιπόν την ανάπτυξη βιοκοινοτήτων με ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, οι μητρικές καλλιέργειες τροφοδοτούνταν σε εβδομαδιαία βάση με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου. Παράλληλα, για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, πραγματοποιούνταν τροφοδοσία απαραίτητων θρεπτικών ουσιών, καθώς και πηγή άνθρακα.

Αναλυτικότερα, για τη συντήρηση των μητρικών καλλιεργειών, αφαιρούταν από κάθε καλλιέργεια, σε εβδομαδιαία βάση, ο όγκος των 249 mL, ο οποίος και αναπληρωνόταν με αναερόβιο μέσο ανάπτυξης (Reduced Anaerobic Mineral Medium - RAMM). Ο όγκος αυτός προκύπτει από τον χρόνο παραμονής στερεών (Solids Retention Time - SRT), ο οποίος και ορίστηκε στις 45 ημέρες. Τέλος, με σκοπό τον εγκλιματισμό των καλλιεργειών χρειάστηκε να περάσει το χρονικό διάστημα τουλάχιστον των 135 ημερών, δηλαδή 3 SRT..

Εκτός από το RAMM, με σκοπό την τροφοδοσία απαραίτητων θρεπτικών ουσιών οι καλλιέργειες εμπλουτίζονταν εβδομαδιαίως με διάλυμα σεληνίου-βουλφραμίου, διάλυμα βιταμινών και εκχύλισμα μαγιάς, 235 μ L, 2,35 μ L και 81 μ L, αντιστοίχως. Επιπλέον, και οι δύο καλλιέργειες εμπλουτίζονταν με εβδομαδιαίες δόσεις διαλύματος εξασθενούς χρωμίου, τέτοιου όγκου ώστε η συγκέντρωσή του να ανέρχεται στα 0,5 mg Cr⁶⁺/L. Ως δότης ηλεκτρονίων, για την απόκτηση ενέργειας και κατεπέκταση τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών, χρησιμοποιήθηκε το βουτυρικό οξύ. Η εβδομαδιαία δόση του βουτυρικού οξέος ήταν 30 mg/L, σε όρους COD.

Όσον αφορά τη μητρική καλλιέργεια με την παρουσία θεικών ιόντων, εκτός των παραπάνω διαλυμάτων, επιπλέον, τροφοδοτούταν εβδομαδιαίως με πυκνό διάλυμα θεικού νατρίου (Na₂SO₄). Ο όγκος του διαλύματος θεικού νατρίου που έπρεπε να εισαχθεί, υπολογιζόταν κάθε φορά, έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση των 100 mg SO₄²⁻/L εντός της καλλιέργειας. Οι ποσότητες, όγκοι ή συγκεντρώσεις, των διαλυμάτων τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1 και στον Πίνακα 3.2, ενώ το πρωτόκολλο παρασκευής των θρεπτικών μέσων περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 3.1.3.

Πίνακας 3 1 Εβδομαδιαία τροφοδοσία μητρικών καλλιεργείων με θρεπτικά συστατικά

Διαλύματα	Όγκος (mL)
RAMM (βλ. Πίνακας 3.3)	249
Σελήνιο-βουλφράμιο (βλ. Πίνακας 3.6)	235×10^{-3}
Βιταμίνες (βλ. Πίνακας 3.5)	$2,35 \times 10^{-3}$
Εκχύλισμα μαγιάς	81×10^{-3}

Πίνακας 3 2 Συγκεντρώσεις διαλυμάτων εβδομαδιαίας τροφοδοσίας μητρικών καλλιεργείων

Διαλύματα τροφοδοσίας	Συγκέντρωση¹
Cr (mg/L)	0,5
Βουτυρικό οξύ (mg/L σε όρους COD)	30
Θειικά (mg/L)	100

¹ο όγκος τροφοδοσίας υπολογιζόταν έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση εντός των μητρικών να είναι η αναγραφόμενη

Μετά από κάθε εβδομαδιαία τροφοδοσία διοχετευόταν στις μητρικές αέριο βιομηχανικό άζωτο, με στόχο την απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων και τυχόν φυλακισμένου οξυγόνου, για την δημιουργία αναερόβιων συνθηκών. Διοχέτευση αερίου αζώτου πραγματοποιούταν και μετά δειγματοληψίες. Εκτός από τις δειγματοληψίες με σκοπό τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου και των θειικών ιόντων, πραγματοποιούντουσαν καθόλη τη διάρκεια συντήρησης και των δύο μητρικών και αναλύσεις της EC, του διαλυτού COD και των VFAs. Τα αποτελέσματα και αυτών των αναλύσεων περιγράφονται στο κεφάλαιο 3.

3.1.3 Πρωτόκολλο παρασκευής διαλυμάτων τροφοδοσίας μητρικών καλλιεργείων

3.1.3.1 Διαλύματα θρεπτικών μέσων

Τα διαλύματα θρεπτικών συστατικών, που χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία των μητρικών καλλιεργείων, παρασκευάζονταν στο εργαστήριο. Γενικότερα, τα θρεπτικά μέσα που επιλέχθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας χρησιμοποιούνται συχνά με μικρές διαφορές στη βιβλιογραφία (Aulenta et al., 2005, Freedman and Gossett, 1989). Στην πλειονότητά τους, τα συγκεκριμένα πρωτόκολλα αφορούν την ανάπτυξη μεθανογόνων μικροοργανισμών, αλλά χρησιμοποιούνται και σε πιο γενικές περιπτώσεις, όπως για τη συντήρηση μικτών αναερόβιων καλλιεργείων.

Το αναερόβιο θρεπτικό μέσο παρασκευάστηκε σύμφωνα με πρωτόκολλο που αναπτύχθηκε σε μία έρευνα που στόχευε στην αναγωγική αποχλωρίωση (Tandoi et al.1995 όπως αναφέρεται στο Αντωνίου 2019: 140). Τα συστατικά του RAMM παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3, που ακολουθεί.

Πίνακας 3.3 Αναερόβιο θρεπτικό μέσο (RAMM)

Συστατικά	Mg
Απιονισμένο νερό (mL)	2000
MgCl ₂ * 6H ₂ O (mg)	200
CaCl ₂ * 6H ₂ O (mg)	100
K ₂ HPO ₄ (mg)	800
NH ₄ Cl (mg)	1000
Διάλυμα μετάλλων (mL) (βλ. Πίνακας 3.4)	20
Διάλυμα 8% w/v NaHCO ₃ (mL)	50
Διάλυμα 5% w/v Na ₂ S * 9H ₂ O (mL)	10
Διάλυμα 0.1% w/v resazurin (μL)	200

Η παρασκευή του αναερόβιου θρεπτικού μέσου πραγματοποιούνταν σε μπουκάλια serum χωρητικότητας 2 L. Όπως οι μητρικές καλλιέργειες, έτσι και τα μπουκάλια παρασκευής του RAMM, σφραγίζονταν με πώματα βουτυλίου για την αποφυγή εισροής οξυγόνου. Αναλυτικότερα, σε δύο λίτρα απιονισμένου νερού πραγματοποιούνταν προσθήκη του χλωριούχου μαγνησίου (MgCl₂), του χλωριούχου ασβεστίου (CaCl₂), του όξινου φωσφορικού καλίου (K₂HPO₄), του χλωριούχου αμμωνίου (NH₄Cl) και του διαλύματος μετάλλων. Ύστερα, πραγματοποιούνταν διοχέτευση μίγματος αερίων N₂/CO₂ (70%/30%) για 30 λεπτά με σκοπό την επίτευξη αναερόβιων συνθηκών. Στη συνέχεια, από το αρχικό διάλυμα εξάγονταν 60 mL, τα οποία αντικαθιστούνταν με τα 50 mL διαλύματος διττανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) και 10 mL διαλύματος θειούχου νατρίου (Na₂S).

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 3.4, παρουσιάζονται τα συστατικά παρασκευής του διαλύματος ιχνοστοιχείων μετάλλων. Το διάλυμα μετάλλων παρασκευαζόταν χρησιμοποιώντας ένα παραλλαγμένο πρωτόκολλο (Tandoi et al., 1995).

Πίνακας 3.4 Διάλυμα ιχνοστοιχείων μετάλλων (Trace metal solution - Tandoi et al., 1995)

Συστατικά	Ποσότητα
Απιονισμένο νερό (mL)	1000
Nitrilotriacetic acid (mg) ⁽¹⁾	4500

FeSO ₄ * 7H ₂ O (mg)	556
MnSO ₄ * H ₂ O (mg)	86
CoCl ₂ * 6H ₂ O (mg)	170
ZnSO ₄ * 7H ₂ O (mg)	210
H ₃ BO ₃ (mg)	19
NiCl ₂ (mg)	20
NaMoO ₄ (mg)	10
Διάλυμα 10M KOH	# ⁽²⁾

⁽¹⁾Νιτριλοτριοξικό οξύ (NTA)

⁽²⁾Ρύθμιση pH στο 7 με την προσθήκη διαλύματος 10M KOH

Πιο συγκεκριμένα, σε 1 L απιονισμένου νερού, με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας, πραγματοποιούνταν η προσθήκη 4,5 gr νιτριλοτριοξικού οξέος, θεικού σιδήρου, 0,556 gr FeSO₄ * 7H₂O, 0,086 gr MnSO₄ * H₂O, 0,17 gr CoCl₂ * 6H₂O, 0,21 gr ZnSO₄ * 7H₂O, 0,019 gr H₃BO₃, 0,02 gr NiCl₂ και 0,01 gr NaMoO₄. Έπειτα, στο διάλυμα ρυθμιζόταν η τιμή της ενεργούς οξύτητας, έτσι ώστε το διάλυμα τελικά να είναι ουδέτερο (pH 7). Η ρύθμιση του pH πραγματοποιούνταν με τη προσθήκη διαλύματος KOH, 10M. Το διάλυμα αυτό συντηρούταν σε ψυγείο, στους 4°C.

Όσον αφορά το διάλυμα βιταμινών, με το οποίο οι μητρικές καλλιέργειες, παρασκευαζόταν σύμφωνα με το Παναγιωτάκης (2010). Τα συστατικά του διαλύματος βιταμινών παρουσιάζονται παρακάτω, στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5 Διάλυμα βιταμινών (Vitamins solution- Παναγιωτάκης, 2010)

Συστατικά	Ποσότητα
Απιονισμένο νερό (mL)	1000
Υδροχλωρική θειαμίνη B1 (mg)	50
Ριβοφλαβίνη B2 (mg)	50
Νικοτινικό οξύ B3 (mg)	50
DL-παντοθενικό ασβέστιο B5 (mg)	50
Υδροχλωρική πυριδοξίνη B6 (mg)	100
Βιοτίνη B7 (mg)	20
Φολικό οξύ B9 (mg)	20

p-αμινοβενζοϊκό οξύ B10 (mg) ⁽¹⁾	50
Κυανοκοβαλαμίνη B12 (mg)	5

⁽¹⁾ p-amino-benzoic acid (PABA)

Η παρασκευή του διαλύματος βιταμινών πραγματοποιούνταν με τη διάλυση 0,05 gr υδροχλωρικής θειαμίνης, 0,05 gr ριβοφλαβίνης, 0,05 gr νικοτινικού οξέος, 0,05 gr DL-παντοθενικού ασβεστίου, 0,1 gr υδροχλωρικής πυριδοξίνης, 0,02 gr βιοτίνης, 0,02 gr φολικού οξέος, 0,05 gr p-αμινοβενζοϊκού οξέος, 0,005 gr κυανοκοβαλαμίνης, σε 1 L απιονισμένου νερού.

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 3.6, παρουσιάζονται τα συστατικά του διαλύματος σεληνίου-βουλφραμίου. Για την παρασκευή του διαλύματος σεληνίου-βουλφραμίου, 0,4 gr NaOH, 0,006 gr Na₂SeO₃ * 5H₂O και 0,008 gr Na₂WO₄ * 2H₂O διαλύθηκαν σε 1 L απιονισμένου νερού.

Πίνακας 3 6 Διάλυμα σεληνίου-βουλφραμίου (Widdel F., 1988 όπως αναφέρεται στο Αντωνίου, 2010)

Συστατικά	Ποσότητα
Απιονισμένο νερό (mL)	1000
NaOH (mg)	4000
Na ₂ SeO ₃ * 5H ₂ O (mg)	6
Na ₂ WO ₄ * 2H ₂ O (mg)	8

Ολοκληρώνοντας με τα διαλύματα θρεπτικών μέσων, το διάλυμα τροφοδοσίας εκχυλίσματος μαγιάς, παρασκευάστηκε με την προσθήκη 10 gr εκχυλίσματος ζύμης σε 100 mL απιονισμένου νερού.

3.1.3.2 Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου

Το διάλυμα τροφοδοσίας εξασθενούς χρωμίου παρασκευάστηκε διαλύοντας διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇), έτσι ώστε το τελικό διάλυμα να έχει συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 mg/L. Το διάλυμα εξασθενούς χρωμίου φυλασσόταν και αυτό στο ψυγείο, στους 4 °C.

3.1.3.3 Διάλυμα θειικού νατρίου-Na₂SO₄

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στη μία μητρική καλλιέργεια επικρατούσαν πλήρως αναερόβιες συνθήκες, ενώ στη δεύτερη υπήρχε παρουσία θειικών ιόντων. Η συγκέντρωση των θειικών στη μητρική καλλιέργεια πραγματοποιούνταν με προσθήκη πυκνού διαλύματος θειικών ιόντων με συγκέντρωση 40 gr/L διαλύματος. Η παρασκευή του πυκνού διαλύματος θειικών ιόντων πραγματοποιούνταν με τη διάλυση 59,1464 gr Na₂SO₄ σε 1L απιονισμένου νερού.

3.1.4 Υλικά γεώτρησης

Για την ανάπτυξη των μητρικών καλλιεργειών, και κατεπέκταση για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μικρόκοσμων, χρησιμοποιήθηκε εδαφικό υλικό και νερό από γεώτρηση βάθους 31,3-33 μέτρων.

3.1.4.1 Προετοιμασία εδαφικού υλικού

Το εδαφικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, αποτελεί προϊόν προγενέστερης έρευνας που διεξήχθη στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας και είχε συλλεχθεί το 2018. Πριν από τη χρήση, το εδαφικό υλικό ξηράνθηκε φυσικά και στη συνέχεια ομογενοποιήθηκε, καθώς, με τη βοήθεια σφυριού, θρυμματίστηκαν τα αδρομερή συσσωματώματά του. Στη συνέχεια το εδαφικό υλικό υπέστη διαχωρισμό των κόκκων και τα χαλίκια με κοκκομετρικό μέγεθος μεγαλύτερο των 2 mm απομακρύνθηκαν. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες του εδαφικού υλικού παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7, που ακολουθεί.

Πίνακας 3 7 Ιδιότητες εδαφικού υλικού γεώτρησης

Γεωχημικές ιδιότητες		Συστατικά και ιχνοστοιχεία	
<i>Γεωλογική δομή</i>		<i>Βασικά συστατικά (%)</i>	
Άμμος (%)	58,8	CaO	30,03
Ψύς (%)	15,5	MgO	9,50
Αργίλος (%)	25,8	Na ₂ O	0,64
		Al ₂ O ₃	1,20
<i>Πυκνότητα σωματιδίων ρ_p, (g/cm³)</i>	2,55	Fe ₂ O ₃	5,08
		MnO	0,13
<i>Ειδική επιφάνεια (m²/g)</i>	42,08	SiO ₂	19,04
<i>Διαπερατότητα (cm/s)</i>	1,84×10 ⁻⁴	<i>Ιχνοστοιχεία (mg/kg)</i>	
		As	<20
pH	8,31	Ba	45
ORP (mV)	214,7	Co	118
NP (gCaCO₃/kg)	583,4	Cd	3,1
NP (mol CaCO₃/kg)	5,83	Cr	2195

Γεωχημικές ιδιότητες		Συστατικά και ιχνοστοιχεία	
Ολικός C (%)	7,02	Cu	21,1
Οργανικός C (%)	0,16	Hg	2.5
X		Ni	1082
		Pb	<9
		<i>Είδη Cr (mg/kg)</i>	
		Ολικό Cr	2195
		Cr(VI)	<0,3

3.1.4.2 Προετοιμασία νερού

Το νερό της γεώτρησης πριν χρησιμοποιηθεί διηθήθηκε πρώτα με τη χρήση μεμβρανών (τύπου ΜΕ 25/21 ST 0.45mm). Τα χαρακτηριστικά του νερού της γεώτρησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8, που ακολουθεί.

Πίνακας 3 8 Χαρακτηριστικά νερού γεώτρησης

Παράμετρος	Τιμή
Ενεργός οξύτητα-pH	7.98
Δυναμικό οξειδοαναγωγής-ORP (mV)	76.5
Αγωγιμότητα-EC (μS/cm)	1865
NO ₃ -N (mg/L)	11.2
NO ₂ -N (mg/L)	0.136
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	51
Cl ⁻ (mg/L)	342
Cr ⁺⁶ (mg/L)	<0,025
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο-CODt	<15
Ca (mg/L)	68

Mg (mg/L)	155
K (mg/L)	1.4
Σκληρότητα (mgCaCO ₃ /L)	805.5
Αλκαλικότητα (mgCaCO ₃ /L)	382

3.1.5 Πειραματικό πρωτόκολλο μικρόκοσμων

Τα πειράματα μικρόκοσμων πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινους αντιδραστήρες τύπου serum, όγκου 160 mL. Κάθε φιάλη μικρόκοσμου περιείχε 20 gr ξηρού εδάφους και 80 mL διαλύματος. Τόσο το έδαφος, όσο και το διάλυμα, προέρχονταν από τις μητρικές καλλιέργειες που είχαν ήδη αναπτυχθεί. Οι φιάλες σφραγίστηκαν με τη χρήση teflon πωμάτων βουτυλίου και αλουμινένια σφραγίσματα, προκειμένου να εξασφαλιστούν αεροστεγείς συνθήκες και κατεπέκταση αν επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Ενώ, το σύνολο των πειραμάτων, διενεργήθηκε σε συνθήκες ασυνεχούς τροφοδοσίας, σε συνθήκες σκότους και σταθερής θερμοκρασίας 24±2 °C.

Στα πειράματα μικρόκοσμων που πραγματοποιήθηκαν, σκοπός ήταν να προσδιοριστεί ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Η πρώτη βασική διαφοροποίηση, ως προς τις συνθήκες που αναπτύχθηκαν τα πειράματα των μικρόκοσμων, ήταν ο αποδέκτης ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα, ο πρώτος τύπος πειραμάτων ήταν κάτω από πλήρως αναερόβιες συνθήκες, ενώ στον δεύτερο τύπο πειραμάτων υπήρχε ως αποδέκτης ηλεκτρονίων τα θειικά ιόντα. Ταυτόχρονα, με τις δύο αυτές διαφοροποιήσεις των μικρόκοσμων, εξετάστηκαν πέντε διαφορετικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης. Ο πρώτος μηχανισμός απομάκρυνσης, ήταν η προσρόφηση του χρωμίου στο εδαφικό υλικό που εμπειριάζαν οι μικρόκοσμοι. Ο δεύτερος μηχανισμός απομάκρυνσης που μελετήθηκε ήταν αναγωγή του χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, μέσω της βιοτικής δράσης των μικροβιοκοινοτήτων που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες. Όσον αφορά τον τρίτο μηχανισμό απομάκρυνση, ήταν η χημική αναγωγή του χρωμίου, με προσθήκη θειούχου ή θειικού σιδήρου. Επίσης, μελετήθηκε η ενισχυμένη (enhanced) βιοτική δράση, με την προσθήκη οργανικού φορτίου, ως δότη ηλεκτρονίων, για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Για την επίτευξη της ενισχυμένης βιοτικής δράσης προστέθηκαν στους μικρόκοσμους μελάσα ή γαλακτωματοποιημένο φυτικό έλαιο (Emulsified Vegetable Oil - EVO). Τέλος, μελετήθηκε ο συνδυασμός της ενισχυμένης βιοτικής δράσης με την προσθήκη χημικού αναγωγικού μέσου, με θειούχου ή θειικού σιδήρου και μελάσα ή EVO.

Αναλυτικότερα, συστάθηκαν δέκα συστήματα ασυνεχούς τροφοδοσίας. Στο πρώτο σύστημα ασυνεχούς τροφοδοσίας (Πείραμα 1), προκειμένου να μελετηθεί αποκλειστικά η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στο εδαφικό υλικό, οι μικρόκοσμοι αποστειρώθηκαν στους 121 °C για 20 min, από μία φορά για δύο συνεχόμενες ημέρες, με χρήση του αυτόκαυστου Vario 3028 (DIXONS). Το σύστημα αυτό, ασυνεχούς τροφοδοσίας, πραγματοποιήθηκε ως σύστημα αναφοράς. Έτσι, στα υπόλοιπα συστήματα ήταν εφικτό να υπολογιστούν οι καθαροί ρυθμοί απομάκρυνσης των διαφόρων τρόπων αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Το δεύτερο σύστημα ασυνεχούς τροφοδοσίας (Πείραμα 2), αποτέλεσε, επίσης, σύστημα αναφοράς, καθώς υπολογίζοντας τον ρυθμό αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από την μικροβιοκοινότητα που είχε ήδη αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, ήταν εφικτό, στη συνέχεια, να υπολογιστούν οι καθαροί ρυθμοί απομάκρυνσης της ενισχυμένης βιοτικής δράσης. Στα δύο επόμενα συστήματα, Πείραμα 3 και Πείραμα 4, διερευνήθηκε η χημική αναγωγή του εξασθενούς

χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, στο Πείραμα 3, ως χημικό αναγωγικό μέσο, διερευνήθηκε ο θειούχος σίδηρος (FeS). Ενώ στο Πείραμα 4, διερευνήθηκε ο θειικός σίδηρος (FeSO₄). Όπως στο Πείραμα 1, έτσι και στα Πειράματα 3 και 4, οι μικρόκοσμοι αποστειρώθηκαν, προκειμένου να θανατωθούν οι μικροβιοκοινότητες και να μην επιτελεστεί βιολογική αναγωγή του χρωμίου. Το πέμπτο σύστημα ασυνεχούς τροφοδοσίας (Πείραμα 5), αποτέλεσε το ένα από τα δύο συστήματα όπου διερευνήθηκε η ενισχυμένη βιοτική δράση. Στο σύστημα αυτό πραγματοποιήθηκε η εφάπαξ προσθήκη μελάσας, στην αρχή του πειράματος. Στο δεύτερο σύστημα όπου διερευνήθηκε η ενισχυμένη βιοτική δράση, Πείραμα 6, είχε προστεθεί στην αρχή EVO. Τα τέσσερα τελευταία συστήματα, Πειράματα 7, 8, 9 και 10, στήθηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό του ρυθμού αναγωγής του συνδυασμού της ενισχυμένης βιοτικής δράσης και της χημικής αναγωγής. Έτσι, το Πείραμα 7 εμπεριείχε θειούχο σίδηρο και μελάσα, το Πείραμα 8 εμπεριείχε θειικό σίδηρο και μελάσα, το Πείραμα 9 εμπεριείχε θειούχο σίδηρο και EVO και το Πείραμα 10 εμπεριείχε θειικό σίδηρο και EVO.

Να σημειωθεί, πως τόσο στους μικρόκοσμους αναερόβιων συνθηκών, όσο και στους μικρόκοσμους με την παρουσία θεικών ιόντων, τα δέκα επιμέρους συστήματα ασυνεχούς τροφοδοσίας πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Η μόνη διαφορά μεταξύ των αναερόβιων και αυτών με την παρουσία θεικών ιόντων, ήταν πως στα δεύτερα διοχετεύονταν, επιπλέον, διάλυμα θειικού νατρίου, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση εντός των φιαλών να ανέρχεται στα 100 mg SO₄²⁻/L. Το πρωτόκολλο παρασκευής του διαλύματος θειικού νατρίου περιγράφεται αναλυτικά στην υποενότητα 3.1.6.4.

Στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζονται συνοπτικώς οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα μικρόκοσμων. Πιο συγκεκριμένα, στις πρώτες δύο στήλες του Πίνακα 3.8 αναγράφονται οι διεργασίες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, όπως αυτές επιτεύχθηκαν και αντιστοιχούν σε κάθε ένα από τα διαφορετικά συστήματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (Πειράματα 1 έως και 10). Στις επόμενες πέντε στήλες παρουσιάζονται, με τη σειρά, οι ειδικές συνθήκες ανά μηχανισμό απομάκρυνσης, καθώς και οι επαναλήψεις των φιαλών του εκάστοτε πειράματος.

Πίνακας 3 9 Συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων μικρόκοσμων πλήρως αναερόβιων συνθηκών

Διεργασία απομάκρυνσης Cr	Πείραμα	Ειδικά χαρακτηριστικά					
		Μελάσα σε όρους COD	EVO σε όρους COD	FeS	FeSO ₄	Αποστείρωση	Επαναλήψεις
Προσρόφηση	1	-	-	-	-	✓	2
Βιοτική δράση	2	-	-	-	-	-	2
Χημική αναγωγική δράση	3	-	-	8 mg Fe ²⁺ /L	-	✓	2
	4	-	-	-	8 mg Fe ²⁺ /L	✓	2
Ενισχυμένη Βιοτική δράση	5	100 mg/L	-	-	-	-	2

	6	-	100 mg/L	-	-	-	2
Ενισχυμένη βιοτική δράση με προσθήκη χημικού αναγωγικού μέσου	7	100 mg/L	-	8 mg Fe ²⁺ /L	-	-	2
	8	100 mg/L	-	-	8 mg Fe ²⁺ /L	-	2
	9	-	100 mg/L	8 mg Fe ²⁺ /L	-	-	2
	10	-	100 mg/L	-	8 mg Fe ²⁺ /L	-	2

Μετά το στήσιμο των πειραμάτων, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.7, πραγματοποιήθηκε η εκκίνηση των πειραματικών κύκλων. Στον πρώτο πειραματικό κύκλο έγινε προσθήκη 1 mg Cr⁶⁺/L. Σε όλους τους επόμενους πειραματικούς κύκλους, η συγκέντρωση του χρωμίου κατά την έναρξή τους ήταν 2 mg/L στους αναερόβιους μικρόκοσμους και 3 mg/L σε αυτούς με την παρουσία θεικών ιόντων. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν 49 και 35 πειραματικοί κύκλοι, για τους αναερόβιους μικρόκοσμους και για τους μικρόκοσμους παρουσία θεικών ιόντων, αντίστοιχα. Ενώ, το συνολικό χρονικό διάστημα όπου μελετήθηκαν οι μικρόκοσμοι ήταν 153 ημέρες για τους αναερόβιους και 127 ημέρες για αυτούς με την παρουσία θεικών.

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων λαμβανόταν δείγμα από το υπερκείμενο υγρό από το οποίο προσδιοριζόταν η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Παράλληλα, ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβανόταν δείγμα με σκοπό τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), των νιτρικών (NO₃⁻) και των νιτρικών (NO₂⁻), των θεικών (SO₄²⁻) και των θειούχων (S⁻), του δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺), της ενεργούς οξύτητας (pH) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC). Το σύνολο των μεθόδων ανάλυσης περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.3.

Τέλος, να σημειωθεί, πως μετά από κάθε δειγματοληψία, ο αντίστοιχος όγκος συμπληρωνόταν με RAMM και πραγματοποιούταν διοχέτευση αερίου αζώτου (N₂), για την απομάκρυνση του διαλυμένου οξυγόνου, που ενδεχομένως είχε εισέλθει.

3.1.6 Πρωτόκολλο παρασκευής διαλυμάτων τροφοδοσίας μικρόκοσμων

3.1.6.1 Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου

Το διάλυμα εξασθενούς χρωμίου είναι το ίδιο που χρησιμοποιήθηκε κατά την ανάπτυξη των μικροβιοκοινοτήτων των μητρικών καλλιιεργειών. Όπως ακριβώς περιγράφεται στην υποενότητα 2.7.3.2, το διάλυμα παρασκευάστηκε έτσι ώστε να έχει συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 mg/L.

3.1.6.2 Διάλυμα θεικού σιδήρου-Faso₄

Το πυκνό διάλυμα δισθενούς σιδήρου παρασκευάστηκε διαλύοντας 80 mg άλατος επταένδρου θεικού σιδήρου (FeSO₄*7H₂O) σε 100mL 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.

3.1.6.3 Διαλύματα οργανικού φορτίου

Και στο διάλυμα μελάσας και στο διάλυμα EVO, παρασκευάστηκαν πυκνά διαλύματα, ενώ όπως έχει αναφερθεί η συγκέντρωση σε κάθε σύστημα ανερχόταν στα 100 mg/L.

3.1.6.4 Διάλυμα θειικού νατρίου- Na_2SO_4

Στους μικρόκοσμους όπου υπήρχε παρουσία θεικών, η επιθυμητή συγκέντρωση των 100 mg SO_4^{2-} /L. Το διάλυμα θειικού νατρίου είναι το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιούταν στις μητρικές καλλιέργειες και παρασκευάστηκε όπως περιγράφεται στην υποενότητα 2.7.3.3.

3.2 Πειράματα στηλών

3.2.1 Εισαγωγή

Παράλληλα με τα πειράματα μικρόκοσμων που αναπτύχθηκαν, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα εδαφικών στηλών. Σκοπός των πειραμάτων εδαφικών στηλών ήταν η προσομοίωση των συνθηκών ροής σε έναν υπόγειο υδροφορέα, έτσι ώστε να διερευνηθεί επί τόπου φυσικοχημική και βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, σε εργαστηριακή κλίμακα.

Έτσι, συστάθηκαν δύο συστήματα εδαφικών στηλών συνεχούς τροφοδοσίας, τα οποία πληρώθηκαν με εδαφικό υλικό και νερό, και τα δύο προερχόμενα από γεώτρηση της περιοχής των Οινοφύτων. Στα δύο συστήματα εδαφικών στηλών επικρατούσαν οι ίδιες συνθήκες. Στην προσπάθεια προσομοίωσης ενός φυσικού υπόγειου υδροφορέα, οι στήλες βρισκόντουσαν κάτω από αναερόβιες συνθήκες και τροφοδοτούνταν με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου. Επιπλέον, στις στήλες πραγματοποιήθηκε εφάπαξ προσθήκη διαλύματος οργανικού φορτίου και διαλύματος θειικού σιδήρου. Η προσθήκη της οργανικής τροφής στόχευε στην ενίσχυση της βιοτικής δράσης, και κατεπέκταση της ενίσχυσης της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Ενισχυτικό σκοπό της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου είχε και η προσθήκη του θειικού σιδήρου, ο οποίος και λειτουργεί ως χημικό αναγωγικό μέσο.

Οι εργαστηριακές διατάξεις των στηλών, καθώς και το πρωτόκολλο παρασκευής των διαλυμάτων τροφοδοσίας τους παρουσιάζονται στις ενότητες 3.2.3 και 3.2.4, αντίστοιχα. Ενώ τα υλικά της γεώτρησης που χρησιμοποιήθηκαν για το στήσιμο των συστημάτων των στηλών περιγράφονται στην ενότητα 3.2.2.

3.2.2 Υλικά γεώτρησης

Όπως στα πειράματα μικρόκοσμων, έτσι και στα πειράματα εδαφικών στηλών χρησιμοποιήθηκε εδαφικό υλικό και νερό από γεώτρηση βάθους 31,3-33 μέτρων. Η προετοιμασία των υλικών της γεώτρησης που ακολουθήθηκε, καθώς και τα χαρακτηριστικά των υλικών, είναι ακριβώς τα ίδια με αυτά των πειραμάτων των μικρόκοσμων και έχουν ήδη παρουσιαστεί στις υποενότητες 3.1.4.1, 3.1.4.2 και στους Πίνακες 3.7, 3.8, αντίστοιχα.

3.2.3 Πρωτόκολλο παρασκευής διαλυμάτων τροφοδοσίας εδαφικών στηλών

3.2.3.1 Διάλυμα τροφοδοσίας εξασθενούς χρωμίου

Το διάλυμα εξασθενούς χρωμίου με το οποίο τροφοδοτούνταν οι στήλες, ήταν το ίδιο με αυτό τροφοδότησης, τόσο των μητρικών καλλιεργειών, όσο και των μικρόκοσμων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στις υποενότητες 3.1.3.2 και 3.1.6.1, ποσότητα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό, έτσι ώστε το τελικό διάλυμα να έχει συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 mg/L.

3.2.3.2 Διάλυμα τροφοδοσίας οργανικού φορτίου

Το διάλυμα τροφοδότησης οργανικού φορτίου των συστημάτων των στηλών αποτελούνταν από μελάσα και γαλακτοποιημένο φυτικό έλαιο (EVO). Για την παρασκευή του διαλύματος οργανικού φορτίου 200 mg συμπυκνωμένης μελάσας και 800 mg EVO διαλύθηκαν σε 1L διηθημένου νερού γεώτρησης.

3.2.3.3 Διάλυμα θειικού σιδήρου- $FeSO_4$

Το διάλυμα δισθενούς σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε στις στήλες ήταν το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε και στους μικρόκοσμους. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην υποενότητα 3.1.6.2, η παρασκευή του διαλύματος θειικού σιδήρου πραγματοποιήθηκε διαλύοντας 312 mg άλατος επταένδρου θειικού σιδήρου ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) σε 1L απιονισμένο νερό.

3.2.4 Πειραματικό πρωτόκολλο εδαφικών στηλών

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων στηλών χρησιμοποιήθηκαν στήλες κατασκευασμένες από plexiglass. Σκοπός των πειραμάτων των στηλών ήταν η προσομοίωση της ροής στον υπόγειο υδροφορέα. Έτσι, τα συστήματα εδαφικών στηλών ήταν συνεχούς τροφοδοσίας. Πιο συγκεκριμένα, οι στήλες τροφοδοτούνταν με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου, το οποίο διατηρούνταν σε δοχεία, όγκου 5L. Ταυτόχρονα, η αντίστοιχη εκροή της κάθε στήλης ήταν συνδεδεμένη με τα δοχεία φύλαξης του εξασθενούς χρωμίου. Η επίτευξη της επανακυκλοφορίας αυτής πραγματοποιούνταν μέσω περισταλτικής αντλίας, τύπου ShenchenLabM6. Επιπλέον, με τη βοήθεια της αντλίας επιτυγχάνονταν ανοδική ροή στα συστήματα συνεχούς τροφοδοσίας των εδαφικών στηλών. Έτσι, σε κάθε σύστημα συνεχούς τροφοδοσίας, υπήρχαν δύο σημεία δειγματοληψίας για τον έλεγχο των συνθηκών που επικρατούσαν. Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας βρισκόταν στην είσοδο της στήλης, ενώ δεύτερο στην έξοδό της. Τέλος, με σκοπό την ολοκληρωμένη προσομοίωση των συνθηκών ενός φυσικού υπόγειου υδροφορέα, τα πειράματα στηλών πραγματοποιήθηκαν απουσία φωτός και κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Οι αναερόβιες συνθήκες επιτυγχάνονταν με τη διοχέτευση αέριου βιομηχανικού αζώτου.

Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά των στηλών, κάθε μία στήλη, I και II, πληρώθηκε με 649 g και 670 g εδαφικού υλικού, αντίστοιχα. Η εσωτερική διάμετρος και στις δύο στήλες ήταν ίση με 5 cm, ενώ το ύψος τους ήταν ίσο με 30 cm. Η παροχή τροφοδοσίας των στηλών ορίστηκε στα 0,7 mL/min. Επομένως,

η παροχή ανά ημέρα στις στήλες ήταν 1 L. Αυτό συνεπάγεται πως η μέση ταχύτητα ροής να προκύπτει περίπου 0,85 m/d. Επιπλέον, η στήλη ήταν κορεσμένη με νερό καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων, με αποτέλεσμα να μην παρεμβάλλεται αέρας μεταξύ των πόρων του εδάφους. Αναλυτικά τα χαρακτηριστικά κάθε μίας στήλης φαίνονται παρακάτω, στον Πίνακα 3.10.

Πίνακας 3 10 Χαρακτηριστικά πειραματικών εδαφικών στηλών

Χαρακτηριστικά	Στήλη	
	I	II
Βάρος εδάφους, M (g)	649	670
Εσωτερική διάμετρος στήλης, d (cm)	5	5
Ύψος στήλης, L (cm)	30	30
Bed Volume, BV (cm ³)	589.05	589.05
Πυκνότητα σωματιδίων, ρ _p (g/cm ³)	2.55	2.55
Φαινόμενη ξηρή πυκνότητα, ρ _b ⁽¹⁾ (g/cm ³)	1.102	1.137
Πορώδες, θ ⁽²⁾	0.568	0.554
Όγκος πόρων, V _{pv} (cm ³)	334.54	326.30
Παροχή, Q (mL/min)	0.7	0.7
Φίλτρο	υαλοβάμβακας	υαλοβάμβακας

⁽¹⁾ Η φαινόμενη ξηρή πυκνότητα υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση $\rho_b = M/BV$

⁽²⁾ Το πορώδες υπολογίστηκε από την εξίσωση $\theta = 1 - \rho_b/\rho_p$

Μετά το στήσιμο των συστημάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας, πραγματοποιήθηκε η εκκίνηση των πειραματικών κύκλων. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν 20 και 16 πειραματικοί κύκλοι, για τη στήλη I και τη στήλη II, αντίστοιχα. Ενώ, το συνολικό χρονικό διάστημα διήρκεσαν τα πειράματα ήταν 189 ημέρες και στις δύο στήλες. Στους πειραματικούς κύκλους, εξετάστηκαν ως αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς τα 1 και 2 mg/L.

