



Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνειούπολη, 73100, Χανιά  
Τηλ: 2821037789, 2821037790, Fax: 2821037850, e-mail: gidarako@mred.tuc.gr

---

### **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«Μελέτη Βιολογικής απομάκρυνσης BTEX και MTBE με χρήση Compost σε πειράματα στήλης και διαλείποντος έργου.»**

**ΜΑΥΡΑΚΗΣ ΝΙΚΗΤΑΣ**

**Εξεταστική επιτροπή**

**Γιδαράκος Ευάγγελος (Επιβλέπωντας Καθηγητής)**

**Πασαδάκης Νικόλαος**

**Διαμαντόπουλος Ευάγγελος**

**ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2007**

**ΧΑΝΙΑ**

## ***Ευχαριστίες***

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γιδαράκο Ευάγγελο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος καθώς και για την καθοδήγησή του και την άψογη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της.

Θερμότατες ευχαριστίες στην υποψήφια διδακτορικό κ. Μαρία Αιβαλιώτη (Μηχανικό Περιβάλλοντος, MSc), η οποία με την πολύτιμη εμπειρία και την καθοδήγησή της κατά την εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών, αλλά και κατά τη συγγραφή της εργασίας, συνετέλεσε ουσιαστικά στην ποιοτική αναβάθμιση της.

Επίσης ευχαριστώ ιδιαίτερα, την κα. Αριάδνη Παντίδου Ειδικό Τεχνικό Εργαστηριακό Προσωπικό του εργαστηρίου «Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής & Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας», η οποία βοήθησε σημαντικά στην διεξαγωγή των αναγκαίων βιολογικών μετρήσεων αλλά και την καθοδήγηση της πάνω σε θέματα βιολογίας.

Οφείλω να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου «Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων» του Τμήματος Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και συγκεκριμένα τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Πασαδάκη , ο οποίος υπήρξε άριστος συνεργάτης, παρέχοντας σημαντική βοήθεια για την διεξαγωγή πολλών αναλύσεων.

Ευχαριστώ ακόμη το αξιότιμο μέλος της εξεταστικής επιτροπής, Δρ. Ευάγγελο Διαμαντοπουλο, για την εξέταση και τον έλεγχο της διπλωματικής μου εργασίας.

Κλείνοντας, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους Μεταπτυχιακούς και Διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου «Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων» του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την άψογη συνύπαρξή μας στον χώρο του εργαστηρίου και τη δημιουργία κλίματος συνεργασίας και ομαδικότητας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η ρύπανση υπόγειων αλλά και επιφανειακών υδάτων, αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα καθώς έχει περιορίσει σημαντικά τα διαθέσιμα υδάτινα αποθέματα που είναι κατάλληλα για χρήση. Σήμερα, οι πιθανότητες ρύπανσης των υπογείων νερών είναι πολλές και συνδέονται με τις ανεξέλεγκτες απορρίψεις των απορριμμάτων, την υπερ-χρήση των γεωργικών λιπασμάτων και φαρμάκων, τις απορρίψεις βιομηχανικών αποβλήτων, την απουσία αποχέτευσης, την αποθήκευση και μεταφορά επικίνδυνων χημικών ουσιών, την υπερ-άντληση για αρδευτικούς κυρίως σκοπούς κ.ά.

Η ρύπανση υπογείων υδάτων και εδαφών με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες αποτελεί ένα κοινό πρόβλημα, το οποίο καλείται να αντιμετωπίσει κάθε διυλιστήριο ή εγκατάσταση αποθήκευσης πετρελαίου. Μεταξύ των πολλών τεχνολογιών αποκατάστασης που έχουν αναπτυχθεί για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού, βρίσκεται και η βιολογική απομάκρυνση. Η τεχνολογία αυτή βρίσκει εφαρμογή στα ενεργά φράγματα και παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα που την καθιστούν εύκολη στην εφαρμογή της και ιδιαίτερα αποτελεσματική. Η τεχνολογία αυτή είναι ιδιαίτερα πρόσφατη και θεωρείται ένα από τα πλέον υποσχόμενα «εργαλεία» εξυγίανσης.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση της καταλληλότητας χρήσης ενός συγκεκριμένου υλικού (compost) ως πληρωτικό υλικό σε αντιδρών διαπερατό φράγμα για την βιοαποικοδόμηση ευρέως διαδεδομένων πετρελαϊκών ρύπων (BTX και MTBE). Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές, σε μορφή πειραμάτων batch και στήλης, ακολουθώντας τα πρώτα στάδια της τυπικά ακολουθούμενης διαδικασίας αξιολόγησης και κατασκευής διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων (Σχήμα 3).

Τα πειράματα Batch που εκτελέστηκαν διήρκησαν μέχρι 5 ημέρες και το Compost λειτούργησε σαν προσροφητής. Στα πειράματα στήλης η ενεργοποίηση των μικροοργανισμών (εγκλιματισμός-εκπαίδευση μικροοργανισμών) και κατά συνέπεια η αποικοδόμηση των MTBE και BTX, έλαβε χώρα μετά τις 26 ημέρες συνεχής ροής ρύπων μέσα στις στήλες.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	1
2. Εφαρμογή διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων .....	5
3. Δυνατότητες βιοαποικοδόμησης εξεταζόμενων ρύπων .....	18
4. Πληρωτικά υλικά βιοφραγμάτων .....	25
5. Πειραματική διαδικασία .....	27
5.1. Ρύποι .....	27
5.2. Πληρωτικό υλικό .....	28
5.3. Εξοπλισμός - διάταξη .....	31
5.4. Πειραματικές δοκιμές.....	34
5.5. Αναλύσεις - μετρήσεις .....	35
6. Αποτελέσματα - Σχολιασμός.....	39
6.1. Πειράματα Batch.....	39
6.2. Πειράματα στηλών.....	43
6.2.1. Αερόβια στήλη Α.....	44
6.2.2. Αναερόβια στήλη Β.....	47
7. Συμπεράσματα - Προτάσεις .....	51
8. Βιβλιογραφία.....	52

Παράρτημα 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο Μικροβιακής Ανάπτυξης

Παράρτημα 2: Διαδικασίες Χημικών και Μικροβιολογικών Αναλύσεων

Κατασκευάστηκαν δυο στήλες, μια στήλη λειτουργούσε σε αερόβιες συνθήκες και η άλλη σε αναερόβιες συνθήκες. Και στις δυο στήλες παρατηρήθηκε βιολογική απομάκρυνση μετά τις 26 ημέρες. Η μόνη τους διαφορά στην βιολογική ανάπτυξη όπου στις αερόβιες συνθήκες ήταν μεγαλύτερη. Αυτό ήταν απολύτως προφανές και αναμενόμενο εφόσον οι μικροοργανισμοί χρειάζονται οξυγόνο για να επιζήσουν. Όμως και στις αναερόβιες συνθήκες δημιουργείται άλλη ομάδα μικροοργανισμών. Ο εντοπισμός όμως αυτής της ομάδας απαιτούσε ειδικές αναλύσεις σε ειδικούς θαλάμους.

Οι απομακρύνσεις από τις στήλες μετά τις 31 ημέρες που διήρκησαν τα πειράματα ήταν :

1) Σε αερόβιες συνθήκες:

MTBE: 16,24%,

Βενζόλιο: 33,44%,

Τολουόλιο: 47,37%,

Εθυλοβενζόλιο: 88,35%

π-Ξυλένιο: 87,66%,

ο-Ξυλένιο: 87,35%

2) Σε αναερόβιες συνθήκες

MTBE: 32,85%, Βενζόλιο: 59,17%,

Τολουόλιο: 55,57%,

Εθυλοβενζόλιο: 93,47%,

π-Ξυλένιο: 88,35%,

ο-Ξυλένιο: 89,53%

Παρόλα αυτά, οι ρύποι MTBE και BTEX παραμένουν παρόντες στο νερό, καθιστώντας αναγκαία την περαιτέρω μελέτη της απομάκρυνσής τους με εφαρμογή είτε της βιολογικής απομάκρυνσης, είτε άλλων εναλλακτικών τεχνολογιών εξυγίανσης.

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ**

Πίνακας 1: Συνθήκες λειτουργίας της ενεργής διαπερατής τάφρου (Wilson R. et al., 2002). ..	15
Πίνακας 2: Κυριότερες φυσικές ιδιότητες των επιλεχθέντων ρύπων (www.cee.vt.edu, 2004 - European Chemicals Bureau, Deeb et. al., 2000). .....	28
Πίνακας 3: Βασικά χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου compost.....	30
Πίνακας 4: Βαρέα Μέταλλα του χρησιμοποιούμενου compost. (Τσάκωνα Μ., 2007).....	30
Πίνακας 5: Ερμηνεία αποτελεσμάτων για τα τρία μετρούμενα ποσοστά Φυτοτοξικότητας ....	31
Πίνακας 6: Διεξαχθείσες σειρές πειραμάτων batch. ....	34
Πίνακας 7: Ποσοστά απομάκρυνσης MTBE και BTEX σε αερόβιες συνθήκες. ....	45
Πίνακας 8: Ποσοστά απομάκρυνσης MTBE και BTEX σε αερόβιες συνθήκες .....	48

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ**

Εικόνα 1: Χρησιμοποιούμενες στήλες διεξαγωγής πειραμάτων.....	32
Εικόνα 2: Χρησιμοποιούμενη αντλία για την παροχή του προς επεξεργασία διαλύματος στις στήλες. ....	32
Εικόνα 3: Σημεία δειγματοληψίας.....	33
Εικόνα 4: Ίνα, δοχείο ανάλυσης, μαγνητικός αναδευτήρας.....	36
Εικόνα 5: Χρωματογράφημα των MTBE-BTEX με τη μέθοδο SPME .....	37
Εικόνα 6: Όργανα διήθησης .....	38
Εικόνα 7 : Βιοαντιδραστήρας συνδεδεμένος με Η/Υ για τη συνεχή καταγραφή των αποτελεσμάτων. ....	V
Εικόνα 8 : Φωτογραφία ενός σύγχρονου αέριου χρωματογράφου .....	I

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ**

Διάγραμμα 1: Ποσοστά χρήσης διαφορετικών υλικών πλήρωσης PRB σε διάφορες εφαρμογές παγκοσμίως (Scherer et al., 2000). .....	5
Διάγραμμα 2: Οργανικοί ρύποι, που έχουν επιτυχώς απομακρυνθεί, με εφαρμογή PRB σε 124 διαφορετικά projects (Scherer et al., 2000). .....	6
Διάγραμμα 3: Ανόργανοι ρύποι, που έχουν επιτυχώς απομακρυνθεί, με εφαρμογή PRB σε 124 διαφορετικά projects (Scherer et al., 2000). .....	6
Διάγραμμα 4: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου κατά μήκος της τάφρου μετά από περίπου 2μήνες διοχέτευσης οξυγόνου (Wilson R. et al., 2002). .....	15
Διάγραμμα 5: Συγκέντρωση MTBE κατά μήκος της τάφρου μετά από περίπου 2μήνες διοχέτευσης οξυγόνου (Wilson R. et al., 2002). .....	16
Διάγραμμα 6: Συγκέντρωση MTBE συναρτήσει του χρόνου σε 3 διαφορετικά σημεία της τάφρου (Wilson R. et al., 2002). .....	16
Διάγραμμα 7: Συγκέντρωση MTBE (μαύρες κουκίδες) και διαλυμένου οξυγόνου (λευκά τρίγωνα) κατά μήκος της τάφρου περίπου 3 εβδομάδες μετά τη διακοπή εισαγωγής οξυγόνου (Wilson R. et al., 2002). .....	16
Διάγραμμα 8: Συγκέντρωση MTBE (μαύρες κουκίδες) και διαλυμένου οξυγόνου (λευκά τρίγωνα) κατά μήκος της τάφρου περίπου 3 εβδομάδες μετά την προσθήκη MTBE στον υδροφορέα μέχρι τελικής συγκέντρωσης 2.100μg/L (Wilson R. et al., 2002). .....	17
Διάγραμμα 9: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 1) σε διάστημα 72 ωρών. ....	39
Διάγραμμα 10: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 1) σε διάστημα 24 ωρών. ....	39
Διάγραμμα 11: Ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου (σειρά 1) σε διάστημα 72 ωρών. ....	39
Διάγραμμα 12: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 2) σε διάστημα 120 ωρών. ....	40
Διάγραμμα 13: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 2) σε διάστημα 8 ωρών. ....	40
Διάγραμμα 14: Ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου (σειρά 2) σε διάστημα 120 ωρών. ....	40
Διάγραμμα 15: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 3) σε διάστημα 120 ωρών. ....	41
Διάγραμμα 16: Ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου (σειρά 3) σε διάστημα 120 ωρών. ....	41
Διάγραμμα 17: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 4) σε διάστημα 24 ωρών. ....	42



Διάγραμμα 18: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 5) σε διάστημα 120 ωρών. ....	42
Διάγραμμα 19: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 6) σε διάστημα 4 ωρών. ....	43
Διάγραμμα 20: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων στη στήλη αερόβιων συνθηκών σε χρονικό διάστημα 31 ημερών. ....	44
Διάγραμμα 21: Μικροβιακή Ανάπτυξη σε αερόβιες συνθήκες. ....	45
Διάγραμμα 22: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων στη στήλη αναερόβιων συνθηκών σε χρονικό διάστημα 31 ημερών. ....	47
Διάγραμμα 23: Μικροβιακή Ανάπτυξη σε αναερόβιες συνθήκες. ....	48
Διάγραμμα 24: Διάγραμμα αποικοδόμησης MTBE και TBA με τον χρόνο. Η μεσολάβηση του TBA για την αποικοδόμηση του MTBE ήταν αμελητέα. ....	49
Διάγραμμα 25: Διάγραμμα αποικοδόμησης MTBE και ανάπτυξης μικροοργανισμών σε επίπεδο συγκέντρωσης 44-45mg/l, με ή χωρίς την παρουσία του BTEX. ....	50

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ**

Σχήμα 1: Πιθανή κατανομή NAPL στο υπέδαφος μετά από επιφανειακή διαρροή (www.subsurface.inel.gov). ....	2
Σχήμα 2: Βασική ιδέα εξυγίανσης υπογείων υδάτων με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων (www.powellassociates.com). ....	3
Σχήμα 3: Διαδικασία αξιολόγησης και κατασκευής ενός αντιδρώντος διαπερατού φράγματος.	4
Σχήμα 4: Κάτοψη της περιοχής του λιμανιού Hueneme, όπου παρουσιάζεται το υπάρχον πλούμιο ρύπανσης (Naval Facilities Engineering Command – Environmental Services, 2001). ....	8
Σχήμα 5: Χαρακτηριστικά του εγκατεστηθέντος συστήματος στο υπέδαφος της περιοχής του λιμανιού Hueneme (Naval Facilities Engineering Command – Environmental Services, 2001). ....	9
Σχήμα 6: Χαρακτηριστικά του δημιουργηθέντος βιοφράγματος της περιοχής του λιμανιού Hueneme (Naval Facilities Engineering Command – Environmental Services, 2001). ....	9
Σχήμα 7: Μεταβολής της συγκέντρωσης του MTBE και του διαλυμένου οξυγόνου στο υπόγειο νερό κατά τις πρώτες ημέρες λειτουργίας του βιοφράγματος στην περιοχή του λιμανιού Hueneme (Naval Facilities Engineering Command – Environmental Services, 2001). ....	11
Σχήμα 8: Μεταβολή του πλούμιου ρύπανσης του MTBE στην περιοχή του λιμανιού Hueneme μετά από 22 μήνες λειτουργίας του βιοφράγματος (Naval Air Systems Command, 2003). ....	12
Σχήμα 9: Υφιστάμενο πλούμιο ρύπανσης στην περιοχή της πρώην αεροπορικής βάσης της περιοχής Vandenberg (Wilson R. et al., 2002). ....	13
Σχήμα 10: Κάτοψη της τάφρου, όπου φαίνεται η πλήρωση αυτής με χαλίκι και ο διαχωρισμός της με αδιαπέρατο γεωύφασμα από το έδαφος και στις δυο πλευρές της (Wilson R. et al., 2002). ....	14
Σχήμα 11: Κατασκευαστικές λεπτομέρειες της τάφρου, (α) κατακόρυφη κατά πλάτος διατομή της τάφρου, όπου φαίνεται το πληρωτικό υλικό (χαλίκι) και η αδιαπερατή στρώση στην κορυφή, (b) κατακόρυφη κατά μήκος διατομή της τάφρου, όπου φαίνονται τα υπάρχοντα κάθετα πηγάρδια παρακολούθησης και η εποχιακή διακύμανση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα (Wilson R. et al., 2002). ....	14
Σχήμα 12: Μονοπάτι βιοαποικοδόμησης των συστατικών BTEX υπό αερόβιες συνθήκες (http://umbbd.msi.umn.edu). ....	18
Σχήμα 13: Μονοπάτι βιοαποικοδόμησης των συστατικών BTEX υπό αναερόβιες συνθήκες (http://umbbd.msi.umn.edu). ....	19

Σχήμα 14: Τυπικό μονοπάτι βιοποικοδόμησης του MTBE (The University of Minnesota Biocatalysis / Biodegradation Database, 2006).	20
Σχήμα 15: Ρυθμός βιοαποικοδόμησης MTBE υπό διαφορετικές συνθήκες υποστρώματος (Chi-Wen Lin et. al., 2007).	21
Σχήμα 16: Βιοαντιδραστήρας αποικοδόμησης MTBE (Schmidta et. al., 2004).	21
Σχήμα 17: Μείωση της συγκέντρωσης του MTBE συναρτήσει του χρόνου (Schmidta et. al., 2004).	22
Σχήμα 18: Μεταβολή χρόνου προσαρμογής μικροοργανισμών, ανάλογα με τις αρχικές συγκεντρώσεις MTBE, BTEX και TBA (Pruden and Suidan, 2004).	22
Σχήμα 19: Εξέλιξη των συγκεντρώσεων των επιλεγμένων VOC's στη στήλη. Τετράγωνο: ημέρα 1, τρίγωνο: ημέρα 7, κύκλοι: ημέρα 23.	23
Σχήμα 20: Διαγραμμα εισοδου και εξοδου MTBE και BTEX. Από τα BTEX εμφανίζεται μόνο το p-Xylene.	24
Σχήμα 21: Σχηματική διάταξη πειράματος	33
Σχήμα 22: Διαδικασία αραίωσης του δείγματος	38
Σχήμα 23: Διαδικασία Διήθησης με Μεμβράνες	38
Σχήμα 24: Η διαδικασία εκβλάστησης ενός προκαρυωτικού βακίλλου	I
Σχήμα 25: Φάσεις μικροβιακής ανάπτυξης σε κλειστή καλλιέργεια, υπό περιοριστικές συνθήκες περιβάλλοντος	II
Σχήμα 26: Σχηματική παράσταση συστήματος συνεχών καλλιεργειών	V
Σχήμα 27: Σχηματική παράσταση στηλών συνεχών καλλιεργειών,	VI
Σχήμα 28: Σχηματική αναπαράσταση ενός αέριου χρωματογράφου	I
Σχήμα 29: Σύγκριση ενός άγνωστου δείγματος με ένα γνωστό για την ταυτοποίηση των συστατικών του άγνωστου	II

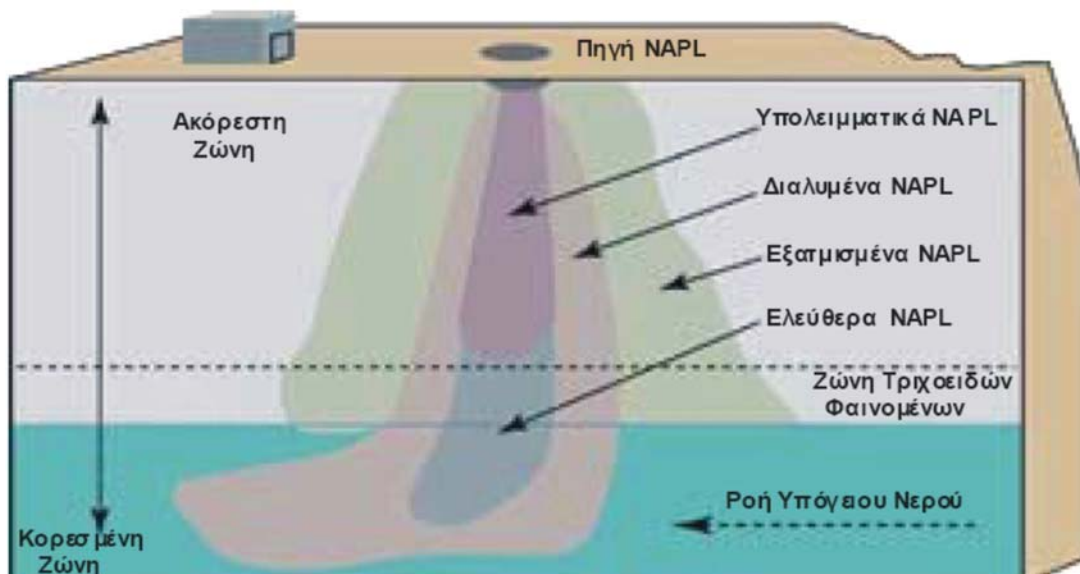
## 1. Εισαγωγή

---

Η ρύπανση εδαφών και υπογείων υδάτων με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες είναι ένα ιδιαίτερα συχνό φαινόμενο, το οποίο παρατηρείται σχεδόν σε όλες τις περιοχές που διαθέτουν εγκαταστάσεις διύλισης ή αποθήκευσης πετρελαίου. Υπέργειες και υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων, καθώς και σωληνώσεις μεταφοράς αυτών, αποτελούν τη βασική πηγή ρύπανσης του εδάφους και κατ' επέκταση των υποκείμενων υδροφορέων.

Τα πετρελαϊκά προϊόντα παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά από πολλούς άλλους ρύπους υπογείων υδάτων, καθώς ανήκουν στα λεγόμενα Μη – Υδατικής Φάσης Υγρά (**Non – Aqueous Phase Liquids – NAPL**), τα οποία δεν έχουν σημαντική διαλυτότητα στο νερό και ως εκ τούτου υπάρχουν μέσα σε αυτό ως ξεχωριστή φάση. Τα συστατικά αυτά είναι δυνατόν να είναι ελαφρύτερα από το νερό, οπότε ανήκουν στα λεγόμενα **LNAPL (Light Non – Aqueous Phase Liquids)** και σε σημαντικές συγκεντρώσεις σχηματίζουν ένα στρώμα ελεύθερης φάσης, που επιπλέει πάνω στον υδροφορέα, ή πυκνότερα από το νερό, οπότε ανήκουν στα λεγόμενα **DNAPL (Dense Non – Aqueous Phase Liquids)** και βρίσκονται μέσα στον κυρίως όγκο του υδροφορέα ([www.toxic.usgs.gov](http://www.toxic.usgs.gov)). Παραδείγματα LNAPL αποτελούν το βενζόλιο (benzene), το τολουόλιο (toluene), το ξυλόλιο (xylene) και το αιθυλοβενζόλιο (ethyl benzene), ενώ παραδείγματα DNAPL αποτελούν το τριχλωροαιθυλένιο (TCE), το διχλωροαιθένιο (DCE) και ο τετραχλωράνθρακας (CCl<sub>4</sub>).

Σε γενικές γραμμές, όταν τα NAPL εισέλθουν στο υπέδαφος μπορούν να κινηθούν σε αυτό ως αέρια φάση, ως ελεύθερη μη υδατική φάση ή ως διαλυμένη στο υπόγειο νερό φάση, ανάλογα με τις ιδιότητές τους και τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Είναι ακόμη δυνατόν να καταλάβουν μέρος των εδαφικών πόρων και να αποτελέσουν προσροφημένη στα εδαφικά σωματίδια φάση, η οποία είναι γνωστή ως υπολειμματική ρύπανση ([www.subsurface.inel.gov](http://www.subsurface.inel.gov)). Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η ρύπανση που μπορεί να προκληθεί στο υπέδαφος από μια ενδεχόμενη υπέργεια διαρροή NAPL.

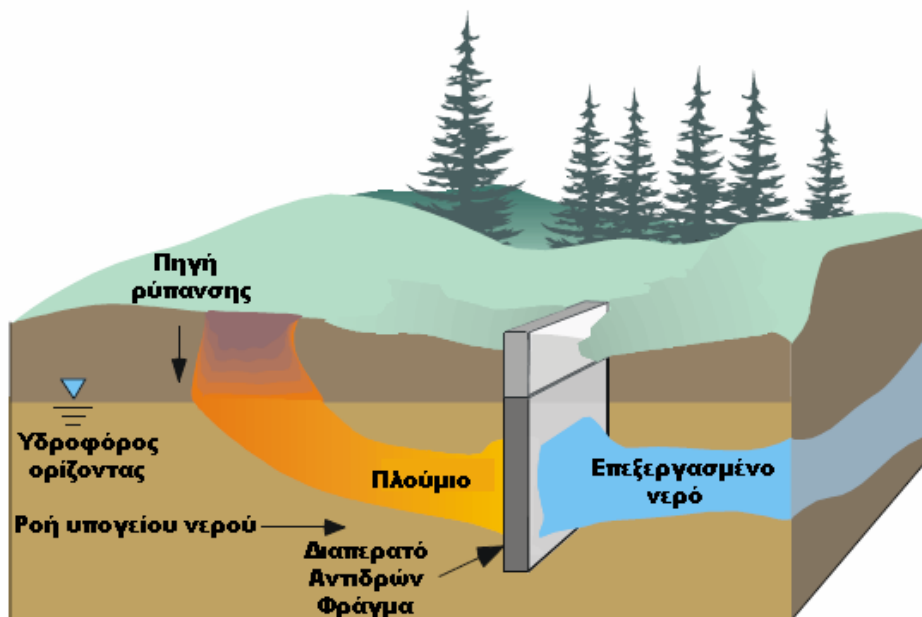


Σχήμα 1: Πιθανή κατανομή NAPL στο υπέδαφος μετά από επιφανειακή διαρροή ([www.subsurface.inel.gov](http://www.subsurface.inel.gov)).

Για την αντιμετώπιση της ρύπανσης, που προκαλείται στα υπόγεια ύδατα από συγκεκριμένες κατηγορίες πετρελαϊκών ρύπων, έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί επιτυχώς πολλές τεχνολογίες εξυγίανσης, μεταξύ των οποίων ξεχωρίζουν τα διαπερατά αντιδρώντα φράγματα (permeable reactive barriers – PRB).

Τα διαπερατά αντιδρώντα φράγματα αποτελούν μια σχετικά πρόσφατη και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία in-situ επεξεργασίας υπογείων υδάτων. Πρόκειται για κάθετες τάφρους, οι οποίες τοποθετούνται κατάντη της πηγής ρύπανσης και είναι πληρωμένες με διαπερατά αντιδρώντα υλικά, που επιτρέπουν τη διέλευση του νερού μέσα από αυτά, αλλά ταυτόχρονα συγκρατούν, μετασχηματίζουν και γενικότερα «εξουδετερώνουν» τους υφιστάμενους ρύπους (Σχήμα 2). Ουσιαστικά λειτουργούν ως ένα είδος φίλτρου, το οποίο καθαρίζει το ρυπασμένο υπόγειο νερό που περνάει μέσα από αυτό.

Η κατασκευή τέτοιων συστημάτων πρέπει να γίνεται έτσι ώστε να μην απαιτείται μεγάλη συντήρηση και να αντέχουν σε συνεχή λειτουργία για αρκετά χρόνια. Γενικά, το αρχικό κόστος είναι υψηλό, λόγω των αναγκαίων εκσκαφών και της κατασκευής της τάφρου, αλλά κατά την συνολική διάρκεια του έργου υπάρχουν σημαντικά οικονομικά οφέλη, λόγω μειωμένων λειτουργικών εξόδων, εξόδων συντήρησης και εξόδων παρακολούθησης.



Σχήμα 2: Βασική ιδέα εξυγίανσης υπογείων υδάτων με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων (www.powellassociates.com).

