



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

***«ΡΟΦΗΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΙΛΥΟΣ
ΜΕ ΚΟΜΠΟΣΤ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΚΑΙ
ΑΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ»***

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΧΡΥΣΑΝΘΗ ΜΑΚΡΗ**

Εξεταστική επιτροπή:

Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Δανάη Βενιέρη, Επ. Καθηγήτρια

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επ. Καθηγητής

ΧΑΝΙΑ 2015

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας μου θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντά μου, τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη και τη στήριξη που μου έδειξε σε όλη τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων και κυρίως κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Φωτεινή Σημαντηράκη για την πολύτιμη στήριξη και βοήθεια που μου προσέφερε, η οποία συνέβαλε σημαντικά στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου «Διαχείριση Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων» καθώς και την υποψήφια Διδάκτωρ Sagu Maria – Liliana του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του καθ. Ν. Νικολαΐδη για την συνεργασία τους κατά την διάρκεια εκπόνησης των πειραμάτων.

Επιπρόσθετα, να ευχαριστήσω την Επ. Καθηγήτρια κα Δανάη Βενιέρη και τον Επ. Καθηγητή κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για τις συμβουλές τους, την παροχή υλικοτεχνικής υποδομής των εργαστηρίων τους και κυρίως για την αξιολόγηση της παρούσας διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική υποστήριξη που μου προσέφεραν καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από ρυπασμένο υπόγειο υδροφορέα με την χρήση οργανικών στερεών υλικών. Τα μέταλλα που εξετάστηκαν ήταν το νικέλιο, ο χαλκός, το κάδμιο και ο μόλυβδος και επιλέχθηκαν λόγω της τοξικής τους δράσης στον άνθρωπο και στο περιβάλλον. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το κόμποστ, το οποίο παράχθηκε από το οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων, το πυρηνόξύλο, που αποτελεί παραπροϊόν της παραγωγής ελαιόλαδου και η ιλύς, από την ανακυκλοφορία του αναερόβιου χωνευτή μονάδας βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Μελετήθηκε η εφαρμογή τους ως πληρωτικά υλικά για ενεργά αντιδρώντα φράγματα, μια διεργασία απορρύπανσης που μπορεί να εφαρμοστεί στο πεδίο. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε στήλες με ροή συνεχή και ασυνεχή, προκειμένου να αποφανθεί σε ποιά από τις δύο περιπτώσεις επιτυγχάνεται καλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων. Σημαντικές παράμετροι που παρακολουθούνταν κατά την διάρκεια των πειραμάτων είναι το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, το διαλυμένο οξυγόνο αλλά και οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων στα εξεταζόμενα τοξικά μέταλλα.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως τα πειράματα της μη συνεχούς ροής παρείχαν καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με τα πειράματα συνεχούς ροής, παρουσιάζοντας υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων και για τα δύο μίγματα (κόμποστ – ιλύς, πυρηνόξύλο – ιλύς). Αναφορικά με τα πειράματα ασυνεχούς ροής παρατηρήθηκε πως τα επίπεδα του pH κυμαίνονταν σε ευνοϊκό εύρος τιμών καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων, γεγονός που συνέβαλε στην πραγματοποίηση βασικών φυσικοχημικών διεργασιών. Ακόμη, η ανάπτυξη μικροοργανισμών συνέβαλε στην ρόφιση και την απομάκρυνση των εξεταζόμενων μετάλλων. Παρότι τα πειράματα συνεχούς ροής ανταποκρίνονται σε πραγματικές συνθήκες υπογείων υδροφορέων, θα ήταν συνετό να πραγματοποιηθεί μελέτη ανάλυσης κόστους αλλά και διερεύνηση της εφαρμοσιμότητας της ανακυκλοφορίας στο πεδίο, ώστε να δημιουργηθεί μια πλήρης εικόνα για την τεχνολογία αυτή.

ABSTRACT

This diploma thesis studied the removal of toxic metals from polluted underground water using organic solid materials. The metals tested were nickel, copper, cadmium and lead and were selected because of their toxic effects on humans and on the environment. The materials used were compost, which was produced from the organic fraction of municipal solid waste, olive pomace pits, a byproduct of oil production and sludge, collected from the recirculation stage of the anaerobic digester of a biological treatment plant of urban waste water. This thesis studied their application as filters for reactive barriers technology, a decontamination process which can be applied in the field. The experiments were performed in columns with continuous flow and non – continuous in order to decide which of the two cases achieved better removal of metals. Important parameters that were monitored during the experiments was the pH, redox potential, dissolved oxygen and the concentrations of the examined toxic metals in the extracts.

The results showed that the non-continuous flow experiments provided better results, compared with the continuous flow experiments, by achieving high rates of removal of metals for both mixtures (compost – sludge, pomace olive pome pits – sludge). Regarding the non – continuous flow experiments, pH levels ranged in favorable ranges throughout the experiments, which contributed to the accomplishment of basic physicochemical processes. Furthermore, the growth of microorganisms contribute to adsorption and removal of the tested metals. Although continuous flow experiments reflect real conditions of groundwater aquifers, it would be wise to be carried out a cost analysis and an investigation of the applicability of the recirculation in the field in order to create a complete idea of this technology.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1.	Εισαγωγή	1
1.2.	Στόχος εργασίας	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο	ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ	3
2.1.	Πηγές ρύπανσης	3
2.2.	Μέθοδοι εξυγίανσης εδαφών και υπογείων υδάτων	5
2.3.	Κυρίαρχοι μηχανισμοί απομάκρυνσης μετάλλων.....	6
2.3.1.	Ρόφηση	6
2.3.2.	Ιονανταλλαγή	8
2.3.3.	Βιορόφηση/Βιοσυσσώρευση	9
2.3.4.	Κατακρήμνιση	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο	ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ ΡΥΠΟΙ	12
3.1.	Τοξικά μέταλλα	12
3.1.1.	Κάδμιο (Cd).....	12
3.1.2.	Νικέλιο (Ni)	14
3.1.3.	Μόλυβδος (Pb).....	15
3.1.4.	Χαλκός (Cu).....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο	ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	19
4.1.	Κόμποστ.....	19
4.2.	Πυρηνόζυλο	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	23
5.1.	Ρύποι.....	23
5.2.	Υλικά.....	23
5.3.	Χαρακτηρισμός των υλικών	24
5.3.1.	Προδιορισμός υγρασίας	25
5.3.2.	Προσδιορισμός pH.....	25
5.3.3.	Προσδιορισμός οργανικών ιόντων	26
5.3.4.	Προσδιορισμός BOD	27
5.3.5.	Προσδιορισμός τοξικών μετάλλων.....	28
5.3.6.	Μικροβιολογικές αναλύσεις	28
5.4.	Πειραματική διάταξη.....	30
5.4.1.	Περιγραφή.....	30
5.4.2.	Επιπλέον πειράματα χαρακτηρισμού των υλικών	35

5.4.2.1.	Προσδιορισμός χημικών στοιχείων C, H, N, S.....	35
5.4.2.2.	Τέστ τοξικότητας	36
5.4.2.3.	Τέστ φυτοτοξικότητας.....	37
5.4.2.4.	Χώνευση με την χρήση εργαστηριακού φούρνου μικροκυμάτων.....	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ		40
6.1.	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών.....	40
6.2.	Αποτελέσματα πειραμάτων στηλών	41
6.2.1.	Προσδιορισμός χημικών στοιχείων	41
6.2.2.	Όξινη χώνευση	42
6.2.3.	Τέστ τοξικότητας	44
6.2.4.	Τέστ φυτοτοξικότητας.....	45
6.2.5.	Μικροοργανισμοί	47
6.3.	Αποτελέσματα μετρούμενων παραμέτρων	48
6.3.1.	Διαγράμματα pH	48
6.3.2.	Διαγράμματα δυναμικού οξειδοαναγωγής	50
6.3.3.	Διαγράμματα διαλυμένου οξυγόνου (DO)	51
6.4.	Αποτελέσματα μετάλλων.....	52
6.4.1.	Αποτελέσματα μετάλλων για κάθε πείραμα	52
6.4.2.	Σύγκριση πληρωτικών υλικών.....	56
6.4.3.	Εκτίμηση προσροφητικής ικανότητας υλικών.....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ		62
7.1.	Συμπεράσματα.....	62
7.2.	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	63
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		64
<i>ΕΛΛΗΝΙΚΗ</i>		64
<i>ΔΙΕΘΝΗΣ</i>		66

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 : Αποτελέσματα τεστ τοξικότητας	45
Διάγραμμα 2 : Τεστ φυτοτοξικότητας, Αποτελέσματα Δείκτη βλάστησης	46
Διάγραμμα 3 : Τεστ φυτοτοξικότητας, Αποτελέσματα Συντελεστή Αναστολής Βλάστησης	46
Διάγραμμα 4 : Διαγράμματα pH συναρτήσει του χρόνου	48
Διάγραμμα 5 : Διαγράμματα δυναμικού οξειδοαναγωγής συναρτήσει του χρόνου	50
Διάγραμμα 6 : Διαγράμματα διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου	51
Διάγραμμα 7 : Απομάκρυνση μετάλλων – 1ο Πείραμα.....	53
Διάγραμμα 8 : Απομάκρυνση μετάλλων – 2ο Πείραμα.....	54
Διάγραμμα 9 : Απομάκρυνση μετάλλων – 3ο Πείραμα.....	55
Διάγραμμα 10 : Απομάκρυνση μετάλλων – 4ο Πείραμα.....	56
Διάγραμμα 11 : Απόδοση κόμποστ σε όλα τα πειράματα.....	57
Διάγραμμα 12 : Απόδοση πυρηνόξυλου σε όλα τα πειράματα	58
Διάγραμμα 13 : Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στην απόδοση του κόμποστ	59
Διάγραμμα 14 : Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στην απόδοση του πυρηνόξυλο.....	60

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά της φυσικής και χημικής ρόφησης (Κάτσου, 2011).....	8
Πίνακας 2 : Βιορόφηση – Βιοσυσσώρευση. Σύγκριση χαρακτηριστικών.....	10
Πίνακας 3 : Ποιοτικά χαρακτηριστικά προϊόντων βιολογικής επεξεργασίας οργανικού κλάσματος των αστικών απορριμμάτων στην πρόταση της Οδηγίας Πλαίσιο 2008/98 της ΕΕ και στην Ελλάδα.	20
Πίνακας 4 : Συγκεντρώσεις μετάλλων σε κόμποστ από προδιαλεγμένα βιοαπόβλητα και κόμποστ από σύμεικτα ΑΣΑ (Οδηγός Biowaste, 2014).	20
Πίνακας 5 : Συγκεντρωτικά στοιχεία για όλα τα πειράματα.....	33
Πίνακας 6 : Τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας.	34
Πίνακας 7 : Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών.	40
Πίνακας 8 : Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης δειγμάτων.	41
Πίνακας 9 : Αποτελέσματα όξινης χώνευσης δειγμάτων.	43
Πίνακας 10 : Ποσότητα μετάλλων στο αρχικό διάλυμα ρύπου	43
Πίνακας 11 : Συνολική αρχική και τελική ποσότητα μετάλλων για τα δύο τελευταία πειράματα.	44
Πίνακας 12 : Αποτελέσματα αποικιών μικροοργανισμών.....	47
Πίνακας 13 : Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέγιστης απομάκρυνσης μετάλλων ανά υλικό ανά πείραμα.	59

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 : Όργανο μέτρησης pH	26
Εικόνα 2 : Φωτόμετρο μέτρησης οργανικών ιόντων	26
Εικόνα 3 : Σύστημα OxiTop για μέτρηση BOD ₅	27
Εικόνα 4 : Καλλιέργειες διαδοχικών αραιώσεων	29
Εικόνα 5 : Στοιχειακός αναλυτής.	35
Εικόνα 6 : Σετ τοξικότητας σε θαλάσσιους μικροοργανισμούς (<i>Artemia Salina</i>)	36
Εικόνα 7 : Σετ φυτοτοξικότητας	38
Εικόνα 8 : Εργαστηριακός φούρνος μικροκυμάτων.....	39

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Διάγραμμα $Eh - pH$ για το κάδμιο (Pourbaix, 1974).....	13
Σχήμα 2 : Διάγραμμα $Eh - pH$ για το νικέλιο (Pourbaix, 1974)	14
Σχήμα 3 : Διάγραμμα $Eh - pH$ για τον μόλυβδο (Pourbaix, 1974)	16
Σχήμα 4 : Διάγραμμα $Eh - pH$ για τον μόλυβδο (Pourbaix, 1974)	17
Σχήμα 5 : Μετρούμενοι παράμετροι υλικών	24
Σχήμα 6 : Όψη πειραματικών στηλών	30
Σχήμα 7 : Διάταξη πειραμάτων στήλης (Σημαντηράκη, 2014)	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Εισαγωγή

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί μείζον πρόβλημα στην σημερινή εποχή και η αντιμετώπισή της έχει απασχολήσει αρκετά την επιστημονική κοινότητα ανα τα χρόνια. Η σημαντικότητα αυτού του προβλήματος είναι μεγάλη, καθώς επηρεάζει άμεσα την δημόσια υγεία, η οποία είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το οικοσύστημα που την περιβάλλει.

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά την εξυγίανση ρυπασμένου υπόγειου υδροφορέα από ανόργανους ρύπους. Οι πηγές του προβλήματος της υπόγειας ρύπανσης απαντώνται στην συνεχή αύξηση των βιομηχανικών και οικιστικών δραστηριοτήτων και η αντιμετώπισή του αποτελεί επιτακτική ανάγκη, καθώς τα προβλήματα που δημιουργούνται πολλές φορές είναι ανεπανόρθωτα. Τεχνολογίες εξυγίανσης με μικρό κόστος κατασκευής και λειτουργίας, εύκολη εφαρμογή αλλά και ικανοποιητικά αποτελέσματα αποτελούν την λύση για την αντιμετώπιση της ρύπανσης. Μια πολλά υποσχόμενη *in situ* τεχνολογία είναι αυτή των ενεργών αντιδρώντων φραγμάτων, η οποία επιτυγχάνει την παθητική εξυγίανση των υπογείων υδάτων μέσω της αμοιβαίας επίδρασης των ρύπων με συγκεκριμένα υλικά. Τα υλικά επιλέγονται με βάση τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, καθώς τα χαρακτηριστικά αυτά καθορίζουν ποιοί μηχανισμοί και σε τι ποσοστό θα συμβάλουν στην εξυγίανση των υπογείων υδάτων. Τα πιο διαδεδομένα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι ο ενεργός άνθρακας, ο ζεόλιθος, το silica gel κ.α. Οι μηχανισμοί που κατά κύριο λόγο ενεργούν στην απομάκρυνση μετάλλων με την εφαρμογή των ενεργών φραγμάτων είναι η ρόφηση, η ιονταλλαγή και η κατακρήμνιση.

Τα μέταλλα τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι το νικέλιο, το κάδμιο, ο χαλκός και ο μόλυβδος. Τα προβλήματα που παρουσιάζονται στα υπόγεια ύδατα από την παρουσία μεταλλικών ιόντων οφείλονται στην επίδραση αυτών στην τοξικότητα, στην οξύτητα και το ποσοστό των ολικών διαλυμένων στερεών στο νερό. Η αύξηση των διαλυμένων στερεών αποτελεί άμεσο κίνδυνο για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών του υπεδάφους και καθιστά τα ύδατα ακατάλληλα για χρήση. Η

τοξική δράση των ιόντων ενεργοποιείται κάτω από τις όξινες συνθήκες που δημιουργούνται και η απομάκρυνσή τους είναι απαραίτητη για τον περιορισμό και τελικά την εξάλειψη του προβλήματος.

1.2. Στόχος εργασίας

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της χρήσης οργανικών υλικών στην απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από ρυπασμένους υπόγειους υδροφορείς. Πιο συγκεκριμένα, η αξιοποίηση του κόμποστ, του πυρηνόξυλου και της ιλύος ως υλικά πλήρωσης διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων, είτε με τη μορφή μιγμάτων είτε ξεχωριστά, αποτελεί μια βιώσιμη λύση στην εξυγίανση υδάτων. Το κάθε ένα από τα υλικά αποτελεί παραπροϊόν άλλων διεργασιών, οπότε η χρήση τους είναι μια οικονομική επιλογή.

Τα στερεά υλικά (κόμποστ, πυρηνόξυλο) χρησιμοποιήθηκαν αυτούσια αλλά και σε ανάμιξη με την ιλύ, σε πειράματα συνεχούς και ασυνεχούς ροής σε στήλες. Σκοπός ήταν να ερευνηθεί η συμπεριφορά των υλικών στην ρόφηση των μετάλλων. Τα πειράματα όπου έγινε χρήση μονάχα του κόμποστ και του πυρηνόξυλου χρησιμοποιούνται ως σημείο σύγκρισης με τα επόμενα πειράματα, με στόχο την κατανόηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στην απομάκρυνση των ρύπων.

Οι ανόργανοι ρύποι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκαν με κριτήριο την συχνότητα εμφάνισής τους και την τοξικότητά τους. Τα συγκεκριμένα μέταλλα (Ni, Cu, Cd, Pb) είναι ιδιαίτερα τοξικές ουσίες για τον άνθρωπο και για το περιβάλλον. Οι περιπτώσεις όπου αυτά τα μέταλλα συναντώνται σε υπόγεια ύδατα και εδάφη χρήζουν άμεσης αντιμετώπισης. Για τον λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια εξελίσσονται τεχνικές απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων με τη χρήση υλικών χαμηλού κόστους, φιλικών προς το περιβάλλον και υλικών που υπό διαφορετικές συνθήκες θα αποτελούσαν απλά απόβλητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

2.1. Πηγές ρύπανσης

Οι υπόγειοι υδροφορείς αποτελούν τα αποθέματα υδάτων που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και βρίσκονται αποθηκευμένα στους πόρους των κορεσμένων υπόγειων γεωλογικών σχηματισμών. Όπως είναι γνωστό το ύδωρ αποτελεί την βασικότερη προϋπόθεση για την ύπαρξη ζωής, έτσι και οι υπόγειοι υδροφορείς επηρεάζουν καθοριστικά τα οικοσυστήματα και τις ανθρώπινες δραστηριότητες σε όλα τα επίπεδά τους. Το έδαφος μαζί με τους υπόγειους υδροφορείς συνιστούν το γεωπεριβάλλον και η ρύπανση του ενός είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ρύπανση του άλλου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ρύποι επικίνδυνοι για την δημόσια υγεία καταλήγουν στο έδαφος. Ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους αλλά και του ρύπου καθορίζεται εάν η ρύπανση θα διεισδύσει και στα υπόγεια ύδατα και σε ποιά μορφή. Συμπερασματικά, η ρύπανση θα πρέπει να εξετάζεται για το σύστημα έδαφος – υπόγεια νερά, καθώς θεωρείται ενιαίο.

Οι πηγές ρύπανσης των υπογείων υδάτων μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τις δραστηριότητες ή τις διεργασίες που τις προκαλούν. Με αυτό το κριτήριο διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες :

- a. Βιομηχανικές δραστηριότητες
- b. Αγροτικές δραστηριότητες
- c. Αστικές και οικιακές δραστηριότητες
- d. Φυσικές διεργασίες

Παρακάτω φαίνονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά της κάθε πηγής.

a. Βιομηχανικές δραστηριότητες

Τα παραγόμενα υγρά και στερεά απόβλητα των βιομηχανικών δραστηριοτήτων αποτελούν εν δυνάμει ρύπους των υπόγειων υδροφορέων. Τα στερεά διατίθενται κατά κανόνα σε ειδικούς χώρους ταφής, απ' όπου όμως οι ρύποι διασταλάζουν με την βοήθεια του διηθούμενου ύδατος της βροχής και έτσι διεισδύουν στο έδαφος και στα ύδατα. Τα υγρά απόβλητα καταλήγουν στο υπέδαφος συνήθως από διαρροές στους

αγωγούς μεταφοράς, σε επίγειες ή υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης, βαθιά πηγάδια κ.α.

Οι ρύποι που προέρχονται από τις βιομηχανίες έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά, ανάλογα με το αν πρόκειται για ανόργανα στοιχεία ή οργανικές ενώσεις. Τα πρώτα αναφέρονται στα μέταλλα, που παρότι βρίσκονται συνήθως σε μικρές συγκεντρώσεις η τοξικότητα ορισμένων είναι πολύ υψηλή, στα διάφορα άλατα μικρής ή μεγάλης τοξικότητας, σε οξέα και βάσεις. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν επικίνδυνοι ρύποι που παράγονται από βιομηχανίες εντομοκτόνων και φυτοφαρμάκων, όπως και όλα τα πετρελαιοειδή, με κοινό χαρακτηριστικό ότι είναι αδιάλυτα στο νερό.

b. Αγροτικές δραστηριότητες

Την ρύπανση των υπογείων υδάτων, λόγω αγροτικών δραστηριοτήτων, προκαλούν τα ζωικά λιπάσματα, τα άλατα των αρδεύσεων και τα διάφορα χημικά που εφαρμόζονται στο έδαφος. Στην τελευταία κατηγορία ανήκουν οι οργανικές και ανόργανες ενώσεις του αζώτου, του φωσφόρου και του καλίου, που υπάρχουν στα εμπορικά λιπάσματα αλλά και στα εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα. Τα απορρέοντα ύδατα των βροχοπτώσεων συμβάλουν στην “είσοδο” των παραπάνω ρύπων στο υπέδαφος και εν συνεχεία στους υπόγειους υδροφορείς.

c. Αστικές και οικιακές δραστηριότητες

Τα στερεά απορρίμματα και τα αστικά λύματα αποτελούν τις κύριες πηγές ρύπανσης από τις αστικές και τις οικιακές δραστηριότητες. Η διάθεση ανεπεξέργαστων στερεών απορριμμάτων σε ανοικτούς λάκκους στο έδαφος αποτελεί άμεσο κίνδυνο ρύπανσης των υπογείων υδάτων μέσω των στραγγισμάτων που δημιουργούνται. Φυσικά, έχουν αναπτυχθεί σύγχρονες τεχνικές υγειονομικής ταφής ώστε να αποφευχθεί αυτού του είδους ρύπανση. Όσον αφορά τα αστικά λύματα, η ρύπανση προκαλείται είτε από την απευθείας διάθεσή τους στο έδαφος, είτε από την διάθεση της λάσπης των επεξεργασμένων καταλοίπων τους. Στην κατηγορία των αστικών λυμάτων ανήκουν τόσο αυτά των συλλογικών δικτύων όσο και των κατοικιών, που διατίθενται στο έδαφος με βόθρους.

d. Φυσικές διεργασίες

Σε αυτήν την κατηγορία η πηγή προέλευσης της ρύπανσης μπορεί να είναι μία από τις παρακάτω :

- Διείσδυση θαλασσινού νερού → Προκαλείται από υπεραντλήσεις παράκτιων υδροφορέων.
- Ρύποι της ατμόσφαιρας → Γίνεται μέσω της βροχής. Προέρχονται από τις αέριες εκπομπές βιομηχανιών, τα καυσαέρια και διάφορες μορφές αστικών πηγών, π.χ. καυστήρες θέρμανσης κατοικιών.
- Επαγωγικός εμπλουτισμός από επιφανειακούς αποδέκτες → Οι ρύποι μεταφέρονται από τα επιφανειακά στα υπόγεια ύδατα, λόγω της υδραυλικής τους σύνδεσης.
- Θερμική ρύπανση → Η αύξηση της θερμοκρασίας των υδάτων δημιουργεί θερμική στρωμάτωση και κατά συνέπεια αφομοίωση της ρύπανσης.

