ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Έλεγχος ποιοτικών χαρακτηριστικών δειγμάτων κόμποστ και ιλύος για εφαρμογή στην απομάκρυνση αρωματικών πετρελαϊκών ρύπων από υπόγειο υδροφορέα.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημήτριος Μαράτος

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής:	Γιδαράκος Ευάγγελος, (Επιβλέπων)
Επίκ. Καθηγητής:	Γκίκας Πέτρος
Λέκτορας:	Βενιέρη Δανάη

Χανιά, Δεκέμβριος 2011

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Γιδαράκο Ευάγγελο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε προσφέροντας μου το αντικείμενο αυτής της διπλωματικής, και επίσης για την «φιλοξενία» του στα εργαστήρια του για να πραγματοποιήσω τις έρευνες που απαιτούνταν. Ελπίζω το αποτέλεσμα να είναι αντάξιο των προσδοκιών του.

Τις ευχαριστίες μου επίσης θα ήθελα να δώσω στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Πέτρο Γκίκα και στην Λέκτορα κα. Βενιέρη Δανάη, που με τιμούν με την παρουσία τους στην εξεταστική επιτροπή.

Επίσης, ένα θερμό ευχαριστώ θέλω να εκφράσω στην υποψήφια διδάκτωρ Φωτεινή Σημαντηράκη, η οποία με καθοδήγησε και με στήριξε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης αυτής της διπλωματικής εργασίας. Της εύχομαι τα καλύτερα για την συνέχεια των σπουδών της και, εύχομαι η διπλωματική αυτή, να αποτελέσει έστω και ένα μικρό λιθαράκι που θα την βοηθήσει στην ολοκλήρωση της διατριβής της.

Δε θα ήθελα να παραλείψω να ευχαριστήσω το υπόλοιπους συνάδελφους του εργαστηρίου, προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές, καθώς και υποψήφιους διδάκτορες. Όλοι τους ήταν πρόθυμοι να βοηθήσουν όταν χρειαζόμουν την συνδρομή τους, και με καλή θέληση καταφέραμε να συνυπάρξουμε χωρίς τριβές, παρά τις όποιες δυσκολίες.

Ασφαλώς, βοήθεια και παροχή εξοπλισμού έλαβα και από άλλα εργαστήρια του τμήματος ΜΗΠΕΡ, και ευχαριστώ πολύ όλους τους φοιτητές ή τους υποψήφιους διδάκτορες με τους οποίους συνεργάστηκα όλο αυτόν τον καιρό.

Τέλος, οφείλω ένα ευχαριστώ στο προσωπικό της Μονάδας Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων Χανίων, όπως και στο προσωπικό του Χώρου Διάθεσης Απορριμμάτων στον Μουζουρά, οι οποίοι ήταν εξυπηρετικότατοι όταν χρειάστηκα να πάρω δείγματα υλικού που θα χρησιμοποιούσα για αυτή την μελέτη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι διεργασίες της προσρόφησης και της βιοαποικοδόμησης χρησιμοποιούνται σήμερα στις τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων από πετρελαϊκούς ρύπους εδαφών και υδροφορέων, και ιδιαίτερα στην μέθοδο αντιδρώντων διαπερατών φραγμάτων. Ο βαθμός απομάκρυνσης των ρύπων εξαρτάται μεταξύ άλλων από το πληρωτικό υλικό που θα επιλεχθεί. Σε μια προσπάθεια ανεύρεσης εναλλακτικών υλικών, επιλέχθηκαν το κόμποστ αστικών απορριμμάτων και η ιλύς από μονάδα βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων για να μελετηθούν ως προς τις δυνατότητες απομάκρυνσης πετρελαϊκών αρωματικών ενώσεων.

Εργαστηριακές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα α) φρέσκου κόμποστ (ΦΚ), β) ώριμου κόμποστ (ΩΚ), γ) μίγμα φρέσκου και ώριμου κόμποστ (ΜΚ), δ) φρέσκου κόμποστ με μίγμα ιλύος (ΦΚΜΙ), ε) ώριμου κόμποστ με μίγμα ιλύος (ΩΚΜΙ) και στ) μίγμα κόμποστ με μίγμα ιλύος (ΜΚΜΙ), για να προσδιοριστεί η καταλληλότητά τους για εφαρμογή ως πληρωτικό υλικό στην απομάκρυνση των ρύπων βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλένιο (Β.Τ.Ε.Χ.) και τρι-μεθυλο-αμυλο-αιθέρα (Τ.Α.Μ.Ε.) από υπόγεια ύδατα.

Αρχικά, για να διαπιστωθεί αν τα υλικά αυτά δεν θα επιβαρύνουν με την εφαρμογή τους το περιβάλλον, έγιναν μετρήσεις αναφορικά στο ποσοστό υγρασίας τους, το pH τους, τη περιεκτικότητα τους σε C% και N%, ενώ πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις για N, NO_3^-, NH_4^+, SO_4^{-2}, P, Cl^-, Mg και Ca και έλαβαν χώρα καλλιέργειες βακτηρίων. Ακόμα, μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις τους σε βαρέα μέταλλα, και υπολογίστηκε ο βαθμός τοξικότητας και φυτοτοξικότητας κάθε δείγματος μέσα από τα αντίστοιχα τεστ. Οι παραπάνω μετρήσεις έγιναν για δύο διαφορετικές δειγματοληψίες, για να εξακριβωθεί το εύρος τιμών που κυμαίνεται η κάθε παράμετρος.

Στη συνέχεια, αφού συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα μεταξύ τους, καθώς και με παράλληλες εργαστηριακές μετρήσεις πάνω στην ιλύ, αποφασίστηκε η διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης για τα δείγματα με φρέσκο και ώριμο κόμποστ. Η επιλογή αυτή στηρίχθηκε στο γεγονός ότι το φρέσκο κόμποστ έχει τον μεγαλύτερο πληθυσμό μικροοργανισμών ($16.3*10^7$ και $1.77*10^7$ CFUs/gr ξηρού δείγματος) που δύναται να συμβάλλουν στην βιοαποδόμηση των BTEX, ενώ το ώριμο εμφανίζεται ως το λιγότερο τοξικό δείγμα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα, σύμφωνα με τα τεστ τοξικότητας και φυτοτοξικότητας, καθώς και από την περιεκτικότητά του σε βαρέα μέταλλα.

Οι αναλύσεις ειδικής επιφάνειας BET για τα δύο δείγματα παρουσίασαν αποτελέσματα 0.36 m^2/g για φρέσκο και 2.83 m^2/g για ώριμο κόμποστ, ενώ τα pH_{PZC} των δειγμάτων ήταν 7.6 και για τα δύο.

Τέλος, μελετήθηκε η ικανότητα των δειγμάτων απομάκρυνσης ρύπων BTEX και TAME με διεξαγωγή πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch). Οι κινητικές της προσρόφησης περιγράφονται από τα μοντέλα ψευδοδεύτερης τάξης και τα δύο δείγματα εμφανίζουν παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης τα οποία χαρακτηρίζονται αρκετά ικανοποιητικά. Συγκεκριμένα, απομακρύνθηκε από 40 mL υδατικού διαλύματος με τη

προσθήκη 1 gr προσροφητικού υλικού, κατά 52-56% το βενζόλιο, 35 -40% ο TAME, 63 -65% το τολουόλιο και πάνω 70% το αιθυλοβενζόλιο και τα ξυλένια. Τα δεδομένα των πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης προσομοιάζονται καλύτερα από τα μοντέλα Freundlich, Langmuir και Γραμμικής Ισόθερμης.

ABSTRACT

The processes of absorption and biodegradation are being implemented in remediation technologies used to treat contaminated soil and aquifers by oil pollutants, and in particular in the method of permeable reactive barriers (PRB). The success of such treatment processes lies in degrading the organic contaminants and reducing both the toxicity and the migration potential. In an attempt to find alternative materials that can be used for such purpose, municipal waste compost and sewage sludge were selected in order to study the possibilities of aromatics removal.

In order to determine their suitability for application as an adsorbent material on removal of pollutants benzene, toluene, ethyl benzene, xylene (B.T.E.X.) and Tert-Amyl Methyl Ether (T.A.M.E.) from groundwater, laboratory tests were carried out on samples that contain: A) immature compost , B) mature compost, C) mixture of immature and mature compost , D) mixture of: immature compost with mixture of sludge, E) mixture of: mature compost with mixture of sludge and F) mixture of: mixture of immature and mature compost with mixture of sludge.

Initially, in order to ascertain whether such materials will not have any harmful effects with the implementation on the environment, measurements on the moisture, pH, and concentration in C% N% took place, while chemical analyses for N, NO_3^-, NH_4^+, SO_4^{-2}, P, Cl^-, Mg and Ca were carried out. Also, micro-organism cultures were conducted for each sample. Moreover, the concentrations of heavy metals were examined, as well as the degree of toxicity and phytotoxicity for every sample through the corresponding test. These measurements were made on two different samples to verify the range of each of the parameters.

Afterwards, the results were compared with each other and with parallel laboratory measurements on sewage sludge samples. It was decided to conduct experiments for adsorption for samples with immature and mature compost. This choice was based on the fact that immature compost has the largest population of microorganisms ($16.3 * 10^7$ and $1.77 * 10^7$ CFUs/g of dry sample) that may contribute to bioremediation of BTEXs, while mature compost appears as a less toxic sample compared with the others, in accordance with the toxicity and phytotoxicity tests, as well as by the heavy metal content.

The N_2-BET surface area of the two samples was 0.36 m^2/g for immature and 2.83 m^2/g for mature compost, while pH_{PZC} was 7.6 for both samples.

Batch adsorption technique was used to determine the ability of removing BTEX and TAME pollutants. The results indicate that pseudo 2nd order satisfactorily fit the loss of pollutants for both samples, which both have similar, quite satisfactory removal capacities. In particular, the removal from a 40 mL aqueous solution with the addition of 1gr adsorbent material was 52-56% for benzene, 35-40% for TAME, 63-65% for toluene and over 70% for ethyl benzene and xylenes. The data of adsorption equilibrium experiments are well described by Langmuir, Freundlich and Linear Isotherm models.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 13
2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ 16
2.1 Τύποι προσροφητικών μέσων. 16
2.2 Φυσική και χημική προσρόφηση 16
2.3 Ισορροπία - Κινητική Προσρόφησης 17
2.3.1 Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης 19
2.3.2 Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης 20
2.3.3 Διασωματικό μοντέλο διάχυσης 21
2.4 Ισόθερμες Προσρόφησης 21
2.4.1 Γραμμική ισόθερμη 22
2.4.2 Ισόθερμη Freundlich 23
2.4.3 Ισόθερμη Langmuir 25
3. ΡΥΠΟΙ BTEX - TAME 26
3.1 Γενικά 26
3.2 Χρήση – Πηγές ρύπανσης 27
3.3 Χαρακτηριστικά 28
3.4 Αξιολόγηση κινδύνου 32
3.5 Δυνατότητες Απομάκρυνσης 33
4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ 34
4.1 Κόμποστ 34
4.1.1 Προδιαγραφές ποιότητας 35
4.1.2 Τελική διάθεση – Χρήση 39
4.1.3 Συμπέρασμα 40
4.2 Ιλύς 41
4.2.1 Προδιαγραφές ποιότητας 43
4.2.2 Τελική διάθεση – Χρήση 46
4.2.3 Συμπέρασμα 46
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 48
5.1 Δειγματοληψίες 48
5.2 Παρασκευή δειγμάτων 49
5.3 Πειράματα – Μετρήσεις – Αναλύσεις 49
5.3.1 Προσδιορισμός Φυσικής Υγρασίας 49
5.3.2 Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Στα Εκχυλίσματα Των Δειγμάτων 50

5.3.3 Μέτρηση Συγκέντρωσης Βαρέων Μετάλλων 53
5.3.4 Προσδιορισμός Φυτοτοξικότητας 54
5.3.5 Μικροβιολογικές Αναλύσεις 58
5.3.6 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας 59
5.3.7 Προσδιορισμός Σημείου pH_{PZC} 61
5.3.8 Προσδιορισμός C% , N% 61
5.3.9 Πειράματα Προσρόφησης 62
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ 66
6.1 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά 67
6.1.1 Υγρασία 67
6.1.2 pH 68
6.1.3 C% , N% 69
6.2 Συγκεντρώσεις Χημικών Ενώσεων και Στοιχείων 69
6.3 Τοξικότητα Δειγμάτων 71
6.3.1 Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων 71
6.3.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων Τοξικότητας 73
6.3.3 Αποτελέσματα Πειραμάτων Φυτοτοξικότητας 76
6.4 Μικροβιολογικές Αναλύσεις 79
6.5 Αναλύσεις Ειδικής Επιφάνειας 84
6.6 Προσδιορισμός Σημείου pH_{PZC} 85
6.7 Πειράματα Προσρόφησης 87
6.7.1 Κινητική της Προσρόφησης 87
6.7.2 Ισορροπία της Προσρόφησης 95
6.7.3 Μοντέλα Ισόθερμων 98
7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ 103
7.1 Συμπεράσματα 103
7.2 Προτάσεις 104
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 106
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
Α. Διαδικασίες Πειραμάτων MercK kits 113
Β. Αρχή Αέριας Χρωματογραφίας 115
Γ. Συντελεστές Αναστολής Βλάστησης 117

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 3-1: Χαρακτηριστικά χημικών ενώσεων BTEX και TAME (Jasper et al. 1996, US Environmental Protection Agency) 31

Πίνακας 4-1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων βιολογικής επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ στην προτεινόμενη Οδηγία της ΕΕ και στην Ελλάδα. 36

Πίνακας 4-2: Τυπική συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε κόμποστ από ανάμικτα ΑΣΑ και κόμποστ από βιοαπορρίμματα (με διαλογή στην πηγή) (Μ.Ο. 4 περιοχών) (Brinton et al., 2000)..... 37

Πίνακας 4-3: Εύρη ορίων για χρήση κόμποστ στο έδαφος (Amlinger et al., 2001) 38

Πίνακας 4-4: Αποδεκτή μέγιστη δόση βαρέων μετάλλων στο έδαφος σύμφωνα με τα πρότυπα της ευρωπαϊκής νομοθεσίας (Directive 86/278/EEC; average within a period of 10 years) 39

Πίνακας 4-5: Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος [mg/kg] 45

Πίνακας 4-6: Οριακές τιμές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στην ιλύ [mg/kg DS] 45

Πίνακας 4-7: Οριακές ποσότητες βαρέων μετάλλων που μπορούν να εισάγονται κατά έτος στα καλλιεργήσιμα εδάφη [kg/ha.έτος] 45

Πίνακας 5-1: Συντομογραφίες δειγμάτων και υλικά από τα οποία αποτελούνται..... 49

Πίνακας 6-1: Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά Δειγμάτων..... 67

Πίνακας 6-2: Χημική ανάλυση 1ης δειγματοληψίας 70

Πίνακας 6-3: Χημική ανάλυση 2ης δειγματοληψίας 70

Πίνακας 6-4: Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων 1ης δειγματοληψίας 71

Πίνακας 6-5: Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων 2ης δειγματοληψίας 72

Πίνακας 6-6: Δείκτης LC_{50} (Lethal Concentration 50%)..... 75

Πίνακας 6-7: CFUs/ gr ξηρού δείγματος για την 1η δειγματοληψία 79

Πίνακας 6-8: CFUs/ gr ξηρού δείγματος για την 2η δειγματοληψία 79

Πίνακας 6-9: Αποτελέσματα ανάλυσης ειδικής επιφάνειας 2ης δειγματοληψίας. 84

Πίνακας 6-10: Δείγμα ΦΚ: Συγκεντρώσεις ρύπων σε συνάρτηση με το χρόνο 87

Πίνακας 6-11: Ποσοστό ρύπου που έχει απομακρύνει το δείγμα ΦΚ σε χρόνο t..... 88

Πίνακας 6-12: Δείγμα ΩΚ: Συγκεντρώσεις ρύπων σε συνάρτηση με το χρόνο 90

Πίνακας 6-13: Ποσοστό ρύπου (%) που έχει απομακρύνει το δείγμα ΩΚ σε χρόνο t 91

Πίνακας 6-14: Ποσοστό % απομάκρυνσης κάθε ρύπου για τα δύο δείγματα ΦΚ και ΩΚ. 94

Πίνακας 6-15: Δείγμα ΦΚ - Εξισώσεις κινητικών μοντέλων 95

Πίνακας 6-16: Δείγμα ΩΚ - Εξισώσεις κινητικών μοντέλων..... 95

Πίνακας 6-17: Συγκεντρώσεις ρύπων σε συνάρτηση με την ποσότητα ΦΚ 96

Πίνακας 6-18: Συγκεντρώσεις ρύπων σε συνάρτηση με την δόση ΩΚ 97

Πίνακας 6-19: Δείγμα ΦΚ - Εξισώσεις μοντέλων ισόθερμων 101

Πίνακας 6-20: Δείγμα ΩΚ - Εξισώσεις μοντέλων ισόθερμων..... 102

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Διάγραμμα 6-1: Αποτελέσματα Τεστ τοξικότητας της 1ης δειγματοληψίας 74

Διάγραμμα 6-2: Αποτελέσματα Τεστ τοξικότητας της 2ης δειγματοληψίας 74

Διάγραμμα 6-3: Δείκτης Βλαστικότητας GI(%) των δειγμάτων 1ης δειγματοληψίας 76

Διάγραμμα 6-4: Δείκτης Βλαστικότητας GI(%) των δειγμάτων 2ης δειγματοληψίας 77

Διάγραμμα 6-5: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του BTEX και TAME σε 48h [ΠΗΓΗ: Κόλλιας , 2011] 82

Διάγραμμα 6-6: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη μη χωνευμένη ιλύ σε 24h [ΠΗΓΗ: Κόλλιας, 2011] 82

Διάγραμμα 6-7: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη χωνευμένη ιλύ σε 24h [ΠΗΓΗ: Κόλλιας, 2011] 83

Διάγραμμα 6-8: Εξακρίβωση σημείων PHpzc των δειγμάτων 85

Διάγραμμα 6-9: Δείγμα ΦΚ – Ποσοστό % εναπομεινάντων ρύπων σε συνάρτηση με το χρόνο 88

Διάγραμμα 6-10: Δείγμα ΦΚ - Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης 89

Διάγραμμα 6-11: Δείγμα ΦΚ - Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης 89

Διάγραμμα 6-12: Δείγμα ΦΚ – Διασωματικό Μοντέλο διάχυσης 90

Διάγραμμα 6-13: Δείγμα ΩΚ – Ποσοστό % εναπομεινάντων ρύπων σε συνάρτηση με το χρόνο 91

Διάγραμμα 6-14: Δείγμα ΩΚ - Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης..... 92

Διάγραμμα 6-15: Δείγμα ΩΚ - Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης..... 92

Διάγραμμα 6-16: Δείγμα ΩΚ – Διασωματικό Μοντέλο διάχυσης..... 93

Διάγραμμα 6-17: Ποσοστό % απομάκρυνσης κάθε ρύπου για τα δύο δείγματα ΦΚ και ΩΚ. 93

Διάγραμμα 6-18: Δείγμα ΦΚ – Ποσοστό % εναπομεινάντων ρύπων σε συνάρτηση με τη δόση ΦΚ 96

Διάγραμμα 6-19: Δείγμα ΩΚ – Ποσοστό % εναπομεινάντων ρύπων σε συνάρτηση με τη δόση ΩΚ 97

Διάγραμμα 6-20: Δείγμα ΦΚ – Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich..... 98

Διάγραμμα 6-21: Δείγμα ΦΚ – Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir..... 99

Διάγραμμα 6-22: Δείγμα ΦΚ – Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης..... 99

Διάγραμμα 6-23: Δείγμα ΩΚ – Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich 100

Διάγραμμα 6-24: Δείγμα ΩΚ – Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir 100

Διάγραμμα 6-25: Δείγμα ΩΚ – Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης 101

Διάγραμμα Γ-1: Συντελεστής αναστολής βλάστησης σπόρων % της 1ης δειγματοληψίας . 117

Διάγραμμα Γ-2: Συντελεστής αναστολής βλάστησης σπόρων % της 2ης δειγματοληψίας . 117

Διάγραμμα Γ-3: Συντελεστής αναστολής βλάστησης ριζών % της 1ης δειγματοληψίας 118

Διάγραμμα Γ-4: Συντελεστής αναστολής βλάστησης ριζών % της 2ης δειγματοληψίας 118

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 2-1: Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης (McKay, 1996)..... 18

Σχήμα 2-2: Γραμμική ισόθερμη και ισόθερμες Langmuir και Freundlich (Γιδαράκος, 2006). 22

Σχήμα 2-3: Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης Kd. 23

Σχήμα 2-4: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο 1/n (Γιδαράκος, 2006)..... 24

Σχήμα 3-1: Ποσοστό BTEX στην βενζίνη (Jesper, 1996) 26

Σχήμα 3-2: Σύσταση BTEX (Jesper, 1996) 27

Σχήμα 3-3: Ρύπανση εδάφους και υπόγειου υδροφορέα (Jesper et al.1996). 30

Σχήμα 5-1: Διαφανής βάση για την φύτευση των σπόρων. 56

Σχήμα 5-2: Διαφανής βάση με πρότυπο χώμα και σπόρους. 56

Σχήμα Β-1: Σχηματική διάταξη αέριου χρωματογράφου 115

Κεφάλαιο 1

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και τα ξυλένια (κοινώς αναφερόμενα ως BTEX), απαντώνται πολύ συχνά ως μονοαρωματικοί πετρελαϊκοί ρύποι παγκοσμίως, καθώς περιέχονται στη βενζίνη και θέτουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα υγείας (Chi-Hui Yeh et al. , 2010). Συνήθως οι διαρροές από δεξαμενές ή φθαρμένους αγωγούς ρυπαίνουν το έδαφος και τα υπόγεια ύδατα με τις ενώσεις αυτές. Τα τελευταία χρόνια, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για την απομάκρυνση αυτών των ενώσεων καθώς και για τη βελτίωση των αποδόσεων αντίστοιχων μεθόδων που χρησιμοποιούνται σε ρυπασμένους χώρους (Yerushalmi et al. 1999). Οι πιο δημοφιλείς τεχνικές απομάκρυνσης BTEX είναι η βιοαποδόμηση, οι προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης, η φωτοκατάλυση, η ραδιόλυση, η προσρόφηση κ.α. (Mascolo et al. 2008). Μεταξύ αυτών, η βιοαποδόμηση έχει λάβει τη μεγαλύτερη προσοχή λόγω του γενικά μη τοξικού χαρακτήρα της σε σύγκριση με τις υπόλοιπες, τα υποπροϊόντα των οποίων τείνουν να έχουν μεγαλύτερη τοξικότητα από την αρχική των πετρελαϊκών ρύπων (Zang et al. 2005).

Μια τεχνολογία αποκατάστασης που απαντάται αρκετά συχνά είναι αυτή των αντιδρώντων διαπερατών φραγμάτων (Permeable Reactive Barriers - PRB) και η οποία αποτελεί μια ιδιαίτερα πρόσφατη και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία in-situ επεξεργασίας υπογείων υδάτων. Πρόκειται για κάθετους «τοίχους», οι οποίοι τοποθετούνται κατάντη της πηγής ρύπανσης και αποτελούνται από διαπερατά αντιδρώντα υλικά, που επιτρέπουν τη διέλευση του νερού μέσα από αυτά, αλλά ταυτόχρονα συγκρατούν, μετασχηματίζουν και γενικότερα «εξουδετερώνουν» τους υφιστάμενους ρύπους (Γιδαράκος, 2005).

Υπάρχουν μελέτες που έχουν δημοσιευθεί και αναφέρουν αποτελέσματα πλήρους κλίμακας εγκατεστημένων PRB για in-situ αποκατάσταση των υπογείων υδάτων ρυπασμένων από οργανικές ενώσεις (BTEX μεταξύ άλλων) (Ferguson et al. 2007, Gibert et al. 2007]. Σε ένα PRB, τα ρυπασμένα υπόγεια ύδατα ρέουν μέσα από ένα δραστικό υλικό , εντός του οποίου οι ρύποι απομακρύνονται είτε χημικά είτε βιολογικά (Gavaskar et al. 1999). Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της PRB ότι είναι μπορεί να έχει χαμηλότερο κόστος σε σχέση με άλλες μεθόδους, Χρησιμοποιώντας την φυσική ροή του υδροφορέα, τα ρυπασμένα ύδατα έρχονται σε επαφή με τα προσροφητικά υλικά, και αποφεύγεται έτσι η ανάγκη για εγκαταστάσεις άντλησης στο έδαφος και συνεπώς η κατανάλωση ενέργειας.

Τα υπάρχοντα συστήματα διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο βασικές κατηγορίες (Γιδαράκος, 2005)**:**

- τάφροι υψηλής διαπερατότητας (permeable reactive trench)
- φράγματα και πύλες (funnel and gate)

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

- σίδηρο μηδενικού σθένους
- ασβεστόλιθο
- ενεργό άνθρακα ή ζεόλιθους
- θρεπτικά συστατικά ή θρυμματισμένα κογχύλια
- συστατικά που απελευθερώνουν οξυγόνο και υδρογόνο

Τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν σε κάθε περίπτωση πρέπει να επιλέγονται βάσει ορισμένων κριτηρίων και στόχων, που σε γενικές γραμμές περιλαμβάνουν τα εξής (Γιδαράκος, 2005):

- μεγάλη ικανότητα μείωσης της συγκέντρωσης των υφιστάμενων ρύπων
- γρήγορους ρυθμούς αντίδρασης
- ικανοποιητική επιλεκτικότητα
- υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα
- χημική σταθερότητα και αντοχή για μεγάλο χρονικό διάστημα
- συμβατότητα με το προς εξυγίανση πεδίο
- μικρό κόστος αγοράς

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

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

Ο ενεργός άνθρακας είναι ίσως το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο προσροφητικό υλικό για τις οργανικές ενώσεις, παράλληλα όμως αποτελεί μια σχετικά ακριβή λύση και επίσης παρουσιάζει ένα υψηλό κόστος αναγέννησης/επανενεργοποίησης. Επομένως, η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φθηνών υλικών για την αντικατάσταση του (Chi-Hui Yeh et al. , 2010).

Ένα από αυτά τα φυσικά υλικά, το οποίο θα μπορούσε ενδεχομένως να αποτελέσει ικανοποιητικό υποκατάστατο είναι το κόμποστ που παράγεται από αστικά απορρίμματα στις μονάδες κομποστοποίησης, ή η ιλύς που προέρχεται από την επεξεργασία λυμάτων στις εγκαταστάσεις βιολογικών καθαρισμών. Επίσης, αξίζει να εξεταστούν οι ιδιότητες ενός μίγματος αυτών των δύο υλικών για το αν μπορεί να συνδυάσει τα οφέλη τους και να μειώσει τις αρνητικές τους συνέπειες.

Κεφάλαιο 2

2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η συσσώρευση σωματιδίων πάνω σε μια επιφάνεια καλείται προσρόφηση. Η ουσία που προσροφάται καλείται προσροφημένη ουσία, ενώ το υλικό της επιφάνειας είναι το προσροφόν ή υπόστρωμα. Το αντίστροφο της προσρόφησης είναι η εκρόφηση (Atkins, 2005).

2.1 Τύποι προσροφητικών μέσων.

Οι βασικοί τύποι των προσροφητικών μέσων περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο (Metcalf & Eddy, 2007).

2.2 Φυσική και χημική προσρόφηση

Τα μόρια και τα άτομα μπορούν να προσκολληθούν σε μια επιφάνεια με δύο τρόπους.

Στη φυσική προσρόφηση (ή φυσιορρόφηση), αναπτύσσεται αλληλεπίδραση Van der Waals μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του υποστρώματος. Οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals έχουν μεγάλη εμβέλεια αλλά είναι ασθενείς, και η ενέργεια που ελευθερώνεται όταν ένα σωματίδιο προσροφάται, είναι της ίδιας τάξεως με την ενθαλπία συμπύκνωσης. Η μικρή αυτή ενέργεια μπορεί να απορροφηθεί από τις δονήσεις του πλέγματος και να διασκορπιστεί ως θερμική κίνηση, και ένα σωματίδιο που αναπηδά κατά μήκος της "πλακόστρωτης" επιφάνειας χάνει σταδιακά την ενέργειά του και τελικά προσκολλάται σε αυτή (αυτή είναι η διαδικασία της διευθέτησης). Η ενθαλπία της φυσιορρόφησης μπορεί να μετρηθεί παρατηρώντας την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός δείγματος με γνωστή θερμοχωρητικότητα, και τυπικές τιμές κυμαίνονται στην περιοχή των 20kJ mol^{-1}). Η μικρή αυτή μεταβολή ενθαλπίας δεν επαρκεί για να προκαλέσει διάσπαση δεσμών, και έτσι ένα φυσιορροφημένο μόριο διατηρεί τη χημική του ταυτότητα, αν και μπορεί να παραμορφωθεί ελαφρώς λόγω της παρουσίας της επιφάνειας (Atkins, 2005) .

Στη χημειορρόφηση (ή χημική προσρόφηση), τα σωματίδια προσκολλώνται στην επιφάνεια σχηματίζοντας έναν χημικό δεσμό (συνήθως ομοιοπολικό), και τείνουν να καταλάβουν θέσεις που μεγιστοποιούν τον αριθμό προσαρμογής τους με το υπόστρωμα. Η ενθαλπία χημειορρόφησης είναι πολύ πιο μεγάλη από αυτή της

φυσιορρόφησης και τυπικές τιμές της κυμαίνονται στην περιοχή των 200kJ mol^{-1}. Ένα χημειορροφημένο μόριο μπορεί να διασπαστεί λόγω της αλληλεπίδρασης με τα ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων της επιφάνειας, και η ύπαρξη μοριακών θραυσμάτων στην επιφάνεια κατά τη χημειορρόφηση είναι μία από τις αιτίες της καταλυτικής δράσης των επιφανειών (Atkins, 2005).

2.3 Ισορροπία - Κινητική Προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυτή αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή (Λέκκας, 1996).

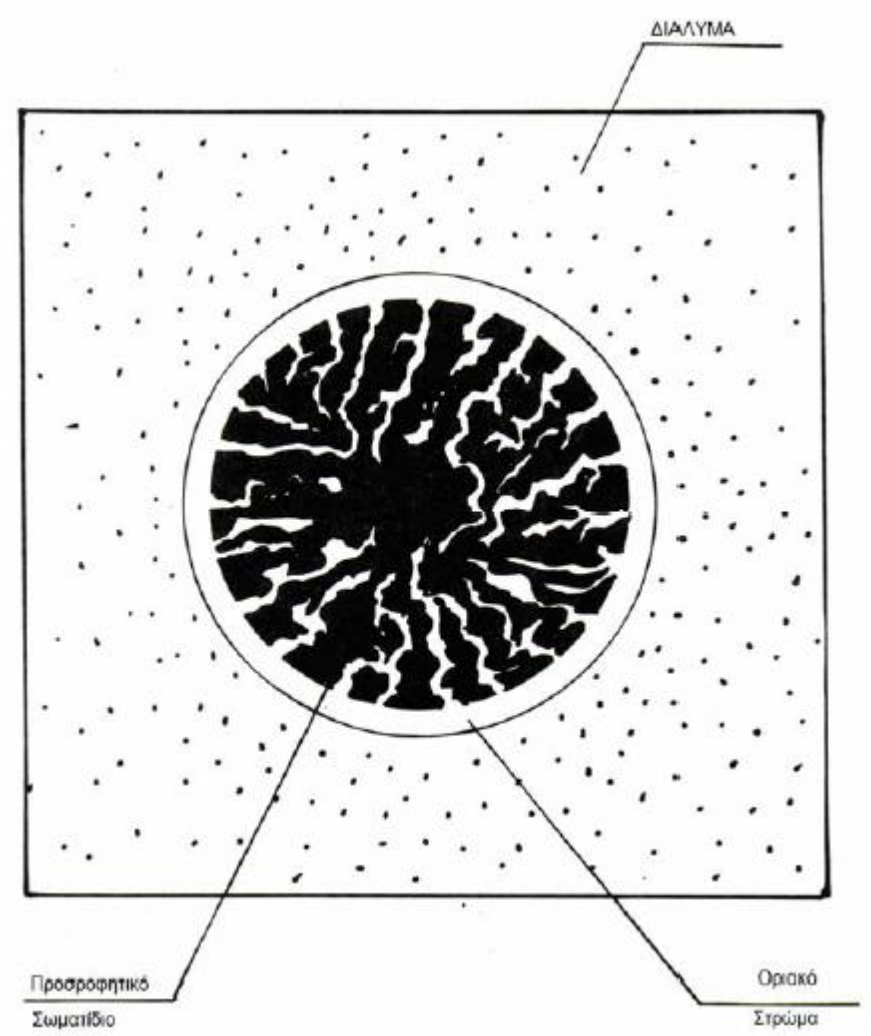
Μέχρι την επίτευξη της ισορροπίας η διαδικασία της προσρόφησης και ιδιαίτερα σε πορώδεις προσροφητές ακολουθεί ορισμένα στάδια:

• Μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή.

• Μεταφορά των προσροφημένων μορίων δια μέσου του λεπτού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή.

• Διάχυση δια μέσου των πόρων, όταν το προσροφητικό υλικό είναι πορώδες.

• Προσρόφηση των μορίων από την ενεργή επιφάνεια, δημιουργία του δεσμού προσρόφησης (στην περίπτωση προσρόφησης ανταλλαγής ή χημικής προσρόφησης) ή εγκλωβισμός στους πόρους και κατακράτηση των μορίων από την επιφάνεια (στην περίπτωση φυσικής προσρόφησης).



Σχήμα 2-1: Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης (McKay, 1996)

Το πρώτο και τέταρτο στάδιο είναι σχετικά γρήγορα στάδια, ενώ το δεύτερο και το τρίτο συμβαίνουν με πιο αργό ρυθμό και επομένως αποτελούν περιοριστικά στάδια, που καθορίζουν τον συνολικό χρόνο που απαιτείται για να επέλθει η ισορροπία (Βαμβασάκης Ι. et al. 2007).

Το στρώμα του υγρού που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή δημιουργείται λόγω των δυνάμεων συνάφειας ή προσκόλλησης που δρουν στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Έτσι αν επικρατήσουν οι δυνάμεις συνάφειας έναντι των δυνάμεων συνοχής του υγρού (δυνάμεις που αναγκάζουν μια σταγόνα να πάρει σφαιρικό σχήμα, ώστε να έχει την μικρότερη δυνατή ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια), η επιφάνεια βρέχεται και το υγρό εξαπλώνεται γύρω από αυτήν (Γκέκας, 2002).

Η διάχυση διαμέσου των πόρων εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των πόρων, όσο και από το μέγεθος των προσροφούμενων μορίων (Γκέκας, 2002).

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που έχει προσροφηθεί στο προσροφητικό υλικό, εκφρασμένη ως mg προσροφημένης ουσίας ανά gr προσροφητικού (q_t) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m} V \quad \textbf{(Εξ. 2-1)}$$

Όπου:

- C_o: η αρχική συγκέντρωση υγρής-φάσης (mg/L)
- C_t: η συγκέντρωση υγρής-φάσης της προσροφούμενης ουσίας σε χρόνο t (mg/L)
- m: η μάζα του ξηρού προσροφητικού (g)
- V: ο όγκος του υδατικού διαλύματος που περιέχει την προσροφούμενη ουσία (L)

Για την ερμηνεία των κινητικών δεδομένων των πειραμάτων διαλείποντος έργου μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά κινητικά μοντέλα, εκ των οποίων τα πιο σημαντικά είναι το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης, το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης, και το διασωματιακό μοντέλο διάχυσης.

2.3.1 Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης

Περιγράφεται από την εξίσωση 2-2:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \qquad \textbf{(Εξ. 2-2)}$$

Όπου:

- K_1: σταθερά ρυθμού ψευδοπρώτης τάξης ($hours^{-1}$)
- q_e: ποσό προσροφούμενης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg/g)
- q_t: ποσό προσροφούμενης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg/g)

Ενσωματώνοντας την εξίσωση 2-2 τις οριακές συνθήκες t = 0 σε t = t και q_t = 0 σε q_t= q_t προκύπτει:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \qquad \textbf{(Εξ. 2-3)}$$

Με τη χάραξη της γραφικής παράστασης ln (q_e-q_t) ως προς t μπορεί να ληφθεί η τιμή του K_1.

2.3.2 Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης

Περιγράφεται από την εξίσωση 2-4:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \qquad \textbf{(Εξ. 2-4)}$$

Όπου:

- K_2: σταθερά ρυθμού ψευδοδεύτερης τάξης (g/mg /hours)
- q_e: ποσό προσροφούμενης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg/g)
- q_t: ποσό προσροφούμενης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg/g)

Ενσωματώνοντας στην προηγούμενη εξίσωση τις οριακές συνθήκες t = 0 σε t = t και q_t =0 σε q_t = q_t προκύπτει:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t^2 \qquad \textbf{(Εξ. 2-5)}$$

Η εξίσωση 2-5 μπορεί να γραφεί με την παρακάτω μορφή:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^{\,2} K_2} + \frac{1}{q_e} t \qquad \textbf{(Εξ. 2-6)}$$

Η τιμή της K_2 μπορεί να υπολογιστεί από τη γραφική παράστασης του t/q_t ως προς t.

2.3.3 Διασωματικό μοντέλο διάχυσης

Περιγράφεται από την εξίσωση 2-7:

$$q_t = x_i + K_p t^{1/2} \qquad \textbf{(Εξ. 2-7)}$$

Όπου:

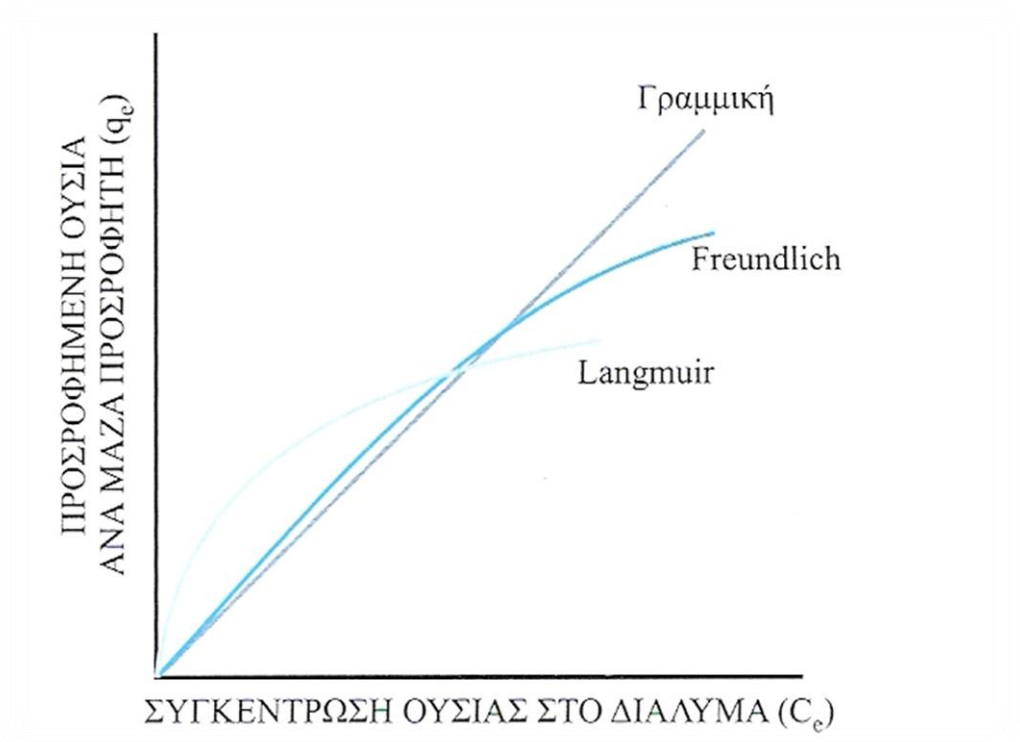
- q_t: ποσό προσροφούμενης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg/g)
- x_i: σταθερά ανάλογη του πάχους του οριακού στρώματος (mg/g)
- K_p: σταθερά ρυθμού intra-particle διάχυσης (mg/g/hours $^{-1/2}$)

Η τιμή του Kp μπορεί να υπολογιστεί από την γραφική παράσταση του q_t ως προς $t^{1/2}$.