Τα αντιδρώντα υλικά, που χρησιμοποιούνται ευρέως για την πλήρωση των διαπερατών τάφρων ή πυλών («τοιχών»), περιλαμβάνουν κυρίως τα εξής (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005, ITRC, 2005):

- σίδηρο μηδενικού σθένους ( $\text{Fe}^0$ )
- ασβέστη
- ενεργό άνθρακα ή ζεόλιθους
- θρεπτικά συστατικά ή θρυμματισμένα κογχύλια
- συστατικά που επελευθερώνουν οξυγόνο και υδρογόνο
- στερεά υλικά με άνθρακα (π.χ. compost, πριονίδια, κα.)
- ανακυκλωμένα συστατικά με άνθρακα (κομμάτια ελαστικών, ιλύς χαρτιού, κα.)
- συνθετικές ρητίνες

Τα υλικά, που θα χρησιμοποιηθούν σε κάθε περίπτωση, πρέπει να επιλέγονται ανάλογα με τη διεργασία, που είναι επιθυμητό να λάβει χώρα για την απομάκρυνση του υφιστάμενου ρύπου και ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά, που είναι επιθυμητό να παρουσιάζουν τα υλικά αυτά, μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνονται τα εξής (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005):

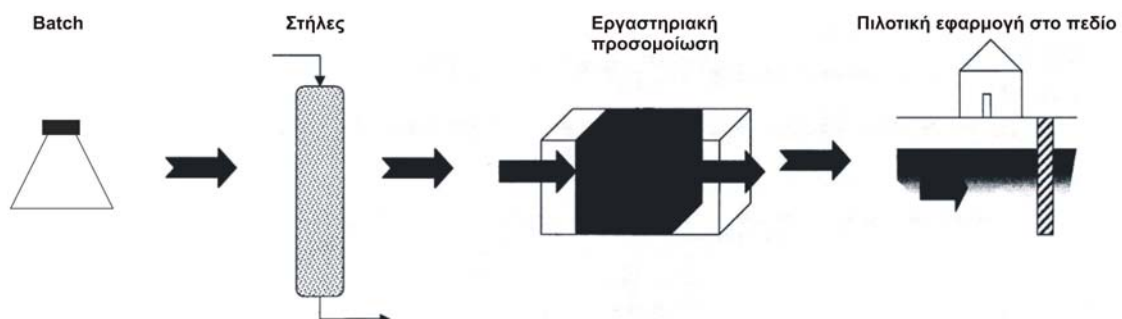
- μεγάλη ικανότητα μείωσης της συγκέντρωσης των υφιστάμενων ρύπων
- γρήγορους ρυθμούς αντίδρασης

- ικανοποιητική επιλεκτικότητα
- υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα
- χημική σταθερότητα και αντοχή για μεγάλο χρονικό διάστημα
- συμβατότητα με το προς εξυγίανση πεδίο
- μικρό κόστος αγοράς

Ανάλογα με το αντιδρών υλικό, τις ιδιότητες των υφιστάμενων ρύπων και τη γεωχημεία του προς εξυγίανση υδροφορέα, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν οι ακόλουθες διεργασίες επεξεργασίας μέσα στις διαπερατές τάφρους ή πύλες συστημάτων διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων, όπως (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005):

- εκφύσηση – εξάτμιση
- μικροβιακή αποδόμηση
- προσρόφηση – ιονανταλλαγή
- χημική οξείδωση
- ενισχυμένη αποχλωρίωση
- καθίζηση μετάλλων

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση της καταλληλότητας χρήσης ενός συγκεκριμένου υλικού (compost) ως πληρωτικό υλικό σε αντιδρών διαπερατό φράγμα για την βιοαποικοδόμηση ευρέως διαδεδομένων πετρελαϊκών ρύπων (BTX και MTBE). Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές, σε μορφή πειραμάτων batch και στήλης, ακολουθώντας τα πρώτα στάδια της τυπικά ακολουθούμενης διαδικασίας αξιολόγησης και κατασκευής διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων (Σχήμα 3).

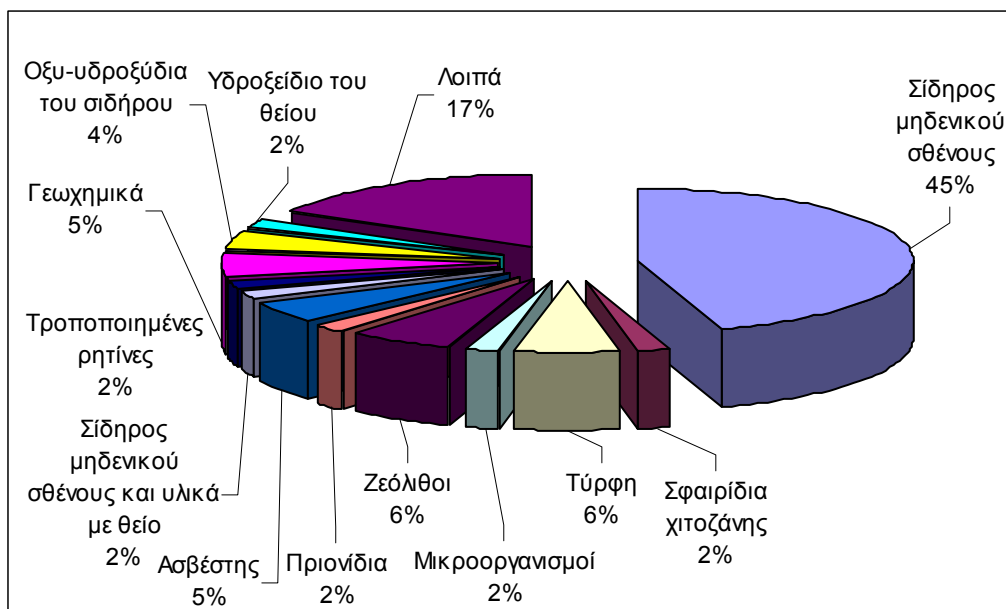


**Σχήμα 3: Διαδικασία αξιολόγησης και κατασκευής ενός αντιδρώντος διαπερατού φράγματος.**

## 2. Εφαρμογή διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων

Τα διαπερατά αντιδρώντα φράγματα (Permeable Reactive Barriers – PRB) αποτελούν μια τεχνολογία, η οποία έχει αναπτυχθεί μόλις τα τελευταία 15 χρόνια. Στα τέλη της δεκαετίας του '80 άρχισε να συλλαμβάνεται η ιδέα της in – situ εφαρμογής τους, ως αποτέλεσμα πολλών ερευνών της εποχής, αλλά κυρίως των Gillham και O'Hannesin το 1992 με την εργασία τους “Metal-catalysed abiotic degradation of halogenated organic compounds” που παρουσιάστηκε στο επιστημονικό συνέδριο “Modern Trends in Hydrogeology” στον Καναδά (Scherer et al., 2000). Από τότε, παραπάνω από 100 πλήρους κλίμακας εφαρμογές PRB έχουν πραγματοποιηθεί σε ολόκληρο τον κόσμο, οι περισσότερες εκ των οποίων στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (Η.Π.Α.) (ITRC, 2005).

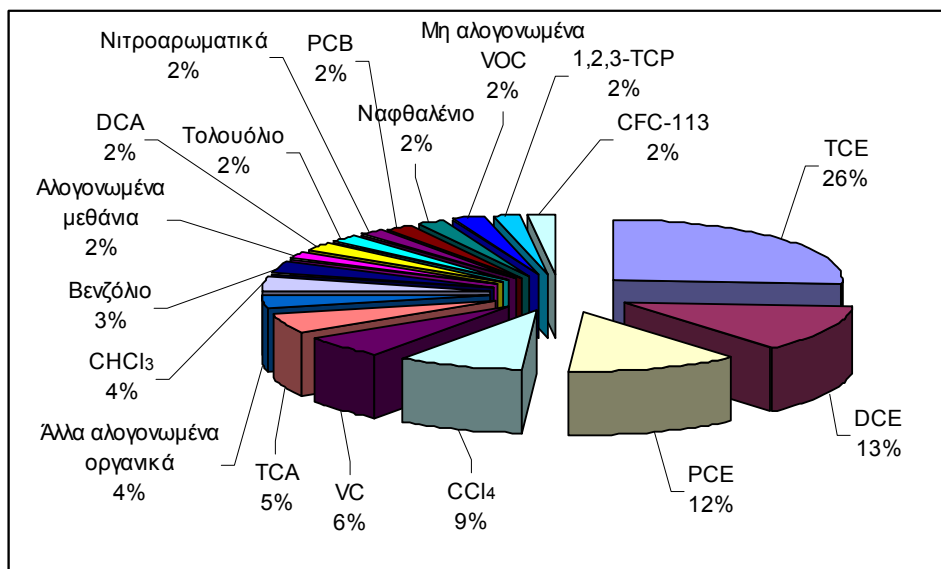
Όπως, έχει ήδη αναφερθεί, η επιλογή του κατάλληλου υλικού πλήρωσης του φράγματος εξαρτάται άμεσα από τη διαδικασία, που είναι επιθυμητό να λάβει χώρα για την απομάκρυνση του υφιστάμενου ρύπου (π.χ. οξείδωση, βιοαποικοδόμηση, προσρόφηση, κα.) και κατ' επέκταση από τις ιδιότητες του ίδιου και του προς εξυγίανση πεδίου. Το Διάγραμμα 1 παρουσιάζει τα ποσοστά χρήσης διαφόρων υλικών πλήρωσης PRB στις μέχρι στιγμής εφαρμογές αυτών παγκοσμίως.



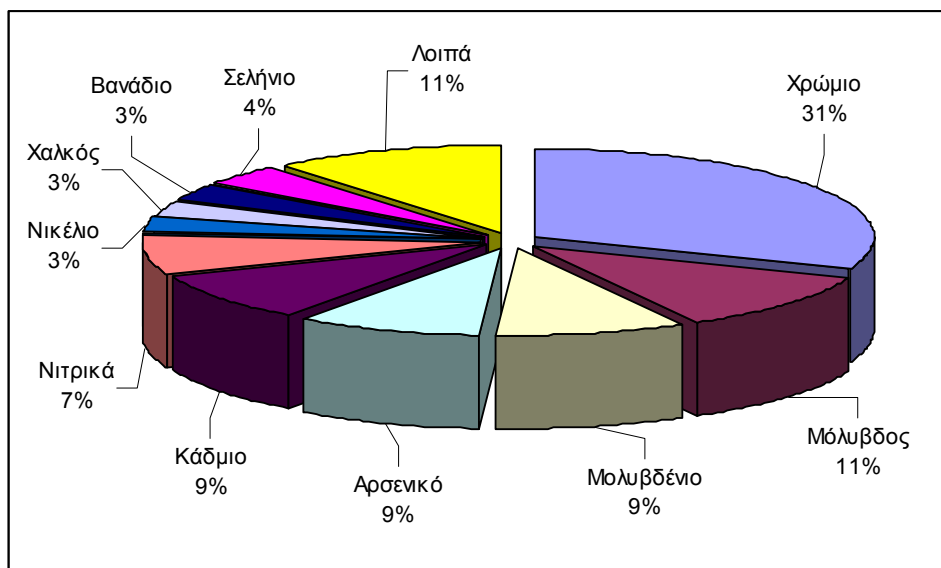
**Διάγραμμα 1: Ποσοστά χρήσης διαφορετικών υλικών πλήρωσης PRB σε διάφορες εφαρμογές παγκοσμίως (Scherer et al., 2000).**



Οι ρύποι, που έχουν αντιμετωπιστεί επιτυχώς με εφαρμογή PRB, είναι πολλοί, ανόργανοι και οργανικοί, όπως χαρακτηριστικά προκύπτει από τα διαγράμματα, που ακολουθούν (Διάγραμμα 2 και 3).



**Διάγραμμα 2:** Οργανικοί ρύποι, που έχουν επιτυχώς απομακρυνθεί, με εφαρμογή PRB σε 124 διαφορετικά projects (Scherer et al., 2000).



**Διάγραμμα 3:** Ανόργανοι ρύποι, που έχουν επιτυχώς απομακρυνθεί, με εφαρμογή PRB σε 124 διαφορετικά projects (Scherer et al., 2000).

Στην περίπτωση, που στόχος είναι η βιοαποικοδόμηση των ρύπων από υφιστάμενους ή εισαγόμενους μικροοργανισμούς, δηλαδή η κατασκευή ενός λεγόμενου «βιοφραγμάτος», ορισμένα από τα υλικά, που χρησιμοποιούνται, είναι τα εξής:

- στερεά συστατικά που απελευθερώνουν οξυγόνο ή υδρογόνο
- στερεά και υγρά υλικά που περιέχουν άνθρακα (πριονίδια, βανίλλη, κα.)
- compost
- οργανικός άνθρακας

Σε πειραματική και πιλοτική κλίμακα, τα υλικά που έχουν εξεταστεί για την απομάκρυνση διαφόρων ρύπων μέσω της βιοαποικοδόμησής τους σε ένα PRB είναι πολλά, όπως προκύπτει από την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Τελευταία, ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στα υλικά, που καθιστούν τη λειτουργία ενός PRB όμοια με εκείνη ενός «βιοφίλτρου». Τα υλικά αυτά (π.χ. οξειδωμένος λιγνίτης – oxyhumolite) έχουν την ικανότητα να προσροφούν τους υφιστάμενους ρύπους και στη συνέχεια να τους βιοαποικοδομούν, μέσω των ενεργών βιοφίλμ, που επιτρέπουν να αναπτυχθούν στην επιφάνειά τους (Vesela et. al., 2006)

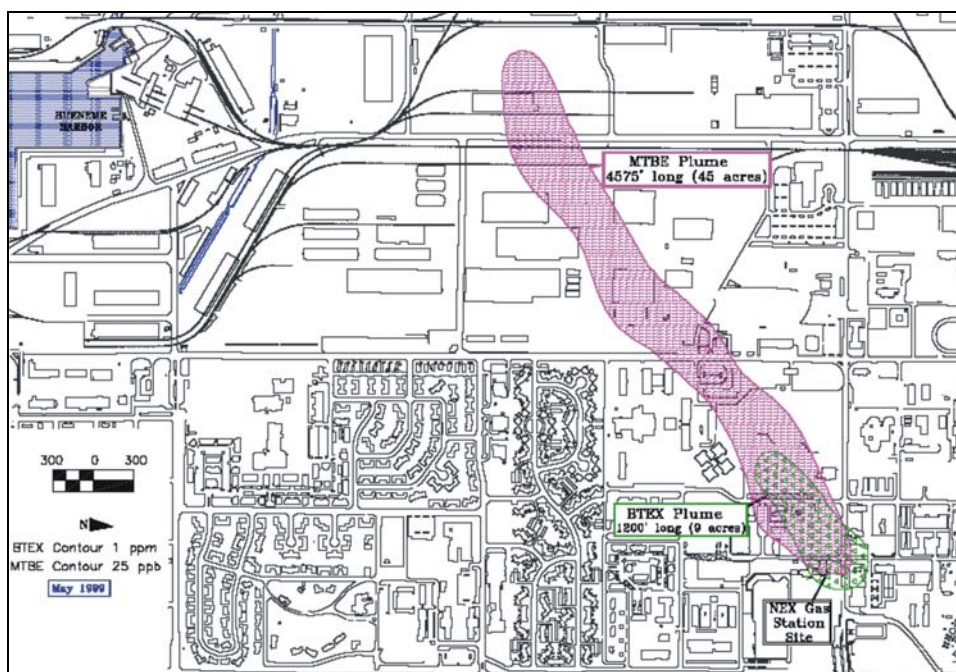
Βασικά χαρακτηριστικά της τεχνολογίας των βιοφραγμάτων αποτελούν συνήθως η παροχή οξυγόνου, η προσθήκη ουσιών που απελευθερώνουν οξυγόνο (π.χ. υπεροξειδίο του μαγνησίου), η προσθήκη θρεπτικών συστατικών, η εισαγωγή κατάλληλων μικροοργανισμών, κα..

Ίσως το πιο σημαντικό πλεονέκτημα των βιοφραγμάτων είναι ότι η ζώνη επεξεργασίας των υφιστάμενων ρύπων δεν καθορίζεται αυστηρά από τα όρια του εγκατεστημένου φράγματος, αλλά εκτείνεται τόσο ανάντη, όσο και κατόντη αυτού, λόγω της αύξησης και της εξάπλωσης των εκάστοτε μικροοργανισμών. Επίσης, σημαντικό είναι το γεγονός ότι τέτοιου είδους συστήματα μπορούν να επιτύχουν παράλληλη επεξεργασία διαφορετικών οργανικών ρύπων (ITRC, 2005).

Οι πλήρους κλίμακας εφαρμογές βιοφραγμάτων είναι σχετικά περιορισμένες σε σχέση με άλλου είδους εφαρμογές PRB, όπως για παράδειγμα οξείδωσης με χρήση σιδήρου μηδενικού σθένους. Παρόλα αυτά, παρουσιάζουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα και σχετικά σύντομους χρόνους εξυγίανσης. Ενδεικτικά, αναφέρονται δυο πλήρους κλίμακας εφαρμογές βιοφραγμάτων για την απομάκρυνση BTEX και MTBE, που έχουν πραγματοποιηθεί στις Η.Π.Α.

### Εφαρμογή #1

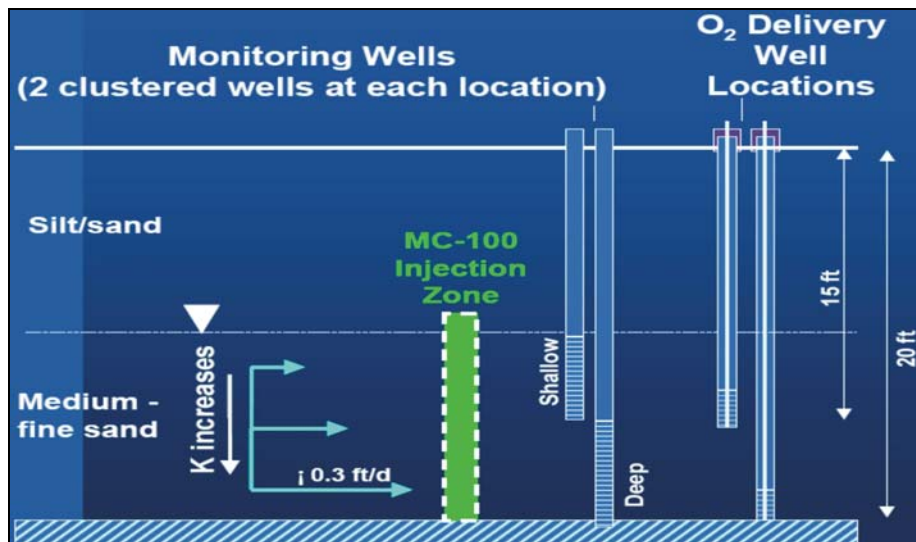
Η πρώτη εφαρμογή αφορά σε μια ναυτική βάση στην Καλιφόρνια των Η.Π.Α. και συγκεκριμένα στην περιοχή του λιμανιού Hueneme. Η περιοχή αυτή αποτελεί ίσως την πλέον γνωστή περίπτωση ρύπανσης υπογείων υδάτων από MTBE στις Η.Π.Α., καθώς παρουσιάζει πλούμιο ρύπανσης μήκους μεγαλύτερου από 1,2Km (Σχήμα 4). Οι συγκεντρώσεις του MTBE στον υπόγειο υδροφόρα κυμαίνονταν μεταξύ 2 και 9mg/L, ενώ το διαλυμένο οξυγόνο παρουσίαζε συγκέντρωση μικρότερη από 1mg/L. Ο υδροφόρος ορίζοντας βρίσκεται σε βάθος 3m και το πάχος του υδροφόρου στρώματος είναι κατά μέσο όρο 3m.



**Σχήμα 4: Κάτοψη της περιοχής του λιμανιού Hueneme, όπου παρουσιάζεται το υπάρχον πλούμιο ρύπανσης (Naval Facilities Engineering Command – Environmental Services, 2001).**

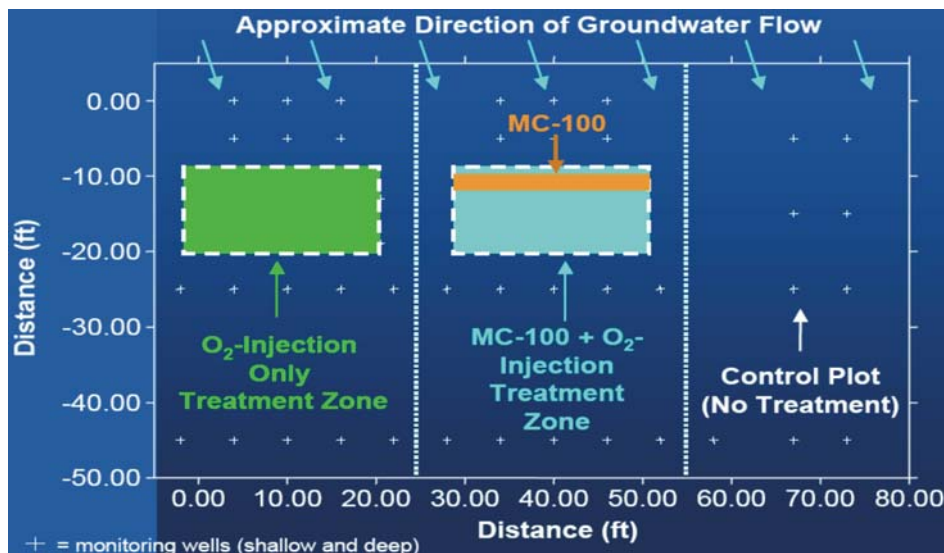
Για την αντιμετώπιση του πλουμίου ρύπανσης και την αποτροπή της εξάπλωσής του, κατασκευάστηκε ένα φράγμα πλάτους 152m περίπου στα μέσα αυτού. Τα βήματα που εφαρμόστηκαν στη συνέχεια περιλάμβαναν (Σχήμα 5):

- οξυγόνωση, με απευθείας διοχέτευση οξυγόνου μέσα στο φράγμα
- εισαγωγή κατάλληλων μικροοργανισμών (MC-100) στην αρχή της κατασκευής του φράγματος
- παρακολούθηση του όλου συστήματος



Σχήμα 5: Χαρακτηριστικά του εγκατεστηθέντος συστήματος στο υπέδαφος της περιοχής του λιμανιού Hueneme (Naval Facilities Engineering Command – Environmental Services, 2001).

Το φράγμα διαχωρίστηκε κατά πλάτος σε 3 διαφορετικά τμήματα (Σχήμα 6), στο πρώτο εκ των οποίων δεν υπήρξε καμία είδους επεξεργασία (μόνο παρακολούθηση), στο δεύτερο πραγματοποιήθηκε μόνο διοχέτευση οξυγόνου και στο τρίτο έλαβε χώρα εισαγωγή μικροοργανισμών και οξυγόνου.



Σχήμα 6: Χαρακτηριστικά του δημιουργηθέντος βιοφράγματος της περιοχής του λιμανιού Hueneme (Naval Facilities Engineering Command – Environmental Services, 2001).

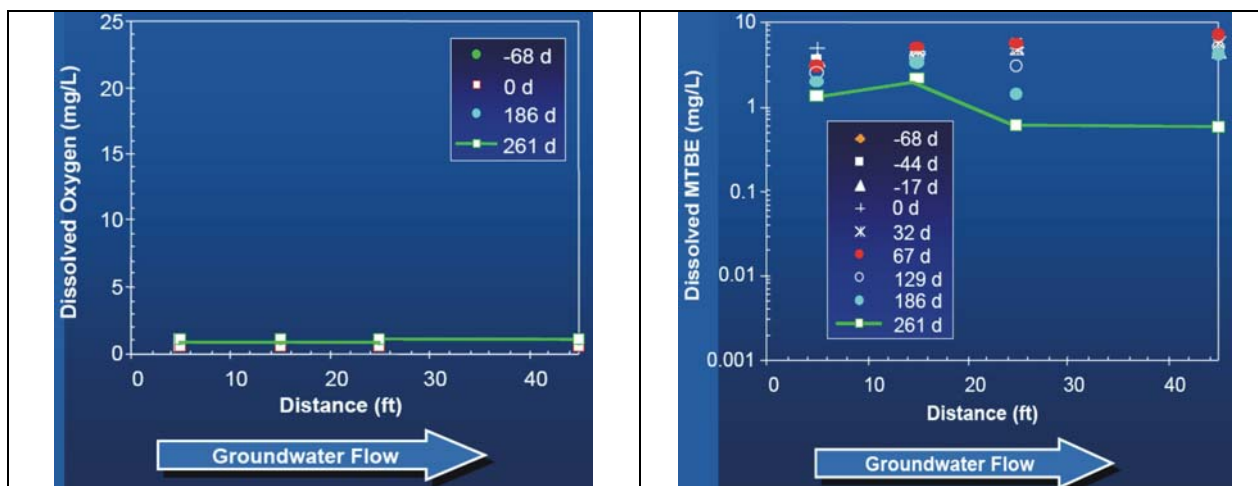
Η εισαγωγή του οξυγόνου στο υπέδαφος άρχισε 6 εβδομάδες πριν την εισαγωγή μικροοργανισμών, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο υπόγειο νερό από περίπου 1 στα 10-20mg/L. Μόλις 32 ημέρες μετά την εισαγωγή των μικροοργανισμών παρατηρήθηκε κατακόρυφη μείωση της συγκέντρωσης του MTBE κατά

90%. Στα υπόλοιπα δυο τμήματα του φράγματος (τμήμα ελέγχου και τμήμα διοχέτευσης οξυγόνου μόνο) δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή. Μετά από χρόνο 261 ημερών, η συγκέντρωση του MTBE στο τμήμα με τους μικροοργανισμούς κυμαίνονταν από σχεδόν μηδέν έως 10-50μg/L, ενώ στο τμήμα διοχέτευσης οξυγόνου μόλις άρχισε να παρατηρείται κάποια μείωση, γεγονός το οποίο αποδόθηκε στην φυσική εξασθένηση (natural attenuation) του MTBE έπειτα από ένα σημαντικό χρόνο «προσαρμογής» (lag time) των ήδη υφιστάμενων μικροοργανισμών.

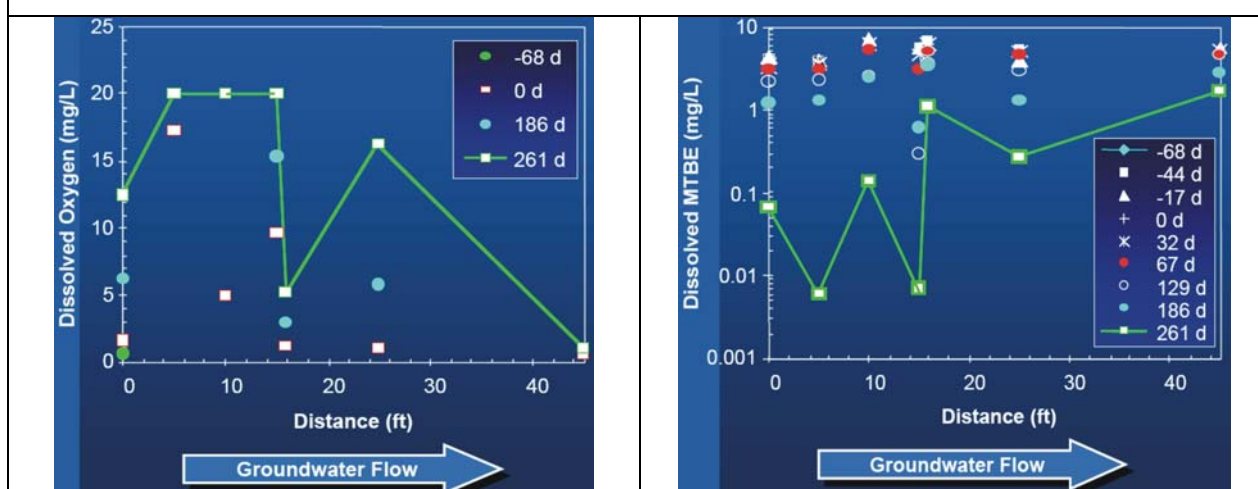
Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται γραφικά οι μεταβολές της συγκέντρωσης του MTBE και του διαλυμένου οξυγόνου στο υπόγειο νερό κατά τις πρώτες ημέρες λειτουργίας του βιοφράγματος.

Γενικά, τα αποτελέσματα του εγκατεστηθέντος βιοφράγματος ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά, καθώς επιτεύχθηκε σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων του MTBE (συγκέντρωση <5μg/L) και άλλων πετρελαϊκών ρύπων, ακόμη και της TBA.