2.2. Μέθοδοι εξυγίανσης εδαφών και υπογείων υδάτων

Μια διάκριση των μεθόδων εξυγίανσης εδαφών και υπογείων υδάτων μπορεί να γίνει βάσει της ``τοποθεσίας`` όπου πραγματοποιείται η απορρύπανση. Στην περίπτωση όπου η επιλεγόμενη μέθοδος επεξεργασίας λάβει χώρα στο πεδίο, εκεί που υπάρχει η ρυπασμένη περιοχή, τότε γίνεται λόγος για μια *in situ* μέθοδο. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου απαιτείται μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους ή ύδατος ώστε να επεξεργαστεί, γίνεται λόγος για *ex situ* μέθοδο.

Οι *ex situ* μέθοδοι απαιτούν την εκσκαφή του εδάφους ή την άντληση των ρυπασμένων υδάτων και την μεταφορά τους σε ελεγχόμενους χώρους για περαιτέρω επεξεργασία. Αυτή η μέθοδος είναι αποτελεσματική στις περιπτώσεις που η έκταση της ρύπανση έχει εντοπιστεί. Βασικά μειονεκτήματα είναι η πιθανή διαφυγή των ρύπων κατά την εκσκαφή ή την άντληση και κατά την μεταφορά, το υψηλό κόστος της εκσκαφής/άντλησης, μεταφοράς και απόθεσης των ρυπασμένων εδαφών/υδάτων αλλά και η έλλειψη κατάλληλων χώρων για την απόρριψή τους.

Αντίθετα, οι *in situ* μέθοδοι αναφέρονται στην αντιμετώπιση της ρύπανσης στο πεδίο, χωρίς απαιτούμενη μεταφορά. Οι μέθοδοι αυτοί αποσκοπούν στην εξασθένηση του ρυπαντικού φορτίου μέσω φυσικών μηχανισμών, όπως η βιολογική αποδόμηση των ρύπων, η προσρόφησή τους στην επιφάνεια κατάλληλων υλικών και η μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων μέσω αραίωσης ή εξάτμισης. Η απόδοση των μηχανισμών επηρεάζεται άμεσα από το pH, την θερμοκρασία, την υγρασία αλλά και την ύπαρξη τοξικών ουσιών που αναστέλλουν την δράση των μικροοργανισμών.

Οι κυριότερες μέθοδοι για την εξυγίανση υπογείων υδάτων αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω :

- *Ex situ* → Μέθοδος άντλησης και απορρύπανσης (*pump and treat*) διαλελυμένων αιωρούμενων ρύπων και περιλαμβάνει κυρίως α) την εκφύσηση με αέρα και β) τις διεργασίες προηγμένης οξείδωσης.
- *In situ* → α) τα διαπερατά αντιδρώντα φράγματα, β) η αφαίρεση πτητικών ρύπων με εφαρμογή υποπίεσης, γ) η βιολογική αποκατάσταση (*bioremediation*) μέσω της αποδόμησης των οργανικών ρύπων και δ) η απομάκρυνση τοξικών μετάλλων με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος.

2.3. Κυρίαρχοι μηχανισμοί απομάκρυνσης μετάλλων

Μηχανισμοί που συμβάλουν στην απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων αποτελούν η ρόφηση, η καθίζηση, η ιονανταλλαγή, ο διαχωρισμός με μεμβράνες και η αντίστροφη ώσμωση. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι αρκετά αποτελεσματική σε όγκους απορροής με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων, κυρίως από τεχνοοικονομική άποψη. Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά οι κυριότεροι από τους μηχανισμούς.

2.3.1. Ρόφηση

Η ρόφηση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό πλεονέκτημα του μηχανισμού της

ρόφησης είναι η δυνατότητα απομάκρυνσης μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών ή άλλων υλικών σωματιδίων. Η ρόφηση αποτελεί μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ο ρυπαντής μεταφέρεται από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού και συγκρατείται μέσω φυσικών ή/και χημικών αλληλεπιδράσεων. Πραγματοποιείται μέσω φυσικών και χημικών διεργασιών καθώς και διεργασιών ανταλλαγής (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

Η φυσική ρόφηση (προσρόφηση) στην επιφάνεια των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού οφείλεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις, όπως οι δυνάμεις Van der – Waals, οι οποίες είναι ασθενέστερες σε σχέση με εκείνες των ιοντικών και ομοιοπολικών δεσμών και είναι συνήθως αναστρέψιμες. Υπάρχει δηλαδή η δυνατότητα η προσροφούμενη ουσία (adsorbate) να αποκολληθεί από την επιφάνεια του προσροφητή (adsorbent), υπό κατάλληλες συνθήκες (εκρόφηση). Χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια, παρατηρείται περισσότερο σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι εξώθερμη και παράγει χαμηλότερη θερμότητα σε σχέση με αυτήν της εξάτμισης.

Η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) χαρακτηρίζεται από τον σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των ιόντων της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Οι χημικοί δεσμοί σχηματίζονται από την ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων και των ειδικών θέσεων της επιφάνειας του προσροφητή. Η διεργασία αυτή χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, μπορεί να λάβει χώρα σε ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα, η θερμότητά της είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με της φυσικής ρόφησης και συνήθως είναι μη αντιστρεπτή. Λόγω της μη αντιστρεψιμότητας της διεργασίας, η χημική ρόφηση αναμένεται να είναι μονοστρωματική, σε αντίθεση με την φυσική ρόφηση που μπορεί να είναι είτε μονοστρωματική είτε πολυστρωματική (Κάτσου, 2011).

Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά της φυσικής και χημικής ρόφησης.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά της φυσικής και χημικής ρόφησης (Κάτσου, 2011)

<i>Παράμετρος</i>	<i>Φυσική ρόφηση</i>	<i>Χημική ρόφηση</i>
Φύση – Μηχανισμός	<i>Μη ειδική, αντιστρεπτή, δεν περιλαμβάνει διάσπαση των προσροφημένων ουσιών, δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων</i>	<i>Ειδική, μπορεί να είναι μη αντιστρεπτή, λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων, συχνά πραγματοποιείται διάσπαση δεσμών μεταξύ των προσροφούμενων ουσιών και του προσροφητή</i>
Κάλυψη επιφάνειας	<i>Μονοστρωματική ή Πολυστρωματική</i>	<i>Μονοστρωματική, πραγματοποιείται σε συγκεκριμένα ενεργά κέντρα</i>
Θερμοκρασιακό εύρος	<i>Σημαντική σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες</i>	<i>Δεν υπάρχει περιορισμός στη θερμοκρασία</i>
Θερμότητα	<i>Χαμηλή, μικρότερη της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης</i>	<i>Υψηλή, μεγαλύτερη της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης</i>
Κινητική	<i>Ταχεία</i>	<i>Συνήθως χαμηλή</i>

2.3.2. Ιονανταλλαγή

Η διεργασία της ιονανταλλαγής παρουσιάζει κοινό χαρακτηριστικό με την ρόφηση (φυσική/χημική) την μεταφορά μάζας από την υγρή στην στερεή φάση, καθώς και οι δύο αποτελούν διεργασίες διάχυσης (**Inglezakis & Pouloupoulos, 2006**). Η βασική διαφορά των δύο διεργασιών έγκειται στο γεγονός ότι κατά την ιονανταλλαγή, σε αντίθεση με την προσρόφηση, λαμβάνει χώρα στοιχειομετρική κατανομή των μεταλλικών ιόντων στις ενεργές ομάδες του ροφητικού μέσου. Πιο συγκεκριμένα, στην διεργασία της ιονανταλλαγής τα ιόντα που βρίσκονται στην στερεή φάση (ιονανταλλάκτης) αντικαθιστούνται από ανόμοια κατιόντα ή ανιόντα παρόμοιου φορτίου που βρίσκονται στην υγρή φάση (συνήθως υδατικό διάλυμα). Τα τελευταία αποτελούν και τον προς απομάκρυνση ρύπο. Αντίθετα, κατά την διεργασία της ρόφησης η ουσία που προσροφάται στο στερεό δεν αντικαθίσταται από κάποιο άλλο είδος στο διάλυμα.

Οι ιονανταλλάκτες αποτελούνται από ένα δίκτυο το οποίο διατηρείται με χημικούς δεσμούς ή ενέργεια πλέγματος. Αυτό το δίκτυο περιέχει ένα θετικό ή αρνητικό πλεονάζον φορτίο (surplus charge) το οποίο αντισταθμίζεται από ιόντα αντιθέτου φορτίου (ιόντα αντιστάθμισης ή εναλλάξιμα ιόντα) (Stylianou et al., 2007). Η δράση των εδαφών ως κατιονανταλλάκτες εκφράζεται με τον όρο ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC, cation-exchange capacity). Η κατιονανταλλακτική ικανότητα εκφράζεται με την ποσότητα μονοσθενών κατιόντων που μπορούν να ανταλλάγουν ανά 100 γραμμάρια ιονανταλλάκτη και εξαρτάται κυρίως από το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Επίσης, η εκλεκτικότητα των ιονανταλλακτών είναι ιδιαίτερης σημασίας. Ως εκλεκτικότητα (selectivity) περιγράφεται η ικανότητα που παρουσιάζουν οι ιοντοεναλλάκτες να διαχωρίζουν και να ροφούν εκλεκτικά διάφορα ιόντα. Το μέγεθος των πόρων προσδιορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλότητες και να υποστούν κατάλυση και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλότητες ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων, υπάρχει δηλαδή επιλεκτικότητα στο μέγεθος των εισερχόμενων μορίων και των εξερχόμενων προϊόντων μιας αντίδρασης.

2.3.3. Βιορόφηση/Βιοσυσσώρευση

Η διεργασία της βιορόφησης/βιοσυσσώρευσης αποτελεί μια μέθοδο απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη και ύδατα. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι η πρώτη αποτελεί μια παθητική διαδικασία και πραγματοποιείται από μεταβολικά ανενεργά κύτταρα μικροοργανισμών, ενώ η δεύτερη είναι μια ενεργητική διεργασία και λαμβάνει χώρα από ζωντανούς μικροοργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα, κατά την βιοσυσσώρευση τα τοξικά μέταλλα μεταφέρονται στο εσωτερικό του κυττάρου διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης και χρησιμοποιώντας ενέργεια από τον μεταβολισμό του κυττάρου ενσωματώνονται στον μεταβολικό του κύκλο. Αντίθετα, στην βιορόφηση τα μεταλλικά ιόντα ενσωματώνονται παθητικά στην επιφάνεια των κυττάρων. Το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων είναι αρκετά αποτελεσματικό στην προσρόφηση τοξικών μετάλλων, διότι περιέχει πολλές ανιονικές λειτουργικές ομάδες, ικανές να επιτύχουν δεσμούς με τα ιόντα των μετάλλων, όπως για παράδειγμα η πεπτιδογλυκάνη, τα τειχοϊκά οξέα, τα φωσφολιπίδια και οι λιποπολυσακχαρίτες (Tossapol et. al., 2015).

Στον Πίνακα 2 γίνεται σύγκριση των χαρακτηριστικών της βιορόφησης και βιοσυσσώρευσης.

Πίνακας 2 : Βιορόφηση – Βιοσυσσώρευση. Σύγκριση χαρακτηριστικών.

Πηγή : Γιαλαμουίδης Δημήτριος 2011 (Διδακτορική Διατριβή ΑΠΘ)

Χαρακτηριστικό	Βιορόφηση	Βιοσυσσώρευση
Κόστος	Συνήθως χαμηλό. Πρόκειται συνήθως για παραπροϊόντα της βιομηχανίας ή της αγροτικής δραστηριότητας, οπότε το κόστος αφορά την μεταφορά και την αποθήκευση.	Συνήθως υψηλό. Η διεργασία περιλαμβάνει θρεπτικά υλικά για την ανάπτυξη των κυττάρων.
pH	Το pH του διαλύματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη βιορόφηση. Παρόλα αυτά, η διεργασία λαμβάνει χώρα σε μεγάλος εύρος τιμών.	Τα ζωντανά κύτταρα επηρεάζονται ισχυρά από ακραίες συνθήκες pH.
Θερμοκρασία	Η θερμοκρασία δεν επηρεάζει ισχυρά την διεργασία.	Η θερμοκρασία επηρεάζει έντονα την διεργασία.
Αποθήκευση	Εύκολη	Απαιτείται ενέργεια για τη διατήρηση της καλλιέργειας.
Εκλεκτικότητα	Φτωχή. Παρόλα αυτά μπορεί να βελτιωθεί με τροποποίηση της βιομάζας.	Καλύτερη της βιορόφησης.
Προσαρμοστικότητα	Καλή	Όχι πολύ ευέλικτη.
Ικανότητα απομάκρυνσης	Πολύ υψηλή.	Χαμηλή, λόγω της ευαισθησίας στα τοξικά μέταλλα.
Ρυθμός απομάκρυνσης	Συνήθως γρήγορος.	Πιο αργός από την βιορόφηση.
Αντοχή	Υψηλή	Εξαρτάται από την τοξικότητα του μετάλλου.
Επαναχρησιμοποίηση	Πολλές πιθανότητες επαναχρησιμοποίησης.	Περιορισμένη

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 2, η βιορόφηση πλεονεκτεί της βιοσυσσώρευσης, κυρίως επειδή πραγματοποιείται σε νεκρή βιομάζα και έτσι αποφεύγεται ο κορεσμός και ο θάνατος των κυττάρων όταν η συγκέντρωση των μετάλλων είναι υψηλή.

2.3.4. Κατακρήμνιση

Η ρύθμιση του pH είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την διεργασία της χημικής κατακρήμνισης, διότι καθορίζει τα χημικά είδη των ανεπιθύμητων ουσιών που θα υπάρξουν και επηρεάζει την διαλυτότητα των ιζημάτων. Η διαλυτότητα των τοξικών μετάλλων εξαρτάται από το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, τη συγκέντρωση των μετάλλων στο υδατικό διάλυμα και την κινητική των μετατροπών μεταξύ των διαφορετικών οξειδωτικών βαθμίδων των μετάλλων. Η κινητικότητα των μετάλλων ευνοείται από την μείωση των τιμών pH. Αυτή η μείωση μπορεί να αυξήσει τη διαλυτότητα και την εκρόφιση των μετάλλων, με την ταυτόχρονη παρουσία αλάτων και την αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε μέτριες προς υψηλές τιμές (Χριστοφορίδης, 2011). Εκτός από την καθίζηση λόγω χημικής κατακρήμνισης η απομάκρυνση των μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί και με τον φυσικό εγκλωβισμό τους στις βιοκροκίδες. Στην περίπτωση εφαρμογής οργανικών υλικών όπως η ιλύς και το κόμποστ, η κατακρήμνιση των μετάλλων στην μορφή υδροξειδίων και σουλφιδίων ευνοείται από την παρουσία ορισμένων βακτηρίων μέσω της παραγωγής αμμωνίας, οργανικών βάσεων ή υδρόθειου (Κάτσου, 2011).

Για να επιτευχθεί κατακρήμνιση στα μεταλλικά ιόντα που υπάρχουν στα ύδατα απαιτείται η συσσωμάτωσή τους, ώστε να αυξηθεί το μέγεθός τους και να καταφέρουν να καθιζάνουν. Με την χρήση συνήθως $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και NaOH , δηλαδή OH^- ή CO_3^{2-} ή S^{2-} δημιουργούνται κυρίως αδιάλυτα υδροξείδια των μετάλλων τα οποία καθιζάνουν και έπειτα απομακρύνονται. Σε αλκαλικό περιβάλλον τα υδροξείδια των μετάλλων παρουσιάζουν την μικρότερη δυνατή διαλυτότητα. Έτσι, επιτυγχάνονται μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσής. Η χημική κατακρήμνιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μετάλλων όπως αρσενικό, βάριο, κάδμιο, χαλκός, μόλυβδος, υδράργυρος, μαγνήσιο κ.α.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ ΡΥΠΟΙ

3.1. Τοξικά μέταλλα

3.1.1. Κάδμιο (Cd)

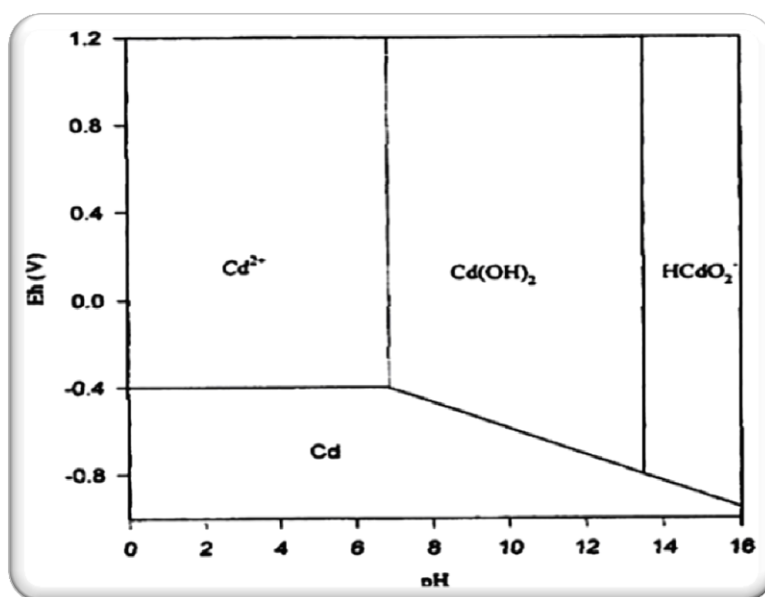
Το κάδμιο έχει ατομικό αριθμό 48 και ατομικό βάρος 112.41. Ανήκει στη δεύτερη σειρά των μετάλλων μετάπτωσης (5η Περίοδος) και βρίσκεται στην Ομάδα IIB(12) του Περιοδικού Πίνακα, μαζί με τον Zn και τον Hg. Έχει σημείο τήξης τους 321°C, σημείο ζέσεως 767°C ενώ η πυκνότητά του είναι 8.65 g/cm³. Στις ενώσεις που συμμετέχει η κατάσταση σθένους του είναι +2. Υπάρχουν οχτώ φυσικά ισότοπα με μαζικούς αριθμούς από 106 έως 116. Αυτά που εμφανίζονται πιο συχνά είναι το ¹¹⁴Cd (29%) και το ¹¹²Cd (24%). Το κάδμιο χρησιμοποιείται κυρίως στην επιμετάλλωση, μια διαδικασία που έχει στόχο την προστασία των μετάλλων από την διάβρωση, στην παραγωγή ειδικών ορυκτών με συγκεκριμένες ιδιότητες και στις μπαταρίες Ni-Cd (χρήση σε ηλεκτρικά οχήματα).

Το κάδμιο είναι ιδιαίτερα επιβλαβές για την ανθρώπινη υγεία. Απορροφάται από τον άνθρωπο κυρίως από τις τροφές και το κάπνισμα. Οι τοξικές επιδράσεις του εμφανίζονται κυρίως στα νεφρά, καθώς επηρεάζονται αρκετές μεταβολικές διαδικασίες μέσω της αναστολής ενζυματικών αντιδράσεων (**Καλαϊτζάκη, 2010**). Τα φυτά είναι πιο ανθεκτικά στο κάδμιο και έτσι μπορούν να απορροφήσουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, όμως η τοξικότητά του μπορεί να επηρεάσει την διεργασία της φωτοσύνθεσης και της διαπνοής.

Η κινητικότητα του καδμίου επηρεάζεται από το εδαφικό pH, τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και τις αντιδράσεις σχηματισμού διαφόρων ενώσεων. Το κάδμιο είναι αρκετά ευκίνητο στα εδάφη και απορροφάται αμέσως και ενσωματώνεται στους ιστούς των φυτών, σε σύγκριση με τον μόλυβδο και τον υδράργυρο (**Γιαννής, 2008**).

Η προσρόφηση του καδμίου στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των εδαφών αυξάνεται με την αύξηση του pH και μπορεί να γίνει μη αντιστρέψιμη. Ακόμη, μπορεί να κατακρημνιστεί υπό τη μορφή αδιάλυτων αλάτων, ή να σχηματίσει σύμπλοκα ως αποτέλεσμα της αντίδρασής του με το οργανικό υλικό. Παραδείγματα ενώσεων καδμίου που έχουν βρεθεί στο έδαφος είναι : Cd₃(PO₄)₂, CdCO₃ και Cd(OH)₂.

Αναφορικά με τα υδάτινα περιβάλλοντα, η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου εξαρτάται από το pH, τη σκληρότητα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και την περιεκτικότητα σε άλατα. Σε όξινες συνθήκες βρίσκεται ως ιόν καδμίου (Cd^{2+}) και η διαλυτότητά του αυξάνεται και μόνο ένα πολύ μικρό μέρος του προσροφάται σε κolloειδή, ένυδρα οξείδια και οργανικές ουσίες που βρίσκονται στο έδαφος. Το **Σχήμα 1** παρουσιάζει τις διάφορες μορφές του καδμίου σύμφωνα με τις τιμές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 1: Διάγραμμα Eh – pH για το κάδμιο (Pourbaix, 1974)

Σύμφωνα με το παραπάνω **Σχήμα 1** για τιμές $\text{pH} < 7$ και ήπια αναγωγικές ή οξειδωτικές συνθήκες το κάδμιο εμφανίζεται με μορφή ιόντος, Cd^{2+} . Αντίθετα, για υψηλές τιμές pH κυριαρχούν οι μορφές υδροξειδίου του καδμίου και τα ανθρακικά άλατα. Σε έντονα αναγωγικές συνθήκες το μέταλλο μπορεί να καταστεί σε στοιχειακή μορφή. Σε τιμές pH μεγαλύτερες από 6, το κάδμιο προσροφάται από την στερεά φάση του εδάφους ή κατακρημνίζεται και οι συγκεντρώσεις του στο διάλυμα του εδάφους μειώνονται. Σε εξαιρετικά αλκαλικές συνθήκες το κάδμιο σχηματίζει ιόντα HCdO_2^- και σε αναγωγικά περιβάλλοντα κατακρημνίζεται ως CdS (**Σημαντηράκη, 2014**).