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων των στηλών, λαμβανόταν δείγμα τόσο από την είσοδο όσο και από την έξοδο των στηλών, με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Παράλληλα, όπως και στα πειράματα των μικρόκοσμων, ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβανόταν δείγμα με σκοπό τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), των νιτρικών (NO₃⁻) και των νιτρικών (NO₂⁻), των θεικών (SO₄²⁻) και των θειούχων (S⁻), του δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺), της ενεργούς οξύτητας (pH), του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP), του διαλυμένου οξυγόνου (DO) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC).

3.3 Μέθοδοι ανάλυσης

3.3.1 Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου-Cr⁶⁺

Το εξασθενές χρώμιο μετρήθηκε, με βάση τη μέθοδο της USEPA 7196a στο φασματοφωτόμετρο HACHDR2800. 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 θεικού οξέος (H₂SO₄) 1M και η θολότητα του δείγματος απομακρύνεται μέσω της προσθήκης δισ-όξινου-φωσφορικού νατρίου (NaH₂PO₄) 4M. Για τη μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου επιλέγεται μήκος κύματος στο φασματοφωτόμετρο ίσο με $\lambda=543$ 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 ppbCr(VI).

3.3.2 Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου-NO₃-N

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 θεικό 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 NO₃-N.

3.3.3 Προσδιορισμός νιτρώδους αζώτου-NO₂-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 NO₂-N.

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

3.3.4 Προσδιορισμός θειούχων S²⁻

Οι θειούχες ενώσεις προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Methylene Blue (HACH method 8131) (εγκεκριμένη μέθοδος 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 $\mu\text{g/L S}^{2-}$.

3.3.5 Προσδιορισμός θειικών ιόντων- SO_4^{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 665 nm και εμφανίζεται γραμμικότητα για εύρος συγκεντρώσεων 2-70 mg/L SO_4^{2-} .

3.3.6 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) .

3.3.7 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.

3.3.8 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 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 mL στο όργανο, μέσω ενός αυτοματοποιημένου συστήματος δειγματοληψίας (Autosampler XL PerkinElmer). Η θερμοκρασία του εισαγωγέα και του ανιχνευτή ήταν $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ η στήλη (Nukol- 15 m, 0,53 mm- της εταιρείας Supelco) ρυθμιζόταν στους $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι χρόνοι έκλουσης για το οξικό και το προπιονικό οξύ είναι 2,2 και 3,4 min αντίστοιχα.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Αποτελέσματα πειραμάτων μικρόκοσμων

Σκοπός των πειραμάτων των μικρόκοσμων ήταν ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, κάτω από διαφορετικές συνθήκες ως προς τον δότη ηλεκτρονίων. Οι διάφοροι δότες ηλεκτρονίων εφαρμόστηκαν σε διαφορετικούς τύπους μικρόκοσμων, με διαφοροποίηση ως προς τον αποδέκτη ηλεκτρονίων. Η πρώτη ομάδα μικρόκοσμων αναπτύχθηκε σε πλήρως αναερόβιες συνθήκες, ενώ η δεύτερη παρουσία θεικών ιόντων, συγκέντρωσης 100 mg SO₄²⁻/L.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μικρόκοσμων ήταν απαραίτητη η ανάπτυξη μικροβιακών κοινοτήτων, στις οποίες θα είχαν αναπτυχθεί αναερόβια η θειοαναγωγικά βακτήρια, ενώ ταυτόχρονα θα είχαν την ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Έτσι, παρασκευάστηκαν μητρικές καλλιέργειες που τροφοδοτούνταν με εξασθενές χρώμιο, δότη ηλεκτρονίων, θρεπτικών ουσιών και στην περίπτωση των θειοαναγωγικών και θειικά ιόντα.

Το σύνολο των μικρόκοσμων πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινους αντιδραστήρες τύπου serum, όγκου 160 mL, ενώ κάθε φιάλη εμπεριείχε 20 gr ξηρού εδάφους και 80 mL διαλύματος. Τόσο το έδαφος όσο και το διάλυμα προερχόταν από τις μητρικές καλλιέργειες. Κάθε μηχανισμός εξετάστηκε εις διπλούν, δηλαδή σε ζεύγος φιαλών. Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε ζεύγος επανάληψης επικρατούσαν ακριβώς οι ίδιες συνθήκες. Τέλος, οι διαφορετικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου που εξετάστηκαν ήταν δέκα, επομένως χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 40 φιάλες.

Αναλυτικότερα, οι δέκα μηχανισμοί που εξετάστηκαν, είτε κάτω από πλήρως αναερόβιες συνθήκες είτε παρουσία θεικών, περιγράφονται παρακάτω, στα Πειράματα 1-10.

Πείραμα 1

Προσρόφηση του εδάφους: μελετήθηκε η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στο εδαφικό υλικό, που εμπεριείχαν οι μικρόκοσμοι.

Πείραμα 2

Βιοτική δράση: εξετάστηκε η αναγωγή του χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, μέσω της βιοτικής δράσης των μικροβιοκοινοτήτων που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες.

Πείραμα 3

Χημική αναγωγή: εξετάστηκε η χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με προσθήκη θειούχου σιδήρου, FeS.

Πείραμα 4

Χημική αναγωγή: διερευνήθηκε η χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, με προσθήκη θειικού σιδήρου, FeSO₄.

Πείραμα 5

Ενισχυμένη βιοτική δράση: μελετήθηκε η ενισχυμένη (enhanced) βιοτική δράση των μικροβιοκοινοτήτων, που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, με την προσθήκη μελάσας, ως δότη ηλεκτρονίων.

Πείραμα 6

Ενισχυμένη βιοτική δράση: μελετήθηκε η ενισχυμένη (enhanced) βιοτική δράση των μικροβιοκοινοτήτων, που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, με την προσθήκη γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου (Emulsified Vegetable Oil - EVO), ως δότη ηλεκτρονίων.

Πείραμα 7

Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης και χημικής αναγωγής: διερευνήθηκε η συζευγμένη βιοτική δράση των μικροβιοκοινοτήτων, που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, με την προσθήκη μελάσας, και της χημικής αναγωγής, με την προσθήκη θειούχου σιδήρου.

Πείραμα 8

Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης και χημικής αναγωγής: διερευνήθηκε η συζευγμένη βιοτική δράση των μικροβιοκοινοτήτων, που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, με την προσθήκη μελάσας, και της χημικής αναγωγής, με προσθήκη θειικού σιδήρου.

Πείραμα 9

Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης και χημικής αναγωγής: εξετάστηκε η συζευγμένη βιοτική δράση των μικροβιοκοινοτήτων, που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, με την προσθήκη EVO, και της χημικής αναγωγής, παρουσία θειούχου σιδήρου, ως χημικό αναγωγικό μέσο.

Πείραμα 10

Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης και χημικής αναγωγής: μελετήθηκε η συζευγμένη βιοτική δράση των μικροβιοκοινοτήτων, που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, με την προσθήκη EVO, ως οργανικό φορτίο, και θειικού σιδήρου.

Να σημειωθεί πως στο σύνολο των πειραμάτων, τόσο η οργανική τροφή όσο και τα χημικά αναγωγικά μέσα προστέθηκαν εφάπαξ στα συστήματα, κατά την έναρξη των πειραμάτων, ενώ η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιούνταν σε κάθε πειραματικό κύκλο.

Η έναρξη των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε μετά τον εγκλιματισμό των μικροβιοκοινοτήτων στις μητρικές καλλιέργειες. Στον πρώτο πειραματικό κύκλο έγινε προσθήκη 1 mg Cr⁶⁺/L. Σε όλους τους επόμενους πειραματικούς κύκλους, η συγκέντρωση του χρωμίου κατά την έναρξή τους ήταν 2 mg/L στους αναερόβιους μικρόκοσμους και 3 mg/L σε αυτούς με την παρουσία θειικών ιόντων. Κατά τη διάρκεια των επιμέρους πειραματικών κύκλων πραγματοποιούνταν ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στο σύνολο των φιαλών.

Με τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου εντός των συστημάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας των μικρόκοσμων επιβεβαιώθηκε η μείωσή της, σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Θεωρήθηκε, λοιπόν, πως η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, ως προς τη μεταβολή της με τον χρόνο, όπως διατυπώνεται στην εξίσωση 3.1, που ακολουθεί.

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (4.1)$$

Όπου:

t: η χρονική διάρκεια κάθε επιμέρους πειραματικού κύκλου (ημέρες)

C_t: η συγκέντρωση Cr⁶⁺ στο ανακυκλοφορούμενο διάλυμα σε χρόνο t

C₀: η αρχική συγκέντρωση Cr⁶⁺ στον εκάστοτε πειραματικό κύκλο

k₁: η σταθερά κινητικής 1ης τάξης (ώρες⁻¹)

Επιπλέον, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, εκτός από τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, λαμβανόταν δείγμα από το υπερκείμενο υγρό με σκοπό τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), των θεικών (SO₄²⁻) και των θειούχων (S⁻).

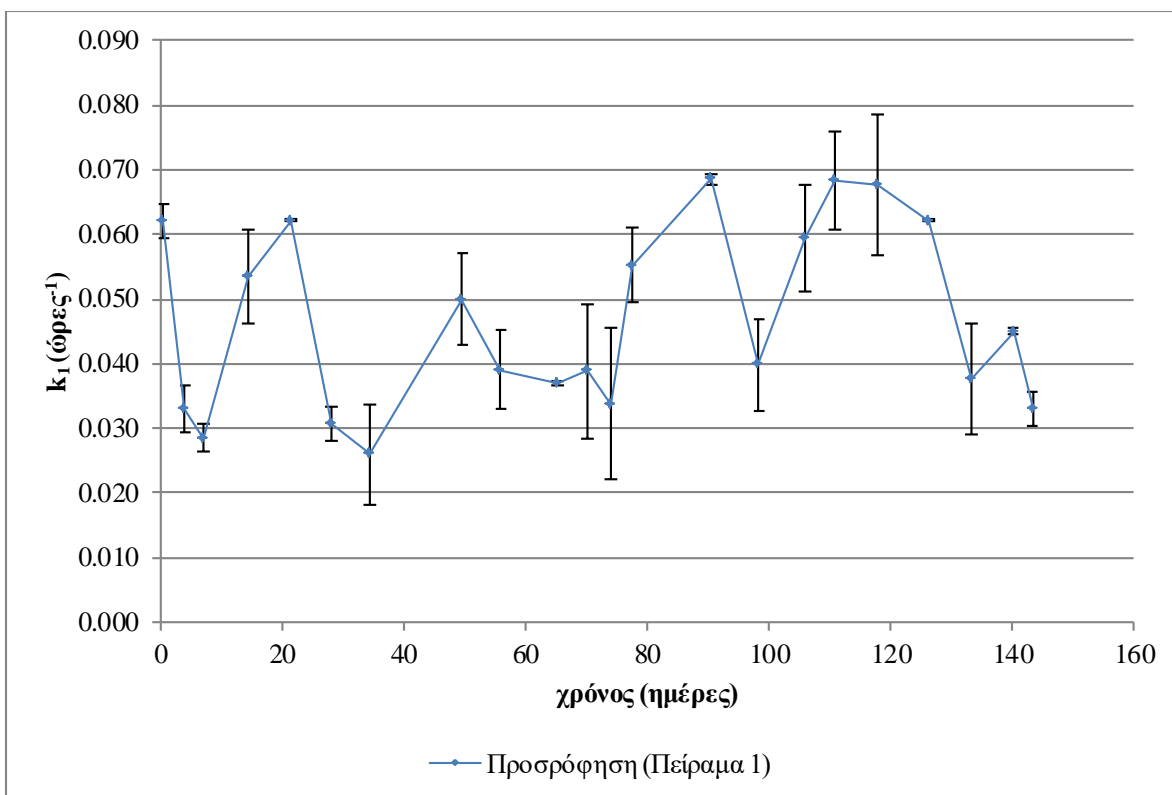
Τέλος, το συνολικό χρονικό διάστημα όπου μελετήθηκε το σύνολο των μικρόκοσμων ήταν μεγαλύτερο των 135 ημερών.

4.1.1 Πειράματα μικρόκοσμων κάτω από αναερόβιες συνθήκες

4.1.1.1 Πείραμα 1: Προσρόφηση του εδάφους

Σκοπός του πειράματος ήταν ο προσδιορισμός της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο εδαφικό υλικό των μικρόκοσμων. Για τον λόγο αυτό οι φιάλες αποστειρώθηκαν στους 121 °C για 20 min, από μία φορά για δύο συνεχόμενες ημέρες. Το σύστημα αυτό, ασυνεχούς τροφοδοσίας, πραγματοποιήθηκε ως σύστημα αναφοράς, έτσι ώστε στα υπόλοιπα συστήματα να είναι εφικτό να υπολογιστούν οι καθαροί ρυθμοί αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με διαφορετικούς τρόπους.

Η συνολική χρονική διάρκεια που μελετήθηκε το σύστημα του Πειράματος 1 ήταν 144 ημέρες. Στο χρονικό αυτό διάστημα πραγματοποιήθηκαν 31 επιμέρους πειραματικοί κύκλοι. Να σημειωθεί, πως δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στο σύνολο των κύκλων, αλλά στους 22 από τους 31. Στο Σχήμα 4.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κινητικές πρώτης τάξης απομάκρυνσης του χρωμίου.



Σχήμα 4 1 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων στο Πείραμα 1 της προσρόφησης

Αναλυτικά, στο Πείραμα 1, οι κινητικές απομάκρυνσης κυμάνθηκαν μεταξύ 0,026 και 0,069 ώρες⁻¹, ενώ οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των ζευγών επανάληψης ήταν πολύ μικρές, από 0,000 έως 0,012. Όπως φαίνεται στο γράφημα, δεν υπάρχει κάποια εμφανής τάση ως προς τη μεταβολή του ρυθμού προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος, με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, τελικά, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των κινητικών, όπως παρουσιάζεται παρακάτω, στον Πίνακα 4.1, προκειμένου να προσδιοριστούν στα ακόλουθα πειράματα οι καθαροί ρυθμοί αναγωγής του χρωμίου.

Πίνακας 4 1 Μέσος όρος κινητικών προσρόφησης Cr^{6+} στο Πείραμα 1

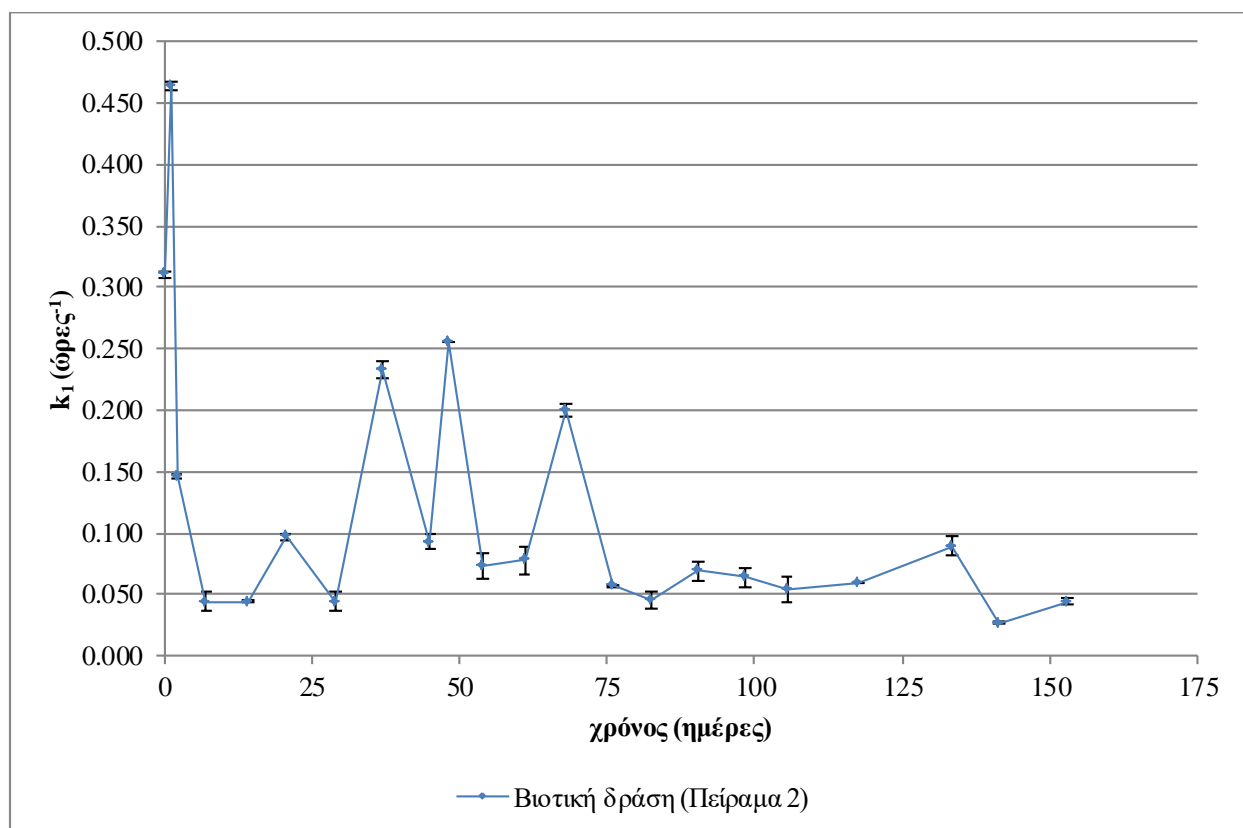
Πλήθος πειραματικών κύκλων	Ρυθμός απομάκρυνσης k_1 (ώρα ⁻¹)
22	0,047±0,015

4.1.1.2 Πείραμα 2: Βιοτική δράση

Στο δεύτερο σύστημα ασυνεχούς τροφοδοσίας σκοπός ήταν να προσδιοριστεί ο ρυθμός αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, από την μικροβιοκοινότητα που είχε ήδη αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες.

Για τον λόγο αυτό, τα 20 gr του εδαφικού υλικού και τα 80 mL του υπερκείμενου υγρού των μητρικών καλλιεργειών χρησιμοποιήθηκαν αυτούσια, χωρίς κάποια επιπλέον προσθήκη ή διαδικασία.

Η συνολική χρονική διάρκεια που μελετήθηκε το σύστημα του Πειράματος 2 ήταν 153 ημέρες. Στο χρονικό αυτό διάστημα πραγματοποιήθηκαν 46 επιμέρους πειραματικοί κύκλοι. Ωστόσο, να σημειωθεί πως η μέτρηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου προσδιορίστηκε στους 22 από τους 46 πειραματικούς κύκλους. Στο Σχήμα 4.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κινητικές πρώτης τάξης απομάκρυνσης του χρωμίου.



Σχήμα 4.2 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων στο Πείραμα 2 της βιοτικής δράσης

Αναλυτικά, στο Πείραμα 2, οι κινητικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκαν μεταξύ 0,027 και 0,464 ώρες⁻¹, ενώ οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των ζευγών επανάληψης ήταν πολύ μικρές, από 0,000 έως 0,088. Εξάιρεση αποτέλεσε η τυπική απόκλιση μεταξύ των ζευγών του 26ου πειραματικού κύκλου, ο οποίος πραγματοποιήθηκε την 68η ημέρα. Γενικότερα, κατά την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τη βιοτική δράση των μικροβιοκοινοτήτων παρατηρείται, πως με την πάροδο του χρόνου, μειώνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης. Η μείωση αυτή του ρυθμού απομάκρυνσης ήταν αναμενόμενη, καθώς κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δεν προστέθηκε στους μικρόκοσμους οργανική τροφή. Πιο συγκεκριμένα, ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης παρατηρήθηκε κατά τον δεύτερο πειραματικό κύκλο και ήταν ίσος με 0,464 ώρες⁻¹, ενώ ο μικρότερος ρυθμός απομάκρυνσης

πραγματοποιήθηκε κατά τον προτελευταίο κύκλο και ήταν ίσος με $0,027 \text{ ώρες}^{-1}$. Το γεγονός ότι ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης δεν παρατηρήθηκε κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, ενδέχεται να οφείλεται στον εγκλιματισμό των μικροβιοκοινοτήτων στις μητρικές καλλιέργειες, κατά τον οποίο η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ήταν $0,5 \text{ mg/L}$.

Στον Πίνακα 4.2 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης, όπως αυτές περιγράφηκαν παραπάνω, λόγω της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες.

Πίνακας 4.2 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr6+ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης-Πείραμα 2

Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρες ⁻¹)
0	1 ^{ος}	$0,311 \pm 0.030$
1	2 ^{ος}	$0,464 \pm 0.003$
2	3 ^{ος}	$0,146 \pm 0.048$
7	4 ^{ος}	$0,044 \pm 0.000$
14	6 ^{ος}	$0,044 \pm 0.000$
21	9 ^{ος}	$0,097 \pm 0.038$
29	12 ^{ος}	$0,044 \pm 0.039$
37	15 ^{ος}	$0,233 \pm 0.053$
45	18 ^{ος}	$0,093 \pm 0.059$
48	19 ^{ος}	$0,255 \pm 0.088$
54	21 ^{ος}	$0,073 \pm 0.057$
61	23 ^{ος}	$0,078 \pm 0.060$
68	26 ^{ος}	$0,200 \pm 0.146$
76	28 ^{ος}	$0,057 \pm 0.034$
83	30 ^{ος}	$0,046 \pm 0.025$
91	32 ^{ος}	$0,069 \pm 0.067$
99	33 ^{ος}	$0,064 \pm 0.066$

106	35 ^{ος}	0,054±0.033
118	39 ^{ος}	0,059±0.038
134	42 ^{ος}	0,089±0.045
142	44 ^{ος}	0,027±0.020
153	46 ^{ος}	0,044±0.000

4.1.1.3 Πείραμα 3: Χημική αναγωγή παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS)

Στο τρίτο σύστημα ασυνεχούς τροφοδοσίας σκοπός ήταν ο προσδιορισμός του ρυθμός της χημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, με τη χρήση του θειούχου σιδήρου, ως χημικό αναγωγικό μέσο. Προκειμένου να διερευνηθεί αποκλειστικά η χημική αναγωγή στο σύστημα, οι μικρόκοσμοι αποστειρώθηκαν, με σκοπό να θανατωθούν οι μικροβιοκοινότητες και να μην επιτελεστεί βιολογική αναγωγή του χρωμίου.

Η συνολική χρονική διάρκεια που μελετήθηκε το σύστημα του Πειράματος 3 ήταν 145 ημέρες. Στο χρονικό αυτό διάστημα πραγματοποιήθηκαν 31 επιμέρους πειραματικοί κύκλοι. Το πλήθος των πειραματικών κύκλων όπου προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 28. Στον Πίνακα 4.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο μέσος όρος των κινητικών πρώτης τάξης απομάκρυνσης του χρωμίου.

Πίνακας 4.3 Μέσος όρος κινητικών απομάκρυνσης Cr⁶⁺ παρουσία FeS στο Πείραμα 3

Πλήθος πειραματικών κύκλων	Ρυθμός απομάκρυνσης k ₁ (ώρες ⁻¹)
28	0,030±0,013

Στον Πίνακα 4.3 δεν παρουσιάζεται ο καθαρός ρυθμός χημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου λόγω του θειούχου σιδήρου, αλλά ο ρυθμός της συνολικής απομάκρυνσης κατά το Πείραμα 3, συμπεριλαμβανομένης και της προσρόφησης στο έδαφος. Ο λόγος που δε διατυπώνεται ο καθαρός ρυθμός αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από τον θειούχο σίδηρο, οφείλεται στο γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω απομάκρυνση του χρωμίου. Η αδυναμία χημικής αναγωγικής δράσης του θειούχου σιδήρου βασίζεται στη χημική δομή του. Ο θειούχος σίδηρος υπάρχει στη στερεή μορφή ενός μαύρου ιζήματος. Το ίζημα αυτό είναι δυσδιάλυτο στο νερό, επομένως δεν ήταν δυνατό στο χρονικό διάστημα μελέτης των συστημάτων, σε συνδυασμό με το βασικό pH, να απελευθερωθούν τα ιόντα δισθενούς σιδήρου, Fe (II), τα οποία και έχουν τη δυνατότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο, συγκριτικά με τον ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος, του Πίνακα 4.1,

ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου, κατά το Πείραμα 3, προέκυψε περίπου ίσος με αυτόν της προσρόφησης.

4.1.1.4 Πείραμα 4: Χημική αναγωγή παρουσία θειικού σιδήρου ($FeSO_4$)

Σκοπός στο τέταρτο σύστημα ασυνεχούς τροφοδοσίας ήταν ο προσδιορισμός του ρυθμού της χημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, με τη χρήση του θειικού σιδήρου, ως χημικό αναγωγικό μέσο. Όπως ακριβώς στο Πείραμα 1 και στο 3, προκειμένου να διερευνηθεί αποκλειστικά η χημική αναγωγή στο σύστημα, οι μικρόκοσμοι αποστειρώθηκαν, έτσι ώστε να θανατωθούν οι μικροβιοκοινότητες και να μην επιτελεστεί βιολογική αναγωγή του χρωμίου.

Η συνολική χρονική διάρκεια που μελετήθηκε το σύστημα του Πειράματος 4 ήταν 145 ημέρες. Στο χρονικό αυτό διάστημα πραγματοποιήθηκαν 32 επιμέρους πειραματικοί κύκλοι, από τους οποίους συνολικά σε 30 προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Στον Πίνακα 4.4 που ακολουθεί, παρουσιάζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, λόγω της χημικής αναγωγής του από τον θειικό σίδηρο, σε συνδυασμό με την προσρόφηση του στο έδαφος, για τους δύο πρώτους κύκλους ξεχωριστά, ενώ για τους υπόλοιπους κύκλους παρουσιάζεται ο μέσος όρος αυτών. Στον επόμενο πίνακα, 4.5, παρουσιάζεται ο καθαρός ρυθμός χημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου λόγω της προσθήκης θειικού σιδήρου, αλλά μόνο για τους δύο πρώτους πειραματικούς κύκλους.

Ο λόγος που στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται ο μέσος όρος του συνολικού ρυθμού απομάκρυνσης για τους κύκλους 3 έως 32, ενώ στον Πίνακα 4.5 δεν συμπεριλαμβάνεται ο καθαρός ρυθμός χημικής αναγωγής των κύκλων αυτών, βασίζεται στο γεγονός πως κατά τους κύκλους αυτούς παρατηρήθηκε απομάκρυνση του χρωμίου μόνο λόγω της προσρόφησης του στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα ιόντα δισθενούς σιδήρου στον θειικό σίδηρο, σε αντίθεση με αυτά του θειούχου, είναι άμεσα διαθέσιμα στο διάλυμα προς πραγματοποίηση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ $Fe(II)$ και $Cr(VI)$. Έτσι, κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο οξειδώνεται σχεδόν το σύνολο του δισθενούς σιδήρου για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, όπως παρουσιάζεται και σύμφωνα με τις τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης.

Πίνακας 4 4 Συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης Cr^{6+} παρουσία $FeSO_4$ στο Πείραμα 4

Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός απομάκρυνσης k_1 (ώρες ⁻¹)
1 ^{ος}	3,493±0,196
2 ^{ος}	0,088±0,002
3 ^{ος} - 32 ^{ος}	0,037±0,015

Αναλυτικότερα, στην πρώτη γραμμή του Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, λόγω της χημικής αναγωγής του από τον θειικό

σίδηρο, σε συνδυασμό με την προσρόφησή του στο έδαφος. Ο ρυθμός αυτός, προκύπτει ιδιαίτερα υψηλός και ίσος με 3,49 ώρες⁻¹. Αντίστοιχα, στη δεύτερη γραμμή του Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, ο οποίος μειώνεται αισθητά συγκριτικά με τον πρώτο κύκλο, και γίνεται ίσος με 0,088 ώρες⁻¹. Ωστόσο, κατά τον δεύτερο κύκλο ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι κοντά δύομισι φορές μεγαλύτερος από τον μέσο όρο των ρυθμών των πειραματικών κύκλων 3 έως 32, που ακολουθούν, και είναι ίσος με 0,037 ώρες⁻¹. Όπως αναλύθηκε παραπάνω, αυτό οφείλεται στο γεγονός πως κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο οξειδώνεται σχεδόν το σύνολο του διασθενούς σιδήρου για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Αξίζει να σημειωθεί πως από τον τρίτο κύκλο και μετά στο Πείραμα 4, συγκριτικά με τον ρυθμό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος, του Πίνακα 4.1, ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου προέκυψε περίπου ίσος με αυτόν της προσρόφησης.

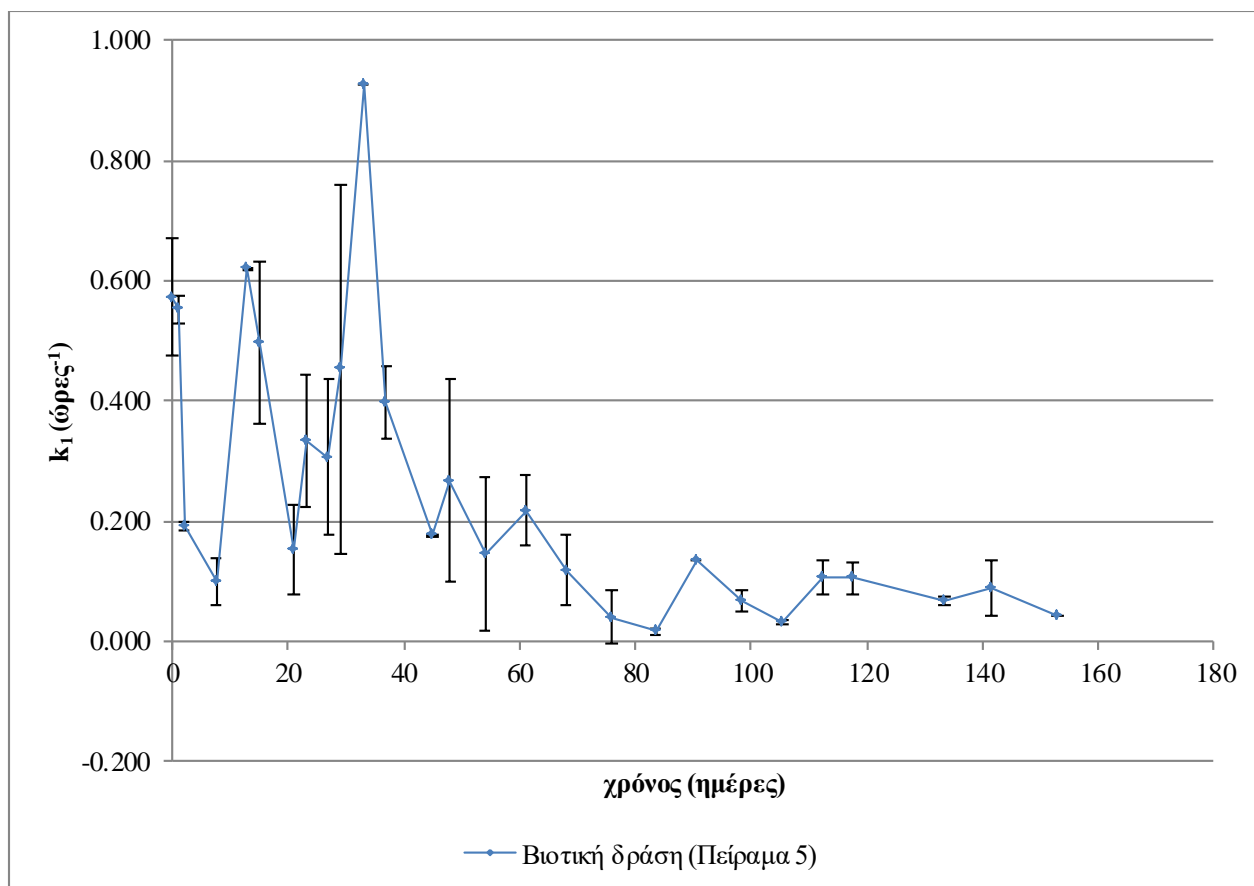
Πίνακας 4 5 Καθαρός ρυθμός χημικής αναγωγής Cr6+ παρουσία FeSO₄ στο Πείραμα 4

Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός απομάκρυνσης k ₁ (ώρες ⁻¹)
1 ^{ος}	3,446±0,196
2 ^{ος}	0,041±0,002
3 ^{ος} – 32 ^{ος}	-

4.1.1.5 Πείραμα 5: Βιοτική δράση με προσθήκη μελάσας

Κατά το πέμπτο πείραμα διερευνήθηκε ο ρυθμός αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, από την μικροβιοκοινότητα, που είχε αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, με την προσθήκη οργανικού φορτίου, ως δότη ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, το οργανικό φορτίο που χρησιμοποιήθηκε στο σύστημα αυτό, ήταν η μελάσα. Η προσθήκη της μελάσας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, πραγματοποιήθηκε εφάπαξ, κατά την έναρξη των πειραμάτων.

Τα συστήματα του Πειράματος 5, μελετήθηκαν για συνολικό χρονικό διάστημα ίσο με 153 ημέρες, ενώ οι πειραματικοί κύκλοι κατά τους οποίους προσδιοριζόταν η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 27 από τους 49. Ακολουθώντας, στο Σχήμα 4.3 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι κινητικές πρώτης τάξης απομάκρυνσης του χρωμίου για κάθε πειραματικό κύκλο, λόγω της βιοτικής δράσης.



Σχήμα 4.3 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 5

Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3, οι κινητικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκαν μεταξύ 0,017 και 0,927 ώρες⁻¹, ενώ οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των ζευγών επανάληψης ήταν μικρές, από 0,000 έως 0,307. Γενικότερα, κατά την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τη βιοτική δράση των μικροβιοκοινοτήτων με την προσθήκη μελάσας, ως δότη ηλεκτρονίων, παρατηρείται πως με την πάροδο του χρόνου, μειώνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης. Η μείωση αυτή του ρυθμού απομάκρυνσης, όπως ακριβώς και στο Πείραμα 2, ήταν αναμενόμενη, καθώς κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δεν προστέθηκε επιπλέον οργανική τροφή στους μικρόκοσμους. Επομένως, πραγματοποιήθηκε φθορά των μικροοργανισμών εντός του χρονικού διαστήματος διερεύνησης των συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης παρατηρήθηκε κατά 33η ημέρα και ήταν ίσος με 0,927 ώρες⁻¹, ενώ ο μικρότερος ρυθμός απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε κατά την 84η ημέρα και ήταν ίσος με 0,017 ώρες⁻¹. Το γεγονός ότι ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης παρατηρήθηκε 33 ημέρες μετά την έναρξη των πειραμάτων, θα μπορούσε να βασίζεται στο διάστημα προσαρμογής των μικροοργανισμών στο νέο σύστημα, καθώς κατά τις μητρικές καλλιέργειες ο δότης ηλεκτρονίου ήταν το βουτυρικό οξύ. Ταυτόχρονα, όσον αφορά τη μέγιστη τιμή ρυθμού απομάκρυνσης ενδεχομένως να συσχετίζεται άμεσα με τον μέγιστο ρυθμό σύνθεσης βιομάζας των μικροοργανισμών. Ωστόσο, να σημειωθεί, πως η εμφάνιση του υψηλότερου ρυθμού απομάκρυνσης κατά την 33η ημέρα, ενδέχεται να αποτελεί τυχαίο γεγονός.

Στον Πίνακα 4.6 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης, όπως αυτές περιγράφηκαν παραπάνω, λόγω της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών με την προσθήκη μελάσας, ως οργανική τροφή.