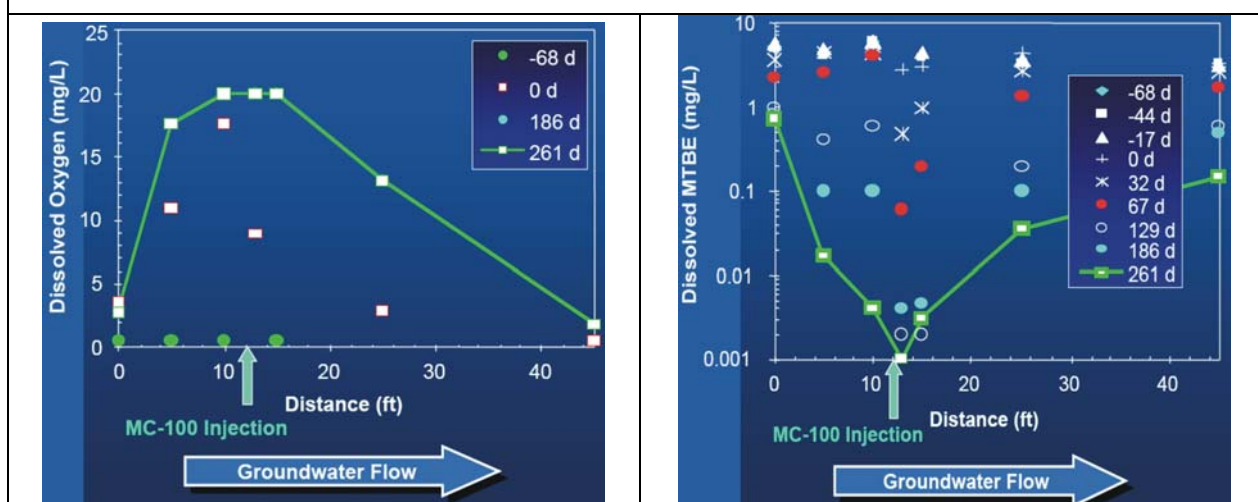
Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται η σημαντικότερη εξασθένηση του πλουμίου ρύπανσης στην περιοχή του λιμανιού Hueneeme μετά από 22 μήνες επιτυχημένης λειτουργίας του βιοφράγματος.



I. Τμήμα παρακολούθησης (καμία παρέμβαση στο υπέδαφος)



II. Τμήμα διοχέτευσης οξυγόνου μόνο

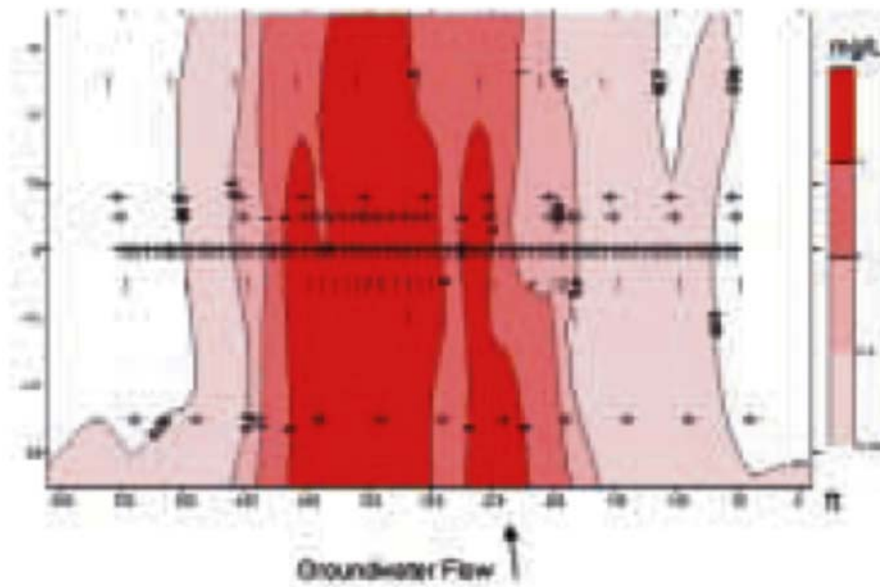


II. Τμήμα διοχέτευσης μικροοργανισμών MC-100 και οξυγόνου

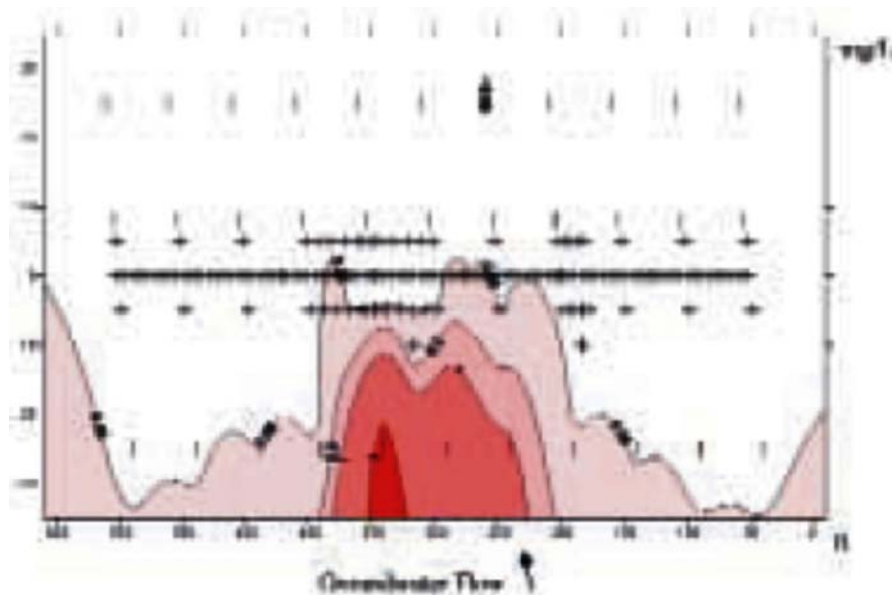
Σχήμα 7: Μεταβολής της συγκέντρωσης του MTBE και του διαλυμένου οξυγόνου στο υπόγειο νερό κατά τις πρώτες ημέρες λειτουργίας του βιοφράγματος στην περιοχή του λιμανιού Hueneme (Naval Facilities Engineering Command – Environmental Services, 2001).



Πριν τη λειτουργία του βιοφράγματος.



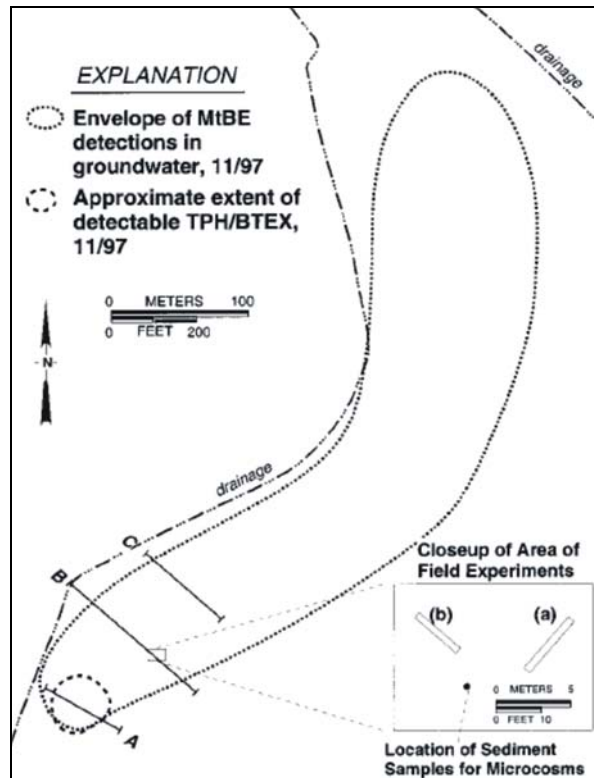
Μετά από 22 μήνες λειτουργίας του βιοφράγματος.



Σχήμα 8: Μεταβολή του πλούμιου ρύπανσης του MTBE στην περιοχή του λιμανιού Hueneme μετά από 22 μήνες λειτουργίας του βιοφράγματος (Naval Air Systems Command, 2003).

### Εφαρμογή #2

Η δεύτερη εφαρμογή αφορά σε μια αεροπορική βάση στην κεντρική Καλιφόρνια των Η.Π.Α. και συγκεκριμένα στην περιοχή Vandenberg. Η περιοχή αυτή εγκαταλείφθηκε από τον στρατό το 1994, ενώ επίσης το 1995 πραγματοποιήθηκε εκσκαφή της και απομάκρυνση των υπόγειων σωλήνων και δεξαμενών, που ευθύνονταν για την ρύπανση του υπόγειου υδροφορέα με MTBE σε συγκεντρώσεις  $>2\mu\text{g/L}$ . Το υφιστάμενο πλούμιο ρύπανσης είχε μήκος 520m και πλάτος 15-30m (Σχήμα 9).

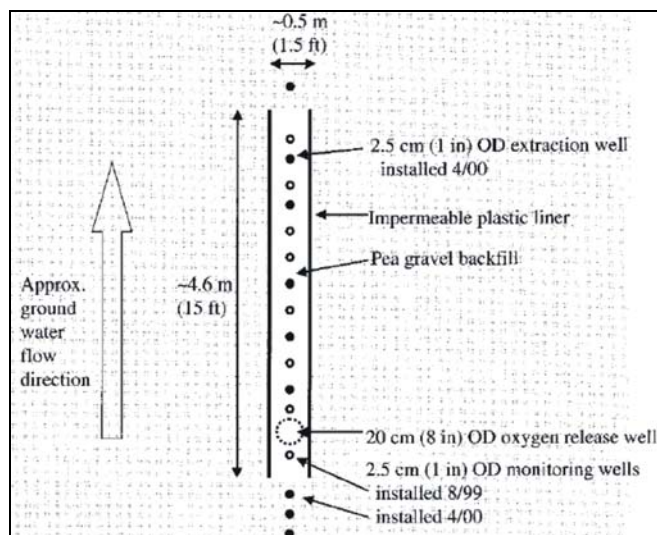


**Σχήμα 9:** Υφιστάμενο πλούμιο ρύπανσης στην περιοχή της πρώην αεροπορικής βάσης της περιοχής Vandenberg (Wilson R. et al., 2002).

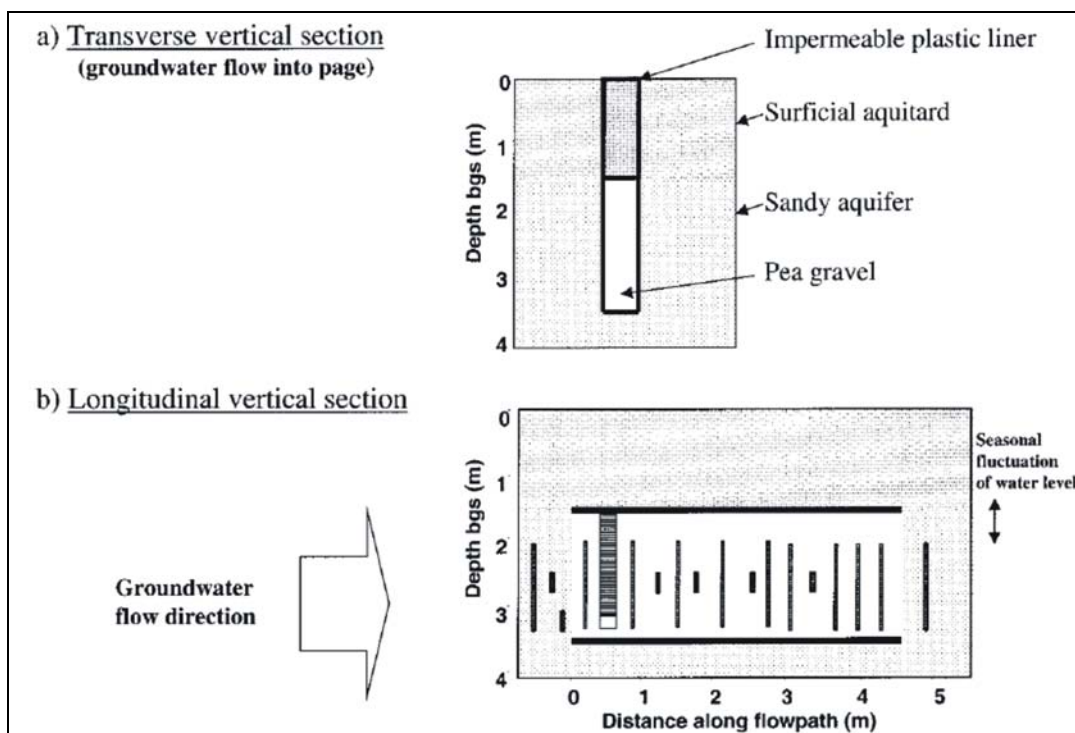
Το υπέδαφος της περιοχής αποτελείται από άμμο και άργιλο, ο υδροφόρος ορίζοντας βρίσκεται σε βάθος από 1,5 έως 2,5m, ενώ η ταχύτητα ροής του υπόγειου νερού κυμαίνεται από 0,3 έως 0,6m/day. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στον υδροφορέα ήταν αρχικά πολύ χαμηλή και συγκεκριμένα μικρότερη από 0,5mg/L.

Για τη διερεύνηση του τρόπου αντιμετώπισης του υφιστάμενου πλουμίου ρύπανσης και αποτροπής της περαιτέρω εξάπλωσής του, κατασκευάστηκε μία τάφρος (Σχήμα 10) πλάτους 0,5m και μήκους 4,6m κατά μήκος της ροής του υπόγειου νερού. Το βάθος της τάφρου ήταν 3,7m και περιείχε χαλίκι σε όλο το τμήμα της που βρισκόταν εντός του υπόγειου υδροφορέα (στην κορεσμένη ζώνη του εδάφους). Επίσης, κατά μήκος αυτής είχαν τοποθετηθεί κατακόρυφα πηγάδια παρακολούθησης των υπογείων υδάτων, καθώς και ένα πηγάδι διοχέτευσης οξυγόνου (Σχήμα 11).





Σχήμα 10: Κάτοψη της τάφρου, όπου φαίνεται η πλήρωση αυτής με χαλίκι και ο διαχωρισμός της με αδιαπέρατο γεωύφασμα από το έδαφος και στις δυο πλευρές της (Wilson R. et al., 2002).



Σχήμα 11: Κατασκευαστικές λεπτομέρειες της τάφρου, (α) κατακόρυφη κατά πλάτος διατομή της τάφρου, όπου φαίνεται το πληρωτικό υλικό (χαλίκι) και η αδιαπερατή στρώση στην κορυφή, (β) κατακόρυφη κατά μήκος διατομή της τάφρου, όπου φαίνονται τα υπάρχοντα κάθετα πηγάδια παρακολούθησης και η εποχιακή διακύμανση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα (Wilson R. et al., 2002).

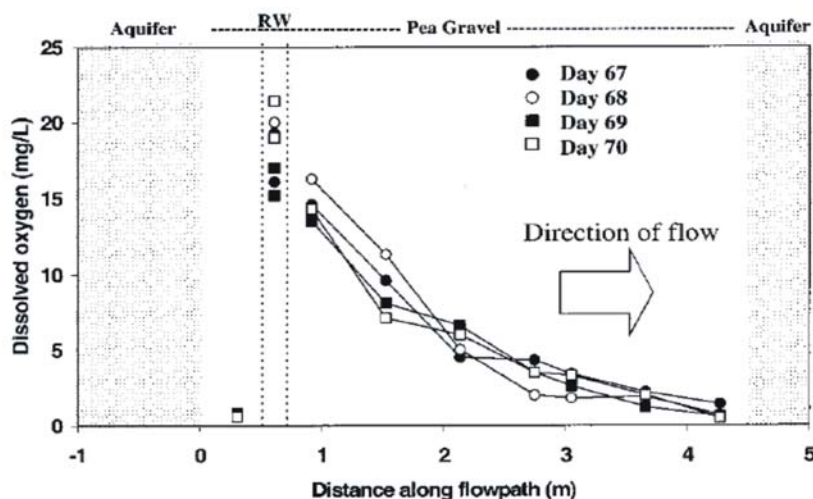
Το χρονοδιάγραμμα και ο τρόπος λειτουργίας της εν λόγω τάφρου συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1). Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της τάφρου εισήχθη στο υπόγειο νερό επιπλέον ποσότητα MTBE,

προκειμένου να αυξηθεί η συγκέντρωσή του και να διερευνηθεί περαιτέρω η απόδοση και οι δυνατότητες εξυγίανσης του όλου συστήματος.

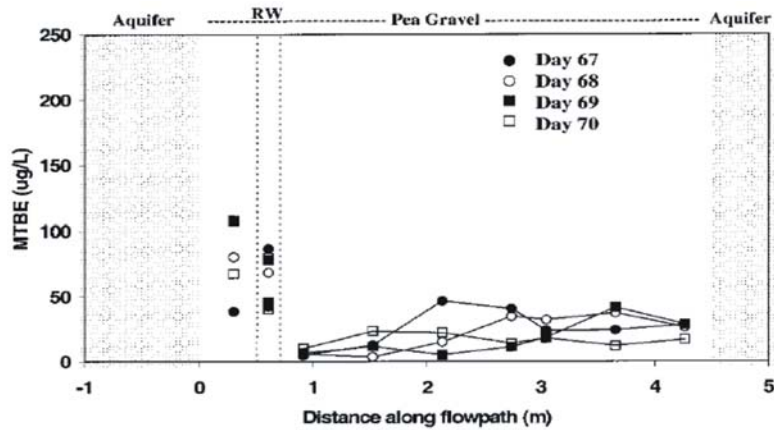
**Πίνακας 1: Συνθήκες λειτουργίας της ενεργής διαπερατής τάφρου (Wilson R. et al., 2002).**

days since start	gas pressure (psig)	gas supply	focus
0–107	25	O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	in situ treatment of ambient MTBE
108–192	0	None	evaluation of abiotic MTBE loss
193–229	25	O <sub>2</sub>	in situ treatment of ambient MTBE
230–389	25	O <sub>2</sub>	bromide release to test system for MTBE release
390–416	0	None	reestablishment of ambient conditions in LTF
417–430	25	O <sub>2</sub>	in situ treatment of ambient MTBE
431–452	25	O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	evaluation of treatment of higher MTBE concentrations and flow confirmation
453–466	25	O <sub>2</sub>	evaluation of treatment of higher MTBE concentrations
467–492	25	O <sub>2</sub>	system on but unmonitored over holidays
493–511	0	None	system off
512–571	35	N <sub>2</sub>	confirmation of insignificant stripping of MTBE
571–continuing	25	O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	new series of tests of in situ treatment of ambient MTBE

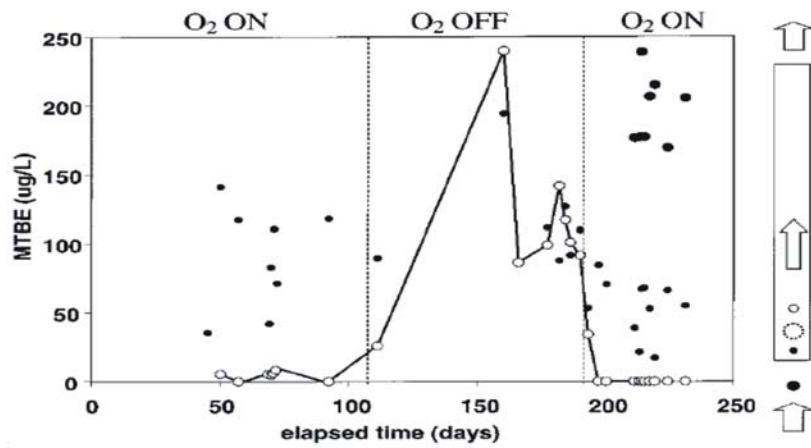
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν αρκετά ενθαρρυντικά, καθώς κοντά στο πηγάδι διοχέτευσης οξυγόνου η συγκέντρωση του MTBE μειώθηκε σημαντικά, ως αποτέλεσμα της βιοαποικοδόμησής του από τους υφιστάμενους μικροοργανισμούς υπό την έντονη παρουσία οξυγόνου. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου και του MTBE κατά μήκος της τάφρου σε διάφορα στάδια λειτουργίας του συστήματος.



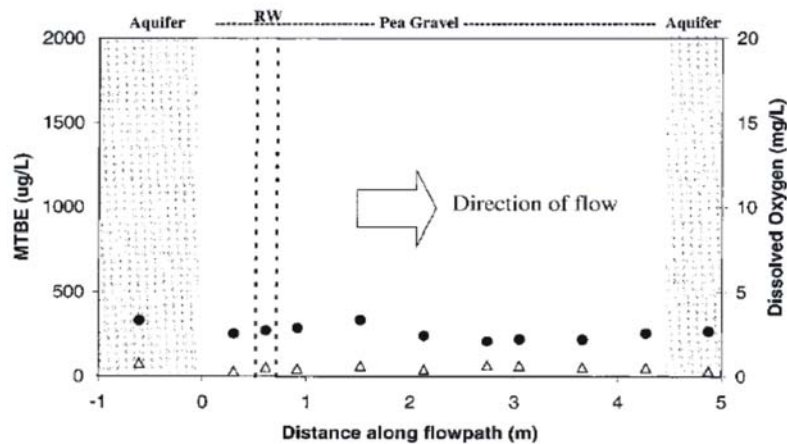
**Διάγραμμα 4: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου κατά μήκος της τάφρου μετά από περίπου 2μήνες διοχέτευσης οξυγόνου (Wilson R. et al., 2002).**



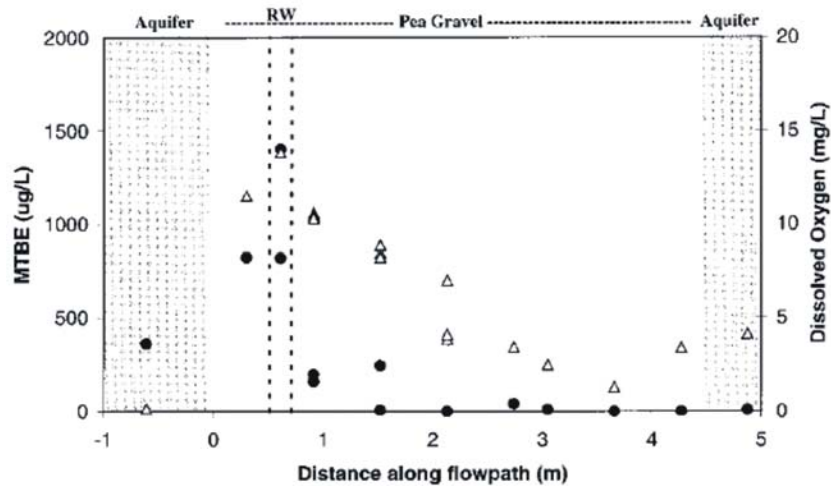
Διάγραμμα 5: Συγκέντρωση MTBE κατά μήκος της τάφρου μετά από περίπου 2μήνες διοχέτευσης οξυγόνου (Wilson R. et al., 2002).



Διάγραμμα 6: Συγκέντρωση MTBE συναρτήσει του χρόνου σε 3 διαφορετικά σημεία της τάφρου (Wilson R. et al., 2002).



Διάγραμμα 7: Συγκέντρωση MTBE (μαύρες κουκίδες) και διαλυμένου οξυγόνου (λευκά τρίγωνα) κατά μήκος της τάφρου περίπου 3 εβδομάδες μετά τη διακοπή εισαγωγής οξυγόνου (Wilson R. et al., 2002).

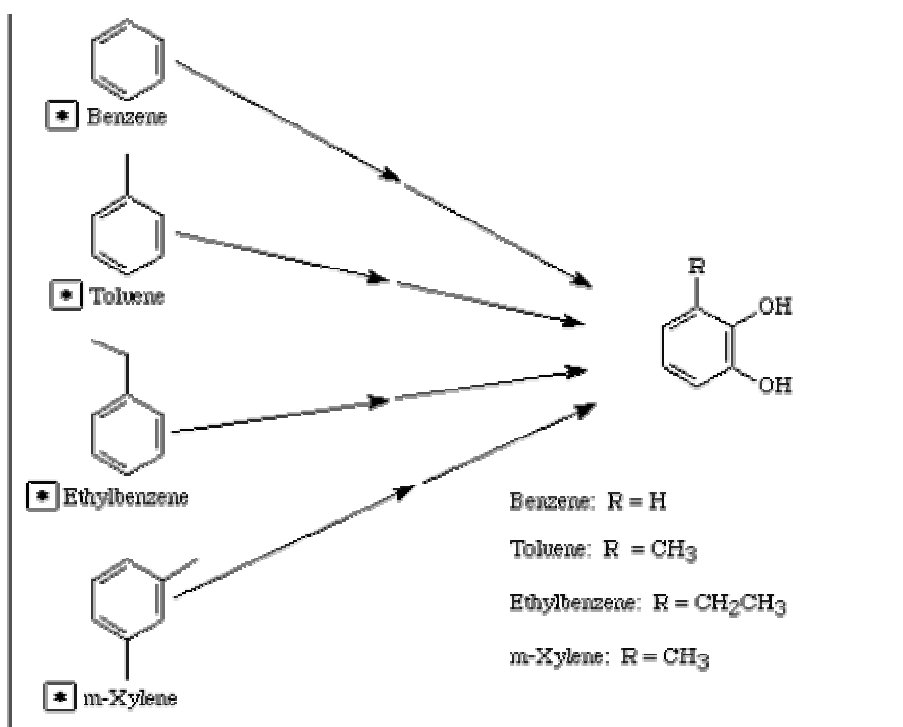


**Διάγραμμα 8:** Συγκέντρωση MTBE (μαύρες κουκίδες) και διαλυμένου οξυγόνου (λευκά τρίγωνα) κατά μήκος της τάφρου περίπου 3 εβδομάδες μετά την προσθήκη MTBE στον υδροφορέα μέχρι τελικής συγκέντρωσης 2.100μg/L (Wilson R. et al., 2002).

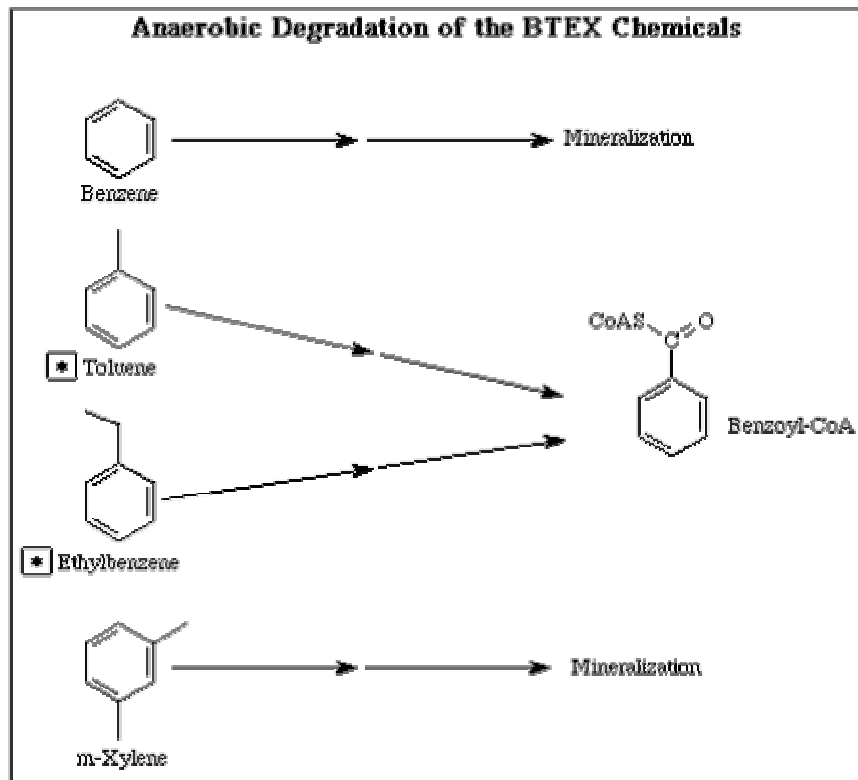
Τελικά, η ενίσχυση της βιοαποικοδόμησης του MTBE επιτεύχθει με ενδεικτικό ρυθμό βιοαποικοδόμησης ψευδοπρώτης τάξης ίσο με  $5,3d^{-1}$  και χρόνο «προσαρμογής» των μικροοργανισμών μικρότερο των 2 μηνών. Ακόμη και μετά την προσθήκη επιπλέον MTBE με στόχο την αύξηση της συγκέντρωσής του στο υπόγειο νερό ο νέος ρυθμός βιοαποικοδόμησης ψευδοπρώτης τάξης κυμαίνονταν μεταξύ 4,4 και  $8,6d^{-1}$ .

### 3. Δυνατότητες βιοαποικοδόμησης εξεταζόμενων ρύπων

Τα συστατικά BTEX θεωρούνται βιοαποικοδομήσιμα από έναν μεγάλο αριθμό μικροοργανισμών, βάσει πολλών εργαστηριακών, πιλοτικών και πλήρους κλίμακας δεδομένων, που έχουν συλλεχθεί τα τελευταία χρόνια. Μάλιστα, έχουν προσδιοριστεί συγκεκριμένα μονοπάτια βιοαποικοδόμησης, τα οποία ακολουθούνται συνήθως από διάφορους μικροοργανισμούς για την βιοαποικοδόμησή τους, η οποία μπορεί να λάβει χώρα είτε υπό αερόβιες, είτε υπό αναερόβιες συνθήκες (Σχήμα 12 και 13, αντίστοιχα). Στην πρώτη περίπτωση, κοινό προϊόν όλων των επιμέρους συστατικών είναι κάποιο είδος κατεχόλης (π.χ. 3-μέθυλο ή 3-αίθυλο κατεχόλη), της οποίας ο αρωματικός δακτύλιος στη συνέχεια διασπάται από κάποια διοξυγενάση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση τα ενδιάμεσα προϊόντα διαφέρουν από συστατικό σε συστατικό.