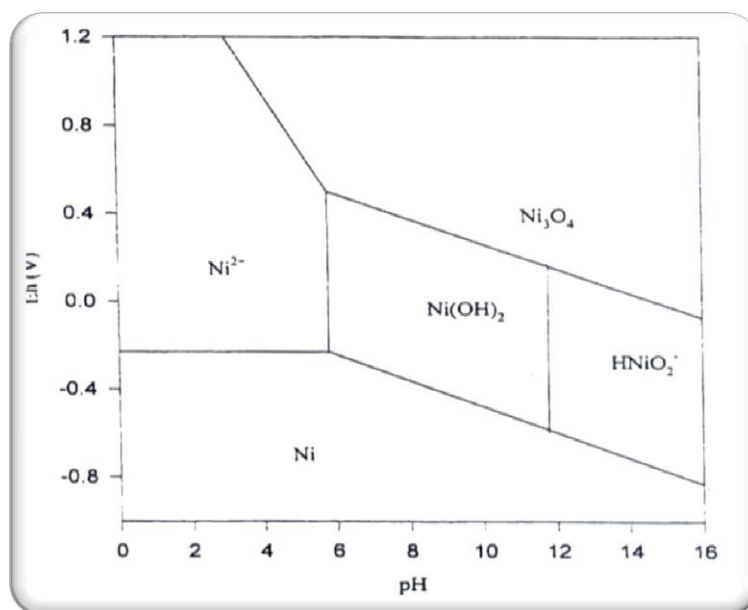
Η EPA και η ΕΕ έχουν θεσπίσει ιδιαίτερα αυστηρά ανώτερα επιτρεπτά όρια του διαλυμένου καδμίου στο πόσιμο νερό αλλά και σε εδάφη και υπόγεια ύδατα. Στο πόσιμο νερό η ΕΕ και η EPA έχουν ορίσει ανώτερο επιτρεπτό όριο $5 \mu\text{g L}$ (98/83/ΕΕ,

EPA, 2011). Η Ευρωπαϊκή Οδηγία (86/278/EEC, 1986) περιορίζει την συγκέντρωση του καδμίου σε καλλιεργήσιμα εδάφη έως 3 mg/kg Cd (Γιαννής, 2008).

3.1.2. Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο είναι στοιχείο με ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58,69. Υπάρχουν επτά γνωστά ισότοπα, με το πιο συνηθισμένο να είναι το ^{63}Ni . Η κυριότερη χρήση του είναι στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, αλλά και στο γαλβανισμό μετάλλων, στα κράματα, στις μπαταρίες Ni – Cd, σε ηλεκτρονικά μέρη και πετρελαϊκά προϊόντα. Οι κυριότερες πηγές νικελίου είναι η καύση καυσίμων και ορυκτών, τα υπολείμματα πετρελαίου και τα ορυχεία νικελίου.

Στο **Σχήμα 2** παρουσιάζεται η εξάρτηση των μορφών του νικελίου από τον pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 2 : Διάγραμμα Eh – pH για το νικέλιο (Pourbaix, 1974)

Σε ουδέτερα έως ελαφρά αλκαλικά διαλύματα κατακρημνίζεται ως υδροξείδιο του νικελίου, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, που είναι μια σταθερή ένωση και διαλυτοποιείται σε όξινα διαλύματα και σχηματίζει Ni^{2+} , ενώ σε αλκαλικά διαλύματα σχηματίζει HNiO_2^- . Σε

πολύ οξειδωτικές ή αλκαλικές συνθήκες βρίσκεται με τη μορφή του σταθερού οξειδίου Ni_3O_4 .

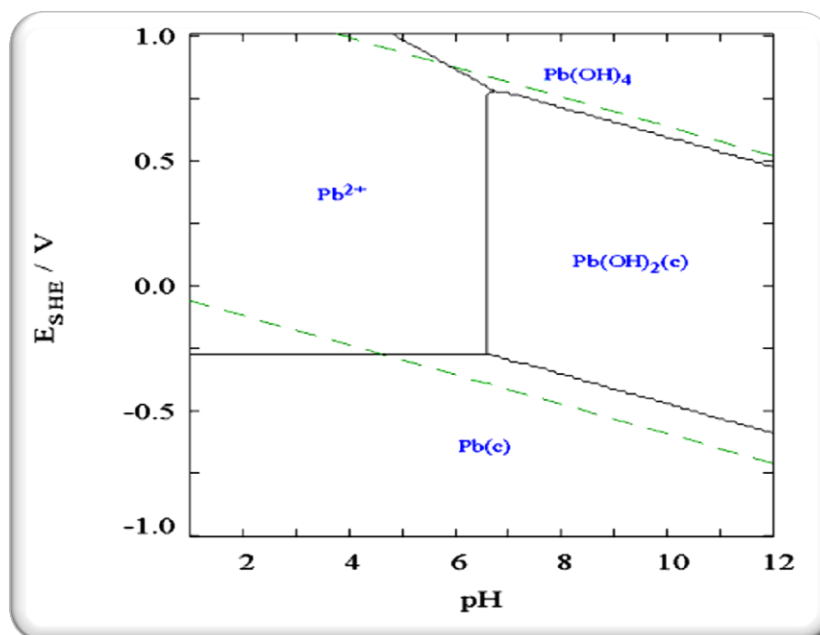
Σε αερόβιες συνθήκες και $\text{pH} < 9$ το νικέλιο συμπλοκοποιείται με υδροξείδια, ανθρακικά, σουλφίδια και φυσικούς οργανικούς υποκαταστάτες. Σε $\text{pH} > 9$ τα υδροξείδια και τα ανθρακικά σύμπλοκα κατακρημνίζονται. Το νικέλιο εμφανίζεται στο υπέδαφος κυρίως ως ιόν Ni^{2+} και υπό αναγωγικές συνθήκες και παρουσία θείου, σχηματίζει αδιάλυτο NiS . Η διαλυτότητα του $\text{Ni}(\text{OH})_2$ μειώνεται με τη γήρανση, δηλαδή όσο ο κρύσταλλος διογκώνεται, το στερεό γίνεται πιο σταθερό και λιγότερο διαλυτό. Σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδαφικού περιβάλλοντος το νικέλιο με τη μορφή ιόντος παραμένει σταθερό. Τέλος, σε ακραίες αναγωγικές συνθήκες μπορεί να καταστεί σε στοιχειακή μορφή (Γιαννής, 2008).

3.1.3. Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 82 και πυκνότητα μετάλλου $11,3 \text{ g/cm}^3$. Χρησιμοποιείται ευρύτατα εδώ και πολλά χρόνια λόγω της εύκολης εξόρυξης, το χαμηλό σημείο τήξης και της ολκιμότητά του. Βρίσκει χρήσεις σε βιομηχανίες παραγωγής μπαταριών, στη μεταλλουργία, στην τυπογραφία, σε βαφές, βερνίκια, αγγειοπλαστική εντομοκτόνα και βλήματα πυροβόλων όπλων (Alloway, 1995).

Η ρύπανση του εδάφους με μόλυβδο είναι αποτέλεσμα κυρίως ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, εκ των οποίων οι κυριότερες είναι η εξόρυξη και η μεταλλουργία μολύβδου, η διάθεση ιλύος, η ρύπανση από τους κινητήρες αυτοκινήτων και η ατμοσφαιρική εναπόθεση.

Στο **Σχήμα 3** φαίνονται οι κυριότερες μορφές μολύβδου.



Σχήμα 3 : Διάγραμμα Eh – pH για τον μόλυβδο (Pourbaix, 1974)

Στο έδαφος ο μόλυβδος απαντάται συνήθως ως Pb^{2+} , ενώ άλλες μορφές στις οποίες εμφανίζεται είναι $Pb(OH)^+$, PbO , $Pb(OH)_2$ και $PbCO_3$. Έχει την τάση να εμφανίζεται σταθερά σύμπλοκα με τα οργανικά κολλοειδή στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους. Ο μόλυβδος είναι λιγότερο ευκίνητος συγκριτικά με άλλα μέταλλα. Υψηλές τιμές pH προκαλούν καθίζηση του μολύβδου ως ανθρακικά και φωσφορικά υδροξείδια. Αυξάνοντας όμως την οξύτητα του εδάφους, αυξάνεται και η διαλυτότητα του μολύβδου. Για τιμές $pH > 6$ σχηματίζονται μολυβδούχα ανθρακικά στερεά, ενώ ο PbS αποτελεί το πιο σταθερό στερεό, όταν υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις θειούχων κάτω από αναγωγικές συνθήκες (Evanko and Dzombak, 1997). Το δισθενές ιόν του μολύβδου αποτελεί την πιο συνήθη κατάσταση οξείδωσής του και παρουσιάζει την μεγαλύτερη αντιδραστικότητα. Τα Pb^{2+} και τα υδροξείδια του μολύβδου αποτελούν τις πιο σταθερές μορφές, κάτω από τις περισσότερες συνθήκες.

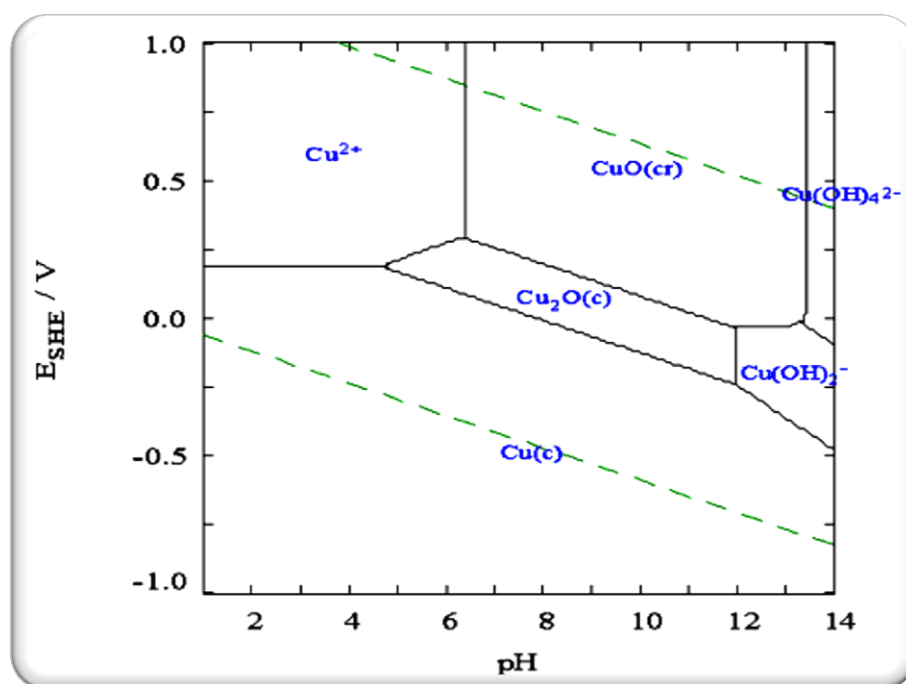
3.1.4. Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός είναι στοιχείο με ατομικό αριθμό 29, ατομικό βάρος 65,546 gr/mol και πυκνότητα 8,96 gr/cm³. Είναι ιδιαίτερα καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού και ίσως το δεύτερο σημαντικότερο μέταλλο που χρησιμοποιείται από

τους ανθρώπους, μετά τον σίδηρο. Επειδή ο χαλκός συνδυάζει διάφορες ιδιότητες, όπως ανθεκτικότητα, ελαστικότητα, θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, χρησιμοποιείται σε πολλές παραγωγικές δραστηριότητες. Παραδείγματα αυτών των δραστηριοτήτων είναι οι επιμεταλλώσεις, η παραγωγή κραμάτων και χημικών καταλυτών, η κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων και γενικότερα ηλεκτρικού εξοπλισμού.

Η ρύπανση του εδάφους με χαλκό μπορεί να προέλθει είτε από ανθρώπινες είτε από φυσικές πηγές. Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν την αποσάθρωση των θειούχων και ανθρακούχων ορυκτών καθώς και τις φυσικές αποθήκες χαλκού. Λόγω του ότι τα χαλκούχα ορυκτά τείνουν να είναι ιδιαίτερα αδιάλυτα, το ποσοστό του χαλκού που προέρχεται από φυσικές πηγές και ανιχνεύεται στο νερό είναι πολύ μικρό. Βασικές ανθρωπογενείς πηγές είναι η γεωργία, οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, η διάθεση της ύλης από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, καθώς και η διάθεση αποβλήτων από μεταλλουργικές εγκαταστάσεις. Σημαντική πληροφορία είναι πως η πιο τοξική και βιοδιαθέσιμη μορφή του χαλκού είναι η ιοντική, Cu^{2+} . Οπότε, γίνεται κατανοητό πως διεργασίες όπως η συμπλοκοποίησή του, η προσρόφηση και η κατακρήμνιση παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην μείωση της συγκέντρωσης του ελεύθερου χαλκού (Alloway, 1995).

Στο **Σχήμα 4** φαίνονται οι διάφορες μορφές του χαλκού.



Σχήμα 4 : Διάγραμμα Eh – pH για τον μόλυβδο (Pourbaix, 1974)

Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χαλκού σε εδαφικά διαλύματα είναι Cu^{1+} και Cu^{2+} . Το Cu^{2+} είναι το κυρίαρχο ιόν σε όξινα εδαφικά διαλύματα. Η διαλυτότητα του χαλκού επηρεάζεται άμεσα από το pH και από την αλκαλικότητα του εδάφους. Συγκεκριμένα, σε χαμηλά pH ο χαλκός παρουσιάζει αυξημένη διαλυτότητα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα, η ιοντική μορφή του χαλκού Cu^{2+} υπερισχύει για τιμές $\text{pH} < 7$, ενώ το οξείδιο του χαλκού CuO για $\text{pH} > 7$. Ακόμη, για $\text{pH} > 12$ υπάρχουν σε συγκρίσιμη συγκέντρωση με τα ανιόντα $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ και $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ (Γιαννής, 2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

4.1. Κόμποστ

Ως κόμποστ ορίζεται το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει από την διεργασία της κομποστοποίησης. Η κομποστοποίηση είναι μια φυσική διεργασία που αποσκοπεί στην αποικοδόμηση της οργανικής ύλης από μικροοργανισμούς. Λαμβάνει χώρα υπό ελεγχόμενες αερόβιες συνθήκες και χρησιμοποιείται για την διαχείριση του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων. Το γεγονός ότι η διεργασία πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες διαφοροποιεί την κομποστοποίηση από την φυσική αποικοδόμηση, που πραγματοποιείται στην φύση και είναι υπεύθυνη για την ανακύκλωση των θρεπτικών στοιχείων. Κατά τη διαδικασία της κομποστοποίησης παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας της οργανικής ύλης, καθώς οι ανθρακούχες ενώσεις καταναλώνονται ως ενεργειακές πηγές από τους μικροοργανισμούς. Το τελικό προϊόν της διεργασίας διαφέρει κατά πολύ από το αρχικό, καθώς πραγματοποιούνται σημαντικές φυσικές, χημικές και μικροβιακές αλλαγές στην σύνθεσή του. Βασικοί παράμετροι από τους οποίους εξαρτάται η διαδικασία της κομποστοποίησης αλλά και η ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι :

- Η υγρασία
- Ο λόγος του άνθρακα προς άζωτο (C/N)
- Το μέγεθος των τεμαχιδίων
- Η θερμοκρασία
- Το pH

Για την ασφαλή αξιοποίηση του κόμποστ υπάρχουν μια σειρά ποιοτικών κριτηρίων που θα πρέπει να πληρούνται και τα οποία καθορίζονται από την Νομοθεσία κάθε χώρας (Lasaridi et al., 2006). Το κοινό κριτήριο στις περισσότερες χώρες είναι τα επίπεδα τοξικών μετάλλων. Από την στιγμή που το κόμποστ χρησιμοποιείται στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό, η υψηλή περιεκτικότητά του σε τοξικά μέταλλα μπορεί να επιδράσει αρνητικά στην ανάπτυξη των φυτών και εν συνεχεία, μέσω αυτών να μεταφερθεί στον άνθρωπο.

Στον Πίνακα 3 παραθέτονται οι ποιοτικές προδιαγραφές της πρότασης της Οδηγίας Πλαίσιο 2008/98 της ΕΕ για δύο διαφορετικές κατηγορίες κόμποστ. Το κόμποστ της

πρώτης κατηγορίας μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς ιδιαίτερους περιορισμούς χρήσης, ενώ στη δεύτερη κατηγορία, η ποσότητα που μπορεί να εφαρμοστεί στο έδαφος δεν πρέπει να ξεπερνά τους 3 τόνους ξηρής ουσίας ανά στρέμμα την τριετία.

Πίνακας 3 : Ποιοτικά χαρακτηριστικά προϊόντων βιολογικής επεξεργασίας οργανικού κλάσματος των αστικών απορριμμάτων στην πρόταση της Οδηγίας Πλαίσιο 2008/98 της ΕΕ και στην Ελλάδα.

	Πρόταση Οδηγίας Πλαίσιο 2008/98 ΕΕ			ΚΥΑ 114218
Παράμετρος (mg/kg)	Κόμποστ (Κατηγορία 1)	Κόμποστ (Κατηγορία 2)	Σταθεροποιημένα βιοαπορρίμματα	Κόμποστ
Cd	0.7	1.5	5	10
Cr	100	150	600	510
Cu	100	150	600	500
Hg	0.5	1	5	5
Ni	50	75	150	200
Pb	100	150	500	500
Zn	200	400	1500	2000
As	-	-	-	15
PCBs	-	-	0.4	-
PAHs	-	-	3	-

Όπως παρατηρείται και στον Πίνακα 4 τα ελληνικά νομοθετικά όρια για το κόμποστ είναι χαλαρότερα σε σύγκριση με αυτά των σταθεροποιημένων απορριμμάτων, καθώς αναφέρονται σε κόμποστ που παράγεται έπειτα από μηχανική διαλογή. Στον Πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τυπικές τιμές των τοξικών μετάλλων σε κόμποστ που παράγεται από διαχωρισμό των αστικών απορριμμάτων και σε κόμποστ από σύμμεικτα ΑΣΑ σύμφωνα με τον Ελληνικό Οδηγό Βιοαπορριμμάτων, 2014.

Πίνακας 4 : Συγκεντρώσεις μετάλλων σε κόμποστ από προδιαλεγμένα βιοαπόβλητα και κόμποστ από σύμμεικτα ΑΣΑ (Οδηγός Biowaste, 2014).

Μέταλλο (mg/kg)	Κόμποστ από προδιαλεγμένα βιοαπόβλητα- Αθήνα	Κόμποστ από σύμμεικτα ΑΣΑ-ΕΜΑΚ Αττικής
Pb	1.93-27.23	182.90
Cu	77.52-149.21	214.36
Zn	8.14-25.64	433.81
Crολικό	0.05-0.45	33.02
Ni	59.58-121.36	47.63
Cd	179-344.18	0.94
Hg	0.01-0.13	1.08

Όπως είναι αναμενόμενο οι συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων στα βιοαπορρίμματα (με διαχωρισμό στην πηγή) είναι πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στο κόμποστ που προέκυψε από σύμμεικτα αστικά απορρίμματα. Η μηχανική και βιολογική επεξεργασία υπολειμματικών αποβλήτων που έχουν προδιαλεχθεί στην πηγή προσφέρει ένα ποιοτικά ανώτερο τελικό προϊόν.

Προηγούμενες μελέτες που έχουν διεξαχθεί για την αποδοτικότητα του κόμποστ στην απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη και ύδατα, έδειξαν πως αποτελεί ένα υλικό που αποφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Οι **Simantiraki et. al., 2015** παρατήρησαν πως η χρήση του κόμποστ επέφερε απομάκρυνση ύψους 85 – 89% του καδμίου και του ψευδαργύρου, από ρυπασμένα ύδατα όπου συνυπήρχαν ανόργανοι και οργανικοί ρύποι.

4.2. Πυρηνόξυλο

Το πυρηνόξυλο είναι ένα παραπροϊόν του ελαιοπυρήνα, κατά την επεξεργασία του ελαιόκαρπου για την παραγωγή ελαιόλαδου. Αποτελείται από τον πυρήνα της ελιάς, που είναι ξυλώδης και κατακερματισμένος, από το σαρκώδες μέρος - ψίχα της ελιάς (αποξηραμένη), υπό μορφή σκόνης και από την φλούδα του καρπού, υπό μορφή σκόνης. Με βάση υπάρχουσες αναλύσεις, το ξυλώδες μέρος ανέρχεται περίπου στο 55% του βάρους του, ενώ το υπόλοιπο 45% είναι η σκόνη (ψίχα και φλούδα) (**Κιτσάτογλου, 2013**). Παράγεται σε μεγάλες ποσότητες στην Μεσόγειο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στερεό καύσιμο βιομάζας, αντικαθιστώντας τη χρήση του πετρελαίου. Αποτελεί ένα οικολογικό προϊόν, με μηδενικές επιπτώσεις στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τα απαέρια από την καύση του δεν περιέχουν ενώσεις θείου, ενώ όσο μικρότερη περιεκτικότητα έχει σε λάδι τόσο μικρότερες εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα παρατηρούνται. Η χρήση του είναι εύκολη και η τιμή του ιδιαίτερα ελκυστική σε σχέση με την ενεργειακή του αξία, καθώς κοστίζει περίπου το 1/6 της αξίας του πετρελαίου (**Γεωργουσάκης, 2013**). Τέλος, λόγω της κυτταρικής σύνθεσής του αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό υλικό, όπως έχουν δείξει μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων.

Προηγούμενες μελέτες έδειξαν πως η χρήση του πυρηνόξυλου για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από υδατικά διαλύματα παρουσιάζει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. Το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης του πυρηνόξυλου είναι πως έχει πολύ χαμηλό κόστος, καθώς το ίδιο το υλικό αποτελεί απόβλητο των ελαιοϋργικών βιομηχανιών. Οι **F. Velgio et. al., 2003** παρατήρησαν απομάκρυνση του χαλκού έως και 60%, οι **Hawari et. al., 2014** έδειξαν αποτελεσματική προσρόφηση των ιόντων μολύβδου, χαλκού και νικελίου από το πυρηνόξυλο. Οι **Pagnanelli et. al., 2002** δείχνει απομάκρυνση του καδμίου σε ποσοστό 56% και του μολύβδου σε 81%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. Ρύποι

Τα τοξικά μέταλλα που μελετήθηκαν επιλέχθηκαν με βάση τη συχνότητα εμφάνισής τους σε υπόγεια ύδατα αλλά και την επικινδυνότητάς τους για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.

Τα μέταλλα που εξετάστηκαν προμηθεύτηκαν υπό την μορφή αλάτων και είναι τα ακόλουθα:

- i. Νικέλιο, $\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, της SIGMA – ALDRICH
- ii. Χαλκός, $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, της Fluka
- iii. Κάδμιο, $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%), της SIGMA – ALDRICH
- iv. Μόλυβδος, $\text{N}_2\text{O}_6\text{Pb}$, της Fluka

5.2. Υλικά

Για την πραγματοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν τρία υλικά, το κόμποστ, το πυρηνόξυλο και η ιλύς.

▪ Κόμποστ

Το κόμποστ προέρχεται από την Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (Δ.Ε.ΔΙ.Σ.Α.) του Δήμου Χανίων. Προέρχεται από το οργανικό κλάσμα των αποβλήτων, το οποίο αφού υποστεί την κατάλληλη επεξεργασία συσκευάζεται και διανέμεται ως βελτιωτικό εδάφους.