Πίνακας 4.6 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω της βιοτικής δράσης - Πείραμα 5

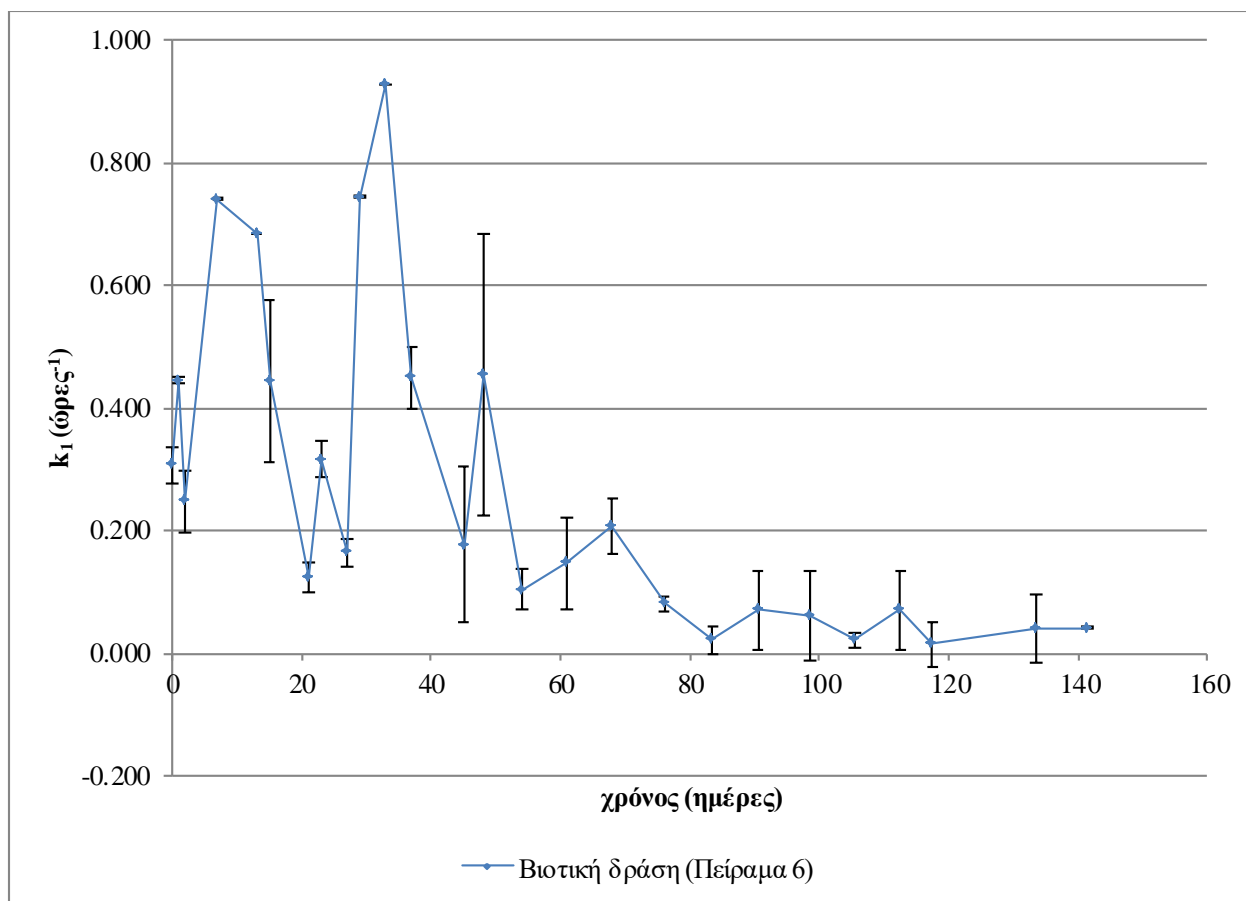
Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k ₁ (ώρες ⁻¹)
0	1 ^{ος}	0,573 ±0.096
1	2 ^{ος}	0,553 ±0.023
2	3 ^{ος}	0,193 ±0.008
8	5 ^{ος}	0,099 ±0.039
13	7 ^{ος}	0,620±0.002
15	9 ^{ος}	0,498±0.135
21	12 ^{ος}	0,154±0.074
23	13 ^{ος}	0,333±0.110
27	14 ^{ος}	0,307±0.129
29	15 ^{ος}	0,453±0.307
33	16 ^{ος}	0,927±0.000
37	18 ^{ος}	0,398±0.060
45	21 ^{ος}	0,177±0.003
48	22 ^{ος}	0,267±0.168
54	24 ^{ος}	0,146±0.127
61	26 ^{ος}	0,219±0.060
68	29 ^{ος}	0,119±0.059
76	31 ^{ος}	0,040±0.044
84	33 ^{ος}	0,017±0.006

91	35 ^{ος}	0,136±0.000
99	36 ^{ος}	0,069±0.017
106	38 ^{ος}	0,032±0.003
113	40 ^{ος}	0,107±0.029
118	42 ^{ος}	0,106±0.025
134	45 ^{ος}	0,068±0.007
142	47 ^{ος}	0,089±0.046
153	49 ^{ος}	0,044±0.000

4.1.1.6 Πείραμα 6: Βιοτική δράση με προσθήκη EVO

Σκοπός κατά το έκτο σύστημα διερεύνησης ήταν ο προσδιορισμός του ρυθμού αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, από τους μικροοργανισμούς, που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, με την προσθήκη EVO, ως δότη ηλεκτρονίων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η προσθήκη του EVO πραγματοποιήθηκε εφάπαξ, κατά την έναρξη των πειραμάτων.

Τα συστήματα του Πειράματος 6, μελετήθηκαν για συνολικά για 153 ημέρες, ενώ οι πειραματικοί κύκλοι κατά τους οποίους προσδιοριζόταν η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 27 από τους 49. Αρχικά, στο Σχήμα 4.4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι κινητικές πρώτης τάξης απομάκρυνσης του χρωμίου για κάθε πειραματικό κύκλο ξεχωριστά, λόγω της συνολικής βιοτικής δράσης.



Σχήμα 4.4 Συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 6

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.4 είναι φανερό πως ο ρυθμός απομάκρυνσης του χρωμίου μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Όπως έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής, στο σύνολο των πειραμάτων παρουσία μικροοργανισμών, η μείωση αυτή ήταν αναμενόμενη και βασίζεται στη φθορά των μικροοργανισμών, καθώς κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δεν προστέθηκε επιπλέον οργανική τροφή στους μικρόκοσμους. Όσον αφορά τις κινητικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου λόγω της συνολικής βιοτικής δράσης, κατά την προσθήκη EVO στα συστήματα, κυμάνθηκαν μεταξύ 0,014 και 0,927 ώρες⁻¹, ενώ οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των ζευγών επανάληψης ήταν ιδιαίτερα μικρές, με εξαίρεση αυτή του ρυθμού απομάκρυνσης κατά την 48η ημέρα. Πιο συγκεκριμένα, ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης παρατηρήθηκε κατά 33η ημέρα, ενώ ο μικρότερος ρυθμός απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε κατά την 115η ημέρα. Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί πως τόσο χρονολογικά όσο και ποσοτικά, ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης της συνολικής βιοτικής δράσης κατά το Πείραμα 6 συμπίπτει με αυτόν του Πειράματος 5. Επιπλέον, να σημειωθεί πως και για τα δύο πειράματα η τυπική απόκλιση μεταξύ των ζευγών επανάληψης, για τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή, προέκυψε μηδενική. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει σε ένα βαθμό την υπόθεση πως χρειάζεται κάποιο συγκεκριμένο διάστημα προσαρμογής των μικροοργανισμών στο νέο σύστημα. Ωστόσο, το ότι το χρονικό αυτό διάστημα συμπίπτει με την προσθήκη διαφορετικών οργανικών τροφών χρήζει αναζήτησης δεδομένων από τη βιβλιογραφία, ενώ για

τον ίδιο λόγο η ταύτιση των τιμών των ρυθμών απομάκρυνσης έρχεται σε αντίθεση με τη θεώρηση πως οι μέγιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης σχετίζονται με τον μέγιστο ρυθμό σύνθεσης βιομάζας των μικροοργανισμών.

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.7 που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης, όπως αυτές περιγράφηκαν παραπάνω, λόγω της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών με την προσθήκη EVO, ως οργανική τροφή.

Πίνακας 4.7 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 6

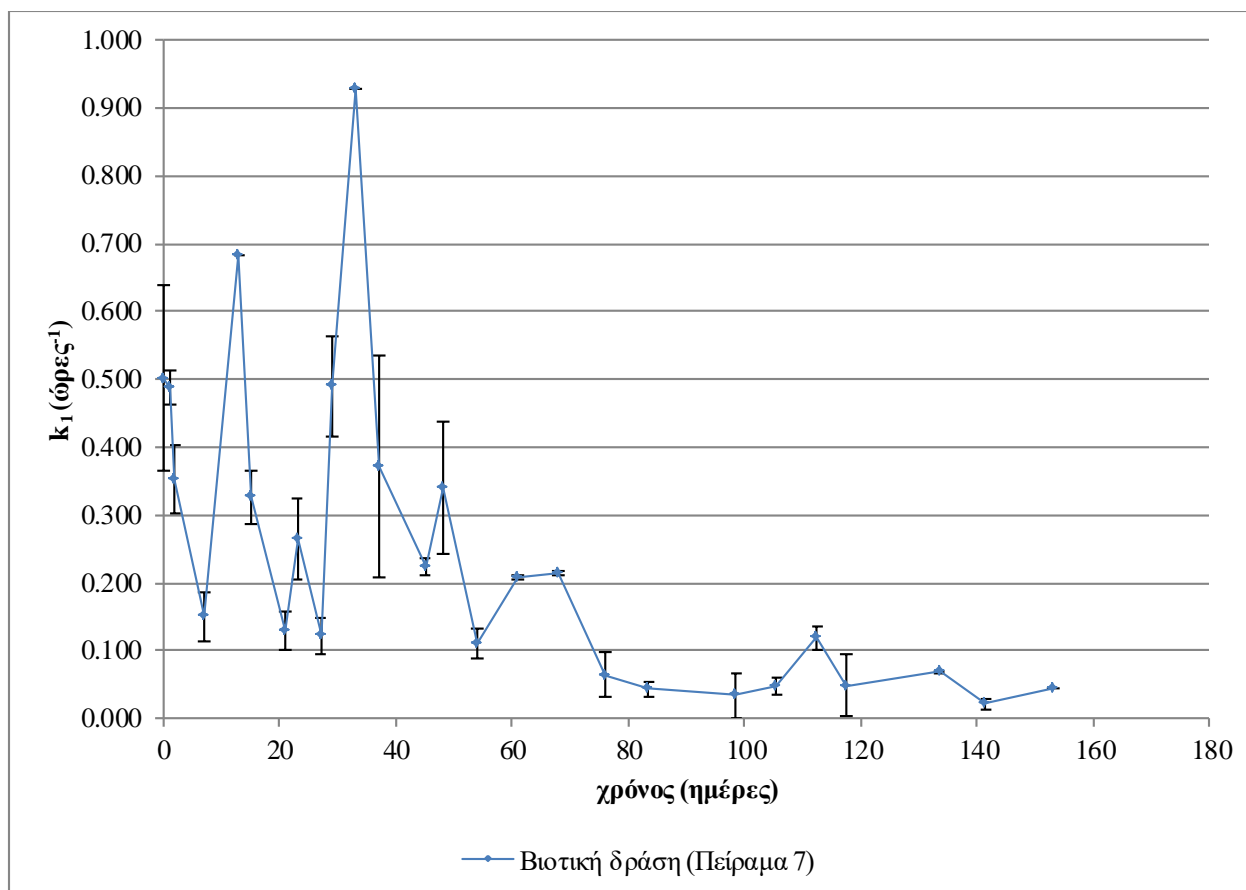
Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρες ⁻¹)
0	1 ^{ος}	0,307±0,030
1	2 ^{ος}	0,446±0,006
2	3 ^{ος}	0,247±0,050
7	5 ^{ος}	0,742±0,003
13	7 ^{ος}	0,683±0,000
15	9 ^{ος}	0,444±0,133
21	12 ^{ος}	0,123±0,024
23	13 ^{ος}	0,316±0,029
27	14 ^{ος}	0,165±0,022
29	15 ^{ος}	0,744±0,002
33	16 ^{ος}	0,927±0,000
37	18 ^{ος}	0,449±0,050
45	21 ^{ος}	0,177±0,128
48	22 ^{ος}	0,453±0,230
54	24 ^{ος}	0,103±0,033
61	26 ^{ος}	0,146±0,075
68	29 ^{ος}	0,207±0,044

76	31 ^{οs}	0,081±0,013
84	33 ^{οs}	0,021±0,024
91	35 ^{οs}	0,071±0,065
99	36 ^{οs}	0,062±0,073
106	38 ^{οs}	0,022±0,013
113	40 ^{οs}	0,071±0,065
118	42 ^{οs}	0,014±0,038
134	45 ^{οs}	0,040±0,056
142	47 ^{οs}	0,041±0,002

4.1.1.7 Πείραμα 7: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη μελάσας και χημικής αναγωγής παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS)

Σκοπός του συστήματος κατά το Πείραμα 7 ήταν η διερεύνηση του ρυθμού απομάκρυνσης της συζευγμένης ενισχυμένης βιοτικής δράσης και της χημικής αναγωγής. Η ενίσχυση της βιοτικής δράσης πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη μελάσας, ενώ η χημική αναγωγή με την προσθήκη θειούχου σιδήρου.

Η συνολική χρονική διάρκεια των συστημάτων διήρκησε 153 ημέρες, ενώ από τους 49 πειραματικούς κύκλους το χρώμιο προσδιορίστηκε στους 27. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στη υποενότητα 3.1.1.3, στο Πείραμα 3 δε σημειώθηκε περαιτέρω απομάκρυνση του χρωμίου, από αυτή της απλής του προσρόφησης στο έδαφος, κατά τον έλεγχο χημικής αναγωγής του με την προσθήκη θειούχου σιδήρου. Επομένως, για το σύστημα του Πειράματος 7 τελικά προσδιορίστηκαν οι ρυθμοί απομάκρυνσης λόγω της συνολικής βιοτικής δράσης και της ενισχυμένης βιοτικής δράσης. Στο Σχήμα 4.5, παρουσιάζονται οι ρυθμοί της συνολικής βιοτικής δράσης, ενώ στο Σχήμα 4.8 οι ρυθμοί της ενισχυμένης βιοτικής δράσης λόγω της προσθήκης μελάσας.



Σχήμα 4.5 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους στο Πείραμα 7

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, και στο Πείραμα 7 οι ρυθμοί απομάκρυνσης λόγω της συνολικής βιοτικής δράσης παρουσιάζουν μείωση με την πάροδο του χρόνου. Επιπλέον, και στο Πείραμα 7, όπως αντίστοιχα και στα Πειράματα 5 και 6, ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης παρατηρήθηκε την 33η ημέρα και ήταν ίσος με $0,927 \text{ ώρες}^{-1}$, ενώ οι τυπική απόκλιση μεταξύ των τιμών των ζευγών ελέγχου ήταν, επίσης, μηδενική. Όσον αφορά τη χαμηλότερη τιμή ρυθμού απομάκρυνσης σημειώθηκε κατά τον προτελευταίο κύκλο, την 145η ημέρα των πειραμάτων, και ήταν ίσος με $0,021 \text{ ώρες}^{-1}$. Γενικά, οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των ζευγών δοκιμών στο σύνολο των πειραματικών κύκλων ήταν χαμηλές.

Αναλυτικά, οι τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης της συνολικής βιοτικής δράσης και οι τυπικές αποκλίσεις αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8, που ακολουθεί.

Πίνακας 4.8 Συνολικοί ρυθμοί βιοτικής απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους κατά το Πείραμα 7

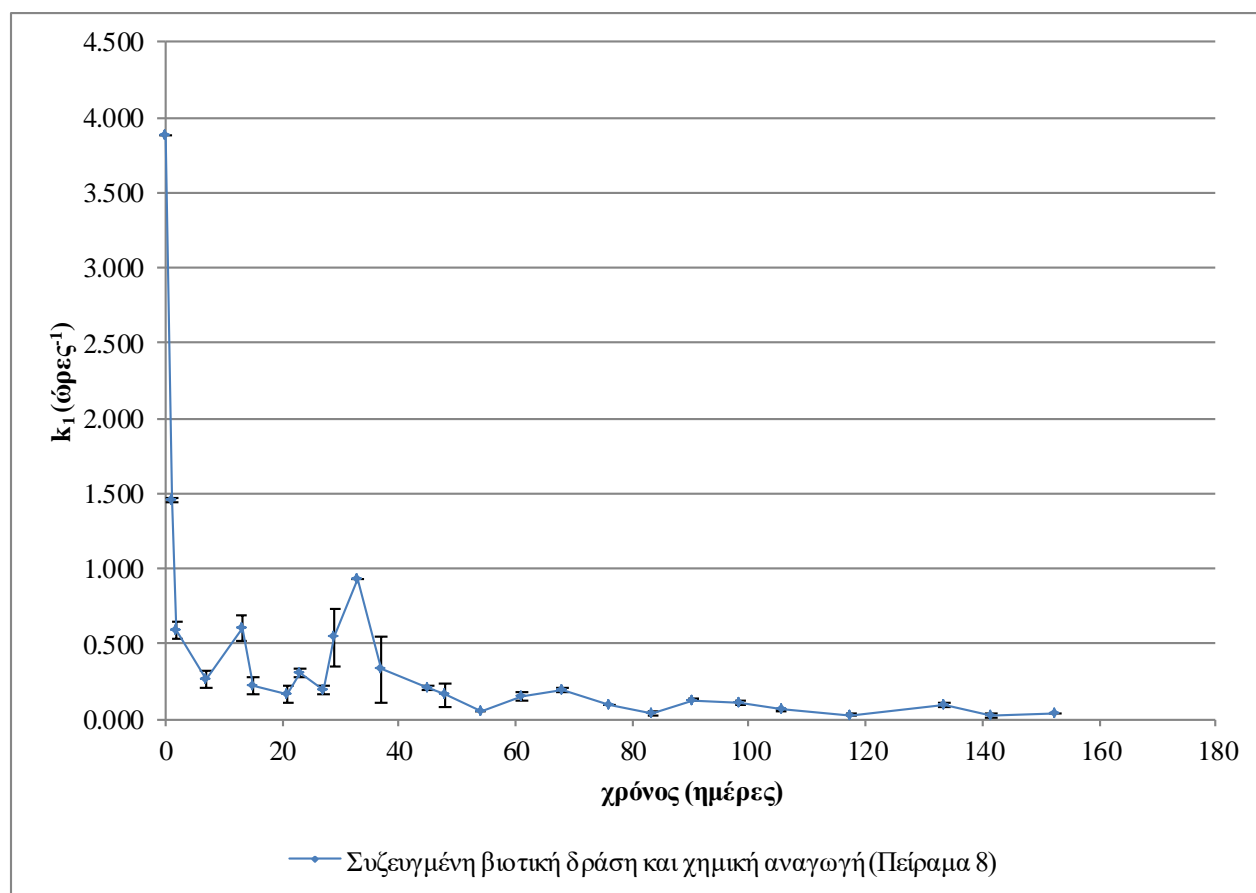
Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρες ⁻¹)
0	1 ^{ος}	$0,502 \pm 0,136$

1	2 ^{os}	0,488±0,024
2	3 ^{os}	0,353±0,051
7	5 ^{os}	0,150±0,037
13	7 ^{os}	0,683±0,000
15	9 ^{os}	0,326±0,039
21	12 ^{os}	0,129±0,029
23	13 ^{os}	0,264±0,060
27	14 ^{os}	0,122±0,026
29	15 ^{os}	0,490±0,073
33	16 ^{os}	0,927±0,000
37	18 ^{os}	0,371±0,164
45	21 ^{os}	0,223±0,014
48	22 ^{os}	0,340±0,098
54	24 ^{os}	0,112±0,022
61	26 ^{os}	0,207±0,003
68	29 ^{os}	0,214±0,002
76	31 ^{os}	0,064±0,033
84	33 ^{os}	0,043±0,010
99	36 ^{os}	0,035±0,033
106	38 ^{os}	0,048±0,013
113	40 ^{os}	0,119±0,017
118	42 ^{os}	0,049±0,045
134	45 ^{os}	0,068±0,003
142	47 ^{os}	0,021±0,008

4.1.1.8 Πείραμα 8: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη μελάσας και χημικής αναγωγής παρουσία θειικού σιδήρου ($FeSO_4$)

Κατά το Πείραμα 8 σκοπός ήταν ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου μέσω της συζευγμένης ενισχυμένης βιοτικής δράσης, με την προσθήκη μελάσας, και της χημικής αναγωγής, με την προσθήκη θειικού σιδήρου.

Ο συνολικός χρόνος μελέτης του συστήματος αυτού διήρκησε 153 ημέρες, ενώ οι πειραματικοί κύκλοι κατά τους οποίους προσδιορίστηκε το εξασθενές χρώμιο ήταν 26. Όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 3.1.1.4 κατά το Πείραμα 4, τα ιόντα δισθενούς σιδήρου που εμπεριέχονται στον θειικό σίδηρο αντιδρούν άμεσα με αυτά του χρωμίου, και πιο συγκεκριμένα σχεδόν το σύνολό τους καταναλώθηκε εντός του πρώτου πειραματικού κύκλου. Στο Σχήμα 4.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ρυθμοί αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου λόγω της συνολικής δράσης των μικροοργανισμών.



Σχήμα 4.6 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω της βιοτικής δράσης κατά το Πείραμα 8

Αναλυτικότερα, η παρουσία του θειικού σιδήρου φαίνεται να επηρεάζει την αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών, καθώς η υψηλότερη τιμή κινητικής απομάκρυνσης προσδιορίστηκε κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, η οποία ήταν αξιοσημείωτα υψηλή και ίση με $3,885 \text{ ώρες}^{-1}$. Όσον αφορά τον χαμηλότερο ρυθμό απομάκρυνσης, αυτός εντοπίστηκε κατά τον προτελευταίο κύκλο και πιο συγκεκριμένα την 142η ημέρα, ενώ η τιμή του ήταν ίση με $0,027 \text{ ώρες}^{-1}$. Επιπλέον, οι τυπικές αποκλίσεις κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα μεταξύ 0,000 και 0,214. Να σημειωθεί, πως και στο σύστημα αυτό κατά την 33η ημέρα ο ρυθμός απομάκρυνσης υπολογίστηκε ίσος με $0,927 \text{ ώρες}^{-1}$. Τέλος, η τάση μείωσης του ρυθμού απομάκρυνσης σε συνάρτηση με τον χρόνο είναι φανερή και σε αυτό το σύστημα μικροοργανισμών.

Στον Πίνακα 4.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά οι ρυθμοί απομάκρυνσης, κατά τη διερεύνηση της βιοτικής δράσης παρουσία θειικού σιδήρου και μελάσας, για κάθε επιμέρους πειραματικό κύκλο ξεχωριστά.

Πίνακας 4.9 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} βιοτικής δράσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους κατά την προσθήκη FeSO_4 και μελάσας –Πείραμα 8

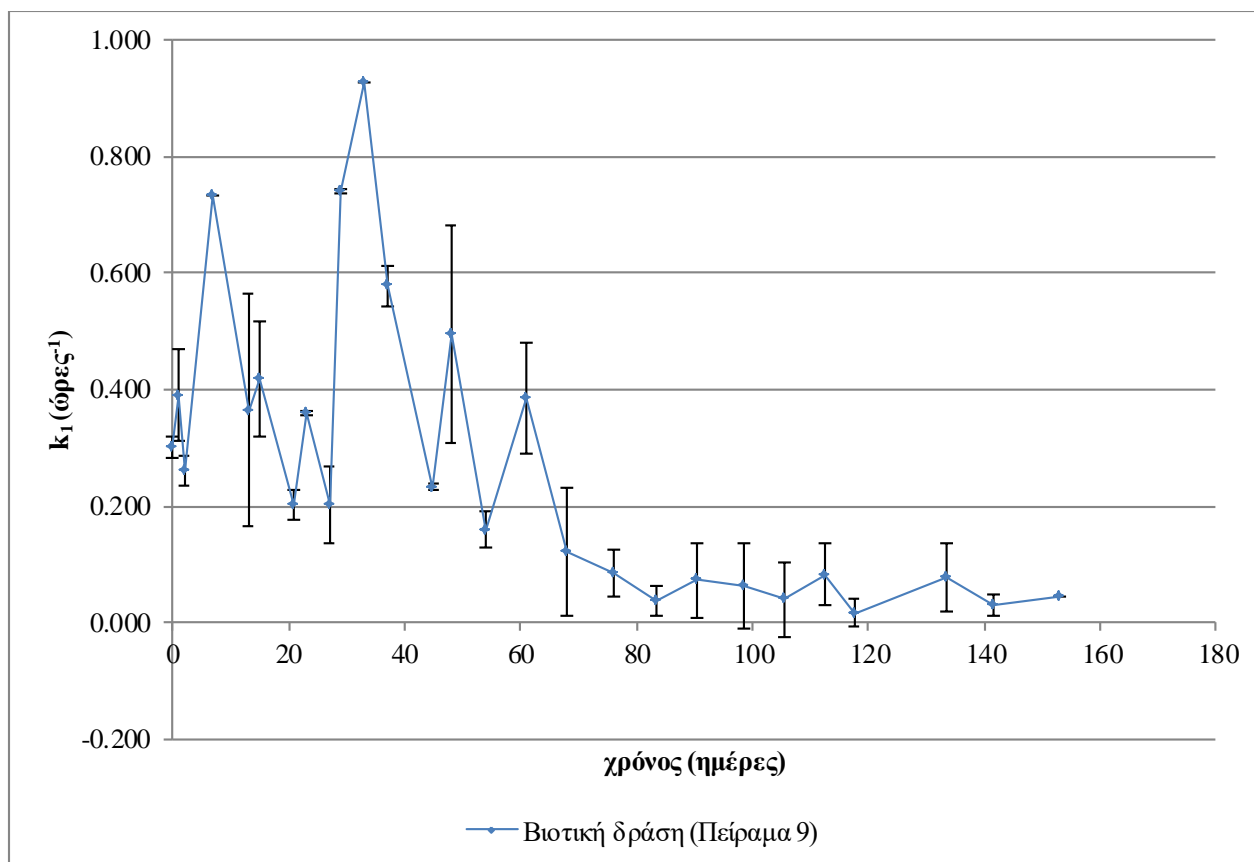
Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρες^{-1})
0	1 ^{ος}	$3,885 \pm 0,000$
1	2 ^{ος}	$1,456 \pm 0,015$
2	3 ^{ος}	$0,593 \pm 0,059$
7	5 ^{ος}	$0,263 \pm 0,060$
13	7 ^{ος}	$0,603 \pm 0,081$
15	9 ^{ος}	$0,222 \pm 0,060$
21	12 ^{ος}	$0,164 \pm 0,062$
23	13 ^{ος}	$0,309 \pm 0,023$
27	14 ^{ος}	$0,193 \pm 0,025$
29	15 ^{ος}	$0,544 \pm 0,189$
33	16 ^{ος}	$0,927 \pm 0,000$
37	18 ^{ος}	$0,329 \pm 0,214$
45	21 ^{ος}	$0,206 \pm 0,013$
48	22 ^{ος}	$0,162 \pm 0,080$
54	24 ^{ος}	$0,054 \pm 0,004$

61	26 ^{ος}	0,156±0,030
68	29 ^{ος}	0,189±0,015
76	31 ^{ος}	0,092±0,004
84	33 ^{ος}	0,041±0,017
91	35 ^{ος}	0,129±0,002
99	36 ^{ος}	0,112±0,017
106	38 ^{ος}	0,060±0,003
118	42 ^{ος}	0,030±0,004
134	45 ^{ος}	0,092±0,014
142	47 ^{ος}	0,027±0,011
153	49 ^{ος}	0,044±0,000

4.1.1.9 Πείραμα 9: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη EVO και χημικής αναγωγής παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS)

Σκοπός στο σύστημα του Πειράματος 9 ήταν ο προσδιορισμός των κινητικών απομάκρυνσης του χρωμίου κατά τη συζευγμένη ενισχυμένη βιοτική δράση και της χημικής αναγωγής. Η ενίσχυση της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη EVO, ενώ η χημική αναγωγή του χρωμίου με την προσθήκη θειούχου σιδήρου. Ωστόσο, κατά τη διερεύνηση της χημικής αναγωγής του θειούχου σιδήρου μεμονωμένα, δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω απομάκρυνση από αυτή της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος. Έτσι, ο υπολογισμός του ρυθμού απομάκρυνσης στο Πείραμα 9 πραγματοποιήθηκε με σημείο αναφοράς την προσρόφηση, όπως αυτή προσδιορίστηκε κατά το Πείραμα 1.

Το σύστημα του Πειράματος 9 μελετήθηκε για 153 ημέρες, κατά τη διάρκεια των οποίων πραγματοποιήθηκαν 49 κύκλοι. Από τους 49 κύκλους το εξασθές χρώμιο προσδιορίστηκε στους 27. Ακολούθως, στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης κατά τη συνολική βιοτική βιοτική δράση του Πειράματος 9 σε συνάρτηση με τον χρόνο μελέτης του συστήματος.



Σχήμα 4.7 Ρυθμού απομάκρυνσης Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 9

Αναλυτικότερα, σύμφωνα με το Σχήμα 4.7, και στο Πείραμα 9 παρατηρήθηκε μείωση των ρυθμών απομάκρυνσης σε συνάρτηση με τον χρόνο. Αρχικά, όπως ακριβώς και στα Πειράματα 5, 6 και 7 παρατηρήθηκε ένα χρονικό διάστημα, που διήρκεσε 33 ημέρες, όπου οι ρυθμοί παρουσίαζαν μη σταθερή τάση ως προς τον χρόνο μελέτης. Τελικά, την 33η ημέρα ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης προσδιορίστηκε και στο σύστημα αυτό ίσος με $0,927 \text{ ώρες}^{-1}$, ενώ ο χαμηλότερος κατά την 118η ημέρα που ήταν ίσος με $0,017 \text{ ώρες}^{-1}$. Οι τυπικές αποκλίσεις κυμάνθηκαν μεταξύ 0,000 και 0,200, ενώ αναλυτικά το σύνολο των τιμών παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.10, που ακολουθεί.

Πίνακας 4.10 Ρυθμοί απομάκρυνσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω ενισχυμένης βιοτικής δράσης στο Πείραμα 9

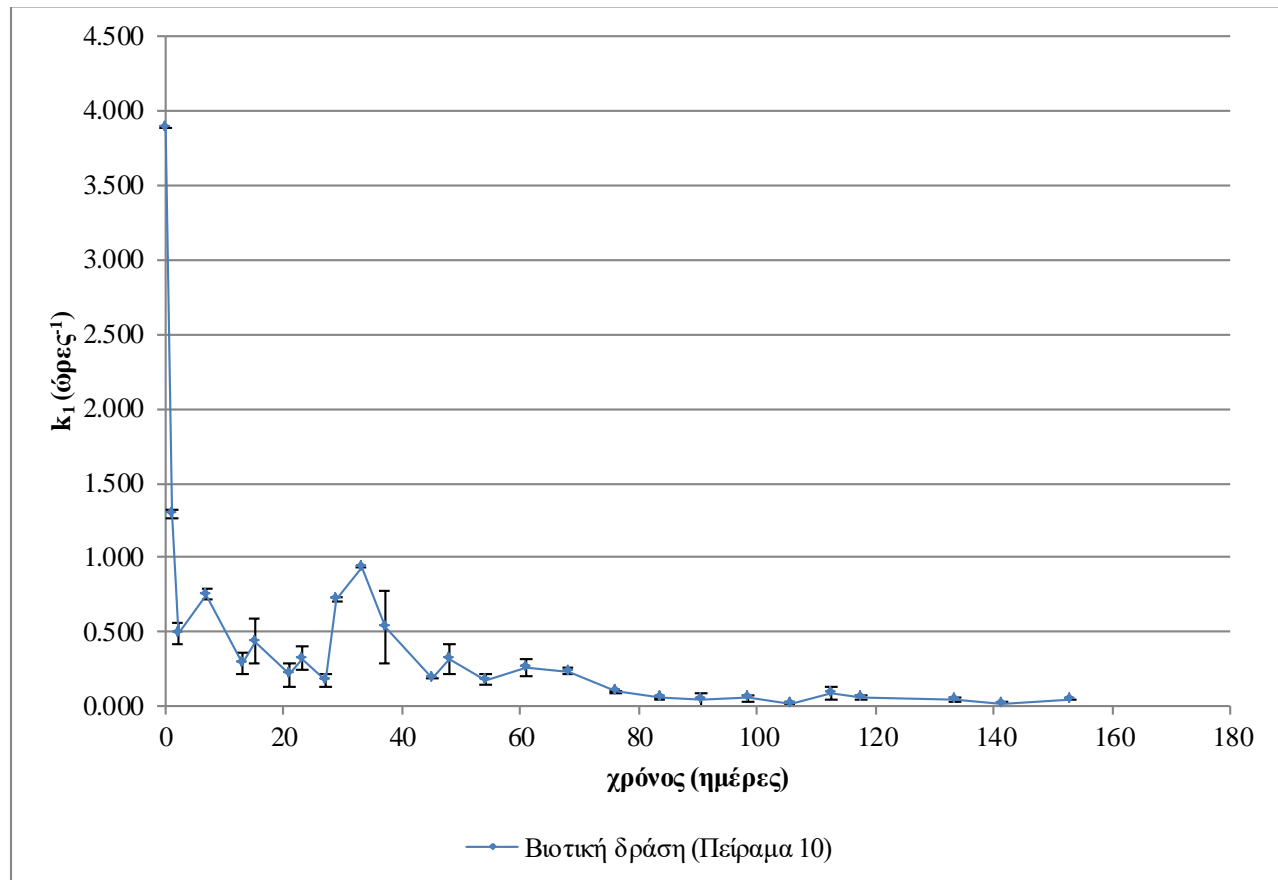
Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρες ⁻¹)
0	1 ^{ος}	$0,302 \pm 0,019$
1	2 ^{ος}	$0,390 \pm 0,078$
2	3 ^{ος}	$0,262 \pm 0,025$

7	5 ^{os}	0,735±0,000
13	7 ^{os}	0,365±0,200
15	9 ^{os}	0,419±0,099
21	12 ^{os}	0,201±0,026
23	13 ^{os}	0,360±0,004
27	14 ^{os}	0,203±0,065
29	15 ^{os}	0,741±0,003
33	16 ^{os}	0,927±0,000
37	18 ^{os}	0,579±0,035
45	21 ^{os}	0,232±0,006
48	22 ^{os}	0,496±0,187
54	24 ^{os}	0,160±0,032
61	26 ^{os}	0,385±0,095
68	29 ^{os}	0,122±0,111
76	31 ^{os}	0,085±0,041
84	33 ^{os}	0,039±0,026
91	35 ^{os}	0,073±0,063
99	36 ^{os}	0,064±0,072
106	38 ^{os}	0,040±0,063
113	40 ^{os}	0,082±0,053
118	42 ^{os}	0,017±0,024
134	45 ^{os}	0,077±0,059
142	47 ^{os}	0,032±0,019

4.1.1.10 Πείραμα 10: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη EVO και χημικής αναγωγής παρουσία θειικού σιδήρου ($FeSO_4$)

Κατά το Πείραμα 10, σκοπός ήταν να προσδιοριστεί ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, που οφείλεται στη συζευγμένη δράση της ενισχυμένης βιοτικής δράσης και της χημικής αναγωγής. Πιο συγκεκριμένα, στο σύστημα αυτό προστέθηκε EVO ως οργανική τροφή για την ενίσχυση της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών, ενώ ως χημικό αναγωγικό μέσο προστέθηκε ο θειικός σίδηρος.

Το Πείραμα 10 είχε και αυτό συνολική χρονική διάρκεια διερεύνησης 153 ημέρες, ενώ από τους συνολικά 49 κύκλους στους 27 πραγματοποιήθηκε ο πειραματικός προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου. Στο Σχήμα 4.8 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης, που οφείλονται στη συνολική βιοτική δράση, σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Σχήμα 4.8 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr_6^+ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 10

Πιο συγκεκριμένα, όπως και στο Πείραμα 8, φαίνεται πως η προσθήκη θειικού σιδήρου επηρεάζει θετικά την αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών. Έτσι, η υψηλότερη κινητική απομάκρυνσης ήταν ιδιαίτερα υψηλή και παρατηρήθηκε την πρώτη ημέρα, ενώ ήταν ίση με $3,885 \text{ ώρες}^{-1}$. Η χαμηλότερη τιμή κινητικής εντοπίστηκε κατά τον προτελευταίο κύκλο, την 142η ημέρα, και ήταν ίση με $0,017 \text{ ώρες}^{-1}$. Οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των κινητικών των ζευγών επανάληψης κυμάνθηκαν χαμηλά, ενώ εξαίρεση αποτελεί η 37η ημέρα, όπου η τυπική απόκλιση ήταν ίση με $0,241$.

Παρακάτω, στον Πίνακα 4.11 Παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές των κινητικών και οι τυπικές τους αποκλίσεις, ανά πειραματικό κύκλο.