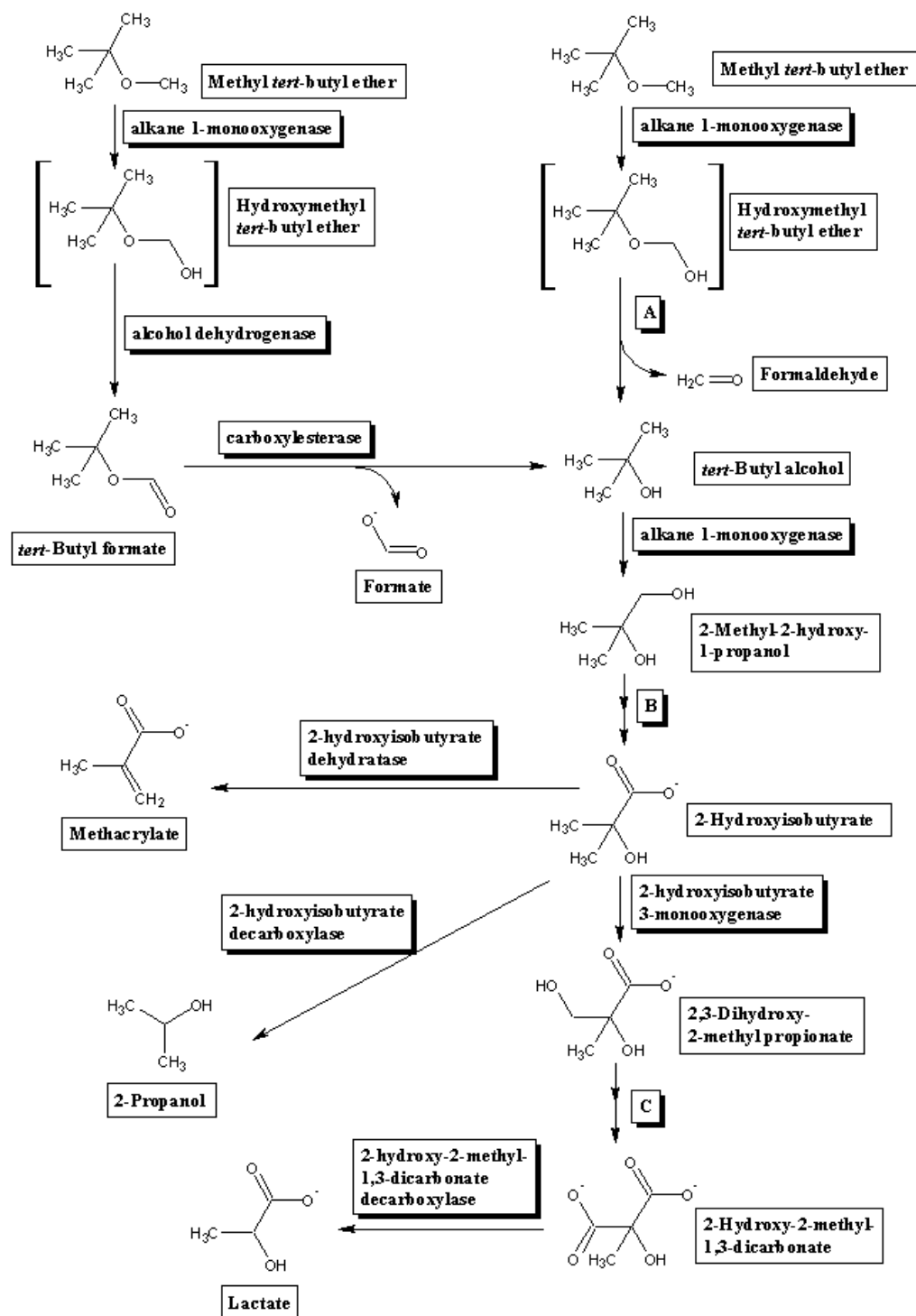
Σχήμα 12: Μονοπάτι βιοαποικοδόμησης των συστατικών BTEX υπό αερόβιες συνθήκες (<http://umbbd.msi.umn.edu>).



Σχήμα 13: Μονοπάτι βιοαποικοδόμησης των συστατικών BTEX υπό αναερόβιες συνθήκες (<http://umbbd.msi.umn.edu>).

Ο MTBE αν και αρχικά είχε θεωρηθεί πρακτικά μη βιοαποικοδομήσιμος, περαιτέρω έρευνες απέδειξαν ότι μπορεί να αποικοδομηθεί αργά υπό αναερόβιες συνθήκες και πιο γρήγορα υπό αερόβιες συνθήκες, υπό την επίδραση μικροοργανισμών, οι οποίοι είναι συχνά παρόντες σε εδάφη και ιλύς (Jacobs J. et al., 2001). Έχουν προσδιοριστεί διάφοροι μικροοργανισμοί που μπορούν να μεταβολίσουν το MTBE, όπως για παράδειγμα οι *Nocardia sp. ENV425*, *Mycobacterium austroafricanum IFP 2012*, *Mycobacterium vaccae JOB5* (Biodegradation Strain Database, 2006). Παρόλα αυτά, δεν έχει αποκτηθεί αρκετή γνώση πάνω στο μηχανισμό βιοαποικοδόμησής του. Το μέχρι στιγμής καταγεγραμμένο μονοπάτι βιοαποικοδόμησης του MTBE (Σχήμα 14) βασίζεται σε διαφορετικές μελέτες και σε καμία περίπτωση δεν έχει καθολική ισχύ / εμφάνιση.

Γενικά, η βιοαποικοδόμηση του MTBE δεν θεωρείται τόσο εύκολη και γρήγορη όσο άλλων πετρελαϊκών ρύπων (π.χ. BTEX). Η παρουσία ίδιων χημικών συστατικών (π.χ. BTEX) σε δυο διαφορετικά πεδία είναι δυνατόν να επιφέρει διαφορετική επίδραση στην απόδοση της βιοαποικοδόμησης του MTBE από τους υφιστάμενους ή τους εισαχθέντες μικροοργανισμούς.

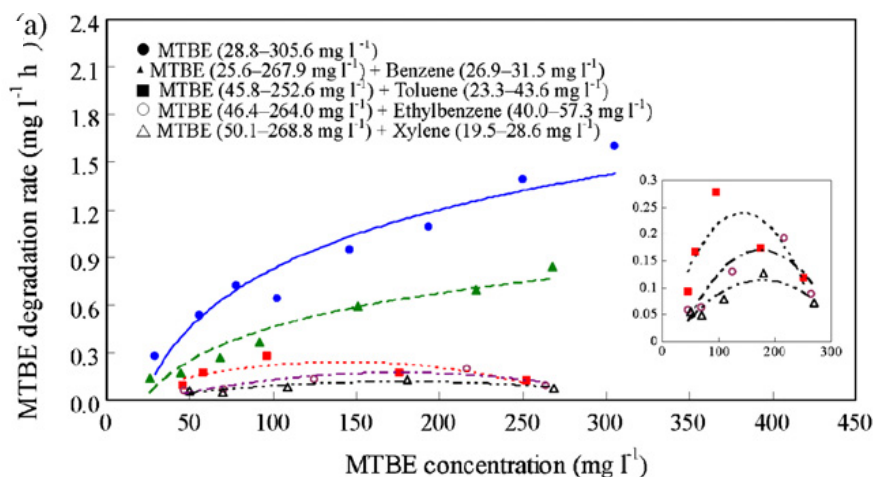


Σχήμα 14: Τυπικό μονοπάτι βιοποικοδόμησης του MTBE (The University of Minnesota Biocatalysis / Biodegradation Database, 2006).

Στη συνέχεια, αναφέρονται εν συντομία τα αποτελέσματα πέντε πρόσφατων μελετών σχετικά με την βιοαποικοδόμηση των ρύπων BTEX και MTBE, προκειμένου να αποκτηθεί μια ιδέα επί των υφιστάμενων και γνωστών δυνατοτήτων βιολογικής απομάκρυνσής τους από τους υπόγειους υδροφορείς, σε εργαστηριακή τουλάχιστον κλίμακα.

Chi-Wen Lin et al. (2007) "Multi-substrate biodegradation kinetics of MTBE and BTEX mixtures by *Pseudomonas aeruginosa*"

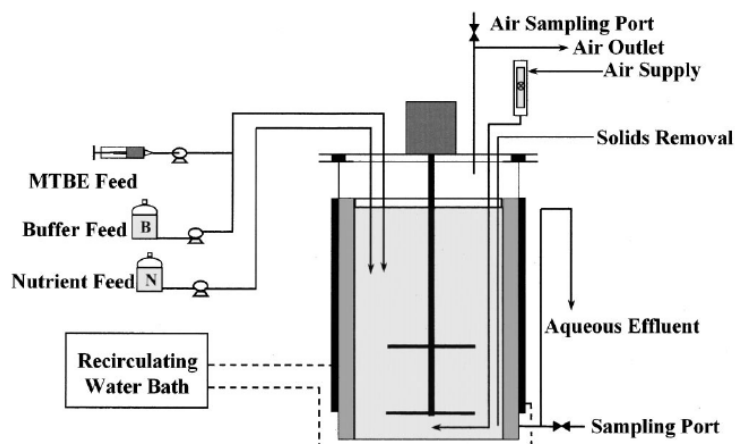
Ερευνήθηκε η βιοαποικοδόμηση του MTBE από τον μικροοργανισμό *Pseudomonas aeruginosa* υπό διαφορετικές συνθήκες υποστρώματος. Η προσθήκη BTEX σε διάφορους συνδυασμούς παρεμπόδιζε σε σημαντικό βαθμό τη βιοαποικοδόμηση του MTBE (Σχήμα , κυρίως λόγω της δράσης του πρώτου συστατικού ως σημαντικό ανταγωνιστικό υπόστρωμα για τους συγκεκριμένους μικροοργανισμούς. Επίσης, δεν επιτεύχθηκε βιοαποικοδόμηση του TBA καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.



Σχήμα 15: Ρυθμός βιοαποικοδόμησης MTBE υπό διαφορετικές συνθήκες υποστρώματος (Chi-Wen Lin et. al., 2007).

Schmidta et. al. (2004) "Microbial Deagradaion of methyl-tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in the subsurface"

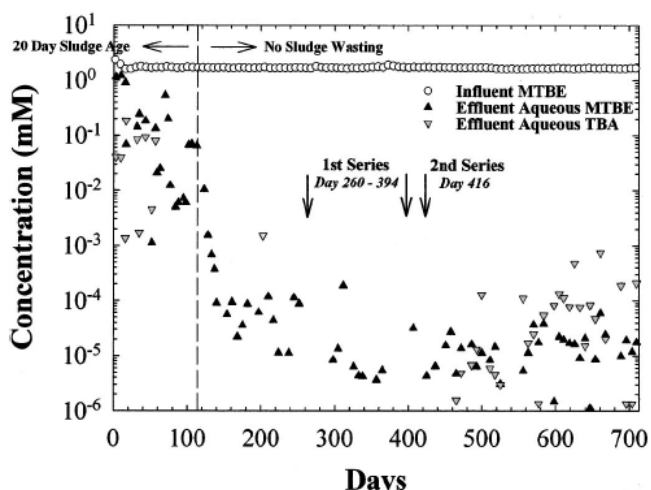
Η βιοαποικοδόμηση του MTBE υπό αερόβιες συνθήκες ερευνήθηκε χρησιμοποιώντας έναν κύριο βιοαντιδραστήρα (Σχήμα 16), με τροφοδοσία 150 mg MTBE/L και έναν δευτερεύοντα ίδιο βιοαντιδραστήρα ως δεύτερο έλεγχο (υπό τις ίδιες συνθήκες).



Σχήμα 16: Βιοαντιδραστήρας αποικοδόμησης MTBE (Schmidta et. al., 2004).



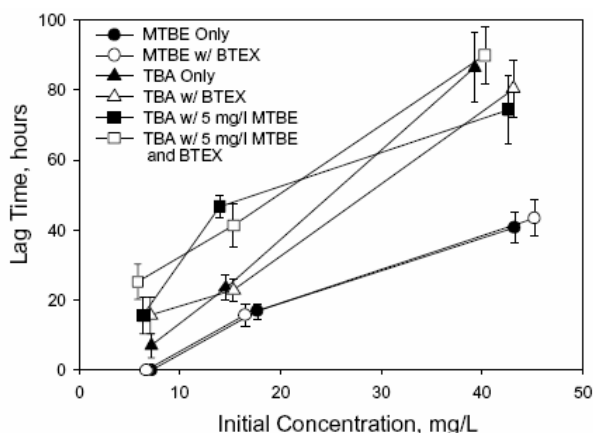
Η λειτουργία των βιοαντιδραστήρων έδειξε ότι η απομάκρυνση του MTBE (Σχήμα 17) υπερέβη το ποσοστό του 99,99%, όταν η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στον αντιδραστήρα ήταν πάνω από 600 mg/L. Η παρουσία TBA στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις δεν είχε επιπτώσεις στο ποσοστό βιοαποικοδόμησης του MTBE εντούτοις, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις TBA μείωσαν το ποσοστό βιοαποικοδόμησης MTBE.



Σχήμα 17: Μείωση της συγκέντρωσης του MTBE συναρτήσει του χρόνου (Schmidta et. al., 2004).

Pruden and Suidan (2004) "Effect of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene (BTEX) mixture on biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) by pure culture UC1"

Η επίδραση μίγματος BTEX στη βιοαποικοδόμηση του MTBE και του ενδιάμεσου προϊόντος TBA από τους μικροοργανισμούς UC1 μελετήθηκε για τρία αρχικά επίπεδα συγκέντρωσης. Το μίγμα BTEX παρατηρήθηκε σε γενικές γραμμές να έχει μικρές επιπτώσεις είτε στο ποσοστό αποικοδόμησης MTBE ή TBA, είτε στον χρόνο προσαρμογής (lag time) των μικροοργανισμών (Σχήμα 18).

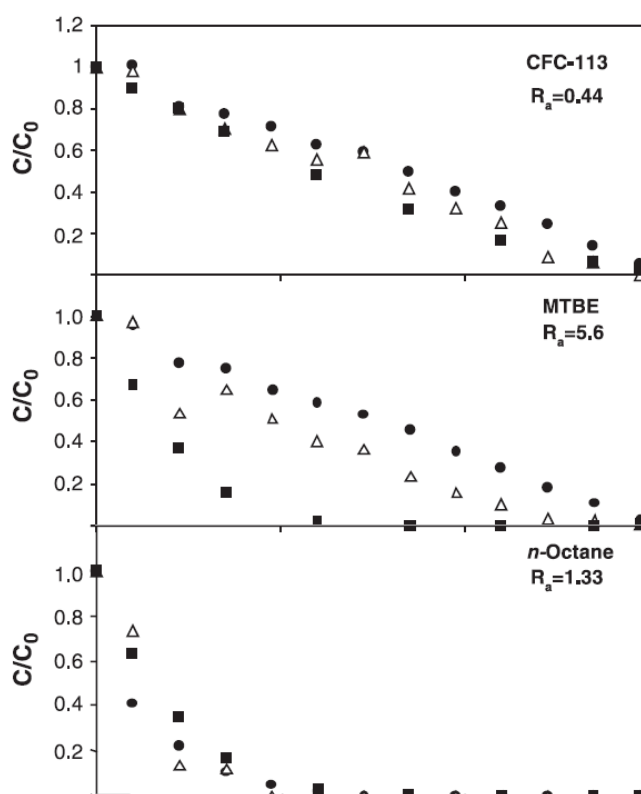


Σχήμα 18: Μεταβολή χρόνου προσαρμογής μικροοργανισμών, ανάλογα με τις αρχικές συγκεντρώσεις MTBE, BTEX και TBA (Pruden and Suidan, 2004).

Η μόνη διαφοροποίηση που παρατηρήθηκε αφορούσε στο ποσοστό αποικοδόμησης του TBA, το οποίο αυξήθηκε πραγματικά όταν το BTEX χρησιμοποιήθηκε σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις. Χρησιμοποιώντας MTBE, το ποσοστό αποικοδόμησης του MTBE κυμάνθηκε από  $48 \pm 1,2$  έως  $200 \pm 7,0$   $\text{mg}_{\text{MTBE}}/\text{g}_{\text{dw}}$  και το ποσοστό αποικοδόμησης του TBA από  $140 \pm 18$  έως  $530 \pm 70$   $\text{mg}_{\text{TBA}}/\text{g}_{\text{dw}}$ . Όταν χρησιμοποιήθηκε BTEX, MTBE και TBA τα ποσοστά κυμάνθηκαν από  $46 \pm 2,2$  έως  $210 \pm 14$  και  $170 \pm 28$  έως  $780 \pm 43$   $\text{mg}_{\text{TBA}}/\text{g}_{\text{dw}}$ , αντίστοιχα.

Hohener et al. (2003) "Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors: laboratory studies on rates and kinetics in unsaturated alluvial sand"

Σε μελέτη, που πραγματοποιήθηκε για τον καθορισμό των κινητικών αερόβιας βιοαποικοδόμησης μίγματος 12 πτητικών υδρογονανθράκων πετρελαίου και MTBE σε ακόρεστη άμμο, διεξήχθησαν πειράματα στηλών και batch σε θερμοκρασία δωματίου. Στο πείραμα στηλών, πραγματοποιήθηκε ένας εγκλιματισμός 23 ημερών προτού να επιτευχθεί η διάχυτη μεταφορά του μίγματος μέσω της οριζόντιας στήλης. Η απομάκρυνση κυκλικών αλκαλίων, ισο-οκτανίου και 1,2,4-τριμαιθυλοβενζολίου ακολούθησαν κινητική πρώτης τάξης. Το MTBE, το κανονικό πεντάνιο και οι χλωροφωροάνθρακες (CFCs) δεν αποικοδομήθηκαν σε σημαντικό βαθμό. Τα πειράματα batch υπέδειξαν κινητικές πρώτης τάξης για όλα τα VOCs εκτός από το κανονικό οκτάνιο (Σχήμα 19).

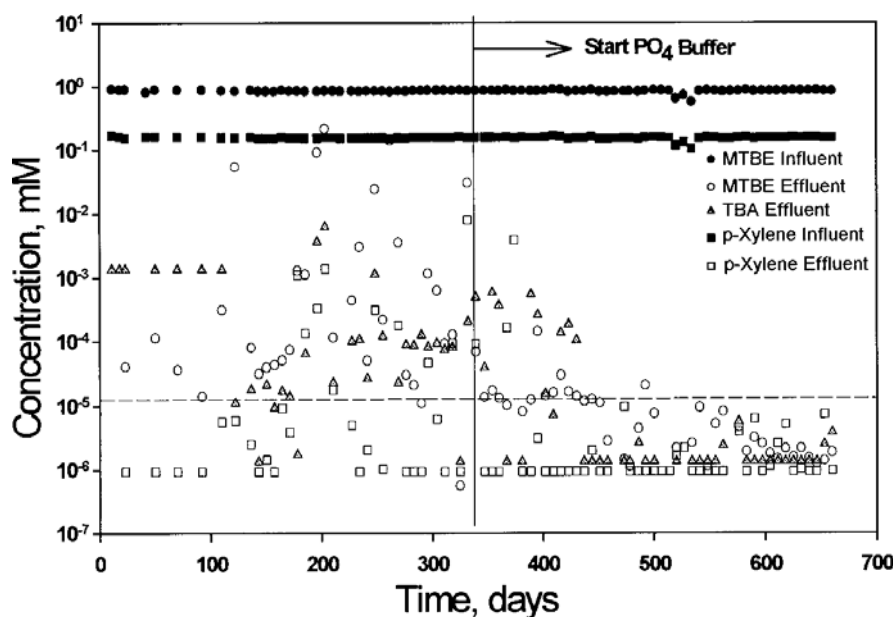


Σχήμα 19: Εξέλιξη των συγκεντρώσεων των επιλεγμένων VOC's στη στήλη. Τετράγωνα: ημέρα 1, τρίγωνα: ημέρα 7, κύκλοι: ημέρα 23.

Για πολλές ενώσεις συμπεριλαμβανομένου MTBE, τα ποσοστά απομάκρυνσης σε αβιοτικά πειράματα batch ήταν τόσο υψηλά, όπως στα «ζωντανά» batch, γεγονός που δείχνει τάση προσρόφησης.

Sedran et. al. (2002) "Effect of BTEX on degradation of MTBE and TBA by mixed bacterial consortium"

Σε αυτήν την μελέτη, η επίδραση BTEX στην υποβάθμιση MTBE και TBA εξετάστηκε χρησιμοποιώντας έναν μικτό μικροβιακό πληθυσμό, που εμπλουτίστηκε σε MTBE και BTEX. Στις μελέτες batch, η παρουσία του BTEX δεν είχε μια σημαντική επίδραση στην βιοαποικοδόμηση του MTBE, αλλά είχε μια μικρή επίδραση στην βιοαποικοδόμηση του TBA. Υπό συνθήκες συνεχούς ροής, όλες οι ενώσεις βιοαποικοδομούνται ταυτόχρονα. Η ομαλοποίηση των ποσοστών στην τροφοδοσία του MTBE στον αντιδραστήρα δείχνει ότι το BTEX μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη της βιομάζας για την αποικοδόμηση του TBA και του MTBE.



Σχήμα 20: Διάγραμμα εισόδου και εξόδου MTBE και BTEX. Από τα BTEX εμφανίζεται μόνο το p-Xylene.

#### 4. Πληρωτικά υλικά βιοφραγμάτων

---

Η κατασκευή ενός αποτελεσματικού βιοφράγματος αποτελεί μια αρκετά δύσκολη εργασία, η οποία στόχο έχει την ανάπτυξη των βέλτιστων δυνατών συνθηκών για τη δράση των εκάστοτε μικροοργανισμών και κατ' επέκταση τη βιοαποικοδόμηση των υφιστάμενων ρύπων. Η επιτυχής εκτέλεση της εργασίας αυτής, όπως είναι ευνόητο, εξαρτάται άμεσα από το πληρωτικό υλικό και τις ιδιότητες αυτού.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, με τον όρο βιοφράγμα νοείται μια τάφρος, η οποία περιέχει είτε το ίδιο το έδαφος της προς επεξεργασίας περιοχής, είτε κάποιο άλλο αδρανές υλικό (π.χ. χαλίκι) και διαθέτει σωλήνες εισαγωγής αέρα, θρεπτικών συστατικών ή ακόμη και μικροοργανισμών. Χαρακτηριστικές είναι οι περιπτώσεις, που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2.

Γενικότερα, όμως, όπως έχει ήδη αναφερθεί, το πληρωτικό υλικό ενός βιοφράγματος μπορεί να περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό υλικών, όπως πριονίδια, τύρφη, ενεργό άνθρακα, κα., κοινό χαρακτηριστικό των οποίων είναι η μεγάλη περιεκτικότητά τους σε άνθρακα. Ο περιεχόμενος στο πληρωτικό υλικό άνθρακας αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη μικροοργανισμών μέσα στο φράγμα και τη σταδιακή προσαρμογή τους στο προς εξυγίανση πεδίο, έτσι ώστε να μπορέσουν στη συνέχεια να χρησιμοποιήσουν τον υφιστάμενο ρύπο ως πηγή άνθρακα, μέσω της βιοαποικοδόμησής του.

Πρόσφατες μελέτες εξετάζουν την καταλληλότητα φτηνών και γενικά εύκολα διαθέσιμων υλικών για χρήση σε βιοφράγματα, όπως είναι το compost και η ιλύς από βιολογικούς καθαρισμούς. Τα υλικά αυτά διαθέτουν σημαντικές ποσότητες άνθρακα και μικροοργανισμών και μπορούν να αποτελέσουν κατάλληλο μέσο βιοαποικοδόμησης διαφόρων οργανικών ρύπων και υπόστρωμα ανάπτυξης αυτοχθόνων μικροοργανισμών (Ahmad et al., 2007).

Τα συγκεκριμένα υλικά, λόγω της διαθεσιμότητάς τους σε άνθρακα και μικροοργανισμούς, προκαλούν κατανάλωση του διαθέσιμου διαλυμένου οξυγόνου (μέσω των βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα) και χωρίς την προσθήκη νέων ποσοτήτων είναι δυνατόν να επικρατήσουν αναερόβιες συνθήκες. Για τον λόγο αυτό, πολλές φορές εκτός από την απευθείας διοχέτευση οξυγόνου ή αέρα, πραγματοποιείται ανάμιξη αυτών με

υλικά, που επελευθερώνουν οξυγόνο, όπως για παράδειγμα υπεροξειδίου του ασβεστίου ( $\text{CaO}_2$ ) (Kao et. al., 2001, Liu et al., 2006).

Επίσης πρωτοποριακή και υποσχόμενη θεωρείται η χρήση φυτικών ελαίων ως υπόστρωμα, σε ανάμιξη με χώμα, λόγω της ελάχιστης διαλυτότητάς τους στο νερό, του χαμηλού τους κόστους και την υψηλής βιοαποικοδομησιμότητάς τους από μικροοργανισμούς. Μελέτες έχουν δείξει ικανοποιητική αντιμετώπιση νιτρικών και υπερχλωρικών αλάτων (Hunter, 2005).

## 5. Πειραματική διαδικασία

---

### 5.1. Ρύποι

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι ρύποι, οι οποίοι εξετάστηκαν, ως προς τη δυνατότητα βιοαποικοδόμησής τους με τη χρήση compost, ήταν οι εξής:

- βενζόλιο (benzene)
- τολουόλιο (toluene)
- αιθυλοβενζόλιο (ethyl benzene)
- ξυλόλιο (xylene)
- μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας (MTBE)

Ο λόγος επιλογής των συγκεκριμένων ρύπων ήταν αφενός το γεγονός ότι αποτελούν τυπικούς πετρελαϊκούς ρύπους, που απαντώνται σε πολλά ρυπασμένα πεδία και ως εκ τούτου πολλοί επιστήμονες και μηχανικοί καλούνται να ερευνήσουν και να εφαρμόσουν τρόπους απομάκρυνσης αυτών και αφετέρου το ότι παρουσιάζουν αρκετές διαφορές στις ιδιότητες (π.χ. διαλυτότητα, πτητικότητα, κτλ) και κατ' επέκταση στη συμπεριφορά τους μέσα στο υπόγειο νερό. Η συγκεκριμένη διαφορετικότητα αποτελεί σημαντική βοήθεια στην αξιολόγηση του υπό εξέταση πληρωτικού υλικού.

Πιο συγκεκριμένα, οι ρύποι που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν οι εξής:

- MTBE 99% (Riedel-deHaen)
- Benzene 99,7% (Riedel-deHaen)
- Toluene 99,7% (Riedel-deHaen)
- Ethylbenzene 99% (Fluka)
- p-Xylene 99% (Fluka)
- o-xylene 99% (Fluka)



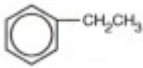
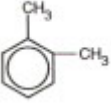

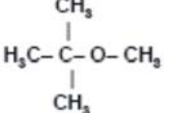
Για τις ουσίες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλο-βενζόλιο και ξυλόλιο χρησιμοποιείται συνήθως το αρτικόλεξο BTEX (Benzene - Toluene - Ethyl-benzene - Xylenes) και εκφράζονται ως μια ενιαία συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων, παρόλο που οι φυσικές τους ιδιότητες δεν ταυτίζονται πλήρως. Το βενζόλιο είναι καρκινογόνο, διάφανο και εύφλεκτο υγρό και έχει χαρακτηριστική οσμή. Το τολουόλιο είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό, με χαρακτηριστική οσμή, όπως και το αιθυλοβενζόλιο. Το δε ξυλόλιο περιγράφει μια ομάδα τριών συστατικών: των όρθο- (o), μέτα- (m), πάρα- (p) ισομερών του δι-μαιθυλο-

βενζολίου. Τα γράμματα ο, m, p συμβολίζουν το άτομο άνθρακα του μορίου του βενζολίου, στο οποίο συνδέεται το κάθε μεθύλιο, αντίστοιχα.

Τέλος, το MTBE αποτελεί ένα ευδιάλυτο χημικό συστατικό, το οποίο παράγεται από τη χημική αντίδραση της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου και χρησιμοποιείται κυρίως ως πρόσθετο οξυγόνου σε καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης. Είναι ύποπτη καρκινογόνος ουσία, με υψηλή πτητικότητα και διαλυτότητα στο νερό.

Στον πίνακα, που ακολουθεί, παρουσιάζονται ορισμένες από τις κυριότερες φυσικές ιδιότητες των επιλεγθέντων ρύπων (Πίνακας 2).

Πίνακας 2: Κυριότερες φυσικές ιδιότητες των επιλεγθέντων ρύπων (www.cee.vt.edu, 2004 - European Chemicals Bureau, Deeb et. al., 2000).