▪ Πυρηνόξυλο

Το πυρηνόξυλο που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από την ABEA A.E. και λήφθηκε από τοπικό ελαιοτριβείο του Δήμου Ακρωτηρίου του Νομού Χανίων.

▪ Ιλύς

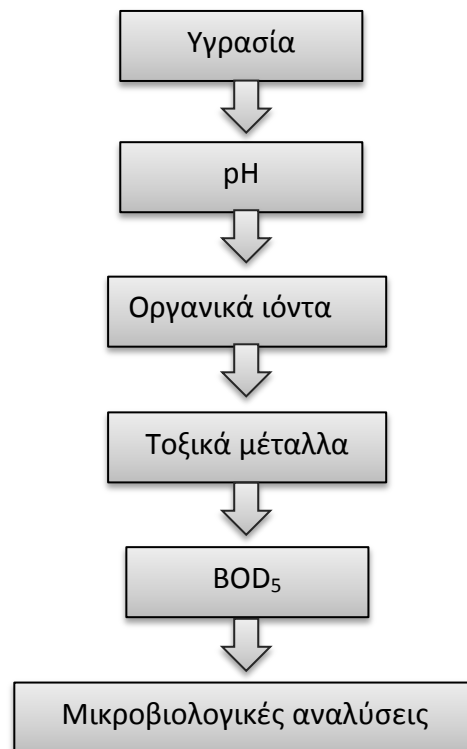
Η ιλύς προέρχεται από την ανακυκλοφορία του αναερόβιου χωνευτή της μονάδας βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων του Δήμου Χανίων.

5.3. Χαρακτηρισμός των υλικών

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων προσδιορίστηκαν βασικές φυσικοχημικές παράμετροι, όπως το pH, το BOD₅, η περιεκτικότητα σε οργανικά ιόντα και τοξικά μέταλλα, η υγρασία και τέλος το πλήθος των αποικιών των μικροοργανισμών.

Ο προσδιορισμός των παραπάνω παραμέτρων αποτελεί δείκτη της ποιότητας των δειγμάτων αλλά και της καταλληλότητας χρήσης αυτών για την αποκατάσταση υπογείων υδάτων.

Συνοπτικά οι παράμετροι καταγράφονται στο παρακάτω Σχήμα 5.



Σχήμα 5 : Μετρούμενοι παράμετροι υλικών

5.3.1. Προδιορισμός υγρασίας

Η υγρασία των υλικών προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο **ASTM D2974**. Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος του κάθε υλικού (30 gr) ξηράθηκε στους 105 °C για 24 ώρες, με τη χρήση φούρνου ξήρανσης της εταιρείας Jouan. Το βάρος των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της υγρασίας, σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο :

$$\text{Υγρασία \%} = \left[\frac{W_{in} - W_{fin}}{W_{in}} \right] \cdot 100$$

Όπου : W_{in} , το αρχικό βάρος του δείγματος (g)

W_{fin} , το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση (g)

Για την μέτρηση του pH, του BOD₅ και των οργανικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος εκχύλισης με απιονισμένο νερό **DIN 38414 (S4)**. Τα βήματα της μεθόδου είναι :

- i. Προσθήκη των δειγμάτων μαζί με το μέσο εκχύλισης (απιονισμένο νερό) σε πλαστικά δοχεία, σε αναλογία 1:10.
- ii. Ανάδευση των δοχείων για 24 h στις 250 rpm.
- iii. Φυγοκέντρωση των δειγμάτων για 15 min στις 3500 rpm.
- iv. Διήθηση των δειγμάτων υπό κενό με τη χρήση φίλτρου 0,45 μm.
- v. Ανάλυση των εκχυλισμάτων ή αποθήκευση στους 4 °C

5.3.2. Προσδιορισμός pH

Ο προσδιορισμός του pH των δειγμάτων έγινε με την χρήση της συσκευής μέτρησης τύπου "pH 25" της Crison Instruments, S.A.. Η μέτρηση έλαβε χώρα με την βοήθεια ενός ευαίσθητου ηλεκτροδίου πλατίνας (Pt 1000,"5051") (Εικόνα 1).



Εικόνα 1 : Όργανο μέτρησης pH

5.3.3. Προσδιορισμός οργανικών ιόντων

Τα ιόντα που προσδιορίστηκαν είναι : α) τα χλωριούχα (Cl^-), β) τα φωσφορικά (PO_4^{3-}), γ) τα θειικά (SO_4^{2-}), δ) τα νιτρικά (NO_3^-), ε) τα αμμωνιακά (NH_4^+) και στ) τα αζωτούχα (N^{3-}). Για την προετοιμασία και την μέτρηση του καθενός από αυτά χρησιμοποιήθηκαν οι τυποποιημένες διαδικασίες όπως αυτές περιγράφονται στα κιτ τεστ, της εταιρίας Merck. Η τελική μέτρηση έγινε με τη βοήθεια φωτόμετρου Spectroquant NOVA 60, της Merck (Εικόνα 2).



Εικόνα 2 : Φωτόμετρο μέτρησης οργανικών ιόντων

5.3.4. Προσδιορισμός BOD

Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand – BOD₅) ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για να οξειδώσουν αερόβια την οργανική ύλη. Όταν το οξυγόνο είναι επαρκές τα προϊόντα της αποικοδόμησης είναι αβλαβή και σταθερά, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), τα θειικά (SO₄²⁻), τα φωσφορικά (PO₄³⁻) και τα νιτρικά (NO₃⁻). Αντίθετα, όταν το οξυγόνο δεν είναι αρκετό λαμβάνει χώρα αναερόβια αποσύνθεση, με επιβλαβή και ανεπιθύμητα προϊόντα, όπως το υδρόθειο (H₂S), η αμμωνία (NH₃) το μεθάνιο (CH₄). Το BOD₅ είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος για την εκτίμηση των επιπτώσεων των αποβλήτων.

Η μέτρηση του BOD₅ στα δείγματα έγινε με το σύστημα OxiTop της WTW (Εικόνα 3), βασιζόμενη σε μέτρηση πίεσης (διαφορά πίεσης). Σύμφωνα με την αναμενόμενη τιμή του BOD₅ επιλέχθηκε ο όγκος του δείγματος που τοποθετήθηκε στην φιάλη. Για την ομοιόμορφη ανάδευση του δείγματος τοποθετείται στην φιάλη ένας μαγνήτης, ενώ σε ελαστικό ποτηράκι στο λαιμό της φιάλης τοποθετούνται δύο ταμπλέτες καυστικού καλίου, με σκοπό να απορροφήσουν το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από την αποικοδόμηση. Τέλος, βιδώνεται καλά το καπάκι και οι φιάλες επωάζονται σε θερμοκρασία 20 °C για πέντε μέρες.



Εικόνα 3 : Σύστημα OxiTop για μέτρηση BOD₅

5.3.5. Προσδιορισμός τοξικών μετάλλων

Η δοκιμή TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των δειγμάτων και αποτελεί την πρότυπη μέθοδο 1311 της U.S.E.P.A.. Η μέθοδος αυτή μπορεί να παράγει επαναλήψιμα αποτελέσματα για οργανικά συστατικά και τα ίδια αποτελέσματα για ανόργανα συστατικά. Ο προσδιορισμός της τοξικότητας των αποβλήτων βασίζεται στην δράση οργανικών οξέων, τα οποία επιλέγονται ανάλογα με τη βασικότητα των στερεών δειγμάτων. Η δοκιμή επιτρέπει την χρησιμοποίηση δύο διαλυμάτων εκχύλισης. Μετά από προσθήκη απιονισμένου νερού στα δείγματα και μηχανική ανάδευση σε υδατόλουτρο, η μέτρηση του pH προσδιορίζει το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης που θα χρησιμοποιηθεί. Στη συνέχεια, ακολουθούν τα παρακάτω στάδια της διεργασίας :

- i. Προσθήκη των ξηρών δειγμάτων και του επιλεγμένου διαλύματος εκχύλισης σε πλαστικά δοχεία, σε αναλογία 1:20.
- ii. Τοποθέτηση των δοχείων σε συσκευή ανάμειξης και περιστροφή τους για 18 ± 2 ώρες στις 30 ± 2 rpm.
- iii. Λήψη του υπερκείμενου υγρού με απόχυση.
- iv. Διήθηση των διαλυμάτων με φίλτρα Nylon 0.45 μm .
- v. Οξίνιση των δειγμάτων με υπερκάθαρο HNO_3 και συντήρηση αυτών στους 4 °C μέχρι την ανάλυσή τους.

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ISP – MS), στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

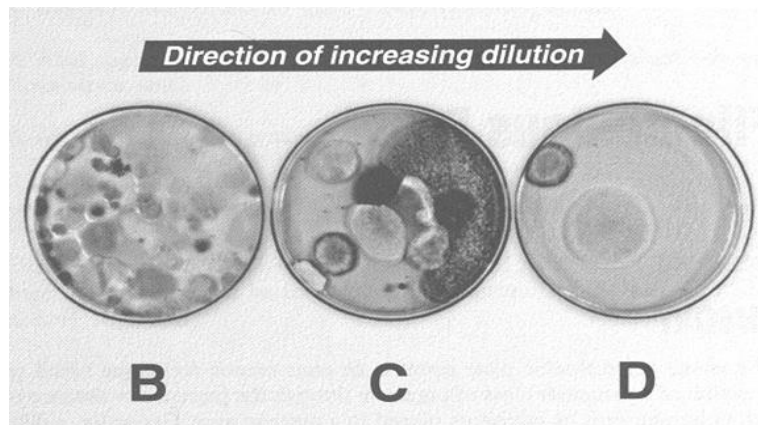
5.3.6. Μικροβιολογικές αναλύσεις

Για την μέτρηση των μικροοργανισμών των οργανικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν κλασσικές τεχνικές καλλιέργειας και συγκεκριμένα η βιώσιμη ετεροτροφική καλλιέργεια. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών σε στερεό θρεπτικό υλικό και ανάλογα με την παρουσία ή απουσία θρεπτικών (που βοηθούν

στην ανάπτυξη κάποιων βακτηρίων) ή αναστολέων γίνεται επιλογή συγκεκριμένης κατηγορίας μικροοργανισμών. Ο όρος που χρησιμοποιείται για την τεχνική ανάλυση είναι Colony Forming Units (CFUs) και τα αποτελέσματα εκφράζονται σε όρους μικροοργανισμού ανά γραμμάριο ξηρού δείγματος, με την προϋπόθεση ότι μια αποικία προέρχεται από έναν οργανισμό.

Στην συγκεκριμένη μελέτη προσδιορίστηκαν οι μικροβιακές αποικίες των βακτηρίων, που αποτελούν δείκτη μικροβιολογικής ποιότητας. Συνοπτικά, η πειραματική διαδικασία ξεκινά με την παρασκευή των τριβλίων, με Peptone Yeast Agar και στη συνέχεια του αποστειρωμένου απιονισμένου νερού (Buffered Peptone Water). Πραγματοποιούνται διαδοχικές αραιώσεις του αρχικού δείγματος με τη χρήση του αποστειρωμένου απιονισμένου νερού και τα αραιωμένα διαλύματα επιστρώνονται στα τριβλία. Η επίστρωση γίνεται με την βοήθεια κρίκων εμβολιασμού, υπό ασηπτικές συνθήκες. Τέλος, τα τριβλία επωάζονται για 72 ώρες σε θερμοκρασία 22 °C και στη συνέχεια γίνεται καταμέτρηση των αποικιών των μικροοργανισμών.

Στην Εικόνα 4 φαίνεται η ανάπτυξη αποικιών σε τριβλία με στερεό θρεπτικό υλικό, για τρεις διαδοχικές αραιώσεις του αρχικού δείγματος.



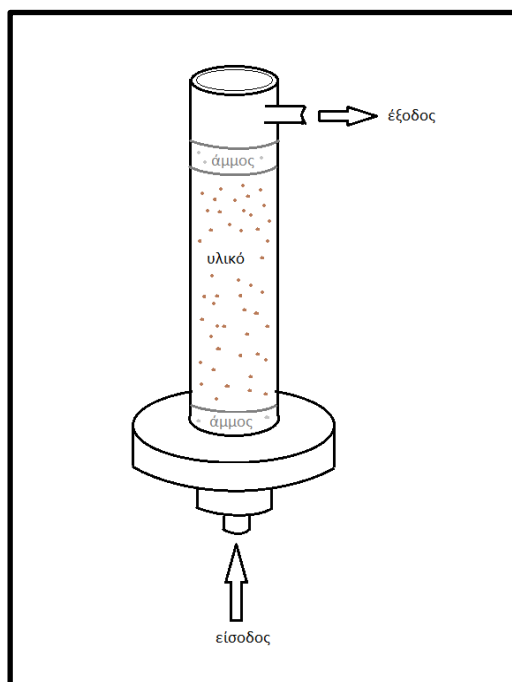
Εικόνα 4 : Καλλιέργειες διαδοχικών αραιώσεων

5.4. Πειραματική διάταξη

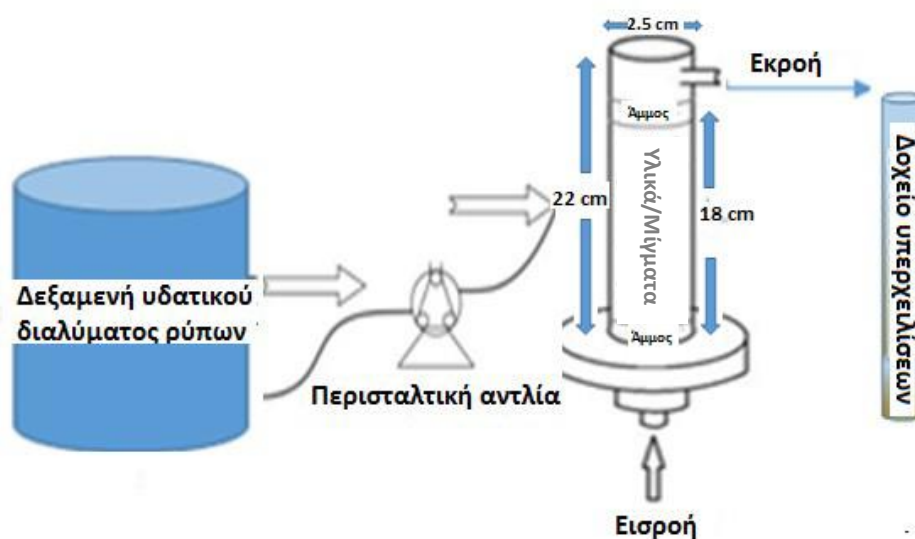
5.4.1. Περιγραφή

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει δύο κυλινδρικές στήλες, το σύστημα στερέωσης των στηλών, την περισταλτική αντλία και τις ογκομετρικές φιάλες τροφοδοσίας και εξόδου. Οι στήλες γέμιζαν με τα υλικά που εξετάζονταν στο κάθε πείραμα και με την βοήθεια της αντλίας, το διάλυμα των ρύπων διαπερνούσε το υλικό, με φορά από κάτω προς τα πάνω και υπερχειλίζει από την έξοδο που υπήρχε στην κορυφή της στήλης. Ένα μέρος της υπερχειλίσης λαμβάνονταν για ανάλυση, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των μετάλλων, ενώ το υπόλοιπο αποβαλλόταν. Πιο συγκεκριμένα, για τα δύο πρώτα πειράματα, όπου επικρατούσε συνεχής ροή του διαλύματος, το μέρος που κατέληγε στην έξοδο της στήλης οδηγούταν στα απόβλητα του εργαστηρίου. Αντίθετα, στα δύο τελευταία πειράματα, όπου η ροή ήταν μη συνεχής, το διάλυμα από την υπερχειλίση οδηγούταν και πάλι στη φιάλη τροφοδοσίας, ώστε να επιτευχθεί ανακυκλοφορία του ρύπου.

Ακολουθεί η όψη των πειραματικών στηλών (Σχήμα 6) που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και η συνολική πειραματική διάταξη (Σχήμα 7).



Σχήμα 6 : Όψη πειραματικών στηλών



Σχήμα 7 : Διάταξη πειραμάτων στήλης (Σημαντηράκη, 2014)

Ακολουθεί η περιγραφή των μεθόδων και των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε πείραμα.

1^ο Πείραμα

Στο πείραμα αυτό οι στήλες πληρώθηκαν μόνο με τα αρχικά υλικά, δηλαδή κόμποστ και πυρηνόξυλο. Η ροή του ρύπου ήταν συνεχής και χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 4,5 L διαλύματος. Η ταχύτητα ροής ήταν σταθερή σε 0,53 mL/min. Πραγματοποιήθηκαν καλλιέργειες των δυο υλικών, στην έναρξη και την λήξη του πειράματος. Λαμβάνονταν καθημερινά δείγμα για καταμέτρηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων και των υπολοίπων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών.

2^ο Πείραμα

Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν μίγματα ιλύος με κόμποστ και πυρηνόξυλο για την πλήρωση των στηλών. Η ιλύς που χρησιμοποιήθηκε στα μίγματα ήταν ίση με την ποσότητα κορεσμού που απαιτούνταν από κάθε στερεό υλικό, με αναλογία υλικού: ιλύος ίση με 1:0,372 και 1:0,422 για το κόμποστ και το πυρηνόξυλο

αντίστοιχα. Να σημειωθεί πως το μίγμα του κόμποστ έγινε με ανάμειξη άμμου σε αναλογία 1:2, ώστε να ολοκληρωθεί το πείραμα. Επικρατούσε συνεχής ροή του ρύπου στα 0,53 mL/min και παρασκευάστηκαν συνολικά 4,5 L διαλύματος. Καθημερινά λάμβανε χώρα δειγματοληψία από την έξοδο των στηλών για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και των συγκεντρώσεων των μετάλλων. Καλλιέργειες πραγματοποιήθηκαν στο αρχικό στερεό δείγμα αλλά και στο τελικό, μετά την λήξη του πειράματος. Με αυτόν τον τρόπο θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα αλληλεπίδραση των μικροοργανισμών και των μετάλλων του διαλύματος.

3^ο Πείραμα

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το πείραμα είναι ίδια με αυτά του 2^{ου}, με την διαφορά ότι σε αυτό η ροή δεν είναι συνεχής αλλά το υδατικό διάλυμα των ρύπων επανακυκλοφορούσε μέσα στη στήλη μέσω της φιάλης τροφοδοσίας. Παρασκευάστηκε διάλυμα ρύπου 4.5 L και επικρατούσε ανακυκλοφορία με παροχή 0,53 mL/min. Και σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιήθηκαν καλλιέργειες στην αρχή και στο τέλος του πειράματος.

4^ο Πείραμα

Σε αυτό το πείραμα διατηρήθηκε η ανακυκλοφορία, όπως και στο 3^ο, αλλά προστέθηκε θρεπτικό υλικό (Nutrient Broth) στα μίγματα, σε αναλογία 1:10, με στόχο την ενίσχυση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται μια πληρέστερη εικόνα για την επιρροή των μικροοργανισμών από τα μέταλλα και αντιστρόφως.

Στον Πίνακα 5 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία όλων των πειραμάτων.

Πίνακας 5 : Συγκεντρωτικά στοιχεία για όλα τα πειράματα.

	ΠΕΙΡΑΜΑ 1^ο		ΠΕΙΡΑΜΑ 2^ο		ΠΕΙΡΑΜΑ 3^ο		ΠΕΙΡΑΜΑ 4^ο	
ΥΛΙΚΑ	<i>Κόμποστ</i>	<i>Πυρηνόξυλο</i>	<i>Κόμποστ – Ιλύς – Άμμος</i>	<i>Πυρηνόξυλο – Ιλύς</i>	<i>Κόμποστ – Ιλύς – Άμμος</i>	<i>Πυρηνόξυλο – Ιλύς – Άμμος</i>	<i>Κόμποστ – Ιλύς – Άμμος – Θρεπτικό</i>	<i>Πυρηνόξυλο – Ιλύς – Άμμος – Θρεπτικό</i>
ΡΥΠΟΙ	<i>Pb, Ni, Cu, Cd (1mM) (4.5 L)</i>		<i>Pb, Ni, Cu, Cd (1mM) (4.5 L)</i>		<i>Pb, Ni, Cu, Cd (1mM) (4.5 L)</i>		<i>Pb, Ni, Cu, Cd (1mM) (4.5 L)</i>	
ΡΟΗ	<i>Συνεχής</i>		<i>Συνεχής</i>		<i>Ανακυκλοφορία</i>		<i>Ανακυκλοφορία</i>	
ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΘΡΕΠΤΙΚΟΥ	<i>-</i>		<i>-</i>		<i>-</i>		<i>Nutrient Broth</i>	
ΠΑΡΟΧΗ	<i>0.53 mL/min</i>		<i>0.53 mL/min</i>		<i>0.53 mL/min</i>		<i>0.53 mL/min</i>	
ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ (ημέρες)	<i>6</i>		<i>6</i>	<i>6</i>	<i>6</i>	<i>6</i>	<i>6</i>	<i>6</i>
ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ	<i>✓</i>		<i>✓</i>	<i>✓</i>	<i>✓</i>	<i>✓</i>	<i>✓</i>	<i>✓</i>
<i>Καθημερινή παρακολούθηση pH, DO, δυναμικό οξειδοαναγωγής</i>	<i>✓</i>		<i>✓</i>		<i>✓</i>		<i>✓</i>	
<i>Τεστ τοξικότητας με Artemia Salina</i>	<i>-</i>		<i>✓</i>		<i>-</i>		<i>-</i>	
<i>Τεστ φυτοτοξικότητας</i>	<i>-</i>		<i>-</i>		<i>✓</i>		<i>✓</i>	
<i>Στοιχειακή ανάλυση</i>	<i>-</i>		<i>-</i>		<i>✓</i>		<i>✓</i>	
<i>Όξινη χώνευση</i>	<i>-</i>		<i>-</i>		<i>✓</i>		<i>✓</i>	

Αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων φαίνεται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6 : Τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας.