2.4 Ισόθερμες Προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία. Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, πιο σημαντικές από τις οποίες είναι (Σχήμα 2-2):

- η γραμμική ισόθερμη
- η ισόθερμη Freundlich
- η ισόθερμη Langmuir



Σχήμα 2-2: Γραμμική ισόθερμη και ισόθερμες Langmuir και Freundlich (Γιδαράκος, 2006)

2.4.1 Γραμμική ισόθερμη

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι:

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad \textbf{(Εξ. 2-8)}$$

Όπου:

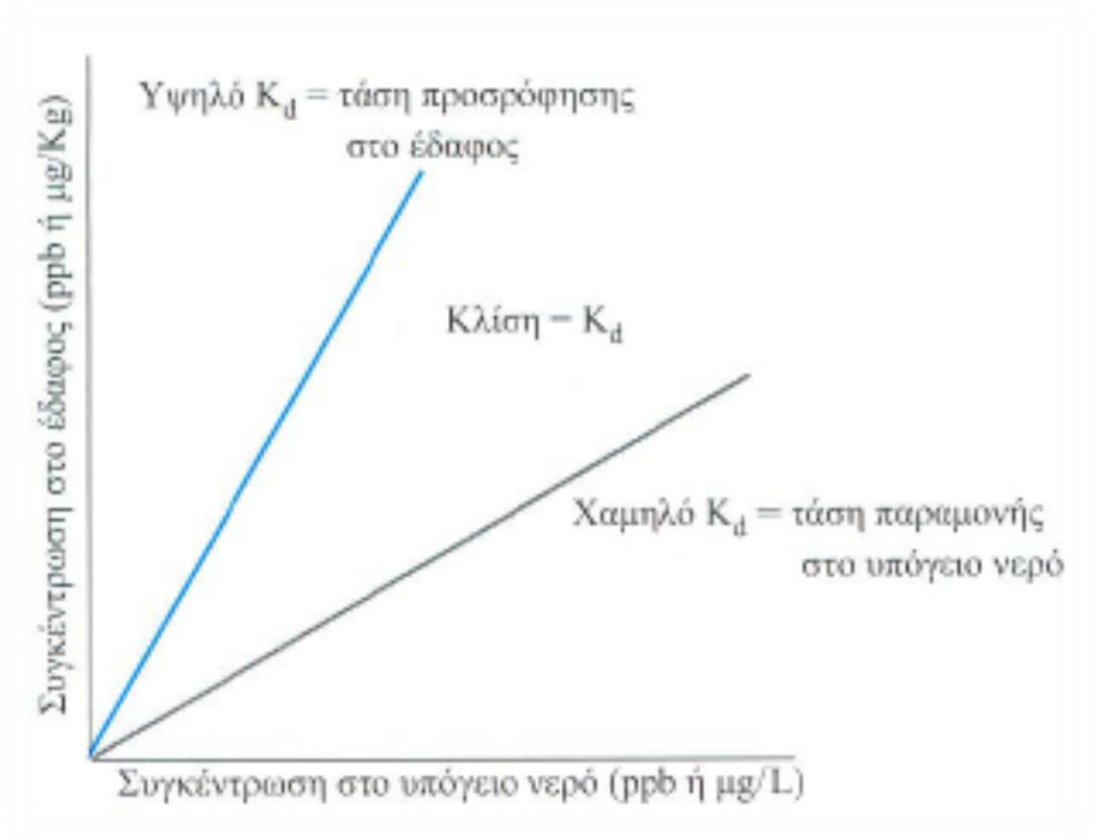
q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα του προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M / M]

K_d = ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L^3/ M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M / L^3]

Ισχύει ότι ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί την γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης. Ως εκ τούτου γραμμική ισόθερμη λοιπόν με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο εκάστοτε προσροφητικό υλικό

και έχει μεγάλη τιμή Kd , ενώ μικρή κλίση υποδηλώνει μικρό Kd και δείχνει ότι η ουσία έχει τάση να παραμένει στην διαλυμένη φάση (Σχήμα 2-3) (Γιδαράκος, 2006).



Σχήμα 2-3: Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης Kd.

2.4.2 Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος. Είναι εμπειρική, αλλά περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια και δίνεται από την σχέση (Γιδαράκος, 2006).:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \qquad \textbf{(Εξ. 2-9)}$$

Όπου:

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

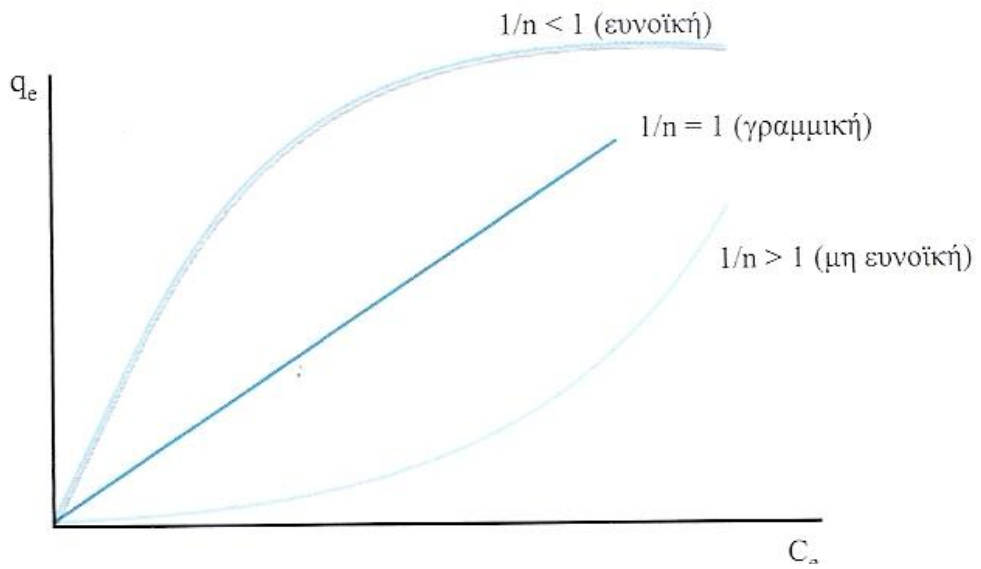
C_e = η εναπομένουσα συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3]

K_F = Ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί [$(M/M)(M/L^3)^{-1/n}$]

1/n= η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης) [αδιάστατο μέγεθος].

Με βάση την τιμή του 1/n διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης (σχήμα 2.4) (Γιδαράκος, 2006):

- Αν →*0*, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν = *n*, η ισόθερμη είναι γραμμική (στην περίπτωση αυτή το K_F ταυτίζεται με τον συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d)
- Αν < *n*, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν > *n*, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Σχήμα 2-4: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο 1/n (Γιδαράκος, 2006)

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich παράγεται με λογαρίθμηση της εξίσωσης (2-9):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e \qquad \textbf{(Εξ. 2-10)}$$

Οι όροι K_F και 1/n μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση.

2.4.3 Ισόθερμη Langmuir

Η εξίσωση του Langmuir είναι η ακόλουθη:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \qquad \textbf{(Εξ. 2-11)}$$

Όπου:

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3]

Q = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir [M/M]

B = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir [L^3/M]

Η παραπάνω εξίσωση είναι δυνατόν να γίνει γραμμική με αντιστροφή της και διαχωρισμό των μεταβλητών. Με αυτό τον τρόπο προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_e}{Q} \qquad \textbf{(Εξ. 2-12)}$$

Ο υπολογισμό των παραμέτρων b και Q επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος 1/Q είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει, ενώ ο όρος είναι τομή της ευθείας με τον άξονα y.

Κεφάλαιο 3

3. ΡΥΠΟΙ BTEX - TAME

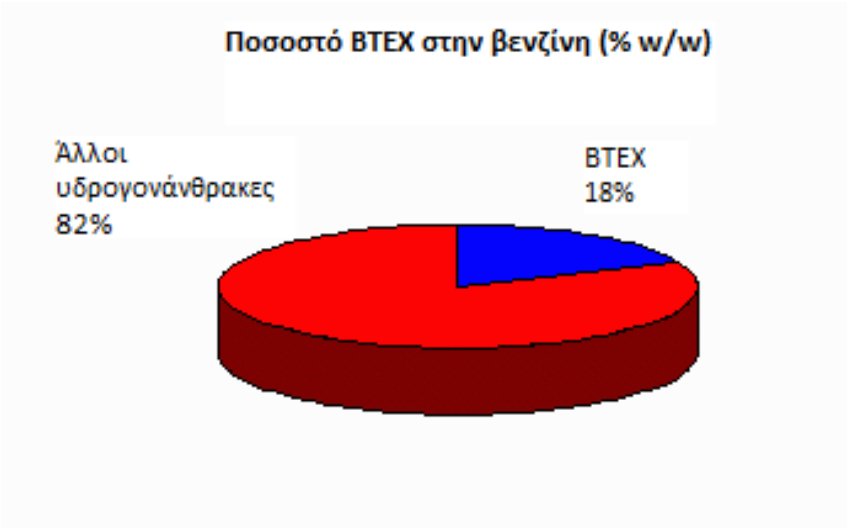
3.1 Γενικά

Για να περιγράψει κανείς τη σύνθεση ενός προϊόντος πετρελαίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί η βενζίνη ως παράδειγμα. Η βενζίνη είναι μία από τις πιο συχνές αιτίες μόλυνσης με BTEX (Jesper et al. 1996).

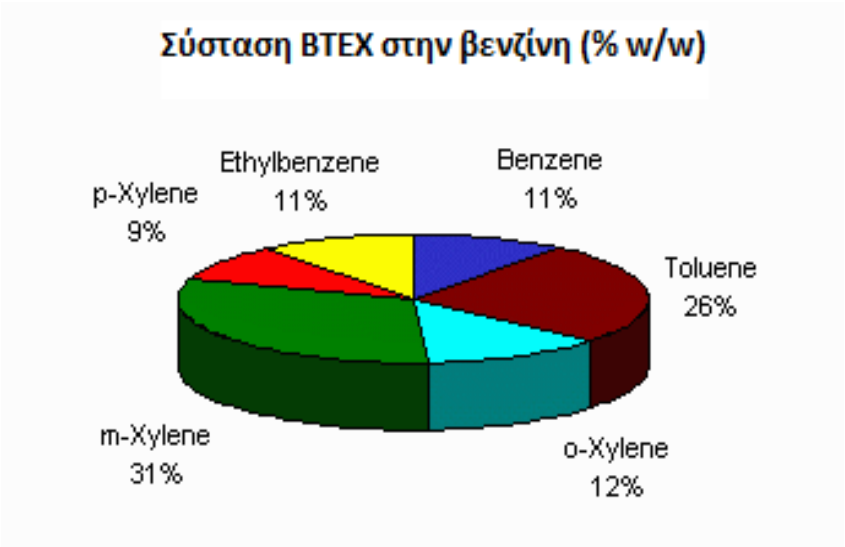
Τα αρχικά BTEX περιγράφουν την ομάδα οργανικών ενώσεων που αποτελείται από τα:

- Βενζόλιο **(Benzene)**
- Τολουόλιο **(Toluene)**
- Αιθυλο-βενζόλιο **(Ethyl-benzene)**
- Ξυλένια **(Xylenes)**

Τα BTEX απαρτίζουν τα αλκυλοβενζόλια και, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-1 αποτελούν περίπου το 18% (w / w) σε ένα πρότυπο μείγμα βενζίνης. Εξετάζοντας τα BTEX στην βενζίνη το ποσοστό αυτό μπορεί να διαχωριστεί με βάση τα συγκεκριμένα κλάσματα όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-2.



Σχήμα 3-1: Ποσοστό BTEX στην βενζίνη (Jesper, 1996)



Σχήμα 3-2: Σύσταση BTEX (Jesper, 1996)

Μαζί με τα BTEX, άλλος ένας ρύπος που απαντάται συχνά σε ρυπασμένες με πετρελαϊκές ενώσεις περιοχές είναι ο TAME (tert –Amyl Methyl Ether). Αποτελεί μια άχρωμη πτητική ουσία, χαμηλού ιξώδους, η οποία βρίσκεται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου και έχει χαρακτηριστική οσμή αιθέρα (Βαμβασάκης, 2007).

3.2 Χρήση – Πηγές ρύπανσης

Η ρύπανση εδαφών και υδάτων από υδρογονάνθρακες, που προέρχονται από διαρροές δεξαμενών αποθήκευσης ή και από μη ελεγχόμενη διάθεση τοξικών αποβλήτων, αποτελεί παγκόσμια ανησυχία. Τοξικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως είναι τα BTEX, καθώς και άλλα πρόσθετα της βενζίνης, όπως το TAME και το MTBE, είναι τα κύρια υδατοδιαλυτά συστατικά της βενζίνης, τα οποία ρυπαίνουν εδάφη και φυσικά νερά. Από τους 40 πιο διαδεδομένους οργανικούς ρύπους το μίγμα των BTEX βρίσκεται στις πρώτες 10 θέσεις των πιο συχνά εμφανιζόμενων παγκοσμίως (Βαμβασάκης, 2007) .

Πιο συγκεκριμένα:

Το βενζόλιο χρησιμοποιείτο παλαιότερα ως πρόσθετο της βενζίνης και του αργού πετρελαίου. Η πιθανότητα ωστόσο να βρεθεί μέσω του καυσίμου στο υπόγειο νερό, οδήγησε τις Ηνωμένες Πολιτείες, καθώς και την Ευρωπαϊκή Ένωση να θεσπίσουν αυστηρότερους νόμους, μειώνοντας τη συγκέντρωση βενζολίου στη βενζίνη στο 1%. Σήμερα, η πλέον διαδεδομένη χρήση του είναι στην παραγωγή άλλων χημικών, όπως το στυρένιο, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών και άλλων πολυμερών, φαινολών για κόλλες και ρητίνες, καθώς και κυκλοεξανίου,

το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή νάιλον. Λιγότερο συχνά χρησιμοποιείται στην παραγωγή ελαστικών, λιπαντικών, χρωμάτων, απορρυπαντικών, φαρμάκων, εκρηκτικών, εντομοκτόνων, καθώς επίσης και στον καπνό.

Το τολουόλιο χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης στη βιομηχανία. Αποτελεί κοινό διαλύτη για χρώματα, πλαστικό, μελάνι, κόλλες, δέρματα και άλλα χημικά παράγωγα. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή του αφρού της πολυουρεθάνης, φαινολών και όπως ήδη αναφέρθηκε στην παραγωγή TNT. Όπως και το βενζόλιο, μπορεί να αυξήσει τα οκτάνια σε καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης.

Αιθυλο-βενζόλιο απαντάται στην πετροχημική βιομηχανία και βρίσκει κυρίως χρήση στην παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών, καθώς επίσης και σαν διαλύτης, σαν συστατικό της ασφάλτου, συνθετικών ελαστικών, καυσίμων, χρωμάτων, μελανιών και καπνού. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό άλλων χημικών, όπως η ακετοφαινόλη, το δι-αιθυλο-βενζόλιο, τα θειικά οξέα του αιθυλο-βενζολίου, όπως και άλφα-μεθυλο-βενζοϊκή αλκοόλη.

Το ξυλένιο παράγεται από πετρέλαιο και χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε βιομηχανίες εκτύπωσης, ελαστικών και δερμάτων. Επιπλέον, βρίσκει εφαρμογή ως γυαλιστικό του χάλυβα, εντομοκτόνο, πρόσθετο χρωμάτων, βερνικιών, ενώ ανιχνεύεται σε μικρές ποσότητες σε καύσιμα αυτοκινήτων και αεροπλάνων.

Τέλος, ο TAME χρησιμοποιείται ως πρόσθετο της βενζίνης με στόχο την αύξηση του αριθμού των οκτανίων, την αντικατάσταση του μολύβδου και την αύξηση του περιεχόμενου οξυγόνου στη βενζίνη. Επιπλέον χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε τεχνικές χρωματογραφίας ενώ χρησιμοποιείται και ως μέσο απομάκρυνσης της παραφίνης είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με άλλους διαλύτες.

3.3 Χαρακτηριστικά

Η παρουσία BTEX και TAME στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα και η ικανότητα τους να αποικοδομηθούν επηρεάζεται από την εξάτμιση, τη διαλυτότητα, την προσρόφηση και την βιοαποδόμηση από μικροοργανισμούς, καθώς και από τους μηχανισμούς μεταφοράς τους (Jesper et al.1996).

Η πτητικότητα επηρεάζει κατά κύριο λόγο την συγκέντρωση των BTEX στο έδαφος. Κατά την ανάλυση μιας περιοχής ρυπασμένης με βενζίνη το πρώτο πράγμα που θα συμβεί είναι ότι ένα μέρος της βενζίνης θα εξαερωθεί, λόγω της υψηλής διαλυτότητας , του σχετικά χαμηλού μοριακού βάρους και της υψηλής τάσης ατμών

(Bedient et al. 1994). Εξετάζοντας τα χαρακτηριστικά για τα διάφορα συστατικά, το βενζόλιο είναι η ένωση που θα εξαερωθεί το συντομότερο.

Παράλληλα με την εξαέρωση, η βενζίνη θα αρχίσει να διαλύεται στα υπόγεια νερά. Σε σύγκριση με άλλες κύριες ομάδες συστατικών στη βενζίνη, τα BTEX είναι πολύ διαλυτές ουσίες, και η διαλυτότητα των διαφόρων συστατικών BTEX θα έχει μεγάλη επίδραση στις συγκεντρώσεις που ενδέχεται να εμφανιστούν στον υδροφορέα. Όταν ο ρύπος είναι διαλυμένος στην υδατική φάση, είναι σε θέση να μετακινηθεί με τα υπόγεια ύδατα (Jesper et al.1996).

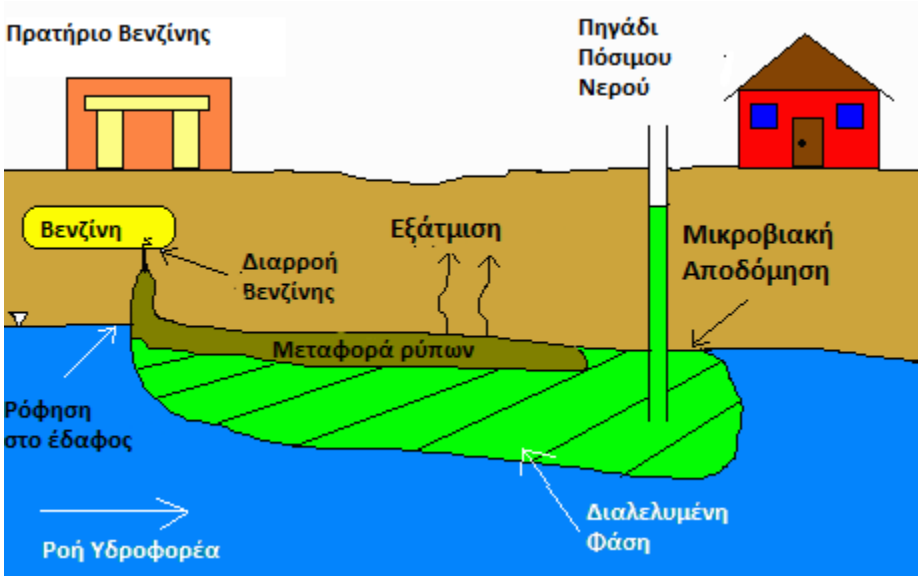
Επιπλέον, το φαινόμενο της ρόφησης μπορεί να λάβει χώρα μεταξύ των οργανικών ρύπων και των σωματιδίων του εδάφους. Η ρόφηση ορίζεται είτε ως η είσοδος σωματιδίων ή μορίων μέσα στους πόρους του εδάφους (απορρόφηση), είτε ως η φυσική συσσώρευση των μορίων πάνω στην επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού (προσρόφηση). Η ρόφηση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των προσμείξεων, όπως η διαλυτότητα και η πολικότητα, ενώ επιπλέον επηρεάζεται και από τα χαρακτηριστικά του εδάφους όπως το πορώδες (Bedient et al. 1994). Τα BTEX δεν απορροφώνται στους πόρους του εδάφους τόσο ισχυρά όσο τα συστατικά αλειφατικών (τα διάφορα αλκένια) , και είναι πιο πιθανό να μολύνουν μεγαλύτερες ποσότητες νερού.

Η ρόφηση είναι ένας καθοριστικός παράγοντας για τη μετακίνηση των ρύπων με τη ροή των υπογείων υδάτων. Αν πρέπει να αντιμετωπιστεί μια μικρής έκτασης ρύπανση από βενζίνη, τότε η ρόφηση μπορεί να είναι ευνοϊκή για την παγίδευση των ρύπων και την αποκατάσταση, καθώς μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί ο όγκος του χώματος που έχει μολυνθεί και με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η εξάπλωση των ρύπων. Αντιθέτως, αν η βενζίνη εξαπλωθεί σε μια ευρύτερη περιοχή, η ρόφηση θα είναι ανεπιθύμητη επειδή θα είναι πιο δύσκολο να διαχειριστεί ο χώρος και χρειάζεται να εφαρμοστούν ειδικές τεχνικές αποκατάστασης (Jesper et al.1996).

Η αποικοδόμηση των BTEX είναι μια άλλη πτυχή η οποία επηρεάζει τη συγκέντρωση τους στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα. Η φυσική βακτηριακή χλωρίδα του εδάφους έχει την ικανότητα να διασπάσει αερόβια τα BTEX, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση τους στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα. Οι τεχνικές αποικοδόμησης μερικές φορές συνιστάται ως ένα φυσικό μέσο αποκατάστασης (εγγενής βιοαποδόμηση), ενώ με την προσθήκη θρεπτικών ουσιών και οξυγόνου είναι δυνατόν να βελτιωθεί η διαδικασία (Jesper et al., 1996).

Σε γενικές γραμμές η πτητικότητα, η διαλυτότητα και ο βαθμός αποικοδόμησης καθορίζουν τις συγκεντρώσεις των BTEX, ενώ η ρόφηση (και η διαλυτότητα) καθορίζει τη μεταφορά στο έδαφος και τα υπόγεια συστήματα.

Στο σχήμα 3-3 παρουσιάζονται οι διάφορες διεργασίες που επιτελούνται στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα κατά την ρύπανση από πετρελαϊκούς ρύπους.

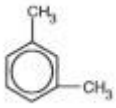
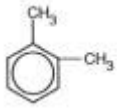
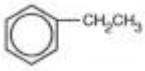
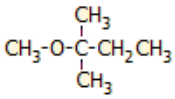


Σχήμα 3-3: Ρύπανση εδάφους και υπόγειου υδροφορέα (Jesper et al.1996).

Ο TAME δεν εντοπίζεται τόσο συχνά όσο το MTBE ή το BTEX. Η παραγωγή του το 2002 ήταν 287kt παγκοσμίως και επομένως δεν έχουν καταγραφεί αξιόλογες περιπτώσεις ρύπανσης (Puijker et al.,2009). Παράλληλα δεν έχει μελετηθεί επαρκώς και κατ' επέκταση δεν έχουν θεσπιστεί επιτρεπτά όρια έκθεσης.

Στο παρακάτω πίνακα (3-1) παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των διαφόρων συστατικών των BTEX.

Πίνακας 3-1: Χαρακτηριστικά χημικών ενώσεων BTEX και TAME (Jasper et al. 1996, US Environmental Protection Agency, <http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_methanol.htm>)

	Benzene	Toluene	m-Xylene	o-Xylene	p-Xylene	Ethyl benzene	TAME
Χημική δομή							
Μοριακός τύπος	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}	$C_6H_{14}O$
Μοριακό βάρος [g/mole]	78	92	106	106	106	106	102
Διαλυτότητα στο νερό [mg/L]	1700	515	-	175	198	152	10710
Τάση ατμών (mm Hg – 20°C)	95.2	28.4	-	6.6	-	9.5	-
Πυκνότητα (g/cm^3 – 20°C)	0.8787	0.8669	0.8642	0.8802	0.861	0.867	0.764
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log Kow – 20°C)	2.13	2.69	3.2	2.77	3.15	3.15	-
Σταθερά Henry (kPa·m^3/mol - 25 °C)	0.55	0.67	0.7	0.5	0.71	0.8	-
Βιοαποικο-δόμηση	Αερόβια	Αναερόβια/ Αερόβια	Αερόβια	Αερόβια	Αερόβια	Αερόβια	Αερόβια
Μέγιστη συγκέντρωση ρύπου [mg/l]	0.005	1	10 *	10 *	10 *	0.7	-

* Η U.S. Environmental Protection Agency αναφέρει ως μέγιστη συγκέντρωση ρύπου ολικών ξυλένιων τα 10 mg/L.

3.4 Αξιολόγηση κινδύνου

Η ανησυχία που προκύπτει από την ρύπανση από BTEX οφείλεται στις τοξικές επιδράσεις που μπορούν να έχουν στην υγεία του ανθρώπου. Όλες οι ενώσεις είναι έντονα τοξικές και σε υψηλές συγκεντρώσεις έχουν αξιοσημείωτες επιπτώσεις στην υγεία. Η έκθεση σε αυτές τις ενώσεις από τα συστήματα των υπόγειων υδάτων είναι συνήθως ελάχιστες, αλλά τις περισσότερες φορές είναι επίμονη για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για το λόγο αυτό λαμβάνονται περισσότερο υπόψη οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις των BTEX (Jasper et al., 1996).

Οι ενώσεις BTEX μπορούν να εισέλθουν στο σώμα μέσω της κατάποσης μολυσμένων καλλιεργειών, την εισπνοή ατμού από το έδαφος, την πρόσληψη μολυσμένου πόσιμου νερού και την έκθεση από το δέρμα. Επιπλέον, τα BTEX μπορούν να εξατμιστούν έξω από το νερό και έτσι μπορεί κανείς επίσης να εκτεθεί από την εισπνοή των ατμών που προέρχονται από το πόσιμο νερό ή τα νερά αναψυχής (κολύμβησης, χρήση σε συντριβάνια κ.α.) (Carslen et al., 1995).

Οι περισσότερες μελέτες έχουν γίνει για το βενζόλιο, το οποίο αποτελεί αποδεδειγμένα καρκινογόνο ουσία. Υπάρχουν σοβαρά αποδεικτικά στοιχεία που συνδέουν την μακροχρόνια έκθεση στο βενζόλιο με την ασθένεια της λευχαιμίας. Με την έκθεση στο βενζόλιο, η ένωση εισέρχεται στη ροή του αίματος, από την οποία μπορεί να εναποτεθεί σε λιπαρούς ιστούς. Εκεί, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις που παράγουν φαινόλη, η οποία είναι ακόμη πιο σοβαρή καρκινογόνος ουσία από ότι το βενζόλιο (Calabrese et al. 1993, Carslen et al. 1995). Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency (E.P.A.)), το μέγιστο επιτρεπτό όριο βενζολίου στο πόσιμο νερό είναι 5 μg/L (0.005 mg/L), ενώ για τον εισπνεόμενο αέρα το όριο είναι 1 ppm για 8ωρη παραμονή στο χώρο, για 40 ώρες την εβδομάδα.

Η εισπνοή των τολουόλιο και ξυλόλια σε συγκεντρώσεις μεγαλύρες των 0,4 mg/l προκαλεί πονοκέφαλο, ζάλη και ερεθισμό των βλεννογόνων. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις το τολουόλιο και τα ξυλόλια μπορεί να οδηγήσουν σε μειωμένη ικανότητα συντονισμού, ενώ η μακροχρόνια έκθεση έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να προκαλέσει εγκεφαλική βλάβη (Carslen et al., 1995). Τα όρια που έχουν θεσπιστεί για το τολουόλιο και τα ξυλόλια για συγκεντρώσεις τους σε πόσιμο νερό είναι 0,8 mg/L και 0,6 mg/L αντίστοιχα (U.S. E.P.A.).

Για το αιθυλο-βενζόλιο είναι γνωστό ότι η έκθεση σε αυτό μπορεί να ερεθίσει τα μάτια, το συκώτι και το αναπνευστικό σύστημα. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούνται ζαλάδες και λιποθυμίες, ενώ σε ακόμη υψηλότερα επίπεδα, μπορεί να προκαλέσει παράλυση και ενδεχομένως, θάνατο(Βαμβασάκης, 2007). Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις αιθυλο-βενζολίου για το πόσιμο νερό είναι 0.3 mg/L (U.S. E.P.A.)..

Αναφορές για τις αρνητικές επιδράσεις του TAME στην ανθρώπινη υγεία δεν έχουν σημειωθεί. Ωστόσο πειράματα σε ποντίκια έχουν δείξει ότι μακροχρόνια έκθεση μπορεί να έχει επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα, να προκαλέσει απώλεια σωματικού βάρους και σε σπάνιες περιπτώσεις να επιφέρει θάνατο των οργανισμων (Ποθουλάκη, 2009).

3.5 Δυνατότητες Απομάκρυνσης

Η βιοαποδόμηση, η εξάτμιση,η οξείδωση, καθώς επίσης και η προσρόφηση είναι μερικές από της διεργασίες που έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς για την αφαίρεση BTEX από τα υπόγεια νερά (Ποθουλάκη,2009).. Στην πράξη, η εφαρμογή αυτών των διεργασιών απομάκρυνσης των ρύπων, σε μεγάλη κλίμακα, παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα αλλά και κάποια μειονεκτήματα. Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί το γεγονός πως διάφορες μελέτες υποδεικνύουν την ανταγωνιστική συμπεριφορά των επιμέρους συστατικών BTEX κατά την προσπάθεια ανάκτησής τους από το νερό (Rene et al., 2007).

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία, που μπορεί να εφαρμοστεί, είτε in-situ (με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων), είτε ex-situ. Είναι σχετικά απλή (έναντι άλλων) και μπορεί να επιτύχει αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις απομάκρυνσης. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό για την απομάκρυνση των πετρελαϊκών ρύπων είναι ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος όμως αποτελεί μια δαπανηρή λύση.

Μελέτες έχουν επικεντρώθεί στην της αντικατάσταση του ενεργού άνθρακα και κατ' επέκταση στην προσπάθεια βελτίωσης της αντιμετώπισης των περιπτώσεων ρύπανσης του εδάφους ή των υπογείων νερών , τόσο ως προς την απόδοση όσο και ως προς το κόστος.

Μερικά από τα υλικά πάνω στα οποία έχει μελετηθεί η προσρόφηση BTEX είναι οι ρητίνες (Sheng et al., 1999), ο χαλαζίας τύπου Silica monolith gel (Standeker et al., 2008) καθώς σε ο οξειδωμένος λιγνίτης (Vesela et al., 2006).

Εναλλακτικά, υλικά όπως ο μίσχος βαμβακιού, το κουκούτσι ροδάκινου, το κέλυφος αμυγδάλου και το κουκούτσι ελιάς μελετήθηκαν για να διαπιστωθει η προσροφητική τους ικανότητα (Daifullah et al., 2002), ενώ το ίδιο έγινε και για χρήση μίγματος φυτικών λιπασμάτων, ζάχαρης, ζαχαροκάλαμου και ενεργού άνθρακα που περιέχονταν σε βιοφίλτρο (Mathur et al., 2007)

Κεφάλαιο 4

4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

4.1 Κόμποστ

Παρά το πλήθος των εθνικών προδιαγραφών και νομοθεσιών και το ακόμη μεγαλύτερο πλήθος επιστημονικών εργασιών για την κομποστοποίηση και το κόμποστ, εξακολουθεί ακόμη να υπάρχει κάποια σύγχυση σχετικά με τα προϊόντα που μπορούν να φέρουν αυτή την ονομασία. Στην Ελλάδα συχνά αναφερόμαστε, λανθασμένα, σε κόμποστ που προέρχεται από αναερόβιες διεργασίες, ενώ σε αρκετές Ευρωπαϊκές χώρες έχει αρχίσει να επικρατεί η άποψη, η οποία εκφράζεται και στην πρόταση Οδηγίας της ΕΕ, ότι κόμποστ μπορούν να ονομαστούν μόνο τα προϊόντα που προέρχονται από την κομποστοποίηση του διαχωρισμένου στην πηγή οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) και πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές ποιότητας (Λαζαρίδη, 2003).

Σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία κομποστοποίηση είναι η ελεγχόμενη βιοξείδωση ετερογενών οργανικών υλικών, από ετερογενείς και κυρίως ετερότροφους μικροοργανισμούς (ΚΥΑ 114218, 1016/Β/17-11-97). Προϊόν της κομποστοποίησης είναι το κόμποστ, το οποίο είναι πλούσιο σε οργανική ουσία με υψηλό χουμικό περιεχόμενο και χρησιμοποιείται κυρίως ως εδαφοβελτιωτικό υλικό αλλά και ως υπόστρωμα. Στους ορισμούς αυτούς, αν και δεν αναφέρεται ρητά, ο όρος βιοξείδωση υποδηλώνει αερόβιες διεργασίες, και συνεπώς το στερεό υπόλειμμα της αναερόβιας χώνευσης δεν μπορεί να ονομαστεί κόμποστ, εκτός και αν υποστεί ένα δεύτερο στάδιο αερόβιας σταθεροποίησης. Στο σημείο αυτό δεν θα πρέπει να υπάρχει σύγχυση, καθώς υπάρχει γενική συμφωνία ότι ο όρος κόμποστ αναφέρεται στο βιοσταθεροποιημένο οργανικό υλικό που προέρχεται από ελεγχόμενες, αερόβιες και θερμόφιλες διεργασίες επεξεργασίας οργανικών υλικών.

Αντίθετα, η ποιοτική παράμετρος που ενσωματώνεται στον ορισμό του κόμποστ στην πρόταση Οδηγίας βρίσκεται σε διάσταση με την προσέγγιση των χωρών εκείνων που δεν έχουν προχωρήσει σε εκτεταμένα προγράμματα διαλογής στην πηγή. Η πρόταση Οδηγίας διαφοροποιεί το κόμποστ και την κομποστοποίηση που αναφέρονται μόνο σε διαχωρισμένα στην πηγή βιοαπορρίμματα, από τα σταθεροποιημένα βιοαπορρίμματα (stabilized biowaste) που προέρχονται από την μηχανική / βιολογική επεξεργασία (mechanical / biological treatment – MBT) σύμμεικτων ή υπολειμματικών απορριμμάτων, ακόμη και στην (ελάχιστα πιθανή) περίπτωση που τα τελευταία πληρούν τις ποιοτικές προδιαγραφές του κόμποστ.

Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για την Ελλάδα, καθώς οι μοναδικές εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας ΑΣΑ που λειτουργούν ή κατασκευάζονται εφαρμόζουν μηχανική διαλογή σε σύμμεικτα απορρίμματα δηλαδή MBT τεχνολογίες. Άμεση συνέπεια της ψήφισης μιας τέτοιας νομοθεσίας είναι η απαγόρευση χρήσης του υλικού που παράγεται από αυτές τις εγκαταστάσεις και το οποίο σήμερα εμείς ονομάζουμε «κόμποστ» ενώ η προτεινόμενη Οδηγία «σταθεροποιημένα βιοαπορρίμματα», σε αγροτική γη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τροφών και ζωοτροφών. Η χρήση του υλικού αυτού θα επιτρέπεται μόνο για έργα αποκατάστασης σε ορυχεία και λατομεία, κάλυψη και αποκατάσταση ΧΥΤΑ, έργα οδοποιίας, κατασκευή πρανών και ηχητικών φραγμάτων, καθώς και σε γήπεδα αθλητικών δραστηριοτήτων, και με περιορισμούς που εγγυάται η κατάλληλη διαδικασία αδειοδότησης της εφαρμογής του στο έδαφος (Λαζαρίδη, 2003).

4.1.1 Προδιαγραφές ποιότητας

Οι προδιαγραφές ποιότητας του κόμποστ ποικίλουν ευρύτατα από χώρα σε χώρα, ακόμη και μέσα στην ΕΕ, τόσο όσον αφορά στη φιλοσοφία τους όσο και στις παραμέτρους που προσδιορίζονται, τα θεσμοθετημένα όριά τους και τα συστήματα πιστοποίησης (Λαζαρίδη, 2003).

Ο γενικός στόχος που είναι κοινός σε όλες τις προδιαγραφές είναι η προστασία του εδάφους, ειδικά των γεωργικών εδαφών, κυρίως από τα βαρέα μέταλλα. Πιο πρόσφατα έχει δημιουργηθεί ενδιαφέρον για τις οργανικές τοξικές ενώσεις που πιθανόν να υπάρχουν στο κόμποστ (PCBs, PAHs, NPE, phthalates κ.ά.) και παρά τις αναλυτικές δυσκολίες που παρουσιάζουν έχουν αρχίσει να εμφανίζονται όλο και συχνότερα στις νομοθεσίες. Η εξέλιξη είναι παράλληλη με την αναμενόμενη νέα Οδηγία για τη χρήση της βιολογικής ιλύος στη γεωργία. Η μεγάλη διαφοροποίηση οφείλεται στη διαφορετική προσέγγιση και στην έλλειψη στερεών επιστημονικών δεδομένων για την συμπεριφορά, μεταφορά και επικινδυνότητα των διαφόρων ρύπων στο περιβάλλον.

Ελλείψει στοιχείων κάποιες χώρες, υιοθετούν ισχυρά την αρχή της προφύλαξης, θέτοντας π.χ. συχνά χαμηλότερα όρια περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα από πολλά φυσικά εδάφη (π.χ. Δανία, Ολλανδία), ενώ άλλες προχωρούν με βάση υπάρχουσες μελέτες εκτίμησης επικινδυνότητας για τα πλέον ευάλωτα τμήματα του πληθυσμού, καταλήγοντας σε χαλαρότερα όρια (π.χ. ΗΠΑ).

Οι ποιοτικές προδιαγραφές της πρότασης Οδηγίας της ΕΕ (DG ENV.A.2/LM/biowaste/2nd draft, 12/2/2001) για τις διαφορετικές προβλεπόμενες κατηγορίες κόμποστ σε σύγκριση με τις Ελληνικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4–1.

Πρέπει να σημειωθεί ότι για το κόμποστ κατηγορίας 1 δεν τίθενται περιορισμοί χρήσης, πέρα από αυτούς που επιβάλει η καλή αγρονομική πρακτική. Κόμποστ κατηγορίας 2 μπορεί να εφαρμόζεται στο έδαφος σε ποσότητα που δεν υπερβαίνει τους 3 τόνους ξηρής ουσίας ανά στρέμμα κατά μέσο όρο τριετίας.

Πίνακας 4-1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων βιολογικής επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ στην προτεινόμενη Οδηγία της ΕΕ και στην Ελλάδα.