Ιδιότητα / Ρύπος	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	ο-ξυλόλιο	p-ξυλόλιο	MTBE
Χημική δομή						
Μοριακός τύπος	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
Μοριακό βάρος (g/mol)	78	92	106	106	106	88
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> – 20°C)	0.8787	0.8669	0.8670	0.8802	0.8610	0.741
Διαλυτότητα στο νερό (mg/L – 20°C)	1700	515	152	175	198	42.000 – 54.300
Σταθερά Henry (kPa·m <sup>3</sup> /mol - 25°C)	0.55	0.67	0.80	0.50	0.71	0,04053 (20°C)
Τάση ατμών (mm Hg – 20°C)	95.2	28.4	9.5	6.6	-	249 mm Hg (25°C)
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K <sub>ow</sub> – 20°C)	2.13	2.69	3.15	2.77	3.15	1.059 (25°C)

## 5.2. Πληρωτικό υλικό

Ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιήθηκε compost, το οποίο παράγεται από τη Μονάδα Μηχανικής Ανακύκλωσης και Κομποστοποίησης Αστικών Απορριμμάτων, που βρίσκεται στη θέση Κορακιά του Δήμου Ακρωτηρίου του Νομού Χανίων. Το εργοστάσιο και ο χώρος υγειονομικής ταφής υπολειμμάτων σχεδιάστηκαν ώστε να δέχονται και να επεξεργάζονται

τα απορρίμματα των Δήμων της Ε' Διαχειριστικής Ενότητας του Διαχειριστικού Σχεδίου Απορριμμάτων (πρώην επαρχία Κυδωνίας) του Νομού Χανίων και συγκεκριμένα των Δήμων: Χανίων, Ακρωτηρίου, Σούδας, Κεραμειών, Ελ. Βενιζέλου, Θέρισου, Νέας Κυδωνίας, Πλατανιά και Μουσούρων (Τσάκωνα Μ., 2007).

Η δυναμικότητα του εργοστασίου υπολογίστηκε στους 70,000 τόνους ετησίως για σύμμεικτα αστικά απορρίμματα (έτος 2015) και στους 105,000 τόνους πράσινων απορριμμάτων (κλαδιά & χόρτα) για θωρη καθημερινή λειτουργία, πέντε μέρες την εβδομάδα. Η δυναμικότητα του εργοστασίου μπορεί να αυξηθεί μελλοντικά αυξάνοντας τις ώρες καθημερινής λειτουργίας (Τσάκωνα Μ., 2007).

Η μονάδα είναι σχεδιασμένη ώστε από τα προς επεξεργασία απορρίμματα να ανακτάται το 65% ως ανακυκλώσιμο υλικό (χαρτί, γυαλί, αλουμίνιο & σιδηρούχα) και εδαφοβελτιωτικό (κομπόστ), ενώ το 35% να διατίθεται σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής που βρίσκεται σε παρακείμενη περιοχή (Τσάκωνα Μ., 2007).

Η παραγωγική διαδικασία του compost περιλαμβάνει τα ακόλουθα επιμέρους στάδια:

- Τα αστικά απορρίμματα εισέρχονται στη Μονάδα Μηχανικής Ανακύκλωσης με κλειστά απορριμματοφόρα οχήματα. Με την είσοδό τους στο χώρο από την πύλη τα απορριμματοφόρα ζυγίζονται και ελέγχονται ως προς τη φύση του φορτίου τους. Στη συνέχεια οδηγούνται στο κτίριο υποδοχής των απορριμμάτων όπου τοποθετούνται σε δεξαμενές υποδοχής και ελέγχονται απόλυτα για την έκλυση οσμών και σκόνης με τη χρήση βιοφίλτρων που είναι εγκατεστημένα στο χώρο της εγκατάστασης (Στοιχεία μελέτης ENVITEC Α.Ε.).
- Τα απορρίμματα δοσομετρούνται στο κτίριο επεξεργασίας. Στον ίδιο χώρο υπάρχουν διατάξεις μηχανικού διαχωρισμού καθώς και διαχωρισμού με χειροδιαλογή. Στο σημείο αυτό διαχωρίζονται τα ρεύματα των ανακυκλώσιμων υλικών τα οποία στη συνέχεια διαμορφώνονται σε δέματα για διάθεση στο εμπόριο (βιομηχανίες ανακυκλώσιμων υλικών).
- Από την επεξεργασία των απορριμμάτων προκύπτει και ένα κλάσμα πλούσιο σε οργανική ύλη το οποίο αναμειγνύόμενο με το ρεύμα των πράσινων απορριμμάτων οδηγείται στη μονάδα ταχείας κομποστοποίησης προς περαιτέρω επεξεργασία. Στη μονάδα κομποστοποίησης, το πλούσιο σε οργανικό υλικό κλάσμα των απορριμμάτων κομποστοποιείται (υφίσταται βιολογική σταθεροποίηση σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας).



- Το σταθεροποιημένο υλικό (κόμποστ) οδηγείται στη μονάδα ραφιναρίας όπου απομακρύνονται ανεπιθύμητες προσμίξεις (γυαλί, σκληρά πλαστικά, χαλίκια, φύλλο πλαστικού κ.λπ.) που «μολύνουν» το υλικό. Το τελικό προϊόν της επεξεργασίας είναι το εξευγενισμένο κόμποστ το οποίο αποτελεί σταθεροποιημένη μορφή του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων (ENVITEC A.E.).
- Το ραφιναρισμένο κόμποστ οδηγείται στην πλατεία χουμοποίησης, όπου στοιβάζεται σε σωρούς προς ωρίμανση. Σύμφωνα με τη μελέτη προβλέπεται ότι το 15% του παραγόμενου κόμποστ τυποποιείται και ενσακίζεται, ενώ το υπόλοιπο μπορεί να αξιοποιηθεί ως υλικό επιχώσεων.

Στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακες 3, 4), παρουσιάζονται τα τυπικά χαρακτηριστικά και βαρέα μέταλλα του compost, που παράγεται στην προαναφερόμενη μονάδα και το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

**Πίνακας 3: Βασικά χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου compost.**

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Τιμή</b>
Πτητικά στερεά	43,04%w/w
Υγρασία (130 °C)	37,2%w/w
pH	8,7
TKN	2%w/w
Μικροβιακό φορτίο	1,5*10 <sup>6</sup> CFU's

**Πίνακας 4: Βαρέα Μέταλλα του χρησιμοποιούμενου compost. (Envitec, 2007)**

<b>Βαρέα Μέταλλα</b>	<b>mg/kg ds</b>	<b>Μέθοδος</b>
Κάδμιο(Cd)	1.55	EPA3030F
Χαλκός (Cu)	124.28	EPA3030F
Νικέλιο (Ni)	25.8	EPA3030F
Μόλυβδος (Pb)	47.98	EPA3030F
Χρώμιο <sup>+3</sup>	15.46	EPA3030F
Χρώμιο <sup>+6</sup>	0.2	EPA3030F
Ψευδάργυρος (Zn)	281.42	EPA3030F
Αρσενικό (As)	1.47	EPA3030F
Υδράργυρος (Hg)	0.1	EN 1483

Ο παραπάνω πίνακας (Πίνακας 4) αφορά μετρήσεις σε δείγμα κόμποστ στην είσοδο της δεξαμενής κομποστοποίησης πριν να υποστεί τη διεργασία της αερόβιας κομποστοποίησης.

Τεστ φυτοτοξικότητας που πραγματοποιήθηκαν από τους υπεύθυνους της εγκατάστασης κομποστοποίησης δεν έδειξαν καμία τοξική επίδραση του compost σε φυτά.

Τεστ φυτοτοξικότητας πραγματοποιήθηκαν και από το Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων.

Κατά τον έλεγχο της Φυτοτοξικότητας υπολογίστηκαν δυο παράμετροι:

- Το ποσοστό αναστολής της βλάστησης των εξεταζόμενων σπόρων στα δείγματα κόμποστ, σε σχέση με την βλάστηση των ίδιων σπόρων στο πρότυπο χώμα.
- Το ποσοστό αναστολής της ανάπτυξης των ριζών των εξεταζόμενων σπόρων στα δείγματα κόμποστ, σε σχέση με την ανάπτυξη των ριζών των ίδιων σπορών στο πρότυπο χώμα.

**Πίνακας 5: Ερμηνεία αποτελεσμάτων για τα τρία μετρούμενα ποσοστά Φυτοτοξικότητας**

<b>Ποσοστό Αναστολής</b>	<b>Ερμηνεία Ποσοστού</b>
<b>1%</b>	Ο αριθμός των σπόρων που έχουν βλαστήσει είναι ίδιος με αυτόν του πρότυπου χώματος ή η ανάπτυξη των ριζών στα εξεταζόμενα δείγματα είναι ίδια με την ανάπτυξη των ριζών στο πρότυπο χώμα
<b>50%</b>	Ο μισός αριθμός των σπόρων έχουν βλαστήσει σε σχέση με αυτόν του πρότυπου χώματος ή η ανάπτυξη των ριζών στα εξεταζόμενα δείγματα έχει ανασταλεί κατά 50% σε σχέση με την ανάπτυξη των ριζών στο πρότυπο χώμα
<b>100%</b>	Ο αριθμός των σπόρων που έχουν βλαστήσει είναι μηδενικός ή η ανάπτυξη των ριζών στα εξεταζόμενα δείγματα κόμποστ είναι μηδενική.

Επομένως όπως παρουσιάζεται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 5) τιμές > 50% δεν είναι επιθυμητές και για τα τρία ποσοστά.

Το compost που ελεγχθηκε παρουσιάζει υψηλή αναστολή στην βλάστηση (100%) των σπόρων.

Οι υψηλές τιμές φυτοτοξικότητας του compost δεν αποδεικνύουν ότι τα υλικά αυτά είναι ακατάλληλα για την ανάπτυξη των σπόρων. Για την αναίρεση αυτής της υπόθεσης, το πείραμα για τον έλεγχο της τοξικότητας συνεχίστηκε πέρα των τριών ημερών που αναφέρεται στην μέθοδο, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας 25°C, οπότε μετά το πέρας της εβδομης ημέρας είχαμε την βλάστηση των περισσότερων σπόρων.

### **5.3. Εξοπλισμός – διάταξη**

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων batch χρησιμοποιήθηκαν αεροστεγείς κωνικές φιάλες, όγκου 100ml, κλειστού τύπου με καπάκι από τεφλόν. Το υπό μελέτη πληρωτικό υλικό και

διάφορα υδατικά διαλύματα των εξεταζόμενων ρύπων αναμιγνύονταν σε συγκεκριμένες ποσότητες και αναλογίες στις κωνικές φιάλες, οι οποίες με τη σειρά τους τοποθετούνταν σε τραπέζι ανάδευσης (shaker table), όπου και παρέμεναν σε σταθερές συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής του πειράματος.

Για τη διεξαγωγή των πειραματικών στηλών χρησιμοποιήθηκαν δυο στήλες από plexyglass με διάμετρο 5cm και μήκος 50cm (Εικόνα 1). Οι στήλες ήταν κάθετα τοποθετημένες και γέμιζαν με πληρωτικό υλικό. Με τη βοήθεια αντλίας (Εικόνα 2), διάφορα υδατικά διαλύματα των εξεταζόμενων ρύπων διέρχονταν μέσα από αυτές, με κατεύθυνση από κάτω προς τα πάνω. Τα υδατικά διαλύματα ήταν τοποθετημένα σε δύο κλειστές, μικρές δεξαμενές κυλινδρικού τύπου από plexyglass, όγκου 10 και 4L, αντίστοιχα.



**Εικόνα 1: Χρησιμοποιούμενες στήλες διεξαγωγής πειραμάτων.**



**Εικόνα 2: Χρησιμοποιούμενη αντλία για την παροχή του προς επεξεργασία διαλύματος στις στήλες.**

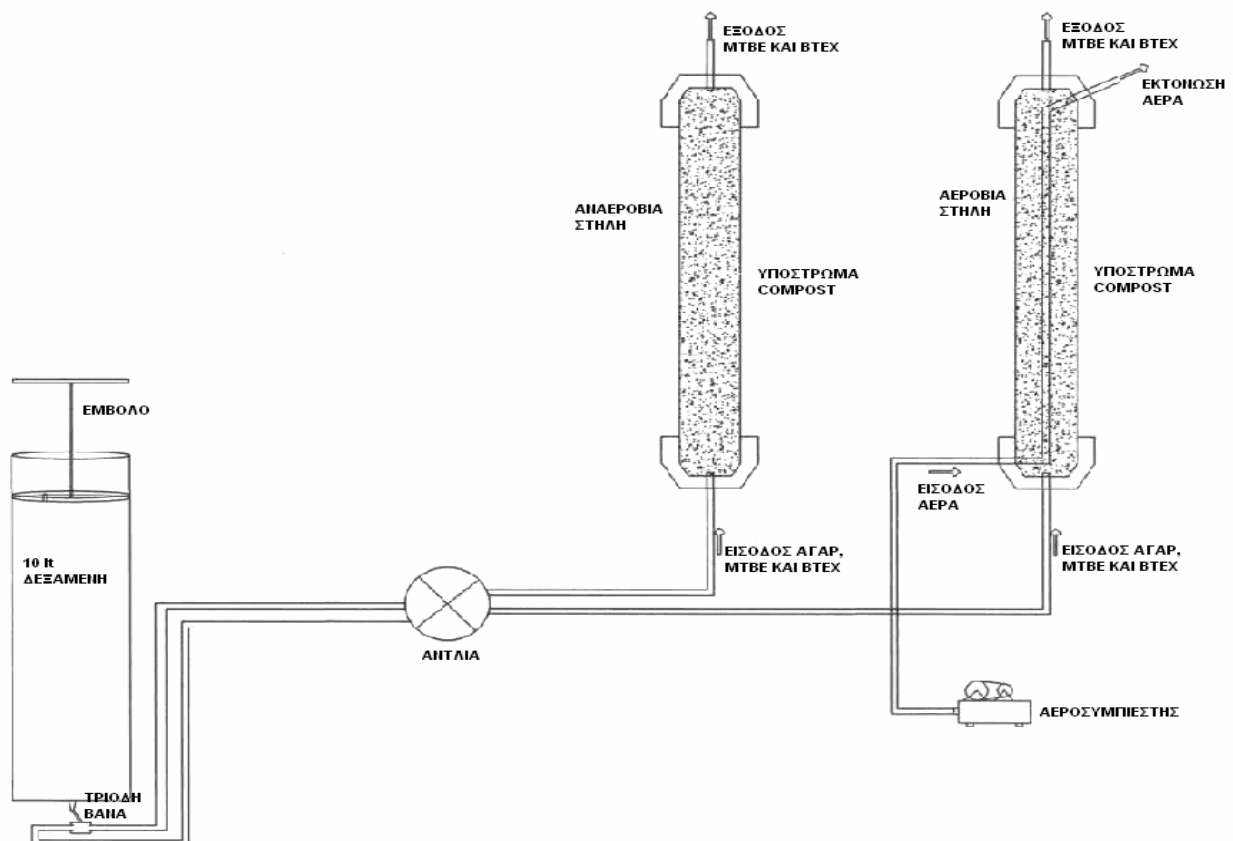
Στην είσοδο και στην έξοδο των στηλών υπήρχε η δυνατότητα λήψης δείγματος του προς επεξεργασία διαλύματος με χρήση βάνας, φίλτρου και κατάλληλων δοχείων δειγματοληψίας, καφέ χρώματος, όγκου 5 και 22ml, με καπάκια από τεφλόν (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Σημεία δειγματοληψίας.

Επίσης, για την περιοδική παροχή οξυγόνου σε ορισμένες από τις πειραματικές δοκιμές γινόταν χρήση αεροσυμπιεστή, ο οποίος μέσω ενός διάτρητου σωλήνα, που τοποθετούνταν κατά μήκος της στήλης διοχέτευε περιοδικά αέρα στο σύστημα.

Στο Σχήμα 20 γίνεται μια γραφική απεικόνιση του εγκατεστηθέντος συστήματος στηλών.



Σχήμα 21: Σχηματική διάταξη πειράματος

#### 5.4. Πειραματικές δοκιμές

Αρχικά, διεξήχθησαν τα πειράματα batch, προκειμένου να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της δυνατότητας βιοαποικοδόμησης των υπό εξέταση ρύπων από τους μικροοργανισμούς, που περιέχει το χρησιμοποιούμενο compost. Συγκεκριμένα, οι διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής των αναγκαίων δοκιμών ήταν 6 και είχαν τα χαρακτηριστικά, που παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4).

Πίνακας 6: Διεξαχθείσες σειρές πειραμάτων batch.

Χαρακτηριστικό / Σειρά πειράματος	1 <sup>η</sup>	2 <sup>η</sup>	3 <sup>η</sup>	4 <sup>η</sup>	5 <sup>η</sup>	6 <sup>η</sup>
Αναλογία compost-διαλύματος (gr/ml)	1:10	1:10	1:10	-	-	1:10
Συγκέντρωση διαλύματος (mg/L)						
Βενζόλιο	12,770	22,5	12,9	15,990	35,2	130,8
Τολουόλιο	5,989	22,5	34,0	9,935	42,1	134,2
Αιθυλοβενζόλιο	21,492	38,6	79,1	17,180	29,9	202,9
π-Ξυλένιο	33,042	41,4	80,6	20,023	45,4	220,3
ο- Ξυλένιο	21,470	32,4	73,8	15,629	40,8	153,7
MTBE	-	48,6	65,5	-	54,1	79,6
Ποσοστό πλήρωσης δοχείου (%)	90	100	100	90	100	100
Ανοιχτά καπάκια για παροχή οξυγόνου	NAI	OXI	OXI	NAI	OXI	OXI
Συνολικός χρόνος διεξαγωγής πειράματος (h)	72	120	120	24	120	4
Θερμοκρασία (°C)	23	23	23	23	23	23

Στην 2<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων ουσιαστικά πραγματοποιήθηκε καλλιέργεια υπό περιοριστικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπου παρατηρούνται συγκεκριμένες φάσεις μικροβιακής ανάπτυξης (Παράρτημα 1). Στην 4<sup>η</sup> και 5<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων δεν χρησιμοποιήθηκε compost, καθώς στόχος ήταν ο προσδιορισμός των απωλειών λόγω εξάτμισης των ρύπων. Στη δε 6<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων, το compost, που χρησιμοποιήθηκε, είχε αποστειρωθεί στους 120°C, προκειμένου να αποκλειστεί η όποια διεξαγωγή βιοαποικοδόμησης και να εκτιμηθεί η προσροφητική ικανότητά του.

Όσον αφορά στα πειράματα στήλης, αρχικά διεξήχθησαν δοκιμές σε 2 παράλληλες στήλες υπό αναερόβιες συνθήκες, για να μελετηθεί η ροή των ρυπών μέσα σε αυτές. Η στήλη Α περιείχε τεμαχισμένο compost, ενώ η στήλη Β περιείχε μη τεμαχισμένο. Τελικά επιλέχθηκε η χρήση μη τεμαχισμένου compost, λόγω της καλύτερης ροής του προς επεξεργασία διαλύματος.

Τα πειράματα των στηλών διεξήχθησαν σε 2 παράλληλες σειρές, στις στήλες Α και Β, αντίστοιχα, στη πρώτη εκ των οποίων επικρατούσαν αερόβιες συνθήκες, καθώς ο αεροσυμπιεστής παρείχε συνεχώς αέρα και ως εκ τούτου επιτεύχθηκε η ανάπτυξη συνεχούς καλλιέργειας (Παράρτημα 1). Ο συνολικός χρόνος διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν 31 ημέρες, ενώ δειγματοληψία πραγματοποιούνταν στην είσοδο (καθώς η συγκέντρωση τροφοδοσίας δεν ήταν σταθερή) και στην έξοδο της κάθε στήλης κάθε 3 ημέρες, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των υφιστάμενων ρύπων, αλλά και του υπάρχοντος μικροβιακού φορτίου.

Από την 23<sup>η</sup> ημέρα έως και τον τερματισμό της λειτουργίας της στήλης (31<sup>η</sup> ημέρα) τα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων αυξάνονταν συνεχώς και με ομαλή πορεία. Συνδυάζοντας τη μείωση αυτή με την παράλληλη σταθεροποίηση και του μικροβιακού πληθυσμού μετά την 23<sup>η</sup> ημέρα, η διεργασία της βιοαποικοδόμησης φαίνεται να είναι ο βασικός μηχανισμός απομάκρυνσης των ρύπων. Εφόσον διαπιστώθηκε η βιολογική απομάκρυνση σταμάτησε η πειραματική διαδικασία την 31<sup>η</sup> ημέρα.

Στις πρώτες ημέρες διεξαγωγής των πειραμάτων (περίπου 8), μαζί με τους υπό εξέταση ρύπους προστίθενταν θρεπτικό άγαρ μέσα στις στήλες, προκειμένου αφενός να αυξηθεί το διαθέσιμο μικροβιακό φορτίο και αφετέρου να γίνει μια «εκπαίδευση» των υφιστάμενων μικροοργανισμών στους συγκεκριμένους ρύπους. Στο τέλος των 8 ημερών παρουσιάστηκε πρόβλημα στον πληθυσμό των μικροοργανισμών και έγινε θεραπεία με διοχέτευση διαλύματος γλυκόζης (10g/L) επί 3 ημέρες. Στη συνέχεια και μέχρι την 25<sup>η</sup> ημέρα συνεχίστηκε η προσθήκη γλυκόζης μαζί με τους ρύπους, αλλά σε πολύ μικρότερες και συνεχώς ελαττωμένες ποσότητες.

## **5.5. Αναλύσεις - μετρήσεις**

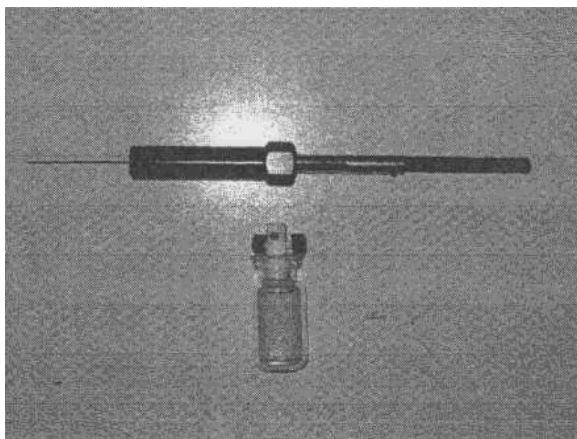
Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των προαναφερόμενων πειραματικών δοκιμών, τα λαμβανόμενα δείγματα αναλύονταν ως προς τη συγκέντρωσή τους σε BTEX και MTBE, με χρήση αέριου χρωματογράφου. Για τις αναλύσεις ακολουθήθηκε η μέθοδος Solid Phase Micro Extraction (SPME) :

### SPME-Μικροεκχύλιση στερεής φάσης

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των BTEX και του MTBE σε υδατικά διαλύματα. Γίνεται με χρήση της ίνας Supelco (SPME fiber assembly 100

μm Polydimethylsiloxane coating for manual holder, red). Η διαδικασία που ακολουθείται είναι:

1. μεταφέρονται 4 ml δείγματος στο χρησιμοποιούμενο για την ανάλυση δοχείο
2. προστίθεται 1gr NaCl το οποίο έχει προηγουμένως τοποθετηθεί στον φούρνο στους 250 °C για μία νύχτα.
3. εισάγεται μαγνητικός αναδευτήρας στο δοχείο
4. τοποθετείται η ίνα στο δοχείο κλειστή έτσι ώστε κατά την διαδικασία απορρόφησης η ίνα να μην έρχεται σε επαφή με το διάλυμα
5. τοποθετείται το σύστημα ίνα-δοχείο στο λουτρό θερμοστάτησης
6. εξάγεται η ίνα ώστε να αρχίσει η απορρόφηση η οποία διαρκεί 10 min
7. τοποθετείται η ίνα στο GC για το στάδιο της εκρόφησης και ανάλυσης
8. η διαδικασία της εκρόφησης διαρκεί 5 min, κατόπιν η ίνα αφαιρείται από τον εισαγωγέα του GC. (προσοχή η είσοδος και η έξοδος της ίνας στον εισαγωγέα γίνεται με την ίνα κλειστή, δηλαδή εισάγεται η ίνα κλειστή και στη συνέχεια εξέρχεται ώστε να αρχίσει η ανάλυση με ταυτόχρονη εκκίνηση της λειτουργίας ανάλυσης-εντολή run)



**Εικόνα 4: Ίνα, δοχείο ανάλυσης, μαγνητικός αναδευτήρας**

Η ανάλυση πραγματοποιείται σε αέριο χρωματογράφο (Perkin Elmer 8700) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) ο οποίος συνδέεται με υπολογιστή όπου γίνεται χρήση του λογισμικού Millenium για την λήψη των χρωματογραφημάτων. Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι η CP-SIL 5 CB-MS (30 x 0,32 x 0,25).

Οι συνθήκες ανάλυσης είναι οι ακόλουθες (μέθοδος 0 BTEXH<sub>2</sub>O):

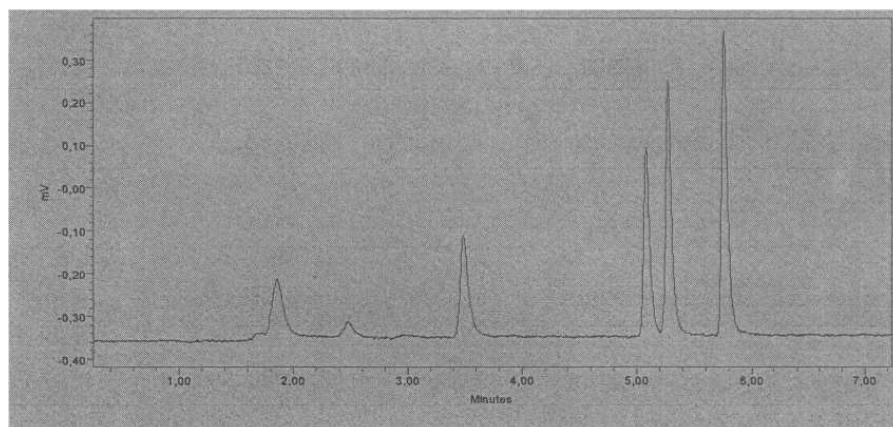
- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 250 °C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή: 300 °C
- Αρχική θερμοκρασία: 35 °C
- Ρυθμός ανόδου: 5 °C/min

- Τελική θερμοκρασία: 300 °C
- Χρόνος παραμονής: 10 min
- Πίεση (carrier 2): 8 psi
- Αρχικά splitless και split στα 8 min (1/20)

Πρόγραμμα Millenium:

- Γίνεται εκκίνηση του προγράμματος από την επιφάνεια εργασίας
- Επιλέγεται το project στο οποίο θα καταχωρηθούν τα δεδομένα
- Ενεργοποιείται η εντολή του προγράμματος run sample
- Γίνεται set up του GC ώστε να επέλθει επικοινωνία του υπολογιστή με τον αέριο χρωματογράφο
- Ορίζεται το όνομα του αρχείου ανάλυσης
- Ενεργοποιείται η εντολή inject. Το πρόγραμμα είναι έτοιμο να καταχωρήσει την ανάλυση όταν εμφανιστεί η ένδειξη single inject waiting και περιμένει την εισαγωγή και την εντολή run από το GC

Ένα τυπικό χρωματογράφημα με τις ανωτέρω συνθήκες είναι το ακόλουθο:



**Εικόνα 5: Χρωματογράφημα των MTBE-BTEX με τη μέθοδο SPME**

Οι αποκρίσεις των συστατικών είναι:

MTBE, στα 1,9 min , Βενζόλιο, στα 2,5 min , Τολουόλιο, στα 3,5 min , Αιθυλ-βενζόλιο, στα 5,1 min , p-ξυλόλιο, στα 5,3 min , o-ξυλόλιο, στα 5,8 min

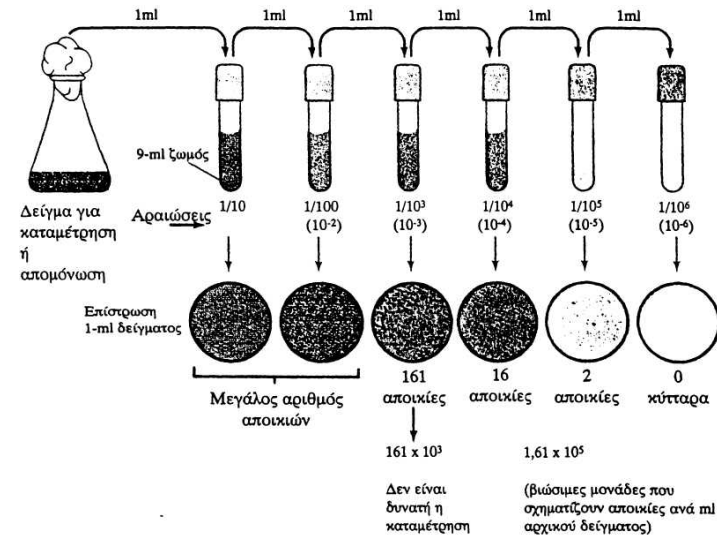
Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε μικροβιακή ανάλυση των δειγμάτων σύμφωνα με τη μέθοδο «Μέτρησης Ζώντων Κυττάρων με Διήθηση με Μεμβράνες»

Ο προσδιορισμός των βιώσιμων κυττάρων ενός πληθυσμού καθορίζεται από τα κύτταρα, που είναι ικανά να διπλασιαστούν και να δώσουν νέα θυγατρικά. Πραγματοποιείται με *καταμέτρηση των αποικιών επί τριβλίου*. Η μονάδα μέτρησης είναι σε



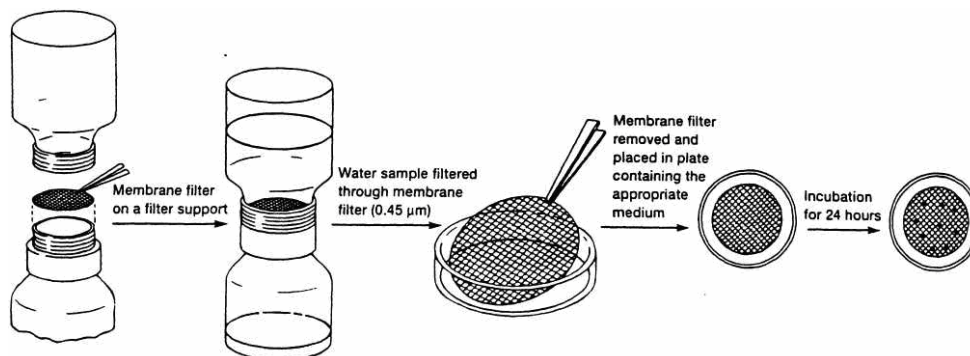
βιώσιμες μονάδες, που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν **αποικίες (CFU = colony forming units)**.