BHMA 1^ο	Καθαρισμός δοχείων και συρίγγων δειγματοληψίας με νιτρικό οξύ 1% για 24 h. Έπειτα, πλύση με απιονισμένο νερό και αποθήκευση.
BHMA 2^ο	Παρασκευή διαλυμάτων Cd, Ni, Pb, Cu Τα μέταλλα είναι υπό τη μορφή αλάτων ($\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{O}_6\text{Pb}$, $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Υπολογίζεται η ποσότητα του κάθε άλατος που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα ώστε να έχει τελική συγκέντρωση 1mM.
BHMA 3^ο	Λήψη δείγματος από το διάλυμα των τοξικών μετάλλων (C_0) και μέτρηση του pH.
BHMA 4^ο	Τοποθέτηση αδρανούς απορροφητικού υλικού στον πυθμένα της στήλης. Εισαγωγή του μίγματος που εξετάζεται στο εκάστοτε πείραμα. (Να σημειωθεί ότι τοποθετείται άμμος, πάχους περίπου 1 cm, στο κάτω και πάνω μέρος του μίγματος στην στήλη, ώστε να αποφευχθούν τυχόν διαρροές του υλικού.)
BHMA 5^ο	Εισαγωγή του διαλύματος των τοξικών μετάλλων στην στήλη με τη βοήθεια της περισταλτικής αντλίας. Λήψη δείγματος σε καθημερινή βάση από το σημείο υπερχείλισης. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ Το δείγμα λαμβάνεται με τη βοήθεια σύριγγας και διηθείται με φίλτρο 0,45μm, για να κατακρατηθούν τυχόν στερεά. Προσδιορίζεται το pH, το διαλυμένο οξυγόνο (DO) και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του δείγματος. Έπειτα, οξινίζεται με υπερκάθαρο HNO_3 , αποθηκεύεται στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4° C, μέχρι την ανάλυσή του.

5.4.2. Επιπλέον πειράματα χαρακτηρισμού των υλικών

Οι επιπρόσθετες διεργασίες που πραγματοποιήθηκαν στα στερεά αρχικά και τελικά δείγματα των πειραμάτων είναι οι ακόλουθες :

- Στοιχειακή ανάλυση
- Τεστ τοξικότητας
- Τεστ φυτοτοξικότητας
- Χώνευση με την χρήση εργαστηριακού φούρνου μικροκυμάτων

5.4.2.1. Προσδιορισμός χημικών στοιχείων C, H, N, S

Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων προσδιορίζει τον άνθρακα (C), το υδρογόνου (H), το αζώτου (N) και το θείου (S). Η ανάλυση έλαβε χώρα στο εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων με την βοήθεια του στοιχειακού αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O (Εικόνα 5). Σε μια κάψα κασσίτερου τοποθετείται μικρή ποσότητα δείγματος, της τάξεως του 1,5 mg, η οποία στη συνέχεια διέρχεται σε μια στήλη χαλαζία παρουσία οξυγόνου (αέριο καύσης) και ηλίου (αέριο μεταφοράς). Αυτές οι συνθήκες συντελούν στην πλήρη καύση των δειγμάτων. Τα συστατικά που παράγονται από την καύση ανιχνεύονται από έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας κατά σειρά : N_2 , CO_2 , H_2O και SO_2 .



Εικόνα 5 : Στοιχειακός αναλυτής.

5.4.2.2. Τέστ τοξικότητας

Για τον προσδιορισμό της τοξικότητας χρησιμοποιήθηκαν υδρόβιοι μικροοργανισμοί και μελετήθηκε η θνησιμότητά τους στις διάφορες συγκεντρώσεις των δειγμάτων. Με τις συγκεκριμένες δοκιμές προσδιορίζεται ο δείκτης τοξικότητας LC50 (Lethal Concentration: θανατηφόρα συγκέντρωση), ο οποίος φανερώνει την συγκέντρωση της υπό εξέτασης τοξικής ή επικίνδυνης ουσίας που προκαλεί το θάνατο στο 50% των συγκεκριμένων μικροοργανισμών.

Στα τεστ χρησιμοποιήθηκαν τα νεογνά *Artemia Salina*, υδρόβιοι μικροοργανισμοί της κατηγορίας των αρθρόποδων ανοστράκων, που εκκολάπτονται σε 24 h σε θερμοκρασία 25 °C σε θάλαμο επώασής, υπό συνεχή ανάδευση, αερισμό και φωτισμό από τα αυγά – εφίππια. Σε δισκία επώασης γίνεται πλήρωση των κυψελίδων (10mL/κυψελίδα) με τα διαλύματα που δημιουργήθηκαν από αραίωση με απιονισμένο νερό σε συγκεντρώσεις 100, 50, 25, 12.5, 6,25 %. Στη συνέχεια το δισκίο επώασης τοποθετείται σε φωτιζόμενη πλάκα και μεταφέρονται τα ενεργά νεογνά στις κυψελίδες. Έπειτα, τοποθετείται ένα φύλλο parafilm για την κάλυψη των κυψελίδων και τα νεογνά αφήνονται να επωαστούν για 24 h σε θερμοκρασία 20 °C στο σκοτάδι. Τέλος, με την χρήση της φωτεινής πλάκας πραγματοποιείται καταμέτρηση του αριθμού των νεκρών μικροοργανισμών στις κυψελίδες.



Εικόνα 6 : Σετ τοξικότητας σε θαλάσσιους μικροοργανισμούς (*Artemia Salina*)

5.4.2.3. Τεστ φυτοτοξικότητας

Τα τεστ φυτοτοξικότητας ή αλλιώς βιοδοκιμές, αποτελούν ένα εύκολο και οικονομικό τρόπο προσδιορισμού της τοξικότητας εδαφών, ιζημάτων, κόμποστ και βιομηχανικών λασπών. Βασίζονται στην εκτίμηση του δείκτη βλαστικότητας (Germination Index – GI) συγκεκριμένου είδους σπόρων στο ρυπασμένο έδαφος που μελετάται. Τα αποτελέσματα της ανάπτυξης των ριζών στο ρυπασμένο έδαφος συγκρίνονται με τα αντίστοιχα του δείγματος αναφοράς, ώστε να προσδιοριστεί το μέγεθος της ρύπανσης. Ο δείκτης βλάστησης υπολογίζεται από τον τύπο :

$$G.I = \frac{\Psi}{X_0} \cdot \frac{D}{C} \cdot 100\%$$

όπου:

Ψ: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα

X₀: ο μέσος όρος των σπόρων που βλάστησαν στα δείγματα αναφοράς (συνήθως το σύνολο των δειγμάτων αναφοράς είναι 3)

C: ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στα δείγματα αναφοράς

D: ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα

Η τιμή του δείκτη βλάστησης καθορίζει την φυτοτοξικότητα του ρυπασμένου εδάφους, ως εξής:

- a) Δείκτης βλάστησης = 0-65% → το έδαφος χαρακτηρίζεται ως φυτοτοξικό
- b) Δείκτης βλάστησης = 66-100% → το έδαφος χαρακτηρίζεται ως μη φυτοτοξικό
- c) Δείκτης βλάστησης >100% → το έδαφος θεωρείται φυτοδιεγερτικό

Μια ακόμη παράμετρος που μπορεί να προσδιορίσει την τοξικότητα του στερεού δείγματος είναι ο συντελεστής αναστολής. Σύμφωνα με αυτόν καθορίζεται η ποσοστιαία αναστολή της βλάστησης συγκεκριμένων σπόρων, η οποία πιθανόν να οφείλεται στην τοξικότητα των ρύπων που υπάρχουν στο δείγμα.

Ο συντελεστής αναστολής υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση :

$$\Sigma.A.B. = \frac{A - B}{A} 100\%$$

Όπου : A: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν ή μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στα δείγματα αναφοράς
B: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν στα δείγματα ή ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στα υπό εξέταση δείγματα

Για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε μόνο ένα είδος σπόρων, με την ονομασία *Sorghum Saccharatum* (SOS), το οποίο σύμφωνα με παλαιότερες εργασίες είναι ανθεκτικότερο στην επίδραση τοξικών μετάλλων συγκριτικά με άλλα είδη, όπως *Lepidium Sativum* (LES) και *Sinapis Alba* (SIA). Η χρήση των σπόρων *Sorghum Saccharatum* (SOS) έγινε ώστε να προκύψουν συγκρίσιμα αποτελέσματα για τα εξεταζόμενα δείγματα, τα οποία έχουν έρθει σε επαφή με τοξικά μέταλλα.

Στην Εικόνα 7 φαίνονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση του τεστ φυτοτοξικότητας.



Εικόνα 7 : Σετ φυτοτοξικότητας

5.4.2.4. Χώνευση με την χρήση εργαστηριακού φούρνου μικροκυμάτων

Η διαδικασία της όξινης χώνευσης βασίστηκε στην πρότυπη μέθοδο **3051** της U.S.E.P.A.. Σύμφωνα με αυτήν, σε ειδικά φθοροανθρακικά δοχεία τοποθετούνται 0,5 gr δείγματος και 10 ml νιτρικού οξέος. Τα δοχεία, αφού αφεθούν στην ηρεμία για κάποια λεπτά, τοποθετούνται στον εργαστηριακό φούρνο μικροκυμάτων (Εικόνα 8) όπου θερμαίνονται σε θερμοκρασία 180°C. Στη συνέχεια, το διάλυμα που περιέχουν τα δοχεία, αφού αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου, διηθείται. Οι αναλύσεις των διηθημάτων πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών με τη χρήση φασματογράφου ICP – MS 7500.



Εικόνα 8 : Εργαστηριακός φούρνος μικροκυμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

6.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών

Ο χαρακτηρισμός των οργανικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα αποτελεί βασικό κομμάτι της μελέτης, καθώς προσδιορίζει την καταλληλότητά τους για διάθεση στο έδαφος και την χρήση τους για εξυγίανση των υπογείων υδάτων. Παράμετροι όπως το pH, τα οργανικά ιόντα, η θερμοκρασία και η υγρασία επηρεάζουν καθοριστικά την απομάκρυνση τοξικών ρύπων από τα ύδατα.

Οι παράμετροι αυτοί, όπως προσδιορίστηκαν με πειραματικές μεθόδους που περιεγράφηκαν στο Κεφάλαιο 5, παρουσιάζονται συνοπτικά στον **Πίνακα 7**.

Πίνακας 7 : Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ				
	Κόμποστ		Πυρηνόξυλο	
Υγρασία	20,02 %		9,26 %	
pH	8,77		5,50	
BOD ₅	49 mg/l		720 mg/l	
CFUs	Τα δείγματα δεν είχανε μικροβιακό φορτίο.			
Οργανικά ιόντα (mg/l)	Cl ⁻	>250	214	Όρια TCLP
	P	0.24	0.61	
	N	26.4	22.5	
	SO ₄ ²⁻	86.2	65	
	NO ₃ ⁻	22.5	14.1	
	NH ₄ ⁺	33.1	4.5	
Τοξικά μέταλλα (mg/l)	Cu	0.432	0.051	-
	Cd	<DL	<DL	1.0
	Ni	0.320	0.007	-
	Pb	0.373	0.019	5.0

Επίπεδα υγρασίας μικρότερα του 80% είναι ιδανικά, διότι ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και συνεπώς την βιοαποικοδόμηση, αποφεύγοντας τον κορεσμό του υλικού (**Dasappa et al., 1991**). Τα ποσοστά υγρασίας των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα ικανοποιούν αυτήν την συνθήκη, όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 8**. Παρόλα αυτά, επίπεδα υγρασίας μικρότερα από 30 – 35% προκαλούν αναστολή της μικροβιακής δραστηριότητας (**Basri, 1995**). Η απουσία βακτηριακού

πληθυσμού στα εξεταζόμενα δείγματα οφείλεται στα χαμηλά επίπεδα υγρασίας που παρουσιάζουν.

Το pH αποτελεί καθοριστική παράμετρο και επηρεάζει άμεσα την ρόφηση των ρύπων στο στερεό υλικό. Αναφορικά με τα δείγματα της μελέτης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8, το pH είναι αλκαλικό για το κόμποστ και όξινο για το πυρηνόξυλο. Συγκεκριμένα, για το πυρηνόξυλο είναι γνωστό ότι μεγαλύτερη απομάκρυνση από το υδατικό διάλυμα επιτυγχάνεται σε όξινο pH, με εύρος τιμών 3 – 5, για τα μέταλλα που εξετάζονται, με εξαίρεση το κάδμιο (Hawari et al., 2014). Το κάδμιο απομακρύνεται ελάχιστα έως καθόλου σε pH μικρότερο του 6, ενώ απομακρύνεται εξ' ολοκλήρου σε pH μεγαλύτερο του 9, κυρίως λόγω κατακρήμνισης (Γιαννής, 2011).

6.2. Αποτελέσματα πειραμάτων στηλών

6.2.1. Προσδιορισμός χημικών στοιχείων

Ο προσδιορισμός των χημικών στοιχείων, που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της στοιχειακής ανάλυσης, έλαβε χώρα για τα στερεά δείγματα των δύο τελευταίων πειραμάτων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω στον Πίνακα 8 .

Πίνακας 8 : Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης δειγμάτων.

		%N	%C	%H	%S	C/N
3^ο Πείραμα						
<u>Κόμποστ</u>	Αρχικό δείγμα	1,26	18,44	0,92	2,00	14,63
	Τελικό δείγμα	1,00	16,64	0,13	-	16,64
<u>Πυρηνόξυλο</u>	Αρχικό δείγμα	1,83	9,86	1,56	2,31	5,39
	Τελικό δείγμα	0,95	8,71	1,11	2,15	9,17
4^ο Πείραμα						
<u>Κόμποστ</u>	Αρχικό δείγμα	1,50	18,92	1,09	1,82	12,61
	Τελικό δείγμα	0,89	15,28	0,62	1,74	17,17
<u>Πυρηνόξυλο</u>	Αρχικό δείγμα	0,26	8,99	0,82	-	34,58
	Τελικό δείγμα	0,11	6,81	0,86	-	61,91

Τα δείγματα του κόμποστ παρουσιάζουν περισσότερο οργανικό φορτίο από αυτά του πυρηνόξυλου και για τα δύο πειράματα. Αυτό οφείλεται εν μέρει στην προέλευση του κάθε υλικού. Παρατηρείται πως τα τελικά δείγματα και των δύο υλικών έχουν χαμηλότερο οργανικό φορτίο σε σχέση με τα αρχικά, γεγονός που πιστοποιεί την δράση των μικροοργανισμών. Ο άνθρακας αποτελεί πηγή ενέργειας των μικροοργανισμών και μαζί με το άζωτο συμβάλουν σε μεγάλο βαθμό στην ανάπτυξη και αναπαραγωγή αυτών. Αυτό προκύπτει από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, καθώς στο 4^ο πείραμα η διαφορά του οργανικού φορτίου μεταξύ των αρχικών και τελικών δειγμάτων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με του 3^{ου}, αφού το θρεπτικό υλικό που προστέθηκε ενίσχυσε την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Ο λόγος του άνθρακα προς το άζωτο, C/N, αποτελεί σημαντικό δείκτη αξιοποίησης των υλικών σε τεχνολογίες βιοεξυγίανσης υπογείων υδάτων, καθώς προσδιορίζει τον βαθμό διαθεσιμότητας αυτών των στοιχείων και υποδεικνύει τις μεταβολές του βιοαποδομήσιμου κλάσματος των υλικών (**Σημαντηράκη, 2014**). Η ιδανική τιμή του λόγου C/N, ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί αποδόμηση και να αποφευχθεί πιθανή υποβάθμιση του υλικού, κυμαίνεται μεταξύ 25/1 και 30/1. Βέβαια, το εύρος των τιμών μπορεί να επεκταθεί και μέχρι 50/1 (**Golueke, 1972**). Τα δείγματα του κόμποστ παρουσιάζουν χαμηλό λόγο C/N, μικρότερο από 20/1. Το ίδιο ισχύει και για το δείγμα του πυρηνόξυλου από το 3^ο πείραμα. Σε αυτά τα δείγματα το άζωτο βρίσκεται σε περίσσεια και μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην απορρόφηση άλλων στοιχείων. Αντίθετα, το πυρηνόξυλο του 4^{ου} πειράματος υπερβαίνει τα βέλτιστα όρια και δεν κρίνεται ιδανικό για χρήση βιοεξυγίανσης.

6.2.2. Όξινη χώνευση

Τα αποτελέσματα της όξινης χώνευσης με την χρήση του εργαστηριακού φούρνου μικροκυμάτων δείχνουν την ποσότητα των τοξικών μετάλλων που περιέχονται στα στερεά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της μη συνεχούς ροής. Τα αρχικά δείγματα αναφέρονται στα μίγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την πλήρωση των στηλών και δεν έχουν έρθει σε επαφή με το διάλυμα του ρύπου, ενώ τα τελικά δείγματα αφορούν τα μίγματα μετά την λήξη των πειραμάτων, τα οποία έχει διαπεράσει το υδατικό διάλυμα του ρύπου. Στον παρακάτω Πίνακα 9 καταγράφονται τα αποτελέσματα αυτά.

Πίνακας 9 : Αποτελέσματα όξινης χώνευσης δειγμάτων.

		<i>Ni</i> (mg/kg)	<i>Cu</i> (mg/kg)	<i>Cd</i> (mg/kg)	<i>Pb</i> (mg/kg)
3^ο Πείραμα (Μη συνεχής ροή – Υλικά/Ιλύς)					
<u>Κόμποστ</u>	Αρχικό δείγμα	82,36	436	2,56	74,46
	Τελικό δείγμα	334	178,4	594,04	458,94
<u>Πυρηνόξυλο</u>	Αρχικό δείγμα	68,86	347,6	0,66	9,38
	Τελικό δείγμα	595	1093,6	1222,8	979,2
4^ο Πείραμα (Μη συνεχής ροή – Υλικά/Ιλύς/Θρεπτικό)					
<u>Κόμποστ</u>	Αρχικό δείγμα	88,46	569,2	1,94	72,44
	Τελικό δείγμα	538,8	966,8	584,6	894,2
<u>Πυρηνόξυλο</u>	Αρχικό δείγμα	82,72	455,8	0,44	4,74
	Τελικό δείγμα	612,2	1091,4	1165,8	1186,6

Για να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για την προσροφητική ικανότητα των παραπάνω δειγμάτων, εκτός από τα αποτελέσματα του Πίνακα 9 πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και η ποσότητα του κάθε μετάλλου που υπήρχε στο υδατικό διάλυμα.

Παρακάτω στον Πίνακα 10 φαίνονται οι ποσότητες των μετάλλων του αρχικού υδατικού διαλύματος, οι οποίες είναι ίδιες και για τα δύο πειράματα ανακυκλοφορίας αφού χρησιμοποιήθηκε η ίδια συγκέντρωση ρύπου.

Πίνακας 10 : Ποσότητα μετάλλων στο αρχικό διάλυμα ρύπου

Τοξικά μέταλλα	Ποσότητα μετάλλου στο αρχικό διάλυμα (mg/kg)
Ni	1174,20
Cu	1271
Cd	2248,2
Pb	4144

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για την συνολική αρχική ποσότητα των μετάλλων (ποσότητα στο διάλυμα και στα εξεταζόμενα υλικά) και η τελική ποσότητα που ανιχνεύτηκε στο στερεό δείγμα μετά την λήξη των πειραμάτων.

Πίνακας 11 : Συνολική αρχική και τελική ποσότητα μετάλλων για τα δύο τελευταία πειράματα.

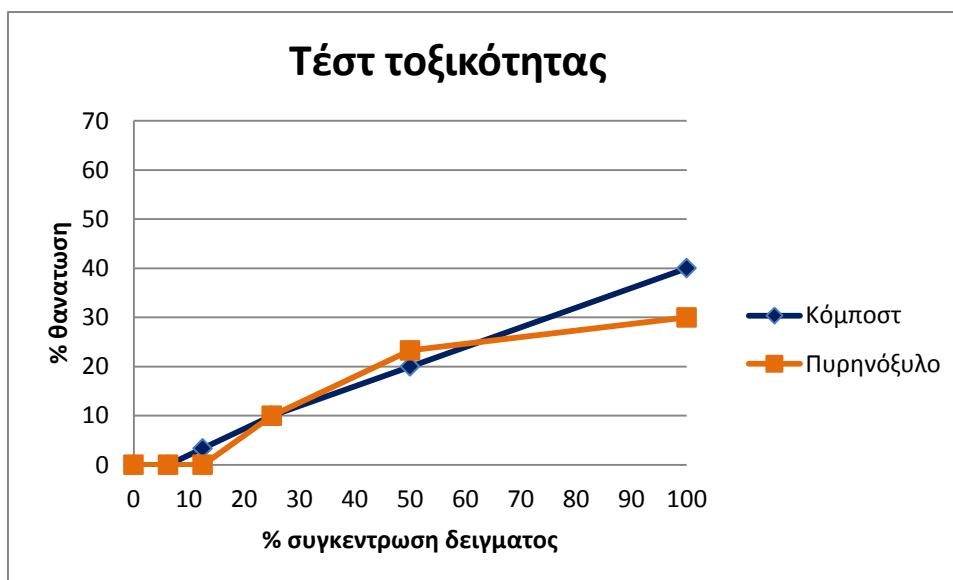
		<i>Ni</i> (mg/kg)	<i>Cu</i> (mg/kg)	<i>Cd</i> (mg/kg)	<i>Pb</i> (mg/kg)
3^ο Πείραμα (Μη συνεχής ροή – Υλικά/Ιλύς)					
<u>Κόμποστ</u>	Συνολική αρχική ποσότητα	1256,56	1707,00	2250,76	4218,46
	Τελική ποσότητα στο στερεό	334	178,4	594,04	458,94
<u>Πυρηνόξυλο</u>	Συνολική αρχική ποσότητα	1243,06	1618,60	2248,86	4153,38
	Τελική ποσότητα στο στερεό	595	1093,6	1222,8	979,2
4^ο Πείραμα (Μη συνεχής ροή – Υλικά/Ιλύς/Θρεπτικό)					
<u>Κόμποστ</u>	Συνολική αρχική ποσότητα	1262,66	1840,2	2250,14	4216,44
	Τελική ποσότητα στο στερεό	538,8	966,8	584,6	894,2
<u>Πυρηνόξυλο</u>	Συνολική αρχική ποσότητα	1256,92	1726,8	2248,64	4148,74
	Τελική ποσότητα στο στερεό	612,2	1091,4	1165,8	1186,6

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 11, το μίγμα του κόμποστ του 4^{ου} πειράματος, όπου έχει προστεθεί θρεπτικό υλικό, παρουσιάζει μεγαλύτερη κατακράτηση των εξεταζόμενων μετάλλων συγκριτικά με το μίγμα του 3^{ου} πειράματος, με εξαίρεση το κάδμιο, όπου φαίνεται να έχει ίδια τιμή κατακράτησης και στα δύο πειράματα. Αντίθετα, το μίγμα του πυρηνόξυλου παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά και στα δύο πειράματα.

6.2.3. Τεστ τοξικότητας

Τα τεστ τοξικότητας με την χρήση υδρόβιων μικροοργανισμών πραγματοποιήθηκαν για το 2^ο πείραμα, όπου υπήρχε συνεχής ροή και χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά τα μίγματα ιλύος με τα υλικά. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για το τεστ είναι τα

τελικά υλικά που αφαιρέθηκαν από την πειραματική στήλη μετά την λήξη του πειράματος. Στο Διάγραμμα 1 φαίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων. Σημαντική παράμετρος που χρειάζεται να προσδιοριστεί από το Διάγραμμα 1 είναι ο δείκτης LC50, δηλαδή η συγκέντρωση του δείγματος που προκαλεί τον θάνατο του 50% του πληθυσμού των μικροοργανισμών.