Παράμετρος	Πρόταση Οδηγίας			ΚΥΑ 114218
	Κομπόστ / Digestate		Σταθεροποιημένα Βιοαπορρίμματα	Κομπόστ
	Κατηγορία 1	Κατηγορία 2		
Cd (mg/kg dm)	0,7	1,5	5	10
Cr (mg/kg dm)	100	150	600	510
Cu (mg/kg dm)	100	150	600	500
Hg (mg/kg dm)	0,5	1	5	5
Ni (mg/kg dm)	50	75	150	200
Pb (mg/kg dm)	100	150	500	500
Zn (mg/kg dm)	200	400	1500	2000
As (mg/kg dm)	-	-	-	15
PCBs (mg/kg dm)	-*	-*	0,4	-
PAHs (mg/kg dm)	-*	-*	3	-
Προσμείξεις >2mm	<0,5%	<0,5%	<3%	<0.8**
Πέτρες >5mm	<5%	<5%	-	-

* Σε συμφωνία με την αναθεώρηση της Οδηγίας για την ιλύ βιολογικών καθαρισμών
**Πλαστικό και γυαλί

Οι Ελληνικές προδιαγραφές είναι παρόμοιες και συχνά χαλαρότερες από αυτές για τα σταθεροποιημένα απορρίμματα, το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς έχουν θεσπιστεί με άξονα αναφοράς τα συστήματα μηχανικής διαλογής – κομποστοποίησης, τα οποία θεωρούνται από την πολιτική ηγεσία σήμερα ως η μοναδική εφικτή λύση. Υψηλής ποιότητας κόμποστ από ΑΣΑ, που να ικανοποιεί τις όλο και αυστηρότερες προδιαγραφές για αγρονομικές χρήσεις μπορεί να παραχθεί μόνο μέσα από συστήματα χωριστής διαλογής του οργανικού κλάσματος στην πηγή. Χαρακτηριστικά παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα (Brinton et al., 2000) κόμποστ από ΑΣΑ και κόμποστ από «καθαρό» οργανικό (μετά από διαλογή στην πηγή), στον Πίνακα 4 – 2. Μόνο δύο χώρες, η Αυστρία και η Δανία, έχουν εισάγει όρια για οργανικούς ρύπους (PCB, PAH, διοξίνες, υπολείμματα φυτοφαρμάκων) ενώ η Γερμανία έχει θεσπίσει μια Επιτροπή Εργασίας με στόχο να εξετάσει την αναγκαιότητά τους μέχρι το τέλος του 2002.

Η αναμενόμενη θέσπιση ορίων στη νέα Οδηγία για την εφαρμογή της βιολογικής ιλύος στη γεωργία αναμένεται να επηρεάσει και άλλες χώρες προς αυτή

την κατεύθυνση, όπως φαίνεται και από την πρόταση Οδηγίας για την κομποστοποίηση.

Πίνακας 4-2: Τυπική συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε κόμποστ από ανάμικτα ΑΣΑ και κόμποστ από βιοαπορρίμματα (με διαλογή στην πηγή) (Μ.Ο. 4 περιοχών) (Brinton et al., 2000)

Στοιχείο	Ανάμικτα ΑΣΑ (mg/kg)	Βιοαπορρίμματα (mg/kg)
Pb	420	83
Cu	222	41
Zn	919	224
Cr	107	61
Ni	84	26
Cd	2,8	0,4
Hg	1,9	<0,2

Όλες οι χώρες έχουν συμπεριλάβει υγειονομικά κριτήρια ποιότητας του κόμποστ, τόσο για παθογόνους μικροοργανισμούς για τον άνθρωπο, όσο και για τα ζώα και τα φυτά. Τα κριτήρια αυτά αναφέρονται στο προϊόν, στη διεργασία ή και στα δύο. Τα κριτήρια που αναφέρονται στο προϊόν απαιτούν απουσία σαλμονέλας, και απουσία ή πολύ χαμηλές τιμές εντεροβακτηρίων και περιττωματικών στρεπτόκοκκων, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις απαιτείται απουσία νηματοειδών, κυστοειδών και άλλων φυτοπαθογόνων. Επίσης τίθενται όρια στον αριθμό των ικανών προς βλάστηση σπορών παρασιτικών φυτών και κριτήρια φυτοτοξικότητας για το κόμποστ. Σε πολλές περιπτώσεις η υγειονοποίηση του κόμποστ εξασφαλίζεται μέσα από την εφαρμοζόμενη διεργασία, με την απαίτηση να έχει παραμείνει το υλικό πάνω από κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία (συνήθως 55 ^{o}C) για ένα ελάχιστο χρονικό διάστημα (συνήθως 3 ή περισσότερες ημέρες) (Brinton et al., 2000). Στην Ελλάδα απαιτείται απουσία σαλμονέλας και εντεροβακτηρίων, χωρίς άλλη αναφορά σε φυτοπαθογόνα ή το χρόνο έκθεσης του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες [ΚΥΑ 114218, 1016/Β/17-11-97].

Οι ξένες προσμείξεις, όπως γυαλί, πλαστικό και πέτρες αναφέρονται στις περισσότερες προδιαγραφές χωρίς μεγάλη διαφοροποίηση, ως ποσοστό κατά βάρος ξηρής ουσίας, και σε σχέση με τη διάμετρο των σωματιδίων (Brinton et al., 2000). Τέλος αυξανόμενο ρόλο στις προδιαγραφές ποιότητας του κόμποστ για αγρονομικές χρήσεις έχουν ο βαθμός βιολογικής σταθεροποίησης του υλικού και το περιεχόμενό του σε άζωτο (ολικό και νιτρικά). Η βιοσταθεροποίηση ή ωρίμανση του υλικού, δεν προσδιορίζεται πλέον ως ο λόγος άνθρακα προς άζωτο ή νιτρικών προς αμμωνιακά, όπως εμφανιζόταν σε αρκετές παλαιότερες προδιαγραφές, αλλά με βάση την αναπνευστική δραστηριότητα του υλικού (είτε άμεσα ως AT4 είτε έμμεσα με το τεστ αυτοθέρμανσης – self-heating test ή rottegrade).

Οι περιορισμοί εφαρμογής διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο στην πλειονότητα των νομοθετικών ρυθμίσεων, ιδίως για γεωργικές εφαρμογές (Amlinger et al., 2001). Συγκεκριμένα, θα πρέπει να γίνεται διάκριση μεταξύ

- περιορισμών άμεσης εφαρμογής $(g \cdot ha^{-1} \cdot y^{-1})$, όπου στις περισσότερες περιπτώσεις υπολογίζεται σε βάση από 2 έως 10 έτη
- αποδεκτή δοσολογία του ξηρού βάρους κόμποστ ανά εκτάριο ανά έτος και
- περιορισμών σύμφωνα με το μέγιστο φορτίο θρεπτικών στοιχείων (φώσφορου ή αζώτου) στις γεωργικές καλλιέργειες.

Στην Ελλάδα δεν συνίσταται κανονισμοί για την ποσότητα του κόμποστ που μπορεί να εφαρμοστεί σε καλλιέργειες ή το έδαφος. Παρόλα αυτά παρατίθενται τα εύρη των ορίων που ισχύουν για διάφορες χώρες της Ε.Ε.

Πίνακας 4-3: Εύρη ορίων για χρήση κόμποστ στο έδαφος (Amlinger et al., 2001)

Φορτίο Κόμποστ*	Αγροτικές Καλλιέργειες / επί συνεχή βάση	3 t/ha (βοσκοτόπια) – 15 t/ha (καλλιεργήσιμη γη)
	Εκτός τροφίμων / επί συνεχή βάση	6.6 t/ha – 15t/ha
	Εκτός τροφίμων / Μία φορά	100 t/ha – 400 t/ha
Φορτίο N	Αγροτικές Καλλιέργειες / επί συνεχή βάση	150 kg/ha – 250 kg/ha
Φορτίο P_2O_5	Αγροτικές Καλλιέργειες / επί συνεχή βάση	22 kg/ha – 80 kg/ha

* Στις περισσότερες περιπτώσεις εξαρτάται από την ποιότητα του κόμποστ.

Ωστόσο, πολλά από τα όρια των μέγιστων φορτίων των βαρέων μετάλλων στο έδαφος που ορίζονται στα ευρωπαϊκά πρότυπα και κανονισμούς (πίνακας 4 – 4) απορρέουν από τους παραδοσιακούς κανονισμούς για την ιλύ που προέρχεται από την επεξεργασία αστικών λυμάτων ή υπολογίζονται από τα ποσοτικά όρια για κόμποστ πολλαπλασιασμένο με τις τιμές κατωφλίου των βαρέων μετάλλων.

Στον πίνακα 4 – 4 παρουσιάζονται οι προδιαγραφές που τίθενται για χρήση της ιλύος στη γεωργία (και κατά συνέπεια του κόμποστ), σύμφωνα με την Οδηγία 86/278/ΕΕ και σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία (ΚΥΑ 80568/4225/91).

Πίνακας 4-4: Αποδεκτή μέγιστη δόση βαρέων μετάλλων στο έδαφος σύμφωνα με τα πρότυπα της ευρωπαϊκής νομοθεσίας (Directive 86/278/EEC; average within a period of 10 years)

Παράμετροι	**Οριακές τιμές** [(1)] $(g \cdot ha^{-1} \cdot y^{-1})$
Κάδμιο	0,15
Χαλκός	12
Νικέλιο	3
Μόλυβδος	15
Ψευδάργυρος	30
Υδράργυρος	0,1
Χρώμιο [(2)]	3

(1) Οι αρμόδιες αρχές μπορούν να επιτρέπουν την υπέρβαση των παραπάνω οριακών τιμών στην περίπτωση χρησιμοποίησης της ιλύος σε εδάφη τα οποία χρησιμοποιούνται για τη διάθεση της ιλύος αλλά στα οποία καλλιεργούνται προς εμπορία προϊόντα που προορίζονται αποκλειστικά για ζωοτροφές. Οι αρμόδιες αρχές γνωστοποιούν στην Επιτροπή Ε.Κ. τον αριθμό και τα χαρακτηριστικά των εν λόγω τοποθεσιών. Μεριμνούν επίσης ώστε να μην προκύψει κανένας κίνδυνος για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

(2) Τα όρια για το Cr δεν έχουν καθοριστεί από την ΚΥΑ, και η τιμή του ορίου παίρνεται από την Ευρωπαϊκή Οδηγία

4.1.2 Τελική διάθεση – Χρήση

Το κόμποστ έχει χρησιμοποιηθεί από την βιομηχανία ανάπτυξης χλοοτάπητα ως βελτιωτικό εδάφους και ως οργανικό λίπασμα. Μέχρι το 1930 χρησιμοποιούνταν ως λίπασμα για τα γήπεδα του γκολφ. Όμως με την ανακάλυψη των συνθετικών λιπασμάτων που βασιζόταν στην ουρία και τα ανόργανα λιπάσματα, παρατηρήθηκε μια μείωση της χρήσης του. Τα τελευταία όμως χρόνια, με την επιθυμία του κοινού για ανάπτυξη περισσότερο φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων, η χρήση του έχει αυξηθεί ξανά (Garling et al. 2001).

Το κόμποστ ανάλογα με το βαθμό ωριμότητάς του μπορεί να έχει διάφορες χρήσεις. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι:

- βελτιωτικό εδάφους (Γαζή, 2004)
- συστατικό υποστρωμάτων για την ανάπτυξη καλλωπιστικών φυτών, κηπευτικών, ανθοκομικών αλλά και σε φυτώρια (Corti et al., 1998)
- υπόστρωμα στις καλλιέργειες μανιταριών (Μανιός και Κριτσωτάκης, 2000)
- αποκατάσταση εδάφους σε άγονες και φτωχές σε θρεπτικά συστατικά
- εκτάσεις, που προέρχονται είτε από εντατική καλλιέργεια είτε από πυρκαγιές
- σε ΧΥΤΑ ως υλικό κάλυψης
- σε παλιά λατομεία ως επιφανειακό βελτιωτικό εδάφους κατά το στάδιο της

αποκατάστασης.

- σε κοινόχρηστους χώρους πρασίνου στις πόλεις καθώς και στα πρανή των εθνικών οδών για έλεγχο των διαβρωτικών φαινομένων (EPA, 1994)
- σε γήπεδα ποδοσφαίρου, γκολφ.
- αναδασώσεις (EPA, 1994)
- απολυμάνσεις-εξυγιάνσεις εδαφών
- καταπολέμηση μυκήτων εδάφους, νηματωδών κ.ά.

Η χρήση του κόμποστ μπορεί να βελτιώσει τις βιολογικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες του εδάφους. Βιολογικά το κόμποστ αυξάνει την ανάπτυξη της μικροχλωρίδας, κάνοντας τα φυτά λιγότερο τρωτά στην επίθεση παρασίτων και επιδρά στη γρηγορότερη ανάπτυξη του ριζικού συστήματος. Επίσης εμποδίζει την ανάπτυξη ζιζανίων καθώς και τις ασθένειες των φυτών, γιατί χωρίς να σκοτώσει τα παθογόνα του εδάφους, όπως κάνουν τα μυκητοκτόνα, ελέγχει τον πληθυσμό τους, διατηρώντας τους ωφέλιμους μικροοργανισμούς ενεργούς (EPA, 1994). Χημικά, αυξάνει τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους, ενώ φυσικά βελτιώνει την υφή και τη δομή του εδάφους, την ικανότητα του να κατακρατεί νερό και θρεπτικά συστατικά και αυξάνει την αντοχή του εδάφους στην διάβρωση από τον άνεμο και το νερό.

4.1.3 Συμπέρασμα

Από τη σύντομη εξέταση των προδιαγραφών και των συστημάτων πιστοποίησης ποιότητας κόμποστ στις χώρες της ΕΕ, προκύπτει ότι η χώρα μας βρίσκεται ακόμη στα αρχικά στάδια. Σήμερα οι χρήστες έχουν μια θετική προδιάθεση απέναντι στο κόμποστ, καθώς γνωρίζουν τα προβλήματα των Ελληνικών εδαφών και δεν είναι ακόμη εξοικειωμένοι με τους πιθανούς κινδύνους. Η Πολιτεία και όλοι οι εμπλεκόμενοι φορείς θα πρέπει να καταβάλλουν σημαντική προσπάθεια ώστε να μην καταστραφεί αυτό το θετικό κλίμα από την ανεξέλεγκτη διάθεση στην αγορά χαμηλής ποιότητας προϊόντων.

4.2 Ιλύς

Τα τελευταία χρόνια στη χώρα μας σε μια προσπάθεια περιορισμού της υδατικής ρύπανσης και εφαρμογής της Οδηγίας 271/91/EC έχει κατασκευασθεί ένα πλήθος εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (Ε.Ε.Λ.) που φθάνουν τις 290 (Κάρτσωνας, 2005). Οι εγκαταστάσεις αυτές καλύπτουν ένα πληθυσμό απογραφής της τάξης του 75% του ισοδύναμου πληθυσμού της χώρας.

Ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας των λυμάτων παράγονται σημαντικές ποσότητες ιλύος που για το έτος 2002 εκτιμώνται σε 76.000 tn dry Sample/έτος (Τσαγκαράκης, 1999, Andreadakis et al., 2000). Λόγω αυτού, το πρόβλημα της επεξεργασίας των υγρών λυμάτων μετατοπίστηκε στην εξεύρεση αποδεκτού τρόπου διάθεσης της παραγόμενης ιλύος που, πέρα της υψηλής συγκέντρωσής της σε οργανικά και θρεπτικά συστατικά, επιβαρύνθηκε από ποικίλους ρύπους όπως βαρέα μέταλλα, οργανικούς ρύπους και παθογόνους παράγοντες (Environment Agency et al., 2001). Η επεξεργασία και διάθεσή της αποτέλεσε και αποτελεί αντικείμενο, άμεσου ενδιαφέροντος τόσο στην Ελλάδα όσο και σε άλλες χώρες της Ευρώπης.

Ορισμένα συστατικά που περιέχονται στην ιλύ, όπως οργανικό φορτίο, άζωτο, φώσφορος, κάλιο και ασβέστιο, μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, ενώ άλλα, όπως τα βαρέα μέταλλα και οι παθογόνοι μικροοργανισμοί είναι ρυπαντές, που απαιτούν προσεκτική διαχείριση για να εξασφαλίζεται η ασφαλής και περιβαλλοντικά αποδεκτή διάθεση στο περιβάλλον (Κάρτσωνας, 2005).

Ανάλογα με το στάδιο επεξεργασίας των λυμάτων διακρίνονται οι ακόλουθες κατηγορίες ιλύος (Κάρτσωνας, 2005):

1. *Πρωτοβάθμια ιλύς:* Ιλύς που παράγεται κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων.

2. *Βιολογική ιλύς:* Ιλύς που παράγεται κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων

3. *Μικτή ιλύς*: είναι μίγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος

4. *Τριτοβάθμια Ιλύς*: Ιλύς που παράγεται κατά την τριτοβάθμια ή προωθημένη επεξεργασία των λυμάτων

Η ιλύς που παράγεται από τις Ε.Ε.Λ. υπόκειται συνήθως σε πρόσθετη επεξεργασία, με στόχο τη μείωση της περιεκτικότητας νερού για την καλύτερη και οικονομικότερη διαχείρισή της, τη σταθεροποίηση του τελικού προϊόντος και την απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών (Κάρτσωνας, 2005).

Η ιλύς έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό και παθογόνους παράγοντες (Τσάκωνα, 2007). Προκειμένου να αποκτήσει τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για την τελική διάθεση και απομάκρυνσή της από μια Ε.Ε.Λ έχουν αναπτυχθεί διάφορες διεργασίες επεξεργασίας της.

Γενικοί στόχοι των εκάστοτε εφαρμοζόμενων τεχνικών επεξεργασίας της ιλύος είναι:

- μείωση του όγκου της ιλύος και μάζας της ιλύος
- μείωση της περιεκτικότητάς της σε νερό για την ευκολότερη διαχείριση και διάθεσή της.
- μείωση του οργανικού φορτίου
- βιοχημική σταθεροποίηση
- υγειονοποίηση με την απομάκρυνση των παθογόνων μ/ο
- εξάλειψη των οσμών
- παραγωγή ενέργειας (περίπτωση αναερόβιας χώνευσης)

Η γραμμή επεξεργασίας της ιλύος σε έναν Βιολογικό Καθαρισμό περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Προεπεξεργασία
- Συμπύκνωση
- Σταθεροποίηση/Απολύμανση
- Χημική Επεξεργασία
- Αφυδάτωση
- Θερμική Ξήρανση
- Τελική Διάθεση (Κομποστοποίηση, Εφαρμογή στη Γεωργία, Χ.Υ.Τ.Α, Καύση, κλπ.)

Στην Ελλάδα η διάθεση της ιλύος σε χωματερές (τις περισσότερες φορές ανεξέλεγκτες) είναι η συχνότερα εφαρμοζόμενη μέθοδος, αφού το 98% περίπου της παραγόμενης ιλύος καταλήγει σε χωματερές. Το ποσοστό αυτό είναι από τα μεγαλύτερα στην Ε.Ε., όπου ο αντίστοιχος ευρωπαϊκός μέσος όρος δεν υπερβαίνει το 25% (Andreadakis et al., 2002, Τσαγκαράκης, 1999)

4.2.1 Προδιαγραφές ποιότητας

Γενικά, η υφιστάμενη νομοθεσία (ελληνική και ευρωπαϊκή) εστιάζεται κυρίως στη χρήση ιλύος στη γεωργία. Άλλες χρήσεις ή τρόποι διάθεσης της ιλύος, προς το παρόν, εμπίπτουν σε πιο γενικές διατάξεις που σχετίζονται με την διαχείριση αποβλήτων.

Επισκόπηση Ευρωπαϊκής Νομοθεσίας

Παρόλο που αρκετές Οδηγίες έχουν επίδραση στη διαχείριση ιλύος (όπως η 1999/31/EC περί υγειονομικής ταφής), αυτές που θεωρούνται σημαντικότερες είναι οι 86/278/EC και οι 91/271/EC.

Η Οδηγία 86/278/EC καθορίζει οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στην ιλύ, καθώς επίσης και οριακές τιμές για τις ποσότητες βαρέων μετάλλων που μπορούν να εισάγονται στο έδαφος σε ετήσια βάση.

Απαγορεύεται η χρήση ιλύος:

- Στη περίπτωση υπέρβασης των οριακών τιμών όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα
- Σε χορτολιβαδικές εκτάσεις που χρησιμοποιούνται ως βοσκότοποι ή σε καλλιέργειες ζωοτροφών πριν παρέλθει ορισμένη προθεσμία (μεγαλύτερη από 3 εβδομάδες).
- Σε καλλιέργειες οπωροκηπευτικών κατά την περίοδο της βλάστησης (εξαιρούνται οι καλλιέργειες οπωροφόρων δέντρων).
- Σε εδάφη προοριζόμενα για καλλιέργειες οπωροκηπευτικών που βρίσκονται σε άμεση επαφή με το έδαφος και που συνήθως καταναλώνονται ωμά (δέκα μήνες πριν αρχίσει η συγκομιδή και κατά τη συγκομιδή).

Τα κράτη μέλη μπορούν να θεσπίζουν μέτρα αυστηρότερα από τα προβλεπόμενα στην Οδηγία 86/278/EC. Σύμφωνα με Έκθεση της ΕΕ (2001), οι εθνικές νομοθεσίες αρκετών μελών είναι πιο αυστηρές από τις απαιτήσεις της 86/278.

Επισκόπηση Ελληνικής Νομοθεσίας

Με την ΚΥΑ 80568/4225/91 ενσωματώθηκε στην Ελληνική νομοθεσία η Οδηγία 86/278/ΕC, χωρίς τροποποιήσεις. Έχει γίνει μόνο προσθήκη ορίων για το χρώμιο: 500 mg/kg ξηράς ουσίας για το Cr(III) και 10 mg/kg ξηρού για το Cr(VI).

Στη ΚΥΑ 114218/1997 καθορίζονται Τεχνικές Προδιαγραφές διαχείρισης της ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Ειδικότερα προδιαγράφονται οι μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος (πάχυνση, χώνευση, αφυδάτωση, ξήρανση, καύση και κομποστοποίηση ιλύος). Όσον αφορά στη διάθεση της ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων προδιαγράφεται μόνο η διάθεση της ιλύος στη γεωργία, παραπέμποντας πρακτικά στην ΚΥΑ 80568/4225/91.

Με την ΚΥΑ 50910/2727/2003 εντάσσεται στη ελληνική νομοθεσία ο Ευρωπαϊκός Κώδικας Αποβλήτων (ΕΚΑ), σύμφωνα με τον οποίο τα «απόβλητα από τον καθαρισμό λυμάτων» και «λάσπη σηπτικής δεξαμενής» εντάσσονται στο Κεφάλαιο 20: Δημοτικά απόβλητα και γίνονται δεκτά σε ΧΥΤΑ.

Με την ίδια ΚΥΑ καθορίζεται ο Εθνικός Σχεδιασμός Διαχείρισης των μη επικίνδυνων αποβλήτων στα οποία περιλαμβάνεται και η ιλύς από ΕΕΛ. Κύριος στόχος του Εθνικού Σχεδιασμού για την ιλύ από Ε.Ε.Λ. είναι η επίτευξη υψηλού ποσοστού αξιοποίησης με αντίστοιχη μείωση του ποσοστού τελικής διάθεσης. Οι δράσεις μέσω των οποίων μπορεί να γίνει η αξιοποίηση της ιλύος είναι:

1. Απευθείας χρήση σε αγροτικές εφαρμογές, σύμφωνα με τους περιορισμούς της ΚΥΑ 80568/4225/91

2. επανένταξη στο φυσικό περιβάλλον «τραυματισμένων» φυσικών ανάγλυφων, υπό την προϋπόθεση ότι η ιλύς θα είναι σταθεροποιημένη ή θα έχει υποστεί συν-επεξεργασία με άλλα μη επικίνδυνα βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα, όπως το οργανικό κλάσμα των αστικών αποβλήτων.

3. ξήρανση της ιλύος και χρήση αυτής ως καυσίμου ύλης.

Οι οριακές τιμές, όσον αφορά στα βαρέα μέταλλα, για την διάθεση της ιλύος στο έδαφος, σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία και το σχέδιο Αναθεώρησης παρουσιάζονται συνοπτικά στους πίνακες 4 – 5 , 4 – 6 και 4 – 7 .

Πίνακας 4-5: Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος [mg/kg]

Μέταλλο	ΚΥΑ 80568/4225/91 (για pH 6 έως 7)	Αναθεώρηση Οδηγίας 86/278/EC		
		5<pH<6	6<pH<7	pH>7
Cd	1 - 3	0,50	1,00	1,50
Cr	Δεν έχει καθοριστεί τιμή	30	60	100
Cu	50 - 140	20	50	100
Ni	30 - 75	15	50	70
Pb	50 - 300	70	70	100
Hg	1,0 - 1,5	0,10	0,50	1,00
Zn	150 - 300	60	150	200

Πίνακας 4-6: Οριακές τιμές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στην ιλύ [mg/kg DS]

Μέταλλο	ΚΥΑ 80568/4225/91	Αναθεώρηση Οδηγίας 86/278/EC
Cd	20 – 40	10
Cr	500/10*	1000
Cu	1000 – 1750	1000
Ni	300 – 400	300
Pb	750 – 1200	750
Hg	16 – 25	10
Zn	2500 – 4000	2500

* Cr(III)=500 mg/kg, Cr(VI)=10 mg/kg

Πίνακας 4-7: Οριακές ποσότητες βαρέων μετάλλων που μπορούν να εισάγονται κατά έτος στα καλλιεργήσιμα εδάφη [kg/ha.έτος]

Μέταλλο	ΚΥΑ 80568/4225/91	Αναθεώρηση Οδηγίας 86/278/EC
Cd	0,15	0,03
Cr	5	3
Cu	12	3
Ni	3	0,90
Pb	15	2
Hg	0,10	0,03
Zn	30	7,50

4.2.2 Τελική διάθεση – Χρήση

Μέχρι σήμερα ο συνήθης τρόπος διαχείρισης των παραπροϊόντων επεξεργασίας (εσχαρίσματα, άμμος και ιλύς) είναι η αντιμετώπισή τους σαν ανεπιθύμητα απορρίμματα και η ανεξέλεγκτη διάθεσή τους σε Χωματερές (Κάρτσωνας, 2005). Ωστόσο, η ιλύς από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι ένας σοβαρά υποτιμημένος πόρος. Η ιλύς διαθέτει μεγάλο αριθμό πολύτιμων συστατικών: θρεπτικά, οργανική ύλη κτλ., αλλά και υψηλή θερμική αξία, που την κάνει κατάλληλη για ένα μεγάλο εύρος χρήσεων. Από την άλλη μεριά, η ιλύς είναι φορέας ανεπιθύμητων ρύπων (βαρέα μέταλλα, συνθετικά οργανικά, παθογόνοι μικροοργανισμοί κτλ.), που απαιτούν προσεκτική διαχείριση και όχι ανεξέλεγκτη διάθεση.

Οι κυριότεροι τρόποι διάθεσης της ιλύος, παραμένουν ουσιαστικά οι ίδιοι τα τελευταία πενήντα χρόνια και είναι:

1. διάθεση σε επιφανειακά νερά και τη θάλασσα

2. επαναχρησιμοποίηση σε γεωργικές και δασικές εκτάσεις,

3. διάθεση σε ΧΥΤΑ,

4. καύση

5. άλλοι τρόποι διάθεσης (πχ. διάθεση σε τσιμεντοβιομηχανία)

Επισημαίνεται ότι σύμφωνα με την Οδηγία 91/271/EC για την επεξεργασία των λυμάτων, μετά την 31η Δεκεμβρίου 1998 απαγορεύεται η διάθεση της ιλύος στα επιφανειακά νερά ενώ όσον αφορά στην Ελλάδα, η διάθεση σε ΧΥΤΑ περιλαμβάνει και την διάθεση σε ανεξέλεγκτες χωματερές.

4.2.3 Συμπέρασμα

Για την ορθή διαχείριση της ιλύος και των παραπροϊόντων, που προέρχονται από την επεξεργασία αστικών λυμάτων, προτείνονται:

i. Ορθολογικός σχεδιασμός με στόχο την αειφόρο ανάπτυξη.

ii. Ενημέρωση του κοινού και κυρίως των χρηστών του τελικού προϊόντος είναι απαραίτητη, ώστε να εξασφαλίζεται η αποδοχή της προτεινόμενης λύσης. Θα πρέπει, επίσης, να γίνεται κατανοητό ότι τα παραπροϊόντα

επεξεργασίας έχουν σημαντική θρεπτική και ενεργειακή αξία και δεν αποτελούν «σκουπίδια».

iii. Απλούστευση και ενοποίηση του θεσμικού πλαισίου, ώστε αφενός μεν να είναι εφικτή η εφαρμογή μεθόδων διαχείρισης φιλικών προς το περιβάλλον, χωρίς γραφειοκρατικά εμπόδια, και αφετέρου να εξασφαλίζεται η υγεία των καταναλωτών και η προστασία του περιβάλλοντος.

Κεφάλαιο 5

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη των ποιοτικών χαρακτηριστικών καθώς και της καταλληλότητας και των δειγμάτων φρέσκου και ώριμου κόμποστ και μίγματος κόμποστ με ιλύ από την μονάδα βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων, ως προς την χρήση τους σε τεχνολογίες εξυγίανσης υπεδάφους ρυπασμένου από πετρελαϊκούς ρύπους. Επιπλέον, στα δείγματα που παρασκευάστηκαν, εξετάστηκε μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου η ικανότητα προσρόφησης και απομάκρυνσης γενικότερα των πετρελαϊκών ρύπων BTEX και TAME.

5.1 Δειγματοληψίες

Για την πληρέστερη κατανόηση των διακυμάνσεων των ποιοτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων μας, επιλέχθηκε να γίνουν δύο δειγματοληψίες, σε διαφορετικές χρονικές περιόδους.

Η πρώτη δειγματοληψία έγινε μέσα του Φεβρουαρίου του 2011, ενώ η δεύτερη τον Ιούνιο του ίδιου έτους. Εξετάστηκε έτσι οποιαδήποτε αλλαγή της ποιότητας λόγω διαφορετικών καιρικών συνθηκών, αύξηση τουριστικού πληθυσμού ή άλλων αιτιών.

Για την παρασκευή των δειγμάτων έγινε η προμήθεια των εξής:

- Φρέσκο και ώριμο Κόμποστ από τη Μονάδα Μηχανικής Διαλογής και Κομποστοποίησης του Χώρου Διάθεσης Απορριμμάτων στο Μουζουρά Χανίων
- Μη χωνευμένη και χωνευμένη Ιλύς από την Μονάδα Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων του Νομού Χανίων.

Σημειώνεται ότι το ώριμο Κόμποστ που συλλέχθηκε είχε περάσει από διαδικασία κομποστοποίησης για 3 μήνες.

5.2 Παρασκευή δειγμάτων

Παρουσιάζονται στο Πίνακα 5-1 τα έξι (6) διαφορετικά δείγματα που παρασκευάσθηκαν για τις ανάγκες της μελέτης:

Πίνακας 5-1: Συντομογραφίες δειγμάτων και υλικά από τα οποία αποτελούνται

ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΕΧΕΙ
ΦΚ	Φρέσκο Κόμποστ
ΩΚ	Ώριμο Κόμποστ
ΜΚ	Φρέσκο και Ώριμο Κόμποστ σε αναλογία 1:1
ΦΚΜΙ	Φρέσκο Κόμποστ και Μίγμα Ιλύος (μη Χωνευμένη και χωνευμένη Ιλύς 1:1) σε αναλογία 1:1
ΩΚΜΙ	Ώριμο Κόμποστ και Μίγμα Ιλύος (μη χωνευμένη και χωνευμένη Ιλύς 1:1) σε αναλογία 1:1
ΜΚΜΙ	Μίγμα Κόμποστ και Μίγμα Ιλύος σε αναλογία 1:1

Στην συνέχεια τα δείγματα αναμίχθηκαν στις αναλογίες που αναφέρθηκαν, και φυλάχθηκαν σε πλαστικές σακούλες. Τα δείγματα που περιείχαν μίγμα ιλύος, τοποθετήθηκαν στο ψυγείο, ενώ τα υπόλοιπα σε σκιερό και δροσερό μέρος.

5.3 Πειράματα – Μετρήσεις – Αναλύσεις

5.3.1 Προσδιορισμός Φυσικής Υγρασίας

Ζυγίστηκε ποσότητα των δειγμάτων και σημειώθηκε το βάρος της υγρής μάζας. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης στους 105 ^{o}C για 24 ώρες και ζυγίστηκαν ξανά. Η απώλεια βάρους που σημειώθηκε οφείλεται στην εξάτμιση της υγρασίας των δειγμάτων. Υπολογίζεται έτσι το ποσοστό της φυσικής υγρασίας μέσω του τύπου:

$$Υγρασια\% = \frac{Win - Wfin}{Win} 100\%$$

Όπου:

Win : Το αρχικό βάρος του δείγματος

Wfin: Το βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση.

5.3.2 Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Στα Εκχυλίσματα Των Δειγμάτων

Για να εξεταστούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων ακολουθήθηκε η μέθοδος εκχύλισης DIN 38414 (S4) που χρησιμοποιεί ως μέσο εκχύλισης απιονισμένο νερό.

Πιο αναλυτικά:

- Τα δείγματα ξηραίνονται με την μεταφορά σε φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες στους 105 ^{o}C.
- Ζυγίζεται μια ποσότητα από το κάθε δείγμα (ξηρό βάρος) και διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό σε αναλογία, στερεού: υγρού 1: 10
- Τα δείγματα λειοτριβούνται με αχάτη
- Έπειτα τα μπουκάλια τοποθετούνται για ανάδευση για 24 hr στις 250 rpm
- Μετά από την 24-ωρη ανάδευση το δείγμα φυγοκεντρείται για 15min στις 3500 rpm
- Στη συνέχεια το δείγμα φιλτράρεται υπό πίεση με αέρα. Το φίλτρο είναι GN Metricel Grid 0,45μm. Μετά το φιλτράρισμα έχουμε διαχωρισμό υγρού και στερεού.
- Το τελικό εκχύλισμα τοποθετείται στο ψυγείο όπου και συντηρείται για λίγες ώρες.

5.3.2.1 Προσδιορισμός pH

Για τον υπολογισμό του pH χρησιμοποιήθηκε η φορητή συσκευή “pH 25” της εταιρείας “CRISON INSTRUMENTS, S.A”. Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt 1000, “5051”). Οι τιμές ανάγονται άμεσα σε θερμοκρασία 25 ^{o}C.

5.3.2.2 Προσδιορισμός BOD_5

Ο πειραματικός προσδιορισμός του BOD_5 έγινε με βάση την υποπίεση που δημιουργείται σε ειδική φιάλη κατά την δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του

άνθρακα από το καυστικό κάλιο. Χρησιμοποιήθηκαν μανόμετρα τύπου “OxiTop”, με χρόνο επώασης 5 ημέρες, σε θερμοκρασία 20 ^{o}C.

Πιο αναλυτικά η διαδικασία:

1. Με ογκομετρικό κύλινδρο μεταφέρονται 56 mL από τις ογκομετρικές φιάλες που φυλάσσονται τα δείγματα σε δύο ξεχωριστές φιάλες της συσκευής BOD.
2. Τοποθετείται από ένα ελαστικό κυπελλίδιο στο λαιμό της κάθε φιάλης της συσκευής.
3. Τοποθετείται στο εσωτερικό των ελαστικών κυπελλιδίων το περιεχόμενο μίας δόσης LiOH.
4. Τοποθετούνται με προσοχή οι κεφαλές των μανομέτρων.
5. Μηδενίζεται η κλίμακα των μανομέτρων με την έναρξη της μέτρησης.
6. Τα δείγματα τοποθετούνται σε θερμοστατούμενο θάλαμο.
7. Ανά 24 ώρες αποθηκεύονται τα αποτελέσματα στη μνήμη της συσκευής.

5.3.2.3 Προσδιορισμός COD

Η μέτρηση του COD έγινε με την βοήθεια των Kit τεστ της εταιρείας MercK. Η διαδικασία μέτρησης που ακολουθήθηκε:

- Τοποθετούνται 3 ml δείγματος στην κυψελίδα με το τεστ.
- Η κυψελίδα τοποθετείται στον βιοαντιδραστήρα για 2 hr στους 148 ^{o}C.
- Μετά το πέρας των 2 hr αφήνεται να κρυώσει σε καρουζέλ.
- Μετά από 10 λεπτά ανακινείται και αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

5.3.2.4 Προσδιορισμός Χημικών Παραμέτρων

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στα εκχυλίσματα των δειγμάτων για να διαπιστωθεί η περιεκτικότητά τους σε ενώσεις με φυσικοχημική σημασία. Όλες οι μετρήσεις έγιναν με kits της εταιρείας Merck και ακολουθήθηκαν πιστά οι οδηγίες που παρέχονται για την πραγματοποίηση των υπολογισμών. Πιο αναλυτικά οι διαδικασίες μέτρησης των χημικών ουσιών παρατίθενται στο Παράρτημα Α.

Αναφέρονται οι μετρήσεις που διεξήχθησαν μαζί με τον κωδικό του kit που χρησιμοποιήθηκε:

- **Μέτρηση SO_4^{-2}, Κωδ Merck: 1.14564**
- **Μέτρηση NH_4^{+}, Κωδ Merck: 1.00683**
- **Μέτρηση NO_3^{-},Κωδ Merck 1.14563**
- **Μέτρηση Cl^{-}, Κωδ Merck 1.14897**

- **Μέτρηση P, Κωδ Merck 1.14543**
- **Μέτρηση N, Κωδ Merck 1.00613**

5.3.2.5 Προσδιορισμός Τοξικότητας

Για την διεξαγωγή των τεστ τοξικότητας χρησιμοποιήθηκαν σετ Daphtoxkit F Magna.

Για την εκτέλεση του πειράματος ακολουθούνται τα εξής βήματα:

1. Εκκόλαψη των εφίππων Daphnia magna:

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: Εκκένωση του φιαλιδίου με τα εφίππια και ξέπλυμα ώστε να απομακρυνθούν όλα τα υπολείμματα. Τα εφίππια μεταφέρονται στο δισκίο επώασης σε 50ml εμφιαλωμένου μη χλωριωμένου νερού, στο οποίο έχει διοχετευτεί αέρας έτσι ώστε να επιτευχθεί η αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου. Κάλυψη του δισκίου και επώαση για 3 ημέρες. Η επώαση γίνεται σε θερμοκρασία 20–22 ^{o}C και με συνεχή φωτισμό (6000lux).

2. Δημιουργία διαλυμάτων αραίωσης τοξικού αποβλήτου:

Δημιουργία 5 διαλυμάτων των 50ml και δημιουργία στραγγισμάτων με τις εξής συγκεντρώσεις:100%, 50%, 25%, 1%, Τυφλό (0% συγκέντρωση).

3. Πλήρωση κυψελίδων:

Η 1η στήλη του δισκίου επώασης αποτελεί χώρο αποθήκευσης των νεογνών με σκοπό να αποτραπεί η αραίωση της τοξικής ουσίας κατά την διάρκεια της μεταφοράς των νεογνών από το δισκίο εκκόλαψης στις κυψελίδες δοκιμής εξαιτίας του νερού που θα μεταφερθεί αναγκαστικά μαζί με τα νεογνά. Στις επόμενες γραμμές τοποθετούνται τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν παραπάνω. (10ml /κυψελίδα).