Για αξιόπιστα αποτελέσματα απαιτείται η καταμέτρηση 30 - 300 αποικιών ανά τριβλίο.



**Σχήμα 22: Διαδικασία αραιώσης του δείγματος**

Τα κύτταρα παρακρατώνται σε ηθμομεμβράνες με μέγεθος πόρων 0,45 μm και εν συνεχεία επωάζονται σε τριβλία με στερεά υποστρώματα μέχρις ότου σχηματιστούν αποικίες, που μπορούν να καταμετρηθούν περίπου 24hr σε 35°C.



**Σχήμα 23: Διαδικασία Διήθησης με Μεμβράνες**



**Εικόνα 6: Όργανα διήθησης**

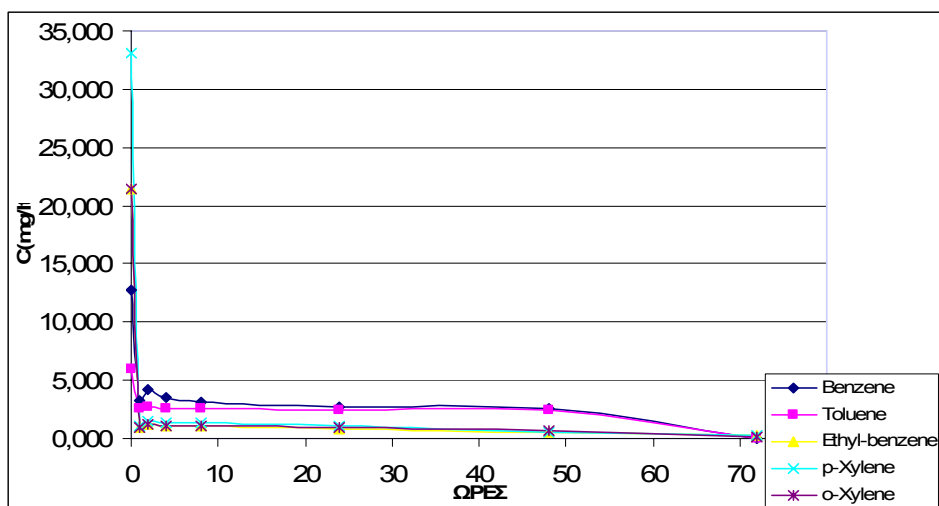
## 6. Αποτελέσματα - Σχολιασμός

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα δεδομένα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων batch και τη συνεχή λειτουργία των στηλών επί 31 ημέρες.

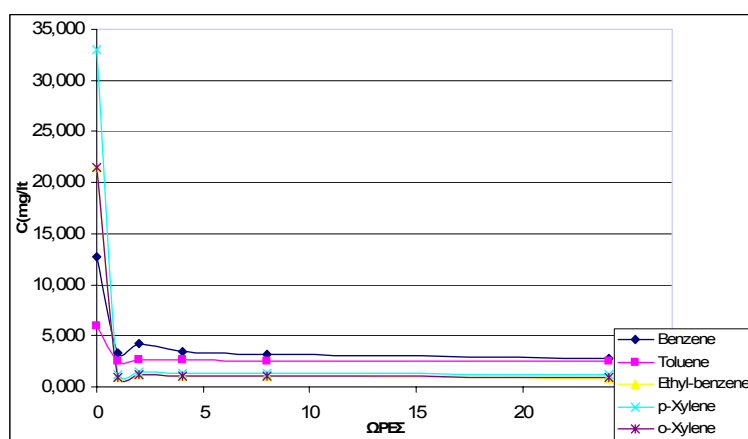
### 6.1. Πειράματα Batch

Στα διαγράμματα, που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι τιμές της συγκέντρωσης των υπό εξέταση ρύπων και το υφιστάμενο βιολογικό φορτίο, συναρτήσει του χρόνου, κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των διαφόρων σειρών πειραμάτων batch.

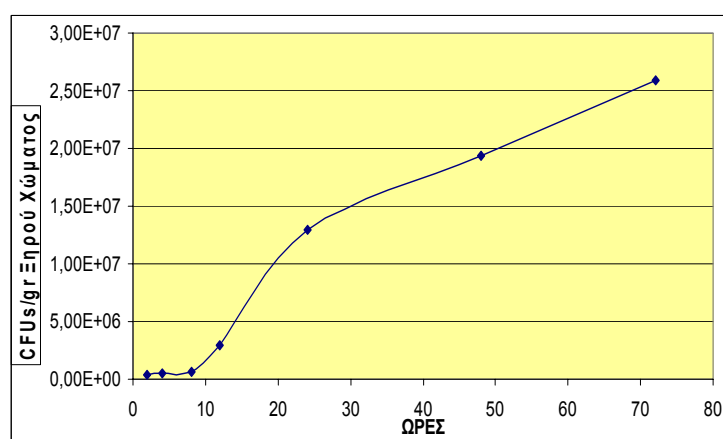
1<sup>η</sup> σειρά : 90% πλήρωση δοχείου και ανοιχτά καπάκια



Διάγραμμα 9: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 1) σε διάστημα 72 ωρών.



Διάγραμμα 10: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 1) σε διάστημα 24 ωρών.



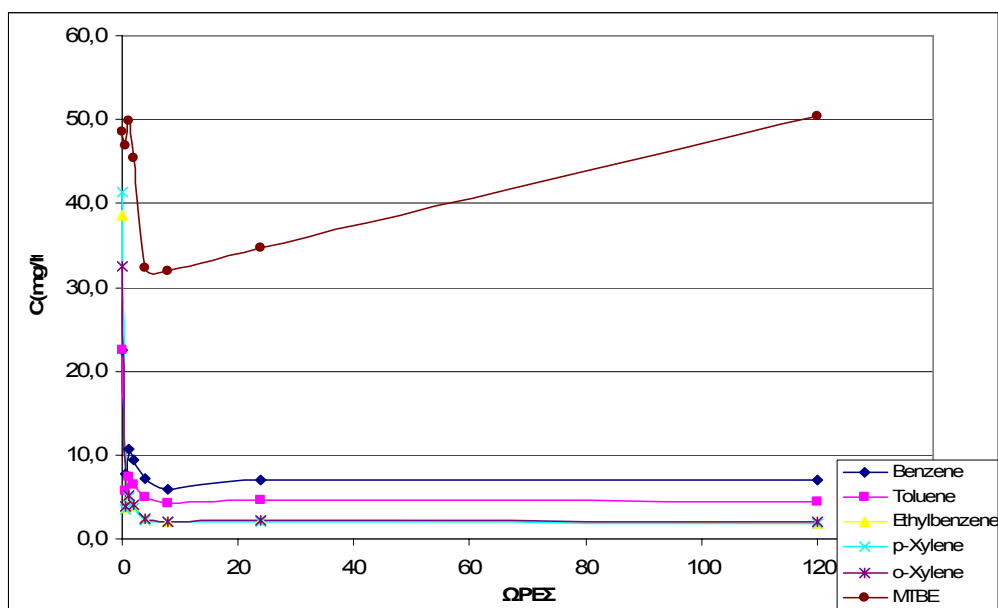
Διάγραμμα 11: Ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου (σειρά 1) σε διάστημα 72 ωρών.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα, η απομάκρυνση των ρύπων ήταν αρκετά υψηλή (ποσοστό περίπου 87%) και πραγματοποιήθηκε σε ιδιαίτερα σύντομο

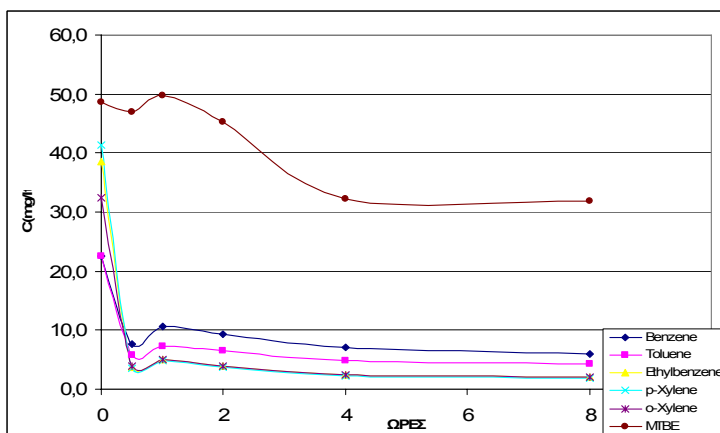
χρονικό διάστημα, μόλις 0,5h. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η απομάκρυνση των ρύπων δεν οφείλεται σε βιοαποικοδόμηση, αλλά πιθανότατα σε εξάτμιση (λόγω του ότι τα καπάκια των δοχείων ήταν ανοιχτά) ή/και σε προσρόφηση αυτών από το compost. Παρόλα αυτά, η μικροβιακή ανάλυση έδειξε ότι η παρουσία / ανάπτυξη μικροοργανισμών στο compost είναι ικανοποιητική έως και 70 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η διεργασία απομάκρυνσης των ρύπων, πραγματοποιήθηκε η δεύτερη σειρά πειραμάτων με κλειστά καπάκια για να αποκλειστεί το φαινόμενο της εξάτμισης.

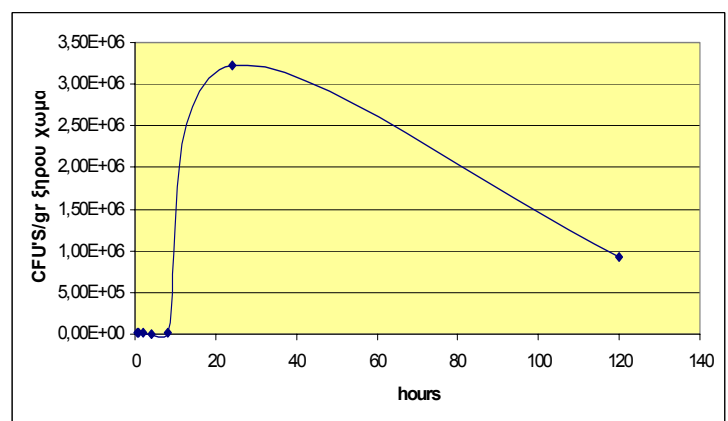
### 2<sup>η</sup> σειρά : 100% πλήρωση δοχείου και κλειστά καπάκια



Διάγραμμα 12: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 2) σε διάστημα 120 ωρών.



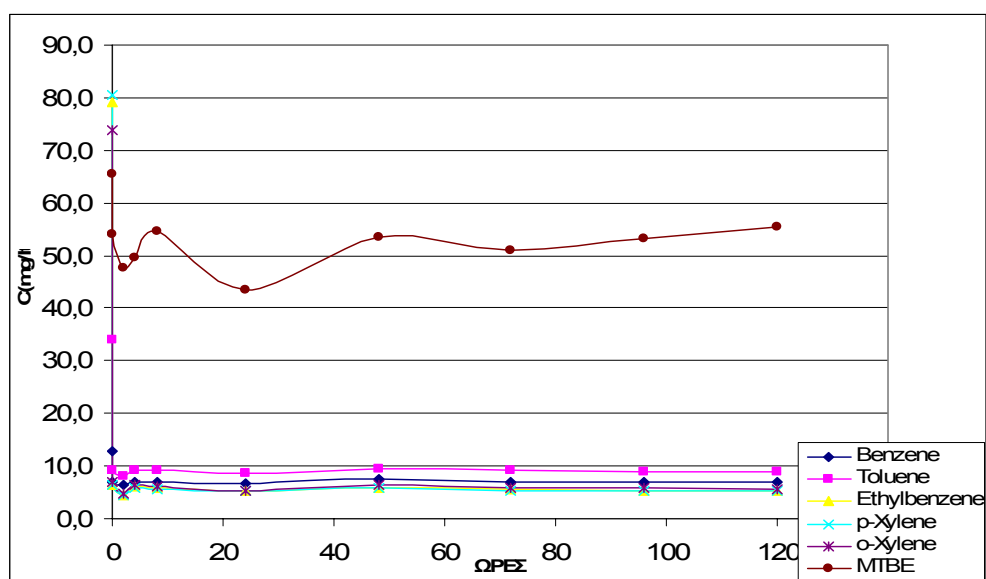
Διάγραμμα 13: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 2) σε διάστημα 8 ωρών.



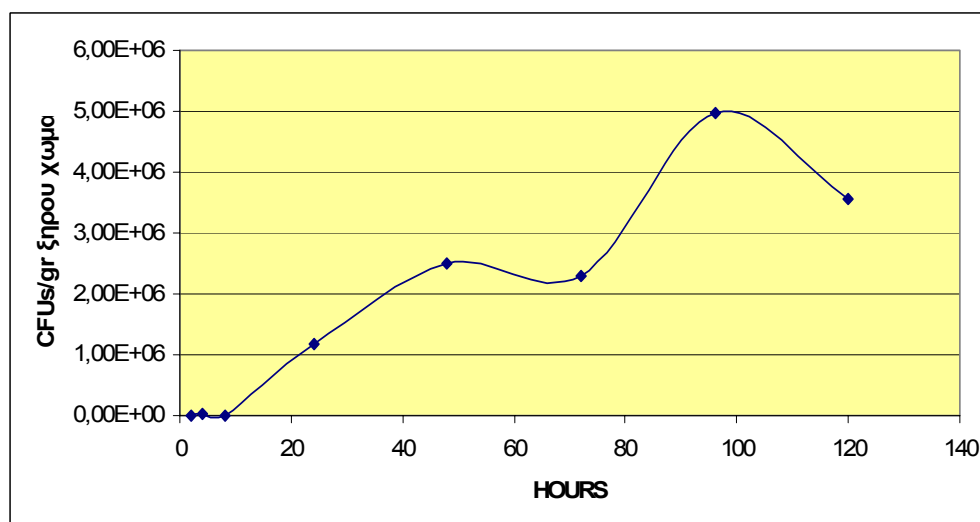
Διάγραμμα 14: Ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου (σειρά 2) σε διάστημα 120 ωρών.

Σ' αυτή τη σειρά και πάλι παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων, σε ποσοστά παρόμοια με εκείνα της πρώτης σειράς (78%). Δεδομένου ότι τα δοχεία είχαν κλειστό καπάκι και ήταν πλήρως γεμισμένα, η απομάκρυνση των ρύπων δεν μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο της εξάτμισης. Ο σύντομος χρόνος απομάκρυνσης των ρύπων και πάλι αποκλείει το ενδεχόμενο της βιοαποικοδόμησης και επομένως απομένει εκείνο της προσρόφησης. Το διάγραμμα ανάπτυξης μικροοργανισμών είναι τυπικό για μια καλλιέργεια υπό περιοριστικές συνθήκες.

3<sup>η</sup> σειρά : 100% πλήρωση δοχείου και κλειστά καπάκια



Διάγραμμα 15: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 3) σε διάστημα 120 ωρών.

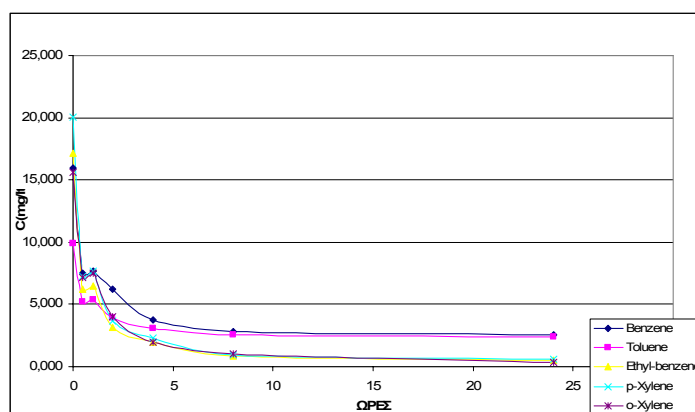


Διάγραμμα 16: Ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου (σειρά 3) σε διάστημα 120 ωρών.

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων, στην οποία διατηρήθηκαν οι συνθήκες της δεύτερης σειράς και πραγματοποιήθηκε για λόγους επαλήθευσης των αποτελεσμάτων της, προκύπτουν τα ίδια ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων. Στο διάγραμμα της βιολογικής ανάπτυξης παρατηρείται αύξηση του αριθμού των μικροοργανισμών έως τις 4 πρώτες ημέρες και έπειτα μείωση. Συγκεκριμένα, διακρίνονται οι τυπικές φάσεις μικροβιακής ανάπτυξης σε κλειστή καλλιέργεια, υπό περιοριστικές συνθήκες περιβάλλοντος (Παράρτημα 1).

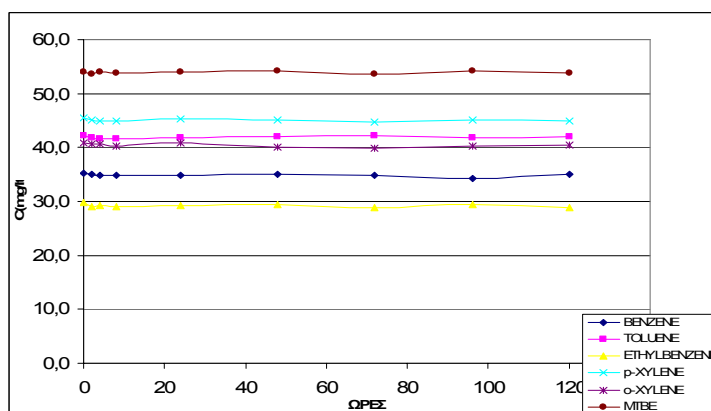
Στην τέταρτη και πέμπτη σειρά πειραμάτων δεν χρησιμοποιήθηκε compost, προκειμένου να αποκλειστεί η μικροβιακή δράση και να εξεταστεί το φαινόμενο της εξάτμισης των ρύπων. Στην τέταρτη σειρά τα δοχεία περιείχαν διάλυμα του ρύπου κατά ποσοστό 50% του συνολικού τους όγκου, ενώ στην πέμπτη 100%. Όπως προέκυψε, στην δεύτερη περίπτωση η εξάτμιση των ρύπων είναι σχεδόν μηδαμινή, ενώ στην πρώτη αρκετά σημαντική, καθώς προκαλεί μείωση των συγκεντρώσεων των ρύπων σε ποσοστά που κυμαίνονται από 70 έως και 95%.

#### 4<sup>η</sup> σειρά : 50% πλήρωση δοχείου και ανοιχτά καπάκια (χωρίς compost) – πείραμα εξάτμισης



Διάγραμμα 17: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 4) σε διάστημα 24 ωρών.

#### 5<sup>η</sup> σειρά : 100% πλήρωση δοχείου και κλειστά καπάκια (χωρίς compost) – πείραμα εξάτμισης

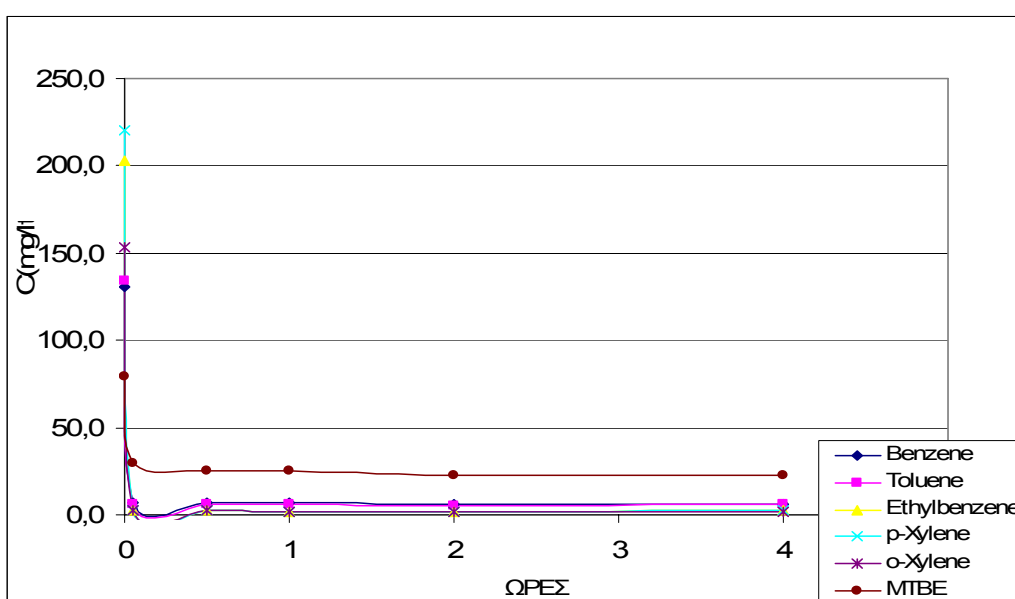


Διάγραμμα 18: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 5) σε διάστημα 120 ωρών.

Στην έκτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε «απενεργοποιημένο compost», δηλαδή compost, το οποίο είχε επεξεργαστεί θερμικά για την θανάτωση των μικροοργανισμών. Στόχος ήταν να διαπιστωθούν τα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων, έχοντας αποκλείσει το φαινόμενο της βιοαποικοδόμησής τους. Όπως προέκυψε, τα συγκεκριμένα ποσοστά ήταν υψηλά (90%) και οφείλονται στην προσρόφηση των ρύπων από το compost, δεδομένου ότι από την 5<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων έχει ήδη αποκλειστεί το φαινόμενο της εξάτμισης των ρύπων.

6<sup>η</sup> σειρά : 100% πλήρωση δοχείου και κλειστά καπάκια με «απενεργοποιημένο compost»

– πείραμα προσρόφησης

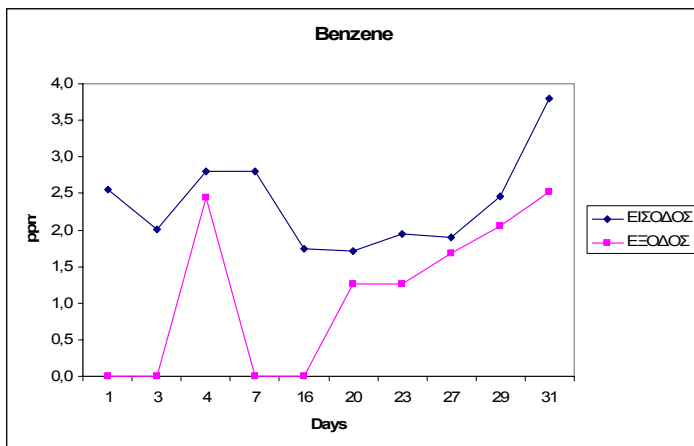


Διάγραμμα 19: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων (σειρά 6) σε διάστημα 4 ωρών.

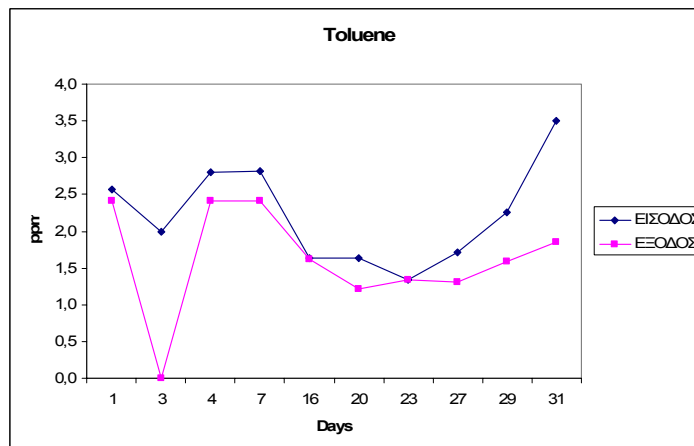
## 6.2. Πειράματα στηλών

Στη συνέχεια παρουσιάζονται υπό τη μορφή διαγραμμάτων οι συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου των υπό εξέταση ρύπων, συναρτήσει του χρόνου (συνολικά για 31 ημέρες). Όπως είναι εμφανές οι συγκεντρώσεις των ρύπων στην είσοδο των στηλών δεν είναι σταθερές, γεγονός το οποίο οφείλεται στο ότι η τροφοδοσία των στηλών γινόταν από δεξαμενές, οι οποίες κάθε 2 με 3 ημέρες γεμίζονταν με νέο προς επεξεργασία διάλυμα.

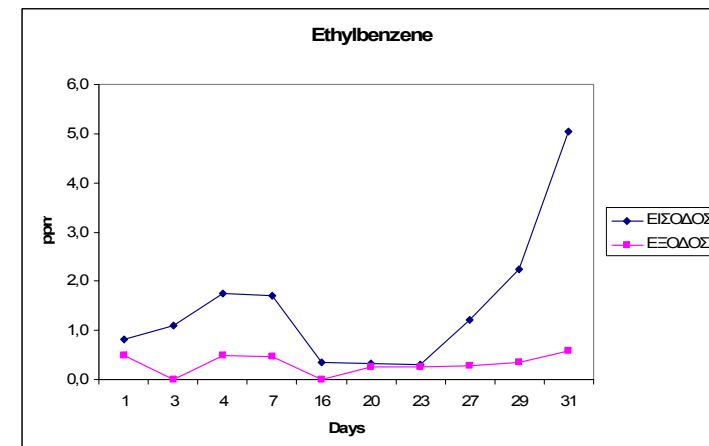
### 6.2.1. Αερόβια στήλη Α



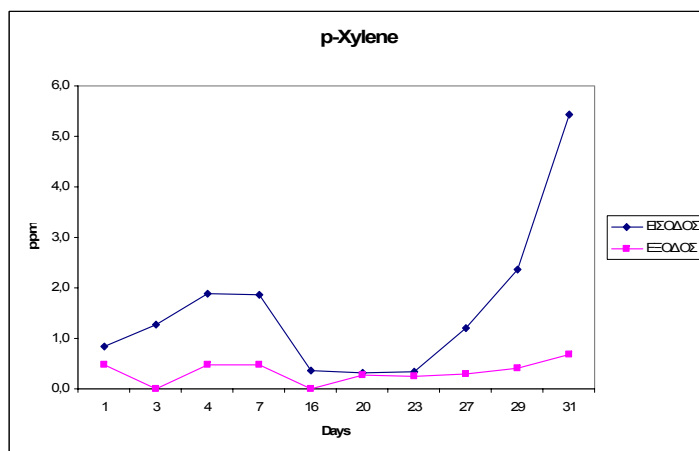
(α)



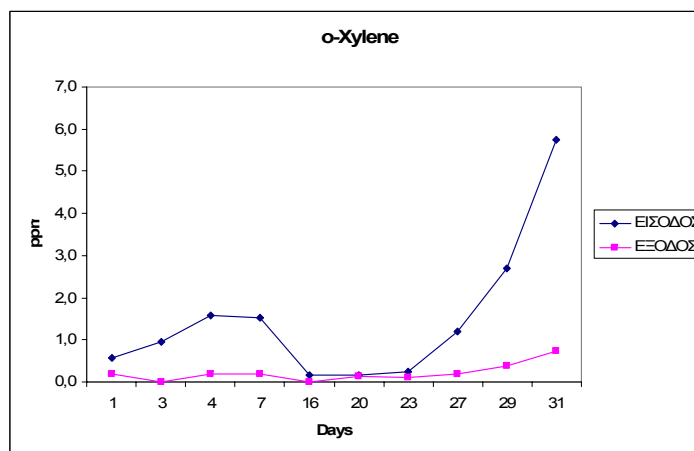
(β)



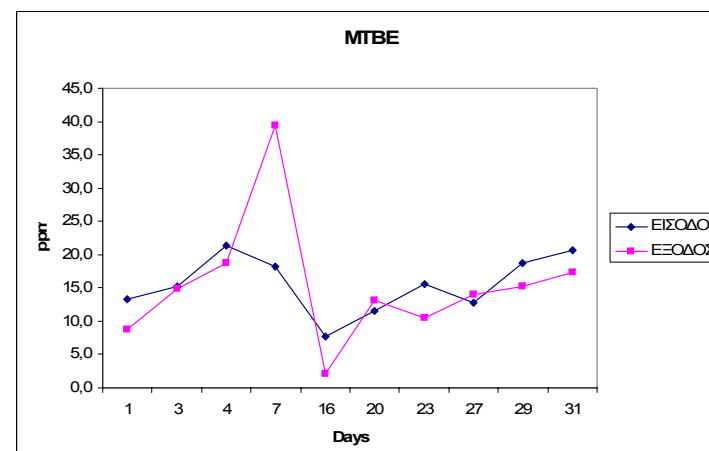
(γ)



(δ)



(ε)



(στ)

Διάγραμμα 20: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων στη στήλη αερόβιας συνθηκών σε χρονικό διάστημα 31 ημερών.