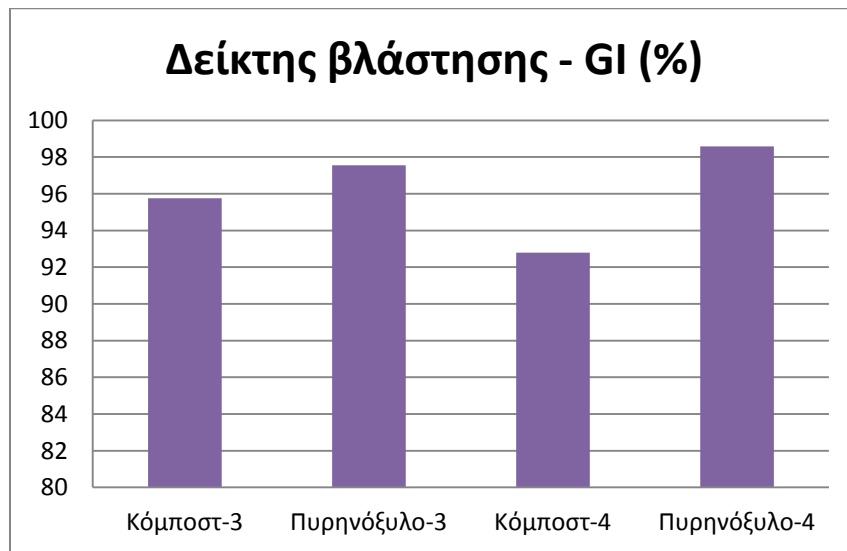
Διάγραμμα 1 : Αποτελέσματα τεστ τοξικότητας

Από το Διάγραμμα 1 παρατηρείται πως και τα δύο υλικά έχουν παρόμοια επίδραση στους εξεταζόμενους οργανισμούς. Συγκεκριμένα για συγκέντρωση 100% των εκχυλισμάτων, το μίγμα του κόμποστ παρουσιάζει 40% τοξικότητα και του πυρηνόξυλου 30%. Είναι σημαντικό πως κανένα από τα δείγματα δεν καταφέρνει να θανατώσει το 50% του πληθυσμού των πειραματόζωων. Εύκολα συμπεραίνεται λοιπόν, πως τα μίγματα δεν θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικά για το συγκεκριμένο είδος μικροοργανισμών, παρότι έχουν υποστεί την δράση τοξικών μετάλλων.

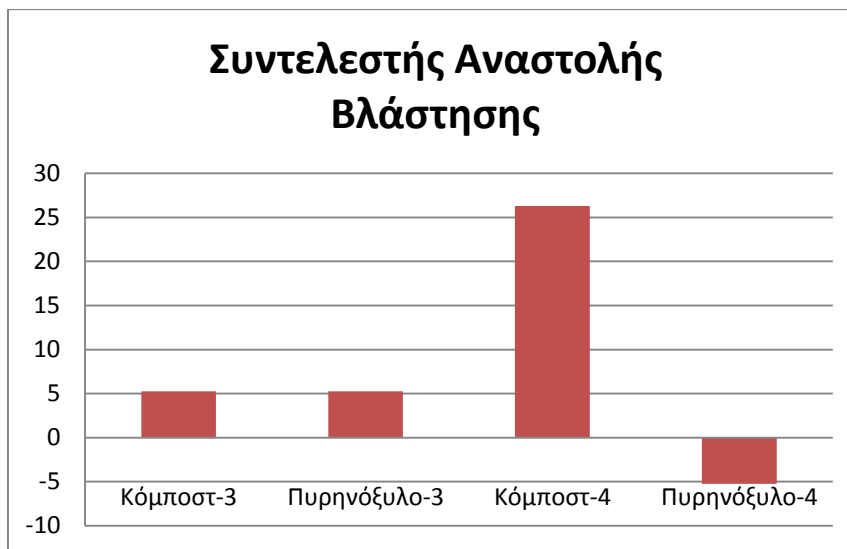
6.2.4. Τεστ φυτοτοξικότητας

Τα τεστ φυτοτοξικότητας πραγματοποιήθηκαν για τα τελικά στερεά δείγματα των δύο τελευταίων πειραμάτων (ανακυκλοφορία), με την χρήση του σπόρου *Sorghum Saccharatum* (SOS).

Στα Διάγραμμα 2 και 3 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα τεστ φυτοτοξικότητας.



Διάγραμμα 2 : Τεστ φυτοτοξικότητας, Αποτελέσματα Δείκτη βλάστησης



Διάγραμμα 3 : Τεστ φυτοτοξικότητας, Αποτελέσματα Συντελεστή Αναστολής Βλάστησης

Παρατηρείται πως και για τα τέσσερα δείγματα ο δείκτης βλάστησης είναι μεγαλύτερος του 90%. Αυτό υποδεικνύει πως η περιεκτικότητά τους σε τοξικά μέταλλα δεν είναι αρκετή ώστε να επηρεάζει την ανάπτυξη του συγκεκριμένου είδους σπόρων. Τα δείγματα αυτά μπορούν να εναποθεθούν στο έδαφος χωρίς να επηρεάσουν τις βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα.

6.2.5. Μικροοργανισμοί

Ο πληθυσμός των μικροοργανισμών μελετήθηκε για όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Συγκεκριμένα, οι καλλιέργειες έλαβαν χώρα για τα αρχικά δείγματα των μιγμάτων, ώστε να προσδιοριστεί η ύπαρξη αλλά και το μέγεθος του μικροβιακού φορτίου και στην συνέχεια για τα τελικά δείγματα, ώστε να γίνει κατανοητή η επίδραση των μετάλλων στο μικροβιακό φορτίο. Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Πίνακας 12 : Αποτελέσματα αποικιών μικροοργανισμών.

	<i>Δείγμα</i>			
	<i>Κόμποστ</i>		<i>Πυρηνόξυλο</i>	
	<i>Αρχικά</i>	<i>Τελικά</i>	<i>Αρχικά</i>	<i>Τελικά</i>
	<i>CFUs/g</i>	<i>CFUs/g</i>	<i>CFUs/g</i>	<i>CFUs/g</i>
<i>1^ο Πείραμα</i> <i>Συνεχής ροή – Υλικά</i>	<i>Τα δείγματα δεν είχαν μικροβιακό φορτίο</i>			
<i>2^ο Πείραμα</i> <i>Συνεχής ροή – Υλικά/Ιλύς</i>	<i>1,37E+05</i>	<i>1,49E+04</i>	<i>1,06E+04</i>	<i>7,77E+03</i>
<i>3^ο Πείραμα</i> <i>Μη συνεχής ροή – Υλικά/Ιλύς</i>	<i>1,37E+05</i>	<i>5,72E+04</i>	<i>1,06E+04</i>	<i>4,15E+05</i>
<i>4^ο Πείραμα</i> <i>Μη συνεχής ροή – Υλικά/Ιλύς/Θρεπτικό</i>	<i>1,07E+06</i>	<i>2,55E+05</i>	<i>9,84E+06</i>	<i>2,98E+05</i>

Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται ελάττωση των αποικιών των βακτηρίων, με εξαίρεση το μίγμα του πυρηνόξυλου για το 3^ο πείραμα. Η αύξηση αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στην ανακυκλοφορία του διαλύματος, η οποία δημιούργησε ένα ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Γενικά, προκύπτει πως τα μίγματα του κόμποστ έχουν περισσότερο μικροβιακό φορτίο από τα αντίστοιχα του πυρηνόξυλου. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της προέλευσης του κόμποστ, το οποίο παράγεται με διεργασίες που ευνοούν την διαμόρφωση βιοκοινοτήτων μικροοργανισμών.

Η τοξικότητα των μετάλλων απέναντι στους μικροοργανισμούς οφείλεται στην ισχυρά ιοντική τους φύση, η οποία είναι υπεύθυνη για τους δεσμούς που δημιουργούνται μεταξύ μετάλλων και κυττάρων, στη θέση άλλων μετάλλων, απαραίτητων για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της δομής των πρωτεϊνών και του γενετικού υλικού (DNA), καθώς και την διαταραχή των διαφόρων λειτουργιών μέσα στο κύτταρο. Ακόμη, τα τοξικά μέταλλα έχουν την ικανότητα να

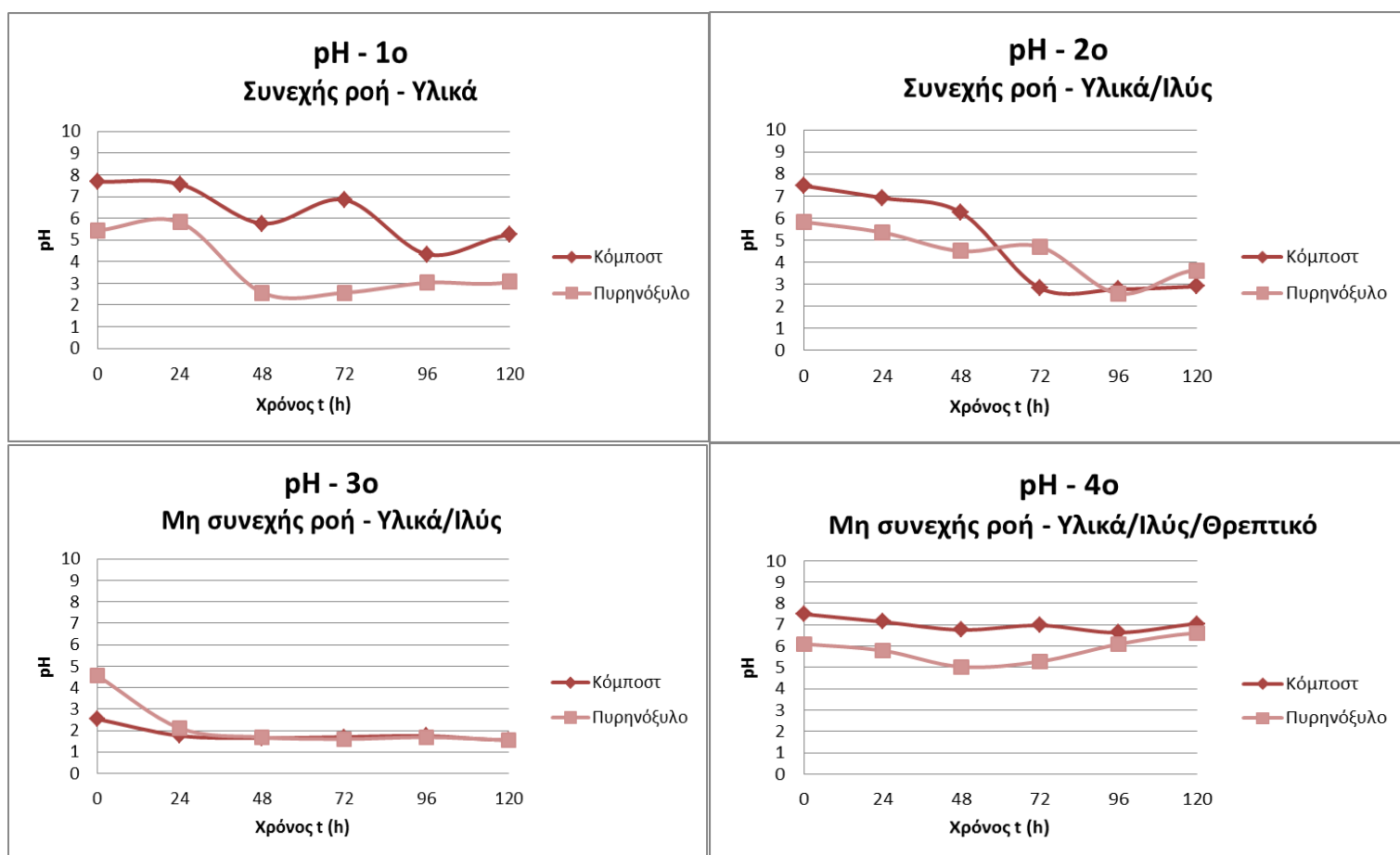
διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη είτε μέσω διάχυσης είτε μέσω “οδών” που έχουν σχεδιαστεί για την μεταφορά άλλων μετάλλων, μη τοξικών. Αυτή η αλληλεπίδραση μεταξύ των κυττάρων και των τοξικών μετάλλων οδηγεί σε μείωση της ανάπτυξης, σε μορφολογικές αλλαγές καθώς και σε αναστολή των βιοχημικών διεργασιών του κάθε κυττάρου ξεχωριστά (Maier et. al., 2009).

Η μείωση των αποικιακών επιπέδων που παρατηρούνται στα εξεταζόμενα δείγματα του πειράματος οφείλεται στις επιδράσεις των τοξικών μετάλλων που περιεγράφηκαν παραπάνω.

6.3. Αποτελέσματα μετρούμενων παραμέτρων

6.3.1. Διαγράμματα pH

Το Διάγραμμα 4 παρουσιάζει την διακύμανση του pH συναρτήσει της διάρκειας των πειραμάτων, για όλα τα πειράματα.



Διάγραμμα 4 : Διαγράμματα pH συναρτήσει του χρόνου

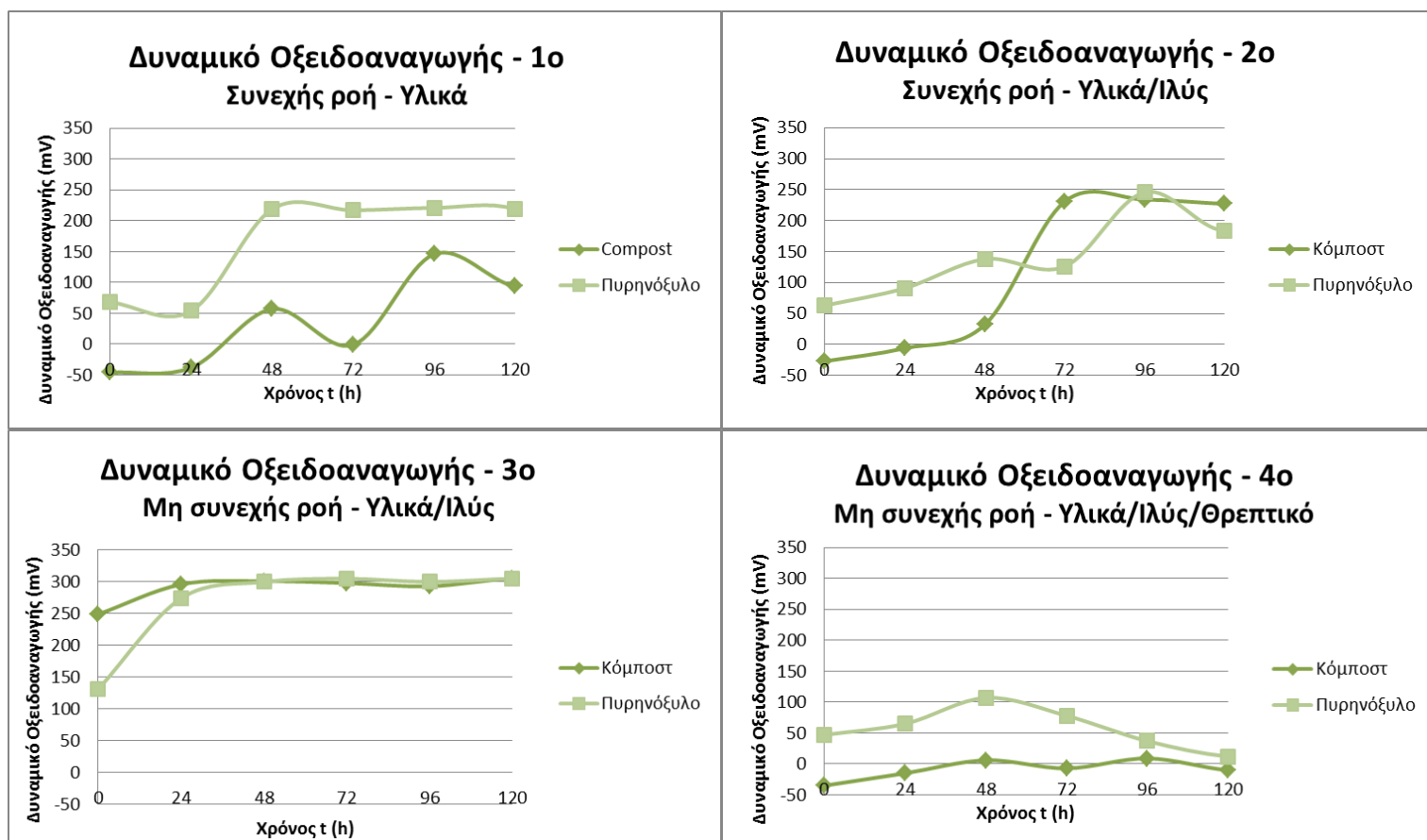
Σχολιασμός Διαγράμματος 4

Είναι γνωστό πως το pH ενός συστήματος αποτελεί σημαντική παράμετρο που επηρεάζει την προσροφητική διαδικασία των μετάλλων. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, τα ήπια όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα δημιουργούν τις ευνοϊκότερες συνθήκες για την απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Οι **Pehlivan et. al., 2006** μελέτησαν την προσρόφηση του χαλκού, του μολύβδου και του νικελίου με την χρήση λιγνίτη και παρατήρησαν πως η μέγιστη απομάκρυνση επιτεύχθηκε για τιμές pH μεταξύ 4,0 και 5,0. Γνωρίζοντας βέβαια πως για $\text{pH} > 6$ τα περισσότερα κατιόντα υδρολύονται και παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα, επέλεξαν να διατηρήσουν το pH του διαλύματος στο 5,5, αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο και την κατακρήμνιση των μετάλλων. Επίσης, παρατηρήθηκε πως για $\text{pH} < 2$ η προσρόφηση μειώνεται δραματικά, λόγω του ανταγωνισμού των κατιόντων με τα ιόντα πρωτονίων της δομής του λιγνίτη. Επίσης, οι **Janos et. al., 2007** μελέτησαν την προσρόφηση κατιόντων μετάλλων από υδατικό διάλυμα με την χρήση χαμηλής κατάταξης άνθρακα (oxihumolite). Ελαφρά όξινο περιβάλλον, με τιμές pH 3,5 – 4,5, είχαν τα καλύτερα αποτελέσματα, με το υλικό να παρουσιάζει επαρκή σταθερότητα και ικανότητα προσρόφησης. Ακόμη, σύμφωνα με τους **Bazargan-Lari et. al., 2014** η απομάκρυνση του χαλκού αυξάνεται με αύξηση του pH, καθώς η επιφάνεια της βιομάζας φορτίζεται περισσότερο με αρνητικό φορτίο. Έτσι, τα κατιόντα του χαλκού δημιουργούν δεσμούς με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια και απομακρύνονται από το υδατικό διάλυμα. Τέλος, σύμφωνα με τους **Hawari et. al., 2014** η μέγιστη απομάκρυνση των ιόντων μολύβδου, χαλκού και νικελίου με τη χρήση πυρηνόξυλου παρατηρήθηκε για τιμές pH μεταξύ 3 και 5. Η μείωση του pH προκαλεί μείωση της απομάκρυνσης λόγω της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων H^+ .

Στο Διάγραμμα 4 παρατηρείται μείωση του pH με την πάροδο του χρόνου και για τα τέσσερα πειράματα. Ιδιαίτερα για το 4^ο πείραμα, όπου χρησιμοποιήθηκαν μίγματα ιλύος με τα υλικά και προστέθηκε θρεπτικό υλικό, παρατηρείται η μικρότερη μείωση. Αυτό δείχνει πως το pH παρέμενε στις επιθυμητές τιμές για όλη την διάρκεια του πειράματος και έτσι επιτεύχθηκε και η καλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων.

6.3.2. Διαγράμματα δυναμικού οξειδοαναγωγής

Στο Διάγραμμα 5 καταγράφεται η συμπεριφορά του δυναμικού οξειδοαναγωγής συναρτήσει του χρόνου, αναφορικά με όλα τα πειράματα.



Διάγραμμα 5 : Διαγράμματα δυναμικού οξειδοαναγωγής συναρτήσει του χρόνου

Σχολιασμός Διαγράμματος 5

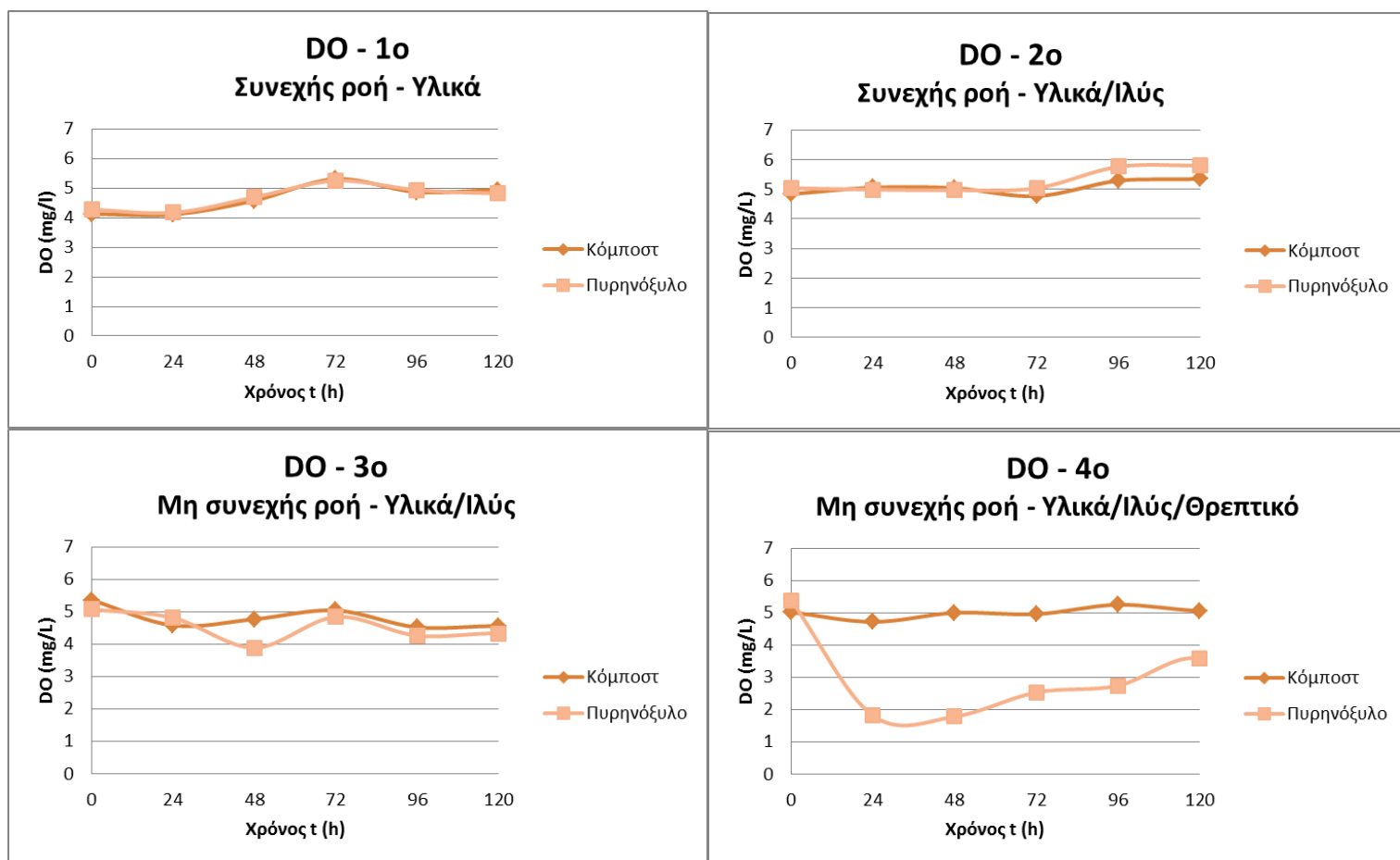
Συγκρίνοντας τα Διαγράμματα 4 και 5 παρατηρείται πως στα σημεία που το pH μειώνεται, το δυναμικό οξειδοαναγωγής αυξάνεται. Οι μεταβολές στο δυναμικό οξειδοαναγωγής προκαλούν μεταβολές και στο pH. Είναι γνωστό ότι κατά την οξείδωση αποβάλλονται ηλεκτρόνια ενώ κατά την αναγωγή προσλαμβάνονται. Με την απομάκρυνση ηλεκτρονίων κατά την οξείδωση υφίσταται αύξηση του σθένους των ιόντων και αντίστοιχα, ελάττωση της ατομικής τους ακτίνας. Έτσι, αυξάνεται κατά πολύ το ιοντικό δυναμικό (το οποίο ισούται με τον λόγο του σθένους προς την ακτίνα του ιόντος) και προκαλείται έλξη των ηλεκτρωνητικών συμπλοκοποιητών. Σε

μια τέτοια κατάσταση το O^{2-} υπάρχει σε αφθονία και έλκεται από τα οξειδωμένα ιόντα, προερχόμενο είτε από το μόριο του νερού (H_2O) είτε από την ρίζα του υδροξυλίου (OH^-). Αντίθετα, τα ιόντα υδρογόνου (H^+) απωθούνται και η αύξηση του πληθυσμού τους οδηγεί σε ελάττωση του pH (Αργυράκη, 2014).