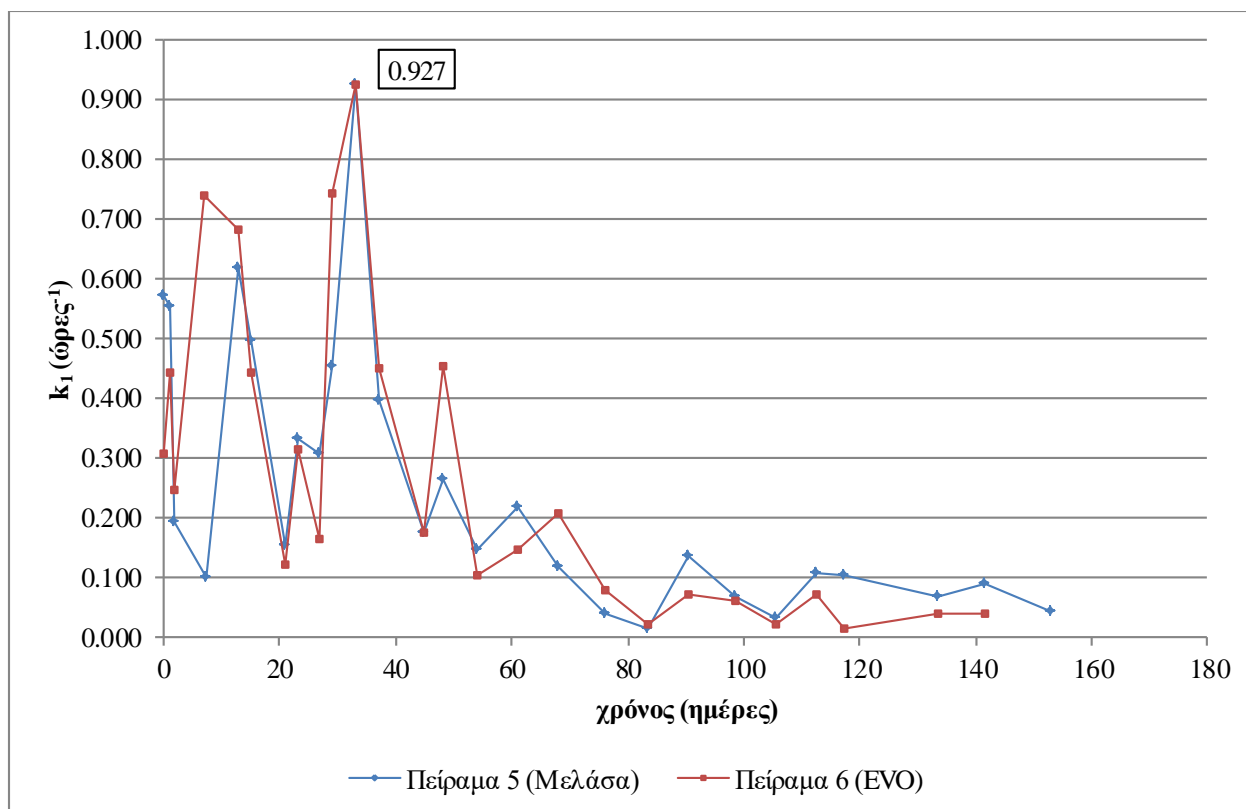
Πίνακας 4.11 Ρυθμοί απομάκρυνσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 10

Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρες ⁻¹)
0	1 ^{ος}	$3,885 \pm 0,000$
1	2 ^{ος}	$1,297 \pm 0,027$
2	3 ^{ος}	$0,494 \pm 0,070$
7	5	$0,754 \pm 0,042$
13	7 ^{ος}	$0,293 \pm 0,069$
15	9 ^{ος}	$0,439 \pm 0,145$
21	12 ^{ος}	$0,211 \pm 0,080$
23	13 ^{ος}	$0,324 \pm 0,074$
27	14 ^{ος}	$0,173 \pm 0,048$
29	15 ^{ος}	$0,725 \pm 0,014$
33	16 ^{ος}	$0,927 \pm 0,000$
37	18 ^{ος}	$0,528 \pm 0,241$
45	21 ^{ος}	$0,191 \pm 0,001$
48	22 ^{ος}	$0,317 \pm 0,098$
54	24 ^{ος}	$0,181 \pm 0,037$
61	26 ^{ος}	$0,258 \pm 0,053$

68	29 ^{ος}	0,237±0,023
76	31 ^{ος}	0,097±0,003
84	33 ^{ος}	0,056±0,005
91	35 ^{ος}	0,047±0,047
99	36 ^{ος}	0,056±0,022
106	38 ^{ος}	0,021±0,009
113	40 ^{ος}	0,089±0,046
118	42 ^{ος}	0,062±0,015
134	45 ^{ος}	0,048±0,016
142	47 ^{ος}	0,017±0,014
153	49 ^{ος}	0,044±0,000

4.1.1.11 Σύγκριση αποτελεσμάτων μικρόκοσμων κάτω από αναερόβιες συνθήκες

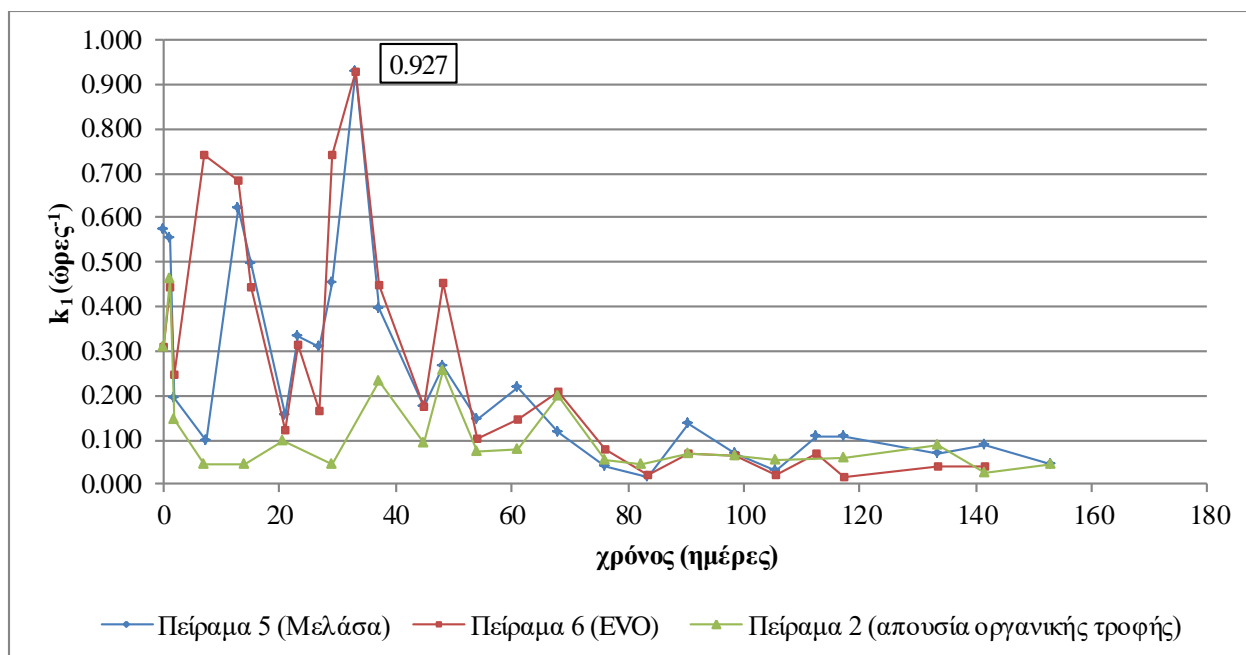
Κατά τη διερεύνηση του ρυθμού αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου εξετάστηκαν δύο διαφορετικά είδη οργανικής τροφής, η μελάσα στο Πείραμα 5 και το EVO στο Πείραμα 6. Στο Σχήμα 4.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης για κάθε με ένα σύστημα σε συνάρτηση με τη χρονική διάρκεια διερεύνησης των συστημάτων.



Σχήμα 4.9 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη διαφορετικής οργανικής τροφής-Μελάσα (Πείραμα 5) και EVO (Πείραμα 6)

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.9 δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά μεταξύ των ρυθμών αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη μελάσας και EVO. Πιο συγκεκριμένα, ο μέσος όρος της διαφοράς μεταξύ των ρυθμών στο Πείραμα 5 και 6 είναι ίσος με 5,7%, τιμή που όπως θα φανεί στη συνέχεια είναι αμελητέα. Τελικά, θεωρείται πως η αύξηση της αναγωγικής ικανότητας των μικροοργανισμών κατά την προσθήκη των δύο διαφορετικών οργανικών τροφών αυτών είναι ίση.

Στη συνέχεια, παρόλο που η διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου μεταξύ προσθήκης μελάσας και EVO προέκυψε αμελητέα, εξετάζεται η αύξηση του ρυθμού αναγωγής των μικροοργανισμών, παρουσία τροφής και μη. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.10 που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραφική παράσταση των ρυθμών απομάκρυνσης κατά τα Πειράματα 2, 5 και 6.

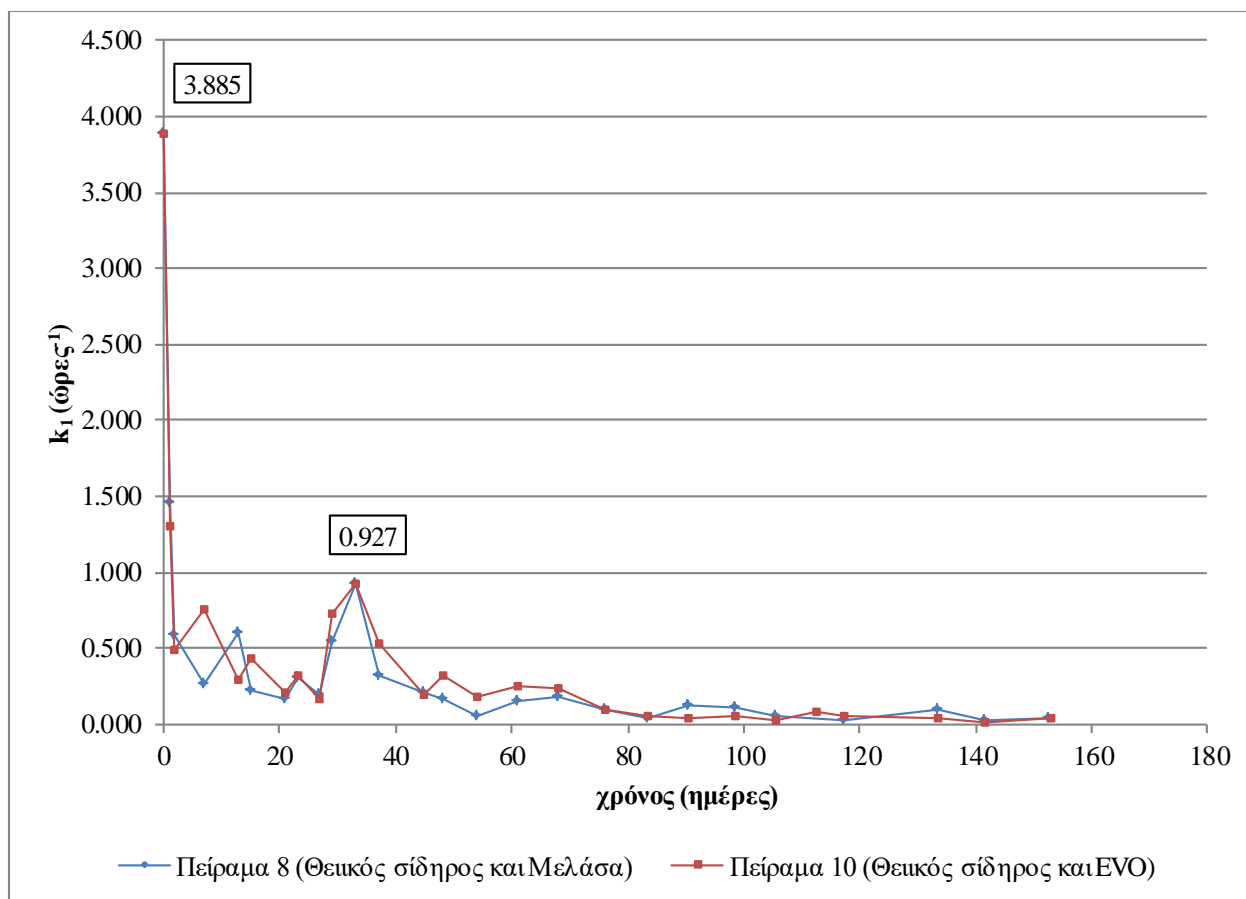


Σχήμα 4.10 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών αναγωγής χρωμίου παρουσία οργανικής τροφής και μη- Μελάσα (Πείραμα 5), EVO (Πείραμα 6) και απουσία οργανικής τροφής (Πείραμα 2)

Αναλυτικά, στο Σχήμα 4.10 φαίνεται πως μέχρι και τη δεύτερη ημέρα δεν παρουσιάζεται εμφανώς διαφορά μεταξύ των ρυθμών απομάκρυνσης παρουσία και μη οργανικής. Ωστόσο, στη συνέχεια και μέχρι την 68η η ενισχυμένη δράση των μικροοργανισμών παρουσία οργανικής τροφής είναι εμφανής. Πιο συγκεκριμένα, κατά μέσο όρο, το ποσοστό αύξησης της βιοτικής δράσης είναι 118,8% και 132,0%, με την προσθήκη μελάσσας και EVO, αντίστοιχα.

Όσον αφορά την προσθήκη θειούχου σιδήρου, όπως έχει παρουσιαστεί και στις ενότητες 3.1.1.3, 3.1.1.7 και 3.1.1.9, δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω απομάκρυνση. Πιο συγκεκριμένα, ο μέσος όρος της διαφοράς των ρυθμών μεταξύ των Πειραμάτων 5 και 7 και των Πειραμάτων 6 και 9, υπολογίστηκε ίση με 1,5% και 0,8%, αντίστοιχα.

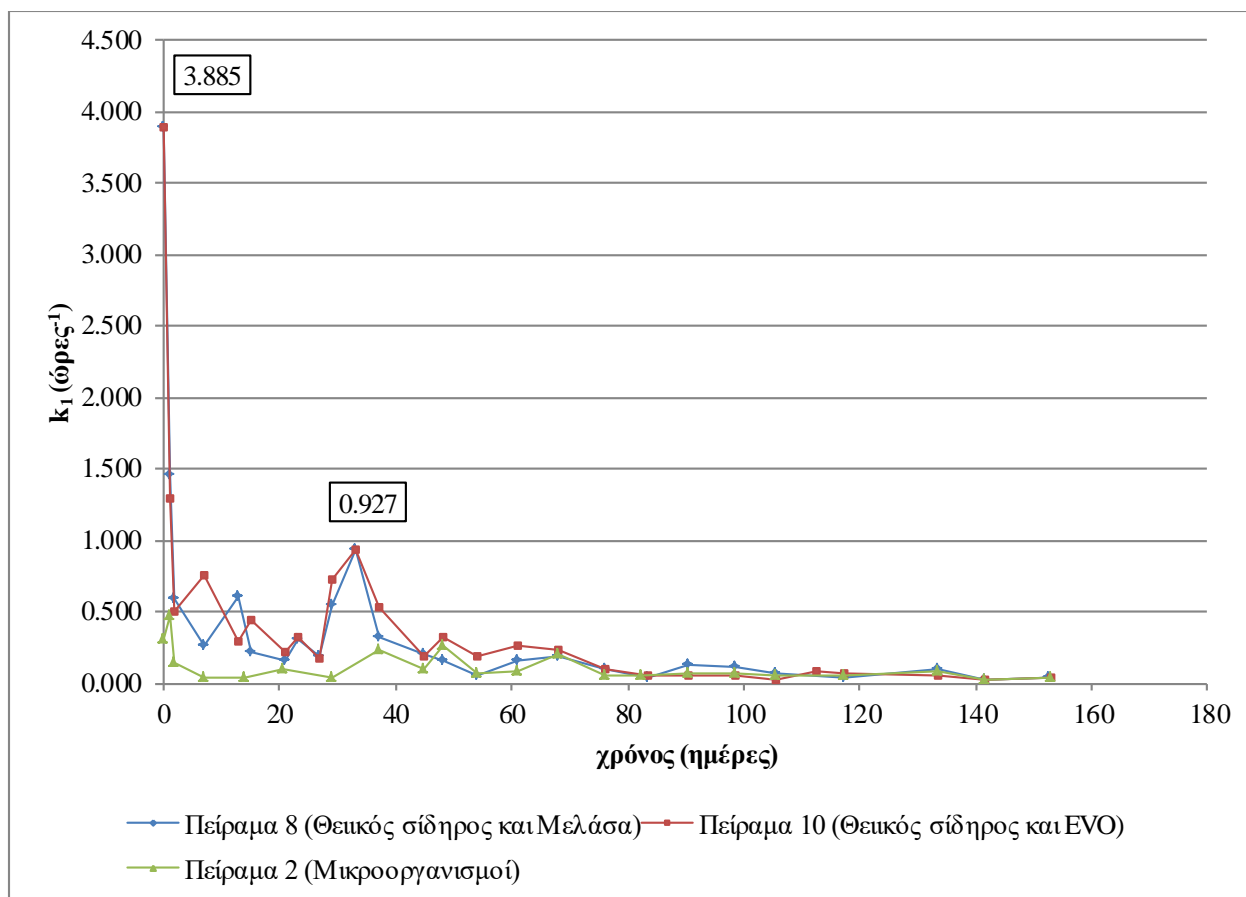
Στη συνέχεια, εξετάστηκε η αύξηση του ρυθμού αναγωγής χρωμίου με την προσθήκη θειικού σιδήρου στα συστήματα παρουσία των δύο διαφορετικών ειδών οργανικής τροφής. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη του θειικού σιδήρου πραγματοποιήθηκε στο Πείραμα 8, με την παράλληλη προσθήκη μελάσσας, και στο Πείραμα 10, με την παράλληλη προσθήκη EVO. Στο Σχήμα 4.11 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης για τα Πειράματα 8 και 10 σε συνάρτηση με τη χρονική διάρκεια διερεύνησης των συστημάτων.



Σχήμα 4.11 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη διαφορετικής οργανικής τροφής παρουσία θεικού σιδήρου –FeSO₄ και Μελάσα (Πείραμα 8) και FeSO₄ και EVO (Πείραμα 10)

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.11 δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά μεταξύ των ρυθμών αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη μελάσας και EVO, με την παράλληλη προσθήκη θεικού σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, ο μέσος όρος της διαφοράς μεταξύ των ρυθμών στο Πείραμα 8 και 10 είναι ίσος με 4,2%. Τελικά, θεωρείται πως η αύξηση της αναγωγικής ικανότητας των μικροοργανισμών κατά την προσθήκη θεικού σιδήρου παρουσία των δύο διαφορετικών οργανικών τροφών αυτών είναι ίση και αφορά την αρχική μόνο τιμή, κατά την πρώτη ημέρα, ίση με 3,885 ώρες⁻¹.

Στη συνέχεια, παρόλο που η διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου μεταξύ προσθήκης μελάσας και EVO με την ταυτόχρονη προσθήκη θεικού σιδήρου προέκυψε αμελητέα, εξετάζεται η αύξηση του ρυθμού αναγωγής των Πειραμάτων 8 και 10 με τις κινητικές του συστήματος κατά το Πείραμα 2, ως σημείο αναφοράς.



Σχήμα 4.12 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών αναγωγής χρωμίου παρουσία οργανικής τροφής και μη- Μελάσα (Πείραμα 5), EVO (Πείραμα 6) και απουσία οργανικής τροφής (Πείραμα 2)

Αναλυτικότερα, κατά μέσο όρο, το ποσοστό αύξησης της βιοτικής δράσης είναι 255,3% και 270,2%, στο Πείραμα 8 και στο Πείραμα 10, αντίστοιχα. Ωστόσο, να σημειωθεί πως η αύξηση αυτή προκύπτει από την πολύ υψηλή τιμή κινητικής απομάκρυνσης χρωμίου που συναντάται κατά τον πρώτο κύκλο, ενώ στη συνέχεια οι κινητικές είναι αντίστοιχες με αυτές των Πειραμάτων 5 και 6, χωρίς την επιπλέον προσθήκη του θεικού σιδήρου δηλαδή.

4.1.1.12 Φυσικοχημικές παράμετροι

Στον Πίνακα 4.12 Που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως αυτές προσδιορίζονται καθόλη τη διάρκεια διερεύνησης των μικρόκοσμων αναερόβιων συνθηκών. Να σημειωθεί, πως η τιμή του pH ήταν πάνω από 8 καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Πίνακας 4.12 Φυσικοχημικές παράμετροι στα συστήματα μικρόκοσμων αναερόβιων συνθηκών

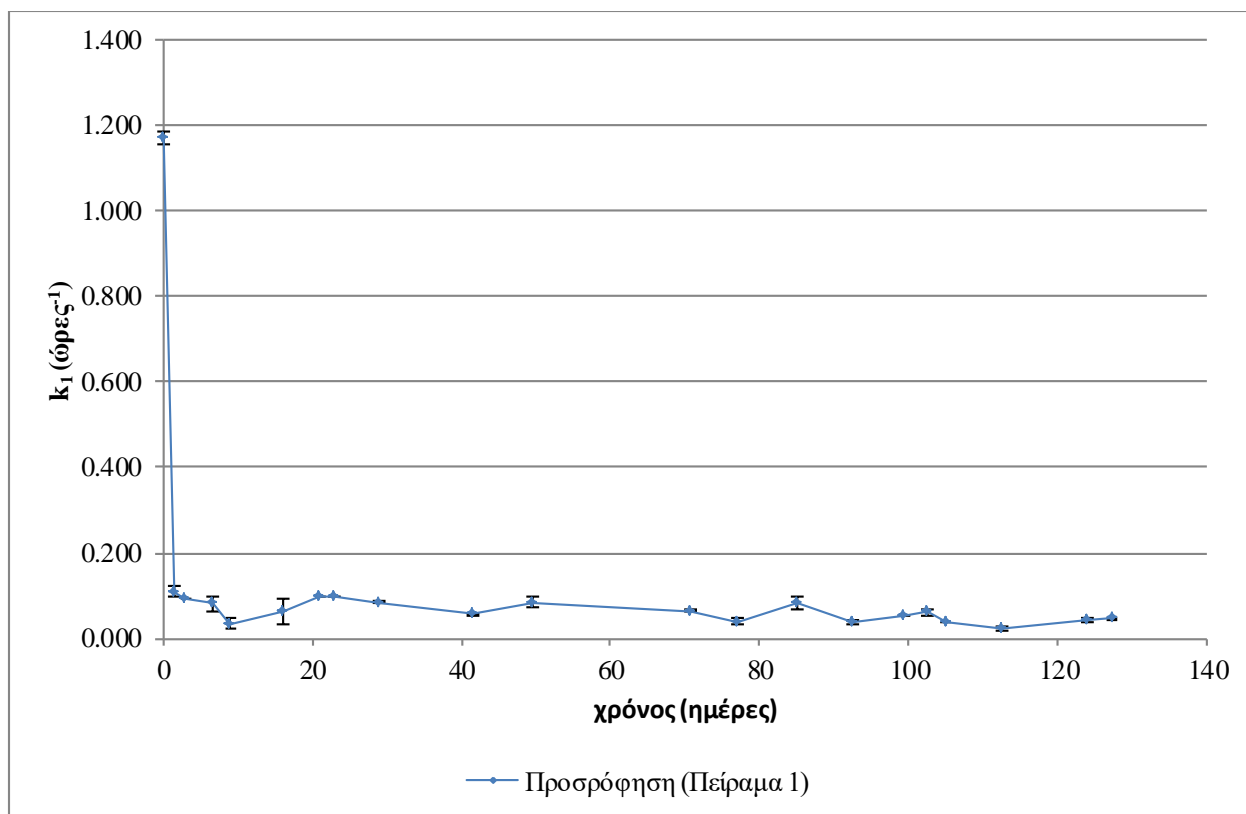
CODs (mg/L)	VFAs (mg/L CODs)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
39,34±36,19	6,64±2,53	1,00±0,00

4.1.2 Πειράματα μικρόκοσμων παρουσία θεικών ιόντων

4.1.2.1 Πείραμα 1: Προσρόφηση του εδάφους

Σκοπός του πειράματος ήταν ο προσδιορισμός της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο εδαφικό υλικό των μικρόκοσμων παρουσία θεικών ιόντων. Το ζεύγος των φιαλών αυτών αποτέλεσε ζεύγος αναφοράς, προκειμένου να προσδιοριστεί η καθαρή κινητική χημικής αναγωγής, κατά τα Πειράματα 3 και 4, και συνολική βιοτική δράση, κατά τα Πειράματα, 2 και 5 -10. Για τον λόγο αυτό οι φιάλες αποστειρώθηκαν στους 121 °C για 20 min, από μία φορά για δύο συνεχόμενες ημέρες.

Η συνολική χρονική διάρκεια που μελετήθηκε το σύστημα του Πειράματος 1 ήταν 127 ημέρες. Στο χρονικό αυτό διάστημα πραγματοποιήθηκαν 32 κύκλοι, εκ των οποίων στους 21 πραγματοποιήθηκε ο πειραματικός προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου. Στο Σχήμα 4.13 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κινητικές πρώτης τάξης απομάκρυνσης του χρωμίου.



Σχήμα 4.13 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων στο Πείραμα 1 της προσρόφησης

Αναλυτικά, στο Πείραμα 1, οι κινητικές απομάκρυνσης κυμάνθηκαν μεταξύ 0,023 και 1,171 ώρες⁻¹, ενώ οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των ζευγών επανάληψης ήταν πολύ μικρές, από 0,000 έως 0,029. Ωστόσο, να σημειωθεί πως η υψηλότερη τιμή κινητικής προσδιορίστηκε κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, ενώ η τιμή της ήταν, κατά μέσο όρο, σχεδόν εικοσαπλάσια των τιμών των υπόλοιπων πειραματικών κύκλων. Παράλληλα, όπως φαίνεται στο γράφημα, με εξαίρεση τον πρώτο κύκλο, δεν υπάρχει κάποια εμφανής τάση ως προς τη μεταβολή του ρυθμού προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος, με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, τελικά, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των κινητικών προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από το έδαφος παρουσία θεικών ιόντων, εξαιρουμένης της κινητικής του πρώτου πειραματικού κύκλου. Ο μέσος όρος του ρυθμού απομάκρυνσης του χρωμίου κατά την προσρόφησης του στο έδαφος όπως παρουσιάζεται παρακάτω, στον Πίνακα 4.13.

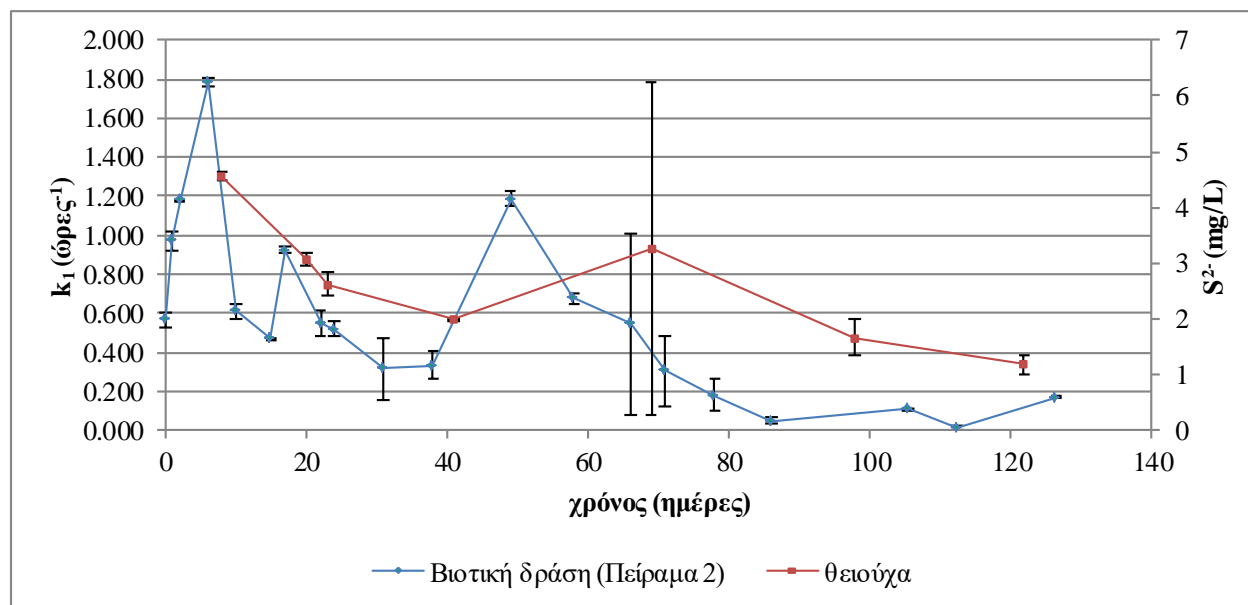
Πίνακας 4.13 Μέσος όρος κινητικών προσρόφησης Cr^{6+} στο Πείραμα 1

Πλήθος πειραματικών κύκλων	Ρυθμός απομάκρυνσης k_1 (ώρας ⁻¹)
21	0,065±0,027

4.1.2.2 Πείραμα 2: Βιοτική δράση

Στο δεύτερο σύστημα ασυνεχούς τροφοδοσίας σκοπός ήταν να προσδιοριστεί ο ρυθμός αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, από την μικροβιοκοινότητα που είχε ήδη αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες. Για τον λόγο αυτό, τα 20 gr του εδαφικού υλικού και τα 80 mL του υπερκείμενου υγρού των μητρικών καλλιεργειών χρησιμοποιήθηκαν αυτούσια, χωρίς κάποια επιπλέον προσθήκη ή διαδικασία.

Η συνολική χρονική διάρκεια που μελετήθηκε το σύστημα του Πειράματος 2 ήταν 127 ημέρες. Στο χρονικό αυτό διάστημα πραγματοποιήθηκαν 35 κύκλοι. Ωστόσο, να σημειωθεί πως ο πειραματικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε στους 20 από τους 35 κύκλους. Στο Σχήμα 4.14 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κινητικές πρώτης τάξης απομάκρυνσης του χρωμίου.



Σχήμα 4 14 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων στο Πείραμα 2 της βιοτικής δράσης

Αναλυτικά, στο Πείραμα 2, οι κινητικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκαν μεταξύ 0,014 και 1,786 ώρες⁻¹, ενώ οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των ζευγών επανάληψης κυμάνθηκαν από 0,000 έως 0,467. Πιο συγκεκριμένα, ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης παρατηρήθηκε κατά τον έκτο πειραματικό κύκλο, ενώ ο μικρότερος ρυθμός απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε κατά τον προτελευταίο κύκλο. Γενικότερα, κατά την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τη βιοτική δράση των μικροβιοκοινοτήτων παρατηρείται, πως με την πάροδο του χρόνου, μειώνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης. Η μείωση αυτή του ρυθμού απομάκρυνσης ήταν αναμενόμενη, καθώς με την πάροδο του χρόνου οι μικροοργανισμοί αρχίζουν να υπόκεινται φθορά, δεδομένης της απουσίας οργανικής τροφής. Παράλληλα με της κινητικές αναγωγής τους εξασθενούς χρωμίου, στο Σχήμα 4.14, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των θειούχων ιόντων, όπως αυτές προσδιορίζονταν κατά το χρονικό διάστημα

διερεύνησης του συστήματος. Αναλυτικά οι τιμές των συγκεντρώσεων των θειούχων ιόντων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.15.

Στον Πίνακα 4.14 που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης, όπως αυτές περιγράφηκαν παραπάνω, λόγω της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες.

Πίνακας 4 14 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr6+ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης-Πείραμα 2

Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρες ⁻¹)
0	1 ^{ος}	0,566±0,042
1	2 ^{ος}	0,970±0,051
2	3 ^{ος}	1,179±0,004
6	5 ^{ος}	1,786±0,025
10	7 ^{ος}	0,610±0,040
15	8 ^{ος}	0,468±0,002
17	9 ^{ος}	0,925±0,012
22	11 ^{ος}	0,546±0,068
24	12 ^{ος}	0,521±0,034
31	14 ^{ος}	0,318±0,158
38	16 ^{ος}	0,332±0,069
49	19 ^{ος}	1,186±0,038
58	20 ^{ος}	0,677±0,030
66	21 ^{ος}	0,546±0,467
71	23 ^{ος}	0,304±0,183
78	25 ^{ος}	0,177±0,083
86	28 ^{ος}	0,048±0,015
106	32 ^{ος}	0,106±0,003

113	33 ^{ος}	0,014±0,014
127	35 ^{ος}	0,169±0,004

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των θειούχων ιόντων, κατά τη διάρκεια μελέτης του συστήματος του Πειράματος 2, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.15, που ακολουθεί.

Πίνακας 4 15 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 2

Ημέρα	S ²⁻ (mg/L).
8	4,56±0,06
20	3,06±0,10
23	2,62±0,20
41	1,98±0,03
69	3,26±3,00
98	1,66±0,32
122	1,18±0,16

4.1.2.3 Πείραμα 3: Χημική αναγωγή παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS)

Στο τρίτο σύστημα ασυνεχούς τροφοδοσίας σκοπός ήταν ο προσδιορισμός του ρυθμού της χημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, με τη χρήση του θειούχου σιδήρου, ως χημικό αναγωγικό μέσο. Προκειμένου να διερευνηθεί αποκλειστικά η χημική αναγωγή στο σύστημα, οι μικρόκοσμοι αποστειρώθηκαν, με σκοπό να θανατωθούν οι μικροβιοκοινότητες και να μην επιτελεστεί βιολογική αναγωγή του χρωμίου.

Η συνολική χρονική διάρκεια που μελετήθηκε το σύστημα του Πειράματος 3 ήταν 127 ημέρες. Στο χρονικό αυτό διάστημα πραγματοποιήθηκαν 32 επιμέρους κύκλοι. Το πλήθος των πειραματικών κύκλων όπου προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 21. Στον Πίνακα 4.16 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο μέσος όρος των κινητικών πρώτης τάξης απομάκρυνσης του χρωμίου, όπως αυτές υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξίσωση 4.1.

Πίνακας 4 16 Μέσος όρος κινητικών απομάκρυνσης Cr⁶⁺ παρουσία FeS στο Πείραμα 3

Πλήθος πειραματικών κύκλων	Ρυθμός απομάκρυνσης k ₁ (ώρες ⁻¹)
----------------------------	--

21	0,058±0,026
----	-------------

Στον Πίνακα 4.16 δεν παρουσιάζεται ο καθарός ρυθμός χημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου λόγω του θειούχου σιδήρου, αλλά ο ρυθμός της συνολικής απομάκρυνσης κατά το Πείραμα 3, συμπεριλαμβανομένης και της προσρόφησης στο έδαφος. Ο λόγος που δε διατυπώνεται ο καθарός ρυθμός αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από τον θειούχο σίδηρο, οφείλεται στο γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω απομάκρυνση του χρωμίου. Η αδυναμία χημικής αναγωγικής δράσης του θειούχου σιδήρου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, βασίζεται στη χημική δομή του. Ο θειούχος σίδηρος υπάρχει στη στερεή μορφή ενός μαύρου ιζήματος. Το ίζημα αυτό είναι δυσδιάλυτο στο νερό, επομένως δεν ήταν δυνατό στο χρονικό διάστημα μελέτης των συστημάτων, σε συνδυασμό με το βασικό pH που επικράτησε, να απελευθερωθούν τα ιόντα δισθενούς σιδήρου, Fe (II), τα οποία και έχουν τη δυνατότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Συγκριτικά με τον ρυθμό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος, του Πίνακα 4.1, ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου, κατά το Πείραμα 3, προέκυψε περίπου ίσος.

4.1.2.4 Πείραμα 4: Χημική αναγωγή παρουσία θειικού σιδήρου (FeSO₄)

Σκοπός στο τέταρτο σύστημα ασυνεχούς τροφοδοσίας ήταν ο προσδιορισμός του ρυθμού της χημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, με τη χρήση του θειικού σιδήρου, ως χημικό αναγωγικό μέσο. Όπως ακριβώς στο Πείραμα 1 και στο Πείραμα 3, προκειμένου να διερευνηθεί αποκλειστικά η χημική αναγωγή στο σύστημα, οι μικρόκοσμοι αποστειρώθηκαν, έτσι ώστε να θανατωθούν οι μικροοργανισμοί και να μην επιτελεστεί βιολογική αναγωγή του χρωμίου.

Η συνολική χρονική διάρκεια που μελετήθηκε το σύστημα του Πειράματος 4 ήταν, επίσης, 127 ημέρες. Στο χρονικό αυτό διάστημα πραγματοποιήθηκαν 32 επιμέρους κύκλοι, από τους οποίους συνολικά σε 21 προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Στον Πίνακα 4.17 που ακολουθεί, παρουσιάζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, λόγω της χημικής αναγωγής του από τον θειικό σίδηρο, σε συνδυασμό με την προσρόφησης του στο έδαφος, για τον πρώτο κύκλο ξεχωριστά, ενώ για τους υπόλοιπους κύκλους παρουσιάζεται ο μέσος όρος αυτών. Στον επόμενο Πίνακα, 4.18, παρουσιάζεται ο καθарός ρυθμός χημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου λόγω της προσθήκης θειικού σιδήρου, αλλά μόνο για τον πρώτο πειραματικό κύκλο.

Ο λόγος που στον Πίνακα 4.17 παρουσιάζεται ο μέσος όρος του συνολικού ρυθμού απομάκρυνσης για τους κύκλους 2 έως 32, ενώ στον Πίνακα 4.18 δεν συμπεριλαμβάνεται ο καθарός ρυθμός χημικής αναγωγής των κύκλων αυτών, βασίζεται στο γεγονός πως κατά τους κύκλους αυτούς παρατηρήθηκε απομάκρυνση του χρωμίου μόνο λόγω της προσρόφησης του στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα ιόντα δισθενούς σιδήρου στον θειικό σίδηρο, σε αντίθεση με αυτά του θειούχου, είναι άμεσα διαθέσιμα στο διάλυμα προς πραγματοποίηση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ Fe(II) και Cr(VI). Έτσι, κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο οξειδώνεται σχεδόν το σύνολο του δισθενούς σιδήρου για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, όπως παρουσιάζεται και σύμφωνα με τις τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης.