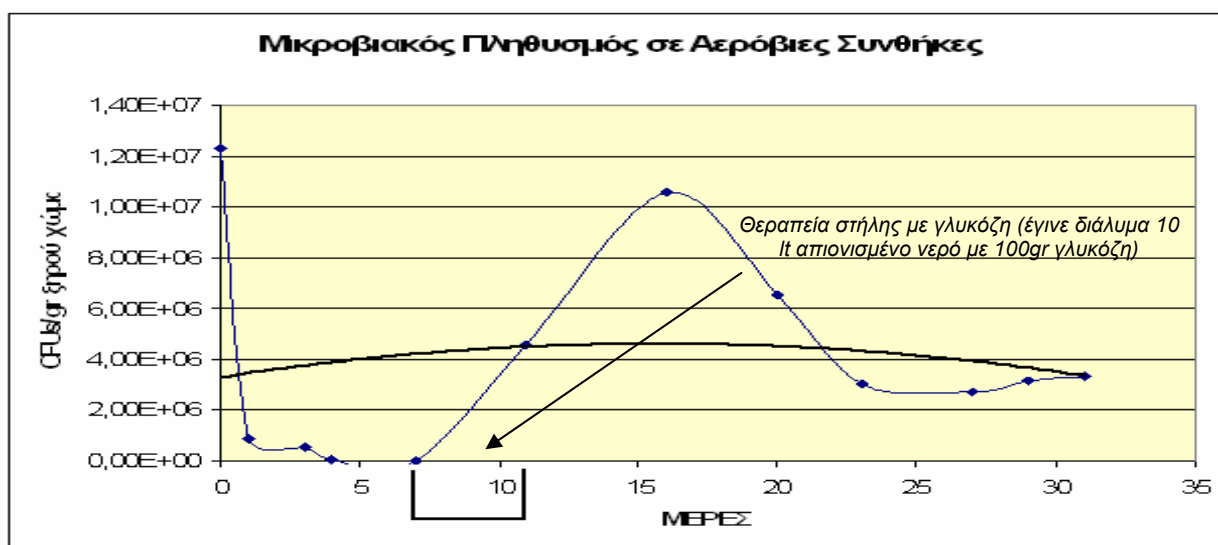
Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 7) παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων, συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 7: Ποσοστά απομάκρυνσης MTBE και BTEX σε αερόβιες συνθήκες.

Ημέρες	Ποσοστά απομάκρυνσης					
	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	p-xylene	o-xylene
1	34,19%	100,00%	6,03%	41,05%	43,35%	65,33%
3	2,20%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
4	12,60%	12,87%	13,69%	72,59%	74,98%	87,34%
7	-115,13%	100,00%	14,30%	71,87%	74,85%	87,11%
16	71,81%	100,00%	0,19%	100,00%	100,00%	100,00%
20	-13,56%	26,47%	25,27%	21,13%	17,29%	18,28%
23	32,71%	34,79%	0,51%	20,28%	27,06%	51,89%
27	-9,72%	11,07%	23,66%	76,98%	75,36%	84,60%
29	18,59%	16,32%	29,71%	84,12%	82,99%	85,99%
31	16,24%	33,44%	47,37%	88,35%	87,66%	87,35%

Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών για τις GC αναλύσεις, γινόνταν και δειγματοληψίες για την βιολογική παρακολούθηση του πληρωτικού υλικού (compost).

Όπως προέκυψε ο μικροβιακός πληθυσμός τις πρώτες 8 ημέρες διεξαγωγής του πειράματος δεν είχε ιδιαίτερη ανάπτυξη, γεγονός το οποίο αποδόθηκε στη μη σωστή εκπαίδευση αυτών με αποτέλεσμα να μειωθεί αρκετά το μικροβιακό φορτίο εντός της στήλης. Από την όγδοη έως την ενδέκατη ημέρα έγινε θεραπεία (προσθήκη γλυκόζης) και μετά τις 23 ημέρες παρατηρήθηκε μια σταθεροποίηση του μικροβιακού πληθυσμού (Διάγραμμα 21).



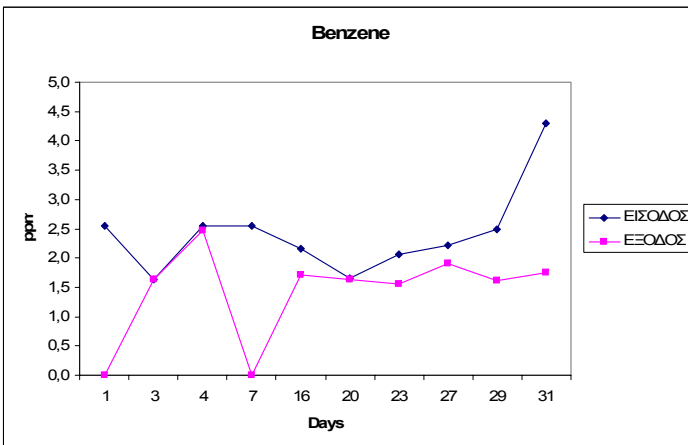


Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα και του πίνακα 7, η μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων δεν ήταν συνεχώς/ομαλή. Αρχικά (τις πρώτες 7 περίπου ημέρες) παρατηρήθηκε μείωση των συγκεντρώσεων των ρύπων, γεγονός το οποίο αποδίδεται κυρίως στην προσροφητική ικανότητα του compost, που αποδείχτηκε κατά τη διεξαγωγή των batch πειραμάτων.

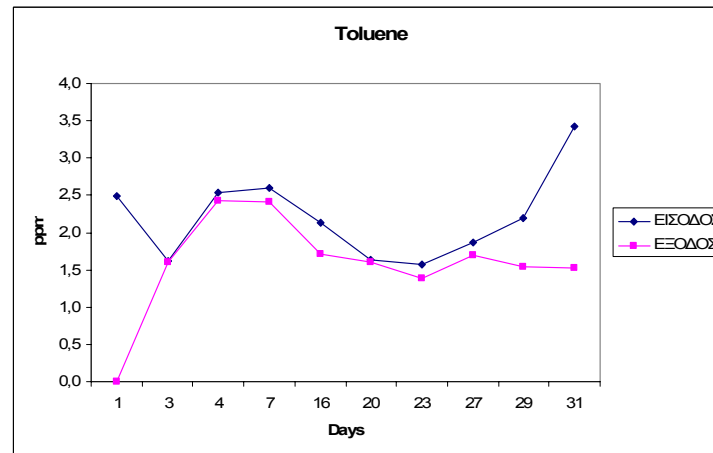
Μετά τις 7 πρώτες ημέρες και έως περίπου την 23<sup>η</sup> ημέρα, η συγκέντρωση των ρύπων μειώθηκε σημαντικά, υποδεικνύοντας την ελάττωση του φαινομένου της προσρόφησης, πιθανότατα λόγω «εξάντλησης» της προσροφητικής ικανότητας του πληρωτικού υλικού. Από την 23<sup>η</sup> ημέρα έως και τον τερματισμό της λειτουργίας της στήλης (31<sup>η</sup> ημέρα) τα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων αυξάνονταν συνεχώς και με ομαλή πορεία. Συνδυάζοντας τη μείωση αυτή με την παράλληλη σταθεροποίηση και του μικροβιακού πληθυσμού μετά την 23<sup>η</sup> ημέρα, η διεργασία της βιοαποικοδόμησης φαίνεται να είναι ο βασικός μηχανισμός απομάκρυνσης των ρύπων.

Εξαίρεση στα παραπάνω φαίνεται να αποτελεί η περίπτωση του MTBE, ο οποίος ως ιδιαίτερα διαλυτός ρύπος, με μικρή τάση προσρόφησης αλλά και βιοαποικοδόμησης παρουσιάζει μια εντελώς διαφορετική συμπεριφορά από τους υπόλοιπους ρύπους. Σε ορισμένες από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν εμφανίστηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση στην έξοδο της στήλης από ότι στην είσοδο, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην ενδεχόμενη προσρόφηση και έπειτα εκρόφηση του MTBE από το compost. Γενικά ακόμη και προς το τέλος διεξαγωγής του πειράματος η απομάκρυνση του MTBE ήταν μικρή.

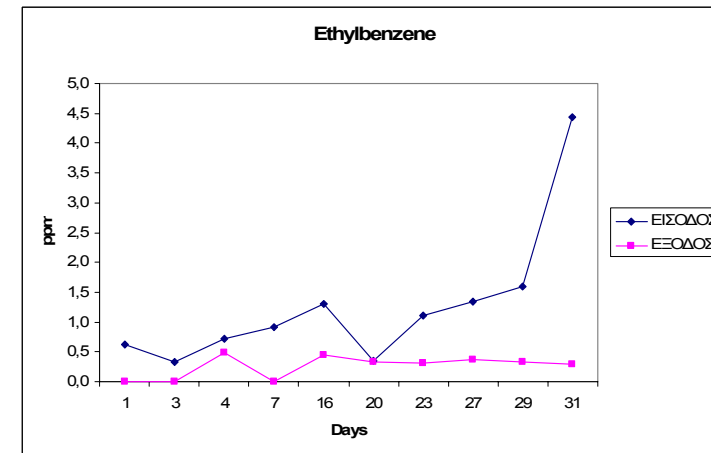
## 6.2.2. Αναερόβια στήλη Β



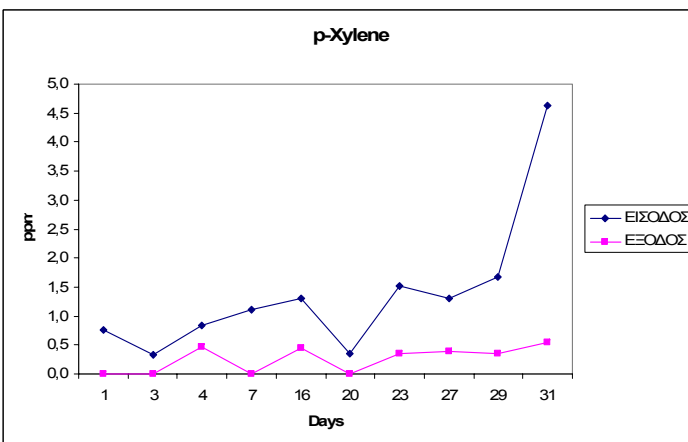
(α)



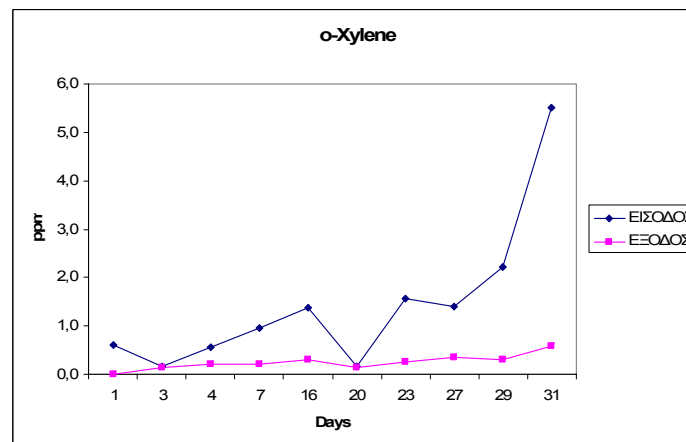
(β)



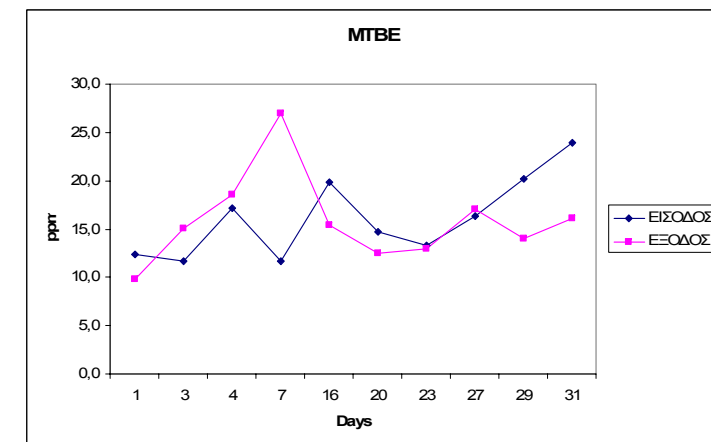
(γ)



(δ)



(ε)



(στ)

Διάγραμμα 22: Μείωση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ρύπων στη στήλη αναερόβιων συνθηκών σε χρονικό διάστημα 31 ημερών.

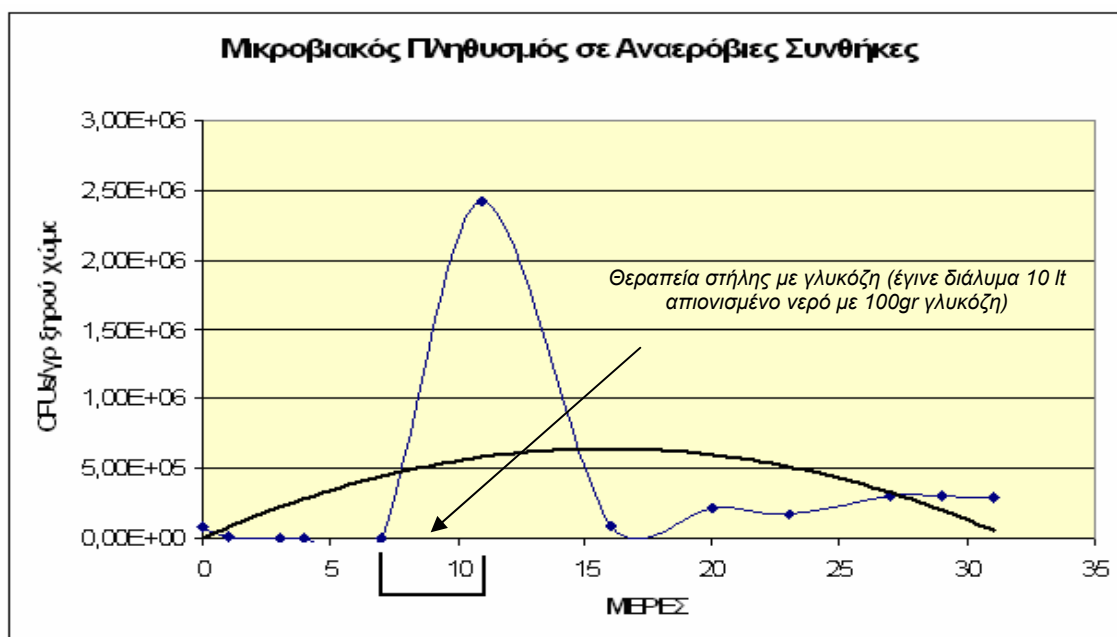
Η αναερόβια στήλη παρουσίασε την ίδια περίπου συμπεριφορά απομάκρυνσης των ρυπών με την αερόβια στήλη. (Διάγραμμα 22).

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8) παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων, συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 8: Ποσοστά απομάκρυνσης MTBE και BTEX σε αναερόβιες συνθήκες

Ημέρες	Ποσοστά απομάκρυνσης					
	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	p-xylene	o-xylene
1	20,60%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
3	-29,08%	0,10%	0,68%	100,00%	100,00%	16,89%
4	-8,00%	3,66%	4,50%	33,84%	44,52%	65,10%
7	-130,45%	100,00%	6,98%	100,00%	100,00%	78,88%
16	22,22%	20,52%	19,67%	65,94%	65,63%	77,02%
20	14,61%	1,09%	1,79%	5,42%	100,00%	20,18%
23	3,38%	24,54%	11,41%	71,22%	77,54%	83,35%
27	-4,38%	13,64%	8,75%	73,08%	70,67%	75,08%
29	30,43%	35,55%	29,58%	79,04%	78,80%	86,15%
31	32,85%	59,17%	55,57%	93,47%	88,35%	89,53%

Η μικροβιακή ανάπτυξη στην αναερόβια στήλη είχε παρόμοια πορεία με εκείνη στην αερόβια, αλλά με μικρότερες τιμές CFU's. Μετά τις 20 ημέρες παρατηρήθηκε μια σταθεροποίηση του μικροβιακού πληθυσμού (Διάγραμμα 23).



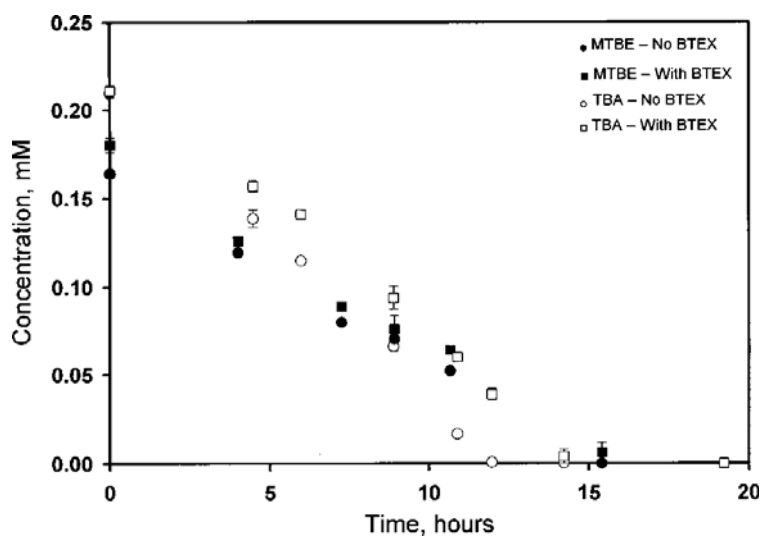
Διάγραμμα 23: Μικροβιακή Ανάπτυξη σε αναερόβιες συνθήκες

Στην «αναερόβια» στήλη, τα ποσοστά απομάκρυνσης των εξεταζόμενων ρύπων δεν διαφοροποιούνται ιδιαίτερα από εκείνα της «αερόβιας», γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι η παροχή αέρα στη στήλη Α ίσως να μην ήταν αναγκαία, καθώς το διαθέσιμο οξυγόνο στη στήλη είναι αρκετό για την ανάπτυξη και την δράση των υφιστάμενων μικροοργανισμών. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει από το διάγραμμα 23 όπου η μικροβιακή ανάπτυξη είναι παρόμοια με εκείνη του διαγράμματος 21.

Τα παραπάνω αποτελέσματα σε σύγκριση με προηγούμενες μελέτες είναι ικανοποιητικά. Σε προηγούμενες μελέτες όπως κατά Pruden και Sedran, υπό συνθήκες συνεχούς ροής, όλες οι ενώσεις βιοαποικοδομούνται ταυτόχρονα. Η ομαλοποίηση των ποσοστών στην τροφοδοσία του MTBE στον αντιδραστήρα δείχνει ότι το BTEX μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη της βιομάζας για την αποικοδόμηση του MTBE.

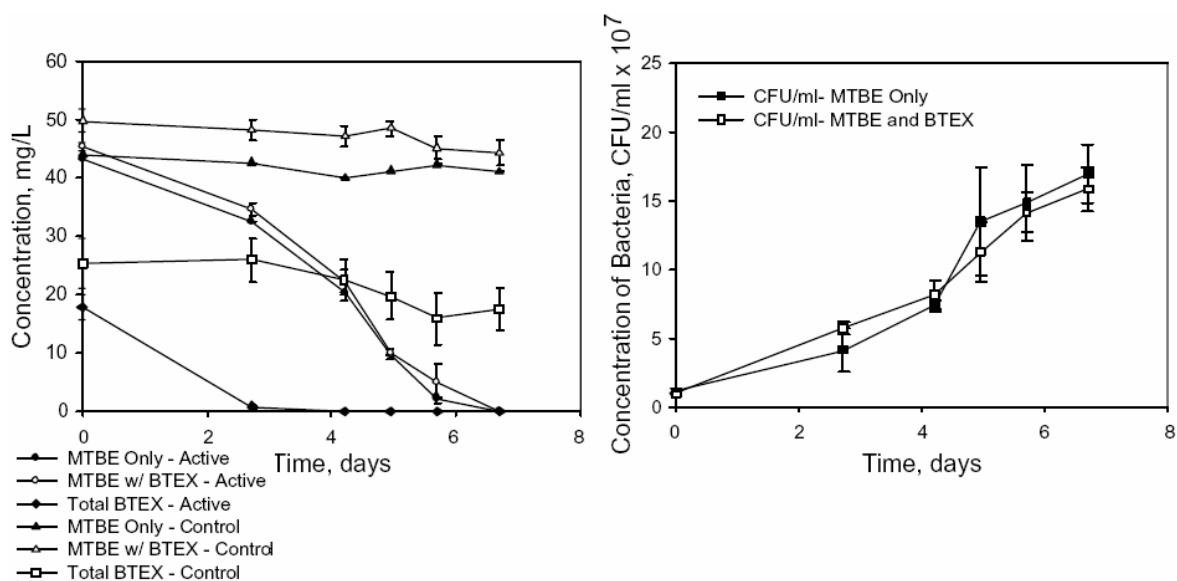
Παρακάτω εμφανίζονται διαγράμματα σύγκρισης κατά Pruden και Sedran:

Κατά Sedran:



**Διάγραμμα 24:** Διάγραμμα αποικοδόμησης MTBE και TBA με τον χρόνο. Η μεσολάβηση του TBA για την αποικοδόμηση του MTBE ήταν αμελητέα. (Sedran M., et al., 2002)

Κατά Pruden:



**Διάγραμμα 25: Διάγραμμα αποικοδόμησης MTBE και ανάπτυξης μικροοργανισμών σε επίπεδο συγκέντρωσης 44-45mg/l, με ή χωρίς την παρουσία του BTEX. (Pruden A., et al., 2004)**

Τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων 24 και 25 είναι συγκρίσιμα με την παρούσα μελέτη σχετικά με το επίπεδο βιοαποικοδόμησης που επιτεύχθηκε και την ομοιότητα των ρύπων. Η κάθε μελέτη όμως έχει διαφορετικά μέσα για την επίτευξη αυτής της βιοαποικοδόμησης. Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα η αποικοδόμηση σε σύγκριση με την παρούσα μελέτη είναι ικανοποιητική γιατί επιτεύχθηκε και η αποικοδόμηση του MTBE αλλά και η αποικοδόμηση του BTEX, αντίστοιχα. Το γεγονός ότι δεν ανιχνεύτηκε στην μελέτη μας TBA, είναι θετικό, γιατί παρουσιάζει υψηλά επίπεδα τοξικότητας.

## 7. Συμπεράσματα - Προτάσεις

---

Συμπερασματικά, όπως προέκυψε από τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας το compost, που παράγεται από την Μονάδα Μηχανικής Διαλογής και Κομποστοποίησης ΑΣΑ στο Ακρωτήρι Χανίων, παρουσιάζει χαρακτηριστικά θετικά για την χρήση του ως πληρωτικό υλικό διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων.

Τα batch πειράματα έδειξαν ότι το compost παρουσιάζει σημαντική προσροφητική ικανότητα, η οποία μπορεί να επιτύχει την απομάκρυνση των BTEX από υδατικό διάλυμα, σε αρκετά σημαντικό ποσοστό. Αντίθετα, η προσρόφηση του MTBE στο compost παρουσιάζεται να είναι περιορισμένη και προσωρινή, καθώς σε σύντομο χρονικό διάστημα εκροφάται.

Όσον αφορά την δυνατότητα βιοαποικοδόμησης των εξεταζόμενων ρύπων, αυτή παρουσιάζεται να είναι ικανοποιητική, βάση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων των τελευταίων ημερών λειτουργίας των στηλών. Όπως προέκυψε μετά την 23<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας των στηλών, οπότε και ο μικροβιακός πληθυσμός εντός αυτών σταθεροποιήθηκε, η μείωση της συγκέντρωσης των BTEX ήταν συνεχής και σημαντική, γεγονός το οποίο αποδίδεται στη βιοαποικοδόμηση. Άλλωστε είναι αναμενόμενο οι υφιστάμενοι μικροοργανισμοί να απαιτούν ένα λογικό χρονικό διάστημα προσαρμογής μέσα στην στήλη και στην έκθεσή τους σε οργανικούς ρύπους.

Η μελέτη της δυνατότητας χρήσης compost ως πληρωτικό υλικό βιοφραγμάτων αξίζει να συνεχιστεί, έπειτα από τα πρώτα ενθαρρυντικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Πιο συγκεκριμένα θα ήταν ιδιαίτερα ενδιαφέρον και χρήσιμο να κατασκευαστεί ένας βιοαντιδραστήρας για την καλύτερη μελέτη της βιοαποικοδόμησης των BTEX και MTBE με χρήση compost και τον προσδιορισμό της αντίστοιχης κινητικής. Επιπλέον, θα ήταν χρήσιμο να διεξαχθούν περισσότερα πειράματα στήλης, με δυνατότητα λήψης δειγμάτων κατά μήκος της στήλης και καλύτερου αερισμού αυτής.

## 8. Βιβλιογραφία

---

### ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αϊβαλιώτη Μ, Μεταπτυχιακή Διατριβή **«Πιλοτική Εφαρμογή της Μεθόδου Air Sparging για την Εξυγίανση Υδροφορέα σε Διυλιστήριο Πετρελαίου»** Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2005

Αϊβαλιώτη Μ. (2006) «Διαθέσιμες μέθοδοι εξυγίανσης με έμφαση στην χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων», Εργασία στα πλαίσια του μεταπτυχιακού μαθήματος **«Βιολογική Αποκατάσταση Εδάφους»**, ΜΠΣ Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Γιδαράκος, Ε. Αϊβαλιώτη, Μ. **«Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους»**, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Ζυγός (2005).

Καλογεράκης Ν., Σημειώσεις **«Βιολογική Εξυγίανση Περιβάλλοντος (Τεχνική Βιο-Εξυγίανσης Περιβάλλοντος) BIOREMEDIATION»** Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2004

Καλογεράκης Ν., Σημειώσεις **«Αρχές Βιοχημικής Μηχανικής»** Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2003

Κατσιβέλα Ε., Καλογεράκης Ν. Σημειώσεις **«Περιβαλλοντική Μικροβιολογία»**, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2002

Μουχταρόπουλος Π., Μεταπτυχιακή Διατριβή **«Προσομοίωση Υπογείου Υδροφορέα ενός Διυλιστηρίου Πετρελαίου και Εξυγίανση αυτού σε Πιλοτική Κλίμακα με χρήση της Τεχνολογίας των Διαπερατών Αντιδρώντων Φραγμάτων»** Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2007

Μύρκου Κ, Γιδαράκος Ε, **«Εξέλιξη των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών των στερεών απορριμμάτων του Νομού Χανίων»** Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2006

Οικονομόπουλος Α., Οικονομοπούλου Μ., Σημειώσεις **«Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Υδάτων»** Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2005

Τσάκωνα Μ, Γιδάρκος Ε , **«Συν-κομποστοποίηση ιλύος αστικών λυμάτων & μελέτη της συμπεριφοράς των οργανικών ρυπών LAS, NPE & pahs στην χωνευμένη ίλυ :μεταπτυχιακή διατριβή»** / Μελέτη για την ΔΕΥΑ Χανίων, Χανια 2007

### **ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Ahmad F., Schnitker S., Newel C. (2007) **“Remediation of RDX- and HMX-contaminated groundwater using organic mulch permeable reactive barriers”**, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 90, pp. 1-20.