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνδυασμό με το pH αποτελούν πολύ βασικές παραμέτρους για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα ύδατα. Καθώς καθορίζουν την μορφή του κάθε μετάλλου στο διάλυμα, επιδεικνύουν τη σημαντικότητα αλλά και την δυσκολία αναγνώρισης της βιοδιαθεσιμότητάς τους.

6.3.3. Διαγράμματα διαλυμένου οξυγόνου (DO)

Στο Διάγραμμα 6 παρουσιάζεται η διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου με τον χρόνο και για τα τέσσερα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.



Διάγραμμα 6 : Διαγράμματα διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου

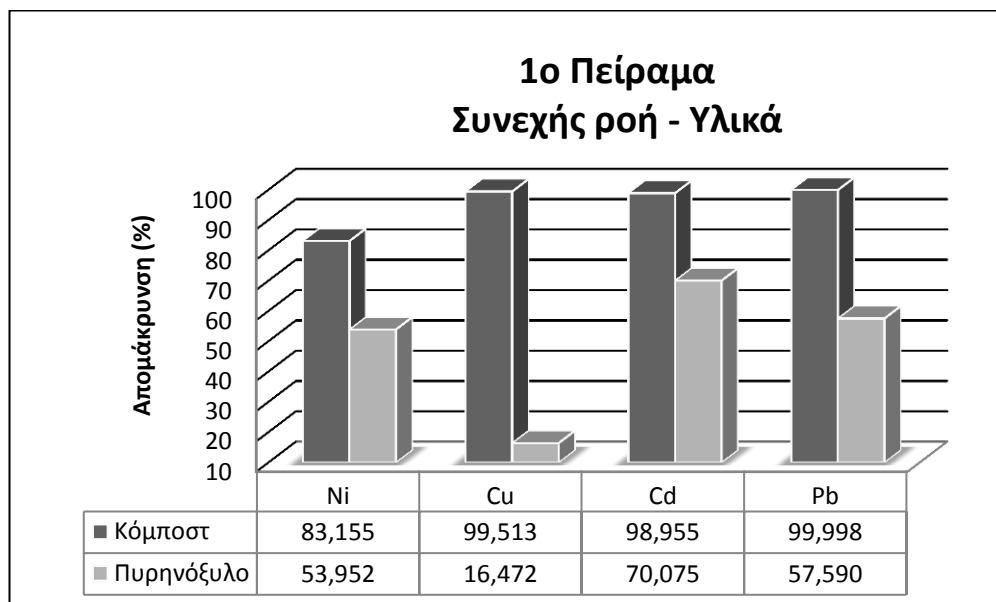
Στο 1^ο και 2^ο πείραμα το διαλυμένο οξυγόνο δείχνει μια αυξητική τάση καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων. Αυτό υποδεικνύει πως οι μικροοργανισμοί, που προστέθηκαν μέσω της ιλύος στο 2^ο πείραμα, δεν βρήκαν το κατάλληλο περιβάλλον ώστε να αναπτυχθούν. Στο 3^ο πείραμα, όπου επικρατούσε ανακυκλοφορία του ρύπου, παρατηρούνται αυξομειώσεις στην τιμή του διαλυμένου οξυγόνου. Σε αυτήν την περίπτωση οι μικροοργανισμοί φαίνεται πως βρήκαν ένα ευνοϊκότερο περιβάλλον ανάπτυξης. Στο 4^ο πείραμα, όπου προστέθηκε θρεπτικό και ο ρύπος ανακυκλοφορούσαν, παρατηρείται πως το πυρηνόξυλο επηρεάστηκε σε μεγάλο βαθμό, καθώς το διαλυμένο οξυγόνο μειώνεται αρκετά από την δεύτερη κιόλας ημέρα. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε αυτήν την περίπτωση είναι προφανής, αν και δεν διαρκεί αρκετά. Όσον αφορά το κόμποστ, το διαλυμένο οξυγόνο παρουσιάζει μια σταθερότητα, γεγονός που δείχνει πως οι μικροοργανισμοί δεν κατάφεραν να αναπτυχθούν αρκετά μέσα στο υλικό.

Γενικά, παρατηρείται πως στο σύνολο των πειραμάτων οι μικροοργανισμοί δεν κατάφεραν να επιβιώσουν λόγω της δράσης των μετάλλων.

6.4. Αποτελέσματα μετάλλων

6.4.1. Αποτελέσματα μετάλλων για κάθε πείραμα

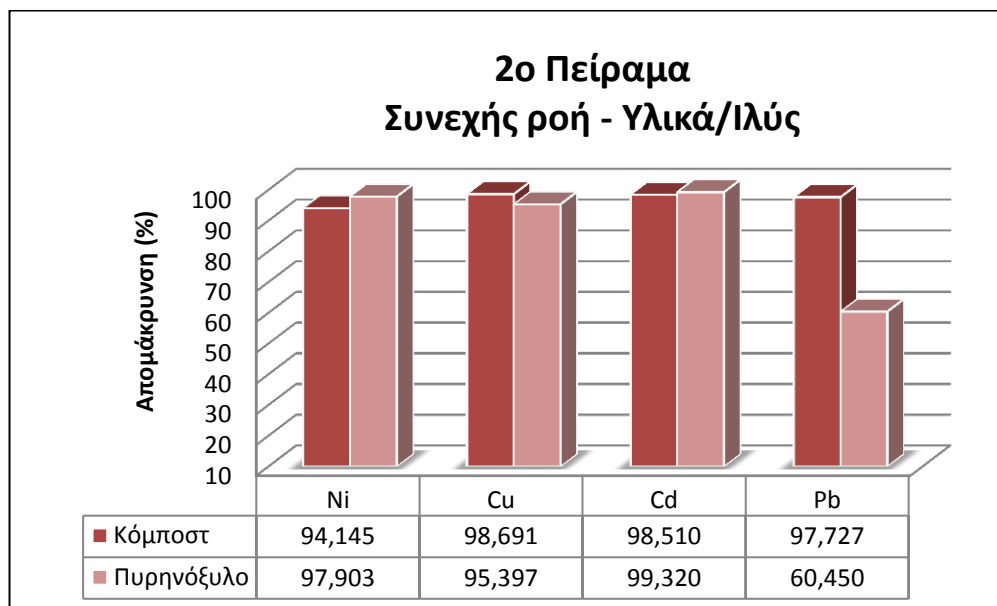
Στο παρακάτω Διάγραμμα 5 διακρίνονται οι απομακρύνσεις των μετάλλων και για τα δύο εξεταζόμενα υλικά, για το πρώτο πείραμα. Στο πείραμα επικρατούσε συνεχής ροή του ρύπου και χρησιμοποιήθηκαν αυτοτελή τα υλικά, χωρίς κάποια προσθήκη.



Διάγραμμα 7 : Απομάκρυνση μετάλλων – 1ο Πείραμα

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα εξεταζόμενα υλικά, το κόμποστ και το πυρηνόξυλο. Από το Διάγραμμα 7 προκύπτει πως το πυρηνόξυλο είχε χαμηλότερη απομάκρυνση και για τα τέσσερα μέταλλα, σε σύγκριση με το κόμποστ. Ιδιαίτερα ο χαλκός παρουσιάζει πολύ χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης, της τάξης του 16%. Αντίθετα, το κόμποστ παρουσιάζεται πιο αποτελεσματικό με απομακρύνσεις μεγαλύτερες του 80%. Τα υλικά δεν παρουσίαζαν σημαντικό μικροβιακό φορτίο, οπότε τα ποσοστά απομάκρυνσης οφείλονται μόνο στις προσροφητικές ικανότητες των υλικών.

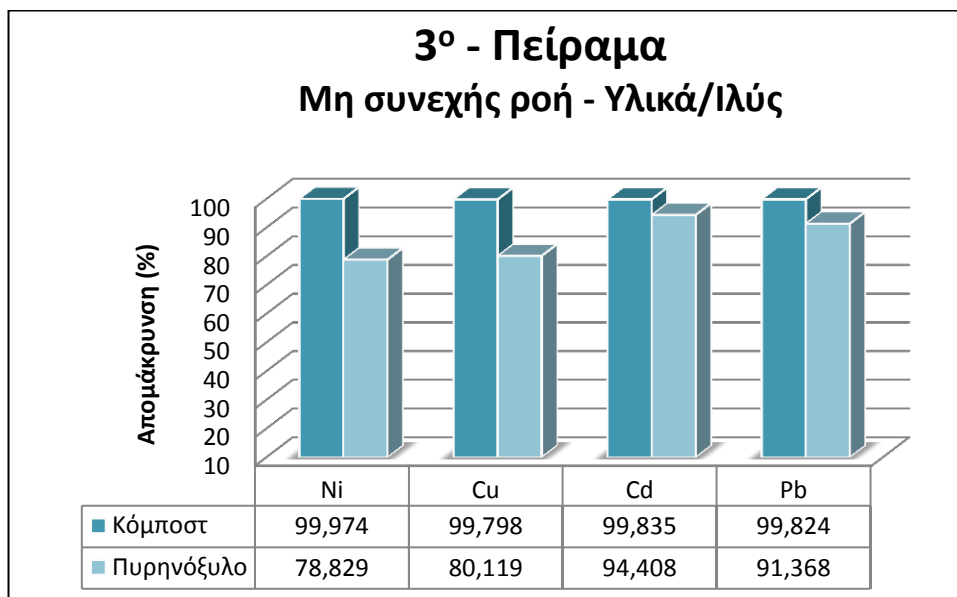
Στο Διάγραμμα 8 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης αναφορικά με το δεύτερο πείραμα. Επικρατούσε συνεχής ροή και χρησιμοποιήθηκαν μίγματα ιλύος με τα υλικά.



Διάγραμμα 8 : Απομάκρυνση μετάλλων – 2ο Πείραμα

Στο 2^ο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν μίγματα ιλύος με τα εξεταζόμενα υλικά. Για το μίγμα του πυρηνόξυλου τα ποσοστά απομάκρυνσης αυξήθηκαν αρκετά, ιδιαίτερα για το νικέλιο, το κάδμιο και τον χαλκό. Η προσθήκη της ιλύος επηρέασε θετικά την απομάκρυνση, με τα ποσοστά να ξεπερνούν το 94%, για τα τρία μέταλλα. Επειδή η ιλύς περιέχει και στερεές ουσίες, βοήθησε στην αύξηση του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στην στήλη και τελικά στην προσρόφηση μεγαλύτερης ποσότητας ρύπου από το πυρηνόξυλο. Ακόμη, το μικροβιακό φορτίο της ιλύος ευνοεί την βιορόφηση/βιοσυσσώρευση των μετάλλων από τους μικροοργανισμούς. Όσον αφορά το μίγμα του κόμποστ, τα ποσοστά απομάκρυνσης παρέμειναν στα ίδια επίπεδα με μια ελάχιστη πτώση για τον χαλκό και τον μόλυβδο.

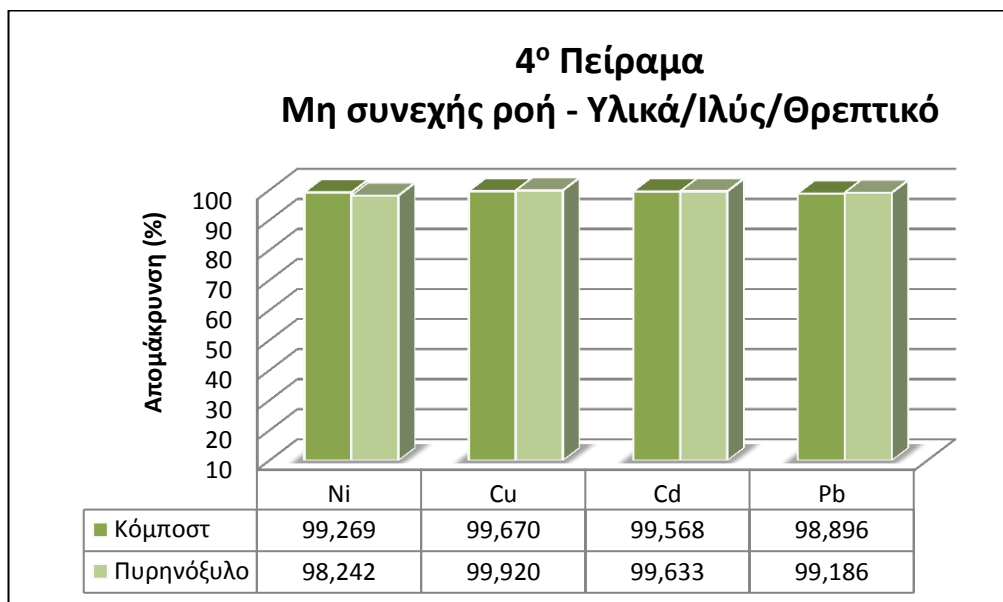
Το παρακάτω Διάγραμμα 9 παρουσιάζει την απομάκρυνση των μετάλλων στο τρίτο πείραμα. Επικρατούσε ανακυκλοφορία του ρύπου και τα υλικά πλήρωσης ήταν μίγματα ιλύος με κόμποστ και πυρηνόξυλο.



Διάγραμμα 9 : Απομάκρυνση μετάλλων – 3ο Πείραμα

Στο συγκεκριμένο πείραμα μελετήθηκαν μίγματα ιλύος με τα υπό εξέταση υλικά και επικρατούσε ανακυκλοφορία του ρύπου. Το πλεονέκτημα της ανακυκλοφορίας είναι πως δεν παράγεται απόβλητο από την διεργασία αλλά και η διατήρηση ενώσεων απαραίτητων για την προσρόφηση μέσα στη στήλη. Όπως προκύπτει και από την μελέτη των **Kelly – Vargas et. al., 2012** η ανακυκλοφορία παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης των μετάλλων από υδατικό διάλυμα με την χρήση βιομάζας. Τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 9 για το μίγμα του κόμποστ συμφωνούν με την παραπάνω μελέτη, καθώς η απομάκρυνση προσεγγίζει το 100% και για τα τέσσερα μέταλλα. Αντίθετα, στο μίγμα του πυρηνόξυλου παρατηρείται μείωση της απόδοσης.

Στο Διάγραμμα 10 φαίνονται οι απομακρύνσεις των μετάλλων από μίγματα ιλύος με τα εξεταζόμενα υλικά καθώς και ποσότητας θρεπτικού υλικού. Το πείραμα ήταν το τέταρτο σε σειρά που πραγματοποιήθηκε και η ροή του ρύπου ήταν ασυνεχής.



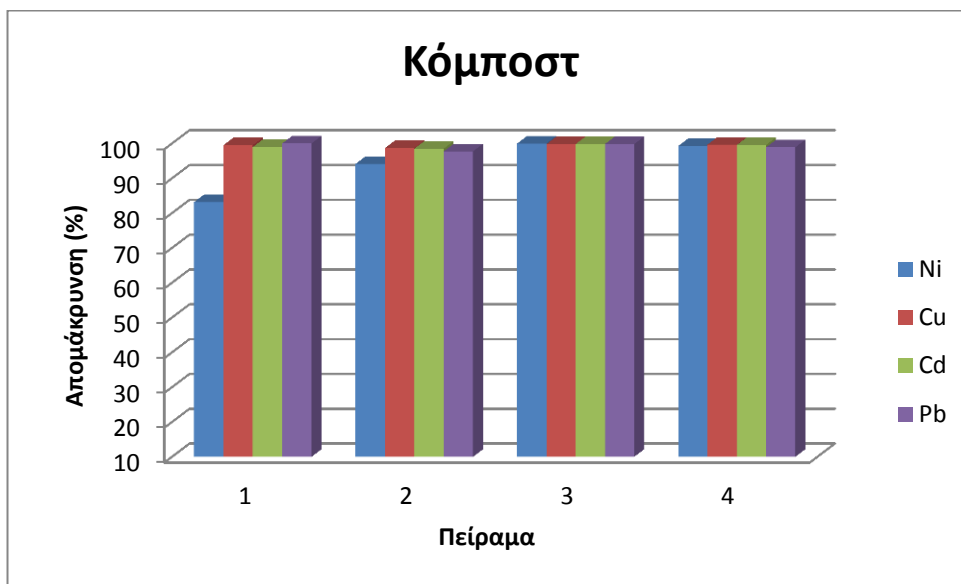
Διάγραμμα 10 : Απομάκρυνση μετάλλων – 4ο Πείραμα

Στο 4^ο πείραμα επικρατούσε ανακυκλοφορία στα μίγματα της ιλύος με κόμποστ και πυρηνόξυλο, στα οποία προστέθηκε θρεπτικό υλικό με αναλογία 1:10. Το μίγμα του κόμποστ διατηρεί πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης και όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 10 δεν επηρεάστηκε ιδιαίτερα από την αύξηση του πληθυσμού των μικροοργανισμών. Σε υψηλά ποσοστά κυμαίνεται και το μίγμα του πυρηνόξυλου, στο οποίο η ανάπτυξη των μικροοργανισμών ήταν ραγδαία και σε συνδυασμό με την ανακυκλοφορία του ρύπου επέφερε πολύ καλύτερη απόδοση, συγκριτικά με τα προηγούμενα πειράματα. Στο μίγμα του πυρηνόξυλου παρατηρείται πως ο μηχανισμός της βιορόφησης/βιοσυσσώρευσης βοήθησε σε μεγάλο βαθμό στην εξυγίανση του ρύπου.

6.4.2. Σύγκριση πληρωτικών υλικών

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι αποδόσεις του κάθε υλικού για κάθε εξεταζόμενο μέταλλο.

Στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζεται η απομάκρυνση των μετάλλων και για τα τέσσερα πειράματα, για το κόμποστ.

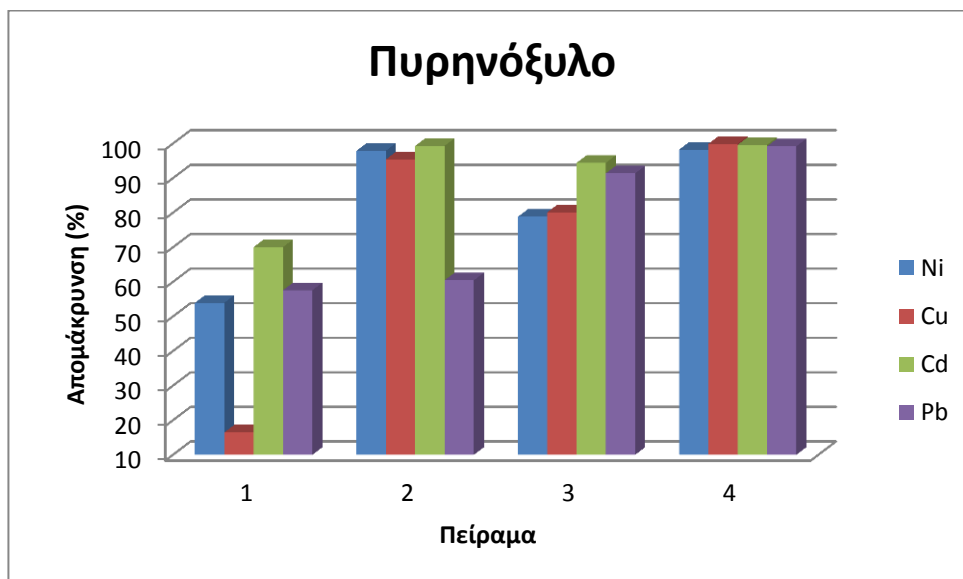


Διάγραμμα 11 : Απόδοση κόμποστ σε όλα τα πειράματα

Το κόμποστ αποτελεί ένα υλικό που έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για την εξυγίανση υδάτων από τοξικά μέταλλα. Όπως παρατηρείται και στο Διάγραμμα 11, παρουσιάζει υψηλή απομάκρυνση για όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα. Η προσθήκη ιλύος και θρεπτικού υλικού βοήθησε στην διατήρηση των υψηλών επιπέδων και τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά και για τα τέσσερα μέταλλα.

Το κόμποστ περιέχει μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης, λόγω της προέλευσής του και έτσι έχει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης μετάλλων. Ιδιαίτερα στα δύο τελευταία πειράματα, όπου επικρατούσε ανακυκλοφορία του διαλύματος και δεν διέφευγαν οι οργανικές ενώσεις, παρατηρείται καλύτερη δέσμευση των μετάλλων σε σύγκριση με τα δύο πρώτα πειράματα, όπου η ροή ήταν συνεχής.

Στο Διάγραμμα 12 που ακολουθεί φαίνεται η συνολική εικόνα της απομάκρυνσης των μετάλλων για όλα τα πειράματα, για το πυρηνόξυλο.