Πίνακας 4 17 Συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης Cr⁶⁺ παρουσία FeSO₄ στο Πείραμα 4

Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός απομάκρυνσης k ₁ (ώρες ⁻¹)
1 ^{ος}	14,756±0,000
2 ^{ος} - 32 ^{ος}	0,059±0,029

Αναλυτικότερα, στην πρώτη γραμμή του Πίνακα 4.17 παρουσιάζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, λόγω της χημικής αναγωγής του από τον θεικό σίδηρο, σε συνδυασμό με την προσρόφησή του στο έδαφος. Ο ρυθμός αυτός, όπως υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση 4.1, προκύπτει ιδιαίτερα υψηλός και ίσος με 14,756 ώρες⁻¹. Στη δεύτερη γραμμή του Πίνακα 4.17 παρουσιάζεται ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης των μέσων όρων των ρυθμών των πειραματικών κύκλων 2 έως 32, που ακολουθούν, και είναι ίσος με 0,059 ώρες⁻¹. Να σημειωθεί πως συγκριτικά με τον ρυθμό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος, του Πίνακα 4.16, ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου, κατά το Πείραμα 4, προέκυψε περίπου ίσος.

Πίνακας 4 18 Καθαρός ρυθμός χημικής αναγωγής Cr⁶⁺ παρουσία FeSO₄ στο Πείραμα 4

Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός απομάκρυνσης k ₁ (ώρες ⁻¹)
1 ^{ος}	14,691±0,000

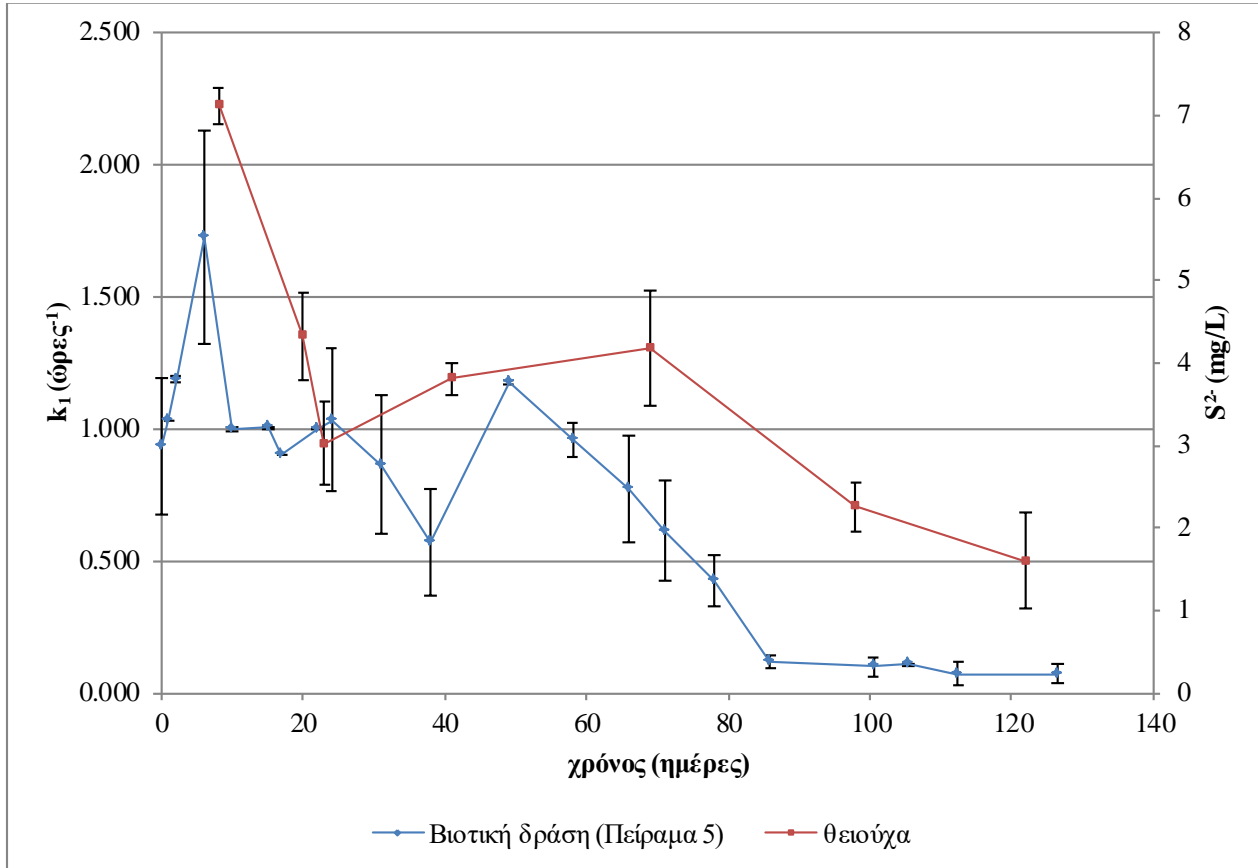
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.18, ο καθαρός ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου λόγω της αναγωγής του από τα ιόντα δισθενούς σιδήρου του θεικού σιδήρου έχει τιμή ίση με 14,691 ώρες⁻¹.

4.1.2.5 Πείραμα 5: Βιοτική δράση με προσθήκη μελάσας

Κατά το πέμπτο πείραμα διερευνήθηκε ο ρυθμός αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, από την μικροβιοκοινότητα, που είχε αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, με την προσθήκη οργανικού φορτίου, ως δότη ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, το οργανικό φορτίο που χρησιμοποιήθηκε στο σύστημα αυτό, ήταν η μελάσα. Η προσθήκη της μελάσας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, πραγματοποιήθηκε εφάπαξ, κατά το στήσιμο των αντιδραστών.

Τα συστήματα του Πειράματος 5, μελετήθηκαν για συνολικό χρονικό διάστημα ίσο με 127 ημέρες, ενώ οι πειραματικοί κύκλοι κατά τους οποίους προσδιοριζόταν η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 21 από τους 35 συνολικούς κύκλους. Ακολουθώς, στο Σχήμα 4.15 που ακολουθεί,

παρουσιάζονται οι κινητικές πρώτης τάξης απομάκρυνσης του χρωμίου για κάθε πειραματικό κύκλο, λόγω της συνολικής βιοτικής δράσης.



Σχήμα 4.15 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης - Πείραμα 5

Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15, οι κινητικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκαν μεταξύ 0,071 και 1,724 ώρες⁻¹, ενώ οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των ζευγών επανάληψης ήταν μικρές, από 0,000 έως 0,402. Γενικότερα, κατά την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τη βιοτική δράση των μικροβιοκοινοτήτων με την προσθήκη μελάσας, ως δότη ηλεκτρονίων, παρατηρείται πως με την πάροδο του χρόνου, μειώνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης. Η μείωση αυτή του ρυθμού απομάκρυνσης, όπως ακριβώς και στο Πείραμα 2, ήταν αναμενόμενη, καθώς κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δεν προστέθηκε επιπλέον οργανική τροφή στους μικρόκοσμους. Επομένως, πραγματοποιήθηκε φθορά των μικροοργανισμών εντός του χρονικού διαστήματος διερεύνησης των συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης παρατηρήθηκε κατά 6η ημέρα, όπως ακριβώς και στο Πείραμα 2, ενώ ο μικρότερος ρυθμός απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε κατά τους δύο τελευταίους πειραματικούς κύκλους.

Επιπλέον στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζονται και οι τιμές των συγκεντρώσεων των θειούχων, όπως αυτές προσδιορίζονται κατά τη διάρκεια διερεύνησης του συστήματος. Αναλυτικά, οι συγκεντρώσεις των θειούχων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.20.

Στον Πίνακα 4.19 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης, όπως αυτές περιγράφηκαν παραπάνω, λόγω της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών με την προσθήκη μελάσας, ως οργανική τροφή.

Πίνακας 4 19 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω της βιοτικής δράσης - Πείραμα 5

Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρες ⁻¹)
0	1 ^{ος}	0,932±0,257
1	2 ^{ος}	1,031±0,000
2	3 ^{ος}	1,188±0,012
6	5 ^{ος}	1,724±0,402
10	7 ^{ος}	0,999±0,008
15	8 ^{ος}	1,004±0,003
17	9 ^{ος}	0,902±0,001
22	11 ^{ος}	1,001±0,005
24	12 ^{ος}	1,033±0,270
31	14 ^{ος}	0,863±0,262
38	16 ^{ος}	0,572±0,204
49	19 ^{ος}	1,176±0,007
58	20 ^{ος}	0,959±0,063
66	21 ^{ος}	0,773±0,203
71	23 ^{ος}	0,612±0,190
78	25 ^{ος}	0,425±0,094
86	28 ^{ος}	0,119±0,024

101	31 ^{ος}	0,098±0,037
106	32 ^{ος}	0,106±0,003
113	33 ^{ος}	0,071±0,046
127	35 ^{ος}	0,071±0,035

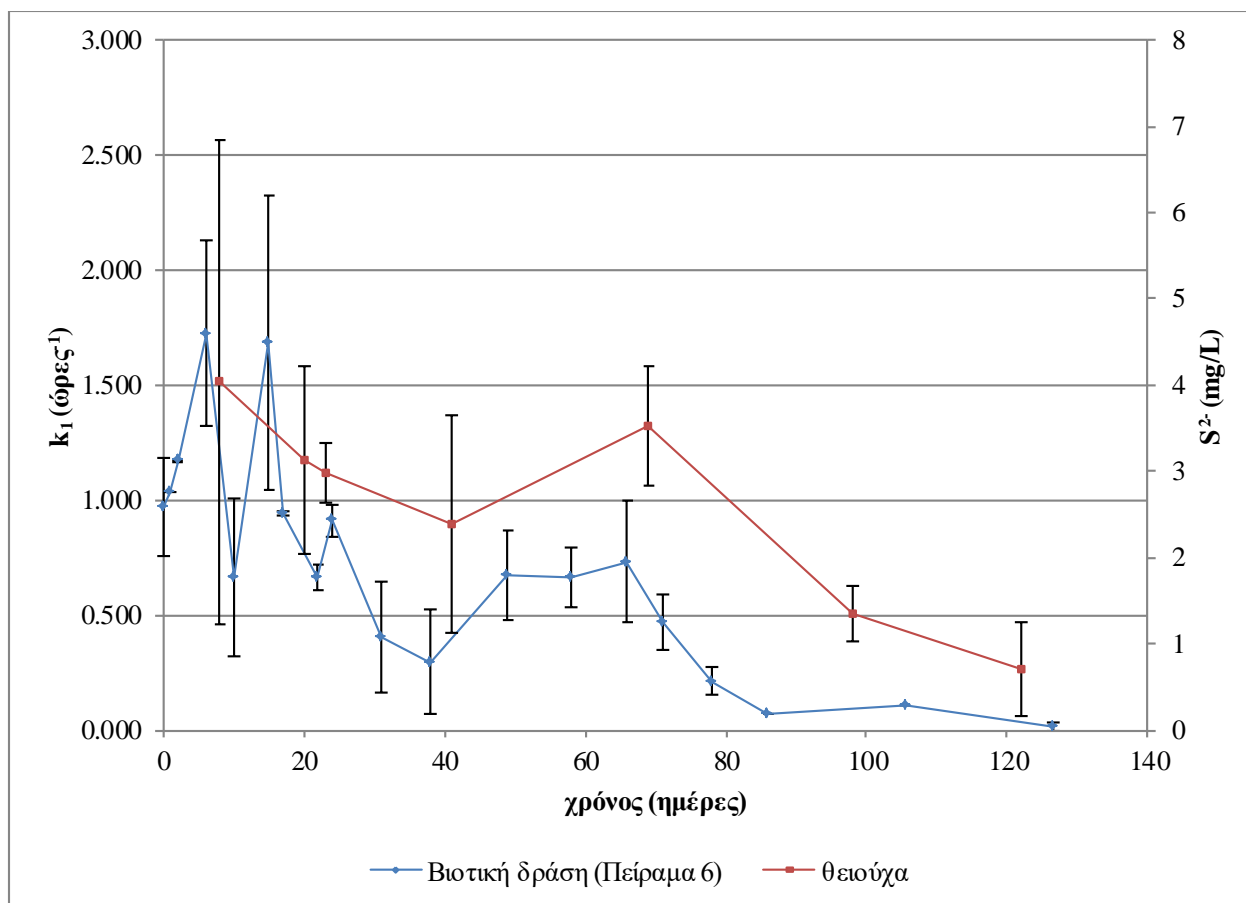
Πίνακας 4 20 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 5

Ημέρα	S ²⁻ (mg/L).
8	7,115±0,215
20	4,325±0,535
23	3,025±0,495
41	3,805±0,205
69	4,180±0,700
98	2,260±0,300
122	1,600±0,585

4.1.2.6 Πείραμα 6: Βιοτική δράση με προσθήκη EVO

Σκοπός κατά το έκτο σύστημα διερεύνησης ήταν ο προσδιορισμός του ρυθμού αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, από τους μικροοργανισμούς, που είχαν αναπτυχθεί στις μητρικές καλλιέργειες, με την προσθήκη EVO, ως δότη ηλεκτρονίων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η προσθήκη του EVO πραγματοποιήθηκε εφάπαξ, κατά την έναρξη των πειραμάτων.

Τα συστήματα του Πειράματος 6, μελετήθηκαν για συνολικά για 127 ημέρες, ενώ οι πειραματικοί κύκλοι κατά τους οποίους προσδιοριζόταν η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 19 από τους 35. Αρχικά, στο Σχήμα 4.16 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι κινητικές πρώτης τάξης απομάκρυνσης του χρωμίου για κάθε πειραματικό κύκλο ξεχωριστά, λόγω της συνολικής βιοτικής δράσης.



Σχήμα 4.16 Συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης k_1 του Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 6

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.16 είναι φανερό πως ο ρυθμός απομάκρυνσης του χρωμίου μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Όπως έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής, στο σύνολο των πειραμάτων παρουσία μικροοργανισμών, η μείωση αυτή ήταν αναμενόμενη και βασίζεται στη φθορά των μικροοργανισμών, καθώς κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δεν προστέθηκε επιπλέον οργανική τροφή στους μικρόκοσμους. Όσον αφορά τις κινητικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου λόγω της συνολικής βιοτικής δράσης, κατά την προσθήκη EVO στα συστήματα, κυμάνθηκαν μεταξύ 0,015 και 1,724 ώρες $^{-1}$, ενώ οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των ζευγών επανάληψης κυμάνθηκαν μεταξύ 0,000 και 0,642. Πιο συγκεκριμένα, ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης παρατηρήθηκε κατά 6η ημέρα, ενώ ο μικρότερος ρυθμός απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε κατά τον τελευταίο κύκλο. Να σημειωθεί πως τόσο χρονολογικά όσο και ποσοτικά, ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης της συνολικής βιοτικής δράσης κατά το Πείραμα 6 συμπίπτει με αυτόν του Πειράματος 5.

Στο Σχήμα 4.16, εκτός από τις κινητικές παρουσιάζεται και η γραφική αναπαράσταση της συγκέντρωσης των θειούχων σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπως αυτή προσδιοριζόταν κατά το χρονικό διάστημα διερεύνησης του συστήματος.

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.21 που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης, όπως αυτές περιγράφηκαν παραπάνω, λόγω της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών με την προσθήκη EVO, ως οργανική τροφή.

Πίνακας 4 21 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης κατά το Πείραμα 6

Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρες ⁻¹)
0	1 ^{ος}	0,972±0,214
1	2 ^{ος}	1,031±0,000
2	3 ^{ος}	1,173±0,004
6	5 ^{ος}	1,724±0,402
10	7 ^{ος}	0,663±0,340
15	8 ^{ος}	1,687±0,642
17	9 ^{ος}	0,941±0,008
22	11 ^{ος}	0,666±0,054
24	12 ^{ος}	0,910±0,071
31	14 ^{ος}	0,405±0,239
38	16 ^{ος}	0,297±0,229
49	19 ^{ος}	0,675±0,197
58	20 ^{ος}	0,662±0,133
66	21 ^{ος}	0,731±0,265
71	23 ^{ος}	0,468±0,123
78	25 ^{ος}	0,211±0,059
86	28 ^{ος}	0,068±0,001
106	32 ^{ος}	0,108±0,002
127	35 ^{ος}	0,015±0,015

Στον Πίνακα 4.22 παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές των συγκεντρώσεων των θειούχων ιόντων, όπως αυτά προσδιορίζονταν πειραματικά κατά τη διάρκεια της διερεύνησης των συστημάτων του Πειράματος 6.

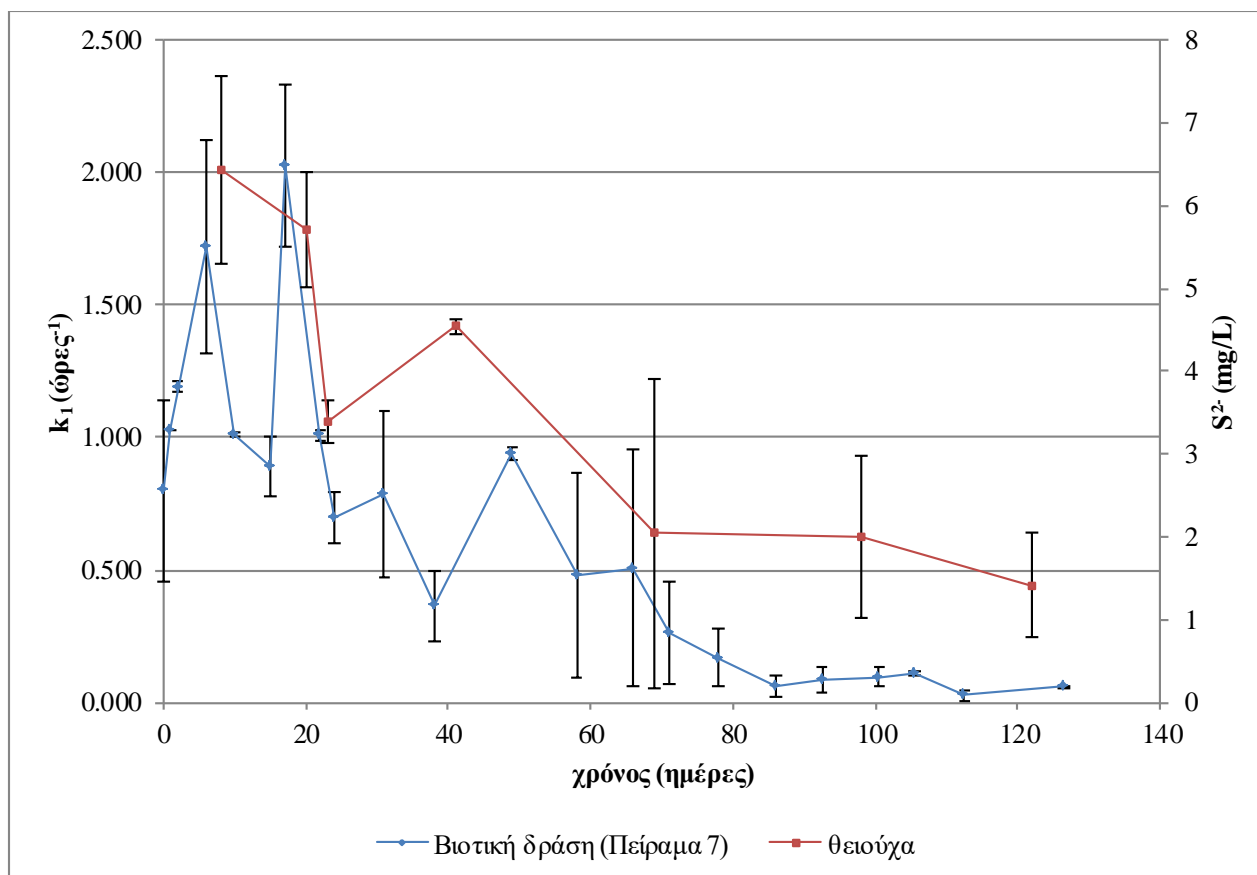
Πίνακας 4 22 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 6

Ημέρα	S ²⁻ (mg/L).
8	4,035±2,805
20	3,130±1,080
23	2,980±0,340
41	2,380±1,260
69	3,530±0,690
98	1,350±0,330
122	0,703±0,543

4.1.2.7 Πείραμα 7: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη μελάσας και χημικής αναγωγής παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS)

Σκοπός του συστήματος κατά το Πείραμα 7 ήταν η διερεύνηση του ρυθμού απομάκρυνσης της συζευγμένης ενισχυμένης βιοτικής δράσης και της χημικής αναγωγής. Η ενίσχυση της βιοτικής δράσης πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη μελάσας, ενώ η χημική αναγωγή με την προσθήκη θειούχου σιδήρου.

Η συνολική χρονική διάρκεια των συστημάτων διήρκησε 127 ημέρες, ενώ από τους 35 πειραματικούς κύκλους το χρώμιο προσδιορίστηκε στους 22. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τη διερεύνηση της χημικής αναγωγής του χρωμίου από τα ιόντα Fe(II) του θειούχου σιδήρου, δε σημειώθηκε περαιτέρω απομάκρυνση του χρωμίου, από αυτή της απλής του προσρόφησης στο έδαφος. Επομένως, για το σύστημα του Πειράματος 7 τελικά προσδιορίστηκαν οι ρυθμοί απομάκρυνσης λόγω της συνολικής βιοτικής δράσης. Στο Σχήμα 4.17, παρουσιάζονται οι ρυθμοί της συνολικής βιοτικής δράσης, με την προσθήκη μελάσας.



Σχήμα 4 17 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους στο Πείραμα 7

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.17, και στο Πείραμα 7 οι ρυθμοί απομάκρυνσης λόγω της συνολικής βιοτικής δράσης παρουσιάζουν μείωση με την πάροδο του χρόνου. Στο Πείραμα 7, ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης παρατηρήθηκε την 17η ημέρα και ήταν ίσος με 2,023 ώρες⁻¹, ενώ η χαμηλότερη τιμή ρυθμού απομάκρυνσης σημειώθηκε κατά τον προτελευταίο κύκλο και ήταν ίση με 0,027 ώρες⁻¹. Οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των τιμών των ζευγών ελέγχου κυμάνθηκαν μεταξύ 0,000 και 0,444. Τέλος, να σημειωθεί, πως κατά την 6η ημέρα, η τιμή της κινητικής αναγωγής του χρωμίου συμπίπτει με αυτές των Πειραμάτων 5 και 6, και ήταν ίση με 1,724 ώρες⁻¹.

Αναλυτικά, οι τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης της συνολικής βιοτικής δράσης και οι τυπικές αποκλίσεις αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.23, που ακολουθεί.

Πίνακας 4 23 Συνολικοί ρυθμοί βιοτικής απομάκρυνσης Cr^{6+} στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους κατά το Πείραμα 7

Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρας ⁻¹)
0	1 ^{ος}	0,802±0,342

1	2 ^{ος}	1,031±0,000
2	3 ^{ος}	1,192±0,022
6	5 ^{ος}	1,724±0,402
10	7 ^{ος}	1,010±0,007
15	8 ^{ος}	0,889±0,113
17	9 ^{ος}	2,023±0,306
22	11 ^{ος}	1,010±0,020
24	12 ^{ος}	0,697±0,099
31	14 ^{ος}	0,787±0,314
38	16 ^{ος}	0,365±0,135
49	19 ^{ος}	0,937±0,024
58	20 ^{ος}	0,482±0,384
66	21 ^{ος}	0,509±0,444
71	23 ^{ος}	0,261±0,193
78	25 ^{ος}	0,170±0,110
86	28 ^{ος}	0,059±0,040
93	29 ^{ος}	0,088±0,047
101	31 ^{ος}	0,098±0,037
106	32 ^{ος}	0,108±0,008
113	33 ^{ος}	0,027±0,022
127	35 ^{ος}	0,059±0,004

Επιπλέον, στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση των συγκεντρώσεων των θειούχων ιόντων σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπως αυτές προσδιορίζονταν κατά το διάστημα διερεύνησης των συστημάτων του Πειράματος 7. Στον Πίνακα 4.24, που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές των συγκεντρώσεων των θειούχων.

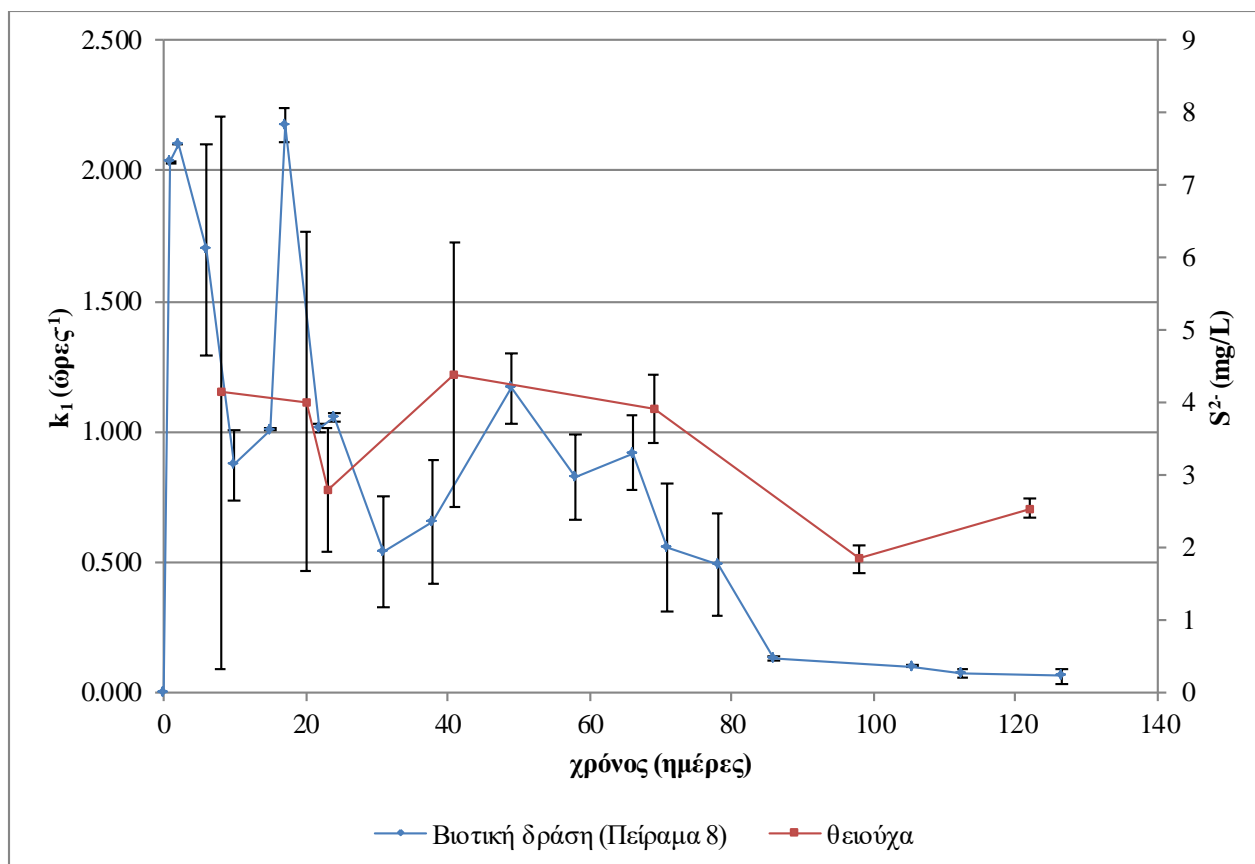
Πίνακας 4 24 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 7

Ημέρα	S ²⁻ (mg/L).
8	6,425±1,135
20	5,715±0,705
23	3,395±0,265
41	4,545±0,085
69	2,040±1,870
98	2,000±0,980
122	1,418±0,633

4.1.2.8 Πείραμα 8: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη μελάσας και χημικής αναγωγής παρουσία θειικού σιδήρου (FeSO₄)

Κατά το Πείραμα 8 σκοπός ήταν ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου μέσω της συζευγμένης ενισχυμένης βιοτικής δράσης, με την προσθήκη μελάσας, και της χημικής αναγωγής, με την προσθήκη θειικού σιδήρου.

Ο συνολικός χρόνος μελέτης του συστήματος αυτού διήρκησε 127 ημέρες, ενώ οι πειραματικοί κύκλοι κατά τους οποίους προσδιορίστηκε το εξασθενές χρώμιο ήταν 20. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τη διερεύνηση της χημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από τον θειικό σίδηρο, τα ιόντα δισθενούς σιδήρου που εμπεριέχονται στον θειικό σίδηρο αντιδρούν άμεσα με αυτά του χρωμίου, και πιο συγκεκριμένα το σύνολό τους καταναλώθηκε εντός του πρώτου πειραματικού κύκλου. Στο Σχήμα 4.18 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ρυθμοί αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου λόγω της συνολικής δράσης των μικροοργανισμών.



Σχήμα 4.18 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω της βιοτικής δράσης κατά το Πείραμα 8

Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται στο Σχήμα.4.18, ο θεϊκός σίδηρος φαίνεται πως δρα ταχύτατα με το εξασθενές χρώμιο, κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, με αποτέλεσμα η κινητική απομάκρυνσης της βιοτικής δράσης να προκύπτει μηδενική. Γενικά, οι κινητικές κυμάνθηκαν μεταξύ 0,000 και 2.172 ώρες⁻¹, ενώ η υψηλότερη τιμή παρατηρήθηκε κατά την 17η ημέρα. Επιπλέον, οι τυπικές αποκλίσεις κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα μεταξύ 0,000 και 0,402.

Στον Πίνακα 4.25 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά οι ρυθμοί απομάκρυνσης, κατά τη διερεύνηση της βιοτικής δράσης παρουσία θεϊκού σιδήρου και μελάσας, για κάθε επιμέρους πειραματικό κύκλο ξεχωριστά.

Πίνακας 4.25 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr⁶⁺ βιοτικής δράσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους κατά την προσθήκη FeSO₄ και μελάσας –Πείραμα 8

Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k ₁ (ώρα ⁻¹)
0	1 ^{ος}	0,000±0,000
1	2 ^{ος}	2,033±0,006

2	3 ^{ος}	2,101±0,000
6	5 ^{ος}	1,697±0,402
10	7 ^{ος}	0,871±0,138
15	8 ^{ος}	1,007±0,003
17	9 ^{ος}	2,172±0,066
22	11 ^{ος}	1,012±0,015
24	12 ^{ος}	1,054±0,014
31	14 ^{ος}	0,540±0,213
38	16 ^{ος}	0,656±0,237
49	19 ^{ος}	1,167±0,137
58	20 ^{ος}	0,828±0,162
66	21 ^{ος}	0,919±0,143
71	23 ^{ος}	0,558±0,244
78	25 ^{ος}	0,490±0,193
86	28 ^{ος}	0,130±0,011
106	32 ^{ος}	0,100±0,005
113	33 ^{ος}	0,074±0,020
127	35 ^{ος}	0,064±0,029

Πίνακας 4 26 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 7

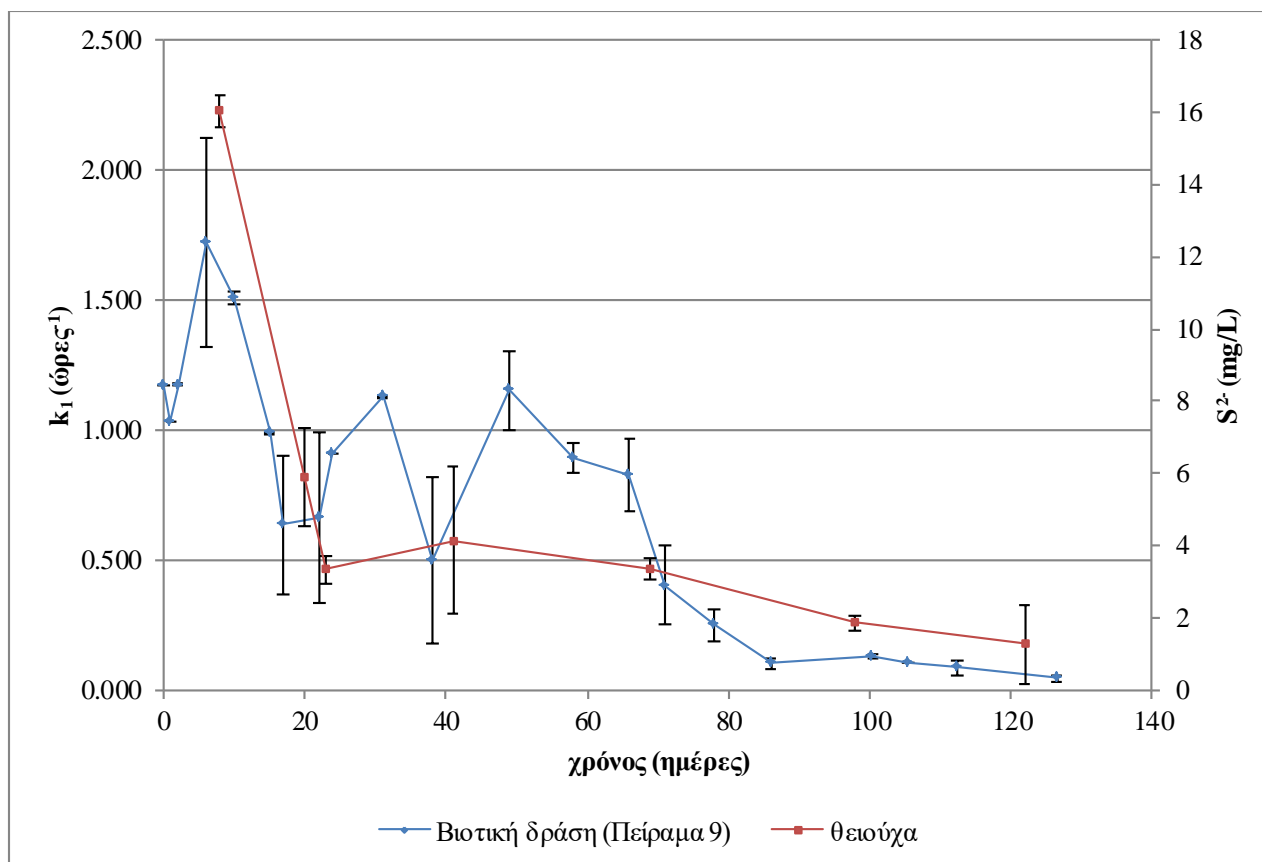
Ημέρα	S ²⁻ (mg/L).
8	4,145±3,815
20	4,015±2,335
23	2,800±0,850

41	4,375±1,825
69	3,915±0,485
98	1,840±0,190
122	2,543±0,133

4.1.2.9 Πείραμα 9: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη EVO και χημικής αναγωγής παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS)

Σκοπός στο σύστημα του Πειράματος 9 ήταν ο προσδιορισμός των κινητικών απομάκρυνσης του χρωμίου κατά τη συζευγμένη ενισχυμένη βιοτική δράση και της χημικής αναγωγής. Η ενίσχυση της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη EVO, ενώ η χημική αναγωγή του χρωμίου με την προσθήκη θειούχου σιδήρου. Ωστόσο, κατά τη διερεύνηση της χημικής αναγωγής του θειούχου σιδήρου μεμονωμένα, δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω απομάκρυνση από αυτή της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος. Έτσι, ο υπολογισμός του ρυθμού απομάκρυνσης στο Πείραμα 9 πραγματοποιήθηκε με σημείο αναφοράς την προσρόφηση, όπως αυτή προσδιορίστηκε κατά το Πείραμα 1.

Το σύστημα του Πειράματος 9 μελετήθηκε για 127 ημέρες, κατά τη διάρκεια των οποίων πραγματοποιήθηκαν 21 κύκλοι. Από τους 49 κύκλους το εξασθές χρώμιο προσδιορίστηκε στους 27. Ακολούθως, στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης κατά τη συνολική βιοτική βιοτική δράση του Πειράματος 9 σε συνάρτηση με τον χρόνο μελέτης του συστήματος.



Σχήμα 4 19 Ρυθμού απομάκρυνσης Cr^{6+} των επιμέρους πειραματικών κύκλων λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 9

Αναλυτικότερα, την 6η ημέρα παρατηρήθηκε ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης προσδιορίστηκε, που ήταν ίσος με $1,724 \text{ ώρες}^{-1}$, ενώ ο χαμηλότερος εντοπίστηκε στον τελευταίο πειραματικό κύκλο και ήταν ίσος με $0,045 \text{ ώρες}^{-1}$. Οι τυπικές αποκλίσεις κυμάνθηκαν μεταξύ 0,000 και 0,402, ενώ αναλυτικά το σύνολο των τιμών παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.27, που ακολουθεί.