Benedict C. Okeke, William T. Frankenberger, Jr.\* (2003) **«Biodegradation of methyl tertiary butyl ether (MTBE) by a bacterial enrichment consortia and its monoculture isolates»** Microbiol. Res. **158**, 99–106 <http://www.urbanfischer.de/journals/microbiolres>

Chi-Wen Lin, Ya-Wen Cheng, Shen-Long Tsai (2007) **“Multi-substrate biodegradation kinetics of MTBE and BTEX mixtures by Pseudomonas aeruginosa”**, Process Biochemistry, Vol. 42, pp. 1211–1217.

Deeb R., Scow K., Alvarez-Cohen L. (2000) **“Aerobic MTBE biodegradation: an examination of past studies, current challenges and future research directions”**, Biodegradation, Vol. 11, pp. 171-186.

European Chemicals Bureau (2001) **“MTBE: Risk Assessment”**, EEC Council Regulation.

G. J. Wilson<sup>1</sup>; A. Pruden<sup>2</sup>; M. T. Suidan<sup>3</sup>; and A. D. Venosa<sup>4</sup> (2002) **«Biodegradation Kinetics of MTBE in Laboratory Batch and Continuous Flow Reactors»** 824/JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Hohener P., Duwig C., Pasteri G., Kaufmann K., Dakhel N., Harms H. (2003) **«Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors: laboratory studies on rates and kinetics in unsaturated alluvial sand»**, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 66, pp. 93-115.



Hunter W. (2005) ***“Injection of innocuous oils to create reactive barriers for bioremediation: Laboratory studies”***, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 80, pp. 31-48.

ITRC – Interstate Technology Regulatory Council (2005) ***“Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned / New Directions”***, Technical / Regulatory Guidelines.

Jacobs J., Motzer W., Guertin J., Herron C., Abbot D., Fahrenthold P., Niebanck M., Stanin F. (2001) ***“MTBE : Effects on Soil and Groundwater Resources”***, Lewis Publishers.

Kao C., Chen S., Su M. (2001) ***“Laboratory columns studies for evaluating a barrier system for providing oxygen and substrate for TCE biodegradation”***, Chemosphere, Vol. 44, pp. 925-934.

Pruden A. and Suidan M. (2004) ***“Effect of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene (BTEX) mixture on biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) by pure culture UC1”***, Biodegradation, Vol. 15, pp. 213-227.

Ryand Wilson, Douglas M. Mackay and Katem Scow (2002) ***«In Situ MTBE Biodegradation Supported by Diffusive Oxygen Release»*** Environ. Sci. Technol., 36, 190-199

Scherer M, Richter S., Valentine R. and Alvarez P. (2000) ***“Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In-Situ Groundwater Clean-Up”***, Critical Reviews in Microbiology, Vol. 26 (4), pp. 221-264.

Schmidta T., Schirmerb M., Weissc H., Haderleina S. (2004) ***“Microbial Deagradation of methyl-tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in the subsurface”***, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 70, pp. 173-203.

Sedran M., Pruden A., Wilson G., Suidan M., Venosa A. (2002) ***“Effect of BTEX on degradation of MTBE and TBA by mixed bacterial consortium”***, Journal of Environmental Engineering

She-Jiang Liu, Bin Jiang, Guo-Qiang Huang, Xin-Gang Li (2006) ***“Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier”***, Water Research, Vol. 40, pp. 3401 – 3408.

Stuart Strand ***«Biodegradation of MTBE»*** University of Washington

Torsten C. Schmidta\*, Mario Schirmerb, Holger Weißc, Stefan B. Haderleina (2004) ***«Microbial degradation of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in the subsurface»*** Journal of Contaminant Hydrology 70 173– 203

Vesela L., Nemecek J., Siglova M., Kubal M. (2006) ***“The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Synthesia”***, International Biodeterioration and Biodegradation, Vol. 58 (3), pp. 224-230.

#### **ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ**

[http://umbbd.msi.umn.edu/BTEX/BTEX\\_map.html](http://umbbd.msi.umn.edu/BTEX/BTEX_map.html) - University of Minnesota, March 14, 2006

[www.powellassociates.com](http://www.powellassociates.com)

[www.cce.vt.edu](http://www.cce.vt.edu)

Naval Air Systems Command (2003) “Experimenting with treatment of a mixed plume at Port Hueneme”, [www.enviro-navair.navy.mil](http://www.enviro-navair.navy.mil).

Naval Facilities Engineering Command – Environmental Services (2001) “MTBE Remediation”, <http://enviro.nfesc.navy.mil>.

Wilson R., Mackay D., Scow K. (2002) “In Situ MTBE Biodegradation Supported by Diffusive Oxygen Release”, Environ. Sci. Technol., 36,190-199.

Biodegradation Strain Database (2006) <http://bsd.cme.msu.edu/bsd/index.html>

The University of Minnesota Biocatalysis / Biodegradation Database (2006), <http://umbbd.ach.umn.edu/index.html>.

---

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Θεωρητικό Υπόβαθρο Μικροβιακής Ανάπτυξης

- I. Μικροβιακή Ανάπτυξη
  - II. Μικροβιακή ανάπτυξη σε κλειστή καλλιέργεια (περιοριστικές συνθήκες περιβάλλοντος)
  - III. Μικροβιακή ανάπτυξη σε στήλη (συνεχής καλλιέργεια)
-

## I. Μικροβιακή Ανάπτυξη

Ένα ζωντανό κύτταρο είναι ένα ανοικτό σύστημα, που δέχεται ενέργεια από το περιβάλλον για τη διατήρηση και την αύξηση της δομής του. Ως εισερχόμενα συστατικά θεωρούνται οι θρεπτικές ουσίες και ως εξερχόμενα τα διάφορα προϊόντα του μεταβολισμού του.

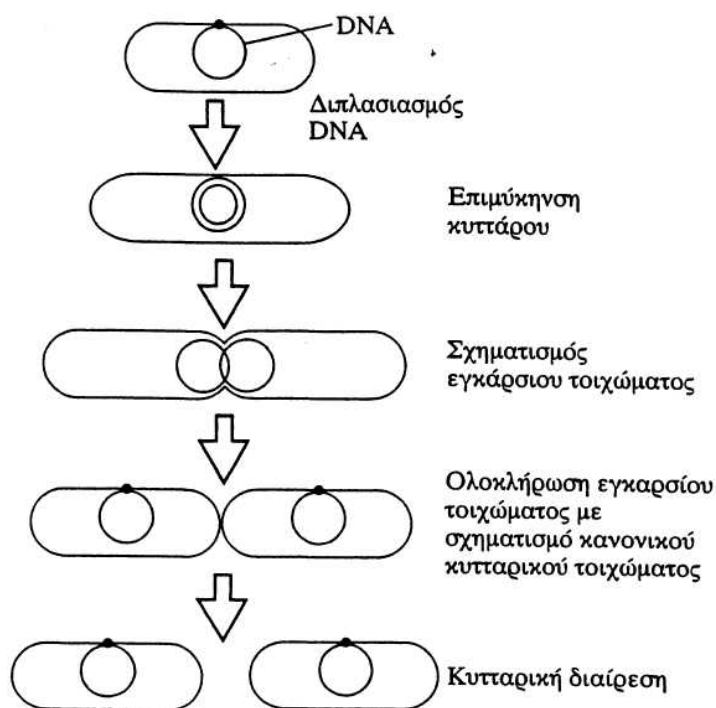
- Οι ρυθμοί ανάπτυξης ( $\mu$ ), ανάλωσης θρεπτικών ουσιών ( $\sigma$ ) και παραγωγής προϊόντων μεταβολισμού ( $q_p$ ) εξαρτώνται από το είδος του μικροοργανισμού ή του κυττάρου, την Θερμοκρασία, Διαλυμένο Οξυγόνο, pH, κτλ.

Κάθε μικροοργανισμός μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας μικρός αντιδραστήρας (μεταβαλλόμενου μεγέθους  $\rightarrow$  αναπτύσσεται και πολλαπλασιάζεται)

- Κατανόηση των παραπάνω αλληλεπιδράσεων απαιτεί γνώσεις σε *Μικροβιολογία, Βιοχημεία και Χημική Μηχανική*.

**Μικροβιακή Αύξηση (growth):** αύξηση του αριθμού των μικροβιακών κυττάρων σε ένα πληθυσμό ( $\rightarrow$  αύξηση της μικροβιακής μάζας δια μέσου της σύνθεσης μακρομορίων).

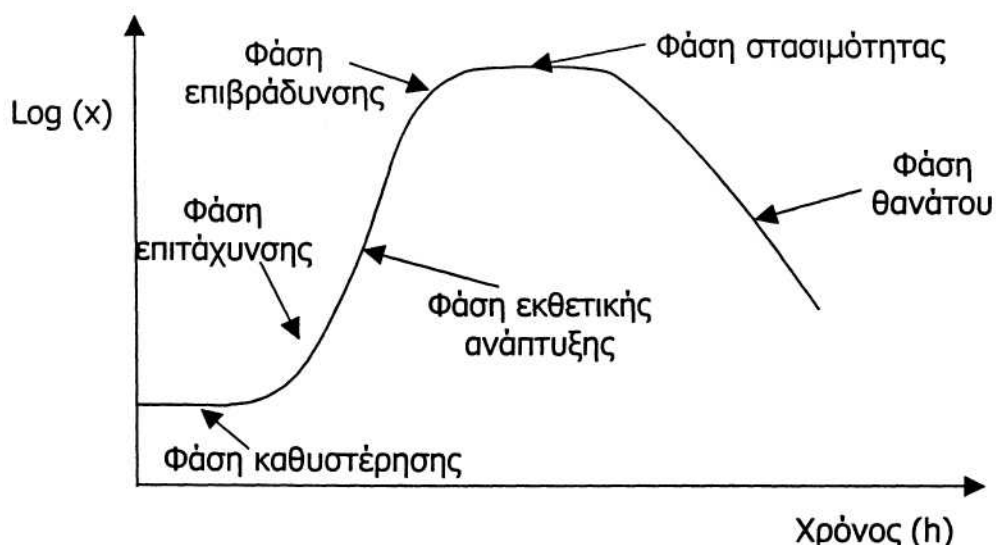
Αύξηση της μικροβιακής μάζας  $\rightarrow$  μεγέθυνση του κυττάρου  $\rightarrow$  κυτταρική διαίρεση  
 $\rightarrow$  αύξηση του αριθμού των μικροβιακών κυττάρων



Σχήμα 24: Η διαδικασία εκβλάστησης ενός προκαρυωτικού βακίλλου.

## II. Μικροβιακή ανάπτυξη σε κλειστή καλλιέργεια

Κλειστή καλλιέργεια θεωρείται εκείνη, που αναπτύσσεται σε περιορισμένο χώρο με περιορισμένη ποσότητα θρεπτικού υλικού και για καθορισμένο χρόνο. Σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιείται αύξηση των μικροοργανισμών σε περιοριστικές συνθήκες περιβάλλοντος, και οι παρατηρούμενες φάσεις μικροβιακής ανάπτυξης είναι αυτές που παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα I)



Σχήμα 25: Φάσεις μικροβιακής ανάπτυξης σε κλειστή καλλιέργεια, υπό περιοριστικές συνθήκες περιβάλλοντος.

Αναλυτικά, οι παραπάνω φάσεις περιγράφονται ως εξής:

- i. **Λανθάνουσα φάση ή φάση καθυστέρησης** (lag phase), όπου οι μικροοργανισμοί προσαρμόζονται στις καινούργιες συνθήκες ανάπτυξης. Συνήθως η φάση της καθυστέρησης εμφανίζεται όταν οι μικροοργανισμοί μεταφέρονται σε περιβάλλον, όπου υπάρχουν «φρέσκα» θρεπτικά συστατικά ανάπτυξης. Οι εσωκυτταρικές συγκεντρώσεις διαφόρων συνενζύμων (cofactors, π.χ., βιταμίνες, αμινοξέα και κατιόντα π.χ.,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , κτλ) μπορούν να μειωθούν σημαντικά λόγω μεταφοράς τους από το κύτταρο στο διάλυμα διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης. Εάν αυτά τα συνένζυμα δεν είναι στις απαιτούμενες συγκεντρώσεις στο κύτταρο μπορεί να έχουμε σημαντική μείωση ενζυματικών αντιδράσεων και τα κύτταρα είναι υποχρεωμένα να συνθέσουν τα απαιτούμενα ένζυμα ή τους απαιτούμενους μεταβολίτες για τον καταβολισμό της πηγής του άνθρακα για να αναπληρώσουν τις ελλείψεις τους προτού συνεχίσουν με την παραγωγή νέων κυττάρων ( $\mu = 0$ ).

- ii. **Φάση επιτάχυνσης**, όπου αρχίζει η ανάπτυξη του οργανισμού και παρατηρείται συνεχής αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης ( $\mu$ ) στη μέγιστη δυνατή τιμή του ( $\mu_{\max}$ ).
- iii. **Φάση εκθετικής ανάπτυξης** (exponential phase), όπου η ανάπτυξη γίνεται στο μέγιστο δυνατό ρυθμό και η παραδοχή της «ισορροπημένης ανάπτυξης» ισχύει. Το  $\mu_{\max}$  είναι σταθερό.
- iv. **Φάση της επιβράδυνσης** (declining growth phase (deceleration phase), όπου το υπόστρωμα λιγοστεύει σημαντικά ή υπάρχει παρουσία υψηλής συγκέντρωσης κάποιου αναστολέα / παρεμποδιστή (συνήθως κάποιο «τοξικό» παραπροϊόν της αντίδρασης). Σε μία τυπική καλλιέργεια βακτηρίων, η φάση αυτή είναι πολύ μικρής διάρκειας. Οι γρήγορα μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες οδηγούν σε «μη ισορροπημένη ανάπτυξη» (unbalanced growth). Το  $\mu_{\max}$  ελαττώνεται μέχρι  $\mu = 0$ .
- v. **Φάση στασιμότητας** (stationary phase), όπου δεν παρατηρείται ανάπτυξη ή ακριβέστερα ο ρυθμός ανάπτυξης είναι ίσος με το μηδέν. Σε αυτή την φάση τα κύτταρα είναι ακόμα μεταβολικά ενεργά και παράγουν δευτερογενή προϊόντα (που δεν είναι συνδεδεμένα με τον ρυθμό ανάπτυξης των κυττάρων). Η σύνθεση ορισμένων αντιβιοτικών έχει τον μέγιστο ρυθμό παραγωγής σε αυτή την φάση ( $\mu = 0$ ).
- vi. **Φάση απόπτωσης ή θανάτου** (death phase), όπου λαμβάνει χώρα «λύση» των μικροοργανισμών, που οδηγεί στη μείωση της βιομάζας και ακολουθεί συνήθως κινητική πρώτης τάξης ( $\mu = \text{αρνητικός}$ ).

### III. Μικροβιακή ανάπτυξη σε στήλη - συνεχή καλλιέργεια (continuous culture)

Συνεχής καλλιέργεια είναι αυτή, που αναπτύσσεται σε ανοιχτό περιβάλλον σε βιοαντιδραστήρα (bioreactor ή χημειοστάτη chemostat) ή στήλη με ρύθμιση της ταχύτητας ροής του εισερχομένου θρεπτικού διαλύματος και ρύθμιση της ταχύτητας ροής των εξερχόμενων κυττάρων και του μη χρησιμοποιηθέντος θρεπτικού διαλύματος.

Το υπόστρωμα ρυθμίζει εδώ την αύξηση της καλλιέργειας!

Βλέπε σχήμα

Ο ρυθμός αραίωσης του υποστρώματος  $D$  ( $h^{-1}$ ) είναι το μέτρο του ρυθμού των μεταβολών του όγκου της καλλιέργειας, που επιτελούνται στην μονάδα του χρόνου και αντιστοιχεί με τον ειδικό ρυθμό αύξησης του οργανισμού κάτω από κατάλληλες συνθήκες.

$$D = \frac{F}{V}$$

$F$ : ρυθμός ροής του υποστρώματος και  $V$ : όγκος της καλλιέργειας.

$1/D$ : ο μέσος χρόνος διαμονής του οργανισμού στο δοχείο καλλιέργειας.

Σε σχέση με την συγκέντρωση της βιομάζας:

Ρυθμός αλλαγής της συγκέντρωσης της βιομάζας στο δοχείο καλλιέργειας	=	Ρυθμός παραγωγής βιομάζας (αύξηση)	+	Ρυθμός απομάκρυνσης βιομάζας (έκπλυση)
--	---	------------------------------------	---	--

$$\mu > D \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{dt} = \text{θετικό}$$

$$\mu < D \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{dt} = \text{αρνητικό}$$

$$\mu = D \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \text{δυναμική ισορροπία}$$

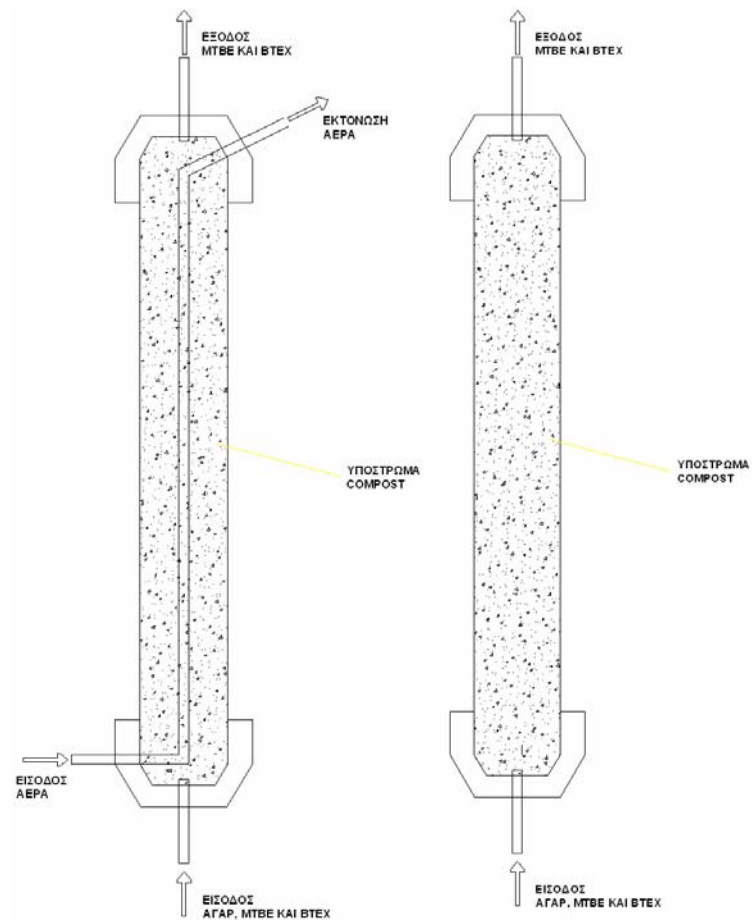
$\frac{dx}{dt} = \mu \cdot x - D \cdot x \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{dt} = (\mu - D) \cdot x \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{dt} = x \cdot \left( \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} - D \right)$
---







## ΑΕΡΟΒΙΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ   ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ



Σχήμα 27: Σχηματική παράσταση στηλών συνεχών καλλιεργειών,

Σε σχέση με την συγκέντρωση του υποστρώματος, που περιορίζει την αύξηση στο δοχείο καλλιέργειας



$$\frac{dS}{dt} = D \cdot S_R - D \cdot S - \frac{\mu \cdot X}{Y_{x/s}} \Rightarrow \frac{dS}{dt} = D \cdot (S_R - S) - \frac{\mu \cdot X}{Y_{x/s}}$$

όπου  $S_R$  είναι η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος, που τροφοδοτεί το δοχείο καλλιέργειας

### 3.2.1 Οι συνθήκες ισορροπίας ροής (steady state phase).

Το σύστημα είναι αυτοίσορροπούμενο και διατηρεί σταθερές τιμές για την συγκέντρωση της βιομάζας και του υποστρώματος μέσα στο δοχείο καλλιέργειας **για όσο χρόνο ο ρυθμός αραίωσης διατηρείται σταθερός!**

Σε συνθήκες δυναμικής ισορροπίας ισχύει:  $\mu = D$ ,  $dx/dt = 0$  και  $dS/dt = 0$ .

$$\frac{dx}{dt} = x \cdot \left( \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} - D \right) = 0 \Rightarrow D = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \text{ και } S = \frac{K_s}{(\mu_{\max} - D)}$$

Επειδή ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης  $\mu_{\max}$  και η σταθερά κορεσμού  $K_s$  είναι σταθερές, η συγκέντρωση του υποστρώματος  $S$ , που περιορίζει την αύξηση για έναν συγκεκριμένο οργανισμό, εξαρτάται μόνο από τον ρυθμό αραίωσης  $D$  και είναι ανεξάρτητο από την αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος, που τροφοδοτεί το δοχείο καλλιέργειας  $S_R$ .

Όταν ο ρυθμός αραίωσης  $D$  αυξάνεται, μειώνεται η συγκέντρωση του υποστρώματος  $S$  και η συγκέντρωση της βιομάζας.

Η συγκέντρωση του υποστρώματος, που περιορίζει την αύξηση στο δοχείο καλλιέργειας, διαμορφώνεται ως εξής σε συνθήκες δυναμικής ισορροπίας:

Σε συνθήκες δυναμικής ισορροπίας η συγκέντρωση της βιομάζας  $X$  εξαρτάται από την συγκέντρωση του υποστρώματος  $S$ , την αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος, που τροφοδοτεί το δοχείο καλλιέργειας  $S_R$  και τον συντελεστή απόδοσης ανάπτυξης  $Y_{X/S}$ .

Ο **κρίσιμος ρυθμός αραίωσης  $D_{crit}$**  είναι αυτός, που κάτω από την τιμή του οποίου είναι δυνατές οι συνθήκες δυναμικής ισορροπίας της καλλιέργειας (για κάθε διαφορετική τιμή του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης  $\mu$ !!!) και πάνω από την τιμή του οποίου συμβαίνει έκπλυση της καλλιέργειας.

Ο **κρίσιμος ρυθμός αραίωσης  $D_{crit}$**  επιτυγχάνεται, όταν  $S = S_R$  και υπολογίζεται ως

$$D_{crit} = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S_R}$$

Εάν η σταθερά κορεσμού  $K_S \ll S_R$  τότε η εξίσωση απλοποιείται:  
ακολουθώς:

$$D_{crit} = \mu_{max}$$

Ο **κρίσιμος ρυθμός αραίωσης  $D_{crit}$**  δεν είναι σταθερός, αντίθετα με τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης  $\mu_{max}$  και εξαρτάται από τον τύπο του οργανισμού και την αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος, που βρίσκεται σε περιοριστικές συνθήκες.

---

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2**

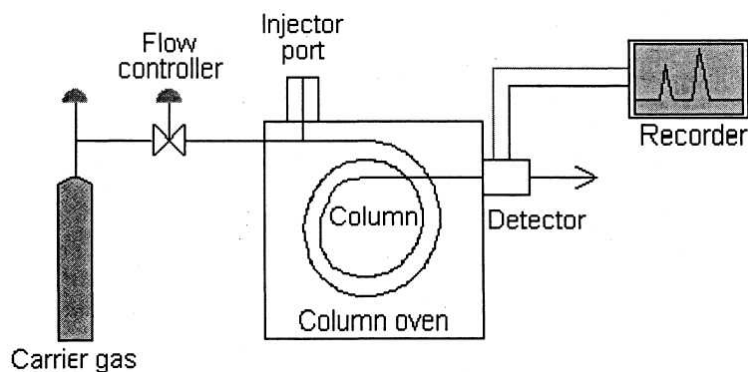
Διαδικασίες Χημικών και Μικροβιολογικών Αναλύσεων

I. Αέρια Χρωματογραφία

---

## ***I. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ***

Οι αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν σε Αέριο Χρωματογράφο (GC) με την μέθοδο SPME. Η αέρια χρωματογραφία- και κυρίως η αέρια-υγρή χρωματογραφία σχετίζεται με ένα δείγμα που εξατμίζεται και εισάγεται στη χρωματογραφική στήλη. Το δείγμα μετακινείται στη στήλη με τη βοήθεια μιας αδρανούς, αέριας, ευκίνητης φάσης. Η στήλη έχει μια υγρή σταθερή φάση, η οποία είναι ροφημένη στην επιφάνεια ενός αδρανούς στερεού. Τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης. Η συνεχής ρόφηση-εκρόφηση από την αέρια στη στερεή ή υγρή φάση μειώνει την ταχύτητα με την οποία κάθε συστατικό περνάει τη στήλη. Η μείωση της ταχύτητας κάθε ουσίας που περιλαμβάνεται στο δείγμα εξαρτάται από τις ιδιότητες της ουσίας, όπως η πτητικότητα, η πολικότητα και άλλες. Με αυτό τον τρόπο η κάθε ουσία περνάει με διαφορετική ταχύτητα μέσα από την στήλη διαχωρισμού διαχωριζόμενη από τις υπόλοιπες. Η στήλη είναι τοποθετημένη σε ένα θερμοστατούμενο θάλαμο και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία που επιλέγεται ανάλογα με τη φύση και τα συστατικά του δείγματος. Στην Εικόνα παρουσιάζεται σχηματικά ένας αέριος χρωματογράφος.

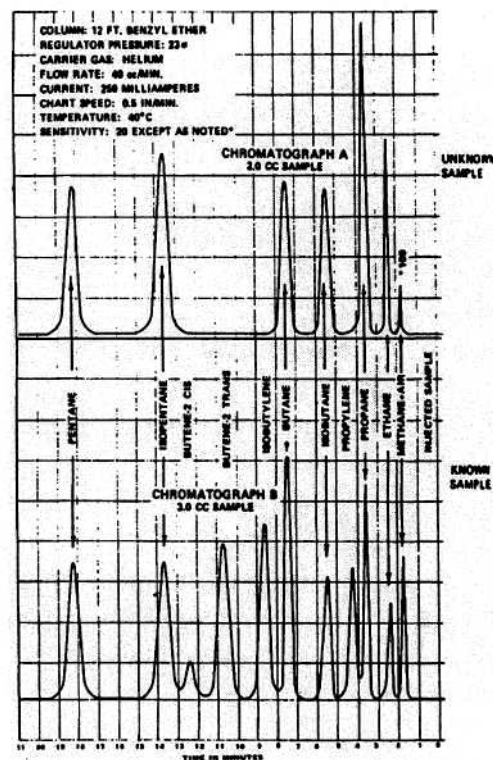


**Σχήμα 28: Σχηματική αναπαράσταση ενός αέριου χρωματογράφου**



**Εικόνα 8 : Φωτογραφία ενός σύγχρονου αέριου χρωματογράφου**

Το σήμα του ανιχνευτή στο χρόνο παρουσιάζεται σαν το χρωματογράφημα του σχήματος. Η ποιοτική ανάλυση επιτυγχάνεται με τη σύγκριση του χρόνου έκλουσης (χρόνου εμφάνισης της κορυφής) μιας σειράς γνωστών ουσιών με το χρόνο έκλουσης της άγνωστης. Με την επιλογή της κατάλληλης στήλης και συνθηκών λειτουργίας ο χρόνος έκλουσης (υπό τις δεδομένες συνθήκες) είναι μοναδικός για κάθε ουσία και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της άγνωστης ουσίας. Η πρωταρχική εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας είναι η ποσοτική ανάλυση. Για τους περισσότερους ανιχνευτές η περιοχή κάτω από τη χρωματογραφική κορυφή είναι ανάλογη του ποσού του συστατικού του δείγματος στο ρεύμα του φέροντος αερίου. Έτσι, με ολοκλήρωση των κορυφών, που γίνεται αυτόματα σε πολλά σύγχρονα όργανα, μπορούμε, μετά από βαθμονόμηση που βασίζεται σε γνωστές ποσότητες κάθε υπό ανάλυση ουσίας, να βρούμε και ποσοτικά τη σύνθεση του δείγματος.



**Σχήμα 29:** Σύγκριση ενός άγνωστου δείγματος με ένα γνωστό για την ταυτοποίηση των συστατικών του άγνωστου

Για ακριβή ποσοτική ανάλυση, ο αέριος χρωματογράφος πρέπει να ρυθμίζεται με γνωστές συγκεντρώσεις του συστατικού που μας ενδιαφέρει. Υπάρχουν πολλές εταιρείες οι οποίες παράγουν πρότυπα κατάλληλα για την αέρια χρωματογραφία. Αυτά τα πρότυπα είναι πολύ βολικά στη χρήση, αλλά θα πρέπει να έχουν πιστοποιηθεί οι συγκεντρώσεις τους πριν τη χρήση.

Μετά την δειγματοληψία τα δείγματα φυλάγονταν σε ψυγείο σε 4°C και μετά πήγαιναν για ανάλυση στο GC με την μέθοδο SPME.