4. Μεταφορά των νεογνών στις κυψελίδες δοκιμής:

Αφού τοποθετηθεί το δισκίο επώασης στην φωτιζόμενη πλάκα μεταφέρονται με μικροσιφώνια 20 (κολυμπώντας ενεργά) νεογνά στις κυψελίδες αποθήκευσης. Στην συνέχεια τοποθετούνται οι κυψελίδες στη φωτιζόμενη πλάκα και

μεταφέρονται 5 νεογνά σε κάθε μία κυψελίδα της ίδιας γραμμής με την κυψελίδα αποθήκευσης. Έχουμε 4 κυψελίδες άρα συνολικά 20 νεογνά για κάθε συγκέντρωση.

5. Επώαση των νεογνών εντός των κυψελίδων και σημείωση των αποτελεσμάτων:

Αφού τοποθετηθεί ένα φύλλο Parafilm για την κάλυψη των κυψελίδων, τα νεογνά αφήνονται να επωαστούν στους 20 ^{o}C στο σκοτάδι. Μετά από ένα εικοσιτετράωρο τοποθετούνται οι κυψελίδες στη φωτεινή πλάκα και μετράται ο αριθμός των νεκρών και ακινητοποιημένων οργανισμών στις κυψελίδες.

Για κάθε συγκέντρωση, το ποσοστό των νεκρών μικροοργανισμών είναι ο μέσος όρος επί 100%. Ο μέσος όρος των νεκρών μικροοργανισμών Daphnia magna στις κυψελίδες αναφοράς αφαιρείται από τον αντίστοιχο μέσο όρο για τις υπόλοιπες κυψελίδες έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι πιο αξιόπιστα.

5.3.3 Μέτρηση Συγκέντρωσης Βαρέων Μετάλλων

Για να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων μας, ακολουθήσαμε την πρότυπη μέθοδο για έλεγχο τοξικότητας TLCP. Η δοκιμή TLCP οριστικοποιήθηκε ως πρότυπη δοκιμή το Μάρτιο του 1990.

Πιο αναλυτικά για την μέθοδο TLCP:

Η δοκιμή επιτρέπει την χρησιμοποίηση δύο διαλυμάτων εκχύλισης. Τα διαλύματα επιλέγονται ανάλογα με τη βασικότητα των στερεών αποβλήτων.

Στη συνέχεια περιγράφεται η διαδικασία επιλογής του διαλύματος εκχύλισης:

1. Το προς μελέτη απόβλητο διέρχεται από κόσκινο 9,5 mm (0,375 ία),
2. Ζυγίζονται 5 gr του δείγματος (μέγεθος κόκκου <1 mm).
3. Το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη 500 ml.
4. Προστίθενται 96,5 gr απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 λεπτά σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.
5. Καταγράφεται η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1ο διάλυμα εκχύλισης.

6. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθενται στην κωνική 3,5 ml 1 N, και ακολουθεί πολφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος σε 50°C για 10 min.

7. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν pH<5, τότε χρησιμοποιείται το 1ο διάλυμα εκχύλισης, εάν pH>5, χρησιμοποιείται το 2ο διάλυμα εκχύλισης.

Στη συνέχεια:

1. Ζυγίζονται 10g του υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετούνται σε φιάλη εξαγωγής (πλαστικό δοχείο)
2. Προστίθεται το διάλυμα που επιλέχθηκε σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος (200ml).
3. Το πλαστικό δοχείο τοποθετείται στη συσκευή ανάμειξη και περιστρέφεται με 30±2 rpm για 18 ώρες.
4. Διήθηση των δειγμάτων με nylon φίλτρο 0,45mm
5. Οξίνιση των δειγμάτων με HNO_3 υψηλής καθαρότητας και συντήρησή τους στους 4 ^{o}C

Έπειτα τα επεξεργασμένα δείγματα δόθηκαν στο «Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής Και Αποκατάστασης Εδαφών» του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου μετρήθηκε η περιεκτικότητα τους σε βαρέα μέταλλα.

5.3.4 Προσδιορισμός Φυτοτοξικότητας

Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τεστ φυτοτοξικότητας με τρία διαφορετικά είδη σπόρων. Οι σπόροι δοκιμάσθηκαν με πρότυπο δείγμα χώματος για την δραστικότητά τους.

Οι σπόροι που δοκιμάσθηκαν στα δείγματα είναι το μονοκοτυλήδονο Sorghum saccharatum (Sorgho) και τα δικοτυλήδονα Lepidium sativum (garden cress) και Sinapis alba (mustard). Και τα τρία είδη σπόρων που προτείνονταν από το τεστ συνίστανται για την γρήγορη βλάστηση και ανάπτυξη των ριζών τους, επιτρέποντας τον έλεγχο της τοξικότητας μέσα σε τρεις ημέρες.

<u>Όργανα και Υλικά</u>

Για την διεξαγωγή των τεστ φυτοτοξικότητας χρησιμοποιήθηκε σετ Phytotoxkit. Για τις δοκιμές που έγιναν χρησιμοποιήθηκαν σπόροι με τις ονομασίες : Lepidium sativum (LES), Sinapis alba (SIA) και Sorghum saccharatum (SOS).

Αναλυτικά τα όργανα και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα ακόλουθα:

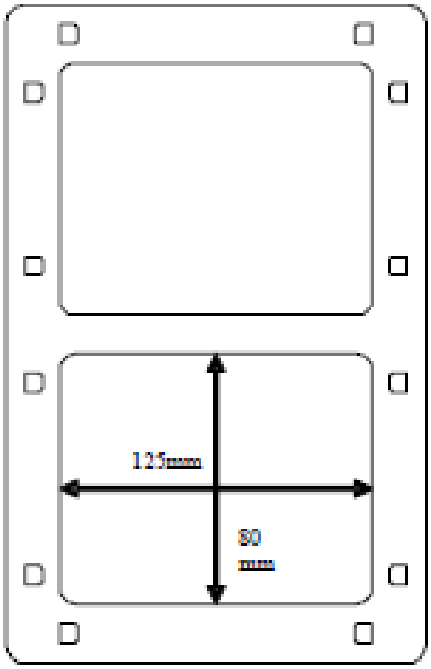
- Πρότυπο έδαφος OECD
- Φρέσκα δείγματα ιλύος
- Απιονισμένο νερό
- Θάλαμος επώασης
- Διηθητικό χαρτί
- Τριβλία
- 3 είδη σπόρων

Τα παρακάτω βήματα της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα δείγματα και το πρότυπο χώμα, επαναλαμβάνοντας κάθε φορά για τα τρία είδη σπόρων. Τα βήματα αυτά είναι τα εξής:

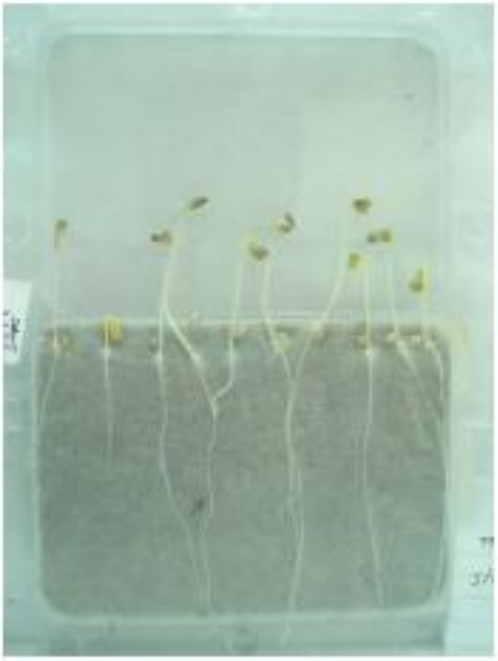
- Ζυγίζονται 60gr δείγματος και τοποθετούνται στο ειδικό τριβλίο
- Προστίθεται απιονισμένο νερό.
- Τοποθέτηση φύλλο διηθητικού χαρτιού κατάλληλου μεγέθους.
- Με τη χρήση πιπέτας διοχετεύονται 10ml απιονισμένου νερού πάνω στο διηθητικό χαρτί
- Τοποθέτηση σε αραιή διάταξη 10 σπόρων

Οι διαφανείς βάσεις κλείσθηκαν και τοποθετήθηκαν κατακόρυφα σε θερμοθάλαμο στους 25 ^{o}C για τρεις ημέρες. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε για τα τρία είδη σπόρων για κάθε δείγμα και το πρότυπο χώμα.

Μετά τις τρεις ημέρες το μήκος των βλαστών και των ριζών μετρήθηκε και υπολογίσθηκαν τα ποσοστά φυτοτοξικότητας σε σχέση με το πρότυπο χώμα για κάθε δείγμα. Στο Σχήμα 5 – 1 παρουσιάζεται η διαφανής βάση στην οποία τοποθετήθηκαν τα εξεταζόμενα δείγματα για να μελετηθούν, ενώ στο σχήμα 5 – 2 ένα από τα δείγματα με εξεταζόμενο πρότυπο χώμα μετά το πέρας των τριών ημερών.



Σχήμα 5-1: Διαφανής βάση για την φύτευση των σπόρων.



Σχήμα 5-2: Διαφανής βάση με πρότυπο χώμα και σπόρους.

Έπειτα, υπολογίστηκε ο δείκτης βλάστησης των σπόρων, GI, ο οποίος εξάγεται από τον παρακάτω τύπο:

$$GI\% = \frac{\Psi}{X_0}\frac{D}{C}100$$

Όπου:

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

X_0: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν στα δείγματα αναφοράς

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

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

Η τιμή του GI καθορίζει την φυτοτοξικότητα του δείγματος ως εξής:

GI% = 0 – 65 % : Το έδαφος χαρακτηρίζεται φυτοτοξικό

GI% = 65 – 100 % : Το έδαφος χαρακτηρίζεται μη φυτοτοξικό

GI% > 100% : Το έδαφος χαρακτηρίζεται φυτοδιεγερτικό

Η τοξικότητα μπορεί ακόμα να εκφραστεί με τον συντελεστή αναστολής, ο οποίος υπολογίζεται:

$$\Sigma\upsilon\nu\tau\varepsilon\lambda\varepsilon\sigma\tau\acute{\eta}\varsigma\ \alpha\nu\alpha\sigma\tau o\lambda\acute{\eta}\varsigma\ \beta\lambda\acute{\alpha}\sigma\tau\eta\sigma\eta\varsigma(\%) = \frac{A - B}{A}100$$

Όπου:

Α: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν ή ο μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν στα δείγματα αναφοράς.

Β: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν ή ο μέσος όρος του μήκους των ριζών που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα.

5.3.5 Μικροβιολογικές Αναλύσεις

Όργανα και Υλικά

Για τις μικροβιολογικές αναλύσεις και τον προσδιορισμό του μικροβιακού πληθυσμού των βακτηρίων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής όργανα και υλικά:

- Ηλεκτρονικός ζυγός υψηλής ακρίβειας
- Τριβλία με peptone-yeast agar
- Αποστειρωμένο απιονισμένο νερό (Buffered Peptone Water)
- Αποστειρωμένα σιφώνια του 1ml
- Ειδικά διαμορφωμένες ράβδοι (glass hockey stick spreader)
- Αιθυλική αλκοόλη για αποστείρωση σε φλόγα
- Φλόγα γκαζιού
- Μηχανικός αναδευτήρας
- Αποστειρωτικός κλίβανος
- Αποστειρωμένοι δοκιμαστικοί σωλήνες

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

1. Φτιάχνονται τρυβλία Peptone Y east Agar. Το θρεπτικό αυτό υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των βακτηρίων παρασκευάστηκε διαλύοντας σε 1L απιονισμένου νερού 5gr Peptone, 3gr Yeast Extract και 15gr Agar, αποστειρώθηκε σε αποστειρωτικό κλίβανο στους 121°C για 15 λεπτά και αφού ψύχθηκε στους 47 ^{o}C έγινε προσθήκη 10ml $CaCl_2$ 1 M. Έπειτα μοιράστηκε σε τριβλία.
2. Ζυγίζονται 10gr από το δείγμα και διαλύονται σε 95ml απιονισμένου νερού (Buffered Peptone Water), ώστε να προκύπτει διάλυμα 1:10 v/v (τα 10gr δείγματος καταλαμβάνουν χώρο περίπου 5 ml).
3. Μεταφέρεται 1ml από το μίγμα με ένα αποστειρωμένο σιφώνιο και προστίθεται σε 9ml απιονισμένου νερού, επιτυγχάνοντας αραίωση — . Το μίγμα αναδεύεται επαρκώς.
4. Επαναλαμβάνεται το προηγούμενο βήμα, παίρνοντας αυτή τη φορά 1 ml από το νέο διάλυμα με αραίωση 10^{-1} και παρασκευάζεται έτσι διάλυμα με αραίωση 10^{-2}. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να παρασκευασθούν συγκεντρώσεις 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}.

5. Γίνεται καλλιέργεια βακτηρίων για τις τρείς τελευταίες συγκεντρώσεις. Από κάθε διάλυμα μεταφέρεται 0,1 ml σε τριβλίο με yeast agar με τη χρήση πλαστικού spreader.
6. Έπειτα οι καλλιέργειες επωάζονται στους 22 ^{o}C για 72 ώρες
7. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα καταμέτρηση των αποικιών των μικροοργανισμών

Για τον υπολογισμό των CFUs (Colony Forming Units) ανά γραμμάριο ξηρού δείγματος, υπολογίζεται το Ξηρό Βάρος του δείγματος καθώς και ο μέσος όρος των αποικιών κάθε συγκέντρωσης. Έπειτα από τον τύπο

$$CFUs\,\gamma\iota\alpha\,\alpha\rho\alpha\acute{\iota}\omega\sigma\eta\;\; \nu = \frac{\Xi B \cdot 10^{\nu}}{10\,mL}\; x\,M.O.\alpha\pi o\iota\kappa\iota\acute{\omega}\nu$$

όπου ν ο βαθμός αραίωσης (-3, -4, -5 κτλ), υπολογίζονται τα CFUs για την αραίωση ν. Ο μέσος όρος των αραιώσεων αποτελεί τα CFUs ανά ξηρό βάρος του δείγματος.

5.3.6 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας έγινε με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmet-Teller). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου, το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου (-195,8 ^{o}C) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική, ενώ απαιτείται η εκ των προτέρων απαερίωση του δείγματος στους 300 ^{o}C σε κενό.

Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφανείας πρέπει να μετρηθεί το ποσό του αερίου που μπορεί να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια (Vm). Αυτό μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραφικής απεικόνισης της γραμμικής μορφής της εξίσωσης BET:

$$\frac{P}{V_n\,(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1)P}{V_m \cdot c \cdot P_o}$$

Όπου:

Vn: είναι ο όγκος του αζώτου που προσροφάται σε πίεση P

Po: είναι η πίεση κορεσμού των ατμών στην θερμοκρασία που γίνεται το πείραμα (Po=753,80 mmHg),

Vm: είναι ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια και

c: είναι η σταθερά BET που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης για το πρώτο μονομοριακό στρώμα.

Το Vm υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή του διαγράμματος P/Vn (Po - P) vs. P/Po . Στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια, S_{BET}, υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση:

$$S_{BET} = V_m \cdot n_a \cdot a_m / m \cdot V_L$$

Όπου:

na: είναι ο αριθμός Avogadro (6.023 x 10^{23} μόρια/mol),

α_m: είναι περιοχή που καταλαμβάνει ένα μόριο αζώτου (0,162 nm^2),

m: είναι το βάρος του δείγματος και

V_L: είναι ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου αζώτου (22,414 cm^3).

Η ειδική επιφάνεια που υπολογίζεται με την μέθοδο BET, ενδέχεται να μην είναι η αποτελεσματική ειδική επιφάνεια στην περίπτωση χημειορρόφησης και σε περιπτώσεις ηλεκτροστατικής έλξης, καθότι το άζωτο είναι δυνατό να προσροφάται φυσικά σε ένα πολύ μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του στερεού, ενώ σε ορισμένες μόνο περιοχές της να ενεργοποιούνται τα ενεργά κέντρα για τη χημειορρόφηση ή ιονανταλλαγή του αντιδρώντος (προσροφηθήσας ουσίας).

Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας στην συγκεκριμένη εργασία έγινε χρησιμοποιώντας την συσκευή Nova 2200 Quanta Chrome και έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

5.3.7 Προσδιορισμός Σημείου pH_{PZC}

Τα Points-of-Zero PH των δειγμάτων (ή ισοηλεκτρικά σημεία) εξακριβώθηκαν με την μέθοδο «pH drift» (Yaning et al. 2004). Η μέθοδος, η οποία αρχικά είχε αναπτυχθεί για ενεργό άνθρακα, παρέχει ένα γρήγορο και αξιόπιστο προσδιορισμό του pH_{PZC} (Carmody et al., 2007 , Sutherland et al. 2003).

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Αρχικά παρασκευάσθηκε διάλυμα 0.005M $CaCl_2$, από το οποίο αφαιρέθηκε το διαλυμένο CO_2 με το βράσιμο του διαλύματος. Στην συνέχεια, αφού το διάλυμα επανήλθε σε θερμοκρασία δωματίου, μεταφέρθηκε σε πέντε διαφορετικές φιάλες, στις οποίες ρυθμίστηκε το pH με χρήση 0.5 HCl ή 0.5 NaOH. Τα 5 διαφορετικά διαλύματα είχαν pH 2,4,6,8 και 10.

Στη συνέχεια, ζυγίστηκαν ποσότητες 0.06gr από το κάθε δείγμα και αναμίχθηκαν με 20mL από το κάθε διάλυμα. Στη συνέχεια τα νέα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε αναδευτήρα για 24h.

Τέλος, μετρήθηκε το νέο pH των διαλυμάτων και αποτυπώθηκε σε διάγραμμα με το αρχικό τους pH.

Το σημείο στο οποίο τέμνονται οι δύο γραφικές θεωρείται το σημείο pH_{PZC}

5.3.8 Προσδιορισμός C% , N%

Οι μετρήσεις των ποσοστών Άνθρακα και Αζώτου έγιναν με τη χρήση αυτόματου στοιχειακού αναλυτή Euro Vector, Elemental Analysis CHNS-O σε δείγματα που είχαν ξηρανθεί και λειοτριβιθεί.

5.3.9 Πειράματα Προσρόφησης

Εκπονήθηκαν πειράματα για να διαπιστωθεί η ικανότητα προσρόφησης BTEX και TAME των δειγμάτων. Μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch) εξετάστηκε η απομάκρυνση των εξής ρύπων:

- Benzene 99,7% (Riedel-deHaen)
- Toluene 99,7% (Riedel-deHaen)
- Ethyl benzene 99% (Fluka)
- p-Xylene 99% (Fluka)
- o-Xylene 99% (Fluka)
- TAME 99% (Supelco)

Πραγματοποιήθηκαν αρχικά πειράματα κινητικής της προσρόφησης και στη συνέχεια πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης.

Και στις δύο κατηγορίες πειραμάτων επιλέχθηκε αρχική συγκέντρωση κοντά στα 10 mg/L ή 10 ppm για κάθε μία από τις ουσίες (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο , p-ξυλένιο, m-ξυλένιο, o-ξυλένιο). Για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων, μικροποσότητες της τάξης των μL των καθαρών ουσιών διαλύονταν αρχικά σε 10 mL μεθανόλης (βοηθάει στην διάλυση των οργανικών χημικών ουσιών στα υδατικά διαλύματα). Η συλλογή των επιθυμητών ποσοτήτων των καθαρών ουσιών και η μεταφορά τους στην ογκομετρική φιάλη των 10mL γινόταν με τη βοήθεια μικροσυριγγών. Στην συνέχεια ποσότητες της τάξης των mL του διαλύματος (μεθανόλη-οργανικοί ρύποι) συλλέγονταν και μεταφέρονταν με την βοήθεια μικροσυριγγών σε καθορισμένο όγκο υπερκάθαρου νερού για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων.

5.3.9.1 Πειράματα Κινητικής της Προσρόφησης

Για να καθοριστεί ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία και να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής της προσρόφησης. Ακόμα προσδιορίζεται έτσι το κινητικό μοντέλο που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

Για κάθε ένα από τα πειράματα κρατήθηκαν σταθερά: η μάζα του προσροφητικού υλικού, ο όγκος του διαλύματος, η θερμοκρασία (20 ^{o}C) και η αρχική συγκέντρωση.

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε μπουκαλάκια συνολικής χωρητικότητας 40mL. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε 1gr από το εξεταζόμενο δείγμα και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με το υδατικό

διάλυμα του ρύπου, κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους, τοποθετήθηκαν στους μαγνητικούς αναδευτήρες και μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20 ^{o}C, όπου παρέμειναν για καθορισμένα χρονικά διαστήματα, από 30 min έως 48 ώρες.

5.3.9.2 Πειράματα Ισορροπίας της Προσρόφησης

Σκοπός των πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης είναι να προσδιοριστεί η καλύτερη δυνατή δόση προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση των BTEX από το υδατικό διάλυμα, η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί ανά gr εξεταζόμενου δείγματος, καθώς επίσης και η εύρεση του μοντέλου ισόθερμης προσρόφησης (Freundlich, Langmuir και Γραμμική ισόθερμη) που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

Η προσρόφηση έλαβε χώρα σε μικρά γυάλινα δοχεία χωρητικότητας 40 mL. Σε κάθε πείραμα τοποθετήθηκαν 0.25, 0.5 , 1 , 1.5 και 2 gr δείγματος σε πέντε δοχεία και ένα μαγνητάκι ανάδευσης σε κάθε ένα από αυτά. Τα δοχεία πληρώθηκαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα και κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά τους καπάκια. Κατόπιν, τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες, οι οποίοι τοποθετήθηκαν σε θερμοστατικό θάλαμο στην εκάστοτε θερμοκρασία, παραμένοντας εκεί για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα, 24 ωρών.

5.3.9.3 Δειγματοληψία

Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης των δειγμάτων, αυτά απομακρύνονταν από τους μαγνητικούς αναδευτήρες και τον θερμοστατικό θάλαμο και αφήνονταν σε ηρεμία για περίπου 10 λεπτά, ώστε να καθιζάνει το στερεό υλικό. Στη συνέχεια με τη βοήθεια σύριγγας, λαμβανόταν μέρος της υπερκείμενης υγρής φάσης από το κάθε δείγμα - μπουκάλι και μέσω διήθησης με χρήση φίλτρου 0.45μm, συλλέγονταν 2 ml στα ειδικά δειγματοληπτικά φιαλίδια. Τα δειγματοληπτικά φιαλίδια, αφού γέμιζαν πλήρως, κλείνονταν αεροστεγώς με τα ειδικά καπάκια και φυλάσσονταν σε ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους, η οποία και πραγματοποιούνταν εντός 5 ημερών.

5.3.9.4 Χημική Ανάλυση

Οι αναλύσεις των συλλεγμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus) με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών και έγινε εφαρμογή της μεθόδου μικροεκχύλισης στερεής

φάσης – SPME. Περισσότερα στοιχεία για τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας παρατίθενται στο Παράρτημα Β.

5.3.9.5 Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME)

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των BTEX, σε υδατικά διαλύματα, με χρήση της ίνας Supelco (SPME fiber assembly 65 μm/Divinlylbenzene PDMS/DVB)

Η τεχνική SPME αποτελείται από δύο στάδια: στο πρώτο γίνεται διαχωρισμός των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του επικαλυπτικού στρώματος και της μήτρας του δείγματος. Μια ίνα, η οποία περιέχεται σε βελόνα σύριγγας, βυθίζεται είτε στη μήτρα του δείγματος είτε εκτίθεται στο κενό πάνω από το υδατικό δείγμα. Τα διαλυμένα συστατικά χωρίζονται ανάμεσα στο δείγμα και την ίνα. Αφού επέλθει ισορροπία, η ίνα αποσύρεται μέσα στη βελόνα για αποθήκευση των συστατικών πριν την ανάλυση. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η εκρόφηση του συγκεντρωμένου εκχυλίσματος στο ακολουθούμενο αναλυτικό όργανο GC. Στον αέριο χρωματογράφο (GC), η ίνα ενώ βρίσκεται μέσα στη βελόνα, εισάγεται απευθείας στον εισαγωγέα του χρωματογράφου και εξέρχεται από αυτήν όταν η βελόνα τρυπήσει το septum του εισαγωγέα.

Ο τρόπος εφαρμογής της SPME ήταν η εκχύλιση υπερκείμενου χώρου, όπου τα συστατικά μεταφέρονται στην ίνα μέσω του κενού χώρου που βρίσκεται πάνω από το δείγμα (το κενό αυτό προστατεύει την ίνα από φθορά).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

<u>Προετοιμασία δείγματος για ανάλυση BTEX</u>

1. Ζύγιση 3gr χλωριούχου νατρίου (NaCl)
2. Τοποθέτηση αυτών σε δοχείο 22mL
3. Ξέπλυμα κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό
4. Πλήρωση κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό λίγο πιο κάτω από την χαραγή
5. Προσθήκη 10μL δείγματος – ανάδευση (αραίωση 1:1000)
6. Προσθήκη 1μL εσωτερικού προτύπου (Toluene-d8 – 10ppm)
7. Συμπλήρωση κωνικής φιάλης με υπερκάθαρο νερό ως την χαραγή
8. Μεταφορά περιεχομένου κωνικής φιάλης στο δοχείο των 22mL

Ανάλυση δείγματος νερού για BTEX

1. Έλεγχος θερμοκρασίας νερού (20 ±0,5 ^{o}C)
2. Επιλογή μέγιστων στροφών ανάδευσης (1400)
3. Τοποθέτηση δοχείου δείγματος (22mL) στον μαγνητικό αναδευτήρα για 1 λεπτό, προκειμένου να διαλυθεί το χλωριούχο νάτριο
4. Εισαγωγή ίνας στο δοχείο (22mL) για 19 λεπτά
5. Εισαγωγή ίνας στο GC. Παραμονή για 2 λεπτά.

Η λήψη και η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων έγινε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, συνδεδεμένου με τον ανιχνευτή και έχοντας εγκατεστημένο σε αυτόν κατάλληλο λογισμικό. Οι συνθήκες ανάλυσης του αέριου χρωματογράφου (GC-MS) ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 230 ^{o}C
- Θερμοκρασία πηγής ιόντων: 300 ^{o}C
- Θερμοκρασία interface: 280 ^{o}C
- Αρχική θερμοκρασία: 40 ^{o}C (1 min)
- Ρυθμός ανόδου: 5 ^{o}C /min έως 60 ^{o}C (30s)
- Ρυθμός ανόδου: 30 ^{o}C /min έως 270 ^{o}C (2 min)
- Τελική θερμοκρασία: 270 ^{o}C
- Χρόνος παραμονής ίνας στον εισαγωγέα: 2 min
- Αρχικά splitless και split στα 5 min (1/50)

Κεφάλαιο 6

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες σε δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους.

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, όπως αναφέρονται στην προηγούμενη ενότητα.

Για την πρώτη δειγματοληψία χρησιμοποιούμε τη συντομογραφία **Δ1** ενώ για τη δεύτερη **Δ2**. Υπενθυμίζονται οι συντομογραφίες των δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	**ΠΕΡΙΕΧΕΙ**
ΦΚ	Φρέσκο Κόμποστ
ΩΚ	Ώριμο Κόμποστ
ΜΚ	Φρέσκο και Ώριμο Κόμποστ σε αναλογία 1:1
ΦΚΜΙ	Φρέσκο Κόμποστ και Μίγμα Ιλύος (μη χωνευμένη και χωνευμένη Ιλύς 1:1) σε αναλογία 1:1
ΩΚΜΙ	Ώριμο Κόμποστ και Μίγμα Ιλύος (μη χωνευμένη και χωνευμένη Ιλύς 1:1) σε αναλογία 1:1
ΜΚΜΙ	Μίγμα Κόμποστ και Μίγμα Ιλύος σε αναλογία 1:1

6.1 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά

Στο πίνακα 6 – 1 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων, σύμφωνα με τις εργαστηριακές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 6-1: Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά Δειγμάτων

Δείγμα	**ΦΚ**		**ΩΚ**		**ΜΚ**		**ΦΚΜΙ**		**ΩΚΜΙ**		**ΜΚΜΙ**	
	Δ 1	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*
Υγρασία %	56	42	39	22	43	36	68	60	47	35	59	66
Υγρασία% Μ.Ο.	**49**		**30.5**		**39.5**		**64**		**41**		**62.5**	
	Δ 1	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*
pH	5.4	6.7	8.7	8.2	7.7	7	6.5	6.9	7.1	7.8	6.8	6.9
pH Μ.Ο.	**6.1**		**8.5**		**7.4**		**6.7**		**7.5**		**6.9**	
	Δ 1	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*
C%	32.2	30.5	21	15.3	25.2	19.5	34.8	31.0	29.7	23.5	30.9	30.5
C% Μ.Ο.	**31.35**		**18.15**		**22.35**		**32.9**		**26.6**		**30.7**	
	Δ 1	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*	*Δ 1*	*Δ 2*
N%	1.05	1.33	1.47	1.58	1.41	1.31	2.26	2.82	1.97	2.1	2.22	2.19
N% Μ.Ο.	**1.19**		**1.525**		**1.36**		**2.54**		**2.035**		**2.205**	

6.1.1 Υγρασία

Παρατηρούμε ότι στη δεύτερη δειγματοληψία η οποία έγινε κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, έχουμε χαμηλότερες τιμές υγρασίας. Ακόμα, τα δείγματα που περιέχουν μίγμα ιλύος έχουν μεγαλύτερη τιμές από αυτά που περιέχουν μόνο κόμποστ, καθώς η υγρασία της ιλύος είναι σχετικά υψηλή.

Οι τιμές του κόμποστ συμπίπτουν με τα αποτελέσματα μελετών που έχουν γίνει πάνω στην κομποστοποίηση του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ στο ΧΥΤΑ Χανίων (Τσάκωνα, 2007 , Χαζιράκης, 2007), καθώς και με τις τιμές που παρουσιάζει το Χημείο του ΧΥΤΑ Χανίων για την ποιότητα του κόμποστ (Μαυράκης , 2007).

Η υγρασία των δειγμάτων επηρεάζει τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Σαν γενικός κανόνας ισχύει ότι, η βέλτιστη μικροβιακή δραστηριότητα επιτυγχάνεται με την μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό, η οποία όμως δεν περιορίζει την διάχυση του οξυγόνου (Γαζή, 2004). Για την κομποστοποίηση ισχύει ότι οι τιμές αυτές μπορούν να κυμαίνονται μεταξύ 40-65%(Environment Agency et al., 1997; 2001). Θεωρείται ότι μέσα στα όρια αυτά εξασφαλίζεται η παρουσία και ανάπτυξη μικροοργανισμών που θα διευκολύνουν την απομάκρυνση των ρύπων μέσω βιοαποικοδόμησης.

Επίσης, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ποσοστό υγρασίας 80% αποτελεί τη μέγιστη τιμή που μπορεί να προσφέρει αρκετή υγρασία για την βιοαποικοδόμηση, χωρίς να δημιουργεί συνθήκες κορεσμού στο έδαφος (Dasappa et al., 1991)

Ακόμα, η υγρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην διάθεση χημικών ή βιολογικών ρύπων στο έδαφος. Υψηλές τιμές υγρασίας είναι πιθανό να οδηγήσουν στη διασπορά λυμάτων στο έδαφος και στον υδροφορέα, με αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον ή ακόμα και για τον άνθρωπο (Deportes et al. 1995)

6.1.2 pH

Σύμφωνα με τον πίνακα 6-1, οι τιμές του pH των δειγμάτων κυμαίνονται κοντά στη ουδέτερη ζώνη της κλίμακας pH με χαμηλότερη τιμή αυτή του ΦΚ που είναι 6.1 και υψηλότερη του ΩΚ με 8.5. Τα δείγματα με ιλύ είχαν pH κοντά στο 7. Ακόμα, δεν παρατηρούνται μεγάλες διακυμάνσεις μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης δειγματοληψίας.

Οι χαμηλές τιμές pH του φρέσκου κόμποστ στα δείγματα υποδηλώνει ίσως υψηλή συγκέντρωση των οργανικών οξέων που παράγονται κάτω από αναερόβιες συνθήκες (Brewer et al., 2003). Στη συνέχεια οι μικροοργανισμοί αρχίζουν να διασπούν τις πρωτεΐνες με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται αμμωνία οπότε η τιμή του pH αυξάνεται (Γαζή, 2004).

Το pH είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ικανότητα των δειγμάτων να απομακρύνουν τους πετρελαϊκούς ρύπους, καθώς έχει αποδειχθεί ότι σε χαμηλές τιμές ευνοείται η εκρόφηση και η διάλυση των προσροφημένων στα εδαφικά σωματίδια ρύπων (Γιδαράκος, 2005). Επίσης, η καταλληλότητα των δειγμάτων για εφαρμογή στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα εξαρτάται από το pH, αφού γενικά ισχύει ότι στις περισσότερες περιπτώσεις, η εκρόφηση βαρέων μετάλλων και πρόσληψή τους από το έδαφος μειώνεται με την αύξησή του(Smith et al. 2009).

6.1.3 C% , N%

Με βάση τα δεδομένα του πίνακα 6-1 το ποσοστό του C δείχνει γενικά να είναι υψηλότερο στα δείγματα της 1^{ης} δειγματοληψίας. Επίσης, η ανάμειξη ιλύος με κόμποστ φαίνεται ότι ανεβάζει το οργανικό φορτίο στα δείγματα, είτε πρόκειται για χωνευμένη ή είτε μη χωνευμένη ιλύ. Όπως είναι φυσικό, το χαμηλότερο δείκτη C% έχει το δείγμα ώριμου κόμποστ, αφού πρόκειται για προϊόν 3μηνης κομποστοποίησης, που σημαίνει ότι το μεγαλύτερο μέρος της οργανικής ύλης έχει αποδομηθεί από μικροοργανισμούς.

Σημειώνεται ότι μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης στα δείγματα μπορεί να προκαλέσει επιβράδυνση της διαδικασίας βιοαποικοδόμησης των πετρελαϊκών ρύπων.

Αναφορικά με το ποσοστό C% σημειώνεται ότι κατά την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών απελευθερώνεται άζωτο σε ανηγμένη μορφή, που εμπεριέχεται στις πρωτεΐνες, στα αμινοξέα και άλλες αζωτούχες οργανικές ενώσεις και παράγεται αμμωνία, κάτι που μπορεί να προκαλέσει φαινόμενα φυτοτοξικότητας (Χαζιράκης, 2007)

Για το N% δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων που περιέχουν μόνο Κόμποστ, και για τις δύο δειγματοληψίες, ενώ και οι τιμές είναι γενικά χαμηλές. Εξάλλου, μόνο ένα μικρό ποσοστό από το οργανικό άζωτο καταναλώνεται κατά την διεργασία της κομποστοποίησης και αυτό για την δημιουργία και τον πολλαπλασιασμό νέων κυττάρων των μικροοργανισμών που δρουν στο κόμποστ (Korner et al., 2002).

Τα δείγματα με μείγμα ιλύος έχουν ελαφρώς αυξημένες τιμές αζώτου, που οφείλεται στα μεγαλύτερα ποσοστά N που έχει η ιλύς (Κόλλιας, 2011).

6.2 Συγκεντρώσεις Χημικών Ενώσεων και Στοιχείων

Στους παρακάτω πίνακες (6-2 και 6-3) φαίνονται οι συγκεντρώσεις που προκύπτουν από την χημική ανάλυση στα εκχυλίσματα των δειγμάτων, καθώς και η περιεκτικότητά τους σε BOD_5 και COD. Σημειώνεται ότι οι μετρήσεις για Mg και Ca έγιναν στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής Και Αποκατάστασης Εδαφών του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Πίνακας 6-2: Χημική ανάλυση 1ης δειγματοληψίας

1η Δειγματοληψία							
	ΜΟΝΑΔΑ	ΦΚ	ΩΚ	ΜΚ	ΦΚΜΙ	ΩΚΜΙ	ΜΚΜΙ
BOD_5	(mg/l)	400	200	350	900	650	750
COD	(mg/l)	3682	871	2591	4426	1942	4111
N	(mg/l)	109.2	220.4	158.2	215.7	224	223.4
NO_3^-	(mg/l)	19.8	59.2	31.6	14.4	23.8	21.4
NH_4^+	(mg/l)	2	1.7	2.1	15.5	15.7	12.3
SO_4^{-2}	(mg/l)	685	140	345	725	350	555
P	(mg/l)	5.95	10.52	6.03	12.68	12.62	13.25
Cl	(mg/l)	1085	950	1005	1110	1000	1010
Mg	(ppm)	59.07	36.17	38.84	57.77	46.39	54.28
Ca	(ppm)	300.28	1268.27	858.88	292.09	424.11	270.53

Πίνακας 6-3: Χημική ανάλυση 2ης δειγματοληψίας

2η Δειγματοληψία							
	ΜΟΝΑΔΑ	ΦΚ	ΩΚ	ΜΚ	ΦΚΜΙ	ΩΚΜΙ	ΜΚΜΙ
BOD_5	(mg/l)	2000	300	1200	2000	1100	1700
COD	(mg/l)	7810	1855	4880	8120	3055	5290
N	(mg/l)	155.1	345.4	289.3	255.2	344.3	374
NO_3^-	(mg/l)	20	110	100	46	193	53
NH_4^+	(mg/l)	3.7	1.9	2.1	16	24.6	21.1
SO_4^{-2}	(mg/l)	775	515	610	720	575	635
P	(mg/l)	2.05	5.83	3	3.9	6.75	4.18
Cl	(mg/l)	770	1330	975	624	1145	940
Mg	(ppm)	64.73	80.27	69.30	65.64	71.13	68.79
Ca	(ppm)	651.68	738.00	710.52	713.79	734.83	732.58

Παρατηρείται μια διαφοροποίηση ως προς τα BOD_5 και COD μεταξύ των δύο δειγματοληψιών, με αυτή που έγινε κατά το μήνα Ιούνιο να εμφανίζει αισθητά υψηλότερες τιμές από του Φεβρουαρίου, το οποίο πιθανόν να σχετίζεται με αυξημένο ποσοστό οργανικών αποβλήτων λόγω εποχής.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή του Χημικά και του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου είναι μεγαλύτερη στα δείγματα Φρέσκο Κόμποστ. Ακόμα, υψηλότερες τιμές εμφανίζουν τα δείγματα βιολογικής ιλύος, με αυτή του ΦΚΜΙ να είναι η ανώτερη και στις δύο δειγματοληψίες.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης στα δείγματα δεν είναι επιθυμητό διότι κατά την αποσύνθεσή της απελευθερώνεται άζωτο σε ανηγμένη μορφή, που εμπεριέχεται στις αζωτούχες οργανικές ενώσεις και παράγεται αμμωνία (αμμωνιοποίηση) (Γαζή, 2004), η οποία αποτελεί ισχυρό βιοκτόνο (Smith et al.,2009). Ακόμα, η αυξημένη παρουσία θρεπτικών οργανικών ενώσεων όπως πρωτεΐνες, υδρογονάνθρακες και σάκχαρα, στα δείγματα είναι πιθανόν να ελαττώσει το ρυθμό που οι μικροοργανισμοί διασπούν τους πετρελαϊκούς ρύπους.

Ακόμα, χρειάζεται να επισημανθεί η υψηλή περιεκτικότητα NH_4^+ των δειγμάτων με ιλύ, σε σχέση με τα δείγματα του Κόμποστ. Το κατιόν αμμωνίου είναι ελαφρώς όξινη ουσία και, σε βασικά pH, μπορεί να αντιδράσει με νερό και να παράγει αμμωνία, οι επιπτώσεις της οποίας αναφέρθηκαν στην παραπάνω παράγραφο.