Διάγραμμα 12 : Απόδοση πυρηνόξυλου σε όλα τα πειράματα

Στο Διάγραμμα 12 παρατηρείται η απόδοση του πυρηνόξυλου όπως χρησιμοποιήθηκε μόνο του, σε συνδυασμό με ιλύ αλλά και με θρεπτικό υλικό, ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση των μετάλλων. Σαν υλικό από μόνο του δεν παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα, ιδιαίτερα για τον χαλκό, ο οποίος απομακρύνθηκε σε χαμηλό ποσοστό της τάξεως του 16%. Την καλύτερη απομάκρυνση σε αυτήν την περίπτωση εμφάνισε το κάδμιο, με ποσοστό κοντά στο 70%. Στην συνέχεια, η προσθήκη της ιλύος εμπλούτισε το υλικό με μικροβιακό φορτίο, το οποίο συνέβαλε αρκετά στην αύξηση των ποσοστών απομάκρυνσης, με εξαίρεση τον μόλυβδο που παρέμεινε στις ίδιες περίπου τιμές. Έπειτα, η ανακυκλοφορία του διαλύματος των ρύπων φαίνεται πως δεν βοήθησε να διατηρηθούν οι απομακρύνσεις σε υψηλό επίπεδο, με εξαίρεση πάλι τον μόλυβδο που αυξήθηκε δραματικά, συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα. Τέλος, στο τελευταίο πείραμα όπου προστέθηκε θρεπτικό υλικό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και επικρατούσε ανακυκλοφορία, παρατηρείται καλύτερη απομάκρυνση και για τα τέσσερα μέταλλα.

Τα πειράματα του πυρηνόξυλου και των μιγμάτων του προσφέρουν μια καλύτερη εικόνα για την επίδραση των μικροοργανισμών στην απομάκρυνση των μετάλλων. Η βιορόφηση/βιοσυσσώρευση λειτούργησε θετικά στην εξυγίανση του διαλύματος.

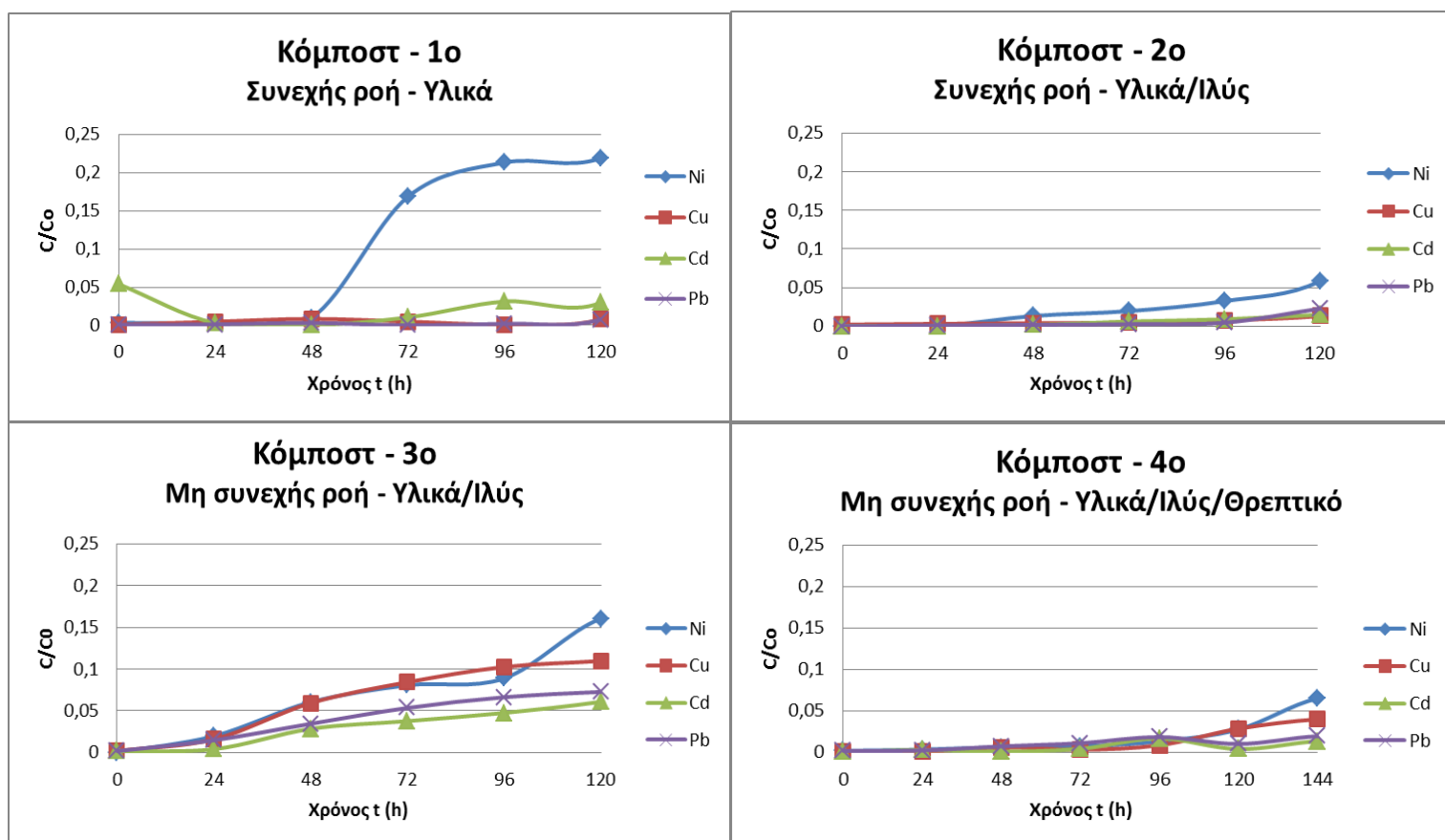
Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μέγιστες απομακρύνσεις ανά υλικό ανά πείραμα

Πίνακας 13 : Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέγιστης απομάκρυνσης μετάλλων ανά υλικό ανά πείραμα.

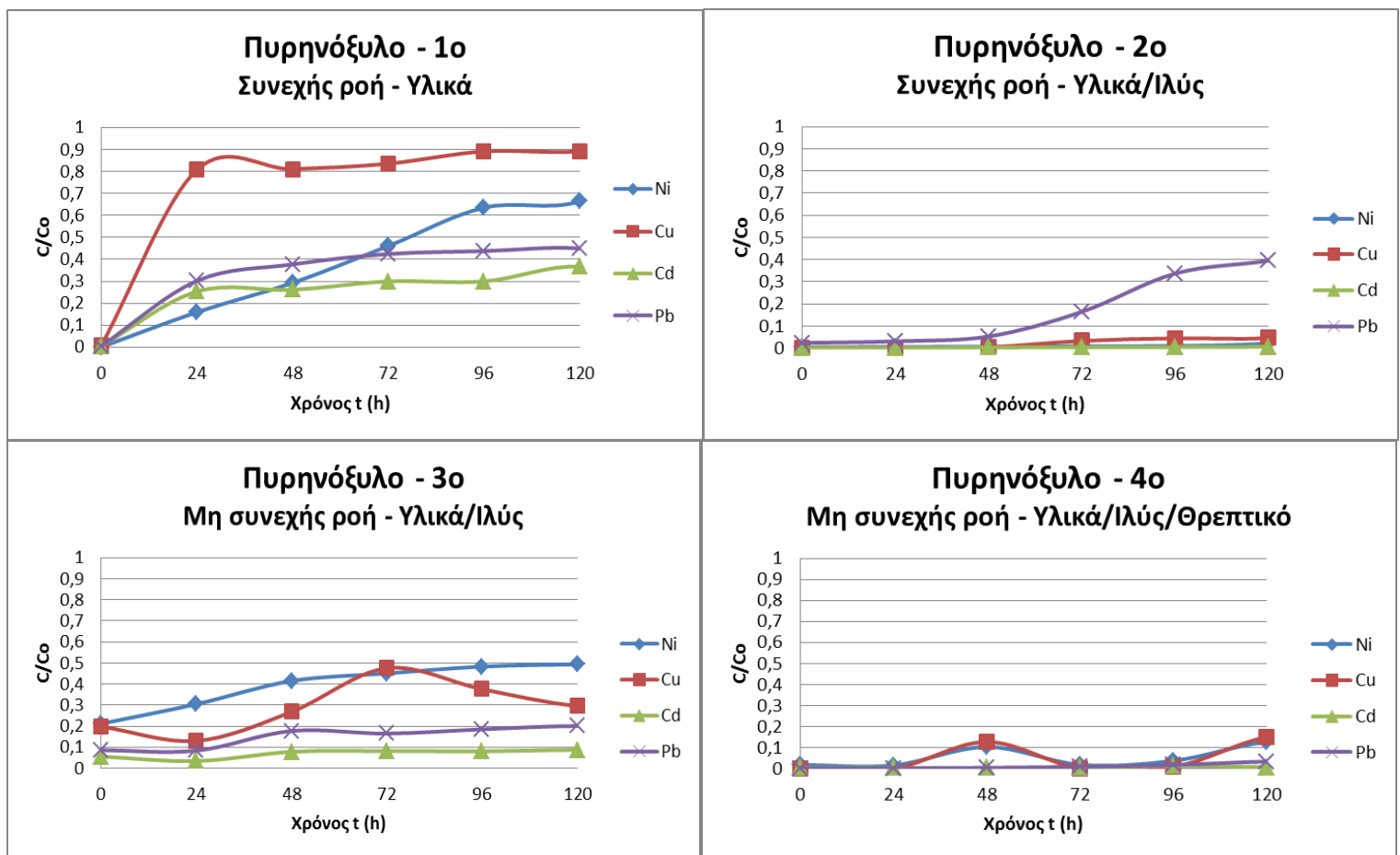
Μέγιστη απομάκρυνση μετάλλων ανά υλικό ανά πείραμα(%)								
Πείραμα	Κόμποστ				Πυρηνόξυλο			
	Ni	Cu	Cd	Pb	Ni	Cu	Cd	Pb
1^ο → Συνεχής ροή – Υλικά	83,155	99,513	98,955	99,998	53,952	16,472	70,075	57,590
2^ο → Συνεχής ροή – Υλικά/Ιλύς	94,145	98,691	98,510	97,727	97,903	95,397	99,320	60,450
3^ο → Μη συνεχή ροή – Υλικά/Ιλύς	99,974	99,798	99,835	99,824	78,829	80,119	94,408	91,368
4^ο → Μη συνεχή ροή – Υλικά/Ιλύς/Θρεπτικό	99,269	99,670	99,568	98,896	98,242	99,920	99,633	99,186

6.4.3. Εκτίμηση προσροφητικής ικανότητας υλικών

Στα παρακάτω Διαγράμματα 13 και 14 καταγράφεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στην απόδοση των πειραμάτων. Δηλαδή, φαίνεται ο ποσοστιαίος κορεσμός των υλικών στην προσρόφηση των εξεταζόμενων μετάλλων.



Διάγραμμα 13 : Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στην απόδοση του κόμποστ



Διάγραμμα 14 : Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στην απόδοση του πυρηνόξυλο

Σχολιασμός των Διαγραμμάτων 13 και 14

Από τα διαγράμματα προκύπτει η εξάντληση των πληρωτικών υλικών στην προσρόφηση του κάθε μετάλλου. Γενικά, διαπιστώνεται πως κανένα από τα δύο υλικά δεν έχουν κορεστεί πλήρως από τους ανόργανους ρύπους και θα μπορούσαν να προσροφήσουν μεγαλύτερη ποσότητα αυτών εάν τα πειράματα συνεχίζονταν για περισσότερες ημέρες.

Ιδιαίτερα το κόμποστ παρουσιάζει μεγάλη διαθεσιμότητα σε ελεύθερες "θέσεις" ώστε να δεσμεύσει μεγαλύτερες ποσότητες μεταλλικών ιόντων. Στην χειρότερη των περιπτώσεων έχει εξαντλήσει σχεδόν το 20% της προσροφητικής του ικανότητας, όπως φαίνεται για το πρώτο πείραμα, όπου

και χρησιμοποιήθηκε χωρίς κάποια προσθήκη. Σε όλα τα πειράματα προκύπτει πως η εξάντληση της ικανότητας κατακράτησης ξεκινά για το νικέλιο και ακολουθούν ο χαλκός ή το κάδμιο.

Όσον αφορά το πυρηνόξυλο, φαίνεται πως στο πρώτο πείραμα, που χρησιμοποιήθηκε χωρίς κάποια πρόσμιξη, εξάντλησε περίπου το 80 – 90 % της ικανότητάς του να κατακρατεί τον χαλκό ήδη μετά την πρώτη ημέρα. Παρόμοια συμπεριφορά είχε και για τα υπόλοιπα μέταλλα. Στα επόμενα πειράματα όμως παρατηρείται πως η δυνατότητα να προσροφήσει μεγαλύτερες ποσότητες μετάλλων αυξήθηκε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα ακόλουθα :

- Το κόμποστ προκύπτει να έχει μια σταθερά υψηλή απομάκρυνση των μετάλλων και στα τέσσερα πειράματα που διεξήχθησαν, συγκριτικά με το πυρηνόξυλο. Οι σημαντικότεροι λόγοι που συντελούν σε αυτό είναι η μεγάλη κατιοανταλλακτική ικανότητα που έχει αλλά και η δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων μεταξύ των οργανικών ενώσεων και των μετάλλων. Άλλωστε, το κόμποστ λόγω προέλευσης χαρακτηρίζεται από υψηλά επίπεδα οργανικής ύλης.
- Η προσθήκη ιλύος στα δείγματα ώστε να αποκτήσουν μικροβιακό φορτίο αποδείχθηκε ωφέλιμη για τα υπό εξέταση υλικά αναφορικά με την απομάκρυνση των μετάλλων. Ιδιαίτερα το πυρηνόξυλο, βελτιώνει την απόδοσή του με το πέρας των πειραμάτων, με καλύτερη αυτή του τελευταίου πειράματος, όπου είχε προστεθεί ιλύς και θρεπτικό υλικό. Ο μηχανισμός της βιορόφησης/βιοσυσσώρευσης αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό για το πυρηνόξυλο, με τους μικροοργανισμούς να κατέχουν πρωταρχικό ρόλο στην επίτευξη της μέγιστης απομάκρυνσης.
- Το pH σε όλα τα πειράματα κυμαίνεται εντός του εύρους τιμών, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, που συντελούν στην μέγιστη απομάκρυνση των μετάλλων.
- Η ανακυκλοφορία του ρύπου συνέβαλε στην προσρόφιση μεγαλύτερων ποσοτήτων μετάλλων από τα μίγματα αλλά και από τους μικροοργανισμούς. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην δημιουργία κατάλληλων συνθηκών ανάπτυξης των βακτηρίων, με αποτέλεσμα υψηλότερη ρόφιση μετάλλων στην επιφάνειά τους. Επίσης, η ανακυκλοφορία συμβάλει στην διατήρηση των οργανικών ενώσεων του στερεού δείγματος. Πλεονέκτημα της μη συνεχούς ροής αποτελεί επίσης το γεγονός της μη παραγωγής υγρών αποβλήτων.

- Τα πειράματα συνεχούς ροής προσομοιάζουν καλύτερα τις πραγματικές συνθήκες ροής. Τα αποτελέσματα όμως δείχνουν πως τα συγκεκριμένα πειράματα παρουσίασαν χαμηλότερη ικανότητα ρόφησης των μετάλλων σε σύγκριση με τα πειράματα ασυνεχούς ροής.

7.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας προκύπτουν οι ακόλουθες προτάσεις μελλοντικής έρευνας:

- Εκτενέστερη μελέτη των μηχανισμών που δρουν στην απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων. Προτείνεται η διεξαγωγή πειραμάτων διαδοχικών εκχυλίσεων.
- Διερεύνηση της απόδοσης των μελετώμενων υλικών στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων από υδατικά διαλύματα.
- Διερεύνηση δυνατότητας αναγέννησης των υλικών με χρήση εκροφητικών μέσων, όπως CaCl_2 .
- Διεξαγωγή πειραμάτων μεγαλύτερης διάρκειας, ώστε να εξασφαλίζεται ο απαιτούμενος χρόνος ανάπτυξης των φυσικοχημικών μηχανισμών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- Αναστασιάδου Κ. (2011). Παράμετροι επιρροής στην συν-κομποστοποίηση ιλύος και οργανικού κλάσματος αστικών στερεών απορριμμάτων, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Αργυράκη Α. (2014). Ακαδημαϊκές σημειώσεις του Μαθήματος «Γεωχημεία», Τμήμα Γεωλογία και Γεωπεριβάλλον, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Γεωργουσάκης, Α. (2013). Εσπερίδα με θέμα 'Παραγωγή και χρήση στερεάς βιομάζας από την ελιά σαν καυσίμου για την παραγωγή θερμότητας'.
- Γιαλαμουίδης, Δ. (2011). Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων με βιορόφηση ή βιοσυσσώρευση από υγρά απόβλητα.
- Γιαννής Α. (2008). Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων με χρήση ηλεκτροκινητικής τεχνικής και πλύσης από ρυπασμένα εδάφη με έμφαση στο κάδμιο, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Γιαννοπούλου Ε., Εταιρίδου Κ. (2005). Χρήση προσροφητικών υλικών μικρού κόστους για την απομάκρυνση Cd και Cu, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πνεπιστήμιο Αιγαίου.
- Γιδάρacos Ε. (2006). Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση, Εκδόσεις Ζυγός.
- Γιδάρacos Ε. Αϊβαλιώτη, Μ. (2005). Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Ζυγός
- Γιδάρacos Ε., Καστανάκη Ε. (2014). Ακαδημαϊκές σημειώσεις του Μαθήματος «Επεξεργασία και Διαχείριση Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Καλαϊτζάκη, Α. Γ., & Kalaitzaki, Α. Γ. (2010). Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών, Μεταπτυχιακή

Διατριβή, ΔΠΜΣ ‘‘Περιβάλλον και Ανάπτυξη’’, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

- Καρατζάς Γ. (2002). Ακαδημαϊκές σημειώσεις του Μαθήματος «Υπόγεια ροή και μεταφορά ρύπων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Κάτσου Ε. (2011). Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Κιτσάτογλου Α. (2013) Προσδιορισμός απομάκρυνσης μετάλλων (Cd, Zn) μέσω πειραμάτων στήλης με χρήση ζεόλιθου, πυρηνόξυλου και κόμποστ, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Μαυράκης Ν. (2007). Μελέτη βιολογικής απομάκρυνσης BTEX με χρήση κόμποστ σε πειράματα στήλης και διαλείποντος έργου, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Μπαρώτα Τ. (2015). Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη χρήσει εδαφικής πλύσης με τρυγικό οξύ, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Πελλέρα Φ.Μ. (2011). Χρήση Βιο-Εξαναθρακώματος (Biochar) για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Σημαντηράκη, Φ. (2014). Εξυγίανση ρυπασμένου υπόγειου υδροφορέα από οργανικούς και ανόργανους ρύπους με εφαρμογή της τεχνολογίας των διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Χαζιράκης Π. (2007). Παράμετροι επιρροής στην συν-κομποστοποίηση ιλύος και οργανικού κλάσματος αστικών στερεών απορριμμάτων, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Χριστοφορίδης Χ. (2011). Απομάκρυνση ρύπων από υπόγεια ύδατα με χρήση ενεργών διαπερατών φραγμάτων, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

- Alloway, B.J. (1995). "Heavy metals in soils" Blackie Academic & Professional, 2nd Edition , London, New Work.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- Basri, H. B., & Stentiford, E. I. (1995). Expert systems in solid waste management. *Waste Management & Research*, 13(1), 67-89.
- Bazargan-Lari, R., Zafarani, H. R., Bahrololoom, M. E., & Nemati, A. (2014). Removal of Cu (II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1642-1648.
- Chen, M., Xu, P., Zeng, G., Yang, C., Huang, D., & Zhang, J. (2015). Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs. *Biotechnology advances*.
- Dasappa, S. M., & Loehr, R. C. (1991). Toxicity reduction in contaminated soil bioremediation processes. *Water Research*, 25(9), 1121-1130.
- del Carmen Vargas-García, M., López, M. J., Suárez-Estrella, F., & Moreno, J. (2012). Compost as a source of microbial isolates for the bioremediation of heavy metals: In vitro selection. *Science of the Total Environment*, 431, 62-67.
- Evanko, C. R., & Dzombak, D. A. (1997). Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. *Ground-water remediation technologies analysis center*.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., & Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature. *Bioresource technology*, 101(14), 5043-5053.
- Golueke, C. G. (1972). *Composting: A Study of the Process and its Principles* (Vol. 71). Emmaus, PA: Rodale Press.

- Hammaini, A., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L., & Munoz, J. A. (2007). Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *Journal of Environmental Management*, 84(4), 419-426.
- Hawari, A., Khraisheh, M., & Al-Ghouti, M. A. (2014). Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of Pb 2+, Cu 2+ and Ni 2+ from aqueous solution: Mechanistic study. *Chemical Engineering Journal*, 251, 329-336.
- Inglezakis, V., & Pouloupoulos, S. (2006). Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications (Vol. 3). Elsevier.
- Janoš, P., Sypecká, J., Mlčkovská, P., Kuráň, P., & Pilařová, V. (2007). Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto untreated low-rank coal (oxihumolite). *Separation and purification technology*, 53(3), 322-329.
- Kelly-Vargas, K., Cerro-Lopez, M., Reyna-Tellez, S., Bandala, E. R., & Sanchez-Salas, J. L. (2012). Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 37, 26-29.
- Lasaridi, K., Protopapa, I., Kotsou, M., Pilidis, G., Manios, T., & Kyriacou, A. (2006). Quality assessment of composts in the Greek market: the need for standards and quality assurance. *Journal of Environmental Management*, 80(1), 58-65.
- Limcharoensuk, T., Sooksawat, N., Sumarnrote, A., Awutpet, T., Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P., & Auesukaree, C. (2015). Bioaccumulation and biosorption of Cd 2+ and Zn 2+ by bacteria isolated from a zinc mine in Thailand. *Ecotoxicology and environmental safety*, 122, 322-330.
- Maier, R. M., Pepper, I. L., & Gerba, C. P. (2009). *Environmental microbiology* (Vol. 397). Academic press.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering geology*, 60(1), 193-207.
- Pagnanelli, F., Esposito, A. and Vegliò, F. (2002). Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems, *Water Res.* 36, 4095–4105.

- Pehlivan, E., & Arslan, G. (2007). Removal of metal ions using lignite in aqueous solution—Low cost biosorbents. *Fuel processing technology*, 88(1), 99-106.
- Pourbaix, M. (1974) Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2nd Edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston, USA.
- Simantiraki, F., & Gidarakos, E. (2015). Comparative assessment of compost and zeolite utilisation for the simultaneous removal of BTEX, Cd and Zn from the aqueous phase: Batch and continuous flow study. *Journal of Environmental Management*.
- Stylianou, M. A., Hadjiconstantinou, M. P., Inglezakis, V. J., Moustakas, K. G., & Loizidou, M. D. (2007). Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. *Journal of hazardous materials*, 143(1), 575-581.
- Veglio, F., Beolchini, F., & Prisciandaro, M. (2003). Sorption of copper by olive mill residues. *Water Research*, 37(20), 4895-4903.
- White, C., Wilkinson, S. C., & Gadd, G. M. (1995). The role of microorganisms in biosorption of toxic metals and radionuclides. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 35(1), 17-40.