Πίνακας 4 27 Ρυθμοί απομάκρυνσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω ενισχυμένης βιοτικής δράσης στο Πείραμα 9

Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k_1 (ώρας ⁻¹)
0	1 ^{ος}	1,169±0,001
1	2 ^{ος}	1,031±0,000
2	3 ^{ος}	1,175±0,004
6	5 ^{ος}	1,724±0,402

10	7 ^{ος}	1,511±0,026
15	8 ^{ος}	0,988±0,001
17	9 ^{ος}	0,635±0,266
22	11 ^{ος}	0,665±0,331
24	12 ^{ος}	0,910±0,003
31	14 ^{ος}	1,128±0,003
38	16 ^{ος}	0,501±0,322
49	19 ^{ος}	1,152±0,151
58	20 ^{ος}	0,893±0,060
66	21 ^{ος}	0,828±0,137
71	23 ^{ος}	0,404±0,150
78	25 ^{ος}	0,253±0,061
86	28 ^{ος}	0,101±0,024
101	31 ^{ος}	0,127±0,008
106	32 ^{ος}	0,104±0,002
113	33 ^{ος}	0,085±0,027
127	35 ^{ος}	0,045±0,012

Πίνακας 4 28 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 7

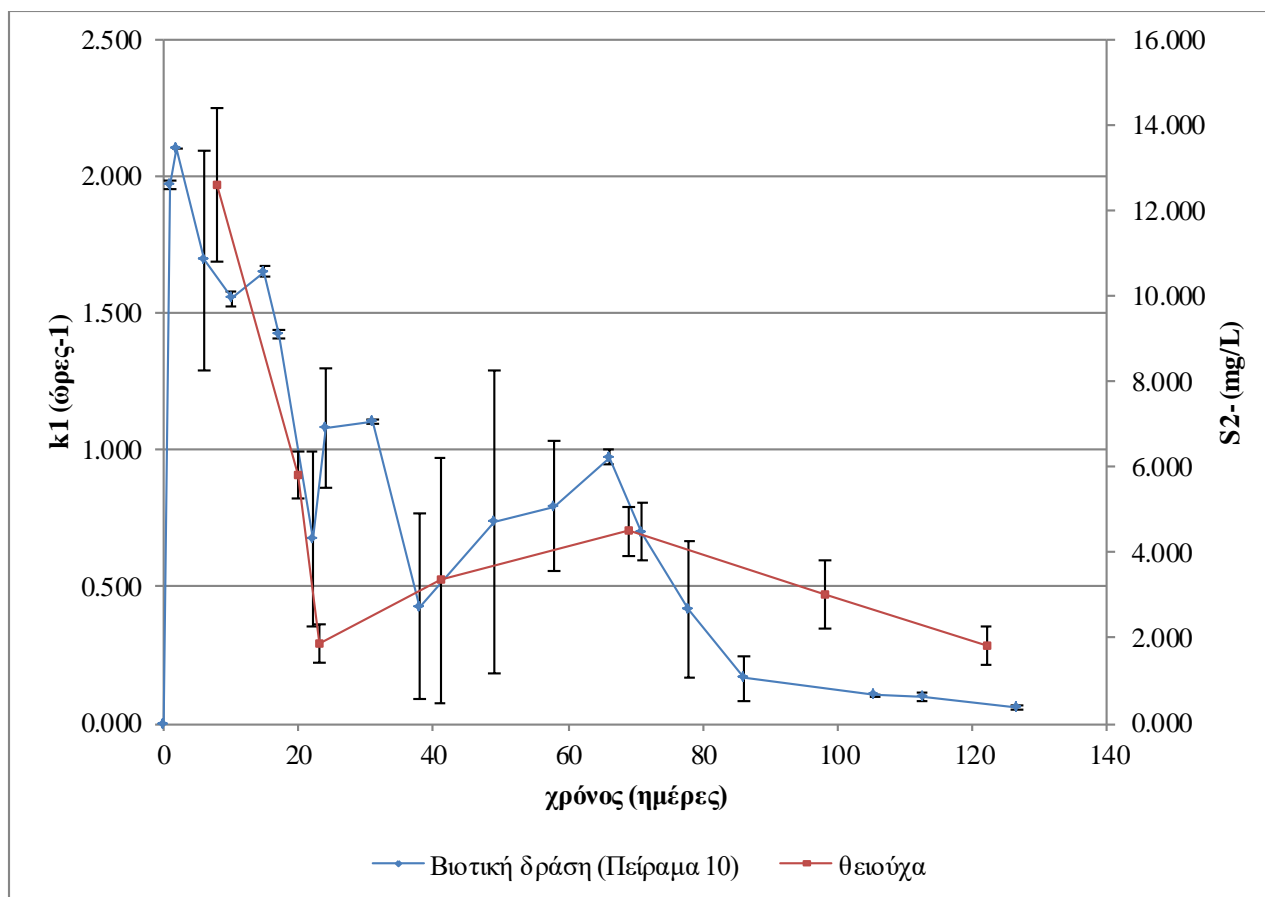
Ημέρα	S²⁻ (mg/L).
8	16,040±0,420
20	5,885±1,355
23	3,330±0,380
41	4,150±2,040

69	3,365±0,285
98	1,855±0,205
122	1,265±1,080

4.1.2.10 Πείραμα 10: Συνδυασμός ενισχυμένης βιοτικής δράσης με προσθήκη EVO και χημικής αναγωγής παρουσία θειικού σιδήρου (FeSO₄)

Κατά το Πείραμα 10, σκοπός ήταν να προσδιοριστεί ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, που οφείλεται στη συζευγμένη δράση της ενισχυμένης βιοτικής δράσης και της χημικής αναγωγής. Πιο συγκεκριμένα, στο σύστημα αυτό προστέθηκε EVO ως οργανική τροφή για την ενίσχυση της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών, ενώ ως χημικό αναγωγικό μέσο προστέθηκε ο θειικός σίδηρος.

Το Πείραμα 10 είχε και αυτό συνολική χρονική διάρκεια διερεύνησης 127 ημέρες, ενώ από τους συνολικά 35 κύκλους στους 21 πραγματοποιήθηκε ο πειραματικός προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου. Στο Σχήμα 4.20 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης, που οφείλονται στη συνολική βιοτική δράση, σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Σχήμα 4 20 Ρυθμοί απομάκρυνσης Cr⁶⁺ στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 10

Αναλυτικότερα, όπως και στο Πείραμα 8, φαίνεται πως ο θεικός σίδηρος δρα ταχύτατα με το εξασθενές χρώμιο, κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, με αποτέλεσμα η κινητική απομάκρυνσης της βιοτικής δράσης να προκύπτει μηδενική. Γενικά, οι κινητικές κυμάνθηκαν μεταξύ 0,045 και 2,101 ώρες⁻¹, ενώ η υψηλότερη τιμή παρατηρήθηκε κατά την 3η ημέρα. Επιπλέον, οι τυπικές αποκλίσεις κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα μεταξύ 0,000 και 0,553.

Παρακάτω, στον Πίνακα 4.29 Παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές των κινητικών και οι τυπικές τους αποκλίσεις, ανά πειραματικό κύκλο.

Πίνακας 4 29 Ρυθμοί απομάκρυνσης στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους λόγω βιοτικής δράσης στο Πείραμα 10

Ημέρες	Πειραματικός κύκλος	k ₁ (ώρες ⁻¹)
0	1 ^{ος}	0,000±0,000
1	2 ^{ος}	1,973±0,016

2	3 ^{ος}	2,101±0,000
6	5 ^{ος}	1,697±0,402
10	7 ^{ος}	1,556±0,028
15	8 ^{ος}	1,654±0,018
17	9 ^{ος}	1,425±0,015
22	11 ^{ος}	0,673±0,321
24	12 ^{ος}	1,083±0,221
31	14 ^{ος}	1,106±0,010
38	16 ^{ος}	0,429±0,340
49	19 ^{ος}	0,739±0,553
58	20 ^{ος}	0,794±0,238
66	21 ^{ος}	0,975±0,025
71	23 ^{ος}	0,701±0,104
78	25 ^{ος}	0,416±0,250
86	28 ^{ος}	0,164±0,079
106	32 ^{ος}	0,104±0,004
113	33 ^{ος}	0,097±0,018
127	35 ^{ος}	0,056±0,007

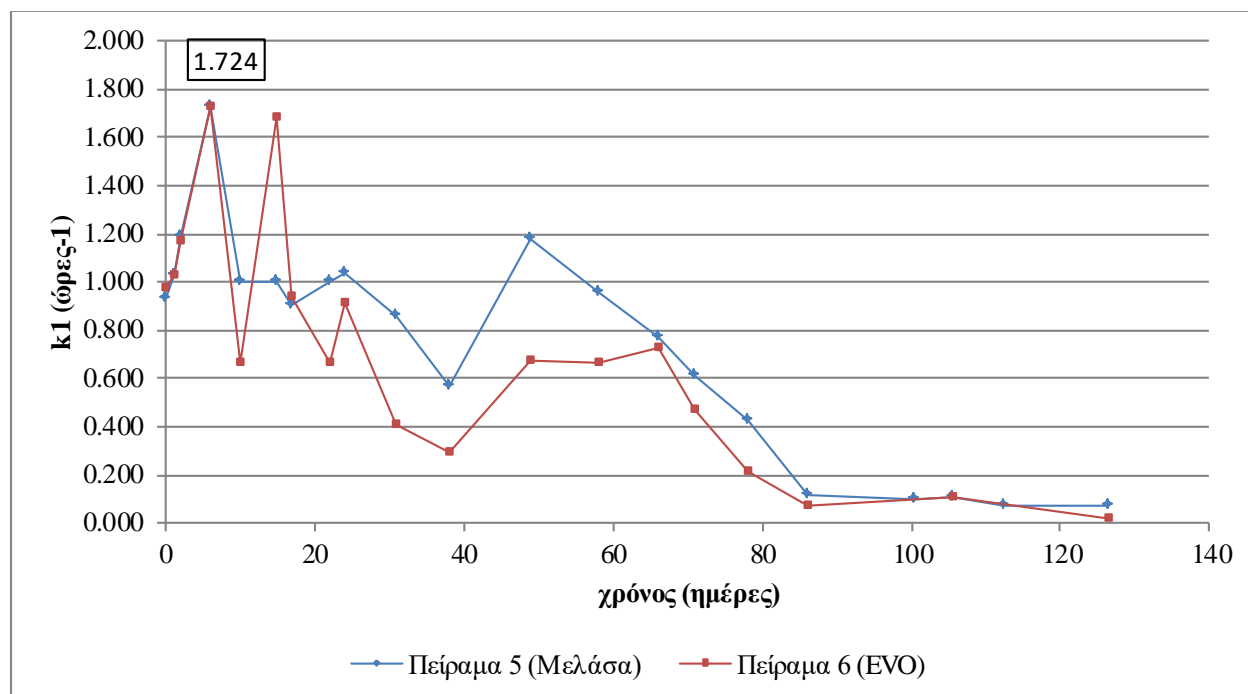
Πίνακας 4.30 Συγκεντρώσεις θειούχων κατά τη διάρκεια διερεύνησης στο Πείραμα 7

Ημέρα	S ²⁻ (mg/L).
8	12,620±1,780
20	5,805±0,545
23	1,880±0,430

41	3,365±2,875
69	4,510±0,570
98	3,035±0,805
122	1,820±0,445

4.1.2.11 Σύγκριση αποτελεσμάτων μικρόκοσμων παρουσία θεικών ιόντων

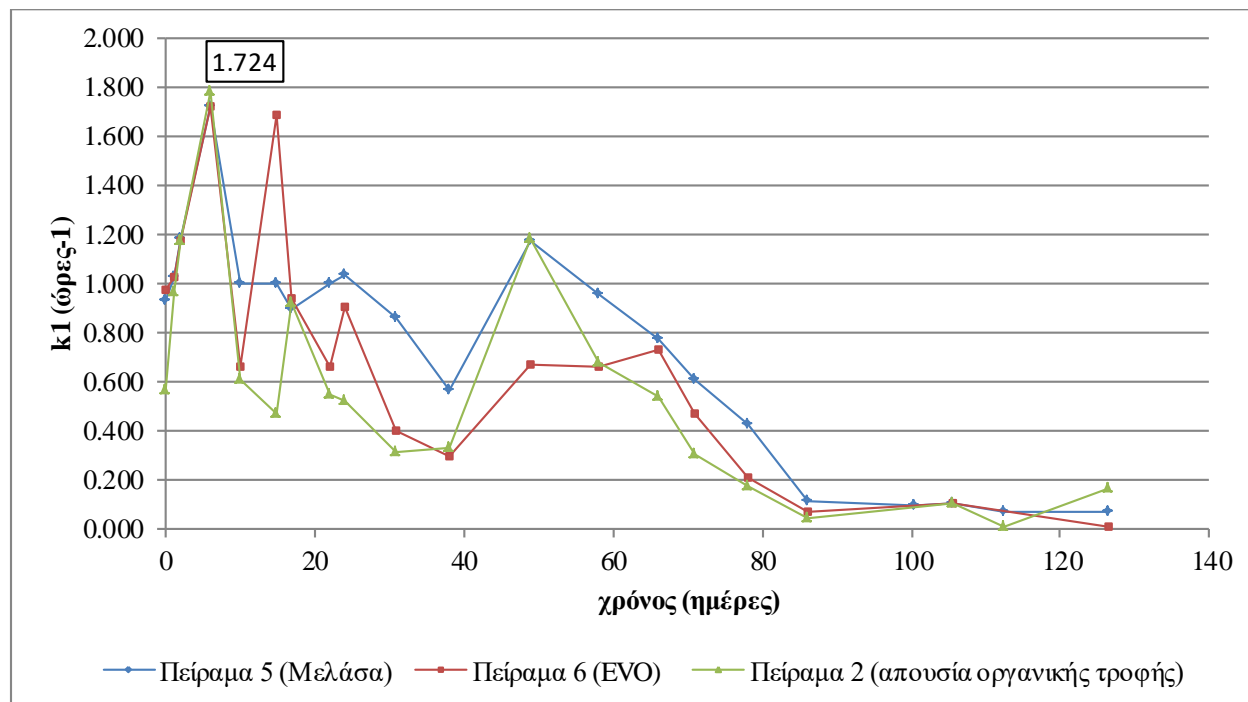
Κατά τη διερεύνηση του ρυθμού αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου εξετάστηκαν δύο διαφορετικά είδη οργανικής τροφής, η μελάσα στο Πείραμα 5 και το EVO στο Πείραμα 6. Στο Σχήμα 4.21 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης για κάθε με ένα σύστημα σε συνάρτηση με τη χρονική διάρκεια διερεύνησης των συστημάτων.



Σχήμα 4 21 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη διαφορετικής οργανικής τροφής-Μελάσα (Πείραμα 5) και EVO (Πείραμα 6)

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.21 δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά μεταξύ των ρυθμών αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, κατά την προσθήκη μελάσας και EVO. Πιο συγκεκριμένα, ο μέσος όρος της διαφοράς μεταξύ των ρυθμών στο Πείραμα 5 και 6 είναι ίσος με 5,7%. Να σημειωθεί πως η ίδια ποσοστιαία διαφορά προέκυψε και στα αντίστοιχα συστήματα των μικρόκοσμων στις αναερόβιες συνθήκες.

Στη συνέχεια, παρόλο που η διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου μεταξύ προσθήκης μελάσας και EVO προέκυψε αμελητέα, εξετάζεται η αύξηση του ρυθμού αναγωγής των μικροοργανισμών, παρουσία τροφής και μη. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.22 που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραφική παράσταση των ρυθμών απομάκρυνσης κατά τα Πειράματα 2, 5 και 6.

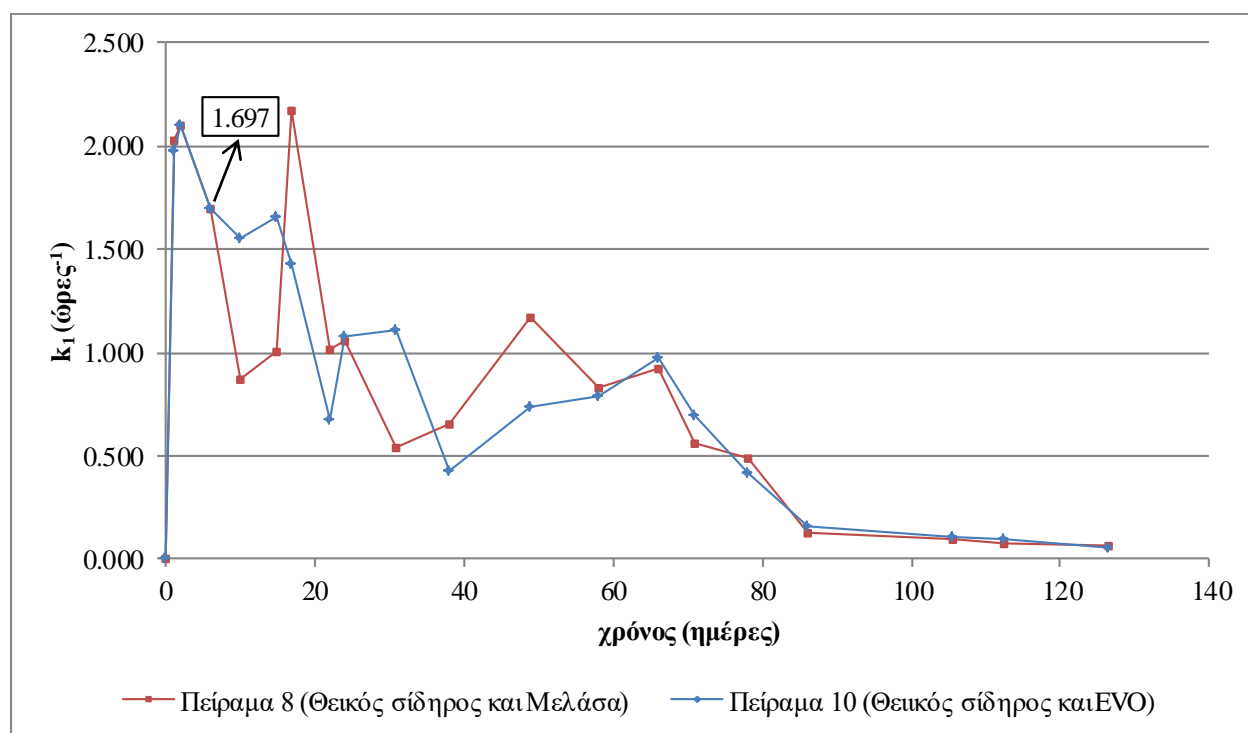


Σχήμα 4.22 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών αναγωγής χρωμίου παρουσία οργανικής τροφής και μη- Μελάσα (Πείραμα 5), EVO (Πείραμα 6) και απουσία οργανικής τροφής (Πείραμα 2)

Αναλυτικά, στο Σχήμα 4.22 φαίνεται πως από την 6η ημέρα και μέχρι την 68η η ενισχυμένη δράση των μικροοργανισμών, παρουσία οργανικής τροφής είναι εμφανής. Πιο συγκεκριμένα, κατά μέσο όρο, το ποσοστό αύξησης της βιοτικής δράσης είναι 30,3% και 23,3%, με την προσθήκη μελάσας και EVO, αντίστοιχα. Τελικά, η ενίσχυση της βιοτικής δράσης των μικροοργανισμών με την προσθήκη οργανικής τροφής είναι λειτουργεί. Ωστόσο, συγκριτικά με την ποσοστιαία ενίσχυση στα αντίστοιχα συστήματα των πειραμάτων κάτω από αναερόβιες συνθήκες, δεν παρουσιάζεται σημαντική αύξηση. Αναλυτικότερα, οι ποσοστιαίες αυξήσεις κατά την ενίσχυση της βιοτικής δράσης μεταξύ των αναερόβιων συστημάτων και αυτών παρουσία θειικών ιόντων, θα αναλυθούν στην ενότητα 3.1.3.

Όσον αφορά την προσθήκη θειούχου σιδήρου, όπως ακριβώς και στα αντίστοιχα συστήματα των αναερόβιων συνθηκών, δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω απομάκρυνση. Πιο συγκεκριμένα, ο μέσος όρος της διαφοράς των ρυθμών μεταξύ των Πειραμάτων 5 και 7 και των Πειραμάτων 6 και 9, υπολογίστηκε ίση με 1,5% και 0,8%, αντίστοιχα.

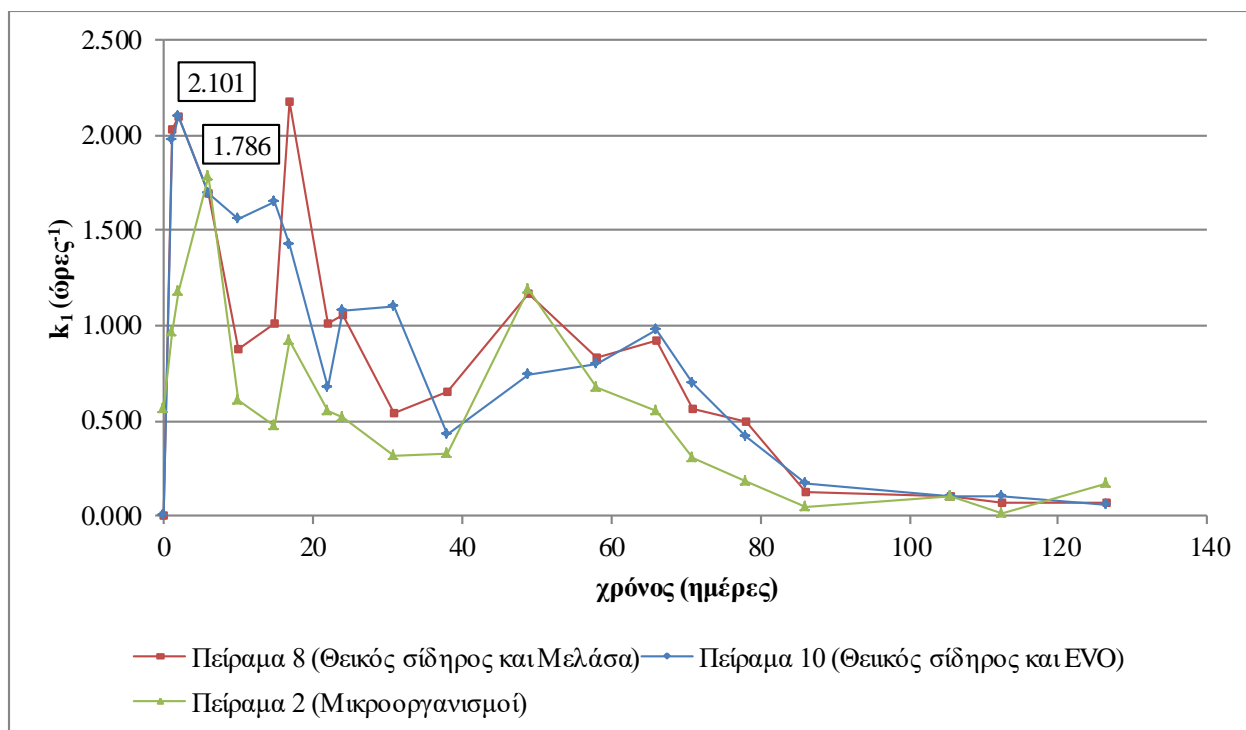
Στη συνέχεια, εξετάστηκε η αύξηση του ρυθμού αναγωγής χρωμίου με την προσθήκη θεικού σιδήρου στα συστήματα παρουσία των δύο διαφορετικών ειδών οργανικής τροφής. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη του θεικού σιδήρου πραγματοποιήθηκε στο Πείραμα 8, με την παράλληλη προσθήκη μελάσας, και στο Πείραμα 10, με την παράλληλη προσθήκη EVO. Στο Σχήμα 4.23 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης για τα Πειράματα 8 και 10 σε συνάρτηση με τη χρονική διάρκεια διερεύνησης των συστημάτων.



Σχήμα 4.23 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη διαφορετικής οργανικής τροφής παρουσία θεικού σιδήρου –FeSO₄ και Μελάσα (Πείραμα 8) και FeSO₄ και EVO (Πείραμα 10)

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.23 δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά μεταξύ των ρυθμών αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κατά την προσθήκη μελάσας και EVO, με την παράλληλη προσθήκη θεικού σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, ο μέσος όρος της διαφοράς μεταξύ των ρυθμών στο Πείραμα 8 και 10 είναι ίσος με μόλις 1,6%.

Στη συνέχεια, παρόλο που η διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου μεταξύ προσθήκης μελάσας και EVO με την ταυτόχρονη προσθήκη θεικού σιδήρου προέκυψε αμελητέα, εξετάζεται η αύξηση του ρυθμού αναγωγής των Πειραμάτων 8 και 10 με τις κινητικές του συστήματος κατά το Πείραμα 2, ως σημείο αναφοράς.



Σχήμα 4.24 Σύγκριση μεταξύ ρυθμών αναγωγής χρωμίου παρουσία οργανικής τροφής και μη- Μελάσα (Πείραμα 5), EVO (Πείραμα 6) και απουσία οργανικής τροφής (Πείραμα 2)

Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.24, κατά τον πρώτο κύκλο δε σημειώθηκε ενίσχυση της βιοτικής δράσης, με την προσθήκη του θεικού σιδήρου. Ωστόσο, κατά τον δεύτερο και τον τρίτο πειραματικό κύκλο, η προσθήκη θεικού σιδήρου φαίνεται πως αυξάνει τον ρυθμό απομάκρυνσης του χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, κατά μέσο όρο, το συνολικό ποσοστό αύξησης της βιοτικής δράσης είναι 52,6% και 55,0%, στο Πείραμα 8 και στο Πείραμα 10, αντίστοιχα, συγκριτικά με το Πείραμα 2.

4.1.2.12 Φυσικοχημικές παράμετροι

Στον Πίνακα 4.31 Που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως αυτές προσδιορίζονταν καθόλη τη διάρκεια διερεύνησης των μικρόκοσμων των θειοαναγωγικών βακτηρίων.

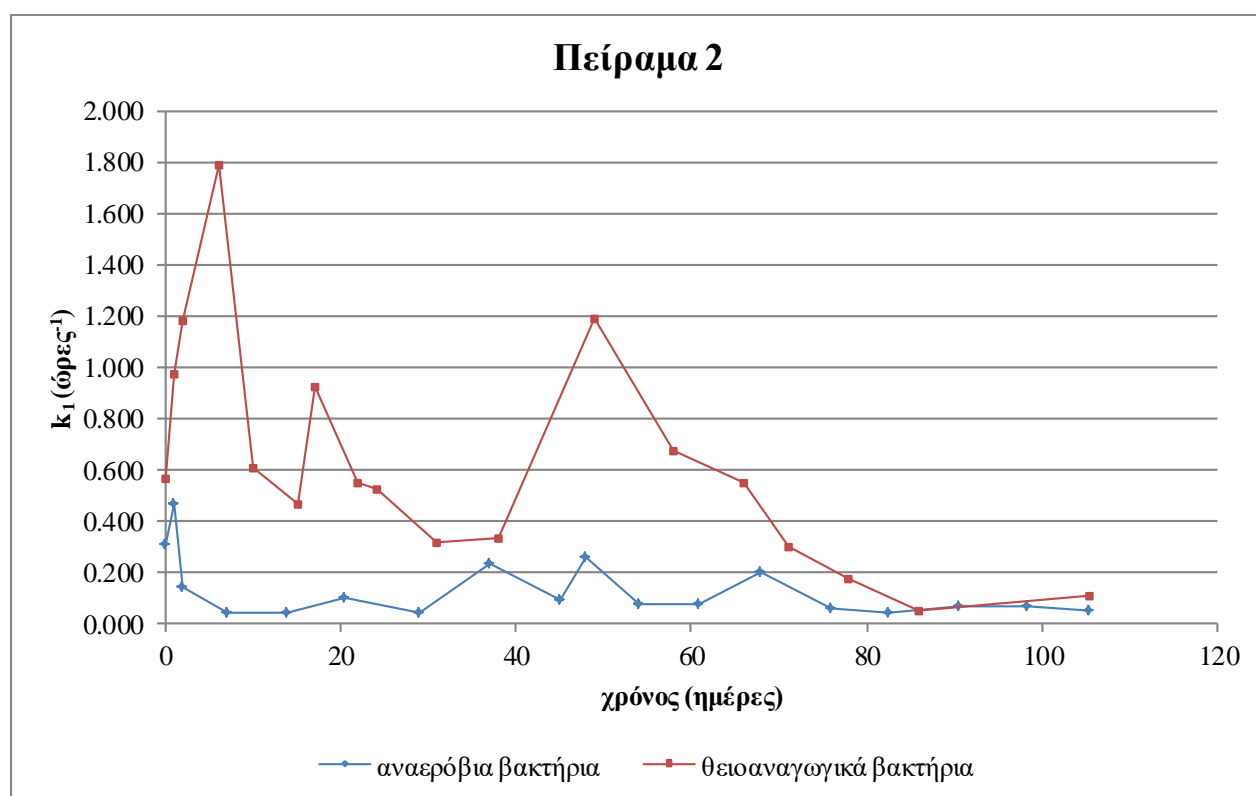
Πίνακας 4.31 Φυσικοχημικές παράμετροι στα συστήματα μικρόκοσμων παρουσία θεικών ιόντων

CODs (mg/L)	VFAs (mg/L CODs)
73,12±58,91	3,06±1,99

4.1.3 Σύγκριση μεταξύ αποτελεσμάτων μικρόκοσμων κάτω από αναερόβιες συνθήκες και παρουσία θεικών

Προκειμένου να ήταν εφικτή η σύγκριση μεταξύ των συστημάτων αναερόβιων συνθηκών και αυτών παρουσία θεικών, έπρεπε ο προσδιορισμός ως προς την μεταξύ τους απόδοση να πραγματοποιηθεί για ίσα χρονικά διαστήματα. Οι αναερόβιοι μικρόκοσμοι διερευνήθηκαν για συνολικό διάστημα 153 ημέρες, ενώ οι μικρόκοσμοι παρουσία θεικών για 127 ημέρες. Το διάστημα 80 ημερών θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί, καθώς από τις 86 ημέρες και μετά έχει παρατηρηθεί πως, τόσο οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί όσο και οι θειοαναγωγικοί, υπόκεινται σημαντική φθορά, ανεξάρτητα από τις επιμέρους συνθήκες ανάπτυξης. Ωστόσο, προκειμένου να υπολογιστεί ένα ασφαλές αποτέλεσμα, επιλέχθηκε το διάστημα των 106 ημερών.

Ξεκινώντας, πραγματοποιήθηκε η σύγκριση μεταξύ των αποδόσεων απομάκρυνσης κατά το Πείραμα 2, όπου μελετήθηκαν οι μικροβιοκοινότητες, όπως είχαν αναπτυχθεί κατά τις μητρικές καλλιέργειες. Στο Σχήμα 4.25, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι κινητικές αναγωγής του χρωμίου από τις δύο διαφορετικές μικροβιοκοινότητες των αναερόβιων συστημάτων και αυτών παρουσία θεικών.

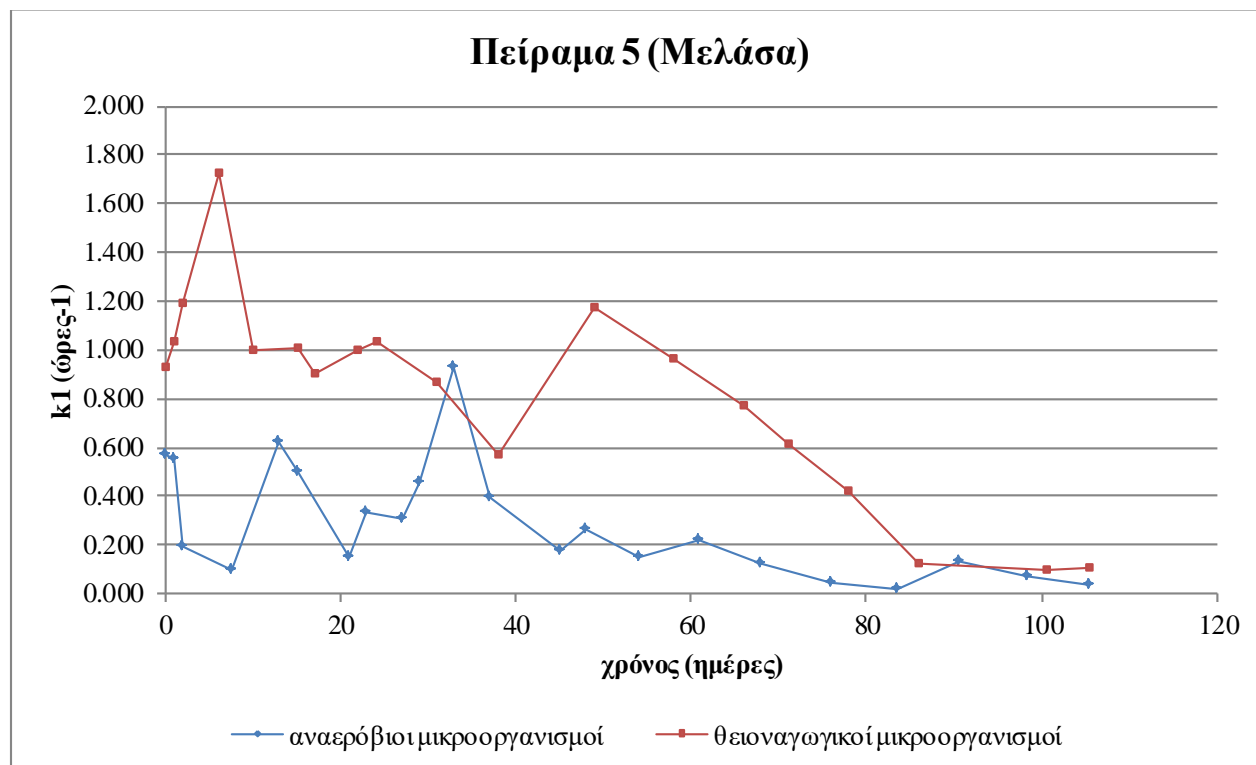


Σχήμα 4.25 Σύγκριση των κινητικών απομάκρυνσης λόγω βιοτικής δράσης μεταξύ αναερόβιων και θειοαναγωγικών βακτηρίων (Πείραμα 2)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.25, η απόδοση των θειοαναγωγικών βακτηρίων συγκριτικά με τα αναερόβια είναι ιδιαίτερα εμφανής. Επιπλέον, στο διάγραμμα είναι εμφανές πως από της 86ης ημέρα και

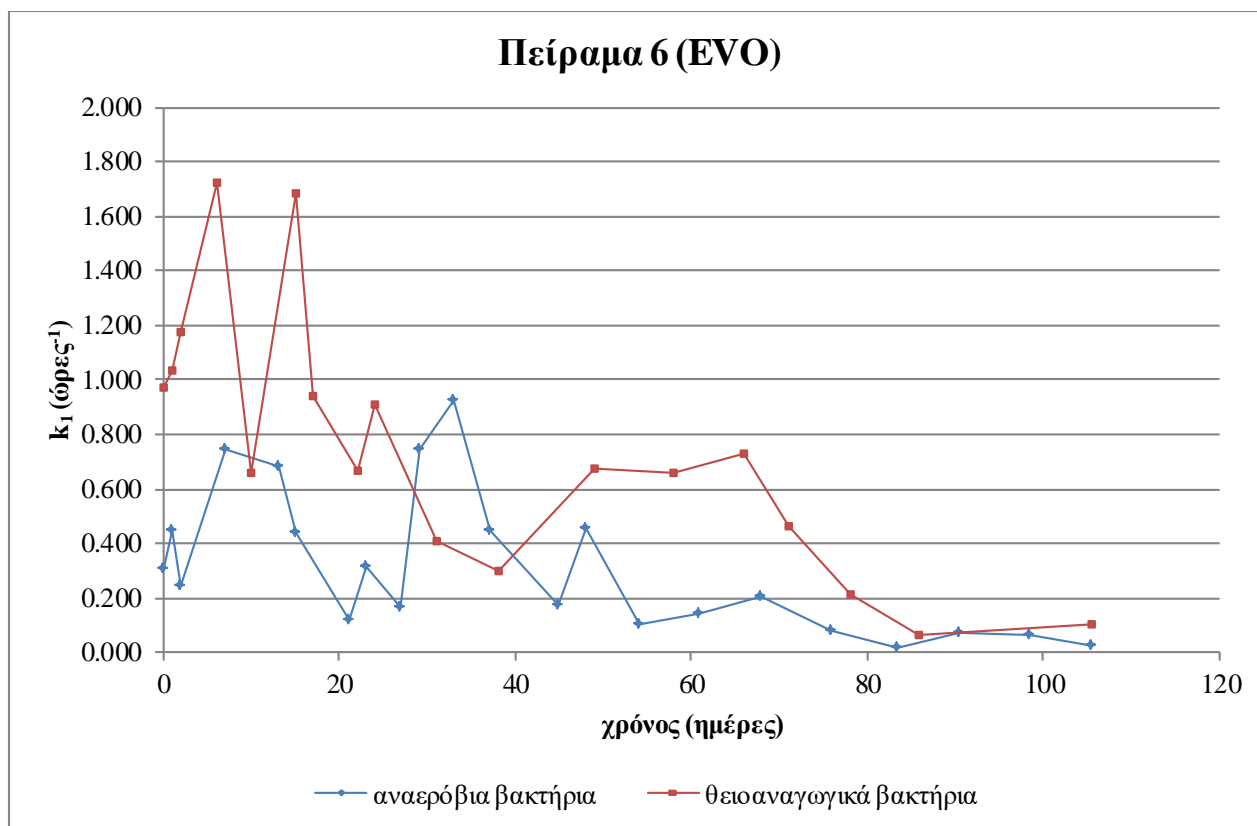
μετά οι μικροοργανισμοί έχουν υποστεί φθορά, καθώς οι κινητικές μεταξύ των συστημάτων εξισώνονται. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την απόδοση της βιοτικής δράσης των θειοαναγωγικών μικροοργανισμών, ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, προκύπτει κατά μέσο όρο 375,1%, έναντι των αναερόβιων.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4.26 και στο Σχήμα 4.27 παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου μεταξύ των δύο συστημάτων, με την προσθήκη οργανικής τροφής.