6.3 Τοξικότητα Δειγμάτων

6.3.1 Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων

Στους πίνακες 6-4 και 6 -5 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα δείγματα της κάθε δειγματοληψίας.

Πίνακας 6-4: Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων 1ης δειγματοληψίας

1η Δειγματοληψία							
ΣΤΟΙΧΕΙΟ	**ΜΟΝΑΔΑ**	**ΦΚ**	**ΩΚ**	**ΜΚ**	**ΦΚΜΙ**	**ΩΚΜΙ**	**ΜΚΜΙ**
Cr	ppb	<DL	<DL	<DL	60.01	82.43	<DL
Ni	ppb	177.06	58.71	180.57	197.62	126.04	163.73
Cu	ppb	690.11	298.06	299.57	692.04	468.36	597.45
Zn	ppb	740.95	636.14	683.69	889.83	1052.52	804.44
As	ppb	24.62	30.97	28.57	33.64	45.14	31.84
Cd	ppb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	ppb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Pb	ppb	27.81	12.81	16.66	16.53	5.98	13.54

Πίνακας 6-5: Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων 2ης δειγματοληψίας

2η Δειγματοληψία							
ΣΤΟΙΧΕΙΟ	**ΜΟΝΑΔΑ**	**ΦΚ**	**ΩΚ**	**ΜΚ**	**ΦΚΜΙ**	**ΩΚΜΙ**	**ΜΚΜΙ**
Cr	ppb	112.03	20.90	51.99	102.41	28.19	47.53
Ni	ppb	179.18	23.64	74.67	213.54	47.26	86.84
Cu	ppb	891.15	117.71	250.69	650.33	226.25	307.15
Zn	ppb	1730.49	256.69	527.37	1698.45	458.79	850.18
As	ppb	31.71	30.60	31.81	43.23	40.91	39.39
Cd	ppb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	ppb	13.46	6.06	5.77	17.02	31.63	349.28
Pb	ppb	153.18	8.22	18.38	29.73	8.42	12.50

Οι τιμές των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων είναι πολύ ικανοποιητικές, καθώς βρίσκονται εντός των ορίων που θέτει η ελληνική και η ευρωπαϊκή νομοθεσία (βλ. Κεφάλαιο 5).

Ωστόσο, η μακροπρόθεσμη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στο έδαφος αποτελεί σημείο ανησυχίας, καθώς έχουν δυνητικά σημαντικές συνέπειες στις τροφικές αλυσίδες που φθάνουν στον άνθρωπο. Τα βαρέα μέταλλα αυξάνουν την τοξικότητα στα φυτά και στις μικροβιολογικές διεργασίες και, από τη στιγμή που εφαρμόζονται, έχουν πολύ μεγάλους χρόνους παραμονής στο έδαφος (Smith et al.,2009)

Πιθανές συνέπειες που μπορεί να προκληθούν είναι (Smith et al.,2009):

- Μειωμένη ανάπτυξη φυτών (φυτοτοξικότητα) λόγω της συσσώρευσής τους πάνω στους φυτικούς ιστούς όταν ξεπερνούν τις τιμές των ανεκτών ορίων (Zn, Cu, Ni, πιθανώς και Cr αν και δεν έχει αποδειχτεί ότι προκαλείται ζημιά στις καλλιέργειες λόγω της παρουσίας του στο κόμποστ ή στην βιολογική ιλύ).
- Είσοδος στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα μέσω καλλιεργειών (Cd), είτε μέσω παραπροϊόντων κρέατος από ζώα που έρχονται σε επαφή με έδαφος που έχει επεξεργαστεί με κόμποστ ή ιλύ (Cd και Pb).
- Υποβάθμιση περιβάλλοντος και υγείας της πανίδας (Cu, Pb).
- Υποβάθμιση των μικροβιολογικών διεργασιών στο έδαφος (Zn).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η κομποστοποίηση μειώνει δραστικά τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (Smith et al.,2009), όπως διαπιστώνεται συγκρίνοντας τις τιμές μεταξύ των δειγμάτων που περιέχουν Φρέσκο και Ώριμο Κόμποστ, καθώς επίσης και την βιοδιαθεσιμότητά τους, αφού το χουμικό υλικό τείνει να τα δεσμεύει. Υπό αυτές τις συνθήκες περιορίζεται ο κίνδυνος εξάπλωσής τους στο

περιβάλλον και συνεπώς η μόλυνση της τροφικής αλυσίδας (μέσω φυτών) (Deportes et al. 1995).

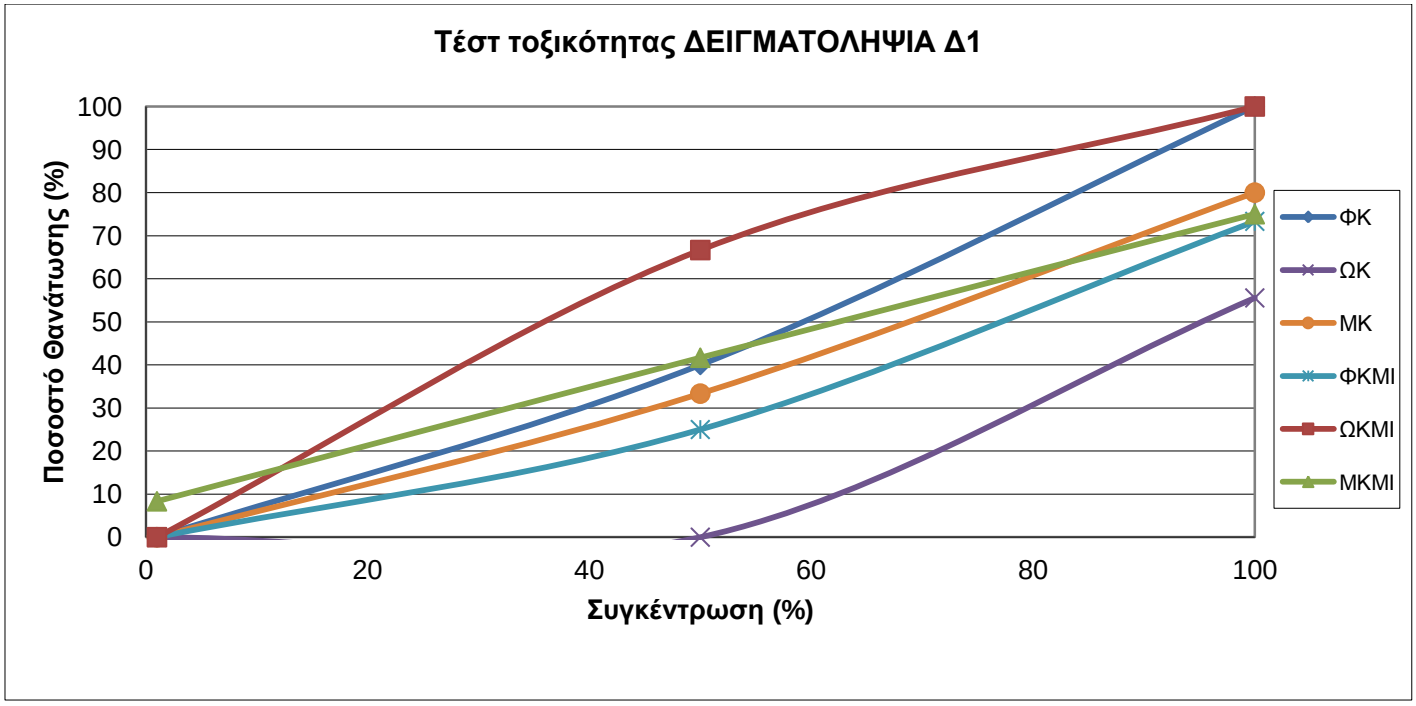
Πολύ σημαντικό ρόλο στην διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων έχει και η τιμή του pH στο έδαφος. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων και η μετέπειτα δέσμευσή τους μειώνεται με αύξηση της τιμής του pH. Η εφαρμογή κόμποστ στο έδαφος γενικά αυξάνει το pH του εδάφους, με συνέπεια την μείωση της μεταφοράς των μετάλλων στους φυτικούς ιστούς. Αντίθετα, η ιλύς από επεξεργασία λυμάτων τείνει να μειώσει το εδαφικό pH, καθιστώντας την έτσι περισσότερο τοξική για τα φυτά, ακόμα και αν έχει χαμηλότερο φορτίο βαρέων μετάλλων σε σύγκριση με το κόμποστ (Smith et al., 2009)

6.3.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων Τοξικότητας

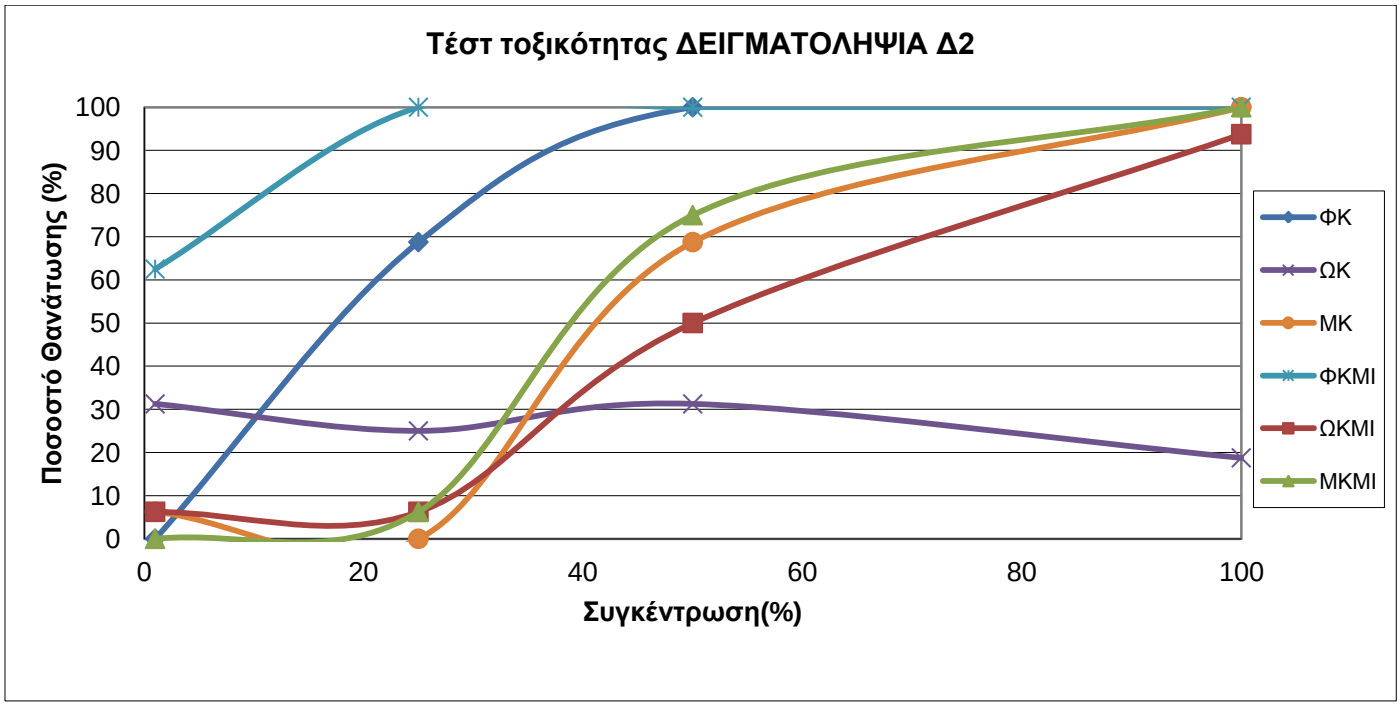
Η τοξικότητα των δειγμάτων είναι σημαντικός παράγοντας προς εξέταση για τους εξής λόγους:

- Η εφαρμογή ενός πληρωτικού υλικού με μεγάλη τοξικότητα θα έχει αρνητικές συνέπειες στο έδαφος ή/και στον υδροφορέα, υποβαθμίζοντας έτσι το περιβάλλον και θέτοντας σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία
- Υψηλές τιμές τοξικότητας είναι πιθανόν να μειώσουν την δράση των μικροοργανισμών που βιοαποικοδομούν τον οργανικό ρύπο, καθυστερώντας έτσι την απομάκρυνσή του.

Στα παρακάτω διαγράμματα 6 – 1 και 6 – 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τεστ τοξικότητας (Toxicity Test) που έλαβαν χώρα χρησιμοποιώντας τους οργανισμούς Daphnia Magna.



Διάγραμμα 6-1: Αποτελέσματα Τεστ τοξικότητας της 1ης δειγματοληψίας



Διάγραμμα 6-2: Αποτελέσματα Τεστ τοξικότητας της 2ης δειγματοληψίας

Σημειώνεται ότι ως τοξική ουσία χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε χημική ουσία μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στο βιολογικό σύστημα. Η τοξικότητα εκφράζει το βαθμό πρόκλησης αρνητικών επιπτώσεων.

Μια σημαντική παράμετρο αποτελεί ο δείκτης τοξικότητας LC_{50} (Lethal Concentration), ο οποίος εκφράζει τη δόση της υπό εξέταση ουσίας που προκαλεί το θάνατο 50% των πειραματόζωων. Στην περίπτωση των εκχυλισμάτων των δειγμάτων προφανώς αναφερόμαστε σε μίγμα πιθανών τοξικών και επικίνδυνων ουσιών.

Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές του δείκτη LC_{50} για τα δείγματα που εξετάστηκαν:

Πίνακας 6-6: Δείκτης LC_{50} (Lethal Concentration 50%)

	$1^{η}$ δειγματοληψία	$2^{η}$ δειγματοληψία
Δείγμα	**Συγκέντρωση (%)**	**Συγκέντρωση (%)**
ΦΚ	60	18
ΩΚ	95	>100 *
ΜΚ	67	41
ΦΚΜΙ	54	<1 **
ΩΚΜΙ	36	50
ΜΚΜΙ	63	39

*Δεν υπήρχε θανάτωση 50%

**Υπήρξε θανάτωση >50% από 1% συγκέντρωση ουσίας

Παρατηρούνται ορισμένες διαφορές ανάμεσα στις δύο δειγματοληψίες με τα δείγματα της δεύτερης να είναι πιο τοξικά από αυτά της πρώτης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις συγκριτικά υψηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων, και ιδιαίτερα του Zn, που αποτελεί το πιο εύκολα διαθέσιμο μέταλλο στους οργανισμούς (Fjallborg et al., 2005).

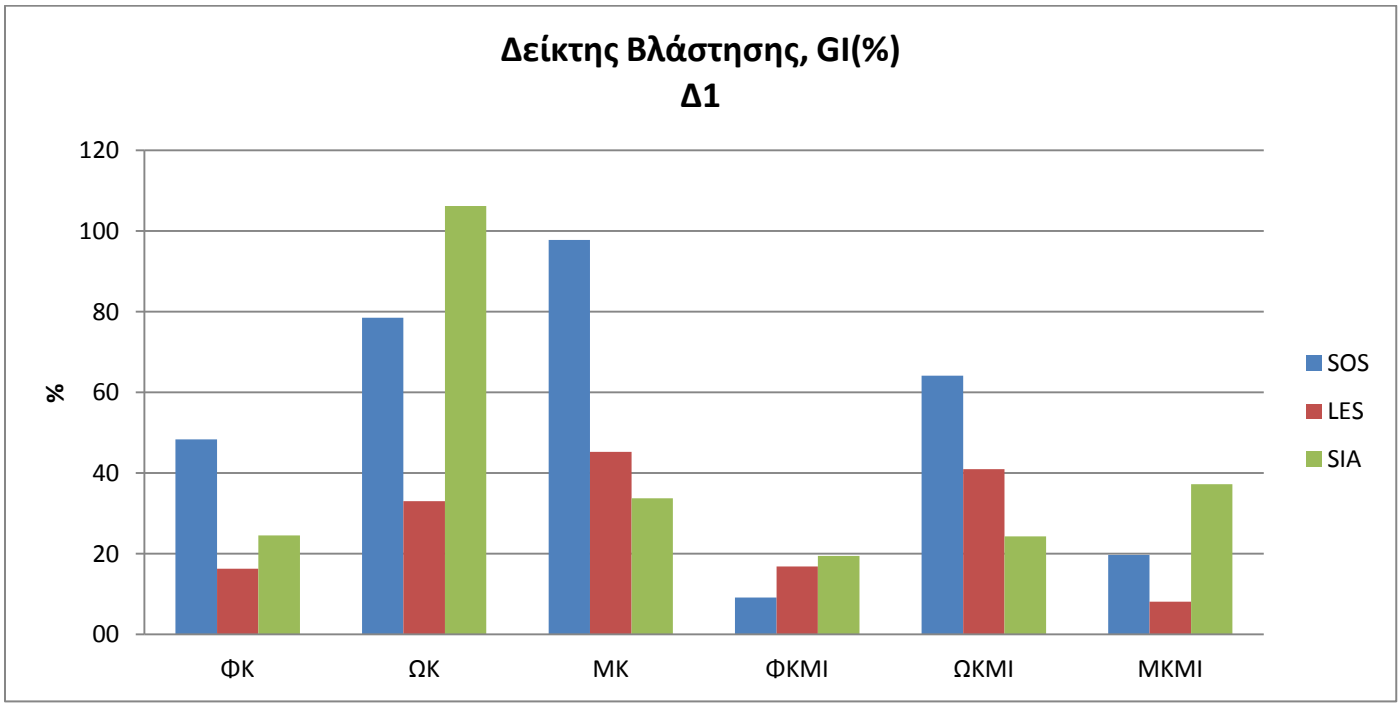
Ακόμα μπορούν να βγουν ορισμένα συμπεράσματα συγκρίνοντας και τα δείγματα μεταξύ τους. Καταρχάς, διαπιστώνεται ότι και στις δύο δειγματοληψίες το λιγότερο τοξικό δείγμα ήταν το ΩΚ. Επίσης, τα δείγματα με Φρέσκο Κόμποστ, τόσο το ΦΚ όσο και το ΦΚΜΙ, εμφανίζονται ιδιαίτερα τοξικά.

Αναφέρεται ότι, εκτός από τα βαρέα μέταλλα, θανατηφόρα ουσία για τους οργανισμούς μπορεί να αποτελέσει και η αμμωνία σε μεγάλες ποσότητες (Smith et al., 2009). Οι χαμηλοί δείκτες LC_{50} που είχαν λοιπόν τα δείγματα με μείγμα ιλύος, συγκριτικά με αυτά που περιείχαν σκέτο κόμποστ, μπορεί ίσως να εξηγηθεί από τις αρκετά πιο υψηλές συγκεντρώσεις σε NH_4^+.

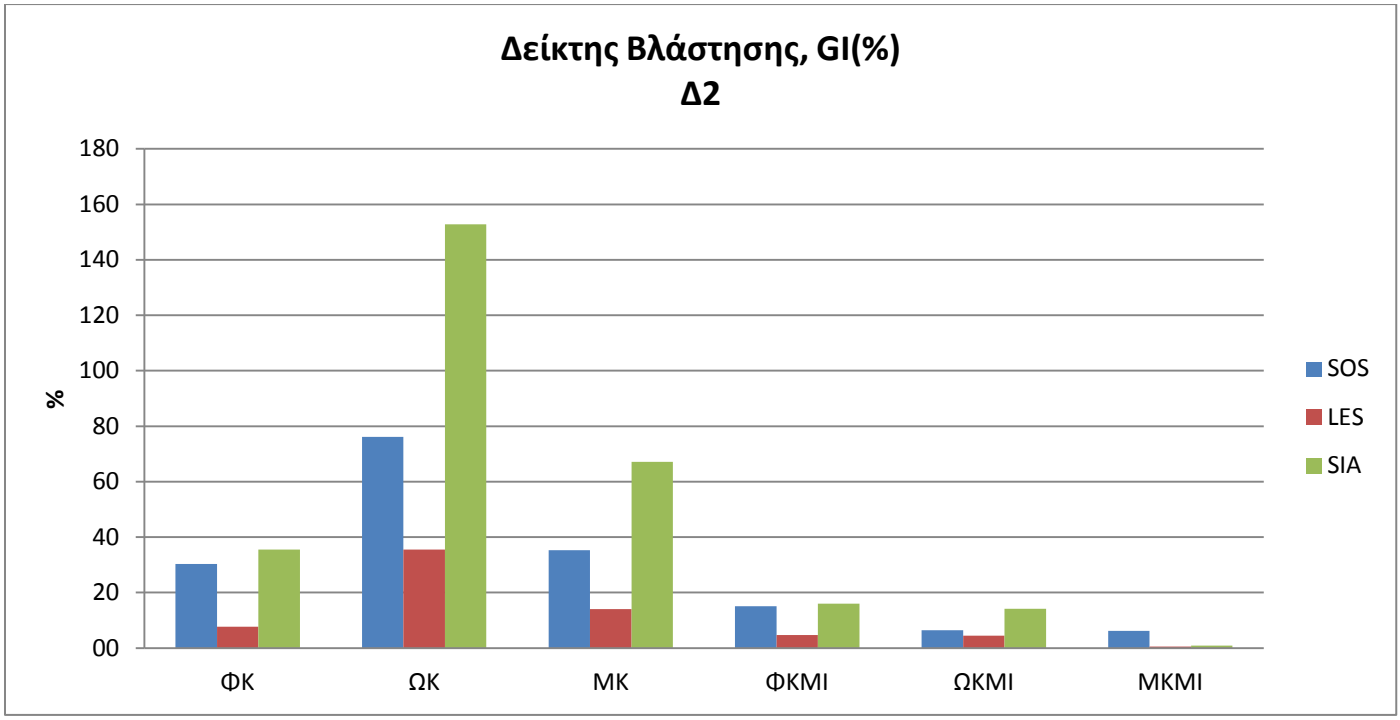
6.3.3 Αποτελέσματα Πειραμάτων Φυτοτοξικότητας

Η τοξικότητα των δειγμάτων ελέχθη και από τη σκοπιά της επίδρασής τους στα φυτά. Από τα τεστ φυτοτοξικότητας που πραγματοποιήθηκαν μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα συγκρίνοντας τη βλαστικότητα των σπόρων στο υπό εξέταση «ρυπασμένο» χώμα και της βλαστικότητας των ίδιων σπόρων σε πρότυπο εδαφικό υλικό (δείγμα αναφοράς).

Στα διαγράμματα 6 – 3 και 6 – 4 παρουσιάζονται οι δείκτες GI για τα δείγματα:



Διάγραμμα 6-3: Δείκτης Βλαστικότητας GI(%) των δειγμάτων 1ης δειγματοληψίας



Διάγραμμα 6-4: Δείκτης Βλαστικότητας GI(%) των δειγμάτων 2ης δειγματοληψίας

Όπως προκύπτει παρατηρώντας τα διαγράμματα 6-3 και 6-4, η δεύτερη δειγματοληψία στο σύνολό της ήταν εμφανώς πιο φυτοτοξική σε σχέση με τη πρώτη. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τις αναλύσεις που έγιναν αναφορικά με την τοξικότητα των δειγμάτων με τη χρήση των οργανισμών Daphnia Magna.

Δεύτερη παρατήρηση είναι ότι τα δείγματα με μείγμα ιλύος είναι σαφώς πολύ πιο φυτοτοξικά από εκείνα που αποτελούταν μόνο από κόμποστ. Οι συγκριτικά υψηλότερες τιμές της αμμωνίας δικαιολογούν αυτά τα αποτελέσματα, αν και δεν περιορίζονται μόνο σ' αυτή (Γαζή, 2004). Άλλες ουσίες όπως το οξείδιο του αιθυλενίου, τα οργανικά οξέα κ.ά. συνεισφέρουν στην φυτοτοξικότητα. Έχει αποδειχθεί ότι το οξικό οξύ σε ποσότητες μεγαλύτερες των 300 ppm είναι τοξικό για την ανάπτυξη των φυτών (Devleeshauwer et al., 1981).

Ακόμα, σύμφωνα με τους Zucconi and de Bertoldi (1981), η φυτοτοξικότητα φαίνεται να είναι εμφανής στα αρχικά στάδια της κομποστοποίησης, και εν προκειμένω στα δείγματα με Φρέσκο Κόμποστ. Η χρήση γενικά του μη ώριμου κόμποστ αποφεύγεται για εφαρμογή σε καλλιέργειες. Αυτό ισχύει διότι η αποσύνθεση του οργανικού φορτίου συνεχίζεται στο έδαφος και μετά την εφαρμογή του, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αρκετά τοξικά παραπροϊόντα όπως φαινόλες, αμμωνία, οξικά, βουτυρικά και ισοβυτυρικά οξέα κ.α. (More et al., 1987 , Garcia et al., 1990). Επίσης, με την διεργασία αυτή εμπεριέχεται ο κίνδυνος για αύξηση της θερμοκρασίας του εδάφους και του ανταγωνισμού μεταξύ των

φυτών και των μικροοργανισμών για το διαθέσιμό άζωτο στο χώμα, καθώς και την μείωση των επιπέδων οξυγόνου (Deportes et al., 1995). Όλα αυτά αποτελούν δυσμενείς παράγοντες για την ανάπτυξη των φυτών.

Γενικά, απαιτείται ωρίμανση του κόμποστ ώστε η τιμή του δείκτη βλαστικότητας να είναι σταθερά μεγαλύτερη από 80% για να αποφευχθεί η φυτοτοξικότητα (Helfrich et al.,1998). Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι το δείγμα ΩΚ παρουσίασε τα χαμηλότερα επίπεδα αναστολής της ανάπτυξης των σπόρων.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα δείγματα, εφόσον βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δεν αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα. Πολλά από αυτά μάλιστα είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών (Zn, Cu, Ni) (Richard et al., 2005). Αναφέρονται ωστόσο περιπτώσεις όπου η εφαρμογή βιολογικής ιλύος έχει προκαλέσει φαινόμενα φυτοτοξικότητας εξαιτίας των υψηλών τιμών Zn. Συγκριτικά, η περιεκτικότητά του στο κόμποστ δεν αποτελεί κίνδυνο καθώς είναι αρκετά χαμηλότερη, ενώ σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να λειτουργήσει φυτοδιεγερτικά σε εδάφη με έλλειψη σε ψευδάργυρο (Woodbury et al., 2005).

Τα μέταλλα που απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή είναι το κάδμιο, ο μόλυβδος και ο υδράργυρος, καθώς έχουν την τάση να προσλαμβάνονται από τα φυτά και να περνούν στην τροφική αλυσίδα. Η εφαρμογή του κόμποστ ωστόσο στο έδαφος δεν προκαλεί ανησυχία. Αυτό οφείλεται αφ’ ενός λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων αυτών των μετάλλων, και αφ’ ετέρου επειδή η οργανική ύλη στο κόμποστ δεσμεύει τα στοιχεία αυτά και εμποδίζει την μεταφορά τους στους φυτικούς ιστούς. (Woodbury et al., 2005).

Η επίδραση των βαρέων μετάλλων στην φυτική ανάπτυξη επηρεάζεται γενικά όχι μόνο από την συγκέντρωσή τους αλλά και από τις τιμές του pH, την ποσότητα του οργανικού υλικού και την ικανότητα ιοντοανταλλαγής του εδάφους.

Στο Παράρτημα Γ παρατίθενται διαγράμματα με τους συντελεστές αναστολής βλάστησης και ριζών που εκφράζουν με διαφορετικό τρόπο τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

6.4 Μικροβιολογικές Αναλύσεις

Στους παρακάτω πίνακες (6-7 και 6-8) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έλαβαν χώρα για την καταμέτρηση των βακτηρίων στα δείγματα. Χρησιμοποιείται ο όρος CFUs (Colony Forming Units) και τα αποτελέσματα εκφράζονται σε όρους μικροοργανισμού ανά γραμμάριο χώματος επί ξηρού βάρους.

Πίνακας 6-7: CFUs/ gr ξηρού δείγματος για την 1η δειγματοληψία

1η δειγματοληψία						
Δείγμα	**ΦΚ**	**ΩΚ**	**ΜΚ**	**ΦΚΜΙ**	**ΩΚΜΙ**	**ΜΚΜΙ**
CFUs/ gr ξηρού δείγματος	16.3E+07	1.99E+07	2.31E+07	2.63E+07	3.91E+07	8.50E+07

Πίνακας 6-8: CFUs/ gr ξηρού δείγματος για την 2η δειγματοληψία

2η δειγματοληψία						
Δείγμα	**ΦΚ**	**ΩΚ**	**ΜΚ**	**ΦΚΜΙ**	**ΩΚΜΙ**	**ΜΚΜΙ**
CFUs/ gr ξηρού δείγματος	1.77E+07	0.115E+07	0.227E+07	0.668E+07	0.621E+07	0.953E+07

Η δεύτερη δειγματοληψία έχει εμφανώς πολύ χαμηλότερους πληθυσμούς βακτηρίων σε σχέση με τη πρώτη. Μια τέτοια διαφοροποίηση είναι πιθανόν να οφείλεται στην αυξημένη τοξικότητα των δειγμάτων της Δ2, όπως έχει διαπιστωθεί προηγουμένως.

Κατά τ'αλλα, προκύπτει από την σύγκριση των δειγμάτων ότι το ΦΚ είχε τις υψηλότερες τιμές CFUs. Αυτό ισχύει διότι στην αρχή της κομποστοποίησης τα βακτήρια αναπτύσσονται αρκετά γρήγορα (Lynch & Wood, 1985), ενώ όσο ωριμάζει το κόμποστ οι πληθυσμοί αυτοί τείνουν να μειώνονται (Tiquia et al., 1996). Ακόμα, τοξικές ιδιότητες της ιλύος, κυρίως λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε αμμωνία, είναι πιθανόν να είχαν αρνητικές επιδράσεις στους πληθυσμούς των μικροοργανισμών (Smith et al., 2009). Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με τα

αποτελέσματα των toxicity test, όπου προκύπτει ότι το δείγμα ΦΚΜΙ να είναι πιο τοξικό από το ΦΚ.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μικροβιακή δραστηριότητα επηρεάζεται από τα επίπεδα του οξυγόνου στους μικροπόρους του υλικού, τα θρεπτικά συστατικά, την αναλογία C/N, την περιεχόμενη υγρασία, τη θερμοκρασία και το pH. Όλοι οι μικροοργανισμοί χρειάζονται νερό για τις φυσιολογικές τους λειτουργίες ενώ η υγρασία είναι σημαντικός παράγοντας για την μεταφορά μικροβίων και τη διευκόλυνση του αποικισμού των αποβλήτων (Miller, 1989). Επίσης τα θρεπτικά συστατικά χρειάζεται να διαλυθούν στο νερό πριν την αφομοίωσή τους (Γαζή, 2004).

Αναφέρεται ότι ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην πιθανή βιολογική μόλυνση του εδάφους με παθογόνους μικροοργανισμούς που μπορεί να προέρχονται από βρώμικα ρούχα, κοπριά οικόσιτων ζώων, χαρτιά υγείας κ.α. (Pahren et al., 1987). Στην βιολογική λάσπη είναι πιο εύκολο να βρεθούν πολλά επιβλαβή στελέχη βακτηριών, ιών, μυκήτων και άλλα παράσιτα (Bertoldi et al., 1988). Απευθείας πρόσληψη χώματος μολυσμένου με Στρεπτόκοκκο μπορεί να αντιπροσωπεύει πιθανό κίνδυνο. Θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο ότι τα παθογόνα δεν βρίσκονται στο φυσικό τους περιβάλλον, πράγμα που δεν βοηθά την επιβίωσή τους (Strauch et al., 1987).

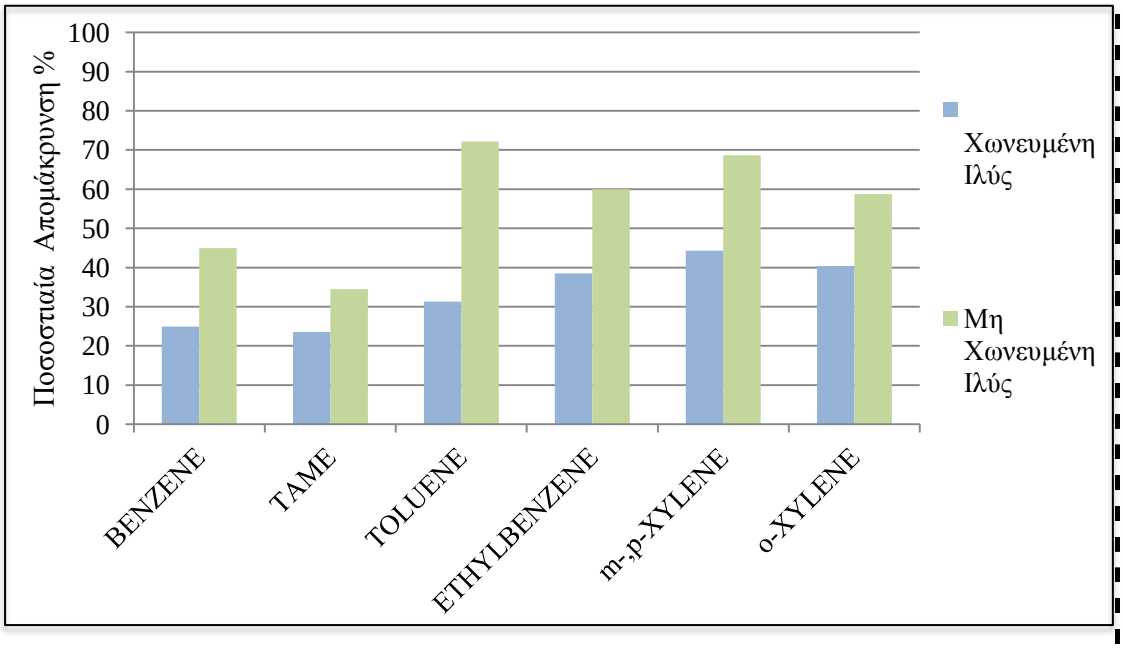
Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί το εξής: Παράλληλα με τη διπλωματική αυτή, πραγματοποιούταν πειράματα αναφορικά με τη προσροφητική ικανότητα της χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος στα πλαίσια αντίστοιχης διπλωματικής εργασίας (Κόλλιας, 2011). Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, επιλέχτηκαν να αναλυθούν αρχικά τα δείγματα φρέσκου και Ώριμου Κόμποστ ως προς την ικανότητα προσρόφησης και απομάκρυνσης των ρύπων BTEX, και στην συνέχεια, αφού συγκριθούν με τα αποτελέσματα της ιλύος, να αποφασιστεί αν θα πραγματοποιηθούν περαιτέρω πειράματα για τα μίγματα κόμποστ με ιλύ. Η επιλογή αυτή στηρίχθηκε στους εξής λόγους:

Α) Το Φρέσκο Κόμποστ εμφανίζει την υψηλότερη τιμή CFUs ανά ξηρό βάρος δείγματος. Αυτό μπορεί να μεταφρασθεί σε μεγαλύτερους ρυθμούς βιοαποδόμησης των ρύπων BTEX καθώς στην διεργασία συμμετέχουν περισσότεροι μικροοργανισμοί.

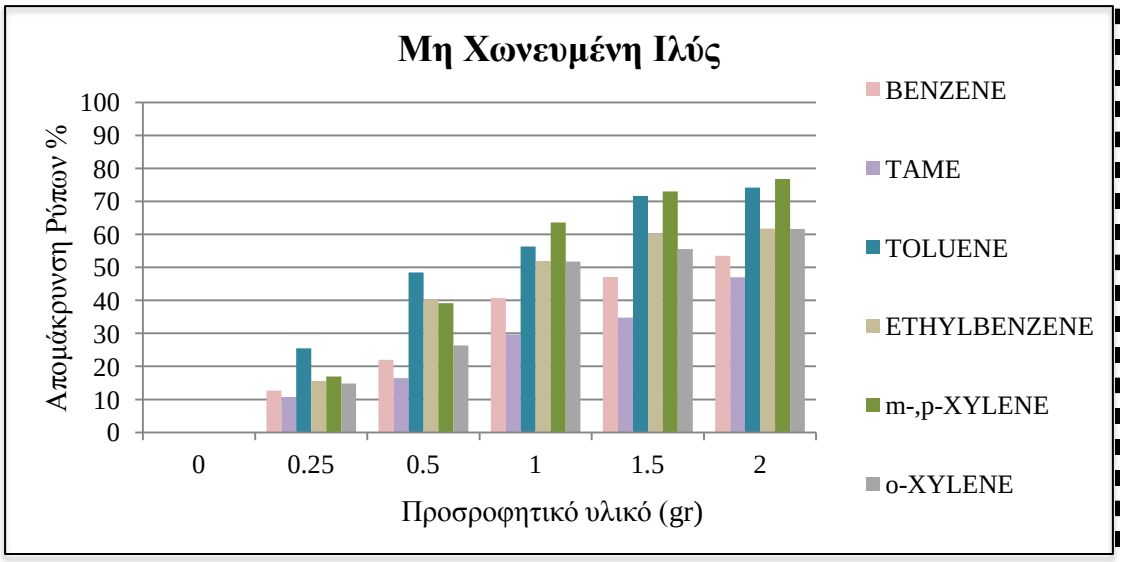
Β) Το Ώριμο Κόμποστ είναι το δείγμα με τις χαμηλότερες τιμές τοξικότητας και φυτοτοξικότητας. Η εφαρμογή του υλικού αυτού στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα θεωρείται μη επιβλαβής, και έτσι αξίζει να μελετηθούν περαιτέρω οι δυνατότητές του απομάκρυνσης ρύπων

Γ) Το φρέσκο και ώριμο κόμποστ είναι τα δομικά στοιχεία των υπόλοιπων δειγμάτων που αποτελούν μίγματα είτε αυτών των δύο (ΜΚ), είτε αυτών με βιολογική ιλύ (ΦΚΜΙ, ΩΚΜΙ, ΜΚΜΙ). Αναλύοντας λοιπόν αυτά τα δείγματα μπορεί να προκύψει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την επίδραση κάθε υλικού στην απομάκρυνση ρύπων.

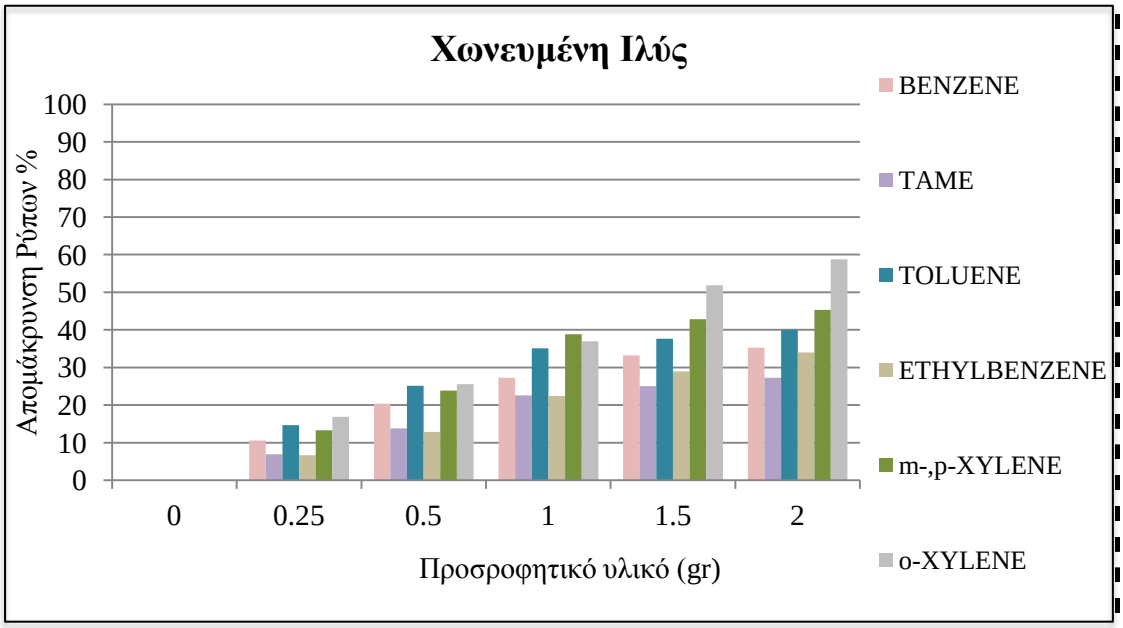
Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας της χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 6-5, 6-6, και 6-7.



Διάγραμμα 6-5: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του BTEX και TAME σε 48h [ΠΗΓΗ: Κόλλιας , 2011]



Διάγραμμα 6-6: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη μη χωνευμένη ιλύ σε 24h [ΠΗΓΗ: Κόλλιας, 2011]



Διάγραμμα 6-7: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για τη χωνευμένη ιλύ σε 24h [ΠΗΓΗ: Κόλλιας, 2011]

Με βάση λοιπόν αυτά τα αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκαν για τα δείγματα φρέσκου και ώριμου κόμποστ αναλύσεις ειδικής επιφάνειας, προσδιορισμός σημείου pH_{PZC} και πειράματα προσρόφησης.

Από τη συλλογή των δεδομένων διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα απομάκρυνσης ρύπων BTEX και TAME των δειγμάτων ΦΚ και ΩΚ ήταν ανώτερη από αυτήν της χωνευμένης αλλά και της μη χωνευμένης ιλύος.

Στο σημείο λοιπόν αυτό αποφασίστηκε να μην μελετηθούν περαιτέρω τα δείγματα με μείγμα ιλύος, καθώς ήδη διαπιστώθηκαν υψηλότερες αποδόσεις στα δείγματα κόμποστ σε σχέση με αυτά της ίλύος, και έτσι δεν προσδοκάται βελτίωση των αποτελεσμάτων από την ανάμειξή τους. Εκτός αυτού, τα πειράματα που έγιναν για προσδιορισμό της ποιότητας και το βαθμό της τοξικότητας των δειγμάτων δείχνουν ότι η προσθήκη ιλύος στο κόμποστ υποβαθμίζει τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά και το καθιστά πιο επικίνδυνο για εφαρμογή του στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα.

Για τους λόγους αυτούς λοιπόν συνεχίστηκαν τα πειράματα δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στα δύο βασικά συστατικά των δειγμάτων, το ΦΚ και το ΩΚ. Παράλληλα μετρήθηκε και η ειδική επιφάνεια του μίγματος φρέσκου και ώριμου κόμποστ, (δείγμα ΜΚ), και προσδιορίστηκε και το σημείο pH_{PZC} για αυτό το δείγμα. Ακόμα, ενδεικτικά αναλύθηκε και η ειδική επιφάνεια του ΜΚΜΙ για σύγκριση των αποτελεσμάτων.

6.5 Αναλύσεις Ειδικής Επιφάνειας

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET παρουσιάζονται στο πίνακα 6-9.

Πίνακας 6-9: Αποτελέσματα ανάλυσης ειδικής επιφάνειας 2ης δειγματοληψίας.

Δείγμα	Ολική ειδική επιφάνεια S_{BET} (m^2/gr)
ΦΚ	0.36
ΩΚ	2.83
ΜΚ	0.81
ΜΚΜΙ	3.97

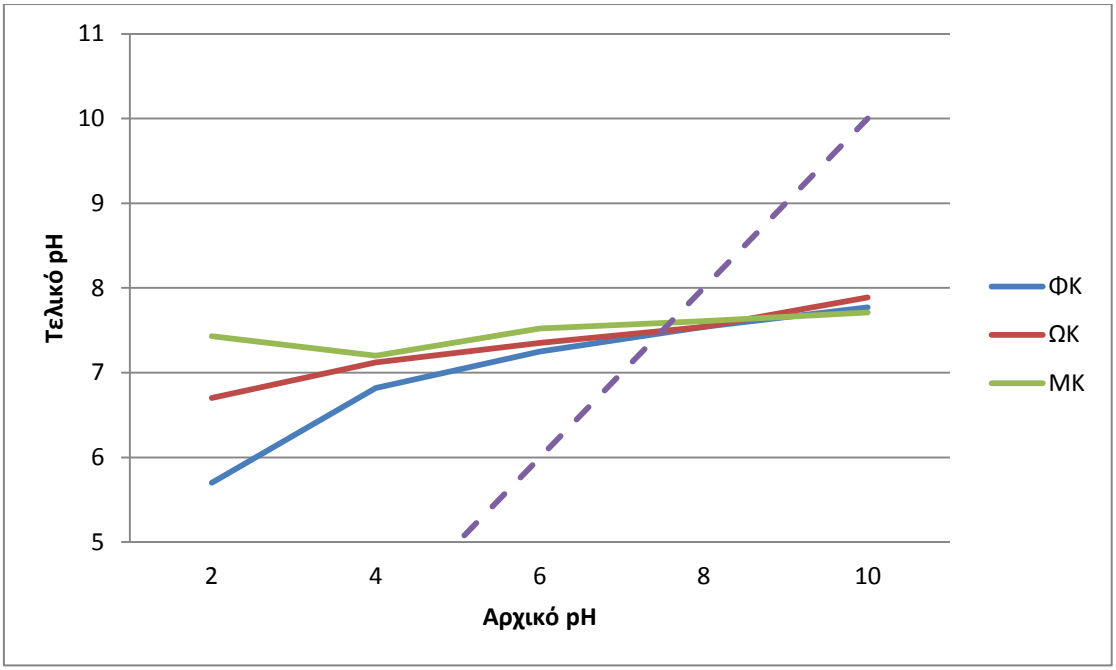
Παρατηρείται ότι οι τιμές ειδικής επιφάνειας είναι ιδιαίτερα χαμηλές, αν συγκριθούν με τις τιμές ειδικής επιφάνειας ενεργού άνθρακα που κυμαίνονται μεταξύ 700 – 1400 m^2/gr (Daifullah et al., 2002) .

Αυτό το εύρημα δεν είναι πολύ ενθαρρυντικό όσον αφορά τα αποτελέσματα της προσρόφησης των ρύπων. Ωστόσο, δεν αποτελεί απόδειξη της μη ικανότητας των δειγμάτων να απομακρύνουν τα BTEX, καθώς ταυτόχρονα, εκτός της προσρόφησης, λαμβάνουν χώρα και άλλες διεργασίες για την αποδόμησή τους.

Πρέπει να επισημανθεί ότι από τα δείγματα χωρίς μίγμα ιλύος, το ΩΚ έχει την μεγαλύτερη τιμή ολικής ειδικής επιφάνειας. Το ΜΚΜΙ εμφανίζει ακόμα μεγαλύτερες τιμές που φθάνουν στο 3.97 m^2/gr. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με έρευνα [Lo Tsuia, William R. Roy et. al. 2007] που έχει γίνει εξετάζοντας την ειδική επιφάνεια διαφόρων ειδών κόμποστ και αναφέρει τιμές που δεν ξεπερνούν τα $5m^2/g$.

6.6 Προσδιορισμός Σημείου pH_{PZC}

Στο διάγραμμα 6-8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από το προσδιορισμό του pH_{PZC} με την μέθοδο pH drift, για τα δείγματα ΦΚ, ΩΚ και ΜΚ.



Διάγραμμα 6-8: Εξακρίβωση σημείων PHpzc των δειγμάτων

Το pH_{PZC} καθορίζει την τιμή του pH για την οποία το δείγμα έχει μηδενικό ηλεκτρικό φορτίο. Όταν το pH είναι υψηλότερο από αυτήν την κρίσιμη τιμή οι επιφάνειες είναι φορτισμένες αρνητικά, ενώ όταν είναι μικρότερο από αυτήν, είναι φορτισμένες θετικά. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την τιμή αυτή διότι επηρεάζει την ικανότητα προσρόφησης των δειγμάτων, έλκοντας έτσι ιόντα ή κατιόντα αντίστοιχα.

Δείγμα	**pH_{PZC}**
ΦΚ	7.6
ΩΚ	7.6
ΜΚ	7.8

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τις μετρήσεις για το pH των δειγμάτων με το οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα προσρόφησης, συμπεραίνονται τα εξής:

- Το δείγμα ΦΚ είχε θετικό φορτίο, αφού το pH του στα πειράματα ήταν 5.4 και 6.7 για τις δύο δειγματοληψίες.
- Το δείγμα ΩΚ είχε υψηλότερη τιμή pH από την κρίσιμη τιμή του $\mathbf{pH_{PZC}}$ (8.7 και 8.2) και αντίστοιχα ήταν αρνητικά φορτισμένο.
- Το δείγμα ΜΚ που είχε pH = 7, θεωρείται ότι ήταν θετικά φορτισμένο.

Οι ιδιότητες αυτές των δειγμάτων υποδηλώνουν ότι είναι ικανά να προσελκύσουν ιόντα ή κατιόντα, ανάλογα με τη φόρτιση του καθενός. Αυτό μπορεί να ενισχύσει σε κάποιο βαθμό την προσρόφηση αν οι ουσίες των ρύπων παρουσιάζουν αρνητικό η θετικό φορτίο.

6.7 Πειράματα Προσρόφησης

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης και ισορροπίας της προσρόφησης για τα δείγματα ΦΚ και ΩΚ της δεύτερης δειγματοληψίας.

6.7.1 Κινητική της Προσρόφησης

6.7.1.1 Φρέσκο Κόμποστ – ΦΚ

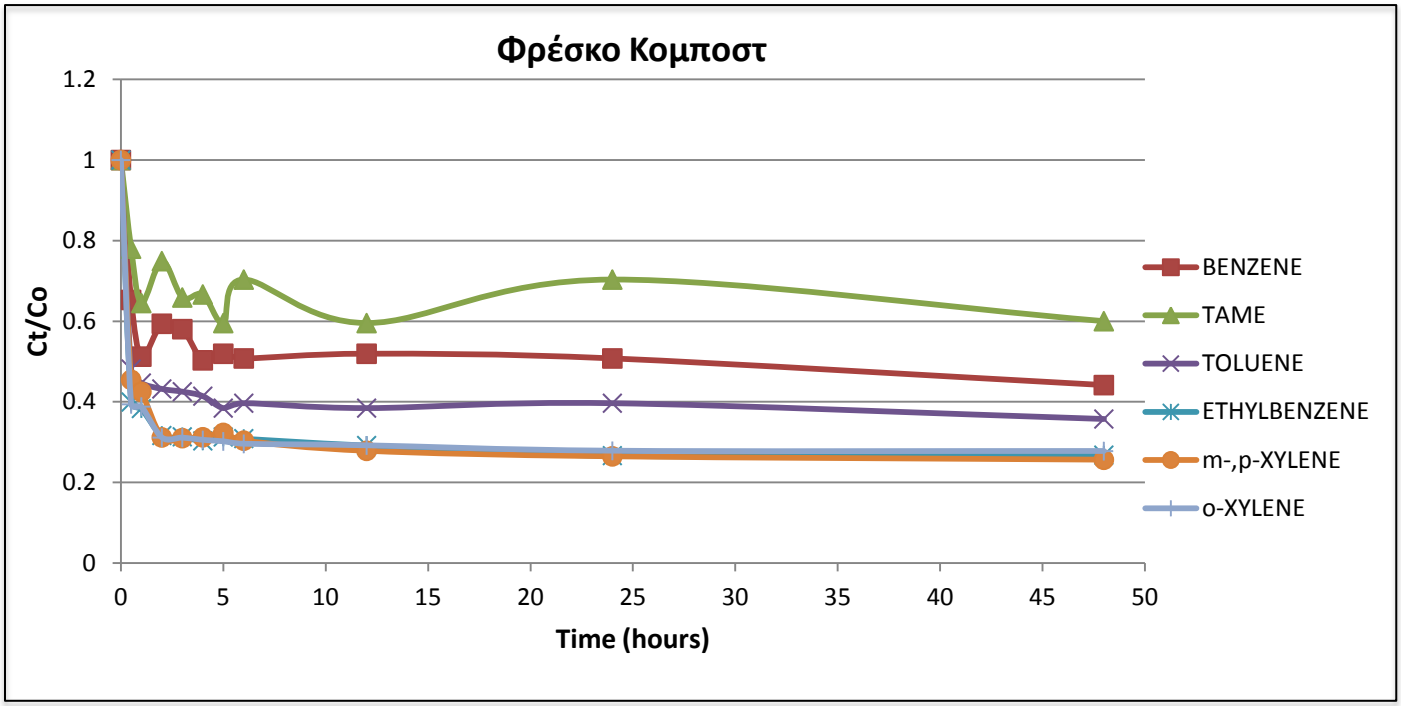
Στο πίνακα 6 – 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ρύπων στην υγρή φάση σε χρόνο t.

Πίνακας 6-10: Δείγμα ΦΚ: Συγκεντρώσεις ρύπων σε συνάρτηση με το χρόνο

	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	12.062	10.149	14.857	14.258	23.746	16.023
30min	7.876	7.916	7.149	5.696	10.795	6.310
1hr	6.178	6.548	6.637	5.466	10.089	6.218
2hr	7.162	7.603	6.418	4.512	7.401	4.986
3hr	7.001	6.687	6.316	4.466	7.359	4.982
4hr	6.068	6.764	6.151	4.321	7.410	4.891
5hr	6.264	6.043	5.711	4.460	7.668	4.835
6hr	6.124	7.138	5.891	4.402	7.210	4.738
12hr	6.264	6.043	5.711	4.159	6.610	4.675
24hr	6.124	7.138	5.891	3.799	6.284	4.460
48hr	5.326	6.090	5.309	3.818	6.086	4.449

Τυφλό	9.009	8.699	11.635	10.209	23.563	11.668

Οι συγκεντρώσεις του πίνακα 6 – 10 που αναφέρονται στον χρόνο ανάδευσης 0 hr, είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις (Co) των BTEX του συγκεκριμένου πειράματος. Στο Διάγραμμα 6 - 9 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης της υγρής φάσης ως προς την αρχική (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr). Στον πίνακα 6 – 11 παρατίθενται το ποσοστό του ρύπου που έχει απομακρυνθεί σε χρόνο t.

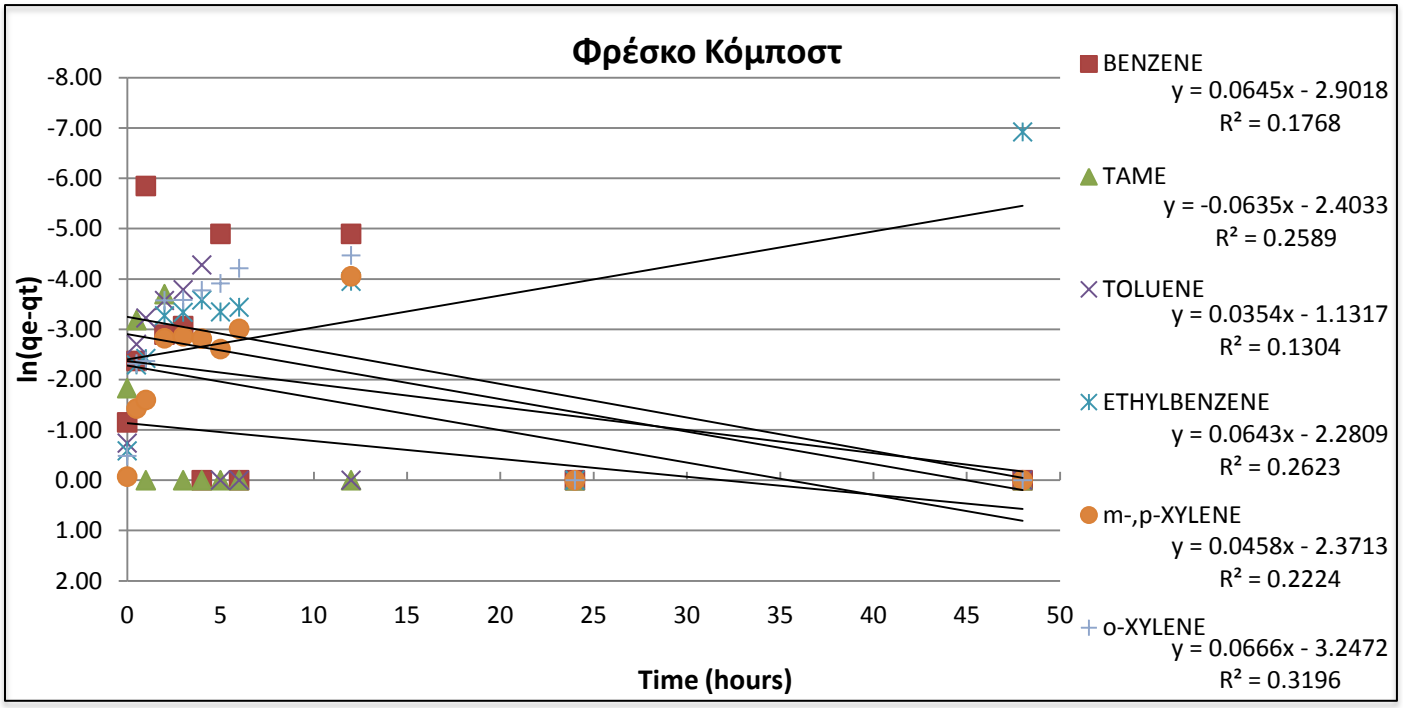


Διάγραμμα 6-9: Δείγμα ΦΚ – Ποσοστό % εναπομεινάντων ρύπων σε συνάρτηση με το χρόνο

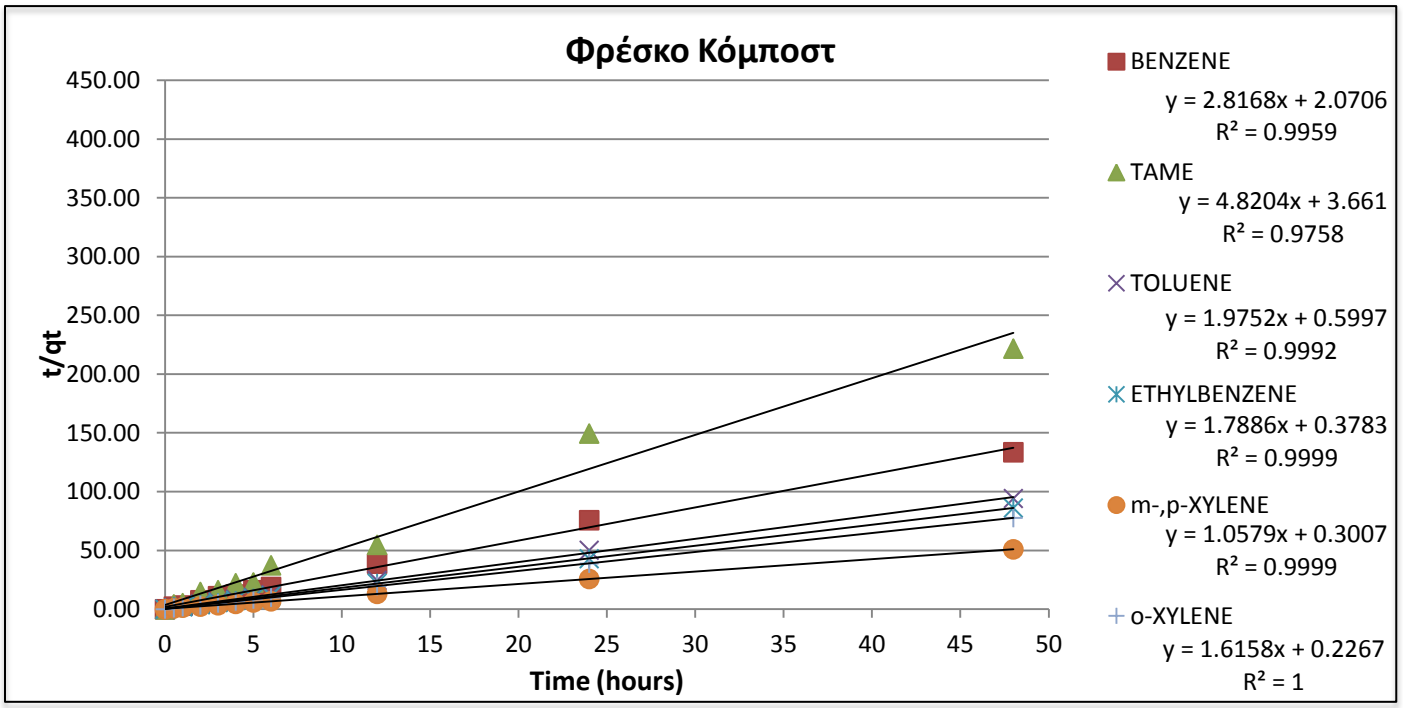
Πίνακας 6-11: Ποσοστό ρύπου που έχει απομακρύνει το δείγμα ΦΚ σε χρόνο t

(Co-Ct)/Co	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.5	34.7	22.0	51.9	60.0	54.5	60.6
1	48.8	35.5	55.3	61.7	57.5	61.2
2	40.6	25.1	56.8	68.4	68.8	68.9
3	42.0	34.1	57.5	68.7	69.0	68.9
4	49.7	33.4	58.6	69.7	68.8	69.5
5	48.1	40.5	61.6	68.7	67.7	69.8
6	49.2	29.7	60.3	69.1	69.6	70.4
12	48.1	40.5	61.6	70.8	72.2	70.8
24	49.2	29.7	60.3	73.4	73.5	72.2
48	55.8	40.0	64.3	73.2	74.4	72.2

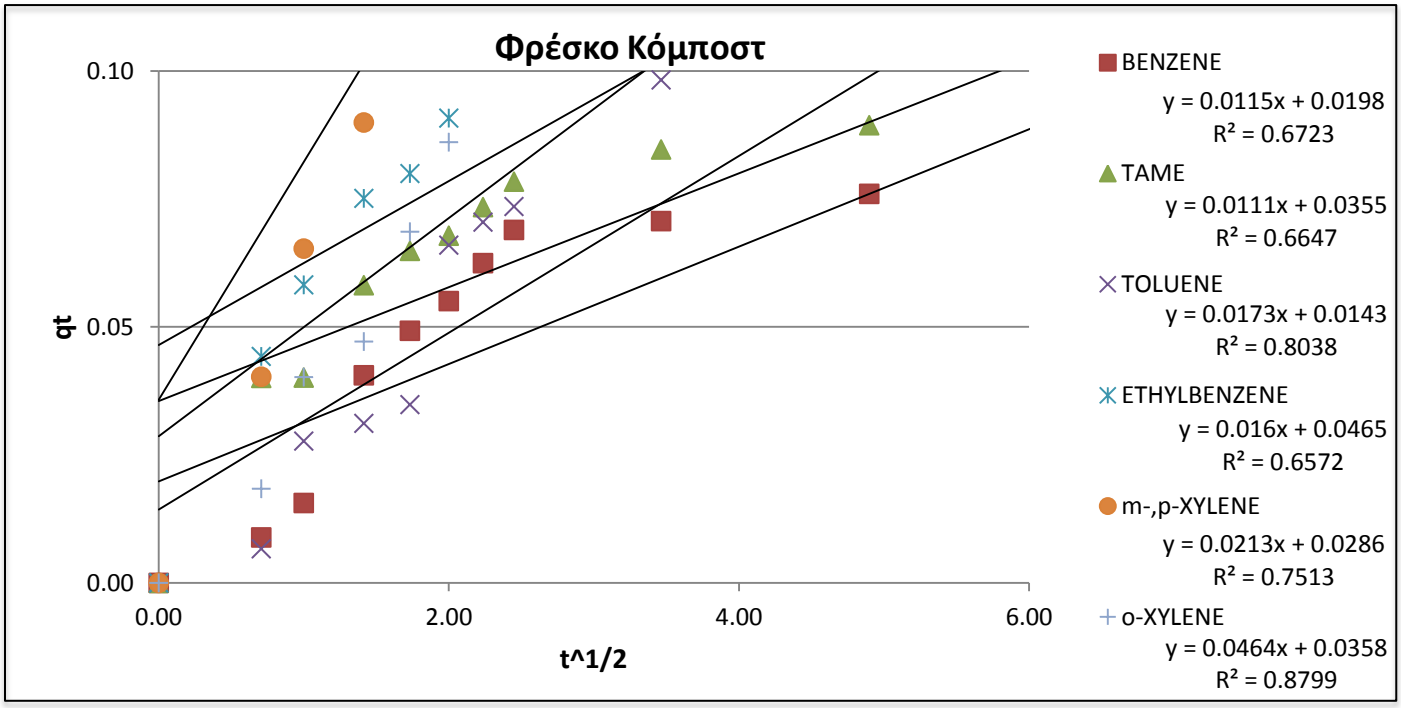
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το ΦΚ σε κάθε ένα από τα κινητικά μοντέλα της ψευδοπρώτης και της ψευδοδεύτερης τάξης, καθώς και του διασωματικού μοντέλου διάχυσης.



Διάγραμμα 6-10: Δείγμα ΦΚ - Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης



Διάγραμμα 6-11: Δείγμα ΦΚ - Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης



Διάγραμμα 6-12: Δείγμα ΦΚ – Διασωματικό Μοντέλο διάχυσης

6.7.1.2 Ώριμο Κόμποστ – ΩΚ

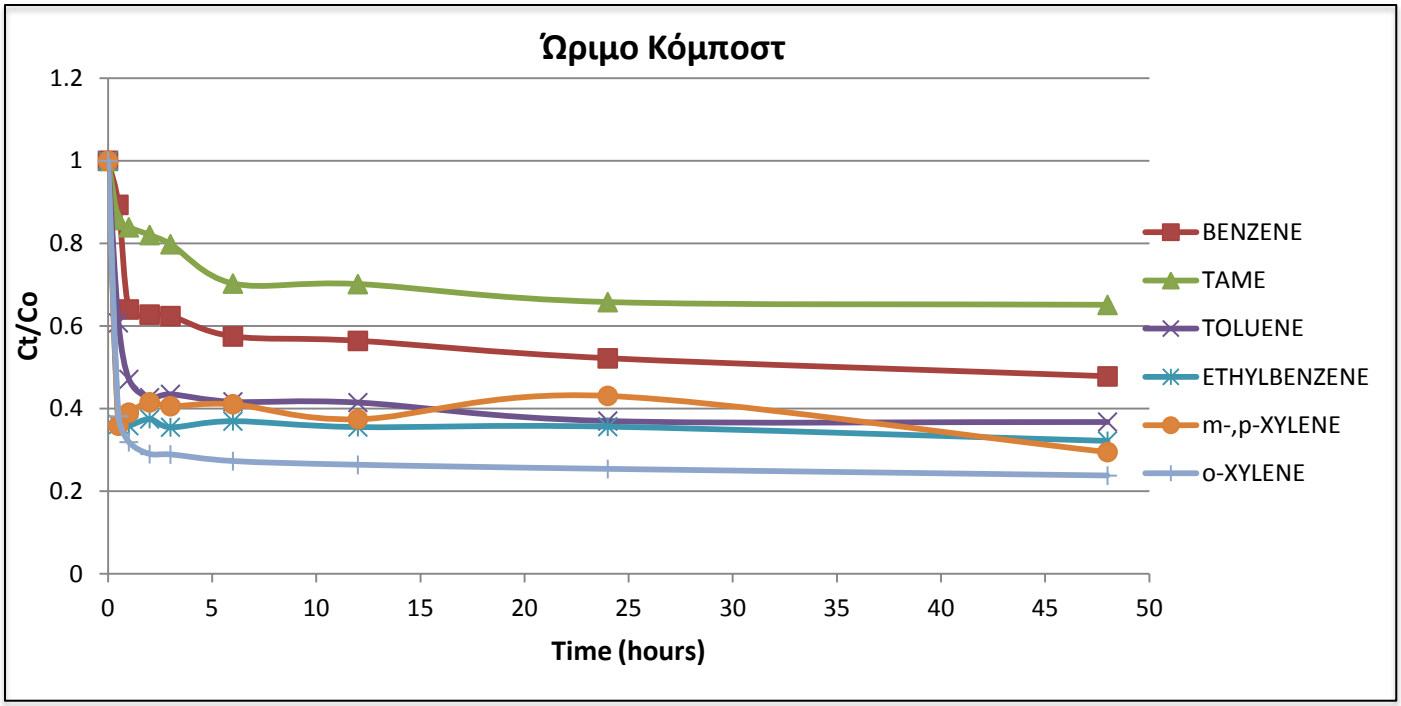
Στο πίνακα 6 – 12 φαίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ρύπων στην υγρή φάση σε χρόνο t.

Πίνακας 6-12: Δείγμα ΩΚ: Συγκεντρώσεις ρύπων σε συνάρτηση με το χρόνο

	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	8.114	8.310	8.234	7.244	8.936	8.155
30min	7.249	7.120	5.004	2.621	3.208	3.113
1hr	5.195	6.973	3.879	2.600	3.488	2.601
2hr	5.094	6.817	3.514	2.716	3.712	2.365
3hr	5.064	6.632	3.581	2.572	3.628	2.357
6hr	4.664	5.841	3.432	2.678	3.670	2.226
12hr	4.577	5.830	3.416	2.575	3.347	2.153
24hr	4.234	5.468	3.048	2.583	3.851	2.071
48hr	3.880	5.413	3.028	2.333	2.636	1.941

Τυφλό	7.793	6.864	8.253	6.914	7.510	8.037

Οι συγκεντρώσεις του πίνακα 6 – 12 που αναφέρονται στον χρόνο ανάδευσης 0 hr, είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις (Co) των BTEX του συγκεκριμένου πειράματος. Στο Διάγραμμα 6 - 13 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης της υγρής φάσης ως προς την αρχική (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr). Στον πίνακα 6 – 13 παρατίθενται το ποσοστό του ρύπου που έχει απομακρυνθεί σε χρόνο t.

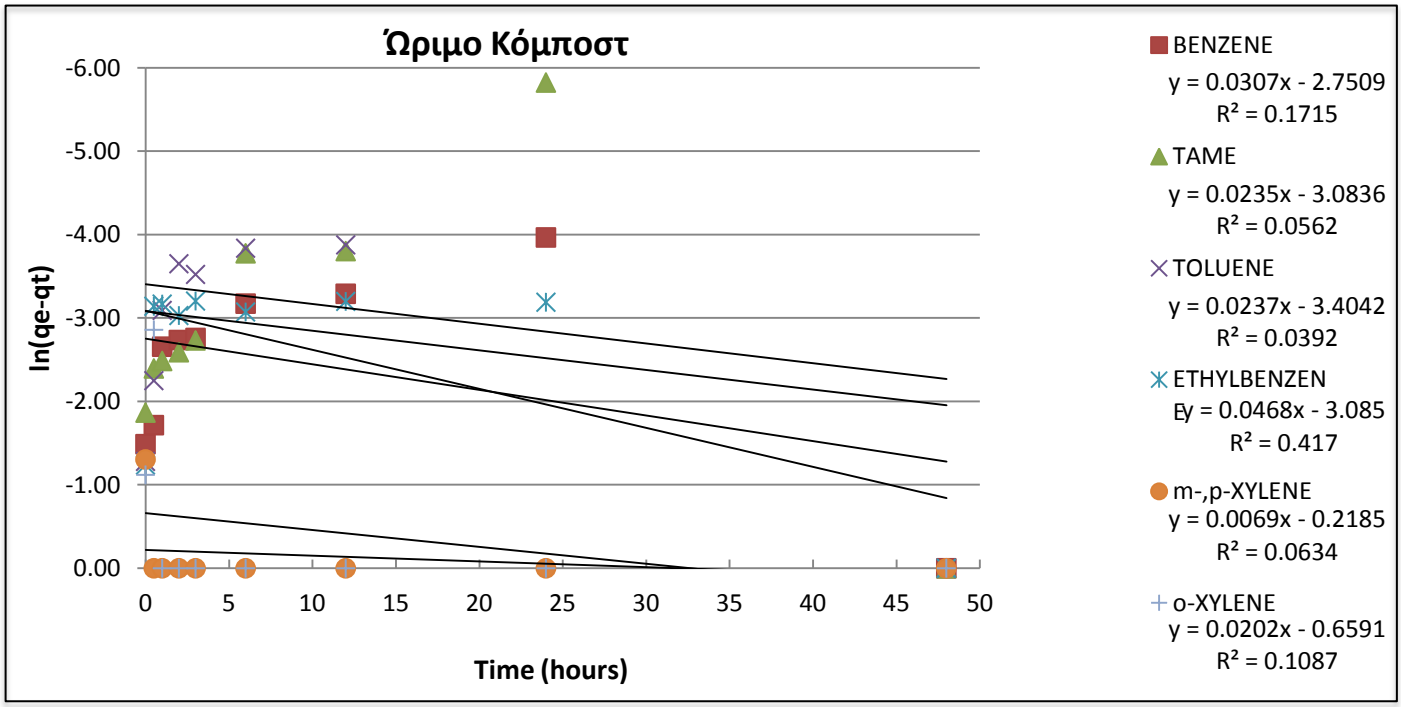


Διάγραμμα 6-13: Δείγμα ΩΚ – Ποσοστό % εναπομεινάντων ρύπων σε συνάρτηση με το χρόνο

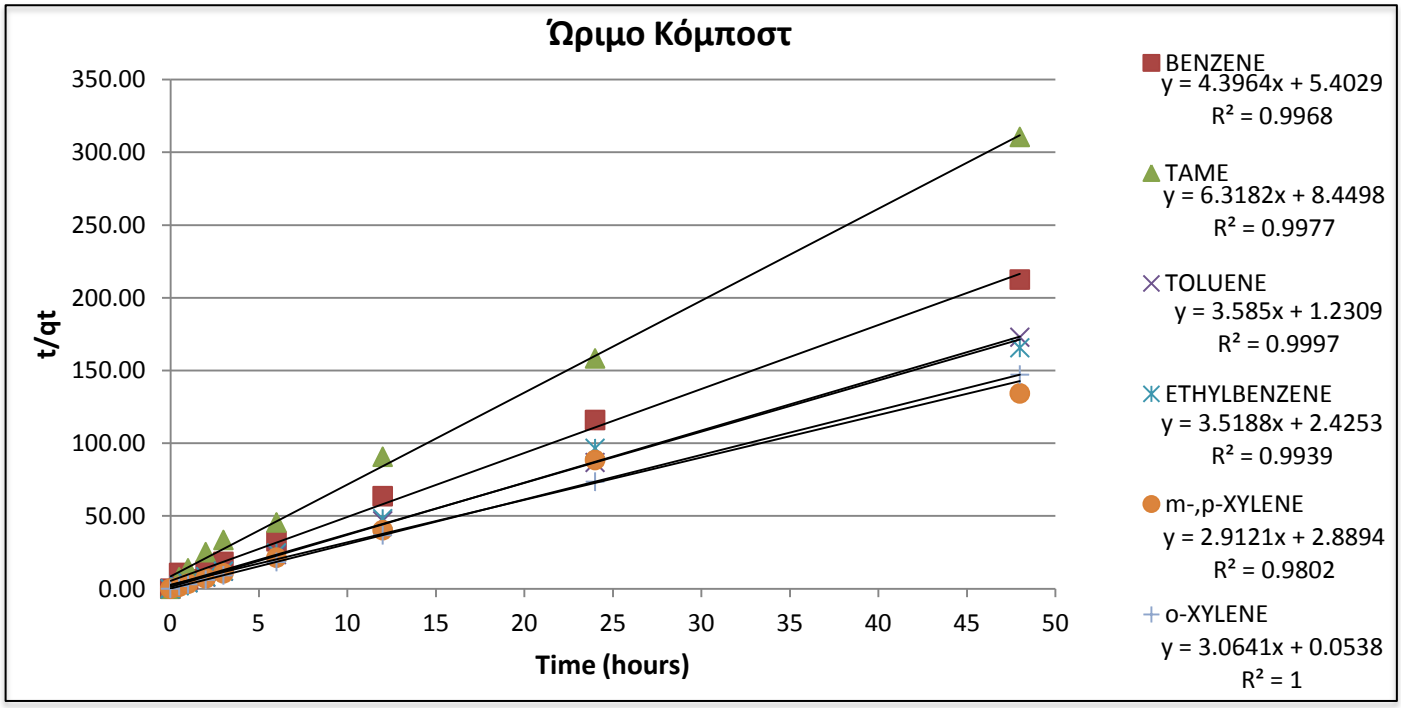
Πίνακας 6-13: Ποσοστό ρύπου (%) που έχει απομακρύνει το δείγμα ΩΚ σε χρόνο t

(Co-Ct)/Co	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0	0	0	0	0	0
0.5	10.7	14.3	39.2	63.8	64.1	61.8
1	36.0	16.1	52.9	64.1	61.0	68.1
2	37.2	18.0	57.3	62.5	58.5	71.0
3	37.6	20.2	56.5	64.5	59.4	71.1
6	42.5	29.7	58.3	63.0	58.9	72.7
12	43.6	29.8	58.5	64.5	62.5	73.6
24	47.8	34.2	63.0	64.3	56.9	74.6
48	52.2	34.9	63.2	67.8	70.5	76.2

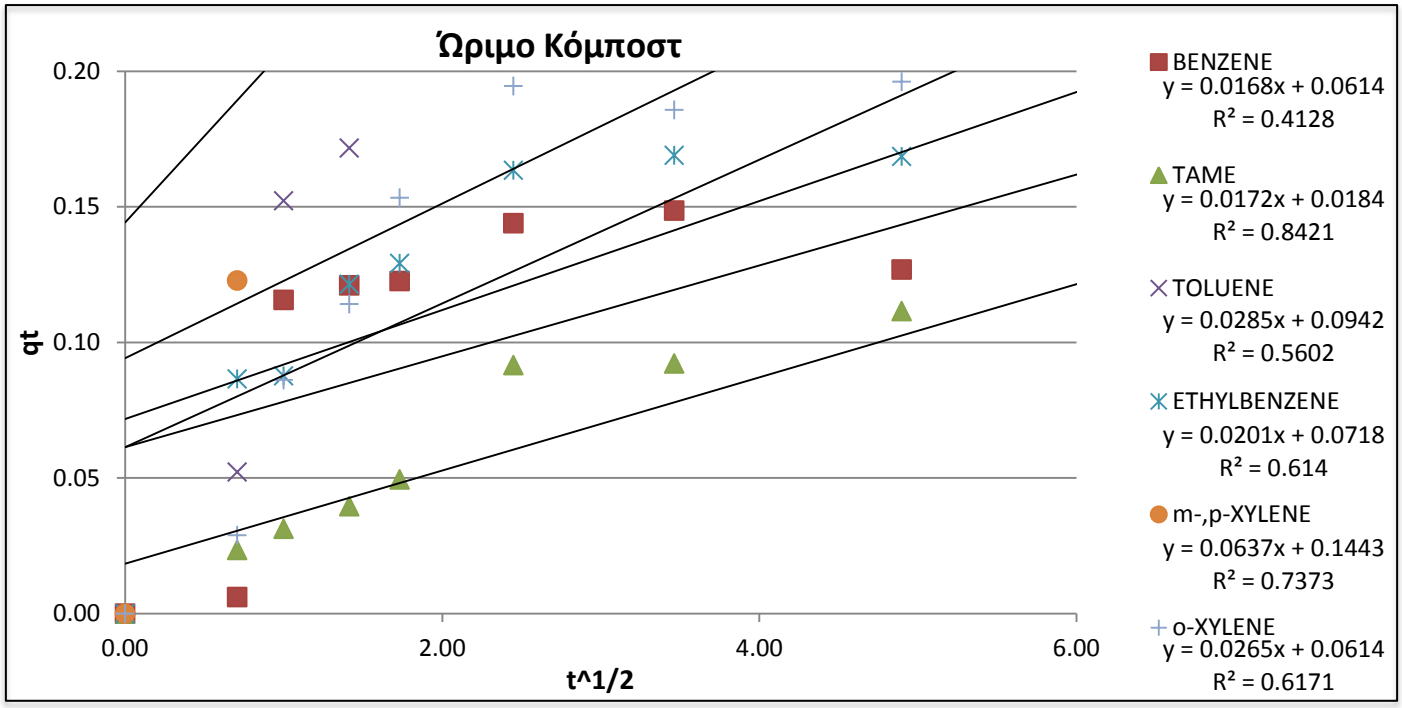
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το ΩΚ σε κάθε ένα από τα κινητικά μοντέλα της ψευδοπρώτης και της ψευδοδεύτερης τάξης, καθώς και του διασωματικού μοντέλου διάχυσης.