Σχήμα 4.26 Σύγκριση των κινητικών απομάκρυνσης λόγω βιοτικής δράσης με την προσθήκη μελάσας μεταξύ αναερόβιων και θειοαναγωγικών βακτηρίων (Πείραμα 5)

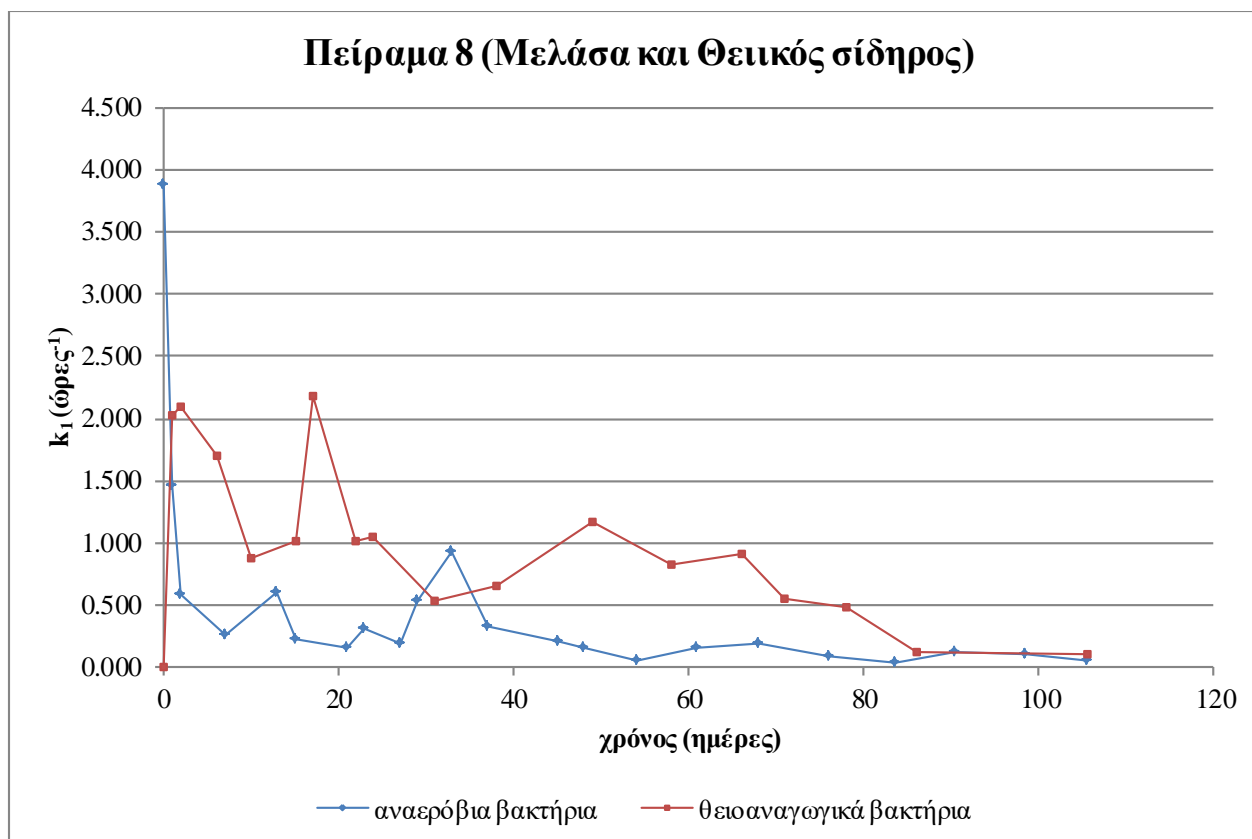
Και με την προσθήκη μελάσας η, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.26, η απόδοση των θειοαναγωγικών βακτηρίων συγκριτικά με τα αναερόβια είναι ιδιαίτερα αυξημένη. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την απόδοση της βιοτικής δράσης των θειοαναγωγικών μικροοργανισμών, ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, προκύπτει κατά μέσο όρο 182,9%, έναντι των αναερόβιων. Η ποσοστιαία απόδοση των θειοαναγωγικών βακτηρίων με την προσθήκη μελάσας έναντι των αναερόβιων μειώνεται, συγκριτικά με το Πείραμα 2. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως τα θειοαναγωγικά βακτήρια από μόνα τους, χωρίς την προσθήκη οργανικής τροφής, παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές κινητικές ανάπτυξης.



Σχήμα 4.27 Σύγκριση των κινητικών απομάκρυνσης λόγω βιοτικής δράσης μεταξύ των αναερόβιων και των θειοαναγωγικών βακτηρίων κατά την προσθήκη EVO (Πείραμα 6)

Στο Σχήμα 4.27 φαίνεται πως όπως ακριβώς και κατά την προσθήκη μελάσας, έτσι και με την προσθήκη EVO η ποσοστιαία απόδοση των θειοαναγωγικών βακτηρίων έναντι των αναερόβιων μειώνεται, συγκριτικά με το Πείραμα 2. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την απόδοση της βιοτικής δράσης των θειοαναγωγικών μικροοργανισμών, ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, προκύπτει κατά μέσο όρο 135,9%, έναντι των αναερόβιων.

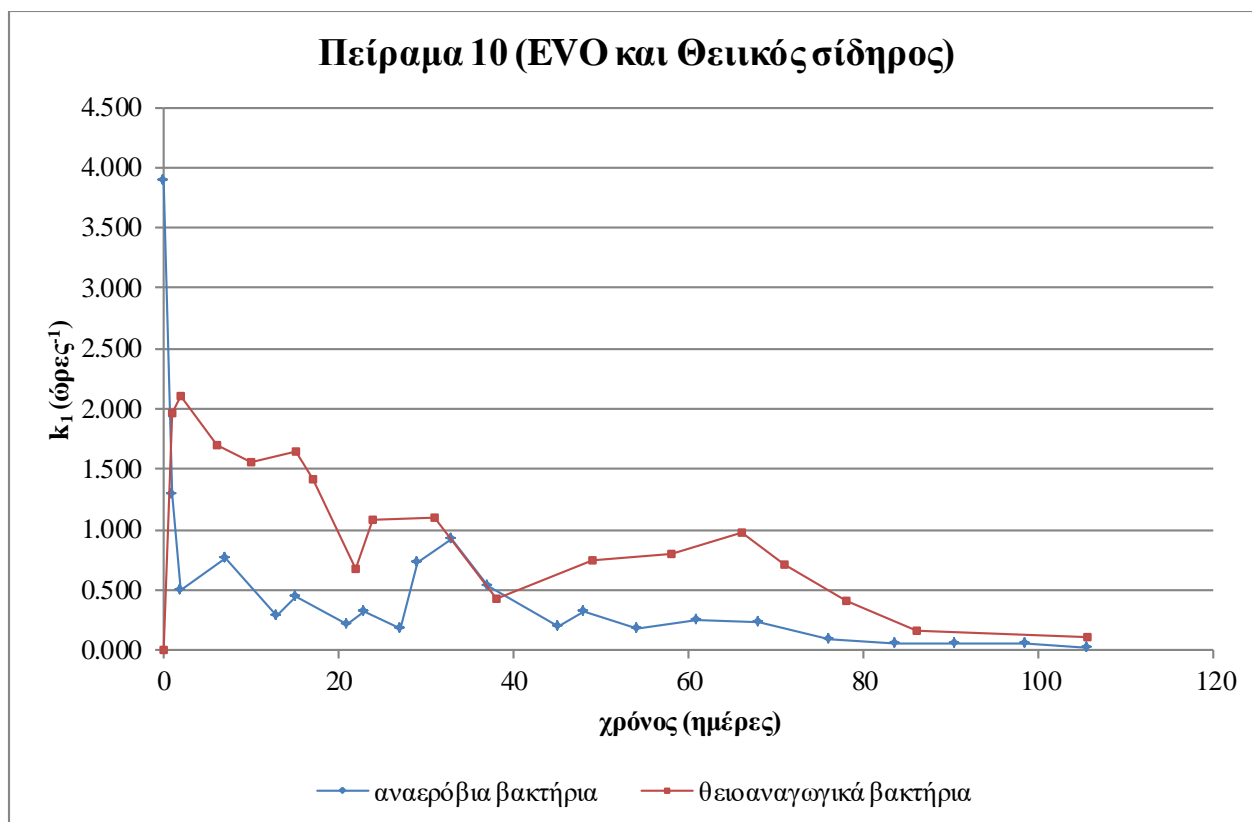
Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4.28 και στο Σχήμα 4.29 παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου μεταξύ των δύο συστημάτων, με την προσθήκη οργανικής τροφής συνδυαστικά με την προσθήκη θειικού σιδήρου.



Σχήμα 4 28 Σύγκριση των κινητικών απομάκρυνσης μεταξύ των αναερόβιων και των θειοαναγωγικών βακτηρίων με την προσθήκη μελάσα και θεικού σιδήρου (Πείραμα 8)

Στο Σχήμα 4.28 φαίνεται η ποσοστιαία απόδοση των θειοαναγωγικών βακτηρίων έναντι των αναερόβιων μειώνεται, συγκριτικά με το Πείραμα 2, 5 και 6. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την απόδοση της βιοτικής δράσης των θειοαναγωγικών μικροοργανισμών, ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, προκύπτει κατά μέσο όρο 98,3%, έναντι των αναερόβιων.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4.29 Που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου μεταξύ των δύο συστημάτων, με την προσθήκη EVO συνδυαστικά με την προσθήκη θεικού σιδήρου.



Σχήμα 4.29 Σύγκριση των κινητικών απομάκρυνσης μεταξύ των αναερόβιων και των θειοαναγωγικών βακτηρίων με την προσθήκη EVO και θεικού σιδήρου (Πείραμα 10)

Τέλος, στο Σχήμα 4.29 φαίνεται η ποσοστιαία απόδοση των θειοαναγωγικών βακτηρίων έναντι των αναερόβιων μειώνεται, συγκριτικά με το Πείραμα 2, 5, 6 και 8. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την απόδοση της βιοτικής δράσης των θειοαναγωγικών μικροοργανισμών, ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, προκύπτει κατά μέσο όρο 86,8%, έναντι των αναερόβιων.

4.2 Αποτελέσματα πειραμάτων στηλών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 3, σκοπός των πειραμάτων εδαφικών στηλών ήταν η προσομοίωση των συνθηκών ροής σε έναν υπόγειο υδροφόρο, έτσι ώστε να διερευνηθεί η επί τόπου φυσικοχημική και βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, σε εργαστηριακή κλίμακα.

Για αυτόν τον λόγο, συστάθηκαν δύο συστήματα εδαφικών στηλών συνεχούς τροφοδοσίας, τα οποία πληρώθηκαν με εδαφικό υλικό και νερό. Στα δύο συστήματα εδαφικών στηλών επικρατούσαν οι ίδιες συνθήκες. Στην προσπάθεια προσομοίωσης ενός φυσικού υπόγειου υδροφόρου, οι στήλες βρισκόταν κάτω από αναερόβιες συνθήκες και σε συνθήκες απουσίας φωτός. Πιο συγκεκριμένα, κάθε στήλη ήταν συνδεδεμένη στην είσοδό της με δοχείο φύλαξης διαλύματος εξασθενούς χρωμίου. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιούνταν η τροφοδοσία διαλύματος εξασθενούς χρωμίου στα συστήματα. Παράλληλα, η αντίστοιχη εκροή της κάθε στήλης ήταν, επίσης, συνδεδεμένη με τα δοχεία φύλαξης του

εξασθενούς χρωμίου. Η επίτευξη τόσο της επανακυκλοφορίας και της συνεχούς τροφοδοσίας, όσο και της ανοδικής ροής που επικρατούσε στα συστήματα εδαφικών στηλών, πραγματοποιούνταν μέσω περισταλτικής αντλίας.

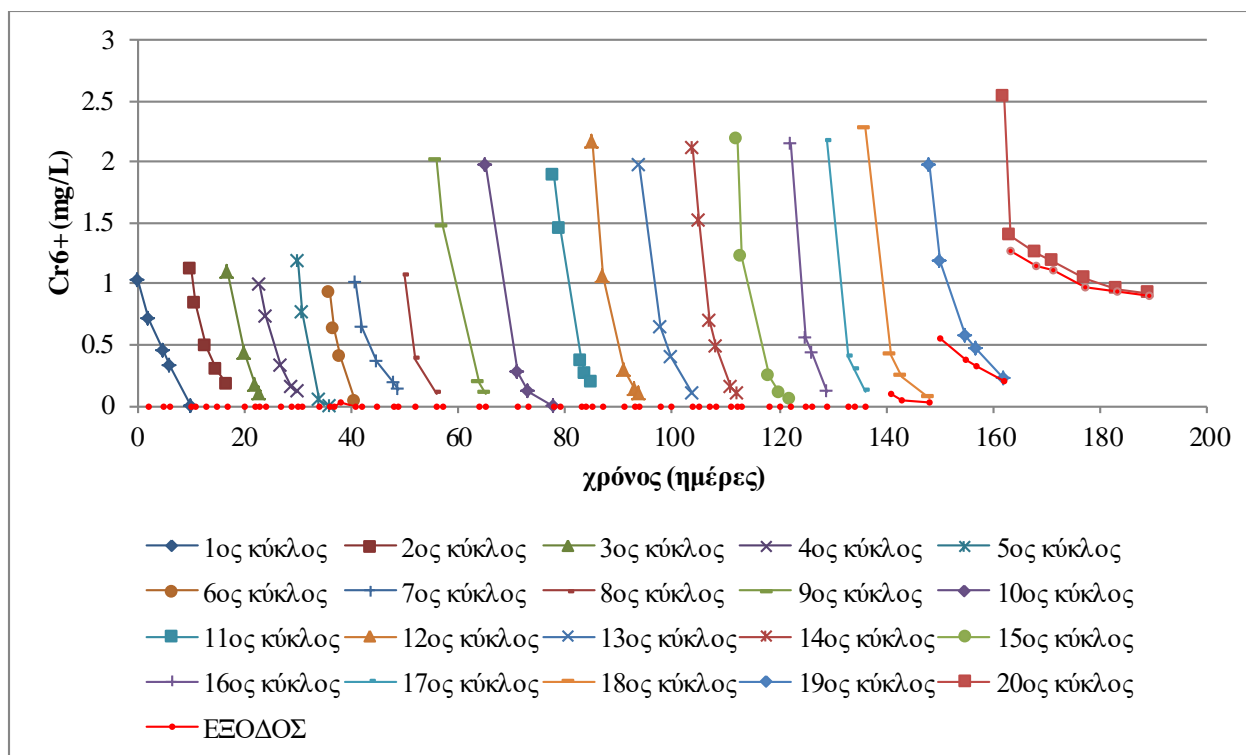
Σύμφωνα με όσα περιγράφηκαν παραπάνω, σε κάθε σύστημα συνεχούς τροφοδοσίας, υπήρχαν δύο σημεία δειγματοληψίας για τον έλεγχο των συνθηκών που επικρατούσαν. Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας βρισκόταν στην είσοδο της στήλης, ενώ δεύτερο στην έξοδό της.

Οι ρύθμιση του φορτίου του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιούνταν σε εβδομαδιαία βάση. Με αυτό τον τρόπο σηματοδοτούνταν η έναρξη κάθε επιμέρους κύκλου. Κατά τη διάρκεια των επιμέρους πειραματικών κύκλων πραγματοποιούνταν ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου τόσο στη είσοδο, όσο και στην έξοδο των συστημάτων, σε ημερήσια βάση. Επίσης, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνονταν δείγματα εισόδου και εξόδου, με σκοπό τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), των νιτρικών (NO_3^-) και των νιτρωδών (NO_2^-), των θειικών (SO_4^{2-}) και των θειούχων (S⁻), του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}), της ενεργούς οξύτητας (pH), του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP), του διαλυμένου οξυγόνου (DO) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC).

Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν 20 και 16 πειραματικοί κύκλοι, για τη στήλη I και τη στήλη II, αντίστοιχα, ενώ το συνολικό χρονικό διάστημα που διήρκεσαν τα πειράματα στηλών ήταν 189 ημέρες και για τα δύο συστήματα.

4.2.1 Σύστημα εδαφικής στήλης I

Στο Σχήμα 4.30, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου, όπως αυτές προσδιορίστηκαν μετά από κάθε δειγματοληψία εισόδου και εξόδου, κατά τη διάρκεια των επιμέρους πειραματικών κύκλων.



Σχήμα 4.30 Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους της στήλης I

Αναλυτικότερα, στο Σχήμα 4.30 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, όπως αυτή προσδιορίζεται κατά τις δειγματοληψίες στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους, στα πειράματα του συστήματος της εδαφικής στήλης I. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στη στήλη I πραγματοποιήθηκαν συνολικά 20 κύκλοι. Στους πρώτους οχτώ κύκλους, όπως φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 4.30, η αρχική προσθήκη της συγκέντρωσης του χρωμίου ήταν $1 \text{ mg Cr}^{6+}/\text{L}$, ενώ από τον ένατο μέχρι και τον τελευταίο η αρχική συγκέντρωση ήταν $2 \text{ mg Cr}^{6+}/\text{L}$. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.1, παρουσιάζονται με διαφορετικά χρώματα οι τιμές των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου που αφορούν την είσοδο του συστήματος της εδαφικής στήλης I, για κάθε έναν πειραματικό κύκλο ξεχωριστά. Η χρονική διάρκεια των επιμέρους κύκλων ήταν κατά μέσο όρο οχτώ ημέρες, ενώ μέχρι και τον 18ο κύκλο κατά την τελευταία δειγματοληψία, η συγκέντρωση εισόδου προσέγγιζε ήταν σχεδόν μηδενική. Παράλληλα, στο Σχήμα 4.30 σημειώνεται και η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο της στήλης, στο σύνολο των πειραματικών κύκλων. Οι τιμές της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στο Σχήμα 4.30 σημειώνεται με έντονο κόκκινο. Μέχρι και τον 17ο κύκλο το σύνολο των μετρήσεων εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο ήταν μη μετρήσιμο, δηλαδή μικρότερο των $0,025 \text{ mg Cr}^{6+}/\text{L}$, έτσι στο γράφημα σημειώνεται ως μηδενικό. Από τον 18ο κύκλο μέχρι και τον 20ο, παρατηρήθηκε πως η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του συστήματος άρχισε να αυξάνεται σταδιακά. Η λήξη των πειραματικών κύκλων πραγματοποιήθηκε στον 20ο κύκλο, καθώς η συγκέντρωση του χρωμίου στην έξοδο έγινε σχεδόν ίση με αυτή το χρωμίου στην είσοδο. Ταυτόχρονα, να σημειωθεί, πως κατά τη διάρκεια του 20ου πειραματικού κύκλου η συγκέντρωση του χρωμίου δεν έπεσε πολύ κάτω από το $1 \text{ mg Cr}^{6+}/\text{L}$, παρόλο που το συνολικό χρονικό διάστημα δειγματοληψιών του κύκλου αυτού τριπλάσιο από

αυτό των υπόλοιπων κύκλων, ίσο με 27 ημέρες. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως η ικανότητα του συστήματος αναγωγής του χρωμίου μειώθηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό.

Ο συνολικός όγκος ρυπασμένου νερού που επεξεργάστηκε το σύστημα ήταν 55L, ενώ η συνολική μάζα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε ήταν 82,8 mg.

Εκτός, όμως, από τη διερεύνηση της ικανότητας, που έχει το σύστημα εδαφικών στηλών, για απομάκρυνση της μάζας του εξασθενούς χρωμίου, σημαντικό ήταν να προσδιοριστεί και ο ρυθμός απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου των συστημάτων.

Έτσι, λοιπόν, θεωρήθηκε πως η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, από το σύστημα εδαφικών στηλών, ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, ως προς τη μεταβολή του με τον χρόνο. Παρακάτω διατυπώνεται, στη γενική της μορφή, η εξίσωση του ρυθμού απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα μελετώμενα συστήματα εδαφικών στηλών.

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (4.1)$$

Όπου:

t: η χρονική διάρκεια κάθε επιμέρους πειραματικού κύκλου (ημέρες)

C_t: η συγκέντρωση Cr⁶⁺ στο ανακυκλοφορούμενο διάλυμα σε χρόνο t

C₀: η αρχική συγκέντρωση Cr⁶⁺ στον εκάστοτε πειραματικό κύκλο

k₁: η σταθερά κινητικής 1ης τάξης (ημέρες⁻¹)

Ωστόσο, στα συστήματα εδαφικών στηλών, το διάλυμα εξασθενούς χρωμίου δεν έρχεται στο σύνολό του συνεχώς σε επαφή με το έδαφος. Το γεγονός αυτό μπορεί να συνυπολογιστεί με την προσθήκη του λόγου του όγκου του εδάφους, V_{solid}, προς τον όγκο του διαλύματος που επεξεργάστηκε, V_{liquid}, στην εξίσωση 4.1. Με αυτόν τον τρόπο διατυπώθηκε η τελική μορφή της εξίσωσης, όπως αυτή παρουσιάζεται στη συνέχεια με την εξίσωση 4.2. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί, πως όγκος του διαλύματος τροφοδοσίας εξασθενούς χρωμίου μειώνεται σε κάθε δειγματοληψία, κατά όγκο αντίστοιχο με αυτόν της εκάστοτε δειγματοληψίας.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_1 \times \left(\frac{V_{\text{soil}}}{V_{\text{liquid}}}\right) \times t \quad (4.2)$$

Όπου:

t: η χρονική διάρκεια κάθε επιμέρους πειραματικού κύκλου (ημέρες)

C_t: η συγκέντρωση Cr⁶⁺ στο ανακυκλοφορούμενο διάλυμα σε χρόνο t (mg Cr⁶⁺/L)

C_0 : η αρχική συγκέντρωση Cr^{6+} στον εκάστοτε πειραματικό κύκλο (mg Cr^{6+} /L)

k_1 : η σταθερά κινητικής 1ης τάξης (ημέρες⁻¹)

V_{solid} : ο όγκος του εδάφους του συστήματος εδαφικής στήλης (mL)

V_{liquid} : ο όγκος του διαλύματος Cr^{6+} που επεξεργάστηκε ανα πειραματικό κύκλο (mL)

Στο Σχήμα 4.31, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές της ψευδοκινητικής πρώτης τάξης k , όπου σε αυτήν εμπεριέχεται, πλέον, ο λόγος V_{solid}/V_{liquid} . Πιο συγκεκριμένα, η ψευδοκινητική k προκύπτει από την εξίσωση 4.2, και παρουσιάζεται μεμονωμένα στην εξίσωση 4.3, που ακολουθεί.

$$k = k_1 \times \left(\frac{V_{soil}}{V_{liquid}} \right) \quad (4.3)$$

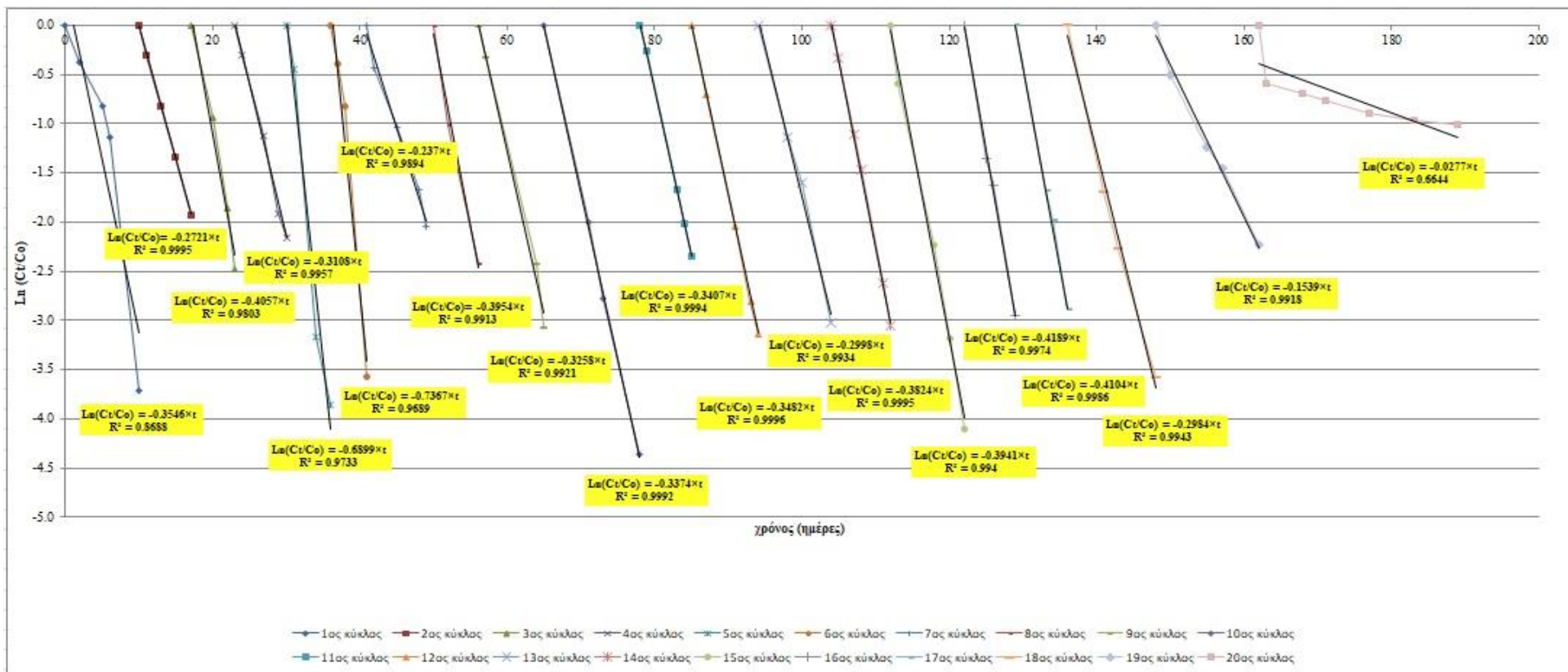
Όπου:

k_1 : η σταθερά κινητικής 1ης τάξης (ημέρες⁻¹)

V_{solid} : ο όγκος του εδάφους του συστήματος εδαφικής στήλης (mL)

V_{liquid} : ο όγκος του διαλύματος Cr^{6+} που επεξεργάστηκε ανά πειραματικό κύκλο (mL)

k : η ψευδοκινητική 1ης τάξης (ημέρες⁻¹)



Σχήμα 4 31 Ψευδοκινητικές απομάκρυνσης Ct^{6+} 1^{15} τάξης για το σύστημα εδαφικής στήλη I

Αναλυτικότερα, στο Σχήμα 4.31 παρουσιάζονται οι ψευδοκινητικές k για κάθε έναν επιμέρους πειραματικό κύκλο, όπως προκύπτουν μέσω του αυτόματου υπολογισμού γραμμικής συσχέτισης, που πραγματοποιήθηκε σε υπολογιστικό φύλλο του προγράμματος Microsoft Excel 2010. Αναλυτικά οι τιμές της ψευδοκινητικής k παρουσιάζονται παρακάτω, στον Πίνακα 4.32. Όσον αφορά τους συντελεστές προσδιορισμού, R^2 , παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλη ακρίβεια, με τους περισσότερους κύκλους να έχουν τιμή 0,99. Εξίσου πολύ υψηλές συσχετίσεις προέκυψαν και στον πέμπτο και τον έκτο κύκλο, με τιμές του συντελεστή προσδιορισμού ίσες με 0,97, ενώ στον τρίτο κύκλο ήταν ίση με 0,98. Εξαίρεση αποτέλεσαν, ο πρώτος κύκλος, με τιμή του συντελεστή προσδιορισμού R^2 ίση με 0,87, και ο τελευταίος κύκλος, με τιμή R^2 ίση με 0,66. Ωστόσο, όπως έχει παρουσιαστεί στο Σχήμα 4.30, στον τελευταίο κύκλο φαίνεται πως η αναγωγική ικανότητα της στήλης έχει μειωθεί αισθητά, επομένως και δε θα συνυπολογιστεί ο κύκλος αυτός στον μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης χρωμίου του συστήματος.

Έχοντας υπολογίσει τις τιμές των ψευδοκινητικών ήταν, πλέον, εφικτό να υπολογιστεί ο καθαρός ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για κάθε επιμέρους πειραματικό κύκλο, k_1 . Ο υπολογισμός των κινητικών πρώτης τάξης, k_1 , πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την εξίσωση 4.2, ενώ οι τιμές τους και μεθοδολογία υπολογισμού παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.32.

Πίνακας 4 32 Σταθερές κινητικής 1^{ης} τάξης για τους επιμέρους πειραματικούς κύκλους του συστήματος εδαφικής στήλης I

Όγκος εδάφους (mL)	Πειραματικός κύκλος	Μέσος όγκος νερού που επεξεργάστηκε (mL)	$V_{\text{soil}}/V_{\text{liquid}}$	$k_1 \times V_{\text{soil}}/V_{\text{liquid}}$ (days ⁻¹)	k_1 (days ⁻¹)
255	1 ^{ος}	3616	0.071	0.3546	5.029
	2 ^{ος}	3515	0.073	0.2721	3.750
	3 ^{ος}	3428	0.074	0.4057	5.454
	4 ^{ος}	3328	0.077	0.3108	4.056
	5 ^{ος}	3232	0.079	0.6899	8.744
	6 ^{ος}	3152	0.081	0.7367	9.107
	7 ^{ος}	3055	0.083	0.237	2.839
	8 ^{ος}	2938	0.087	0.3454	3.980
	9 ^{ος}	2882	0.088	0.3258	3.682
	10 ^{ος}	2808	0.091	0.3374	3.715
	11 ^{ος}	2724	0.094	0.3407	3.640

12 ^{ος}	2631	0.097	0.3482	3.592
13 ^{ος}	2551	0.100	0.2998	2.999
14 ^{ος}	2447	0.104	0.3824	3.669
15 ^{ος}	2328	0.110	0.3941	3.599
16 ^{ος}	2238	0.114	0.4189	3.676
17 ^{ος}	2161	0.118	0.4104	3.478
18 ^{ος}	2087	0.122	0.2984	2.442
19 ^{ος}	2003	0.127	0.1539	1.209
20 ^{ος}	1885	0.135	0.0277	0.205

Αναλυτικότερα, στις στήλες του Πίνακα 4.32 παρουσιάζονται με τη σειρά ο όγκος του εδάφους του συστήματος εδαφικής στήλης I και για κάθε πειραματικό κύκλο ο όγκος του νερού που επεξεργάστηκε, ο λόγος V_{soil}/V_{liquid} , η ψευδοκινητική k και ο ρυθμός απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου k_1 . Προκειμένου να υπολογιστούν οι ρυθμοί απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, k_1 , υπολογίστηκε το πηλίκο της ψευδοκινητικής k προς τον λόγο V_{soil}/V_{liquid} . Τελικά, οι τιμές του ρυθμού απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκαν μεταξύ 1,2 και 9,1 ημερές⁻¹.

Τέλος, όσον αφορά το σύστημα εδαφικής στήλης I, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.33 οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως αυτές προσδιορίζονταν κατά τη συνολική διάρκεια των κύκλων.

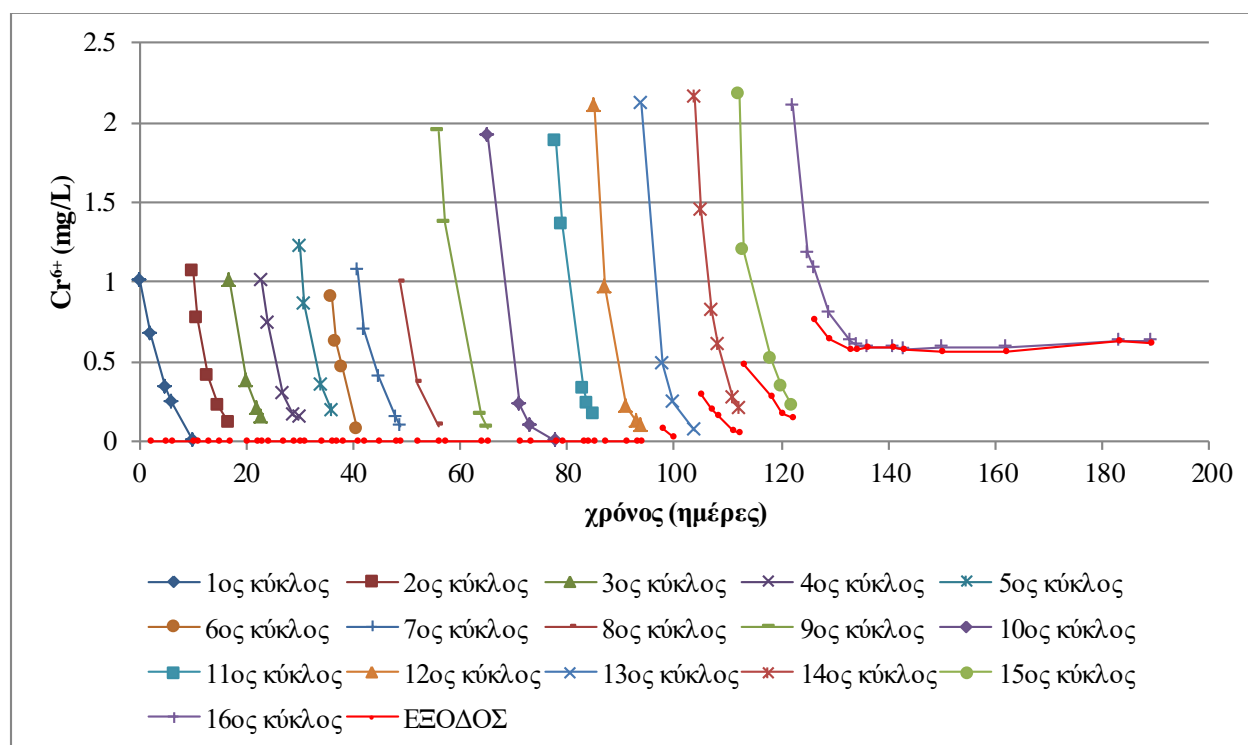
Πίνακας 4 33 Φυσικοχημικές παράμετροι του συστήματος εδαφικής στήλης I

Παράμετρος	Είσοδος	Έξοδος
COD (mg/L)	<15	<15
VFAs (mg/L CODs)	5,11±0,54	3,61±1,24
NO₃⁻-N (mg/L)	<0,23	<0,23
NO₂⁻-N (mg/L)	0,017	0,012
SO₄²⁻ (mg/L)	2,0±1,0	1,5±0,5

Fe^{+2} (mg/L)	-	<0,2
pH	8,36±0,02	8,36±0,08
ORP (mV)	157,30±61,95	113,53±103,41
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	720,33±7,93	689,00±12,33

4.2.2 Σύστημα εδαφικής στήλης II

Αντίστοιχα, με τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στο σύστημα εδαφικής στήλης I, πραγματοποιήθηκαν και οι επιμέρους υπολογισμοί για το σύστημα εδαφικής στήλης II. Στο Σχήμα 4.32, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου, όπως αυτές προσδιορίστηκαν μετά από κάθε δειγματοληψία εισόδου και εξόδου, κατά τη διάρκεια των επιμέρους πειραματικών κύκλων.