Διάγραμμα 6-14: Δείγμα ΩΚ - Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης



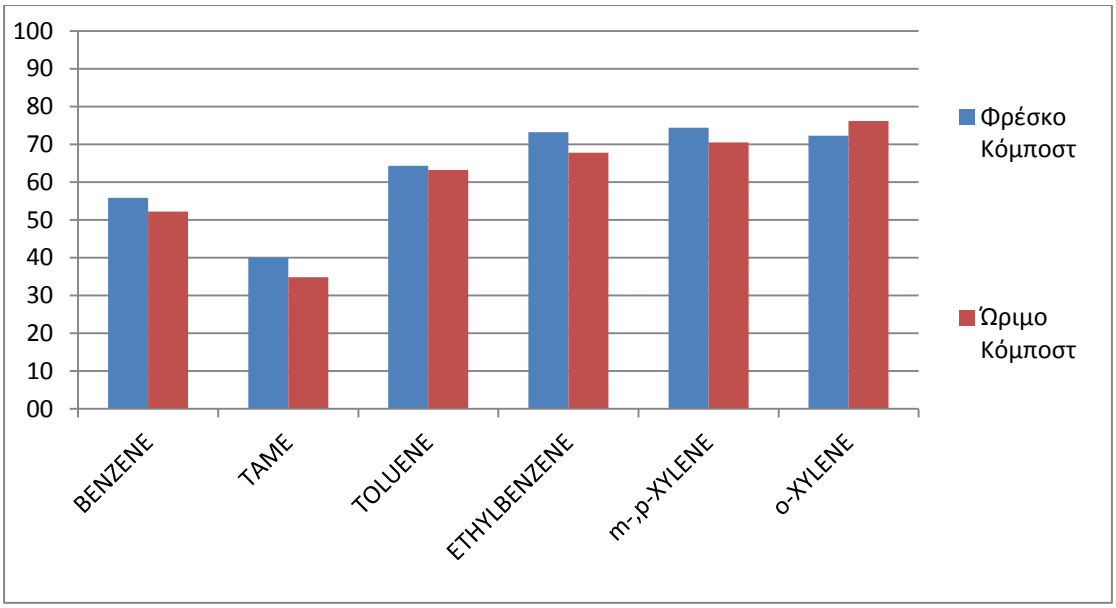
Διάγραμμα 6-15: Δείγμα ΩΚ - Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης



Διάγραμμα 6-16: Δείγμα ΩΚ – Διασωματικό Μοντέλο διάχυσης

6.7.1.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Κινητικής της Προσρόφησης

Στο διάγραμμα 6 -17 και στον πίνακας 6-14 παρατίθενται τα ποσοστά της απομάκρυνσης των ρύπων BTEX και TAME συγκριτικά για τα δύο δείγματα.



Διάγραμμα 6-17: Ποσοστό % απομάκρυνσης κάθε ρύπου για τα δύο δείγματα ΦΚ και ΩΚ.

Πίνακας 6-14: Ποσοστό % απομάκρυνσης κάθε ρύπου για τα δύο δείγματα ΦΚ και ΩΚ.

	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYL-BENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
ΦΚ	55.9	40.0	64.3	73.2	74.4	72.2
ΩΚ	52.2	34.9	63.2	67.8	70.5	76.2

Παρατηρούνται γενικά εντυπωσιακά ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων και από τα δύο δείγματα. Ακόμα, η απομάκρυνση επιτυγχάνεται σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα, αφού για χρόνο t > 6 hrs δεν παρατηρείται μεγάλη αλλαγή στο ποσοστό του ρύπου που απομακρύνθηκε. Αυτό πιθανόν να σημαίνει ότι περαιτέρω προσρόφηση μορίων στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών, συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων, κρατώντας έτσι την συγκέντρωση των BTEX στην υδατική φάση σταθερή.

Από τους ρύπους BTEX, το βενζόλιο και το τολουόλιο παρουσίασαν τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης κατά ~54% και ~64% αντίστοιχα, που θεωρείται πολύ καλό ποσοστό παρόλα αυτά. Την χαμηλότερη απομάκρυνση παρουσίασαν τα TAME με ποσοστό 35% για το ΦΚ και 40% για το ΩΚ.

Ακόμα, πρέπει να σημειωθεί ότι η υδροφοβικότητα ή η υδροφιλικότητα αντιθέτως, της κάθε ουσίας εκτιμάται σύμφωνα με τις τιμές των συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού logKow. Γενικά, όσο πιο μικρή είναι η τιμή του log Kow τόσο πιο υδρόφιλη χαρακτηρίζεται μια ουσία ή αντιθέτως, όσο πιο μεγάλη η τιμή του log Kow τόσο πιο υδρόφοβη είναι η ουσία. Επομένως, οι περισσότερο υδρόφοβες ουσίες (p-Ξυλένιο, Αιθυλοβενζόλιο και o-Ξυλένιο) προσροφούνται καλύτερα από τα υδατικά διαλύματα, σε αντίθεση με τις λιγότερο υδρόφοβες (Τολουόλιο, Βενζόλιο) (Γκέκας, 2002). Για αυτό το λόγο, τα ποσοστά απομάκρυνσης για τις ουσίες αυτές ξεπερνούσαν το 70% , με μόνη εξαίρεση την απομάκρυνση του αιθυλοβενζολίου κατά 67,8% από το ώριμο κόμποστ της δεύτερης δειγματοληψίας.

Τέλος, τονίζεται ότι η προσρόφηση των ρύπων είναι πιθανόν να εξαρτάται από το βαθμό διαλυτότητάς τους στο νερό καθώς και την τιμή του μοριακού τους βάρους (Daifullah et al., 2003).

Από τα διαγράμματα των κινητικών μοντέλων για τα δύο δείγματα μπορεί να διαπιστωθεί αυτό που προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση των ρύπων.

Για το ΦΚ προκύπτει η κινητική ψευδοδεύτερης τάξης να παρουσιάζει θετικότατες τιμές R^2 για όλους τους ρύπους, όπως ισχύει και για το δείγμα ΩΚ. Πιο αναλυτικά παρατίθενται οι παρακάτω πίνακες με τις συναρτήσεις που προέκυψαν και με τις τιμές των R^2.

Υπολογίστηκε ακόμα και ο συντελεστής Κ της εξίσωσης του μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης ξεχωριστά για κάθε ρύπο και προσροφητικό υλικό.

Πίνακας 6-15: Δείγμα ΦΚ - Εξισώσεις κινητικών μοντέλων

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K^2)$	K_2
BENZENE	y = 2.8168x + 2.0706	0.9959	2.81	2.07	3.81
TAME	y = 4.8204x + 3.661	0.9758	4.82	3.66	6.35
TOLUENE	y = 1.9752x + 0.5997	0.9992	1.98	0.6	6.53
ETHYLBENZENE	y = 1.7886x + 0.3783	0.9999	1.79	0.38	8.43
m-,p-XYLENE	y = 1.0579x + 0.3007	0.9999	1.06	0.3	3.75
o-XYLENE	y = 1.6158x + 0.2267	0.999	1.16	0.23	5.85

Πίνακας 6-16: Δείγμα ΩΚ - Εξισώσεις κινητικών μοντέλων

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
BENZENE	y = 4.3964x + 5.4029	0.9968	4.4	5.4	0.81
TAME	y = 6.3182x + 8.4498	0.9997	6.32	8.45	0.75
TOLUENE	y = 3.585x + 1.2309	0.9939	3.59	1.23	2.92
ETHYLBENZENE	y = 3.5188x + 2.4253	0.999	3.52	2.42	1.45
m-,p-XYLENE	y = 2.9121x + 2.8894	0.9802	2.91	2.89	1.01
o-XYLENE	y = 3.0641x + 0.0538	1	3.06	0.05	61.20

6.7.2 Ισορροπία της Προσρόφησης

Κύριος σκοπός των πειραμάτων ισορροπίας ήταν η δημιουργία των ισόθερμων καμπύλων προσρόφησης για καθένα από τα προσροφητικά υλικά.

Μέσω των ισόθερμων καμπύλων μπορεί να εκτιμηθεί η καλύτερη δυνατή δόση προσροφητικού υλικού για την ικανοποιητική προσρόφηση των BTEX , η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί για την δεδομένη αρχική συγκέντρωση καθώς και η σύγκριση του τρόπου προσρόφησης με τα γνωστά μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης Freundlich, Langmuir και Γραμμικής ισόθερμης.

Για κάθε ένα από τα πειράματα διατηρήθηκαν σταθερές οι εξής παράμετροι: ο χρόνος ανάδευσης (24h), ο όγκος του διαλύματος, η θερμοκρασία (20°C) και η αρχική συγκέντρωση των ρύπων, ενώ μεταβάλλονταν η δόση του προσροφητικού υλικού.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη συνέχεια.

6.7.2.1 Φρέσκο Κόμποστ - ΦΚ

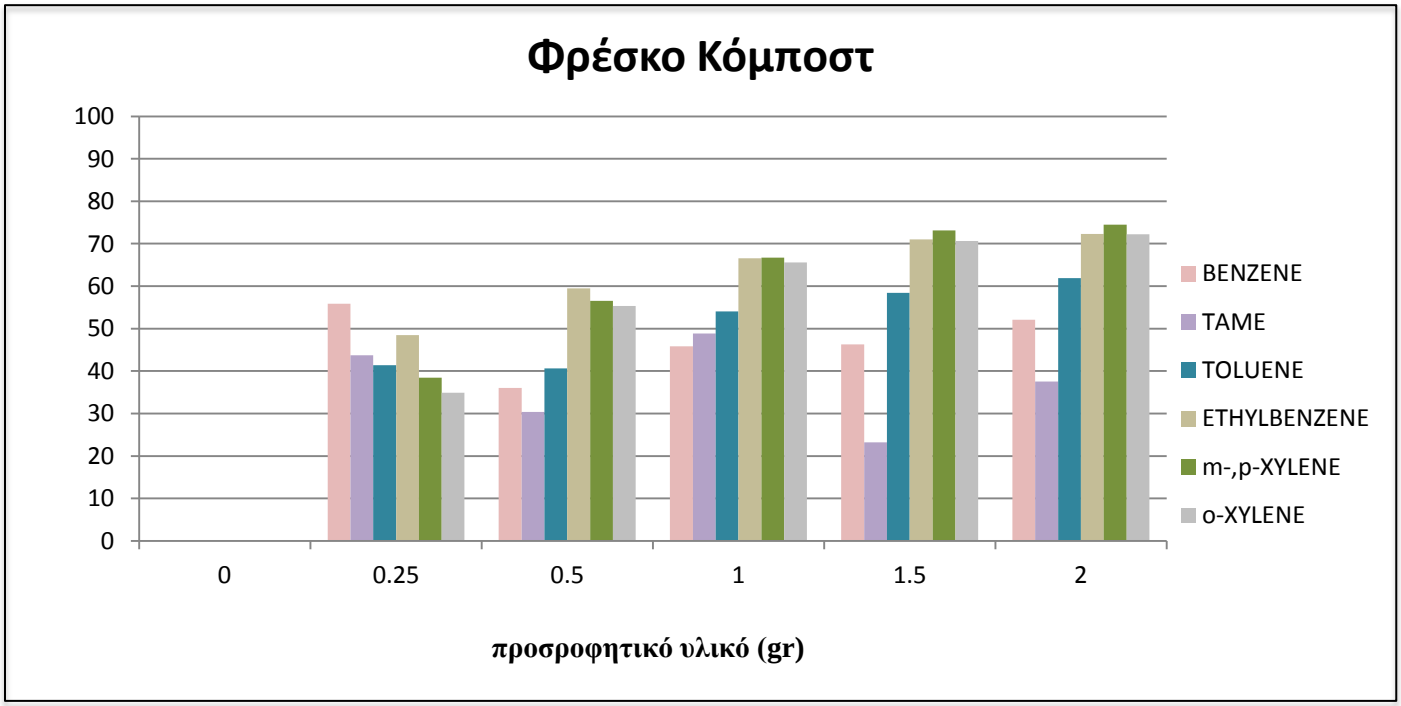
Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού ΦΚ, παρουσιάζονται στον πίνακα 6 - 17.

Πίνακας 6-17: Συγκεντρώσεις ρύπων σε συνάρτηση με την ποσότητα ΦΚ

	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	11.029	10.872	11.826	11.702	22.995	11.405
0.25	4.866	6.121	6.928	6.034	14.161	7.427
0.5	7.051	7.566	7.024	4.742	10.002	5.092
1	5.970	5.565	5.433	3.914	7.656	3.923
1.5	5.923	8.347	4.913	3.390	6.178	3.348
2	5.280	6.790	4.510	3.238	5.875	3.164

Τυφλό	9.009	8.699	11.635	10.209	23.563	11.668

Στο διάγραμμα 6 – 18 παρουσιάζεται η επί % απομάκρυνση του ρύπου συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού ΦΚ.



Διάγραμμα 6-18: Δείγμα ΦΚ – Ποσοστό % εναπομεινάντων ρύπων σε συνάρτηση με τη δόση ΦΚ

Στο δείγμα ΦΚ διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα 1 gr επαρκεί για να επιτευχθεί σχεδόν το μέγιστο της απομάκρυνσης των ρύπων. Τα 2 gr υλικού παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερη απομάκρυνση, αλλά όχι αρκετά για να δικαιολογήθει ο διπλασιασμός της ποσότητας του υλικού.

6.7.2.2 Ώριμο Κόμποστ - ΩΚ

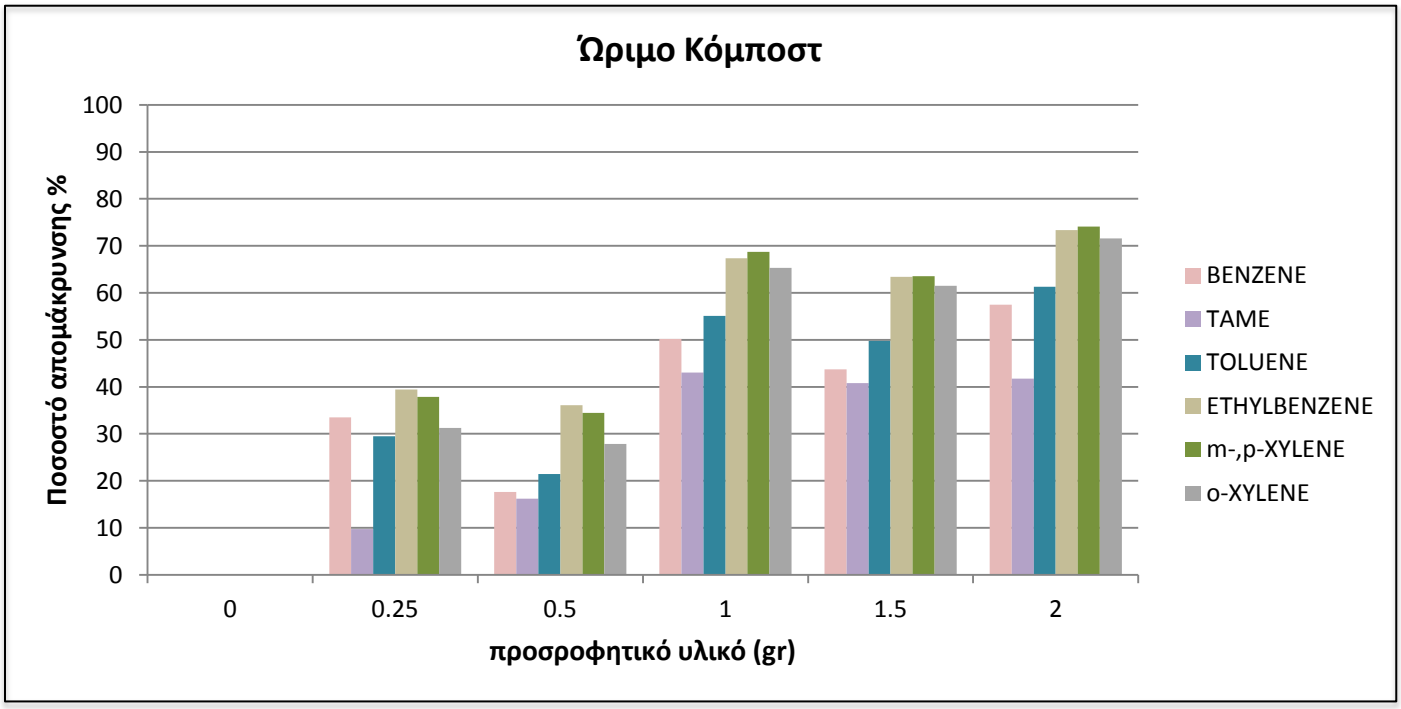
Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού ΩΚ, παρουσιάζονται στον πίνακα 6 – 18.

Πίνακας 6-18: Συγκεντρώσεις ρύπων σε συνάρτηση με την δόση ΩΚ

	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	11.029	10.872	11.826	11.702	22.995	11.405
0.25	7.334	9.815	8.343	7.089	14.286	7.840
0.5	9.089	9.111	9.293	7.479	15.074	8.227
1	5.495	6.192	5.310	3.822	7.193	3.956
1.5	6.207	6.442	5.939	4.280	8.388	4.389
2	4.691	6.332	4.577	3.115	5.949	3.242

Τυφλό	8.490	7.838	9.802	9.656	21.419	11.710

Στο διάγραμμα 6 – 19 παρουσιάζεται η επί % απομάκρυνση του ρύπου συναρτήσει της δόσης του προσροφητικού υλικού ΩΚ.



Διάγραμμα 6-19: Δείγμα ΩΚ – Ποσοστό % εναπομεινάντων ρύπων σε συνάρτηση με τη δόση ΩΚ

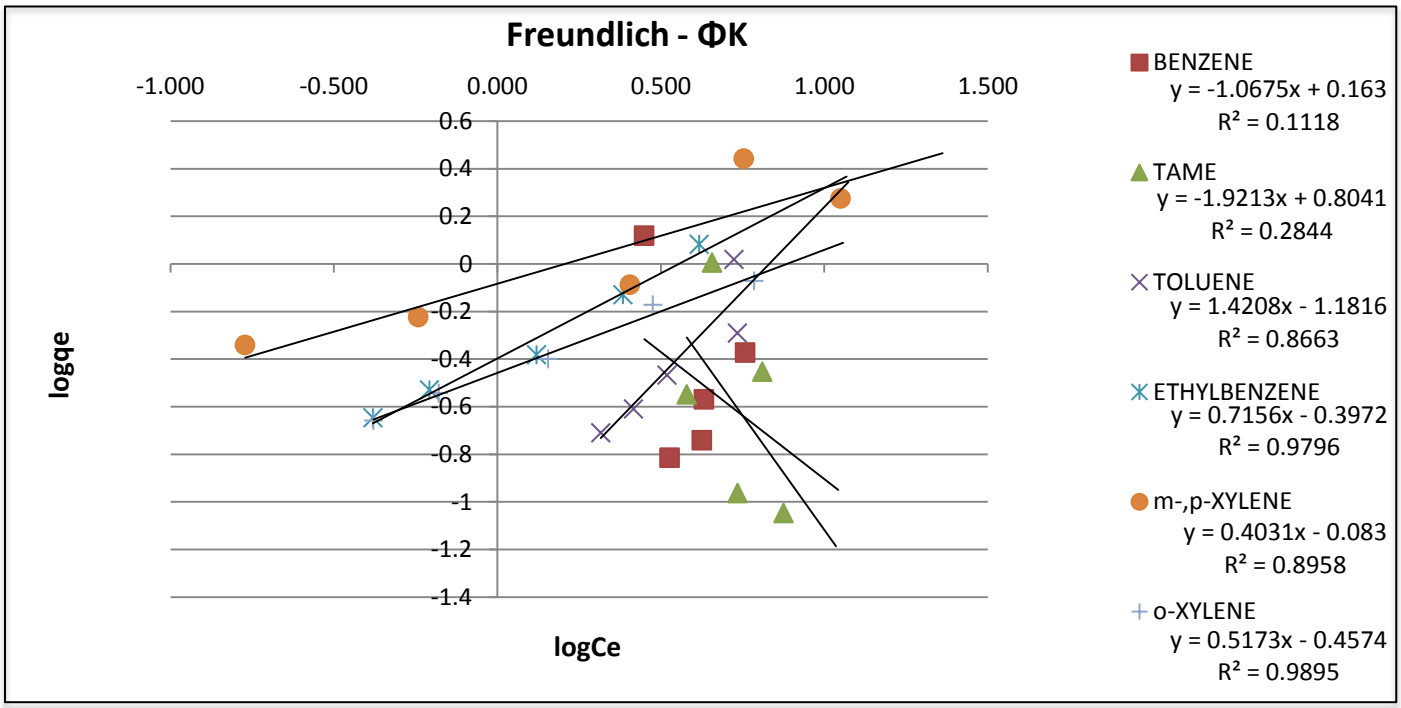
Το δείγμα ΩΚ παρουσιάζει μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης ρύπου για ποσότητα υλικού 1 gr. Περαιτέρω αύξηση της μάζας του δείγματος δεν συνεπάγεται μεγαλύτερο ποσοστά απομάκρυνσης.

Ισχύει ότι τα προσροφητικά υλικά ΦΚ και ΩΚ παρόλο που αυξάνεται σημαντικά η μάζα τους, αδυνατούν να προσροφήσουν επιπλέον ποσότητες ρύπων, κάτω από μια τιμή εναπομείνασας συγκέντρωσης στην υδατική φάση,. Αυτό επιβεβαιώνει τη θεώρηση πως η κύρια δρώσα δύναμη της προσρόφησης, των BTEX στα δείγματα κόμποστ, είναι η διαφορά συγκέντρωσης και όχι η προτίμησή των συγκεκριμένων προσροφητικών υλικών προς τις ουσίες αυτές (Βαμβασάκης, 2007).

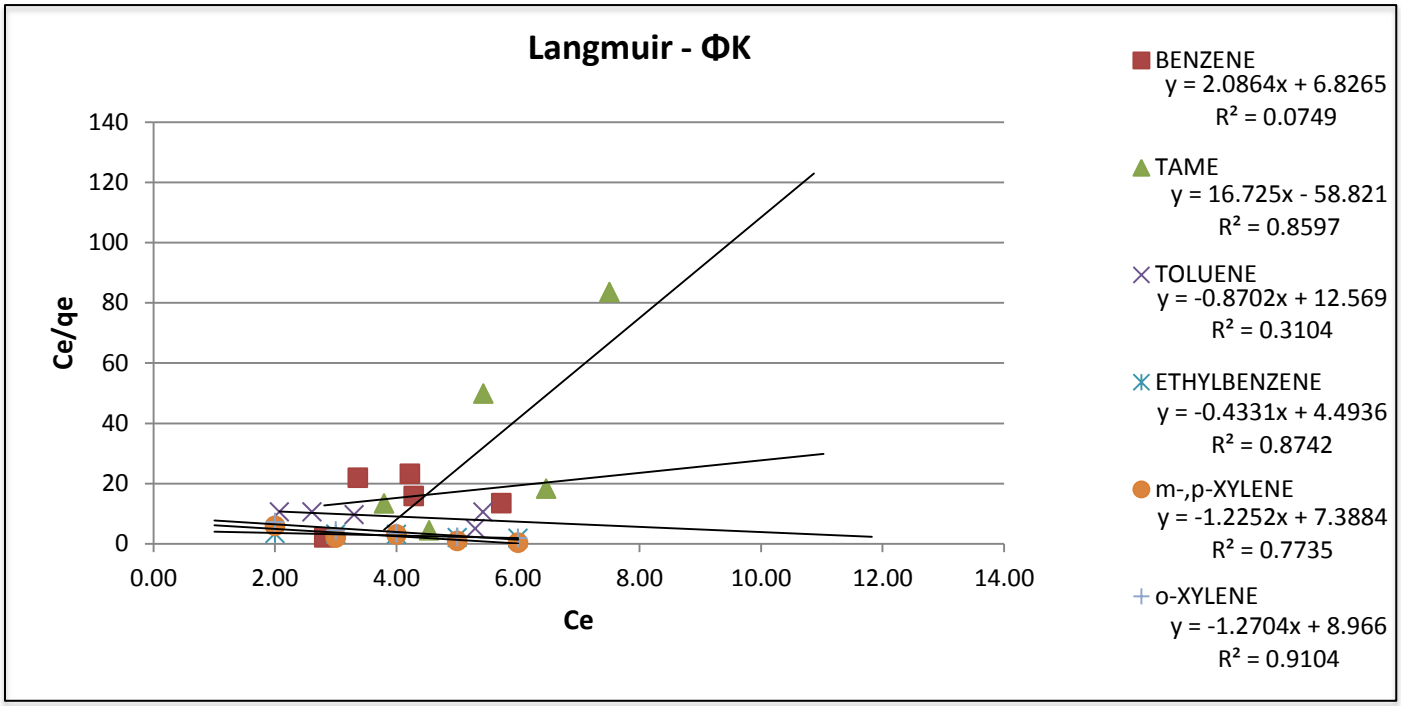
6.7.3 Μοντέλα Ισόθερμων

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για τα δείγματα Φρέσκου και Ώριμου Κόμποστ στα μοντέλα ισόθερμων που τα περιγράφουν καλύτερα.

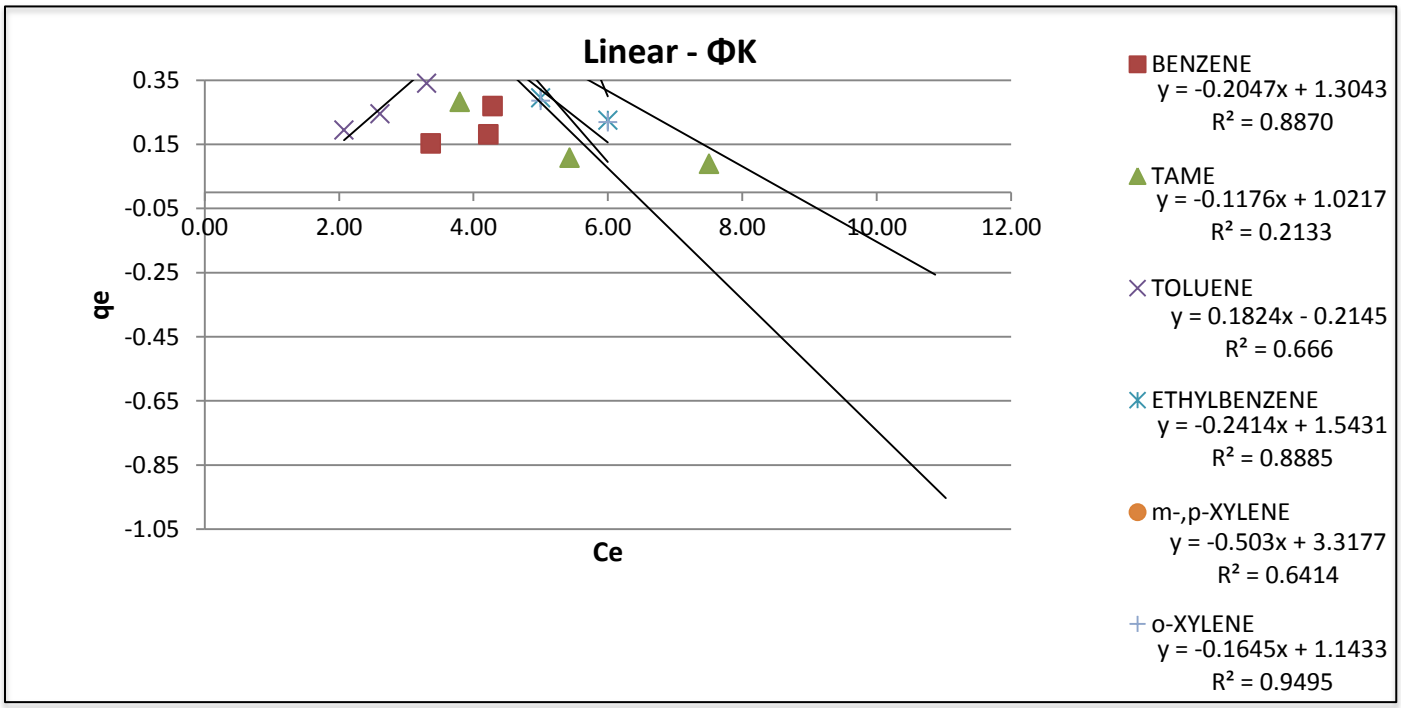
ΜΟΝΤΕΛΑ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ ΦΚ



Διάγραμμα 6-20: Δείγμα ΦΚ – Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich

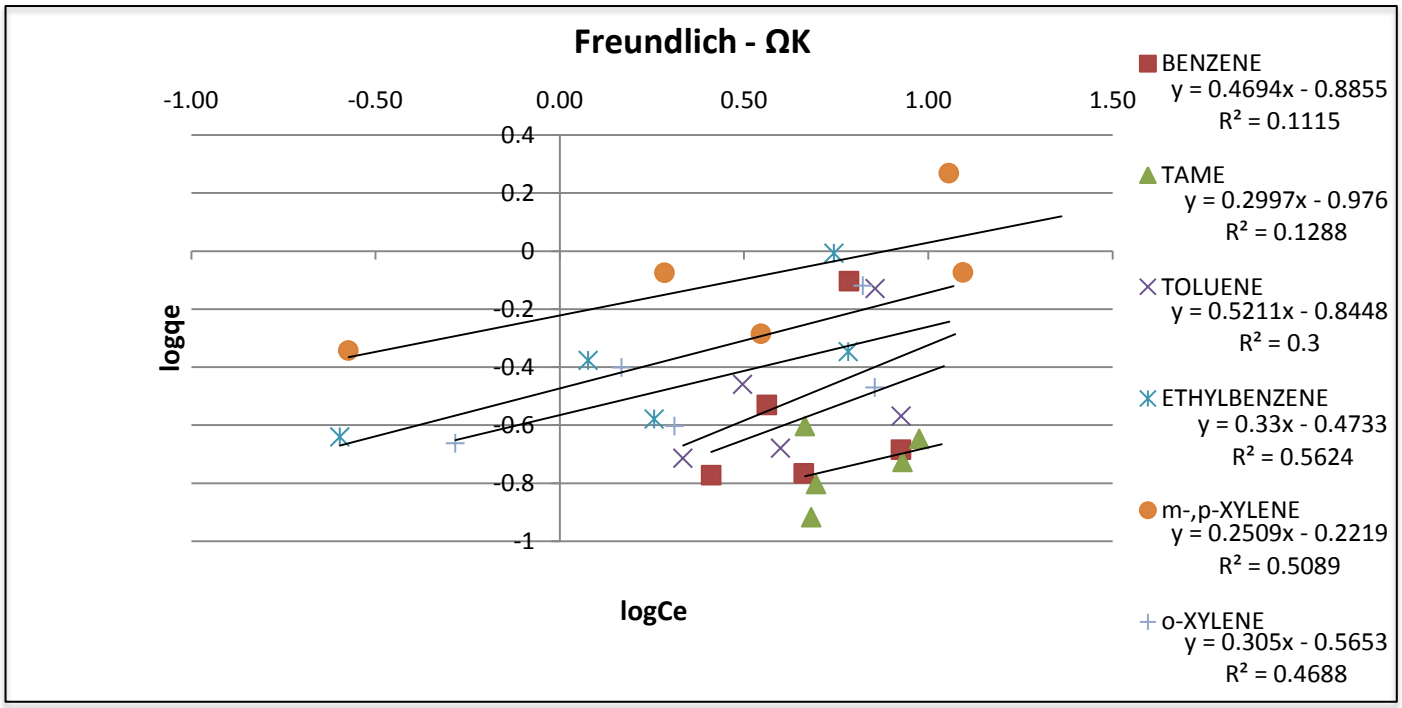


Διάγραμμα 6-21: Δείγμα ΦΚ – Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir

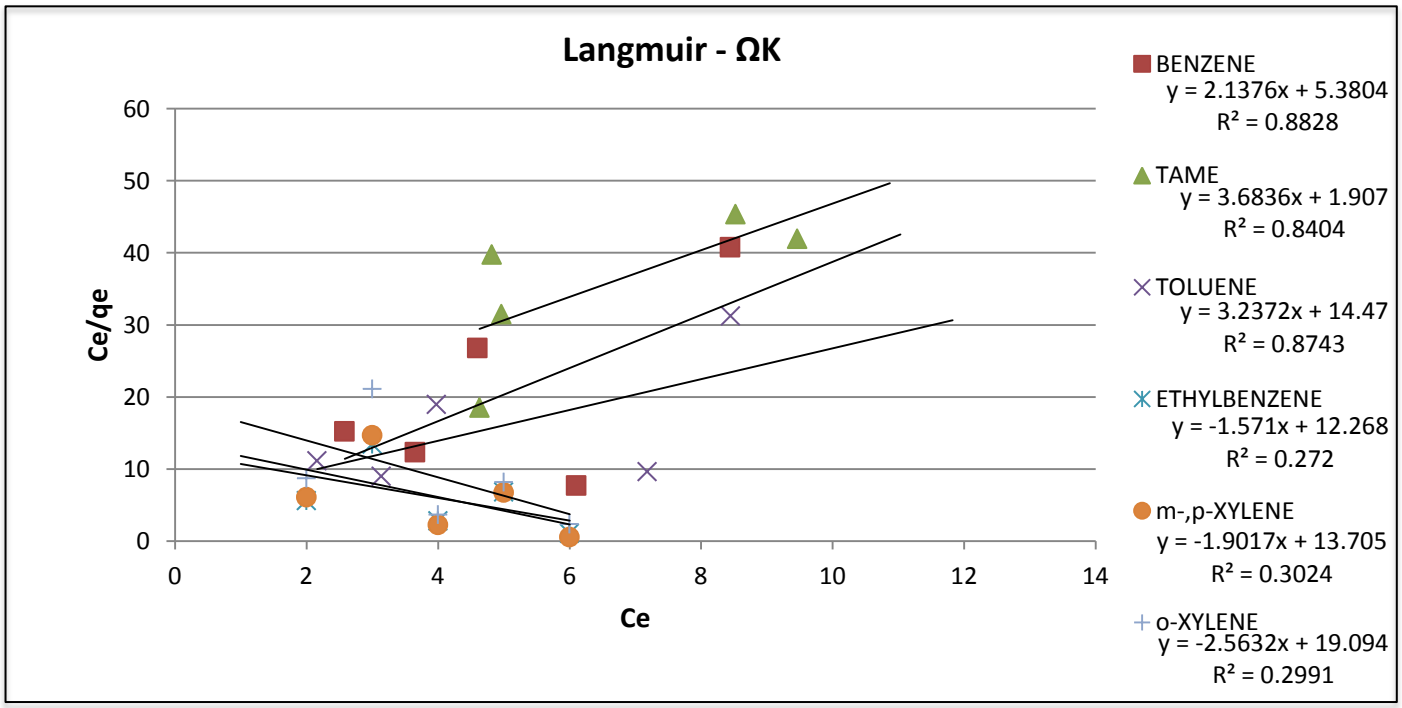


Διάγραμμα 6-22: Δείγμα ΦΚ – Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης

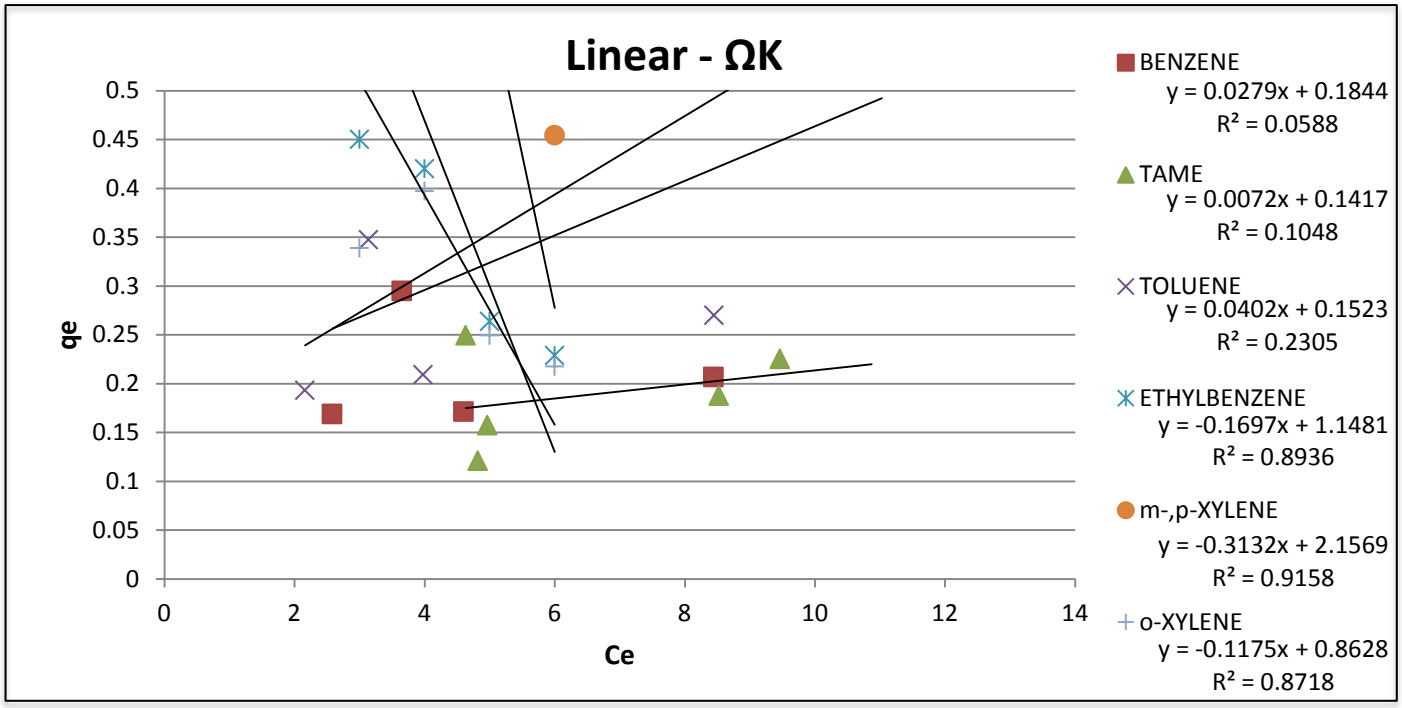
ΜΟΝΤΕΛΑ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑ ΩΚ



Διάγραμμα 6-23: Δείγμα ΩΚ – Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich



Διάγραμμα 6-24: Δείγμα ΩΚ – Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir



Διάγραμμα 6-25: Δείγμα ΩΚ – Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης

Ο τρόπος επιλογής μοντέλου ισόθερμης ήταν η μεταφορά των δεδομένων σε πίνακα Excel και η εύρεση της ευθείας καλύτερων τετραγώνων. Επιλέχθηκε η ισόθερμη η οποία είχε το μεγαλύτερο δείκτη R^2 για κάθε ρύπο.

Στους πίνακες 6-19 και 6-20 παρουσιάζονται η ισόθερμη που επιλέχθηκε καθώς και ο συντελεστής Κ του κάθε μοντέλου για τα δύο δείγματα.

Πίνακας 6-19: Δείγμα ΦΚ - Εξισώσεις μοντέλων ισόθερμων

		R^2	α	β	K	ΙΣΟΘΕΡΜΗ
BENZENE	y = -0.2047x + 1.3043	0.8870	-0.2	1.3	-2.00E-01	**ΓΡΑΜΜΙΚΗ**
TAME	y = 16.725x - 58.821	0.8597	16.72	-58.82	5.98E-02	**LANGMUIR**
TOLUENE	y = 1.4208x - 1.1816	0.8663	1.42	-1.18	6.61E-02	**Freundlich**
ETHYLBENZENE	y = 0.7156x - 0.3972	0.9796	0.72	-0.4	3.98E-01	**Freundlich**
m-,p-XYLENE	y = 0.4031x - 0.083	0.8958	0.4	-0.09	8.13E-01	**Freundlich**
o-XYLENE	y = 0.5173x - 0.4574	0.9895	0.51	-0.46	3.47E-01	**Freundlich**

Πίνακας 6-20: Δείγμα ΩΚ - Εξισώσεις μοντέλων ισόθερμων

		R^2	α	β	K	ΙΣΟΘΕΡΜΗ
BENZENE	y = 2.1376x + 5.3804	0.8828	2.14	5.39	4.67E-01	**LANGMUIR**
TAME	y = 3.6836x + 1.907	0.8404	3.68	1.91	2.72E-01	**LANGMUIR**
TOLUENE	y = 3.2372x + 14.47	0.8743	3.24	14.47	3.09E-01	**LANGMUIR**
ETHYLBENZENE	y = -0.1697x + 1.1481	0.8936	-0.17	1.15	-1.70E-01	**ΓΡΑΜΜΙΚΗ**
m-,p-XYLENE	y = -0.3132x + 2.1569	0.9158	-0.31	2.16	-3.10E-01	**ΓΡΑΜΜΙΚΗ**
o-XYLENE	y = -0.1175x + 0.8628	0.8718	-0.12	0.86	-1.20E-01	**ΓΡΑΜΜΙΚΗ**

Το δείγμα ΦΚ περιγράφεται ως επί το πλείστον από την ισόθερμη Freundlich με αρκετά ικανοποιητικά R^2. Για τους ρύπους βενζόλιο και TAME ωστόσο επιλέχθηκε η γραμμική ισόθερμη και η Langmuir αντίστοιχα διότι είχαν τις υψηλότερες τιμές του δείκτη R^2, αν και όχι απόλυτα ικανοποιητικές.

Το δείγμα ΩΚ ήταν σε γενικές γραμμές πιο δύσκολο να περιγραφεί. Για τους τρείς πρώτους ρύπους επιλέχθηκε η ισόθερμη Langmuir για να περιγράψει τα αποτελέσματα καθώς είχε τους υψηλότερους δείκτες R^2. Παράλληλα, για τους αιθυλο-βενζόλιο, m-, p-, και o- ξυλένιο, περιγράφηκαν με το μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης με ελαφρώς καλύτερους συντελεστές R^2.

Κεφάλαιο 7

7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

7.1 Συμπεράσματα

Η χρήση κόμποστ ως προσροφητικού υλικού εξετάστηκε αρχικά ως προς την καταλληλότητα των ποιοτικών του χαρακτηριστικών για εφαρμογή του στο έδαφος και στον υπόγειο υδροφορέα και στην συνέχεια από την σκοπιά της ικανότητάς του για απομάκρυνση των ρύπων BTEX και TAME. Μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

Το ώριμο κόμποστ αποτελεί το πιο «ασφαλές» υλικό για χρήση του στην διαδικασία αποδόμησης αρωματικών ρύπων σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα που εξετάστηκαν. Τα αποτελέσματα τοξικότητας και φυτοτοξικότητας, καθώς και οι χαμηλές περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα, αποδεικνύουν ότι δεν υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης του περιβάλλοντος από χημικούς ή βιολογικούς ρύπους.

Ως τα λιγότερο κατάλληλα υλικά για να εφαρμοστούν στις τεχνολογίες διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων (PRB) θεωρούνται τα μίγματα με ιλύ, και ιδιαίτερα το μίγμα φρέσκου κόμποστ με μίγμα ιλύος. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για να διαπιστωθούν οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, καθώς και τα τεστ τοξικότητας, υποδεικνύουν αυξημένη επικινδυνότητα για εφαρμογή του υλικού στο περιβάλλον. Επίσης, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από αντίστοιχη έρευνα πάνω στην προσροφητική ικανότητα της χωνευμένης και μη χωνευμένης ιλύος, φανερώνουν χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης πετρελαϊκών ρύπων σε σχέση με τα δείγματα του κόμποστ.

Όσον αφορά την ικανότητα απομάκρυνσης των ρύπων BTEX, εξετάστηκαν τα δείγματα φρέσκου κόμποστ και ώριμου κόμποστ. Αρχικά, οι αναλύσεις ειδικής επιφάνειας παρουσίασαν πολύ χαμηλές τιμές για τα δείγματα. Ωστόσο, για τα πειράματα προσρόφησης είχαμε πολύ πιο θετικά αποτελέσματα. Πιο αναλυτικά:

1) Οι κινητικές ψευδοδεύτερης τάξης περιέγραψαν πολύ ικανοποιητικά την απομάκρυνση BTEX και TAME από την υδατική φάση, και για τα δύο δείγματα.

2) Τα δείγματα ΦΚ και ΩΚ έδωσαν σχεδόν παρόμοια αποτελέσματα για απομάκρυνση των ρύπων από 40 mL υδατικού διαλύματος. Αντίστοιχα, για ποσότητα 1 gr φρέσκου και ώριμου κόμποστ, η απομάκρυνση στο τέλος του

πειράματος (48 ώρες) για το βενζόλιο ανήλθε σε 55.9 και 52.2% αντίστοιχα, για το TAME 40 και 34.9% , για το τολουόλιο 64.3 και 63.2%, ενώ για τα αιθυλο-βενζόλιο και τα m-,p-, και o- ξυλένια η απομάκρυνση κυμαινόταν μεταξύ 70-75%.

3) Η ισορροπία της προσρόφησης για τα δείγματα περιγράφεται με μοντέλα ισόθερμων που διαφέρουν ανάλογα με το δείγμα και τον ρύπο που εξετάζεται.

4) Η απομάκρυνση των BTEX και TAME σε 24 hr από 40 mL διαπιστώνεται ότι πλησιάζει το μέγιστο της απόδοσης για ποσότητα 1gr υλικού και για τα δύο δείγματα.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ ελπιδοφόρα όσον αφορά τις δυνατότητες χρήσης του κόμποστ στην εξυγίανση ρυπασμένων υπογείων υδάτων. Κύριο χαρακτηριστικό αυτού του υλικού αποτελεί το γεγονός ότι δεν παράγει τοξικά παραπροϊόντα και κατάλοιπα κατά την εφαρμογή του, κάτι πολύ σημαντικό σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται ευρέως. Δεύτερον, το κόστος του είναι πολύ χαμηλό συγκριτικά με άλλα υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας ή οι ζεόλιθοι.

7.2 Προτάσεις

Από τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας προκύπτουν οι ακόλουθες προτάσεις:

1) Προτείνεται να πραγματοποιηθούν πειράματα κινητικής και ισορροπίας της προσρόφησης για μικρότερες ποσότητες κόμποστ, της τάξεως των 0,05 gr σε 40 ml υδατικού διαλύματος, ώστε να μπορούν να συγκριθούν τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα που υπάρχουν για ενεργό άνθρακα, ο οποίος είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο προσροφητικό υλικό.

2) Θα ήταν χρήσιμο επίσης να μελετηθούν μεμονωμένα οι διεργασίες στις οποίες οφείλεται η απομάκρυνση του ρύπου, και να εξακριβωθεί έτσι η επίδραση της προσρόφησης ή/και της βιοαποικοδόμησης στην διαδικασία αυτή.

3) Ακόμα, θα μπορούσαν να λάβουν χώρα στο μέλλον μεγαλύτερης κλίμακας πειράματα, όπως η κατασκευή δεξαμενής ροής για μελέτη της απομάκρυνσης των πετρελαϊκών ρύπων σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, που θα ανταποκρίνονται στις συνθήκες πεδίου.

4) Σημαντικό είναι επίσης να πραγματοποιηθούν στο μέλλον πειράματα εκρόφησης, ώστε να διαπιστωθεί η μέγιστη ποσότητα ρύπου που μπορεί να απομακρύνει το υλικό ανα μονάδα βάρους.

5) Τέλος, θα πρέπει να συγκριθεί η απόδοση των υλικών κόμποστ σε συνδυασμό με το κόστος τους, σε σχέση με τα υπόλοιπα ανταγωνιστικά υλικά, για να εξαχθούν συμπεράσματα για την περαιτέρω χρήση τους σε πιλοτικό επίπεδο ή στο πεδίο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Atkins P.W., *Physical Chemistry 3rd Edition*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, (2005)

Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse 4th edition*, Εκδόσεις Τζιολα, (2007)

Ανώνυμος 'Κατάρτιση πλαισίου προδιαγραφών και γενικών προγραμμάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων' ΚΥΑ 114218, 1016/Β/17-11-97 (1997)

Βαμβασάκης Ι., *Μελέτη ρόφησης BTEX και MtBE σε διατομική γη*, Πολυτεχνείο Κρήτης, (2007)

Γαζή Α., *Κομποστοποίηση πράσινων απορριμάτων του Χαροκόπειου πανεπιστημίου*, Αθήνα, (2004)

Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., *Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους,* Εκδόσεις Ζυγός (2005)

Γιδαράκος Ε., *Επικίνδυνα απόβλητα: Διαχείριση, επεξεργασία, διάθεση,* Εκδόσεις Ζυγός (2006)

Γκέκας Β., "Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού", Εκδόσεις Τζιόλα (2002)

Κάρτσωνας Ν, *Εναλλακτικοι τροποι διαχειρισης παραπροϊοντων επεξεργασιας απο μικρες εγκαταστασεις επεξεργασιας λυματων*, Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων με Αποκεντρωμένα Συστήματα Επεξεργασία, Καρδίτσα, (2005)

Κόλλιας Χ. *Χαρακτηρισμός και χρήση ιλύος για εξυγίανσηυπόγειου υδροφορέα από αρωματικούς πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες,* Χανιά, 2011

Λαζαρίδη Κ., Π. Κουλουμπής, Σ. Σκουλάξινου, Δ. Κανακόπουλος και Γ. Λώλος, *Προδιαγραφες Ποιοτητας Και Διαθεση Κομποστ:Η Ελληνικη Και Διεθνης Εμπειρια*, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, (2003)

Λέκκας Θ., "Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων", Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος, (1996)

Μανιός Β. Κριτσωτάκης Γ. *Εφαρμογές Κομπόστ στη γεωργία. Εισήγηση στη 2η συνάντηση εργασίας του δικτύου Κόμποστ-Νετ,* Ξάνθη, (2000)

Μαυράκης Ν., *Μελέτη Βιολογικής απομάκρυνσης BTEX και MTBE με χρήση Compost σε πειράματα στήλης και διαλείποντος έργου.*, Χανιά, (2007)

Ποθουλάκη Δ., *Προσρόφηση Πετρελαϊκών Ρύπων σε Φυσικό και Τροποποιημένο Λιγνίτη,* Πολυτεχνείο Κρήτης, (2009)

Τσαγκαράκης, Κ. The Treatment of Municipal Wastewater in Greece. Ph.D. Thesis, University of Leeds, School of Civil Engineering, Leeds, UK. (1999)

Τσάκωνα Μ., *Συν-κομποστοποιηση ιλυος αστικων λυματων & μελετη της συμπεριφορας των οργανικων ρυπων LAS, NPE & PAHS στην χωνευμενη ιλυ,* Χανιά, (2007)

Χαζιράκης Ι. Π., *Παραμετροι επιρροης στην συν-κομποστοποίηση ιλυος και οργανικου κλασματος αστικων στερεων απορριμματων,* Χανιά, (2007)

ΔΙΕΘΝΗΣ

Amlinger F., Pollak M., Favoino E. , *Annex 2: Compost Quality definition – legislation and standards,* (2001)

Andreadakis A.D., D. Mamais, E. Gavalaki, S. Kampylafka, *Sludge Utilization in Agriculture: Possibilities and Prospects in Greece*" Water Science and Technology, (2000)

Bedient, Philip B.; Groundwater Contamination, Transport and Remediation, Prentice Hall PTR, (1994)

Bertoldi M. De, F. Zucconi and M. Civilini, *Temperature, pathogen control and product quality.* BioCycle, 29(2) 43-47,50. (1988)

Brewer J. Linda and Dan M. Sullivan. *Maturity and stability evaluation of composted yard trimmings.* Compost Science & Utilization, 11, 2, (2003)

Brinton W.F. *'Compost Quality Standards and Guidelines',* Final report to New York State Association of Recyclers (NYSAR), Woods End Research Laboratory, USA, (2000)

Calabrese, Edward J. *Principles and practices for petroleum contaminated soils*, Lewis Publishers, 1993

Carlsen, Anders, *Toksikologiske kvalitetskriterier for jord og drikkevand, Miljoe- & Energiministeriet*, (1995)

Carmody, O.Frost, R., XI, Y., Kokot, S., *„ "Adsorption of hydrocarbons on organoclays-Implications for oil spill remendation*. J. Colloid interf. Sci.305 . 17-24 (2007)

Chi-Hui Yeh, Chin-Wen Lin, Chih-Hung Wu , *A permeable reactive barrier for the bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: Microbial community distribution and removal efficiencies,* Journal of Hazardous Materials, 2010

Corti C., Crippa l., Genevini and M. Centemero 1998. *Compost use in plant nurseries: Hydrological and physicochemical characteristics,* Compost Science & Utilization, (1998)

Daifullah A.A.M, Girgisb B.S , *Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX,* Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 214, 181-193 (2003)

Dasappa M. S. , Loehr C. R. , *Toxicity reduction in contaminated soil: Bioremediation processe ,* Wat. Res Vol. 25, No. 9 (1991)

De Bertoldi M., G.Vallini, A. Pera, F. Zucconi *Technological aspects of composting including modelling and microbiology* In: J.K.R. Grasser (ed) *Composting of Agricultural and other wastes*, Elsevier Applied Science, London, pp 27-41 (1985)

Deportes I., Jean-Louis Benoit-Guyed, Denis Zmiroub, *Hazard to man and the environment posed by the use of urban waste compost: a review,* The Science of the Total Environment 172 (1995)

Devleeshauwer D., O. Verdonk, P. Van Asche.. *Phytotoxicity of refuse compost. Biocycle,* 22, 1, pp 44-46. (1981)

EC 'Working Document: Biological treatment of biowaste', DG ENV.A.2/LM/biowaste/2nd draft, 12/2/2001 (2001)

Fargo, Cathia H.; *The biodegradation potential of methanol, benzene, and m-xylene in a saturated subsurface environment*, Virginia Tech, (1993)

Ferguson A.S, W.E. Huang, K.A. Lawson, R.Doherty, *Microbial analysis of soil and groundwater from a gasworks site and comparison with a sequenced biological reactive barrier remediation process*, J. Appl. Microbiol. 102 (2007)

Fjallborg B., G. Ahlberg, E. Nilsson, G. Dave, *Identification of metal toxicity in sewage sludge leachate,* Environment International 31 25– 31 (2005)

Garcia C., T. Hernandez and F. Costa, *Phytotoxicity suppression in urban organic wastes.* BioCycle, June 62-63 (1990)

Garling C.Daniel and Michael J. Boehm. *Temporal effects of compost and fertilizer applications on Nitrogen Fertility of Golf Course Turfgrass*, Agronomy Journal, (2001)

Gavaskar A.R., *Design and construction techniques for permeable reactive barriers,* J, Jazard Mater. 68 (1999)

Gibert O., A.S Ferguson, R.M. Kalin, *Performance of a sequential reactive barrier for bioremediation of coal tar contaminated groundwater*, Environ. Sci. Technol. 41 (2007)

Helfrich Peter et a.,l. *A novel method for determing phytotoxity in composts* Compost Science & Utilization , 6, 3 pp 6-13 (1998)

Korner, I., Stegmann, R.. *N-dynamics during composting – overview and experimental results.* In: Insam, H., Riddech, N., Klammer, S. (Eds.), *Microbiology of Composting.* Springer-Verlag, Berlin, pp. 143–154. (2002)

Lo Tsui, William R. Roy, *The potential applications of using compost chars for removing the hydrophobic herbicide atrazine from solution, (*2007)

Lynch, J.M and D.A.Wood.. *Controlled microbial degradation of lignocellulose: the basis for existing and new approaches in composting*. In: JK.R Grasser (ed) *Composting of agricultural and other wastes*. Elsevier Applied Science, London,pp 183-193 (1985)

Mascolo G., R. Ciannarrarella, L.Balest, A. Lopez, *Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: a laboratory investigation*, J. Hazard. Mater. 152 (2008)

Mathur Anil K., C.B. Majumder, Shamba Chatterjee, *Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse,compost and GAC as biofilter media*, (2007)

Mckay, "Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from wastewaters ", CCR Press. New York, (1996)

Miller F.C. *Matric water potential as an ecological determinant in compost, a substrate dense system*. Microb.Ecol. 18, pp:59-71 (1989)

More J.C. and J. Sana*, Criteria of quality of city refuse compost based on the stability of its organic fraction, in Compost: Production, Quality and Use*, Elsevier Applied Science, Barking, UK, , 853 pp., 321-327 (1987)

National Primary Drinking Water Standards, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Feb. (1994)

Pahren H.R. and C.S. Clark, *Microorganisms in municipal solid waste and public health implications.* Crit. Rev. Environ. Contam., 17(3) 187-228. (1987)

Rene E.R., K.S. Joo, H. S. Park, "*Experimental Results and Neural Prediction of Sequencing Batch Reactor Performance under Different Operational Conditions*", J of Environmental Informatics, Vol.11 (2008)

Sheng H. Lin, Cheng Y Huang, *Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins,* Journal of Hazardous materials, (1999)

Smith S. R. , *A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge*¸ Environment International 35 (2009)

Standeker S, Zoran Novak, Zeljko Knez, *Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity*, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, University of Maribor, (2008),

Strauch D., *Microbiological specification of disinfected compost, in Compost: Production,* Quality and Use, Elsevier Applied Science, Barking, UK, 853 pp., 210-229. (1987)

Sutherland J., C. Adams, J. Kekobad, „"Treatment of MtBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation technical and economic comparison for five groundwaters"", (2003)

Tiquia S. M,. *Microbial population dynamics and enzyme activities during composting* Compost Science & Utilization, 10, 2, pp 150-161, (2002)

Tiquia S.M.,N.F.Y. Tam, I.J Hodgkiss.. *Microbial activities during composting of spent pig manure sawdust litter at different moisture contents*. Bioresource Technology, 55, pp 201-206 (1996)

Vesela L., Jan Nemecek, Martina Siglova, Martin Kubal, *The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Synthesia*, (2006)

Yaning Yang, Yuan Chun, Guangyao Sheng, and Minsheng Huang, *pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon,* Langmuir 2004, 20, 6736-6741 *(*2004)

Yerushalmi L., M.F. Manuel, S.R. Guit, *Biodegradation of gasoline and BTEX in a microaerophilic biobarrier*, Biodegration 10 (1999)

Zang Y., R.Farnood, *Effects of hydrogen peroxide concentration and ultraviolet light intensity on methyl tert-butyl ether degration kinetics*, Chem. Eng. Sci. 60 (2005)

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

<http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_methanol.htm>

<www.chemicalland21.com>

<www.wikipedia.com>

Jesper Steen Christensen and Jason Elton*, Soil and Groundwater pollution from BTEX*, (1996)

Richard T.L. *Municipal Solid Waste Composting: Strategies for Separating Contaminants*, Cornell Waste Management Institute, Dept of Crop and Soil Sciences, Ithaca, NY,(2005)

Woodbury P. B., *Municipal Solid Waste Composting: Potential Effects of Heavy Metals in Municipal Solid Waste Composts on Plants and the Environment,* Cornell Waste Management Institute, Dept of Crop and Soil Sciences, Ithaca, NY,(2005)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1. Διαδικασίες Πειραμάτων MercK kits

Μέτρηση SO_4^{-2}, Κωδ Merck: 1.14564

• Έλεγχος του pH ώστε να κυμαίνεται στο εύρος 1-9.

• Προσθήκη 1 ml δείγματος στην κυψελίδα με το test και ανάμιξη.

• Προσθήκη μιας δόσης του αντιδραστηρίου SO_4^{2-}1K και ανακίνηση.

• Χρόνος αντίδρασης 2 λεπτά και άμεση μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

Μέτρηση NH_4^+, Κωδ Merck: 1.00683

• Προσθήκη σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα 5 ml του αντιδραστηρίου NH_4-1.

• Προσθήκη με μια πιπέτα 0,2ml δείγματος για την περιοχή μέτρησης 2-75 mg/l NH_4-1.

• Προσθήκη 2 δόσεων του αντιδραστηρίου NH_4-2.

• Καλή ανακίνηση μέχρι να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο.

• Χρόνος αντίδρασης 15 λεπτά.

• Άδειασμα του διαλύματος σε κυψελίδα.

• Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

Μέτρηση NO_3^- ,Κωδ Merck 1.14563

• Προσθήκη 1 ml δείγματος στην κυψελίδα με το test και όχι ανάμιξη.

• Προσθήκη 1 ml του αντιδραστηρίου NO_3-1K και ανάμιξη.

• Χρόνος αντίδρασης 10 λεπτά.

• Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

Μέτρηση P Κωδ Merck 1.14543

- Έλεγχος του pH ώστε να κυμαίνεται στο εύρος 0-10.
- Προσθήκη 5 ml δείγματος (από το εκχύλισμα) στην κυψελίδα με το test και ανάμιξη.
- Προσθήκη μιας δόσης του αντιδραστηρίου P 1K και ανακίνηση.
- Τοποθέτηση της κυψελίδας με το τεστ στον βιοαντιδραστήρα Spectroquant TR 420 της Merck, για 30min στους 120 ^{o}C.
- Αναμονή ώστε η κυψελίδα να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Προσθήκη 5 σταγόνων του αντιδραστηρίου P-2K και ανάμιξη.
- Καλή ανακίνηση για να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο.
- Προσθήκη μιας δόσης του αντιδραστηρίου P-3K.
- Χρόνος αντίδρασης 5 λεπτά.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

Μέτρηση Cl- Κωδ Merck 1.14897

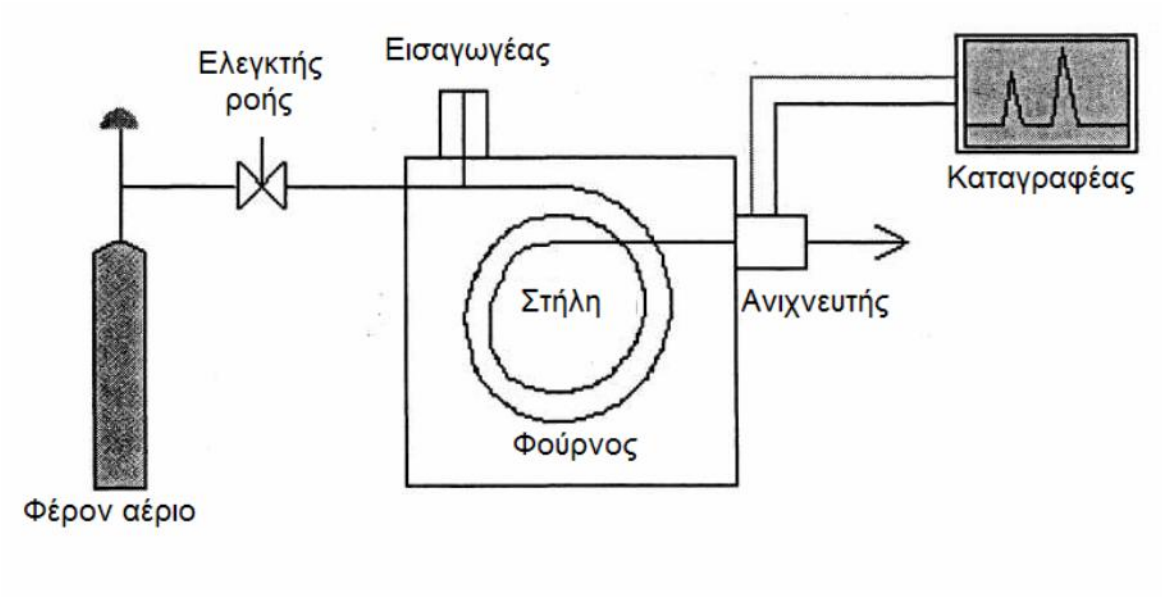
- Έλεγχος του pH ώστε να κυμαίνεται στο εύρος 1-12.
- Προσθήκη 1ml δείγματος (από το εκχύλισμα) σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
- Προσθήκη 2,5ml του αντιδραστηρίου Cl-1 και ανάμιξη.
- Προσθήκη 0,5ml του αντιδραστηρίου Cl-2 και ανάμιξη.
- Χρόνος αντίδρασης 1 λεπτό
- Άδειασμα του διαλύματος σε κυψελίδα
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

Μέτρηση N Κωδ Merck 1.00613

- Προσθήκη 10ml δείγματος (από το εκχύλισμα) σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
- Προσθήκη μίας δόσης του αντιδραστηρίου N-1K
- Προσθήκη 6 σταγόνων του αντιδραστηρίου N-2K και ανάμιξη
- Τοποθέτηση του δοκιμαστικού σωλήνα στον βιοαντιδραστήρα Spectroquant TR 420 της Merck, για 60min στους 120 ^{o}C.
- Αναμονή ώστε ο δοκιμαστικός σωλήνας να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Προσθήκη 1ml του προπαρασκευασμένου δείγματος στη κυψελίδα με το τεστ.
- Προσθήκη 1ml του αντιδραστηρίου N-3K και ανάμιξη.
- Χρόνος αντίδρασης 10 λεπτά.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

2. Αρχή Αέριας Χρωματογραφίας

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από τρία κύρια μέρη. Ένα σύστημα εισαγωγής του δείγματος, μια στήλη διαχωρισμού και ένα ανιχνευτή (Σχήμα Β - 1). Η στήλη διαχωρισμού είναι τοποθετημένη σε ένα θερμοστατούμενο θάλαμο και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία που επιλέγεται ανάλογα με την φύση και τα συστατικά του δείγματος.



Σχήμα 2-1: Σχηματική διάταξη αέριου χρωματογράφου

Η στήλη διαχωρισμού, που αποτελεί τη στατική φάση της χρωματογραφίας, μπορεί να είναι είτε γεμάτη με πληρωτικό υλικό είτε ανοικτή:

• Οι στήλες με πληρωτικό υλικό είναι σωλήνες με εσωτερική διάμετρο 1,6 έως 6 mm και μήκος 1 έως 2 m, κατασκευασμένες από γυαλί, μέταλλο (ανοξείδωτο, χαλκό, αλουμίνιο) ή Teflon και γεμισμένες με πληρωτικό υλικό (ζεόλιθο, διατομική γη, silica gel, αλουμίνα, ενεργό άνθρακα, κόμποστ, ιλύς κτλ.)

• Οι ανοικτές στήλες έχουν εσωτερική διάμετρο 0,25 mm και μήκος ως 60 m. Οι στήλες αυτές έχουν καλυμμένη την εσωτερική τους επιφάνεια με στοιβάδα υγρού που έχει διαλυτικές ή πολικές ιδιότητες.

Τα όργανα που χρησιμοποιούν την πρώτη κατηγορία στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-στερεάς φάσης (GSC) και αυτοί που χρησιμοποιούν το δεύτερο είδος στήλης, χρωματογράφοι αέριας-υγρής φάσης (GLC).

Μέσα από την στήλη διαχωρισμού διέρχεται με σταθερή ροή το φέρον αέριο,

το οποίο ανάλογα με το είδος του αναλυτή είναι H_2,He, N_2 ή καθαρός αέρας. Το φέρον αέριο αποτελεί την κινητή φάση της αέριας χρωματογραφίας.

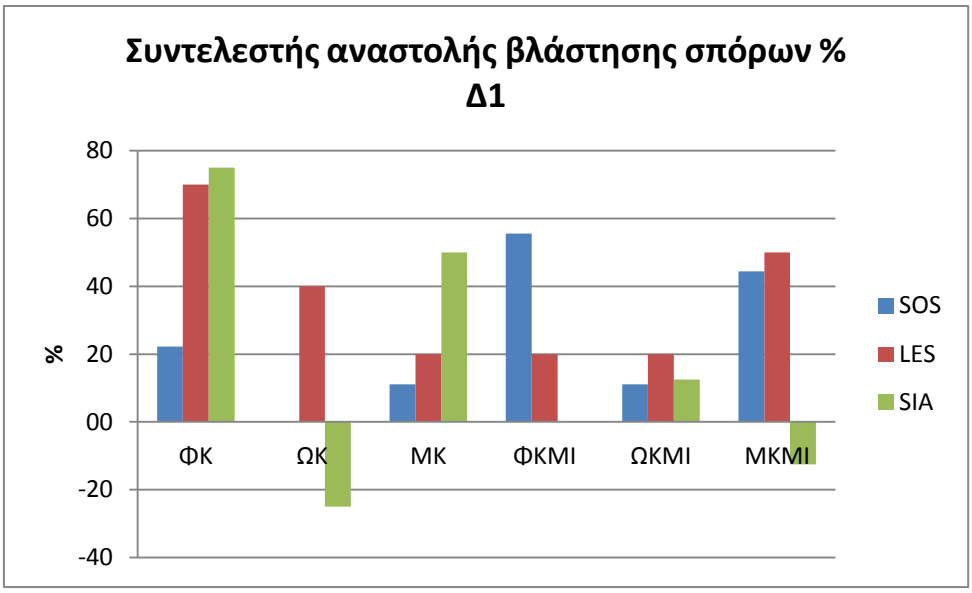
Το σύστημα εισαγωγής, εισάγει μια μικρή ποσότητα του δείγματος στο ρεύμα του φέροντος αερίου, πριν από την στήλη διαχωρισμού. Το δείγμα μπορεί να είναι είτε υγρό και να εξατμίζεται στη θερμοκρασία της στήλης αμέσως μετά την εισαγωγή του σ' αυτήν, είτε αέριο. Οι ατμοί ή το αέριο αναμιγνύονται με το φέρον αέριο και προωθούνται δια μέσου της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης. Η συνεχής ρόφηση-εκρόφηση από την αέρια φάση στη στερεή ή υγρή φάση μειώνει την ταχύτητα με την οποία κάθε συστατικό περνάει την στήλη. Η μείωση της ταχύτητας κάθε ουσίας που περιλαμβάνεται στο δείγμα εξαρτάται από τις ιδιότητες της ουσίας, όπως η πτητικότητα, πολικότητα κτλ. Με αυτόν τον τρόπο η κάθε ουσία περνάει με διαφορετική ταχύτητα μέσα από την στήλη διαχωρισμού, διαχωριζόμενη από τις υπόλοιπες.

Τα διαχωρισμένα συστατικά εξέρχονται από το άκρο της στήλης με το ρεύμα του φέροντος αερίου και σ' αυτό το σημείο ανιχνεύεται η ποσότητά τους. Όλοι οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται παράγουν ένα ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της ποσότητας της ουσίας που εξέρχεται από την στήλη. Τυπικά το αποτέλεσμα μιας ανάλυσης είναι ένα διάγραμμα (χρωματογράφημα) στο οποίο κάθε συστατικό του δείγματος σχεδιάζεται σαν μια κορυφή (peak) σε μια οριζόντια βασική γραμμή (baseline). Για τους περισσότερους ανιχνευτές η περιοχή αυτή κάτω από την χρωματογραφική κορυφή είναι ανάλογη του ποσού του συστατικού του δείγματος στο ρεύμα του φέροντος αερίου. Έτσι, γνωρίζοντας καταρχήν την περιοχή αυτή και κατά δεύτερον τον παράγοντα αναλογίας για την μετατροπή της επιφάνειας σε συγκέντρωση μπορούμε να επιτύχουμε ποσοτική ανάλυση.

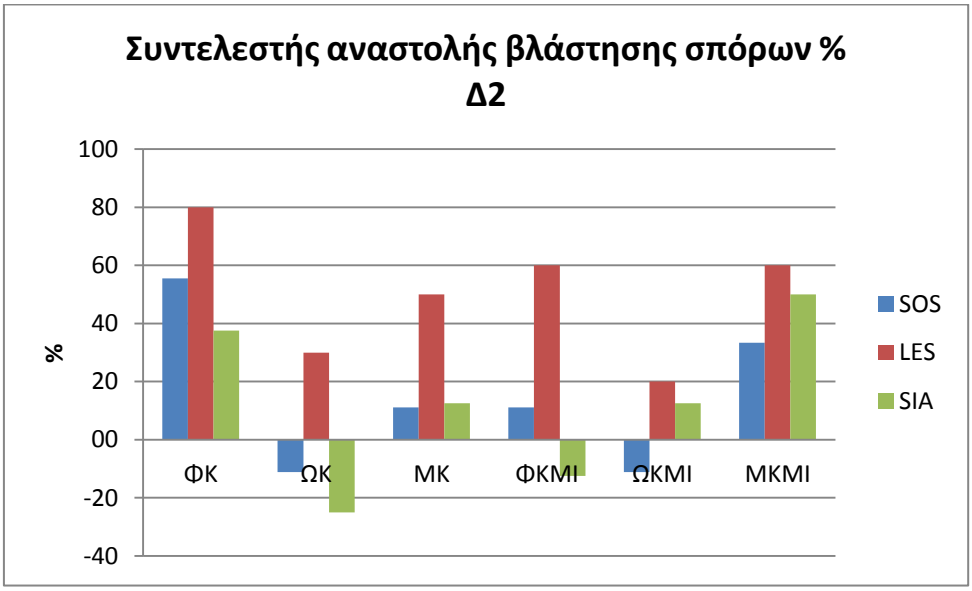
Από τους τέσσερις πιο συχνά χρησιμοποιούμενους ανιχνευτές: Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD), Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (FID), Ανιχνευτής Δέσμευσης Ηλεκτρονίων (ECD) και Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID), ο FID είναι ο πλέον δημοφιλής όσον αφορά την ανίχνευση και τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών και ιδιαίτερα αρωματικών υδρογονανθράκων. Ο FID μετράει τη διαφορά ιονισμού ατόμων υδρογονανθράκων σε φλόγα H2 λόγω της καύσης του δείγματος και παράγει έτσι ηλεκτρικά σήματα ανάλογα της ποσότητας της ουσίας που εξέρχεται από την στήλη διαχωρισμού.

3. Συντελεστές Αναστολής Βλάστησης

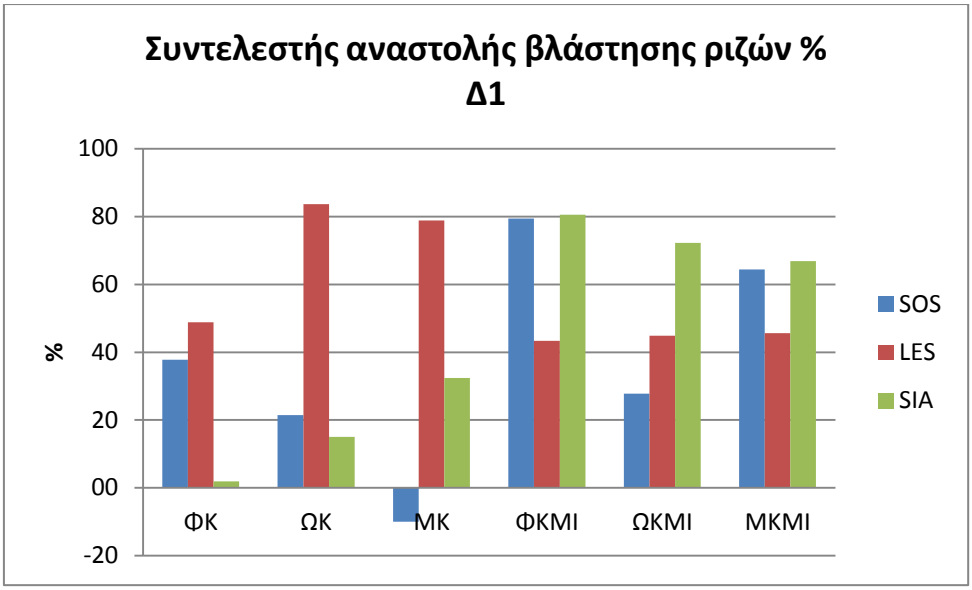
Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν τους συντελεστές αναστολής βλάστησης σπόρων % (Σχήματα Γ-1 και Γ-2) και αναστολής βλάστησης ριζών % (Σχήματα Γ-3 και Γ-4) σύμφωνα με τα αποτελέσματα των τεστ φυτοτοξικότητας για τα δείγματα που εξετάστηκαν.



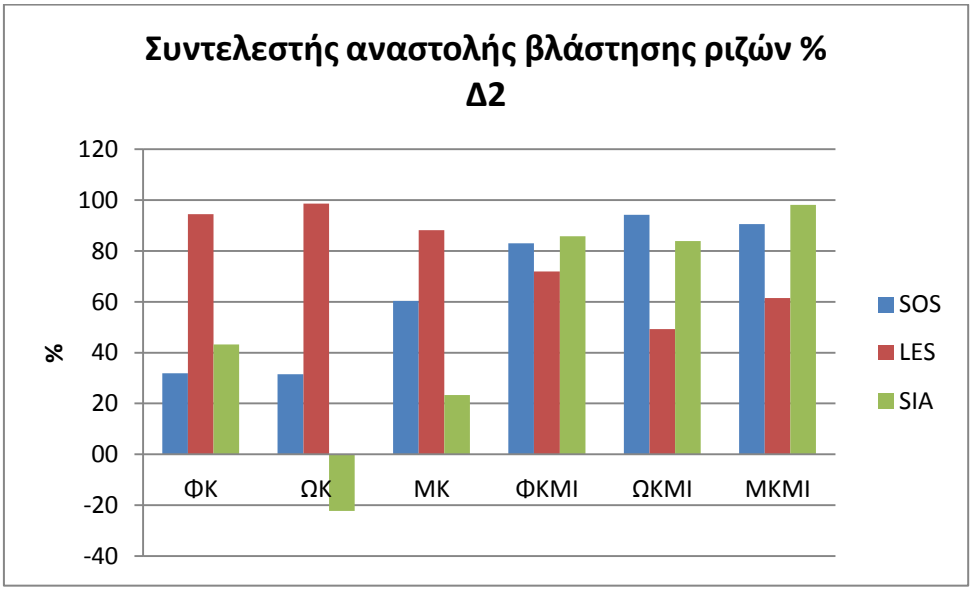
Διάγραμμα 3-1: Συντελεστής αναστολής βλάστησης σπόρων % της 1ης δειγματοληψίας



Διάγραμμα 3-2: Συντελεστής αναστολής βλάστησης σπόρων % της 2ης δειγματοληψίας



Διάγραμμα 3-3: Συντελεστής αναστολής βλάστησης ριζών % της 1ης δειγματοληψίας



Διάγραμμα 3-4: Συντελεστής αναστολής βλάστησης ριζών % της 2ης δειγματοληψίας