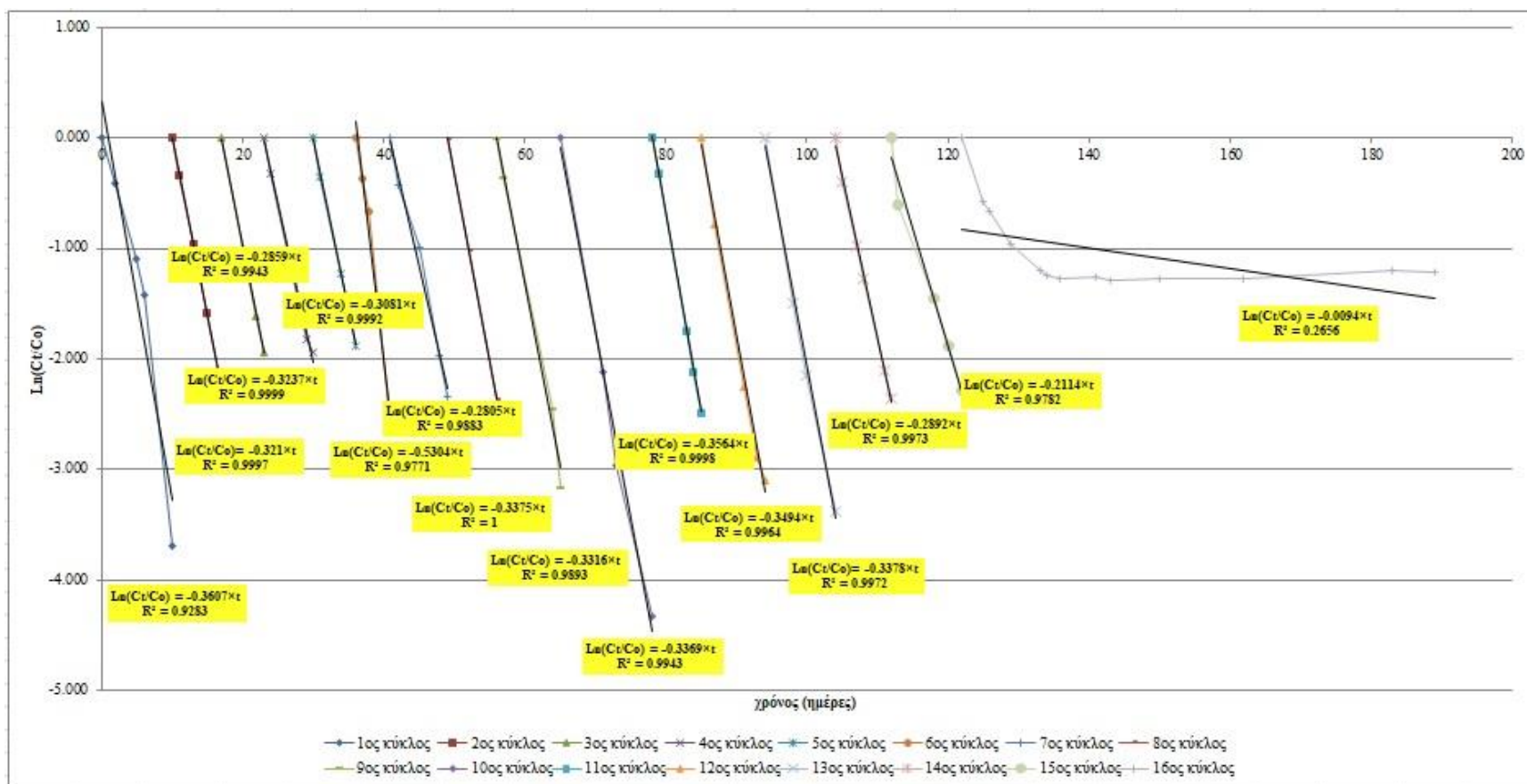
Σχήμα 4.32 Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στους επιμέρους πειραματικούς κύκλους της στήλης II

Αναλυτικότερα, στο Σχήμα 4.32, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στη στήλη II πραγματοποιήθηκαν συνολικά 16 κύκλοι. Όπως και στο σύστημα εδαφικής στήλης I, έτσι και στο σύστημα εδαφικής στήλης II, στους πρώτους οχτώ κύκλους η αρχική προσθήκη της συγκέντρωσης του χρωμίου ήταν 1 mg Cr^{6+}/L , ενώ από τον ένατο μέχρι και τον τελευταίο η αρχική συγκέντρωση ήταν 2 mg Cr^{6+}/L . Πιο συγκεκριμένα,

στο Σχήμα 4.32, παρουσιάζονται με διαφορετικά χρώματα οι τιμές των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου, που αφορούν την είσοδο του συστήματος της εδαφικής στήλης II, για κάθε έναν πειραματικό κύκλο ξεχωριστά. Η χρονική διάρκεια των επιμέρους κύκλων ήταν κατά μέσο όρο οχτώ ημέρες, ενώ μέχρι και τον 13ο κύκλο κατά την τελευταία δειγματοληψία, η συγκέντρωση εισόδου ήταν σχεδόν μηδενική. Επιπλέον, στο Σχήμα 4.32 σημειώνεται και η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο της στήλης, στο σύνολο των πειραματικών κύκλων, όπως αυτές σημειώνονται με έντονο κόκκινο χρώμα. Μέχρι και τον 12ο κύκλο το σύνολο των μετρήσεων εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο ήταν μη μετρήσιμο, δηλαδή μικρότερο των 0,025 mg Cr⁶⁺/L, έτσι στο γράφημα σημειώνεται ως μηδενικό. Από τον 13ο κύκλο μέχρι και τον 16ο, παρατηρήθηκε πως η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του συστήματος άρχισε να αυξάνεται σταδιακά. Η λήξη των πειραματικών κύκλων πραγματοποιήθηκε στον 16ο κύκλο, καθώς η συγκέντρωση του χρωμίου στην έξοδο εξισώθηκε με αυτή του χρωμίου στην είσοδο. Καθώς, να σημειωθεί, πως κατά τη διάρκεια του 16ου πειραματικού κύκλου η συγκέντρωση του χρωμίου στην έξοδο δεν έπεσε κάτω από τα 0,6 mg Cr⁶⁺/L, ενώ το συνολικό χρονικό διάστημα δειγματοληψιών του κύκλου αυτού ήταν οκταπλάσιο από αυτό των υπόλοιπων κύκλων και ίσο με 67 ημέρες. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως η ικανότητα του συστήματος αναγωγής του χρωμίου μειώθηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό.

Ο συνολικός όγκος ρυπασμένου νερού που επεξεργάστηκε το σύστημα ήταν 48L, ενώ η συνολική μάζα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε ήταν 63,1 mg.

Στο Σχήμα 4.33, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές της ψευδοκινητικής πρώτης τάξης k , όπου σε αυτήν εμπεριέχεται, πλέον, ο λόγος $V_{\text{solid}}/V_{\text{liquid}}$, όπως αυτές προκύπτουν από τις εξισώσεις 4.2 και 4.3.



Σχήμα 4.33 Ψευδοκινητικές απομάκρυνσης Cr^{6+} 1^{ns} τάξης για το σύστημα εδαφικής στήλης II

Αναλυτικότερα, στο Σχήμα 4.33 παρουσιάζονται οι ψευδοκινητικές k για κάθε έναν επιμέρους πειραματικό κύκλο, όπως προκύπτουν μέσω του αυτόματου υπολογισμού γραμμικής συσχέτισης, που πραγματοποιήθηκε σε υπολογιστικό φύλλο του προγράμματος Microsoft Excel 2010. Αναλυτικά οι τιμές της ψευδοκινητικής k παρουσιάζονται παρακάτω, στον Πίνακα 4.34. Όσον αφορά τους συντελεστές προσδιορισμού, R^2 , παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλη ακρίβεια, με τους περισσότερους κύκλους να έχουν τιμή 0,99. Συντελεστή προσδιορισμού R^2 ίσο με 1 παρουσιάζει ο όγδοος κύκλος και εξίσου υψηλές συσχετίσεις προέκυψαν στον έκτο και τον 15ο κύκλο, με τιμές του συντελεστή προσδιορισμού ίσες με 0,98. ενώ στον πρώτο κύκλο ήταν ίση με 0,93. Εξαιρεση αποτέλεσε μόνο ο 16^{ος} κύκλος, με τιμή του συντελεστή προσδιορισμού R^2 ίση με 0,26. Ωστόσο, όπως έχει παρουσιαστεί στο Σχήμα 4.32, στον τελευταίο κύκλο φαίνεται πως η αναγωγική ικανότητα της στήλης έχει μειωθεί αισθητά, επομένως και δε θα συνυπολογιστεί ο κύκλος αυτός στον μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης χρωμίου του συστήματος.

Προχωρώντας, ήταν πλέον εφικτό να υπολογιστεί ο καθαρός ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για κάθε επιμέρους πειραματικό κύκλο, k_1 . Ο υπολογισμός των κινητικών πρώτης τάξης, k_1 , πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την εξίσωση 4.2, ενώ οι τιμές τους και μεθοδολογία υπολογισμού παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.34, όπως ακριβώς πραγματοποιήθηκε και στο σύστημα εδαφικής στήλης I.

Πίνακας 4.34 Ρυθμοί απομάκρυνσης k_1 για τους επιμέρους πειραματικούς κύκλους του συστήματος εδαφικής στήλης II

Όγκος εδάφους (mL)	Πειραματικός κύκλος	Μέσος όγκος νερού που επεξεργάστηκε (mL)	V_{soil}/V_{liquid}	$k_1 \times V_{soil}/V_{liquid}$ (days ⁻¹)	k_1 (days ⁻¹)
263	1 ^{ος}	3608	0.3607	0.073	4.948
	2 ^{ος}	3503	0.321	0.075	4.276
	3 ^{ος}	3415	0.3237	0.077	4.203
	4 ^{ος}	3308	0.2859	0.080	3.596
	5 ^{ος}	3207	0.3081	0.082	3.757
	6 ^{ος}	3124	0.5304	0.084	6.300
	7 ^{ος}	3024	0.2805	0.087	3.225
	8 ^{ος}	2915	0.3375	0.090	3.740
	9 ^{ος}	2849	0.3316	0.092	3.592
	10 ^{ος}	2772	0.3662	0.095	3.860
	11 ^{ος}	2682	0.3564	0.098	3.635

12 ^{ος}	2583	0.3494	0.102	3.431
13 ^{ος}	2495	0.3378	0.105	3.204
14 ^{ος}	2388	0.2892	0.110	2.626
15 ^{ος}	2270	0.2114	0.116	1.825

Αναλυτικά, στις στήλες του Πίνακα 4.34, παρουσιάζονται με τη σειρά ο όγκος του εδάφους του συστήματος εδαφικής στήλης I και για κάθε πειραματικό κύκλο ο όγκος του νερού που επεξεργάστηκε, ο λόγος V_{soil}/V_{liquid} , η ψευδοκινητική k και ο ρυθμός απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου k_1 . Προκειμένου να υπολογιστούν οι ρυθμοί απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, k_1 , υπολογίστηκε το πηλίκο της ψευδοκινητικής k προς τον λόγο V_{soil}/V_{liquid} . Τελικά, οι τιμές του ρυθμού απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκαν μεταξύ 1,8 και 6,3 ημέρες⁻¹.

Τέλος, στον Πίνακα 4.35 παρουσιάζονται οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων για το σύστημα εδαφικής στήλης II.

Πίνακας 4 35 Φυσικοχημικές παράμετροι του συστήματος εδαφικής στήλης II

Παράμετρος	Είσοδος	Έξοδος
COD (mg/L)	<15	<15
VFAs (mg/L CODs)	4,61±1,96	4,61±0,62
NO₃⁻-N (mg/L)	<0,23	<0,23
NO₂⁻-N (mg/L)	0,017	0,012
SO₄²⁻ (mg/L)	3,5±2,5	2,5±1,5
Fe⁺² (mg/L)	-	<0,2
pH	8,45±0,09	8,31±0,07
ORP (mV)	173,49±39,73	135,76±87,39
EC (μS/cm)	713,50±26,95	701,25±26,71

4.2.3 Σύγκριση πειραμάτων συστημάτων εδαφικών στηλών

Προκειμένου να ήταν εφικτή η σύγκριση μεταξύ των συστημάτων εδαφικών στηλών της παρούσας διπλωματικής με τα δεδομένα άλλων αντίστοιχων ερευνών, έπρεπε οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου που επιτεύχθηκαν να συγκριθούν για ίσα χρονικά διαστήματα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία το σύνολο διερεύνησης και των δύο συστημάτων εδαφικών στηλών διήρκησε 189 ημέρες. Να σημειωθεί πως τα δύο συστήματα λειτουργούσαν κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Οι ίδιες ακριβώς πειραματικές διαδικασίες έχουν διερευνηθεί σε δύο επιπλέον έρευνες. Ωστόσο, τα χρονικά διαστήματα διερεύνησης, καθώς και οι χρονικές στιγμές δειγματοληψίας μεταξύ του συνόλου των ερευνών διέφεραν. Έτσι, επιλέχθηκε το σύνολο περίπου 100 ημερών, χρονικό διάστημα για το οποίο λειτούργησαν τα συστήματα στο σύνολο των ερευνών, προκειμένου να συγκριθούν οι κινητικές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου των στηλών.

Στον Πίνακα 4.36 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης χρωμίου στις δύο επιπλέον έρευνες συγκριτικά με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 4 36 Σύγκριση κινητικών απομάκρυνσης των μελετώμενων συστημάτων εδαφικών στηλών με τα αποτελέσματα αντίστοιχων ερευνών

	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr^{6+} k_1 (days^{-1})			
	Κιόρραϊ (2019)	Αποστόλου (2020)	στήλη I	στήλη II
~100 ημέρες	4,4	3,86	5,029	4,948
	3,1	3,97	3,750	4,276
	3,9	3,52	5,454	4,203
	3,2	4,24	4,056	3,596
	3,6	4,29	8,744	3,757
	3,7	4,27	9,107	6,300
	3,4	3,71	2,839	3,225
	2,9	3,27	3,980	3,740
	2,2	3,53	3,682	3,592
	1,8	3,33	3,715	3,860
	1,9	1,98	3,640	3,635
	1,1	-	3,592	3,431
	-	-	2,999	3,204

M.O.	2,9±0,9	3,63±0,63	4,661±1,941	3,982±0,807
------	---------	-----------	-------------	-------------

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.36, μεταξύ των ερευνών πειραμάτων εδαφικών στηλών με την προσθήκη ίδιων συγκεντρώσεων θειικού σιδήρου και μίγματος οργανικής τροφής EVO και μελάσας, οι κινητικές τις παρούσας εργασίας υπερτερούν. Πιο συγκεκριμένα, η κατά μέσο όρο αύξηση των κινητικών στην παρούσα εργασία, κυμάνθηκε μεταξύ 9,6% και 58,9%, συγκριτικά με τα πειράματα των Αποστόλου (2020) και Κιόρραϊ (2019), αντίστοιχα.

Επιπλέον, σύμφωνα με την έρευνα στο Κιόρραϊ (2019), μελετήθηκε επιπλέον η αναγωγική ικανότητα εδαφικών με προσθήκη επιταένδρου θειικού σιδήρου και μίγματος μελάσας με EVO, ξεχωριστά, για διαστήματα περίπου 60 και 50 ημερών, αντίστοιχα. Έτσι, τα δύο αυτά ξεχωριστά πειράματα συγκρίθηκαν με τα πειράματα στηλών που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Προκειμένου να είναι συγκρίσιμα τα πειράματα αυτά μεταξύ τους, στον Πίνακα 4.37 παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για διάστημα περίπου 50 ημερών.

Πίνακας 4 37 Σύγκριση κινητικών απομάκρυνσης των μελετώμενων συστημάτων εδαφικών στηλών με συστήματα διερεύνησης της αναγωγικής ικανότητας θειικού σιδήρου ή μίγματος μελάσας-EVO

Ρυθμός απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ k ₁ (days ⁻¹)				
	Μίγμα μελάσας και EVO (Κιόρραϊ, 2019)	FeSO ₄ (Κιόρραϊ, 2019)	στήλη I	στήλη II
~60 ημέρες	3,1	3,11	5,029	4,948
	3,9	1,15	3,750	4,276
	4,35	0,92	5,454	4,203
	2,2	-	4,056	3,596
	0,71	-	8,744	3,757
	-	-	9,107	6,300
	-	-	2,839	3,225
	M.O.	2,85±1,30	1,73±0,98	5,569±2,226

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.37 και ήταν αναμενόμενο, οι στήλες με τον συνδυασμό μίγματος οργανικής τροφής και θειικού σιδήρου παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές κινητικών απομάκρυνσης συγκριτικά με τις στήλες όπου τα αναγωγικά μέσα διερευνήθηκαν ξεχωριστά. Πιο συγκεκριμένα, η κατά μέσο όρο αύξηση των κινητικών της επιπλέον προσθήκης θειικού σιδήρου στο μίγμα οργανικής τροφής προέκυψε μεταξύ 51,8% και 95,3%, ενώ η επιπλέον προσθήκη μίγματος μελάσας-EVO στον θειικό

σίδηρο οδήγησε σε κατά μέσο όρο αύξηση των κινητικών κατά 150,7-222,5%. Ωστόσο, να σημειωθεί, πως καθώς οι κινητικές απομάκρυνσης του συνδυασμού οργανικής τροφής και θεικού σιδήρου παρουσίασαν μεγάλη απόκλιση μεταξύ των πειραμάτων της παρούσας εργασίας και της έρευνας σύμφωνα με το Κιόρραϊ (2019), όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4,36, τα ποσοστά αύξησης με την προσθήκη του ενός ή του άλλου αναγωγικού μέσου δεν είναι δυνατόν να παρουσιάζουν ακρίβεια.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία διεξάχθηκε με σκοπό τη διερεύνηση της βιολογικής και φυσικοχημικής επί τόπου αποκατάστασης υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων από εξασθενές χρώμιο. Για αυτόν τον λόγο συστάθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι πειραμάτων. Ο πρώτος τύπος πειραμάτων, ήταν πειράματα μικρόκοσμων. Δύο διαφορετικά συστήματα μικρόκοσμων αναπτύχθηκαν, το ένα αφορούσε αναερόβια βακτήρια και το άλλο θειοαναγωγικά, ενώ και τα δύο είχαν εγκλιματιστεί στην παρουσία εξασθενούς χρωμίου. Στα πειράματα μικρόκοσμων εξετάστηκε ο ρυθμός απομάκρυνσης με την εφάπαξ προσθήκη χημικών αναγωγικών μέσων, οργανικής τροφής και του συνόλου των συνδυασμών αυτών. Πιο συγκεκριμένα, ως χημικά αναγωγικά μέσα εξετάστηκαν ο θειούχος και ο θειικός σίδηρος, ενώ ως οργανική τροφή προστέθηκε μελάσα ή και EVO. Ο δεύτερος τύπος πειραμάτων που συστάθηκε ήταν συστήματα εδαφικών στηλών. Δύο εδαφικές στήλες μελετήθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες, με την εφάπαξ προσθήκη θειικού σιδήρου και μίγματος μελάσας-EVO. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη πραγματοποίηση των πειραμάτων είναι τα εξής:

- Οι κινητικές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στους μικρόκοσμους αναερόβιων συνθηκών κυμάνθηκαν μεταξύ 0,118-0,436 ώρες⁻¹.
- Οι κινητικές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στους μικρόκοσμους θειοαναγωγικών βακτηρίων κυμάνθηκαν μεταξύ 0,572-0,887 ώρες⁻¹.
- Και στους δύο τύπους μικροβιοκοινοτήτων, που αναπτύχθηκαν στα πειράματα μικρόκοσμων, η χαμηλότερη τιμή κινητικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου προσδιορίστηκε στα συστήματα όπου δεν είχε προστεθεί κάποιο αναγωγικό μέσο.
- Και στους δύο τύπους μικροβιοκοινοτήτων, που αναπτύχθηκαν στα πειράματα μικρόκοσμων, η υψηλότερη τιμή κινητικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου προσδιορίστηκε στα συστήματα σύζευξης ενισχυμένης βιοτικής δράσης και χημικής αναγωγής, με την προσθήκη EVO, ως οργανική τροφή, και FeSO₄, ως χημικό αναγωγικό μέσο.
- Και στους δύο τύπους μικροβιοκοινοτήτων, που αναπτύχθηκαν στα πειράματα μικρόκοσμων, η προσθήκη FeS δεν οδήγησε σε περαιτέρω απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από αυτήν της προσρόφησής του στο έδαφος.
- Οι κινητικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στους μικρόκοσμους θειοαναγωγικών βακτηρίων προέκυψαν υψηλότερες από αυτές των αναερόβιων κατά ποσοστό 86,8% έως 375,1%, για το σύστημα με την προσθήκη EVO-FeSO₄ και απλής παρουσίας μικροοργανισμών, αντίστοιχα.
- Η απλή παρουσία μικροοργανισμών στους μικρόκοσμους θειοαναγωγικών βακτηρίων προέκυψε μικρότερη μόνο κατά 19,7% συγκριτικά με τους αναερόβιους μικρόκοσμους στους οποίους είχε προστεθεί EVO και FeSO₄.
- Στα πειράματα εδαφικών στηλών οι κινητικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκαν κατά μέσο όρο μεταξύ 3,748-3,943 ημέρες⁻¹, για τη στήλη II και τη στήλη II, αντίστοιχα.
- Στα πειράματα εδαφικών στηλών η συνολική μάζα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε κυμάνθηκε κατά μέσο όρο μεταξύ 63,1-82,8 mg Cr⁶⁺, για τη στήλη II και τη στήλη II, αντίστοιχα.
- Συγκριτικά με πειράματα εδαφικών στηλών προηγούμενων ερευνών, όπου εξετάστηκε η μεμονωμένη προσθήκη μίγματος μελάσας-EVO ή θειικού σιδήρου, οι κινητικές απομάκρυνσης

της συζευγμένης βιοτικής και χημικής δράσης της παρούσας εργασίας προέκυψαν κατά 73,5% και 186,6% μεγαλύτερες, αντίστοιχα.

Με στόχο τη βελτιστοποίηση των βιολογικών μεθόδων αποκατάστασης υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο προτείνονται οι εξής δράσεις για περαιτέρω έρευνα:

- Διερεύνηση της απόκρισης τόσο των συστημάτων εδαφικών στηλών, όσο των συστημάτων μικρόκοσμων, με την προσθήκη υψηλότερων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου.
- Διερεύνηση των συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου και των αντίστοιχων ποσοστών αναχαίτισης, που προκαλούν στις μικροβιοκοινότητες αναερόβιων και θειοαναγωγικών βακτηρίων, που αναπτύχθηκαν στα συστήματα μικρόκοσμων.
- Διερεύνηση των κινητικών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου με τη σταδιακή προσθήκη FeSO_4 , τόσο στα συστήματα εδαφικών στηλών όσο και σε αυτά των μικρόκοσμων.
- Διερεύνηση των κινητικών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου με τη σταδιακή προσθήκη οργανικής τροφής, τόσο στα συστήματα εδαφικών στηλών όσο και σε αυτά των μικρόκοσμων.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αντωνίου, Κ. (2010) ‘Διερεύνηση της επίδρασης των γεωχημικών παραμέτρων του εδάφους στην αναερόβια αναγωγική αποχλωρίωση του τριχλωροαιθενίου’, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Αποστόλου, Μ. (2020) ‘Πειραματική προσομοίωση της επί τόπου αποκατάστασης των υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο’, Πτυχιακή Εργασία, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Βουδούρης, Κ.Σ., (2009) ‘Υδρογεωλογία Περιβάλλοντος: Υπόγεια Νερά & Περιβάλλον’, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Κούγκολος, Α.Γ., (2007) ‘Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Μηχανική’, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Κιόρραϊ, Ρ. (2019) ‘Βιολογική και φυσικοχημική επί τόπου αποκατάσταση υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο’, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Παναγιωτάκης, Η. (2010) ‘Επιτόπου Βιολογική Εξυγίανση Υπόγειων Υδροφορέων Ρυπασμένων με Χλωριωμένα Αιθυλένια: Επίδραση Δόση Ηλεκτρονίων και Θεϊκών’, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
- Adhikari, T., Manna, M.C., Singh, M.V. and Wanjari, R.H. (2004) ‘Bioremediation measure to minimize heavy metals accumulation in soils and crops irrigated with city effluent’, *Food, Agriculture & Environment*, 2(1), pp. 266-270.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2012) ‘*Toxicological Profile for Chromium*’, Division of Toxicology, U.S. Department of Health and Human Services.
- Anderson, R. A. (1989) ‘Essentiality of chromium in humans’, *Science of The Total Environment*, 86(1–2), pp. 75–81.
- Asha, L. P. and Sundeep, R. S. (2013) Review on bioremediation-potential tool for removing environmental pollution, *International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences*. 3, pp. 21-33.
- Aulenta, F., Bianchi, A., Majone, M., Papini, M. P., Potalivo, M. and Tandoi, V. (2005) ‘Assessment of natural or enhanced in situ bioremediation at a chlorinated solvent-contaminated aquifer in Italy: a microcosm study’, *Environment International*, 31, 185–190.
- Azizian, M.F., Marshall, I.P.G., Behrens, S., Spormann, A.M., Semprini, L. (2010) ‘Comparison of lactate, formate, and propionate as hydrogen donors for the reductive dehalogenation of trichloroethene in a continuous-flow column’, *Journal of Contaminant Hydrology*, 113, 77–92.

- Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V. and Bilyeu, B. (2012) 'A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction', *Journal of Hazardous Materials*, 223–224, pp. 1–12.
- Bartlett, R. and James, B. (1979) 'Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation', *Journal of Environmental Quality*, 8(1), pp. 31–35.
- Bielicka, A., Bojanowska, I. and Wiśniewski, A. (2005) 'Two Faces of Chromium - Pollutant and Bioelement', *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(1), pp. 5-10.
- Browning, C. L. and Wise, J. P. (2017) 'Prolonged exposure to particulate chromate inhibits RAD51 nuclear import mediator proteins', *Toxicology and Applied Pharmacology*, 331, pp. 101–107.
- California Air Resources Board (CARB) (2002). *Chromium and Compounds. Hexavalent Chromium*, Available from:
<http://www.arb.ca.gov/toxics/tac/factshts/chromium> [Accessed 15 January 2021].
- Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tereva, H., Torres-Guzman, J.C. and Moreno-Sandez, R. (2001) 'Interactions of chromium with microorganisms and plants', *FEMS Microbiology Reviews*, 25, pp. 335-347.
- Chen, S.S., Cheng, C.Y., Li, C.W., Chai, P.H. and Chang, Y.M. (2007) 'Reduction of chromate from electroplating wastewater from pH 1 to 2 using fluidized zero valent iron process', *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), pp. 362–367.
- Covington, A. D. (1997) 'Modern tanning chemistry', *Chemical Society Reviews*. 26(2), pp. 111-126.
- Das, N. and Mathew, L. (2011) 'Chromium Pollution and Bioremediation: An Overview', in Khan, M.S. et al. (ed.) *Biomanagment of Metal-Contaminated Soils*. Vellore: VIT University, p. 293.
- Dhal, B., Thatoi, H.N., Das, N.N. and Pandey, B.D. (2013) 'Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review', *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, pp. 272–291.
- Environmental Protection Agency (EPA) (1998) '*Toxicological Review of Hexavalent Chromium*', In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS), U.S. Environmental Protection Agency, Washigton, D.C.
- Fein, J. B., Fowle, D.A., Cahill, J., Kemmer, K., Boyanov, M. and Bunker, B. (2002) 'Nonmetabolic Reduction of Cr(VI) by Bacterial Surfaces Under Nutrient-Absent Conditions', *Geomicrobiology Journal*, 19(3), pp. 369–382.
- Freedman, D.L. and Gossett, J.M. (1989) 'Biological Reductive Dechlorination of Tetrachloroethylene and Trichloroethylene to Ethylene under Methanogenic Conditions', *Applied and Environmental Microbiology*, 55, 2144–2151.

- Garbisu, C. and Alkorta, I. (2003) 'Basic concepts on heavy metal soil bioremediation', *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 3(1), pp. 58-66.
- Gerritse, R. G., Vriesema, R., Dalenberg, J.W. and De Roos, H.P. (1982) 'Effect of Sewage Sludge on Trace Element Mobility in Soils', *Journal of Environmental Quality*, 11(3), pp. 359-364.
- Guertin, J., Jacobs, J.A. and Avakian, C.P. (eds.) (2005) '*Chromium (VI) handbook*', Boca Raton, Fla: CRC Press.
- Hafiane, A., Lemordant, D. and Dhahbi, M. (2000) 'Removal of hexavalent chromium by nanofiltration', *Desalination*, 130(3), pp. 305-312.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). (1990). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: chromium, nickel and welding* (Volume 49), Lyon, France.
- Izbicki, J.A., Wright, M.T., Seymour, W.A., McCleskey, R.B., Fram, M.S., Belitz, K. and Esser, B.K. (2015) 'Cr(VI) occurrence and geochemistry in water from public-supply wells in California', *Applied Geochemistry*, 63, pp.203-217.
- James, B. R., Petura, J.C., Vitale, R.J. and Mussoline, G.R. (1997) 'Oxidation-reduction chemistry of chromium: Relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils', *Journal of Soil Contamination*, 6(6), pp. 569-580.
- Jobby, R., Jha, P., Yadav, K.A. and Desai, N. (2018) 'Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review', *Chemosphere*, 207, pp. 255-266.
- Joutey, N. T., Sayel, H., Bahafid, W. and El Ghachtouli, N. (2015) 'Mechanisms of Hexavalent Chromium Resistance and Removal by Microorganisms', in Whitacre, D. M. (ed.) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 233*. Cham: Springer International Publishing (Reviews of Environmental Contamination and Toxicology), pp. 45-69.
- Kang, S.Y., Lee, J.U., Moon, S.H. and Kim, K.W. (2004) 'Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater', *Chemosphere*, 56(2), pp. 141-147.
- Kaprara, E., Kazakis, N., Simeonidis, K., Coles, S., Zouboulis, A.I., Samaras, P. and Mitrakas, M. (2015) 'Occurrence of Cr(VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background', *Journal of Hazardous Materials*, 281, pp. 2-11.
- Kazakis, N., Kantinaris, N., Voudouris, K.S., Mitrakas, M., Kaprara, E. and Pavlou, A. (2015) 'Geogenic Cr oxidation on the surface of mafic minerals and the hydrogeological conditions influencing hexavalent chromium concentrations in groundwater', *Science of The Total Environment*, 514, pp. 224-238.

- Kent, D. B., Davis, J.A., Anderson, L.C.D. and Rea, B.A. (1995) 'Transport of Chromium and Selenium in a Pristine Sand and Gravel Aquifer: Role of Adsorption Processes', *Water Resources Research*, 31(4), pp. 1041–1050.
- Kieber, R.J. and Heiz, G.R. (1992) 'Indirect Photoreduction of Aqueous Chromium(VI)', *Environmental Science and Technology*, 26, pp. 307-312.
- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A.M. Creelman, L. and MAbuni, C. (1999) 'A Critical Assessment of Chromium in the Environment', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1), pp. 1–46.
- Kjeldsen, P. and Loch, T. (2004) '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.
- Kocaoba, S. and Akcin, G. (2005) 'Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions', *Desalination*, 180(1–3), pp. 151–156.
- Kotaś, J. and Stasicka, Z. (2000) 'Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation', *Environmental Pollution*, 107(3), pp. 263–283.
- Lasanta, C., Caro, I. and Pérez, L. (2005) 'Theoretical model for ion exchange of iron (III) in chelating resins: Application to metal ion removal from wine', *Chemical Engineering Science*, 60(13), pp. 3477–3486.
- Madhavi, V., Reddy, A.V.B., Reddy, K.G., Madhavi, G. and P. T.N.V.K.V. (2013) 'An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium', *Research Journal of Recent Sciences*, 2(1), pp. 71-83.
- Mohan, D. and Pittman, C. U. P. Jr. (2006) 'Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water', *Journal of Hazardous Materials*, B137, 762-811.
- Narayani, M. and Shetty, K. V. (2013) 'Chromium-Resistant Bacteria and Their Environmental Condition for Hexavalent Chromium Removal: A Review', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(9), pp. 955–1009.
- Nusko, R. and Heumann, K. G. (1997) 'Cr(III)/Cr(VI) speciation in aerosol particles by extractive separation and thermal ionization isotope dilution mass spectrometry', *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 357(8), pp. 1050–1055.
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). (2017). 'National Emphasis Program-Hexavalent chromium', U.S. Department of Labor.

- Owlad, M., Aroua, M.K., Daud, W.A.W. and Baroutian, S. (2009) 'Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review', *Water, Air, and Soil Pollution*, 200(1–4), pp. 59–77.
- Palmer, C. D. and Wittbrodt, P. R. (1991) 'Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites', *Environmental Health Perspective*, 99, pp. 25-40.
- Pulford, I. Flowers, H. (2008) 'Η Χημεία του Περιβάλλοντος με μία Ματιά', 1^η έκδ. Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης Κωνσταντίνου, Κ., Σ. και Φουρναράκη, Α., Κ., Εκδόσεις Παρισιάνου, Αθήνα.
- Rana, P., Mohan, N. and Rajagopal, C. (2004) 'Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes', *Water Research*, 38(12), pp. 2811–2820.
- Rani, A., Kumae, A., Goel, R., 2008. Bioremediation a natural approach for heavy metal contaminated site. In: Saikia, R. (Ed.), *Microbial Biotechnology*. New India Publishing, India, pp. 207-227.
- Reddy, K. R., Xu, C. Y. and Chinthamreddy, S. (2001) 'Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis', *Journal of Hazardous Materials*, 84(2–3), pp. 279–296.
- Richard, F. C. and Bourg, A. C. M. (1991) 'Aqueous geochemistry of chromium: A review', *Water Research*, 25(7), pp. 807–816.
- Saha, B. and Orvig, C. (2010) 'Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents', *Coordination Chemistry Reviews*, 254(23–24), pp. 2959–2972.
- Sedlak, D. L. and Chan, P. G. (1997) 'Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11), pp. 2185–2192.
- Seigneur, C. and Constantine, E. (1995) 'Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Chromium', *Environmental Science & Technology*, 29(1), pp. 222–231.
- Shahid, M., Shamsad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N.K., Dumat, C. and Rashid, M.I. (2017) 'Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review', *Chemosphere*, 178, pp. 513–533.
- Singh, S., Kang, S.H., Mulchandani, A. and Chen, W. (2008) 'Bioremediation: environmental clean-up through pathway engineering', *Current Opinion in Biotechnology*, 19(5), pp. 437–444.
- Sinha, R.K, Valani, D, Dinha, S., Sigh, 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 Faerber, T. and Herzog, J. (eds.) (2010) *Solid waste management and environmental remediation*, New York: Nova Science Publishers (Environmental remediation technologies, regulations and safety), pp. 1-72.
- Sposito, G. (2008) *The chemistry of soils*. 2nd ed. Oxford : New York: Oxford University Press.

- Spruit, D. and van Neer F. C. J. (1966) Penetration of Cr(III) and Cr(VI). *Dermatologica*, 132, pp. 179-182.
- Tandoi, V., Pinto A., Majone M. and Tomei, M. (1995) 'Reductive Dechlorination of PCE (Perchloroethene) by an anaerobic bacterial consortium', *Med. Fac. Landbouww Univ Gent*, 60, 2527-2534.
- Thatheyus, A. J. and Ramya, D. (2016). Biosorption of chromium using bacteria: an overview, *Science International*. 4, pp. 74-79.
- The Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC) (2011) *Permeable Reactive Barrier: Technology Update*. PRB-5. Washington, D.C..
- Vankar, P. S. and Bajpai, D. (2008) 'Phyto-remediation of chrome-VI of tannery effluent by *Trichoderma* species', *Desalination*, 222(1-3), pp. 255-262.
- Venitt S. and Levy, L.S., (1974) 'Mutagenicity of chromates in bacteria and its relevance to chromate carcinogenesis', *Nature*, 250(5466), 493-495.
- Visek, W. J., Whitney, I. B., Kuhn, U. S. G. and Comar, C. L. (1953) Metabolism of Cr⁵¹ by animals as influenced by chemical state. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 84(3), pp. 610-615.
- Wang, P.C., Mori, T., Komori, K., Sasatsu, M., Toda, K. and Ohtake, H. (1989) 'Isolation and Characterization of an *Enterobacter cloacae* Strain That Reduces Hexavalent Chromium under Anaerobic Conditions', *Applied and Environmental Microbiology*, 55(7), pp. 1665-1669.
- Wiegand, H. J., Ottenwalder, H. and Bolt, H. M. (1984) 'The reduction of chromium (VI) to chromium (III) by glutathione: An intracellular redox pathway in the metabolism of the carcinogen chromate', *Toxicology*, 33(3-4), pp. 341-348.
- Wiegand, H.J., Ottenwalder, H. and Bolt, H.M. (1987) 'Bioavailability and metabolism of hexavalent chromium compounds', *Toxicological & Environmental Chemistry*, 14(4), pp. 263-275.
- Wielinga, B., Mizuba, M.M., Hansel, C.M. and Fendorf, S. (2001) 'Iron Promoted Reduction of Chromate by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria', *Environmental Science & Technology*, 35(3), pp. 522-527.
- Winter, M., 2004, Web Elements: History of Chromium, UK, The University of Sheffield.
- Available from:
- <https://www.webelements.com/chromium/history.html> [Accessed 15 January 2021].
- Xia, L. and McCreery, R. L. (1998) 'Chemistry of a Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloy AA2024-T3 Probed by Vibrational Spectroscopy', *Journal of The Electrochemical Society*, 145(9), pp. 3083-3089.

Zouboulis, A. I., Loukidou, M. X. and Matis, K. A. (2004) 'Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils', *Process Biochemistry*, 39(8), pp. 909–916.